



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113772688 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 23

(21) 申请号 202111127000.4

(22) 申请日 2021.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113772688 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(73) 专利权人 武汉工程大学
地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

(72) 发明人 吴再坤 穆新伟 孔剑 王存文
汪铁林 覃远航 马家玉 李雁博
吕仁亮 冯魏良 王为国

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102
专利代理师 闭钊 崔友明

(51) Int.Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 101903291 A, 2010.12.01

CN 104174356 A, 2014.12.03

CN 108117090 A, 2018.06.05

CN 113264538 A, 2021.08.17

US 2004248727 A1, 2004.12.09

审查员 李墨影

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

低硅铝比型分子筛及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种低硅铝比型分子筛及其制备方法,首先分别配制碱铝溶液和硅溶液,然后按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1.00-1.05$ 的硅铝比将硅溶液与碱铝溶液混合,快速搅拌所得凝胶并密封加热静置陈化,接着继续升温晶化,自然冷却后过滤、洗涤、干燥、研磨,得到低硅铝比型分子筛。该低硅铝比型分子筛产品某些方面的性能(如吸附性、再生性)优于中高硅铝比分子筛,并且制造和使用成本低、可反复再生循环利用,与活性炭吸附剂相比安全性大幅度提高。

1. 一种低硅铝比型分子筛的制备方法, 其特征在于该方法包括以下步骤: (a) 将铝源溶于水中, 至少分3次加入碱源并且每次加完后搅拌使其彻底溶解再继续加入, 由此得到碱铝溶液, 将硅源溶于水中得到硅溶液; (b) 按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1.00-1.05$ 的硅铝比将硅溶液与碱铝溶液混合, 快速搅拌得到凝胶; (c) 将凝胶密封加热后静置陈化, 接着升温晶化, 最后自然冷却至室温, 经过滤、洗涤、干燥、研磨, 得到低硅铝比型分子筛; 所述铝源具体为铝酸钠, 所述碱源具体为氢氧化钠与氢氧化钾的混合物, 所述硅源具体为硅酸钠。

2. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 碱铝溶液中铝源的质量分数为7%-13%, 碱源的质量分数为17%-30.5%, 硅溶液中硅源的质量分数为39%-47.5%。

3. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 混合时将硅溶液缓慢加入到碱铝溶液中, 加入过程中及加入后4h内快速搅拌混合物, 使其充分凝胶化。

4. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 凝胶密封加热温度为35-80℃, 陈化时间控制在24h以内。

5. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 陈化后将混合物继续升温至80-90℃完成晶化, 晶化时间控制在12h以内。

6. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 过滤所得滤渣反复水洗至 $\text{pH}<8$, 然后置于80-90℃下烘干, 接着研磨成粉即可。

7. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于: 所述低硅铝比型分子筛的比表面积为570-650 m^2/g , 孔径为0.67-0.75nm, 微孔孔容为0.23-0.34 cm^3/g , 粒径为90-130nm, 结晶度为85%-94%。

8. 一种低硅铝比型分子筛, 其特征在于: 该分子筛按照权利要求1-6中的任意一种方法制备得到。

9. 权利要求8所述低硅铝比型分子筛在吸附羰基硫方面的应用。

低硅铝比型分子筛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分子筛及环保技术领域,具体涉及一种低硅铝比型分子筛及其制备方法。

背景技术

[0002] 作为一种不可避免的工业废气,羰基硫(COS)气体往往浓度较低难以去除,并且残留的羰基硫会导致下游催化剂中毒和管道仪器设备损坏,因此COS的治理一直都是待需解决的难题。

[0003] 利用吸附剂可以吸附去除混合气中的羰基硫,常见的COS吸附剂存在许多缺点。例如活性炭虽然具有来源广泛、价格相对低廉、比表面积大、微孔结构丰富等优点,是目前工业废气处理中常见的吸附剂材料,但是活性炭使用后再再生困难并且炭损耗率高。另外活性炭的高温易燃性大大降低了其使用安全性。

[0004] 分子筛也是一种常见的吸附材料,其具有不同孔径、比表面积和空腔。分子筛的种类繁多,选择合适的分子筛有望实现对COS的高效选择性吸附,并且分子筛的高温再生性、安全性要优于活性炭。随着环保政策日益严格,在治理低浓度大气量工业COS污染方面,分子筛越来越多的替代了活性炭。此前我们曾研发了一种NaY型分子筛产品,并将其用于吸附分离气体中的COS,已经取得了一定的成效。在此基础上发明人进一步深入研究,通过严格控制硅铝比调控分子筛的微观结构,在增强分子筛疏水性的同时提高了其COS吸附容量,并且该低硅铝比型分子筛高温再生多次后依然保持原有的吸附性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种低硅铝比型分子筛的制备方法,该方法包括以下步骤:(a)将铝源溶于水中,再加入碱源得到碱铝溶液,将硅源溶于水中得到硅溶液;(b)按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1.00-1.05$ 的硅铝比将硅溶液与碱铝溶液混合,快速搅拌得到凝胶;(c)将凝胶密封加热后静置陈化,接着升温晶化,最后自然冷却至室温,经过滤、洗涤、干燥、研磨,得到低硅铝比型分子筛。

[0006] 进一步的,所述铝源具体为铝酸钠,所述碱源具体为氢氧化钠与氢氧化钾的混合物,所述硅源具体为硅酸钠。

[0007] 进一步的,碱源至少分3次加入,每次加完后搅拌使其彻底溶解再继续加入。

[0008] 进一步的,碱铝溶液中铝源的质量分数为7%-13%,碱源的质量分数为17%-30.5%,硅溶液中硅源的质量分数为39%-47.5%。

[0009] 进一步的,混合时将硅溶液缓慢加入到碱铝溶液中,加入过程中及加入后4h内快速搅拌混合物,使其充分凝胶化。

[0010] 进一步的,凝胶密封加热温度为35-80℃,陈化时间控制在24h以内。

[0011] 进一步的,陈化后将混合物继续升温至80-90℃完成晶化,晶化时间控制在12h以内。

[0012] 进一步的,过滤所得滤渣反复水洗至 $\text{pH}<8$,然后置于 $80-90^{\circ}\text{C}$ 下烘干,接着研磨成粉即可。

[0013] 进一步的,所述低硅铝比型分子筛的比表面积为 $570-650\text{m}^2/\text{g}$,孔径为 $0.67-0.75\text{nm}$,微孔孔容为 $0.23-0.34\text{cm}^3/\text{g}$,粒径为 $90-130\text{nm}$,结晶度为 $85\%-94\%$ 。

[0014] 本发明的另一目的在于提供一种具有上述结构和性能参数的低硅铝比型分子筛。该分子筛可用于分离去除气体中的COS,吸附饱和的分子筛高温再生后性能基本不变,可反复使用。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在以下几个方面:(1)在发明人已有系列分子筛产品的基础上,继续开发了一种低硅铝比型分子筛,丰富了分子筛产品的种类,满足了不同用户的需求;(2)开发的低硅铝比型分子筛产品的吸附性、再生性能明显优于中高硅铝比分子筛;(3)制造和使用成本低,可反复再生循环利用,安全性大幅度提高。

附图说明

[0016] 图1为低硅铝比型分子筛的制备工艺流程图;

[0017] 图2为COS吸附试验反应器固定床试验装置;

[0018] 图3为实施例1制得的低硅铝比型分子筛的XRD图;

[0019] 图4为实施例1制得的低硅铝比型分子筛的SEM图;

[0020] 图5为实施例1制得的低硅铝比型分子筛的吸附容量谱图;

[0021] 图6为实施例1制得的低硅铝比型分子筛再生10次后稳定性谱图。

具体实施方式

[0022] 为使本领域普通技术人员充分理解本发明的技术方案和有益效果,以下结合具体实施例及附图进行进一步说明。

[0023] 实施例1

[0024] 将 4.474g NaAlO_2 溶于 45g 去离子水中,再将 6.218g NaOH 和 4.306g KOH 分三次加入到上述溶解中,继续搅拌 4h 使其充分混合均匀,得到碱铝溶液。称取约 9.2g 硅酸钠溶于 10.36g 去离子水中,所得混合液加入到上述碱铝溶液中,快速搅拌 2h 得到均匀的凝胶。将凝胶密封加热至 40°C ,静置陈化 10h ,接着将混合物转移至聚四氟乙烯内衬的自压釜中,将自压釜置于 80°C 鼓风烘箱中晶化 8h 。晶化完自然冷却至室温,过滤后用水反复洗涤滤渣直至其 $\text{pH}<8$,然后转移至烘箱中于 80°C 下干燥 6h ,接着研磨得到低硅铝比型分子筛。

[0025] 图3-4的微观检测结果表明,该低硅铝比型分子筛的比表面积为 $607\text{m}^2/\text{g}$,孔径为 0.7139nm ,微孔孔容为 $0.3207\text{cm}^3/\text{g}$,硅铝比为 1.02 ,粒径大约为 130nm ,相对结晶度为 92% 。

[0026] 为充分了解该低硅铝比型分子筛吸附脱除COS的能力及再生性能,进行了吸附和再生实验。吸附实验所使用的装置及各个零部件的连接关系如图2所示。

[0027] 实验原材料:实施例1制得的低硅铝比型分子筛、COS含量为 $200-1000\text{ppm}$ 的混合气(其中氮气作为载气),吸附时待处理气体的流量为 $10-100\text{mL}/\text{min}$ 。固定床催化评价装置购自苏州华翔世达环保科技有限公司,气相色谱仪购自福立GC9790 Plus。

[0028] 吸附实验过程:准确称取 1g 低硅铝比型分子筛装入固定床中,设定混合气的COS浓度为 200ppm ,气体流量为 $10\text{mL}/\text{min}$,实验温度为 25°C 。实验过程中定时取样,利用气相色谱

仪检测尾气中的COS含量并与初始含量进行对比。

[0029] 结果表明,实验48h内该低硅铝比型分子筛对COS的吸附效率为 100% (气相色谱未检测到COS特征峰即认为全部吸附,且本发明评判 COS穿透吸附量低于1ppm),48h后谱图上略有COS特征峰出现,72h 达到吸附饱和(如图5所示)。COS的吸附量(mmol/g)可以采用以下公式进行计算:

$$[0030] \quad q = \frac{1}{mV_m} \int_0^t Q(X_0 - X_t) dt$$

[0031] 式中,m:吸附剂质量(g); V_m :COS的摩尔体积; Q :混合气体流量(mL/L); t :吸附时间; X_0 、 X_t 分别表示起始及t时刻混合气中COS的体积浓度(%)。

[0032] 再生实验过程:将上述吸附饱和的低硅铝比型分子筛取出,在马弗炉中加热至300℃并恒温处理2h,由此完成再生。以再生后的低硅铝比型分子筛为吸附剂,同样条件下再次进行了吸附实验。再生十次后,其 COS吸附容量仍能达到新鲜低硅铝比型分子筛的96.71% (如图6所示)。

[0033] 实施例2

[0034] 将22.37g NaAlO_2 溶于100g去离子水中,再将31.09g NaOH和 21.53g KOH分三次加入到上述溶液中,继续搅拌3h使其充分混合均匀,得到碱铝溶液。称取46.0g硅酸钠溶于71.8g去离子水中,所得混合液加入到上述碱铝溶液中,快速搅拌3h得到均匀的凝胶。将凝胶混合物密封加热至70℃,静置陈化2h,接着将混合物转移至聚四氟乙烯内衬的自压釜中,将自压釜置于85℃鼓风烘箱中晶化9h。晶化完成后自然冷却至室温,过滤自压釜中的混合物,滤渣用水反复洗涤多次直至 pH<8,洗涤后的固体置于烘箱中,在80℃干燥12h后研磨,最终得到低硅铝比型分子筛。

[0035] 检测结果表明,本实施例制得的低硅铝比型分子筛的比表面积为 $650\text{m}^2/\text{g}$,孔径为0.7089nm,微孔孔容为 $0.3142\text{cm}^3/\text{g}$,硅铝比为1.01,粒径大约为100nm,相对结晶度为92%。

[0036] 按照实施例1中的方法测试了实施例2制得的低硅铝比型分子筛吸附脱除COS的能力及再生性能。

[0037] 吸附实验过程:准确称取1g低硅铝比型分子筛装入固定床中,设定混合气中COS浓度为200ppm,气体流量为10mL/min,实验温度为 26℃。结果表明,实验72h内低硅铝比型分子筛对COS的吸附效率为 100%,72h后谱图上略有COS特征峰出现,96h达到吸附饱和。

[0038] 再生实验过程:将上述吸附饱和的低硅铝比型分子筛取出,在马弗炉中加热至400℃并恒温处理1h,由此完成再生。以再生后的低硅铝比型分子筛为吸附剂,同样条件下再次进行了吸附实验,结果表明再生十次后,其COS吸附容量仍能达到新鲜低硅铝比型分子筛的97.24%。

[0039] 为了进一步分析比较,我们参照实施例1-2在不同条件下分别制备了硅铝比为1.74、2.24的分子筛及与实施例1-2相同硅铝比的分子筛(具体参见同一申请人提交的名为“NaY型分子筛及其制备方法和在吸附羰基硫方面的应用”的中国发明专利)。对比发现其再生温度、再生吸附能力不如本申请低硅铝比型分子筛。这是因为低硅铝比型分子筛与中高型分子筛相比,铝含量增多并且会成为吸附COS的活性位点,有助于增强分子筛的物理吸附能力。

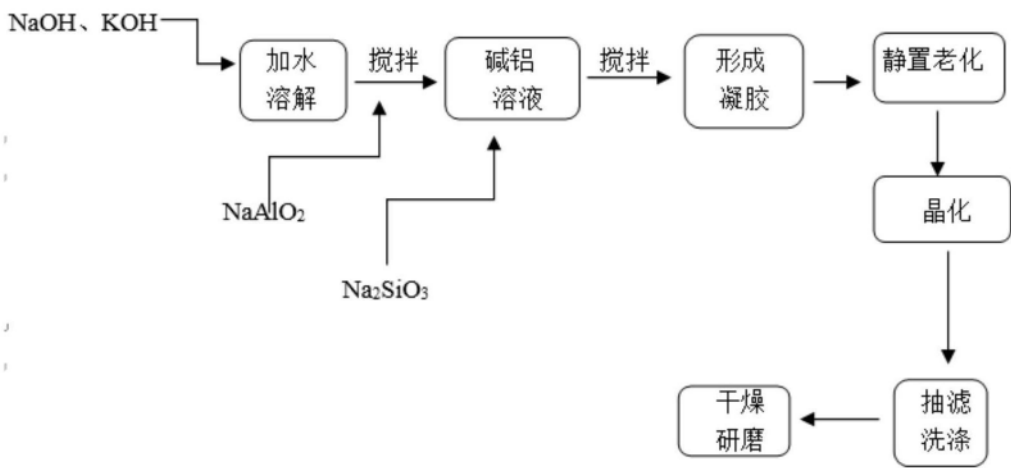


图1

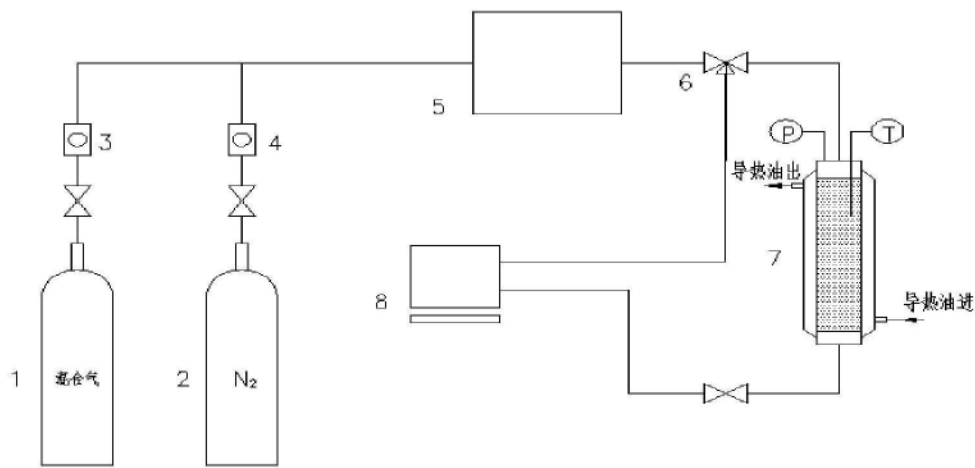


图2

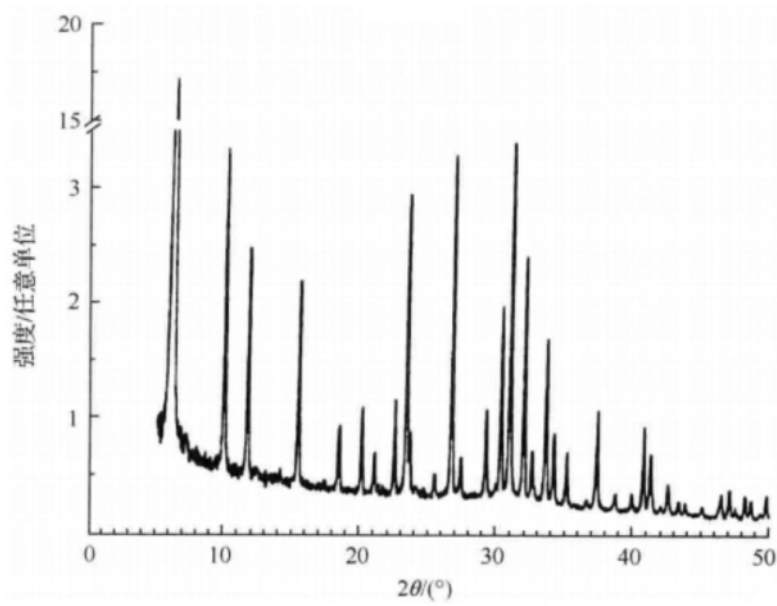


图3

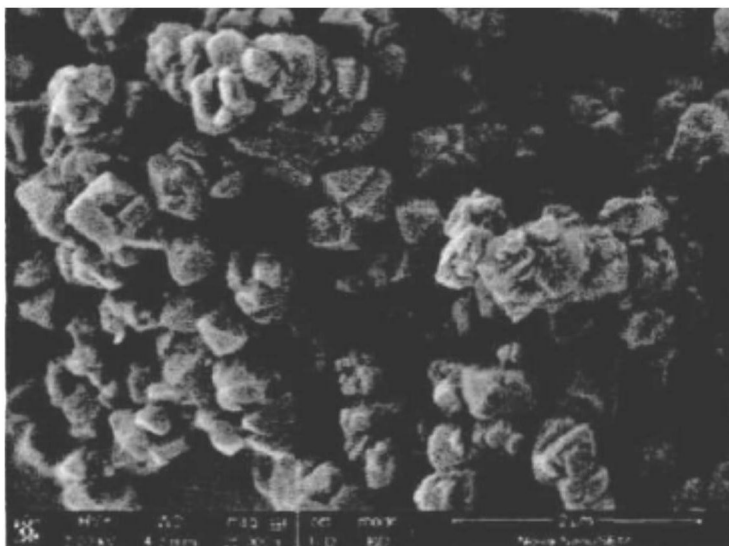


图4

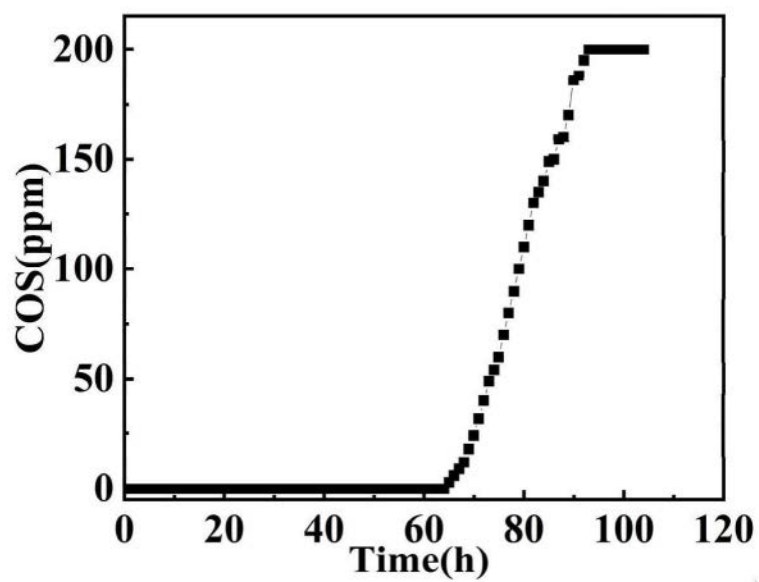


图5

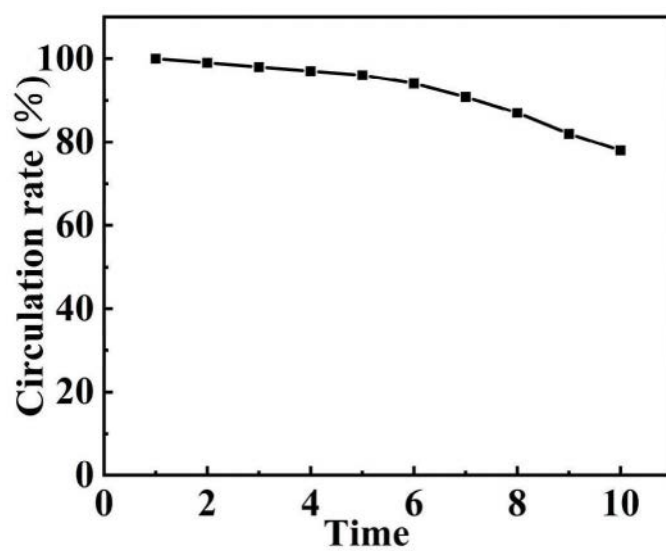


图6