

神府丝炭制备分离 CH₄/N₂ 的 炭分子筛工艺及其性能研究

王德超, 杨志远*, 刘娇萍, 廖宏斌, 杨根源

(西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要:以神府煤丝炭(SFF)为原料,采用炭化-KOH活化-苯气相碳沉积方法制备用于变压吸附分离 CH₄/N₂ 所用的成型炭分子筛(FCMS),活化过程的最优条件为:碱炭质量比=3:1,活化温度为700℃,活化时间为90 min;碳沉积过程最优条件为:碳沉积温度为800℃,碳沉积时间为5 min,苯流率为3 mL/min,在此条件下,FCMS的碘吸附值和比表面积分别为985.23 mg/g和1 195.52 m²/g,微孔孔容占63.18%。利用FCMS进行了CH₄和N₂吸附量测试和Langmuir吸附模型的拟合,得出CH₄为强吸附组分,CH₄/N₂在FCMS上的分离系数为2.50。单塔穿透实验表明,CH₄在FCMS上的穿透时间延迟了171 s,证实了FCMS吸附甲烷的能力增强。

关键词:炭分子筛;变压吸附;CH₄/N₂分离;穿透实验;分离系数

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0082-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.021

Preparation of formed carbon molecular sieve from fusain of Shenfu coal for separation of CH₄/N₂ and its performance

WANG De-chao, YANG Zhi-yuan*, LIU Jiao-ping, LIAO Hong-bin, YANG Gen-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Using fusain of Shenfu coal as raw material, the formed carbon molecular sieve (FCMS) for the separation of CH₄ and N₂ is prepared by carbonization-KOH chemical activation-benzene vapor carbon deposition technology. The optimal activation conditions are: 3 of mass ratio of potassium hydroxide and fusain, 700℃ of activation temperature and 90 minutes of activation time. The optimal conditions of carbon deposition process are 800℃ of deposition temperature, 5 minutes of deposition time and 3 mL/min of benzene flow rate. Under optimal experimental condition, the iodine sorption value and S_{BET} are 985.23 mg/g and 1 195.52 m²/g, respectively. The micropore volumes is 63.18%. CH₄ and N₂ adsorption capacity are performed on FCMS and the adsorption data is fitted by Langmuir model. The results indicate that CH₄ is the strong adsorbed component and the separation factor is 2.50. Breakthrough experiment results show that the breakthrough time of CH₄ is delayed by 171 s. It suggests that the adsorption capacity of CH₄ on FCMS is strengthened.

Key words: carbon molecular sieve (CMS); pressure swing adsorption; the separation of CH₄/N₂; breakthrough experiment; separation coefficient

煤层气是赋存在煤层中以甲烷为主要成分的烃类气体,其热值(30~40 MJ/m³)与天然气相当,我国煤层气资源丰富,埋深浅于2 000 m的煤层气地质资源量约为36.81万亿m³[1]。为了保障煤矿生产安全,我国在煤炭开采过程中将大量低浓度煤层气直接排空[2],这不仅造成资源浪费,而且造成环境的巨大破坏[3]。若将煤层气浓度提高,将能够大幅拓宽煤层气的利用途径。因此,对低浓度煤层气中的甲烷富集并高效利用,具有显著的经济、环境效益。

在目前的分离技术中,变压吸附分离技术(Pressure Swing Adsorption, PSA)具有设备简单,操作条件温和,操作简单,运行费用低等优势而备受瞩目,但制约其工业化应用的瓶颈在于缺乏有效的吸附剂[4-5]。常用的变压吸附分离材料主要有活性炭及炭分子筛、沸石分子筛。炭分子筛(Carbon molecular sieve, CMS)的孔径均匀、规整,是一种高选择性炭质吸附剂,具有疏水性、耐酸碱性、结构稳定等诸多优点。以往文献中大多利用植物外壳、原煤等为原料,以丝炭为原料鲜有报道。炭分子筛的

收稿日期:2016-01-08

基金项目:国家重大专项(2011ZX05037-003)

作者简介:王德超(1990-),男,硕士生,研究方向为变压吸附提浓低浓度煤层气, wangdechao-1990@163.com; 杨志远(1968-),男,教授,博士生导师,研究方向为煤化学、煤田与煤层气地质开发工作, 通讯联系人, 029-85583183, zhiyuanyang@126.com。

制备一般是在制备活性炭工艺基础上增加碳沉积处理进行孔径调节,碳沉积剂常为小分子的有机物质,如甲烷^[6]、环己烷^[7]、乙炔^[8]、苯^[9]等,其中苯应用最为广泛,因为在沉积过程中苯不产生中间物质,使碳沉积过程易于控制。

笔者以神府煤丝炭(SFF)为原料,采用炭化—KOH化学活化—苯气相碳沉积工艺制备了分离CH₄/N₂用成型炭分子筛(FCMS),探究了活化过程及碳沉积处理的工艺条件,对FCMS的孔结构和表面形貌进行了测试,并测试了CH₄和N₂在FCMS上的吸附量及穿透曲线,探究了CH₄/N₂的分离性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

通过手选剥离神府煤丝炭的元素分析和工业分析,结果如表1所示;成型粘结剂为羧甲基纤维素;实验所用气体由西安长特气体公司提供,CH₄体积分数为99.99%,N₂体积分数为99.99%。

表1 神府丝炭的工业分析和元素分析

工业分析 w/%					元素分析 w/%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{ad} ^①	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	O _{ad} ^①	S _{t,ad}	
5.83	19.65	37.67	47.31	79.31	3.97	0.83	14.67	1.23	

注:①差减法计算得出。

1.2 炭分子筛的制备

神府煤丝炭SFF破碎筛分至0.074 mm,加入质量分数为1%的粘结剂羧甲基纤维素,由液压成型机挤出成型,制得直径为4 mm,长约8 mm圆柱形样品,于真空烘箱中105℃干燥后放入炭化炉中进行炭化,炭化条件:温度为600℃,时间为1 h,升温速率为5℃/min,冷却到室温制得炭化样,然后加一定量的蒸馏水和KOH混合,在70℃下搅拌24 h,得到糊状物,放入管式炉在N₂气氛保护下,分别升至

不同活化温度,保持一定的活化时间,冷却至室温,制得活化样,记为AC;后进行碳沉积处理,将AC放入管式炉,升至一定温度后,使用蠕动泵通入一定流率的苯,维持一定的碳沉积时间,冷却至室温制得成型炭分子筛(FCMS),整个制备过程需在N₂气氛保护下进行,制备工艺如图1所示。



图1 炭分子筛的制备工艺

1.3 炭分子筛的表征

炭分子筛的比表面积及孔结构测试采用美国麦克公司ASAP2020型物理吸附仪,通过测试低温氮气吸脱附等温曲线,用BET法计算比表面积,DFT法计算孔径分布^[10],总孔容由吸附等温线在相对压力为0.99时的吸附量计算^[11],t-plot法计算微孔孔容^[12];表面微观形貌利用日本电子株式会社生产的(JEOL)JSM-6460LV型扫描电子显微镜进行测试;碘吸附值根据GB/T 7702.7—2008进行测定。

1.4 CH₄/N₂的吸附量测试和穿透实验

SFF和FCMS在CH₄和N₂的吸附量使用北京贝士德公司生产的高压吸附仪(3H-2000PH型)通过静态容量法进行测试,测试前样品干燥24 h,测试温度为298 K,压力为0~3 MPa。

穿透实验以SFF和FCMS为吸附剂,在自制的变压吸附装置上进行^[13],吸附压力维持在(300±0.03) kPa,N₂和CH₄进料体积流率比为3:1。

2 结果与讨论

2.1 活化过程最优条件的确定

通过单因素实验探究了活化过程中碱炭质量比、活化温度、活化时间对碘吸附值和比表面积的影响,结果如图2所示。

由图2可知,碘吸附值和比表面积对于碱炭质量比、活化温度、活化时间均存在1个极值,KOH与

(上接第81页)

(3)水样混合处理停留时间在2 h左右,温度为40℃,pH在7.0~7.5之间时,Fe和S的质量浓度都能保持在最低水平,离子净化程度较高,Zeta电位绝对值也保持较低水平,处理效率最高。

参考文献

[1] 王立坤. 油田污水资源化利用的处理工艺技术与管理措施[J]. 生产与环境,2013,13(5):28-31.

[2] 丁慧. 胜利油田污水回注处理及资源化利用新技术研究[J]. 油气田环境保护,2012,22(4):37-40.

[3] 仲如冰. 胜利油田回注污水处理技术新进展[J]. 石油与天然气化工,2013,42(1):86-90.

[4] 杜春安,马力,吴晓玲,等. 胜利油田污水资源化利用技术研究进展[J]. 石油与天然气化工,2012,41(4):432-434.

[5] 黄廷林,杨利伟,等. 采油废水回注处理技术[J]. 工业用水与废水,2000,31(4):1-3.

[6] 祝威. 采油废水处理方法与技术研究进展[J]. 环境工程,2000,25(5):40-43. ■

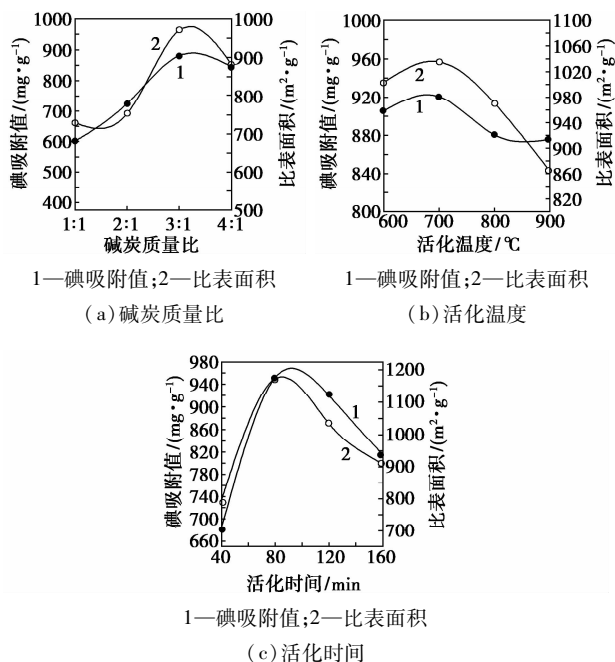


图 2 活化条件对碘吸附值和 S_{BET} 的影响

炭质前驱体之间一方面由于碳与高温下碳酸根及金属钾的氧化作用^[14], 钾金属离子的蒸发会在碳的表面及内部形成部分孔; 另一方面, 当超过一定活化温度时, 反应生成的 K_2CO_3 中 CO_2 产生分解对孔结构发展产生影响^[15], 整个孔的过程可以描述为先产生孔, 后扩孔, 然后孔结构遭到一定程度的破坏的过程, 因而碘吸附值和比表面积先减小后增大。由此确定出活化过程的最优条件为: 碱炭质量比为 3:1, 活化温度为 700 °C, 活化时间为 90 min。

2.2 碳沉积过程优化条件的确定

以活化样为原料, 设计 $L9(3^3)$ 正交实验, 以碳沉积温度(A)、碳沉积时间(B)、苯流率(C)作为 3 个考察因素, 每个因素取 3 个水平, 碘吸附值作为考察指标, 正交实验方案及结果分析如表 2 所示。

表 2 正交实验方案及结果与分析

水平	A 碳沉积 温度/°C	B 碳沉积 时间/min	C 苯流率/ (mL·min ⁻¹)	碘吸附值/ (mg·g ⁻¹)
1	600	5	0.8	830.75
2	600	10	3.0	810.50
3	600	15	6.0	850.42
4	700	5	3.0	881.84
5	700	10	6.0	832.17
6	700	15	0.8	772.12
7	800	5	3.0	985.23
8	800	10	0.8	824.97

9	800	15	6.0	810.72
K_1	2491.67	2697.82	2427.84	
K_2	2486.13	2467.64	2677.57	
K_3	2520.92	2433.26	2493.31	
k_1	830.56	899.27	809.28	
k_2	828.71	822.55	892.52	
k_3	840.31	811.09	831.10	
R	11.60	88.19	83.24	

由表 2 可以得出, 极差 $R(B) > R(C) > R(A)$, 因此对碘吸附值影响从主到次的因素依次为碳沉积时间、苯流率、碳沉积温度。进一步得出最佳的水平组合为 $A_3B_1C_2$, 即碳沉积温度为 800 °C, 碳沉积时间为 5 min, 苯流率为 3 mL/min 时, 碘吸附值为 985.23 mg/g, 通过低温氮气吸附测试该条件下的比表面积为 1 195.2 m²/g。

苯裂解产生的小分子物质沉积在活化样的孔口及孔壁上, 当孔口沉积一定量的炭时, 苯裂解的小分子物质不能进孔隙, 通过合理的碳沉积条件可以调节活化样孔径分布, 使之更加均一、规整, 此结论也通过下述孔径分布结果得到了证实。

2.3 炭分子筛表征与性能测试

2.3.1 孔结构

SFF、AC 及 FCMS 的低温氮气吸脱附等温线如图 3 所示。

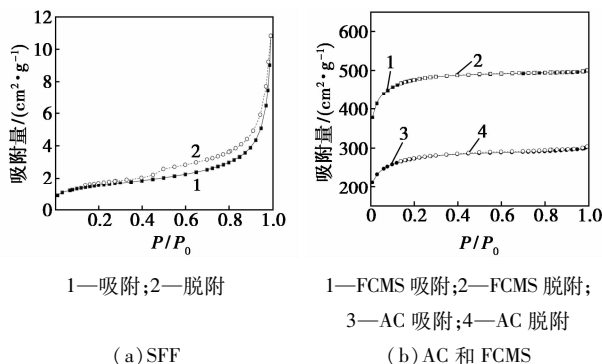


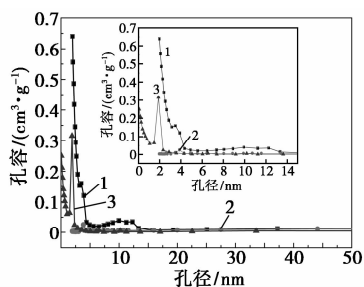
图 3 低温 N_2 吸附解析等温线

由图 3(a) 可知, 丝炭为 II 型等温线, 且脱附曲线与吸附曲线不重合, 存在明显的滞回环, 表面 SFF 有毛细管凝聚现象发生, 存在大量中孔; 由图 3(b) 可知, AC 和 FCMS 吸附等温线属于 I 型曲线, 脱附曲线与吸附曲线几乎重合, 没有明显的滞回, 表明有较发达的微孔结构, 且 FCMS 的吸脱附曲线之间滞回环明显缩小, 且在同等压力下对 N_2 的吸附量增大, 同样证实了 FCMS 孔结构变得更加丰富。

孔结构参数和孔径分布分别如表3和图4所示,经过碳沉积处理,比表面积、总孔容和微孔孔容均大幅度增加,微孔孔容占到63.18%。原料的孔径在3~14 nm均存在,孔径分布不均一,AC的孔径集中在4 nm左右,但比例较小,FCMS的孔径主要集中在1.8~2 nm,说明FCMS的孔径变得更加均一、规整。

表3 SFF、AC和FCMS的孔结构参数

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SFF	5.5542	0.0100	0.0004
AC	1035.49	0.4214	0.2721
FCMS	1195.52	0.4614	0.2915

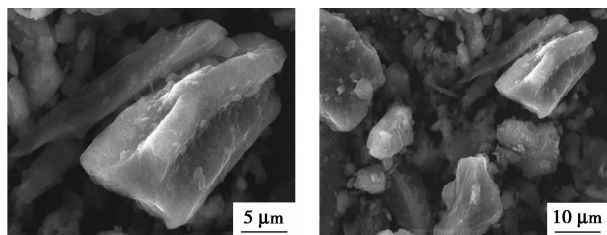


1—SFF;2—AC;3—FCMS

图4 SFF、AC和FCMS的孔径分布

2.3.2 表面微观形貌

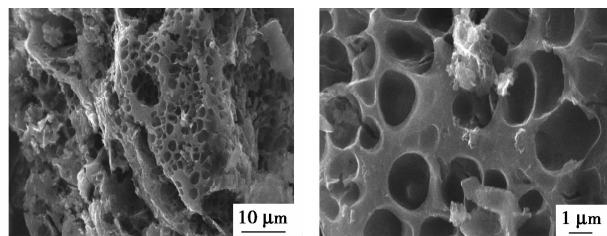
SFF和FCMS不同放大倍数下的扫描电镜如图5和图6所示。



(a)2000倍

(b)4000倍

图5 丝炭表面形貌



(a)2000倍

(b)10000倍

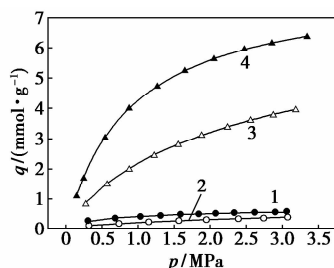
图6 炭分子筛表面形貌

由图5可知,丝炭为条状,比较光滑,与丝炭的

宏观外貌的丝绢光泽相对应,由大量有机碳组成,几乎看不到无机矿物颗粒。由图6可知,FCMS表面孔隙较为发达,结构疏松多孔,如网格一样,孔结构比较均匀,这些丰富孔隙结构决定了比表面和碘吸附值的大小。

2.3.3 CH₄/N₂吸附量测试

298 K时,不同压力下CH₄和N₂在SFF和FCMS上的吸附量如图7所示。



1—SFF-CH₄;2—SFF-N₂;3—FCMS-CH₄;4—FCMS-N₂

图7 CH₄和N₂在SFF和FCMS上的吸附量

由图7可知,在相同压力下,FCMS对于CH₄和N₂的吸附量远大于原料的吸附量;对于SFF和FCMS,CH₄的吸附量均大于N₂,并且两者的吸附量差距比较明显。

利用Langmuir吸附等温线模型线性化公式对CH₄和N₂在SFF和FCMS上的吸附量数据进行Langmuir吸附等温线模拟,其表达式为:

$$q = q_m [bp / (1 + bp)] \quad (1)$$

式中, q 为吸附量,mmol/g, q_m 为饱和吸附量,mmol/g, b 为Langmuir吸附平衡常数,MPa⁻¹。

线性拟合结果如8所示,拟合的相关参数如表4所示。由表4可以看出,相关系数 R^2 均接近于1。Langmuir模型都能与CH₄和N₂吸附数据较好的拟合,能较好地预测2种气体在吸附剂表面的吸附平衡,Langmuir吸附模 b 越大说明吸附剂对气体的吸附能力越强^[16]。FCMS和SFF对于N₂的 b 变化不大,但是FCMS和SFF对于CH₄的 b 值增大,表明FCMS吸附CH₄的能力增强,两者吸附差异增大,和下述的穿透实验的结果相一致。

分离系数可判断吸附剂对混合气体组分的吸附选择性,其计算式为:

$$\alpha_{ij} = q_{m,i} b_i / q_{m,j} b_j \quad (2)$$

$\alpha_{ij} > 2$,可以进行吸附分离, α_{ij} 越大,分离效果越好。

由Langmuir吸附模型参数计算CH₄和N₂在FCMS上的分离系数为2.50。

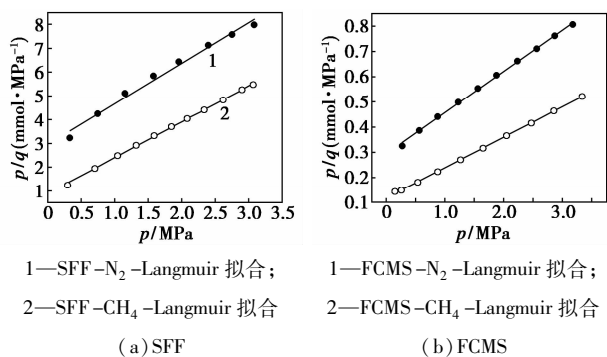


图8 CH_4 和 N_2 在 SFF 和 FCMS 上 Langmuir 吸附模型拟合

表4 298 K 下 CH_4 和 N_2 在 SFF 和 FCMS 上吸附等温线模型拟合的相关参数

样品	Langmuir 模型参数		
	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	b / MPa^{-1}	R^2
SFF- CH_4	0.6609	0.7106	0.9988
SFF- N_2	0.5870	0.5057	0.9854
FCMS- CH_4	8.2809	1.0248	1.0000
FCMS- N_2	6.1203	0.5586	0.9982

2.3.4 CH_4/N_2 穿透实验

穿透实验结果如图9所示,取床层出口 CH_4 体积分数为 1.25% 为穿透点。SFF 的穿透点为 (57 s, 1.25%), FCMS 的穿透点为 (228 s, 1.25%), CH_4 的穿透时间延迟了 171 s, 结合吸附量测试结果,说明 FCMS 的吸附甲烷能力大大增强,通过合理控制变压吸附工艺条件可以实现 CH_4/N_2 的分离。

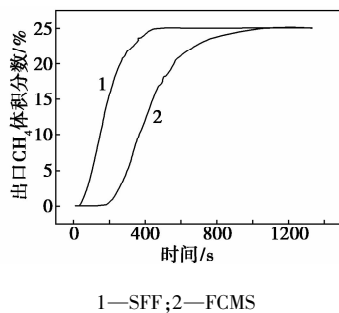


图9 SFF 和 FCMS 的甲烷穿透曲线

3 结论

选用神府煤丝炭为原料,采用炭化-KOH 化学活化-苯气相碳沉积工艺成功制备了用于变压吸附分离 CH_4/N_2 的成型炭分子筛。确定了活化过程的最佳工艺条件和碳沉积工艺的最佳工艺条件,在此条件下碘吸附值达到 985.23 mg/g, 比表面积为

1 195.52 m^2/g ; FCMS 的微孔孔容占 63.18%。测试了 CH_4 和 N_2 在 SFF 和 FCMS 上的吸附量并进行了 Langmuir 吸附模型拟合,得出 CH_4 为强吸附组分, CH_4/N_2 在 FCMS 上的分离系数为 2.50; 穿透实验表明, CH_4 在 FCMS 上的穿透时间延迟了 171 s, 证实了 FCMS 吸附甲烷的能力增强。

参考文献

- [1] 李元建. 中国煤层气产业开发利用现状与对策分析[J]. 中国矿业, 2010, 19(16): 8-9.
- [2] 杨江峰, 赵强, 于秋红, 等. 煤层气回收及 CH_4/N_2 分离 PSA 材料的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 793-801.
- [3] 冯明, 陈力, 徐承科, 等. 中国煤层气资源与可持续发展战略[J]. 资源科学, 2007, 29(3): 100-104.
- [4] 黄星, 曹文胜. 变压吸附 PSA 净化天然气技术[J]. 低温与特体, 2014, 32(3): 6-9.
- [5] 杨志远, 王德超, 刘娇萍. 变压吸附分离 CH_4/N_2 用沸石分子筛的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 06: 109-113.
- [6] Villar-Rodil S, Navarrete R, Denoyel R, et al. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 77(2): 109-118.
- [7] Nguyen C, Do D. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shell[J]. Carbon, 1995, 33(12): 1717-1725.
- [8] Freitas M M A, Figueiredo J L. Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons[J]. Fuel, 1967, 56(80): 1-6.
- [9] Kawabuchi Y, Kawano M K S, et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials[J]. Carbon, 2005, 43(13): 2677-2684.
- [10] Rodríguez-Reinoso F, Almansa C, Molina-Sabio M. Contribution to the evaluation of density of methane adsorbed on activated carbon[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20227-20231.
- [11] Zhang T, Walawender W P, Fan L T. Preparation of carbon molecular sieves by carbon deposition from methane[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(17): 1929-1935.
- [12] He Xiaojun, Lia Ruchun, Qiu Jieshan, et al. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4911-4921.
- [13] 杨志远, 宣自润, 王德超. 煤层气浓缩真空变压变温耦合吸附实验装置: 中国专利, 201420607320.9[P]. 2015-01-21.
- [14] 张端怡, 殷娇, 王传义, 等. KOH 活化制备石油焦基微孔活性炭及表征[J]. 化工新型材料, 2015, 9: 166-168.
- [15] Toshihide Horikawa, Katuhiko Muroyama J H. Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 12(157/158): 290-296.
- [16] 欧阳少波, 徐绍平, 张俊杰, 等. N_2/CH_4 在吸附剂上的动态吸附特性[J]. 化工进展, 2014, 33(27710): 2546-2551. ■