

Ca²⁺ 交换的几种分子筛的氮氩分离性能*

关莉莉 段连运 谢有畅

(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 采用水溶液离子交换法制备了 Ca²⁺ 交换的 4A、13X 和 LSX 分子筛, 并在 25 °C 下测定了它们的静态吸附等温线和动态穿透曲线. 研究发现, Ca²⁺ 交换的 4A、13X 和 LSX 分子筛对氮的吸附性能都明显优于其相应的钠型分子筛, 而它们对氩的吸附量变化不大, 说明 Ca²⁺ 交换的这三种分子筛是较好的氮氩分离吸附剂. 从动态吸附的结果来看, 所研究的各种分子筛都有一个最优的吸附分离压力, 在本论文研究的压力范围内, 这个最优压力在 0.6 MPa 附近. 由穿透曲线可推算出混合气体的吸附量, 通过氮和氩在混合气体中的吸附量和相应纯气体吸附量的对比可以得出, 对于氮氩吸附选择性较高的分子筛, 氮的存在对氩的吸附量有较大的影响.

关键词: 4A 分子筛, 13X 分子筛, LSX 分子筛, 吸附等温线, 穿透曲线

中图分类号: O643

氩气作为一种惰性气体在工业上有广泛的用途, 它可用作冶金保护气、氩弧焊、半导体及其器件制作中各种保护气, 灯管和激光管填充气. 空气中有近 1% 的氩气, 通常氩是空气分离工业的副产物, 在空气深冷分离时精馏分离出氩气. 空气分馏塔抽出含氩的成分经氩塔制成粗氩 (纯度约 95% 以上), 再经过化学反应和物理吸附方法, 可获得高纯氩气^[1].

在合成氨厂中, 原料空气中的氧和煤或烃类及水反应得含 N₂、CO、CO₂、H₂ 和 H₂O 的原料气, 脱除 CO₂ 后所得合成气主要是 N₂ 和 H₂ 及少量氩气及其它杂质气体 (主要是甲烷). 合成气经合成氨反应器, N₂ 和 H₂ 以一定转化率变为氨, 产品氨被分离后合成气循环使用. N₂ 和 H₂ 不断被消耗, 氩和其它惰性气体逐渐积累, 积累到一定程度需要作为尾气排放掉. 通常合成氨厂的尾气中含有大于 10% 的氩. 尾气中, 除含氩外, 还含有氢、氮、甲烷和氨. 氢、甲烷和氨都较易与氩分离, 最难分离的是氮和氩. 如能够找到合适的方法分离氮和氩, 就能够利用氨厂的尾气提取氩. 由于尾气中含氩量较空气

高十多倍, 提取它要比从空气中提取容易. 但从尾气分离氩如用深冷分离法, 投资大能耗高, 在处理气体量不特别大的情况下不经济.

利用分子筛作为吸附剂, 通过变压吸附从空气中分离制氧已在工业上成功应用, 这方面已有很多文献和专利报导^[2-7]. 此法所得氧的纯度只能达 95%, 杂质主要是氩. 说明这类分子筛吸附剂也可用于分离合成氨尾气中的氮和氩. 专利文献中已有变压吸附分离氩的报导^[8-12], 但是系统地研究各种分子筛对氮和氩的吸附性能特别是混合气的吸附分离数据, 尚未见报导. 本文系统研究了几种分子筛在不同 Ca²⁺ 交换度的条件下对氮氩吸附性能的差异.

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

13X 和 4A 是河南郑州雪山分子筛厂产品. 经测定, 13X 的 Si/Al (摩尔比) = 1.2. 低硅铝比 X 型分子筛 (Si/Al = 1) LSX 是本实验室合成的产品.

采用水溶液离子交换法制备吸附剂. 钙离子

表 1 几种分子筛体系的 Ca²⁺ 交换度Table 1 The ion exchange level by Ca²⁺ of some zeolites

Samples	Ca ²⁺ exchange level (%)	Samples	Li ⁺ exchange level (%)	Samples	Ca ²⁺ exchange level (%)
CaNaA-1	80.8	CaNaX-1	77.6	CaLSX-1	70.0
CaNaA-2	91.3	CaNaX-2	92.0	CaLSX-2	86.9
CaNaA-3	96.8	CaNaX-3	95.0	CaLSX-3	97.1

交换的 4A, 13X 和 LSX 分子筛用 1 mol·L⁻¹ 的氯化钙溶液 (以氢氧化钙调 pH 值为 9) 300 mL 交换 25 g 分子筛, 在 90 °C 分别交换 2 h 得到. 为得到不同的钙离子交换度, 分别制备了经一次、二次和三次交换的分子筛. 分子筛经离子交换后, 120 °C 烘干后备用. 钙离子交换的 4A 分子筛依钙交换度递增的次序依次记作 CaNaA-1, CaNaA-2 和 CaNaA-3. 钙离子交换的 13X 和 LSX 分子筛按同样方法分别记作 CaNaX-1, CaNaX-2, CaNaX-3 和 CaLSX-1, CaLSX-2, CaLSX-3. 各离子交换分子筛的交换度列于表 1.

1.2 吸附剂样品的分析和表征

吸附剂样品的物相分析采用多晶 X 光衍射法. 所用仪器为北京大学仪器厂生产的 BD-86 型 X 射线多晶粉末衍射仪. 用 Cu 靶, Ni 滤波片, 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA.

交换度用 Jzrrell-Ash Division, Fisher Scientific Company 生产的 ICAP 9000 型仪器通过 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱) 法测定.

1.3 吸附等温线的测定

吸附等温线采用容量法测定. 仪器是自制的玻璃系统. 用 PDR-C-2C 型压力传感器测定吸附一定容积的气体与吸附剂接触前后压力的变化, 计算得到吸附量. 测量前, 样品加热并抽真空, 在 450 °C 真空度 10 Pa 下脱气 1 h. 冷却到室温, 引入适量吸附气体测定一定压力下的吸附量, 由不同压力下的吸附量得吸附等温线.

1.4 穿透曲线的测定

吸附剂压片粉碎过筛, 取 40~80 目样品约 5 g 装在吸附管 (内径 5 mm 长 60 cm U 型不锈钢管) 中. 通 H₂ 气流加热到 450 °C 脱水 8 h, 冷到室温后, 将氮氩摩尔比约为 1:4 的混合气 (工业尾气中 Ar 和 N₂ 的近似成分) 通过吸附剂, 空速为 100 mL·(g·h)⁻¹, 利用六通阀定时取尾气样 (取样间隔为 2

min) 通过色谱进行分析, 得氮和氩浓度随时间变化曲线, 即穿透曲线. 色谱仪是北京分析仪器厂生产的 3400 型, 用 60~80 目的 5A 分子筛填充柱分离氮和氩, 柱温为 50 °C, 用热导检测器, 检测器温度为 120 °C, 桥流 114 mA. 对每个吸附剂分别测定了压力为 0.1 MPa、0.6 MPa、1.7 MPa 和 2.6 MPa 下的穿透曲线.

2 结果与讨论

2.1 分子筛的交换度

将所制得的吸附剂用盐酸分解, 过滤除去 SiO₂ 残渣, 洗涤至无 Cl⁻ (用 AgNO₃ 检验). 用原子发射光谱分析滤液的 Ca、K 和 Na, 得到的各吸附剂的离子交换度见表 1. 这里的交换度为被交换掉的 Na⁺ 占总的 Na⁺ 的百分数. 由分析结果可见, Ca²⁺ 对 Na⁺ 的交换比较容易进行. 这几种样品 X 射线衍射图表明, 离子交换后样品仍保持较好的结晶度 (限于篇幅, XRD 图从略).

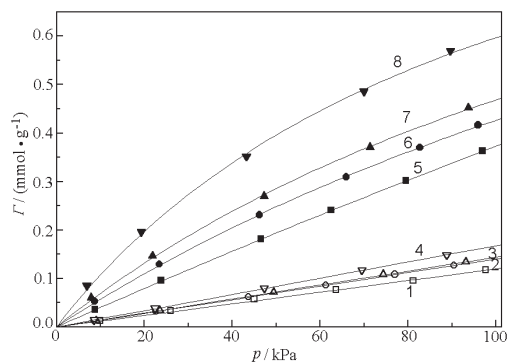


图 1 钙离子交换的 4A 分子筛的氮和氩吸附等温线 (25 °C)

Fig. 1 The adsorption isotherms of N₂ and Ar on CaNaA zeolites (25 °C)

1) □—Ar, 4A; 2) ○—Ar, CaNaA-1 (80.8%); 3) △—Ar, CaNaA-2 (91.3%); 4) ▽—Ar, CaNaA-3 (96.8%); 5) ■—N₂, 4A; 6) ●—N₂, CaNaA-1 (80.8%); 7) ▲—N₂, CaNaA-2 (91.3%); 8) ▼—N₂, CaNaA-3 (96.8%)

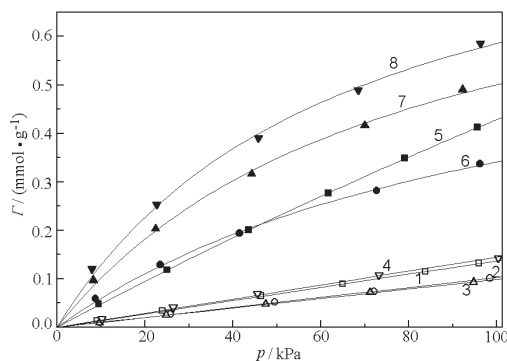


图2 钙离子交换的13X分子筛的氮和氩吸附等温线(25 °C)

Fig. 2 The adsorption isotherms of N₂ and Ar on CaNaX zeolites (25 °C)

1) □—Ar, 13X; 2) ○—Ar, CaNaX-1(77.6%);
3) △—Ar, CaNaX-2(92.0%); 4) ▽—Ar,
CaNaX-3(95.0%); 5) ■—N₂, 13X; 6) ●—N₂,
CaNaX-1(77.6%); 7) ▲—N₂, CaNaX-2
(92.0%); 8) ▼—N₂, CaNaX-3(95.0%)

2.2 吸附等温线的结果

图1、2和3分别给出了在25 °C下, CaNaA、CaNaX和CaLSX三个系列吸附剂的氮和氩的吸附等温线。

从图1可以看出, Ar在CaNaA系列吸附剂上的吸附等温线近似为直线, 而N₂的吸附等温线为Langmuir型。当钙离子交换度较高时, N₂在这一系列吸附剂上的吸附容量有明显提高, 而Ar的吸附

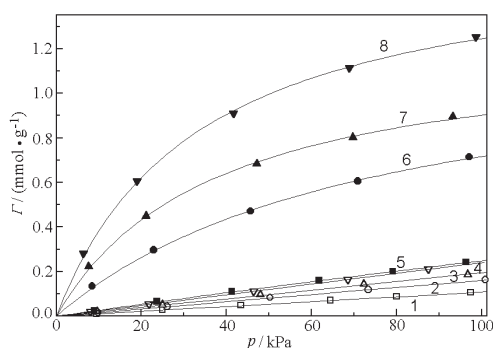


图3 钙离子交换的LSX分子筛的氮和氩吸附等温线(25 °C)

Fig. 3 The adsorption isotherms of N₂ and Ar on CaLSX zeolites (25 °C)

1) □—Ar, LSX; 2) ○—Ar, CaLSX-1
(70.0%); 3) △—Ar, CaLSX-2(86.9%); 4) ▽
—Ar, CaLSX-3(97.1%); 5) ■—N₂, LSX; 6)
●—N₂, CaLSX-1(70.0%); 7) ▲—N₂, CaL-
SX-2(86.9%); 8) ▼—N₂, CaLSX-3(97.1%)

容量变化不大。

图2显示钙交换的13X系列分子筛与图1钙交换的4A分子筛相似。经离子交换后, 吸氩的能力变化不大。随着钙交换度的提高, 分子筛的吸氮能力提高。

图3是钙离子交换的LSX型分子筛的吸附等温线, 由图可见, 离子交换度对分子筛吸附性能的影响与钙离子交换的4A分子筛也相似, 即随离子交

表2 各分子筛的静态吸附容量 $\Gamma(0.1 \text{ MPa})$ 和选择性 $s(25 \text{ °C})$

Table 2 The equilibrium adsorption data of some zeolites(25 °C)

Samples	$\Gamma_{\text{N}_2}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Gamma_{\text{Ar}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_1(\text{N}_2/\text{Ar})^a$	$S_2(\text{N}_2/\text{Ar})^b$
4A	0.390	0.127	3.20	3.07
CaNaA-1	0.430	0.142	3.84	3.03
CaNaA-2	0.472	0.146	4.44	3.23
CaNaA-3	0.601	0.170	5.63	3.54
13X	0.433	0.138	3.38	3.14
CaNaX-1	0.343	0.104	5.19	3.30
CaNaX-2	0.503	0.099	8.45	5.08
CaNaX-3	0.588	0.144	6.90	4.08
LSX	0.252	0.109	2.44	2.31
CaLSX-1	0.721	0.163	7.70	4.42
CaLSX-2	0.905	0.195	9.77	4.64
CaLSX-3	1.250	0.243	11.8	5.15

^{a)} $S_1(\text{N}_2/\text{Ar})$: N₂ adsorption capacity at 0.025 MPa divided by Ar adsorption capacity at 0.025 MPa

^{b)} $S_2(\text{N}_2/\text{Ar})$: N₂ adsorption capacity at 0.1 MPa divided by Ar adsorption capacity at 0.1 MPa

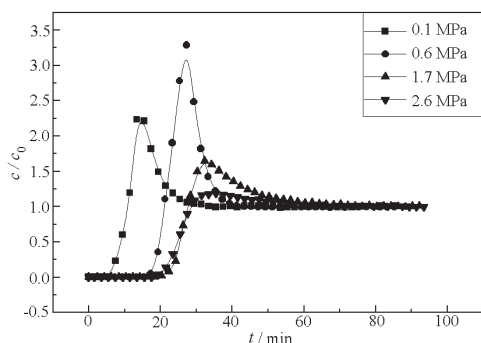


图4 CaLSX-3的氩穿透曲线随压力的变化
Fig. 4 The effect of pressure on the breakthrough curves of Ar over CaLSX-3 zeolite

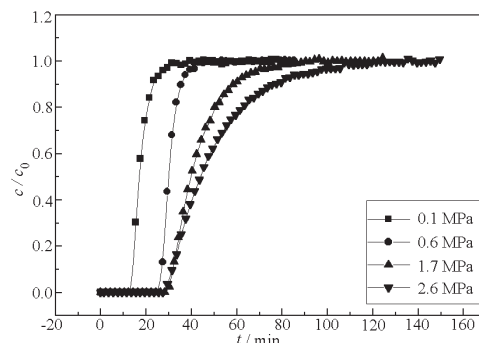


图5 CaLSX-3的氮穿透曲线随压力的变化
Fig. 5 The effect of pressure on the breakthrough curves of N₂ over CaLSX-3 zeolite

换度增大,分子筛的吸氮性能增强,而吸氩性能变化不大.由图中的数据可知,高钙离子交换度的LSX分子筛的吸氮能力显著高于相同钙离子交换度的4A和13X分子筛.表2总结了这三个系列分子筛的氮和氩的吸附容量及分子筛对氮和氩的吸附选择性 $S_1(N_2/Ar)$ 和 $S_2(N_2/Ar)$.由表中数据可见,钙交换度增大时分子筛对氮的吸附容量和氮氩吸附选择性都增加,而增加的次序为CaLSX>CaNaX \geq CaNaA.其中以钙离子交换度高的CaLSX-3的氮吸附容量和氮氩吸附选择性最高.

钙型分子筛中Ca²⁺交换度的提高对N₂吸附量和氮氩吸附选择性的影响主要是由于钙离子的电荷多,对具有较大四极矩的氮分子的作用较强.而Ca²⁺交换的LSX分子筛比相同Ca²⁺交换度的13X分子筛的吸氮能力强,可能是由于LSX分子筛的硅

铝比低,分子筛中可交换的阳离子数目比13X大的原因.氩分子没有四极矩,和Ca²⁺、Na⁺的相互作用都很弱,所以氩的吸附量随钙离子的交换度变化不大.

2.3 穿透曲线的测定

2.3.1 穿透曲线随压力的变化

几种分子筛的穿透曲线随压力的变化规律大致相同,下面以CaLSX-3的穿透曲线为例加以阐述.图4和图5分别为CaLSX-3的氩和氮的穿透曲线随压力的变化情况(穿透曲线中已扣除了吸附系统的死体积).图中 c_0 为原料气中氩或氮的浓度, c 为尾气中氩或氮的浓度.每条穿透曲线前面都有一段 $c/c_0=0$ 的时间,对应于Ar或N₂开始穿透的时间.压力增大穿透时间增大,因为实验是在标准状态空速固定条件下进行的,压力增加吸附体系内死

表3 不同吸附剂上的氮氩穿透时间(min)差

Table 3 The difference of breakthrough time(min) of N₂ and Ar on different adsorbents

Samples	The difference of breakthrough time of N ₂ and Ar			
	0.1 MPa	0.6 MPa	1.7 MPa	2.6 MPa
4A	0.85	6.47	8.60	10.38
CaNaA-1	0.62	5.81	8.95	9.32
CaNaA-2	0.83	5.89	6.87	7.40
CaNaA-3	2.15	8.01	6.24	5.90
13X	0.98	8.03	9.30	9.43
CaNaX-1	0.88	5.77	6.21	6.40
CaNaX-2	1.60	5.83	7.74	7.88
CaNaX-3	1.99	6.02	7.89	7.92
CaLSX-1	3.21	6.33	7.68	7.95
CaLSX-2	4.02	6.42	7.96	8.06
CaLSX-3	8.16	9.87	10.14	10.29

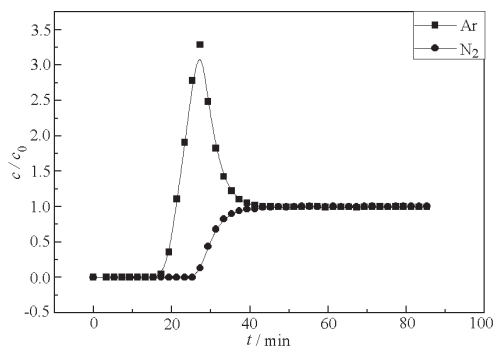


图6 0.6 MPa下CaLSX-3的氮氩穿透曲线
Fig. 6 The breakthrough curves of N₂ and Ar at 0.6 MPa

空间原来存有的气体(主要是H₂)增多,被Ar或N₂置换所需时间增多,而且Ar或N₂在加压下吸附量增大也使穿透时间增加.从图4可以看出,氩的穿透曲线在完全穿透时出现了 c/c_0 大于1的情况,尤其在压力为0.6 MPa时有很突出的峰.在氮和氩吸附分离时,氩先流出,氮后流出,后流出的氮可顶替出前面已吸附的氩.在氩穿透曲线上的这个 c/c_0 大于1的峰,可能是由于氮开始穿透后,大量顶替出氩,致使尾气中Ar/N₂比超过原料气值,在穿透曲线上形成一个峰.压力低时,氩吸附量小,这个效应不明显(峰不明显);压力很高时,氮氩选择性变低(见吸附等温线数据),这个效应也不明显;而在中间一个适当压力(约0.6 MPa)时,这个效应最大,峰最突出.峰的高度越大,Ar和N₂分

离越有利.

2.3.2 穿透曲线的形状对吸附分离的影响

图6将0.6 MPa下CaLSX-3的氮和氩穿透曲线放入同一坐标系,以便清楚地看出氮和氩的分离情况.从图中可以看出,由于氩的穿透时间比氮短,穿透曲线比氮陡.当氮刚刚流出时,氩的浓度已经很高了.在其它三个压力下氩也比氮先穿透,但氩穿透曲线上的尖峰以吸附压力为0.6 MPa时最高.氩穿透曲线上尖峰的存在,使氮刚刚穿透时,氩的 c/c_0 已经远远大于1.下面将三个系列吸附剂相应的氮和氩的穿透时间差以及当氮刚刚穿透时氩的流出量(由Ar穿透曲线在该点前的积分面积得到,下边简称为“氩的相对流出量”)和 c/c_0 值列于表3和表4.从表3中数据可知,除CaNaA-3外,随吸附压力增大,分子筛吸附剂的氮和氩的穿透时间差也增大.由表4可以看出,不同分子筛吸附剂的氩的相对流出量的最大值均出现在压力约0.6 MPa处.说明这些分子筛分离N₂和Ar的最宜压力都在约0.6 MPa.

2.4 由穿透曲线推算混合气体的吸附量

由穿透曲线可得混合气体中各组分的吸附量.为此,首先测定了不同压力下吸附系统的死体积,其方法是将吸附管内填满40~80目的石英砂,在整个系统处于氢气的气氛下,向其中以一定的流速通入氮氩混合气,并记录通入混合气的时间.当积分仪显示出系统内的氢气已经被赶净时,停止积

表4 不同吸附剂上的氮穿透时氩的相对流出量

Table 4 The outflow value of Ar on different adsorbents at the breakthrough time of N₂

Samples	0.1 MPa		0.6 MPa		1.7 MPa		2.6 MPa	
	F	c/c_0	F	c/c_0	F	c/c_0	F	c/c_0
4A	0.10	0.157	4.96	1.603	3.82	1.027	3.62	0.795
CaNaA-1	0.12	0.121	5.79	1.820	5.65	1.209	2.76	0.701
CaNaA-2	0.18	0.289	6.72	2.163	2.82	0.874	1.44	0.473
CaNaA-3	0.26	0.206	9.24	2.247	2.50	0.855	2.45	0.664
13X	0.16	0.217	8.71	1.935	4.75	1.173	4.16	0.844
CaNaX-1	0.21	0.312	4.46	1.465	2.16	0.672	1.24	0.419
CaNaX-2	0.23	0.333	4.94	1.760	2.71	0.839	2.38	0.549
CaNaX-3	0.42	0.280	9.02	2.285	4.19	1.059	3.30	0.704
CaLSX-1	0.57	0.360	4.38	1.540	2.38	0.702	1.48	0.393
CaLSX-2	1.43	0.697	5.00	1.568	3.38	0.925	2.72	0.629
CaLSX-3	9.55	2.226	14.96	2.823	5.55	1.211	5.03	0.916

F: the outflow value of Ar (STP, mL)

表 5 由穿透曲线计算的各吸附剂在不同压力下对混合气中氩和氮的吸附量 (mmol·g⁻¹)Table 5 The adsorption capacity of some zeolites under different pressures based on the breakthrough curves (mmol·g⁻¹)

Samples	Ar				N ₂			
	0.1 MPa	0.6 MPa	1.7 MPa	2.6 MPa	0.1 MPa	0.6 MPa	1.7 MPa	2.6 MPa
4A	0.024	0.071	0.130	0.196	0.321	1.261	2.035	2.443
CaNaA-1	0.026	0.076	0.212	0.262	0.358	1.311	2.108	2.450
CaNaA-2	0.023	0.056	0.196	0.270	0.396	1.313	1.996	2.467
CaNaA-3	0.031	0.061	0.227	0.304	0.528	1.450	2.064	2.566
13X	0.024	0.101	0.237	0.295	0.343	1.635	2.569	3.083
CaNaX-1	0.019	0.069	0.202	0.278	0.295	1.094	1.771	2.212
CaNaX-2	0.019	0.048	0.163	0.257	0.432	1.121	1.711	2.079
CaNaX-3	0.023	0.054	0.184	0.257	0.523	1.290	1.914	2.282
CaLSX-1	0.032	0.066	0.212	0.284	0.577	1.201	1.980	2.303
CaLSX-2	0.004	0.070	0.182	0.236	0.654	1.209	1.851	2.130
CaLSX-3	0.000	0.046	0.211	0.275	1.012	1.176	2.406	2.778

表 6 混合气体吸附和纯气体吸附量 (mmol·g⁻¹) 的对比Table 6 The contrast of adsorption capacity of gas mixture and pure gas (mmol·g⁻¹)

Samples	Ar		N ₂	
	Pure gas	Gaseous mixture	Pure gas	Gaseous mixture
4A	0.025	0.024	0.321	0.321
CaNaA-1	0.027	0.026	0.367	0.358
CaNaA-2	0.028	0.023	0.410	0.396
CaNaA-3	0.033	0.031	0.536	0.528
13X	0.027	0.024	0.358	0.343
CaNaX-1	0.020	0.019	0.305	0.295
CaNaX-2	0.020	0.019	0.456	0.432
CaNaX-3	0.031	0.023	0.538	0.523
CaLSX-1	0.032	0.028	0.654	0.577
CaLSX-2	0.040	0.004	0.850	0.654
CaLSX-3	0.047	0.000	1.179	1.012

分,由通入氮氩混合气的总流量中扣除由积分仪记录的氮和氩峰面积随时间变化曲线所对应的氮和氩的流量(即流出系统外的部分),再经过校正即得到死空间的数据.由氩或氮的穿透曲线测得氩或氮穿透达平衡后流出吸附系统外的气体量(由氩或氮的峰面积随时间变化的曲线对时间积分对应得到),用氩或氮的总给定量(由质量流量计控制)扣除流出吸附系统外的氩或氮的量及死体积内存留的氩或氮的量即为被吸附剂所吸附的氩或氮量.表5列出了所研究的吸附剂在不同压力下的混合气体中氮和氩的吸附量.表6列出混合气(Ar/N₂=1:4,摩尔比)在总压力为0.1 MPa时Ar和N₂的吸附量与由静态容量法测得的吸附等温线(图

1~3)得到的纯组分在相对应的压力下的吸附量的对比.由表6可以看出,混合气中氩对氮的吸附量影响很小,混合气中氮的吸附量只略低于纯氮吸附量,但氮对氩吸附量的影响较大,尤其是对于氮氩吸附选择性较大的CaLSX-2和CaLSX-3分子筛,氮的存在使氩在分子筛上几乎不被吸附,这对氮和氩的分离很有利.

3 结论

用钙离子交换的4A、13X和LSX都显示出比4A、13X和LSX更好的氮氩吸附分离选择性.对于钙交换的4A、13X和LSX分子筛,氮吸附容量和氮氩分离选择性均随离子交换度的增加而增大.在

这三个系列吸附剂中, 以离子交换度最高的 CaL-SX 分子筛的氮静态吸附性能最好. 在动态吸附分离实验中, 也是 CaLSX-3 的氮氩吸附分离性能最好. 氮和氩的吸附分离有一个合适的压力, 对于所研究的分子筛, 此压力在 0.6 MPa 附近. 通过穿透曲线可以推算出混合气体的吸附量, 对于氮氩混合气, 氮对氩的吸附量影响比氩对氮吸附量的影响大.

References

- 1 Liu XX, Lin MX, Xue CS. The Property, Preparation and Use of High-purified Gases. Beijing: The Publishing Company of Electronic Industry, 1997: 129 [刘秀喜, 林明喜, 薛成山. 高纯气体的性质、制造和应用. 北京: 电子工业出版社, 1997: 129]
- 2 Yang R T, Chen Y D, Peck J D, Chen N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, **35**: 3093
- 3 Rege S U, Yang R T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, **36**: 5358
- 4 Huston N D, Rege S U, Yang R T. *AIChE J.*, **1999**, **45**(4): 724
- 5 Chao C C. EP 0 297 542, 1989
- 6 Charles G C. US 5 152 813, 1992
- 7 Charles G C. US 5 258 058, 1993
- 8 Bligh B R, Godber S J. EP 0 006 320, 1980
- 9 MacLean D L, Krishnamurthy R, Lerner S L. US 4 689 062, 1987
- 10 Krishnamurthy R, Andrecovich M J, MacLean D L, Wright K J. US 5 100 447, 1992
- 11 Krishnamurthy R, MacLean D L. US 5 125 934, 1992
- 12 Krishnamurthy R, MacLean D L. US 5 220 797, 1993

Adsorptive Separation of N₂ and Ar by some Zeolites Exchanged with Ca²⁺*

Guan Li-Li Duan Lian-Yun Xie You-Chang

(*Institute of Physical Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The 4A, 13X and LSX were ion exchanged by Ca²⁺ in water solution, and the adsorption isotherms and breakthrough curves of these zeolites were measured at 25 °C. The data demonstrate that the 4A, 13X and LSX ion-exchanged by Ca²⁺ have higher adsorption capacity of N₂ than the original ones, but the adsorption capacity of Ar for Ca²⁺ exchanged zeolites is almost the same as that of the original ones. It is clear that these Ca²⁺ exchanged zeolites have better adsorption selectivity for N₂ than for Ar. From breakthrough curves it is known that the zeolites have a suitable pressure for adsorption separation of N₂ and Ar. In the pressure range we studied, the best pressure is about 0.6 MPa. The adsorption capacities of N₂ and Ar for the gas mixtures can be obtained from the breakthrough curves. Compared with the adsorption capacity of pure N₂ and Ar, it can be found that nitrogen in the mixtures has a large effect on the argon adsorption capacity of the zeolites which have higher adsorption separation selectivity for N₂ and Ar.

Keywords: Zeolite 4A, Zeolite 13X, Zeolite LSX, Adsorption isotherm, Breakthrough curve