[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 53/053

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99108445.4

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150053C

[22] 申请日 1999.6.11 [21] 申请号 99108445.4

[30] 优先权

[32] 1998.6.12 [33] US [31] 09/097172

[71] 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 M·W·阿克莱 F·W·勒维特
A·B·斯特瓦特 F·诺塔洛
G·W·亨兹勒 M·S·卡内

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

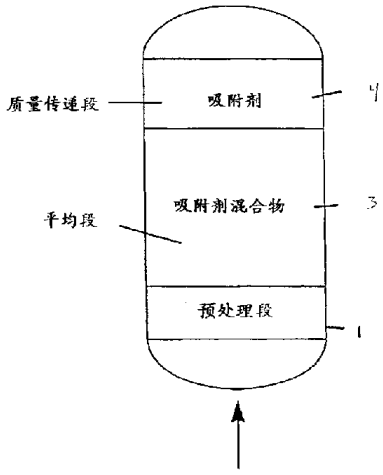
代理人 魏金玺 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 9 页

[54] 发明名称 使用吸附剂混合物的 PSA 设备和方法

[57] 摘要

本发明包括一台用于从进料物流的一种轻组分中分离出一种重组分的 PSA 设备。该设备包括一台装有一种包含两种或多种吸附剂的混合物或复合吸附剂的吸附剂床，其中吸附剂的至少一种比较弱，而另一种则比较强。本发明的另一种实施方案是一台有一个吸附剂床的 PSA 预净化器，该吸附剂床装有一种至少有两种吸附剂的混合物，或复合吸附剂，所说吸附剂的至少一种比较强，而它们的至少另一种则比较弱。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1．一种用于使进料物流中的一种重组分与一种轻组分分离的变压吸附设备，其中所说设备包括一个装有包含两种或多种吸附剂的混合物或包含两种或多种吸附剂的复合吸附剂颗粒的吸附剂床，其中对于重组分来说所说吸附剂的至少一种是比较弱的，而另一种是比较强的。

2．一种用于使进料物流中的一种重组分与一种轻组分分离的方法，所说方法包括使所说进料物流通过一个装有包含两种或多种吸附剂的混合物或包含两种或多种吸附剂的复合吸附剂颗粒的吸附剂床，其中对于重组分来说所说吸附剂的至少一种是比较弱的，而另一种是比较强的，而且其中所说重组分被吸附到所说比较强和所说比较弱的吸附剂上。

3．权利要求1或2的方法，其中所说重组分是氮。

4．权利要求1或2的方法，其中所说进料物流是空气。

5．权利要求1或2的方法，其中所说比较强的吸附剂是一种LiX吸附剂，而所说比较弱的吸附剂是NaX。

6．权利要求1或2的方法，其中所说吸附剂床由所说的混合物组成。

7．权利要求1或2的方法，其中所说吸附剂床由所说的复合吸附剂颗粒组成。

8．权利要求2的方法，其中所说重组分是CO_2，而所说轻组分是N_2。

9．一种用于在高吸附压力下吸附进料气流中的污染物，并在低解吸压力下解吸所说污染物的变压吸附气体净化器，所说净化器包括：

一个装有一个能在高吸附压力下选择性吸附所说进料气流中的所说污染物并在低解吸压力下解吸所说污染物的吸附剂材料的床的吸附容器，该吸附容器有一个用于将所说进料气流引入其中的进料端，和一个用于从其中回收已被净化的进料气体的产品端，其中所说吸附剂材料床装有包含至少两种吸附剂的混合物或包含至少两种吸附剂的复合吸附剂颗粒，对于所说污染物的吸附来说所说吸附剂的至少一种是比较强的，而所说吸附剂的至少另一种是比较弱的，其中所说比较强的吸附剂优先于CO_2吸附乙炔或C_3-C_8烃类的至少一种，而且其中所说

比较强的吸附剂在一个比对 13X 吸附剂所要求的更低的清洗气量下对所说乙炔或 C_3-C_8烃类有自净化作用。

10. 权利要求 9 的净化器，其中所说比较强的吸附剂是 NaY，而所说比较弱的吸附剂是活性氧化铝。

使用吸附剂混合物的PSA设备和方法

一般地说本发明涉及大量气体的变压吸附(PSA)（包括 VSA 和 VPSA）分离和净化方法及系统。更具体地说它涉及吸附剂混合物和复合吸附剂材料的使用。本发明还披露了用于PSA空气预净化的分层填充的混合物或复合吸附剂床的实施方案。

对于各种压力和纯度的相对较纯的氧气(即氧含量为88%或更高的含氧气体）有许多工业和医疗上的需求。地球上通常含有近21%氧气的大气是作为氧气的一个经济来源的天然选择物。因此许多最切实可行和经济的氧气生产厂都采用空气分离系统和方法。

一种大规模生产氧气的比较通用的系统采用低温工艺，从空气混合物中液化和分离出所需的有预定纯度的氧气组分。虽然这种设计对于大规模氧气生产来说很适用，但是对于中小规模生产，例如日产约30－200吨氧含量高于大约88%，甚至高达大约95%的含氧气体来说，专门的制冷硬件和相关的高基建试车费用使这种系统的费用过高。

传统上较大批量的氧气是通过人们熟知的空气低温精馏方法生产的，这种方法将空气冷却到接近其各种组分标准沸点的温度，并在分馏塔中进行处理。只有当需要很大数量和/或极高纯度（例如97%－99.999%）时，低温分离系统巨大的基建投资和操作费用才被认为是合理的。

作为低温方法的一种替代方法，本领域的技术人员已经开发出一种空气分离系统，它使用一种分子筛吸附剂，有效地生产纯度一般在大约88－93%范围中，甚至高达大约95%的氧气。当使用在PSA和VPSA系统中时由于N_2有着比O_2更大的四极矩，这种吸附剂能更有选择性地吸附N_2，从而实现组分的分离。

绝热的变压过程通常伴随有一个温度周期变化或反向温度变动过程，即在一个比解吸步骤高的温度下发生吸附步骤。这种温度变动往往会随被吸附物/吸附剂的吸附热的提高而增加，并可能随吸附与解吸的压力比而增加。此外还会在床内形成温度梯度。这种床温的梯度和变动会使吸附剂床的各个部分在不同温度下运转。温度梯度和变

动的净效果是使整体的工艺性能较低。在操作条件变化，例如正常的环境温度波动时，吸附剂随温度而剧烈变化的性质还可能造成过程的不稳定性。

吸附剂常常是方法有效性的关键。人们已将更多的关注放到了吸附剂的开发，改进和制造上，例如通过离子交换，较低的 Si/Al 结构和改进的活化方法已合成出专门的沸石吸附剂。采用这些额外的和/或改进的制造步骤使这些专门吸附剂比标准吸附剂的成本更高，例如在空分中 LiX 与 5A 和 13X 吸附剂相比就是这种情况。在许多工艺中吸附剂已成为整个基本投资的重要份额。于是就激励人们设法降低吸附剂的成本，以使吸附剂成本的降低能转化为所需分离产品成本的降低。

现有技术已试图在某些情况下使用吸附剂混合物，以解决 PSA 过程中温度周期变化的问题。除对温度周期变化的影响外，还用混合吸附剂来改善吸附工艺性能的一些特殊方面，例如产品纯度，或回收或存储容量。已经将性质不同的原料用机械方法混装到一个吸附器中（共混物），或是将它们整体地结合到单个复合物颗粒或切片中。

在要求多重分离时，也使用了吸附剂混合物。Jones 等（美国专利 4,194,892）提供了一个净化蒸汽转化氢气的实例，它包括用一种快速变压吸附(RPSA)方法去除二氧化碳，甲烷和一氧化碳。结果说明用活性炭和结晶分子筛的均匀混合物代替单独使用活性炭时，产品 H_2 的回收率得到了提高。

已采用粗细颗粒的混合物来降低粒间空隙，提高吸附剂密度和气体储存容量。Kaplan 等（欧洲专利申请 0 325 392）提供了一种在用碳分子筛(CMS)吸附剂于动态空气分离生产 N_2 的 PSA 系统中使用这种方法的实例。在 Kaplan 的方法中，CMS 主吸附剂由粗颗粒（2.5-3.0 mm）构成，而这些大颗粒间的空隙则被惰性材料或 CMS 吸附剂的细颗粒（40－60 目）所填充。这部分细颗粒最好是一种惰性或非吸附性材料（例如玻璃珠），并占吸附器床容积的大约 40%。结果显示空隙的降低改善了过程的效率。

Fuderer（美国专利 4,499,208）将惰性密实的氧化铝掺入活性炭中，在高压下从包含 H_2，CO_2，CO 和 CH_4 的进料物流中吸附 CO_2 时取得使温度周期变化降低的效果。虽然氧化铝的比热和活性炭几乎相

同，但这种惰性材料的高密度却大大提高了单位床容积的热容量。此过程中温度周期变动的降低使该过程的回收率得到很大改善。

Yang（用吸附方法进行气体分离，pp. 257, 327, 1987）还建议在床内将高热容的惰性添加剂（铁粒）与吸附剂混合，以提高床的平均热容量。

Gaffney 等（美国专利 5,258,060）使用额外的粘合剂或一种惰性稀释剂来降低一个装有 LiX 的吸附区的氮气比吸附容量。惰性稀释剂最好有比吸附剂低的热容量，并且或者成一种复合颗粒（加有粘合剂），或者以单独的颗粒形式均匀分散在床内。惰性稀释剂构成吸附剂床的 5%到 80%。这种稀释作用降低了温度周期变化，并提高了 N_2 的吸附容量和 O_2 产品的回收率。

人们设想在过程中使用吸附剂和催化剂颗粒的混合物，将反应和分离耦合在一个变压反应器(PSR)中 (Alpay 等, Chem. Eng. Sci. 49, 5845-5864）。这篇报道考虑了在三种不同的有意义的工业反应流程中各种吸附剂和一种 $Pt-Al_2O_3$ 催化剂的混合物。结果表明与传统的定常流动反应器相比，使用 PSR 能改善转化效率。

Walter 在德国专利 P4,443,191 中讲述了利用一台有多个各自装有吸附剂的内隔室的单一容器来降低温度周期变化。隔室之间保持热接触，并被安排成使相邻隔室能同时进行吸附和解吸。热量从吸附室传递到解吸室。这使吸附容量得到了提高。

Savage 在美国专利 4,283,204 中披露了使用一种含有可被磁化组分的吸附剂颗粒。横跨床层安放了一个磁场，它将吸附剂稳定，并防止发生流化。未提到在吸附剂和磁性颗粒间的传热效果。吸附和解吸在相同压力下进行。

Toussaint（美国专利 5,203,887）建议在空分过程所用的床的产品端用一层不太贵的 NaX 来代替昂贵的 LiX，以降低吸附剂的费用。还可以在吸附器的进料端加入一个第二 NaX 层。

气体净化，更具体地说空气预净化是另一种类型的可以使用多种吸附剂来改善工艺性能的吸附分离过程。低温空分装置的操作需要大量经预处理的空气。为防止一次热交换器的冻结和堵塞，必须将污染物如 CO_2 和 H_2O 的浓度降到低于 1 ppm. 此外还必须将在低温液体中溶解度很低的轻烃，如乙炔和某些 C_3-C_8 烃类的浓度保持在很低的水平，

一般是低于 1 ppb，以避免它们在低温蒸馏系统中积累。目前变温吸附(TSA)和变压吸附(PSA)这两种方法都被用于空气预净化。

TSA 预净化器利用相对数量较低的被加热的吹扫气体来再生吸附剂床。一般吹扫气与进料之比≤15%。对于从空气进料中除去主要污染物，例如 CO_2，H_2O 和大多数烃类来说，TSA 单元是极为有效的，因为这类吸附器通常使用强吸附剂。进料中所含的 CO 和 H_2 通常被带入到产品中。如果需要除去 CO 和 H_2，则通过催化转化来进行 CO 和 H_2 的顺次氧化。在 TSA 过程中使用的强吸附剂，例如 5A 或 13X 沸石需要能被 TSA 利用的较大的温差推动力，来实现充分的解吸作用。主要污染物在这类强吸附剂上的被吸附物的操作负荷和选择性应能使 CO_2 穿透进入产品物流发生在乙炔和大多数有害于低温空分装置操作的其它烃类，如 C_3-C_8 烃类之前。

通常将进料气体冷却，使进料的水含量降至最低，这也就降低了所需吸附剂的数量。虽然 TSA 方法造成一个相对较低的吹扫气/进料比，它所固有的加热吹扫气体和冷却进料气体的操作却增加了这种方法的投资和操作费用。

PSA 预净化器采用一种接近环境温度的吹扫气来再生吸附剂床。和 TSA 过程相比，可以从压力变化本身得到的较低推动力要求一种较弱的吸附剂（如氧化铝），较短的周期和较高的吹扫气/进料比，以实现 H_2O 和 CO_2 污染物的充分解吸。在 PSA 预净化中吹扫气/进料比一般为 40% - 60%。

事实上 H_2O 和 CO_2 在 PSA 所使用的弱吸附剂上的操作负荷可能比强沸石吸附剂高。不幸的是，在一个合理尺寸的吸附剂床中，例如活性氧化铝这类弱吸附剂不能充分地保持例如 C_2H_2 这类轻烃，C_2H_2 可在 CO_2 之前就穿透进入产品物流。在低温空气分离方法中这导致了一种潜在危险的操作条件。尽管与 PSA 预净化器有关的基建费用低于 TSA，但总的动力需求却可能更高。特别是放气或降压损失使 PSA 预净化器的动力消耗增加，即 PSA 单元比 TSA 单元循环得更快，使有放气损失的步骤的频率增加。

以上考虑说明需要PSA吸附剂床的预净化技术具有活性氧化铝良好的解吸特性，还兼有较强的沸石吸附剂对乙炔的选择性和吸附容量。此外还需将放气损失降至最小，以降低操作动力。现有技术已试

图解决这些问题中的某些。

Hitachi 在德国专利申请 3045451 中披露了一种双床吸附剂系统。第一吸附剂(13X)被用于吸附高浓度的 H_2O 和 CO_2，从而抑制氮的共吸附。第二吸附剂（活性氧化铝）对氮气不发生很强的共吸附。氧化铝被用于使 H_2O 和 CO_2 的吸附进行完全。由于使床层中氮的共吸附发生得最少，减压过程中的放气损失也降至最小。但未论述轻烃的去除问题。

Kumar 在美国专利 4,711,645 中讲述了一种用活性氧化铝吸附 H_2O，用 13X 吸附 CO_2 的 PSA 预净化器。使用活性氧化铝来吸附 H_2O 比起在整个床中都使用 13X 能使进料的温升较低。这使 13X 区吸附 CO_2 的有效能力得到提高。Kumar 建议在第二区中使用的其它沸石吸附剂为 5A，CaA，CaX 和 Na－丝光沸石。但未谈到轻烃的去除问题。

Jain 在美国专利 5,232,474 中也使用了一层活性氧化铝，接着用一层 13X。文中宣称活性氧化铝层被用于吸附全部 H_2O 和大部分 CO_2。下游的 13X 层的作用是从气流中除去烃类和残余的 CO_2。Jain 说 13X 层并非用于除去大量的 CO_2。

除了以上提到的与大量气体分离或空气预净化过程有关的现有技术外，现有技术还提供了一些不同的处理物料混合物的方法，例如将至少两种不同原料物理混合，将至少两种不同原料整体化学结合成珠状，片状或粒状形式，以及化学结合到预成型构件中。在前文中已经引述了一些单一原料的简单物理混合物的实例。将不同原料结合到单个吸附剂颗粒或预成型构件中一般包括湿混，固化，干燥和活化这些步骤。最终的复合产品可具有比它的各种单一组分的平均值更好的性能。这种性能的强化不是总能很好地加以解释的，但经常将这种改善归因于混合物加工过程所引起的表面积和/或活性的提高。这些混合物或复合物实质上是一种物理性能得到改善的新型吸附剂。

Frigert（美国专利 3,025,233）建议将整体的多孔核或结构化的吸附剂用于冷冻机流体的过滤，干燥和净化。可以将不同比率的沸石，活性氧化铝和惰性粘合剂结合到一个成型的多孔核中。

Chi 等（美国专利 3,899,310）将活性氧化铝和沸石混合，形成一种复合吸附剂，从冷冻剂气体中吸附脂肪酸化合物。这种复合物的吸附能力是同样吸附剂的简单混合物的两倍。Chi 假定这种复合物的

活性表面比其吸附剂组分的表面积更大。

Plee(美国专利 5,173,462)制成了一种含 70% - 95% 沸石，30% 到 5% 粘土粘合剂的复合吸附剂，其中沸石部分是一种由≥95% 的低硅 CaX 和<5% 的 A 型沸石组成的混合物。用于复合物的特殊的加工，活化和干燥方法被认为对得到它在空分过程中的性能是至关重要的。

Fleming 等在美国专利 4,762,537 中披露了一种由 50 - 95 wt% 氧化铝和 5 - 50 wt%Y 型沸石组成的，用于吸附含量在 100 ppm 范围的 HCl 的吸附剂珠。生产这种吸附剂的方法使得它具有和纯 NaY 珠一样高的对 HCl 的吸附速率和能力，但却具有纯活性氧化铝的对 HCl 的化学耐性。该专利未提到在解吸过程中或在从气流中除去 HCl 的吸附阶段中氧化铝和 NaY 之间的传热效果。

因此本发明的一个目的是提供一种能降低采用高性能高成本吸附剂的吸附过程的生产成本的 PSA 系统和方法。这个目的是由改善吸附剂效率和/或降低吸附剂成本来达到的。吸附剂效率的改善指的是对所需的分离过程有更高的吸附剂有效性。

本发明一个进一步的目的是提供一种与已有的现有技术系统相比能保证以更低的动力需求更有效地去除污染物的安全灵活的 PSA 预净化方法和系统。

本发明包括一种有至少一台装有一种或一些由相对较强和相对较弱的吸附剂组成的混合物的吸附剂床的改进的 PSA 系统。在另一种可供选择的实施方案中可以使用一台装有一种由强和弱吸附剂两者组成的复合吸附剂的床。同时本发明还披露了采用这些系统的方法。

本发明还提出了一种除去进料气流中的水和其它污染物的 PSA 气体预净化器。本发明的预净化器有一台至少由两种吸附剂组成的吸附剂材料的床，对于所说水和其它污染物的吸附来说，所说吸附剂的至少一种相对较强，而所说吸附剂的至少另一种相对较弱。吸附剂床可被安排成使其中的两种或多种吸附剂：1)在分立的床层中，2)混装在一起，或 3)成单个复合吸附剂颗粒形式。

在预净化系统的优选的实施方案中，相对较强的吸附剂是 NaY，而相对较弱的吸附剂是活性氧化铝。

本领域的技术人员可以从以下对优选的实施方案和附图的叙述

中了解本发明的其它目的，特点和优点，其中：

图 1 是 NaX 和 LiX 吸附剂的吸附等温线图。

图 2 是吸附在 LiX 和 NaX 吸附剂上的氮的等量吸附热曲线图。

图 3a 和 3b 是本发明的实施方案的示意图。

图 4 是 LiX 和 NaX 的绝热分离系数随床温(T_1)的变化曲线。

图 5 是 N_2 在 LiX 和 NaX 上的绝热吸附容量随床温(T_1)的变化曲线。

图 6 是 LiX/NaX 混合物的绝热分离系数随床温(T_1)的变化曲线。

图 7 是 NaY/Al_2O_3 混合物的分离系数（α）和ΔCO_2吸附量的乘积随床温(T_1)的变化曲线。

图 8 是本发明的一种实施方案的示意图，其中两种吸附剂在分立的床层中。

图 9 是本发明的一种实施方案的示意图，其中在一个氧化铝吸附剂层后面是一个由两种吸附剂的混合物组成的吸附剂层。

图 10 是本发明的一种实施方案的示意图，其中在一个氧化铝吸附剂层后面是一个将两种吸附剂组合到一种复合吸附剂材料中的吸附剂层。

本发明降低了从吸附分离过程得到的产品的成本。已经发现在主要的吸附段中将一种弱吸附剂和一种强吸附剂以能够降低在吸附和解吸步骤间的温度周期变化的比例混合，能使吸附剂效率有惊人的改善（与单独使用任何一种吸附剂相比）。

在本文中“强”和“弱”是指两种或多种吸附剂对所吸附的重组分的相对强度或数量，以及重组分的相对吸附热。流体混合物中的重组分是与混合物中的其它较轻组分相比最优先被吸附（有最大吸附量）的组分。除非吸附剂排斥某些分子大小的流体组分，最大吸附热通常是与重组分相伴发生的。图 1 和图 2 说明了吸附在 NaX 和 LiX (SiO_2/Al_2O_3 比 = 2.0)吸附剂上的 N_2 和 O_2 的这些特性。根据图 1 所示的 300°K 的吸附等温线，氮对于这两种吸附剂都是重组分，而 LiX 是强吸附剂，NaX 则是弱吸附剂。正如图 2 所示，强吸附剂 LiX 还有着比 NaX 更高的吸附热(ΔH_{N2})。在本文中较高的吸附热指的是较大的吸附热绝对值。

将一种弱吸附剂（低重组分吸附热）与一种强吸附剂（高重组分

吸附热）混合会产生一个较低的局部吸附温度和一个较高的局部解吸温度。这样在吸附器的每一个区域温度周期变化都被降低了，因此对强吸附剂来说重组分的吸附容量也就提高了。对于重组分吸附容量的净影响决定于混合物中强和弱吸附剂的相对数量，但使人意想不到的是对于同样的工艺条件有可能将混合物的吸附容量和吸附选择性二者都提高到超过单一的吸附剂。另一方面会导致较低的整体工艺性能的混合物可能仍被需要，如果吸附剂成本的净减少抵偿了较低工艺性能所造成的费用损失还有余的话。但是总的来说当混合物中各单一吸附剂的成本之比较大时，对过程费用的影响是最大的。

正如将在下文中较详细地讨论的，符合本发明要求的吸附剂混合物可被用于许多分离过程，例如从空气中生产 O_2，从烟道气中回收 CO_2 或从尾气中回收 H_2，以及空气预净化。

如图 3a 和 3b 所示，根据本发明的方法吸附剂被安放在不同的吸附区段中。在每个区段中可装填一种或多种吸附剂。预处理段 1 最接近进料口，其作用是从进料物流中除去任何不希望有的污染物。在空气分离中典型的污染物是水和二氧化碳。本领域的技术人员了解可以在预处理段中使用沸石，活性氧化铝，硅胶以及其它适合的吸附剂。主吸附剂段 2 紧接着预处理段。在图 3a 中，包括一个平衡段和一个传质段的主吸附剂段装有一种对进料中的主要重组分有选择性的吸附剂混合物。图 3b 也有一个预处理段 1。但是这种方案与图 3 不同之处在于混合物层是在平衡段 3 中，而传质段 4 有一层强吸附剂。

重组分和/或轻组分的任何一种都可以是本发明的过程的所需产物。对于一个特定的分离过程来说最优选的单一的吸附剂应该有高吸附容量和高吸附选择性。但是这样一种优选的吸附剂通常是昂贵的，而且在分离过程中时常伴随有高吸附热和明显的逆向温度周期变化。如果吸附剂混合物不会造成显著的工艺性能损失的话，将一种较弱的和不太贵的吸附剂与优选的（较强的）吸附剂混合会得到总体上较低的产品成本。

为了评价各种吸附剂和它们的混合物可能的总体分离效能，采用了绝热分离系数这一概念。在共同转让，共同未决的编号 08/837,411 的申请中讨论了绝热分离系数的概念，该申请是关于评价和选择用于主体气体分离的层叠床的吸附剂的。

吸附剂的评价方法对于为主吸附剂段的混合物选择吸附剂是很重要的。这种评价的目的是估计每种单一吸附剂在或接近实际工艺条件下的分离特性。这是通过如在公式(1)中针对一种二元流体混合物的实例所给出的对于绝热分离系数(α)和吸附容量(ΔX)的定义来实现的。

$$\alpha = \frac{\Delta X_j}{\Delta X_k} = \frac{L_j(y_1, P_H, T_1)_{ads} - L_j(y_1, P_L, T_2)_{ads}}{L_k(y_1, P_H, T_1)_{ads} - L_k(y_1, P_L, T_2)_{ads}} \quad (1)$$

在式(1)中计算了在一个绝热过程中在吸附和解吸步骤终点时床内占主导的温度，压力和组成下每一种组分的被吸附物数量或吸附量(L)。式(1)的分子和分母中的项分别代表重(j)和轻(k)组分的吸附容量。参数(y,p,T)分别表示组成，压力和温度。下标(H,1)和(L,2)则分别代表吸附终点和解吸终点。这种计算可以用任何一种适合的多组分等温吸附模型，例如负荷比相关法(Yang，用吸附方法进行气体分离，1987)来进行。当然任何这种模型都需要一些对有重要意义的流体组分的有代表性的吸附数据。温度变化(T_1-T_2)可以通过实验，绝热过程模拟来确定，或通过利用一个简单的能量衡算来估计。这种分析假定在吸附和解吸阶段终点时在整个吸附剂床内达到了平衡。

式(1)被用于一个空气分离过程，以确定在吸附和解吸压力分别为 1.5 bar 和 0.3 bar 时分离系数随温度的变化。图 4 中给出了结果，其中横坐标的温度代表在吸附阶段终点时的床温（T_1）。

除图 4 所示的绝热分离系数外，N_2的绝热吸附容量（ΔN_2）对于工艺性能来说也是重要的。如图 5 所示，当床温高于大约 265°K 时 LiX 的（ΔN_2）大于 NaX 的（ΔN_2），而当温度低于 265°K 时则低于 NaX 的吸附容量。这个例子说明了根据在绝热过程条件下它们预期的性能，而不是仅仅根据如在图 1 中的吸附等温线的单一点的吸附量来评价吸附剂的重要性。

在目前的空分实例中，较弱的 NaX 吸附剂事实上是低温(<265°K)

应用中优选的吸附剂。可以利用绝热吸附容量，绝热分离系数和/或这两种参数的乘积来选择一种优选的吸附剂。

本发明的好处得益于将两种或多种吸附量和热特性多少有些不同的吸附剂混合。而且弱吸附剂决不能是惰性的，同时两种材料都必须是对重组分有非零吸附容量的吸附剂，即对于强(A)和弱(B)吸附剂来说:

$$[\Delta X_j]_A > 0$$
$$[\Delta X_j]_B > 0 \qquad (2)$$

为强调弱吸附剂有非零的重组分吸附容量这一事实，最好还是:

$$[\Delta X_j]_B \geq 0.05[\Delta X_j]_A \qquad (3)$$

最后，强(A)和弱(B)吸附剂二者都必须显示出在主体气体分离中对重组分优于轻组分的平衡分离能力（选择性）:

$$\alpha_A > 1.0$$
$$\alpha_B > 1.0 \qquad (4)$$

作为一种初步的近似，可以将绝热分离分析方法用于有希望的吸附剂混合物。逐一地将上述的分析用于强和弱吸附剂。但是混合物的温度变化则被估算为各单一吸附剂在有意义的工艺条件下的加权平均温差(T_1-T_2)，即用每种吸附剂在混合物中的比例来加权单一吸附剂的温度变化。同样，吸附剂混合物的被吸附物吸附量则是单一吸附量的加权平均值。例如，两种吸附剂的混合物的被吸附物吸附量计算如下:

$$[\Delta X_j]_{mix} = \gamma[\Delta X_j]_A + (1-\gamma)[\Delta X_j]_B \qquad (5)$$

其中γ是强吸附剂(A)在混合中的份数，而每一个被吸附物/吸附剂组合的吸附量$\Delta X_j'$则按式(1)所示的方法确定。可以期望最佳主体气体分离工艺性能与对单一或混合吸附剂所确定的最高吸附容量和最高分离系数相对应。分离系数(α)或分离系数与重组分吸附容量的乘积($\alpha\Delta X_j$)是最大主体分离工艺性能的良好的指标。

这种评估仅仅是对按拟平衡方式运转的那部分床的性能的近似。本领域的技术人员能够了解在吸附剂床中可能有一个动态区域（传质段），它使整体工艺性能降低。一些非限定性实例说明了按照本发明吸附剂混合物在主体分离中的使用。

实例 1

本实例评估了将 LiX(2.0)与 NaX 混合，用于空气分离过程的方法，其中轻组分 O_2是所需的产品，而重组分是 N_2。这些吸附剂和性能被表示在图 1,2,4,5 中的吸附剂是相同的。对于 20%，50%和 80%的 NaX 和其余为 LiX 的吸附剂均匀混合物，绝热分离系数分析产生了图 6 所给出的结果。以 wt%为基础来确定混合物的组成。将吸附(1.5 bar，y_{O2}=0.22，y_{N2}=0.78)和解吸（0.3 bar，y_{O2}=0.05，y_{N2}=0.95）条件作为进行这一分析的代表性的工艺条件。单个吸附剂的温度变化(T_1-T_2)对于 LiX 和 NaX 来说分别为 14K 和 6K。图 6 表明作为床温，即(T_1)的函数，绝热分离系数的变化是在吸附步骤的终点被确定的。很明显混合物的性能并不是单一吸附剂性能的简单的平均值。令人吃惊和出乎意料的是这些结果表明 20% NaX 和 80% LiX 的混合物在 270－320°K 的床温范围中有着优良的空气分离性能，即该混合物有着比任何一种单一吸附剂更好的选择性和吸附容量。这种混合物的性能在高达 340°K 时只有很小的退化。这种性能增强（相对于混合物质量而言）完全不像任何由一种吸附剂和一种惰性材料组成的混合物。

在 255－275°K 较窄的范围中，最好是用 50%/50%的吸附剂混合物，而在低温（NaX）和高温（LiX）区则最好用单一的吸附剂（不混合）。另外在超过 270°K 的温度下，最好是用 50%/50%的混合物。图 6 说明这种 50%/50%的混合物在高于 290°K 的温度下分离系数(产品回收率）仅有 5%－7%的下降。

由于 NaX 远低于 LiX 的价格，这种 50%/50%的混合物可使产品的总成本降低。图 6 的结果还说明吸附剂混合物可以减轻分离效率随温度的变化。这一特点可被用来改善那些必须在变温区内运行的过程的操作稳定性。

图 6 的结果是在 5.0 的压力比，即吸附压力与解吸压力比的条件下得到的。用和图 6 相同的吸附压力 1.5 bar，在压力比 3.0 的条件下对 LiX/NaX 混合物进行了类似的分析。将两个压力比下的结果汇总在表 I 中，说明了在不同压力比和床温下优选的吸附剂混合物。表 I 提供了对于确定空气分离过程的 NaX/LiX 比例的一般指导。此表未被当作对本发明范围的限制。

实例 2

本实例评价了用于从燃烧烟气中回收 CO_2的活性氧化铝(Al_2O_3)和

NaY 的混合物，烟气中重组分 CO_2 是所需的产品，主要的轻组分是 N_2。NaY 是更强的吸附剂，并且对重组分有最大的吸附容量，但是活性氧化铝却有较大的绝热分离系数($\Delta CO_2/\Delta N_2$)。因此分离系数和重组分吸附容量的乘积是混合物效率最好的度量。

将吸附(105 kPa，y_{co2}=0.12，y_{N2}=0.88)和解吸(6 kPa，y_{co2}=0.80，y_{N2}=0.20)条件作为进行绝热分离系数分析的有代表性的工艺条件。单一吸附剂 NaY 和 Al_2O_3 的温度变化(T_1-T_2)分别为 9.8K 和 1.2K。

图 7 中给出了对含有 25 wt%，50 wt%和 75 wt% NaY 的吸附剂混合物(NaY/Al_2O_3)的分析结果。优选的混合物随床温(T_1)而变化，对每种吸附剂混合物，最高性能发生在相对较窄的温度范围中。预计含 25% 的不太贵的氧化铝的混合物对于高于 300°K 的温度来说几乎不会出现工艺性能的降低。甚至含 50% 氧化铝的混合物在预期的分离性能上也仅有适度下降。

对低于 300°K 的温度来说，混合物最理想的吸附剂比例在很大程度上决定于过程的操作温度。针对 CO_2 进料浓度扩展到 60 mol%和 CO_2 产品纯度高到 90 mol%的情况，对其它吸附剂重复了这种分析。发现对于操作温度高达 350°K 的情况，NaY/Al_2O_3 混合物是最佳选择，而在超过 350°K 的温度下则最好是用 NaX(2.0 或 2.3)/Al_2O_3 混合物。

实例 3

在一个中试装置中进行了 VPSA 空气分离方法的检验，以评估与实例 1 所述相类似的吸附剂混合物。利用一种生产 90% 纯度 O_2 和使用如美国专利 5,702,504 所述的循环步骤的 VPSA 方法来检验 13X HP(NaX(2.5))，LiX(2.0)吸附剂和它们的混合物。吸附和解吸压力分别为 1.43 bar 和 0.3 bar。对所有单一吸附剂和吸附剂混合物的检验，将床高(1.4 m)和进料速率保持恒定。根据为得到纯度为 90% 的 O_2 产品的需要来改变循环时间。首先逐一对 13X HP 和 LiX(2.0)吸附剂(自 Des Plaines，IL USA 的 UOP 购得)进行检验。此外还检验了由 20 wt%13X HP/80 wt% LiX 和 50 wt% 13X HP/50 wt% LiX 组成的这两种吸附剂的混合物。将每次检验的 O_2 产品回收率，床尺寸系数(BSF)和动力消耗对 LiX(2.0)的结果进行归一化。结果汇总于表 II 中。

使用 20 wt% 13X HP/80 wt% LiX 混合物的过程的性能在产品回

收率，BSF和单元动力消耗方面比仅使用高性能LiX(2.0)吸附剂的过程有适量降低。对于50 wt% 13X HP/50 wt% LiX的混合物，所有这些性能都有更显著的降低。这些结果与绝热分离分析的预测大体上一致，但检验结果还反映了非平衡对整体性能的影响，即模型仅涉及了平衡段的性能，而检验结果则还包括了传质段的效果。

实例4

最后将实例3中的中试检验扩展到包括用一层强吸附剂LiX(2.0)来取代床的传质段中的吸附剂混合物的情况。早先在共同转让，共同未决的编号为08/837,411的申请中已确定这种方法的传质段（定义在吸附步骤的终点）占主吸附剂总质量的大约25%。因为预计传质段中的吸附行为不同于床的其余部分（平衡段），所以这一段较佳的吸附特性可能也不同于在平衡段中工作得最好的吸附特性。

为检验这一概念，用LiX来取代紧靠床的产品端的25%的实例3的两种吸附剂混合物。这种新的结构被表示在图3b中（上文已叙述）。在实例3所述的同样的条件下检验了这些结构。其结果被表示在表II中。

对于20 wt% 13X HP/80 wt% LiX混合物，用LiX(2.0)取代顶层的混合物时产品回收率只有很小提高，而BSF和动力消耗则几乎无变化。因此相对小量的弱吸附剂对传质段的性能几乎没有影响。对于50 wt% 13X HP/50 wt% LiX混合物的情况，在单独用LiX来代替传质段中的混合物时产生了显著得多的影响。在传质段中用LiX代替混合物时，尽管性能仍然低于在整个床中仅使用LiX的情况，但性能的降低要轻微得多。即使性能略微下降，在这种床中昂贵的吸附剂在总体上明显的减少也可能使产品的总成本降低，但这取决于弱和强吸附剂的价格比。

表 I

床温范围 (°K)	混合物中数量 NaX (wt%)	混合物中数量 LiX (wt%)	压力比
270-340	10-30	90-70	5.00
250-280	50.00	50.00	5.00
<260	100.00	0.00	5.00

280-340	0-30	100-70	3.00
260-280	30-50	70-50	3.00
<260	100.00	0.00	3.00

表 II VPSA 中试装置的归一化性能

	O_2回收率	BSF	动力消耗
13X HP	0.43	2.7	2.2
LiX (2.0)	1.0	1.0	1.0
LiX (2.0)/13X HP 80/20 混合物	0.94	1.08	1.03
LiX (2.0)/13X HP 75% (80/20 混合物) + 25%LiX (2.0)	0.97	1.08	1.03
LiX (2.0)/13X HP 50/50 混合物	0.85	1.29	1.16
LiX (2.0)/13X HP 75% (50/50 混合物) + 25%LiX (2.0)	0.92	1.17	1.09

由以上讨论可以看到本发明和现有技术的区别在于本发明是将两种或多种有不同吸附强度的吸附剂混合，而现有技术是将一种吸附剂和一种惰性材料混合。因为单一吸附剂在吸附热和吸附容量两方面的不同，吸附剂混合物中温度的周期变化得以降低。与惰性材料不同，较弱的吸附剂对重组分的吸附容量有直接贡献，因此有助于保持低床层尺寸。

现有技术使用或低或高热容的惰性物会伴有较低的储存选择性、较低的每单位容积床层的重组分吸附容量、较大的吸附器床和较高的床层压降这些不同的缺点。

较低的储存选择性是在加入惰性物时每单位重量活性吸附剂有较大数量的无选择性的空隙空间的结果。颗粒（活性和/或惰性的）间的空隙空间由于没有分离能力，所以是无选择性的。增加床内的无选择性空隙会降低产品回收率，而且还可能是产品纯度较低的原因之一。由于每单位床容积的活性吸附剂质量随着惰性物的加入而降低，为了能在单位时间内加工相同数量的进料流体就必须提高床层的高

度。这是每单位床容积的重组分吸附容量降低的结果，尽管对某些稀释比率每单位质量吸附剂的重组分吸附容量可能会提高。一旦加入了惰性物质，每单位质量混合物的重组分吸附容量和单独用吸附剂相比会降低。这是和强与弱吸附剂的混合物的关键区别，事实上每单位质量吸附剂混合物的吸附容量可能高于单一吸附剂中任何一种的吸附容量。使用惰性物时需要的较大的床层高度转化为较高的压降，较大的容器和对给定进料流量较高的单位动力消耗。高热容惰性物是高密度材料。在吸附器中所增加的这些材料的重量可能需要较高强度的床层支座和基础。这些惰性物可能也十分昂贵。对于强和弱吸附剂的混合物来说，这些缺点或者不存在，或者被降至最低程度。

在加入惰性物填充活性吸附剂粒间的空隙时，空隙空间的减少使局部流速有明显提高。这使得在吸附剂床两端产生一个大得多的压力损失。本发明所使用的吸附剂有相似的物理性质，因此粒间空隙率，以及混合物的导热系数和比热都和仅由一种单一吸附剂组成的床类似。混合物中各组分的密度可能比这些其它性质相差得更大，因此混合物的密度接近于各组分吸附剂的密度的平均值。

两种或多种吸附剂混合物可被用于任何流体的分离。分别用空气分离（O_2为产品）和自烟气中回收 CO_2作为主体分离的实例，说明了可以从一个流体混合物中将重组分或者轻组分作为产品加以回收。将重组分和轻组分两者都作为产品回收的联产过程也可以利用吸附剂混合物。

应在对主体气体分离有意义的工艺条件下确定各单一吸附剂的绝热分离系数和重组分吸附容量。根据相对重组分吸附热以及式(2)和(4)的判据来选择强和弱吸附剂。用与单一吸附剂所使用的同样的绝热分离方法来评价各种不同吸附剂比例的最佳混合物的选择物。将能改善工艺性能和/或降低产品成本的那些当作是最佳混合物。本发明的另一个特点是混合物的热稳定性比单一吸附剂大。当绝热分离系数或吸附容量随着过程操作温度的小或中等程度变化而显著变化时，过程就变得不太稳定，而且很难将生产率维持在所需的水平上。将有不同热性能的吸附剂混合会使其性能随温度变化而较缓和地变化。

上述实例所代表的是有适度的到较小的温度变化的分离过程。可

以将吸附剂混合物用于当过程的温度变化较大时对工艺性能有更显著影响的场合。

同样可以将针对于混合物的概念应用于包含两种或多种吸附剂的复合材料。在现有技术中所确定的复合材料一般是由一种或多种吸附剂和一种惰性粘合剂组成的。将这类材料用物理和/或化学方法结合成一个完整的吸附剂结构（珠，粒或压片等）。对于许多特定的分离过程已个别地开发出了这类复合物和它们的制法。含有多余一种吸附剂的现有技术复合物未能显示出任何因使用吸附剂混合物而导致的过程温度变化的降低。虽然已显示出因复合物而使其它吸附过程性能指标得到改善，但这种改善被认为是由于相对于单一吸附剂的性质而言复合物性质的加强所至。换言之对这些单一吸附剂和惰性粘合剂的加工使复合物具有不同于可被认为是由它的各种组分的简单的平均所代表的性质。在本发明中性能的改善是作为吸附剂的简单组合所诱发的局部工艺条件变化的结果而发生的；而在使用现有技术复合物时，工艺的改进则是与其原始吸附剂配料的性质相比复合物所具有的优异的性质的直接结果。本发明的处理不依赖于将单一吸附剂集成到一个复合物结构中，尽管本发明并未将这种处理排除出去。相反地，本发明的实施可以是将作为一种简单混合物的各种单一吸附剂组合到一台吸附器中。

虽然以上的讨论针对的是用于主体分离的吸附过程，但也可以将某些同样的概念扩展到为去除少量或痕量污染物的净化过程。这种过程的一个例子就是低温分离之前的空气预净化过程。TSA 和 PSA 这两种预净化方法都被用于现有技术，以便从空气进料物流中除去水，二氧化碳和轻烃。

虽然 PSA 预净化不需要 TSA 预净化中的热再生或进料冷却，但是解吸过程要比在 TSA 方法中困难。因此要求更多的吹扫气体，同时轻烃如乙炔的去除也更困难。现有技术在处理这些问题时是靠提供一个复合吸附剂床，它由一层用于除去所有水和大部分 CO_2 的活性氧化铝，及紧接着的一薄层用于最终清除 CO_2 和除去乙炔的 13X 构成。但是由于明显的放气损失和高吹扫气需求，这种构型和吸附剂选择导致了高动力消耗。

正如在已披露的母案编号为 08/766,443 的美国专利申请

（Leavitt）中所介绍的，用一种不太强的 NaY 吸附剂来代替 13X 强吸附剂，已使这些问题得到了部分解决。所得到的表示在图 8（介绍于后）中的构型保留了弱氧化铝层在提供优良的 H_2O 和 CO_2 吸附容量方面的长处，同时因用 NaY 作为强吸附剂，而降低了较轻的 N_2 和 O_2 产品的共吸附。而且 C_2H_2 的去除优先于 CO_2，因而 CO_2 的穿透是 C_2H_2 穿透的前兆。由于 CO_2 穿透的指标很低，即<0.25 ppm CO_2，这样就提供了一个安全操作的优点。换言之可以简单地根据极少或没有 CO_2 穿透来控制过程，以保证将 C_2H_2 完全保持下来。

虽然一层弱氧化铝吸附剂后接着一层强 NaY 的组合提供了明显优于现有的空气预净化方法的优点，但使用本发明的吸附剂混合物则产生了更多的好处。用由强和弱吸附剂的混合物构成的一层吸附剂来代替强吸附剂层和部分弱吸附剂层，可以降低较轻的产品组分 N_2 和 O_2 的共吸附，以及与此相关的温度变化。这种混合物可以成单一吸附剂的混合物形式，或者将强和弱吸附剂结合到例如珠或粒的附聚结构中的复合物形式。

空气的轻组分（与 H_2O，CO_2 和 C_2H_2 相比，N_2 和 O_2 较轻）在分立的强吸附剂层上的吸附可被降至最少，并且使用一个吸附剂混合物层可以降低不希望有的温度周期变化，从而改善总体性能。根据公式(2)和(3)（前文）及重组分吸附热来定义强和弱吸附剂。在选择作为空气预净化混合物的吸附剂时，分别将 CO_2 和 N_2 选作为代表性的重和轻组分。公式(1)和(4)（前文）是针对主体分离而不是关于净化过程的，在净化过程中主要的重组分仅以低浓度至痕量存在于进料中。用这些概念来组成一种含 NaY 和氧化铝的吸附剂混合物会使较重的 CO_2 和 C_2H_2 组分有较大的保持。这种改善是靠提供一个用于代替前面提到的仅有强吸附剂的分立层的由混合的强和弱吸附剂组成的最终层，以及将这个最终层的功能扩展到包括相当数量的 CO_2 以及痕量污染物的去除或最终的 CO_2 清除来实现的。当然 C_2H_2 先于 CO_2 被去除是靠在混合物中保持足够比例的强吸附剂来维持的。在图 9（下文叙述）中说明了这种包括一层弱吸附剂，接着是一个吸附剂混合物层的构型。就较低的放气损失，较低的吹扫气需求和较低的动力消耗而论，预净化器总体性能得到了改善。下文中将介绍本发明的其它优点和特殊的实例。

在床的产品端选用强吸附剂对于本发明来说是至关重要的。该吸

附剂必须在优先于CO_2的情况下充分地去除乙炔和其它烃类，以使CO_2先于乙炔穿透床层，因为乙炔是一种对装置操作很危险的气体。此外，在过程的操作条件下N_2和O_2的共吸附应被降至最低。最后，这种强吸附剂对于乙炔必须有自清净能力，即在达到循环的稳态后该过程必须能将在每个循环中被引入到吸附器中的C_2H_2全部解吸掉。

与活性氧化铝相比，NaY是一种强吸附剂。对单一吸附剂的等温穿透检验表明NaY对乙炔的平衡吸附容量大约比活性氧化铝高10倍。而且在PSA预净化器的进料中的浓度，即一般为小于1 ppm的条件下，NaY能优先于CO_2而吸附乙炔。但是NaY需要比活性氧化铝更多的吹扫气体来有效地解吸乙炔。

在进料端装有用于去除大部分CO_2和H_2O的一个层状结构PSA预净化器（请参见图8，将在下文叙述）的产品端使用一个合适尺寸的NaY层大大地改善了性能和循环的经济性。例如一个装有20%NaY的层状结构床的C_2H_2穿透容量是一个相同尺寸的仅装有纯活性氧化铝的床的两倍以上。在床内使用的NaY的数量还是一个经济性的问题。循环的优化部分取决于相对动力费用，待去除的烃类的数量，和运转中的空分装置的操作效率。

使用NaY和活性氧化铝的混合物要求在进行混合以前将这两种吸附剂彻底干燥。必须将NaY保持在干燥状态，使NaY上水的吸附量不超过4.0 wt%，更好是低于2.0 wt%，而最好是低于0.8 wt%。如果使用一个如图8和9中所示的分立的活性氧化铝层，则可在装填NaY或含有NaY的混合层以前装填进料端的活性氧化铝层，并在现场将其干燥。现场干燥这第一层吸附剂是在大约50%的设计循环时间条件下运行PSA预净化器大约22-24 hr来完成的。在这种条件下缩短装置的周期保证了产品物流中所有空气中污染物的去除，并将氧化铝干燥到很低的水吸附量。本领域的技术人员可以了解干燥氧化铝所需的时间决定于床层的尺寸和吹扫气的流量。还可以加热吹扫气体，以加速干燥过程。在装置进行循环以干燥氧化铝层时，优选的气体流量范围是设计负荷量的10-100%，更好是30－80%，而最好是40－60%。在打开容器装填NaY或混合物时，应引入一股干燥的吹扫气（空气或其它适合的气体），以避免干燥的吸附剂发生再水合。

本发明的一种实施方案是对在美国专利申请08/766,443中披露

的新型层叠床的一种改进，在此方案中本发明包括使用一种比较强的吸附剂（最好是 NaY）和一种比较弱的吸附剂（最好是活性氧化铝颗粒），或是将他们混合到一个单独的区段中，或是制成复合颗粒的形式。在一个优选的层叠床实施方案中，较强的吸附剂位于床的产品端。

图 8 所示的是一个按照美国专利申请 08/766,443 的层叠床方案的 PSA 预净化器的吸附剂床。吸附阶段中流体的流向由箭头给出。在图 8 中用惰性陶瓷球 11 填充下封头，它起流动分布和床层支撑的作用。一个不锈钢网 12 支撑着吸附剂床。床本身由两层构成。下部较大的床层是活性氧化铝 13；上部较小的床层是 NaY 14。上床表面被第二个不锈钢网 15 所限定，不锈钢网由填充在上封头中的另一层陶瓷球 16 保持就位。可以将陶瓷球 11 和 16 分成各种粒径等级，以改善流动分布。这些球对于实施本发明并不是必需的。

按照美国专利申请 08/766,443，一个层叠床优选的 NaY 和活性氧化铝的比率在 5％NaY/95%活性氧化铝和 95％NaY/5%活性氧化铝之间。更好的比率在 10％NaY/90%活性氧化铝和 50％NaY/50%活性氧化铝之间。最优选的比率在 10％NaY/90%活性氧化铝和 30％NaY/70%活性氧化铝之间。以上比率也适用于分立的层状结构，即所有氧化铝都在最靠近进料端的床层中，而所有 NaY 都在最靠近吸附器产品端的床层中。

本发明改进的预净化器的一种实施方案包括一个层状结构，其中最靠近床的产品端的床层包含一种 NaY 和氧化铝吸附剂的混合物。在图 9 中图解说明了这种方案（共同的参考编号指的是和图 8 共有的部件）。最靠近床进料端的床层 13 仅装有氧化铝。在混合层 24 中 NaY 的数量不应低于在分立的层状结构中所需的最小值。图 9 中混合层 24 的功能综合了图 8 构型中 NaY 层的功能和氧化铝层的部分功能。这种混合床层设计提供了显著的优于分立层状预净化器的性能优点，因此是优先选用的。

图 10 中表示了实施本发明的最优选的方法（共同的参考编号指的是和图 8 共有的部件）。其中床层 34 代表一个 NaY 和氧化铝可以被包含在一种复合吸附剂中的床层。美国专利 5,096,871(Lever)披露了这种复合物的制法。

在本发明的混合或复合吸附剂层预净化器中，层叠床优选的 NaY 和活性氧化铝的比率在 5％NaY/95%活性氧化铝和 95％NaY/5%活性氧化铝之间。更好的比率在 10％NaY/90%活性氧化铝和 50％NaY/50%活性氧化铝之间。最优选的比率在 13％NaY/87%活性氧化铝和 25％NaY/75%活性氧化铝之间。

包含氧化铝/NaY 混合物和氧化铝/NaY 复合物的预净化器是优于美国专利申请 08/766,443 的层叠床的，这是由于前者的预净化器具有较高的吸附容量，较大的过程和循环的灵活性，降低的吹扫气/进料比，较低的投资和能量费用。这些构型还使空气分离单元(ASU)有较高的生产率，能在高进料空气温度下提供更好的 ASU 操作稳定性，并能相对于 CO_2 优先吸附乙炔（C_2H_2）。

实例 5

在一个预净化中试装置中进行了几种检验，以比较分立层（图 8）和复合物层（图 10）床构型的性能。复合物床层是由一种包含 40％NaY 和 60%活性氧化铝的复合吸附剂构成的。在每一种床构型中吸附剂的总量相同，每种吸附剂的比例也保持不变，即 17.8%的总 NaY 和 82.2%的总氧化铝。中试装置有两台不同步操作的吸附器（一个床处在吸附阶段，另一个床则处在放气，吹扫和再充压的工序中）。每个吸附容器的直径为 8.26 cm，吸附剂床高度为 2.13 m。如上所述采用了一种简单的四步循环（如吸附，放气，吹扫和再充压），床于床之间无相互关系。循环中各步的时间如下：吸附 25 min；充压 3.0-5.0 min，以及降压（放气）30-40 s。如在表 III 中所汇总的，对这两种床构型在各种进料流量，温度，压力和吹扫气流量条件下确定了床的性能。

在检验实例 1 和 2 中，在进料压力 10.0 bar 和进料温度 314°K 下比较了两种构型，装有复合吸附剂的预净化器能多加工 10.5%的空气，同时要求较少的吹扫气和较低的 CO_2 穿透浓度。如检验实例 3 和 4 的结果所示，复合物床层能加工相同数量但含水量明显高于分立床层构型的空气，检验实例 4 的进料温度要高 8K。与分立层床相比，水负荷量的这种改善是和较低的吹扫气需求，以及无 CO_2 穿透一起得到的。检验实例 5 和 6 在较低进料压力 6.9 bar 下的类似结果也是明显的，有复合物层的床还是多加工了 19.3%的空气，同时吹扫气量却包

持与分立层床相当。复合物构型再一次得到了较低的 CO_2 穿透量。用复合物层床还可能使吹扫气流量大大降低。将复合物检验实例 2 与复合物检验实例 7 相比就说明了这一点，在检验实例 7 中空气进料流量 15.6%的降低转变为吹扫气流量 39.9%的降低。将检验实例 7 与检验实例 1 的分立层结果对比，这种改善就更加明显。在检验实例 1－7 中事实上都没有乙炔的穿透。

为了说明改进的 PSA 预净化器设计对 C_2H_2 的吸附优于 CO_2，用加有大约 0.33 ppm C_2H_2 的进料空气进行了一次中试检验。将吸附阶段延长到允许有 10 ppm 的 CO_2 穿透。如表 III 中检验实例 8 所示，检测到了 C_2H_2，并发现它<0.75 ppb，这证明了 NaY/氧化铝复合物对 C_2H_2 的选择性优于对 CO_2。对分立层构型也得到了类似的结果。

在所有对比这两种床层构型的检验中，复合物床设计的工作性能都比分立床层设计好。在与分立床设计相比时，复合物床设计能使进料处理能力增加达 20%，结果得到较低的吹扫气/进料比和较好的 CO_2 保持。既然分立床设计已经代表了对现有技术的一种改进，复合物床层结果与现有技术的 PSA 预净化器相比则更加明显。应该注意到我们预计对于一种有着和复合物材料相同比例的强和弱吸附剂的混合物床层，可以得到和以上讨论相似的结果。

本发明的预净化器提供了一些优于已知的 PSA 预净化器的优点。首先，本发明能从空气中将 C_2H_2 去除到低于 1.0 ppb，而且始终保持 CO_2 吸附前沿的初始穿透先于 C_2H_2 穿透发生。这样就提供了一种相对简单的保证过程安全的措施，即使预净化器的进料在 CO_2 吸附前沿穿透开始时终止。由于和预净化过程的关系本发明的另一个好处是因为在较低的吹扫气/进气比下操作，过程的灵活性得到提高。这使得能生产更多的 N_2，并使能量费用降低。将这些长处与较长的再充压时间结合降低了压力和流动对冷箱的扰动，其最终结果是降低了产品纯度的波动。此外，尽管层叠 PSA 床的总操作费用低于单一吸附剂的床，混合或复合物床的操作费用要比层叠床方法更低。这在很大程度上是由于较长的吸附段时间，以及因此得到较低的放气损失。最后，本系统不需要额外的系统硬件，可以在现有的容器中实施。

表 III

类型	进料端	产品端	进料流量	P/F	进料温度	进料压力	CO_2穿透	C_2H_2穿透
			mol/s	%	°K	bar	ppm	ppm
1	Al_2O_3	NaY	0.217	51.1	314	10	0.28	-
2	Al_2O_3	复合物	0.240	48.7	314	10	0.09	-
3	Al_2O_3	NaY	0.217	54.9	314	10	0.05	-
4	Al_2O_3	复合物	0.217	49.8	322	10	0.00	-
5	Al_2O_3	NaY	0.149	49.8	311	6.9	0.22	-
6	Al_2O_3	复合物	0.177	50.0	311	6.9	0.00	-
7	Al_2O_3	复合物	0.202	37.1	314	10	0.13	-
8	Al_2O_3	复合物	0.157	39.5	311	5.8	10.00	.725

在包括下述条件的各种条件下，复合或混合吸附剂组合床预净化器能很好地工作:

1. 3.75-21.7 bar 的低到中等空气进料压力，优选压力范围为 5.1-14.8 bar。

2. 278-345°K 的低到中等空气进料温度，优选温度范围为 288-322°K.

3. 25%-65% 的低到高吹扫气/进气比，优选的范围为 35%-50%.

本发明的预净化方法并不限于在图 8-10 中所给出的床层结构。替代的实施方案包括在床内 H_2O 浓度足够低，可以保证对 C_2H_2 有优于对 CO_2 的选择性吸附的任何位置设立一个 NaY 层。这种床也可以完全用一种复合吸附剂或混合吸附剂来填充。混合床层可以是氧化铝和 NaY 或其它类似吸附剂的均匀或不均匀的混合物。另一方面，和预混合器产品端的一层复合吸附剂一起，可以在进料端将氧化铝和 NaY 或其它吸附剂混合，形成一个混合吸附剂床层。尽管这些布置不是最优的，但它们能提供某些优于在图 8 中所示的分立的 NaY 床层的优点。最后，还可以单独用 NaY 来构建预净化器床。如前文提到的，在床的产品端 NaY 可以发挥最佳性能。当然，所使用的 NaY 的数量决定于操作条件，系统的经济性和 ASU 的生产要求。

可以用本领域所知的方法将比 NaY 强的吸附剂重新设计成具有和 NaY 相似的性质。这些方法包括，但不限于改变 SiO_2/Al_2O_3 比例，沸石晶体含量，粘合剂含量和残余 H_2O 含量。例如可以用上述方法改进 13X 和 5A，产生一种有较低的氮共吸附，以及对被吸附剂保持更强的组分（例如 C_2H_2，CO_2）有足够吸附容量的吸附剂。应该注意到本发明的预净化器实施方案并不限于所提到的吸附剂，也不限于仅使用两种吸附剂。

使用本领域所熟知的方法来设计有效的变压吸附循环的吸附剂床，以及进行这些循环的操作。例如可以用两台或多台彼此不同相位操作的吸附剂床来实施本发明。

两种或多种吸附剂的混合物有可能被应用于任何流体的分离。用空气分离（O_2 为产品），从烟气中回收 CO_2，以及预净化作为实例，已证实了可以从一种流体混合物中将重组分或轻组分的任何一种作

为产品加以回收。将重和轻组分两者都作为产品回收的联产工艺也可利用吸附剂混合物。

虽然本发明是针对特殊的气体分离过程的，但是已提出了一种为任何有意义的分离过程选择和评价吸附剂混合物的方法。其它适用的分离过程包括，但不限于 O_2/Ar，$H_2O/CO_2/N_2$ 或空气，$CO_2/H_2/CH_4/CO/N_2$，以及任何流体的干燥。

虽然以上披露的实例介绍的是在一个主吸附剂区中使用混合到一起的两种吸附剂来分离一种二元气体混合物，但是本发明也可被用于在一个或多个主吸附剂区中混合两种或多种吸附剂，并从含有多于两个组分的流体混合物中分离一种或多种组分。待分离的流体可以是一种气体或一种液体。综合本发明的方法和编号为 08/837,411 的共同转让，共同未决的专利申请的概念还可以提出构建在一台吸附器的平衡和传质这两个区段中的吸附剂混合物的床层和多重床层。

虽然意图是将具有相似物理特性，如粒径，密度等的吸附剂混合，但并不一定要受这些限制条件的约束。混合有相似物理特性的吸附剂可保证每单位床高的压降和床层空隙率和单一吸附剂床层相似。相反地，在某些情况下可以利用混合物中吸附剂组分不同的物理特性来改善总的工艺性能，例如利用不同粒径来提高总的吸附速率。

以上披露的实施方案的所有概念通常适用于一个完整的工艺条件范围，例如温度，压力，压力比，进料速度等。但是仅仅需要在有意义的工艺条件下来评价吸附剂混合物/复合物的特性，以便选择能提供最大工艺性能的混合物/复合物。同样地，可以将这些概念用于在次大气压(VSA)，跨大气压(VPSA)或超大气压(PSA)下循环操作的单床，以及多床过程。本文所述的吸附剂混合物/复合物概念并不局限于任何特定的吸附器构型或流动安排。例如，本发明可被有效地应用于沿轴向流动，径向流动或横向流动的吸附器，或其它类似的吸附器。可以将吸附剂限制或不限制在吸附器中。

在一个或多个附图中表示本发明的一些具体特征仅仅是为了方便起见，因为按照本发明可以将每一个特点和其它的特点相结合。本领域的技术人员可以设想出一些可供选择的实施方案，它们被认为是被包括在本发明的权利要求的范围中的。

图 1 吸附等温线

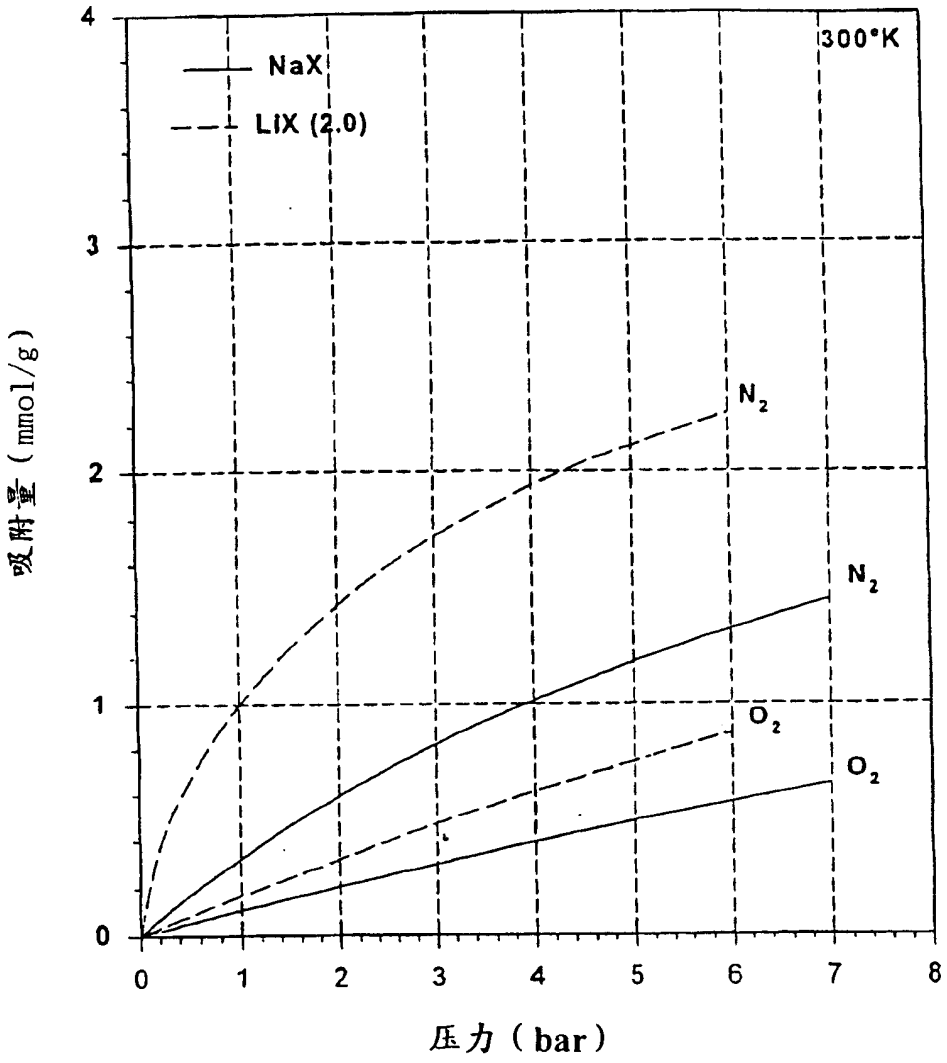
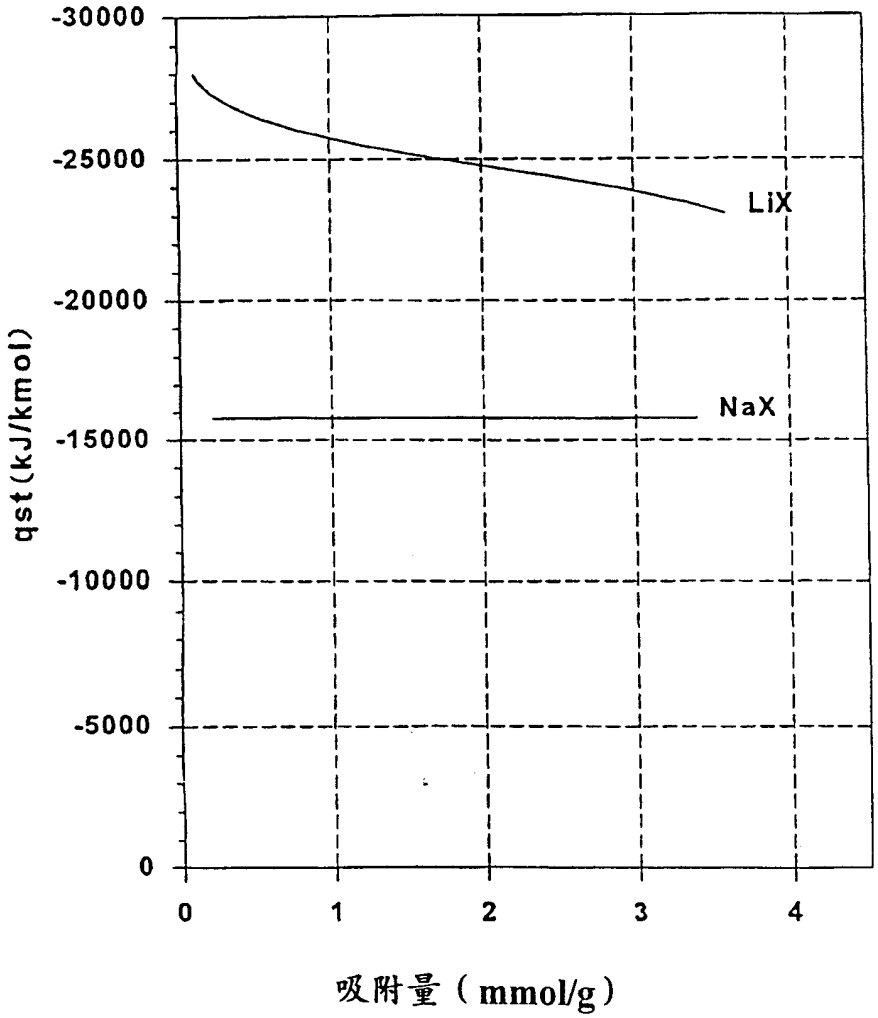


图 2 等量吸附热: N_2


-30000
-25000
-20000
-15000
-10000
-5000
0
qst(kJ/kmol)
LiX
NaX
0
1
2
3
4
吸附量（mmol/g）

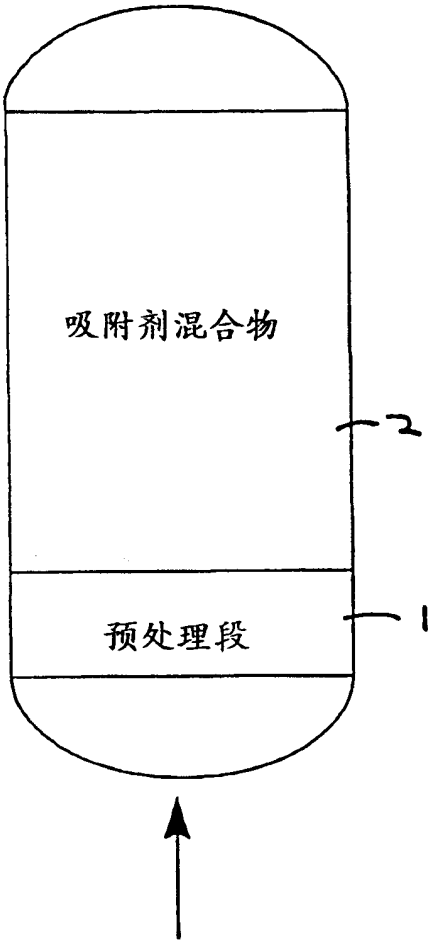


图 3a

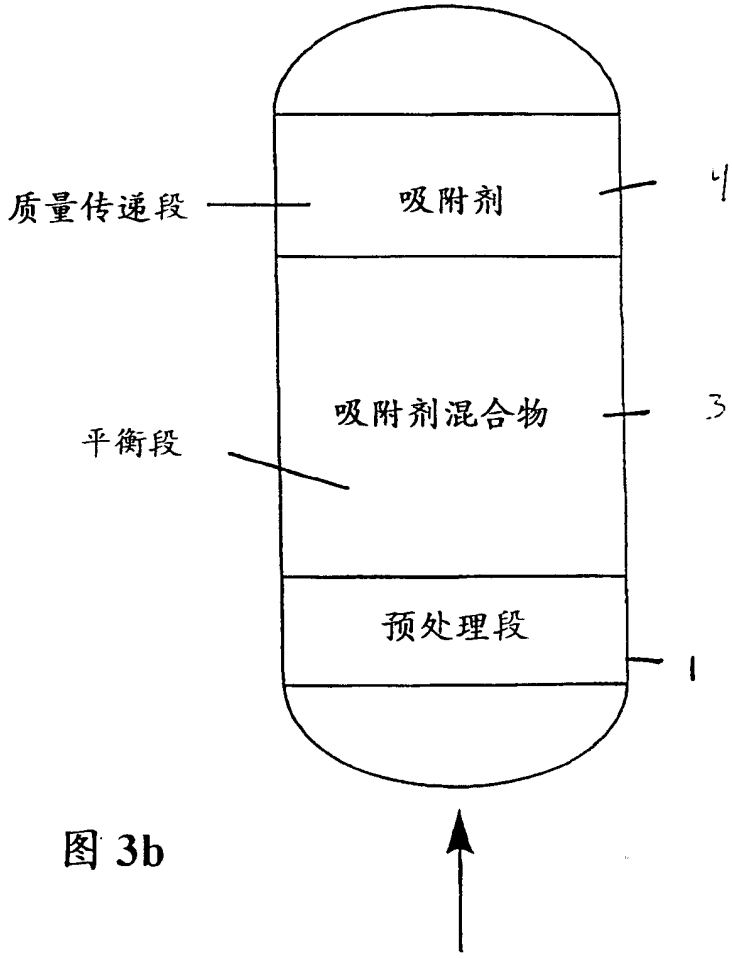


图 3b

图 4 绝热分离系数随床温的变化

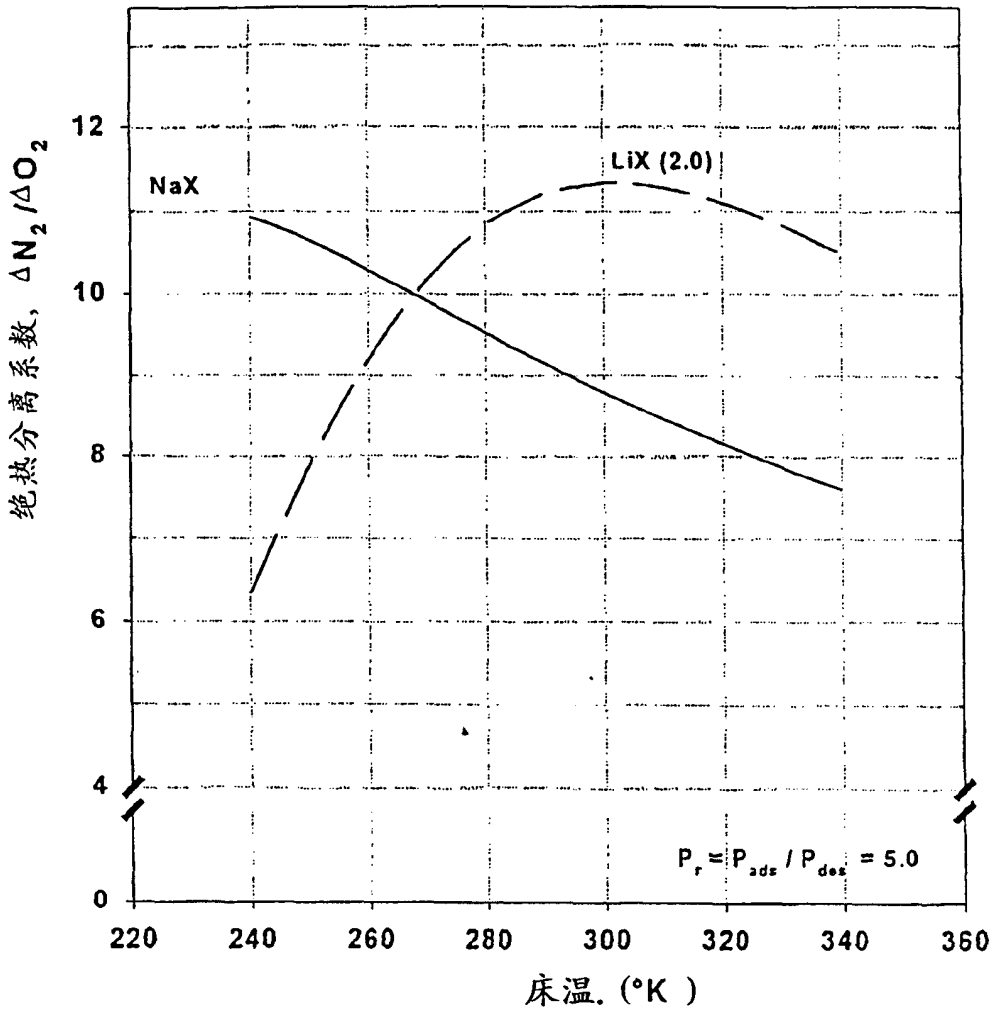


图 5 N_2 的绝热吸附容量随床温的变化

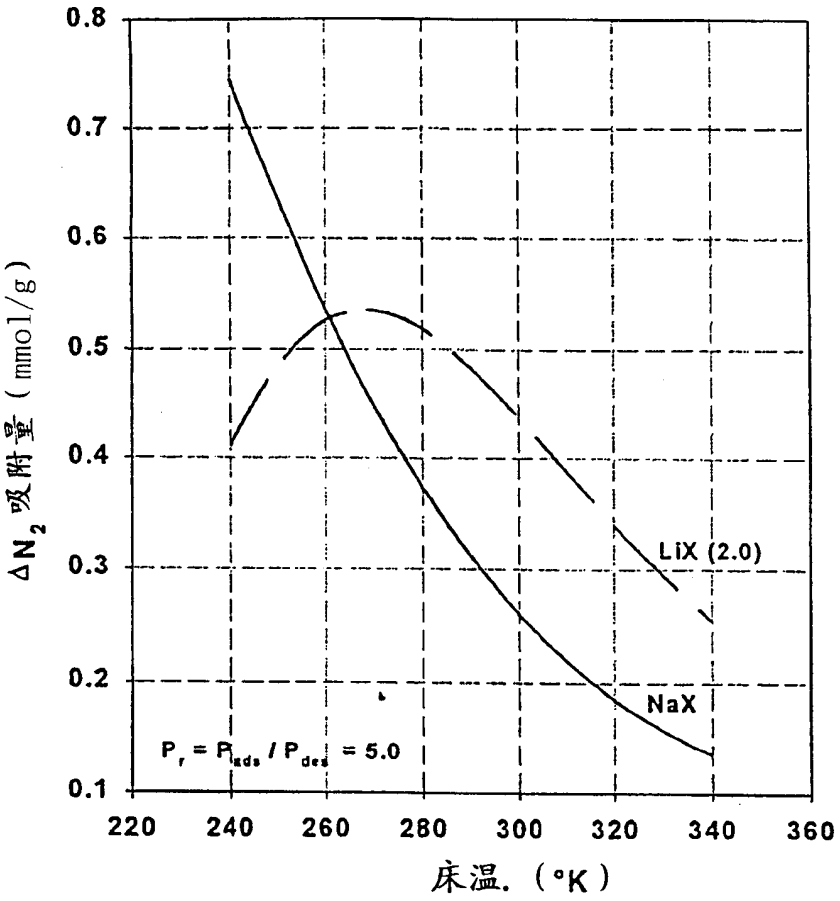
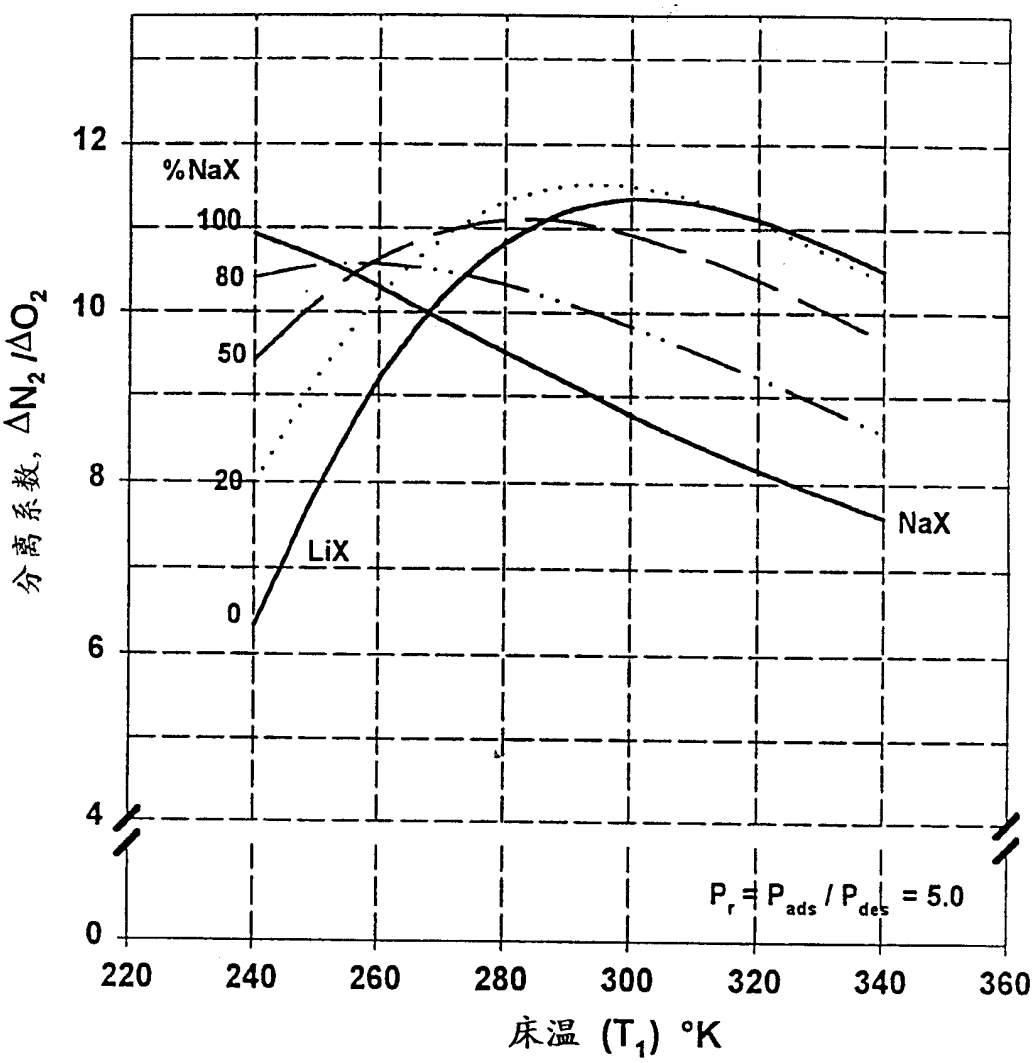
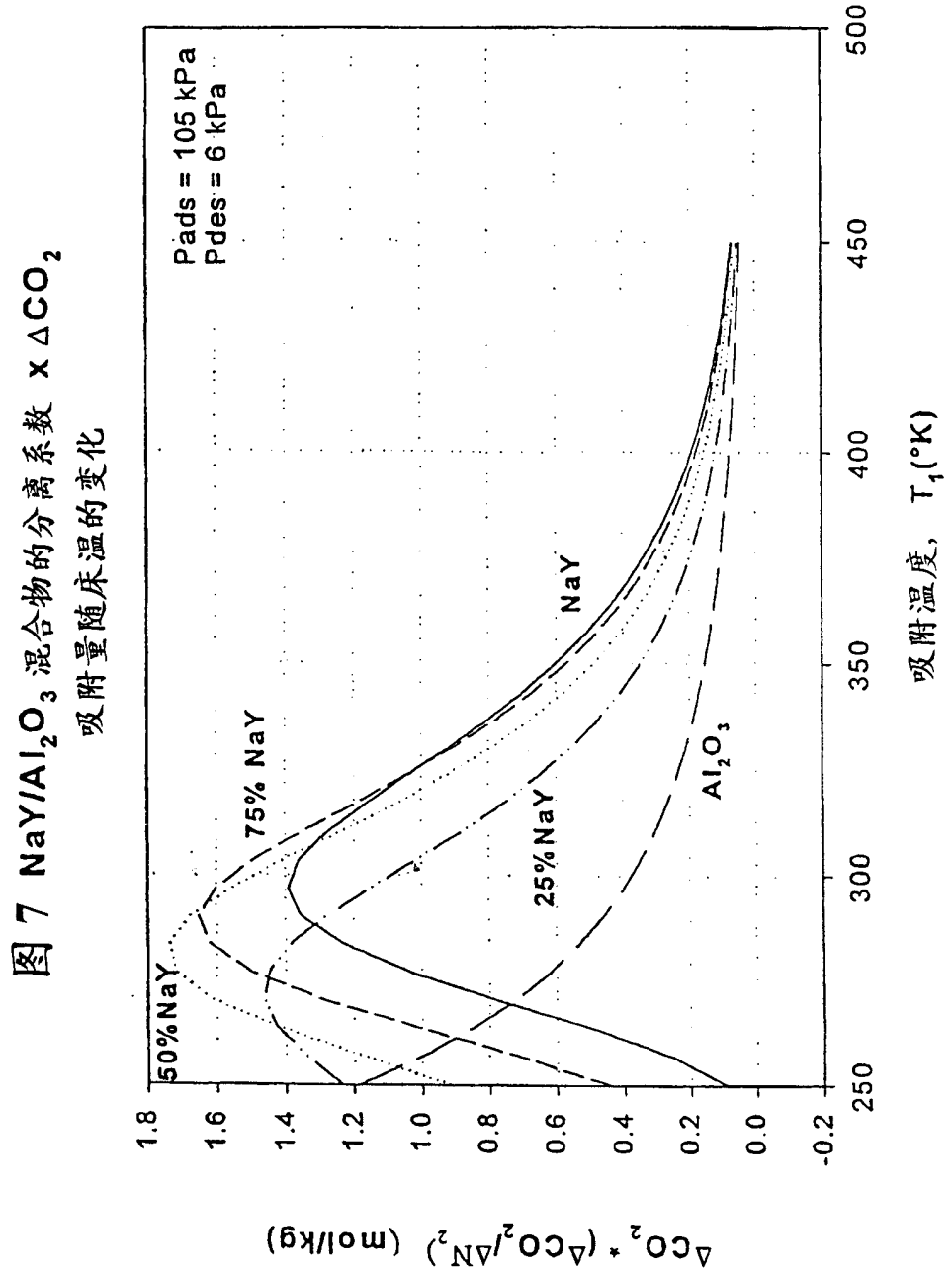


图 6 LiX/NaX(2.0)混合物的分离系数随床温的变化




图 7 NaY/Al2O3 混合物的分离系数 x ΔCO2
吸附量随床温的变化
Pads = 105 kPa
Pdes = 6 kPa
50%NaY
75% NaY
NaY
25%NaY
Al2O3
ΔCO2 * (ΔCO2/ΔN2) (mol/kg)
吸附温度, T1(°K)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
250
300
350
400
450
500

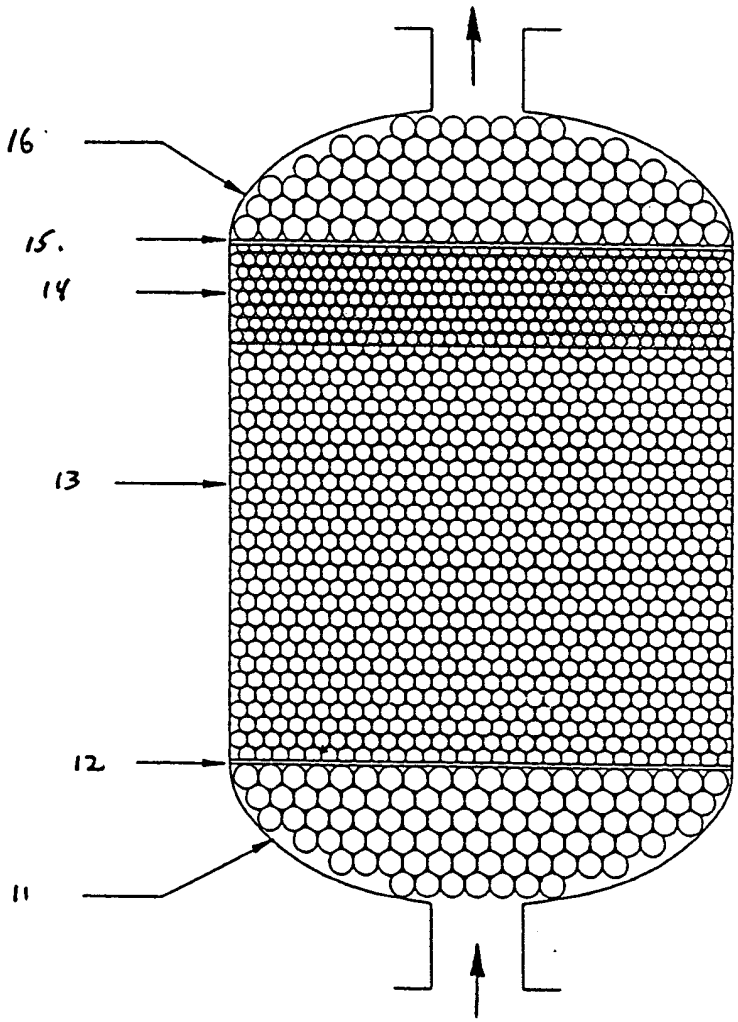


图 8

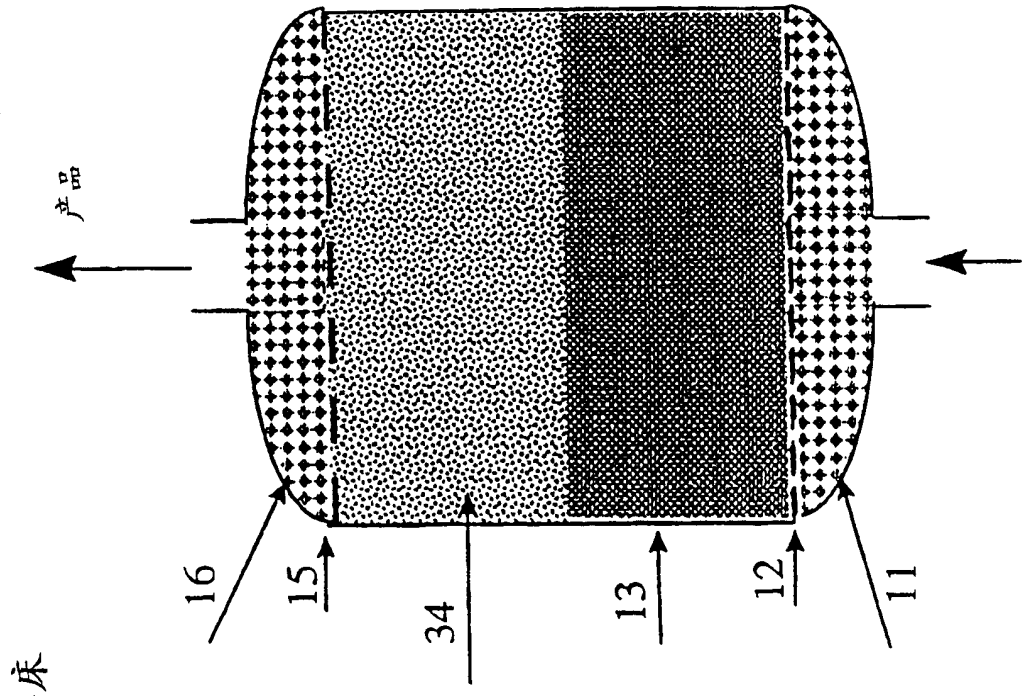


图 10 有复合吸附剂层的方法

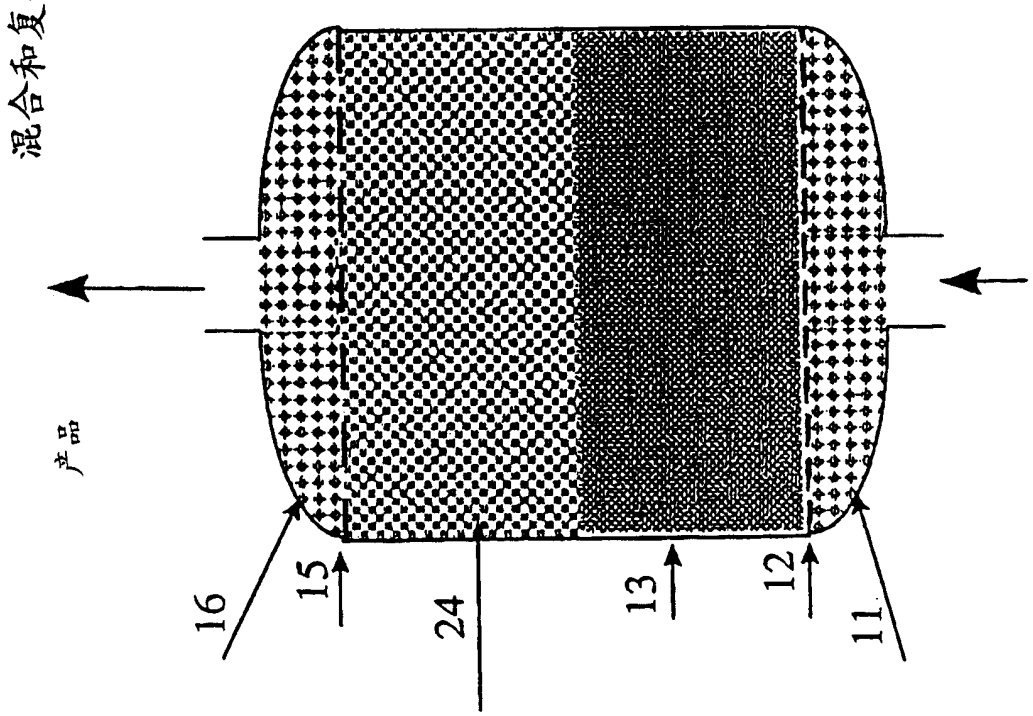


图 9 有混合吸附剂段的方法