



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111683744 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 201980011598.5

(22)申请日 2019.02.14

(30)优先权数据

62/630897 2018.02.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/018041 2019.02.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/161077 EN 2019.08.22

(71)申请人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 N·A·斯蒂芬森 P·A·巴雷特

S·J·彭托尼奥 N·R·斯塔克特

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

B01J 20/18(2006.01)

B01J 20/32(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01D 53/047(2006.01)

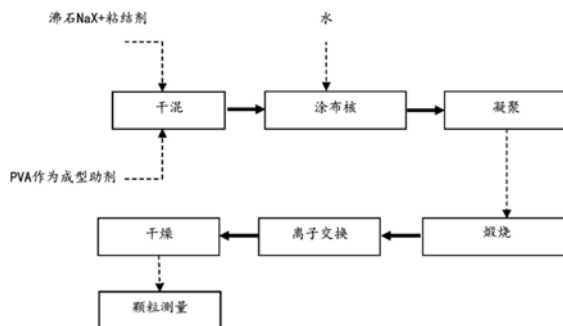
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

用于VSA/VPSA/PSA系统的优异的壳包核组分复合吸附剂

(57)摘要

本发明涉及一种优异的壳包核吸附剂,该壳包核吸附剂包含吸附剂和惰性核,其中所述核具有小于10%的孔隙率并且具有大于1J/K*cc的体积热容量。本发明的吸附剂具有良好的物理强度,并且允许更长的循环时间,从而与已知的吸附剂相比减少放气(排气)损失。本发明涉及一种用于真空/变压吸附(VSA、VPSA、PSA)工艺的吸附器设计,该工艺被设计为利用本发明的吸附剂从空气中获得氧气产物。



1. 一种用于在循环吸附过程中分离本体气体的核壳复合吸附剂,包括:
约65体积%至95体积%的吸附剂壳,和
具有0%至小于或等于10%的孔隙率的惰性核
其中所述吸附剂的平均核体积比在约5%至约35%的范围内,所述惰性核具有高于1J/cc-K的体积热容量。
2. 根据权利要求1所述的复合物,其具有小于或等于5重量%的磨耗损失。
3. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述吸附剂壳包含沸石、氧化铝、二氧化硅、碳、活性炭、分子有机骨架(MOF)、过渡金属取代的二氧化硅、锌硅酸盐、钛硅酸盐以及它们的混合物中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述吸附剂壳包含一种或多种沸石。
5. 根据权利要求4所述的复合物,其中所述沸石选自LSX、Y、A、L、ZSM-5、丝光沸石、斜发沸石、菱沸石以及它们的混合物。
6. 根据权利要求5所述的复合物,其中所述沸石具有约1.9至10的SiO₂/Al₂O₃比,并且其中所述沸石含有选自H、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Cu以及它们的混合物的阳离子。
7. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述吸附剂为LiX,其中Li交换的程度以当量计大于或等于90%。
8. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述吸附剂壳包含约1重量%至20重量%的粘结剂。
9. 根据权利要求8所述的复合物,其中所述吸附剂壳包含约2重量%至12重量%的粘结剂。
10. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述吸附剂壳包含0重量%至5重量%的至少一种涂布助剂。
11. 根据权利要求8所述的复合物,其中所述粘结剂选自粘土、氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅试剂和在煅烧后变成氧化铝-二氧化硅的氢氧化物。
12. 根据权利要求10所述的复合物,其中所述涂布助剂选自聚乙烯醇、甲基纤维素以及它们的混合物。
13. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述复合吸附剂的核体积比为约8%至约25%。
14. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述核具有约0%至小于或等于5%的孔隙率和大于4J/cc-K的体积热容量。
15. 根据权利要求2所述的复合物,其中所述复合物的所述磨耗损失小于或等于2重量%。
16. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述惰性核选自致密陶瓷、砂、铝土矿、堇青石、方沸石、赤铁矿、磁铁矿、花岗石、大理石、白云质石灰石、页岩以及它们的组合。
17. 一种用于从气态混合物中分离至少两种具有不同吸附特性的气态组分的循环气体分离方法,所述方法包括将所述气态混合物进料到含有根据权利要求1所述的复合吸附剂的吸附容器中,其中所述复合吸附剂能够优先吸附所述气态混合物中的一种组分,并将其与通过所述吸附剂容器作为回收产物的未吸附组分分离。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述分离通过变真空吸附、真空变压吸附或变压吸附进行。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中所述气态混合物是空气,并且所述回收产物是氧气。

20. 根据权利要求17所述的方法,其中所述分离方法是被配置为从空气中分离氧气的真空变压吸附工艺或变压吸附工艺。

用于VSA/VPSA/PSA系统的优异的壳包核组分复合吸附剂

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2018年2月15日提交的美国临时申请序列号62/630,897的权益,该临时申请以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明整体涉及制备优异的壳包核复合吸附剂的方法,并且涉及通过所述方法制备的壳包核复合吸附剂。本发明的吸附剂的特征在于:(1)孔隙率小于10%、优选小于5%的非吸附惰性核材料;(2)由此类核占据的总体积在约5%至20%范围内,在另一个实施方案中为8%至15%;以及(3)大于沸石分子筛的体积热容量;其中活性壳是具有粘合剂的沸石,并且其中平均产品尺寸在约0.4mm至2.5mm范围内,在另一个实施方案中在1.0mm至1.5mm范围内。

[0004] 优选的组合物具有可接受的物理强度,同时在本体气体分离中表现出高性能。它们是惰性核上的吸附剂壳,其中吸附剂壳含量在60体积%至95体积%的范围内,并且总核含量在5体积%至40体积%的范围内。

[0005] 本发明的复合物理想地适用于O₂真空和/或变压吸附(VSA、VPSA、PSA)、合成气H₂O和CO₂去除PSA/VSA/VPSA以及氢气纯化PSA/VSA/VPSA工艺。

背景技术

[0006] 几十年来,诸如变压吸附(PSA)、变真空吸附(VSA)和真空变压(VPSA)的吸附工艺已在商业上用于本体空气分离以及痕量空气污染物的去除。在PSA和VPSA工艺中,压缩空气被泵送通过吸附剂的固定床,该吸附剂对主要成分中的一者表现出吸附性偏好,通常在本体空气分离中为N₂,在空气预纯化中为CO₂和H₂O等,由此获得富含较少吸附成分的流出产物流。这些工艺的改进仍然是重要的目标,一种主要手段是发现和开发更好的吸附剂。不仅在吸附选择性和容量方面,而且在以独特的方式提高吸附传质速率方面都取得了显著改善。在PSA/VPSA系统和工艺中,由于传质速率快,可减少循环时间,并且继而降低功耗并增加吸附剂生产率。

[0007] 增大凝聚吸附剂颗粒的传质速率的一种策略是减小吸附剂聚集体的粒度。这通过减小吸附物行进穿过凝聚吸附剂的限速大孔所需的路径长度来增大吸附/解吸动力。然而,减小粒度具有其局限性:无约束的吸附床中的较高压降和流化风险增大很快成为吸附工艺和系统设计的问题。此外,小粒度凝聚体的容纳和制造代表了需要解决的其他缺点。

[0008] 氧气生产可通过两种方法即低温蒸馏或变压吸附(包括真空)在工业上进行。本发明涉及通常对于较小的工厂(<800TPD的O₂) 在成本上更具优势的PSA系统。通常,大多数工厂的O₂的TPD小于250。氧气的生产通常通过氮气的吸附来完成。将进料气体(通常由N₂和O₂组成)压缩(在PSA的情况下)并进料到吸附剂床中。增加的压力允许吸附剂选择性地吸收氮气,而氧气以比进料气体更高的O₂纯度迁移到床的产物端。然后通过使床排气(或在VSA或VPSA的情况下抽真空)使吸附剂床再生,由此使吸附的N₂解吸并释放到大气中。从各种气体

混合物中去除水和痕量的CO₂是许多现有技术主题。绝大多数现有技术涉及在低温蒸馏之前对空气进行预纯化。教导了变压吸附 (PSA) 和变温吸附 (TSA) 工艺两者。

[0009] 美国专利号4,249,915公开了一种方法,其中通过在分开的床中吸附而从大气中去除水分和二氧化碳。在相对短的操作循环中通过变压吸附使除湿床(填充有有效吸附水的固体吸附剂)再生,而以相当长的时间间隔使负载二氧化碳的床(填充有有效保留二氧化碳的吸附剂)热再生。

[0010] 美国专利号5,897,686公开了一种方法,其中在组合的PSA工艺中通过吸附从合成气中去除水分和二氧化碳。

[0011] 在化学处理工业中,例如在钢退火、硅制造、脂肪和油的氢化、玻璃制造、加氢裂化、甲醇生产、羰基合成醇的生产和异构化工艺中,对高纯度(>99.9%)氢气的需求不断增长。这种不断增长的需求需要开发用于从各种进料混合物生产H₂的高效分离方法。为了获得高效的PSA分离工艺,必须降低PSA系统的投资和操作成本两者。

[0012] 降低PSA系统成本的一种方式减少PSA工艺中的吸附剂存量和床的数量。此外,在PSA工艺中使用先进的循环和吸附剂可能会进一步改进。然而,H₂进料气体含有几种污染物,例如进料流可含有CO₂(20%至25%)和少量H₂O(<0.5%)、CH₄(<3%)、CO(<1%)和N₂(<1%)。如此广泛变化的组成下的吸附物的这种组合对于有效的吸附剂选择、吸附器中的吸附剂构造以及单个吸附剂层和多个吸附剂床系统的选择以获得有效的H₂-PSA工艺提出了重大挑战。

[0013] 美国专利号6,503,299公开了通过向吸附剂床中添加CaX来改善氢气PSA的回收率。

[0014] 降低任何PSA工艺的功率需求和增加生产的一种方式降低前述的放气或床切换损失。这可通过降低床放气和再加压的频率来实现,即通过延长在床被切换到再生之前保持在线的循环时间。然而,由于如现有技术中所述的商业吸附剂仅提供用于去除污染物的适度的动态容量,所以循环时间的增加将需要在床尺寸固定的情况下显著降减小进料流,或者需要在进料流速固定的情况下急剧增大床尺寸。O₂-VPSA系统的吸附剂的状态是其中SiO₂/Al₂O₃比为2的锂交换沸石X,通常称为LiX。

[0015] EP 1,080,771描述了具有包含无孔且非吸附性材料的内核和至少一个包含吸附性材料的外层的核-壳复合吸附剂。此类复合珠粒可用于在不减小珠粒的粒度的情况下改善吸附工艺中的传质。与均质吸附剂珠粒相比,具有无孔核的复合物珠粒具有更低的活性吸附剂含量,因此导致更低的总容量,然而这被改善的传质速率抵消。为了形成此类具有可接受的破碎强度的复合物,将需要添加额外量的无机粘结剂材料,这将进一步降低总吸附容量,并因此对此类复合吸附剂的性能产生负面影响。在没有提供公开此类复合物的核特性和/或粒度分布的具体示例或甚至没有详细的珠粒形成工艺的情况下,本发明人随后在美国专利号6,284,021中比较了用于氧气VPSA应用的4mm直径的复合珠粒与2mm直径的常规(LiX)吸附剂珠粒,显示出核-壳吸附剂在概念上具有14%的性能优势。

[0016] Gerds等人在EP 2,198,946和US 8,814,985中公开了具有多孔且非吸附性核和多孔且吸附性壳的核-壳复合吸附剂珠粒的制备,声称该多孔核能够用甚至更少的无机粘合剂实现改善的珠粒强度,并因此获得更高的总吸附容量。优选通过将未烧结的核和吸附剂层一起煅烧并添加无机粘结剂(高岭土)以及有机成型助剂(例如聚乙烯醇、甘油和聚有机

硅等)来制造珠粒。据描述,珠粒形成本身是使用转子涂布机将所需的沸石悬浮液喷涂到预成型的核上(需要多级热处理)来实现的,这是一种更适合于药物(药丸)的复杂方法,并且由于成本原因相当少用于工业规模的吸附剂制造。分别针对Eb PSA和VPSA应用,两种类型的筛网5A和LiX分别被涂布在预成形的多孔粘土核上。对于LiX,使用1.4mm直径的核进行生长,并最终匹配均质的2.0mm商业产品。如所预期的,在40°C和101kPa下用N₂测量的总吸附容量降低到小于一半,而传质系数改善超过均质材料的两倍。然而,为了比较它们的实际VPSA性能,没有单独测试核-壳LiX珠粒,而是测试了一层50体积%的均质LiX,然后是第二层50体积%的固体核复合LiX。与在VPSA系统中的仅均质LiX珠粒层相比,多层系统在更高的产物氧气流和更高的回收率方面显示出优势。这种改进归功于由核-壳复合物存在引起的更高的传质速率和更低的压降。

[0017] Brandt等人公开了如美国专利6,284,021中所述的概念证明。他们的方法含有为最终复合物的约50体积%或更多的单个核。优选的吸附剂类型为活性氧化铝、沸石、中孔结构材料和这些的混合物。优选的核类型是无孔的,并且选自金属、金属氧化物、混合氧化物、致密陶瓷氧化物(诸如堇青石、钙钛矿等)、烧结粘土(诸如高岭土、硅镁土等)、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物(诸如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆)以及这些的混合物。吸附剂领域中吸附剂性能的典型改进具有改善的体积性能。然而,Brandt等人发现,在所公开的发明下的所有吸附剂具有较低的体积性能。从商业经济的角度来看,这些吸附剂几乎没有提供任何益处,因为它们除了降低同等尺寸的商业系统的总生产外,还需要更多的步骤来生产。

[0018] 本发明涉及一种表现出较高的吸附性能同时保持良好的物理强度的独特的壳包核复合物。利用优选的无孔核,发现活性壳层的令人惊讶的范围(包含LiX沸石和合适量的无机粘结剂)与商业LiX相比实现了优选性能的壳包核珠粒,尤其是对于O₂ VPSA/VSA/PSA应用。与具有和不具有现有技术的核的吸附剂相比,本发明的吸附剂组合物和吸附剂设计提供显著改善的工作容量。对于本文所述的其他吸附剂涂层也是如此。通过独特地引入壳包核复合物已经实现了这些性能改进,其中该核组分的特征在于具有比吸附剂(1J/K*cc)更大的体积热容量。这些相同类型的吸附剂和特征还提供了在氢气纯化和合成气H₂O和CO₂去除方面的优异性能。不希望受理论的束缚,建议此类壳包核组合物不仅改善传质速率,而且还改善吸附剂的热管理特性,从而潜在地抑制PSA循环期间床中的热梯度,并由此导致吸附剂床的工作容量的提高。

发明内容

[0019] 本发明还涉及一种优异的壳包核吸附剂,其具有良好的物理强度并且可允许更长的循环时间,从而与已知吸附剂相比降低放气(排气)损失或减小吸附剂床尺寸。本发明的吸附剂包含吸附剂壳和惰性核,其中所述核具有小于10%的孔隙率并且具有大于1J/K*cc的体积热容量。本发明还涉及用于真空/变压吸附(VSA、VPSA、PSA)工艺的吸附器设计。一个示例是从空气中获得氧气产物的核-壳LiX吸附剂。吸附器包括至少两个不同的吸附剂层,其中第一层由水或其他污染物去除层(通常为13X或硅胶或氧化铝)组成,第二层由本发明的多组分复合物组成。

附图说明

[0020] 图1示出了本发明的复合珠粒制造序列的示意图。

[0021] 图2的建模结果示出了具有常规壳的氧化铝/铝土矿核的忽略潜在的速率收益的相对性能增益。

[0022] 图3的建模结果示出了对于常规壳核作为散热器的效果。

[0023] 图4的建模结果示出了具有高容量和高速率壳的铝土矿核的效果。

[0024] 图5的建模结果示出了具有更高容量的吸附剂的高体积核的热效益。

[0025] 图6的建模结果示出了具有高容量吸附剂的高体积核对H₂PSA系统的热效益以及对产物纯度的影响。

[0026] 图7的建模结果示出了具有高容量吸附剂的高体积核对H₂PSA系统的热效益以及对回收率和气体处理的影响。

具体实施方式

[0027] 本发明涉及一种用于分离本体气体的核壳复合吸附剂及其使用方法。本体气体通常被定义为含有大于1体积%的待吸附气体。对于O₂VPSA/VSA/PSA系统,包含第一层吸附剂(诸如13X或硅胶或氧化铝)随后是第二层N₂选择性吸附剂(诸如LiX沸石或CaX沸石)的分层床的用途在本领域中是众所周知的。众所周知,碳和沸石用于H₂PSA以去除N₂、CH₄和CO就像硅胶用于合成气净化器一样。位于进料入口附近的第一层的主要目的是去除进料中的大部分H₂O,尽管一些污染物也可通过在较低H₂O负载的区域中共吸附去除。第二含沸石层的目的是去除大部分残留污染物。本发明更涉及第二或更后面的吸附剂层的改进。

[0028] VSA/VPSA/PSA循环通常使用两个或更多个床以确保进料的连续性。通常,循环中的步骤如下:(1)在高压下吸附(进料)并产生产物/提供吹扫,(2)用第二床进行平衡,(3)逆流排气(排气)至低压,(4)用相对不含杂质的气体逆流吹扫,(5)用另一床进行增压均衡,(6)用进料空气或净化空气再加压至高压。因此,VSA/VPSA/PSA工艺中吸附剂的再生是通过简单的减压和用低杂质产物气体吹扫的组合来实现的。即使在再生步骤结束时,相当多的杂质吸附物残余负载仍保留在吸附剂上。进料步骤结束时的吸附物床负载与吹扫步骤结束时的吸附物床负载之间的差值被称为工作容量。该动态负载是各种操作条件(诸如进料和吹扫压力、温度、吹扫量)的函数,并且也取决于吸附剂的选择性和容量。

[0029] 本发明涉及一种用于优化的VSA/VPSA/PSA床设计的优异的壳包核复合物,其中VSA/VPSA/PSA床吸附污染物的吸附剂比容量显著增加并且允许循环时间增加。与现有技术相比,这允许VSA/VPSA/PSA系统在相同的吹扫量下以增加的吸附循环时间运行。另外,可延长循环时间而不会使容许流量大幅下降。因此,放气的频率降低,从而降低了总排气损失,并且压缩功率也显著降低。

[0030] 较高传质速率的益处已得到充分证明,而VSA/VPSA/PSA生产的较高热容量的益处也通过引入固体核而得到独立地证明。本发明通过识别真实环境中的优选性能来建立于此。由于核体积比的惊人优选范围为约5%至40%,该廉价的核-壳复合物显著改善VSA/VPSA/PSA性能,同时表现出良好的耐磨性和低制造商业成本。核体积比通过将核的体积除以最终核-壳凝聚体的体积来测量。两者都使用球体的体积公式 $(4/3)\pi r^3$ 。使用如通过筛网确定的平均粒度来确定半径。约5%至40%的核体积比对应于约37%至78%的直径比。

[0031] 在本领域中已知用于制备用于空气分离工艺和/或用于烃加工的吸附剂的许多组合物和制造工艺。主要的吸附剂形成方法是使用吸积盘的盘制粒。在先进吸附剂的开发和商业化中的挑战是平衡物理特性和吸附特性。如通过破碎强度和磨耗所测量的,具有较高速率的材料倾向于具有降低的物理强度。

[0032] 术语复合物在本文用于指示凝聚颗粒含有涂布在无孔惰性核周围的至少一种吸附剂和任选的至少一种粘结剂。复合吸附剂易于与吸附剂混合物区分开,因为上述组分存在于单个凝聚颗粒内并在吸附剂制造过程期间组合,并且在此之后不会物理地混合或共混在一起。在本发明中,描述了用于VSA/VPSA/PSA工艺的复合吸附剂组合物,其中选择一种或多种吸附剂并将其共混在一起,并且涂布/凝聚到无孔惰性核(诸如铝土矿或砂)上并煅烧以制备复合颗粒。

[0033] 适用的壳组合物原则上可以是任何吸附性材料,包括沸石、氧化铝、二氧化硅、碳(包括活性炭)、分子有机骨架(MOF)和相关组合物,以及其他多孔固体(包括过渡金属取代的二氧化硅(例如锌硅酸盐和钛硅酸盐))以及它们的混合物。优选的吸附性材料包括沸石、氧化铝、二氧化硅和碳(包括活性炭)以及它们的混合物。特别优选的吸附剂是沸石,其中沸石的SiO₂/Al₂O₃比为约1.9至10,并且其中沸石含有选自H、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Cu以及它们的混合物的阳离子。优选的沸石类型包括沸石X、LSX、Y、A、L、ZSM-5、丝光沸石、斜发沸石、菱沸石以及它们的混合物。形成壳材料的吸附剂可与粘合剂混合,以在粘合剂固化后为最终的复合吸附剂提供强度。合适的粘合剂包括但不限于粘土类及其混合物、二氧化硅和有机硅衍生的粘合剂和氧化铝以及它们的混合物。

[0034] 本发明的复合吸附剂通常包含下文指定比例的以下组分:

[0035] • 60体积%至95体积%的吸附剂壳。

[0036] • 1重量%至20重量%、在另一个实施方案中2重量%至12重量%以及在另一个实施方案中3重量%至7重量%的粘结剂,连同上述吸附剂中的一种或多种在凝聚过程期间作为吸附剂壳的一部分。

[0037] • 0重量%至5重量%、在另一个实施方案中1重量%至3重量%的涂布助剂,如在凝聚过程期间与一种或多种吸附剂共混在一起作为吸附剂壳的一部分。

[0038] • 5体积%至40体积%、在另一个实施方案中5体积%至30体积%、8%至25%核体积比的惰性核,该惰性核具有极低的孔隙率和比一种或多种吸附剂更大的体积热容量,在一个实施方案中孔隙率小于10%,在另一个实施方案中孔隙率小于5%;并且体积热容量高于1J/cc-K,在另一个实施方案中 ≥ 4 J/cc K),以获得性能、吸附容量、热容量和强度之间的临界平衡。

[0039] • 0.4mm至4.0mm的复合产物粒度,优选与用于常规VSA/VPSA/PSA工艺的相同或更大。

[0040] • 小于或等于5重量%、在另一个实施方案中 ≤ 1 重量%并且在又一个实施方案中 ≤ 0.5 重量%的壳包核复合产物的磨耗损失,以确保良好的物理强度。

[0041] • 与上述以与壳相同的粘合剂含量制备并且在没有核共存的情况下以相同的平均粒度制备的吸附剂相比,用此类壳包核复合物实现的VSA/VPSA/PSA工作容量(以循环床尺寸因子测量)高1%至20%。工作容量的改进是基于将本发明的吸附剂与具有0%体积比(无核)至大于5%体积比的吸附剂进行比较的模型数据。

[0042] 一种特别优选的吸附剂包括沸石。在一个优选的实施方案中,本发明的复合吸附剂包含下文指定比例的以下组分:

[0043] • 75体积%至95体积%的吸附剂壳,其中该壳含有沸石、碳或二氧化硅吸附剂和粘合剂。

[0044] • 0重量%至20重量%、在另一个实施方案中2重量%至12重量%以及在另一个实施方案中3重量%至7重量%的粘结剂,连同沸石作为吸附剂壳的一部分。

[0045] • 5体积%至25体积%的惰性核并且优选8体积%至15体积%的惰性核,该惰性核具有小于10%的孔隙率和大于1J/cc-K并且优选大于4J/cc-K的体积热容量。

[0046] • 0.4mm至2.5mm的复合产物粒度。

[0047] • 小于或等于2重量%并且优选小于或等于1重量%并且更优选小于或等于0.5重量%的磨损损失,如对最终壳包核产物所测量的。

[0048] 本发明的复合物适用于任何本体VSA/VPSA/PSA生产工艺。用于氧气生产系统的优选吸附器设计是两层至三层系统,其中干燥剂(优选13X)被定位在床的进料端并且被设计成去除基本上所有进入的水分。此后,新的复合吸附剂被定位为第二不连续层,并且如此处所示可更有效地去除N₂。第三层可通过按尺寸分离第二层而获得,其中在进料端具有较大的颗粒,在产物端具有较小的颗粒。

[0049] 用于有效空气分离的沸石类型的选择优选来自八面沸石组,并且尤其是沸石X和Y。用于通过VSA/VPSA/PSA方法进行空气分离的特别优选的沸石组合物是具有小于或等于2.5的SiO₂/Al₂O₃并且包括低二氧化硅X(或SiO₂/Al₂O₃=2.0)等级的沸石X。沸石X通常含有Na、Ca或Li电荷平衡阳离子和/或它们的混合物。对于上述空气分离方法,特别优选的阳离子类型为Li,其中Li交换的程度以当量计大于或等于90%并且更优选大于或等于95%。通过如上所述的此类壳包核构造,传质速率和热容量均得到显著改善。本发明复合物的壳中沸石的量通常在约75体积%至98体积%范围内;在另一个实施方案中为约80体积%至95体积%;在另一个实施方案中为约85体积%至95体积%。

[0050] 另一优选的吸附剂为活性炭。活性炭壳包核复合材料可用于使用PSA单元操作的氢气分离。活性炭涂层代表一系列多孔的、大部分无定形的含碳材料,其提供通过标准方法(诸如氮气BET)测量的>100m²/gm的大的内表面积,从而为粗氢气流中的组分提供高吸附容量。这些多孔无定形碳可使用热活化方法由前体(诸如椰子壳、煤、木材和聚合物)产生。出于核-壳吸附剂的目的,可使用活性炭粉末或通过施加前体涂层并在随后的步骤中碳化来施加碳涂层。优选使用活性炭粉末前体的核-壳吸附剂,因为它减少了与高温热处理相关的挑战并提供了期望的更高密度的涂层。

[0051] 另一优选的吸附剂为硅胶。硅胶壳包核复合材料可用于使用PSA单元操作的合成气纯化。硅胶代表一系列多孔的、大部分无定形的二氧化硅材料,其提供通过标准方法(诸如氮气BET)测量的>100m²/gm的大的内表面积,从而为存在于粗合成气流中的组分提供高吸附容量。出于核-壳吸附剂的目的,可使用硅胶粉末施加二氧化硅涂层。

[0052] 就对于包括沸石、二氧化硅、氧化铝的无机吸附剂的粘结剂选择而言,粘结剂优选地选自包括但不限于以下项的组:粘土、氧化铝、二氧化硅、有机硅衍生的试剂和氧化铝-二氧化硅试剂,包括可以使用的氢氧化物,其在煅烧后变成氧化铝-二氧化硅并且有助于赋予产物复合吸附剂供使用的足够物理强度。对于需要在350°C或更低的温度下煅烧的有机吸

附剂和/或吸附剂,优选的粘合剂包括沥青和焦油基粘结剂、聚合有机化合物(包括纤维素、聚乙烯醇和相关化合物)以及它们的混合物。已基于提供所需的供使用的破碎强度和/或耐磨性确定了粘结剂的组成范围。本发明的复合物中的粘结剂的量通常在约2重量%至约12重量%的范围内;在另一个实施方案中为约3重量%至约7重量%。已基于用于循环吸附工艺中所需的耐磨性确定了粘结剂的优选组成范围。

[0053] 在本发明的上下文中,可有效地采用本领域已知的各种粘合剂/涂布助剂。在一个实施方案中,聚乙烯醇和/或甲基纤维素可有效地用作粘合剂/涂布助剂。

[0054] 本发明的惰性核通常可具有大于零但小于或等于约10%、在另一个实施方案中小于或等于约5%、在另一个实施方案中小于或等于约2%的总孔隙率。孔隙率被定义为非固体或孔体积分数,即孔体积/总体积。由于孔隙率是体积比,因此它是无量纲的,并且通常以分数或百分比报告。孔隙率可通过众所周知的Hg孔隙率测定法(参见例如P. A. Webb和C. Orr的“Analytical Methods in Fine Particle Technology”第4章,1997年第一版,第二次印刷ISBN 0-9656783-0-X),优选的低孔隙率致密核材料包括但不限于致密陶瓷、砂、铝土矿、堇青石、方沸石、赤铁矿、磁铁矿、花岗石、大理石、白云质石灰石、页岩等。在一个实施方案中,优选的核为铝土矿。

[0055] 本发明复合物的惰性核也基于其体积热容量来选择,以便控制已知存在于吸附剂床中的热梯度。不希望受理论的束缚,据信对吸附过程并且更具体地对VSA/VPSA/PSA性能的性能改进可通过选择此类惰性且无孔核来实现,所述惰性且无孔核具有大于 $0.8\text{J}/\text{cc}\cdot^\circ\text{K}$ (吸附剂的体积热容量)的热容量值并且核与壳的体积比为最终复合珠粒的约5%至约40%。利用比均质的常规复合物中典型的热容量值更高的热容量值,与现有技术的组合物相比,本发明的新型壳包核吸附剂可控制分别在吸附和解吸时产生的不利的温度梯度。与现有技术不同,我们在此认识到,过量增加此类核降低了该材料的吸附容量,这超出了通过管理热梯度可能实现的容量增加。因此,希望使用尽可能高体积热容量的材料,而不替换太多的吸附剂,以及如本文所教导的使用足够的粘合剂,以提供足够的供使用的物理强度,并且使材料的动态工作容量最大化。材料的热容量应在操作使用条件下使用标准参考来确定。美国国家标准学会是一个此类参考的示例。如果核材料是复合物,则应根据公认的惯例来计算热容量。感兴趣的操作使用的典型温度为200K至500K。

[0056] 此外,合适的核不应具有异常的密度。密度被定义为每物质体积的质量,通常表示为 g/cm^3 或 kg/m^3 。随着密度的增加,材料制造过程中的处理成本以及运输成本、容器中吸附剂的负载成本以及容器结构成本增加。这开始抵消了更高回收率的好处,并且可最终用以牺牲成本为代价提高回收率的其他选择替代。优选的核应具有小于约 $6\text{g}/\text{cc}$ 的密度;在另一个实施方案中,小于约 $5\text{g}/\text{cc}$ 。

[0057] 表1. 材料体积热容量 ($\text{J}/\text{cc}\cdot^\circ\text{K}$)

材料	热容量 (J/g-°K)	密度 (g/cc)	体积热容量 (J/cc-°K)
Al ₂ O ₃	0.88	3.7	3.2
铝	0.90	2.7	2.4
铋	0.12	9.8	1.2
黄铜	0.38	8.5	3.2
铜	0.39	9.0	3.5
玻璃	0.84	2.5	2.1
[0058] 花岗石	0.79	2.8	2.2
赤铁矿 (Fe ₂ O ₃)	0.65	5.7	3.7
铁	0.45	7.9	3.5
铅	0.13	11.4	1.5
SiO ₂	0.75	2.3	1.7
钢	0.50	8.05	4.0
钨	0.13	19.3	2.6
锌	0.39	7.1	2.8

[0059] 该表是从美国国家标准学会获得的数据样本。

[0060] 本文所述的复合吸附剂的优选形式为非限制性的并包括珠粒、块体、挤出物等。然而，珠粒是最优选的。就优选的粒度而言，那些在VSA/VPSA/PSA系统中提供可接受的压降的是可接受的，例如，对于很多设计，在8×30US目尺寸范围内的颗粒是典型的。

[0061] 本文提供的具体示例是涂布在无孔铝土矿复合吸附剂上的具有粘土粘结剂的LiX沸石和具有二氧化硅粘结剂的LiX沸石；然而，这些教导适用于任何此类吸附剂配方以及其他应用的制造，诸如用于CO和/或H₂生产的H₂O₂/CO/H₂分离等。

[0062] 可参考图1描述用作合适成型工艺的示例的复合珠粒制造工艺。有机粘合剂，诸如聚乙烯醇(PVA)，用作该沸石制剂的涂布助剂，并且优选在干混合(如图所示)或湿混合阶段与沸石和粘土组分共混。通常，0.5重量%至2重量%的涂布添加剂是足够的。在将适量的水添加到预筛选的致密砂核上之后进行凝聚阶段，其中通过延长的湿混合步骤添加以上吸附剂组分。凝聚方法是非限制性的，并且可以本领域技术人员已知的方式进行修改，包括使用旋转设备诸如盘制粒机或吸积轮。

[0063] 对于下述示例和比较例，采用了以下广义制备方法。

[0064] 步骤1：测量并混合沸石NaX2.0和actigel粘土粉末(由Zeochem LLC提供)或IE2404二氧化硅粘结剂(由Zeochem LLC提供)，以及作为涂布助剂的对应量(以干重计相对于沸石-粘结剂混合物)的PVA溶液(购自Sigma Aldrich)；将所有上述物质在Hobart混合器中干混约1小时。

[0065] 步骤2：将核颗粒预筛选至期望的粒度(在该示例中在0.6mm至0.8mm范围内)，将适量的此类核装载到珠粒成型机(在该示例中为吸积轮)中。当所述轮以稳定速度旋转时喷水，同时逐渐添加上述粉末混合物。通过持续该操作约30至45分钟使珠粒变大。

[0066] 步骤3：使用本领域已知的方法，在高达593℃的干燥空气流中干燥并煅烧生胚珠粒约2小时。对于在升高的温度下在空气中可燃的活性炭和/或其他吸附剂，可用氮气或其

他惰性气体代替空气。

[0067] 使用Micromeritics AutoPore IV仪器来执行用于确定颗粒内的空隙体积和吸附剂孔隙率的汞(Hg)孔隙率测量。每次测量使用约1g的样品。将接触角固定在 135° ，并在0.5psia至61,000psia的压力范围内记录侵入数据和挤出数据。

[0068] 通常使用以干重计约50g的单层成品珠粒来测量磨耗损失。然后将尺寸通常为 10×20 目的预筛选的珠粒在摇动器中以稳定速率摇动5分钟。然后计算穿过比最小的产物珠粒(通常为10目)小一个目尺寸的筛网的那些珠粒的重量,并将其归因于磨耗损失。

[0069] 样品密度如下测量:将预称重的产物珠粒装载在体积计中,在该机器中轻击1000次,然后记录最终体积,从而用重量除以体积得到堆积密度。

[0070] 使用Micromeritics ASAP 2050仪器测量 N_2 等温线,其中每个样品在 350°C 下原位预活化2小时。然后将760托和 25°C 下的 N_2 吸附量记录为每个样品的 N_2 容量。还使用 CO_2 等温线测量核,并且除了使用多孔活性氧化铝作为参考的一个具体示例之外,所有测试的非多孔核(诸如铝土矿、砂等)显示出接近零 CO_2 容量,因此认为是非吸附性的。 CO_2 与另一填充物结合使用,并且由于在所有典型的吸附剂中 CO_2 的吸附都比 N_2 强得多,因此没有 CO_2 吸附被视为没有 N_2 吸附的指示。使用低死体积测试(LDVT)方法对空气分离吸附剂进行速率测试。该方法在美国专利6,500,234和美国专利8,123,835中有详细描述。从这些速率测试中得出测量吸附动力学的传质时间(MTT),并且该定义可见于上文引用的美国专利。

[0071] 珠粒中核的体积百分比可用核的估计平均粒度相对于最终产物计算。然而,由于一些核(诸如天然砂等)的不规则形状,珠粒中的实际核体积百分比是用每个壳包核产物的测量的 N_2 容量计算的,如分别从活性壳和惰性核两者的参考外推的。据观察,产物偶尔含有无核的壳,并且一些产物具有多于一个核,但这些异常通常占最终产物的10%以下。这些异常并不显著影响体积百分比。

[0072] 为了测试吸附剂在代表VSA/VPSA/PSA O_2 系统中复合吸附剂所经历的那些条件下的性能,我们设计了实验室规模的中试测试系统,用于测量吸附剂在VSA/VPSA/PSA循环下的性能。实验室规模系统实质上是运行10步循环的用于 O_2 生产的小型商业系统:(1)进料和产物加压(2)产物制造(3)产物制造和吹扫(4)减压均衡(5)减压均衡和重叠真空(6)抽空(7)抽空(8)抽空并接受吹扫(9)增压均衡和重叠真空(10)增压均衡并进料产物。在应用适当的缩放因子以考虑实验室吸附床的小尺寸之后,设置测试参数以反映VSA/VPSA/PSA O_2 操作。两个重要参数用于评估材料生产率,其中生产率是在VSA/VPSA/PSA条件下测试的吸附剂可产生的 O_2 量的量度,即产物气体流速和功耗。产物气体流越高,吸附剂的生产率越高,并且通过降低的高压和低压需求而降低功耗,吸附剂的效率越高。

[0073] 另外,建立中试规模系统以论证这些效益。这包括40"传递长度床,其尺寸接近等效径向容器、均衡集管和阀以及进料集管和阀、产品集管和阀以及具有变速真空泵的真空集管和阀的尺寸。

[0074] 将上述VSA/VPSA/PSA循环连续重复250次以上或直至稳定。吸附剂性能(生产率)被描述为床尺寸因子(BSF),计算为吸附剂的总重量/产物气体流速量(纯度为90%或更高的 O_2)。

[0075] 现在将通过以下非限制性实施例来示出本发明。

[0076] 实施例1-二氧化硅粘结剂类型的形成实施例。SRS 1827(5%粘结剂,0.7mm铝土矿

核)

[0077] 将以干重计42.0磅(58.0磅湿重)的沸石NaKLSX粉末置于Littleford LS-150犁式混合器中。此后,在混合器搅拌的情况下,以0.7磅/分钟的速率泵入6.9磅的IE-2404(得自Dow Corning的含有机硅的有机硅树脂乳液)、1.3磅35%PVA(Optapix-35)和1.3磅水的预混合组合。在添加结束时,继续进行犁式混合另外5分钟。取出在下文中标记为“制剂”的犁式混合粉末产物,并将其暂时置于鼓中。将30磅得自Agasco的20×30目铝土矿支撑剂置于内部工作体积为约75L的倾斜旋转鼓式混合器中,并在其中以24rpm的速度搅拌。缓慢喷水同时在3小时内逐渐添加制剂。筛选产物以收获12×16目范围内的那些颗粒,并将产物珠粒在煅烧之前空气干燥过夜。浅托盘煅烧方法使用配备有干燥空气吹扫装置的General Signal Company Blue M电烤箱。将吸附剂散布在不锈钢网状托盘中,以提供小于0.5英寸深的薄层。在煅烧过程中,将200SCFH的干燥空气吹进烤箱。温度设定为90℃,然后停留360分钟。然后在360分钟的时间段内将温度逐渐升高到200℃(近似升温速率=0.31℃/分钟),然后在120分钟的时间段内进一步升高到300℃(近似升温速率=0.83℃/分钟),最后在180分钟的时间段内升高到593℃(近似升温速率=1.63℃/分钟),并在此温度下保持45分钟,然后冷却。将煅烧的珠粒进行再筛选操作以收获12×16目尺寸范围内的那些颗粒。将煅烧的珠粒进行本领域已知的进一步处理,包括水合、Li离子交换和在干燥空气吹扫下活化至450℃的步骤。使用以下程序实现样品的Li交换(至以当量计至少96%锂的锂交换水平):使用柱离子交换法,其中样品填充在玻璃柱(尺寸:3英寸内径)内,在90℃下以15ml/min的流速与氯化锂溶液(1.0M)接触。在吸附剂填充柱之前的预热区确保溶液温度在接触沸石样品之前已达到目标值。使12倍过量的溶液与样品接触,以产生具有至少96%交换及以上的Li含量的产物。在将所需量的溶液泵送通过含有样品的柱之后,将进料切换为去离子水以从样品中去除过量的LiCl。使用50L的水体积、80ml/min的流速和90℃的温度。使用本领域技术人员熟悉的AgNO₃测试来验证在洗涤阶段结束时流出物基本上不含氯化物。将湿样品空气干燥过夜,然后在活化之前进行筛选以收获那些12×16目的颗粒。浅托盘活化方法使用配备有干燥空气吹扫装置的General Signal Company Blue M电烤箱。将吸附剂散布在不锈钢网状托盘中,以提供小于0.5英寸深的薄层。在煅烧过程中,将200SCFH的干燥空气吹进烤箱。温度设定为90℃,然后停留360分钟。然后在360分钟的时间段内将温度逐渐升高到200℃(近似升温速率=0.31℃/分钟),然后在180分钟的时间段内进一步升高到450℃(近似升温速率=1.39℃/分钟),并在此温度下保持180分钟,然后热装瓶。

[0078] 实施例2-黏土粘结剂类型的形成实施例

[0079] 粘土粘结剂显示出同等的测试结果—等温线、强度、汞柱、LDVT 17894-30L(10%粘结剂,0.7mm铝土矿核)。

[0080] 将以干重计3269g(4240g湿重)的沸石NaKLSX粉末与363g干重Actigel粘土粉末一起置于Muller混合器中,然后混合1小时。以30ml/min的速率缓慢添加稀释于1620g水中的311.3g 35%PVA(Optapix-35)。在添加结束时,继续混合1小时。将600g得自Agasco的20×30目铝土矿支撑剂置于小旋转盘(直径18”)中,并在其中以24rpm的速度搅拌。缓慢喷水同时添加1200g净重的粉末制剂,直至形成足够量的1.5mm珠粒。将产物珠粒在煅烧之前空气干燥过夜,然后使用浅托盘法在高达593℃的温度下煅烧,如实施例2所述。对煅烧的珠粒进行筛选操作以确定产率,并收获12×16目尺寸范围内的那些颗粒以用于本领域已知的进一步

处理,包括水合、Li离子交换和在干燥空气吹扫下活化至593℃的步骤。使用以下程序实现样品的Li交换(至以当量计至少96%锂的锂交换水平):使用柱离子交换法,其中样品填充在玻璃柱(尺寸:2英寸内径)内,在90℃下以15ml/min的流速与氯化锂溶液(1.0M)接触。在吸附剂填充柱之前的预热区确保溶液温度在接触沸石样品之前已达到目标值。使12倍过量的溶液与样品接触,以产生具有至少96%交换及以上的Li含量的产物。在将所需量的溶液泵送通过含有样品的柱之后,将进料切换为去离子水以从样品中去除过量的LiCl。使用20L的水体积、80ml/min的流速和90℃的温度。使用本领域技术人员熟悉的AgNO₃测试来验证在洗涤阶段结束时流出物基本上不含氯化物。在General Signal Company Blue M电烤箱中,使用与实施例2中所述浅托盘活化方法相同的程序,在干燥空气吹扫(流速200SCFH)下干燥和活化湿样品。

[0081] 表2

材料	按体积计算的核/珠比	测量的孔隙率	计算的沸石部分的孔隙率	N ₂ 容量 1atm 27C 毫摩尔/克	MTT	骨架密度	MPD	磨耗
	%	%	%	毫摩尔/克	秒	g/cc	um	%
[0082] 实施例 1	15.7	34.2	40.2	0.666	0.75	1.220	0.86	4.86
实施例 2	15.1	36.1	42.3	0.631	1.19	1.247	0.30	
实施例 3	11.2	28.0	31.3	0.748	0.92	1.188	0.92	0.69
铝土矿核	100.0	1.7	不适用	0.000	不适用	3.382	0.19	
1.5mm LiX2.0	0.0	38.9	38.9	1.180	1.35	0.849	0.78	

[0083] 表2示出了对示例材料测得的物理特性。

[0084] 其中平均核体积比通过如下方式确定:对至少10个经过筛选的吸附剂颗粒(其中假定吸附剂颗粒的尺寸为平均值)取样并确定每个吸附剂的平均核数,然后使用用于制造所述吸附剂的平均核尺寸计算所述吸附剂颗粒的体积。

[0085] 使用标准筛选分析方法,在配备有8"直径美国标准筛网的RX-29型号 Ro-tap[®]振筛机中使用100g煅烧材料搅拌15分钟来确定平均粒度。

[0086] 根据在配备有8"直径筛网的RX-29型号 Ro-tap[®]振筛机中使用100g预筛选至大于25目的煅烧材料搅拌15分钟后通过美国标准25目筛网的产物的量来确定磨耗百分比。

[0087] 表3示出了中试装置的性能增益。

材料	粘结剂	核分数	功率	生产
[0088] 商业	二氧化硅	0.0%	100.0%	100.0%

[0089] 实施例 1	二氧化硅	15.4%	95.9%	106.1%
--------------	------	-------	-------	--------

[0090] 实施例3-具有二氧化硅粘结剂的LiLSX,商业制备。18030-23AL(5%粘结剂,0.7mm铝土矿核)将以干重计800磅(1111磅湿重)的沸石LiLSX粉末添加到Littleford FKM-2000-D Ploughshare[®]混合器中。在混合器搅拌下,以4.2磅/分钟的速率泵入83.1磅MR-2404(得自Dow Corning的含有机硅的有机硅树脂)。将下文标记为“制剂”的混合粉末产物转移到转盘粒化轮中。将600磅获自Agasco的20×30目铝土矿支撑剂置于转盘粒化轮中。在盘粒化轮的恒定旋转下向支撑剂中添加该制剂。在此期间,通过喷嘴添加水以促进颗粒凝聚。在盘粒

化轮的恒定旋转下继续添加制剂和水,直至形成珠粒,包括在目标 12×16 目尺寸范围内的。通过筛选过程收获具有目标 12×16 目尺寸的珠粒,并且将产物珠粒的代表性样品空气干燥过夜,然后使用浅托盘方法在高达 593°C 的温度下煅烧,如实施例1中所述,并且热装瓶。

[0091] 实施例4-通过建模展示不同的核体积

[0092] 图2中所示的建模结果表明,相比于5%的核尺寸,在10%的核尺寸下性能增加,而在20%的核尺寸下性能降低。核对减少循环期间吸附剂床的温度分布变化的影响显示出与核的热效应相关的强益处。

[0093] 如图3所示,纯氧化铝(蓝宝石)具有比不纯铝土矿显著更高的热容量,并且在所提供的图中可看到这种效果。这里我们表明固体纯氧化铝核的益处不比成本更重要,这就是为什么对于本发明必须存在一些杂质。

[0094] 图4中所示的建模结果表明,在15.4%的核尺寸(合成的材料性能)下性能增加,而在具有外推特性(这由更高的外推速率性能推导)的30.8%下性能出乎意料地降低。这种趋势在40%时逆转,而在60%时,性能比没有核的情况更差。这些结果与先前的教导直接矛盾,并且表明即使具有较大核的速率益处,它仍然与由于吸附位点损失引起的容量损失保持平衡。不希望受特定理论的束缚,30.8%的性能可由壳材料的较高容量和其中的较低热容量来解释,如图5所示。由于容量更高,吸附时产生更多的热,并且解吸需要更多的热。这得到了在模型中观察到的吸附剂床的温度分布中的趋势的支持。

[0095] 直接与Brandt等人教导的再50体积%至80体积%下的核壳复合物的结果相比,我们发现该范围实际上不能推断出对本体分离方法的益处。具有较小复合%的范围虽然具有较低的速率和核的热容量益处,但仍具有优异的性能。不希望受任何特定理论的束缚,我们可以看到,这可能是由于床中的寄生空隙损失造成的。如果我们将床中的沸石量减少50%,则寄生空隙损失将大大上升,对于典型的 O_2 VPSA工艺而言,为约400%。

[0096] 具体地,对于Brandt等人的基于体积的性能的方法,Brandt等人发现了一致较低的基于体积的性能。本文所产生的我们的材料始终具有较高的基于体积的性能,这表明令人惊讶地,较低的核体积与较高的体积平均性能有关。

[0097] 实施例5-H₂PSA-对于甲醇再循环H₂回收PSA系统。

[0098] H₂PSA系统的碳层中的核部分用于甲醇再循环回路H₂回收系统。如图6所示,对于10%的核,回收率显著地增加到约113%,同时保持纯度规格。在30%核的情况下,回收率仅为107%,但去除了显著更高的CO₂。在60%核的情况下,系统不能将纯度规格维持在合理的操作限度内,因为流速的更高降低显著改变操作所需的循环。

[0099] 在该特定模型中,吸附速率变化高达300%,而吸附剂性能没有变化。与Gerds等人的多孔核(其不赋予热容量益处,仅赋予速率益处)的教导相比,我们在本实施例中看不到其发明的益处。事实上,与 O_2 VPSA的发现同时,他们的吸附剂具有较低的体积性能(使用Brandt等人的方法),而这种吸附剂具有较高的体积性能。

[0100] 实施例6-合成气净化器

[0101] 图7示出了益处相对于核尺寸。与Gerds等人的多孔核(其不赋予热容量益处,仅赋予以容量为代价的速率益处)的教导相比,我们在本实施例中看不到其发明的益处。具体地,利用他们的发明吸附剂具有较低的体积性能(如用Brandt等人的方法所确定的),而本

发明中指定的吸附剂具有较高的体积性能。

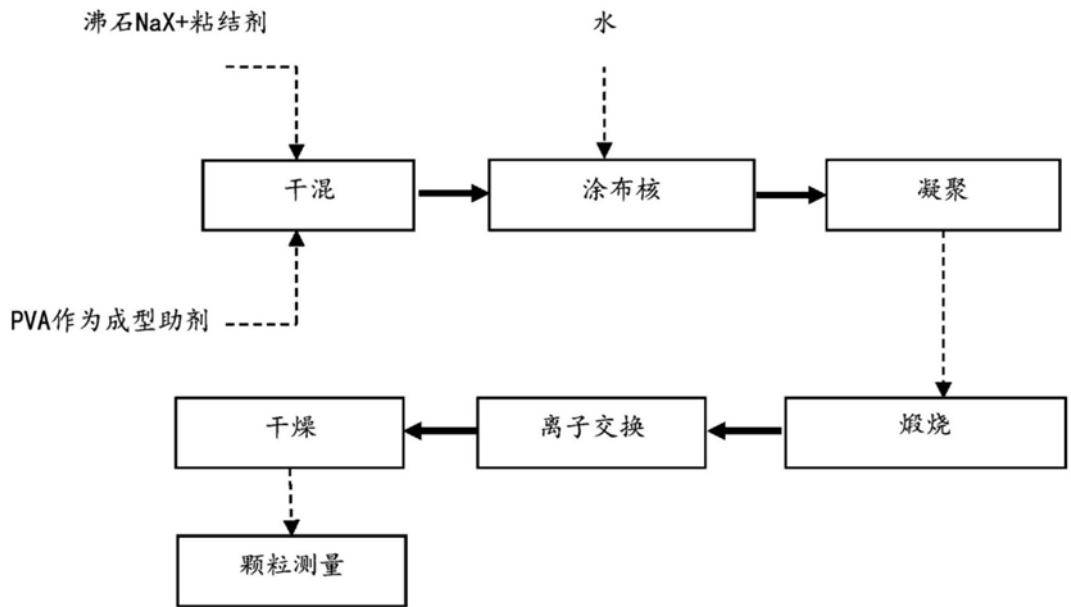
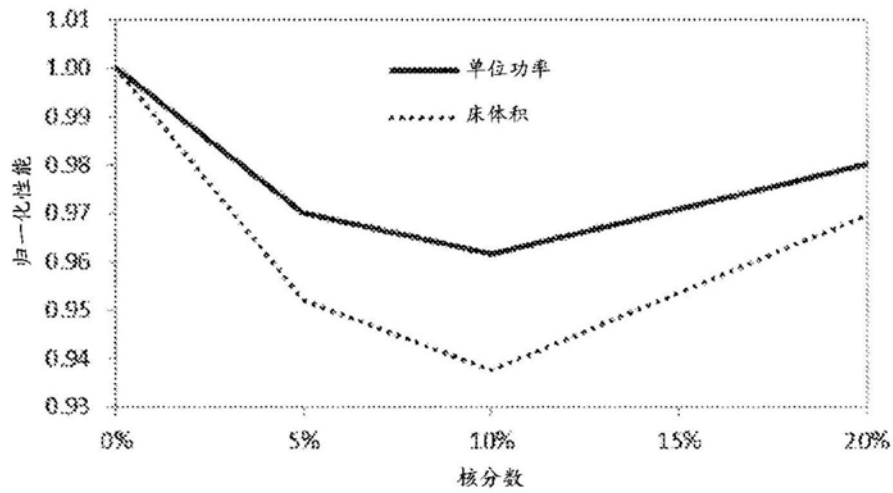


图1



以实验方法确定的比率

图2

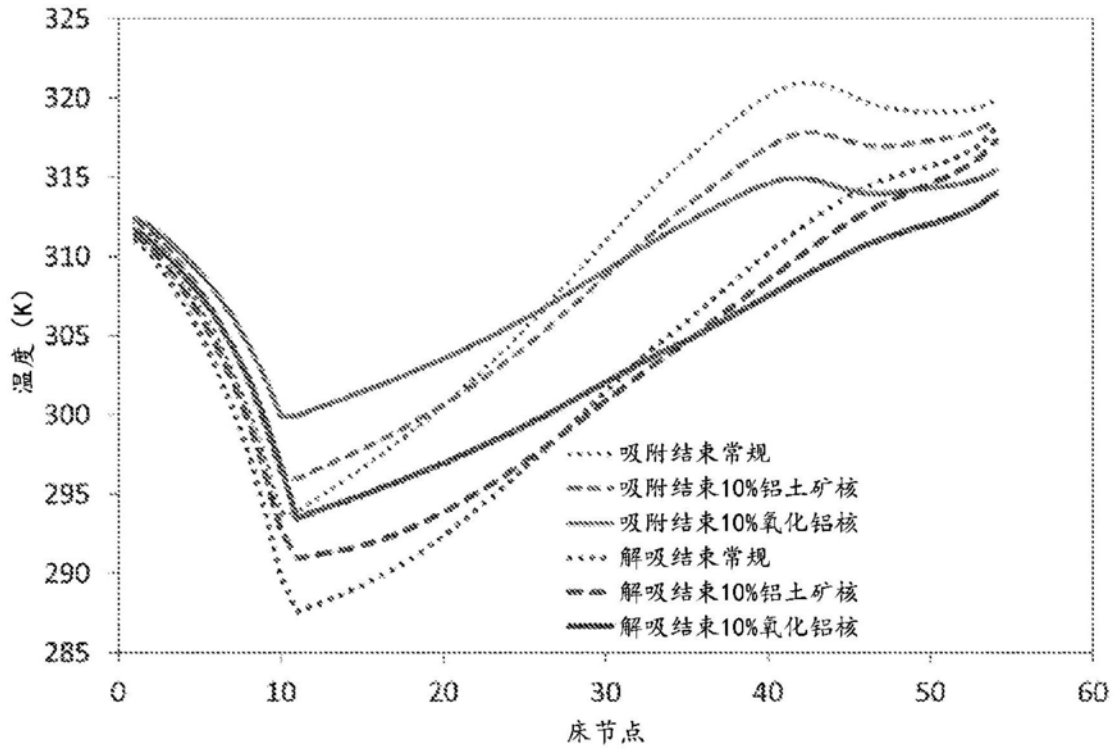
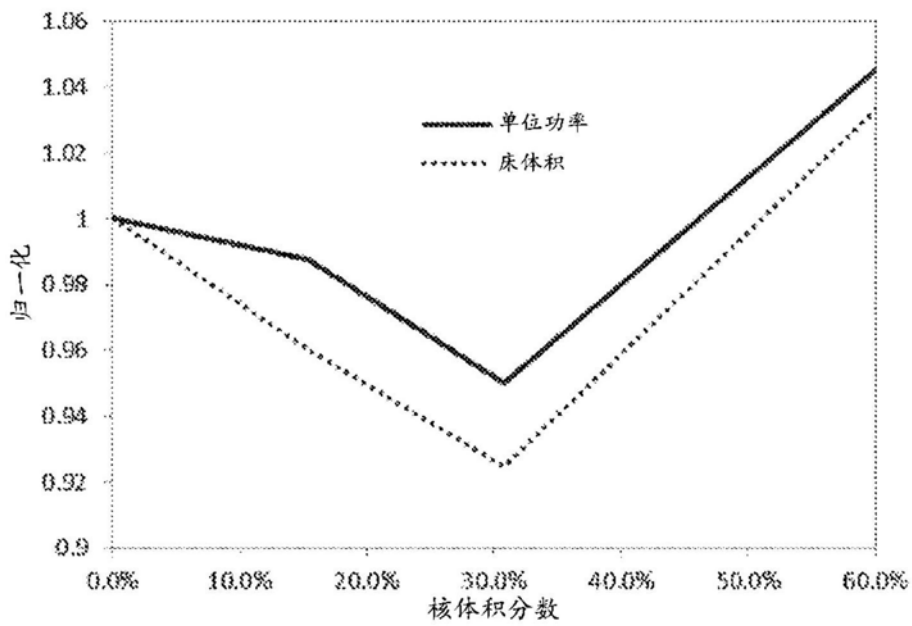


图3



理想预测的比率

图4

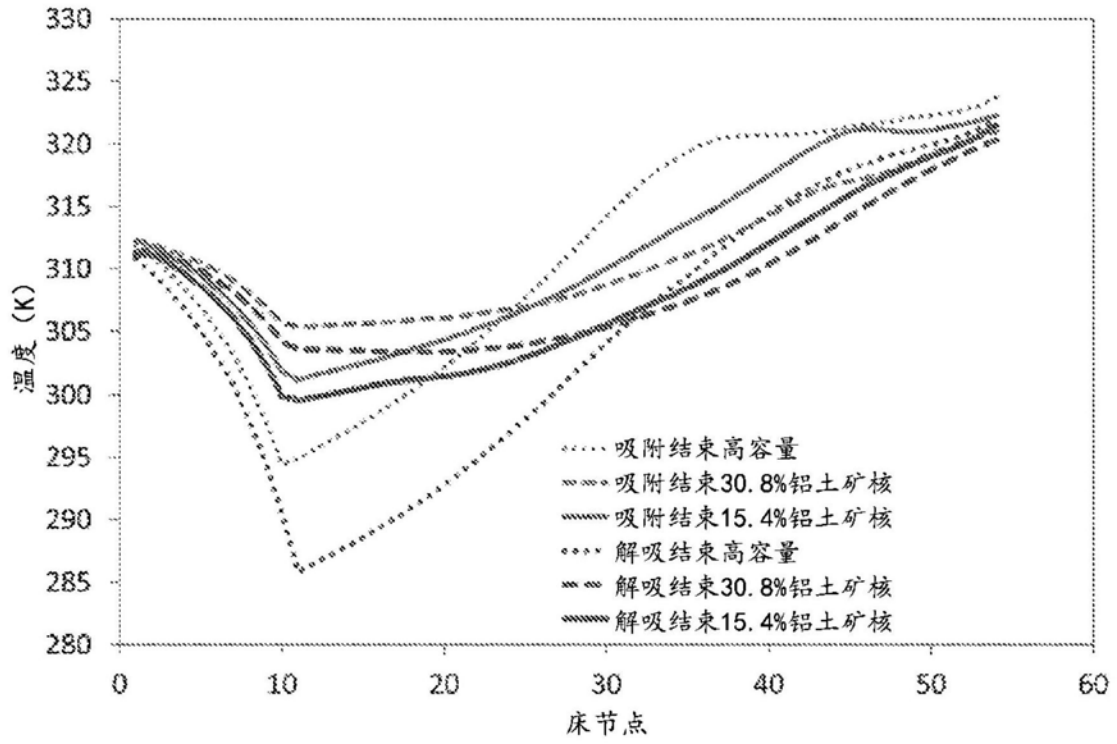


图5

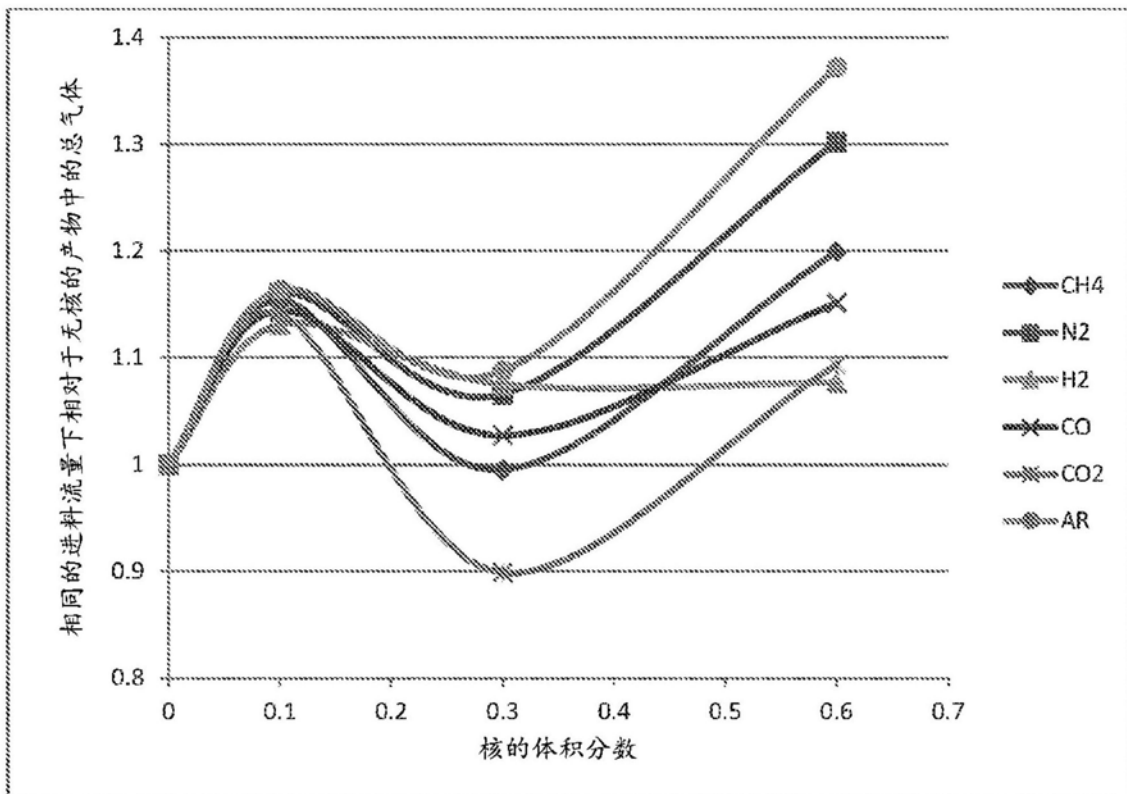


图6

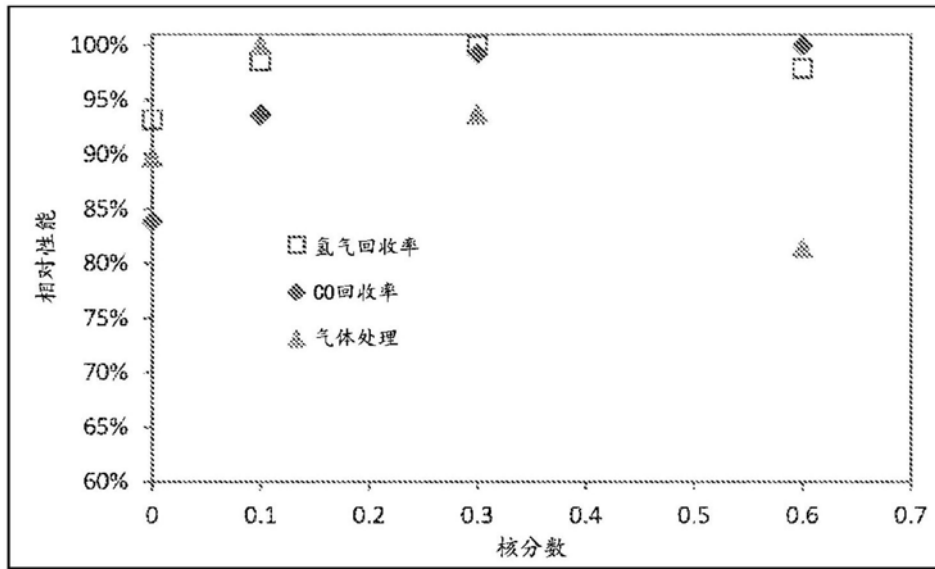


图7