离子交换与吸附, 2002, 18(6): 569 ~ 575
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号：1001-5493(2002)06-0569-07

沸石中阳离子对氮/氧吸附性能影响的研究进展*

王 啸　马正飞　姚虎卿
南京工业大学化工学院，南京 210009

摘要：基于制氧吸附剂在变压吸附空分制氧工业应用的重要性，从沸石分子筛的氮/氧吸附性能方面，介绍了低硅沸石 LSX、钙沸石、锂沸石、锂银沸石等的研究进展。讨论了沸石分子筛骨架结构和其中阳离子的种类、位置、数量与其吸附特性的关系，探讨其在变压吸附空分制氧中的应用前景。

关键词：沸石分子筛　沸石结构　阳离子　氮/氧　吸附性能
中图分类号: O647.3　　**文献标识码**: A

1 引　言

变压吸附 (PSA/VPSA) 空分制氧常用的吸附剂主要是 5A、10X 和 13X 型沸石。随着沸石分子筛的性能改进和变压吸附工艺的完善，变压吸附空分技术从 20 世纪 80 年代以来得以广泛地应用，到上世纪 90 年代中期，世界上约有 20%的空气分离是应用变压吸附技术[1]。

沸石中 Si/Al 比和沸石骨架结构中阳离子及其位置对气体分离效果有着重要的影响。本文主要讨论沸石晶胞单元中 Si/Al 比和其骨架结构中阳离子的位置、种类等与其吸附性能的关系，探讨其在变压吸附空分制氧中的应用前景。

2 沸石骨架及其阳离子位置

2.1　沸石的骨架结构

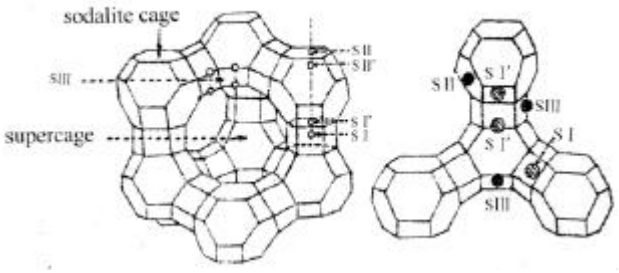

图 1　X 沸石的骨架结构和不同阳离子所在的位置

* 收稿日期：2002 年 8 月 5 日
作者简介：王 啸，男(1967-)，江西省人，博士研究生.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

沸石分子筛的骨架是由硅氧 (SiO_2) 四面体和铝氧[$(AlO_2)^-$] 四面体通过氧桥相互联结而形成的笼状 (â 或 á 笼) 结构单元。其中 A 型结构中 â 笼之间是通过 4 个氧原子相互联结形成 á 笼，X 或 Y 型结构中 â 笼之间通过 6 个氧原子相互联结产生超笼。A 型和 X 型沸石拥有大孔体积和大自由孔径的结构，与 A 型沸石相比，X 型具有更大的孔容和孔直径，在变压吸附过程中气体的吸附是发生在 á 笼或超笼中[2]。

X 型沸石具体的超笼状结构单元如图 1 所示。对 X 型沸石骨架中阳离子的位置可划分为 SI (位于连接八面体笼的六边棱柱的中心)、SI' (位于八面体笼上六圆环中)、SII (位于连接八面体笼外六圆环的超笼中)、SII' (位于邻近六圆环的八面体笼中) 和 SIII (位于邻近四圆环的超笼中)[3]。

2.2 沸石中阳离子的位置

沸石的吸附特性与沸石骨架中阳离子的电荷密度和其中的位置有关。对沸石结构中各阳离子位置的阳离子数，Mortier 等人[4,5] 研究认为在含结晶水与脱水后 NaX 中各位置的阳离子数是不等的 (见表 1)。NaX 脱水后 SI、SI' 、SII 和 SIII 分别有 4、32、31 和 8 个 Na^+离子，且有 6 个 Na^+离子的位置没确定，而能与吸附质分子接触的阳离子只有 39 个 (SII 和 SIII 位) ;同时报道了在 X 型沸石中 Li^+优先占据 SI' 和 SII 位置，而 SI 位置在六方柱中，能量不稳定。对低硅沸石 LSX，Feuerstein 等[6] 应用质子衍射和 MAS－NMR 方法测定得出经脱水的 Li-LSX(100%, Li^+) 沸石骨架结构中 SI、SII 和 SIII 上的 Li^+离子数都是 32 个。

对碱土金属离子，如 Ca^{2+}，它与 NaX 沸石的离子交换中首先是 Ca^{2+} 替代沸石骨架结构中 SI、SI' 位置上 36 个 Na^+离子 (Ca^{2+}离子交换度约为 42%) ;然后再交换 SII 和 SIII 位置的 39 个 Na^+离子，再交换 6~7 个位置不确定的 Na^+离子，而 Ca^{2+}只能落在能接近吸附分子的 SII 处 [5,6]。

八面体笼上四圆环和六圆环的自由直径分别为 0.198nm 和 0.31nm，所以在 SI、SI' 和 SII' 上不能与分子直径大于 0.28nm 的吸附质分子接触。由于 N_2 和 O_2 分子的动力学直径分别为 0.364nm 和 0.346nm，只有在 SII、SIII 位置的阳离子才能与 N_2 和 O_2 (含 Ar) 分子接触[7]。

表 1 不同碱金属和碱土金属离子在 X 沸石骨架结构中的位置和数量[6~8]

X 沸石	SI	SI'	SII	SII'	SIII	不确定位	引用文献
$Na_{81}X$ (Hyd)	8.6	11.2	21.7		19.6	19.9	Mortier, 1982
$Na_{81}X$ (Dehyd)	3.8	32.8	30.8		7.9	6.2	Mortier, 1982
$Na_{88}X$ (Hyd)	9.0	8.0	24		8	47	Barreer et al., 1968,1969
$Na_{14.3}Li_{67.4}X$ (Dehyd)		32.0(Li^+)	32 .0(Li^+)		4.0(Li^+) 14.0(Na^+)		Herden et al., 1987
$Li_{86}X$ (Dehyd, Si/Al=1.25)		32.0(Li^+)	32.0(Li^+)		22.0(Li^+)		Feuerstein and Lobo, 1998, Herden et al., 1982
$Li_{96}LSX$ (Dehyd)		32.0(Li^+)	32.0(Li^+)		32.0(Li^+)		Feuerstein and Lobo, 1998, Herden et al. 1982
$Ca_{43}X$	7.5	17.3	17.3	9.0			Mortier et al 1972
$Ca_{41}Na_3X$(Dehyd)	10.0	12.1	23.0				Mortier and Bosmans, 1972
$Sr_{43}X$	11.2	7.0	19.5	4.2			Mortier et al 1972
$Ba_{36}Na_{16}X$(Dehyd)	7.0	4.7	11.4	3.7	Na		Olson,1968

对 Ag^+ 离子在 X 沸石中位置已进行了研究[9~11]，一般认为 Ag^+ 离子优先选择 SI 位和 SI' 位且通过 Ag 族 (Ag^+-Ag^0-Ag^+) 的线性形式存在，但对混合离子形式 LiAgX 中 Li^+ 和 Ag^+ 离子的位置目前还没有报道[12]。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 沸石中影响氮/氧吸附特性的因数

3.1 沸石骨架结构的影响

A 型结构中 Si/Al 比的范围为 1.0~2.0，而 X 型的 Si/Al 比的范围为 1.0~1.5[2]；典型的 X 晶胞为：$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384})\cdot 264H_2O$，其 Al 原子不饱和且 Si/Al=1.25[13]；而低硅 X 型沸石 (LSX) 的每个晶胞中 Al 原子数 N_{Al}＝96，其中 Al 是饱和的且 Si/Al＝1.0，其骨架结构是对称的[14]。雷晓钧等人[15]测出合成的低硅沸石 (PLSX) 中 LSX 的晶胞组成为 $Na_{96-x}K_x(Al_{96}Si_{96}O_{384})\cdot 310H_2O$；Hutson 等得出 Li-LSX 沸石的晶胞组成约为 $Li_{96}(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96})\cdot 366H_2O$[16]。

对低硅 X 型沸石 (LSX) 的吸附特性的研究发现，其对 N_2 的吸附量和氮/氧分离系数 $á_{N2/O2}$ 都高于商用的 13X 型沸石；而且经 Ca^{2+}、Li^+或 Ag^+等离子交换制备不同阳离子的 LSX 沸石，其吸附特性同样优于相应离子的 X 型沸石[2,7,15]，如图 2[16]；同样对低 Si/Al 比的 A 型沸石也是如此。这是由于沸石中 N_2 的吸附量与暴露的阳离子数量有关，而该数量由 Si/Al 比控制。在 LSX 沸石的骨架负电荷的增加使其结构中平衡阳离子数也增加，而且增加的是 SIII 位阳离子的数量，这在一些研究中得到证实[6,8,15]。

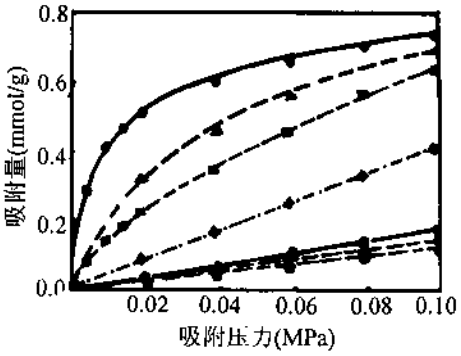

图 2　N_2 和 O_2 在 298K 时不同阳离子的 X 型沸石上吸附平衡等温线

3.2 Ca^{2+}离子的影响

Choudary 等人[17]用气相色谱法测定不同 Ca^{2+}交换度的 NaCaA 沸石对氮氧的吸附性能。当 Ca^{2+}的交换度大于 80%时，N_2 的吸附量、亨利常数和分离系数 $á_{N2/O2}$ 明显增加，而 O_2 的吸附量和亨利常数却略有下降。

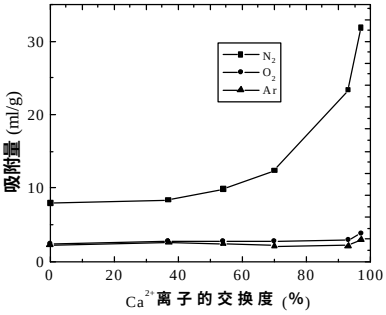

图 3　N_2、O_2 和 Ar 在不同 Ca^{2+}离子交换度的 CaNaX 沸石中的吸附量 (303K)

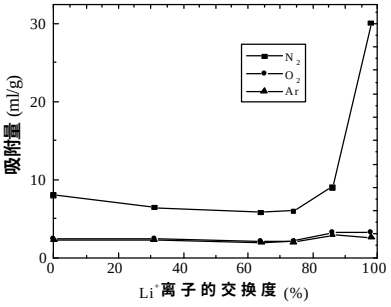

图 4　N_2、O_2 和 Ar 在不同 Li^+ 交换度的 LiNaX 沸石中的吸附量 (303K)

对 CaNaX 沸石中 Ca^{2+}离子的交换度与其吸附性能的关系，Jasra 等人[7]发现当在 Ca^{2+}离子交换度大于 40%时，N_2 的吸附量 (比停留体积 V_N 表示) 才开始增加，Ca^{2+}离子大于 70%时则明显增大，而交换了不确定位 6~7 个 Na^+离子 (Ca^{2+}＞90%) 时，N_2 的吸附量迅速增加，这是由于半径较大的 Ca^{2+}离子进入 SII

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

位时受环上氧原子的屏蔽作用比 Na^+ 小得多，其与 N_2 (含 O_2) 比 Na^+ 离子有更强的作用力。尤其是达到 97% 时，CaNaX 的 N_2 吸附量和氮/氧分离系数 $á_{N2/O2}$ 与 Li^+ 离子为 98% 的 LiNaX 的吸附相近，见图 3 和图 4。胡涛[18]在用不同碱金属和碱土金属离子对 A 和 X 型沸石进行改性时也得出高 Ca^{2+} 离子交换度 (Ca^{2+} > 95%) 的沸石有较高的 N_2 吸附量和 $á_{N2/O2}$ 值。

3.3 Li^+ 离子的影响

沸石中 Li^+ 离子存在对 N_2 有强的作用早有报道[19]。Chao 和 Coe 等人[20~22]的研究发现：(1) 沸石中 Li^+ 离子达到 70% 后，才表现对 N_2 有强的作用力和 N_2 的吸附量有明显的增加，Jasra 等人[7]的观点也与之一致，如图 3；(2) 当 X 沸石中 Si/Al 比接近 1 时，N_2 的吸附量也明显提高。图 5 中 $Li_{77}Na_9$-X-1.25 和 $Li_{94.5}Na_{1.5}$-X-1.0 在 298K 时氮的吸附等温线[12]也证实了这两个结论。

从图 4 可知：当 NaX 沸石中 Li^+ 的离子交换度 < 70% 时，其对 N_2 的吸附量还低于 NaX 沸石上 N_2 的吸附量，只有 Li^+ 的离子交换度 > 70% 时才增大，而且增加迅速；这可能是由于 Li^+ 离子的半径 (0.068nm) 比 Na^+ (0.095nm) 的小，其在 SII 位 (八面体笼上六圆环平面上) 受环上氧原子的屏蔽作用比 Na^+ 离子收到的屏蔽作用大的多，使 Li^+ 离子取代 SII 位 Na^+ 离子后降低了沸石骨架中阳离子对氮 (含氧) 的相互作用；同时，当 Li^+ 离子取代 SIII 位的 Na^+ 离子 (Li^+ > 70%) 时，由于 Li^+ 在 SIII 位时受环上氧原子的屏蔽作用小，Li^+ 离子强静电作用力使沸石分子筛对氮的吸附量明显地增加。

通过研究吸附温度 (250K~320K) 和压力 (25~150kPa) 对 Si/Al 比和金属阳离子作用的影响，Mullhaupt 等人[2]认为：(1) LiX 在不同压力时氮/氧分离系数 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.0) > $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.15) > $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.25)；且 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.0) 在 273K 时最突出，而在 300K 时为 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.15)；压力越大，$á_{N2/O2}$ 变小；压力越低，在低温 (< 273K) 时 $á_{N2/O2}$ 增大更明显。(2) CaLiX 中在 273K 和不同压力下氮/氧分离系数 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.15, Ca^{2+}=17%) > $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.0, Ca^{2+}=15%) 其它温度点则相反；引入 Ca^{2+} 离子后使 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.15) 与 $á_{N2/O2}$ (Si/Al=1.0) 的值较 LiX 中更相近。(3) 温度对氮/氧分离系数 $á_{N2/O2}$ 的影响大于压力的影响，最佳的温度范围在 273~300K 之间；在 273K 为基准，在同一压力下，温度降低比温度升高对 $á_{N2/O2}$ 的降低的影响更明显。

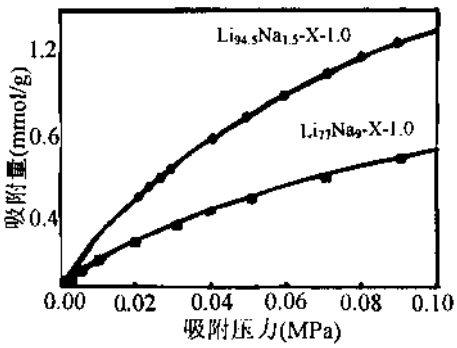

图 5 N_2 在 $Li_{77}Na_9$-X-1.25 和 $Li_{94.5}Na_{1.5}$-X-1.0 298K 时的吸附等温线

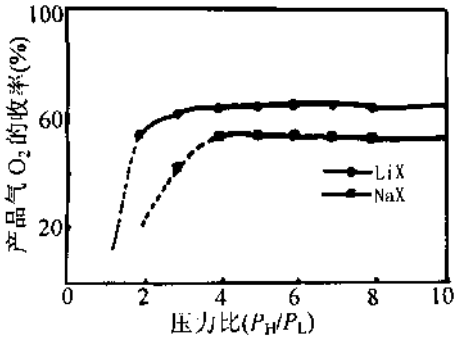

图 6 LiX(Si/Al=1,100%Li) 和 NaX 在 PSA 空分制氧中不同压力比下 O_2 的收率

在 LiX 沸石的进一步研究中，Hutson 等人[16]研究 Li-LSX 沸石中残留水对其吸附性能的影响。Li-LSX

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

沸石中残留水对其吸附性能的影响非常突出，只有 12%的残留水的存在，就失去了 90%以上的吸附量，而且氮的吸附量的损失比氧和氩的大的多。这是由于 Li-LSX 中 SIII 位上的 Li^+离子处在高能、低配位的环境，若有可能其就会立即和水分子配位；所以水分子与 SIII 位 Li^+离子配位后，必然使沸石的吸附性能剧降。这也说明了只有 SIII 位的 Li^+离子才对 LiX 沸石的吸附性能有突出的影响。

Baksh 和 Rege 等人应用 LiX 沸石 (100%，Li^+) 研究了其在五步变压吸附空分制氧过程中的应用，并与商用 NaX 沸石相比较，在相同氧纯度和进料流量时可节能 50%以上[23]；同时可以降低 P_H/P_L 比至 2 而氧的收率比 NaX 沸石的 P_H/P_L＞4 时还高；在高 P_H/P_L 比时，LiX(Si/Al=1, Li^+=100%) 的收率达 65%，而 NaX 沸石为 52%，见图 6[1]。Leavitt[24]认为 PSA 循环过程能耗的决定因素是其高低压比 (P_H/P_L)；低 P_H/P_L 值意味着在真空解吸的变压吸附 (VPSA) 工艺中可以增加脱附压力，即降低真空设备的投入和操作费用；而在 PSA 工艺中则可以降低吸附压力，从而减少压缩设备的花费。

3.4　Ag^+离子的影响

Yang 等[25]认为在高 Ag^+交换度的 AgX 沸石中 Ag^+与 N_2 之间存在弱的π配位键，从而使 AgX 沸石在低压 (＜0.02MPa) 下就有很高的 N_2 吸附量而难以解吸 (图 7)，不适合应用于 VSA 空分制氧。对在高压下有高的吸附量和吸附选择性的吸附剂，Yang 认为应选择在低压下选择性相对低的吸附剂这样吸附质在低压解吸时更易分离；在压力低于 0.007MPa 时 LiAgX 沸石对氮氧的选择性低于 LiX，而在较高压力下其对氮氧的吸附性能比 LiX 强 (图 8)，是真空解吸的变压吸附 (VPSA) 空分制氧的优选吸附剂[12,25].

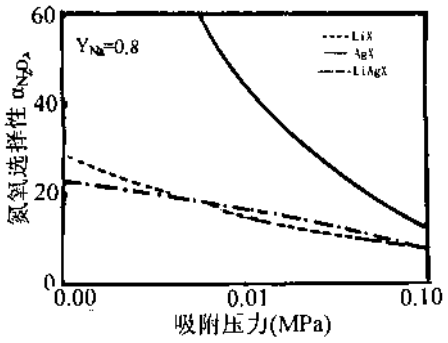

图 7　三种吸附剂在 298K 和 Y_{N2}=0.8(mol%)时，N_2/O_2 选择性的比较

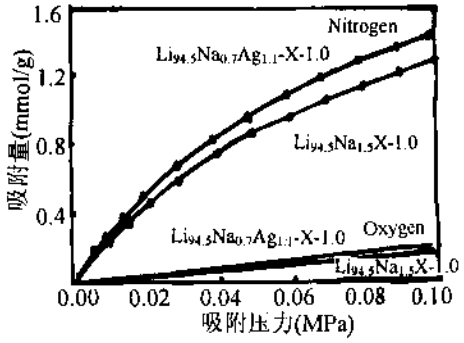

图 8　N_2 和 O_2 在 $Li_{94.2}Na_{0.7}Ag_{1.1}$-X-1.0 和 $Li_{94.5}Na_{1.5}$-X-1.0、298K 时的吸附等温线

Hutson 和 Yang[12]应用低 Ag^+离子交换度的 LiAgX 于五步真空解吸的变压吸附 (VPSA) 空分制氧循环，用 $Li_{94.2}Na_{0.7}Ag_{1.1}$X(Si/Al=1.0) 比 $Li_{94.5}Na_{1.5}$X(Si/Al=1.0) 更高的氧产量 (分别为 5.4×10^{-2} 和 4.8×10^{-2}kgO_2/h/kg 吸附剂)，而氧的纯度和收率都分别为 96%和 62%左右。这两种吸附剂的吸附等温线的比较见图 8。

2.5 其它阳离子影响

其它碱金属和碱土金属离子对 X 沸石的氮/氧吸附性能的影响也有研究[2,12,18]，这些阳离子包括 K^+、Cs^+、Mg^{2+}、Sr^{2+}和 Ba^{2+}等；尽管 Mg^{2+}具有较大的电荷密度，胡涛[18]通过对 A 和 X 型沸石进行离子交换

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

改性后认为改性后的沸石有较高的 N_2 吸附量和氮/氧分离系数，但还是不如 Ca^{2+}离子。尽管约 75% Na^+ 被交换的 NaMgA-76 对 N_2 的吸附热较高于 NaCaA-75，但 NaMgA-76 对氮/氧的选择性不如 NaCaA-75[26]。

不同阳离子的 X 型沸石对氮的吸附量有下列趋势[7,18]：LiNaX-98＞＞NaX＞KNaX-90＞CsNaX-70，CaNaX-97＞MgNaX-98＞SrNaX-96＞＞BaNaX-94。

3 结束语

1．对称骨架结构 (Si/Al=1) 的沸石分子筛 (A 和 X 型) 对氮/氧的吸附性能比非对称结构的沸石 (Si/Al＝1.25) 的更强；而且阳离子是 Ca^{2+}或 Li^+等离子时，其对氮的吸附容量和氮/氧吸附选择性更大。

2．阳离子在沸石骨架结构中具体位置至今还不能完全确定，尤其是沸石中混合阳离子的位置；阳离子的位置在沸石脱水前后会发生一定变化。阳离子的位置和种类及混合阳离子之间的比例对沸石的吸附性能有明显的影响；一般优选 Li^+和 Ca^{2+}离子且位于沸石骨架中 SII 和 SIII 位。

3．高 Ca^{2+}或 Li^+离子交换度 (＞95%) 的 A 型和 X 型沸石都有高的 N_2 吸附量和 N_2/O_2 选择性；混合离子 CaLiX (低 Ca^{2+}) 和 LiAgX (低 Ag^+) 沸石也有优良的吸附性能。它们更适合于真空解吸的变压吸附空分制氧工艺，而且有明显地节能效果。但目前含 Li^+沸石的制备成本高且时间长，制约着其广泛地工业应用，还有必要在其制备工艺上进一步研究开发。

4．高 Ca^{2+}交换度 (＞90%) 且对称骨架结构 (Si/Al≈1) 的 A 和 X 型沸石对氮/氧有良好的吸附性能，与锂沸石制备相比其制备工艺较简单且成本较低，是目前优选开发的变压吸附空分制氧吸附剂。

参考文献

[1] Rege S. U., Yang R. T., *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1997, 36(12): 5358

[2] Mullhaupt J. T., Stephenson P. C., **US** 5,441,557 [P], **1995**

[3] Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves：Structures Chemistry and Use [M], New York: Wiley, 1974

[4] Mortier W. J., Bosmams H. J., *J. Phys. Chem.* [J], 1971, 75(21): 3327

[5] Mortier W. J., Bosmams H. J., Uytterhoeven J. B., *J. Phys. Chem.* [J], 1972, 76(5): 650

[6] Feuerstein M., Lobo R. F., *Chem. Mater.* [J], 1995, 2(1): 43

[7] Jasra R. V., Choudary N. V., Bhat S. G. T., *Ind. Eng. Chem. Res*. [J], 1996, 35(11): 4221

[8] Herden H., Einicke W. D., Schollner R., et al., *Zeolites* [J], 1982, 2(1): 131

[9] Cellens L. R., Mortier W. J., Uyrrerhoeven J. B., *Zeolites* [J], 1980a, 1(1): 11

[10] Cellens L. R., Mortier W. J., Schoonheydt R. A., et al., *J. Phys. Chem*. [J], 1981, 85(19): 2783

[11] Baker M. D., Ozin G. A., Godber J., *J. Phys. Chem.* [J], 1985, 89(2): 305

[12] Hutson N. D., Rege S. U., Yang R. T., *ACHE. J.* [J], 1999, 45(4): 724

[13] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组, 沸石分子筛 [M], 北京: 北京科学出版社, 1978, P36

[14] Kuhl G. H., *Zeolites* [J], 1987, 7(5): 451

[15] 雷晓钧, 胡克季, 薛志元 等, 化学学报 [J], 1999, 57(1): 5

[16] Hutson N. D., Zajic S. C., Yang R. T., *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, 39(6): 1775

[17] Choudary V. N., Jasra R. V., Bhat T. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1993, 32(3): 548

[18] 胡 涛, 吸附热力学特性以及制氧分子筛改性研究 [D], 南京: 南京工业大学博士论文, 2002, 6

[19] Mckee D. W., **US** 3,140,933 [P], 1964

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[20] Chao C. C., **US** 4,859,217 [P], 1989
[21] Chao C. C., **US** 5,174,979 [P], 1992
[22] Coe C. G., Kirner J. F., **US** 5,152,813 [P], 1992
[23] Baksh M. S. A., Kikkinides E. S., Yang R. T., *Sep. Sci. Technol.* [J], 1992, 27(3): 277
[24] Leavitt F. W., **US** 5,074,892 [P], 1991
[25] Yang R. T., Chen Y. D., Peck J. D., et al., *Ind. Eng. Chem. Res*. [J], 1996, 35(9): 3093
[26] Jasra R. V., Choudary N. V., Bhat S. G. T., *India. J. Chem.* [J], 1995, 34(1): 15

PROGRESS IN EFFECTS OF EXTA- FRAMEWORK CATION OF ZEOLITES ON N_2/O_2 ADSORPTION CHARACTERISTIC

WANG Xiao MA Zhengfei YAO Huqing
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

Abstract: A Review on the recent study of zeolite molecule sieve, such as LSX, Li-Zeilites, Ca^{2+}- Zeilites and LiAgX, based on the significance of adsorbents for oxygen production of air separation in pressure swing adsorption (PSA), is presented from dsorption properties. The relations between zeolite adsorption characteristic and zeolite framework, the locations and quantities and species of exta- framework cation are analyzed. Applications of zeolite adsoebents for air separation in PSA are also prospected.

Key words: Zeolite molecule sieve, Zeolite Framework, Cations, N_2/O_2, Adsorption characteristic.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net