

超高比表面积活性炭孔分布对 天然气脱附量的影响



ZHOU Gui-lin

周桂林¹, 谢红梅¹, 蒋毅², 邱发礼²

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067;
2. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘 要: 在比表面积相同的情况下,研究了超高比表面积活性炭吸附剂孔分布对天然气脱附量的影响。研究表明,超高比表面积活性炭吸附剂的中孔($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$)更有利于天然气的吸附储存,压力对中孔百分率高的活性炭吸附剂储存天然气能力的影响更显著,温度对不同孔分布的活性炭吸附剂储存天然气能力的影响具有一致性;低压时天然气脱附量与压力遵从乘幂关系: $V = A \cdot P^n$,高压时天然气脱附量与压力满足线性关系: $V = k \cdot P + b$;与压缩天然气(CNG)相比,天然气脱附量增加百分率与压力满足关系: $X = C \cdot P^{-n}$ 。在 273 K、9.0 MPa 时,比表面积约为 $2\ 600\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭吸附剂,中孔百分率增加 27 个百分点时,天然气脱附量增加 27.9%,中孔百分率达 79.06% 时天然气脱附量达 $1\ 131.7\text{ mL/g}$ 。

关键词: 超高比表面积活性炭;吸附剂;天然气;吸附储存;孔分布

中图分类号:TQ424

文献标识码:A

文章编号:0253 - 2417(2008)06 - 0088 - 05

Influence of Pore-size Distribution of Super-high Specific-surface-area Activated Carbon on the Desorption Amount of Natural Gas

ZHOU Gui-lin¹, XIE Hong-mei¹, JIANG Yi², QIU Fa-li²

(1. College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Influence of pore-size distribution of super-high specific-surface-area activated carbon on desorption amount of natural gas was studied under the condition of equal specific surface area. The results indicated that the high percentage of mesoporous ($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$) pores was advantageous for storage of the adsorbed natural gas. Desorption amount of natural gas evidently depends on the pressure for activated carbon with high percentage of mesopores, while temperature has consistent effects on adsorption of natural gas for super-high specific-surface-area activated carbons with different pore size distribution. The desorption amount of natural gas under low pressure follows to the exponential equation: $V = A \cdot P^n$, or follows to the linear equation: $V = k \cdot P + b$, under high pressure. Compared with compressed natural gas(CNG), follows the percentage of increment of natural gas desorption amount to the exponential equation: $X = C \cdot P^{-n}$. At 273 K and 9.0 MPa, natural gas desorption amount increased 27.9% for the super-high specific-surface-area activated carbon with $2\ 600\text{ m}^2/\text{g}$ when the percent of mesopores increased 27 centiunits, while the natural gas desorption amount reached $1\ 131.7\text{ mL/g}$ when the percentage of mesopores reached 79.06%.

Key words: super-high specific-surface-area activated carbon; adsorbent; natural gas; adsorption storage; pore-size distribution

天然气(CH_4 含量达 95% 以上)是一种储藏丰富的清洁天然资源,被广泛地应用于化工领域,将天然气用来代替汽油作为汽车燃料已经成为研究的热点。天然气的地区分布极不均衡,使天然气的储存与运输成为了天然气有效利用的瓶颈。吸附天然气(ANG)是将具有发达孔结构的材料用作吸附剂,通过物理吸附将天然气分子吸附于材料孔的表面,使多孔介质中吸附相天然气密度远高于同压下气相主体的密度,从而在较低的压力下实现高密度天然气的储存。目前所研究的天然气吸附储存材料中,炭基

收稿日期:2007 - 12 - 17

作者简介:周桂林(1973 -),男,四川安岳人,副教授,博士,主要从事天然气和氢气吸附储存材料及多相催化方面的研究;

E-mail: upczguilin@sohu.com.

吸附剂是最具有应用前景的天然气吸附储存材料。以活性炭为吸附剂的 ANG 因其能在较低压力(3~4 MPa)下达到安全、经济地储存天然气的目的,已成为各国研究者关注的天然气储存技术^[1-4]。活性炭是一种具有发达孔结构的炭材料,目前已有不少文献研究了天然气或 CH₄ 在活性炭上的吸附与脱附,但文献报道吸附剂的结构对气体吸、脱附量的影响时,主要是在活性炭比表面积与孔分布同时变化的情况下进行的^[5-6]。作者以石油焦为原料,KOH 为活化剂制得比表面积相同、孔分布不同的超高比表面积活性炭,以天然气为吸附质研究了活性炭孔分布对天然气脱附性能的影响。

1 实验部分

1.1 超高比表面积活性炭吸附剂的制备

以石油焦为炭前驱材料,粉碎筛选一定粒度的原料石油焦,按不同的比例与活化剂 KOH 混合,在不同的活化温度、活化时间下在惰性气氛中活化。冷却到室温经洗涤、干燥制得比表面积相同,孔分布不同的超高比表面积活性炭:AC₁ 和 AC₂。

1.2 活性炭吸附剂结构参数的测定

用 Autosorp ZXF-04 仪测定所制得的活性炭结构。准确称取 0.200 0 g 左右样品,在 473 K 下真空处理 2 h 左右,用高纯氮气为吸附质,用液氮作冷阱(77 K),根据静态低温氮吸附容量法测定各活性炭的比表面积和孔分布。超高比表面积活性炭 AC₁ 和 AC₂ 的比表面积分别为:2 610和 2 644 m²/g,孔分布如表 1。

1.3 天然气脱附量的测定

采用实验室自建吸附装置,容量法测定天然气脱附量。分别以超高比表面积活性炭 AC₁ 及 AC₂ 为吸附剂,在一定的吸附温度下通入天然气到一定的压力,让其吸附平衡足够的时间,在 298 K、常压下达到脱附平衡后测量天然气脱附量。管线及样品死体积由天然气测定并扣除,活性炭使用前于 393 K 下干燥 10 h。

2 结果与讨论

2.1 压力对天然气储存性能的影响

2.1.1 压力对天然气脱附量的影响 在 273 K、不同的吸附压力下,考察了超高比表面积活性炭 AC₁ 及 AC₂ 上天然气脱附性能,研究了吸附压力对不同孔分布超高比表面积活性炭上天然气脱附量的影响。超高比表面积活性炭上天然气脱附等温线如图 1。

由图 1 所示代表超高比表面积活性炭 AC₁ 和 AC₂ 上天然气的脱附等温曲线可知,在吸附温度为 273 K、压力低于 3.5 MPa 时,天然气脱附量(V , mL/g)与吸附压力(P , MPa)满足乘幂关系: $V = A \cdot P^n$ (A 为与温度及吸附剂结构相关的常数),其中 $A_1 = 258.3$ 、 $A_2 = 234.1$, $n_1 = 0.66$ 、 $n_2 = 0.60$; $A_1 > A_2 > 0$ 、 $n_1 > n_2 > 0$,表明超高比表面积活性炭 AC₁ 上天然气脱附量受吸附压力的影响大于 AC₂。吸附压力大于 3.5 MPa 时,天然气脱附量与吸附压力满足线性关系: $V = k \cdot P + b$,曲线的斜率分别为: $k_1 = 99.2$ 及 $k_2 = 71.0$; $k_1 > k_2$,同样说明超高比表面积活性炭 AC₁ 上天然气脱附量受吸附压力的影响大于 AC₂;在实验条件下 AC₁ 上天然气脱附量均大于 AC₂。由结构分析结果及表 1 可知,超高比表面积活性炭 AC₁ 和 AC₂ 具有相近的比表面积,不同之处在于 AC₁ 的中孔比例高于 AC₂。也就是说,超高比表面积活性炭的中孔所占的比例越大,天然气脱附量受吸附压力的影响越大,且中孔比例越高天然气的脱附量越大。在 273 K、9.0 MPa 时,AC₁ 和 AC₂ 上天然气脱附量分别达 1 131.7 及 884.9 mL/g。结合表 1 可知,中孔比例增加 27 个百分点,天然气脱附量增加 27.9%。

表 1 活性炭 AC₁ 和 AC₂ 的孔分布

Table 1 Pore-size distribution of AC₁ and AC₂ activated carbons

孔径/nm pore size	孔分布 pore-size distribution/%	
	AC ₁	AC ₂
1.0~2.0	20.94	47.88
2.0~3.0	58.72	42.41
3.0~4.0	15.11	5.98
4.0~6.0	2.12	1.74
6.0~8.0	1.20	0.67
8.0~10.0	1.16	0.12
10.0~20.0	0.69	0.65
20.0~30.0	0	0.46
30.0~40.0	0.13	0
40.0~50.0	0	0
50.0~60.0	0	0

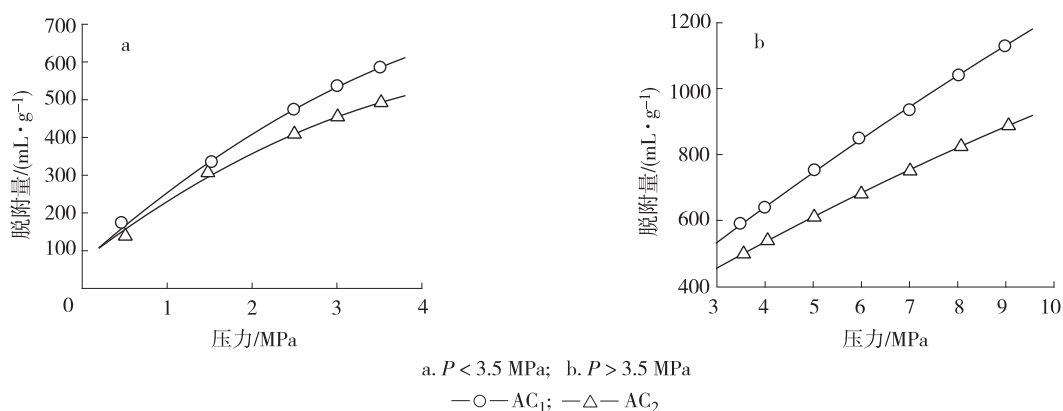


图1 不同孔分布活性炭上天然气脱附等温线

Fig. 1 Desorption isotherms of natural gas on activated carbons with different pore-size distribution

2.1.2 吸附天然气(ANG)与压缩天然气(CNG)的对比研究 以超高比表面积活性炭 AC₁ 和 AC₂ 为吸附剂,在 273 K 下与 CNG 进行了对比。超高比表面积活性炭上天然气脱附量与 CNG 释放的天然气量相比,所增加的百分率与吸附压力的关系如图 2。

由图 2 可知,与 CNG 相比,超高比表面积活性炭上天然气脱附量增加的百分率随着吸附压力的增加而降低,且 AC₁ 上天然气脱附量增加百分率高于 AC₂。在较低的吸附压力下,吸附压力对天然气脱附量增加百分率的影响更大。在吸附压力为 0.5 MPa 时,AC₁ 和 AC₂ 上天然气脱附量增加的百分率分别高达 528 % 和 425 %。在吸附压力为 9.0 MPa 时,AC₁ 和 AC₂ 上天然气脱附量增加百分率分别降为 80.3 % 和 76.5 %,即在高压时 AC₁ 和 AC₂ 上天然气脱附量增加百分率接近。这同样表明,超高比表面积活性炭的中孔百分率越高,越有利于天然气的吸附储存。

由图 2 所示曲线可知,相对于 CNG,超高比表面积活性炭 AC₁ 和 AC₂ 的天然气脱附量增加百分率 X (%) 与吸附压力 P (MPa) 间满足乘幂函数关系: $X = C \cdot P^{-n}$ (C 为与温度和吸附剂结构相关的常数; $n > 0$),即天然气脱附量增加百分率随吸附压力的增加呈乘幂函数关系降低;也就是说,随着吸附压力的增加超高比表面积活性炭吸附储存天然气的相对能力降低,当压力趋于无穷大时 X 值趋于零,此时 ANG 与 CNG 系统储存天然气的能力相当。

超高比表面积活性炭的孔中存在吸附势场,势场的强弱因孔径的大小而异,在孔径较小的孔(如微孔)中,间距较小的两孔壁势场叠加而形成强的吸附场,使得这部分孔能将天然气分子牢固地吸附于孔壁表面上,在减压脱附时这部分吸附态天然气分子不能充分脱附,宏观上表现不出对天然气脱附量的贡献;在较小的孔中由于气阻的存在,使得天然气分子不能进入其中,则在吸附储存天然气时其所对应的表面积得不到充分的利用而降低了天然气的储存能力。在孔径较大的孔(如中孔)中,由于两孔壁间距较大而导致孔中吸附势场较弱,则吸附于这部分孔中的天然气分子在减压时很容易脱附,故中孔百分率高的活性炭上天然气脱附量更高。另一方面,由于较大的孔中具有较大的容积空间,则在较大的孔中除了吸附态(单层或多层)天然气分子外,因外加压力的作用还存在一定量的气相(压缩态)天然气分子;由于活性炭表面吸附力的作用,吸附态天然气分子之间的作用力远大于气相天然气分子间的作用力,故吸附相天然气的性质与气相的完全不同^[7]。吸附相天然气的密度远大于气相的天然气,若活性炭孔径过大则吸附相天然气分子所占的比例太低,不利于提高天然气的储存密度,从而不利于提高系统对天然气的储存能力,故活性炭的中孔百分率越高越有利于天然气的吸附储存^[8-9]。孔径越大,气相天然气分

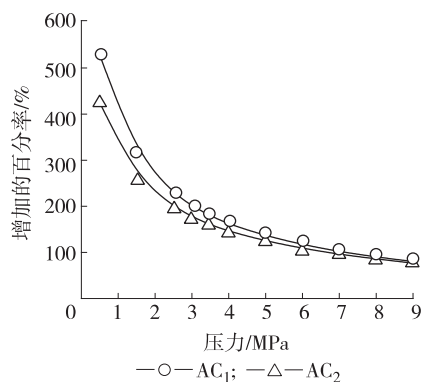


图2 吸附天然气增加百分率与压力的关系

Fig. 2 Relations between increment percentage of ANG and pressure

子所占的比例越大,故中孔比例高的活性炭上天然气脱附量受压力的影响越大。

在低的吸附压力下,活性炭表面的吸附作用占主导,更多的天然气分子存在于吸附相中,且天然气分子的吸附主要发生在微孔或中孔中,故在低压时超高比表面积活性炭吸附储存天然气的的能力远超过CNG,且此时天然气脱附量与吸附压力成乘幂关系变化。随着吸附压力的增加,气相和吸附相天然气的密度均增加,故吸附剂上天然气脱附量相应地增加;当吸附压力增加到一定值后,天然气分子在超高比表面积活性炭表面上达到吸附饱和,此时吸附相天然气密度随压力的变化不明显,吸附相天然气分子增加的量受到一定的限制,主要依赖压缩而增加气相天然气分子的量(类似CNG)来实现天然气储存,因此在高压时天然气脱附量与吸附压力呈线性关系,且随着吸附压力的进一步增加超高比表面积活性炭吸附储存天然气的相对能力降低,并更接近于CNG储存天然气的的能力。

2.2 温度对天然气脱附性能的影响

在3.5 MPa、不同温度下,考察了超高比表面积活性炭AC₁及AC₂上天然气的脱附性能,研究了吸附温度对不同孔分布超高比表面积活性炭上天然气脱附量的影响,其脱附等压线如图3。

图3中曲线分别代表超高比表面积活性炭AC₁和AC₂上天然气脱附等压线,天然气脱附量($V, \text{mL/g}$)与吸附温度(T, K)满足线性关系: $V = k \cdot T + b (k < 0)$,对于AC₁和AC₂分别有: $k'_1 = -2.46$ 、 $k'_2 = -2.37$ 。 $k'_1 \approx k'_2$,由此表明,随着吸附温度的增加,天然气脱附量降低,且吸附温度对不同孔分布超高比表面积活性炭上天然气脱附量的影响是一致的。由图3中也可以看出,吸附剂AC₁上天然气脱附量均高于AC₂,且均随吸附温度的增加而降低。

AC₁和AC₂是以相同的原料和活化剂在不同的条件下制得,使得AC₁和AC₂表面具有相似的天然气分子“吸-脱附”势,故温度对其具有一致的影响。随着吸附温度的升高,吸附剂表面与吸附质气体分子间的作用力减弱,气体分子的热运动加剧,使得储存体系中气体分子数量减少,从而导致各吸附剂上天然气的脱附量均随着吸附温度的升高而降低。AC₁与AC₂的结构分析可知,AC₁与AC₂具有相近的比表面积,但AC₁的中孔所占的百分率比AC₂高近27个百分点,这样就大大地提高了超高比表面积活性炭ANG分子的有效表面积,从而提高了天然气的储存能力,故在不同的吸附温度下AC₁上天然气脱附量均高于AC₂。

综上所述,将中孔百分率较高的超高比表面积活性炭用作吸附剂,能在低压下实现天然气吸附储存,这可大幅度地降低天然气的储存压力而提高天然气的使用安全性,从而降低使用成本。

3 结论

3.1 超高比表面积活性炭的中孔百分率是影响天然气吸附储存能力的重要因素,中孔所占的百分率越高,天然气脱附量受吸附压力的影响越大,且中孔百分率越高越有利于天然气的吸附储存;在273 K、9.0 MPa时,对于比表面积约为2600 m²/g的两种活性炭吸附剂,AC₁比AC₂的中孔百分率增加27个百分点时,天然气脱附量增加27.9%,在中孔百分率达79.06%时天然气脱附量达1131.7 mL/g。

3.2 低压时,天然气脱附量与压力遵从乘幂关系: $V = A \cdot P^n$;高压时,天然气脱附量与压力满足线性关系: $V = k \cdot P + b$;与压缩天然气(CNG)相比,吸附天然气(ANG)储存量增加百分率与压力满足乘幂函数关系: $X = C \cdot P^{-n}$,即将超高比表面积活性炭用于天然气吸附能大幅度地降低其储存压力,从而提高天然气的使用安全性。

3.3 天然气脱附量与吸附温度遵从线性关系: $V = k \cdot T + b (k < 0)$,即随着吸附温度的增加天然气脱附量降低;由相同原料制得的不同孔分布的超高比表面积活性炭吸附剂,天然气脱附量受温度的影响具有

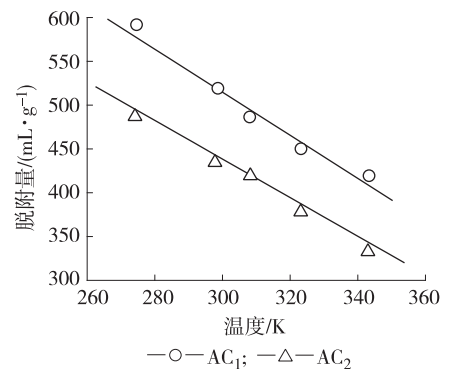


图3 不同孔分布活性炭天然气脱附等压线

Fig. 3 Desorption isobar of natural gas on activated carbons with different pore-size distribution

一致性。

参考文献:

- [1] CHEN X S, MCENANEY B, MAYS T J, et al. Theoretical and experimental studies of methane adsorbent on microporous carbons[J]. Carbon, 1997, 35(9):1251-1258.
- [2] 周理, 李明, 周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学(B), 2000, 30(1):4956.
- [3] 唐松柏, 邱发礼, 吕绍洁. 天然气在活性炭上的吸附[J]. 天然气化学, 1991, 2(2):1824.
- [4] 古可隆. 活性炭的应用(一)[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(4):37-40.
- [5] LOZANO-CASTELLO D, CAZORLA-AMOROS D, LINARES-SOLANO A, et al. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size[J]. Carbon, 2002, 40(7):989-1002.
- [6] BILOE S, GOETZ V, MAURAN S. Characterization of adsorbent composite block for methane storage[J]. Carbon, 2001, 39(11):1653-1662.
- [7] 高燕, 宋怀河, 陈晓红. 超临界状态下炭基材料的储氢[J]. 化学通报, 2002(3):153-156.
- [8] 周桂林, 蒋毅, 邱发礼. 超高比面积活性炭上天然气脱附性能的研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(6):124-126.
- [9] 周桂林, 蒋毅, 邱发礼, 等. 超高比面积活性炭结构与天然气脱附量的关系[J]. 太阳能学报, 2006, 27(6):613-617.

计量标准器具 竭诚欢迎使用检定

松香色度标准块

本产品具有国内行业中质量检验的权威性

长期、周到的售后服务让客户无后顾之忧

松香色度标准装置(又名《松香颜色分级标准》玻璃比色块),是符合我国松香光学特性具有完整体系的松香颜色分级标准。1982年荣获林业部科技成果二等奖。1987年至今,被《脂松香》、《松香试验方法》国家标准所采用,并多次经国家质量监督检验检疫局复查考核合格。

用有色光学玻璃制成的最高标准一套称为“中国松香色度标准装置”,计六个级别,每级一块,编号为S20,保存在中国林业科学研究院林产化学工业研究所。本标准块为最高标准的复制品,分为壹等品和贰等品两种。壹等品适用于商检、质检、内外贸、工厂中心化实验室和教学、科研等单位;贰等品适用于工厂车间化实验室。根据检定规程,壹等品与最高标准的色差 $\Delta E_{ab}^* \leq 1.5$,贰等品与最高标准的色差 $\Delta E_{ab}^* \leq 2.0$ 。林产化学工业研究所为本标准块全国唯一的制造单位和归口检定单位。制造计量器具许可证证书编号为(苏)制00000095号。产品出厂两年内免检,以后按检定规程要求每两年采用双光束分光光度计复检一次。林产化学工业研究所将竭诚为您服务,欢迎来电来函订购,欢迎将标准块寄我所检定。

联系地址:210042 南京市锁金五村16号

中国林科院林产化学工业研究所

电话:(025)85482450,85482533

联系人:郭长泰

传真:(025)85413445