

甲烷在特制活性炭上吸附性能

温 斌* 张 王 琪

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

摘 要 用不同的原料制得了多种高比表面的活性炭吸附剂. 用标准容积法测得高压下(0~5.0 MPa)不同活性炭对甲烷的吸脱附等温线, 得到了吸附容量和有效吸附容量. 研究了温度对吸脱附等温线的影响. 利用 Clausius-Clapeyron 方程解析了甲烷在活性炭上的等量吸附热. 结果表明, 活性炭对甲烷的吸脱附存在着滞后现象, 活性炭的比表面和堆密度是活性炭吸附性能的主要指标, 找到了最佳甲烷吸附剂.

关键词 活性炭, 甲烷, 吸附性能, 制备

用天然气(85%~95%CH₄)代替汽油用于机动车是治理城市环境污染、综合利用天然气、解决日益紧迫的能源危机的重要措施^[1]. 目前使用的是压缩天然气(CNG), 由于其性能不够理想^[2], 有人提出了吸附天然气(ANG)汽车技术, 即研制一种有效的吸附物质, 把它填充到储气罐中, 这种物质对天然气有很大的吸附容量, 在较低的压力下能成倍增加容器中天然气的储存密度. 常规化学法和物理活化法所制得的活性炭不适于对天然气的吸附. 因此需要寻找一个最佳的活性炭制备路线. 甲烷分子直径是 0.382 nm, 根据河添邦太朗理论及最佳亲合力狭缝模型实验^[3], 它最易吸附在 1.0~1.5 nm 的微孔中, 因此制造天然气吸附剂应含有大量的 1.0~1.5 nm 的微孔和尽可能少的大孔. 活性炭对甲烷的吸附量是根据一定压力范围内的吸脱附等温线得到的. 甲烷的临界温度是 190.6 K, 临界压力是 4.54 MPa, 在常温高压下不可液化, 因此甲烷分子在活性炭微孔中的吸附不能按毛细管凝聚处理, 它的吸脱附等温线是典型的不可冷凝气体等温线. 本文利用不同的方法制备了多种高比表面活性炭吸附剂, 考察了对甲烷的吸附性能, 找出了活性炭对甲烷吸附性能的主要指标, 考察了吸附过程中吸附热的变化及温度对吸附量的影响.

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

1.1.1 循环活化超级活性炭(CA 超炭)的制备 以椰壳炭化料(比表面: 700 m²/g)为原料, 低温下(200℃左右), 使空气中的氧在炭化料上化学吸附形成碳氧络合物, 然后在无氧情况下(N₂ 保护)升温至 800℃, 表面碳氧络合物以 CO、CO₂ 的形式脱除, 用这种方式循环多次, 产生大量的微孔(循环 N 次后得到的活性炭称之为 CAN[#]超炭).

1.1.2 KOH 超级活性炭(KOH 超炭)的制备 KOH 与椰壳炭化料(同上)质量配比为 4:1, 置于镊钳锅中, 氮气气氛中以 10℃/min 升温至 800℃, 恒温 120 min, 在氮气保护下降至室温. 产物用质量分数为 10%的 HCl 洗液洗涤, 120℃下整夜干燥.

1.1.3 ZnCl_2 超级活性炭(ZnCl_2 超炭)的制备 以桃壳和杏壳为原料,加入 ZnCl_2 ,使原料中的氢和氧主要以水蒸气的形式释放出来,从而形成孔隙结构发达的活性炭.具体制备过程参见文献[4].

1.2 吸附量和等量吸附热的测定

用标准容积法测量高压下气体在活性炭上的等温气固平衡数据,从而得到吸脱附等温线^[5].实验用纯度为 99.99% 的氢气和甲烷,均为北京分析仪器厂产.

等量吸附热即微分吸附热,根据 Clausius-Clapeyron 方程,利用吸附等温线解析.实验条件同文献[5].

2 结果与讨论

2.1 3 种活化法制备的活性炭的表征结果

比表面对活性炭的吸附性能起重要作用.比表面有两种表示方法:一种是单位质量活性炭所具有的表面积(S_g),一种是单位体积活性炭所具有的表面积(S_v).由图 1 可知,对于循环活化法,随着活化的进行, S_g 与 S_v 都有所增大,当循环活化到一定次数(58 次附近)时, S_g 、 S_v 均达到最大值,继续活化, S_g 、 S_v 有所减小.其原因是随着活化程度的增加,碳中的碳原子减少,表面上的碳原子不足以使碳质粘合在一起,活性炭微孔塌陷.从图 1 比较可知, S_g 增大幅度大于 S_v ,这是由于随着活化次数的增加,活性炭密度减小的缘故.

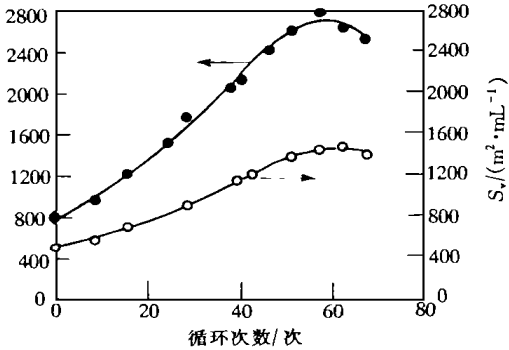


图 1 循环活化次数与比表面的关系

活性炭用于吸附甲烷分子,适宜的孔径分布是非常重要的.通过对样品孔径分布情况的研究,发现 CA58[#]超炭的孔径分布主要集中在 0.8~2.0 nm 范围内,适宜于对甲烷分子的吸附.

KOH 超炭的制备是利用 $\text{KOH} + \text{C} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$ 反应,使 KOH 侵蚀炭化料中的碳原子,从而形成微孔高度发达的活性炭.用以上条件制备的活性炭比表面可达 2966 m^2/g ,堆密度为 0.3152 g/mL ,1.0~2.0 nm 的微孔体积可占总孔体积的 77%.

实验所制备的 ZnCl_2 超炭的物性指标如表 1.

表 1 ZnCl_2 超炭的物性指标

原料	原料堆密度/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	产物堆密度/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	产物比表面	
			$S_g/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_v/(\text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1})$
桃壳	0.8612	0.4617	2205	1041
杏壳	0.9331	0.5821	1843	1008

2.2 活性炭的吸脱附等温线及吸附容量

图 2 为平泉炭(煤质炭,堆密度:0.4470 g/mL ,比表面:932 m^2/g)和 CA58[#]超炭(堆密度:0.5410 g/mL ,比表面:2759 m^2/g)在 296 K 时的吸脱附等温线,可以看出,CA58[#]超炭对甲烷的吸附量远高于平泉炭的吸附量.且随着压力的增大,吸附量增加值也大.开始时增加明显,当压力超过 2.0 MPa 时,吸附量增加不多.5 MPa 时,平泉炭的吸附量为 40.2 mg/g ,CA58[#]超炭的吸附量为 96.3 mg/g ;3.7 MPa 时,平泉炭的吸附量为 37.1 mg/g ,CA58[#]超炭吸附量为

93.3 mg/g; 循环压力为 0.1 ~ 3.7 MPa 时, 有效吸附量为: 平泉炭 34.1 mg/g, CA58[#]超炭81.3 mg/g.

由图还可以看出, 在吸脱附过程中存在着明显的滞后现象, 吸脱附等温线之间有滞后环存在. 滞后的原因可能是活性炭表面上的一些活性中心吸附甲烷分子后形成了比较强的吸附化学键, 在脱附时此键不断裂, 滞后现象的存在使有效吸附容量减小, 这对吸附储存甲烷的应用是不利的, 完全的脱附可通过真空体系获得.

KOH 超炭、ZnCl₂ 桃壳炭、ZnCl₂ 杏壳炭 ±296 K 时的吸附结果见表 2.

通过对 3 种活性炭吸附量的比较可以得出, 在相同条件下, 各种活性炭对甲烷吸附量(以单位质量的活性炭计)大小顺序是: KOH 超炭> CA58[#]超炭> ZnCl₂ 桃壳炭> ZnCl₂ 杏壳炭> 平泉炭. 这与各活性炭比表面(S_g)的大小顺序是一致的. 因此, 比表面是表征吸附剂性能的主要指标之一.

表 2 吸附量和有效吸附量

活性炭	吸附量(3.7 MPa)/(mg·g ⁻¹)	吸附量(5.0 MPa)/(mg·g ⁻¹)	有效吸附量(0.1 ~ 3.7 MPa)/(mg·g ⁻¹)
KOH 超炭	96.1	105	78.0
ZnCl ₂ 桃壳炭	75.2	80.3	68.4
ZnCl ₂ 杏壳炭	70.5	74.6	64.5

2.3 填充密度对吸附量的影响

由于用活性炭吸附储存天然气是定容吸附, 储存体积受到一定限制. 为考察填充密度对吸附容量的影响, 以单位体积活性炭的吸附量为标准比较各种活性炭对甲烷的吸附量(单位体积吸附剂的吸附量等于单位质量吸附剂的吸附量乘以吸附剂的填充密度). 图 3 是 5 种活性炭在 296 K 时, 单位体积活性炭的吸附量与压力的关系曲线; 可以看出, 各种活性炭对甲烷吸附量的大小顺序为 CA58[#]超炭> ZnCl₂ 杏壳炭> ZnCl₂ 桃壳炭> KOH 超炭> 平泉炭. 以单位质量活性炭对甲烷的吸附量为标准时, 在同一条件下, KOH 超炭的吸附量最大, 而以单位体积活性炭对甲烷的吸附量为标准时, CA58[#]超炭的吸附量最大. 对于天然气定容储存的应用来讲, 理想吸附剂的选择应以单位体积吸附剂的吸附量为标准, 即 CA58[#]超炭是最理想的甲烷吸附剂, 杏壳炭次之.

2.4 温度对吸附等温线的影响

图 4 是 284 K、296 K、303 K 时甲烷在 CA58[#]超炭的吸附等温线. 由图可以看出, 低温时甲烷的吸附量大于高温时的吸附量, 即随着温度升高, 甲烷的吸附

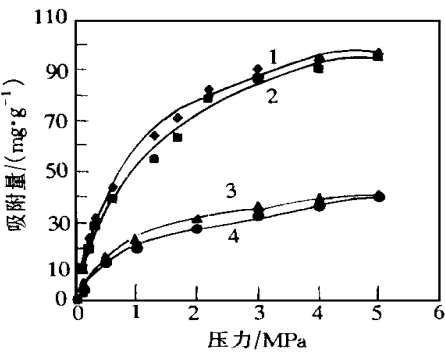


图 2 296 K 时的吸脱附等温线
1. CA58[#](吸附等温线); 2. CA58[#](脱附等温线);
3. 平泉炭(吸附等温线); 4. 平泉炭(脱附等温线)

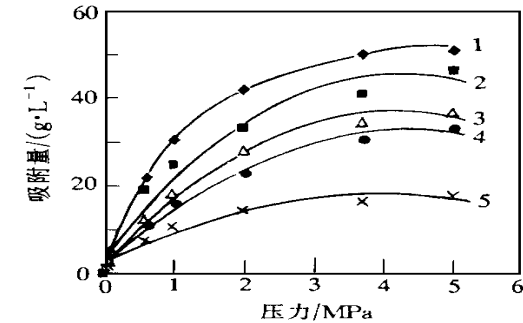


图 3 296 K 时, 不同活性炭对甲烷吸附量的比较
1. CA58[#]超炭; 2. ZnCl₂ 杏壳炭;
3. ZnCl₂ 桃壳炭; 4. KOH 超炭; 5. 平泉炭

量降低。原因是温度升高, 甲烷分子能量增加, 有更多个在活性炭上吸附的分子脱离下来。

2.5 吸附量与等量吸附热的关系

不同的吸附量对应不同的吸附热。从 CA58[#]超炭对甲烷的吸附量与吸附热的关系曲线上可以看出(图略), 随着吸附量的增加, 等量吸附热几乎是线性下降, 吸附量为 20 mg/g 时, 吸附热为 16.5 kJ/mol, 当吸附量为 80 mg/g 时, 吸附热将降至 11.5 kJ/mol。随着吸附量的增加, 等量吸附热下降的原因可能是由于活性炭表面的不均匀性及被吸附甲烷分子之间的相互作用力所造成。

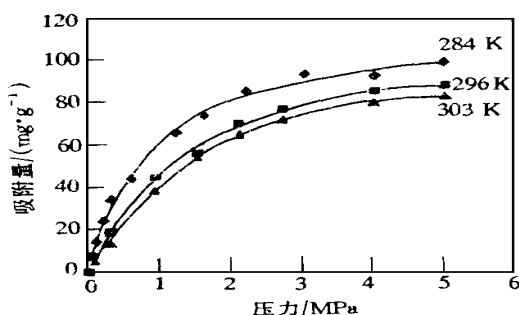


图 4 温度对 CA58[#]超炭甲烷吸附等温线的影响

参 考 文 献

- 1 Golovoy A. *Chem Technol*, 1983, **13**(6): 359
- 2 Vander W. *Energiespectrum*, 1990, **14**(4): 98
- 3 Matranga K R, Myers A L, Glandf E D. *Chem Eng Sci*, 1992, **47**(7): 1569
- 4 Francisco R.-R. . EP 0329251, 1989
- 5 温斌, [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1997

Methane Adsorption on Specially Prepared Active Carbons Under Pressure

Wen Bin^{*}, Zhang Peng, Wang Qi

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Active carbons with high adsorbability have been prepared from different raw materials by 3 activation methods: cyclic activation and activation with KOH or ZnCl₂ solution. Product CA58[#] obtained from carbonized copra shell after 58 cyclic activations showed the best property: porosity distribution 0.8~2.0 nm, packing density 0.5410 g/mL, specific surface 2759 m²/g, effective absorbance 81.3 mg/g. (cyclic activation at 0.1~3.7 MPa). The effect of temperature on the adsorption isotherms of active carbon towards methane at pressure ranged from 0 to 5.0 MPa has been investigated. A hysteresis was observed on the adsorption and desorption isotherms. The specific surface and packing density are considered to be the most important characters for the adsorbent.

Keywords active carbon, methane, adsorptive character, preparation