

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 20/28

B01J 20/18 B01D 53/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120369.0

[43]公开日 2000年4月19日

[11]公开号 CN 1250687A

[22]申请日 1999.9.23 [21]申请号 99120369.0

[30]优先权

[32]1998.9.23 [33]FR [31]9811857

[71]申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 S·莫里奥 J·勒巴斯丘

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

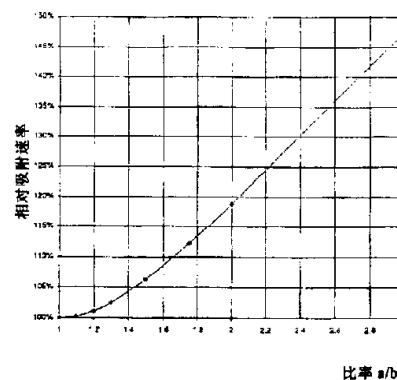
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 椭圆柱体吸附剂颗粒及其在气体生产中的应用

[57]摘要

本发明涉及一种类似于椭圆柱体形状的聚集吸附剂颗粒及其在气体生产中的应用，所述椭圆柱体具有长度为(a)的第一轴(A-A)，长度为(b)的第二轴(B-B)，和长度为(c)的第三轴(C-C)，所述第一轴(A-A)、第二轴(B-B)和第三轴(C-C)正交，第一、第二和第三轴的长度满足的比值为： $1.05 < a/b < 2.50$ 。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种类似于椭圆体形状的聚集吸附剂颗粒，所述椭圆体具有长度为(a)的第一轴(A-A)，长度为(b)的第二轴(B-B)，和长度为(c)的第三轴(C-C)，所述第一轴(A-A)、第二轴(B-B)和第三轴(C-C)正交，第一、第二和第三轴的长度满足： $a > b \geq c$ ，而且所述第一轴(A-A)的长度(a)与所述第二轴(B-B)的长度(b)的比值为： $1.05 < a/b < 2.50$ 。

2. 权利要求1的吸附剂颗粒，其特征在于其形状类似于 $b=c$ 的回转椭圆体，优选基本上没有锐边。

3. 权利要求1或2的吸附剂颗粒，其特征在于比率(a/b)在1.08到2之间。

4. 权利要求1至3之一项的吸附剂颗粒，其特征在于它含有至少一种沸石，优选含有A型沸石或一种八面沸石，和/或任选含有至少一种粘结剂，优选含有至少一种粘土的惰性粘结剂。

5. 权利要求1至4之一项的吸附剂颗粒，其特征在于它含有至少一种由一价、二价或三价碱金属或碱土金属阳离子交换的八面沸石，优选的阳离子选自锂、镁、镍、钴、钡、钙、锌、铜、锰、镉、和铁离子。

6. 权利要求1至5之一项的吸附剂颗粒，其特征在于它含有至少一种含有至少85%锂和/或钙离子的八面沸石，优选沸石X或LSX。

7. 权利要求1至6之一项的吸附剂颗粒，其特征在于第一轴(A-A)的长度(a)在0.4mm至3mm之间，第二轴(B-B)的长度(b)在0.3mm至2.9mm之间，第三轴(C-C)的长度(c)在0.3mm至2.9mm之间。

8. 权利要求1至7之一项的聚集吸附剂颗粒在通过吸附分离气流上的用途，气流包括能优先吸附在至少所述吸附剂材料上的第一气体化合物，以及不优先吸附在吸附剂材料上的第二气体化合物。

9. 一种分离含有至少一种第一气体化合物和至少一种第二气体化合物的气流的方法，其中：

(a) 至少所述第一气体化合物优先吸附在至少权利要求1至7之一项



的吸附剂颗粒上;

(b) 回收主要含有所述第二气体化合物的气流。

10. 权利要求 9 的方法, 其特征在于要分离的气流含有氮气和至少一种极性较小的气体化合物, 特别是氧气和/或氢气, 气流优选是空气, 第一气体化合物是氮气, 第二气体化合物是氧气, 并且所述方法优选为 VSA 方法。

11. 权利要求 9 的方法, 其特征在于要分离的气流是含有氮气和至少一种选自二氧化碳、一氧化碳、氮气和烃, 特别是甲烷, 的气体化合物, 气流优选是合成气。

12. 权利要求 9 的方法, 其特征在于要纯化的气流是空气, 空气含有至少一种选自二氧化碳、一氧化碳、水蒸汽、氢气和烃, 特别是甲烷, 的杂质。

13. 一种能够完成权利要求 9 至 12 之一项的 PSA 方法的气体分离装置, 包括至少一个, 优选 1 至 3 个吸附器, 其特征在于至少一个吸附器含有至少一个权利要求 1 至 7 之一项的聚集吸附剂颗粒的床, 优选至少一个吸附器具有径向几何结构。

椭圆形吸附剂颗粒及其在气体生产中的应用

本发明涉及一种吸附剂颗粒，可以用于通过吸附气流中的组分进行分离，如分离空气，优选用于 PSA，特别是 VSA 分离过程。

空气中的气体，特别是如氧气和氮气在工业上很重要。

目前，用于生产这些气体的非低温技术是 PSA(变压吸附)技术，不仅包括本征 PSA，还包括类似方法，如 VSA(变真空吸附)，MPSA(组合式变压吸附)或 TSA(变温吸附)方法。

按照 PSA 技术，当要分离的气体混合物是如空气，要回收的组分是氧气时，优先至少将氮气吸附在吸附剂上使氧气从所述气体混合物中分离出来，所述吸附剂能至少优先吸附氮气，并在给定压力下循环。

氧气的吸附少或根本不被吸附，并在所述分离区的出口处回收。其纯度通常为 90% - 93%。

更普遍地讲，在非低温分离气体混合物的 PSA 方法中，气体混合物包括能优先吸附在吸附剂材料上的第一化合物，以及不优先吸附在吸附剂材料上的第二化合物，当要生产第二化合物时，该方法至少循环地包括：

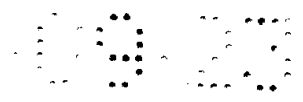
- 在称之为“高压”的吸附压力下，在所述吸附剂材料上优先吸附至少第一化合物，回收至少一部分以这种方式生产的第二化合物的步骤；

- 在低于吸附压力的称之为“低压”的解吸压力下，解吸由吸附剂捕集的第一化合物；

- 从所述低压向所述高压再压缩含有吸附剂的分离区。

按常规方法，吸附剂颗粒被放置在一个或多个吸附器中，在每一吸附器中形成一个或多个连续的层。

当吸附器中含有几个吸附剂颗粒层或床时，这些不同床可以由相同的性质的颗粒—如沸石颗粒组成，或不同性质的颗粒—如氧化铝床



和一个或多个沸石颗粒床组成。

进一步说，吸附剂床可以相互水平放置在吸附器内，也就是说，一个叠在另一个上，或垂直放置在吸附器内，也就是说，按所谓的径向方式并置。

而且，已知气体混合物，如空气的分离效率取决于多个因素，特别是高压、低压、所用吸附剂的类型以及其对所要分离化合物的亲和力、所要分离气体混合物的组成、所要分离混合物的吸附温度、吸附剂颗粒的尺寸、这些颗粒的组成、吸附剂床内的温度梯度。

目前，尽管还不能确定一个普遍的规则，但知道很难把各种参数联系在一起，还知道所用吸附剂的性质对方法的总效率起着重要的作用。

在 PSA 方法中，特别是在 VSA 方法中，沸石是目前使用最广泛的吸附剂。

在 PSA 方法中用作聚集吸附剂的沸石颗粒是由细粉末合成的，粉末再聚集形成聚集颗粒，其粒径在 0.4 毫米至几个毫米。

形成吸附剂颗粒的目的是提供粒状吸附剂，使其几何结构特征与所应用的吸附方法的内在机械强度以及吸附动力学限制条件相匹配。

例如，吸附剂颗粒的工业制造是通过使用粘结剂，如粘土：高岭土、硅镁土、膨润土等，使沸石粉末聚集进行的。

现行的吸附剂颗粒有两种形式，一是圆柱形挤出物，另一种是累积 (accretion) 形成的小球或珠。在这方面可以参考 D. M. Ruthven 的《吸附和吸附工艺原理》 (*Principles of adsorption and adsorption processes*), John Wiley & Sons, 1984, p. 20, 或 D. W. Breck 的《沸石分子筛》 (*Zeolite Molecular Sieves*), John Wiley & Sons, 1974, p. 745。

具有特定形状的吸附剂也是已知的，例如，非圆柱形挤出吸附剂或蜂窝状结构挤出物。

一般来说，现有技术中的挤出吸附剂是通过挤出糊状物，然后，在高温，如超过 500℃ 下烧结获得的，糊状物是通过混合沸石、粘结



剂和水，以及任选的添加剂，如致孔剂或挤出剂获得的。

然而，挤出的吸附剂有几个缺点，特别是使用时有棱角的端部会促进磨擦，其长圆柱形的结构易于破碎。但是，它们的外部表面积对内部体积的比率好，对吸附动力学是有利的。

球形吸附剂颗粒是由称之为种颗粒(seeds)的已有颗粒累积获得的，已有的颗粒在有粘结剂和沸石存在的条件下回转，同时喷洒水，以至于由雪球效应获得吸附剂小球，然后，这些吸附剂小球在高温下烧结。

现有技术认为小球在研究扩散和吸附现象时是一种有效的几何模型，这一点在 R. T. Yang 的文献《通过吸附工艺分离气体》(*Gas Separation by Adsorption Processes*)，Butterworths, 1987, p. 168 中已提到。

事实上，几乎所有关于气体在聚集沸石颗粒上的扩散的研究都是以这种球形对称模型为基础的，特别是请参看 D. M. Ruthven, 《吸附和吸附工艺的原理》(*Principles of adsorption and adsorption processes*)，p. 235-273。

因此，本发明的一个目的是提供一种吸附剂颗粒，从吸附动力学和机械强度的观点来看，其性能都得到了改进。

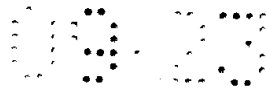
本发明的另一目的是提供一种吸附剂颗粒，可以用于如 PSA 气体分离过程。

本发明的再一目的是提供一种使用这种吸附剂颗粒的气体分离方法，特别是分离空气的 PSA 或 VSA 方法。

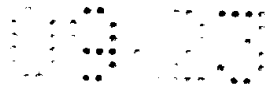
因此，本发明涉及一种聚集颗粒，其形状类似于椭圆柱体，所述椭圆柱体具有长度为(a)的第一轴或长轴(A-A)，长度为(b)的第二轴(B-B)，和长度为(c)的第三轴(C-C)，所述第一轴(A-A)、第二轴(B-B)和第三轴(C-C)正交， $a > b \geq c$ ，而且所述第一轴(A-A)的长度(a)与所述第二轴(B-B)的长度(b)的比值为： $1.05 < a/b < 2.50$ 。

根据要求，本发明的吸附剂颗粒还可具有以下特征：

- 其形状类似于回转椭圆柱体，也就是 $b=c$ ；



- 它们基本上没有锐边 (sharp edgers);
- 比率 (a/b) 在 1.08 至 2, 优选在 1.10 至 1.5 之间;
- 它们含有至少一种沸石或沸石相, 优选含有 A 型沸石或八面沸石, 如 X 或 LSX 沸石。通常 X 沸石的 Si/Al 比小于或等于 1.5。当这一 Si/Al 比率接近 1 时, 这种 X 沸石称之为 LSX 沸石 (低氧化硅 X);
- 它们含有至少一种由一价、二价或三价碱金属或碱土金属阳离子、过渡金属和/或镧系元素阳离子交换的八面沸石, 优选的阳离子选自锂、镁、钡、镍、钴、钙、锌、铜、锰、镉、和铁离子。实际上通常是在合成沸石颗粒和/或通过离子交换技术插入沸石结构期间引入金属阳离子; 通常使未交换的沸石颗粒与含有要引入沸石结构中的金属阳离子的一种或多种金属盐的溶液接触, 然后, 回收以这种方式交换的沸石颗粒, 也就是说, 沸石含有给定量的金属阳离子。引入到沸石结构中的金属阳离子与总交换容量的比例关系称之为交换因子, 以%来表示;
- 它们含有至少一种八面沸石, 优选 X 或 LSX, 含有至少 70% 的锂和/或钙离子;
- 它们进一步含有至少一种粘结剂, 优选为含有至少一种粘土的惰性粘结剂, 如高岭土、硅镁土或膨润土;
- 它们不含粘结剂, 这种沸石通常称为“无粘结剂”沸石;
- X 沸石含有至少 85% 的 Li^+ 离子, 优选至少 86% 和/或至多 96% 的 Li^+ 离子;
- X 沸石含有至少 80% 的钙离子, 优选至少 85% 的钙离子;
- X 沸石含有至多 15% 的 Na^+ 离子, 和/或至多 3% K^+ 阳离子;
- 第一轴 (A-A) 的长度 (a) 在 0.4mm 至 3mm 之间, 优选在 0.6mm 至 2.2mm 之间, 进一步优选在 0.8mm 至 1.6mm 之间;
- 第二轴 (B-B) 的长度 (b) 在 0.3mm 至 2.9mm 之间, 优选在 0.5mm 至 2.1mm 之间, 进一步优选在 0.7mm 至 1.5mm 之间;
- 第三轴 (C-C) 的长度 (c) 在 0.3mm 至 2.9mm 之间, 优选在 0.5mm 至 2.1mm 之间, 进一步优选在 0.7mm 至 1.5mm 之间。



本发明还涉及这种聚集吸附剂颗粒在气流分离方法，特别是 PSA 或 VSA 方法中的应用，气流含有优先吸附在至少所述吸附剂颗粒上的至少一种第一气体化合物，以及不优先吸附在所述吸附剂颗粒上的至少一种第二气体化合物。

本发明还涉及分离气流的 PSA 方法，优选 VSA 方法，气流含有至少一种第一化合物和至少一种第二化合物，其中

(a) 至少一种所述第一气体化合物优先吸附在至少本发明的吸附剂颗粒上；

(b) 回收主要含有所述第二气体化合物的气流。

根据具体情况，要分离的气流可含有氮气和至少一种极性较小的气体化合物，特别是氧气和/或氢气，气流的例子是空气，第一气体化合物是氮气，第二气体化合物是氧气。

在本发明中，空气是建筑物内或加热或未加热的容器内的空气，或周围环境的空气，也就是说空气处于大气条件下，是在预处理或任选预处理后摄取的。

在这种情况下，生产和回收富氧气流，也就是说通常含有 90% 至 95% 的氧气。

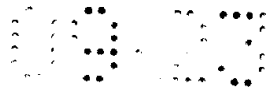
优选地，吸附高压在 10^5Pa 至 10^7Pa 之间，优选为 10^5Pa 至 10^6Pa ，解吸低压在 10^4Pa 至 10^6Pa 之间，优选为 10^4Pa 至 10^5Pa 。

进一步说，引入到吸附器中的进料气流的温度，也就要分离气流的温度，在 10°C 至 100°C 之间，优选在 25°C 至 60°C 之间，有利的是在 30°C 至 40°C 。

然而，本发明的吸附剂颗粒不限于由空气生产氧气的领域，还可用于其它气流的分离，如含有氢气、二氧化碳和/或一氧化碳的气流，特别用于合成气的生产。

因此要分离的气流可以含有氢气和/或 CO 或 CO_2 ，气流优选为合成气，第一气体化合物是 CO 、 CO_2 、氮气或烃，如甲烷，第二气体化合物是氢气。

进一步说，本发明的吸附剂颗粒还可用于，在空气分离或低温精



馏之前，纯化空气，其杂质可以是 CO、CO₂、水蒸汽和/或氢气，例如用于生产超纯氮气，特别是用于电子工业等的超纯氮气。

本发明还涉及一种能实施本发明 PSA 方法的气体分离装置，包括至少一个吸附器，优选 1 至 3 个吸附器，其特征在于至少一个吸附器含有至少一个本发明聚集吸附剂的颗粒床。

特别地，吸附器可以具有径向几何结构。

本发明也可用于多床方法的吸附器。

以下将参照附图对本发明进行更详细的描述，但只是为了说明本发明，并不用于限制本发明。

本发明的发明人发现，当本发明吸附剂具有特定的几何形状，也就是椭圆柱体形状时，可以改进用于气体非低温分离方法，特别是空气分离的沸石型吸附剂的动力学和机械特征。

更具体地讲，本发明的每一聚集吸附剂颗粒具有类似于椭圆柱体的形状，优选回转椭圆柱体，其长轴长为 a，其短轴 b=c。

换句话说，每一椭圆柱体具有长度为 (a) 的第一轴 (A-A) 或长轴，长度为 b 的第二轴 (B-B)，以及长度为 c 的第三轴 (C-C)， $a > b \geq c$ ，优选 $b=c$ ，所述第一、第二和第三轴相互正交。轴 (A-A) 的长度 (a) 与轴 (B-B) 的长度 (b) 的比率 a/b 满足： $1.05 < a/b < 2.50$ 。

本发明的这种椭圆柱体吸附剂颗粒的结构如图 2 所示，为了比较，现有技术中的球形或圆柱体颗粒如图 3 和 4 所示。

事实上，在使用沸石吸附剂颗粒通过吸附分离气体的方法中，如 PSA 或 VSA 方法中，吸附动力学是气体分子在颗粒的大孔中的扩散。

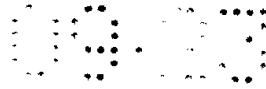
大孔是由沸石聚集形成的通道网络。大孔的平均孔径通常在 0.1 μm 至 10 μm 之间。

气体分子在达到发生吸附的沸石晶格上之前，在大孔中扩散。

吸附剂颗粒捕获可吸附气体的速度很大程度上取决于大孔网络和颗粒的形状。

用于研究扩散的基本定律是 Fick 定律，即：

$$dC/dt = - \text{div} (D. \text{grad}(C))$$



其中:

- C 是发生扩散的介质中的平均局部浓度,
- D 是吸附剂颗粒的扩散系数。

其结果是, 对于给定体积 V 的吸附剂颗粒, 在时间 t 时, 颗粒内含有的可吸附气体的平均量 C_m 为:

$$C_m(t) = \iiint_V (C(t) \cdot dv) / V$$

因此, 吸附动力学可以考虑颗粒—其周围的气氛由真空突然变化到可吸附气体的固定压力 P —的时间响应来描述。

在这一压力 P 下, 吸附气体的平衡值为 C_0 。

然后, 求得变量 $f(t)$, 它取决于大孔的扩散系数和颗粒的几何结构:

$$f(t) = C_m(t) / c_0$$

特征时间 t_c 是这样确定的:

$$t_c = \int_0^{+\infty} (1 - f(t)) \cdot dt$$

这一特征时间 t_c 再用来确定速率常数 C_v :

$$C_v = 1 / t_c$$

作为实例, 考虑:

- 直径为 D 的球表示现有技术中的球形吸附剂颗粒(如图 3 所示),

- 体积相同的回转椭圆柱体(如图 2 所示), 其长轴长度为 a , 其短轴长度为 b ($b=c$), 因此, $a \cdot b^2 = D^3$

通常的情况是颗粒从 0 时间 0 压力介质变化到固定压力的介质中。

以上面的 Fick 定律的数值积分为基础确定吸附速率。

参照直径为 D 的球, 通过特征速率常数 C_v 的比率确定比率 a/b 的影响。

所得结果列于表 I 中, 由图 1 所示。

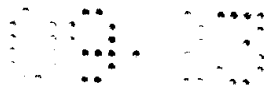


表 I: 比率 a/b 对特征速率的影响

比率 a/b	与球相比, 速率的增长 (%)
1	0
1.1	0.2
1.2	1.1
1.3	2.5
1.5	6.3
1.75	12.1
2	18.7
3	47.1

可以看出, 当比率 a/b 升高时, 吸附剂颗粒的吸附动力学得到改进。

而且, 由于吸附剂颗粒上没有棱角, 当吸附剂颗粒用于如 PSA 或 VSA 过程时, 降低了磨损的危险。

然而, 由于吸附剂颗粒在长度为 a 的长轴的端部的曲率的影响, 也就是说, 对磨损的敏感性的提高, 以及弯曲力正比于比率 a/b^2 , 也就是说, 破碎脆性的增加, 比率 a/b 不应超过 2.5。

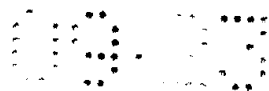
因此, 一方面考虑到吸附动力学, 另一方面考虑到抗破碎和磨损, 比率 a/b 在 1.05 至 2.50 之间的吸附剂颗粒是可以接受的。

在实际中, 本发明的吸附剂颗粒可以通过绕一根轴旋转的累积, 或者使圆柱体挤出物回转来制备。

颗粒的椭圆形形状可以通过分析颗粒在平面上的投影面积来监测, 如图 5 所示意显示的。

具体地说, 在图 5 中, 颗粒 P1 和颗粒 P3 具有类似于本发明的回转椭圆体的形状, 颗粒 P2 具有类似于现有技术的球形。

以颗粒的投影像为基础, 如图 5 所示, 可以利用常规影像分析软件测定的颗粒伸长比率 a/b, 如使用由 Microvision™ 公司出售的 Ellix™ 软件, 该软件可以计算颗粒投影面积的 I_a 和 I_b 的惯性运动,



从而可以推出长轴 a 和短轴 b 的回转椭圆柱体 ($b=c$)，进而计算出比率 a/b 。

比较实施例

本发明的类似于回转椭圆柱体的沸石吸附剂颗粒用作吸附剂，用于 PSA 吸附分离空气，以生产纯度为 93% 的氧气，实验如下：

在这些实验中，VSA 操作条件如下：

- 2 个吸附器平行操作，
- 吸附压力为 1.4×10^5 pa，
- 解吸压力为 0.4×10^5 pa，
- 进料空气的温度为约 35°C ，
- 生产循环为约 2×40 秒。

使用测试的吸附剂 A-E 所获得的 VSA 方法的性能，即产量，如表 II 和 III 所示，参照物是现有技术的球形 ($a=b=c$) 吸附剂 A。

还要指出吸附剂 B-E 是本发明的吸附剂颗粒。

产率 (以 % 表示) 定义为：所生产气体中的纯氧量与进料空气流中纯氧量之比。

产量定义为：相对于生产中所用吸附剂量 (体积或质量)，所生产气体中纯氧的流量；产量以 $\text{m}^3(\text{stp})/\text{h}/\text{m}^3$ 或 $\text{m}^3(\text{stp})/\text{h}/\text{吨}$ 吸附剂表示。

表 II: 恒定循环时间的性能

吸附剂	平均伸长 (a/b)	吸附动力学	产率 (%)	产量 (%)
A	1	100	100	100
B	1.1	100.2	100.2	100.3
C	1.2	101.1	100.8	101
D	1.5	106.3	104.1	105
E	2	118.7	110.7	113.4

所获得的结果表明，本发明的吸附剂 B-E 获得了最好的性能 (产率和产量)。

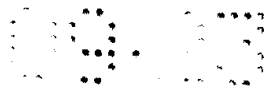


表 II: 保持产率为常数, 减少循环时间时的性能

吸附剂	平均伸长 (a/b)	循环时间	吸附动力学	产率	产量(%)
A	1	100	100	100	100
B	1.1	99.8	100.2	100	100.2
C	1.2	98.9	101.1	100	101.1
D	1.5	94.1	106.3	100	106.3
E	2	84.2	118.7	100	118.7

与表 II 一样, 本发明的吸附剂 B-E 获得了最好的结果。

说明书附图

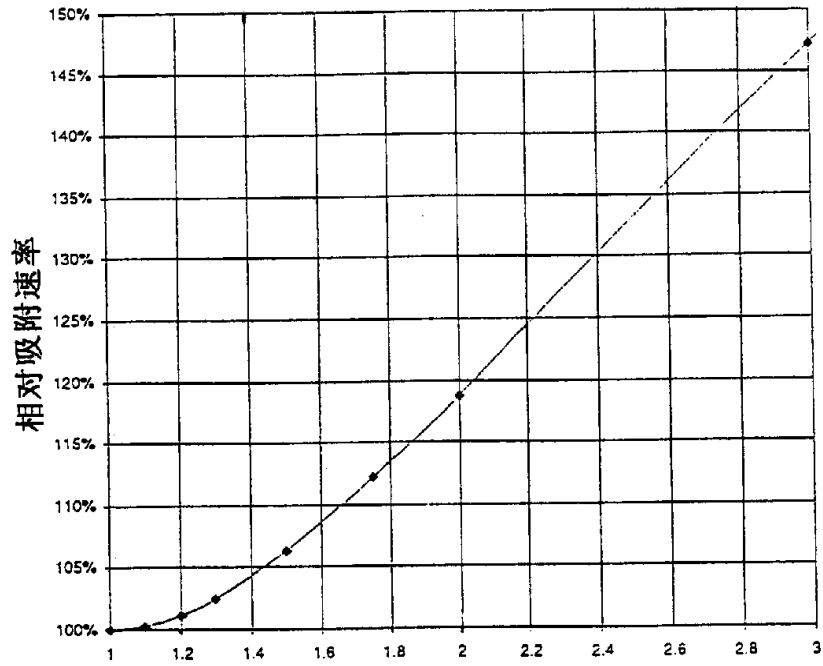


图 1

比率 a/b

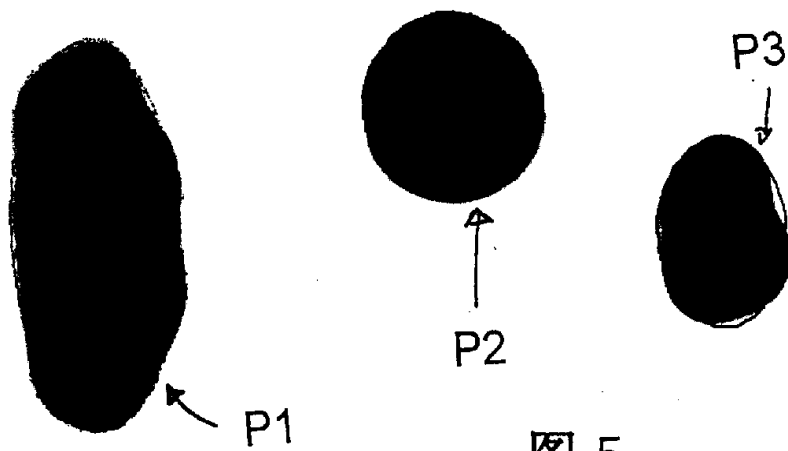


图 5

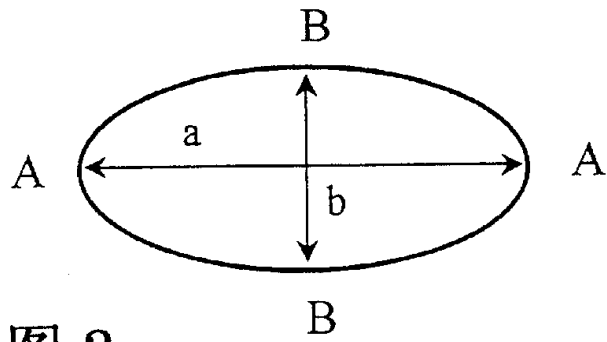


图 2

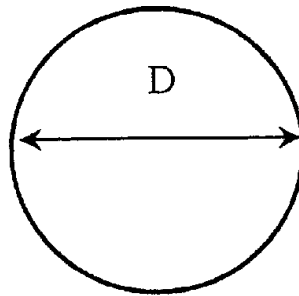


图 3

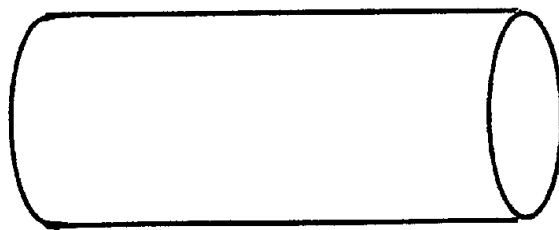


图 4