

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103068466 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201180032140. 1

C10L 3/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 26

(30) 优先权数据

10168121. 1 2010. 07. 01 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/058636 2011. 05. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02012/000727 DE 2012. 01. 05

(71) 申请人 赢创纤维有限公司

地址 奥地利舍弗灵阿特塞

(72) 发明人 M·昂格兰克 G·鲍姆加腾

M·普利斯克 H·勒格

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 沈霞

(51) Int. Cl.

B01D 53/22 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

分离气体的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于将气体混合物分离成两个各自纯度提高的部分的特定设备，更尤其是气体分离膜组件链。

1. 分离气体的设备,包括膜分离级(1)–(3),至少一个压缩机(4)和 / 或至少一个,优选一个或两个真空泵(15),其中所述原料流分离级(1)将由至少两种组分组成的原料流(5)分离成第一渗透物料流(6)和第一渗余物料流(7),所述渗余物分离级(2)将所述第一渗余物料流(7)分成供给原料流(5)的第二渗透物料流(9),和作为产物取出的第二渗余物料流(8),和所述渗透物分离级(3)将所述第一渗透物料流(6)分成供给原料流(5)的第三渗余物料流(10)和作为产物取出的第三渗透物料流(11),其特征在于

– 所述第一渗透物料流(6)不经历任何再压缩,

– 至少在原料流分离级(1)中,但是优选在所有三个膜分离级(1)–(3)中,使用具有至少 30 的混合气体选择性的气体分离膜组件,

– 所述设备经配置以致在第二渗透物料流(9)中和在第三渗余物料流(10)中再循环的气体体积总计小于粗气流(17)的体积的 60 体积 %,

– 在第二渗透物料流(9)和第三渗余物料流(10)的再循环后,原料流分离级(1)的至少一个渗透物气体的浓度在原料流(5)中得到提高,优选提高至少 2%,更优选提高至少 3%,更优选提高 3–40%,在每种情况下与粗气流(17)中的浓度相比。

2. 根据权利要求 1 的设备,其特征在于让第二渗透物料流(9)和第三渗余物料流(10)导引到压缩机(4)的吸入侧以便再处理。

3. 根据权利要求 1 或 2 的设备,其特征在于使用多级压缩机(4)。

4. 根据权利要求 3 的设备,其特征在于将第二渗透物料流(9)和 / 或第三渗余物料流(10)在两个压缩级之间导入压缩机(4)。

5. 根据权利要求 1–4 中任一项的设备,其特征在于让所述第一渗余物料流(7)和 / 或第二渗余物料流(8)和 / 或第三渗余物料流(10)导引经过减压阀。

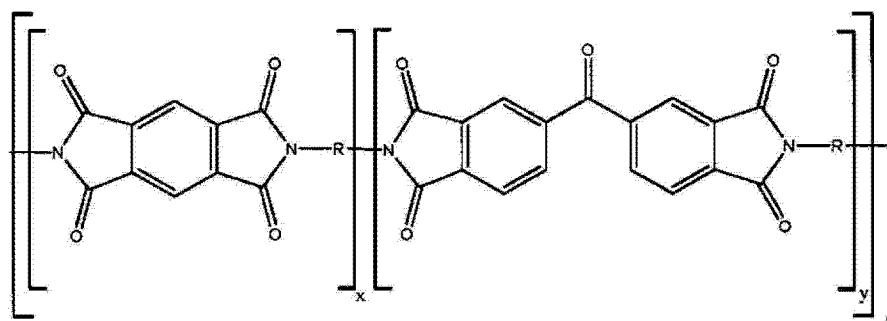
6. 根据权利要求 1–5 中任一项的设备,其特征在于在膜分离级(1)–(3)中的至少一个中使用具有至少 35,优选至少 40,更优选至少 45 的混合气体选择性的气体分离膜组件。

7. 根据权利要求 1–6 中任一项的设备,其特征在于膜分离级(1)–(3)中的至少一个包括多于一个并联和 / 或串联连接的气体分离膜组件。

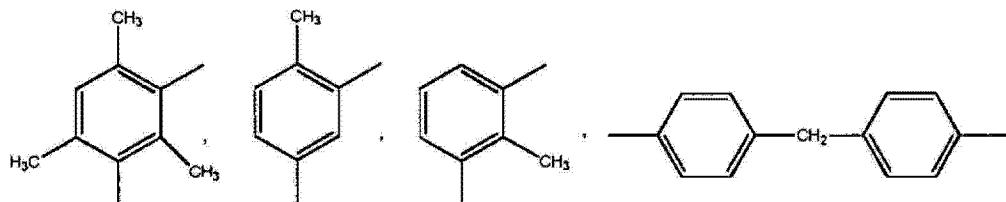
8. 根据权利要求 1–7 中任一项的设备,其特征在于所述气体分离膜组件由中空纤维膜和 / 或平膜构成。

9. 根据权利要求 1–8 中任一项的设备,其特征在于用于所述膜的分离活性层的材料是无定形或半结晶塑料,例如但不仅仅是聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、乙酸纤维素和衍生物、聚苯醚、聚硅氧烷、具有固有微多孔性的聚合物、混合基体膜、易运输膜、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或它们的混合物。

10. 根据权利要求 9 的设备,其特征在于用于所述膜的分离活性层的材料是以下通式的聚酰亚胺



R 选自



x, y :摩尔分数, 其中  $0 < x < 0.5$  且  $1 > y > 0.5$ 。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的设备, 其特征在于原料流分离级(1)的采用粗气流(17)导入设备中的渗余物组分的至少 95%, 优选至少 97%, 更优选至少 99%, 最优选至少 99.5% 经由第二渗余物料流(8)排出。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的设备, 其特征在于原料流分离级(1)的采用粗气流(17)导入设备的渗余物组分的不超过 5%, 优选不超过 3%, 更优选不超过 1%, 最优选不超过 0.5% 经由第三渗透物料流(11)排出。

13. 分离气体混合物的方法, 其特征在于使用根据权利要求 1-12 中任一项的设备。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于所使用的气体混合物是主要但不仅仅由二氧化碳和甲烷组成或主要但不仅仅由氢气和甲烷组成或主要但不仅仅由一氧化碳和氢气或粗沼气或粗天然气组成的混合物。

15. 根据权利要求 13 和 14 中任一项的方法, 其特征在于调节原料流分离级(1)的渗透物那侧(6)上的压力, 优选利用在渗透物分离级(3)的渗余物那侧上的减压阀(14), 调节到 1-30 巴, 优选 2-20 巴, 更优选 3-10 巴。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项的方法, 其特征在于调节第一和第二渗余物料流(7)和(8)的压力, 优选利用第二渗余物料流(8)中的减压阀(13), 调节到 1-100 巴, 优选 5-80 巴, 更优选 10-70 巴。

17. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法, 其特征在于用于分离任务的推动力是相应的膜分离级中的渗余物那侧和渗透物那侧之间的分压差, 其中所述分压差由原料流(5)中的压缩机和 / 或由第二和 / 或第三渗透物料流(9)和 / 或(11)中的真空泵(15)和 / 或由渗透物那侧吹洗气流产生。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法, 其特征在于原料流分离级(1)的渗透物的压力等于或高于环境压力, 以致在渗透物分离级(3)的渗余物和渗透物之间仍存在分压差, 并因此在渗透物分离级(3)的渗透物处于环境压力或被施加负压的情形下存在推动力。

## 分离气体的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于将气体混合物分离成两个各自纯度提高的部分的特定设备，更尤其是气体分离膜组件链。

### 背景技术

[0002] 利用气体分离膜，可以基于塑料中各气体的不同透过率(=每单位时间、单位面积、压差和层厚度的物质流量)将气体混合物分离。一般将塑料加工而获得中空纤维或平膜。所述膜的特征在于在膜表面处的非常薄的分离层，以致所述膜的渗透率(每单位时间、单位面积和压差的物质流量)尽可能大。

[0003] 用膜以一次穿透可以达到的分离结果不但取决于膜的选择性而且取决于膜的高压侧和低压侧之间的压力比。压力比越大，可以达到的最大分离结果越好。

[0004] 在低压力比范围内，不同选择性的曲线彼此贴近(参见图1)。在这个范围中的分离结果由压力比确定。这个范围因此称为“压力限制的”。在高压力比范围内，分离结果几乎不可能仍受压力比影响。这个范围称为“选择性限制的”。

[0005] 用于分离气体的一系列膜连接是从文献中已知的。在Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008) 中，可找到各种已知的连接的详细列表。例如，使用具有根据图2的简单的单级膜分离步骤的甲烷(渗余物气体)和CO<sub>2</sub>(渗透物气体)的分离虽然可以在产物料流中达到高纯度(98%CH<sub>4</sub>)。然而，渗透物那侧废气流的品质在此不能受影响并具有低纯度(44%CO<sub>2</sub>)。滑差，或甲烷损失相应地大。

[0006] 在具有再循环的单级连接(图3)的情况下，可以轻微提高纯度。然而，据此不可以解决低渗余物气体收率和渗透物气体品质的根本问题。

[0007] 对于更高的渗透物纯度和保留组分的更高收率，一系列多级连接是已知的。在具有第一渗透物的再压缩和再循环的简单渗透物分级的连接(图4)中，可以改进渗透物纯度(86%)和甲烷收率。

[0008] 如果较好渗透的组分以提高的浓度(30%)出现，则根据图5的连接根据文献可能是有利的。产生两个富含渗透物气体的料流(82%CO<sub>2</sub>, 93%CO<sub>2</sub>)和一个富含渗余物气体的料流(82%CH<sub>4</sub>)。

[0009] Bhide (MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998)公开了从天然气除去酸性气体的三级工艺(图6)。让待处理的气流经历在上游膜中的粗净化。引导保留在压力那侧上的预净化天然气经过另一个膜。在渗余物那侧上形成目标产物料流，即酸性气体贫化的天然气。将渗透物那侧上富含酸性气体的料流压缩并供给另一个膜级。将这一级的渗余物压缩到上游级的压力水平并再循环到其上游。这种附加的能量和经济上的花费旨在提高甲烷收率。这种连接的缺点是压缩机的开支和富含酸性气体的料流的不足够的纯度。

[0010] Chenar(MemSci Application of Cardo-type polyimide(PI) and polyphenylene

oxide (PPO) hollow, 2008) 描述了用具有再压缩的渗透物分级的工艺(图 7)。这种连接的缺点是渗余物气体的强烈受限的纯度和用于再压缩的附加开支。

[0011] EP0799634 公开了根据图 8 的连接。然而,缺点是油或水作为密封剂和润滑剂的附加潜在的导入,附加的高投资成本,由附加的压缩导致的能量消耗增加,和由于活动部件引起的失效可能性增加。

[0012] 上述方法的缺点是附加的再压缩和总体渗余物料流中渗余物气体的纯度另外明显太低和渗余物料流中渗余物气体的不足够的收率。

[0013] 图9示出了尤其对于沼气的处理经常提出的并也经转换的技术(Air Liquide and Harasek)。公开的是具有渗透物从第二级再循环的渗余物分级的连接。

[0014] TU Eindhoven 开发了具有内部分级的连接,其能够实现大于 90% 的甲烷纯度(参见图 10)。这种连接的缺点是渗余物气体的不足够的纯度。

[0015] EP0603798 中公开了制备氮气的多级连接。这种方法的缺点是渗透组分的不足够的纯度和使用至少两个压缩机。

[0016] EP0695574 公开了具有部分利用渗透物料流作为扫描料流用于产生尽可能纯的渗余物的连接。这种方法的缺点是总体渗透物的不足够的品质。

[0017] US5753011 公开了一种方法,其中通过渗透分级的膜分离步骤与压力变换吸附 PSA 的组合达到两种产物料流的高纯度。这种方法的缺点是使用昂贵的且不方便的 PSA。

[0018] EP1634946 公开了沼气的处理方法。其中描述了从甲烷耗尽的料流热利用甲烷。缺点是高成本和气体的损失。

[0019] 最后,EP0596268 公开了产生三种不同气体组合物的各种连接。

[0020] US6, 565, 626B1 和 US6, 168, 649B1 各自公开了具有三个膜分离级的膜分离法,其中渗余物料流和渗透物料流分别从级 2 和 3 再循环到粗气流。

[0021] 从现有技术获知的方法的缺点是可以达到渗透物气体的高纯度或渗余物气体的高纯度。为了同时达到渗透物气体和渗余物气体的高纯度,例如,在沼气的处理和供入天然气网络的情况下,由于对甲烷纯度的高要求和由于限制甲烷滑差而是必要的那样,不存在在没有再压缩单元或没有渗透物或渗余物料流的进一步纯化(例如渗透物料流的热后燃烧或渗余物料流的压力变换吸附)的情况下就足够的方法。

## 发明内容

[0022] 从这种现有技术出发,本发明的目的是提供分离和纯化气体混合物的设备和方法,该设备和方法不具有现有技术的方法和设备的缺点或仅在降低的程度上具有所述缺点。更具体地说,意于提供同时以高纯度提供渗透物气体和渗余物气体的方法和设备。在另一个特定目的中,这种方法和这种设备应在投资和操作成本方面是有利的和 / 或能够实现更简单的方法控制。

[0023] 在下一个特定目的中,应为任何所需气体混合物提供尽可能可通用的方法 / 设备。更具体地说,应该可以分离在沼气和天然气生产中获得的,或在其它气体例如水、氢气、硫化氢存在下包含二氧化碳和甲烷的气流。

[0024] 本发明另一个特定目的是提供能够实现含甲烷粗气流的纯化,而与在相同通量下的现有技术方法相比具有减少的甲烷排放和因此具有减小的由这种强的温室效应气体引

起的环境污染的方法或设备。

[0025] 没有明确提出的其它目的由随后的权利要求书、说明书、实施例和附图的总体关联得出。

[0026] 现已令人惊奇地发现,根据权利要求 1 的设备或从属于其的权利要求之一可以提供纯的渗透物和渗余物料流,而不要求多于一个压缩机或必须进一步通过其它方法对渗透物或渗余物料流进行纯化。本发明设备因此能够实现以高纯度同时获得渗透物和渗余物料流。该设备的投资成本低,它不需要任何附加的下游纯化方法就足够。因此可以用纯的膜分离法达到所提出的目的。

[0027] 本发明权利要求书因此提供分别在权利要求 1-12 和 13-18 中要求保护的,且在随后的说明书、实施例和附图 11-13 中详细限定的设备和方法。

[0028] 下文中将详细描述本发明。首先,限定一些重要的术语。

[0029] 各气体的渗透率的商得出分离膜在这两种气体方面的选择性,并因此给出所述膜能多好地在所述两种组分方面分离气体混合物。渗透物是指在所述膜、膜组件或膜分离步骤的低压侧上获得的总料流。

[0030] 渗透物气体是指在每种情况下在膜,膜组件处或在膜分离步骤中在渗透物料流中相对于相应的进入料流富集的组分。

[0031] 渗余物是指在膜、膜组件或膜分离步骤的高压侧上获得的并不穿过所述膜的整个料流。

[0032] 渗余物气体是指每种情况下在膜,膜组件处或在膜分离步骤中在渗余物料流中相对于相应的进入料流富集的组分。

[0033] 粗气体或粗气体混合物或粗气流 17 是指意于利用根据本发明的方法或本发明设备分离的至少两种气体的气体混合物或这种气体混合物的料流。

[0034] 原料流 5 是指供给原料流分离级 1 的气流。为了实施该方法,这种料流可以对应于粗气流 17 或由压缩机压缩的粗气流。在第二渗透物料流 9 或第三渗余物料流 10 再循环后,原料流 5 由粗气流 17、第二渗透物料流 9 和第三渗余物料流 10 的气体组成。原料流 5 在此可以如下产生:将料流 9 和 10 都与未压缩的粗气流 17 混合,或都与经压缩粗气流混合,或将其一与未压缩的粗气流混合并将其一与经压缩的粗气流混合,或将料流 9 和 / 或 10 与粗气流 17 在压缩机中混合。上述变型的组合由本发明同时涵盖。

[0035] 原料流分离级 1 是指将原料流 5 分离成第一渗透物料流 6 和第一渗余物料流 7 的膜分离级。

[0036] 渗余物分离级 2 是指膜分离级,其可以具有与原料流分离级 1 相同或不同的构造,用于将第一渗余物料流 7 分离成第二渗透物料流 9 和第二渗余物料流 8。

[0037] 渗透物分离级 3 是指膜分离级,其可以具有与原料流分离级 1 或渗余物分离级 2 相同或不同的构造,用于将第一渗透物料流 6 分离成第三渗透物料流 11 和第三渗余物料流 10。

[0038] 依据随后描述的根据本发明方法的优选和特定实施方案和优选和尤其适合的实施方案和附图和附图说明仅仅是以举例方式详细举例说明本发明,即不将其限于这些实施方案和应用实施例或在各个实施例内的相应的特征组合。

[0039] 在具体实施例方面规定和 / 或描述的各个特征不限于这些实施例或与这些实施

例的其余特征的组合；而是它们可以在技术可能性范围内与任何其它变型组合，即使它们没有在本发明文献中进行特别论述。

[0040] 各个图和附图的图示中的相同的附图标记是指相同的或相似的或等同或相似作用的组件。依据附图中的图示也使没有配备附图标记的那些特征是清楚的，不管这些特征是否在下文中被描述与否。另一方面，包括在本发明说明书中的但是在附图中不可见或没有表示的特征也是本领域技术人员可无问题地理解的。

[0041] 本发明设备(参见，例如，图 11-13)包括三个膜分离级链。每个级由一个或多个物理气体分离组件构成，这些组件在一个级内并联和 / 或串联连接。对于组件中的气体分离所产生的推动力是相应的膜分离级中渗余物那侧和渗透物那侧之间的分压差。所述分压差可以利用布置在原料流分离级 1 的进料侧上的压缩机 4 和 / 或利用至少一个，优选一个或两个真空泵(图 11-13 中没有显示)，优选在渗余物分离级 2 的渗透物那侧上在第二渗透物料流 9 中和 / 或在渗透物分离级 3 的渗透物那侧上在第三渗透物料流 11 中产生。任选可能有利的是在膜分离级中的一个或多个中利用渗透物那侧的吹洗气流产生或提高分压差。

[0042] 在本发明的优选的实施方案中，压缩机 4 使粗气体混合物或由粗气流 17 和第二渗透物料流 9 和 / 或第三渗余物料流 10 形成的气体混合物达到 5-100 巴的所需压力，但是优选达到 9-75 巴的压力。将所得的原料流 5 导入原料流分离级 1。在原料流分离级 1 中，达到粗气体混合物预分离成较容易渗透的组分(渗透物气体)和不太快渗透的组分(渗余物气体)，该较容易渗透的组分大部分进入第一级的渗透物，该不太快渗透的组分主要由膜保留并在渗余物中富集。

[0043] 根据本发明的方法或本发明设备的特征在于它经设计以致在第二渗透物料流 9 和第三渗余物料流 10 的再循环后，原料流分离级 1 的至少一个渗透物气体的浓度在原料流 5 中得到提高，优选提高至少 2%，更优选提高至少 3%，更优选提高 3-40%，在每种情况下与粗气流 17 中的浓度相比。这种提高可能取决于粗气流 17 的组成并且在渗透物气体的低浓度(10-20%)的情况下是尤其显著的。一般而言，当渗透物气体在粗气流 17 中的含量在 30-70% 之间时，渗透物气体之一的浓度提高在 2-15%，更优选 3-8% 之间。这是因为发明人已经发现当渗透物气体在原料流分离级 1 中的浓度提高时，总体方法中的渗余物气体的收率增加并因此渗余物气体的损失减小。在相同的级分离分割比(Schnit t)(= 所关注的级中的渗透物料流与原料流的比例)下，当至少一种在原料流分离级 1 中较容易渗透的组分 A 的或渗透物气体 A 的浓度在原料流 5 中提高时，少得多的渗透物气体进入原料流分离级 1 的渗透物中。类似地，当组分 A 或渗透物气体 A 在待纯化的原料流 5 中的浓度减小时，发现降低。例如，待纯化的原料流 5 中的组分 A 或渗透物气体 A 对于 50% 的浓度的级分离分割比在 10-60%，优选 15-55%，更优选 20-50% 之间。在本发明的一个尤其优选的实施方案中，根据本发明的方法或本发明设备因此经设计以致在第二渗透物料流 9 和第三渗余物料流 10 的再循环后，原料流分离级 1 的渗透物气体在原料流 5 中的含量大于或等于 40 体积%，优选大于 50 体积%，非常尤其大于 55 体积%，基于原料流 5 的体积。

[0044] 如已经阐明的那样，原料流 5 中的渗透物气体的浓度的这种提高提高原料流分离级 1 的效率，这又导致更少渗余物气体 B 进入第一渗透物料流 6。这又提高渗透物分离级 3 的效率并确保更少的不希望的渗余物气体在此也进入第三渗透物料流 10。特别是在分离含甲烷的粗气体的情况下，这导致的优点是对气候有害的甲烷的不希望排放可显著地减少。

[0045] 一般而言,可以得出,在原料流分离级 1 中,组分 A 或渗透物气体 A 的优选 20–100%,更优选 40–70% 从原料流 5 转移到渗透物中。

[0046] 利用第一渗余物料流 7 将原料流分离级 1 的渗余物(任选地具有由任选存在的减压阀 12 引起的压降,或具有增压)供给其中进行精细提纯的渗余物分离级 2。在渗余物分离级 2 的渗余物那侧上,即在第二渗余物料流 8 中,优选存在减压阀 13,利用该减压阀可以将该系统中的压力维持和保持恒定。较难渗透的组分或渗余物气体 B 的含量在渗余物分离级 2 中进一步增加,以致组分 B 或渗余物气体 B 在第二渗余物料流 8 中的含量大于 90%,优选大于 95%,更优选大于 97%。在一个尤其优选的变型中,根据本发明的方法或本发明设备因此特征在于经由第二渗余物料流 8 排出原料流分离级 1 的采用粗气流 17 导入设备的渗余物组分的至少 95%,优选至少 97%,更优选至少 99%,最优选至少 99.5%。

[0047] 在第一渗余物料流 7 中组分 A 或渗透物气体 A 的浓度为 50% 的情况下,渗余物分离级 2 的级分离分割比在 10–60%,优选 20–50% 之间。

[0048] 利用第二渗透物料流 9 将渗余物分离级 2 的渗透物再循环,供给原料流 5 并进一步处理。如上面在术语“原料流”的定义中已经阐明的那样,这可以根据是否使用压缩机 4 或甚至多级压缩机 4 而以不同的方式进行。在单级压缩机 4 的情况下,优选将第二渗透物料流 9 供给压缩机 4 的吸入侧(参见图 11)。如果使用多级压缩机,则优选将第二渗透物料流 9 在这两个压缩级之间导入压缩机(参见图 12 和 13)。

[0049] 利用第一渗透物料流 6 将采用组分 A 或渗透物气体 A 大大富集的原料流分离级 1 的渗透物供给渗透物分离级 3。如果有必要的话,可以利用渗透物分离级 3 的渗余物料流,即第三渗余物料流 10 中的减压阀 14 防止所述原料流分离级 1 的渗透物的压力减小到环境压力(参见图 11)。这样,可以维持渗透物分离级 3 的推动力。渗透物分离级 3 产生具有大于 95%,优选大于 97%,更优选大于 99% 的组分 B 或渗余物气体 B 含量的渗透物,该渗透物经由第三渗透物料流 11 从该设备排出。在一个尤其优选的实施方案中,本发明设备经配置满足原料流分离级 1 的采用粗气流 17 导入设备的渗余物组分的不超过 5%,优选不超过 3%,更优选不超过 1%,最优选不超过 0.5% 经由第三渗透物料流 11 排出。

[0050] 渗透物分离级 3 的级分离分割比在 50–95%,优选 70–93% 之间。

[0051] 将第三渗余物料流 10 再循环,供给原料流 5 并进一步处理。如上面已经阐明的那样,这可以按不同的方式进行并可以例如,取决于是否使用压缩机 4 或甚至多级压缩机 4。在单级压缩机 4 的情况下,优选将第三渗余物料流 10 供给压缩机 4 的吸入侧(参见图 11)。如果使用多级压缩机,则优选将第三渗余物料流 10 在这两个压缩级之间导入压缩机(参见图 12 和 13)。

[0052] 根据本发明的方法或本发明设备的特征尤其在于它经配置满足在第二渗透物料流 9 和在第三渗余物料流 10 中再循环的气体体积总计占粗气流 17 的体积的小于 60 体积%,优选 10–50 体积%,最优选 20–40 体积%。可以控制待再循环的渗余物气流的量的控制,例如,经由膜分离级 1–3 中的相应的膜组件的选择或通过系统中的压力或通过流量。根据本发明的方法或设备因此特征在于,尽管有非常低的返回料流,但是确保原料流 5 中渗透物组分浓度的增加(上面已经详细说明)。这明显地提高总体方法的效率。

[0053] 优选引导第一渗透物料流 6 以致渗透物分离级 3 的进料压力,优选利用在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14,在 1–30 巴,优选 2–20 巴,更优选 3–10 巴之间。

[0054] 如已经阐明的那样,当使用多级压缩机 4 时,是尤其有利的。这是因为,在这种情况下可以省去渗透物分离级 3 的渗余物的完全卸压,因为可以在所述压缩机 4 的两个压缩机级之间供给渗透物分离级 3 的渗余物(参见图 12 和 13)。

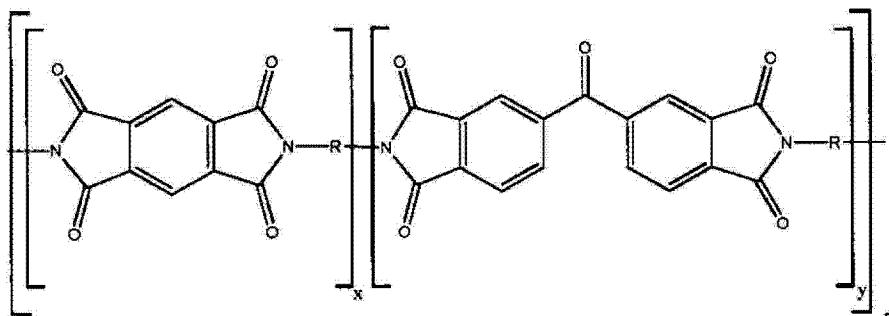
[0055] 因为在卸压到进料压力的情况下,渗余物分离级 2 将一般在选择性限制的范围内操作,所以可能可行的是仅仅将第二渗透物料流 9 卸压到多级压力增加单元,即多级压缩机 4 的较高的压力水平,因为这将减少压缩单元的操作成本,而不会明显地使分离结果劣化。因此,在本发明的一个尤其优选的实施方案中,使用多级压缩机 4 并将气流 9 和 10 各自在这两个压缩级之间供给该压缩机。此种连接示于图 12 中。

[0056] 如已经提及的那样,本发明设备可以包括一个或多个减压阀 12、13 或 14。在一个优选的实施方案中,优选利用减压阀 14 确保经由原料流分离级 1 的压降被限制到 1-30 巴,优选 2-20 巴,更优选 3-10 巴。同时或另选地,优选利用减压阀 13 确保经由原料流分离级 1 和渗余物分离级 2 的压降被限制到 1-100 巴,优选 5-80 巴,更优选 10-70 巴。

[0057] 本发明设备或根据本发明的方法原则上可以用能够将二元气体混合气或多气体混合物分离的所有膜实现。所使用的膜材料优选但不限于仅仅是塑料。分离活性层中可用的塑料特别优选是聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、乙酸纤维素和衍生物、聚苯醚、聚硅氧烷、具有固有微多孔性的聚合物、混合基体膜、易运输膜、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、碳膜或沸石或它们的混合物。

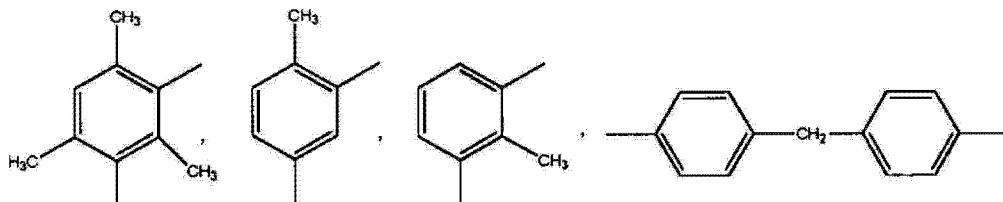
[0058] 尤其优选的膜包含以下通式的聚酰亚胺作为分离活性层的材料或作为完整膜的材料

[0059]



[0060] R 选自

[0061]



[0062] x, y : 摩尔分数, 其中  $0 < x < 0.5$  且  $1 > y > 0.5$ 。

[0063] 此类膜可从 Evonik Fibres GmbH 公司以品名 Polyimid P84 和 Polyimid P84HT 获得。这些优选的膜的制备方法公开在 WO2011/009919A1 中。该出版物中公开的所有膜都可以优先用于根据本发明的方法中。为了避免纯粹的重复,据此完全地参考这一专利申请的内容。已经发现采用这些膜可以达到最佳分离结果。

[0064] 所述膜优选呈中空纤维膜和 / 或平膜形式使用。将所述膜组装成组件,然后该组

件可用于分离任务。所使用的组件可以是在该技术中已知的所有气体分离组件,例如但不限于仅仅是中空纤维气体分离组件、螺旋卷气体分离组件、缓冲垫气体分离组件或管束气体分离组件。

[0065] 根据本发明,所述气体分离膜组件具有至少 30,优选至少 35,更优选至少 40,更加优选至少 45,特别优选至少 45–80 的组分 A 和 B 的混合气体选择性(=经过所述膜的料流 A 与料流 B 之比)。具有较高选择性的膜具有以下优点:分离变得更有效且更少渗透物必须从渗余物分离级 2 再循环,或更少渗余物必须从渗透物分离级 3 再循环。因此,特别是在使用单级压缩机 4 的情况下,更少气体必须被压缩两次,这伴有设备操作方面的经济优点。在具有 45 的选择性的非常选择性的膜组件的情况下,作为粗气体导入原料流分离级 1 的气体的仅大约 35% 必须要压缩两次;采用具有仅 10 的选择性的膜组件的情况下,可能的情况是双重压缩直至 300%。35% 或 300% 的数据基于这样的实验,其中供给具有等摩尔量的组分 A 和 B (=进料) 的气体混合物,其中 98.5% 的组分 B 存在于级 2 的渗余物气体中和 99% 的组分 B 存在于级 3 的渗透物料流中。

[0066] 很显然,本发明工艺可以按显著更加经济可行的方式用更选择性的膜进行,并且可以减小压缩机的必要尺寸和所要求的能量。

[0067] 根据本发明的方法 / 本发明设备尤其具有的优点是,它是纯的膜方法并且对于许多应用在没有渗透物和 / 或渗余物料流 11 或 8 的附加的提纯的情况下也是足够的。例如,在纯化沼气或天然气(=从甲烷分离除去二氧化碳)的情况下,不再需要压力变换吸附或胺洗用于渗余物的精细纯化,使得它可以供给天然气网络。

[0068] 另外,采用根据本发明的方法 / 本发明设备,可以在沼气和天然气纯化中同时制备纯的渗余物料流 8 和纯的渗透物料流 11。它因此可以释放到大气中而没有甲烷的任何显著的损失且没有任何显著的环境损害,而不需要通过催化后燃烧或在联合热电厂中利用来进一步处理该气体。因此在其它设备部件方面无需投资,这导致更经济可行的用于沼气和天然气的纯化方法。

[0069] 另一个优点认为是根据本发明的方法 / 本发明设备需要比已知的现有技术方法低得多的设备复杂性和能量消耗就是足够的。

[0070] 特别是通过混合气体选择性、再循环的渗余物料流的量的控制和原料流 5 中渗透物组分的增加的本发明特征的组合,可以提供比现有技术方法优越得多的设备或方法。

[0071] 本发明设备或根据本发明的方法可以特别用于分离包含至少两种气体的气体混合物,其中所分离的气体混合物最优先是主要但不仅仅由二氧化碳和甲烷或主要但不仅仅由氢气和甲烷或主要但不仅仅由一氧化碳和氢气或粗沼气或粗天然气形成的混合物。

[0072] 随后的实施例旨在详细举例说明和描述本发明,但是不以任何方式限制本发明。

## 具体实施方式

[0073] 在随后的实施例中可以表明,根据本发明的组件连接和特定压力的应用,可以从二氧化碳和甲烷的按 50:50 的比例的混合物同时制备具有大于 96% 的纯度的甲烷和具有大于 97% 的纯度的二氧化碳。

[0074] 对比实施例 1:用适中选择性的聚酰亚胺膜分离甲烷和二氧化碳的具有 50:50 的混合比的混合物

[0075] 使用图 11 所示的连接。每个级由中空纤维膜组件构成,该中空纤维膜组件由得自 UBE 公司的中空聚酰亚胺纤维(NM B01A 型)构成。将  $1.78\text{m}^3/\text{h}$  的 50% 甲烷和 50% 二氧化碳的粗气体混合物(其大致对应于沼气的气体混合物)导入混合室(在图 11 中没有显示),然后连同由气流 9 和 10 组成的再循环气体一起压缩到 25 巴。将已经压缩并冷却到 20°C 的气体施用于原料流分离级 1。随后经由第一渗余物料流 7 让所述原料流分离级 1 的渗余物导引到渗余物分离级 2。将在所述渗余物分离级 2 的渗余物那侧上的减压阀 13 设置到 18.2 巴 (bara)并因此决定穿过膜分离级 1 和 2 的膜的推动力。所述渗余物分离级 2 的渗余物具有 98.5% 甲烷和 1.5% 二氧化碳的含量。 $0.895\text{m}^3/\text{h}$  的这种混合物离开渗余物分离级 2。渗余物分离级 2 的渗透物具有  $0.743\text{m}^3/\text{h}$  的体积流量,具有 34.5% 的甲烷含量和 65.5% 的二氧化碳含量,并经由第二渗透物料流 9 再循环到混合室中并再次由压缩机 4 压缩。

[0076] 原料流分离级 1 的渗透物具有  $1.67\text{m}^3/\text{h}$  的体积流量,具有 91.0% 的二氧化碳含量和 9.0% 的甲烷含量,并经由第一渗透物料流 6 作为原料导引入渗透物分离级 3。经由级 1 的膜的压降不进行直到环境压力,而是通过在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14 限制到 4.2 巴 (bara)。这从渗透物分离级 3 获得  $0.885\text{m}^3/\text{h}$  的第三渗透物料流 11,具有 99.0% 二氧化碳和仅 1.0% 甲烷的组成。从渗透物分离级 3 的第三渗余物料流 10 是  $0.801\text{m}^3/\text{h}$ ,具有 17.9% 甲烷和 82.1% 二氧化碳的组成并再循环到混合室中并再次压缩。再循环气流 9 和 10 的总和因此是  $1.544\text{m}^3/\text{h}$  或 86.7%,基于供给的待分离气体的量。获得具有较高双重压缩率的纯产物料流。所使用的膜显示 20 的二氧化碳对甲烷的适中混合气体选择性。

[0077] 实施例 1 :用高度选择性的聚酰亚胺膜分离甲烷和二氧化碳的具有 50:50 的混合比的混合物

[0078] 使用图 11 所示的连接。每个级由中空纤维膜组件构成,该中空纤维膜组件由具有大约  $5\text{m}^2/$  组件的分离面积的高度选择性中空聚酰亚胺纤维构成。这些中空聚酰亚胺纤维是根据奥地利专利申请 A1164/2009 的实施例 19 制备的,但是其中用 40°C 而不是 10°C 的沉淀浴温度进行操作。将  $1\text{m}^3/\text{h}$  的 50% 甲烷和 50% 二氧化碳的粗气体混合物(其大致对应于沼气的气体混合物)导入混合室,然后连同由气流 9 和 10 组成的再循环气体一起压缩到 25 巴。将已经压缩并冷却到 20°C 的气体施用于原料流分离级 1。经由第一渗余物料流 7 让这一级的渗余物供给到渗余物分离级 2。将在所述渗余物分离级 2 的渗余物那侧上的减压阀 13 设置到 18.4 巴 (bara)并因此确定穿过膜分离级 1 和 2 的膜的推动力。所述渗余物分离级 2 的渗余物具有 98.5% 甲烷和 1.5% 二氧化碳的含量。 $0.503\text{m}^3/\text{h}$  的这种混合物离开渗余物分离级 2。渗余物分离级 2 的渗透物具有  $0.262\text{m}^3/\text{h}$  的体积流速,具有 24.6% 的甲烷含量和 75.4% 的二氧化碳含量,并经由第二渗透物料流 9 再循环到混合室中并再次由压缩机 4 压缩。

[0079] 原料流分离级 1 的渗透物具有  $0.547\text{m}^3/\text{h}$  的体积流速,具有 92.4% 的二氧化碳含量和 7.6% 的甲烷含量,并经由第一渗透物料流 6 作为原料导引入渗透物分离级 3。但是经由级 1 的膜的压降不进行直到环境压力,而是通过在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14 限制到 5.0 巴 (bara)。这从渗透物分离级 3 获得  $0.497\text{m}^3/\text{h}$  的第三渗透物料流 11,具有 99.0% 二氧化碳和仅 1.0% 甲烷的组成。渗透物分离级 3 的第三渗余物料流 10 是  $0.050\text{m}^3/\text{h}$ 。再循环气流 9 和 10 的总和因此是  $0.312\text{m}^3/\text{h}$  或 31.2%,基于供给的待分离气体的量。获得具有适中双重压缩率的纯产物料流。所使用的膜显示 45 的二氧化碳对甲烷的

高混合气体选择性。45 的高选择性与对比实施例中的 20 相比因此使得能够通过 31.2% 而不是 86.7% 的更低再压缩实现经济上更有利的方法。

[0080] 实施例 2 :用高度选择性的聚酰亚胺膜在渗透物料流中小于 0.5% 的甲烷含量的情况下分离甲烷和二氧化碳的具有 50:50 的混合比的混合物

[0081] 为了满足各立法者要求,必须使进入大气的甲烷损失保持尽可能低。使用图 11 所示的连接以将第三渗透物料流 11 中的甲烷的浓度降低到小于 0.5 体积 %。每个级由中空纤维膜组件构成,该中空纤维膜组件由具有大约  $5\text{m}^2/\text{组件}$  的分离面积的高度选择性聚酰亚胺构成。这些中空聚酰亚胺纤维是根据奥地利专利申请 A1164/2009 的实施例 19 制备的,但是其中用 40°C 而不是 10°C 的沉淀浴温度进行操作。将  $1\text{m}^3/\text{h}$  的 50% 甲烷和 50% 二氧化碳的粗气体混合物(其大致对应于沼气的气体混合物)导入混合室,然后连同由气流 9 和 10 组成的再循环气体一起压缩到 25 巴。将已经压缩并冷却到 20°C 的气体施用于原料流分离级 1。经由第一渗余物料流 7 让这一级的渗余物供给到渗余物分离级 2。将在所述渗余物分离级 2 的渗余物那侧上的减压阀 13 设置到 18.1 巴 (bara) 并因此确定穿过膜分离级 1 和 2 的膜的推动力。所述渗余物分离级 2 的渗余物具有 98.5% 甲烷和 1.5% 二氧化碳的含量。 $0.505\text{m}^3/\text{h}$  的这种混合物离开渗余物分离级 2。渗余物分离级 2 的渗透物具有  $0.244\text{m}^3/\text{h}$  的体积流量,具有 26.1% 的甲烷含量和 73.9% 的二氧化碳含量,并经由第二渗透物料流 9 再循环到混合室中并再次由压缩机 4 压缩。

[0082] 原料流分离级 1 的渗透物具有  $0.607\text{m}^3/\text{h}$  的体积流量,具有 93.1% 的二氧化碳含量和 6.9% 的甲烷含量,并经由第一渗透物料流 6 作为原料导引入渗透物分离级 3。但是经由级 1 的膜的压降不进行直到环境压力,而是通过在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14 限制到 4.4 巴 (bara)。这从渗透物分离级 3 获得  $0.495\text{m}^3/\text{h}$  的第三渗透物料流 11,具有 99.5% 二氧化碳和仅 0.5% 甲烷的组成。从渗透物分离级 3 的第三渗余物料流 10 是  $0.112\text{m}^3/\text{h}$ ,并具有 35% 甲烷和 65% 二氧化碳的组成并再循环到混合室中并再次压缩。再循环料流 9 和 10 的总和因此是  $0.356\text{m}^3/\text{h}$  或 35.6%,基于供给的待分离的气体的量。获得具有适中双重压缩率的纯产物料流。所使用的膜显示 45 的二氧化碳对甲烷的高混合气体选择性。

[0083] 实施例 3 :用高度选择性的聚酰亚胺膜在渗透物料流中小于 0.5% 的甲烷含量的情况下借助于用于级 2 的渗透物的真空泵分离甲烷和二氧化碳的具有 50:50 的混合比的混合物

[0084] 为了满足各立法者要求,必须使进入大气的甲烷损失保持尽可能小。使用图 11 所示的连接(补充有图 11 没有显示的真空泵)以将第三渗透物料流 11 中甲烷的浓度降低到小于 0.5 体积 %。每个级由中空纤维膜组件构成,该中空纤维膜组件由具有大约  $5\text{m}^2/\text{组件}$  的分离面积的高度选择性中空聚酰亚胺纤维构成。这些中空聚酰亚胺纤维是根据奥地利专利申请 A1164/2009 的实施例 19 制备的,但是其中用 40°C 而不是 10°C 的沉淀浴温度进行操作。将  $1\text{m}^3/\text{h}$  的 50% 甲烷和 50% 二氧化碳的粗气体混合物(其大致对应于沼气的气体混合物)导入混合室,然后连同由气流 9 和 10 组成的再循环气体一起压缩到 25 巴。将已经压缩并冷却到 20°C 的气体施用于原料流分离级 1。经由第一渗余物料流 7 让这一级的渗余物供给到渗余物分离级 2。将在所述渗余物分离级 2 的渗余物那侧上的减压阀 13 设置到 14.5 巴 (bara) 并因此确定穿过膜分离级 1 和 2 的膜的推动力。所述渗余物分离级 2 的渗余物具

有 98.5% 甲烷和 1.5% 二氧化碳的含量。0.505m<sup>3</sup>/h 的这种混合物离开渗余物分离级 2。渗余物分离级 2 的渗透物具有 0.2 巴 (bara) 的由真空泵建立的压力，并具有 0.371m<sup>3</sup>/h 的体积流量，具有 13.3% 的甲烷含量和 86.7% 的二氧化碳含量。经由第二渗透物料流 9 将该气流从真空泵的压力侧再循环到混合室中并通过压缩机 4 再次压缩。

[0085] 原料流分离级 1 的渗透物具有 0.542m<sup>3</sup>/h 的体积流速，具有 94.8% 的二氧化碳含量和 5.2% 的甲烷含量，并经由第一渗透物料流 6 作为原料导引入渗透物分离级 3。但是经由级 1 的膜的压降不进行直到环境压力，而是通过在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14 限制到 4.4 巴 (bara)。这从渗透物分离级 3 获得 0.495m<sup>3</sup>/h 的第三渗透物料流 11，具有 99.5% 二氧化碳和仅 0.5% 甲烷的组成。来自渗透物分离级 3 的第三渗余物料流 10 是 0.047m<sup>3</sup>/h，并具有 54.9% 甲烷和 45.1% 二氧化碳的组成并再循环到混合室中并再次压缩。再循环料流 9 和 10 的总和因此是 0.417m<sup>3</sup>/h 或 41.7%，基于供给的待分离的气体的量。获得具有适中双重压缩率的纯产物料流。所使用的膜显示 45 的二氧化碳对甲烷的高混合气体选择性。与上述实施例 2 相对照而言，要求更低的压力 (14.5 巴而不是 18.1 巴 = 所述压力的 80.1%)，并仅多 6.1% 的双重压缩，这导致压缩功节约。

[0086] 实施例 4：用高度选择性的聚酰亚胺膜在渗透物料流中小于 0.5% 的甲烷含量的情况下借助于用于级 2 的渗透物的真空泵和改进的渗余物纯度分离甲烷和二氧化碳的具有 50:50 的混合比的混合物

[0087] 为了满足各立法者的要求，必须使进入大气的甲烷损失保持尽可能低。

[0088] 使用图 11 所示的连接(补充有图 11 没有显示的真空泵)以提高第二渗余物料流 8 中甲烷的浓度。通过该真空，通过减小第二渗透物料流 9 中的压力而改进渗余物分离级 2 中的压力比，以致提高推动力并可以在第二渗余物料流 8 中达到更高的纯度。

[0089] 每个级由具有大约 5m<sup>2</sup>/ 组件的分离面积的中空聚酰亚胺纤维构成。这些中空聚酰亚胺纤维是根据奥地利专利申请 A1164/2009 的实施例 19 制备的，但是其中用 40°C 而不是 10°C 的沉淀浴温度进行操作。将 1m<sup>3</sup>/h 的 50% 甲烷和 50% 二氧化碳的粗气体混合物(其大致对应于沼气的气体混合物)导入混合室，然后连同由气流 9 和 10 组成的再循环气体一起压缩到 25 巴。将已经压缩并冷却到 20°C 的气体施用于原料流分离级 1。经由第一渗余物料流 7 让这一级的渗余物供给到渗余物分离级 2。将在所述渗余物分离级 2 的渗余物那侧上的减压阀 13 设置到 18.1 巴 (bara) 并因此确定穿过膜分离级 1 和 2 的膜的推动力。所述渗余物分离级 2 的渗余物具有 99.7% 甲烷和 0.3% 二氧化碳的含量。0.499m<sup>3</sup>/h 的这种混合物离开渗余物分离级 2。渗余物分离级 2 的渗透物具有 0.2 巴 (bara) 的由真空泵建立的压力，并具有 0.258m<sup>3</sup>/h 的体积流量，具有 25.8% 的甲烷含量和 74.2% 的二氧化碳含量。经由第二渗透物料流 9 将该气流从真空泵的压力侧再循环到混合室中并通过压缩机 4 再次压缩。

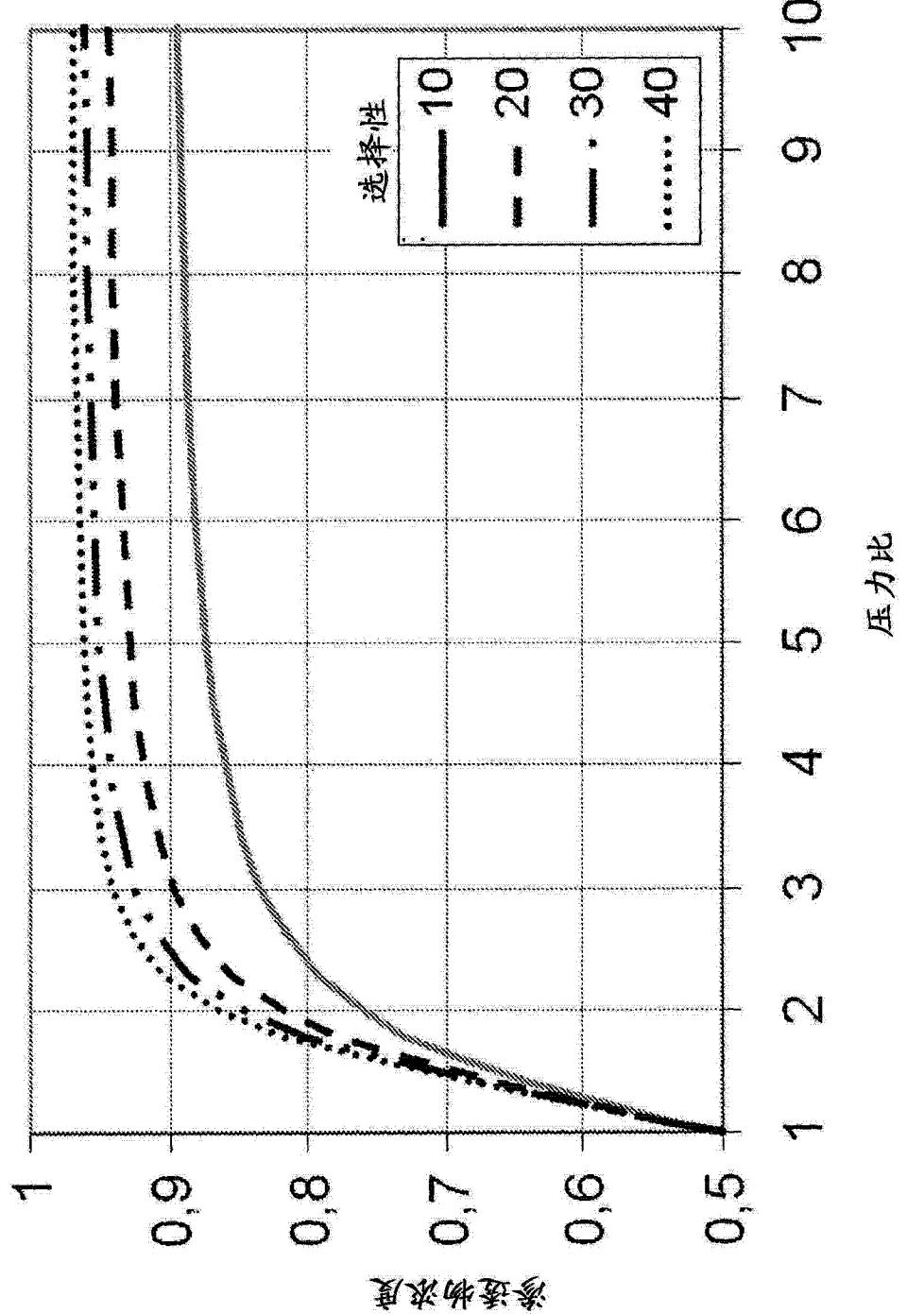
[0090] 原料流分离级 1 的渗透物具有 0.608m<sup>3</sup>/h 的体积流量，具有 93.2% 的二氧化碳含量和 6.8% 的甲烷含量，并经由第一渗透物料流 6 作为原料导引入渗透物分离级 3。但是经由级 1 的膜的压降不进行直到环境压力，而是通过在渗透物分离级 3 的渗余物那侧上的减压阀 14 限制到 4.4 巴 (bara)。这从渗透物分离级 3 获得 0.501m<sup>3</sup>/h 的第三渗透物料流 11，具有 99.5% 二氧化碳和仅 0.5% 甲烷的组成。来自渗透物分离级 3 的第三渗余物料流 10 是 0.107m<sup>3</sup>/h，并具有 36.2% 甲烷和 63.8% 二氧化碳的组成并再循环到混合室中并再次压缩。

再循环料流 9 和 10 的总和因此是  $0.366\text{m}^3/\text{h}$  或 36.6%，基于供给的待分离的气体的量。获得具有适中双重压缩率的纯产物料流。所使用的膜显示 45 的二氧化碳对甲烷的高混合气体选择性。与上述实施例 3 相对照而言，通过使用在渗余物分离级 2 的渗透物那侧上的真空泵在相同的压缩机输出功率下获得明显更干净的渗余物。（99.7% 甲烷而不是 98.5%）

#### 附图说明：

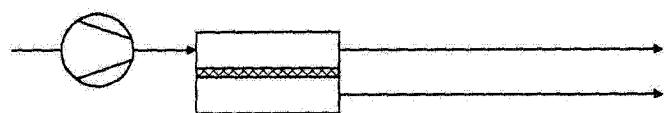
- [0091] 图 1：压力比和选择性对分离结果的影响
- [0092] 图 2：没有再循环的单级膜分离级
- [0093] 图 3：具有再循环的单级膜分离级
- [0094] 图 4：具有再压缩和再循环的二级膜分离级
- [0095] 图 5：在第一渗余物级上游的第二渗余物级中具有再压缩和再循环的渗余物和渗透物的分级设计
- [0096] 图 6：在第二渗余物级上游的第二渗余物级中具有再压缩和再循环的渗余物和渗透物的分级设计
- [0097] 图 7：具有再压缩的渗透物的分级设计
- [0098] 图 8：具有渗透物从第二级再循环的渗余物的分级设计和具有再压缩的渗透物的分级设计
- [0099] 图 9：具有渗透物从第二级再循环的渗余物的分级设计
- [0100] 图 10：渗透物的内部分级的连接
- [0101] 图 11：根据本发明的数个膜组件的示例连接
- [0102] 图 12：具有压缩机和渗透物分离级 3 的渗余物再循环而没有总卸压到压缩机 4 的提高的压缩级中的膜组件的三级连接
- [0103] 图 13：具有压缩机和第三级的渗余物再循环而没有总卸压和第二级的渗透物再循环到压缩机 4 的提高的压缩级中的膜组件的三级连接
- [0104] 附图标记列表：
- [0105] 1：原料流分离级
- [0106] 2：渗余物分离级
- [0107] 3：渗透物分离级 3
- [0108] 4：单级或多级压缩机
- [0109] 5：原料流
- [0110] 6：第一渗透物料流
- [0111] 7：第一渗余物料流
- [0112] 8：第二渗余物料流
- [0113] 9：第二渗透物料流
- [0114] 10：第三渗余物料流
- [0115] 11：第三渗透物料流
- [0116] 12：第一渗余物料流 7 中的任选的减压阀
- [0117] 13：第二渗余物料流 8 中的任选的减压阀
- [0118] 14：第三渗余物料流 10 中的任选的减压阀

- [0119] 15: 真空泵(没有在图中显示)
- [0120] 16: 混合室(没有在图中显示)
- [0121] 17: 粗气流



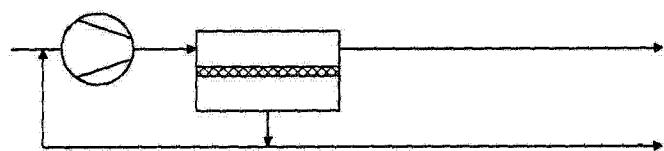
压力比和选择性对分离结果的影响

图 1



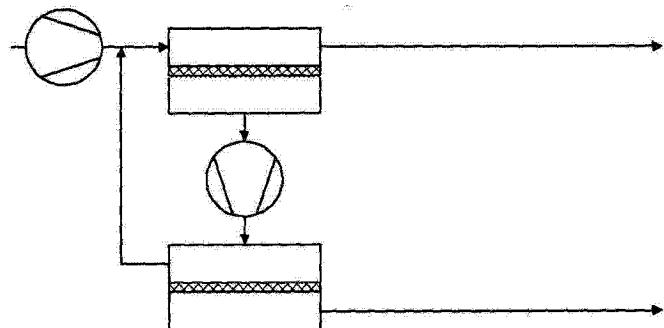
没有再循环的单级膜分离级

图 2



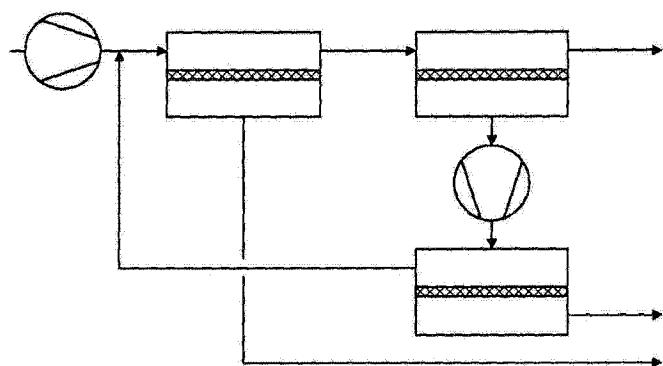
具有再循环的单级膜分离级

图 3



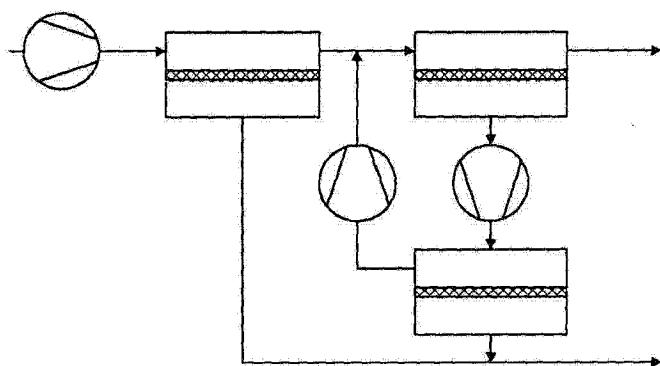
具有再压缩和再循环的二级膜分离级

图 4



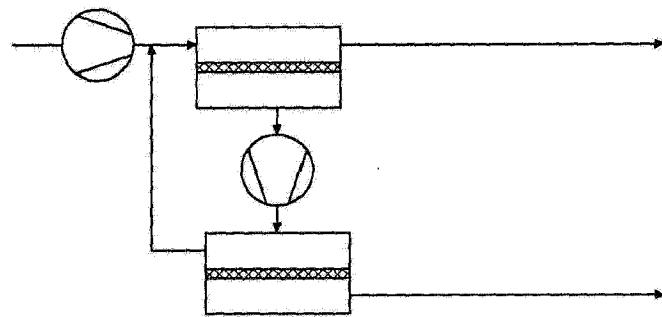
在第一渗余物级上游的第二渗余物级中  
具有再压缩和再循环的渗余物和渗透物分级设计

图 5



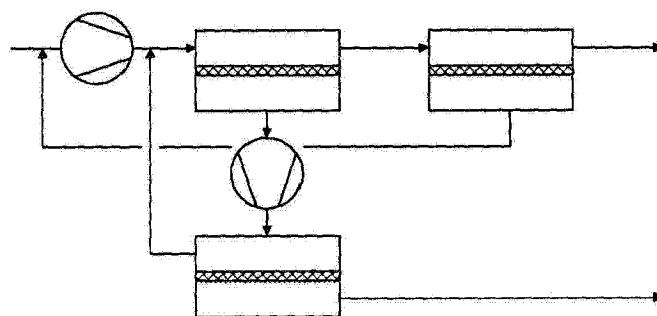
在第二渗余物级上游的第二渗余物级中  
具有再压缩和再循环的渗余物和渗透物分级设计

图 6



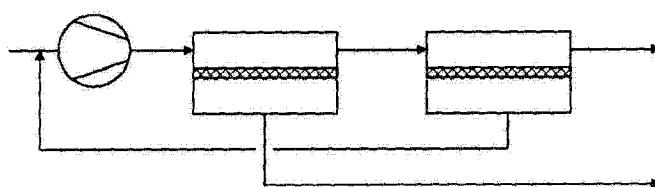
具有再压缩的渗透物的分级设计

图 7



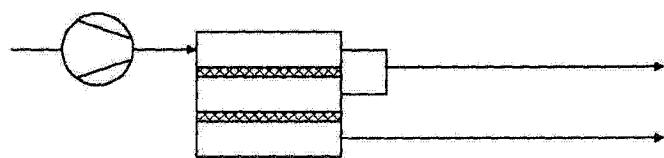
具有渗透物从第二级再循环的渗余物  
分级设计和具有再压缩的渗透物分级设计

图 8



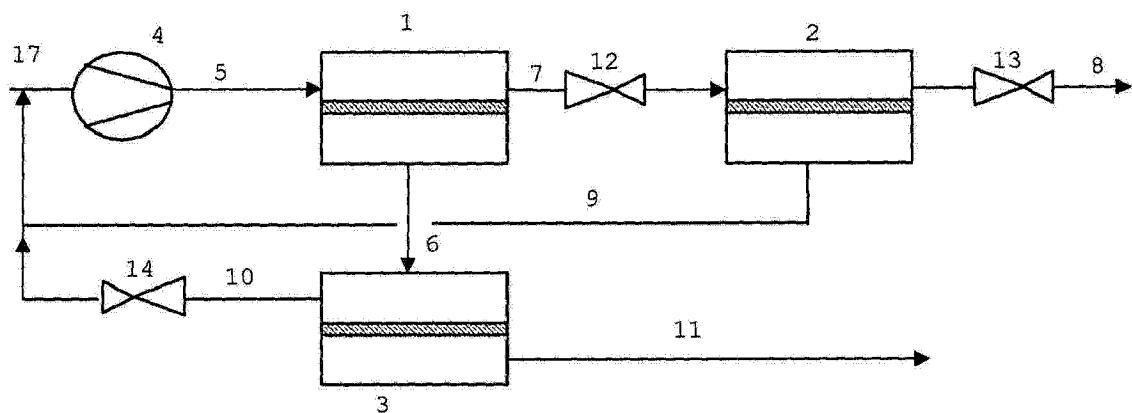
具有渗透物从第二级再循环的渗余物分级设计

图 9



具有渗透物的内部分级的连接

图 10



根据本发明的数个膜组件的例示连接

图 11