

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 15/00

[12] 发明专利申请公开说明书

B01J 20/18 B01J 20/34

C01B 7/13 C07C 53/08

C07C 51/47

[21] 申请号 99108465.9

[43]公开日 2000 年 12 月 27 日

[11]公开号 CN 1277885A

[22]申请日 1999.6.16 [21]申请号 99108465.9

[71]申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺斯

[72]发明人 S·库普拉希帕尼亚 B·C·斯拜尔曼

R·R·威利斯 J·D·谢尔曼

W·A·里特

[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 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 处理被碘化物污染的有机液体的方法

[57]摘要

本发明提供了一种用无机吸附剂代替树脂基吸附剂进行腐蚀性有机液体净化的方法。该方法涉及使用一种固体无机吸附剂,其包含富含二氧化硅的沸石分子筛与一种基本上不溶性多孔耐火无机氧化物粘合剂,所述沸石分子筛用碘反应性金属如银、汞、铜、铅、铈、钯或其混合物进行过阳离子交换。本发明还公开了废无机吸附剂的再活化和再生技术。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种处理被有害量的一种或多种碘化物污染的酸性有机进料液体的方法，该方法包括使吸附区中的酸性有机进料物流与一种固体无机吸附剂在有效地吸附碘化物并保持液体相条件的条件下接触，从而产生一种基本上不含碘化物的处理过的酸性有机液体，无机吸附剂包含富含二氧化硅的沸石分子筛与一种基本上不溶性多孔耐火无机氧化物粘合剂，所述沸石分子筛用银、汞、铜、铅、铈、钡或其混合物进行过阳离子交换。

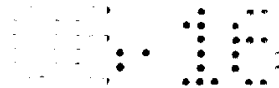
2、根据权利要求1的方法，其中，沸石分子筛为富含二氧化硅的沸石，其硅铝骨架摩尔比大于5:1。

3、根据权利要求2的方法，其中，沸石选自蒸气稳定化处理过的Y沸石、LZ-210、Y85和其混合物。

4、根据权利要求3的方法，其中，沸石为骨架硅铝比大于8:1的LZ-210。

5、根据权利要求1-4任一项的方法，其中，其中不溶性多孔耐火有机粘合剂选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铬、氧化硼、氧化钒、氧化镁和其混合物。

6、根据权利要求1的方法，其中，固体无机吸附剂包含疏水性、超稳定、并用银进行阳离子交换的沸石LZ-210，其硅铝摩尔比大于8:1；还包含二氧化硅、氧化锆或二氧化钛粘合剂，粘合剂的用量应使沸石的含量至少为吸附剂重量的70wt%，并且，其中，以元素为基准，交换的银的量为1-15wt%的吸附剂。



7、根据权利要求 1-4 和 6 任一项的方法，其中，酸性有机进料液体包含具有 1-7 个碳原子的羧酸和具有 1-10 个碳原子的烷基碘。

8、根据权利要求 7 的方法，其中，羧酸为乙酸，烷基碘主要是具有 1-7 个碳原子的烷基碘。

9、根据权利要求 7 的方法，其中，酸性有机进料液体的 pH 值为 2.5-5。

10、根据权利要求 1-4 和 6 任一项的方法，其中，吸附条件包括温度为 40-150℃，压力足以保持液相，LHSV 值为 0.1-10hr⁻¹。

11、根据权利要求 1 的方法，其中，吸附步骤继续直至发生碘化物穿透或将要穿透，然后，通过下述步骤进行再活化：从有机进料液体中排出吸附剂，使排出的吸附剂与一种银、汞、铜、铅、铊、钼或其混合物的盐溶液在离子交换条件下进行接触，直至通过离子交换将附加量的这种金属掺入。

12、根据权利要求 1 的方法，其中，处理过的酸性有机液体进行后处理步骤以基本上除去包含于其中的可溶性二氧化硅或氧化铝。

13、根据权利要求 1 的方法，其中，由吸附区回收的处理过的酸性有机液体进行如下的后处理步骤：使处理过的酸性有机物流与另一部分固体无机吸附剂接触，所述吸附剂具有包含于其中并为未交换形式的富含二氧化硅的沸石分子筛，或者用氢、氨、碱金属或碱土金属在有效地回收碘化物吸附步骤中释放的阳离子金属的条件下进行交换。

说明书

处理被碘化物污染的有机液体的方法

本发明涉及一种利用固体无机吸附剂物质处理被有害量的一种或多种碘化物污染的有机进料液进行处理的方法，所述吸附剂能够除去在欲处理液体物流的宽浓度范围内的有害化合物。更具体地说，本发明涉及采用无机吸附剂选择性地从常规涉及碘助催化剂的催化技术中产生的腐蚀性和危险性物料中除去有害的碘化物如烷基碘，所述吸附剂包含有富含束缚态二氧化硅的分子筛，该分子筛用选自银、汞、铜、铅、铈或其混合物进行阳离子交换。

在化学工业生产中，在许多应用领域采用碘和/或碘化物作为催化剂和/或助催化剂用于由低价值有机原料生产各种高价值有机物质。例如，US-A-3634531提出了一种用于使乙基苯进行氧化脱氢以生产苯乙烯的方法，该方法采用碘或溴化合物。该反应路线的主要问题是，在粗苯乙烯产物中存在 30-50wt. ppm 的有机碘化物形式的碘。当被有害量碘化物污染的粗苯乙烯产物进行随后进行的聚合或共聚时，会形成变色的产物，这在工业上是不能接受的。应当指出，在粗苯乙烯中痕量的烷基碘污染物会造成在后续聚合过程中催化剂失活。通过分馏的方法从粗苯乙烯中分离这些污染的碘化物的努力归于失败，其原因是，碘化物不稳定，从塔底的重产物中分裂，并形成有害量的碘，所形成的碘会被带入塔顶产物中，并通过进一步的反应使苯乙烯再一次污染，重新形成烷基碘化物。

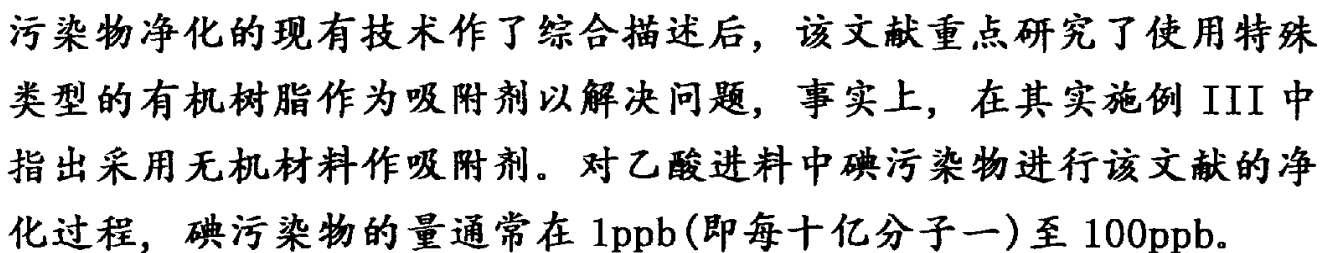
US-A-3658467 提出由采用正常或异常原子能反应器相关的气体物流中除去碘化物。该专利文献涉及的问题是从反应器环境中除去含放射性的碘物质，包括在正常反应器操作下进行或当燃料元素覆盖失

受的方式在液相装置中进行。

US-A-5075084 继续对含放射性甲基碘的气体物流的净化技术进行了研究，并重点研究了由业已提出的银交换沸石吸附剂可能导致的出人意料并有害的复合反应。该文献提出并试图解决的特殊问题更为具体，银交换沸石材料所催化的氢与氧间复合反应为放热反应，可能引起不希望出现的氢催化燃烧，导致对包括原子反应器在内的建筑产生有害的后果。按照该文献，通过加入重金属如铅至银交换吸附剂中可抑制这种不希望出现的副反应，在其实施例 3 中清楚地显示出在纯银交换的沸石中这种副反应可引起放热。该文献并未对本发明所提出的问题给出足够的关注，也未能指出富含二氧化硅的沸石用于净化腐蚀性液体有机介质，如其实施例所说明，仅仅暗示 X 沸石与 A 沸石的混合物可用作吸附剂，这在本发明中均不能接受。

US-A-4088737 进一步涉及在多步骤处理过程中从气体物流中除去放射性甲基碘，其中，初始气体净化处理步骤采用银交换的沸石，沸石的实例为 X 沸石。在碘除去后，再生和浓缩步骤涉及采用富含氢气的物流置于解吸条件下，经与气体接触排放吸附剂负载的碘，产生包含碘化氢的气体物流并用铅交换过的沸石处理含碘化氢的气体物流以浓缩吸附的碘化氢。沸石具体可为铅交换的 X 沸石。多步骤处理的优点在于，以铅交换的沸石对污染物料进行处理成本较低。另外，该文献并未涉及本发明所提出的问题，即被处理的介质为气体物流，用于处理的材料为低硅铝比 X 型沸石，其在本发明所要面对的腐蚀性环境中运行是难以令人满意的。

在 US-A-4615806 中，本发明所感兴趣的问题被局限于腐蚀性有机不含水液体介质用不希望数量的烷基碘污染，这种液体介质在液相中进行处理以除去基本上所有的不想要的碘污染物。如该文献所述，该文献所涉及的主要问题是采用一种方法来生产羧酸如乙酸，并使得产物物流中只有少量碘化物如甲基碘、碘化钠、碘化氢和己基碘。这些有机碘污染物均是公知会造成以后化学转化操作过程困难的污染物，并且还可能会污染加至被污染的乙酸物流中的其它物质。在对有关碘



不幸的是，除 US-A-4615806 之外，从液体溶液中除去有害的有机碘化物的问题并不像从气体物流中除去此类物质那样已进行了较深入的研究。与从含水或有机液体溶液中除去有机碘相关的现有技术仅在上述 US-A-4615806 中有概括描述，该文献指出，与采用用碘活性金属如银交换的“凝胶”型树脂相关的教导是公认且著名的。在该文献中，给出了一种从有机溶液中除去有机碘的新方法，该方法基本上依赖于采用大网络强酸性树脂这一概念，所述树脂在有机介质中是稳定的，该有机介质负载有欲除去的有机碘化物，进而，通过阳离子交换可假定至少 1% 的活性中心转化为银或汞。在该文献中采用大网络树脂是现有技术的一大进展，现有技术通常采用凝胶型离子交换树脂。该文献还在工业化程度上取得某种程度的成功，克服了树脂基本上公知为在置于有机介质中会“膨胀”或变化尺寸（即允许高达 50% 的变化率）的有机材料，这使吸附剂床设计非常难。另外，现有技术的缺点是在相当温和的条件下也会分解，进而，有可能受到在腐蚀性有机液体中试剂的进攻，从而常常会导致发现其成为污染的有机碘溶解的工具。与采用树脂作为吸附剂又从有机溶液中除去含碘物质相关的另一个缺点是，这些材料的操作温度受到树脂开始分解或发生有害的结构变化的限制，其原因是由于在高温下软化并且强度降低。通常，树脂在约 100-200 °C 的相当低的温度下会分解，其机理是，与树脂相关的基本网络结构以及阳离子交换中心遭到破坏。例如，该文献优选采用的树脂为一种“强酸性”型阳离子交换树脂，其基本上是由碘化的苯乙烯与二乙烯基苯共聚物构成的。在相对较低的温度条件下，在该类型树脂的酸性交换中心是公知的可能进行酸催化脱碘酸基反应，该反应会导致金属阳离子释放阳离子以及有害的含硫化合物进入来自处理步骤的馏出液。这些物质又可能干扰下游反应，其中，来自碘处理步骤的馏出液进一

步用于化学处理。仔细阅读该文献发现，未公开任何再生或再活性方法，其原因是，这些步骤无疑将必须在相对较高的温度下进行，大网络树脂如不发生显著降解将难以承受。

本发明所要解决的问题是提出一种用于 US-A-4615806 所述处理装置的无机吸附剂，这种无机材料将基本不受温度的限制、有受化学暴露的限制，也不存在与用于现有技术中常规有机材料的物理膨胀问题。

现有技术中公开了许多采用沸石型吸附剂的技术。具体说来，可参见 US-A-4615806 (第 6 栏，第 36 行至 49 行)，在该文献中采用了银交换的沸石，其特征是其为 1/16 英寸的 Linde5A 颗粒状物，对这种沸石在由腐蚀性乙酸液体物流中除去碘化物进行了测试，发现由吸附剂连续进行操作提取出银，并在处理过的流出物中发现了淡黄色沉淀。沸石材料所给出的这种令人失望的结果的确值得注意，现在，我们发现，在 US-A-4615806 中精确描述的适用于沸石分子筛的适宜的无机吸附剂可用于这种腐蚀性环境，所述分子筛已用适宜的阳离子材料进行交换，这种阳离子材料可与碘和含碘化物在相对温和的条件下反应，条件是，沸石材料是富含二氧化硅的材料，其粘合有基本上不溶性粘合剂材料。更具体地说，我们的发现与以下我们了解的事实有关，即适宜的无机溶剂对上述关联的问题可采用包含硅铝比高于沸石分解点的沸石分子筛，所述沸石分解是在被处理的腐蚀性有机液体中观察到的。就与沸石相关的硅铝比而言，当然会提及骨架硅铝比，其是用于表征沸石的基本的三维结构的特征。我们还发现，能使沸石在腐蚀性有机环境中如存在乙酸时在除去碘的表面上满意进行运行的骨架硅铝比并不是沸石类型的主要作用，而相当大程度上取决于骨架比，只要所述比值足够高即可。简而言之，我们发现，骨架比值大于 5:1 将得到优良的结果，当硅铝比值为 6.5:1 时可获得更好的结果，而当该比值为 8:1 时，则可得到特别优异的结果。进而，我们出人意料地发现，这种富含二氧化硅的吸附剂只需经过相当简单的过程即可再活化，当需要时可在高温下再生。

本发明基于以下发现，沸石分子筛能够从腐蚀性有机溶液如乙酸生产过程中得到的有机溶液中除去有机含碘化物，但要求骨架硅铝比设置得足够高以防止将有害量的氧化铝浸入馏出物物流中。因此，本发明的一个目的是提供一种无机吸附剂，这种吸附剂在用于纯化有机物流的环境中是稳定的，所述有机物流被有害量的碘或含碘化物污染。本发明的第二个目的是提供一种再活化沸石吸附剂的方法，所述沸石吸附剂已在碘化物除去装置中使用过。本发明的另一个目的是提供一种有机碘选择性吸附剂，该吸附剂在与有机化学工业采用碘助催化剂生产的有机溶液相关的腐蚀性环境下是稳定的。本发明的另一个目的不仅提供一种无机碘选择性吸附剂材料，这种吸附剂材料在与有机化学工业采用碘助催化剂生产的有机溶液相关的腐蚀性环境下是稳定的，而且还提供了一种通过高温处理可再生的无机吸附剂，这种高温处理可设计为分解碘化银物质，据认为所述碘化银是由于采用高温解吸物流以除去有害量的通常为碘化氢形式的碘物质的吸附或化学吸附步骤形成的。

在本发明的一个实施方案中，提供了一种处理被有害量的一种或多种有机或无机碘化物污染的酸性有机进料液体的方法，该方法主要包括使进料物流与一种固体无机吸附剂在有效地吸附碘化物并保持液体相条件的条件下接触，从而产生一种基本上不含碘化物的处理过的酸性有机液体。用于此实施方案的无机吸附剂的特征在于采用富含二氧化硅的沸石分子筛与一种有机液体不溶性多孔耐火无机氧化物粘合剂的组合，所述沸石分子筛与碘反应性金属如银、汞、铜、铅、铈、钍或其混合物进行过阳离子交换。无机吸附剂以粘合形式使用以提供适宜用于固定床系统的粒径，其中，压力降考虑要求使用相对较大尺寸的物质。

在优选的实施方案中，用作无机吸附剂的沸石分子筛为大孔沸石（即 0.6-0.8nm），其选自蒸气稳定化处理过的硅铝骨架摩尔比大于 5:1

的 Y 沸石、LZ-210、Y85 和其混合物。

在特别优选的实施方案中，本发明提供了一种用如前所述的无机吸附剂处理酸性有机进料液体的方法，其中，固体无机吸附剂包含：疏水性、超稳定、并用银进行阳离子交换的沸石 LZ-210，其硅铝摩尔比大于 8:1；还包含二氧化硅、氧化锆或二氧化钛粘合剂，粘合剂的用量应使沸石的含量至少为吸附剂重量的 70wt%，并且，其中，以元素银为基准，交换的银应足以提供 1-15wt% 的吸附剂。

另一方面，本发明提供了一种如前所述吸附步骤与再活化步骤的组合，所述再活化步骤是在失效吸附剂已发生穿透(breakthrough)或要发生穿透时进行的。再活化步骤主要涉及将与有机进料液体接触的失效吸附剂排出，然后，使排出的吸附剂与一种银、汞、铜、铅、铈、钯或其混合物的盐溶液在离子交换条件下进行接触，直至通过离子交换将附加量的这种金属掺入。

按照本发明的另一个实施方案，如在第一种实施方案中所述由碘吸附步骤回收的失效的固体吸附剂进行再生，再生过程包括用包含氢气或氢气与惰性气体的气体物流在再生条件下进行处理，所述再生条件包括 350-600℃，产生一种包含碘化氢的气体流出物物流和一种已消耗了碘的固体吸附剂，这种固体吸附剂适用于在处理后再在吸附步骤中再次使用，以使包含于其中的碘反应性金属恢复其活化状态。

本发明方法的原料可为任一种被一种或多种有机碘化物污染的有机物料。通常，这些有机物料是采用碘或碘的有机或无机化合物促进或催化工业化过程中特定合成反应中产生的。本发明中所述在各种反应中采用有机碘化物作为助催化剂已广泛公开于文献中，特别是其用于各种有机物质的氧化脱氢反应以制备相应的不饱和化合物过程中。本发明最大限度涉及的应用情形是公知的采用有机碘化物作为助催化剂或促进剂用于醇的催化羰基化反应以制备相应的羧酸反应。US-A-5576458 讨论了烷基碘作为助催化剂或促进剂用于有机羧酸的合成，

详细过程在本发明中不再重复。与本发明最相关的情形下，甲基碘被用作辅助促进剂，用于由甲醇采用一氧化碳作为羰基化试剂合成乙酸。通常，优选采用本发明来纯化 2-5 个碳原子的有机羧酸中的碘污染物，如乙酸、丙酸、丁酸和戊酸。有机溶液中存在的有机碘通常为具有 1-10 个碳原子的烷基碘。即使甲基碘可用作助催化剂用于合成反应，其它烷基碘也会在反应过程中作为副产物产生，并会发现它们作为污染物进入产物物流中。某些低沸点的有机和无机碘化物可采用简单技术如蒸馏法由产物羧酸物流中除去，所述蒸馏法是有机酸合成工厂中常规采用的加工技术。本发明最感兴趣的情形中，有害的烷基碘将集中于 C_1 - C_7 范围，其主要原因是，这些物质在某种程度上可与羧酸物流共沸，而蒸馏是初步纯化步骤。由本发明处理的物流中存在的烷基碘的量可为 10-1000ppb，更典型的是，烷基碘的浓度小于 100ppb 碘，以元素为基准计算。进料物流也可包含大量的水，这是因为，在产生由本发明方法纯化的物流的合成介质中存在水。通常，水的含量为 10ppm 至水在所述有机介质中的溶解极限。当进料物流是由乙酸合成得到的时候，预计所包含的水将为 50-5000wt. ppm，在典型的操作模式中，常规工业生产物料预期约为 1000wt. ppm。我们相信，当水含量保持在 1-1000wt. ppm，优选 5-500wt. ppm 时，纯化处理技术将得到最好的结果。在某些时候，采取公知的步骤对原料进行干燥使其水含量达到所需范围。而就可能存在于进料中的其它污染物而言，最好减少其含量，我们相信，应采取适宜的步骤以从进料物料中除去这些污染物，如各种醛和醛污染物，众所周知，它们会还原对碘具有反应性的金属离子(如银离子)。在吸附剂中交换金属的元素状态据认为对本发明的吸附过程具有较小的活性，并且，并不希望在进料中存在还原剂。虽然本发明致力于从腐蚀性有机物流中除去有机碘化物，但是，这并不意味着可排除某些无机碘化物存在于进料物流中，如碘化氢和各种碘的无机盐。这些物质通常将会存在，尽管含量均很小，它们也被本发明的碘净化技术所吸附。如 US-A-4615806 所教导的那样，大多数从乙酸溶液中除去的碘化物是己基碘，其被认为通常会分馏进

入最后的乙酸产物中。

对进料物流定义进行讨论的另一个因素是其 pH 值。在大多数情形下，当涉及被碘化物污染的有机羧酸的净化过程时，有机溶液的 pH 值范围为 2.5-5。这种较低的 pH 值条件据信是现有技术未能采用无机吸附剂用于净化这种类型物流的主要原因。本发明的碘纯化技术的基本特征是能够在低 pH 值有机液体中工作，而无需处理有机物流产生附加污染。

当实施本发明方法的有机进料物流包含碘化氢和/或其它无机碘化物，并且其含量大于 100wt. ppb(以元素碘表示)时，本发明包括对进料物流进行预处理步骤以消除这些过量的无机碘化物。US-A-5576458(第 9 栏最后一段)中，提出采用预纯化步骤，并涉及使用选择的反应(即 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$)，以除去不希望数量的无机或有机碘化物，特别是不希望数量的碘化氢。按照该现有技术的教导，包含过量碘化物的进料物流在蒸馏塔中与足量的甲醇接触，以进行甲醇与碘化氢间的反应，产生甲基碘和水。这种无机反应在本领域技术人员公知的条件下进行，在蒸馏塔中进行操作以使得产物甲基碘和水从塔顶部除去，而从塔底部除去含小于 100ppb 碘化氢的的有机物流。在本发明的多数实施方案中，特别优选将形成的包含塔顶馏出物的甲基碘循环至羧酸合成区以提供附加甲基碘来源，从而，保存了一定量的新鲜甲基碘试剂，而这部分试剂本来必须加入以使合成反应进行。

另一种属于本发明范围之内的选择性预处理步骤如 US-A-4615806 第 5 栏第 34 行所述，其中，采用在预接触步骤中采用含碳物质以在碘处理步骤之前从进料物流中除去碘化氢和痕量的碘。在此过程中特别有效的含碳物质是包括活性碳、木炭、骨炭、褐煤等在内的含碳物质，它们可用或不用各种已知的碱金属或碱土金属试剂进行浸渗以增加无机碘化物的化学吸附能力。这种用含碳物质进行的预处理步骤的操作条件包括：反应时间应足以从进料物流中除去有害量的无机碘化物，特别是碘化氢，以使本发明的处理可节约用于吸附或化学吸附有机碘化物的反应位置。当然，本发明的范围包含 HI 反应预处理

步骤与含碳物质预接触步骤的组合。这种特定的组合处理过程通常可以任意次序进行，但优选首先使过量的碘化氢与甲醇反应，然后再用含碳物质进行处理以制备加至本发明有机碘化物处理过程的物流，该物流将包含基本上小于 100wt. ppb 的碘化物，优选小于 50wt. ppb，以元素碘为基准计算。

按照本发明，将形成的含有有希望含量的有机碘化物的有机液体进料物流与一种无机吸附剂接触，该吸附剂包含富含二氧化硅的沸石分子筛，这种分子筛已用一种与有机碘化物反应性的金属进行了阳离子交换，并通常以颗粒状物、小粒或挤出物形式使用，该吸附剂还采用基本不溶性（即在所处理的有机物流中基本不溶）的多孔耐火氧化物作为粘合剂。与本发明的无机吸附剂的接触过程以以下的反应/吸附条件下进行，即应足以使有害的碘化物吸附或化学吸附而不会对其它存在于进料物流中的有机物质有不利影响。尽管不受下述解释的影响，但据信，在本发明的处理步骤中进行吸附/化学吸附反应的反应机理基本上涉及有机碘化物分解反应，即其分解为相应的不饱和烃和一分子的碘化氢，其然后再以相应的金属碘化物的形式吸附于吸附剂物料的活性位置上。这种通过分解反应产生的不饱和烃通入流出物中，在此形成了产物物流的痕量梯度，通常为 C_2-C_8 烯烃化合物，或烯烃与其它进料物流中的成分的反应产物。

本发明的新型无机吸附剂材料的关键成分为本发明所采用的富含二氧化硅的沸石分子筛。术语“富含二氧化硅”是指沸石具有足够的硅铝骨架比，该比例使得其不受与构成本发明进料物流的温和或腐蚀性有机物流进行接触或延长接触而产生的不利影响。更具体地说，这意味着，所述沸石能经受包含低 pH 值乙酸溶液的常规进料物流而不会释放出有害量的氧化铝或其它成分进入流出物物流中。为测量本发明“富含二氧化硅”的需求是否得到满足的简单实验是，是否所述具体的沸石可与乙酸的纯溶液在 10-200℃ 下接触 24 小时而不会有沸石中的骨架氧化铝的明显溶解。这种溶解的氧化铝通常显示出为一种浑浊的沉淀，出现在纯乙酸溶液与沸石材料接触期间的流出物中。我们发现，采

用硅铝骨架比大于 5:1 可得到非常好的结果, 而当该值大于 8:1 时, 则非常优异。当然, 可以就地制备所需的“富含二氧化硅”沸石, 即首先使沸石材料置于进料物流中足够长一段时间以浸出足够的氧化铝使体系对进料物流的酸性环境稳定; 但是, 这种过程并非本发明的优选实施方案。当然, 最后这种就地处理过程必须以这样一种方式进行: 当材料浸出至其再置于乙酸进料物流中稳定时沸石, 沸石具有对碘化物具有反应性的金属进行阳离子交换的活性。

就用于本发明的沸石的类型而言, 众所周知, 用于吸附活性目的时基本上包含三种沸石类型, 它们是根据连接在一起形成开孔的四面体分子的数目归类的, 由 8、10 或 12 个四面体建筑块单元连接在一起可形成 8、10 或 12 元环开孔。可用于本发明包含 12 元环分类的沸石是 Y 型八面沸石结构、丝光沸石、L 型、 ω 型、ZSM-12 型和 β 型。可用于本发明包含 10 元环孔尺寸分类的沸石是 ZSM-5、ZSM-11、镁碱沸石、ZSM-23 和某些包含少量但也是重量量的氧化铝的硅质岩材料。特别应指出的是, 包含具有 8 元环开孔的 A 型分子筛(如 US-A-2882243 所述)并不包括在本发明的范围之内, 其主要原因是, 其通常不能以富含二氧化硅的形式得到。类似地, 还需指出, X 型分子筛也不包括在本发明的范围之内, 因为这种分子筛富含氧化铝, 不能制成富含二氧化硅的材料以经受酸性环境。ZSM-5 在 US-A-3702886 中定义, 其合成过程可作为本发明的参考。ZSM-11 在 US-A-3709979 中定义, 其合成过程可作为本发明的参考。ZSM-23 在 US-A-4076842 中定义, 其合成过程可作为本发明的参考。硅质岩材料在 US-A-4061724 中定义, 其详细过程可作为本发明的参考。而就用于本发明的 Y 型沸石而言, 其在 US-A-3130007 中有详细定义, 其合成过程和结构等均可作为本发明的参考。丝光沸石为天然含硅沸石, 其同时具有 12 环开孔和 8 环开孔, 但 12 环开孔是本发明主要感兴趣的部分。丝光沸石的结构与性质在下述文献中有述: 沸石分子筛, Donald W. Breck(John Wiley and Sons, 1974), 122-124 页和 162-163 页, 提及了对该材料有关结构与合成的其它信息。 ω 沸石在 US-A-4241036 中定义, 其结构、组成及合成方法

等进一步的信息也在该文献中提及。就 ZSM-12 沸石而言,其主要特性专利为 US-A-2832449,其也给出了有关结构、组成和合成方法方面的详细信息。 β 沸石在 US-A-3308069 中定义,其也给出了有关结构、组成和合成方法方面的详细信息。考虑所有这类具有 10-12 个环开孔的富含二氧化硅的材料,优选采用具有 Y 沸石结构的那些,将它们进行改性以达到本发明所需高硅铝骨架比要求。在本发明中,该比值大于 5:1,特别优选大于 8:1。特别优选的是通过蒸气稳定化处理、化学处理或同时采用这两种方式处理而改性的 Y 型沸石。Y 沸石的蒸气稳定化处理通常包括将氨型或氢型 Y 沸石原料在相当高的温度(通常高于 500℃)下,在蒸气存在下进行煅烧。通常,在这种蒸气煅烧过程后,采用一种或多种附加的氨离子交换过程,然后,再进行附加的蒸气煅烧处理,直至形成的沸石的钠含量降低至小于 0.5wt%,以氧化钠计算。US-A-3929672 给出了优选用于本发明的蒸气稳定化处理过的 Y 沸石。第二种本发明感兴趣的改性 Y 沸石类型是所谓的 LZ-210 沸石,通过化学处理以增加沸石中的硅铝骨架比,即采用所谓的第二种合成技术,通过选择性地用二氧化硅四面体单元替换氧化铝四面体单元。沸石 LZ-210 在 US-A-4503023 中进行定义,并给出了通过化学处理由常规 Y 沸石进行合成的其它信息。优选用于本发明的 LZ-210 沸石的硅铝比为 5-20。最后一种特别适用于本发明的改性 Y 沸石为 Y-85,其是经过蒸气稳定化处理和化学改性处理的 Y 沸石,其制备过程完全公开于 US-A-5013699,该文献也公开了有关其合成等详细信息。即使优选用于本发明的沸石材料为化学和/或蒸气改性的 Y 沸石材料,最佳实施方式是采用 LZ-210 型材料,因为发现这类材料可以得到最佳的结果。在 LZ-210 型材料中,优选采用硅铝骨架比至少为 5:1 的材料,而该比值大于 8:1 时可得到最优结果。因此, LZ-210 沸石是疏水性、超稳定的沸石材料,最适合本发明使用。

用于本发明的富含二氧化硅的沸石分子筛必须通过适宜的离子交换过程用任一种公知的对烷基碘具有反应性的金属材料进行活化。现已发现,与银、汞、铜、铅、铊、钼的盐或其混合物进行离子交换可

对烷基碘化学吸附和/或吸附过程有优良的结果。将如前所述含钠、氨或氢离子的分子筛原料转化成适用于本发明的活性形式的方法在本领域技术人员公知的。上述引证的金属的任何一种水溶性盐可用于离子交换过程，条件是所选取的盐在水中应能充分溶解。当然，众所周知，如果盐的溶解度能达到要求，也可采用非水有机介质。乙酸盐、硝酸盐或卤化物盐通常用于离子交换过程以便利将所需金属阳离子引入分子筛中。通常，离子交换过程这样进行：在适宜的阳离子交换条件下，通常为室温和大气压下，使未交换的分子筛与欲交换的金属盐的适宜溶液进行接触而使金属离子进入分子筛。如果需要的话，可重复足够多的次数以使富含阳离子的溶液供给分子筛，以达到所需阳离子物质的负载要求。在某些时候，可有利地在阳离子交换处理之间对材料进行干燥和煅烧，以实现所需阳离子高度渗透进入分子筛材料中。在离子交换步骤之后，优选将交换过的材料在 70-400℃ 下干燥几小时，以除去离子交换溶液并使沸石活化。通常，优选使沸石分子筛负载上足量的阳离子以达到吸附剂具有 1-15wt% 的阳离子交换过的材料以金属阳离子存在，以元素为基准计算。最佳的结果通常是达到 8-12wt% 所需金属阳离子负载于吸附剂材料上。对本发明碘化物净化技术的大多数情形而言，最优选银阳离子交换过的吸附剂材料。银在沸石材料上的必要含量通常可通过使沸石材料与乙酸银和/或硝酸银的水溶液接触足够长一段时间以使沸石材料吸附上必须量的银阳离子。形成的阳离子交换过的材料通常在 100-200℃ 下干燥，然后直接用于本发明的方法中。应当指出，上述特征的离子交换过程可直接施加至沸石粉末上，然后再形成适用于填充床系统的大颗粒，如颗粒状物或挤出物或球，或者，可以使沸石材料与粘合剂组合，这是碘化物除去过程中实际采用的。优选的操作方式是在其结合成适宜用于固定床系统的较大尺寸的颗粒时将金属阳离子材料掺入本发明吸附剂的沸石组分中。通常，用于本发明的分子筛颗粒的结晶尺寸为 0.1-6 μm ，但这些结晶通常会附聚成 10-20 μm 的粉末颗粒。与此相对照，用于固定床的颗粒尺寸为颗粒的粒径 800 μm 至 3200 μm 或更高。通常，优选粒径为 1600 μm

的颗粒用于本发明，虽然精确的颗粒尺寸并不关键。唯一的要求是，当颗粒放置在固定床系统中时，穿过床层的压降应适于进行工业化操作。

在现有技术中描述了许多种方法用于组合粘合剂材料与分子筛以制备适于本发明的大粒径颗粒，并且这种颗粒应具有足够的压碎强度，以使它们在所考虑的碘化物纯化过程中不会破碎。当然，应选择的粘合剂材料应不以显著的程度溶于加至将本发明处理步骤中的腐蚀性有机液体中。业已发现，当粘合剂材料进行如下的选择时可得到最佳的结果：即粘合剂材料基本上不溶于待处理进料物流中，“不溶”是指在碘化物吸附条件(具体在本文中为 100 小时)下，在乙酸溶液通过吸附剂颗粒后，流出物中的粘合剂材料的量小于 10ppm。该初始 100 小时时间提供了吸附剂材料稳定化并达到其最终开始运行组成的合理时间。

可用于制备本发明碘化物吸附剂的粘合剂材料为氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铬、氧化硼、氧化钒、氧化镁或其混合物。氧化铝不是优选的粘合剂，其仅能满足短时运行要求。考虑到易于获得及较为经济，用于本发明的吸附剂的最优选粘合剂为二氧化硅。富含二氧化硅的沸石分子筛与粘合剂材料的成型附聚物的形成可按照本领域公知的技术完成。一种优选的技术中，附聚步骤可由挤出过程完成，其中，足量的沸石粉末与目标量的粘合剂掺混，将形成的混合物再与足量的水和胶溶剂掺混，以形成一种凝胶或捏塑体，然后可采用本领域技术人员公知的技术将其挤出。由该过程形成的挤出的颗粒状物通常具有圆柱形截面，虽然可形成各种形状的截面，其减小了污染物进入吸附剂的大孔中的总扩散路径。特别优选用于吸附过程的颗粒状物的类型是挤出的三叶形材料，其具有 3-叶截面形状。粘合剂材料与沸石材料的粘合也可通过采用本领域技术人员公知的技术形成球形珠粒完成。形成的珠粒基本上球形，或者它们可为椭圆形或任何其它所需形状。通常，挤出物或珠粒或颗粒状物的形成是在形成步骤中完成的，具有足够强度的“生”颗粒进入随后的煅烧步骤，该步骤

使粘合剂定型并使分子筛活化。应当指出，分子筛可与如前所述的金属成分进行预处理，虽然优选的过程是在分子筛粉末被粘合成所需附聚物后再进行交换。适用于本发明的将生颗粒转化成最后的颗粒的煅烧步骤可在足以使粘合剂定型的温度下进行，通常为 450-700℃，优选 600-650℃。用于制备本发明吸附剂的粘合剂材料的用量通常小于最后制品的 30wt%，优选为 15-25wt%，以相应的氧化物计算。即，优选的吸附剂应包含至少 70wt% 的沸石分子筛，更优选包含 75-85wt% 的分子筛。未交换的吸附剂的其余成分为粘合剂材料。当然，在考虑所有三种成分时，进入分子筛的金属成分的交换会降低分子筛与粘合剂在吸附剂中的相对比例。

用于在本发明的处理步骤中形成球形吸附剂聚合物的优选方法是公知的“油滴”技术。该过程在 US-A-2620314 中有详细描述，主要包括形成一种粘合剂或载体材料的适宜的溶胶，将其用作悬浮活化沸石材料的基质。

在上述用于本发明吸附剂材料的优选粘合剂中，适宜制备酸性水溶胶，其可采用温度活化基类型的胶凝剂 (US-A-2620314 提出) 进行凝胶。这必然暗示出，溶胶应为微酸性以通过温敏胶凝剂如六亚甲基四胺 (HMT) 进行凝胶，所述 HMT 为一种优选的上述专利所提及的温度活化胶凝剂。当然，必须认识到，在二氧化硅溶胶的情形下，常常不必使用胶凝剂以使溶胶进行凝胶。这些二氧化硅溶胶中的一些是公知的，其仅由于温度变化而进行凝胶，并且，这种类型的球形成过程也在本发明的范围之内。可用于形成二氧化硅粘合剂的二氧化硅溶胶的类型为以具有分散于其中的胶态二氧化硅颗粒的水溶胶或有机溶胶形式商购。事实上，在许多情形下，当采用硅溶胶时，不必使用胶凝剂或进行实质上的热处理以转化溶胶成适宜的凝胶，这是考虑到以下事实：当硅溶胶与如前所述的富含二氧化硅的分子筛掺混时，硅溶胶将足以形成粘性混合物，这种混合物可通过控制干燥成适用于本发明适宜尺寸的所需颗粒而进行附聚。为用硅溶胶进行油下滴，优选采用由使用酸加成技术生产的转化二氧化硅溶胶以及碱性胶凝剂如脲与 HMT 的混

合物。当氧化锆粘合剂用于油滴制备过程时，优选的酸性溶胶为羟基氯化氧锆和脲。当二氧化钛用于油滴过程时，优选酸性溶胶为氯化氧钛和脲。

所有这些用于形成粘合剂与富含二氧化硅分子筛的附聚物的公知技术的重要特征是，与粘合剂的相互作用以这样一种方式进行：溶胶颗粒不应明显阻塞分子筛的孔。正如公知的那样，这种现象被称为“粘合剂堵塞”，其可引起粘合剂与进入分子筛活性中心的有机碘化物相互干扰。在某些情形下，在形成附聚物之前，可能有必要向分子筛与粘合剂的混合物中加入一种惰性稀释剂材料，这种材料的尺寸通常略小于分子筛粉末，这种稀释剂的作用是经与粘合剂的相互作用而作为桥联物质，因而保护沸石的孔系统。用作添加剂以防止粘合剂堵塞的典型惰性稀释剂为非胶态二氧化硅和某些耐低 pH 值的粘土。当然，本发明的基本特征在于，在所有情形下，粘合剂的化学特性与富含二氧化硅的分子筛以及待处理的有机溶液的腐蚀性能相匹配，从而如前所述，分子筛与粘合剂材料均基本不溶于待处理的酸性有机物流中。不考虑具体的附聚物形成方法，在各种情形下制得的颗粒均在相对较低的温度在 80-150℃ 下干燥几小时，然后在干燥空气中于 450-750℃ 下煅烧，在大多数情形下，优选在 600-650℃ 下煅烧。

按照本发明，包含碘化物污染物的有机液体物流与一种吸附剂接触，所述吸附剂包含了富含二氧化硅的沸石分子筛，该分子筛含有与含碘化物的有机物质反应的金属阳离子，吸附剂还包含了基本上不溶性的多孔耐火无机氧化物粘合剂，其选自如前所述物质。优选的是，在吸附剂颗粒成形后，将与含碘化物的有机物质反应的活性金属加至形成的吸附剂颗粒中，从而避免在形成附聚物过程中有价值的金属成分的损失。如前所述，优选采用银、汞、铜、铅、铈、钡的可溶性盐或在某些时候这些金属盐中一种或多种的混合物对分子筛中的活性中心进行离子交换。正如本领域技术人员公知的那样，所述阳离子交换过程通常在室温及大气压下进行，完成交换的驱动力是由溶液进入占据阳离子交换中心物质的金属成分的浓度梯度。同样，众所周知，可多

次进行这种阳离子交换步骤以使所需浓度的金属成分积聚在吸附剂中。当所需量的金属成分掺入附聚物中时，将形成的吸附剂在 100-300℃ 下干燥几个小时，然后进行选择性煅烧步骤以使吸附剂以其最后形式定型并活化。选择性煅烧步骤可在干燥空气中于 400-700℃ 下进行几个小时，必须对富含二氧化硅的沸石材料的结晶结构小心，以确保不会有大量的结晶结构因置于高温下而破坏，并且，应选择所采用的温度以使富含二氧化硅分子筛中交换的金属阳离子不会受到影响。通常，由于要进行选择性煅烧步骤，优选减少或消除来自吸附剂环境的有害量的蒸气。也就是说，优选不仅进行干燥步骤也要进行选择性煅烧步骤，使得不会有水分被加至进行煅烧和定型的吸附剂环境中。

优选用于本发明的碘化物吸附步骤的吸附条件是本领域技术人员公知的，压力应足以保持液相溶液，在大多数情形下，压力为 1-10 个大气压（即 101-1010kPa），温度应足以使污染物与吸附剂中的活性中心进行适宜作用，通常为 20-350℃，优选 40-150℃。应当指出，本发明的特征是，与现有技术的树脂基吸附剂相比，本发明可在高温下成功进行，这是因为，本发明的各成分均为无机材料，当将它们置于高温下时，它们能够耐受通常伴随有机物质的降解。适宜的液体小时空间速度（“LHSV”）为 0.5-1.5hr⁻¹，优选 1-10hr⁻¹。正如本领域技术人员公知的那样，LHSV 是这样测量的：将加至含吸附剂的区域中的液体进料的小时流速除以包含于吸附区中吸附剂床的体积，得到一个数值，其与在吸附剂中的停留时间成反比。

还包含在本发明范围之内的是，取来自吸附区并基本上排除了有害的含碘化物的污染物的流出物(即，优选碘化物的含量小于 10wt. ppb，特别是小于 5wt. ppb，以元素碘计算)，将这种流出物流经第二个吸附剂床，该床包含富含二氧化硅的沸石分子筛，所述吸附剂未用碘化物活性金属进行阳离子交换(即未交换形式)，该床将起保护床的作用，回收或“捕集”在碘化物除去步骤中存在于碘化物吸附剂中的金属阳离子，并且在吸附或化学吸附步骤中，由于乙酸中的氢离子替换而释放入流出物中。该过程将确保在吸附步骤中从吸附剂中释放的任

何活性阳离子金属被捕集并保留在系统中而不会污染最后的产品物流。虽然在该过程中可使用现有技术的未交换的有机吸附剂(特别是US-A-4615806所述未交换形式的大网络强酸性阳离子交换树脂材料),但优选采用本发明的未交换形式的无机吸附剂。当然,本发明的范围还包括周期性地反向流过两个床系统以冲洗包含对碘化物具有反应性的金属阳离子的活性物质转移区,由一个床至另一个床,从而使它们继续进行主要的反应,包括吸附和/或化学吸附有机碘化物至活性交换金属如银上。本领域技术人员均很了解这样的二床系统的操作方法。

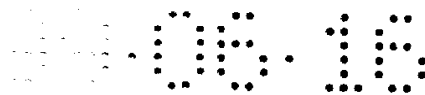
本发明还令人惊奇地发现了有关废吸附剂的再活化方法,当吸附剂置于足够量的有害碘化物中以至碘化物会穿透而进入流出物物流中。业已发现,可以这样进行吸附剂的再活化:将吸附剂从物流中取出,使其与另一部分碘反应性金属成分进行附加离子交换步骤,从而至少吸附剂中的一部分活化金属中心得到再次建立。在再活化处理过程中,通过如前所述的离子交换过程所加的金属分量优选为原始加至新鲜吸附剂中的量的0.5-1.5倍,当然,该值将会根据金属成分的失活程度而变化。这种再活化过程可如实施例所述重复多次,从而最大限度地延长对碘化物具有选择性的吸附剂的活性寿命,直至须采取更为激烈的措施来再次获得对碘化物吸附的能力。在无机吸附剂基本上失效而弃用之前,已成功地进行了多至6次的再活化处理。

当再活化过程不再能重新使本发明的废吸附剂具有足够的碘化物除去能力时,必须采取更为激烈的措施以释放有害金属碘化物阻塞材料的分子筛的孔。在优选的情形下,金属成分为银,孔阻塞材料将是碘化银。业已观察到,碘化银一旦形成就会从孔中转移至粘合剂上,在该过程中将会阻塞大量的吸附剂孔,但是该转移过程较慢,不会以足够快的速度进行而干扰分子筛的再活化,至少在头5-10次循环中是如此。当碘化物选择性无机吸附剂的性能下降至需要更苛刻的再生手段时,业已发现,将无机材料置于高温及存在还原剂如氢气、氢气与一种或多种惰性材料的混合物或等价的还原物中是有益的。更具体地说,

将负载有金属碘化物的失活吸附剂在高温下用还原剂进行处理可减少碘化银并释放出大量的碘化氢。如 US-A-4088737 所述, 这种类型的再生过程需要 1-10 大气压的中等压力和 400-550℃ 的高温, 并且气体空间速度 (GHSV) 为 400-1000hr⁻¹。该处理过程释放了包含碘化氢的气体物流, 这种气体物流可返回采用碘化物反应物的过程以合成例如乙酸, 或者如前所述其可作为主要试剂用于上游的化学合成步骤。一旦碘化氢从废吸附剂中汽提出来, 可采取适宜的步骤来氧化仍存在于吸附剂中的金属试剂使其恢复其阳离子状态, 重新用于活化本发明的碘化物选择性吸附剂。可用于氧化金属成分成阳离子形式并再次使形成的阳离子与富含二氧化硅的分子筛的活性中心进行交换的技术是本领域技术人员公知的。

当本发明的碘化物吸附步骤被施加至极具腐蚀性的有机物流中时, 有可能从分子筛中浸出少量作为吸附剂活性中心的二氧化硅和/或氧化铝, 直至硅铝骨架比降低至其能耐受任体腐蚀性物流中的进一步溶解。在过渡时期或开始时期, 当所需的本发明富含二氧化硅分子筛就地形成时, 本发明的范围还包括使用后处理步骤以从碘化物耗尽的产物物流中除去任何有害量的可溶性二氧化硅或氧化铝。用于从流出物物流中消除可容量铝和/或硅的最优选处理方法是使流出物物流通过如 US-A-4615806 所述的强酸性阳离子交换树脂, 考虑到碘化物除去过程业已进行, 不必使用包含银或汞的离子交换材料。在某些时候, 在此开始时期, 采用本领域技术人员公知的技术, 可有利地利用任何其它适宜的公知阳离子交换有机或无机材料来实现对流出物的净化。

本发明的吸附步骤可按照本领域技术人员公知的任何技术进行。具体而言, 可以采用固定床系统、移动床系统、流体床系统或采用间歇操作。通常, 优选采用包含吸附剂的固定床系统, 物料流经包含如前所述活性吸附剂的吸附区。当然, 可以理解, 采用适宜的方式, 吸附步骤可在多个吸附区中进行, 以确保所需的条件并保持之。在任何情形下, 当吸附条件被调节至达到流出物物流包含小于 10ppb 的碘化物 (以元素为基准计算) 进获得最佳的结果, 本发明的范围内, 最好是



使碘化物的含量小于 5ppb, 首选调节条件使该值至小于 1ppb。当然, 考虑到本发明操作的力学要求, 可以使用任一种现有技术中的摇床系统以改变本发明吸附步骤和再活化步骤和再生步骤间的吸附剂床。

以下的实施例用于说明本发明的效益和优点。

比较实例 1

US-A-4615806(第 6 栏第 35-49 行)的比较实施例引入本文作参考。按照该比较实施例, 试图从包含纯乙酸的液体溶液中除去有害量的碘化物, 采用 50ml 的 1/16 英寸(1.6mm)颗粒的 5A 颗粒状物, 其包含未特别指出数量的沸石 A(参见 US-A-2882243 定义), 这种沸石用硝酸银进行离子交换, 硝酸银的用量应足以掺入至少部分银进入分子筛材料中。沸石 A 的硅铝骨架比通常为 2:1。然后, 使甲基碘与乙酸的合成溶液通常这种银交换的 5A 分子筛床层, 该过程在室温及大气压下进行, LHSV 为 1hr^{-1} 。观察到在操作过程中, 银不断浸出进入流出物物流中, 黄色的沉淀表明在处理的乙酸流出物物流中产生碘化银, 说明非常快就发生了甲基碘的穿透现象。性能是不能令人接受的。

比较实施例 2

吸附剂包含如 US-A-2882244 所述的 X 沸石, 其粉末尺寸为 0.1-6 μm , 将该吸附剂用高岭土型粘土粘合制备一种附聚物, 其粒径为 150-849 μm 。X 沸石的用量应足以导致未煅烧的吸附剂材料具有 80wt% 的沸石。将形成的附聚物在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 小时, 在干燥空气中于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 4 小时。然后, 将燃烧过的吸附剂颗粒浸在硝酸银水溶液中, 直至足量的银用 X 沸石进行了阳离子交换, 使得形成的颗粒包含 10.5wt% 的银, 为交换的银阳离子形式。再用水洗涤形成的银交换过的颗粒, 300 $^{\circ}\text{C}$ 下将颗粒干燥 2 小时。

形成的吸附剂的二氧化硅/氧化铝骨架比为 2.5, 银含量为 10.5wt%, ABD(表观堆积密度)为 0.7g/cc。

此后, 进行穿透实验以确定这种银交换过的含 X 沸石吸附剂从乙

酸溶液中吸附甲基碘的能力。将吸附剂颗粒负载于 50cc 柱中，使包含 500ppm 甲基碘的乙酸进料溶液通过吸附剂，碘化物吸附条件包括：LHSV(即液体流量除以床体积)为 4hr^{-1} ，压力为 690kPa，温度为 60°C 。

几乎立即发现来自实验区的流出物变混浊，并形成沉淀。分析后发现，沉淀中包含碘化银，这表明，在运行的非常早期即发生的碘化物穿透现象。此外，流出物显示为大量的氧化铝，表明沸石骨架被击穿，粘合剂降解并浸出。性能是不能令人接受的。

实施例 1

按照前述挤出方法，采用特殊类型的 Y 沸石与氧化铝粘合剂制备吸附剂，所述的 Y 沸石为沸石 LZ-210(参见 US-A-4503023 定义)，其硅铝骨架比为 10:1。将形成的挤出物颗粒粉碎，筛选出颗粒为 150-840 μm 的颗粒。分析表明，该材料包含 80wt% 的沸石和 20wt% 的粘合剂。以与比较实施例 2 相同的方式，将形成的材料干燥，煅烧，进行银交换，水洗，干燥。形成的银交换过的、用氧化铝粘合的、含 Y 沸石的吸附剂包含 13.2wt% 的银，沸石骨架二氧化硅/氧化铝之比为 10:1，ABD 值为 0.71g/cc。

采用与比较实施例 2 相同的进料和条件进行穿透实验。试样尺寸从 50cc 减至 9cc。采用如比较实施例 2 相同的进料和碘化物吸附条件。实验进行 22.2 小时，流出物的碘化物浓度保持在低于 5ppb，以重量计。同时出现碘化物穿透(即流出物中碘化物含量大于 10ppb)，并且，流出物中碘化物浓度迅速升高至不可接受的程度。基于在穿透之前吸附的碘化物的量，吸附剂吸附碘化物的能力计算为 45.6mg 碘化物/cc 吸附剂。

尽管实验表面上是成功的，但流出物变混浊，分析表明，大量氧化铝污染说明粘合剂析出。

这些结果表面，氧化铝并非优选的长期工业化过程的粘合剂，尽管短期使用还是可以的。

实施例 2

重复实施例 1，只是用氧化锆与沸石重量比为 1:4 来代替氧化铝作粘合剂。在实施例 2 中出现穿透现象在 44.9mg 碘化物/cc 吸附剂。但是，吸附剂的分析表明，不存在大量的氧化锆，只有痕量的二氧化硅和氧化铝，这表明，氧化锆是一种优选的长期工业化过程的粘合剂。

实施例 3

重复实施例 1，只是 LZ-210 沸石的硅铝骨架比为 6.5，采用二氧化硅作为粘合剂，其与沸石的重量比为 1:4。形成的吸附剂包含 9wt% 的银，ABD 值为 0.6g/cc。

穿透实验表明，吸附剂吸附碘化物的能力计算为 36mg 碘化物/cc 吸附剂。在头 3 个小时，在物流中观察到白色沉淀形成于流出物中，分析表明其是氧化铝，这说明二氧化硅/氧化铝骨架比就地增加了。这表明，高比值分子筛将因其更为稳定为是优选的。

实施例 4

重复实施例 1，只是用二氧化钛代替氧化铝作粘合剂。形成的吸附剂包含 7.7wt% 的银，ABD 值为 0.6g/cc，如实施例 1，沸石与粘合剂的重量比为 4:1。

穿透实验结果表明，吸附剂除去碘化物的能力为 21mg/cc 吸附剂。

实施例 4A

将来自实施例 4 的鲜吸附剂的第二份试样进行离子交换过程，再交换附加量的银，采用与制备新鲜吸附剂相同的离子交换及后处理过程。第二种活化吸附剂的分析表明，其包含 10.1wt% 的银。

然后，用相同的进料和吸附条件进行穿透实验，结果表明，两次交换后的吸附剂具有除去碘化物的能力为 23mg 碘化物/cc 吸附剂，在

05-15

实施例 4B

将来自实施例 4A 的鲜吸附剂试样再进行如实施例 4A 所述的交换过程。活化的吸附剂的分析表明，其包含 11wt% 的银。

重复实施例 1 的穿透实验,发现吸附剂的吸附能力为 26mg 碘化物/cc 吸附剂。这说明与实施例 4A 的吸附剂相比性能又改善了 13%, 并强烈证明本发明多次进行交换的有益效果。

实施例 5

重复实施例 4，只是粘合剂为氧化锆，通过前述的油滴过程进行制备。沸石与粘合剂的重量比相同(即 4:1)，鲜吸附剂交换的银为 11.4wt%。表 1 给出了鲜吸附剂的穿透实验结果和用实施例 4A 所述再交换银过程使废吸附剂再活化循环 5 次的结果。

表 1 采用银交换的 LZ-210 & 氧化锆粘合剂 6 次循环的结果

循环号	银含量 wt%	穿透实验吸附剂的能力 (mg/cc)
1	11.4	19.1
2	NA	21.3
3	NA	25.2
4	NA	27.9
5	NA	21.7
6	NA	21.7

从表 1 看出, 废吸附剂可通过再次进行银交换至少 5 次进行再活化, 吸附剂对碘化物的吸附能力不会显著损失。

实施例 6

重复实施例 3, 只是采用硅铝骨架比为 10:1 的 LZ-210, 二氧化硅粘合剂通过如前所述的油滴法形成。

表 2 给出了对三种鲜吸附剂试样的穿透实验结果。

表 2 采用银交换的 LZ-210 & 二氧化硅粘合剂的鲜吸附剂的三种试样的结果

试样号	银含量 wt%	穿透实验吸附剂的能力 (mg/cc)
1	10.2	18.2
2	10.2	19.5
3	10.2	20.5

这些结果证实了二氧化硅粘合的体系的再生能力。

实施例 7

用二氧化硅/氧化铝比值为 10 的 LZ-210 重复实施例 3, 在穿透实验中的进料溶液用己基碘代替甲基碘, 平均浓度相当于 10wt. ppm 碘。

穿透实验结果表明, 用于较重的有机碘化物的吸附剂的吸附能力为 15mg/cc 吸附剂, 不会有沸石或粘合剂的任何降解发生。直至物流的第 37 天才发生穿透。

实施例 8

由实施例 5 报告采用第六次循环回收废吸附剂, 将该吸附剂进行本发明的再生过程。在水洗后, 除去进料物质, 将废吸附剂在 300℃

下干燥 2 小时。

干燥后的吸附剂与干燥的 50/50(体积)氢气和氮气混合物接触, GHSV 值(每小时的气体流速除以床体积)为 500hr^{-1} , 压力为 300kPa, 温度为 525°C , 接触时间为约 20 小时, 直至气体流出物中不包含碘化氢。

形成的汽提碘化物的吸附剂再进行温和氧化处理以使在碘化氢汽提步骤中产生的元素银氧化。

采用这种再生的吸附剂重复实施例 5 的穿透实验, 取得合理的结果。