doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.05.027

# 碳基吸附剂提纯 $CH_4 / CO_2$ 混合气中 $CH_4$ 的研究\*

# 杨海燕1,2 李文哲1 高海云1

(1. 东北农业大学工程学院,哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学理学院,哈尔滨 150030)

**摘要:** 在常温(25℃)低压(0.2 MPa)下,测定市售碳基吸附剂(活性炭和碳分子筛)对 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 混合气的动态吸 附分离性能,并与 13X 分子筛性能进行比较。结果表明:碳分子筛能较好地分离 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub>,但分离选择性不如 13X 分子筛。然而碳分子筛可以通过抽真空法或惰气吹扫法完全再生,这一性能优越于 13X 分子筛。碳质吸附剂 的再生耗能低于以 13X 为代表的沸石分子筛,更有利于成为变压吸附法净化沼气的吸附剂。 关键词: 沼气 变压吸附 吸附剂 再生 中图分类号: S216.4; X701 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)05-0154-04

# Purification of CH<sub>4</sub> from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Mixture Using Carbon-based Adsorbents

Yang Haiyan<sup>1,2</sup> Li Wenzhe<sup>1</sup> Gao Haiyun<sup>1</sup>

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. College of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The removal of  $CO_2$  from a  $CO_2/CH_4$  mixture using commercial carbon-based adsorbents was researched at ambient temperature (25°C) under low pressure (0.2 MPa). The performance in separating  $CO_2$  from its mixture with  $CH_4$  using carbon-based adsorbents was compared with 13X molecular sieve. The results indicated carbon molecular sieve could separate the mixture well but its selectivity was lower than 13X molecular sieve. However, carbon molecular sieve could be well regenerated, which was much better than 13X molecular sieve. These results suggested that carbon-based molecular sieve might be more suitable than zeolites for  $CO_2$  removal from biogas in a pressure swing adsorption cycle.

Key words: Biogas Pressure swing adsorption Adsorbent Regeneration

# 引言

去除沼气中的 CO<sub>2</sub> 是沼气工业化亟待解决的 问题。变压吸附法被认为是非常适合分离沼气中 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的方法<sup>[1~5]</sup>,变压吸附原理是在相对较 高的压力下,气体混合物中的一些成分通过与多孔 的固体吸附剂接触被选择性地吸附在吸附剂上,在 吸附剂上吸附弱的气体体积分数就会升高,达到所 需体积分数后可以进行收集,随后通过降低气体压 力使被吸附的气体成分从吸附剂上解吸,吸附剂可 以循环使用。吸附剂的选择与研究是变压吸附法的 核心问题。13X、5A 分子筛可以有效分离  $CH_4$  与  $CO_2$ ,但是  $CO_2$  在这类沸石分子筛上容易形成二元 或螯合状含碳物种,使得分子筛很难再生<sup>[5]</sup>。

活性炭和碳分子筛是主要的碳基吸附剂,活性 炭表面具有大量的微孔和中孔。同为碳质材料的吸 附剂,碳分子筛和活性炭在化学成分上没有本质区 别,区别主要在于孔径不同,碳分子筛以微孔为主 (理想的碳分子筛应该全是微孔),市售碳分子筛的 微孔体积占全部体积的90%以上,碳分子筛的孔径 及吸附特性可以根据实际需要进行调节<sup>[6~10]</sup>。本 文选择市售的专用于吸附气体的活性炭及用于分离

收稿日期: 2012-11-16 修回日期: 2012-12-06

<sup>\*&</sup>quot;十二五"国家科技支撑计划资助项目(2011BAD15B00)和科技部国际科技合作项目(2010DFB60680-1)

作者简介:杨海燕,博士生,讲师,主要从事生物质能源研究,E-mail: ayang2611@163.com

通讯作者:李文哲,教授,博士生导师,主要从事生物质能源研究,E-mail: liwenzhe9@163.com

155

空气富集氮气的碳分子筛,研究它们在常温(25℃) 低压(0.2 MPa)下对  $CH_4$  与  $CO_2$  混合气的分离效 果,并与沸石分子筛系列中对  $CH_4$  与  $CO_2$  分离效果 最好的 13X 分子筛进行对比。

# 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

1.1.1 气体

原料气是 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的混合气, CH<sub>4</sub> 体积分数 为 65. 6%, CO<sub>2</sub> 体积分数为 34. 4%。用 Ar 气冲洗 气路, 赶走空气、稀释原料气。混合气和 Ar 气购于 哈尔滨市黎明气体集团。

1.1.2 吸附剂

试验中所用的碳基吸附剂由浙江长兴县海华化 工有限公司生产,13X 分子筛购于上海沸石分子筛有 限公司。各吸附剂的形状与颗粒大小如表1所示。

表1 吸附剂的形状与颗粒大小

Tab. 1 Shape and size of adsorbent particles

	活性炭	碳分子筛	13X 分子筛
形状	不规则颗粒	圆柱形颗粒	球形
直径/mm	2~4	1.7~1.8	3 ~ 5

#### 1.2 试验装置

动态吸附分离所用的装置如图 1 所示。吸附床 采用内径 11 mm、长 250 mm 的钢管制成,内装吸附 剂。流量控制采用 D07 - 7B 型质量流量计。吸附 床流出气的体积分数由安捷伦 6890 型气相色谱仪 测定,气体通过六通阀向色谱仪自动进样。采用上 海德英真空照明设备有限公司生产的 2XZ(S)-1 型真空泵。



图1 吸附装置示意图

 Fig. 1
 Schematic diagram of adsorption setup

 1、3、5、7、10、12、13、15、17. 截止阀
 2、16. 质量流量计
 4、8. 压

 力表
 6.吸附床
 9. 背压阀
 11. 气相色谱仪
 14. 真空泵

 18. Ar<</td>
 行钢瓶
 19. CH4
 5 CO2
 混合气钢瓶

#### 1.3 动态吸附与脱附

#### 1.3.1 动态吸附法测定穿透曲线

混合气体经过吸附床时,各组分会不同程度地 被吸附剂吸附,当吸附床出口开始有某气体检出时, 表明该气体开始穿透(气体检测的体积分数达到原 料气体积分数的5%左右),当各个气体检出体积分 数等于混合气初始体积分数时,称为完全穿透。气体检出体积分数对时间作图,得出的图形称为穿透曲线,通常气体完全穿透时所对应的时间被称为穿透时间。

为避免被吸附后的气体流量会显著降低,原料 气在进入吸附床之前用 Ar 气进行稀释。测定穿透 曲线具体操作如下:吸附剂放入吸附床,并使吸附床 恒温 25℃。打开阀 3、5、7、13,开真空泵给吸附系统 抽真空 20 min,去除吸附床及管线内的空气。关闭 阀 13, 打开阀 3、5、7、12、17 使 Ar 气从钢瓶流出, 吹 扫吸附床及管线去除残余空气,并给系统增压至 0.2 MPa。气相色谱检测管线末端流出气的成分,当 没有 N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>检出时关闭阀 3、7,打开阀 1、15、17, 使 CH<sub>4</sub> 与 CO, 混合气与 Ar 气以固定比例混合, 10 min 后关闭阀 15,打开阀 3、7,使气体以固定流量 流过吸附床,吸附床后边安装背压阀,以保证吸附床 内压力恒定。流出气体每隔1.5 min 向气相色谱仪 进样一次,测定 CH<sub>4</sub> 和 CO,体积分数,直到流出气 体体积分数等于吸附前体积分数,关闭各阀,完成一 次测定。以 CH<sub>4</sub> 与 CO, 的流出体积分数对时间作 图即得到 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的吸附穿透曲线。

1.3.2 脱附试验的测定

分别采用抽真空法和惰气冲洗法对吸附剂进行 脱附试验,考察吸附剂的再生性能。

惰气冲洗法是指完成一次吸附操作后,打开阀 3、5、15,使吸附床内降到常压,之后立即关闭阀 5, 打开阀 15、17,用 Ar 气冲走阀 15 至阀 17 间管线中 的 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub>,再关闭阀 15 打开阀 5,使 Ar 气以 160 mL/min 的流量通过吸附床,流出气体每隔 1.5 min 向气相色谱仪进样一次,测定 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 体积分数,以 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的体积分数对时间作图得 到 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的脱附曲线。

抽真空法是指完成一次操作后按照 1.3.1 节中 各步操作给系统抽真空 20 min,使吸附剂再生,之后 重新测定各组分的穿透曲线,从穿透曲线的变化情 况可以计算吸附剂的再生度<sup>[5]</sup>。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 碳基吸附剂对 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 混合气的吸附

原料气未经稀释,以 80 mL/min 的流量直接通 入碳分子筛,测定  $CH_4 与 CO_2$  的穿透曲线如图 2 所 示,可以看出在碳分子筛上  $CH_4$  首先被检出,一段 时间后才有  $CO_2$  检出,随着  $CO_2$  检出体积分数的增 加, $CH_4$  检出的体积分数下降,直到与原料气体积分 数相同为止。表明碳分子筛可以选择性吸附  $CO_2$ , 较好地分离  $CH_4$  与  $CO_2$ 。但是,在  $CO_2$  检出之前, CH<sub>4</sub>的体积分数测定值不能很快达到 100%, 而是 缓慢上升, 原因是碳分子筛对 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的吸附量 都比较大, 导致吸附床流出气的总流量显著降低, 气 相色谱仪进样量减少。类似的情况在活性炭上也同 样出现。





Fig. 2 Breakthrough curve of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> passing carbon molecular sieve

#### 2.2 碳基吸附剂与13X分子筛的分离性能比较

为避免吸附前后原料气流量有较大改变,原料 气在进入吸附床之前用 Ar 气进行稀释,稀释后原料 气总体积分数占 29% 左右。图 3显示了相同试验 条件下,CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 混合气在活性炭、碳分子筛及 13X 分子筛上第 1 次进行吸附使用时的穿透曲线。 可以看出,在 3 种吸附剂上都是 CH<sub>4</sub> 首先被检出, 一段时间后才有 CO<sub>2</sub> 检出,表明这 3 种吸附剂可以 不同程度地选择性吸附混合气中的 CO<sub>2</sub>。在 CO<sub>2</sub> 被 检出后,CH<sub>4</sub> 的体积分数开始逐渐下降,最终达到进 气口的体积分数。



CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub> 在每种吸附剂上的穿透时间列于 表 2,可以看出在活性炭上,CH<sub>4</sub>与 CO<sub>2</sub>的穿透时间 差距较小,表明活性炭对 2 种气体的选择性分离效 果较差。而碳分子筛对 2 种气体的选择性分离效果 明显优于活性炭,但是还远不如 13X 分子筛。

## 2.3 吸附剂脱附试验结果及再生性能分析

## 2.3.1 惰气冲洗法再生研究

图 4a 是 CH<sub>4</sub> 在碳分子筛和 13X 分子筛上的脱 附曲线,可以看出 CH<sub>4</sub> 在这 2 种吸附剂上都易于脱 附,惰气冲洗 1.5 min 之后都可以脱附完全。CH<sub>4</sub> 在碳分子筛上脱附的起始体积分数高于 13X 分子

表 2  $CH_4$  和  $CO_2$  在各吸附剂上的穿透时间

 Tab. 2
 Breakthrough times of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>

passing each adsorbent

	CH <sub>4</sub> 穿透时间/min		CO2 穿透时间/min	
吸附剂	出口气体积	出口气体积	出口气体积	出口气体积
种类	分数为原料	分数为原料	分数为原料	分数为原料
	气 5%	气 95%	气 5%	气 95%
活性炭	2.0	2.7	3.3	10.5
碳分子筛	1.5	4.1	7.9	20.0
13X 分子筛	1.5	4.1	20.0	34.0

筛,也说明碳分子筛对 CH<sub>4</sub> 的吸附量大于 13X 分子 筛。图 4b 是 CO<sub>2</sub> 在碳分子筛和 13X 分子筛上的脱 附曲线,可以看出 CO<sub>2</sub> 在 2 种吸附剂上脱附时间都 远长于 CH<sub>4</sub> 脱附,说明 2 种吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附作 用都比 CH<sub>4</sub> 强很多,这也是这 2 种吸附剂能有效分 离 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub> 的原因。另外,CO<sub>2</sub> 在 2 种吸附剂上 脱附的起始体积分数接近,但脱附时间有较大差异, 其中碳分子筛经过 25 min 冲洗,吸附床出口已经没 有 CO<sub>2</sub> 检出,而 13X 分子筛经过 25 min 冲洗时,检 出体积分数为 2.9% 左右,经过 36 min 冲洗,依然有 CO<sub>2</sub> 检出,检出体积分数为 1.5% 左右,说明 CO<sub>2</sub> 在 13X 分子筛上脱附比碳分子筛困难,吸附剂的再生 成本会高于碳分子筛。



# 2.3.2 抽真空法再生研究

图 5 是碳分子筛经过 3 次循环使用的情况,可 以看出碳分子筛从第 1 次使用到第 3 次使用, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的穿透时间都没有明显的变化, 表明抽真空 法可以使碳分子筛的吸附活性完全再生, 即再生度 为 100%, 而室温下通过抽真空法, CO<sub>2</sub> 在 13X 分子 筛上根本无法完全再生, 再生度只有 70% 左右<sup>[5]</sup>。 说明碳分子筛的再生性优于 13X 分子筛, 用碳分子 筛作吸附剂再生耗能会小于 13X 分子筛。

无论是惰气冲洗法还是抽真空法,碳分子筛的 再生性都优越于13X分子筛,原因是13X分子筛与 CO<sub>2</sub>的分子间作用力比碳分子筛强。而且碳基吸附 剂与大多数分子之间只是形成物理吸附,而CO<sub>2</sub>与 13X分子筛除了发生物理吸附以外,还有少量CO<sub>2</sub> 与13X 分子筛形成二元或螯合状含碳物种,即化学吸附<sup>[5]</sup>。发生物理吸附后吸附剂比较容易再生,再 生成本较低,而发生化学吸附后吸附剂的再生成本 较高,因此从吸附剂再生性的角度考虑,碳质材料吸 附剂更适合成为变压吸附法净化沼气的吸附剂。但 是,从吸附剂对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的分离选择性方面考 虑,市售的碳分子筛不如 13X 分子筛。研究表明碳 分子筛的孔径及吸附特性可以通过控制制备工艺来 调节<sup>[6-10]</sup>,因此,改进工艺可能研制出专用于分离 CH<sub>4</sub>



carbon molecular sieve

与 CO, 的碳分子筛,这方面还有待进一步探索。

#### 3 结论

(1)动态分离试验结果表明,在碳分子筛上, CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 混合气能够较好地分离,说明碳分子筛 有望成为沼气净化的吸附剂。但碳分子筛对 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的吸附选择性不如 13X 分子筛,说明沼气净 化专用碳分子筛的制备工艺需要加强研究,提高碳 分子筛对 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的吸附选择性,满足大规模净 化沼气的需要。

(2)吸附剂再生试验表明,在室温条件下,无论 是抽真空法还是惰气冲洗法都能使碳分子筛完全再 生。而以 13X 分子筛为代表的沸石分子筛再生则 很困难,这是因吸附剂材料的性质决定了碳质材料 与 CO<sub>2</sub> 分子的作用力小于沸石分子筛。从这方面 考虑,碳质材料的吸附剂有望大幅度降低吸附剂的 再生耗能,更适合成为变压吸附法净化沼气的吸附 剂。

参考文献

- 1 Alonso-Vicario A, José R Ochoa-Gómez, Gil-Río S, et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 134(1~3):100~107.
- 2 Simone Cavenati, Carlos A Grande, Alírio E Rodrigues. Separation of  $CH_4/CO_2/N_2$  mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(12):3 893 ~ 3 906.
- 3 Marco Tagliabue, David Farrusseng, Susana Valencia, et al. Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay[J]. Chemical Engineering Journal,2009,155(3):553 ~ 566.
- 4 Tania Montanari, Guido Busca. On the mechanism of adsorption and separation of CO<sub>2</sub> on LTA zeolites: an IR investigation [J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 46(1):45 ~ 51.
- 5 杨海燕,李文哲,张鸿琼. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气中 CH<sub>4</sub> 的变压吸附法提纯研究[J]. 农业机械学报,2013,44(3):119~123. Yang Haiyan, Li Wenzhe, Zhang Hongqiong. Purification of CH<sub>4</sub> from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture by pressure swing adsorption[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3):119~123. (in Chinese)
- 6 Donni Adinata, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohd Kheireddine Aroua. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation [J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(6):599~605.
- 7 Moreira R F P M, José H J, Rodrigues A E. Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity[J]. Carbon, 2001, 39(15): 2 269 ~ 2 276.
- 8 Abdul Rahman Mohamed, Maedeh Mohammadi, Ghasem Najafpour Darzi. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(6): 1591 ~1599.
- 9 Mekala Bikshapathi, Ashish Sharma, Ashutosh Sharma, et al. Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO<sub>2</sub> original research article [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(9): 1737~1746.
- 10 Seho Cho, Hye-Ryeon Yu, Ki-Dong Kim, et al. Surface characteristics and carbon dioxide capture characteristics of oxyfluorinated carbon molecular sieves [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 211 ~ 212(15):89~96.