



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 02148A

[43]公开日 1987年1月17日

[21]申请号 85 1 02148

[22]申请日 85.4.1

[71]申请人 联合碳化公司

地 址 美国康涅狄格州丹伯里

[72]发明人 A·富德勒

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金 罗 宏

[54]发明名称 用于中间产品回收的压力回转吸附

[57]摘要

一种用于实现中间产品回收的压力回转吸附方法。该方法在用气体进行置换步骤前，同时或随后用气体使多床吸附系统之间压力均衡。然后使用并流降压步骤实现中间产品回收。使用便利地从床回收的一部分中间产品气或较易吸附组分气，提供给吸附系统的其它床做置换气使用。

1. 一种用于分离不易吸附组分，中间吸附组分，较易吸附组分的原料气混合物的压力回转吸附方法，它把中间组分作为所需的产品回收，在一个至少含有四个吸附床的吸附系统中每个床在一个循环里进行的处理程序包括：

A) 在较高的吸附压力下把原料气混合物引入吸附床的加料端，不易吸附组分从该床的产物端排出，在较易吸附组分的拖尾吸附带的前沿，在床中建立所述中间组分的主吸附带；

B) 把基本上不含难吸附组分的置换气导入到床的加料端上，所说的中间吸附组分和/或较易吸附组分在所说气体中的摩尔浓度要大于在原料混合气体中浓度，所说的气体使难吸附组分先于中间吸附组分回收的开始而从床里完全被置换了；

C) 从床的产物端作为所需纯度的产品排出的中间吸附组分用来使床并流降压；

D) 并流降压和/或清洗床以除去床中较易吸附的组分；

E) 把床再加压到较高的吸附压力；

因而，中间吸附组分是作为具有所需纯度的独立产物被回收，而不是和难吸附组分一起，或和易吸附组分一起被回收，也不是与难吸附或易吸附组分一起作为废气流被回收。

2. 按照权利要求1的方法，其特征是，在把并流置换气引入床的加料端之前并流降压所说的床，从床的产物端除去难吸附组分。

3. 按照权利要求1的方法，其特征是，床并流降压从床的产物端除去不易吸附组分气，同时把并流置换气引入床的加料端。

4. 按照权利要求1的方法，其特征是，床并流降压，从床的产物端除去残留的不易吸附组分气，随后把并流置换气引入床的加料端。

5. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,床被逆流降压到较低的解吸压力以从中除去较易吸附组分。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,清洗床从中除去较易吸附组分。

7. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,床被逆流降压到较低的解吸压力和在这个较低压力下进行清洗,从中除去较易吸附组分。

8. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,转移一部分从一个床的产物端排出来的中间组分气,作为吸附系统中另一个床的置换气体。

9. 按照权利要求 1 中的方法,其特征是,从一个床的加料端移出易吸附组分气或其一部分,作为吸附系统中的置换气引入另一个床的加料端。

10. 按照权利要求 9 的方法,其特征是,从系统中除去一部分从床的加料端排出的较易吸附组分气。

11. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,在并流降压步骤(b)中从床的产物端释放出的不易吸附组分气被引入另一个床用于压力均衡。

12. 按照权利要求 2 的方法,其特征是,在并流降压中从床的产物端被释放出的不易吸附组分气被通入外面的贮罐中,在系统中做床的清洗气使用。

13. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,吸附系统包括四个吸附床,在一个循环中每个床依次进行下列处理程序:

A) 在较高压力下吸附;

B) 用基本上不含最难吸附组分的气体并流置换,仅一个床在给定的时间进行吸附一并流置换程序;

C) 用释放出的不易吸附组分气并流降压和把这种气体通入到另一个正在进行加压的床使压力均衡;

D) 用释放出的不易吸附组分气并流降压和这种气体通入外面的贮罐, 用于本系统床的清洗;

E) 通过中间组分从床的产物端的排出给床并流降压;

F) 逆流降压, 从床中除去易吸附组分;

G) 对床提供清洗气;

H) 在较高压力下与另一床进行压力均衡;

I) 加压到较高的吸附压力。

14. 按照权利要求 1 的方法, 其特征是, 吸附系统有五个床, 它有一个床用于吸附, 和另一个床用于整个处理过程的全部步骤中的并流置换步骤, 每个床进行下列处理程序:

A) 在较高压力下的吸附;

B) 并流置换;

C) 用释放出的不易吸附组分气并流降压, 以便通入另一个进行加压的床, 使压力均衡;

D) 用从床的产物端排出的中间吸附组分气并流降压;

E) 清洗或真空解吸以从床中除去较易吸附组分;

F) 通过从另一个并流降压床来的气使压力均衡;

G) 再加压到较高的吸附压力。

15. 按照权利要求 1 的方法, 其特征是, 在一个循环中每个床都依次进行下列处理程序:

A) 在较高压力下吸附;

B) 通过把基本上不含不易吸收组分的气引入到床的加料端来并

流置换；

C) 用释放出的不易吸附组分的气并流降压并通入本系统里另一个进行再加压的床，使床之间压力均衡；

D) 用从床的产物端排出的中间吸附组分气并流降压；

E) 并流降压从床的加料端除去较易吸附的组分；

F) 从系统里另一个开始在较高压力下的床把气体通入该床，来使压力达到均衡；

G) 把床加压到较高的吸附压力。

16. 按照权利要求 15 的方法，其特征是，在步骤 (C) 后用释放的不易吸附组分残留气使床进一步并流降压和把这种气体通入到外面的贮罐，以提供本系统做为床的清洗气，还包括用外面贮罐的清洗气对床逆流降压。

17. 按照权利要求 15 的方法，其特征是，不易吸附组分为氢气，中间吸附组分为 CO，较易吸附组分为富集的二氧化碳的气流。

18. 按照权利要求 15 的方法，其特征是，不易吸附组分为氮，中间吸附组分为 CO，较易吸附组分为 CO<sub>2</sub>。

19. 按照权利要求 15 的方法，其特征是，不易吸附组分为氢气，中间吸附组分为氩，较易吸附组分为 CO。

20. 按照权利要求 19 的方法，其特征是，中间吸附组分也包含氮。

21. 按照权利要求 16 的方法，其特征是，吸附系统至少由四个床组成。

22. 按照权利要求 15 的方法，其特征是，并流置换步骤 (b) 和并流降压步骤 (c) 同时进行。

23. 按照权利要求 22 的方法,其特征是,在同时进行的步骤(b)和(c)之后,用床的产物端释放出的残留气进一步并流降压和把这种气体通入到一个外面的贮罐,作为本系统床的清洗气。并进行清洗。

24. 按照权利要求 23 的方法,其特征是,不易吸附组分为氢气,中间吸附组分为 CO,较易吸附组分包含二氧化碳和甲烷。

25. 按照权利要求 15 的方法,其特征是,每个床在一个循环中依次进行下列处理程序:

A) 在较高压力下的吸附,任何给定的时候本系统的床仅有一个处在它的吸附步骤上;

B) 通过把基本上不含难吸附组分的气引入床的加料端并流置换;

C) 用释放的不易吸附组分气并流降压和把这种气体通入本系统的另一个床用于床间的压力均衡;

D) 用释放的不易吸附组分的残留气使床进一步并流降压和把这种气体通入到外面贮罐作为本系统床的清洗气;

E) 用从床的产物端排出的中间吸附组分并流降压;

F) 在清洗步骤中,把清洗气从外面的贮罐通入床,使该床减压到较低的解吸压力;

G) 把从本系统中处于较高压力下的另一个床的气通入到压力较低的床使压力均衡;

H) 使床加压到较高的吸附压力。

26. 按照权利要求 25 的方法,其特征是,吸附系统包含至少五个床;

27. 按照权利要求 25 的方法,其特征是,把一部分并流降压

步骤 ( E ) 中排出的中间吸附组分气作为步骤 ( B ) 的并流置换气。

28. 按照权利要求 27 的方法, 其特征是, 吸附系统至少包括五个床。

29. 按照权利要求 27 的方法, 其特征是, 不易吸附组分为氢, 中间吸附组分为  $\text{CO}$ , 较易吸附组分包含二氧化碳和甲烷。

30. 按照权利要求 27 的方法, 其特征是, 不易吸附组分为氢, 中间吸附组分为氢, 和较易吸附组分为  $\text{CO}$ 。

31. 按照权利要求 30 的方法, 其特征是, 中间吸附组分也包含氮气。

32. 按照权利要求 1 的方法, 其特征是, 每个床在一个循环中都依次进行下列处理过程:

A) 在较高压力下的吸附;

B) 用释放的难吸附组分并流降压, 和把这种气体通入本系统处于较低压力的正在进行加压的另一床, 以使床间压力均衡;

C) 通过把基本上不含不易吸附组分的气引入到床的加料端进行并流置换;

D) 用从床的产物端排出的中间吸附组分气并流降压;

E) 逆流降压从床的加料端除去易吸附组分气;

F) 把从本系统中处于较高压力下的另一个床的气体通入到压力较低的床, 使压力均恒;

G) 把床加压到较高的吸附压力。

33. 按照权利要求 32 的方法, 其特征是, 在步骤 ( C ) 后用释放出的不易吸附组分残留气使床进一步并流降压, 和把这种气通入一个外面的贮罐, 供本系统的床清洗用, 然后以外面的贮罐把清洗气

通入床进行逆流降压。

34. 按照权利要求 3 2 的方法,其特征是,在步骤 (E) 中,回收的一部分逆流降压气转移,用作本系统其它床的置换气。

35. 按照权利要求 3 2 的方法,其特征是,在步骤 (C) 后用释放出的残留的不易吸附组分气,使床进一步并流降压和把这种气通入到外面的贮罐提供给本系统的床做清洗气,并在完成并流降压步骤 (D) 后的整个逆流降压步骤 (E) 中从外部容器向床的产品端供给清洗气。

36. 按照权利要求 3 3 的方法,其特征是,吸附系统至少包含六个床。

37. 按照权利要求 3 2 的方法,其特征是,不易吸附组分氢气,中间吸附组分为 CO,所说的较易吸附组分为二氧化碳。

38. 按照权利要求 3 2 的方法,其特征是,不易吸附组分为氮气,中间吸附组分为 CO,较易吸附组分为二氧化碳。

39. 按照权利要求 3 2 的方法,其特征是,不易吸附组分为氢气,中间吸附组分为氩,较易吸附组分为 CO。

40. 按照权利要求 3 9 的方法,其特征是,中间吸附组分也包含氮。



## 用于中间产品回收的压力回转吸附

本发明涉及气体的提纯，更具体地说是涉及提高可吸附原料气体混合物的中间吸附组分回收的方法。

压力回转吸附 (PSA) 法提供了一种分离和提纯气体如  $H_2$  的非满意的方法。包含在原料气混合物中的气体杂质由 PSA 系统里的一个或几个吸附床选择性地吸附，吸附发生在几个处于较高吸附压力的床上，而选择性地可吸附的杂质通过把压力降低到较低的解吸压力进行解吸，如果需要的话，在重新加压到较高的吸附压力来吸附原料混合物中残留量的杂质之前，这些床可以在上述的较低压力下清洗以便进一步解吸和除去杂质，这样吸附系统中每个床的一个循环周期就完成了。

PSA 法一般用于多床系统，美国 WAGNER 专利 No 3430418，公开了一种 PSA 法和系统，其中，为实现一个特殊的 PSA 处理程序至少安排了四个吸附床，该程序包括：在较高压力下吸附，让床的空隙空间气从废气口或从产物端排出来，使床并流降压到中间压力，逆流降压到较低的解吸压力和重新加压到较高的吸附压力。WAGNER 公开了把释放出的空隙空间气从一个床直接通入另一个处于较低解吸压力的床的方法由此法使这两个床中的压力被均匀到中间压力，残留的空隙空间气可从要并流降压的床产物端释放出来在另一个床从它的较低解吸压力加压之前，用这样的空隙空间气提供给 PSA 系统里的该另一床作为清洗气，每一个床通过这样的压力均衡加压到中间压力后，通过把产物流出物逆流加到床的产物端使床从中间压力进一步被部分加

压。

在这个技术的进一步发展，FUDERER等的美国专利3986849公开了至少使用七个吸附床的PSA法，在同一个处理循环中PSA处理程序的所有阶段都是把原料气体混合物引入至少两个吸附床的加料端。在加压到较高的吸附压力之前每个床依次进行三个压力均衡步骤，这些步骤以特殊的方式进行，得到了较高的产品纯度。

正如一些专利的公开者描述的那样，这个PSA法是用于净化象 $H_2$ 那样的气体较满意而实用的工业方法，它具有能生产很高纯度产品的优点，例如纯度超过99.9%的 $H_2$ 。该PSA法可以用来处理一个宽范围的可用的气体原料。并且不限于用含氢的气流或其他的原料气流。该法不要求预处理或后处理作为该法的一部分。该法和其它的一般的杂质除去方法相比较，它避免了吸附剂的过度降解。此外，由于原气流和产品气流之间的压力降很小，因此，在一个或几个压力均衡阶段中，产品气流可以在吸附压力下进一步用于PSA系统的下一级，并且，可以把每一个床从较低解吸压力或中间压力加压到吸附压力，如上面表明的那样。

大家也知道在选择性吸附法的技术中，例如以上提到PSA法可以使用到一种气体混合物中回收较强地可吸附组分作为所需的产品，例如，PSA法可以使用到从含 $CO_2$ 的气体混合物中回收99%的 $CO_2$ ，该气体混合物中， $CO_2$ 作为较易吸附组分，和 $CO_2$ 一起的其它的例如 $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 等等作为不易吸附组分，当PSA法用于生产不易吸附组分的时候，用于这样目的的处理循环过程与上述的应用是基本相同的。

众所周知，当 PSA 循环过程用于含多组分的气体混合物分离时，不易吸附组分和/或较易吸附的组分在吸附和/或解吸步骤中可以回收，特别是混合物具有相对于较易吸附组分和不易吸附组分的中间吸附组分特征时，这取决于在 PSA 过程实现时的处理条件。因此，在一个含  $H_2$ 、 $Ar$ 、 $N_2$  和  $CO$  的气体混合物分离中， $H_2$  是不易吸附组分，而  $CO_2$  是较易吸附组分，高纯度的  $H_2$  可以被回收，而包括  $Ar$ 、 $N_2$  和  $CO$  的气体混合物的较易吸附组分从这里分离。同样，高纯度的  $CO$  可以作为较易吸附的组分被回收，而不易吸附的包含  $N_2$ 、 $Ar$  和  $H_2$  的气体混合物从这里分离大家知道使用 PSA 循环过程也能得到较轻的产物它包括不易吸附的组分  $H_2$ 、 $Ar$ ；也可能得到较重的产物，它包括较易吸附的  $N_2$  和  $CO$ 。

然而在本技术的实际应用中，中间吸附组分作为所需纯度的独立产物回收而不是作为：(一)不易吸附组分，(二)较易吸附组分，或(三)包含有不易和较易吸附组分的废气流部分加以回收，在这里使用的“中间吸附组分”，“中间组分”及“中间产物”术语是用于表示：单一的气体组分，或一种气体混合物中一个以上的这样的组分，这种气体混合物也包含有较易和不易吸附组分。在上面提到的气体混合物中，可以把希望回收的  $Ar$  作为中间组分，而把回收的  $H_2$  作为不易吸附组分， $CO$  和  $N_2$  的混合物作为较易吸附的组分。在其他情况下把希望回收的  $N_2$  作为中间组分，而  $H_2$  和  $Ar$  的混合物为不易吸附组分， $CO$  与残余的氮的混合物作为较易吸附组分。在另一变化的情况下，可以把希望分离和回收的  $Ar$  和  $N_2$  的混合物作为中间吸附组分，除  $H_2$  作为轻的不易吸附组分之外， $CO$  作为重的易吸附组分。迄今还不能使气体混合物的中间吸附组分以适合于一般的便利的 PSA 过程的方法进行分离和回

收。由于，对用于中间产品回收的这种便利的处理能力的研究，那些熟悉技术的人将会高兴地发现，改变现在工业上PSA操作，就可能有利于实现所需的中间产品的回收。

接近实现的能用于中间产品回收的这样的研究在欧洲专利说明书0008882中已经提出，它是由名字叫做Shivaji Sircar的在1981年12月30日公开的。其中公开了的是一种多组分原料气体混合物的分离，该混合物含有：第一关键组分、第二关键组分以及第三关键组分。为此目的提供了多床吸附系统，例如二床串联的吸附系统。所用的每对床都按照在上面提供的一般用的PSA处理技术中一个床的方式操作，原料气体混合物先通过这对床中的第一个床，然后通过另一个床，因此，第三组分吸附带在该对床的第一级床建立，而第二关键组分吸附带在该对床的第二级床建立，然后中断原料气混合物流，并且使二床间的气流停止，再使这二个床分别进行冲洗、产物还原和清理以及部分加压，然后再一次通入气流以进行最后加压和实现原料气体混合物的流动重复过程循环。当公开的方法用来回收中间产物时，复杂的处理步骤和在多床系统里成对吸附床的使用有关，它与带有管路、阀门、控制器及类似物的复合体一起限制了该方法的实际应用。在技术上仍需进一步提高改善PSA过程，使其能用确实方便的方法，容易地回收中间产物。

本发明的目的是提供一个能够实现中间产物回收的改进的PSA方法。

本发明的另一个目的是提供一个用适合于惯用的多床PSA系统的方式来回收所说的中间产物的方法。

本发明的第三个目的是提供一个PSA方法，该方法在从多组分

原料气混合物回收所需的中间产物时既便利又灵活。

考虑到这些和其它的目的在下文详细提出本发明，其新的特点在附加的权项中特别指出。

在 PSA 处理过程中，把一种原材料气体混合物中的中间吸附组分作为独立的产品回收，首先保证多组分原料气混合物的不易吸附的组分从一个吸附床中基本完全除去，然后通过并流降压步骤从床的产物端除去中间组分。在具有四个或者更多床的吸附系统内，对吸附系统的每一个床来说，在一个循环周期中用一部分在逆流降压中回收的较易吸附组分的气体，或一部分中间产物气体可以方便地作为上述置换气体引入床内，是特别希望采用的处理循环过程。

本发明的 PSA 方法和一般的 PSA 处理过程有关，该处理过程中吸附系统的每个床在一个操作周期中进行了较高压力吸附，利用以床的产物端释放出空隙空间气体并流降压到中间压力，利用以床的加料端释放出解吸气体逆流降压到较低的解吸压力，床清洗或不清洗，然后加压到较高的吸附压力。本发明的任务由下述方案完成：在含有不易吸附的组分，中间吸附组分和较易吸附的组分的原料气混合物的分离中，通过使用一个并流置换步骤，不易吸附的组分从吸附床中基本上完全除去。然后该床利用从床的产物端作为所需纯度产品排出的中间吸附组分被并流降压。对多床吸附系统，本发明是显而易见的，用于每床的置换气，通过在并流降压或逆流降压步骤中，系统中的这个或那个床释放出气体的部分转移而便利地获得。虽然其它适合置换的气体也可应用，但是如果可能的话，就整个 PSA 处理操而言，中间产物的回收是使用了。

专业技术人员懂得该 PSA 法的高压吸附步骤：它包含把原料气混

合物以较高的吸附压力引入吸附床的加料端。因此不易吸附组分通过床并由该床的产物端排出。在床中建立了一个或几个吸附带，而且，上述的吸附带也从加料端通过床向床的产品端方向移动。当原料气混合物含不易吸附组分、中间吸附组分和较易吸附组分的时候，上述中间吸附组分的主吸附带将建立，并且先于较易吸附组分的拖尾吸附带，通过床并向床的产品端或排放端移动。通过使用没有不易吸附的组分的并流置换气，其浓度为一克分子的中间吸附组分和/或较易吸附组分，不易吸附组分保留在吸附床的空隙空间，可在主吸附带前沿的前头从床中基本上完全置换出来，这样，中间吸附组分能够由床的并流降压作为所需纯度的产品从床的产物端排出来。正如在下面将要表明的，用于中间产品回收的并流降压步骤 就如愿实现了，此外，习惯上，使用一个或几个并流减压步骤释放空隙空间气，把它用在其他床的压力均衡或提供给这样一类床作清洗气。床的逆流降压是在中间产品回收步骤后进行的，如同一般的PSA处理过程那样。在一般的并流降压步骤或逆流降压步骤中从床中除去的气体或它的一部分气体引入另一床的加料端，用作置换气，很清楚，这些气体要被充分加压以便能从床的空隙空间置换不易吸附的组分。事实上，在每个床中存在的杂质吸附带或向着床的加料端移动或向床的产品端移动，释放出的气体被引入另一个床以便从该床便利地置换出不易吸附组分。

事实上，在每个床中存在的杂质吸附带或向着床的加料端移动或向床的产品端移动，释放出的气体被引入另一个床以便从该床便利地置换出不易吸附组分。

本发明可用于具有至少四个吸附床的每床PSA系统。尽管本发明也可以用于七个或更多床的较大的吸附系统，但是用于4~6个吸附床系统的优越性是可取的。也很清楚，象一般的操作那样，原料气是

在某一给定时间内或~~或~~通过一个床或至少通过两个床，这取决于本发明某一特定应用所需要的特殊的处理循环过程。也象一般操作那样，本发明可以使用 1、2、3 或更多的并流减压步骤，如果需要的话，在这些步骤中从床的产物端释放出的气体可用作压力均衡和提供清洗使用，就象上述表明的那样。因此，本发明在 PSA 处理循环操作中，回收中间产品具有所需的灵活性，这些操作过程基本上适合于建立的目标，并如在上面提供的专利中提出的那样有利工业应用，并且为本专业人员所共知。

在本发明的范围内包括分离含有不易吸附的组分，中间吸附组分和较易吸附组分的某一原料气体混合物。包含在一种或多种气体中的这些组分，对所使用的吸附剂和分离及回收所需的中间产品来说，具有相当相似的吸附特征。用 5 A 分子筛或者其它这样一类普通吸附剂，对一种含氢、氫、氮和一氧化碳的气体混合物来说，其中氢是最少被吸附的，氫比氢容易吸附，氮、氫容易被吸附，而在所有组分中一氧化碳最容易被吸附。应用本发明，氫、氮或者两者作为所需要纯度的中间组分来回收是十分合适的。为此目的，把原料气混合物引入处于较高吸附压力的吸附床的加料端，不易吸附的组分，即氢或氢和氫，从床的产品端除去。把一种基本上不含氢和浓度为 1 克分子的上述所说的氮和 / 或一氧化碳比原料气混合物中一氧化碳高的气体导入床的加料端，将残留在床的空隙空间及床本身之中的氢置换出来。该床也被并流降压以便从床的产物端将剩余的空隙空间气释放出来。这可在上述并流置换步骤前、步骤中、也可在该步骤后进行。熟悉本技术的那些人会懂得并流降压步骤和并流置换步骤的进行可以基本上完全从床中置换出氢，基本上完全置换是和某种特殊应用所确定的中间产物的纯度相一致的。然后床进一步并流降压释放出中间吸附组分，即：氫从床的产物端作为所需纯度的产品排出。随后床被逆流降压到

较低的解吸压力。从床的加料端除去的气中包含易吸附组分，该气的一部分作为加入到本系统内该床或其它床的加料端循环操作的并流清洗（CO-PUNGE）气或置换气。然后该床再次加压到较高的吸附压力。在床的并流降压操作中以床的产物端释放出的包含 $H_2$ 气体，在再次加压之前可用去清洗处于较低解吸压力的床，床的清洗也可以不经过单独的逆流降压步骤而按上法进行。当本发明的这种步骤完成成后，氢、氮或者它们的混合物就可作为中间组分按其所要求的纯度从原来的原料气体混合物中回收。

下面是本发明的另一个例子，希望通过使用本发明的PSA方法获得中等纯度的产品。即从压力为1.2~1.3巴的、组成为（摩尔%） $H_2$ ：6.2%，CO：3.1%， $CH_4$ ：1.5%， $CO_2$ ：3.5%和其它（包括 $N_2$ 和Ar）2%的部分氧化气中得到氢的含量不超过7%，一氧化碳的含量不低于7.5%的中等程度产品气。这个含CO的产品气可用来生产化学中间产品，其方法就是把CO燃烧使之生成 $CO_2$ ，含CO和 $CO_2$ （富集）的产品气被一种清洗气从这个生产化学中间产物的反应中清洗出来。这种清洗气含有CO大约5.5%， $CO_2$ 大约20~25%。该气体基本上不含氢，而且中间组分和较易吸附的组分的摩尔浓度都高于原来加入PSA系统的原料混合气中相应的浓度。因此就可以作为置换气从吸附系统内的床中置换出不易吸附的组分氢。为了实现这种分离，可以便利的采用四个吸附床的吸附系统，把含氢6.2%的原料气在1.2~1.3巴按顺序引入每个吸附床的加料端。本发明的具体实施是：在开始的原料吸附步骤后，进行并流置换和并流降压步骤以保证压力均衡和在所说置换步骤之后的清洗的进行。在并流降压步骤中压力降低到大约4.5巴。在这个步骤中用产品端回收的所需的富集了



CO 的中间产品气。使床进一步从 4.5 巴并流降压到 1.5 巴。床在加压到较高的吸附压力之前，逆流降压到 1 巴清洗，处理掉残留量的原料混合气。以便在所说的床中进行连续循环操作本发明的实用，在下面可以通过表 1，以本发明的四床系统为具体例子来说明。

表 I

床号	循环									
1	A / C		L	E	B D		D P	L	R	
2	L	R	A / C		L	E	B D		D P	
3	B D		D P	L	R	A / C		L	E	B D
4	L	E	B D		D P	L	R	A / C		

在这个表中，A 代表在较高吸附压力下的吸附步骤，把原料气混合物引入床的加料端，而不易吸附的组分从这样的产品端排出；C 代表并流置换步骤，把基本上不含不易吸附组分的气体引入床的加料端，以便从床中基本完全置换出不易吸附的组分；L 代表床的之间并流降压——压力均衡步骤，压力均衡步骤是指：在已完成其并流置换步骤的床和已经在较低解吸压力下清洗了的床之间的压力均衡；E 代表并流降压步骤，该步骤是释放出残留量的不易吸附组分的气体并把它通入一个外面的贮罐，用来为本系统的床提供清洗气，BD 代表并流降压步骤，用从产物端排出的中间吸附组分气，作为符合纯度要求的富集了 CO 的产品从床的产品端获得；D 代表逆流降压步骤；P 代表清洗步骤，使用以外面贮罐中抽出的气体；R 代表再次加压到较高的吸附压力。在本说明的例子的处理过程中，仅有系统中的一个床在

整个循环操作过程中的某一给定时间进行吸附——并流置换过程的程序。在本例中，可以得到中等纯度的氢气产品，即纯度为90~94%，它可以返回到主气流和部分氧化装置中。较易吸附的组分，CO<sub>2</sub>连同部分甲烷及没有在步骤BD中作为中间产品回收的CO一起在步骤D和P中除去。

以表中可以看出本发明这个实施方案的PSA循环过程是类似于一般的PSA循环过程，即只加入步骤C和BD完全适合于一般的处理过程。在中间组分CO的生产中，上面所描述的方法是非常有益的，正如上面所述从多组分原料气体混合物中生产中间组分CO的实际生产说明那样。

下面一个例子说明本发明在实用中灵活可用。上面例子所介绍的气体分离和中间产品的回收在五个床吸附系统中也能方便的进行，在这个系统中在任一给定的时间只有一个床吸附，而一部分中间组分作为置换气再循环到床的加料端。有一个床在给的时间内吸附并将中间成分的一部分作为置换气，再循环到床的输入端。在此实施方案中应用的处理循环过程在表II说明如下：

表 II

序号	循环									
1	A		C		L	E	BD		L	R
2	L	R	A		C		L	E	BD	
3	BD		L	R	A		C		L	BD
4	L	E	BD		L	R	A		C	
5	C		L	E	BD		L	R	A	

在表Ⅱ中，A、C、L、E、BD、P、R与上面表1例举的意义相同。可以看到，每个床依次进行：吸附；并流置换；并流减压——用更高编号的第三级床进行压力均衡，下一级床从较低的解吸压力加压；用释放出的剩余的不易吸附组分的气体进一步并流减压，并且把该气体通入到外面的贮罐中以便用作本系统床的清洗气；用从床的产物端排出的中间吸附组分气并流减压从外面的贮罐把清洗气引入到床的产物端，在清洗步骤中，床降低到较低的吸附压力，在清洗之前，不包括一个单独的逆流减压步骤；在起始压力较高的系统中，把气体从一个床引入上述床，进行压力均衡；并且把床加压到较高的吸附压力。由于在步骤C中使用了置换气，可以方便地转移或循环使用一部分在BD步骤中从床产物端排出的中间吸附组分气，用于加压和引入到床内作为步骤C的置换气。

再举一个本发明操作的实例，炼钢炉废气，其主要成分为：氮、一氧化碳、二氧化碳，可以经处理把CO作为所需的中间产品加以回收。该废气以克分子为基准计算，含15%氮、69%CO、16%CO<sub>2</sub>，将其通入由6个床组成的吸附系统，每床装入45%（体积）活性炭和55%（体积）13X型分子筛吸附剂。在较高吸附压力下，一个主要的CO吸附带就形成了，这个吸附带在拖尾CO<sub>2</sub>吸附带的前头沿每个床的产物端方向移动，而含有一些CO的不易吸附的组分氮，在床的产物端排出，排出的气体或者其中的一部分用作另一床加压，然后该床由释放出的不易吸附组分气即氮气并流减压，并通入起始压力较低的另一床进行加压，以使床之间压力均衡。然后该床用释放的剩余的不易吸附组分气进一步并流减压，把上述的该气体引入外面的贮气罐中，以便提供本系统中的床做清洗气使用。在上述表明的并流

减压步骤的同时，把基本上不含不易吸附组分的气体引入床的进料端，进行并流置换步骤。接着，用从床的产物端排出所需的 CO 中间组分进行进一步的并流减压，然后床逆流减压，以除去最易吸附的组分，即从床的加料端除出 CO<sub>2</sub>。这在此实施方案中，在下面的表Ⅱ作了说明，一部分逆流减压气转用来加压和用作本系统内另一床的置换气。然后，床由外面的贮罐内的清洗气清洗，之后，床加压到较高的吸附压力。

表Ⅱ

序号	循环					
1	A	LCE	BD	D	P	LR
2	LR	A	LCE	BD	D	P
3	P	LR	A	LCE	BD	D
4	D	P	LR	A	LCE	BD
5	BD	D	P	LR	A	LCE
6	LCE	BD	D	P	LR	A

表中，A、C、L、E、BD、D、P和R与表I意义相同。

在本发明的这个实施例中，可以看到在某个给定时间内仅包括一个床的吸附步骤的处理循环过程。原料气混合物引入到压力为9巴的床内，在并流置换中，床压减少到4巴并流减压——压力均衡和提供在步骤L、C、E中的清洗气。在并流减压步骤BD中，中间吸附组分CO被回收，压力进一步降到1~2巴，99%CO从床的产物端取出。因此逆流减压步骤D，是用从床的加料端释放出的大约含42%

$\text{CO}_2$  和 52%  $\text{CO}$  的气体逆流降压到 0.4 巴完成的。这种气体可以方便地加压和引入到本系统的另一床中，作为步骤 C 用的置换气。如表所示，在步骤 D 中获得的气体可以方便地用作本系统中第二级编号较高的床的置换气。例如，床 5 的步骤 D 的气体可引入到床 1 的步骤 C 中，而床 1 的步骤 D 的气体，可用作床 3 的置换气。至于把并流降压气体引入到外面的贮气罐，那些熟悉本工艺的人将会明显地发现，这种气体以间接压力均衡的方式加入到外面贮罐正好和直接压力均衡中气体直接从一床通到另一床的压力均衡方式相反，它是以柱塞流的方式加入到外面贮罐，以便保持组分气体断面的组成与从床中除去时相同。通过间接压力均衡方法，首先把加入到外面的贮罐的纯度最高的清洗气和加入到该容器中的纯度较低的气体分开地保留，接着，让上述贮罐释放出的气体通过气体加入端排出，先用纯度较低的气体，然后用纯度较高的气体，从而使得在所说的洗涤步骤的最后部分，能够用最纯的清洗气洗涤。排放的洗涤气的组成为 36.6%（摩尔）氮 24.4%（摩尔） $\text{CO}$  和 39.0%（摩尔） $\text{CO}_2$ ，它可用作燃烧气提高整个气体分离操作的效果。

要知道，在此处所述和前所说明的有中间产品回收的 PSA 过程中，细节上能作各种变化和改进，均没有超出从属权项中所提出的，本发明的范围。例如：使用的床数，使用的并流减压——压力均衡步骤的数目，这种压力平衡是否是直接的或通过外面的贮罐间接实现的，使用的置换气是外部气源供给的还是由部分中间产品转移过来的或是逆流减压气体，如同前面已有描述的各种实例，可根据情况及特定用途所需的产物而改变。同样，多组气分体的分离，需回收的中间组分及其所需的纯度，逆流减压的应用，有或没有洗涤，或用不用洗涤步

骤，有或没有逆流洗涤，用没用外面的气体贮罐提供洗涤气或轮换应用，以及按照一般的操作方法，并流减压——直接向另一床提供洗涤气，都在本发明范围之内。要意识到，PSA系统包括各种必需的管道，阀及其他控制元件，以实现象一般的PSA操作中，在适当的时候吸附床从一级到另一级的转换。也要意识到，只要使用了任何合适的吸附剂，它对原料气混合物中所含的各种成分的某些成分具有选择性，原料气混合物中含有不易吸附组分，中间组分及较易吸附组分，就能实施本发明。已知本办法和工业上能得到的合适的吸附剂包括沸石分子筛，活性炭，硅胶，活化氧化铝等。若要进一步了解在PSA操作中所采用的及适合本发明操作应用的各种已知的吸附剂，可参阅KIYONAGA的美国专利3176444及上述提及的各种专利。

从以上描述实例可以看出，本发明提供了一种从原料气混合物中分离和回收中间组分的高度实用的方法，用本发明的工艺方法能使一般的多床PSA过程更好地回收中间产物。即：避免了回收所需的中间组分而应用成对的床的工艺过程及机械上的复杂性，因此只需对现有的PSA处理过程作一些相当小的改进，即可实施本发明。最好的实施方案是，逆流减压气体或一部分中间产物顺利地循环，以用作并流减压——不易吸附组分置换步骤中的置换气这样就可使床在进一步逆流减压中回收所需的中间产物。至此，许多我们所希望的气体分离，如从碱性氧炉气体中回收CO就可能进入实际的工业操作，这些应用，对于PSA技术的发展，朝着工业上可行的途径，以满足工业界日益增长的气体分离或回收的需要，起了很大的推动作用。