

变压吸附浓缩甲烷/氮气中甲烷的研究进展

刘克万, 辜敏, 鲜学福

(重庆大学资源及环境科学学院西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要:介绍了变压吸附(PSA)技术浓缩煤层气、油田气以及垃圾填埋气中甲烷(CH_4)的国内外研究和应用状况,分析了吸附剂以及 PSA 工艺对 CH_4/N_2 分离效果的影响,着重讨论了活性炭与碳分子筛(CMS)吸附剂在分离 CH_4/N_2 混合物中的应用,指出了目前 PSA 用于浓缩 CH_4/N_2 中 CH_4 研究中存在的不足,并展望了其发展趋势。

关键词: CH_4/N_2 ; 变压吸附; 活性炭; 碳分子筛

中图分类号: P618.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0015-04

Research progress in concentration of methane from CH_4/N_2 by PSA

LIU Ke-wan, GU Min, XIAN Xue-fu

(Key Laboratory for Exploitation of Southwest Resources & Environmental Disaster Control Engineering of the State Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The research progress in the concentration of methane from coal-bed gas, oil-field gas and dumping ground gas by the pressure swing adsorption (PSA) and its application are introduced. The influences of the adsorbents and the PSA technology on the separation effect of CH_4/N_2 mixtures are analyzed. The application of active carbon and carbon molecular sieve (CMS) in the separation of CH_4/N_2 is discussed. The problems in PSA technology for the separation of CH_4 from CH_4/N_2 are pointed out, and the developing trend in this field is also reviewed.

Key words: CH_4/N_2 ; pressure swing adsorption (PSA); active carbon; carbon molecular sieve (CMS)

甲烷(CH_4)是一种高效洁净的能源和化工原料,也是一种温室效应气体,对煤层气、油田气和垃圾填埋气等资源中 CH_4 的利用,可有效改善能源结构,减少温室气体排放。要高效利用这些资源中的甲烷,前提是对甲烷进行浓缩^[1]。变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 工艺以操作灵活方便、投资少、性能好的优势,成为最受关注的 CH_4 浓缩技术。PSA 浓缩 CH_4 主要依据动力学效应或平衡效应原理,2 种气体的扩散系数之比达到 30~50 以上或平衡分离系数之比高于 2 就能够满足 PSA 分离要求。理论上,煤层气、油田气以及垃圾填埋气在研究中可看成是 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 体系^[1],基于平衡分离, O_2 与 N_2 的平衡吸附量又相近,因而 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 常看成 CH_4/N_2 体系;杂质气中的 O_2 动力学半径小、分子扩散速率快,较容易去除; N_2 与 CH_4 的临界温度都很低,二者物理性质相近,因此 N_2 最难分离,即 CH_4 气体浓缩的核心技术是在于 CH_4 与 N_2 之间的分离。

影响 PSA 效果的关键因素之一是吸附剂,目前所采用的吸附剂一般较难满足 CH_4/N_2 的吸附选择性分离要求, CH_4 浓缩效果不理想,因而在 PSA 浓缩 CH_4 方面国内外的理论和实验研究都非常薄弱, CH_4/N_2 体系的分离一直是吸附分离领域中面临的难点^[2]。本文就国内外针对 CH_4/N_2 体系 PSA 浓缩的现状与发展予以评述性介绍。

1 国内 PSA 浓缩 CH_4 的研究进展

国内对 CH_4/N_2 的分离研究主要是针对于煤层气(煤矿瓦斯),加强对抽放煤层气的综合利用,对于节约利用能源、保障煤矿安全、保护生态环境具有重要的意义。国内主要是采用基于平衡分离原理的活性炭,其分离效果不是很理想。总的来说,国内对煤层气中 CH_4/N_2 分离的相关报道较少,正处于实验室基础研究阶段,理论技术不够成熟。

西南化工研究院^[3]首次报道了煤层 CH_4 浓缩

收稿日期: 2007-09-13

基金项目: 重庆市院士基金资助项目(CSTC, 2005AB007), 重庆市科委自然科学基金计划资助项目(CSTC, 2006BB6144)

作者简介: 刘克万(1979-), 男, 博士生; 鲜学福(1929-), 男, 院士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿山安全技术、矿井煤层气理论及其工程应用方面的研究, 通讯联系人, 023-65112614, gumin66@yahoo.com.cn。

的 PSA 工艺专利,以硅胶为预处理剂、活性炭为吸附剂,CH₄ 浓缩后体积分数可达 95% 以上,但至今没有应用推广。天津大学周理^[4-5]制备了一种高表面活性炭,比表面积在 1 700 m²/g 以上,该活性炭增大了甲烷与氮吸附能力的差异,达到了 PSA 所需的分离系数,可实现 CH₄/N₂ 的分离;此分离技术可在常温和低于 1.0 MPa 压力下操作,能耗与成本低廉,可用于煤层气的应用开发,但目前还未见此专利用于工程实践的报道。有关抽采煤层气中 CH₄ 的 PSA 浓缩研究主要来自重庆大学鲜学福院士领导的研究小组^[6-11],辜敏^[6-10]以 T103 活性炭为吸附剂,采用单柱 PSA 技术对模拟煤层气 CH₄/N₂ 进行了分离研究;杨明莉^[11]用正二十四烷对活性炭进行了表面亲烃改性,减少了其表面的酸性基团量,提高了对 CH₄ 的亲合性,在更宽的压力范围内提高了活性炭对 CH₄/N₂ 的分离效果。

以上国内研究结果表明,活性炭(或改性活性炭)在 PSA 分离 CH₄/N₂ 方面已取得了一定成果,但仍局限于实验室理论研究阶段,CH₄ 浓缩效果不是很理想,原因在于活性炭是基于平衡分离原理,CH₄/N₂ 平衡分离系数不高,虽提高循环次数可提高 CH₄ 浓度,但消耗了动力费用,工程应用不经济。因此,需加强其他吸附剂用于 CH₄/N₂ 的浓缩分离研究。

2 国外 PSA 浓缩 CH₄ 的研究进展

国外对 PSA-CH₄/N₂ 体系的研究主要是针对油田气,对垃圾填埋气和煤层气的研究相对较少。吸附剂最早是采用斜发沸石分子筛^[12],其分离效果较好;近年来也有采用沸石分子筛对 CH₄/N₂ 分离的报道^[13],但由于其亲水性强,价格高于碳质吸附剂,用于变压吸附适用性不理想。活性炭(或改性活性炭)与碳分子筛(CMS)因价格便宜、使用简单、分离效果好,在 CH₄ 浓缩中占主导地位。二者分离机理因孔径分布不同而有所区别:活性炭是基于平衡原理,而 CMS 主要是基于动力学原理,但也是平衡分离,相比较而言,CMS 分离效果更为明显。

2.1 活性炭浓缩 CH₄ 的研究进展

Baksh 等^[14]以 Br₂(或 ICl₁)沉积对活性炭表面进行了改性研究,结果表明,改性后的吸附剂对 CH₄ 的吸附量保持不变,但对 N₂ 的吸附减少,CH₄/N₂ 的平衡分离系数可提高到 4,此复合吸附剂可望用于 CH₄/N₂ 气体的分离,但现未见其相关报道。Baksh 等^[15]采用二氧化钼(MoO₂)沉积对活性炭表面改性

制备了一种复合吸附剂,测定了其对 CH₄ 和 N₂ 的吸附等温线,结果表明,随着 MoO₂ 用量的增加,CH₄ 与 N₂ 的吸附容量、BET 比表面积降低,但 CH₄/N₂ 的平衡分离系数却明显提高,MoO₂ 的最佳质量分数为 18.2%,CH₄/N₂ 的平衡分离系数可达到 4.25。Ola-jossy^[16]以活性炭为吸附剂对真空变压吸附提纯煤层气中的 CH₄ 进行了实验研究和计算机模拟,结果表明,当实验温度在 278 K、吸附绝对压力达到 300 kPa、解吸绝对压力达到 25 kPa 时,含有 55.2% (体积分数)CH₄ 的原料气经分离后,CH₄ 体积分数可达 96% ~ 98%,回收率达 86% ~ 91%,工艺中适宜的 CH₄ 冲洗比(P/F)在 1.80 ~ 2.12。

波兰矿业冶金大学(University of Mining and Metallurgy)煤能源化学与吸附剂物理化学系的 Buczek 课题组^[17-19]对活性炭用于浓缩煤层瓦斯中的 CH₄ 进行了系统实验研究,侧重于工艺模型验证及吸附单元的设计。他们以由硬煤制得的碳质吸附剂为原料,制得了一系列活性炭产品。采用单柱变压吸附实验,结果表明,吸附剂的微孔孔容并非越大越好,微孔孔容越大,CH₄ 的分离效果反而降低,此外孔径也是影响分离效果的一个很重要的因素。他们还以 3 种商业活性炭 AG5、RL2、SM2 对 PSA 分离浓缩 CH₄ 进行了实验研究,用分子探针法评价吸附剂的孔径与孔容,结果表明,小于 0.44 nm 的微孔是影响 CH₄ 吸附的关键因素,这类微孔存在于 SM2 中,在同向解吸阶段吸附柱出口气体几乎为纯 N₂。

虽然国外关于活性炭用于 CH₄/N₂ 的分离报道较多,在实验室也取得了较好的效果,对 CH₄ 体积分数高于 50% 的混合物,CH₄ 可浓缩到体积分数在 90% 以上,但离工业化应用尚有一定距离,主要是改性活性炭制备工艺复杂,成本相对较高,不利于商业化应用。因此,用于 CH₄/N₂ 分离的吸附剂需朝着价格便宜、分离效果好的方向发展。

2.2 CMS 浓缩 CH₄ 的研究进展

Grande 等^[20]以日本 Takeda 公司 CMS 3K 为动力学分离吸附剂,采用 Skarstrom 单柱循环工艺,对 CH₄/N₂ 真空变压吸附(VSA-PSA)分离进行了研究,流程为高压吸附(得到产品气)、进气、逆向减压、逆向产品气冲洗(与减压阶段相分开),循环过程用产品气逆向加压,避免了在循环中因 N₂ 浓度过高穿透吸附柱而引起 CH₄ 纯度降低。实验结果表明,CH₄/N₂ (体积分数分别为 80% 和 20%) 的模拟天然气经分离后,CH₄ 体积分数高于 93%,回收率高于 40%。

吸附模型的模拟与计算是采用多位 Langmuir 模型^[21]预测多组分的吸附平衡,传质动力学以大孔-微孔阻力的双重线性驱动力模型(bi-LDF)表示,传质过程由微孔扩散与微孔口的表面位阻控制,并假设 LDF 常数不随浓度发生变化。

Cavenati^[22]用重量法测定了 CH₄/N₂ 混合气体在 CMS 3K 上的吸附平衡,采用 bi-LDF 模型预测了 2 种物质的吸附动力学。结果表明,CH₄ 的吸附量高于 N₂,2 种气体的吸附速率由微孔口的表面位阻结合微孔扩散共同控制,二者在吸附动力学性质上存在很大差异,N₂ 比 CH₄ 吸附快,但 CH₄ 优先被吸附,LDF 常数比 $K_{\mu}(\text{N}_2)/K_{\mu}(\text{CH}_4) = 133$,但由于 CH₄ 的吸附远高于 N₂,平衡分离系数为 1.9。Cavenati 等^[23]还采用 Skarstrom 单柱循环工艺对 CH₄/CO₂/N₂ 混合组分进行了分离研究,吸附剂为选择吸附 CO₂ 的沸石 13X 与选择吸附 N₂ 的 CMS 3K,采用 LDF 模型模拟。结果表明,CH₄-CO₂-N₂(体积分数分别为 70%、20%、10%)的混合气体经浓缩后,CH₄ 的体积分数和回收率分别达 92.5%、54.5%,CO₂ 可全部被除去,但 N₂ 体积分数只能降到 7%,说明亟需一种能选择性分离 CH₄/N₂ 的吸附剂。

Ackley 等^[24]以 CMS 为吸附剂进行了 CH₄/N₂ 的动力学分离研究,采用 Skarstrom 循环的 PSA 工艺对 CH₄/N₂ 混合气体进行分离,体积比为 1:1 的 CH₄/N₂ 经浓缩后,CH₄ 的体积分数和回收率分别达 80%、55%,同时还分析了进料压力、进料浓度、半周期时间以及产品流速对分离效果的影响。Sodzawiczny^[25]以 CMS 为吸附剂、使用两床 PSA 装置,对 CH₄/N₂ 混合气的分离进行了研究,分析了进料 CH₄ 浓度、加压吸附、循环时间等因素对低压产品平均 CH₄ 浓度的影响,并根据实验数据建立了神经网络模型,对非等温 PSA 过程进行了定量描述。Fatehi^[26]以德国 BF (Bergbau-Forschung GmbH)公司的 CMS 为吸附剂,采用两床四级变压吸附工艺对 CH₄/N₂(体积分数分别为 60%、40%)混合物与 CH₄/N₂(体积分数分别为 92%、8%)混合物进行了分离研究,着重讨论了循环时间、吸附柱长度与流速比、吸附高压与解吸低压比以及回流比等参数对分离的影响。实验结果表明,2 种混合气经分离后,出口 CH₄ 体积分数可分别达 76%和 96%,CMS 在分离中属于双重阻力类型,包括晶体表面的空间位阻以及晶体内部的扩散位阻,双重阻力用 LDF 模型^[27-28]模拟。对于 CMS 吸附剂,LDF 模型比孔扩散模型^[29]、由浓度决定的扩散模型^[30]更适用于理论计算,能得到比较好的结果。

Schröter^[31]报道了窄孔 CMS 比宽孔 CMS 更适合用于 CH₄/N₂ 气体分离,N₂、CH₄ 的扩散速率之比可以达到 2 个数量级,PSA 过程是采用基于动力学分离原理的 BF 循环,而非基于平衡原理的 Skarstrom 循环。BF 循环不同于 Skarstrom 循环的主要原因在于一方面使接触时间短,以致大分子(N₂)不穿透微孔,另一方面使小分子(O₂)优先在吸附器底端微孔里。Henning^[32]、Pilaruyk^[33]报道了从垃圾填埋气中回收 CH₄ 并用于加热,处理量在 1 000 m³/h,已在 4 个商业化工厂中实现了以窄孔 CMS 为吸附剂、采用四段工艺从生物气中回收 CH₄,CH₄ 体积分数可达 90%以上。

波兰矿业冶金大学的 Buczek 课题组^[17-19]以 CMS 为吸附剂对模拟煤层气的浓缩进行了系统实验研究,PSA 分离过程是基于平衡分离原理。Buczek^[18]以由泥煤和硬煤制的 CMS 为吸附剂对 PSA 平衡分离浓缩 CH₄ 进行了实验研究。实验结果表明,CMS 比活性炭具有更高的 CH₄/N₂ 平衡分离系数,最适于 PSA 浓缩 CH₄,在同向解吸阶段吸附柱出口几乎为纯 N₂,影响 CH₄ 吸附的关键因素是 CMS 中小于 0.44 nm 的微孔。Balys 等^[19]以 CMS 为吸附剂,采用两柱工艺,对 CH₄/N₂ 进行了 PSA 平衡分离研究。研究结果表明,CH₄ 体积分数为 50%的原料气,控制废气释放压力范围与进料气压力之比($P_{\text{des1}}/P_{\text{max}}$)在 0.3~0.4,产品 CH₄ 体积分数可达 80%以上,分离效率达 90%以上,平衡分离系数为 4,浓缩 CH₄ 取得了较好的效果;Balys 还认为,浓缩低 CH₄ 浓度(体积分数小于 15%)的原料气,经济效果也不明显。此研究结果虽没指明 PSA 操作单元运行的所有重要参数,但通过实验模拟研究预测了 PSA 浓缩煤层 CH₄ 优化的参数范围,实验研究有助于实际工艺放大。

Dong 等^[34-35]在 PSA 领域引进 Petluyk 蒸馏概念,提出了具有中间进料口和旁流出口的 Petluyk PSA 过程,他们将活性炭、沸石 13X 和 CMS 3 种吸附剂填充在同一吸附柱内,用 2 对吸附柱对含 CO₂ 和 CH₄ 体积分数分别超过 12%(余量为 N₂)的三元气体混合物进行同时分离,数据模拟使用线性趋动力等温模型;活性炭分离是为了分别得到富含 CO₂、N₂ 的 CH₄/CO₂ 与 CH₄/N₂ 混合组分,沸石 13X 与 CMS 分别用于分离 CH₄/CO₂ 与 CH₄/N₂ 组分,结果柱顶可得到体积分数为 60%的 CO₂,旁路可得到体积分数超过 60%的 CH₄,而在柱底可获得体积分数大于 95%的 N₂。

国外研究结果表明, CMS 是 CH_4 浓缩的主要吸附剂, 在实验室取得了较好效果, 主要针对于高浓度 CH_4 的油田气 (CH_4 体积分数一般都高于 70%, 常在 80% 以上), 经浓缩可高于 90%; 对于中等浓度 CH_4 的垃圾填埋气 (CH_4 体积分数在 60% 左右) 也有较好的效果, 并有商业化实例。油田气与垃圾填埋气具有的共同特征是: CH_4 含量高、 CO_2 含量也高于 N_2 , CH_4 可被提浓主要是由于 CO_2 容易被去除, 其次是 N_2 的部分去除。对于分离低浓度 CH_4 (体积分数 20% ~ 50%) 的煤矿瓦斯气体的相关报道则较少。已有研究结果表明, 体积比为 1:1 的 CH_4 - N_2 的模拟煤层气, 以 CMS 为吸附剂, 采用平衡分离原理, CH_4 体积分数可浓缩到 95% 以上; 采用动力学分离原理, CH_4 体积分数也可浓缩到 80%。结果还发现, 对于原料气的初始 CH_4 浓度也有要求, 如果初始 CH_4 体积分数低于 15%, 则分离比较困难, 经济效果不明显, 这说明初始 CH_4 浓度越高越易分离; 对于 CMS 吸附剂, N 型比 W 型更适合用于 CH_4 / N_2 气体分离, 其中小于 0.44 nm 的微孔是影响 CH_4 吸附的关键; 对于吸附传质模型, LDF 模型比孔扩散模型、浓度决定的扩散模型更适合用于理论计算。为了能使 CH_4 / N_2 的分离技术工程应用化, 亟需制备出分离效果更优异的 CMS 以及对 PSA 工艺模型的进一步优化。

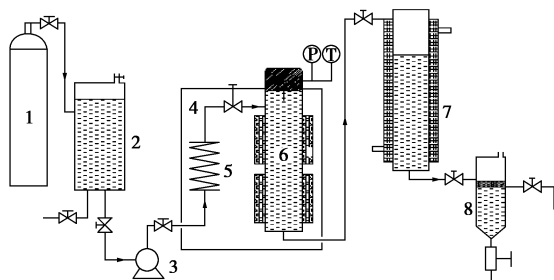
3 结语

CH_4 / N_2 的分离是综合利用煤层气、油田气、垃圾填埋气中 CH_4 的前提, 也是在分离领域中面临的一个难点。目前, 国内外关于 PSA 浓缩 CH_4 仍局限于理论实验研究阶段, 未能进入工程试验阶段。因而, 必须进一步重视和加强 PSA 浓缩 CH_4 的基础研究以及应用研究, 为其商业化应用创造条件。

参考文献

- [1] 辜敏, 鲜学福. 提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究[J]. 天然气化工, 2006, 31(6): 6-10.
- [2] Ruthven D M. Past progress and future challenges in adsorption research [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 2127-2131.
- [3] 西南化工研究院. 变压吸附法富集煤矿瓦斯气中甲烷: 中国, 85103557[P]. 1986-01-27.
- [4] 天津大学. 高表面活性炭变压吸附分离甲烷/氮气混合物的方法: 中国, 02117916.6[P]. 2003-01-04.
- [5] Zhou Li, Guo Wencai, Zhou yaping. A feasibility study of separating CH_4 / N_2 by adsorption [J]. Chinese J Chem Eng, 2002, 10(5): 558-561.
- [6] 辜敏, 鲜学福, 张代均, 等. 变压吸附技术分离 CH_4 / N_2 气体混合物[J]. 煤炭学报, 2002, 27(2): 140-143.
- [7] 辜敏, 陈昌国, 鲜学福. 混合气体的吸附特征[J]. 天然气工业, 2001, 21(4): 91-94.
- [8] 辜敏, 鲜学福. 抽放煤层气变压吸附过程的数学模拟[J]. 煤炭学报, 2001, 26(3): 140-143.
- [9] 辜敏. 模拟的煤层气在活性炭上穿透曲线的研究[J]. 天然气化工, 2003, 28(2): 23-25.
- [10] 辜敏. 提高抽放煤层气中甲烷浓度的变压吸附基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2000.
- [11] 杨明莉. 煤层甲烷变压吸附浓缩的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- [12] Frankiewicz T C. Methane/nitrogen gas separation over the clinoptilolite by the selective adsorption of nitrogen [R]. ACS Symposium Series, 1983: 213-233.
- [13] Yang R T, Chinn D. Tailored clinoptilolites for nitrogen/methane separation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(16): 5184-5192.
- [14] Baksh M S A, Yang R T, Chung D D L. Composite sorbents by chemical vapor deposition on activated carbon [J]. Carbon, 1989, 27(6): 931-934.
- [15] Baksh M A, Kapoor A, Yang R T. New composite sorbent for methane-nitrogen separation by adsorption [J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(7/8): 845-868.
- [16] Olajossy A. Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2003, 81(4): 474-482.
- [17] Buczek B. Development of texture of carbonaceous sorbent for use in methane recovery from gaseous mixtures [J]. Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 2000, 21: 385-392.
- [18] Buczek B. Methane recovery from coal mine gases using carbonaceous adsorbents [J]. Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 1996, 10: 205-209.
- [19] Balys M, Buczek B, Zietkiewicz J. modelling study of PSA process for methane recovery from mine gases [J]. Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 1999, 18: 205-210.
- [20] Grande, Carlos A. Carbon molecular sieves for hydrocarbon separations by adsorption [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(18): 7218-7227.
- [21] Nitta T, Shigetomi T, Kuro-Oka M. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface [J]. J Chem Eng Jpn, 1984, 17: 39-45.
- [22] Cavenati S. Separation of methane and nitrogen by adsorption on carbon molecular sieve [J]. Separation Science and Technology, 2005, 40(13): 2721-2743.
- [23] Cavenati S, Grande C A. Layered pressure swing adsorption for methane recovery from CH_4 / CO_2 / N_2 streams [J]. Adsorption, 2005, 11(1): 549-554.
- [24] Ackley M W, Yang R T. Kinetic separation by pressure swing adsorption: Method of characteristics model [J]. AIChE Journal, 1990, 36(8): 1229-1238.
- [25] Sodzawiczny W. Wzbogacanie mieszanin gazowych w metan metoda adsorpcji zmiennociśnieniowej (Pressure swing adsorption system for the enrichment of CH_4 / N_2 mixtures in methane) [J]. Inzynieria Chemiczna i Procesowa, 2001, 22(3E): 1291-1296.

溶剂萃取设备的基础上改装的设备^[9-10]。总的来讲,亚临界水萃取设备相对比较简单,如图 1 所示,主要由压力泵、恒温炉、不锈钢预加热器、不锈钢萃取罐、冷却器及收集器等组成。萃取剂水为去离子水,为了防止水中的氧气对萃取罐及萃取效果的影响,可用氮气除去水中的氧气;压力泵用来将脱氧的去离子水以一定的压力输送到预加热器中,通过预加热器将水预热至所需的温度,而后再被输送到萃取罐中;恒温炉用来保证萃取系统处于恒温状态;为了避免因高温丧失挥发性成分,冷却器用来迅速冷却流出的萃取液;冷却器和收集器之间安装有压力调节器,用于维持萃取罐中的水处于液体状态。此外,为了方便漂洗冷凝器中的残留物,还可以再增加一个压力泵和一个盛放有机溶剂的容器。综合来讲,亚临界水萃取设备不像超临界流体萃取设备那样需要太高的压力,因此,设备相对要简单和便宜很多。



1—氮气罐;2—蓄水池;3—压力泵;4—恒温炉;5—预加热器;
6—萃取罐;7—冷却器;8—萃取物收集器

图 1 亚临界水萃取设备示意图

2.2 工艺流程及萃取方式

亚临界水萃取工艺流程如下:在蓄水池中装满

(上接第 18 页)

- [26] Fatehi A. Separation of methane-nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbon molecular sieve[J]. Gas Separation & Purification, 1995, 31(9): 199 - 204.
- [27] Hassan M M, Ruthven D M. Air separation by pressure swing adsorption on a carbon molecular sieve[J]. Chemical Engineering Science, 1986, 41(5): 1333 - 1343.
- [28] Hassan M M, Raghavan N S, Ruthven D M. Pressure swing air separation on a carbon molecular sieve: II. investigation of a modified cycle with pressure equalization and no purge[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(8): 2037 - 2043.
- [29] Raghavan N S. Numerical simulation of a psa system using a pore diffusion model[J]. Chemical Engineering Science, 1986, 41(11): 2787 - 2793.
- [30] Farooq S, Ruthven D M. Numerical simulation of a kinetically controlled pressure swing adsorption bulk separation process based on a diffusion

水,打开氮气罐的阀门,将氮气通入到蓄水池中,用氮气除去水中溶解的氧气;将粉碎到一定粒度的物料放进萃取罐中,通过压力泵将水输送到预加热器中进行预加热,当温度达到所需的温度后,将热水输送到萃取罐中;物料在一定的压力和温度下用水萃取,萃取一定时间后萃取液由萃取罐的底部流出,经管道流入冷却器中进行冷却,冷却至常温即可被放出进行收集。

亚临界水萃取方式有 2 种:静态萃取和动态提取。静态萃取是指水与被萃取原料在一定的温度和压力下,静态作用一定时间后再进行分离的萃取方式^[11],萃取过程类似于 ASE 萃取;动态提取多为连续式萃取^[12-13],是指原料加入萃取器后,水用泵连续通入萃取器中,在固定的温度或连续变化的温度条件下进行萃取。此种方式不但加速了传质效率,缩短了提取时间,还可实现选择性连续萃取。

3 影响因素

对于亚临界水萃取来讲,影响萃取效果的因素主要有萃取温度、萃取压力、萃取时间及水的流速。

3.1 萃取温度

萃取温度是影响萃取效率的最重要的因素,在亚临界水萃取过程中,萃取率一般会随着温度的升高而提高,为了尽可能多地提取活性成分并提高萃取效率,理论上萃取应该在较高的温度下进行,但实际并非如此,温度太高会导致某些成分的降解,反而降低了萃取率。因此,最佳萃取温度应该根据不同的原料及提取的目标物进行选择。例如 Yang 等^[8]利用亚临界水萃取技术从牛至叶中萃取 5 种萜烯类物质,并对其稳定性进行了考察。结果表明,高温

model[J]. Chemical Engineering Science, 1991, 46(9): 2213 - 2224.

- [31] Schröter H J. Carbon molecular sieves for gas separation processes[J]. Gas Separation & Purification, 1993, 7(4): 247 - 251.
- [32] Henning K D, Seifried M, Knoblauch K. Pressure swing adsorption for natural gas or methane recovery from landfill gas[J]. Recycling Int, 1986(1): 531 - 538.
- [33] Pilarczyk E. Pressure swing adsorption for natural gas or methane recovery from landfill gas[J]. Resources and Conservation, 1987, 128: 340 - 345.
- [34] Dong Fei, Lou Hongmei, Kodama A. New concept in the design of pressure-swing adsorption processes for multicomponent gas mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(1): 233 - 239.
- [35] Dong Fei, Lou Hongmei, Kodama A, et al. The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: Exemplification by separating a mixture of CO₂-CH₄-N₂[J]. Separation and Purification Technology, 1999, 16: 159 - 166. ■