



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201730108 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：106105486

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 18 日

(51) Int. Cl. : C01B39/02 (2006.01)

B01J20/30 (2006.01)

B01J20/18 (2006.01)

(30) 優先權：2016/02/22 美國

15/049,659

(71) 申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國

(72) 發明人：柯 查理 加納 COE, CHARLES GARDNER (US)；奧克斯 傑佛瑞 約翰 OCHS, GEOFFREY JOHN (US)；博納諾 梅麗莎 安 BONANNO, MARISSA ANN (US)；邦戈 克里斯多夫 羅伯特 BONGO, CHRISTOPHER ROBERT (US)；加斯特爾 威廉 傑克 J R CASTEEL, WILLIAM JACK, JR. (US)；劉 葛瑞特 志浩 LAU, GARRET CHI-HO (US)；趙 嶠 ZHAO, QIAO (US)；懷特利 羅吉 帝 WHITLEY, ROGER DEAN (US)；索倫森 艾琳 瑪麗 SORENSEN, ERIN MARIE (US)

(74) 代理人：陳展俊

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：16 共 63 頁

(54) 名稱

改性的菱沸石吸附劑組合物、其製造及使用方法

MODIFIED CHABAZITE ADSORBENT COMPOSITIONS, METHODS OF MAKING AND USING THEM

(57) 摘要

一種吸附劑的製備方法被揭示，包括混合 NaY 沸石、含水 Al(OH)₃ 及含水 KOH；及加熱指定時間以達成包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90% 單相菱沸石的一組合物。

A method for preparing an adsorbent is disclosed that includes mixing an NaY zeolite, aqueous Al (OH)₃, and aqueous KOH, and then heating the resultant mixture for an allotted amount of time to achieve a composition comprising at least 90% single phase chabazite having an Si/Al ratio of 1.0 to 2.2.

指定代表圖：

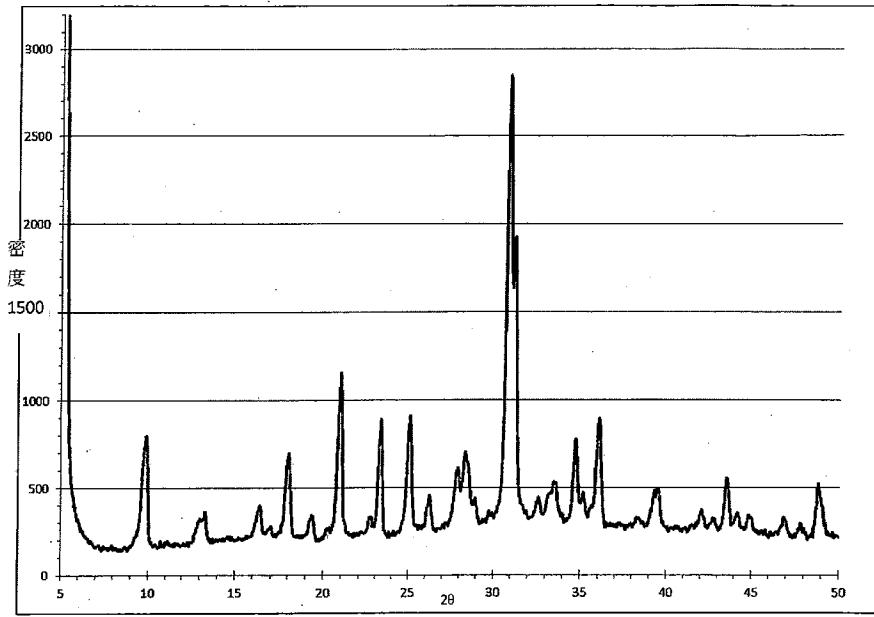


圖 1

發明摘要

※ 申請案號： 106105486

※ 申請日： 106/02/18

C01B 39/02 (2006.01)

※IPC 分類： B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

改性的菱沸石吸附劑組合物、其製造及使用方法

MODIFIED CHABAZITE ADSORBENT COMPOSITIONS,

METHODS OF MAKING AND USING THEM

【中文】

一種吸附劑的製備方法被揭示，包括混合 NaY 沸石、含水 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及含水 KOH；及加熱指定時間以達成包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90% 單相菱沸石的一組合物。

【英文】

A method for preparing an adsorbent is disclosed that includes mixing an NaY zeolite, aqueous $\text{Al}(\text{OH})_3$, and aqueous KOH, and then heating the resultant mixture for an allotted amount of time to achieve a composition comprising at least 90% single phase chabazite having an Si/Al ratio of 1.0 to 2.2.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改性的菱沸石吸附劑組合物、其製造及使用方法
MODIFIED CHABAZITE ADSORBENT COMPOSITIONS,
METHODS OF MAKING AND USING THEM

【技術領域】

【0001】此揭露關於吸附劑組合物、其製造及使用方法。更明確地說，此揭露關於特別有用於自含氧流動力分離氧例如用於純化粗製氫，或自空氣動力分離氮的吸附劑組合物。該等吸附劑係於周遭或低於周遭溫度有效的關於氧之動力選擇性沸石吸附劑。更特別的是，該等吸附劑係改性的菱沸石型沸石。

【先前技術】

【0002】在氣體產製工業中，必需於周遭或低於周遭溫度自含氧流有效率地分離氧。

【0003】在低溫空氣分離時，氮(N_2)、氧(O_2)及氫(Ar)係根據其沸點及相對揮發性予以分離。第一低溫塔負責空氣的三主要組分之粗製分離：氮(78%)；氧(21%)；及氫(1%)。側流被移除而且遞送至被稱作側臂塔或粗製氫塔的第二塔。因為此物流於僅約 95%氫排出此側臂塔而被叫做“粗製”。進一步純化此粗製氫的習用方法限於：“脫氧”純化；吸氣劑床技術；及附加蒸餾。該脫氧製程使控制量的氫與該氫塔中的氧反應

以移除氧。因為氫與氧的反應產生相當多熱，所以若未加適度控制此製程可能會有危險。吸氣劑床僅於較低氧濃度下使氧與銅觸媒反應形成氧化銅而發生效用。當吾人所欲為高純度氫時，便能使用第三蒸餾塔將其濃縮。不幸地，這些蒸餾塔由於氧和氫的沸點類似而需要上看 200 階而且比預期的更不經濟。

【0004】 為了藉由吸附機構達成 O_2 與 N_2 或 Ar 的動力分離，吸附劑結構必須發展成極其特有的細孔尺寸。儘管該 Ar 的連納-瓊司(Lennard-Jones) 6-12 動力學直徑(3.40 Å)比 O_2 (3.46 Å)的更小，但是 O_2 不是球形分子而且具有可利用的最小分子尺寸。吸附機構使人聯想到最小分子尺寸是動力學排拒的限制因子。藉著適當取向， O_2 理應擴散到有效直徑為 2.8 Å 的細孔。 Ar ，球形分子，具有 3.4 Å 的恆常直徑。此直徑的 0.6 Å 差異是 O_2 選擇性吸附劑必須表露出來的靈敏度。藉著此吸附劑，使製程可能設法達成以安全又更經濟的方式由低溫空氣分離製程來純化粗製氫而且更快速許多且有效率地使 N_2 洗清 O_2 的目的。

【0005】 碳分子篩已經發展到根據 O_2 分子的較小動力學直徑優先於 N_2 選擇性地吸附 O_2 ，參見例如 Yang, R.T. (*Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Boston, 1987)。最近，在 S. U. Rege and R. T. Yang (*Adsorption*, 2000, Vol. 6, 15-22)及准予 Graham 等人的美國專利第 7,501,009 號中，碳分子篩係供藉由動力學分離用於自 Ar 移除 O_2 。

【0006】 儘管如此，用碳分子篩來純化粗製 N_2 或 Ar 存在

許多問題，包括，但不限於，若返回該低溫蒸餾塔有可能再合併、多變的孔徑分佈及其他缺點。沸石係多孔性鋁矽酸鹽類，其不可燃而且含有以其高結晶性結構為基礎之充分受控的孔徑。結果，其可克服許多的這些缺點。

【0007】 菱沸石型沸石具有三維細孔結構，該結構含有帶 3.8 埃 8 員氧環開口的溝道。此環直徑接近參見上文自 Ar 及 N₂ 動力學分離 O₂ 所討論的目標細孔尺寸。已知自然界存在的菱沸石型沸石具有種種不同組成及使該 AlO₂ 達到平衡的陽離子 該鋁矽酸鹽的單位電荷。典型的天然菱沸石組合物係 M_x(Si_{25.5}Al_{10.5}O₇₂)，其中 M 係陽離子混合物而且 x 係經選定使該等 AlO₂ 基團的電荷達到平衡。已經有人藉由幾個方法製備合成菱沸石，包括由 Y 型沸石當作原料在水熱條件之下結晶化。

【0008】 菱沸石常以該沸石組合物架構中的 Si 對 Al 原子比率的措辭來描述。後文中，關於矽和鋁原子的比率措的是該沸石架構中的原子。菱沸石通常依速記方式表示。舉例來說，菱沸石常被縮寫成 CHA。後文中帶特定 Si/Al 比的菱沸石組成將藉由於括弧中指明該 Si/Al 比來定義。舉例來說帶 1.6 的 Si/Al 之菱沸石能被詳述成 CHA (1.6)。

【0009】 天然菱沸石通常具有介於 2.2 至 3.5 的 Si/Al 比。自然界已經觀察到與帶低到 1.4 的 Si/Al 比且其沸石架構中含鐵的菱沸石 (CHA) 等結構之組合物 (E. Passaglia in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamom Press, 1978, pp. 45-52.)。大量純天然菱沸石並不易取得。

【0010】 Barrer 已經在二刊物中描述過似乎是帶 1 至 1.5 的 Si/Al 之單相合成性 CHA 組合物。在第一刊物中，R.M. Barrer and J. W. Baynham (*J. of the Chemical Society*, 1956, 2892-2903)記載藉著介於 1.15 至 1.36 及 > 1.96 的 Si/Al 直接合成製備而成的組合物。沒包括特定的合成規則而且關於這些組合物僅記載有限的分析數據。關於 $\text{Si/Al} < 1.96$ 的組合物有記載僅單離出單陽離子型的 CHA 組合物。關於以 $\text{Si/Al} = 2.5$ 的天然菱沸石為基礎之組合物有記載具有混合 Na 和 Ca 陽離子取代的菱沸石組合物。

【0011】 記載於此刊物中而且於約 -182°C 下收集到的低溫吸附數據顯示，基於緩慢的吸取速率，不管陽離子取代， O_2 及 Ar 二者皆能有效地藉由 Si/Al 為 1.36 或更小的 CHA 結構予以排拒。這使人聯想到這些組合物可能不適用於自 Ar 分離 O_2 。

【0012】 在該第二刊物中，R.M. Barrer and D.E. Mainwaring (*J. of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972, 1254-1259)記載帶介於 1.07 至 1.5 的 Si/Al 之 CHA 組合物及帶 $\text{Si/Al} = 2.25$ 的 CHA。該等組合物係由 KOH、變高嶺石 (metakaolinite) 及非晶形矽膠製備而成。即使是據說的菱沸石係由帶變化介於 2 至 10 的 SiO_2 對 Al_2O_3 比率之凝膠組合物製備而成，沒觀察到帶 1.5 至 2.25 的 Si/Al 之菱沸石。這使人聯想到這些在 Barrer 所述的條件之下並不是安定性組合物。帶 $\text{Si/Al} = 1$ 及 2.25 的材料係由 X 射線繞射敘述其特徵，但是分析數據記錄的卻是 $\text{Si/Al} > 1$ 且 < 1.5 的組合物。此外，沒記

載這些 CHA 組合物的混合陽離子型。有記載的是由 Li、Na、K、Ca 及 H 型的 CHA ($\text{Si}/\text{Al} = 2.25$) 之吸附研究得到的數據。除鉀以外 O_2 的吸取全依陽離子型於 -195°C 下觀察。KCHA (2.25) 於此溫度下完全拒絕 O_2 進入，那使人聯想到於此或低於此 Si/Al 比下該等細孔對於鉀陽離子變得太小了。

【0013】 在美國專利第 5,026,532 中，Coe 及 Gaffney 描述一種用於製備帶介於 1.8 至 2.3 的 Si/Al 比之菱沸石的方法。該 CHA (2.1) 的合成係藉著氫氧化四甲基銨當模板劑 (templating agent) 由氫氧化鋁、矽膠、氫氧化鈉及氫氧化鉀來描述。其沒記載這些菱沸石組合物的混合陽離子型。

【0014】 在美國專利第 4,943,304 中，Coe 及 Gaffney 教導使用帶 1.8 至 2.7 的 Si/Al 之 Ca 交換型菱沸石來純化大量氣體與摻雜氣體，其中該大量氣體被沸石排拒在外。該等大量氣體包括比氫與該菱沸石連結更不牢固的氣體以及由於其尺寸比氫大而被排拒者。除了別的以外，這些還包括氫、氫、氫、氫、氫及四氟甲烷。據顯示在此申請案中 N_2 容量數據係關於較低 Si/Al 的鈣菱沸石組合物，包括帶 1、1.3、1.6 及 1.72 的 Si/Al 者。其沒記載在此 Si/Al 範圍中的混合陽離子型菱沸石。再者，根據該等組合物比帶較高 Si/Al 比的菱沸石較低的氫容量，使帶低於 1.8 的 Si/Al 之菱沸石組合物的應用被摒棄。P. Webley 及共事者 (*J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 12841-12847) 揭示一系列 CHA 組合物，其變化陽離子含量和 Si/Al 比而且包括混合陽離子型菱沸石。在此研究中，構成 Si/Al 組成介於 1.04 至遠高於 2.0；但是卻製備出帶 $\text{Si}/\text{Al} = 1.5$ 及更低的 CHA

組合物，Webley 運用 Kuznicki (*J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, 1991, 87(1), 1031-1035)所述的方法。此富含 Al 的 CHA 之製作方法使用與 NaOH 和氧化鋁接觸的 CHA (2.5)。根據 Kuznicki，藉由其方法形成而帶介於 1 與 1.25 之間的標稱 Si/Al 比之組合物事實上是 CHA (1)和 CHA (2.5)的混合物。預期此等材料使該組合物得到該二材料的吸附性質之混合。藉此方法無法得到單一單相組合物，所以 Webley 所記載的混合陽離子型菱沸石組合物與本發明的低 Si 組合物不相同。本發明的組合物基本上為單相而且因此能預期其具有單一細孔結構和尺寸及獨特的吸附性質。然而與帶二不同 Si/Al 比的菱沸石摻混物相對地，“單相”意指組合物係至少 90%帶特定 Si/Al 比的單一類型 CHA，例如 CHA (1.6)。

【0015】 因此，由於有潛在的益處，而需要於周遭和低於周遭溫度下具有對 O₂ 高於 Ar 及 O₂ 高於 N₂ 的吸附之高動力學選擇性的均質單相沸石吸附劑。本文所揭露的是沸石組合物，特別是符合各個不同目標的菱沸石組合物。

【0016】 關於使用沸石吸附劑自含氧流吸附性分離 O₂，該 Webley 團體 (*Adsorption*, 11,173-177 (2005))描述使用 Si/Al 比為 2.4 的鉀菱沸石來證實於 0°至 50°C 的一系列溫度下 O₂ 高於 Ar 的選擇性吸附，但是據觀察此等以平衡為基礎的材料顯現出非常慢的 O₂ 吸取。

【0017】 有許多其他研究者提及以平衡為基礎分離 O₂ 與 Ar，但是卻記載少數快速動力學分離。這些動力學分離大都應用碳分子篩(CMS)，憑藉著尺寸選擇性使其能於周遭溫度下

於比 Ar 更快約 30 倍的速率下吸附 O₂ (美國專利第 6,500,235 號及 S. U. Rege 和 R. T. Yang, *Adsorption*, 2000, Vol. 6, 15-22)。美國專利第 6,500,235 號也提及含過渡金屬的金屬有機架構(MOF)之用途。二材料皆顯示相對慢的吸取，而且因為其含有有機組分，所以萬一這些物流再循環回低溫流便必須加以過濾。

【0018】 據記載只有一些沸石材料能於周遭溫度下自 N₂ 或 Ar 動力學分離 O₂。S. Kuznicki、B. Dunn、E Eyring 及 D. Hunter (*Separation Science and Technology* 2009, 44:7, pp 1604-1620)記載使用鋇交換型鈦矽酸鹽(BaRPZ-3)自 Ar 動力學分離 O₂。就此材料及 O₂/Ar < 10 的動力學選擇性而言速率似乎是慢的。S. Farooq (*Gas Separations and Purification*, Vol. 9, No. 3, pp 205-212)描述改性的 4A 材料(來自 UOP 的 RS-10)的可能用途，該材料顯示於與該等 CMS 材料類似的 O₂ 吸取速率下與碳分子篩相當之高於 N₂ 和 Ar 的 O₂ 吸附之動力學選擇性。

【0019】 於低於周遭溫度下，D.W. Breck (*Zeolite Molecular Sieves*, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984)描述沸石 4A 在動力學 O₂/N₂ 及 O₂/Ar 分離時的用途。

【0020】 Kovak 等人在美國專利第 5,159,816 號中提及在低溫 TSA 製程時用於氧和氮吸附的沸石吸附劑一覽表(包括 5A、4A、絲光沸石、13X 及菱沸石在內)之用途。

【0021】 Gary 等人在美國專利第 6,083,301 號中教導包括 Si/Al 比 < 1.15 的沸石之吸附劑的用途，該等吸附劑係用於

自惰性流體流移除雜質；但是，該說明書卻教導用沸石 X 當作該沸石吸附劑的用途。

【0022】 因此，吾人所欲為研發可用於分離 O₂、N₂ 和 Ar 的沸石吸附劑。此等吸附劑本身能具有下列性質中任何者：較高選擇性、較快吸附和脫附、提高的 O₂ 容量、提高的生產力及更容易再生(例如，無熱的或非真空的)及其他性質。

【發明內容】

【0023】 此處所討論是滿足一或多個這些想要性質的一種吸附劑。

【0024】 一種吸附劑的製備方法被揭示，其中該方法包含下列步驟：(a)混合 NaY 沸石、含水 Al(OH)₃ 及含水 KOH；及 (b)加熱步驟(a)得到的混合物一指定時間以達成包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的一組合物。

【0025】 該單相菱沸石可包含一陽離子鉀，K：Al 的莫耳比係至少 0.90。

【0026】 再者，該步驟(b)的加熱係至約 70°C 到 120°C，且進一步包含保持溫度在 70°C 到 120°C 1 到 8 天。該步驟(b)的加熱也可至約 90°C 到 100°C，且進一步包含保持溫度在 90°C 到 100°C 1 到 8 天。

【0027】 上述方法也可包含進行該單相菱沸石的一離子交換以產生具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比的一單相 NaCHA 組合物，其中 Na/Al 的莫耳比係大於 0.95。該離子交換的進行可包含將包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的該組

合物與 10 倍過量的 1M NaCl 水溶液混合，以相對於該單相組合物中的鉀陽離子的莫耳數之 NaCl 莫耳%為基準，直到 K 完全為 Na 所交換而產生一單相 NaCHA 組合物。

【0028】 該單相 NaCHA 組合物可被進一步離子交換以產生包括至少二類型陽離子之單相混合陽離子 CHA 組合物，其中於一具體實施例中該至少二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0029】 上述方法也可包含進行該 NaCHA 組合物與一個或多個選自 Li、Ag、K、Ca、Mg、Zn、Cu、Ba 及 Sr 的陽離子的一水溶液的一後續離子交換。

【0030】 上述方法也可包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子、K 陽離子或其組合的一水溶液的一後續離子交換。該方法也可包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 Li,NaCHA 的一組合物，其中於一具體實施例中該 Li,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0031】 該方法也可包含進行該 NaCHA 組合物與 K 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 K,NaCHA 的一組合物，其中於一具體實施例中該 K,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0032】 上述方法可關於一當量的該 NaCHA 組合物與於水溶液中的 a 當量 K 陽離子離子交換，以產生 $aK,NaCHA$ ，其具有 $a:(b-a)$ 的 K:Na 比值，其中 a 表示鉀陽離子的一想要數目， b 表示每單位 CHA 的陽離子總數目，其中 b 的範圍

係為 11.25 至 18。

【0033】 於一具體實施例中， b 係為 12 至 18，且 a 係為 1 至 7。

【0034】 於另一具體實施例中， b 係為約 12.8 至 15.3，且 a 係為 1 至 7。

【0035】 又於另一具體實施例中，該混合陽離子型菱沸石為 1K,NaCHA；2K,NaCHA；3K,NaCHA；4K,NaCHA；或 6K,NaCHA。

【0036】 於另一具體實施例中，該菱沸石具有 1.35 至 1.6 的 Si/Al 比。

【0037】 又於另一具體實施例中，該菱沸石具有 1.0 至 2.0 的 Si/Al 比。

【0038】 以下將進一步說明本發明的一些進一步具體實施例：

【0039】 具體實施例 1. 一種吸附劑的製備方法，包含：
(a)混合 NaY 沸石、含水 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及含水 KOH；及(b)加熱步驟
(a)得到的混合物一指定時間以達成包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的一組合物。

【0040】 具體實施例 2. 如具體實施例 1 之方法，其中該單相菱沸石包含一陽離子鉀，K：Al 的莫耳比係至少 0.90。

【0041】 具體實施例 3. 如具體實施例 1-2 中任一者之方法，其中該步驟(b)的加熱係至約 70°C 到 120°C，且進一步包含保持溫度在 70°C 到 120°C 1 到 8 天。

【0042】 具體實施例 4. 如具體實施例 1-2 中任一者之方

法，其中該步驟(b)的加熱係至約 90°C 到 100°C，且進一步包含保持溫度在 90°C 到 100°C 1 到 8 天。

【0043】 具體實施例 5. 如具體實施例 1 至 4 中任一者之方法，其進一步包含進行該單相菱沸石的一離子交換以產生具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比的一單相 NaCHA 組合物，其中 Na/Al 的莫耳比係大於 0.95。

【0044】 具體實施例 6. 如具體實施例 5 之方法，其中該離子交換的進行包含將包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的該組合物與 10 倍過量的 1M NaCl 水溶液混合，以相對於該單相組合物中的鉀陽離子的莫耳數之 NaCl 莫耳%為基準，直到 K 完全為 Na 所交換而產生一單相 NaCHA 組合物。

【0045】 具體實施例 7. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其中該單相 NaCHA 組合物被進一步離子交換以產生包括至少二類型陽離子之單相混合陽離子 CHA 組合物。

【0046】 具體實施例 8. 如具體實施例 7 之方法，其中該至少二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0047】 具體實施例 9. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與一個或多個選自 Li、Ag、K、Ca、Mg、Zn、Cu、Ba 及 Sr 的陽離子的一水溶液的一後續離子交換。

【0048】 具體實施例 10. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子、K 陽離子或其組合的一水溶液的一後續離子交換。

【0049】 具體實施例 11. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 Li,NaCHA 的一組合物。

【0050】 具體實施例 12. 如具體實施例 11 之方法，其中該 Li,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0051】 具體實施例 13. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與 K 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 K,NaCHA 的一組合物。

【0052】 具體實施例 14. 如具體實施例 13 之方法，其中該 K,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0053】 具體實施例 15. 如具體實施例 5-6 中任一者之方法，其中一當量的該 NaCHA 組合物與於水溶液中的 a 當量 K 陽離子離子交換，以產生 $aK,NaCHA$ ，其具有 $a : (b-a)$ 的 K : Na 比值，其中 a 表示鉀陽離子的一想要數目， b 表示每單位 CHA 的陽離子總數目，其中 b 的範圍係為 11.25 至 18。

【0054】 具體實施例 16. 如具體實施例 15 之方法，其中 b 係為 12 至 18，且 a 係為 1 至 7。

【0055】 具體實施例 17. 如具體實施例 15 之方法，其中 b 係為約 12.8 至 15.3，且 a 係為 1 至 7。

【0056】 具體實施例 18. 如具體實施例 17 之方法，其中該混合陽離子型菱沸石為 1K,NaCHA ; 2K,NaCHA ; 3K,NaCHA ; 4K,NaCHA ; 或 6K,NaCHA 。

【0057】 具體實施例 19. 如具體實施例 1-16 中任一者之方法，其中該菱沸石具有 1.35 至 1.6 的 Si/Al 比。

【0058】 具體實施例 20. 如具體實施例 1-16 中任一者之方法，其中該菱沸石具有 1.0 至 2.0 的 Si/Al 比。

【0059】 對熟悉此技藝者顯而易見的各個不同具體實施例皆在本揭露的精神和範疇以內。

【圖式簡單說明】

【0060】

圖 1 係實施例 1a 的 X 射線繞射圖案：帶 Si/Al = 2 的菱沸石(KCHA (2.0))；

圖 2 係實施例 1a (KCHA (2.0))的 ^{29}Si -NMR 光譜；

圖 3 係實施例 1b 的 X 射線繞射圖案：帶 Si/Al = 1.85 的菱沸石(KCHA (1.85))；

圖 4 係實施例 1b (KCHA (1.85))的 ^{29}Si -NMR 光譜；

圖 5 係實施例 1c 的 X 射線繞射圖案：帶 Si/Al = 1.6 的菱沸石(KCHA (1.6))；

圖 6 係實施例 1c (KCHA (1.6))的 ^{29}Si -NMR 光譜；

圖 7 係實施例 1d 的 X 射線繞射圖案：帶 Si/Al = 1.35 的菱沸石(KCHA (1.35))；

圖 8 係實施例 1d (KCHA (1.35))的 ^{29}Si -NMR 光譜；

圖 9 係比較例 1 的 ^{29}Si NMR 光譜：帶 Si/Al = 1 和 2 而得到平均 Si/Al = 1.5 的菱沸石混合物(混合型 NaCHA (1.5))；

圖 10 係關於一系列菱沸石及文獻沸石的 O_2 對比於 N_2 的

動力學選擇性與 O₂ 吸取速率對比繪成之繪圖；

圖 11 係關於一系列菱沸石及文獻沸石的 O₂ 對 Ar 的動力學選擇性與 O₂ 吸取速率對比繪成之繪圖；

圖 12 係 O₂ 對比於 N₂ 及 O₂ 對 Ar 的動力學選擇性與 NaCHA (1.6) 中的鉀離子交換量對比繪成之繪圖；

圖 13 係氧吸取速率與 NaCHA (1.6) 中的鉀離子交換量對比繪成之繪圖；

圖 14 係描繪具有變動 Si/Al 比的 NaCHA 組合物於 -98 °C 下的 O₂、N₂ 和 Ar 容量之圖形；

圖 15 係描繪依據一些具體實施例的 PSA 循環之流程圖；
及

圖 16 係描繪鈉菱沸石於寒冷溫度下的模擬回收及生產力效能之圖形。

【實施方式】

【0061】 本揭露聚焦於能藉由動力學分離自粗製氫或粗製氮流移除氧的吸附劑，但是認為來自任何來源的任何含氧流皆可被使用。該等含氧流體流包含 0.5 莫耳%氧至 49.5 莫耳%氧，或 2.5 莫耳%氧至 29.5 莫耳%氧。本揭露也關於此等吸附劑的製造方法及使用此等吸附劑自含氧流體分離氧的方法。

【0062】 與此同時申請，而且以引用方式將其全文併入本文的美國專利案序號第 15/049704 號，發明名稱為 Method for Argon Production Via Cold Pressure Swing Adsorption，詳述藉

由冷蒸氣變壓吸附(PSA)純化氫的設備及方法。附帶地，美國專利案序號第 15/049610 及 15/049634 號，發明名稱為 Modified Chabazite Adsorbent Compositions, Methods of Making and Using Them，(與此同時申請，而且以引用方式將其全文併入本文)進一步描述適用於本文所述的方法及系統的改性的菱沸石。如該案中提及的，吸附劑在不同操作條之下依不同方式實行。

【0063】 此揭露關於帶 1.0 至 2.2 的 Si/Al 比之單相菱沸石組合物。這些菱沸石組合物證實於周遭(0 至 40°C)及低於周遭(< 0°C)溫度下的改良生產力、容量及/或再生性質，使其適用於 Ar 或 N₂ PSA 應用。

【0064】 本發明的組合物提供於周遭和低於周遭溫度下的 O₂ 對比於 Ar 及 O₂ 對比於 N₂ 吸附之高動力學選擇性。因為本發明的組合物的 N₂ 和 Ar 吸取變得極為緩慢，所以 O₂ 對比於 N₂ 及 O₂ 對比於 Ar 的有效平衡選擇性係於低於周遭溫度下觀察。因此，O₂ 易於被分離。

【0065】 該等組合物包括帶 1.0 至 2.2 的 Si/Al 比之單相菱沸石組合物，其含有二或更多陽離子類型的混合物。而“單相”意指該組合物係至少 90%帶特定 Si/Al 比的單一類型 CHA (例如 CHA (1.6)係至少 90%具有 1.6 的 Si/Al 比之 CHA)。自然界能見到含有多於 10%雜質的菱沸石；將雜質限於低於 10%將改良該菱沸石的效能。藉由要求該組合物為至少 90%帶有在所列舉的 Si/Al 比範圍以內之特定 Si/Al 比的單一類型菱沸石，能避免較高和較低比率菱沸石的摻混物，而且見到非常

規律的細孔尺寸對氣體分離的有益特徵。舉例來說，Webley 運用了 Kuznicki 所述的方法，其承認藉著介於 1 與 1.8 之間的標稱 Si/Al 比所製成的組合物事實上是 CHA (1) 和 CHA (2.5) 的混合物，而非本文所述的單相組合物。Barrer 等人描述帶 Si/Al = 1 的純 CHA 組合物而且呈現不拘陽離子於低溫下顯示排拒 O₂、Ar 及 N₂ 的吸附數據。在分離研究時，Webley 呈現關於天然 CHA (2.4) 的吸附數據而且顯示帶 2.4 的 Si/Al 比之鉀菱沸石證實了於 0°C 至 50°C 的一系列溫度下 O₂ 高於 Ar 之選擇性吸附；然而，據觀察此等以平衡為基礎的材料於周遭溫度下，亦即約 23°C，顯現非常慢的 O₂ 吸取。Barrer 已經出示當藉著比鉀更小的陽離子取代時 CHA (2.4) 的 O₂、N₂ 和 Ar 吸附。因此，該 Si/Al 比及陽離子交換類型充分地影響該標稱菱沸石 3.8 Å 細孔尺寸，使 CHA 沸石能藉著使其 Si/Al 比從 1 提高 2.4 而從排拒 N₂、Ar 及 O₂ 變成吸附彼等。閱讀此說明書將會明白，咸偏好於 1.6 的 Si/Al 比 (CHA (1.6)) 之 CHA 的效能，勝過 CHA (1) 或 CHA (2.5) 任一者。平均得到 CHA (1.6) 的 CHA (1) 和 CHA (2.5) 的摻混物與單相 CHA (1.6) 組合物不同。根據先前吸附研究，CHA (1) 和 CHA (2.5) 的摻混合物將會具有二細孔尺寸的混合物，其排拒或緩慢吸附 O₂、Ar 及 N₂，或吸附所有這些氣體。事實上，我們觀察到含有 CHA (1.0) 和 CHA (2.0) 的混合物之比較例中的這個混合吸附性質。(參見以下比較例 1 及圖 9 至 11。) 本文所述的組合物得到該等單相組合物改良性質的最大優點而達到均勻的細孔尺寸，其尺寸介於 CHA (1) 與 CHA (2.5) 的中間而且因此具有介於 O₂ 與 N₂

或 Ar 之間的高動力學選擇性。

【0066】 普通熟悉沸石合成技藝者理應明白廣大範圍的含氧化矽和氧化鋁的試劑可依適當莫耳比與結構導向劑一起使用以達成本發明的菱沸石。本發明也描述使用沸石 NaY 作為易於取得的氧化矽和氧化鋁來源，特別是當與水合氫氧化鋁及氫氧化鉀結合的情形，製備本發明的組合物之習用方法。

【0067】 此外，本文所述而且在本發明的 Si/Al 範圍以內的單一及混合陽離子型菱沸石組合物具有出乎意外的氣體吸附性質，使其可可用於氣體分離應用。

【0068】 混合陽離子型菱沸石包括不同莫耳比的至少二陽離子類型而且在晶胞結構中具有至少一各類型的陽離子。舉例來說，鉀和鈉混合陽離子型菱沸石能依 $a : (b-a)$ ，特別是 $1 : (b-1)$ 、 $2 : (b-2)$ 及 $3 : (b-3)$ 、 $4 : (b-4)$ 或 $6 : (b-6)$ 的 K : Na 莫耳比製作，其中 b 係原始 CHA 結構每一晶胞的 Na 陽離子數目；亦即 b 係每一晶胞的陽離子總數目，當中有些被鉀離子取代。 b 的範圍由本發明的組合物的 Si/Al 比指定，所以就本發明的組合物而言 b 介於 11.25 至 18，而且在一些具體實施例中介於 12.8 至 15.3。鉀離子的數目， a ，介於 1 至 7。該比率 $a : (b-a)$ (K : Na) 可為約 0.05 至約 1.25。以下表 1 顯示關於指定 Si/Al 比的不同值的 a 、 b 及 $(b-a)$ 及經全交換的 Na ($a = 0$) 至 7 個鉀當量 ($a = 7$) 的預期 K 含量。 b 的值係根據預期的 Si/Al 比計算。尤其，這些係計算值，與別處呈現的數目稍微不同，舉例來說，以下實施例 1 的“標稱組合物 (nominal Composition)”。

表 1

Si/Al 比	b	Ka	Na($b-a$)	Alb	Si(36- b)	K : Na	Na/Al
1	18.00	0	18.00	18.00	18.00	0.00	1.00
1	18.00	1	17.00	18.00	18.00	0.06	0.94
1	18.00	2	16.00	18.00	18.00	0.13	0.89
1	18.00	3	15.00	18.00	18.00	0.20	0.83
1	18.00	4	14.00	18.00	18.00	0.29	0.78
1	18.00	5	13.00	18.00	18.00	0.38	0.72
1	18.00	6	12.00	18.00	18.00	0.50	0.67
1	18.00	7	11.00	18.00	18.00	0.64	0.61
Si/Al 比	b	Ka	Na($b-a$)	Alb	Si(36- b)	K : Na	Na/Al
1.1	17.14	1	16.14	17.14	18.86	0.06	0.94
1.1	17.14	2	15.14	17.14	18.86	0.13	0.88
1.1	17.14	3	14.14	17.14	18.86	0.21	0.83
1.1	17.14	4	13.14	17.14	18.86	0.30	0.77
1.1	17.14	5	12.14	17.14	18.86	0.41	0.71
1.1	17.14	6	11.14	17.14	18.86	0.54	0.65
1.1	17.14	7	10.14	17.14	18.86	0.69	0.59
Si/Al 比	b	Ka	Na($b-a$)	Alb	Si(36- b)	K : Na	Na/Al
1.2	16.36	0	16.36	16.36	19.64	0.00	1.00
1.2	16.36	1	15.36	16.36	19.64	0.07	0.94
1.2	16.36	2	14.36	16.36	19.64	0.14	0.88
1.2	16.36	3	13.36	16.36	19.64	0.22	0.82
1.2	16.36	4	12.36	16.36	19.64	0.32	0.76
1.2	16.36	5	11.36	16.36	19.64	0.44	0.69
1.2	16.36	6	10.36	16.36	19.64	0.58	0.63

1.2	16.36	7	9.36	16.36	19.64	0.75	0.57
Si/Al 比	<i>b</i>	<i>Ka</i>	<i>Na(b-a)</i>	<i>Alb</i>	<i>Si(36-b)</i>	<i>K : Na</i>	<i>Na/Al</i>
1.3	15.65	0	15.65	15.65	20.35	0.00	1.00
1.3	15.65	1	14.65	15.65	20.35	0.07	0.94
1.3	15.65	2	13.65	15.65	20.35	0.15	0.87
1.3	15.65	3	12.65	15.65	20.35	0.24	0.81
1.3	15.65	4	11.65	15.65	20.35	0.34	0.74
1.3	15.65	5	10.65	15.65	20.35	0.47	0.68
1.3	15.65	6	9.65	15.65	20.35	0.62	0.62
1.3	15.65	7	8.65	15.65	20.35	0.81	0.55
Si/Al 比	<i>b</i>	<i>Ka</i>	<i>Na(b-a)</i>	<i>Alb</i>	<i>Si(36-b)</i>	<i>K : Na</i>	<i>Na/Al</i>
1.4	15.00	0	15.00	15.00	21.00	0.00	1.00
1.4	15.00	1	14.00	15.00	21.00	0.07	0.93
1.4	15.00	2	13.00	15.00	21.00	0.15	0.87
1.4	15.00	3	12.00	15.00	21.00	0.25	0.80
1.4	15.00	4	11.00	15.00	21.00	0.36	0.73
1.4	15.00	5	10.00	15.00	21.00	0.50	0.67
1.4	15.00	6	9.00	15.00	21.00	0.67	0.60
1.4	15.00	7	8.00	15.00	21.00	0.88	0.53
Si/Al 比	<i>b</i>	<i>Ka</i>	<i>Na(b-a)</i>	<i>Alb</i>	<i>Si(36-b)</i>	<i>K : Na</i>	<i>Na/Al</i>
1.5	14.40	0	14.40	14.40	21.60	0.00	1.00
1.5	14.40	1	13.40	14.40	21.60	0.07	0.93
1.5	14.40	2	12.40	14.40	21.60	0.16	0.86
1.5	14.40	3	11.40	14.40	21.60	0.26	0.79
1.5	14.40	4	10.40	14.40	21.60	0.38	0.72
1.5	14.40	5	9.40	14.40	21.60	0.53	0.65
1.5	14.40	6	8.40	14.40	21.60	0.71	0.58

1.5	14.40	7	7.40	14.40	21.60	0.95	0.51
Si/Al 比	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K : Na	Na/Al
1.6	13.85	0	13.85	13.85	22.15	0.00	1.00
1.6	13.85	1	12.85	13.85	22.15	0.08	0.93
1.6	13.85	2	11.85	13.85	22.15	0.17	0.86
1.6	13.85	3	10.85	13.85	22.15	0.28	0.78
1.6	13.85	4	9.85	13.85	22.15	0.41	0.71
1.6	13.85	5	8.85	13.85	22.15	0.57	0.64
1.6	13.85	6	7.85	13.85	22.15	0.76	0.57
1.6	13.85	7	6.85	13.85	22.15	1.02	0.49
Si/Al 比	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K : Na	Na/Al
1.7	13.33	0	13.33	13.33	22.67	0.00	1.00
1.7	13.33	1	12.33	13.33	22.67	0.08	0.93
1.7	13.33	2	11.33	13.33	22.67	0.18	0.85
1.7	13.33	3	10.33	13.33	22.67	0.29	0.78
1.7	13.33	4	9.33	13.33	22.67	0.43	0.70
1.7	13.33	5	8.33	13.33	22.67	0.60	0.63
1.7	13.33	6	7.33	13.33	22.67	0.82	0.55
1.7	13.33	7	6.33	13.33	22.67	1.11	0.48
Si/Al 比	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K : Na	Na/Al
1.8	12.86	0	12.86	12.86	23.14	0.00	1.00
1.8	12.86	1	11.86	12.86	23.14	0.08	0.92
1.8	12.86	2	10.86	12.86	23.14	0.18	0.84
1.8	12.86	3	9.86	12.86	23.14	0.30	0.77
1.8	12.86	4	8.86	12.86	23.14	0.45	0.69
1.8	12.86	5	7.86	12.86	23.14	0.64	0.61
1.8	12.86	6	6.86	12.86	23.14	0.88	0.53

1.8	12.86	7	5.86	12.86	23.14	1.20	0.46
Si/Al 比	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K : Na	Na/Al
1.85	12.63	0	12.63	12.63	23.37	0.00	1.00
1.85	12.63	1	11.63	12.63	23.37	0.09	0.92
1.85	12.63	2	10.63	12.63	23.37	0.19	0.84
1.85	12.63	3	9.63	12.63	23.37	0.31	0.76
1.85	12.63	4	8.63	12.63	23.37	0.46	0.68
1.85	12.63	5	7.63	12.63	23.37	0.66	0.60
1.85	12.63	6	6.63	12.63	23.37	0.90	0.53
1.85	12.63	7	5.63	12.63	23.37	1.24	0.45

【0069】 架構 Si/Al 比為 1.2 至 1.8 而且 Na/Al 比為 0.4 至 1.0 的混合鈉、鉀交換型菱沸石在一系列壓力和溫度條件期間有能力自含氧流吸附顯著量的 O₂。於周遭壓力及 175K (-98°C) 下已經能達成大於 10 的純氣體組分的 O₂ 高於 Ar 的平衡選擇性。

【0070】 藉由細心選擇該陽離子型組合物及 1.2 至 1.8 的 CHA 的 Si/Al 範圍，本發明的 CHA 組合物其至是於周遭溫度下也能經調整以為 O₂ 與 N₂ 或 Ar 相比的吸附提供極高動力學選擇性。於周遭溫度下，觀察到經 Na 完全交換的 CHA (1.6) 顯示於較低 O₂ 吸取速率下高於 Ar 及 N₂ 的中等動力學 O₂ 選擇性。藉著較大的鉀陽離子將 CHA (1.6) 完全交換導致 O₂、Ar 及 N₂ 基本上被該沸石排拒，這或許是起因於比 NaCHA (1.6) 更小的細孔尺寸。令人驚訝的是，混合型 K,NaCHA (1.6) 組合物，特別是 K₃Na₁₁Al₁₄Si₂₂O₇₂ (3K,NaCHA (1.6))、

$K_4Na_{10}Al_{14}Si_{22}O_{72}$ (4K,NaCHA (1.6)) 或 $K_6Na_8Al_{14}Si_{22}O_{72}$ (6K,NaCHA (1.6)) 不僅顯示比經全交換的 NaCHA (1.6) 更佳的 O_2 對比於 Ar 及 N_2 的動力學選擇性，這或許起因於調整得更好的細孔尺寸，而且還顯示在周遭溫度條件之下更快許多的 O_2 吸取速率。有效較小的尺寸會導致較佳選擇性及較高 O_2 吸取速率的原因並不清楚，但是在 K:Na 比率為 0.05 至 1.25 及 K 對 Na 比率為 0.3 至 0.75 的一些具體實施例中，本發明的均質混合型 K,NaCHA (1.6) 組合物卻顯示有益的性質。於低於 1.5 的 Si/Al 比下，舉例來說 1.4，觀察到於周遭溫度下 O_2 吸取速率比帶 Si/Al > 1.5 的 CHA 材料慢相當多。NaCHA (1.4) 顯示非常慢的 O_2 吸取速率及類似 N_2 吸取，同時有效地排拒 Ar。2 鉀陽離子加入該 NaCHA (1.4) 的晶胞以製備 2K,NaCHA (1.4) ($K_2Na_{13}Al_{15}Si_{21}O_{72}$) 又再導致出乎意外的氣體吸取性質。 O_2 及 N_2 二者的總體吸取速率提高了，但是，當 N_2 顯示 0.001 sec^{-1} 的均勻吸取速率時， O_2 顯現二吸取區，一個比 N_2 的吸取更快許多，第二個更慢許多。總 O_2 吸取量大約等同於該 N_2 吸取量。相對之下，較高 Si/Al CHA 材料通常吸附像 O_2 的兩倍量的 N_2 。儘管不欲為理論所束縛，但是吸取測量結果使人聯想到二鉀陽離子加於該晶胞導致該 CHA 結構中的新部位變得能讓 O_2 接近而 N_2 不行，其可助於解釋該 3K,NaCHA (1.6) 的 O_2 容量也比 NaCHA (1.6) 更高約 30%。

【0071】 引人注目地，即使是低於 1.5 的 Si/Al，於 175K 下該等 NaCHA 吸附劑的 O_2 容量仍能維持高值，同時能有效地排拒 Ar。

【0072】 本文所述的菱沸石組合物各自為特別適用於自富含氧的物流移除氧的吸附劑組合物，例如以便在純化氫或氮時分離氧。該等組合物非常適用於於周遭(-20°C 至 40°C)及至低-186°C 的低於周遭溫度下的變壓吸附技術。在一些具體實施例中，運用-150°C 至-50°C 的溫度。本發明的吸附劑組合物特別適用於於約-130°C 至-80°C 的 PSA。氧的分離涉及使該含氧流體流與具有 1.2 至 1.8 的 Si/Al 比的特定組合物於周遭或低於周遭溫度下接觸，其中前述組合物包含單相陽離子交換型 CHA 組合物。

【0073】 單相 KCHA 的製備

【0074】 這些組合物能輕易地由沸石 NaY、水合氫氧化鋁及氫氧化鉀製備而成。本文所述的吸附劑菱沸石組合物能相對輕易地藉由混合 NaY 沸石、含水 Al(OH)₃ 及含水 KOH；及加熱指定時間以達成具有 1 至 2.2 的預期 Si/Al 比之單相 KCHA 組合物製備而成。為了達成該預期 Si/Al 比，該水合氫氧化鋁對 NaY 的比率係於氫氧化鉀存在之下調整。加熱通常於約 70°C 至約 120°C 下進行 1 至 8 天，如實施例 1 所述。在一些具體實施例中，加熱係於約 90°C 至約 100°C 下進行而且保持於約 90°C 至約 100°C 經過 1 至 8 天。結果產生的組合物係具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相鉀交換型菱沸石(KCHA)而且，其中該 K/Al 莫耳比大於 0.90。(例如 > 90% 的 CHA 晶胞陽離子係鉀，剩餘的晶胞陽離子係鈉)。在一些具體實施例中，該 K/Al 莫耳比係 >0.90、>0.95、>0.97、>0.99 或介於這些數字中任二者之間的任何值或任何範圍的值。

【0075】 單相 NaCHA 組合物的製備

【0076】 該菱沸石組合物的變體也能製造。舉例來說，依據本揭露的鈉交換型菱沸石組合物能經由該單相鉀菱沸石的離子交換製造而產生具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相 NaCHA 組合物，其中該 Na/Al 莫耳比大於 0.95。舉例來說，該離子交換可包括混合具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相 KCHA 與過量的水性鈉離子以將鉀離子完全交換成鈉離子而產生具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相 NaCHA。該交換可重複數次以確保完全離子交換。在一些例子中，該離子交換包含混合具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相鉀菱沸石與，以相對於該單相鉀菱沸石組合物的陽離子莫耳數之 NaCl 莫耳%計，具有 10 倍過量的 1M NaCl 水溶液，直到該 K 被 Na 完全交換而產生單相 NaCHA 組合物。(參見實施例 2a。)

【0077】 單相混合陽離子型 CHA 組合物的製備

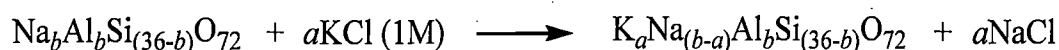
【0078】 具有至少 1 但是小於 2.2 的 Si/Al 比之單相混合陽離子交換型菱沸石組合物能經由離子交換由具有至少 1 但是小於 2.2 的 Si/Al 比之單相 NaCHA 組合物製造而產生包括至少二類型陽離子的單相混合陽離子型 CHA。在一些具體實施例中，將具有至少 1 但是小於 2.2 的 Si/Al 比的單相 NaCHA 組合物與一或更多預定陽離子的水溶液混合而產生預期的混合陽離子型菱沸石。在一些具體實施例中，該混合陽離子型 CHA 包含相對於 Al 的莫耳比各自存有至少 0.05 的至少二類型陽離子。適合類型的陽離子包括 Li、Ag、Na、K、Ca、Mg、Zn、Cu、Ba 及 Sr 陽離子。在一些具體實施例中，該等類型

的陽離子係選自 Li 陽離子、K 陽離子及其組合。該至少二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比為至少 0.05。

【0079】 在一些例子中，藉著於水溶液中的超過當量的預期類型陽離子(M)將一當量的 NaCHA 組合物離子交換而產生混合型 M, NaCHA。

【0080】 在一些例子中，藉著於水溶液中的 a 當量的 K 陽離子將一當量的 NaCHA 組合物離子交換而產生具有 $a : (b-a)$ 的 K : Na 比率之 $aK, NaCHA$ ，其中 a 係預期的鉀陽離子數目而且 b 係每一單位 CHA 的總陽離子數目，其中該 b 的範圍係由 1.0 至 2.2 的 Si/Al 比指定。在一些例子中， b 係 11.25 至 18 而且 a 係為 1 至 7。在一些具體實施例中， b 係約 12.8 至 15.3 而且 a 係為 1 至 7。在一些具體實施例中，該 $K, NaCHA$ 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

【0081】 舉例來說，在一些具體實施例中，該混合陽離子交換型菱沸石係具有 $a : (b-a)$ 的 K : Na 比率之鉀、鈉交換型菱沸石(例如 $K_a Na_{(b-a)} Al_b Si_{(36-b)} O_{72}$)，其中 b 係該 CHA 結構的每一晶胞的總陽離子數目， a 係該 CHA 結構的每一晶胞的鉀離子數目而且 $(b-a)$ 係經過該離子交換以後該 CHA 結構的每一晶胞的鈉離子數目而且，其中該混合另外包含依據以下反應方程式混合 $Na_b Al_b Si_{(36-b)} O_{72}$ 與 1M KCl：



【0082】 在一些具體實施例中，該混合陽離子交換型菱沸石係 $KNa_{(b-1)} Al_b Si_{(36-b)} O_{72}$ (1K, NaCHA)、 $K_2 Na_{(b-2)} Al_b Si_{(36-b)} O_{72}$ (2K, NaCHA)、 $K_3 Na_{(b-3)} Al_b Si_{(36-b)} O_{72}$ (3K, NaCHA) 、

$K_4Na_{(b-4)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$ (4K,NaCHA) 或 $K_6Na_{(b-6)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$ (6K,NaCHA)。 b 的範圍係由本發明的組合物的 Si/Al 比指定。因此，就本發明的組合物而言 b 介於 11.25 至 18 而且較佳為 12.8 至 15.3。鉀離子的數目， a ，介於 1 至 7。以上表 1 描述關於 a 和 b 的一些相關值。參見關於製造混合型鉀、鈉菱沸石組合物的方法之實施例 2b。

【0083】 混合陽離子型 CHA 組合物的替代製備方法

【0084】 在一些例子中，混合陽離子型菱沸石能藉由混合如上述具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相 NaCHA 組合物與，以相對於鈉陽離子莫耳數的預期陽離子類型莫耳百分比計，具有 10 倍過量的水溶液而產生混合陽離子型菱沸石。該等陽離子類型係上述者。該交換量可藉由重複進行該反應而加以調整。舉例來說，當該預期的混合陽離子型菱沸石係 Li,NaCHA 時，將如上述具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之單相 NaCHA 組合物與單一 10 倍過量，以莫耳百分比計，的 1M LiCl 水溶液混合而產生 Li,NaCHA 組合物。(參見實施例 2c。)

實施例

【0085】 本文所述的示範組合物已經依下列方式敘述其特徵。除了測量其吸附性質以外，新穎的沸石組合物係藉由 X 射線繞射、 ^{29}Si NMR 及使用 ICP-OES 的元素分析敘述其特徵。

【0086】 粉末 X 射線繞射(XRD)圖案係針對實施例利用 Rigaku Miniflex X 射線繞射儀產生。該儀器裝配著 Toshiba A-20 Cu X 射線管。

【0087】 矽核磁共振 (^{29}Si NMR) 係由 Spectral Data Services 有限公司實行。使用的光譜儀係使用 7mm CPMAS Doty 探針，於 270.620 MHz 的 H-1 Larmor 頻率下操作的 270 NMR 系統。光譜係利用 45° 脈波配合 85 秒的脈波間延遲獲得。該光譜中的峰的反摺積也由 Spectral Data Services 有限公司完成。由相對峰面積，利用方程式 1 來計算該 Si/Al 比。

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

【0088】 其中：Si/Al = 矽對鋁比率，I = NMR 峰的相對面積。

【0089】 $\text{Si}_{(n\text{Al})}$ = 帶 n 個被視為最接近的鄰接物且透過氧鍵結之鋁原子的矽。

【0090】 n = 由該 NMR 峰表示的最接近的鋁原子之數目。

【0091】 該陽離子交換量係藉由元素分析利用已確立的方法測定，其涉及固體的溶解及其後利用誘導耦合電漿光學放射光譜術(ICP-OES)的溶液分析。

實施例 1：KCHA 的直接合成：

表 2

	Si/Al	NaY (g)	Al(OH) ₃ (g)	4.25M KOH (mL)	H ₂ O (mL)	時間 (天)	標稱組合物	速記
1a	2.0	30.4	0.231	50	175	8	K ₁₂ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂	KCHA (2.0)
1b	1.85	4.99	0.360	18	17	8	K _{12.6} Al _{12.6} Si _{23.4} O ₇₂	KCHA (1.85)
1c	1.6	30.0	3.24	325	150	2	K ₁₄ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂	KCHA (1.6)
1d	1.35	5.00	0.720	72	34	8	K _{15.3} Al _{15.3} Si _{20.7} O ₇₂	KCHA (1.35)

【0092】 具有所示的 Si/Al 比的實施例組合物 1a 至 1d 係依照表 2 根據下列程序完成：

【0093】 把 Al(OH)₃ 及 H₂O 加於含磁攪拌子的燒杯並且覆以結晶皿；該 Al(OH)₃ 溶液係於加熱板上加熱至 66°C 並且攪拌 15 分鐘；

【0094】 將 NaY 加於 250mL 聚丙烯廣口瓶。將該 Al(OH)₃ 溶液加於該廣口瓶。多餘的溶液用小量(約 10 ml)的 DI 水洗入該廣口瓶。

【0095】 將 KOH 加於該廣口瓶。

【0096】 將該廣口瓶劇烈搖晃 1 分鐘而且密封起來。

【0097】 將該廣口瓶置於 95°C 的烘箱中經過預定時間。

【0098】 結果產生的樣品係藉由粉末 XRD、²⁹Si NMR 及 ICP-OES 分析敘述其特徵為基本上純的單相菱沸石，其主要呈鉀型，如圖 1 至 8 所示。

【0099】 以下表 3 顯示以上 1c 所示的凝膠組合物的結晶化曲線，預定得到帶 $\text{Si}/\text{Al} = 1.6$ 的 CHA。該結晶化曲線中的數據顯示該標稱的 CHA 1.6 組合物在至短 0.3 天內便開始結晶化而且在結晶化條件之下維持該主要相超過 2 周。

表 3

結晶化曲線	
天	CHA Si/Al 比
0.3	CHA 及 NaY
1	1.6
2	1.71
4	1.59
6	1.63
9	1.67
13	1.69
15	1.71
17	1.14

比較例 1：透過 CHA (2.0) 的改性合成標稱 CHA (1.5)

【0100】 在此比較例中，該 CHA (1.5) 的合成嘗試從 CHA (2.0) 開始並且藉著氫氧化鋁及氫氧化鈉於 75°C 下結晶化 3 天。此預備與 Kuznicki 等人對 CHA (1.5) 所作的描述類似。等到過濾而且以水清洗之後，將單離的產物乾燥而且藉由 ^{29}Si NMR 加以分析。該 NMR 光譜係列示於圖 9 而且清楚地顯示

出 CHA (2.0)和 CHA (1.0)的混合物之證據。該光譜沒顯示就圖 6 中的純 CHA (1.6)觀察到的 Si 配位於 4、3、2 及 1 個 Al 原子預期會有的統計學分佈。而是，該圖顯示關於 Si 配位於 4 個 Al 原子的異常大的峰，其表示 CHA (1.0)，及大概 Si 配位於 2 個 Al 原子的峰之較小統計學分佈，其表示 CHA (2.0)。結果與 Kuznicki 所示者類似。此樣品的氣體吸取數據係列於下文的表 4 和 5 及圖 10 和 11 中。該具有二不同 Si/Al 比的混合型菱沸石吸附劑顯示較高的 O₂ 吸取速率及中等選擇性，但是就所有 O₂、N₂ 和 Ar 吸取而言此樣品顯示非常快速的無差別氣體吸取區及更慢許多的選擇性吸取區，那表示該混合型材料有 2 不同細孔尺寸。

實施例 2：鉀菱沸石材料的陽離子交換

【0101】 由實施例 1 所述的製備方式結晶化時，該等菱沸石的菱沸石相主要為其鉀陽離子型。其他陽離子型，包括混合陽離子型在內，也能製備，如下列實施例例示的。

實施例 2a：NaCHA：

【0102】 該 KCHA 型菱沸石，例如實施例 1 製備的，係與 10 倍過量(以莫耳%為基準)的 1M 氯化鈉溶液於 90°C 下混合至少 4 小時。經過混合以後，將該材料過濾。該 NaCl 混合(交換)重複進行 9 次以使該材料完全轉化成 NaCHA。經過過濾以後，該材料係以 3 倍過量(以重量%為基準)的 DI 水沖洗 3 次而且於 90°C 下乾燥過夜。藉由誘導耦合電漿光學放射光譜術

(ICP-OES)來確認離子交換的程度。

實施例 2b：混合型 K,NaCHA：

【0103】 該 NaCHA 返回 KCHA 的交換係在熱力學上非常有利。關於預期的每一 K 陽離子取代，僅一當量的 1 M 氯化鉀與 NaCHA ($\text{Na}_b\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$)材料，例如實施例 2a 中製備的，於 90°C 下交換至少 4 小時。(也就是說，該 K 對 Na 的比率係 $a:(b-a)$ ，其中 a 表示 K 的莫耳數而且 b 表示 NaCHA 的初始莫耳數乘以該 CHA 組合物的每一晶胞的鈉陽離子數目。)接著在 90°C 下乾燥過夜以前，將產物過濾並且以 3 倍過量(重量%)的 DI 水沖洗 3 次。藉由 3K,NaCHA 的誘導耦合電漿光學放射光譜術(ICP-OES)來確認離子交換的程度。因此，就 $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ 來看，將 1 當量的 NaCHA 與 1 當量的 1M 氯化鉀(KCl)混合，1 當量的 Na 被 1 當量的 K 取代而產生 1 當量的 $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (K,NaCHA)。就 $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (2K,NaCHA)來看，將 1 當量的 NaCHA 與 2 當量的 KCl 混合而產生 $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ 。就 $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (3K,NaCHA)來看，將 1 當量的 NaCHA 與 3 當量的 KCl 混合而產生 $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ 。其他程度的鉀能以類似方式獲得。 b 的範圍係由本發明的組合物的 Si/Al 比指定，所以就本發明的組合物來看 b 介於 11.25 至 18 而且較佳為 12.8 至 15.3。

實施例 2c：混合型 Li,NaCHA：

【0104】 該 NaCHA 型的菱沸石係以 10 倍過量(以莫耳%為基準)的 1M 氯化鋰溶液於 90°C 下交換至少 6 小時一次。經過交換以後，將該材料過濾。該 LiCl 交換重複進行 2 次以使該材料部分轉化成混合型 Li,NaCHA。經過過濾以後，該材料係以 3 倍過量(重量%)的 DI 水沖洗 3 次而且於 90°C 下乾燥過夜。

實施例 3：吸附速率吸取測量

【0105】 該等吸附劑的質傳性質係利用標準容量吸附設備來評估。此實驗由使吸附劑樣品，其最初係於真空及 30°C 下，暴露於於 760 托耳(101 kPa)下的實測量的 O₂、N₂ 或 Ar 組成。壓力的變化於是伴隨著時間函數而行。接著自該壓力時間數據扣除在該吸附劑樣品之處使用相同重量的石英珠之類似壓力歷史而獲得把被吸附的氣體量當成時間函數的繪圖。從該吸取曲線的初始斜率，能獲得以時間的倒數(sec⁻¹)為單位的試驗氣體擴散參數。

【0106】 擬平衡容量(pseudo-equilibrium capacity)能就經過該實驗的時間範圍之指定吸附劑樣品定義如下。經過稱重得 2.2g 的吸附劑樣品上面之氣體的壓降係於 760 托耳(101 kPa)下開始測量直到壓降速率係 < 1 托耳/min 為止。P_{max} 定義扣除該玻璃珠空白物的壓降以後經過 2.2 g 吸附劑樣品上面的總壓降或氣體吸取量。該 P_{max} 再加上該系統容積從而定義擬平衡容量，而且將不同吸附劑的這些值列於表 5。

【0107】 在該擴散參數公式推導背後的理論係由 Fickian

擴散模型提供，其係關於被吸附物於所用的吸附劑粒子內輸送之更嚴格化學位能驅動力模型的特例。有限系統容量對總體動力學的作用也有考慮。將該模型的分析格式列於以下：

$$f(t) = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D_c P_n^2 t}{r_c^2}\right)}{1 - \gamma + (1 - \gamma) P_n^2}$$

【0108】 其中 $f(t)$ 係吸取量分率， D_c 係晶體內擴散率， r_c 係晶體半徑(擴散長度尺標)， t 係時間， γ 係該吸附劑最後吸附的被吸附物分率，而且 P_n 係如 Ruthven, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons, New York, 1984 中所述的方程式：

$$\tan P_n = \frac{3 P_n}{3 + \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) P_n^2}$$

的非零根。

【0109】 動力學選擇性參數係就本發明的 CHA 組合物作測量而且與內部測試和文獻中的其他沸石和碳分子篩(CMS)材料相比。所有本文所述的菱沸石樣品皆在真空(< 10 mPa)之下於 400°C 下活化 8 小時以在吸附測量以前移除水及 CO₂。將結果收集於表 4 中：

表 4

樣品	O ₂	N ₂	Ar	O ₂ /N ₂	O ₂ /Ar
說明	D/r ²	D/r ²	D/r ²		
	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)		
CMS 丸粒	8.87E-03	2.43E-04	1.37E-04	36.50	64.70
4A 粉末	4.86E-01	1.91E-02	3.03E-02	25.40	16.00
NaCHA (1.6)	3.23E-03	2.10E-04	1.60E-04	15.00	20.00
NaCHA (1.5) : CHA (1.0 和 2.0)的混合物	6.76E-02	2.64E-03	2.34E-03	26.00	29.00
KCHA (1.6)	1.00E-04	1.00E-04	1.20E-05	1.00	8.00
KNa ₁₃ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (K,NaCHA (1.6))	3.89E-02	1.41E-03	7.50E-04	28.00	52.00
K ₂ Na ₁₂ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (2K,NaCHA (1.6))	9.33E-02	4.27E-03	3.67E-03	22.00	25.00
K ₃ Na ₁₁ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (3K,NaCHA (1.6))	1.17E-01	2.01E-03	1.13E-03	58.00	104.00
Na,LiCHA (1.6)	6.04E-02	5.33E-03	3.88E-03	11.00	16.00
RS10	9.94E-03	1.60E-04	2.78E-04	35.00	35.00
Ba-RPZ-3	2.43E-03		4.00E-04	1.00	6.00
K ₆ Na ₈ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (6K,NaCHA (1.6))	1.54E-02	2.60E-04	2.10E-04	59.00	73.00
K ₄ Na ₁₀ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (3K,NaCHA (1.6))	4.26E-02	7.70E-04	4.00E-04	55.00	106.00
KCHA (2.0)	3.70E-04	7.20E-04	2.30E-04	0.50	1.50
NaCHA (2.0)	4.35E-01	6.62E-02	9.81E-02	6.60	4.43
K ₄ Na ₈ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (4K,NaCHA (2.0))	1.45E-02	1.26E-03	1.28E-03	11.50	11.30
K ₃ Na ₉ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (4K,NaCHA (2.0))	5.08E-02	2.34E-03	2.38E-03	21.00	21.00
NaCHA (1.4)	6.80E-04	3.90E-04	4.10E-04	1.70	1.60
K ₂ Na ₁₃ Al ₁₅ Si ₂₁ O ₇₂ (2K,NaCHA (1.4))	5.89E-03	1.46E-03		4.00	

括號內的組成表示先前列舉的化學式之速記命名。

其中將這些相同材料可利用的平衡數據係作成表格列於表 5：

表 5

樣品	O ₂	O ₂	N ₂	N ₂	O ₂ 容 量*/	Ar	Ar	O 容 量*/
說明	Pmax	容量*	Pmax	容量*	N ₂ 容 量*	Pmax	容量*	Ar 容 量*
	(托耳)	(mmol /g)	(托耳)	(mmol /g)		(托耳)	(mmol /g)	
CMS 丸粒	107.3	0.222	107.2	0.221	1.00			
4A 粉末	41.8	0.086	113.1	0.234	0.37			
NaCHA (1.6)	51	0.1	81	0.16	0.63	21	0.041	2.40
NaCHA (1.5)混合物	45	0.09	107	0.21	0.43	36	0.07	1.30
KCHA (1.6)	nil	nil	nil	nil		nil	nil	
$\text{KNa}_{13}\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$ (K,NaCHA (1.6))	72	0.14	140	0.28	0.51	57	0.11	1.30
$\text{K}_2\text{Na}_{12}\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$ (2K,NaCHA (1.6))	68	0.13	136	0.26	0.50	64	0.12	1.10
$\text{K}_3\text{Na}_{11}\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$ (3K,NaCHA (1.6))	69	0.14	144	0.29	0.48	68	0.13	1.00
Na,LiCHA (1.6)	42	0.082	109	0.22	0.39	35	0.069	1.20
RS10								
Ba-RPZ-3		0.17					0.15	1.10
$\text{K}_6\text{Na}_8\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$ (6K,NaCHA (1.6))	59	0.11	129	0.26	0.42	46	0.085	1.29
$\text{K}_4\text{Na}_{10}\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$ (4K,NaCHA (1.6))	60	0.11	120	0.24	0.46	58	0.11	1.00

KCHA (2.0)	7.00	0.014	12	0.024	0.58	2	0.004	3.50
NaCHA (2.0)	51.00	0.10	113	0.23	0.41	49	0.1	0.95
$K_4Na_8Al_{12}Si_{24}O_{72}$ (4K,NaCHA (2.0))	71.00	0.14	137	0.28	0.50	61	0.12	1.17
$K_3Na_9Al_{12}Si_{24}O_{72}$ (3K,NaCHA (2.0))	77.00	0.14	156	0.28	0.50	68	0.12	1.17
NaCHA (1.4)	44.00	0.08	32	0.06	1.30	10.00	0.02	4.40
$K_2Na_{13}Al_{15}Si_{21}O_{72}$ (3K,NaCHA (1.4))	27.00	0.05	34	0.06	0.83			

P_{max} 定義扣除該玻璃珠空白物的壓降以後經過 2.2 g 吸附劑樣品上面的壓降或氣體吸取量。該 P_{max} 再加上該系統容積從而定義經過該實驗的時間範圍之指定吸附劑樣品的擬平衡容量(*)。

【0110】 表 5 及圖 9 和 10 中的周遭溫度數據顯示帶約 1.6 的 Si/Al 而且含有鈉和鉀離子混合物當架構外的陽離子之均質 CHA 相在所有以其高 O_2/N_2 及 O_2/Ar 選擇性的角度記錄且測試之材料當中獨特的。該 3K,NaCHA (1.6)；4K,NaCHA (1.6)；及 6K,NaCHA (1.6)組合物顯示任何測試材料的最高動力學選擇性及比該 4A 沸石以外的所有者更高的 O_2 吸取速率。相對之下，該單一陽離子型 NaCHA (1.6)顯示於比該 3K,NaCHA (1.6)材料更慢大約 30 倍的 O_2 吸取速率下更差許多的選擇性。KCHA (1.6)又更慢而且有效地排拒 O_2 、 N_2 和 Ar。此動力學選擇性及氧吸取速率二者令人驚訝的最佳化在圖 12 和 13 中又更清楚見到，其中 O_2/Ar 和 O_2/N_2 動力學選擇性及

O₂ 吸取速率係對比於 NaCHA (1.6)的鉀交換程度或鉀離子數目繪圖。此外觀察關於該等混合型 K,NaCHA (1.6)組合物的動力學選擇性及速率的最大值。不欲為理論所束縛，咸相信這些混合型組合物創造了規則細孔尺寸，該等細孔尺寸針對 O₂ 微調讓其能更迅速移過該細孔，同時限制該 N₂ 和 Ar 吸取速率。

【0111】 CMS 及其他有記載的沸石及該 MOF Ba-RPZ-3 顯示於較慢速率下的較差選擇性，而 4A 沸石為例外。儘管 4A 沸石顯示非常快的 O₂ 吸取，但是其對 O₂ 對比於 Ar 吸附的選擇性卻比 3K,NaCHA (1.6)更低許多。

【0112】 表 5 中的平衡數據顯示，除了對 O₂ 高於 N₂ 和 Ar 的較高氧吸取速率及動力學選擇性以外，該等混合型 K,NaCHA (1.6)材料具有於 30°C 下比其他 CHA 組合物更高 40%的 O₂ 容量。

【0113】 於低於 1.5 的 Si/Al 比下，舉例來說 1.4，能觀察到於周遭溫度下，O₂ 吸取速率比帶 Si/Al > 1.5 的 CHA 材料緩慢相當多。NaCHA (1.4)顯示非常慢的 O₂ 吸取速率及類似的 N₂ 吸取量，同時有效地排拒 Ar。2 鉀陽離子加入該 NaCHA (1.4)的晶胞以製備 2K,NaCHA (1.4)或 K₂Na₁₃Al₁₅Si₂₁O₇₂ 又再導致出乎意外的氣體吸取性質。O₂ 及 N₂ 二者的總體吸取速率提高了，但是，當 N₂ 顯示 0.001 sec⁻¹ 的均勻吸取速率時，O₂ 顯現二吸取區，一個比 N₂ 的吸取更快許多，第二個更慢許多。總 O₂ 吸取量大約等同於該 N₂ 吸取量。相對之下，較高 Si/Al CHA 材料通常吸附像 O₂ 的兩倍量的 N₂。儘管不欲為理論所

束縛，但是吸取測量結果使人聯想到二鉀陽離子加於該晶胞導致該 CHA 結構中的新部位變得能讓 O_2 接近而 N_2 不行，其可助於解釋該 3K,NaCHA (1.6)的 O_2 容量於周遭溫度下也比 NaCHA (1.6)更高約 30%。

實施例 4：低溫吸附

【0114】 低溫等溫線係對著 Si/Al 介於 1.3 至 2 的鈉型 CHA 樣品於 175K 下測量。甲醇和液態氮的糊料浴係用以獲得 175K 經過至少 5 小時的時期。注意要使溫度保持恆常得周期性地添加 2 或 3 次液態氮。在圖 14 中以在該等樣品上加諸 1 atm (101 kPa)的各環境氣體的擬平衡容量對比於該 Si/Al 比繪圖。此圖形也有描繪該 O_2/Ar 選擇性。這些氣體容量由於氣體吸取近乎平衡而被視為擬平衡，該吸附速率變得比實驗期間的極限更緩慢。當 30 秒內的樣品壓力變化小於 0.01%時該吸附單元便顯示該擬平衡容量。圖 14 中的選擇性係利用於 1 atm 下的純氣體擬平衡容量之比率來計算。在 CHA 2.0 中，吸附容量最高，而且 N_2 具有最高值，接著是 O_2 ，然後才是 Ar。當該 Si/Al 比滑落至 1.85 時，此順序便會轉變而且 N_2 不再吸附得像 O_2 那麼牢固，這使人聯想到 N_2 的部分排拒。由於該 Si/Al 比降低了，使該 O_2/Ar 選擇性升高，而且於 Si/Al = 1.35 時最大。因為於低 Si/Al 比下 Ar 遭到該樣品更徹底地排拒，所以使此增進的選擇性升高了。引人注目地，即使是 Si/Al 降低了，這些樣品的 O_2 容量於 175 K 下仍然是高的。要注意所有樣品皆為由 Y-型沸石的轉化反應直接合成的單相菱沸石。

【0115】 以上的實施例僅以本質例示而且意欲證實本文所述的改性的菱沸石組合物、其製造方法及其自含氧流分離 O₂ 的可能用途。

實施例 5：藉由 NaCHA (1.6) 的冷蒸氣 PSA 製造氬

【0116】 運用美國專利申請案序號第 15/049704 號，發明名稱為 Method for Argon Production Via Cold Pressure Swing Adsorption，中之圖 15 所示的 2 床、8 步驟冷氬 PSA 製程所述的方法及系統被使用來計算使用 NaCHA (1.6) 吸附劑之呈主產物 (Ar) 回收率形式的製程效率指標及生產力。各個填充 115.4 kg 吸附劑的吸附床係 2.44 m 長及 0.30 m 直徑。該 PSA 循環係分別於 4.96 bara 及 -100°C 的壓力及溫度下循著圖 15 所示的順序操作。假設該床已經事先藉著主要產物氣體 (純化的 Ar) 加壓至該循環的最高壓力水準，將含有 94.95 莫耳% Ar、5 莫耳% O₂ 及剩下部分的 N₂ 的供料氣體混合物引入該床的入口端而且將該未被吸附的氣體 (大部分為 Ar) 自該床的出口端排出。該供料步驟係持續到優先被吸附的組分 (O₂) 的質傳帶達到該床的出口端而不會實質上貫穿該床。使該供料步驟 (步驟 1) 期間的流速保持於 32.77 Nm³/h，而且處於近乎供料壓力和溫度的含有 2.0 ppm O₂ 的流出氣體係於 15.55 Nm³/h 的速率下自該產物槽 (槽 A) 抽出當作物流 11 (圖 15)。於該供料步驟結束時，該床係連著在進行均壓再增壓步驟 (步驟 6) 的第二床，而且有一部分無用的及脫附的氣體自該第一床的產物端被轉移至該第二床的產物端，從而使該第一床壓力於此步驟

(步驟 2)最終時降至大約 4.36 bara。接著步驟 2，導入兩端均衡卸壓步驟(圖 15 中的步驟 3)以將更多共吸附及無用的氣體從該床兩端自第一床轉移至第二床而且因此，該第一床的壓力降到大約 3.12 bara。該兩端再加壓能藉由將塔的頂端及該第一床的中間或底端連至該第二床的底端而進行。該塔接著逆流卸壓(步驟 4)而且其後以 1.32 bara (其中周遭壓力為 1.013 bara)的主要產物氣體逆流洗淨(步驟 5)。接著該洗淨步驟，該塔隨後均壓(步驟 6 和 7)及增壓(步驟 8)步驟增壓以回到供前述循環的初始化及重現用的壓力水準。藉著所有該等步驟，整個循環在 550 秒內完成。自該供料氣體的淨不含 O₂ (大部分)的氫回收率係 49.97%而且生產力係 43.74 Nm³/h/m³ 床(圖 16)。這證實所提出的製程能用以藉著 NaCHA (1.6)菱沸石於低溫下自供料氣體移除 O₂。N₂ 的進一步移除能任意地藉由蒸餾或該 PSA 中的第二層吸附劑完成。

實施例 6：藉由周遭溫度 PSA 以 3K,NaCHA (1.6)製造氫

【0117】 以上討論的 2 床、8 步驟 PSA 製程係用於 30°C 下使用 3K,NaCHA (1.6)及 CMS 的製程效能評估。對於 3K,NaCHA (1.6)，最高和最低壓力水準係分別保持於大約 5.07 bara 及 1.09 bara。對於 CMS，最高和最低壓力水準係分別保持於大約 7.22 bara 及 1.15 bara。將該 PSA 模擬結果列於表 4：

吸附劑	氫回收率 %	生產力 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ 床
3K,NaCHA (1.6)	32.27	67.06
CMS	31.20	30.97

結果證實3K,NaCHA (1.6)能提供周遭溫度CMS氫PSA的兩倍生產力，同時提供類似的回收率。與CMS的7.22 bara供料壓力相比，該3K,NaCHA (1.6)氫PSA的模擬效能也於僅5 bara供料壓力便達成。此較低供料壓力也可於低溫蒸餾廠由靜態液體高差壓力(static liquid head pressure)達成。7.22 bara供料壓力需要附加壓縮器。

申請專利範圍

1. 一種吸附劑的製備方法，包含：(a)混合 NaY 沸石、含水 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及含水 KOH；及(b)加熱步驟(a)得到的混合物一指定時間以達成包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的一組合物。
2. 如請求項 1 之方法，其中該單相菱沸石包含一陽離子鉀，K：Al 的莫耳比係至少 0.90。
3. 如請求項 1 之方法，其中該步驟(b)的加熱係至約 70°C 到 120°C，且進一步包含保持溫度在 70°C 到 120°C 1 到 8 天。
4. 如請求項 1 之方法，其中該步驟(b)的加熱係至約 90°C 到 100°C，且進一步包含保持溫度在 90°C 到 100°C 1 到 8 天。
5. 如請求項 1 之方法，其進一步包含進行該單相菱沸石的一離子交換以產生具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比的一單相 NaCHA 組合物，其中 Na/Al 的莫耳比係大於 0.95。
6. 如請求項 5 之方法，其中該離子交換的進行包含將包含具有 1 至 2.2 的 Si/Al 比之至少 90%單相菱沸石的該組合物與 10 倍過量的 1M NaCl 水溶液混合，以相對於該單相組合物中的鉀陽離子的莫耳數之 NaCl 莫耳%為基準，直到 K 完全為 Na 所交換而產生一單相 NaCHA 組合物。

7. 如請求項 5 之方法，其中該單相 NaCHA 組合物被進一步離子交換以產生包括至少二類型陽離子之單相混合陽離子 CHA 組合物。
8. 如請求項 7 之方法，其中該至少二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。
9. 如請求項 5 之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與一個或多個選自 Li、Ag、K、Ca、Mg、Zn、Cu、Ba 及 Sr 的陽離子的一水溶液的一後續離子交換。
10. 如請求項 5 之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子、K 陽離子或其組合的一水溶液的一後續離子交換。
11. 如請求項 5 中任一者之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物與 Li 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 Li,NaCHA 的一組合物。
12. 如請求項 11 之方法，其中該 Li,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。
13. 如請求項 5 之方法，其進一步包含進行該 NaCHA 組合物

與 K 陽離子的一水溶液的一後續離子交換，以產生 K,NaCHA 的一組合物。

14. 如請求項 13 之方法，其中該 K,NaCHA 組合物的二類型陽離子各自相對於 Al 的莫耳比係至少 0.05。

15. 如請求項 5 中任一者之方法，其中一當量的該 NaCHA 組合物與於水溶液中的 a 當量 K 陽離子離子交換，以產生 $a\text{K,NaCHA}$ ，其具有 $a : (b-a)$ 的 K : Na 比值，其中 a 表示鉀陽離子的一想要數目， b 表示每單位 CHA 的陽離子總數目，其中 b 的範圍係為 11.25 至 18。

16. 如請求項 15 之方法，其中 b 係為 12 至 18，且 a 係為 1 至 7。

17. 如請求項 15 之方法，其中 b 係為約 12.8 至 15.3，且 a 係為 1 至 7。

18. 如請求項 17 之方法，其中該混合陽離子型菱沸石為 1K,NaCHA ; 2K,NaCHA ; 3K,NaCHA ; 4K,NaCHA ; 或 6K,NaCHA 。

19. 如請求項 1 之方法，其中該菱沸石具有 1.35 至 1.6 的 Si/Al 比。

20. 如請求項 1 之方法，其中該菱沸石具有 1.0 至 2.0 的 Si/Al 比。

圖式

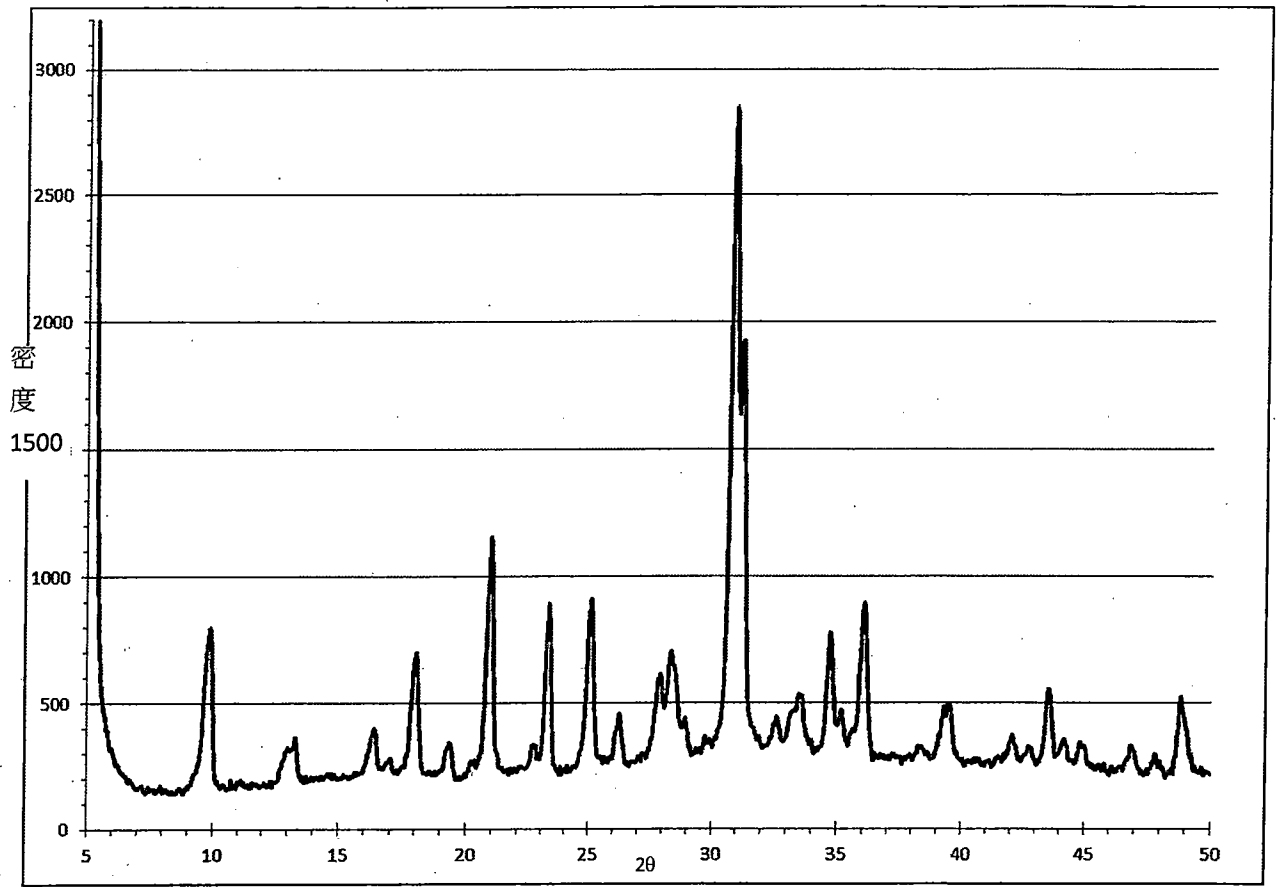


圖 1

LINE	PPM	REL_HT	WIDTH	REL_AREA	FRACTION LORENTZIAN
1	-109.410	14.564	105.22	6.98	0.025
2	-104.539	54.002	139.26	50.64	0.353
3	-98.934	92.240	158.98	100.00	0.385
4	-93.619	47.424	150.81	46.44	0.262
5	-89.245	9.940	137.14	9.45	0.424

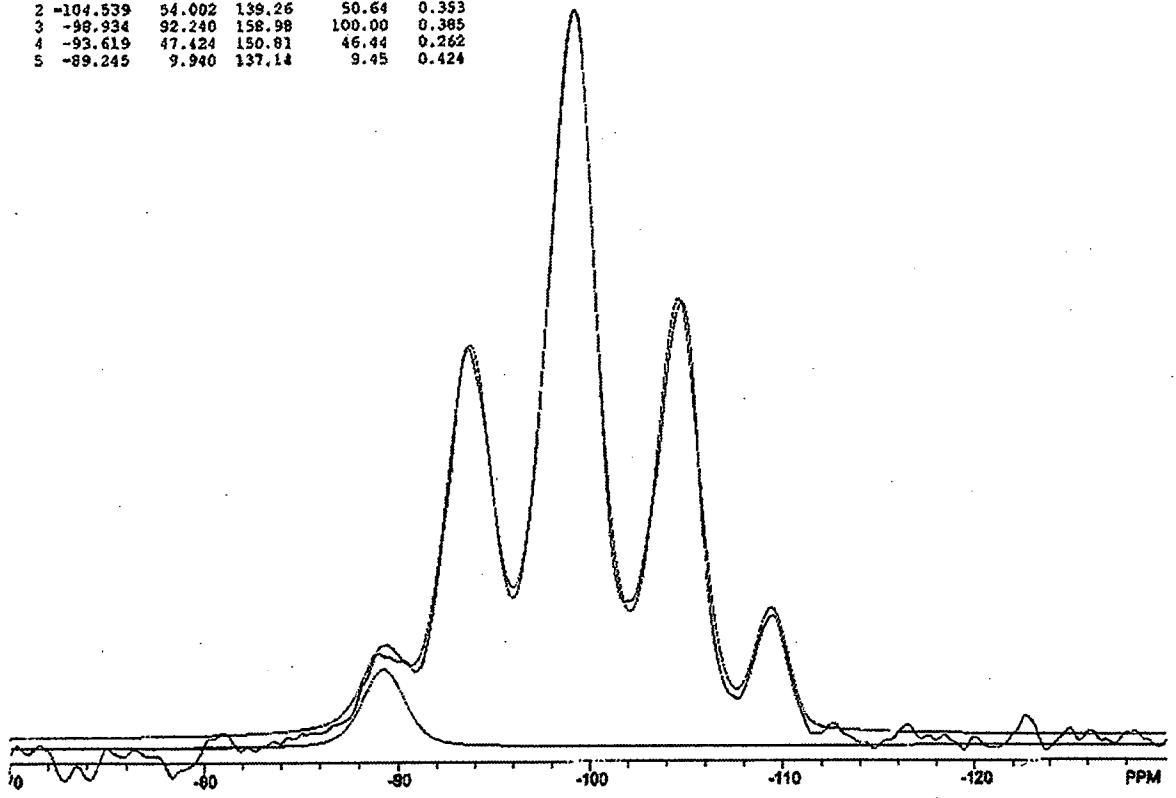


圖 2

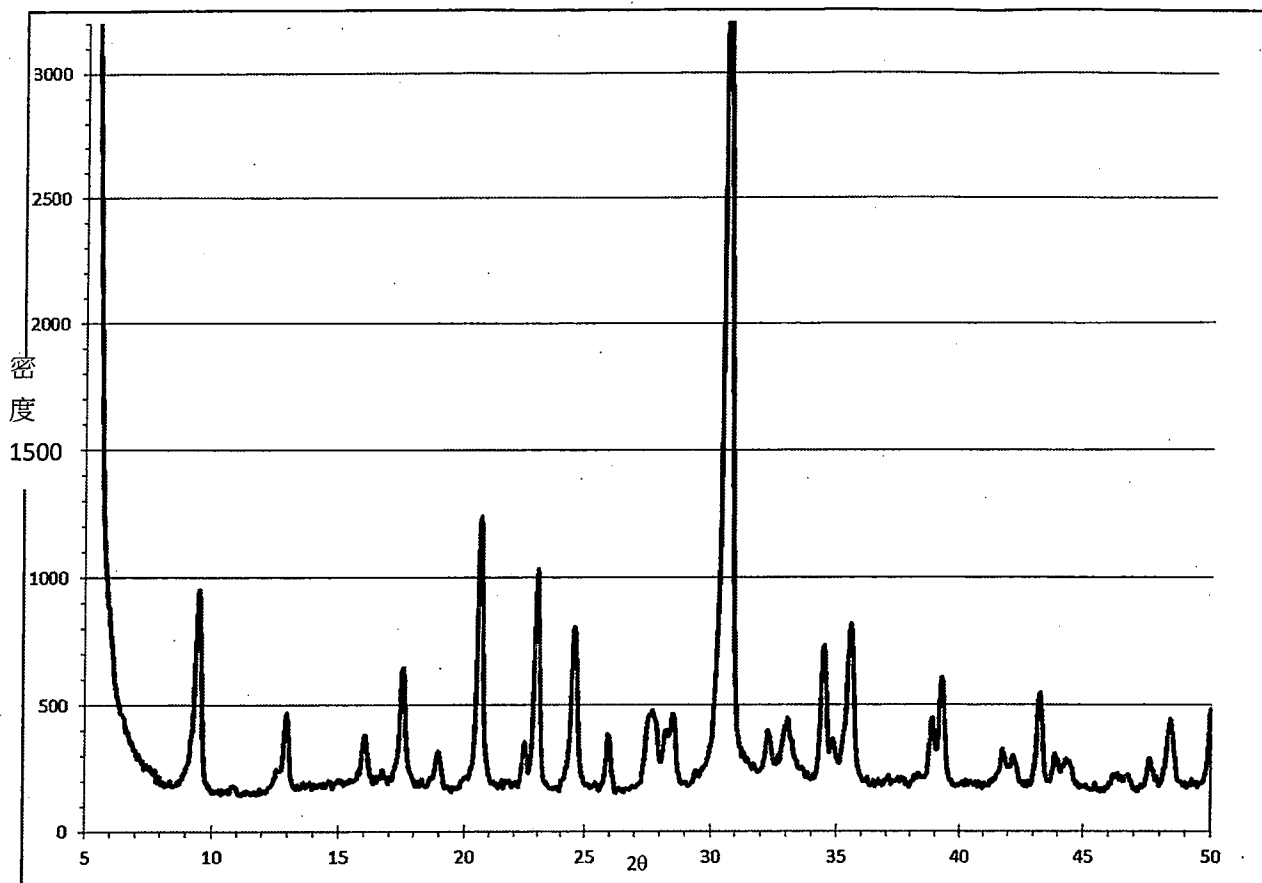


圖 3

LINE	PPM	REL HT	WIDTH	REL AREA	FRACTION LORENTZIAN
1	-109.572	15.737	120.24	14.44	0.816
2	-104.906	47.241	136.61	42.68	0.371
3	-99.229	86.549	167.87	100.00	0.477
4	-93.850	63.034	152.00	60.06	0.239
5	-89.517	21.070	113.75	17.67	0.656

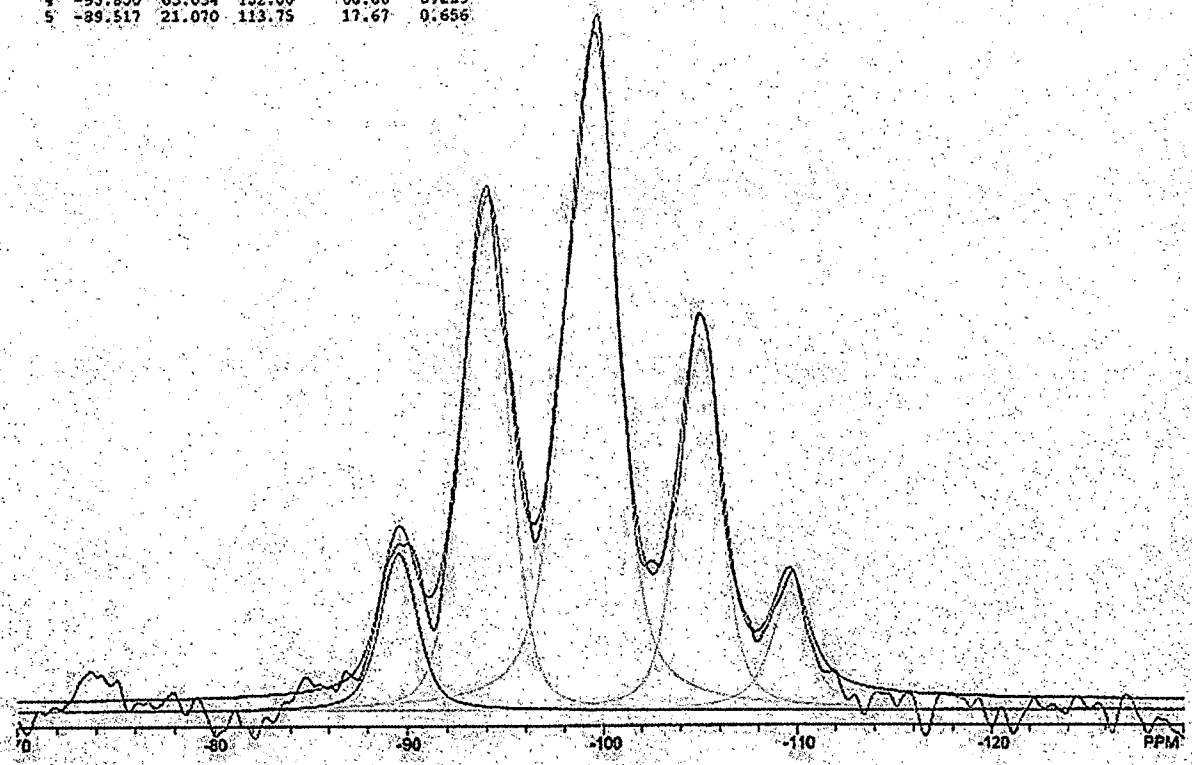


圖 4

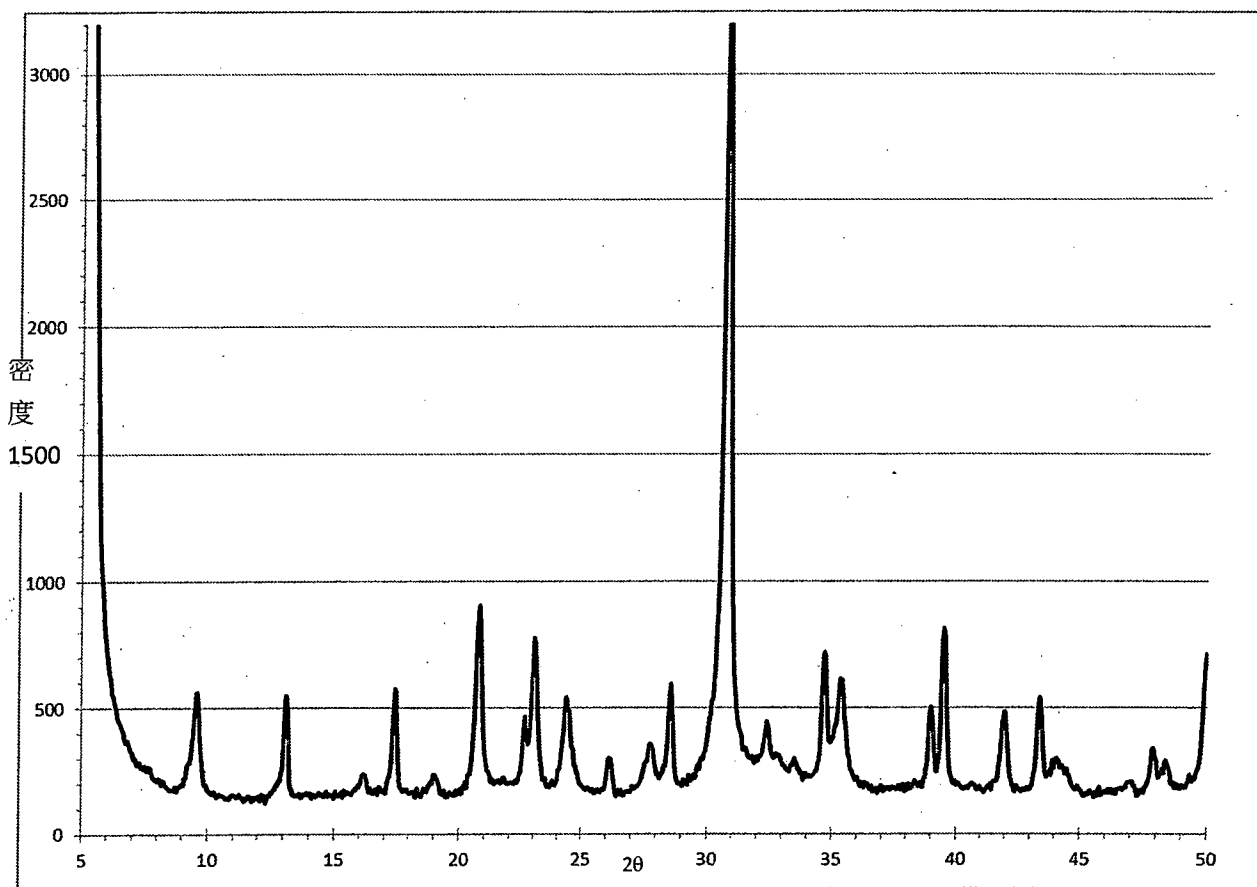


圖 5

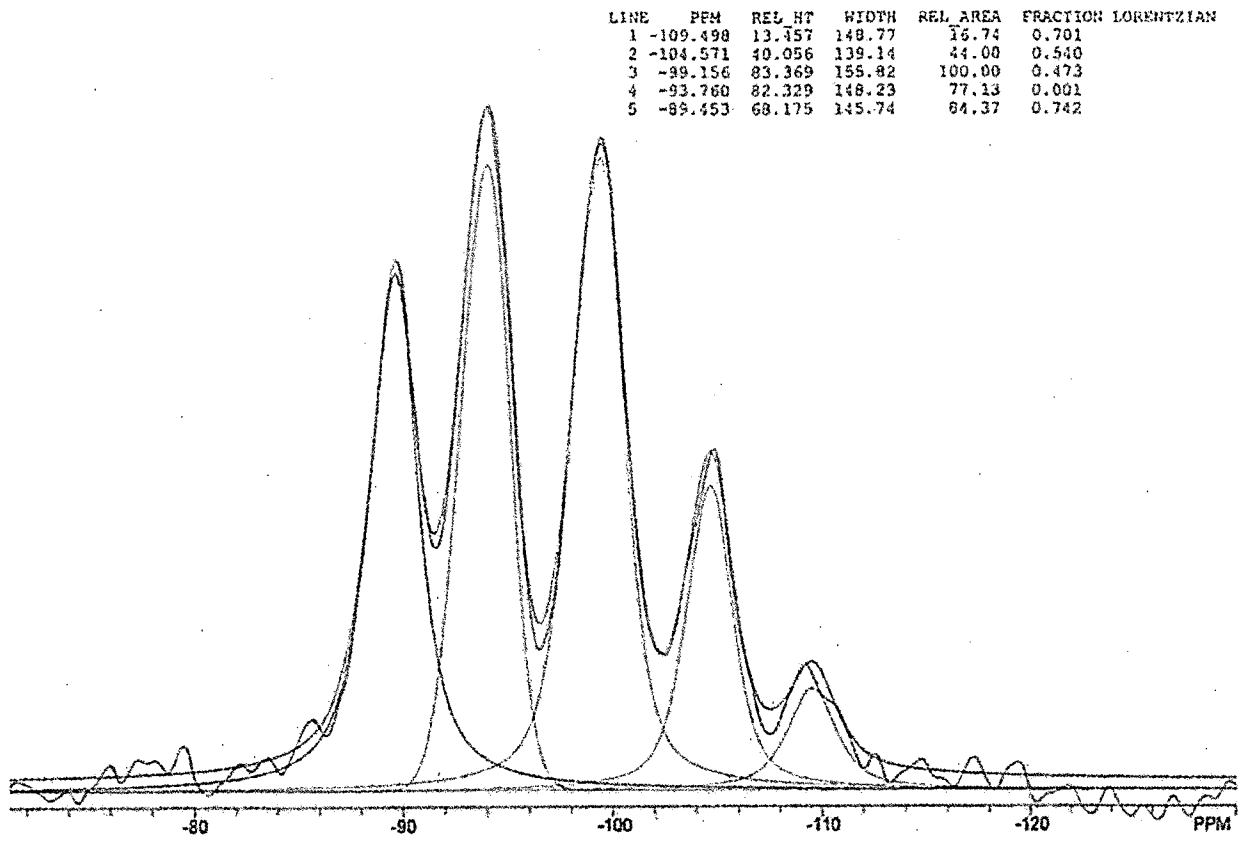


圖 6

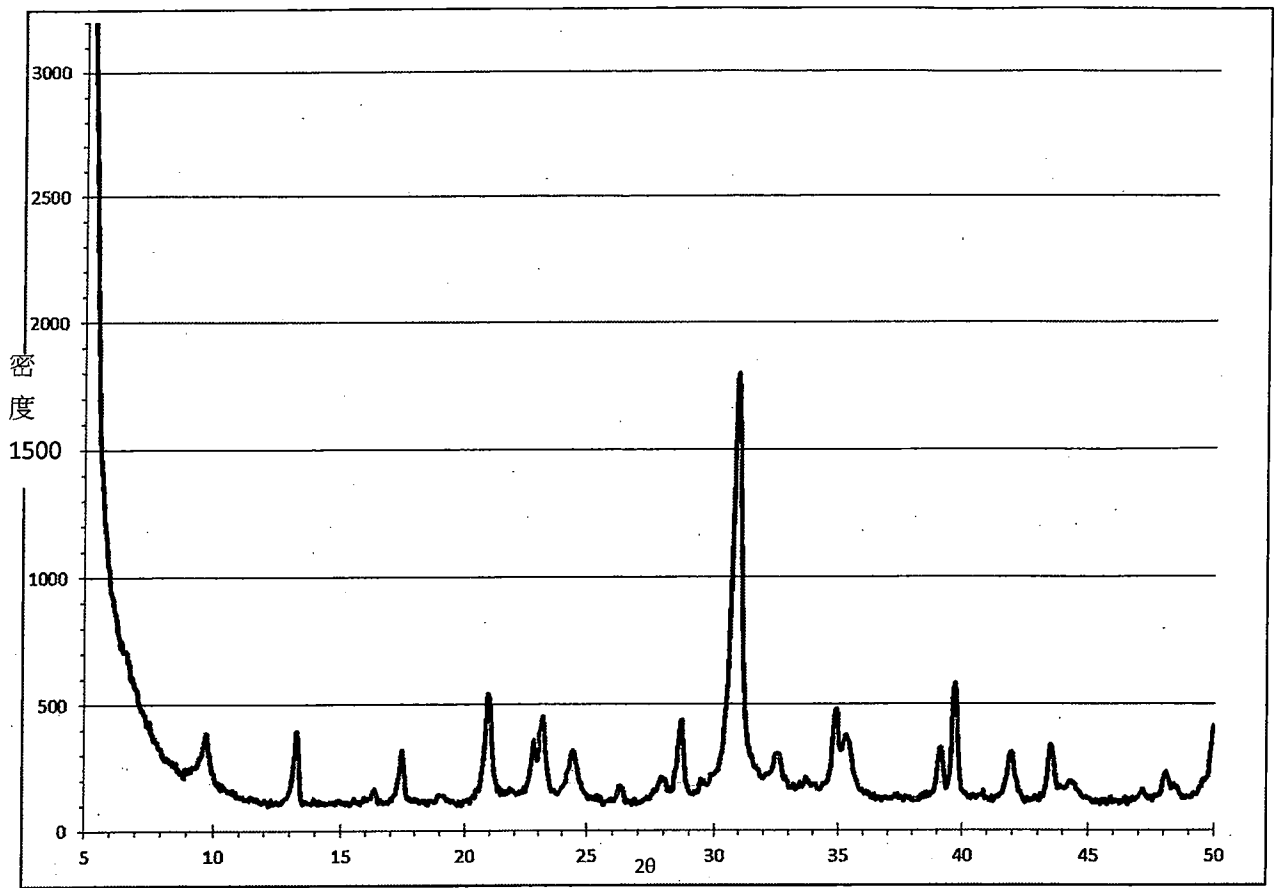


圖 7

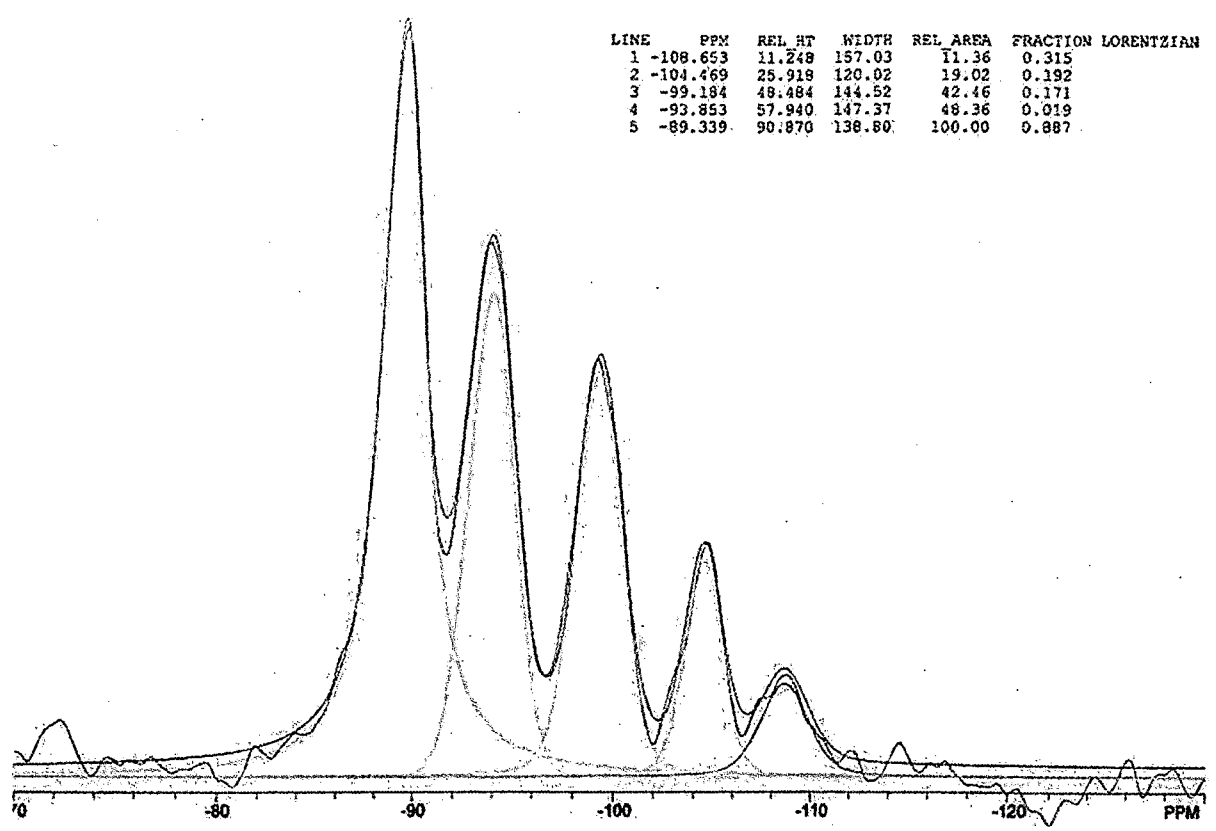


圖 8

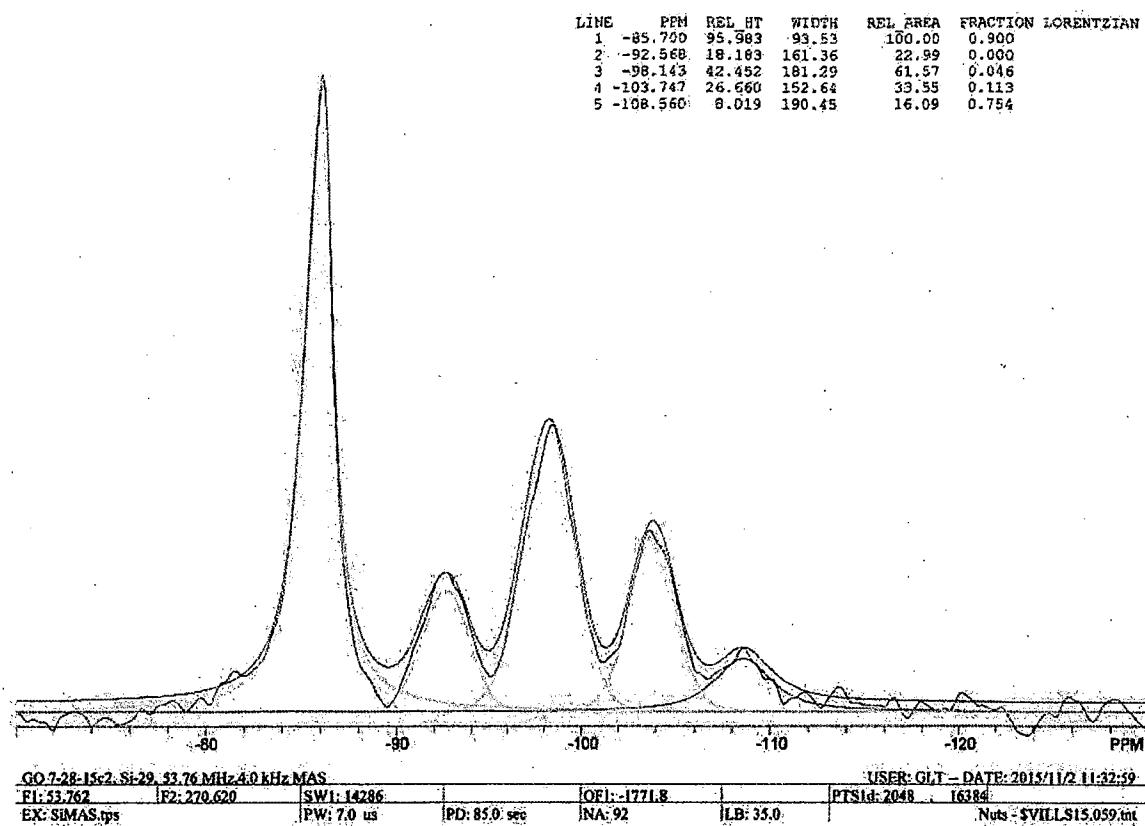


圖 9

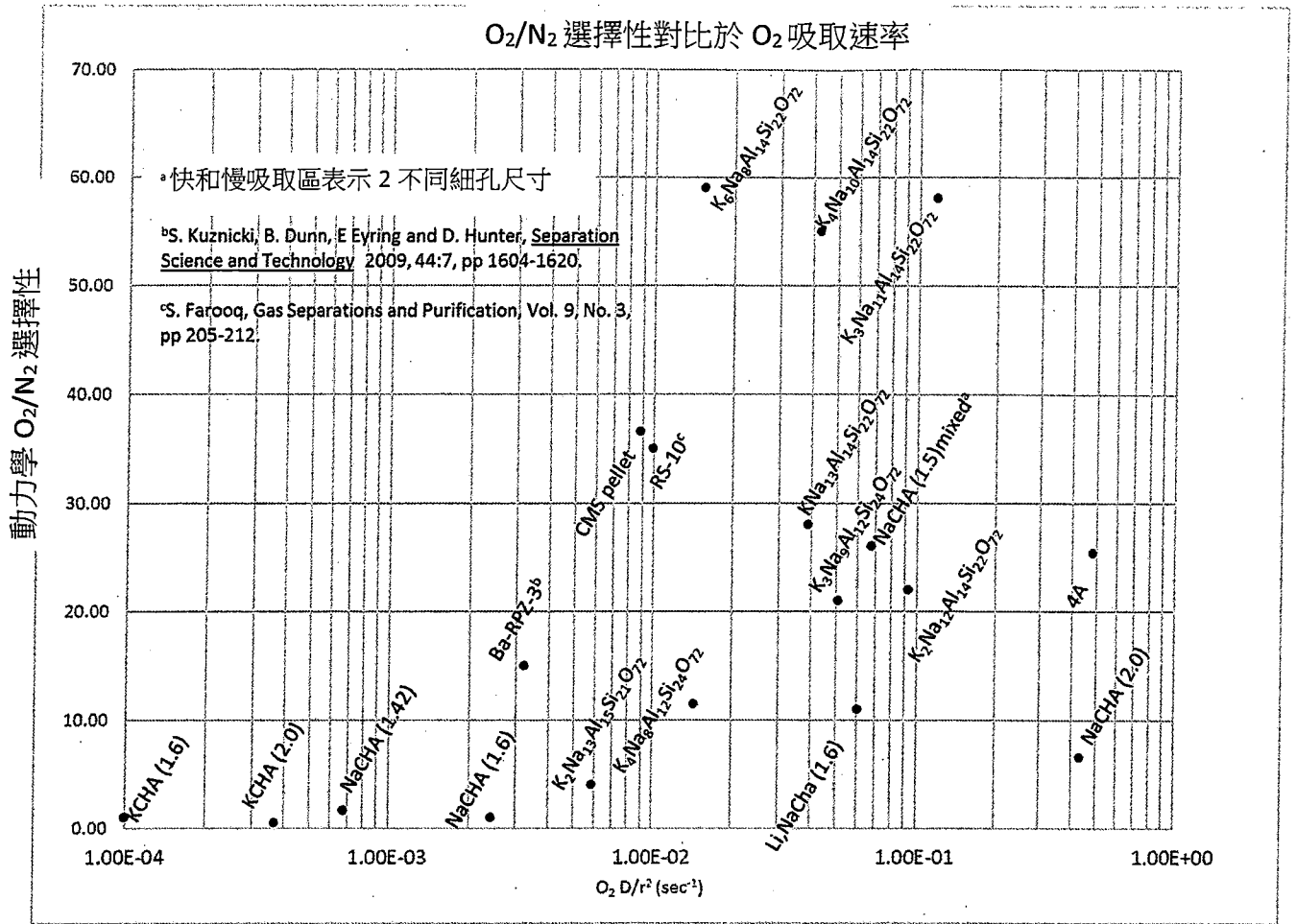


圖 10

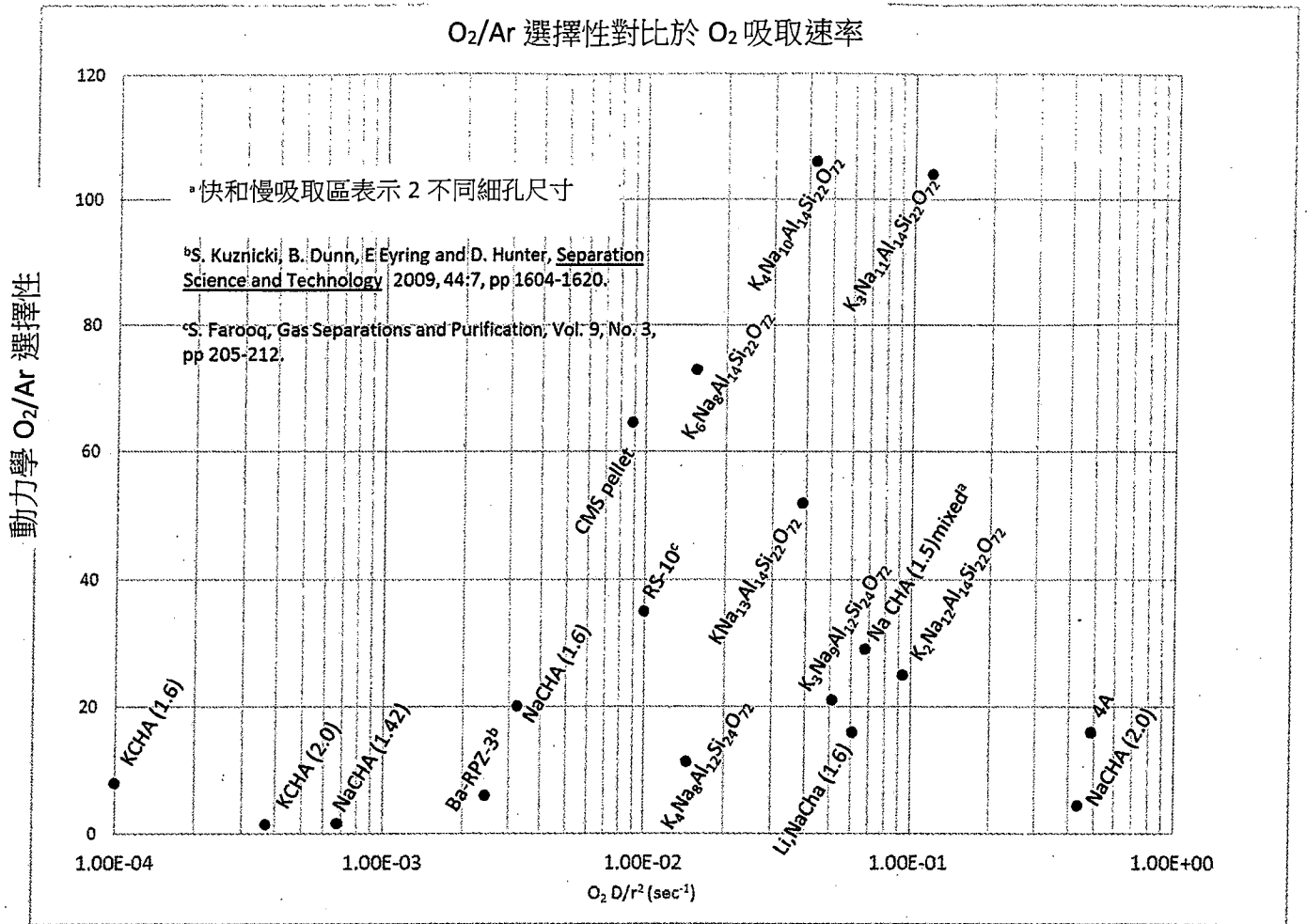


圖 11

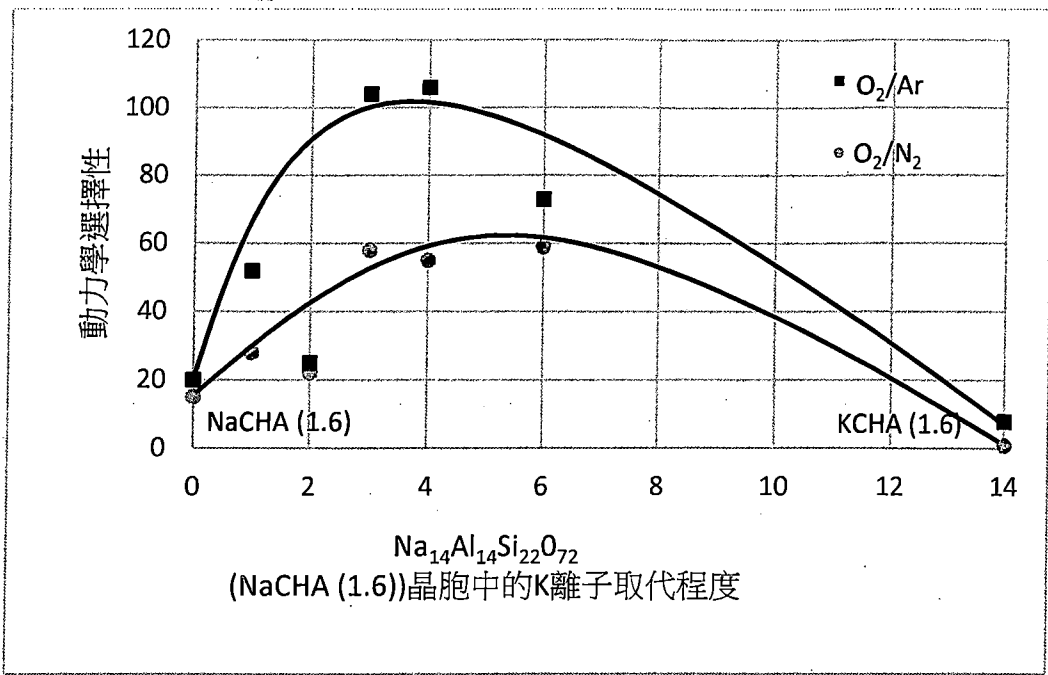


圖 12

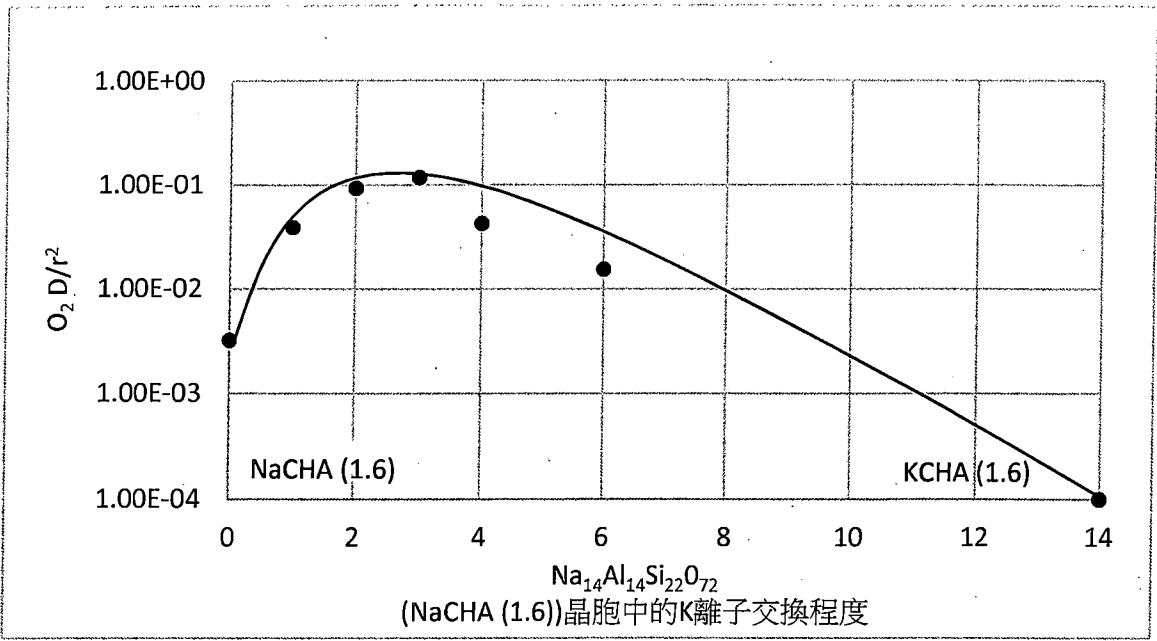


圖 13

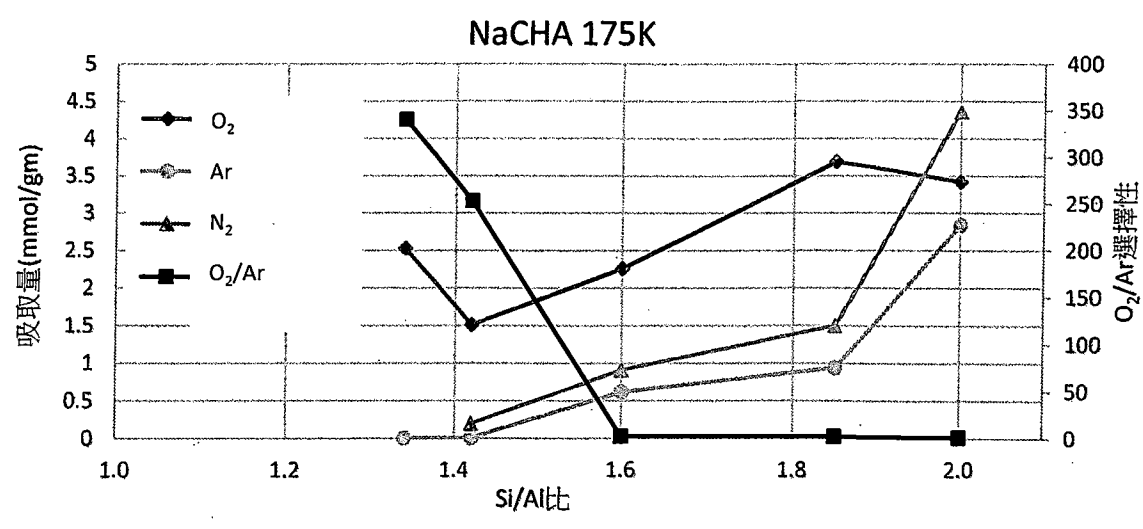


圖 14

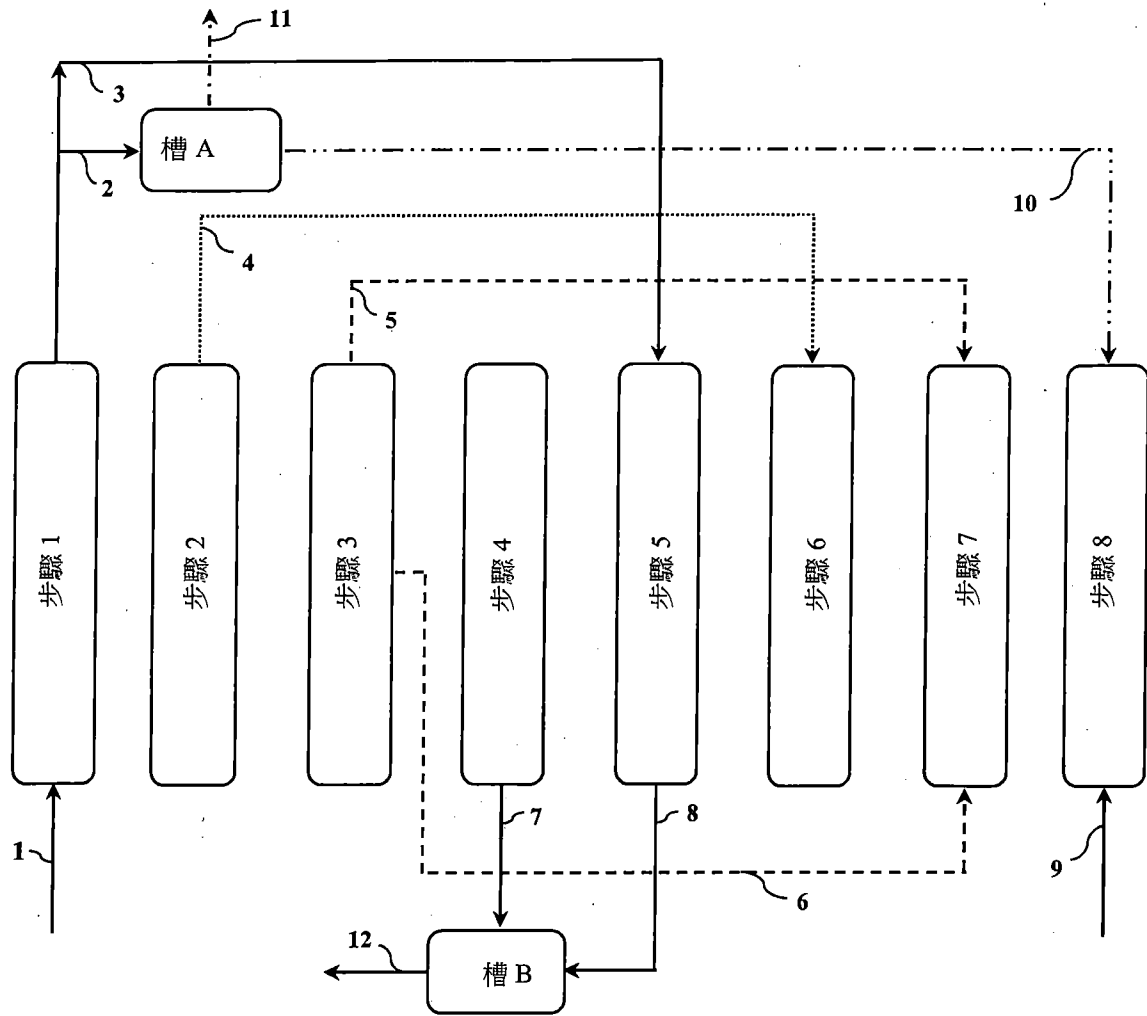


圖 15

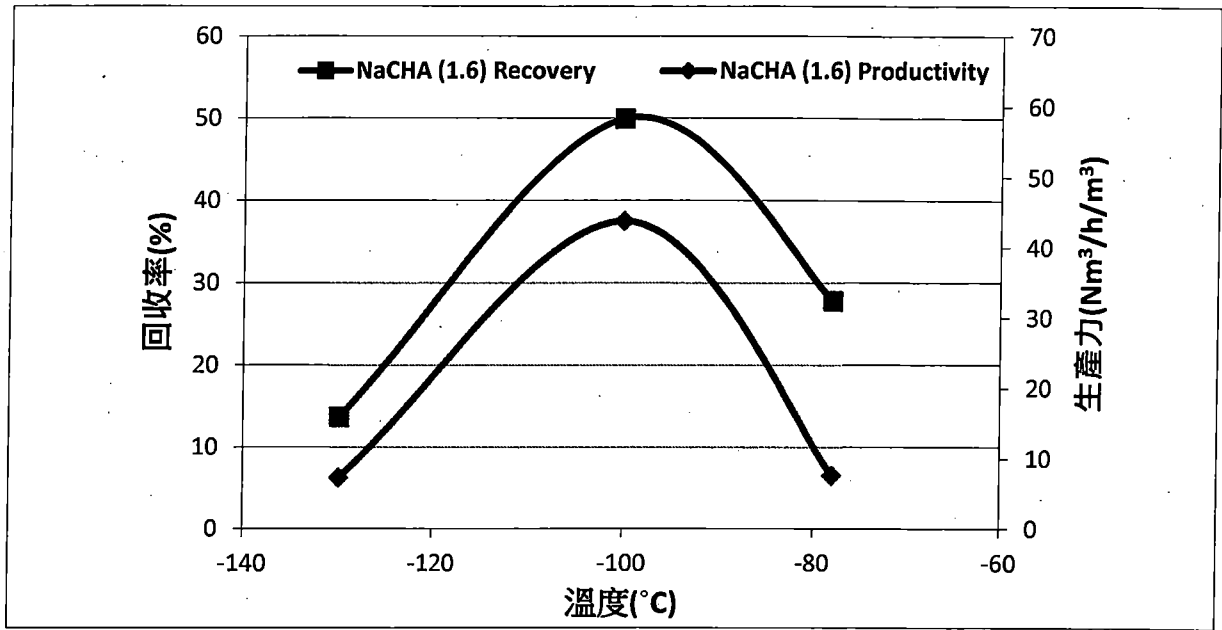


圖 16