

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.022

CH₄/CO₂混合气中CH₄的变压吸附法提纯试验*

杨海燕^{1,2} 李文哲² 张鸿琼²

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

摘要: 选择几种商业化的分子筛,在常温(25℃)、低压(0.2 MPa)下,进行CH₄与CO₂混合气的动态吸附分离性能试验。结果表明:3A和4A分子筛对CO₂的吸附量很小,而5A和13X分子筛都能较好地分离CH₄与CO₂。混合气在13X分子筛上的分离系数要高于5A分子筛,表明13X分子筛对CH₄与CO₂的分离效果更好。但5A和13X分子筛使用一次之后,都不能通过抽真空法完全再生,原因是吸附剂被吸附质毒化,红外光谱可以解释这一原因。5A和13X分子筛要成为产业化沼气净化的吸附剂,再生性能还需要进一步提高。

关键词: 沼气 变压吸附 分子筛 再生

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)03-0119-05

Purification of CH₄ from CH₄/CO₂ Mixture by Pressure Swing Adsorption

Yang Haiyan^{1,2} Li Wenzhe² Zhang Hongqiong²

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

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

Abstract: Selective adsorption of CO₂ from its mixture with CH₄ on several commercial molecular sieves was studied at ambient temperature (25℃) and low pressure (0.2 MPa). The behaviours of the molecular sieves were compared by using three basic parameters: selectivity, adsorption capacity and regenerability. The results indicate 3A and 4A molecular sieves have low CO₂ adsorption capacity. However 5A and 13X molecular sieves show high efficiency in dynamic separation of CH₄ and CO₂ when the adsorbents are used for the first time. The separation coefficient between CH₄ and CO₂ on 13X molecular sieve is higher than 5A, which proves 13X molecular sieve show better performance in separating CO₂ from its mixture with CH₄. But 5A and 13X molecular sieve could not be regenerated completely by vacuuming and the adsorption/regeneration performance became stable from their second use. The reason why separation performance of 5A and 13X molecular sieves decrease is explained by FTIR spectroscopy that the partial poisoning of the molecular sieves happened. That is to say the regenerability of the two molecular sieves need improve.

Key words: Biogas Pressure swing adsorption Molecular sieve Regeneration

引言

近年来沼气的工业化利用越来越受到重视^[1-6]。沼气的主成分是甲烷(CH₄, 55% ~ 65%), 其次是二氧化碳(CO₂, 30% ~ 40%), 沼气的能量来

源于CH₄, 而过多的CO₂降低了沼气的能量密度, 致使单位能量的运输和贮存成本增加, 影响沼气的工业化利用, 因此, 去除沼气中的CO₂, 提高沼气发热量, 具有十分重要的意义^[7]。

变压吸附法被认为是非常适合分离沼气中CH₄

收稿日期: 2012-05-09 修回日期: 2012-05-31

* 科技部国际科技合作资助项目(2010DFB60680-1)、“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD15B00)和哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目(2010RFQXN089)

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

与 CO_2 的方法^[8-11],而吸附剂的选择与研究是变压吸附法的核心问题。各类沸石分子筛和碳分子筛等商业吸附剂已经被广泛用于气体纯化的研究,并在空分制氧方面取得了成功。目前,利用这些吸附剂吸收 CO_2 ,纯化天然气或净化烟道气的研究成为热点^[11-15]。在现有的 CO_2 吸附研究中,吸附操作的压力大多在 0.5 MPa 以上,然而吸附压力越大,提纯气体的能耗也会越大。本文采用低压(0.2 MPa)动态吸附法,测试几种商业化分子筛对 CH_4 与 CO_2 的分离情况,并对每种吸附剂的分离性能进行比较和评价。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 气体

原料气是 CH_4 与 CO_2 的混合气,其配比参照沼气体积分数, CH_4 为 65.6%, CO_2 为 34.4%。用 Ar 气冲洗气路,赶走空气。混合气和 Ar 气购于哈尔滨市黎明气体集团。

1.1.2 分子筛

试验中所用的分子筛购于上海沸石分子筛有限公司。分子筛的类型和特点如表 1 所示。

表 1 分子筛的相关参数

Tab.1 Parameters for molecular sieves

分子筛	形状	直径/mm (或目数)	包装含 水率/%	孔径 /nm
3A	球形	3~5	<1.5	0.3
4A	球形	3~5	<1.5	0.4
5A	球形	3~5	1.5	0.5
5A	粉末	325 目	1.5	0.5
13X	球形	3~5	<1.5	1.0
13X	粉末	325 目	<1.5	1.0

1.2 试验装置与仪器

吸附剂结构性质的分析采用 FTIR-8400S 型岛津傅里叶变换红外光谱仪。

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。流量控制采用七星华创的 D07-7B 型质量流量计。吸附床流出气的体积分数由安捷伦 6890 型气相色谱测定,气体通过六通阀向色谱仪自动进样。真空泵是上海德英真空照明设备有限公司生产的 2xz(s)-1 型真空泵。

1.3 吸附剂性能的评价

1.3.1 分离系数的计算

描述一个吸附体系中各组分之间关系的传统方法是使用分离系数,分离系数的大小对吸附剂的选

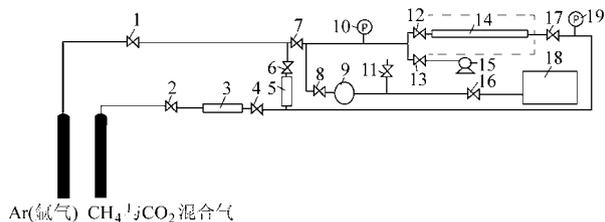


图 1 吸附装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of adsorption setup

1、2、4、6、7、8、11、12、13、16、17. 截止阀 3、5. 质量流量计 9. 背压阀 10、19. 压力表 14. 吸附床 15. 真空泵 18. 气相色谱

择与评价有重要意义,通常分离系数越大说明吸附剂对混合气体分离的效果越好。对于二元的混合气体吸附体系,分离系数可定义为

$$\alpha_{ij} = \frac{n_i}{n_j} \frac{y_j}{y_i} \quad (1)$$

式中 α_{ij} ——分离系数

n_i, n_j —— i 和 j 气体的吸附量, mol/kg

y_i, y_j —— i 和 j 气体的气相摩尔分数

每种气体在分子筛上的吸附量(n)计算公式为^[7,15]

$$n = \frac{FC_0}{m} \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = \frac{F}{m} \left(C_0 t_f - \int_0^{t_f} C dt\right) \quad (2)$$

式中 F ——进入吸附床的气体流量, L/min

C_0, C ——吸附床进口、出口气体浓度, mol/L

m ——吸附剂质量, kg

t_f ——穿透时间,由穿透曲线确定, min

混合气体经过吸附床时,各组分会不同程度的被吸附剂吸附,当吸附床出口开始有某气体检出时,表明该气体开始穿透(气体检测体积分数达到原料气的 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称为穿透时间。

穿透曲线由试验获得,具体操作为(参考图 1): 吸附剂放入吸附床,并给吸附床恒温 25℃。打开阀 1、4、6、7、8、12、13、17,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 4、7、11、13,打开阀 1、6、8、12、16、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_2 和 CO_2 检出时关闭阀 1、6,打开阀 2、4、8、12、16、17,使 CH_4 与 CO_2 混合气以固定流量流过吸附床,吸附床后安装背压阀,以保证吸附床内压力恒定。流出气体每隔 1.5 min 向气相色谱进样一次,测定 CH_4 和 CO_2 体积分数,直到流出气体体积分数等于原料气体积分数,关闭各阀,完成一次测定。以 CH_4 与 CO_2 的流出体积分数对时间作图即

得到 CH₄ 与 CO₂ 的吸附穿透曲线。

1.3.2 吸附剂的再生度计算

在控制操作压力、流量一致的情况下有

$$A = \frac{t_r}{t_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中 A——吸附剂的再生度

t_r——吸附剂抽真空再生后的吸附穿透时间

t_f——吸附剂完全脱附后的吸附穿透时间

2 结果与分析

2.1 各种吸附剂对 CO₂ 的吸附性能比较

通过动态吸附试验,测定了混合气中的 CO₂ 在 3A、4A、5A、13X 型分子筛上的穿透曲线,如图 2 所示。试验中 CH₄ 与 CO₂ 混合气流量为 200 mL/min。可以看出,CO₂ 在 3A 和 4A 分子筛上的穿透时间与其他吸附剂相比短很多,说明这 2 种吸附剂对 CO₂ 的吸附量很小,远不如 5A 和 13X 分子筛。表明在低压(0.2 MPa)下,3A 和 4A 分子筛不适合分离 CH₄ 与 CO₂ 混合气的吸附剂。以下将不再对这两种吸附剂做详细研究。CO₂ 在 5A 分子筛上穿透曲

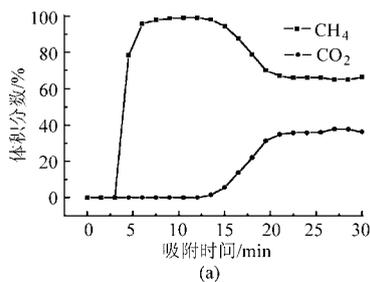


图 3 混合气体在分子筛上的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of gas mixture passing zeolites

(a) 5A (b) 13X

虽然两种吸附剂都能较好地选择性吸收 CO₂,但在每种吸附剂上 CH₄ 和 CO₂ 的穿透时间有所不同,表 2 分别列出了在每种吸附剂上 CH₄ 和 CO₂ 检出体积分数达到原料气体积分数的 5% 和 95% 时的时间。CH₄ 和 CO₂ 在某种吸附剂上的穿透时间相差越大,越有利于两种气体的分离。从这个方面考虑,两种吸附剂都能满足分离的要求,其中 13X 分子筛的效果更好。

2.3 吸附剂的再生性研究

5A 和 13X 分子筛经过 5 次循环使用的情况如图 4 所示。由图 4a 可以看出 5A 分子筛从第 1 次使用到第 5 次使用,CH₄ 的穿透时间没有明显的变化,而 CO₂ 的穿透时间在吸附剂第 2 次使用时已有明显改变,穿透时间都比吸附剂第 1 次使用时提前,约在 7.5 ~ 8.0 min。表明系统抽真空 20 min,不能使 5A 分子筛完全再生,吸附剂的再生度达到 65% 左

线不如在 13X 的陡峭,体积分数上升变化的时间较宽,说明 CO₂ 在 5A 分子筛内部的传质阻力比 13X 分子筛大。

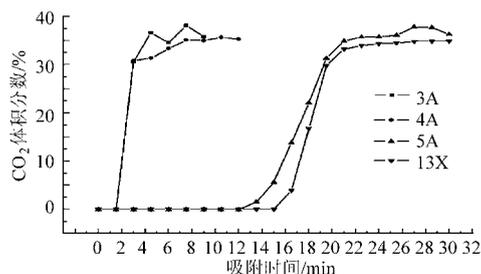


图 2 CO₂ 在各类分子筛上的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of CO₂ passing zeolites

2.2 吸附剂对混合气的分离性能比较

图 3 列出了 CH₄ 与 CO₂ 混合气在 5A 和 13X 上第 1 次进行吸附使用时的穿透曲线。可以看出,在两种吸附剂上都是 CH₄ 首先被检出,CH₄ 体积分数可以达到 95% 以上。这种现象持续一段时间后才 CO₂ 检出,表明这两种吸附剂能较强的选择性吸附混合气中的 CO₂。在 CO₂ 检出后,CH₄ 体积分数开始逐渐下降,最终达到原料气的体积分数。

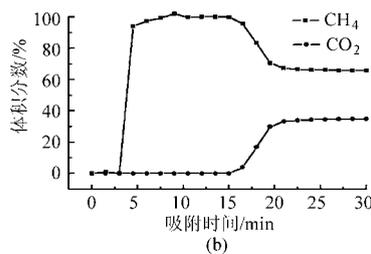


表 2 CH₄ 和 CO₂ 在各吸附剂上的穿透时间

Tab.2 Breakthrough times of CH₄ and CO₂ passing each adsorbent

分子筛	CH ₄ 穿透时间/min		CO ₂ 穿透时间/min	
	出口气体 体积分数为 原料气 5%	出口气体 体积分数为 原料气 95%	出口气体 体积分数为 原料气 5%	出口气体 体积分数为 原料气 95%
5A	3	4	13	20
13X	3	4	16	20.5

右。由于 CO₂ 穿透时间的提前,使得 CH₄ 和 CO₂ 的穿透时间差距变小,CH₄ 体积分数下降的时间也随之提前,流出高体积分数 CH₄ 的时间段缩短。5A 分子筛从第 2 次循环使用到第 5 次循环使用,CO₂ 的穿透曲线比较接近,说明 5A 分子筛从第 2 次循环使用开始,吸附剂再生度能够很好重复,吸附剂的吸附、解析性能达到了相对稳定

的状态。

由图4b可以看出,13X分子筛与5A分子筛情况类似,从第1次使用到第5次使用,CH₄的穿透时间没有明显的变化,CO₂的穿透曲线也是从第2次吸附开始达到稳定,CO₂在13X分子筛上的穿透时间提前至10.5 min左右,吸附剂对CO₂的吸附再生度为70%左右。

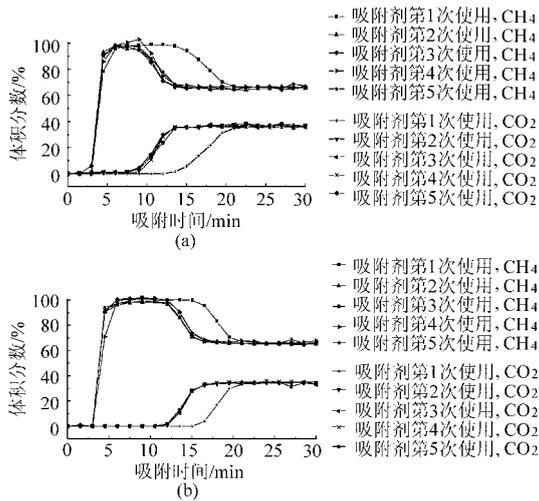


图4 CH₄和CO₂在分子筛上的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of CH₄ and CO₂ passing zeolites

(a) 5A (b) 13X

根据式(1)、(2)计算,2种分子筛对CH₄和CO₂的分离系数列入表3。可以看出,在每个使用周期,13X分子筛上CH₄和CO₂之间的分离系数都比5A上大,说明13X分子筛对CH₄与CO₂的分离效果更好。

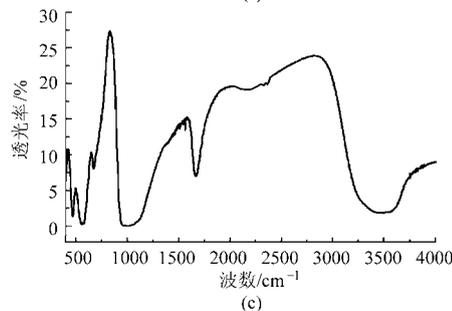
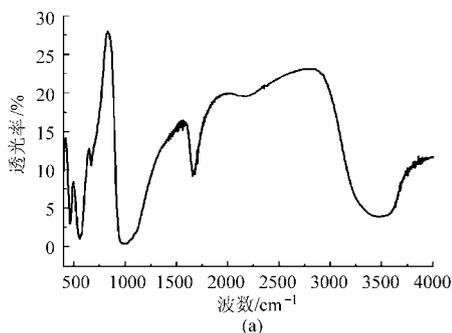


表3 CH₄和CO₂在5A和13X上的分离系数

Tab.3 Separation coefficient of CH₄ and CO₂ passing 5A and 13X zeolites

分子筛	吸附剂循环使用次数				
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次
13X	5.2	4.77	4.97	4.19	4.53
5A	4.8	3.28	3.52	3.40	3.55

注: $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.2\text{ MPa}$ 。

2.4 吸附剂再生性能下降的原因分析

经过重复使用,5A和13X分子筛的性能都有显著降低,5A和13X分子筛的再生度分别为65%和70%。分别测定5A和13X分子筛未使用之前及经过一次吸附再生(吸附和再生方法同上)后的红外光谱图。从图5a、5c可以看出,5A和13X分子筛的各个吸收峰位基本一致,表明2种分子筛的化学结构很接近。经过一次吸附再生后,2种吸附剂都在1373 cm⁻¹处增加一个尖峰(图5b、5d),这个峰应该归属于二元或螯合状含碳物种,是CO₂在吸附剂上的一种吸附形式^[11]。表明CO₂在5A和13X分子筛上吸附后,有一部分气体分子会与分子筛发生较强的相互作用,形成二齿或螯合状化合物,这类化合物通过抽真空很难去除,使吸附剂的活性位减少,所以再生后的吸附剂对CO₂的吸附能力下降。

3 结论

(1)动态分离试验结果表明:CH₄与CO₂混合气在5A和13X分子筛上都有较好的分离效果,因此这2种分子筛有望成为产业化沼气净化的吸附剂。

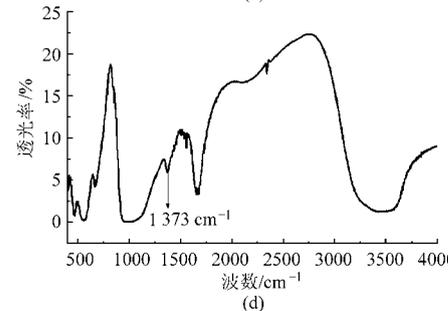
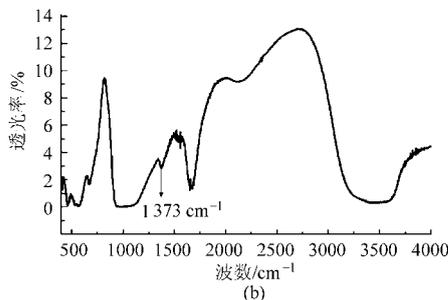


图5 吸附剂使用前后的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectroscopy

(a) 5A, 吸附前 (b) 5A, 吸附再生后 (c) 13X, 吸附前 (d) 13X, 吸附再生后

(2) 红外光谱结果表明:5A 和 13X 分子筛上吸附的部分 CO₂ 可以与吸附剂发生强相互作用,形成二齿或螯合状态的含碳物种,使吸附剂的活性位减少。因此 5A 和 13X 分子筛经过一次使用后,性能都无法通过抽真空法完全复原,吸附剂再生度分别

为 65% 和 70% 左右。这个现象说明 5A 和 13X 分子筛还不适合直接成为产业化沼气净化的吸附剂,吸附剂的再生性能还有待加强。加强再生性能一方面可以保持原有的分离效果,另一方面可以降低沼气再生的耗能,增强沼气净化产业化发展的可行性。

参 考 文 献

- 1 Maria Berglund, Pål Börjesson. Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(3):254 ~ 266.
- 2 Emmanuel K Yiridoe, Robert Gordon, Bettina B Brown. Nonmarket cobenefits and economic feasibility of on-farm biogas energy production[J]. *Energy Policy*, 2009,37(3):1 170 ~ 1 179.
- 3 Martina Pöschl, Shane Ward, Philip Owende. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways [J]. *Applied Energy*, 2010,87(11): 3 305 ~ 3 321.
- 4 Tim Patterson, Sandra Esteves, Richard Dinsdale, et al. Life cycle assessment of biogas infrastructure options on a regional scale [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(15): 7 313 ~ 7 323.
- 5 Jiang Xinyuan, Sommer S G, Christensen K V. A review of the biogas industry in China[J]. *Energy Policy*, 2011, 39(10):6 073 ~ 6 081.
- 6 Ghoufi A, Gaberova L, Rouquerol J, et al. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: a combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009,119(1 ~ 3):117 ~ 128.
- 7 周淑霞,董玉平,张玉林,等. 基于 Aspen HYSYS 的沼气中 CO₂气体低温液化分离技术[J]. *农业机械学报*,2011,42(8): 111 ~ 116.
Zhou Shuxia, Dong Yuping, Zhang Yulin, et al. Low temperature liquid separation technology of CO₂ from biogas based on Aspen HYSYS[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011,42(8):111 ~ 116. (in Chinese)
- 8 Alonso-Vicario A, Ochoa-Gómez J R, 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.
- 9 Simone Cavenati, Grande C A, Rodrigues A E. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas[J]. *Chemical Engineering Science*,2006,61(12):3 893 ~ 3 906.
- 10 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.
- 11 Tania Montanari, Guido Busca. On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: an IR investigation[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 46(1):45 ~ 51.
- 12 Tania Montanari, Elisabetta Finocchio, Irene Bozzano, et al. Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption: a study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation [J]. *Chemical Engineering Journal*,2010,165(3): 859 ~ 863.
- 13 Tania Montanari, Elisabetta Finocchio, Enrico Salvatore, et al. CO₂ separation and landfill biogas upgrading: a comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents[J]. *Energy*, 2011, 36(1):314 ~ 319.
- 14 Delgado J A, Uguina M A, Sotelo J L, et al. Carbon dioxide/methane separation by adsorption on sepiolite [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16(3): 235 ~ 243.
- 15 Youssef Belmabkhout, Abdelhamid Sayari. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures[J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(17): 3 729 ~ 3 735.
- 16 Cheng-Yuan Wu, Tsair-Wang Chung, Thomas C K Yang, et al. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 893 ~ 898.