

一氧化碳高效吸附剂 CuCl/分子筛

谢有畅 张佳平 童显忠 潘晓民 傅晋平 蔡小海 杨戈 唐有祺

(北京大学化学与分子工程学院, 物理化学研究所, 北京, 100871)

摘要 利用自发单层分散原理, 将 CuCl 分散在载体表面制备高效的 CO 吸附剂, 将 CuCl 与 γ - Al_2O_3 、4A、13X、NaY、CuY 分子筛等高比表面载体混合, 在 350 °C 焙烧数小时. XRD 和 EXAFS 研究证明 CuCl 可在载体表面达到原子水平的分散, 由于 Cu^+ 可与 CO 生成配位键, 由此可制得对 CO 有高吸附容量和选择性的吸附剂. 其中 CuCl/NaY 和 CuCl/ Cu^+Y 吸附剂的吸附容量在 20 °C、CO 分压为 60 kPa 时, 分别可高达 90 mL/g 载体和 100 mL/g 载体. 经配方优化加粘合剂成型工业放大后的吸附剂 PU-1 已成功地用于工业上变压吸附分离 CO, 纯度大于 99%, 收率大于 85%; 用于从 N_2 或 H_2 中清除作为杂质存在的 CO, 可使 CO 的浓度小于 1×10^{-6} mol/L, 空速可大于 5 000 h^{-1} .

关键词 吸附剂, CO, 吸附分离, 单层分散, 铜分子筛

分类号 O614

许多重要化工产品如醋酸、甲酸、草酸、二甲基甲酰胺、光气、聚碳酸酯、聚胺酯和金属羰基化合物等的合成, 需要纯的一氧化碳. 一氧化碳资源很丰富, 但它常与 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 和水蒸汽等共存, 需要分离才能得到纯的一氧化碳.

工业上分离一氧化碳常用的方法是深冷分离^[1], 即在高压低温下分馏. 此法设备投资大, 操作费用高, 只有大规模分离时才比较经济. 70 年代初, 开发出一种名为 COSORB 的新工艺^[1~4], 利用 $\text{CuCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 的甲苯溶液络合吸收分离 CO. 但该络合吸收剂遇水产生 HCl, 对设备腐蚀严重, 原料气脱水费用很大, 投资和操作成本也很高.

为了克服深冷分离或吸收法的缺点, 人们曾试验用固体吸附剂对 CO 进行分离. Linde 公司^[5]曾报道过用吸附剂通过两段变压吸附从钢厂废气中分离回收 CO 的技术. 第一段是清除原料气中的 CO_2 和水以及其它痕量杂质, 第二段将 CO 和 N_2 及 H_2 等分离. 此法用的是普通吸附剂, CO 纯度和收率都不高. 寻找对 CO 有高吸附容量和高选择性的吸附剂一直是人们努力的方向. Union Carbide 公司曾公布过几个 Cu^+ 和 Ag^+ 离子交换分子筛吸附 CO 的专利, 但吸附容量都不高. Huang 曾报道^[6]将 Cu^{2+} 离子交换的 NaY 分子筛还原为 Cu^+Y 分子筛, 可对 CO 有较高的吸附容量和选择性. 1986 年日本钢管公司(NKK)公布专利^[7,8], 报道用 Cu^+Y 吸附剂经一段变压吸附即可从钢厂尾气中以高收率分离得高纯 CO, 并已通过了中型试验. 1994 年汪贤来等^[9]也报道了 Cu^+Y 及 CuCl 改性 Cu^+Y 分子筛对 CO 吸附分离的研究结果. 也有报道利用活性炭或氧化铝等其它载体负载一价铜化合物制成 CO 吸附剂^[10~13], 但这些吸附剂对 CO 的吸附容量和选择性仍不够好.

我们实验室曾发现许多盐类或氧化物可在高比表面载体上自发单层分散^[14,15]. 我们设想如果将 CuCl 单层分散在高比表面载体上, 使大量暴露在表面上的 Cu^+ 离子可与 CO 作用, 生成表面配合物, 有可能制得对 CO 有高吸附容量和选择性的吸附剂^[16,17]. 基于此设想, 我们

已研制出 CO 的吸附容量和选择性都明显高于文献报道的吸附剂, 并获国内外专利^[18,19]. 我们与国际上著名的几家气体公司及国内外有关单位合作, 用此吸附剂从含 CO 的混合气中变压吸附分离回收 CO, 以及从 N₂、H₂ 等气体中清除微量杂质 CO 都很成功. 产品已开始出口, 并在国内外工业上推广应用. 现将这种吸附剂的制备原理、性质和应用介绍如下.

1 CuCl 在各种载体上分散制 CO 吸附剂

我们实验室曾证明许多固体化合物可在载体表面自发成单层分散^[14,15]. 因为这些化合物由三维有序的晶相变为单层分散, 熵总是大大增加, 只要分散后生成的表面键的强度与分散前原有的键相比强度下降得不多, 即分散不致使焓增加很大, 体系的总自由能就会下降($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), 因而是热力学自发过程.

实现单层分散的方法有多种. 对熔点不特别高的化合物, 在低于其熔点的适当温度下加热它与载体的混合物是实现单层分散的简便方法之一. CuCl 是熔点(430 °C)不高的化合物, 将 CuCl 粉末与各种高比表面载体充分混合, 在 350 °C 加热数小时, CuCl 即可在载体表面实现单层分散. 由于分散在表面的 Cu⁺ 离子可与 CO 络合, 由此即可制得对 CO 有较高吸附容量的吸附剂. 图 1 是将 CuCl 与 γ -Al₂O₃ 及 4A、13X、NaY、Cu⁺Y 等分子筛分别混合加热数小时后, 所得吸附剂在 20 °C 用静态容量法测得的 CO 的吸附等温线. 由图 1 可见这些载体负载 CuCl 后 CO 吸附量都大大增加, 原因就在于 CuCl 在这些载体表面可实现原子水平的分散. 由于 CuCl 在不同载体上的分散容量不同, 故载体负载的 CuCl 量也不同(图 1), 但都选在其分散容量附近. 其中 NaY 对 CuCl 的分散容量最大, 载负 CuCl 后增加的 CO 吸附量也最大. γ -Al₂O₃ 的比表面较小, 对 CuCl 的分散容量较小, 制得吸附剂的 CO 吸附量相对较小. Cu⁺Y 分子筛[用 Cu(NO₃)₂ 溶液交换 3 次后还原制得]本身已含有 Cu⁺, 它比其它不含 Cu⁺ 的载体的 CO 吸附量大, 但由于可交换的铜量有限, CO 吸附量不够高, 分散上单层 CuCl 后, CO 吸附量大大提高, 成为图 1 中 CO 吸附量最高的吸附剂. 我们还试验过 CuCl 在硅胶和活性炭上分散, 发现其分散容量较小, 制得的吸附剂对 CO 的吸附能力较低, 图 1 中并未示出.

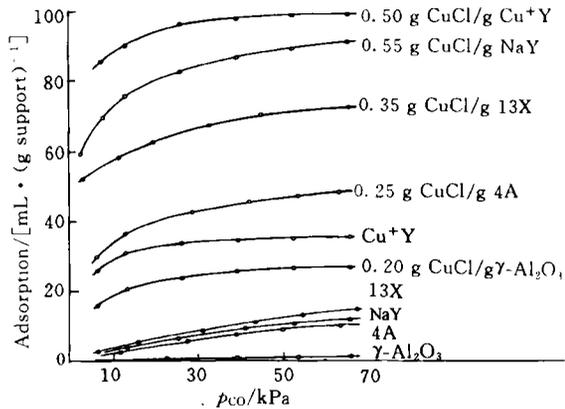


Fig. 1 Adsorption isotherms of CO on various adsorbents (20 °C)

图 1 可见这些载体负载 CuCl 后 CO 吸附量都大大增加, 原因就在于 CuCl 在这些载体表面可实现原子水平的分散. 由于 CuCl 在不同载体上的分散容量不同, 故载体负载的 CuCl 量也不同(图 1), 但都选在其分散容量附近. 其中 NaY 对 CuCl 的分散容量最大, 载负 CuCl 后增加的 CO 吸附量也最大. γ -Al₂O₃ 的比表面较小, 对 CuCl 的分散容量较小, 制得吸附剂的 CO 吸附量相对较小. Cu⁺Y 分子筛[用 Cu(NO₃)₂ 溶液交换 3 次后还原制得]本身已含有 Cu⁺, 它比其它不含 Cu⁺ 的载体的 CO 吸附量大, 但由于可交换的铜量有限, CO 吸附量不够高, 分散上单层 CuCl 后, CO 吸附量大大提高, 成为图 1 中 CO 吸附量最高的吸附剂. 我们还试验过 CuCl 在硅胶和活性炭上分散, 发现其分散容量较小, 制得的吸附剂对 CO 的吸附能力较低, 图 1 中并未示出.

2 CuCl 在载体上分散状态的研究

前面已指出, 各种载体负载 CuCl 后 CO 吸附量大增, 主要原因是 CuCl 在这些载体表面上的单层分散, 我们曾用 X 射线衍射方法证明 CuCl 在 γ -Al₂O₃ 表面的确成单层分散^[20]. 本节将着重研究吸附量更高的 CuCl/NaY 体系的分散状态.

图 2 示出 CuCl 和 NaY 分子筛混合加热前后的 X 射线衍射图. 由图 2 可见, 加热前的混合物衍射图(图 2c, d)既有 NaY 峰又有 CuCl 晶相峰. CuCl 含量较低的样品(图 2d)在 350 °C 加热 4 h 后 CuCl 晶相峰完全消失, 衍射图变为 d', 只有 NaY 峰(和 a 相似). CuCl 含量较高

的样品加热后 CuCl 晶相峰并未完全消失, 但大大减弱变为图 1 中 c' . 由残余的 CuCl 晶相峰面积可得残余的 CuCl 晶相含量. 图 3 示出由 X 射线衍射定量测定得到的 CuCl 残余晶相量与 CuCl/NaY 样品中 CuCl 总含量的关系. 图 3 中直线在横坐标轴上截距为 0.52 g, 即是 CuCl 在 NaY 分子筛中的分散容量.

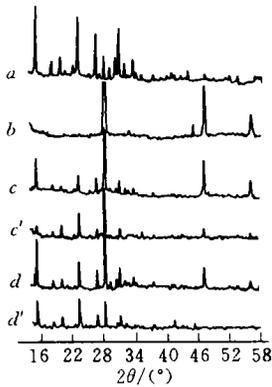


Fig. 2 XRD patterns of CuCl/NaY samples

a. NaY; b. CuCl; c. 0.83 g/g (CuCl/NaY) before heating; c' . sample c heated at 35 °C for 4 h; d. 0.31 g CuCl/g NaY before heating; d' . Sample d at 35 °C for 4 h.

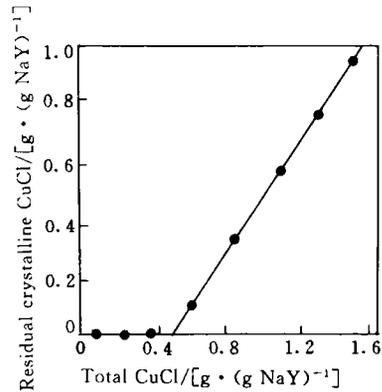


Fig. 3 Residual amount of crystalline CuCl versus total CuCl loading on NaY zeolite

化合物在分子筛中的分散, 使用“单层分散”一词已不大确切, 因为分子筛的微孔很小 (NaY 超笼为 1.18 nm, 比 γ - Al_2O_3 的孔小得多), CuCl“分子”在微孔内壁敷一层, 可使微孔直径缩小约一半 (Cl^- 直径为 0.36 nm), 甚至接近填满某些微孔, 而且在加热分散的同时还可能发生固态离子交换 (CuCl 的 Cu^+ 可与 NaY 中的 Na^+ 离子交换), 但无论如何, 这种分散也是原子水平的分散 (不是分散为微晶或原子簇). 其原因是这种分散可生成较强的表面键, 同时使体系的熵大大增加, 结果体系的总自由能下降, 是热力学自发过程.

这种盐类在分子筛中的分散改性与一般离子交换改性有很大不同, 它是正负离子同时进入分子筛的微孔, 主要是在大笼壁上分散. 从 NaY 分子筛的晶体结构看, 它有 3 种孔穴. 最小的一种是六方柱笼, 每个晶胞有 16 个, 它的内径很小, 容纳不下一个“CuCl”分子; 另一种是 β 笼 (亦称方钠石笼、立方八面笼或削角八面体笼), 每个晶胞有 8 个, 它的平均直径为 0.66 nm, 至多只能容纳一个“CuCl”分子, 因为 Cl^- 的直径为 0.36 nm, Cu^+ 的直径为 0.192 nm, 两个 Cl^- 即已超过 β 笼内径; 第三种是八面沸石笼, 每个晶胞有 8 个, 其平均有效直径为 1.18 nm, 它是 Y 型分子筛的最大孔穴, 其笼壁提供大部分分子筛表面, 特别是易于被吸附质接近的表面.

从测得的 CuCl 在 NaY 分子筛上的分散阈值 0.52 g CuCl/g NaY 计算, 无水 NaY 分子筛的晶胞化学式为 $28\text{Na}_2 \cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 136\text{SiO}_2$, 分子量为 12 758, 在最大 CuCl 分散量时, 每摩尔 NaY 负载 CuCl 6 379 g, CuCl 的分子量为 99, 由此得每个 NaY 晶胞负载 64 个“CuCl”分子. 由于每个晶胞只有 8 个 β 笼, 因此绝大多数分散的 CuCl 应在八面沸石笼中, 附在八面沸石笼的壁上. 虽然 CuCl 分散后的确切位置仍不清楚, 但可以想像分散的 Cu^+ 除了能与 CuCl 本身带来的 Cl^- 接触外还可以和分子筛笼壁的 O^{2-} 接触, 而 Cl^- 则相反, 除了可与 Cu^+ 邻接外, 还倾向于与分子筛笼壁上的 Na^+ 邻接. 另外还可产生 Cu^+ 和 Na^+ 离子交换位置. 不

管怎样, Cu^+ 大部分分散在分子筛大笼即八面沸石笼表面是无疑的, 这就为 CO 的接近和生成表面配合物创造了有利条件. NaY 分子筛的孔容为 0.35 mL/g, CuCl 固体的密度为 4.14 mL/g, NaY 的孔装满 CuCl 时可容纳 CuCl 1.45 g/g NaY, 比实验测得的分散阈值 0.52 g CuCl/g NaY 仍大很多, NaY 分子筛负载 CuCl 后仍有大量空间可容纳吸附的 CO, 因此 CuCl/NaY 成为对 CO 有很高吸附容量和选择性的吸附剂.

CuCl 在分子筛微孔表面上实现原子水平的分散亦获得 EXAFS 实验的证实. 图 4 是 CuCl/NaY 样品的 Cu-K 吸收边 EXAFS 谱的傅立叶变换得到的径向分布函数. 它表明 CuCl 在分子筛中分散后, Cu—Cl 峰大大减弱, Cu—O 峰出现, 而且在低 CuCl 负载量时, Cu—O 峰比 Cu—Cl 峰还高, 证明 CuCl 分散后, Cu^+ 不但与 Cl^- 相邻而且与分子筛微孔表面的 O^{2-} 邻接. 这些结果不但有力地证明了 CuCl 在分子筛孔隙中的确实实现原子水平的分散, 而且提供了分散后的配位状态信息.

图 5 示出在各种 CO 压力下, CuCl/NaY 吸附剂的 CO 吸附量与 CuCl 含量的关系曲线; 曲线上都有一最高点, 其位置对应的 CuCl 含量随 CO 压力不同稍有变化, 但都接近 X 射线衍射测得的分散阈值. 说明 CuCl/NaY 分子筛对 CO 的吸附的确主要靠 CuCl 在载体上原子水平的分散提供大量可接近的 Cu^+ 离子.

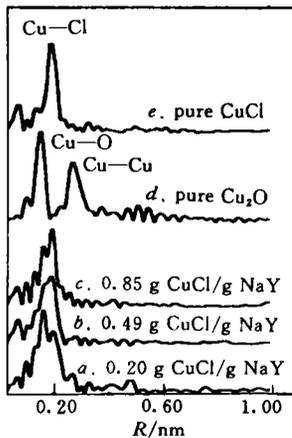


Fig. 4 Fourier transforms (k^3 , $\Delta k = 0.25 \sim 1.62$ nm) of EXAFS spectra of Cu_2O , CuCl and CuCl/NaY samples

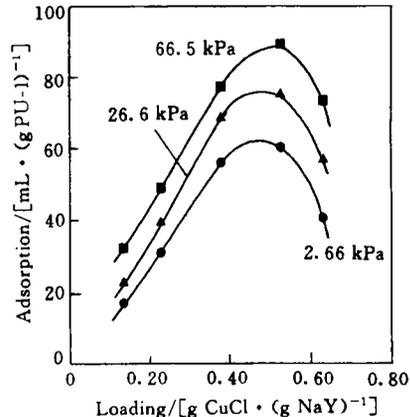


Fig. 5 Adsorption of CO as a function of CuCl content in CuCl/NaY at 30 °C

CuCl/ γ - Al_2O_3 、CuCl/13X、CuCl/4A、CuCl/ Cu^+Y 等体系的 X 射线衍射和 EXAFS 研究亦证明 CuCl 在这些载体上作原子水平的分散, 但各个体系的分散容量有所不同, 都在成分接近分散容量附近对 CO 有最高吸附量. 图 1 为 CuCl 负载量接近各体系分散容量时吸附剂的 CO 吸附等温线.

3 CuCl/分子筛吸附剂 PU-1 的开发和应用

在上述各种 CuCl/分子筛吸附剂研究的基础上, 我们选择较优的配方和工艺加上适当的粘合剂放大制备出一种型号为 PU-1 的吸附剂, 已成功地用于从混合气中变压吸附分离回收 CO, 以及从 N_2 和 H_2 中清除微量杂质 CO.

图 6 是 PU-1 吸附剂对 CO、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 和 H_2 的吸附等温线. 由图 6 可见, CO 的吸

附量比 CH_4 、 N_2 和 H_2 高得多。CO 和 N_2 分子量相同, 沸点相近, 此吸附剂的 CO 吸附相对于 N_2 吸附高这么多是很难得的。这对含 CO 和 N_2 的混合气的分离, 例如钢铁厂尾气中 CO 的分离很有利。此吸附剂对 CO 和 CH_4 吸附差异也很大, 这一点对从含 CO 和甲烷的气体例如由甲烷转化制得的合成气中分离回收 CO 有重要意义。有些化工产品的合成, 例如光气的合成要用含 CH_4 很低的 CO。图 7 示出含 H_2 、CO 和甲烷的混合气对 PU-1 吸附剂的穿透曲线。由图 7 可见, CH_4 很快穿透, 而 CO 穿透很慢, 二者能很好地分离。此吸附剂对 CO 的吸附能力比 CO_2 也高很多。虽然其差异不像 N_2 、 CH_4 和 H_2 与 CO 的吸附差异那么大, 但这一性质也是很宝贵的, 因为 CO_2 的沸点比 CO 高得多, 一般分子筛表面含碱金属离子, 它对酸性的 CO_2 分子有较大的亲和力, 对 CO_2 的吸附能力比 CO 要高得多, 而 CuCl 改性分子筛吸附剂 PU-1 却颠倒过来了。原因一方面是分子筛表面负载 CuCl 后增加了 CO 吸附量, 另一方面 CuCl 使分子筛表面碱性减弱, 大大降低对 CO_2 的吸附能力。

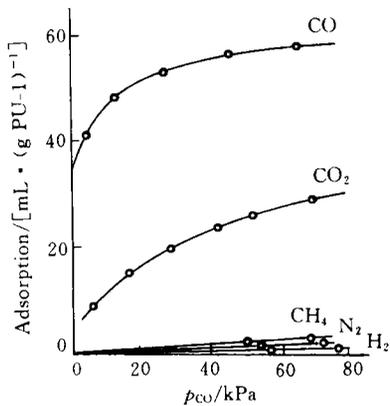


Fig. 6 Adsorption isotherms of various gases on PU-1 adsorbent at 20 °C

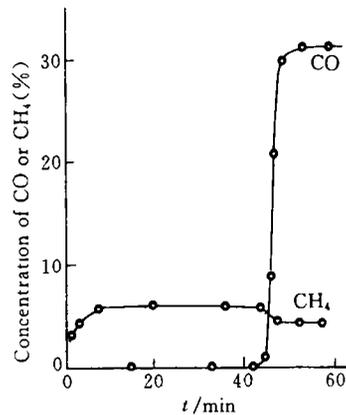


Fig. 7 Breakthrough curves of CO and CH_4 for PU-1 adsorbent at 15 °C, 9.8×10^4 Pa and 200 mL/g feed (%): H_2 63.5, CO 30.7, CH_4 4.0

由于 PU-1 吸附剂对 CO 的吸附能力比 H_2 、 N_2 、 CH_4 和 CO_2 都强得多, 它可用于从含这些气体和 CO 的混合气中选择吸附分离 CO。为此我们曾进行过四床变压吸附中试。每个吸附床的工作步骤包括: 吸附、均压、卸压、冲洗、抽真空脱附、充压等, 四个床的步骤在时间上错开, 构成完整的循环操作。中试共装吸附剂 5 kg, 使用前在约 150 °C 用合成气还原活化, 使吸附剂受空气氧化产生的 Cu^{2+} 都还原为 Cu^+ 。原料气经分子筛干燥后成分约为 (%): CO 30, H_2 30, N_2 22, CO_2 14, CH_4 4。吸附压力为 0.4 MPa, 脱附压力为 0.02 MPa, 温度为 50~70 °C。所得 CO 纯度大于 99%, 收率大于 90%, 杂质含量 (%): $\text{H}_2 < 0.15$, $\text{N}_2 < 0.05$, $\text{CO}_2 < 0.5$, $\text{CH}_4 < 0.01$ 。说明 PU-1 吸附剂用于变压吸附一步即可有效地将 CO 和 N_2 、 H_2 、 CH_4 及 CO_2 分离。此吸附剂在略高于室温下使用, 所得 CO 纯度和时空收率比室温时略高, 因为 CO 与 Cu^+ 络合键较强, 吸附等温线在室温低压时很陡, 室温下不易脱附, 温度略高于室温有利于脱附, 而且温度升高时 CO_2 和 CO 分离系数加大, 更有利于 CO 和 CO_2 的分离。在略高于室温下进行变压吸附, 在工业上并不困难, 因为气体压缩温升很大, 由常压压缩到 2.9×10^5 Pa, 温升可超过 100 °C, 因而只需减少冷却即可达到所需温度。此吸附剂经与国外著名气体公司合作试验亦很成功, 产品已开始出口, 供工业上变压吸附分离 CO 应用。

PU-1 吸附剂亦可用于气体纯化, 从 H_2 、 N_2 、Ar 等气体中清除作为有害杂质存在的微量 CO.

图 8 是含 9% CO 的氮气在室温、常压、空速为 $500 \text{ mL/h} \cdot \text{g}$ 条件下通过 PU-1 吸附剂床时的穿透曲线. 由图 8 可见, CO 穿透得很慢, 穿透吸附容量为 36.5 mL/g 吸附剂, 穿透点前 CO 浓度小于 1×10^{-6} , 可得纯度很高的氮气. 经国家标准物质研究中心进一步精确测定, 证明该吸附剂可将高纯氮气中的 CO 降低到 1×10^{-7} 以下, 可用于制备超高纯氮气或氩气.

图 9 是含一氧化碳 6.05×10^{-4} 的氢气在室温、常压、空速为 $1260 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 条件下通过 PU-1 吸附剂床时的穿透曲线. 由图 9 可见, 在穿透点前 CO 浓度可降到 3×10^{-7} 以下, CO 穿透吸附容量为 5.7 mL/g 吸附剂, 这是在 CO 浓度很低条件下的吸附量, 说明此吸附剂在净化氢气中的 CO 时性能也非常好.

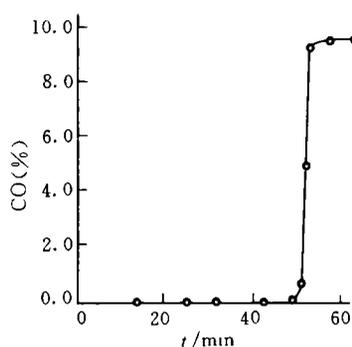


Fig. 8 Breakthrough curve of CO in N_2 for PU-1 adsorbent at $20 \text{ }^\circ\text{C}$

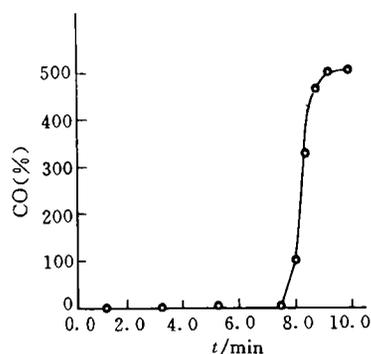


Fig. 9 Breakthrough curve of CO in H_2 for PU-1 adsorbent at $20 \text{ }^\circ\text{C}$

我们曾用 PU-1 吸附剂在氮肥厂进行中试, 对经低温变换和脱二氧化碳后的合成氨原料气脱除 CO. 由于该气体中还含有微量 CO_2 、 NH_3 和饱和水, 也需脱除, 我们用两个吸附床串联, 前一床装 1.9 kg 13X 分子筛脱除 CO_2 、 NH_3 和 H_2O , 后一床装 2.05 kg PU-1 吸附剂脱除 CO. 在原料气压力为 1.4 MPa , 室温(约 $30 \text{ }^\circ\text{C}$), 原料气组成(%)为 N_2 20, H_2 75, CH_4 $1 \sim 4$, CO $0.2 \sim 0.3$, CO_2 $0.2 \sim 0.3$, NH_3 $0.02 \sim 0.03$ 及饱和水, 空速为 $7800 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{kg})$ PU-1 吸附剂条件下, 穿透吸附容量为 CO 32 L/kg PU-1 吸附剂, 净化后合成气中(CO + CO_2)总含量小于 1.0×10^{-5} , 达到氨厂原来用甲烷化法的同样净化水平. 吸附后在 $110 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ (用水蒸汽通过夹套加热)用氨氢混合气在适当空速下通过夹套后可重复吸附. 经 100 周期试验, 吸附量基本上不变. 说明该吸附剂有可能用于合成氨原料气清除 CO 代替甲烷化或铜洗法.

文中绘图工作是研究生任志国同志用计算机帮助完成的, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Geosge E. Haddeland. SRI International Report, 123, California: Meulo Park, No. 123, 1979
- 2 David G., Walker. Chemtech, 1975: 308
- 3 Haas D. J. Walker D. G. Chem. Eng. Prog., 1974, 70: 74
- 4 LUO You-Shou(骆有寿). J. Fuel Chem. and Tech. (燃料化学学报), 1982, 10: 252
- 5 Benkmann C.. Linde Reports on Science and Technology, 1988, 44: 8

- 6 Huang Y. Y. J. Catal., 1973, **30**: 187
- 7 Nishide European Patent. 0170 884A1, 1986
- 8 Nippon Kohan Technical Report, Overseas No. 50, 1987
- 9 WANG Xian-Lai(汪贤来), ZHOU Jian-Liang(周建良). Petrochemical Technology(石油化工), 1994, **23**: 502
- 10 Hirai H., Wada K., Komiyama M. Chem. Letter, 1983: 261
- 11 ZHU Li-Qun(祝立群), TU Jin-Lin(涂晋林), SHI Ya-Jun(施亚钧). J. Fuel Chem. and Tech. (燃料化学学报), 1989, **17**(2): 2 849
- 12 Toshiaki Tsuji. U. S. Patent, 4 914 076, 1990
- 13 Timothy C. Golden. European Patent, 0 472 180, 1992
- 14 XIE You-Chang(谢有畅), YANG Nai-Fang(杨乃芳), LIU Ying-Jun(刘英骏) *et al.*. Scientia Sinica, Series B(中国科学, B辑), 1983, B **26**: 337
- 15 Youchang Xie, Youqi Tang. Adv. Catal., 1990, **37**: 1
- 16 Xie Y. C., Yang G., Qiu J. G. *et al.*. Fundamentals of Adsorption, Tokyo: Kodansha, , 1993: 737
- 17 Xie Y. C., Zhang J. P., Qiu J. G. *et al.*. Adsorption, 1996, **3**: 27
- 18 XIE You-Chang(谢有畅), LIU Jun(刘 军), BU Nai-Yu(卜乃瑜) *et al.*. Chinese Patent(中国专利), 86 102 838B, 1986
- 19 Xie Y. C., Bu N. Y., Liu J. *et al.*. U. S. Patent, 4 917 711, 1990; Canada Patent, 1 304 343, 1992
- 20 Xie Y. C., Pan X. M., Yang G. *et al.*. Proceedings of 2nd China-Japan-USA Symposium on Advanced Adsorption Separation Science and Technology, Hangzhou, 1991: 5

High Efficiency CO Adsorbent CuCl/Zeolite

XIE You-Chang*, ZHANG Jia-Ping, TONG Xian-Zhong, PAN Xiao-Min,
FU Jin-Ping, CAI Xiao-Hai, YANG Ge, TANG You-Qi
(*Institute of Chemistry and Molecular Engineering,*
Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract Based on the principle that compounds can spontaneously disperse to the surface of supports to form a monolayer, heating supports of high surface area such as γ -Al₂O₃, 4A, 13X, NaY and CuY zeolites etc. with CuCl adsorbents with CuCl highly dispersed on the surface of the supports can be obtained. XRD and EXAFS experiments have shown that the CuCl is in atomic scale dispersion. The best adsorbents CuCl/NaY and CuCl/CuY can have CO capacity of 90 mL/g support and 100 mL/g support respectively at 20 °C and CO partial pressure of 60 kPa. A CuCl/zeolite adsorbent PU-1 which has optimization recipe and suitable binder has been made in commercial scale. The adsorbent has been used in a PSA process successfully to separate CO from gas mixtures of CO, H₂, N₂, CH₄ and CO₂. The CO product has a purity >99% with yield >85%. It has also been used to remove trace CO in H₂ or N₂ at >5 000 h. The purified gases have CO <1×10⁻⁶ mol/L.

Keywords Adsorbent, CO, Adsorptive separation, Monolayer dispersion, Copper zeolite

(Ed. : I, G)