



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113877530 A

(43) 申请公布日 2022.01.04

(21) 申请号 202111294995.3

(22) 申请日 2021.11.03

(71) 申请人 西南化工研究设计院有限公司
地址 610000 四川省成都市高新区高朋大道5号

(72) 发明人 黄晨 陈禹嘉 袁英 贺安平
李克兵 杨云 李旭 青晨
赵安民 张可羨 张向辉

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214
代理人 吕玲

(51) Int. Cl.
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

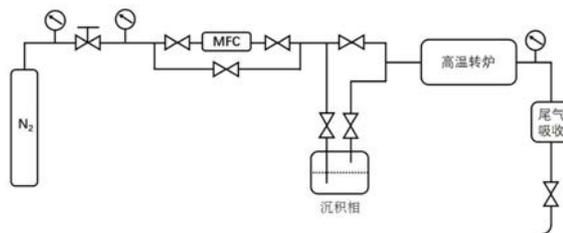
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明具体保护了一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂及其制备方法,该吸附剂以酚醛树脂和金属硝酸盐为原料,与粘结剂一同挤条成型后,经过碳化和碳沉积处理,最终得到选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,所述金属硝酸盐是硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铬、硝酸锌、硝酸镧中的任意一种。该吸附剂在分离甲烷和氮气体系中表现出了优良的选择性吸附性能,具有很好的应用价值。



1. 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,其特征在于:

该吸附剂以酚醛树脂和金属硝酸盐为主要原料,将这两种原料混合均匀后再与粘结剂均匀混合,经挤条成型后,碳化和碳沉积处理,最终得到选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂。

2. 如权利要求1所述的一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,其特征在于:所述的金属硝酸盐为硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铬、硝酸锌、硝酸镧中的任意一种。

3. 如权利要求1或2所述的一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,其特征在于:所述金属硝酸盐的质量百分含量为0.1~1wt%。

4. 如权利要求1所述的一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,其特征在于:所述的粘结剂为煤焦油、沥青、树脂中的任意一种。

5. 如权利要求1或4所述的一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,其特征在于:所述粘结剂的质量百分含量为1~20wt%。

6. 如权利要求1所述的一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,其特征在于包括以下具体步骤:

1) 成型:将酚醛树脂与金属硝酸盐、粘结剂共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型;

2) 碳化:在 N_2 气流中进行碳化处理;

3) 碳沉积:在 N_2 气流中引入碳源,进行碳沉积处理。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中碳化处理的温度为500~1000℃,时间为30~300min。

8. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中碳沉积处理的温度为500~1000℃,时间为20~120min。

9. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于:步骤3)中所述碳源是苯、甲烷、乙烷、环己烷中的任意一种。

10. 如权利要求6-9中任意一项所述方法制备得到的碳分子筛吸附剂,其特征在于:制备得到的碳分子筛吸附剂,在甲烷和氮气体系中高效分离提纯甲烷组分,显示出了更加优异的吸附分离性能,采用静态吸附装置测定该样品在3min内对 N_2 的吸附容量达3.981mL/g,对 CH_4 的吸附容量达0.638mL/g。

一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于吸附剂制备技术领域,具体为一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 甲烷在自然界中的分布范围非常广泛,是一种在工业生产中应用极为广泛的重要原料,同时也是一种温室效应相当显著的气体。天然气、煤层气、页岩气和油田气等矿产资源中的甲烷浓度普遍较低,混有含量相对较多的氮气,需要从中分离提纯甲烷组分才能更为有效地加以利用。由于甲烷气体的爆炸极限在5~15%,煤矿安全规程要求甲烷浓度在30%以下的低浓度煤层气不能利用,故几乎所有的煤矿开采都将甲烷浓度在30%以下的煤气直接排放到大气中,而我国70%以上的煤层气都属于甲烷浓度在30%以下的低浓度煤层气,每年伴随煤炭开采散失进入大气的煤层气约200亿立方米。同时,随着氮气驱采油工艺的持续推广,返排气中氮气含量随之升高,部分区域达10%~45%,大幅度降低了天然气品质,造成产品气销售困难。因此甲烷纯化技术具有非常广阔的应用前景和市场,不仅能够富集甲烷资源使其充分利用,还能够避免其排入大气而加重温室效应,具有绿色环保的重要意义。

[0003] 甲烷纯化最为关键和困难的部分为甲烷和氮气的分离,使用碳分子筛(Carbon Molecular Sieves, CMS)材料作为吸附剂、通过变压吸附(Pressure Swing Adsorption, PSA)技术能够简单高效地达到这一目的,具备成本低廉、设备简便、工艺简洁以及分离效果优良等优点,其中的碳分子筛吸附剂及其制备则是该技术的核心所在。

[0004] 甲烷和氮气的分离研究涉及到MOF、分子筛膜等诸多领域,其中部分研究达到了示范工程的阶段。“分子门”氮甲烷分离技术是较为热门的研究方向,其原理是含有四面体硅和八面体钛的混合氧化物,其八元环孔口位置上的氧原子可通过改性使其发生移动,进而实现对其孔口直径在纳米尺度以下连续调控,控制不同大小的气体分子通过。在此基础上,一些不同类型的分子筛如纯硅分子筛也逐渐成为可能的吸附材料。2021年4月,沸石分子筛甲烷和氮气分离吸附剂创制及低浓度煤层气富集成套技术通过了中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,该项技术由太原理工大学、西南化工研究设计院有限公司等单位共同完成。该项目以甲烷含量为16%~50%的煤层气回收利用为目标,采用变压吸附分离技术,以吸附剂为核心,优选高选择性甲烷和氮气分离沸石分子筛吸附剂。该吸附剂优点在于纯硅分子筛的孔道结构发达,吸附量大,甲烷和氮气的最佳分离系数达到了5.7左右,孔结构规整,且耐高温和耐水性能优异。但该吸附剂也存在着一些问题:分子筛合成过程复杂,尤其在改善气体传质,涉及微晶合成过程时需要数次晶种迭代,合成周期长;此外,以纳米级碳酸钙为模板剂,制备成本较高,不易大规模推广生产。

[0005] 2020年报道了西北油田石油工程技术研究院攻关的新型膜分离脱氮技术,通过研发新型合成膜和膜分离脱氮流程整体设计与协同优化,氮气脱除率达到90%,同时,该吸附

剂可优先吸附天然气中的氮气,并且吸附氮气能力高于甲烷6倍,甲烷/氮气分离效果显著。该膜技术虽然可实现甲烷和氮气的高效分离,但存在着膜制备技术难度大、耐压强度低、不易规模化使用的问题,与工业化目标仍有较大距离。

[0006] 介孔硅材料及金属复合有机材料吸附剂作为吸附分离研究的热门材料,具有较高的分离系数,但受限于材料的制备难度、使用成本以及分离吸附工况条件等。PSA法利用碳分子筛对甲烷/氮气的分离提纯是除MOF材料外最佳的方式,鉴于MOF材料的结构稳定性问题距离工业应用还存在较长的距离,用于规模化煤层气、页岩气或沼气提纯的PSA碳分子筛吸附剂材料是工程应用研究的重点研究对象。目前工业生产中所应用的碳分子筛吸附剂具有孔道结构和尺寸不均匀的问题,因此其分离效果一般,难以从天然气、煤层气、页岩气和油田气中分离得到高纯度的甲烷气体,需要通过对其制备方法进行改进解决这一问题,提升分离纯化效果。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种高效分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂及其制备方法,本发明在该制备方法步骤中的成型阶段引入了金属硝酸盐组分,其在碳化过程中会分解为金属氧化物和氮氧化物,其中氮氧化物气体的产生和溢出则会促进碳分子筛形成更为丰富的孔隙结构,同时金属氧化物被均匀地分散于碳材料孔道体系中,让碳沉积过程能够均匀地发生于氧化物位点,使得引入的碳源更加均匀地沉积于孔道体系,避免了部分位点的过渡沉积而导致孔道被覆盖甚至堵塞,从而更好地控制碳沉积过程来调节孔道尺寸,使其孔径分布更加均匀化。本发明有效地解决了现工业化生产碳分子筛吸附剂的过程中存在的碳分子筛孔道结构不均匀、选择性分离效果不理想等问题。

[0008] 为了实现以上发明目的,本发明的具体技术方案为:

[0009] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂,该吸附剂以酚醛树脂和金属硝酸盐为主要原料,与粘结剂均匀混合挤条成型后,经过碳化和碳沉积处理,最终得到分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂。

[0010] 作为本申请中一种较好的实施方式,所述金属硝酸盐为硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铬、硝酸锌、硝酸镧中的任意一种。

[0011] 作为本申请中一种较好的实施方式,该吸附剂中,金属硝酸盐的质量百分比为0.1~1wt%,粘结剂的质量百分比为1~20wt%;余量为酚醛树脂,总质量百分含量之和为100%。

[0012] 作为本申请中一种较好的实施方式,所述粘结剂是煤焦油、沥青、树脂中的任意一种。

[0013] 作为本申请中一种较好的实施方式,一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,具体制备过程如下:

[0014] (1) 成型:将粉碎后的酚醛树脂与金属硝酸盐(0.1~1wt%)的乙醇溶液、粘结剂(1~20wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化。

[0015] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的N₂气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至500~1000°C并保持30~300min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前

驱体；

[0016] (3) 碳沉积：取适量上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内，在100mL/min的N₂气流中，以10℃/min的升温速率将温度升至500~1000℃，然后用100mL/min的N₂气流持续带入适量碳源，20~120min后停止通入碳源并自然降温至室温，得到选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂。

[0017] 作为本申请中一种较好的实施方式，碳化处理的温度为800℃，时间为240min。

[0018] 作为本申请中一种较好的实施方式，碳沉积处理的温度为750℃，时间为60min。

[0019] 作为本申请中一种较好的实施方式，所述碳源是苯、甲烷、乙烷、环己烷中的任意一种，更优选苯。

[0020] 作为本申请中一种较好的实施方式，上述方法制备得到的碳分子筛吸附剂，在甲烷和氮气体系中高效分离提纯甲烷组分，显示出了更加优异的吸附分离性能，采用静态吸附装置测定该样品在3min内对N₂的吸附容量达3.981mL/g，对CH₄的吸附容量达0.638mL/g。

[0021] 目前市场上的碳分子筛样品主要为在碳化后的材料上进行沉积，沉积主要集中在材料表面，且沉积位点的均匀程度不可调控，与现有的工业技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0022] (一) 根据上述方法制备的碳分子筛吸附剂，在甲烷和氮气体系中高效分离提纯甲烷组分，显示出了更加优异的吸附分离性能。原因主要在于成型阶段引入了金属硝酸盐组分，在碳化处理形成碳分子筛的过程中会分解为金属氧化物和氮氧化物，其中氮氧化物的产生和溢出则会促进碳分子筛形成更为丰富的孔道结构，同时金属氧化物能够均匀地分散在孔道内壁上，促进碳沉积过程中碳源优先在其周围发生裂解沉积，从而更有利于精准调控孔道尺寸和结构使其更为均匀。

[0023] (二) 制备的碳分子筛吸附剂成本低、活性高，具有非常优良的选择性吸附氮气的的能力，且易于再生及重复利用。

[0024] (三) 制备甲烷和氮气分离用碳分子筛吸附剂的过程基于目前碳分子筛产品生产的实际情况，是一种可以快速工程转化的工艺技术。

附图说明

[0025] 图1为本发明中所述一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂制备方法中碳沉积装置流程示意图。

[0026] 图2为本发明具体实施方式中静态吸附测试流程示意图。

[0027] 图3为本发明具体实施方式中动态吸附测试流程示意图。

具体实施方式

[0028] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂，该吸附剂以酚醛树脂和金属硝酸盐为主要原料，与粘结剂均匀混合挤条成型后，经过碳化和碳沉积处理，最终得到分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂。

[0029] 该吸附剂的具体制备过程如下：

[0030] (1) 成型：将粉碎后的酚醛树脂与金属硝酸盐(0.1~1wt%)的乙醇溶液、煤焦油粘结剂(1~20wt%)共同充分搅拌至混合均匀，使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约

5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;其中,所述金属硝酸盐是硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铬、硝酸锌、硝酸镧中的一种;所述粘结剂是煤焦油、沥青、树脂中的一种;

[0031] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的N₂气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至500~1000°C并保持30~300min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0032] (3) 碳沉积:碳沉积装置流程如图1(液相沉积物为例)所示,取适量上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的N₂气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至500~1000°C,然后用100mL/min的N₂气流持续带入适量碳源,20~120min后停止通入碳源并自然降温至室温,得到选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂。

[0033] 作为优选,所述碳源是苯、甲烷、乙烷、环己烷中的一种。

[0034] 本申请中所涉及的静态吸附测试方法为:在一定的压力、温度及测试时间条件下,分别测试质量1g±0.1g的碳分子筛吸附剂吸附氦气、氮气、甲烷的体积,多次测试并取平均值进行计算得到相应的氮气、甲烷的吸附容量以及其对甲烷氮气混合气的分离系数,装置流程图见图2。

[0035] 静态吸附仪的测试结果数据分析:在一定的压力、温度条件下,分别测试样品在3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及N₂/CH₄分离系数,以上数据可由下列公式计算得出:

$$[0036] \quad C_i = \frac{(V_i - V_{He}) * K}{m} \quad S = \frac{C_i}{C_j}$$

[0037] 其中C_i、C_j分别为气体组分i、j的吸附容量,单位为mL/g,V_i为气体组分i的吸附体积,单位mL,V_{He}为He的吸附体积,单位mL,K值为测试温度下的平衡系数,m为测试样品质量,单位g,S为分离系数。

[0038] 本申请中所涉及的动态吸附测试方法为:测试原料气配比为体积分数70%甲烷和30%氮气,测试样品质量14g±0.5g,在室温条件下进行吸附实验;系统经氦气冲刷后抽真空,真空度达到-0.1MPa后以氦气为平衡气通入系统,达到测试压力0.8MPa,进行吸附实验,最终富集甲烷的体积分数浓度由红外检测仪得到。

[0039] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步详细的说明,以更好的了解本发明的技术方案以及目的,但并不因此而限制本发明所涉及的内容。

[0040] 实施例1:

[0041] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1) 成型:称取2.48g六水合硝酸镍于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0043] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的N₂气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至800°C并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0044] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的N₂气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至750°C,然后用100mL/min的N₂气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.5wt%镍金属元素的碳分子

筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品1。

[0045] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0046] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0047] 实施例2:

[0048] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1) 成型:称取1.24g六水合硝酸镍于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0050] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至800°C并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0051] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至750°C,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.25wt%镍金属元素的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品2。

[0052] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0053] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0054] 实施例3:

[0055] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0056] (1) 成型:称取3.72g六水合硝酸镍于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0057] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至800°C并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0058] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以10°C/min的升温速率将温度升至750°C,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,90min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.75wt%镍金属元素的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品3。

[0059] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0060] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0061] 实施例4:

[0062] 一种选择性分离甲烷/氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0063] (1) 成型:称取2.28g六水合硝酸锌于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0064] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0065] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.5wt%锌金属元素的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品4。

[0066] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0067] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0068] 实施例5:

[0069] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1) 成型:称取1.24g六水合硝酸镍和1.14g六水合硝酸锌于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0071] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0072] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.25wt%镍金属元素和0.25wt%锌金属元素的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品5。

[0073] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0074] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0075] 实施例6:

[0076] 一种选择性分离甲烷/氮气用的碳分子筛吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0077] (1) 成型:称取3.26g硝酸锰的水溶液(50wt%)于30mL无水乙醇中,搅拌使其充分混合;称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与上述配制的溶液及10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0078] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0079] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到负载0.5wt% 锰金属元素的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为样品6。

[0080] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0081] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0082] 再生实验:

[0083] 一种选择性分离甲烷和氮气用的碳分子筛吸附剂的再生测试,包括以下步骤:

[0084] 将实施例1中经过吸附测试的碳分子筛吸附剂样品置于密闭容器内,使用真空泵进行10min的抽真空再生处理,令样品中吸附的气体完全脱附,然后再次采用静态吸附装置分别测定以上样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数;采用动态吸附装置测定以上样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,如此重复5次(分别得到再生样品1、再生样品2、再生样品3、再生样品4和再生样品5),其结果如表3所示。

[0085] 对比例1:

[0086] 一种由金属氧化物改性的碳分子筛吸附剂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1) 成型:称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0088] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0089] (3) 浸渍负载:称取2.48g六水合硝酸镍于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;将上述溶液加入成型碳化后的碳分子筛中,缓速搅拌30min后于 70°C 烘箱中静置4h,至完全干燥后全部转移至高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 550°C 并保持240min,然后自然降温至室温,取出待用;

[0090] (4) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到浸渍法负载0.5wt% 镍金属氧化物的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为对比样品1。

[0091] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0092] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左

右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0093] 对比例2:

[0094] 一种由金属氧化物改性的碳分子筛吸附剂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0095] (1) 成型:称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0096] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0097] (3) 浸渍负载:称取3.72g六水合硝酸镍于30mL无水乙醇中,搅拌使其溶解;将上述溶液加入成型碳化后的碳分子筛中,缓速搅拌30min后于 70°C 烘箱中静置4h,至完全干燥后全部转移至高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 550°C 并保持240min,然后自然降温至室温,取出待用;

[0098] (4) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到浸渍法负载0.75wt%镍金属氧化物的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为对比样品2。

[0099] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0100] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0101] 对比例3:

[0102] 一种未经金属元素改性的碳分子筛吸附剂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0103] (1) 成型:称取100g酚醛树脂粉碎得到粉末,与10g煤焦油(10wt%)共同充分搅拌至混合均匀,使用挤条机挤条成型得到长约20mm、直径约5mm的颗粒,自然条件下使其干燥固化;

[0104] (2) 碳化:将上述颗粒置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 800°C 并保持240min,然后自然降温至室温,得到碳分子筛前驱体;

[0105] (3) 碳沉积:称取50g上述碳分子筛前驱体置于高温转炉内,在100mL/min的 N_2 气流中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 750°C ,然后用100mL/min的 N_2 气流持续带入适量苯蒸汽,60min后停止通入苯蒸汽并自然降温至室温,得到未经金属改性的碳分子筛吸附剂;将所得碳分子筛吸附剂封装于样品袋内,以待备用,编号为对比样品3。

[0106] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积,并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数,其结果如表1所示。

[0107] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况,以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化,在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果,其结果如表2所示。

[0108] 对比例4:

[0109] 取适量目前市场上批量生产的碳分子筛样品,编号为对比样品4。

[0110] 采用静态吸附装置分别测定该样品在常压下3min内吸附氦气、氮气、甲烷的体积，并计算得到氮气、甲烷的吸附容量以及 N_2/CH_4 分离系数，其结果如表1所示。

[0111] 采用动态吸附装置测定该样品在0.8MPa压力条件下对体积分数70% CH_4 -30% N_2 混合气的吸附情况，以红外分析仪作为检测器实时检测出口处 CH_4 的体积分数变化，在1min左右得到最佳 CH_4 提纯效果，其结果如表2所示。

[0112] 表1实施例和对比例中碳分子筛吸附剂对 CH_4 和 N_2 的静态吸附测定结果

样品编号	N_2 吸附容量 mL/g	CH_4 吸附容量 mL/g	分离系数 N_2/CH_4
样品 1	3.979	0.456	8.726
样品 2	3.903	0.564	6.920
样品 3	3.857	0.605	6.375
样品 4	3.981	0.538	7.399
样品 5	3.737	0.501	7.459
样品 6	3.862	0.786	4.913
对比样品 1	3.316	0.569	5.512
对比样品 2	3.140	0.579	5.417
对比样品 3	4.148	0.857	4.840
对比样品 4	1.121	0.267	4.199

[0114] 表2实施例和对比例中碳分子筛吸附剂对70% CH_4 -30% N_2 混合气的动态吸附测定结果

样品编号	样品体积 mL	CH_4 最高浓度	CH_4 终点浓度
样品 1	20	91.7%	69.9%

[0116]	样品 2	20	84.5%	69.7%
	样品 3	20	85.9%	69.6%
	样品 4	20	85.3%	69.6%
	样品 5	20	89.6%	69.9%
	样品 6	20	79.4%	69.7%
	对比样品 1	20	81.6%	69.8%
	对比样品 2	20	80.3%	68.8%
	对比样品 3	20	79.2%	69.8%
	对比样品 4	20	77.5%	69.7%

[0117] 表3实施例1中碳分子筛吸附剂重复再生后对CH₄和N₂的静态吸附测定结果和对70%CH₄-30%N₂混合气动态吸附测定结果

样品编号	静态吸附			动态吸附	
	N ₂ 吸附容量 mL/g	CH ₄ 吸附容量 mL/g	分离系数 N ₂ /CH ₄	CH ₄ 最高 浓度	CH ₄ 终点 浓度
样品 1	3.879	0.516	7.519	91.7%	69.9%
再生样品 1	3.883	0.536	7.244	91.0%	69.9%
再生样品 2	3.848	0.541	7.113	89.7%	69.8%
再生样品 3	3.831	0.539	7.108	88.9%	69.9%
再生样品 4	3.847	0.542	7.098	88.7%	69.7%
再生样品 5	3.825	0.539	7.096	88.1%	69.8%

[0119] 从表1和表2中可以发现,在合成碳分子筛吸附剂的原料中加入适量的金属硝酸盐组分,能够有效地提升制得的碳分子筛吸附剂的N₂和CH₄分离系数并获得富集浓度较高的甲烷气,如实施例1至实施例5中加入了硝酸镍或/和硝酸锌的样品均表现出了更加优良的选择性吸附性能,其中以硝酸镍加入0.5wt%的效果最为显著,但并非所有的金属盐组分都具有明显的分离提升效果,如实施例6中加入了硝酸锰的样品并没有表现出实例1-4样品所具有的吸附性能;对比例1和对比例2采用浸渍负载硝酸盐类的分离实验结果可以发现,其效果明显差于实施例1-4样品的结果,且采用如上方法改性沉积的实施例和对比例,皆优于对比例3的未添加活性组分的空白实验,同样也优于对比例4的批量生产碳分子筛的吸附分离效果。

[0120] 从表3中可以发现,再生样品1至再生样品5是对实施例1中的样品进行抽真空处理,令样品中吸附的气体完全脱附,然后再次进行静态吸附测试和动态吸附测试,如此重复

5次,所得样品均表现出了非常优良的选择性吸附性能,多次测试后仍具有较高的吸附性能。由于批量生产的碳分子筛主要用于制氮,可以发现其对氮气的吸附容量极低。相对于其他样品以上结果表明通过本发明方法在原料中加入金属硝酸盐,经过成型、碳化、碳沉积处理后制得的碳分子筛吸附剂具有更均匀的孔道结构,更有利于选择性吸附氮气孔道的形成,相比于采用直接浸渍负载方式的制备方法,能够在甲烷和氮气体系中表现出更优异的甲烷和氮气的吸附分离能力。

[0121] 前述本发明基本例及其各进一步选择例可以自由组合以形成多个实施例,均为本发明可采用并要求保护的实施例。本发明方案中,各选择例,与其他任何基本例和选择例都可以进行任意组合。本领域技术人员可知有众多组合。

[0122] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

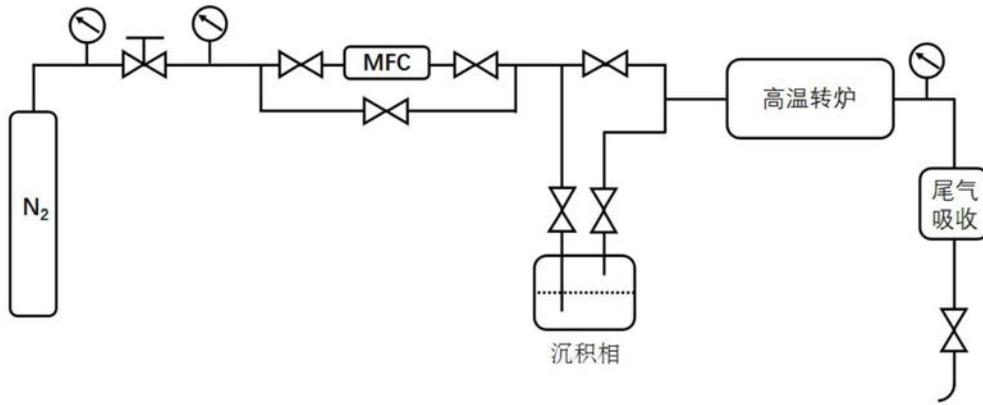


图1

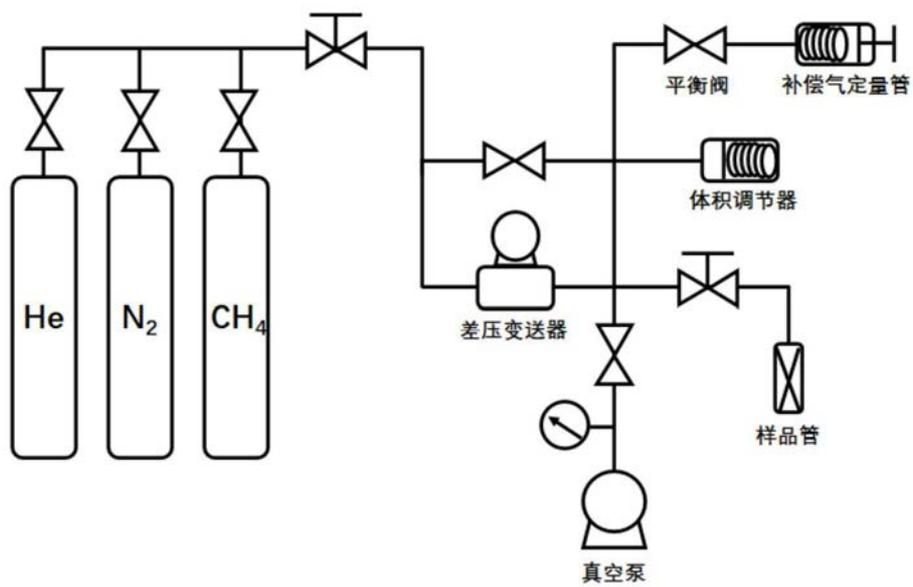


图2

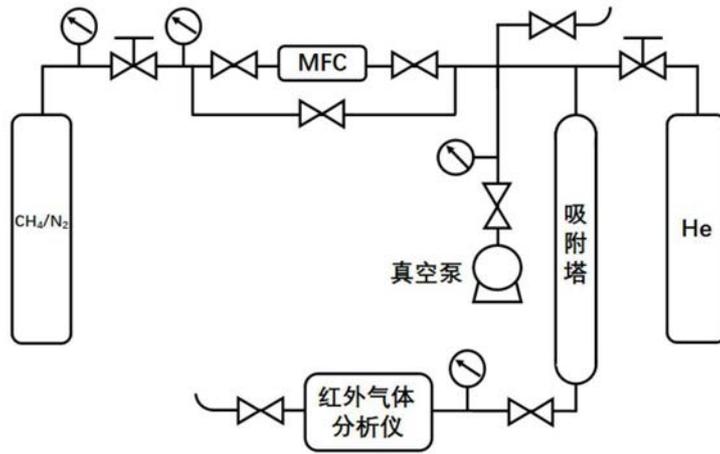


图3