

文章编号: 1007-2373 (2012) 02-0032-04

## 离子交换改性斜发沸石用于 $N_2/CH_4$ 分离性能研究

金淑明, 刘秀伍, 王桂香, 王 亮

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

**摘要** 抽放煤层气的主要成分为氮气和甲烷, 采用以  $N_2$  为强吸附组分的天然斜发沸石进行变压吸附分离 (PSA),  $CH_4$  成为塔顶产品, 其回收率和纯度会大大提高. 首先对 4 种国内不同地区的斜发沸石进行筛选, 结果表明 1# 斜发沸石氮气吸附量大于甲烷, 为氮气选择性吸附剂. 为了进一步提高 1# 斜发沸石的氮气选择性能, 对其进行离子交换改性研究, 发现在室温下交换 3 次的 Na-Cp-1 分离效果最好, 氮气/甲烷分离因子达 5.48, 是非常好的氮选择性吸附剂; 而  $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  离子交换后斜发沸石对  $N_2$  和  $CH_4$  的吸附差异较小.

**关键词** 离子交换; 斜发沸石; 煤层气; 吸附分离; 分离因子

中图分类号 O647.32 文献标志码 A

## The clinoptilolite modified by different ion-exchange to separation $N_2/CH_4$ mixture gas

JIN Shu-ming, LIU Xiu-wu, WANG Gui-xiang, WANG Liang

(School of Chemical and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract** The separation between  $CH_4$  and  $N_2$  has been considered a real challenge for the community of adsorption, as  $CH_4$  and  $N_2$  gas have similar physicochemical properties; therefore, the coal-bed gas, whose main components are methane and nitrogen, is difficult to separation and purification. The clinoptilolite as adsorbent to separation coal-bed gas has a promising future, because  $CH_4$  gas can be obtained directly as product gas by PSA. To improve  $N_2/CH_4$  separation selectivity, different ion-exchange clinoptilolites were studied. The clinoptilolite exchanged by  $Na^+$  at room temperature for three times has the best separation performance, and its separation factor of  $N_2/CH_4$  has reached 5.48. The clinoptilolites exchanged by other ion, such as  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Sr^{2+}$ , are methane selectivity and have small adsorption difference between  $N_2$  and  $CH_4$ , so those adsorbents are not suitable as coal-bed gas adsorbent to separate nitrogen and methane mixture gas.

**Key words** ion-exchange; clinoptilolite; coal-bed gas; adsorption separation; separation factor

### 0 前言

我国煤层气资源丰富, 埋藏浅于 2 000 m 的煤层气资源量约为 35 万亿立方米, 与常规天然气资源量相当. 目前我国每年因采煤产生的煤层气超过 150 亿  $m^3$ , 但其利用率却不足 10%, 且大部分作为增值不大的民用燃料, 资源损失巨大. 因抽放煤层气中  $CH_4$  浓度低<sup>[1]</sup> (<30%), 不能直接加以利用, 而直接排放到大气中造成极大的资源浪费和环境的污染. 因此不论从环境保护还是节约能源的角度来看, 在全世界范围内对排放的煤层甲烷进行回收和利用是非常有必要的.

煤层气是甲烷 ( $CH_4$ ) 和空气的混合气体<sup>[2]</sup>, 其中  $N_2$  与  $CH_4$  的物理性质相近, 很难分离, 因此煤层气浓缩技术的核心在于  $CH_4$  与  $N_2$  的分离. 目前煤层气分离技术主要有低温深冷分离、变压吸附分离和膜分离. 低温深冷分离是比较成熟的工业化分离技术, 具有产品气浓度高、回收率高等优点, 但其基础投资大、能耗高, 适合在大气量、高甲烷浓度场合应用. 膜分离技术具有工艺简单、操作方便等优点, 但存在分离效果对制膜技术的依赖性强、膜使用寿命短、易淤塞等不足, 目前还没有工业应用的报道. PSA 技术具有投资小、

收稿日期: 2011-10-28

基金项目: 河北省自然科学基金 (B2008000023); 河北省教育厅自然科学基金 (2006332); 河北省科技支撑计划项目 (07215151)

作者简介: 金淑明 (1987-), 女 (汉族), 硕士生; 导师简介: 刘秀伍 (1973-), 男 (汉族), 博士, 副教授.

能耗低、工艺流程简单、产品纯度高、无二次污染等优点, 在处理低浓度煤层气方面是非常具有优势的分离技术<sup>[3]</sup>。目前, 吸附法面临的主要问题在于活性炭、沸石分子筛、碳分子筛等常规吸附剂<sup>[4-11]</sup>的选择性不高, 并且  $CH_4$  是强吸附组份, 甲烷气只能作为塔底产品, 其纯度和回收率均受到很大影响, 而且往往失去储运所需压力。虽有报道<sup>[12]</sup>称通过对吸附床置换可使甲烷浓度提高到 90% 以上, 但该技术回流比很高, 降低了生产效率并会影响分离成本。天津大学<sup>[13-14]</sup>研制的高比表面活性炭有效增大了  $CH_4$  与  $N_2$  吸附量的差异, 但到目前为止还未见其用于工程实践的报道。

开发以  $N_2$  为强吸附组份的选择性吸附剂可解决  $CH_4$  回收率低的问题。以  $N_2$  为强吸附组份的吸附剂有斜发沸石和 ETS-4。与合成 ETS-4 分子筛相比, 我国天然斜发沸石储量丰富、价格低廉, 在吸附、离子交换和催化性能比较优越, 在废水处理、苯酚吸附等方面已经得到研究人员的关注<sup>[15-17]</sup>, 而关于斜发沸石用于气体分离方面的研究未见报道。基于此, 本文将对天然斜发沸石进行筛选与离子交换处理, 并测定其对  $N_2/CH_4$  吸附分离性能。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

$N_2$  (纯度 99.999%, 天津市伯克气体工业有限公司),  $CH_4$  (纯度 99.99%, 天津市天科气体公司),  $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$ 、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NH_4Cl$  (均为 AR 级, 天津市江天化工技术有限公司)。四种不同产地斜发沸石 (1#、2#、3#和 4#) 由北京康文昌盛商贸有限公司提供。

### 1.2 离子交换实验

具体处理过程如下: 首先用 80 蒸馏水将沸石洗净, 100 下在烘箱中烘 24 h, 所得为沸石原粉。分别配制一定浓度的  $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$ 、 $SrCl_2$ 、 $NH_4Cl$  溶液, 在离子交换柱内对沸石进行动态离子交换, 80 下交换 8 h, 交换 3 次, 每次交换完后用去离子水洗净, 于 120 干燥一昼夜。其中 Na-Cp: 在 80 下用  $NaCl$  溶液交换 8 h, 交换 3 次; Na-Cp-1: 常温下用  $NaCl$  溶液交换 8 h, 交换 3 次; N-Cp-2: 常温下用  $NaCl$  溶液交换 8 h, 交换 6 次; (Cp-代表 1#斜发沸石)。

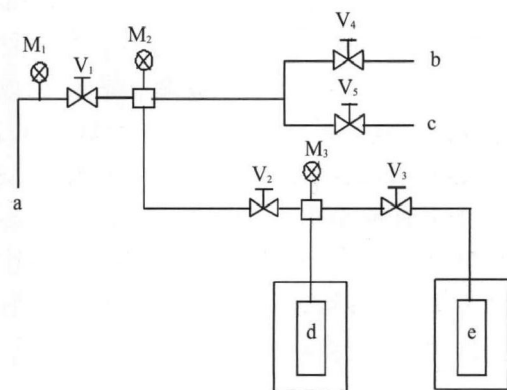
### 1.3 吸附性能测定

吸附剂对氮气、甲烷的吸附等温线采用图 1 所示的实验装置 (将图移到该段文字下方)。在气体吸附实验前需将沸石在 270 真空干燥 2 h。本实验中氮气、甲烷的分离因子  $\alpha (N_2/CH_4)$  均由 Langmuir 扩展方程<sup>[18]</sup>计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然斜发沸石筛选

首先分别测定 25 下不同天然斜发沸石 (1#、2#、3#和 4#) 对氮气和甲烷的低压吸附等温线, 如图 2 所示。其在常压 (压力为 101 325 Pa, 以下同) 时对氮气、甲烷吸附量如表 1 所示, 从表中可以看出, 只有 1#斜发沸石对氮气吸附量大于甲烷吸附量, 为氮气选择性吸附剂, 而 2#, 3#和 4# 3 种斜发沸石



M1、M2、M3—压力传感器;  $V_1 \sim V_5$ —开关阀; a—高压气瓶; b—真空泵; c—通大气; d—参考阀; e—吸收阀

图 1 低压吸附装置示意图

Fig. 1 The experimental set-up for low-pressure adsorption

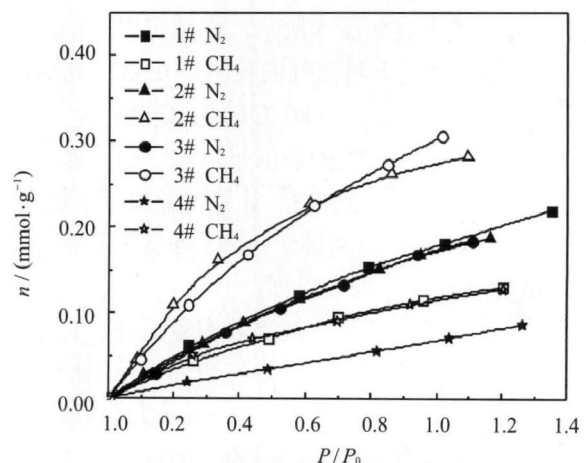


图 2 不同斜发沸石的氮气、甲烷低压吸附等温线

Fig. 2 Low-pressure adsorption isotherms of nitrogen and methane on different clinoptilolites

都是甲烷吸附量大于氮气吸附量。因此,选定1#斜发沸石为基础材料,对其进行离子交换处理,进一步提高其对氮气和甲烷的吸附选择性。

2.2 离子交换对斜发沸石

用配置的各种溶液在 80 进行离子交换 8 h,交换 3 次,每次交换完后用去离子水洗净,在 120 干燥一昼夜,分别测定其氮气、甲烷的低压吸附等温线,得到常压下各种离子交换的斜发沸石对 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的吸附结果如表 2 所示,分离因子 α (N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) 由 Langmuir 扩展方程计算,Cp 代表 1# 斜发沸石。

表 2 不同离子交换斜发沸石的 N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸附分离性能

Tab. 2 The adsorption separation performance of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> of ion-exchange clinoptilolite

不同离子	Cp	Na-Cp	Ca-Cp	Mg-Cp	Li-Cp	K-Cp	Sr-Cp	NH <sub>4</sub> -Cp
n <sub>氮气</sub> / (mmol·g <sup>-1</sup> )	0.180	0.254	0.215	0.129	0.226	0.361	0.17	0.231
n <sub>甲烷</sub> / (mmol·g <sup>-1</sup> )	0.118	0.081 3	0.245	0.232	0.425	0.664	0.264	0.566
n <sub>氮气</sub> / n <sub>甲烷</sub>	1.53	3.12	0.88	0.56	0.53	0.54	0.65	0.41
α (N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	1.42	3.58	1.22	2.33	1.72	2.37	1.41	3.07

与文献<sup>[19]</sup>结果不同,从表 2 中可以看出,钙、镁、锶离子交换后,氮气吸附量并没有比甲烷高,因而本沸石与文献中斜发沸石性质不完全相同。只有 Na-斜发沸石是氮气选择性的,氮气的吸附量为 0.254 mmol/g,甲烷的吸附量为 0.081 3 mmol/g,与之相比,改性前氮气吸附量为 0.180 mmol/g,甲烷吸附量为 0.118 mmol/g,其中氮气的吸附量增大,而甲烷吸附量减小,所以 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 吸附量之比从 1.54 增大到 3.12,是未改性斜发沸石的 2 倍,由扩展方程得到的分离因子 3.58,可以作为氮气选择性吸附剂用于 N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离;其它离子交换后的 1#沸石虽对 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的吸附量都有所增加,但氮气的吸附量比甲烷小,不适合作为氮气选择性吸附剂来使用。因此,通过改变离子交换条件对 Na<sup>+</sup>交换斜发沸石做进一步的研究,以取得更佳的效果。

2.3 Na-斜发沸石

为了进一步提高氮气、甲烷的分离效果,改变离子交换条件,将离子交换温度改为常温<sup>[20]</sup>,做了常温下交换 8 h-3 次的改性研究(以 Na-Cp-1 表示),Na-Cp-1 的氮气、甲烷低压吸附等温线如图 3 所示,由图可以看出,氮气吸附量大于甲烷,常压下对氮气的吸附量 0.352 7 mmol/g,甲烷仅为 0.080 7 mmol/g,与 80 的 Na-Cp 相比,甲烷吸附量基本没有变化,而氮气的吸附量增加,因而氮气、甲烷吸附量之比从 3.12 增大到 4.37,计算得分离因子达到 5.48,大于 80 下 Na-Cp 的分离因子 3.58,可见常温条件下离子交换比 80 交换的分离效果好。

为了进一步考察是否交换次数增多,进行充分彻底的交换,能够使氮气的吸附量进一步增大,我们增加了交换次数,在常温下交换 6 次每次交换 8 h(以 Na-Cp-2 表示),测得 Na-Cp-2 的氮气、甲烷的吸附等温线如图 4 所示。从中可以看出交换改性后仍是 N<sub>2</sub> 选择性的,但是与 Na-Cp-1 相比,氮气的吸附量有所下降而甲烷的吸附量升高,常压

表 1 25 、常压 (101 325 Pa) 不同斜发沸石对氮气、甲烷吸附量

Tab. 1 Nitrogen and methane adsorption on different clinoptilolites

沸石型号	1#	2#	3#	4#
n <sub>甲烷</sub> / (mmol·g <sup>-1</sup> )	0.118	0.276	0.299	0.115
n <sub>氮气</sub> / (mmol·g <sup>-1</sup> )	0.180	0.174	0.175	0.069

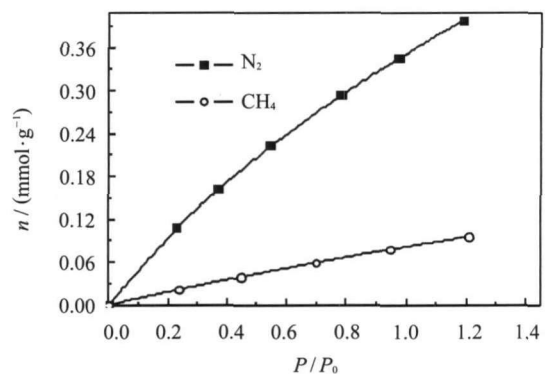


图 3 Na-Cp-1 的氮气、甲烷低压吸附等温线  
Fig. 3 Low-pressure adsorption isotherms of nitrogen and methane on Na-clinoptilolite-1

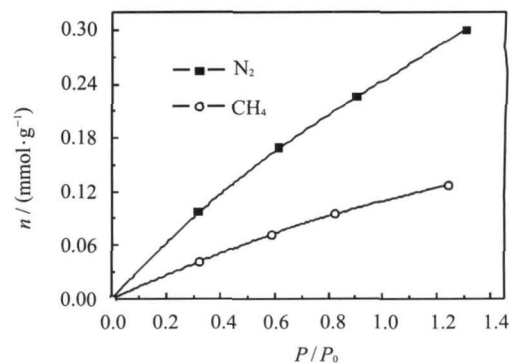


图 4 Na-Cp-2 的氮气、甲烷低压吸附等温线  
Fig. 4 Low-pressure adsorption isotherms of nitrogen and methane on Na-clinoptilolite-2

下氮气吸附量 0.246 3 mmol/g, 甲烷吸附量 0.109 4 mmol/g, 二者之比 2.25, 计算所得分离因子也仅为 2.38, 达不到变压吸附分离的最低要求 3。因此常温交换 8 h 条件下, 单凭增加交换次数并不能提高分离效果, 增加交换次数后的 Na-Cp-2 不适合作为  $N_2$  选择性吸附剂用于分离  $N_2/CH_4$ 。

综合比较 3 种不同交换条件下的 Na-改性斜发沸石如表 3 所示, 3 种条件下 Na-斜发沸石均是氮气选择性的, 其中 Na-Cp-1 斜发沸石氮气吸附量最高, 甲烷的吸附量最低,  $N_2/CH_4$  吸附量之比 4.37 最大, 分离因子 5.48 也是最大的, 在三者中具有较强的氮气选择性优势, 因此常温下交换 3 次, 交换 8 h 的 Na-Cp-1 可以作为氮气选择性吸附剂用于变压吸附分离氮气/甲烷。而 Na-Cp-2 斜发沸石分离因子最低。综上所述, 在不同的交换条件下, 钠改性斜发沸石在常温-3 次-8h 的条件下改性的效果最好。

表 3 3 种交换条件下 Na-斜发沸石的  $N_2/CH_4$  吸附分离性能Tab. 3 The adsorption separation performance of  $N_2/CH_4$  of Na-clinoptilolite in three exchange conditions

不同离子	Na-Cp	Na-Cp-1	Na-Cp-2
$n_{\text{氮气}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.254	0.352 7	0.246 3
$n_{\text{甲烷}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.081 3	0.080 7	0.109 4
$n_{\text{氮气}} / n_{\text{甲烷}}$	3.12	4.37	2.25
$\alpha (N_2/CH_4)$	3.58	5.48	2.38

### 3 结论

1) 通过 80 不同离子 (Na、Ca、Mg、Li、K、Sr 及  $NH_4$ ) 交换后斜发沸石的氮气、甲烷吸附性能研究, 发现只有 Na-斜发沸石是氮气选择性的, 其  $N_2$ 、 $CH_4$  吸附量之比为 3.12, 是未改性斜发沸石的 2 倍, 分离因子为 3.58。

2) 通过对 Na-斜发沸石做进一步研究, 改变交换条件, 发现常温下交换比 80 下的改性效果更好, 氮气、甲烷吸附量之比和分离因子都达到最大; 而同样是常温下交换, 随交换次数的增多, 吸附分离效果反而会下降, 综合比较 3 种不同交换条件下的 Na-斜发沸石得出, 常温-3 次-8h 改性的沸石氮气吸附量最高, 甲烷的吸附量最低,  $N_2/CH_4$  的分离因子达 5.48, 可以作为变压吸附分离氮气、甲烷的高选择性吸附剂。

### 参考文献:

- [1] 辜敏, 鲜学福. 提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究 [J]. 天然气化工, 2006, 31: 6-10.
- [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] Gomes V G, Hassan M M. Coal seam methane recovery by vacuum swing adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24: 189-196.
- [4] Buczek B. Methane recovery from coal mine gases using carbonaceous adsorbents [J]. Inzynieria Chemiczna Procesowa, 1996, 10: 205-209.
- [5] 刘克万, 辜敏, 鲜学福. 变压吸附浓缩甲烷/氮气中甲烷的研究进展 [J]. 现代化工, 2007, 27: 15-18.
- [6] Cavenati S, Grande C A, Rodrigues A E. Separation of methane and nitrogen by adsorption on carbon molecular sieve [J]. Sep Sci Technol, 2005, 40: 2721-2743.
- [7] Yang R T. Gas Separation by Adsorption Processes [M]. Butterworths: Boston, 1987: 50-101.
- [8] Xu X L, Zhao X X, Sun L B, et al. Adsorption separation of carbon dioxide, methane and nitrogen on monoethanol amine modified B-zeolite [J]. J Natur Gas Chem, 2009, 18: 167-172.
- [9] Delgado J A, Uguina M A, Sotelo J L, et al. Modelling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets [J]. Sep Puri Technol, 2006, 50: 192-203.
- [10] Martin J M, Craig D W. Separating nitrogen/methane on zeolite-like molecular sieves [J]. Micro Meso Mater, 2008, 111: 627-635.
- [11] Li P Y, Tezel F H. Pure and binary adsorption of methane and nitrogen by silicalite [J]. J Chem Eng Data, 2009, 54: 8-15.
- [12] 西南化工设计院. 变压吸附法富集煤矿瓦斯气中甲烷 [P]. 中国, 85103557, 1986-10-29.
- [13] 天津大学. 高表面活性炭变压吸附分离甲烷/氮气混合物的方法: 中国, 02117916.6 [P]. 2003-01-04.
- [14] Zhou L, Guo W C, Zhou Y P. A feasibility study of separating  $CH_4/N_2$  by adsorption [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2002, 10 (5): 558-561.
- [15] 王世钊. 斜发沸石对钾离子交换特性的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2002.
- [16] 李增新, 张启军. 天然沸石的开发与应用 [J]. 现代化工, 1997: 42-43.
- [17] 何杰, 张秀云. 皖南沸石基本物化性能及其在水处理中应用可能性研究 [J]. 非金属矿, 1998, 2: 20-22.
- [18] 叶振华. 吸着分离过程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [19] Ackleyt M W, Yang R T. Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 2523-2530.
- [20] Gelacio A A, Guadalupe H R, Erika F L. Adsorption kinetics of  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , and  $CH_4$  in cation-exchanged clinoptilolite [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 1313-1319.

[责任编辑 田 丰]