[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B01D 53/26
B01D 53/22

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93101436.0

[45]授权公告日 1997 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1035235C

[22]申请日 93.2.12 [24]颁证日 97.4.10
[21]申请号 93101436.0
[30]优先权
[32]92.2.13 [33]US[31]834,787
[73]专利权人 普拉塞尔技术有限公司
地址 美国康涅狄格州
[72]发明人 R·普拉萨德
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建
[56]参考文献

EP397192	1981. 1. 1	B01D53/26
US4931070	1990. 7. 1	B01D53/22
US5084073	1992. 1. 1	B01D53/04

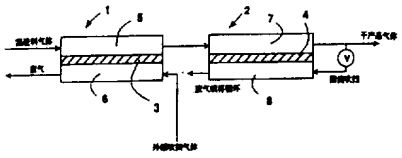
审查员 阎心奇

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 使湿气流干燥的方法和设备

[57]摘要

本发明利用一个第一级或粗加工级脱除大量水分，而利用一个第二级或精加工级完成干燥。第一级可使用相对小的膜面积和相对低质量的吹扫气体，而第二级则可使用大的膜面积和高质量的吹扫气体，例如某种产品回流吹扫。这种安排使得能有效利用现有的高质量吹扫气体例如产品，同时最大限度降低产品污染。这种两级吹扫安排，对于那些有多品位吹扫气体可供利用的方法或设备是特别有吸引力的。



权 利 要 求 书

1.在一种膜设备中使湿气流干燥的方法，该方法包括:

(a) 在压力下将一股含有湿成分的进料气流通入占该设备总膜表面积约 6%至约 80% 的第一级膜中;

(b) 将一股包括外来气体的外源气流通入所述第一级膜的低压渗透物侧，以从其渗透物侧带走渗透的湿成分;

(c) 在压力下将从其产生的部分干燥进料气流通入占该设备总膜表面积约 20% 至约 94%的第二级膜中;

(d) 将从所述第二级膜产生的干燥产品气体的至少一部分通入所述第二级膜的低压渗透物侧，以从其渗透物侧带走渗透的湿成分，其中步骤(d) 在小于约 4 的清洗比下进行；和

(e) 回收干燥产品气体的其余部分。

2.按照权利要求 1 的方法，其中，所述进料气流基本上由高纯度湿氮气组成。

3.按照权利要求 1 的方法，其中，携带渗透的湿成分的吹扫气流是在真空条件下抽出的。

4.按照权利要求 1 的方法，其中，湿成分的渗透是在径向混合条件下发生的。

5.按照权利要求 1 的方法，其中，所述第一级和/ 或第二级膜是复合膜，其 H_2O/待干燥气体的分离因子为至少约 50 。

6.按照权利要求 1 的方法，其中，所述第一级和/ 或第二级膜是不对称膜，其 H_2O/待干燥气体的分离因子为至少约 50 。

7.按照权利要求 1 的方法，其中，所述进料气流的基本均匀流动是在整个膜上实现的。

8.按照权利要求 1 的方法，其中，所述第一级膜的膜表面积小于所述第二级膜。

9.在一种膜设备中使高纯度湿氮气流干燥的方法，该方法包括:

(a) 在压力下将一股含有湿成分的高纯度氮气流通入占该设备总膜表面积约 6%至约 80% 的第一级膜中;

(b) 将一股含有外来气体的外源气流通入所述第一级膜的低压渗透物侧，以从其渗透物侧带走渗透的湿成分;

(c) 在压力下将从其产生的部分干燥高纯度氮气流通入占该设备总膜表面积约 20% 至约 94%的第二级膜中;

(d) 将从所述第二级膜产生的干燥高纯度产品氮气的至少一部分通入所述第二级膜的低压渗透物侧，以从其渗透物侧带走渗透的湿成分；和

(e) 回收干燥高纯度产品氮气的其余部分。

10. 一种能使湿气流干燥的膜设备，包括：至少两个串联的膜组件，每个组件有至少 4 个进出气口和膜，该膜有非渗透侧和渗透物侧，并有确定的膜面积，所述至少两个膜组件的综合膜面积是以该设备的总膜面积为基准计算的，其中前面的组件连接一个含有外来气体的外部吹扫气源，以在其所述膜的渗透物侧提供含有外来气体的吹扫装置，而后面的组件则配备一种回流吹扫装置，以便将其所述膜的非渗透侧产生的气体引导到其渗透物侧，并且前面的组件的膜表面积小于后面的组件。

11. 按照权利要求 10 的膜设备，其中，在所述前面的和/或后面的组件中的所述膜是复合膜，其 H_2O/待干燥气体的分离因子为至少约 50。

12. 按照权利要求 10 的膜设备，其中，在所述前面的和/或后面的组件中的所述膜是不对称膜，其 H_2O/待干燥气体的分离因子为至少约 50。

13. 按照权利要求 10 的膜设备，其中，在所述前面的和/或后面的组件中的所述膜镶嵌了不可渗透阻挡材料。

14. 按照权利要求 10 的膜设备，其中，还包括可达到真空条件的装置，该装置与所述后面的组件连通。

15. 按照权利要求 14 的膜设备，其中，还包括可达到真空条件的装置，该装置与前面的组件连通。

说　明　书

使湿气流干燥的方法和设备

本发明一般涉及气体干燥。更具体地说，它涉及一种用于氮气、空气及其它气体强化干燥的两级膜方法和设备。

水和/或其它可冷凝气体如CO_2是很多原料气体或工艺气体中常见的杂质。已知这些杂质除其它方面外还会在各种使用气体的设备中引起所不希望的反应和腐蚀。为了抑制这些有害效应，气体通常要预处理以去除这些杂质。用来去除这些杂质(本文简称为“湿成分”)的一些习用技术包括压缩、冷却、吸附和膜分离。在这些习用技术中，膜分离可能是最具吸引力的，因为它能经济地使湿气流脱水和干燥，在小规模操作中尤其如此。

一般来说，膜分离涉及利用一种膜组件或管件选择性透过进料气流中的湿成分。这种膜组件或管件典型地包含配置于一密闭壳内、呈众多小中空纤维形式的膜材料。这些可用合成聚合物或无机材料制成的中空膜纤维，通常排布得能为一巨大膜表面积提供特定的流动构型，使得进料气的湿成分能以一种有效的方式选择性地从中透过。进料气的湿成分当然也能选择性地从该巨大膜表面的任意一侧渗透出来或渗透进去，即从中空纤维的外侧或外壳渗透到纤维腔中或从纤维腔渗透到中空纤维的外侧或外壳，只要在该膜两侧保持一定压差即可。例如，一进料气中处于渗透压的湿成分透过该膜到达其低压的渗透物侧。然而，推动渗透的分压差将显著降低，除非把渗透到该膜低压渗透物侧的湿成分除去以保持这些成分在渗透物侧的低

分压。一旦达到渗透物的饱和点，那么，其它所不希望的效应如毛细管冷凝就可能发生，这会进一步降低湿成分的渗透流量。

已经知道可利用一种被干燥的气体来使膜渗透物侧的湿成分蒸气压降低到该饱和点以下。例如，Permea 公司 (Malvern, Industrial Park, Box 396, Malvern, PA 19355) 以"Prism Cactus"商品名销售的膜组件是为使一特定量被干燥气体与湿成分一起渗透而设计的。渗透的气体又携带足够数量的湿成分离开该膜的低压渗透物侧，从而使该侧的湿成分蒸气压能保持在饱和点以下。然而，发现这种渗透技术是低效率的，这不仅是由于需要较高的压差才能使一种渗透性比湿成分低的气体渗透，而且也是由于为达到这一目的而渗透的气体数量很大，造成产品损失。

为了最大限度降低这些无效性，已有人提出使用至少一部分从膜干燥得到的干产品或一种足够干的外源气体，来清扫或吹扫膜低压渗透物侧的湿成分。例如，P rasad 美国专利 No. 4，931，070 和 Prasad 美国专利 No. 5，084，073 公开了一种至少有 4 个口的膜组件，其中一个口用来把干产品气体的再循环部分或一处外源气体引进到膜的低压渗透物侧，以冲走透过该膜的湿成分。由于使用干产品气体或外源气体作为吹扫手段的结果，减少了预期产品气体损失到膜渗透物侧的数量。此外，不需要在膜的两侧形成高压差，因为不需要使任何气体随湿成分一起透过该膜。然而，尽管有些改进，但仍有某些局限性。例如，当用产品气体来吹扫湿成分时，仍必须有大量产品气体损失而成为吹扫废物流。如果用一种足够干燥的外源气体代替产品气体作为吹扫工具，那么，产品气体就会由于部分外源吹扫气体通过干燥膜回渗而受到污染。因此，技术上希望发展一些改进的膜干燥方法和设备，以减少产品气体损失到该膜渗透物侧的数量以及

降低产品气体中的污染水平。

本发明的一个优点在于提供一种改进的渗透干燥方法和设备，其中减少了吹扫所需的干产品气体量。

本发明的另一个优点在于降低了当采用一种外源干气体作为吹扫工具时由于回渗造成的污染水平。

本发明的进一步优点在于提供一种高效、经济的渗透方法和设备，用于从已经过“Deoxo”(脱氧)方法处理除去痕量氧的高纯氮中脱除水蒸气，干燥方法期间产品氮的再污染可忽略不计。

按照本发明，上述优点及对于熟悉本技术的人员将变得显而易见的其它优点是通过下列步骤实现的：

一种用于在特定膜设备中使湿气流干燥的方法，包括：

(a) 在压力下把一股含有湿成分的进料气流通入至少一个第一级膜，所述膜占该设备中总膜表面积的约6%至约80%；

(b) 把一股外源气流通入所述至少一个第一级膜的至少一个低压渗透物侧，以便从其表面带走渗透的湿成分；

(c) 在压力下把从其产生的部分干燥气流通入至少一个第二级膜，所述膜占该设备中总膜表面积的约20%至约94%；

(d) 把所述第二级膜产生的干产品气体的至少一部分通入所述至少一个第二级膜的至少一个低压渗透物侧，从其表面带走渗透的湿成分，其中所采用的干产品气的所述部分要使得能保持清洗比小于约4；和

(e) 回收剩余干产品气体。

这里所用的“总膜表面积”这一术语系指使一给定量湿成分高效率透过所需要的膜面积。这种膜面积可因膜的厚度、所使用膜材料的类型、待处理气体的体积和待渗透湿成分的数量而异。

这里所用的“外源气体”这一术语系指除预期干产品气体或类似气体外能从膜的低压渗透物侧带走湿成分的任何一种适用气体。

这里所用的“清洗比”这一术语系指吹扫比乘以压力比。

这里所用的“吹扫比”这一术语系指吹扫气体数量/要以干气体形式回收的气体数量的比值。

这里所用的“压力比”这一术语系指进料压力除以渗透物压力。

图 1 是代表本发明一个实施方案的一个膜设备的示意流程图。

图 2 是一幅说明分配给第二级膜的总膜面积百分率与 O_2 回渗量和 N_2 产品损失量之间的关系。

本发明涉及改进的膜干燥方法和设备，其中产生显著数量的具有低污染水平的干产品气体。这些干产品气体因其低污染水平而适合用于各种用途。发现这些预期产品气体是用一种特定的膜干燥安排以显著数量形成的。这种安排涉及至少两种膜干燥器，一种用于脱除一股气流中的大量湿成分，另一种则用于使所得到的部分干燥气流完全干燥。发现大量湿成分是在初始阶段脱除的，即使当使用相对小的膜面积进行干燥时也是如此。这一发现已导致使用一种外源气体来吹扫在初始阶段渗透的湿成分，因为在小的膜面积上这种外源吹扫气体向回扩散所造成的污染水平是有限的。通过使用外源气体脱除气流中的大量湿成分，显著减少了在随后的膜干燥阶段中吹扫所需的干产品气体数量。这个随后阶段可利用相当大的膜面积来实现最大限度干燥，因为当使用相同质量气体吹扫时不发生产品气体污染。因此，这种安排使得能有效利用现有高质量产品气体作为吹扫工具，同时又最大限度降低产品气体污染。它对于那些有多品位吹扫气体可资利用的方法或设备，可能特别有吸引力。

参照图 1 描述一个较好的两级膜式气体干燥设备。然而，可以容

易理解的是，对一个较好实施方案的描述无论如何不排除这种膜式气体干燥设备中对于熟悉本技术的人员显而易见的许多变化。图1说明的是一个有两台串联渗透器或膜组件(1和2)的两级膜设备。每个组件都可包括中空纤维形式的膜材料(3或4)。任何一种膜材料只要能选择性地使湿成分透过，就可以用来制作中空纤维。然而，复合或不对称中空纤维膜因其渗透或分离特征通常较好。复合膜一般包含一个叠加在多孔基质上的适用可渗膜材料的薄分离层或涂层。这个薄分离层决定该复合结构的分离特征，该多孔基质为这个分离层提供物理支撑。另一方面，不对称膜由单一可渗膜材料组成，具有一个决定该膜的分离特征的薄而致密的半渗透性皮区，和一个不太致密的、多孔的、一般无选择性的支撑区，如同复合材料的多孔基质一样，起到防止该薄皮区受压时破裂的作用。两种类型的膜都可以有特定的基质形态，以达到如本文列为参考文献的S. N. 美国专利No. 5, 084, 073中所述的、显著程度的径向混合，并可用任何已知材料和方法制备，包括本文列为参考文献的美国专利No. 5, 084, 073、美国专利No. 4, 981, 498和美国专利No. 4, 881, 95 5中所述的材料和方法。这里的复合膜或不对称膜的特征是H_2O/待干燥气体的分离因子为至少约50，较好大于约500，更好的是大于约1000。

中空纤维膜也可以安排得能实现进料气体的均匀流动，并使气体在这些膜的表面各处透过。较好的是，把中空纤维膜安排在一个螺旋缠绕的中空纤维膜管件中，其中所含中空纤维具有基本上均一的活性长度。这样的螺旋缠绕在技术上是已知的，如Coplan等人美国专利4, 631, 128的公开文书所证实的。熟悉本技术的人将会知道，只通过把中空纤维以平行或直的构型而不是以上述的特定螺旋缠绕构型安排在膜管件中，无法达到气体在中空纤维表面各处的预期均匀

流动分布。然而，要知道的是，可以采用其它不太经济的理想手段来达到所述的气体均匀流动。因此，有可能提供筛网或其它限流手段，如挡板，可将其安装得能达到所述均匀流动路线。也可以把中空纤维安排成一种类似于绳索的编织形式，其构造方式使得能达到预期的均匀气体流动。

此外，所形成的中空纤维束也可以用一种特定方式与不可渗透的阻挡材料镶嵌在一起，以便在膜的渗透表面和非渗透表面 (5, 6, 7 和 8) 之间提供逆流流动方式。列为本文参考文献、1987 年 6 月 24 日出版的欧洲专利出版物 No. 0226431 公开了这类逆流流动方式创造，它使进料气体或渗透气体 (取决于所希望的操作方式) 能在平行于中空纤维腔中渗透气体或进料气体流动方向的中空纤维外侧成逆流流动通过。例如，使中空纤维束外侧的进料气体流动平行于纤维束的中心轴，而不是与之成直角。不可渗透的阻挡材料可以是一种不可渗透薄膜包装，如聚偏乙烯等。此外，不可渗透阻挡材料可以是一种不可渗透涂布材料，如用一种无害溶剂涂布的聚硅氧烷，或安装在膜束或收缩到该束上的收缩套。也可以在中空纤维束和膜组件壳之间使用 O 形环或其它方法如结构装填，或者可以把膜组件壳本身定位在紧靠膜束的地方，从而形成所希望的阻挡。这种不可渗透阻挡在这样一些实施方案中就这样将中空纤维束镶嵌住，而不是用于在其中形成一个孔使气体能流进或流出该束，这样，流体就在基本上平行于中空纤维束轴的方向上沿该束中基本上所有中空纤维的外表面流动。所形成的流动方式是湿进料和由吹扫气体连同透过该膜材料的湿成分一起组成的渗透气体的逆流流动之一。然而，如有必要，也可以改变这些逆流流动方式，通过从一些特定位置通入进料气体和吹扫气体提供同向流动方式。

每个有中空膜纤维(3 和 4)的膜组件(1 或 2)均可设计成具有至少 4 个进出气口，即一个原料气入口，一个非渗透性产品气体出口，一个吹扫气体入口，和一个综合吹扫气体和渗透气体(废气)出口。原料气入口和非渗透性产品气体出口两者均与该膜(3 或 4) 的高压非渗透侧 (5 或 7) 连通，而吹扫气入口和废气出口两者均与该膜 (3 或 4) 的低压渗透物侧 (6 或 8) 连通。膜的高压非渗透侧 (5 或 7) 既可以是中空纤维的腔侧也可以是其外壳侧，其反侧，即中空纤维的腔侧或外壳侧，代表该膜的低压渗透物侧(6 或 8)。

在这种分离工艺中，含有湿成分的进料气流最初是以高压(湿成分渗透压) 提供给组件 (1) 中膜 (3) 的高压非渗透侧 (5) 的。所采用的进料气较好是来自习用“脱氧”(deoxo) 方法的湿氮气，这种方法已知可用于以 H_2O 形式脱除氮气中的良量氧气。这种来自习用“脱氧”方法的湿氮，可详见诸如美国专利 4, 931, 070。然而，应当说明的是，其它湿气体如湿空气，也可以用作进料气。

当这种进料气通过膜 (3) 的高压非渗透侧 (5) 时，其中的湿成分就透过该膜到达膜 (3) 的低压渗透物侧 (6)。把一种外源吹扫气体或外来吹扫气体通入膜 (3) 的低压渗透物侧 (6)，把渗透的湿成分从其渗透物侧带走，旨在保持该膜连续脱除湿成分的高推动力。吹扫气体可以沿膜的长度方向与进料气体逆向流动，以增强或优化渗透的湿成分的脱除。携带湿成分的吹扫气体可在真空条件下从组件 (1) 中除去。组件 (1) 中的有效膜面积应能使大量湿成分透过该膜，并使得对正在干燥的非渗透性气体的污染可忽略不计。这样的污染会因吹扫气体成分回渗到膜的高压侧而发生。这种膜面积占该设备中总膜面积的约 6% 至约 80%，较好占约 6% 至约 45%。通过利用这种特定的膜面积分布，可以限制干燥期间由于外源或外来吹扫气体的反向扩

散或回渗对产品气体的污染。

把组件(1)产生的部分干燥进料气体送到组件(2)中膜(4)的高压非渗透侧(7)。随着部分干燥进料气体在高压下通过膜的非渗透侧，其中剩余的湿成分就透过该膜到达该膜的低压渗透物侧(8)。把一部分从其产生的完全干燥或基本上干燥的气体送到该膜的低压渗透侧用作回流吹扫，以从其低压渗透侧带下次湿成分。回流气体可以与该部分干燥进料气体同向或逆向流动。这一级的膜面积应大得足以引起该部分干燥气流中湿成分的完全脱除或基本上脱除。这个膜面积应占该设备中总膜面积的约20%至约94%，较好占约55%至约94%。所产生的含吹扫气流的湿成分可在真空条件下抽出，不必将其作为废气丢弃，因为可将其再循环到方法中的适当部位，以回收其中的产品。

以下实例用来说明本发明。它是为了说明目的而提出的，并非旨在给予限制。

实例

在一个习用"脱氧"方法中，含约1%至约5%氧的氮气流在氢存在下进行催化处理，使其中的氧转化成水。要干燥的湿氮气流就是从这种"脱氧"方法产生的。这种湿氮气流在约130磅/平方英寸的压力下和约110°F的温度以约10,000标准立方英尺/小时(NCFH)的速度进料到图1所示的两级膜组件设备中。这些组件中所用的渗透膜对O_2/N_2的分离因子为约6，而对H_2O/O_2的分离因子为约1000。使用含有约12.6% O_2和约42ppm H_2O的氮气流作为第一级约17磅/平方英寸的吹扫气体，而在第二级则采用干产品吹扫。保持一特定的吹扫比，以获得一种低于13ppm湿成分的产品气体。在这些条件下，实测能使该湿氮进料气体有效干燥的总膜面积为大约1524平方英

尺。这个总膜面积如以下表 1 中所示，要么分配给第一级、第二级，要么既分配给第一级也分配给第二级：

表 1

总面积 1524 平方英尺　　输入湿含量 8810ppm

第一级 面积%	第二级 面积%	级间 H_2Oppm	第二级 吹扫比, %	O_2回渗 ppm	总N_2损失 %
100.00	0			218	.22
87.01	12.99	25	7.0	190	7.22
73.75	26.25	50	10.9	161	11.12
66.54	33.46	75	12.5	145	12.67
59.65	40.35	100	13.0	130	13.22
44.55	55.45	250	15.0	97	15.22
33.73	66.27	500	16.0	73	16.22
23.56	76.44	1000	16.9	51	17.12
14.37	85.63	2000	17.6	31	17.82
9.65	90.35	3000	18.1	21	18.32
6.63	93.37	4000	18.4	14	18.62
0	100	3310	20.0	0	20.22

O_2回渗和总 N_2产品损失在图 2 中对第二级中占总面积的百分率作图。所得到的曲线图和表 1 中的数据表明，对于给定的外源干吹扫气体和产品吹扫气体，把总膜面积只分配给一个级是无效的。例如，当一种外源吹扫气体，即含有约 12.6% O_2和约 42ppm H_2O 的氮气流，与湿氮气结合用于一个膜面积约 1524 平方英尺的单一膜组件中时，氮产品因不纯吹扫气流的回渗而含有 218ppm 氧。由于高浓度的氧，这种氮产品在很多用途上不太具有吸引力。另一方面，当使用部分氮产品作为吹扫工具时，在膜面积约 1524 平方英尺的单级组件中可产生基本上无氧的氮产品。然而，这种方法使氮回收量减少至少约 20%。

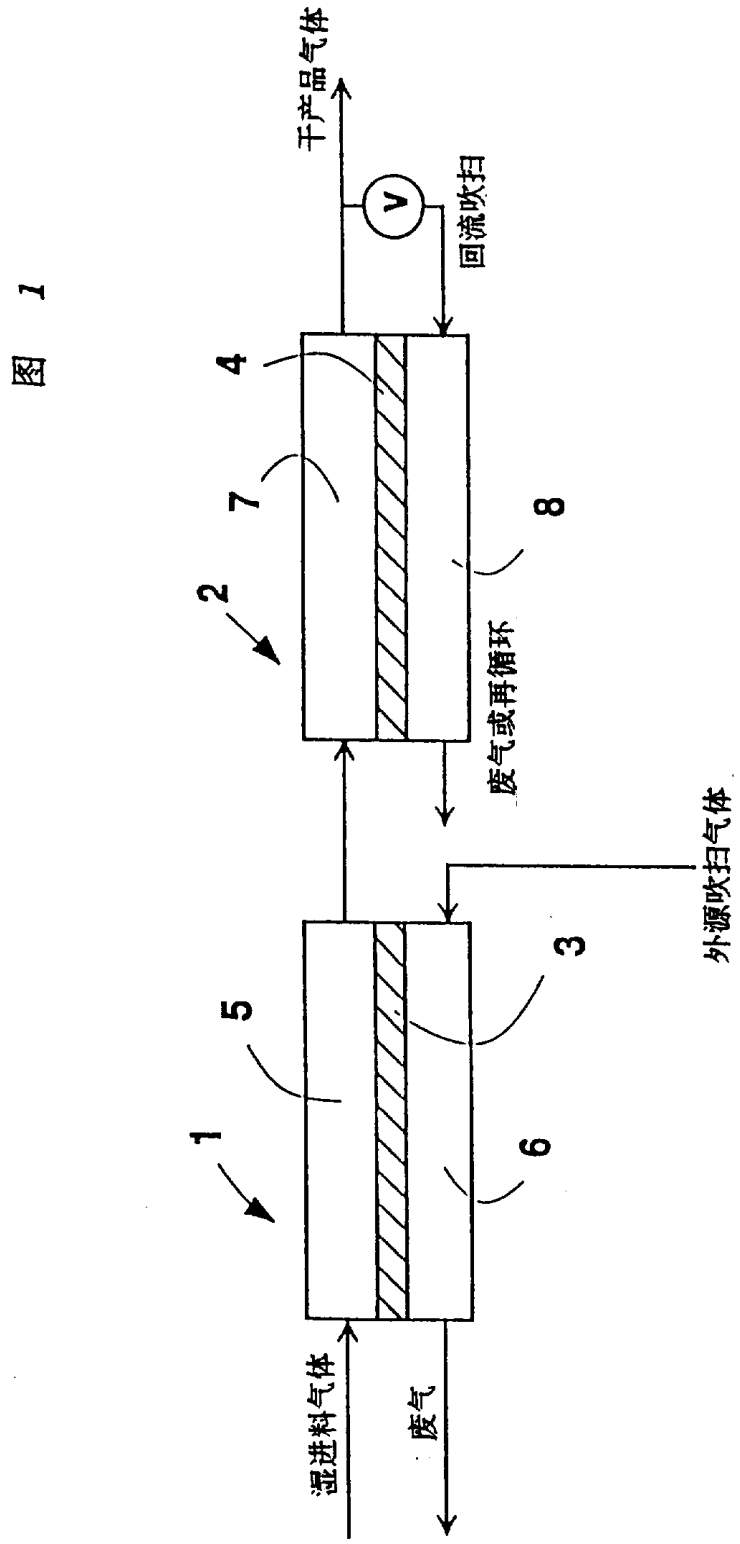
上述与单级膜干燥相联系的不足之处，已被证明可通过使用一个利用特定膜面积并以特定须序利用特定吹扫气体的两级膜干燥设

备来加以缓解。氧杂质的数量可降低到200ppm以下，较好在100ppm以下，而产品损失量可从约13%降低到约2%。这些结果在商业经营上是显著的，因为能对大量气体进行应用范围很宽的干燥。

尽管已参照某些具体实施方案详细描述了本发明，但熟悉本技术的人员将认识到，在权利要求书的精神和范围之内，还有其它实施方案。

说 明 书 附 图

图 1



两级膜式干燥器O_2回渗和产品损失与第2级膜面积的关系

图 2

