

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 23/00

B01D 3/00 C07B 41/00

F25J 3/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115448. X

[43] 公开日 2004 年 6 月 9 日

[11] 公开号 CN 1502552A

[22] 申请日 2003. 11. 25

[21] 申请号 200310115448. X

[30] 优先权

[32] 2002. 11. 25 [33] FR [31] 0214742

[71] 申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究的
具有监督和管理委员会的有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 F·芬特斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

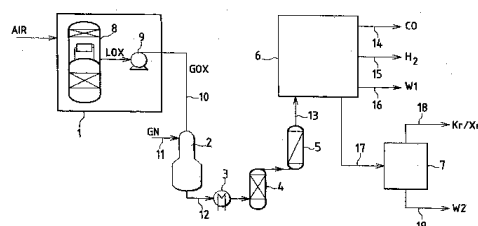
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称 从空气生产氮/氙混合物的方法和装置

[57] 摘要

本发明涉及一种从空气生产氮/氙混合物的方法，其中：(a) 空气在至少一个空气蒸馏设备(8)中蒸馏，以便从空气生产含有大多数氮和氙的液氧料流，和该液氧料流被汽化；(b) 用步骤(a)中获得的至少一部分气态氧进行至少一种烃的部分氧化，以便生产含有至多 0.1ppm 摩尔氧的合成气；和(c) 从合成气中去除氮和氙之外的组分。



1. 一种从空气生产氮/氩混合物的方法，其特征在于：

(a) 空气在至少一个空气蒸馏设备(8)中蒸馏，以便从空气生产含有大多数氮和氩的液氧料流，和该液氧料流被汽化；

(b) 用步骤(a)中获得的至少一部分气态氧进行至少一种烃的部分氧化，以便生产含有至多 0.1ppm 摩尔氧的合成气；和

(c) 从合成气中除去除氮和氩之外的组分。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于通过使氧气与过量的烃和任选地与蒸汽反应来进行部分氧化。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于通过使氧气与天然气、甲烷、石脑油或煤反应来进行部分氧化。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于步骤(c)包括干燥/脱碳步骤，然后进行低温分离。

5. 根据权利要求4的方法，其特征在于低温分离操作包括一系列生产富集氮/氩的料流、氢气料流、一氧化碳料流和废料流的步骤，所述富集氮/氩的料流另外含有基本上甲烷和一氧化碳。

6. 根据权利要求5的方法，其特征在于所述系列步骤包括将液态一氧化碳送入第一塔(21)顶部的步骤，塔底液体从该塔膨胀(35)，从第二塔(23)去除氢气，在该塔的顶部加入所述膨胀的塔底液体，来自第二塔(23)的塔底液体进行膨胀(36)，并将膨胀的液体注射入低压塔(25)中，在低压塔的顶部加入一氧化碳，并生产作为塔顶产品的一氧化碳和作为塔底产品的所述富集氮/氩的料流。

7. 根据权利要求5或6的方法，其特征在于低温分离还包括任选地在立即加热富集氮/氩的料流之后，将氮和氩与该料流中除氮/氩之外的其它组分进行低温分离。

8. 一种从空气生产氮/氩混合物的装置，其特征在于该装置包括：

-空气蒸馏设备(8)，该装置从空气生产含有大多数氮和氩的液氧料流，

该装置与用于汽化该液氧料流的再沸器组合使用；

-部分氧化反应器(2)，在该反应器中一方面加入汽化的氧气流，另一方面加入含有至少一种烃的气体，该反应器生产出含有至多 0.1ppm 摩尔氧的合成气；和

-用于从合成气中去除氮和氩之外的组分的装置(3-7)。

9. 根据权利要求 8 的装置，其特征在于所述去除装置(3-7)包括干燥/脱碳装置(4,5)，然后是低温分离装置(6,7)。

10. 根据权利要求 9 的装置，其特征在于低温分离装置(6,7)包括适于生产富集氮/氩的料流、氢气料流、一氧化碳料流和废料流的塔(21, 23, 25, 27)的组合，所述富集氮/氩的料流另外含有基本上甲烷和一氧化碳。

11. 根据权利要求 9 或 10 的装置，其特征在于低温分离装置(6,7)包括第一塔(21)，用于将液体一氧化碳送入第一塔顶部的装置，用于使来自该第一塔的塔底液体膨胀的装置(35)，用于去除氢气的第二塔(23)，在所述第二塔的顶部加入所述膨胀的塔底液体，用于使来自所述第二塔的塔底液体膨胀的装置(36)，和低压塔(25)，在该低压塔的中间水平处加入来自第二塔(23)的膨胀塔底液体，和在该低压塔(25)的顶部加入液体一氧化碳，该低压塔(25)生产出作为塔顶产品的一氧化碳和作为塔底产品的所述富集氮/氩的料流。

12. 根据权利要求 10 或 11 的装置，其特征在于低温分离装置(6,7)还包括用于将氮和氩与该料流中除氮/氩之外的其它组分分离的塔。

从空气生产氦/氙混合物的方法和装置

发明领域

本发明涉及一种从空气生产氦/氙混合物的方法和装置。

背景技术

氦和氙的主要来源是大气，其中它们以痕量存在，即分别是 1.135ppm 和 0.086ppm (ppm: 百万分之一份)。

通常使用的提纯方法包括从低温空气分离装置提取富集的混合物，通常在液氧再沸器中进行，然后通过低温蒸馏浓缩该混合物。因此获得了约 99% 的氦和氙总含量。该混合物然后分离成氦和氙，通常在实验室中进行。

该方法的主要问题在于安全性。这是因为，由于氦和氙的沸点，作为重金属稀有气体的氦和氙基本上是在液氧中存在，同时烃类以痕量存在于空气中。所以，在一步中富集存在导致爆炸性烃/氧比例的危险。

所以必须通过蒸馏进行第一部分富集，然后去除烃，这是以化学方式在非深冷温度下完成的，然后进行新的低温蒸馏。另外，由于化学反应生成可能在混合物蒸馏温度下固化的化合物 (特别是 CO_2 或 H_2O)，所以必要的是在反应器下游插入吸收 (或等价) 步骤以去除烃类。

还应该注意的是，氦/氙提纯设备的尺寸是显著的，因为这些组分在液氧中的低含量 (几 ppm 至几十 ppm)。

发明概述

本发明的目的是提供一种从空气生产氦/氙混合物的方法，该方法是安全的并需要较小尺寸的设备。

为此，本发明的主题是提供一种从空气生产氦/氙混合物的方法，其特征在于：

(a) 空气在至少一个空气蒸馏设备中蒸馏, 以便从空气生产含有大多数氮和氩的液氧料流, 和该液氧料流被汽化;

(b) 用步骤(a)中获得的至少一部分气态氧进行至少一种烃的部分氧化, 以便生产含有小于 0.1ppm 摩尔氧的合成气; 和

(c) 从合成气中除去除氮和氩之外的组分。

本发明的方法可以包括一个或多个以下特征:

-通过使氧气与过量的烃和任选地与蒸汽反应来进行部分氧化;

-通过使氧气与天然气、甲烷、石脑油或煤反应来进行部分氧化;

-步骤(c)包括干燥/脱碳步骤, 然后进行低温分离;

-低温分离操作包括一系列步骤, 生产富集氮/氩的料流、氢气料流、一氧化碳料流和废料流, 所述富集氮/氩的料流另外含有基本上甲烷和一氧化碳;

-所述系列步骤包括将液态一氧化碳送入第一塔的顶部的步骤, 塔底液体从该塔膨胀, 从第二塔去除氢气, 在该塔的顶部加入所述膨胀的塔底液体, 塔底液体从该第二塔膨胀, 并将膨胀的液体注射入低压塔中, 在低压塔的顶部加入液态一氧化碳, 并生产作为塔顶产品的一氧化碳和作为塔底产品的所述富集氮/氩的料流; 和

-此外, 低温分离包括任选地在立即加热富集氮/氩的料流之后, 将氮和氩与该料流中除氮/氩之外的其它组分进行低温分离。

本发明的另一个目的是提供一种从空气生产氮/氩混合物的装置, 其特征在于该装置包括:

-空气蒸馏设备, 该装置从空气生产含有大多数氮和氩的液氧料流, 该装置与用于汽化该液氧料流的再沸器组合使用;

-部分氧化反应器, 在该反应器中一方面加入汽化的氧气流, 另一方面加入含有至少一种烃的气体, 该反应器生产出含有至多 0.1ppm 摩尔氧的合成气; 和

-用于从合成气中除去除氮和氩之外的组分的装置(3-7)。

根据其它任选的方面:

-所述去除装置包括干燥/脱碳装置，然后是低温分离装置；

-低温分离装置包括适于生产富集氮/氩的料流、氢气料流、一氧化碳料流和废料流的塔的组合，所述富集氮/氩的料流另外含有基本上甲烷和一氧化碳；

-低温分离装置包括第一塔，用于将液态二氧化碳送入第一塔顶部的装置，用于使来自该第一塔的塔底液体膨胀的装置，用于去除氢气的第二塔，在所述第二塔的顶部加入所述膨胀的塔底液体，用于使来自所述第二塔的塔底液体膨胀的装置，和低压塔，在该低压塔的中间水平处加入来自第二塔的膨胀塔底液体，和在该低压塔的顶部加入液体一氧化碳，该低压塔生产出作为塔顶产品的一氧化碳和作为塔底产品的所述富集氮/氩的料流；和

-低温分离装置还包括用于将氮和氩与该料流中除氮/氩之外的其它组分分离的塔。

附图简述

将通过以下附图来描述本发明的实施方案：

图 1 是根据本发明装置的全视图；

图 2 显示了该装置的一部分；和

图 3 是一个变型实施方案的部分示意图。

本发明的具体实施方案

图 1 所示的装置包括包含双塔空气蒸馏装置的低温试验箱 1，部分氧化反应器 2，冷凝器 3，胺洗涤脱碳装置 4，吸收型干燥-脱碳装置 5，用于生产一氧化碳 CO、氢气、第一废料流 W1 和富集氮/氩的混合物的低温试验箱 6，和用于分离氮/氩混合物和第二废料流 W2 的低温试验箱 7。

在操作中，大气空气预先经压缩提纯出水和二氧化碳，该空气在低温试验箱 1 中冷却，并在该试验箱中所含的双蒸馏塔 8 中蒸馏，该蒸馏塔具有常规的结构，即中压塔和低压塔经由再沸器-冷凝器连接。从低压塔底取出的液氧 LOX 被低温泵 9 泵压到高压，通常是 20 巴，并在该高压下汽化，

以便形成气态氧料流 GOX, 它含有基本上全部的在进入空气中所含的氮和氩。液氧通常在空气分离装置 (ASU) 的主换热器或在指定换热器中通过与加压空气流或氮气流之间的热交换而被汽化。

该氧气经由管线 10 进入反应器 2 中, 该反应器也经由管线 11 接收过量的天然气 (通常为 98%CH₄/2%N₂)。任选地, 如果部分氧化是 ATR 型的 (自热重整型), 则蒸汽参与该反应。

氧气可以来自数个 ASU。

因此, 经由管线 12 生产含有小于 0.1ppm 摩尔氧的合成气。该合成气在 3 中冷却之后, 在 4 中汽提出其中的二氧化碳 CO₂, 并在 5 中汽提出其中的水和痕量二氧化碳 CO₂。

因此, 含有氮/氩和基本上痕量氮和氩并含有氢气、CO、未反应的甲烷的混合物经由管线 13 进入低温试验箱 6。

低温试验箱 6 的出料是经由管线 14 的 CO、经由管线 15 的氢气、经由管线 16 的基本由 CO 和氢气组成的废料流 W1 以及经由管线 17 的富集氮/氩的混合物。

低温试验箱 7 中 (经由管线 17 加料) 基本包含蒸馏塔, 该蒸馏塔在其顶部经由管线 18 生产作为塔顶产品的氮/氩混合物, 和经由管线 19 生产作为塔低产品的废料流 W2, 废料流 W2 基本由甲烷、CO、氮气和氩气组成。

如图 2 所示, 低温试验箱 6 基本上包括:

- 逆流型的主换热器 20;
- 用于洗涤 CO 的高压塔 21, 在该塔之上配有相分离器 22;
- 中压闪蒸塔 23, 配有塔底再沸器 24;
- 低压塔 25, 配有塔底再沸器 26;
- 中压闪蒸塔 27, 配有塔底再沸器 28;
- 辅助换热器 29;
- 高压相分离器 30; 和
- 膨胀汽轮机 31。

在操作中, 经由管线 13 输送并在换热器 20 的加热部分被冷却的合成

气被引入塔 21 的底部。轻质组分基本上作为塔顶产物生产的氢气和一氧化碳，该轻质组分在换热器 20 的冷却部分被冷却和部分冷凝，然后加入相分离器 22。来自该分离器的基本上由 CO 组成的塔底液体以回流方式送到塔 21 的顶部，而汽相从换热器 29 的热端到冷端被再次冷却和部分冷凝，该汽相引入相分离器 30。后者生产了作为塔顶产物的高压氢气和作为塔底产物的高压 CO。

在换热器 29 中受热的高压氢气在汽轮机 31 中被膨胀到接近大气压，然后通过换热器 29 和进而换热器 20，被加热，从而保持低温试验箱 6 的冷却。该料流然后经由管线 15 回收。

在分离器 30 中收集的并含有痕量氢气的液体 CO 在膨胀阀 32 中被膨胀到中等压力，并引入塔 27 的顶部。该塔产生作为塔顶产物的 H_2/CO 混合物和作为塔底产物的液体 CO。

来自塔 21 的并基本由甲烷和 CO 组成且含有氮/氩和痕量氢气的底部液体在膨胀阀 35 中被膨胀到中等压力，并引入塔 23 的顶部。从该塔顶部取出 H_2/CO 混合物。

来自塔 23 和 27 的 H_2/CO 料流在各膨胀阀 33 和 34 中被膨胀到接近大气压之后，进入同一管线，形成废料气体 W1，它在 20 中被加热，并经由管线 16 排出。

来自塔 23 的塔底液体再次在膨胀阀 36 中被膨胀到低压，然后引入塔 25 的中部。从塔 27 底部取出的液体 CO 在膨胀阀 37 中被膨胀到低压，并引入塔 25 的顶部。因此，该塔一方面分离了来自塔顶并然后在 20 加热和经由管线 14 回收的 CO，另一方面分离了含有氮/氩和痕量氮和氩的甲烷/CO 混合物。

该混合物任选在膨胀阀 38 中被膨胀到接近大气压之后在 20 中加热，然后经由管线 17 回收，然后在低温试验箱 7 中处理，如上所述。

应该理解的是，可以预见许多替换的实施方案。例如，底部再沸器 24、26 和 28 可以被任何在装置中可获得的处于适宜压力的适宜料流加热，例如被合成气加热。相似地，一氧化碳循环可以用于保持塔 23、25 和 27 的

冷却状态和/或用于其中的再沸腾，如本身已知的那样。

此外，低温试验箱 1、6 和 7 可以在其安装方式和/或保持冷却方式方面组合至或多或少的程度。例如，如果低温试验箱 6 和 7 组合，则来自塔 25 的底部液体可以直接送到用于分离出氮/氩的最终塔，不需要中间加热。

因此，氧气根据上述方法生产，它经过压缩，从而从空气进行氮/氩的第一次浓缩。接着，生产了不含氧气并具有低甲烷含量且含有全部氮/氩的合成气，这进而允许使用小型的氮/氩富集装置。因为在合成气中没有氧气，所以在该装置中没有爆炸的危险。

处于中等压力的两个闪蒸塔 23 和 27 用于除去溶解在要进入塔 25 的一氧化碳中的氢气。

应该注意的是，氮/氩的回收可以容易地在现有的氢气/一氧化碳生产装置中实施。该装置可以基于从 CO 分离氢气的工艺，它不同于图 2 所示的工艺，例如基于“甲烷洗涤”工艺。但是，图 2 的工艺特别适合于回收氮/氩。

图 3 显示了低温试验箱 1 的另一实施方案，其中送入反应器 2 的氧气一部分是由来自双塔 8 的低压塔底部取出的气态氧形成的，和一部分是由来自相同塔底部取出液态氧形成的，在低温试验箱 1 的换热器 39 中汽化并与气态氧料流合并。

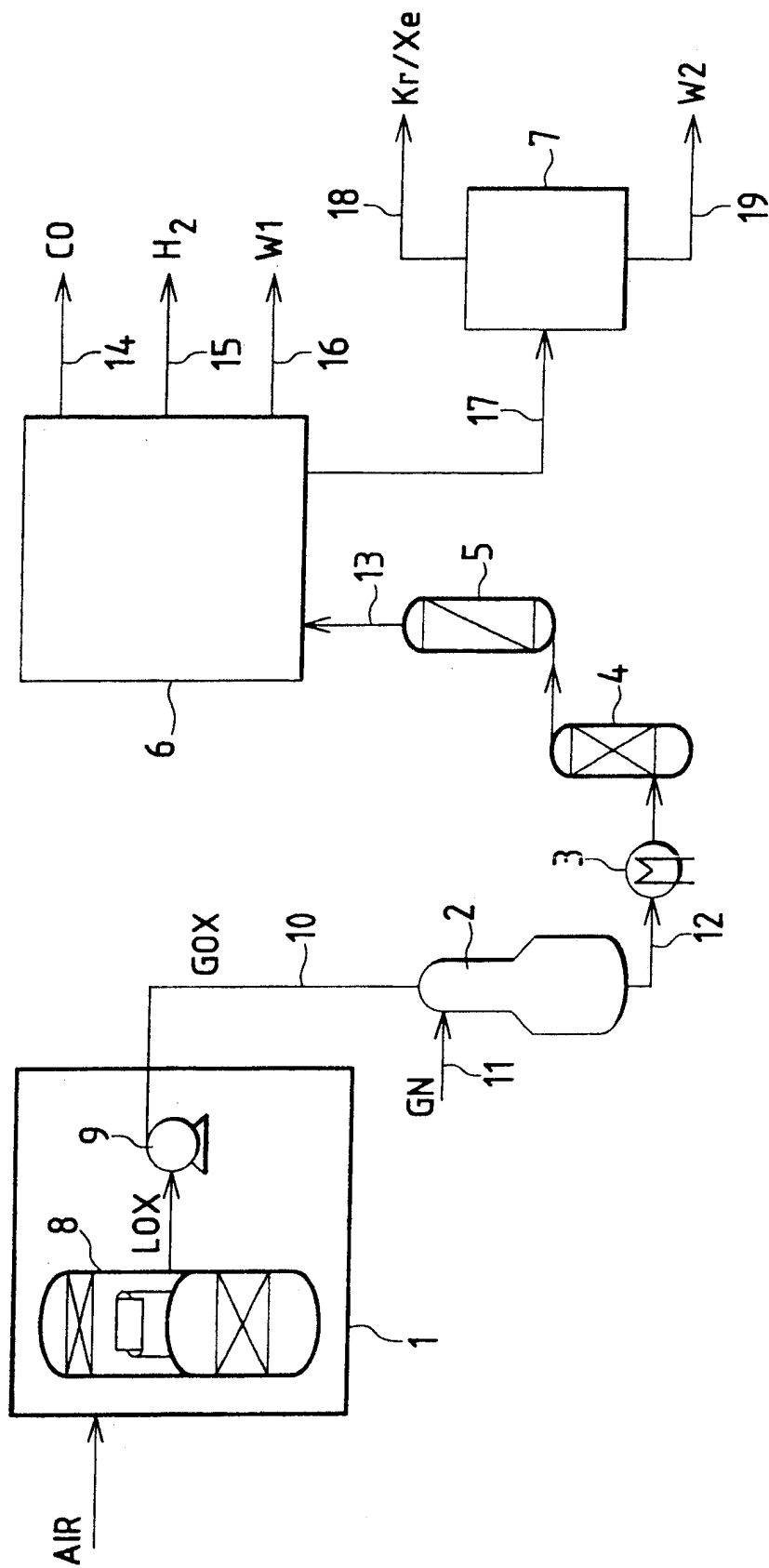


图1

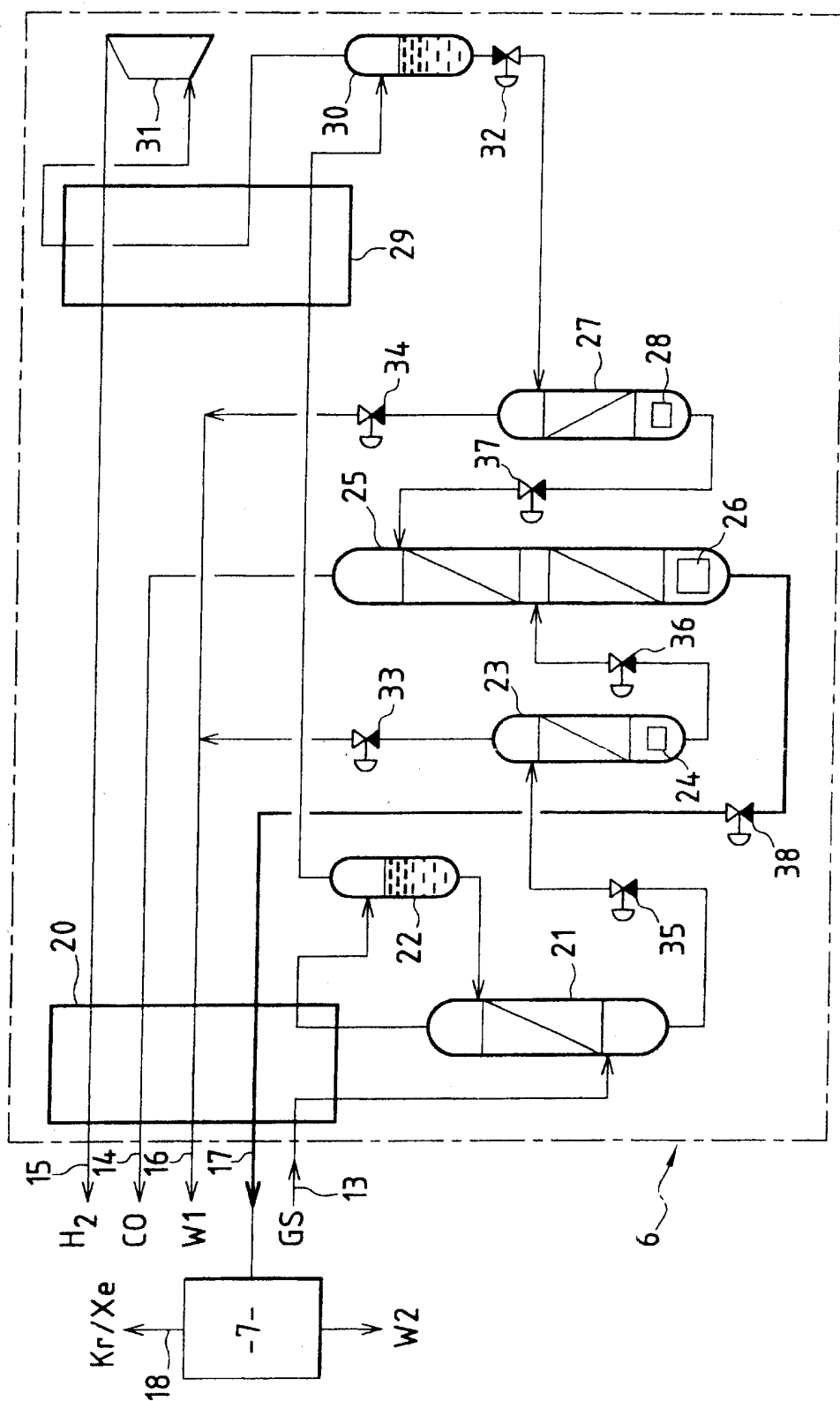


图2

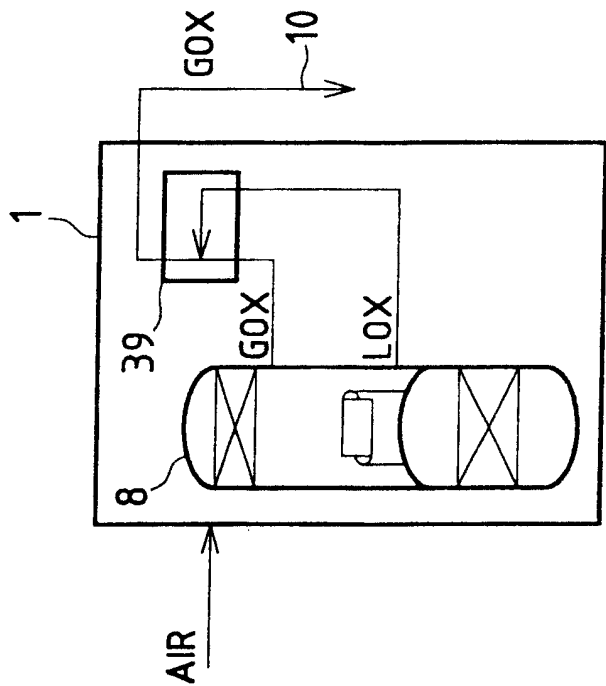


图3