[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01D 53/047
B01J 20/18 C01B 13/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 02104675.1

[43]公开日 2002年11月27日

[11]公开号 CN 1381300A

[22]申请日 2002.2.10 [21]申请号 02104675.1

[30]优先权

[32]2001.2.13 [33]US [31]09/782236

[71]申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 D·P·迪伊 R·L·奇安格

E·J·米勒

R·D·惠特利

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

[54]发明名称 通过压力摆动吸附生产高纯度氧

[57]摘要

本发明披露了一种从包含氧、氮和氩的原料气体中回收高纯度氧的压力摆动吸附法。该方法包括在前流程段,所述在前流程段包括:(a)将原料气输入第一吸附区,该吸附区包含与氧和氩相比选择性地吸附氮的吸附剂,并从中取出除氮的中间气体;(b)将除氮的中间气体输入包含吸附剂的第二吸附区,所述吸附剂与氩相比选择性地吸附氮,并且与氧相比选择性地吸附氩;(c)从第二吸附区取出富氧产品气体;和(d)终止原料气输入第一吸附区,并以与(c)相同的流动方向从第二吸附区中取出富氧减压气体。在(a)或(d)期间,将发生由第一吸附区的氮穿透,并且在氮穿透之后,氮被吸附在第二吸附区中。

ISSN1008-4274

1.一种从包含氧，氮和氩的原料气体中回收氧的循环压力摆动吸附法，它包含组合的在前流程段，它包括：

(a)将原料气输入第一吸附区，该吸附区包含与氧和氩相比选择性地吸附氮的吸附剂，并从中取出除氮的中间气体；

(b)将除氮的中间气体输入包含吸附剂的第二吸附区，所述吸附剂与氩相比选择性地吸附氮，并且与氧相比选择性地吸附氩；

(c)从第二吸附区取出富氧产品气体；和

(d)终止原料气输入第一吸附区，并以与(c)相同的流动方向从第二吸附区中取出富氧减压气体；

其中，由第一吸附区发生氮穿透并且在氮穿透之后,氮被吸附在第二吸附区中。

2.权利要求 1 的方法，其中在(a)期间发生由第一吸附区的氮穿透，并且在氮穿透之后,氮被吸附在第二吸附区中。

3.权利要求 1 的方法，其中在(d)期间发生由第一吸附区的氮穿透，并且在氮穿透之后，氮被吸附在第二吸附区中。

4.权利要求 1 的方法，其中，在氮穿透之后，从第一吸附区取出的除氮中间气体中氮的浓度可在约 0.5%体积和进入第一吸附区的原料气中氮的浓度之间。

5.权利要求 1 的方法,其中,富含氧的气体包含至少 97%体积的氧。

6.权利要求 1 的方法，其中，第一吸附区中的吸附剂可包含一种或多种选自 NaX、CaX、CaA、LiNaKX、LiZnX 的吸附剂，其中 X 表示 Si/Al 比在约 1.0 和约 1.25 之间的 X 沸石。

7.权利要求 1 的方法，其中，第二吸附区中的吸附剂包含银交换的 X 沸石，其中，在 23℃的氩亨利定律常数与氧亨利定律常数之比至少约 1.05，并且所述吸附剂还具有低于或等于沸石中总的可交换位置的约 0.7 的银离子交换量。

8.权利要求 7 的方法，其中，在 X 沸石中的阳离子包含 Li 和 Ag，并且离子交换阳离子组成呈 $Li_xAg_yM_zX$ 的形式，式中 $0.85\leq x+y\leq 1$, $0.2\leq y\leq 0.7$, $0.0\leq z\leq 0.15$，M 表示一种或多种阳离子，并且 x、y 和 z 表示沸石中总可交换位置的份数，其中，吸附剂的硅/铝比低于约 1.25，氩/氧选择性大于约 1.05。

9.权利要求 1 的方法，其中原料气体是空气。

10.权利要求 1 的方法，其中原料气体包含氧、氮和氩，在原料气体中氧的浓度在约 20%和约 95%体积之间，而原料气体中氩的浓度在约 1%和约 5%体积之间。

11.权利要求 1 的方法，其中，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占体积的约 35%并小于 100%。

12.权利要求 11 的方法，其中，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占体积的约 50%并小于 100%。

13.权利要求 12 的方法，其中，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占体积的约 50%并小于或等于 75%。

14.权利要求 13 的方法，其中第一和第二吸附区包含：在单一容器中单个的吸附剂层。

15.权利要求 1 的方法，其中原料气体由另一压力摆动吸附法的气体产品提供，并且其中气体产品包含高达约 95%体积的氧。

16.一种供压力摆动吸附法使用的吸附器，用于从包含氧、氮和氩的原料气体中回收氧，所述吸附器包括：

(a)带有进口端和出口端的容器；

(b)包含与氧和氩相比选择性吸附氮的吸附剂的第一吸附区；

(c)布置在第一吸附区和出口端之间的第二吸附区，其中，第二吸附区包含与氩相比选择性吸附氮、与氧相比选择性吸附氩的吸附剂，并且其中，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于 100%；

(d)用于将原料气送入吸附器中、位于入口端处的管线装置；和

(e)用于从吸附器中取出氧产品气体、位于出口端处的管线装置。

17.权利要求 16 的吸附器，其中，第一和第二吸附区可各自包含在容器中的第一和第二吸附剂层。

18.权利要求 17 的吸附器，其中，第二吸附剂层所占据的体积大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于或等于约 75%。

19.权利要求 17 的吸附器，其中，在第一吸附剂层中的吸附剂包含一种或多种选自 NaX、CaX、CaA、 LiNaKX、LiZnX 的吸附剂，其中 X 表示 Si/Al 比在约 1.0 和约 1.25 之间的 X 沸石。

20.权利要求 17 的吸附器，其中，第二层中的吸附剂包含银交换的 X 沸石，其中，在 23℃的氩亨利定律常数与氧亨利定律常数之比至少约 1.05，并且其中银离子交换量低于或等于沸石中总的可交换位置的约 0.7。

21.权利要求 17 的吸附器，其中，第二层中的吸附剂包含：具有 $Li_xAg_yM_zX$ 形式的离子交换阳离子组成的 X 沸石，式中 $0.85\leq x+y\leq 1$, $0.2\leq y\leq 0.7$,$0.0\leq z\leq 0.15$，M 表示一种或多种阳离子，并且 x,y,和 z 表示沸石中总可交换位置的份数，并且其中吸附剂的硅/铝比低于约 1.25，氩/氧选择性大于约 1.05。

通过压力摆动吸附生产高纯度氧

背景技术

对于将空气分离而回收富氮或富氧气体产品而言，压力摆动吸附是一种熟知的方法。一种特定的用途是：利用沸石吸附剂从空气中回收氧，从而得到包含高达 95%体积氧的产品气体。由于相对于常规市售沸石吸附剂上的氮而言，氩和氧具有类似的吸附特性，因此，在这种产品纯度时，产品气体中的其余组份主要是氩气。相对于氧而言，氩的吸附选择性通常接近或低于这些吸附剂的统一基准(unity)。

在吸附空气分离领域中近来的研究工作表明：某些银-交换的沸石，特别是银-交换的 X-型沸石，相对于氧而言，显示出对氩气的吸附选择性，这使之能够生产纯度在 95%体积以上的氧。

在用于氧回收的压力摆动吸附中采用银交换的沸石已被本领域许多研究工作者报道。US5,226,933 披露了压力摆吸附法，该方法使用从包含 95%氧和 5%氩的气体中分离氧的银-丝光沸石床，从而使氧的纯度达到至少约 99.7%。US5,470,378 描述了从包含氧和氩的原料气流中除去氩的方法，从而得到高纯度的氧气流。该方法使用包含银离子-交换型 X-沸石的床，其中至少 80%的有效离子位置被银占据。

日本专利申请公开 H10-152305(申请号 H8-311051)披露了一种用于氧气生产的压力摆动吸附装置，所述装置使用带氮吸附剂层的吸附柱，所述层选择性地从原料气中吸附氮气，所述原料气包含氮，氧和氩。氮吸附剂层包含至少一种银离子交换的 X-型沸石。吸附柱可以包含一层以上，并且在所述柱的气体出口侧的层包含银离子交换的 X-型沸石。据说氩比氧更易吸附，并且能够得到包含 95%或更多氧的产品气体。

由空气生产高纯度氧的装置披露于 EP0 761 282 A2 中，其中，所述装置包含压力容器，在该压力容器中装载有优选吸附氮并且彼此有一定间隔的第一吸附剂床，优选吸附氩的第二吸附剂床。

N.D.Hutson 等人在题为“作为空气分离用超吸附剂的混合阳离子沸石:Li_xAg_y-X”的文章(the AlChE Journal, 1999 年 4 月，第 45 卷，第 2 册，第 724-734 页)中披露了将银交换的 Li-Na-X 用于空气分离。利用 Si/Al 比为 1.0 的 $Li_{94.2}Na_{0.7}Ag_{1.1}$-X 沸石的单床，进行标准五步 PSA 法的模拟。该模拟方法使用 22%氧和 78%氮的原料气。在氧回收率为 62.74%时，氧产品的纯度为 96.42%。R.T Yang 等人在 PCT 国际出版物 WO00/40332 中披露了类似的模拟结果。

N.D.Hutson 等人在题为“对于混合 Li,Ag-X-沸石中大气气体吸附的结构影响”(the AlChE Journal, 2000 年 11 月，第 46 卷，第 11 册，第 2305-2317 页)中描述了分离空气用的 Li-Ag-X 沸石的性能。

US4,880,443 披露了从空气中回收氧的串联双-床吸附体系，其中氮选择性地吸附在包含沸石的第一床中，而氩选择性地吸附在包含碳分子筛的第二床中。

在气体工业中，通过压力摆动吸附由空气生产包含大于 95%体积氧的高纯度氧同时相应地具有较高的氧回收率是一个重要的目的。对于某些市场而言，生产出 97%体积和更高体积含量的高纯度氧是特别希望的。下面描述的并由随后的权利要求限定的本发明，采用多区压力摆动吸附法满足了这种需要，所述方法从空气中以大于 97%的纯度回收氧，同时通过多区体系的选择性操作取得了较高的吸附剂利用率。

发明内容

本发明涉及组合的在前流程段(combined forward flow stage)，它是由原料气中回收氧的循环压力摆动吸附法中的一部分，所述原料气包含氧，氮和氩。所述组合的在前流程段包括：(a)将原料气输入第一吸附区，该吸附区包含与氧和氩相比选择性地吸附氮的吸附剂，并从中取出除氮的中间气体；(b)将除氮的中间气体输入包含吸附剂的第二吸附区，所述吸附剂与氩相比选择性地吸附氮，并且与氧相比选择性地吸附氩；(c)从第二吸附区取出富氧产品气体；和(d)终止原料气输入第一吸附区，并以与(c)相同的流动方向从第二吸附区中取出富氧减压气体。由第一吸附区发生氮穿透并且在氮穿透之后,氮被吸附在第二吸附区中。

从第一吸附区的氮可以穿透在(a)期间发生，并且氮在穿透之后可吸附在第二吸附区中。另外，从第一吸附区的氮可以穿透在(d)期间发生，并且氮能够在穿透之后吸附在第二吸附区中。

在氮穿透之后，从第一吸附区取出的除氮中间气体中氮的浓度可在约 0.5%体积和进入第一吸附区的原料气中氮的浓度之间。优选的是，富含氧的气体包含至少 97%体积的氧。

第一吸附区中的吸附剂可包含一种或多种选自 NaX、CaX、CaA、LiNaKX、LiZnX 的吸附剂，其中 X 表示 Si/Al 比在约 1.0 和约 1.25 之间的 X 沸石。

第二吸附区中的吸附剂优选包含银交换的 X 沸石，其中，在 23℃的氩亨利定律常数与氧亨利定律常数之比至少约 1.05，并且所述吸附剂还具有低于或等于沸石中总的可交换位置的约 0.7 的银离子交换量。在 X 沸石中的阳离子优选包含 Li 和 Ag,并且离子交换阳离子组成呈 $Li_xAg_yM_zX$ 的形式，式中 $0.85\leq x+y\leq 1, 0.2\leq y\leq 0.7, 0.0\leq z\leq 0.15$。M 表示一

种或多种阳离子，并且 x,y,和 z 表示沸石中总可交换位置的份数。吸附剂的硅/铝比低于约 1.25，氩/氧选择性大于约 1.05。

原料气优选为空气。另外，原料气可包含氧、氮和氩，其中，在原料气中氧的浓度可以约 20%和约 95%体积之间，原料气中氩的浓度可在约 1%和约 5%体积之间。

第二吸附区所占据的体积可大于第一和第二吸附区所占总体积的约 35%并小于 100%。优选的是，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于 100%。更优选的是，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于 75%。第一和第二吸附区可包含在单一容器中单个吸附剂层。

在一种实施方案中，原料气可由来自另一压力摆动吸附法的气体产品提供，并且其中气体产品包含至多约 95%体积的氧。

另外，本发明还涉及供压力摆动吸附法使用的吸附器，用于从包含氧，氮，和氩的原料气中回收氧。所述吸附器包含：

(a)带有进口端和出口端的容器；

(b)与氧和氩相比，包含选择性吸附氮的吸附剂的第一吸附区；

(c)布置在第一吸附区和出口端之间的第二吸附区，其中，第二吸附区包含与氩相比选择性吸附氮、与氧相比选择性吸附氩的吸附剂，并且其中，第二吸附区所占据的体积大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于 100%；

(d)用于将原料气送入吸附器中位于入口端处的管线装置；和

(e)用于从吸附器中取出氧产品气体位于出口端处的管线装置。

第一和第二吸附区各自包含在容器中的第一和第二吸附剂层。在所述吸附器中，第二吸附剂层所占据的体积优选大于第一和第二吸附区所占总体积的约 50%并小于或等于约 75%。

在第一吸附剂层中的吸附剂可包含一种或多种选自 NaX,CaX, CaA, LiNaKX,LiZnX 的吸附剂，其中 X 表示 Si/Al 比在约 1.0 和约 1.25 之间的 X 沸石。第二吸附区中的吸附剂优选包含银交换的 X 沸石，其中，在 23℃的氩亨利定律常数与氧亨利定律常数之比至少约 1.05，并且其中银离子交换量低于或等于沸石中总的可交换位置的约 0.7。第二层中的吸附剂优选包含：具有 $Li_xAg_yM_zX$ 形式的离子交换阳离子组成的 X 沸石，式中 $0.85\leq x+y\leq 1, 0.2\leq y\leq 0.7, 0.0\leq z\leq 0.15$，M 表示一种或多种阳离子，并且 x,y,和 z 表示沸石中总可交换位置的份数。优选的是，吸附剂的硅/铝比低于约 1.25，并且氩/氧选择性大于约 1.05。

发明详述

本发明涉及从包含氧，氮，和氩的原料气中回收高纯度氧的压力摆动吸附(PSA)法。该方法可在大气压力以上和以下利用循环步骤进行操作，有时将该方法描述为真空摆动吸附(VSA)或真空-压力摆动吸附

(VPSA)。在本发明说明书中，将压力摆动吸附(PSA)用作一般术语，以描述与操作压力值无关的所有种类的循环压力摆动吸附体系。

通常，原料气是空气；另外，原料气可以是包含氧，氮，和氩的任何气体混合物。例如，在本发明的一实施方案中，原料气可是得自标准氧 VSA 体系的产品气体，所述体系生产纯度高达约 95%体积的氧，其余成份为氮和氩。在该实施方案中，原料气中氧的浓度可以在 20%和 95%体积之间，并且在原料气中氩的浓度可在约 1%和约 5%体积之间。

优选的是，所述方法采用两个串联的吸附区，其中，第一区包含与氩和氧相比选择性吸附氮的吸附剂。第二区包含与氩相比选择性吸附氮、与氧相比选择性吸附氩的吸附剂。虽然所述区可以是串联的单独的吸附容器，但优选的是，所述区包含在单一吸附容器中的吸附剂层。在下面的说明中，使用至少带两个吸附剂层的单一吸附容器。如果需要，在吸附容器入口处可以使用另一吸附剂层，以便在主分离过程之前从空气原料中吸附水、二氧化碳和其它杂质。

与氧和氩相比选择性吸附氮的吸附剂能用于第一吸附区。用于此的熟知的吸附剂的例子包括：NaX、CaX、CaA 和 LiNaKX、LiZnX，式中 X 表示 Si/Al 比约 1.0-1.25 的 X 沸石。能用于第二吸附区的吸附剂包括：银离子交换的 X-型沸石，优选的是银离子交换的锂-X 型沸石。优选的吸附剂是银交换的 X 型沸石，例如，具有 $Li_xAg_yM_zX$ 形式的离子交换组成的银离子交换的锂-X 型沸石，式中，$0.85\leq x+y\leq 1, 0.2\leq y\leq 0.7, 0.0\leq z\leq 0.15$。M 表示一个或多个阳离子，并且 x,y,和 z 表示沸石中总可交换位置的份数。M 可以是选自碱金属或碱土金属、稀土、过渡金属或第 IIIA 族金属的阳离子形式的一种或多种元素。优选的是，M 为选自 Na、K、Cs、Mg、La、Ce、Ca、Al 或 Zn 的阳离子形式的一种或多种元素。优选的是，吸附剂的硅/铝比低于约 1.25，并且氩/氧选择性大于约 1.05。

在本发明中，通常将选择性定义为：对于给定的吸附剂，相对于另一组份的吸附度而言，一组份的吸附度。具体地说，与第二组份相比，第一组份的选择性定义为：第一组份的亨利定律常数与第二组份的亨利定律常数的比值。其中所述亨利定律常数根据在 23℃的相应吸附等温线进行测量。将亨利定律常数定义为：在低吸附负载时纯气体吸附等温线的起始斜率，其中所述等温线是线性的。第二吸附区中的吸附剂优选为银-交换的 X 沸石，其氩亨利定律常数与氧亨利定律常数之比在 23℃时至少约 1.05，并且其银交换量低于或等于沸石中总交换位置的约 0.7。

包含两个吸附区的吸附容器采用熟知的吸附、减压、排空、清洗和再加压的压力摆动吸附循环处理步骤来操作；所述吸附区包含两个

吸附剂层。可以使用这些循环步骤的任何合适的组合和改进方案。所述方法可采用带一个或多个储罐的单一的吸附容器，所述储罐用于储存在该循环的前期所产生的气体，从而在该循环的后期使用气体进行清洗和/或再加压。另外，可以利用重复的循环步骤，持续地对并联的两个或多个吸附容器进行操纵，在该替代方案中，可以需要或不需要气体储罐。

吸附步骤定义为吸附循环中的这样一段时间周期，在此期间，将原料气引入吸附容器中，与此同时，将富含原料组份之一的气体(通常定义为产品气体)从容器中取出。吸附步骤的气流方向定义为加料方向或向前流动方向。在吸附步骤期间吸附容器中的压力可以是恒定的也可以根据原料气体引入和产品气体取出的相对速率而改变。吸附步骤借助将包含氧、氮和氩的原料气体送入吸附容器中而进行，所述吸附容器先前已恢复并加压至吸附步骤的起始压力。原料气体通常是已压缩至所需压力的空气，但所述原料气体可以是包含氧、氮和氩的任何气体混合物。

原料气体流经与氧和氩相比优先吸附氮的第一吸附剂层，然后，使除氮的中间气体流经与氧相比优先吸附氩的第二吸附剂层。如下所述，除氮的中间气体可以包含残余的氮，并且在这种情况下，在吸附步骤的至少部分期间，所述残余的氮吸附在第二吸附剂层中。优选包含至少 97%体积氧的高纯度氧产品气体从第二吸附剂层通过并从吸附容器中取出。当流至吸附容器的原料气体终止时，吸附步骤结束。

在此使用的术语除氮的中间气体意指：在吸附步骤期间从第一吸附剂层中取出的气体。该除氮的中间气体，其氮浓度可在 0%体积氮至加至第一吸附剂层的原料气体中的氮浓度。

减压步骤在吸附步骤之后，并且在放空和/或排空步骤(如果使用这些步骤的话)之前进行。在减压步骤期间，吸附容器通常在向前流动方向上减压，即在与吸附步骤中原料气流相同的方向上减压，并且在减压时取出富氧减压气体，以便用作再加压气体和/或清洗气体。该富氧气体也可以用作产品气体。如果使用单一吸附容器的话，该富氧气体能够储存于一个或多个气体储罐中，供随后再加压和/或清洗吸附容器使用。如果利用重复循环步骤连续地操纵并联的两个或多个吸附容器的话，可以不需要气体储罐，并且从给定吸附容器中取的富氧气体能够直接用于其它吸附容器中，以便用于再加压和/或用于清洗。用于再加压的大量富氧气体，在下一个吸附处理循环的吸附步骤中，以产品的形式回收。因此，使用作再加压气体而取出的减压气体的体积最佳化并使之纯度最大化是所希望的。

减压步骤不同于放空和/或排空步骤，在后面这些步骤中的气流是逆流的(即与原料方向相反)，并且从这些步骤中取出的气体通常被排空

或用作副产物。

吸附步骤和减压步骤能够结合定义为复合的在前流程段,在该流程段期间，富氧气体以顺流方向(即以原料方向)从吸附容器中取出。

在此定义的氮穿透在在前流程段期间发生，其中，氮吸附传质区的前沿或氮解吸传质区的前沿达到第一吸附剂层的末端，并且氮气通入第二吸附剂层。当在吸附步骤期间，未吸附氮送入第二吸附剂层中时，将发生氮穿透。如果在吸附步骤期间不发生氮穿透的话，当吸附的氮从第一吸附剂层送入第二吸附剂屋中时，氮穿透可能会在减压步骤期间发生。在穿透时进入第二吸附剂层中的气体的氮浓度通常从约0.5%体积至进入第一吸附剂层的原料气体中氮的最大浓度。在氮穿透之后，从第一吸附剂层通过的氮优选吸附在第二吸附剂层中。在穿透之后，离开第一吸附剂层的气体中氮的浓度将降低。如果吸附步骤能够在第一吸附剂层穿透之后足够长地进行的话，在第一层中的吸附剂可能达到氮饱和。

在前流程段期间的任何给定时间、在吸附容器中、在第一或第二吸附层中的任何轴向位置，气体中氮的浓度定义为：在垂直于流动方向的吸附剂床横截面上的平均浓度。

当吸附步骤开始时氮的浓度分布，对于所选的操作条件而言，包含在第一吸附剂层中时，在吸附步骤期间离开第一吸附剂层的气体中氮的起始浓度通常相对恒定在低水平，例如低于约 0.5%体积。氮浓度分布定义为：以在给定的时间，进入吸附剂层的轴向距离为函数的氮的浓度。在氮浓度分布的前沿达到该层的末端之后，穿透将发生并且从第一吸附区取出的氮的浓度将迅速下降。也就是说，穿透在吸附期间发生。当在吸附步骤开始时氮的浓度分布，对于所选的操作条件而言，不包含在第一吸附剂层中时，离开第一吸附剂层的气体中氮的起始浓度将立即开始下降。在这种情况下，穿透将在吸附步骤开始时发生。

吸附步骤进行(1)预定的时间或(2)直到第一吸附剂层的氮穿透达到优选程度为止。此时，流至吸附容器的原料气体终止，吸附步骤结束。在减压下富氧气体继续从吸附容器中取出，并且使减压步骤进行(3)预定的时间或(4)直至在第一吸附剂层的末端处达到氮穿透的优选程度为止。如果(2)和(4)难于在实际吸附体系操作上确定的话，可根据操作经验确定预定的时间(1)和(3)，从而，在吸附步骤期间或减压步骤期间发生氮穿透。

在由第一层氮穿透之后，所述穿透发生在吸附步骤期间或减压步骤期间，进入第二吸附剂层的气体通常包含增加的氮浓度。所述氮优先吸附在第二吸附剂层的起始部分中，并且开始置换在吸附步骤的早期吸附的氩。这将使得解吸的氩的区域能够在更强吸附氮的移动前沿

之前形成，并且，与吸附步骤早期从第一吸附剂层进入第二吸附剂层的气体中存在的氩气相浓度相比，所述区包含更高的氩气相浓度。包含所述更高浓度氩的气体波开始移动通过第二吸附剂层--这称为“氩聚集”的现象。这种氩气相浓度的局部增加将使得更多的氩能够被吸附，这将加强第二吸附剂层中氩的传质区。由于这种现象改善了第二吸附剂层中用于除去氩的吸附剂的利用率，因此，这是一种希望的现象。这又将增加第一部分减压步骤期间富氧减压气体的回收率，并且增加吸附步骤期间产品气体的总回收率。因此，在本发明中，优选的是，由第一吸附剂层的氮穿透，在吸附步骤或减压步骤期间发生。

在由第一吸附剂层氮穿透之后，在吸附步骤终止或减压步骤终止时的时间将取决于第一和第二吸附剂层中吸附剂的性能，各吸附剂层的相对深度或体积，在吸附容器中的压力和温度，吸附剂层中气体的表面速度以及所需的氧产品纯度。在这些参数固定之后，穿透之后的操作时间能够借助对吸附步骤和减压步骤的持续时间的选择而加以控制。另外，如果优选吸附步骤和减压步骤特定的持续时间，那么可以固定各吸附剂层所需的深度或体积。

在吸附步骤和减压步骤期间，在由第一吸附剂层的氮穿透之后，对操作时间的适当选择，将使得在所需氧产品纯度下，对于第一吸附层中的氮和第二吸附层中的氩而言，最佳地利用吸附剂。

吸附剂层的上面描述是以包含吸附剂层的常用圆柱吸附容器为基础的，其中气体轴向地流经所述容器。可以使用其它构形的吸附器，如径向流动床或水平交叉流动床，其中，也能够实现本发明的特征和益处。

在吸附体系设计的一种方法中，可以对两个吸附剂层每一个的大小进行选择，以便对于给定的氧产品纯度，使产生的氧最大化。在包含吸附剂层的圆柱吸附容器中，其中气体轴向地流经所述容器，所述容器的直径在轴向通常是恒定的，可以用深度或体积来描述各层的相对尺寸。在本发明中，将利用体积基准，并且各层所占的体积将描述为两层所占总体积的体积百分比。另外，该体积基准也适用于例如径向流化床或水平交叉流动床。

在确定了循环时间和其它操作参数之后，可对各层的体积百分比进行选择，从而，在由第一层的氮穿透之后，进行希望周期的操作。如果第二层的体积百分比太小，那么，将不会发生氮穿透进入第二层，并且不能以实际生产量提供高纯度氧。相反，如果第二层的体积百分比太大，那么，相对于第一层而言，第二层潜在更高的吸附剂成本将造成经济上的不利。本发明已发现，优选的是，利用至少约 35%体积的第二层，更优选在 50%体积和约 75%体积之间的第二层，来生产高纯度的氧(即 97%体积及以上)。

可以在前流程段采用数种实施方案。在一种实施方案中，对该过程进行操作，使得在吸附步骤后期由第一吸附剂层发生氮穿透。在另一种实施方案中，穿透能够在整个吸附步骤期间由第一吸附剂层发生。在另一实施方案中，仅在减压步骤期间由第一吸附剂层发生穿透。

附图说明

图 1 表示有刻度的产率对根据双床压力摆动吸附法的模拟而测量的体积%AgLiNaKLSX，根据本发明，所述方法提供 99%体积的氧产品。

图 2 表示带刻度的氧回收率对根据本发明的双床压力摆动吸附法模拟而测量的不同体积%AgLiNaKLSX。

图 3 表示在若干温度下、在对用于本发明的 AgLiNaKLSX 沸石上的氮等温线。

图 4 表示在若干温度下、在对用于本发明的 AgLiNaKLSX 沸石上的氩等温线。

图 5 表示在若干温度下、在对用于本发明的 AgLiNaKLSX 沸石上的氧等温线。

具体实施方式

实施例 1

通过下列方法制备银交换的锂低硅 X-型沸石。原料是颗粒 0.93Li,0.07Na+K,低硅 X(LSX)沸石，其中 Si/Al 之比为 1.0。份数 0.93 描述了被 Li 占据的沸石中总的可离子交换位置的份数，而份数 0.07 描述了被 Na+K 占据的沸石中总的可离子交换位置的份数。通过将 11.355 升 LiNaKLSX 以薄层的形式留在暴露至大气中的盘上为时 48 小时，而使该材料成为水合物。通过将 2893.25 克硝酸银溶解于在 5 加仑桶中的 4613 摩尔硝酸中，而制备起始溶液。然后，将 11.355 升颗粒快速倒入桶中并利用特氟隆棒进行搅拌以便使之混合。然后将于溶液中的颗粒于室温放置 2 小时。然后将桶内含物倒入筛网上，以便除去溶液并将颗粒返回至桶中。接着，将 1.75 加仑 70℃的去离子水加至颗粒中，并在室温使之放置 30 分钟。筛选出漂洗液，并再对颗粒漂洗两次，每次时间为 30 分钟。在筛选出最终的漂洗液之后，使颗粒在室温放置过夜。

通过将 9 毫升放入置于标准管炉中的 0.5 英寸直径的钢管中而将吸附剂部分激活。以 385 毫升/分钟的速率将 80%氮和 20%氧的混合物输送通过该床，同时执行如下温度程序。将吸附剂管保持在 30℃为时 30 分钟，然后，以 1.2℃/分钟的速率将温度升至 400℃。然后将吸附剂柱保持在 400℃为时 4 小时，然后，在取出之前使之冷却至室温。冷却之后，将该柱转移至用氮吹扫过的干燥箱中用于随后处理，以便防止再次吸附水份。

通过该方法制得的沸石吸附剂，在此描述为 AgLiNaKLSX。在沸石结构中，被 Li,Ag 和 Na+K 占据的总可离子交换位置的份数分别为 0.59，0.39，和 0.03。就先前用来描述吸附剂的通式(即 $Li_xAg_yM_zX$)而言，x=0.59，y=0.39，z=0.03。对于该吸附剂的试样而言，利用微粒学的 ASAP2010，在 0，23，45 和 70℃的温度下，测量氧、氮和氩的纯组份吸附等温线。等温线数据列于图 3、4 和 5 中。

亨利定律常数是根据等温数据确定的,而选择性是根据适当常数的比来计算的。计算得到的选择性如下：氩/氧，1.2；氮/氧，9.7；氮/氩，8.3。利用非线性最小二乘法，等温数据与双中心兰格缪尔吸附等温模型相符。

实施例 2

利用上面确定的等温数据和选择性，利用吸附柱模拟器 SIMPAC，就三种不同的原料组合物，模拟双床压力摆动吸附循环。原料温度为 100°F。在模拟时使用的循环持续时间为 60 秒，它是在 5 帕斯卡和 20 帕斯卡之间的压力下操作的，并且所述循环包括如下步骤:

(a)进料(23.5 秒)

(b)减压(3.5 秒)

(c)减压/排空(3 秒)

(d)排空/清洗(27 秒)

(e)再加压(3 秒)。

在模拟中每个床的体积均包括靠近入口的、市场可得到的 LiLSX 吸附剂层，其占总床体积的 25%，还包括实施例 1 的 AgLiNaKLSX 吸附剂层，其占总床体积的 75%。对循环进行操纵，以便生产出包含 99% 体积氧的高纯度产品。

就三种原料组合物的每一个，确定其氧回收率和相对产率，并将结果概述于表 1 中。将氧回收率定义为在以产品回收的原料气体中氧的百分比。产率定义为氧的生产速率。

表 1

双-床循环模拟的数据

原料组合物，体积%			氧的回收率，%	相对产率
氧	氩	氮		
20.95	0.93	78.12	11.2	1.00
90.00	4.01	5.99	4.8	1.03
95.00	5.00	0.00	4.3	0.92

该模拟的结果表明：当原料气体不含氮气时,氧回收率和相对产率均是最低的。这表明：优选的是，原料气体包含至少一些氮气。

在实际应用中，原料气体(如空气)中较高的氮浓度对于高氧回收率而言是优选的。这在 PSA 体系的操作中可能是有益的，该体系要求将用于原料气体压缩的动力降至最小。在动力相对不太重要的模拟中(例如在更小的 PSA 体系中)，更高的产率可能是优选的，并且可能利用更低的氮原料浓度来实现。然而，令人惊奇的是，在原料气体中没有氮将导致明显更低的氧产率。

表 1 的 90%氧的原料流例如可能由对空气原料进行操作的 PSA 或 VSA 体系提供。当对 90%体积氧原料流进行操作时，副产物流包含 89.5%体积的氧,它将提供中等纯度氧的副产物流，也可以用作对空气进行操作的 PSA 或 VSA 的清洗气体。

实施例 3

利用同样的模拟方法和如实施例 2 的吸附剂性能进行另外的模拟。以 99%体积氧的产品纯度，确定生产率(即生产速率)，以便改变两个吸附剂层的相对体积，其中，AgLiNaKLSX 层的%体积从两层总体积的 0%改变至 100%。

结果列于图 1 中，图 1 表明：AgLiNaKLSX 层的%体积应当大于约 35%体积，优选在约 50%体积和约 75%体积之间。在低于约 35%体积时，不能以实际生产量取得 99%体积氧的产品纯度。在大于约 75%体积时，能够容易地取得希望的产品纯度，但是，当考虑到相对于 LiLSX，AgLiNaKLSX 潜在更高的成本时，在经济上可能是不利的。由模拟的浓度分布表明：当 AgLiNaKLSX 层的%体积低于两层总体积的约 35%体积时，氮穿透进入该层将不会发生。而在较高体积百分比的 AgLiNaKLSX 层时，确实将发生氮的穿透。

实施例 4

利用同样的模拟方法和如实施例 2 中使用的吸附剂性能，进行另外的模拟。在两个吸附层总体积的 0%和 100%之间改变 AgLiNaKLSX 层的体积，从而确定氧产品的纯度和回收率。模拟结果列于图 2 中。

由图 2 可以看出：在较低产品纯度(在约 96%体积以下)时，在没有 AgLiNaKLSX 第二层时，优选的吸附剂是 LiLSX。在该产品纯度以上，可以看出的是，不能单独使用 LiLSX，由于该吸附剂相对氧对于氩没有选择性，因此这与所期望的是一致的。在约 96%体积氧以上时，氧回收率与体积% AgLiNaKLSX 的关联将逆转，并且更高体积的 AgLiNaKLSX 是优选的。然而，可以看出的是，在 75%体积和 100%体积之间的氧回收率差可以忽略。AgLiNaKLSX 的优选量在 50%体积和 75%体积之间，这与实施例 3 的结论相同。

以上面列出的结果为基础，可以推断的是，在生产 96%体积氧纯度以上的氧产品时，在双层 LiLSX/AgLiNaKLSX 吸附器中，使用较高

体积%的 AgLiNaKLSX 是优选的；并且，由 LiLSX 的氮穿透对于这些高氧产品纯度的 PSA 体系的总体性能而言是有益的。

在前面已完整地描述了本发明的主要特征。本领域熟练技术人员能够理解本发明并且在不违背本发明基本精神下的情况，在不脱离下面权利要求书的范围和等同物下，对本发明作出各种改进。

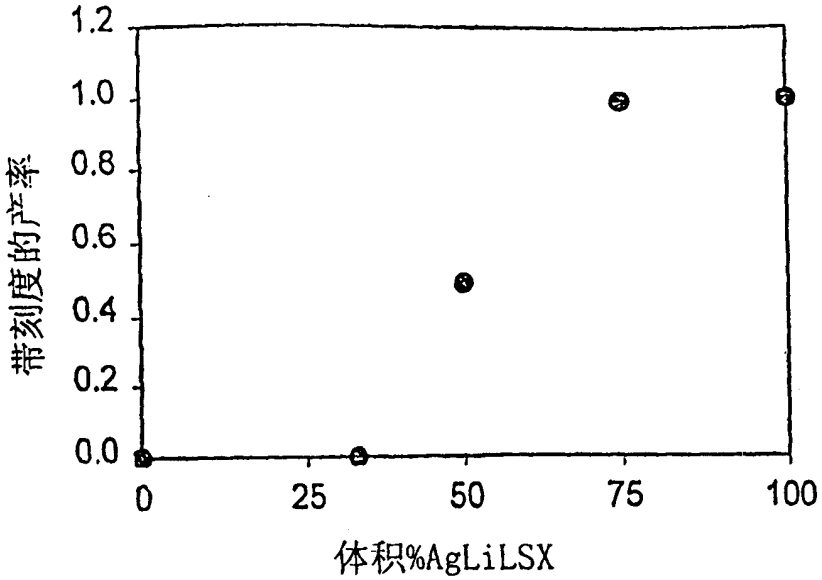

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
带刻度的产率
0
25
50
75
100
体积%AgLiLSX

图 1

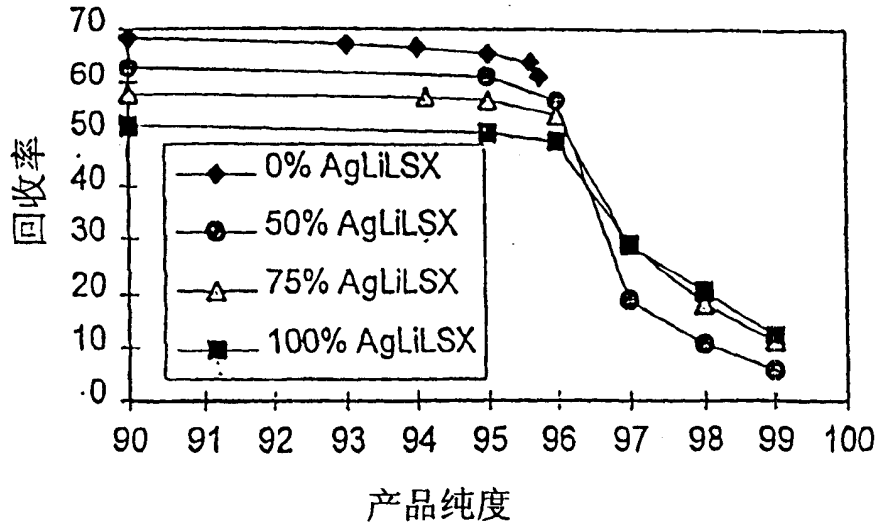

70
60
50
40
30
20
10
0
回收率
0% AgLiLSX
50% AgLiLSX
75% AgLiLSX
100% AgLiLSX
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
产品纯度

图 2

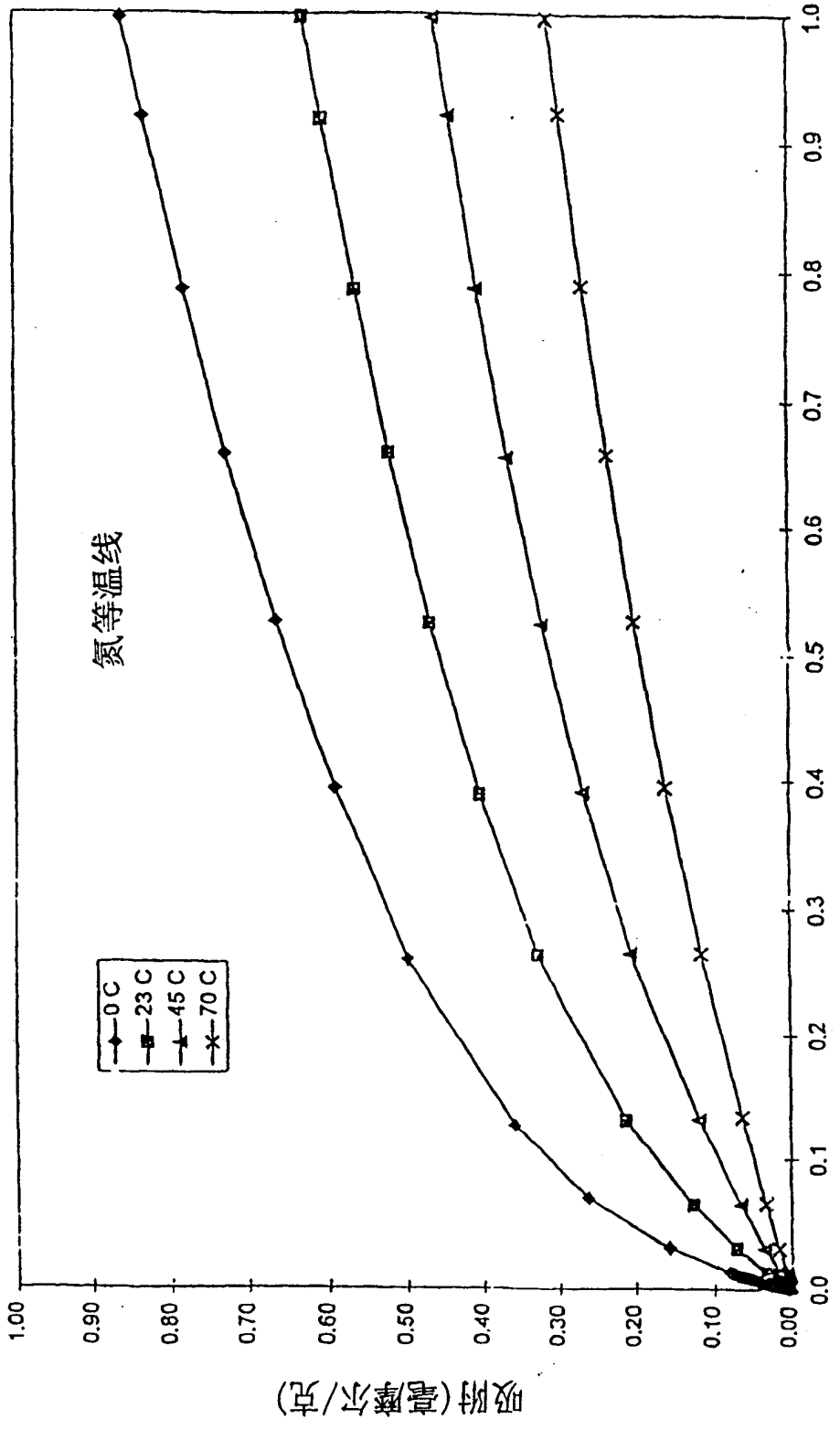

氮等温线
0 C
23 C
45 C
70 C
吸附(毫摩尔/克)
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
压力(大气压)

图 3

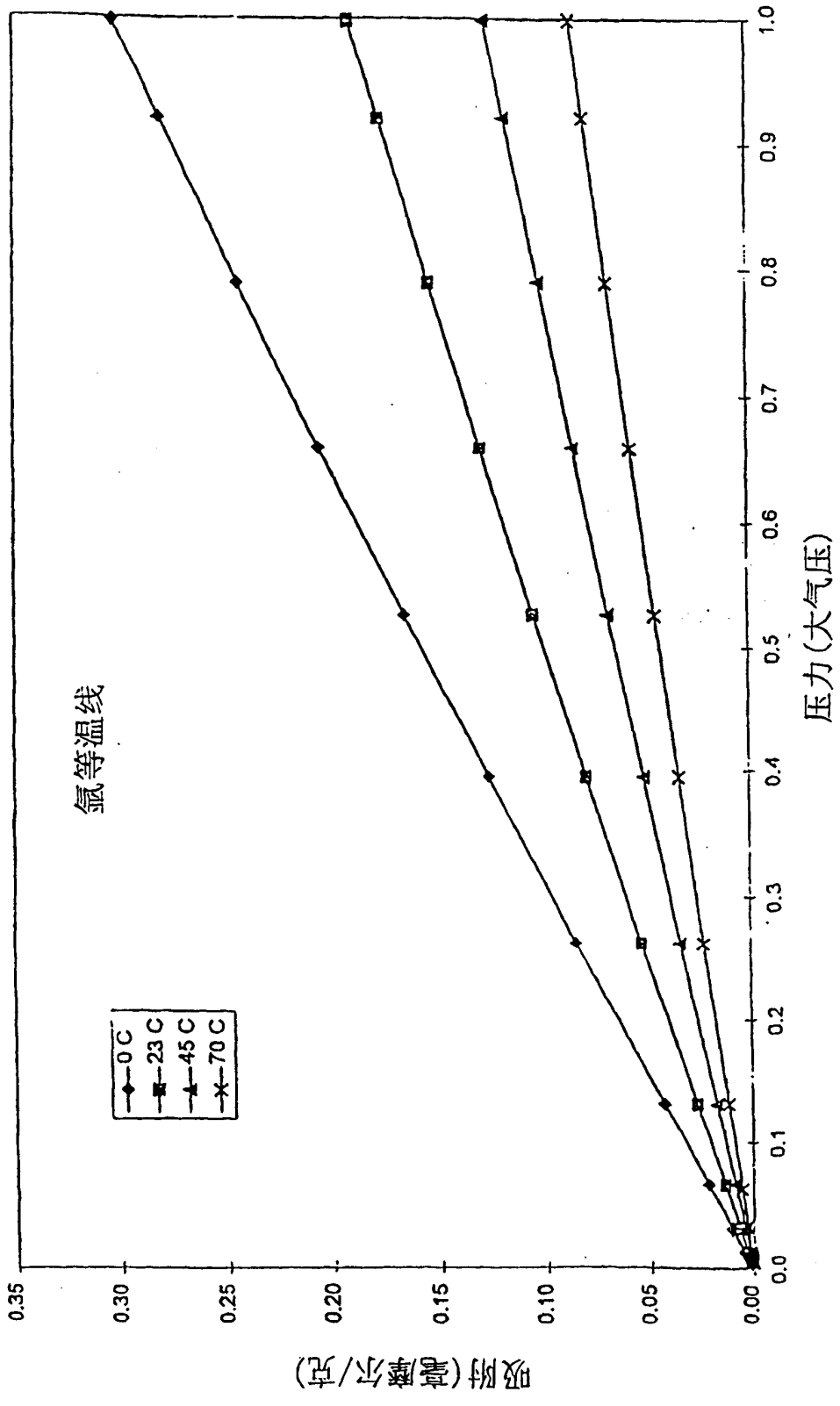

氩等温线
0 C
23 C
45 C
70 C
吸附(毫摩尔/克)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
压力(大气压)

图 4

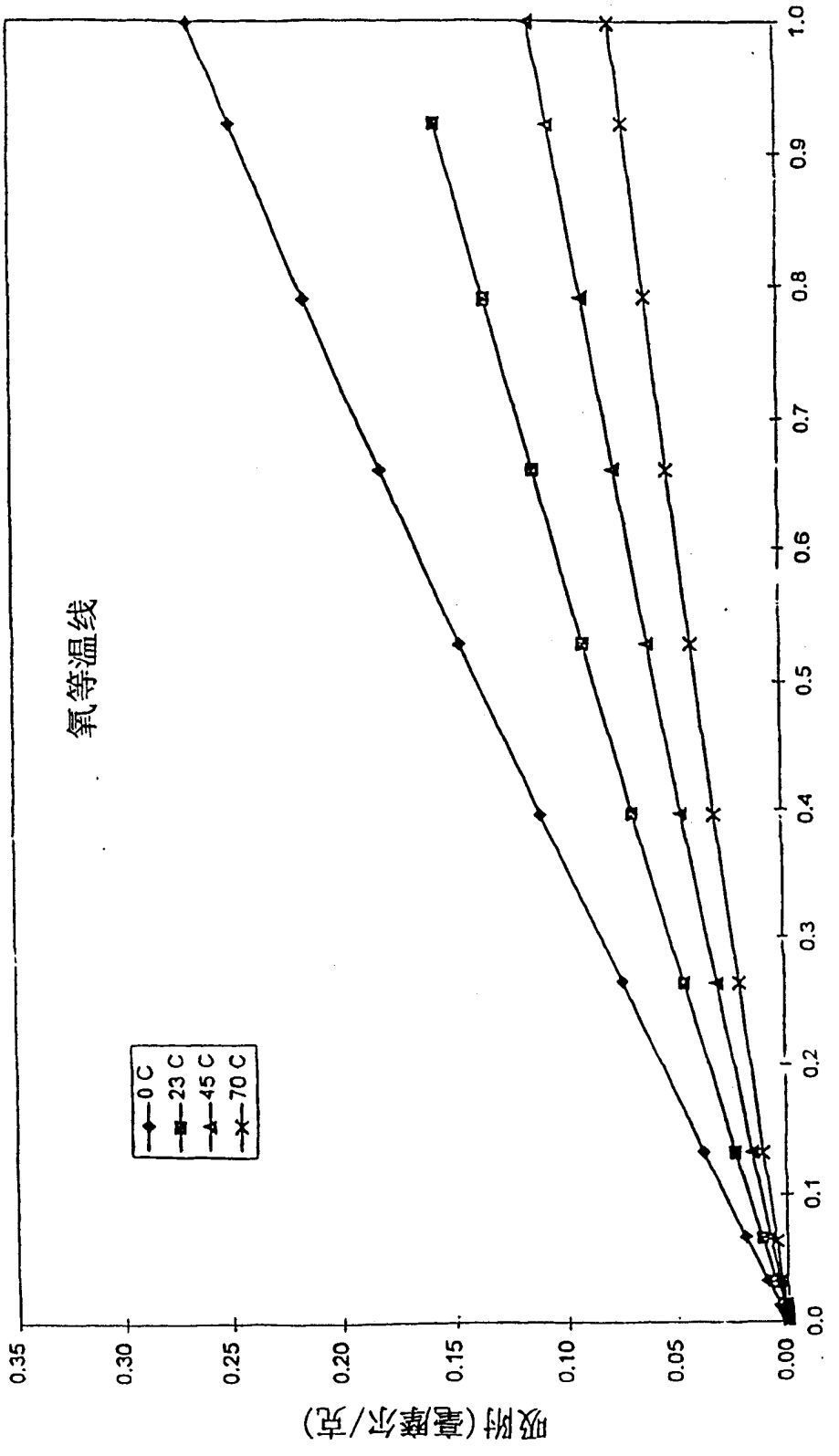

氧等温线
0 C
23 C
45 C
70 C
吸附(毫摩尔/克)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
压力(大气压)

图 5