

吸附剂组合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于吸附技术领域，特别是涉及一种用于脱除低碳烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物及其制备方法和应用。

背景技术

乙烯、丙烯、丁烯等低碳烯烃是重要工业生产原料，在石油化工中的应用非常广泛。例如，其可以聚合生产聚烯烃，可以环氧化生成环氧丙烷、环氧丁烷等，也可以与芳烃发生烷基化反应生成乙苯、异丙苯、二异丙苯等。工业低碳烯烃通常含有 H_2O 、甲醇、氨、 H_2S 等极性化合物作为杂质。这些极性化合物的存在会对后续过程中使用的聚合催化剂、环氧化催化剂、烷基化催化剂造成不利影响，影响催化剂的使用效率和寿命。因此，高效脱除极性化合物对于保护下游装置的催化剂，维持装置的长周期稳定运行有着非常重要的意义。

吸附法脱除极性化合物因操作简便，能耗低等优点而广泛采用。一般使用膨润土、白土、高岭土或分子筛等作为吸附剂。通常，将吸附剂置于含催化剂的反应容器的上游，将作为原料的低碳烯烃中的极性化合物脱除，减少催化剂的中毒。

专利 CN1461290A 公开了一种从芳族原料中脱除极性杂质的方法，该方法将含极性化合物的芳族原料与一种吸附剂接触，所述吸附剂包括一种孔和/或表面凹坑的和横截面尺寸大于 5.6 埃的分子筛，得到处理后的芳族原料进入烷基化反应单元。

CN103418164B 公开了一种脱除烃类物流中含氧化合物的方法，该方法通过采用多孔的金属有机化合物作为固体吸附剂脱除烃类物流中的含氧化合物。固体吸附剂是一种多孔的金属有机化合物，它的化学组成式为 $M_3(BTC)_2(L)_3m$ ，其中 M 为一种过渡金属元素，选自 Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Cr 中的至少一种，BTC 代表去质子化的均苯三甲酸，L 为溶剂分子，选自 H_2O , NH_3 , CH_3OH , DMF, THF 和 C_2H_5OH 中的至少一种，m 代表平均每个金属离子所结合的溶剂分子的个数， $0 \leq m \leq 1$ 。

CN107970781A 公开了一种用于烯烃净化的分子筛陶瓷膜材料及其制备与应用。分子筛陶瓷膜材料中，陶瓷材料表面负载的分子筛颗

粒的粒径为 0.1-3 μm ，分子筛层的厚度为 3-5 μm 。制备方法包括，依次经陶瓷材料预处理、分子筛晶种预涂覆、密闭晶化即可得到产品分子筛陶瓷膜材料。分子筛陶瓷膜材料用于将气态烯烃流中的极性含氧化合物脱除至 1ppm 以下。

5 但是，现有技术脱除极性化合物的过程中仍存在吸附剂吸附容量低，吸附剂不能再生，固废排放量大，吸附放热明显，容易引起烯烃聚合的问题。烯烃为不饱和烃，具有较强的极性。因此，在利用分子筛脱除低碳烯烃中的极性化合物时，在吸附极性化合物的同时也会吸附低碳烯烃，这造成吸附热急剧升高，进而引起低碳烯烃在吸附剂
10 表面发生聚合。同时，分子筛吸附极性化合物后难以脱附，进而引起再生不彻底的问题。另外，分子筛的强度有限，从而限制了其使用便利性。

因此，仍然需要进一步改性分子筛，开发新的吸附剂组合物，以便更有效脱除极性化合物。

15 发明内容

为解决一个或多个上述技术问题，本发明提供一种吸附剂组合物，其包含分子筛、水合氧化铝和氧化铝。本发明的吸附剂组合物具有相当的吸附容量，易于再生和优异的抗压强度，不会出现明显吸附放热，特别适用于脱除低碳烯烃中的极性化合物。本发明还涉及所述吸附剂
20 组合物的制备方法和应用。

本发明第一方面在于提供一种用于脱除低碳烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物，其包含分子筛、水合氧化铝和氧化铝。优选，吸附剂组合物以质量份数计包括：a) 10-50 份，优选 20-40 份的分子筛；b) 20-55 份，优选 30-45 份的水合氧化铝，以氧化铝计；c) 5-35 份，
25 优选 8-30 份的氧化铝。更优选，吸附剂组合物的强酸总量小于 0.05mmol/g，优选 0.01-0.04mmol/g。

本发明另一方面在于提供一种制备用于脱除低碳烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物的方法，包括以下步骤：

将分子筛、水合氧化铝、氧化铝混合，成型，干燥，焙烧，得到
30 吸附剂组合物，其中焙烧温度低于 400℃。

本发明再一方面在于提供一种所述吸附剂组合物在脱除低碳烯烃中的极性化合物中的应用。优选，所述低碳烯烃包括乙烯、丙烯、丁

烯等，并且所述极性化合物包括 H_2O 、甲醇、氨、 H_2S 、 COS 等。

本发明的吸附剂组合物包含分子筛、水合氧化铝和氧化铝的结合，调整了吸附剂组合物的孔结构、酸性和极性。因此，本发明的吸附剂组合物可以在较低温度下脱附极性化合物，例如氨，易于进行原位再生。另一方面，本发明的吸附剂组合物可以降低和避免吸附过程中出现局部温升，进而降低和避免导致烯烃发生不希望的聚合的风险。再一方面，本发明的吸附剂组合物具有改善的抗压强度，相应具有更好的长期稳定性。因此，本发明的吸附剂组合物具有更广泛的应用前景。

附图说明

附图用以辅助对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于说明本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为实施例 1 所制备吸附剂组合物的 NH_3 、 H_2S 的穿透曲线；

图 2 为实施例 1 所制备吸附剂组合物在进行一次或多次再生后的 NH_3 -TPD 曲线；

图 3 为实施例 1 所制备吸附剂组合物的 XRD 谱图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

除了在实施例外，在本文中，参数的所有数值都应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰，无论“约”是否实际上出现在该数值之前。

在本说明书中，所述“低碳烯烃”是指具有 2-4 各碳原子的烯烃，包括例如乙烯、丙烯、丁烯等。

在本说明书中，“酸性”指的是吸附剂中用于吸附碱性的极性化合物的活性位点的量。通常，吸附剂有两个 NH_3 脱附峰，对应于吸附剂的不同酸性位点。相应的，酸性可以通过吸附剂的 NH_3 -TPD 曲线进行测量。具体地说，通过拟合各脱附峰面积，可以得到吸附剂的不同酸性位点的分布情况。在本申请中，将吸附剂的 NH_3 -TPD 曲线中温度

小于 300℃ 的活性位点视为弱酸, 温度大于 300℃ 的活性位点视为强酸。由吸附剂的 NH_3 -TPD 谱图中脱附曲线, 拟合得到对应强酸和弱酸的脱附峰面积, 并计算弱酸和强酸占总酸的比例。总酸量可以通过微量天平称重来测量。根据总酸量和上述比例可以计算强酸总量和弱酸总量。

- 5 在本说明书中, 所述“分子筛”可以与“沸石”和“沸石分子筛”替换使用。

在一个方面, 本公开涉及一种用于脱除低碳烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物, 其包含分子筛、水合氧化铝和氧化铝。在一个变型中, 吸附剂组合物以质量份数计包含: a) 10-50 份, 优选 20-40 份的分子筛; b) 20-55 份, 优选 30-45 份的水合氧化铝, 以氧化铝计; c) 5-35 份, 优选 8-30 份的氧化铝。

在一个变型中, 吸附剂组合物的强酸总量小于 0.05mmol/g, 优选 0.01-0.04mmol/g。

在一个变型中, 吸附剂组合物的 XRD 图谱中, 在 2θ 为 6.03° 、
15 13.47° 、 15.32° 、 28.01° 、 37.96° 和 49.28° 处有衍射峰, 优选在 2θ 为 6.03° 、 13.47° 、 15.32° 、 28.01° 、 23.16° 、 37.96° 、 46.34° 、 49.28° 和 66.8° 处有衍射峰, 更优选在下表所示 2θ 处有衍射峰:

2θ
6.03
9.87
11.6
13.47
15.32
19.9
23.16
26.5
28.01
30.8
31.8
33.4
37.96

46.34
49.28
64.7
66.8

在吸附剂组合物的XRD图谱中,可以看出归结于分子筛的衍生峰,例如在 2θ 为 6.03° 、 9.87° 、 11.6° 、 15.32° 、 23.16° 、 26.5° 和 30.8° 处的衍射峰;可以归结于水合氧化铝的衍生峰,例如在 2θ 为 13.47° 、 28.01° 、 37.96° 、 49.28° 和 64.7° 处的衍射峰;以及归结于氧化铝的衍生峰,例如在 2θ 为 46.34° 和 66.8° 处的衍射峰。

分子筛(或沸石)骨架的最基本结构是 SiO_4 和 AlO_4 四面体通过共有的氧原子结合而形成三维网状结构。这种结合形式构成了具有分子级、孔径均匀的空洞及孔道。沸石的上述结构使其具有筛分分子、吸附、离子交换和催化的作用。在一个方案中,优选采用微孔分子筛,其孔径为小于等于 2nm 。在一个变型中,分子筛选自 X 型分子筛和 Y 型分子筛中的一种或两种,优选选自 13X 和 NaY 中的一种或两种。

水合氧化铝可以为例如拟薄水铝石(Pseudoboemite)、勃姆石(Boehmite)、三水铝石(Gibbsite)和拜耳石(Bayerite)等,优选为拟薄水铝石。水合氧化铝可以商购获得,也可以根据本领域的已知技术来制备。在一个方案中,所述水合氧化铝的比表面积为 $200\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$,优选 $300\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$,并且孔容为 $0.2\text{-}0.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选 $0.3\text{-}0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。在一个变型中,水合氧化铝的孔径为 $2.0\text{-}5.0\text{nm}$,优选 $4.0\text{-}5.0\text{nm}$ 。在一个变型中,水合氧化铝的弱酸总量为 $0.20\text{-}0.50\text{mmol/g}$ 。

氧化铝可以具有任何晶相结构,例如 α -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝等,优选 γ -氧化铝。氧化铝可以商购获得,也可以根据本领域的已知技术来制备。在一个方案中,所述氧化铝的比表面积为 $100\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$,优选 $200\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$,并且孔容为 $0.4\text{-}1.0\text{cm}^3/\text{g}$,优选 $0.5\text{-}0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。在一个变型中,氧化铝的孔径为 $5.0\text{-}10.0\text{nm}$,优选 $6.0\text{-}8.0\text{nm}$ 。在一个变型中,氧化铝的弱酸总量为 $0.01\text{-}0.05\text{mmol/g}$ 。

在一个方面,本发明涉及一种制备用于脱除低碳烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物的方法,包括以下步骤:

将分子筛、水合氧化铝、氧化铝混合,成型,干燥,焙烧,得到

吸附剂组合物，其中焙烧温度低于 400℃。

在一个方案中，所述干燥的温度为 50-150℃，干燥时间为 3-15 小时；所述焙烧温度为 200-400℃，优选为 250-350℃；焙烧时间为 2-10 小时，优选为 3-8 小时。

- 5 成型优选挤出成型。可以使用本领域中常见的挤出机进行成型。可以成型为规整形状或不规整形状。在一个方案中，采用成型挤条。

为了方便混合和成型，可以进一步加入胶溶剂和助挤剂。适用的胶溶剂的例子包括，例如硝酸、柠檬酸。适用的助挤剂的例子包括，例如田菁粉、甲基纤维素。胶溶剂和助挤剂的用量可以为本领域中的常
10 规用量。

在一个方案中，水合氧化铝为拟薄水铝。在一个变型中，通过水溶性偏铝酸盐的水溶液和硝酸溶液进行共沉淀反应制备拟薄水铝石。水溶性偏铝酸盐包括偏铝酸钠，偏铝酸钾等。优选，使 0.5mol/L-1.5mol/L 的偏铝酸钠溶液和 0.5mol/L-1.5mol/L 的硝酸溶液在 pH=6-8 下反应。可
15 以使用的反应条件包括：温度为 40-90℃，时间为 0.5-3 小时。拟薄水铝石作为反应沉淀物获得，将其洗涤干燥后用于制备本发明的吸附剂组合物。

在一个方案中，由拟薄水铝制备氧化铝。优选，制备方法包括：将拟薄水铝石与聚丙烯酸溶液或与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸钠溶液混合，
20 干燥，煅烧，得到氧化铝。在一个变型中，混合包括混合质量比为 1:0.5-1.5 的拟薄水铝石与聚丙烯酸溶液，其中聚丙烯酸溶液的质量浓度为 0.5-1.5%。在一个变型中，所述干燥的温度为 80-150℃，时间为 3-15 小时；所述煅烧的温度为 400-600℃，时间为 3-10 小时。

本发明的吸附剂组合物可以用于脱除低碳烯烃中的极性化合物。
25 可以被处理的低碳烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯等。所述极性化合物包括 H₂O、甲醇、氨、H₂S、COS、硫醇和其它含 S-或 O-的有机化合物。

不希望束缚于任何理论，本发明的吸附剂组合物包含具有不同孔结构、酸性和极性的分子筛、水合氧化铝和氧化铝的组合，调整了吸附剂组合物的孔结构、酸性和极性。因此，本发明的吸附剂组合物具
30 有相当的吸附容量，易于再生，可以降低和避免吸附过程中出现局部温升。另外，本发明的吸附剂组合物意外地具有改善的抗压强度。

实施例

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。实施例旨在描述而非以任何方式限制本发明。

测试方法：

1. 酸性：在天津市鹏翔科技有限公司的 PX200A 型程序升温热脱附装置上进行 NH_3 -TPD 测试，氨吸附温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，载气为 He，流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由获得的 NH_3 -TPD 谱图中的脱附曲线，拟合得到对应强酸和弱酸的脱附峰面积，并计算弱酸和强酸占总酸的比例，其中温度小于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 曲线对应的酸性位点视为弱酸，温度大于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 曲线对应的酸性位点视为强酸。总酸量通过微量天平称重测量。通过总酸量和所述比例计算得到强酸总量和弱酸总量。

2. 比表面积：采用美国 ASAP2600 型表面分析仪测定样品的吸附曲线，根据吸附曲线采用 BET 法计算样品比表面积。

3. 孔容：采用美国 ASAP2600 型表面分析仪测定样品的吸附曲线，用单点法计算总孔容。

4. 孔径：采用美国 ASAP2600 型表面分析仪测定样品的吸附曲线，采用 BJH 方法计算样品的平均孔径。

5. 抗压强度：按 HG/T 2782-2001 进行测定。

6. XRD 谱图：采用 Siemens 公司的 X 射线衍射仪（D5005 型）测定，获得 XRD 谱图。具体地说，取样品 1g，采用所述 X 射线衍射仪获得 XRD 谱图，其中测定条件包括：Cu 靶， $\text{K}\alpha$ 辐射，固体探测器，管电压 40kV，管电流 40mA。

原料：

偏铝酸钠，来自国药；13X，来自建龙微纳；NaY，来自建龙微纳；田菁粉；来自国药

【实施例 1】

在共沉淀反应器（2000ml）中加入 200ml 蒸馏水，以 $10\text{ mL}/\text{min}$ 的速度加入浓度为 $1.0\text{ mol}/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液，同时加入 $1.0\text{ mol}/\text{L}$ 硝酸溶液，控制硝酸溶液的加入速度，使得 $\text{pH}=8$ 进行反应，反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 $330\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.35\text{ cm}^3/\text{g}$ ，弱酸量 $0.4\text{ mmol}/\text{g}$ ，孔径 4.4 nm 。

取 20 千克前述拟薄水铝石, 加入 20 千克质量浓度为 1.0% 聚丙烯酸溶液混合均匀, 100℃ 干燥 8 小时, 550℃ 煅烧 6 小时, 得到氧化铝。如上所述进行测量, 氧化铝比表面积 $281\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.55\text{ cm}^3/\text{g}$, 弱酸量 0.02mmol/g , 孔径 7.8nm 。

- 5 将 10 千克 13X、14 千克前述拟薄水铝石、6 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉, 混合均匀后, 加入 5 千克 HNO_3 (3 质量% 的溶液), 捏合, 挤条成型, 120℃ 干燥 12 小时。挤条成型样品在 300℃ 焙烧 5 小时, 即制得吸附剂组合物。如上所述进行测量, 所述吸附剂组合物强酸总量 0.04mmol/g , 吸附剂组合物的抗压强度: 80N/cm 。

- 10 饱和食盐水吸附量的测定: 将 10g 吸附剂组合物在 120℃ 干燥 12 小时, 称重得到重量 1; 放入装有饱和食盐水的干燥器中 24 小时, 拿出称重得到重量 2; 根据下式计算吸附剂组合物的饱和食盐水吸附量, 结果为 18.9%:

饱和食盐水吸附量 = (重量 2 - 重量 1) / 重量 1 * 100%。

- 15 如上所述, 测试吸附剂组合物的 XRD 谱图, 结果如图 3 所示。

【实施例 2】

- 在共沉淀反应器 (2000ml) 中加入 500ml 蒸馏水, 以 30ml/min 的速度加入浓度为 0.6mol/L 的偏铝酸钠溶液, 同时加入 1.0mol/L 硝酸溶液, 控制硝酸溶液的加入速度, 使得 $\text{pH}=7$ 进行反应, 反应温度为 90
20 ℃, 反应时间为 1.5 小时, 得沉淀物, 将沉淀物洗涤干燥, 得到拟薄水铝石。如上所述进行测量, 拟薄水铝石比表面积 $380\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.32\text{ cm}^3/\text{g}$, 弱酸量 0.45mmol/g , 孔径 4.3nm 。

- 取 20 千克前述拟薄水铝石, 加入 10 千克质量浓度为 1.5% 聚丙烯酸溶液混合均匀, 150℃ 干燥 6 小时, 600℃ 煅烧 5 小时, 得到氧化铝。
25 如上所述进行测量, 氧化铝比表面积 $295\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$, 弱酸量 0.03mmol/g , 孔径 6.7nm 。

- 将 10 千克 13X、10 千克前述拟薄水铝石、10 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉, 混合均匀后, 加入 5 千克 HNO_3 (3 质量% 的溶液), 捏合, 挤条成型, 120℃ 干燥 12 小时。挤条成型样品在 250℃ 焙烧 8
30 小时, 即制得吸附剂组合物。如上所述, 吸附剂组合物强酸总量 0.04mmol/g , 吸附剂组合物的抗压强度: 64N/cm 。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 22.3%。

【实施例 3】

在共沉淀反应器（2000ml）中加入 200ml 蒸馏水，以 10ml/min 的速度加入浓度为 1.0mol/L 的偏铝酸钠溶液，同时加入 1.0mol/L 硝酸溶液，控制硝酸溶液的加入速度，使得 pH=6 进行反应，反应温度为 50
5 °C，反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 350m²/g，孔容 0.37 cm³/g，弱酸量 0.35mmol/g，孔径 4.7nm。

取 20 千克前述拟薄水铝石，加入 30 千克质量浓度为 1.0%聚丙烯酸溶液混合均匀，100℃干燥 8 小时，550℃煅烧 6 小时，得到氧化铝。
10 如上所述进行测量，氧化铝比表面积 275m²/g，孔容 0.75 cm³/g，弱酸量 0.03mmol/g，孔径 6.7nm。

将 6 千克 NaY、18 千克前述拟薄水铝石、8 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉，混合均匀后，加入 5 千克 HNO₃（3 质量%溶液），捏合，挤条成型，120℃干燥 12 小时。挤条成型样品在 350℃焙烧 4 小时，即
15 制得吸附剂组合物。如上所述进行测量，吸附剂组合物强酸总量 0.02mmol/g，吸附剂组合物的抗压强度：85N/cm。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定：结果为 17.8%。

【实施例 4】

在共沉淀反应器（2000ml）中加入 200ml 蒸馏水，以 10ml/min 的速度加入浓度为 1.0mol/L 的偏铝酸钠溶液，同时加入 1.0mol/L 硝酸溶液，控制硝酸溶液的加入速度，使得 pH=8 进行反应，反应温度为 50
20 °C，反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 330m²/g，孔容 0.35 cm³/g，弱酸量 0.4mmol/g，孔径 4.4nm。

取 20 千克前述拟薄水铝石，加入 10 千克质量浓度为 1.0%聚丙烯酸溶液混合均匀，100℃干燥 8 小时，500℃煅烧 6 小时，得到氧化铝。
25 如上所述进行测量，氧化铝比表面积 295m²/g，孔容 0.60 cm³/g，弱酸量 0.03mmol/g，孔径 7.7nm。

将 3 千克 13X、21 千克前述拟薄水铝石、5 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉，混合均匀后加入 5 千克 HNO₃（3 质量%溶液），捏合，挤条成型，120℃干燥 12 小时。挤条成型样品在 250℃焙烧 6 小时，即
30 制得吸附剂组合物。如上所述进行测量，吸附剂组合物强酸总量

0.02mmol/g, 吸附剂组合物的抗压强度: 80N/cm。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 15.6%。

【实施例 5】

将 10 千克 13X、14 千克拟薄水铝石 (来自江苏省三剂助剂厂, 比
5 表面积 $312\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.34\text{ cm}^3/\text{g}$)、6 千克氧化铝 (来自山东允能,
比表面积 $297\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.57\text{ cm}^3/\text{g}$) 及 0.3 千克田菁粉打粉, 混合均
匀后, 加入 5 千克 HNO_3 (3 质量%的溶液), 捏合, 挤条成型, 120°C
干燥 12 小时。挤条成型样品在 300°C 焙烧 5 小时, 即制得吸附剂组
合物。如上所述进行测量, 所述吸附剂组合物强酸总量 0.04mmol/g ,
10 抗压强度 40N/cm 。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 16.7%。

【对比例 1】

在共沉淀反应器 (2000ml) 中加入 200ml 蒸馏水, 以 10ml/min 的
速度加入浓度为 1.0mol/L 的偏铝酸钠溶液, 同时加入 1.0mol/L 硝酸溶
15 液, 控制硝酸溶液的加入速度, 使得 $\text{pH}=9$ 进行反应, 反应温度为 50°C ,
反应时间为 1 小时, 得沉淀物, 将沉淀物洗涤干燥, 得到拟薄水
铝石。如上所述进行测量, 拟薄水铝石比表面积 $410\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.84\text{cm}^3/\text{g}$,
弱酸量 0.4mmol/g , 孔径 8.2nm 。

取 20 千克前述拟薄水铝石, 加入 20 千克质量浓度为 1.0% 聚丙烯
20 酸溶液混合均匀, 100°C 干燥 8 小时, $400\text{-}600^\circ\text{C}$ 焙烧 6 小时, 得到氧化
铝。如上所述进行测量, 氧化铝比表面积 $350\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.65\text{cm}^3/\text{g}$,
弱酸量 0.02mmol/g , 孔径 7.8nm 。

将 10 千克 13X、14 千克前述拟薄水铝石、6 千克氧化铝及 0.3 千
克田菁粉打粉, 混合均匀后, 加入 5 千克 HNO_3 (3 质量%溶液), 捏
25 合, 挤条成型, 120°C 干燥 12 小时。挤条成型样品在 500°C 焙烧 5 小时,
即制得吸附剂组合物。如上所述进行测量, 吸附剂组合物强酸总量
 0.1mmol/g , 吸附剂组合物的抗压强度: 13N/cm 。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 21.3%。

【对比例 2】

30 在共沉淀反应器 (2000ml) 中加入 200ml 蒸馏水, 以 10ml/min 的
速度加入浓度为 1.0mol/L 的偏铝酸钠溶液, 同时加入 1.0mol/L 硝酸溶
液, 控制硝酸溶液的加入速度使得 $\text{pH}=5$ 进行反应, 反应温度为 50°C ,

反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ ，弱酸量 $0.28\text{mmol}/\text{g}$ ，孔径 3.6nm 。

取 20 千克前述拟薄水铝石，加入 20 千克质量浓度为 1.0% 聚丙烯酸溶液混合均匀， 100°C 干燥 8 小时， 550°C 煅烧 6 小时，得到氧化铝。如上所述进行测量，氧化铝比表面积 $217\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ ，弱酸量 $0.01\text{mmol}/\text{g}$ ，孔径 5.4nm 。

将 10 千克 13X、14 千克前述拟薄水铝石、6 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉，混合均匀后，加入 5 千克 HNO_3 (3 质量% 溶液)，捏合，挤条成型， 120°C 干燥 12 小时。挤条成型样品在 450°C 焙烧 5 小时，即制得吸附剂组合物。如上所述进行测量，吸附剂组合物强酸总量 $0.07\text{mmol}/\text{g}$ ，吸附剂组合物的抗压强度： $69\text{N}/\text{cm}$ 。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定：结果为 10%。

【对比例 3】

在共沉淀反应器 (2000ml) 中加入 200ml 蒸馏水，以 $10\text{ml}/\text{min}$ 的速度加入浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液，同时加入 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液，控制硝酸溶液的加入速度，使得 $\text{pH}=8$ 进行反应，反应温度为 50°C ，反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 $330\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ ，弱酸量 $0.4\text{mmol}/\text{g}$ ，孔径 4.4nm 。

将 10 千克 13X、20 千克前述拟薄水铝石及 0.3 千克田菁粉打粉，混合均匀后，加入 5 千克 HNO_3 (3 质量% 的溶液)，捏合，挤条成型， 120°C 干燥 12 小时。挤条成型样品在 300°C 焙烧 5 小时，即制得吸附剂组合物。如上所述进行测量，所述吸附剂组合物强酸总量 $0.01\text{mmol}/\text{g}$ ，抗压强度 $100\text{N}/\text{cm}$ 。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定：结果为 18.6%。

【对比例 4】

在共沉淀反应器 (2000ml) 中加入 200ml 蒸馏水，以 $10\text{ml}/\text{min}$ 的速度加入浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液，同时加入 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液，控制硝酸溶液的加入速度，使得 $\text{pH}=8$ 进行反应，反应温度为 50°C ，反应时间为 1 小时，得沉淀物，将沉淀物洗涤干燥，得到拟薄水铝石。如上所述进行测量，拟薄水铝石比表面积 $330\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.35

cm³/g, 弱酸量 0.4mmol/g, 孔径 4.4nm。

取 20 千克前述拟薄水铝石, 加入 20 千克质量浓度为 1.0%聚丙烯酸溶液混合均匀, 100℃干燥 8 小时, 400-600℃煅烧 6 小时, 得到氧化铝。如上所述进行测量, 氧化铝比表面积 281m²/g, 孔容 0.55 cm³/g, 弱酸量 5 0.02mmol/g, 孔径 7.8nm。

将 10 千克 13X、20 千克氧化铝及 0.3 千克田菁粉打粉, 混合均匀后, 加入 5 千克 HNO₃ (3 质量%的溶液), 捏合, 挤条成型, 120℃干燥 12 小时。挤条成型样品在 300℃焙烧 5 小时, 即制得吸附剂组合物。如上所述进行测量, 所述吸附剂组合物强酸总量 0.1mmol/g, 抗压强度 10 小于 10N/cm。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 25%。

【对比例 5】

将 30 千克 13X 及 0.3 千克田菁粉打粉, 混合均匀后, 加入 5 千克 HNO₃ (3 质量%的溶液), 捏合, 挤条成型, 120℃干燥 12 小时。挤条成型样品在 300℃焙烧 5 小时, 即制得吸附剂组合物。如上所述进行 15 测量, 所述吸附剂组合物强酸总量 0.15mmol/g, 抗压强度小于 10N/cm。

如实施例 1 所进行饱和食盐水吸附量的测定: 结果为 22%。

如上所述, 测试吸附剂组合物的 XRD 谱图, 结果如图 4 所示。

在图 4 所示的 XRD 图谱中, 在 2θ 为 6.03°、9.87°、11.6°、20 15.32°、23.16°、26.5° 和 30.8° 处有衍射峰。

【工作实施例】

本实施例用于显示在各种情况下吸附剂组合物对 NH₃、H₂S、甲醇的吸附性能及其再生性能。

对 NH₃、H₂S 的吸附: 将 5g 吸附剂组合物样品装入固定床反应器, 25 通入分别含 1000ppmNH₃ 和 1000ppmH₂S 的氮气, 流速 100ml/min, 反应器保持在室温 (25℃) 常压 (1atm) 下。用安捷伦 SCD 硫检测器、NCD 氮检测器分别检测样品中 H₂S、NH₃ 的含量。当出口气体中的 NH₃、H₂S 的含量超过 1ppm 则视为吸附剂穿透。

如上所述对实施例 1 制备的吸附剂组合物作为样品进行测试。在 30 一段时间内, 测定反应器出口 H₂S 或 NH₃ 的含量, 根据含量-时间作图, 得到穿透曲线。实施例 1 制备的吸附剂组合物的穿透曲线如图 1 所示。

通过以下公式, 根据穿透曲线中获得的吸附剂穿透时间来计算穿

透吸附量:

$$S = V \times t \times (C_{in} - C_{out}) \div 22.4 \div 1000 \times M \div m_{ad} \times 10^{-6} ;$$

V: 气体的流速 (mL/min) ;

t: 穿透时间 (min) ;

5 m_{ad} : 吸附剂装填量 (g) ;

M: 为 H_2S 、 NH_3 的摩尔质量 (L/mol) ;

C_{in} : 入口 H_2S 、 NH_3 浓度 (ppm) ;

C_{out} : 出口 H_2S 、 NH_3 浓度 (ppm) ;

对于实施例 1 制备的吸附剂组合物, 其 NH_3 的穿透吸附量为 2.7%,
10 H_2S 的穿透吸附量为 1.4%。

对甲醇的吸附: 将 20g 吸附剂组合物装入固定床反应器, 用流速
100ml/min 的氮气, 鼓泡通过含有 30℃ 的甲醇溶液的容器, 再通过反应
器, 反应器温度 50℃。通过气相色谱检测出口气体中是否有甲醇的信
号峰。如果出现甲醇的信号峰, 则吸附剂吸附饱和。用天平称量吸附
15 饱和前后吸附剂的质量, 得到吸附剂组合物样品的甲醇吸附量。甲醇
吸附量 = (吸附饱和后的吸附剂组合物重量 - 吸附饱和前的吸附剂组合物
重量) / 吸附饱和前的吸附剂组合物重量 * 100%。

如上所述对实施例 1 制备的吸附剂组合物作为样品进行测试, 则
甲醇吸附量为 15%。

20 再生对吸附剂组合物性能的影响: 将吸附剂饱和的样品在 180℃ 下
加热 5 小时, 进行再生, 得到再生的样品。如上所述用再生的样品进
行测试, 获得再生样品的饱和食盐水吸附量, NH_3 的穿透吸附量, H_2S
的穿透吸附量, 甲醇吸附量。

使用实施例 1 制备的吸附剂组合物进行如上所述的再生一次, 测
25 得再生后的样品的饱和食盐水吸附量为 18.9%, NH_3 的穿透吸量为 2.8%,
 H_2S 的穿透吸附量为 1.3%, 甲醇吸附量为 15%。

在乙烯存在下对 NH_3 、 H_2S 和甲醇的吸附: 重复上述测试, 不同的
是分别通入含有 1000ppm NH_3 和 10% 乙烯的氮气, 含有 1000ppm H_2S
和 10% 乙烯的氮气, 以及含 5% 乙烯的氮气通过甲醇溶液。

30 使用实施例 1 制备的吸附剂组合物进行该测试, 结果为: NH_3 的
穿透吸附量为 2.8%, H_2S 的穿透吸附量为 1.3%, 甲醇吸附量为 15%。

可再生性: 将 5g 吸附剂组合物样品装入固定床反应器, 通入分别

含 1000ppmNH₃ 和 5%丙烯的氮气，流速 240ml/min，反应器保持在室温（25℃）常压（1atm）下。用安捷伦 NCD 氮检测器检测 NH₃ 的含量。当出口气体中的 NH₃ 含量超过 1ppm 则视为吸附剂穿透。获得吸附剂组合物的穿透曲线并计算 NH₃ 的穿透吸附量。将用过的样品在 180℃
5 下加热 5 小时，进行再生，得到再生的样品。用再生的样品重复上述测试，获得再生样品的 NH₃ 的穿透吸附量。重复 15 次再生和测试，获得各再生样品的 NH₃ 的穿透吸附。

用实施例 1 的吸附剂组合物进行如上所述的测试，新鲜吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 2.8%，再生一次的吸附剂组合物的 NH₃
10 的穿透吸附量为 2.8%，并且再生 15 次的吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 2.7%。

图 2 给出了实施例 1 的吸附剂组合物的多次再生的 NH₃-TPD 曲线。从图中可以看出，实施例 1 的吸附剂组合物在 150℃ 左右就可以脱除吸附剂的 NH₃，由此可以实现在线再生，并且再生 15 次仍保持较好的吸
15 附剂性能。

用对比例 1 的吸附剂组合物重复如上所述的测试，新鲜吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 2.9%，再生一次的吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 2.7%，并且再生 15 次的吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透
吸附量为 2.0%。

20 用对比例 5 的吸附剂组合物重复如上所述的测试，新鲜吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 3.2%，再生一次的吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 1.0%，并且再生 5 次的吸附剂组合物的 NH₃ 的穿透吸附量为 0.2%。

25

权 利 要 求

1. 一种用于脱除低级烯烃中的极性化合物的吸附剂组合物，其特征在于，包含分子筛、水合氧化铝和氧化铝。

- 5 2. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述吸附剂组合物以质量份数计包括：a) 10-50 份，优选 20-40 份的分子筛；b) 20-55 份，优选 30-45 份的水合氧化铝，以氧化铝计；c) 5-35 份，优选 8-30 份的氧化铝。

3. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述吸附剂组合物的强酸总量小于 0.05mmol/g，优选 0.01-0.04mmol/g。
- 10

4. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述吸附剂组合物的 XRD 图谱中，在 2θ 为 6.03° 、 13.47° 、 15.32° 、 28.01° 、 37.96° 和 49.28° 处有衍射峰，优选在 2θ 为 6.03° 、 13.47° 、 15.32° 、 28.01° 、 23.16° 、 37.96° 、 46.34° 、 49.28° 和 66.8° 处有衍射峰，
15 更优选在下表所示 2θ 处有衍射峰：

2θ
6.03
9.87
11.6
13.47
15.32
19.9
23.16
26.5
28.01
30.8
31.8
33.4
37.96
46.34
49.28

64.7
66.8

5. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述水合氧化铝包括拟薄水铝石、勃姆石，三水铝石和拜耳石中的一种或多种，优选为拟薄水铝石；或
- 5 所述水合氧化铝的比表面积 $300-400\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.3-0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述氧化铝的比表面积为 $200-300\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.5-0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的吸附剂组合物，其特征在于，所述分子筛选自 X 型分子筛和 Y 型分子筛中的一种或两种，优选选自 13X 和
- 10 NaY 中的一种或两种。
8. 一种制备权利要求 1-7 任意一项所述的吸附剂组合物的方法，其特征在于，包括：
- 将分子筛、水合氧化铝和氧化铝混合，成型，干燥，焙烧，得到吸附剂组合物，其中所述焙烧的温度小于 400°C 。
- 15 9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述水合氧化铝为拟薄水铝，优选通过水溶性偏铝酸盐的水溶液和硝酸溶液进行共沉淀反应制备的拟薄水铝石，其中水溶性偏铝酸盐选自偏铝酸钠和偏铝酸钾中的一种或两种，并且反应在 $\text{pH}=6-8$ 下进行。
10. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，焙烧的温度为
- 20 $200-400^\circ\text{C}$ ，优选为 $250-350^\circ\text{C}$ ；并且焙烧的时间为 2-10 小时，优选为 3-8 小时。
11. 一种权利要求 1-7 任意一项所述的吸附剂组合物或权利要求 8-10 中任意一项所述的方法所制备的吸附剂组合物在脱除低碳烯烃中的极性化合物中的应用。