

富纳米孔炭吸附剂储存天然气 用于汽车燃料的进展

李兴存 陈进富 徐文东 李术元 张忠智

(石油大学化工学院,北京 102200)

摘要: 吸附天然气技术(ANG)的关键是制备能达到压缩天然气技术(CNG)储存量的性能优异的吸附剂。介绍了纳米孔炭质吸附剂吸附储存天然气用于汽车燃料的技术概况,综述了制备吸附剂的活化方法及国内外的研究发展现状,介绍了吸附剂微观结构的研究方法和吸附剂的成型技术。最后提出了该技术今后研究中需要解决的关键问题:吸附剂储存天然气性能有待继续提高;吸附热对吸附剂储气性能的影响;吸附剂生产成本过高和吸附剂再生困难。

关键词: 炭质吸附剂;纳米孔;天然气;汽车燃料;活化

中图分类号:TE821;TB383

文献标识码:A

Advances of adsorbed natural gas by nanometer porous carbon used as vehicular fuel

LI Xing-cun, CHEN Jin-fu, XU Wen-dong, LI Shu-yuan, ZHANG Zhong-zhi

(School of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102200, China)

Abstract: The key technology for adsorbed natural gas (ANG) is to manufacture an excellent adsorbent meeting the target for storing natural gas as much as compressed natural gas (CNG). The techniques of ANG by highly nanometer porous carbon used as vehicular fuel are introduced. Varied activation methods during the process for manufacturing a highly microporous carbonaceous adsorbent are reviewed. The microstructure and the briquetting methods are also produced. Finally, several crucial problems to be solved including the present relatively lower storage capacity for natural gas, the extent of the adsorption heat affecting adsorption, the production cost and the difficulty of regeneration of the adsorbents are put forward.

Key words: carbonaceous adsorbent; nanometer porous; natural gas; vehicular fuel; activation

天然气是一种相对丰富和清洁的汽车替代燃料。与汽油相比,天然气作汽车燃料的主要问题是其体积能量密度低^[1]。如何提高天然气的随车储存能量密度是发展天然气汽车的关键。现行的天然气汽车均采用高压(20 MPa)压缩天然气(CNG)作为储存方式,但由于 CNG 压力高,该技术尚存在储气瓶自重大、建 CNG 充气站费用高、安全隐患多等缺陷。为解决 CNG 储存压力高的问题,近十几年来,人们开发了中、低压吸附储存(ANG)技术。该技术已进入中试和示范应用阶段。笔者结合自己的研究成果,介绍了 ANG 技术的发展现状,特别是 ANG 技术在我国的发展状况,并提出今后该课题研究的几个

值得注意的问题。

1 富纳米孔炭吸附剂的制备

富纳米孔炭吸附剂的生产工艺包括炭质原料的碳化和活化两个步骤^[2]。在碳化过程中,大部分非碳元素和无序碳被烧掉,微晶间封闭的孔隙被打开,剩下的碳原子形成不规则的芳环平面,一些孔被不规则碳堵塞。活化的作用是使活化剂与碳结构充分接触,在高温条件下消除剩余的无序碳,并从微晶中除去堵塞微孔的碳,从而形成孔径为 1~2 nm 的富纳米孔、高比表面的炭质吸附剂。活化方法一般分为物理活化和化学活化两种。

收稿日期:2001-12-07

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2001BA605A-14)

作者简介:李兴存,男,1969年生,博士生,从事天然气吸附剂的研究;陈进富,男,1965年生,博士,副教授,导师,从事天然气的吸附储存及环境化工领域的研究。

1.1 物理活化

物理活化包括两个阶段:第一阶段主要发生的反应是封闭微孔的打开,第二阶段主要是孔壁晶体的烧失^[3]。常用的活化剂有 CO₂、水蒸气和空气等。研究表明,CO₂活化主要是产生微孔,水蒸气活化主要是扩展微孔,所以 CO₂活化产生的过渡孔比水蒸气活化的少,微孔率大,因此 CO₂活化效果比水蒸气好。

虽然物理活化可以得到性能较好的吸附剂,但由于它活化速度慢,活化温度高,并且只有在高烧失率的情况下才能得到高比表面活性炭,收率很低,因此尚未得到广泛应用。

1.2 化学活化

化学活化主要是通过活化剂与碳分子表面的化学反应,在炭表面形成一些含氧官能团如羟基、羧基、醌、过氧化物和醛等,从而改变炭质原料的孔结构,形成有利于甲烷(天然气主要成分)吸附的吸附剂。常用的化学活化剂是 KOH、ZnCl₂ 和 H₃PO₄。

用 ZnCl₂^[3]活化的最佳条件为: $m(\text{ZnCl}_2) : m(\text{原料}) = 1 : 1$,在 500℃下活化 1 h,活化过程中通 N₂ 保护。用 ZnCl₂活化主要增加的是大孔和过渡孔,活化产物的孔径分布宽,对甲烷的中、低压吸附不利。此外,ZnCl₂对环境的污染也是它的一个缺陷。

用 H₃PO₄^[4]活化时,形成有利于 CH₄ 吸附的狭缝型微孔结构,从而增加对 CH₄ 的吸附量。用 H₃PO₄活化的最佳条件通常认为是在 450~500℃活化 3 h。与用 ZnCl₂不同,用 H₃PO₄活化需要通氧气作助剂。

研究表明,经 ZnCl₂ 和 H₃PO₄活化后,活性炭单位质量吸附贮存 CH₄ 的量增加,填充密度降低,单位体积吸附量的变化要看这两个因素的综合效果。

另一种重要的活化剂是碱金属化合物,其中催化活性最高的是碱金属氢氧化物(KOH、NaOH)。碱性活化剂活化碳的机理是^[5]: MOH(M = K、Na)与碳反应形成—OM、M 和 O,通过对交联碳原子的氧化使片层分离,同时在片层边缘形成的官能团使片层产生褶皱,从而形成微孔。当碱金属盐被洗去后,片层将无法恢复原状,从而保持了高表面积微孔结构。由于 K 原子半径及电负性均小于 Na,对芳核电子云分布影响更大,因而用 KOH 的活化效果比 NaOH 强。许多实验表明用 KOH 活化的最佳条件为在 800℃下活化 1~2 h, KOH 与原料的质量比为 (5~2):1。用 KOH 活化过程中微孔生成始终占主导地位,活化产品以微孔为主,孔径分布较窄,因此,

相对于其他活化剂来说,用 KOH 活化是目前应用最广泛的活化方式。

2 吸附剂的研究现状

在众多的天然气吸附剂中,活性炭对甲烷的吸附量最大^[6,7],此技术的关键是制备性能优异的吸附剂。K. R. Matranga 等人^[8]的研究表明,在 3.4 MPa 和 25℃下,活性炭吸附甲烷的最佳孔径为 1.14 nm。性能优异的活性炭吸附甲烷的理论最大体积吸附量可达 210~230。此值能够达到或超过 20 MPa 下 CNG 的储存量(215)。

为了达到此目标,近 10 多年来,美国、日本、加拿大、英国、中国等国的研究机构均在致力于开发天然气专用吸附剂的研究,并取得了较大的进展。

英国 Harry Mash 等人^[5]用 KOH、NaOH、Na₂CO₃、K₂CO₃ 活化石油焦和木炭,制备活性炭的最佳活化条件是 $m(\text{KOH}) : m(\text{炭}) = 4 : 1$,活化温度 800℃,时间 1~2 h。该活性炭的比表面积为 2 700 m²/g。

用美国 Amoco 公司制造的牌号为 AX-21 的 KOH 活化的活性炭,比表面积达 3 000 m²/g,在 3.45 MPa、25℃时 CH₄ 的体积吸附贮存量和解吸释放量分别为 170 和 135^[8]。

日本川崎钢铁公司以 KOH 活化中碳微球制得的活性炭 MCB-48P^[9],比表面积 $S_{\text{BET}} = 2 978 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔容积 1.48 ml/g,堆密度 0.27 g/ml。在 25℃和 3.4 MPa 下的体积吸附贮存量和解吸释放量分别为 129 和 120,以 KOH 活化石油焦制得的 MCB-48M,其 $S_{\text{BET}} = 2 145 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔容积 0.96 cm³/g,堆密度 0.58 g/cm³,3.4 MPa 和 25℃下的体积吸附贮存量和解吸释放量分别为 164 和 146。

加拿大皇家军事学院的 D. F. Quinn 等人^[10]以蒸气活化聚偏二氯乙烯、以 CO₂ 活化商业焦炭,其质量吸附量分别为 0.15 和 0.11,但体积吸附量不大。

美国伊利诺斯州立大学孙健等人^[11]采用物理活化和化学活化法制备活性炭,其方法是先将原料清洗、粉碎,选 100~20 目(0.149~0.84 mm)的颗粒用于物理活化过程;选 100 目(<0.149 mm)用于化学活化过程。物理活化过程是:①在空气中,225℃下预氧化 2~4 h;②在 N₂ 中 400℃下脱去氧化煤中的挥发成分 1 h;③在 50%水蒸气和 50%N₂ 中和 800~850℃下活化 0.5~2.5 h;其中②、③两步中的气流速度是 1 L/min。化学法活化过程是:①煤与 KOH 质量比为 1:1,用研钵研成胶状固体粉末;②将混合物在 800℃下,在 N₂ 中活化 0.5~1.25 h;③将活化

样品立即浸入水中漂洗,以防被空气氧化。用 KOH 活化比物理活化产生的活性炭具有较大的比表面积和孔体积,但堆密度较小,因此体积吸附量较小。

澳大利亚 A. G. Pandolfo 等人^[12]研究了纤维和木壳的活化过程:①水洗;②研磨,水洗(0.5 mol/L HCl 和蒸馏水),105℃下干燥,筛选 1.4~2 mm 的粒子;③炭化,以 10℃/min 升温至 600℃,保温 1 h,通 N₂;④用 KOH 活化,以 10℃/min 升温至 800℃,通 N₂ 活化 0.5 h, KOH 与炭料质量比是 1:1。

石油大学(北京)的陈进富等人^[13]以木质素为原料制取的粉状吸附剂,其比表面积可达 2 912 m²/g,以石油焦为原料制取的块状吸附剂(实验室样品),其比表面积达 2 399 m²/g,块密度为 0.59 g/ml,在 4.0 MPa、25℃时,甲烷质量吸附量为 17.5%,体积吸附量为 148;6.0 MPa 时,甲烷质量吸附量为 23%,体积吸附量为 181。

中国科学院山西煤化所刘海燕^[14]采用石油焦为原料, KOH 为活化剂, KOH 与石油焦的质量比为 4:1,活化温度 800℃,活化时间为 1.5 h 时,制得活性炭吸附剂的比表面积是 3 882 m²/g,微孔孔容可达 1.1 cm³/g。在 25℃、3.5 MPa 下,甲烷的质量吸附量为 0.374,换算为标准状态的体积吸附量为 122.4。

石油大学(华东)刑伟等人^[15]采用循环活化法,先使炭化料在低温(200℃左右)下与空气长时间接触,使空气中的氧在炭化料上化学吸附形成炭氧络合物,然后在无氧(N₂保护)情况下升温至 800℃左右,使炭化料上表面炭氧络合物以 CO、CO₂ 的形式脱除,形成微孔。用这种方式循环 50~60 次可得块状产品。所得的活性炭的比表面积约 2 700 m²/g、孔分布集中在 0.8~2 nm,活性炭的堆密度也较大,约 0.5 g/cm³。

华南理工大学袁文辉等人^[16]以聚氯乙烯为原料,经水蒸气活化制得的活性炭, BET 比表面积达 3 191.7 m²/g,堆密度 0.17 g/cm³,对 CH₄ 的吸附量是一般活性炭的 2~4 倍。

北京化工大学温斌等人^[2]采用一种新型赋活剂经高温活化制备的活性炭,最高 BET 表面积达 2 965.99 m²/g, 1~2 nm 的微孔孔径可占 77%。

由以上综述的研究表明,天然气吸附剂的生产大都采用廉价的炭原料, KOH 作为活化剂,产品比表面积一般在 3 000 m²/g 左右,成型后在 3.5 MPa、25℃下的体积吸附量通常能达到 140~170,解吸释放量占吸附储存量的 70%~90%。目前已有日本、

美国等几家公司实现了高比表面吸附剂的工业化生产,但车用吸附储存天然气吸附剂还处于中试阶段。国内石油大学(北京)的研究已处于中试,建成了年产 10 t 吸附剂规模的中试装置;批量生产的粉状吸附剂在常温和 6.0 MPa 时,甲烷质量吸附量达 24%~26.4%;批量生产的块状吸附剂对甲烷的质量吸附量达 21.9%,都接近实验室的最佳产品指标;吸附天然气汽车的行车试验结果与美国 AGLARG 国际合作组织所进行的试验结果相当^[14]。

3 纳米孔炭的微观结构

吸附剂的微观和表面化学状态对吸附剂的储气性能有直接的影响,吸附剂的微观结构表征一般采用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、光电子能谱(XPS)、X-射线衍射(XRD)等测试手段,分析不同吸附性能的吸附剂结构特征对其吸附性能的影响,寻找适合天然气吸附的结构特征。

微观结构研究表明,天然气吸附剂为具有类石墨结构的无定形体,其表面有明显的褶皱和裂缝,并含有大量微孔。吸附剂表面有大量—OH、C—O、O—C=O、CO₃²⁻等含氧官能团,其中—OH 是天然气吸附的主要活性位。活性炭中存在大孔(>50 nm),中孔(2~50 nm)和微孔(<2 nm)。有效的天然气吸附剂的孔容要大于 1.5 ml/g,其中微孔要达到 90%以上,比表面积大于 2 000 m²/g 的吸附剂才有使用价值。

4 吸附剂的成型技术

对吸附剂来讲,另一个重要指标是其填装密度。粉状吸附剂颗粒装入储罐中,颗粒间有许多空隙,大概占到容器的 30%,这些空隙中的天然气储量只相当于该压力下压缩天然气的密度,对增加 ANG 的存储密度没有贡献,因此通过粉状吸附剂的成型,减少炭间的空隙,增加吸附剂的填装密度,对一定体积的汽车储罐来讲也是至关重要的。提高填装密度的方法一般有两种:

(1)改进制备工艺。在吸附剂颗粒中加入惰性粘结剂,把吸附剂压缩制成与贮存容器尺寸和形状相匹配的几块或一整块,这样可以有效地减少储罐内的空隙体积。Matranga 等人^[8]运用理想狭缝孔模型理论预测了使用颗粒和块状(忽略空隙体积)吸附剂时 ANG 的理论最大能量密度分别为 0.173 和 0.246(汽油的能量密度为 1),但实际使用中,惰性粘结剂本身要占据一部分体积,其加入又不可避免的

要堵塞一部分孔道,从而会影响使用效果。

(2)应用颗粒尺寸分布范围宽的吸附剂,可使尺寸较小的颗粒填充到尺寸较大的颗粒之间,有效减少空隙体积,提高吸附剂装填密度。

5 存在的问题

(1)吸附剂储存天然气性能有待继续提高。中低压吸附法储存的主要问题还是在于其储气量不够大,目前比较好的吸附剂其储气量为CNG(20.0 MPa、25℃)的80%左右,要达到甚至超过CNG的水平尚需继续努力。目前研制出的各种吸附剂普遍存在的问题是吸附剂密度太小,致使质量吸附量很高的吸附剂,其体积吸附量却并不理想,主要原因是活化过程中随着孔隙率的增加,吸附剂的密度降低。要解决这一问题,必须继续研究不同的活化剂和活化方法,以调节孔分布,增加微孔体积,而尽量使吸附剂密度不降低。

(2)吸附热对吸附剂储气性能的影响。在CH₄的实际吸附过程中,填充过程不可能在等温条件下进行,吸附过程中放出的热会使温度升高,从而使CH₄在贮存压力下的贮量降低;同样,脱附会造成温度降低,从而减小CH₄的输出量。若能采取措施定量测定吸附和脱附过程中的温度变化,并有效解决热效应对吸附贮存量的影响,将有助于吸附贮存量的提高。

(3)吸附剂生产成本问题。目前国内外使用较广并已被证明效果较好的活化剂是KOH。而实验表明KOH与原料的最佳质量配比是(4~5):1,反应后仍有大量残余的碱,必须回收利用以降低成本。而且,还因生产中可能产生金属钾而带来安全问题。因此,在不降低产品性能的前提下,改进活化方法减小KOH用量是非常重要的。

(4)吸附剂再生的问题。吸附剂进行若干次充放气后,吸附剂的吸附能力下降,其主要原因在于天然气中吸附了较难脱附的重组分、H₂O和使其中毒

的H₂S等气体。如何采取经济有效的方法对吸附剂进行再生也是一个需要解决的问题。

参考文献

- [1] Cracknell R F, Gordon P, Gubbins K E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage[J]. J Phys Chem, 1993, 97(2): 494 ~ 499
- [2] 温斌, 王琪. 天然气吸附剂的研究[J]. 北京化工大学学报, 1997(2): 80 ~ 82
- [3] Reinose F F, Sabiom M. Activated carbons from lingo cellulosic materials by chemical and/or physical activation[J]. Carbon, 1992, 30(7): 1111 ~ 1118
- [4] Laine J, Calafat A, Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid[J]. Carbon, 1989, 27(2): 191 ~ 195
- [5] Marsh H, Denis S Y. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide[J]. Carbon, 1984, 22(6): 603 ~ 611
- [6] Rkyns N D, Quinn D F. Porosity in Carbons[M]. London: Edward Arnold, 1995. 292 ~ 293
- [7] 金华, 边守军, 李明. 超级活性炭的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(5): 15 ~ 18
- [8] Matranga K R, Myers A L, Glandt E D. Storage of nature gas by adsorption on activated carbon[J]. Chem Eng Sci, 1991, 47: 1569 ~ 1573
- [9] Tomoshige Nitta, Masaki Nozawa, Shuzokida S. Phase adsorption characteristics of high-surface area carbons activated from meso-carbon microbeads[J]. Journal of chemical engineering of Japan, 1992, 25(2): 176 ~ 182
- [10] Quinn D F, Macdonald A. Natural gas storage[J]. Carbon, 1992, 30(7): 1097 ~ 1103
- [11] Sun Jian, Rood M J. Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal[J]. Gas Sep Purif, 1996, 10(2): 91 ~ 96
- [12] Pandolfo A G, Amini A M, Killingley J S. Activated carbon prepared from shells of different coconut varieties[J]. Carbon, 1994, 32(5): 1011 ~ 1028
- [13] 陈进富, 陆绍信. 吸附法储存天然气汽车燃料技术的研究[J]. 天然气化工, 1999, 19(4): 81 ~ 84
- [14] 刘海燕. 甲烷在高比表面积活性炭上吸附行为的初步研究[J]. 天然气化工, 1999, 24(1): 6 ~ 9
- [15] 刑伟, 阎子峰, 丁荣刚. 吸附天然气技术[J]. 天然气化工, 2000, 25(4): 43 ~ 47
- [16] 袁文辉, 叶振华. 高性能活性炭的制备及其性能研究[J]. 天然气化工, 1997, 22(6): 30 ~ 33 ■

《现代化工》增刊征稿启事

《现代化工》为中国化工信息中心主办的综合性化工工程类期刊,为中文核心期刊,其文章被EI和CA大比例收录。自1980年创刊以来,经过20多年的发展,在化工领域已享有很高的声誉,已先后获得国家科委和新闻出版署举办的首届和第二届“全国科技期刊评比”一等奖、首届“国家期刊奖”,2001年底又在“期刊方阵”评比中被评为“双奖期刊”。目前,《现代化工》的投稿量很大,但由于容量所限,许多优秀的文章无法刊出,为此编辑部决定在2002年6月份出版1期增刊。所设的主要栏目有“专论与评述”“技术进展”“科研与开发”“工艺与设备”“管理之窗”“企业精英”“知识介绍”等。稿件除一部分从投稿中选用外,其余部分将在全国范围内征集。如想了解入选稿件的具体要求,请与编辑部联系,联系电话:010-64444090,64444095,联系人:赵秀云 胡世明 罗亚敏。