



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104555.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01D 53/04

[45]授权公告日 1995年9月27日

[24]颁证日 95.7.8

[21]申请号 91104555.4

[22]申请日 91.5.29

[30]优先权

[32]90.5.30 [33]US[31]530,285

[73]专利权人 联合碳化工业气体技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 弗雷德里克·W·莱维特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

B01J 20/18

代理人 卢新华

C01B 13/02 C01B 21/04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用变压吸附进行空气分离的改进方法

[57]摘要

本申请公开的 PSA 空气分离方法, 使用了低吸附/脱附压力比, 同时使用了特殊的吸附剂, 该吸附剂在高值吸附压力下能够理想的吸附氮气, 并且在低值脱附压力下能够容易地释放所述的氮气以将其排出。

## 权利要求书

1.一种用于空气分离的变压吸附方法,采用的变压吸附系统含有至少两个吸附剂床,其中的吸附剂材料能够从进料空气中选择性吸附氮气,使氧气和氩通过并从该床排出,所述的方法包括:在循环的基础上,在高值吸附压力进行吸附,并在低值脱附压力进行脱附,改进之处包括在低于大气压力循环条件下进行所述的吸-脱附过程,其中所述的高值吸附压力处于或略低于大气压,所述的低值压力低于大气压力,吸附/脱附压力比的范围为1.4:1至4:1,所述的吸附剂材料含有NaX沸石吸附剂,该吸附剂含有用锂交换的NaX,它有至少88%的 $AlO_2$ 四面体单元与锂阳离子缔合。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述NaX骨架 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比小于3.0。

4.如权利要求3所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.0至2.5。

5.如权利要求4所述的方法,其中所述的锂交换程度至少为95%。

6.如权利要求4所述的方法,其中所述的锂交换程度为97%。

7.如权利要求5所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.0。

8.如权利要求5所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.5。

9.如权利要求7所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

10.如权利要求8所述的方法,其中所述的压力比为2:1至4:1。

11.如权利要求1所述的方法,其中所述的吸附剂含有NaX沸石吸附剂,该吸附剂通过在提高的温度下苛性浸泡进行改性,以提高其中的沸石含量。

12.如权利要求11所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

13.一种用于空气分离的变压吸附方法,采用的变压吸附系统含有至少两个吸附剂床,其中的吸附剂材料能够从进料空气中选择性的吸附氮气,使氧气和氩通过并从该床排出,所述的方法包括:在

循环基础上,在高值吸附压力下吸附,并在低值脱附压力下脱附,改进之处包括在贯穿大气压循环条件下进行所述的吸-脱附过程,其中所述的高值吸附压力高于大气压,所述的低值脱附压力低于大气压,吸附/脱附压力比范围为1.4:1至4:1,所述的吸附剂材料含有NaX沸石吸附剂,该吸附剂含有用锂交换的NaX,它有至少88%的 $AlO_2$ 四面体单元与锂阳离子缔合。

14.如权利要求13所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

15.如权利要求14所述的方法,其中所述的吸附剂含量有用锂交换的NaX,它的至少88%的 $AlO_2$ 四面体单元与锂阳离子缔合。

16.如权利要求15所述的方法,其中所述NaX骨架 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比低于3.0。

17.如权利要求16所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.0至2.5。

18.如权利要求17所述的方法,其中所述的锂交换程度至少为95%。

19.如权利要求17所述的方法,其中所述的锂交换程度为97%。

20.如权利要求18所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.0。

21.如权利要求18所述的方法,其中所述的 $SiO_2/Al_2O_3$ 摩尔比为2.5。

22.如权利要求20所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

23.如权利要求21所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

24.如权利要求13所述的方法,其中所述的吸附剂含有在提高的温度下通过苛性浸泡进行改性的NaX沸石吸附剂,通过苛性浸泡提高其中的沸石含量。

25.如权利要求24所述的方法,其中所述的压力比范围为2:1至4:1。

26.一种用于空气分离的变压吸附方法,采用的变压吸附系统含有至少两个吸附床,其中的吸附剂材料能够从进料空气中选择性的吸附氮气,使氧气和氩通过并从该床排出,所述的方法包括:在循环的基础上,在高值吸附压力下进行吸附,并在低值脱附压力下进行脱附,改进之处包括在超大气压条件下进行所述的吸-脱过程,其中所述的高值吸

附压力高于大气压,所述的低值脱附压力处于或略高于大气压,吸附/脱附压力比范围为 1.4:1 至 2.5:1,所述的吸附剂材料含有 NaX 沸石吸附剂,该吸附剂含有用锂交换的 NaX,它有至少 88% 的  $\text{AlO}_2$  四面体单元与锂离子络合。

27.如权利要求 26 所述的方法,其中所述的压力比范围为 2.0。

28.如权利要求 26 所述的方法,其中所述吸附剂含有用锂交换有 NaX,它的至少 88% 的  $\text{AlO}_2$  四面体单元与锂离子络合。

29.如权利要求 28 所述的方法,其中所述的 NaX 骨架  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比低于 3.0。

30.如权利要求 29 所述的方法,其中所述的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.0 至 2.5。

31.如权利要求 30 所述的方法,其中所述的锂交换程度为至少 95%。

32.如权利要求 30 所述的方法,其中所述的锂交换程度为 97%。

33.如权利要求 31 所述的方法,其中所述的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.0。

34.如权利要求 31 所述的方法,其中所述的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.5。

35.如权利要求 26 所述的方法,其中所述的吸附剂含有通过在提高温度下苛性浸泡进行改性的 NaX 沸石吸附剂,通过苛性浸泡提高其中的沸石含量。

本发明涉及的是变压吸附方法,更具体地说,它涉及的是用于空气分离的强化变压吸附方法。

在众多的化学方法、炼油、金属生产和其它工业操作中,都以各种各样的目的使用了高纯度的氧气和氮气。高纯度氮气用来清洗、覆盖、提供金属处理气氛和其它目的。高纯度氧气用于化学方法、炼钢厂、造纸厂、制铅和玻璃操作及类似用途。氮气和氧气产自空气,典型的是通过低温蒸馏法来制备。这类方法是非常有效的,特别是应用于制备大量气体,但同时它们也需要使用复杂、昂贵的低温处理设备。变压吸附(PSA)方法特别适合于这种空气分离操作,特别是应用于制备少量气体,而这种情况下低温空气分离设备从经济上考虑是不可行的。

在所述的 PSA 方法中,就应用于空气分离来说,进料空气通常被输送至吸附床,该床能够选择性吸附氮气,并且在高值吸附压力下,氮气是空气中更易吸附的组分。氧气,做为空气中不易吸附的组分,从该床通过并排出,之后将该床降压至低值脱附压力下,使所述的氮气脱附,并且当在该床继续进行循环吸附-脱附操作时,在引入另一份进料空气之前,先将脱附的氮气移出。本领域的技术人员容易理解,PSA 方法一般在多床系统中采用,进行所需 PSA 处理程序的每一个床在循环的基础上与在该系统中其它床中这种程序的执行过程相关联。

一个典型的 PSA 空气分离处理循环由四个步骤组成:即,(1)使进料空气输送至该床的进料端,在高值吸附压力下对氮气进行选择性吸附,使氧气从该床的另一端即排料端排出;(2)降低该床压力或使该床“放气”至低值吸附压力,使氮气脱附并从该床的进料端将其移出;(3)通过从该床的排料端向该床中引入清洗气流进行清洗,使得氮气进一步脱附并将其从该床的进料端移出;(4)使该床重新加压至高值吸附压力,当连续操作时,使另一份进料空气输送至 PSA 系统,在循环的基础上重复这些程序。已经公知对于这类 PSA 方法有各种各样的改进,如用辅助处理步骤,例如包括采用完全或部分压力平稀步骤使压力恢复,以及在特殊的 PSA 处理循环中省去其它步骤,例如清洗步骤。

在基于从空气中选择性吸附氮气的 PSA 方法中,在该 PSA 系统的吸附床中采用的是商业上可得到的能从空气中选择性吸附氮气的吸附剂材料。公知的分子筛,例如 13X, 5A, 和 10X 以及丝光沸石是可以方便地用于这类 PSA 空气分离方法的吸附剂材料的有代表性的例子。分子筛材料一般倾向于表现出有大的内表面,因而从空气中选择性吸附氮气的的能力高,而且它们在本质上是极性的,该性能导致相对于氧气来说能选择性吸附氮气。这类分子筛材料有复杂的“骨架”结构,这些结构可以许多不同的结构变态存在。还有,在沸石分子筛中所固有的极性离子可以通过离子交换方法进行改性。这样,在现有技术中存在有许多不同的分子筛吸附剂材料,这些材料可在不同程度上满意地用于 PSA 空气分离方法。相对于氧气来说,对氮气的

选择性或优先吸附可以用“分离因数”加以定量。本领域一直在着力开发特殊的吸附剂材料，使其在空气分离操作中具有高分离因数，同时使其选择性吸附氮气的吸附能力高。

八面沸石型沸石 X 的钠型式经常有利的用于 PSA 空气分离方法。有人建议，通过用二价离子替换钠离子可以改进对氮气的吸附。McKee 的 U.S.3, 140, 932 公开了 CaX, SrX, BaX 和 NiX 具有氮气相对于氧气的高分离因数。Sircar 等人的 U.S.4, 557, 736 公开了用 Ca 和 Sr 二元离子交换的 X-沸石在超大气压力下具有对氮气特别高的吸附能力，在其优选的实施例中，5—40%的阳离子是  $\text{Ca}^{++}$ ，60—95%的阳离子是  $\text{Sr}^{++}$ 。

上面提到的 McKee 专利考虑了沸石 X 的各种碱金属阳离子型式的相对优点，指出  $\text{Li}^+$  型式对于从空气中选择性吸附氮气是优异的。发现这种型式的吸附剂具有高吸附能力，即使在温度为  $0^\circ\text{C}$  时，测量到氮气相对于氧气的分离因数为 6.8。更进一步讲，随着温度的升高，实际上负载分离因数增高。最近，Chao 的 U.S.4, 559, 217 公开了高程度锂交换的沸石 X，其中至少 88%的阳离子部位为  $\text{Li}^+$  所占据，在通常的 PSA 方法操作中，该沸石从空气中吸附出氮气的分离因数比预想的值还高，在一个大气压吸附压力和环境压力的条件下，其分离因数高达 10.9。再有，还发现在 1500torr 时与 150torr 相比，在吸附材料上氮气的载荷是非常不同的。

因而在本领域公知，为强化从空气中对氮气的选择性吸附，可以对所需吸附剂材料的沸石结构进行各种各样的改变。通过应用这些改性的吸附剂，就能够改进 PSA 空气分离方法的吸附步骤。这虽代表了在本领域的理想发展，但不尽人意的是它不能必然导致对整体 PSA 空气分离方法的改进。在高值吸附压力条件下倾向于更有效的并且选择性更高的从空气中吸附氮气的吸附剂，同时也倾向于在低值脱附压力条件下更强的保持所吸附的氮气。再者，PSA 方法的整体费用和效率如同该整体方法的吸附步骤是决定因素一样，同样也取决于该方法的脱附步骤。在真空条件下或在约大气压条件下进行脱附操作时，这一结论同样正确。

如果有效的利用吸附剂是唯一的可考虑因素，则理想的是在每一 PSA 循环的吸附床再生部分

中，选择性吸附的氮气能全部脱附，在所述循环的下一个继续的吸附部分过程中，使得吸附剂的全部载荷能力都可利用。在这类方法中，适用的最好的吸附剂是在要求的吸附条件下表现出最高氮气载荷能力和最大氮气与氧气分离条件的材料。全部脱附则需要很高的真空度。达到这样高的真空条件所需的设备费用非常高，与这类操作相关的操作费用也很高。实际的 PSA 的工艺操作，特别是按理想能源效率设计的那些操作，必须在低值压力下来进行部分脱附的操作，所述的压力比完全脱附所要求的高度真空条件高许多。

为了满足工业活动更紧迫的需求，PSA 空气分离操作依赖于持续开发在实际操作条件下能选择性吸附氮气的先进吸附剂材料。随之而来的是，这类先进吸附剂材料的有效使用要求发展 PSA 操作细节，以达到整体 PSA 空气分离性能可满足实际工业操作的要求。如上所述，各种 PSA 工艺循环和细节在本领域都是公知的，可以理解，每一 PSA 系统和工艺循环的整体效率取决于它们的具体细节。然而，影响具体 PSA 操作的全部能量需求的主要因素是最大的高值吸附压力与最低的低值脱附压力之压力比。在降低费用，更有效的进行分离操作的总的方向上，已进行了多种开发，努力来改进 PSA 空气分离技术领域。Lagree 和 Leavitt 的 U.S.4, 810, 265 公开了用于从空气中制取氮气的二床真空 PSA 方法和系统，采用了并流产物清洗和逆流氧气清洗，是为了低能量消耗和投资费用而开发的，也已经提出了用于从空气中制取氧气的改进的真空 PSA 方法，利用了普通的工艺设备，投资费用低，并且该方法可以在相似于或低于其它工业 PSA 方法的能量消耗条件下进行操作。

尽管在用于将空气分离为氧气和/或氮气产物气流的 PSA 技术领域有了这些可观的进展，但在该领域仍然确实存在对更有效 PSA 空气分离方法的需求。为了满足现存和预计的工业应用对这类氧气和/或氮气产品的需要，要求必须开发更有效的方法来分离空气以制备高纯度氧气和氮气产品，特别是在消耗很少能量的条件下。

因而本发明的一个目的是提供一种用于空气分离的改进的 PSA 方法。

本发明的另一个目的是提供一种以有利的低能量消耗用于制备氧气（和氢）和氮气组分气流的改

进的 PSA 方法。

本发明进一步的目的是提供一种制备高纯度氧气的改进方法。

本发明再进一步的目的是提供一种用于空气分离的 PSA 方法，它能够达到很低的能量消耗，同时其投资费用相等于或低于与通常 PSA 操作相关的那些费用。

着眼于这些和其它目的，下面对本发明进行详细说明，在所附的权利要求中特别指出了它的新的特点。

用于制备氧气/氩和/或氮气的 PSA 空气分离方法，采用了有利的低压力比值，同时采用了特殊的吸附剂，它能在高值吸附压力下能够以氮气相对于氧气的高的贮存分离因数从空气中选择性吸附氮气，并且在低值脱附压力下它容易脱附并排出氮气。

本发明的目的是通过在含有特殊吸附剂材料的系统中以低压力比值进行 PSA 工艺循环得以实现的，所述的吸附剂材料在低压力比值的吸-脱附工艺条件下具有强化的性能。

与致力于在提高的高值吸附压力下达到高的吸附量，并在高度真空条件下基本上全部脱附的 PSA 方法相反，本发明的方法在低压力比值条件下进行操作。在本文所采用的，所述的该方法的压力比值为在 PSA 循环的高值吸附压力部分所达到的最高压力与该循环的低值脱附部分所达到的最低压力之间的比值。将可以看到使用这样的低压力比值会允许使用普通、价廉的吹风机和风扇，而不必需昂贵的压缩设备。

从空气中将氮气或氧气即氧气/氩的分离，通常的实践是仅依据于在高值吸附压力下和进料空气温度条件下高氮气负载和相对于氧和氩而言的高氮气选择性来选择吸附剂。在以高压力比进行操作的 PSA 循环中，这样的吸附剂选择方法是适宜的，因为在低值脱附压力下残余载荷相当低。使用高度真空即很低的脱附压力，或通过使用很高的吸附压力，或者两者同时使用，可以达到这样高的压力比值。这样的方法费用高，并要使用相当多的能量，因为采用了高压缩比值，并且需要昂贵的压缩机和/或真空泵。

使用低压力比值就比较简单了，而且费用降低，这是因为使用了较低的吸附压力，或者使用的

是低真空或接近环境的脱附压力。当采用低压力比时，所需产物例如氧气的收率降低，过低的收率可以使在能量消耗方面得到的收益丧尽，因为进料空气的量和必须处理的废气的量都要增加。低的收率值还导致要增加所需的吸附床尺寸。因而，当采用低压力比时，必须要达到可接受的高收率值。当采用低压力比时，在脱附步骤的终点时的残余氮气载荷占峰值载荷相当大的部分，除非采用大量的清洗气体。因而可看出，在吸附及脱附过程中，进料空气的更易吸附的氮气组分的载荷量和选择性是不可忽视的影响循环整体效率的重要因素。

PSA 循环是复杂、动态、非稳态的方法。从上面的讨论可以理解，低压力比的使用以及从中获得收益在实际的工业操作中并非可轻易实现。还已发现，低压力比的循环与高压力比的循环相比，前者在该循环的脱附和清洗，即再生部分所采用的逆流速率与该循环的进料-吸附部分中的并流流速之间限定的比值高于后者的相应值。结果是，获得的每单位产品必须压缩的气体量增加。低压力比循环所需的能量降低，但只有当采用低压力比循环时要压缩气体的量增加不太多才是如此。

由于上面这些所有因素，非常重要的所用的吸附剂要能够大量增加在降压操作时氮气的浓度，以使得进料与产品和废气与产品的流量比值可能保持最低。已经发现，在实际操作中，仅当采用特殊的吸附剂时才可以在低压力比值下操作时获得收益，即所用的特殊吸附剂能够在高值吸附压力下以高分离因数选择性吸附氮气，并且在应用了这样的低压力比值时所采用的低值脱附压力下，它还能够容易地脱附所述的氮气以便排出。

一般都期望用二价离子对钠离子进行交换以增加对氮气的吸附，在这里发明在实施本发明中适用的吸附剂是上面提到的沸石 X 的高度锂交换型以及沸石 13X 的苛性浸渍型。这是在比较实例中采用对绝热 PSA 操作的全循环计算机模拟而确定的。尽管本发明的目的之一是通过低压力比值的实际应用来降低 PSA 操作的能量和操作费用，但重要的还有，要考虑所需的吸附剂的数量，特别是如本发明 4 的实施在所用的吸附剂是特别材料时。吸附剂的需要量可以方便地用术语“床尺寸因数”即“BSF”来表达。在 PSA 方法中，BSF 代表了在产物气流一吨产物例如氧气所需要的吸附剂的数量，

BSF 与 PSA 循环时间成正比, 与在吸附剂上差动气体容量和产物如氧气的收率成反比。不幸的是, 当压力比值下降时, 一般收率和差动或 $\Delta$ 容量也随之降低, 这样使得 BSF 增大。另一方面, 氧气的收率主要取决于从该床的进料端排出的废气中氮气的平均浓度。当在本发明低压力比条件下通过采用的吸附剂使得这一浓度升高时, 则 BSF 趋向于变低。

#### 实施例 1

压力比为 21:1 的贯穿大气压 PSA 循环

在这一实施例中用钠 X (NaX 或 13X) 吸附剂, 高值吸附压力为 150kpa, 低值脱附压力为 7kpa, 压力比为 21/1, 对应于 15 吨/天的氧气产量这一循环的能量需求为 117kw, BSF 约为 671。这一实施例代表了典型的普通高压力比 PSA 空气分离操作, 其中在绝热 PSA 操作条件下, 用通常的吸附剂从进料空气中选择性吸附氮气。

#### 实施例 2

压力比为 6:1 的贯穿大气压 PSA 循环

使用的高值吸附压力为 150kpa 低值脱附压力为 25kpa, 压力比为 6:1, 在进料温度不低于 300°k 的绝热条件下, 得出了示于有 I 的比较结果。所采用的逆流清洗气体达到了这样的程度, 即达到氧气穿透最大流量的 80%。

表 I

吸附剂	贮存选择性	能量(kw)	BSF
NaX(13X)	2.67	100	914
CaX	5.23	178	1,174
NaX(c.d.)	3.68	94	379
LiX(2.5)	5.52	88	468
LiX(2.0)	7.03	79	386

所用的 NaX 材料是八面沸石型沸石的钠型式, 通常称为 NaX 或 13X, 与在实施例 1 中所用的通常的吸附剂相同。其它吸附剂代表了基本 NaX 的变态, 它们可以通过离子交换成其它特殊处理来制备。二价阳离子材料 CaX, 在现有技术中期望它能在高值吸附压力下增加对氮气的吸附量, 该材料的制法为将 NaX 中的 Na<sup>+</sup>离子用其一半数量的 Ca<sup>++</sup>离子来置换。以相似的方法用 Li<sup>+</sup>置换 Na<sup>+</sup>可以制备 LiX, 使得它的 95% 的 AlO<sub>2</sub> 四面体单元与锂离子缔合。LiX (2.5) 是指 Si/Al<sub>2</sub> 正常比为 2.5 的 LiX, 而 LiX (2.0) 是指经处理后

Si/Al<sub>2</sub> 比值降低至 2.0 的产物。NaX (c.d.) 代表在升高温度的苛性溶液中浸泡数小时的 NaX 型态, 所述的材料具有升高的沸石含量, 还确使荷性处理能从孔结构中除去残片, 使得吸附部位更易到达。应该指出, 上面的所有吸附剂在更高的活性即残余水含量更低时都表现出性能有所改进。

表 I 中 NaX 的能量需求量低于实施例 1, 即该值是 100kw 而不是 117kw, 表明低压力比循环的能量效率更高, 但当采用低压力比时 BSF 增加, 所有专门制备的吸附剂选择性都高于 NaX。尽管 CaX 有这样高的选择性, 但看到它的能量需求量和 BSF 值都高。能量需求量最低的是 LiX (2.0), 它的需求量比所述的 NaX 低 21%。

#### 实施例 3

压力比为 2:1 的贯穿大气压 PSA 循环

在 PSA 循环中采用与实施例 2 相同的五种吸附剂, 其高值吸附压力为 140kpa, 低值脱附压力为 70kpa, 即压力比为 2/1, 大大低于通常的 PSA 空气分离方法所采用的值。

结果如下:

表 II

吸附剂	贮存选择性	能量(kw)	BSF
NaX(13X)	2.82	91	3,069
CaX	3.65	176	3,706
NaX(c.d.)	3.73	79	835
LiX(2.5)	5.45	73	1,127
LiX(2.0)	7.73	66	830

表 II 的结果表明, 当压力比降至 2:1 时, 所有吸附剂的能量需求量都下降了。CaX 下降的量很小, 在这样的条件下它们仍然具有较高的能量因数。LiX (2.0) 和 LiX (2.5) 二者的能量需求量是理想的, 该值仅为实施例 2 的 6:1 循环能量需求量的 83—84%。可以看出在能量效率方面的收益是以在较低压力比时高许多的 BSF 为代价的。通过在实际应用中缩短时间可以在某种意义上将此缺陷抵消, 因为在循环整体的变压步骤中, 低压力比循环所需的时间较少。本领域的技术人员可以理解, 一般来说节省能量比 BSF 需求量是更重要的经济因素。

可以理解, 实施例 2 和 3 的贯穿大气压循环需要一个进料压缩机或压气机和一个真空泵。在某些情况下, 理想的是除去一个所述的泵。在应用低压

11

力比的本发明中,这是可以实现的,但当采用高压比时,这是不可行的。在高压比操作中,如果将脱附压力升高于一个大气压,以消除对真空泵的需求,则高值吸附压力必须很高,在这样高的压力下,大部分已知的吸附剂材料都表现出低劣的吸附特性。反过来,如果进料空气保持在大气压下,则脱附氮气需要高真空,这将需要使用昂贵的真空泵。当在低压力比条件下按需要除云一个泵时,则不存在这类限制。

#### 实施例 4

压力比为 2:1 的低于大气压力 PSA 循环

在 PSA 空气分离操作中,采用 100kpa (0.99atm) 的进料空气压力和 50kpa (0.495atm) 的脱附压力,其它方面与上述的实施例相同。得到如下的结果:

表 III

吸附剂	贮存选择性	能量(kw)	BSF
NaX(13X)	2.76	77	2,168
CaX	4.79	124	3,014
NaX(c.d.)	3.39	67	1,152
LiX(2.5)	6.58	65	1,045
LiX(2.0)	8.10	53	984

从表 III 的结果看到所有测试吸附剂的能量都有进一步的下降。LiX (2.0) 的能量需求量最低,仅为 LiX (2.0) 在 6:1 压力比的贯穿大气压循环中所需能量的 2/3,而且只是标准 NaX (13X) 吸附剂在典型的现有技术压力比 21:1 (如实施例 1) 中所需能量的 45%。应该注意,在大气压下, LiX (2.0) 表现出很高的吸附特性,如表 III 中选择性值所表示的。还应该注意, LiX (2.5) 和 NaX (c.d.) 也具有相当低的能量需求量和很低的 BSF 值。CaX, 二价阳离子交换的材料,与 NaX 材料相比对氮气的选择性有所强化,但具有很高的能量需求量和 BSF 特性。就上面所述的内容来说,这一点是不变的,即使用二价阳离子能强化选择性,但并非全部所需的特性,特别是节省能量,这在实际的工业操作中是需要的,并且通过实施本发明可以实现这一需求。

#### 实施例 5

压力比为 2:1 的超大气压 PSA 循环

在这些针对上面实施例所选择的比较试验中,采用了 204kpa(2.02atm)的进料空气高值吸附压力

12

和 102kpa(1.01atm)的低值脱附压力,得到 2:1 的低压比,其结果示于下面的表 IV。

表 IV

吸附剂	贮存选择性	能量(kw)	BSF
NaX(13X)	2.65	143	1,342
CaX	2.77	404	5,481
NaX(c.d.)	3.51	126	783
LiX(2.5)	4.82	123	1,012
LiX(2.0)	6.97	107	719

如表 IV 所示,与贯穿大气压和低于大气压循环相比,超大气压循环需要更多的能量。这与现有技术使用真空循环的总趋势是一致的。如上所述,典型的是高选择性吸附剂与深度真空脱附进料空气更易吸附的氮气组分组合使用。然而,可能会有外部因素使得便于(甚至在某些方情况下变为强制性的)使用不包含真空压力值的 PSA 循环,从表 IV 所列结果看到,利用 LiX (2.0) 材料得到了最低的能量、最小的床尺寸因数 (BSF)。还可注意到,在所有的测试条件下,所述的 LiX (2.0) 能提供最优的能量值,和几乎总是最低的 BSF。

在实施本发明中,采用了在低压力比条件下能够轻易地脱附氮气的吸附剂材料,使得在脱附流出气流中得到高浓度的氮气。如在上面实施例 1—5 中提到的比较试验的结果所表明, LiX (2.0) 是在本发明的方法中适用的优选的吸附剂。从 NaX 通过用一价的阳离子交换得到的其它吸附剂衍生物如 LiX (2.5), 或者通过苛性浸泡, 或者两种处理同时使用所得到的衍生物, 可以用来显著地降低在 PSA 循环操作中所需的能量, 同时得到优越的贮存选择性和床尺寸因数性能。

可以有利地用于实施本发明的沸石 X 的高度锂交换型, 它所含的沸石 X 吸附剂的骨架中  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比不大于 3.0, 并且它的至少 88%  $\text{AlO}_2$  四面体单元与锂离子缔合, 优选的是至少 95% 的所述  $\text{AlO}_2$  四面体单元与锂的离子缔合。更优选的是, 所述的锂交换程度为约 95% 至约 97%, 或者更高。这类特殊吸附剂材料包括但并非限于以下的材料, 例如优选的 LiX (2.0), 其中  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.0, LiX (2.5), 其中所述摩尔比为 2.5, 或者其它的材料, 其中所述的摩尔比为 2.0 至 2.5。如上面所指出, 在 chao 的专利 U.S.4, 859, 217 中对这类锂交换材料进行了详细

的叙述。

苛性浸泡的 NaX 材料包括经苛性处理的沸石型 NaX 吸附剂晶体，处理的目的是除去可溶性的、非晶体的残片，导致更多的暴露阳离子的易接近性增加，使得吸附容量更高，并更有效地利用吸附剂的孔系统。苛性处理典型地包括命名 NaX 材料与粘土粘结剂接触形成珠形物将特殊物加热至适宜的温度，例如约 1200 °F，接着用适当的溶液清洗数小时，例如用 2.5 (wt) % 的 NaOH，干燥并在加升至约 600°C 的温度锻烧。这些粘土变换和苛性溶液处理，还确信能将 NaX 沸石结构的缺陷加局部非晶区域，在形成吸附剂颗粒后，但在它们活化前，转化成晶态区域。一般使用高岭土型粘土，在 550°C 热处理后，所述的粘土转变成 meta-高岭土，随后用 NaOH 溶液（苛性浸泡）处理使得在形成吸附剂颗粒后开始的粘土粘结剂部分向沸石的转变全部完成，因而使沸石含量增加至理想的高水平，如超过 90%。

在实际的工业操作中，对于从空气中取氧气来说，在实施本发明时所采用的低压力比要根据所涉及的具体压力值而进行改变。对于低于大气压（真空）区域的操作而言，其中的高值吸附压力略低于大气压，采用的低压力比范围为约 1.4 至 4.0，优选为 2.0 至 4.0，以在工业实用中实现可观的改进。对于贯穿大气压循环，其中的高值吸附压力高于大气压，低值脱附压力低于大气压，一般可采用与低于大气压循环相同的压力比范围。在超大气压循环中，即高值吸附力高于大气压，低值脱附力处于或略高于大气压力，采用的低压力比的范围一般为约 1.4 至约 2.5，优选的为约 2.0，本发明在其各种实施例中通常采用的吸附压力可高达 1 或 2 大气压，脱附压力可低至约 0.25 至 1.0 大气压。

本领域的技术人员可以理解，在不偏离如后附权利要求所述的本发明范围的情况下，可以对本发明的细节各种各样的改变。这样从 NaX 与一价阳离子如钾交换，或通过苛性浸泡，或者两种处理组合使用所得到其它吸附剂衍生物也可以采用。同样，在给定的应用中根据需要，可以对采用的 PSA 系统和工艺循环进行改变。因而，对便于采用二床的 PSA 系统也可以使用含有三个或更多个床的系统。在实施本发明时，可以使用上面提到的典型 PSA 空气分离工艺循环，同时可以理解，也

可以采用对具体循环所需要的任何其它通常采用的 PSA 工艺步骤。上面提供的实施例是适于从空气中制取氧气的空气分离操作，使用的是所指出的选择性吸附剂氮气的吸附剂。在这些实施例中，氧气，进料空气中不易选择性吸附的组分，从所述的塔通过并排出。当氮气是所需要的产物的时，可以使用相同的吸附剂。氮气，更易吸附的组分，从吸附剂中脱附回收为所需要的产物。Lagree 和 leavitt 的专利 U.S.4, 810, 265 公开了这类 PSA-氮气操作的具体和理想的工艺循环，采用的是贯穿大气压循环和约 5:1 的压力比。在低压力下所脱附的氮气的一部分在高值吸附压力时被用于吸附床的并流清洗。对于这类并流置换循环的满意的操作来说，重要的是当床降压并叠组清洗时，吸附的氮气能轻易地释出。对于制备氮气的 PSA 方法和氧气为所需产物的 PSA 方法来说，都有相同的容易脱附的要求。对于制备氮气的操作，上面所述的低压力比范围一般都可应用，尽管可以理解，根据所需的产物是氧气还是氮气以及采用的具体 PSA 系统和方法的细节，为达到所需要的结果可以对要求的低压力比做一些变化。

可以看出，本发明的采用 PSA 技术进行空气分离的领域表现出显著的进步，本发明通过 PSA 系统和方法的有利利用，使得可以按低能量需求量和可接受的吸附剂利用水平制备氧气或氮气，这对于要求开发更有效的制备高纯度氧气和氮气产品的方法以满足工业操作需求，特别是对有利的低能量消耗量的需求做出了贡献。