[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 53/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054370.4

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1680000A

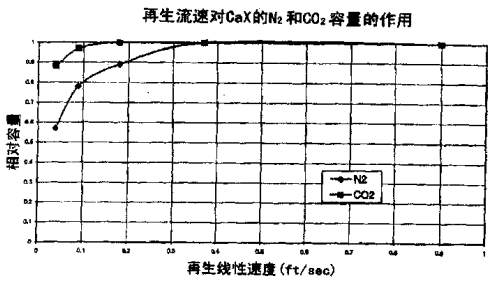
[22] 申请日 2005.3.10
[21] 申请号 200510054370.4
[30] 优先权
[32] 2004. 3.10 [33] US [31] 10/797742
[71] 申请人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 W·P·施密德特 S·R·奥维尔
M·A·卡尔巴西 T·C·戈登
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 变温吸附系统的周期性高温再生

[57] 摘要

描述了一种经改进的变温吸附方法，其对吸附剂进行周期性地加热，其加热达到的温度高于正常再生循环所采用的温度，从而解决了水进入吸附剂的问题。



ISSN1008-4274

1. 一种变温吸附方法，用于从气流中除去污染物，所述方法包括以下步骤的重复循环：

（i）将气流与选择用于保留污染物的吸附剂接触，从而从气流中吸收至少一部分污染物，其中步骤（i）在初始温度下进行；

（ii）加热吸附剂至第一再生温度，从而使步骤（i）中吸收的至少部分污染物脱附；以及

（iii）在开始一个新的循环之前，冷却吸附剂至初始温度；

改进包括周期性的加热步骤，其中吸附剂被周期性地加热至第二再生温度，该温度高于第一再生温度。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中第一再生温度为 40-200℃，第二再生温度为 200-400℃。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中第二再生温度比第一再生温度至少高 50℃。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述周期性加热的步骤就在启动之前进行。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述周期性加热的步骤就在设备发生故障之后进行。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述周期性加热步骤的频率由 CO_2 临界点的阈值水平控制。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂包括沸石，污染物包括 CO_2。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中步骤（ii）涉及将吸附剂与线速度至少为 0.1ft/sec 的再生气流接触。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中再生气体为干燥的富含 N_2 的气体。

10. 如权利要求 7 所述的方法，其中污染物进一步包括 N_2O。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中吸附剂包括用于除去 CO_2 污染物的第一 NaX 沸石层，以及用于除去 N_2O 污染物的第二 CaX 沸石层。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其中吸附剂层状叠加于干燥剂层上。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法生成干燥的、不含

污染物的气流，然后该气流在低温空气分离单元中进行蒸馏得到其构成组分。

变温吸附系统的周期性高温再生

背景技术

现有技术中教导了将污染物从气流中除去的变温吸附（TSA）系统。TSA 系统通常包括以下步骤的重复循环:

（i）将气流与选择用于保留污染物的吸附剂接触，从而从气流中吸附至少一部分污染物，其中该步骤（i）在初始温度下进行;

（ii）加热所述吸附剂至再生温度，从而将步骤（i）中吸附的至少部分污染物脱附；以及

（iii）在开始一个新的循环之前，将吸附剂冷却至初始温度。

所述再生温度通常为 40℃-400℃，但是一经选定，该温度在不同循环之间通常保持基本恒定。参见例如 US5531808，US5689974，US5906675，US6106593，US6373939 以及 EP1226860。

典型地，TSA 系统中的吸附床包括干燥剂层（例如硅胶或矾土）以除去水，这是因为，水对吸附剂吸附污染物的能力产生不良影响，即使是在 ppm 水平时。尽管采用了干燥剂，但是 TSA 系统中仍然存在水进入吸附剂的问题。特别是就在启动之前，当吸附剂初始于湿的外周空气中装载时，或者当设备故障而水穿过干燥剂层进入吸附剂层时，该问题的确存在。以往，出现这种情况时要求将吸附剂丢弃，并装载新的吸附剂。

本发明通过周期性加热吸附剂至第二再生温度从而解决了水进入的问题，所述第二再生温度高于第一再生温度。在采用的 TSA 吸附剂对水尤其敏感的情况下，本发明特别有用，例如所述吸附剂含有沸石分子筛。

现有技术中还教导了将污染物从气流中除去的变压吸附（PSA）系统。PSA 系统通常包括以下步骤的重复循环:

（i）使气流经过含有吸附剂的容器，所述吸附剂被选择用于保留污染物从而从气流中吸收至少一部分污染物，其中该步骤（i）在初始升高的压力下进行;

（ii）对含有吸附剂的容器进行减压，从而将步骤（i）中吸附的至少部分污染物脱附；以及

（iii）在开始一个新的循环之前，将含有吸附剂的容器重新加压至所述初始升高的压力。

可以看出，TSA 系统的吸附剂再生是通过变温实现的，而 PSA 系统的吸附剂再生是通过变压实现的。因此，PSA 系统不包括对吸附剂的周期性加热。

US5931022 教导了一种 PSA 系统，该系统包括对吸附剂的非循环性加热。尤其是，US5931022 教导了在 50-300℃之间对吸附剂进行周期性地加热，从而解决水进入吸附剂的问题。在 US5931022 中，采用包括了矾土的吸附剂来去除 CO_2。本领域技术人员将意识到，至少与对本发明尤其适用的沸石分子筛类型的吸附剂相比，矾土易于脱水。

US4481018 教导了采用 X 类型沸石除去 N_2 的 PSA 系统。该专利认识到再生气体流速对于确保沸石的良好 N_2 容量的重要性，所述沸石典型地是 Ca 交换的 X 型沸石。该专利的表 V 中显示了再生气体流速或接触时间对 CaX 的 N_2 容量的重要性。当再生气体接触时间为 9 秒（0.15 分钟）时，CaX 的 N_2 Henry 定律常数为 2.4mmol/g/atm。当再生气体接触时间增加至 27 秒（0.45 分钟）时，所述 N_2 Henry 定律常数降至 1.6 mmol/g/atm，减少了 33%。US4481018 没有教导如本文实施例 4 所述的再生气体接触时间对 CO_2 容量的影响。

发明概述

本发明提供了一种经改进的用于从气流中除去污染物的变温吸附方法。本发明的关键在于，通过周期性地对吸附剂加热，加热所达到的温度高于通常再生循环所采用的温度，解决了水进入吸附剂的问题。

发明详述

本发明涉及一种用于从气流中除去污染物的变温吸附（TSA）方法，所述方法包括以下步骤的重复循环:

（i）将气流与选择用于保留污染物的吸附剂接触，从而从气流中吸附至少一部分污染物，其中该步骤（i）在初始温度下进行;

（ii）加热所述吸附剂至第一再生温度，从而将步骤（i）中吸附的至少部分污染物脱附；以及

（iii）在开始一个新的循环之前，将吸附剂冷却至初始温度。

本发明对上述方法进行了改进，以解决水进入吸附剂的问题。所

述改进包括周期性加热的步骤，其中将吸附剂周期性地加热至高于第一再生温度的第二再生温度。

在本发明的一个实施方式中，第一再生温度为 40-200℃，而第二再生温度为 200-400℃。在另一实施方式中，第二再生温度比第一再生温度至少高 50℃。

本发明的周期性加热步骤的频率定为与水进入事件的频率相匹配，例如当吸附剂恰好在启动之前初始地于湿的外周空气装载时，或者当设备发生故障时。因此，本发明的另一实施方式是就在启动之前和／或就在设备发生故障之后进行所述周期性加热的步骤。在另一实施方式中，本发明的周期性加热步骤的频率由 CO_2 临界点的阈值控制（例如，当时间平均 CO_2 临界值超过 50-100ppb）。

沸石吸附 CO_2 或 N_2O 的能力对水进入吸附剂尤其敏感。因此，本发明的另一实施方式为所述吸附剂包括沸石（例如 NaX，NaLSX，CaX，CaLSX，5A 和它们的无粘结剂型），污染物包括 CO_2 和／或 N_2O。

在本发明的另一实施方式中，所述吸附剂为层状系统，其中包括干燥剂层（例如矾土，碱处理的矾土、硅胶、防水凝胶、矾土／沸石复合物以及它们的混合物）和吸附剂层。在另一实施方式中，可以采用多个吸附剂层，其中每一层选择地用于除去不同的污染物。例如，当需要同时除去 CO_2 和 N_2O 时，所述吸附剂可以包括第一 CO_2 选择吸附剂层（例如 NaX 沸石）和第二 N_2O 选择吸附剂层（例如 CaX 沸石）。在另一实施方式中，所得到的干燥且不含有污染物的气体为在低温分离单元中蒸馏成其构成组分（即 O_2、N_2、Ar 等）的气流。

本发明中原料气流的温度适当地为-80 至 100℃（优选 0-60℃，更优选为 10-50℃），而压力适当地至少为 100000N/m^2（优选 200000-3000000 N/m^2，以及更优选为 200000-1500000 N/m^2）。所述再生压力适当地为 10000-3000000N/m^2(优选为 50000-1000000 N/m^2，但是不论何种情况，优选不超过进料压力的 50%）。在本发明的周期性加热步骤之前，再生气体和原料气体的摩尔比适当地为 0.05-0.8，优选 0.2-0.5。

以下例子验证了本发明的其它实施例的有效性。

实施例 1：NaX 沸石广泛地用于在将空气进行低温蒸馏得到其构成组分之前，除去其中的痕量的 CO_2。商业级 NaX 沸石的本身的水负荷量

通常为 1.5 重量%。下面的表 1 显示了商业级 NaX 沸石的残余水量和再生温度的关系（通过 600℃下的失重来测定）。该表同时还显示了相对平衡 CO_2 容量，其由空气中的临界值确定（100psig,25℃,空气中含有 400ppm 的 CO_2）。

表1

再生温度（℃）	残余水量（重量%）	相对 CO_2 容量
400	0.4	1.0
300	1.2	0.78
200	1.6	0.62

典型地，希望在尽可能低的再生温度下运行 TSA 系统。目的是减少系统的能源要求。典型的 TSA 再生温度为 200℃。如表 1 所示，NaX 沸石在 200℃的再生将沸石的残余水量减少至 1.6 重量%，其基本上为卖方提供的产品的本身水负荷量。然而，如果初始装载的 NaX 可以在 300℃进行再生，则残余水负荷将减少至 1.2 重量%，该系统的 CO_2 容量将提高 26%（0.78/0.62）。更惊人的是，如果再生温度可以达到 400℃，则水负荷量降至 0.4 重量%，CO_2 容量比 200℃下再生的材料增加 61%（1.0/0.62）。由于所选择的 TSA 设计为 2 层的系统（干燥剂层再加上吸附剂层），因此不再需要初始的高温再生，除非设备发生故障。本发明的优势在于，吸附剂起到在高温下（超过 200℃）再生后的材料的功能，但是在该温度下只需要再生一次，这是因为，干燥剂在先层（pre-layer）使水不能进入吸附剂中。

实施例 2：对商业上可以购得的 CaX 沸石（通常用于将 N_2O 从周围空气中除去）重复实施例 1。由于 CaX 比 NaX 更加强烈地吸收水份，其性能受高的再生温度的影响更加显著。

表2

再生温度（℃）	残余水量（重量%）	相对 CO_2 容量
400	0.7	1.0
300	1.4	0.71
200	2.5	0.51

在 200℃的再生温度下，CaX 比材料原本的水负荷量高得多。因此，如果具有 200℃再生系统的设备发生故障，该系统将不能恢复其初始的 CO_2 容量。如果在 300℃进行再生，CO_2 容量增加 39%（0.71/0.51）。

在400℃的再生温度下，CO_2容量增加96%（1.0/0.51）。同样，仅仅一次高温再生，就可以实现这些大的容量增加。

本领域技术人员将认识到，沸石吸附剂易于受湿热蒸汽的影响，在热脱水阶段易于丧失能力。实施例3和实施例4说明了恢复沸石的CO_2容量比恢复其N_2容量需要的再生流量低，或者接触时间短。在现有技术中并没有意识到这一点。更低的再生流量导致更低的再生成本和更短的再生时间。

实施例3：在该实施例中，商业级CaX沸石在不同的氮气流速下在400℃下进行再生。再生完全后（16小时），冷却样品，在30℃下测量氮气吸附等温线。所得结果参见表3。

表3

线性再生流速（ft/scc）	再生接触时间（sec）	相对 N_2 容量
0.90	0.74	1.0
0.37	1.8	1.0
0.18	3.7	0.89
0.089	7.5	0.81
0.039	17.3	0.57

所述相对N_2容量定义为给定流速下的Henry定律常数（初始等温线的斜率）与在最高线性再生速度下得到的Henry定律常数的比值。表3的结果显示了，在高的线性再生流速（短接触时间）下得到高的N_2容量。然而，当再生线速度低于0.37ft/sec(再生接触时间为1.8)时，N_2容量减少了。这表明如果需要CaX的最佳N_2容量，则再生流速不应低于大约0.37 ft/sec。

实施例4：实施与上述实施例3相同的实验，但是此次测量CO_2的容量而不是N_2的容量。在25℃以及100psig下，CO_2在空气中的临界值为400ppm，由此测定CO_2容量。结果见表4。

表4

线性再生流速（ft/sec）	再生接触时间（sec）	相对 CO_2 容量
0.90	0.74	1.0
0.37	1.8	1.0
0.18	3.7	1.0
0.089	7.5	0.97
0.039	17.3	0.88

表 4 的结果显示，保持 CaX 的 CO_2 容量的再生线性流速低于 N_2 容量的再生线性流速。因此，沸石的 N_2 容量对再生流速的敏感性高于沸石的 CO_2 容量。现有技术中并没有认识这一点，从而在本发明的实施方式中产生了预想不到的结果，其中吸附剂包含沸石，污染物含有 CO_2，本发明的步骤（ii）涉及吸附剂与具有特定线速度的再生气流（例如干燥的 N_2 或干燥的富含 N_2 的气体）接触。也就是说，本发明的所述特定实施方式可以使技术人员采用的再生气体流速比通过沸石的 N_2 容量对再生气体流速的敏感性而预测的流速更低。实施例 3 和 4 的数据图示性地显示于附图 1，并提示了只要再生气体线速度至少为 0.10ft/sec，其对 CO_2 吸附容量几乎没有影响。

实施例 5 和 6 用于比较本发明和 US5931022，US5931022 中教导了对矾土吸附剂进行周期性加热从而解决水进入 PSA 系统中的问题，在该 PSA 系统中采用矾土除去 CO_2。

实施例 5：下面的表 5 给出了商业级活性矾土在 30 和 300℃进行初始再生后测量得到的相对 CO_2 容量。所述 CO_2 容量在标准体积吸附单元内测量。然后在 30℃（PSA 的标准再生温度）对材料进行再激活，重新测量 CO_2 容量。该过程重复 3 次，表 5 显示了矾土在初始 300℃下再生、然后当暴露于 CO_2 后在 30℃下进行 3 次再生以后的 CO_2 容量。

表 5

初始再生温度（℃）	初始相对 CO_2 容量	在30℃下进行3个吸附／再生周期后的相对 CO_2 容量	3个再生周期之后的容量与初始容量的比值
30	1.0	0.85	0.85
300	58.3	0.83	0.014

表 5 的结果显示，活性矾土在 300℃下的再生使得 CO_2 容量在初始有非常大的提高。但是，一旦再生温度返回至标准再生温度，CO_2 容量迅速返回至低的再生温度下的容量。本领域技术人员应认识到这一点，这是因为，高再生温度之后的矾土 CO_2 容量的提高是由于 CO_2 化学吸附至矾土经高温激活后形成的特定氧化物位点。为了恢复该高 CO_2 容量，所述再生温度必须保持在较高的温度以得到氧化物化学吸附位点。因此，高再生温度所得到的高 CO_2 容量在随后较低的或“标准”的

再生条件下不能保持。

实施例 6：实施与上述实施例 5 相同的实验，但是此次所测试的吸附剂为商业级的 NaX 沸石，“标准”再生温度为 150℃，如 TSA 方法所示。

表 6

初始再生温度（℃）	相对 CO_2 容量	在150℃下进行3个吸附／再生周期后的相对 CO_2 容量	3个再生周期之后的容量与初始容量的比值
200	1.0	0.98	0.98
300	1.26	1.26	1.0

表 6 的结果显示，当 NaX 沸石在 200 或 300℃下进行初始再生，接下来在较低的 150℃“标准”TSA 再生温度下再生时，CO_2 容量与高温再生之后的一致。表 6 的最后一列显示，在初始高温再生之后在较低再生温度下进行再生，其 CO_2 容量没有改变。这是因为，吸附在沸石上的 CO_2 为物理吸附，当加热至超过 100℃的温度时很容易脱附。在实施例 5 中，在初始的高温再生温度之后进行一系列较低的、标准的再生温度进行再生后，矾土吸附剂不能保持其高的 CO_2 容量。在 300℃下再生之后的样品又在 30℃下进行 3 个再生周期之后，仅仅保持了初始容量的 1.5％。

上述例子包括了从原料气流中除去 CO_2 和 N_2O，但是应当认识到，本发明适合从任意原料气流中除去任意组分。例如，本发明适于在通过低温蒸馏分离空气之前，从空气中除去痕量烃类。痕量烃类包括但不限于，甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙稀和更高沸点的烃类，例如 C_{4+} 烃类（包括饱和、不饱和以及芳香烃类）。可以采用与除去 CO_2 和／或 N_2O 相同的吸附剂以除去所述痕量污染物，或者采用不同的优化用于除去所述残余的痕量污染物的吸附剂。作为另一个例子，本发明适用于从包括氢气和一氧化碳的合成气流中除去水和 CO_2 的 TSA 系统。

图 1 再生流速对CaX的N_2和CO_2容量的作用

