

# 公告本

分割

申請日期	82.07.03
案號	83109922 (由8210分割)
類別	B01D 21/04, 33/34

Int. Cl.

A4  
C4  
**310312**

**310312**

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	結晶性X-沸石
	英 文	Crystalline X-zeolite
二、發明 創作人	姓 名	查理·加納·柯 約翰·法蘭西斯·科納 羅納·比蘭多茲 湯瑪斯·羅伯·懷特
	國 籍	1)2)3)美國 4)英國
	住、居所	美國賓州麥肯婭市胡桃巷1381號 美國賓州奧勒菲市魏樂道5416號 美國賓州奧勒菲市希瑟巷5422號 美國賓州艾倫鎮崔萊道1192號
三、申請人	姓 名 (名稱)	氣體產品及化學品股份公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號
	代 表 人 姓 名	威廉·F·馬許

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

310312

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1992.10.5 案號：07/956707 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( / )

### 發明領域

本發明是關於使用氮選擇性吸附劑的氣體分離。尤其，本發明是針對使用鋰及不同二價陽離子混合的至少雙重交換過X-沸石從含有氧或氮的氣體混合物(例如空氣)中回收氧或氮。

### 發明背景

使用沸石結構的吸附劑對氣體混合物進行吸附性分離為熟知的先前技藝。此等分離是基於氣體混合物組成及其組成成分對吸附劑(例如沸石)之吸附選擇性而被判斷。

氮於工業氣體應用的用量已顯著地成長，尤其在非冷凍氣體混合物分離的推展下。氮分離的一主要領域包含從空氣中分離氮。從空氣移出氮導致一富氧氣體成分，對於一氮吸附呈現選擇性的合適沸石，此富氧氣體成分被較弱地吸附。當氧為一想要產品(一般呈高壓)時，較合適地是將空氣送經一氮選擇性吸附劑而吸附其中氮，於是獲得未吸附的氧增濃產品。氮接著在脫附階段被移出，典型地在低壓下。如此氧在進料空氣的壓力下被獲得，而氮在一低於進料空氣的壓力下被獲得。於是，為了在空氣吸附性分離中生產沒有壓力損失的氧產品，較理想的是使用氮選擇性吸附劑例如沸石類吸附劑。

雖然多種沸石為天然產生且已知有多種合成沸石，其中一些對氮具有合適選擇性而對氧及其它成分例如氫、氫、氬及氖等較不具吸附力，但是工業界已經嘗試來增進多

## 五、發明說明 ( 2 )

種沸石的功能以改良它們對氮(在該等較不被吸附物質例如氧存在下)的選擇性及容量。例如，於美國專利4,481,018號已知有不同的多價陽離子(尤其指鹼土族元素鎂、鈣、鋇及鋇)X-沸石及faujasites，它們具有約1至1.2程度的低矽/鋁比。此專利的沸石當以一特別技術活化後(可降低物質中所含水分)，具有氮吸附用途，尤其從空氣這種混合物中吸附氮。

於英國專利1,580,928號中，描述了製造低氧化矽X-沸石("LSX"; LSX為Si/Al = 1的X-沸石)的方法，包含製備鈉、鉀、鋁酸鹽及矽酸鹽來源的一水溶液混合物，及在低於50°C下結晶該混合物或在不高於50°C下老化該混合物再於60至100°C溫度範圍內結晶該混合物。

Gunter H. Kuhl於Zeolites (1987) 7期刊第451頁標題為"Crystallization of Low-Silica Faujasite"論文中公開了一製造低氧化矽X-沸石的方法，包含將鋁酸鈉溶於水並加入NaOH及KOH。鋁酸鈉為剩餘的水所稀釋並快速的加到該NaAlO<sub>2</sub>-NaOH-KOH溶液。膠化混合物接著於一封閉塑膠瓶內及一特定溫度下被老化一特定時間。產品被過濾及清洗。

其它低氧化鋁X-沸石合成方法也可獲得，例如美國專利4,606,899號所描述者。

於美國專利3,140,931號中，揭露了使用大部分孔具有至少4.6埃大小的結晶性沸石分子篩物質在低於室溫對氧-氮混合物進行分離。

## 五、發明說明(3)

美國專利3,140,932號特別請求Sr、Ba或Ni離子交換過的X-沸石。

美國專利3,313,091號請求在吸附溫度近大氣壓力，及低於大氣壓的脫附壓力下使用Sr X-沸石。

從美國專利4,557,736號中，知道藉一些二價陽離子與X-沸石中可獲得離子位置離子交換可修飾X-沸石，而製備一兩種離子交換的X-沸石，其中交換的兩種離子包含鈣及鋇。此等使用鈣及鋇的兩種離子交換的X-沸石據稱在空氣分離時具有較高氮吸附容量，氮吸附的低熱及良好氮選擇性。

從美國專利4,859,217號知道以鋰交換X-沸石可提供一改良氮選擇性吸附劑。此專利建議當一X-沸石被以鋰陽離子交換到大於88%的程度可獲得一改良氮吸附劑。此專利沸石的起始物質為鈉X-沸石。所以，此專利描述了用於氮吸附之鋰-鈉X-沸石。

被教導於美國專利3,140,933號的先前技藝鋰X-沸石具有氮-氧分離的用途。

於J. Inorganic Nuclear Chemistry 期刊第43冊10號第2533至2536頁(1981)所載標題為"Investigations of the Arrangement and Mobility of Li ions in X- and Y-zeolites and the Influence of Mono- and Divalent Cations on It"論文中，著者H. Herden, W. D. Einicke, R. Schollner及A. Dyer，揭示了混合陽離子、鋰及鈣、鋇及鋅交換過X-沸石的存在。此交換沸石的物理

## 五、發明說明( )

參數以一般方式對沸石吸附性及催化性用途被普遍地討論。

雖然對氮吸附具改良的交換過X-沸石已被報導於文獻中，尤其高鋰交換X-沸石的高性能為已知下，但是此等沸石很難被達成高程度鋰交換且使得氮分離吸附劑之價錢昂貴。此製備上的困難及成本因素使得在與其它分離技術的競爭下限制了此交換過X-沸石在生產氮或氧的使用，例如冷凍蒸餾及膜分離技術。所以，在目前技藝中存在一個問題，即使用一可被簡單製備的交換過X-沸石以提供一有效氮吸附分離的合適交換過X-沸石並具一有利成本，於是生產具競爭性價錢的氮、氧或其它氣體成分產品。目前技藝也需要一高選擇性交換過X-沸石，其也具有合理工作容量而不中斷連續操作或吸附劑再生。此等未解決問題被發明所解決，描述如下。

## 發明之總結

本發明為從含有氮及至少一吸附較弱的成分的一氣體混合物中選擇性吸附氮的方法，包含將該氣體混合物與一個對氮吸附具選擇性的吸附劑接觸，該吸附劑包含一結晶性X-沸石其具有一沸石Si/Al比小於或等於1.5及一可交換離子量的至少兩種離子交換，該雙種離子交換為5%至95%的鋰及5%至95%的從鈹、鈷、銅、鉻、鐵、鎂、錳、鋅、及它們的混合物所組成族羣中選出的一第二離子，其中該鋰及第二離子離子交換的總量為該可交換離子量的至少

## 五、發明說明( )

60%。

較適宜的，該沸石與鋰離子交換到約50%到95%。

較適宜的，該沸石與該第二離子離子交換至約5%至50%。

較適宜的，該沸石與該第二離子離子交換到15-30%而與鋰交換到85-70%。

較適宜的，該沸石與該第二離子離子交換到15%而與鋰交換到85%。

較適宜的，該第二離子為鎂。另一選擇該第二離子為鎳。又一選擇該第二離子為鈹。又一選擇該第二離子為錳。再一選擇該第二離子為鋅。

較適宜的，該氣體混合物含氮及氧。更適宜的，該氣體混合物為空氣。

較適宜的，該Si/Al比大約為1。

較適宜的，一含氧及氮的氣體混合物與該吸附劑的一區接觸，氮被選擇性的吸附，而氧穿過該區並以一富氧產品被獲得。

較適宜的，該氧產品具有至少約90%氧的一純度。

較適宜的，該吸附是在一平均床溫介於55至135°F的範圍內被進行。

較適宜的，該區是經一序列步驟而被操作，包含：吸附，於此步驟該氣體混合物與該吸附劑接觸，氮被選擇性吸附而氧穿過該區作為一產品；降壓，於此步驟該氣體混合物的接觸被暫停且該區被降壓至脫附氮；及以氧產品再

## 五、發明說明 ( )

加壓至吸附壓力。

較適宜的，該吸附壓力是介於約35到65 psia的範圍。

較適宜的，該降壓被進行到約14.7至16.7 psia的範圍的一程度。

另一選擇，該區是經由一序列而被操作，包含：吸附，於此步驟該氣體混合物接觸該吸附劑，氮被選擇性吸附而氧穿過該區作為一產品；降壓，於此步驟該氣體混合物之接觸被暫停且該區被降壓直到脫附氮；抽空至進一步脫附該氮至低於外界壓力；及以氧產品再加壓至該吸附壓力。

較適宜的，該吸附壓力介於約900至1600 torr的範圍。

較適宜的，該抽空被進行到約80至400 torr範圍的一程度。

### 發明之詳細說明

本發明方法關於從一吸附較弱的氣體成分混合物中吸附氮，該等成分例如氧、氫、氬及氦。此方法的達成是藉使用一兩種、三種或更多種離子交換的X-沸石而達成，其中，典型的，一鈉或鈉、鉀X-沸石被與鋰及從鋇、鈷、銅、鉻、鐵、鎂、錳、鎳、鋅或它們(二價陽離子)的混合物所組成族羣中選出的二價陽離子的一第二離子同時或次序地進行交換，於是獲得一鋰、二價陽離子X-沸石，其可

## 五、發明說明( )

含一殘餘少量鈉或鉀離子。鋰離子含量為約5%至95%，較適宜的70%至85%，更適宜的85%。該合適的個別二價陽離子含量為5%至95%，較適宜的15%至30%，更適宜的15%，但是很明顯的無論任何組合的百分比鋰及二價陽離子總合不會超過100%並且在某些情況下因殘餘鈉及鉀陽離子量而少於100%。較適宜的，該X-沸石為一Si/Al比約為1的低氧化矽X-沸石，具有約15%二價陽離子及85%鋰，然而至少60%的可交換離子量為任何組合的鋰及二價陽離子所交換為可被接受的。

雖然其它型態的X-沸石也可以被使用，但是一鈉或混合鈉/鉀X-沸石典型地被用來製備該至少兩種交換的物質。典型的，此等離子是同時被交換，然而它們也可次序的被交換，例如以鎂與一鈉X-沸石交換而形成一鎂X-沸石，接著再與鋰部分離子交換而產生想要的吸附劑。該離子交換的完成是將鈉或混合鈉/鉀X-沸石與欲被交換離子的一合適鹽的一溶液接觸，該等鹽例如氯化物、硝酸鹽、硫酸鹽或醋酸鹽。其它離子交換方法被視為相等並可用於本發明。

本發明的至少兩種離子交換的X-沸石展現出比類似先前技藝鋰、鈉X-沸石(相同鋰交換程度)及比類似先前技藝二價陽離子、鈉X-沸石(相同二價陽離子交換程度)更高的氮容量及氮/氧選擇性。

使用所列的二價陽離子來製造鋰、二價陽離子X-沸石會獲得一比高交換鋰程度X-沸石更低成本的吸附劑，因為

## 五、發明說明( )

以所列的二價陽離子交換鈉比以鋰交換鈉為熱力學上有利的，並且所列的二價陽離子鹽一般比鋰鹽便宜。可變換所列二價陽離子及鋰的分別交換量的能力提供了對不同氣體分離操作的吸附劑性質的最佳化。本發明中至少兩種離子交換的X-沸石的一較佳用途為將空氣中氮與氧分離，其使用一變壓吸附(pressure swing adsorption, "PSA")或真空變換吸附(vacuum swing adsorption, "VSA")方法。於此一方法中，一包含上述兩種離子交換的鋰、二價陽離子X-沸石的吸附劑床起先以氧加壓。包含氮及氧的一氣體流，例如空氣，在一介於0至50°C的溫度及一介於1至5大氣壓的壓力下被送經該吸附劑床。該氣體流中的一部分氮被該離子交換的沸石所吸附，因為產生一富氧產品流。該含氮吸附劑床接著被降壓並抽空，選擇性地可以富氧流沖洗，而產生一富氮流。該床接著以產品氧再次加壓，吸附可重新進行。另一選擇，此等物質可以被用於獲得一富氮產品，例如使用美國專利4,013,429號中所描述的氮真空變換吸附方法，其中該方法包括進料、清洗、脫附及再加壓等步驟。

雖然鋰及二價陽離子至少兩種離子交換程度的X-沸石顯示了氮選擇性吸附分離的高性能，附加優點也可藉合適選擇或處理該沸石架構中的鋁含量而達成，以產生更佳結果。X-沸石典型地具有一小於或等於1.5的矽/鋁比，典型地介於1.2至1.5之間。然而為了本發明所使用兩種離子交換的X-沸石，較適宜的使用一具有矽/鋁比約1的低氧

## 五、發明說明( )

化矽X-沸石。

吸附劑在用於氣體分離前可使用一熱活化步驟將其脫水。此一熱活化步驟可藉很多種不同方法來達成，其中該沸石水及與該多出架構陽離子配合的氫氧核被小心地移出，並且在此步驟中與該沸石接觸的氣體環境中的水分被降至最低。亦即，此接觸所使用的水分壓必須於小於0.4大氣壓，較適宜的在溫度大於150°C下不超過約0.1大氣壓。

完成脫水的一方法為將該至少兩種離子交換的X-沸石組成物(含有高至約30重量%的水)處於範圍介於約0.1至10大氣壓的壓力，同時維持一非反應性沖洗氣體的流動在足夠莫耳質量速度及滯留時間，亦即一莫耳質量速度約0.5至100公斤莫耳每平方米小時及一不超過約2.5分鐘的滯留時間，接著以一溫度上昇速率每分鐘0.1至40°C的速率加熱到至少約300°C及不超過約650°C。該滯留時間的定義是在標準溫度及壓力將該塔的體積或用於熱活化該沸石的其它單元的體積除以該沖洗氣的體積流速。莫耳質量速度是將該沖洗氣的流速除以用於熱活化的塔的截面積。該沖洗氣的目的在提供一用於從該吸附劑表面的有效熱傳及質傳的質量，於一滯留時間內將從該吸附劑床排出的沖洗氣中的水限制在想要的低限。滯留時間的最小值是依經濟及操作限制而被決定，然而低於0.0025分鐘的滯留時間顯然不具有優點。

熱活化的另一方法是在低於0.1大氣壓的真空及不使用沖洗氣情況下將物質加熱至想要的活化溫度及加熱速率

## 五、發明說明( )

每分鐘上升0.1至40°C。

可用於熱活化沸石吸附劑的又一種方法是使用微波幅射，其條件描述於美國專利4,322,394號，其中有關於熱活化沸石的微波程序的描述被結合作為本案參考資料。

## 實施例 1

 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石

本實施例示範了含有鋰及一種二價陽離子( $M^{2+}$ )的低氧化矽X-沸石(LSX-沸石, Si/Al=1)的混合陽離子型的吸附性質。用於示範本發明的沸石吸附劑如以下方法製備。

鈉、鉀LSX沸石依Kuhl的方法製備("Crystallization of Low-Silica Faujasite"於Zeolites 1987, 7, 451期刊)，包含將鋁酸鈉溶於水再加入NaOH及KOH。矽酸鈉以其餘的水溶解並迅速的加到該 $NaAlO_2$ -NaOH-KOH溶液。被膠化混合物接著於一特定度溫度及一封閉塑膠瓶內被老化一特定時間。產品被過濾並清洗。

鋰LSX-沸石藉於100°C以6.3倍當量的過量2.2 M LiCl與鈉、鉀LSX-沸石粉進行五次靜態交換而製備。鈉LSX-沸石藉於100°C以4.2倍當量的過量1.1 M NaCl與鈉、鉀LSX-沸石進行三次靜態交換而製備。不同交換程度的 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石藉將起初製備的鋰LSX-沸石粉的數個各別樣品加入於化學計量的0.1N  $M^{2+}$ 鹽溶液(pH值介於5.6及7.0之間)中並於室溫下攪拌約4小時。混合陽離子樣品被過濾出但未清洗。此等樣品以感應偶合電漿-原子射出光譜

## 五、發明說明 ( )

(ICP-AES)分析其矽、鋁及二價陽離子，以原子吸收光譜分析其鋰、鈉及鉀。

### 實施例 2

#### $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的等溫線

$M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石樣品的氮( $N_2$ )及氧( $O_2$ )等溫線以一高壓體積等溫單元加予測量。大約2-2.5克樣品被裝載於一不銹鋼樣品筒，該筒以一20微米濾材保護以防止樣品流失。該等樣品於真空下以每分鐘 $1^\circ C$ 或更低的速率加熱至 $400^\circ C$ 並維持在 $400^\circ C$ 直到壓力降低到 $1 \times 10^{-5}$  torr以下。於活化後， $N_2$ 及 $O_2$ 至12000 torr，23及 $45^\circ C$ 等溫線被獲得。所獲得等溫線資料與標準吸附等溫線比對。該比對用於產生在1 atm， $23^\circ C$ 的 $N_2$ 容量及從0.2至1.2 atm， $23^\circ C$ 的等溫 $N_2$ 工作容量。

表 I 列出了被識出的交換 $M^{2+}$ 陽離子，用於交換的二價陽離子鹽，加入沸石前的離子交換溶液的pH值，交換的樣品中鋰及 $M^{2+}$ 的元素分析結果(如 $M^{2+}/Al$ 及 $Li/Al$ 當量比)， $N_2$ 容量( $N_m(obs)$ )，及等溫 $N_2$ 工作容量( $N_m(delta)$ )。

五、發明說明 ( )

表 I

(M<sup>2+</sup>, Li) LSX-沸石的N<sub>2</sub>容量及N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>選擇性

識出的 M <sup>2+</sup>	M <sup>2+</sup> 鹽	pH <sup>a</sup>	M <sup>2+</sup> /Al, 當量比	Li/Al 當量比	N <sub>m</sub> (obs), <sup>b</sup> mmol/g	N <sub>m</sub> (delta), <sup>c</sup> mmol/g	α(N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ) <sup>d</sup>
Mg	MgCl <sub>2</sub>	6.9 <sup>e</sup>	0.15	0.80	1.29	0.98	9.4
Mg	MgCl <sub>2</sub>	7.0 <sup>e</sup>	0.30	0.67	1.13	0.83	8.9
Ba	BaCl <sub>2</sub>	6.2 <sup>f</sup>	0.29	0.62	0.89	0.67	n/a
Mn	MnCl <sub>2</sub>	5.6	0.15	0.80	1.32	1.01	9.3
Mn	MnCl <sub>2</sub>	5.6	0.30	0.67	1.20	0.89	8.6
Ni	NiCl <sub>2</sub>	6.1	0.16	0.84	1.26	0.97	9.2
Ni	NiCl <sub>2</sub>	5.9	0.30	0.64	1.24	1.05	9.1
Ni	NiCl <sub>2</sub> <sup>f</sup>	5.9	0.43	0.51	1.03	0.81	8.4
Zn	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6.2	0.14	0.81	1.24	0.94	9.0
Zn	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6.2	0.31	0.70	0.98	0.72	8.1

<sup>a</sup> pH: 加入沸石前的鹽溶液的pH值

<sup>b</sup> N<sub>m</sub>(obs) = 在1 atm, 23°C下的氮容量

<sup>c</sup> N<sub>m</sub>(delta) = 從0.2至1.2 atm, 及23°C下的等溫氮工作容量

<sup>d</sup> α(N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) = 從IAST所計算得到的空氣在1.45 atm及30°C下的N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>選擇性

<sup>e</sup> 以Mg(OH)<sub>2</sub>將pH值從5.0調整到6.9

<sup>f</sup> 以LiOH將pH值從5.0調整到7.0

<sup>f</sup> 大於化學計量量的Ni被加入

n/a = 未分析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( )

## 實施例 3

 $M^{2+}$ 、鈉LSX-沸石的等溫線

爲了對照比較，代表先前技藝的相同交換程度的 $M^{2+}$ 、鈉LSX-沸石被以一類似方式製備，包括將起初製備鈉LSX-沸石的數個各別樣品加入於化學計量量的 $0.1 \text{ N } M^{2+}$ 鹽溶液並於室溫下攪拌4小時。混合陽離子樣品被過濾出但未清洗。如上述一般使用一高壓體積等溫單元測得 $M^{2+}$ 、鈉LSX-沸樣品的 $N_2$ 及 $O_2$ 等溫線。表II列出了被識出的交換 $M^{2+}$ 陽離子，交換的樣品中鈉及 $M^{2+}$ 的元素分析結果(如 $M^{2+}/Al$ 及 $Na/Al$ 當量比)， $N_2$ 容量( $N_m(\text{obs})$ )，及等溫 $N_2$ 工作容量( $N_m(\text{delta})$ )。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( )

表 II

先前技藝( $M^{2+}$ , Na) LSX-沸石的 $N_2$ 容量及 $N_2/O_2$ 選擇性

識出的 $M^{2+}$	$M^{2+}/Al$ , 當量比	Na/Al 當量比	$N_m(obs)$ , <sup>a</sup> mmol/g	$N_m(delta)$ , <sup>b</sup> mmol/g
Mg	0.29	0.70	0.41	0.40
Ba	0.29	0.67	0.60	0.56
Mn	0.28	0.69	0.41	0.40
Ni	0.29	0.70	0.35	0.34
Zn	0.29	0.72	0.37	0.36

<sup>a</sup>  $N_m(obs)$  = 在 1 atm, 23°C 下的氮容量

<sup>b</sup>  $N_m(delta)$  = 從 0.2 至 1.2 atm, 及 23°C 下的等溫氮工作容量

## 實施例 4

鋰、鈉LSX-沸石的等溫線

爲了對照比較，代表先前技藝的附加不同交換程度的鋰、鈉LSX-沸石被以一類似方式製備，包括將起初製備的鋰LSX-沸石粉的數個各別樣品加入於化學計量量的 0.1 N NaCl 並於室溫下攪拌 4 小時。混合陽離子樣品被過濾出但未清洗。如上述一般使用一高壓體積等溫單元測得鋰、鈉LSX-沸石的 $N_2$ 及 $O_2$ 等溫線。表 III 列出了交換的樣品中的鋰及鈉的元素分析結果(如Li/Al及Na/Al當量比)， $N_2$ 容量

## 五、發明說明 ( )

( $N_m(\text{obs})$ ), 及等溫 $N_2$ 工作容量( $N_m(\text{delta})$ )。

表 III

先前技藝NaLSX-沸石及(Li, Na)LSX-沸石的  
的 $N_2$ 容量及 $N_2/O_2$ 選擇性

Li/Al 當量比	Na/Al, 當量比	$N_m(\text{obs})$ , <sup>a</sup> mmol/g	$N_m(\text{delta})$ , <sup>b</sup> mmol/g	$\alpha(N_2/O_2)$ <sup>c</sup>
n/a	1.09	0.47	0.46	3.6
0.70	0.27	0.49	0.46	4.0
0.80	0.14	0.91	0.77	6.9

<sup>a</sup>  $N_m(\text{obs})$  = 在 1 atm, 23°C 下的氮容量

<sup>b</sup>  $N_m(\text{delta})$  = 從 0.2 至 1.2 atm, 及 23°C 下的等溫氮工作容量

<sup>c</sup>  $\alpha(N_2/O_2)$  = 從 IAST 所計算得到的空氣在 1.45 atm 及 30°C 下的 $N_2/O_2$ 選擇性

n/a = 未分析

本發明的 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石與先前技藝的吸附劑比較具有出乎意料高的 $N_2$ 容量。對於一給定離子交換程度的 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石其氮容量顯著的高於類似先前技藝吸附劑中具有相同 $M^{2+}$ 離子交換程度者及具有相同鋰離子交換程度者。例如，表IV比較了氮容量(1 atm, 23°C)這個項

五、發明說明 ( )

目，其中給定離子交換程度為30%  $M^{2+}$ ，70% 鋰LSX-沸石。它比較了本發明的30%  $M^{2+}$ 、70% 鋰LSX-沸石的氮容量(從表 I)，具有相同  $M^{2+}$  離子交換程度(30%  $M^{2+}$ 、70% 鈉LSX-沸石)的先前技藝LSX-沸石吸附劑的氮容量(從表 II)，及具有相同鋰交換程度(70% 鋰、30% 鈉LSX-沸石)的先前技藝LSX-沸石吸附劑的氮容量(從表 III)。

表 IV

混合陽離子LSX-沸石的 $N_2$ 容量的比較  
在1 atm及23°C下的 $N_2$ 容量，mmol/g

	本發明	先前技藝	先前技藝
$M^{2+}$	30% $M^{2+}$ , 70% Li+	30% $M^{2+}$ , 70% Na+	70% Li+, 30% Na+
Mg	1.13	0.41	0.49
Ba	0.89	0.60	0.49
Mn	1.20	0.41	0.49
Ni	1.24	0.35	0.49
Zn	0.98	0.37	0.49

以鎂作為二價陽離子的例子來看，可以觀察到本發明30% 鎂、70% 鋰LSX-沸石的氮容量為1.13 mmol/g。相對的，具有相同鎂交換程度，30% 鎂、70% 鈉LSX-沸石的先前技藝LSX-沸石僅具有0.41 mmol/g的氮容量。同樣的，具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( )

相同鋰交換程度的先前技藝LSX-沸石，70%鋰、30%鈉LSX-沸石，僅具有0.49 mmol/g的氮容量。此等先前技藝吸附劑的氮容量顯著地低於本發明30%鎂、70%鋰LSX-沸石的氮容量。

其它 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的氮容量亦被比較列於表IV。對於鎂、鋇、錳、鎳及鋅的本發明30% $M^{2+}$ 、70%鋰LSX-沸石比具有相同 $M^{2+}$ 離子交換程度的先前技藝吸附劑，30% $M^{2+}$ 、70%鈉LSX-沸石，或具有相同鋰交換程度的先前技藝吸附劑，70%鋰、30%鈉LSX-沸石，具有顯著高的氮容量。此等 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的吸附性容量示範了週期表IIA族二價鹼土元素，VIA至VIIIA族，及IB及IIB族的二價過渡元素的二價陽離子的代表性例子。

除了組成接近30% $M^{2+}$ 、70%鋰的 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的氮容量與先前技藝中已知最相關的吸附劑比較是出乎意料的，其它離子交換程度如15% $M^{2+}$ 、85%鋰LSX-沸石與先前技藝中已知最相關的吸附劑比較其氮容量是出乎意料的高。本發明15% $M^{2+}$ 、85%鋰LSX-沸石所觀察到氮容量，如表I所列，均高於表III中具有相同鋰離子交換程度的先前技藝吸附劑85%鋰、15%鈉LSX-沸石的0.91 mmol/g氮容量。本發明15% $M^{2+}$ 、85%鋰LSX-沸石所觀察到氮容量也被預測高於具有相同 $M^{2+}$ 離子交換程度的先前技藝吸附劑15% $M^{2+}$ 、85%鈉LSX-沸石的氮容量，因為30% $M^{2+}$ 、70%鈉LSX-沸石的氮容量與100%NaLSX-沸石本質上相同，而 $M^{2+}$ 離子交換程度低於30%者的氮容量將也會是相同。

### 五、發明說明 ( )

單獨氮容量不能作為從其它成分有效分離氮的一種判斷。於美國專利3,313,091號Berlin指出於有用壓力範圍內成分等溫線的形狀及斜率的重要性。於是，從0.2至1.2 atm的等溫氮工作容量(真空變動吸附空氣分離的有用壓力範圍)，從等溫線比對而被決定並列於表 I 至 III。本發明  $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石吸附劑顯示了對PSA氮方法非常重要的高等溫氮工作容量。再者，如同在1 atm所觀察的氮容量，本發明的  $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的等溫氮工作容量與先前技藝中相關吸附劑，具有相同  $M^{2+}$  離子交換程度的  $M^{2+}$ 、鈉LSX-沸石及具有相同鋰離子交換程度的鋰、鈉LSX-沸石者比較出乎意料的高。

氮吸附劑所需的另一性質為在欲被分離的氣體混合物中其它較弱吸附成分的存在下的高氮選擇性。例如，在氬VSA空氣分離方法中在進料壓力的雙成分  $N_2/O_2$  選擇性為回收率損失的一指標，因為氬會隨同氮同時吸附在吸附劑床。雙成分  $N_2/O_2$  選擇性是使用理想吸附溶液理論(IAST)於1.45大氣壓及30°C空氣進料下從氮及氬等溫線比對計算出， $N_2/O_2$ 的選擇性定義為：

$$\alpha(N_2/O_2) = \frac{NN_2/YN_2}{NO_2/YO_2}$$

其中  $NN_2$  = 於進料  $N_2$  分壓下共吸附  $N_2$

## 五、發明說明 ( )

$NO_2$  = 於進料 $O_2$ 分壓下共吸附 $O_2$

$YN_2$  = 進料中 $N_2$ 的莫耳分率

$YO_2$  = 進料中 $O_2$ 的莫耳分率

雙成分 $N_2/O_2$ 選擇性也被列於表 I 及 III 中。本發明 $M^{2+}$  鋰LSX-沸石吸附劑也顯現出高的 $N_2/O_2$ 選擇性。再者，從所觀察到的氮容量來看，本發明 $M^{2+}$ 、鋰LSX-沸石的雙成分 $N_2/O_2$ 選擇性與先前技藝中具有相同鋰離子交換程度的鋰、鈉LSX-沸石比較為出乎意料的高。

使用一完整能量及質質量平衡模型來模擬氣VSA方法的表現，此模型類似於Smith, O. J.及Westerberg, A. W. 兩人於"The Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems", Chemical Eng. Sci. 1991, 46(12), 2967-2976, 所描述者，此模型經常用作為吸附劑選擇時相對表現的指標。此模型類似蒸餾中的"驟沸(Flash)"計算(例如，McCabe, W. L.及Smith, J. C.兩人所著的"Unit Operations in Chemical Engineering", 3版, McGraw Hill, New York (1976), p 534)。

電腦工藝模型被用來模擬一標準氣VSA方法循環，例如GB 2109266-B中所描述者，包含吸附、沖洗及在一選定壓力及進料末端溫度下的脫附。此模型為基於平衡的；亦即其假設無空間濃度梯度及整床都被利用。在循環過程中床內溫度改變有被考慮，但此模型不考慮床溫度梯度(亦即在任何給定時間，床溫度是均一的)。就一第一個近似模擬

## 五、發明說明( )

而言，對以平衡為基礎的分離方法，此為一合理的假設。使用理想吸附溶液理論(IAST) (Meyers, A. L.及 Prausnitz, J. M.兩人, American Institute of Chemical Engineers期刊1965, 11, 121)來估計雙成分平衡。此理論適用於室溫下氮-氧混合物物理吸附(Miller, G. W., Knaebel, K. S.; Ikels, K. G.等人, "Equilibria of Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air in Molecular Sieve 5A", American Institute of Chemical Engineers期刊, 1987, 33, 194)。程式的輸入包括氮及氧的等溫線參數，及吸附劑物理性質。

為了證明此模型，其預測值與一具長8英尺直徑4英尺床的實驗真空變換吸附單元的數據比較。三個不同吸附劑在不同操作條件下的數據被比較。在床大小因數(BSF)，O<sub>2</sub>回收率，及每磅莫耳抽空氣體的實際立方英尺(ACF/Evac)方面小型工廠單元數據與模型預測值有非常優異的一致性。此等為決定任何氧VSA廠產品成本的主要參數。

表V比較了M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石及一用於空氣分離的典型商業上5A沸石用於一氧VSA方法循環的模擬結果，一進料壓力為1000 torr，進料末端溫度為75°F，及一真空壓力約300 torr。回收率，BSF及ACF/Evac的值以該商業上5A沸石的值等於1為基準。本發明M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石比商業上5A沸石具有顯著較高的回收率及較低的BSF，及僅高出些許的ACF/Evac。

## 五、發明說明 ( )

表 V

(M<sup>2+</sup>、Li)LSX-沸石的O<sub>2</sub> VSA方法模擬

樣品 識別	進料末端 溫度, °F	抽空 P, torr	回收率, %	BSF, 磅/磅莫耳O <sub>2</sub>	ACF/Evac
商業上5A	75	300	1.00	1.00	1.00
15%(Mg, Li)LSX	75	315	1.23	0.67	1.01
30%(Mg, Li)LSX	75	300	1.21	0.71	1.04
30%(Ni, Li)LSX	75	300	1.29	0.58	1.07

本發明M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石吸附劑當用於從含氮氣體混合物中選擇性吸附氮時，相對於用於此氮吸附方法的其它含鋰或二價陽離子吸附劑，顯現出令人驚奇及顯著的表現特性。本發明M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石所具有的出乎意料高的氮容量不可能從先前技藝已知最相關吸附劑的氮容量預測出。先前技藝吸附劑的氮容量顯著的低於本發明M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石的氮容量。此外，本發明M<sup>2+</sup>、鋰LSX-沸石的氮工作容量及氮/氧選擇性高於先前技藝中具有相同M<sup>2+</sup>離子交換程度的M<sup>2+</sup>、鈉X-沸石所觀察到者也高於先前技藝中具有相同鋰離子交換程度的鋰、鈉X-沸石所觀察到者。

本發明已參照數個較佳具體實施例被描述。然而本發明完整範圍為以下申請專利範圍所確定。

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

## 結晶性X-沸石

本發明是針對從氣體混合物中分離出氮的方法，該混合物含有氮及吸附力較弱成分例如氧、氫、氬或氦。本發明方法使用一至少兩種離子交換的X-沸石，其具有鋰及一個從鉍、鈷、銅、鉻、鐵、鎂、錳、鎳、鋅及其等的混合物所組成族羣中所選出的二價陽離子，較適宜的二價陽離子佔5%至50%，而鋰佔50%至95%。

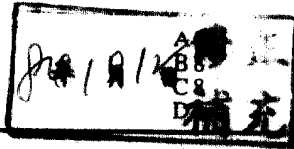
英文發明摘要(發明之名稱: )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



## 六、申請專利範圍

(1995年10月修正)

1. 一種結晶性X-沸石，其具有一沸石Si/Al比 $\leq 1.5$ 及一可交換離子量的至少兩種離子交換，該兩種離子交換為70%至95%的鋰及5%至40%的鋅，其中該鋰及鋅離子交換的總量為該可交換離子量的至少75%。
2. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中該沸石與鋰離子交換到70%至90%。
3. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中該沸石與鋅離子交換到10%至30%。
4. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中該沸石與鋅離子交換到15-30%與鋰交換到85-70%。
5. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中該沸石約與鋅離子交換到10%與鋰交換到82%。
6. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中的Si/Al比 $< 1.2$ 。
7. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中的Si/Al比 $< 1.15$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

(1995年10月修正)

8. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其中的  
Si/Al比為1.0。

9. 依申請專利範圍第1項所述之沸石，其係被熱活  
化者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線