



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1917952 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200480041986.1

(22) 申请日 2004.12.16

(30) 优先权数据

03/15123 2003.12.22 FR

60/565,299 2004.04.26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.08.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/014911 2004.12.16

(87) PCT申请的公布数据

W02005/061100 EN 2005.07.07

(73) 专利权人 策卡有限公司

地址 法国上塞纳省

(72) 发明人 C. 卢茨 P.-G. 施米特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 林森

(51) Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1292722 A, 2001.04.25, 说明书第2页第24行至第4页第23行.

CN 1378480 A, 2002.11.06, 说明书第2页第21行至第5页第28行.

CN 1420078 A, 2003.05.28, 说明书第2页第11行至第6页第6行.

EP 1142622 A2, 2001.10.10, 说明书第0015-0050段.

US 2001/0049998 A1, 2001.12.13, 说明书第0022-0042段.

审查员 王智勇

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

通过用聚集的沸石吸附剂吸附来提纯被 CO₂ 和一种或多种烃类和 / 或氮氧化物的污染的气流的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过基于 LSX 沸石或 LSX 和 X 沸石的聚集沸石吸附剂的床的吸附来提纯被 CO₂、烃类和 / 或氮氧化物污染的气流, 尤其基于空气或合成气的气流的新型方法, 其中 LSX 沸石或 LSX/X 沸石共混物的可交换的阳离子部位的至少 90% 被钠离子占据, 并且它的惰性粘结剂占该吸附剂重量的至多 5%。

1. 提纯含有二氧化碳以及包括烃和氮氧化物在内的至少一种杂质的气流的方法,其特征在于所述方法包括:

A、让所要提纯的气流与至少一种聚集形式的吸附剂接触,所述吸附剂包括:

-A类聚集体:至少70wt%的沸石LSX,它的可交换部位的至少90%被钠离子占据,以及至多5wt%的不具有吸附能力的粘结剂;或者

-B类聚集体:至少70wt%的共混物,该共混物包括至少20wt%的沸石X和至多80wt%的沸石LSX,所述沸石X和LSX的可交换部位的至少90%被钠离子占据,以及至多5wt%的不具有吸附能力的粘结剂;

B、用所述吸附剂吸附至少一些二氧化碳和至少一些烃类和/或氮氧化物;

C、解吸在所述吸附剂上吸附的杂质;和

D、再生该吸附剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,进行PSA、TSA、TPSA或TEPSA方法。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,A类聚集体中包括至少80wt%的沸石LSX。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,A类聚集体中包括至少85wt%的沸石LSX。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,A类聚集体中所包括沸石LSX的可交换部位的至少95%被钠离子占据。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,A类聚集体中所包括沸石LSX的可交换部位的至少98%被钠离子占据。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,B类聚集体中包括至少80wt%的所述共混物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,B类聚集体中包括至少85wt%的所述共混物。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,B类聚集体中所述共混物包括至少30wt%的沸石X。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,B类聚集体中所述共混物包括至少70wt%的沸石LSX

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,B类聚集体所述共混物中所述沸石X和LSX的可交换部位的至少95%被钠离子占据。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,B类聚集体所述共混物中所述沸石X和LSX的可交换部位的至少98%被钠离子占据。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,A类聚集体中所述沸石LSX的可交换部位的剩余阳离子是钾阳离子。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,B类聚集体中所述沸石X和LSX的可交换部位的剩余阳离子是钾阳离子。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,其中所述A类聚集体还包括至多25wt%的一种或多种其它沸石。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,其中所述A类聚集体还包括至多

20wt%的一种或多种其它沸石。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其特征在于,其中所述 A 类聚集体还包括至多 15wt%的一种或多种其它沸石。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,其特征在于,其中所述其它沸石为沸石 X 或沸石 A。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,其中所述 B 类聚集体还包括至多 25wt%的一种或多种其它沸石。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其特征在于,其中所述 B 类聚集体还包括至多 20wt%的一种或多种其它沸石。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其特征在于,其中所述 B 类聚集体还包括至多 15wt%的一种或多种其它沸石。

22. 根据权利要求 19 所述的方法,其特征在于,其中所述其它沸石为沸石 A。

23. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,A 类聚集体形式的吸附剂采用包括下列步骤的制备方法制备:

①将前体产物,即,初始粉末状态的 LSX 沸石与可以转化为沸石的粘结剂聚集;

②在 80-100°C 下干燥和在 300-700°C 的温度下煅烧在步骤①中获得的产物;

③粘结剂的沸石化以及 Na⁺ 离子同时或连续、部分或完全插入到沸石结构中,代替已经存在的可交换的阳离子,以便具有高于或等于 90%的最终钠交换含量;

④洗涤在步骤③中获得的产物;和

⑤在 300-700°C 的温度下,干燥和活化在步骤④中获得的产物。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,在 400-600°C 的温度下煅烧在步骤①中获得的产物。

25. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述最终钠交换含量高于或等于 95%。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述最终钠交换含量高于或等于 98%。

27. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,在 400-600°C 的温度下干燥和活化在步骤④中获得的产物。

28. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,在干燥脱碳空气流中干燥和活化在步骤④中获得的产物。

29. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,在连续横动床中干燥和活化在步骤④中获得的产物。

30. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,B 类聚集体形式的吸附剂采用包括下列步骤的制备方法制备:

①将前体产物,即,初始粉末状态的 LSX 和 X 沸石的共混物与可以转化为沸石的粘结剂聚集;

②在 80-100°C 下干燥和在 300-700°C 的温度下煅烧在步骤①获得的产物;

③粘结剂的沸石化以及 Na⁺ 离子同时或连续、部分或完全插入到沸石结构中,代替已经存在的可交换的阳离子,以便具有高于或等于 90%的最终钠交换含量;

④洗涤在步骤③中获得的产物;和

⑤在 300-700°C 的温度下干燥和活化在步骤④中获得的产物。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,在 400-600°C 的温度下煅烧在步骤①中

获得的产物。

32. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,所述最终钠交换含量高于或等于 95%。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其特征在于,所述最终钠交换含量高于或等于 98%。

34. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,在 400-600°C 的温度下干燥和活化在步骤④中获得的产物。

35. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,在干燥脱碳空气流中干燥和活化在步骤④中获得的产物。

36. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,在连续横动床中干燥和活化在步骤④中获得的产物。

37. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,在步骤①之前, X 和 / 或 LSX 粉料在共混之前或刚好在共混之后进行了钠交换。

38. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于, A 类或 B 类聚集形式的吸附剂采用包括将 95 重量份的沸石 LSX 或 X/LSX 沸石共混物与至多 5 重量份的粘结剂直接聚集,随后进行钠交换和活化的制备方法来制备。

39. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于, A 类或 B 类聚集体形式的吸附剂通过将能够转化为沸石的粘结剂聚集,随后该粘结剂基本上沸石化为 LSX 沸石和 / 或 LSX 和 X 沸石以及活化该吸附剂来制备。

40. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所要提纯的气流以空气为基础。

41. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所要提纯的气流以合成气为基础。

42. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述气流通过至少一个吸附剂床,以及一个或多个形成多层体系和 / 或在同一层内的几种吸附剂的共混物的、能够吸附不希望的杂质或污染物的其它吸附剂床。

43. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,其中所述气流还含有水。

通过用聚集的沸石吸附剂吸附来提纯被 CO₂ 和一种或多种 烃类和 / 或氮氧化物的污染的气流的方法

技术领域

[0001] 本发明的领域是通过用沸石吸附剂吸附来提纯气流的领域。本发明更具体地涉及提纯除了 CO₂ 以外还含有至少一种选自烃类和氮氧化物 (N_xO_y) 和可能有的水的杂质的气流的方法。

背景技术

[0002] 生产纯气体是大规模实施的工业操作,可以包括低温方法或吸附方法,或者这两种技术的结合;吸附方法通常是基于采用 PSA(变压吸附)、TSA(变温吸附)或二者的结合(PTSA 或 TEP SA(热法增强的变压吸附;例如参见 US 5614000))的原理让所要提纯的气流通过吸附剂床。

[0003] 用于生产更大量的纯气体,例如在分离 N₂ 和 O₂ 的步骤之前的净化空气,或分离 CO 和 H₂ 之前提纯的合成气的工业装置的构造需要使用增加量的吸附剂,并且增加了用于补偿压头损失的能量需求。改进吸附性和优化在工业吸附剂中使用的沸石的材料转移性能在这方面构成了主要的经济挑战。

[0004] 为了从气流中消除二氧化碳,例如为了提纯空气,在工业吸附装置中更通常的做法是采用基于具有大于或等于 1.2 的 Si/Al 比率的八面沸石类沸石的吸附剂床,它们的可交换的部位是钠部位,这种沸石也被称为沸石 13X。沸石 X 是比硅胶或活性炭更好的二氧化碳吸附剂 (US 2882244)。该专利还教导,对于各种被吸附物的选择性随温度和压力而改变。

[0005] US 3885927 教导,CO₂ 的吸附可以用钡交换至超过 90% 的沸石 X 进行;所要提纯的气体的 CO₂ 含量不超过 1000ppm,温度可以是在 -40 到 50°C 之间。

[0006] EP 294588 教导,使用优选用铯交换至 70% 的沸石 X 来进行该提纯。

[0007] US 5531801 和 EP 718024 教导,用 Si/Al 比率小于 1.15 并且优选等于或非常接近 1 的 X 类沸石,称为沸石 LSX(低硅 X),可以非常有效地吸附 CO₂。与普通八面沸石 (Si/Al > 1.2) 相比的优点在于它不再需要在脱碳步骤中用冷却装置降低温度,因为该沸石的效力使得与对 CO₂ 的选择性比对 N₂ 的选择性高,即使在 50°C 下。

[0008] EP 1062022 指出,在脱碳中,在低 CO₂ 分压(大约 2 毫巴)下,使用钠交换度(定义为在四面体位置上的钠离子与铝原子的摩尔比,剩余物是钾)为至少 98% 的 LSX 沸石,可以获得非常明显的效率增加。

[0009] WO 00/01478 描述了 NaKLSX 吸附剂,其中 Si/Al 比率为 0.9-1.1, K⁺ 离子含量低于 8%,大孔体积大于 0.4cm³/g,含有能够用于气流脱碳的小晶体(1-4 μm)。该文件指出,在低 CO₂ 分压的情况下在室温下动态吸附性的增加以及 PSA 和 TSA 吸附剂床的动力学和动力学改进归因于使用这种分子筛。作者把相比于常规 NaKLSX 吸附剂(即,沸石不是小晶体形式的一种吸附剂)的动态性能的提高归因于大孔体积的增加,其有益于快速扩散到吸附剂的颗粒内,并且归因于与粗晶体相比小晶体减低表面扩散阻力的能力。

[0010] EP 1 218 099 提出了适于提纯被 CO_2 污染的气流的沸石吸附剂,其基于 X 和 LSX 沸石的混合物,主要用钠和锶交换,用任选的沸石化粘结剂聚集。

[0011] EP 1 245 266 推荐使用用沸石化的粘结剂聚集的 Si/Al 比率 ≥ 1.2 的 X 类或 A 类沸石;作者已经发现沸石化有助于增加对 CO_2 或 N_2O 的动态吸附性,超过了活性材料(由于沸石化)增加的比例,并且将传质区减小了至少 10-20%。

[0012] 为了维护工业设备,例如,低温 N_2O_y 分离装置,一个关心的问题是,在这些装置的上游,除了二氧化碳和可能的水蒸气以外,一方面要除去容易在冷箱的某些部分固化并阻止其适当操作的氮氧化物(下文表示为 N_xO_y ,其中 x 是 1-2, y 是 1-4),和 / 或另一方面要除去以痕量(几个 ppm)存在的烃类,它们可能在某些部位浓集,因此威胁工业装置的安全操作。

[0013] 一种解决方案在于当 CO_2 、 N_xO_y 或烃类杂质之一穿透 (breakthrough) 到输出产品中时,停止在给定吸附剂床上生产纯气体。例如,当采用通常用于脱碳的沸石 13X 提纯空气时,烃类和氮氧化物当然在 CO_2 之前穿透,致使该吸附剂在 CO_2 穿透之前要充分再生。

[0014] EP 930 089 公开了消除在气流中含有的 CO_2 和可能痕量的水蒸气和烃类的方法,该方法通过用 Si/Al 比率为 1-1.5,含有 50-99% Ca^{2+} 阳离子、至多 25% 的 K^+ 阳离子和至少 1% Na^{2+} 阳离子的沸石 X 吸附这些杂质进行。该方法在 -40 到 80°C 的温度下进行。

[0015] EP 995477 公开了通过用具有 1-1.5 的 Si/Al 比率并且含有至多 35% 的 K^+ 阳离子、1-99% 的 Na^+ 离子和 1-99% 的 Ca^{2+} 阳离子,优选具有至少 50% Ca^{2+} 的沸石 X 吸附在气流中含有的 N_2O 以及可能有的痕量的水蒸气、 CO 、 CO_2 、 H_2 和 / 或烃类,来消除这些杂质的方法。该方法在 -40 到 80°C 的温度下进行,优选通过 TSA 进行。

[0016] EP 1 064 978 A1 公开了使用用钡交换至至少 30%,优选至少 75% 并且含有 IA 或 IIA 族的阳离子的 X 和 LSX 类的沸石 ($\text{Si}/\text{Al} = 1-1.4$),用于通过吸附 CO_2 以及 C_3H_8 、 C_2H_4 和 NO_2 类杂质来提纯空气。这种吸附剂具有比普通 13X 类吸附剂更昂贵的缺陷,即使它证明是更有效的。

[0017] FR 2 832 077 提出了用钙和钡交换的 X 类吸附剂,它比如在 EP 1064978 中所述的高钡交换的沸石 X 更容易制造且成本更低,还能够通过消除烃类例如乙烯、乙炔、丁烷和丙烷以及氮氧化物 N_xO_y ,同时除去在气流中含有的 CO_2 和水蒸气来提纯空气。

[0018] 已经提出了其它解决方案来提纯含有几种杂质(包括水蒸气、二氧化碳、氮氧化物 N_xO_y 和 / 或痕量的烃类)的空气,包括采用由基于多种沸石的聚集共混物组成的多层吸附剂或复合吸附剂床。

[0019] EP 862 938 A1 公开了用于消除 CO_2 、水和 N_xO_y 的 PSA 方法,该吸附剂体系是氧化铝 / 沸石双层,该沸石可以是 Y、X 或 A 类型的。

[0020] EP 992 274 A1 公开了用于消除 CO_2 、水和 N_xO_y 以及可能有的乙烯的方法,它的吸附剂体系具有三层,依次包括对水蒸气有选择性的吸附剂,然后是对 CO_2 有选择性的吸附剂(优选 4A、5A 或 13X 基的沸石),最后是对 N_xO_y 以及可能对乙烯具有选择性的第三吸附剂(优选以沸石 CaX BaX 或无粘结剂的(具有少量的粘结剂)CaX 为基础)。

[0021] EP 1 092 465 A2 公开了用于消除 CO_2 、水和 N_xO_y 和 / 或烃类的 TSA 方法,其依次含有对水蒸气有选择性的吸附剂,然后是对 CO_2 有选择性的吸附剂(优选基于 NaX 或 NaLSX 沸石),最后是对 N_xO_y 和 / 或烃类具有选择性的第三吸附剂(优选以 CaX 或 CaLSX 沸石为

基础)。

[0022] EP 904 823 A2 和 US 5 906 675 公开了消除 CO₂ 的方法,该方法包括以 PSA 模式运行的能够吸附水和至少 75% 的 CO₂ 的第一吸附剂床(优选氧化铝)和以 TSA 模式运行的能够吸附 CO₂ 的第二吸附剂床(优选 NaLSX)。

[0023] EP 862 936 A2 公开了用于消除 CO₂、水和 N_xO_y 的 PSA 方法,它的吸附剂是氧化铝/沸石共混物,沸石可以是 Y、X、LSX 或 A 类型的。

[0024] EP 1101521A1 公开了用于消除 CO₂、水和 N_xO_y 和 / 或烃类的 TSA 方法,它的吸附剂床由对水和 CO₂ 的吸附剂(例如基于 NaX 或 NaLSX 沸石)与对 N_xO_y 和 / 或烃类的吸附剂(例如基于 CaX 或 CaLSX 沸石)的共混物组成。

发明内容

[0025] 本发明提出了通过用聚集的沸石吸附剂吸附来提纯含有至少二氧化碳、烃类和 / 或 N_xO_y 和可能有的水作为杂质的气流的方法;就消除上述所有杂质而言,该提纯方法证明是特别有效的。动态 CO₂ 吸附性是高的,不会受到烃类和 / 或 N_xO_y 的过早穿透的过多惩罚,不需要使用多层床或复合床的体系(几种吸附剂用于同一个床)。另外,因为所用的吸附剂不需要用钡或钙阳离子交换,象在 EP 995 477 或 EP 1 064 978 中提出的技术方案一样,根据本发明的提纯方法是尤其是低成本的。

[0026] 根据本发明的提纯含有二氧化碳和包括烃类和氮氧化物和可能有的水在内的至少一种杂质的气流的方法包括:

[0027] A、让所要提纯的气流与至少一种聚集形式的吸附剂接触,所述吸附剂包括:

[0028] -至少 70wt%, 优选至少 80wt% 和有利地至少 85wt% 的沸石 LSX, 它的可交换部位的至少 90%, 优选至少 95% 和有利地至少 98% 被钠离子占据, 剩余的阳离子例如可以是钾阳离子, 至多 5wt% 的不具有吸附能力的粘结剂, 以及可能至多 25wt%, 优选至多 20wt% 和有利地至多 15wt% 的一种或多种其它沸石, 例如沸石 X、沸石 A 等(A 类聚集体吸附剂); 或者

[0029] -至少 70wt%, 优选至少 80wt% 和有利地至少 85wt% 的共混物, 该共混物包括至少 20wt% 和优选至少 30wt% 的沸石 X 和至多 80wt%, 优选至少 70wt% 的沸石 LSX, 所述沸石 X 和 LSX 的可交换部位的至少 90%, 优选至少 95% 和有利地至少 98% 被钠离子占据, 剩余阳离子例如可以是钾阳离子, 至多 5wt% 的不具有吸附能力的粘结剂, 以及可能至多 25wt%, 优选至多 20wt% 和有利地至多 15wt% 的一种或多种其它沸石, 例如沸石 A 等(B 类聚集体);

[0030] B、用所述吸附剂吸附至少一些二氧化碳和至少一些烃类和 / 或 N_xO_y;

[0031] C、解吸在所述吸附剂上吸附的杂质; 和

[0032] D、再生该吸附剂。

[0033] 术语“沸石 LSX”被认为是指具有 1.00±0.02 的 Si/Al 比率的 X 类的沸石(八面沸石), 优选地, 其晶体具有通过 SEM 和计数法测定的小于或等于 7 微米, 优选小于或等于 4 微米, 有利地小于或等于 3 微米和还更有利地小于或等于 2 微米的数均直径。

[0034] 术语“沸石 X”被认为是指具有 1.25±0.05 的 Si/Al 比率的 X 类的沸石(八面沸石), 优选地, 其晶体具有小于或等于 4 微米, 优选小于或等于 3 微米和有利地小于或等于 2

微米的数均直径。

[0035] 可以根据本发明使用的聚集沸石尤其以珠粒、挤出物或股线的形式存在,通常具有 0.2-5 毫米的平均颗粒尺寸。

[0036] 制备可以在本发明中使用的 A 或 B 类沸石聚集体的方法包括以下步骤:

[0037] ①将前体产物,即,初始粉末状态的 LSX 类沸石或者沸石 LSX 和 X 的共混物,与可以转化为沸石的粘结剂聚集;

[0038] ②在低温下(大约 80-100°C)干燥和在 300-700°C,优选 400-600°C 的温度下煅烧在步骤①获得的产物;

[0039] ③粘结剂的沸石化以及 Na⁺ 离子同时或连续、部分或完全插入到沸石结构中,代替已经存在的可交换的阳离子(尤其 K⁺),以便具有高于或等于 98% 的最终钠交换含量;

[0040] ④洗涤在步骤③中获得的产物;和

[0041] ⑤在 300-700°C,优选 400-600°C 的温度下,优选在干燥脱碳空气流中,有利地在连续横动床中干燥和活化在步骤④中获得的产物。

[0042] 可以转化为沸石的粘结剂可以选自本身或作为共混物能够沸石化的粘土,例如高岭土,偏高岭土和埃洛石。

[0043] 一般,对于 100 重量份的根据本发明的最终聚集体,使用 5-25 重量份,优选 5-20 重量份的能够转化为沸石的粘结剂/95-75 重量份的沸石粉料。

[0044] 沸石化步骤③包括转化所有或部分的能够转化为沸石的粘结剂,其中 LSX 类粉末已经通过碱浸渍与该粘结剂预共混,优选根据 W099/05063 的教导,该专利引入本文供参考。

[0045] 步骤①的一个变型方案包括将 LSX 类型粉料与水 and 能够转化为沸石的粘结剂常规共混,然后将该共混物喷雾到已经形成的沸石聚集体上,它可用作聚集体种子。在该喷雾操作期间,使用“雪球”类技术,聚集体可以例如在设有旋转轴的反应器中连续绕本身旋转。这样获得的聚集体然后以珠粒的形式存在。

[0046] 能够在本发明中使用的制备 B 类沸石聚集体的一种特别优选的方法包括在步骤①之前对共混之前或刚好在共混之后的 X 和 / 或 LSX 粉料进行钠交换。该技术在 EP 1 218 099 和 US 6 616 732 中有述,二者的内容引入本文供参考。

[0047] 采用用不同制备方法制备的如以上定义的 A 或 B 类沸石聚集体也是在本发明的范围内,例如通过沸石 LSX 或沸石 X/LSX 共混物与惰性粘结剂的直接聚集,没有沸石化步骤;在这种情况下,该聚集体用至多 5 重量份的粘结剂/95 重量份的沸石 LSX 或沸石 X/LSX 共混物来制备。

[0048] 同样,采用如在 US 3 119 660、US 4 603 040 和 JP 05 163 015 中所公开的那样仅仅由能够转化为沸石的聚集的粘结剂制备,然后沸石化的如上所述的 A 或 B 类沸石聚集体也是在本发明的范围内;所述专利的内容引入本文供参考。

[0049] 根据本发明的气流提纯方法可以通过让气流在能够并联连接或能够环状连接吸附步骤与解吸步骤(目的用于再生吸附剂)的一个或多个 A 类和 / 或 B 类聚集的沸石吸附剂床上通过来进行;在工业阶段中,这优选采用变压吸附(PSA),变温吸附(TSA)或有利地变压变温吸附(PTSA 或 TEPSA)方法来进行。PSA 和 PTSA 或 TEPSA 方法包括使用压力周期。在第一阶段中,吸附剂床通过吸附该成分分离污染物;在第二阶段中,通过降低压力和 / 或

通过升高温度来再生吸附剂。在每一个新的周期,必需尽可能完全和尽可能有效地解吸污染物,以便在每一个新周期返回到相同或大约相同的再生吸附剂状态。

[0050] 根据本发明的提纯方法尤其适合于提纯空气和提纯合成气。

[0051] 对于气流例如空气或合成气的连续提纯,许多吸附剂床通常并联设置,它们交替地进行由用压缩的吸附和用减压的解吸组成的周期。在 PSA 和 PTSA 方法中,每一个床接受的处理周期包括以下步骤:

[0052] a. 使被污染的气流通过包括吸附剂床的吸附区,该吸附剂床通过吸附分离一种或多种杂质;

[0053] b. 通过建立压力梯度和通过在所述吸附区渐进性降低压力来解吸所吸附的杂质,以便经由吸附区的进口回收杂质;和

[0054] c. 通过经由吸附区的出口引入纯气体流来升高所述吸附区中的压力。

[0055] 因此,每一个床进行包括纯(提纯)气体生产阶段、减压第二阶段和再压缩第三阶段的处理周期。

[0056] 除了上述吸附剂床以外,吸附区可以包括一个或多个能够吸附不希望有的杂质或污染物的其它吸附剂床(多层体系和/或在同一层内的几种吸附剂的共混物)。例如,为了除去在空气中含有的水,可以在同一床内或通过重叠的两个床将用于吸附水的干燥剂,例如氧化铝或硅胶与本发明的吸附剂结合。

[0057] 为了优化 PSA 和 PTSA 方法,减压和/或压缩各个吸附剂床的阶段优选同步进行。引入用于使两个吸附剂床(其中一个是在减压阶段,另一个是在再压缩阶段)之间的压力均等的步骤已经证明是特别有利的。在实施根据本发明的提纯方法的过程中,采用 PSA 或 PTSA 来提纯空气,吸附压力通常是 0.02-2MPa,优选为 0.11 到 1MPa,而解吸压力一般为 0.002 到 0.5MPa,优选为 0.01 到 0.2MPa。如在现有技术的空气提纯方法的情况下那样,吸附区的温度一般是 0-80°C,有利地 20-60°C,而解吸温度通常可以是 80-300°C,优选 150-250°C。

[0058] 存在于被污染空气流中的 CO₂ 的量一般是 400ppm 到 0.7wt%。

[0059] 存在于被污染空气流中的烃量一般不超过几百 ppm。

[0060] 存在于被污染空气流中的 N_xO_y 的量一般不超过几个 ppm。

[0061] 专业术语“合成气”用于主要由氢气和 CO(大约 25 体积%的 CO)组成的气体,在某些基础化学合成(甲醇、醋酸、光气、丙烯酸类等)中用作反应产物。这些合成气一般通过烃进料(天然气到重质烃类)的部分氧化或蒸汽或 CO₂ 重整反应来获得,这获得了包括 H₂+CO+CO₂+H₂O+ 其它杂质的混合物,H₂、CO、CO₂ 和 H₂O 的各自比例取决于合成条件。

[0062] 在本发明中,术语“合成气”还被认为是指尤其用于合成氨的 H₂/N₂ 混合物。这些混合物一般通过烃进料空气的部分氧化或重整来生产。该步骤可以补充所谓的“CO 变换”反应,即,CO+H₂O → CO+H₂,该反应将 CO 转化为 CO₂,因此释放了更多的氢气。

[0063] 常常有必要提纯合成气,例如当需要分离 CO 和 H₂ 或 N₂ 和 H₂ 时,这用低温法或用液化甲烷洗涤来完成;绝对有必要消除能够结晶并因此堵塞在低温方法中使用的换热器的所有杂质。

[0064] 如果在所要提纯的合成气流中含有的 CO₂ 的量高于几千 ppm,通常的做法是,首先用胺(MEA 或 MDEA 类型)洗涤,以便除去大多数的 CO₂。然后将该合成气输送到吸附剂柱

子中,以便除去没有通过胺洗涤除去的残留的痕量 CO_2 (几十 ppm) 以及可能的存在于合成气中的其它一种或多种杂质,例如常常与 CO_2 同时存在的水(由于用胺洗涤,该气体用水饱和)。

[0065] 通常,在所提纯的气体混合物与上述一种或多种吸附剂接触的同时,吸附区保持在 0.5-7MPa 的压力下。虽然较高的压力不会使纯化操作降级,但为了节约能量和由于耐压装置的高成本,然而,一般避免高于 7MPa 的压力。从实际的角度出发,低于 0.5MPa 的压力正常不用于合成气的工业生产,因为与根据本发明的提纯的上游有关的方法(对应于合成气生产反应)在通常大约 2-3MPa 的压力下进行。优选地,在吸附区中获得的压力保持在低于或等于 5MPa,有利地低于或等于 3MPa 的值。同样,吸附区优选保持在高于或等于 0.5MPa,有利地高于或等于 2MPa。

[0066] 进入吸附区的气流的温度不是决定因素,通常在吸附阶段中保持恒定。通常,该温度是 0-80°C,优选 20-60°C。解吸温度可以是 80-300°C,优选 150-250°C。

[0067] 存在于被污染合成气流中的 CO_2 的量一般是 50ppm 到 0.7wt%。

[0068] 存在于被污染合成气流中的烃量一般不超过几百 ppm。

[0069] 存在于被污染合成气流中的 N_xO_y 的量一般不超过几个 ppm。

[0070] 作为非限制性例子给出的以下实施例证明了这种提纯方法的优点。

[0071] 沸石吸附剂的动态吸附性能通过常规的前沿(advancing-front)色谱法试验来评价,该方法包括在填充了聚集吸附剂的柱子的出口测定在柱子的进口处注入的浓缩步骤的浓度响应。图 1 示出了该步骤的原理:吸附剂柱子用载气吹扫。在时间 $t = 0$ 之后,所要测试的气体,在下文用“气体 A”表示,在柱子的进口以浓度 c_0 注入。用分析仪测定在柱子的出口处的气体 A 的浓度 c ,并且随时间的迁移来记录。 c 与 t 的关系曲线,称为“穿透曲线(breakthrough curve)”,形成了沸石吸附剂对于气体 A 的动态吸附性和动力学吸附系数的评价。两个特性数量,对于本领域的技术人员来说定量了沸石吸附剂的性能,由该穿透曲线来测定:

[0072] - 首先,“穿透时间”,它对应于等于进口浓度 c_0 的小百分率(例如 5ppm)的出口处的浓度 c ,和

[0073] - 其次,“传质区”,即,既不缺乏吸附气体 A 也不被气体 A 饱和的吸附剂的估计平均厚度(中间区)。

[0074] 穿透时间是沸石吸附剂的动态吸附性的特性。

[0075] 传质区(MTZ)是吸附剂的扩散性能和吸附动力学的指标,并且如下计算:

$$[0076] \quad \text{MTZ} = \frac{t_r - t_i}{t_s} \times H,$$

[0077] 其中 t_i 是出口的气体 A 的浓度等于进口浓度 c_0 的低百分率(例如 1-5%)的时间, t_s 是它等于 $c_0/2$ 的时间, t_r 是出口的气体 A 的浓度等于进口浓度 c_0 的高百分率(例如 95-99%)的时间, H 是柱子内的沸石吸附剂填充高度。

[0078] 最小传递区,即,陡峭的前沿(steep front),是指既定的吸附剂床能够在相对于床厚度的最大饱和和吸附剂厚度下操作,即,具有最大吸附性。

[0079] 前沿的陡度打开了降低 TPSA 装置中的床厚度以及用更短的周期操作,同时保持相同的生产纯气体的能力的途径。

[0080] 动态吸附试验在直径为 29.7mm、填充高度 H 为 42cm 的柱子中进行。载气是氮气，它在柱子的底部以 2360SI/h 的体积流速注入。气体 A 是二氧化碳，在时间 $t = 0$ 时与载气混合，以便以 450ppmv 的浓度存在于柱子进口的气流中。该柱子保持在 6 巴的压力和 25°C 的温度下。穿透时间对应于在柱子出口处的 5ppmv 的 CO_2 浓度。用分别等于进口浓度的 5% 和 95% 的出口浓度的时间 t_i 和 t_p ，采用上式来计算传质区 MTZ。

[0081] 除非另有规定，在所有实施例中，所给出的比例是重量比。

[0082] 实施例 1 (CO_2 的吸附)

[0083] 比较通过将 85 重量份的沸石 X 粉料、LSX 粉料或 X/LSX 粉料与 15 重量份的高岭土类的能够转化为沸石的粘结剂（不论是否后续沸石化）的共混物聚集所制备的几种沸石吸附剂的 CO_2 的传质区和穿透时间。

[0084] 粘结剂的沸石化根据由以上详细描述的步骤①-⑤所表示的方法来进行（步骤⑤的活化温度为大约 580°C）。在沸石化后，具有沸石化粘结剂的聚集体含有最多 5wt% 的惰性材料，用常规方法例如 Dubinin 体积和甲苯吸附指数（在 25°C 下在 0.5 的相对压力下的甲苯吸附性）测定。

[0085] 表 1 同时给出了所测试的 10 种沸石吸附剂的结果，所述吸附剂以平均颗粒尺寸为 1.6-2.5mm 和体积平均直径为 2mm 的珠粒的形式存在。

[0086] 表 1

[0087]

所测试的沸石聚集体	在 5ppmv 下的相对 CO_2 穿透时间 / 活性材料	MTZ (cm)	CO_2 相对动态吸附性
13X 与 15% 粘结剂 (对比)	1.00	14.5	1.00
CaX 与 15% 粘结剂 (55% Ca^{2+}) (对比)	1.00	13.6	1.11
CaX 与 15% 粘结剂 (70% Ca^{2+}) (对比)	1.06	15.3	1.25
CaBaX (23% Ca^{2+} ; 37% Ba^{2+}) 与沸石化粘结剂 (对比)	1.35	9.2	1.35
13X 与沸石化粘结剂 (对比)	1.54	8.9	1.46
(70% 13X+30% NaLSX) 与 15% 粘结剂 (96% Na^+) (对比)	1.58	10.7	1.46
(70% 13X+30% NaLSX) 与沸石化粘结剂 (98% Na^+) (根据本发明)	2.10	8.5	1.79

[0088]

NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺) (对比)	2.16	12.9	2.30
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺) (根据本发明)	2.54	10.5	2.50
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺) (根据本发明)	3.02	8.7	2.84

[0089] 表 1 举例说明并且清楚地证明了与常规 13X 沸石聚集体 (具有 15%粘结剂) (+110 到 +102%的穿透时间的增加) 或 13X 聚集体与沸石化粘结剂 (+36%到 96%的穿透时间的增加) 相比使用根据本发明的聚集体的优点。

[0090] 还可以看出,用根据本发明的聚集体替换具有 15%粘结剂的普通聚集的 13X 分子筛使动态吸附性提高 79-184%。

[0091] 对 10 种具有相同组成、但活化温度是大约 450°C 的沸石吸附剂重复以上试验。这些结果在表 1 续中同时给出。

[0092] 表 1 续

[0093]

所测试的沸石聚集体	在 5ppmv 下的相对 CO ₂ 穿透时间 / 活性材料	MTZ (cm)	CO ₂ 相对动态吸附性
13X 与 15%粘结剂 (对比)	1.00	13.2	1.00
CaX 与 15%粘结剂 (55% Ca ²⁺) (对比)	0.8	13.6	0.87
CaX 与 15%粘结剂 (70% Ca ²⁺) (对比)	0.85	15.3	0.94
CaBaX (23% Ca ²⁺ ; 37% Ba ²⁺) 与沸石化粘结剂 (对比)	1.41	10.9	1.26
13X 与沸石化粘结剂 (对比)	1.36	8.2	1.17
(70% 13X+30% NaLSX) 与 15% 粘结剂 (96% Na ⁺) (对比)	1.29	13.2	1.32
(70% 13X+30% NaLSX) 与沸石化粘结剂 (98% Na ⁺) (根据本发明)	1.7	7	1.56

[0094]

NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺) (对比)	1.96	11	2.03
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺) (根据本发明)	2.08	9.9	2.11
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺) (根据本发明)	2.48	8.1	2.31

[0095] 实施例 2 (N₂O 的吸附)

[0096] 通过适于低压的常规体积测定系统在 25°C 下测定氧化亚氮吸附等温线。表 2 示出了这些等温线的相对亨利常数。

[0097] 表 2

[0098]

所测试的沸石聚集体	K(N ₂ O)
13X 与 15%粘结剂 (对比)	1.00
CaX 与 15%粘结剂 (70% Ca ²⁺) (对比)	0.82
CaBaX (23% Ca ²⁺ ; 37% Ba ²⁺) 与沸石化粘结剂 (对比)	1.70
13X 沸石化粘结剂 (对比)	1.37
(70% 13X+30% NaLSX) 与沸石化粘结剂 (98% Na ⁺) (根据本发明)	1.13
NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺) (对比)	1.31
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺) (根据本发明)	1.51
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺) (根据本发明)	1.92

[0099] 如在 CO₂ 吸附的情况下那样,可以看出,用根据本发明的聚集体替换普通 13X 分子筛具有优点。

[0100] 实施例 3 (乙烯的吸附)

[0101] 在 25°C 下类似地测定乙烯吸附等温线。表 3 给出了在 3 毫巴的压力下由各种分子筛吸附的相对量。

[0102] 表 3

[0103]

所测试的沸石聚集体	C ₂ H ₄ 相对吸附性

13X 与 15%粘结剂 (对比)	1.00
CaX 与 15%粘结剂 (70% Ca ²⁺) (对比)	1.89
13X 与沸石化粘结剂 (对比)	2.03
(70% 13X+30% NaLSX) 与 15%粘结剂 (96% Na ⁺) (对比)	1.56
(70% 13X+30% NaLSX) 与沸石化粘结剂 (98% Na ⁺) (根据本发明)	1.98
NaLSX 与 15%非沸石化粘结剂 (99% Na ⁺) (对比)	1.98
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺) (根据本发明)	1.42
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺) (根据本发明)	2.31

[0104] 可以看出,根据本发明的大多数聚集沸石表现了最高的乙烯吸附性。

[0105] 实施例 4(沸石晶体粒度的效应(CO₂的吸附))

[0106] 所使用的沸石 LSX 和 X 粉料的颗粒尺寸通过从 Malvern 市购的装置根据光散射法来测定。在表 4 的第二栏给出了通过操作软件计算的数均直径,突出了用于聚集体的晶体的颗粒尺寸的作用。表 4 重复和补充了表 1 的结果,指出了用于制备聚集体的沸石粉料的平均直径,并且补充了使用颗粒尺寸比实施例 1-3 的那些小的晶体所获得的结果,其中沸石 LSX 晶体的数均直径为 6.5 微米,而沸石 X 晶体的数均直径为 2.3 微米(也在大约 580°C 下活化)。

[0107] 表 4

[0108]

所测试的沸石聚集体	粉料的数均直径(μm)	在 5ppmv 下的相对穿透时间	MTZ(cm)
13X 与 15%粘结剂	2.3	1.00	14.5
13X 与沸石化粘结剂	2.3	1.54	8.9
13X 与 15%粘结剂	1.8	0.89	11.5
13X 与沸石化粘结剂	1.8	1.72	7.4

[0109]

NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺)	6.5	2.16	12.9
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺)	6.5	2.54	10.5

NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺)	6.5	3.02	8.7
NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺)	3.5	1.9	9.5
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺)	3.5	3.4	6.7

[0110] 表 4 清楚地显示了减小根据本发明的聚集体的晶体粒度的结果。

[0111] 由小晶体组成的聚集体比它们的由更粗的晶体组成的等同物明显更有利,就相对穿透时间和传质区而言,是有些出乎意料的,使得根据本发明的小晶体聚集体对于脱碳是特别有吸引力的。

[0112] 表 4 续重复和补充了表 1 续的结果,指出了用于制备聚集体的沸石粉料的平均直径,并且补充了使用颗粒尺寸比实施例 1-3 的那些小的晶体所获得的结果,其中沸石 LSX 晶体的数均直径为 6.5 微米,而沸石 X 晶体的数均直径为 2.3 微米(也在大约 450°C 下活化)。

[0113] 表 4 续

[0114]

所测试的沸石聚集体	粉料的数均直径 (μm)	在 5ppmv 下的相对穿透时间	MTZ(cm)
13X 与 15%粘结剂	2.3	1.00	13.2
13X 与沸石化粘结剂	2.3	1.36	8.2
13X 与 15%粘结剂	1.8	0.98	9.7
13X 与沸石化粘结剂	1.8	1.48	8.5
NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺)	6.5	1.96	11
NaLSX 与沸石化粘结剂 (92% Na ⁺)	6.5	2.08	9.9
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺)	6.5	2.48	8.1
NaLSX 与 15%粘结剂 (99% Na ⁺)	3.5	1.8	9
NaLSX 与沸石化粘结剂 (99% Na ⁺)	3.5	3	6.7

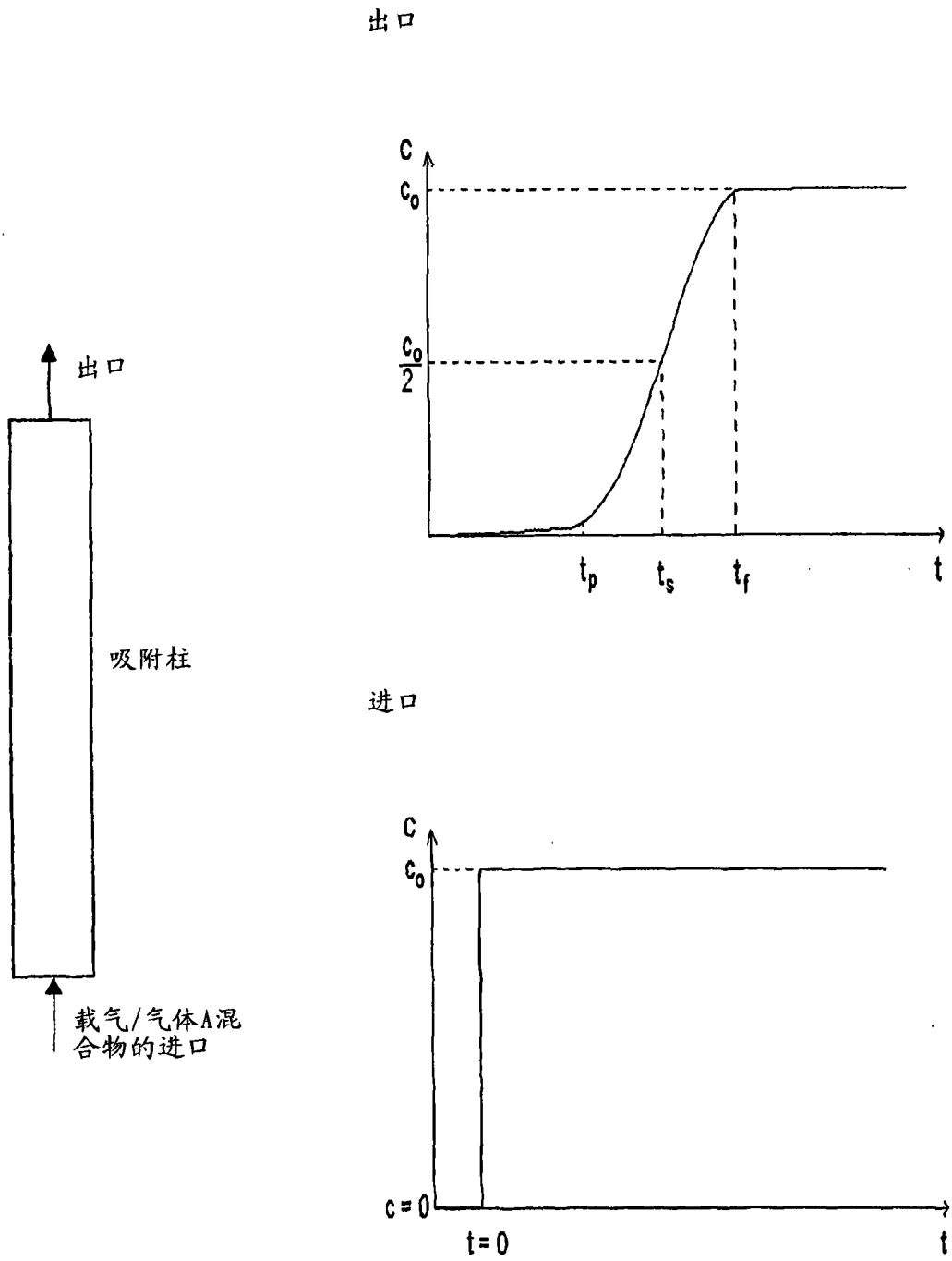


图 1