

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 53/047
B01D 53/02
B01J 20/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96120134.7

[45]授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1076978C

[22]申请日 1996.9.27 [24]颁证日 2002.1.2

[21]申请号 96120134.7

[30]优先权

[32]1995.10.4 [33]US [31]538,876

[73]专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 T·C·戈登 F·W·泰勒

A·W·王 M·A·卡尔巴西

[56]参考文献

US 4 323 544A 1982. 4. 6 B01D53/047

US 5 232 474A 1993. 8. 3 B01D53/047

审查员 晏 杰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 经碱处理的氧化铝在变压吸附中的应用

[57]摘要

从气流中去除 CO₂ 的变压吸附方法,该方法是使用一种改良的氧化铝来进行的,所说改良的氧化铝是通过用一种 pH 至少为 9 的碱溶液例如碱性化合物如。KH-CO₃ 的溶液浸渍原料氧化铝,并在足以避免将所述碱化合物分解成吸附 CO₂ 后在减压清洗下不能再生的化合物形式的低温下干燥而获得的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.从气体中吸附二氧化碳的变压吸附方法,包括在第一种压力下将气体暴露到通过用至少 pH9 的碱溶液浸渍氧化铝而形成的吸附剂上而从所述气体中除去二氧化碳,并通过减压使吸附剂暴露于低于所述第一种压力的压力下而将所述吸附剂周期性再生。

2.权利要求 1 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 至少为 10。

3.权利要求 1 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 为 10 至 12。

4.权利要求 1 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 是 11。

5.权利要求 1 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 与氧化铝的零点负荷的关系如下:

$$\text{pH} \geq \text{zpc} - 1.4$$

6.权利要求 5 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 与氧化铝的零点负荷的关系如下:

$$\text{zpc} + 2 \leq \text{pH} \leq \text{zpc} - 1.4$$

7.权利要求 1 的方法,其中所述浸渍溶液的 pH 与氧化铝的零点负荷的关系如下:

$$\text{zpc} + 1 \leq \text{pH} \leq \text{zpc} - 1$$

8.权利要求 1 的方法,其中所述碱性溶液是碱金属或铵的化合物的溶液。

9.权利要求 8 的方法,其中所述碱金属或铵的化合物是选自碱金属或铵的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐和有机酸盐。

10.权利要求 1 的方法,其中在吸附处理前,所述气体含至多 1000ppm 的二氧化碳。

说明书

经碱处理的氧化铝在变压吸附中的应用

5 本发明涉及变压吸附(PSA)领域, 提供使用改良的氧化铝吸附剂从一气体中去除二氧化碳的 PSA 的方法。

在空气导入到将氮气和氧气相互分离的低温空气分离过程中之前, 需要去除空气中存在的低水平如 400ppm 的二氧化碳。如果不进行该步骤, 则二氧化碳会在空气分离装置中固化。一般用于去除这种
10 二氧化碳的两种方法是变温吸附(TSA)和变压吸附。

在这两种技术中, 吸附床暴露于原料空气流中一段时间以从空气中吸附二氧化碳。此后, 关闭原料空气流进入吸附床, 并通入清洗气流将吸附剂上所吸附的二氧化带走而将吸附剂再生以备继续使用。在 TSA 中, 通过在再生相中加热吸附剂而将二氧化碳从吸附剂解吸, 在
15 PSA 中, 清洗气的压力低于原料气的压力, 压力上的变化被利用来从吸附剂中去除二氧化碳。

通过这些方法还可从原料空气去除其它组分, 包括烃类和水。这些吸附方法也可应用于非空气的原料气体上或应用到为用于空气分离设备以外的目的而纯化的空气上。

20 利用 PSA 在低温空气分离前从空气中除去二氧化碳的文献有很多, 例如 US - A - 4249915 和 US - A - 4477264。最初的方法是采用二张氧化铝床去除水接着一张沸石如 13X 床去除二氧化碳。此后, 已有建议使用全氧化铝 PSA 系统, 如 US - A - 5232474 中的所述。全氧化铝系统的优点包括较低的吸附剂费用、不需要筛来分离两
25 种不同的吸附剂的容器设计和在泄料和再加压时在吸附容器中更好的热稳定性。但是需要开发改良的二氧化碳吸附量的吸附剂。从而达到具较低的基本投资的较小的床尺寸和在解压时较少的损失掉的空隙气体, 即可获得较高的空气回收率。

30 氧化铝在 TSA 中也作为吸附剂作用, 为此已建议将氧化铝进行处理以在其上面形成碱金属氧化物而提高所述氧化铝的吸附能力。作为例子, 美国专利 4493715 提出了通过将原料气体和一基本包含在氧化

铝上有 1 - 6 % (重量) 选自钠、钾和锂的碱金属氧化物的可再生的煅烧吸附剂接触来从烯烃流去除 CO_2 的方法。所述吸附剂是通过将氧化铝和在煅烧时可转变成金属氧化物的碱金属化合物接触而制备的。

5 美国专利 4433981 描述了一种从气流中去除 CO_2 的方法，包括所述气流在高达约 300°C 的温度下与通过含钠或钾氧化物的多孔氧化铝的浸渍制备的吸附剂接触。相应的氧化物可通过用一种可分解的盐浸渍并在 $350 - 850^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧来制备。所述盐包括碱金属碳酸氢盐。

10 美国专利 3557025 描述了通过选择性地煅烧氧化铝并和一种碱或碳酸氢铵盐接触而形成至少 30 % (重量) 具 $\text{MAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 经验式的碱化氧化铝的制备能吸附 SO_2 的碱化氧化铝的方法。

15 US - A - 3865924 描述了细粉状碳酸钾和氧化铝的混合物作为二氧化碳的吸附剂的用途，它和碳酸盐及水反应形成碳酸氢盐。所述吸附剂混合物通过适度地加热如压 93°C (200°F) 再生。化学计量量的水的存在是必要的，所述氧化铝看来好象基本上只是作为碳酸钾的载体。其它碳酸盐也可使用。

20 US - A - 5232474 描述了使用占 70 - 100 % 床体积的氧化铝从空气除去水和二氧化碳的 PSA 方法。与大多数一般只含约 1 % 硅石的氧化铝相反的含高达 10 % (重量) 硅石的氧化铝被认为是优选的。硅石是酸性材料。因此本文所提出的使用碱性化合物提高二氧化碳吸附量的观点与该文献正好相反。

我们已发现用没有煅烧成碱金属氧化物的碱处理氧化铝可极大地提高在 PSA 条件下可再生的氧化铝的二氧化碳吸附量。

25 因此，本发明提供了从气体中吸附二氧化碳的压力回转吸附方法，包括在第一种压力下将气体暴露到吸附剂上以从气体中除去二氧化碳，并通过减压使吸附剂暴露于低于所述第一种压力的压力下而将所述吸附剂周期性再生，其中所述吸附剂通过用 pH 至少为 9 的碱溶液浸渍氧化铝并将其干燥后形成。

30 所述氧化铝用碱溶液处理的有益效果可能是由于二氧化碳和在所述氧化铝表面的碱性环境中的氢氧根离子反应形成碳酸氢根离子，但本申请人并不希望受该理论束缚。

浸渍溶液的 pH 优选至少 10，更优选 10 至 12，已经用 pH 约 11 的浸渍溶液获得了最佳效果。

浸渍溶液的 pH 与所述氧化铝的零点的零点负荷(ZPC)以下式相关联也是优选的：

5
$$PH \geq ZPC - 1.4$$

以下式相关联则更优选：

$$ZPC + 2 \leq pH \leq ZPC - 1.4$$

浸渍溶液的 pH 最优选以下式的形式与氧化铝的零点负荷相关联：

10
$$ZPC + 2 \leq pH \leq ZPC - 1$$

适合的所述碱溶液是碱金属或铵化合物，例如碱金属或铵的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐和有机酸盐。可用的适合的碱化合物包括钠、钾或铵的碳酸盐、氢氧化物、碳酸氢盐、硝酸盐、甲酸盐、乙酸盐、苯甲酸盐或柠檬酸盐。

15 用于本发明的最优选的碱性化合物是碳酸钾。

本发明的 PSA 方法优选应用于在吸附过程前，从含低水平如含不高于 1000ppm 的二氧化碳的气流中去除二氧化碳。

20 用于本发明的改性氧化铝可这样制备：先配制具上述适当 pH 的所选碱性化合物溶液。然后将体积正好足够填满氧化铝的孔而不产生表面润湿的所配溶液加到氧化铝中。可选择溶液的浓度和量使氧化铝上化合物的负载为 1 - 10 % (以干重计)。

25 所处理的氧化铝应在一定温度下干燥，所述温度下高到引起所加入化合物的分解而产生通过降低气压不能逆转而只能象在 TSA 中通过高温才能逆转的和二氧化碳结合的氧化物。这样，US - A - 4433981 公开了用碳酸钠或其它化合物的溶液处理氧化铝、在 100 °C 下干燥、然后在 575 °C 下进一步热处理。这里的第二加热步骤产生了不适合于本发明的 PSA 方法的物质。

30 用于浸渍用于本发明的氧化铝的化合物最好不会引起水和这种吸附剂反应而使它在所用的压力回转条件下不被解吸。水的不可逆吸附会逐渐妨碍二氧化碳的吸附。如果首先通管一吸附剂将水除去(可逆吸附)，那么这种类型的材料的使用是可接受的。我们已发现如果浸渍

氧化铝的化合物是一种磷酸盐如磷酸钾那么就可能遇到水的不可逆吸附。

因此干燥优选在 200 °C 以下进行，更优选在 150 °C 以下进行。

本发明将通过下列实施例进一步说明。在下列实施例中，通过将 20g 氧化铝置于水中并在 24 小时后测定 pH 来测量氧化铝的零点负
亨利定律常数(K_1)在 250 °C 50 微米压力下脱气 16 小时并接着在 30 °C 重复地定量供给 CO_2 和随后在 50 微米压力下抽真空 16 小时后测定。初始的亨利定律常数(K_1)在第一次定量供给 CO_2 时同样地测定。高的 K_1 值表示通过压力回转不可逆而只是通过高温处理才可能可逆的较大的吸附二氧化碳的吸附能力。高的 K_2 值指示本发明所需的高的可再生的(通过压力回转)吸附能力。

实施例 1

将一种活性氧化铝用各种不同 pH 的溶液浸渍。在每种情况下，加入正好填满氧化铝的孔体积的足量溶液，所述溶液的浓度是能在 120 °C 干燥后的氧化铝上产生 5 % (重量比，溶质/固体物总重量)的溶质负荷的浓度。然后测定亨利定律常数，其结果列于下面的表 1 中。

表 1

吸附剂	浸渍溶液的 pH	(mmole/g/atm) K_1	(mmole/g/atm) K_2
Alcan AA-300	-*	14.8	5.6
5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1.2*	1.3	1.2
5% 柠檬酸	1.7*	0.92	0.88
5% CsI	5.8*	2.0	1.6
5% NH_4HCO_3	7.8*	6.3	4.9
5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	8.9*	6.6	5.8
5% K_2CO_3	11.4	81.0	22.8
5% Na_3PO_4	12.7	12.4	12.2
5% NaOH	13.1	340	15.1

*没有按照本发明

表 1 的结果清楚地表明用酸性溶液浸渍氧化铝降低了这种材料的 CO_2 吸附量。此外, pH9 以上的碱性溶液显著提高了对 CO_2 的 K_2 值, 指明使氧化铝的表面增加碱性增大了 CO_2 吸附量。

实施例 2

该实施例证明所获得的吸附能力的增加取决于 pH 而不只是所用溶质的本性。为表明这点, 将 K_2CO_3 浸渍溶液缓冲到 13.8、10.4(Alcan AA-300 的 ZPC)和 4 的 pH 值。这些溶液被用来通过水的早期润湿技术进行 5 % (重量) 的浸渍。然后在 30°C 下如上所述的那样测定 CO_2 等温线。再用亨利定律常数比较低压数据。结果列于表 2 中。

表 2

溶液 pH	(mmole/g/atm)
K_2CO_3 调到 13.8	6.3
K_2CO_3 调到 10.41	10.8
K_2CO_3 调到 4.0	0.6*

*没有按照本发明

明显酸浸渍的样品性能下降, 但强的碱性溶液和弱碱性溶液(pH = 10.41)相比地损失了一些性能。这种出乎意料的结果表明通过使用等于或稍碱于吸附剂氧化铝的自然零点负荷的浸渍获得最高的可再生 CO_2 吸附量。

实施例 3

制备用各种盐的混合物制备的水溶液而在 Alcan AA - 300 氧化铝上达到 5 % (重量) 浸渍。然后按如上所述在所述样品上测量 CO_2 等温线。测定结果显示于表 3 中。

表 3

样品(均 5 重量%)	pH	(mmole/g/atm) K_1	(mmole/g/atm) K_2
碳酸氢铵/ 甲酸铵	7.78*	2.7	2.1
碳酸氢铵/ 甲酸钠	7.81*	16.2	6.0
碳酸氢铵/ 碳酸钾	9.0	49.2	13.2
NaOH/ 碳酸氢铵	11.19	223.5	27.3
碳酸钠	11.4	188	12.4
NaOH/碳酸氢钠	13.34	55.4	14.5
NaOH/甲酸钠	13.58	349.3	11.1
NaOH/苯甲酸钠	13.97	232.7	19.0

*没有按照本发明

表 3 的结果表明当浸渍溶液的 pH>9 时增强了可再生的 CO₂ 吸附。在所述氧化铝的自然 ZPC 附近这种增强效果达到最高, 随着 pH 再增高这种效果开始下降, 在 pH>13.4 时则出现明显下降。在浸渍溶液的这些高 pH 下, 初始亨利定律常数是相当高的。但是真空再生后测得的亨利定律常数的大的降低表明在第一次操作时吸附的大量 CO₂ 被化学吸附而在 PSA 应用中不可去除。

实施例 4

用碱盐浸渍的氧化铝的效用也通过测量 CO₂ 穿透曲线来测定。用含 400ppm(V)CO₂ 的原料空气流在 100 磅/平方英寸(表压)(689.5kPa)的进口压力和 22℃ 的吸附温度下在 1.83 米 × 0.0254 米(6 英尺 × 1 英寸)柱中测量穿透曲线。原料流速是 27 lb mol/t²/hr(131kg mol/m²/hr)。通过在柱上简间的质量平衡, 测定不同吸附剂的 CO₂ 的吸附量和 CO₂

传质区长度。穿透测定的结果列于表 4 中。

表 4

吸附剂	(mmole/g) CO ₂ 吸附量	英寸(cm) 传统区
AA-300*	0.11	14(35.6)
含 5% K ₂ CO ₃ 的 AA-300	0.25	16(40.6)
含 5% Na ₃ PO ₃₄ 的 AA-300	0.17	14(35.6)

*没有按照本发明

表 4 的结果表明用碱盐浸渍的氧化铝对空气中 CO₂ 的吸附量大于未处理的氧化铝。此外, 这种吸附能力的提高是在没有增加吸附 CO₂ 所需的传质区长度的情况下获得的。

实施例 5

将实施例 4 的碱盐浸渍的氧化铝在单柱 PSA 单元中测定。所述单元由一个 6 英寸长 1 英寸直径的单柱构成。

所述吸附剂在 PSA 循环中如下测定:

(1)以每分钟 28 标准升的流速在 22℃ 100 磅/平方英寸(表压)(685.5kPa)下将含 400ppm CO₂ 的空气导入,

(2)逆流减压到 10 磅/平方英寸(表压)(60kPa)。

(3)以每分钟 15 标准升的流速在 10 磅/平方英寸(表压)(69kPa)下用 N₂ 清洗和

(4)用 N₂ 再加压到进料压力。

总循环时间为 20 分钟, 9.8 分钟用于进料, 9.8 分钟用于清洗。表 5 列出了在上述的相同循环下三种表 4 所列的吸附剂的吸附量。

表 5

吸附剂	(kg 处理的空气吸附剂) 吸附量
AA-300*	3.54
含 5% K_2CO_3 的 AA-300	3.87
含 5% Na_3PO_4 的 AA-300	3.99

*没有按照本发明

5

表 5 所示的结果表明用碱盐浸渍 AA-300 氧化铝(分别对 K_2CO_3 和 Na_3PO_4 浸渍的吸附剂来说)提高了所述材料 9% 和 13% 的原料空气处理量。

10

实施例 6

一种 5% K_2CO_3 浸渍的氧化铝 AA-300 样品在一大规模 PSA 中试验。所述单元含一直径为 0.21 米、长 2 米的柱。PSA 循环仍按上述的循环步骤进行。但是进料时间为 14 分钟, 再加压时间为 2 分钟。该测定结果列于表 6 中。

15

表 6

进料压力	清洗气/空气 摩尔比	Kg 空气/kg/hr) AA-300	(kg 空气/kg/hr) K_2CO_3
10	0.30	3.1	3.5
6	0.45	2.8	3.3

20

表 6 的结果表明在上述试验的处理条件下用 K_2CO_3 浸渍的氧化铝可比未处理的氧化铝处理更大量的空气。这意味着和未处理的氧化铝

相比，在进料空气流速一定时，可使用较小体积的含经浸渍的氧化铝的床。在实施例 5 和该实施例的条件下，采用经浸渍的氧化铝比未处理的氧化铝需要量减少 10 - 15 %。这种较小的吸附剂物料量和因此导致的较低的床体积然后就转换成在泄料时较少的开关损失，这提高了回收率和降低 PSA 的操作费用。

尽管已用优选的实施例描述了本发明的情况，但可以理解在本发明的范围内还可进行许多修改和变化。