



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112569898 A

(43)申请公布日 2021.03.30

(21)申请号 201910942168.7

(22)申请日 2019.09.30

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 吴雅琪 袁丹华 徐云鹏 刘中民

(74)专利代理机构 北京元周律知识产权代理有
限公司 11540

代理人 杨晓云 戴嵩玮

(51)Int.Cl.

B01J 20/16(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

B01D 53/02(2006.01)

C10L 3/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种吸附剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本申请公开了一种吸附剂及其制备方法和应用,所述吸附剂包括改性分子筛;所述改性分子筛为经过有机胺阳离子进行离子交换得到的分子筛。本申请制备的吸附剂,增加分子筛骨架对甲烷的亲合力,提升吸附剂对甲烷的选择性,甲烷/氮气分离比高达4.53以上,体现出高效的甲烷/氮气吸附分离性能,能够实现变压吸附中甲烷/氮气的有效分离,满足工业变压吸附分离甲烷/氮气的要求,降低工业运行成本。

1. 一种吸附剂,其特征在于,包括改性分子筛;所述改性分子筛为经过有机胺阳离子进行离子交换得到的分子筛。

2. 根据权利要求1所述的吸附剂,其特征在于,所述离子交换包括二甲基二乙基铵阳离子交换、四甲基铵阳离子交换、四乙基铵阳离子交换、氯化胆碱阳离子交换、苜基三乙基铵阳离子交换、溴化胆碱阳离子交换、碘化胆碱阳离子交换中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的吸附剂,其特征在于,所述分子筛包括MFI分子筛、FAU分子筛、MOR分子筛、BETA分子筛、CHA分子筛、TON分子筛、AFI分子筛、MCM-41分子筛中的一种或多种;

优选地,所述分子筛选自13X分子筛、Na-Y分子筛、ZSM-5分子筛、MCM-41分子筛、MOR分子筛、ZSM-22分子筛、SAPO-5分子筛、SAPO-34分子筛、BETA分子筛中的一种或多种。

4. 权利要求1至3任一项所述的吸附剂的制备方法,其特征在于,将分子筛在40~80℃的条件下在有机胺溶液中进行离子交换,得到吸附剂。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述离子交换的时间为2~24h;

优选地,所述离子交换的时间为2~12h。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述有机胺溶液中的有机胺的浓度为0.5~2M;

优选地,所述的分子筛与有机胺溶液的固液比为1:20~1:80g/mL。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述有机胺包括二甲基二乙基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、氯化胆碱、苜基三乙基氯化铵、二甲基二乙基溴化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、溴化胆碱、苜基三乙基溴化铵、二甲基二乙基碘化铵、四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、碘化胆碱、苜基三乙基碘化铵中的至少一种。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述分子筛包括MFI分子筛、FAU分子筛、MOR分子筛、BETA分子筛、CHA分子筛、TON分子筛、AFI分子筛、MCM-41分子筛中的一种或多种;

优选地,所述分子筛选自13X分子筛、Na-Y分子筛、ZSM-5分子筛、MCM-41分子筛、MOR分子筛、ZSM-22分子筛、SAPO-5分子筛、SAPO-34分子筛、BETA分子筛中的一种或多种。

9. 一种甲烷/氮气分离吸附剂,其特征在于,包含权利要求1至3任一项所述的吸附剂、根据权利要求4至8任一项所述的方法制备得到的吸附剂中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的甲烷/氮气分离吸附剂,其特征在于,所述甲烷/氮气分离吸附剂在25℃,100KPa的条件下对甲烷和氮气进行吸附,甲烷/氮气的平衡分离比达到3.5以上。

一种吸附剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种吸附剂及其制备方法和应用,属于化学材料领域。

背景技术

[0002] 从甲烷中分离氮气对于广泛应用的天然气具有非常重要的意义,由于氮气的存在会降低天然气的热值,通常含有一定量氮气的天然气需要提升浓度以满足管道输送最小热值的要求。由于甲烷与氮气的动力学直径差别很小(CH_4 为 3.8 \AA , N_2 为 3.64 \AA),且二者都是非极性分子,甲烷具有较高的极化率,氮气则具有偶极矩,使得二者分离十分困难。目前正在使用的甲烷和氮气的分离技术就是低温蒸馏,但低温蒸馏十分耗能,低温液化以及重压缩成本高,并且只有在含氮气体量较高的情况下才比较合适。对于甲烷/氮气分离来说,最理想的分离技术就是吸附也是目前研究的最多的,因为其在常温下操作且能得到压力较高的产品气体,低耗能且低成本。

[0003] 近年来,变压吸附 (pressure swing absorption, PSA) 工艺以操作灵活方便、投资少、性能好的优势,成为了浓缩甲烷/氮气的最受关注的技术。影响PSA分离甲烷/氮气非常关键的因素是吸附剂,目前所采用的吸附剂一般较难满足甲烷/氮气的吸附选择性分离要求。

发明内容

[0004] 根据本申请的一个方面,提供了一种吸附剂,所述吸附剂可用作甲烷/氮气分离吸附剂,以提高 CH_4/N_2 分离比,实现甲烷与氮气的有效分离。

[0005] 本申请中所述吸附剂包括改性分子筛;

[0006] 所述改性分子筛为经过有机胺阳离子进行离子交换得到的分子筛。

[0007] 可选地,所述吸附剂包括改性分子筛;

[0008] 所述改性分子筛为经过有机胺阳离子进行离子交换,对分子筛进行修饰得到。

[0009] 可选地,所述有机胺阳离子修饰到分子筛的内部。

[0010] 可选地,所述离子交换包括二甲基二乙基铵阳离子交换、四甲基铵阳离子交换、四乙基铵阳离子交换、氯化胆碱阳离子交换、苜基三乙基铵阳离子交换、溴化胆碱阳离子交换、碘化胆碱阳离子交换中的至少一种。

[0011] 可选地,所述分子筛选自MFI分子筛、FAU分子筛、MOR分子筛、BETA分子筛、CHA分子筛、TON分子筛、AFI分子筛、MCM-41分子筛的至少一种。

[0012] 可选地,所述分子筛选自13X分子筛、Na-Y分子筛、ZSM-5分子筛、MCM-41分子筛、MOR分子筛、ZSM-22分子筛、SAPO-5分子筛、SAPO-34分子筛、BETA分子筛中的一种或多种。

[0013] 本申请的又一方面,提供了上述任一项所述的吸附剂的制备方法,其特征在于,将分子筛在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下在有机胺溶液中进行离子交换,得到吸附剂。

[0014] 可选地,所述离子交换的时间为 $2\sim 24\text{h}$ 。

[0015] 优选地,所述离子交换的时间为 $2\sim 12\text{h}$ 。

- [0016] 可选地,所述离子交换的次数为1-4次。
- [0017] 优选地,所述离子交换的次数为3次。
- [0018] 可选地,所述有机胺溶液的浓度为0.5-2mol/L。
- [0019] 优选地,所述有机胺溶液的浓度为1M,即1mol/L。
- [0020] 可选地,所述分子筛与有机胺溶液的固液比为1:20~1:80g/mL。
- [0021] 可选地,所述分子筛与有机胺溶液的固液比为1:20~1:40g/mL。
- [0022] 可选地,所述的分子筛与有机胺溶液的固液比上限选自1:30g/mL、1:40g/mL、1:50g/mL、1:60g/mL、1:70g/mL或1:80g/mL;下限选自1:20g/mL、1:30g/mL、1:40g/mL、1:50g/mL、1:60g/mL或1:70g/mL。
- [0023] 可选地,所述的离子交换的温度上限选自50℃、60℃、70℃或80℃;下限选自40℃、50℃、60℃或70℃。
- [0024] 可选地,所述离子交换的时间上限选自4h、6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h或24h;下限选自2h、4h、6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h或22h。
- [0025] 可选地,所述有机胺包括二甲基二乙基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、氯化胆碱、苜基三乙基氯化铵、二甲基二乙基溴化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、溴化胆碱、苜基三乙基溴化铵、二甲基二乙基碘化铵、四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、碘化胆碱、苜基三乙基碘化铵中的至少一种。
- [0026] 可选地,所述分子筛包括MFI分子筛、FAU分子筛、MOR分子筛、BETA分子筛、CHA分子筛、TON分子筛、AFI分子筛、MCM-41分子筛中的一种或多种。
- [0027] 可选地,所述分子筛选自13X分子筛、Na-Y分子筛、ZSM-5分子筛、MCM-41分子筛、MOR分子筛、ZSM-22分子筛、SAPO-5分子筛、SAPO-34分子筛、BETA分子筛中的一种或多种。
- [0028] 作为一种具体实施方式,所述方法以分子筛为原料,在40~80℃条件下,对分子筛进行有机胺阳离子交换,分子筛与有机胺溶液的固液比为1:10~1:80g/mL,交换2~12h,交换3次,即可制得所述吸附剂。
- [0029] 可选地,上述任一项所述的吸附剂、根据上述任一项所述的方法制备得到的吸附剂中的至少一种作为甲烷/氮气分离吸附剂使用。
- [0030] 本申请的另一方面,提供了一种甲烷/氮气分离吸附剂,其特征在于,包含上述任一项所述的吸附剂、根据上述任一项所述的方法制备得到的吸附剂中的至少一种。
- [0031] 可选地,所述甲烷/氮气分离吸附剂在25℃,100KPa的条件下对甲烷和氮气进行吸附,甲烷氮气的平衡分离比达到3.54以上。
- [0032] 可选地,所述甲烷/氮气分离吸附剂在25℃,100KPa的条件下对甲烷和氮气进行吸附,甲烷氮气的平衡分离比达到3.88以上。
- [0033] 可选地,所述甲烷/氮气分离吸附剂在25℃,100KPa的条件下对甲烷和氮气进行吸附,甲烷氮气的平衡分离比达到4.53以上。
- [0034] 本申请的又一方面,提供一种甲烷/氮气分离吸附剂在甲烷/氮气分离中的应用,所述甲烷/氮气分离吸附剂在25℃,100KPa的条件下对甲烷和氮气进行吸附,甲烷/氮气的平衡分离比达到3.5以上。
- [0035] 本申请公开了一种甲烷/氮气分离用吸附剂及其制备方法,采用分子筛为原料,经过有机胺阳离子交换,得到的吸附剂。本发明制备的吸附剂,增强了分子筛骨架对甲烷的亲

和力,提升吸附剂对甲烷的选择性,甲烷/氮气分离比高达4.53以上,体现出高效的甲烷/氮气吸附分离性能,能够实现变压吸附中甲烷/氮气的有效分离,满足工业变压吸附分离甲烷/氮气的要求,降低工业运行成本。

[0036] 本申请能产生的有益效果包括:

[0037] (1) 本申请中的分子筛通过简单的离子交换后,将有机胺阳离子对分子筛进行修饰,能够有效增强分子筛骨架对甲烷的亲合力,优先吸附甲烷。

[0038] (2) 本申请中整个吸附剂制备过程反应条件温和,操作简单,易于实现。

具体实施方式

[0039] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0040] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买;其中,FAU型13X和Na-Y分子筛购买于大连海鑫化工有限公司,MFI型ZSM-5分子筛和BETA分子筛(β 分子筛)购买于南开催化剂厂,MOR分子筛购买于大连红大化工有限公司,MCM-41的合成参照文献(Wang L,Wang A,Li X,Zhou F,Hu Y.Highly acidic mesoporous aluminosilicates prepared from preformed HY zeolite in Na_2SiO_3 alkaline buffer system.J Mater Chem 2010;20(11):2232-9.),SAPO-34的合成参照文献(Liu G,Tian P,Liu Z.Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves Templated with Diethylamine and Their Properties Compared with Other Templates.Chin J Catal 2012;33(1):174-82.),DNL-6与SAPO-5的合成参照文献(Tian P,Su X,Wang Y,Xia Q,Zhang Y,Fan D,et al.Phase-Transformation Synthesis of SAPO-34 and a Novel SAPO Molecular Sieve with RHO Framework Type from a SAPO-5 Precursor.Chem Mater 2011;23(6):1406-13.),TON型ZSM-22分子筛的合成参照文献(Ernst S,Weitkamp J,Martens JA,Jacobs PA.Synthesis and shape-selective properties of ZSM-22.Applied Catalysis 1989;48(1):137-48.)。

[0041] 本申请的实施例中分析方法如下:

[0042] 利用通过美国Micromeritics公司的Gemini VII 2390物理吸附仪进行吸附量测试。

[0043] 本申请的实施例中甲烷/氮气的平衡分离比计算如下:

[0044] 甲烷/氮气的平衡分离比=甲烷吸附量/氮气吸附量

[0045] 实施例1

[0046] 首先将10g FAU型13X分子筛,在60℃水浴条件下,用400mL浓度为1M四甲基氯化铵水溶液进行离子交换2h,用去离子水洗涤三次,交换3次,烘干得到吸附剂,标记为1#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的 CH_4 和 N_2 吸附量分别为 $10.27\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $3.36\text{cm}^3/\text{g}$,甲烷氮气的平衡分离比为3.06。

[0047] 实施例2

[0048] 首先将10g FAU型Na-Y分子筛,在80℃水浴条件下,用200mL浓度为1M四乙基氯化铵水溶液进行离子交换4h,用去离子水洗涤三次,交换3次,烘干得到吸附剂,标记为2#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的 CH_4 和 N_2 吸附量分别为 $7.21\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $3.01\text{cm}^3/\text{g}$,甲烷氮气的平衡分离比为2.4。

[0049] 实施例3

[0050] 首先将10gFAU型Na-Y分子筛,在70℃水浴条件下,用400mL浓度为1M四甲基氯化铵水溶液进行离子交换6h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,烘干得到吸附剂,标记为3#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为11.65cm³/g和2.57cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为4.53。

[0051] 实施例4

[0052] 首先将10g MFI型ZSM-5分子筛,在80℃水浴条件下,用500mL浓度为1M氯化胆碱水溶液进行离子交换8h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为4#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为10.95cm³/g和2.82cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为3.88。

[0053] 实施例5

[0054] 首先将10g MOR分子筛,在80℃水浴条件下,用400mL浓度为1M二甲基二乙基氯化铵水溶液进行离子交换8h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为5#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为20.49cm³/g和13.21cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为1.55。

[0055] 实施例6

[0056] 首先将10g MCM-41分子筛,在80℃水浴条件下,用800mL浓度为1M苄基三乙基氯化铵水溶液进行离子交换12h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为6#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为3.18cm³/g和1.14cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为2.78。

[0057] 实施例7

[0058] 首先将10g TON型ZSM-22分子筛,在80℃水浴条件下,用500mL浓度为1M四甲基氯化铵水溶液进行离子交换24h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为7#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为5.89cm³/g和1.68cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为3.5。

[0059] 实施例8

[0060] 首先将10gAFI型SAPO-5分子筛,在60℃水浴条件下,用500mL浓度为1M氯化胆碱水溶液进行离子交换12h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为8#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为11.3cm³/g和3.85cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为2.94。

[0061] 实施例9

[0062] 首先将10g CHA型SAPO-34分子筛,在80℃水浴条件下,用400mL浓度为1M四甲基氯化铵水溶液进行离子交换6h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为9#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为8.38cm³/g和2.69cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比为3.12。

[0063] 实施例10

[0064] 首先将10gβ分子筛,在80℃水浴条件下,用400mL浓度为1M氯化胆碱水溶液进行离子交换4h,用去离子水洗涤三次,交换三次,烘干得到吸附剂,标记为10#。在25℃、100KPa的条件下,所得产品的CH₄和N₂吸附量分别为4.75cm³/g和1.34cm³/g,甲烷氮气的平衡分离比

为3.54。

[0065] 实施例11

[0066] 具体操作同实施例1,区别在于,在40℃水浴条件下进行离子交换,得到吸附剂11#。

[0067] 吸附剂11#的吸附性能与吸附剂1#相似。

[0068] 实施例12

[0069] 具体操作同实施例1,区别在于,采用浓度为2M四甲基氯化铵水溶液,得到吸附剂12#。

[0070] 吸附剂12#的吸附性能与吸附剂1#相似。

[0071] 实施例13

[0072] 具体操作同实施例1,区别在于,采用四甲基溴化铵水溶液,得到吸附剂13#。

[0073] 吸附剂13#的吸附性能与吸附剂1#相似。

[0074] 实施例14

[0075] 具体操作同实施例1,区别在于,采用四甲基碘化铵水溶液,得到吸附剂14#。

[0076] 吸附剂14#的吸附性能与吸附剂1#相似。

[0077] 实施例15

[0078] 具体操作同实施例1,区别在于,采用浓度为0.5M四甲基氯化铵水溶液,得到吸附剂15#。

[0079] 吸附剂15#的吸附性能与吸附剂1#相似。

[0080] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。