

MIECZYŚLAW R. BAŁYS\*, BRONISŁAW BUCZEK\*\*

## Rozdział mieszaniny metan-azot na klinoptilolicie oraz jego wykorzystanie w różnych dziedzinach życia

### Słowa kluczowe

Adsorpcja zmiennociśnieniowa, wzbogacanie metanu, adsorbenty naturalne

### Streszczenie

Porównano skuteczność rozdziału mieszaniny metan-azot na próbkach naturalnego i modyfikowanego klinoptilolitu w warunkach dynamicznych w kolumnie dla wzorcowej mieszaniny  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  (45% $\text{CH}_4$ ) uzyskano wzbogacenie w metan na adsorbencie naturalnym (ok. 92% $\text{CH}_4$ ) a na modyfikowanym poniżej 90% $\text{CH}_4$ . W artykule omówiono ponadto inne najważniejsze zastosowania klinoptilolitu.

### Wprowadzenie

Wyczerpywanie się zasobów paliw i związany z nimi gwałtowny wzrost wymagań środowiskowych i jakościowych wymusza wprowadzenie nowych technik lub ulepszenie starszych, już stosowanych w przemyśle. Dużą rolę odgrywają tu procesy prowadzone z wykorzystaniem zjawisk adsorpcji, a szczególnie wzbogacania gazów i separacji składników palnych mieszanin metodą PSA (ang. *pressure swing adsorption*). Tą metodą prowadzone na skalę przemysłową są między innymi procesy: otrzymywania składników powietrza, rozdziału n-parafin od izo-parafin czy odzysku wodoru z gazów rafineryjnych. W ostatnich latach obserwuje się szczególne zainteresowanie adsorpcyjnymi metodami wzbogacenia w metan biogazów oraz gazów o niskiej jego zawartości (gazy kopalniane, gaz ziemny

---

\* Dr inż., \*\* Prof. dr hab. inż., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

zaazotowany). Gaz niskiej jakości należy wzbogacić obniżając poziom azotu do 5–10% N<sub>2</sub> w celu uzyskania produktu o wartości kalorycznej 10,1 kWh/m<sup>3</sup> (odpowiadającej gazowi ziemnemu typu L – zawartość metanu powyżej 91%).

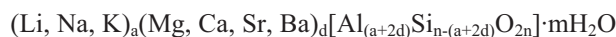
W procesach adsorpcyjnych podstawowym problemem jest dobór odpowiedniego adsorbentu, to znaczy takiego, który wykazywałby odpowiednio wysoką selektywność w stosunku do składników rozdzielanej mieszaniny. W przypadku mieszaniny N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> na wszystkich stosowanych adsorbentach równowagowa selektywność jest wyższa dla metanu. Różnice w średnicach kinetycznych molekuł: metan 0,380 nm, azot 0,364 nm wskazują, że powinna być możliwa ich skuteczna separacja w wyniku selektywności kinetycznej.

### 1. Zeolity naturalne

Zeolity są to glinokrzemiany szkieletowe Ca, Na, Ba, Sr, K, Mn i Mg. Wyróżniają się szczególną strukturą utworzoną z pierścieniowych tetraedrów (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> i (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> tak ułożonych w przestrzeni, że pozostają wolne kanały, w których mieszczą się molekuly H<sub>2</sub>O oraz kationy jedno- i dwuwartościowe. Pod względem geologicznym zeolity naturalne dzieli się na dwie grupy (Ciciszwili 1990): zeolity wypełniające żyły, szczeliny i puste przestrzenie wśród skał oraz zeolity skałotwórcze. Obie grupy powstały w wyniku odmiennych procesów warunkujących właściwości złoża. Jednymi z istotniejszych właściwości złóż zeolitowych są: skład mineralny, kształt i rozmiary złoża oraz strefowość w rozkładzie minerałów. W złożach zeolitowych typu żyłowego stwierdzono obecność wszystkich znanych przedstawicieli zeolitów naturalnych. Żyły i skupienia zeolitowe w przekroju poprzecznym mają rozmiary od milimetra do kilkudziesięciu centymetrów. Skupienia te są najczęściej wielomineralne – w jednej próbce występuje niekiedy 4–5 postaci zeolitów. Minerałami towarzyszącymi są zwykle kalcyt, kwarc, chalcedon, apofyllit, opal, prehnit, epidot, chloryty, fluoryt, minerały siarczkowe i inne.

Klinoptilolit należy do minerałów bardzo często występujących w złożach zeolitów. Jest genetycznie związany z przeobrażeniem szkliwa magmowego utworów piroklastycznych – tufów i tufitów. Najważniejsze złoża klinoptilolitu to tak zwane tufy klinoptilolitowe. Mają one barwę jasną z odcieniem białym, szarym, zielonym albo różowym w zależności od obecności minerałów domieszkowych. Tufy klinoptilolitowe zawierają 70–90% klinoptilolitu w asocjacjach mineralnych z autogenicznym montmorillonitem, seladonitem, chlorytami, krystobalitem oraz minerałami pirogenicznymi – kwarcem, plagioklazami, biotytem i skaleniem potasowym. Właściwości tufów klinoptilolitowych zależą od miejsca z którego pochodzi materiał oraz od sposobu obróbki (wzbogacania). Ze względu na różne źródła klinoptilolitu mogą występować różnice w składzie, szczególnie w rodzajach i proporcjach minerałów domieszkowych oraz wymiennych kationów. Struktura krystaliczna zeolitów jest charakterystyczna jedynie dla niewielkich obszarów, które występują przypadkowo w surowym materiale.

Idealną formułę naturalnego klinoptilolitu (Baerlocher i in 2001) przedstawia wzór:



Komórka elementarna klinoptilolitu jest jednoskośna, zazwyczaj przyjmuje się występowanie 72 atomów tlenu ( $n = 36$ ) i  $m = 24$  molekuł wody.

Parametry reprezentatywnej komórki elementarnej dla formy  $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  są następujące:  $a = 1,762$  nm,  $b = 1,791$  nm,  $c = 0,739$  nm,  $\beta = 2,029$  rad (Barrer 1982); komórce elementarnej odpowiada objętość  $2.091$  nm<sup>3</sup>.

## 2. Własności adsorpcyjne klinoptilolitu

W strukturze klinoptilolitu występuje kilka rodzajów pierścieni tworzących kanały. Są to pierścienie złożone z 4, 5, 8 i 10 atomów tlenu, określane także jako 4, 5, 8 i 10 członowe. Kanały 10 oraz 8 członowe mają wymiary umożliwiające wnikanie do nich cząsteczek azotu i metanu. Gaz penetruje strukturę klinoptilolitu poprzez serie krzyżujących się kanałów wzdłuż osi  $a$  i  $c$ , tworzących warstwy. Każda warstwa kanałów oddzielona jest przez gęstą nieprzepuszczalną dla gazów tetraedryczną strukturę. Kompensacja ładunku ujemnego sieci następuje dzięki kationom obecnym w pustych przestrzeniach zeolitu. Dla kationów:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , pozycje występowania (siedliska) w klinoptilolicie zostały określone w pracy (Ackley, Yang 1991a). Autorzy zauważają, że eliptyczny kształt ośmioczłonowych oraz dziesięcioczłonowych pierścieni tworzących kanały nie jest płaski i nie może być w prosty sposób zwymiarowany. Przybliżone wymiary kanałów zostały oszacowane i używane do oceny blokad kanałów. Dla procesów adsorpcji istotne są relacje pomiędzy wymiarami kanałów, kationów i dyfundujących molekuł. Kationy znajdujące się w strukturze klinoptilolitu stanowią przeszkodę dla penetrujących kanały molekuł sorbatu i wpływają na procesy dyfuzyjne. W zależności od obsadzenia siedlisk kationów wymiennych określone kanały są otwarte, częściowo zablokowane lub całkowicie zablokowane dla określonych molekuł sorbatu, przy czym według autorów lokalizacja kationów jest daleko bardziej istotna w blokowaniu kanałów niż rozmiar czy też ich liczba.

Ze względu na kinetyczny mechanizm rozdziału w procesie PSA na klinoptilolicie szczególnie interesujące jest określenie zależności kinetycznych dla adsorbowanych składników. W innej pracy (Ackley, Yang 1991) zostały zawarte izotermy dla azotu i metanu dla różnych zakresów ciśnień, co posłużyło do określenia potencjalnych pojemności dostępnych dla sorbujących się gazów przy różnych ciśnieniach. Ponadto omówiono podstawy oceny właściwości rozdzielczych klinoptilolitów, potwierdzając że rozdział winien opierać się na różnicach w szybkości dyfuzji w porowatej strukturze adsorbentu. Porównano dane kinetyki adsorpcji z modelami matematycznymi dyfuzji, a wyliczone współczynniki dyfuzji dla azotu i metanu mogą być miarą selektywności. Badane klinoptilolity różniły się rodzajem kationów wymiennych ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) oraz ich stosunkiem ilościowym. Badania dyfuzyjne zostały

odniesione do typów, lokalizacji i ilości kationów wymiennych zawartych w strukturze klinoptilolitu. Określono które kanały klinoptilolitu w zależności od obecności określonych kationów wymiennych służą jako kanały transportowe, a które jako zatrzymujące molekuly azotu i metanu. Stwierdzono, że istotny jest też rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczce sorbatu oraz różnice w polaryzowalności. W pracy (Jayaraman i in. 2004) przedstawiono badania nad adsorpcją azotu, metanu oraz innych sorbatów (n-heksanu, woda). Wyliczone wartości objętości porów wynosiły odpowiednio 0,138 cm<sup>3</sup>/g (adsorpcja n-heksanu) i 0,135 cm<sup>3</sup>/g dla adsorpcji wody. Stwierdzono, że objętość porów wyliczona z ilości zaadsorbowanego azotu różni się znacznie bardziej niż wyliczona na podstawie adsorpcji metanu. Wartości te wahają się od 0,12 do 0,35 cm<sup>3</sup>/g. Torri zmierzył na wymienionych jonowo klinoptilolitach szybkość adsorpcji dla: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Torri i in. 1975). W cytowanych pracach (Schuth i in. 2001) omówiono badania nad otrzymywaniem azotu oraz tlenu z powietrza oraz nad usuwaniem śladowego dwutlenku węgla w procesach PSA. (Frankiewicz, Donnelly 1983) przedstawili wyniki badań nad procesem PSA na Ca<sup>2+</sup>-klinoptilolicie dla mieszaniny N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, w ich wyniku otrzymano produkt o stężeniu poniżej 90%. Patenty japońskie (Chao 1986, 1987) omawiają zastosowanie naturalnego i Ca<sup>2+</sup>-klinoptilolitu do usuwania azotu z mieszanin CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>. Patent (Chao 1999) opisuje selektywne usuwanie azotu w procesie adsorpcyjnym prowadzonym na magnezowej formie klinoptilolitu. W przytoczonej pracy (Jayaraman i in 2004) przedstawiono symulacje cyklu PSA składającego się z pięciu etapów. Podano między innymi wartości: czystości otrzymanych produktów, odzysku metanu oraz wydajności procesu. Dla mieszaniny 85% metanu i 15% azotu dla niezmodyfikowanego klinoptilolitu uzyskano w procesie PSA czystość produktu powyżej 94% przy odzysku ponad 80%.

### 3. Zastosowanie klinoptilolitu

Klinoptilolit naturalny ma obecnie wiele zastosowań przemysłowych i rolniczych. Właściwości użyteczne klinoptilolitu są związane z jego właściwościami chemicznymi, fizycznymi i katalitycznymi. Spośród właściwości warunkujących liczne zastosowania klinoptilolitu warto wymienić wysoką porowatość, ściśle określoną teksturę, niską gęstość, właściwości jonowymienne i właściwości katalityczne. Oto niektóre z nich (Mumpton 1999; Schuth i in. 2001):

- bloki klinoptilolitowe są stosowane lokalnie jako substytut innych materiałów budowlanych w niektórych rejonach zachodnich Stanów Zjednoczonych, środkowej Europy oraz w Japonii;
- przy wytwarzaniu betonu dodatek niedrogiego klinoptilolitu może częściowo zastąpić kosztowny cement portlandzki;
- lekki tuf klinoptilolitowy może służyć jako wypełniacz w budownictwie i materiał izolacyjny;
- oczyszczanie miejskich ścieków przy użyciu klinoptilolitu bazuje na jego właściwościach jonowymiennych, szczególnie efektywne i użyteczne jest usuwanie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- ze ścieków. Pochłanianie  $\text{NH}_4^+$  powoduje wzrost jego stężenia w otoczeniu ziarna klinoptilolitu, co intensyfikuje działalność bakterii nitryfikujących. Dodatek sproszkowanego klinoptilolitu przed etapem napowietrzania ścieków powoduje intensyfikację procesu oczyszczania co objawia się wzrostem zapotrzebowania na tlen i wzrostem szybkości sedymentacji;
- oczyszczanie ścieków rafineryjnych bazuje na właściwościach adsorpcyjnych zeolitu. Zastosowanie klinoptilolitu pozwala znacznie zmniejszyć poziom węglodorów w ścieku przed etapem oczyszczania biologicznego;
  - oczyszczanie wody pitnej z udziałem klinoptilolitu prowadzi się w procesie filtracji, szczególnie dobrze usuwany jest  $\text{NH}_4^+$ , nawet do wartości poniżej 1 ppm. Naturalne zeolity mogą być używane w procesie usuwania ołowiu z wody pitnej;
  - utylizacja odpadów radioaktywnych polega głównie na koncentracji pierwiastków radioaktywnych ze ścieków na klinoptilolicie, który następnie może być zeszlany, wprowadzany do betonu lub materiałów ceramicznych. Tak otrzymane tworzywa są składowane. Naturalne zeolity w porównaniu do żywic organicznych mają wysokie selektywności w stosunku do izotopów:  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ . Ponadto są tańsze i bardziej odporne na degradację. Dezaktywacja ścieków promieniotwórczych polega najczęściej na przepuszczaniu przez klinoptilolitowy filtr (Ciciszwili 1990);
  - zapobieganie negatywnym skutkom opadów radioaktywnych i skażeń polega na wykorzystywaniu selektywności klinoptilolitu do pochłaniania radioaktywnych izotopów ze środowiska skażonego po wypadkach i próbach atomowych. Dodatek klinoptilolitu do soli skażonych  $^{90}\text{Sr}$  wyraźnie zmniejsza przejmowanie strontu przez rośliny. Klinoptilolit podawano ludziom na terenach dotkniętych katastrofą w Czarnobylu w celu złagodzenia skutków skażenia. Dodatek klinoptilolitu do paszy owiec po tej katastrofie redukowało pochłanianie radioaktywnego cezu. Podobnych przykładów korzystnego działania w tym zakresie jest znacznie więcej;
  - odżywianie zwierząt paszą z dodatkiem klinoptilolitu okazało się korzystne dla ich zdrowia oraz przyspieszenia wzrostu. Młode i dojrzałe okazy trzody chlewnej, którym podawano karmę z dodatkiem 5% klinoptilolitu nabierały 16% więcej masy niż zwierzęta karmione bez dodatku tego zeolitu. Ponadto wykazano, że odchody zwierząt karmione z dodatkiem klinoptilolitu wydzielały mniejszy odór, ze względu na pochłanianie przez zeolit  $\text{NH}_4^+$ . W tych samych badaniach stwierdzono zmniejszenie liczby i nasilenia chorób jelitowych. Nad dodatkami klinoptilolitu do pasz zwierzęcych prowadzono setki badań, wydaje się że najlepszy relatywny wzrost masy i zdrowotności zwierząt uzyskuje się gdy inne warunki bytowe zwierząt są na niskim poziomie. Korzystne działanie klinoptilolitu oprócz eliminowania  $\text{NH}_4^+$  może polegać na pochłanianiu innych toksyn obecnych w paszach, na wspomaganie wzrostu korzystnych mikroorganizmów w przewodzie pokarmowym, regulacji pH czy też na wiązaniu metali ciężkich;
  - w Japonii naturalne zeolity są wykorzystywane do poprawy właściwości gleb piaskowych i ubogich w glinę. Dzięki swojej selektywności na  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$  Klinoptilolit

służy jako nawóz wolno dostarczający substancje wspomagające wzrost. Dostarczenie 4–8 t klinoptilolitu/akr powoduje wzrost plonów pszenicy o 13–15%, bakłażanu o 19–55%, jabłek o 13–38%, marchwi o 63%. Do kształtowania zieleni na terenach kortów golfowych doskonale nadaje się piasek z dodatkiem 10% klinoptilolitu. We Włoszech stosuje się posypywanie naturalnymi zeolitami drzewek owocowych w celu niszczenia mszyc. Znane są też inne zastosowania w agronomii i ogrodnictwie;

- hodowle wodne mogą być prowadzone w korzystniejszych warunkach, co osiąga się głównie dzięki wspomnianej właściwości pochłaniania  $\text{NH}_4^+$ . Przy transporcie żywych ryb stosuje się dodatek klinoptilolitu do wody. Redukuje on ilość szkodliwego  $\text{NH}_4^+$  powstającego w procesach metabolicznych i rozkładu ekskrementów rybnych. W pracy (Ciambelli i in. 1984) podano, że korzystne efekty dla hodowli wodnych są większe gdy klinoptilolit stosuje się w hodowlach organizmów słodkowodnych;
- klinoptilolit może też służyć do oczyszczania biogazów produkowanych z odpadów zwierzęcych. Możliwe jest także pochłanianie odorów obecnych w powietrzu. Dzięki takiemu zastosowaniu można ograniczyć straty ciepła wentylacyjnego w hodowlach w czasie zimnej pogody. Obniżenie emisji substancji odorowych może zmniejszyć koszty transportu żywności poprzez przeniesienie jej produkcji bliżej skupionych siedlisk ludzkich;
- wykorzystywanie w przemyśle gumowym, papierniczym i tworzyw sztucznych związane jest głównie ze stosowaniem klinoptilolitu jako wypełniacza;
- jako materiał dezodoryzujący klinoptilolit stosowany jest do butów i słabowentylowanych miejsc oraz środek pochłaniający wilgoć;
- zastosowania medyczne klinoptilolitu to głównie możliwość jego stosowania do oczyszczania krwi w procesach dializy oraz do leczenia wrzodów żołądka.

Obecnie klinoptilolit stosuje się do wzbogacania powietrza w tlen oraz w rozdzielaniu innych gazów, co jest związane z selektywną adsorpcją. Naturalny klinoptilolit może zastępować w niektórych procesach syntetyczne zeolity, co powoduje duże oszczędności ekonomiczne. Jednak zeolity naturalne charakteryzują się obecnością Fe i innych trucizn katalizatorów oraz gorszą teksturą w porównaniu z syntetycznymi zeolitami. Klinoptilolit ma zastosowanie w adsorpcyjnym rozdziale produktów petrochemicznych. Dzięki odpowiedniej modyfikacji powierzchni klinoptilolitu możliwa jest adsorpcja składników ropopochodnych przy obecności wilgoci. W ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie nad możliwością zastosowania naturalnego klinoptilolitu do procesów rozdzielania gazów na drodze adsorpcji zmiennociśnieniowej.

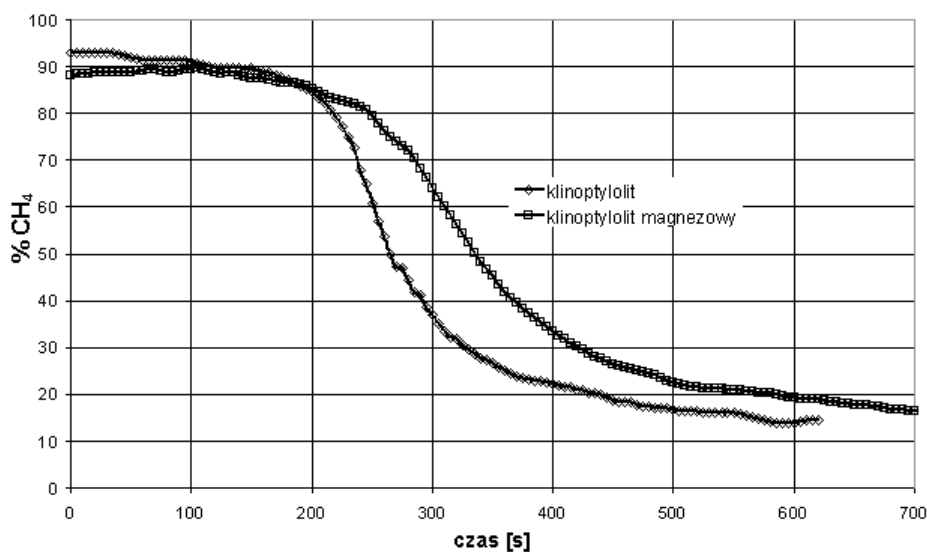
#### 4. Wyniki badań, dyskusja

Poddany badaniom adsorbent pochodził ze złóż zeolitowych Centralnego Meksyku (Villa de Reyes, stan San Luis Potosi). Jest to stosunkowo czysty klinoptilolit charakteryzujący się względnie dużą zawartością potasu w stosunku do sodu (stosunek atomów

$K^+ : Na^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+}$  około 8,2 : 1,9 : 2,9 : 1,0). Z powodu dużego wpływu jonu kompensującego ładunek sieci zarówno na szybkość dyfuzji obu składników, jak i na wielkość adsorpcji równowagowej (Jayaraman i in. 2004) oprócz czystego badano klinoptilolit modyfikowany przez wymianę jego jonów na magnezowe (modyfikację przeprowadził zespół prof. J. Rakoczego z Instytutu Chemii i Technologii Organicznej, Politechniki Krakowska). We wszystkich przypadkach używano frakcję ziarnową ( $1,02 \text{ mm} < d < 2,0 \text{ mm}$ ). Z uwagi na dużą higroskopijność klinoptilolitu (adsorpcja pary wodnej około  $15 \text{ mmol H}_2\text{O}$  na  $1 \text{ g}$  adsorbentu) stosowano materiał głęboko wysuszony. Każdorazowo przed pomiarem próbki były suszone przez 6 godzin w temp.  $350^\circ\text{C}$ . W niezależnych, wcześniejszych badaniach (Bałys i in. 2006) ustalono, że materiały te bez odpowiednio głębokiego wysuszenia nie wykazują żadnych własności rozdzielczych. Wykonana niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu na czystym klinoptilolicie (Bałys, Buczek 2007) wskazuje na niedostępność mikroporowatej struktury tego materiału dla penetracji azotu w temperaturze ciekłego azotu i pozwala jedynie na wyznaczenie parametrów strukturalnych w zakresie mezoporów (objętość porów  $V_p = 0,0757 \text{ cm}^3/\text{g}$ , dominująca średnica porów  $d_{\text{max DH}} = 3,5 \text{ nm}$ ). Wyliczona powierzchnia właściwa dla tego zakresu porów  $S_{\text{BET}} = 49,8 \text{ m}^2/\text{g}$

W celu pełnego poznania zdolności rozdzielczych adsorbentów w stosunku do mieszaniny metan-azot w warunkach zbliżonych do pracy kolumny adsorpcyjnej w procesie PSA przeprowadzono serię badań w jednokolumnowej aparaturze przepływowej, wstępnie na złożu o wysokości 30 cm (Aparatura) a następnie o wysokości 1 m. Rozdziałowi poddawano wzorcową mieszaninę  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  o stężeniu 46%  $\text{CH}_4$ . Pojedynczy cykl pomiarowy obejmował: odgazowanie kolumny z adsorbentem do próżni około  $10^{-2} \text{ mmHg}$ , podniesienie ciśnienia mieszaniną do ciśnienia maksymalnego i współprądowe obniżanie ciśnienia w kolumnie od ciśnienia maksymalnego około 0,05 bar z równoczesnym odbiorem produktu. W trakcie pomiaru kontrolowano w sposób ciągły ciśnienie gazu w kolumnie i stężenie metanu w gazie wypływającym. Maksymalne ciśnienie w procesie utrzymywano w poszczególnych seriach pomiarowych na poziomie 1,5; 2,0; 3,0 i 4,0 bar. Odbiór gazu z kolumny utrzymywano na poziomie około  $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ . W wszystkich przypadkach czas napełniania kolumny wynosił 30 s. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowo uzyskane zależności stężenia metanu w gazie desorbowanym z kolumny w funkcji ciśnienia dla badanych adsorbentów dla przypadku ciśnienia maksymalnego 3 bar dla kolumny o wysokości 1 m.

W przypadku klinoptilolitów proces rozdziału kontrolowany jest w głównej mierze przez szybkość adsorpcji metanu i azotu. W trakcie eksperymentu w pierwszej kolejności kolumnę adsorpcyjną opuszcza wolniej sorbujący się metan, co pozwala na odbiór gazu wzbogaconego w metan z etapu adsorpcji procesu PSA. Istotnym parametrem różnicującym jakość adsorbentów stosowanych w procesie PSA jest maksymalne możliwe wzbogacenie w wydzielany składnik. Nie stwierdzono wpływu maksymalnego ciśnienia w procesie na maksymalne wzbogacenie jak również na ilość produktu o wysokim stężeniu metanu. Dla czystego klinoptilolitu wartość ta na kolumnie 1 m dochodzi do 93%  $\text{CH}_4$ . Ponadto nie zaobserwowano poprawy selektywności rozdziału dla klinoptilolitu modyfikowanego przez wymianę jonową na jony magnezowe. Gorsze wartości parametrów rozdziału dla formy modyfi-



Rys. 1. Rozdział mieszaniny dwuskładnikowej – porównanie wyników dla badanych adsorbentów

Fig. 1. Separation of two component mixture – results comparison for examined adsorbents

kowej pomimo potencjalnie korzystniejszej relacji wskaźników dyfuzyjnych (Jayaraman i in 2004) mogą być spowodowane wyższą wartością adsorpcji równowagowej metanu (większe siły oddziaływania) dla tego adsorbentu.

Naturalny klinoptylolit jest perspektywnym adsorbentem do usuwania azotu z mieszanin metan azot w procesie PSA.

Praca wykonywana w ramach prac statutowych AGH 11.11.210.125

#### LITERATURA

- Ackley M.W., Yang R.T., 1991a – Diffusion in Ion-Exchanged clinoptilolites *AIChE* 37, 1645–1656.
- Ackley M.W., Yang R.T., 1991b – Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 11, 1645.
- Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H., 2001 – *ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES*, Amsterdam, ELSEVIER.
- Bałys M., Buczek B., 2007 – Porównanie rozdziału mieszaniny CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> na węglowym sicie molekularnym i zeolicie naturalnym, *Przem. Chem.*, przyjęte do druku.
- Bałys M., Buczek B., Rakoczy J., 2006 – Zastosowanie klinoptylolitu do wydzielania metanu z gazów zaazotowanych. *Inż. Ap. Chem.*, 6 s., 15.
- Barrer R.M., 1982 – *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London.
- Chao C.C., 1986 – Process for modifying clinoptilolite adsorbent, Japanese patent 61-255,994.
- Chao C.C., 1987 – Adsorbents for separating nitrogen from a feed gas, Japanese patent 62-132,542.
- Chao C.C., 1999 – Selective adsorption on magnesium-containing clinoptilolites, US Patent 4,964,889.



- Ciambelli P., Corbo P., Lumare F., Porcelli C., 1984 – in *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture&Aquaculture*, eds. Pond W.G., Mumpton F.A., 251–258.
- Ciciszwili G.W., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Filizowa L.D., 1990 – *Zeolity naturalne*. WNT, Warszawa.
- Frankiewicz T.C., Donnelly R.G., 1983 – Methane/nitrogen gas separation over the zeolite clinoptilolite by the selective adsorption of nitrogen. [In:] White Jr., *Industrial Gas Separations*, 11. American Chemical Society, Washington.
- Jayaraman A., Hernandez-Maldonado A.J., Yang R.T., Chinn D., Munson C.L., Mohr D.H., 2004 – Clinoptilolites for nitrogen/methane separation. *Chem. Eng. Sci.* 59, 2407.
- Mumpton F.A., 1999 – La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 96, 3463–3470.
- Schuth F., Kennet S., Sing W., Weitkamp J., 2001 – *Handbook fo Porous Solids*. WILEY-VCH.
- Torri K., Hotta K., Asaka M., 1975 – Adsorption properties of cation exchanged clinoptilolite. *Nendo Kagaku*, 15, 23.

MIECZYSLAW R. BALYS, BRONISLAW BUCZEK

#### SEPARATION OF METHANE-NITROGEN MIXTURE ON CLINOPTILOLITE AND ITS OTHER APPLICATIONS

#### Key words

PSA, methane enrichment, natural adsorbents

#### Abstract

Natural clinoptilolite and modified one were compared in separation process using laboratory scale PSA apparatus. Better methane enrichment was achieved for natural adsorbent (above 92%CH<sub>4</sub>) than for modified one (less than 90%CH<sub>4</sub>). Paper presented also other main application of clinoptilolite.

