

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/04

B01J 20/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98104145.0

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1121890C

[22] 申请日 1998.3.7 [21] 申请号 98104145.0

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 7 [33] US [31] 814749

[71] 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·高尔登 M·A·卡尔巴西

F·W·泰勒 R·J·阿拉姆

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

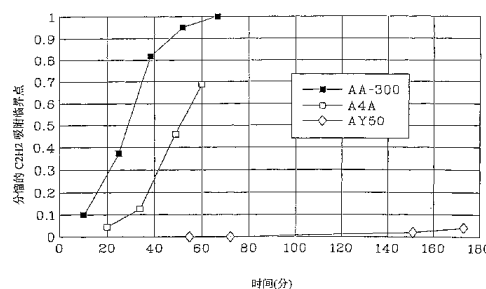
代理人 杨厚昌

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称 在吸附法中使用沸石和矾土

[57] 摘要

一种方法至少可从一进给气体中吸附二氧化碳、水和一些氮的氧化物,最好还可吸附乙炔,该法包括令进给气体与一由沸石和矾土组成的混合吸附剂接触。该法可按一变动吸附法来工作,此时令所述气体在首期温度和压力下与所述吸附剂接触,并从其中至少吸附二氧化碳、水和一些氮的氧化物,然后周期性地由降低压力和/或提高温度使该吸附剂经受这些作用来再生所述吸附剂。



1、一种方法至少可从一进给气体中吸附 CO_2 和水，该法包括令该进给气体与一复合吸附剂接触，该吸附剂则包含由一沸石和一矾土组成的一混合物。

5 2、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，乙炔也是用所述吸附剂从所述进给气体中吸附的。

3、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，各种氮的氧化物也是用所述吸附剂从所述进给气体中吸附的。

10 4、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，所述进给气体是空气。

5、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，该吸附剂内含有从 10 至 90 %按重量计的沸石和从 90 至 10 %按重量计的矾土。

6、如权利要求 5 所述的一种方法，其特征在于，该吸附剂内含有从 20 至 80 %按重量计的沸石和从 80 至 20 %按重量计的矾土。

15 7、如权利要求 6 所述的一种方法，其特征在于，该吸附剂内含有从 30 至 50 %按重量计的沸石和从 70 至 50 %按重量计的矾土。

8、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，该沸石具有至少为 1.0 的 Si/Al 原子比。

20 9、如权利要求 8 所述的一种方法，其特征在于，该沸石具有至少为 2.0 的 Si/Al 原子比。

10、如权利要求 9 所述的一种方法，其特征在于，所述沸石为 NaY 沸石。

25 11、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，所述矾土是一改性矾土，该矾土可由具有 pH 值为 9 或更高的一碱性溶液浸渍一原料矾土而得到。

12、如权利要求 11 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH 值最少为 10。

13、如权利要求 11 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH 值为 10 至 12。

30 14、如权利要求 11 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH

值为 11 左右。

15、如权利要求 11 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH 值按下式与矾土的零点装填量有关：

$$\text{pH} \geq \text{zpc} - 1.4。$$

5 16、如权利要求 15 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH 值按下式与矾土的零点装填量有关：

$$\text{zpc} + 2 \geq \text{pH} \geq \text{zpc} - 1.4。$$

17、如权利要求 15 所述的一种方法，其特征在于，浸渍溶液的 pH 值按下式与矾土的零点装填量有关：

10
$$\text{zpc} + 1 \geq \text{pH} \geq \text{zpc} - 1。$$

18、如权利要求 11 所述的一种方法，其特征在于，所述碱性溶液为一碱金属或铵化合物的溶液。

19、如权利要求 18 所述的一种方法，其特征在于，所述化合物是从下族中选取的，该族包括氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐和有机酸盐。
15

20、如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，该法是一变动吸附法，包括在第一个温度和压力下，令所述气体与所述吸附剂接触，以从其内至少吸附二氧化碳、水和氮的氧化物，并令该吸附剂周期性地经受由降低压力和/或增高温度这些作用来再生所述吸附剂。

20 21、如权利要求 20 所述的一种方法，其特征在于，该法是一变压吸附法，按下列参数进行：

进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)

进给温度：5 至 50℃

清洗的/进料的之比：0.15 至 0.8

25 循环时间：10 至 80 分钟

再生温度：10 至 60℃

清洗压力：-7 至 100 表压(152-910 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：1 至 1000ppm。

22、如权利要求 20 所述的一种方法，其特征在于，该法是一变压
30 吸附法，按下列参数进行：

进给压力：15 至 200 表压(305-1615 千帕斯卡)

进给温度：10 至 40℃

清洗的/进料的之比：0.2 至 0.6

循环时间：10 至 80 分钟

5 再生温度：20 至 50℃

清洗压力：0 至 30 表压(202-408 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：200 至 600ppm。

23、如权利要求 20 所述的一种方法，其特征在于，该法是一变温吸附法，按下列参数进行：

10 进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)

进给温度：5 至 50℃

清洗的/进料的之比：0.05 至 0.8

循环时间：60 至 900 分钟

再生温度：30 至 250℃

15 清洗压力：-7 至 100 表压(152-910 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：1 至 1000ppm。

24、如权利要求 20 所述的一种方法，其特征在于，该法是一变温吸附法，按下列参数进行：

进给压力：15 至 200 表压(305-1615 千帕斯卡)

20 进给温度：10 至 40℃

清洗的/进料的之比：0.1 至 0.5

循环时间：120 至 300 分钟

再生温度：50 至 150℃

清洗压力：0 至 30 表压(202-408 千帕斯卡)

25 进给 CO₂ 含量：200 至 600ppm。

25、如权利要求 20 所述的一种方法，其特征在于，该法是一混合变压和变温吸附法，按下列参数进行：

进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)

进给温度：5 至 60℃

30 清洗的/进料的之比：0.1 至 0.8

循环时间：40至600分钟

再生温度：20至120℃

清洗压力：-7至100表压(152-910千帕斯卡)

进给CO₂含量：1至1000ppm。

- 5 26、如权利要求20所述的一种方法，其特征在于，该法是一混合变压和变温吸附法，按下列参数进行：

进给压力：15至200表压(305-1615千帕斯卡)

进给温度：10至50℃

清洗的/进料的之比：0.1至0.5

- 10 循环时间：60至200分钟

再生温度：30至100℃

清洗压力：0至30表压(202-408千帕斯卡)

进给CO₂含量：200至600ppm。

- 15 27、一种吸附剂包括一沸石和一改性矾土，该改性矾土含有用一碱性浸渍材料浸渍的一活性矾土。

28、如权利要求27所述的一种吸附剂，其特征在于，所述改性矾土由用具有pH值为9或更高的用一碱性溶液浸渍一原料矾土而得到。

29、如权利要求27所述的一种吸附剂，其特征在于，该吸附剂并未被加热到足以使该浸渍剂分解的温度。

- 20 30、如权利要求27所述的一种吸附剂，其特征在于，该改性矾土包括活性矾土和从下列族中选取的一碱性材料组成，该族包含碱金属或铵的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐以及有机酸盐。

在吸附法中使用沸石和矾土

本发明涉及吸附法领域，其中包括变压吸附(PSA)，变温吸附(TSA)以及两者的混合，并提供一些方法用改进的吸附剂从一气体内除去二氧化碳、水、和可选地除去乙炔和其它杂质。

按通常低温分离空气来回收 N_2 和/或 O_2 的方法，在将进给空气导入两级蒸馏塔之前，先将进给空气压缩，然后令其膨胀至低温而冷却。如在冷却前不将水和 CO_2 从空气中除去，这些成分在蒸馏前将阻塞冷却所用的一些换热器。另外，其它空气杂质可导致结冰而构成安全问题。例如氧化氮中包括 NO 和 NO_2 ，可与空气中的 O_2 起反应而形成聚物质 N_2O_4 和 N_2O_5 。这些多氮氧化物在主换热器中的温度下是要冻结的。所以，在导入冷冻箱以前，必须将这些杂质除去。加之，存在于进给空气中的碳氢化合物类杂质，特别是乙炔，如在其进入冷冻箱时要造成爆炸事故。这是因为，如果乙炔进入冷冻箱，它将集中在蒸馏塔中的液氧部段而造成严重的安全问题。所以在导入冷冻箱以前，在除去 CO_2 和水之外，必须要将其它包括氧化氮和乙炔的空气杂质除去。

从合成气体中低温分离 CO 和 H_2 前，对于除去微量 CO_2 和水来说同样具有重要意义。一般 CO 和 H_2 是由重整甲烷蒸汽产生以制作含有 CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 的合成气体。然后在一吸附装置内除去大部分 CO_2 。那时从洗涤器排出微量程度的 CO_2 和水，在导入低温分离工序前必须清除至更低程度。传统上这方面是用沸石按变温吸附法(TSA)来达到的，而且有一些改进吸附剂适合于从空气中除去 CO_2 和水这一方面的应用。

经常使用的除去二氧化碳的两种方法是变温吸附(TSA)和变压吸附(PSA)。

在每种上述工艺中，都有一段时期使一吸附床经受进给空气流的作用以从该空气中吸附二氧化碳。然后，关闭进给空气流，使之与该吸附床隔绝，并令该吸附剂经受一清洗气流的作用而将该吸附剂中所吸

附的二氧化碳除去，使该吸附剂再生以接着使用。按 TSA 法在再生阶段从吸附剂中放出二氧化碳所需的热量是由热再生气体供给的。按 PSA 法清洗气体的压力小于进给气体的压力，而压力改变即被用来从吸附剂中除去二氧化碳，其放出所需热量则由保留在该吸附床内的吸附热量所供给。

其它包括一些氮氧化物、一些碳氢化合物和水等成分可用这些工艺从进给空气中除去。这些吸附工艺也可适用于进给气体并不是空气的场合，或者是在适用于待净化空气的场合，而不是用于一分离空气的装置上。

在导入低温蒸馏以前，将空气中的 CO_2 和水除去的变压吸附法(PSA)已被开发出来(美国专利 4477364)。最初的这些吸附装置由一双重床组成，即一除去水的矾土床加上一除去 CO_2 类似 13X 的沸石床。新近有一种全矾土 PSA 系统发表出来(美国专利 5232474)。这种全矾土系统的有利之处包括吸附成本低、在容器设计上不需要使用筛子将两种吸附剂隔离开，而且在泄气和重新加压过程中，吸附容器的热稳定性较好。另外，近期的一些专利(美国 5137548)使人得知使用低再生温度(再生温度高出进给温度最大为 50°C)于变温吸附(TSA)循环上。然而，单独的矾土在 PSA 和低温 TSA 工作中，对除去所有的氮氧化物以及某些碳氢化合物来说是无效的。于是，一些分层吸附剂就在美国专利 4477264 以及英国专利 1586961 上提出来。但是，当使用垫层的几何形状较特殊时，如辐射状垫层流动吸附器场合(美国专利 4541851)分层吸附剂就很困难。这样，此种面对工业的困难就要求找到一种能除去各种空气杂质的单一吸附剂，从而可避免对吸附剂分层的工作。对吸附剂分层工作会导致以下问题：

- 1、需要一些筛子将不同材料隔离开，
- 2、由于材料的比重差异，可引起局部悬浮和沟流，
- 3、在径向流动容器中铺设垫层很困难，和
- 4、对空气的不同吸附性导致垫层内轴向温度不稳定。

一种对 PSA 干燥剂的早先说明是在美国专利 2944627 上。在一实际气体体积基础上，采用清洗与进给比大于 1.0，这时发现应用一种矾

土吸附剂生产的空气没有水、CO₂和油气。但对乙炔和各种氮氧化物却未述及。

德国专利公布 3045451(1981 年)上描述一种 PSA 法，该法是在 5-10℃环境，令吸附压力为 880 千帕斯卡，而再生压力则为 98 千帕斯卡条件下进行工作的。进给空气穿过一层 13X 粒子，以除去大部分水汽和 CO₂，然后穿过最后一层矾土以作彻底清除。矾土部分可相当于 20-80%的垫层容积。吸附床内垫层分层要做到减少“冷点”的形成。

美国专利 4711645 描述了一种除去水和 CO₂的 PSA 法，该法用矾土除去水，接着用沸石除去 CO₂。该法要求在一较低温度下使用矾土吸附而除去水（由于其吸附热量较低），这样就可增加沸石对 CO₂的吸附量。

美国专利 4249915 描述一种 PSA 法，该法采用两个单独床来除去大气中空气所含的水和 CO₂。含有水分的吸附床是用 PSA 在一较短的工作周期再生的，而含有 CO₂的吸附床则要经较长的时间间隔才热再生。

欧洲专利 0449576 使人得知采用 4 个分立的吸附层，两层矾土加上两层以上沸石，用于前端预净工序。美国专利 4711645 使人得知用两个分立的吸附床作预净工序，即一矾土床除去水，加上一沸石床除去 CO₂。其它的专利包括欧洲专利 1586961 和德国专利 3702190A1 都使人得知一种分层垫层，使用矾土或硅胶来除去水，加上由 13X 或 5A 的沸石来除去 CO₂。

最后，美国专利 5232474 使人得知一种预净空气的 PSA 法，该法使用的第一层矾土占垫层容积的 70 至 100%，如果还有一层就是一适用的沸石。如此，矾土可以是单独存在的吸附剂。使用一单独矾土床的好处在于使放出过程中沸石床出现的冷区显著地缩小。由于沸石比矾土的空气吸附多得很多，而从沸石快速地放出空气则会带来吸附床温度急剧降低。放出时的低温使再生所需的清洗气体量也有增加。全矾土吸附床还有一个好处是无用气体损失较小，这是由于沸石吸附更多的空气，从而在泄气时放出更多的空气。

在一 PSA 法中，对从气流中分离出大部分 CO₂的各种改进材料的制

备作了描述。例如美国专利 4775396 使人得知一种八面型沸石，该沸石具有给定的硅石矾土比并含有一定量的各种可交换阳离子供 PSA 法使用。一种类似的沸石基 PSA 吸附剂在欧洲专利 0173501 中使人得知。该材料被用于 PSA 中除去 CO_2 ，但该进给气体中的 CO_2 浓度则明显地高于按本发明可以除去的微量 CO_2 。

各种处理加工矾土的方法来生产从气流中除去 CO_2 的一些改进材料已有描述。美国专利 4493715 使人得知一种从烯（族）烃流中除去 CO_2 的方法，该法是令进给气体与一可再生的煅烧吸附剂接触，此吸附剂主要还含有 1 至 6 重量%、从包括在矾土中钠、钾和锂族选出的碱金属氧化物。该吸附剂按以下方法制备：将矾土与碱金属化合物接触，后者在煅烧过程中可转变为金属氧化物。

美国专利 4433981 描述一种从气流中除去 CO_2 的方法，该法是令上述气流在温度高达约 300°C 时与一种吸附剂接触，该吸附剂是由将钠或钾氧化物浸渍一多孔矾土来制备的。相应的氧化物可用下法来制备：即浸渍上可分解的盐类，然后在 350°C 至 850°C 温度中煅烧。

另一种氧化基 CO_2 吸附剂的制备在美国专利 3274125 上发表。该吸附剂是由组合相应氧化物分解的二价和三价金属盐制备的。

美国专利 3557025 使人得知一种制作碱化矾土的方法，该碱化矾土可以吸附 SO_2 ，方法是有选择地煅烧矾土，并使之与一强碱或碳酸氢铵盐接触，以形成至少有 30 % 按重量计的碱化矾土，其经验式为 $\text{MAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

英国专利 1586961 描述一种 PSA 法来除去空气中的 CO_2 、水和乙炔，此时使用一种矾土吸附剂。除去乙炔是用该吸附床内或另一些吸附床内的另一些吸附剂，但并未指明另一些吸附剂。

美国专利 3865924 描述一种除去气流中 CO_2 （高达 50 %）的方法和装置，使用的是热再生法。一碳酸钾和矾土的物理混合物被用作吸附剂。在一最佳装置实施例中，该混合物被装进一旋转式再生机内。

美国专利 A-5232474 公开一种除去空气中水和二氧化碳的 PSA 法，该法使用的矾土占有 70-100 % 的垫层容积。特别优先的矾土含有高达 10 % 按重量计的硅石，与大多数矾土不同，硅石的一般含量只有约

1%。

美国专利 A-5475150 描述一种采用矾土和 10-40%按重量计的钠沸石 Y 的混合物作为从乙基 t-烷基乙醚中分离乙醇一可供选择的吸附剂。

- 5 前苏联专利 1648547 描述糠醛的净化；使用碱性矾土和沸石 MgA 的一混合物，其比值为 40:60 至 60:40，并且是用高温热再生方式。

另外还知道（美国专利 A-4420419）是生产一粒状耐磨沸石的，在成粒作业中使用矾土结合剂。

- 10 德国专利 3702190A1 公开的方法在清除 CO_2 和水外，还可除去 C_2H_2 ， C_2H_4 和 C_3H_6 。

我们现在得知，矾土可以与一沸石混合并可成功地用于从气流中除去二氧化碳和水，而不留在一些单独床或分层内；同时这一混合吸附剂又可显著地改进对气流中杂质的清除，其中不但包括除去二氧化碳和水，并且还包括氮氧化物和碳氢化合物，特别是 C_2H_2 。

- 15 因此，本发明提供一种吸附方法，它至少可从一进给气体中除去二氧化碳和水。该法是使进给气体与由沸石和矾土混合物组成的吸附剂相接触。

最好是使乙炔也象水和二氧化碳一样被该吸附剂从所述进给气体中除去。当然也希望氮的氧化物也象水和二氧化碳一样被除去。

- 20 我们还得知，用碱来处理矾土而不用煅烧来形成碱金属氧化物，可以显著地提高该矾土的二氧化碳吸附量，它可在 PSA 条件下再生，也可在低温 TSA 状态下使用。依照本发明这种改性矾土也可与沸石混合使用。

- 25 因此，用于本发明的矾土可以是一改性的矾土，它是用 pH 值为 9 或更高的一碱性溶液浸渍矾土形成的。

使用一碱性溶液处理矾土有利的效果，可能是由于在矾土表面的碱性环境中，二氧化碳与氢氧离子反应而生成碳酸氢盐离子所致，尽管申请人并不想受这一理论的限制。

- 30 较好的是使该浸渍溶液的 pH 值不小于 10，更好的是 10 到 12。使用 pH 值约为 11 的浸渍溶液已获得最佳效果。

进一步优选该浸渍溶液的 pH 值按下式与矾土的零点装填量(zpc)有关：

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

或较优选的是下式：

5
$$\text{zpc} + 2 \geq \text{pH} \geq \text{zpc} - 1.4$$

最优先的是该浸渍溶液的 pH 值按下式与矾土的零点装填量有关：

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

所述适用的碱性溶液可以是一碱金属或是铵化合物溶液，例如可从下列物中选取其一，即氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐以及有机酸盐。可以使用的适宜碱基化合物包括碳酸钠、碳酸钾、或者碳酸铵、氢氧化物、碳酸氢盐、硝酸盐、甲酸盐、乙酸盐、苯酸盐或柠檬酸盐。

本发明中最优选采用的碱基化合物是碳酸钾。

15 本发明中使用的改性矾土可以这样来制备，先按上述选定具有一适宜 pH 值的碱性化合物制成一溶液，然后将该溶液加入矾土中，其容积要正好足以填满矾土的孔隙而其表面上不显出潮湿。该溶液的浓度和数量可这样选取：即以主要成分的干重计，加在矾土上的化合物相当于其重量的 1 到 10%。

处理过的矾土要在一温度下干燥，该温度应不致高到使加于其上的化合物分解而产生氧化物，否则所生的氧化物将与二氧化碳结合在一起，其方式是只有如按 TSA 靠提高温度，而不能靠减少气体压力起相反作用。美国专利 A-4433981 公开的矾土处理方法是使用碳酸钠或其它化合物溶液，在 100℃ 下干燥，然后进一步在 575℃ 温度下热处理。此第二加热步骤产生一种材料并不适用于本发明方法按 PSA 和低温 TSA 的一些实施例。

因此较好的干燥是在低于 200℃ 温度时进行，更好的则低于 150℃ 温度。

图 1 表示实例 3 所得结果的曲线图表，说明 C₂H₂ 对 AA-300、A4A 和 AY50 的吸附临界点。

30 图 2 表示实例 3 所得结果的曲线图表，说明分层矾土和 13X 沸石中

NO 对比 AY50 复合物的吸附临界点。

图 3 表示实例 7 所得结果的曲线图表，说明 C_2H_2 和 CO_2 的吸附临界点。

本发明特别涉及改进吸附材料的制备和使用，目的在于用吸附法
5 来生产干燥而不含 CO_2 、乙炔和 NO_x 的空气。那时可将这一气流进给到一低温分离装置，该装置可以生产高纯度的 N_2 或 O_2 。对这一用途而改进的吸附剂其关键要求是：在低分压下对 CO_2 有大的吸附量，以减少垫层的尺寸，并对空气的主要成分，即 O_2 和 N_2 吸附极少，以减少吸附容器泄气时温度的变动。该吸附剂还应对乙炔、水和各种氮氧化物具有高的可逆能力。与采用多分离层吸附剂或分离垫层的作法相反，在除去这些微量成分上，使用单一吸附剂可减轻垫层的装填问题
10 （特别是对径向流动容器），同时可消除垫层内由于吸附剂的不同层有不同的空气吸附性而导致的轴向温度变化。

这样，重要的是应使单一吸附剂能从诸如周围空气、天然气或合成
15 气的气流中，除去水和微量的乙炔、 CO_2 以及 NO_x 。这就确定了由矾土和沸石经物理混合组成的吸附剂可以满足上面的要求。

较好的是使该吸附剂含有 10 至 90 % 按重量计的沸石和从 90 至 10% 按重量计的矾土，例如，更好的是从 20 至 80 % 的沸石和从 80 至 20% 按重量计的矾土。

20 如下所述，沸石较好的具有至少为 1.0 的 Si/Al 比，更好的则至少为 2.0。上述 Si/Al 比以及下文出现的皆代表 Si/Al 的原子比例。

方法最好是用变动吸附法，该法包括在第一个温度和压力下令所述气体与所述吸附剂接触，从其中至少吸附二氧化碳、水和各种氮氧化物，然后，用降低压力和/或提高温度，使吸附剂经受上述作用周期性
25 性地将所述吸附剂再生。

该变动吸附法可以是一变压吸附法，最好按下列参数来进行：

进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)

进给温度：5 至 50℃

P/A 比：0.15 至 0.8

30 上述 P/A 比代表 清洗的/进料的 (Purge/Feed) 之比，下同
循环时间：10 至 80 分钟

再生温度：10 至 60℃

清洗压力：-7 至 100 表压(152-910 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：1 至 1000ppm

5 特别优选的变压吸附法的条件：

进给压力：15 至 200 表压(305-1615 千帕斯卡)

进给温度：10 至 40℃

P/A 比：0.2 至 0.6

循环时间：10 至 80 分钟

10 再生温度：20 至 50℃

清洗压力：0 至 30 表压(202-408 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：200 至 600ppm

可选用的是该工艺过程可以是变温吸附法，那时最好是按下列参数进行：

15

进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)

进给温度：5 至 50℃

P/A 比：0.05 至 0.8

循环时间：60 至 900 分钟

再生温度：30 至 250℃

清洗压力：-7 至 100 表压(152-910 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：1 至 1000ppm

更好的 TSA 条件如下：

25 进给压力：15 至 200 表压(305-1615 千帕斯卡)

进给温度：10 至 40℃

P/A 比：0.1 至 0.5

循环时间：120 至 300 分钟

再生温度：50 至 150℃

30 清洗压力：0 至 30 表压(202-408 千帕斯卡)

进给 CO₂ 含量：200 至 600ppm

该法也可以是 TSA 和 PSA 之间的一混合法。

这一方法认识到，水比二氧化碳更有力地被吸附，而且是在再生过程中，当气体与吸附剂接触减压以后，该法按进给方向的逆流方向进
5 给升温的再生气体，以产生一沿所述逆流方向移动的热量脉冲，从该
吸附剂的下游(相对于进给方向)部分由变温吸附(TSA)放出所述不太有
力被吸附的二氧化碳，与此同时，从吸附剂的上游部分(相对于进给
方向)则由变压吸附(PSA)放出较为有力被吸附的水。在该热量脉冲
移动直到其内吸附有主要杂质气体成分的吸附剂上游部分以前，停止
10 再生气体流动。

这些方法在申请于 10/4/95 的 USSN08/538881(欧洲专利 9607225.1
)上有更详细的说明。

对这一 PSA/TSA 混合法用的最佳工作参数如下：

15 进给压力：15 至 450 表压(305-3130 千帕斯卡)
进给温度：5 至 60℃
P/A 比：0.1 至 0.8
循环时间：40 至 600 分钟
再生温度：20 至 120℃
20 清洗压力：— 7 至 100 表压(152-910 千帕斯卡)
进给 CO₂ 含量：1 至 1000ppm

特别优选的工艺条件是：

进给压力：15 至 200 表压(305-1615 千帕斯卡)
25 进给温度：10 至 50℃
P/A 比：0.1 至 0.5
循环时间：60 至 200 分钟
再生温度：30 至 100℃
清洗压力：0 至 30 表压(202-408 千帕斯卡)
30 进给 CO₂ 含量：200 至 600ppm

该再生气体可用换热的热量很容易加热至所需的低温，而热量则是由用来压缩该进给空气流的主压气机产生的。

再生气体可在整个再生期间在这一温度下流动，或是也可用另一方案，使再生气体在再生期间的最初段在这一温度下流动，并在那时可
5 将温度降至一较低温度，一般该温度与进给气流的温度极为近似。不管那种情况，由热再生气体产生的热量脉冲，都将在吸附有二氧化碳的吸附剂部分内，逐渐地从下游端向上游端转移。因而使再生作用在热量脉冲进入含水的吸附床第一部分前停止。

与一PSA系统相比，人们不必去探索将吸附产生的热量限制在吸附
10 床内，因为热量在吸附床内已由热再生气体来取代。这就使循环时间可延长，而开关损失则可减少。另外，因为使用热再生气体从吸附床的下游部分可以更有效地除去二氧化碳，此时与可能是用PSA进行的完全不加热再生气体相比，使吸附剂有效而可再生地对二氧化碳的吸附能力增加，而循环时间则可延长，且没用杂质气体成分从吸附床漏
15 过。

从正在进行的循环中产生足够的吸附热量将留在吸附床内由PSA来放出水。一般，吸水区内的吸附剂由于净热损失将会使其温度下降，但这不足以妨碍PSA再生作用的。

本发明所用的改性矾土可以这样来制备；先制作具有上述适当pH
0 值经选定的碱性化合物溶液，然后将该溶液加到矾土上，其容积要正好足以填满该矾土的孔隙而不使表面出现潮湿。该溶液的浓度和数量可以这样来选取：按主要成分的干重计，使加于矾土上的化合物相当于其重量的1至10%。

处理过的矾土要在不致使所加化合物形成分解而产生氧化物这样
25 高的温度下进行干燥，所生的氧化物将与二氧化碳结合在一起，其方式是使其只能由，如按TSA提高温度，而不能由减少气体压力来起反向作用。于是美国专利A-4433981公开一种矾土处理法，该法使用碳酸钠或其它化合物的溶液来处理矾土，在100℃下干燥，然后进一步在575℃温度下进行热处理。该第二加热步骤产生一材料，该材料并
30 不适合于本发明所用的各种工艺。

因此干燥是在低于 200℃ 的温度下进行，更好的低于 150℃ 温度。

- 最好使用于本发明中浸渍矾土所用的化合物对水和吸附剂不起反应，这样在所用变压条件下就不致将水放出。水的不可逆吸附将逐渐地妨碍对二氧化碳的吸附。要是由一吸附剂能首先除去可逆地被吸附在其内的水，则使用这类材料可能是适宜的。

- 本发明将由下述实例进一步加以说明。在下面的实例中，各种矾土的零点装填量用下法来量测；取 20 克矾土置于水中，经 24 小时后调配其 pH 值。在压力为 50 微米汞（6.7 帕斯卡）和温度为 25℃ 环境下除气 16 小时后，测出亨利定律常数（ K_2 ）作为原始等温线坡度，其单位是毫克分子量/克/原子质量，接着是在温度为 30℃ 条件下，反复地投配 CO_2 ，继之以在压力为 50 微米汞（6.7 帕斯卡）环境下抽空 16 小时。在最初投配 CO_2 时用相同方法测出原始亨利定律常数（ K_1 ）。 K_1 值高意味着较大的二氧化碳吸附量，其方式是由变压不是可逆的，而只有靠高温处理才是可逆的。 K_2 值高说明可再生（用变压）能力高，这正是本发明所希望的。

由下面的实例来说明本发明。

实例 1

- 用标准容积单位测出各种吸附剂在温度 30℃ 下的 CO_2 吸附等温线。对应于 CO_2 吸附的亨利定律常数（原始等温线坡度）列于下表内。

表 1

吸附剂	毫克分子量/克/原子质量 $K_H@30^\circ\text{C } \text{CO}_2$
AA-300 矾土	5.6
50%矾土/50 % 4A 沸石(A4A)	28.6
80 % 矾土/20 % NaY 沸石(AY20)	5.8
50 % 矾土/50 % NaY 沸石(AY50)	15.2

AA-300 是一标准脱水矾土，它具有 BET 表面积为 325 米²/克。样

品 A4A 是一复合吸附剂具有 50 % 矾土和 50 % 4A 沸石。样品 AY20 是一复合物，含有 80 % 矾土和 20 % NaY 沸石，而 AY50 则含有 50 % 矾土和 50 % NaY 沸石。表 1 内的结果说明给矾土基体增加沸石在低分压下增加其 CO₂ 容量。正是这种在低分压下的 CO₂ 对于从环境中除去微量 CO₂ 是重要的，或者，比较 4A4 与 AY50 的结果，可以清楚地看出，对于增加 CO₂ 容量来说，加入 4A 比加入 NaY 更有效。这并不出乎意外，因为 NaY 具有一较大的 Si/Al 比（ 2.5 ），而 A 沸石则较小（ Si/Al=1.0 ）。随着沸石中的 Si/Al 比增加，可交换的阳离子数量将减少。在 Y 沸石中阳离子含量减少结果是 CO₂ 容量较低。还可预料到，从 AY50（ 50%沸石）转变为 AY20（ 20 %沸石）说明由于沸石含量减少使 CO₂ 容量也减少。

实例 2

表 1 中所列沸石/矾土复合吸附剂是在一单吸附塔 PSA 装置内试验的。该装置包括一单吸附塔，该塔长度 6 英尺和直径 1 英寸。各种吸附剂均按 PSA 循环试验的，情形如下：

1、进给空气中含有 400ppm 的 CO₂，温度为 22℃，表压为 100（690 千帕斯卡）和流量为每分钟 28 标准升。

2、逆流降压至 10 表压。

3、用 N₂ 清洗，在 10 表压（ 69 千帕斯卡）下，流量为每分钟 15 标准升。和

4、用 N₂ 对进给压力重新加压。

整个循环时间为二十分钟，其中用 9.8 分钟进给，并用 9.8 分钟清洗。表 2 给出四种吸附剂的容量，在上面详述的同样循环下。

表 2

吸附剂	(处理空气千克/吸附剂千克/小时)容量
Alcan AA-300	3.54
A4A	3.85
AY20	3.74
AY50	5.00

表 2 示出的结果说明应用 PSA 使复合吸附剂与单独使用矾土相比，改进了 CO₂ 容量。但由 50 % 矾土和 50 % NaY 沸石组成的 AY50 显示最佳性能却是始料不及的。表 1 显示用等温线观点来看 A4A 具有较高的 CO₂ 容量。但按 PSA 循环变化 AY50 显示最佳性能。这说明有一最最佳 PSA 性能，该性能与由吸附等温线测得的最高 CO₂ 容量并不相对应。我们根据 PSA 变化量对这一点解释是进给步骤期间所吸附 CO₂ 和清洗步骤期间所放出 CO₂ 的结合所致。显然，这些结果表明进给量大并不产生最佳 PSA 性能。表 2 的结果说明具有适中 CO₂ 容量的沸石，也就是 Si/Al 比大于 1.0 的沸石，对于由 PSA 除去周围空气中的微量 CO₂ 是最佳的。

实例 3

复合吸附剂还以大规模 TSA 作过试验。其装置包括一直径 0.21 米 × 长度 2 米的吸附塔。变温吸附 (TSA) 循环是在下列条件下进行的：温度 20℃，用水饱和，最高再生温度 80℃。图 1 显示进气 C₂H₂ 含量为 1ppm 时，用三种吸附剂 AA-300，A4A 和 AY50 的临界点曲线。很明显，复合吸附剂 A4A 和 AY50 对 C₂H₂ 容量有改进超过矾土吸附剂。而且，AY50 对 C₂H₂ 的容量显著地高出 A4A。对此再次证明具有较高 Si/Al 比的复合吸附剂表现出改进的性能。

如前所述，复合吸附剂对 NO 的临界点特性也按 TSA 循环作过试验。图 2 表示复合吸附剂 AY50 工作性能胜过一分层吸附床，该床按容积计矾土占 85 % 加上按容积计沸石 13X 占 15 %。这一结果说明复合

矾土/沸石吸附剂的工作性能胜过分层矾土/沸石吸附床。另外，对这一应用来说高 Si/Al 比 Y 沸石的工作性能胜过较低 Si/Al 比 A 沸石。

实例 4

5 PSA 实验是在一直径 1 英寸×长度 6 英尺的吸附容器中进行的。其循环包括下列步骤：

1、生产无 CO₂ 空气，进给步骤温度为 25℃，表压为 100(690 千帕斯卡)和流量为 28 升/分钟，

2、逆流泄气至表压为 10(69 千帕斯卡)，

10 3、逆流用 N₂ 清洗，在表压为 10(69 千帕斯卡)和流量为 15.1 升/分钟，和

4、用 N₂ 重新加压至表压为 100(690 千帕斯卡)。

该包括空气的进给气体中含有 400ppm 的 CO₂。两种不同的吸附剂被用来试验，阿尔柯公司 (Alcoa Corp) 的 CD 矾土 (按重量计 20 %
15 NaY 沸石和按重量计 80 % 矾土) 和用 5 重量% K₂CO₃ 浸渍的 CD。将活化矾土浸渍上 K₂CO₃ 溶液来制备这种材料。溶液应足以正好填满矾土的孔隙容积，溶液的浓度应这样来调配：在温度 120℃ 下干燥后，溶解物有 5 % (按重量计，溶解物/固体物总重) 被加于矾土上。在这些条件下，用 CD 材料所处理的进给空气是所处理空气 5.8 标准立方米
20 /小时/千克吸附剂。而将同样材料仅用 5 重量% K₂CO₃ 浸渍则其对应值是所处理空气为 7.7 标准立方米/小时/千克吸附剂。这一结果说明用 K₂CO₃ 浸渍的沸石/矾土复合吸附剂提高进给空气的生产率 33 %。

TSA 实验也在上述相同的吸附容器进行。被研究的循环如下所述：

25 1、生产无 CO₂ 的空气，进给步骤的温度为 25℃，表压为 100 (690 千帕斯卡) 和流量为 24 升/分钟，

2、逆流泄气至表压为 10 (69 千帕斯卡)，

3、在 N₂ 中再生，在温度为 80℃ 下，流量为 10 升/分钟，

4、在 N₂ 中降温至 25℃，

5、用 N₂ 重新加压至表压为 100 (690 千帕斯卡)。

30 该进给气体又由具有 400ppm CO₂ 的空气组成。试验了两种吸附剂

- ，它们是阿尔柯 CD（20 %按重量计 NaY 沸石和 80 %按重量计矾土）和 CDX（50 %按重量计 NaY 沸石和 50 %按重量计矾土）用 5 重量%的 K_2CO_3 浸渍。阿尔柯 CDX 的产率是 2.5 标准立方米/小时/千克，但对浸渍过的材料则为 3.2 标准立方米/小时/千克。这一结果再次显示 5 示出改进的沸石/矾土复合吸附剂对 CO_2 容量超过单独的复合吸附剂。

实例 6

- 在 30℃ 温度下，就一复合吸附剂、阿尔柯型 CD 和用 10 重量% K_3PO_4 浸渍过的 CD 对 CO_2 吸附等温线作了量测。对这些材料的亨利定律常数（原始等温线坡度）CD 为 5.9 毫克分子量/克/原子质量，而 CD 10 浸渍 K_3PO_4 则为 7.9 毫克分子量/克/原子质量。这一结果显示用一碱性盐浸渍沸石/矾土复合吸附剂可以在低分压下增加该材料对 CO_2 容量。

实例 7

- 15 复合吸附剂 CDX 按大规模 PSA 作过试验。其装置包括一直径 0.21 米×长度 2 米的吸附塔。该 PSA 循环是用含杂质的空气，在进给温度 30℃ 和用水饱和下进行的。 C_2H_2 和 NO 的进给浓度分别为 1042 和 5000ppb。 CO_2 的进给浓度为 400ppm。

进给气流=76 标准立方米/小时

- J 清洗气流=34.2 标准立方米/小时

机内时间=14 分钟

清洗时间=12 分钟

- NO， H_2O 和 C_2H_2 的产品浓度均低于我们分析仪所能检出的最低程度。图 3 表示按照稳定状态工作的 C_2H_2 和 CO_2 相对临界点特性。一般 25 对所用系统的临界点并没有用本发明复合吸附剂所需的 14 分钟循环时间。如图 3 所示，临界点对这一循环时间可以延长到接近 28 分钟。

虽则对本发明结合其最佳实施例作了阐述，在本发明的范围内仍可作出许多修正和变更。

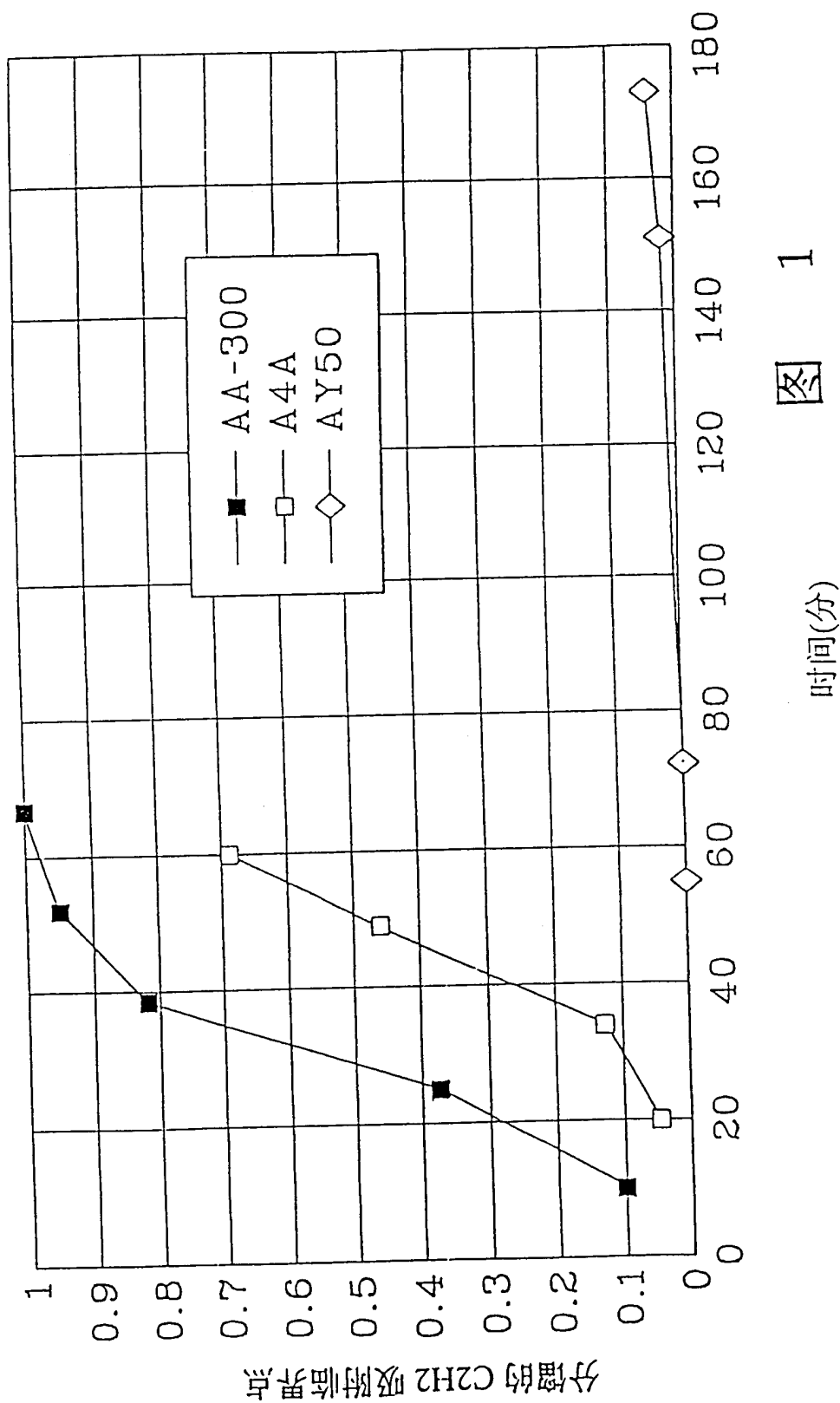


图 1

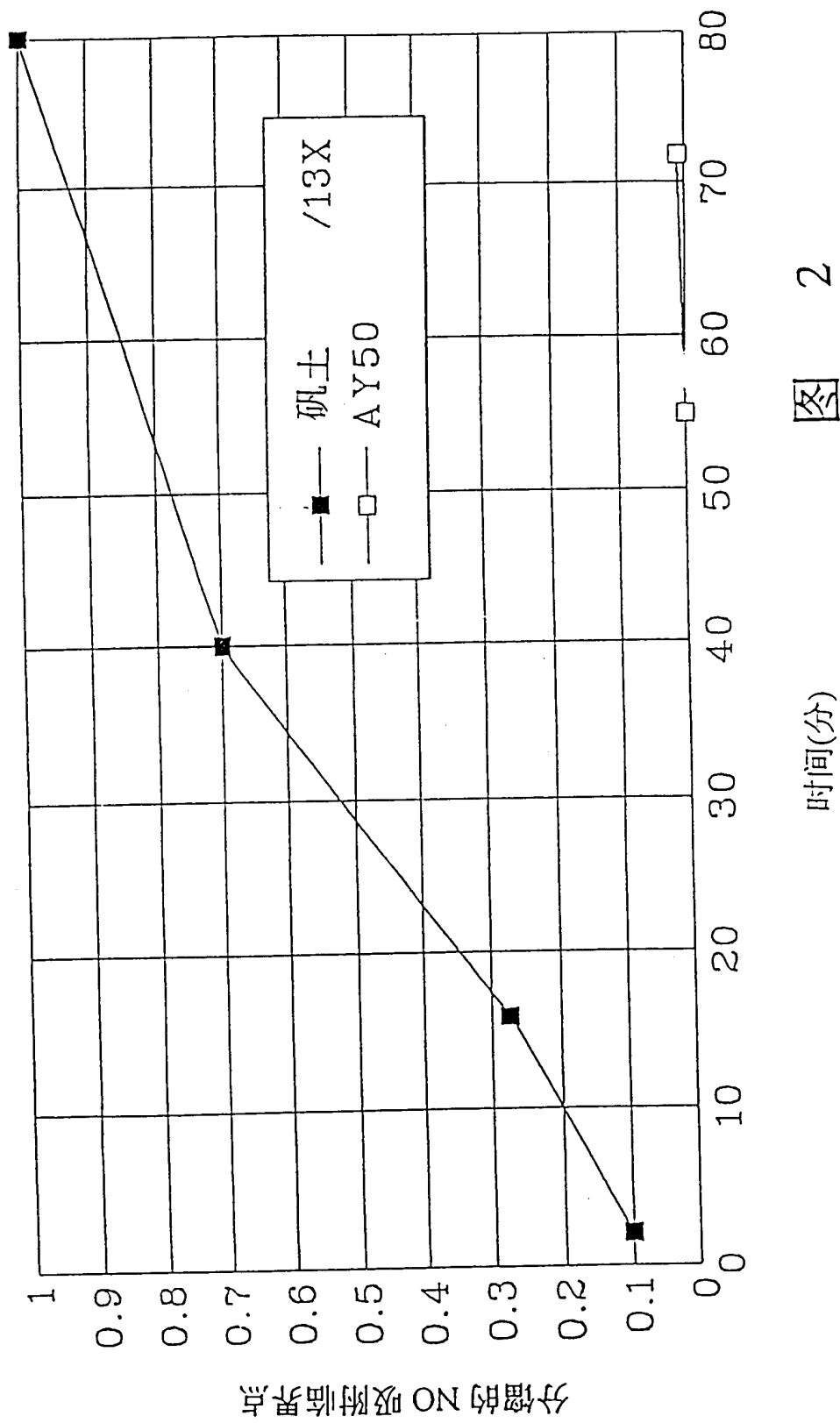


图 2

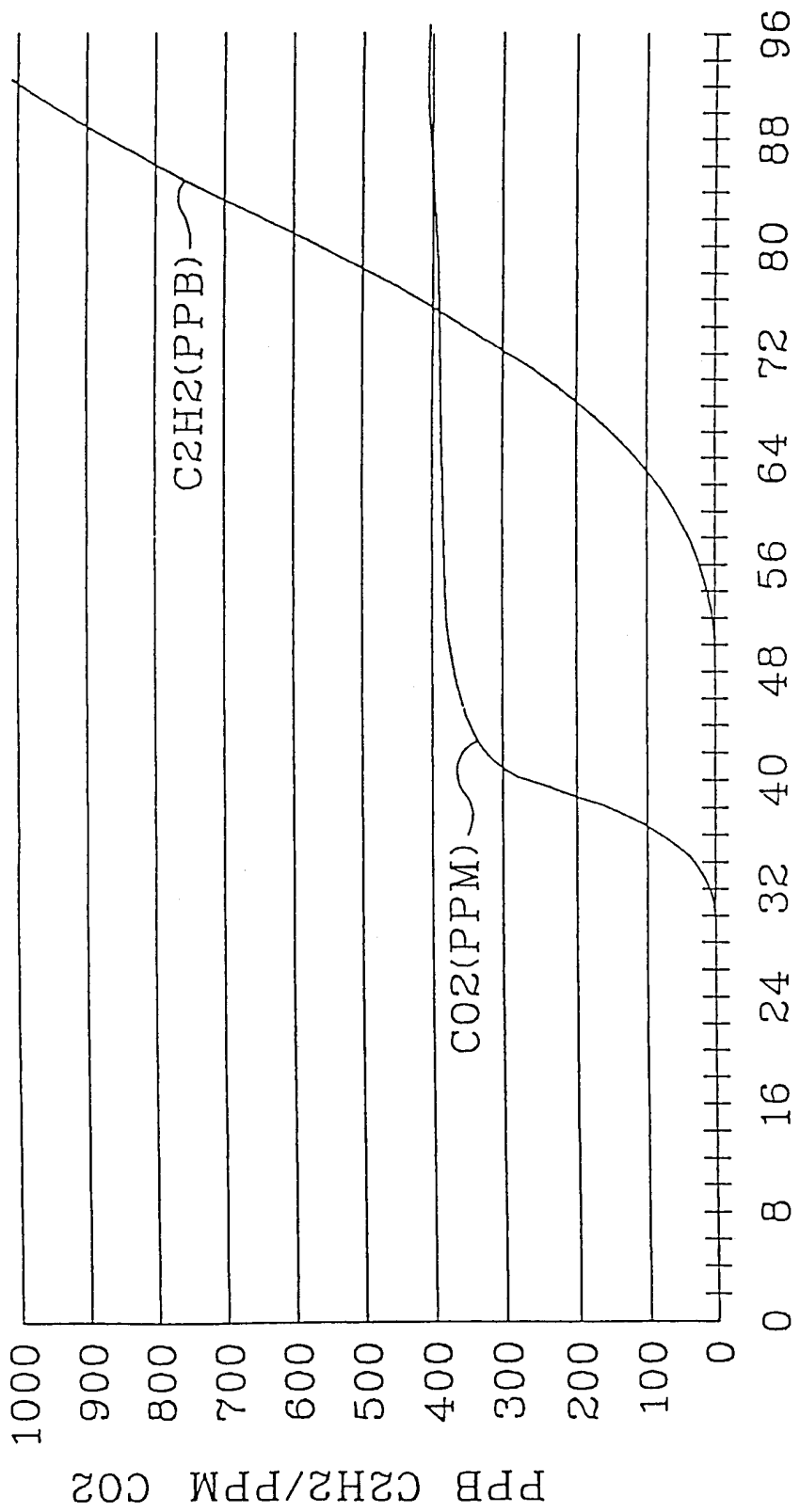


图 3