



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104058402 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201410265632. 0

(22) 申请日 2014. 06. 13

(71) 申请人 抚顺职业技术学院

地址 113122 辽宁省抚顺市抚顺经济开发区
旺力街 89 号

(72) 发明人 张建中 佟天宇

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理

事务所（普通合伙） 11369

代理人 史霞

(51) Int. Cl.

C01B 31/20(2006. 01)

B01J 20/18(2006. 01)

B01J 20/32(2006. 01)

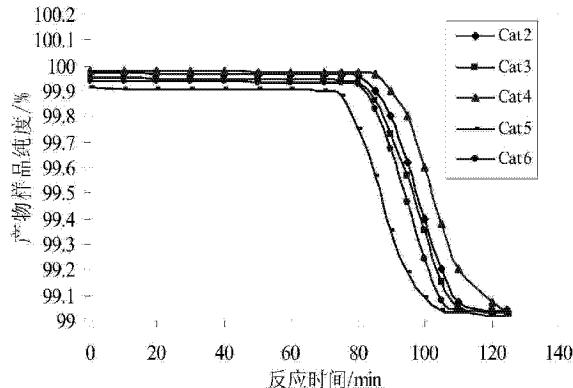
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备高纯二氧化碳的方法

(57) 摘要

本发明属于提纯净化技术领域，具体涉及到一种制备高纯二氧化碳的方法，是采用多金属离子改性磷铝骨架分子筛制备高纯二氧化碳的工艺方法。本发明先合成金属离子改性的磷铝骨架分子筛，然后以其为吸附剂，吸附除去原料二氧化碳中的杂质，并通过考察吸附过程中的反应温度、反应压力和空速值，来得到高纯的二氧化碳，最后制备的二氧化碳的纯度可达到 99.999%，效果显著。本发明涉及的金属离子改性磷铝骨架分子筛制备高纯二氧化碳工艺设备使用少、占地面积小、节省能源、降低成本，在节约资源和能源、环境保护等方面具有极大的社会效益。



1. 一种制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,包括:

以金属离子改性的磷铝骨架分子筛为吸附剂,吸附除去原料二氧化碳中的杂质,以得到高纯二氧化碳,其中,所述金属离子为选自于 IB、IIIB 和 VIII 族元素中的一种。

2. 如权利要求 1 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,所述金属离子为镍、铜、铁、铈或银元素。

3. 如权利要求 2 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中金属离子的负载量为 3%。

4. 如权利要求 1 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,所述金属离子为铁元素。

5. 如权利要求 4 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中铁元素的负载量为 9%。

6. 如权利要求 5 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,吸附条件为:温度 25℃,压力 3.5MPa,空速 80min⁻¹。

7. 如权利要求 1 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛的粒径为 60 ~ 80 μ m。

8. 如权利要求 1 所述的制备高纯二氧化碳的方法,其特征在于,采用等体积浸渍法制备所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛,其中,以质量浓度为 3 ~ 15% 的金属离子水溶液为浸渍液,浸渍时间为 10 ~ 100min。

一种制备高纯二氧化碳的方法

技术领域

[0001] 本发明属于提纯净化技术领域，具体涉及到一种制备高纯二氧化碳的方法，是采用多金属离子改性磷铝骨架分子筛制备高纯二氧化碳的工艺方法。

背景技术

[0002] 二氧化碳是重要的工业生产原料，广泛应用于冶金、钢铁、石油、化工、电子、食品、医疗等领域，特别在工业应用等方面具有广泛的用途，饮料工业的应用、超临界萃取等，所以能够制备高纯度的二氧化碳非常重要。目前应用于二氧化碳提纯净化的主要步骤是氧化，吸附，蒸馏等常规步骤，存在使用设备多，占地面积大，耗能高，效率低和成本高等问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种制备高纯二氧化碳的方法，是采用多金属离子改性磷铝骨架分子筛制备高纯二氧化碳的工艺方法。采用金属离子改性磷铝骨架分析筛来提纯制备二氧化碳，纯度可达到 99.999%，该方法使几个工艺过程合为一体，减少设备、占地面积和操作人员、节省能源、降低成本，比传统的思路和方法更有效，在节约资源和能源、环境保护等方面具有极大的社会效益。具有重大的科学意义和社会应用前景。

[0004] 本发明的方案是：

[0005] 一种制备高纯二氧化碳的方法，包括：

[0006] 以金属离子改性的磷铝骨架分子筛为吸附剂，吸附除去原料二氧化碳中的杂质，以得到高纯二氧化碳，其中，所述金属离子为选自于 IB、IIIB 和 VIII 族元素中的一种。

[0007] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子为镍、铜、铁、铈或银元素。

[0008] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中金属离子的负载量为 3%。

[0009] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子为铁元素。

[0010] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中铁元素的负载量为 9%。

[0011] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，吸附条件为：温度 25℃，压力 3.5MPa，空速 80min⁻¹。

[0012] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛的粒径为 60～80 μ m。

[0013] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，采用等体积浸渍法制备所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛，其中，以质量浓度为 3～15% 的金属离子水溶液为浸渍液，浸渍时间为 10～100min。

[0014] 本发明的有益效果在于：

[0015] 1. 二氧化碳纯度达到 99.999% 以上。

[0016] 2. 杂质气体含量小：氢气 (H₂) 含量≤0.5% (体积比)，氧气含量≤1% (体积比)，氮气含量≤3% (体积比)，一氧化碳含量≤0.5% (体积比)，总烃 (THC) 含量≤2% (体积比)，水分含量≤2% (体积比)。

[0017] 3. 整个合成过程对周围环境无污染。

附图说明

[0018] 图 1 是选择吸附性能最佳的金属离子改性的磷铝骨架分子筛数据结果；

[0019] 图 2 是对空速吸附条件的考察数据结果。

具体实施方式

[0020] 下面对本发明做进一步的详细说明，以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0021] 一种制备高纯二氧化碳的方法，包括：

[0022] 以金属离子改性的磷铝骨架分子筛为吸附剂，吸附除去原料二氧化碳中的杂质，以得到高纯二氧化碳，其中，所述金属离子为选自于 IB、IIIB 和 VIII 族元素中的一种。

[0023] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子为镍、铜、铁、铈或银元素。

[0024] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中金属离子的负载量为 3%。

[0025] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子为铁元素。

[0026] 优选的是，所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛中铁元素的负载量为 9%。

[0027] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，吸附条件为：温度 25℃，压力 3.5MPa，空速 80min⁻¹。

[0028] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛的粒径为 60～80 μm。

[0029] 所述的制备高纯二氧化碳的方法中，采用等体积浸渍法制备所述金属离子改性的磷铝骨架分子筛，其中，以质量浓度为 3～15% 的金属离子水溶液为浸渍液，浸渍时间为 10～100min。

[0030] 分别配制 1M 的硝酸镍、硝酸铜、硝酸铁、硝酸铈和硝酸银浸渍液，使镍、铜、铁、铈和银等金属离子对磷铝骨架分子筛进行改性，五种金属离子的负载量和粒径如表 1 所示，在相同的吸附条件下，分别制备高纯二氧化碳，考察的结果图 1 所示。

[0031] 表 1 和以下所有实施例中的金属离子改性的磷铝骨架分子筛，都是以磷铝骨架分子筛 SAPO-5 为载体负载金属离子，但是其它类型的磷铝骨架分子筛同样可以作为本发明的载体来负载金属离子，同样具有很高的吸附效率。

[0032] 表 1

[0033]

吸附剂 编号	样品组成	金属负载量	粒径
Cat.2	NiAPSO-5	3%	60-80
Cat.3	CuAPSO-5	3%	60-80
Cat.4	FeAPSO-5	3%	60-80
Cat.5	CeAPSO-5	3%	60-80
Cat.6	AgAPSO-5	3%	60-80

[0034] 如表 1 数据可知, 负载五种金属离子的改性磷铝骨架分子筛的吸附效果明显提高, 其中负载金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛的吸附性能最佳。

[0035] 其次, 对负载金属铁离子的负载量(质量分数)进行了考察, 考察了金属铁离子负载量对该吸附剂吸附性能的影响, 金属铁离子的负载量和吸附效果数据如表 2 所示。

[0036] 表 2

[0037]

Fe离子的负载量/%	产物样品纯度/%
3%	99.980%
6%	99.985%
9%	99.990%
12%	99.985%

[0038] 如表 2 数据可知, 金属铁离子的负载量为 9% (质量分数) 时, 产物样品纯度可达到 99.990%, 吸附性能最好。

[0039] 实施例

[0040] 实施例 1: 将硝酸铁配成 1M 的溶液, 以质量比 10:1 (催化剂原粉 : 氯化铵) 的比例将其在 60℃ 下充分搅拌 3h, 搅拌结束后, 将混合物用布氏漏斗抽滤, 用去离子水洗涤后, 放入烘箱内 110℃ 烘干 6h, 在马弗炉中程序升温至 550, ℃ 焙烧 6h, 重复上述步骤 2 ~ 3 次, 既得到金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛。

[0041] 然后以金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛作为制备高纯二氧化碳的吸附剂, 吸附剂过量, 在反应温度 25℃、压力 3.5MPa、空速 80min⁻¹ 的吸附条件下, 使通过的二氧化碳除去硫化物如硫化羰 (COS)、硫化氢 (H₂S)、氧化产物如乙醛, 以及烃类化合物如苯, 产品的纯度可以到到 99.999%。

[0042] 实施例 2、3 和 4 按照实施例 1 的步骤, 合成金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛后, 以其作为制备高纯二氧化碳的吸附剂, 在压力 3.5MPa 和空速 80min⁻¹ 的吸附条件下, 吸附过程中的不同的反应温度, 及其样品纯度数据如表 3 所示。

[0043] 表 3

[0044]

实施例编号	反应温度/℃	产物样品纯度/%
2	50	99.985
3	75	99.750
4	100	99.450

[0045] 如表 3 数据可知,在实施例 1、2、3 和 4 中,反应温度是 25℃时,产物样品的纯度为 99.999%,是四个实施例中最大的,所以选择 25℃为吸附过程的反应温度。

[0046] 实施例 5、6、7 和 8 按照实施例 1 的步骤,合成金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛后,以其作为制备高纯二氧化碳的吸附剂,在反应温度 25℃和空速 80min⁻¹的吸附条件下,吸附过程中的不同的反应压力,及其产物样品纯度数据如表 4 所示。

[0047] 表 4

[0048]

实施例编号	反应压力/MPa	产物样品纯度/%
5	1.5	99.985%
6	2.5	99.985%
7	3.5	99.999%
8	4.5	99.999%

[0049] 如表 4 数据可知,在实施例 5、6、7 和 8 中,反应压力是 3.5MPa 和 4.5MPa 时,产物样品的纯度均达到 99.999%,但是考虑到反应设备的承受压力,及其使用寿命,选择 3.5MPa 为吸附过程的反应压力。

[0050] 实施例 9、10、11、12 和 13 按照实施例 1 的步骤,合成金属铁离子改性的磷铝骨架分子筛后,以其作为制备高纯二氧化碳的吸附剂,在反应温度 25℃和反应压力 3.5MP 的吸附条件下,吸附过程中的空速值,及其产物样品纯度数据如图 2 所示。80min 数据为实施例 9 的结果,100min 数据为实施例 10 的结果,120min 为实施数据 11 的结果,140min 数据为实施例 12 的结果,160min 为实施例 13 的结果。

[0051] 如图 2 数据可知,在 80–160min 中,随着时间的增加,产物样品纯度不断下降,在 80min 时,纯度最大,选择 80min 作为吸附过程的空速值。

[0052] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的实施例。

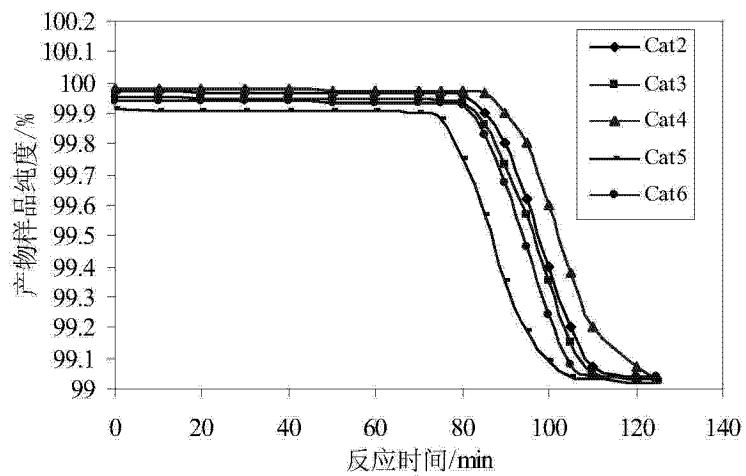


图 1

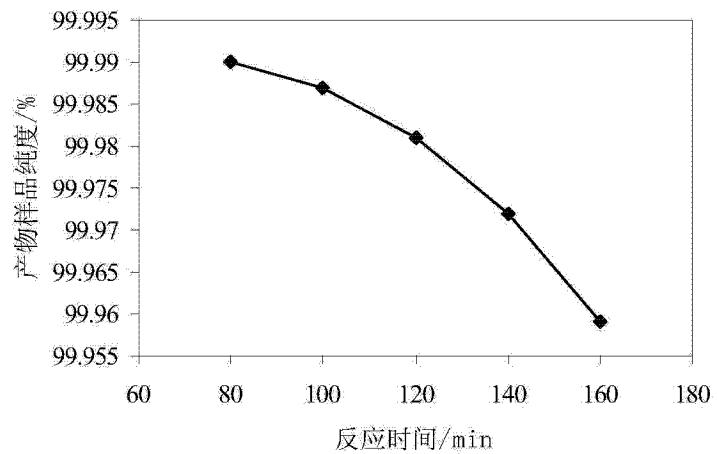


图 2