

煤层气中 CH_4/CO_2 分离用椰壳活性炭的制备

梁江朋^{1,2,3,4}, 马博文^{1,2,3,4}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013; 3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013; 4. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为解决煤层气中 CH_4/CO_2 分离用吸附剂的难题,以椰壳炭化料为原料,通过水蒸气活化工艺制备活性炭吸附剂,考察了活化温度、活化时间和改性剂添加量对变压吸附分离 CH_4/CO_2 性能的影响。结果表明,制备活性炭吸附剂最适宜的条件为:炭化温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$,活化温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,活化时间 30 min ,改性剂添加量 10% 。最适宜的条件下制备的活性炭吸附剂对 CH_4 和 CO_2 的饱和吸附量分别为 2.34 mmol/g 和 3.23 mmol/g , CO_2/CH_4 平衡吸附分离系数可达到 10.27 ,较不改性条件下平衡分离系数提高了 190% ,对 CO_2/CH_4 有良好的分离效果。随着活化温度的提高, CO_2/CH_4 平衡吸附分离系数和 CO_2 和 CH_4 的吸附量均呈现先增加后降低的趋势,这是由于活化温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后,活化温度反应速度显著增快,使微孔壁面容易烧穿形成中孔,甚至进一步形成大孔,活性炭吸附剂比表面积降低,微孔数量变少,吸附能力降低;随着活化时间的延长, CO_2/CH_4 平衡分离系数和 CO_2 和 CH_4 的吸附量呈现先增加后降低的趋势,这是由于活化时间达到 30 min 后,更多的水蒸气和炭发生反应,使开始形成的微孔被烧穿,导致比表面积和微孔体积降低,对 CO_2 和 CH_4 的吸附能力也随之降低,对 CO_2 的吸附能力降低更明显;随改性剂添加量的增加, CO_2/CH_4 平衡分离系数逐渐增加, CO_2 和 CH_4 的饱和吸附量呈现先增加后降低的趋势,吸附剂对 CO_2 的吸附性能明显提高,对 CH_4 的吸附性能则明显降低。

关键词:煤层气; CH_4/CO_2 ; 吸附剂; 活性炭; 制备

中图分类号: TQ534

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0254-08

Preparation of coconut shell activated carbon used for separation of CH_4/CO_2 in coal bed methane

LIANG Jiangpeng^{1,2,3,4}, MA Bowen^{1,2,3,4}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China; 4. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to solve the problem of adsorbents for the separation of CH_4/CO_2 from coal bed methane, activated carbon adsorbent was prepared by steam activation process with coconut shell carbonized material as raw material. The effects of activation temperature, activation time and dosage of modifier on the separation performance of CH_4/CO_2 by pressure swing adsorption were studied. The results show that the optimum conditions for preparation of activated carbon adsorbent are as follows: carbonization temperature is $600\text{ }^\circ\text{C}$, activation temperature is $800\text{ }^\circ\text{C}$, activation time is 30 min , dosage of modifier is 10% . Under the optimum conditions, the saturated adsorption capacity of the prepared activated carbon adsorbent for CH_4 and CO_2 is 2.34 mmol/g and 3.23 mmol/g respectively. The equilibrium adsorption separation coefficient is 10.27 , which is 190% higher than that without modification. There is a good separation effect for CO_2/CH_4 . The CO_2/CH_4 equilibrium adsorption separation coefficient and the adsorption capacity of CO_2 and CH_4 increase firstly and then decrease with the increase of activation temperature. This is because when the activation temperature reaches $800\text{ }^\circ\text{C}$, the activation temperature reaction speed increases significantly, which makes the wall of the micropores easy to burn through to form mesopores, and even further form macro-

收稿日期: 2020-02-09; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20020901

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605604); 国家科技重大专项资助项目(2016ZX05045-005)

作者简介: 梁江朋(1985—), 男, 陕西渭南人, 工程师, 主要从事煤化工方面研究。E-mail: ljpeng0@163.com

引用格式: 梁江朋, 马博文. 煤层气中 CH_4/CO_2 分离用椰壳活性炭的制备[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 254-261.

LIANG Jiangpeng, MA Bowen. Preparation of coconut shell activated carbon used for separation of CH_4/CO_2 in coal bed methane[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 254-261.



移动阅读

pores. The specific surface area of activated carbon adsorbent decreases, the number of micropores decreases, and the adsorption capacity decreases. The CO₂/CH₄ equilibrium separation coefficient and the adsorption capacity of CO₂ and CH₄ increase at first and then decrease with the extension of activation time. The reason is that after the activation time reaches 30 minutes, more water vapor reacts with the carbon to burn through the micropores, resulting in the decrease of the specific surface area and volume of the micropores, as well as the decrease of the adsorption capacity of adsorbent for CO₂ and CH₄, and the reduction of CO₂ adsorption capacity is more obvious. The equilibrium separation coefficient of CO₂/CH₄ increases gradually with the increase of modifier content, and the adsorption capacity of CO₂ and CH₄ increase firstly and then decrease. The adsorption performance of the adsorbent for CO₂ is significantly improved, while the adsorption performance for CH₄ is significantly reduced.

Key words: coal bed methane; CH₄/CO₂; adsorbent; activated carbon; preparation

0 引言

2018年,煤炭在我国一次能源消费结构中占比59%左右,是我国的主体能源。CO₂捕集、利用和封存(CCUS)可实现能源大规模低碳利用,有效降低CO₂排放。随着煤层气行业的逐步发展,注气驱替煤层瓦斯技术因其安全性、环保性和经济性,以及显著提升煤层瓦斯采收率而备受关注。CO₂驱煤层气是CCUS的重要途径之一,但面临诸多技术问题,如驱替煤层气中含水含CO₂量大,不能直接利用。突破这些关键技术瓶颈可为CO₂驱煤层气技术的应用提供支撑。

为了从煤层气中获得较高纯度的CH₄,需对CO₂进行分离,学者^[1-5]对CH₄和CO₂分离方法进行深入研究,认为变压吸附技术是最适合CH₄和CO₂的分离方法^[6-9],其中吸附材料^[10]是CH₄/CO₂混合气变压吸附分离的核心,对高选择性吸附剂的选择至关重要。截止目前,CH₄/CO₂混合气体的分离用吸附材料包括金属有机骨架材料(MOF)、5A/13X、ZSM-5、活性炭和分子筛等,其中沸石分子筛对CH₄/CO₂的分离性能较低,MOF材料展现出优越的CO₂吸附性能,吸附能力远高于传统吸附材料,但还处于实验室阶段,存在水热和化学稳定性不易控制等问题,5A/13X及其改性物对CH₄/CO₂的分离性能较好,但应用较少^[11-13]。

活性炭是一种炭质吸附剂,常被用作催化剂、催化剂载体、水处理和气相分离应用中。很多学者采用活性炭作为吸附剂进行CH₄/CO₂分离研究,李通等^[14]对煤质活性炭吸附剂进行酸碱改性和氧化改性,研究其对CH₄/CO₂分离性能的影响,通过NH₃·H₂O和H₂O₂改性后的活性炭吸附剂对CO₂吸附量分别增加了166%和137%,对CO₂/CH₄的分离因子分别增加至6.3和5.87; Ning等^[15]通过金属浸渍微波椰壳活性炭的方法制得K₂CO₃/MAC吸附剂,提高了对CO₂的吸附能力,且分离因子达到

7.42。与5A/13X分子筛相比,活性炭吸附剂分离选择性较低,但吸附容量大、价格低廉、制备原料广泛等,具有巨大的开发应用潜力。

本文以东南亚椰壳炭化料和高温煤焦油为原料,通过百克级活化炉对CH₄/CO₂分离用椰壳基活性炭吸附剂进行改性,考察了不同试验条件下制备的吸附剂对CH₄和CO₂分离性能的影响,并进行相关表征,分析不同工艺条件对活性炭吸附剂制备的影响规律,得到CH₄/CO₂分离用活性炭吸附剂制备的最适宜工艺参数,开发出CH₄/CO₂分离用高选择性吸附材料。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料^[16]主要有椰壳炭化料和高温煤焦油,椰壳炭化料来自东南亚地区,其工业分析和元素分析见表1,高温煤焦油的性质分析见表2。

表1 椰壳炭化料工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coconut shell char

工业分析/%			元素分析/%				
<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _d	<i>C</i> _{daf}	<i>H</i> _{daf}	<i>O</i> _{daf}	<i>N</i> _{daf}	<i>S</i> _{daf}
5.67	2.00	11.53	92.82	2.54	4.33	0.31	0.01

注:O含量通过差减法计算得出。

表2 高温煤焦油性质分析

Table 2 Attribute of high temperature coal tar

元素分析/%				<i>M</i> /%	<i>A</i> /%	Viscosity/ (Pa·s)	Density/ (kg·m ⁻³)
C	H	N	S				
89.61	4.35	1.02	0.45	5.30	0.12	676	1 235

1.2 吸附剂制备

吸附剂^[17]制备工艺为:椰壳→炭化(椰壳炭化料)→粉碎→捏合成型→二次炭化→活化。

捏合成型:将椰壳炭化料通过球磨机研磨至150 μm以下,按照椰壳炭化料:高温煤焦油:改性剂(KOH)=100:40:(0~10)的比例加入至捏合机

中混合搅拌 25 min,将混合料加入四柱液压机,通过直径 4 mm 的模具在 20 MPa 压力下挤压成型,将制备出的活性炭吸附剂料条在空气中自然风干 2~3 d。

炭化:晾晒后的活性炭吸附剂料条可进行炭化工序,炭化设备为管式电加热炉,炭化升温速率为 5 °C/min,终温 600 °C,恒温时间 10 min, N₂ 作为炭化过程中的保护气,流量 200 mL/min。

活化:试验通过水蒸气活化法进行,活化设备为管式电加热炉,水蒸气体积流量为 10 mL/min,炭化料加入量为 200 g,活化恒温时间为 20~55 min,活化温度为 750~900 °C,通过不同的活化条件制备出不同品质的活性炭吸附剂。

1.3 椰壳活性炭吸附剂性能表征

1.3.1 热重

椰壳炭化料的热重分析通过热重分析仪 (STA409 PG, Netzsch) 进行,测试气氛为 N₂, N₂ 流速为 60 mL/min,升温范围为室温~1 000 °C,升温速率为 5 °C/min,样品用量为 20 mg。

1.3.2 平衡分离系数

平衡分离系数是评价吸附剂分离性能的重要指标,试验通过平衡分离系数表征活性炭吸附分离性能的优劣。CO₂ 和 CH₄ 在活性炭吸附剂样品上的吸附平衡等温线的测定采用美国康塔公司生产的全自动物理/化学吸附分析仪 (Autosorb-1C),该吸附基于体积法进行测量。采用 Langmuir 方程,通过 origin 软件对吸附等温线数据进行拟合计算,可分别得到 CO₂ 和 CH₄ 的 Q_m (单层饱和吸附量) 和 k (Langmuir 吸附平衡常数),并通过式(1)计算得到活性炭吸附剂对 CO₂/CH₄ 的平衡分离系数 α 。

$$\alpha = \frac{Q_m(\text{CO}_2)k(\text{CO}_2)}{Q_m(\text{CH}_4)k(\text{CH}_4)} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 炭化温度的确定

椰壳炭化料在 N₂ 气氛下热解 (TG/DTG) 曲线如图 1 所示。由图 1 中 DTG 可知:在 90 °C 左右时椰壳炭化料热解出现失重峰,主要是由于椰壳炭化料中水的存在;600 °C 时椰壳炭化料失重最明显,这主要由分解缩聚反应引起。由 TG 曲线可知,椰壳炭化料 500 °C 时失重开始明显,600 °C 时炭化料的质量分数为 95%,由此可知椰壳炭化料炭化较为充分,挥发分大部分已热解析出。因此,为保证焦油和挥发气体的析出,二次炭化温度设定为 600 °C。经炭化后所得炭化料得率为 69.5%~70.5%。

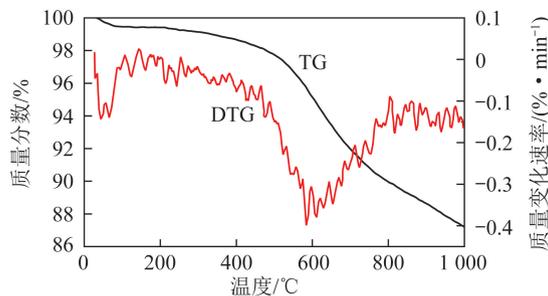


图1 椰壳炭化料失重和失重速率曲线

Fig.1 TG and DTG curves of coconut shell char

2.2 活化温度对吸附分离性能的影响

活化温度对吸附剂得率的影响如图 2 所示,活化温度对吸附剂碘值的影响如图 3 所示,不同活化温度条件下制备的吸附剂在 298 K 和 0~0.1 MPa 时对 CH₄ 和 CO₂ 变压吸附的影响如图 4 所示。活化温度选取 750~900 °C,其他条件:炭化温度 600 °C,活化时间 30 min,改性剂添加量 10%,水蒸气体积流量 10 mL/min,炭化料加入量 200 g。

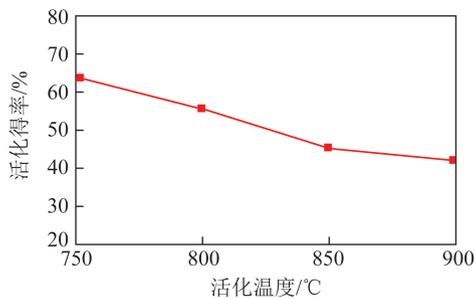


图2 活化温度对吸附剂得率的影响

Fig.2 Effect of activation temperature on yield of adsorbent

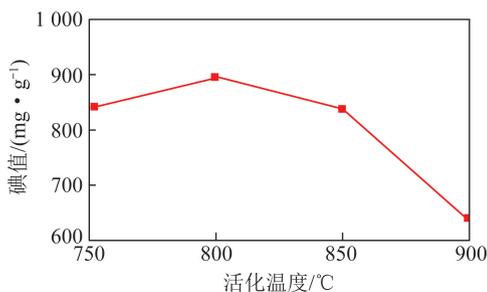


图3 活化温度对吸附剂碘值的影响

Fig.3 Effect of activation temperature on iodine value of adsorbent

得率高低不仅与原料中挥发分有关,还与碳烧失率有很大关系,因此生产吸附剂所用原料的适宜性可直接由得率反映。由图 2 可知,得率随活化温度的提高而降低。活化温度 750~850 °C,得率随活化温度升高急剧下降,近似线形关系,850 °C 时得率比 750 °C 降低 18.8%;850~900 °C 时活化得率下降略平缓,900 °C 较 850 °C 降低 3.2%。

碘值是表征活性炭吸附剂吸附能力的指标之一,碘值高低与活性炭吸附剂中微孔数量有很大关

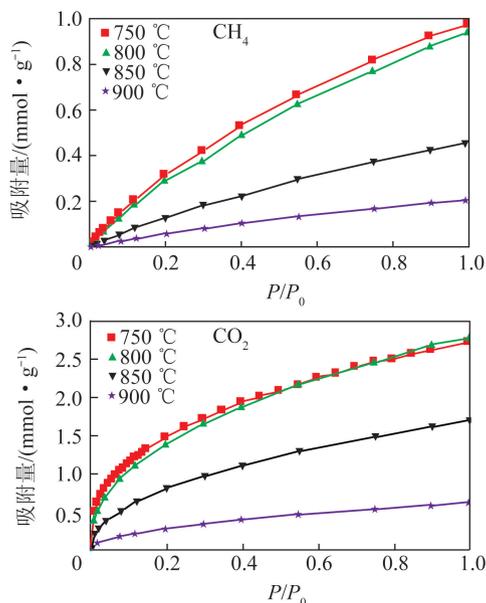


图4 不同活化温度下制备的吸附剂对 CH₄和 CO₂变压吸附的影响

Fig.4 Effect of adsorbents prepared at different activation temperatures on CH₄ and CO₂ PSA

联性,且碘值和吸附性能正相关。由图3可知,碘值随活化温度的提高先增加后降低,800 °C下制备的吸附剂碘值最大为894 mg/g。形成该趋势的原因为活化温度为750~800 °C时,较低活化温度750 °C下,活化反应比较缓慢,使得750 °C时对应的碘值相对较低,制备活性炭吸附剂中添加的改性剂含有金属钾,当活化温度超过金属钾的沸点762 °C时,气态金属钾^[18]扩散至不同的碳层结构中,促进了新的孔结构形成,同时金属钾穿行于微晶层片中,撑开芳香层片,使其发生变形或扭曲,孔隙增大,新的微孔生成,钾元素的存在使活化反应加快,造孔速度加快,比表面积增加,碘值随活化温度的升高呈增加趋势;活化温度在800~900 °C时,反应速度显著增快,使微孔壁面易烧穿形成中孔,甚至进一步形成大孔,从而使活性炭吸附剂比表面积降低,碘值降低,在850~900 °C表现尤为明显,这与苏伟^[19]结论一致。

由图4可知,在恒定活化温度下,随吸附压力的增加,吸附量逐步递增,压力越高,则吸附量也越大。

表3 不同活化温度下制备吸附剂的吸附等温线拟合数据及 CO₂/CH₄平衡分离系数

Table 3 Fitting date of adsorption isotherms line of adsorbents prepared at different activation temperatures and CO₂/CH₄ equilibrium separation coefficient

Activation temperatures/°C	$Q_m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$		k		R		a
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
750	2.09	2.87	0.87	6.46	0.999	0.976	10.24
800	2.34	3.23	0.66	4.91	0.999	0.972	10.27
850	1.33	2.07	0.52	3.44	0.999	0.983	10.24
900	0.59	0.81	0.52	2.67	0.999	0.975	6.90

根据 IUPAC 定义,吸附等温线属于典型 I 型吸附等温线,可以采用 Langmuir 方程对吸附等温线进行拟合,拟合结果见表3。由表3可知,CH₄线性相关系数 R 均为 0.999,CO₂线性相关系数 R 均大于 0.97,拟合度较高,说明理论模型选取合理。

吸附剂的分离性能^[20]可根据对气体的吸附量和对不同气体组分的分离选择性两方面进行评价。分离系数可表征吸附剂分离混合气体组分的能力,分离系数越大,说明吸附剂对混合气体的分离性能越好。本文通过平衡分离系数对吸附剂的分离性能进行评价。

不同活化温度下制备吸附剂的吸附等温线拟合数据及 CO₂/CH₄平衡分离系数见表3。

由表3可知,CO₂/CH₄平衡分离系数随活化温度的升高呈现先增加后降低的趋势,当活化温度为800 °C时,CO₂/CH₄平衡分离系数达到最大值10.27;活化温度为750和850 °C时,CO₂/CH₄的平衡分离系数和800 °C时接近,说明750和850 °C下制备的活性炭吸附剂同样具有较好的分离效果;活化温度为900 °C时,分离系数急剧降低,主要是CO₂吸附平衡常数降低以及对CO₂和CH₄吸附量急剧降低造成,即吸附剂对CO₂/CH₄混合气体的吸附性能变弱,特别是对CO₂的吸附。吸附剂对CO₂和CH₄的饱和和吸附量随活化温度的升高呈现先增加后降低的趋势,活化温度达到800 °C时,吸附剂对CO₂和CH₄的饱和和吸附量分别为3.23和2.34 mmol/g,且为最大吸附量。750 °C下,吸附量较低,这是由于温度过低,不利于炭和水蒸气反应,使有效的微孔孔隙相对较小,活化温度达到800 °C时,吸附量增加显著,说明800 °C下,气态金属钾扩散至不同的碳层结构中,使得活化反应中的活化分子增加,促进了碳反应,造孔速度加快,促进了微孔的形成,提高了对CO₂和CH₄的吸附能力;活化温度进一步提高至800~900 °C,反应速度显著增快,使微孔壁面易烧穿形成中孔,甚至进一步形成大孔,活性炭吸附剂比表面积降低,微孔数量减少,吸附能力降低。由于饱和和吸附量决定了吸附剂用量和吸附效率,综合考虑分离系数和吸附量2个指标,适宜的活化温度为800 °C。

2.3 活化时间对吸附分离性能的影响

活化时间对吸附剂得率的影响如图5所示,活化时间对吸附剂碘值的影响如图6所示,不同活化时间条件制备的吸附剂在298 K和0~0.1 MPa时对CH₄和CO₂变压吸附的影响如图7所示。活化时间选取为20~55 min,其他条件:炭化温度600℃,活化温度800℃,改性剂添加量10%,水蒸气体积流量10 mL/min,炭化料加入量200 g。

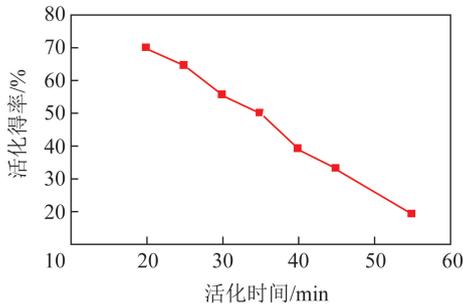


图5 活化时间对吸附剂得率的影响

Fig.5 Effect of activation time on yield of adsorbent

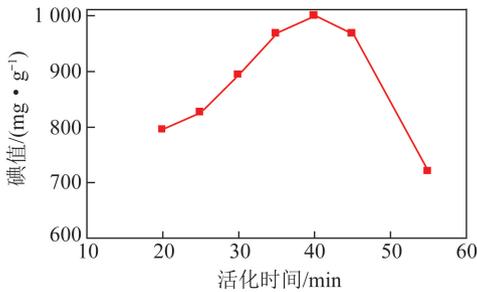


图6 活化时间对吸附剂碘值的影响

Fig.6 Effect of activation time on iodine value of adsorbent

由图5可知,得率随活化时间的延长呈下降趋势,得率和活化时间近似呈线性关系。由图6可知,碘值随活化时间的延长呈先增加后降低的趋势,活

表4 不同活化时间条件下制备的吸附剂的吸附等温线拟合数据及CO₂/CH₄平衡分离系数

Table 4 Fitting date of adsorption isotherms line of adsorbents prepared at different activation time and CO₂/CH₄ equilibrium separation coefficient

Activation time/min	$Q_m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$		k		R		a
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
20	2.11	2.99	0.78	3.72	0.999	0.975	6.79
30	2.34	3.23	0.66	4.91	0.999	0.972	10.27
35	2.17	3.31	0.71	4.16	0.999	0.978	8.94
40	2.15	3.21	0.68	3.79	0.999	0.975	8.34
45	2.03	3.01	0.58	3.03	0.999	0.974	7.75

由表4可知,CO₂/CH₄平衡分离系数随活化时间的延长呈现先增加再降低的趋势,CO₂/CH₄平衡分离系数均大于6.0。当活化时间小于30 min时,CO₂/CH₄平衡分离系数随活化时间的延长而增加,当活化时间为30 min时,CO₂/CH₄平衡分离系数达

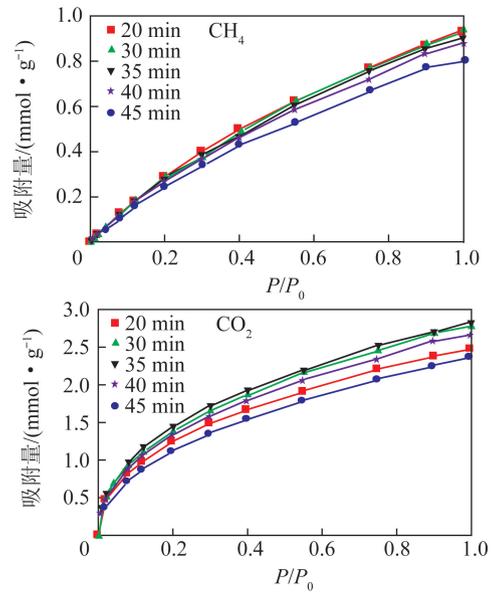


图7 不同活化时间下制备的吸附剂对CH₄和CO₂变压吸附的影响

Fig.7 Effect of adsorbents prepared at different activation time on CH₄ and CO₂ PSA

化时间为40 min时对应的碘值最大,为1000 mg/g。这是由于活化时间小于40 min时,在一定水蒸气量时,活化时间越长,与炭发生反应的水蒸气越多,导致有效的微孔结构发生变化,微孔数量增加,比表面积和碘值随之增加;而活化时间大于40 min时,随活化时间延长,部分微孔壁面被烧穿,活性炭吸附剂比表面积和碘值降低,活化时间为55 min时碘值仅720 mg/g。

对图7中变压吸附曲线采用Langmuir方程进行拟合,结果见表4。由表4可知,CO₂和CH₄的线性相关系数 R 均大于0.97,拟合度较高,说明拟合理论模型选择正确。

到最大值10.27,进一步延长活化时间,则CO₂/CH₄的平衡分离系数随之降低。CO₂和CH₄的饱和吸附量也随活化时间的延长呈先增加后降低的趋势。进一步延长活化时间,造成饱和吸附量和分离系数均降低的原因在于进一步延长活化时间^[21],更多的水

蒸气和炭发生反应,导致合适的微孔因反应扩孔而选择性降低,即过长的活化时间^[17]会使开始形成的微孔被烧穿,导致比表面积和微孔体积降低,对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附能力也随之降低,对 CO₂ 的吸附能力降低更明显,造成在较长活化时间条件下 CO₂/CH₄ 平衡分离系数较活化时间 30 min 时降低。综合考虑分离系数和吸附量 2 个指标,适宜的活化时间为 30 min。

2.4 改性剂添加量对吸附分离性能的影响

改性剂添加量对吸附剂得率的影响如图 8 所示,改性剂添加量对吸附剂碘值的影响如图 9 所示,不同改性剂添加量条件下制备的吸附剂在 298 K 和 0~0.1 MPa 时对 CH₄ 和 CO₂ 变压吸附的影响如图 10 所示。改性剂添加量选取为干燥无灰基椰壳炭的 0~10%,其他条件:炭化温度 600 °C,活化温度 800 °C,活化时间 30 min,水蒸气体积流量 10 mL/min,炭化料加入量 200 g。

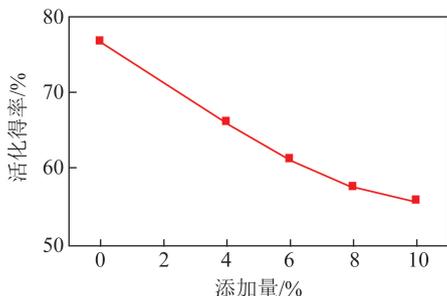


图 8 改性剂添加量对吸附剂得率的影响

Fig.8 Effect of modifier dosage on yield of adsorbent

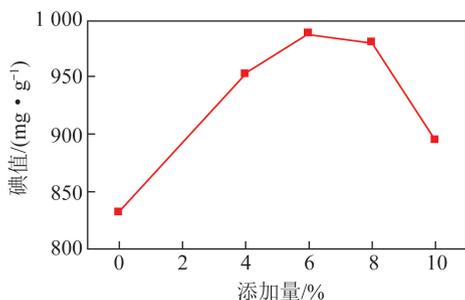


图 9 改性剂添加量对吸附剂碘值的影响

Fig.9 Effect of modifier dosage on iodine value of adsorbent

表 5 不同改性剂添加量条件下制备的吸附剂的吸附等温线拟合数据及 CO₂/CH₄ 平衡分离系数

Table 5 Fitting date of adsorption isotherms line of adsorbents prepared at different dosage of modifier and CO₂/CH₄ equilibrium separation coefficient

Dosage of modifier/%	Q _m /(mol·kg ⁻¹)		k		R		α
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
0	2.33	3.22	0.89	2.28	0.999	0.976	3.54
4	2.55	3.41	0.74	3.01	0.999	0.975	5.50
6	2.45	3.56	0.76	3.16	0.999	0.978	6.00
8	2.40	3.45	0.72	3.65	0.999	0.982	7.29
10	2.34	3.23	0.66	4.91	0.999	0.972	10.27

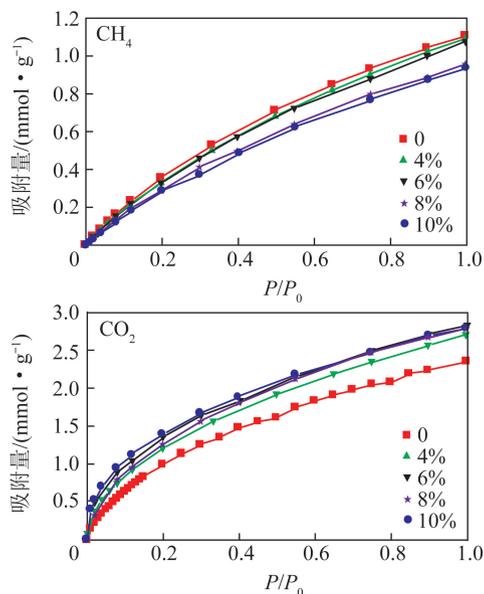


图 10 不同改性剂添加量下制备的吸附剂对 CH₄ 和 CO₂ 变压吸附的影响

Fig.10 Effect of adsorbents prepared at different dosage of modifier on CH₄ and CO₂ PSA

由图 8 可知,得率随改性剂添加量的增加呈下降趋势,下降趋势相对活化时间和活化温度的影响较为平缓,得率和改性剂添加量近似线性关系。由图 9 可知,碘值随改性剂添加量的增加呈先增加后降低的趋势,改性剂添加量为 6% 时对应的碘值最大,为 988 mg/g。这是因为改性剂添加量在 0~6% 时,随改性剂添加量的增加,气态金属钾随之增加,活化反应中的活性分子增加,使活化反应加快,造孔速度加快,比表面积增加,使得碘值随活化温度呈增加趋势;改性剂添加量在 6%~10% 时,随着改性剂添加量进一步增加,气态金属钾随之增加,活化反应中的活性分子增加,活化反应显著加快,使微孔壁面被烧穿形成中孔,甚至进一步形成大孔,从而使活性炭吸附剂比表面积降低,碘值降低。

采用 Langmuir 方程对图 10 进行拟合,拟合结果见表 5。可知 CH₄ 和 CO₂ 线性相关系数 R 均大于 0.97,拟合度较高,说明拟合理论模型选择正确。

由表5知, CO_2/CH_4 平衡分离系数随改性剂添加量的增加呈增加趋势, 改性剂添加量达到10%时, CO_2/CH_4 平衡分离系数达到最大, 为10.27, 较不改性条件下的平衡分离系数3.54提高了190%, 且对 CH_4 和 CO_2 的饱和吸附量无明显变化。 CO_2 和 CH_4 的饱和吸附量随改性剂添加量的增加呈先增加后降低的趋势, 但变化程度不大, 其原因是随着改性剂添加量的增加, 气态金属钾随之增加, 活化反应中的活性分子增加, 使得活化反应加快, 造孔速度加快, 微孔数量增加, 使吸附剂对 CH_4 和 CO_2 的饱和吸附量增加, 但随着改性剂添加量的进一步增加, 气态金属钾增加, 活化反应中的活性分子进一步增加, 使活化反应显著加快, 使微孔壁面被烧穿形成中孔, 甚至进一步形成大孔, 造成吸附剂对 CH_4 和 CO_2 的饱和吸附量降低。 CH_4 的 Langmuir 吸附平衡常数随改性剂添加量的增加呈降低趋势, CO_2 的 Langmuir 吸附平衡常数随改性剂添加量的增加呈增加趋势, 且变化显著, Langmuir 吸附平衡常数大小表示吸附剂吸附性能的强弱, 因此随着改性剂添加量的增加, 对 CO_2 的吸附性能明显提高, 对 CH_4 的吸附性能降低。综合考虑分离系数和吸附量2个指标, 适宜的改性剂添加量为10%。

3 结 论

1) 以椰壳炭化料为原料, 采用水蒸气活化工工艺, 通过改性制备 CH_4/CO_2 分离用活性炭吸附剂。最适宜的条件下制备的吸附剂对 CH_4 和 CO_2 的饱和吸附量分别为2.34和3.23 mmol/g, 平衡分离系数达到10.27, 较不改性条件下平衡分离系数提高了190%。

2) 制备活性炭吸附剂最适宜的条件为: 炭化温度600℃, 活化温度800℃, 活化时间30 min, 改性剂添加量10%。

3) 随着活化温度的提高, CO_2/CH_4 平衡分离系数和 CO_2 和 CH_4 的吸附量均呈现先增加后降低的趋势; 随着活化时间的延长, CO_2/CH_4 平衡分离系数和 CO_2 和 CH_4 的吸附量均先增加后减少; 随改性剂添加量的增加, CO_2/CH_4 平衡分离系数逐渐增加, CO_2 和 CH_4 的饱和吸附量呈现先增加后降低的趋势。

参考文献 (References):

[1] 李云东. CH_4/CO_2 吸附分离及吸附剂的设计合成研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 23-33.
LI Yundong. The study of CH_4/CO_2 adsorption separation and design synthesis of adsorbent [D]. Kunming: Kunming University

of Science and Technology, 2013: 23-33.

- [2] SILVA J A C, CUNHA A F. Binary adsorption of CH_4/CO_2 in binderless beads of 13X zeolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 187: 100-107.
- [3] FINSY V, MA L, ALAERTS L, et al. Separation of CH_4/CO_2 mixtures with the MIL-53(AL) metal organic framework [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 120: 221-227.
- [4] HUANG Qinglin, MLADEN Eic. Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103: 203-215.
- [5] 吴金保. 煤层气变压吸附浓缩甲烷吸附剂的研究进展[J]. 煤质技术, 2016, 31(1): 43-48.
WU Jinbao. Research process of adsorbent used for concentration of methane from coal-bed methane by the pressure swing adsorption [J]. Coal Quality Technology, 2016, 31(1): 43-48.
- [6] 张野, 何铁光, 何永群, 等. 农业废弃物资源化利用现状概述[J]. 农业研究与应用, 2014(3): 64-67.
ZHANG Ye, HE Tieguaung, HE Yongqun, et al. The status quo of utilization of agricultural wastes [J]. Agricultural Research and Application, 2014(3): 64-67.
- [7] CA VENATI S, CA GRANDE, RODRIGUES A E. Separation of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(12): 3893-3906.
- [8] 杨海燕, 李文哲, 张鸿琼. CH_4/CO_2 混合气中 CH_4 的变压吸附法提纯研究[J]. 农业机械学报, 2013, 44(3): 119-123.
YANG Haiyan, LI Wenzhe, ZHANG Hongqiong. Purification of CH_4 from CH_4/CO_2 mixture by pressure swing adsorption [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3): 119-123.
- [9] 李雪飞, 郭昊乾. 甲烷与二氧化碳混合气分离试验研究[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(3): 35-39.
LI Xuefei, GUO Haoqian. Experimental study on CH_4 and CO_2 mixture separation [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3): 35-39.
- [10] 韩大明, 周花蕾, 李文军. 用于吸附分离 CH_4/CO_2 的碳分子筛的制备研究[J]. 河南化工, 2013, 30(5): 41-44.
HAN Daming, ZHOU Hualei, LI Wenjun. Preparation of carbon molecular sieve for adsorption and separation of CH_4/CO_2 [J]. Henan Chemical Industry, 2013, 30(5): 41-44.
- [11] 杨海燕, 李文哲, 高海云. 碳基吸附剂提纯 CH_4/CO_2 混合气中 CH_4 的研究[J]. 农业机械学报, 2013, 44(5): 154-157.
YANG Haiyan, LI Wenzhe, GAO Haiyun. Study on purification of CH_4 from CH_4/CO_2 mixture by carbon-based adsorbents [J]. Agricultural Machinery Journal, 2013, 44(5): 154-157.
- [12] 李云东, 易红宏, 唐晓龙, 等. 吸附剂特性对 CH_4/CO_2 吸附分离的影响分析[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 974-980.
LI Yundong, YI Honghong, TANG Xiaolong, et al. Adsorption characteristics of CH_4/CO_2 adsorption and separation analysis [J]. Chemical Engineering, 2012, 31(5): 974-980.
- [13] 孔祥明, 杨颖, 沈文龙, 等. $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 在沸石 13X-APG 上的吸附平衡[J]. 化工学报, 2013, 24(6): 2117-2124.

- KONG Xiangming, YANG Ying, SHEN Wenlong, et al. Adsorption equilibrium of CH₄/CO₂/N₂ on zeolite 13X-APG [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 24(6): 2117-2124.
- [14] 李通, 罗仕忠, 吴永永, 等. 活性炭改性及其对 CH₄/CO₂吸附性能的研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(12): 2012-2017.
LI Tong, LUO Shizhong, WU Yongyong, et al. Study on modification of activated carbon and its adsorption properties for CH₄/CO₂ [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(12): 2012-2017.
- [15] NING Ping, LI Fenrong, YI Honghong, et al. Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 321-326.
- [16] 梁江朋. 椰壳基活性炭改性及其对 CH₄/CO₂的吸附性能研究[J]. 煤质技术, 2020, 35(5): 38-45.
LIANG Jiangpeng. Study on modifying of coconut shell-based activated carbon and its adsorption properties of CH₄/CO₂ [J]. Coal Quality Technology, 2020, 35(5): 38-45.
- [17] 李兰廷, 张进华. 煤层气分离富集用煤基吸附剂的制备与评价[J]. 煤质技术, 2018, 33(5): 59-63.
LI Lanting, ZHANG Jinhua. Preparation and evaluation of coal based adsorbent used for coal bed methane enrichment [J]. Coal Quality Technology, 2018, 33(5): 59-63.
- [18] 张双全, 乐政, 王祖讷, NP型催化剂在制造活性炭中的作用机理[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(5): 389-393.
ZHANG Shuangquan, LE Zheng, WANG Zu'ne, Action mechanism of NP-type catalyst in preparation of activated carbon [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(5): 389-393.
- [19] 苏伟. 椰壳基微孔活性炭制备与表征研究[D]. 天津: 天津大学, 2003: 71-73.
SU Wei. Studies on the preparation and characterization of microporous activated carbon from coconut shell [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003: 71-73.
- [20] KAWABUCHI Y, OKA H, KAWANO S, et al. The modification of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its effects on molecular sieve selectivity [J]. Carbon, 1998, 36(4): 377-382.
- [21] 张进华, 曲思建, 李兰廷, 等. 煤层气中甲烷/氮气分离用椰壳活性炭的制备[J]. 煤炭学报, 2019, 44(4): 1129-1137.
ZHANG Jinhua, QU Sijian, LI Lanting, et al. Preparation of carbonaceous adsorbent used for separation of methane/nitrogen in coal bed methane [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(4): 1129-1137.