

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910074031.0

[51] Int. Cl.

*B01J 20/18 (2006.01)*

*B01J 20/30 (2006.01)*

*B01D 53/02 (2006.01)*

*C01B 31/20 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年9月30日

[11] 公开号 CN 101543761A

[22] 申请日 2009.3.25

[21] 申请号 200910074031.0

[71] 申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

[72] 发明人 马静红 王云飞 崔杏雨 李瑞丰

[74] 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司

代理人 庞建英

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法

[57] 摘要

一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法属于无机材料和吸附剂制备领域。其特征是一种以碳酸钠和氢氧化钠的混合稀碱溶液对13X沸石进行处理以提高其对CO<sub>2</sub>吸附容量的方法。具体方法步骤是：首先配制碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液，其中溶液的pH值由氢氧化钠的浓度和加入量进行调节，然后将粉状的或含有粘结剂的型体13X沸石放入该混合溶液中，进行加热处理。经处理的13X沸石较未处理的沸石的相对结晶度和比表面积增加，从而提高了13X沸石CO<sub>2</sub>吸附量。该方法简单易行，耗费低廉，可应用于CO<sub>2</sub>的分离回收和净化。

1、一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法，其特征在于是一种以碳酸钠和氢氧化钠的混合稀碱溶液对粉状的或含有粘结剂的型体 13X 沸石进行处理，其中混合溶液的 pH 值由氢氧化钠的浓度和加入量进行调节，通过提高 13X 沸石的结晶度和比表面积，提高 13X 沸石对 CO<sub>2</sub> 的吸附量的方法，具体操作步骤为：配制 0.5-1.0mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.2-0.6mol/L 的 NaOH 溶液，取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液，加入 NaOH 溶液调节 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 混合溶液的 pH 值至 11.5-13.8；按液固比 3-40ml/g 加 13X 沸石样品到该 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液中，在不断搅拌下，加热至 70-100℃，保持 3-10 小时，冷却，将液体倒出，再次加入新鲜的与前面相同 pH 值并等量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液，在相同条件下对 13X 沸石再次处理，然后，固液分离，在 70-90℃ 下用水洗涤沸石样品，100-120℃ 干燥。

2、按照权利要求 1 所述的一种提高 13X 沸石 CO<sub>2</sub> 吸附量的方法，其特征在于所述的沸石 13X 是 Si/Al 比为 1.15-1.30 的粉状 13X 沸石或是由该 13X 沸石粉加入 15-25% 高岭土或凹凸棒粘结剂形成的型体 13X 沸石，对于粉状 13X 沸石，其 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 处理液的优选 pH 值范围为 11.5-13.2；对于包含有粘结剂的型体 13X 沸石，其 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 处理液的优选 pH 值范围为 13.0-13.8。

## 一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法

### 技术领域

本发明一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法，属于无机材料和吸附剂制备领域。具体而言涉及一种提高 13X 沸石二氧化碳吸附量的方法。

### 背景技术

在化石燃料，特别是煤的燃烧气以及炼钢高炉气、石灰窑气、合成氨变换气等工业过程产生的气体中均含有大量的  $\text{CO}_2$ ，它的直接排放不仅造成严重的温室效应，而且还造成极大的资源浪费，因此，研究和开发  $\text{CO}_2$  分离回收技术，减少二氧化碳排放具有重要意义。另外，在许多商业气体应用中，需对其中的少量二氧化碳进行脱除以纯化气体，例如应用深冷法生产氮气和氧气之前，需将空气中的  $\text{CO}_2$  和水完全脱除从而防止其在低温下的冻结引起设备堵塞。变压（变温）吸附是一种具有广泛应用性的  $\text{CO}_2$  吸附回收和纯化技术，它是利用固态多孔吸附剂对原料混合气中的  $\text{CO}_2$  进行有选择的可逆吸附来实现  $\text{CO}_2$  的吸附分离。因此，不论是从富含  $\text{CO}_2$  的工业尾气中回收二氧化碳的角度，还是从对含有微量  $\text{CO}_2$  的气体进行纯化的角度，研究和开发具有高  $\text{CO}_2$  吸附性能的吸附材料均是十分重要的。

相对于硅胶、氧化铝和活性炭吸附剂，沸石 X 以其较高的吸附容量和选择性常常被选作  $\text{CO}_2$  吸附剂。为了进一步提高其吸附容量以提高  $\text{CO}_2$  分离回收和纯化的效率和降低过程的能耗，US3885927、US4477267 和 US4775396 分别提出采用  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和稀土金属等阳离子交换的 X 型沸石用于  $\text{CO}_2$  吸附；CN99803798.2 公开了以 Si/Al 比为 1-1.15 的低硅 X 沸石（LSX）与可沸石化的高岭土混合，经成型、氢氧化钠溶液浸泡和钠交换制备高  $\text{CO}_2$  吸附容量吸附剂的方法；CN98116154.5 指出用于浸泡 LSX 沸石与粘结剂混合物的氢氧化钠溶液的浓度至少为 0.5M。Zhonglin Zhao 等报道了用 1.0-1.2M 的氢氧化钠溶液对含 20% 高岭土的型体 13X 沸石吸附剂进行改性，从而提高了吸附剂中有效成分的含量和对  $\text{CO}_2$  的吸附量（*Journal of greenhouse gas control*, 2007, 1(3), 355-359）。

### 发明内容

本发明一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法的目的是提供一种以碳酸钠和氢

氧化钠的混合稀碱溶液对粉状的或含有粘结剂的型体 13X 沸石进行处理，提高 13X 沸石 CO<sub>2</sub> 吸附量的方法的技术方案。

本发明一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法，其特征在于是一种以碳酸钠和氢氧化钠的混合稀碱溶液对粉状的或含有粘结剂的型体 13X 沸石进行处理，其中混合溶液的 pH 值由氢氧化钠的浓度和加入量进行调节，通过提高 13X 沸石的结晶度和比表面积，提高 13X 沸石对 CO<sub>2</sub> 的吸附量的方法，具体操作步骤为：配制 0.5-1.0mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.2-0.6mol/L 的 NaOH 溶液，取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液，加入 NaOH 溶液调节 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 混合溶液的 pH 值至 11.5-13.8；按液固比 3-40ml/g 加 13X 沸石样品到该 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液中，在不断搅拌下，加热至 70-100℃，保持 3-10 小时，冷却，将液体倒出，再次加入新鲜的与前面相同 pH 值并等量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液，在相同条件下对 13X 沸石再次处理，然后，固液分离，在 70-90℃ 下用水洗涤沸石样品，100-120℃ 干燥。

按照以上所述的一种提高 13X 沸石 CO<sub>2</sub> 吸附量的方法，其特征在于所述的沸石 13X 是 Si/Al 比为 1.15-1.30 的粉状 13X 沸石或是由该 13X 沸石粉加入 15-25% 高岭土或凹凸棒粘结剂形成的型体 13X 沸石，对于粉状 13X 沸石，其 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 处理液的优选 pH 值范围为 11.5-13.2；对于包含有粘结剂的型体 13X 沸石，其 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 处理液的优选 pH 值范围为 13.0-13.8。

本发明一种提高沸石二氧化碳吸附量的方法，所提供的通过 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 混合溶液对 13X 沸石进行处理以提高其 CO<sub>2</sub> 吸附量的方法的优点在于：可显著提高 13X 沸石 CO<sub>2</sub> 的吸附容量，经处理的 13X 沸石的吸附容量较处理前可提高 1-35%。方法简单易行，耗费低廉。经该方法处理的 13X 沸石可作为吸附剂用于变压（变温）吸附 CO<sub>2</sub> 的捕集回收和含 CO<sub>2</sub> 气体的净化，从而提高 CO<sub>2</sub> 分离回收和净化过程的效率，并降低其能耗。

#### 四、具体实施方式

##### 实施方式 1:

以 0.2mol/L NaOH 溶液调节 0.8mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的 pH 至 12.6，取其中 150ml 至烧瓶中，加入 5.0g 沸石 13X 原粉，在不断搅拌下，加热该固液混合物至 80℃ 并保持 5 小时，倒出溶液；再加入等量的上述 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液，重复上述过程，然后固液分离，对处理后的沸石进行洗涤并干燥。X 射线衍射测得该样品相对于 13X 原粉的相对结晶度为 102%，BET 比表面积由处理前 13X 原粉的

556m<sup>2</sup>/g 提高到 580m<sup>2</sup>/g; 用重量吸附法, 经 320℃真空活化 4 小时后, 在 25℃ 和 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>2</sup>kPa 条件下测定该样品与 13X 原粉的 CO<sub>2</sub> 吸附容量, 其值分别 135ml/g 和 124ml/g。

#### 实施方式 2:

以 0.3mol/L NaOH 溶液调节 1.0mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的 pH 至 13.1, 取其中 150ml 至烧瓶中, 加入 5.0g 沸石 13X 原粉, 采用与实施方式 1 相同的处理方式对 13X 原粉进行处理。测得样品的相对结晶度为 103%, BET 比表面积为 600m<sup>2</sup>/g, 在 25℃ 和 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>2</sup>kPa 条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 137ml/g。

#### 实施方式 3:

以 0.2mol/L NaOH 溶液调节 0.5mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的 pH 至 11.6, 取其中 50ml 至烧瓶中, 加入 5.0g 沸石 13X 原粉, 采用与实施方式 1 相同的处理方式对 13X 原粉进行处理。测得样品的相对结晶度为 101%, BET 比表面积为 565m<sup>2</sup>/g, 在 25℃ 和 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>2</sup>kPa 条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 128ml/g。

#### 实施方式 4:

将按重量含量为 25% 的粉状高岭土与 13X 原粉混合, 加水成型, 120℃烘干; 然后在 600℃焙烧 4 小时, 得到包含有高岭土的型体 13X 沸石。取其中 5g 型体沸石放入烧瓶中, 加入事先已调节 pH 值为 13.1 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液 90ml, 在不断搅拌下, 加热该固液混合物至 90℃并保持 5 小时, 倒出溶液; 再加入等量的上述 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液, 重复上述过程, 然后洗涤固体并干燥。经测定, 该型体沸石处理前后的相对结晶度分别为 75% 和 89%, BET 比表面积分别为 433m<sup>2</sup>/g 和 452m<sup>2</sup>/g, 在 25℃ 和 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>2</sup>kPa 条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别 88 ml/g 和为 105ml/g。

#### 实施方式 5:

按实施方式 3 制备型体 13X 沸石, 取其中 5g 型体沸石放入烧瓶中, 加入事先已调节 pH 值为 13.6 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液 150ml, 在不断搅拌下, 加热该固液混合物至 90℃并保持 5 小时, 倒出溶液; 再加入等量的上述 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH 溶液, 重复上述过程, 然后洗涤固体并干燥。处理后样品的相对结晶度分别为 95%, BET 比表面积为 505m<sup>2</sup>/g, 在 25℃ 和 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>2</sup>kPa 条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 122ml/g。

#### 实施方式 6:

将按重量含量为 20% 的粉状高岭土与 13X 原粉混合, 加水成型, 120℃烘干; 然后在 600℃焙烧 4 小时, 得到包含有高岭土的型体 13X 沸石。取其中 5g 型体沸

石放入烧瓶中，加入事先已调节 pH 值为 13.6 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液 50ml，在不断搅拌下，加热该固液混合物至  $90^\circ\text{C}$  并保持 6 小时，倒出溶液；再加入等量的上述  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液，重复上述过程，然后洗涤固体并干燥。经测定，该型体沸石处理前后的相对结晶度分别为 80%和 96%，BET 比表面积分别为  $445\text{m}^2/\text{g}$  和  $462\text{m}^2/\text{g}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  和  $P_{\text{CO}_2}=10^2\text{kPa}$  条件下的  $\text{CO}_2$  吸附容量分别  $92\text{ ml/g}$  和为  $125\text{ml/g}$ 。

实施方式 7:

将按重量含量为 20%的粉状凹凸棒与 13X 原粉混合，加水成型， $120^\circ\text{C}$  烘干；然后在  $550^\circ\text{C}$  焙烧 4 小时，得到包含有凹凸棒型体 13X 沸石。取其中 5g 型体沸石放入烧瓶中，加入事先已调节 pH 值为 13.4 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液 150ml，在不断搅拌下，加热该固液混合物至  $90^\circ\text{C}$  并保持 5 小时，倒出溶液；再加入等量的上述  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液，重复上述过程，然后洗涤固体并干燥。经测定，该型体沸石处理前后的相对结晶度分别为 80%和 85%，BET 比表面积分别为  $488\text{m}^2/\text{g}$  和  $500\text{m}^2/\text{g}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  和  $P_{\text{CO}_2}=10^2\text{kPa}$  条件下的  $\text{CO}_2$  吸附容量分别  $108\text{ ml/g}$  和为  $117\text{ml/g}$ 。

实施方式 8:

按实施方式 7 制备型体 13X 沸石，取其中 5g 型体沸石放入烧瓶中，加入事先已调节 pH 值为 13.8 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液 150ml，在不断搅拌下，加热该固液混合物至  $80^\circ\text{C}$  并保持 3 小时，倒出溶液；再加入等量的上述  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  溶液，重复上述过程，然后洗涤固体并干燥。处理后样品的相对结晶度分别为 83%，BET 比表面积为  $495\text{m}^2/\text{g}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  和  $P_{\text{CO}_2}=10^2\text{kPa}$  条件下的  $\text{CO}_2$  吸附容量为  $114\text{ml/g}$ 。