

[51] Int. Cl⁷

C01B 21/04

[21] ZL 专利号 95115380.3

[11]授权公告号 CN 1050767C

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 吴大建

[32]1994.8.9 [33]US [31]287,985

地址 美国宾夕法尼亚州

[56]参考文献

EP482863 1992. 4.29 B01D53/04

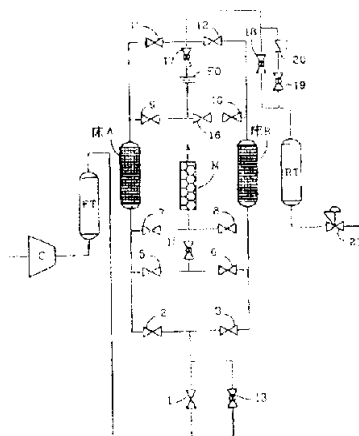
IP63-09714 1988. 4. 9 C01B21/04

审查员 晏 杰

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 3 页

[57]摘要

本发明是用于分离空气一类含氮和氧的气体混合物的氮变压吸附方法,它采用独特的气体转移工艺步骤、连续原料气加入以及带连续产物清洗/再充压的适当隔离步骤,达到 99.9% (体积) 氮以上的高纯氮产物,较好 99.99% (体积) 氮以上。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种从含至少氮和氧的进料气体混合物分离出氮增浓气体的法，它采用比吸附氮更容易优先吸附氧的多个吸附剂床层，该方包括下列步骤：

(a)向上述多吸附床第一床的进料端，以高进料压加入上述进气体混合物并吸附氧，同时从上述第一床的产物端移出未吸附的氮浓气体作为产物；

(b)停止向上述第一床加入上述进料气体混合物并将上述第一的产物端与处于低压的上述多床第二床的产物端连通并将出自上述一床产物端的气体转移到上述第二床的产物端，直到2床间达到压均衡；

(c)在步骤(b)中上述床的产物端之间气体转移的后一段期，将上述第一床进料端与上述第二床进料端连通，从上述第一床进端向上述第二床进料端转移气体，直到2床间达到压力均衡；

(d)将上述第一床以主泄压流量反向泄压至最低压力；

(e)让氮增浓气体逆流通过所述第一床层，以吹除该床内的氧；

(f)将上述第一床隔离预定的时间，此时向上述第一床供入流比步骤(e)低的氮增浓气体；

(g)将上述第一床产物端与上述多床的另一床产物端连通，该一床处于高进料压，以便从上述另一床产物端向上述第一床产物端移气体，直到2床达到压力均衡；

(h)在步骤(g)中，在从所述床的产物端转移气体的后一段期间，将上述第一床进料端与上述另一床进料端连通，以便从上述另床进料端向上述第一床进料端转移气体，直到2床间达到压力均衡；

14.权利要求 1 的方法，其中所说最低压力介于 140-100kPa (20~14.7psia)之间。

15.权利要求 1 的方法，其中步骤(b)所说转移气体与步骤 c)所说转移气体的体积比介于 2.5 : 1~1.2 : 1 的范围内。

16.权利要求 1 的方法，其中所述多床包括 2 个床，而所说第床与所说另一床为相同的床。

说明书

利用内部物流控制制取高纯氮的变压吸附

本发明是一种用变压吸附工艺将氮与氧分离的方法，它利用对内气体物流的控制来优化氮气产品的纯度。

近年来，用变压吸附(PSA)生产工业用氮气已在工业元件市场有很大份额。然而在熟悉此项技术的人看来，这种增长一直局限于当有限的适合变压吸附技术操作的流量和纯度范围内。特别致命的制在于，传统变压吸附氮装置当操作在高于 99.9%(体积)的纯度，其动力和基本投资指标均急剧恶化。由于这样的原因，变压吸附术至今尚未大规模渗入氮纯度要求高于 99.9%(体积)的那些市场，些市场仍主要由液氮或液氮辅助系统供应。但是，这种工业氮的成比较高，尤其在日本以及迅速增长的拉美和亚洲市场如是。目前，在着对经济上有竞争力的非低温高纯氮技术的日益增长的需求。

现有的含氧低于 0.1%的非低温工业纯氮生产技术包括：脱氧系、真空变压吸附系统、各种改进的变压吸附系统以及用于这些系统吸附剂方面的各种改进。可是，尽管为生产象大型低温空分系统一高纯度做出了下述尝试，工业界至今未能提供一种低基本投资、低力消耗且能生产出含氮量超过 99.9%(体积)高纯度的非低温氮生方法。兹就迄今为生产非低温高纯氮所做努力例举如下。

US-A-5, 176, 722 披露一种可采用真空抽吸从空气制取氮的压吸附方法。该方法提出在循环操作的两床之间进行基本上均压。均压后顺序地以产物气和混合进料气进行再充压。在均压期间，气体高压床出口引入低压床进口，或者换一种方式，气体从高压

床出口时引入低压床的进口和出口。此同时进行的低压床进、出口均压可在均压步骤的部分或全部时间内进行。此种工艺的纯度据介绍在 9099.9% 范围内。

US -A-5, 090, 973 披露一种将空气中氮与氧分离的变压吸附法，其中将完成吸附的床抽真空并用纯度高于吸附床本身产出的产纯度的产物型气体清洗。这种高纯度产物型气体通过低温或催化段进一步提纯获得，或者是一种来自吸附系统自身以外的其他液体的气体。据披露，用同时的顶、底均压。由于利用了高于该工艺生产物纯度的气体清洗的结果，据报道可达到 95~99.99%(体积)的产物纯度。

US-A-4, 925, 461 披露一种生产 99.99%(体积)氮的空分法，它采用常压泄压或真空泄压，继而抽真空。据称，均压不进行完全均衡，且同时在 2 床的进料对进料端和出料对出料端均压，其(均压)，进料端之间对出料端之间气体转移比介于 3~70% 范围内。

JP-A-64-56113 公开了一种类似的在 2 床的进口间和出口均压的氮变压吸附过程，其中进口间与出口间流量比介于 3~70% 该专利建议实行同时的顶、底气体转移联通以显著降低吸附剂颗粒磨损。通过这种方法，氧杂质含量被降至 0.064% 氧。

JP-A-63-79714 公开一种自空气生产 99.99% 氮的方法，它用再生时呈串联的 3 吸附床布置。

尽管工业界通过各种变压吸附和变真空吸附方法生产出纯度超过 99.9%(体积)的高纯氮，但是，这些方法需要独特的清洗气来源、加的提纯技术、复杂配管方案带来的附加基本投资、高动力消耗以总基本投资。本发明采用一种低基本投资、低动力消耗和最大限度化工艺操作的方法，解决生产超过 99.9%(体积)氮的高纯氮问题。下面将介绍本发明。

作图:

图 3 是本发明氮变压吸附过程与标准变压吸附过程(例如 US-A-4, 439, 213)的产率对比曲线图;

图4是本发明氮PSA过程与标准PSA过程(例如US-A-4,439,213)回收率对比曲线图;

图 5 是床间气体转移期间吸附床产物端之间转移的气体体积对产纯度(以氧%体积表示), 在三种不同碳分子筛(CMS)和一种分筛不同压力情况下所得出的曲线图; 和

图6是本发明带和不带2步床底(进料端)转移的产率和回收率线图,其中进料端间转移滞后于产物端间转移的开始点。

本发明是一种把象空气一类的进料气体混合物中的氮同氧分离开变压吸附方法，获得的氮增浓气体产物的纯度按氮增浓气中 O_2 体含量计，可从 5% 到低至 5ppm(体积)。一般地说，本发明以低力和基本投资要求又不需复杂设备生产出纯度超过 99.9%(体积)的氮气，故能在与现有低温法液氮获得的氮纯度竞争中处于有利地。在一个优选的实例中，这种有利的效果是通过这样的步骤达到的：(i)在诸如被典型地称之为均压的部分再充压期间控制床间气体转的流动，(ii)提供基本和辅助进料，以及放空管线，(iii)在期的全部时间内，连续运转进料气体压缩机并向其中一个床供应至一部分进料气体混合物，(iv)设置加入或吹入产物气的隔离步骤，(v)在过程的若干床互相沟通进行气体转移期间，控制定时和气体动。

本发明不同于变真空吸附，而采用变压吸附，从而免去了用于真泵的基本投资以及这种真空泵的动力消耗。这样，本发明针对进料体混合物压力的操作压力通常介于 550-1150kPa(80-165psia)，较好介于 700-1050kPa(100-150psia)范围之内。这就是高

进料压。相反，本发明方法中再生泄压所降至的最低压力则介于 140-100kPa(20-14.7psia), 较好为环境压，其典型值是 100kPa (14.7psia)。

如上面所述，本发明利用床产物端之间气体转移和床进料端之间气体转移在气体转移定时、速率及总体积方面的差异。床产物端之间先开始气体转移，而进料端的气体转移则迟一些开始，然有一段与物端之间气体转移的后一段同时的重叠时间顺序。进料端之间气体转移的时间长短与产物端气体转移长短的比例为 1 : 1 到 1 : 3，较为 1 : 2。产物端之间转移的气体体积大于床的进料端之间转移气体的体积，该比值介于大约 2.5 : 1-1.2 : 1 之间，较好 1.4 : 1。可是，产物端之间气体转移的速率较好小一些，且通常介于 40-140 kPa/s(6~20 psi/s)之间，较好 70kPa/s(10 psi/s)然而进料端之间气体转移速率较大，通常在 70-210kPa/s(10-30 psi/s)，较好 140kPa/s (20 psi/s)。虽然带床间气体转移的变压吸附系统是已知要进行到不完全压力均衡，然而本发明进料端间气体转移相对于产物端间气体转移滞后开始，迄尚未见披露或者被认识到是为达到本发明特别高的氮产物纯度的一优点。

本发明还实行床间气体转移之后的泄压，较好分 2 步进行，开始段为慢速率泄压，速率介于 105-175kPa/s (15-25psi/s)，较好 125kPa/s (18 psi/s)(初始泄压速率，最终阶段是高速泄压至该再生床的最低压力，该速率介于 175-310kPa/s (25-45 psi/s)，较好 240kPa/s (35 psi/s)(主泄压速率)，果降低了为消除泄压和气体放空造成噪声的必要基本设备投资。

本发明还实施隔离或切除步骤，此时，系统中多床的相应床实际不再参与诸如吸附、解吸、气体转移或泄压等功能性操作。这种隔步骤，如上面指出，对于 2 床过程的工艺步骤顺序的恰当

向基材孔内入另一种碳源对其实施孔径控制，经随后的热处理最后获得的碳分筛具有相对于氧倾向于动态尺寸排除氮的孔径。这种级别的碳分子以多种形状或配方供应，适合于用在本发明的吸附剂。

通过把本发明的这些特征结合进用于分离空气中氮和氧的变压吸工艺，可以达到作为产物的氮增浓气体的纯度高于 99.9%(体积)，较好高于 99.99%(体积)氮。

下面，将着重就图 1 所示的较好实施方案来讨论本发明。如环境度和压力的空气这样的进料气体混合物由压缩机 C 压缩至 700 kPa(100psia)的压力，并进入进料气体混合物缓冲罐 FT，该罐根据本明过程的若干床的开关操作以及压缩机 C 的连续运转来缓冲进料气体混合物的压力。进料气体混合物自罐 FT，通过阀 1 和阀 2 导入床，在此，氧被优先、动态地吸附在装填的碳分子筛上，同时，较好有至少 99.9%氮纯度的氮增浓气体经阀 11 和阀 18 排入氮增浓气产物储罐 RT。氮增浓气体产物可以通过控制阀 21 抽出用于下游途。这段过程历时 40~200 秒之间。

当氧吸附接近床 A 产物端或者测出产物纯度下降，或是经过一段定时间之后，就将床 A 撤出吸附，床 A 内的气体经阀 9、16 和 10 床 A 的产物端转移到床 B 的产物端。同时，进料气体混合物经打开旁通阀 13 和阀 3 以慢速率进入床 B。主进料阀 1 仍维持关闭。接去，经过从床 A 至床 B 气体转移时间的 3/4 延时之后，阀 2 和阀 1 打开让气体从床 A 的进料端向床 B 的进料端转移。产物端之间与进端之间气体转移的比例由控制系统通过阀 16 以及由 2 转移过程各的时间长短来决定。当未达压力均衡时，就停止转移。典型地说，床 A 内压力(或泄压床压力)达到该床(此例中即床 A)吸附期间大高进料压的 55-70%时，就停止气体转移。气体转移历时



用阀 1、13、3、6、8、10、16、17、12、18、9、20 和 21 进行同样的工艺步骤顺序。

上面结合图 1 所描述的周期，就每一个床内对应的持续时间、阀操作及压力一并列于下表 1。

本发明氮生产方法提供了比现有氮变压吸附技术显著优越之处，通过多种特征的结合使生产的氮气产物达到非常高的纯度，尤其具 99.9%(体积)氮以上的纯度。这一目标的达到是同极大限度降低本投资和动力消耗同时实现的，其途径是摆脱完全均压的束缚以及供能使工艺条件与特定制氮用途相匹配的工艺控制。

例如，床间气体转移期间的各种流量、产物再充压、床间转移期料以及产物清洗等都可以针对实际的产物流量和纯度，以及碳分子特性和环境条件独立地加以控制。当要求的产物纯度高达99.9%体积)氮以上时，这些参数是尤为重要的控制参数，其中，过程对物端之间气体转移的体积和再充压时产物气回送量尤其敏感。上述征使本发明方法具有明显优于传统氮变压吸附系统性能的改进之处，其在10~1,000 ppm氧范围内。

结合上面提到的附图，这种能力就得到生动的说明。譬如，在附 2 中，描述了诸如 US-A-4, 439, 213 那样的标准氮变压吸附系的性能曲线，其中氮产物是通过装有碳分子筛的切换吸附床从空气制取的，在这套系统中按循环和并联床方式进行了吸附、均压、泄、抽真空、产物清洗、均压、再充压以及继续加工等步骤。图 2 的线是以产物纯度(O_2 %体积)对产率(N_2 [标准立方英尺/时]/吸附剂[立方英尺])标绘出的，以黑方块表示。回收率，以氮产占加工空气的百分数表示，画成白圆圈。可以容易地看出，随对产纯度要求的提高，即向曲线的左边移动，典型方法的产率和回收率著地下跌。

与之呈鲜明的对照，在图 3 中，以本发明的新式循环和上面描述先有技术(US-A-4, 439, 213)的标准循环就产率对产物纯度(O_2 %体积)的曲线作了比较，从中清楚可见，采用本发明，特别在高

移而不完全的压力均衡，在控制时独立地考虑到产物端间气体转移和进料间气体转移的速率、体积和定时等等，从而改进了本发明所希望的纯区性能。

本发明尤其重要且独特的特征在于进料端到进料端转移延迟然而二者重叠的串-并联床产物端到产物端气体转移顺序。在本发明中，秒气体转移包括 3 秒产物端之间的气体转移，接着是 1 秒同时在产端之间和进料端之间的气体转移。

图 6 显示在产率和回收率对产物纯度(O_2 %体积)关系中表现的效果。大黑方块代表本发明或新式循环，当不带相对于产物端转移起始点进料端之间气体转移滞后时的产率。大白方块代表不带上述后气体转移特征时本发明或新式循环回收率曲线。与之相对照，小菱形为采用 2 步延迟转移或底部转移时的产率，而小白菱形为采用一步底部转移作为滞后于产物端间气体转移的进料端间气体转移时回收率。

该图表明，与整段同时进行的吸附床各端间气体转移相比，采用发明带延时的气体转移，作为较高纯度的函数-产率提高了。更为著地，当采用本发明时回收率都提高了，而尤其在高纯度段如是。些数据证明采用串-并联床的双端连通气体转移的关键作用，其中料端对进料端气体转移滞后于产物端对产物端气体转移开始。当要超过 99.99%(体积)氮的高纯度时，本发明的这种特征独一无二允许在达到高纯度目标时不求助于象先有技术要求的那样的额外基本投资或动力消耗。

通过连续地从进料气体混合物压缩机加入进料气体混合物和经主门 1 的旁通阀-阀 13 控制小流量地从进料气体混合物罐加入进料体混合物，基本投资也进一步降低。进料气体混合物在制气步骤以流量进入床，然后在气体转移步骤期间转变为小流量但保

持着连续动，其中以小流量进料加入正在增压的床。在随后向气体转移接受进行产物和进料再充压期间，进料继续保持。此时，再充压床继续气，气体按该床供气量流动。结果，在本发明的整个周期内，进料体混合物或者全部或者部分地加入并联多床中至少一床，从而避免须使用大进料缓冲罐，否则就必须完全关掉具有输出的压缩机而带不必要的麻烦。同分步泄压(减少噪音并从而减小放空消音器尺寸其购置费)以及各床进料端之间受控和尽量减小的气体转移(大大少给再充压吸附床加入的初始水量，从而减少干燥剂层和干燥要求)特点相结合，这种基本投资的减少为降低本发明基本投资提供多重理因素。另外，由于有隔离或切除步骤，此间维持很小清洗气流进该床，从而阻止氧分子向床的产物端迁移故可以获得高纯度，这一在象本发明这样的氮变压吸附过程下调或低产量期间出现长隔离步时特别重要，这使得即使在低生产量状态下也能保持高纯度。

这些特征综合在一起说明，当综合利用各项特征时，本发明方法供了在宽广操作条件下基于非低温原理生产高纯氮的经济途径。这能力在不求助高基本投资或高动力消耗条件下从未被先有技术达到过。

上面已结合较好实施方案说明了本发明，然而应该理解，本发明范围将由下面的权利要求给出。

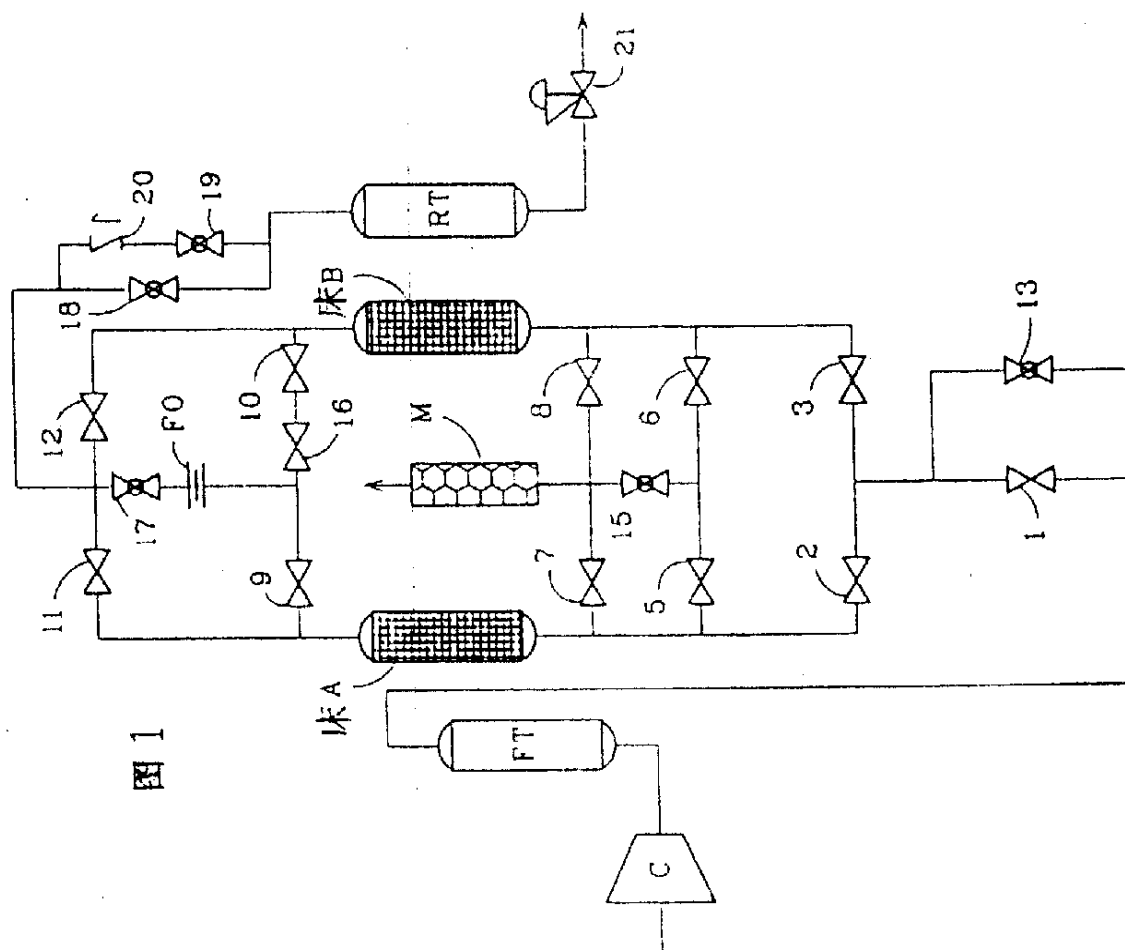


图 1

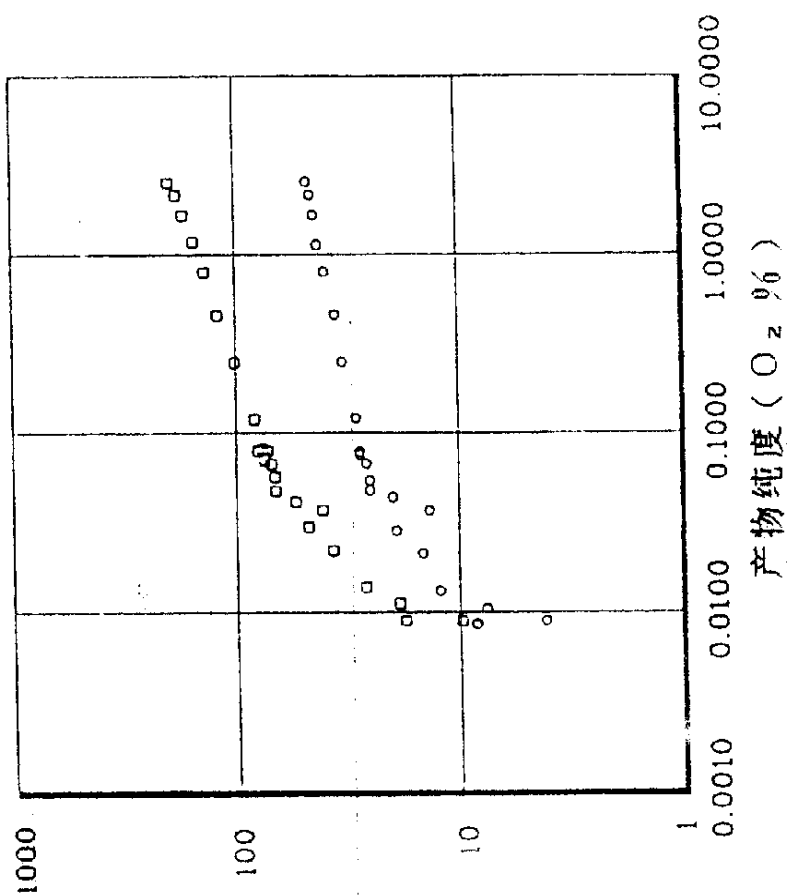


图 2

图 3

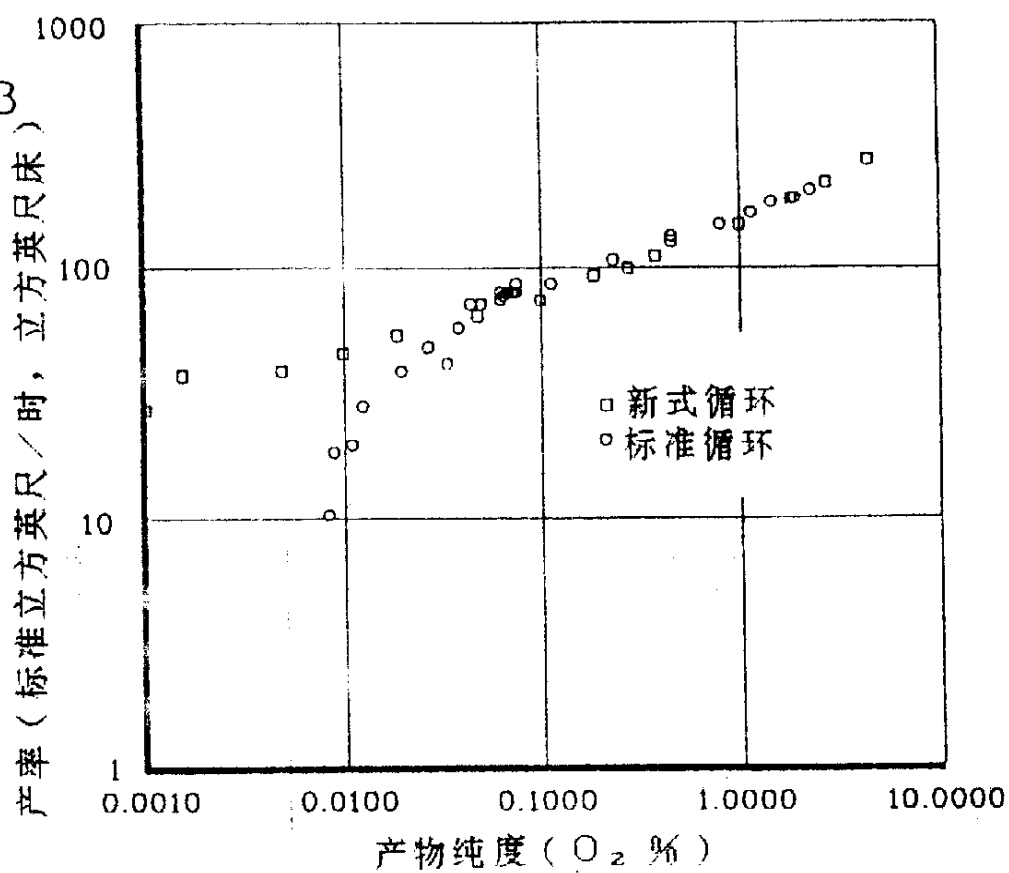


图 4

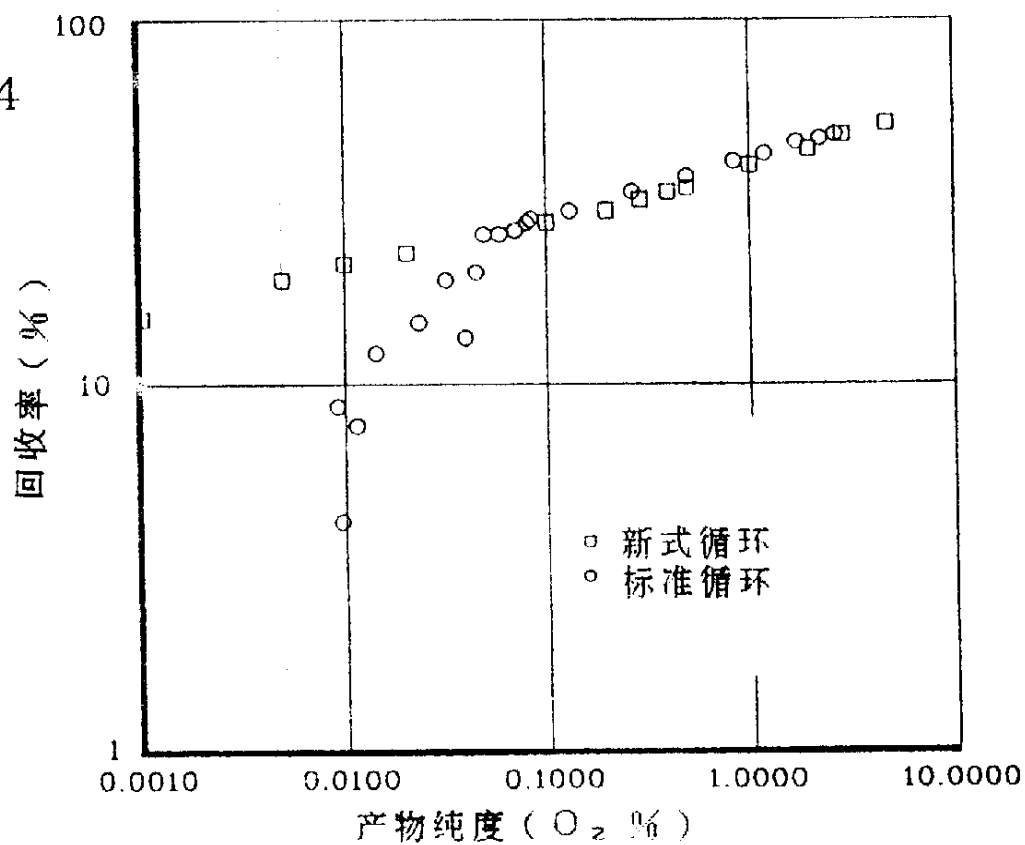


图 5

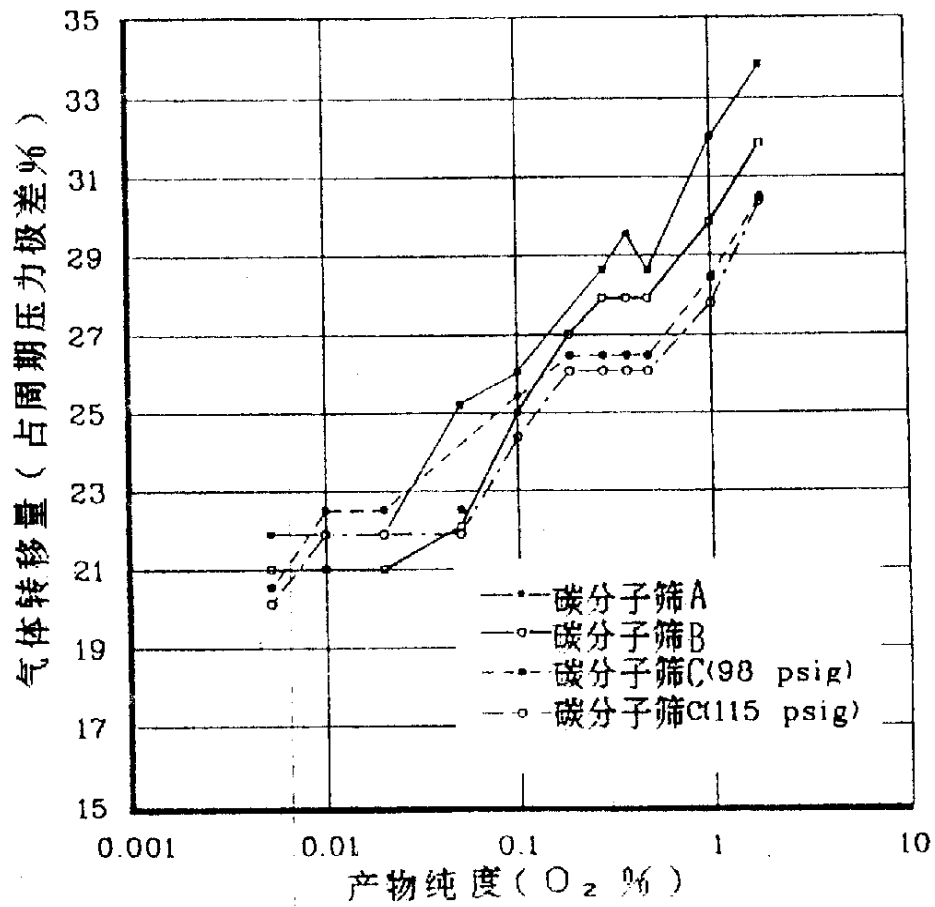


图 6

