

几种二价阳离子的交换对 13X 分子筛氮氩分离性能的影响

关莉莉 段连运 谢有畅*

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

采用水溶液离子交换法分别制备了不同二价阳离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ca^{2+})交换的 13X 型分子筛,并在 25 °C 下测定了各分子筛吸附剂的氮和氩的吸附等温线。研究发现,13X 分子筛经 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换后,吸附剂的吸氮能力及氮氩分离能力降低;13X 分子筛经 Ca^{2+} 交换后,吸附剂的吸氮能力及氮氩分离能力随分子筛中钙离子交换度的增加而增大。对常压氮氩分离性能较好的 CaNaX 系列分子筛的穿透曲线的研究表明,不同交换度的 CaNaX 分子筛吸附分离氮和氩有一个适宜的压力,在本论文的研究范围,这个压力在 0.6 MPa 附近。

关键词: 13X 分子筛 氮氩分离 吸附等温线 穿透曲线
分类号: O614.2

氩气作为一种惰性气体在工业上有广泛的用途。空气中有近 1% 的氩气,通常氩是空气深冷分离的副产物,在空气深冷分离时抽氩馏分经精馏和脱氧精制可得纯氩^[1]。近年来,由于冶金等工业对氩的需求增长快,氩的供应很紧张。合成氨厂的弛放气中含有大量的氩,如能找到有效的方法经济的回收将具有重要意义。

在合成氨厂中,由于空气是重要原料之一,原料气被不断循环使用,使得合成氨厂原料气中的惰性气体含量不断积累。高的惰性气体浓度将降低反应物氮和氢的浓度,使反应的平衡朝不利于氨生成的方向移动。因此,当惰性气体的浓度达到一定数值后,原料气不能再循环使用,需要排放,称为弛放气。为了减少弛放气损失氢,合成氨厂通常将弛放气通过膜分离进行氢气回收,剩余混合气作为尾气排放掉,这种经膜分离后的尾气主要含有氢、氮、甲烷、氨和含量大于 10% 的氩,压力大于 10 MPa。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 10 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],但对吸附剂很少有深入的研究。在利用分子筛吸附剂分离氮氧时,分子筛中平衡阳离子的种类、数目对分子筛分离氮氧的性能有很大影响。本文研究了几种二价阳离子的交换对 13X 分子筛的氮氩分离性能的影响,并试图关联 13X 分子筛中阳离子的种类、位置及数量与分子筛吸附能力的关系。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

13X 分子筛是河南郑州雪山分子筛厂产品,经测定硅铝比为 2.3。

采用水溶液离子交换法制备吸附剂。 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换: 分别以 $0.625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液交换 13X 分子筛,固液比为 1:8 (g:mL),90 °C 交换 2 h,交换后抽滤、洗涤、120 °C 烘干后备用。经 1 次、2 次和 3 次 Mg^{2+} 交换的 13X 分别记做 MgNaX-1 、 MgNaX-2 和 MgNaX-3 ,则 Mg^{2+} 交换度

收稿日期:2004-04-19。收修改稿日期:2004-06-15。

国家重点基础研究规划项目(No.G2000077503)。

* 通讯联系人。E-mail:yxie@pku.edu.cn

第一作者:关莉莉,女,30 岁,博士后;研究方向:表面化学。

按 MgNaX-1, MgNaX-2 和 MgNaX-3 的次序增大;经过 1 次和 2 次 Zn^{2+} 交换的 13X 分别记做 ZnNaX-1 和 ZnNaX-2, 则 Zn^{2+} 交换度按 ZnNaX-1 和 ZnNaX-2 的次序增大。 Ca^{2+} 交换的 13X 分子筛用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钙溶液(以氢氧化钙调 pH 值为 9)在 90°C 交换 2 h 得到。为得到不同的钙离子交换度, 分别制备了经不同交换次数的分子筛。分子筛经离子交换后, 120°C 烘干备用。钙离子交换的 13X 分子筛依交换度递增的次序依次分别记作 CaNaX-1, CaNaX-2 和 CaNaX-3。

1.2 吸附剂样品的分析和表征

交换度用 Jzrrell-Ash Division, Fisher Scientific Company 生产的 ICAP 9000 型仪器通过 ICP-AES 法测定。

吸附剂样品的比表面采用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 型比表面和孔分布测定仪测定。

1.3 吸附等温线测定

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在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 H_2 气流加热到 450°C 脱水 8 h, 冷到室温后, 将氩氮物质的量比约为 1:4 的混合气通过吸附剂, 空速为 $100 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 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 离子交换对 13X 分子筛氮氩吸附性能的影响

2.1.1 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛

不同 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换度的 13X 分子筛在 25°C 的氮和氩的吸附等温线见图 1。由图可见, 氩在这几种分子筛上的吸附等温线近似直线, 而氮的吸附等温线近似为 Langmuir 型。13X 分子筛经 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换后, 分子筛的氮吸附量有很大程度的降低, Zn^{2+} 交换比 Mg^{2+} 交换降低的程度更大; 分子筛对氩的吸附量也略有降低。

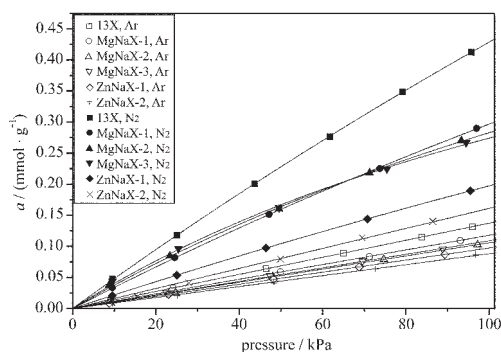


图 1 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛的氮和氩吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of N_2 and Ar on MgNaX and ZnNaX zeolites (25°C)

表 1 给出了 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛在 25°C 对氮和氩的吸附数据, 其中, a_{N_2} 和 a_{Ar} 分别为各分子筛在 0.101 MPa 下氮和氩的吸附量; Δ 定义为氮工作容量, 对应于吸附剂在 0.101 MPa 下的氮吸

表 1 MgNaX 和 ZnNaX 分子筛的静态吸附容量(0.101 MPa)和选择性 S
Table 1 Equilibrium Adsorption Data of MgNaX and ZnNaX Zeolites (25°C)

samples	M^{2+} exchange level / %	BET / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	a_{N_2} / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	a_{Ar} / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	S_1	S_2	Δ / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
13X	—	722	0.433	0.138	3.38	3.14	0.338
MgNaX-1	47.8	621	0.300	0.120	2.81	2.50	0.232
MgNaX-2	60.7	586	0.285	0.107	3.47	2.66	0.212
MgNaX-3	65.6	567	0.276	0.110	3.43	2.51	0.199
ZnNaX-1	73.7	583	0.200	0.099	2.22	2.02	0.156
ZnNaX-2	86.6	560	0.163	0.089	1.83	1.83	0.130

附量减去吸附剂在 0.020 MPa 下的氮吸附量,是衡量吸附剂变压吸附性能的一个重要的指标;吸附剂对混合气体的吸附分离选择性是变压吸附分离中另一个比较重要的参数。本文中给出的 S_1 定义为氮和氩在 0.025 MPa 下吸附量的比值。另外,定义 0.101 MPa 下吸附剂的氮和氩的吸附量之比为常压氮氩吸附选择性 S_2 ,以衡量常压下吸附剂对氮和氩的吸附能力差别。

由表 1 的数据可知,随着 Mg^{2+} 交换度的增加,从 $MgNaX-1$ 到 $MgNaX-3$,分子筛的氮吸附量和氮工作容量略有降低,且经 Mg^{2+} 交换后 $MgNaX$ 分子筛的氮氩吸附选择性 S_1 、 S_2 和氮工作容量均低于 13X 分子筛。 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛 $ZnNaX-1$ 和 $ZnNaX-2$ 的氮吸附量、氮氩吸附选择性 S_1 、 S_2 和氮工作容量也低于 13X 分子筛,而且还低于不同离子交换度的 $MgNaX$ 分子筛。随着 Zn^{2+} 交换度的增加, $ZnNaX$ 分子筛的氮吸附量和氮氩吸附选择性均降低。由此可见, Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的交换降低了 13X 分子筛的氮氩分离性能。

2.1.2 Ca^{2+} 交换的 13X 分子筛

图 2 给出了不同 Ca^{2+} 交换度的 $CaNaX$ 分子筛在 25 °C 的氮和氩的吸附等温线。由图中可以看出,Ar 在 $CaNaX$ 系列吸附剂上的吸附等温线呈直线型,而 N_2 在 $CaNaX$ 系列吸附剂上的吸附等温线为 Langmuir 型。经 Ca^{2+} 交换后的分子筛的氮吸附量比 13X 分子筛高出很多,而氩的吸附量只是略高于 13X 分子筛。

表 2 列出了 13X 分子筛和不同 Ca^{2+} 交换度的 $CaNaX$ 分子筛的比表面积和氮氩吸附数据。由表中的数据可知,13X 经 Ca^{2+} 交换后比表面略有增加,随着 Ca^{2+} 交换度的增加, $CaNaX$ 分子筛的氮吸附量、氩吸附量和氮工作容量都随增大。 $CaNaX$ 分子筛的氮氩分离选择性也随吸附剂中 Ca^{2+} 含量增加而增大。

由以上讨论可知:经 Ca^{2+} 交换后,X 分子筛对氮

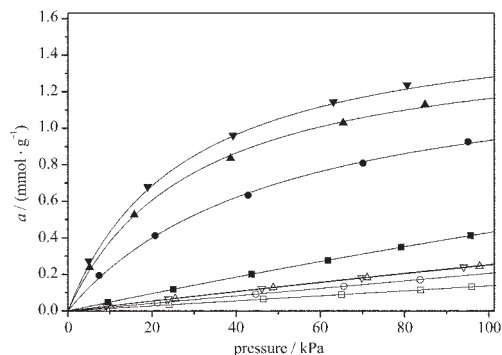


图 2 钙离子交换的 13X 分子筛的氮和氩吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of N_2 and Ar on $CaNaX$ zeolites (25 °C)

□: Ar, 13X; ○: Ar, $CaNaX-1$ (77.2%);
△: Ar, $CaNaX-2$ (91.8%); ▽: Ar, $CaNaX-3$ (96.8%);
■: N_2 , 13X; ●: N_2 , $CaNaX-1$ (77.2%);
▲: N_2 , $CaNaX-2$ (91.8%); ▼: N_2 , $CaNaX-3$ (96.8%)

的吸附性能和氮氩的吸附分离性能都有所提高,说明 Ca^{2+} 交换的 X 分子筛是比 13X 更好的氮氩分离吸附剂。

2.1.3 不同二价离子交换对 13X 分子筛氮氩吸附性能影响的解释

文献中比较一致的观点认为,由于 N_2 分子具有四极矩,与分子筛中的平衡阳离子的相互作用较强。分子筛吸附剂吸附 N_2 的能力主要由分子筛中的平衡阳离子决定,平衡阳离子的极化能力越强,分子筛吸附 N_2 的能力越强。 Ca^{2+} 比 Na^{+} 的电荷半径比大,因此 Ca^{2+} 具有比 Na^{+} 更强的极化能力,经 Ca^{2+} 交换后 X 分子筛的 N_2 吸附能力增强。Ar 分子没有四极矩,与分子筛中的平衡阳离子相互作用较弱,因此 13X 分子筛交换 Ca^{2+} 后,分子筛对 Ar 的吸附能力增加不大。此外,交换的 Ca^{2+} 在 X 分子筛中占据不同的位置^[13-16]。当以 Ca^{2+} 交换 X 分子筛时, Ca^{2+} 在 X 分子筛中优先占据能量有利的 I 位和 I' 位(图 3),然后再占据 II 位,不占据 III 位,由于空间位阻的原因, Ca^{2+}

表 2 $CaNaX$ 分子筛的静态吸附容量(0.101 MPa)和选择性 S
Table 2 Equilibrium Adsorption Data of $CaNaX$ Zeolites (25 °C)

samples	Ca^{2+} exchange level / %	BET / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	a_{N_2} / ($mmol \cdot g^{-1}$)	a_{Ar} / ($mmol \cdot g^{-1}$)	S_1	S_2	Δ / ($mmol \cdot g^{-1}$)
13X	0	722	0.433	0.138	3.38	3.14	0.338
$CaNaX-1$	77.2	739	0.937	0.208	9.07	4.50	0.403
$CaNaX-2$	91.8	733	1.166	0.254	10.3	4.60	0.555
$CaNaX-3$	96.8	759	1.291	0.257	11.7	5.03	0.584

占据 II 位时才与 N_2 有相互作用。 Ca^{2+} 交换度越高,在 X 分子筛中处于 N_2 吸附位点 II 位的 Ca^{2+} 越多,因此 CaNaX 分子筛的吸 N_2 能力越强。氩分子没有四极矩,其吸附量随 X 分子筛中 Ca^{2+} 交换度的增大略有增加,而 N_2 吸附量随 X 分子筛中 Ca^{2+} 交换度的增大迅速增加,则随 X 分子筛中 Ca^{2+} 交换的增大, CaNaX 分子筛的氮氩分离能力增强。

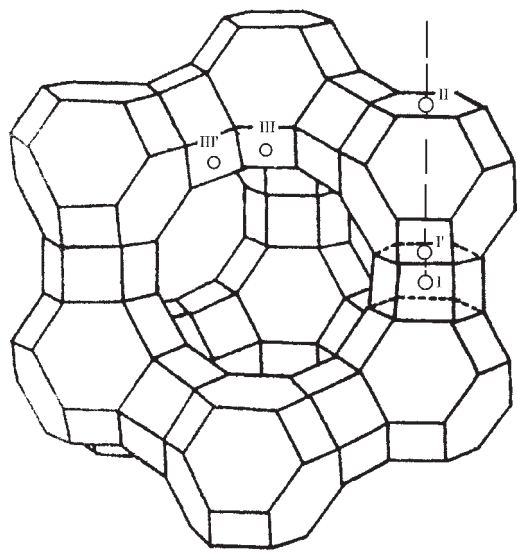


图 3 X 分子筛中阳离子的位置

Fig.3 Ion location in X zeolite

经过对 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛吸附等温线的测定及相应吸附数据的计算,我们得到,这 2 种离子交换降低了 13X 分子筛的氮氩吸附分离性能。从离子半径来看, $Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+}$, 则 3 种离子的极化能力应为 $Mg^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+}$ 。由此可知,相同离子交换度的这 3 种离子交换的 13X 中,应为 Mg^{2+} 交换的 13X 分子筛的氮吸附能力最强, Ca^{2+} 交换的 13X 分子筛的氮吸附能力最弱,但实验结果却为极化能力最弱的 Ca^{2+} 交换的 13X 分子筛的氮吸附能力最强。

前面已经提到,在 Ca^{2+} 交换的 X 分子筛中,由于空间位阻的原因, Ca^{2+} 占据 II 位时才与 N_2 有相互作用。由图 3 可知,13X 分子筛中的 II 位处于 β 笼的六元环平面上,处于此位置的阳离子周围有 6 个氧原子配位。因此,如果平衡阳离子的半径很小,被 6 个氧原子配位后就无法和进入分子筛笼中的氮分子接近,起不到吸氮的作用,如处于 13X 分子筛中 II 位的 Li^+ 不能被进入分子筛笼中的氮分子接近^[17,18]。 Ca^{2+} 的半径较大,处于 13X 分子筛中 II 位时凸向超笼,空间位阻较小,因此尽管周围有 6 个氧原子配位,其

仍然能够和进入分子筛中的氮分子相互作用。 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换的 13X 分子筛的吸氮能力和氮氩分离能力下降,可能就是因为这 2 种离子的半径较小,处于 13X 分子筛中的 II 位时的空阻较大,无法和吸附质分子接近所致。可见,分子筛中阳离子的种类、数量及其在分子筛中所处的位置都对分子筛的吸氮能力和氮氩分离能力有很大的影响。

此外,由表 1 中的比表面积数据可见,经 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换后,分子筛的比表面积降低,且随分子筛中 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换度增大,比表面积降低的程度也增大。硝酸镁和硝酸锌属于强酸弱碱盐,水溶液显弱酸性。13X 分子筛的硅铝比较低,耐酸能力较差,我们推测在较高温度的硝酸镁和硝酸锌水溶液中交换 13X 分子筛会造成分子筛骨架的部分破坏,从而降低分子筛的比表面积和氮氩吸附能力。硝酸钙的水溶液近中性,在水溶液离子交换中不会破坏分子筛的骨架结构。从表 2 的比表面积数据可见,经 Ca^{2+} 交换后 13X 分子筛的比表面积略有增加。图 4 和图 5 为 MgNaX 和 CaNaX 分子筛的 XRD 图,可以看出,随 Mg^{2+} 交换度的增加, MgNaX 的 XRD 峰强度略有下降。

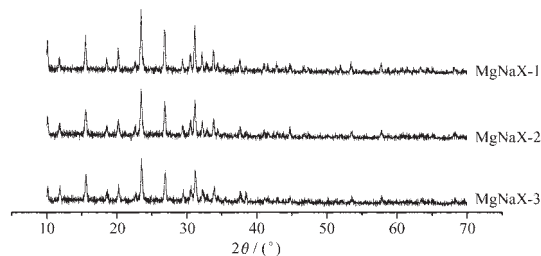


图 4 MgNaX 分子筛的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of MgNaX zeolites

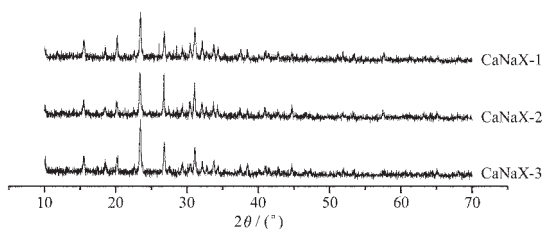


图 5 CaNaX 分子筛的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of CaNaX zeolites

2.2 Ca^{2+} 交换的 13X 分子筛的穿透曲线的结果

2.2.1.1 穿透曲线的形状

图 6 和图 7 分别给出了 CaNaX-3 分子筛在不同压力下的氩和氮的穿透曲线。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。由图可见, 氩的穿透曲线在完全穿透时出现了 C/C_0 大于 1 的情况, 而氮的穿透曲线上没有出现 C/C_0 大于 1 的情况。在氮和氩吸附分离时, 由于吸附剂对氮的吸附能力强, 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 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/N_2 比超过原料气值, 在穿透曲线上形成一个峰。

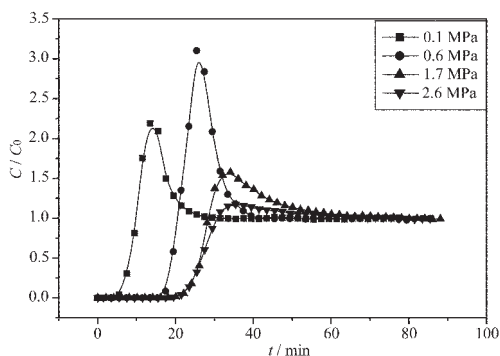


图 6 CaNaX-3 的氩穿透曲线随压力的变化

Fig.6 Effect of pressure on the breakthrough curves of Ar over CaNaX-3 zeolite

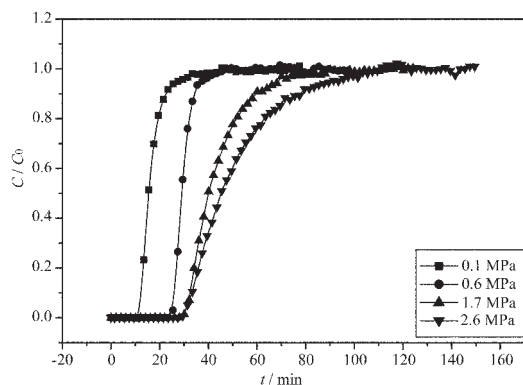


图 7 CaNaX-3 的氮穿透曲线随压力的变化

Fig.7 Effect of pressure on the breakthrough curves of N_2 over CaNaX-3 zeolite

2.2.1.2 压力对穿透曲线的影响

由图 6 和图 7 可见, 每条穿透曲线前面都有一段 $C/C_0=0$ 的时间, 对应于 Ar 或 N_2 开始穿透的时间。实验是在标准状态空速固定条件下进行的, 压力的增加使吸附体系死空间内原来存有的气体 (主要是 H_2) 增多, 被 Ar 或 N_2 置换所需时间增多; 而且 Ar 或 N_2 在加压下吸附量增大也使穿透时间增加, 导致压力增大穿透时间增长。在不同压力的氩的穿透曲

线上都存在着尖峰, 尤其在压力为 0.6 MPa 时有很突出的峰。尖峰是由于氮开始穿透后, 大量顶替出氩, 致使尾气中 Ar/N_2 比超过原料气值形成的。Ar 穿透曲线上尖峰的高度随吸附压力先增大又减小, 在 0.6 MPa 时出现最大值, 这是由于氮和氩在吸附剂上的竞争吸附随压力变化的结果。从氮氩在 CaNaX-3 上的吸附等温线看到, 氩吸附等温线为直线型, 氮吸附等温线为 Langmuir 型, 随压力增加, 氩吸附量随压力的相对增长速度比氮快, 则当吸附压力增加, 氮氩选择性降低。随压力的增加, 氮吸附量增加因素和氮氩选择性降低因素相持平的压力, 即达到吸附剂最佳的氮氩分离压力。在本实验中, 氮氩最佳分离压力为 0.6 MPa。

2.2.1.3 离子交换度对穿透曲线的影响

其他交换度的 CaNaX 分子筛和 13X 分子筛的氮和氩的穿透曲线形状与 CaNaX-3 相似。在每一个吸附分离压力下, 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。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, 即氮刚刚穿透时, 已经有一部分纯氩流出体系外, 本文定义这部分氩为氩相对流出量。

图 8 为各吸附剂的氩相对流出量随压力的变化。首先, 从图 8 可以看出, 对于 13X 和 CaNaX 系列的各种分子筛吸附剂, 氩相对流出量都在 0.6 MPa 下达到最大值, 这是由于吸附剂的氮吸附量和氮氩吸附选择性随压力变化竞争的结果; 此外, 从图中还可以看出, 在常压和 0.6 MPa 下各种交换度的吸附剂的氩相对流出量随分子筛钙离子交换度的增加而增大, 压力进一步增加, 则是钙离子交换度逐渐降低的分子筛具有最大的氩相对流出量。从以上讨论可

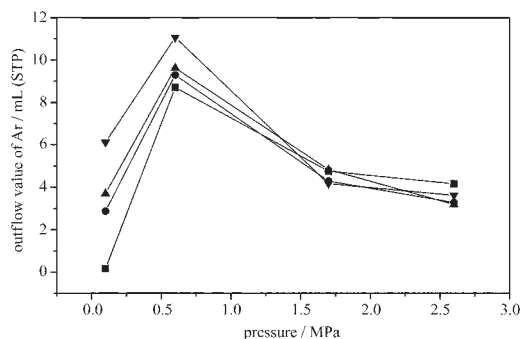


图 8 不同压力下 CaNaX 分子筛的氩相对流出量

Fig.8 Outflow value of Ar on CaNaX at different pressures

知,在动态的氮和氩吸附分离过程中,钙离子交换度最高的 CaNaX 分子筛在 0.6 MPa 下具有最好的氮氩分离性能。

3 结 论

13X 分子筛经 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 交换后,吸附剂的吸氮能力及氮氩分离能力降低,这可能是由于这两种离子半径较小,以及在水溶液离子交换过程中,硅铝比较低的 13X 分子筛的结构遭到部分破坏所致。13X 分子筛经 Ca^{2+} 交换后,吸附剂的吸氮能力及氮氩分离能力随分子筛中钙离子交换度的增加而增大。对常压氮氩分离性能较好的 CaNaX 系列分子筛的穿透曲线的研究表明,不同交换度的 CaNaX 分子筛吸附分离氮和氩有一个适宜的压力,在本论文的研究范围,这个压力在 0.6 MPa 附近。在 0.6 MPa 下, Ca^{2+} 交换度越高, CaNaX 分子筛动态分离氮氩的性能越好。

参 考 文 献

[1] LIU Xiu-Xi(刘秀喜), LIN Ming-Xi(林明喜), XUE Cheng-Shan(薛成山) *The Property, Preparation and Use of High-purified Gases* (高纯气体的性质、制造和应用), Beijing: Electronic Industry Press, **1997**, p129~139.

[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., Andreacovich 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**.
[13] Bajusz I. G., Goodwin J. G. *Langmuir*, **1997**, **13**(24), 6550.
[14] Phith J. J., Smith J. V. *Mat. Res. Bull.*, **1972**, **7**, 1311.
[15] Van Dun J. J. I., Mortier W. J., Uytterhoeven J. B. *Zeolites*, **1985**, **5**, 257.
[16] MacLean D. L., Krishnamurthy R., Lerner S. L. *US* 4689062, **1987**.
[17] Vadim B. K., Martin B., Ekaterina T. *Adsorption*, **2001**, **7**, 291.
[18] Yoshida S., Ogawa N., Kamioka K., Hirano S., Mori T. *Adsorption*, **1999**, **5**, 57.

The Effect of M^{2+} Exchange on Adsorptive Separation Properties of 13X over N_2 and Ar

GUAN Li-Li DUAN Lian-Yun XIE You-Chang*

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

The 13X was ion exchanged with Mg^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} cations in water solution, then the adsorption isotherms of these zeolites were measured at 25 °C. The data demonstrate that, the 13X zeolites exchanged with Mg^{2+} and Zn^{2+} have lower N_2 adsorption capacities and adsorptive separation properties than 13X. For the the 13X zeolites exchanged with Ca^{2+} , the higher is the Ca^{2+} in the 13X zeolite, the better is the N_2 adsorption capacity and the adsorptive separation properties of N_2 over Ar. From the breakthrough curves of CaNaX it is known that the zeolites studied have a suitable pressure for adsorption separation of N_2 and Ar. In the pressure range studied, the best pressure is about 0.6 MPa.

Keywords: zeolite 13X separation of N_2 and Ar adsorption isotherm breakthrough curve