



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109745827 B

(45) 授权公告日 2021.10.15

(21) 申请号 201711068112.0

(22) 申请日 2017.11.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109745827 A

(43) 申请公布日 2019.05.14

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72) 发明人 王树东 孙天军 赵生生

(74) 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限
责任公司 21001

代理人 郑虹

(51) Int. Cl.

B01D 53/047 (2006.01)

G10L 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105727688 A, 2016.07.06

CN 1284473 A, 2001.02.21

CN 106669636 A, 2017.05.17

CN 106807330 A, 2017.06.09

JP 2014077065 A, 2014.05.01

审查员 李文娟

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于甲烷高效脱氮的吸附剂模块

(57) 摘要

本发明提供一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,该吸附剂模块由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,所述规整结构吸附剂模块为水力当量直径大于10mm、长度大于30mm、内扩散距离小于0.3mm的形状规整的吸附剂;所述规整结构吸附剂模块由多种吸附剂组装而成,按照原料气流向依次叠加,其顺序为:脱水吸附剂,CO₂吸附剂,甲烷/氮气吸附剂。本发明主要涉及高效吸附提浓与纯化甲烷的吸附剂模块,每个吸附剂模块均采用规整结构设计,其主体气流在吸附剂上的内扩散距离小于0.3mm,每个吸附剂模块至少含有脱水,脱碳吸附剂与脱氮吸附剂,其气体扩散距离小于0.5mm,该吸附剂模块吸附扩散速率快利用率高。

1. 一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于该吸附剂模块由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,所述规整结构吸附剂模块为水力当量直径大于10mm、长度大于30mm、内扩散距离小于0.3mm的形状规整的吸附剂;

所述规整结构吸附剂模块由多种吸附剂组装而成,按照原料气流向依次叠加,其顺序为:脱水吸附剂,CO₂吸附剂,甲烷吸附剂;

其中脱水吸附剂体积占组合型吸附剂总体积的份数15-40%,CO₂吸附剂体积占组合型吸附剂总体积的份数5-30%、甲烷吸附剂占组合型吸附剂总体积的份数30-80%;

所述组合型吸附剂模块包含(1)脱水吸附剂为活性氧化铝或硅胶;(2)CO₂吸附剂为CO₂-CH₄分离因子大于8的金属有机框架材料;(3)甲烷吸附剂为CH₄-N₂分离因子大于5的金属有机框架材料;

所述规整结构吸附剂按照原料气流向依次叠加,其顺序为:活性氧化铝或硅胶规整结构脱水吸附剂,规整结构CO₂吸附剂与规整结构甲烷吸附剂,在叠加方向的上、下两个端面进行固定,并形成低浓甲烷提纯与分离吸附剂模块。

2. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于所述吸附剂模块用于甲烷的吸附分离,基于平衡吸附分离原理实现低浓甲烷气的提纯净化为高浓或高纯甲烷气。

3. 根据权利要求2所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于所述低浓甲烷气为含甲烷摩尔数小于90%的混合气,杂质主要含有大量N₂与少量CO₂和水蒸气的混合气源。

4. 根据权利要求3所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于所述低浓甲烷气为甲烷摩尔浓度介于10%-75%的气体。

5. 根据权利要求4所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于低浓甲烷气为甲烷摩尔浓度介于15-50%的气体。

6. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于所述规整结构吸附剂为水力当量直径大于30mm,长度大于50mm的形状规整的吸附剂材料;内扩散距离小于0.15mm。

7. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于所述规整结构吸附剂模块形状包括:蜂窝状、夹层状、纤维织物状或泡沫状结构。

8. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于述金属有机框架材料为Cu^{II}、Al^{III}、Mg^{II}、Mn^{II}、Fe^{III}、Ni^{II}、Co^{II}、Zn^{II}中的一种或几种金属离子组合,与有机配体通过配位络合作用而自组装形成的具有超分子多孔网络结构的化合物;

所述有机配体选自于丁二酸、富马酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,4-苯二甲酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸、1,3-苯二甲酸、1,4-萘二酸、2,6-萘二酸、异烟酸、3-吡啶甲酸、3,4-吡啶二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二磺酸钠、3-吡啶磺酸、4,5-二羟基-1,3-二苯磺酸、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、2-硝基咪唑、苯并咪唑、4,4'-联吡啶、乙二胺、三乙烯二胺一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于用于甲烷高效分离的吸附剂模块的空隙率小于60%的吸附剂模块。

10. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在于用于甲烷

高效分离的吸附剂模块的空隙率小于50%的吸附剂模块。

11. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括PSA过程。

12. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括快速循环的PSA过程。

13. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括VSA过程。

14. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括VPSA过程。

15. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括快速循环的VSA过程。

16. 根据权利要求1所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述甲烷的吸附分离过程包括快速循环的VPSA过程。

17. 根据权利要求3所述的一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其特征在於所述含有大量 N_2 与少量 CO_2 和水蒸气的低浓甲烷气,通过上述规整结构混合吸附床后,氮气有效脱除。

一种用于甲烷高效脱氮的吸附剂模块

技术领域

[0001] 本发明属于化学材料合成与混合气吸附分离工程技术领域,具体涉及一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块。

背景技术

[0002] 天然气作为世界公认的最清洁的化石能源,在各国的能源消费结构中扮演着越来越重要的角色。国家能源战略提出到2020年,我国天然气用量要占能源消费的12%以上,增加到4000亿立方米。目前天然气在我国能源消费比例不足6%,与12%的目标相距甚远。我国非常规天然气储量巨大,开发煤层气、页岩气、沼气等非常规天然气的高效利用技术,将对我国天然气资源供应起到重要的缓解作用,复合我国洁净能源发展战略,所以也成为能源企业所关注的焦点和重要努力方向。

[0003] 当前油田气、生物沼气、煤层气、垃圾掩埋气以及其他来源的低品质甲烷气的提纯方法主要有溶液吸收法、物理吸附法、膜分离法和深冷分离法。相对与其他技术而言,吸附分离法因其能耗低、工艺简单、产品纯度高、自动化程度高,成为非常规天然气脱碳和脱氮的最佳工艺选择。煤层气、天然气、油田气、生物沼气以及其他来源的低品质甲烷气中的主要组成是甲烷、氮气、二氧化碳与水,尤其是 CH_4 - N_2 之间的分离是当前吸附分离提纯天然气的难点。

[0004] 早在上个世纪,美国UOP公司与Nitrotec公司就分别获得了五床与三床变压吸附净化含氮天然气的专利,小试能把含70%的天然气提纯到95%,其回收率介于70-85%。近期BASF公司对CTS、ETS-4改性后用于 CH_4 - N_2 与 CH_4 - CO_2 分离, CH_4 - CO_2 分离比较成功,但是用Sr交换后的ETS-4造成 N_2 扩散速率和平衡吸附量都有较大下降;2009年日本Osaka煤气公司在辽宁阜新进行了30%煤层气提纯至50%的真空变压吸附过程工业试验。我国西南化工研究院开发的变压吸附煤层气提纯专利技术也已经有二十年的历史,并进行了工业试验。此外,我国其他一些研究单位,也拥有很多相关专利技术,如天津大学,重庆大学等。

[0005] 针对 CH_4 吸附分离的吸附剂研究包括:分子筛、活性炭以及新型的金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)。众多的科研院所与公司研究发现,活性炭、碳分子筛、沸石分子筛为主的传统吸附剂在天然气PSA脱碳、脱氮工艺中已经不能满足生产生活的需要。近年来一种新型的多孔吸附材料—金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)以其超高比表面,孔径可调,结构多样化等优点在天然气的净化领域的应用研究受到广泛关注。近几年研究发现,MOFs材料在天然气脱氮方面优势比较明显,如2012年, J Möllmer首次证明MOFs材料Al-BDC (A100, BASF) 与 $[\text{Cu}(\text{Me}-4\text{py}-\text{trz}-\text{ia})]$ 的 CH_4 - N_2 平衡吸附分离因子可以达到4.4与5;2013年, JF Yang等还证明 $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]$ 框架材料在195K时 CH_4 - N_2 吸附分离选择性高达42。很显然,上述用于天然气提质的吸附剂各有特点,如何发挥这些吸附剂的特长,并组装廉价、高吸附容量和高选择性的吸附床,是解决低浓甲烷气的高效分离难题的重要环节。本发明的目的在于开发一种新型吸附剂模块,在综合上述吸附剂吸附优势性能的基础上,提高气体在吸附剂上的扩散速率,使其应用于天然气净化过程,

为天然气脱碳与脱氮技术难题的解决提供新的途径。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对当前甲烷提纯与净化过程存在的问题,尤其是低品质甲烷气的提纯问题,提供了一类性能优良的能够用于甲烷提纯与净化的规整结构吸附剂模块,该类材料的制备工艺简单,效率高,原料易得,能够用于主要组成含有甲烷、氮气、二氧化碳与水的煤层气、天然气、油田气、生物沼气以及其他来源的低品质甲烷气的提纯与净化过程。

[0007] 一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,该吸附剂模块由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,所述规整结构吸附剂模块为水力当量直径大于10mm、长度大于30mm、内扩散距离小于0.3mm的形状规整的吸附剂;

[0008] 所述规整结构吸附剂模块由多种吸附剂组装而成,按照原料气流向依次叠加,其顺序为:脱水吸附剂,CO₂吸附剂,甲烷吸附剂;

[0009] 其中脱水吸附剂体积占组合型吸附剂总体积的份数15-40%,CO₂吸附剂体积占组合型吸附剂总体积的份数5-30%、甲烷吸附剂占组合型吸附剂总体积的份数30-80%。

[0010] 所述吸附剂模块用于甲烷的吸附分离,基于平衡吸附分离原理可以实现低浓甲烷气的提纯净化为高浓或高纯甲烷气。

[0011] 所述低浓甲烷气为含甲烷小于90%(摩尔数)的混合气,杂质主要含有大量N₂与少量CO₂和水蒸气的混合气源。

[0012] 所述低浓甲烷气为为甲烷摩尔浓度介于10%-75%,尤其是甲烷摩尔浓度介于15-50%的气体。

[0013] 所述低浓甲烷气为二氧化碳摩尔浓度介于0-15%,尤其是二氧化碳摩尔浓度低于10%的甲烷混合气体,二氧化碳浓度过高的气体推荐采用吸收法脱除。

[0014] 所述低浓甲烷气为水蒸气的摩尔浓度介于0-15%混合气源,尤其是水含量摩尔浓度小于5%的甲烷混合气。

[0015] 所述规整结构吸附剂为水力当量直径大于30mm,长度大于50mm的形状规整的吸附剂材料;内扩散距离小于0.15mm。

[0016] 所述规整结构吸附剂形状包括:蜂窝状、夹层状、纤维织物状或泡沫状结构。

[0017] 所述组合型吸附剂模块包含(1)脱水吸附剂为活性氧化铝、硅胶或金属有机框架材料中的一种或其组合;(2)CO₂吸附剂为CO₂-CH₄分离因子大于8的金属有机框架材料;(3)甲烷吸附剂为CH₄-N₂分离因子大于5的金属有机框架材料。

[0018] 所述规整结构吸附剂按照原料气流向依次叠加,其顺序为:活性氧化铝或硅胶规整结构脱水吸附剂,规整结构金属有机框架CO₂-CH₄分离吸附剂与规整结构金属有机框架CH₄-N₂分离吸附剂,在叠加方向的上、下两个端面进行固定,并形成低浓甲烷提纯与分离吸附剂模块。

[0019] 所述金属有机骨架材料为Cu^{II}、Al^{III}、Mg^{II}、Mn^{II}、Fe^{III}、Ni^{II}、Co^{II}、Zn^{II}中的一种或几种金属离子组合,与有机配体通过配位络合作用而自组装形成的具有超分子多孔网络结构的化合物。

[0020] 所述有机配体具有至少一个独立的选自氧、硫、氮的原子,且所述有机配体通过他们可配位络合于所述金属离子。所述有机配体包括有机羧酸类化合物、有机磺酸类化合物、

咪唑类化合物、吡啶类化合物、胺类化合物及其衍生物中的任意一种或任意几种的混合。

[0021] 所述有机配体选自于丁二酸、富马酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,4-苯二甲酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸、1,3-苯二甲酸、1,4-萘二酸、2,6-萘二酸、异烟酸、3-吡啶甲酸、3,4-吡啶二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二磺酸钠、3-吡啶磺酸、4,5-二羟基-1,3-二苯磺酸、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、2-硝基咪唑、苯并咪唑、4,4'-联吡啶、乙二胺、三乙烯二胺一种或多种。

[0022] 优先选自富马酸、1,3,5-苯三甲酸、1,4-苯二甲酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸、1,3-苯二甲酸、异烟酸、咪唑、2-甲基咪唑、4,4'-联吡啶、三乙烯二胺。特别优先选自于1,3,5-苯三甲酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸、异烟酸、咪唑、2-甲基咪唑、4,4'-联吡啶、三乙烯二胺。

[0023] 用于甲烷高效分离的吸附剂模块的空隙率小于60%，优选小于50%的吸附剂模块。

[0024] 所述甲烷的吸附分离过程包括PSA、VSA、VPSA、快速循环的PSA、快速循环的VSA与快速循环的VPSA过程。

[0025] 所述含有大量 N_2 与少量 CO_2 和水蒸气的低浓甲烷气，通过上述规整结构混合吸附床后，氮气可以有效脱除。

[0026] 本发明用于甲烷高效分离的吸附剂模块由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块，用于甲烷的吸附分离，基于平衡吸附分离原理可以实现低浓甲烷气提纯净化为高浓或高纯甲烷气。所谓平衡吸附分离原理是基于不同气体组分在吸附剂上热力学平衡吸附量的不同而发生分离，并不要求每个吸附过程都必须完全实现吸附平衡。平衡吸附分离过程特别适用于低浓甲烷且含有大量氮气的混合气体分离，这样可以大大减小床层吸附量与吸附床体积。

[0027] 本发明所述的吸附剂模块适用于含甲烷10-90%（摩尔数），特别推荐浓度低于75%的甲烷提纯，更优先推荐甲烷浓度低于50%的混合气提纯过程。本发明建议发明所述吸附剂模块用于甲烷浓度大于10%的气源，优先推荐大于15%的甲烷混合气。

[0028] 本发明所述低浓甲烷气为杂质主要含有大量 N_2 与少量 CO_2 和水蒸气的混合气源。其中水含量摩尔浓度小于5%， CO_2 摩尔浓度小于10%。

[0029] 本发明所述的低浓甲烷气为甲烷摩尔浓度介于5%-90%的混合气，所述的混合气源特征是指不需要采用其他净化方式，可以直接进入吸附剂模块的气体特征。

[0030] 本发明所述规整结构吸附剂为水力当量直径大于10mm、长度大于30mm、内扩散距离小于0.3mm的形状规整的吸附剂。规整结构材料与颗粒床最大的区别之一就是几何尺寸大，通常工业吸附床颗粒吸附剂的直径小于5mm。本发明所述规整结构吸附剂尺寸，因为涉及的吸附装置处理能力变化大，所以有针对微小型系统的 $\phi 10 \times 30\text{mm}$ 的规整结构，还有针对大型系统的 $\phi 3000 \times 1000\text{mm}$ 的大型模块，即规整结构吸附剂尺寸可以根据系统大小进行调整。

[0031] 本发明所述规整结构原料气从吸附剂表面扩散到内部的距离小于300微米，优先推荐小于150微米，特别推荐扩散距离小于50微米。规整结构吸附剂最大的优势就是减小内扩散距离，可以大幅减小吸附平衡时间，从而提高吸附剂利用效率，最终大幅减小床层体积。

[0032] 本发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,其形状包括蜂窝状、夹层状、纤维织物状与泡沫状结构。这些不同形状的规整结构均可以作为吸附剂模块,本领域技术人员可以根据需求自由选择,推荐选择标准为在床层阻力降允许的情况下尽可能的减小床层死体积,不仅可以提高产品气的浓度,也可以提高单位体积模块的分离效率。

[0033] 本发明所述规整结构吸附剂为组合型吸附剂模块,该模块是由多种不同的规整结构吸附剂组装而成,依次将水、CO₂和甲烷吸附,从而可以在保证甲烷产品纯度的状况下显著提高吸附剂的提纯效率。

[0034] 本发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,用于少量水的脱附的吸附材料为活性氧化铝、硅胶或金属有机框架材料中的一种或其组合,本发明优先推荐使用活性氧化铝或金属有机框架材料,其中金属有机框架材料只需要具备优异的吸脱水能力即可;CO₂脱除材料为CO₂-CH₄分离因子大于8的金属有机框架材料,本发明推荐使用热稳定性大于200℃,比表面积大于250m²/g的金属有机框架材料;甲烷/氮气吸附分离材料为CH₄-N₂分离因子大于5的金属有机框架材料,本发明推荐使用热稳定性大于200℃,比表面积大于250m²/g的金属有机框架材料。

[0035] 本发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,规整结构吸附剂按照原料气流方向依次叠加,其顺序为:活性氧化铝、硅胶或金属有机框架规整结构脱水吸附剂,规整结构金属有机框架CO₂-CH₄分离吸附剂与规整结构金属有机框架CH₄-N₂分离吸附剂,在叠加方向的上、下两个端面进行固定,并形成低浓甲烷提纯与分离吸附剂模块。吸附剂模块中各吸附材料的使用量,本领域的技术人员可以根据原料气组成、产品浓度与回收率的要求进行调整。

[0036] 本发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,希望空隙率越低越好,但是考虑到床层阻力降影响,推荐吸附剂模块的空隙率小于60%,优选小于50%的吸附剂模块。

[0037] 发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,可以用于PSA、VSA、VPSA、快速循环的PSA、快速循环的VSA与快速循环的VPSA甲烷提纯过程。优先推荐快速循环的PSA、快速循环的VSA与快速循环的VPSA甲烷提纯过程。所述快速循环的吸附分离过程,通常是指变压吸附循环速度可以提高5倍以上,优选10倍以上,更优选100倍以上的变压吸附循环过程。

[0038] 发明所述一种用于甲烷高效分离的吸附剂模块,所述含有大量N₂与少量CO₂和水蒸气的低浓甲烷气,通过上述规整结构混合吸附床后,氮气可以有效脱除。

[0039] 本发明的有益效果是:本发明所涉及的甲烷高效分离的吸附剂模块,最大特征是与吸附剂颗粒相比,大幅缩小内扩散距离,从而可以适用于快速循环的PSA或VPSA过程,可以大大降低吸附塔尺寸;以金属有机框架材料为吸附剂,脱氮效率高,有利于我国推动非常规天然气的开发利用,为满足我国清洁能源需求,解决环境问题提供了技术保障。

附图说明

[0040] 图1是实施例甲烷高效分离的吸附剂模块示意图,其中1吸附塔,2规整结构吸附模块,3脱碳MOFs,4甲烷吸附MOFs,5活性氧化铝。

具体实施方式

[0041] 下面的实施例将对本发明予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0042] 除非另外指出,在本发明说明书和权利要求书中出现的所有数字,均不应该被理解为绝对精确值,该数值在本技术领域内的普通技术人员所理解的、公知技术所允许的误差范围内。在本发明说明书和权利要求书中出现的精确的数值应该被理解为构成本发明的部分实施例。

[0043] 实施例1

[0044] 以低浓煤层气的富集为例,对本发明予以进一步的说明。

[0045] 一种用于甲烷高效分离的由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,如图1所示。该吸附剂模块,主要包含三种类型不同功能的吸附材料,分别为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。组装方式为,沿气流方向,吸附剂的作用依次为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。

[0046] 如图1所示,吸水材料为活性氧化铝,比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[0047] 脱碳MOFs材料为Al-BDC,比表面积大于 $600\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于 $0.5\text{-}2\text{nm}$,甲烷二氧化碳分离因子为14。

[0048] 甲烷吸附MOFs材料为 $[\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6]$,比表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于 $0.4\text{-}6\text{nm}$,甲烷氮气分离因子为6。

[0049] 规整结构吸附剂的内扩散距离 0.15mm ,空隙率为 50% ,整个吸附剂模块为卷式规整结构材料直径 400mm 、长度大于 600mm ,不同功能吸附材料的装填高度分别为:脱水 240mm ,脱碳 60mm ,甲烷吸附 300mm 。

[0050] 该吸附床用于 $\text{CH}_4(15\%)$ 、 $\text{O}_2(15\%)$ 、 $\text{N}_2(62\%)$ 、 $\text{CO}_2(3\%)$ 与 $\text{H}_2\text{O}(5\%)$ 混合气的分离。吸附压 3atm ,脱附压 -0.7atm ,原料气处理能力为 $2\text{Nm}^3/\text{L/h}$,甲烷产物浓度与回收率分别为 37% 、 99% 。

[0051] 实施例2

[0052] 一种用于甲烷高效分离的由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,如图1所示。该吸附剂模块,主要包含三种类型不同功能的吸附材料,分别为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。组装方式为,沿气流方向,吸附剂的作用依次为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。

[0053] 该吸附床用于 $\text{CH}_4(25\%)$ 、 $\text{O}_2(10\%)$ 、 $\text{N}_2(57\%)$ 、 $\text{CO}_2(3\%)$ 与 $\text{H}_2\text{O}(5\%)$ 混合气的分离。

[0054] 如图1所示,吸水材料为活性氧化铝,比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[0055] 脱碳MOFs材料为Cu-BTC,比表面积大于 $900\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于 $0.5\text{-}8\text{nm}$,甲烷二氧化碳分离因子为8。

[0056] 甲烷吸附MOFs材料为 $[\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6]$,比表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于 $0.4\text{-}6\text{nm}$,甲烷氮气分离因子大于6。

[0057] 规整结构吸附剂的内扩散距离 0.15mm ,空隙率为 50% ,整个吸附剂模块为卷式规整结构材料直径 400mm 、长度大于 600mm ,不同功能吸附材料的装填高度分别为:脱水 240mm ,脱碳 60mm ,甲烷吸附 300mm 。

[0058] 吸附压 3atm ,脱附压 -0.7atm ,原料气处理能力为 $2\text{Nm}^3/\text{L/h}$,甲烷产物浓度与回收率分别为 57% 、 99% 。

[0059] 实施例3

[0060] 一种用于甲烷高效分离的由规整结构吸附剂构建的组合型吸附剂模块,如图1所

示。该吸附剂模块,主要包含三种类型不同功能的吸附材料,分别为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。组装方式为,沿气流方向,吸附剂的作用依次为吸水、吸附二氧化碳与甲烷吸附剂。

[0061] 该吸附床用于 CH_4 (53%)、 O_2 (10%)、 N_2 (22%)、 CO_2 (10%)与 H_2O (5%)混合气的分离。

[0062] 如图1所示,吸水材料为活性氧化铝,比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[0063] 脱碳MOFs材料为ZIF-8,比表面积大于 $1400\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于0.5-0.8nm,甲烷二氧化碳分离因子10。

[0064] 甲烷吸附MOFs材料为 $[\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6]$,比表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布介于0.4-6nm,甲烷氮气分离因子6。

[0065] 规整结构吸附剂的内扩散距离0.15mm,空隙率为50%,整个吸附剂模块为卷式规整结构材料直径400mm、长度大于600mm,不同功能吸附材料的装填高度分别为:脱水160mm,脱碳150mm,甲烷吸附290mm。

[0066] 吸附压3atm,脱附压-0.7atm,原料气处理能力为 $2\text{Nm}^3/\text{L}/\text{h}$,甲烷产物浓度与回收率分别为94%,96%。

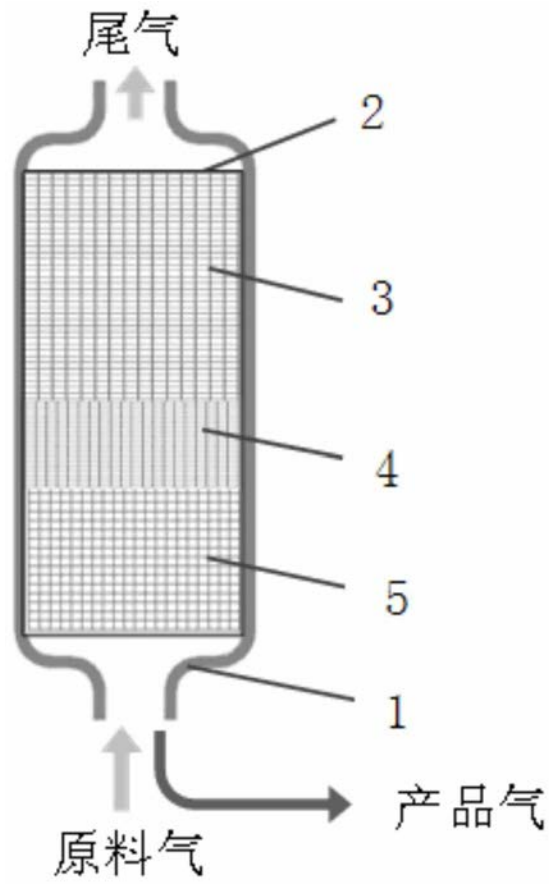


图1