2016年 5月

煤炭加工

煤层气变压吸附用炭分子筛的制备研究

张 军,刘小娟,石好亮,张香兰,闫振雷,陈潇涵 (中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:为解决煤层抽放气中 CH_4/N_2 的分离问题,以椰壳炭化料为原料,采用炭化、活化和炭沉积相结合的方法,以苯为沉积剂,改变工艺条件,制备了不同性能的炭分子筛,研究了炭分子筛前驱体的种类、苯流量对炭分子筛分离效果的影响,结果表明,在炭化温度 450 °C,炭化时间 40 min,活化温度 850 °C,活化时间 120 min 时制备的炭分子筛前驱体,进一步制成炭分子筛对 CH_4/N_2 的分离效果最好;在 750 °C,沉积时间 30 min,苯流量 0.45 mL/min 时制备的炭分子筛对 CH_4/N_2 的分离效果最好。 关键词:煤层气;变压吸附; CH_4/N_2 ;炭分子筛

中图分类号:TQ028.15 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)03-0001-05

Preparation of carbon molecular sieves used for coalbed methane pressure swing adsorption

ZHANG Jun, LIU Xiaojuan, SHI Haoliang, ZHANG Xianglan, YAN Zhenlei, CHEN Xiaohan

(School of Environmental and Chemical Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to remove N_2 from coal seam gas drainage, coconut shell char coal was adopted as raw material, benzene as settling agent, some carbon molecular sieves with different properties were prepared through carbonization, activation and deposition process. The effects of kind of precursor, benzene flow rate on carbon molecular sieve performance were studied. The results showed that, the precursor of carbon molecular sieve which was prepared when the carbonization temperature was 450 °C, charring time was 40 min, activation temperature was 850 °C and the activation time was 120 min, the precursor performed best and its down-stream product carbon molecular sieve also had better separation effects. The best separation condition was that, the temperature was 750 °C, the deposition time was 30 min, the benzene current capacity was 0.45 mL/min.

Key words: coalbed methane; pressure swing adsorption; methane/nitrogen; carbon molecular sieve

0 引 言

煤层气是以吸附态、游离态或溶解态存在于煤 层内的非常规天然气,主要成分是 CH₄、N₂等^[1-2]。 CH₄是优质气态燃料和化工原料,同时也是影响煤 矿井下开采的安全因素以及造成温室效应的重要物 质^[3-4]。不同来源煤层气的 CH₄ 含量差别很大,井 下抽采的低浓度煤层气 CH₄ 含量通常在 30% ~ 70%^[5-7],浓缩净化后得到的天然气可用作燃料或 化工原料。低浓度煤层气经预处理后,成分以 CH_4 和 N_2 为主。 CH_4 和 N_2 分子存在较小、但有可操作 的 动 力 学 直 径 差 异 (CH_4 为 0.382 nm, N_2 为 0.364 nm)^[8],利用这一点结合特定吸附剂的结构 可以实现 CH_4/N_2 的分离。目前,国内外用于分离 CH_4/N_2 的吸附剂主要是活性炭(AC)^[9]和炭分子 筛(CMS)^[10-11]。Ackley 等^[12]证明采用 CMS 可进行 基于动力学效应的 CH_4/N_2 分离,直接得到富集的 CH_4 。 N_2 在吸附相中富集,吸附分离后的流出气即

收稿日期:2015-09-29;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.001

ZHANG Jun, LIU Xiaojuan, SHI Haoliang, *et al.* Preparation of carbon molecular sieves used for coalbed methane pressure swing adsorption [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3):1-5,10.

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(2009KH04);中国矿业大学(北京)大学生创新性实验计划资助项目

作者简介:张 军(1976—),女,湖北武汉人,副教授,博士,从事新型炭材料方面的研究工作。E-mail:little_tulip@qq.com

引用格式:张 军,刘小娟,石好亮,等.煤层气变压吸附用炭分子筛的制备研究[J].洁净煤技术,2016,22(3):1-5,10.

为高压浓缩 CH4, CH4 的连续产出有利于后续液化 流程的工作。因此用 CMS 作为吸附剂的变压吸附 分离是分离 CH₄/N, 的有效方法。席芳等^[13] 使用 CMS 变压吸附分离 CH₄/N₂,可使 CH₄ 浓度从 56% 提高到 64%。Fatehi 等^[14]采用双柱四步变压吸附 (PSA)流程研究了 CH₄/N, 在炭分子筛上的吸附动 力学效应,产品 CH₄浓度从 48% 提高到 76%,并使 用线性推动力模型进行了模拟分析。虽然国内外关 于浓缩煤层气的工艺专利也有报道[15-16],但基于 CMS 的 PSA 却未得到广泛应用,其原因在于没有专 门的吸附剂问世,而且研究多侧重于炭分子筛对混 合气体的最终分离效果的讨论,很少从工艺条件方 面进行对比,研究吸附剂的结构和表面性质对分子 筛分离性能的影响。鉴于此,笔者提出用调节炭分 子筛孔隙结构的方法制备了新型炭分子筛,采用动 力学分离方法分离 CH₄/N₂,并研究制备条件、堵孔 条件对于 CH₄/N₂ 分离效果的影响,以期开发出更 高效、廉价的吸附剂。

1 试 验

1.1 试验原料及试剂

试验原料采用唐山建兴活性炭厂生产的越南椰 壳炭化料,性能指标见表1。试验原料水分较大,试 验前将原料进行干燥处理。干燥温度为105~ 110℃,干燥时间为2h。以颚式破碎机粉碎过筛, 收集粒径1~2.36 mm的原料作为试验样品。

表 1 炭化料的性能指标

Table 1 Performance	parameters o	of the	carbonized	material
-----------------------------	--------------	--------	------------	----------

粒径/mm	$A_{\rm ad}/\%$	$V_{\rm ad}/\%$	$M_{\rm ad}/\%$	w(C _{ad})/%
2~10	1.20	15.00	11.00	72.80

试验中用到的苯为分析纯,由北京北化精细化 学品有限公司提供;CH₄/N₂标准气由北京华元气体 有限公司提供。

1.2 试验仪器及分析方法

样品比表面积采用北京彼奥德生产的 sp-4300 型分析仪,孔径分布采用 Quanta-chrome Instrument 公司生产的 Autosorb-1 自动吸附脱附仪测定,以高 纯 N_2 作为吸附质,在液氮温度(77 K)下测定相对 压力 0~0.99 的氮吸附脱附等温线,通过吸附等温 线获取样品的比表面积和孔结构参数。相对压力 P/P_0 小于 0.3 时的吸附等温线采用 BET 比表面积 检测法计算总比表面积,HK(Horvaih-Kawazoe)法 得到微孔孔径分布。

1.3 炭分子筛前驱体的制备及表征

分别准确称取 4 份 50 g 椰壳炭化料样品放入固定炉中,打开 N₂ 作为保护气体,流量为 50 mL/min,以 10 C/min 速率对炉体进行升温,在一定温度下炭化 40 min,然后继续升温,在一定温度下活化 120 min,之后降温,温度降到 100 C左右时,关闭 N₂,卸料,称重,密封保存,将 4 份所得炭前驱体分别编号为 1、2、3、4,进行比表面积、孔容和孔径分布分析。

1.4 炭分子筛的制备及表征

试验采用苯作沉积剂,研究不同苯流量的堵孔 效果。取1号炭前驱体为原料,在不同条件下进行 堵孔。沉积温度为750℃,沉积时间30min, N_2 流 量50mL/min,升温速率10℃/min,改变苯流量为 0.30、0.45、0.90、1.35、1.80mL/min 制备炭分子 筛,对其增重率、孔容及对CH₄/ N_2 的分离效果进行 分析。

研究苯沉积剂对不同炭前驱体的堵孔效果。 炭分子筛前驱体 2、3、4 号分别用苯作为沉积剂进 行炭沉积,沉积温度 750 ℃,沉积时间 30 min, N₂ 流量 50 mL/min,升温速率 10 ℃/min,苯流量 0.45 mL/min。对不同炭分子筛前驱体沉积后的 增重率和孔容进行分析比较。

1.5 炭分子筛变压吸附分离试验

采用双塔变压吸附法分离 CH₄/N₂ 混合气。以 出口气中 N₂ 浓度和解吸气中 CH₄ 浓度作为评价分 子筛性能的标准。出口气为恒流气体,组成较为稳 定,解吸气是泄压气体,瞬间由吸附压力减小为常 压,压力变化快,流速不稳定,所以组分变化较大。 为得到具有代表性的数据,在工艺参数相同的情况 下,取样时间和取样体积等完全一致,使解吸气中的 气体浓度具有可比性。测量不同前驱体制备的炭分 子筛的 CH₄/N, 分离效果。

2 结果分析与讨论

2.1 不同工艺条件对炭分子筛前驱体的影响

炭分子筛前驱体的种类和化学结构等性质对炭 分子筛的性能起决定作用,而炭化温度和活化温度 直接影响炭前驱体的性能和质量。改变炭化温度和 活化温度,比较所得炭分子筛前驱体。炭分子筛前 驱体的制备条件及孔结构参数见表 2,吸附等温线 如图 1 所示,孔径分布如图 2 所示。



Fig. 2 DFT pore size distribution of carbon precursor

由表2可知,1~4 号样品的平均孔径相近,2 号样品的比表面积最高,3、4 号前驱体比表面积相 近,3 号前驱体的总孔容积和平均孔径略高于4 号 前驱体。

由图1可知,4条吸附等温线形状相近,都有一些脱附回线,说明有少量中孔,同时比表面积大的炭前驱体的孔容也较大。

由图 2 可知,1、2、3 号在孔径 0.75 nm 时的微 分孔容积为 0.06 mL/g,4 号为 0.85 mL/g,1、3、4 号 在孔径 1.25 nm 时的微分孔容积为 0.035 mL/g,2 号为 0.04 mL/g。4 个样品在 1 ~2 nm 的累积孔容 分别为 0.173 0 ~ 0.346 0、0.193 3 ~0.386 6、 0.159 3 ~0.318 6、0.171 4 ~0.321 4 mL/g,可见制 备的炭分子筛前驱体的孔径在 1~2 nm 的孔容积很 大,2 号炭前驱体累积孔容最大,3 号最小,因为孔径 分布集中在1~2 nm,但小于1 nm 的微孔很少,微 孔数量要达到分离要求,还需进一步处理。

1、2、3、4 号样品在比表面积、总孔容、平均孔 径、吸附等温线及孔径分布等方面存在差异主要是 由于炭化温度和活化温度不同造成的。如1 号和 2 号样品,两者活化温度相同,但2 号样品的炭化温度 高于1 号样品。2 号炭化物的孔容积和孔径一方面 随炭化温度升高、脱挥发分程度的增加而增大,另一 方面也会因脱挥发分过程中焦油的裂解积碳而减 小,在此第一方面的原因起主要作用。而 3 号样品 的炭化温度和活化温度均高于 2 号样品,比表面积 和总孔容却小于 2 号样品,正是上述两方面原因共 同作用的结果。由图 2 可以看出,4 个样品中,小于 1 nm 的微孔数量很少。混合气体在吸附剂上的分 离基于吸附平衡、吸附动力学和位阻效应,而吸附剂 的孔径及分布是影响混合气体在吸附剂上的吸附选 择性或动力学位阻效应的主要因素,已有研究表明 微孔在气体的吸附分离中起主要作用。因此,微孔 数量要达到分离要求,还需进一步处理。

2.2 苯流量对炭分子筛的影响

炭化活化后的前驱体,孔隙结构发达,但是孔径 分布大小不均,不利于分离。用苯作沉积剂,在炭孔 中裂解积碳,缩小孔径,使孔径均匀,适合分离的孔 径增加,提高分离效果。通过测量炭分子筛增重率 和孔容大小可得到苯的沉积情况。苯流量对炭分子 筛增重率和 CH₄/N,分离效果的影响如图 3 所示。



图 3 苯流量对炭分子筛增重率和 CH4/N2 分离效果的影响



由图 3 可知,随着苯流量的增加,炭分子筛的增 重率也随之增大,而炭分子筛的分离效果先增后减, 苯流量为 0.45 mL/min 时,分离效果达到最佳。这 是由于随着苯流量的增加,苯在炭孔中沉积,孔径缩 小,达到吸附剂所需孔径后,炭化物中部分有效孔被 有机物堵死,气体分子无法通过,所以分离效果随着 苯流量的增加而降低。

2.3 苯沉积剂对炭前驱体的堵孔效果

不同炭分子筛前驱体炭沉积后的增重率如图 4 所示,炭分子筛孔径分布如图 5 所示。



图 4 个问,灰分寸 师 削 驱 体 灰 讥 依 后 的 增 里 平 Fig. 4 Weight gain rate of different carbon precursors after carbon deposition





Fig. 5 DFT pore size distribution of CMS

由图4可知,4个样品的增重率由小到大依次 为1,2,4,3。这是由于4个样品的比表面积和平

均孔径有所不同,比表面积越大,增重率越小;平均孔径越小,增重率也越小。比表面积越大,平均

孔径越小,孔隙越小,苯的沉积量相应减少,所以 增重率减小。由图5a可知,对于1号炭分子筛,炭 沉积后样品的孔容积在 0.50~0.75 nm, 比沉积前 明显降低,孔径1~2 nm 的孔容积缩小最为明显, 从最高的 0.035 mL/g 降至 0.020 mL/g, 而累积孔 容也从 0.173 0~0.346 0 mL/g 降至 0.082 3~ 0.2059 mL/g, 沉积后的孔径分布也略窄于沉积 前。由图 4b~4d 可知,2、3、4 号炭前驱体所制备 的炭分子筛比表面积分别为 864.7、808.3、 631.7 m²/g,比表面积明显减小。炭分子筛前驱体 沉积后小于1 nm 的孔容积基本没有变化, 而2号 和 3 号孔径 1.25 nm 的孔容积都从 0.06 mL/g 降 至 0.04 mL/g, 而 4 号由于沉积前的孔容积较小, 沉积后变化不大,孔径分布也略微变窄,其他范围 孔径分布的孔容积也略低于沉积前,说明苯沉积 后,所得炭分子筛的微孔明显增大,原来部分中孔 渐变为微孔,加大了 CH4 和 N,的分离效果。

2.4 前驱体对炭分子筛分离效果的影响

不同炭分子筛前驱体对 CH₄/N₂ 分离效果的影响如图 6 所示。



图 6 不同炭分子筛前驱体对 CH_4/N_2 分离效果的影响 Fig. 6 CH_4/N_2 separation effect of different carbon precursors

由图 6 可知,1 号样品对 CH_4 浓度提高量接近 16%,对 CH_4/N_2 的分离效果最好;而 3 号样品对 CH_4 浓度提高量仅为 4%,2 号和4 号样品对 CH_4 浓 度的提高量也仅在 5% 左右。炭化温度和炭化时 间、活化温度和活化时间的不同造成了 4 个样品在 比表面积、孔容等方面存在差异,导致吸附能力不 同。在炭化温度 450 C,炭化时间 40 min,活化温度 850 C,活化时间 120 min 制备条件下的炭分子筛前 驱体的分离效果达到最优。

3 结 论

以椰壳炭化料为原料,采用炭化、活化与炭沉

积相结合的方法,以苯为沉积剂,制备了不同工艺 条件下的炭分子筛,并对其进行表征,探索最佳工 艺条件。

1)炭化温度为450 ℃,炭化时间40 min,活化温 度850 ℃,活化时间120 min时,所制备的炭分子筛 前驱体,再以苯作为沉积剂进一步制成的炭分子筛, 对CH₄/N₂的分离效果最好,CH₄浓度提高16%。 其中炭化温度和活化温度对炭分子筛前驱体的结构 形成影响显著。

2)苯沉积过程中随着苯流量的增加,炭分子 筛增重率呈持续增加趋势,而有效孔数量先增后 减,分离效果呈先增后减的趋势,当苯流量为 0.45 mL/min时,对CH₄/N₂的分离效果最佳。

参考文献(References):

- [1] 徐龙君,鲜学福,杨明莉.煤矿区煤层气浓缩净化方面的基础 研究[J].中国煤层气,2005,2(4):11-15.
 - Xu Longjun, Xian Xuefu, Yang Mingli. Basic rearch on CMM concentration and purification [J]. China Coalbed Methane, 2005, 2 (4):11-15.
 - 宁惠丽.煤矿甲烷对气候的影响及防治措施[J].煤矿安全, 1996(1):39-42.
 -] 瞿玲玲,付亚利,张永发.低浓度煤层气提浓技术研究进展 [J].能源与节能,2013(12):6-7.

Qu Lingling, Fu Yali, Zhang Yongfa. Research progress of purification technique in low-concentration coal bed methane [J]. Energy and Energy Conservation, 2013(12):6-7.

- [4] 聂李红. 炭分子筛的制备及其应用[D]. 大连:大连理工大学, 2008:21-38.
- [5] 张香兰,周 玮,张 英,等. 甲烷沉积法对甲烷/氮气分离炭 分子筛性能的研究[J]. 化学工业与工程,2011,28(5):20-25. Zhang Xianglan, Zhou Wei, Zhang Ying, *et al.* Effect of CH₄ sedimentary conditions on performance of carbon molecular sieve in methane /nitrogen separation process[J]. Chemical Industry and Engineering,2011,28(5):20-25.
- [6] Bhadra S J, Farooq S. Separation of methane-nitrogen mixture by pressure swing adsorption for natural gas upgrading[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24):14030-14045.
- [7] 丁 慧,李进辉,黄文升,等.变压吸附技术的应用及其发展简述[J].油气田环境保护,2012,22(2):57-59.
 Ding Hui, Li Jinhui, Huang Wensheng, *et al.* The application of pressure swing adsorption technology and it's development briefly
 [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields,2012,22(2): 57-59.
- [8] 冀有俊,杨 钊,贺彬艳,等.甲烷吸附量与活性炭孔隙结构关系的研究[J].天然气化工(C₁化学与化工),2014,39(4):10-12.

(下转第10页)

2004,12(5):15-18.

- [4] 王宏伟,张国栋,张 斌,等. 配煤入洗选煤厂中煤炭发热量的 预测研究[J].煤炭技术,2015,34(6):270-272.
 Wang Hongwei, Zhang Guodong, Zhang Bin, *et al.* Prediction of coal calorific value in coal blending Coal preparation plant[J].
- [5] 周孑民,朱再兴,刘艳军,等.基于 Elman 神经网络的动力配煤 发热量及着火温度的预测[J].中南大学学报(自然科学版), 2011,42(12):3871-3875.

Coal Technology, 2015, 34(6):270-272.

Zhou Jiemin, Zhu Zaixing, Liu Yanjun, *et al*. Predication of calorific value and ignition temperature of blended coal based on Elman neural network [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12):3871-3875.

[6] 蒋 松. 配煤的挥发分释放特性研究[J]. 煤,2014,23(12):7-9.

Jiang Song. Research on volatile release characteristics of blended coals[J]. Coal,2014,23(12):7-9.

[7] 姚 强,岑可法,施正伦,等. 多煤种配煤特性的试验研究[J].
 动力工程,1997,17(2):16-20.

Yao Qiang, Cen Kefa, Shi Zhenglun, *et al.* Experimental study on several kinds of coal blending characteristics [J]. Power Engineering, 1997, 17(2):16–20.

[8] 周国江,吕玉庭,高振森,等.工业锅炉复合颗粒清洁煤的燃烧及对大气环境的影响[J].黑龙江矿业学院学报,2000,10(4):28-36.

Zhou Guojiang, Lyu Yuting, Gao Zhensen, et al. Combustion of compound particle clean coal of industrial boiler and effect on

(上接第5页)

Ji Youjun, Yang Zhao, He Binyan, *et al.* A study on relationship between pore structure of activated carbon and its adsorptive capacity of methane [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2014, 39 (4):10–12.

[9] 李梦青,周亚平,周 理,等.椰壳炭制备高表面活性炭活化方 法比较[J].天津大学学报,2000,33(1):44-47.

Li Mengqing, Zhou Yaping, Zhou Li, *et al.* Comparison of activation methods for preparing superactivated carbon from coconut shell chars[J]. Journal of Tianjin University, 2000, 33(1):44-47.

[10] 张 薄,辜 敏,鲜学福.炭分子筛的结构和表面性质对其吸附分离 CH₄/N₂ 和 CO₂/N₂ 的影响[J].功能材料,2012,20 (43):2858-2859.

Zhang Bo, Gu Min, Xian Xuefu. Effect structure and surface property on adsorptive separation of carbon molecular sieve for CH_4/N_2 and CO_2/N_2 [J]. Function Materials, 2012, 20(43) :2858–2859.

[11] 车永芳,张进华,李小亮,等.炭分子筛的表征[J].洁净煤技 术,2011,17(5):48-49.

Che Yongfang, Zhang Jinhua, Li Xiaoliang, *et al*. Characterization of carbon molecular sieves [J]. Clean Coal Technology, 2011, 17 (5):48-49.

[12] Ackley M W, Yang R T. Kinetic separation by pressure swing ad-

atmosphere environment [J]. Journal of Heilongjiang Mining Institute, 2000, 10(4); 28–36.

- [9] 周国江,吕玉庭,郭 德,等.工业锅炉复合颗粒清洁煤的研究
 [J].煤炭学报,2002,27(2):188-192.
 Zhou Guojiang,Lyu Yuting,Guo De, *et al.* Research of compound particle clean coal of industrial boiler[J]. Journal of Coal Science & Engineering,2002,27(2):188-192.
- [10] 张大康,吴建平,杨晓娣. 洁净配煤颗粒化对链条炉排锅炉烟
 气影响的研究[J]. 环境科学与管理,2010,35(6):68-69,90.
 Zhang Dakang, Wu Jianping, Yang Xiaodi. The research about the influence of particles cleaner coal [J]. Environmental Science and Management,2010,35(6):68-69,90.
- [11] 吕玉庭,徐占贤,王劲草. 筛分配煤技术在工业锅炉上的应用
 [J].选煤技术,2002(1):27-28.
 Lyu Yuting, Xu Zhanxian, Wang Jincao. Application of coal Sscreening and blending technology in industrial boiler [J]. Coal Preparation Technology,2002(1):27-28.
- [12] 陈修娟,禹立坚,张光斌,等.动力配煤系统中配煤燃烧特性研究[J].热力发电,2009,38(10):11-14.

Chen Xiujuan, Yu Lijian, Zhang Guangbin, *et al.* Study on combustion characters of blended coal in coal-blending system of power industry [J]. Thermal Power Generation, 2009, 38 (10): 11–14.

- [13] 胡 潮. 配煤燃烧对锅炉安全运行的影响[J]. 洁净煤技术, 2013,19(4):73-76.
 - Hu Chao. Influence of blending coal combustion on boiler operation[J]. Clean Coal Technology,2013,19(4):73-76.

sorption: method of characteristics model [J]. AIChE Journal, 1990,36(8):1229-1238.

- [13] 席 芳,林文胜,顾安忠,等. 煤层气在活性炭和炭分子筛上 变压吸附分离[J]. 化工学报,2010,61(S2):54-56.
 Xi Fang, Lin Wensheng, Gu Anzhong, *et al.* Adsorption separation of coalbed methane on activated carbon and carbon molecular sieve
 [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2010,61(S2):54-56.
- [14] Fatehi A I, Loughlin K F, Hassan M M. Separation of methanenitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbonmolecular sieve [J]. Gas Separation & Purification, 1995, 9 (3): 199-204.
- [15] 唐晓东,孟英峰. 变压吸附技术在煤层气开发中的应用探讨
 [J]. 中国煤层气,1996(1):47-50.
 Tang Xiaodong, Meng Yingfeng. Pressure swing adsorption technology in the application cbm develop-ment[J]. China Coalbed Methane,1996(1):47-50.
- [16] 柳珉敏,徐文东,关建郁.变压吸附技术应用的研究进展[J]. 煤气与热力,2010,30(10):B01-B04.
 Liu Minmin,Xu Wendong,Guan Jianyu. Development of pressure swing adsorption technique [J]. Gas & Heat, 2010, 30(10): B01-B04.

10