[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01D 53/047
B01J 20/16
B01J 20/18

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119318.7

[45]授权公告日 2001 年 3 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1062782C

[22]申请日 1994.12.13 [24]颁证日 2000.11.25
[21]申请号 94119318.7
[30]优先权
[32]1993.12.14 [33]US [31]165,876
[73]专利权人 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·穆尔豪特
P·C·施蒂芬逊
审查员 晏 杰

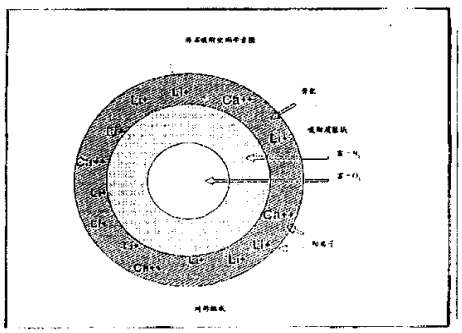
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗 宏 杨厚昌

权利要求书 4 页 说明书 48 页 附图页数 33 页

[54]发明名称 改进的气体分离及其所用沸石组合物

[57]摘要

使用根据骨架原子和阳离子的对称性确定的特别优选的沸石吸附剂组合物进行 空气或其它气体的变压吸附分离操作。确定了为改进性能的具体 SiO_2/Al_2O_3 比和阳离子/阳离子比。氧化硅/氧化铝比为 2.364 的 LiX 吸附剂 具有改进的 PSA 性能。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

97.1.24

权 利 要 求 书

1. 在吸附系统中，从含有易吸附组分和难吸附组分的气体混合物中选择吸附所述易吸附组分的一种改进的方法，所述吸附系统包括至少一个能够从气体混合物中选择吸附易吸附组分的吸附剂材料床，所述吸附系统中的每个床都在循环的基础上经过如下操作程序，包括：

(a) 在较高的吸附压力下，将气体混合物引入到含有吸附剂材料的所述床中，吸附剂材料包括X、Y和A型沸石吸附剂组合物，这些组合物都具有8个β－笼的真实晶胞，且每个真实晶胞具有对称和半对称的骨架组成和对称或半对称的阳离子组成，所述阳离子为一价、二价阳离子或其混合物；

(b) 通过从床层中释放气体使床降压，使床的压力从较高的吸附压力降低到较低的脱附压力，从而脱附所述易吸附组分并使它通过床层；

(c) 将床从较低的脱附压力再升压到较高的吸附压力；且

(d) 将另一批进料气体混合物引入到床层中，同时，在吸附系统的每个床中都进行循环操作程序，由此对于原始混合物中的易吸附组分的吸附得到了改进的平衡选择性。

2. 根据权利要求1的方法，其中，所述气体混合物包括空气。

3. 根据权利要求1的方法，其中所述骨架组成是对称的，在每个真实晶胞的全部8个β－笼的每个β－笼中，具有相同平均数量的Al原子，且其中所述阳离子组成是对称的，在真实晶胞中的每个

β－笼中分布有相同平均数量的一价或二价阳离子或者各种类型阳离子的混合物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述骨架组成是半对称的，在每个真实晶胞的 4 个 β－笼中，每个 β－笼都有相等的平均数量为 "m" 的铝原子，并在另外 4 个 β－笼的每个 β－笼有 "m＋1" 个 Al 原子，并且所述阳离子组成是半对称的，具有相同平均数 "m" 个一价阳离子，" m/2" 个二价阳离子，它们互相分离或相互结合，在它们的各种混合物中，各种类型的离子分布在真实晶胞的 4 个 β－笼中，和 "m±1" 个一价阳离子或 " ((m/2) ±1) " 个二价阳离子，它们互相分离或互相结合，在它们的各种混合物中，各种类型的离子分布在真实晶胞的另 4 个 β－笼中。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述对称骨架组成的 SiO_2/Al_2O_3 比为 2.0 00, 2.364, 2.800, 3.333, 4.000, 4.857, 6.000, 7.600 或 10.000.

6. 根据权利要求 5 的方法，其中吸附剂是 A 或 X 型，且所述对称骨架组成的 SiO_2/Al_2O_3 比从 2.315 到 2.414.

7. 根据权利要求 5 的方法，其中吸附剂是 X 型，且所述对称骨架组成的 SiO_2/Al_2O_3 比为 2.741 到 2.861。

8. 根据权利要求 5 的方法，其中吸附剂是 A 或 X 型，且所述对称骨架组成的 SiO_2/Al_2O_3 比为 1.92－ 2.042。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中所述半对称骨架组成的 SiO_2/Al_2O_3 比为 2.174, 2.571, 3.053, 3.647, 4.400, 5.385, 6.727 或 8.667。

10. 根据权利要求9的方法，其中吸附剂是A或X型，且所述半对称骨架组成的SiO_2/Al_2O_3比为 2.129到 2.220。

11. 根据权利要求9的方法，其中吸附剂是X型，且所述半对称骨架组成的SiO_2/Al_2O_3比为 2.987－ 3.120。

12. 根据权利要求9的方法，其中吸附剂是Y型，且所述半对称骨架组成的SiO_2/Al_2O_3比为 3.565－ 3.731。

13. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括LiX(2.364)吸附剂。

14. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括CaLiX(2.364)吸附剂。

15. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括CaNaX(2.364)吸附剂。

16. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括MgLiX(2.364)吸附剂。

17. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括LiX(2.0)吸附剂。

18. 根据权利要求1的方法，其中所述沸石吸附剂包括LiX(2.8)吸附剂。

19. 能够提高对气体混合物中易吸附组分的吸附选择性的X、Y或A型沸石吸附剂组合物，所述组合物具有8个β－笼的真实晶胞，每个晶胞具有对称的或半对称的骨架组成和对称或半对称的阳离子组成，所述阳离子是一价、二价阳离子或其混合物，借此所述沸石吸附剂组合物对气体混合物中易吸附组分能够表现出更高的吸附选择性。

20. 根据权利要求 19 的沸石组合物，其中所述吸附剂是 A 或 X 型，每个真实晶胞都有对称的骨架，SiO_2/Al_2O_3比为 2.315－2.414。

说　明　书

改进的气体分离及其所用沸石组合物

本发明涉及气体分离操作。更具体地说涉及使用优选的沸石吸附剂的改进的空气或其它气体的分离操作。

在很多工业应用领域使用低温空气分离装置在经济上都是不适宜的，而特别适合使用变压吸附系统(PSA)。例如变压吸附系统已经被用于为各种应用领域提供高纯度的氧气，如化学处理，炼钢，造纸，以及生产铅和玻璃等。

在PSA过程中，含有易吸附组分和难吸附组分（如空气中的氮气和氧气）的进料气体混合物，例如空气，在较高的吸附压力下进入能够选择性吸附易吸附组分的吸附剂床的进料端。难吸附组分(如氧气)通过吸附剂床，并在床的出料端回收。然后将该吸附剂床降压至较低的脱附压力，以使易吸附组分脱附，并从床的进料端移出。之后，导入下一批进料气体混合物，使床再次升压，并吸附易吸附组分，如此在床层连续进行吸附－脱附－再升压循环操作。

这样的PSA过程通常在多床吸附系统中进行，在循环的基础上，吸附系统中各个循环采用PSA操作程序的床与其它床的操作程序相互关连。在PSA系统中，为了得到高纯度的氧气产物(作为空气中的难吸附组分)，通常每个吸附剂床都装有一种能够选择吸附易吸附组分氮的吸附剂材料，随后，随着床层的压力从较高的吸附压力降低到较低的脱附压力，被选择性吸附的氮得到脱附并从床层的进料

端回收。尽管其它的PSA 制氮工艺都基于采用氧选择性吸附剂（如各种炭吸附剂材料），但同样也可以使用从空气中选择性吸附氮作为易吸附组分的吸附剂来得到氮产物。

早期的PSA 空气分离系统使用两个或三个床，其中采用熟知的分子筛，如13 X 沸石分子筛作为吸附剂材料。这样的沸石分子筛材料以及其它一些材料（如5A 沸石分子筛材料）能够从空气中选择吸附氮，它们是平衡型吸附剂。使用这样的分子筛时，在沸石分子筛材料床中，进料空气中易吸附组分氮和难吸附组分氧之间建立了平衡条件，结果在床的进料端形成一个被选择性吸附的氮的吸附前沿（absorption front），并不断向床的出料端，即氧产物端推进。

传统的沸石分子筛可用于PSA 操作，但为了改善操作性能，如为了改善对进料空气中氮的吸附并回收氧气或氮气作为目的产物，可以使用特殊改性的材料。故而如锂阳离子形式的传统沸石X 被开发用于PSA 过程。发现这样的锂即LiX 吸附剂，对于从进料空气或其它含有低极性分子或不易极化分子（如氧气）的气体中吸附氮，具有非常理想的吸附容量和选择性。

PSA 过程中建议采用的LiX 吸附剂材料是锂阳离子形式的沸石，其中骨架 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为约2.0－3.0，优选2.0－2.5。并且其中至少约88%，优选至少90%，更优选至少95%的 AlO_2^- 四面体单元与锂阳离子结合。这样高度交换形式的LiX 的氮吸附性质是无法从用LiX 材料所获结果来预计的，因为LiX 材料中86%当量或更低的阳离子是锂而其余的主要是钠离子。在Chao 的专利USP4,859,217 中，对这样高度交换的LiX 材料作了更进一步的描述，从中可以知道，要得到高的氮吸附选择性，需要高度的锂交换，且

99%LiX (2.0) 材料比 99% (2.5) 材料具有更高的氮吸附容量，尽管对于这一现象没有提供任何解释。

在 Coe 专利 USP4, 481, 018 中，公开了混合阳离子交换的 X 沸石和其中 Si/Al 比为约 1 .0－1.2 （对应的 SiO_2/Al_2O_3比为约 2.0－2.5) 的八面沸石可用于从气体混合物中分离氮气。该专利提出了用于改善气体分离的 SiO_2/Al_2O_3比的范围和阳离子组成，但没有指明对进料混合物中的易吸附组分将产生优异选择性的确切 SiO_2/Al_2O_3比或阳离子组成。同样，该专利也没有认识到或指明吸附剂材料中控制选择性的结构特征或组成特征。

Sircar 等人的专利 USP4，557，736 描述了钙/锶交换的 X 沸石作为改进的吸附剂。没有指明用于改进操作性能的 SiO_2/Al_2O_3比，但给出了钙、锶和钠阳离子的含量范围。据报道，与未交换的前体相比较，得到的材料具有更高的氮吸附容量、更低的氮吸附热和更高的选择性。

在 Coe 专利 USP4, 925, 460 中也描述了锂交换的情况，该专利涉及用于空气分离的锂交换的菱沸石。该专利指明了 Si/Al 比为 2.1－2.8 (对应的 SiO_2/Al_2O_3比为4.2－5.6)，且锂交换的水平为大于或等于 65%。在 Coe 等人的专利 USP4, 943, 304 中也描述了钙交换的菱沸石用于气体分离，该专利涉及从气体中分离微量组分，而不是空气分离或空气提纯。公开了 Si/Al 比为 1.9－2.3，特殊的 Si/Al = 2 的组成，阳离子位置 = 1，阳离子分布 = 1。据称，骨架 Si/Al 比，以及阳离子的位置和分布都影响吸附剂的氮吸附性质，但是没有提出 Si/Al (SiO_2/Al_2O_3) 和阳离子组成与吸附剂样品选择性之间的关

系，即没有明确优选的吸附剂组合物的组成和/或结构。

Coe 专利 USP4, 544, 378 描述了混合阳离子型的 X 型八面沸石可有利地用于空气分离。用气相色谱法测得的分离系数被证明与阳离子交换的水平和吸附剂样品的活化条件有关。尽管将较高的选择性归因于在 X(2.5) 沸石中较高的阳离子交换水平，但并没有联系具体的组成或骨架结构以提高混合阳离子型的 X－型八面沸石的选择性吸附特征。

混合阳离子型沸石用于空气分离的优势在最近发表的专利中也获得了承认。Chao 的专利 USP5, 174, 979 描述了 X 和 A 型骨架结构的锂/碱土金属沸石的应用。对于 X 型结构给出的 SiO_2/Al_2O_3 比为约 1.85－3.0，对于 A 型结构给出的 SiO_2/Al_2O_3 比为约 1.85－4.0。对于锂/碱土金属 X 型沸石，给出的阳离子比为约 95: 5－50: 50，而对于锂/碱土金属 A 型沸石，给出的阳离子比为约 10: 90－70: 30. Coe 的专利 USP5, 152, 813 描述了交换的 X 型沸石的应用，其 Si/Al 比等于或小于 1.5 (SiO_2/Al_2O_3 比等于或小于 3.0)，至少为锂和钙和/或锶二元交换，优选比例为 5－50% 钙和/或锶离子和 50－90% 的锂离子。这两个专利与上述的先前公开内容一样要求专利保护 Si/Al (SiO_2/Al_2O_3) 比的范围和阳离子浓度，但是没有指明用于 PSA 气体分离操作中具有改进性能的沸石骨架结构和阳离子组成的具体组合。

在开发特殊的吸附剂以改善空气分离和其它的 PSA 气体分离操作方面，本领域虽然取得了显著的进步，但在吸附剂领域仍需要进一步提高。尤其需要开始采用特殊的优选沸石组合物发展 PSA 空气或其它气体分离操作，以更好地满足各种工业领域对理想的变压吸

附技术不断增长的需求。在这类改进的PSA气体分离操作中，使用这种特殊优选的沸石组合物将能够提高对易吸附组分的选择性，并低成本沸石吸附剂组合物成为考虑的对象，从而可以在实际的工业PSA系统中大量节约成本。

因此，本发明的一个目的是提供改进的PSA操作和用于此的特殊吸附剂。

本发明的另一个目的是在PSA空气或其它气体分离操作中，使用优选的沸石吸附剂提供改进的操作性能。

本发明的再一个目的是提供在PSA气体分离操作中具有卓越沸石性能的骨架结构和阳离子组成的具体的组合。

为了说明这些目的和其它的目的，下面将对本发明进行详细的描述，其新颖性将在权利要求书中特别指明。

改进的PSA空气或其它气体分离操作采用特殊的沸石吸附剂组合物进行实施，该沸石吸附剂组合物依据吸附剂结构中所含的骨架原子和阳离子的对称性来确定。发现通过这种对称性确定的吸附剂具有特殊的SiO_2/Al_2O_3比和阳离子/阳离子比。在所需PSA空气和其它气体分离操作中，这种组合物比其它相近的组合物有更加卓越的平衡选择性。

下面参考附图对本发明进行详细描述，其中：

图1是说明对称的沸石组成的示意图；

图2是说明不对称沸石组成的示意图；

图3是在沸石吸附剂结构的晶胞中，对称、半对称和不对称β－笼Al分布状况的示意图。

图4是晶胞中骨架电荷与各种对称和半对称骨架组成的关系曲

线图。

图 5a 是说明三种锂交换的骨架组成在列举的各种操作条件下的氮选择性图。

图 5b 是说明所述三种骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 5c 是说明所述三种骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 5d 是说明所述三种骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 5e 是说明所述三种骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 5f 是说明所述三种骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 6a 是说明四种钙/锂交换的骨架组成在列举的各种操作条件下的氮吸附选择性图。

图 6b 是说明所述骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 6c 是说明所述骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 6d 是说明所述骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 6e 是说明所述骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 6f 是说明所述骨架组成在列举的不同操作条件下的氮选择

性图。

图 7a 是说明具有不同骨架组成的三种 CaNaX 吸附剂在列举的各种操作条件下的氮选择性图。

图 7b 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 7c 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 7d 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 7e 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 7f 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 8a 是说明 MgLiX (2.0) 吸附剂在优选和非优选阳离子组成时在列举的各种操作条件下的氮选择性图。

图 8b 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 9a 是说明 CaLiX (2.0) 吸附剂粉末在两种优选的和一种非优选的阳离子组合物时在列举的各种操作条件下的氮选择性图。

图 9b 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 10a 是说明 CaLiX (2.0) 和 CaX (2.0) 吸附剂球在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 10b 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选

择性图。

图 10c 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 10d 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 10e 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 10f 是说明所述各种吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

图 11 是说明三种不同的 CaLiX (2.0) 吸附剂和 CaX (2.0) 吸附剂在列举的不同操作条件下的氮选择性图。

本发明的各种目的由如下的发现完成，即用优选形成的沸石吸附剂组合物能够改进PSA 空气或其它气体分离操作。在对称地考虑沸石骨架结构和阳离子组成时，这种形式就清楚了，这种形式可用于确定用于气体分离，尤其是用于空气分离和提纯的优选沸石组成。结果，在以前的技术中所公开的很宽范围内，可以很容易确定具体的 SiO_2/Al_2O_3比和阳离子/阳离子比，从而开发用于 PSA 操作的特殊的吸附剂。

已知 SiO_2/Al_2O_3比越低，则导致吸附剂结构中的阳离子越多，从而使氮吸附容量越高。然而骨架的对称性和选择性之间的关系迄今为止仍不为本领域所知。本领域内已知阳离子交换，尤其是高水平的交换能够产生更高的氮吸附容量，并且在某些情况下能够对气体混合物中易吸附组分产生更高的选择性，但是还没有发现具有卓越性能的具体的阳离子组成。

在本发明的实践中，可以很容易地确定表现出比其相近的组成高得多的平衡选择性的特殊沸石骨架和阳离子组成。因为上述已发现的形式使得能够容易地确定特殊的优选组成，而不需要过多的实验，并且使得可以对各种低成本的沸石组合物在各种给定的气体分离实践的应用进行评价，从而促进了这种优选沸石组成的应用，为气体分离操作提供了技术和经济上的优势。这两个特点都可导致工业上 PSA 空气或其它气体分离操作的实际成本大大降低。

上述优选组成的形式可总结如下：

对于单一的或高度交换的阳离子组成的沸石：

1. 对称骨架组成比其相近的非对称骨架结构表现出更高的平衡选择性。

2. 半对称骨架组成比其相近的非对称骨架结构表现出更高的平衡选择性。

3. 对称骨架组成比其相近的半对称骨架结构表现出更高的平衡选择性。

对于混合阳离子组成的沸石：

1. 有对称的阳离子组成的对称骨架组成比相近的有非对称的阳离子组成的对称骨架组成表现出更高的平衡选择性。

2. 半对称的有半对称阳离子组成的骨架组成比有非对称阳离子组成的相近的半对称骨架组成表现出更高的平衡选择性。

3. 对于相同的骨架组成，对称的阳离子组成比相近的半对称的阳离子组成表现出更高的平衡选择性。

为了能够充分利用优选组成的形式来确定各种沸石吸附剂对于一种具体用途的相对选择性，比较应仅限于一价－一价与一价－一

价相比，二价－二价与二价－二价相比以及一价－二价与一价－二价相比。

选择和对沸石进行改性以分离空气，其设计原则为一些通用规则指导。对于平衡氮选择性沸石，希望为具有大孔体积和大自由孔径的容易生产的结构。A (LTA) 型和 X (FAU) 型沸石是合适的。为了得到更高的氮负荷，也需要大量的暴露阳离子。在 X 型吸附剂中，这意味着 SiO_2/Al_2O_3 比 (极限为 2.0) 低。对于单一阳离子形式，优选具有较高的有效电荷/半径比的阳离子，因此 Li^+ 比 Na^+ 或 Ca^+ 都好。混合阳子离子形式，如 CaLiX，能够给 CaX 型或 LiX 型带来优点。这种通用规则都是基于事后观察的结果，且不解决氧负荷、选择性以及温度效应的问题。另外在这种通用规则中也没有用于选择特殊混合阳离子组成的依据。并且这些规则都是定性的，还需要在实验中测试。为了完善这些技术，重要的是确定沸石的结构及组成与它们对吸附分离的影响之间的关系。本发明的发现解决了本领域的这种需要。

<u>沸石 A、X 和 Y 中的 β－笼</u> A、X 和 Y 材料的结构可以用 β－笼来描述，β－笼是成四面体配位的 T－原子的削角八面体结构，每一个 T－原子连接至 4 个氧原子。每一个 β－笼含有 24 个 T－原子，对在此所涉及的沸石而言为 Al 或 Si。在 A 型结构中 β－笼之间通过 4 个 O 原子组互相连接，而在 X 或 Y 型结构中，β－笼之间通过 6 个O 原子组相互连接。产生的 β－笼网络所确定的三维微孔系统大致为球形的空间，该空间在 A 型结构中称为 α－笼，在 X 或 Y 型结构中称为"超笼"(supercage)。后者比 β－笼大，并且可通过由 O 原子环形成的"窗口"进入其中。在 PSA 操作压力下气体的吸附即发生在 α－笼或超笼中。

A (LAT) 及 X 和 Y (FAU) 型的真实晶胞各自含有 8 个 β－笼，每一个都与一个 α－笼或一个超笼连接。在 A 型吸附剂中 β－笼呈八面体配位，α－笼（自由直径 = 11.4A）有 6 个窗口，每个窗口的自由直径为 4.1A。在 X 和 Y 型结构中，β－笼是四面体型配位，超笼（自由直径 = 11.8 A）有 4 个窗口，每个窗口的自由直径为 7.4A。

<u>在晶胞中的 Al 原子分布</u>　对于吸附气体分离有意义的沸石由交替连接的 T－和 O－原子链形成，如－O－Si－O－Si－O－Al－O－Si－O－Al－O－Si－O－Al－O。在 A、X 和 Y 型中，每个晶胞中 Al 原子的数量由下式给出：

$$N_{Al} = 192/(1 + R_{Si/Al})$$

其中，"$R_{Si/Al}$" 是 Si 和 Al 原子的摩尔比，是 SiO_2/Al_2O_3 比的 1/2。注意随着 "$N_{Si/Al}$" 的增加，"N_{Al}" 降低。理论低限 $SiO_2/Al_2O_3 = 2$，这是 Lowenstein 经验规则的结果。这一规则指明 Al 在链－O－Ti－O－Tj－O－中的分布应满足 Ti 和 Tj 不能同时是 Al 原子。

<u>可交换原子的分布</u>　在骨架结构中，每个 Al 原子都连接有一个净单位负电荷。为保持具有"N_{Al}"个 Al 原子的晶胞的电中性，非骨架阳离子按下式存在：$N_{Al} = \sum [(n_{一价}) + (2 * n_{二价}) + (3 * n_{三价}) + \ldots]$，其中，$n_{一价}$，$n_{二价}$，$n_{三价}$，... 是晶胞中具有标明价态的阳离子的数量。

对于每一种结构，阳离子都占据 β－笼上、β－笼内或连接处的结晶学上确定的位置。在 X 和 Y 型中，阳离子位置的数量大于或等于阳离子的数量。不同类型的位置具有不同的能量，该能量控制着阳离子在它们之中的平衡分布。在单一交换的 X 或 Y 型中，全部阳离子的定位问题还没有解决，而对于混合阳离子的定位知道的甚至

更少。一些位置是在结构之内，因此阳离子的体积以及特征和电荷都是非常重要的。

在A型沸石中，阳离子占据β－笼的六员环的中心位置（每个真实晶胞64个）以及α－笼窗口的位置。当每个晶胞中的Al原子多于64个时（SiO_2/Al_2O_3< 4.0），则有阳离子可能占据窗口位置。例如，这种位置上的单价离子，如Na^+和K^+（单独或结合），在某些实验条件下会阻碍N_2相对于O_2的传递，从而产生速度选择性。本发明的平衡选择性与这样的孔约束效应（pore restriction effect）有所区别。

沸石中的吸附模型

基本特点　对于平衡－选择性吸附分离有用的沸石而言，它都含有与上述LTA和FAU拓扑结构中的微孔网络相同的微孔网络。在活化的沸石中，气体被吸附在α－笼或其类似结构中。总的孔体积是吸附容量的大致衡量，因此要求有大的值。α－笼或其类似结构的形状的效应还没有确定。在A、X和Y型中，这些α－笼大致为球形，而在丝光沸石和菱沸石中的笼近似为圆柱形。

对于N_2－选择性沸石中的空气分离，氮的吸附容量与暴露的阳离子数量有关，而该数量又由SiO_2/Al_2O_3比控制。用于空气分离的阳离子通常选自碱金属或碱土金属元素，为单独或混合的阳离子。其中一些阳离子具有理想的高静电场电位值，即有效电荷与半径之比，"z * e/r"。这些阳离子也具有适于合成和离子交换的化学性质。在X和Y型中，较小的阳离子可适于在被屏蔽的位置I定位。较大的阳离子可占据被屏蔽的位I'。相对暴露的位置是II、II'和III。

气体分子的吸附归因于气体的分子性质与阳离子产生场的相互作用。骨架原子以及它们分布的负电荷也对吸附有贡献，但是分离作

用与分子－阳离子相互作用的差别相关。对于空气分离，分子的可极化性和四极矩是重要的。N_2的极化性比 O_2 约大 10%，而 N_2的四极矩是 O_2的 3.68 倍。对 N 的选择性归因于由于下述静电场作用，N_2比 O_2对吸附能具有更大的贡献：阳离子场与极化性之间的作用，阳离子场梯度与四极矩的作用。直到目前，人们的注意力仍然集中于定位在 α－笼或超笼中的相互作用。

关于分离　各种阳离子形式的 A 和 X 型对于 N_2、O_2及其混合物的平衡吸附性质可以不同的方式表示，以反映出可用于分离以及这种用途依据的吸附相互作用。一套简单且方便的特征性质包括：ΔN_2负荷 (loading)、进料压力时的选择性、脱附压力时的选择性和吸附焓。下面将会知道，可以容易地从选择的工艺条件下的纯气体等温线计算出这些数据。

这一套性质在等温线数据和工艺参数 (如床体积系数、动力、回收率和纯度) 之间形成了一个方便的桥梁。例如，床体积系数与 ΔN_2负荷有关，而 ΔN_2负荷又受等温线形状以及暴露阳离子的数量和类型控制。动力和回收率与进料的分离系数和脱附条件有关，而它们又受 N_2和 O_2的竞争吸附作用的控制。

竞争吸附的问题已经在许多理论中得到了解决，最早且最有用的理论之一就是负荷比例关系 (Loading Ratio Correlation)。这一用于混合吸附的公式采用了朗格缪尔 (Langmuir) 等温线的观点。其中，N_2和 O_2竞争一定数量的吸附位点，这些吸附位点已经为许多理论认为是暴露的阳离子本身。在此描述和要求权利的本发明中，形成了基于晶胞的一个更广泛的观点，以确定比不对称的组成具有更高的选

择性的对称骨架和阳离子组成。

发现

对称骨架组成　下表1中列举了根据β－笼中Al原子的数量对A、X和Y型中晶胞的骨架组成进行研究的结果，其中Al原子已为Si原子代替，一次替代一个，依次在8个β－笼中进行。相应的SiO_2/Al_2O_3比从2.0开始列入表中。不同的结构跨越不同的R = SiO_2/Al_2O_3比范围：(1) 对于A型，2.0≤R≤4.0；(2)对于X型，2.0≤R≤3.0；(3)对于Y型，~3.0≤R≤~5.0，对于高硅FAU结构，~5.0≤R。尽管A型和X型的空间组不同，但它们都是立方结构并在各自的晶胞中都有8个β－笼。

表1

Al原子在沸石骨架中的分布

晶胞中的β－笼								Al	Si/Al	SiO_2/Al_2O_3
#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	离子数	比	比
12	12	12	12	12	12	12	12	96	1.000	2.000
11	12	12	12	12	12	12	12	95	1.021	2.042
11	11	12	12	12	12	12	12	94	1.043	2.085
11	11	11	12	12	12	12	12	93	1.065	2.129
11	11	11	11	12	12	12	12	92	1.087	2.174
11	11	11	11	11	12	12	12	91	1.110	2.220
11	11	11	11	11	11	12	12	90	1.133	2.267
11	11	11	11	11	11	11	12	89	1.157	2.315
11	11	11	11	11	11	11	11	88	1.182	2.364
10	11	11	11	11	11	11	11	87	1.207	2.414
10	10	11	11	11	11	11	11	86	1.233	2.465
10	10	10	11	11	11	11	11	85	1.259	2.518
10	10	10	10	11	11	11	11	84	1.286	2.571

10	10	10	10	10	11	11	11	83	1.313	2.627
10	10	10	10	10	10	11	11	82	1.341	2.683
10	10	10	10	10	10	10	11	81	1.370	2.741
10	10	10	10	10	10	10	10	80	1.400	2.800
9	10	10	10	10	10	10	10	79	1.430	2.861
9	9	10	10	10	10	10	10	78	1.462	2.923
9	9	9	10	10	10	10	10	77	1.494	2.987
9	9	9	9	10	10	10	10	76	1.526	3.053
9	9	9	9	9	10	10	10	75	1.560	3.120
9	9	9	9	9	9	10	10	74	1.595	3.189
9	9	9	9	9	9	9	10	73	1.630	3.260
9	9	9	9	9	9	9	9	72	1.667	3.333

表1 （续）

Al原子在沸石骨架中的分布

晶胞中的β－笼								Al	Si/Al	SiO_2/Al_2O_3
#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	离子数	比	比
8	9	9	9	9	9	9	9	71	1.704	3.408
8	8	9	9	9	9	9	9	70	1.743	3.486
8	8	8	9	9	9	9	9	69	1.783	3.565
8	8	8	8	9	9	9	9	68	1.824	3.647
8	8	8	8	8	9	9	9	67	1.866	3.731
8	8	8	8	8	8	9	9	66	1.909	3.818
8	8	8	8	8	8	8	9	65	1.954	3.908
8	8	8	8	8	8	8	8	64	2.000	4.000
7	7	7	7	7	7	7	7	56	2.429	4.857
6	6	6	6	6	6	6	6	48	3.000	6.000
5	5	5	5	5	5	5	5	40	3.800	7.600
4	4	4	4	4	4	4	4	32	5.000	10.000

为本发明的目的，"对称骨架组成"定义为在真实晶胞中，所有的8个β－笼中每个β－笼都有相同平均数铝原子的组成。这每隔被

Si 原子取代的 8 个 Al 原子出现, SiO_2/Al_2O_3比依次为 2.000, 2.364, 2.800, 3.333, 4.000, 4.857, 6.000, . . . , 如所述表 I 所示。在此无意说明每个 β－笼中 Al 原子定位，也无意说明因这种定位而产生的有序无序问题。"半对称骨架组成"定义为这样的一种组成，在真实晶胞中的 4 个 β－笼中，其中每个 β－笼都有相同平均数量为"m"的铝原子，而在其它的 4 个 β－笼中每个 β－笼有"m＋1"个 Al 原子，其中每个真实晶胞总铝原子数为 8m±4 的组成。这也每隔被 Si 原子取代的 8 个 Al 原子出现，SiO_2/Al_2O_3比依次为 2.174，2.571, 3.053, 3.647, 4.400, 5.385, 6.727, . . . , 如所述表 I 所示。

下面将会知道，归因于本发明特殊组成的各种性质，将适用于上面给出的那些数值两侧的较窄组成数值范围。因此，对应于用 Si 原子取代±1 Al 原子的范围是适用的。下表 2 给出了特别有用的对称或半对称骨架组成，以及它们的低限或高限。

表 2 优选的沸石骨架 SiO_2/Al_2O_3 比

沸石类型	对称组成			半对称组成		
	低	中心	高	低	中心	高
A (LTA)	(1.96)	2.000	2.042			
				2.129	2.174	2.220
	2.315	2.364	2.414			
				2.518	2.571	2.627
X (FAU)	(1.92)	2.000	2.042			
				2.129	2.174	2.220
	2.315	2.364	2.414			
				2.987	3.053	3.120
Y (FAU)	3.260	3.333	3.408			
				3.565	3.647	3.731
	3.908	4.000	4.095			
				4.295	4.400	4.508
	4.737	4.857	4.982			
				5.245	5.385	5.529
高硅 X, Y (FAU)	5.837	6.000	6.170			
				6.533	6.727	6.930
	7.366	7.600	7.846			
				8.378	8.667	8.971
	9.636	10.000	10.387			

对称组成：单一类型的阳离子 为本发明目的，以类似于对称骨架结构组成的方式定义单一类型阳离子的"对称"和"半对称"组成。对于一价阳离子，对称和半对称组成为具有表 1 中所述平均值且具有表 2 所示的上限和下限的组成。如上所述，极限值通过由理想的优选组成改变±1 个阳离子来定义。在这些定义下，对于二价阳离子，对应于每个 β－笼为奇数的 Al 原子，可能无相应的对称值，也不可能存在半对称组成。对称二价阳离子组成每隔 16 个被 Si 原子

取代的 Al 原子出现，其 SiO_2/Al_2O_3 比依次为 2.000，2.364，2.800，4.000，6.000，...，如上表 1 所示。

对称组成：混合阳离子　对于每一种对称骨架组成，"对称混合阳离子组成"定义为对应于相同平均数量的各种一价阳离子、二价阳离子、或其混合物的组成，并且在它们的各种组合中这些离子中的每一种类型都分布在真实晶胞的每个 β－笼中。与具体的 β－笼连接的不同类阳离子数量可以相互不等。如上所述，无意说明与各 β－笼相关的阳离子的定位，也无意说明有序－无序问题。对于每个半对称的骨架组成，"半对称二元阳离子组成"定义为如下的二元阳离子组成：(1) 所有的 8 个 β－笼总的说来都有相同数量的一类阳离子，(2) 对于另一阳离子类型，"m" 个一价阳离子，"m/2" 个二价阳离子，在它们的各种组合中，各种类型单独或互相结合地分布在真实晶胞8 个 β－笼的其中 4 个中的一个中，和 "m±1" 个一价阳离子或 "((m /2) ±1)" 个二价阳离子，在它们的各种组合中，各种类型单独或互相结合大体分布在晶胞的另外 4 个 β－笼中的一种。对称和半对称混合阳离子形的极限通过由理想优选的组成改变±1 个阳离子的交换的离子组成来设定。

有几种特别重要的二元阳离子混合物。下表 3 示出了 SiO_2/Al_2O_3 = 2.000 和 2.364 的对称一价－一价组成。下表 4 表示出了 SiO_2/Al_2O_3 = 2.571 的半对称一价－一价组成。表 3 和表 4 中数值的上限和下限见表 5。表 5 中也列出了具有对应于骨架组成 SiO_2/Al_2O_3 = 2.800，3.053，和 3.333 的各自上限和下限的半对称一价－一价阳离子组成。SiO_2/Al_2O_3 = 2.000 的对称二价－二价组成见表 6，其上限和下限示于表 7。对于所述比 R = 2.000 和 2.364 的对称一价－二

价组成示于表 8。对于 $SiO_2/Al_2O_3 = 2.571$ 的半对称一价－二价组成示于表 9，其上限和下限见表 10。

表 3

对称的混合阳离子组成

	晶胞中的 β－笼									
电荷	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	阳离子数	当量分数
SiO_2/Al_2O_3 = 2.000 的 X 型										
一价	11	11	11	11	11	11	11	11	88	0.917
一价	1	1	1	1	1	1	1	1	8	0.083
一价	10	10	10	10	10	10	10	10	80	0.833
一价	2	2	2	2	2	2	2	2	16	0.167
一价	9	9	9	9	9	9	9	9	72	0.750
一价	3	3	3	3	3	3	3	3	24	0.250
一价	8	8	8	8	8	8	8	8	64	0.667
一价	4	4	4	4	4	4	4	4	32	0.333
一价	7	7	7	7	7	7	7	7	56	0.583
一价	5	5	5	5	5	5	5	5	40	0.417
一价	6	6	6	6	6	6	6	6	48	0.500
一价	6	6	6	6	6	6	6	6	48	0.500

表 3 (续)

对称的混合阳离子组成

	晶胞中的 β－笼									
电荷	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	阳离子数	当量分数
SiO_2/Al_2O_3 = 2.364 的 X 型										
一价	10	10	10	10	10	10	10	10	80	0.909
一价	1	1	1	1	1	1	1	1	8	0.091
一价	9	9	9	9	9	9	9	9	72	0.818
一价	2	2	2	2	2	2	2	2	16	0.182
一价	8	8	8	8	8	8	8	8	64	0.727
一价	3	3	3	3	3	3	3	3	24	0.273
一价	7	7	7	7	7	7	7	7	56	0.636
一价	4	4	4	4	4	4	4	4	32	0.364
一价	6	6	6	6	6	6	6	6	48	0.545
一价	5	5	5	5	5	5	5	5	40	0.455

表 4

半对称混合阳离子组成

电荷	晶胞中的 β－笼								阳离子数	当量分数
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8		
SiO_2/Al_2O_3 = 2.571 的 X 型										
一价	9	9	9	9	10	10	10	10	76	0.905
一价	1	1	1	1	1	1	1	1	8	0.095
一价	8	8	8	8	9	9	9	9	68	0.810
一价	2	2	2	2	2	2	2	2	16	0.190
一价	7	7	7	7	8	8	8	8	60	0.714
一价	3	3	3	3	3	3	3	3	24	0.286
一价	6	6	6	6	7	7	7	7	52	0.619
一价	4	4	4	4	4	4	4	4	32	0.381
一价	5	5	5	5	6	6	6	6	44	0.524
一价	5	5	5	5	5	5	5	5	40	0.476
一价	4	4	4	4	5	5	5	5	36	0.429
一价	6	6	6	6	6	6	6	6	48	0.571
一价	3	3	3	3	4	4	4	4	28	0.333
一价	7	7	7	7	7	7	7	7	56	0.667
一价	2	2	2	2	3	3	3	3	20	0.238
一价	8	8	8	8	8	8	8	8	64	0.762

表 4 (续)

半对称混合阳离子组成

	晶胞中的 β - 笼									
电荷	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	阳离子数	当量分数
SiO_2/Al_2O_3 = 2.571 的 X 型										
一价	1	1	1	1	2	2	2	2	12	0.143
一价	9	9	9	9	9	9	9	9	72	0.857
一价	0	0	0	0	1	1	1	1	4	0.048
一价	10	10	10	10	10	10	10	10	80	0.952

表 5

沸石混合阳离子组成

单价－单价阳离子组合

（第二种离子的当量分数）

(SiO_2/Al_2O_3 = 2.000)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.364)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.571)		
低	中心	高	低	中心	高	低	中心	高
0.073	0.083	0.094						
			0.080	0.091	0.102			
						0.083	0.095	0.107
0.156	0.167	0.177						
			0.170	0.182	0.193			
						0.179	0.190	0.202
0.240	0.250	0.260						
			0.261	0.273	0.284			
						0.274	0.286	0.298
0.323	0.333	0.344						
			0.352	0.364	0.375			
						0.369	0.381	0.393
0.406	0.417	0.427						
			0.443	0.455	0.456			
						0.464	0.476	0.488
0.490	0.500	0.510						
			0.534	0.545	0.557			
						0.560	0.571	0.583
0.573	0.583	0.594						
			0.625	0.636	0.648			
0.656	0.667	0.677				0.655	0.667	0.679
			0.716	0.727	0.739			
0.740	0.750	0.760						
						0.750	0.762	0.774
			0.807	0.816	0.830			

表5(续)

沸石混合阳离子组成

单价－单价阳离子组合

（第二种离子的当量分数）

(SiO_2/Al_2O_3 = 2.000)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.364)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.571)		
低	中心	高	低	中心	高	低	中心	高
0.823	0.833	0.844						
						0.845	0.857	0.869
			0.898	0.909	0.920			
0.906	0.917	0.927						
						0.940	0.952	0.964

表 5 (续)

沸石混合阳离子组成

单价－单价阳离子组合

(第二种离子的当量分数)

(SiO_2/Al_2O_3 = 2.800)			(SiO_2/Al_2O_3 = 3.053)			(SiO_2/Al_2O_3 = 3.333)		
低	中心	高	低	中心	高	低	中心	高
0.088	0.100	0.113						
			0.092	0.105	0.118			
0.188	0.200	0.213				0.097	0.111	0.125
			0.197	0.211	0.224			
0.288	0.300	0.313				0.208	0.222	0.236
			0.303	0.316	0.329			
0.388	0.400	0.413				0.319	0.333	0.347
			0.408	0.421	0.434			
0.488	0.500	0.513				0.431	0.444	0.458
			0.513	0.526	0.539			
0.588	0.600	0.613				0.542	0.556	0.569
			0.618	0.632	0.645			
0.688	0.700	0.713				0.653	0.667	0.681
			0.724	0.737	0.750			
0.788	0.800	0.813				0.764	0.778	0.792
			0.829	0.842	0.855			
0.888	0.900	0.913				0.875	0.889	0.903
			0.934	0.947	0.961			

表 6

对称混合阳离子组成

	晶胞中 β－笼									
电荷	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	阳离子数	当量分数
$SiO_2/Al_2O_3 = 2.000$ 的 X 型										
二价	10	10	10	10	10	10	10	10	40	0.833
二价	2	2	2	2	2	2	2	2	8	0.167
二价	8	8	8	8	8	8	8	8	32	0.667
二价	4	4	4	4	4	4	4	4	16	0.333
二价	6	6	6	6	6	6	6	6	24	0.500
二价	6	6	6	6	6	6	6	6	24	0.500
二价	4	4	4	4	4	4	4	4	16	0.333
二价	8	8	8	8	8	8	8	8	32	0.667
二价	2	2	2	2	2	2	2	2	8	0.167
二价	10	10	10	10	10	10	10	10	40	0.833

表 7		
沸石混合阳离子组成		
二价－二价阳离子组成		
（第二种阳离子的当量分数）		
SiO_2/Al_2O_3 = 2.000		
低	中心	高
0.146	0.167	0.188
0.313	0.333	0.354
0.479	0.500	0.521
0.646	0.667	0.688
0.813	0.833	0.854

表 8

对称混合阳离子组成

	晶胞中 β－笼									
电荷	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	阳离子数	当量分数
SiO_2/Al_2O_3 = 2.000 的 X 型										
一价	10	10	10	10	10	10	10	10	80	0.833
二价	2	2	2	2	2	2	2	2	8	0.167
一价	8	8	8	8	8	8	8	8	64	0.667
二价	4	4	4	4	4	4	4	4	16	0.333
一价	6	6	6	6	6	6	6	6	48	0.500
二价	6	6	6	6	6	6	6	6	24	0.500
一价	4	4	4	4	4	4	4	4	32	0.333
二价	8	8	8	8	8	8	8	8	32	0.667
一价	2	2	2	2	2	2	2	2	16	0.167
二价	10	10	10	10	10	10	10	10	40	0.833

表 8 (续)										
SiO_2/Al_2O_3 = 2.364 的 X 型										
一价	9	9	9	9	9	9	9	9	72	0.818
二价	2	2	2	2	2	2	2	2	8	0.182
一价	7	7	7	7	7	7	7	7	56	0.636
二价	4	4	4	4	4	4	4	4	16	0.364
一价	5	5	5	5	5	5	5	5	40	0.455
二价	6	6	6	6	6	6	6	6	24	0.545
一价	3	3	3	3	3	3	3	3	24	0.273
二价	8	8	8	8	8	8	8	8	32	0.727
一价	1	1	1	1	1	1	1	1	8	0.091
二价	10	10	10	10	10	10	10	10	40	0.909

表9

半对称混合阳离子组成

电荷	晶胞中的 β－笼								阳离子数	当量分数
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8		
$SiO_2/Al_2O_3=2.571$ 的 X 型										
一价	8	8	8	8	9	9	9	9	68	0.810
二价	2	2	2	2	2	2	2	2	8	0.190
一价	6	6	6	6	7	7	7	7	52	0.619
二价	4	4	4	4	4	4	4	4	16	0.381
一价	4	4	4	4	5	5	5	5	36	0.429
二价	6	6	6	6	6	6	6	6	24	0.571
一价	2	2	2	2	3	3	3	3	20	0.238
二价	8	8	8	8	8	8	8	8	32	0.762
一价	0	0	0	0	1	1	1	1	4	0.048
二价	10	10	10	10	10	10	10	10	40	0.952

表 10

沸石混合阳离子组成

一价－二价阳离子组成

〔第二种阳离子当量分数〕

(SiO_2/Al_2O_3 = 2.000)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.364)			(SiO_2/Al_2O_3 = 2.571)		
低	中心	高	低	中心	高	低	中心	高
0.146	0.167	0.188						
			0.159	0.182	0.205			
						0.167	0.190	0.214
0.313	0.333	0.354						
			0.341	0.364	0.386			
						0.357	0.381	0.405
0.479	0.500	0.521						
			0.523	0.545	0.568			
						0.548	0.571	0.595
0.646	0.667	0.688						
			0.705	0.727	0.750			
						0.738	0.762	0.786
0.813	0.833	0.854						
			0.856	0.909	no	0.929	0.952	no

表 10 (續)

(SiO_2/Al_2O_3 = 2.800)			(SiO_2/Al_2O_3 = 3.053)			(SiO_2/Al_2O_3 = 3.333)		
低	中心	高	低	中心	高	低	中心	高
0.175	0.200	0.225						
			0.184	0.211	0.237			
						0.194	0.222	0.250
0.375	0.400	0.425						
			0.395	0.421	0.447			
						0.417	0.444	0.472
0.575	0.600	0.625						
			0.605	0.632	0.658			
						0.639	0.667	0.694
0.775	0.800	0.824						
			0.816	0.842	0.868			
						0.861	0.889	no

与平衡选择性的关系

晶胞吸附值　沸石中的平衡选择性看起来确实是基于较大的吸附空间的竞争占有率而不是基于在单个阳离子位点上的竞争占有率，以前的研究只着眼于 α－笼为吸附空间，认为被更强吸附的组分 (如 N_2) 将占据靠近壁和阳离子的区域，而被更弱吸附的组分 (如 O_2) 将占据靠近中心的区域。这一吸附观点认识到在 PSA 分离所用的温度下，被吸附的分子不是"静坐"在阳离子位点，而是始终处于运动状态。

α－笼或超笼被认为太小，以至于不能被认为是吸附空间。在表 11 中，分别给出了 6 种不同的沸石在两种温度下每个超笼中的分子数，对于 O_2，压力为 26.7KPA，对于 N_2，压力为 100KPA。这些数据是用纯气体等温线数据计算的。从表中可以看出，对于氧为分数，对于氮为很小的数 (≤4)，这样不表明在超笼内阳离子位点或吸附空间区上有竞争。

表 11
超笼占有率 (每个超笼中分子数)

沸石	氧气 26.7 kPa		氮气 100 kPa	
	250K	300K	250K	300K
NaX(2.3)	0.130	0.054	2.071	0.678
NaX(2.0)	0.110	0.045	1.962	0.604
LiX(2.5)	0.210	0.070	2.711	1.313
LiX(2.3)	0.197	0.072	2.949	1.382
LiX(2.0)	0.211	0.082	3.766	1.761

希望选择真实晶胞作为吸附空间，而不是直观地或方便地选择

吸附空间，这是因为晶胞是代表沸石晶体的最小空间。在下表 12 中，给出了与表 11 相同沸石的每个晶胞的分子数和条件。由于在 A 型中每个晶胞有 8 个 α－笼，在 X 和 Y 型中每个晶胞有 8 个超笼，故占据数量高 8 倍。吸附空间因此被恰当地认为是分布在空间中，从而，出现的空间几率遍及 A 型的 8 个 α－笼上或在 X 和 Y 型的 8 个超笼上。因此对于 N_2/O_2 混合物，富 N_2 吸附质将分布在接近阳离子区域的"袋"中，而富 O_2 吸附质将分布在接近 α－笼或超笼的中心区域。

表 12
晶胞占有率(每个晶胞分子数)

沸石	氧气 26.7 kPa		氮气 100 kPa	
	250K	300K	250K	300K
NaX(2.3)	1.042	0.429	16.571	5.427
NaX(2.0)	0.883	0.356	15.698	4.835
LiX(2.5)	1.682	0.561	21.688	10.502
LiX(2.3)	1.576	0.575	23.593	11.057
LiX(2.0)	1.691	0.660	30.130	14.089

对称性与选择性　已经发现，前述骨架和阳离子组成的对称性越高，则对气体混合物中的较强吸附组分 (如 N_2) 的吸附就比对较弱吸附组分 (如 O_2) 的吸附选择性越大。如果与 1、2 或 3 个 β－笼有关的电荷数量与晶胞中的其它 β－笼的数量不同，则场将变形，弱吸附组分 (O_2) 可能更接近阳离子，更有效地与 N_2 竞争。这一效应示意于图 1 和 2。在图 1 中，对称场将富 O_2 混合物保持在吸附空间的中心，而不对称场 (如图 2 所示) 使得富 O_2 混合物更接近阳离子。这

种对称效应在图 3 中以另一种方式进行说明。在所示的实施方案中，与每个 β－笼相关的阳离子电荷表示成立方体顶角的整数。应领会到的是这并不表示晶体结构，而仅仅是表示 8 个主体的立方排列偏离对称性的一种简单方式。对应于每种排列的骨架组成也示于所述图 3 中。

本发明发现的应用

对称组成的用途　已知对于实际的 PSA 吸附剂，既要求吸附容量又要求选择性。图 4 表明了晶胞中的骨架电荷与几种对称和半对称骨架组成之间的关系。鉴于 N_2 的吸附与暴露的阳离子有密切的依赖关系，有理由预计 ΔN_2 负荷将对给定的阳离子组成表现出相似的依赖关系。从图 4 和表 2，可以确定新的基于已知沸石形式的 N_2－选择性平衡吸附剂。对于空气分离，特别优选 X 型和 A 型的优选组成。对于空气提纯，优选 X 型和 Y 型的优选组成。

本发明优选组分的说明性实施例　本发明的数据是用 350℃真空活化约 16 小时后的吸附剂样品在等温条件下用压力微天平得到的。对于给定的样品，在 4 个平衡点分别得出 N_2 和 O_2 的吸附等温线。等温线的温度分别为 250, 273, 300, 和 320 K。

对每种气体的每条等温线拟合成负荷比例关系 (LRC) 表达式。用 LRC 方程计算竞争吸附的混合物吸附数据。在选择的用于分析实际工业 PSA (O_2) 循环所用的一些样品的条件下计算描述分离的函数。这些函数包括在对应于 PSA 操作中的进料和脱附步骤的压力和组成条件下，N_2 吸附和脱附的度量和选择性的度量。对于下面的说明性实施例，使用选择性度量作为分离系数。

对骨架和阳离子组成是否为优选的评价取决于对称性，并选择

与PSA性能一致的窄范围来分出“优选”或是特殊的组成。如上所述，优选的骨架组成的极限定义为对应于理想的优选组成(即定义上的范围中心)中±1个Al离子被Si原子取代的组成的范围。各种骨架类型的这些范围已概括于上表2中。对于优选的和半对称混合阳离子型的极限同样也定义为对应于从理想的优选组成（也定义为范围的中心)交换±1个阳离子的范围。

实施例1

本实施例阐述骨架组成的优选组成的概念。三种高度交换的LiX样品，在24种温度、压力和N_2/O_2气体组成条件下进行比较。结果见图5a、图5b、图5c、图5d、图5e、图5f。如上所述，LiX (2.0)和LiX (2.3)结构有对称骨架组成，而LiX (2.5)是半对称组成。在全部24种情况下，对称骨架组成比半对称骨架组成表现出更高的分离系数，从而确认了本发现的优选组成的形式。

应该特别注意的是，在图5a、图5b、图5c 300K操作温度下的特殊条件下，用LiX (2.3)对称材料得到的分离系数性能比在相同条件下用LiX (2.0)得到的值高得多。

实施例2

用CaLiX球在一系列对比操作中得到的结果示于图6a、图6b、图6c、图6d、图6e和图6f中。在本说明性实施例中，通过对四个交换水平为10－25%钙的钙交换X型沸石的比较，显示出了对称骨架组成的卓越性能。在全部24种测试条件下，对称骨架实例（即15% CaLi X (2.0)和17% CaLiX (2.3)）都表现出了比半对称骨架(即10% CaLiX (2.5)和25% CaLiX (2.5))高的分离系数。注意到在较低的温度(250K)下，这一效应不明显。

这一实施例还表明阳离子组成对性能的影响。上表 10 表明 17% CaLiX (2.3) 和 15% CaLiX (2.0)) 样品都落在优选阳离子组成的范围之内，而 10% 和 25% CaLiX (2.5) 样品都落在这些范围之外。因此，如图 6a－6f 所示，17% CaLiX (2.3) 和 15% CaLiX (2. 0)) 卓越性能可归因于骨架和阳离子效应。

还应注意到，在总结于图 6a－6f 的所述实例中，2.3X 材料 (即 17% CaLiX (2, 3)) 在 273K 表现出的分离系数性能出人意料地比用 2.0X 材料 (即 15% CaliX) 在相同 PSA 操作条件下达到的值高。

实施例 3

在本实施例中，图 7a－7f 的结果表明了优选骨架组成和优选阳离子组成的相互作用。考虑三种基于～75% CaNaX 的产品，即 CaNaX (2.0)，CaNaX (2.3) 和 CaNaX (2.5)。根据优选的骨架组成，可预计在 PSA 操作中得到的分离系数会按 CaNaX (2.0) 或 CaNaX (2.3) > CaNaX (2.5) 的次序降低。事实上，在九种空气进料的 250，273 和 300K 操作温度状态下以及在六种富氮进料的 250 和 273K 操作温度下都观察到了这一顺序。从上表 10 可以看到，用混合阳离子组成得到的选择性将以 CaNaX (2.5) > CaNaX (2.3) > CaNaX (2.0) 的顺序降低。在两种气体组合物的 320K 六种情况下都观察到了这一结果。三种富氮气体在 300K 时的相对选择性看起来反映了两个区域间的过渡。因此，骨架和阳离子组成两种效应的相对重要性取决于所用的操作温度。

图 7b 和 7c 的结果表明 2.3 材料在 300K 和指明的操作条件下表现出极其卓越的性能。

实施例 4

本实施例阐明对于阳离子组成的优选组成形式。如图 8a 和图 8b 所示，两种示例性组成都有对称 X (2.0) 组成，但如上表 8 所示，33.33% MgLiX (2.0) 是优选阳离子组成，而 26 .5% % MgLiX (2.0) 则不是。在全部六种测试情况中，优选组成比非优选组成表现出更高的分离系数。很清楚，对于给定的骨架组成，可以用此处描述的方便的方法很容易地确定优选的阳离子组成。

实施例 5

在本实施例中，对优选的与非优选的阳离子组成进行对比，结果见图 9a 和图 9b。在所有的六种测试情况中，对于对称的 X (2.0) 组成，两种优选的阳离子组成即 34.2% CaLiX (2.0) 和51.7% CaLiX (2.0)) 比高度交换的 CaX (2.0) 即非优选的 (非对称的) 阳离子组成表现出更高的分离系数。

实施例 6

本实施例说明优选的与非优选的阳离子组成的另一种情况。其结果见图 10a－1 0f。本实施例中所用的两个样品都有对称 X (2.0) 组成，但 15% CaLiX (2.0) 样品是优选阳离子组成 (表 10)，而高度交换的 (非对称的) CaX (2.0) 样品则不是优选的。正如预料的那样，在所有的 18 种测试情况中，15% CaLiX (2.0)) 球的分离系数都超过 CaX (2.0) 球的分离系数。对于 CaX (2.0) 没有得到 250K 数据。

实施例 7

本实施例取自 Chao 专利 USP5, 174, 976 的数据，用于比较优选的与非优选的阳子离子组成，结果见图 11。选择性表示为 21℃等同的 N_2 和 O_2 压力下的 N_2/O_2 负荷比。对四个对称 X (2.0) 组成的样品进行比较: 15% CaLiX (2.0) (优选的，对称的)，35% CaLiX (2. 0) (优选

的，对称的) 54% CaLiX (2.0) (非优选的，非对称的)，和 CaX (2.0) (非优选的，非对称的)。正如预料的那样，两种优选的阳离子组成的 N_2/O_2 负荷比比两个非优选的阳离子组成的高。54% CaLiX (2.0) 样品是非优选结构，但是接近于 47.9－52.1% 的优选范围 (表 10)，它在全部四种压力变化中，负荷比处于两种优选的组成，15% CaLiX (2.0) 和 35% CaLiX (2.0) 与高度非优选的 (高度交换的) CaX (2.0) 的负荷比之间。

用于空气分离的 X 型沸石

如前所述，优选的组成是对称骨架/对称阳离子组成，对称骨架/半对称阳离子组成和半对称骨架/半对称阳离子组成。当前用于空气分离方面最优选的组成是 LiX (2.000) 和 LiX (2.364)，而 LiX (2.364) 是该两种组成中性能最好最优选的一种。其它的阳离子交换形式的对称 X (2.364) 和 X (2.000) 结构也在本发明的范围之内。这些材料和其他材料的优选骨架和阳离子组成的可接受范围也如本发明所述。对称组成 X (2.800) 在低温，如自冷冻循环中，具有特殊的用途，特别是当选择性比吸附容量更重要时。

在接近环境温度下用于空气分离的 X 型组成

1. X (2.000)

a. 一价－一价: Li^+ 和≤2.0% Na^+

b. 一价－二价:

(1) Li^+ 和

(2) 或者 Mg^{++}，在表 10 组成≤68.8% Mg^{++} 时

(3) 或者 Ca^{++}，在表 10 组成≤52.1% Ca^{++} 时

2. X (2.364)

a. 一价－一价: Li^+和≤2.2%Na^+

b. 一价－二价:

(1) Li^+和

(2) 或 Mg^{++}, 在表 10 组成≤75.0%Mg^{++}时

(3) 或 Ca^{++}, 在表 10 组成≤56.8%Ca^{++}时

在低于环境温度下使用的组成

1. X(2.000)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤92.7%L_i^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤92.7%Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤92.7%K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤92.7%Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^+, 在表 10 组成≤18.8%Mg^+时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤35.4%Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤35.4%Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤52.1%Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤52.1%Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤68.8%Ca^{++}时

2. X(2.364)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤92.0%Li^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤92.0% Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤92.0% K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤92.0% Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤20.5% Mg^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤38.6% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤38.6% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤56.8% Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤56.8% Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤75.0% Ca^{++}时

3. X(2.800)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤91.3% Li^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤91.3% Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤91.3% K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤91.3% Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤22.5% Mg^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤42.5% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤42.5% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤62.5% Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤62.5% Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}，在表 10 组成≤82.4% Ca^{++}时

在接近环境温度下用于空气分离的 A 型组成

1. A(2.000)

a. 一价－一价: Li^+和≤2.0% Na^+

b. 一价－二价:

(1) Li^+和

(2) 或 Mg^{++}，在表 10 组成≤68.8% Mg^{++}时

(3) 或 Ca^{++}，在表 10 组成≤52.1% Ca^{++}时

2. A(2.364)

a. 一价－一价: Li^+和≤2.2% Na^+

b. 一价－二价:

(1) Li^+和

(2) 或 Mg^{++}，在表 10 组成≤75.0% Mg^{++}时

(3) 或 Ca^{++}，在表 10 组成≤56.8% Ca^{++}时

在低于环境温度下使用的组成

1. A(2.364)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+，在表 5 组成≤92.0% Li^+时

(2) K^+和 Li^{++}，在表 5 组成≤92.0% Li^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}，在表 10 组成≤20.5% Mi^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}，在表 10 组成≤38.6% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}，在表 10 组成≤38.6% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤56.8% Ca^{++}时

用于空气预提纯的 X 型组成

1. X(2.000)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤91.3% Li^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤91.3% Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤91.3% K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤91.3% Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤22.5% Mg^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤42.5% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤42.5% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤62.5% Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤62.5% Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤82.5% Ca^{++}时

2. X(2.571)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤96.4% Li^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤96.4% Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤96.4% K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤96.4% Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤21.4% Mg^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤40.5% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤40.5% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤59.5% Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤59.5% Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤78.6% Ca^{++}时

3. X(3.053)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和 Li^+, 在表 5 组成≤96.1% Li^+时

(2) K^+和 Li^+, 在表 5 组成≤96.1% Li^+时

(3) Na^+和 K^+, 在表 5 组成≤96.1% K^+时

(4) K^+和 Na^+, 在表 5 组成≤96.1% Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤23.7% Mg^{++}时

(2) Li^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤44.7% Ca^{++}时

(3) Na^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤44.7% Mg^{++}时

(4) Na^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤65.8% Ca^{++}时

(5) K^+和 Mg^{++}, 在表 10 组成≤65.8% Mg^{++}时

(6) K^+和 Ca^{++}, 在表 10 组成≤86.8% Ca^{++}时

用于空气预提纯的 Y 型组成

1. Y(3.333)

a. 一价－一价:

(1) Na^+和Li^{++}，在表5组成≤90.3%Li^+时

(2) K^+和Li^+，在表5组成≤90.3%Li^+时

(3) Na^+和K^+，在表5组成≤90.3%K^+时

(4) K^+和Na^+，在表5组成≤90.3%Na^+时

b. 一价－二价

(1) Li^+和Mg^{++}，在表10组成≤25.0%Mg^{++}时

(2) Li^+和Ca^{++}，在表10组成≤47.2%Ca^{++}时

(3) Na^+和Mg^{++}，在表10组成≤47.2%Mg^{++}时

(4) Na^+和Ca^{++}，在表10组成≤69.4%Ca^{++}时

(5) K^+和Mg^{++}，在表10组成≤69.4%Mg^{++}时

(6) K^+和Ca^{++}，在表10组成≤88.9%Ca^{++}时

X、Y和A型结构优选的骨架和阳离子组成的各种组合都可以用于本发明的实践中．这些组合可以概括如下:

(1) 对称的骨架组成/对称的阳离子组成;

(2) 对称的骨架组成/半对称的阳离子组成;和

(3) 半对称的骨架组成/半对称的阳离子组成。

对于X、Y和A型结构，具体的优选的骨架组成在表2中给出。对于一价－一价、二价－二价、和一价－二价交换，具体的优选的阳离子组成分别在表5，7和10中给出。

对于一价－一价交换的阳离子组成希望选自:

(a) H^+、Li^+、Na^+和K^+，和

(b) H^+、Li^+、Na^+和K^+。

对于二价－二价交换的阳离子组成希望选自:

(a) Mg^{++}、Ca^{++}、Sr^{++}和 Ba^{++}，和

(b) Mg^{++}、Ca^{++}、Sr^{++}和 Ba^{++}。

对于一价－二价交换的阳离子组成希望选自：

(a) H^{+}、Li^{+}、Na^{+}和 K^{+}，和

(b) Mg^{++}、Ca^{++}、Sr^{++}和 Ba^{++}。

可以理解，本发明对阳离子的选择应该避免如 K^{+}、Sr^{++}、Ba^{++}等大离子的组合，尤其是在 A 型结构中，否则，由于 α－笼窗口的阻塞，将出现速度选择性。

可以理解，在不违背本发明权利要求书所列的范围的情况下，在本发明的细节中可以作各种变化和改进。可以领会到此处所描述的优选组成的沸石可以通过已知的水热法先合成优选的骨架结构，如果需要然后再进行离子交换。骨架结构一般以碱金属形式制备，如钠 X 型。在某些情况下，需要将一种碱金属形式转化成另一种碱金属形式，例如象 Chao 在 US4, 859, 217 中所述将 KX 型转化为 NaX 型。

X、Y、A 和高硅 X、Y 骨架结构的典型合成路线包括氧化铝源、氧化硅源、氢氧化物源和水。根据本领域公知的传统技术，最终产品的化学计量将取决于反应物的性质以及所用的结晶条件。得到的沸石粉末可以直接进行离子交换，但是对于 PSA 用途，通常用易得的粘合剂聚集成为球形或条形。

沸石成型所用的粘合剂可以包括粘土、硅胶、氧化铝、金属氧化物以及其混合物。另外沸石可以用下列材料作为粘合剂成型：氧化硅、氧化铝、氧化硅－氧化铝、氧化硅－氧化镁、氧化硅－氧化锆、氧化硅－氧化钍、氧化硅－氧化铍、氧化硅－氧化钛、以及三元组合物，如氧化硅－氧化铝－氧化锆、氧化硅－氧化铝－氧化钍和粘土。上述

材料与沸石的比例可以在很宽的范围内变化，沸石的含量可以占整个组合物重量的1%－99%。当沸石在使用之前需要成型为聚集体时，该聚集体合适的直径为1－4mm。

骨架沸石的离子交换可以通过使粉末或成型后的聚集体与金属盐水溶液接触进行。正如本领域所公知，所用离子的浓度、反应温度、pH条件将控制最终的产品组成。在没有建立离子交换等温线时，可以用经验的方法得到准确的阳离子组成。这种离子交换技术是已知的且在本领域广泛实践，如在Chao等的专利US5，174，979、USP4，859，217和Coe等的USP5，152，813中都做了描述。

在本领域内也已知，对分子筛进行合适的热活化可以得到最佳的性能。通常有效的活化方法是从室温开始用几个小时缓慢升温到350℃，并在该温度和真空条件下加热活化过夜。各种活化条件的实例也在上述三篇专利中进行了描述。

本发明除了用于空气分离以生产氧气或氮气，以及空气预提纯，脱除水分、二氧化碳以及其它的杂质以外，还可以用于其它各种气体分离过程，以从气体物料主体中分离出主要的或次要的组分。主要的或次要的组分可以是氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳或其混合物，而气体主体可能是氩气，氢气、氦气、氪气、氖气或其混合物。

本发明的实践使得可以用优选的沸石吸附剂组合物更加优越地进行空气分离和其它工业的PSA气体分离操作。优选的沸石吸附剂的骨架组成和阳离子组成的对称特性使得能够为要求的PSA气体分离操作选择优选的吸附剂，限定了优化具体的气体分离操作所需要的实验数，并能使低成本的组合物有利地被采用，从而在任何给定的空气分离或其它重要的PSA气体分离操作中显著节省成本。

说 明 书 附 图

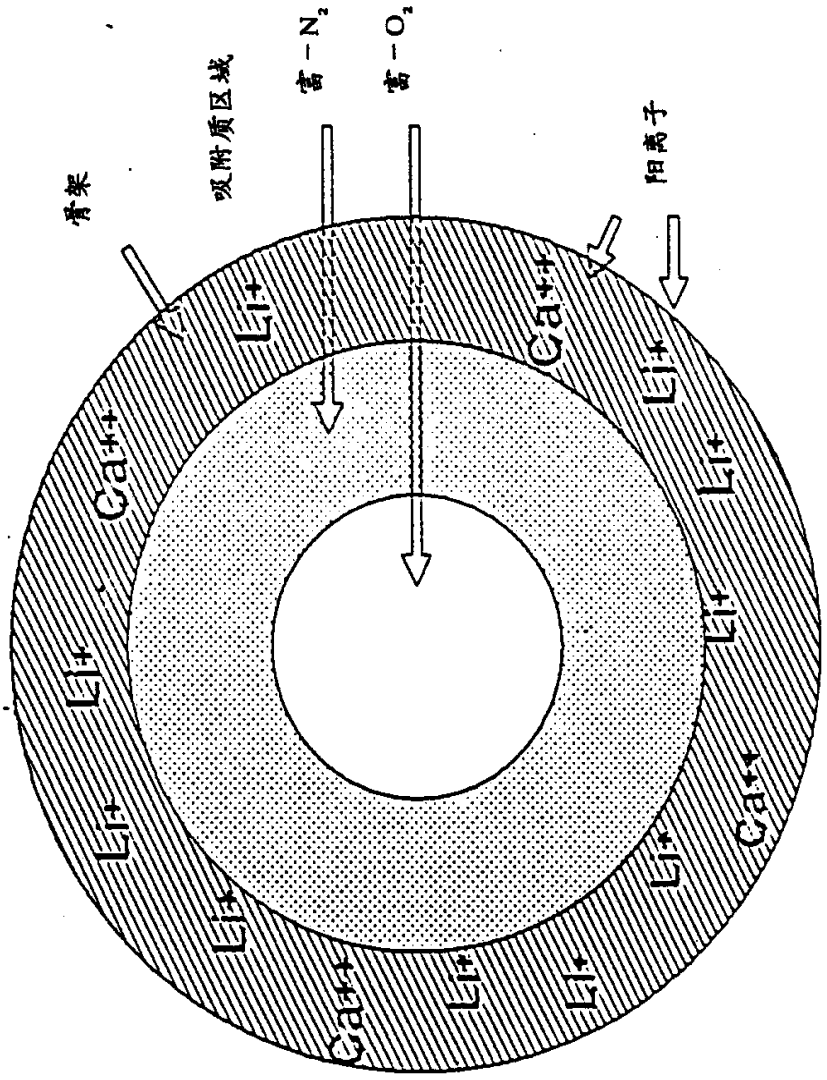


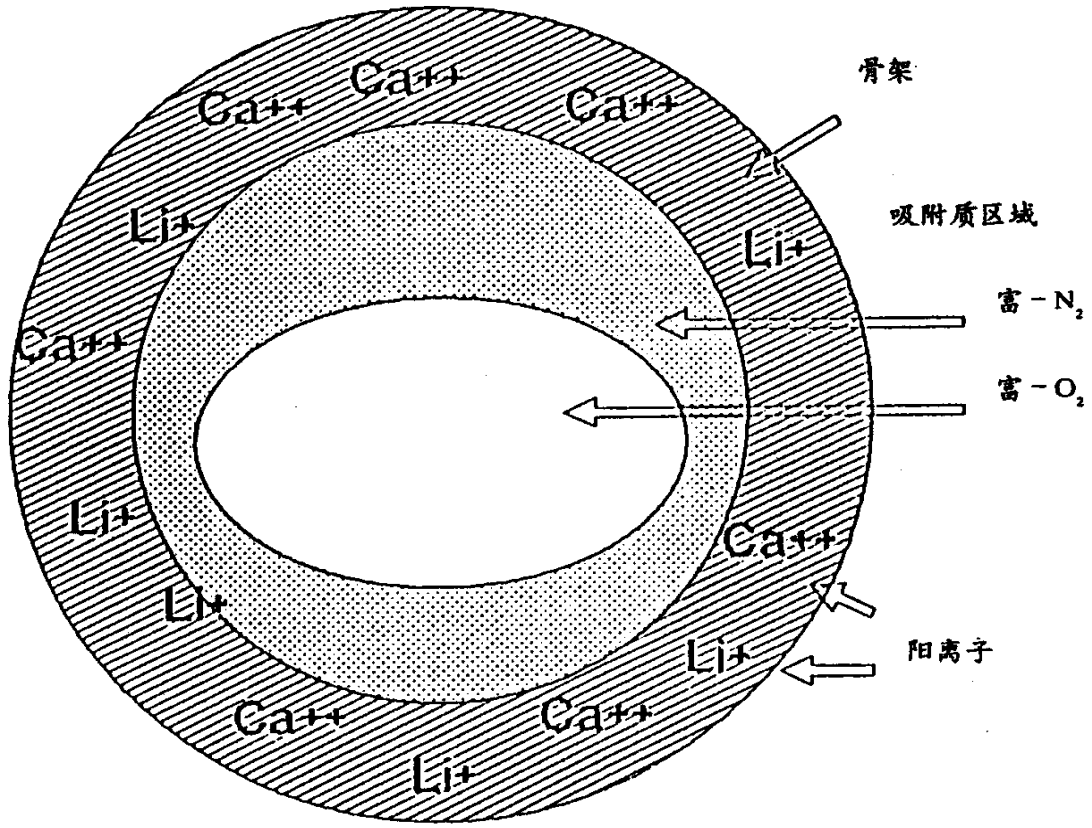
图 1

沸石吸附空间示意图

对称组成

图 2

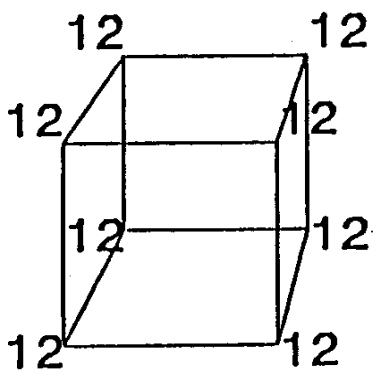
沸石吸附空间示意图



不对称组成

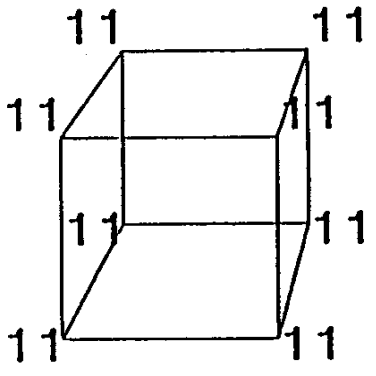
图 3

晶胞中 β－笕 Al 分布



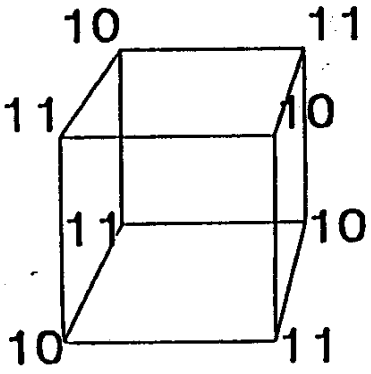
X(2.000)

对称的



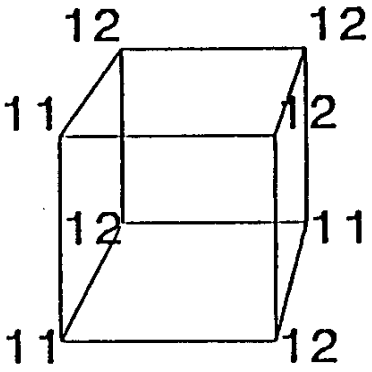
X(2.364)

对称的



X(2.571)

半对称的



X(2.129)

非对称的

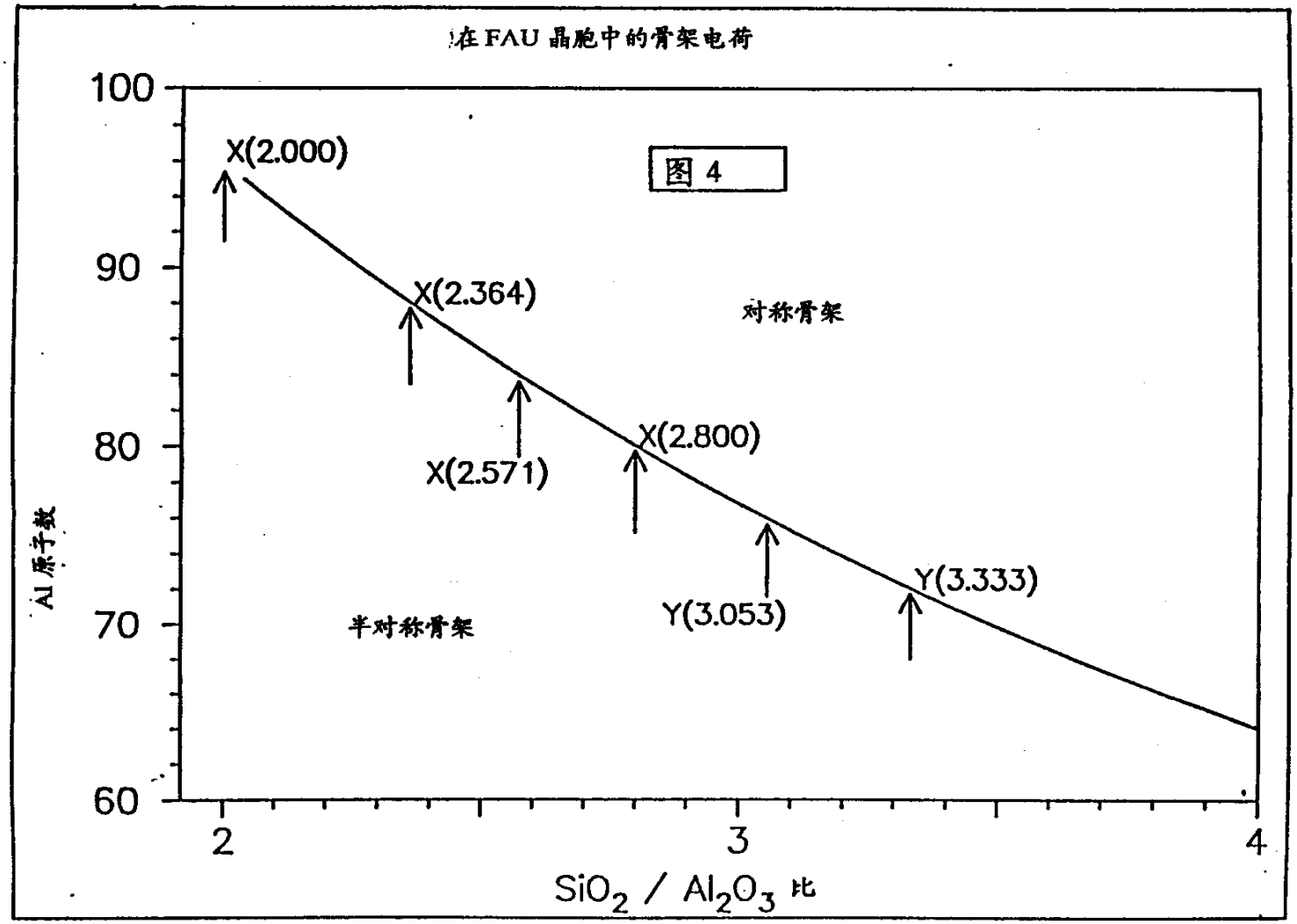

在 FAU 晶胞中的骨架电荷
图 4
100
90
80
70
60
Al 原子数
X(2.000)
X(2.364)
X(2.571)
X(2.800)
Y(3.053)
Y(3.333)
对称骨架
半对称骨架
2
3
4
SiO2 / Al2O3 比

图 5A

LiX 球的 N_2 选择性，SiO_2/Al_2O_3 的影响

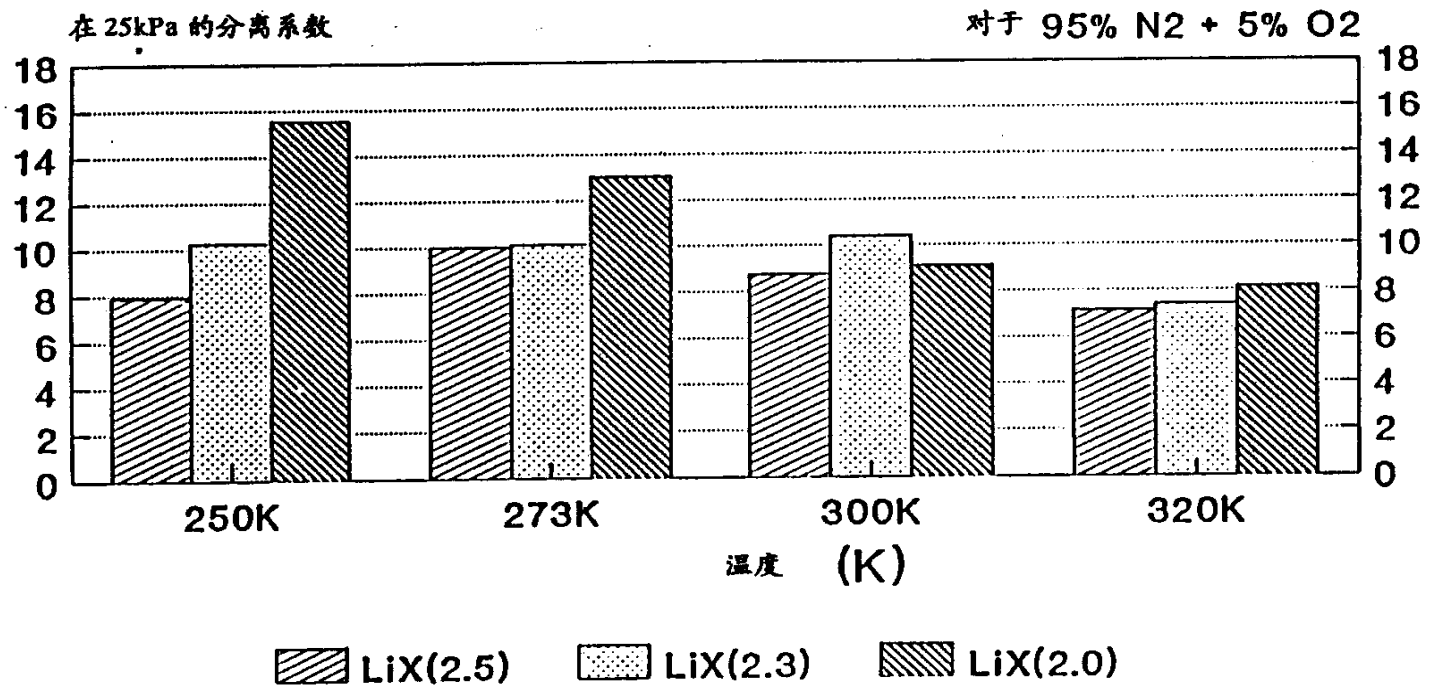


图 5B

LiX 球的 N_2 选择性，SiO_2/Al_2O_3 的影响

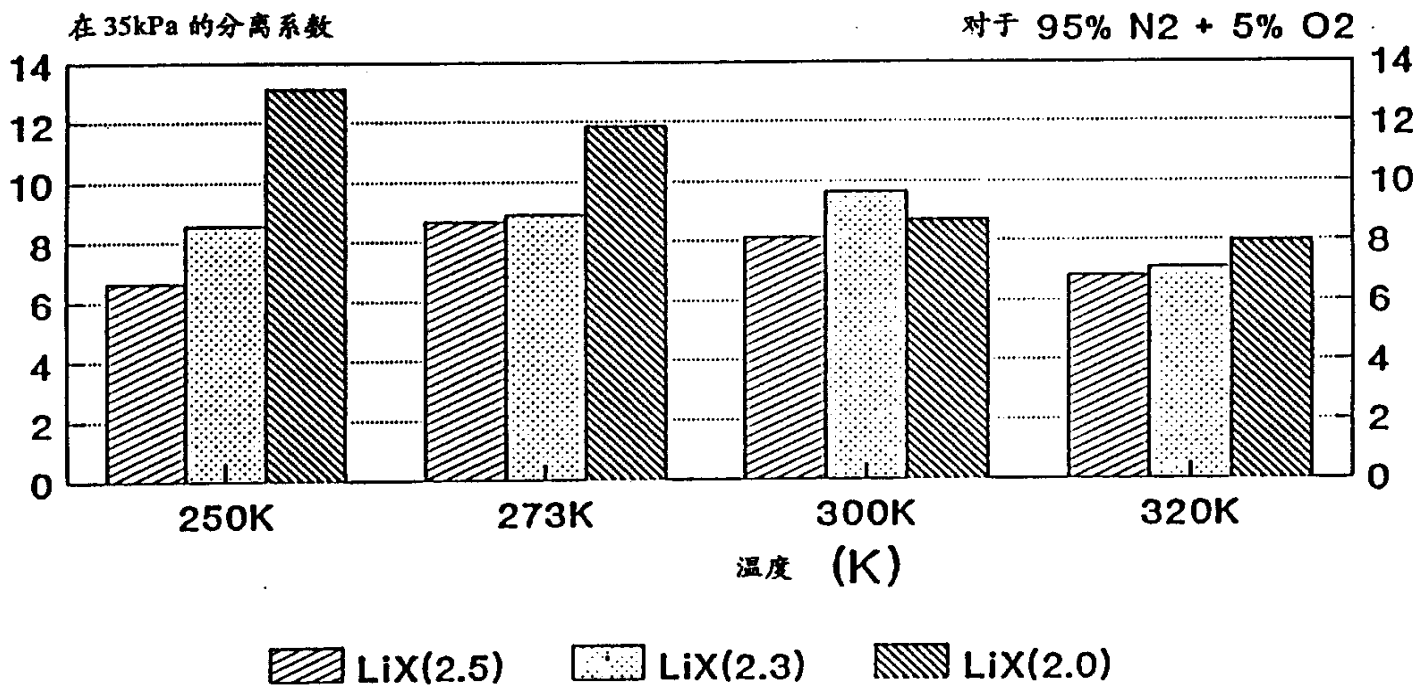


图 5C

LiX 球的 N_2 选择性，SiO_2/Al_2O_3 的影响

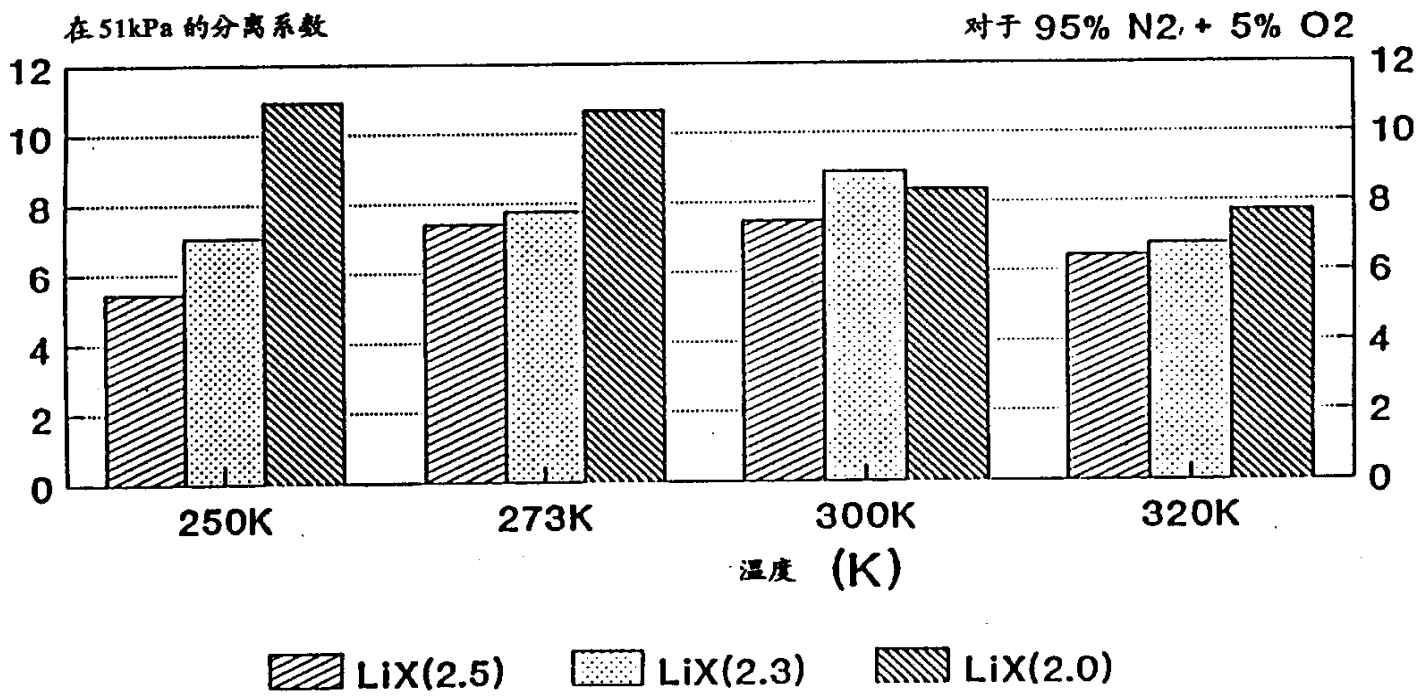


图 5D

LiX 球的 N_2 选择性，SiO_2/Al_2O_3 的影响

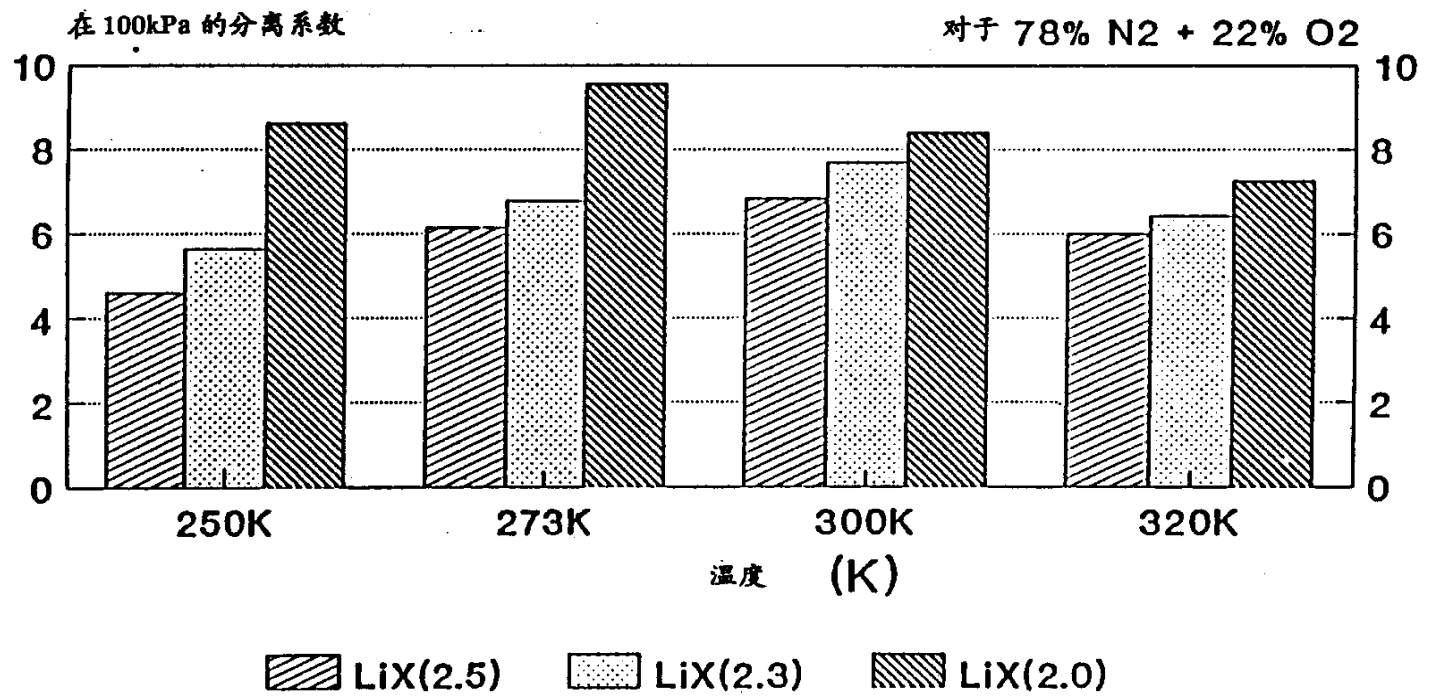


图 5E

LiX 球的 N_2 选择性，SiO_2/Al_2O_3 的影响

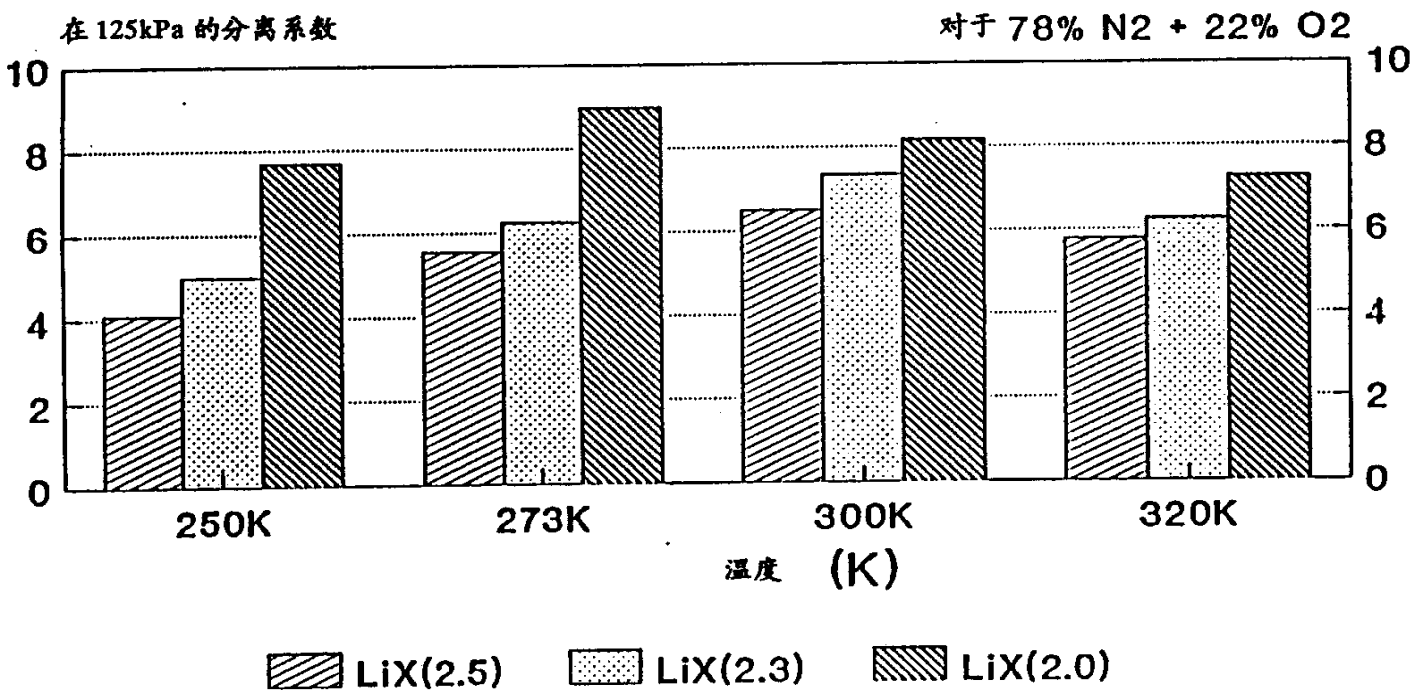


图 5F

LiX 球的 N_2选择性，SiO_2/Al_2O_3的影响

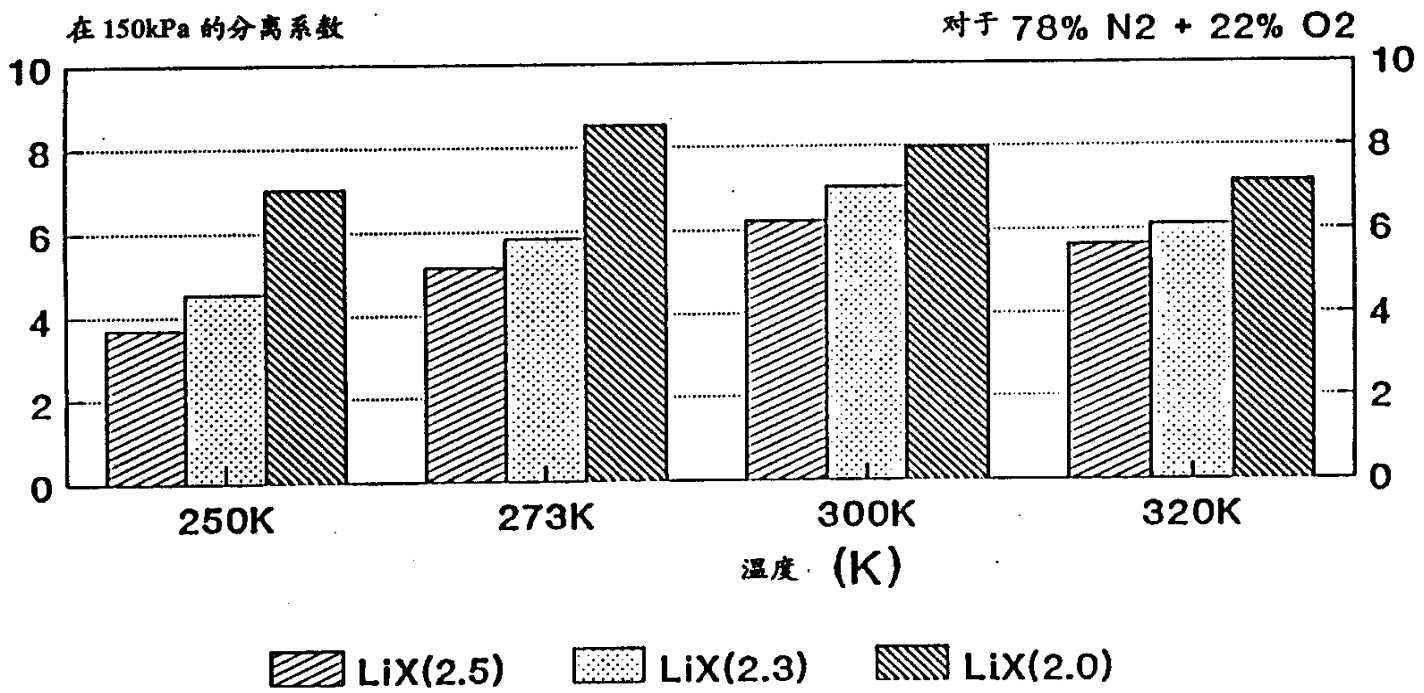


图 6A

CaLiX 球的 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比及 Ca^{++}浓度的影响

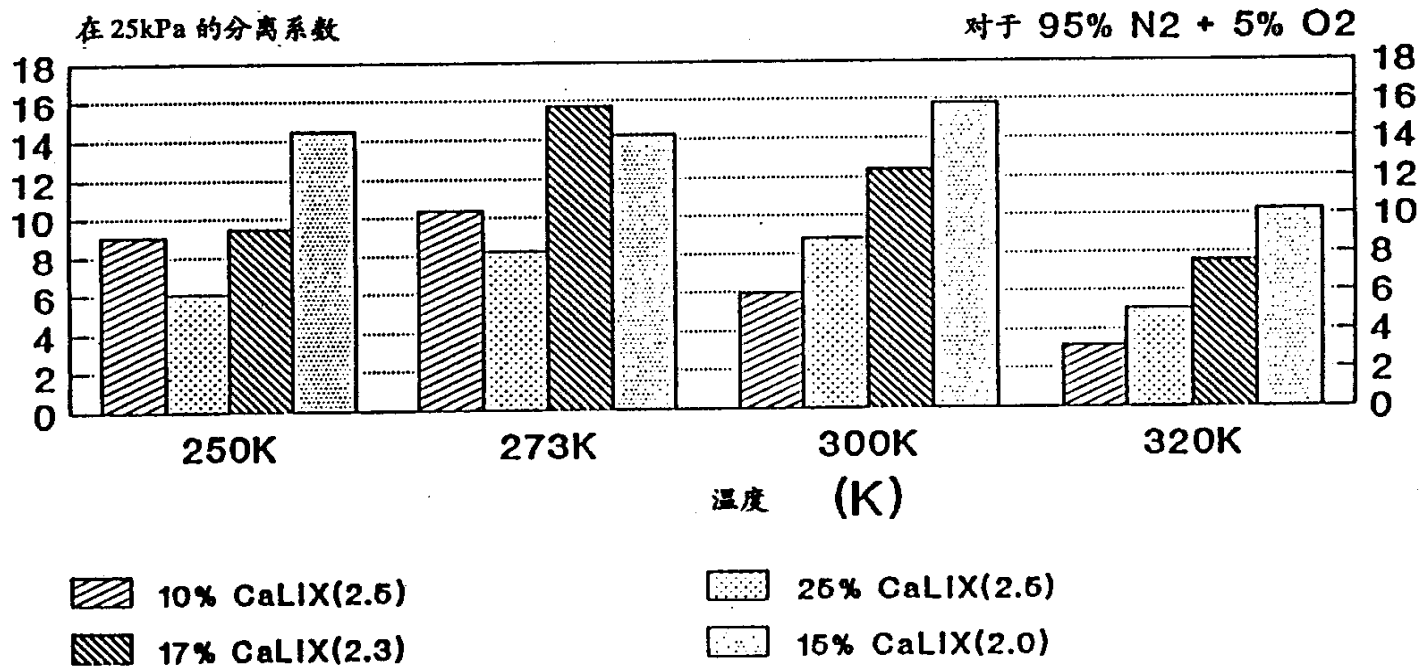


图 6B

CaLiX 球的 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比及 Ca^{++}浓度的影响

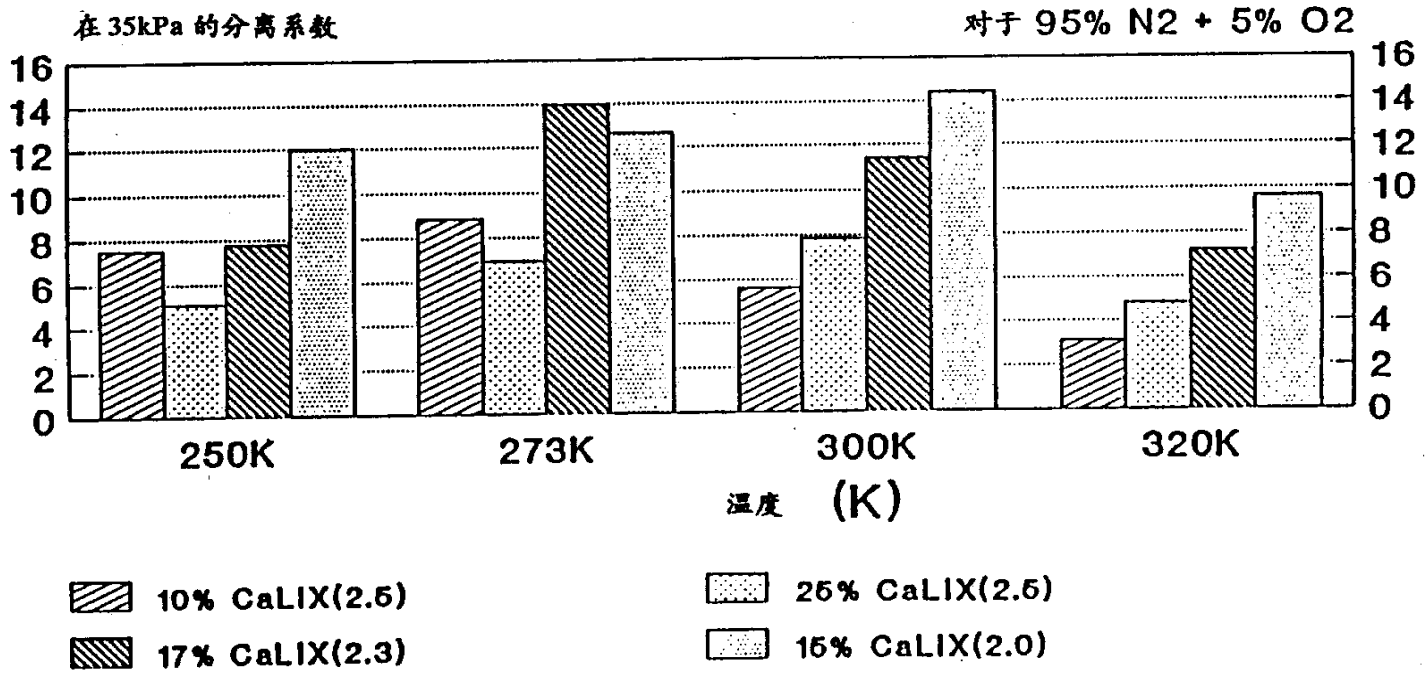


图 6C

CaLliX 球的 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比及 Ca^{++}浓度的影响

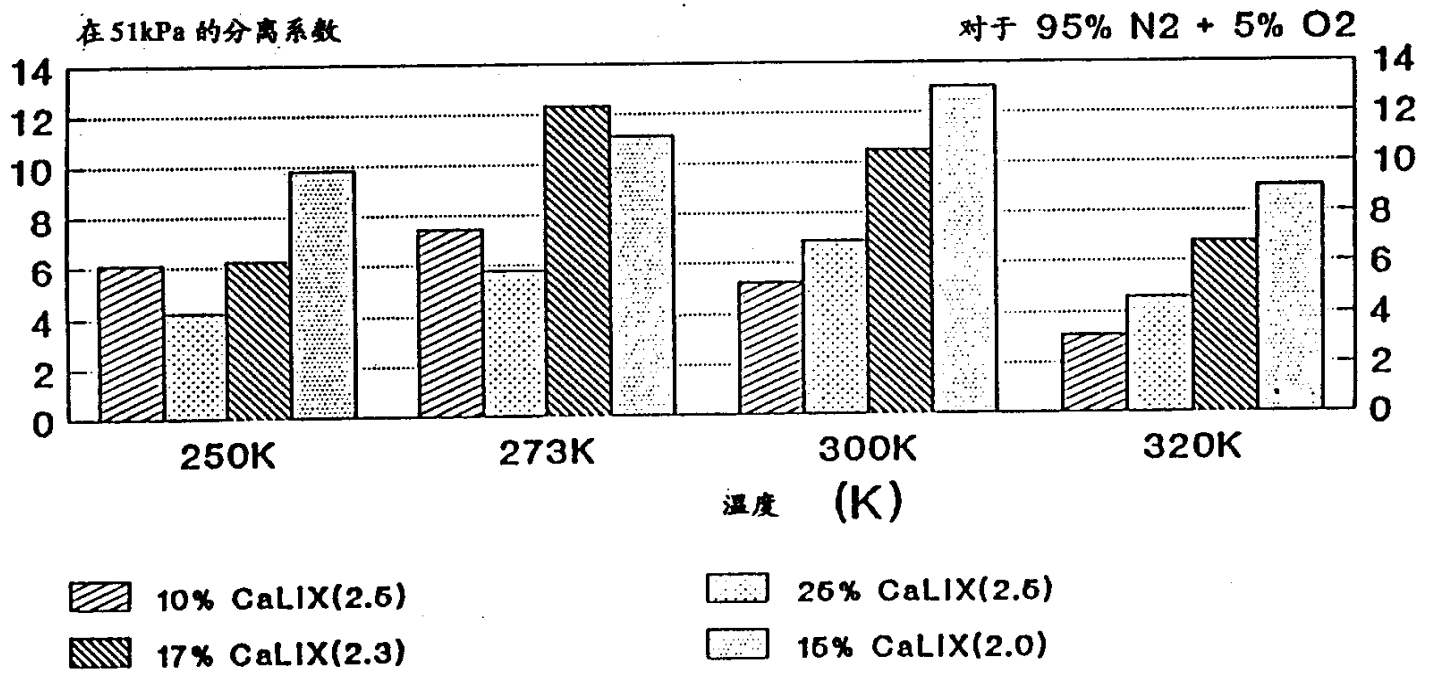


图 6D

CaLiX 球的 N_2 选择性

SiO_2/Al_2O_3 比及 Ca^{++} 浓度的影响

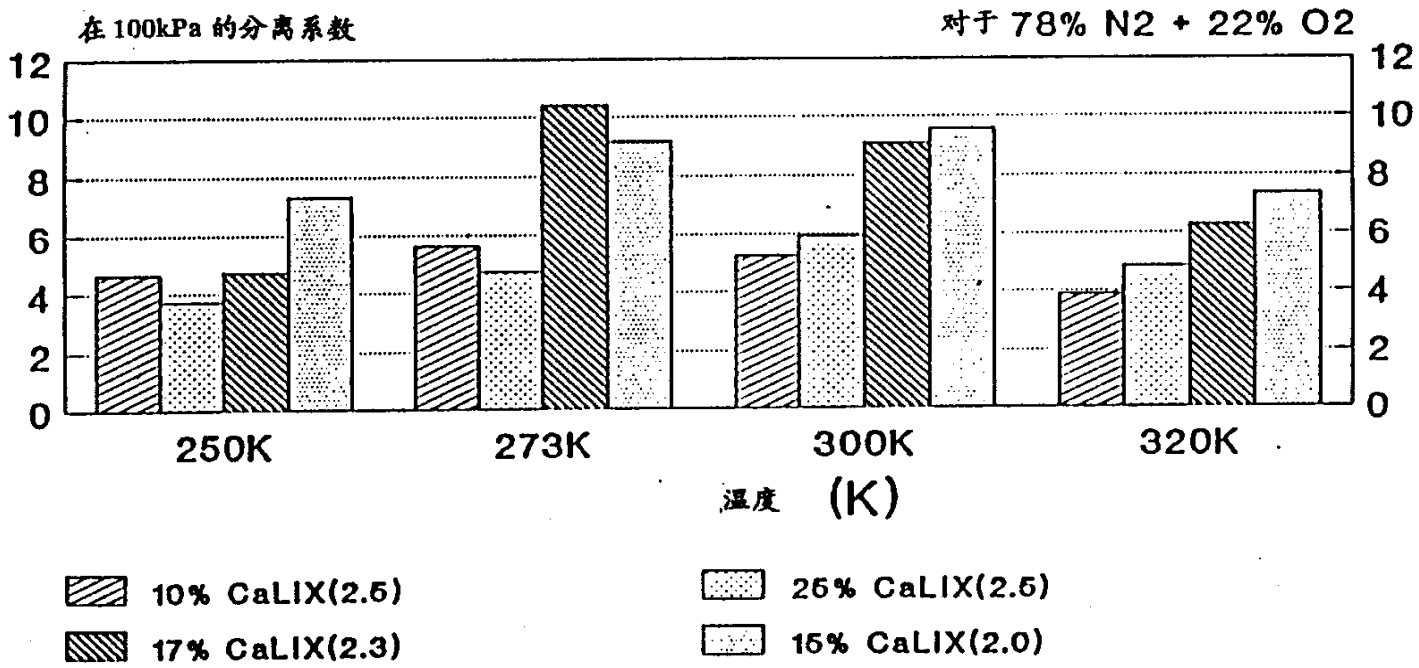


图 6E

CaLiX 球的 N_2 选择性

SiO_2/Al_2O_3 比及 Ca^{++} 浓度的影响

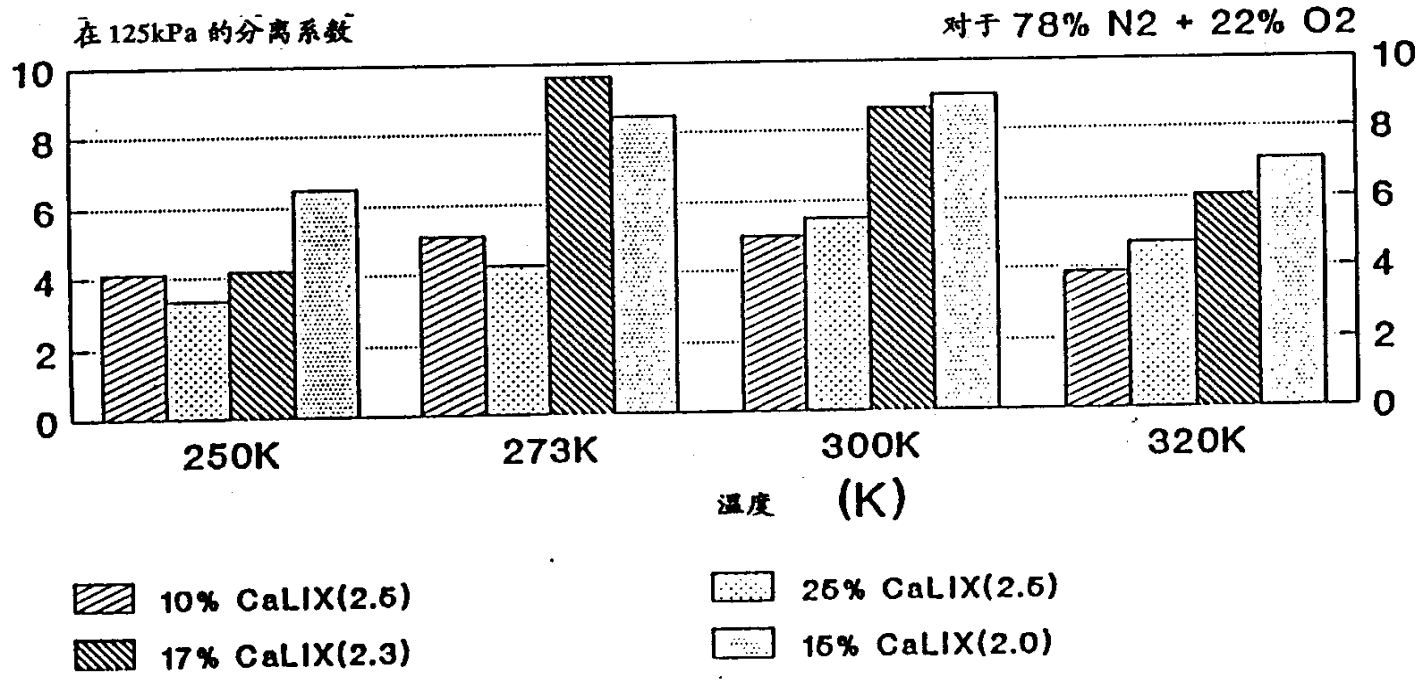


图 6F

CaLiX 球的 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比及 Ca^{++}浓度的影响

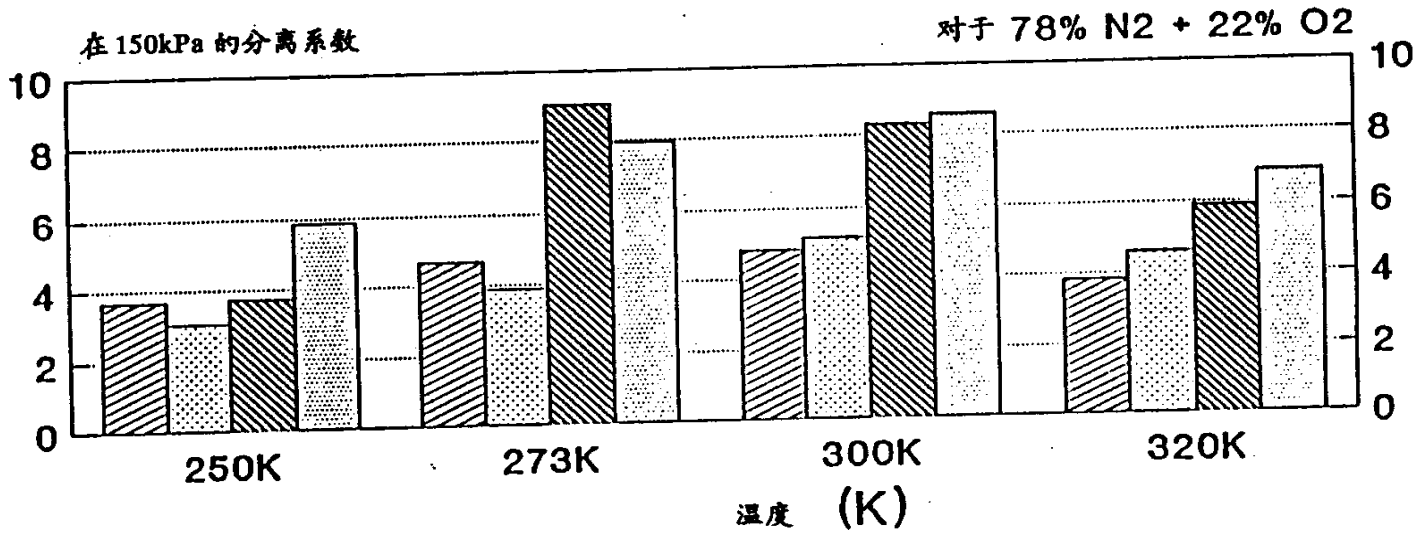


图 7A

CaNaX 球 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比的影响

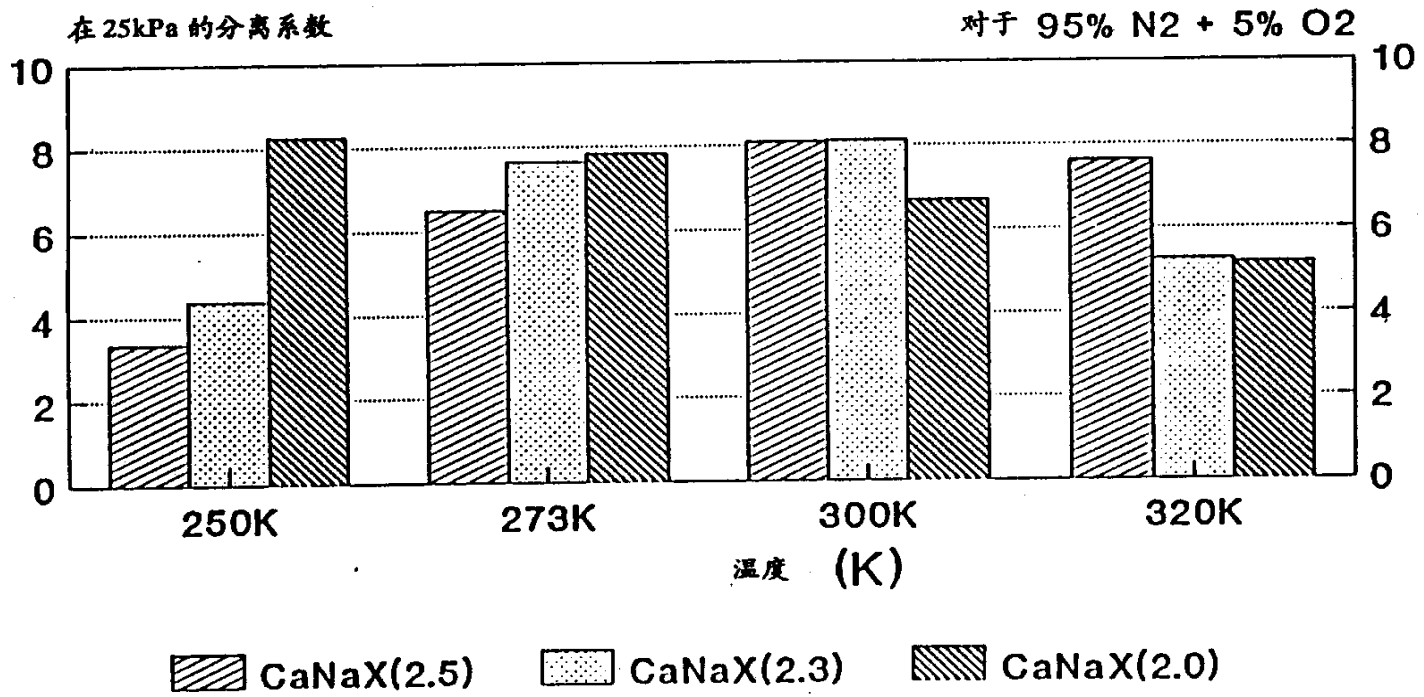


图 7B

CaNaX 球 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比的影响

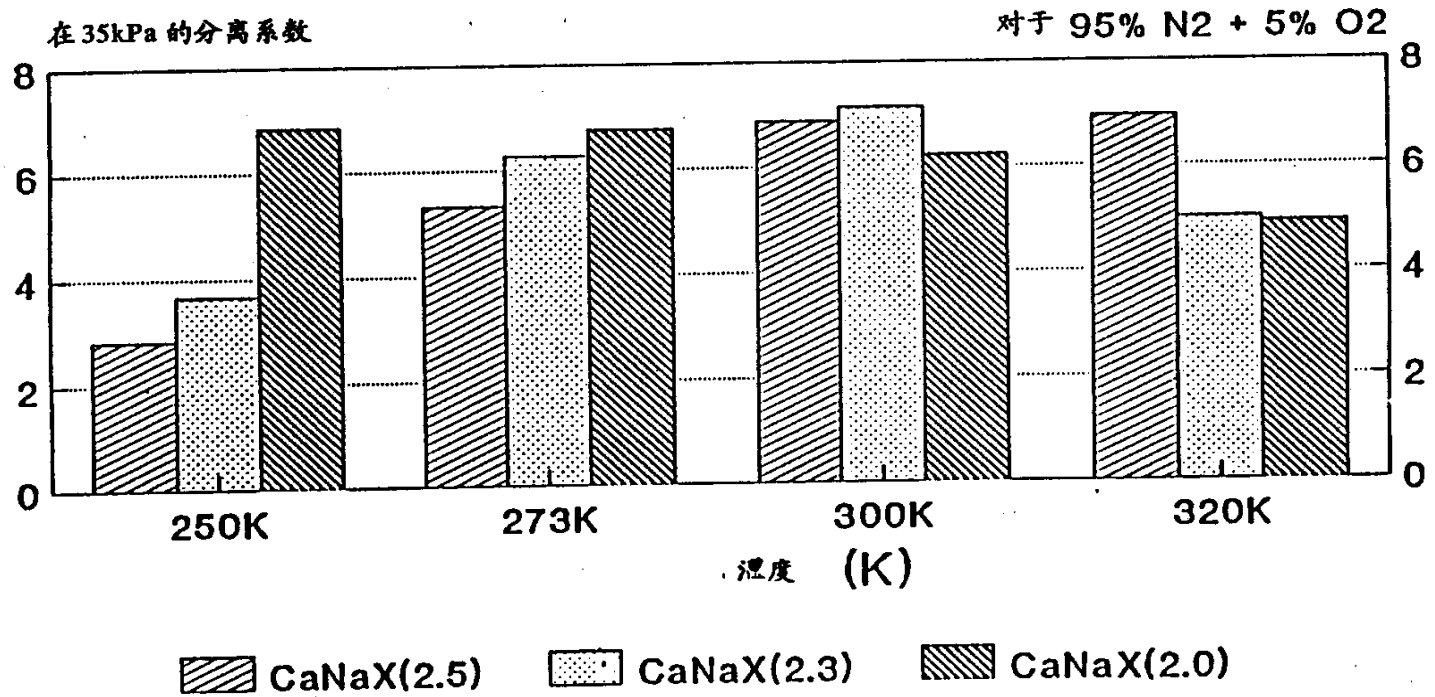


图 7C

CaNaX 球 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比的影响

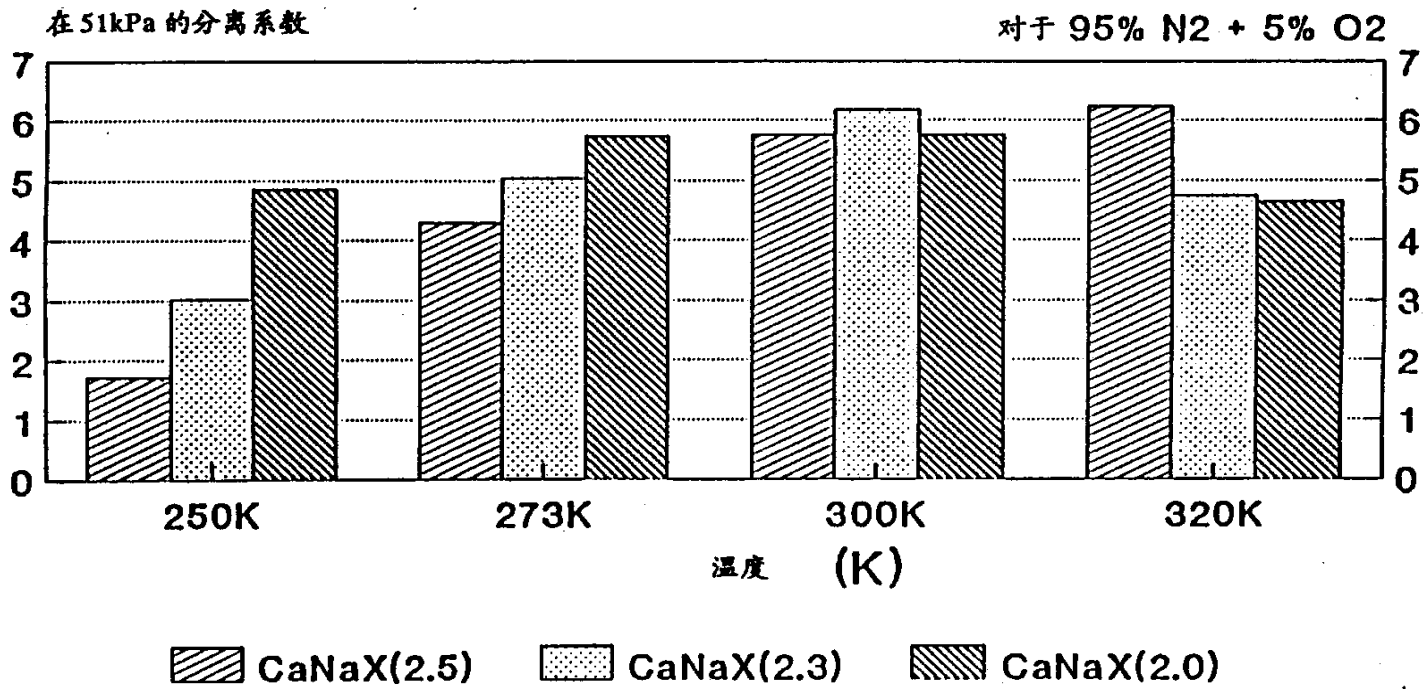


图 7D

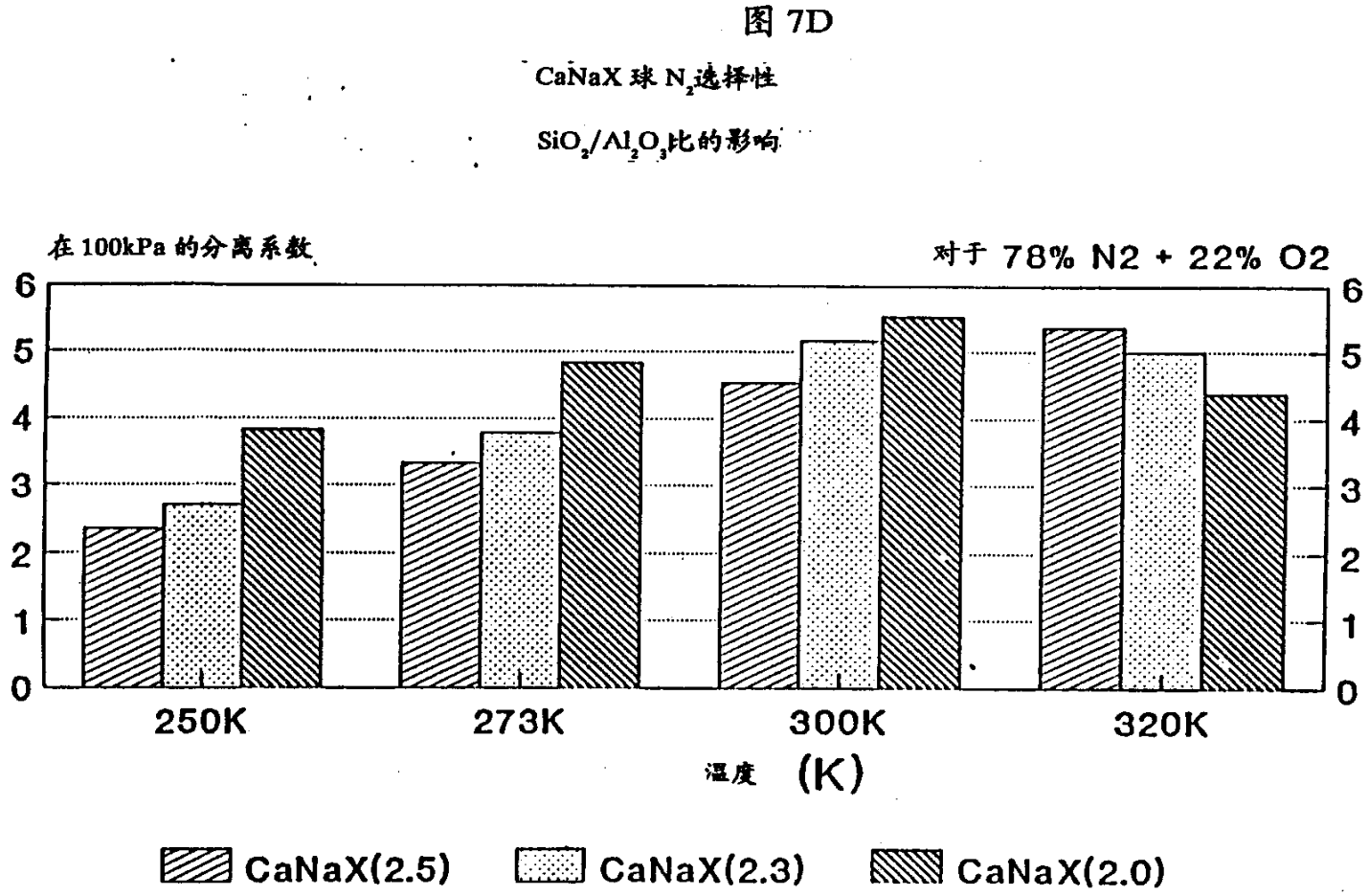

CaNaX 球 N_2选择性
SiO_2/Al_2O_3比的影响
在 100kPa 的分离系数
对于 78% N2 + 22% O2
6
5
4
3
2
1
0
250K
273K
300K
320K
温度 (K)
CaNaX(2.5)
CaNaX(2.3)
CaNaX(2.0)

图 7E

CaNaX 球 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比的影响

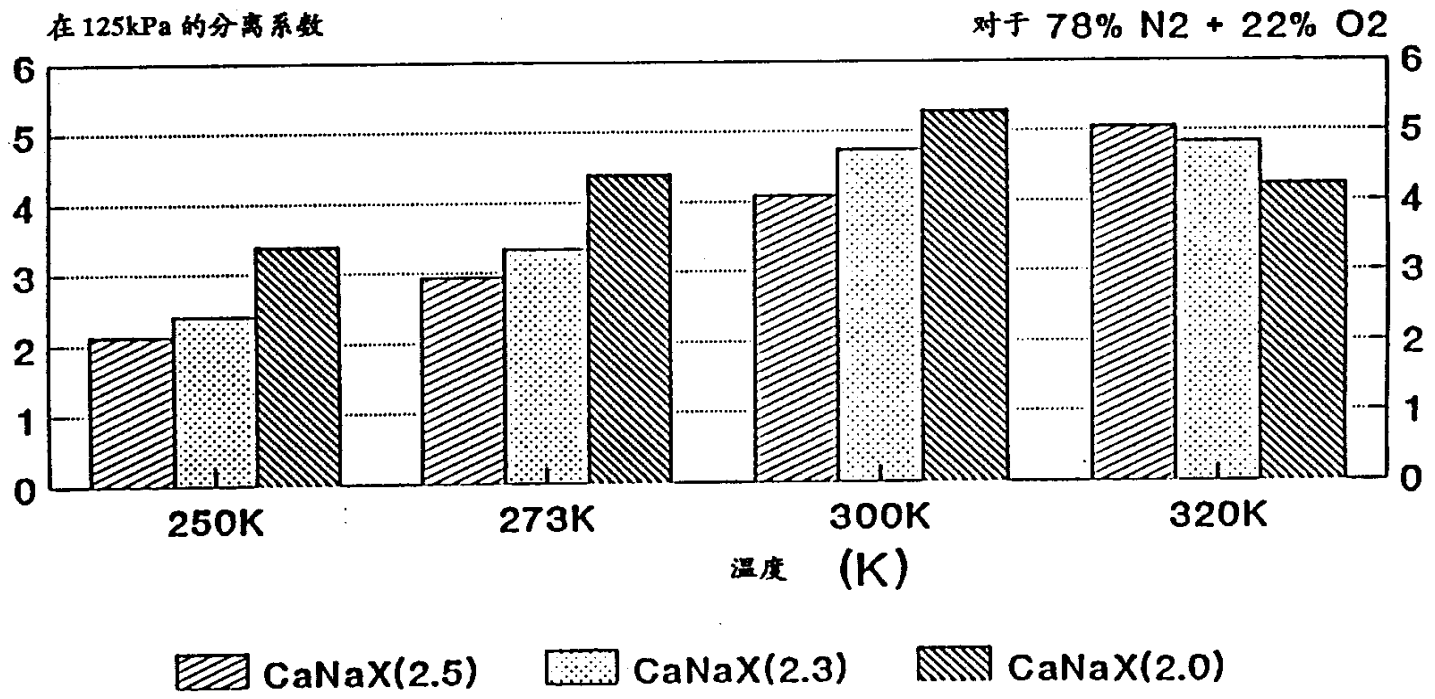


图 7F

CaNaX 球 N_2选择性

SiO_2/Al_2O_3比的影响

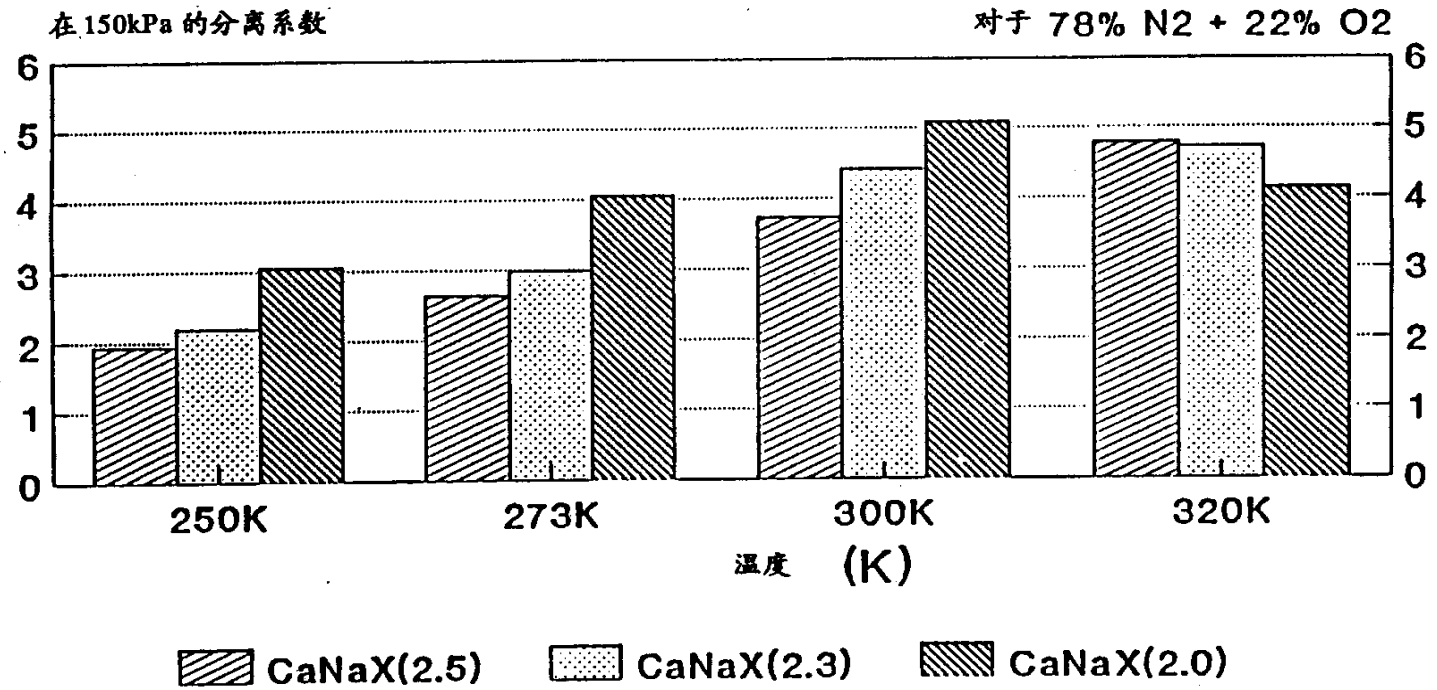


图 8A

MgLiX(2.0)粉末 N_2选择性

Mg^{++}浓度的影响

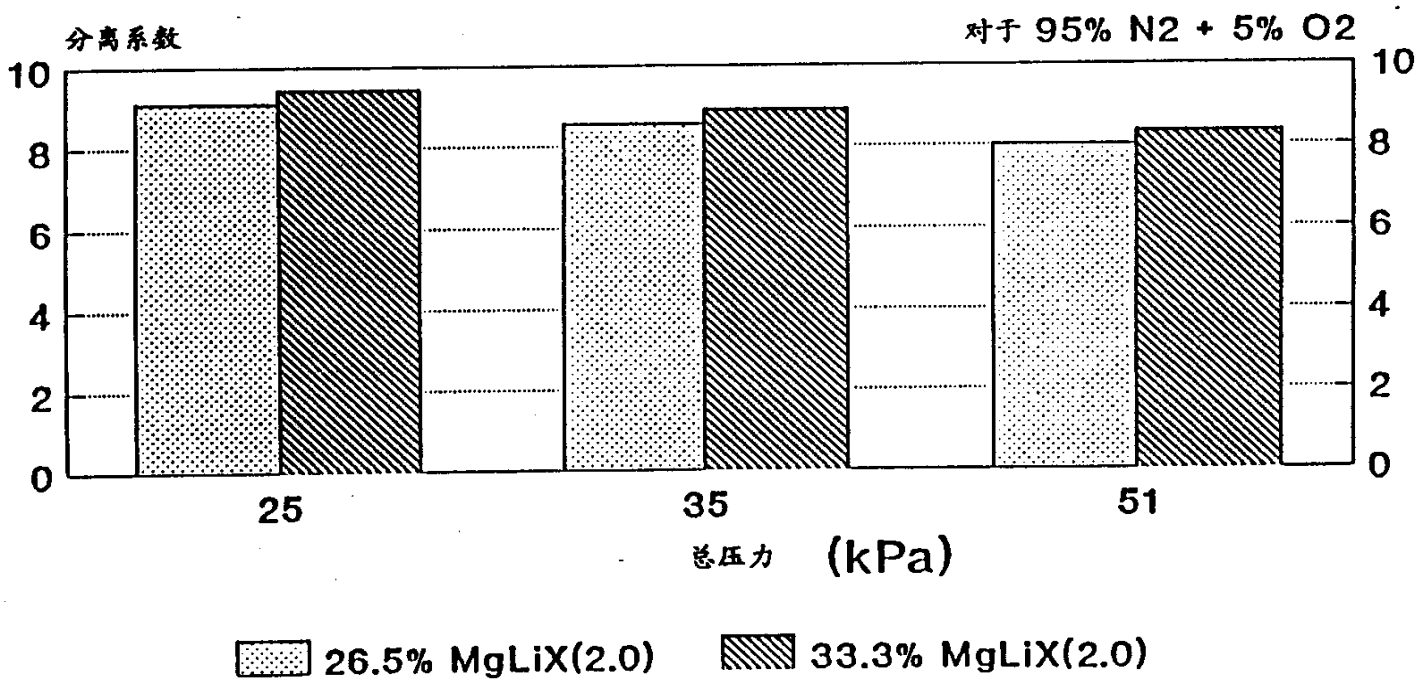


图 8B

MgLiX (2.0) 粉末 N_2 选择性

Mg^{++} 浓度的影响

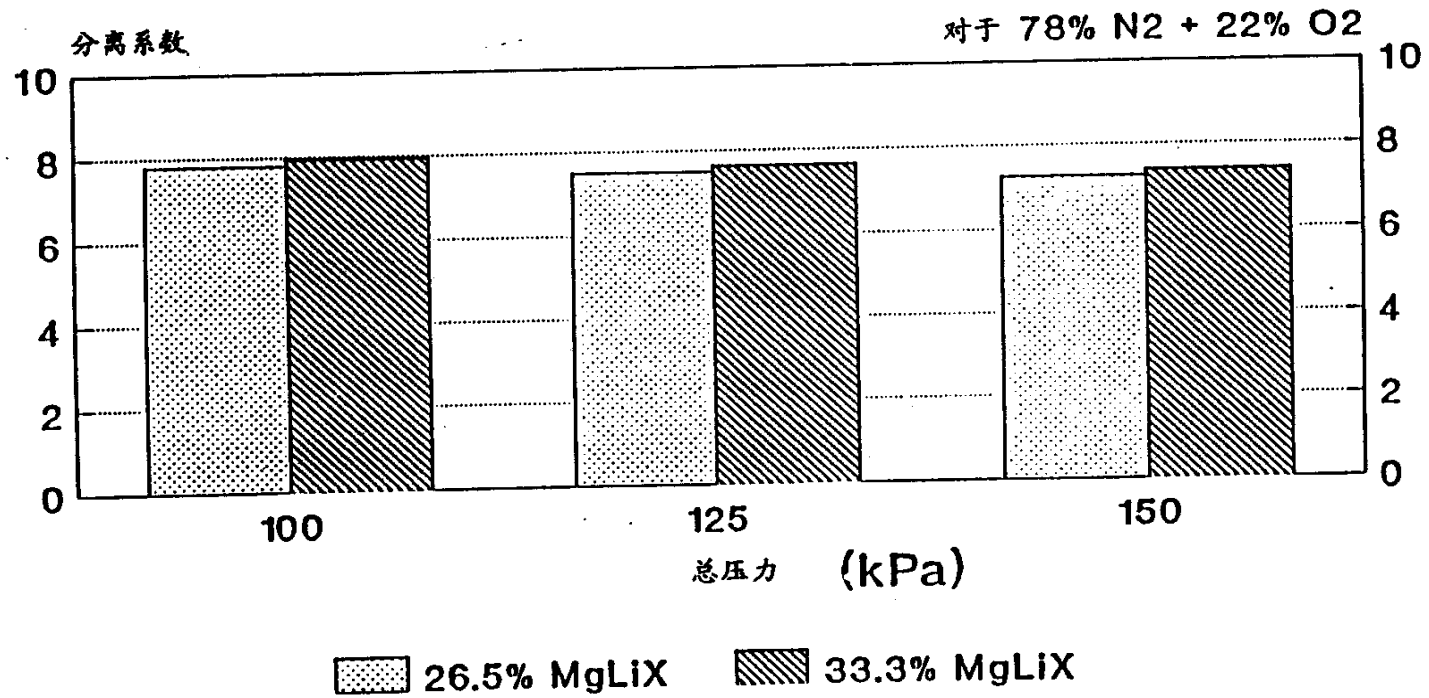


图 9A

CaLix(2.0)粉末 N_2选择性

Ca^{++}浓度的影响

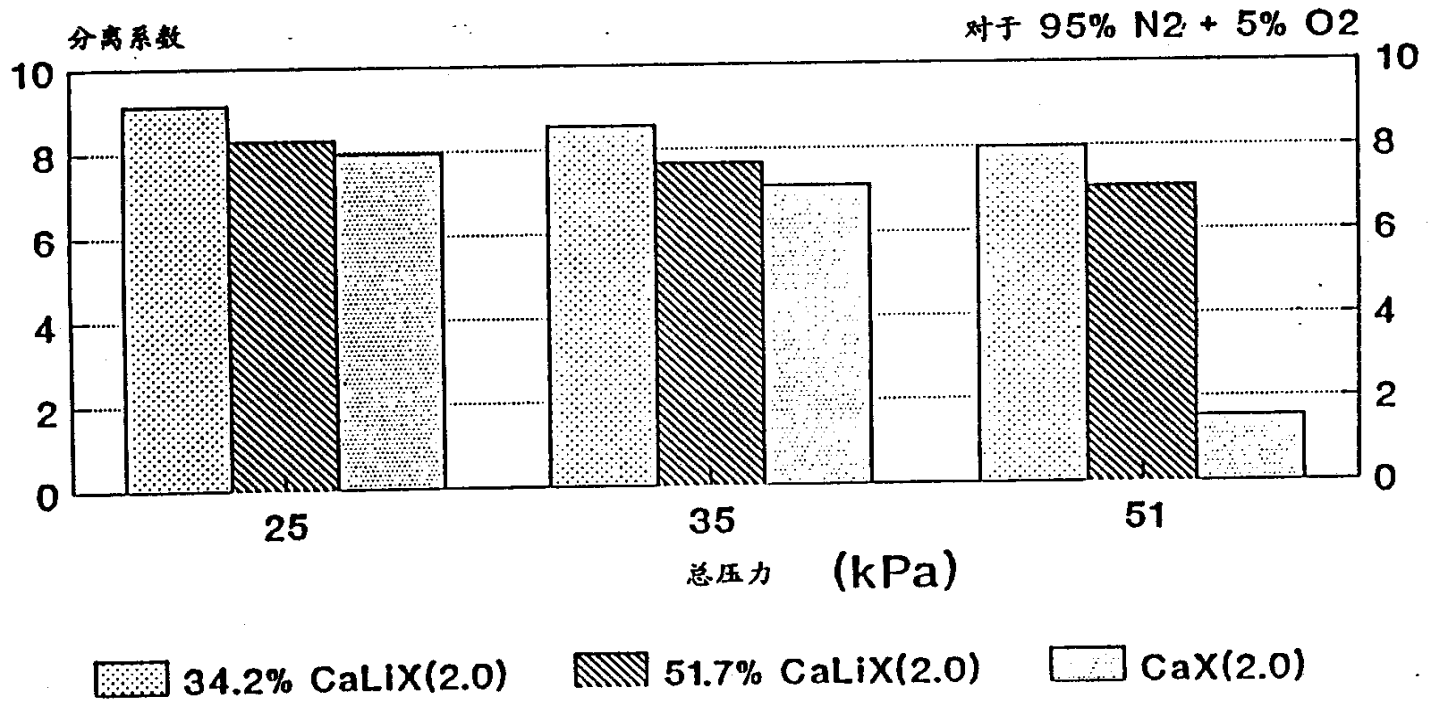


图 9B

CaLix(2.0)粉末 N_2选择性

Ca^{++}浓度的影响

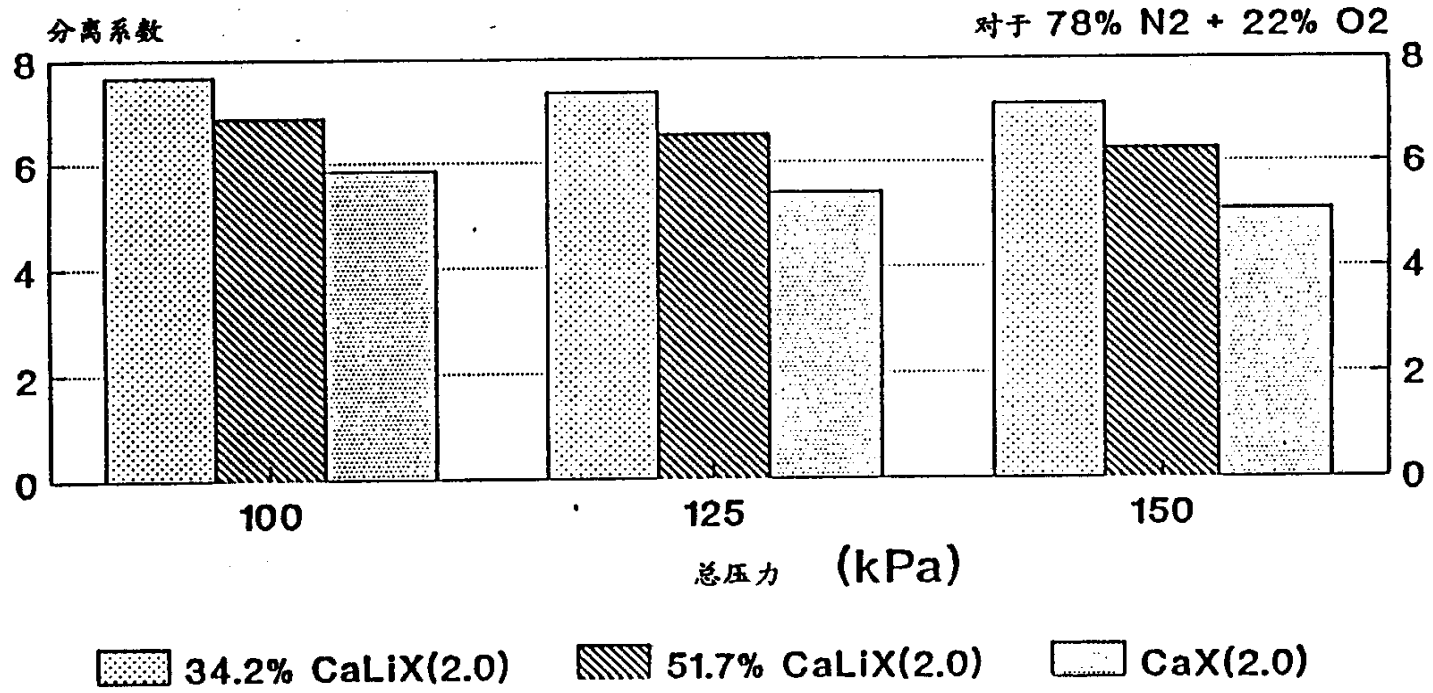


图 10A

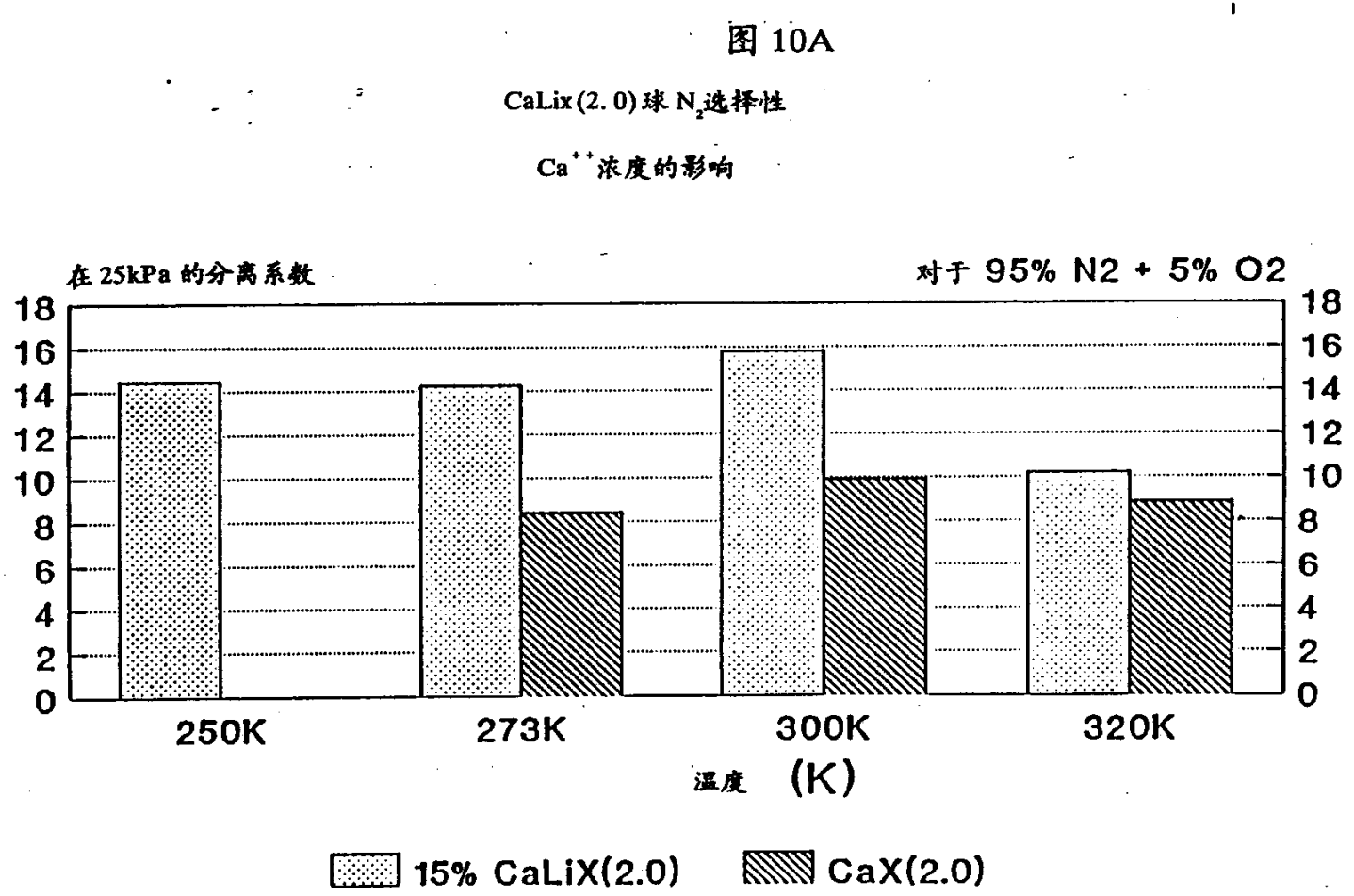

CaLix(2.0)球 N_2选择性
Ca^{++}浓度的影响
在25kPa 的分离系数
对于 95% N2 + 5% O2
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
250K
273K
300K
320K
温度 (K)
15% CaLiX(2.0)
CaX(2.0)

图 10B

CaLix(2.0)球 N_2选择性

Ca^{++}浓度的影响

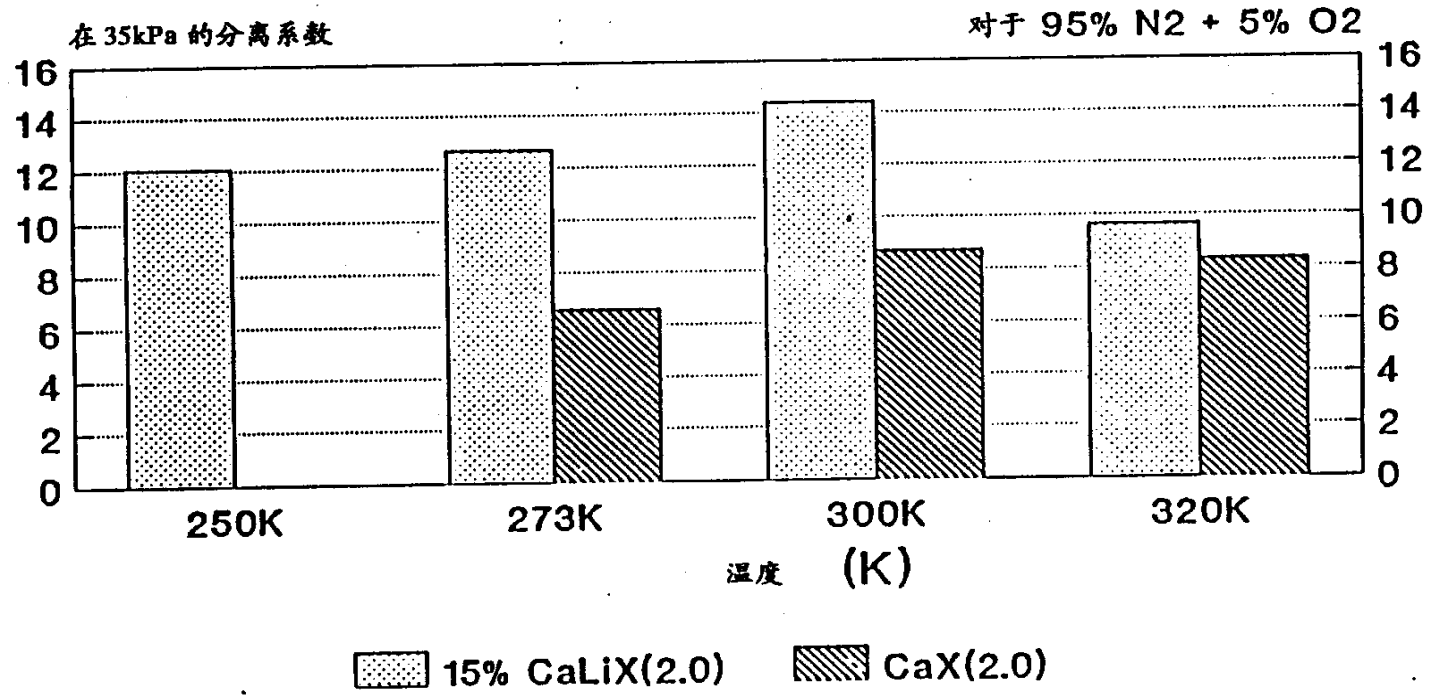


图 10C

CaLix(2.0)球 N_2选择性

Ca^{++}浓度的影响

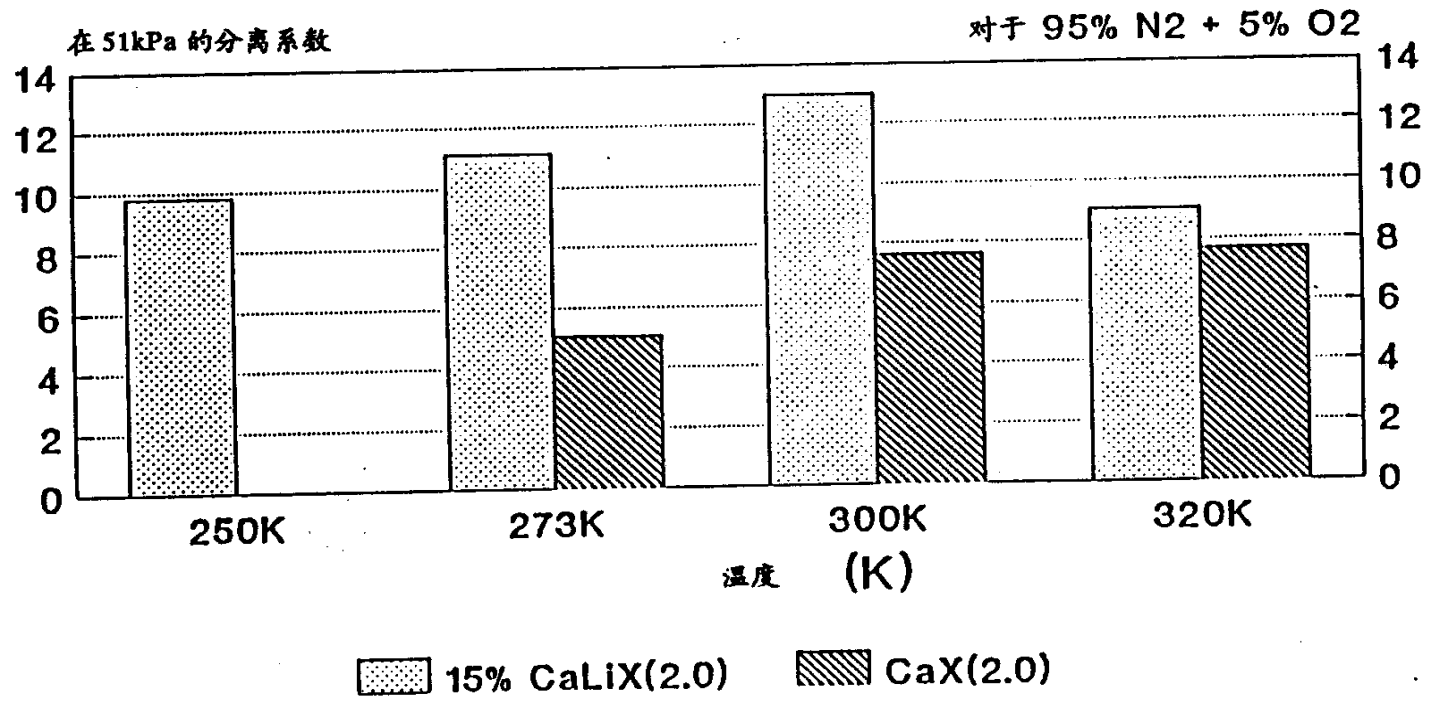


图 10D

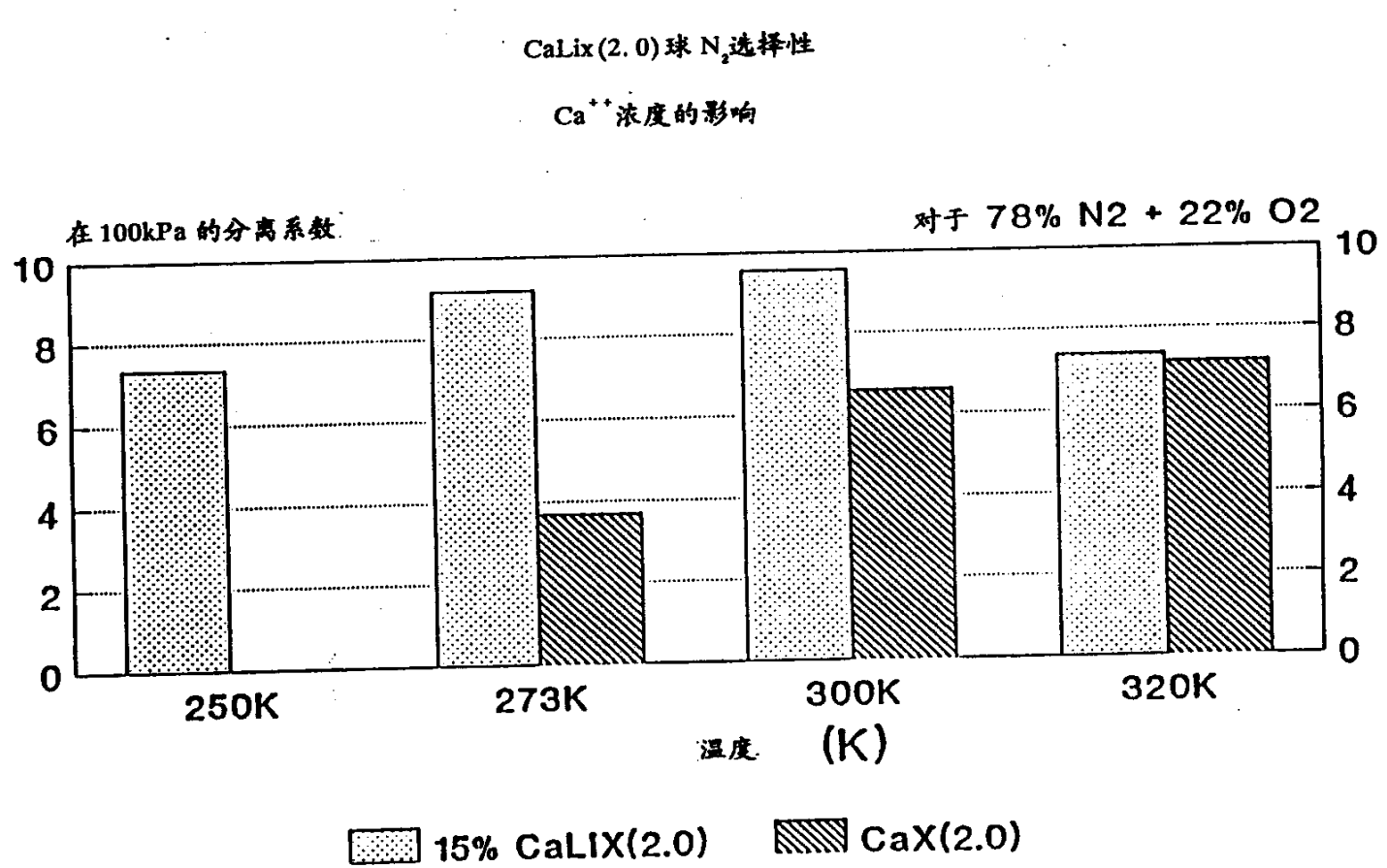

CaLix(2.0)球 N_2选择性
Ca^{++}浓度的影响
在100kPa 的分离系数
对于 78% N2 + 22% O2
10
8
6
4
2
0
250K
273K
300K
320K
温度 (K)
15% CaLIX(2.0)
CaX(2.0)

图 10E

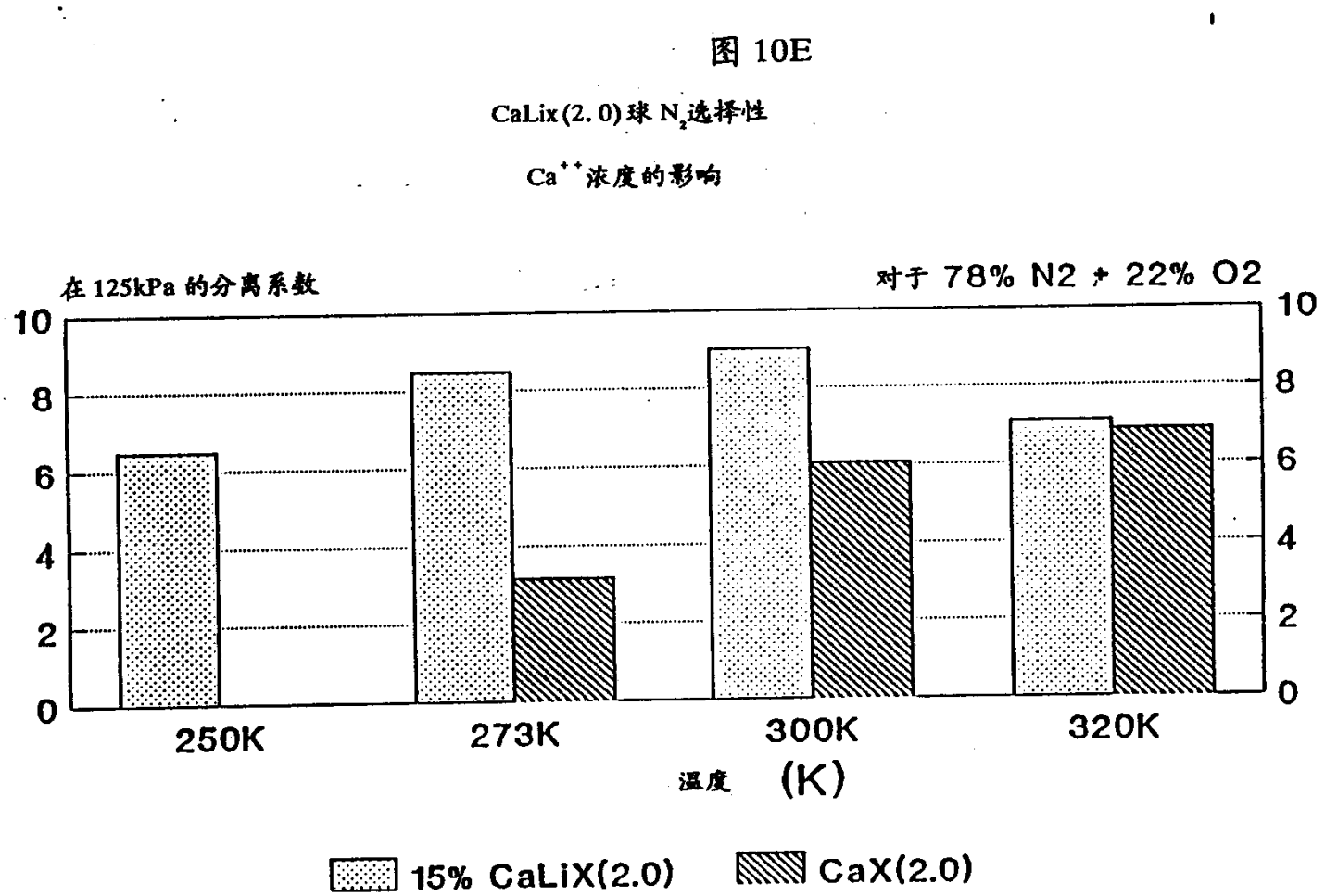

CaLix(2.0)球 N_2选择性
Ca^{++}浓度的影响
在125kPa的分离系数
对于 78% N2 + 22% O2
10
8
6
4
2
0
250K
273K
300K
320K
温度 (K)
15% CaLiX(2.0)
CaX(2.0)

图 10F

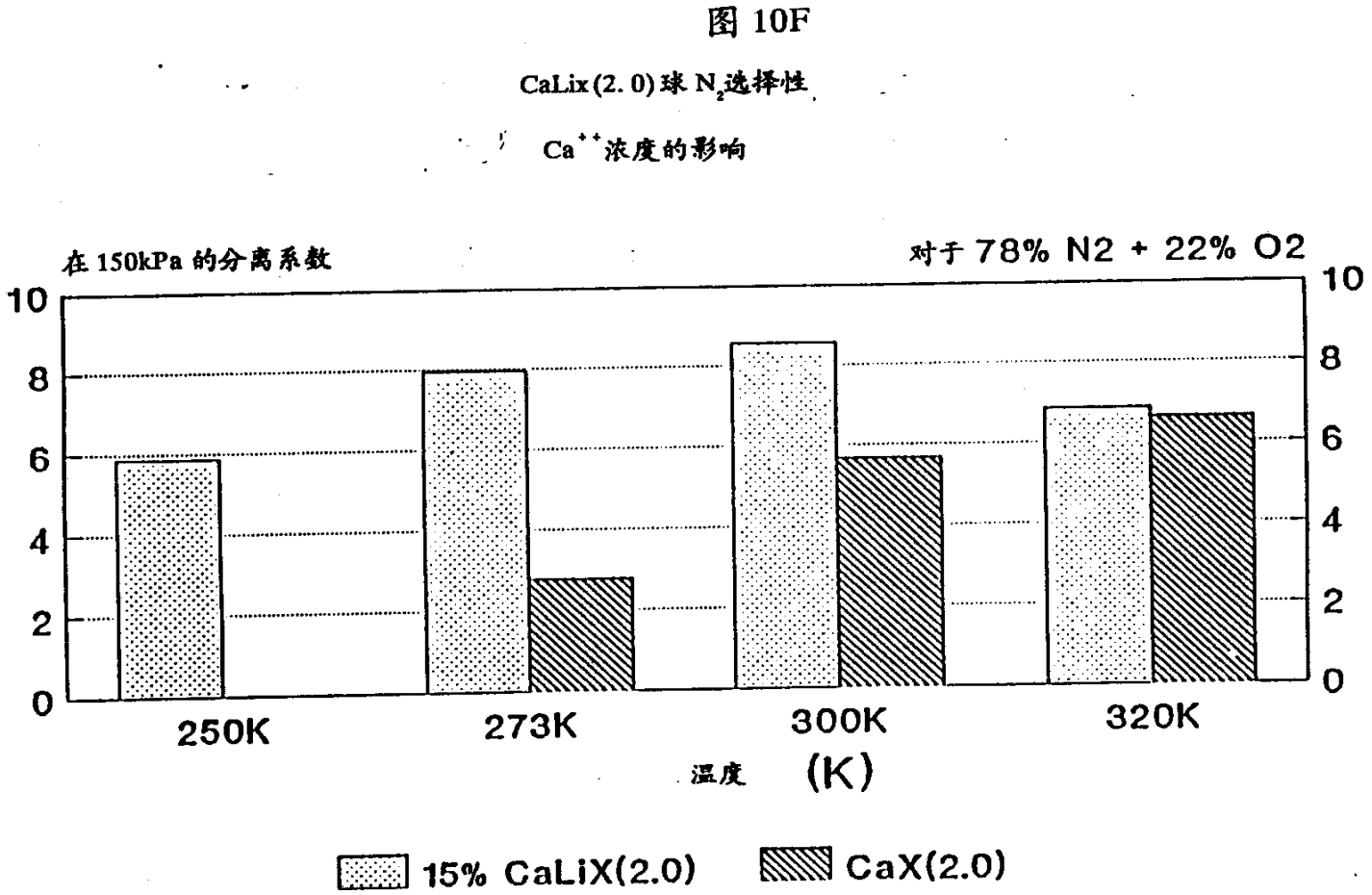

CaLix(2.0)球 N_2选择性
Ca^{++}浓度的影响
在 150kPa 的分离系数
对于 78% N2 + 22% O2
10
8
6
4
2
0
250K
273K
300K
320K
温度 (K)
15% CaLiX(2.0)
CaX(2.0)

图 11

CaLix(2.0)粉末 N_2选择性

Ca^{++}浓度的影响

