

一种新型 CH_4/N_2 分离吸附剂制备及性能

王乐¹, 李可彬¹, 刘清源², 敬洪岑²

(1四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2四川省达科特能源科技有限公司, 成都 640041)

摘要: 文章采用水热合成法制备得到的钛硅类分子筛结构物, 再经离子交换、成型与焙烧得到吸附剂。用 XRD、SEM 和 TG/DSC 对合成的分子筛结构物进行了表征; 用吸附仪测试了 N_2 和 CH_4 分子在此吸附剂的静态吸附分离性能; 探讨了这两种气体在吸附剂上的吸附行为。实验结果表明: 在 0.6 MPa 下, N_2 的 STP 吸附量可以达到 12.42 mL/g, N_2 和 CH_4 的吸附比为 10.1。 N_2 和 CH_4 的吸附分别符合 Freundlich 和 Langmuir 吸附特征。

关键词: 钛硅类分子筛; 吸附 N_2 ; 粘结剂; 吸附等温线

中图分类号: O655.9

文献标识码: A

引言

甲烷 (CH_4) 是一种高效洁净的能源和化工原料, 也是一种温室效应气体, 对煤层气、油田气和垃圾填埋气等资源中 CH_4 的利用^[1-3], 可有效改善能源结构, 减少温室气体排放。要高效利用这些资源中的甲烷, 前提是对甲烷进行浓缩。变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 工艺以操作灵活方便、投资少、性能好的优势, 成为最受关注的 CH_4 混合气分离或浓缩技术。PSA 浓缩 CH_4 主要依据动力学效应或平衡效应原理, 两种气体的扩散系数之比达到 30~50 以上或平衡分离系数之比高于 2 就能够满足 PSA 分离要求。理论上, 煤层气、油田气以及垃圾填埋气在研究中可看成是 CH_4 /空气体系, 基于平衡分离, O_2 与 N_2 的平衡吸附量又相近, 因而 CH_4 /空气常看成 CH_4/N_2 体系; 杂质气中的 O_2 动力学半径小、分子扩散速率快, 较容易去除; N_2 与 CH_4 的临界温度都很低, 二者物理性质相近, 因此 N_2 最难分离, 即 CH_4 气体浓缩的核心技术是在于 CH_4 与 N_2 之间的分离; 影响 PSA 效果的关键因素之一是吸附剂^[2,3], 目前所采用的吸附剂一般较难满足 CH_4/N_2 的吸附选择性分离要求, CH_4 浓缩效果不理想, 因而在 PSA 浓缩 CH_4 方面国内外的理论和实验研究都非常薄弱, CH_4/N_2 体系的分离一直是吸附分离领域中面临的难点。我们以 $\text{CH}_4/$

N_2 体系为研究对象, 利用 SiCl_4 改性钛硅分子筛为吸附剂, 加入粘结剂成形后, 从吸附量、吸附比、吸附速度、吸附等温线对相关问题进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验所采用的原料为水玻璃 ($w(\text{SiO}_2) = 28\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 11.3\%$); 钛酸正丁酯 (成都市科龙化工试剂厂, $w(\text{TBOT}) \geq 98.5\%$, AR); 30% 过氧化氢 (成都市科龙化工试剂厂, AR); NaOH (天津市科密欧化学试剂有限公司, $w(\text{NaOH}) \geq 96\%$, AR); 氯化锶六水 (成都市科龙化工试剂厂, $w(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \geq 99.5\%$, AR); 去离子水。

1.2 吸附剂制备方法

1.2.1 结构物(A)合成

称取一定量的 NaOH 溶解于去离子水中, 在强烈搅拌下, 将钛酸正丁酯加入到 NaOH 溶液中, 并马上加入一定量 H_2O_2 , 搅拌 30min 左右至澄清; 用一定量的去离子水将称量好的水玻璃稀释并澄清。将上述两组分混合, 并剧烈搅拌 40min 得浅黄色溶胶; 溶胶转入不锈钢反应釜中, 在 200℃ 下反应一定时间, 得到晶状物。待反应釜冷却到室温, 将晶状物用大量的去离子水清洗至中性, 置于烘箱干燥 24h^[4,6], 得结构物 A。

1.2.2 A 与 Sr 的离子交换

取合成的结构物样品,按照结构物 A: $\text{SiCl}_4:\text{H}_2\text{O}=1:3:30$ 的质量比^[5-9]进行离子交换。在温度为 180°C 的状态下,交换 30min 用大量的去离子水进行清洗后,放置于 90°C 烘箱干燥 24h 得结构物 B^[6-10]。

1.2.3 吸附剂成型和煅烧

取一定量的结构物 B 加入一定量的粘结剂和水,混合均匀,捏饼,然后用挤条器进行挤条。把得到的样品放入 90°C 烘箱烘干。在管式电炉中进行煅烧 3h 得到目标物即吸附剂。

1.3 实验表征

合成结构物 A 经 X-射线衍射仪 (XRD, BRUKER, D8 ADVANCE) 表征产物的晶相和结晶情况。扫描电子显微镜 (SEM) 用于观察吸附剂的内部结构及形状。TG/DSC 分析吸附剂的放热和失重情况。采用吸附仪来测量吸附量及吸附比并绘制吸附等温线。

1.4 吸附性能测试

所制备吸附剂对 CH_4 和 N_2 的静态吸附量采用静态容积法测定。实验装置示意图如图 1 所示。

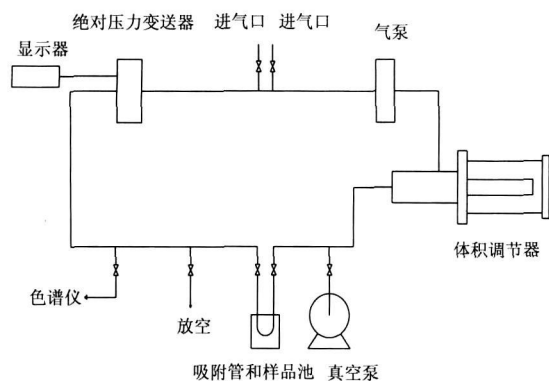


图 1 静态吸附实验装置示意图

吸附试验所用的 He 、 N_2 和 CH_4 气体纯度均大于 99.9% ; 吸附过程视为单组分即 CH_4 或 N_2 在吸附剂上的吸附。惰性组分 He 的吸附忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的结构与性能

图 2a 是合成结构物 A 晶体的 XRD 图。由图 2a 可见,试样在衍射角 $2\theta=7.6^\circ$ 、 12.8° 、 16.8° 、 24.7° 、 29.1° 、 29.9° 和 30.8° 处出现类似 ETS-4 分子筛的特征衍射峰。图 2b 是离子交换后的结构物 B 晶体的 XRD 图。由图 2b 可见,离子交换并没有改变晶体的基本结构。图 3 是吸附剂的 SEM 图。由图 3 可见,在高温高碱度的情况下,分子筛结构生长过程中易产生 a 轴向缺陷并发生团聚^[8-11]形成多个分子筛小团体。图 4 是吸附剂 TG/DSC

图,从图中曲线可知,吸附剂从 80°C 开始质量开始减少,到 500°C 时曲线趋于平稳,到 600°C 时总的失重为 15.09% 。质量的减少主要是水的失去。在 136°C 时吸附剂开始放热,到 350°C 左右时达到放热最大的峰值,此时吸附剂的结构已发生改变。

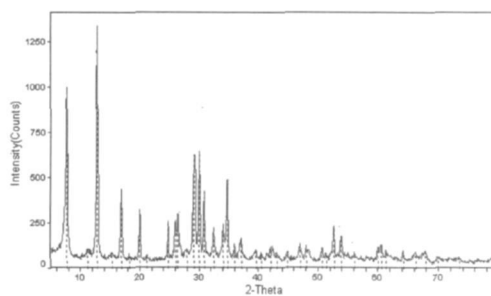


图 2a 结构物 A 的 XRD 谱图

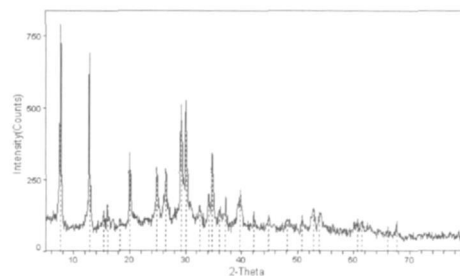


图 2b 结构物 B 分子筛的 XRD 谱图



图 3 吸附剂的 SEM 图

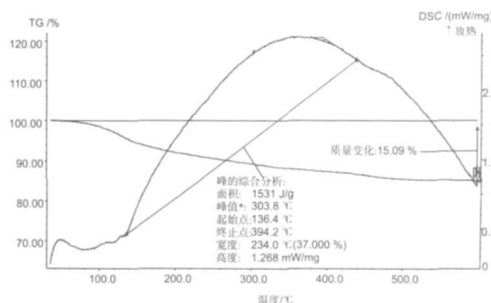


图 4 吸附剂的 TG/DSC 图

2.2 加入不同粘结剂 M和 N的实验吸附数据

表 1 例 1 的 PD 控制器参数及性能指标表

压力 M Pa	粘结剂 M		粘结剂 N	
	N ₂ -SFP /(mL/g)	CH ₄ -SFP /(mL/g)	N ₂ -SFP /(mL/g)	CH ₄ -SFP /(mL/g)
0.1	5.99	0.02	4.55	0.29
0.2	7.62	0.42	6.38	0.57
0.4	9.96	0.75	6.72	0.88
0.6	12.42	1.23	8.78	1.11

由表 1 可以看出, 粘结剂对于吸附剂的吸附性能有较显著的影响。随着压力增加, 吸附剂对气体分子的吸附量增大; 相同条件下, 使用粘结剂 M 所得的吸附剂, 其吸附性能优于粘结剂 N 所得吸附剂。

2.3 吸附剂的吸附行为

2.3.1 表面吸附行为

气体分子在吸附剂表面的吸附行为通常可用 Langmuir 吸附等温方程或 Freundlich 吸附等温方程来表征。Langmuir 吸附等温方程的基本形式为:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1 + bp} \quad (1)$$

式中: 其中 Γ 为分压力 P 下的平衡吸附量, Γ_{∞} 为平衡吸附量的最大值或极限吸附量, b 为吸附系数, 即 b 为 Langmuir 常数。 b 和 Γ_{∞} 都是与吸附剂性质、气体性质和温度等有关两个特性常数。 p 为吸附剂表面的分压。吸附在表面上的气体分子与气相中的分子建立起类似于蒸发和凝结的动态平衡。 Freundlich 吸附等温方程的基本形式为:

$$\Gamma = kp^n \quad (2)$$

式中: Γ 是单位质量固体所吸附的气体体积, k 和 n 是两个经验参量, 对于指定的吸附系统, 他们是温度的函数。一般来说, k 随温度的升高而降低, n 的数值一般在 0~1 之间, 其值大小则表示压力对吸附量影响的强弱。但经验式中常数没有明确的物理意义, 在此式适用的范围内只能概括地表示出一部分实验事实, 而不能说明吸附作用的机理。

2.3.2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合结果

吸附等温方程和实验数据的拟合程度, 采用平均相对误差来评判。平均相对误差 Δ 定义^[12]为:

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^N |\epsilon_i|}{N} * 100 \quad (3)$$

式中: N 为试验点所测数据点总数, ϵ_i 为单个平衡点的实验结果与拟合结果之间的相对误差。

由图 5 可知: 对于 N₂, 实验数据拟合结果较好地符合了 Freundlich 吸附等温方程曲线; 而 CH₄ 分子则是较好地符合了 Langmuir 吸附等温方程。

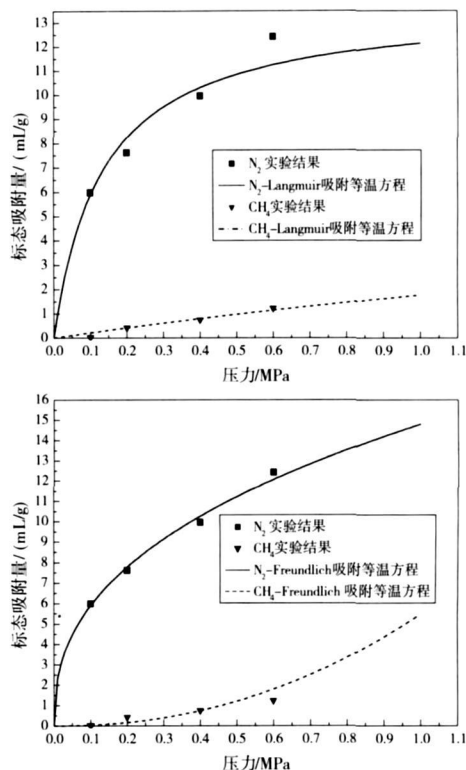


图 5 实验吸附数据数据和两种方程拟合结果

从表 2 和表 3 数据也可看出: 对于 N₂, Langmuir 方程的拟合结果与实验结果的平均相对误差高达 56.2%, 而与 Freundlich 方程的平均相对误差仅在 22.6%; 对于 CH₄, Langmuir 方程的拟合结果与实验结果的相对误差只有 8.18%, 而与 Freundlich 方程的平均相对误差达 21.2%。

表 2 Langmuir 吸附等温方程拟合所得参数值和平均相对误差及相关系数

物质名称	Γ_{∞}	b	Δ	R^2
N ₂	13.7741	7.4082	56.1576	0.9970
CH ₄	9.2593	0.2356	8.1806	0.9910

表 3 Freundlich 方程拟合所得参数值和平均相对误差及相关系数

物质名称	k	n	Δ	R^2
N ₂	14.7979	0.4006	22.6225	0.9921
CH ₄	5.4702	2.1834	21.1571	0.9875

3 结论

(1) 以水合法制备了一种硅钛分子筛结构物, 由此制备的吸附剂在 CH₄/N₂ 体系分离中表现出良好效果; 粘结剂 M 可进一步提高吸附剂的吸附性能。

(2) 该吸附剂结构对热有良好的稳定性, 可在分离操作条件范围内实现有效分离。

(3) N₂ 分子在该吸附剂表面的吸附行为符合 Freundlich 吸附规律, 而 CH₄ 分子则符合 Langmuir 吸

附规律。

参考文献:

- [1] 鲜学福. 我国煤层瓦斯渗流力学的研究现状及进一步发展和应用的 [R]. 重庆大学: 矿山工程物理研究所, 1997.
- [2] 辜敏. 提高抽放煤层气中甲烷浓度的变压吸附基础研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2000.
- [3] 辜敏, 陈昌国, 鲜学福. 抽放煤层气变压吸附过程的数学模拟 [J]. 煤炭学报, 2001, 26(3): 323-326.
- [4] Decib Coutinho, Jose A Losilla, Kenneth J et al Microwave synthesis of ETS-4 and ETS-4 thin films [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 90: 229-236.
- [5] Sankar Nair, Hae-Kwon Jeong, Annamalai handrasekaran, Synthesis and Structure Determination of ETS-4 Single Crystals [J]. Chem. Mater, 2001, 13: 4247-4254.
- [6] Kuznicki S M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites US Patent No 4853202 [P]. 1989.
- [7] Kuznicki S M. Thrush K A. Large-pored molecular sieves with charged octahedral titanium and charged tetrahedral aluminum sites US Patent No 5244650 [P]. 1993.
- [8] Kuznicki S M. Thrush K A. Large-pored molecular sieves containing at least one octahedral site comprising titanium and at least silicon as a tetrahedral site US Patent No 5208006 [P]. 1993.
- [9] Kuznicki S M. Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites US Patent No 4938939 [P]. 1990.
- [10] Kuznicki S M, Bell V A, Nair S et al A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecular [J]. Nature, 2001, 412: 720-724.
- [11] 郭凌云, 李家栋, 林晓. ETS-4 分子筛膜的制备 [J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2009, 31(3): 64-68.
- [12] 余琼粉, 易红宏, 唐晓龙, 等. 磷化氢在改性活性炭纤维上的吸附等温过程 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 381-386.

Isolation and Performance of a New Type Adsorbent of CH_4/N_2

WANG Le¹, LIK e-bin¹, LIU Qing-yuan², JING Hong-cen²

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. DKT Energy Technology Co., Ltd., Chengdu 640041, China)

Abstract We report the hydrothermal synthesis of the titanosilicate molecular sieve structures in this paper. Adsorbent is gained by ion exchange, forming and baking. The structures of titanosilicate molecular sieve and the adsorbent form are solved by using XRD diffraction data, SEM and TG / DSC. Adsorption separation performance and the adsorption behavior of adsorbent are studied by sorption. It is suggested that under the 0.6 MPa N_2 of the STP can reach 12.42 m l/g N_2 and CH_4 adsorption ratio is 10:1. Adsorption characteristics of N_2 and CH_4 are consistent with Freundlich and Langmuir adsorption respectively.

Key words titanosilicate molecular sieve; adsorption N_2 ; agglomerant; adsorption isotherm