

用于空气分离的吸附剂进展

边守军

(化工部黎明化工研究院 洛阳 471001)

摘要 综述了近年来用于空气分离的沸石分子筛和碳分子筛等吸附剂的改进。认为改进吸附剂的吸附性能和开发新型高效吸附剂是提高变压吸附法空气分离效率最有潜力的途径。

关键词 空气分离 变压吸附 吸附剂

1 前言

吸附剂是吸附分离技术的基础。吸附剂的性能直接影响分离效率,甚至影响给定分离过程的工艺步骤的选择。变压吸附法空气分离工艺的出现和发展与吸附剂的研究和改进有着极为密切的关系。早在40年代末实验室合成了沸石分子筛;随即在50年代末出现了第一套用于分离空气的变压吸附工艺——用合成沸石作吸附剂从空气中制取富氧。此后出现了多种的变压吸附法分离空气工艺。70年代德国 Bergbau Forschung 公司研制出的碳分子筛,集活性炭比表面积大和分子筛选择性好的优点于一身,大幅度改进了空气分离制氮工艺。目前,变压吸附法空气分离技术已处于与传统的低温法和新兴的膜法进行剧烈竞争的地位。

2 吸附剂的类型及作用机理

变压吸附法空气分离所用的吸附剂主要是沸石分子筛和碳分子筛。分离过程的进行有下列几种类型:

①筛分型:由于分子筛的孔径是由它的晶体结构决定的,只有形状规则的小分子易于扩散入吸附剂孔穴而被吸附,而形状不规则的分子和大分子则不易进入吸附剂孔穴,被截留在气相中,从而实现了空气分离。

②速率型:根据分子扩散进入吸附剂孔穴中的速率不同,适当选择吸附时间来控制目标组分和非目标组分的吸附量,实现分离。15℃下氧和氮在碳分子筛上的平衡吸附等温线和吸附率随时间变化关系见图1。氧和氮在碳分子筛上的平衡吸附量相差无几,而氧的吸附速率要比氮高得多,故氧和氮在碳分子筛上的吸附分离遵循动力学原理,为速率型。

③平衡型:利用不同的气体分子在吸附剂上的平衡吸附量的差异进行分离。15℃下氧和氮在5A沸石分子筛上的平衡吸附等温线及吸附率与时间关

系如图2。氧和氮的吸附速率随时间变化相差不多,而平衡吸附量相差很大。这一类型的吸附剂在变压吸附工艺中应用最多。

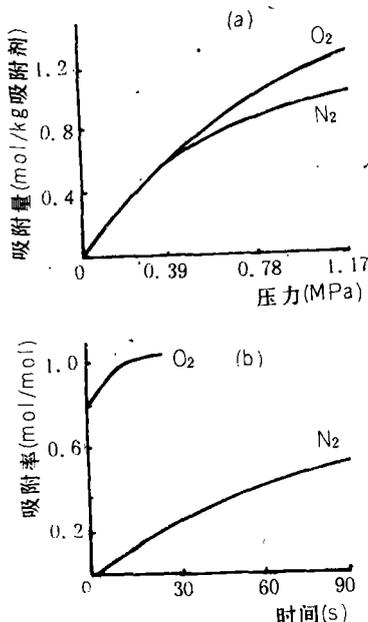


图1 (a)碳分子筛上O₂、N₂平衡吸附等温线 (b)碳分子筛上O₂、N₂吸附率与时间关系

3 吸附剂的改性

改进吸附剂的目的在于增大吸附剂对目标组分的吸附容量,提高吸附选择性和保持吸附剂良好的机械强度和热稳定性。

3.1 氧吸附剂的改性

改进以碳分子筛为主的速率型吸附剂,可进一步提高氧在其中扩散速度和降低或限制氮在其中的扩散速度。

3.1.1 调节孔径 由于氧分子比氮分子的直径稍小,所以适当缩小碳分子筛的孔径可减少进入其内

的氮分子数量,从而提高了碳分子筛对氧的选择性。

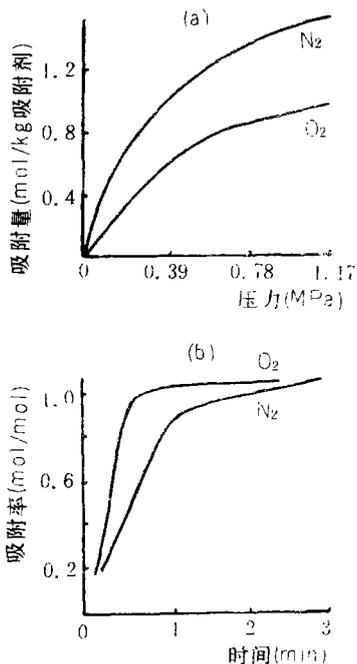


图2 (a)5A沸石上O₂、N₂平衡吸附等温线

(b)5A沸石上O₂、N₂吸附率随时间变化关系

德国 Bergbau Forschung 公司^[1]将褐煤粉化,使90%以上颗粒直径在40μm以下,在流化床中用空气氧化后,混以胶粘剂使之成型,再制成统一的形状。这样制成的碳分子筛孔径较大,如图3(a)。用断链烃阻塞部分孔口,在孔口处积存一薄层碳,如图3(b),可有效限制氮分子进入吸附剂。

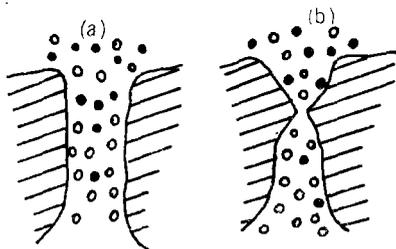


图3 碳分子筛的微孔

(a)调节孔径前 (b)调节孔径后

美国宾夕法尼亚州空气产品和化学品公司^[2]将孔径为4.5~20Å的碳分子筛依次与两种不同的挥发性有机物(最好是烃,尤其是异构丁烯)作用,分别在700~900℃和550~700℃热解,微孔直径在两个步骤中连续变小。调节后有效孔径为3.8~4.3Å,

更适于选择吸附氧。研究表明这样改进以后的吸附剂允许适当延长吸附时间到2min,甚至3min,而通常的碳分子筛适宜吸附的时间为1min。毫无疑问吸附时间长则吸附的氧量就大。

3.1.2 加入磁性物质 空气中各气体组分的磁化率差异很大,氧的磁化率远高于其它气体,因而在碳分子筛中加入磁性率远高于其它气体,因而在碳分子筛中加入磁性微粒可促进其对氧的吸附。日本友重工业公司^[3]制成了一种添加磁粉微粒的制氮用吸附剂。其制法有两种:①在直径3~5mm、长5~7mm的碳分子筛柱状吸附剂上,用表面涂敷法添加直径为1~5μm的铁或稀土类金属粉粒,用淀粉糊粘结,干燥磁化后即可使用;②将80%(重量)的碳分子筛颗粒与20%(重量)的磁铁粉粒(直径为1~5μm)混合成型,制成直径3~5mm、长5~7mm的柱状颗粒,加温干燥后在磁场中磁化。这样处理后的吸附剂在高压下对氧均有很高选择性,而且制造成本低。

近年来出现了一些对沸石进行“分子改造”的尝试,力图提高氧的选择吸附。例如用“溶解”二价铁离子和用钾离子部分交换钠离子来改造4A沸石。NaA中的Fe溶解形成了-Si-O-Fe⁻、-Al-O-Fe⁻等,这种键的形成使孔径缩小,从而使氮的扩散速度变慢。Haedicke, Udo等人^[4]调节4A沸石中的钙含量,认为钙含量小于10%(mol)时选择吸附氧效果好。他们用改制成的NaCaA(钙含量摩尔分数为8.5%)进行实验,得到的产品氮纯度为94.5%(V),而用含钙72%(mol)的CaNaA得到氮纯度为18%(V),前者是后者的5倍多。Niwa等人^[5]在A型沸石基础上用甲氧基硅制备了一种对氧具有选择性的吸附剂,因二氧化硅在孔口沉积而使其变窄,可将直径较大的氮分子排除在外。

3.2 氮吸附剂的改性

各种沸石多为选择吸附氮的吸附剂。在结构上,沸石是AlO₄和SiO₄的三维网络构成骨架的晶体硅铝酸盐。骨架中的AlO₄具有阴离子性,其负电荷由占据非骨架位置的阳离子来平衡。骨架结构中有普通气体分子大小的孔隙,孔开口一般在3~10Å。目前工业应用的沸石有NaA型、CaA型、NaX型、CaX型及其它阳离子交换的X型、CaY型、丝光沸石、菱沸石和毛沸石等。空气分离是根据氧和氮与吸附剂的吸附亲和力不同来进行的。氮分子与沸石中阳离子的作用力强,而氧分子相对来说对阳离子不敏感。下面介绍沸石改性的几种方法和改性后的沸石对氮

的吸附性能的提高。

3.2.1 阳离子交换 通常对于给定的吸附剂,氮分子与其相互作用的能量及氮吸附容量随阳离子电荷密度增大而增大。用一价碱金属离子交换后的沸石对氮的吸附容量和选择性均呈如下趋势:Li⁺>Na⁺>K⁺>Rb⁺>Cs⁺(表1)^[1]。对于二价碱土金属离子交换后的沸石也有类似的顺序:Ca²⁺>Sr²⁺>Ba²⁺。但它们对活化方法敏感,这个趋势不如碱金属明显。对一般的工业用沸石,氮的吸附容量和选择性随二价阳离子交换程度的加深而增大。有专利报道^[1],当A型沸石离子交换到Ca/Na₂O(摩尔比)超过38.7(相当于重量比25)以后,氮吸附容量随钙离子的增多而显著增加,而氧的吸附容量增加很少,于是对氮的选择性提高(图4)。

表1 离子交换后的X型沸石选择性和吸附量*

吸附剂	离子交换程度 %(mol)	N ₂ /O ₂	N ₂ 吸附容量 cm ³ STP/g
LiX	86	7.6	111.8
NaX	100	4.9	72.4
KX	100	2.2	58.7
RbX	56	3.5	30.0
CsX	50	1.3	26.3

* 实验条件: -78℃, 总压 0.1MPa, 分离体积分数为 25%O₂、75%N₂ 混合物。

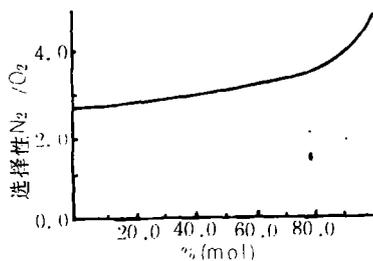


图4 钙离子交换对A型沸石选择性的影响

日本专利^[5]报道,用Ca²⁺和Sr²⁺对A型沸石进行离子交换后的吸附剂,来生产富氧空气,氮吸附容量比原沸石增大了25%。德国Guente等人^[6]研究发现用钙离子交换NaA沸石得到的CaNaA沸石钙含量在65%~75%(mol)时,吸附氮的效果比原NaA沸石好得多。Coe等人^[1]研究发现,当X型沸石的钙离子交换程度由0增加到95%,氮的吸附选择性增大5倍(图5)。孙达明^[7]对13X沸石用Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺离子交换,认为其低温低压下对氮的吸附性能远远优于13X沸石。

锂离子交换程度深的沸石往往具有优良的氮吸

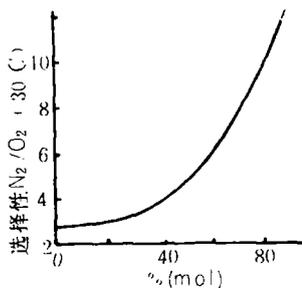


图5 钙离子交换程度对X型沸石N₂选择性的影响
附性能。Bakht等人^[8]用锂离子交换的13X沸石(Li-X),在常温下用五步变压吸附工艺实验,发现在全部实验条件下Li-X均比原13X分离效果好,氮的吸附容量高出13X50%。Lagree等人^[9]用两塔流程真空解吸制氮,常温下操作,原料空气预干燥后,用LiX和NaX作吸附剂进行实验,结果产品氮的回收率LiX沸石比NaX沸石高50%(产品氮纯度相同)。Coe等人^[10]制成锂型菱沸石,65%以上的可以交换的阳离子为锂离子,其氮吸附容量很大,尤其是高压下比工业用Car要大得多(图6)。其选择性相对较低,不过Coe认为它的大吸附容量足以抵销吸附选择性稍低的缺点。

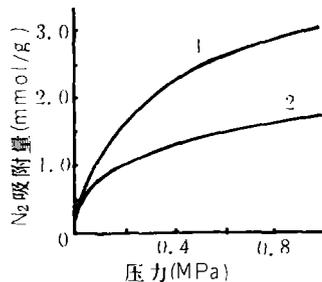


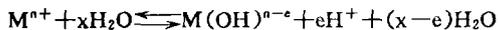
图6 N₂的平衡吸附等温线(30℃)

1. 锂离子菱沸石; 2. CaY

3.2.2 硅铝比的调节 氮的吸附容量直接与沸石中氮分子可接近的阳离子数量有关。沸石中提供可交换阳离子位置的是AlO₄,因而适当调节硅铝比可改变阳离子的数量。对于孔径较大的X型沸石较低的硅铝比有利于氮的吸附。Coe等人^[1]认为硅铝比在1左右的低硅X型沸石(LSX)的吸附性能优于高硅X型沸石。硅铝比为1.25的CaX沸石中可以接近的

阳离子位置比普通 CaX 沸石多约 18.5%，使氮的吸附容量增加 20%。对于孔径较小的沸石如菱沸石（孔径约为 3.7~4.2 Å），由于铝含量高则导致阳离子堆积严重，吸附时有孔阻塞的现象，使氮的吸附容量降低，且热稳定性也差。而硅含量高时，由于氮分子可以接近的阳离子数量相对较少，而使氮的吸附容量降低。Coe 等人^[10]认为锂型菱沸石的硅铝比在 2.1~2.8 为宜。此条件下菱沸石具有最佳的氮吸附等温线形状。

3.2.3 活化方法的影响 沸石吸附剂大多是亲水性的，水的存在对其吸附性能有害。Coe 等人报道了活化方法对 CaX 沸石吸附性能的显著影响。他们认为对多价阳离子交换以后的沸石，如果加热活化的方法不适当，沸石就会羟基化：



式中：M 为 n(2 或 3)价阳离子；

x 值为 1~6；

e 等于 1 或 2。

平衡式右侧的产物对 CaX 沸石的吸附容量和稳定性均有不良影响。因为羟基化了的的多价阳离子成为无效吸附位，尤其是对氮，另外沸石骨架对 H⁺ 不稳定。活化方法对 A 型沸石也有很大影响。如用两种方法活化 5A 沸石，第一种方法是在惰性气氛中以 2℃/min 的速率升温至 400℃再恒温 12h，第二种方法是在空气炉中以 30℃/min 的速率升温至 400℃再恒温 12h。用第一种方法活化的 5A 沸石的选择性比用第二种方法高 16%，吸附容量也高得多。

沸石的孔径调节主要是离子交换，近期的文献报道了一些别的方法：极性分子预吸附、化学反应调节吸附剂内外表面、化学品蒸气沉积及其它涂层工艺等。少量的极性分子，如水或氨，预吸附在沸石的

内外表面上，对其它吸附质的扩散和吸附有控制作用^[1]，这种现象尽管还未形成工业应用，但是给吸附剂的改进提供了一条途径。

另外，吸附剂的使用均有适宜的工作温度^[9,11]，在该温度下，吸附剂可以发挥最佳的吸附性能。13X 沸石适宜工作温度为 7~47℃，LiX 沸石为 27~107℃，钠丝光沸石为 50~60℃。

4 结语

目前新结构沸石的合成也有了很大进展^[1]。Silicalite、ZSM 型沸石、金属硅酸盐、金属铝磷酸盐 (MeAlPO₃)、硅铝磷酸盐 (SAPO₃) 等的开发，尤其是最近 VPI-5 型及铝硼酸盐和铍磷酸盐的合成，说明在过去 40 年的合成研究之后，合成沸石领域还远未成熟。工业应用的仍主要是 A 型、X 型沸石、丝光沸石和几种天然沸石，Silicalite、ZSM 沸石和 MeAlPO₃ 等的工业应用尚需大力开发。我国应加强这方面的研制工作。

参考文献

- 1 R V Jindra, et al. Sep Sci Technol, 1991, 26(7): 885
- 2 A L Cabrera, J N Armor. US pat, 5 071 450, 1991
- 3 日本特许公报, 昭 63-274430, 1988
- 4 Haedicke Udo, et al. DD295610, 1991
- 5 日本特许公报, 昭 62-207838, 1987
- 6 P Guente, et al. DD295608, 1991
- 7 孙达明. Vacuum, 1991, 42(13): 845
- 8 M S A Baksh, et al. Sep Sci Technol, 1992, 27(3): 277
- 9 D A Lagree, et al. US Pat, 4810265, 1989
- 10 C G Coe, et al. US Pat, 4925460, 1990
- 11 S Sircar, W C Kratz. Sep Sci Technol, 1989, 24(5, 6): 429

- 4 公开特许公报 昭 50-102697 (1975)
- 5 B Davics. Pigment and Resin Technology, 1988, 17(2): 7~10
- 6 Eur Pat Appl, 270115 (1988)
- 7 US Pat 4914150 (1990)
- 8 公开特许公报 昭 50-138094 (1975)
- 9 US Pat 4286004 (1981)
- 10 US Pat 4886626 (1989)
- 11 公开特许公报 昭 64-90258 (1989)
- 12 US Pat 4231901 (1980)
- 13 Ger (East) 206490 (1984)
- 14 Ger offen 3528597 (1986)
- 15 US Pat 4621106 (1986)

（上接 13 页）我们必须加速对抗静电剂的研究和开发，发满足市场的需要，促进我国聚氨酯工业的发展。建议：①对聚氨酯泡沫塑料的抗静电剂进行研究和开发，如季铵化合物、四有机硼金属盐、四氰乙烯等；②开展添加导电性碳黑颗粒使聚氨酯制品抗静电的研究；③开展浸渍法抗静电的研究。

参考资料

- 1 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley. New York: (3rd Edition), 1978, 3: 149~183
- 2 A Lerner. Journal of Cellular Plastics, 1985, 21(2): 31~34
- 3 US Pat 3933697 (1976)