



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95108407.0

[51]Int.Cl⁶

B01D 53 / 047

[43]公开日 1996年7月24日

[22]申请日 95.7.17

[30]优先权

[32]94.7.18 [33]FR[31]9408822

[71]申请人 乔治·克劳德方法的研究开发空气股份有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 X·维戈尔 P·珀蒂 S·莫罗
B·萨丹

[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

代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 通过吸附从气体混合物中分离氮气的方
法

[57]摘要

用来从含氮气的气体混合物中分离氮气的方法，它通过气体混合物中氮气在吸附剂上的选择性吸附来实现，并伴有周期性压力变化，它包括至少一个在高压下进行的氮气吸附阶段和至少一个在低压力下进行的氮气解吸阶段，该方法的特征在于吸附剂装于一个旋转吸附器中，并且至少 50%的吸附剂是由锂交换率超过 50%的沸石构成。

权 利 要 求 书

1. 用来从含氮气的气体混合物中分离氮气的方法，它通过气体混合物中氮气在吸附剂上的选择性吸附来实现，并伴有周期性压力变化，它包括至少一个在高压下进行的氮气吸附阶段和至少一个在低压下进行的氮气解吸阶段，该方法的特征在于吸附剂装于一个旋转吸附器中，并且至少 50% 的吸附剂是由锂交换率超过 50% 的沸石构成。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于沸石是合成或天然的八面沸石，其 Si/Al 摩尔比在 1 至 10 之间，优选地在 1 至 5 之间。

3. 权利要求 1 和 2 的方法，其特征在于沸石是沸石 X，其 Si/Al 摩尔比在 1 至 1.5 之间，优选地在 1 至 1.25 之间。

4. 权利要求 1 至 3 的任一项方法，其特征在于沸石的锂交换率大于 70%，优选地大于 80%，更优选大于 85%。

5. 权利要求 1 至 4 的任一项方法，其特征在于沸石是沸石 X，其 Si/Al 摩尔比在 1—1.25 之间，所述的沸石的锂交换率大于 80%，优选地大于 95%。

6. 权利要求 1 至 5 的任一项方法，其特征在于沸石被锂交换的数量在 50—95% 之间，同时被选自由钙、镁、钡、锶、钴、铜、铬、铁、锰、镍和锌组成的一组的二价阳离子交换，二价阳离子的交换率在 5—50% 之间。

7. 权利要求 1 至 6 的任一项方法，其特征在于 100% 的吸附

剂由用锂交换过的沸石构成。

8. 权利要求 1 至 6 的任一项方法, 其特征在于高压在 90—300KPa 之间, 优选地在 100—150KPa 之间, 低压在 10—70KPa 之间, 优选地在 25—40KPa 之间。

9. 权利要求 1 至 8 的任一项方法, 其特征在于含氮气的气体混合物是空气, 并且氮气从空气的氧气中被分离。

说 明 书

通过吸附从气体混合物中分离氮气的方法

本发明涉及一种用来从气体混合物,如空气中分离氮气的方法,它伴有周期性压力变化,并通过氮气在吸附剂上的选择性吸附来进行的。更具体地说,本发明涉及一种利用旋转吸附器从气体混合物中分离氮气的方法。

通过气体的吸附,从含该气体的气体混合物中分离这种气体的方法是众所周知的。这些方法使用周期性的压力变化,并通常被称为 *PSA* 方法 (“*Pressure Swing Adsorption*”即“压力变化吸附”的缩写)。这些方法特别适用从空气中分离氮气,以从空气中回收其它气体,主要是指氧气。这种类型的周期性方法包括两个基本阶段。第一阶段包括气体混合物中的气体在吸附剂上的选择性吸附以及其它气体通过这种吸附剂。吸附阶段是在高压下进行的。第二阶段包括预先吸附气体的解吸。这一阶段在相对较低的压力下进行的。当低压力低于大气压力时,人们通常称之为 *VSA* (“*Vacuum Swing Adsorption*”即“真空变化吸附”的缩写)。但是,为了方便,下文中用“*PSA* 方法”来统称通常的 *PSA* 方法以及 *VSA* 方法。

吸附阶段和解吸阶段被周期性地重复进行,以实现气体混合物气流的连续处理。本领域熟练技术人员都知道,人们已经开发出包含附加阶段的这种方法的许多变化方案。为此,可以参考例如专利

申请 *EP-A-250373*; *WO-A-91/12874*; *EP-A-108005*; *FR-A-2579484*; *FR-A-2612083* 和 *FR-A-2624759*。

通常, *PSA* 方法是用这样一种装置来进行, 这种装置包括装在多个容器中的不同吸附剂, 它们具有或不具有附加容量。

通常所用的吸附剂包括分子筛或沸石 13X, 5A 和 10X 型的沸石, 或丝光沸石。

已经有人描述了能在 *PSA* 方法中用作吸附剂的其它吸附剂。美国专利 No. 3140933 和欧洲专利申请 *EP-A-297542* 涉及沸石 X 的使用, 也就是 *Si/Al* 比在 1 至 1.5 之间的沸石, 它与锂强烈地交换。这些沸石可提高含有气体混合物, 如空气中的氮气的吸附的选择性。但是, 用锂交换过的沸石有一个大的缺点, 就是费用高。其成本可以达到常规沸石的四倍。因为这个原因, 在常规 *PSA* 装置中使用这些沸石会明显增加资本费用。

就此而言, 可以参考例如美国专利 5268023, 它指出交换率超过 88% 的用锂交换过的沸石, 其生产成本太高。这种成本主要在于制备这种沸石需要大量的锂盐, 这些锂盐本身是很昂贵的。该专利因此建议使用锂交换率在 70—88% 之间的沸石 X, 这些沸石的 *Al/Si* 比在 1 附近。但是, 制备这种沸石与根据例如欧洲专利申请 *EP-A-297542* 来制备沸石所需锂盐的数量大致相同。因此, 锂离子与构成沸石的四面体 AlO_2 单元结合。但是, *Si/Al* 比越小, 沸石中四面体 AlO_2 单元的数量越多。因此, 达到给定交换率所需的盐的数量越高, *Si/Al* 比越低。

为了使与锂交换过的沸石的成本可以令人接受, 欧洲专利申请 *EP-A-461478* 中建立将它们用于特定的 *PSA* 方法, 以从空气中

分离氮气,并回收氧气。根据该方法,在一个周期中高压与低压之比在 1.4:1 至 4:1 之间。因而可以降低进行吸附阶段时的能量消耗。降低能耗节约的费用与用锂交换的沸石的花费相抵消、因而可以令人接受。

但是,这种方法增大了吸附剂的用量,它能达到在高压与低压比在 EP-A-461478 所限定范围以外的 PSA 方法中所需吸附剂用量的两倍以上。

吸附剂由与锂交换过的沸石构成,应该明白,用来实施该方法的 PSA 装置的总的资本费用是很高的,只有在运行很长时间以后,它才可以通过节省能耗得到补偿。

此外,1.4:1 至 4:1 的压力比范围不能直接用在常规的 PSA 装置中,在这种装置中通常是将压缩泵调节至上述范围以外的压力比。因此需要改装常规 PSA 装置中的压缩泵,使它能实施根据 EP-A-461478 的方法。

看来,实施使用用锂交换过的沸石的 PSA 方法还不能在不提高 PSA 装置的总资本费用前提下进行。

本申请人的法国专利申请 91,11545 和 92.04487 叙述了新的 PSA 方法和装置,根据该方法,吸附剂不是装在容器中,而是装在一个旋转吸附器上。在本发明的范围内,“旋转吸附器”是指一种旋转装置,它包括至少一种吸附材料,这种材料分成几块围绕并装在一个可绕竖直轴旋转的支撑轴上。

为了利用旋转吸附器从气体混合物中分离气体,使气体混合物径向流过以预定速度旋转的吸附剂。每次该吸附剂块完成一次旋转,它接着就经历上述 PSA 方法的一个不同阶段。

在上述的法国专利中，详细描述了这种旋转吸附器及它们在从气体混合物中分离气体的使用，这些专利引用于此作为参考。

用于这种旋转吸附器的吸附剂是用于常规 PSA 方法中的那些。这些吸附剂基本上为沸石 5A、13X 和 10X 或丝光沸石。

旋转吸附器与常规的 PSA 装置相比其产出 (*productivity*) 要高，产出是指每立方米吸附剂，每小时得到的气体产物的量 Nm^3 ($Nm^3/h/m^3$)；一个 Nm^3 是指气体在 $0^\circ C$ 和大气压下测量时体积为 $1m^3$ 。但是，它们有一个缺点，就是导致产率的降低 (产率是指生产的气体体积与处理的气体混合物体积之比)。

本发明的第一个目的是提供一种 PSA 方法，它可以通过用锂交换过的沸石来实施，并且不会导致总资本费用的增加。

本发明的第二个目的是在一种 PSA 方法中使用用锂交换过的沸石，它利用一种无需对其进行改变的 PSA 装置。

本发明的第三个目的是提供一种 PSA 方法，它能增加产出和产率。

因此，本发明包括一种用来从含氮的气体混合物中分离氮气的 PSA 方法，它通过气体混合物中氮气在吸附剂上的选择性吸附来实现，并且伴有周期性的压力变化，它包括至少一个在高压下进行的氮气吸附阶段和至少一个在低压力下进行的氮气解吸阶段，上述方法的特征在于吸附剂装在旋转吸附器上，并且至少 50% 的吸附剂由锂交换率超过 50% 的沸石构成。

从下面的描述中可以发现本发明的其它特性和优点。

用于本发明框架中的沸石可以是菱沸石，丝光沸石，沸石 A、X 或 Y。优选地，这些沸石是合成的或天然的八面沸石，其 Si/Al 摩尔

比在 1 至 10 之间,最好在 1 至 4 之间。优选地,合成或天然八面沸石为沸石 X,也就是摩尔比 Si/Al 在 1 至 1.5 之间,优选地在 1 至 1.25 之间。

用于本发明方法骨架中沸石被锂交换的程度优选大于 70%,更优选大于 80%。最优选大于 85%。交换的程度可达 100%。最优选的沸石为沸石 X,其 Si/Al 比在 1 至 1.25 之间,这种沸石被锂交换的比例大于 80%,优选大于 95%。例如,在美国专利 5268023 和 3140933 或欧洲专利申请 $EP-A-297542$ 中描述了这些沸石的生产方法。

本发明方法也可以利用这样一种沸石来实施,这种沸石与锂的交换率在 50—95% 之间,并且还与二价阳离子发生交换,这些二价阳离子的交换率调整到 5—50%。这些二价阳离子可以选自由钙、镁、钡、锶、钴、铜、铬、铁、锰、镍、锌和这些阳离子的混合物组成的一组。

欧洲专利申请 $EP-A-591919$ 和美国专利 5174979 中描述了被锂以及至少一种二价阳离子交换的沸石的制备方法。

优选地,大于 70%(重量),最好大于 90%(重量)的吸附剂是由至少与锂交换过的沸石构成的,其余的吸附剂是由常规吸附剂,如沸石 5A、13X 和 10X 或丝光沸石构成。但是,根据一个特别优选的实施方案,吸附剂 100% 地是由与锂交换过的沸石构成。

在本发明方法的周期中所用高压通常在 90—300KPa,最好在 100—150KPa 之间。周期的低压通常在 10—70KPa,优选在 25—40KPa 之间。

根据本发明的方法特别适用从含氮气和一种低于氮气含量的气

体(通常为氧气)的混合气体中生产氮气。

下面的实施例用来说明本发明。

实施例 1(不是根据本发明)

在常规 PSA 装置中使用沸石 5A,在这种装置中吸附剂装多个容器中。沸石 5A 在 1 巴下的氮气吸附容量为 $12Ncm^2/g$,1 巴下的氧气吸附容量为 $4Ncm^3/g$ 。

所用的 PSA 周期为三阶段周期,包括一个在 1.1 个大气压力下的吸附阶段(生产阶段),一个解吸阶段,它是一个逆流,达到 0.25 巴压力,和一个利用逆流氧气的二次压缩阶段。

氧气产品为 90% 的纯度。沸石 5A 使得在这些条件下产出为 $15Nm^3/h/m^3$,产率为 50%。

实施例 2(不是根据本发明)

重复实施例 1,只是用沸石 X 代替沸石 5A,沸石 X 用锂交换了 95%,其特征如下:

—摩尔比: $Si/Al=1$

—氧气/氮气选择性=7

—在 1 巴下氮气的吸附容积= $17Ncm^2/g$,

—在 1 巴下氧气的吸附容积= $2.5Ncm^2/g$

在这些条件下,产出为 $18.5Nm^3/h/m^3$,产率为 61.5%。

实施例 1 和 2 的结果表明,用锂交换过的沸石在常规的 PSA 装置中可获得 23% 的产率提高。

根据装置以及它所包含的吸附剂块的尺寸,在这种常规 PSA 装置中吸附的增加为 10—30%,这种产率的提高不足以弥补含锂的沸石 X 引起的费用增加,在常规 PSA 装置中含锂沸石 X 的成本是沸

石 5A 的两倍。

实施例 3(不是根据本发明)

使用法国专利 No. 9111545 中所述类型的旋转吸附器。

所用周期包括一个在 1.2 巴压力下进行的吸附阶段和一个在 0.25 巴压力下进行的解吸阶段。

吸附剂由实施例 1 中的沸石构成。

这种装置用来制备 90% 纯度的氧气时, 可得到 $130\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ 的产出和 45% 的氧气产率。

实施例 4(根据本发明):

重复实施例 3, 用实施例 2 的锂沸石代替沸石 5A。在生产 90% 纯度的氧气时, 可得到的产出为 $170\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$, 产率为 60%。

实施例 3 和实施例 4 的结果表明, 在旋转吸附器中, 用锂交换的沸石可提高产率 31%。

这种产率的提高超出了从实施例 1 和 2(使用常规 PSA 装置) 可以预期的结果。但是, 在旋转吸附器中吸附剂的费用组成仅为 1—3%。产率的提高弥补了用锂交换的沸石的附加费用的一大部分。