

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813849.5

[43]公开日 2001年12月26日

[11]公开号 CN 1328480A

[22]申请日 1999.10.6 [21]申请号 99813849.5

[30]优先权

[32]1998.10.6 [33]US [31]09/166,987

[86]国际申请 PCT/US99/23305 1999.10.6

[87]国际公布 WO00/20101 英 2000.4.13

[85]进入国家阶段日期 2001.5.29

[71]申请人 马西森气态产品公司

地址 美国科罗拉多州

[72]发明人 D·弗伦克尔 H·H·芬克

G·科珀

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

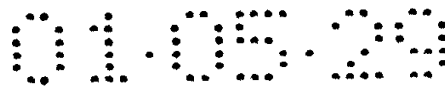
权利要求书4页 说明书22页 附图页数18页

[54]发明名称 使用过热沸石去除气体中的水的方法

[57]摘要

本文公开了一种从气体去除痕量水分的方法。所述方法包括将具有高硅铝比的沸石加热到约400℃去除其中的物理吸附水,并接着将沸石加热到超过650℃的温度而形成过热沸石。相信加热到650℃或以上的温度引起了沸石的脱羟基。此中也公开了一种制备脱羟基沸石的方法。将过热沸石与气体接触而吸附气体中的水。此中也公开了一种用于从气体去除痕量水分的高硅铝比和低水平金属杂质的脱羟基沸石。本发明的沸石和方法特别适用于从酸性气体诸如氯化氢和溴化氢去除痕量水分。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种从气体去除水分的方法, 包括将所述气体与硅铝比为约 10 以上的沸石接触, 其中所述沸石在与所述气体接触前已被加热到约 650  
5 °C 以上的温度。
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述高于 650°C 的温度足以引起沸石的脱羟基。
3. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 10 到约 30 的范围。
- 10 4. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 15 到约 20 的范围。
5. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石具有约 1-1.5 mm 的均匀粒径。
6. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石是丝光沸石型沸石。
- 15 7. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石是酸式沸石。
8. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石包括低于约 1% (重量) 的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )计的钠。
9. 权利要求 1 的方法, 其中所述气体是氯化氢。
10. 权利要求 1 的方法, 其中所述气体是溴化氢。
- 20 11. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石包括低于约 20 ppm 的钛。
12. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石选自 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形(hexagonal)八面沸石(EMT)、镁碱沸石(FER)和菱沸石(CHA)。
13. 权利要求 1 的方法, 其中所述沸石在与气体接触前被加热到  
25 约 700°C。
14. 一种从气体去除水的方法, 包括
  - (a) 在足以从沸石解吸物理吸附水的第一时间段中将沸石加热到约 400°C, 其中所述沸石具有约 10 以上的硅铝比;

- (b) 在第二时间段中将沸石加热到约 650°C 以上, 依此形成过热沸石;
- (c) 将过热沸石与气体接触; 和
- (d) 让过热沸石从气体吸附水。
- 5 15. 权利要求 14 的方法, 其中所述加热到约 650°C 以上的温度在所述第二时间段内足以使沸石脱羟基。
16. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 10 到约 30 的范围。
17. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 15 到约 20 的范围。
- 10 18. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石具有约 1-1.5 mm 的均匀粒径。
19. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石是丝光沸石型沸石。
20. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石是酸式沸石。
- 15 21. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石包括低于约 1% (重量) 的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )计的钠。
22. 权利要求 14 的方法, 其中所述气体是氯化氢。
23. 权利要求 14 的方法, 其中所述气体是溴化氢。
24. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石包括低于约 20 ppm 的钛。
- 20 25. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石选自 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形八面沸石 (EMT)、镁碱沸石 (FER) 和菱沸石 (CHA)。
26. 权利要求 14 的方法, 其中所述沸石在与气体接触前被加热到约 700°C。
- 25 27. 一种制备脱羟基沸石的方法, 包括:
- (a) 在约 400°C 将沸石加热足以从中解吸物理吸附水的第一时间段; 和
- (b) 将沸石加热到约 650°C 以上足以通过沸石的脱羟基从沸石去

除第二部分水的第二时间段。

28. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 10 到约 30 的范围。

29. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石的硅铝比在约 15 到约 20 的范围。

30. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石具有约 1-1.5 mm 的均匀粒径。

31. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石是丝光沸石型沸石。

32. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石是酸式沸石。

33. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石包括低于约 1% (重量) 的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )计的钠。

34. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石包括低于约 20 ppm 的钛。

35. 权利要求 27 的方法, 其中所述沸石选自 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形八面沸石 (EMT)、镁碱沸石 (FER) 和菱沸石 (CHA)。

36. 一种具有约 10 以上的硅铝比和低水平金属杂质的脱羟基沸石, 其中所述沸石已经加热到约 650°C 以上的温度足以引起沸石脱羟基, 并且其中所述沸石包括低于约 20 ppm 的钛、低于约 100 ppm 的铁和低于约 11 ppm 的镁。

37. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石的硅铝比在约 10 到约 30 的范围。

38. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石的硅铝比在约 15 到约 20 的范围。

39. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石具有约 1-1.5 mm 的均匀粒径。

40. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石是丝光沸石型沸石。

41. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石是酸式沸石。

42. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石包括低于约 1% (重量) 的氧

化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )计的钠。

43. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石选自 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形八面沸石(EMT)、镁碱沸石(FER)和菱沸石(CHA)。

5 44. 权利要求 36 的沸石, 其中所述沸石被加热到约  $700^\circ\text{C}$  的温度。

45. 一种具有约 10 以上的硅铝比并具有低水平金属杂质的脱羟基沸石, 其中所述沸石已经加热到约  $400^\circ\text{C}$  足以从中解吸物理吸附水的第一时间段, 并且其中所述沸石已经加热到约  $650^\circ\text{C}$  以上的温度足以引起沸石脱羟基的第二时间段。

10 46. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石的硅铝比在约 10 到约 30 的范围。

47. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石的硅铝比在约 15 到约 20 的范围。

15 48. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石具有约 1-1.5 mm 的均匀粒径。

49. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石是丝光沸石型沸石。

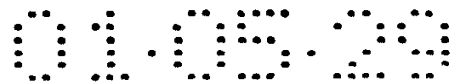
50. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石是酸式沸石。

51. 权利要求 45 的方法, 其中所述沸石包括低于约 1% (重量) 的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )计的钠。

20 52. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石包括低于约 20 ppm 的钛、低于约 100 ppm 的铁和低于约 11 ppm 的镁。

53. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石选自 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形八面沸石(EMT)、镁碱沸石(FER)和菱沸石(CHA)。

25 54. 权利要求 45 的沸石, 其中所述沸石在与所述气体接触前被加热到约  $700^\circ\text{C}$  的温度。



# 说明书

## 使用过热沸石去除气体中的水的方法

### 5 发明领域

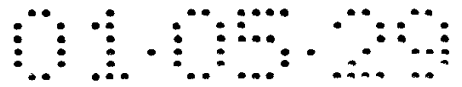
本发明涉及使用已加热到约 650°C 的高硅-铝比率的沸石纯化剂从气体(特别是酸性气体)去除水分的方法。本发明也涉及制备脱羟基沸石的方法。

### 10 发明背景

在生产半导体装置和材料的过程中使用了多种氢化物、卤化物和 bulk 气体。由于半导体几何形状变得越来越小, 装置变得越来越复杂, 这些气体的纯度对于半导体生产的前途和成功性越来越重要。

15 因为许多原因, 在用于半导体生产的酸性气体中水的污染是特别不利的。在酸性气体如氯化氢(HCl)和溴化氢(HBr)中即使有痕量的水分也会导致用于处理半导体生产的这些气体的管道、阀门和流量计的腐蚀。在这些气体中水分的存在也可引起存贮这些气体的钢瓶壁的腐蚀。这种腐蚀导致金属颗粒污染物的产生, 它们在半导体装置生产时可混入其中。此外, 在半导体生产中使用的某些方法可使操作  
20 气体中存在的水分分解成  $H_2$  和  $O_2$ 。这些气体的存在可导致气体污染物、特别是氧化物的形成, 它们也可混入到半导体装置中。被金属颗粒物和氧化物杂质污染的半导体装置严重损害了装置的性能并且经常使装置有缺陷或甚至不能胜任其功能。此外, 由于这些气体中水的存在引起的腐蚀导致需要频繁更换昂贵的管道、歧管、阀门  
25 和其它气体处理设备。

目前已经开发出了许多用于从酸性气体去除水分的材料。其中一种是从氯化氢、溴化氢、氯硅烷和氯气中有效去除痕量水分的氯甲硅烷基氧化铝。这种材料包括用氯甲硅烷基官能化的具 Al-O-Al 键的八面体氧化铝基材。这种材料通过其表面的氯甲硅烷基与水的



不可逆化学反应而从气体去除水分，其能将水分去除到 0.1 ppm 以下的水平。

5 用氯甲硅烷基化氧化铝从酸性气体去除水分具有许多缺点。这种材料的制备复杂而昂贵，涉及使用自身为腐蚀性材料的四氯化硅( $\text{SiCl}_4$ )的处理。此外，氯甲硅烷基化氧化铝只适用于使用低压 HCl，即表压约 50 磅/平方英寸或以下的 HCl 的用途。在高压下，HCl 与氧化铝反应，产生污染纯化气流的三氯化铝( $\text{AlCl}_3$  或二聚物  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ )。在 HBr 的情况下，卤化铝的污染即使在低压下也发生，因为 HBr 比 HCl 活泼以及  $\text{AlBr}_3$  ( $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ) 比  $\text{AlCl}_3$  的挥发性高约一个数量级。铝以这种方式从氯甲硅烷基化氧化铝纯化剂的渗出引起氯甲硅烷基化氧化铝结构的降解，导致气体的颗粒物污染并需要频繁更换这种固体纯化剂。此外，这种材料需要用卤化物酸性气体的预调节步骤，预调节时开始产生水，附随将温度提高到 120-150°C。这种预调节步骤相当耗时并且需要使用大量的昂贵的卤化物酸性气体。还有，在许多应用中，预调节必须离线进行以便使关键的下组分会不会被来自纯化剂的水分的初始出现所损害。

20 硅铝酸盐沸石，特别是沸石 A 族的分子筛如 3A、4A 和 5A 沸石是人们所熟悉的吸湿剂。但是，已经证实沸石 A 分子筛不适用于干燥酸性气体如 HCl 和 HBr。参见例如 Barrer, R. M. 和 Kanellopoulos, A.G., 1970, “氯化铝蒸气在沸石上的吸附, 第 I 部, 氯化氢和氨” J. of the Chem. Soc. (A): 765 (在 50°C 下暴露于 228 mm Hg 压力的氯化氢下 18 小时后观察到 4A 分子筛的分解)。已经发现硅铝酸盐沸石对氯化氢的稳定性与硅铝比相关。硅铝比越高，沸石对氯化氢越稳定，具有 10 或以上硅铝比的沸石被认为是具有对 HCl 的足够稳定性。相反，分别具有 2 和 2.5 硅铝比的 A 型和 X 型(合成八面沸石)沸石不能提供对氯化氢足够的稳定性。

25 一种具有高硅铝比的用于去除酸性气体水分的沸石是 AW-300 分子筛，其可购自 UOP。AW-300 是天然的丝光沸石型沸石，具有结构

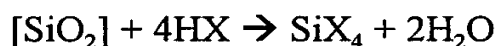
$M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$ , M 为碱金属如 Na; 其硅铝比为 10, 孔径为 4 埃。已有报导这种类型的丝光沸石可用于从含有氯化氢的气体混合物去除水分, 诸如重整器循环氢、烟道气、氯仿、三氯乙烯、氯乙烯和氯气(Collins, J.J., “一份关于耐酸分子筛 AW-300 和 AW-500 的报导”, 分子筛产品数据表, Union Carbide International Co., 270 Park Avenue, New York, NY 10017)。沸石的再生通过用 300-600°F (150-315 °C) 的热气体冲洗解吸水分来进行。同前, 也参见“丁二烯-氯化氢混合物的脱水方法”, 日本公开 77 89602 (Cl. C07C11/16) 1977 年 7 月 27 日[参见 CA 87:202855q]。也有报导可用活化的合成丝光沸石干燥氯化氢: “用合成丝光沸石纯化酸性气体”, 日本公开 Tokkyo koho JP 61 54235 [86 54235] [参见 CA 105: 8642t]; “用于半导体的氯气或氯化氢纯化的沸石”, 日本公开 77 65194 (Cl. C01B7/02), 1977 年 5 月 30 日, [参见 CA: 87: 103913a]。

耐酸丝光沸石型沸石如 AW-300 优于氯甲硅烷基化氧化铝纯化剂之处在于因为其沸石结构包含独立的存在于四面体二氧化硅基体内的四面体  $AlO_2$  单元而抑制氧化铝渗出保持稳定。这些单元产生与沸石的离子交换性质和容量相关的吸水位。相反, 氯甲硅烷基化氧化铝是八面体和 Al-O-Al 键, 它们更易被酸性气体反应和破坏。

虽然高二氧化硅丝光沸石具有优于氯甲硅烷基化氧化铝的地方, 但是它们并非没有缺点。氯甲硅烷基化氧化铝通过表面的氯甲硅烷基与水的不可逆化学反应来纯化, 而高二氧化硅丝光沸石主要通过可逆的水的物理吸附来纯化。结果, 在明显出现水解吸前在高二氧化硅丝光沸石纯化时只能从气体去除少量的水。此外, 由于物理吸附的脱水效力低于化学反应, 平行条件下高二氧化硅丝光沸石的效力低于氯甲硅烷基化氧化铝。

尽管高二氧化硅丝光沸石没有氯甲硅烷基化氧化铝的氧化铝渗出问题, 但这些沸石暴露于酸性气体中时常常会产生不可接受水平的金属杂质。对于具低金属杂质、特别是低钛(Ti)水平的合成丝光沸石

来说, 这些非所需的金属逸出不是太大的问题。但是, 这些沸石仍然需要预调节, 包括在高压(HCl 情况下为 600 psi, HBr 情况下为 300 psi)下用酸性气体高温处理以确保金属污染物如镁(Mg)和铁(Fe)的完全去除。这种预调节步骤引起沸石的部分破坏, 导致纯化能力的损失、卤化硅的形成并同时按下式相互反应形成水:



式中 X 代表卤素,  $[\text{SiO}_2]$ 代表具有高硅铝比的沸石。

因此, 本领域需要一种耐酸沸石材料, 它能从酸性气体去除痕量水至非常低的水平, 同时在暴露于酸性气体中时不会产生不可接受水平的金属杂质, 并且不需要为去除金属污染物进行的产生水分且昂贵的预调节步骤。此外, 本领域也需要有一种沸石, 它能适合于在低压以及在满气瓶压力的应用中去去除酸性气体的痕量水分。

也有报导使用并不依靠沸石的其它去除酸性气体中水污染的方法。例如, Toyomoto 等人的美国专利 4844719 号公开了一种干燥含水气体如氯化氢的方法, 包括将气体与由氟型共聚物制备的可渗透聚合物的一侧接触并将干燥清洗气体与所述膜的另一侧接触或者降低所述膜的另一侧的压力而由此从气体移出水。

Tom 等人的美国专利 4925646 号公开了一种干燥气态卤化氢如 HCl、HBr、HF 或 HI 的方法。所述方法包括将气态卤化氢与烷基化前体组合物接触, 所述烷基化前体组合物包括完全分散在载体的烷基金属化合物和/或共价结合到载体的烷基金属辅助官能基。气态卤化氢与烷基金属反应而形成包括相应金属卤化物的清除剂组合物。所述方法还包括将清除剂组合物与含水杂质气态卤化氢接触, 使金属卤化物与水杂质反应而产生相应的金属卤化物的水合物和/或氧化物, 并回收水浓度低于 0.1 ppm (体积计)的基本无水气态卤化氢。

Shealy 等人的美国专利 4564509 号公开了通过将反应剂气体鼓泡通过镓-铟和选自钙、锂、铝或镁的活性搜集剂的液相三元熔体来从反应剂气体去除氧、水蒸汽和其它携氧气体。在所述气体中的氧气

与活性搜集剂反应而形成氧化物。所述方法可用于从氯化氢去除氧气和水分。

5 Sherman 等人的美国专利 4663052 号公开了在干燥“酸性气流”诸如重整器循环氢、烟道气、氯仿、三氯乙烯、氯乙烯、氯气和含有酸性组分 HCl 的发生的氢气的方法中使用含钾、铷或铯阳离子的菱沸石(第 5 段, 5-17 行)。Sherman 等人的菱沸石吸附剂在空气或其它气体的存在下在 100℃ 或以上、优选 200 到 600℃ 的温度下活化(第 5 段, 51-58 行)。

10 但是, 这些方法可导致气体被其它杂质诸如氧化物或金属污染。此外, 这些方法通常不适用于大规模的半导体生产实践中。

由此, 本领域需要有能从酸性气体去除痕量水分并且能不易与酸性气体反应、特别是耐铝渗出和物理降解的材料。还有, 本领域需要一种吸湿性材料, 它能从酸性气体去除痕量水分而无需耗时、昂贵的用酸性气体的预调节步骤(其间最初会产生水, 同时伴随着温度的提高)。

### 本发明简述

20 本发明包括从气体、特别是从酸性气体如氯化氢或溴化氢去除水分的方法, 其包括将所述气体与具有高硅铝比的沸石接触, 其中所述沸石在与气体接触前已被加热到 650℃ 以上的温度。优选这种加热足以从沸石去除一定量的水(相信由沸石的脱羟基化产生), 但不足以引起沸石的化学和物理破坏。

25 本发明也涉及一种从气体去除水分的方法, 包括在足以解吸物理吸附到沸石上的第一部分水的时间中将沸石(所述沸石具有高的硅铝比)加热到约 400℃ 的温度, 接着在足以去除第二部分水(相信由沸石的脱羟基化产生)的时间中将沸石加热到约 650℃ 以上的温度, 从而形成过热沸石, 并随后将过热沸石与气体接触并让过热沸石从气体吸附水。

本发明也涉及过热沸石，其已经被加热到足以从沸石去除一定量水分的约 650℃ 以上的温度(相信从所述沸石去除水分是通过脱羟基化进行)，其中所述过热沸石具有高的硅铝比和低的金属含量。

5 本发明也涉及制备脱羟基沸石的方法，包括在足以解吸物理吸附在沸石上的第一部分水的时间中将沸石加热到约 400℃ 的温度，接着在足以通过沸石的脱羟基从沸石去除第二部分水的时间中将沸石加热到高于约 650℃ 的温度。

#### 附图的简要说明

10 图 1: 65.9 mg 日本 Tosoh 生产的丝光沸石样品的热解重量分析法(TGA)扫描结果。所述 TGA 扫描按实施例 1(A)所述进行。

图 2: 64.7 mg Tosoh 丝光沸石样品的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描结果表明主 H<sub>2</sub>O 解吸(失重)峰中心在 140℃，第二峰中心在约 890℃。所述 TGA 扫描按实施例 1(B)所述进行。

15 图 3: 68.7 mg 加热到 800℃ 的 United Catalysts (UC)丝光沸石样品的 TGA 扫描图。TGA 扫描表明主要的低温水峰和两个高温峰在约 580℃ 和约 800℃。所述 TGA 扫描按实施例 1(C)所述进行。

20 图 4: 66.6 mg Tosoh 丝光沸石样品的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描表明低温(峰在 130℃)下的样品失水为约 3.5%(重量)，在约 800℃ 下样品的失水为约 0.3%(重量)。所述 TGA 扫描按实施例 1(D)所述进行。

图 5: 66.6 mg Tosoh 丝光沸石样品的 TGA 扫描结果，其显示 Tosoh 丝光沸石的低温和高温水峰在加热到 400℃ 和 800℃ 时出现。所述 TGA 扫描按实施例 1(E)所述进行。

25 图 6: 将 119.3 mg United Catalyste (UC)丝光沸石样品分阶段加热到 400℃ 和 700℃ 的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描结果表明在高温下失水更多，即样品脱水约 1.3%。所述 TGA 扫描按实施例 1(F)所述进行。

图 7: 将 245.4 mg United Catalyste (UC)丝光沸石样品分阶段加热

到 350°C 和 700°C 的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描按实施例 1(G)所述进行。

5 图 8: 在环境条件下(约 25% 湿度)将样品重新脱水后 245.4 mg 图 7 样品(实施例 1(G))重新运行的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描表明明显较少的高温水被解吸。所述 TGA 扫描按实施例 1(H)所述进行。

图 9: 将 329.2 mg Tosoh 丝光沸石样品分阶段加热的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描按实施例 1(I)所述进行。

10 图 10: 分阶段加热到 400°C 和 700°C 的 69.0 mg PQ 丝光沸石样品的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描显示在第二次温度爬升时发生约 15% 的失重。所述 TGA 扫描按实施例 1(J)所述进行。

图 11: 图 10 (实施例 1(J))的 TGA 扫描的重复。所述 TGA 扫描表明在高温下的失重为之前失重的约三分之一。所述 TGA 扫描按实施例 1(J)所述进行。

15 图 12: 重复按实施例 1(J)所述进行的如图 11 所示的 TGA 扫描。重复的 TGA 扫描得到基本相同的结果。

图 13: 重复按实施例 1(J)所述进行的如图 12 所示的 TGA 扫描。重复的 TGA 扫描得到基本相同的结果。

20 图 14: 重复按实施例 1(J)所述进行的如图 13 所示的 TGA 扫描。重复的 TGA 扫描得到基本相同的结果。图 10、11、12 和 13 的 TGA 扫描表明从煅烧-重水合的丝光沸石去除水的重现性优良。约一半百分比的失重出现在 400°C 以上(约总重量损失的 5%)。

25 图 15: 分阶段加热到 400°C 和 700°C 的 46.1 mg PQ 丝光沸石 $\beta$ 的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描显示在第一次温度爬升时有 5.2 mg 的失重(样品的 11% (重量)), 在第二次温度爬升时有 0.3 mg 的失重(样品的 0.5% (重量))。所述 TGA 扫描按实施例 1(K)所述进行。

图 16: 分阶段加热到 400°C 和 700°C 的 PQ 型 Y 沸石样品的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描表明约 0.5% 的失重出现在第二次温度爬升。所述 PQ 型 Y 沸石与丝光沸石具有基本类似的特征。所述 TGA

扫描按实施例 1(L)所述进行。

图 17: 分阶段加热到 400°C 和 700°C 的 73.8 mg PQ ZSM-5 样品的 TGA 扫描结果。所述 TGA 扫描表明约 5.0 mg 失重(约为样品重量的 6.5%)出现在第一次温度爬升, 约 0.3 mg 失重(约为样品重量的 0.4%)出现在第二次温度爬升。所述 TGA 扫描按实施例 1(M)所述进行。

图 18: 如实施例 4 所述, 气压(psia)对脱羟基丝光沸石的水容量(L/L)影响的示意图。所述图表明了压力对纯化剂吸水的影响以及使用高压基体气体可极大提高纯化剂容量。

#### 本发明的详细说明

本发明涉及从酸性气体去除痕量水分的方法, 其包括将气体与具有高硅铝比的沸石接触, 其中所述沸石已经加热到约 650°C 以上的温度。描述本发明和可用于本发明方法的沸石的此中所用术语“过热”是指将沸石加热到约 650°C 或以上温度。这种加热相信引起了沸石的脱羟基化。我们已经发现过热沸石具有将酸性气体诸如氯化氢或溴化氢的水分有效吸收到低于 0.1 ppm 以下的水平, 同时没有氯甲基硅烷基化氧化铝的脱铝问题。此外, 用于本发明方法的过热沸石并不需要费钱、不便和产生水分的用待纯化酸性气体的预调节步骤。因此, 本发明消除了氯甲基硅烷基化氧化铝和常规沸石纯化剂具有的最初产生水分的问题。

本发明也涉及制备脱羟基沸石的方法, 包括将沸石在约 400°C 的温度下加热足以解吸物理吸附在沸石上的第一部分水的时间, 接着将沸石在约 650°C 以上的温度下加热足以依靠沸石的脱羟基化去除第二部分水的时间。

本发明也涉及过热沸石, 包括加热到约 650°C 以上的温度到足以通过脱羟基化去除一定量沸石的水分的丝光沸石型沸石, 其中所述过热沸石具有高的硅铝比和低的金属含量。

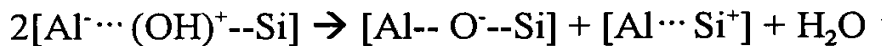
本发明也涉及脱羟基化沸石, 其已经在约 400°C 的温度加热足以解吸物理吸附在沸石上的第一部分水的时间, 并在约 650°C 以上的温

度下加热足以依靠沸石的脱羟基化去除第二部分水的时间，其中所述沸石具有高的硅铝比和低的金属含量。

本发明的沸石应具有低水平的铁、钛和镁。优选本发明的沸石具有低于约 20 ppm 的钛，低于约 100 ppm 的铁和低于约 11 ppm 的镁。此外，优选本发明的沸石具有低于约 1% (重量) 的以 Na<sub>2</sub>O 计的钠。

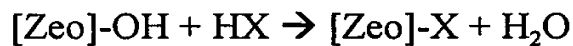
用于从酸性气体去除水分的常规沸石纯化剂诸如丝光沸石通常在使用前在 300-400°C 的温度下活化。在这种温度下，事实上所有物理吸附水均通过解吸而去除。丝光沸石纯化剂的煅烧通常在上达 650°C 的更高的温度下进行，其没有另外的水分损失。但是，如果将丝光沸石置于 650°C 以上的温度(即过热)，会释放出另一部分的水，相信是因为每一个水分子涉及两个酸性沸石形式(H-M)的两个羟基的脱羟基反应的结果。这是沸石热稳定性的边缘，超过这个边缘沸石的微孔结构就会塌陷。但是，如果没有将过热丝光沸石留在过热温度下更长的时间，过热丝光沸石就相当稳定。

酸性沸石形式(H-M)的高硅铝比丝光沸石是强的布朗斯台德酸。通过在过热条件下进行的脱羟基反应，所述布朗斯台德酸部位按照下式转变成极高吸湿性的路易斯酸部位：



脱羟基丝光沸石为人们所知已有二十多年：Kuhl, G. H., 1977, “丝光沸石的酸性”分子筛-II, James R. Katzer 编, ACS Symposium Series 40, 第 9 章, 96-107 页。Kuhl 公开了在 525-880°C 的温度范围将沸石以每分钟 5°C 的速率加热进行的丝光沸石的脱羟基。但是，Kuhl 的方法并没有提及称为“蒸热”的现象(其中物理吸附水在解吸时与沸石在 400°C 以上反应而化学改性沸石并使其吸湿性效能降低)。制备本发明的脱羟基沸石的方法通过将沸石在约 400°C 的温度下保持足以去除所有物理吸附水的时间而避免了蒸热的问题。在约 400°C 或以下的温度下，物理吸附水并不与沸石反应，蒸热的问题得以避免。此外，Kuhl 并没有描述具有低金属含量的脱羟基沸石。

我们已经出乎意料地发现脱羟基丝光沸石具有有效地吸附酸性气流的水分的能力。本发明结合了强路易斯酸去除水分的高效力和脱羟基丝光沸石对化学水的高容量而提供了具有超强纯化性能的耐酸沸石。本发明人也相信表面羟基的有效去除极大地降低了按照下式在低温下与酸性气体(如 HCl、HBr)的成水反应:



其中 X 代表卤化物, [Zeolite]代表沸石。

优选的本发明的沸石是丝光沸石型沸石。在一优选的实施方案中, 所述沸石的硅铝比为约 10 到 30; 特别优选的是具有约 15 到 20 的硅铝比的沸石。在本发明的方法中也可使用其它具高硅铝比的 H-式(即酸式)沸石。

用于本发明的沸石可具有各种粒径。例如, 可使用 1-10 mm 范围粒径的沸石。此外, 用于本发明的沸石可包括不同粒径的混合物, 或可具有基本均匀的粒径。优选, 用于本发明的沸石具有约 1-1.5 mm (即约 1/16 英寸)的均匀粒径。更优选用于本发明的沸石为具有约 1-1.5 mm 粒径的均匀球形珠粒。或者, 所述沸石可为圆柱形颗粒的形式。优选所述圆柱形颗粒具有约 1-1.5 mm 的高度和约 1-1.5 mm 的横截面直径; 但也可使用不同粒径的混合物。

可用于本发明的丝光沸石型沸石的例子包括可购自 United Catalysts, Inc. Louisville, KY 的 T-2581 多相催化剂和可购自 Zeolyst International Products, Valley Forge, PA 的由 PQ Corporation, Valley Forge, PA 生产的丝光沸石 CBV 20A。除了丝光沸石外其它可用于本发明方法的沸石的例子有高硅铝比 ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、 $\beta$  (BEA)、八面沸石 USY (FAU)、六方形(hexagonal)八面沸石(也称为 BSS (EMT))、镁碱沸石 (FER)和菱沸石(CHA)。

优选本发明的沸石具有低的金属杂质水平。特别优选沸石具有低的钛(Ti)和铁(Fe)含量。优选用于本发明方法的沸石是具有低的金属含量的合成丝光沸石; 但是也可使用天然的丝光沸石。特别优选的

沸石是可购自日本 Tosoh, Inc. 的高金属纯净度丝光沸石(“Tosoh 沸石”)。这种低金属丝光沸石可购自 Tosoh USA, 1100 Circle 75 Parkway, Suite 600, Atlanta, GA 30339, 供应商编码为 “H-丝光沸石”。这种沸石是具约 15 的硅铝比并含约 20% 二氧化硅粘合剂(最终硅铝比为约 19)的合成丝光沸石型沸石。由于 Tosoh 沸石具有低的钛杂质水平(即钛低于约 20 ppm)而特别优选。所述 Tosoh 沸石也具有非常低的铁和镁含量(分别低于约 100 ppm 和约 11 ppm)。

通过 Tosoh 沸石的脱羟基去除的总水分(即“化学水”)量为沸石的 0.5-0.6% (重量)。这相当于在标准温度和压力下(“s.t.p.”)每升沸石通过脱羟基去除约 6 升的水蒸汽。因此, 与较低温度下活化的丝光沸石相反, 脱羟基 Tosoh 沸石具有另外重新吸附约 6 升所述气流中的水蒸汽的能力。通过将沸石加热到约 400°C 去除的物理吸附水的总量为约每升沸石 14 升水蒸汽(在标准温度和压力下)。这使在常压下测得(例如通过付立叶红外方法)的总水容量增加到高于通过脱羟基反应获得的化学水的容量值。所以, 使用按照本发明的过热沸石可达到约 20 升(s.t.p.)/升的脱水容量。但是, 物理水吸附的附加容量是以某种程度上潜在降低纯化效力为代价的。因此, 尽管在常规温度(即约 400°C)下活化的沸石具有只物理吸附约 14 升水蒸汽(s.t.p.)的能力, 但按照本发明方法活化的沸石通过“化学”和物理吸附的组合而具有吸附约 20 升水蒸汽的能力。

沸石的过热在高于约 650°C 但低于沸石微孔塌陷的温度下实施。在 Tosoh 沸石的情况下, 孔塌陷在 900°C 以上的温度下发生。但是, 加热程度的上限则取决于沸石的类型和其微孔的结构。所述沸石可在 650°C 或以上温度保持足以从沸石样品脱羟基脱除足量化学水的时间。优选本发明的沸石在高温下保持约一小时, 但是不超过约 6 到 8 小时以减少可能导致水容量降低的结构破坏。优选在将沸石与待纯化气体接触前在无水分气氛下冷却到环境温度(例如在 Nanochem®-纯化的氮气气氛下); 但是也可在所述沸石仍具一定热度如约 300°C 以

下的温度下使用。

本发明的方法可用于从几乎任何非碱性气体除去水分；但是，本发明尤其可用于从似乎没有其它有效纯化剂的包括氯化氢和溴化氢的酸性气体[特别是在气瓶压力下(约 320 psi 的 HBr; 约 620 psi 的 HCl)] 5 中去除痕量水分。本发明方法也适用于从宽范围的各种用于半导体工业的气体(包括卤化物气体诸如氯气、三氯化硼、三氟化硼、三氟化氮、六氟化硫、硅烷(特别是氯硅烷)、四氯化硅、四氟化硅、六氟化钨、四氯化碳和五氟化磷); 其它用于半导体工业的化学品诸如氟化氢; 氢化物气体诸如胂( $\text{AsH}_3$ )、磷( $\text{PH}_3$ )和硅烷( $\text{SiH}_4$ ); 和 bulk 气体 10 诸如氮气( $\text{N}_2$ )、氧气( $\text{O}_2$ )、氢气( $\text{H}_2$ )、二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、氩气( $\text{Ar}$ )和氦气( $\text{He}$ )去除水分。

#### 实施例

##### 实施例 1: 沸石的热解重量分析(TGA)

##### 15 实施例 1 (A)

将 65.900 mg 日本 Tosoh 生产的沸石样品(批号: HSZ-640H0D, Z-951201, 粒径 1.5 mm, 堆积密度 0.58 g/ml, 抗碎强度(含水) 0.22 kg/mmL, 表面积(朗缪尔) 490  $\text{m}^2/\text{g}$ , 横截面直径 1-1.5 mm 的圆柱形颗粒)简单地用氮气冲洗。热解重量分析(TGA)在 Perkin-Elmer TGA-7 20 热解重量分析仪上进行。将样品加热到 35 $^{\circ}\text{C}$  并保持一分钟。然后以每分钟 20 $^{\circ}\text{C}$  的速率将温度升高到 400 $^{\circ}\text{C}$  并在 400 $^{\circ}\text{C}$  下保持一小时, 期间从样品去除了基本上所有(约 5 mg)的物理吸附水。然后以每分钟 20 $^{\circ}\text{C}$  的速率将温度上升到 700 $^{\circ}\text{C}$  并在 700 $^{\circ}\text{C}$  保持约一小时。期间失去了相当于 0.245 mg 或相当于样品的 0.37% (重量)的水。在对浮力和气流 25 和密度影响校正后, 高温失水为约 0.35 mg (约 0.50% (重量))。

总共, 94% 的样品解吸水在 400 $^{\circ}\text{C}$  通过物理解吸方法解吸, 6% 的解吸水在 700 $^{\circ}\text{C}$  通过脱羟基的化学方法解吸。该实验的 TGA 曲线显示在图 1 中。

然后将样品以每分钟 20℃ 的速率冷却到 200℃ 并在 200℃ 保持 30 分钟。一旦冷却到 200℃，样品就从周围通过再羟基化机制重新吸附水。然后将样品以每分钟 20℃ 的速率冷却到 25℃。冷却到环境温度后，样品通过物理重新吸附再吸附额外的水。重复整个实验，获得相同的结论。用相同样品获得的实验的重现性表明沸石保持原样或基本原样。

当过热到 900℃ 以上时，沸石被破坏，没有发生通过再羟基化或物理吸附进行的水的再吸附。随后用所述样品进行的 TGA 实验得到没有重量损失的平坦曲线。

#### 10 实施例 1(B)

如下进行 64.7 mg Tosoh 沸石样品的 TGA 扫描。将样品在 25℃ 保持 1 分钟。然后以每分钟 40℃ 的速率将样品从 25℃ 加热到 1200℃。TGA 曲线显示于图 2。TGA 扫描表明主 H<sub>2</sub>O 解吸(失重)峰中心在 140℃，第二个峰中心在约 890℃。

#### 15 实施例 1(C)

如下进行 68.7 mg United Catalysts (UC) 丝光沸石 T-2581 多相催化剂(25-35% 氧化铝; 65-75% 丝光沸石; <5% 氧化镍; 30-40 磅/立方英尺堆积密度)的 TGA 扫描。将样品在 35℃ 保持 1 分钟。然后以 20℃/分的速率上升到 800℃，并在 800℃ 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20℃ 的速率冷却到 200℃ 并且在 200℃ 保持 30 分钟，然后以每分钟 20℃ 的速率冷却到 50℃。该实验的 TGA 曲线显示在图 3。TGA 扫描显示主低温水峰和两个高温峰在约 580℃ 和约 800℃。

#### 20 实施例 1(D)

如下进行 66.6 mg Tosoh 沸石的 TGA 扫描。将样品在 35℃ 保持 1 分钟。然后以 20℃/分的速率上升到 800℃，并在 800℃ 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20℃ 的速率冷却到 200℃ 并且在 200℃ 保持 30 分钟，然后以每分钟 20℃ 的速率冷却到 50℃。该实验的 TGA 曲线显示在图 4。TGA 扫描显示样品在低温(峰在 130℃)的失水量为样品

的约 3.5% (重量), 在约 800°C 的失水量为样品的约 0.3% (重量)。

#### 实施例 1 (E)

如下进行 66.6 mg Tosoh 沸石的 TGA 扫描。将样品在 35°C 保持 1 分钟。然后以 20°C/分的速率上升到 400°C, 并在 400°C 保持 1 小时。  
5 然后以每分钟 20°C 的速率将温度上升到 800°C。然后将样品以每分钟 20°C 的速率冷却到 200°C 并且在 200°C 保持 30 分钟, 然后以每分钟 20°C 的速率冷却到 25°C。该实验的 TGA 曲线显示在图 5。TGA 扫描显示了低温和高温水峰。

#### 实施例 1 (F)

如下进行 119.3 mg United Catalysts (UC) 丝光沸石 T-2581 (与实施例 1(C) 相同) 的 TGA 扫描。将样品在 35°C 保持 1 分钟。然后以 20°C/分的速率上升到 400°C, 并在 400°C 保持 1 小时。然后以每分钟 20°C 的速率将温度上升到 700°C 并在 700°C 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20°C 的速率冷却到 200°C 并且在 200°C 保持 30 分钟, 然后以每  
10 分钟 20°C 的速率冷却到 25°C。该实施例的 TGA 曲线显示在图 6。TGA 扫描显示在高温下失去了更多的水, 即约 1.3% 的失水样品。

#### 实施例 1 (G)

如下进行 245.4 mg United Catalysts (UC) 丝光沸石 T-2581 (与实施例 1(C) 相同) 的 TGA 扫描。将样品在 35°C 保持 1 分钟。然后以 20°C/分的速率上升到 350°C, 并在 350°C 保持 1 小时。然后以每分钟 20°C 的速率进一步将温度上升到 700°C 并在 700°C 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20°C 的速率冷却到 200°C 并且在 200°C 保持 30 分钟, 然后以每分钟 20°C 的速率进一步冷却到 25°C。该实验的 TGA 曲线显示在图 7。  
20

#### 实施例 1 (H)

将样品在环境条件下 (约 5% 湿度) 再水合后进行 245.4 mg 实施例 1 (G) 的 United Catalysts (UC) 丝光沸石样品的重复 TGA 扫描。如实施例 1 (G) 中所述的那样进行 TGA 扫描。该实验的 TGA 曲线显示在图  
25

8. TGA 扫描显示高温解吸的水明显减少。

实施例 1 (I)

如下进行 392.2 mg Tosoh 沸石的 TGA 扫描。将样品在 35°C 保持 1 分钟。然后以 20°C/分的速率将温度上升到 400°C，并在 400°C 保持 240 分钟。然后以每分钟 20°C 的速率进一步将温度上升到 700°C 并在 700°C 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20°C 的速率冷却到 200°C 并且在 200°C 保持 30 分钟，然后以每分钟 20°C 的速率进一步冷却到 25°C。该实验的 TGA 扫描曲线显示在图 9。

实施例 1 (J)

如下进行 69.0 mg PQ Corporation 丝光沸石(Zeolyst International Product, 编号 CBV 20A, 硅铝比 20; 标称阳离子形式: 铵; 0.08% (重量)Na<sub>2</sub>O; 500 m<sup>2</sup>/g 表面积)的 TGA 扫描。将样品在 35°C 保持 1 分钟。然后以 20°C/分的速率将温度上升到 400°C，并在 400°C 保持 1 小时。然后以每分钟 20°C 的速率进一步将温度上升到 700°C 并在 700°C 保持 1 小时。然后将样品以每分钟 20°C 的速率冷却到 200°C 并且在 200°C 保持 30 分钟，然后以每分钟 20°C 的速率进一步冷却到 50°C。该实验的 TGA 曲线显示在图 10。TGA 扫描显示约 15% 的失重发生在第二次温度爬升中。使用相同条件并且使用相同样品重复 TGA 扫描。该样品的重复 TGA 扫描图显示在图 11，其表明高温下的失重为先前的约三分之一。在相同条件下再重复三次 TGA 扫描。这些重复 TGA 扫描的 TGA 曲线分别显示在图 12、13 和 14，其显示了基本相同的结果。这些 TGA 扫描证实从煅烧再水合丝光沸石脱水的重现性是优良的。约一半百分比的失重出现在 400°C 以上(约整个失重的 5%)。

实施例 1 (K)

使用相同于实施例 1 (J)中所述的温度程序进行 46.1 mg PQ Corporation β-型沸石(BEA) (Zeolyst International Product, 编号 CP 814B, 硅铝比 20; 标称阳离子形式: 铵; 0.05% (重量)Na<sub>2</sub>O; 680 m<sup>2</sup>/g

表面积)的 TGA 扫描。该实验的 TGA 曲线显示在图 15。TGA 扫描显示 5.2 mg 失重出现在第一次温度爬升中(11% 的样品重量), 0.3 mg 的失重出现在第二次温度爬升中(0.5% 的样品重量)。

#### 实施例 1 (L)

- 5 使用相同于实施例 1 (J)中所述的温度程序进行 PQ Corporation Y 型沸石(FAU) (Zeolyst International Product, 编号 CBV712; 硅铝摩尔比 12; 标称阳离子形式: 铵; 0.05% (重量)Na<sub>2</sub>O; 24.35 埃单位孔度; 730 m<sup>2</sup>/g 表面积)的 TGA 扫描。该实验的 TGA 曲线显示在图 16。该 TGA 扫描表明约 0.5% 的失重发生在第二次温度爬升中并且 PQ 型 Y
- 10 沸石具有与丝光沸石基本相同的性能。

#### 实施例 1 (M)

- 使用相同于实施例 1 (J)中所述的温度程序进行 73.8 mg PQ Corporation ZSM-5 型沸石(Zeolyst International Product, 编号 CBV 3024; 硅铝摩尔比 30; 标称阳离子形式: 铵; 0.05% (重量)Na<sub>2</sub>O; 375
- 15 m<sup>2</sup>/g 表面积)的 TGA 扫描。该实验的 TGA 曲线显示在图 17。TGA 扫描显示 5.0 mg 失重出现在第一次温度爬升中(6.5% 的样品重量), 0.3 mg 的失重出现在第二次温度爬升中(0.4% 的样品重量)。

实施例 2: 通过 Tosoh 丝光沸石的活化制备 1L 规模的过热沸石

#### 实施例 2 (A)

- 20 将 637.3 克(约 1.05 升)新筛分的 Tosoh 丝光沸石(8 到 25 目)装入到石英反应器管(2 英寸内径)中。

- 所述反应器配有石英玻璃料, 用于将固体颗粒保持在下流方向。在玻璃料中间的一个小孔供热电偶导入到反应器(上游), 最终使热电偶的尖端稍大致位于沸石床的中间。在反应器的另一端, 通过一个
- 25 宽嘴玻璃接头将一个派热克斯玻璃容器连接到反应器口上。在进行活化(加热)前和活化时, 所述容器被外加热带恒定加热到约 130°C 以消除玻璃的水分。在活化过程中, 反应器-容器连续用已通过 Nanochem<sup>®</sup>纯化器纯化的干燥气瓶氮气或厂用氮气冲洗而进一步将水

分降低到约 1 ppm 到约 100 ppt 或更低的水平。所述氮气冲洗气通过带有阀的侧臂流入到系统中，所述侧臂在接近反应器宽嘴处与反应器上游部分相连。在下游端，通过一个侧管可将氮气送入第二个 Nanochem® 纯化器(以防止冷却阶段水分再进入反应器)或通过一个旁路管线，然后通过一个转子流量计(每分钟 1-5 升)排放。清洗流量保持在每分钟 1-2 升、通常约 1.5 升的水平。最初，加热时，氮气通过旁管排放。反应器置于管式水平 Lindberg 高温(0-1200°C)炉中。

反应器的加热通过设定温控获得 200°C 以上的床温开始；用足够时间使内部温度和外部温度(通过置于反应器管和炉陶瓷材料间的第二个热电偶测量)变得实际相同或非常接近。当外部温度为 249°C，内部温度为 223°C 时，观察到水在冷的反应器出口处冷凝。使用空气加热枪将形成的液滴蒸发进入气流。然后将温度上升到 280°C(内部和外部)，这时观察到更多的冷凝水；但是，在反应器出口部分的这些液滴最终消失。这时流量为每分钟 1.0 升。继续加热到 400°C 的温度，然后加热到 445°C(内部)的温度。在这时氮气的流量提高到每分钟 2 升以帮助去除由于沸石的大量脱水在反应器出口产生的水分。随后，用约 2 小时的时间，将温度提高到约 740°C。在 740°C 约 30 分钟后，停止加热。氮气流从旁路转到第二个 Nanochem® 纯化器(通过关闭空闲管线并打开纯化器的阀门)并持续过夜，同时系统缓慢冷却回室温。玻璃容器则被继续加热。

冷却过夜后，从容器除去加热带并将反应器-容器单元与气体管线断开同时仍保持接近外部空气，并且关闭纯化器。小心从炉中取出反应器-容器，并且将其倾斜到垂直位置而将沸石转移到容器中。然后将反应器-容器转移到用 Nanochem® 纯化的氮气清洗的密封塑料套中。将已在 110°C 烘箱加热 24 小时的适配容器宽口的栓塞置入塑料套中。塑料套的干燥氮气冲洗足以使塑料套稍有膨胀。在塑料套中放置 2.5 小时后，将容器和反应器分开(在塑料套内)并立即用栓塞塞住。停止氮气清洗并将容器(与反应器分离)转移到 Nanochem® 纯化

的氮气下的手套箱中。在手套箱中，将派热克斯容器的内容物转移到已经预先在手套箱保存至少过夜而除去了塑料中水分的聚丙烯罐中。然后将派热克斯容器送回到反应器装置中供下一批产品的生产。

#### 实施例 2 (B)

5 除了这次处理 620 克 Tosoh 沸石并且在 700℃ 进行过热处理 105 分钟外，重复实施例 2 的制备过程。

#### 实施例 2 (C)

10 制备另一批 1 升的纯化剂，但是使用 650 克(约 1.1 升)取自新打开的另一个原料鼓的沸石，因为其不含可见的尘/粉而无需筛分。过热条件下沸石的活化在 705℃ 下进行 120 分钟。

#### 实施例 2 (D)

这是一个没有过热的热活化纯化剂的参比实验。除了过热外，该实验基本上按实施例 2(A)的步骤进行。将 635 克取自相同于实施例 3 的鼓的 Tosoh 沸石装入到反应器中。在 415℃ 下加热 7 小时。

15 实施例 3: 使用付立叶红外(FT-IR)测定过热沸石的水容量

按上面实施例 2(A)所述制备的过热沸石样品的水分容量使用 D. E. Pivonka 在 1991 年 Applied Spectroscopy, 45 卷 4 期 597-603 页中所述的付立叶变换红外(FT-IR)光谱法测定。

20 所用的仪器是配有 MCT (汞镉碲合金)检测器的 Nicolet Magna 760 FT-IR 光度计。正如 Pivonka 所述，所述光度计配有用于测量在纯化器进口处水浓度的辅助样品室的 10 cm 不锈钢池和用于测量纯化器下游水浓度的 10 cm 镀镍不锈钢池。此中被称为“需湿”的往纯化器的进口气流的水浓度在几百到几千 ppm 的范围。在穿透纯化器前纯化器下游气体的水浓度一般在 100 ppb 到 10 ppm 的范围。将  
25 所述分光计设备包封在每分钟 20 升恒定 Nanochem<sup>®</sup>-纯化的氮气清洗流下干燥的塑料箱中。

具有约 400-500 ppm 恒定浓度的“需湿”气流如下产生。将氮气通过保持在 80℃ 恒定温度下的不锈钢压热釜中的水扩散管瓶，产生

含水氮气流。将含水氮气流用干燥基体流(即 N<sub>2</sub>、HCl 或 HBr)稀释, 产生“需湿”气流。在需湿气流中水的准确浓度根据气流量(通过校准的质量流量控制器)和测定实验前和实验后扩散管瓶中的水量计算。所述纯化器单元包括一个 L-60 容器, 其在管式的 20 cm 高的床中具有 60 ml 的纯化剂材料。“需湿”气流在 13.4 psia 的压力下以 2000 cc(STP)/min 的流速导入到纯化剂单元中。10 cm 和 10 m FT-IR 池的温度均保持在 110℃, 并且 MCT 检测器保持在 -190℃。

所述 FT-IR 测量是基于在 3853 cm<sup>-1</sup> 下水吸收线的变化。FT-IR 的连续自动和程序化操作通过使用 OMNIC™ 软件进行。所述操作进行到发生穿透现象, 即纯化器下游水含量的突然急剧升高。穿透点按代表纯化器全效去除水分的基线(通常低于 FTIR 检测限, 即约 100 ppb)的横截面和显示水含量逐渐升高(更高强度的吸收)的穿透线的正切限定和计算。通过直接算术计算将收集的数据和穿透点转变成以每升纯化剂去除的水分升数(气相)表示的容量。用 HCl、HBr 和 N<sub>2</sub> 基体气体对过热丝光沸石纯化剂的 FTIR 容量测试结果列于表 1。

氮气下的容量是最低的, 但是仍然非常高并且比相同条件下测得的氯甲硅烷基氧化铝的容量高约 50% (11 L/L)。在 HBr 下, 经测量的‘记录’容量比氮气下高 35%。可能是因为在酸性气体‘调节’(或许由于化学吸附或化学反应)沸石产生了更多去除水分的部位。一种可能性是沸石分别与 HCl 和 HBr 的部分反应而在沸石上产生氯甲硅烷基和溴甲硅烷基或铝烷基(aluminyll)



T 为四面体架构元素(Si 或 Al)并且 X 为卤化物元素(Cl, Br)。

25 实施例 4: 使用 Ametek 2850 水分分析仪测量过热沸石的水分容量

在该实施例中, 我们说明使用 Ametek 2850 水分分析仪测量纯化剂的水分容量。该分析仪可测量 15-75 psig 范围的压力下 0.1-1000 ppm

范围的水分。所述纯化器单元需要含 400-450 ppm 水分的氮气，其如  
 实施例 3 中所述的那样通过用干燥氮气流分别以 1 比 19 的比率稀释  
 通过了含扩散管瓶的压热器(以提供 8000-9000 ppm 的水分含量)的氮  
 5 气流来产生。合并的气流在 29.7 psia 的压力下以 2000 cc (STP)/min  
 的速率流过纯化器。‘穿透’特性如实施例 3 中所述的 FTIR 测量中  
 的那样获得，但是本实施例中的穿透点按穿透曲线上 1 ppm 水分含  
 量点定义和计算。该点非常接近于实施例 3 所述的 FTIR 测量中定义  
 的穿透点(在约 5% 内)。水分分析使用可转换成 Microsoft Excel® 的计  
 10 算机程序进行。通过直接算术计算将收集的数据和穿透点转变成以  
 每升纯化剂去除的水分升数(气相)表示的容量。其结果显示于表 1。

按照表 1，Ametek 结果实际高于 FTIR 结果，这可能是由于压力  
 的差异。在 74.7 psia 的一个实验似乎证实了压力对吸附在纯化剂上  
 的水的影响是相当大的。图 18 证实了这种影响。因此，使用高压基  
 体气体可能极大增加纯化剂的水容量。比较相同压力下(29.7 psia)不  
 15 同批次的过热丝光沸石纯化剂表明了一致的约 30 L/L 的容量数据。  
 相反，在 415℃ 下活化制备的纯化剂展现出低得多的容量。按照 Ametek  
 容量测定，过热使容量增加约 30%。

实施例 5: 使用热解重量分析法(TGA)计算过热 Tosoh 丝光沸石  
 的水分容量

20 基于用氮气基体气体测定的 TGA 结果，计算 Tosoh 丝光沸石的  
 过热对水分容量的影响。结果基于 TGA 的预测和用 1L 样品获得的  
 实际影响能很好地符合。

正如表 1 中所列的，一种过热沸石样品具有 17 L/L 的容量(在常  
 压下)。一个如实施例 1(A)所述和图 1 所示的典型的 TGA 实验提供  
 25 了下列结果：在 400℃，有 5.9% 的失水；在 400℃ 到 700℃ 之间，另  
 外有 0.38% 的失水，在浮力和流量影响校正(通过减去空 TGA 容器的  
 空白曲线)后有 0.50% 的失水。部分水合的丝光沸石的最初重量为  
 65.90 mg。因此，到 400℃ 脱去了 3.89 mg 水分，到 700℃ 再脱去了 0.33

mg 水分; 过热样品重 61.68 mg.

如表 1 所示, 一种过热沸石样品的容量为每升过热沸石 17 升水蒸汽。17 升的水蒸汽相当于 13.66 克水; 一升过热沸石重 600 克。因此, 600 克的过热沸石(1 L)具有吸附 13.66 g 水的容量。所以, 所述容量值相当于 $(13.66/600) \times 100 = 2.277\%$ (重量)。这包括化学(再羟基化)和物理吸附的再吸附水。因此, 在上述样品的情况下, 达到容量穿透点的再吸附水总量为 $(61.68 \times 2.277)/100 = 1.404$  mg。因为所述‘脱羟基’水量为 0.33 mg, 有理由假设所有这种水可重吸附, 物理吸附的‘剩余’水为 $1.404 - 0.33 = 1.074$  mg (到 400°C 解吸水的 27.6 %).

现在我们可以根据 TGA 计算在 400°C 活化的沸石的容量。在 $(61.68 + 0.33) = 62.01$  mg 在 400°C 活化的干沸石上重新物理吸附了 1.074 mg 水。因为 1.074 mg 水为 1.3365 ml 标准气相水, 并且因为 62.01 mg 在约 400°C 活化的沸石纯化剂具有 0.10335 ml 体积, 其容量为 $1.3365/0.10335 = 12.9$  L/L。由于‘脱羟基’增加的容量为 $(17 - 12.9)/12.9 = 0.315$  (或 31.5 %), 其很好地与上面大规模情况下的结果一致。

表 1: 过热沸石的水分容量

活化温度(°C)/ 时间(分)	基体气体	压力 (psia)	分析器	水分容量 (L/L)
740/30 (实施例 2A)	HCl	13.4	FTIR	20
	HBr	13.4	FTIR	23
	N <sub>2</sub>	13.4	FTIR	17
	N <sub>2</sub>	29.7	Ametek	27
700/105 (实施例 2B)	N <sub>2</sub>	29.7	Ametek	31
705/120 (实施例 2C)	N <sub>2</sub>	29.7	Ametek	29
	N <sub>2</sub>	74.7	Ametek	52
415/420 (实施例 2D)	N <sub>2</sub>	29.7	Ametek	23

本发明的范围并不受此中所述的具体实施方案和实施例的限制。实际上, 本领域技术人员可从前面所述和附图了解到: 除了此中所

述的这些实施方案和实施例外还可能有各种变体。这种变化将在所附权利要求书的范围内。

本文引用了各种文献，其公开均全文通过引用并入本文。

5

10

15

20

25

30

说明书附图

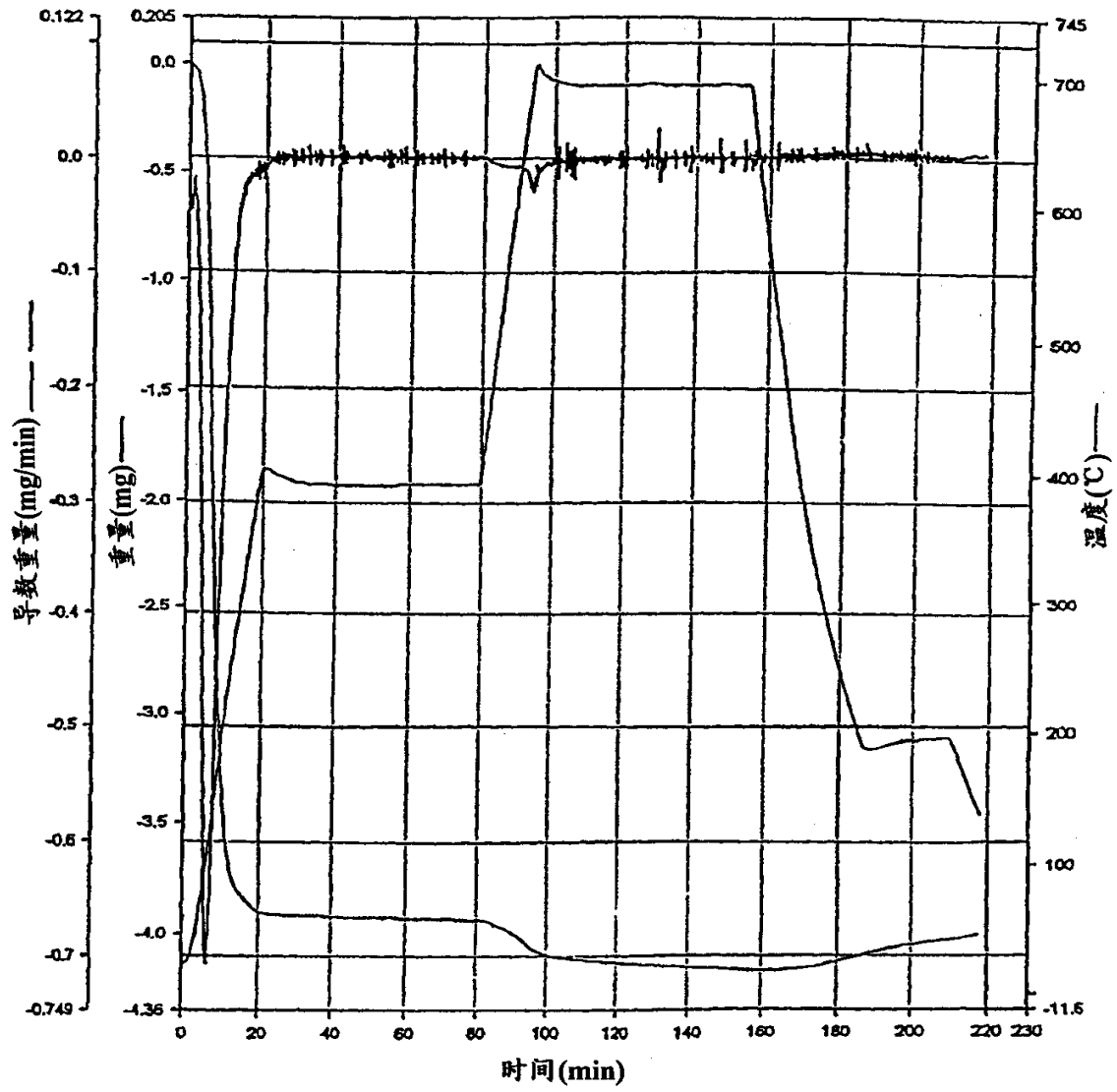


图 1

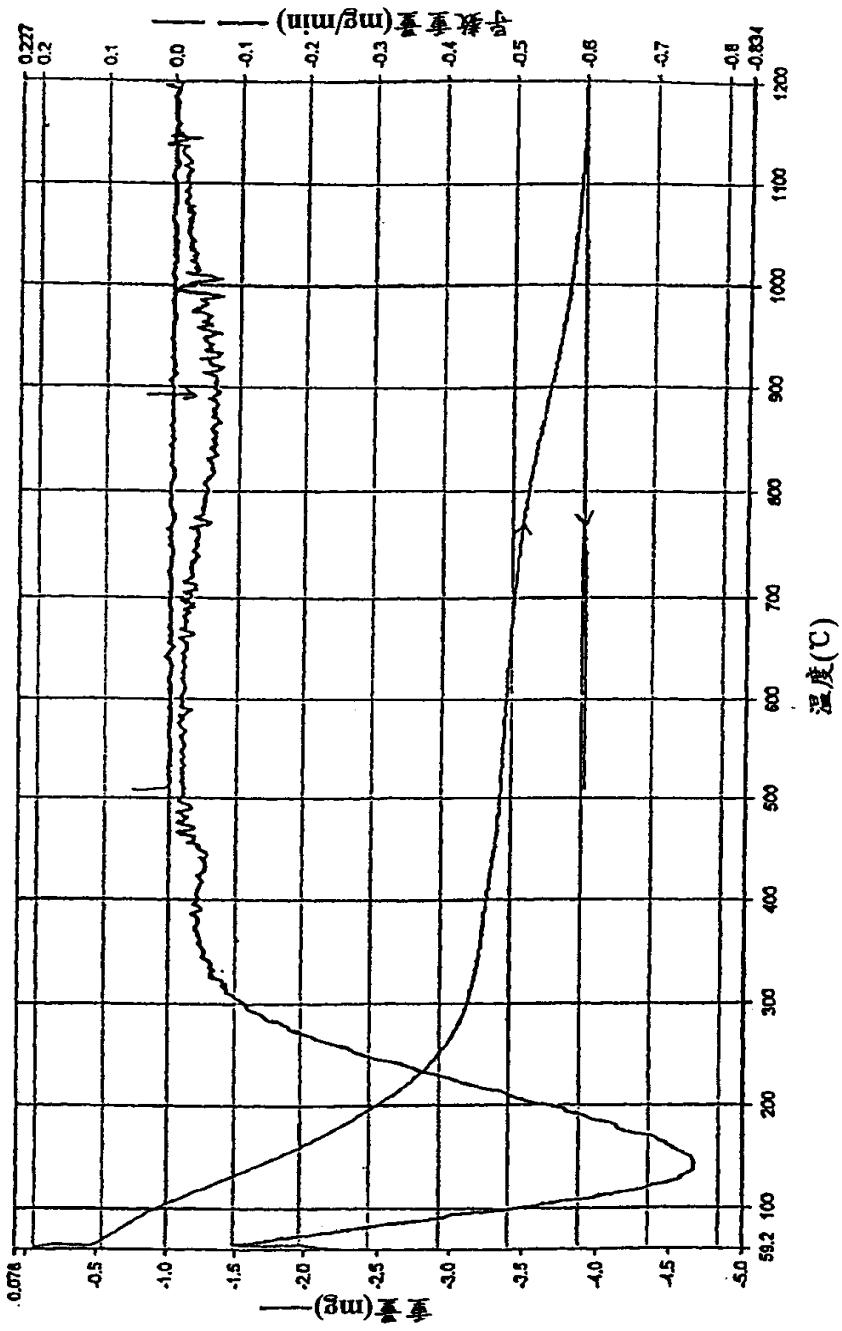


图 2

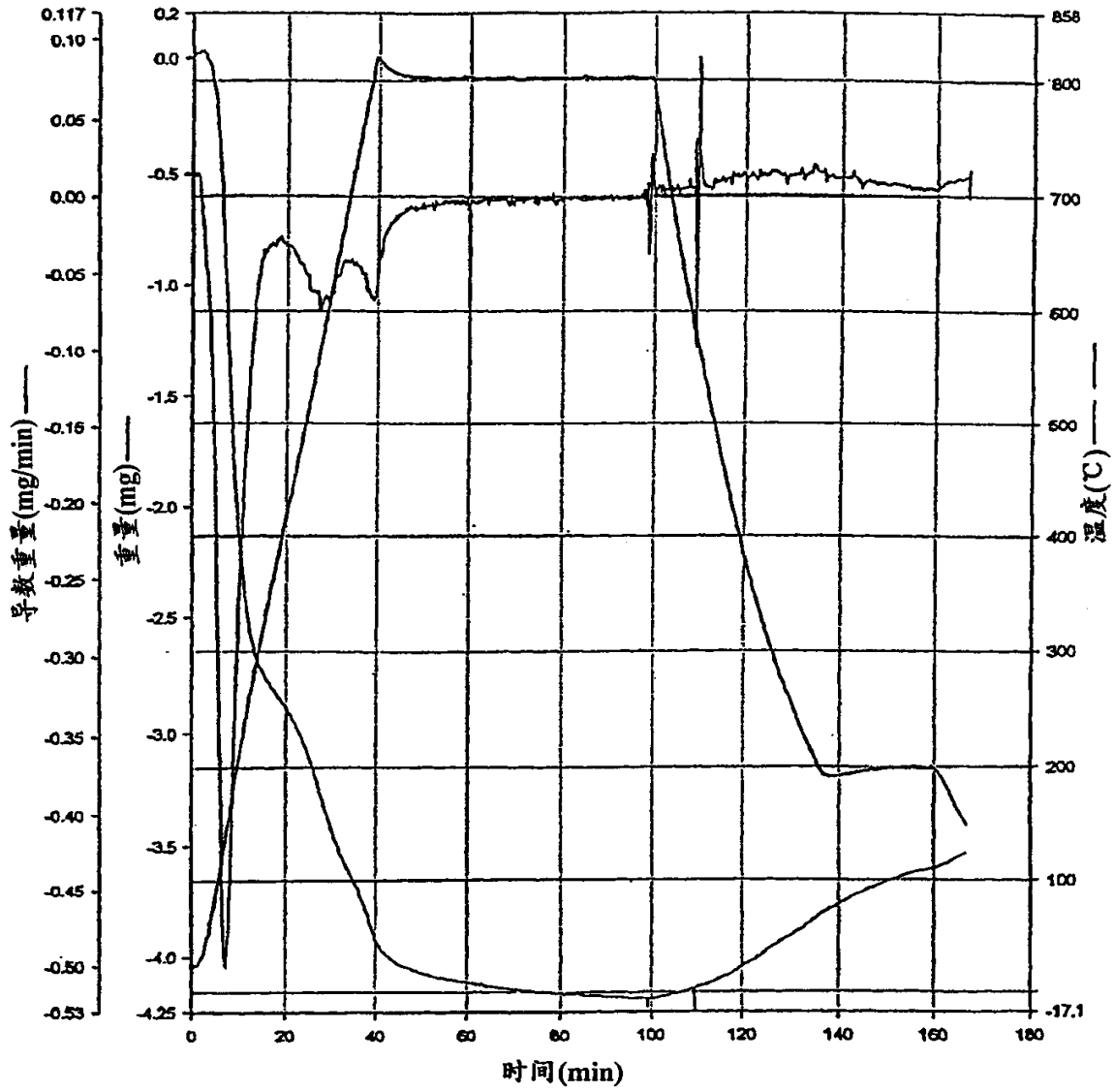


图 3

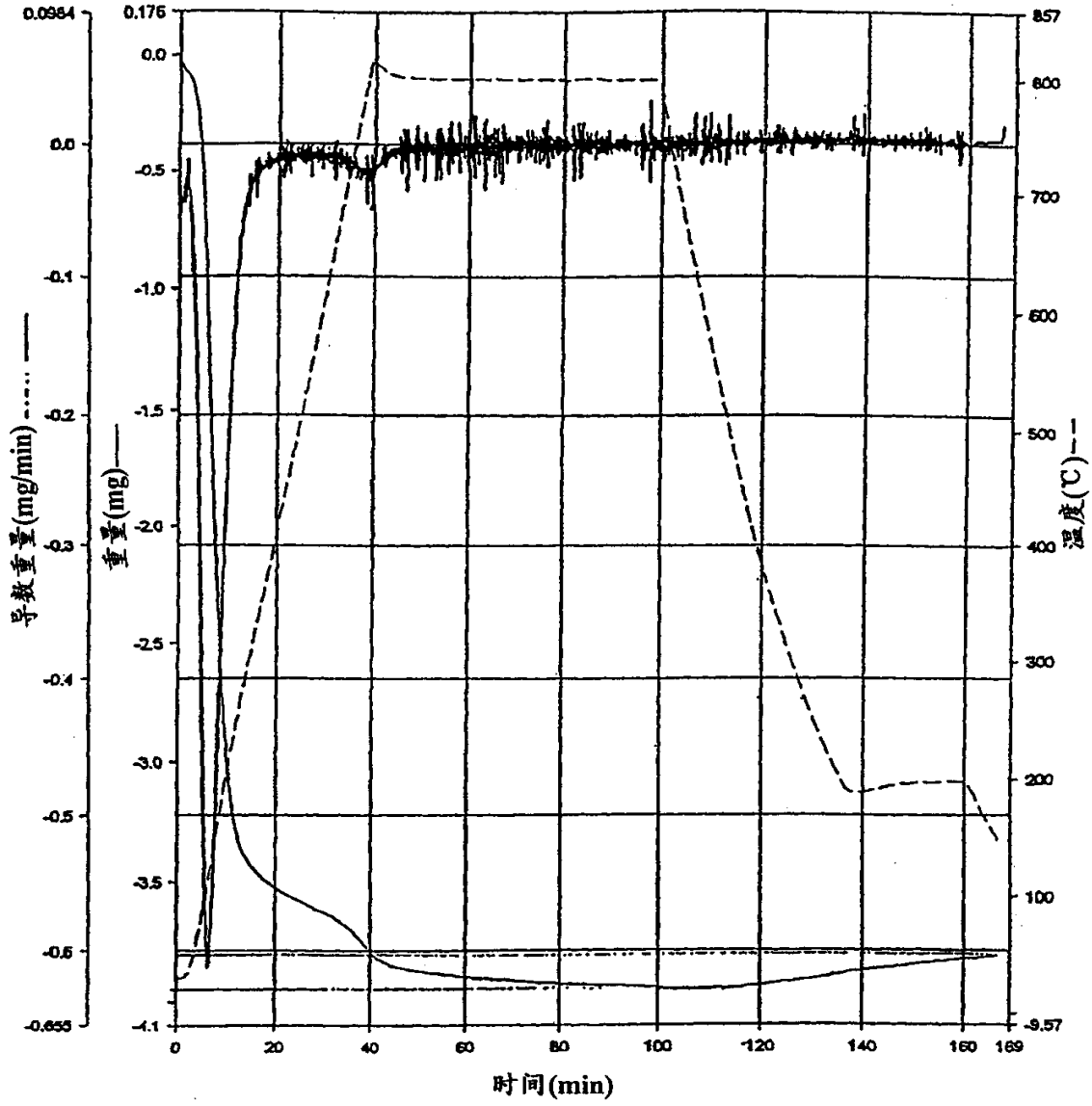


图 4

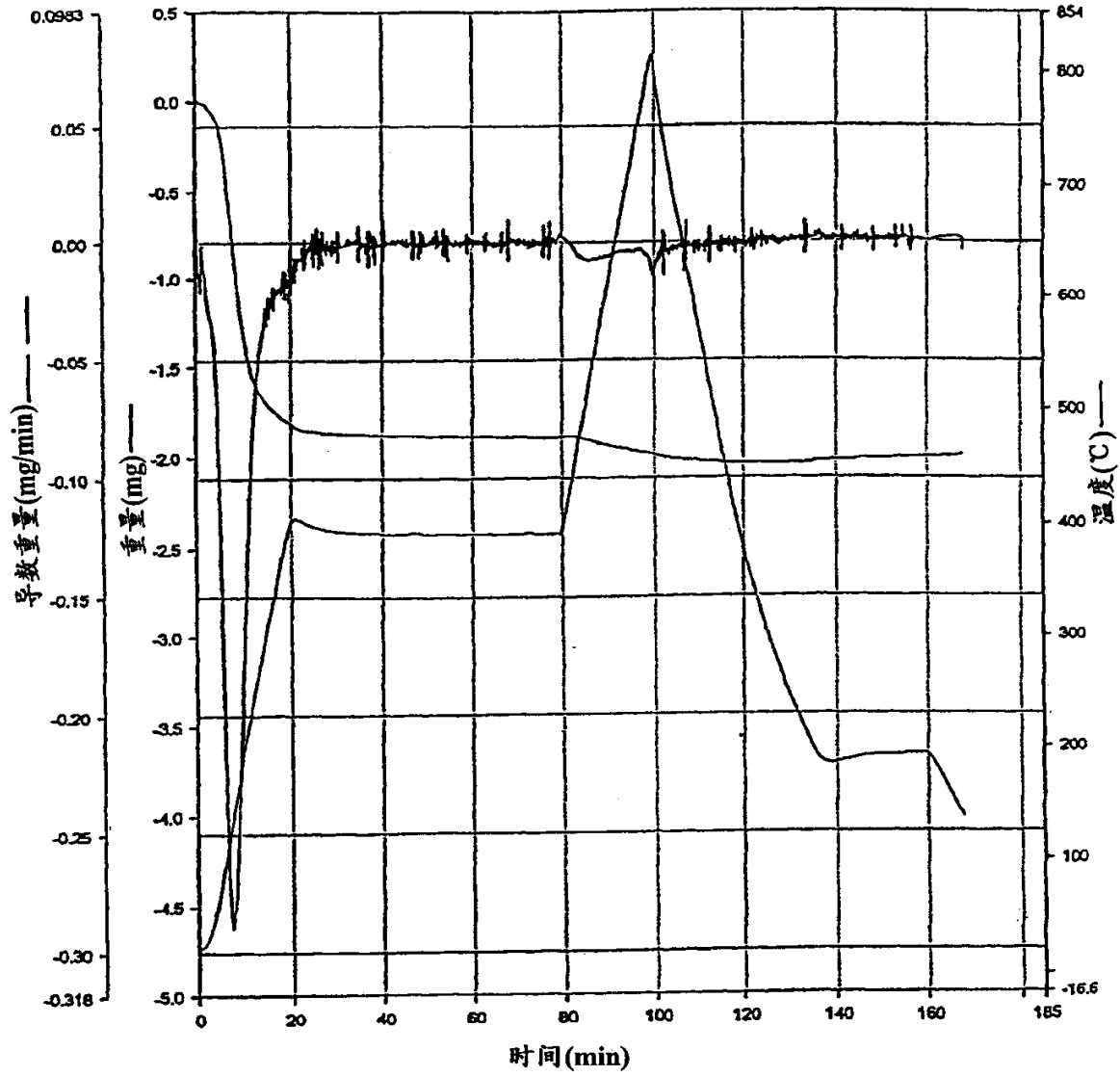


图 5

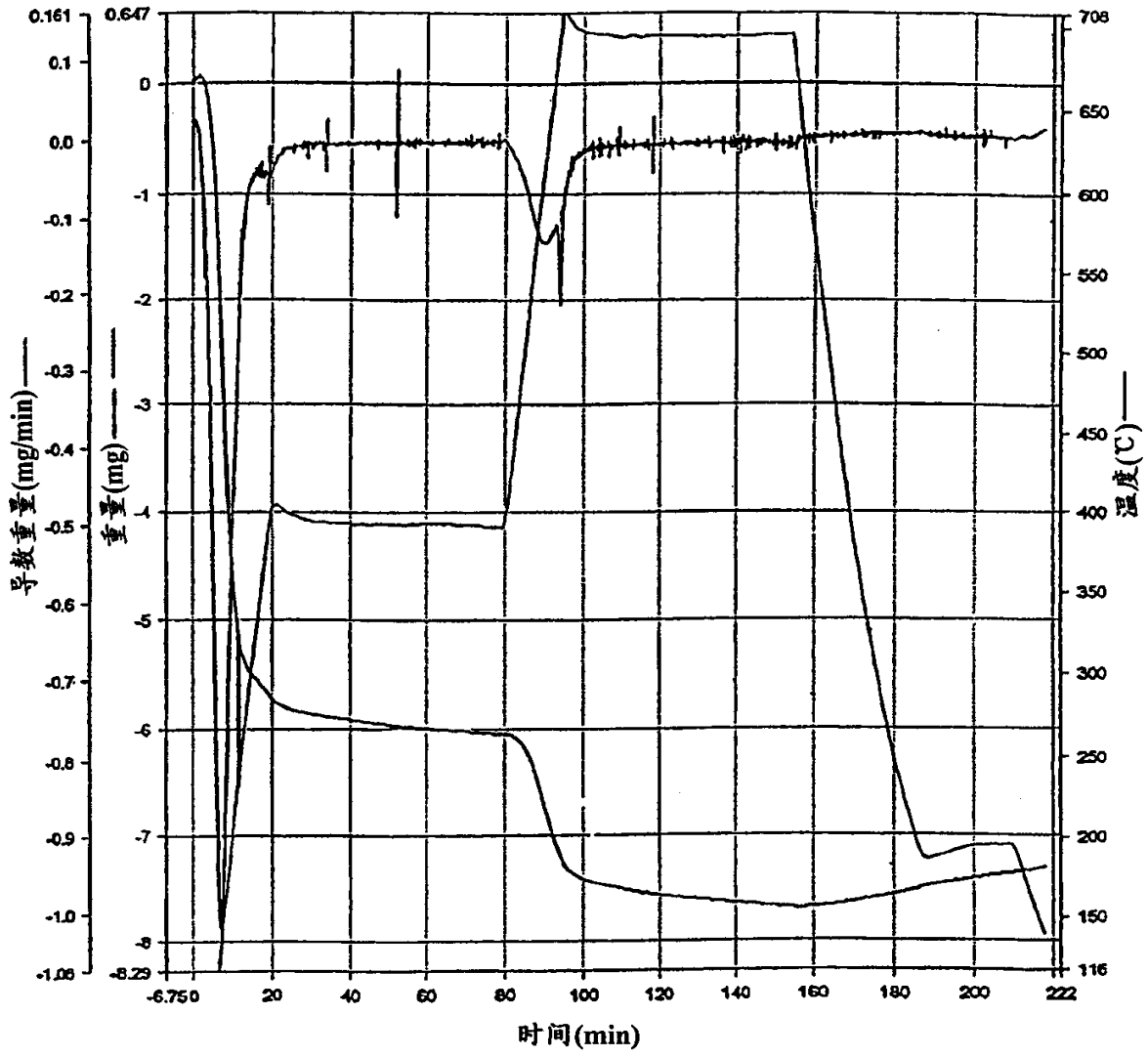


图 6

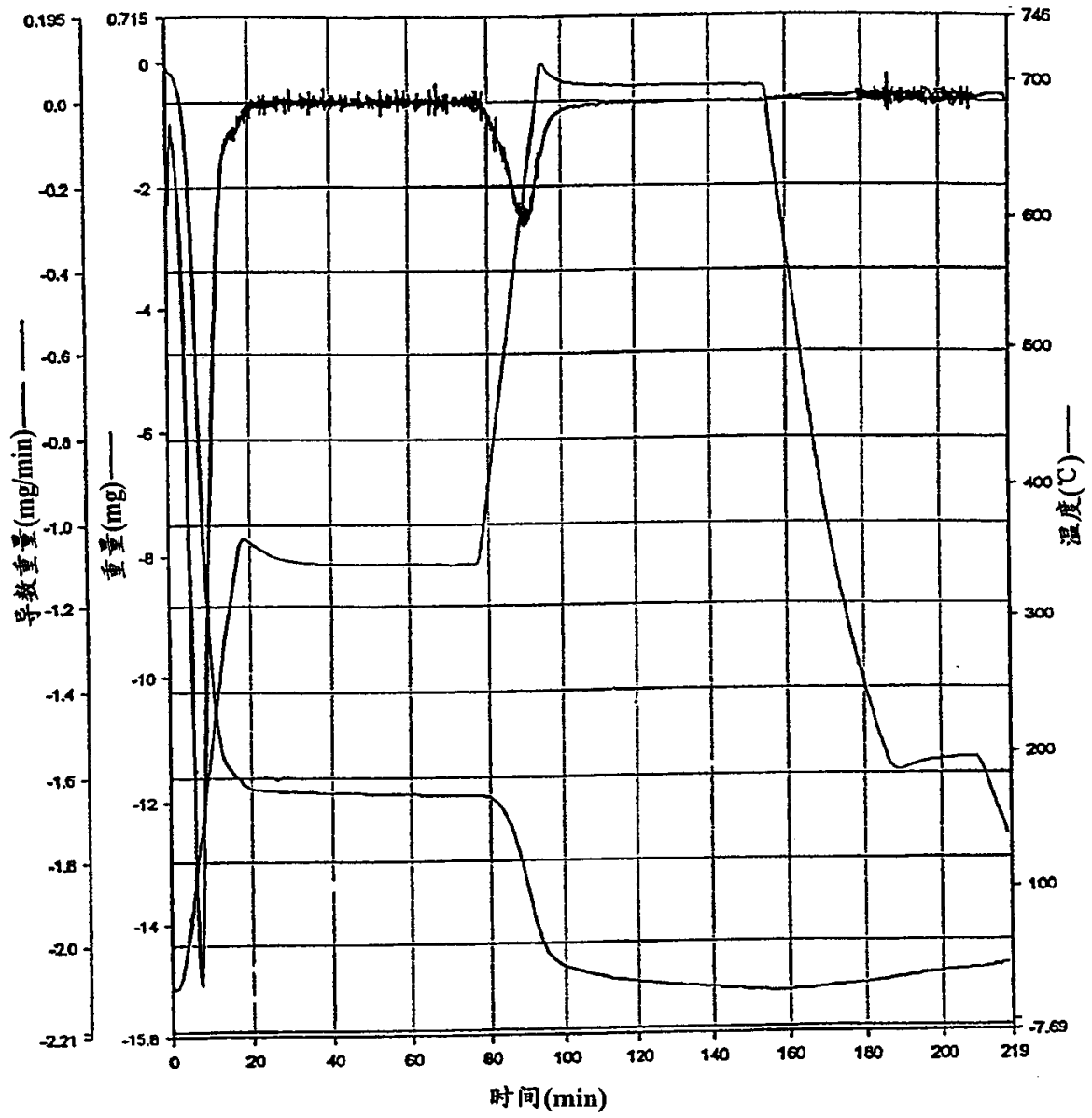


图 7

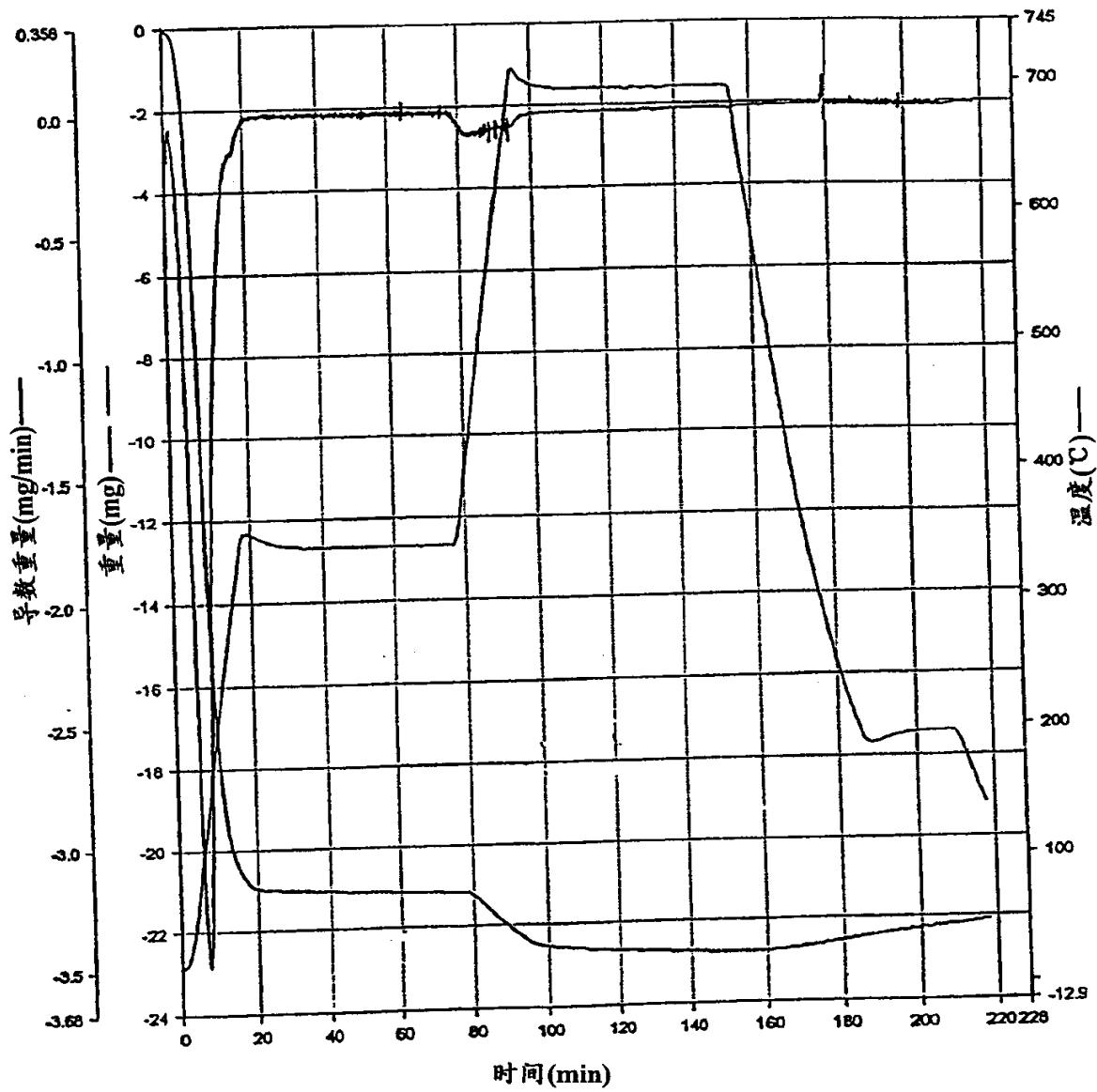


图 8

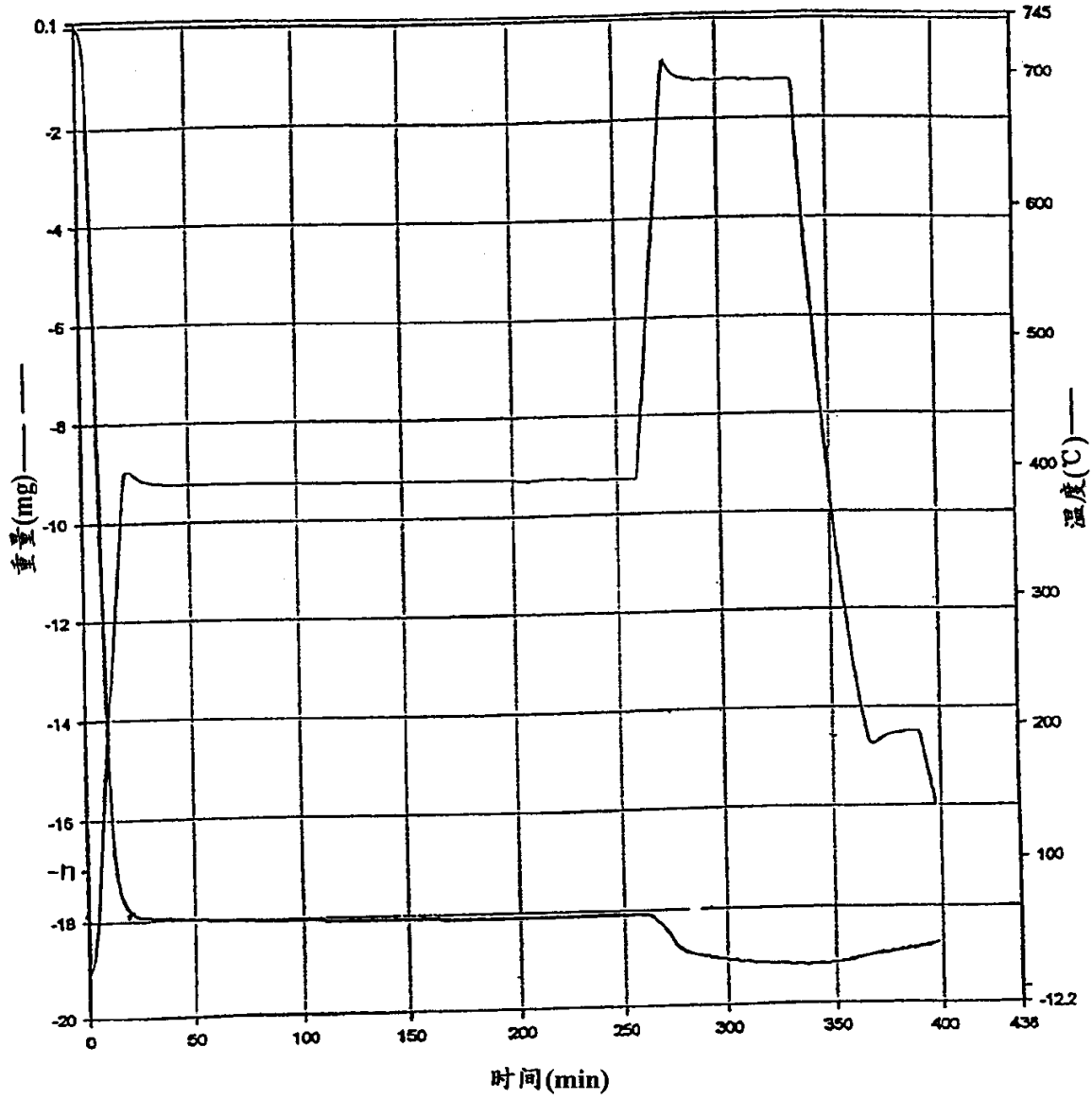


图 9

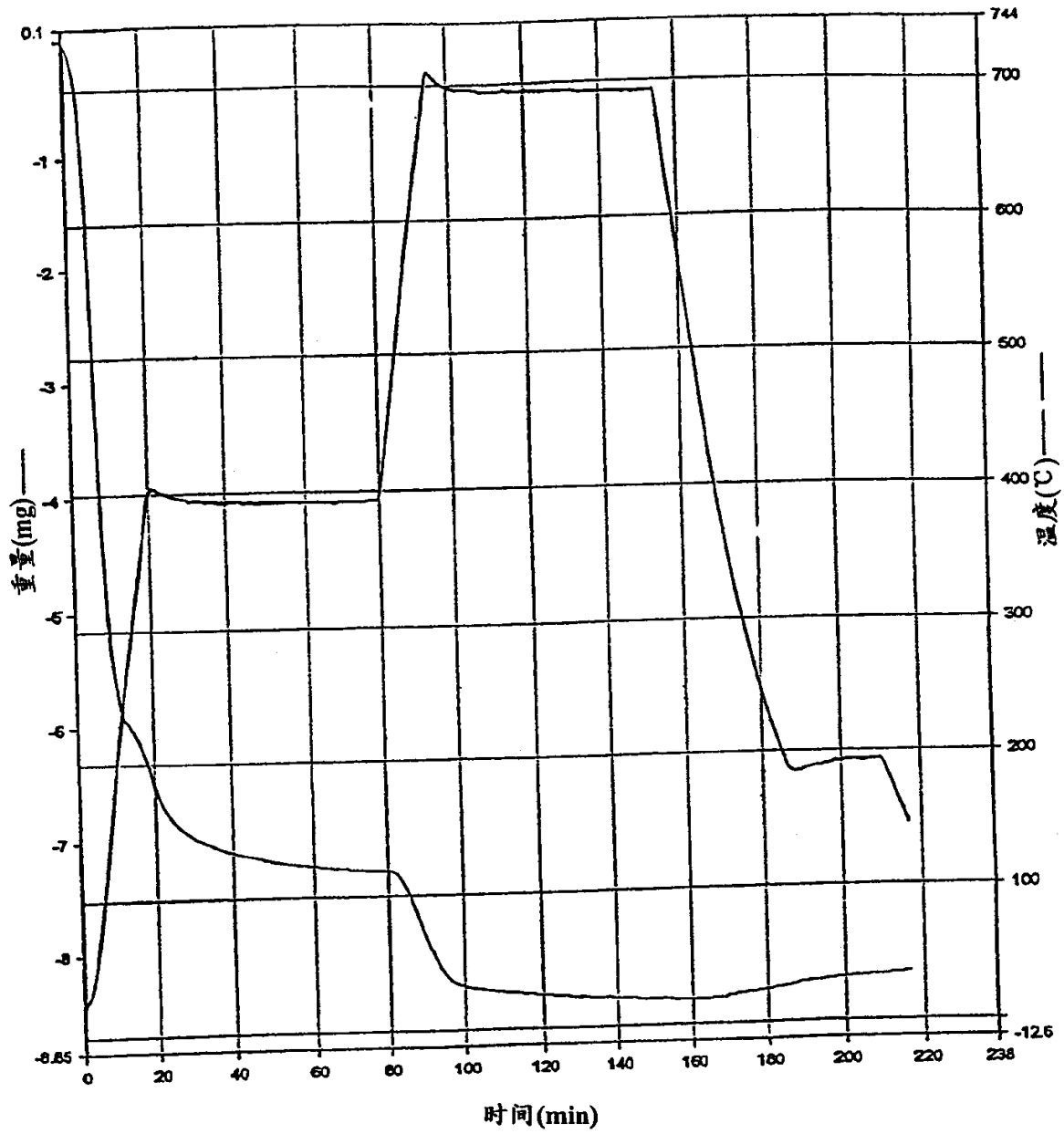


图 10

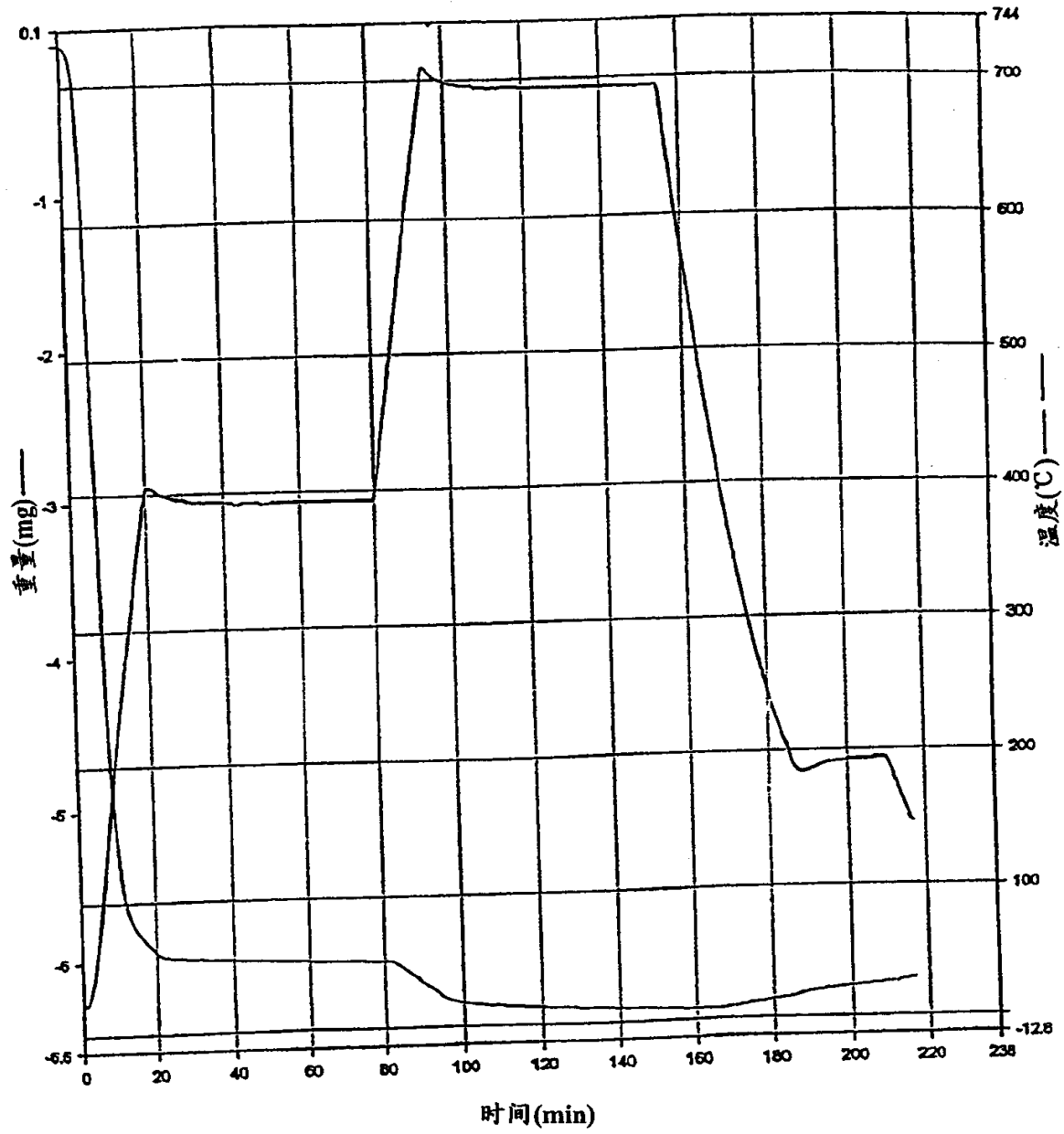


图 11

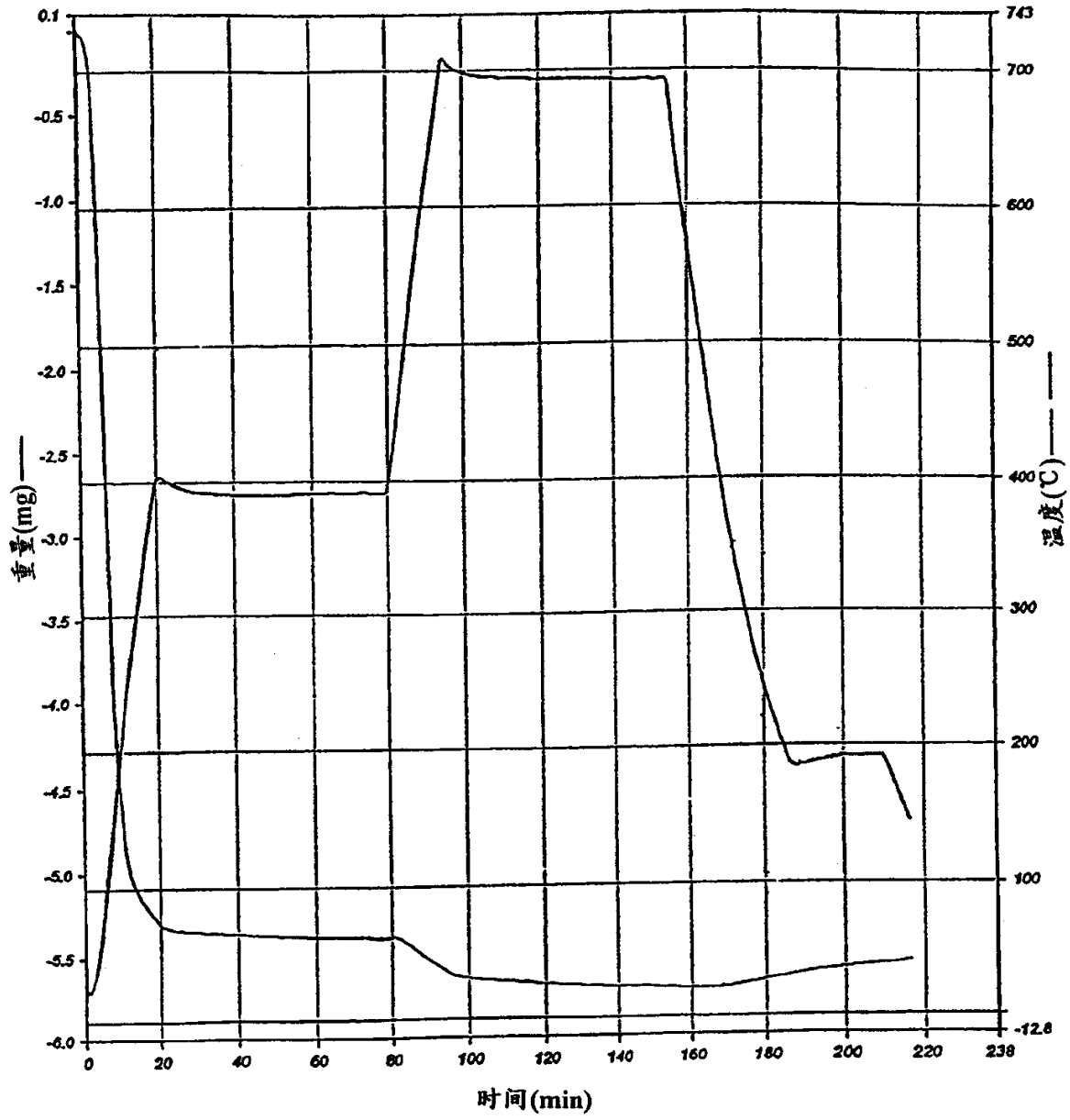


图 12

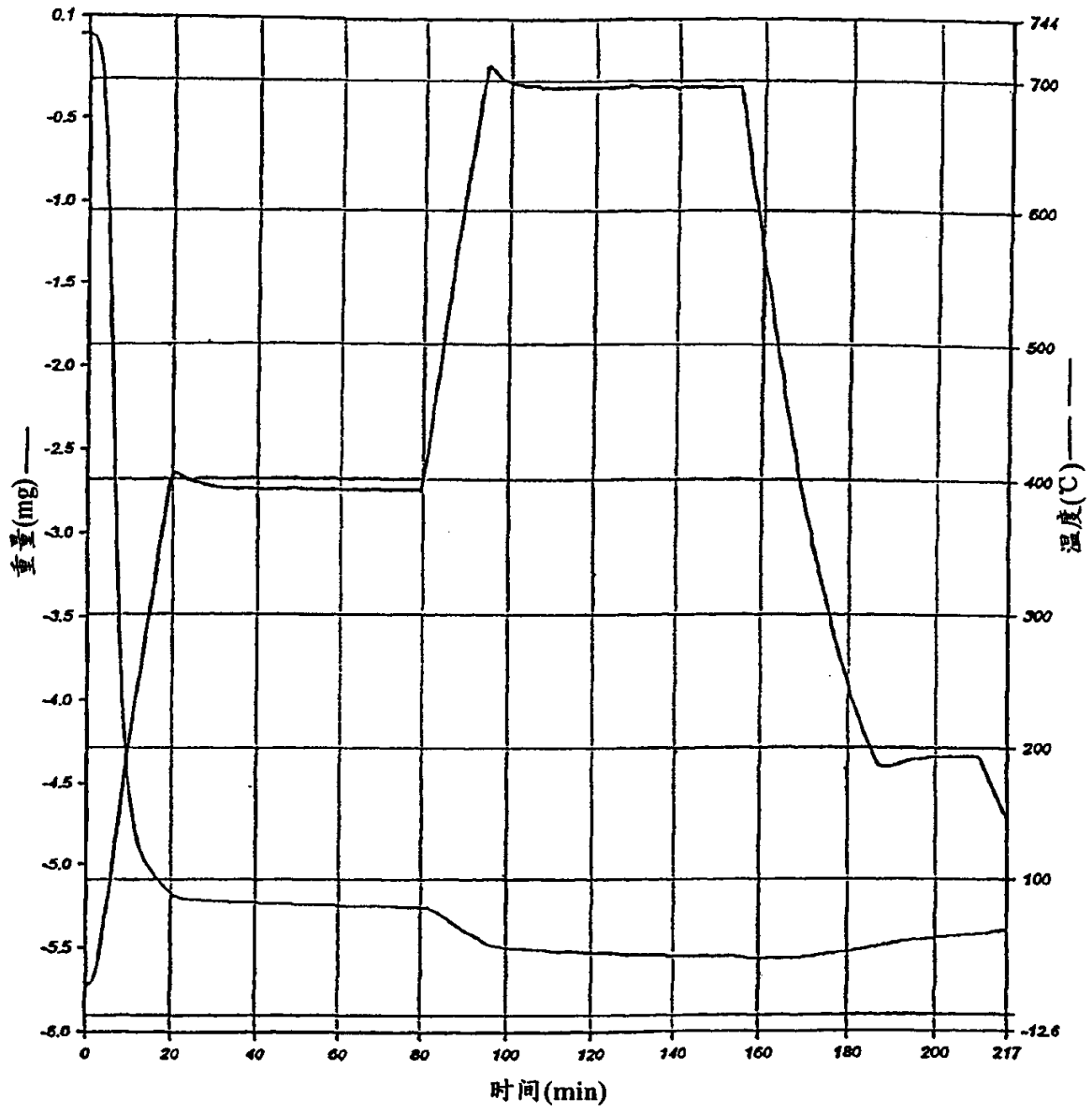


图 13

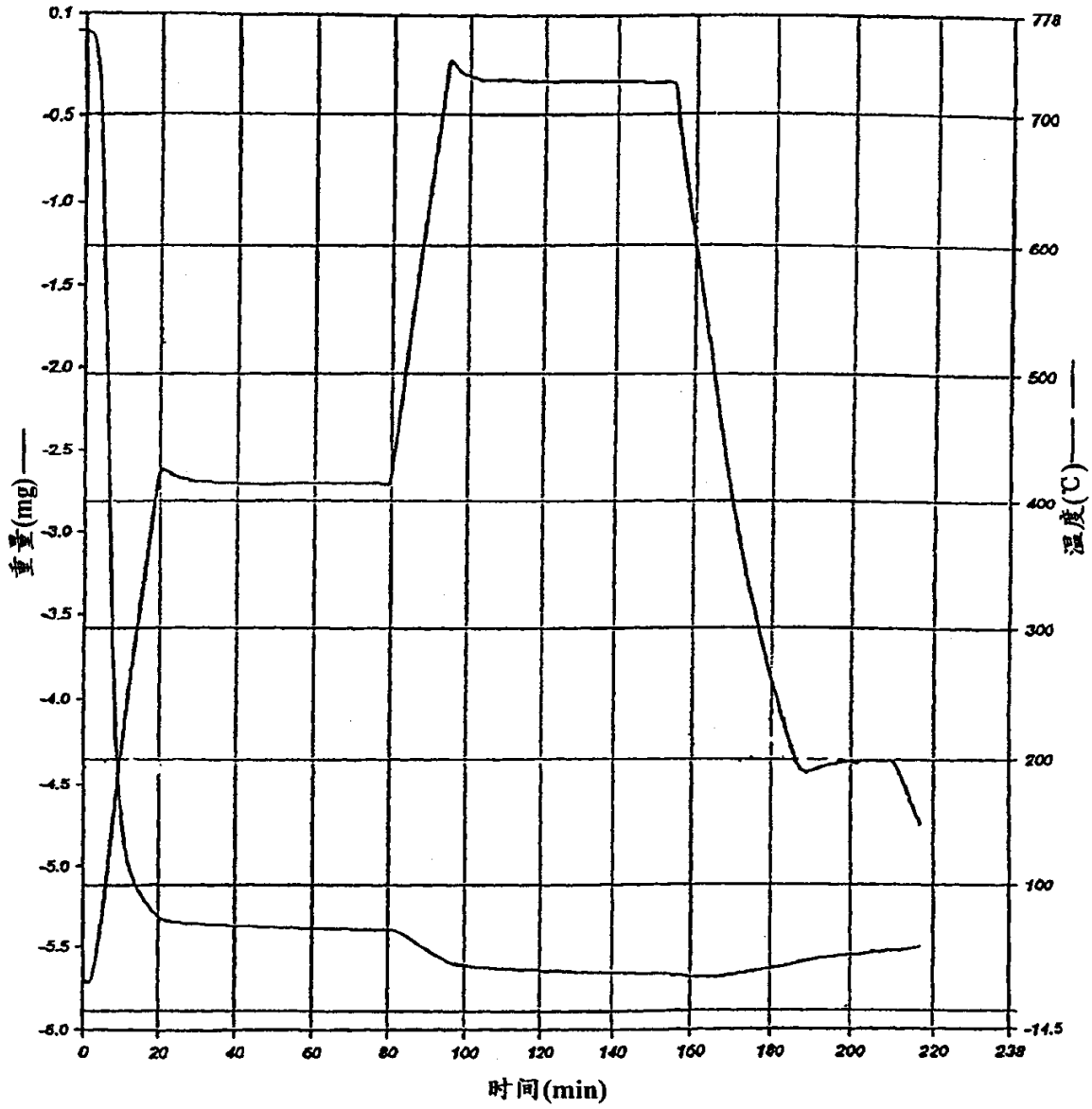


图 14

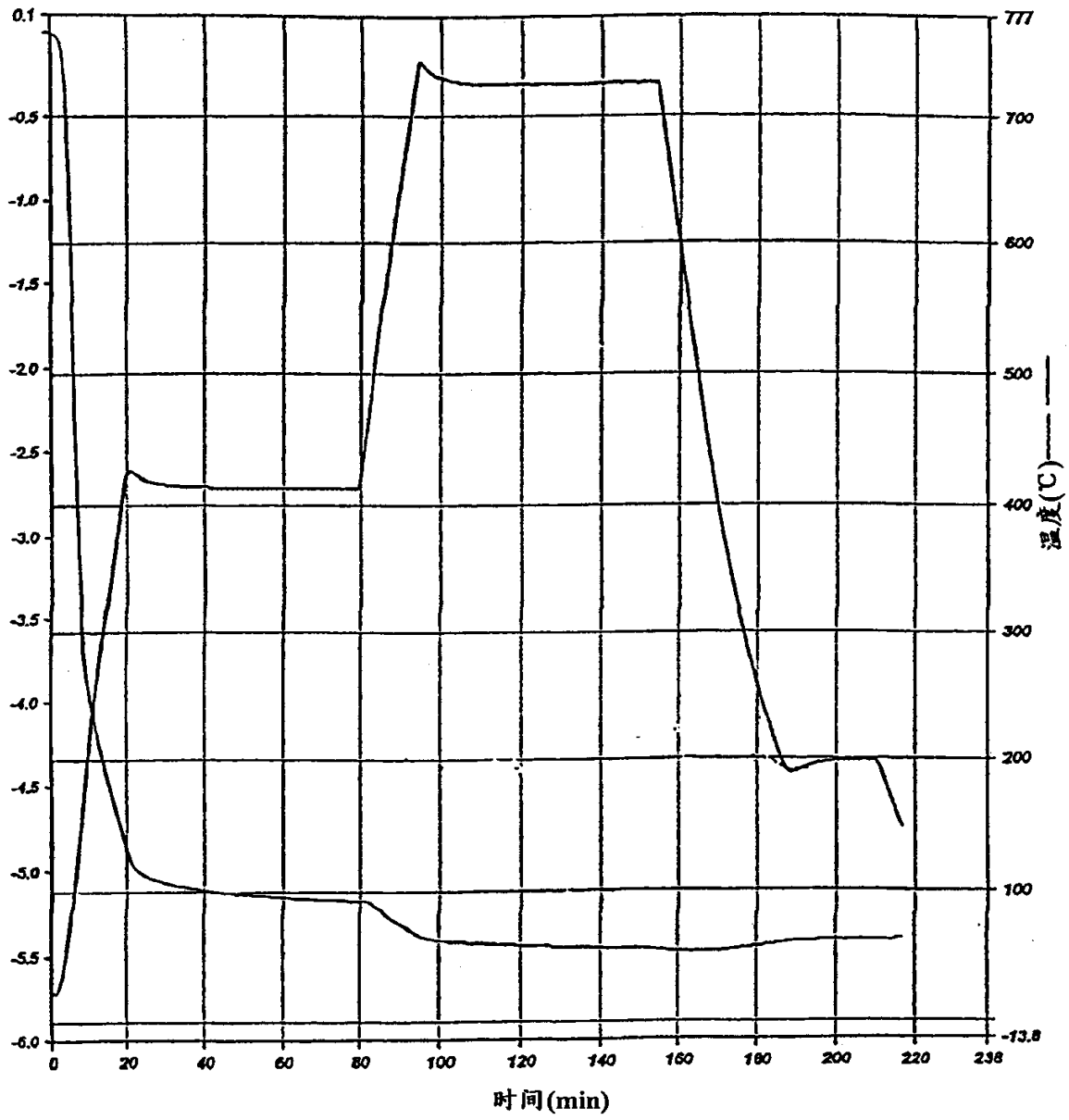


图 15

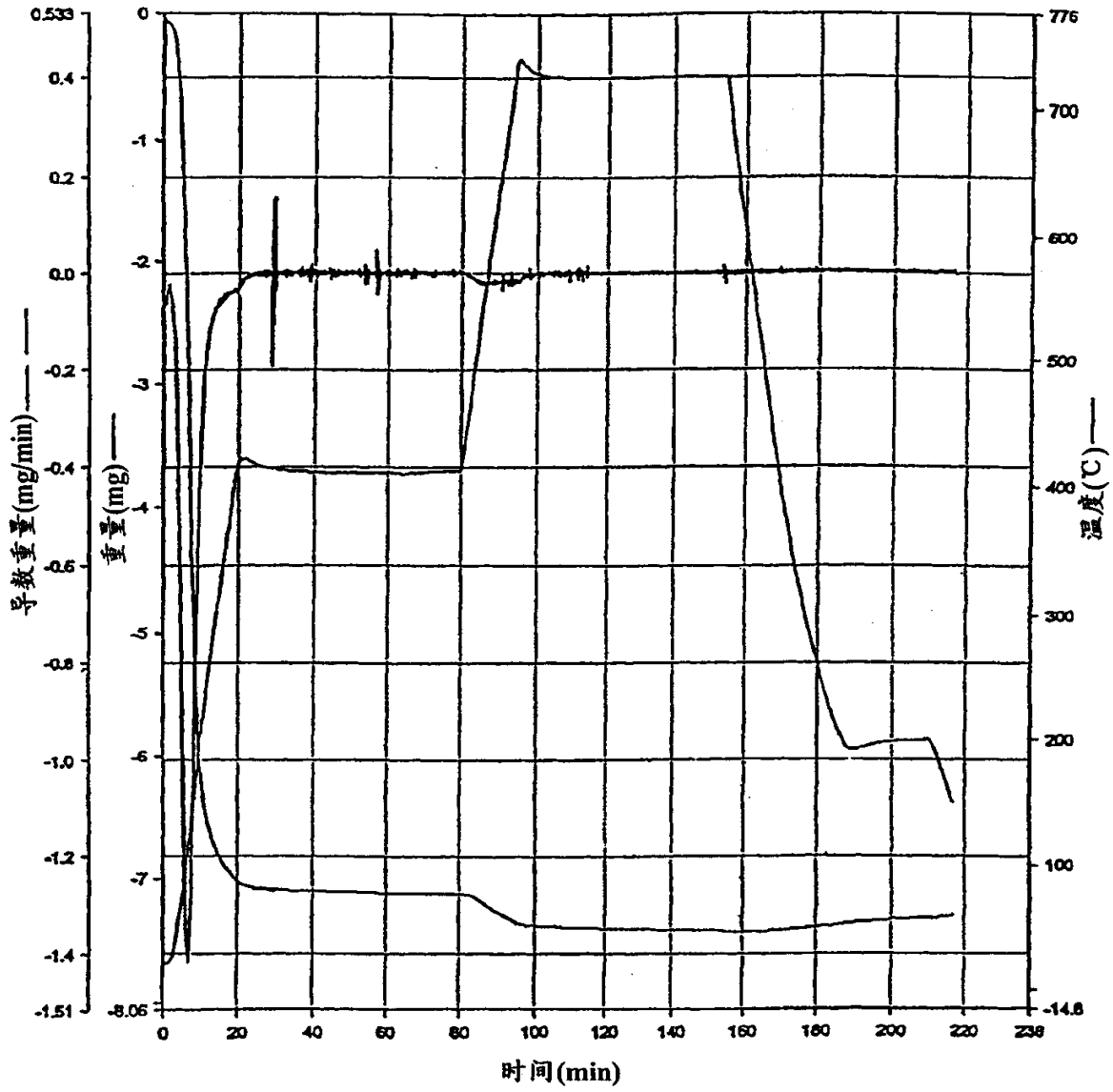


图 16

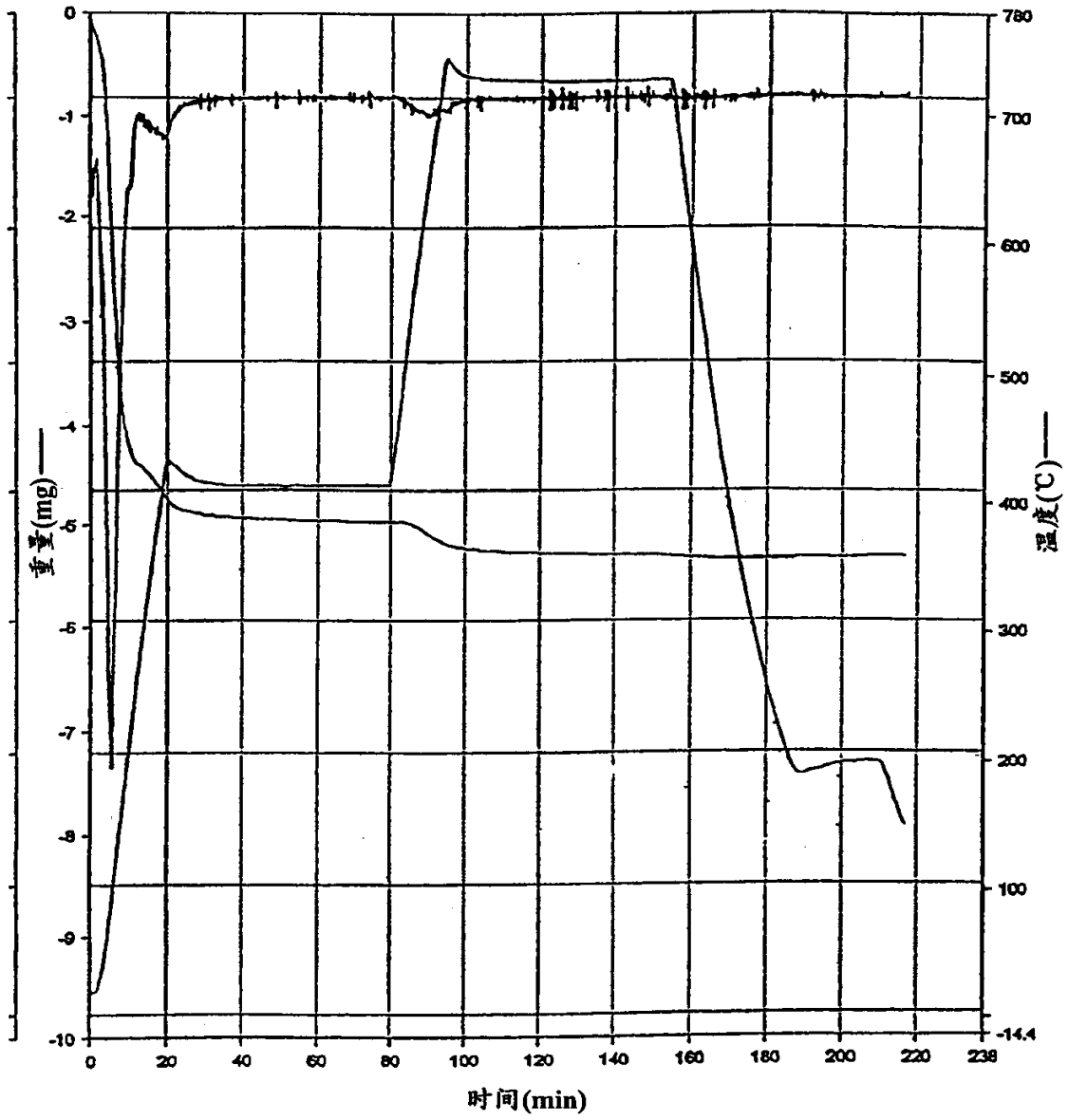


图 17

压力对容量的影响

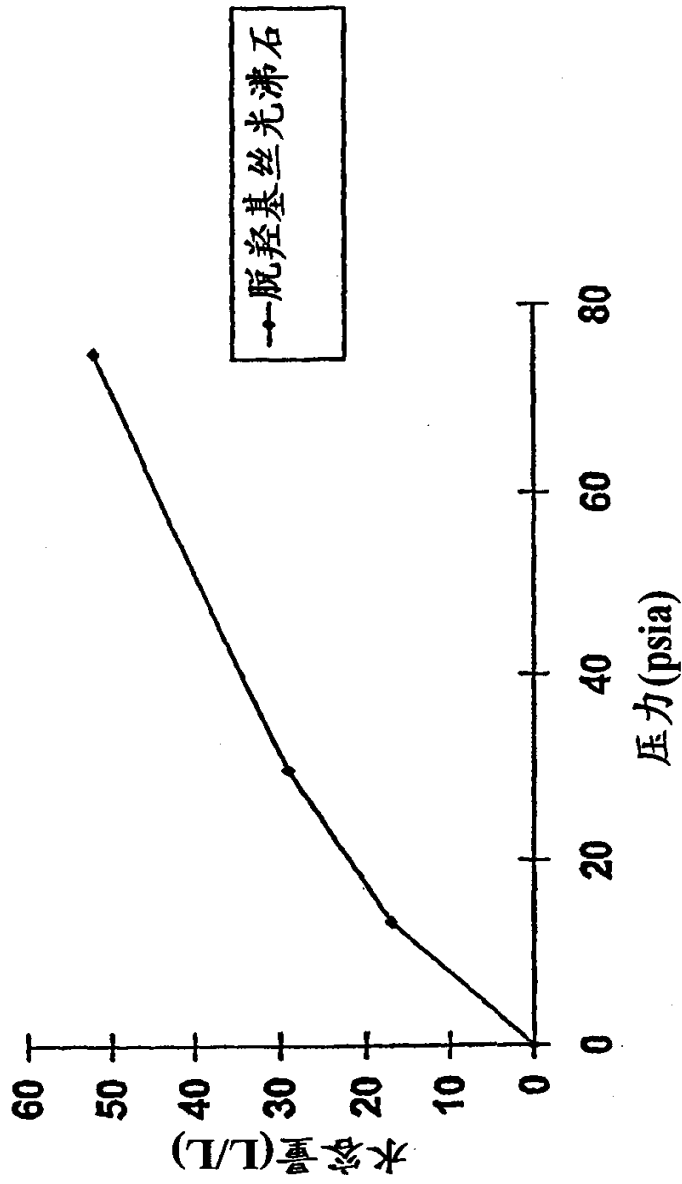


图 18