煤基碳分子筛的制备及 CH /N 分离性能研究

张进华¹²,车永芳¹²,李兰廷¹²,梁大明¹²,段 超¹²,何正刚³

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013,
2 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室(煤炭科学研究总院),北京 100013,
3. 北京天地玛珂电液控制系统有限公司,北京 100013)

摘要:以煤为原料,通过气相碳沉积法制备了 CH_4 /N变压吸附分离用碳分子筛,研究了苯沉积量对碳分子筛吸附性能的影响。用液氮吸附 (77 K)、扫描电镜对碳分子筛 孔结构及表面形貌进行了表征,结果表明:制备的碳分子筛 (CMS-1)平衡分离系数大于 5 比表面积 SHET = 251. 5 nf / 8微孔孔容 $V_m = 0.1178 \text{ mL/ 8}$ 孔径主要分 布在 0.35~2 m,能满足 CH_4 /N变压吸附分离要求。

关键词:碳分子筛;煤;变压吸附;吸附量

中图分类号: TD7; X79 文献标识码: A 文章编号: 1006-6772(2011)02-0064-04

甲烷(CH, 既是一种温室效应气体又是重要的 化工原料和洁净能源^[1],抽放煤层气中大量 CH,的 直接排空不仅严重影响环境,又是巨大的能源浪 费,利用好煤层气中的 CH意义重大,煤层气中 CH, 的浓缩提纯已经引起国内外的关注^[2-3]。煤层气 中主要的气体成分是 CH, N, 目前针对 CH, /N分 离开发和研究的技术主要有低温深冷分离、变压吸 附和膜分离技术^[4]。变压吸附技术 (Pressure swing adsorption PSA)以其工艺适用性强,操作灵活,成本 低廉成为最受关注的技术,已经在工业上成功实现 氢气回收和氧氮分离^[5]。变压吸附分离的核心在 于吸附剂。现在碳分子筛 (carbon molecular sjeve CMS)是变压吸附的主选吸附剂, CMS主要由 1 mm 以下的微孔和少量大孔组成,孔径分布基本均匀, 是一种高选择性炭质吸附剂^[6]。由于 CH, N分子 直径差异较小,物理性质相近,至今尚没有能够满 足 CH,/N选择性分离要求的商业化碳分子筛,研制 和开发 CH,/N变压吸附分离用碳分子筛是国内外 吸附领域关注的焦点。

笔者以煤为原料,采用炭化一活化一气相碳沉 积工艺制备了 CH,/N分离用碳分子筛,研究了苯沉 积量对碳分子筛吸附性能的影响,并对碳分子筛的 孔隙结构和表面形貌进行了表征,分析了制备过程 对碳分子筛结构的影响。

1 实验部分

1.1 原 料

原料煤的工业分析和元素分析见表 1,成型粘 结剂为煤焦油,性质见表 2,其中苯为分析纯。

工业分析 /%				元素分析 2%				
M _{ad}	A_d	V_d	FC_d	ω (C _{ad})	$\omega \ (H_{ad})$	ω (N_{ad})	$ω$ (O_{ad})	$\omega (S_{t ad})$
1. 10	2 11	7.88	90. 01	88.18	3. 54	0. 81	4.06	0. 22

表 1 原料煤的煤质分析

收稿日期: 2011-01-24

作者简介: 张进华 (1987—), 男, 安徽 蒙城人, 在 读硕士研究生, 现在煤炭科学研究总院从 事煤基碳材料研究工作。 E-mail ccribl@ 163. com

煤质技术 中国科技核心期刊 全国中文核心期刊 矿业类核心期刊

ω (C) /%	ω (H) /%	ω(N)/%	ω(S)/%	水分 🦄	灰分 1%	粘度 /(Pa∘ s)	密度 /(k ^{g, m-3})
89 13	4.64	1 07	0. 59	4 4	0. 09	668	1225 1

1.2 碳分子筛制备

制备碳分子筛的方法基本可以概括为炭化法, 气体活化法,碳沉积法^[7]。笔者采用碳沉积法制备 碳分子筛,具体工艺流程如图 1所示。

原料煤 → 破碎磨粉	→捏合成型	→十燥	→炭化
	CMS	─碳沉积◀	↓ — 活化

图 1 碳沉积法制备碳分子筛的工艺流程

原料煤破碎磨至 0,074 mm;与煤焦油混合后经 搅拌机搅拌均匀,由液压成型机挤出成型,成型样 为直径 2.6 mm的条形颗粒。成型样干燥后,置于 特定的电热旋转式炭化活化炉依次进行炭化活化 操作,然后将定量的苯通过蒸汽发生器变成气态, 再将苯蒸汽通入活化炉内完成碳沉积操作,最后制 得成品碳分子筛。

1.3 碳分子筛性能的表征

碳分子筛比表面积和孔结构参数的表征是根 据美国康塔公司 Autosorb—1 全自动比表面积及微 孔分析仪测定相对压力在 $10^{-6} \sim 1$ 下的 N (77 K) 吸附等温线得到,碳分子筛的表面形貌由美国 FET 公司 XI-30 扫描电镜上测得, 用自制的高压吸附 仪采用容量法测定了 303 K下 CH, N在碳分子筛 上的吸附等温线。

2 结果与讨论

碳分子筛制备过程中、粘结剂及其比例、干燥 条件、炭化条件、活化条件、沉积温度都是固定的, 单独考察了碳沉积剂苯的量对吸附性能的影响。 为了便干说明,不同苯沉积量制备的碳分子筛分别用 CMS-0 CMS-1, CMS-2 CMS-3表示, CMS-0为



图 3 CH, N。在碳分子筛上的吸附等温线

未进行碳沉积,炭化活化后直接制得碳分子筛;后3 种是通过碳沉积步骤,逐步增加苯用量进行调孔后 制备的碳分子筛。

2 1 苯沉积量对吸附性能的影响

N, O, H, CH这 4种气体在 CMS-0上的吸 附等温线如图 2所示,图 2表明 4种气体在 MS-0上的吸附量很低,在压力达到 0.5 MPa以后,吸附量 增长缓慢,饱和吸附量均小干 5 mL/S

由于 4种气体分子直径不同,根据碳分子筛吸附 气体的空间位阻原理,即当气体分子直径小于或接近 吸附质孔径时才可以被吸附,可以认为 CMS-0孔径 较大, CH, N分子不能在微孔上产生屏蔽效应, 气 体分子很快穿透,只是简单的达到吸附平衡,不能 很好的被吸附。由于吸附量太小,CMS-0显然不 能够实现 CH, N的分离。



图 2 4种气体在 CMS-0上的吸附等温线

图 3显示了不同苯沉积量制备的碳分子筛对 CH, N的吸附,可以看出随着苯沉积量的增加,制 备碳分子筛的吸附能力显著提高、制备碳分子筛 CMS-2的吸附能力最大,压力为 0.9 MP和, N吸 附量达到 13.63 mL/g CH吸附量达到 25.45 mL/g

对于同一碳分子筛,通过 CH, Nj这 2条等温线 对比可以发现,碳分子筛吸附 CH,的能力比 N,大, 在提高平衡吸附量的同时提高了吸附的选择性。 当苯沉积量继续增大时,发现 CMS-3对 CH, N基 本不吸,这可能是因为沉积剂过量,苯裂解产生的 固定碳沉积在微孔上,将微孔堵死,以至于气体无 法进入碳分子筛。

2.2 碳分子筛的孔结构表征

样品 CMS-1, CMS-2在 77 K下对 N的吸脱 附等温线如图 4所示,通过该曲线利用 BET方程能 够计算出样品的比表面积 Sen和总孔孔容 V,由 D-I模型计算出微孔孔容 V。和微孔比表面积 S-R 计算结果见表 3。通过图 4和表 3中 CMS-1 CMS-2的对比,可以得出随着苯沉积量的增加,制 备的碳分子筛在比表面积、总孔孔容、微孔孔容和 微孔比表面积方面都有了显著提高。



注:比表面积和总孔容由 BET方法获得, 微孔数据由 D-R方程 推出。

由 DFT密度泛函模型计算 0 35~6 m范围内, CMS-1, CMS-2的全孔孔径范围分布如图 5所示。

图 5表明所制碳分子筛孔径主要分布在 0 35~2 m,可见样品 CMS-1, CMS-2主要以微孔为主,同 时发现 CMS-2微孔孔容大于 CMS-1的微孔孔容, 通过 计算 可得 CMS-1微 孔孔 容占 总孔 容 的 70 27%, CMS-2微孔孔容占总孔容的 85 23%, CMS -2微孔孔容显著提高,可以认为在制备 CMS-2过程 中,苯的沉积量高于 CMS-1的沉积量,苯裂解产生 的固定碳更好地将大孔调小,从而产生更多的微孔, 以致微孔总容增加。



图 5 CMS-1, CMS-2的 DFT微分孔容孔径分布曲线 2 3 碳分子筛的表面形貌表征

碳分子筛的表面形貌通过环境扫描电镜获得, 图 6分别是 CMS-0 CMS-1, CMS-2 CMS-3表 面放大 10⁴倍的扫描电镜图,由图可见煤基碳分子 筛表面凹凸不平,呈现比较杂乱的状态。 CMS-0 孔径较大,大孔较多,通过碳沉积步骤,苯裂解产生 的固定碳堆积在大孔周围,使孔径逐渐减小,达到 调孔的目的,直至沉积剂过量; CMS-3表面的孔几 乎被固定碳堵死,进一步验证了图 2中 CMS-3对 N, CH基本不吸附的原因。



图 6 碳分子筛的 SEM图

2.4 碳分子筛对 CH4 / Ng吸附选择性研究

不同压力下, CMS-1, CMS-2对 CH₄/N的平衡 分离系数如图 7所示。图 7表明, 压力为 0.1 MPa 时, 分离系数达到最大, 随着压力的增加, 分离系数缓 慢降低。 CMS-1的平衡分离系数最大为 7.5 最小 为 5.3, CMS-2的分离系数最大为 3.0 最小为 1.9.

在变压吸附中,一般认为当 CH /N平衡分离系 数达到 2时就能够满足气体分离要求,分离系数达到 3时,变压吸附过程具有经济可行性^[8]。显然,通过 苯进行碳沉积制备的 CMS-1能够满足变压吸附分 离 CH /N混合物的分离要求, CMS-2虽然平衡吸附 《洁净爆技术》2011年第 17卷第 2期

中国科技核心期刊 全国中文核心期刊 矿业类核心期刊

量明显高于(MS-1,但是由于分离系数较低,不具有 工业中变压吸附的经济可行性。(MS-1平衡吸附量 一般可能与比表面积和微孔孔容较小有关。



图 7 不同压力下碳分子筛对 CH₄/N₂吸附选择性

3 结 语

以苯为原料的碳沉积工艺是进行孔隙调整的 有效手段,以煤为原料,通过合适的碳沉积处理工 艺能够制备出满足 CH,/N变压吸附分离要求的碳 分子筛。但制备的碳分子筛吸附量还不是很大,这 可能和比表面积、微孔孔容较小有关,今后仍需在 提高分离系数的同时,通过提高比表面积和微孔孔 容,努力提高 CH,在碳分子筛上的平衡吸附量。 参考文献:

- [1] 朱志敏, 沈冰, 蒋刚. 煤层气开发利用现状与发展方向
 []. 矿产综合利用, 2006(6): 40-42 51
- [2] Grande Carlos A Carbon molecular sieves for hydrocarbon separations by adsorption[]. Industrial and Engineering Chemistry Research 2005 44(18): 7218-7227.
- [3] 刘克万, 辜敏, 鲜学福. 变压吸附浓缩甲烷 /氮气中甲烷 的研究进展[].现代化工, 2007 27(12): 15-20
- [4] 郭璞, 李明. 煤层气中 CH₄ /N₂分离工艺研究进展 []].
 化工进展, 2008 27(7): 963-965
- [5] Olajossy A, Gawdzik A, Budner Z, et al Methane separation from coalm ine methane gas by vacuum pressure swing adsorption J. Chemical Engineering Research and Design 2003 81 (4): 474-476
- [6] 吴明铂,郑经堂,王茂章,等.炭分子筛概述[J].炭素技 术,1997(6):19-22
- [7] 张进华,梁大明,李兰廷.煤基碳分子筛的研究进展及 应用现状[].洁净煤技术,2010 16(5);53-55
- [8] Cavenati Ş Grande C A Rodrigues A E Lavered pressure swing adsorption for methane recovery from $CH_4/CO_2/N_2$ streams J. Adsorption 2005 11(1): 549–554

 $\label{eq:preparation} Preparation of coal_based carbon molecular sieve and its application effects in CH_4 / N_2 separation$

ZHANG Jin hud?, CHE Yong fang?, LILan ting?, LIANG Daming?, DUAN Chad?, HE Zheng gang

(1 Beijing Research Institute of Coal Chemistry China Coal Research Institute Beijing 100013 China
(2 StateKey Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013 China
3 Beijing Tiandi Marco Electro Hydrau lic Control System Co. Ltd. Beijing100013 china)

A bstract Take coal as raw material to produce carbon molecular sieves with the method of vapor carbon deposition which is used to concentrate methane from (H_{\pm}/N_{\pm}) mixtures. The effect of benzene deposition amount on the adsorption properties was studied. The pore structure of carbon molecular sieves was characterized by liquid nitrogen adsorption method (77 K). Environmental scanning electron microscopy (ESEM) was used to observe the surface morphology. The experimental results show that equilibrium separation factor of CMS-1 is greater than five CMS-1 can meet the CH₄/N₄ PSA separation requirement its BET specific surface area is 251. 5 m²/g the micro pore volume is 0 1178 m³/g and its pore diameter size distributes mostly from 0 35 mm to 2 00 mm. Key words carbon molecular sieve (MS), coal pressure swing adsorption (PSA), adsorption