

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99809132.4

[43] 公开日 2001年9月5日

[11] 公开号 CN 1311713A

[22] 申请日 1999.6.8 [21] 申请号 99809132.4

[30] 优先权

[32] 1998.7.1 [33] US [31] 09/108,518

[86] 国际申请 PCT/US99/12866 1999.6.8

[87] 国际公布 WO00/01478 英 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.22

[71] 申请人 奇奥凯姆有限责任公司

地址 美国肯塔基

[72] 发明人 E·J·汝德 A·M·特斯布勒斯凯

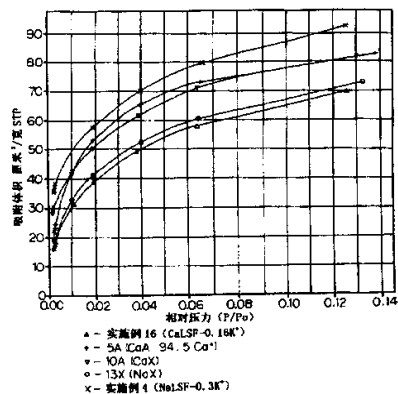
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 龙传红

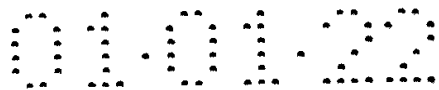
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 气体净化用分子筛吸附剂及其制备方法

[57] 摘要

一种用于净化含有水蒸汽和 CO₂ 的气体的分子筛吸附剂。吸附剂为钠型低氧化硅八面沸石和粘合剂的组合物,所述的八面沸石的残留钾离子含量小于约 8.0% (当量),有低含量的结晶和无定形混合物以及晶体尺寸通常在 1-4 微米范围内。一种制备吸附剂的方法,该法包括低氧化硅八面沸石合成、钠-钾离子交换、掺混和造粒的具体参数。





权 利 要 求 书

1. 一种用于气体净化的分子筛吸附剂，它含有氧化硅/氧化铝比为约 1.8 至 2.2 和残留钾离子含量小于约 8.0%(当量)的钠型低氧化硅八面沸石和粘合剂。

2. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中氧化硅/氧化铝比为约 2.0 至约 2.2。

3. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中氧化硅/氧化铝比为约 2.0 至约 2.1。

4. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中残留的钾离子含量小于约 2.5%(当量)。

5. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中残留的钾离子含量小于约 1.0%(当量)。

6. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中低氧化硅八面沸石为吸附剂的约 60 至约 85%，而粘合剂为吸附剂的约 15 至约 40%。

7. 根据权利要求 1 的分子筛吸附剂，其中低氧化硅八面沸石含有小于 10.0%(重量)A 型沸石、高氧化硅 X 型八面沸石和其他的结晶和无定形混合物。

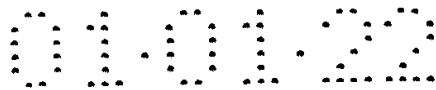
8. 根据权利要求 1 的吸附剂，其中低氧化硅八面沸石含有小于 2.0%(重量)A 型沸石、高氧化硅 X 型八面沸石和其他结晶和无定形混合物。

9. 根据权利要求 1 的吸附剂，其中低氧化硅八面沸石有不同晶体尺寸，其中至少约 80%八面沸石的晶体尺寸在约 1 至 4 微米范围内。

10. 根据权利要求 1 的吸附剂，其中低氧化硅八面沸石有不同晶体尺寸，其中至少约 80%八面沸石的晶体尺寸在约 1 至 3 微米范围内。

11. 根据权利要求 1 的吸附剂，其中低氧化硅八面沸石有不同晶体尺寸，其中至少约 80%八面沸石的晶体尺寸在约 1 至 2 微米范围内。

12. 根据权利要求 1 的吸附剂，其中粘合剂选自高岭土、膨润土、蒙脱土、硅镁土白土、氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐和水泥。



13. 根据权利要求 1 的吸附剂, 其中吸附剂中半径约 1000 至 10000 埃的大孔体积为至少约 0.4 厘米³/克。

14. 根据权利要求 1 的吸附剂, 其中吸附剂中半径为 1000 至 10000 埃的大孔体积为约 0.4 至约 0.5 厘米³/克。

15. 一种制备分子筛吸附剂的方法, 该法包括制备钠型低氧化硅八面沸石, 其中低氧化硅八面沸石的氧化硅/氧化铝比为约 1.8 至约 2.2 和残留的钾离子含量小于约 8.0%(当量); 将生成的产物与粘合剂掺混; 将掺混的产物制成成型的制品; 以及将该制品干燥和焙烧, 制成吸附剂产品。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中低氧化硅八面沸石通过铝酸钠、硅酸钠、氢氧化钠和氢氧化钾混合来制备, 其中用氧化物混合物表示的组分比在以下范围内:

SiO ₂ : Al ₂ O ₃	1.9 - 2.2
(Na ₂ O+K ₂ O): SiO ₂	3.0 - 3.4
H ₂ O: (Na ₂ O+K ₂ O)	15.5 - 17.5
Na ₂ O: (Na ₂ O+K ₂ O)	0.72 - 0.78

17. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括将基于反应产物最后重量的约 0.6 至约 1.5% 的蒙脱土粉末与制备的低氧化硅八面沸石混合。

18. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括用氯化钠溶液离子交换制备的钠型低氧化硅八面沸石。

19. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括用含有氯化钠和氢氧化钠的溶液离子交换制备的钠型低氧化硅八面沸石。

20. 根据权利要求 18 的方法, 其中将钠型低氧化硅八面沸石离子交换约 1 至约 3 次。

21. 根据权利要求 18 的方法, 其中将钠型低氧化硅八面沸石在约 60 至约 85℃ 下离子交换。

22. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括将制备的钠型低氧化硅八面沸石和粘合剂与胶溶剂掺混。

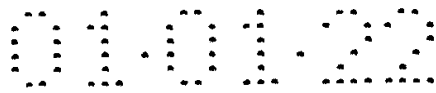
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中还包括用成孔添加物处理制备的钠型低氧化硅八面沸石和粘合剂。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其中成孔添加物选自合成材料和天然材料, 包括无机酸、聚亚烷基二醇、聚丙烯酰胺、聚羧酸酯、淀粉、糖蜜和木素。

25. 根据权利要求 23 的方法, 其中按吸附剂产品的总重计, 胶溶剂和成孔添加物为吸附剂产品的约 0.5 至约 2.0%。

26. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括将低氧化硅八面沸石与胶溶剂掺混。

27. 根据权利要求 15 的方法, 其中还包括将粘合剂与胶溶剂掺混。



说 明 书

气体净化用分子筛吸附剂及其制备方法

技术范围

本发明涉及一种用于从气体中除去水和二氧化碳的新型吸附剂；更具体地说，本发明涉及一种用于空气、氮气、氢气和天然气净化的吸附剂。本发明还涉及一种制备这种吸附剂的方法。

背景技术

由于二氧化碳在低温下能冻结以及与水汽生成水合物，所以在许多商业气体应用中，它是一种不希望的杂质。固体或固体颗粒物的生成使气体加工、操作、运输和贮存十分困难，甚至不可能。例如，用于空气分离生产氧气和氮气的深冷装置实际上需要在分离以前从空气中完全除去二氧化碳(1ppm 或更低)和水蒸汽。炼油厂对氢污染的气流中存在的二氧化碳和水分的数量有类似的要求。对合成氨工厂的氮气纯度以及气体加工厂在乙烷和氨回收和/或天然气液化以前对二氧化碳含量和天然气露点有类似的要求。此外，石油化工厂必需除去单体：乙烯、丙烯、丁烯等中的二氧化碳和水，以防止聚合催化剂中毒和聚合物性能变差。

由于高的性能和相对低的投资和操作费用，二氧化碳和水蒸汽的吸附是从气流中除去这些化合物的最常用方法。两种吸附技术通常用于商业气体制造：变温吸附(TSA)和变压吸附(PSA)。两种吸附方法的效率由吸附剂的性能决定。二氧化碳的高吸附量是该吸附剂最重要的性能，特别是在很低的分压下。

已研制了几种类型的 CO₂ 吸附剂来满足工业需要。因为一般功能的吸附剂例如氧化铝、硅胶和活性炭对 CO₂ 没有很高的吸附容量，所以制备了更复杂的吸附剂。

US3865924(Gidaspow)公开了一种 CO₂ 吸附剂，它为活性氧化铝和碱金属碳酸盐的机械混合物。US4433981(Slaugh)公开了一种用碱金属氧化物或碱土金属氧化物或可焙烧分解的盐浸渍氧化铝制备的吸附剂。

US4493715 (Hogan)公开了一种从烯烃中除去 CO_2 的吸附剂，它为负载在活性氧化铝上的碱金属氧化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐等。

所有这样的吸附剂都利用化学吸附或可逆的化学反应使 CO_2 结合成金属碳酸盐或碳酸氢盐。由于活性组分的烧结倾向，这些吸附剂的主要缺点是操作可靠性差和寿命短。其次，在大部分吸附剂上，水达到临界吸附点以前的时间比 CO_2 达到临界吸附点以前的时间要短。这样就需要使用辅助的干燥床层。

在 PSA 型装置中还不能使用含碱的吸附剂，因为它们与 CO_2 生成在减压下不能再生的化合物。

用于气体脱水和 CO_2 回收技术的最新方法使用分子筛，天然沸石和合成沸石。已知知道合成 A 型沸石和 X 型沸石是 CO_2 和水的有效吸附剂。例如，US3981698 (Leppard)、4039620 (Netteland)、4711645 (Kumar)、4986835 (Uno) 和 5156657 (Ravi) 提出使用标准的 5A、10A 和 13X 分子筛作为 CO_2 吸附剂。这些分子筛通过物理吸附来吸收 CO_2 ，并可在常温下再生。但是，它们对 CO_2 没有足够的吸附容量。因此，这样的吸附剂不能提供彻底的气体净化，需要更大的装载体积以及常常需要在送入沸石床层以前使用辅助吸附剂床层来降低水和 CO_2 的浓度。

为了提高 CO_2 的吸附容量，已提出几种基于各种阳离子变换型 X 型分子筛和其他结晶结构物的吸附剂。例如，US3885927 (Sherman) 公开一种钡阳离子型 X 型沸石，其中 90 - 95% 的 Na^+ 离子被 Ba^{2+} 离子取代。US4477267 (Reiss) 利用一种含 CaX 沸石的吸附剂来进行氢气净化。为了除去 CO_2 ，US4775396 (Rastelli) 公开了使用锌、稀土金属、质子和铵阳离子交换型合成八面沸石，其 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 2 - 100。US5587003 (Bulow) 公开了使用天然的或合成的斜发沸石，它含有第 1A、2A、3A、3B 族、镧系金属及其混合物作为可交换的阳离子。

所有这些分子筛吸附剂的特征是，在要吸附的混合物的中等分压和高分压下， CO_2 的吸附容量都增大。但是，它们在低的 CO_2 分压 (<5 七) 和室温下的吸附容量不足以得到所需气体的纯度。此外，由于在 CO_2 临界吸附点以前的时间相对短，这些吸附剂的水吸附容量看来仅为潜在容量的 10

- 15%。这样就降低了吸附剂在 TSA 和 PSA 空气预净化装置这样的应用中的性能，在这一应用场合下 CO₂ 进口吸附量是很低的。在这样的应用中使用上述的吸附剂需要将气体冷冻到约 5℃ 以下的温度。这又使操作费用和投资大幅增加。

US5531808 (Ojo) 公开了用于 CO₂ 吸附的含有硅铝比为 1.0 - 1.15 的 X 型沸石的吸附剂。X 型沸石吸附剂含有第 1A、2A、3A、3B 族、镧系及其混合物的离子。它未指出 X 型沸石结晶结构物中各种阳离子的任何重要的定量关系，这一关系是在低分压和室温下提供高的 CO₂ 吸附容量需要的。也未公开结晶纯度和晶体大小的优选范围。也未公开为提供 CO₂ 吸附的适合动力学和动态特性所需的吸附剂大孔性范围。

在 Kuhl 的“低氧化硅八面沸石的晶化”，沸石，第 7 卷，第 451 页 (1987) 中描述了一种制备氧化硅/氧化铝比约 2.0 的低氧化硅八面沸石 (LSF) 的方法。Kuhl 指出，为了制得有相对低氧化硅含量的八面沸石晶体，钠和钾阳离子应同时存在。所述的晶化方法包括制备加有氢氧化钠和氢氧化钾的铝酸钠水溶液，将该溶液与硅酸钠混合，使凝胶混合物老化以及过滤和洗涤晶化产物。Kuhl 还描述了产物晶化需要的特定的反应试剂比、温度和保留时间。但是，并未规定得到一定的八面沸石晶体尺寸和低含量不同类型混合晶体的最后产物的晶化参数的范围。Kuhl 也未描述为了制得低残留钾离子含量的 LSF 的钠 - 钾离子交换步骤。

许多其他的专利公开了有高吸附容量、特别是从气体中除去 CO₂ 有高吸附容量的分子筛吸附剂。例如，US2882244 (Milton) 公开了用于 CO₂ 吸附的各种结晶硅铝酸盐。US3078639 (Milton) 公开了一种用于从气体流中吸附 CO₂ 的 X 型沸石。英国专利 1508928 (Mobil Oil) 和 1051621 (Furtig 等) 公开了氧化硅/氧化铝比为 1.8 - 2.2 的八面沸石型沸石。

虽然这些产品都已用于从气体流中吸附 CO₂ 和水，但是得到改进的吸附剂仍是重要的。此外，虽然已发现低氧化硅八面沸石适用于从气体流中吸附 CO₂ 和水，但是没有早期产品的各种限制的有高吸附容量的更新的低氧化硅八面沸石是有用的。

因此，本发明的一个方面是提供一种对 CO₂ 和水蒸汽有高吸附容量的

吸附剂。

本发明的另一方面是提供一种在常温和低分压下吸附 CO₂ 的吸附剂。

本发明的另一方面是提供这样一种吸体气体流中 CO₂ 的吸附剂，当使用它时可使操作费用和投资下降。

本发明的另一方面是提供一种用于变温吸附法和变压吸附法和两种方法的结合对 CO₂ 和水蒸汽有改进的吸附动力学和动态特性的吸附剂。

本发明的另一方面是提供一种生产 CO₂ 含量小于 1ppm 的气体流的 CO₂ 吸附剂。

本发明的另一方面是提供一种用于 CO₂ 的低氧化硅八面沸石吸附剂的方法。

从本发明优选的实施方案的上述描述，本发明的这些方面和另外一些方面是显而易见的。

发明概述

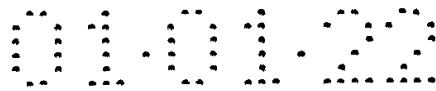
本发明为这样一种用于从气体流中吸附 CO₂ 和优选水蒸汽的吸附剂，其中所述吸附剂在低分压和常温下有高的吸附容量。该吸附剂为钠型低氧化硅八面沸石，其中氧化硅/氧化铝比为约 1.8:1 至约 2.2:1、优选约 2.0:1 至约 2.1:1，以及其中在低氧化硅八面沸石中存在的钾离子含量小于可交换阳离子的约 8.0%、优选小于约 2.5%、最优选小于约 1.0%(当量)。优选的是，在半径约 1000 至约 10000 埃范围内的大孔的体积大于约 0.4、优选约 0.4 至约 0.6、最优选约 0.4 至约 0.5 厘米³/克。

本发明还以这样一种生产吸附剂产品的方法为特点，该法包括制备钠型低氧化硅八面沸石，其中低氧化硅八面沸石的氧化硅/氧化铝比为约 1.8:1 至约 2.2:1，而残留的钾离子含量小于约 8.0%(当量)；将生成的产物与粘合剂掺混；将掺混的产物制成成型的制品；以及将该制品干燥和焙烧，得到吸附剂产品。

附图简介

图 1 表示有不同残留钾阳离子百分数的低氧化硅八面沸石的 CO₂ 吸附等温线。

图 2 比较了包括本发明(实施例 4)吸附剂和其他吸附剂在内的各种吸



附剂的 CO_2 的吸附，其他吸附剂包括 5A 分子筛 ($\text{CaA} - 94.5\%\text{Ca}^+$)、10A 分子筛 (CaX)、13X 分子筛 (NaX) 和实施例 16 表示的钾离子含量为 0.16% 的钙型低氧化硅八面沸石。

发明详述

已经知道使用低氧化硅八面沸石来从气体流中吸附 CO_2 和水蒸汽。也已知，钠阳离子被更大尺寸的其他金属离子的取代会使高氧化硅含量的标准八面沸石的吸附容量提高。例如，已知氧化硅/氧化铝比大于 2.3:1 的钙型 X 型八面沸石的特点是，相同的钠型八面沸石有更高的 CO_2 吸附容量。

通常，生产钠：钾比为约 2-3:8-7 的低氧化硅八面沸石晶体。令人吃惊地发现，通过用钠取代基本上所有的钾离子，低氧化硅八面沸石的 CO_2 吸附容量比有传统钠：钾离子比的传统低氧化硅八面沸石有显著提高。还令人吃惊地发现，在低氧化硅八面沸石晶体结构中存在的钾离子越少和存在的钠离子越多，生成的吸附剂对 CO_2 的吸附容量就越高。

以前，Kuhl 已发现，低氧化硅八面沸石的晶化通常伴随生成高氧化硅八面沸石、A 型沸石、P 型沸石、方钠石和其他结晶的和无定形的混合物。已经发现，为了使吸附剂有高的吸附容量，通常在低氧化硅八面沸石中存在的杂质应尽可能多地降低。因此，优选的是，用作吸附剂的低氧化硅八面沸石含有至少约 90% (重量)、优选至少约 95% (重量)、最优选至少约 98% (重量) 的低氧化硅八面沸石。

此外，还发现，为了提高高钠低氧化硅八面沸石的吸附容量，至少约 80% (重量) 的低氧化硅八面沸石的晶体尺寸为约 1-4、优选 1-3、最优选 1-2 微米。

还发现，半径为约 1000 至 10000 埃的大孔的体积应大于约 0.4、优选约 0.4 至约 0.6、最优选约 0.4 至约 0.5 厘米³/克。

如果满足高钠低氧化硅八面沸石的这些标准，那么吸附剂在动态条件下的吸附容量增加。在不利用高钠低氧化硅八面沸石的这些优选的实施方案的情况下， CO_2 在分子筛吸附剂上的流动吸附被吸附剂颗粒内的传质限制。因此，为了使 CO_2 分子从吸附剂颗粒的外表面到晶体的外表面

更快扩散，需要大的大孔体积。而且，小尺寸的沸石晶体使微晶体内的表面扩散的阻力减小。

此外，本发明吸附剂的高 CO₂ 吸附容量也使吸附剂的水吸附容量比传统的 CO₂ 吸附剂提高 40 - 50%。

通常，通过制备按氧化物混合物表示的比例在以下范围内的铝酸钠、硅酸钠和氢氧化钠和氢氧化钾的水溶液来制得高钠低氧化硅八面沸石：

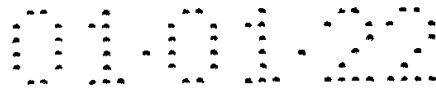
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	1.9 - 2.2
(Na ₂ O+K ₂ O):SiO ₂	3.0 - 3.4
H ₂ O:(Na ₂ O+K ₂ O)	15.5 - 17.5
Na ₂ O:(Na ₂ O+K ₂ O)	0.72 - 0.78

在 2 - 10 小时反应过程中，应将反应混合物保持在约 85 至 95℃ 下。另外，为了得到低氧化硅八面沸石微晶的窄分布，以致它的尺寸在约 1 至 4、优选 1 - 3、最优选 1 - 2 微米范围内，应在约 15 至 30 分钟以后在剧烈搅拌下将粒度为 0.4 - 0.8 微米和数量为 0.6 - 1.5% (重量) 的蒙脱土亚微米细粉例如 Rym® Kill 10 MB 送入反应混合物中。然后将组合物搅拌至少约 2 小时，并在搅拌过程中保持在约 85 至 95℃ 下。从反应溶液中过滤出生成的晶体。然后用去离子水洗涤从这一反应中得到的晶体，使晶体的 pH 值保持在约 10.5 至约 11。

一旦制得这些晶体，就必需将低氧化硅八面沸石的钾离子含量降到小于约 8%、优选小于 2.5%、最优选约 1.0%。

有几种方法可用来生产这类高钠低氧化硅八面沸石。例如，可在 1 - 3 段氯化钠溶液进料的带式过滤机上进行粉末交换。在每一段中应升高氯化钠溶液的浓度，以致在第一段过程中溶液中的钠与沸石中的钾的当量比达到 1.5，在第二段过程中达到 2.2，而在第三段过程中达到 3.0。

在另一供选择的方法中，经焙烧的钠/钾，低氧化硅八面沸石小球可在柱中在约 60 至 85℃ 下用氯化钠溶液 (10 - 15% (重量)) 或优选用氯化钠 + 氢氧化钠溶液 (7 - 10% (重量) NaCl + 3 - 5% (重量) NaOH) 离子交换。在另一过程中，经离子交换的产物用去离子水洗涤，以便除去过量的钠离子。这两种过程得到钾含量小于约 8.0%、优选小于约 2.5%、最优选小于约



1.0%(当量)的吸附剂。

然后将制得的高钠低氧化硅八面沸石粉末与粘合剂混合，制得最后的吸附剂产品。粘合剂可选自矿物材料或合成材料，例如白土(高岭土、膨润土、蒙脱土、硅镁土或其他白土材料)、氧化硅、氧化铝、水合氧化铝(拟薄水铝石)、三水合氧化铝、铝硅酸盐、水泥或其他材料。粘合剂为最后的吸附剂的约 15 至 40%(重量)。然后将混合物与 18 - 35%(重量)的水一起捏合形成糊状物，然后将它凝结成有传统形状的成型制品。

在一优选的实施方案中，将最后的吸附剂产品的约 0.5 至约 2.0(重量)数量的胶溶剂和/或成孔组分与分子筛产物和/或粘合剂一起凝结，得到所需的大孔体积。这样的添加物通常包括无机酸、表面活性剂和增塑剂，例如聚亚烷基二醇、聚丙烯酰胺、聚碳酸酯，天然有机产品，例如淀粉、糖蜜、木素或其他有关材料。这一加入以后，将成形的产物固化、干燥，并在约 550 至约 650℃ 下焙烧。

使用上述方法生产的高钠低氧化硅八面沸石颗粒得到这样一产品，这一产品特别适用于从气流中吸附 CO₂ 和水蒸汽。可用于这类高钠低氧化硅八面沸石晶体的优选气流类型包括空气、氮气、氢气、天然气、个别的烃类和单体，例如乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯和其他气体体系。

令人吃惊地发现，钾含量小于约 2.5%(当量)的高钠低氧化硅八面沸石当用于传统的空气预净化过程中，它使气流中的 CO₂ 含量通常下降到 0.3 至约 0.5ppm，它在相同长度的吸附剂床座上比钠含量为约 62 至约 90%(当量)的低氧化硅八面沸石得到的要低得多。这些传统的低氧化硅八面沸石使 CO₂ 含量仅下降到约 2ppm。同时，高钠低氧化硅八面沸石对水的动态吸附容量也从约 1.5%(重量)提高到约 3.5%(重量)。所以，令人吃惊地发现，钾含量小于约 8.0、优选小于 2.5、最优选小于约 1.0%(当量)的低氧化硅八面沸石在传统的气体流操作中对 CO₂ 和水蒸汽的吸附是十分有效的。

为了说明本发明及其优点，提供以下的实施例。应当理解，这些实施例是说明性的，对本发明没有任何限制。

实施例 1

将 $\text{Na}_2\text{O}:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 摩尔比为 0.75 的 16.8 升氢氧化钠和 8.9 升氢氧化钾加到 20 升铝酸钠溶液中, 以致 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 1.62。将该溶液与 16.5 升硅酸钠溶液按这样的定量关系混合, 以便使氧化硅/氧化铝比为 2.0, 其中水对碱金属氧化物的摩尔和的比为 16.4。将制得的凝胶混合物老化 1 小时, 然后在 92°C 下晶化 4 小时。热处理 18 分钟以后, 将其数量等于最后产物重 0.6% 的蒙脱土细粉 (Rym® Kill 10 MB, 粒度为 0.4 - 0.8 微米) 加入。将生成的晶体过滤, 用去离子水洗涤, 使生成的产物的 pH 值降到约 10.6。

分析产物, 发现含有 98% 纯度的低氧化硅八面沸石晶体 (X-射线分析)。在电子显微镜下分析产物的晶体尺寸为 1-3 微米。产物的钾离子含量为约 26% (当量)。制成糊状物, 然后在 110°C 下干燥 3 小时。

将 8 公斤这一干燥的粉末与 2.0 公斤硅镁土 Minugel 400 混合, 加水, 并用 plant plate 造粒机制成直径约 1.6 毫米的小球。然后将小球在 110°C 下干燥 2 小时, 先在 250°C 下焙烧 2 小时, 然后在 350°C 下焙烧 2 小时和在 600°C 下焙烧 1 小时。

实施例 2(本发明)

在室温下, 用 16 升 1.5N 氯化钠溶液处理由实施例 1 得到的 4.0 公斤钠/钾型低氧化硅八面沸石小球。用 80 升去离子水洗涤产物, 然后再用 8 升 2.2N 氯化钠溶液处理。然后用去离子水洗涤产物, 除去氯离子, 一直到用 0.028N 硝酸银溶液测量无氯离子为止。然后重复实施例 1 有关吸附剂干燥和焙烧的操作步骤。生成产物的元素分析表明有 7.5% (当量) 残留的钾离子含量。用感应耦合等离子体原子发射光谱进行分析。

实施例 3(本发明)

在离子交换条件下, 用 8 升 3.0N 氯化钠溶液在室温下处理由实施例 2 得到的 2.3 公斤小球。如在实施例 2 中所述的那样, 用去离子水洗涤产物。然后重复实施例 1 有关干燥和焙烧的操作步骤。分析由这一交换操作得到的产物, 测定到钾含量为 2.4% (当量)。

实施例 4(本发明)

在 80℃ 下，用 2 升 3.0N 氯化钠溶液处理实施例 3 制备的 1.0 公斤小球。重复实施例 2 有关吸附剂洗涤、干燥和焙烧的操作步骤。在吸附剂中钾离子的残留含量为 0.3%(当量)。

实施例 5(吸附平衡试验)

将实施例 1-4 的样品进行 CO₂ 吸附平衡试验。用吸附容量单元 Micromeritics ASAP 2010 在 25℃ 下测量吸附等温线。预先将样品在 400℃ 下活化 2 小时。CO₂ 分压在 1-100 毛范围内变化。

得到结果示于图 1。

由图 1 显而易见，低氧化硅八面沸石中的钾离子残留含量对这些吸附剂中每一种对 CO₂ 的吸附能力都有显著影响。该图表明，存在的钾离子越少，在整个分压范围内对 CO₂ 的平衡吸附容量就越高。该图还证实，只有钾含量小于约 8.0%(当量)的吸附剂在室温和低分压(1-10 毛)下才有满意的吸附容量。本发明的吸附剂(实施例 2-4)显示出超过 US 5531808 的吸附剂(实施例 1)的吸附容量，后者含有可比数量的碱金属离子：钠和钾。

实施例 6(对比例)

重复实施例 1 有关低氧化硅八面沸石合成的操作步骤，其中有一改变。这样使用氢氧化钠和氢氧化钾溶液，以致最后的 Na₂O:(Na₂O+K₂O) 为 0.72。生成的产物含有 86% 的低氧化硅八面沸石，用 X-射线衍射分析。产物的 XRD 和化学分析表明有大量(~12%)的高氧化硅八面沸石和 A 型沸石。然后用氯化钠溶液象实施例 3 中描述的那样将这一步骤制得的粉末交换 3 次。在交换产物中的钾含量为 2.2%(当量)。重复实施例 1 有关产物与硅镁土粘合剂混合制成小球的操作步骤。

实施例 7(吸附平衡试验)

在分压为 2、5、8 和 15 毛下，进行实施例 3 和 6 的吸附剂样品的 CO₂ 吸附试验。在这一过程中，使用实施例 5 的试验步骤。结果列入表 1。

表 1

实施例	LSF 纯度 %	吸附体积, 厘米 ³ /克			
		分压, 毛			
		2.0	8.0	15.0	30.0
3	98	32.6	44.8	51.3	61.4
6	86	26.5	41.8	50.2	61.6

象在实施例 7 中那样, 本发明的吸附剂(有高纯度的低氧化硅八面沸石, 98%) 在低 CO₂ 分压下(2-8 毛), 比较低 LSF 纯度的吸附剂有更高的吸附容量。

实施例 8(对比例)

重复实施例 1 的低氧化硅八面沸石合成的操作步骤, 不同的是, 不将蒙脱土粉末加到凝胶的晶化混合物中。如此制备的吸附剂含有 4-6 微米大小的低氧化硅八面沸石晶体。用实施例 3 所述的相同步骤, 用 NaCl 溶液离子交换用 20% 硅镁土生产的小球。

实施例 9(动态吸附容量试验)

使用有 100 厘米³/克吸附剂床层体积的管式吸附器在 25℃ 下在空气净化中测试实施例 3 和 8 的吸附剂的动态吸附。将相对湿度为 6% 和含有 340ppm CO₂ 的空气以线速 0.1 米/秒通过吸附装置。假设临界吸附点: 水 0.1ppm, CO₂ 1ppm。所有的测量一直进行到第一个组分达到临界吸附点。因此, 考虑到 CO₂ 出现临界吸附点以前的时间来决定水的吸附容量。

试验样品的水和 CO₂ 动态吸附容量的结果列入表 2。

表 2

实施例	晶体尺寸, 微米	钾含量 %(当量)	动态吸体容量, %(重量)	
			水	CO ₂
3	1-3	2.4	3.30	0.66
8	4-6	2.2	2.84	0.54

正如在实施例 9 中，本发明晶体尺寸主要为 1-3 微米的吸附剂(其他特性类似)比传统的 4-6 微米晶体尺寸的吸附剂对回收的两种杂质有高得多的动态吸附容量。

实施例 10(对比例)

如实施例 2 和 8 中描述的那样，用 2.2N 和 3.0N NaCl 溶液交换 4 公斤实施例 1 的低氧化硅八面沸石。1 小时内将生成的 0.8 公斤残留 K⁺ 离子含量为 2.5%(当量)的产物加到螺旋蒸煮器中的 0.2 公斤硅镁土 Minugel 400 中。将制得的均匀掺混物与 280 毫升水混合，然后将生成的糊状物通过喷丝头挤条成直径为 1.6 毫米的挤条物。将挤条物在室温下固化 24 小时，然后在 110℃ 下干燥 1 小时。在 250、350 和 600℃ 下分别焙烧 1 小时。

生成的产物的大孔(1000 - 10000 埃)体积为 0.34 厘米³/克，按压汞孔隙率评定法。

实施例 11(本发明)

重复实施例 10 的操作步骤，不同的是，将低氧化硅八面沸石-硅镁土掺混物与 220 毫升 5%聚丙烯酰胺 1500 水溶液混合。重复实施例 10 的挤条、挤条物干燥和焙烧的步骤。

生成的产物的大孔体积(1000 - 10000 埃)为 0.43 厘米³/克。

实施例 12 和 13(对比例)

将实施例 10 得到的低钾低氧化硅八面沸石粉末与 20%(重量)高岭土 Spersse 100(实施例 12)和 20%(重量)活性氧化铝粘合剂(实施例 13)一起通过喷丝头(直径 1.6 毫米)挤条。预先用粘合剂含量的 15%聚-(2-羧乙基)丙烯酸酯 170 胶溶粘合剂。其余的挤条、挤条物干燥和焙烧与实施例 10 中描述的相同。

生成的吸附剂的大孔体积(1000 - 10000 埃):

实施例 12 0.39 厘米³/克

实施例 13 0.36 厘米³/克

实施例 14(本发明)

由 Porocel 提供的其表面积为 270 米²/克和中值粒度为 6 微米的活

性氧化铝 AP-22 用作粘合剂。0.2 公斤粘合剂用 1%聚羧酸铵 40 处理，并加到 0.8 公斤实施例 10 的低钾低氧化硅八面沸石粉末中。按实施例 10 相同的方式将掺混物挤条、干燥和焙烧。

生成的产物的大孔体积为 0.47 厘米³/克。

实施例 15(平衡吸附容量试验和动态吸附容量试验)

将实施例 10-14 的吸附剂进行平衡吸附容量测试和动态吸附容量测试。用实施例 5 中描述的仪器和方法，在 25℃和 CO₂分压 1.8 毛下测量 CO₂平衡吸附值。用实施例 9 的测试步骤测量水和 CO₂动态吸附容量。

结果列入表 3。

表 3

实施例	大孔体积 厘米 ³ /克	吸附容量				
		平衡		动态		
		CO ₂		水	CO ₂	
		毫摩尔/克	%(重量)	%(重量)	厘米 ³ /克	%(重量)
10	0.34	1.33	5.9	2.48	2.47	0.49
11	0.43	1.29	5.7	3.42	3.42	0.68
12	0.39	1.34	5.9	3.09	3.07	0.61
13	0.36	1.32	5.8	3.16	2.66	0.53
14	0.47	1.34	5.9	3.48	3.65	0.72

表 3 表明，不管粘合剂的类型和化学组成如何，吸附剂的动态吸附容量都受它的大孔性控制。大孔体积越大，对 CO₂ 吸附的动态吸附容量越高。由于 CO₂ 吸附容量高，所以在 CO₂ 达到临界吸附点以前，吸附剂能吸附大量水蒸汽。这就使水的动态吸附容量提高到潜在值的 40-50%。

显然，本发明的吸附剂效率比现有技术的吸附剂性能高 45%。与现有技术相比，本发明的吸附剂可独立用于 PSA 和 TSA，而不需要辅助的干燥剂床层。

实施例 16(对比例)

这一实施例比较了钙交换的钠型 LSF 吸附剂和本发明的吸附剂。US5531808 中提出专利权要求的 2A 族型低氧化硅八面沸石的 CO₂ 吸附能力与本发明的吸附剂比较。

用 5 升 1N 氯化钙溶液在室温下交换 0.5 公斤残钾离子为 0.3% 的实施例 4 的钠型低氧化硅八面沸石小球。ICP 分析表明，最后的产物含有 65%Ca²⁺、35%Na⁺和 0.16%K⁺。

实施例 17(等温吸附试验)

实施例 16 的吸附剂以及其他传统的吸附剂标准 5A 分子筛 (US3981698)、10A 分子筛 (US4986835) 和 13X 分子筛 (US5156657) 进行 CO₂ 吸附平衡试验。本发明实施例 4 的吸附剂也进行试验。用实施例 5 的仪器和步骤测量吸附等温线。

得到的结果示于图 2。

从图 2 可清楚看出，本发明的吸附剂显示出超过现有技术吸附剂的 CO₂ 吸附容量。这一改进表现在包括很低压力在内的整个 CO₂ 分压范围。结果还表明，低氧化硅八面沸石结构中的钠阳离子被更大的钙阳离子取代使吸附容量显著下降。

实施例 18(动态吸附容量试验)

在空气净化中测试实施例 14 和 16 的吸附剂以及现有技术吸附剂：5A、10A 和 13X 分子筛对水和 CO₂ 的吸附。使用实施例 9 的技术和方法。结果列入表 4。

表 4

实施例	分子筛	动态吸附容量, %	
		水	CO ₂
14	NaLSF (0.3%K ⁺)	3.48	0.72
16	GaLSF (65% Ca ²⁺)	1.52	0.39
	5A (94.8% Ca ²⁺)	2.40	0.46
	10A (CaX)	1.64	0.41
	13X (NaX)	1.43	0.37

与以前的吸附剂相比，本发明的吸附剂在空气净化的动态过程有更好的性能。它们对水蒸汽和 CO_2 的吸附容量超过传统的吸附剂的吸附容量 1.7-2.0 倍。如在实施例 15 中一样，表 4 的结果证实，在不使用辅助干燥剂床层的情况下，本发明的吸附剂有可靠的彻底的气体净化。这就为在商业 PSA 和 TSA 气体净化装置中使用本发明的吸附剂大幅度降低投资和操作费用提供了机会。

因此，本发明提供了一种可用于 TSA 和/或 PSA 净化装置来提高商业性能的十分有效、可靠和简单的 CO_2 和水蒸汽吸附剂。该吸附剂可用于新装置或现存装置。此外，高钠低氧化硅八面沸石与很低残留钾离子含量的组合有许多优点：

- (1) 它为气体净化提供了高水平的 CO_2 和水蒸汽吸附；
- (2) 它能在室温和低 CO_2 分压下有效地吸附 CO_2 ，从而在空气预净化和无机气体制造中降低投资和操作费用；
- (3) 为变压吸附和变温吸附过程提供了满意的动态特性；
- (4) 它使气体净化装置在一个床层中，不需要使用辅助干燥剂，例如硅胶、活性氧化铝、3A 分子筛、5A 分子筛等；
- (5) 它为吸附剂的制备和制造提供了可靠的和有效的技术。

可将吸附剂制成球形物、小球形物、圆柱形物、挤条物、小丸物、颗粒物、环状物、多瓣物、蜂窝状物或整体形状。

虽然已就各种优选的实施方案描述了本发明，但不应把它们作为本发明范围的限制。在不违背本发明的实质的情况下可作出许多其他的变通方案、改进、替代和改变。

说明书附图

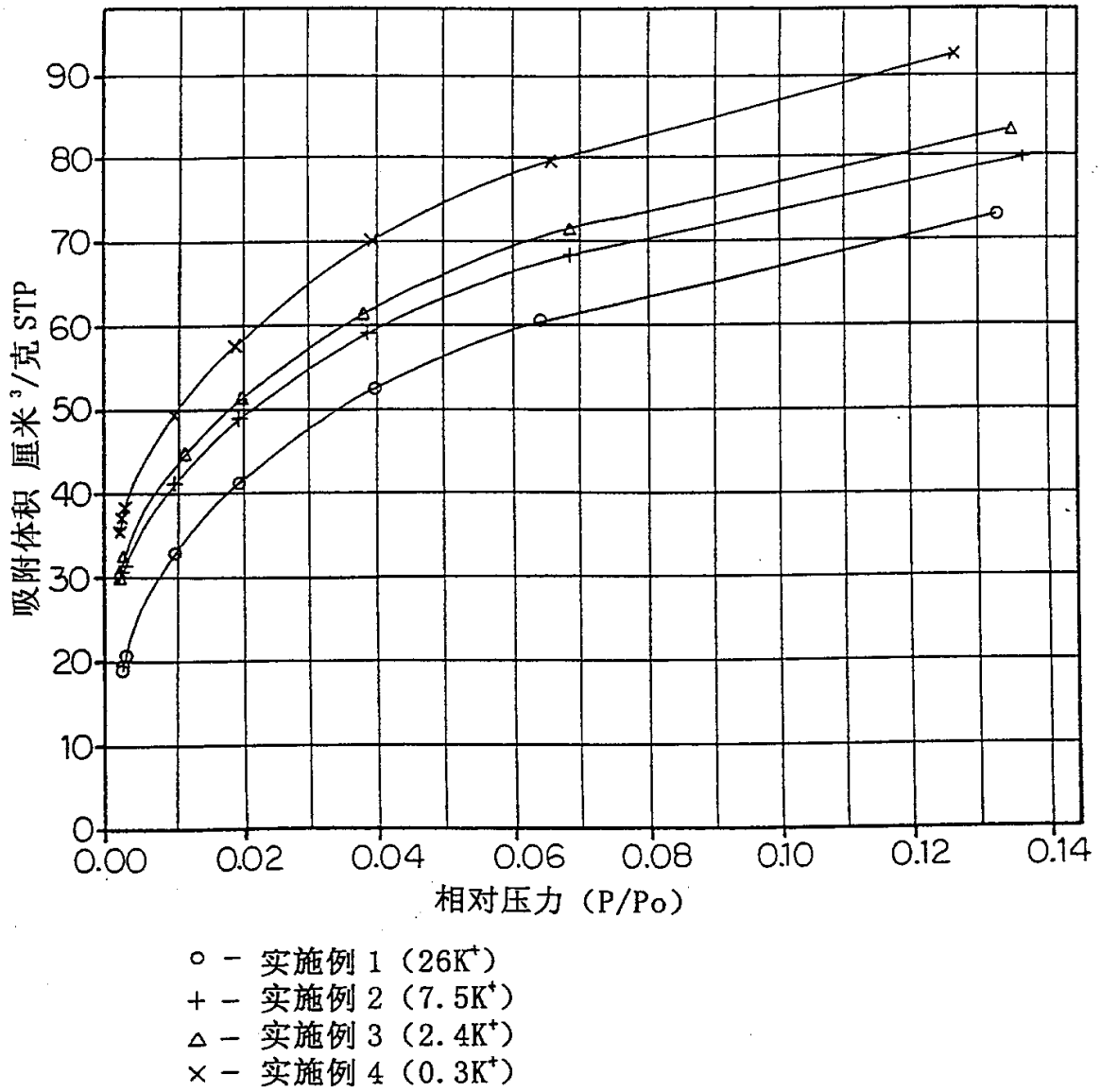


图 1

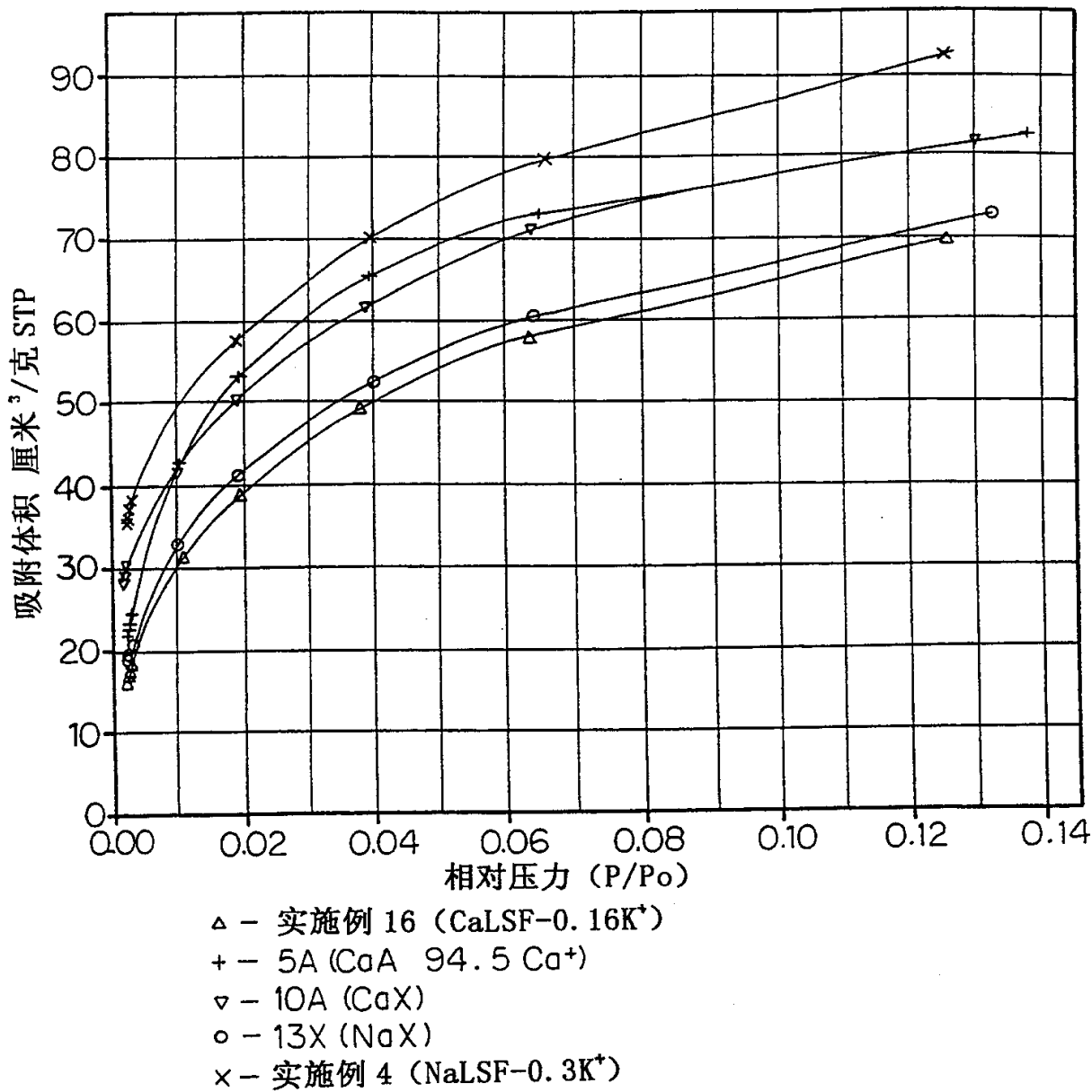


图 2