

无机孔材料气体吸附剂的研发 及其在工业中的应用

李瑞丰

太原理工大学

报告内容

- 一. A型分子筛吸附剂
- 二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂
- 三. Li-LSX分子筛吸附剂
- 四. CuCl/沸石分子筛吸附剂
- 五. CuCl/活性炭吸附剂
- 六. 氮气和甲烷高效分离分子筛吸附剂的合成



A. 新颖性与创造性

- ☆ 先进的制造工艺

- ☆ 研究关键问题

B. 技术先进性

- ☆ 综合指标对比

- ☆ 促进科技进步的作用和意义

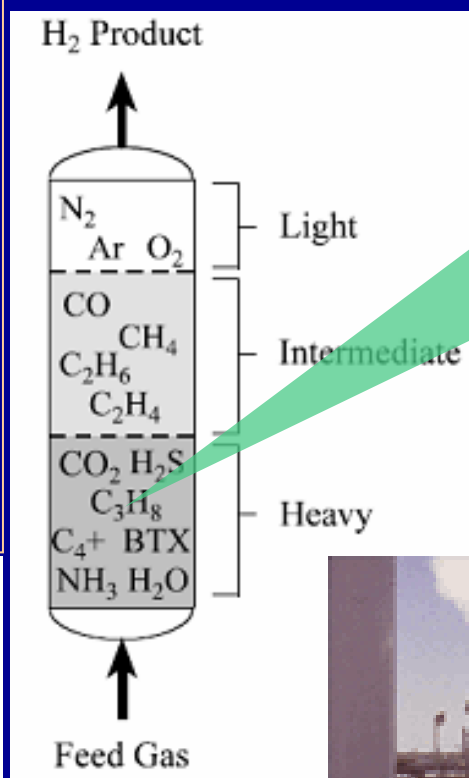
C. 技术实用性



变压吸附 (PSA) 气体分离技术原理

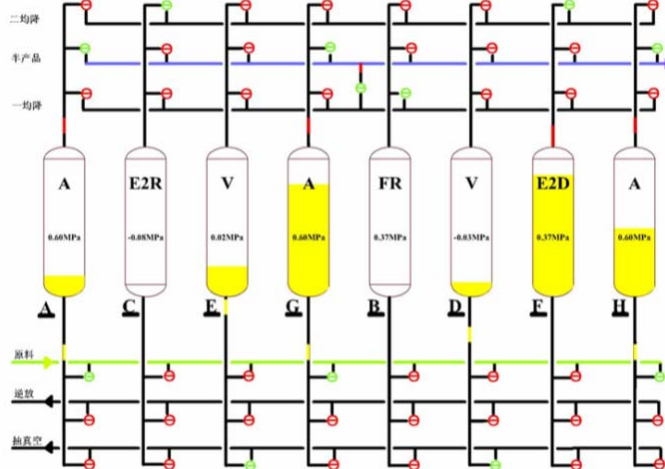
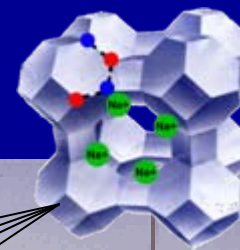
吸附剂是变压吸附技术的核心

PSA是利用气体组分在固体材料上吸附特性的差异以及吸附量随压力变化而变化的特性，通过周期性的压力变换过程实现气体的分离或提纯。



对吸附剂的要求:

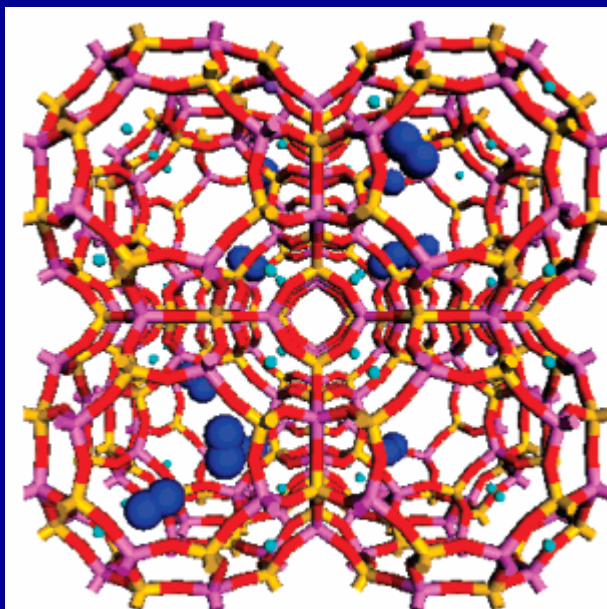
- 大的比表面积
- 高的吸附容量
- 高的强度和耐磨性



A. 先进的制造工艺

☆ 技术要点

- 在吸附剂成型过程中加入一定量的钙，利用焙烧过程进行固态离子交换，使球心部分沸石的钙交换度大大提高；后经水热钙交换使吸附剂的平均钙交换度达到92%以上，有效地减少了在球形吸附剂产品中钙交换度的径向梯度。



violet for sodium ions,
cyan for calcium ions,
blue for nitrogen molecules

(发明专利: ZL200610102045.5)



A. 先进的制造工艺

☆ 技术要点

- 通过对钙交换后吸附剂表面阳离子的梳理和表面改性,进一步减少了表面的弱酸中心数目和表面静电性得到改善,使吸附剂表面更有利于对CO、N₂、CH₄等弱极性和非极性气体的吸附。

(发明专利:
ZL200510012550.6)

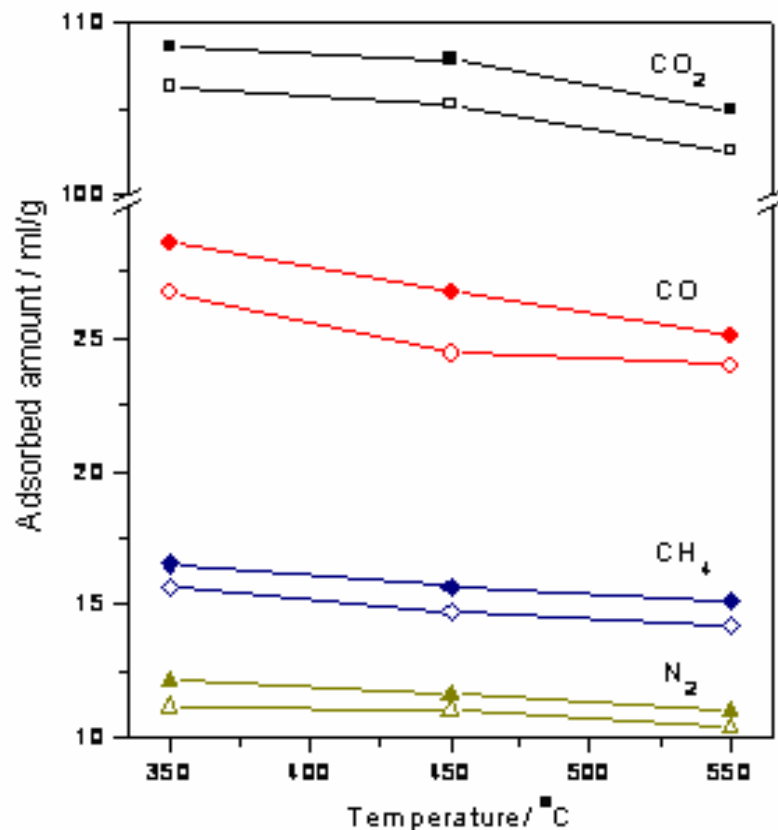


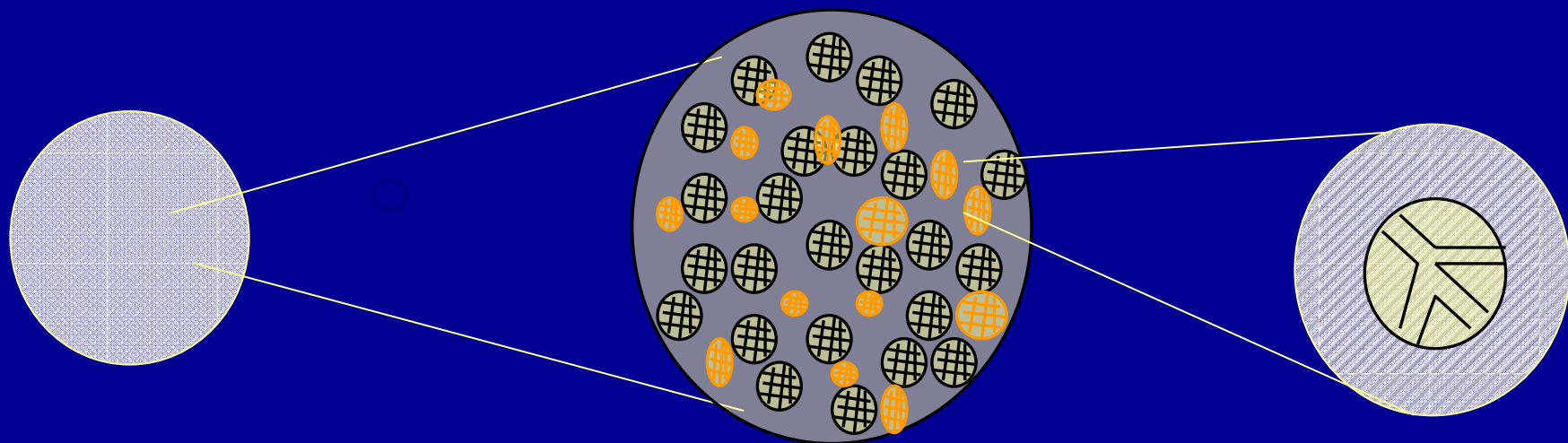
图 5 碱处理前后吸附剂对 N₂, CH₄, CO 和 CO₂ 的吸附容量



A. 先进的制造工艺

☆ 技术要点

- 在吸附剂成型过程中加入适量中孔类沸石组分，有效地降低了吸附剂在离子交换和吸附过程中的扩散阻力，增加了离子和气体分子的扩散速率。

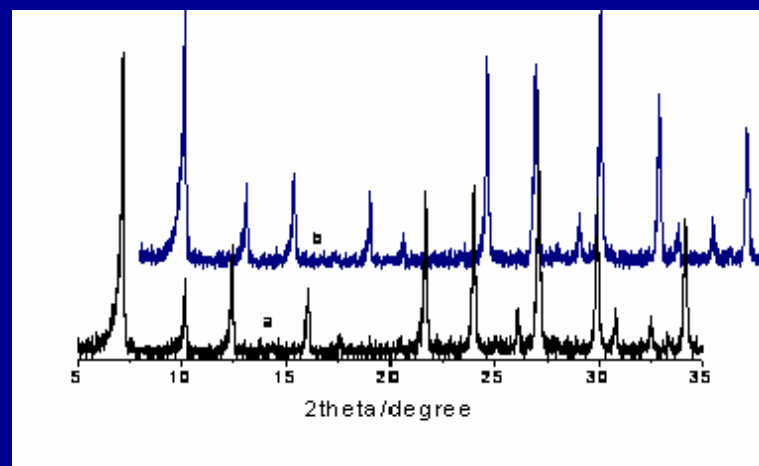


一、新颖性与创造性

☆ 技术要点

- 采用相对低温负压活化工艺，使高钙交换度吸附剂的稳定性和结晶度得到了保证，从而使最终产品的吸附性能和强度等大幅度提高。

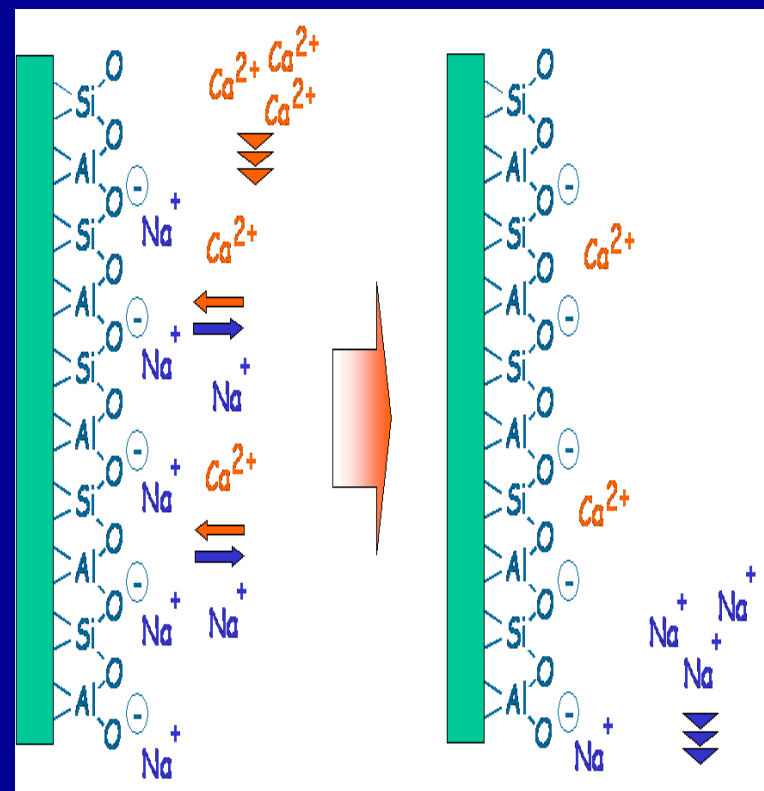
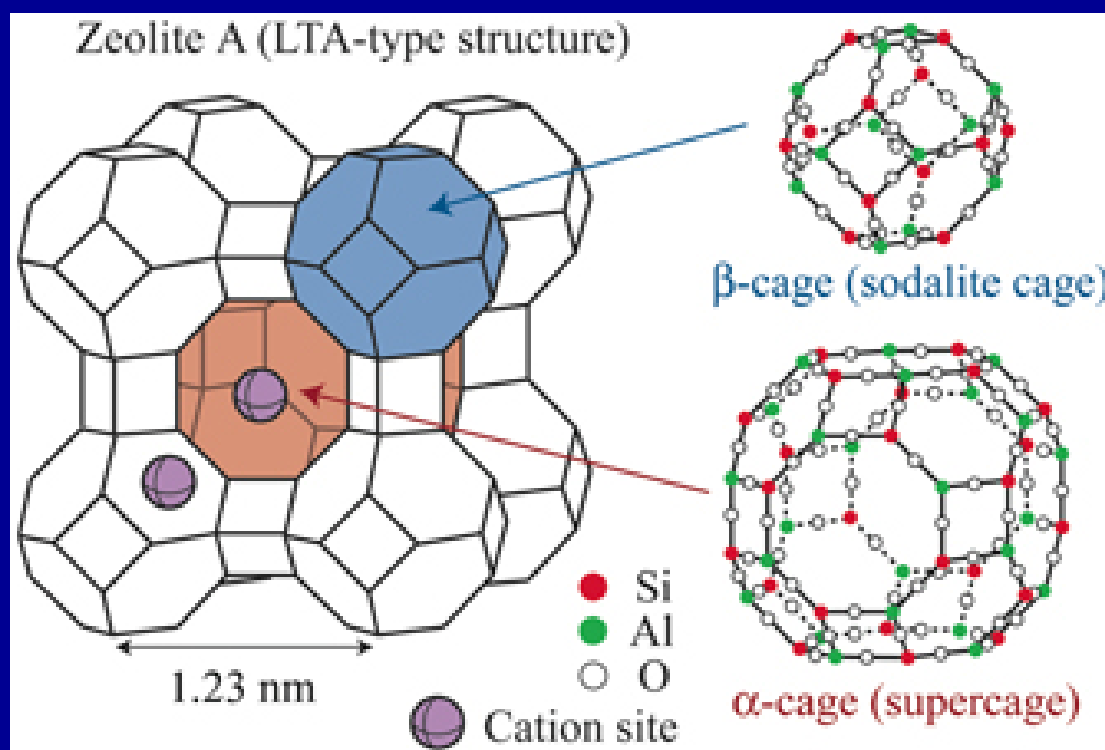
（技术诀窍）



A. 先进的制造工艺

☆ 研究的的关键问题

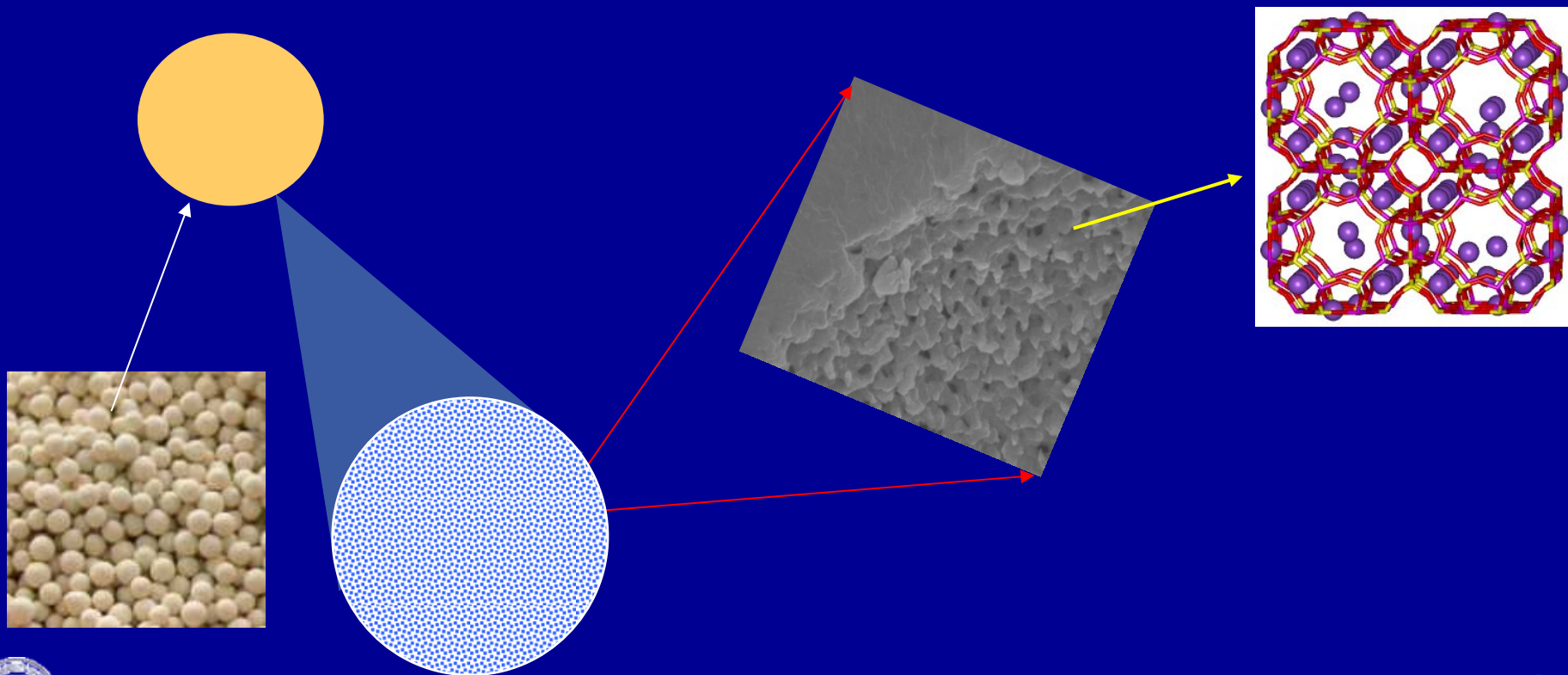
1. 提高钙离子交换度，提高吸附剂的有效吸附容量；



A. 先进的制造工艺

☆ 研究的的关键问题

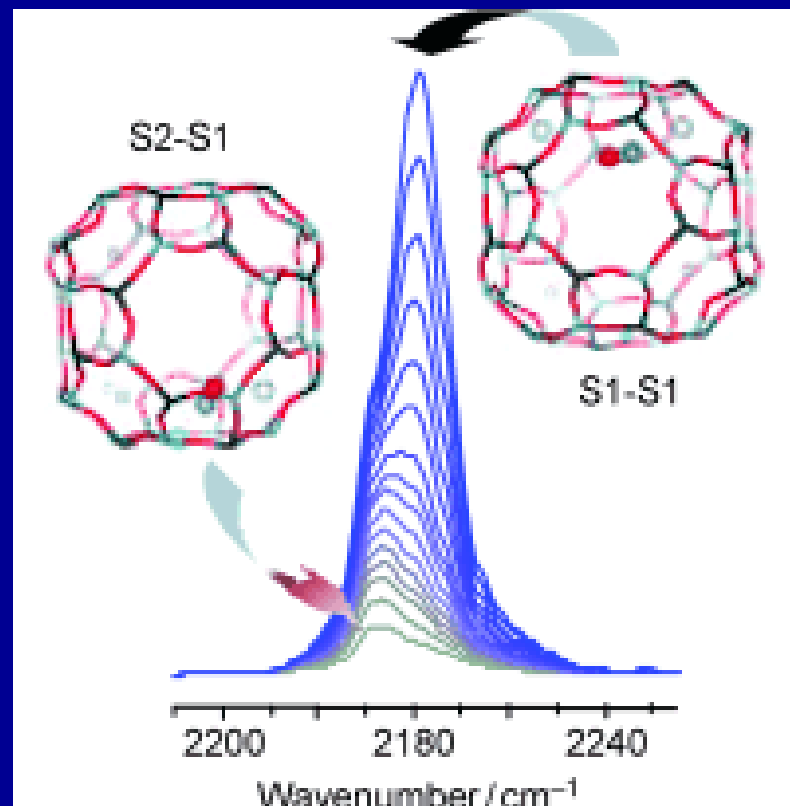
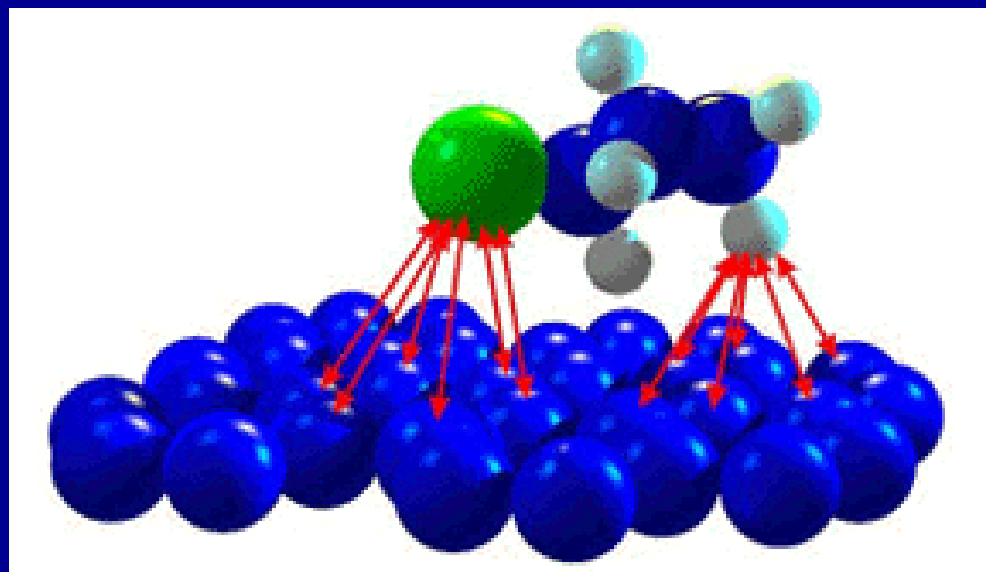
2. 改变球型吸附剂中钙离子分布的不均匀性，减少钙离子在球型吸附剂中的径向梯度；



A. 先进的制造工艺

☆ 研究的的关键问题

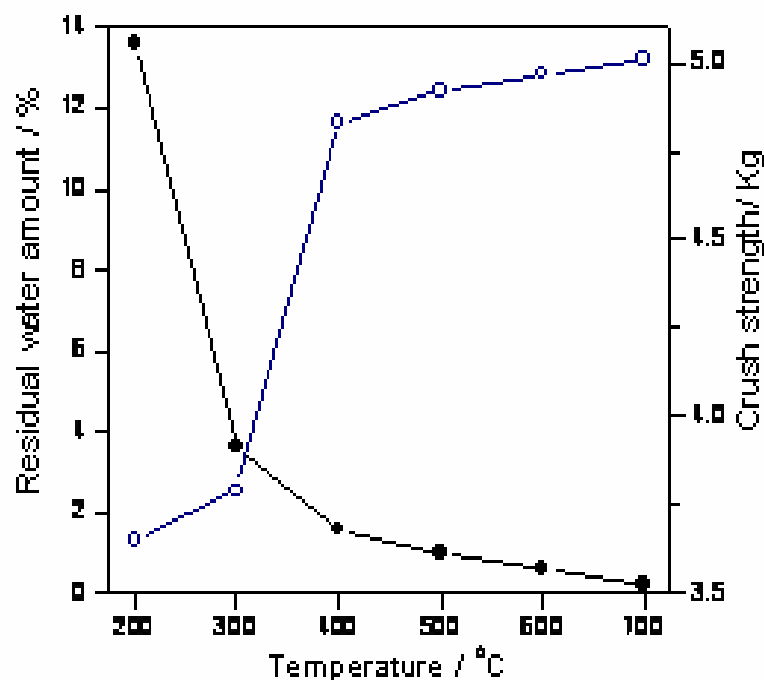
3. 调变吸附剂表面的静电性能，提高吸附容量；



A. 先进的制造工艺

☆ 研究的的关键问题

4. 活化过程中，深度脱水、晶体结构稳定性和高强度间的复杂关系得到解决。



活化温度对残余水量和抗压强度的影响



B. 技术先进性

☆ 综合指标对比

产品关键性能指标对比: (氢提浓变压吸附装置用吸附剂, 直径2.8-3.1mm)

样品	吸附量* (1atm, 25°C), mL/g				抗压强度, N/颗	磨耗率, %
	CO	CH ₄	N ₂	O ₂		
本项目产品	34.1	17.2	10.5	3.50	60	<0.10
国内厂家1	28.8	14.8	8.75	3.04	45	<0.30
国内厂家2	29.2	16.0	9.81	3.31	48	<0.35
国内厂家3	26.8	13.4	9.30	3.29	40	<0.30
UOP	19.0	11.2	8.1	3.05	40	<0.20

*: 以上样品均有厂家提供, 数据在统一标准下测定



B. 技术先进性

传统工艺：（公开资料报道）

5A分子筛原粉+惰性粘结剂→成型(滚球或挤条)→烘干→焙烧
→产品

注：国内外生产厂家的生产工艺均属商业秘密，均无文献和专利报道

本项目工艺：

4A分子筛原粉+活性粘结剂+助剂+Ca化合物→成型（成球）
→烘干+焙烧→离子交换+表面改性→活化→产品

技术特点及先进性：

离子交换度高，强度大，磨耗低，吸附容量大，解吸速度快，节水，节能，废水处理量少，绿色环保



B. 技术先进性

☆ 促进科技进步的作用和意义

该项目的完成和产品的工业化，为同类型体吸附剂的研发奠定了基础，特别是对型体催化剂的研发具有重要的指导意义；将成型和改性一体化，为粉体→型体吸附剂或催化剂的工业转化开辟了新的途径。以该技术的原理为基础，又开发了高性能CO吸附剂，高吸附容量13X分子筛吸附剂，Li-LSX分子筛吸附剂， N_2/O_2 分离吸附剂，中空玻璃干燥剂等。



C. 技术实用性

☆ 技术转化与应用

第二代产品：2004年开始在晋中泰亨科技有限公司工业化生产，吸附剂的生产量年产500吨，随后扩产到1000吨，产品性能达到国际领先（先进）水平。先后应用于国内大型变压吸附制氢专用装置。

第一代产品：1997年12月完成工业放大，产品性能达到了西南化工研究设计院的行业标准（当时的最高标准），吸附剂性能达到国际先进水平，并在1998年用于西南化工研究设计院的H₂-PSA装置，至今运行良好，综合性能优于同类产品。



C. 技术实用性

☆成熟完备性与转化应用程度

工业化生产部分装置
1000吨/年



C. 技术实用性

近二年在变压吸附提氢装置上使用的工程业绩:

(由吸附剂生产厂家晋中泰亨科技有限公司提供)

- 四川天一科技股份有限公司PSA法提纯 H_2 装置。
- 四川达科特化工股份科技有限公司在山东鲁化天九化工有限公司的提氢装置。
- 成都天立化工科技有限公司设计承包的山东章丘日月化工有限公司的二段PSA法提纯 CO ($6000m^3$) 和 H_2 ($4000m^3$) 的装置。
- 成都天立化工科技有限公司设计承包的贵州宜化的变压吸附提纯 H_2 装置。
- 成都五环新锐和四川亚连、山西煤化所做甲醇裂解制氢和氨分解制氢的设备多套。
- 四川开元科技有限公司设计承包的浙江开化清华化工有限公司PSA提纯 H_2 装置。
- 成都盛信杰科技有限公司设计承包的河北恒泰集团磁县化肥有限公司PSA法提纯 H_2 装置。
- 中科院山西煤化所设计承包安徽铜陵铜峰盛达化学有限公司PSA法提纯 H_2 装置。



C. 技术实用性

☆典型的工业化变压吸附提氢装置



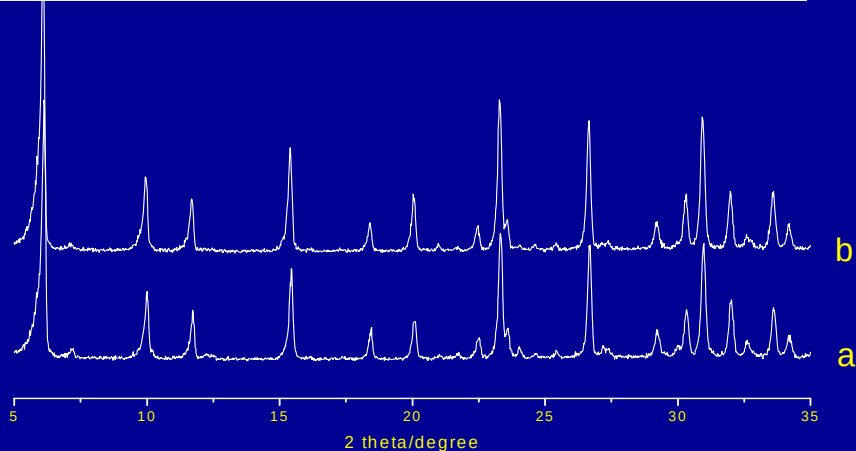
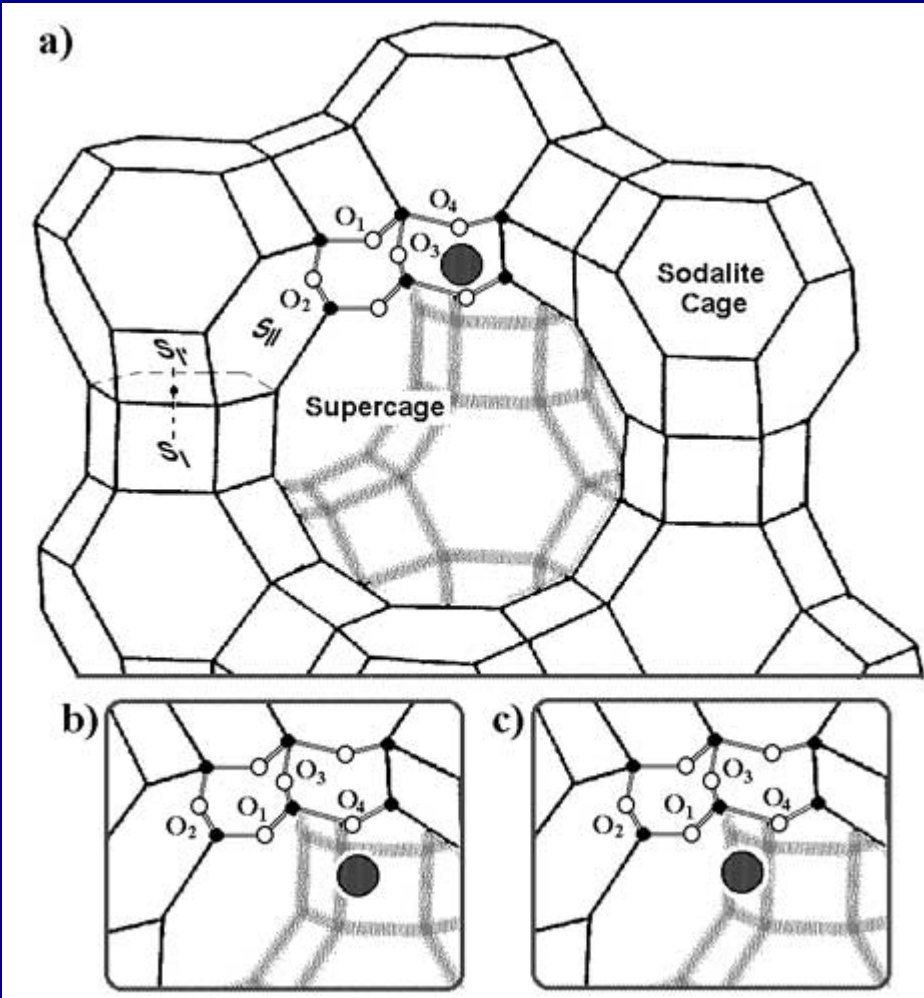
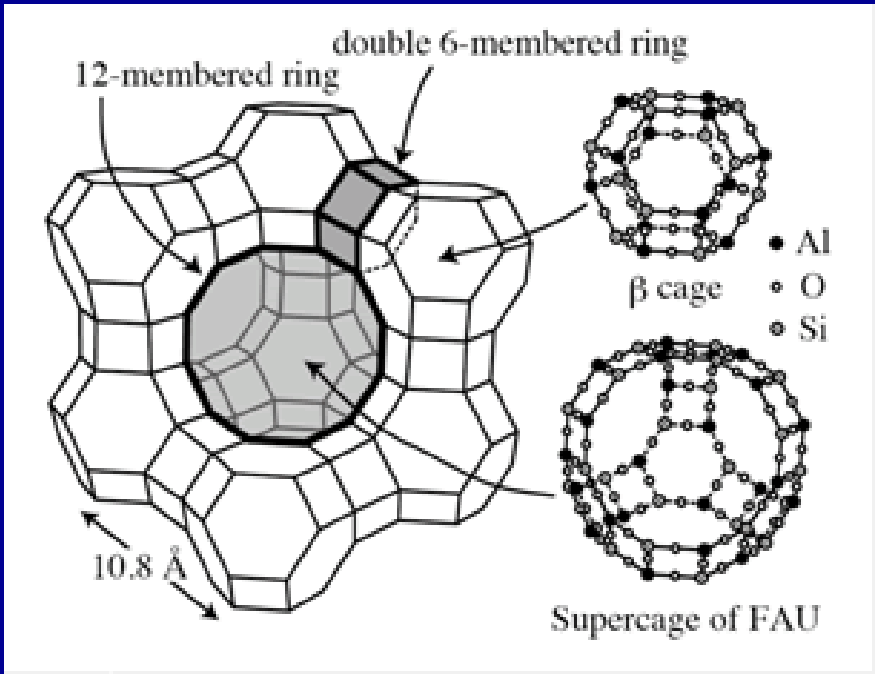
C. 技术实用性

● 社会效益

- ✓ 极大地提高了企业的竞争力;
- ✓ 使废水处理在生产中自行解决, 仅此一项就为吸附剂的生产节水30%以上;
- ✓ 低温活化技术使吸附剂的生产节电20%以上;
- ✓ 在环境和能源方面产生了良好的社会效益;
- ✓ 由该技术产品提供的基础数据, 为变压吸附制氢专用分子筛吸附剂的行业以及国家标准的制定提供了依据。



二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂



改性前后A-13X沸石分子筛的XRD图谱

a处理前

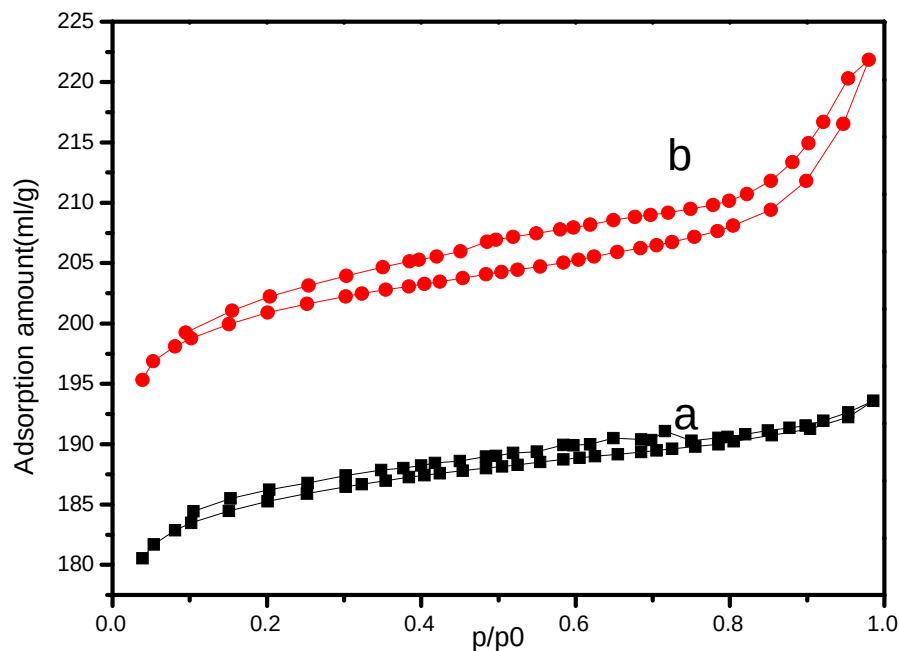
b处理后

二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂

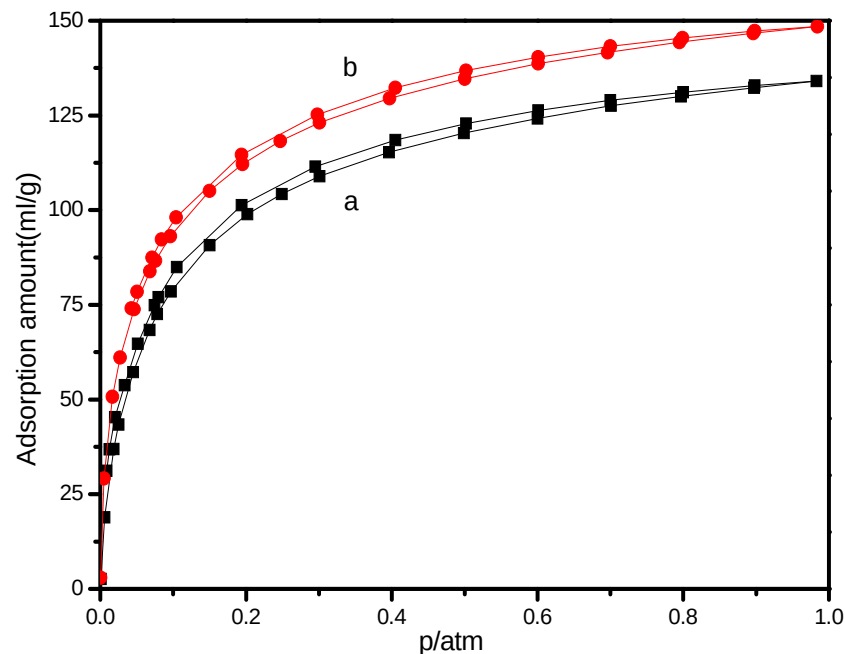
采用碳酸钠和氢氧化钠的混合稀碱溶液对型体13X分子筛吸附剂进行表面改性，形成多级孔二氧化碳高容量吸附剂。处理后的型体13X分子筛较未处理的相对结晶度和比表面均有增加，从而提高了13X分子筛对CO₂的吸附量。相对结晶度达到96%，比表面积460m²/g以上，标准状态下，CO₂吸附量达到125ml/g以上。该工艺方法简单易行，能耗低。



二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂



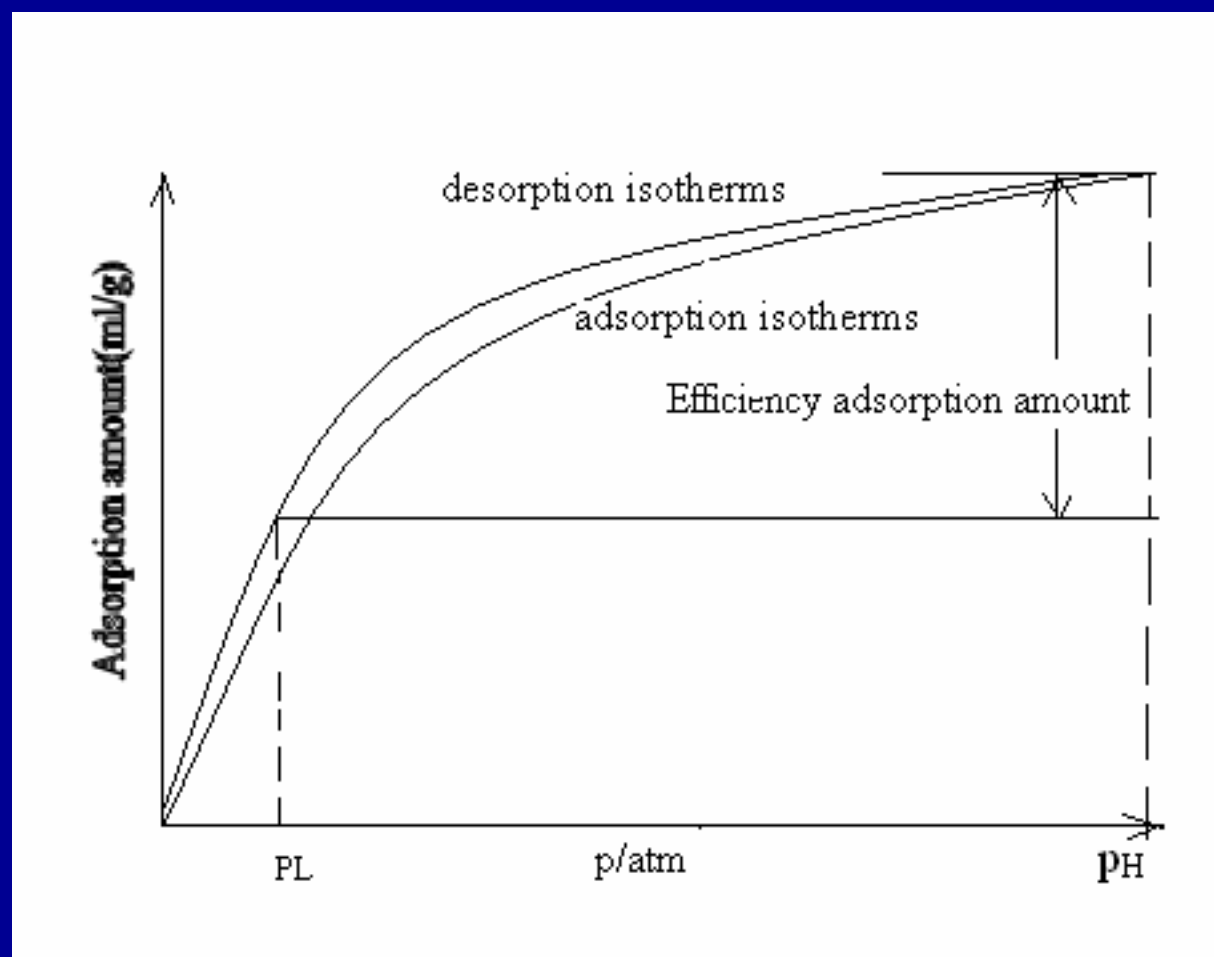
改性前后A-13X的低温 N_2 吸附-脱附等温曲线图
a-改性前 b-改性后



在298.15K下 CO_2 在A-13X上的吸附-脱附等温线
a-改性前 b-改性后



二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂



CO₂在A-13X上的有效吸附量



二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂

例如 当 $p=0.07\text{atm}$ 时

A-13X	P_L ml g^{-1}	P_H ml g^{-1}	有效吸附 量 ml g^{-1}
改性前	75	134	59
改性后	87	148	61
改性后	79	147	68



二. 高吸附容量13X分子筛吸附剂

1. 改性可以优化型体13X物理化学性能。改性后13X的结晶度提高，硅铝比降低；BET比表面积、微孔比表面积都增加，较大的比表面和表面极性使得改性后样品的吸附性能得到大幅提高。

2. 改性后13X对CO₂的平衡吸附量由88ml/g 增加到122ml/g，增加了38.64%，且有效吸附量和饱和吸附量也增加，另外在低压范围内可以提高对CO₂/N₂和CO₂/CH₄的选择性吸附。



三. Li-LSX分子筛吸附剂

不同Li⁺离子交换度与分离系数关系

Samples	N ₂ adsorptive capacity (1atm, mmol/g)	Effective N ₂ adsorptive capacity (1250-250bar, mmol/g)	Selectivity (N ₂ /O ₂)
13X	0.35	0.33	3.7
LiX (68%)	0.27	0.25	3.4
LiX (85%)	0.50	0.39	5.5
LiX (94%)	0.63	0.47	7.6
LiX (97%)	0.82	0.58	10.2



三. Li-LSX分子筛吸附剂

采用多级浓度梯度交换法获得了氮氧分离性能优越Li-X与Li-LSX分子筛。锂离子的交换度可达到可达到99%以上， N_2 在型体Li-LSX分子筛的吸附量达到33ml/g以上， N_2/O_2 分离比达到13以上；并获得了具有线性关系的吸附曲线。该工艺操作简单（浓度梯度自控），锂盐利用效率高，环保节能。



三. Li-LSX分子筛吸附剂

焙烧温度对Li-X、Li-LSX分子筛氮氧分离性能的影响

Calcined temperature	Shaped LiX [*]			Shaped LiLSX [#]		
	N ₂ , ml/g	O ₂ , ml/g	N ₂ / O ₂	N ₂ , ml/g	O ₂ , ml/g	N ₂ / O ₂
650℃	20.4	3.8	5.4	25.4	3.0	8.4
550℃	18.8	3.6	5.2	31.3	3.5	9.0



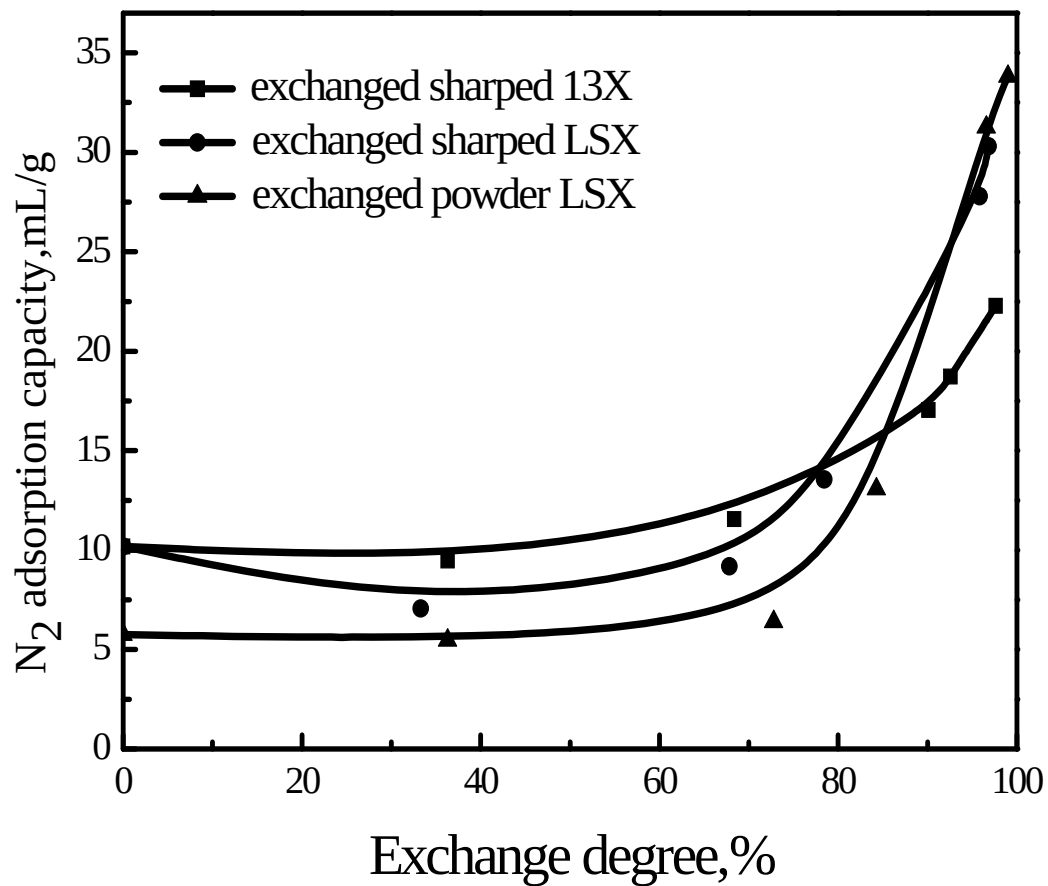
三. Li-LSX分子筛吸附剂

各种分子筛的氮氧吸附性能比较

	Shaped 13X	Highest exchange degree shaped Li-X	Power LSX	Highest exchange degree power Li- LSX	Shaped LSX	Highest exchange degree shaped Li-LSX
N ₂ mL/g	10.1	22.3	5.8	33.8	9.6	30.4
O ₂ mL/g	4.0	3.8	1.3	3.5	1.6	2.4
N ₂ / O ₂	2.5	5.8	4.4	9.7	5.8	12.9



三. Li-LSX分子筛吸附剂



Li⁺交换度对分子筛氮气吸附容量的影响



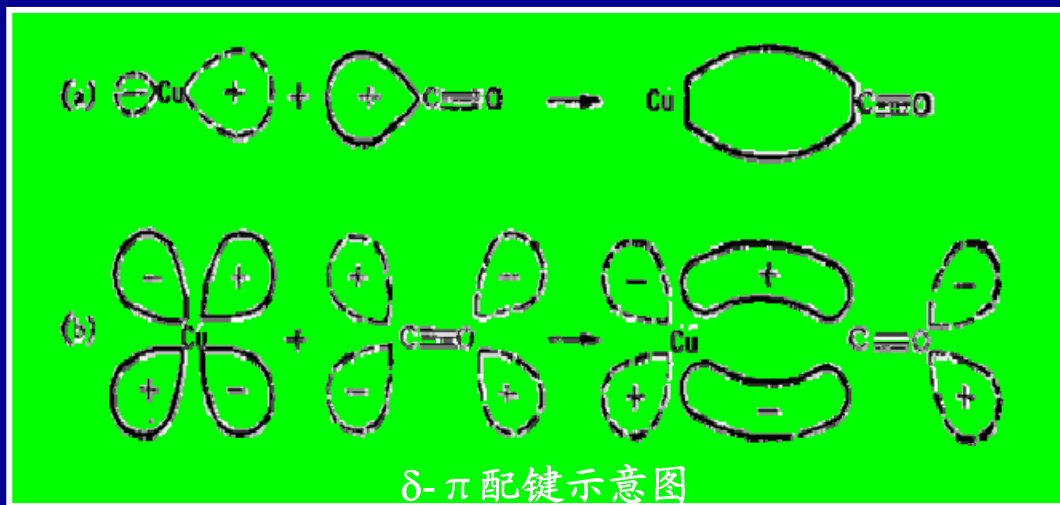
四. CuCl/沸石分子筛吸附剂

CuCl以单层原子分散于沸石分子筛表面，一价铜离子活性位与CO络合，从而提高一氧化碳的吸附容量和CO/CO₂选择性。CO吸附量分别可达76ml/g 13X及95ml/g NaY



四. CuCl /沸石分子筛吸附剂

CO络合 吸附原理

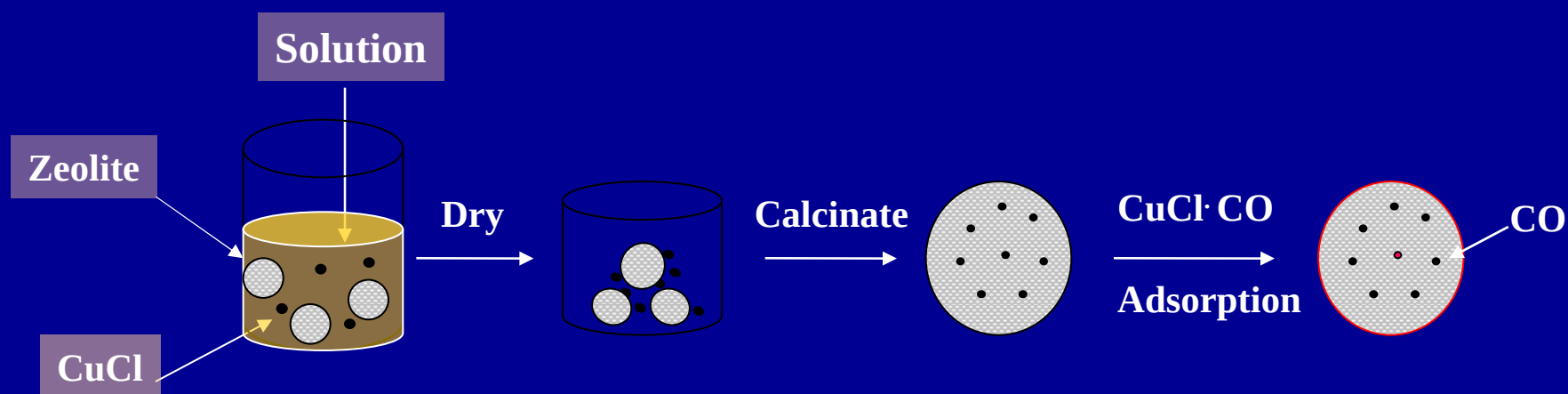


➤ 目前有关CO络合吸附剂的开发主要是利用 Cu^+ 与CO形成 π 络合物而进行CO的分离提纯，为了使 Cu^+ 有效利用率大大提高，将 Cu^+ 高度分散于沸石分子筛、活性炭或其它多孔物质上形成固体络合吸附剂，大大提高了CO的吸附量和选择性。

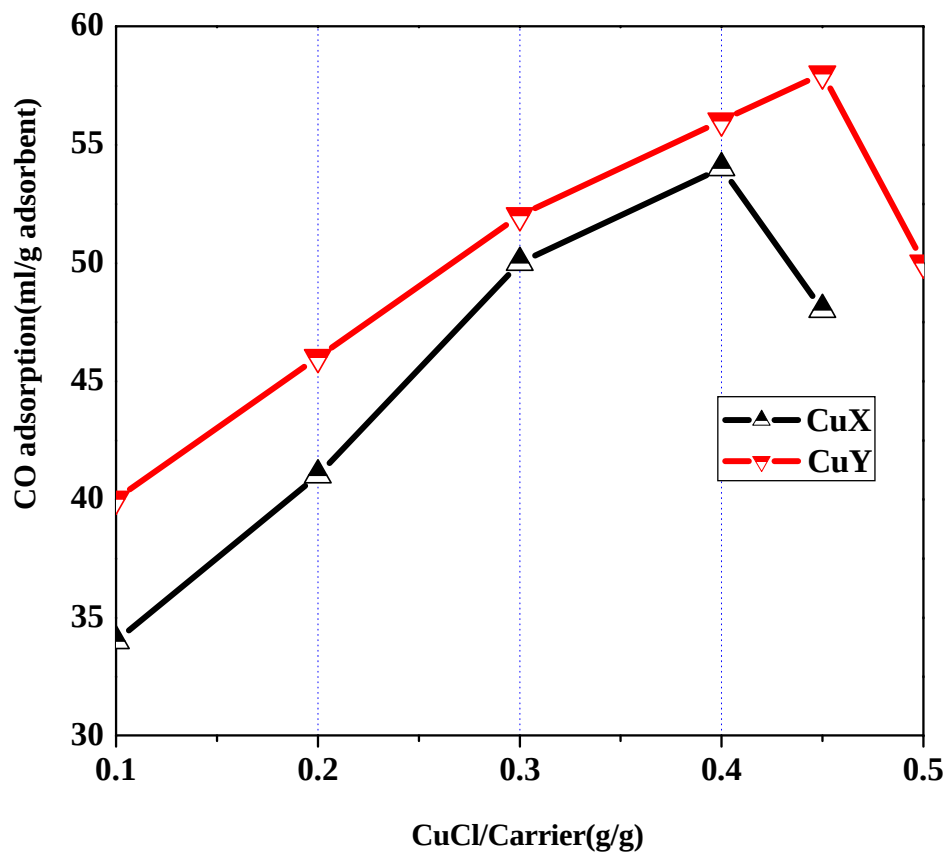


四. CuCl/沸石分子筛吸附剂

生产工艺



四. CuCl/沸石分子筛吸附剂



CuCl负载量分别为0.4gCuCl/g13X及0.45gCuCl/gY时吸附量达到最高分别为54ml/g和58ml/g

CuCl负载量对CuX和CuY CO吸附量的影响



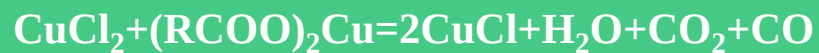
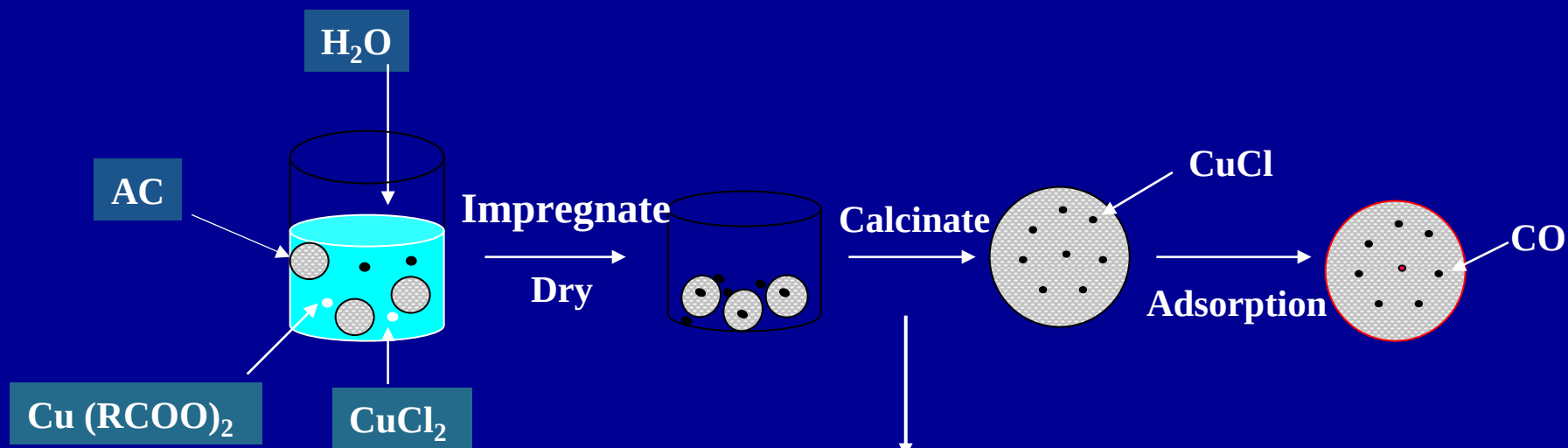
五. CuCl/活性炭吸附剂

浸渍氯化铜与有机铜于活性炭等载体表面，惰性气体环境下或者还原性气体环境下进行加热处理，可生成CuCl并高度分散于载体上，所获得的载铜吸附剂具有很高的CO吸附量、良好的脱附性和CO/CO₂选择性。CO吸附量已达到56ml/g吸附剂。该吸附剂具有良好的吸附和脱附性能，反复进行吸附和脱附，吸附能力几乎不降低；吸附剂即使与空气接触被氧化，通过再次在CO气氛中加热可以再生。



五. CuCl/活性炭吸附剂

生产工艺



五. CuCl/活性炭吸附剂

载体类型对吸附剂CO吸附性能的影响

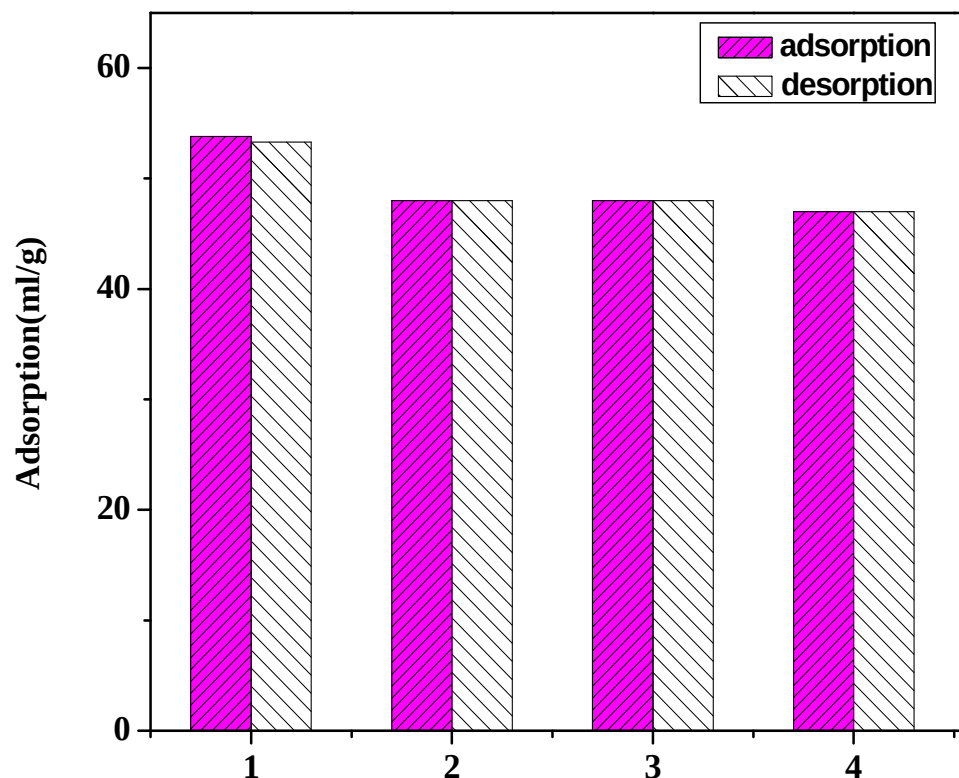
载体	13X	13X/AC	Y	AC
BET (m ² /g)	550	640	739	1099
吸附量(ml/g 剂)	10	20	56	55
脱附率 (%)	—	—	75	98

❖活性炭和Y型分子筛为载体合成的吸附剂表现了较高的CO吸附性能;

❖但由于Y型分子筛合成的吸附剂脱附性能较活性炭差。



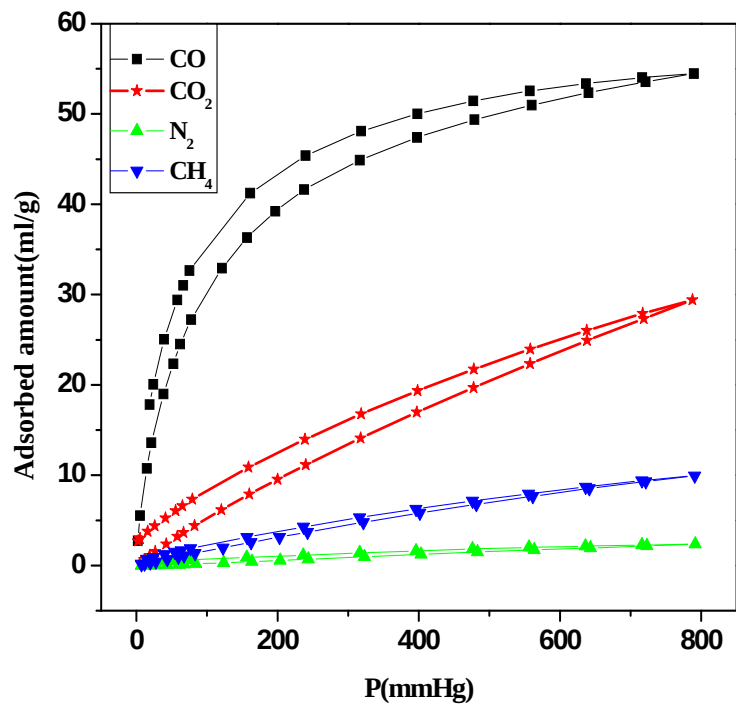
五. CuCl/活性炭吸附剂



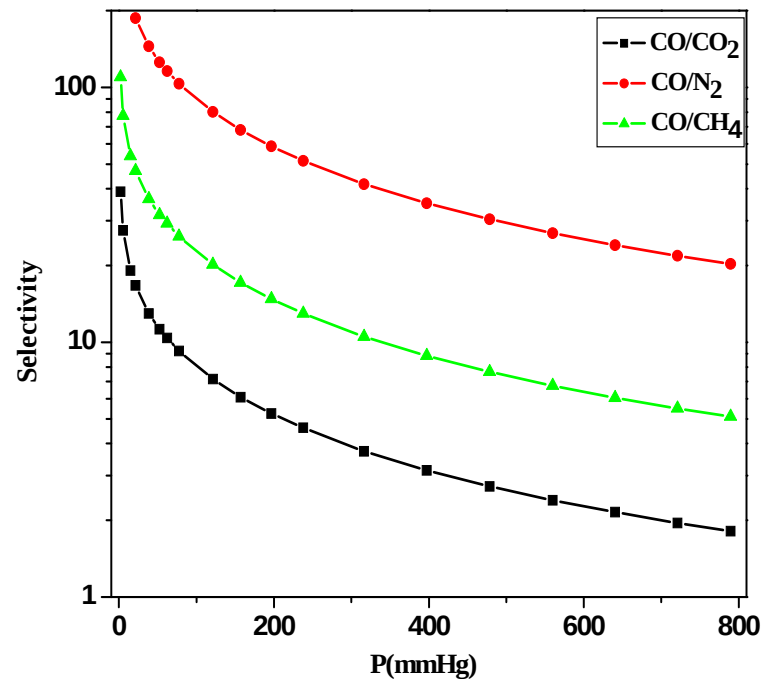
➤ 吸附剂在第二次吸附后，其吸附脱附曲线基本吻合，并趋于水平状态；不经过任何特别处理后反复进行多次吸脱附，吸附能力基本不下降。脱附量都保持在98%以上



五. CuCl/活性炭吸附剂



CO, CO₂, CH₄, N₂ 在 25°C 时的吸附等温线



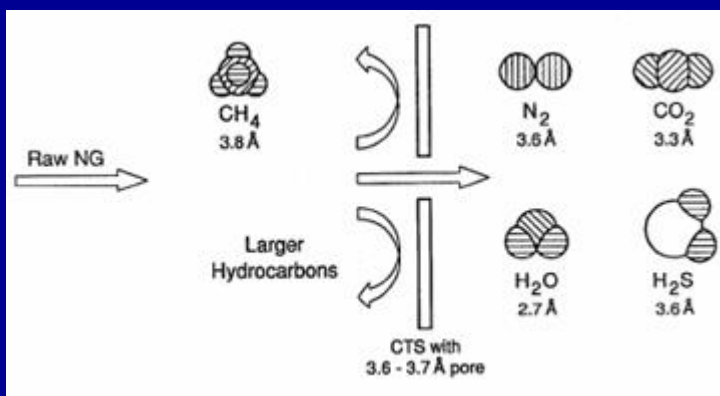
CO 和 CO₂, CH₄, N₂ 的分离比

六. 煤层气（甲烷）和氮气高效分离分子筛吸附剂

类ETS-4(Engelhard TitanoSilicate-4)的分子筛新材料的合成。在Engelhard实验室开发成功的钛硅分子筛ETS-4的专利基础上，通过引入助剂以提高产品的稳定性。ETS-4 的骨架是由四面体配位的硅原子和八面体配位的钛原子构成的，通常情况下，ETS-4在被加热时就会塌陷而变成无定形物质。骨架收缩后可以用来分离尺寸在3~4 Å 范围的分子，即将尺寸分别为4.1Å 和3.9Å的氮分子和氧分子的混合物分离开来。

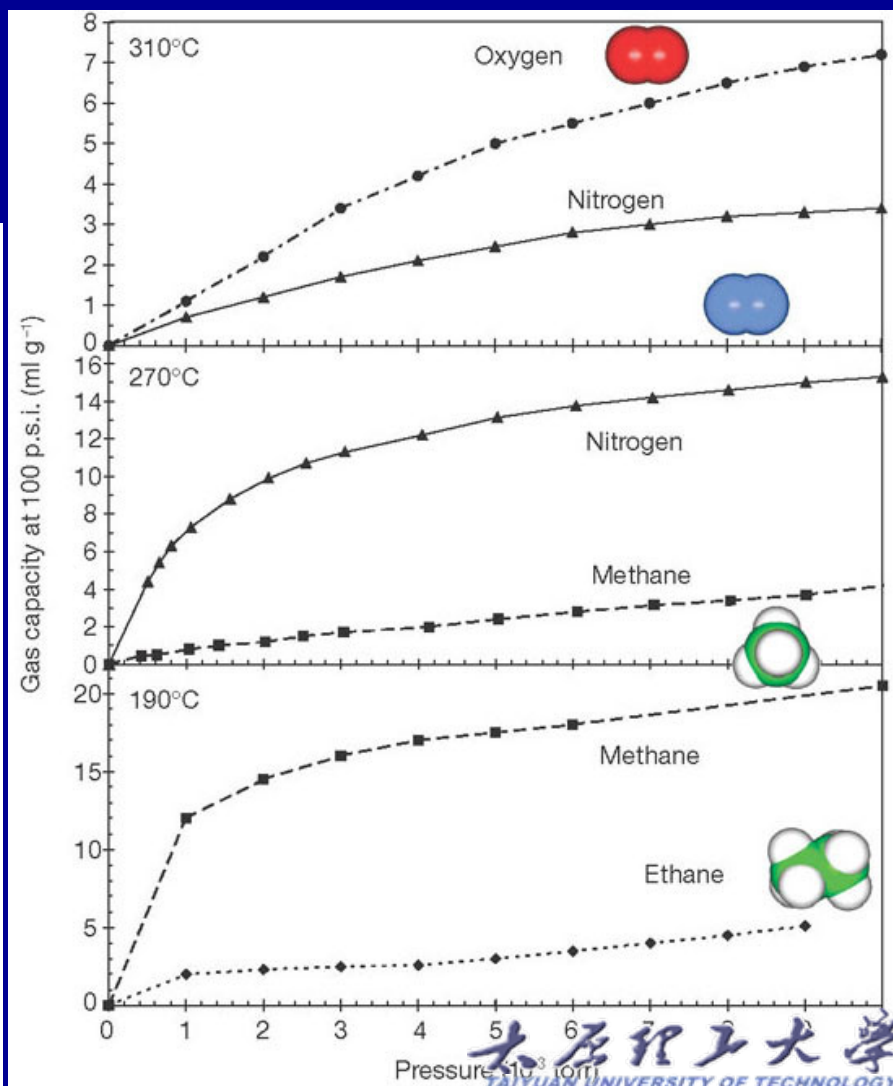
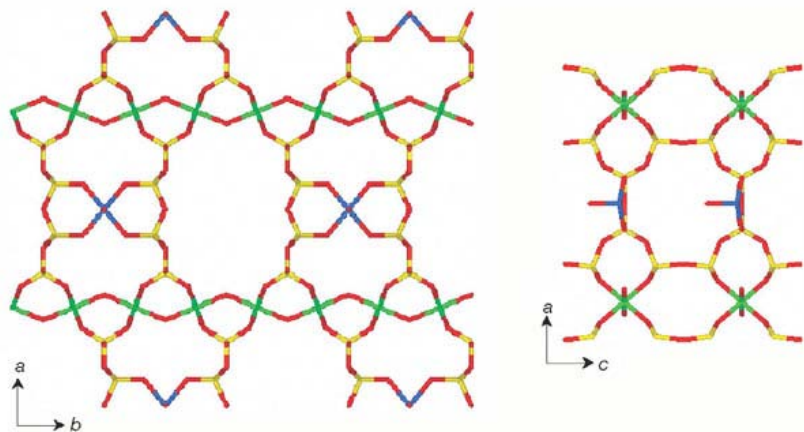


六. 煤层气（甲烷）和氮气高效分离分子筛吸附剂



RT 150°C 200°C 250°C 300°C

D_1 (Å)	6.97 (4.27)	6.67 (3.97)	6.65 (3.95)	6.64 (3.94)	6.60 (3.90)
D_2 (Å)	7.13 (4.43)	6.72 (4.02)	6.79 (4.09)	7.27 (4.57)	7.27 (4.57)
D_3 (Å)	6.31 (3.61)	5.98 (3.28)	5.99 (3.29)	5.97 (3.27)	5.47 (2.77)



致谢

该项目分别得到省科技攻关（No. 001062）、西南化工研究院和晋中泰亨科技有限公司（No.3069842）的资助和支持。

谨向山西省科技厅、西南化工研究院、教育厅、晋中泰亨科技有限公司及所有关心支持该项目的同仁表示诚挚的感谢！

Many Thanks for Your Attentions.

