

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01D 53/047



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02127830. X

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1406661A

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02127830. X
[30] 优先权
[32] 2001. 8. 3 [33] US [31] 09/922, 125
[71] 申请人 波克股份有限公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 R·库马尔 邓曙光

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 通过变压吸附的气体纯化

[57] 摘要

公开一种从气体原料流除去杂质的方法，在容器有吸附剂材料和氧化催化剂的反应区中，从气体原料流除去如氢、水、一氧化碳和二氧化碳的杂质。该方法优选是在低温蒸馏单元之前的变压吸附法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从气体原料流中除去杂质的方法，该方法包括下列步骤：
 - a) 从所述气体原料流中除去水；
 - 5 b) 使气体原料流与氧化催化剂接触，使一氧化碳转变为二氧化碳；
 - c) 从所述气体原料流中除去二氧化碳；
 - d) 使所述气体原料流与氧化催化剂接触，使氢转变为水；
 - e) 从所述气体原料流中除去所述的水。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述气体原料流是空气，所述杂质
10 是选自氢、水、一氧化碳和二氧化碳的物质。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法是变压吸附法。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤 a) 包括使所述气体原料流
与除水的吸附剂接触。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 b) 的所述氧化催化剂是锰氧化
15 物和铜氧化物的混合物。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 d) 的所述氧化催化剂是在疏水
性载体上的钨基催化剂。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 c) 包括使所述气体原料流与除
二氧化碳的吸附剂接触。
- 20 8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法还包括使所述气体原料流
与除去痕量烃和氮氧化物的吸附剂接触。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤 d) 在步骤 c) 之前进行。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤 e) 包括使所述气体原料
流与除去水的吸附剂接触。
- 25 11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 c) 在步骤 b) 之前进行。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤 c) 还除去 H_2O 。

通过变压吸附的气体纯化

5 发明领域

本发明涉及一种在变压 (pressure swing) 吸附单元中除去气体原料流中的气态杂质方法。具体而言, 本发明提供一种从气体原料流中除去氢、一氧化碳、水和二氧化碳, 再将该气体原料流通入低温蒸馏单元的方法。

10 发明背景

很好建立了吸附单元操作, 能用于纯气体制备、气体纯化和其混合物上前处理 (up-front)、进一步的物理和/或化学处理, 以及用于处理废弃物料流。广泛使用吸附方法的主要领域之一是大气空气的纯化和分离。为提高这些方法的效率, 人们会一直寻求新的吸附剂配方及其使用方法。

15 工业和技术上最关注的领域之一是在低温蒸馏之前空气的预纯化。通过空气低温分离生产氮气 (N_2) 和氧气 (O_2), 以及生产氩气 (Ar) 的常规空气分离单元 (ASUs) 主要包括分别由两个或至少 3 个在很低温度下操作的联合蒸馏塔。由于这些低温, 必须从将送入 ASU 的压缩空气原料中除去水蒸汽 (H_2O) 和二氧化碳 (CO_2)。如果不这样的话, ASU 的低温部分会冻结, 必须中断生产, 加热堵塞部分, 再蒸发和除
20 去造成中断的冻结的气体的固体块。这样做的成本很高。一般认为, 为防止 ASU 的冻结, 压缩空气原料中的 H_2O 和 CO_2 的含量必须分别小于 0.1ppm 和小于等于 1.0ppm。此外, 其它杂质如低分子量烃和一氧化二氮 (N_2O) 也存在于送入低温蒸馏塔的空气进料中, 这些杂质也必须在所谓分离方法之前除去, 防止有害的过程状态。

25 空气预纯化使用的方法和设备必须具有稳定满足杂质的上述含量的能力, 并且有希望能超过相关的要求含量, 必须能以有效的方式进行。这点尤其重要, 因为预纯化的成本直接增加了 ASU 的气体产品的成本。

目前, 空气预纯化的工业方法包括逆转热交换器 (reversing heat exchanger)、变温吸附、变压吸附和催化剂预纯化方法。

30 逆转热交换器通过在通道中交替冷冻和蒸发, 除去水蒸汽和二氧化碳。这样的体系需要大量的通常为 50% 或更高的产品气体用于清洁, 再生其通道。所以, 产品的产率被限制在约为进料的 50%。这种明显的缺陷与特定的机械和噪音问题

合并,其结果是,近年来,使用逆转热交换器作为 ASU 之前的空气预纯化的手段已稳步下降。

在空气的变温吸附(TSA)预纯化中,在相对低的环境温度通常约(5-15℃)下从空气除去杂质,在升高温度如约 150-250℃范围进行吸附剂的再生。再生所需的产品气体量通常仅为产品气体的约 10-25%。因此, TSA 法比使用逆转热交换器法有了相当的改进。然而, TSA 法需要用于冷却进料气体的蒸发冷却或冷冻单元以及用于加热再生气体的加热单元。因此,尽管比逆转热交换器的原理在成本上更低,但它们在投资成本和能耗方面都存在缺陷。

变压吸附(PSA)法(加压-真空变换吸附(PVSA))由于吸附和通过脱附的再生通常都在环境温度进行,因此是对 TSA 法的很有吸引力的替代法,例如作为空气预纯化的手段。PSA 法一般确实需要大大多于 TSA 法的再生气体。如果要求高回收低温分离的气体,这也是缺陷。如果 PSA 空气预纯化单元结合到低温 ASU 装置中,来自在接近环境压力下操作的低温部分的废物流用作再生吸收床的吹扫流。进料空气压力下通过活性氧化铝颗粒层,除去大量 H₂O 和 CO₂,然后通过沸石颗粒例如 FAU 结构型如 NaX 沸石层,除去残留的低浓度的 H₂O 和 CO₂。注意到吸附剂按照这种方式排列提高了温度作用,即 PSA 床中温度在脱附期间下降。在其它配置中,仅使用活化铝从进料空气中除去 H₂O 和 CO₂。声称这样的配置降低了温度作用。

此外,一些应用要求在低温蒸馏塔中进行处理之前从环境空气中除去 H₂ 和 CO,生产没有氮、氧、氩和其它空气组分的 H₂ 和 CO。目前, TSA 法不得不用这样的应用。这导致用于这些方法的预纯化体系的高成本。

发明概述

本发明提供从气体原料流中除去包括 H₂ 和 CO 的气态杂质的方法,该方法包括下列步骤:

- a) 从气体原料流中除去水;
- b) 使气体原料流与氧化催化剂接触,使一氧化碳转变为二氧化碳;
- c) 从气体原料流中除去二氧化碳;
- d) 使气体原料流与催化剂接触,使氢转变为水;
- e) 除去由氢转变产生的水。

还可以使用另外的层,除去气体原料流中痕量烃和氮氧化物。较好的气体原料流是空气,空气送入空气分离单元(ASU)中的低温蒸馏单元之前,在变压吸附(PSA)

过程中除去杂质。

发明的详细描述

本发明提供一种气体原料流通入空气分离单元的低温蒸馏塔之前除去该气体原料流中气态杂质的方法。该方法包括从原料流气体中除去水、氢、一氧化碳和二
5 氧化碳的变压吸附过程。

该过程包括使含这些杂质的原料流气体通过一个五层床。在第一层，使用常规的水吸附剂来吸附水。在第二层，催化剂使一氧化碳氧化为二氧化碳。在第三层，除去环境的二氧化碳和在第二层产生的二氧化碳。在第四层，催化剂使氢氧化为水，
10 在最后第五层中，第四层产生的水分被吸附。在一个处理区中存在五层，较好的在一个容器中包含三个吸附剂层和两个催化剂层。

第一吸附剂层可以是任何能吸附水的吸附剂，例如活性氧化铝、硅胶或 X 型沸石如 NaX 沸石。该层也可以是这些材料的复合物。

包含氧化催化剂的第二层一般是金属氧化物如氧化镍或锰氧化物和铜氧化物的混合物。这种催化剂材料较好的是 Hopcalite 型催化剂，例如 Carulite®-300 (由
15 Carus Chemical Company 制造)。

第三层含有除去二氧化碳的吸附剂，例如活性氧化铝、硅胶或 X 型沸石如 NaX 沸石。第三层吸附剂较好的还吸附水，并且可以是一复合材料。第三层的 X 型沸石材料较好是钠 LSX 型沸石，它是硅与铝的原子比在 0.9-1.1 范围的 X 型沸石材料。

20 第四层是负载钯或其它贵金属的催化剂，如从 Engelhard 得到的蛋壳型钯催化剂，但较好的是在疏水性载体上的钯基催化剂，或包含在载体上的助催化剂铂、钯和锡氧化物的催化剂，可以 Sofnocat® 从 Molecular Products Co. 得到。

第五层除去在第四层中产生的水分。该层可以是吸附水的任何吸附剂如活性氧化铝、硅胶或 X 型沸石如 NaX 沸石。该层还可以是这些材料的复合物。

25 还可以使用任选的第六层和第七层，除去痕量烃和氮氧化物。这些层也可以是复合物层。烃吸附剂通常选自 A 型和 X 型沸石以及硅胶。氮氧化物吸附剂通常选自 A 型、X 型或 Y 型沸石。

本发明的另一个实施方案中，可以不同的顺序实施这些步骤。例如，原料流气体与催化剂接触使氢转变为水的步骤可以在除去气体原料流中二氧化碳的步骤
30 之前进行。从气体原料流中除去二氧化碳的步骤也可以在气体原料流与氧化催化剂接触使一氧化碳转变为二氧化碳之前进行。在这样的步骤顺序下，水也可以被除二

氧化碳的吸附剂除去。

本发明的变压吸附法可以在气相变压吸附法采用的常规和已知的压力下实施。这种压力可以在宽范围内变化，但取决于发生吸附的压力以及发生气体脱附的压力。通常，该压力范围从吸附步骤约 20 巴至吹扫步骤约 0.05 巴，宜在约 10 巴至 0.15 巴范围。更好的在约 6 巴至 1 巴范围。此变压吸附法中的温度，在吸附步骤一般在约 5-55℃。但是，可以采用高达 200℃ 的温度。

下面，结合具体实施例描述本发明，但是，这些实施例不构成对本发明范围的限制。

10 实施例

实施例 1

在一个床的 PSA 单元(测得直径为 2.14 英寸，高 91 英寸)中进行 PSA/PPU 试验。在该床中，底部填充 67 英寸的得自 ALcan 的 AA300 的活性氧化铝，12 英寸 Carulite®-300 材料，然后是 12 英寸的 Sofnocat 催化剂。表 1 列出试验条件。

15

表 1

进料步骤:	在进料压力为 80.5psia，进料温度为 25℃，空气流速为 3.88scfm 下 12 分钟
排气步骤:	1 分钟
吹扫步骤:	9 分钟，吹扫气体压力为 22.7psia，温度为 25℃，吹扫气体氮气流速为 3.5scfm
再加压步骤:	2 分钟，用来自床顶部的氮气

使用环境空气作为此实施例的进料。用 RGA-5CO/H₂ 痕量分析仪测定原料流气体、Carulite 层之后的原料流气体以及产品气流中氢和一氧化碳的浓度。表 2 列出连续循环试验 3 周后进料步骤中测定的不同气体流中氢和一氧化碳的浓度。

20

表 2

时间	进料结束		Carulite 之后		产品	
	H ₂ (ppb)	CO (ppb)	H ₂ (ppb)	CO (ppb)	H ₂ (ppb)	CO (ppb)
0	207.1	114.9				
3			191.7	0.2	1.0	0.9
9			208.3	0.4	7.2	0.7
12			211.9	0.0	10.1	1.3

表 2 中列出的结果清楚地表明：在试验条件下，一氧化碳被 Carulite 氧化催化剂完全除去，而氢被 Sofnocat 氧化催化剂有效除去，从约 200ppb 降低至约 5 10ppb。

实施例 2

重复类似于实施例 1 中所述的试验，但通过在进料空气中注入 2% 氢和 3.22 % 一氧化碳，以更高的氢和一氧化碳的空气进料进行试验。此试验的结果列于表 3。

10

表 3

时间	进料结束		Carulite 之后		产品	
	H ₂ (ppb)	CO (ppb)	H ₂ (ppb)	CO (ppb)	H ₂ (ppb)	CO (ppb)
0	3120.5	5024.0				
3			350.0	3.6	0.0	2.0
6			589.6	2.8	0.0	1.8
9			911.0	1.4	227.8	2.4
12			2417.3	4.1	546.8	2.6

如表 3 和实施例 2 所表明的，空气中全部一氧化碳(约 5000ppb)被 Carulite 氧化催化剂层有效除去。Carulite 除去部分氢，再由 Sofnocat 催化剂进一步除去。15 在进料步骤结束时产品流中的 H₂ 达到 546.8ppb。然而，通过在进料步骤时结合 Carulite 和 Sofnocat 催化剂，进料空气中 95% 以上的氢被除去。

参考具体实施方案描述了本发明，本领域技术人员应理解本发明有许多其它形式和变动。所附的权利要求书和本发明覆盖了在本发明精神和范围之内内的所有形式和变动。