



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 86106219

[51] Int.Cl⁴
B01J 20/10

[44] 审定公告日 1989年8月23日

[22] 申请日 86.9.11

[30] 优先权

[32] 85.9.17 [33] JP [31] 205972/198

[71] 申请人 关西热化学株式会社

地址 日本兵库县尼崎市大浜町2丁目23番地

[72] 发明人 横江甚大朗 武内正己 辻利明

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

B01D 53/02 C01B 33/28

代理人 罗才希

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 分离回收一氧化碳的吸附剂及其制
法和用途

[57] 摘要

本发明是分离回收CO用的吸附剂,是以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心,并在其表面形成活性有机质碳化物层(b),构成复合载体(X),再使它载带铜化合物(Y)。

用此吸附剂,并通过实施变压吸附分离法和/或变温吸附分离法,就可以大规模从转炉气及其它含CO的气体中分离回收高纯CO。

权 利 要 求 书

1. 一种分离回收CO用的吸附剂,该吸附剂以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心,并在其表面形成活性有机质碳化物层(b),而构成复合载体(X),然后使它载带铜化合物(Y),其特征在于,由氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a),它以60~120埃范围内的最大孔径作细孔分布,在载体(a)的表面所形成碳化物层(b)的重量比例是,前者为100重量份时,后者则为0.1~10重量份,铜化合物(Y)载于复合载体(X)的比例为0.5~10毫克分子/克。

2. 根据权利要求1的吸附剂,其特征在于,铜化合物(Y)是亚铜化合物、正铜化合物、或正铜化合物的还原物。

3. 一种分离回收CO所用的吸附剂的制备方法,该制备方法是,以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心,并在其表面形成活性有机质碳化物层(b),而构成复合载体(X),将铜化合物(Y)溶解或分散于溶剂中形成铜化合物(Y)的溶液或分散液,并将其与上述复合载体(X)接触,然后将溶剂除去,其特征在于,由氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a),它以60~120埃范围内的最大孔径作细孔分布,载体(a)与其表面所形成碳化物层(b)在重量上的比例,前者为100重量份,后者则为0.1~10重量份,铜化合物(Y)是亚铜化合物、正铜化合物或正铜化合物的还原物,载于复合载体(X)的铜化合物(Y)与该复合载体(X)所成的比例为0.5~10毫克分子/克。

4. 根据权利要求3的制备方法,其特征在于,以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心,并在其表面形成活性有机质碳化物层(b),而构成的复合载体(X)与溶解于或分散于溶剂的铜化合物(Y)的溶液或分散液接触,然后将溶剂除去,进而在惰性气体或还原性气体的气氛下,进行加热处理。

5. 根据权利要求3的制备方法,其特征在於,铜化合物(Y)是亚铜化合物,将亚铜化合物溶于溶剂中,此溶液的用量应在上述复合载体(X)对此溶液的饱和吸收率 $\pm 10\%$ 的范围内,而且要将复合载体(X)预先加热到 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$,在此状态下使复合载体(X)与此溶液接触。

6. 根据权利要求3的制备方法,其特征在於,将复合载体(X)预热到 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的同时,也将上述溶液加热到 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$,在此状态下,使复合载体(X)与此溶液进行接触。

7. 根据权利要求3的制备方法,其特征在於,溶剂除去之后,还需进一步在惰性气体或还原性气体的气氛下进行加热处理。

8. 根据权利要求3的制备方法,其特征在於,溶剂是盐酸。

9. 权利要求1的吸附剂用作:变压吸附分离法和/或:变压吸附分离法从含CO的混合气中分离回收高纯CO的吸附剂。

分离回收一氧化碳的吸附剂及其制法和用途

本发明是有关采用(1)变压吸附分离法(以下简称为P S A法)和(或)变温吸附分离法(以下简称为T S A法)由含CO的混合气体中分离回收高纯CO时所用的吸附剂,该吸附剂的制法,以及用该吸附剂分离回收高纯CO的方法。

以CO为主要成份的典型的气体有:从炼钢厂的转炉产生的转炉气,由高炉产生的高炉煤气,由电炉产生的电炉气,以及焦炭气化时产生的发生炉煤气等等。通常这些气体大多是作为燃料使用,但是,由于CO在这些气体中的含量达70%(体积)左右或更高,因此,如果能由这些气体中分离回收高纯度的CO,就可用作蚁酸、醋酸等的合成原料,也可用来还原有机化合物等,因此对于化学工业将会非常有利。

过去,由以CO为主要成份的气体中分离回收CO的方法中,深冷分离法,铜氨法以及一氧化碳吸附法(C O S O R B)等是众所皆知的方法。但是,这些方法却有设备费增高,以及电力与蒸汽等热能所需费用很大等问题。虽然对于大容量CO的分离回收来说是合适的,但对于中、小容量CO的分离回收则未必合适。此外,用这些方法分离得到的CO中,因混有O₂、CO₂等妨碍有机合成反应的气体成份,其缺点是不能直接应用于有机合成。

而作为从中容量或小容量的原料气中选择分离特定气体的方法来说,P S A法与T S A法是众所周知的。

所谓P S A法,是从混合气中选择分离特定气体的方法之一。即在

高压下使被吸附物吸附到吸附剂中，随后再将吸附系统的压力降低，藉此使吸附于吸附剂的被吸附物脱附，从而把吸附物与非吸附物分离开来的方法。工业上则是通过设置若干个装填有吸附剂的塔，在各个吸附塔中，反复进行升压→吸附→洗净→脱附等一连串操作，使整体装置能够连续地进行分离回收。

而TSA法与上述PSA法一样，也是从混合气中选择分离特定气体的方法之一。即在低温下使被吸附物吸附于吸附剂上，随后通过升高吸附系统的温度，使吸附于吸附剂的被吸附物脱附，把吸附物由非吸附物中分离出来。

过去采用PSA法从含CO的混合气中分离回收CO的方法，曾建议采用丝光沸石系的沸石作为吸附剂（参照日本专利公开公报昭59—22625号与昭59—49818号）。

此外，作为用PSA法或TSA法从含CO的混合气中分离回收CO的方法，还建议采用将卤化亚铜、氧化亚铜、二价铜盐、氧化铜等铜化物载于活性炭上作为吸附剂的方法（参照日本专利公开公报昭58—15651号、昭59—69414号、昭59—105841号、昭59—136134号）。

同样，作为用PSA法或TSA法由含CO的混合气中分离回收CO用的CO吸收分离剂的制法，也曾提议采用如下的方法，即使卤化亚铜以及卤化铝的有机溶剂的溶液、与氧化铝、氧化硅、氧化硅/氧化铝等多孔性无机氧化物接触，然后再将游离的有机溶剂除去的方法（参照日本专利公开公报昭60—90036号、昭60—90037号）。

还有，本申请人曾就下述方法申请过专利（日本专利申请号昭60—82978号）。即，用PSA法或TSA法从含CO的混合气中分离回收CO的方法，采用在氧化硅和/或氧化铝载体上，载以亚铜化合物、正铜化合物或其还原物而形成分离回收CO的吸附剂的方法。

此外，作为从含CO的混合气除去CO的方法，是采用在SiO₂/

Al_2O_3 的克分子比为 20~200 的沸石上载以一价铜离子作为吸附剂的方法，也是众所皆知的（参照美国专利 4,019,879 号的说明书）。

应用 PSA 法或 TSA 法时，吸附塔中充填的吸附剂必须具备下述特性：(1) 对共存成分中目的成分要有选择吸附性。(2) 在加压或低温时以及减压或高温时对目的成分的吸附量应相差很大。(3) 对已吸附的目的成分应能易于脱附。(4) 对非目的成分容易吸附，亦难于脱附。(5) 吸附剂的寿命应长。这些性能对气体产品的纯度与收率有很大的影响，所以是 PSA 法或 TSA 法的重要因素。

然而，在利用吸附剂的物理性吸脱附现象而采用上述丝光沸石系的沸石作为吸附剂的方法中，却存在下列一些问题：由于 CO 的吸附量较小，因此必须增多压力变动的交替频率，所以，不论在操作方面，或是阀类的寿命方面都很不利；在开始吸附操作之前，必须预先除去 CO_2 ，由于不能避免 N_2 的共吸附，而会降低产品纯度；还有为了除去已吸附的 N_2 ，需增大用 CO 产品气洗塔时的洗涤量，从而降低了 CO 的回收率。

另一方面，该方法也包括使用上述的铜化合物载于活性炭上的吸附剂，这是利用吸附剂的化学吸脱附现象，但因存在下列问题以致仍未能应用于工业规模的生产。即：要从含 CO、 N_2 、 CO_2 等混合气中分离 CO 时，由于 CO_2 等气体也都有与 CO 同时共吸附的倾向，因此难以分离回收到高纯度的 CO，而且吸附剂对 CO 的吸附量也未必很大等。

至于将卤化亚铜与卤化铝载于多孔状无机氧化物上作吸附剂的方法，也因有下述问题，在工业运用上仍需再作改良。即，此方法主要是利用 CuAlX_4 （X 表示卤素）对 CO 的选择吸附性，但由于它对 CO 的吸附力过大，故难于将已吸附的 CO 进行脱附；制造吸附剂的操作必须在干燥的惰性气体的气氛中进行；吸附剂的活性一旦降低，便很难使之再恢复活性。

对此，本申请人先前申请的方法，即，由氧化硅和 / 或氧化铝构成

的载体上载以亚铜化合物、正铜化合物或它的还原物，使之成为分离回收CO的吸附剂的方法，虽然具有能够分离回收极高纯CO的优点，但因吸附剂的吸附性能与解吸性能有随反复使用而逐渐降低的倾向，因此从工业的观点看，仍需延长该吸附剂的寿命。

此外，在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的克分子比为20~200的沸石上载以一价铜离子而形成吸附剂的方法，可用于从CO含量较少的混合气体中除去CO，但要从CO含量达如70%（体积）左右或更高的混合气中选择分离CO时，却因CO的吸附量低，且CO气体产品的纯度与产率皆低，所以难于在工业上应用。

本发明鉴于上述情况，经过反复精心的研究获得了成果，研制出既能从含CO的混合气中高效率地分离回收高纯度的CO，且寿命又长的吸附剂。

本发明之分离回收CO的吸附剂，是以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心，并在其表面形成活性的有机质碳化物层(b)，从而形成复合载体(X)，并使之载以铜化合物(Y)。使用氧化硅和(或)氧化铝组成的载体最合乎需要，因为它可以60~120埃的最大孔径作细孔分布。

另外，本发明之分离回收CO的吸附剂的制法具有下述特征：以氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心，在它表面形成活性有机质碳化物层(b)，从而构成复合载体(X)，将它与溶解或分散有铜化合物(Y)的溶液或分散液接触，然后除去溶剂。

而且，上述铜化合物(Y)若采用亚铜化合物时，该亚铜化合物溶液的使用量最好是在上述复合载体(X)对此溶液的饱和吸收率 $\pm 10\%$ 的范围内，并且，最好把复合载体(X)预先加热到50~150℃的状态下，使复合载体(X)与该溶液进行接触。此外，此时若是在复合载体预先加热到50~150℃的同时，连上述溶液也加热到40~100℃，在这

种状态下，使复合载体（X）与此溶液接触就会获得对CO吸附与脱附性能更加优异的吸附剂。

再者，本发明之分离回收高纯CO的方法的特征在于：用PSA法和/或TSA法从含CO的混合气中分离回收高纯CO时，吸附剂是以氧化硅和/或氧化铝构成的载体（a）为核心，在它表面形成活性有机质碳化物层（b）而构成的复合载体（X），然后使它载以铜化合物（Y）的构成物。

图1 是实施例中所用载体的细孔孔径的分布曲线图。

图2 是比较例中所用载体的细孔孔径的分布曲线图。

下面，对本发明进行详细说明。

吸附剂

本发明之分离回收CO的吸附剂，其构成如下：以氧化硅和/或氧化铝构成的载体（a）为核心，在其表面形成活性有机质的碳化物层（b），由此构成复合载体（X），在（X）上载以铜化合物（Y）。

最好采用由氧化硅和（或）氧化铝组成的载体，由于它可以范围为60~120埃的最大孔径进行细孔分布。若载体作的细孔分布，其最大孔径不到60埃时，对CO₂等其它气体成份的物理吸附量就会增多，而有造成分离效率下降的倾向。而载体作的细孔分布，其最大孔径超过120埃时，不能均匀地载以铜化合物，细孔容积也会变小，以致载带能力降低，对复合载体（X）的吸脱附能力也有下降的趋势。结果，氧化硅和（或）氧化铝载体所作的细孔分布，其最大孔在上述范围以外时，在CO吸附量以及CO解吸量方面的性能均比在上述范围以内的载体差。

这里，细孔大小的分布的求法如下：先在-196℃液氮中，使之吸附N₂，再由它的吸附等温线或脱附等温线求出各孔孔径而计算细孔容积。

氧化硅是通过例如采用盐酸等酸类中和硅酸钠水溶液，然后使沉淀析出，接着进行水洗，干燥，再根据需要，通过减压加热使之活化，制

成粉粒状氧化硅。氧化铝则由例如，可溶性铝盐的水溶液中，使氢氧化铝沉淀并过滤，再通过灼烧而获得的。而在联合使用氧化硅与氧化铝时，除了只将氧化硅与氧化铝作机械混合之外，还可采用下述的方法：使氧化硅凝胶与氧化铝凝胶在湿态下揉合的方法；将铝盐浸渍在氧化硅凝胶中的方法；使氧化硅与氧化铝同时从水溶液中胶化的方法；使氧化铝凝胶沉积在氧化硅凝胶上的方法等。

这些氧化硅、氧化铝，以及氧化硅—氧化铝，市场上均有销售。本发明考虑到填入塔内时的压损而选用如1~7毫米左右的粒状物，并根据需要，进行干燥之后使用。

本发明采用以上述氧化硅和/或氧化铝构成的载体(a)为核心，在其表面形成活性有机质碳化物层(b)而构成的复合载体(X)。

在载体(a)上形成碳化物层(b)的方法是，通过浸渍或喷雾，使既可碳化，又能溶解于溶剂中的有机物的溶剂溶液或分散液，与载体(a)接触，随后通过干燥，除去溶剂之后，进行加热处理而形成。例如，在氮气、氩气、氦气等惰性气体的气氛下，在300~800℃温度中，加热处理30分钟到4小时，或者在含水蒸汽或CO₂气的氮气、氩气、氦气等惰性气体中，在500~800℃温度下，加热处理30分钟至2小时。

这里所指的有机材料，如果是要既能碳化，又在溶剂中有溶解性能的话，则可采用下列有机物，例如，水溶性有机质材料(聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸盐、聚乙烯基甲醚、聚环氧乙烷、羧基乙烯基聚合物、乙烯醇系聚合物、淀粉类、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟脯氨酸基纤维素、羧甲基纤维素、藻酸盐、白明胶、酪蛋白、糊精、葡聚糖、黄原胶、瓜耳树胶、角叉藻聚糖、甘露聚糖、黄蓍胶、阿拉伯胶、水溶性丙烯酸共聚物、水溶性聚酯、酚醛树脂初期反应物、木材、纸浆与造纸厂的废液含有物或中间产物、蔗糖与淀粉厂的废液含有物或中间产物及最终产物、粘合剂与纤维厂的废液含有物等)，

可溶于有机溶剂的有机材料(聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酯、聚亚胺酯、聚丙烯腈、聚烯烃、丙烯酸系树脂,乙酰纤维素、石油或煤的衍生物(例如,多环芳香族化合物,杂环化合物中分子量较大者))等。其中,尤以水溶性有机物为好。可以从它们获取的难易程度,加上经济性的考虑来选择合适者。又,上述示例中的聚合物包括聚合度低或低聚物。

在载体(a)的表面形成碳化物层(b)的重量比例是前者为100重量份时,后者应为0.1~10重量份,最好是0.5~4.5重量份,但也不一定限于此范围。然而,若后者占比例太少时,延长吸附剂寿命的效果便不佳,而后者比例太多时,对CO选择吸附能力则会有下降的趋势。

载于上述所得的复合载体(X)上的铜化合物(Y),可以用亚铜化合物,铜化合物或它的还原物。

其中作为亚铜化合物,可以采用的有,氯化亚铜、氟化亚铜、溴化亚铜等卤化亚铜,氧化亚铜,氰化亚铜,甲酸亚铜、乙酸亚铜、草酸亚铜、硫酸亚铜、亚硫酸亚铜等亚铜的含氧酸盐或有机酸盐,硫化亚铜,二氯亚铜酸盐、四氯亚铜酸盐、二氟亚铜酸盐、四氟亚铜酸盐等络合盐。其中,尤以氯化亚铜为最好。

而作为正铜化合物的可采用如,氯化铜、氟化铜、溴化铜等卤化铜,氧化铜,氰化铜,甲酸铜、乙酸铜、草酸铜、硫酸铜、硝酸铜、磷酸铜、碳酸铜等含氧酸盐或有机酸盐,氢氧化铜,硫化铜,三氟铜酸盐、四氟铜酸盐、三氯铜酸盐、四氯铜酸盐、四氟铜酸盐、四羟铜酸盐、六羟铜酸盐以及氮络合盐等络合盐。

采用正铜化合物载于载体上时,也可以用正铜化合物的还原物。此还原物可推测为亚铜化合物与正铜化合物的混合物,或者具有原子价在I价与II价之间的铜化合物。

虽然铜化合物(Y)在复合载体(X)上的载带量没有特别的限制,

但一般选择在 0.5~10 毫克分子/克的范围,其中以 1 毫克分子/克的范围为好。如果载带量太少,对 CO 的吸附能力不足,载带量太多则会降低分离效率。

吸附剂的制法

上述吸附剂是通过使铜化合物(Y)溶解或分散于溶剂中或分散液与复合载体(X)接触后,除去溶剂而制取的。

溶液或分散液是通过浸渍或喷射等方法与复合载体(X)接触。此时,不只是靠浸渍或喷射等方法使铜化合物(Y)的溶液或分散液与复合载体(X)接触,也可使铜化合物(Y)的溶液或分散液与已经过真空脱气的复合载体(X)接触,或者使铜化合物(Y)的溶液或分散液与复合载体(X)接触之后,在减压条件下进行脱气。

作为溶剂可以采用的有:水、盐酸、醋酸、甲酸、氨性甲酸溶液、氨水、含卤素溶剂(氯仿、四氯化碳、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、氟系溶剂等)、含硫溶剂(二硫化碳、二甲亚砜等)、含氮溶剂(丙腈、乙腈、二乙基胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等)、碳氢化合物(己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、环己烷、萘烷等)、醇类(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、环己醇、乙二醇、丙二醇等)、酮类(丙酮、丁酮、甲基异丁基甲酮、苯乙酮、异佛尔酮、环己酮等)、酯类(乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸戊酯等)、醚类(异丙醚、二噁烷等)、溶纤剂类(溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂等)卡必醇类等。

让铜化合物(Y)的溶液或分散液与复合载体(X)接触之后,在空气气氛下或氮气、氩气等惰性气体的气氛下,通过适当的方法除去溶剂。除去溶剂的方法,除了加热干燥以外,也可采用减压干燥的方法。

采用亚铜化合物时,虽然通过干燥就能获得有充分吸附 CO 能力的吸附剂,但若在干燥之后,再在 N_2 、氩气、氮气等惰性气体或 CO、

H_2 等还原性气体的气氛下，进一步进行加热处理的话，则可制得吸附 CO 能力更优异的吸附剂。至于加热处理温度，不论是用惰性气体或是用还原性气体，都在 $100 \sim 300^\circ C$ 范围内，而最好是 $150 \sim 250^\circ C$ 的范围之内。

与此相对的在采用正铜化合物时，若仅仅通过上述干燥，往往出现吸附 CO 能力不足的现象。因此，在采用正铜化合物时，要求吸附剂在干燥之后，还要在惰性气体或还原性气体的气氛下再通过加热进行活化处理。加热温度，在氮气、氩气等惰性气体中是 $200 \sim 600^\circ C$ ，最好是 $400 \sim 550^\circ C$ 。在 CO、 H_2 等还原性气体中，则以 $100 \sim 230^\circ C$ 为合适范围。

通过此加热处理，载体上载带的正铜化合物，有一部分被还原，估计变成亚铜化合物与正铜化合物的混合物，或者是具有原子价在 I 价与 II 价之间的化合物。

下面，就采用亚铜化合物作为铜化合物 (Y) 的最佳条件再作进一步说明。

采用亚铜化合物时，通常采用上述溶剂中的水、盐酸、乙酸、甲酸、氨性甲酸水溶液、氨水，含卤素溶剂、碳氢化合物醇类、酮类、酯类、醚类、溶剂剂类、卡必醇类等。工业上以盐酸为最合适。

采用亚铜化合物时，该亚铜化合物与上述复合载体 (X) 的接触，要求能在满足下面两个条件下进行。

首先，亚铜化合物溶液的使用量必须在复合载体 (X) 对它的饱和吸收率 $\pm 10\%$ 的范围，换句话说，该溶液的使用量与复合载体 (X) 的吸收饱和量之间要大致相近，不要过多或过少。这里，由于饱和吸收率随温度而变化，所以只能说是在实际吸收操作时的温度下的饱和吸收率。在这种情况下，溶液的使用量若不足的话，亚铜化合物的载带量就会相应地减少，因此吸附剂对 CO 的吸附量也就变少。另一方面，溶液的使

用量即使多于上述的范围，但由于复合载体(X)对亚铜化合物的脱附能力比活性炭等其它多孔质载体的小，所以复合载体(X)载带亚铜化合物的数量并不增多，因而从对溶剂超过需要量的消耗上来看，当然在工业上是不利的。而且，如使用过多的溶剂量，在除去溶剂的工序中，由于浸渗在复合载体(X)内的亚铜化合物会再次溶入溶剂中，反而会使吸附剂的CO吸附能力降低。因此，最好预先测出复合载体(X)对溶液的饱和吸收量，然后采用与此饱和吸收率相当量的溶液来与复合载体(X)相接触。

其次，预先将复合载体(X)加热到50~150℃，最好是80~120℃，在此温度状态下供给溶液，使它们接触。复合载体(X)若这样预先经过加热则它对亚铜化合物的载带量会增大，从而可以获得CO吸附量大的吸附剂。

若想进一步增大复合载体(X)对亚铜化合物的载带量的话，在复合载体(X)与溶液接触之前，不仅复合载体需予热，溶液也需予热到10~100℃，最好是50~90℃。这样就能制得CO吸脱附能力更优良的吸附剂。

复合载体(X)与溶液接触之后，最好不要降低体系的温度，而要通干燥，除去溶剂。干燥之后，再根据需要，在惰性气体或还原性气体的气氛下进行加热处理。

CO的分离回收

按上述方法制得的吸附剂，充填到吸附塔中，用PSA法或TSA，从含CO的混合物气中完成CO的分离回收。

用PSA法分离回收CO时，吸附工序的吸附压力要在大气压以上，如为0~6公斤/厘米²(表压)。而在真空脱气工序的真空度则要在气压以下，例如为200~10托。

用TSA法分离回收CO时，吸附工序的吸附温度以例如0~40℃

左右为宜，脱气工序的脱气温度则以例如 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右为宜。

此外，也可以将PSA法与TSA法合用，即在大气压以上，低温条件下进行吸附，在大气压以下，高温条件下进行脱附。

另外，由于TSA法比PSA法消耗能量更大，因此工业上以采用PSA法，或采用PSA—TSA合用法为好。

作为适用于本发明之方法的含CO的混合气，可用例如，由炼铁厂的转炉产生的转炉气。转炉气一般除主要成分CO以外，还含有 O_2 、甲烷、其它碳氢化合物、水以及少量 H_2S 、 NH_3 等成份。除了转炉气以外，高炉煤气、电炉气、发生炉煤气等也都可以用作原料气体。

此外，本发明在分离回收CO工序之前，需要设置几个前置工序，即，对于会使上述吸附剂中毒或缩短其寿命的某些成份，如硫化物、 NH_3 等杂质进行吸附脱除的工序，除水工序以及脱 O_2 工序。但脱除 CO_2 工序与脱 N_2 工序则可不必要设置。

用PSA法时的操作，在工业上是采用若干个充填了上述吸附剂的吸附塔来进行的。以下的各个操作可以在各吸附塔中按顺序反复进行。

(1)原料气送入吸附塔进行吸附CO的工序，以及当废气中CO浓度快接近原料气中CO浓度之前，用来将废气送到另一塔供升压(Ⅱ)用的工序。

(2)吸附工序完成后，把该吸附塔与另一个经过真空脱气的吸附塔接通起来，在并流的情况下，使前面吸附塔的压力减压到大气压左右的减压工序，以及与此相应地使后一个吸附塔升压(Ⅰ)的工序。

(3)向减压过的吸附塔并流地通入一部分产品气，清除塔内残留的杂质气体的清洗(Ⅰ)工序，以及将此时排出的气体送其它塔用以升压(Ⅱ)的工序。

(4)进行真空减压，使吸附剂上吸附的CO从吸附剂中对流脱附，并将产品气回收的产品回收工序。

(5)将产品回收后的吸附塔与已完成吸附工序的吸附塔接通，通过并流使前一个吸附塔升压的升压（Ⅰ）工序。

(6)利用其它吸附塔冲洗时的废气，进行并流升压的升压（Ⅱ）工序。

(7)利用其它吸附塔在即将完成吸附工序之前的排气进行升压的升压（Ⅲ）工序。

这样通过在各个吸附塔中依次反复进行上述操作，即可连续地及高回收率地分离回收高纯CO气。

本发明中利用固体吸附剂的吸附脱附现象，一般认为主要是基于复合载体（X）上载带的铜化合物（Y）与CO间的可逆化学反应（形成络合物反应与解离反应）（与 N_2 、 CO_2 不起化学反应），其次是基于复合载体（X）细孔表面的物理吸附与从该表面的脱附。

而且由于复合载体（X）是以氧化硅和（或）氧化铝构成的载体（a）为核心，并在其表面形成活性有机质碳化物层（b）而构成的，所以在保持因使用氧化硅和/或氧化铝作为载体而具有优异的选择吸附CO性能的同时，该载体的亲水性也因碳化物层（b）而得到改善，使得活性难于降低，而且，由于有碳化物层（b），能够有效地防止铜化合物（Y）的氧化，可以认为正是这些作用延长了吸附剂的寿命。

此外，在制取吸附剂时，铜化合物（Y）若采用亚铜化合物，该亚铜化合物溶液的用量与复合载体（X）对它的饱和吸收率要大致相当，且复合载体（X）或复合载体（X）与上述溶液均在预先加热过的状态下，使复合载体（X）和该溶液进行接触的话，则复合载体（X）对溶液的吸收量会增大，结果，连复合载体（X）的细孔内都会载带亚铜化合物，因此能够最有效地对CO进行吸附与脱附。

本发明具有下列良好效果：

(1)复合载体与吸附剂都可以用廉价的原材料容易地制成。

(2)吸附剂具热稳定性和一定的硬度，且具有耐久性，可以充填于吸

附塔中长期使用。

(3)由于以具有最大孔径于特定范围作细孔分布的氧化硅和 / 或氧化铝为核心, 并在其上载以铜化合物, 构成复合载体, 因此, 更增加对 CO 的吸脱附能力, 而且也可降低对其它气体成分的吸脱附量, 从而能分离回收纯度极高的 CO。

(4)即使放置在大气中活性降低也很小, 而且通过在惰性气体中的加热处理可很容易恢复活性, 所以吸附剂的寿命会明显延长。

另外, 由氧化硅和 / 或氧化铝构成的载体, 一般来说, 对亚铜化合物吸附能力比活性炭等其它多孔质载体小, 但若用本发明的话, 则可以克服此弱点, 连复合载体 (X) 的细孔孔内都可有效地载带亚铜化合物, 结果, 可以制成 CO 吸脱附能力优越的吸附剂, 而且制取吸附剂时的溶剂用量也可减少。

因此, 采用本发明的方法, 可以大规模从转炉气及其它含 CO 的混合气中, 分离回收高纯 CO, 这在化学工业上具有很大意义。

下面, 通过实施例对本发明作进一步说明。

图1 是实施例中所用载体的细孔孔径分布曲线图。图2 是比较例中所用载体的细孔孔径分布曲线图。

图中, 纵坐标 DV / DR 是 V / R (细孔容积 / 细孔半径, 即表示达到该细孔半径时细孔容积有多少的指标) 的微分值, 是表示单位细孔半径时的细孔容积增减率的指标。

实施例1

复合载体 (X) 的制造

将含固态物 47.5% (重量) 的亚硫酸纸浆废液, 用水稀释 10 倍, 取此稀释液 30 毫升, 加入具有图1 所示的孔径分布且平均粒径 2 毫米的活性氧化铝 (不二见研磨材工业有限公司制 AH-S11) 30 毫升。在常温下浸渍处理 30 分钟以后, 过滤之, 在 110℃ 干燥 4 小时。干燥以后, 用

加热炉，在 N_2 气氛下，以 $5^\circ C / \text{分}$ 的速度升温，接着在 $550^\circ C$ 加热处理1小时，进行碳化。

据此可获得以氧化铝载体 (a) 为核心，并在其表面形成有机质碳化物层 (b) 的复合载体 (X)。碳化物层 (b) 相对 100 重量份载体 (a) 的比例为 2.3 重量份。

吸附剂的制备

将作为铜化合物 (Y) 的 6 克氯化亚铜溶解于温热到 $60^\circ C$ 的 16 毫升盐酸中。于此溶液中再加入 30 毫升已加热到 $100^\circ C$ 的上述复合载体 (X)，接着继续用罩式加热器加热到 $200^\circ C$ ，在 N_2 气流中蒸出溶剂，然后冷却到室温，即可获得分离回收 CO 用的吸附剂。复合载体 (X) 上载带的铜化合物 (Y) 量是 3.0 毫克分子 / 克。

另外，上述复合载体 (X) 与溶液的混合比例，与复合载体 (X) 对溶液的饱和吸收率相同。

CO 的分离回收

将上述所得的吸附剂装入吸附塔 (直径 $15\text{mm} \times$ 高 300mm)，向此吸附塔导入 i 气压的混合气，其组成如下

CO: 71.0% (体积)

N_2 : 12.8% (体积)

CO_2 : 16.2% (体积)

使之在 $20^\circ C$ 吸附 CO。此时 CO 的吸附量是 18.0 毫升 / 毫升。

吸附操作后，用 90 毫升 CO 洗塔，接着用真空泵，在压力 50 托下脱气 5 分钟，使吸附的气体解吸。此时 CO 的解吸量是 13.0 毫升 / 毫升，回收气的组成是：

CO: 99.9% (体积)

CO_2 : 0.1% (体积)

N_2 : 痕量

将此吸附剂于大气中放置48小时之后，进行同样的吸附实验，此时的CO解吸量为11.0毫升/毫升。

另外，将此吸附剂在N₂中，在200℃温度下处理之后，进行同样的吸附实验。此时的CO解吸量为13.0毫升/毫升。

实施例2

将亚硫酸纸浆废液用水稀释20倍，除了用此稀释液外，其它按实施例1同样的方法制备复合载体(X)。碳化物层(b)相对于100重量份载体(a)的比例量为1.1重量份。

然后，用此复合载体(X)，与实施例1同样的方法制备吸附剂，进而进行吸附实验。结果，CO吸附量以及CO解吸量皆与实施例1的情况完全相同。

实施例3

将1.5克砂糖溶于水中，配成30毫升溶液以取代30毫升的亚硫酸纸浆废液稀释液，除此之外，按照实施例1的同样方法制备复合载体(X)。碳化物层(b)相对于100重量份载体(a)的比例量为1.0重量份。

随后，用此复合载体(X)与实施例1同样的方法制备吸附剂，进而进行吸附实验。

此时，CO吸附量为17.5毫升/毫升，CO解吸量为12.9毫升/毫升。

将此吸附剂放置于大气中48小时，然后进行同样的吸附实验。此时，CO解吸量为11.0毫升/毫升。

另外，将此吸附剂在N₂中，200℃温度下处理之后，进行同样的吸附实验。此时，CO解吸量为12.8毫升/毫升。

实施例4

将实施例1中对混合气的吸附操作改为在2公斤/厘米²(表压)

的加压下进行，吸附操作后减压到大气压，然后用90毫升CO洗塔，随后用真空泵，在压力50托下脱气5分钟，使吸附的气体解吸。其结果如下：

CO吸附量	24.0毫升 / 毫升
CO解吸量	13.1毫升 / 毫升
回收气组成	
CO:	99.9% (体积)
CO ₂ :	0.1% (体积)
N ₂ :	痕量

在大气中放置48小时后，进行吸附实验时的CO解吸量为11.1毫升 / 毫升。

在N₂中，200℃温度下处理之后，进行吸附实验时的CO解吸量为13.2毫升 / 毫升。

实施例5—6

复合载体(X)与吸附剂的制备

除了用具有图1所示的孔径分布的活性氧化铝(触煤化成工业股份有限公司制，ACBM-1：实施例5用)与氧化硅—氧化铝载体(水泽化学工业股份有限公司制，Neobead-MHB，图中标记为N-MHB，供实施例6用)代替实施例1中用的活性氧化铝之外，其它按照实施例1的同样方法，制备复合载体(X)与吸附剂。

而碳化物层(b)对于100重量份载体(a)的比例量，无论实施例5或6，皆为2.3重量份。

此外，上述复合载体(X)与溶液的混合比例与复合载体(X)对溶液的饱和吸附率相同。

CO的分离回收

将上述所得的吸附剂装填入吸附塔(直径15毫米×高300毫米)，

向此吸附塔导入1 气压的混合气，其组成如下：

CO: 71.4% (体积)

N₂ : 12.7% (体积)

CO₂:15.9% (体积)

在25℃时吸附 CO，然后测定对各组份气体的吸附量。

吸附操作后用真空泵，在压力25毛下脱气5 分钟，使吸附的气体解吸，再测定各组份气体的吸附量。

虽然再次反复进行同样的操作，但各组份气体的吸、脱附量却不变。

测试结果示于表1

	表 1	
	实施例	
	5	6
初次吸附量		
CO	18.9	16.5
CO ₂	1.1	1.0
N ₂	痕量	痕量
第二次以后的吸附量		
CO	9.3	9.3
CO ₂	0.6	0.6
N ₂	痕量	痕量

实施例7

除了采用粒径3 毫米的氧化硅-氧化铝(日挥化学股份有限公司制，N 631 L) 30毫升外，其它按实施例1 的同样方法，制备复合载体(X) 与吸附剂。然后用实施例5 —6 的同样方法进行分离回收 CO的操作。

如果碳化层 (b)与载体 (a)的重量化例为2 重量份:100重量份，就需盐酸量13毫升，氯化亚铜5 克。复合载体(X) 上的载带量为 2.5毫

克分子 / 克。

另外，上述复合载体 (X) 与溶液的混合化例与复合载体 (X) 对溶液的饱和吸收率同。

其结果如下：

CO 的初次吸附量： 6.3 毫升 / 毫升

第二次以后的 CO 吸附量： 4.1 毫升 / 毫升

实施例8

在 200 毫升的三角烧瓶中，加入 10 克氯化铜，将它溶于 30 毫升水中，配制成氯化铜溶液。将实施例 1 中所用的复合载体 (X) 30 毫升加入此溶液中，用吸气器脱气 1 分钟，然后静置 4 小时。接着，继续用罩式加热器加热到 200℃，在 N₂ 气流中将溶剂蒸出，而后继续在 N₂ 气流中，在 500℃ 温度下热处理约 1 小时。其后冷却到室温，就能获得分离回收 CO 用的吸附剂。复合载体 (X) 上的载带量为 3.7 毫克分子 / 克。

用此吸附剂在与实施例 1 同样的条件下进行吸附实验。结果如下：

CO 的吸附量： 6.1 毫升 / 毫升

用于清洗的 CO 量： 90 毫升

CO 的解吸量： 4.3 毫升 / 毫升

回收气的组份

CO： 99.4% (体积)

CO₂： 0.6% (体积)

N₂： 痕量

在大气中放置 48 小时后，进行吸附实验时的 CO 解吸量为 3.2 毫升 / 毫升。

在 N₂ 中，在 200℃ 温度下处理之后，进行吸附实验时的 CO 解吸量为 4.2 毫升 / 毫升。

实施例9

在 200毫升的三角烧瓶中，将 6.7克氯化铜溶解于16毫升乙醇中。将实施例6 所用的复合载体（X）30毫升加到此溶液中，搅拌1 小时后，用罩式加热器加热到 100℃，并在 N₂ 气流中蒸出溶剂。其后，在 N₂气流中，用电炉进一步加热到 400℃，在此温度下加热处理1 小时，然后冷却到室温，由此制成分离回收 CO用的吸附剂。复合载体（X）上的载带量为 3.0毫克分子 / 克。

用上述所制成的吸附剂进行与实施例6 同样的操作，由此测定各组分气体的吸脱附量。结果如下：

初次吸附量

CO: 17.4毫升 / 毫升

CO₂: 1.1毫升 / 毫升

N₂ : 痕量

第二次以后的吸附量

CO: 9.3毫升

CO₂: 0.6毫升 / 毫升

N₂ : 痕量

实施例10

按实施例1 的吸附操作在1 气压，20℃的条件进行，解吸操作在1 气压，120℃条件下进行。结果如下：

CO吸附量 18.0毫升 / 毫升

CO解吸量 15.5毫升 / 毫升

回收气的组分

CO: 99.2% (体积)

CO₂: 0.8% (体积)

N₂: 痕量

在大气中放置48小时后进行吸附实验时的 CO解吸量为13.8毫升 /

毫升。

在 N_2 中，经 $200^\circ C$ 处理之后，进行吸附实验时的 CO 解吸量为 15.5 毫升 / 毫升。

实施例 11

除了用平均粒径 3 毫米的氧化硅 (RHONE POULENC 公司制，DC80) 30 毫升代替活性氧化铝之外，与实施例 1 同样方法制备复合载体 (X)。

用与实施例 8 同样的方法，将此复合载体 (X) 加入氯化铜溶液中，用吸气器脱气 1 分钟后，静置 4 小时。接着，用罩式加热器加热到 $200^\circ C$ ，在 N_2 气流中蒸出溶剂，继续在 CO 气流中于 $450^\circ C$ 温度下进行热处理 1 小时。其后冷却到室温，从而获得分离回收 CO 的吸附剂。

用此吸附剂在与实施例 1 同样的条件下，进行吸附实验。结果如下：

CO 吸附量 5.8 毫升 / 毫升

CO 解吸量 3.6 毫升 / 毫升

回收气组份

CO: 98.7% (体积)

CO₂: 1.3% (体积)

N₂: 痕量

在大气中放置 48 小时后，进行吸附实验时的 CO 解吸量为 2.8 毫升 / 毫升。

在 N_2 中， $200^\circ C$ 温度下处理之后，进行吸附实验时的 CO 解吸量为 3.4 毫升 / 毫升。

实施例1 2

除了用含淀粉及其分解物的废水、水溶性聚酯洗涤废液、丙烯酸系涂料残液的乙醇稀释液代替亚硫酸纸浆废液之外，按实施例1的方法制备复合载体(X)与吸附剂，进而进行吸附实验。另外，碳化物层(b)对于100重量份氧化铝载体(a)的比例量设定为1.2~3.0重量份。

CO吸附量为18.0~17.2毫升/毫升，CO解吸量为13.0~12.6毫升/毫升。

比较例1

除了采用以丝光沸石系的沸石(粒径3毫米)作为吸附剂装填入吸附塔之外，与实施例1同样地进行实验。只是因用于清洗的90毫升CO量不充足而改为180毫升。结果如下：

CO吸附量 2.5毫升/毫升

CO解吸量 4.9毫升/毫升

回收气的组成

CO: 5.9% (体积)

CO₂: 6.7% (体积)

N₂: 8.3% (体积)

在大气中放置48小时后，进行吸附实验时的CO解吸量为3.8毫升/毫升。

在N₂中，200℃温度下处理之后，进行吸附实验时的CO解吸量为4.8毫升/毫升。

也就是说，在比较例1中，虽然增加了洗净用的CO量，但在回收气中却混入相当的CO₂和N₂，因而不能获取高纯产品CO。

比较例2

除了用市售品活性炭(粒径3毫米)代替复合载体(X)之外，与实施例1同样地制备吸附剂，用此吸附剂进行与实施例1同样的实验。

但因洗净用的 CO 量为 90 毫升时仍显不足，因此定为 180 毫升。结果如下：

CO 吸附量	19.1 毫升 / 毫升
CO 解吸量	6.9 毫升 / 毫升
回收气的组成	
CO:	97.0% (体积)
CO ₂ :	2.2% (体积)
N ₂ :	0.8% (体积)

在大气中放置 48 小时后进行吸附实验时的 CO 解吸量为 6.1 毫升 / 毫升。

在 N₂ 中，200℃ 条件下处理之后进行吸附实验时的 CO 解吸量为 6.9 毫升 / 毫升。

也就是说，在比较例 2 中，即使增加了洗涤用的 CO 量，也因回收气中仍然混入相当量的 CO₂ 与 N₂，因此不能制取高纯 CO 产品。

比较例 3 — 4

采用具有图 2 所示孔径分布的活性氧化铝（住友化学工业股份有限公司，NKH—D：供比较例 3 用）以及二氧化硅—氧化铝载体（水泽化学股份有限公司制，Neobead—D，图中标记为 N—D：供比较例 4 用），除此之外按照实施例 1 同样的方法制备复合载体（X）与吸附剂，与实施例 5 同样地进行分离回收 CO 的操作。结果示于表 2。

表 2

	比较例 3	比较例 4
初次吸附量		
CO	14.0	9.0
CO ₂	1.6	1.4
N ₂	痕量	痕量

第二次以后的吸附剂量		
CO	8.1	2.4
CO ₂	1.2	1.2
N ₂	痕量	痕量

单位 毫升 / 毫升

比较例5—6

除了采用具有孔径分布如图2所示的水泽化学工业股份有限公司制的氧化硅—氧化铝载体 Neobead—D (比较例5) 以及 Neobead—SA, 图中标记为 N—SA (比较例6) 之外, 其余的按实施例1同样的方法制备复合载体 (X), 按实施例9同样的方法制吸附剂, 并进行分离回收 CO 的操作。

结果示于表3:

表 3

	比较例5	比较例6
初次吸附量		
CO	22.0	9.4
CO ₂	2.0	1.6
N ₂	痕量	痕量
第二次以后的吸附量		
CO	10.9	5.6
CO ₂	1.3	1.2
N ₂	痕量	痕量

单位 毫升 / 毫升

比较例7

除了采用将 9.9克氯化亚铜溶于30毫升盐酸中, 配成室温的氯化亚铜溶液, 再将实施例1所用的复合载体 (X) 30毫升, 于室温下加入到

上述溶液中 之外，进行与实施例1 同样的操作。

结果如下，比实施例1 差。

CO 吸附量	13.9 毫升 / 毫升
CO 解吸量	6.0 毫升 / 毫升

比较例8

将氯化亚铜 9.9克溶于30毫升盐酸中，配成室温的氯化亚铜溶液，再将实施例7 所用的复合载体(X) 30毫升，在室温下加入上述溶液中。除此之外，进行与实施例7 同样的操作。

结果如下，比实施例7 差。

CO 吸附量	5.6 毫升 / 毫升
CO 解吸量	3.8 毫升 / 毫升

参考例1

除了用已加热到 100℃，平均粒径2 毫米的活性氧化铝(不二见研磨材工业有限公司制 AH— S11) 30毫升代替复合载体(X) 之外，按实施例1 的同样方法制备吸附剂。用此吸附剂进行与实验1 同样的操作。结果如下：

CO 吸附量	18.3 毫升 / 毫升
CO 解吸量	13.1 毫升 / 毫升
回收气的组成	
CO:	99.9% (体积)
CO ₂ :	0.1% (体积)
N ₂ :	痕量

在大气中放置48小时后进行吸附实验时的 CO解吸量 7.3毫升 / 毫升。

在 N₂ 中， 200℃的条件下处理之后进行吸附实验时的 CO解吸量 7.4毫升 / 毫升。

由此可知，在参考例1的第1次吸附实验中、虽然获得与实施例1大致相同的CO吸附量与CO解吸量，但在大气中放置48小时的性能却比实施例1显著的差，而且即使在 N_2 中经200℃处理，也不能使降低的性能恢复。

申请号 86 1 06219
Int. Cl.⁴ B01J 20/10
审定公告日 1989年8月23日

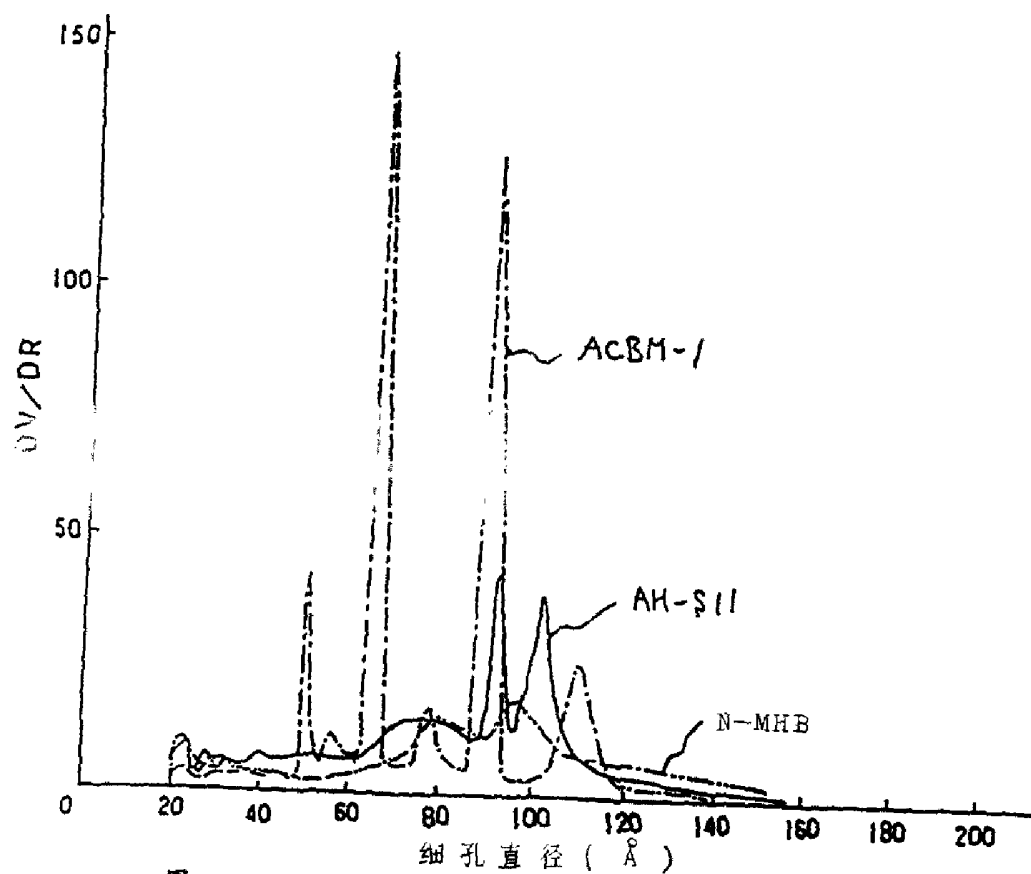


图 1

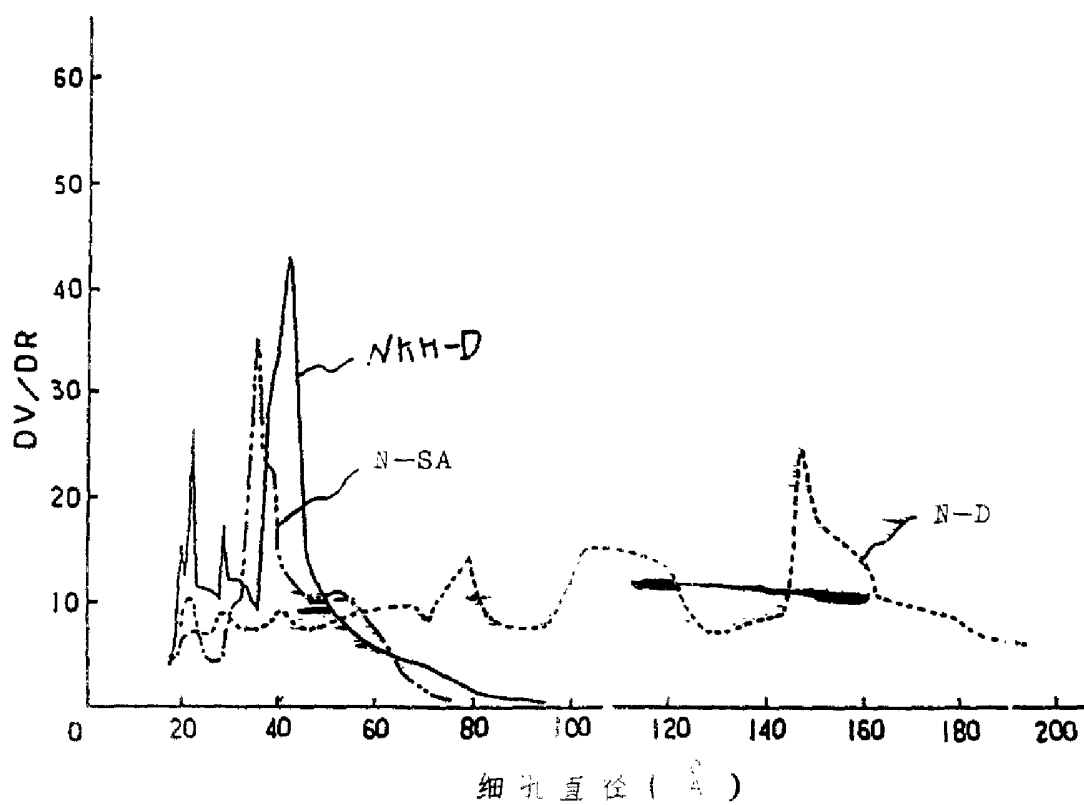


图 2