

# 金属有机骨架材料 Cu-BTC 的成型及 储甲烷性能研究

马蕊英\*, 孙兆松, 黄新露, 张 英

(中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**为探索 Cu-BTC 材料在天然气吸附存储中的应用,采用滚动成型法对 Cu-BTC 粉末进行成型,考察了成型前后样品的晶体结构、孔结构和甲烷吸附量,并与活性炭小球进行对比。结果表明,虽然成型后 Cu-BTC 小球损失了部分比表面积、孔容和 23% 的甲烷吸附量,但比表面积和总孔容仍高达  $1\,259\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 。在 298 K、3.5 MPa 下, Cu-BTC 小球的甲烷质量吸附量为  $161\text{ cm}^3/\text{g}$ , 高于活性炭小球的  $114\text{ cm}^3/\text{g}$ , 体积吸附量为  $110\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 可交付使用的甲烷量为  $145\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

**关键词:**金属有机骨架材料; Cu-BTC; 成型; 吸附存储

**中图分类号:** TQ424.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)12-0129-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.028

## Shaping of metal-organic framework Cu-BTC and its methane storage performance

MA Rui-ying\*, SUN Zhao-song, HUANG Xin-lu, ZHANG Ying

(Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China)

**Abstract:** To explore the application prospects of Cu-BTC materials in adsorbing and storing natural gas, Cu-BTC powders are shaped via roll forming method. The crystal structure, pore structure and methane adsorption capacity of the samples before and after shaping are examined and compared with activated carbon spheres. The results show that Cu-BTC pellet after the shaping process losses some specific surface area, some pore volume and 23% of  $\text{CH}_4$  uptake, however, its specific surface area and total pore volume are still as high as  $1\,259\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and  $0.56\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. At 298 K and 3.5 MPa, the gravimetric  $\text{CH}_4$  adsorption amount by Cu-BTC pellets reaches  $161\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , which is higher than  $114\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  by activated carbon pellets, and its volumetric adsorption amount can reach 110 V/V and the usable  $\text{CH}_4$  capacity is  $145\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words:** metal-organic framework materials; Cu-BTC; shaping; adsorption storage

天然气是一种储藏丰富、低污染、低成本的天  
然资源,是理想的煤、石油等传统燃料的替代品。由于天然气的低能量密度(仅为汽油的 0.11%)及低临界温度( $T_c = 191\text{ K}$ ),使得提高天然气储存的能量密度成为重要的研究课题<sup>[1]</sup>。吸附天然气(ANG)技术是一种很有发展前景的天然气储存技术,与工业上广泛应用的压缩天然气相比,具有储气压力低(3.5~6.0 MPa)、储气瓶制备工艺简单、安全性高、设备维护容易等优点<sup>[2]</sup>。

ANG 技术的关键在于开发优质高效的天然  
气吸附剂。金属-有机骨架材料(MOF)具有高比表面积、高孔隙率、孔结构可调等优点,是目前发现的唯一一种甲烷气体体积吸附量达到美国能源部目标的材料<sup>[3-7]</sup>。其中,均苯三甲酸合铜(Cu-BTC)是 MOF 家族中标志性的化合物,是一种良好的气体吸附材料<sup>[8-9]</sup>。但是,合成的 MOF 材料为粉末,直接装填到吸附床层使用存在压降大和易堵塞管道等问

题,因此,MOF 材料在使用之前必须进行成型。与传统多孔材料(如分子筛、活性炭)不同,MOF 材料在成型过程中容易造成晶体结构破损和微孔结构坍塌,导致成型体的吸附存储与分离性能大幅降低<sup>[10]</sup>。课题组前期使用离心抛丸方法制备了 Cu-BTC 成型体,其甲烷吸附量仅为 Cu-BTC 粉末的 61%<sup>[11]</sup>。

笔者在课题组前期研究的结果上<sup>[12-13]</sup>,采用滚动成型法对 Cu-BTC 粉末进行成型,考察了成型产品 Cu-BTC 小球的晶体结构、孔结构特征和甲烷吸附量,并与工业上已用于 ANG 技术的活性炭小球进行对比。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

三水合硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、N,N-二甲  
基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、甲基纤维素,分析纯,

收稿日期:2018-03-26;修回日期:2018-10-10

基金项目:中国石油化工股份有限公司资助项目(115039)

作者简介:马蕊英(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为储能材料及天然气吸附存储研究,通讯联系人,maruiying.fshy@sinopec.com。

国药集团化学试剂有限公司生产;均苯三甲酸,分析纯(纯度为 99%),百灵威科技有限公司生产;柠檬酸,纯度为 99%,国药集团化学试剂有限公司生产;活性炭小球,0.4 mm,美国燃气技术能源概念有限公司生产。

## 1.2 Cu-BTC 试样的制备

### 1.2.1 溶剂热法合成 Cu-BTC 粉末材料

将一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、均苯三甲酸和 DMF 溶液加入到反应釜中,室温搅拌一段时间,待反应溶液澄清透明且反应釜底部无粉末沉积时,密封反应釜,程序升温至  $75^\circ\text{C}$ ,晶化 28 h。反应结束后,将产物过滤收集,用去离子水洗涤后再用乙醇洗涤,在  $200^\circ\text{C}$  恒温箱中干燥后,即得蓝色粉末固体。

### 1.2.2 滚动成型法制备 Cu-BTC 小球

称取一定量的 Cu-BTC 粉末材料、小孔氧化铝和甲基纤维素,充分混合后置于离心包衣造粒机工作室内,离心旋转并喷液处理,喷液为柠檬酸水溶液,滚动成型为直径约 2.0 mm 的椭圆形颗粒,先在室温下干燥 5 h,再于  $200^\circ\text{C}$  下干燥 10 h,得到 Cu-BTC 小球。

## 1.3 分析测试

样品的粉末 X-射线衍射在 RIGAKU 公司生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行测试,该仪器使用 Cu-K $\alpha$  射线,波长为  $1.5418 \text{ \AA}$ ,管压力为 50 kV,管电流为 200 mA,扫速为  $2.5^\circ/\text{min}$ ,范围  $5 \sim 40^\circ$ ,步长为  $1^\circ$ 。

样品的微观形貌和孔结构在日本 JEOL 公司生产的 SEM 7500F 型冷场发射扫描电子显微镜上进行测试。

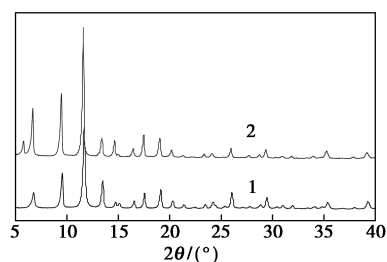
样品的甲烷吸附性能测试在美国麦克公司生产的 HPVA-100 高压气体吸附仪上完成,测试前样品在装置中  $200^\circ\text{C}$  下脱气 12 h。

样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线在美国麦克公司 ASAP 2020 型比表面仪上进行测试,在  $200^\circ\text{C}$  下抽真空脱气 12 h,称重后将其转移到分析站,在 77 K 下进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线测定;由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积,由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算样品的孔径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征结果

Cu-BTC 粉末和小球晶相结构的 XRD 谱图如图 1 所示。



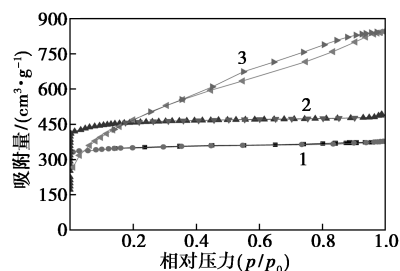
1—Cu-BTC 粉末;2—Cu-BTC 小球

图 1 Cu-BTC 粉末和小球晶相结构的比较

由图 1 可以看出,Cu-BTC 粉末在  $9.5^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $17.5^\circ$  和  $19.0^\circ$  处均出现晶体特征衍射峰,这与文献报道和课题组前期研究相符<sup>[3,11-13]</sup>,说明合成了结晶性质良好的 Cu-BTC 粉末。Cu-BTC 小球也保持了 Cu-MOF 粉体的特征结构,但特征衍射峰强度减弱,说明滚动成型过程虽对 Cu-BTC 材料的晶相结构造成了少量破坏,但仍保持了较多的完整晶相结构。

### 2.2 $\text{N}_2$ 吸附-脱附表征结果

样品的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线如图 2 所示,样品孔结构参数如表 1 所示。从图 2 中可以看出,Cu-BTC 粉末和小球的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线均显示为 I 型吸附等温线,在较低相对压力下,吸附量急剧上升,表明 2 个样品均具有丰富的微孔结构;活性炭小球为 III 型吸附等温线,H4 型滞后环,说明既有微孔,也有由层状结构产生的介孔。



1—Cu-BTC 小球;2—Cu-BTC 粉末;3—活性炭小球

图 2 样品  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

表 1 样品的孔结构参数

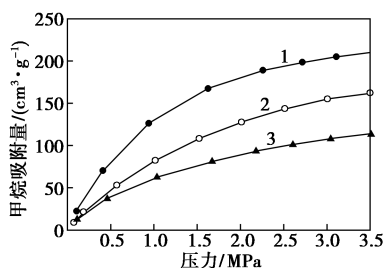
样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Cu-BTC 粉末	1750	0.76	0.71
Cu-BTC 小球	1259	0.56	0.48
活性炭小球	1548	1.30	0.28

由表 1 可以看出,滚动成型后,Cu-BTC 小球的比表面积和总孔容分别降低到  $1259 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.56$

$\text{cm}^3/\text{g}$ , 分别为 Cu-BTC 粉末的 71.9% 和 83.6%。原因是在机械力和柠檬酸的作用下, Cu-BTC 粉末在成型过程中外表面积减少, 部分孔结构坍塌, 同时由于加入的黏合剂本身比表面积和孔容较小。由表 1 还可以看出, 与 Cu-BTC 小球相比, 活性炭小球的比表面积和总孔容都大, 但其微孔孔容只有  $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

### 2.3 甲烷吸附结果

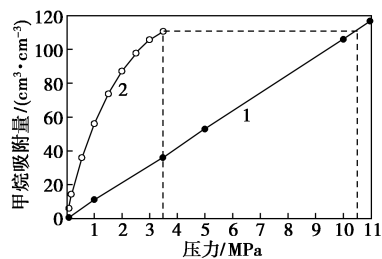
样品在 298 K、0~3.5 MPa 下的甲烷吸附等温线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 3 种样品的甲烷质量吸附量排序为: Cu-BTC 粉末 > Cu-BTC 小球 > 活性炭小球; 在 298 K、3.5 MPa 时, 三者的甲烷质量吸附量分别为 210、161  $\text{cm}^3/\text{g}$  和 114  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。Cu-BTC 小球的甲烷吸附量高于原先报道的  $130 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从图 3 还可以看出, 虽然活性炭小球的比表面积和孔容大于 Cu-BTC 小球, 但其甲烷质量吸附量却只有 Cu-BTC 小球的 70.8%, 这是因为甲烷分子的直径为 0.382 nm, 微孔有利于甲烷气体分子的吸附存储<sup>[14]</sup>, 而活性炭小球对吸附存储有贡献的微孔仅占总孔容的 21.5%。



1—Cu-BTC 粉末; 2—Cu-BTC 小球; 3—活性炭小球

图 3 样品的甲烷吸附等温线

储气罐中装入 Cu-BTC 小球及无吸附剂即空储气罐的吸附等温线如图 4 所示。



1—空储气罐; 2—Cu-BTC 小球

图 4 吸附存储与压缩存储对比

由图 4 可以看出, Cu-BTC 小球在 3.5 MPa、298 K 时吸附存储甲烷的体积容量可以达到 10.5 MPa、298 K 时高压压缩储气量, 即  $110 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , 表明 Cu-BTC 小球对甲烷显示了良好的储气性能。

### 2.4 工作容量

将天然气输送到有最低入口压力限制的发动机时, 并不是所有吸附容量都能释放应用。因此, 对于实际应用, 吸附剂的工作容量是评估甲烷存储材料的一个关键性能指标。工作容量是指将吸附剂的压力从吸附或填充压力降低到特定的解析压力时, 可交付使用的甲烷量。对于 ANG 技术, 通常假定吸附压力为 3.5 MPa, 最低解吸压力一般设定为 0.3 MPa, 因为汽车燃料箱需要剩余 0.3 MPa 甲烷不能被使用。

298 K 时 Cu-BTC 小球的吸附-脱附等温线如图 5 所示, 其中工作容量=吸附量(3.5 MPa, 298 K)-脱附量(0.3 MPa, 298 K)。由图 5 可以看出, Cu-BTC 小球的工作容量为  $145 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 是 3.5 MPa 甲烷质量吸附量的 90%, 高于文献报道的 60%<sup>[15]</sup>。

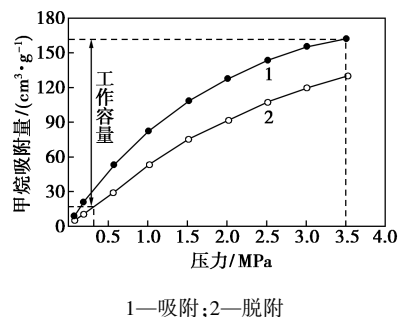


图 5 Cu-BTC 小球的工作容量

## 3 结论

(1) 采用滚动成型法对 Cu-BTC 粉末进行成型。虽然成型后 Cu-BTC 小球损失了部分表面积和 23% 的甲烷吸附量, 但比表面积和总孔容仍高达  $1259 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 对甲烷吸附有利的微孔孔容为  $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 大于活性炭小球的  $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

(2) 在 298 K、3.5 MPa 下, Cu-BTC 小球的甲烷质量吸附量为  $161 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 高于原先报道的 Cu-BTC 成型体的  $130 \text{ cm}^3/\text{g}$  和活性炭小球的  $114 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 体积吸附量达到同体积储气罐在 10.5 MPa、298 K 时高压压缩储气, 即  $110 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 。

(3) Cu-BTC 小球可交付使用的甲烷量为  $145 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 是 3.5 MPa 甲烷吸附量的 90%, 高于文献 [15] 中报道的 60%。可见, 滚动成型法制备的 Cu-BTC 小球适合在 ANG 技术中应用。

### 参考文献

- [1] 许维秀, 李其京, 王秀林, 等. 天然气的非管输储运技术与展望 [J]. 油气储运, 2007, 26(2): 34-38.

(下转第 133 页)

笔者以大豆油为原料,选择固定流化床装置进行催化裂化研究,考察了温度对产物馏分分布的影响。通过气相色谱和气相色谱-质谱(GC-MS)对气体产物和汽油馏分进行分析,以获得其组成随温度的变化关系;利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对液体产物进行分析,考察温度对产物含氧基团的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和催化剂

实验所用原料为大豆油,购自嘉里粮油(深圳)有限公司;LDO-75催化剂,中国石油兰州石化公司催化剂厂生产。具体性质如表1所示。

表1 催化剂的性质

项目	数值	项目	数值
$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	0.13	孔体积/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.38
$w(\text{RE}_2\text{O}_3)/\%$	3.10	比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	267
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	50.60	平均孔径/nm	3.8223

### 1.2 实验操作

固定流化床装置如图1所示。由水泵抽取水进入预热器加热至 $350^\circ\text{C}$ 形成水蒸气进入反应器,与反应器内高温下的催化剂接触形成流化态。原料油经油泵抽取进入预热器预热,随后进入反应器,与处于流化态的催化剂接触进行反应。反应后的产物油气从反应器中出来经冷凝冷却,重质油进入重质油接收瓶,轻质油进入轻质油接收瓶,剩余油气经装有工业乙醇的液化气吸收瓶吸收液化气,最后进入湿

式流量计计量干气量。沉积在催化剂表面的焦炭采用烧焦差量法计算。将收集到的液体产品去除水后进行恩氏蒸馏实验,按馏程大小分为汽油( $<205^\circ\text{C}$ )、柴油( $205\sim 350^\circ\text{C}$ )、重油( $>350^\circ\text{C}$ ),得到不同馏分的液体收率。

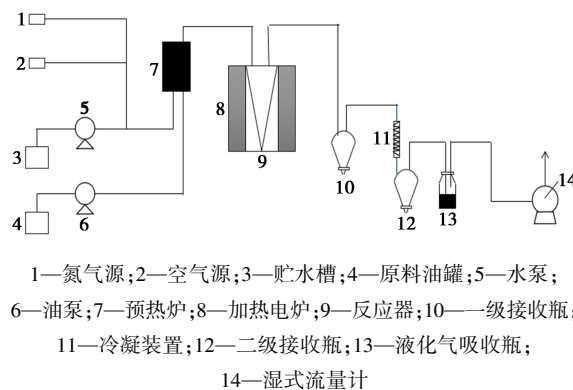


图1 小型固定流化床装置流程

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 气体分析

气体产品中烃类采用GC-950气相色谱仪进行定性定量分析,该色谱仪配备氢焰离子检测器FID、毛细管系统进样器和毛细管柱(长30 m,内径0.3 mm),采用三段程序升温的方法分析烃类的体积分数。 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 采用TCD检测器分析,色谱柱用TDX-01碳分析筛,均采用外标法。

#### 1.3.2 液体分析

汽油馏分使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱进行定性定量分析,色谱柱为SE-30

(上接第131页)

[2] 王协琴.回收边远油田放空天然气的撬装设计[J].天然气工业,2007,1(2):72-75.

[3] Yaghi O M, Ockwig N W O, Keefe M, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6941):705-714.

[4] Yang Q Y, Liu D H, Zhong C L, et al. Development of computational methodologies for metal-organic frameworks and their application in gas separations[J]. Chem Rev, 2013, 113(10):8261-8323.

[5] Shen J M, Dailly A, Beckner M. Natural gas sorption evaluation on microporous materials[J]. Micro Meso Mater, 2016, 235:170-177.

[6] Li H, Lin Z D, Zhou X, et al. Ultrafast room temperature synthesis of novel composites Imi@Cu-BTC with improved stability against moisture[J]. Chem Eng J, 2017, 307:537-543.

[7] Tate K L, Li Shiguang, Yu Miao, et al. Zeolite adsorbent-MOF layered nanovalves for  $\text{CH}_4$  storage[J]. Adsorption, 2017, 23(1):19-24.

[8] Plaza M G, Ribeiro A M, Ferreira A, et al. Propylene/propane sepa-

ration by vacuum swing adsorption using Cu-BTC spheres[J]. Sep Purif Technol, 2012, 90(5):109-119.

[9] Lü Y Q, Tan X Y, Svec F. Preparation and applications of monolithic structures containing metal-organic frameworks[J]. J Sep Sci, 2017, 40(1):1-16.

[10] Hesse M, Müller U, Yaghi O M. Shaped bodies containing metal-organic frameworks; Germany: WO, 2006/050898 A1[P]. 2006-05-18.

[11] 赵亮, 高伟, 张瑛, 等. 成型方式对铜基金属有机骨架材料甲烷吸附性能的影响[J]. 2017, 46(10):1278-1282.

[12] 宋佳, 王刚, 赵亮, 等. 程序升温处理对HKUST-1吸附甲烷性能的影响[J]. 石油化工, 2015, 44(5):586-589.

[13] 张英, 马蕊英, 赵亮, 等. 金属有机骨架材料HKUST-1的制备及其甲烷吸附性能[J]. 石油化工, 2017, 46(7):884-887.

[14] 陈进富, 姜世松, 陆绍信. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 27(5):399-402.

[15] Mason J A, Veenstra M, Long J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. Chem Sci, 2014, 5(1):32-51. ■