

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/047

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803354.5

[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1291908A

[22] 申请日 1999.2.26 [21] 申请号 99803354.5

[30] 优先权

[32] 1998.2.27 [33] US [31] 60/076,257

[86] 国际申请 PCT/US99/04388 1999.2.26

[87] 国际公布 WO99/43417 英 1999.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.25

[71] 申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·T·穆尔豪普特 F·诺塔罗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨丽琴

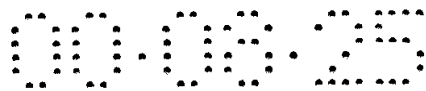
权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 VPSA 法用改进的吸附材料

[57] 摘要

本发明涉及基于吸附材料的固有速率和平衡性质间的关系选择的吸附材料的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 从包含氮气的原料气中分离氮气的方法，所述方法包括：使所述气体在吸附区与氮平衡选择性的吸附剂接触而使氮气吸附在所述吸附剂上，其中所述吸附区包括选自 A-沸石、Y-沸石、NaX、混合阳离子 X-沸石、菱沸石、丝光沸石、斜发沸石、氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化硅、硅酸钛、磷酸盐及其混合物的平衡选择性吸附材料；和其中所述吸附剂有以下双曲函数所定义的性质：

$$(SCRR - 0.22) * NML FoM \geq 2.5;$$

其中：

10 $SCRR = RR * (d_{粒})^2 ;$

$$RR = \Delta N_2(Y_F, Y_0) / (t_2 - t_1) ;$$

$\Delta N_2(Y_F, Y_0) = [在 p, Y_F 下的 N_2 载荷] - [在 p, Y_0 下的 N_2 载荷],$
在 300K 下；

15 Y_F, Y_0, Y_1 和 Y_2 为气相中的摩尔分数， t_1 和 t_2 为对应于所述浓度前沿中 Y_1 和 Y_2 的时间；

$d_{粒} =$ 吸附剂颗粒的 Ergun 直径；

$NML FoM = [\Delta N_2(T, B)] * [\alpha_T(N_2/O_2)]^2 / [\alpha_B(N_2/O_2)],$ 在 300K 下测量；

20 $\Delta N_2(T, B) = [在 p_T, X_T 下的 N_2 载荷] - [在 p_B, X_B 下的 N_2 载荷] ;$

$$\alpha_T(N_2/O_2) = [X_T(N_2)/X_T(O_2)] / [Y_T(N_2)/Y_T(O_2)] ;$$

$$\alpha_B(N_2/O_2) = [X_B(N_2)/X_B(O_2)] / [Y_B(N_2)/Y_B(O_2)] ;$$

下标 T 代表最高吸附压力，下标 B 代表最低解吸压力；

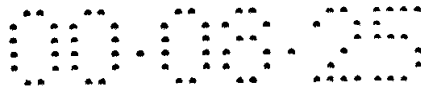
X_T 和 X_B 为在下标所代表的压力下被吸附相中所指分子的摩尔分数；和

25 Y_T 和 Y_B 为在下标所代表的压力下气相中所指分子的摩尔分数。

2. 权利要求 1 的方法，其中通过提高以下参数至少之一提高 NML FoM: ΔN_2 载荷，进料的 α_T ，和再生的比率 $[\alpha_T/\alpha_B]$ 。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述吸附剂为具有 Li^+ 与碱金属或碱土金属之一或之二的混合物的 X 沸石。

30 4. 权利要求 3 的方法，其中所述吸附剂的 SiO_2/Al_2O_3 比小于或等于 5.0。



5. 权利要求 3 的方法, 其中所述吸附剂的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比小于或等于 2.5.

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述吸附区径向、轴向或相对于所述原料空气流横向地取向.

5 7. 权利要求 1 的方法, 其中所述吸附区包含两种或多种吸附材料.

8. 权利要求 7 的方法, 其中所述两种或多种吸附材料在不同层中.

10 9. 权利要求 7 的方法, 其中所述两种或多种吸附材料混合在单层或多层内.

10. 用于从含氮气体中分离氮气的吸附剂的选择方法, 所述方法包括从 A-沸石、Y-沸石、NaX、混合阳离子 X-沸石、菱沸石、丝光沸石、斜发沸石、氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化硅、硅酸钛、磷酸盐及其混合物中选择吸附剂; 和其中所述吸附剂有以下双曲函数所定义

15 的性质:

$$(\text{SCRR} - 0.22) * \text{NML FoM} \geq 2.5;$$

$$\text{SCRR} = \text{RR} * (d_{\text{粒}})^2;$$

$$\text{RR} = \Delta \text{N}_2(Y_F, Y_0) / (t_2 - t_1);$$

$$\Delta \text{N}_2(Y_F, Y_0) = [\text{在 } p, Y_F \text{ 下的 } \text{N}_2 \text{ 载荷}] - [\text{在 } p, Y_0 \text{ 下的 } \text{N}_2 \text{ 载荷}],$$

20 在 300K 下;

Y_F 、 Y_0 、 Y_1 和 Y_2 为气相中的摩尔分数, t_1 和 t_2 为对应于所述浓度前沿中 Y_1 和 Y_2 的时间;

$d_{\text{粒}}$ = 吸附剂颗粒的 Ergun 直径;

$$\text{NML FoM} = [\Delta \text{N}_2(T, B)] * [\alpha_T(\text{N}_2/\text{O}_2)]^2 / [\alpha_B(\text{N}_2/\text{O}_2)], \text{ 在 } 300\text{K}$$

25 下测量;

$$\Delta \text{N}_2(T, B) = [\text{在 } p_T, X_T \text{ 下的 } \text{N}_2 \text{ 载荷}] - [\text{在 } p_B, X_B \text{ 下的 } \text{N}_2 \text{ 载荷}];$$

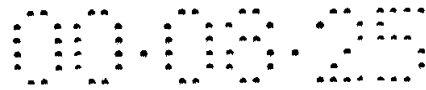
$$\alpha_T(\text{N}_2/\text{O}_2) = [X_T(\text{N}_2)/X_T(\text{O}_2)] / [Y_T(\text{N}_2)/Y_T(\text{O}_2)];$$

$$\alpha_B(\text{N}_2/\text{O}_2) = [X_B(\text{N}_2)/X_B(\text{O}_2)] / [Y_B(\text{N}_2)/Y_B(\text{O}_2)];$$

T = 最高吸附压力;

30 B = 最低解吸压力;

X_T 和 X_B 为在下标所代表的压力下被吸附相中所指分子的摩尔分



数; 和

Y_T 和 Y_B 为在下标所代表的压力下气相中所指分子的摩尔分数。

11. 权利要求 10 的方法, 其中通过提高以下参数至少之一提高 NML FoM: ΔN_2 载荷, 进料的 α_T , 和再生的比率 $[\alpha_T/\alpha_B]$ 。

5 12. 权利要求 10 的方法, 其中所述吸附剂为具有 Li^+ 与碱金属或碱土金属之一或之二的混合物的沸石。

13. 权利要求 10 的方法, 其中所述吸附剂的 Si/Al 比小于或等于 5.0。

10 14. 权利要求 10 的方法, 其中所述吸附剂的 Si/Al 比小于或等于 2.5。

15 15. 一种由空气生产氧气的方法, 包括: 使空气在吸附区与氮平衡选择性的吸附剂接触而使氮气吸附在所述吸附剂上, 其中所述吸附区包含平衡选择性吸附材料, 其固有速率与所述吸附材料的容量相关联。

16. 一种改善给定吸附材料的性能的方法, 所述方法包括:

a) 测量所述吸附剂的 NML FoM 平衡性质;

b) 解以下方程式求出 SCRR 的最小值:

$(SCRR - 0.22) * NML\ FoM \geq 2.5$; 其中

$SCRR = RR * (d_{*})^2$;

20 其中:

$RR = \Delta N_2 (Y_F, Y_0) / (t_2 - t_1)$;

$SCRR = RR * [d_{*}]^2$;

$NML\ FoM = [\Delta N_2 (T, B)] * [\alpha_T (N_2/O_2)]^2 / [\alpha_B (N_2/O_2)]$, 在 300K 下测量;

25 $\Delta N_2 (T, B) = [在 p_T, X_T 下的 N_2 载荷] - [在 p_B, X_B 下的 N_2 载荷]$;

$\alpha_T (N_2/O_2) = [X_T (N_2)/X_T (O_2)] / [Y_T (N_2)/Y_T (O_2)]$;

$\alpha_B (N_2/O_2) = [X_B (N_2)/X_B (O_2)] / [Y_B (N_2)/Y_B (O_2)]$;

Y_F, Y_0, Y_1 和 Y_2 为气相中的摩尔分数, t_1 和 t_2 为对应于所述浓度前沿中 Y_1 和 Y_2 的时间;

30 $d_{*} =$ 吸附剂颗粒的 Ergun 直径;

$T =$ 最高吸附压力;



B = 最低解吸压力;

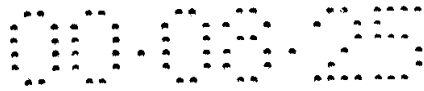
X_T 和 X_B 为在下标所代表的压力下被吸附相中所指分子的摩尔分数; 和

Y_T 和 Y_B 为在下标所代表的压力下气相中所指分子的摩尔分数;

- 5 c) 通过改进所述吸附材料的合成以使所述吸附材料的形态改变从而改变所述吸附材料的 SCRR, 制备测量的 SCRR 等于或大于所述 SCRR 最小值的吸附材料。

17. 用于测量可吸附物质被吸附剂吸附的速率的装置, 所述装置包括:

- 10 a) 吸附床;
- b) 氧气源及用于将所述氧气供入所述吸附床的装置;
- c) 空气或仅含 N_2 和 O_2 的合成空气混合物源及用于将所述氧气供入所述吸附床的装置;
- d) 位于所述吸附床下游用于测量氧气浓度的氧分析仪;
- 15 e) 位于所述吸附床下游用于测量氧气流量的流量计。



说明书

VPSA 法用改进的吸附材料

发明领域

5 本发明涉及用于变压吸附 (PSA) 法的吸附材料。更具体地, 本发明涉及用于生产高纯氧气 (例如纯度为 90-95 vol%O₂ 的氧气) 的 PSA 法。更具体地, 本发明涉及用于 PSA 法的吸附材料的选择。更具体地, 本发明涉及基于吸附材料的固有吸附速率和吸附平衡性质的相关组合选择的吸附材料。

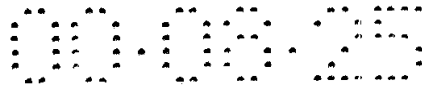
发明背景

10 过去的三十年里用于空气分离的各种 PSA、VSA 和 VPSA 法有了很大的发展, 主要的进步出现的最近十年。这些方法的工业化和生产范围的不断扩大可能主要归因于吸附剂和工艺循环的改进, 吸附器设计的改进作用较小。用于 PSA O₂ 的常规吸附剂在平衡时是 N₂-选择性的, 15 包括例如 13X、CaA、CaX、和 CaA 与 CaX 的混合物。先进的吸附剂有改进的平衡性质如 ΔN_2 载荷 (例如工作容量) 高、氮/氧选择性高和容量高。US4 859 217 (Chao) 中所述高度交换的锂分子筛吸附剂是用于 O₂ 生产的这种先进吸附剂的典型代表。

降低吸附剂的需要量和提高产品收率可改进工艺效率和降低轻 20 组分产品的成本。前者一般用床尺寸因子 (BSF) 磅吸附剂/TPDO (所含氧气吨/天) 表示, 而后者为进料中作为产品捕获的轻组分的分数。

改进吸附剂和降低循环时间是降低 BSF 的两种主要方法。虽然循环时间短导致床更短和吸附剂利用率更高, 但产品回收率一般受损, 除非提高吸附速率。此现象可理想地用传质区 (MTZ) 的尺寸表征, 25 即随着床深度下降, 传质区占吸附剂床的分数增加。由于对于重组分而言吸附剂利用率在 MTZ 内比在平衡区低得多, 因此随着此分数增加, 工作容量 (例如 ΔN_2 载荷) 下降。

已做过许多努力试图更明显地关联吸附材料的性质与它们在工艺循环中的性能。公知用较少的吸附剂颗粒可提高传质速率已包括在 30 循环改进中: (1) Sircar (US5 071 449) 采用分开的双吸附层, (2) Hirooka 等 (US5 122 164) 采用短循环时间和顺序步骤, (3) Hay



等 (US5 176 721) 在有横向气流的不同粒度的床中。Gaffney 等已用循环研究确定以下材料平衡性质组合的实际值范围: (1) 等温工作容量和惰性稀释剂的量 (US5 258 060); (2) 等温工作容量与选择性 (US5 266 102)。

5 现有技术的这些实例是关联平衡-选择性吸附材料性质与工艺性能两种典型方法。第一种方法中, 使吸附剂组成固定, 然后通过调节粒度和床设计分别考虑和调节传质。第二种方法中, 改变吸附剂组成从而改变平衡性质, 然后测量传质 (如果全盘考虑的话)。

最后, Moreau 等 (US5 672 195) 建议较高的沸石孔隙度以改善
10 PSA 空气分离的 O_2 产率和生产量。权利要求中与最小的速率系数结合要求了 0.38 至 0.60 的优选孔隙度范围。Moreau 述及商购的沸石因孔隙度低于 0.36 而不适用于它们的发明。Moreau 未提出高孔隙度的明显偏移的效果。

发明目的

15 本发明目的之一是提供有改进的性能特征的 PSA 法。

本发明另一目的是通过使用增强的吸附材料改善 PSA 法性能。

本发明另一目的是通过使用固有吸着速率特性得到改善的吸附材料改善 PSA 法性能。

20 本发明另一目的是通过使用固有吸着速率与吸附材料的平衡特性相关联的吸附材料改善 PSA 法性能。

本发明再一目的是提供用于 PSA 法的吸附剂的选择方法。

发明概述

本发明涉及基于其固有吸附速率和吸附平衡性能的优选和相关组合选择的吸附材料的应用。

附图简述

25 结合以下优选实施方案的描述和附图, 其它目的、特征和优点对于本领域技术人员是显而易见的, 其中:

图 1 为用于测量吸附剂的固有吸附速率的装置示意图。

图 2 为 X 型沸石基吸附剂的 SCRR 对 NML FoM 数据的图示;

30 图 3 为图 2 中编号 1-7 的吸附材料的 SCRR 对 NML FoM 数据和曲线图;



图 4 为归一化的 O_2 回收率对 $[(SCRR) * (NML\ FoM)]^{0.5}$ 的图示；

图 5 为归一化的 BSF 对 $[(SCRR) * (NML\ FoM)]^{0.5}$ 的图示；

图 6 为 SCRR 对 NML FoM 的曲线图，恒定相对 PSA 产品成本的曲线。

5 发明详述

本发明部分是出于以下认识：固有吸着速率性质在不同吸附剂中不是恒定的，它们对于经历不同生产条件和/或条件的给定吸附剂也不是恒定的。

本文中术语“吸着速率”意指对于给定的吸附分离方法在吸附剂颗粒中在给定时间周期内被吸附物载荷的变化。此吸着速率近似地与（粒径）²的倒数成比例，并与“固有吸着速率”（也称为“固有速率”）成正比。术语“固有速率”意指因吸附剂颗粒的固有性质（包括但不限于颗粒内的孔径和/或分布）所致吸着速率。材料的固有速率与粒度无关。术语“相对速率”是“吸着速率”的比较量度，术语“尺寸补偿相对速率”（SCRR）是固有吸着速率的量度。

此外，我们发现使该速率性质与吸附剂的平衡特性相结合是实现高容量吸附剂的全部性能潜能的关键，由于传质的限制，迄今尚未实现。换言之，即使材料可能有保持被吸附物的大容量，但由于被吸附物在吸附剂中的传质不足和/或未与该容量相关联，迄今尚未有效地利用此容量。

固有吸着速率与材料的性质（例如组成）及其形式（例如材料的形态）均有关。这样可通过改变材料的形态改善特定组成（例如 $LiX(2.3) \geq 88\%Li$ ，此处 2.3 为 SiO_2 与 Al_2O_3 之摩尔比）的材料的固有吸着速率。因此，本发明适用于任何类型的平衡-选择性吸附材料，包括但不限于 A-沸石、X-沸石、Y-沸石、菱沸石、丝光沸石、和这些沸石的各种离子交换形式，以及氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化硅、硅酸钛、磷酸盐及其混合物。此外，材料的固有吸着速率应与材料的平衡性质（例如 ΔN_2 载荷和氮/氧选择性）协合考虑。总之，本发明通过提供评价吸附剂的新的基本准则，提供用于 PSA 法的吸附剂的选择方法。该方法省去了现有技术中普遍的以下大量且耗时的测试需要：

（1）材料的性质（例如测量对 O_2 和 N_2 的吸附平衡）和（2）工艺循环



参数如 O₂ 回收率和床尺寸因子。

本发明的本质是认识到在 PSA 系统中选择特定的吸附剂应考虑固有吸着速率和平衡性质。特别地，我们限定了这两个参数间的关系，从而对于给定的平衡性质（例如工作容量），存在相应的最小吸附速率以有效利用该容量。该认识和关系迄今在现有技术中尚未认识到。

根据本发明，给定吸附剂的吸着速率由下面的等式（1）定义。该等式涉及在 PSA 工艺循环中原料气进入再生吸附剂的点。该等式考虑了来自气相的 N₂ 的吸附和伴随的来自吸附剂的 O₂ 的脱附。下述试验中，所述原料气是干净、干燥、无 CO₂ 的空气，所述再生气是 O₂。由该试验，我们将在总压“p”下的相对速率“RR”定义为：

$$RR(p) = [\Delta N_2(Y_F, Y_0)] / (t_2 - t_1) \quad (\text{等式 1})$$

其中 ΔN_2 （等式 1 中的分子）由下式确定：

$$\Delta N_2(Y_F, Y_0) = [\text{在 } p, Y_F \text{ 下的 } N_2 \text{ 载荷}] - [\text{在 } p, Y_0 \text{ 下的 } N_2 \text{ 载荷}] \quad (\text{等式 2})$$

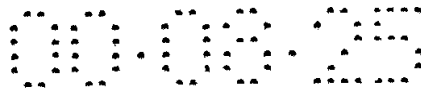
其中 $Y_F = 0.20$, $Y_0 = 1.0$, $Y_1 = 0.90$, $Y_2 = 0.30$, 为气相中 O₂ 的摩尔分数； t_1 和 t_2 为所述浓度前沿中对应于 Y_1 和 Y_2 的时间。 Y_F 和 Y_0 分别意指原料气和再生气； Y_1 和 Y_2 意指在穿透曲线上所选组成。

为计及粒度的影响，将在总压“p”下的尺寸补偿相对速率“SCRR”定义为：

$$SCRR(p) = RR(p) * [d_*]^2 \quad (\text{等式 3})$$

其中“ d_* ”为由粒度分布得出的 Ergun 粒径。本领域技术人员将认识到所述相对速率 RR 是在给定时间吸附在颗粒床中的气体量的量度。SCRR 的定义可计及与粒度的明显关系并把焦点集中在与固有速率的关系上。

计算 RR (mmol/g sec) 和 SCRR (mmol mm²/g sec) 所需测量数据的试验可在图 1 所示体积流动装置中完成。特别地，穿透试验分两步进行，其中两步中原料气的流量、压力和温度相同。下面结合图 1 描述此方法。第一步涉及使吸附床 1 被通过流量计 2 和管线 3 提供的低选择性组分 O₂ 饱和。第二步中，使空气或含 N₂ 和 O₂ 的合成空气混合物通过流量计 4 和管线 3 进入床 1。结合流量计 2 操作阀 6 从而在外部回路中保持空气或合成空气的压力直至四通阀 7 使空气/合成空



气原料与管线 3 相连使空气/合成空气流入床 1。第二步中进料混合物的压力、温度和组成应代表实际工艺的吸附步骤中的，例如 1.5 bar、300°K 和原料空气组成。摩尔通量约为 $10\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 。用位于吸附床下游侧的控制阀 8 保持床 1 内压力基本恒定。设计端空间和连接管线的体
5 积（死体积）为吸附床体积的约 5%或更低。

通过流量计 9 和氧分析仪 10 连续精确地监测步骤 2 中 O_2 的流量和浓度直至 N_2 完全穿透。经固定阀 5 保持以固定量流入分析仪 10。在步骤 2 中，易选择吸附的 N_2 置换已吸附在床 1 中的 O_2 。由于该床接近被空气混合物饱和，所以该床流出物的 O_2 浓度下降和总流量升高反
10 映出 N_2 的穿透。管线和吸附床通过浸入控制在与进料相同温度的恒温槽中保持温度与进料相同。

由此试验结果确定相对速率和 SCRR。通过分析穿透结果确定 N_2 的载荷差（示于等式 2 中）。等式（2）中的 T_2-T_1 直接由在测试床出口用氧分析仪 10 测量的氧浓度前沿确定。由等式 2 计算的相对速
15 率与粒度信息一起在等式 1 中用于确定 SCRR。

对于本文所公开的特殊测量，用活化状态的试样获得速率数据。吸附剂保持在干 N_2 下以保护所述活化状态。

本领域技术人员将认识到上述两步法提供了产生浓度穿透曲线和 ΔN_2 载荷（可由其得出 RR）的一种手段的实例。该方法产生可重
20 现的值，与代表实际工艺的中试的进料步骤相关。设计该试验使主要的误差来源如混合损失和温度梯度最小。

应注意到对于本发明，可以各种活化状态（与工业上制备的试样状态相对）测试试样，或在进一步活化至接近真空活化状态进行测试用于平衡测量。

要在与空气分离循环相应的条件下表征吸附剂的平衡性质，采用
25 基于各气体 N_2 和 O_2 的等温吸附线的测量结果的定义。该定义称为 NML Figure of Merit（“NML FoM”）。NML FoM 定义如下：

$$\text{NML FoM} \equiv [\Delta\text{N}_2(T, B)] * [\alpha_T(\text{N}_2/\text{O}_2)]^2 / [\alpha_B(\text{N}_2/\text{O}_2)] \quad (\text{等式 4})$$

其中下标“T”和“B”意指“最高”和“最低”压力，分别对应于最高吸附压力和最低解吸压力。最高和最低压力之间的 ΔN_2 载荷和
30

可使这些材料参数的组合与中试 PSA (O₂) 设备中所得回收率和产率 (BSF 的倒数) 值相关联。可再使中试的 O₂ 回收率和床尺寸因子的值与工业实施所得值关联, 从而获得与图 6 中恒定性能曲线所代表的产品成本的关系。或者, 可使参数的这些同样的组合直接与显示出
5 给定参数组合的吸附剂对应的历史成本性能相关联, 提供足以建立所述关联的数据。

本发明方法可用于解释过去的吸附性能改进和预测改进性能的手段。作为前者的一例, 现有技术中通过用高度交换的 LiX 沸石代替 NaX 材料和/或通过使用 SiO₂/Al₂O₃ 比更低材料 (例如 X(2.3) 对
10 X(2.5)) 改善平衡性质。这些改进与图 6 中所示数据一致 (后面论述)。

现有技术中认识到通过降低粒径 (通常以压降为代价) 获得提高的吸着速率。根据本发明的教导, 可通过提高吸附剂颗粒的固有速率获得要求的高吸附速率。从而在无通常的压降损失情况下提高吸着速率。

表 1 和 2 示出通过降低吸附剂的粒径实现等效 SCRR 可能遇到的压降效应的数量级。压降升高使操作性能下降, 从而至少部分地抵消了通过提高吸着速率所获得的任何收益。因此, 优选通过提高 SCRR 而非降低吸附剂粒径改善性能。然而, 对于有特定 FoM 的给定材料也可通过提高 SCRR 和控制粒径改善性能。最终本发明可使工艺循环有
15 更大的灵活性, 对于给定的吸附剂和粒径使床更小、压降更小和循环时间更短, 最终导致投资和功耗更低。

表 1

固有速率和粒度对获得更快相对速率的效果对比

相对速率 "RR"	SCRR 粒径固定在 1.8mm	Ergun 直径 (mm) SCRR 固定在 0.64
0.2	0.64	1.8
0.31	0.8	1.61
0.48	1	1.44
0.69	1.2	1.32
0.94	1.4	1.22
1.23	1.6	1.14

注：第 2 和 3 栏中，第一行的数值直接由试验数据得出。下面各行的数值是用等式 3 计算的。

表 2

粒度对由 Ergun 等式计算的压降的影响

Ergun 直径 (mm)	压降 (mbar)
1.8	87
1.61	101
1.44	119
1.32	136
1.22	152
1.14	1.68

5 注：用于压降的 Ergun 等式有下式：

$$\Delta p/L = A + B$$

其中：

$$A = [150 \cdot \mu \cdot v / (d_p)^2] \cdot [(1 - \phi^2 / \phi^3)]$$

$$B = [1.75 \cdot \rho \cdot v^2 / d_p] \cdot [(1 - \phi / \phi^3)]$$

10 该计算中的常数：

$$L = \text{床长} - 100 \text{cm}$$

$$\mu = \text{在 } 300\text{K 下的粘度} = 1.846 \times 10^{-4} \text{ 泊}$$

$$v = \text{前沿速度} - 50 \text{ cm/sec}$$

$$\phi = \text{床空隙分数} = 0.37$$

15 $\rho = \text{在 } 300\text{K 和 } 1.5\text{atm 下的气体密度} = 1.766 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

自变量值：

$$d_p = \text{粒径 (cm)}$$

因变量值：

$$\Delta p = \text{压降 (g/cm-sec}^2)$$

20 压降 (mbar) = $\Delta p / 1000$

参考文献：

F. A. L. Dullien, "Porous Media -- Fluid Transport and Pore Structure", Academic Press, 纽约 (1979)

确定、选择或获得优越性能的空气分离法用吸附剂的方法涉及关

联特定吸附材料的固有吸着速率和平衡性质与用此材料获得的工艺特征如产品回收率和床尺寸因子 (BSF) 之间的关系。可通过 PSA (O_2) 中试设备上的实际测试或通过模拟确定这些工艺特征对本领域技术人员是显而易见的。

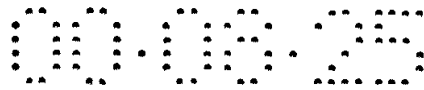
5 对于本发明，通过来自中试设备的性能测量结果关联数据。所用中试设备包括两个圆柱形床 (直径均为 3 英寸)，充满吸附剂颗粒 (8×12 目)，典型地高达 66 英寸。所述吸附剂以活化态使用，在干 N_2 下操作以保护此状态。使用 150kPa 的最高压力和 35kPa 的最低压力，在环境温度下操作该设备产生 90% O_2 纯度的产品。该装置的稳态操作更
10 更接近等温而非绝热状态，直线流速为 1.3 标准 $ft^3/s-ft^2$ 。

由所记录的数据，对 90% O_2 的产品纯度计算以下两个分离效率的测量结果：(1) 作为原料空气的百分率的 O_2 回收率，和 (2) BSF，定义为对于所述循环操作条件以 1 吨/天的速率产生产品的吸附剂重量 (1b)。

15 图 2 中示出 24 组沸石基吸附剂的 SCRR 和 NML FoM 数据。所有吸附剂都来自 Des Plaines 的 UOP IL, USA。根据该 FoM，相同化学组成的试样的数据落在有相类似平衡性质的组内。所示最低值是 NaX(2.3) (空三角) (12%硅镁土粘合剂)。其余试样为 SiO_2/Al_2O_3 比不同的 LiX (12%硅镁土粘合剂)：圆圈 X(2.5)，三角 X(2.3)，和
20 方块 X(2.0)。FoM 值的顺序不意外。例如，SCRR 值在 0.55-0.75 范围内，中试性能随平衡性质的改善 (例如 FoM 增加) 而改善。

然而，关于速率特征 (SCRR) 的这些组内的顺序表明平衡性质相近 (例如间隔很近的 FoM 值) 的试样因生产改变，实际上 SCRR 值可能相差两倍。此外，这些吸附剂的系统 (中试) 性能改进还与 SCRR
25 增加相关。这支持了形成本发明基础的前提：要考虑吸附材料的固有速率和平衡性质两者以改善 PSA 法的性能。

图 3 示出选自图 2 的七个性能最好的试样的 SCRR 和 FoM 值。对这七个试样，由中试性能数据确定归一化 O_2 回收率的平均值等于 0.893 ± 0.019 ，归一化床尺寸因子的平均值等于 1.211 ± 0.074 。其余
30 试样的相应的归一化回收率平均值为 0.840 ± 0.060 ，归一化床尺寸因子平均值为 1.303 ± 0.173 。



用图 3 的两组数据确定下式的曲线:

$$(SCRR - d) * FoM = c \quad (\text{等式 } 8),$$

它显示速率和平衡性质之间的关系。用来自图 3 的两对点确定以下等式:

5 $(SCRR_1 - d) * FoM_1 = c, \text{ 和 } (SCRR_2 - d) * FoM_2 = c.$

对“d”和“c”的值同时求解。所有数据均保持 $d=0.22$ ，而“c”的值表示性能差，如后面所述。

重要的是认识到此关系不是线性的。例如，由图 3 的曲线， $FoM=3$ 和 $SCRR=1.0$ 的材料将与 $FoM=5$ 和 $SCRR=0.7$ 的材料有相同的预测工艺性能。因此，沿此恒定性能曲线，速率和平衡可相互交换。

10 现有技术中无论何处均未教导或建议固有速率和平衡之间的此非线性关系。

图 3 示出 $c=2.29$ 的双曲线以及 7 个性能最好的材料。常数“c”是用特定吸附材料实际获得的中试性能的量度。

15 本发明认识到相类似组成的材料可能因特定材料的固有速率而有极不同的性能。通过研究 O_2 回收率和床尺寸因子与常数“c”即 $SCRR$ 和 FoM 的乘积的关系可更明显地证明材料特征与中试性能间的关系。例如，图 4 中示出归一化 O_2 回收率与 $\sqrt{SCRR * FoM}$ 的关系。

显然随着 $[SCRR * FoM]$ 值的增加，归一化 O_2 回收率增加。图 5 中示出归一化床尺寸因子（产率的倒数）与 $\sqrt{SCRR * FoM}$ 的关系。该图表明归一化床尺寸因子随 $[SCRR * FoM]$ 值的增加而下降。这些图中所示现象为等式 8 和图 6 中的关系提供了强有力的证据。

25 图中所示关系的详情与具体的 PSA 设备条件例如温度、最高和最低压力、进料组成、以及床尺寸和构型、循环步骤和时间、和气体流量有关。将保持这里所观察到的一般趋势，但数值将改变。

图 2 和等式 8 所建议的该族曲线可用中试性能和工业实践之间的关系由中试性能转换成 PSA (O_2) 的相对产品成本。所得工业性能与材料特征的关系相对地与循环条件的详情无关。

30 由图 6 可见，平衡性质较低（例如 NML FoM 较低）但 $SCRR$ 较高的材料可能与平衡性质较高（例如 NML FoM 较高）但 $SCRR$ 较低的材料有相同的性能。

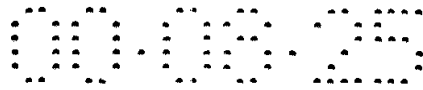


图 6 中，用于各曲线的等式只是“c”的值不同。如上所述，有每个“c”值的各曲线代表恒定的总性能。随着“c”增加，总产品成本至少因回收率增加和/或 BSF 下降而降低。对于本发明，优选有>2.5 的值的材料；更优选有>5 的值的材料；还更优选有>8 的值的材料；还更优选>10 的值；最优选>11 的值。

图 6 的数据如下：

	SCRR	FoM	C
NaX(2.3)	.596	.88	.311
LiX(2.5)	.447	2.28	.52
试样 1: LiX(2.3)	1.06	2.96	2.47
试样 2: LiX(2.3)	.82	2.68	1.61
试样 3: LiX(2.0)	.642	5.43	2.29
试样 4: LiX(2.0)	1.16	5.54	5.2
试样 5: LiX(2.0)	1.17	4.55	4.3
试样 6: LiX(2.0)	2.37	5.57	11.8

NaX、LiX(2.5)和试样 1-5 均含有 12%硅镁土粘合剂。

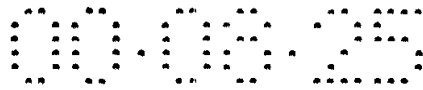
图 6 中所示 NML FoM、SCRR 和性能间的关系直接应用于中试中所用吸附床。该关系受床深、吸附剂粒度和气体流速影响。对于这些试验，床深为 66 英寸，Ergun 粒径平均约 1.9mm。流速为 1.3 标准 ft³/s-ft²。这是基本情况。对于改变的条件，SCRR 值近似地由下式给出：

$$SCRR_A = SCRR_B * (66/Z_A) * (D_{PA}/1.9)^2 * (u_A/1.3) \quad (\text{等式 9})$$

其中：

- SCRR_A 为所述改变情况的固有速率，
- SCRR_B 为所述基本情况的固有速率，
- Z_A 为所述改变情况的床深（英寸），
- u_A 为流速（标准 ft³/s-ft²），和
- D_{PA} 为所述改变情况的 Ergun 直径（mm）。

对于改变情况，利用来自图 6 的 SCRR_B 值，为获得在给定 NML FoM 下与图 6 中所示相同的性能，必须采用由等式 9 计算的 SCRR_A 值。本领域技术人员还将考虑压降的影响。



由我们定义的速率和平衡性质之间的关系：

$$(SCRR - 0.22) * FoM = c,$$

显然可以几种方式改善吸附剂。优选方法是使吸附材料（即沸石或似沸石晶体）改性。由于该组分控制吸附，可通过提高组成 NML FoM 的以下因子之一或多种改善平衡性质：（1） ΔN_2 载荷，（2）进料的 α ，（3）用于再生的 $[\alpha_T/\alpha_B]$ 比。

可通过调节吸附剂的具体配方和/或工艺（如后面所述）改善固有速率。虽然不希望限于任何理论，但相信此生产方法包括改变吸附材料晶间迁移孔，包括它们的总体积、孔径分布、孔长度和曲率。

10 此配方和/或工艺的例子包括改变粘合剂含量和类型、粘合剂的碱煮、包含有选择尺寸、浓度和组成的纤维随后烧掉。

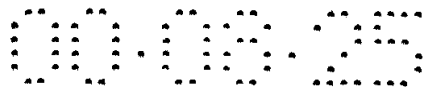
已结合此方法生产吸附剂使所得 SCRR 明显高于不根据上述参数生产的那些。此外，已在使孔隙度保持在传统吸附剂所要范围的情况下实现此增加。的确，上述工艺和配方（特别是碱煮）甚至可降低孔隙度，同时增加 SCRR。以上参数公开在共同申请 D-20 658 (Chao) 中，其内容引入本文供参考。

可用于实施本发明的材料是按以下非限制性实施例制备的 95% 交换的 LiX(2.0) 沸石。此材料在图 6 中定为试样 6。

实施例

20 为制备粘合产品，在 Simpson Mix-Muller 中使 2640g（干重）干燥并筛分过的 NaKX(2.0) 和 360g（干重）高岭土混合在一起。将水以 10ml/min 泵送 15 分钟，再以 4ml/min 泵送 40 分钟。将混合物再研磨 20 分钟，然后送入 Nauta 混合机（Hosokawa Micron DBY-10R）使该捏塑体变成颗粒。焙烧前，将颗粒在空气中干燥过夜。以有干空气吹扫的薄床构型在烘箱中焙烧所述颗粒。在 2 小时内使温度升至 600℃，并在 600℃ 保持 2 小时。然后将焙烧过的颗粒冷却，筛分。

25 对于所述碱煮的材料，将 1861.8g 6×16 目 NaKX(2.0) 颗粒用如下制备的碱煮溶液处理。首先，使 360g NaOH 和 251.1g KOH 溶于 7386g 水中。然后将 320ml “牺牲性” 未碱煮颗粒加入该溶液中，在搅拌下在 90℃ 加热 2 小时。使混合物沉降，然后回收到 6397.7g 上层清液。再向此液体中加入 1477.2ml 水、72.0g NaOH 和 50.2g KOH 以补充所



失去的苛性。将未碱煮的颗粒装入两个不锈钢柱（直径 3 英寸）内。使所述碱煮溶液在 88℃ 下以 30ml/min 由共同的贮槽泵送通过所述柱，时间 26 小时。然后在 88℃ 下先用 40 升 NaOH 溶液（pH=12）洗涤各柱内的颗粒，然后用 30 升 NaOH 溶液（pH=8.5）洗涤。最后，使
5 所述碱煮产品风干，筛分。

所述 Li 离子交换产品如下制备。将 694.5g（干重）8×12 目 NaKX(2.0) 碱煮过的颗粒装入加热的玻璃柱（直径 3 英寸）内。使离子交换溶液预热至 90℃，脱气，然后以 15ml/min 从底部循环通过该柱约 24 小时。所述交换溶液这样制备：将 2162g LiCl 溶于 80 L 蒸
10 馏水中，然后加入 LiOH 溶液将 pH 调至 9。典型地，使用 10-12 倍化学计量的 Li。所述交换后，通过以 60ml/min 泵入 30 L 预热过的 pH=9 的蒸馏水（用 LiOH 调节），洗涤所述颗粒。然后使所述洗过的产品风干。

在配有油扩散泵和液氮阱的真空系统中使所述碱煮的 LiX(2.0)
15 试样活化。在 10 小时内将试样加热至约 450℃，在 450℃ 保持约 6 小时。在上述吸附速率测量装置中测试所述活化试样。该材料有以下性质：

平均粒径：2.001 mm

堆积密度：0.560 g/cm³

20 相对速率：0.327 mmol/g-s

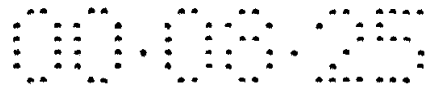
SCRR：2.371 mmol-mm²/g-s

NML FoM (300K)：5.57 mmol/g

应注意现有技术中未公开吸附材料的平衡和速率性质间存在关系。

25 显而易见可用主吸附剂区中形成的各种形式吸附剂例如类型不同或类型相同但吸附和/或物理特性不同的吸附剂层和混合物实施本发明。例如，本发明提高速率的概念可用于以下文献中所建议的分层吸附床：共同待审专利申请 SN 08/837 411 (Ackley)，以及 US 5 674 311 (Notaro 等) 和 US 5 529 610 (Watson 等)。

30 如上所述，本发明代表本领域的显著进步。在现有技术主要集中在平衡性质如载荷（总的 N₂ 容量）、ΔN₂ 载荷（工作容量）和吸附选



择性的情况下，本发明考虑了吸着速率及其与平衡性质的关系。

本发明的所有概念一般地适用于工艺条件例如温度、压力、压力比、进料速度等的全部范围。应用这些概念以确保工艺性能最好之前
5 仅需在所关心的工艺条件下评估吸附剂的速率特征。同样，这些概念可应用于以低于大气压（VSA）、跨大气压（VPSA）或超大气压（PSA）循环操作的单床及多床法。本文所述提高速率的概念不限于任何吸附器构型，可有效地用于轴向流动、径向流动、横向流动等吸附器。可使吸附剂限制或不限制在吸附容器内。

本发明的具体特征示于一或多个附图中仅为方便起见，该特征可
10 与本发明的其它特征组合。其它实施方案对本领域技术人员来说是显而易见的，也要包括在权利要求书的范围内。

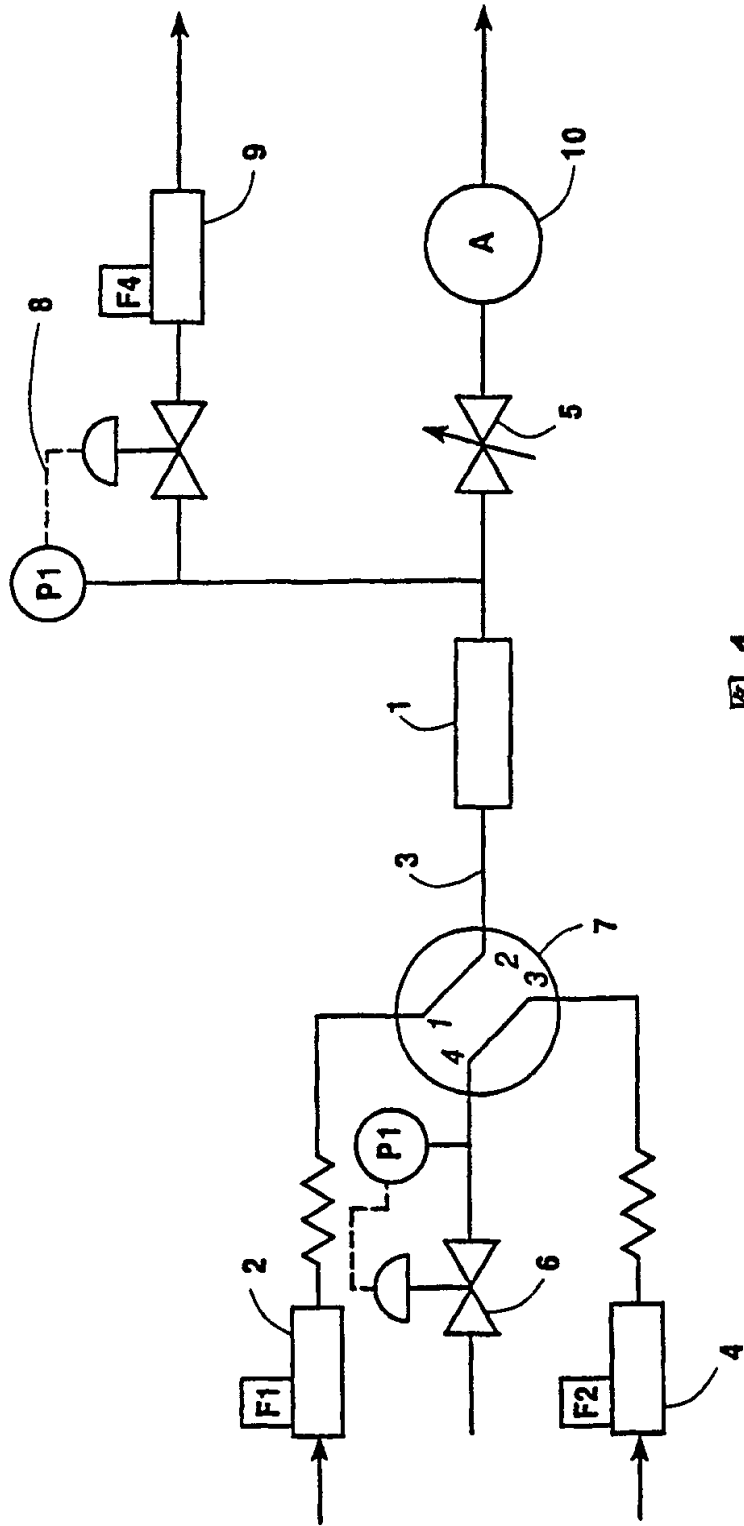


图 1

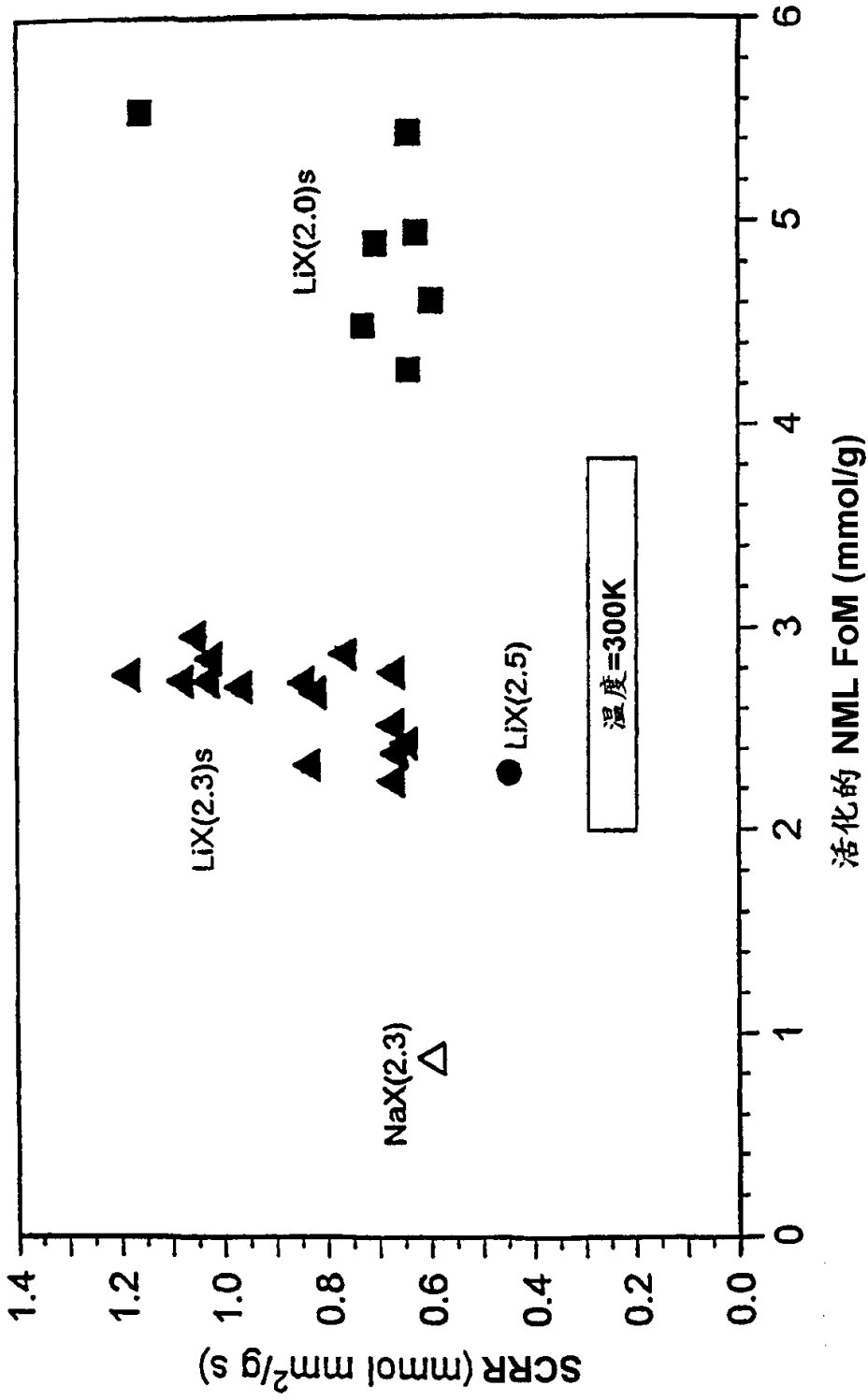


图 2

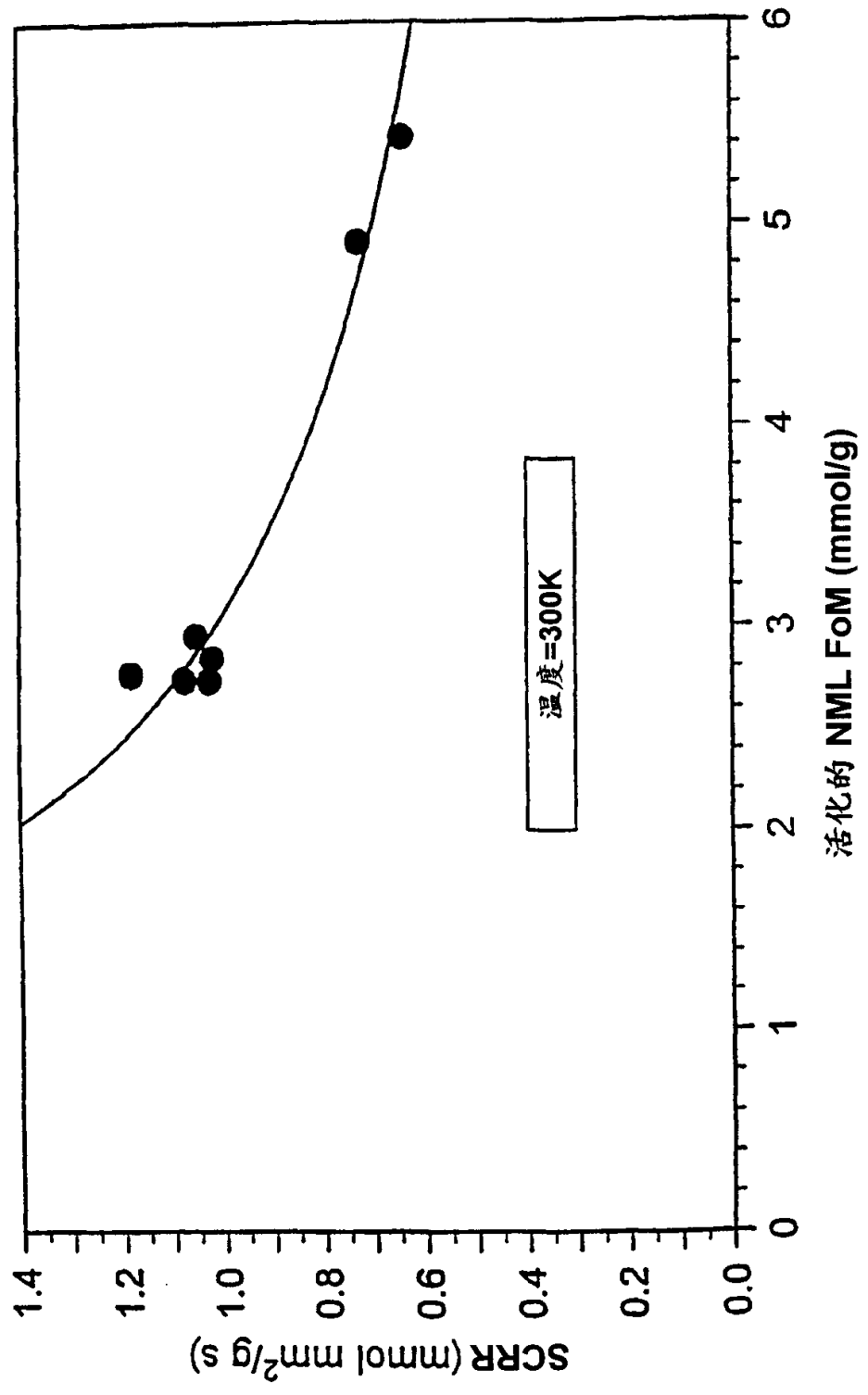


图 3

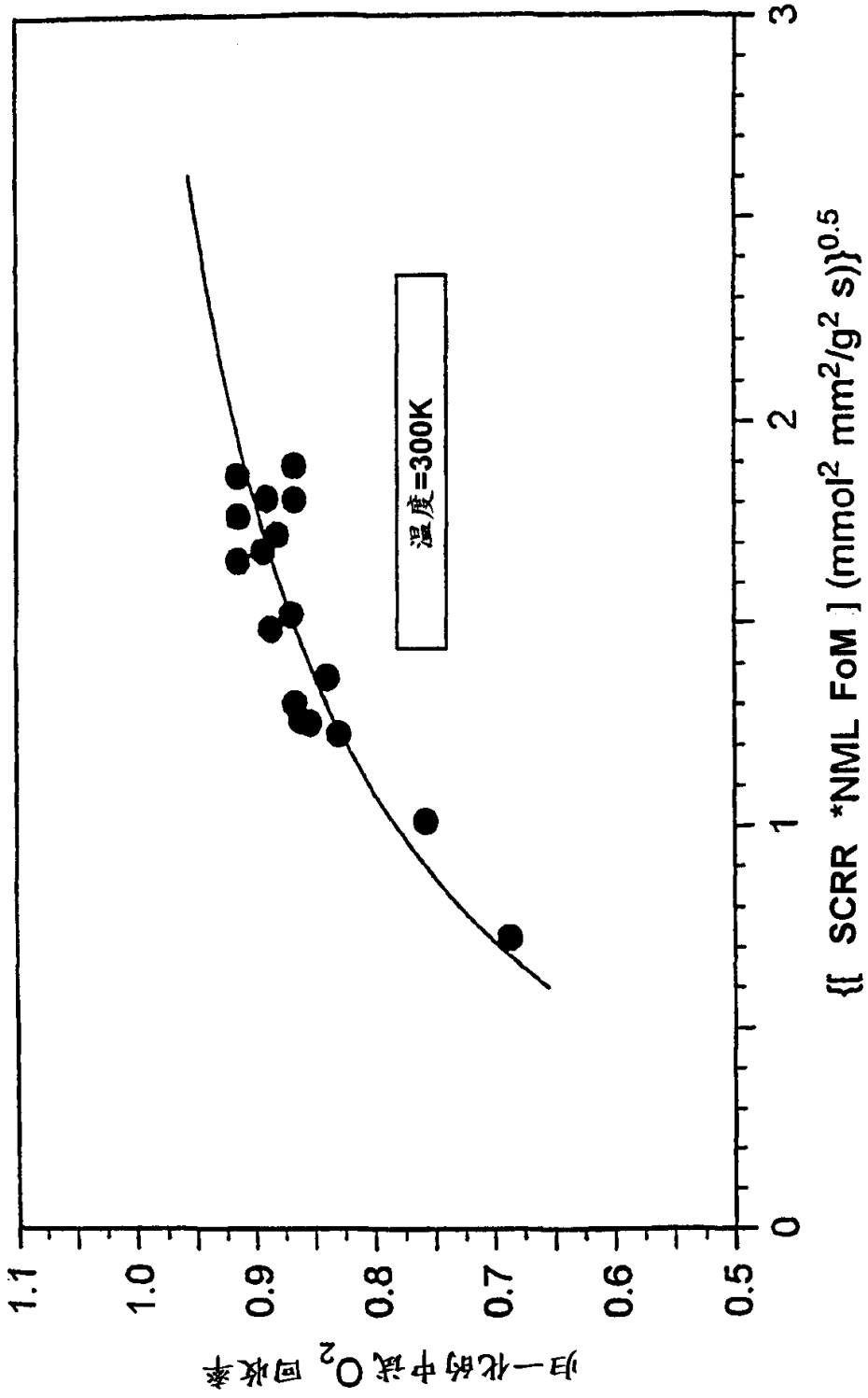


图 4

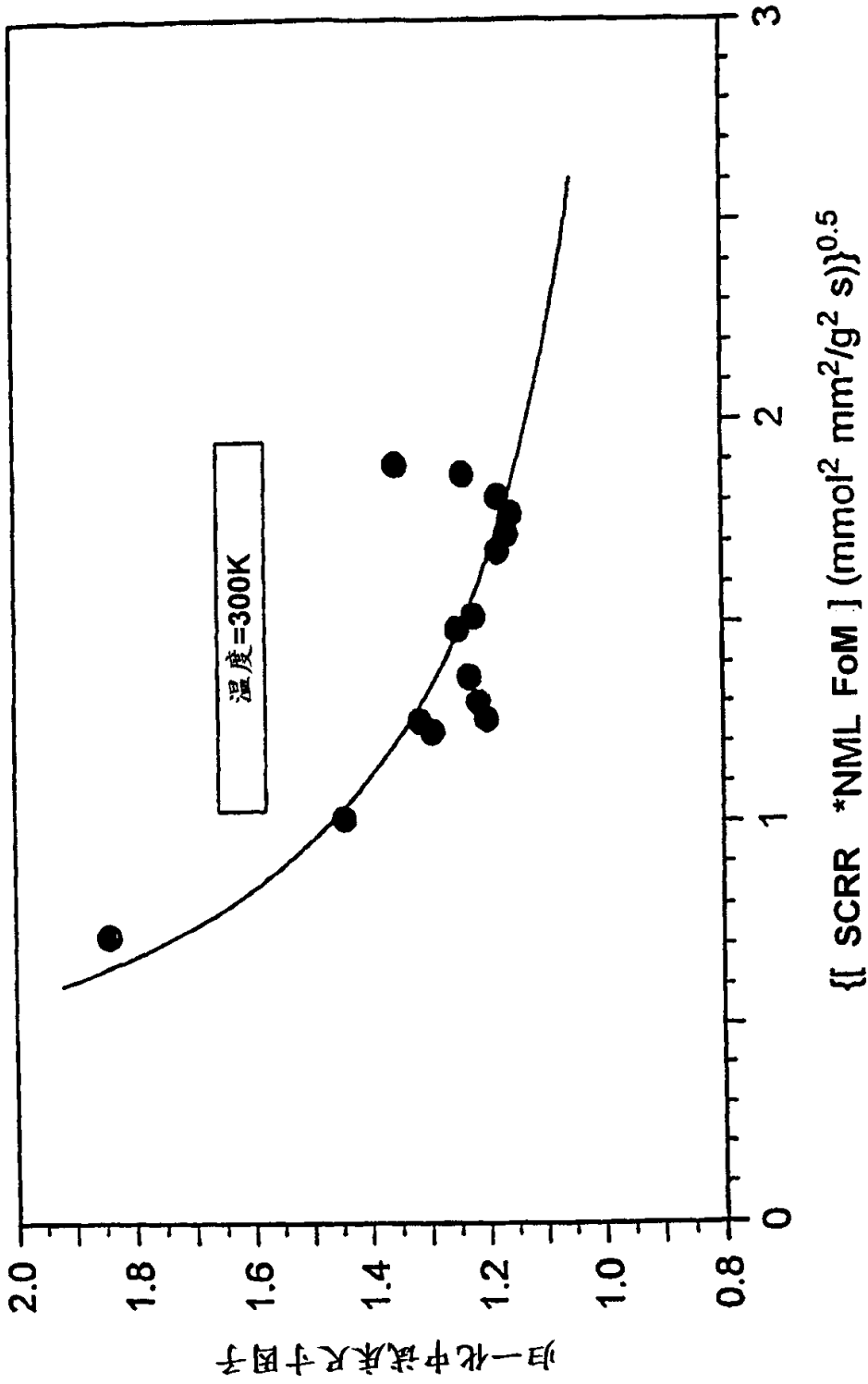


图 5

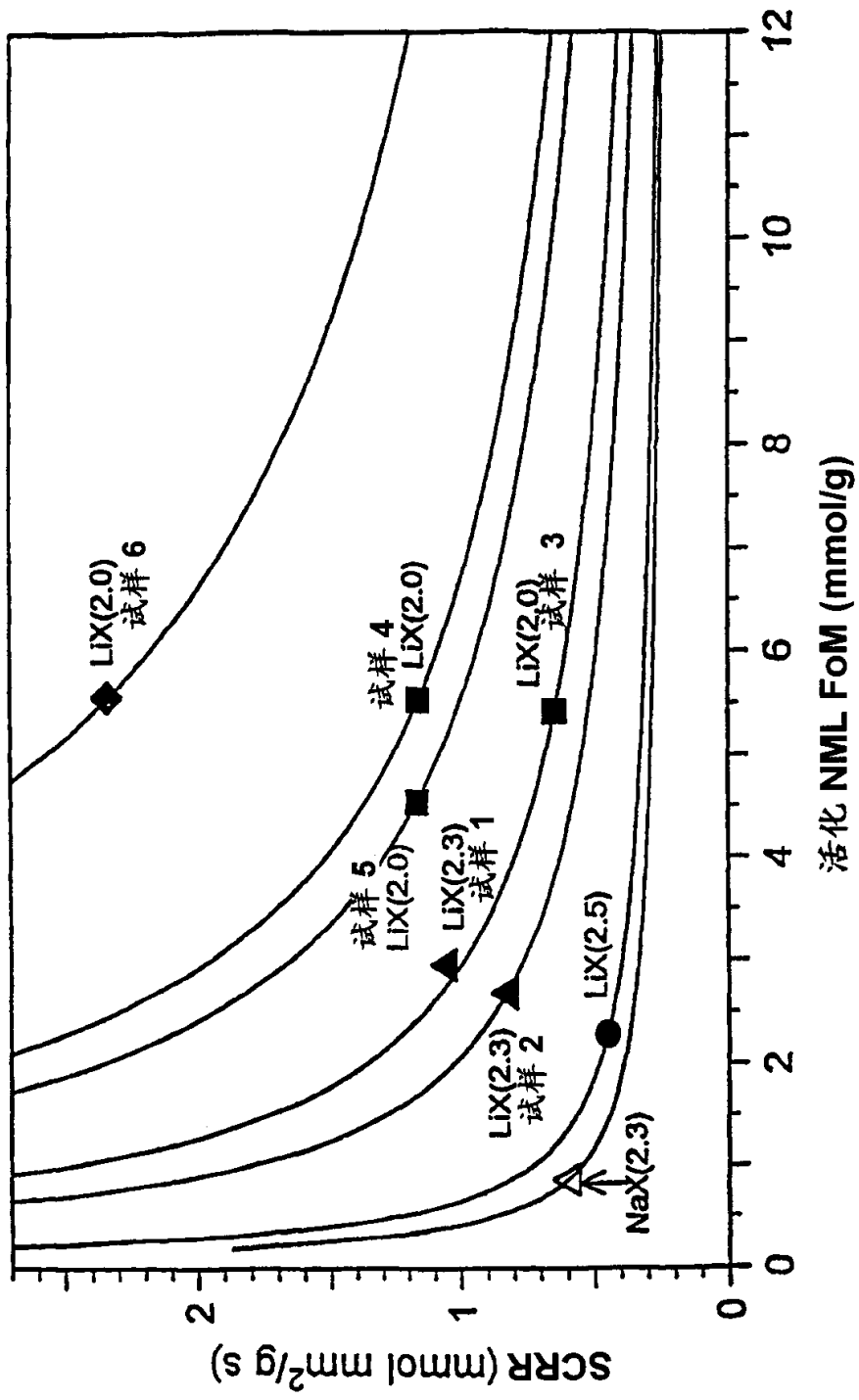


图 6