

天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究 II *

——助剂对 KOH 活化吸附剂性能的影响

陈进富 瞿梅 徐文东

(石油大学环境工程研究所·北京)

陈进富等. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究 II——助剂对 KOH 活化吸附剂性能的影响. 天然气工业, 2004; 24(3): 123~125

摘 要 KOH 是制备天然气吸附剂的优质活化剂,但目前尚存在使用量大并在活化后的样品中有部分金属钾残留的问题。对比了几种助活化剂(ZnCl₂、FeCl₃、HJ)与 KOH 复合活化对石油焦吸附剂储存甲烷性能的影响。结果表明:助剂 ZnCl₂、FeCl₃ 与 KOH 的协同作用效果较差,难以提高 KOH 活化石油焦吸附剂的甲烷储存性能;但助剂 FeCl₃ 与 KOH 复合可减少,甚至消除活化反应后产生的金属钾;助剂 HJ 与 KOH 复合活化对减少 KOH 的用量,提高 KOH 的活化效果有利,并能有效控制活化反应后金属钾的残留。 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$ 为 3:1~4:1 时, HJ/KOH 复合体系即可获得性能优异的甲烷吸附剂,其中 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$ 为 4:1 的粉状吸附剂在 3.5 MPa、25 °C 下的甲烷质量吸附量可达 17.7%,有效体积储气量达 92.6(体积比),5.0 MPa 下的有效体积储气量达 111.5(体积比)。

主题词 天然气储存 吸附 吸附剂 氢氧化钾 助剂 甲烷 吸附量

天然气是一种理想的汽车替代燃料,其广泛应用的关键在于天然气的高能量密度储存。利用高比表面积、富微孔的吸附剂对天然气的吸附作用,在中低压下(3.5~6.0 MPa)可储存接近在 20.0 MPa 下的高压压缩储气量。中低压储存天然气技术具有许多优点^[1],已成为一项备受关注的天然气高效储存技术。

天然气吸附储存(ANG)的关键在于吸附剂。理想的天然气吸附剂应具有以下主要特征:比表面积大(2000~3000 m²/g)、微孔发达,孔径为 1~2 nm,微孔孔容大于 1.5 cm³/g、密度大。为此,人们开发了多种制备吸附剂的工艺,其中 KOH 活化法被认

为是制备优质天然气吸附剂的主要方法。笔者以石油焦为原料,采用 KOH 活化法已制备出在 3.5 MPa、25 °C 下对天然气的质量吸附量达 14% 以上、有效体积吸附量达 80~90(体积比)的高效粉状吸附剂。但 KOH 活化法尚存在以下 2 个主要问题:一是 KOH 的用量偏大,由于石油焦表面是非极性的,难以被 KOH 所润湿,两者在高温下融态反应时难以混合均匀,致使 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$ (质量比)为 4:1~5:1 时才能获得理想的天然气吸附剂^[2~4];二是活化反应后样品中有少量金属钾残留,遇水及空气均会发生剧烈反应并着火,生产中存在着安全隐患。在此采用 ZnCl₂、FeCl₃、HJ 为助活化剂,考察了各种助活

成文中参考了:① 杨云伦. 对 CNG 充气站几个消防安全技术问题及措施的探讨. 燃气汽车加气站技术培训讲义, 2000; 11; ② 李刚, 邓杰. 燃气汽车系统安全性研究. 2001 年四川天然气汽车技术论文集, 第 14 页。

参 考 文 献

1 汽车加油加气站设计与施工规范编制组. 汽车加油加气站设计与施工规范(宣贯辅导教材). 北京:中国计划出版

社, 2003; 104~113

2 杨伦标, 高英仪. 模糊数学. 广州:华南理工大学出版社, 1998; 64~70, 84~86

3 梁延东. 建筑消防系统. 北京:中国建筑工业出版社, 1997; 2~5

4 童岱, 黄海波. 城市 CNG 加气站布点评价方法. 中国公路学报, 2002; 15(4): 8

(收稿日期 2003-06-22 编辑 居维清)

* 本成果受国家“十五”科技攻关项目(2001BA605A-14)和中国石油天然气集团公司资助。

作者简介:陈进富, 1964 年生, 博士研究生, 副教授; 主要从事碳材料、新能源与可再生能源、油田炼厂污水处理等方面的科研与教学工作, 已发表论文 40 余篇。地址: (102249) 北京市昌平石油大学环境工程研究所。电话: (010) 89733637。E-mail: cjf64@vip. sina. com

化剂对 KOH 活化吸附剂储气性能的影响及其对活化样品中钾的抑制作用。

实验部分

1. 原料与药品

原料:石油焦(抚顺石化分公司生产),其组成见表1。药剂:KOH(工业一级,河北新兴化工有限责

表1 石油焦的组成分析表

组成 %(质量分数)	固定碳 87.55	灰分 0.25	挥发分 11.90	总水分 0.30	— —
元素组成 %(质量分数)	C 92.63	H 4.01	S 0.40	N 1.79	O 1.17

任公司生产);ZnCl₂、FeCl₃、HJ(化学纯,北京化学试剂公司生产)。

2. 主要实验仪器 角度可调式回转炉(自制),CHAN-1000型高压热重仪(美国),体积法定装置(自制),见文献[1]。

3. 吸附剂制备

将原料粉碎、筛分后,取1份100~120目的粒状石油焦,并与2~5份(质量比)KOH和一定量的助活化剂混合,浸渍、干燥后升温至750℃活化1.5h,冷却后洗涤、真空干燥即可制得粉状吸附剂。吸附剂的质量吸附量和体积吸附量为在25℃、3.5MPa条件下测定的值。

结果与讨论

1. 助剂 ZnCl₂ 对 KOH 活化吸附剂性能的影响

ZnCl₂对吸附剂性能影响的实验结果见表2所示(W_{KOH}/W_C=5,未指明时其余部分相同)。由表2

表2 ZnCl₂对KOH活化吸附剂性能的影响

样品	ZnCl ₂ (质量分数)	收率 (质量分数)	堆密度 (g/cm ³)	质量吸附量 (质量分数)	有效储气量 (体积比)
K-1	0%	58.3%	0.23	16.1%	90.8
Zn-1	5%	60.5%	0.31	13.5%	83.5
Zn-2	10%	51.5%	0.29	14.6%	82.6
Zn-3	20%	59.0%	0.29	13.2%	88.8
Zn-4	30%	41.0%	0.37	10.0%	85.7

可知,活化物料中加入ZnCl₂后,比较明显的变化是使吸附剂的堆密度提高,当ZnCl₂的含量为原料质量的0~30%时,其堆密度由0.23g/cm³增大到0.29~0.37g/cm³,但吸附剂的质量吸附量和有效体积吸附量均有所降低,分别由KOH单独活化时

在25℃、3.5MPa下的16.1%(质量分数)下降为10.0%~14.6%(质量分数),90.8(体积比)下降为83.5~88.8(体积比)。而且在活化后的样品中还有明显的金属钾存在。K是在活化反应过程中产生的,已被认为是形成碳吸附剂发达微孔的主要因素,单独采用KOH活化石油焦时,笔者已发现在反应体系中有钾的存在。一方面,钾的存在对吸附剂微孔的形成有利,但过量钾的出现又会危及安全生产,因而控制钾的产生量是极其重要的。表2的结果表明,助剂ZnCl₂难以使KOH的活化体系形成更多的有利于储存甲烷的微孔结构,相反,ZnCl₂自身的活化作用形成了一定的不利于甲烷吸附的过渡孔和大孔^[4]。ZnCl₂/KOH复合活化体系既不利于吸附剂微孔数量的增加,也不利于样品中残留钾的消除,ZnCl₂与KOH的协同效应较差。

2. 助剂 FeCl₃ 对 KOH 活化吸附剂性能的影响

实验结果如表3所示。由表3可知,FeCl₃加入反应体系后,KOH活化吸附剂的质量吸附量和体积吸附量均有明显的减少。说明氧化性的助剂也不能协同KOH有效活化,并形成更多的微孔结构。但值得注意的是,助剂FeCl₃与KOH复合活化,可有效的减少甚至消除单一KOH活化时样品中残留的金属钾,其原因有待进一步研究。

表3 FeCl₃对KOH活化吸附剂性能的影响

样品	FeCl ₃ (质量分数)	收率 (质量分数)	堆密度 (g/cm ³)	质量吸附量 (质量分数)	有效储气量 (体积比)
Fe-1	2.5%	61.3%	0.28	11.7%	76.7
Fe-2	5.0%	65.7%	0.27	11.7%	77.0
Fe-3	10.0%	50.9%	0.27	13.4%	82.1
Fe-4	15.0%	62.3%	0.28	11.6%	74.8

3. 助剂 HJ 对 KOH 活化吸附剂性能的影响

将不同量的HJ加入到W_{KOH}/W_C=5:1的混合物料中,加热浸渍、干燥后活化,其他活化条件与前述相同。实验结果见表4。由表4可知,HJ助剂

表4 HJ对KOH活化吸附剂性能的影响

样品	HJ含量 (质量分数)	收率 (质量分数)	堆密度 (g/cm ³)	质量吸附量 (质量分数)	有效储气量 (体积比)
HK-1	5%	70.4%	0.27	11.2%	78.3
HK-2	10%	50.9%	0.24	14.7%	83.5
HK-3	20%	55.3%	0.25	14.7%	84.0
HK-4	35%	40.5%	0.21	15.0%	80.0
HK-5	50%	46.5%	0.28	11.2%	80.4

与 KOH 复合活化对吸附剂样品的堆密度、吸附量都有一定的影响,表明二者有一定的协同作用。而且,助剂 HJ 存在时在所有样品的制备及重复样品的制备过程中均无金属钾的残留。实验中发现,加入助剂 HJ 后,KOH 的最佳加量将发生变化。HJ 含量为 10% 时,不同 KOH 含量制备的吸附剂对甲烷的吸附性能实验结果如表 5 所示。由表 5 可知加入

表 5 复合活化体系中 KOH 含量对吸附剂性能的影响

样品	$W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$	收率 (质量分数)	堆密度 (g/cm^3)	质量吸附量 (质量分数)	有效储气量/ (体积比)
HK-6	2	67.4%	0.30	13.9%	86.4
HK-7	3	65.8%	0.31	14.8%	90.7
HK-8	4	54.4%	0.23	17.7%	92.6/111.5 ¹⁾
HK-2	5	50.9%	0.24	14.7%	83.5

注 1): 表示 25℃、5 MPa 下的有效储气量。

助剂 HJ 后,KOH 的最佳量由 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}} = 5:1$ 减为 4:1,甚至 3:1 的活化效果也较好。说明 HJ 与 KOH 复合活化时,石油焦的活化可能较单独使用 KOH 时更为充分,KOH 用量较低时也可获得很好的活化效果。 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}} = 4:1$ 时,在 3.5 MPa、25℃ 下,质量吸附量达到 17.7%,有效体积储气量达到 92.6(体积比),5.0 MPa 时的有效体积储气量达 111.5(体积比)。若将粉状吸附剂成型,将得到体积比更大的型炭吸附剂。

笔者认为,在 KOH 活化体系中,KOH 与碳相比是大大过量的,如何使 KOH 与 C 在高温熔态反应条件下也能保持均匀的混合状态,是在低 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$ 比下获得富微孔吸附剂的关键。加入 HJ 后,吸附剂储存甲烷的性能有了进一步提高,表现出与其他 3 种助剂显著不同的特性,可能的原因是 HJ 促进了 KOH 与 C 的高温熔态均匀混合。HJ 可先于

KOH 与石油焦原料反应,形成一定数量的大孔或过渡孔,改变原料的表面性质,有利于 KOH 在碳表面的均匀分散并可能改变 KOH 的活化反应机制,使反应体系钾的生成被抑制。

结 论

(1) ZnCl_2 、 FeCl_3 助剂与 KOH 的协同作用效果较差,难以提高 KOH 活化石油焦吸附剂的甲烷吸附性能,但 FeCl_3 与 KOH 复合可减少甚至消除活化样品中金属钾的残留。

(2) 采用 HJ/KOH 复合活化体系可减少 KOH 的用量,提高 KOH 的活化效果,并抑制活化样品中金属钾的存在。 $W_{\text{KOH}}/W_{\text{C}}$ 的比值为 4:1 的粉状吸附剂在 3.5 MPa、25℃ 下质量吸附量可达 17.7%,有效体积储气量可达 92.6(体积比),5.0 MPa 时的有效体积储气量达 111.5(体积比)。

参 考 文 献

- 1 陈进富,娄世松,陆绍信. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究: I. 吸附剂制备与体积法评定吸附剂的储气性. 燃料化学学报,1999;27(5):399~402
- 2 Harry Marsh, Denis S Yan. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. Carbon,1984;22(6):603~611
- 3 X S Chen, B Mcenaney, Mays T J *et al.* Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons. Carbon,1997;35(9):1251
- 4 Hmadpour A, Do D D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. Carbon, 1996;34(4):471

(收稿日期 2002-08-28 编辑 居维清)