离子交换型分子筛在氧氩分离中的应用研究

马梦瑶，刘蜀疆，盛毓强，安少杭，常印忠，陈占营*，李 奇，王世联

禁核试北京国家数据中心和北京放射性核素实验室，北京 100085

摘要：惰性气体氩（Ar）在日常生活、工业生产及核环境监测等领域有着重要应用，将 Ar 从复杂气体组分中选择性地快速高效分离纯化是其应用的关键。然而，氧（O_2）和 Ar 的分子尺寸及吸附扩散性质相似，并且 O_2 和 Ar 的沸点十分接近，非低温条件下的 O_2/Ar 分离十分困难。因此，O_2 与 Ar 的分离是其应用中必须攻克的难题。分子筛材料通过离子交换改性能够增强吸附质和吸附剂之间的相互作用，从而有效提高分子筛的 O_2/Ar 分离能力。本文对离子交换型分子筛材料在 O_2/Ar 吸附分离领域中的应用研究进行了系统总结和评述，结果发现碱土金属离子、Ce^{3+}、Co^{2+}等离子交换改性后的分子筛对 O_2 具有较高的吸附能力和选择性，而 Ag^+交换分子筛即载银分子筛具有独特的 Ar 吸附选择性。目前，常压下离子交换型分子筛材料的 O_2/Ar 分离系数均在 2.0 左右，这意味着常温常压下的 O_2/Ar 高效分离仍然具有挑战性。开发新型高吸附容量、高吸附选择性的 O_2/Ar 吸附分离材料仍然是未来的研究重点和趋势之一。

关键词：氩气；氧氩分离；分子筛；离子交换；载银分子筛

中图分类号：TQ424.25；TQ028.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253-9950（2024）05-0425-12

doi: 10.7538/hhx.2024.46.05.0425

Application Research of Ion-Exchange Molecular Sieves in Oxygen-Argon Separation

MA Meng-yao, LIU Shu-jiang, SHENG Yu-qiang, AN Shao-hang,
CHANG Yin-zhong, CHEN Zhan-ying*, LI Qi, WANG Shi-lian

CTBT Beijing National Data Centre and Beijing Radionuclide Laboratory, Beijing 100085, China

Abstract: Inert gas argon has important applications in the fields of daily life, industrial manufacture and nuclear environmental monitoring. The key to its application is to selectively and efficiently separate and purify Ar from complex gas components. However, the separation of O_2 and Ar at normal temperature is full of challenge due to their similar molecular sizes and adsorption properties as well as their close boiling point. In industry, high purity Ar is mainly produced by low temperature rectification, which is mature technology, but the equipment is large, high-energy consumption and explosive. Adsorption separation is a common method of gas separation. Molecular sieves are the most widely used material due to their huge specific surface area, aboudant pore structure and excellent adsorption properties. The silica tetrahedron in molecular sieve is electrically neutral, while the aluminum tetrahedron is electronegative, which makes it

收稿日期：2023-08-07；**修订日期：**2024-04-15

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (12205126)

* **通信联系人：**陈占营

necessary to use H^+ or Na^+ outside the molecular sieve skeleton to maintain electrical neutrality. In actual application, the interaction between adsorbent and adsorbent can be enhanced by ion-exchange modification of molecular sieve material, so as to effectively improve the O_2/Ar separation capacity of molecular sieve. In this paper, the application of ion-exchange modified molecular sieve materials in the field of O_2/Ar adsorption separation was systematically summarized and reviewed. The results show that the O_2/Ar separation coefficients of molecular sieves modified by alkaline earth metal ions like Ca^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} can reach about 2.0, while that of Ce^{3+}-exchanged X-type molecular sieve is as high as 5.9, it is an ideal adsorption material for O_2/Ar separation. However, the high separation coefficient is limited to the range of low partial pressure, and the O_2/Ar separation coefficient under normal pressure is below 2.0. The Ag^+-exchanged molecular sieves, namely silver-loaded molecular sieves, have excellent Ar adsorption selectivity. At present, the O_2/Ar separation coefficients of silver-loaded molecular sieve materials at atmospheric pressure are around 2.0, but the preparation cost of silver-loaded molecular sieves is high, and it is more suitable for small-scale separation applications, it means that the efficient separation of O_2 and Ar at normal temperature and pressure is still challenging. The development of novel ion-exchange modified molecular sieve materials with high adsorption capacity and high adsorption selectivity for the separation of O_2 and Ar is still one of the focuses and trends of future research projects.

Key words: argon; oxygen-argon separation; molecular sieve; ion-exchange; silver-loaded molecular sieves

惰性气体 Ar 被广泛应用于日常生活、工业生产和核环境监测中。由于其化学性质不活泼、绝热性好等特点，高纯 Ar 常用于填充灯泡、氩弧焊以及作为冶金工业的保护气等[1-2]。Ar 的放射性同位素 ^{41}Ar 和 ^{37}Ar 是涉核活动的重要指示性核素。反应堆的冷却系统及放射性流出物是 ^{41}Ar 的主要来源，低能加速器的构件和其周围的环境中也存在 ^{41}Ar[3-6]。通过分离富集核设施气体流出物中的 ^{41}Ar 并测定放射性同位素含量，可以监控周边核环境。此外，^{41}Ar 也经常被用作气体流量示踪剂，来监测工业生产过程[7]。地下核试验中核爆炸产生的中子与爆室围岩中钙同位素的 ^{40}Ca(n,α)^{37}Ar 反应会释放 ^{37}Ar[8-10]，^{37}Ar 沿着爆炸产生的裂隙或岩石原有裂纹逐渐迁移扩散至地表，对地下及地表空气中的 Ar 进行分离纯化并测量其放射性活度可为研判可疑核活动提供确凿证据[11-15]。因此，对大气环境中的 Ar 进行富集分离纯化具有重要的应用价值。Ar 的分离纯化需要将 Ar 从多组分气体（主要成分为空气：78%（体积分数，下同）N_2，21% O_2，0.934% Ar）中分离，其中最难分离的是 O_2，而 O_2 的存在会极大地干扰 Ar 的应用及其放射性测量。目前工业中主要通过低温精馏法来分离获得高纯度的 Ar[16-17]，此种方法工艺技术成熟，但设备体积庞大，气体压缩、冷却过程中的能耗巨大，设备成本高且危险易爆。吸附分离是一种常用的气体分离方法，主要利用多孔吸附分离材料对活性物质和杂质之间吸附能力的差异、使目的物与其它物质分离[18-20]。该技术的关键是高效吸附剂的选择，沸石分子筛作为传统的吸附材料，因其巨大的比表面积和丰富的孔道结构，具有吸附性能强、热稳定性高等优异性能，至今仍然是应用最广泛、研究最深入的吸附剂[21-24]。由于 Ar 的分子尺寸、沸点和吸附扩散等物理性质与 O_2 非常相似[25-26]，导致室温条件下的 O_2/Ar 分离十分困难。采用沸石分子筛吸附剂利用低温吸附、变压吸附以及动力学筛分等方法进行 O_2/Ar 分离的研究已有诸多报道[27-31]，但由于 Ar 和 O_2 在常规吸附剂上的平衡吸附容量差异较小，分离效果并不理想。采用离子交换对分子筛进行改性以提高 O_2/Ar 的分离能力成为了近年来 O_2/Ar 分离技术研究的热点之一。

本文综述了离子交换型分子筛材料在 Ar 吸附分离中的研究和应用现状，结合分子筛吸附材料及气体吸附分离原理，探讨了目前 O_2/Ar 吸附分离存在的问题和难点，并对 O_2/Ar 吸附分离材料研究趋势进行了展望。

1 分子筛及 O_2/Ar 吸附分离原理

分子筛是结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐，由硅氧四面体和铝氧四面体（TO_4 四面体）通过氧桥键

相连, 形成分子尺寸大小的孔道和空腔体系, 具有巨大的比表面积和丰富可调的孔道结构, 吸附容量高, 热稳定性、化学稳定性和水热稳定性良好, 具有分子筛分、吸附、离子交换以及催化等作用, 在气体分离领域应用十分广泛[32-35]。常见的沸石分子筛有 X 型、Y 型、A 型、L 型等系列, 晶体结构如图 1 所示。分子筛中的硅氧四面体为电中性, 而铝氧四面体为电负性, 通过阳离子平衡电荷后, 分子筛整体呈电中性[36-38]。分子筛骨架外阳离子一般为 H^+或 Na^+, 需要根据实际应用情况, 将 H^+或 Na^+交换为其他阳离子, 如 K^+、Ca^{2+}、Ag^+等, 使阳离子数目、大小和位置发生改变, 实现对分子筛性能的调控。

分子筛的内部具有较强的极性, 能与不饱和分子或极性分子发生强烈的静电相互作用, 或者通过诱导极化与吸附质产生较强的吸附作用[35, 39]。吸附质分子与分子筛之间的静电相互作用取决于吸附质分子的四极矩, O_2 具有弱四极矩(Q=0.11), 可与吸附剂表面产生非特异性和特异性相互作用, 例如偶极子和四极子取向、供受体键等。Ar 为非极性分子(Q=0), 化学性质不活泼, 极难与其它分子之间存在强相互作用或形成化学键, 与吸附剂表面仅通过非特异性相互作用, 通常为色散吸引, 吸附作用力较弱。通过对分子筛进行离子交换改性, 可以增大对 O_2 和 Ar 之间的吸附作用力差异, 达到混合气体分离的目的。例如极性弱的阳离子被极性强的阳离子置换后, 分子筛与吸附质之间的静电相互作用也会增强, 离子交换后的分子筛对 O_2 的吸附性能有所改善, 而对 Ar 变化不大。

分子筛的孔径大小也是影响吸附性能的关键因素[40-43], 孔径不同会引起吸附过程中吸附质分子向分子筛内微孔扩散速度的不同。通过离子交换改性可调控分子筛的孔径大小, 例如低价阳离子被高价阳离子交换后, 分子筛中的阳离子数目减少, 在骨架中所占据的位置产生空缺, 孔径变大; 同样, 半径较大的离子被半径小的离子交换后, 其占据位置减小, 孔径也会增加。但 O_2 和 Ar 具有相似的分子尺寸(O_2 半径为 3.46 Å (1 Å=0.1 nm), Ar 为 3.40 Å), 因此, 孔径的变化对 O_2/Ar 分离影响不大。

Ag^+交换分子筛即载银分子筛与其他分子筛材料相比具有独特的性质, Ag^+的 d 轨道与 Ar 最外层的 p 轨道之间存在特殊的 Ar(pσ)-Ag(dσ)成键分子轨道相互作用[44-46], 而 O_2 最外层的两个 π 反键轨道均各被一个电子占据, 阻止了其与 Ag^+之间配位作用的形成, 因此, Ag^+交换后的分子筛对 Ar 的吸附选择性要高于对 O_2 的吸附选择性。

2　离子交换型分子筛在 Ar 吸附分离中的研究与应用

2.1　碱土金属离子交换分子筛

5A 分子筛是用 Ca^{2+}将 4A 分子筛中的 Na^+替换后得到的产品, 因此又称为钙分子筛。Lard 等[47]将填充 5A 分子筛的色谱柱在氦气保护下加热到 573 K 并保持 1 h 进行活化, 然后柱温维持在 201 K,

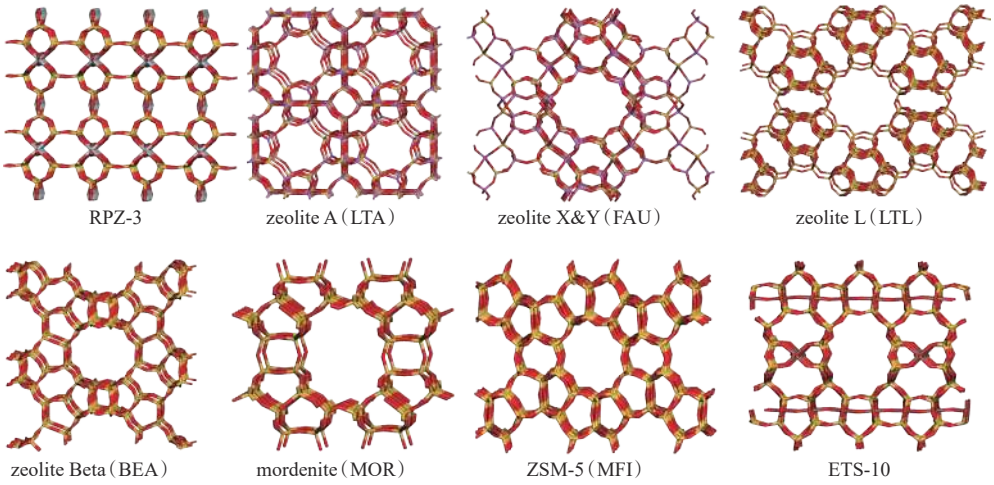
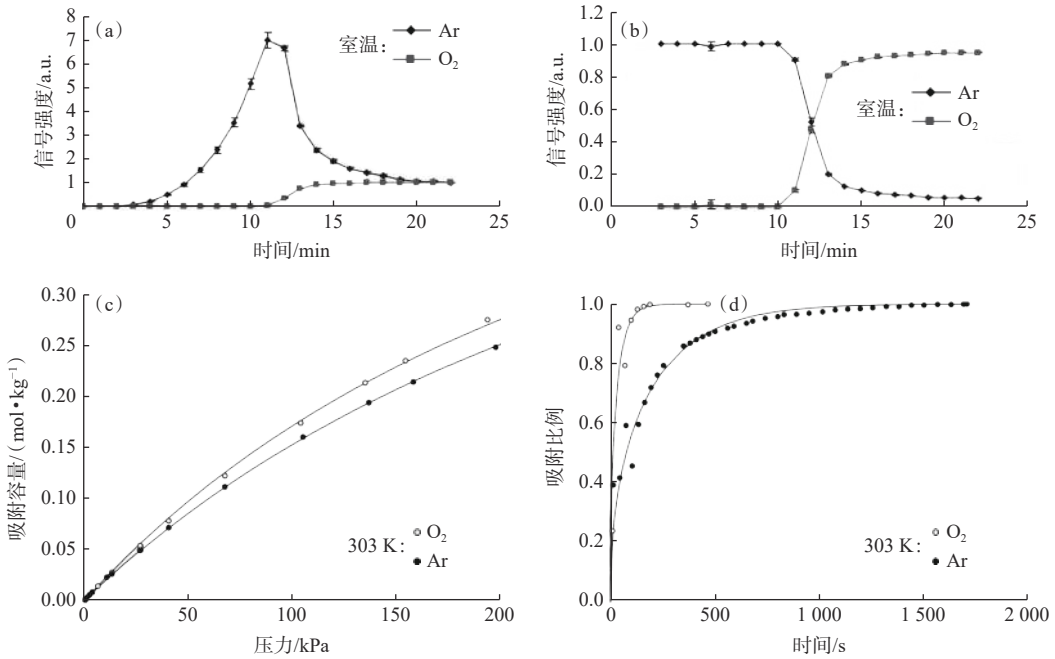


图 1　常见应用于气体吸附分离的沸石分子筛材料晶体结构

Fig. 1　Crystal structures of zeolite molecular sieve materials for gas adsorption separation

注入空气，N_2被吸附在柱子内，而O_2和Ar则分离成两个明显的峰。其中，O_2的保留时间约为8.1 min，Ar的保留时间约为5.9 min，实现了O_2/Ar分离，分离系数为1.37。Walker[48]将填充5A分子筛的色谱柱在空气中加热至673 K持续24 h进行活化，柱温为348 K，Ar的保留时间为1.57 min，O_2的保留时间为1.89 min，分离系数为1.20，分离效果并不理想。Karlsson[49]将5A分子筛加热至723 K，用Ar吹扫5 h并缓慢冷却进行活化，室温下，O_2的保留时间约为2.9 min，Ar的保留时间约为2.4 min，分离系数为1.21。上述研究表明，不同的活化条件及柱温会导致不同的O_2/Ar分离效果，对分子筛的活化条件进行探索，以实现O_2和Ar的理想分离，是一个值得更加深入研究的课题。

Ansón等[50]合成了一种Ba^{2+}交换的硅酸钛分子筛吸附剂Ba-RPZ-3，使用连续流动装置在室温下研究了Ba-RPZ-3从95%(体积分数，下同)O_2-5%Ar混合物中浓缩Ar的能力。通过气相色谱分析和吸附穿透曲线对Ba-RPZ-3的吸附性能进行了测试，如图2(a)所示，混合气流进样约3 min后，出口气开始检测到Ar组分，约7 min后(含4 min分析时间)，O_2才开始出现在输出气流中。图2(c)为303 K条件下O_2和Ar在Ba-RPZ-3中的平衡吸附等温线，根据经典Langmuir方程可计算出该条件下的O_2/Ar分离系数为1.16。此外，由图2(d)可知，O_2达到吸附平衡容量比Ar要快得多，这是因为尽管Ar的动力学直径(3.40 Å)比O_2(3.46 Å)的小，但在Ba-RPZ-3上O_2和分子筛孔径之间存在定向作用，O_2沿着分子的双原子轴(正面)接近孔隙，暴露出比有效动力学直径小得多的分子横截面(2.985 Å)，而Ar是刚性球体，其取向几乎不影响其表观大小，因此，大部分O_2可以通过轴向穿过孔道，导致O_2比Ar更快地进入晶体孔隙，从而实现了室温下的低Ar含量(5%Ar)混合物的定量分离。



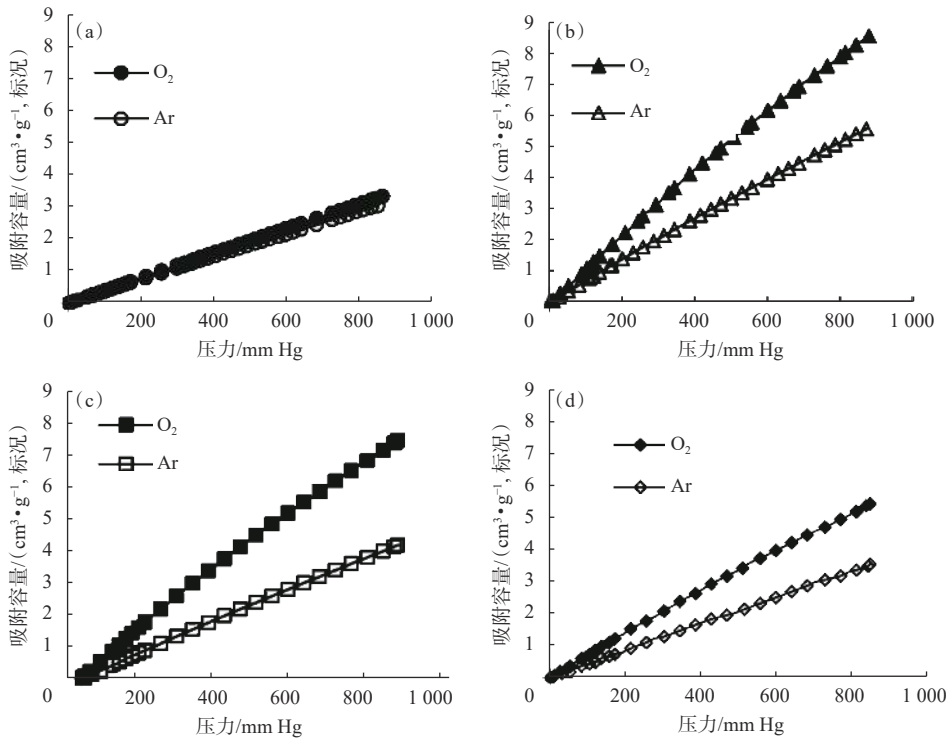
(a)——95%O_2-5%Ar混合气体流经Ba-RPZ-3吸附柱的出口气GC图，(b)——Ba-RPZ-3吸附柱出口气中O_2-Ar组分随时间变化曲线，(c)——303 K下O_2-Ar在Ba-RPZ-3中的平衡吸附等温线，(d)——303 K下O_2-Ar在Ba-RPZ-3中70～100 kPa下的吸附穿透曲线

图2 Ba-RPZ-3在室温及303 K下的O_2/Ar吸附分离性能研究[50]

Fig. 2 O_2/Ar separation performance of Ba-RPZ-3 at room temperature and 303 K[50]

Peter等[51]研究了碱土金属离子Ca^{2+}、Sr^{2+}和Ba^{2+}交换的X型分子筛作为O_2/Ar分离吸附剂的潜力。与NaX相比，碱土金属离子交换后的分子筛BET比表面积明显增大，对O_2和Ar的平衡吸附量也明显增加。如图3所示，303 K下，O_2在NaX、CaX、SrX和BaX上的平衡吸附容量分别为

0.13、0.32、0.31、0.23 mmol/g, Ar 在 NaX、CaX、SrX 和 BaX 上的平衡吸附容量分别为 0.12、0.22、0.17、0.15 mmol/g。吸附性能的改善归因于阳离子交换过程中, 一个碱土金属离子取代了两个 Na^+, 导致沸石孔隙内的阳离子数量减少, 从而使孔体积增大。此外, 碱土金属阳离子的电荷密度比 Na^+高, 从而导致碱土金属离子交换的 X 型沸石对 O_2 和 Ar 的吸附能力更强。由于碱土金属阳离子的半径大小不同, 分子筛的孔隙体积也会发生变化, 随着这些阳离子半径尺寸的增加(Ca^{2+}<Sr^{2+}<Ba^{2+}), 超笼内有效孔体积也会减小。其中, Ca^{2+}半径最小为 0.99 Å, 因此 CaX 的空腔内会有更多的容纳空间, O_2 和 Ar 均可以被填充在空腔内。Sr^{2+}半径为 1.13 Å, 这将大大减少 Ar 的容纳空间, 而 O_2 沿轴向具有更小的分子横截面, 因此在 SrX 中对 O_2 比对 Ar 有更高的吸附选择性, 在 303 K 下、压力为 6.65 kPa 时, O_2/Ar 分离系数可达到 2.0, 常压下 O_2/Ar 分离系数为 1.8。Ba^{2+}半径为 1.32 Å, 进一步降低了 O_2 和 Ar 的容纳体积, 从而同时影响了 O_2 和 Ar 的吸附能力及选择性。

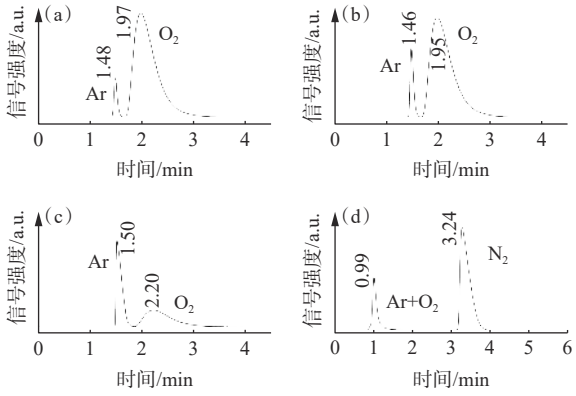


1 mm Hg≈0.133 kPa; (a)——NaX, (b)——CaX, (c)——SrX, (d)——BaX

图 3　303 K 下 O_2 和 Ar 在不同分子筛中的平衡吸附等温线[51]

Fig. 3　Equilibrium adsorption isotherms of oxygen and argon in different molecular sieves at 303 K[51]

为进一步研究 Sr^{2+}交换 X 型沸石, Peter 等[52]改变了 SrX 分子筛的活化条件, 在真空下将 SrX 分子筛升温至 623 K 进行再生, 降温至 308 K 后填充至柱子内, 探索了 SrX 分子筛对于不同组成的 O_2/Ar 混合物组分的分离性能。如图 4(a—c)所示, 308 K 条件下, SrX 分子筛对三种不同组成的氧氩混合气(5%Ar-95%O_2、10%Ar-90%O_2 以及 50%Ar-50%O_2)均表现出了良好的分离效果。Ar 的保留时间为 1.4～1.5 min, 其峰形始终保持尖锐。O_2 的保留时间为 1.9～2.2 min, 峰形较为分散。而在图 4(d)所示的 NaX 填充柱中, 303 K 条件下, O_2/Ar 之间完全无法分离。在 303 K 条件下, SrX 分子筛中 O_2 和 Ar 的亨利系数分别为 0.325 5 mmol/(g•bar)(1 bar=0.1 MPa)和 0.161 3 mmol/(g•bar), O_2/Ar 分离系数可达到 2.02, 在 NaX 分子筛中的 O_2/Ar 分离系数只有 1.08。该研究随后将分离柱以 30 K/min 的速度升温至 363 K, 结果显示在保持良好的 O_2/Ar分离状态下, 明显缩短了分离时间。SrX 对 O_2 较高的吸附能力和选择性可以用于 O_2/Ar 混合物的气相色谱分离以及作为空气中含



(a)——5%Ar-95%O_2,(b)——10%Ar-90%O_2,
(c)——50%Ar-50%O_2,(d)——零级空气

图 4 308 K 下不同浓度的氧氩混合物在 SrX 中的气相色谱图(a—c)与 303 K 下零级空气在 NaX 中的气相色谱图(d)[52]

Fig. 4 Gas chromatogram of argon-oxygen mixture at different concentrations in SrX at 308 K(a-c) and zero grade air in NaX zeolite at 303 K(d)[52]

O_2、Ar 混合物的吸附分离材料。

2.2 银离子交换分子筛

银离子交换分子筛即载银分子筛具有独特的 Ar 吸附选择性。Kandybin 等[53]利用 Ag^+交换 X 型沸石制备了 AgX,通过变压吸附工艺生产高纯 O_2。在该过程中,原料气中的大部分 Ar 被 AgX 床吸附,O_2 流出,所产生的 O_2 纯度可达 99.6%(体积分数),但回收率只有 25%。Chiang 等[54]以 LSX 分子筛为原料制备了 Ag^+和 Li^+交换的 AgLiLSX 分子筛,在 296 K 下测量 Ar、O_2 的吸附等温线得到的亨利系数分别为 0.22、0.19 mmol/(g•bar),Ar/O_2 分离系数约为 1.16。

Sebastian 等[55]通过 Ag^+交换制备了一系列不同 Ag^+交换程度的 A 型分子筛。在 303 K 和 101.75 kPa 条件下,Ag^+交换程度为 96.7% 的 AgA 对 Ar 的吸附容量最大为 0.29 mmol/g,对 O_2 的吸附容量最大为 0.22 mmol/g。Ar/O_2 分离系数在 6.65 kPa 下可达到 2.0,在常压下最大为 1.5。而未进行 Ag^+交换的 NaA 分子筛,其对 Ar 和 O_2 的吸附容量均为 0.11 mmol/g,在 6.65 kPa 和常压下的 Ar/O_2 分离系数分别为 0.90 和 0.93。Ag^+交换后,分子筛对 Ar 的吸附容量明显升高,并且 Ar/O_2 分离系数也明显增加。随后,该课题组[56]进一步研究了 AgA 分子筛的吸附热以及吸附等温线。平衡吸附时,Ar、O_2 的吸附热分别为 16.42、15.44 kJ/mol,从而进一步证实了 AgA 对 Ar 的选择性优于 O_2。Sebastian 认为这种优异的性能归因于沸石空腔内形成的 Ag^+簇与 Ar 分子之间的强相互作用力[56]。

Sebastian 等[57]探索了不同类型的载银分子筛在室温下对 O_2 和 Ar 的吸附性能,该系列分子筛吸附性能参数列于表 1。研究表明,Ag^+交换沸石,如 AgA、AgX、AgY、AgMOR、AgZSM-5 和 AgBEA 对 Ar 的选择性均高于 O_2。在 303.0 K 和 101.3 kPa 下,性能最优异的 AgA 分子筛的平衡吸附容量为每个晶胞可以吸附 4.3 个 O_2 分子和 6.1 个 Ar 分子。与 NaA 沸石相比,AgA 样品对 Ar 的吸附量增加了 4 倍以上,而对 O_2 的吸附量仅增加了 2.5 倍左右。而其他所有经过 Ag^+交换的沸石,对 Ar 的选择性也都要高于 O_2。常压下,AgA 和 Ag-ZSM-5(25)的 Ar/O_2 分离系数分别可达到 1.63 和 1.65。此外,Ag^+交换后的分子筛对 Ar 和 O_2 的亨利系数和吸附热也明显增加,亨利系数的递增顺序为 Ar>O_2。

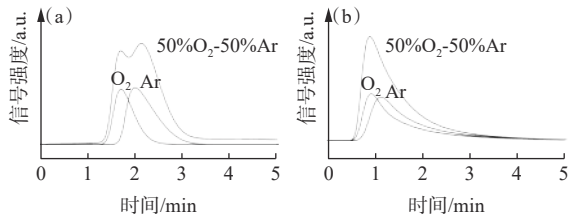
Ansón 等[58]采用气相色谱法和体积吸附等温线法研究了 Ag^+交换硅酸钛分子筛 ETS-10 和 Ag^+交换硅酸铝分子筛丝光沸石对 O_2 和 Ar 的吸附性能。如图 5 所示,在 Ag-ETS-10 和 Ag-丝光沸石中,纯 Ar 的保留时间均大于纯 O_2,表明两种材料对 Ar 的亲和力均大于对 O_2 的亲和力。而当分离 50%O_2-50%Ar 混合气体时,Ag-ETS-10 的色谱峰分裂比 Ag-丝光沸石的更明显。Ar 在 Ag-ETS-10 和 Ag-丝光沸石中的吸附容量分别为 0.73 mmol/g 和 0.85 mmol/g,O_2 和 Ar 在 Ag-ETS-10 中的亨利系数分别为 0.20 mmol/(g•bar)和 0.30 mmol/(g•bar),在 Ag-丝光沸石中的亨利系数分别为 0.22 mmol/(g•bar)和 0.27 mmol/(g•bar),在 303 K 时 Ag-ETS-10 的 Ar/O_2 分离系数最高可达到 1.49,相同条件下 Ag-丝光沸石的 Ar/O_2 分离系数只有 1.25(表 2)。在低 Ar 分压下,Ag-ETS-10 更高的 Ar/O_2 分离系数使其成为改善 Ar/O_2 分离纯度更为理想的吸附剂。

Shi 等[59]研究了 Ag-ETS-10 分子筛对空气的吸附分离性能。在 298 K 下,分别对纯 O_2、纯 Ar 以及 50%O_2-50%Ar 的混合气体在 Ag-ETS-10 上的分离进行了分析,结果如图 6 所示。纯 Ar 比纯 O_2 的保留时间长,表明 Ar 与 Ag-ETS-10 之间存在更强的相互作用。在 50%O_2-50%Ar 的混合气体中也观察到了同样的现象,并且,O_2 和 Ar 的峰重

表 1　303 K、101.99 kPa 条件下不同 Ag^+交换分子筛的吸附性能参数[57]

Table 1　Parameters for the adsorption data of varies silver-exchange zeolites at 303 K, 101.99 kPa[57]

吸附剂		吸附热/(kJ•mol^{-1})		亨利系数, K/(mmol•g^{-1}•bar^{-1})		吸附选择性(分离系数) α_{Ar/O_2}
		O_2	Ar	O_2	Ar	
zeolite A	Na^+	2.5	2.3	0.11	0.10	0.93
	Ag^+	4.3	4.7	0.19	0.21	1.63
zeolite X	Na^+	3.0	2.9	0.13	0.13	0.93
	Ag^+	3.5	3.9	0.16	0.17	1.11
zeolite Y	Na^+	2.2	1.8	0.10	0.08	0.91
	Ag^+	3.5	3.9	0.16	0.17	1.12
zeolite L	Na^+	1.8	1.8	0.08	0.08	1.00
	Ag^+	2.1	2.2	0.09	0.10	1.04
BEA	Na^+	5.6	4.4	0.25	0.20	0.98
	Ag^+	5.2	5.2	0.23	0.23	1.07
mordenite 060	Na^+	5.7	5.9	0.25	0.26	1.02
	Ag^+	5.6	6.7	0.25	0.30	1.22
mordenite 510	Na^+	3.9	4.1	0.17	0.18	1.07
	Ag^+	6.9	8.1	0.31	0.36	1.13
ZSM-5(25)	Na^+	5.9	5.7	0.26	0.25	1.02
	Ag^+	6.5	7.5	0.29	0.33	1.65
ZSM-5(40)	Na^+	6.7	5.9	0.30	0.26	1.05
	Ag^+	6.9	7.7	0.31	0.34	1.25
ZSM-5(100)	Na^+	4.5	4.6	0.20	0.21	1.04
	Ag^+	5.5	7.1	0.25	0.32	1.23
ZSM-5(400)	Na^+	4.0	4.0	0.18	0.18	1.05
	Ag^+	4.1	4.6	0.18	0.21	1.15
ZSM-5(900)	Na^+	3.8	3.9	0.17	0.17	1.03
	Ag^+	3.5	3.3	0.16	0.15	1.05



(a)——Ag-ETS-10, (b)——Ag-丝光沸石

图 5　室温下不同浓度的氧氩混合物在载银分子筛中的气相色谱图[58]

Fig. 5　Gas chromatogram of argon-oxygen mixture at different concentrations in silver exchanged zeolites[58]

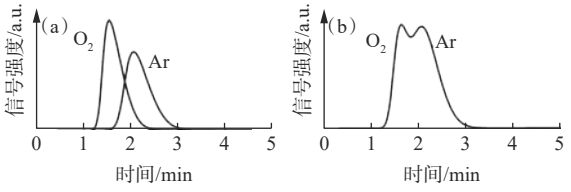
叠程度明显增加, 表明这两种气体在吸附剂的吸附位点中存在竞争关系。通过气相色谱结果计算出 Ag-ETS-10 的 Ar/O_2 分离系数为 1.41。同样在该条件下, 根据 Langmuir 等温线也可计算出 Ar/O_2 的分离系数为 1.5。此外, O_2 和 Ar在 Ag-ETS-10 上的吸附容量分别为 0.48 mmol/g 和 0.49 mmol/g, 亨利系数分别为 0.13 mmol/(g•bar)和 0.19 mmol/(g•bar), 表明在常压下 Ag-ETS-10 对 Ar 比对 O_2 有更高的吸附选择性。随后, 又在 195 K 下分别对纯 O_2、纯 Ar、50%O_2-50%Ar 混合气体、95%O_2-5%Ar 混合气体以及 99.7%O_2-0.3%Ar 的混合气体进行了色谱分析, 如图 7(a—e)所示, O_2 和 Ar 的分离度明显增大, 并且即使在微量 Ar 条件下, O_2 和 Ar 仍然能够得到很好的分离。

Shrotri 等[60]用硝酸银溶液与过氧化氢(H_2O_2)处理后的硅酸钛分子筛 Na-ETS-10 和 H-ETS-10 进行离子交换制备了 Ag-ETS-10 和 Ag-H-ETS-10, 并研究了这四种分子筛对纯 O_2 和纯 Ar 的平衡吸附性能。实验结果表明, Na-ETS-10 和 H-ETS-10 在 298 K 和 10 bar 压力条件下对 Ar 的吸附容量分别为 0.34 mmol/g 和 0.42 mmol/g, 对 O_2 的吸附容量分

表 2 Ag-ETS-10 和 Ag-丝光沸石在 0～120 kPa 下的吸附性能参数[58]

Table 2 Parameters for the adsorption data of Ag-ETS-10 and Ag-mordenite in the range of 0-120 kPa[58]

吸附剂	平衡吸附容量/（mmol•g^{-1}）		亨利系数K/（mmol•g^{-1}•bar^{-1}）		吸附选择性（分离系数）α_{Ar/O_2}
	O_2	Ar	O_2	Ar	
Ag-ETS-10	0.987 53	0.732 62	0.202	0.302	1.49
Ag-丝光沸石	0.933 05	0.846 51	0.218	0.272	1.25



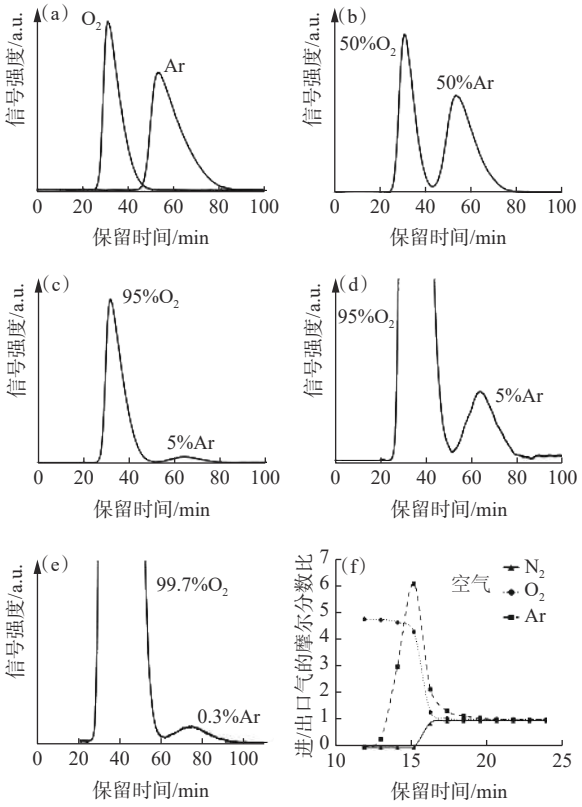
（a）——纯 O_2 和纯 Ar，（b）——50%O_2-50%Ar

图 6 298 K 下纯 O_2、纯 Ar 及 50%O_2-50%Ar 的混合气体在 Ag-ETS-10 中的气相色谱图[59]

Fig. 6 Gas chromatograms of pure oxygen and argon, a mixture of 50%-50% oxygen and argon in Ag-ETS-10 at 298 K[59]

别为 0.32 mmol/g 和 0.36 mmol/g，而 Ag-ETS-10 和 Ag-H-ETS-10 在相同条件下对 Ar 的吸附容量分别为 0.78 mmol/g 和 1.13 mmol/g，对 O_2 的吸附容量分别为 0.75 mmol/g 和 0.87 mmol/g，Ag^+交换后分子筛的吸附容量得到了明显提升，并且对 Ar 的吸附容量更高。Ag-H-ETS-10 比 Ag-ETS-10 表现出了更优异的平衡吸附性能，这是因为经 H_2O_2 处理后 H-ETS-10 比 Na-ETS-10 出现了更多的介孔，而介孔的存在允许多层气体吸附。此外，Shrotri 等[60] 根据吸附容量还分析计算了不同压力下的 Ar/O_2 分离系数，在 1 bar 时，Na-ETS-10、H-ETS-10、Ag-ETS-10 和 Ag-H-ETS-10 的 Ar/O_2 分离系数分别为 1.09、1.11、1.39 和 1.38，随着压力的增大，Ar/O_2 吸附选择性也逐渐降低，当压力增大到 10 bar 时，Ag-ETS-10 和 Ag-H-ETS-10 的 Ar/O_2 分离系数为 1.04。

为探索吸附过程传质动力学，Hosseinzadeh Hejazi 等[61] 通过四组实验研究了流速、压力、温度和吸附剂粒径对 O_2 和 Ar 在 Ag-ETS-10 上平衡吸附的影响。结果表明，Ag-ETS-10 的颗粒大小对吸附容量几乎没有影响，但分子筛孔隙越大阻力则越小，从而实现快速传质，更快地达到吸附平衡。在 150、200、300 cm^3/min 三种不同进样流速下，纯 Ar 和 50%O_2-50%Ar 混合气体的吸附穿透曲线显示，进样流速越大，达到吸附平衡的时间越短，



（a）——纯 O_2 和纯 Ar，（b）——50%O_2-50%Ar，（c）——95%O_2-5%Ar，（d）——95%O_2-5%Ar 放大结果，（e）——99.7%O_2-0.3%Ar，（f）——空气

图 7 195 K 下不同浓度的氧氩混合物在 Ag-ETS-10 中的气相色谱图（a—e）与环境条件下的空气动态吸附穿透曲线（f）[59]

Fig. 7 Gas chromatograms of argon-oxygen mixture at different concentrations in Ag-ETS-10 at 195 K(a-e) and air breakthrough curves on Ag-ETS-10 at ambient conditions(f)[59]

出口处检测到的 O_2 纯度越高。在 303.15、313.15、323.15 K 温度下，纯 Ar 和 95%O_2-5%Ar 混合气体的吸附穿透曲线显示，温度越高吸附平衡时间越短，这种趋势表明该过程是由吸附热力学而不是传质动力学效应决定的。在不同压力下也观察到了同样的现象。以上研究结果表明 Ag-ETS-10

在吸附过程中的传质阻力几乎可以忽略不计, 进一步验证了 Ag-ETS-10 在快速变压吸附(RPSA)工艺中的生产应用潜力。

2.3　其他金属离子交换分子筛

杨富帮等[62]采用不同价态的阳离子(Ag^+、Ca^{2+}、Ce^{3+})通过水溶液离子交换法对含锂低硅铝比分子筛(Li-LSX)进行阳离子改性, 探究其对氧氩吸附分离性能的影响。由于Ce^{3+}电荷强度大于Ag^+、Ca^{2+}, 且Ce^{3+}在分子筛中均匀分布有利于形成强电场, 导致分子筛内部孔道塌陷与重组形成β笼结构, 增大了分子筛比表面积及孔体积。25 ℃下, Ce^{3+}改性分子筛的O_2吸附容量为 0.222 mmol/g, Ar 吸附容量为 0.081 mmol/g, O_2/Ar 分离系数为 2.74, 高于其他分子筛。因此, Ce^{3+}改性的分子筛氧氩吸附分离性能优于Ag^+、Ca^{2+},表明 CeLi-LSX 分子筛是一种较好的氧氩吸附分离材料。

Choudary 等[63]以 NaX 和 NaY 分子筛为母体进行Ce^{3+}交换, 制备了一系列O_2选择性新型分子筛吸附剂, 该系列吸附剂可从含 Ar 和N_2的气体混合物中选择性地吸附O_2。其中, Ce^{3+}交换的 X 型分子筛 CeXE 在 303 K 下对O_2和 Ar 的吸附亨利系数分别为 4.25 mmol/(g•bar)和 0.72 mmol/(g•bar), 其O_2/Ar 分离系数高达 5.9。CeXP-1($0.09Na_2O:0.30Ce_2O_3:Al_2O_3:2.4SiO_2:wH_2O$)、CeXP-3($0.04Na_2O:0.32Ce_2O_3:Al_2O_3:2.4SiO_2:wH_2O$)和 CeXP-4($0.02Na_2O:0.33Ce_2O_3:Al_2O_3:2.4SiO_2:wH_2O$)对$O_2$的吸附亨利系数分别为 3.17、1.50、2.65 mmol/(g•bar), 对 Ar 的吸附亨利系数分别为 0.77、0.72、0.71 mmol/(g•bar), 其中 CeXP-1 和 CeXP-4 的O_2/Ar 分离系数也分别高达 4.1 和 3.8, CeXP-3 的O_2/Ar 分离系数为 2.1。结果表明, 该系列分子筛O_2/Ar 分离系数要显著优于Ce^{3+}交换前的 NaXP(O_2/Ar 分离系数 1.1)以及 NaXE(O_2/Ar 分离系数 1.1), 其O_2/Ar 分离性能大幅提升。Jayaraman 等[64]对 Choudary 等[63]报道的系列分子筛开展了进一步的深入研究, 结果表明, Choudary 等[63]报道的该系列分子筛O_2的优先选择性只有在低压范围内才适用。

Sebastian 等[65]研究了在 288.2、303.0 K 条件下, O_2和 Ar 在Co^{2+}交换 X 型沸石上的吸附, 吸附性能参数列于表 3。两个一价Na^+被一个二价Co^{2+}取代, 骨架外阳离子的数量减少, 并且Co^{2+}(0.74 Å)比Na^+(0.94 Å)在沸石腔中占据更少的空间, 因此, 与 NaX 相比, Co^{2+}交换后的 X 沸石比表面积明显增加。在低压范围内, O_2吸附量有所增加, 而 Ar 的吸附能力几乎不受Co^{2+}交换的影响, 平衡吸附容量与 NaX 几乎持平。因此, 在低压区随着Co^{2+}交换量的增加, 其O_2/Ar 分离系数有一定程度的增大, Co^{2+}交换量为 71% 时, 在 101.99 kPa 条件下O_2/Ar 分离系数最大, 为 1.57。

表 3　Co^{2+}交换分子筛的吸附性能参数[62]

Table 3　Parameters for the adsorption data of Co^{2+}-exchanged zeolites[62]

吸附剂	BET比表面积/($m^2•g^{-1}$)	平衡吸附容量(分子/晶胞)		亨利系数K/(mmol•g^{-1}•bar^{-1})		吸附选择性(分离系数) α_{Ar/O_2}(3.33 kPa /101.99 kPa)	吸附热/(kJ•mol^{-1})	
		O_2	Ar	O_2	Ar		O_2	Ar
NaX	542	1.8	1.7	0.133	0.128	1.08/1.07	15.1	13.4
NaCoX 46	676	2.0	1.7	0.066	0.089	1.08/1.12	17.2	13.3
NaCoX 71	696	2.1	1.6	0.078	0.082	1.46/1.57	17.9	13.9
NaCoX 88	662	2.1	1.6	0.096	0.077	1.39/1.45	18.1	14.1
NaCoX 93	669	2.1	1.5	0.098	0.075	1.31/1.42	18.5	14.1

3　总结与展望

主要介绍了分子筛的气体吸附分离原理, 综述了近年来离子交换型沸石分子筛材料在O_2/Ar 吸附分离领域中的研究进展。高性能吸附材料的开发是O_2/Ar 吸附分离技术的核心, 也是确保分离纯度和分离效率的关键。对于O_2/Ar 分离来说, 可以通过离子交换对分子筛的孔道尺寸、孔道结构以及孔道内部极性进行精细调节和修饰, 以满足O_2/Ar 分离的需求。目前, 碱土金属离子交换分子筛的O_2/Ar 分离系数可达 2.0 左右, Ce^{3+}交换的 X 型分子筛O_2/Ar 分离系数高达 5.9, 是实现O_2/Ar 分离的理想吸附材料, 但高分离系数局限于低分压范围内, 常压下的O_2/Ar 分离系数有所降低, 基本分布在 2.0 以下。Ag^+交换分子筛表

现出独特的优先吸附 Ar 的特性，其 Ar/O_2 分离系数也在 2.0 左右，但载银分子筛的制备成本较高，比较适用于小规模的分离应用。因此，常温常压下的 O_2/Ar 高效分离仍然具有挑战性。在实际工业生产中，一步变压吸附制 Ar 具有很好的应用前景，O_2/Ar 分离型分子筛能够优先吸附 O_2 从而制取高纯度 Ar，而 Ar/O_2 分离型分子筛可制取高纯度 O_2，但仍无法通过一步变压吸附得到高纯度 Ar。

基于惰性气体 Ar 在离子交换型分子筛材料中的吸附分离研究现状，对未来 O_2/Ar 吸附分离材料的研究作出以下展望：

（1）通过离子交换，开发新型高吸附容量、高吸附选择性的 Ar 吸附材料，提高常温常压下的 O_2/Ar 分离系数，仍然是未来的研究重点和趋势之一；

（2）深入探究分子筛对 Ar 的吸附分离机理，强化吸附性能，结合高通量计算筛选，为后续高性能 Ar 分离材料的设计、制备和改性研究提供指导，有望大幅度提高材料研究和应用效率；

（3）载银分子筛对 Ar 比对 O_2 具有更高的吸附选择性，但针对载银分子筛在 Ar 吸附中的应用研究较少，可在多种类载银分子筛的制备与应用研究方面进一步扩展；

（4）针对 O_2/Ar 分离型分子筛通过变压吸附制取 Ar 的应用场景，需对该过程的工艺参数如压力、温度、流量等进行深度探索，以期得到最佳分离工艺，满足工业化应用需求。

参考文献：

[1] 吴兆平.氩弧焊工艺在钢管总成焊接上的应用[J].中国高新科技,2021(7):134-135.

[2] 张强,郑亮,许文勇,等.氩气雾化镍基粉末高温合金及粉末特性研究进展[J].粉末冶金技术,2022,40(5):387-400.

[3] 黄彦君,沙向东,祝兆文,等.压水堆核电厂流出物监测的关键核素研究[J].核安全,2020,19(5):27-34.

[4] Hoq M A, Soner M A M, Salam M A, et al. Experimental study of ^{41}Ar activity release rate from the Bangladesh Atomic Energy Commission TRIGA Research Reactor[J]. Int J Nucl Energy Sci Technol, 2020, 14(1): 71.

[5] 解峰,李雪松,代义华,等.β 效率外推法绝对测量^{41}Ar 的放射性活度[C].中国核学会核化工分会 2014 学术交流年会论文集,银川,2014:487-494.

[6] 李一秋,杨翠萍,张保国,等.放射性惰性气体实时测量装置的设计与模拟研究[J].核技术,2019,42(4):48-52.

[7] Kovar P, Dryak P. Gaseous standards preparation with the radionuclide Ar-41 for stack monitors calibration and verification in nuclear facilities[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66(6-7): 796-798.

[8] Aalbers J, Akerib D S, Musalhi Al, et al. Cosmogenic production of ^{37}Ar in the context of the LUX-ZEPLIN experiment[J]. Physical Review D, 2022, 105(8): 082004.

[9] Fritz B G, Aalseth C E, Back H O, et al. Prediction of subsurface ^{37}Ar concentrations at locations in the Northwestern United States[J]. J Environ Radioact, 2018, 181: 1-7.

[10] Saldanha R, Back H O, Tsang R H M, et al. Cosmogenic production of ^{39}Ar and ^{37}Ar in argon[J]. Phys Rev C, 2019, 100(2): 024608.

[11] 段荣良,刘素萍,杨晓波,等.^{37}Ar 用于视察地下核试验的尝试[J].原子能科学技术,2000,34(3):270-273.

[12] Kirchner G, Gerfen F, Heise A, et al. Will ^{37}Ar emissions from light water power reactors become an obstacle to its use for nuclear explosion monitoring?[J]. J Environ Radioact, 2020, 223: 106392.

[13] 李奇,樊元庆,王世联,等.低本底内充气正比计数管测量^{37}Ar 活度[J].原子能科学技术,2019,53(4):734-738.

[14] Alexander T R, Aalseth C E, Back H O, et al. Characterization of a low background proportional counter for a high throughput argon-37 collection and measurement system[J]. Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip, 2020, 954: 161794.

[15] 熊顺顺,闫钊通,刘博煜,等.放射性惰性气体分离与分离材料研究进展[J].核化学与放射化学,2020,42(6):478-497.

[16] 王利荣.空分制氩系统操作优化研究及应用[J].云南冶金,2023,52(2):177-183.

[17] 姜义涛.大型深冷空分装置提取氩气的分析[J].低温与特气,2023,41(1):9-10,50.

[18] 王连英,杨国明,辛靖,等.吸附工艺脱除柴油中芳烃的研究进展[J].石化技术与应用,2021,39(1):66-69.

[19] Yue B, Liu S, Chai Y, et al. Zeolites for separation: fundamental and application[J]. J Energy Chem, 2022, 71: 288-303.

[20] 谢辉.二氧化碳捕集技术应用现状及研究进展[J].化肥设计,2021,59(6):1-9.

[21] 刘俊池.沸石分子筛发展简述[J].云南化工,2021,48(10):35-37.

[22] 盛毓强,陈占营,刘蜀疆,等.微量氙气高效吸附捕集材料研究进展[J].现代应用物理,2023,14(1):15-29,47.

[23] 李昆,程宏飞.沸石分子筛的合成及应用研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2019(3):1-6,19.

[24] 夏佳佳,周铭,李天松,等.沸石分子筛吸附和扩散性质的研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2018,38(3):35-39.

[25] 刘正启,李永义.NC1000 气相色谱在气体中氧氩含量分析的应用[J].低温与特气,2020,38(1):47-51.

[26] 崔红社,刘应书,刘文海,等.碳分子筛分离氧氩过程的实验研究[J].北京科技大学学报,2005,27(4):493-496.
[27] 闫钊通,唐元明,王红侠,等.基于变压吸附法的大气中氩室温分离方法[J].核化学与放射化学,2013,35(3):151-155.
[28] Greene S A. Gas-solid chromatographic analysis of fraction from air retification columns[J]. Anal Chem, 1959, 31(3): 480.
[29] Hayashi S, Kawai M, Kaneko T. Dynamics of high purity oxygen PSA[J]. Gas Sep Purif, 1996, 10(1): 19-23.
[30] Yi H M, Sun W, Maruti B, et al. Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon, and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures[J]. Sep Technol, 1991, 1(2): 90-98.
[31] Jee J G, Kim M B, Lee C H. Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve[J]. Chem Eng Sci, 2005, 60(3): 869-882.
[32] Dusselier M, Davis M E. Small-pore zeolites: synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 2018, 118(11): 5265-5329.
[33] 凌旸,章冠群,马延航.基于透射电子显微镜的沸石分子筛结构研究进展[J].高等学校化学学报,2021,42(1):201-216.
[34] Chai Y, Han X, Li W, et al. Control of zeolite pore interior for chemoselective alkyne/olefin separations[J]. Science, 2020, 368(6494): 1002-1006.
[35] 刘珊珊,柴玉超,关乃佳,等.分子筛材料在小分子吸附分离中的应用[J].高等学校化学学报,2021,42(1):268-288.
[36] 李勇,王世锋,吴琪,等.变压吸附制氧分子筛材料研究发展现状[J].现代化工,2021,41(8):68-71.
[37] 边青敏,忻睦迪,邹亢,等.分子筛和金属有机骨架材料用于乙烯/乙烷分离的研究进展[J].石油学报 (石油加工),2020, 36(4):866-877.
[38] Sun M, Gu Q, Hanif A, et al. Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO_2 capture and separation from N_2[J]. Chem Eng J, 2019, 370: 1450-1458.
[39] 韩宝华.《环境化学基本知识讲座》:第六.吸附分离原理[J].环境科技 (辽宁),1990,10(6):72-84.
[40] Cui X, Chen K, Xing H, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene[J]. Science, 2016, 353(6295): 141-144.
[41] Kuznicki S M, Bell V A, Nair S, et al. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules[J]. Nature, 2001, 412(6848): 720-724.
[42] Chen K J, Madden D G, Pham T, et al. Tuning pore size in square-lattice coordination networks for size-selective sieving of CO_2[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(35): 10268-10272.
[43] Shen X, Du X, Yang D, et al. Influence of physical structures and chemical modification on VOCs adsorption characteristics of molecular sieves[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(6): 106729.
[44] Sun T, Seff K. Silver clusters and chemistry in zeolites[J]. Chem Rev, 1994, 94(4): 857-870.
[45] Hutson N D, Reisner B A, Yang R T, et al. Silver ion-exchanged zeolites Y, X, and low-silica X: observations of thermally induced cation/cluster migration and the resulting effects on the equilibrium adsorption of nitrogen[J]. Chem Mater, 2000, 12(10): 3020-3031.
[46] Chen N, Yang R T. *Ab initio* molecular orbital study of adsorption of oxygen, nitrogen, and ethylene on silver-zeolite and silver halides[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(11): 4020-4027.
[47] Lard E W, Horn R C. Separation and determination of argon, oxygen, and nitrogen by gas chromatography[J]. Anal Chem, 1960, 32: 878-879
[48] Walker J A J. Chromatographic separation of argon and oxygen using molecular sieve[J]. Nature, 1966, 209: 197.
[49] Karlsson B M. Heat treatment of molecular sieves for direct separation of argon and oxygen at room temperature by gas chromatography[J]. Anal Chem, 1966, 38(4): 668-669.
[50] Ansón A, Kuznicki S M, Kuznicki T, et al. Separation of argon and oxygen by adsorption on a titanosilicate molecular sieve[J]. Sep Sci Technol, 2009, 44(7): 1604-1620.
[51] Peter S A, Moharir A S, Jasra R V. Selective adsorption of oxygen over argon in alkaline-earth-metal cation-exchanged zeolite X[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(16): 7524-7529.
[52] Peter S A, Moharir A S, Jasra R V. Sr^{2+} exchanged zeolite X as an adsorbent material for chromatographic separation of argon-oxygen gaseous mixture[J]. Sep Sci Technol, 2011, 46(3): 500-506.
[53] Kandybin A I, Anderson R A, Reichley D L. System for separation of oxygen from argon/oxygen mixture: United States, US005470378A[P]. 1995-11-28.
[54] Chiang R L, Whitley R D, Ostroski J E, et al. Argon/oxygen selective X-zeolite: United States, US006432170B1[P]. 2002-08-13.
[55] Sebastian J, Jasra R V. Process for the preparation of molecular sieve adsorbent for selective adsorption of nitrogen and argon: United States, US006572838B1[P]. 2003-06-03.
[56] Jince S, Jasra R V. Anomalous adsorption of nitrogen and argon in silver exchanged zeolite A[J]. Chem Commun Camb Engl, 2003(2): 268-269.
[57] Sebastian J, Jasra R V. Sorption of nitrogen, oxygen, and argon in silver-exchanged zeolites[J]. Ind Eng Chem Res,

2005, 44(21): 8014-8024.

［58］Ansón A, Kuznicki S M, Kuznicki T, et al. Adsorption of argon, oxygen, and nitrogen on silver exchanged ETS-10 molecular sieve[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 109(1-3): 577-580.

［59］Shi M, Kim J, Sawada J A, et al. Production of argon free oxygen by adsorptive air separation on Ag-ETS-10[J]. AlChE J, 2013, 59(3): 982-987.

［60］Shrotri A R, Niphadkar P S, Bokade V V, et al. Equilibrium adsorption of nitrogen, oxygen, and argon on silver-exchanged hierarchical ETS-10[J]. J Chem Eng Data, 2023, 68(8): 2159-2172.

［61］Hosseinzadeh Hejazi S A, Estupiñan Perez L, Maruyama R T, et al. Breakthrough dynamics of nitrogen, oxygen, and argon on silver exchanged titanosilicates(Ag-ETS-10)[J]. Adsorption, 2021, 27(2): 191-203.

［62］杨富帮,邓橙,邓宇,等.Li-LSX 分子筛的离子改性及氧氩吸附分离性能[J].材料导报,2019,33(24):4051-4055.

［63］Choudary N V, Jasra R V, Bhat S G T. Process for the preparation of a molecular sieve adsorbent for selectively adsorbing methane from a gaseous mixture: US006087289A[P]. 2000-07-11.

［64］Jayaraman A, Yang R T, Cho S H, et al. Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX zeolites[J]. Adsorption, 2002, 8(4): 271-278.

［65］Sebastian J, Peter S A, Jasra R V. Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in cobalt(Ⅱ)-exchanged zeolite X[J]. Langmuir, 2005, 21(24): 11220-11225.