

变压吸附分离 CH_4/N_2 用沸石分子筛的研究进展

杨志远,王德超,刘娇萍

(西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054)

摘要:为了实现低浓度煤层气中 CH_4/N_2 高效、经济的变压吸附分离,对变压吸附分离 CH_4/N_2 用沸石分子筛进行了分类,主要包括:A型和X型、离子交换型、钛硅分子筛及其他类型。总结了国内外学者利用沸石分子筛在变压吸附分离 CH_4/N_2 中实验及研究工作,认为研究重点应放在提高沸石分子筛的吸附量及稳定性方面,同时展望了沸石分子筛在变压吸附分离煤层气 CH_4/N_2 的应用前景。

关键词:沸石分子筛; CH_4/N_2 分离;变压吸附;煤层气

中图分类号:TD849;P618.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)06-0109-05

Research progress of CH_4/N_2 separation by pressure swing adsorption on zeolites molecular sieve

YANG Zhiyuan, WANG Dechao, LIU Jiaoping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to separate CH_4/N_2 effectively and economically by pressure swing adsorption (PSA) in low concentration of coalbed gas, Zeolites molecular sieves used in separation of CH_4/N_2 by PSA were classified in this paper, including A and X type, ion-exchange type, titanium silicate molecular sieves and other types. Experiment and research work at home and abroad were summarized. The focus of the next step research which was to improve the adsorption capacity and stability of zeolites molecular sieves was put forward. The promising application of zeolites molecular sieves in the separation of CH_4/N_2 by PSA was also forecasted.

Key words: zeolites molecular sieve; CH_4/N_2 separation; pressure swing adsorption (PSA); coalbed gas

0 引 言

煤层气是一种非常规的、容易勘探和开采的天然气资源,煤层不仅是生气源岩,还是储气岩,所以煤层气属于典型的自生自储式的非常规气藏。我国拥有丰富的煤层气资源,根据新一轮的资源评价,我国埋深浅于 2000 m 以内的煤层气资源总量约为 36.81 万亿 m^3 ,居世界第三位,仅次于俄罗斯、加拿大,且在数量上与我国陆上常规天然气的资源储量相当^[1],如能高效开发利用,可作为天然气资源的有限补充。我国煤层气的开发尚属起步阶段,地址复杂,直接开采难度较大,一般遵循的开采机制为通

过采煤巷道来排放煤层中释放的煤层气,随之形成了具有中国自身特色的低浓度煤层气(抽放煤层气)^[2]。低浓度煤层气(甲烷的体积分数一般小于 30%)若直接排放到大气中,不仅造成资源浪费,而且对环境造成巨大破坏,同体积的 CH_4 引起的温室效应是 CO_2 的 21 倍,对臭氧的破坏能力是 CO_2 的 7 倍^[3]。因此在缺乏清洁高效能源的国际大背景下,对低浓度煤层气中甲烷的提浓富集并高效利用,具有经济、环境双重效益。

在目前的分离技术中,变压吸附分离技术优势明显,一般无需外加热或制冷源,在室温和低压(0.1~3 MPa)下均可操作;设备简单,可以单级运

收稿日期:2015-06-03;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.026

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX05037-003)

作者简介:杨志远(1968—),男,江西临川人,教授,博士,从事变压吸附提浓低浓度煤层气及煤炭清洁利用的科研工作。E-mail: zhiyuanyang@126.com

引用格式:杨志远,王德超,刘娇萍. 变压吸附分离 CH_4/N_2 用沸石分子筛的研究进展[J]. 洁净煤技术,2015,21(6):109-113.

YANG Zhiyuan, WANG Dechao, LIU Jiaoping. Research progress of CH_4/N_2 separation by pressure swing adsorption on zeolites molecular sieve [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 109-113.

行;同时原料气中的水分等也不需要预处理;装置操作的弹性大,自动化程度高,操作费用较低^[4]。实现煤层气的分离需要解决的关键问题是 CH₄/N₂ 的分离,由于两者在物化性质方面十分接近,较难分离,因此高效分离 CH₄/N₂ 的吸附剂成为制约变压吸附技术应用的瓶颈。传统的变压吸附材料主要有活性炭类、炭分子筛类、沸石分子筛。但是活性炭和炭分子筛的前驱体一般为不均一的原料,例如煤炭和木炭等,因此从纯工艺角度达到孔结构均一的效果比较困难,而且其本身带有的各种基团给表面修饰也增加了一定的难度^[5],由于沸石分子筛可以进行离子交换及改性,在变压吸附分离 CH₄/N₂ 方面显示出极大地应用潜力。

1 变压吸附分离 CH₄/N₂ 沸石分子筛分类

沸石分子筛是由碱性硅铝酸盐或碱土金属元素组成的结晶体,是一种具有有序而均匀孔道结构的多孔无机材料,基本结构是硅氧四面体和铝氧四面体,分子式: $M_{x/n}[(AlO_2)(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ (其中 x 和 y 均为整数,且 y/x 大于等于 1, n 为阳离子 M 的价态, z 表示每个晶胞水分子的数目)。沸石分子筛具有孔道规整均一,比表面积、孔体积较大及吸附容量较高等优点,使其在分离工业应用效果显著。沸石分子筛的吸附分离主要依据两方面的性能对不同组分进行选择吸附,一是择型吸附:只有当分子的直径小于分子筛的孔径时,该分子才能自由扩散至分子筛的孔腔之中,体型较大的分子则会被阻挡在晶穴之外;二是择性吸附:直径小的吸附质分子都可以进入孔道,但由于吸附质分子的极性、不饱和度、极化率等存在一定差异,表现为与分子筛作用强度及扩散速度的不同,极性越强越易极化,同时越易被吸附^[5]。因为沸石分子筛本身是一种极性物质,由阳离子和带负电荷的硅铝氧骨架构成的,因此其表面具有很大的色散力和静电力,通过静电诱导可使分子极化^[6]。

沸石分子筛是国内外较早用于 CH₄/N₂ 分离的吸附剂。最早将沸石分子筛作为吸附剂应用于分离 CH₄/N₂ 可以追溯到 1958 年^[7]。Mark 等^[8]首次报道了天然斜发沸石作为吸附剂在 PSA 过程中 CH₄/N₂ 的分离,其后国内外研究学者进行了大量研究,目前已取得了较好的分离效果。常见用于变压吸附分离 CH₄/N₂ 的有 A 型和 X 型、离子交换型、钛硅分子筛、其他类型。

1.1 A 型和 X 型

A 型沸石分子筛的常用化学分子式通常采用 $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ 表示,包括 3A、4A 与 5A 型分子筛等。用于变压吸附分离 CH₄/N₂ 研究较多的为 4A 型(即 NaA 分子筛),八元环上分布的 Na⁺ 偏向于一边,挡住了八元环的一部分,有效孔径为 0.4 nm,与 CH₄ 和 N₂ 的动力学直径相近,表现为动力学分离效应。X 型沸石是具有立方结构的八面沸石。硅铝比高的 X 型沸石具有较好的热稳定性,常被用作催化剂,硅铝比低的 X 型沸石则因其具有较多的骨架负电荷,而常被用作离子交换剂和吸附剂。典型的 X 型沸石骨架硅铝比为 1.25,与 A 型相比孔容和孔直径更大,但其骨架负电荷较硅铝比为 1 的 A 型沸石少。若将 X 型的骨架硅铝比从 1.25 降为接近 1 时,这种结构仍然不违反 Lowenstein 规则,具有与 4A 型沸石相近的结构。

Habgood 于 1958 年利用变压吸附技术,使用 4A 型分子筛系列,将甲烷提浓到 90% 以上,但是受限于低温环境。Mohr 等^[9]使用同位素置换技术对不同温度下,CH₄ 和 N₂ 在 4A 沸石上纯组分与混合组分的吸附热力学及动力学进行了研究,指出随着气体压力的增加 CH₄ 相对于 N₂ 的选择性提高。Haq 等^[10]研究了 N₂ 和 CH₄ 等气体在 4A 型分子筛上的吸附扩散,认为 4A 型沸石分子筛用在变压吸附分离 N₂ 和 CH₄ 混合物的过程中有一定的潜力,二者的活化能没有差异,整个温度范围内扩散系数比 D_{N_2}/D_{CH_4} 都在 9~18,有可能实现变压吸附分离,但动力学与平衡效应作用相反,即 N₂ 扩散较快而吸附弱于 CH₄,故分离的有效性有所降低。Dong 等^[11]采取将活性炭、沸石 13X 和炭分子筛 3 种吸附剂均填充在同一吸附柱内的实验方法,对于含量分别超过 12% (余量为 N₂) CO₂ 和 CH₄ 的 3 组分气体经变压吸附分离后,在旁路得到的 CH₄ 产品纯度高于 60%。孔祥明等^[12]认为沸石 13X-APG 对 CO₂ 气体吸附容量较大,100 kPa、293 K 条件下吸附 CO₂ 容量达到 5 mol/kg,但是该材料对 CH₄ 和 N₂ 的吸附容量很小,分别为 0.7 mol/kg 和 0.4 mol/kg,相差不大,沸石 13X-APG 对于 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 分离体系具有较好的吸附分离性能,但是对 CH₄/N₂ 体系的分离效率偏低。

A 型和 X 型沸石分子筛属于传统的沸石分子筛吸附剂,对于 CH₄/N₂ 的分离效果不佳,采用各种方法改性分子筛、调变分子筛内部孔径大小及孔容

或改变孔道极性,可达到对目标气体分子分离和富集的目的。首次将天然斜发沸石应用于变压吸附分离 CH₄/N₂ 后,国内外许多研究者在实验中分别采用钙、镁等离子交换沸石,发现交换型沸石分子筛的极性选择有所升高,对 N₂ 有选择性,更加适合作为 CH₄/N₂ 分离的吸附剂^[13]。现在研究的热点从传统的沸石转移到经过离子交换型沸石分子筛上。

1.2 离子交换型

离子交换型沸石分子筛可改变气体的吸附动力学或平衡从而影响气体的分离,然而调整结构是否成功很大程度取决于沸石分子筛结构及气体吸附扩散性质。沸石经各种离子交换后,其 CH₄/N₂ 平衡分离选择性存在较大变化,故对沸石改性以用于 CH₄/N₂ 分离有很大的潜力^[14]。其中包括单一价态阳离子在 A 和 X 型分子筛上交换得到的各种单一交换离子型的分子筛,也包括经过不同比例混合离子得到的交换型沸石分子筛。Kouvelos 等^[15]研究了离子交换改性的斜发沸石对 CH₄/N₂ 混合气体的分离性能,指出经过离子交换改性的斜发沸石,不仅对氮气的选择性很高,且分离性能较好,此外天然的斜发沸石应用动力学分离的原理,在浓缩净化天然气方面有广阔的应用前景。

Aguilar-Armenta 等^[16]通过研究经过不同离子交换后的天然斜发沸石对 CO₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 吸附动力学指出,经过 Ca²⁺、K⁺ 及未经过离子交换的沸石对 N₂ 的吸附优于 CH₄,对 N₂ 的吸附顺序符合以下:Ca-Cp>K-Cp>Cp>Na-Cp,得出经过钾离子和钙离子交换的斜发沸石对于 CH₄/N₂ 具有最有效的分离。Jayaramana 等^[17]研究经过 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺ 和 H⁺ 交换的斜发沸石对于 CH₄/N₂ 的分离,指出纯化的和经过镁离子交换过的斜发沸石显示出分离潜力。在 101.352 kPa,22 °C 时,对于 CH₄ 和 N₂ 的吸附量分别为 0.4 和 0.8 mmol/g。后来又研究了通过合成经过部分离子 Na⁺、Mg²⁺、Li⁺、Sr²⁺ 和 Ce³⁺ 等交换的斜发沸石,指出经过部分 Ce³⁺ 交换的沸石随着 Ce²⁺ 离子浓度的升高,表现出 CH₄/N₂ 平衡选择性具有相反的效果,而经过混合离子 Na⁺/Li⁺ 交换的沸石随着 Li⁺ 浓度的降低表现出相反的平衡选择性效果^[18]。Marrk 等^[8]通过混合离子(56% Na⁺,21% K⁺,14% Ca²⁺,9% Mg²⁺)交换得到的 PUR 沸石分子筛研究了对 CH₄/N₂ 的平衡选择性,指出大约 60% 的 N₂ 进入了扩散孔道,而 95% 的 CH₄ 进入了慢扩散组分中,这种短暂的分子筛效应可能由于 Mg²⁺ 和

Ca²⁺ 有效的堵塞了 A 孔腔,因而对 N₂ 扩散阻碍较小。Sethia 等^[19]研究了 CH₄ 和 N₂ 在 Ce³⁺ 交换的 X 型沸石上的吸附动力学及平衡,两者的吸附量取决于 Ce³⁺ 在孔道里的含量和位置,调节合理的离子交换比例可改变 CH₄/N₂ 相对吸附量的多少。吴彩丽^[20]通过研究 Na⁺、Ca²⁺ 交换过的斜发沸石对 CH₄/N₂ 吸附影响,2 种物质在最优的合成条件下对 N₂ 和 CH₄ 的吸附量之比分别为 4.37、2.36,另外得到的 Mg-斜发沸石、Li-斜发沸石、K-斜发沸石、Sr-斜发沸石以及 NH₄-斜发沸石(80 °C 交换 3 次,每次 8 h),都是甲烷选择性的,且对氮气和甲烷吸附量之比都不大。杨江峰^[5]通过水热合成和离子交换得到了具有直径级小孔 CHA 和 KFI 系列分子筛,同时采用单组份吸附曲线来计算出 CH₄/N₂ 的选择分离性,得到经 K⁺ 交换的分子筛对 CH₄ 吸附较强,分离选择性达到 14.5,而 Na⁺ 和 Li⁺ 次之。但是由于 K⁺ 堵孔较严重,吸附量和比表面积有所下降。其后又合成了具有微孔结构,主孔道分别为 8-10-12 元环的高硅分子筛 DDR, Sili-calite-1 和 Beta,利用单组份气体吸附曲线计算了对 CH₄/N₂ 的分离系数,得出 10 元孔道的 Sili-calite-1 具有较高的分离系数,288 K 时为 10.70,均高于合成的 5A 分子筛和 MOFs 材料,源于其最适合 CH₄ 孔径和最高的微孔面积比率。

经过离子交换的沸石分子筛在微孔结构和极化率上有了很大的调整,合成过程中的预处理,离子交换条件及后处理对产品都有影响,过去主要集中在低硅分子筛的研究上。杨江峰^[5]认为,高硅分子筛相对于低硅分子筛有较强的吸附势和吸附位点,并且是憎水性的,避免了水分存在对结构的影响,在吸附分离 CH₄/N₂ 方面具有一定潜力,有待进一步开发。

1.3 钛硅分子筛

以上对沸石分子筛改善气体的吸附性能都是通过调变内部孔径大小和孔容以及增大比表面积来实现的,但对 CH₄ 和 N₂ 这 2 种非极性气体分子而言,理想的多孔材料应该具有与两者气体分子的动力学半径相匹配的孔容和孔径的结构。目前很多研究表明,多孔钛硅分子筛(Titanosilicate,ETS-4)与离子交换型沸石相比,在孔结构调变上具有很大潜力^[21-22],钛硅分子筛是由四面体的硅原子与八面体的钛原子构成的混合氧化物,其中 ETS-4 是这类微孔物质的典型代表。1967 年,Young 等报道了分子

门效应,即 ETS-4 分子筛通过升温脱水来控制孔径尺寸,认为此种物质可以实现低浓煤层气中 CH_4/N_2 具有相近分子直径气体的分离,从此开发了新的应用领域。Kuznicki 等^[23]认为合成的钛硅分子筛具有“分子门效应”,这种效应能够定向调整吸附材料的性质,从而用于具有相似孔径气体混合组分的分离(如 CH_4/N_2),其合成的 Na-ETS-4 在 25 °C, 133.3 Pa 时的吸附等温线显示对 CH_4 、 N_2 的吸附容量分别为 1 和 7 mL/g。Delgado 等^[24]首次通过微波合成了 Na-ETS-4,经过离子交换得到 Sr-ETS-4,通过模拟 CH_4 和 N_2 在该材料上的解析曲线探究了扩散性质,得出 CH_4 相对于 N_2 在 Sr-ETS-4 上的动力学吸附选择性为 26,远大于以前所报道的值。ETS-4 的结构与沸石分子筛相近,尽管 Na^+ 形式的 ETS-4 热稳定性较差,但是经过 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换过后 ETS-4 热稳定性具有很大改善,因此有大多数研究报道了脱水温度与吸附性能的关系。Majumda 等^[25]研究了合成离子交换型沸石分子筛 Ba-ETS-4 动力学选择性与脱水温度的关系,指出一开始对甲烷的吸附较强,随着脱水温度的升高,孔的收缩降低了吸附势,因此造成了亨利系数的降低,在脱水温度为 400 °C 时,选择性系数达到最大值 205。

ETS-4 可分离气体分子大小相似、尺寸为 0.3 ~ 0.4 nm 的组分,如 CH_4/N_2 ,小分子 N_2 可以通过但大分子 CH_4 被排除,利用变压吸附技术提纯天然气可将 N_2 含量从 18% 下降到 5%, CH_4 提高到 90% 以上,已在 Engelhard 公司商业化。但对于国内的研究对象为低浓度煤层气,目前未见利用吸附材料用于低浓度煤层气分离和富集的的报道,还需要进一步的研究。

1.4 其他类型

硅铝磷酸盐沸石分子筛(SAPO)系列在 PSA 分离 CH_4/N_2 中也有报道。Milton 等^[26]选用多种阳离子如 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ce^{3+} 对 Na-SAPO-34 进行离子交换改性,研究在不同温度(273 ~ 348 K)和压力(<101.325 kPa)下,价态不同的金属离子对 CH_4 和 N_2 两种气体的吸附性能,结果表明,对于二价阳离子改性的分子筛, CH_4 和 N_2 的吸附量随阳离子半径的增加而增加。由于孔口部分堵塞,三价阳离子改性的分子筛对 CH_4 和 N_2 的吸附量较低。Martin 等^[27]研究的 SAPO-18 和 SAPO-34 对 CH_4 选择性较强,常压下这 2 种材料对 CH_4 与 N_2

的吸附体积分别为 8.1/2.6 cm^3/g 和 11.4/3.6 cm^3/g ,这种差异预示着 SAPO 分子筛具有对 CH_4/N_2 的分离潜质。

石凤娟^[28]在室温和压力为 12.86 ~ 64.37 kPa 的条件下,实验得出棒状 SBA-15 具有有序介孔结构和较大孔容因而对 CH_4 和 N_2 的变压吸附分离性能最好,其分离因子(CH_4/N_2)高达 6.84。采用离子交换的方法改性 Beta 分子筛制得 M-Beta ($\text{M} = \text{H}^+$ 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{+3} 、 Ni^{+2} 、 Ce^{3+})多孔分子筛,发现 Sr-Beta 分子筛对 N_2 的吸附选择性最佳,而 Ba-Beta 分子筛作为吸附剂对 CH_4 和 N_2 吸附量最大;另外碱土金属阳离子半径与 N_2 吸附有关,当离子半径越大,其对应的改性 Beta 分子筛对 N_2 的吸附量也越大。此外 Li 等^[29]将 β 沸石也引入了 PSA 分离 $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ 的体系中,通过对吸附热,微孔扩散理论及吸附活化能等测试,发现 CH_4/N_2 的分离系数虽然不高,但也有一定的效果。

总之,沸石分子筛仍是变压吸附分离低浓煤层气中 CH_4/N_2 研究的热点,由于它择性吸附和择型吸附,通过合适的结构调变,在分离具有相似的分子直径及极化率的气体方面具有一定的潜力。其中钛硅分子筛类是其中研究的热点,相对于其他类型,具有更高的分离系数和分离潜力,但是吸附量小及经济性不佳的缺陷限制了其在工业上的应用。

2 存在问题

沸石分子筛的均一孔道和离子调变的多样性成为分离 CH_4/N_2 领域的研究热点,是常用作变压吸附分离技术的吸附剂,国外对于高浓度天然气的提纯已经取得了良好效果,但对于国内低浓度的煤层甲烷气,分离效果不甚理想,大多数研究集中在经过离子交换的沸石的分离方面;由于钛硅分子筛分离选择性好,有望成为分离 CH_4/N_2 的最有潜力的材料,但成本尚需进一步的优化;高硅分子筛相对于低硅分子筛有较强的吸附势和吸附位点,对于水分影响较小,分离了潜力尚未得到开发。对于使用变压吸附分离 CH_4/N_2 来说,绝大多数研究集中在吸附容量及选择性等方面,忽略了其应用于实际工业生产的所必须满足的基本条件:经济可行性和结构稳定性。

3 展 望

目前主要采用水热合成和离子交换方法制备沸

石分子筛,首先沸石分子筛的合成原料、制备过程以及后处理等均影响着沸石分子筛最终的吸附分离性能。因此,优化各部分制备工艺条件并结合工业气体分离要求,进一步开发新型变压吸附分离 CH₄/N₂ 用的沸石分子筛吸附剂,仍然是当今吸附分离研究领域中的热点与希望。其次,在制备沸石分子筛前,建议通过分子模拟的方法进行初步的结构优化,通过理论指导与实验相结合的方法,减少直接实验制备时的盲目性,提高效率。再者,目前大部分研究集中在单组分吸附或双组分吸附,且忽略了温度的影响,下一步应在温度、压力耦合变化的条件下,运用整套多组分动态变温的变压吸附装置深入分析其吸附分离性能^[30],使之进一步向实际工业的吸附分离效果靠拢。

参考文献:

- [1] 李元建. 中国煤层气产业开发利用现状与对策分析[J]. 中国矿业,2010,19(16):8-9.
- [2] 杨江峰,赵强,于秋红,等. 煤层气回收及 CH₄/N₂ 分离 PSA 材料的研究进展[J]. 化工进展,2011,4(30):793-801.
- [3] 崔荣国. 国内外煤层气开发利用现状[J]. 国土资源情报,2005,2(11):22-26.
- [4] 黄星,曹文胜. 变压吸附 PSA 净化天然气技术[J]. 低温与特性,2014,32(3):6-9.
- [5] 杨江峰. 基于低浓煤层气吸附分离微孔材料的合成及其性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.
- [6] Baksh M, Kapoor A, Yang R. A new composite sorbent for methane-nitrogen separation by adsorption[J]. Separation Science and Technology, 1990,25(7/8):845-868.
- [7] Habgood H. W. Remove nitrogen from natural gas; US, 2843219 [P]. 1958-07-15.
- [8] Mark W Ackley, Ralph T Yang. Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites[J]. AIChE Journal, 1991,37(11):1645-1656.
- [9] Mohr R, Vorkapic D, Rao M, et al. Pure and binary gas adsorption equilibria and kinetics of methane and nitrogen on 4A zeolite by isotope exchange technique [J]. Adsorption, 1999,5(2):145-158.
- [10] Haq N, Ruthven D M. Chromatographic study of sorption and diffusion in 4A zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1986,112(1):154-163.
- [11] Dong F, Lou H, Kodama A, et al. A new concept in the design of pressure swing adsorption processes for multicomponent gas mixtures[J]. American Chemical Society, 1999,38(1):233-239.
- [12] 孔祥明,杨颖,沈文龙,等. CO₂/CH₄/N₂ 在沸石 13X-APG 上的吸附平衡[J]. 化工学报,2013,64(6):2114-2128.
- [13] Guest J E, Williams C D. Efficient methane/nitrogen separation with low-sodium clinoptilolite [J]. Chemical Communications, 2002,6(23):2870-2871.
- [14] Ackley M W, Yang R T. Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites [J]. American Chemical Society, 1991,30(12):2523-2530.
- [15] Kouvelos E, Kesore K, Steriotis T, et al. High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007,99(1):106-111.
- [16] Aguilar-Armenta G, Hernandez-Ramirez G, Flores-Loyola E, et al. Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂ and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite [J]. Physical Chemistry B, 2001,105(7):1313-1319.
- [17] Jayaraman A, Hernandez-Maldonado A J, Yang R T, et al. Clinoptilolites for nitrogen/methane separation [J]. Chemical Engineering Science, 2004,59(12):2407-2417.
- [18] Jayaraman A, Yang R T, Chinn D, et al. Tailored clinoptilolites for nitrogen/methane separation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005,44(14):5184-5192.
- [19] Sethia G, Somani R S, Bajaj H C. Sorption of methane and nitrogen on cesium exchanged zeolite-X: structure, cation position and adsorption relationship [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014,53(16):6807-6814.
- [20] 吴彩丽. 用于 N₂/CH₄ 和 CO₂/CH₄ 体系分离的新型吸附剂研究[D]. 天津:河北工业大学,2010.
- [21] Mintova S, Valtchev V, Angelova S, et al. Kinetic investigation of the effect of Na, K, Li and Ca on the crystallization of titanium silicate ETS-4 [J]. Zeolites, 1997,18(4):269-273.
- [22] Braunbarth C, Hillhouse H W, Nair S, et al. Structure of strontium ion-exchanged ETS-4 microporous molecular sieves [J]. Chemistry of Material, 2000,12(7):1857-1865.
- [23] Kuznicki S M, Bell V A, Nair S, et al. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules [J]. Nature, 2001,412(16):720-723.
- [24] Delgado J A, Uguina M A, Agueda V I, et al. Adsorption and diffusion parameters of methane and nitrogen on microwave-synthesized ETS-4 [J]. Langmuir, 2008,24(12):6107-6115.
- [25] Majumdar B, Bhadra S, Marathe R, et al. Adsorption and diffusion of methane and nitrogen in barium exchanged ETS-4 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011,50(5):3021-3031.
- [26] Rivera-Ramos M E, Hernández-Maldonado A J. Adsorption of N₂ and CH₄ by ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents: interaction with monovalent, divalent and trivalent cations [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007,46(14):4991-5002.
- [27] Maple M J, Williams C D. Separating nitrogen/methane on zeolite-like molecular sieves [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008,111(1):627-631.
- [28] 石凤娟. 微孔分子筛和金属-有机骨架材料的合成、表征及其对气体的吸附性能研究[D]. 北京:北京工业大学,2012.
- [29] Li P, Tezel F H. Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β-zeolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007,98(1):94-101.