

天然气吸附材料研制及水合物技术进展

翟玲玲,张永发*,张静,李国强

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,山西太原 030024)

摘要:分析讨论了炭质吸附剂、金属有机骨架材料、沸石的研制现状和存在问题,详细介绍了天然气水合物存储新技术,提出将多孔材料与水合物技术相结合是提高存储密度的新思路。

关键词:天然气;活性炭;金属有机骨架;沸石;天然气水合物

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0030-04

Progress of natural gas absorbing materials and hydrate technology

ZHAI Ling-ling, ZHANG Yong-fa*, ZHANG Jing, LI Guo-qiang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The current situations and existing problems of carbon-based adsorbents, metal organic frameworks and zeolites are summarized on the basis of references. At the same time, the natural gas hydrate technology is introduced. A new method to increase the storage density is also proposed by combining porous materials with natural gas hydrate.

Key words: natural gas; activated carbon; metal organic frameworks; zeolites; natural gas hydrate

提高天然气的存储密度是大范围利用天然气的关键,随着研究的深入,吸附天然气(adsorbed natural gas, ANG)技术日趋成熟,成为未来天然气存储技术的发展方向。吸附剂的性能对 ANG 系统的效率有至关重要的作用,自 20 世纪 50 年代起,众多学者对活性炭、碳纳米管、炭黑、金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)、天然沸石、分子筛、氧化铝和硅胶等多种吸附剂进行了研究。本文中总结了炭质吸附剂、金属有机骨架和沸石的国内外研制现状,指出了制约各吸附剂发展的主要问题,并对水合物技术进行了详细的介绍。

1 甲烷吸附材料的研制及特性

1.1 炭质吸附材料

国外用于天然气存储用活性炭的制备技术已经相当成熟,20 世纪 80 年代初,美国 Amoco 公司使用 KOH 活化法制备出比表面积 $3\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上的超级活性炭 PX-21 并成功用于商业化。活性炭与碳分子筛相比孔径分布范围更宽,对于甲烷这类的小分子存储,孔径均一的微孔活性炭吸附效果更好, Yeon 等^[1]以碳化钛为原料制得的碳化物衍生炭比表面积超过 $3\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$,孔容超过 $1.3\ \text{cm}^3/\text{g}$,甲烷的体积存储量达到 $145\ \text{v/v}$,经 X 射线衍射发现孔径分布在 $0.5\sim 1.0\ \text{nm}$,这表明经氯化炭化的纳米可

调多孔碳在原子层面有精确的调孔潜力,可得到孔径分布范围窄且均一的碳化物衍生炭。Policicchio 等^[2]采用 CO_2 物理活化法对纤维素微晶颗粒进行活化,该方法无需添加黏结剂,直接挤压成型,在 $298\ \text{K}$ 、 $3.5\ \text{MPa}$ 下甲烷最大吸附量为 $150\ \text{v/v}$,经 10 次以上循环充放气仍有很高吸附稳定性,目前的车用存储材料吸收和解析速率低,质量大,不可多次重复使用,该种活性炭很好地克服了以上缺点,不足之处是,生产周期耗时较长,且文献中未给出该种无黏结剂活性炭的相关机械强度,对于其是否可用于工业化还有待考察。

国内许多专家学者也积极致力于 ANG 存储技术的推广应用,取得了大量的研究成果。Liu 等^[3]制得 BET 比表面积为 $3\ 456\ \text{m}^2/\text{g}$ 的超级活性炭,理想体积容量达到 $290\ \text{v/v}$,微孔中 58.6% 的孔径分布在理想范围内,调整孔径后甲烷存储量有望进一步提升。Guan 等^[4]以氮化的 Y 型沸石为模板,聚糠醇为碳前驱体,采用模板法在 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 下制备出活性炭粉末,采用无黏结剂热压成型法将粉末压制成型后,堆密度达到 $0.98\ \text{g}/\text{cm}^3$,机械强度良好, $3.5\ \text{MPa}$ 、 $25\ ^\circ\text{C}$ 下甲烷吸附量为 $127\ \text{v/v}$ 。此外,研究还发现热压成型可有效降低活性炭的中孔率,同时改变石墨碳的微观结构和形态。Ning 等^[5]同样采用无黏结剂压制法,制得的纳米网状石墨烯的堆密

收稿日期:2014-09-01

基金项目:国家“973”计划项目(2012CB723105)

作者简介:翟玲玲(1989-),女,硕士生;张永发(1957-),男,博士,教授,博士生导师,从事洁净煤技术的研究,通讯联系人,0351-6018676, yongfaz@tyut.edu.cn。

度和比表面积随压力的增加基本保持不变。

1.2 金属有机骨架材料

MOF材料是由金属离子和有机配体自组装而成的配位聚合物,具有三维的孔结构,这类材料孔道均一,孔径可调,其催化、储能、分离和微观吸附特性被广泛研究。

不饱和的金属吸附位在吸附过程中与气体分子发生电荷相互作用,并由于金属位价键的不同而具有高度的选择性。Karra等^[6]根据理想溶液吸附理论研究了MOF-14对CO₂/CH₄和CO₂/N₂的吸附选择性,结果表明,CO₂/N₂的分离系数高于CO₂/CH₄,丰富的微孔和开放的金属吸附位使其很适合分离CO₂和N₂。Anbia等^[7]也通过研究证明,CH₄的吸附量与MOF-235的孔容和众多金属吸附位有关。

MOF材料的吸附过程复杂多变,伴随着传质和传热,由于宏观现象不能很好地解释微观分子间发生的相互作用,分子模拟被逐渐应用于吸附存储的研究中,为实验提供了越来越重要的参考和指导。Ding等^[8]根据巨正则蒙特卡罗模型模拟得出MOF-399完全活化后比表面积将达到7 100 m²/g,孔容为7.55 cm³/g,这将是已合成的MOF材料中的最高值。Bao等^[9]从热力学角度研究了CO₂和CH₄在MOF材料上的吸附分离性能,结果表明,CO₂和CH₄在Cu-MOF上的吸附热均低于在碳分子筛和5 Å沸石上的热值,该MOF材料具有良好的热稳定性。

Jia等^[10]使用直接混合法将对苯二甲酸和三乙胺溶解在*N,N*-二甲基甲酰胺中制备MOF-5,在不同压力下考察了致密化处理对MOF-5的甲烷体积存储量的影响,结果表明,机械挤压可以提高堆密

度,但在一定程度上降低了甲烷的存储量。晶体密度是堆密度的上限,这种密度在实际制备中是不可能达到的,因此3.69 MPa下得到的最大甲烷存储量81 v/v远低于其他学者根据晶体密度得到的135 v/v。

1.3 沸石材料

沸石相对活性炭具有更均一的孔径,因此许多学者尝试将二者结合起来制备CH₄吸附材料,Antoniou等^[11]将硬模板法和化学气相沉积法相结合制备高比表面积沸石状碳材料,Song等^[12]通过研究Y型沸石中的糠醇热解合成的3种活性炭,发现降低热解温度有利于孔径的均一,也能促进直径小于1 nm的微孔的形成,升高温度有利于高比表面积和大孔容的形成,但当温度过高时,会造成微孔塌陷和中孔的形成。

Rad等^[13]以KOH、NaOH和Na₃AlO₃为原料,硅胶和硅酸为2种不同硅源,采用水热法制备T型沸石。具体方法是,将KOH和NaOH溶解在去离子水中,缓缓加入Na₃AlO₃,最后加入硅胶或硅酸,同时搅拌混合物,在室温下搅拌1 d后将凝胶置于高压灭菌器中在378 K下保存7 d,最后用去离子水清洗白色固体,在110 K下烘干。作者通过考察硅源、相对碱度和硅模块等合成参数对水热法制备T型沸石的影响发现,使用硅胶作为硅源能提高T型沸石的结晶度和相纯度;增加硅模块,减少相对碱度能提高产品的相对结晶度。

傅明星等^[14]制备的P型沸石对Cd⁺的吸附率达到97.82%,但由于孔径较小,P型沸石的存储能力不足。王楠等^[15]以聚酰胺酸为前驱体,Y型沸石为掺杂物,采用刮涂法制膜,经高温炭化制得Y型沸石/炭杂化膜,并考察了沸石含量和炭化温度对杂

(上接第29页)

[18] 张铁刚,隋许英,苏升坚,等. CASS + BAF工艺在炼油污水处理中的应用[J]. 水处理技术,2010,36(2):126-128.

[19] Moacir Messias de Araujo Junior, André Lermontov, Philippe Lopes da Silva Araujo, et al. Reduction of sludge generation by the addition of support material in a cyclic activated sludge system for municipal wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143:483-489.

[20] Siti Roshayu Hassan, Irvan Dahlan. Anaerobic wastewater treatment using anaerobic baffled bioreactor: A review [J]. *Central European Journal of Engineering*, 2013, 3(3):389-399.

[21] 郑虎斌. 污水生化处理技术在濠洲终端的应用研究[J]. 价值工程, 2010, (2):116-118.

[22] 张华, 张学洪, 王敦球, 等. ABR + SBR工艺处理高盐采油污水工程[J]. 水处理技术, 2008, 34(2):89-91.

[23] 郑德俊, 任运根. 组合工艺处理炼油污水工程实践[J]. 福建建筑, 2008, (12):119-121.

[24] Ali Reza Pendashteh, Luqman Chuah Abdullah, Fakhru'l-Razi A, et al. Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, 90(1):45-55.

[25] 李继宏, 胡筱敏, 李亮, 等. 膜生物反应器处理聚驱采油污水研究[J]. 环境污染与治, 2013, 35(2):28-33.

[26] 刘锋平, 李薇, 李继强, 等. HRT对UASB-SMBR(PTFE)组合工艺处理某油田含油污水性能的影响[J]. 石油学报:石油加工, 2013, 28(6):1053-1060.

[27] Ali Reza Pendashteh, A. Fakhru'l-Razi, Naz Chaibakhsh, et al. Modeling of membrane bioreactor treating hypersaline oily wastewater by artificial neural network [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2):568-575. ■

化炭膜的气体渗透性能的影响。高温下沸石的孔道结构遭到破坏使杂化膜的气体渗透系数下降,因此保持沸石孔道结构的完整是制备高性能沸石/炭膜的关键之一。

由于孔道均一,沸石分子筛具有良好的筛分能力,Li 等^[16]考察了 6 种商业沸石对 CH_4/CO_2 的分离能力,结果表明,NaX 对 CO_2 的吸附量最大,经理想溶液吸附理论模型预测出 NaX 在 0.1 MPa、甲烷体积分数 50% 时的吸附选择性为 76,展现了卓越的分离特性。此外根据吸附热和红外光谱分析,吸附后的沸石上未发现碳酸盐类物质,因此判断 CO_2 在 NaX 和 CaX 上的吸附是单纯的物理吸附。Delgado 等^[17]采用数值模拟分析 CH_4/N_2 混合气在硅质沸石上的三床变压吸附,根据模拟结果,对于氮体积分数为 2% ~ 50% 的混合气,甲烷回收率可达到 87% ~ 98%,跟同类报道相比,吸附剂效率有很大提高。

2 水合物存储天然气技术

天然气水合物技术是近年发展起来的存储天然气的新方法,有望在未来用于天然气的存储和运输,其气固比相对较高,可在大气压亚稳态下反应,但这项技术的应用受到反应速率、存储量以及热稳定性的限制。常用的提高配合物生成速率的方法包括提高压力、剧烈的机械混合、配入化学添加剂等。在化学添加剂中,表面活性剂能提高气体水合物的生成速率,同时不影响水合物结晶反应热力学,此外,四氢呋喃和环戊烷也能促进水合反应。“干水”(dry water)是特殊状态下的粉末状液滴,每滴沙粒大小的液滴都被二氧化硅膜层包裹,组分的 95% 都是水,但是二氧化硅涂层使液滴相互分散,形成白色盐状的粉末。许多学者利用干水的这种特殊性质将它和多孔水凝胶微粒结合研究甲烷水合物的存储。

Ding 等^[18]建立了一个水凝胶粒子和干水微粒构成的混合水凝胶系统,在不同压力下探究了水合作用动力学,考察了水凝胶微粒对甲烷的存储量,结果表明,混合水凝胶系统中的甲烷容量很高,可逆性极佳;提高反应压力,减小水凝胶微粒的体积可以提高甲烷存储量和反应速率,但会降低水合作用的循环再生性,而目前制得的多孔水凝胶颗粒强度低,很难重复使用,需要继续改进以投入应用。

将十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)和干水粒子在高速搅拌下混合可得到面粉状的复合粒子,高度分散的复合粒子能极大提高反应

速率和甲烷水合物的存储量,但是甲烷水合物分解后,原本分散的颗粒被聚集在一起,失去了固有的分散性能。为了解释以上现象,Fan 等^[19]提出了以下假说:混合过程使 1 ~ 2 μm 的 SDS 被疏水性二氧化硅纳米粒子包围,造成彼此分离的状态,分散的复合粒子为水合物的成核生长提供了充足的水-气接触界面。在水合物生成过程中,每个液滴都可以看作是一个微型的水合系统,甲烷首先在液滴表面形成一层薄的甲烷水合物,然后逐渐累积加厚,随着厚度的增加,相邻的水合物颗粒发生凝聚直到水合反应完成,当水合物解离时,凝聚的水合物颗粒溶解,并聚集成更大的颗粒,而部分较大的颗粒则无法再恢复原本独立颗粒的性质。

将多孔材料作为水合物生成的媒介是提高吸附量的新方法。Mahboub 等^[20]在有水环境中测定介孔活性炭的甲烷存储量,结果表明,在低于临界压力下,水合物生成压力随水比例的增加而降低,由于孔被水填充,甲烷吸附量远低于干燥条件下的吸附量,这说明甲烷水合物的形成是提高存储量的主要因素。Al-Asheh 等^[21]对干态和湿态下甲烷在沸石上的吸附研究同样证明甲烷吸附量的增加是因为床层浸湿后形成了水合物。甲烷在湿性沸石上的吸附曲线呈现线性上升-曲线上升-线性上升的特点,这是由于,在多孔材料上,部分甲烷以气体形式被压缩吸附,另有部分甲烷以水合物形式存储,二者是同时发生的,但根据吸附曲线的差异,在超过某一临界压力后,甲烷首先在湿性沸石上的大孔中生成水合物,然后随压力增加逐渐扩散到小孔中,直到大部分可用的水都被消耗,此阶段以曲线形式在吸附曲线上反映出来,此后在剩下的空孔中继续发生甲烷气体的压缩吸附,导致吸附曲线最后的线性增加。

Ganji 等^[22]探究了几种不同电性的表面活性剂对甲烷水合物的生成、解离存储能力的影响,发现无论何种浓度,SDS 都能显著增强水合物的生成速率;而直链烷基苯磺酸钠(LABS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 ENP 乙氧基壬基酚(ENP)则因浓度不同对反应速率的影响不同。通过考察不同温度下表面活性剂对水合物稳定性的影响,发现在冰点下,所有活性剂都能促进水合物的解离。Fakharian 等^[23]探讨了马铃薯中的水溶性生物淀粉对水合物生成速率、稳定性和存储量的影响,结果表明,不同浓度下的淀粉都提高了水合物的生成速率,其中在 500 mg/L 下生成速率的增幅最大。马铃薯淀粉促进反应的原因可能是由于分子结构中的磷酸基团,这些基团使溶

液呈阴性,也能增强水分子间的氢键,从而形成更稳定的笼型水合物,有添加剂的水合物形成机理复杂尚无法完全解释,但这可能与分子结构和添加剂的物理、化学特性有关。

3 结语

吸附天然气是今后交通运输燃料的重要发展方向,用于 ANG 系统的吸附剂种类繁多,包括炭质吸附材料、金属有机骨架材料和沸石等。其中,活性炭经过多年发展已拥有相对成熟的技术,超级活性炭和碳纳米管等新型炭质吸附剂也为天然气存储开辟了新途径,在制备过程中如何尽可能地降低碱用量,如何解决添加剂造成的孔隙堵塞问题及在保证吸附性能的同时如何提高活性炭抗压强度的问题是目前亟待解决的问题。MOF 材料在制备过程中配体和金属离子间的自组装受多种因素影响,因此配位聚合物的结构具有不确定性,如何精确调控反应条件以得到目标产物是今后 MOF 材料研究的一大挑战。沸石的孔道均一,在吸附过程中分子大小要与沸石的孔道尺寸相当,从而限制了分子在沸石中的扩散速率,影响了沸石的活性和效率。

水合物存储技术是大规模利用天然气的另一种途径,而水合物生成速率低、稳定性差是影响其推广的主要障碍,将多孔材料与水合物相结合,前者既能作为生成物的模板和媒介,又能作为吸附剂单独存储气态甲烷,为天然气的吸附存储提供了一种新思路。

参考文献

[1] Yeon S H, Osswald S, Gogotsi Y, *et al.* Enhanced methane storage of chemically and physically activated carbide-derived carbon[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 560 - 567.

[2] Policicchio A, Maccallini E, Agostino R G, *et al.* Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications[J]. *Fuel*, 2013, 104: 813 - 821.

[3] Liu J, Zhou Y, Sun Y, *et al.* Methane storage in wet carbon of tailored pore sizes[J]. *Carbon*, 2011, 49(12): 3731 - 3736.

[4] Guan C, Loo L S, Wang K, *et al.* Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(2): 1258 - 1262.

[5] Ning G, Wang H, Zhang X, *et al.* Synthesis and methane storage of binder-free porous graphene monoliths[J]. *Particuology*, 2013, 11(4): 415 - 420.

[6] Karra J R, Grabicka B E, Huang Y G, *et al.* Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂ and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework(MOF-14)[J]. *Journal of Colloid and Interface*

Science, 2013, 392: 331 - 336.

[7] Anbia M, Hoseini V, Sheykhi S. Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235)[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(3): 1149 - 1152.

[8] Ding L, Yazaydin A O. Hydrogen and methane storage in ultrahigh surface area metal-organic frameworks[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 182: 185 - 190.

[9] Bao Z, Alnemrat S, Yu L, *et al.* Kinetic separation of carbon dioxide and methane on a copper metal-organic framework[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(2): 504 - 509.

[10] Jia Z, Li H, Yu Z, *et al.* Densification of MOF-5 synthesized at ambient temperature for methane adsorption[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(15): 2445 - 2447.

[11] Antoniou M K, Diamanti E K, Enotiadias A, *et al.* Methane storage in zeolite-like carbon materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 188: 16 - 22.

[12] Song X H, Xu R, Wang K. The structural development of zeolite-templated carbon under pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 153 - 157.

[13] Rad M D, Fatemi S, Mirfendereski S M. Development of T type zeolite for separation of CO₂ from CH₄ in adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(10): 1687 - 1695.

[14] 傅明星, 谭宏斌, 郭从盛, 等. 粉煤灰制备 P 型沸石及吸附性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(3): 468 - 472.

[15] 王楠, 王同华, 李琳, 等. Y 型沸石/炭杂化膜的制备及其气体分离性能[J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(1): 1262130.

[16] Li Yundong, Yi Honghong, Tang Xiaolong, *et al.* Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 50 - 56.

[17] Delgado J A, Uguina M A, Sotelo J L, *et al.* Numerical simulation of a three-bed PSA cycle for the methane/nitrogen separation with silicalite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(1): 7 - 17.

[18] Ding A, Yang L, Fan S, *et al.* Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 96: 124 - 130.

[19] Fan S, Yang L, Wang Y, *et al.* Rapid and high capacity methane storage in clathrate hydrates using surfactant dry solution[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 106: 53 - 59.

[20] Mahboub M J D, Ahmadpour A, Rashidi H. Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(4): 385 - 389.

[21] Al-Asheh S, Banat F, Lattief F. Sorptive storage of natural gas onto dry and wet phillipsite: Study of dynamics, storage and delivery[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(14): 2257 - 2263.

[22] Ganji H, Manteghian M, Omidkhah M R, *et al.* Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity[J]. *Fuel*, 2007, 86(3): 434 - 441.

[23] Fakharian H, Ganji H, Naderi Far A, *et al.* Potato starch as methane hydrate promoter[J]. *Fuel*, 2012, 94: 356 - 360. ■