

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804491.9

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281307C

[22] 申请日 2003.1.22 [21] 申请号 03804491.9

[30] 优先权

[32] 2002.1.22 [33] US [31] 10/054,041

[86] 国际申请 PCT/US2003/001863 2003.1.22

[87] 国际公布 WO2003/061820 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.24

[71] 专利权人 奇奥凯姆有限责任公司

地址 美国肯塔基

[72] 发明人 D·若索 K·韦斯顿

A·普芬宁格 B·克莱伯

审查员 张麦红

[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 15 页

[54] 发明名称

分子筛吸附剂掺混物的生产方法

[57] 摘要

一种用于生产具有提高性能特征的分子筛吸附剂掺混物的方法，包括准备一种沸石粉末，制备一种高度分散的凹凸棒石纤维粘合剂，混合该沸石粉末和高度分散的凹凸棒石粘合剂以形成一种混合物，使分子筛吸附剂产品成为一种成型材料，并焙烧该成型材料，其中，高度分散的凹凸棒石纤维根据 DIN/ISO 787 的振实堆积密度大于 550g/ml。

1. 一种用于生产具有提高的性能特征的分子筛吸附剂掺混物的方法，包括：

制备一种沸石产品；

制备一种含有高度分散凹凸棒石纤维的凹凸棒石粘合剂；

混合沸石和凹凸棒石粘合剂和水以产生一种混合物；

由该混合物形成一种分子筛吸附剂产品；

焙烧该吸附剂产品以形成分子筛吸附剂掺混物产品，

其中，高度分散的凹凸棒石纤维根据 DIN/ISO 787 所测量的振实堆积密度大于 550g/l。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中高度分散的凹凸棒石纤维的水吸附量大于 35%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中凹凸棒石粘合剂占分子筛吸附剂掺混物产品的 5~30 重量%。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其进一步包括使一种致孔剂与高度分散凹凸棒石粘合剂和沸石粉末相掺混。

5. 根据权利要求 3 的方法，其进一步包括使一种致孔剂与高度分散凹凸棒石粘合剂和沸石粉末相掺混。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中致孔剂占该凹凸棒石粘合剂/沸石粉末混合物的 2~15 重量%。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中致孔剂占该凹凸棒石粘合剂/沸石粉末混合物的 2~15 重量%。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中凹凸棒石粘合剂占分子筛吸附剂掺混物产品的 5~20 重量%。

9. 由权利要求 1 至 8 中任一项的方法所形成的分子筛吸附剂掺混物产品。

10. 一种用于分离、除去、吸附或催化转化气体或液体原料流中的组分的方法，包括：使气体或液体原料流的组分通过根据权利要求

9 的分子筛吸附剂掺混物。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括一种气流, 且被分离或除去的组分包括二氧化碳。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括一种气体或液体乙醇流, 且被分离或除去的组分包括水。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括一种空气流, 且被分离或除去的组分包括氮和氧。

14. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括一种烃流, 且被分离或除去的组分包括硫和氧。

15. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括氢气流, 且被除去的组分包括一氧化碳、二氧化碳和氮。

16. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括一种气体或液体烃流, 且被除去的组分包括水。

17. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括异链烷烃和正链烷烃的混合物, 且被分离的组分包括正链烷烃。

18. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括制冷剂的气体或液体原料流, 且被除去的组分包括水。

19. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括空气, 且被除去的组分包括水和二氧化碳。

20. 根据权利要求 10 的方法, 其中气体或液体原料流包括通过分子筛吸附剂掺混物的有机化合物。

分子筛吸附剂掺混物的生产方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及分子筛吸附剂，更具体地涉及一种含有沸石和高度分散的凹凸棒石粘合剂的分子筛吸附剂掺混物。本发明还涉及一种制备分子筛吸附剂掺混物的方法，该方法包括掺混沸石和高度分散凹凸棒石粘合剂。

2. 背景技术

沸石是水合的金属硅铝酸盐，具有通式 $M_{2/n}O : Al_2O_3 : xSiO_2 : yH_2O$ ，其中 M 通常表示碱族或碱土族的一种金属，n 是金属 M 的化合价，x 根据沸石结构类型而在 2 ~ 无穷大之间变化，y 表示沸石的水合状态。大多数沸石是晶体尺寸在 $0.1 \sim 30\mu m$ 之间的三维晶体。将这些沸石加热到高温导致水合的水的损失，使得晶体结构留有分子尺寸的通道，为无机或有机分子的吸附提供了高表面积。这些分子的吸附受沸石通道限制。吸附的速率受扩散定律限制。

应用这些沸石晶体的一个限制就是它们极细的粒度。这些晶体的大的天然形成的附聚物容易打碎。因为通过床的压降过高，这些沸石晶体就不能用于诸如天然气干燥、空气干燥、杂质从气流中的分离、液体产品流的分离等多种动态用途的固定床中。因此，理想的是使这些晶体和其它材料附聚，以提供一种具有降低压降的晶体的附聚块。

为使这些分子筛晶体的应用成为可能，不同类型的粘土被用作粘合剂，例如凹凸棒石、坡缕石、高岭土、海泡石、膨润土、蒙脱石及其混合物。例如，美国专利号 2,973,327 披露了包括凹凸棒石在内的大量不同类型粘土作为分子筛粘合剂的应用。粘合后分子筛的粘土含量可以在低至 1 质量% 到高至 40 质量% 的范围内变化，但优选范围为约 10 质量% ~ 约 25 质量%。

美国专利号 3,219,590 披露了另一种分子筛掺混物,包括高岭型粘土和作为粘合剂的磺化木质素。

美国专利号 5,001,098 公开了一种吸附剂材料,它含有 5A 型沸石分子筛和高岭土型粘合剂,其中高岭土构成组合物的约 10% ~ 约 40%。

含有脱铝 Y 型沸石和粘合剂材料的模制体公开在美国专利号 5,316,993 中。

与粘合剂掺混、而且含有胶态金属氧化物、氧化物吸附剂和酸的吸附剂和/或催化剂公开在美国专利号 5,948,726 中。

EP0940174A2 中公开了一种用于分离气体的吸附剂,该吸附剂含有粘合剂、晶体和低二氧化硅八面沸石型沸石,其二氧化硅与氧化铝的摩尔比为 1.9 ~ 2.1。

通过掺混沸石和粘合剂系统而形成的耐磨颗粒沸石公开在美国专利号 4,420,419 中。还可参见美国专利号 5,292,360,该专利公开了一种用于气体纯化的吸附剂,包括 5A 型分子筛和高岭土粘合剂。

常规成型的沸石掺混物的一个问题是下降的扩散。所形成沸石的直径越大,待吸附分子的扩散速率越小。尤其是在变压吸附领域,这一作用对缩短循环时间及因此的产量有着高度不利的影响。增强的动力值或更快的传质速率能导致更短的循环时间和更低的能量消耗,以及因此更高的吸附剂产量。

已经认识到,所形成沸石粒度的减少可导致更短的传质区和更短的循环时间。这是基于这一假定:被吸附物穿过吸附剂大孔所需的时间限制循环时间,也就是说,大孔扩散是这些过程中的限速步骤。这一问题可以通过在成型步骤前往沸石粘土掺混物中加入致孔剂而得以提高。

因此,本发明的一个目的是公开一种用于制备具有提高的扩散速率的分子筛吸附剂的方法。

本发明更进一步的目的是公开一种用于制备尤其适用于变热吸附(TSA)和变压吸附(PSA)的分子筛吸附剂掺混物的方法。

本发明更进一步的目的是公开一种即使在减少的粘合剂百分比下仍保持其物理特性和扩散容量的分子筛吸附剂掺混物。

本发明更进一步的目的是公开一种用高度分散凹凸棒石纤维制备分子筛吸附剂掺混物的方法。

本发明更进一步的目的是公开一种含有沸石粉末和高度分散凹凸棒石粘合剂的分子筛吸附剂掺混物的方法。

本发明的更进一步的目的是公开一种用于干燥原料流的方法，包括使原料流通过含有沸石和高度分散的凹凸棒石粘合剂的分子筛吸附剂掺混物。

本发明更进一步的目的是公开一种从空气流中吸附二氧化碳的方法，包括使空气流通过含有沸石粉末和高度分散的凹凸棒石粘合剂的分子筛吸附剂掺混物。

本发明更进一步的目的是公开一种分离气体或液体原料流的组分的方法，包括使气体或液体原料流通过含有沸石粉末和高度分散的凹凸棒石粘合剂的分子筛吸附剂掺混物。

这些及其它的目的通过这里所公开的发明的生产、使用方法和产品而得以实现。

发明概述

本发明是一种用于生产具有提高性能特性的分子筛吸附剂掺混物的方法，包括：

制备一种沸石，

制备一种含有高度分散凹凸棒石纤维的凹凸棒石粘合剂，

在水相混合物中混合沸石和凹凸棒石粘合剂，

由该混合物形成分子筛吸附剂产品，

焙烧该吸附剂产品以形成一种分子筛吸附剂掺混物产品，其中，高度分散的凹凸棒石纤维根据 DIN/ISO 787 所测量的振实堆积密度大于 550g/l，并且其中高度分散凹凸棒石纤维的水吸附量大于 35 % (w/w)。

本发明还是一种分子筛吸附剂掺混物，包括：

与高度分散凹凸棒石粘合剂相掺混的沸石，其中高度分散凹凸棒石纤维根据 DIN/ISO 787 所测量的振实堆积密度大于 550g/l，并且其中高度分散的凹凸棒石纤维的水吸附量大于 35 % (w/w)。

本发明还是一种干燥原料流的方法，包括使原料流通过如上所述含有与高度分散的凹凸棒石粘合剂相掺混的沸石的分子筛吸附剂掺混物。

本发明还是一种分离气体或液体原料流中的组分的方法，包括使气体或液体原料流通过如上所述含有与高度分散的凹凸棒石粘合剂掺混在一起的沸石的分子筛吸附剂掺混物。

发明详述

本发明是一种由与高度分散凹凸棒石粘合剂相掺混的沸石所形成的分子筛吸附剂掺混物，以及形成该方法。本发明基于这一发现：分子筛产品的吸附速率不仅依赖于所形成沸石颗粒的尺寸，而且依赖于与沸石相掺混的粘合剂类型和特性。已经令人吃惊地发现，当与不同粘合剂掺混时，相同类型和数量的沸石产生了具有不同吸附特性的沸石掺混物，这些特性取决于所用粘合剂。术语“吸附速率”或“吸着速率”或“传质速率”是指对既定吸附分离过程而言，加载在原料流中的被吸附物在既定时间内的变化速率。

现有技术建议：分子筛吸附剂的吸附速率仅是分子筛吸附剂孔隙率和粒度的函数。现在令人吃惊地发现，用于粘合沸石晶体的粘合剂的类型也在沸石材料的吸附速率中起作用。

吸附剂附聚物或掺混物是通过混合沸石晶体和粘合剂材料而形成的。多种类型的沸石可用于形成吸附剂掺混物，包括 A 型沸石，X 型沸石，Y 型沸石，ZSM-5 型沸石， β 沸石，合成丝光沸石，以及它们的掺混物。这些沸石可以单独或以两种或多种沸石混合物的形式使用。沸石可以以它们的碱金属或碱土金属取代形式存在。掺混物中沸石的特定类型取决于需要从原料流中吸附的被吸附物。例如，当所需吸附剂是气流中的二氧化碳时，优选的沸石包括 X 型沸石或 LSX 型沸石。当吸附方法用于气体纯化时，尤其是采用变压吸附法 (PSA) 和变温

吸附法(TSA)的气体纯化时,优选的沸石包括A型沸石或X型沸石。

粘合剂材料是用来将单独的沸石晶体粘合在一起,以形成成型产品并减少吸附中的压降的。但是在过去粘合剂材料没有提高沸石的吸附量。事实上,常规的粘合剂材料通常降低了沸石的吸附量。过去和沸石一起使用的粘合剂材料包括诸如高岭土的粘土矿物,诸如凹凸棒石的坡缕石型矿物,以及诸如蒙脱石或膨润土的蒙脱石型粘土矿物。这些粘土粘合剂可以单独使用,或以两种或多种不同类型粘土粘合剂混合物的形式使用。

本发明人发现,当粘土材料是一种已经“高度分散”的凹凸棒石粘土时,可以产生一种特别有用的沸石和粘土粘合剂掺混物。总而言之,粘土颗粒,尤其是凹凸棒石粘土颗粒是以致密材料的形式存在的,只有很有限的吸附量。这些常规的粘土粘合剂颗粒在尺寸和形状上不同于沸石颗粒。当与沸石晶体掺混以后,它们趋向于占据沸石晶体之间的空间,并帮助通过沸石晶体的吸附,而不会增加沸石掺混物的总吸附。

特别地,凹凸棒石粘土颗粒即使在采矿和加工之后也天然地形成丛生短纤维(bristle)的致密束。这些束的存在已经用扫描电子显微镜(SEM)得以证实。这些短纤维必须被分离除去或磨碎以使得它们能作为沸石颗粒的粘合剂应用。如果不将这些凹凸棒石粘土颗粒研磨成更小的尺寸,沸石掺混物中将出现凹凸棒石粘土颗粒的无孔层,从而妨碍或基本上限制被吸附物通过掺混物的扩散。过去所使用的常规凹凸棒石粘土是通过干法研磨凹凸棒石粘土而制备的。在常规方法中,这些干研磨凹凸棒石粘土的短纤维束随后与沸石晶体进行掺混。但是,即使在这一凹凸棒石粘土束的常规研磨之后,仍存在大束的凹凸棒石粘土短纤维。当这些常规的凹凸棒石粘土束与沸石掺混形成吸附剂之后,沸石材料吸附所需被吸附物的能力并未充分提高。

本发明用“高度分散的”凹凸棒石粘土作为与沸石粉末掺混的粘合剂材料。常规的致密凹凸棒石粘土束和本发明“高度分散的”凹凸棒石粘土颗粒之间的区别可以很容易地通过扫描电子显微镜得以区分。区

分常规的致密凹凸棒石粘土和本发明“高度分散的”凹凸棒石粘土产品的另一个方法是用根据 DIN/ISO 787 所确定的振实堆积密度 (tapped bulk density) 测量。致密的凹凸棒石粘土粘合剂含有约 20 ~ 25 % 的残余水含量, 且具有约 400g/l ~ 约 530g/l 的振实堆积密度。“高度分散的”凹凸棒石粘合剂也含有约 20 ~ 25 % 的残余水含量, 但具有约 550g/l ~ 约 700g/l 的振实堆积密度。

区分常规的致密凹凸棒石粘土和本发明的高度分散凹凸棒石粘土产品的另一个方法是通过确定凹凸棒石粘土产品的水吸附量。为了确定粘土粘合剂是否“高度分散”, 该粘土粘合剂在 50 % 的相对湿度和 25℃ 下充分饱和直至实现平衡吸附。该过程可能花费 72 小时。实现粘土的充分水合后, 粘土在 550℃ 下至少干燥 2 小时。充分水合粘土和干燥粘土之间的重量差就是水吸附量。对致密凹凸棒石粘土而言, 水吸附量低于 30 %, 但对“高度分散的”凹凸棒石粘土而言, 水吸附量高于 35 %。

虽然任何能生产如上所述“高度分散的”凹凸棒石纤维的方法都在本发明的范围之内, 但一个优选的方法公开在美国专利号 6,130,179 中, 该专利的内容通过引用而包括在本申请中。该专利并没有公开或暗示该高度分散的凹凸棒石粘土与沸石的使用。美国专利号 6,130,179 的方法使用了一种分散剂, 该分散剂分散了水中单独的凹凸棒石颗粒, 从而即使在包括其它粘土和矿物质在内的其它材料被从溶液中除去后, 这些颗粒仍保持分散。一旦制备出“高度分散的”凹凸棒石粘土, 就可以用于本发明分子筛吸附剂产品的生产了。

通常, 根据本发明生产具有提高性能特性的分子筛吸附剂掺混物产品的方法如下:

制备一种沸石材料,

制备一种含有高度分散凹凸棒石纤维的凹凸棒石粘合剂,

在水相混合物中混合沸石与凹凸棒石粘合剂,

由该混合物形成一种未焙烧材料, 和

焙烧该材料以形成本发明的分子筛吸附剂掺混物产品。

一旦针对既定应用选定了适当的沸石材料，就在水的存在下将其与高度分散的凹凸棒石粘合剂混合。沸石粉末和高度分散的凹凸棒石粘合剂与水掺混在一起。所用高度分散凹凸棒石粘合剂的量以质量计可在5~约30%之间变化，优选为约5~约20%，最优选为掺混物的约10%。沸石和非高度分散凹凸棒石粘土粘合剂的常规混合物使用约20%或更多的凹凸棒石粘土。足够的水留在或被加入混合物中以形成一种可成型混合物，也就是说，易于挤出的混合物。

用诸如常规混合器的常规掺混装置掺混混合物，直至得到具有适于成型的粘度的块。已掺混的混合物然后通过例如挤出而被成形为适当的成型产品。产品可被成形为任何常规形状，例如粒状、丸状，片状或其它诸如此类的常规成型产品。一旦所形成的产品被生产为适当的形状，它们就在优选约600℃下焙烧约30分钟~2小时。

在一个可选的优选实施方式中，可以在混合步骤中往沸石/凹凸棒石粘土混合物中加入一种致孔剂以提高最终产品的总孔体积。在可接受的致孔剂中有纤维，包括人造丝、尼龙、剑麻、亚麻等；和有机聚合物，包括玉米淀粉、淀粉衍生物、磺化木质素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、纤维素、纤维素衍生物等。可加入的致孔剂的量以质量计为约2~约15%。

由本发明的方法生产的产品具有提高的吸附速率。吸附速率能用多种不同方法进行测定。例如，在一个优选方法中，根据本发明生产的吸附剂产品能进行测试以确定达到材料最大吸附量的95%所需的时间。达到该值的时间越短，吸附速率越快。

在另一种确定本发明分子筛吸附剂掺混物的吸附速率的方法中，测定在既定时间内被吸附的被吸附产品量。

在吸附比较的另一个方法中，本发明掺混物的传质区与在既定条件下的常规掺混物的吸附区进行比较。传质区越短，吸附速率越高。

最后，对某些气体或液体而言能够直接测定扩散速率。扩散速率越高，吸附速率越快。

已经令人吃惊地发现，通过用相同数量的本发明的“高度分散的”

凹凸棒石粘合剂置换常规的凹凸棒石粘合剂，不管采用那种方法测量都有提高的吸附速率。与含有常规凹凸棒石粘土粘合剂的产品相比，吸附速率的提高为至少约 10%，可高至 200%。由于高度分散凹凸棒石粘合剂相对于常规凹凸棒石粘合剂增加的成本，这一提高尤其重要。

一个进一步的提高在于即使当加入混合物中的凹凸棒石粘合剂数量减少时，沸石吸附剂掺混物保持其抗碎强度的能力。总而言之，成型过程中存在的粘合剂越多，制成品的抗碎强度越好。对常规的致密凹凸棒石粘合剂而言，当最终产品中的凹凸棒石粘合剂百分比从零增至约组合物的 20% 时，抗碎强度的这一提高是显著的。用 10% 或更少的常规致密凹凸棒石粘合剂制得的产品是不实际的，因为它们的抗碎强度降至可接受的水平以下。已经令人吃惊地发现，用本发明的高度分散凹凸棒石纤维制得的产品产生了一种最终产品，该产品即使当最终产品中高度分散凹凸棒石粘合剂的数量低至 10% 或更低时也具有适当的抗碎强度。进一步，在粘合剂的任何特定百分比下，用本发明的高度分散凹凸棒石纤维制得的产品抗碎强度都高于用常规的致密凹凸棒石粘合剂制得的产品。

还令人吃惊地发现，即使当吸附剂中使用较低百分比的高度分散凹凸棒石纤维时，水吸附速率也增加。这可通过达到特定的预定待吸附量所需时间的减少得以证明。这一提高为至少 10%，且在很多情况下为 30% 或更多。

高度分散凹凸棒石粘合剂能与沸石相掺混，并用于很多不同的方法。例如，高度分散凹凸棒石粘土和沸石的掺混物能用于干燥原料流，例如用于从气体或液体乙醇流中除去水。该掺混物还可用于从空气流中分离氮气。另外，该掺混物能用于从烷烃流中除去含硫和含氧的化合物。该掺混物的另一用途是用于从氢气流中除去一氧化碳、二氧化碳和氮气。该掺混物还可用于从气体或液体烷烃流中除去水，或从气体或液体制冷剂流中除去水。另一个用途是用于从空气中除去水和一氧化碳。在一优选的实施方案中，气体或液体原料流包括一种气流，且被分离或除去的组分包括二氧化碳。本发明的吸附剂材料还可用于

分离有机化合物，例如从异链烷烃和正链烷烃的混合物中分离正链烷烃，或者用于某些有机化合物的转化。还存在该高度分散凹凸棒石粘土和沸石的掺混物能适用的大量其它方法，它们对本领域的技术人员而言是公知的，而且都在本发明的范围内。

这些提高可由下面的实施例说明。

实施例

实施例 1

测试通常用作沸石粘合剂的凹凸棒石材料和高度分散的凹凸棒石粘土材料试样，以确定振实堆积密度、残余水和水吸附量。振实堆积密度是根据 DIN/ISO 787 确定的。（在所有实施例中都用从 ITC Floridin 得到的 Actigel 208 作为高度分散的凹凸棒石粘土。常规凹凸棒石粘土是不同牌子，均从 ITC Floridin 得到。）

在瓷坩锅中称量约 10 克的粘土试样（称量精度 1mg）并加热到 550℃，维持 2 小时。试样在干燥器中冷却至室温并进行称量（称量精度 1mg）。由重量差得到残余水量。

在瓷坩锅中称量约 10 克的另一种粘土试样（称量精度 1mg）并在 50% 的相对湿度和 20℃ 下水饱和。在 72 小时内达到平衡。称量该试样（称量精度 1mg）并加热至 550℃，维持 2 小时。试样在干燥器中冷却至室温并进行称量（称量精度 1mg）。充分水合的试样和充分干燥的试样之间的重量差得到在下表 1 中所给出的水吸附量。取充分干燥的质量为 100% 粘土。

表 1

	凹凸棒石粘土试样			
	高度分散的粘土	常规的致密粘土 1	常规的致密粘土 2	常规的致密粘土 3
振实堆积密度 (g/ml)	617 595 660	398+31 (17 个试 样的平均)	529+20 (21 个试样 的平均)	428 459
得到的残余水 (%)	22.3 21.7 23.7	25.5	21.4	25.5 22.6
水吸附量 (%)	36.8 36.0 36.0	28.8	25.0	29.7 28.8

从表中可以看出，高度分散粘土的振实堆积密度显著大于常规凹凸棒石粘土的振实堆积密度。另外，高度分散凹凸棒石粘土的水吸附量显著大于常规致密凹凸棒石粘土的水吸附量。

实施例 2

比较用常规致密凹凸棒石粘土制备的分子筛吸附剂掺混物产品试样，和用高度分散的凹凸棒石粘土制备的分子筛吸附剂掺混物产品的抗碎强度。

制备分子筛掺混物以确定不同试样的抗碎强度。使钠 A 型分子筛与各种量的常规致密凹凸棒石粘土和高度分散凹凸棒石粘土掺混。往 100 克分子筛/粘土粘合剂混合物中，加入约 30~40 克水，再用常规掺混器掺混最多 180 分钟。然后将产品挤出为 1/16" 挤出料的形式。然后，这些挤出料在约 120℃ 下干燥 8~12 小时，再在 600℃ 下焙烧约 2 小时。

表 2

与所用粘合剂量有关的抗碎强度

	常规致密粘 合剂(20%)	常规致密粘 合剂(15%)	常规致密粘 合剂(10%)	高度分散粘 合剂(20%)	高度分散粘 合剂(15%)	高度分散粘 合剂(10%)
挤出料 尺寸	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"
抗碎强 度(N)	19.9	8.8	7.5	28.5	19.6	16.1

令人吃惊地，用 20 % 高度分散凹凸棒石纤维制得的产品的抗碎强度显著大于用相同百分数常规致密凹凸棒石粘合剂制得的产品。另外，即使高度分散凹凸棒石纤维的量降至 10 % 时抗碎强度也保持在合理高的水平，而采用常规凹凸棒石粘合剂的材料抗碎强度却显著下降。

实施例 3 - 水吸附动力学

用实施例 2 中制备的材料测试水吸附动力学。令人吃惊地发现，粘合剂的量对用常规粘合剂制备的材料的水吸附动力学并没有影响。相反地，令人吃惊地发现当高度分散的凹凸棒石纤维含量降至 10 % 时，达到吸附量的 95 % 的水吸附速率显著增加。细节表示在所附表 3 中。

表 3

粘合剂类型和粘合剂用量对水吸附动力学的影响

	常规致密粘 合剂(20%)	常规致密粘 合剂(15%)	常规致密粘 合剂(10%)	高度分散粘 合剂(20%)	高度分散粘 合剂(15%)	高度分散粘 合剂(10%)
挤出料尺寸	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"	1/16"
1 毫巴下的 H ₂ O 吸附动力学	121	130	122	136	133	96

实施例 4 - 粒状分子筛 3A

将预混合的 3A 沸石粉末/凹凸棒石粘土组合物连续加入制粒盘中。该 3A 沸石是从 CU Chemie Uetikon AG 得到的。在制粒过程中将水喷到粉末混合物上以保持恒定的湿度。以 300 kg/hr 的速度添加粉末混合物。完成粉末混合物的添加之后，珠粒再滚动 10 分钟。该新鲜珠粒在 100℃ 下干燥然后在 600℃ 焙烧。焙烧后的珠粒储存在良好封闭的容器中并进行分析。表 4 给出了两种不同粒状材料的比较结果。虽然两种试样诸如抗碎强度和堆积密度的物理特性基本上相同，但对用高度分散凹凸棒石粘土制备的产品而言，其传质区明显更短，而且水吸附速率惊人地更快。

表 4

常规 3A 分子筛与以 10% 高度分散凹凸棒石粘土作为精选凹凸棒石粘合剂制备的分子筛的比较结果

	参照材料 (20% 致密凹凸棒石粘合剂)	根据本发明 (10% 高度分散凹凸棒石粘土)
珠粒尺寸 (目)	4×8	4×8
抗碎强度 (N)	51	46
堆积密度 (g/l)	721	687
50% 相对湿度下的水吸附 (%)	20.1	21.3
水传质区 (mm)	253	167
水吸附动力学 (达到 95% 吸附量 所需时间; 4 毫巴) (分钟)	184	105

实施例 5

用于天然气干燥的粒状分子筛 3A

将预混合的 3A 沸石粉末/有机添加剂/粘土组合物连续加入制粒盘中。在制粒过程中将水喷到粉末混合物上以保持恒定的湿度。以 300 kg/hr 的速度添加粉末混合物。完成粉末混合物的添加之后，珠粒再滚动 10 分钟。该新鲜珠粒在 100℃ 下干燥然后在 630℃ 焙烧。焙烧后的珠粒储存在密闭容器中并进行分析。有机添加剂的量在两个实验中保持恒定。表 5 给出了两种不同粒状材料的对比结果。虽然两种试样

的物理特性、磨耗和堆积密度基本上相同，但对用高度分散凹凸棒石粘土制备的产品而言，水吸附速率惊人地增加。珠粒远小于实施例 4，但是吸附速率的增加仍然非常高，表明效果是固有的。

表 5

用于天然气干燥的常规 3A 分子筛和以 10 % 高度分散凹凸棒石粘土作为精选凹凸棒石所制备的分子筛的比较结果

	参照材料 (20%致密凹凸棒石粘合剂)	根据本发明 (10%高度分散凹凸棒石粘土)
珠粒(目)	8×12	8×12
磨耗(%)	0.04	0.02
堆积密度(g/l)	730	722
50%相对湿度下的水吸附(%)	22.2	22.7
在 $p/p_0=0.03$ 下 120 分钟后的水 吸附动力学(%)	14.1	18.5

实施例 6 - 粒状分子筛 5A

将预混合的 5A 沸石粉末/粘土组合物连续加入制粒盘中。该 5A 沸石是从 Zeochem 公司得到的。在制粒过程中将水喷到粉末混合物上以保持恒定的湿度。以 300 kg/hr 的速度添加粉末混合物。完成粉末混合物的添加之后，珠粒再滚动 10 分钟。该新鲜珠粒在 100℃ 下干燥然后在 630℃ 焙烧。焙烧后的珠粒储存在密闭容器中并进行分析。表 6 给出了两种不同粒状材料的比较结果。虽然丁烷吸附量在预期范围内增加，但氮气吸附动力学惊人地增加，确实超出预期。

表 6

常规 5A 分子筛与以 10 % 高度分散凹凸棒石粘土作为精选凹凸棒石粘合剂所制备的分子筛之间的比较结果

	参照材料 (20%致密凹凸棒石粘合剂)	根据本发明 (10%高度分散凹凸棒石粘土)
珠粒尺寸(目)	8×12	8×12
正丁烷吸附量, 1巴/25℃ (%)	8.0	9.3
氮气动力学值(V_s)	0.17	0.39

实施例 7 - 粒状分子筛 4A

用与实施例 6 中相同的制备过程, 所不同的是将从 CU Chemie Uetikon 得到的 4A 沸石用于制粒过程。用于该新配方的粘合剂量增至 15 %。干燥和焙烧过程在与实施例 6 中相同的温度范围之后。结果示于表 7。采用 15 % 的高度分散凹凸棒石粘土粘合剂的实施例显示出吸附速率的惊人提高。传质区从 137mm 降至 106mm, 120 分钟后的水吸附量从 15.0 % 增至 17.2 %。

表 7

常规 5A 分子筛与以 15 % 高度分散的凹凸棒石粘合剂作为精选凹凸棒石粘合剂的分子筛的比较结果

	参照材料 (20%致密凹凸棒石粘合剂)	根据本发明 (15%高度分散凹凸棒石粘土)
珠粒尺寸(目)	2-3	2-3
抗碎强度(N)	57	41
磨耗(%)	0.03	0.01
堆积密度(g/l)	729	710
水传质区(mm)	137	106
p/p ₀ 下 120 分钟之后的水吸附动力学(%)	15.0	17.2

实施例 8

用于空气净化和/或空气分离的粒状分子筛 13X

将预混合的 13X 沸石粉末/有机添加剂/粘土组合物连续加入制粒盘中。该 13X 沸石是从 CU Chemie Uetikon AG 得到的。在制粒过程中将水喷到粉末混合物上以保持恒定的湿度。以 500 kg/hr 的速度添加粉末混合物。完成粉末混合物的添加之后，珠粒再滚动 10 分钟。该新鲜珠粒在 100℃ 下干燥然后在 620℃ 焙烧。焙烧并冷却的珠粒储存在气密容器中并进行分析。最终产品的分析结果示于表 8 中。物理特性再次仍在预料之中，但本发明组合物的吸附速率增加程度远超出预期，尤其是对氮气的吸附。

表 8

用于空气净化的常规 13X 分子筛吸附剂与以 10% 高度分散的凹凸棒石粘土作为精选凹凸棒石粘合剂的分子筛的比较结果

	参照材料 (16% 致密常规凹凸棒石粘合剂)	根据本发明 (10% 高度分散凹凸棒石粘土)
珠粒尺寸 (mm)	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0
磨耗 (%)	0.05	0.07
堆积密度 (g/l)	640	638
50% 相对湿度下水吸附量 (%)	28.1	30.7
45 巴/25℃ 下 CO ₂ 吸附量 (%)	12.6	13.6
p/p ₀ 下 (120 分钟后) 水吸附动力学 (%)	17.0	19.2
氮气动力学值 (Vs)	0.20	0.33

由这些实施例可以看出，通过采用由高度分散凹凸棒石纤维制备的凹凸棒石粘合剂，分子筛吸附剂掺混物的性能有惊人的提高。这些抗碎强度、吸附动力学及其它如实施例所示的特性方面的提高是惊人而显著的。

尽管已经详细描述了本发明，但应当清楚地理解这绝不能被认为是一种限制。本发明的范围只能通过所附权利要求书而进行限定。