

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

B01J 20/18

## [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93115973.3

[45]授权公告日 1999年5月12日

[11]授权公告号 CN 1043311C

[22]申请日 93.12.16 [24]颁证日 99.3.18

[21]申请号 93115973.3

[73]专利权人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116012 辽宁省大连市中山路161号

[72]发明人 赵素琴 汪荣慧 吴英敏

[56]参考文献

EP170884A1 1986. 2. 12 B01J20/32

EP224150A2 1987. 6. 3 B01J20/18

JP 平 2153818 1990. 6. 13 C01B33/34

审查员 00 00

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所  
代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高选择性吸附一氧化碳的沸石吸附剂的制备方法

[57]摘要

一种用于高选择性吸附 CO 的沸石吸附剂的制备方法是采用 NaY 沸石与多水高岭土类粘土和扩孔剂混合挤压成型,再用含 SiO<sub>2</sub> 的 NaOH 水溶液进行处理制得复合载体,然后经 Cu<sup>++</sup> 离子交换成 Cu(II)-Y 沸石,最后用 CO 或 H<sub>2</sub> 进行还原制得成品 Cu(I)-Y 沸石吸附剂。该吸附剂在有 CO、N<sub>2</sub> 等气体中能高选择吸附 CO, 并能在 100℃ 下可将 80% 以上的 CO 脱附出。因此该吸附剂可用于含 CO 的工业尾气中分离、回收及制取高纯度的 CO 气体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种用于高选择性吸附CO的沸石吸附剂的制备方法是先用NaY沸石与粘土混合成型,经干燥、焙烧制成以NaY沸石为主体的复合沸石载体,再经离子交换和浸渍,将 $\text{Cu}^{++}$ 离子担载在载体上,并经还原制得Cu(I)-Y型吸附剂,其特征在于:

1) NaY沸石与多水高岭土类粘土和扩孔剂混合挤压成型是按下列比例(重量):

NaY : 粘土 = (0.5~0.8) : (0.2~0.5)

(NaY+粘土) : 扩孔剂 = 100:0.2; 且,粘土中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 应在1.5~2.5,其灼烧减量应在15~20%(wt)范围;所谓扩孔剂为纤维素钠、田菁粉、淀粉;

2) 碱处理是用含 $\text{SiO}_2$ 的浓度为0.5~2.0N的NaOH溶液,于95~98℃进行热处理2~20小时;

3) 在离子交换前对沸石进行予处理,予处理是在350~650℃温度下进行焙烧2~10小时。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于还原过程使用纯CO或 $\text{H}_2$ 作还原气,于300~350℃下进行1~20小时还原反应。

# 说明书

## 高选择性吸附一氧化碳的沸石吸附剂的制备方法

本发明是关于用变温吸附法，从某种含有 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 的混合气中选择吸附或回收 $CO$ 的一种沸石吸附剂的制备方法。

通常含有 $CO$ 的气体包括：钢厂转炉气，鼓风炉气，电炉气和气化焦炭得到的发气炉气。此种气体大多数用于作燃料使用。如果该气体中含的 $CO$ 能被分离出来并以高纯度回收的话，可用作还原剂，将给化学工业带来较大的经济效益。从含 $CO$ 混合气中分离和回收 $CO$ 的方法，目前已知的有很多方法，如低温处理技术；四氯化亚铜的甲苯溶液吸收 $CO$ 法；还有用含铜的固体吸附剂分离 $CO$ 的方法等。与本发明的技术比较相近的如EP224, 150(1986)文献中用 $NaY$ 沸石为原料，采用离子交换和浸渍相结合的方法，研制出负载 $CuCl$ 的 $Cu(I)-Y$ 型沸石分子筛吸附剂。在常温常压下，该吸附剂对 $CO$ 的吸附量可达 $45Nml/g$ ，且随温度提高， $CO$ 吸附量变化不大，相反 $CO_2$ 和 $N_2$ 的吸附量下降很多。提出最合适的使用温度为 $90^\circ C$ 左右。还有在U.S. 4, 019, 879专利中，采用高硅沸石ZSM-5用 $Cu(NO_3)_2$ 和 $CuCl_2$ 进行离子交换和浸渍，然后将 $Cu(II)-ZSM-5$ 沸石在 $100^\circ C$ 抽空脱水，然后用 $CO$ 在 $300^\circ C$ 处理几小时，制成 $Cu(I)-ZSM-5$ 沸石吸附剂。该样品在 $50^\circ C$ 时 $CO$ 分压分别为10, 20, 40, 60, 100, 200mmHg时相应吸附 $CO$ 的重量百分数为1.7, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0 COwt%。同时还测定 $250^\circ C$ 吸附 $CO$ 的结果是， $CO$ 分压分别为10, 100, 200mmHg时相应吸附 $CO$ 为0.5, 0.5, 0.5 COwt%。但上述几种制备 $Cu(I)$ -沸石吸附剂的方法中，获得的沸石吸附剂对 $CO$ 的吸附，解吸容量并不算高。

本发明的目的是提供一种能高效的有选择性的吸附 $CO$ ，而对 $CO_2$ 的吸附很低的含铜离子的 $Cu(I)-Y$ 型沸石吸附剂的制备方法，利用该方法所得，吸附剂可用于从含有 $CO_2$ 、 $N_2$ 气体中高选择性的吸附回收 $CO$ 气体。

本发明的吸附剂的制备方法，包括使 $NaY$ 沸石与粘土类高岭土，扩孔剂混合挤压成型，经干燥、焙烧、碱处理制成无粘结剂型的 $NaY$ 沸石为主体的复合沸石载体。然后使沸石载体与硝酸铜和/或氯化铜进行离子交换和浸渍，制成 $Cu(II)-Y$ 沸石吸附剂，再用纯 $CO$ 或 $H_2$ 把 $Cu(II)$ 还原成 $Cu(I)$ ，而制得 $Cu(I)-Y$ 沸石吸附剂。

在上述本发明吸附剂的制备方法中，其特征在于：1) NaY沸石与多水高岭土类粘土和扩孔剂混合挤压成型是按下列比例(重量)：

NaY：粘土=(0.5~0.8)：(0.2~0.5)

(NaY+粘土)：扩孔剂=100:0.2；且，粘土中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 应在1.5~2.5，其灼烧减量应在15~20%(wt)范围；所谓扩孔剂为纤维素钠、田菁粉、淀粉等有机物。

2) 碱处理是用含 $\text{SiO}_2$ 的浓度为0.5~2.0N的NaOH溶液(水玻璃)，于95~98℃进行热处理2~20小时。

3) 离子交换是用0.2~1.0N硝酸铜和/或氯化铜溶液进行交换和浸渍，离子交换后载体沸石中的 $\text{Na}_2\text{O}$ 有85%以上当量被 $\text{Cu}^{++}$ 交换。

为使经离子交换后的 $\text{Cu}^{++}$ 离子能尽可能还原成 $\text{Cu}^+$ 离子，其用纯CO或 $\text{H}_2$ 还原，反应在300~350℃下进行1~20小时。在这种还原条件下，载体中的 $\text{Cu}^{++}$ 离子将有85%当量以上转变成 $\text{Cu}^+$ 离子。

此外，为改善吸附剂的性能，在对沸石进行 $\text{Cu}^{++}$ 离子交换前可对沸石进行予处理，其予处理是在350~650℃温度下进行焙烧2~10小时。下面通过实例对本发明的制备方法给予进一步地说明。

实例1 取80克NaY沸石，加入20克粘土，再加0.2克纤维素钠(或田菁粉)，加水混合，挤压成型(1~2mm)，然后于110℃下干燥，在550℃下焙烧2小时，最后用0.8N含3克 $\text{SiO}_2$ NaOH的水玻璃溶于95~89℃下处理4小时，过滤、洗涤于110℃下干燥，即制成以Y型为主体的复合沸石载体。

实例2 在500毫升圆底烧瓶中，把例1制得的沸石载体40克放入100毫升水中，将18.5克 $\text{CuCl}_2$ 硝酸铜溶于290毫升水中，然后将两种物料混合后，在搅拌下于80℃下交换4小时，过滤洗涤、干燥后即得到负载 $\text{CuCl}_2$ 的Cu(II)-Y-2吸附剂。

实例3 制备方法同例2，只是浸 $\text{CuCl}_2$ 前于650℃下进行焙烧2小时，对载体进行予处理，制得Cu(II)-Y-3吸附剂。

实例4 把例2方法制备的吸附剂，称取80mg，放入真空电子天平中，于350℃抽空2小时，通进50mmHg CO，还原2小时，然后抽出CO，降温到吸附温度。用重量法测定在不同温度压力下CO、 $\text{CO}_2$ 在Cu(I)-Y-2沸石上的单组分的吸附、脱附量，结果列于表1abcd：

表1a CO在Cu(I)-Y-2上吸附数据

CO (mmHg)	吸附量 温度℃ 时间	吸附量 (mmol/g)			吸附时间 t(分)
		25	50	100	
0.3		1.79	1.38	0.98	12
2.0		1.94	1.57	1.22	10
10.0		2.12	1.74	1.47	4
19.9		2.20	1.82	1.56	4
30.0		2.28	1.91	1.65	4

表1b CO<sub>2</sub>在Cu(I)-Y-2上的吸附数据

CO <sub>2</sub> (mmHg)	吸附量 温度℃ 时间	吸附量 (mmol/g)			吸附时间 t(分)
		25	50	100	
0.3		0.25	0.24		12
2.0		0.28	0.26		10
10.0		0.41	0.32		4
19.9		0.53	0.38		4
30.0		0.64	0.45		4

实例5: 把上述例3制备的Cu(I)-Y-3吸附剂取80mg, 测定方法同例4, 测定其对CO、CO<sub>2</sub>的吸附脱附量, 结果列表2a、b、c、d:

表2a CO在Cu(I)-Y-3上的吸附数据

CO (mmHg)	吸附量 温度℃ 时间	吸附量 (mmol/g)			吸附时间 t(分)
		25	50	100	
0.3		2.14	1.49	1.34	12
2.1		2.57	1.95	1.39	4.0
9.8		2.93	2.30	1.55	4.0
19.8		3.07	2.44	1.61	4.0
30.0		3.17	2.57	1.66	4.0

表1d CO<sub>2</sub>在Cu(I)-Y-2上的脱附数据

脱附 温度 (℃)	脱附 时间 t(分)	脱附量 (mmol/g)	脱附 %
25℃	10	0.35	53.8
100	10	0.63	96.9
150	8	0.63	96.9
200	4	0.63	96.9

表1c CO在Cu(I)-Y-2上的脱附数据

脱附温度 (℃)	脱附时间 t(分)	脱附量 (mmol/g)	脱附 %
25℃	8.0	0.57	25.2
80	8.0	1.40	61.9
100	4.0	1.74	76.9
150	4.0	2.23	98.7
200	2.0	2.25	99.6

表2d CO<sub>2</sub>在Cu(I)-Y-3上的脱附数据

脱附 温度 (℃)	脱附 时间 t(分)	脱附量 (mmol/g)	脱附 %
50℃	5	0.08	15.7
100	10	0.27	51.9
150	10	0.38	67.9
200	8	0.44	72.1
250	4	0.48	75.0

表2b CO<sub>2</sub>在Cu(I)-Y-3上的吸附数据

CO <sub>2</sub> (mmHg)	吸附量 温度℃ 时间	吸附量 (mmol/g)		
		25	50	吸附时间 t(分)
0.2		1.21	0.51	26.0
2.0		1.24	0.52	4.0
10.0		1.28	0.56	4.0
20.0		1.32	0.61	4.0
30.0		1.37	0.64	4.0

表2c CO在Cu(I)-Y-3上的脱附数据

脱附温度 (°C)	脱附时间 t(分)	脱附量 (mmol/g)	脱附 %
50°C	8.0	0.97	37.7
100	8.0	2.06	80.7
150	4.0	2.53	98.4
200	2.0	2.55	99.2
250	2.0	2.56	99.6

由上述实例,利用本发明方法制得的吸附剂具有吸附CO的容量大,在50°C吸附时,CO在30mmHg下Cu(I)-Y沸石吸附CO为2.57mmol/g,25°C吸附时为3.13mmol/g。于100°C下脱附时,可将80%以上的CO脱附出来,150°C脱附时,可得98%的CO脱附出来。当在50°C吸附CO<sub>2</sub>时,CO<sub>2</sub>30mmHg时吸附量仅为0.64mmol/g。

由于本发明的吸附剂具有与CO络合吸附性能,在有CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等气体中能高选择性吸附CO,并能在100°C左右脱附大于80%的CO,因此该吸附剂具有广泛的实用性。