[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1031924C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105023.X

[51]Int.Cl[6]

B01D 53/22

[45]授权公告日 1996年6月5日

[24]颁证日 96.3.2

[21]申请号 91105023.X

[22]申请日 91.6.17

[30]优先权

[32]90.6.18 [33]US[31]539,808

[73]专利权人 联合碳化工业气体技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 R·普拉萨德 F·诺塔罗

O·W·哈斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

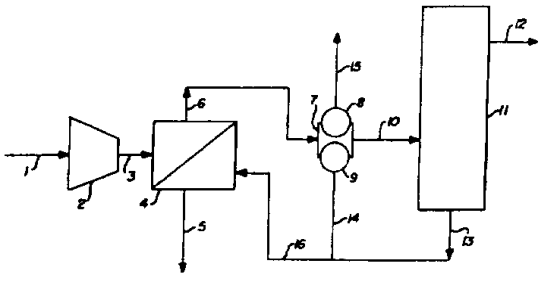
代理人 卢新华

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用于低温空气分离装置的混合物预纯化器

[57]摘要

本文公开了在以逆流流动路线为优选特征的膜干燥器中，对用于制备干燥，高纯度氮气／或氧气的预纯化器吸附系统／低温空气分离系统的进料空气进行干燥。通过在膜干器的透过物侧使用清洗气体强化了干燥效果，将吸附系统或低温系统产物或废气，干燥的进料空气或者环境空气用作清洗气体。在膜干燥器中采用了两种膜材料，以单级或二级形式来强化从进料空气中除去水和二氧化碳。



权 利 要 求 书

1．一种改进的用于从空气中制备干燥的，高纯度氮气和／或氧气的系统，该系统包括：

（a）一个膜干燥器系统，它能够选择性地透过湿进料空气中存在的水和二氧化碳，所述的这一系统包括不同的膜材料，一种用于选择性透过水，另一种用于选择性透过二氧化碳；

（b）一个预纯化吸附系统，它能够从所述膜干燥系统中移出的呈非透过物气体的干燥进料空气中选择性吸附残余的水，二氧化碳和其它杂质；

（c）一个用于空气低温蒸馏、生产干燥的、高纯度氮气和／或氧气产物气体，同时产生干燥废气的低温空气分离系统；

（d）用于将相对干燥的清洗气体输送至膜干燥器系统的低压透过物侧的管道装置以促进水蒸气和二氧化碳从膜的表面脱离并保持水蒸气和二氧化碳穿过该膜从进料空气流中分离的驱动力以加强水分与进料空气的分离，所述的相对干燥的清洗气体包括来自所述低温空气分离系统和／或预纯化器吸附系统或环境空气中的废气或产物气体，

由此向膜干燥器系统的透过物侧提供清洗气体促进了所希望的水分和二氧化碳的排除而进料空气的损失量最小。

2．如权利要求1所述的系统，其中所述膜干燥器系统含有适于逆流流动类型的膜束，透过物气体流动通常平行于湿进料空气流动。

3．如权利要求1所述的系统，其中用于膜干燥器系统的所述干燥清洗气体包括来自所述低温空气分离系统的废气。

4．如权利要求3所述的系统，包括将来自低温空气分离系统的一部分所述废气输送至所述预纯化器吸附系统用做它的清洗气体的管

道装置。

5．如权利要求1所述的系统，包括将来自所述低温空气分离系统的废气输送至所述预纯化器吸附系统用做它的清洗气体的管道装置。

6．如权利要求1所述的系统，其中所述的膜干燥器系统包括二级膜系统。

7．如权利要求6所述的系统，其中第一级膜适于从进料空气中除去水，并且它包括一种膜材料，第二级适于从进料空气中除去二氧化碳并包括一种独立的膜材料，并且所述系统包括将来自所述低温空气分离系统的废气或产物气体或者膨胀的空气输送至所述膜系统的第二级用做清洗气体的附加管道装置。

8．如权利要求5所述的系统，其中所述的膜干燥器系统含有适于逆流流动类型的膜束，透过物气体流动通常于湿进料空气流动平行。

9．如权利要求7所述的系统，包括将来自低温空气分离系统的废气或产物气体或者膨胀的空气各自独立地输送至膜系统的第一和第二级用做清洗气体的附加管道装置。

10．如权利要求7所述的系统，包括将膜系统的第二级排出的清洗气和透过物气体输送至它的第一级用做清洗气体的装置。

11．如权利要求10的系统，包括将来自所述低温空气分离系统的废气输送至所述预纯化器吸附系统用做它的清洗气体的管道装置。

12．如权利要求10所述的系统，包括将来自预纯化器吸附系统的废气输送至膜干燥器系统用作它的清洗气体的装置。

13．一种改进的用于从空气中生产干燥，高纯度氮气和／或氧气的方法，该方法包括：

（a）将湿进料空气输送至能从其中选择性透过水和二氧化碳的

膜干燥器系统，所述的系统包括不同的膜材料，一种用于选择性透过水，另一种用于选择性透过二氧化碳；

（b）将如此干燥过的进料空气输送至预纯化吸附系统，该系统能够从所述膜干燥系统移出的呈非透过物气体的干燥进料空气中选择性吸附二氧化碳，残余水和其它杂质；

（c）将来自所述预纯化吸附系统的干燥，预纯化过的进料空气输送至低温空气分离系统，用来对空气低温蒸馏，生产干燥的，高纯度氮气产物气体同时产生干燥的含氧废气；

（d）从所述低温空气分离系统回收干燥，高纯度氮气产物气体；并

（e）将相对干燥清洗气体输送至膜干燥器系统的低压透过物侧以促进水蒸汽和二氧化碳从膜表面脱离并保持水蒸气和二氧化碳穿过该膜从进料空气流中除去的驱动力来加强水分分离，所述相对干燥清洗气体包括来自所述低温空气分离系统和／或预纯化器吸附系统的废气或产物气体或者环境的空气，由此对膜干燥器系统透过物侧提供清洗气体促进了所希望的的水分和二氧化碳的除去而进料空气的损失量最小。

14．如权利要求13所述的方法，其中所述的膜干燥器系统含有适于逆流流动类型的膜束，透过物气体流动通常与湿进料空气流动平行。

15．如权利要求13所述的方法，其中所述的用于膜干燥器系统的干燥清洗气体包括来自所述低温空气分离系统的废气。

16．如权利要求15所述的方法，还包括将来自低温空气分离系统一部分所述废气输送至所述的预纯化器吸附系统用做它的清洗气

体。

17．如权利要求13所述的方法，还包括将来自所述低温空气分离系统的废气输送至所述的预纯化器吸附系统用做它的清洗气体，从所述预纯化器吸附系统出的废气包含用于膜干燥器系统的所述清洗气体。

18．如权利要求12所述的方法，其中所述的膜干燥器系统包含二级膜系统。

19．如权利要求18所述的方法，其中第一级膜适于从进料空气中除去水并包含一种膜材料，第二级适于从进料空气中除去二氧化碳，并包含第二种膜材料，所述方法还包括将来自所述低温空气分离系统的废气或产物气体或者膨胀空气输送至所述膜系统的第二级用做清洗气体。

20．如权利要求19所述的方法，其中来自低温空气分离系统的废气被输送至所述膜系统的第二级用做清洗气体。

21．如权利要求17所述的方法，其中所述的膜干燥系统含有适于逆流流动类型的膜束，透过物气体流动通常于湿进料空气流动平行。

22．如权利要求18所述的方法，还包括将来自低温空气分离系统的废气或产物气体或者膨胀空气分别独立地输送至膜系统的第一

和第二级。

23．如权利要求18所述的方法，还包括将膜系统的第二级排出的清洗气和透过物气体输送至膜系统的第一级用做清洗气体。

24．如权利要求23所述的方法，还包括将来自低温空气分离系统的废气输送至所述预纯化器吸附系统用做它的清洗气体。

25．如权利要求23所述的方法，还包括将来自预纯化器吸附系统的废气输送至膜干燥器系统用做它的清洗气体。

26．如权利要求25所述的方法，其中来自预纯化器吸附系统的废气被输送至膜系统的第一级与所述膜系统第二级排出的废气一道用做清洗气体。

说　明　书

用于低温空气分离装置的混合物预纯化器

本申请是申请日为1989年5月12日申请号为350，848、于1990年6月19日以U．S．4，934，148公开的同时待批申请的部分后续申请。

本发明涉及的是空气的低温分离。更具体地说，它涉及的是输送入低温空气分离系统的进料空气的预处理。

在许多化学工艺、炼油厂、金属制造和其它工业应用中都需要氮气和氧气。有各种各样的公知的空气分离技术用于制备氮气和／或氧气。但普遍使用的是低温蒸馏方法和系统来从空气中制备氮气和／或氧气，或从油井气体中除去氮气。在各种低温应用中，必须从压缩的进料气流中除去高冰点的杂质，否则在进行初级气体分离的低温下它们会固化。通常在现有技术中公知的是通过冷却／吸附方法的结合来除去这类杂质。在空气分离操作中，可应用反向热交换器和冷端胶体分离器组合，或者机械空气冷却器／沸石分子筛吸附剂组合进行这种预清洗。在前一类型的工艺组合中，当所述的空气与低温废物和产物气流热交换时，实际上全部的杂质都从进料空气中冻析出来。不尽人意的是，相对于空气进料量来说，反向热交换器组件的自身清洗需要大量的清洗气流。结果是，导致这类清洗循环空气的回收趋向不太理想。反向热交换组件还需要大的阀门，它们必须在循环的基础上开和闭，以转换空气进料和废清洗气流通路。该阀常常位于低温系统的绝热冷却室内，使得难以维护。再进一步说，为了有效的操作该热交换—胶体分离器组件必须在低温下进行操作，固而在装置起动过程中需

要相当长的冷却时间。

与反向热交换器和胶体分离器组件相反，如在Prentice 的U。S。4，375，367所公开的，机械冷却器／吸附单元组件可以在起动后的数分钟内提供清洁、干燥的进料空气流。机械冷却器使得空气温度从压缩机后冷却器约80°F 至约115°F 的温度降低至约40°F 。在所述较高温度下为饱和态的空气通过冷凝失去了它的大部分水分。因而减小了进入吸附单元的水浓度。典型的是使用一对压力容器来进行吸附操作，一个床用于吸附，而另一个床进行再生。压力容器内装满吸附剂材料，例如氧化铝、沸石分子筛或硅胶，吸附剂从进料空气流中除去剩余的水蒸汽、二氧化碳和／或其它杂质。一般吸附剂床在接近环境压力下用不含杂质的气流再生，可用低温废气的一部分或者干燥的空气，可以对它们进行加热以改进其解吸能力。机械冷却器的操作通过增加吸附剂床的吸附容量、降低进口水分浓度并因而降低操作所需清洗气流量和能量而对吸附剂床的性能有显著的改善。因为必须避免在管壁上结冰，所以机械冷却器限定了最小产物露点为约38°F 。所述的冷却器必须有后续水分分离器以除去从进料空气中形成的冷凝物，并防止过量的水分进入吸附剂床。在这类操作中所用的机械冷凝器就投资和能量需求来说，特别对于小厂费用是昂贵的。还有，一般都知道这类冷却器需要昂贵的维护费用。

考虑到这些因素，在本领域中一直寻求新的方法和系统，要求它们能省去上面提到的组成部分或者改进这些组成部分的功能，特别是机械冷却器和水分离器，使得向低温气体分离设备中更经济地提供清洁、干燥的空气。所感兴趣的一个方面是使用从进料空气中选择性透过水和二氧化碳的膜系统。公知有某些材料能够选择性的透过水和二

氧化碳，同时包含不易透过组分的空气或其它气体作为未透过的气体得以分离。利用这种材料的膜系统将可替代机械冷却器的功能。这类膜系统公知是较简单的并易于操作和维护。由于这类膜系统是正常操作的，所以，从进料气流中除去水分需要有显著数量的有价值产物气体共同透过。为了达到使用机械冷却器时所达到的露点值，则要求膜系统在10至20%的透过量阶段下进行操作。因此，这种情况降低了所能获得的总体过程收率，增加了该过程的能量需求量，并且从经济角度来看，使得该方法一般失去吸引力。尽管这些因素防碍了使用膜干燥系统来取代机械冷却器或所述反向热交换器与胶体分离器组合件，但在省去了目前采用的某些技术以改进总体方法和系统而使用新的膜干燥系统，代表了在本领域可喜的进展。

因而，本发明的一个目的是提供一种用于生产干燥氮气和/或氧气产物的改进的方法和系统。

本发明的另一个目的是提供一种应用低温系统进行气体分离的改进的方法和系统，并按需要在其中使用膜系统来从进料气体中除去水分和二氧化碳。

本发明进一步的目的是在使用低温系统进行空气分离来获得干燥的氮气和/或氧气的总体方法和系统中，提供一种能够实现强化的干燥效果和分离二氧化碳的膜干燥系统。

着眼于这些和其它的目的，后面详细地对本发明进行说明，在所附的权利要求书中具体地指出了本发明的新的特征。

本发明采用膜干燥器系统与吸附设备—低温气体分离设备系统结合来实现所需的干燥氮气和/或氧气产物的制备。所述膜干燥器优选的是以逆流流动类型进行操作，并在它的低压透过侧回流。从吸附一

低温设备流出的废气用做清洗气体。由此降低了所需的膜的面积，并显著增加了所需产物的收率。该膜干燥器采用分别除去水和二氧化碳的分离膜以单级或二级设备从进料空气中除去水和二氧化碳杂质。

下面参照附图对本发明进行详细的说明，其中：

图 1 是本发明一个实施例的流程示意图，其中从低温进料气体分离系统中流出的废气用做膜系统的清洗气体，该膜系统用于干燥进入所述低温系统的进料气体；

图 2 是另一实施例的流程示意图，其中从用于低温系统的吸附剂床预纯化器中移出的清洗气体被用做进料气体膜干燥系统的清洗气体。

本发明的目的是通过如下手段实现的，即在不使低温空气分离方法和系统的总体产物收率下降到不能接受的值，同时能够按照要求实现从进料空气中除去水分的条件下，将用于进料空气干燥的膜系统与顺流吸附—低温空气分离系统结合完成的。所述的这个有利条件是关于分离的工艺系统的组合，所采用的具体膜组合物除去水分的选择性，以及膜组设计条件，在该设计条件下在所述膜干燥器系统理想地实现逆流流动。这使得可以获得干燥的氮气和／或氧气而在所述的干燥过程程中所述产物的损失量最小。

在本发明的实施中，从低温空气分离系统流出的废气被用来提供为膜干燥系统和吸附系统的与所述低温系统逆流的清洗气体。由于要求干燥操作，本发明能够获得干燥的高纯度氮气和／或氧气产物气流而于要求所需产物的损失量最小。本发明的总体方法和系统参照附图进行说明。下面提供了为实现强化干燥的进料空气而与本发明实际使用的总体低温系统和与此有关组合膜系统的进一步资料。

在图 1 中，进料空气经过管路 1 进入空气压缩机 2，从该压缩机

出来的湿的压缩空气经过管路3到达膜干燥器系统4。在所述的膜系统4中，水选择性地通过膜材料并经管路5做为废气从该系统中排出。从膜干燥器系统4中得到了呈干燥、非穿透性或驻留气体的进料空气，经管路6进入吸附系统7，该吸附系统用来在所述进料空气进入低温空气分离系统之前从干燥的进料空气中除去杂质。如图示吸附系统7包括两个吸附剂材料床，即床8和9，一个床一般用于它所预定的吸附目的而另一个床进行再生。从所述吸附系统7出来的干燥、纯化的进料气体经线路10流至低温空气分离系统11，从该系统中经管路12得到了所需的干燥、高纯度产物气体。干燥的废气流从所述的低温系统经管路13排出。这个干燥废气流的一部分、即氧气或氮气经管路14移出使之通过吸附系统7，也就是通过床8或床9中的任一个，用做所述进行再生床的干燥吸附清洗气体。吸附剂废气流从吸附系统7中经管路15排出，所述的废气流含有吸附剂清洗气体和在吸附剂床再生过程中从该床脱附的杂质。从低温空气分离系统11流出的干燥废气的剩余的部分从管路16通过将其引入到膜干燥器系统4中做为所述膜系统的较低压力、透过侧的干燥清洗气体。所述的干燥清洗气体用于促进透过的废气从该膜表面的分离，并且所述的干燥清洗气体与所述的透过气体一起经管路5排出。

图1所示的本发明的实施例省去了冷却器，而在冷却器／吸附剂床系统用来从通常预纯化过的低温空气分离装置的压缩空气流中除去水和二氧化碳时，冷却器是所述系统中的一个组成部分。如上面所指出的，省去冷却器是所期望的，因为从投资和能量两方面它都需要昂贵的费用，并且它还需要昂贵的维护费用。另一方面，人们将会看到实施本发明所用的膜干燥器系统实质上是很简单而且便宜的，并且不

需昂贵的维护费用。本发明的这个实施例将膜系统与吸附—低温空气分离系统组合在一起，相对于通常预纯化的低温空气分离系统是有益的改进，也是所希望的对现有技术的进一步发展。本发明图1实施例的一个局限性是膜干燥器系统需要透过物清洗气，该需求量典型的约为进入所述膜干燥器系统的进料空气的10～20%，此外预纯化器吸附系统还有10～15%的清洗气需求量。因而，该系统的清洗气需求总量近于20～35%的较大值，当不能得到这样大量的废气时，这使得低温空气分离系统中难以实现氮气和氧气的高收率。

图2所示的实施例提出了使系统清洗气需求总量最小。在这一实施例中，在管路20中的空气于空气压缩机21中被压缩，压缩后的空气通过管路22到达聚结剂设备23，从该设备中水经管路24除去。如此处理后的压缩空气流经管路25到达第一级膜干燥器26（二级膜干燥器系统的第一部分）。在这个第一级干燥器中，还存在于进料空气中的水的大部分被除去，如本文后面所指出的，所述的水分在透过物侧通过干燥清洗气流进行回流。呈非透过物气体的不完全干燥的压缩进料空气从第一级膜干燥器26流经管路27到达第二级膜干燥器28，在该干燥器中残余的水被除去，使干燥的进料空气呈非透过物气流从该干燥器流出经管路29到达预纯化器吸附系统30，进行在进入低温空气分离系统之前的纯化。如图示吸附系统30含有两个吸附剂床，即床31和32，应该理解其中一个床通常用来纯化干燥的进料空气，同时另一个床进行再生。离开吸附系统30的干燥，纯化后的进料空气经管路33到达低温空气分离系统34，从该系统中经管路35得到所需干燥的高纯度的氮气或氧气产物。干燥的废气从低温系统34中经管路36排出，在热交换器37中进行加热，并

经过管路38到达预纯化器吸附系统30，做为清洗气体用来使吸附系统中的床即床31或床32在任何给定时间内进行再生，因为实际上在膜干燥系统中存在于进料空气中的全部水分都已除去，所以从预纯化器吸附系统30中排出的用过的清洗气是相当干燥的，尽管它会含有其它杂质如二氧化碳和烃。这一用过的清洗气经管路39到达第一级膜干燥器26，在该干燥器中用做膜的透过物侧的清洗气体。所述的清洗气体与透过膜干燥器26的水蒸汽一起经管路40做为废气排出。这种循环清洗气从膜干燥器26的通过促进了所述透过的水从膜的所述透过物侧的表面脱离，使得在穿过膜干燥器26保持高驱动力以维持流至所述膜干燥器26的进料空气流的所期望的水分分离。

在图2的实施例中第二级膜干燥器28用来使进料空气干燥到高于第一级膜干燥器26所达到的水平。对于这一干燥器的清洗来说，任何从低温方法中可得到的干燥，低压气流都可用做干燥清洗气体，如从低温系统34中排出的废气，高纯度氮气或氧气产物气体，膨胀的进料空气或类似物，或者从预纯化器吸附系统30排出的废气。在图2中，如图示低温系统34废气的一部分经管路41传送至第二级膜干燥器28用做干燥器的清洗气体。这个清洗气促进了在膜的透过物侧透过的水从膜表面上脱离，使得在穿过膜28时保持高驱动力以维持输送到所述膜28的进料空气流的所期望的辅助干燥。清洗气与辅助透过的水一起从膜干燥器中经管路42排出。

本领域的技术人员会理解第二级膜干燥器28的使用不是必须的，这取决于任意特定的干燥，高纯度氮气和/或氧气的具体操作中所需的进料空气的干燥程度。如图2中的实施例，因为进料空气大部分水的分离是发生在第一级膜干燥器系统中，当采用第二级膜干燥器28

时一般比第一级膜干燥器２６小并且所需的清洗气体少得多。

可以看到图２实施例的优点是与图１实施例相比该方法所需的总体清洗气量减少。因而，如果膜干燥器清洗器需求总量为２０％并且预纯化器吸附系统３０的清洗器需求量为１５％。则在这个实施例中清洗气的需求量仅为预纯化器所采用的５％以上。在膜干燥器中基本上除去全部水分也大大减小了在预纯化器干燥系统上水的负荷。这又大大减少了预纯化器再生所需的热能量，使得可以将压缩机的废热用于预纯化器的再生。

因为水在预纯化器上非常强烈地被吸附，从预纯化器进料气体中除去大部分水分将导致改进对其它要除去物类的吸附性能，所述的物类如二氧化碳，烃及类似物。可以理解这会有利地改善预纯化器的操作。应该指出，适于除去水分的膜干燥器一般也适于选择性地除去二氧化碳。这种二氧化碳地分离也减小了顺流段吸附设备的负荷。

适于除去水的膜干燥器除去二氧化碳也是令人满意的，而同时进一步强化整体操作的其它实施例还应用了采用分别除去水和二氧化碳的膜的单级或二级膜系统。在单级系统中，采用了两种膜材料，一种对除去水有最佳的选择性，另一种对除去二氧化碳有最佳的选择性。独立的膜材料可以按任何需要的形式安置，如按并排或叠层安排。在Perrin 专利U。S。４，８８０，４４０中叙述了能够分离混合物流不同组分的两种不同可渗透膜的应用。在这种适于强化分离水和二氧化碳的单级膜系统中，可以方便地从预纯化器吸附系统和／或低温空气分离系统提供比较干燥的清洗气体，如在上面提到的实施例所述。

在本发明的混合物预纯化器的另一个实施例中，可以采用两级分

离的膜。在这个实施例中，每一级都含有膜组件，所述膜组件中含有特别适合于要在其中分离的主要组分的膜材料。二级实施例优选的安排是使得进料空气输送到适于除去水的第一级膜，呈非透过物的干燥进料气体输送到主要适于除去二氧化碳的第二级膜。在一个这样的实施例中，从低温空气分离系统出来的废气的一部分可以如图 *1* 的实施例输送至所述的膜系统，使所述的清洗气体相应分开的部分输送至第一和第二级膜。可以理解两级膜的实施例使得可以对从进料空气中除去的每种组分即水或二氧化碳的清洗气体比例进行优化。

应该指出，针对二级方法来说，从第二级，除去二氧化碳的膜设备中移出的废清洗气是比较干燥的，可以将其方便地输送到第一级的除去水的膜设备中用做清洗气体。由于吸附废气也是比较干燥的，所以这一气流也可以用做清洗气体并可将其输送到第一级膜中用于这样的清洗目的，如图 2 的实施例。简便地，可以将来自第二级膜和预纯化器吸附系统的废气流合在一起用做第一级膜设备的全部或部分清洗气体。这一实施例典型的结果是，显著降低了所需用于清洗目的的循环气体总量。关于这一实施例，可以理解，虽然采用分级除去水和二氧化碳的材料和方法，但在适于除去水的第一级中可能会除去一些二氧化碳，在第二级除去二氧化碳设备中也会除去一些水分。

还应指出，在预纯化器中水的吸附本质上是放热的，并产生可观的热量。这会导致离开预纯化器的空气的温度升高，后者又相应增加了低温系统的制冷负荷。通过使用膜干燥器系统从预纯化器的进料中除去水分，会导致预纯化器吸附系统在它的吸附过程中产生的热量大大减少，因而使流程后面的低温方法获益。

所以在实施本发明时，将会看到膜干燥器系统与预纯化器吸附—

低温空气分离系统可有效地组合在一起，以便将干燥原料气送到上述的吸附—低温系统，而且相对于在本领域通常采用的惯用方法来说这种组合方式表现为非常理想的进步。通过在膜的透过物侧使用清洗气体强化了膜干燥器系统的操作，将来自吸附—低温系统的干燥废气，或来自低温空气分离系统的干燥、高纯度氮气产物流的一部分输送到膜干燥系统或上面提到的二级膜系统中在其中用做所述需要的清洗气体，所述的膜干燥器系统包括采用两种膜材料来分别除去水和二氧化碳的系统。

某些膜公知能从压缩的进料空气、氮气流或类似物中选择性的除去水分。不尽人意地是发现，如在U．S．专利4，783，201中公开的那样，当以交叉流透过方式操作时，为了达到在相对中等压力下露点值为－40°F，这类膜需要阶段馏分。如在150 psig下操作时透过物气体与进料气体的流量比大约30%。显然，这样的交叉气流膜设备的产物气体的收率相当低，并且这样的总体系统的能量和干燥器面积需求量会不尽人意地高。为了在实施本发明时使所述的组合系统获益增多，所以膜干燥器系统优选是以逆流方式进行操作，使回流干燥清洗气体在膜的透过物侧通过，以促进水分从透过物侧脱离并保持穿过膜以除去水分的高驱动力。这一方法特征使得所需的膜面积最小，并使得为达到给定的产物露点即干燥水平而必须损失的产物透过量减至最小。在本发明优选实施例中理想的是将由于进料空气所述氮气和氧气的共同透过而造成的产物损失保持在低于1%，更优选的是低于全部产物流量的0．5%。

可以理解，在干燥器膜系统中所用的膜组合物应该相对于氮气和氧气来说对水具有高　选择性。就是说，水分必须以比空气快许多的

速度选择性透过。水／空气分离因子应该至少为５０，优选的是大于１，０００，以利于从进料空气中除去水分。如上面所指出的，这样的干燥器膜系统也具有范围为约１０至约２００的二氧化碳／空气分离因子。还有，膜组合物对氮气和氧气来说应具有相应低的透过速率。醋酸纤维素是满足这样标准的优选膜分离材料的一个实例。还可以理解，各种其它材料也可以采用，例如乙基纤维素、硅橡胶、聚亚胺酯、酰胺、聚苯乙烯及类似物。在采用分别除去水和二氧化碳的材料的单级或二级膜系统中，醋酸纤维素是用于除去水的优选材料，同时乙基纤维素用于这样的目的也是理想的。对于独立的除去二氧化碳的膜材料，聚丁二烯和天然橡胶是这一目的适用材料的实例。

具有适宜的膜组合物构成的膜材料的膜干燥器系统，如本文所公开并列入权利要求的那样，它与压力波动吸附系统和低温空气分离系统组合在一起，如上面所述，该膜干燥器系统优选的是以逆流流动方式进行操作。在空心纤维膜构型或其它适宜的膜构型中，例如螺旋缠绕膜，在工业实践中目前一直通常采用集束设计用于交叉流动类型。在交叉流动操作中，透过气体在膜的透过物侧的流动方向是与进料气体在膜的进料侧的流动方向成直角。例如，在使用空心纤维束并且进料空气在空心纤维膜的外部通过时，在所述纤维的孔内透过物的流动方向通常与在空心纤维的外表面进料流动方向成直角。相似的，在由里向外的方法中，其中进料气体在空心纤维的孔内通过，透过物气体一般从空心的表面通过，其方向通常与在所述空心纤维的孔内进料的流动方向成直角，然后在外壳的内部在装置的出口方向用来通过透过气体。如公开日为１９８７年６月２４的欧洲专利申请公开Ｎｏ．０，２２６，４３１中所示，通过如下手段可以产生逆流流动类型，

即将空心纤维束在它的全部轴向长度外表面上除接近所述纤维束的一端的非封装园周区域外都封装在不透的隔离层内。这使得进料气体或透过物气体（这取决于所需的操作方式即由内向外或由外向内）在空心纤维的外面平行于透过物气体或进料气体在空心纤维的孔内的流动方向呈逆流通过。在空心纤维束外面的进料气体举例来说形成与纤维束的中心轴平行流动，而不是与其成直角。可以理解，膜纤维的排列可以或者平行于集束中心轴直线组装，或者取代它的是，可以绕中心轴呈螺旋形缠绕。在任何情况下，不渗透隔离层材料可以是一卷不可透过的薄膜，例如聚乙烯或类似物，不渗透隔离层还可以是不渗透的涂层材料，例如聚硅氧烷，在无毒溶剂中涂施，或者在膜束上以可收缩套管组装并收缩在所述的膜束上，不渗透的隔离层这样封装空心纤维或其它膜束，并且如所述的专利申请公开的内容，在所述隔离层上有开口允许气体流入或从膜束中流出使得流体的流动方向基本上与纤维束的轴向平行。对于本发明来说，流动的类型应为湿的进料空气流与透过物气体逆流流动，所述的透过物气体包括如上面指出的所提供的清洗气体以及与之一起的穿透膜干燥器系统内的膜材料的水分。

应该指出，在本领域中通常使用稠密的纤维膜进行干燥操作。对于这样的稠密纤维来说膜的厚度也是壁厚，该厚度与不对称膜的表层部分或者与复合膜的分离层相比是很大的。对于稠密纤维来说，壁厚必须大到可以承受相当大的压力。因而，稠密纤维的透过速率很低，并需要使用很大的表面积以对氮气产物进行适当的干燥。做为对比，对本发明来说相对于稠密膜优选的是不对称或复合膜，具有很薄的膜分离层，所述膜的较厚的多孔基底部分提供机械强度并支撑决定膜的分离性能的很薄的部分。因而相对于稠密物质膜来说，不对称膜或复

合膜需要的表面积少得多。由于使用不对称或复合膜而不是稠密膜因而能获得固有改进的透过性能，所以在本发明优选实施例中需要进一步强化不对称和复合膜的性能，如涉及到干燥进料空气时，以使得当这类膜以交叉流动操作时发生共同透过时而损失的有价值的进料空气的量显著减少。

可以理解，本发明采用的低温空气分离系统可以是任何通常商业上可得到的能够通过空气低温蒸馏以相当的数量生产高纯度氮气和／或氧气的系统。空气低温分离系统的细节不属于本发明的要点之内，本发明的要点涉及的是低温系统与膜干燥系统以及与通常的预纯化器吸附系统的组合。这类低温空气分离技术有代表性实例公开于Cheung 的专利U. S, 4, 448, 545, Pahade 等的专利U. S. 4, 453, 957以及Cheung 的专利U. S. 4, 594, 085中。相似的，在实施本发明时所采用的预纯化器吸附系统包括任何本领域公知的并能够从干燥的进料空气流中在它输送到低温空气分离系统之前除去不需要的杂质的适用的吸附系统。采用的预纯化器吸附系统可以是任意方便的，商业上可得到的能够从干燥的进料空气流中除去二氧化碳和／或包括残余水分的其它杂质的系统。所述的吸附系统通常是操作压力波动的吸附系统，以便在升高的压力下选择性的吸附进料空气中的上述杂质。并在较低压力下例如接近环境压力下吸附所述杂质从该系统中将其清除。这类压力系统典型地是采用一对吸附剂床，一个床用于吸附，同时另一个床进行再生。在所述床中采用的典型的吸附剂材料包括氧化铝，沸石分子筛或硅胶。这类系统还可以按热波动吸附循环操作，其中在较低温度下进行所需的吸附，在升高的温度下完成解吸。

对于本发明，为保持膜面积需要量，产物损失和反向扩散在最小值，所需的清洗气比值，即回流清洗气体／非透过侧进料空气流量之比，应至少为约１０％，但优选的是约２０％或高于２０％，与更高的压力相比在较低的进料空气压力下所需的清洗气比值趋向于更高。

在对本发明实施进行说明的一个实施例中，低温空气分离系统适于生产５０吨干燥，高纯度氮气。由于在通常的预纯化的低温系统中基于空气的氮气收率典型的是为５２％，所以约４８％的进料空气流为低压废气。低温系统可以在方便的条件下进行操作，即进料空气压力为９１ psia ，空气为１１５°F，废气压力为１８ psia ，在通常的系统中，后冷却器露点为１１５°F，冷却器产物空气露点为４０°F，吸附剂产物空气露点为－１００°F，可以方便地采用这些值。在这类系统中使用的通常的机械冷却器价值均为$ 30,000，消耗约１０ＫＷ的电能。在这类冷凝器和水分分离器上空气的压降约为２ｐｓｉ。在本发明的实施例中，如图１的实施例，所述的冷凝器理想地被膜干燥器系统所替换，所述的膜干燥的氧气／氮气分离因子为５．９，水／空气分离因子为１，０００或更高，膜干燥器系统理想的是包含以螺旋构型缠绕的空心纤维膜，并使用不渗透的聚乙烯隔离层进行操作以封装膜并建立逆流流动形态。为使在干燥操作中由于渗透而损失的压缩空气量减至最小，该膜的阶段馏出物量即透过物／进料流量比，保持在很低的值。但应认识到，如上面所指出的，实际操作阶段馏出物量的一部分是由于所需的水的排出而造成的，并且如果要达到所需的干燥程度这是不可避免的。因而为加强干燥，对由于氧气和氮气的共同透过而产生的干燥阶段馏出物量减至最小，即达到不超过进口进料空气的５％，优选的是低于０．５％。在上面所指出

的具体操作条件和膜的性能下，使用了18—20%的干燥回流清洗气比例，发现膜干燥器系统的投资和能量消耗费用显著降低，并且在实现所述干燥回流清洗气比值为至少18%的条件下，还可获得其它益处。

膜干燥器系统的一个附加优点是它向吸附—低温系统并非仅限于提供40°F 空气露点的进料。给定膜的面积可用来根据采用的清洗气比值和膜的性能提供不同量的空气。除了使用数量增加的膜面积外，通过使用更多的清洗气体或具有更高水分高性能的膜可以使干燥空气中残余水的浓度减小。这种残余水含量的减少会使得在预纯化器吸附系统中必须通过吸附剂床除去的水蒸汽量减少，由此增加了所述系统的容量并减少了其中的清洗气和能量的需求量。因此可看到最佳膜干燥器露点取决于在膜干燥器系统和在预纯化器系统除去水分的相对费用。

可以理解，在不脱离如权利要求中所限定的本发明范围的前提下，对如本文说明的方法和系统的细节可以做出各种多样的变化和改进。所以，在本发明的干燥器膜系统中可以采用不对称或复合膜。同时通常用于产物干燥的稠密膜，尽管这类膜由于上面提到的它的固有的局限性不是优选的，但它们在实施本发明时也可以使用。

在实施本发明时所采用的可透过膜，在采用单一材料或不同材料除去水和二氧化碳的单级或二级实施例中，所述的膜通常是以膜束的组合方式使用，典型的是位于外罩内以形成包含膜系统的基本元件的膜组件。一个模系统可以包含一个或数个这样的膜组件，包含数个时其排列方式为平行或顺序操作。可以使用膜束以简便的空气纤维形式，或螺旋缠绕，打褶的平板，或其它所需的膜构型来制造膜组件。膜组

件的制造为使它具有进料空气侧，以及相对的透过物气体出口侧。对于空心纤维膜来说，进料侧可以是孔内侧用于由内向外操作，或者进料侧是空心纤维的外侧用于由外向内操作。所述的装置被用来引入进料空气至系统和排出透过物和非透过物气流。

如上面所指出，在本发明中所采用的清洗气体应是干燥或是相对干燥的气体，如本文指出的来源的气体。这里使用的相对干燥清洗气体是指该气体中水分的分压不超过干燥的进料空气流中水分的分压。优选的是，所述的清洗气水分的分压低于所述进料空气流水分分压的一半，上面公开的清洗气来源就是这些。

可以看到，这里提供了非常理想的膜系统和方法用于在进料空气输送至吸附—低温空气分离系统生产干燥，高纯度氮气之前对其进行干燥。通过在简便的膜系统中实现干燥，可以避免使用造价更高的冷却器来除去水分。通过将膜干燥器系统的加工流程与低温空气分离系统和预纯化器吸附系统组合在一起，方便地实现了用相对干燥的清洗气体对膜干燥系统低压，透过物侧的清洗，所述的膜干燥器采用了含有单一或不同材料强化水和二氧化碳分离的单级或二级设备，通过采用集束排列以使得建立起逆流流动形式，以增加干燥进料空气的收率可以进行干燥操作的优选实施例，避免了在交叉流动渗透操作中发生的显著数量压缩空气的共同透过。

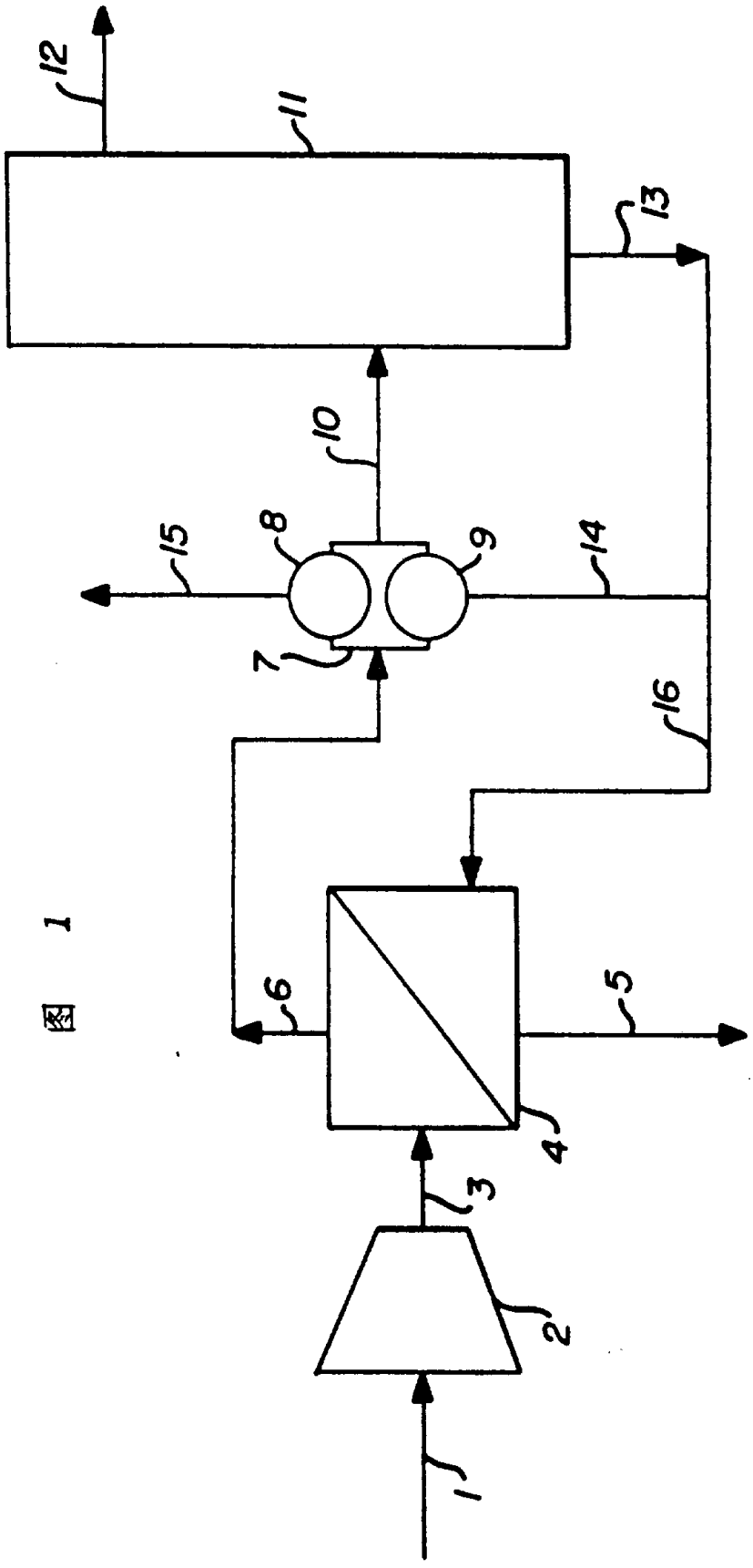


图 1

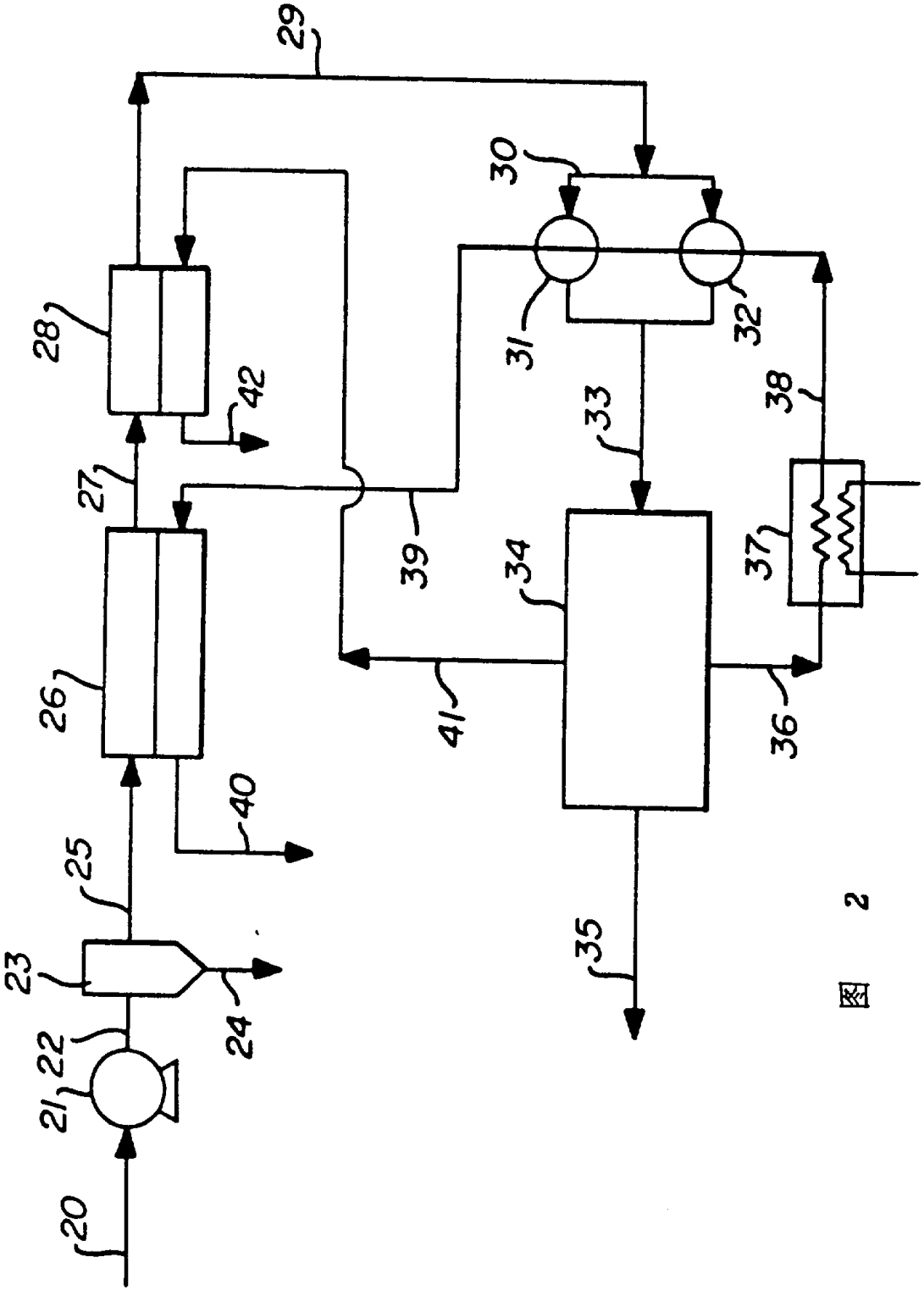


图 2