

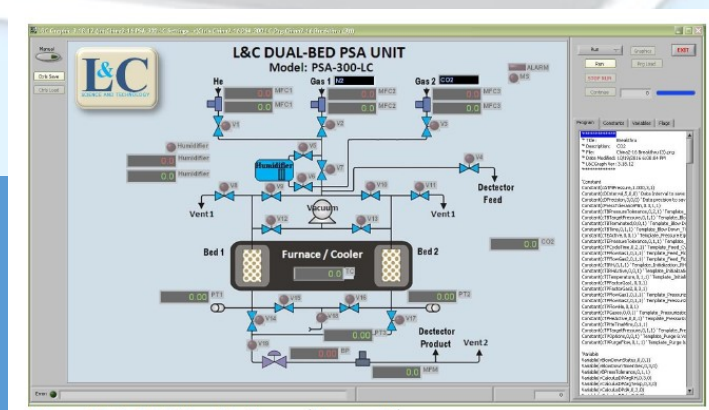
PSA/VSA/TSA 评估吸附剂性能

为了满足清洁能源的需求，从不同来源的气氛中（煤和生物质气化的产物，压裂的页岩气，煤层气）提纯高纯度的甲烷的需求最近一直在快速增长。不同净化技术中，PSA (Pressure Swing Adsorption)，VSA (Vacuum Swing Adsorption) 和 TSA (Temperature Swing Adsorption) 提供最简单，经济的过程。

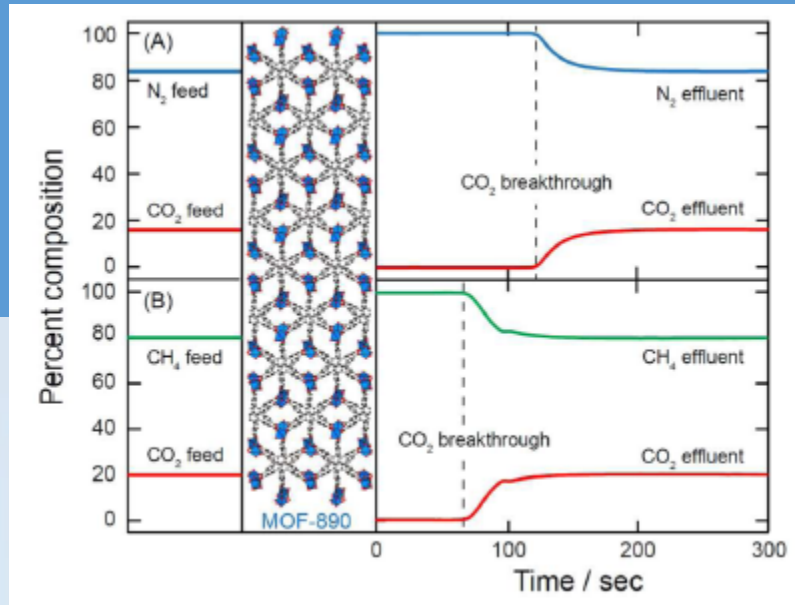
传统上净化气体用的是分子筛，活性炭。随着新材料的使用 MOF，COF 等广泛应用于气体分离净化。因此用于评估吸附剂的 PSA 过程的重要性日益增加。

无机实验室合成的 MOF，COF 样品量通常都非常少，只有几百毫克级别的。传统意义上的分子筛，活性炭都具有大批量，合成量大的特点（样品量在公斤级别）。因此适用于评估 MOF，COF 等微量，少量样品的全自动小型的台式 PSA/VSA 正日益收到用户的关注。PSA300 LC 正是按照用户需要设计并商业生产的小型全自动 PSA/VSA 仪器。仪器可以实时显示气体流量参数，压力，床体不同部位的温度和循环时间(Cycle time)。整个过程中的温度，循环时间，吹扫和抽真空过程，以及吸附剂的分离效率都可以实时体现出来。样品的吸附床体积可以在 2 毫升到 25 毫升两个范围切换，适合于不同吸附材料的应用研究。

目前研究吸附与分离的 MOF/COF 研究者主要的研究在应用于不同类型气体的竞争吸附。这个主要过程就是研究不同压力，温度条件下的竞争吸附曲线。(Breakthrough curve)。PSS300 LC 最基本的功能可以测定两个气体组分条件下的竞争吸附曲线。只需要采用样品吸附床的单吸附床体，就可以满足测定。



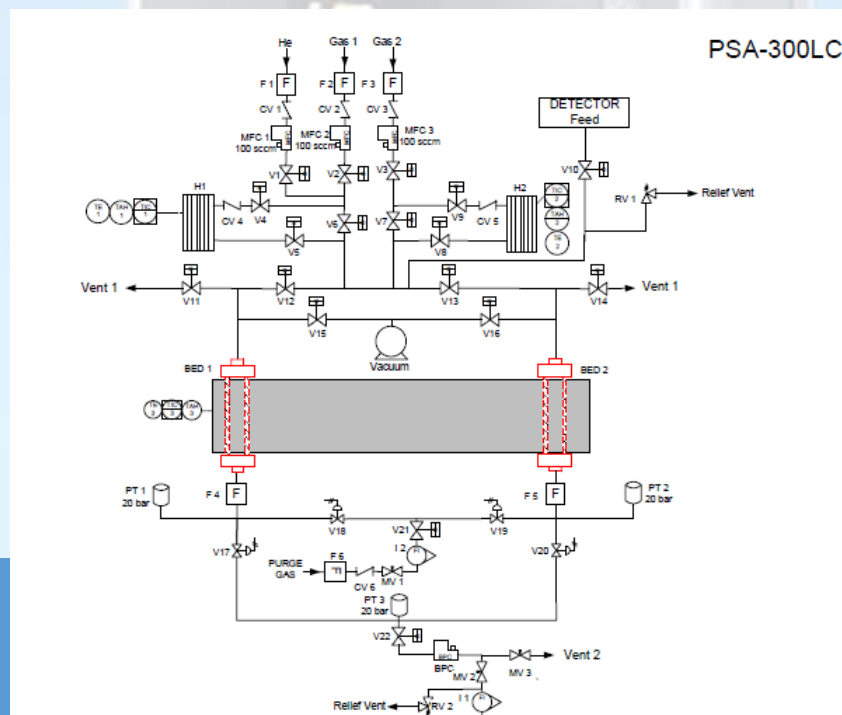
双床 PSA300LC 的气路设计图

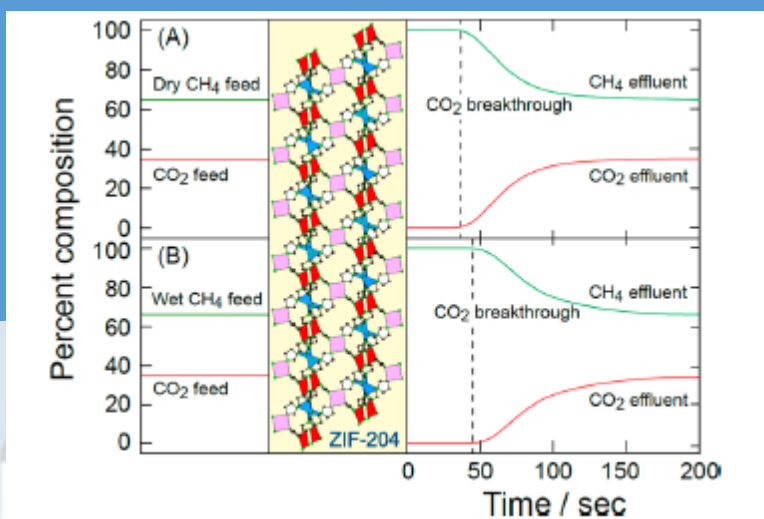


二元气体混合 CO₂/N₂ (A) 和 CO₂/CH₄ 通过填充 MOF-890 的固定床。穿透时间见短划线

Inorganic chemistry 2015 54 10065-10072

对于需要模拟生产过程中，气体带有水分的过程中，仪器可以将气体引入需要的测试湿气（Wet gas）。在气路中引入蒸汽发生器。



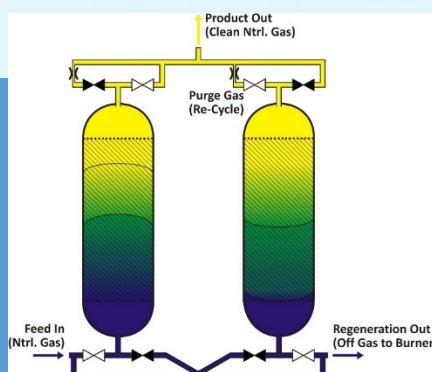


二元混合气体 CO₂ 和甲烷 (A) 和湿甲烷 (相对湿度 60%) (B) 通过 ZIF-204 固定床。穿透时间见短划线。

原文: Inorganic chemistry 2016 55 6201-6207

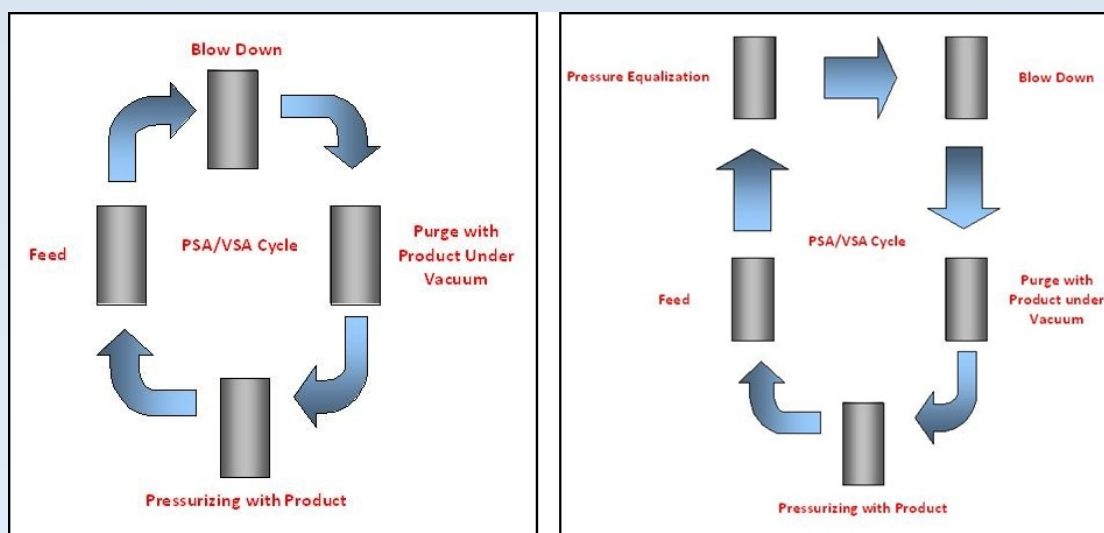
从实验数据可以看到，随着甲烷含水量增大，二氧化碳穿透床层的时间也相应增加。

对于需要深入评估研究吸附剂特性的仪器，我们不能仅仅知道气体吸附床的穿透时间，我们还需要知道在样品解压后，气体的脱附特性。以及样品脱附后，混合气体再次进入吸附床体的竞争吸附曲线。就是 PSA cycle 的过程。由于 PSA 气体分离是一个动态的过程，过程包括吸附 (Adsorption)，放压 (Blow down)，冲洗 (purge)，和充压 (feed) 等非稳态的循环步骤，各种传质过程同时进行。最典型的变压吸附循环过程是两塔四步的循环，并且最早应用于两塔变压吸附空分制氧过程。循环过程由充压、吸附、逆向放空和逆向冲洗四步组成，它是设计更复杂 PSA 过程的基础。因此我们需要至少两个固定床层进行连续的操作。一个固定床用于吸附过程，另外一个用于脱附过程。

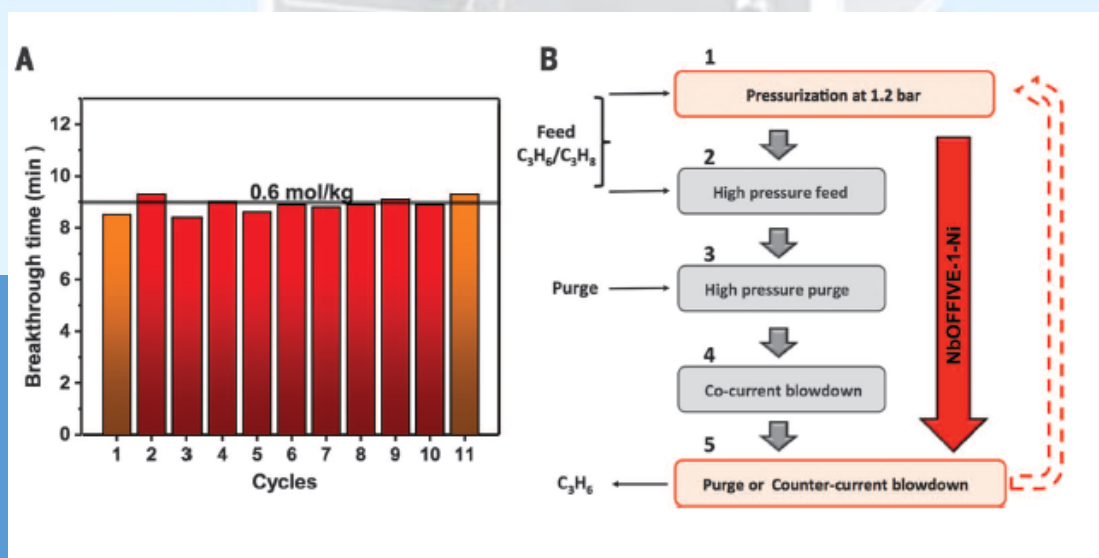


VPESA 循环:

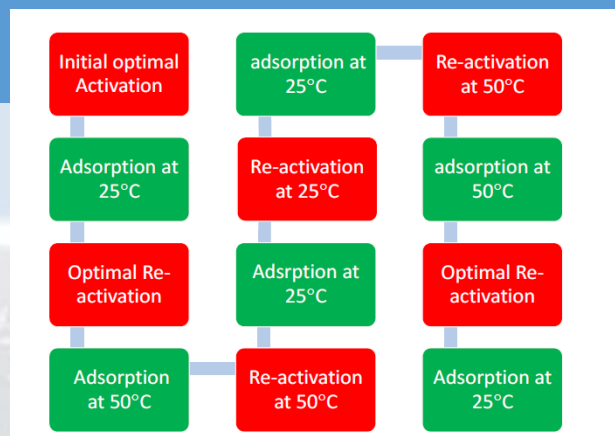
相对于 PSA 过程, 采用真空脱附的 VPESA 过程可以将一些单纯靠减压无法脱附的气体采用真空脱附。VPESA 循环一般由充压、吸附、抽真空解吸等步骤组成, 设备包含有真空泵、吸附分离塔、控制系统等。经过多年的改良尝试、发展以及实践检验, 逐步的, 以浅床层、多塔、多均、短的循环周期已经成为 VPESA 循环的主流技术。



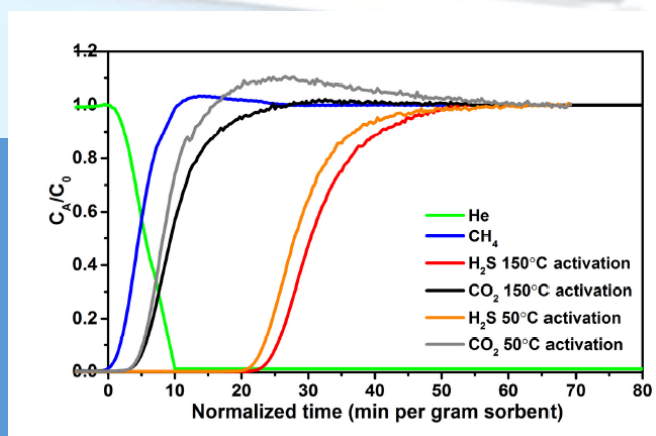
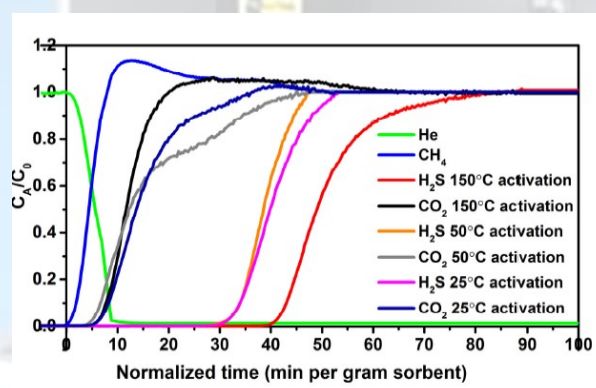
2016 年 M.EDDAOUDI 等人发表在 Science 的文章对他们合成的氟化 MOF 进行了丙烯/丙炔的吸附过程研究。



在丙烯/丙炔 50: 50 的比例条件下, 样品在 1 个大气压条件下, 室温的 CSRM 过程。作者用氦气为吹扫气体连续进行了 11 个循环过程。我们可以注意到不同 Cycle 下, 样品的吸附容量发生变化。



最近发表在 J.Materi.Chem A 2017 5 3293-3303. M. Eddaoudi 实验室测定了 MOF 材料对于不同组分下含有 H_2S 的炼厂气和天然气的进行纯化过程研究。采用双塔对于所研究材料进行了不同温度下的反复活化。反复吸附测定。



数据来源 J.Materi.Chem A 2017 5 3293-3303 supplement material

不同活化温度下，样品的穿透曲线时间显示的不同。

单纯的测定样品对于混合气体的穿透曲线，只能够单一的表征气体的分离特性。但是如果要更深入了解吸附的特性，我们还需要测定吸附剂的寿命，吸附剂的多次进行循环后的对于吸附气体动态吸附测定过程等特性。

