



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106237988 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610819869.8

(22)申请日 2016.09.13

(71)申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72)发明人 杨江峰 刘佳奇 李晋平 王勇

(74)专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100

代理人 朱源

(51) Int. Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

B01D 53/02(2006.01)

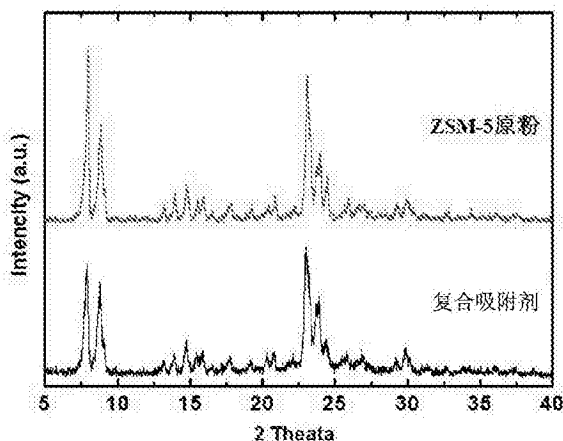
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明涉及纯硅ZSM-5的成型及其应用于低浓度甲烷富集领域,具体是一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法及其应用。纯硅ZSM-5是一种分离氮气/甲烷效果较好的吸附剂,但是在使用传统的粘结剂(氧化铝、二氧化硅等)粘结原粉成型后,硅铝比发生改变,比表面积和吸附量减小,选择性降低和分离效果下降。为此发明人提出了一种以沥青粉、田菁粉作为粘结剂并经过一步碳化-活化法将沥青粉、田菁粉制备成活性炭,从而得到了一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂。使用本发明所述制备方法制备的复合吸附剂解决了纯硅ZSM-5成型后硅铝比改变,分离效果下降的问题。



1. 一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)材料预成型

将质量比为4:10:1:(8~14)的沥青粉、纯硅ZSM-5原粉、田菁粉、 $ZnCl_2$ 加入到分散器中,然后在分散器中以3000r/min的转速分散10分钟,之后加入蒸馏水充分搅拌,挤压成型,在180℃烘箱内烘干24小时;

(2)材料的焙烧

将步骤(1)中所得的材料置于管式炉中,在氮气氛围下焙烧500℃~650℃,焙烧时间为3~5小时;

(3)洗涤

步骤(2)中得到的材料自然冷却至室温,然后用20%的醋酸洗涤一次,再使用蒸馏水洗涤至中性,放入120℃烘箱烘干5小时,得到复合吸附剂。

2. 权利要求1所制备的复合吸附剂在甲烷/氮气分离中的应用。

纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纯硅ZSM-5的成型及其应用于低浓度甲烷富集的领域,具体是一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 对于甲烷/氮气的分离,工业上一般采用变压吸附分离技术,但由于缺乏高选择性的吸附剂,造成分离效率普遍较低。目前对于吸附剂的研究主要集中在沸石分子筛、活性炭和金属有机骨架材料(MOFs)。沸石分子筛是最先用于工业气体吸附和分离的吸附剂,成熟的合成技术、低廉的价格、均一的孔道,使其在气体分离领域展现出明显优势。但同时沸石分子筛的诸多弊端又制约其在吸附领域的进一步发展,如比表面积较小、成型后选择性降低和分离效果下降等。活性炭是国内研究较早的氮气/甲烷吸附剂,其氮气/甲烷分离选择性是目前工业吸附剂中氮气甲烷分离系数较高的吸附剂之一。活性炭具有较高的稳定性,较大的比表面积且易于成型的优点,但其孔道结构复杂,在用于甲烷/氮气分离时,往往需要对其进行孔径调节,而调节孔径的工艺复杂,成本相对较高。金属有机骨架材料(MOFs)比表面积大,选择性高,但其昂贵的价格、较差的水稳定性和热稳定性严重的阻碍了其工业化道路。因此研发高选择性、高比表面积、易于成型且价格低廉的吸附剂是推进低浓煤层气富集甲烷工业化的关键一步。

发明内容

[0003] 纯硅ZSM-5是一种分离氮气/甲烷效果较好的吸附剂,但是在使用传统的粘结剂(氧化铝、二氧化硅等)粘结原粉成型后,硅铝比发生改变,比表面积和吸附量减小,选择性降低和分离效果下降。为此发明人提出了一种以沥青粉、田菁粉作为粘结剂并经过一步碳化-活化法将沥青粉、田菁粉制备成活性炭,从而得到了一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂。使用本发明所述制备方法制备的复合吸附剂解决了纯硅ZSM-5成型后硅铝比改变,分离效果下降的问题。

[0004] 本发明旨在提供一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,其对甲烷/氮气分离有较好的效果。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1)材料预成型

[0007] 将质量比为4:10:1:(8~14)的沥青粉、纯硅ZSM-5原粉、田菁粉、 $ZnCl_2$ 加入到分散器中,然后在分散器中以3000r/min的转速分散10分钟,之后加入蒸馏水充分搅拌,挤压成型,在180℃烘箱内烘干24小时;

[0008] (2)材料的焙烧

[0009] 将步骤(1)中所得的材料置于管式炉中,在氮气氛围下焙烧500℃~650℃,焙烧时间为3~5小时;

[0010] (3)洗涤

[0011] 步骤(2)中得到的材料自然冷却至室温,然后用20%的醋酸洗涤一次,再使用蒸馏水洗涤至中性,放入120℃烘箱烘干5小时,得到复合吸附剂。

[0012] 进一步,本发明提供了所制备的复合吸附剂在甲烷/氮气分离中的应用。

[0013] 本发明的有益效果:本发明制备的纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂可以应用于固定床、模拟移动床的甲烷/氮气分离操作。该复合吸附剂具有较高的机械强度,较高的甲烷/氮气的选择性系数,材料融合了活性炭和纯硅ZSM-5两种材料的特性,在保持了纯硅ZSM-5均匀的孔道情况下,比表面积有较大的提高。解决了纯硅ZSM-5成型后硅铝比改变、选择性降低和分离效果下降的问题。

附图说明

[0014] 图1为实施例1制备获得的复合吸附剂的成品示意图。

[0015] 图2为对实施例1所制备的复合吸附剂进行晶体物相分析的XRD图谱与现有文献材料中纯硅ZSM-5分子筛的XRD图谱对比。图中显示两者的XRD衍射峰的主要峰位置完全吻合,说明本发明制备获得的复合吸附剂中纯硅ZSM-5并未被破坏。

[0016] 图3为实施例1制备获得的复合吸附剂与对比例1(纯硅ZSM-5原粉)、对比例2(氧化铝粘结纯硅ZSM-5)的77K氮吸附曲线对比图。图中实心线表示脱附曲线,空心线表示吸附曲线。

[0017] 图4为实施例1制备获得的复合吸附剂的DFT孔径分布图。

[0018] 图5为实施例1制备获得的复合吸附剂的Horvath-Kawazoe孔径分布图。

[0019] 图6为实施例1与对比例1、对比例2的甲烷/氮气等温吸附曲线。图中:1表示对比例1对CH₄的吸附曲线,2表示实施例1对CH₄的吸附曲线,3表示对比例2对CH₄的吸附曲线,4表示对比例1对N₂的吸附曲线,5表示实施例1对N₂的吸附曲线,6表示对比例2对N₂的吸附曲线。由图可知1bar下实施例1、对比例1、对比例2的甲烷/氮气吸附比分别为3.1、3.2、3.1;甲烷吸附量分别为13.86cm³/g、14.34cm³/g、10.74cm³/g。该方法制备的复合吸附剂的甲烷吸附量较采用氧化铝粘结纯硅ZSM-5(成型纯硅ZSM-5)有较大提升。

具体实施方式

[0020] 为了对本发明进行详细的阐述,下面结合具体实验过程来对本发明所述合成方法进行说明。

[0021] 实施例一

[0022] 一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,其步骤为:

[0023] (1)材料预成型

[0024] 称取质量分别为0.2g、0.5g、0.05g、0.4g的沥青粉、纯硅ZSM-5原粉、田菁粉、ZnCl₂,加入到分散器中,然后在分散器中以3000r/min的转速分散10分钟。之后加入适量的蒸馏水充分搅拌,挤压成型。在180℃烘箱烘干24小时。

[0025] (2)材料的焙烧

[0026] 将步骤(1)中所得的材料置于管式炉中,在氮气氛围下焙烧,温度为500℃,焙烧5小时。

[0027] (3)洗涤

[0028] 步骤(2)中所得材料冷却至室温,使用20%的醋酸洗涤一次,去除灰分和杂质,再使用蒸馏水洗涤至中性,放入120℃烘箱,烘干5小时,得到复合吸附剂。

[0029] 实施例二

[0030] 一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,其步骤为:

[0031] (1)材料预成型

[0032] 称取质量分别为0.2g、0.5g、0.05g、0.5g的沥青粉、纯硅ZSM-5原粉、田菁粉、ZnCl₂,加入到分散器中,然后在分散器中以3000r/min的转速分散10分钟。之后加入适量的蒸馏水充分搅拌,挤压成型。在180℃烘箱烘干24小时。

[0033] (2)材料的焙烧

[0034] 将步骤(1)中所得的材料置于管式炉中,在氮气氛围下焙烧,温度为600℃,焙烧4小时。

[0035] (3)洗涤

[0036] 步骤(2)中所得材料冷却至室温,使用20%的醋酸洗涤一次,去除灰分和杂质,再使用蒸馏水洗涤至中性,放入120℃烘箱,烘干5小时,得到复合吸附剂。

[0037] 实施例三

[0038] 一种纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的制备方法,其步骤为:

[0039] (1)材料预成型

[0040] 称取质量分别为0.2g、0.5g、0.05g、0.7g的沥青粉、纯硅ZSM-5原粉、田菁粉、ZnCl₂,加入到分散器中,然后在分散器中以3000r/min的转速分散10分钟。之后加入适量的蒸馏水充分搅拌,挤压成型。在180℃烘箱烘干24小时。

[0041] (2)材料的焙烧

[0042] 将(1)中所得的材料置于管式炉中,在氮气氛围下焙烧,温度为650℃,焙烧3小时。

[0043] (3)洗涤

[0044] 步骤(2)中所得材料冷却至室温,使用20%的醋酸洗涤一次,去除灰分和杂质,再使用蒸馏水洗涤至中性,放入120℃烘箱,烘干5小时,得到复合吸附剂。

[0045] 实验1

[0046] 取实施例1至3以及对比例1(纯硅ZSM-5原粉)做碳氢氮元素分析,结果如表1所示。

[0047] 表1实施例和对比例碳氢氮元素分析

[0048]

名称	N含量[%]	C含量[%]	H含量[%]
对比例1	0.26	0.66	0.74
实施例1	0.5	23.12	1.82
实施例2	0.5	22.78	1.31
实施例3	0.53	23.59	1.44

[0049] 由表1可知制备的成型纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂相比纯硅ZSM-5原粉,其碳元素的含量有较大的提升,这是由于复合吸附剂中含有活性炭导致的。

[0050] 实验2

[0051] 取实施例1至3以及对比例1(纯硅ZSM-5原粉)、对比例2(氧化铝粘结纯硅ZSM-5)做

比表面积测试,其实验结果如表2所示。

[0052] 表2实施例和对比例BET比表面积

[0053]

名称	BET比表面积(m ² /g)
实施例1	327.9354
实施例2	402.9830
实施例3	394.3332
对比例1	316.0560
对比例2	265.3233

[0054] 由表2知使用该方法制备的成型纯硅ZSM-5/活性炭复合吸附剂的比表面积相对于纯硅ZSM-5原粉有明显的提升,最高可提升27.5%,相对于对比例2提升了51.9%。

[0055] 实验3

[0056] 取实施例1以及对比例1、对比例2做硅铝比测试,其实验结果如表3所示。

[0057] 表3实施例和对比例硅铝比

[0058]

名称	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
实施例1	413.1	208.8
对比例1	413.1	208.8
对比例2	3.4	1.7

[0059]

[0060] 结果表明,复合吸附剂的硅铝比相较ZSM-5原粉没有降低,而采用氧化铝粘结的ZSM-5的硅铝比有大幅度降低。

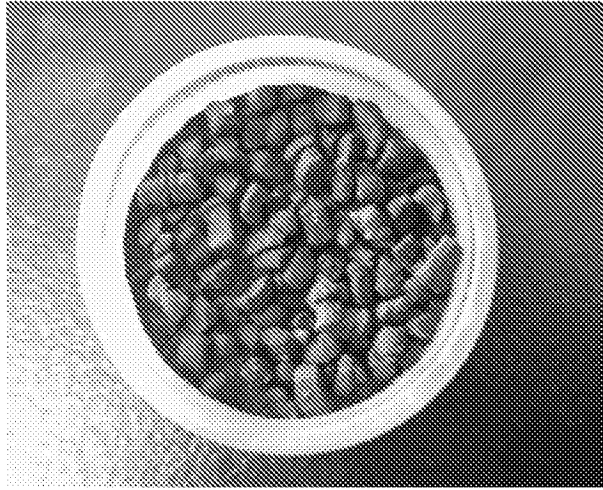


图1

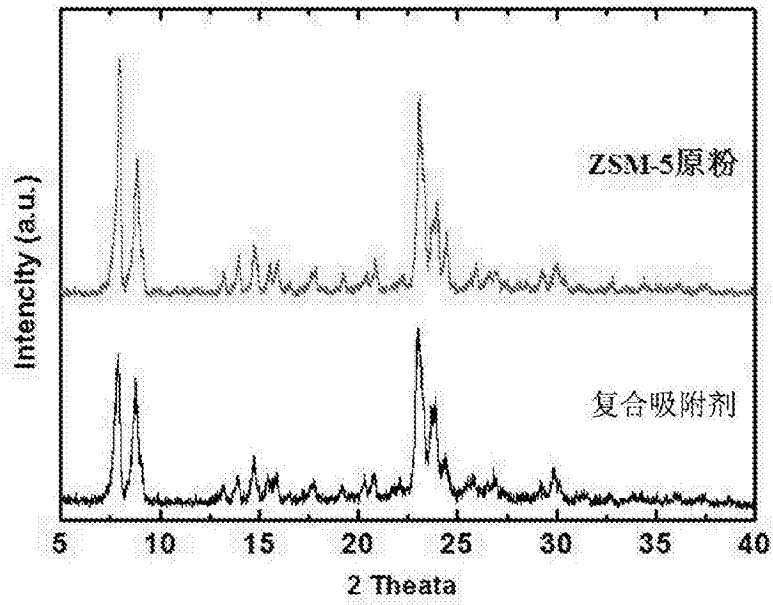


图2

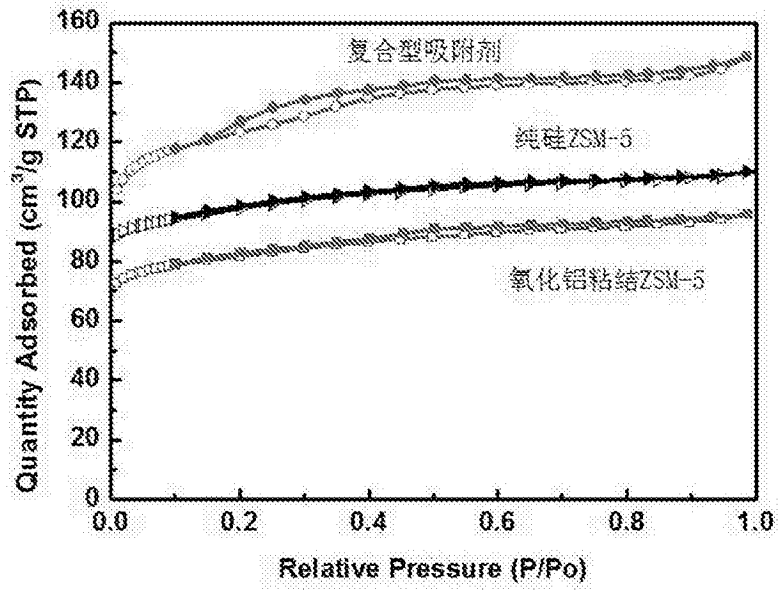


图3

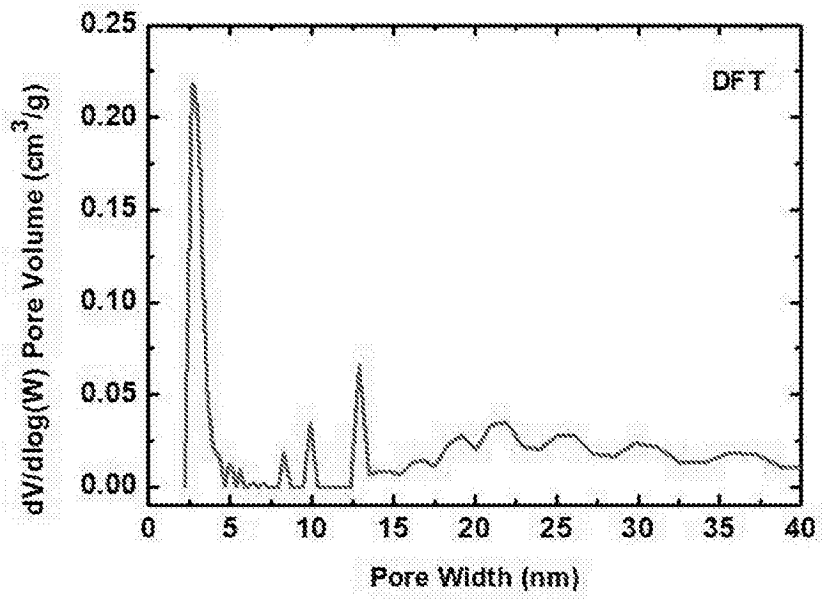


图4

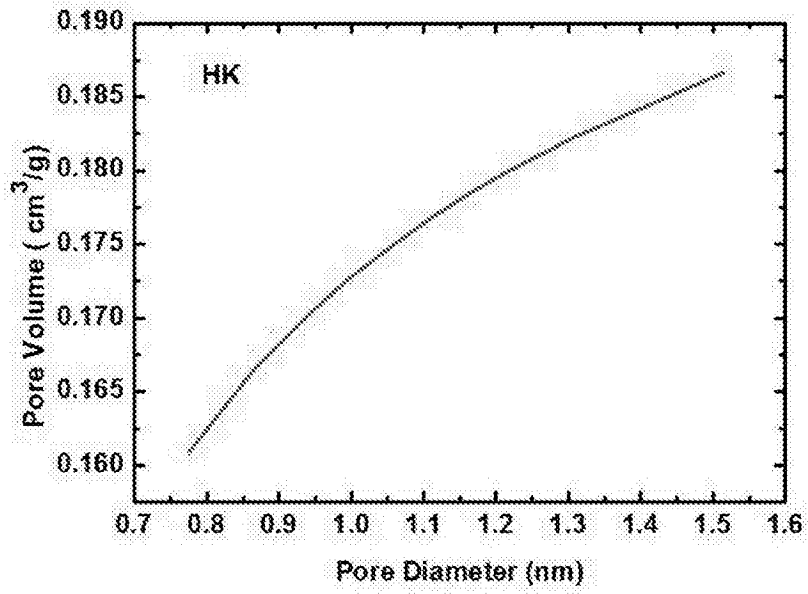


图5

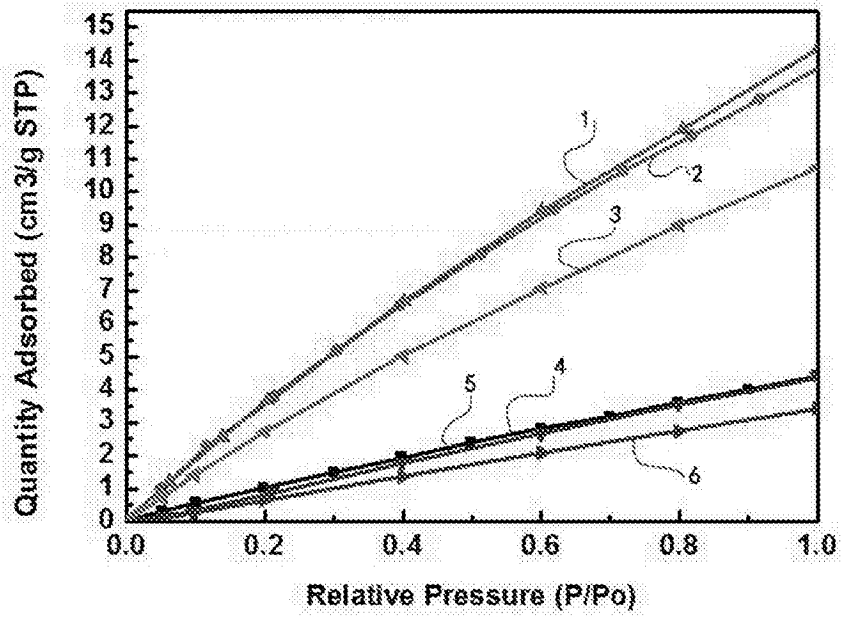


图6