

活性炭的孔径分布对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附性能的影响

杨 皓 龚茂初 陈耀强*

(四川大学绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 采用不同炭化温度和活化温度, 以椰壳作为前驱体制备了系列结构性能相同, 表面吸附基团相似, 不同孔结构的活性炭。分别采用密度函数理论(DFT)吸附法和 BJH 估算了系列活性炭的孔径分布。结果表明, 随炭化温度和活化温度的升高系列活性炭中微孔量先增加后减少。当炭化温度为 700 °C, 活化温度为 800 °C 时, 制备的活性炭微孔量达到最大。随炭化温度和活化温度的升高, 系列活性炭的中孔依次增加。考查了 CH₄, CO₂ 在系列活性炭上的吸附性能。结果表明该系列活性炭对 CO₂ 有很强的吸附能力, 在常温常压下对 CO₂ 的吸附量均高于 1.0 mmol·g⁻¹; 系列活性炭对 CH₄ 的吸附能力有较大的差异, 在对 CO₂ 具有最大吸附量的活性炭上对 CH₄ 具有最小的吸附量。采用变压吸附法测试了该系列活性炭在 25 °C 时对 $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{CO}_2}=9:1$ 的混合气体的分离性能。结果表明炭化温度为 700 °C, 活化温度为 800 °C 时制备的活性炭对 CH₄-CO₂ 混合气具有最好的分离效果, 是变压吸附分离 CH₄, CO₂ 混合气的优异吸附剂。

关键词: 活性炭; 变压吸附; 天然气; 二氧化碳

中图分类号: O613.71; O647.31*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1053-06

Effect of Pore Size Distribution on Adsorption Capacities of Activated Carbons for CH₄ and CO₂

YANG Hao GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang*

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology Ministry of Education,
College of Chemistry Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A series of activated carbons were prepared using coconut-shells as carbon precursor with different carbonization and activation temperatures. The activated carbons have almost the same structure properties and no adsorbed organic groups on the surface. The density functional theory (DFT) and BJH methods were used to estimate the pore size distribution of the activated carbons. The results reveal that the content of the micro-pores increase and then decrease with increase in temperature, and the content reaches to the maximum when the carbonization temperature is up to 700 °C and activation temperature elevates to 800 °C. The mesopores increase with the increase of the temperature. The adsorption capacities of CH₄, CO₂ were tested at room temperature. The results suggest that the activated carbons have high adsorption capacity, more than 1.0 mmol·g⁻¹, however, that of CH₄ differs a lot. The activated carbons were applied to adsorption separation of CH₄/CO₂ mixed gas with molar ratio of 9 by pressure swing adsorption technology. The results show that the activated carbons have excellent property of adsorption separation of CH₄/CO₂ mixed gas at room temperature, especially for AC-2 carbonized at 700 °C activated at 800 °C.

Key words: activated carbon; pressure swing adsorption; nature gas; CO₂

收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-02-22。

国家自然科学基金(No.20773090)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@scu.edu.cn, Tel: 028-85418451

随着人们对能源使用量的增加,天然气的需求量越来越大。然而,天然气中往往含有二氧化碳(CO_2),其不仅影响了天然气的燃烧效果对运输管路造成腐蚀,还带来一系列的环境问题^[1-2]。同时 CO_2 气体引起的“温室效应”也越来越受人们关注^[3-4]。因此,将 CO_2 从 CH_4 中分离出来以提高天然气的纯度和控制温室气体的排放就势在必行。

目前,分离 CH_4 中 CO_2 的方法主要有吸收分离法、膜分离法、吸附分离法以及低温分离法等方法^[5]。随着性能优良的新型吸附剂的出现和吸附工艺的发展,使得采用吸附分离法来分离天然气中的 CO_2 越来越被人们所重视^[6-7]。广大科研工作者对采用多孔材料吸附分离天然气中 CO_2 做了大量研究。Hassan 等^[8-9]研究表明,采用变压吸附法,以炭分子筛为吸附剂能够对线性分子和非线性分子进行很好的分离(如 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, $\text{N}_2\text{-CH}_4$)。Liu 等^[10]曾报道采用 Na^+ , H^+ 对 β -沸石进行改性后能够提高 β -沸石对 CH_4 , CO_2 等气体的吸附能力。曹达鹏等^[11]就吸附压力的改变对 CO_2 在活性炭上的吸附影响进行的研究表明增加吸附压力有利于活性炭对 CO_2 的选择性吸附。采用吸附法分离混合气体的关键在于开发高性能的吸附剂^[12]。采用吸附剂表面修饰和控制吸附剂孔径分布的方法是用来提高吸附剂的吸附性能的主要方法^[13-14]。陈玉娟等^[15]曾报道采用“同步物理-化学活化法”二次活化商业活性炭能够有效控制活性炭的孔径分布。Chang 等^[16]研究表明采用水热活化法通过控制活化温度,水气分压能够有效地控制活性炭的微孔和中孔孔径分布。控制活性炭孔结构的手段对研发具有特定的吸附性能的吸附剂具有极其重要的意义。本工作以椰壳为碳源采用不同的炭化温度和活化温度,制备了系列不同孔径分布,其它性能相似的活性炭。并考查了 CH_4 和 CO_2 在其上的吸附性能。同时,采用变压吸附法测试了该系列活性炭对 $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 混合气的分离性能。

1 实验部分

1.1 活性炭的制备

采用椰壳为碳源,实验前将椰壳切为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的小块分为 3 份,经去离子水洗涤数次,置于烘箱中 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h,移至炭化炉中,在氮气气氛中,以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温分别至 600、700、800 $^\circ\text{C}$ 炭化 3 h。炭化后,将不同温度炭化的炭化物置于水平反应器内,通入氮气 30 min 后,分别

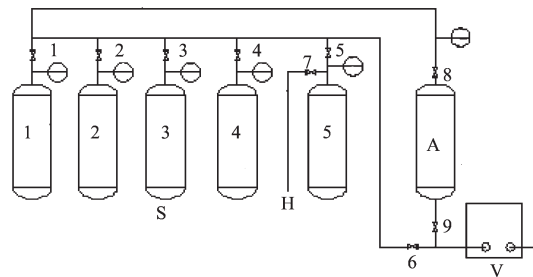
在 700、800、900 $^\circ\text{C}$ 下进行水热活化 2 h,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,停止加热,同时将水气切换为氮气,降温至室温,得到活性炭样品,分别标记为 AC-1, AC-2, AC-3。

1.2 活性炭的表征

采用日本理学 D/max-rA 型 X 射线粉末多晶衍射仪(XRD)对系列活性炭进行晶相分析,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$),电压 45 kV,电流 180 mA,步长 $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,采用石墨单色器和闪烁计数器,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$;采用 NEXUS-670 红外,分辨率 0.433 cm^{-1} ,在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区域对系列活性炭进行红外表征,用 KBr 压片法制样;采用 ASAP 2020 微孔分析仪测试了系列活性炭在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 CO_2 的等温吸附曲线,并采用 DFT 法计算了活性炭的微孔孔径分布;采用 QUADRASORB SI 型自动吸附仪(Quantachrome Corporation)测试了系列活性炭在 77 K 时对 N_2 的等温吸附曲线,并采用 BJH 法计算了活性炭的中孔孔径分布。

1.3 活性炭对 CH_4 , CO_2 吸附性能表征

采用自制的吸附仪(见图 1)测试了在 $25\text{ }^\circ\text{C}$,压力范围在 0~220 kPa 内, CH_4 和 CO_2 在系列活性炭上的吸附等温曲线。采用变压吸附装置测试了该系列活性炭对混合气 $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{CO}_2}=9:1$ 的分离性能。



S: slack tank, H: high pressure adsorption gas, A: adsorption tower, V: vacuum pump

图 1 自制吸附装置

Fig.1 Home made adsorption instrument,

1.3.1 准备阶段

打开所有阀门,用真空泵将系统内压力抽至 -0.97 MPa ,关闭 5 号阀门开启 7 号阀门连通高压吸附气。当 5 号压力表升至 0.00 MPa 时,关闭 7 号阀门,开启 5 号阀门,连通真空泵,关闭 5 号阀门,开启 7 号阀门连通高压吸附气,充入高压吸附气体,当 5 号压力表升至所需的试验气体使用压力时,停止进气。关闭 1、2、3、4、6、9 号阀门。

1.3.2 吸附阶段

(a)记录1号、2号、3号、4号、5号、吸附塔压力表的初压。(b)瞬间开启/关闭5号阀门,等到吸附塔压力表指针移动变化为0时,记录5号压力表和吸附塔压力表指针所指定数值。(c)重复b步骤,直到吸附塔压力表指针指定数值达到+1.35~1.50之间。吸附阶段完成。将实验中所得到的数据通过公式(1), (2)计算得出吸附量 C :

$$C = mV/22.4 \quad (1)$$

$$V = (V_1\Delta p_5 - V_2\Delta p)/p_0 \quad (2)$$

式中: C 为所测活性炭的吸附量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为吸附体积, L; m 为吸附剂质量, g; V_1 为5号空罐体积, L; Δp_5 为相邻2次吸附平衡时5号空罐压差(单位: Pa); V_2 为吸附系统总体积, L; Δp 为相邻两次吸附平衡时吸附塔的压差(单位: Pa); p_0 为标准大气压。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

系列活性炭 XRD 表征结果如图2所示。从图中可以看出,系列活性炭的 XRD 衍射图基本相似,样品中的炭主要以无定型炭的形式存在。众所周知,椰壳活性炭显无定型微晶结构的主要原因是椰壳的主要成分纤维素和半纤维素经炭化未形成足够量的石墨化成分。本工作制备的活性炭的结构性能同该规律一致。从图中还可以看出,AC-2, AC-3 体系中有少量的碳已形成石墨晶型,但石墨化度很低。这表明升高温度会增加无定型碳的石墨化度,使活性炭由无定型结构转变为石墨结构。我们认为该系列活性炭在结构上的这种微小差异对 CH₄, CO₂ 的吸附性能不会有大的影响。

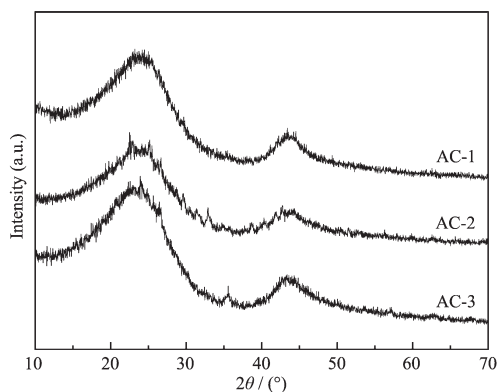


图2 系列活性炭的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of the activated carbons

2.2 FTIR 分析

吸附剂表面基团的组成对其吸附性能起至关重

要的作用^[17-19]。本文采用 FTIR 对系列活性炭表面基团进行了检测,结果如图3所示。从图中可以看出所有活性炭的 FTIR 测试结果极其相似,系列活性炭表面均不含任何杂质基团。这可能是由于采用水汽法对系列活性炭进行活化的过程中,破坏了活性炭表面所吸附的基团。从 XRD 和 FTIR 结果可以看出,本工作制备的系列活性炭具有相同的结构和表面性能。由此,我们推测影响活性炭对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附性能的主要因素是活性炭的孔结构。

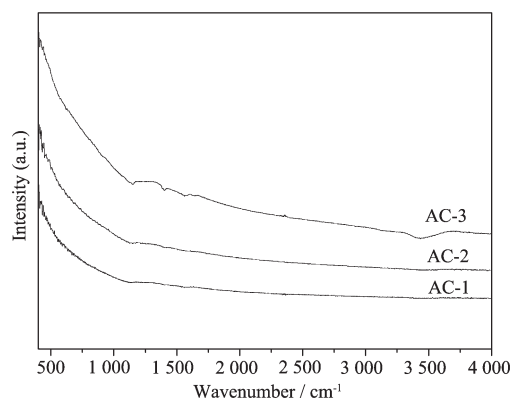


图3 系列活性炭的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR patterns of the activated carbons

2.3 孔结构分析

图4为系列活性炭的 CO₂ 的吸附等温曲线。从图中可以看出系列活性炭在压力很小时对 CO₂ 吸附能力很小,随着吸附压力的增加,系列活性炭对 CO₂ 的吸附量增加,其中以 AC-2 增加的最快。CO₂ 主要被活性炭的微孔吸附,微孔数越多,CO₂ 的吸附量越大。这表明系列活性炭均具有一定的微孔结构,其中 AC-2 最多。从图中可以看出,随制备条件的改变,活性炭对 CO₂ 的吸附性能具有明显的差异。这

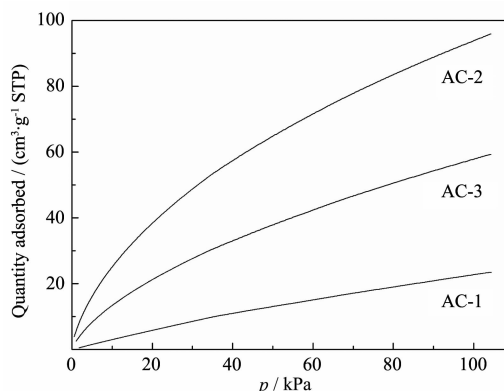


图4 298 K 时系列活性炭对 CO₂ 的吸附等温曲线

Fig.4 CO₂ adsorption isotherms at 298 K for the activated carbons

表明通过控制制备条件能够调节活性炭的吸附性能,这对制备具有特定吸附性能的吸附剂具有重要的意义。

图 5 显示了系列活性炭在 77 K 时,对氮的吸附等温线。氮吸附主要用于表征材料中孔结构,从吸附量的大小可以判断材料中孔的多少。从图中可以看出,AC-1 在相对压力达到 0.4 时,达到吸附平衡,随压力的增加吸附容量不变。这表明 AC-1 不具有中孔结构;AC-2 在相对压力为 0.3 时达到吸附平衡,然后随压力的增加吸附量缓慢增加。这表明 AC-2 具有一定的中孔;AC-3 在相对压力高于 0.3 后,随压力的增加吸附量的增加速度明显快于 AC-2。这表明 AC-3 具有比 AC-2 更发达的中孔结构;当相对压力高于 0.95 后,系列活性炭的吸附量基本保持不变。这表明系列活性炭均不具有大孔结构^[20]。

图 6 显示了采用 DFT 法处理系列活性炭对 CO₂ 的吸附等温获得的微孔孔径分布结果。从图中可以看出系列活性炭均具有发达的微孔结构,均表现为多孔孔径分布。随温度的升高,系列活性炭的微孔数量先增多后减小。在 AC-2 上微孔最发达。从图中可以看出,本文制备的系列活性炭的微孔主要集

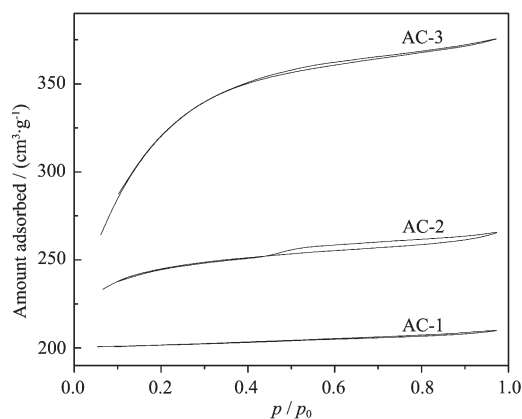


图 5 77 K 时系列活性炭对氮的吸附-脱附等温曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K

中的 0.5~0.7 nm 和 0.8~0.9 nm 范围内,这些微孔对 CO₂ 有很好的吸附作用。这表明系列活性炭拥有高效吸附混合气体中的 CO₂ 的能力。Twigmans^[21]认为水热活化法是通过首先除去炭化过程中形成的非组织炭中间物,然后石墨微晶活性位的炭与水气反应,石墨微晶上不同化学环境的炭与水气反应速率不同,决定了孔结构的变化。我们通过控制炭化温度和活化温度,有效地控制了活性炭的孔径分布。

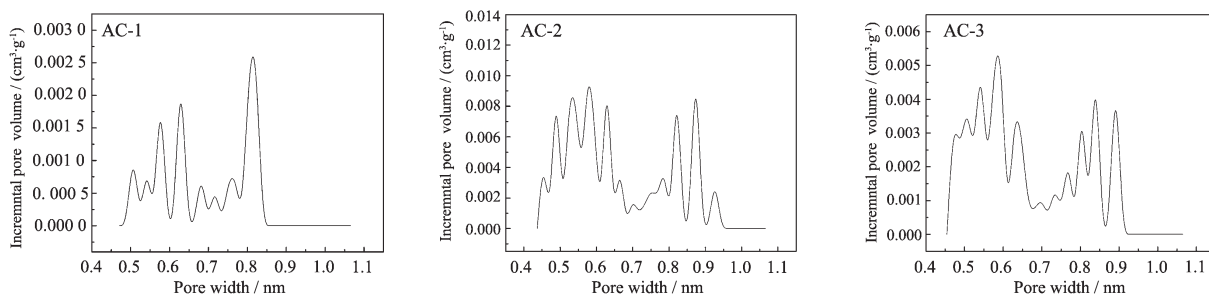


图 6 系列活性炭的微孔分布

Fig.6 Micropore size distribution of the activated carbons

图 7 显示了采用 BJH 法处理系列活性炭对 N₂ 的吸附等温线获得的孔径分布结果。从图中可以看出系列活性炭的中孔孔径分布具有明显的差异。AC-1 几乎不具有中孔结构;AC-2 中存在一定的中孔结构,但远没有 AC-3 发达。结合图 6 可以发现,随着温度的升高,活性炭中出现新的微孔结构,部分微孔转化为中孔;温度进一步的升高,活性炭中不再出现新的微孔,同时大量微孔转化为中孔。Chang 等^[16]研究报道采用水热活化法在高温低压下,有利于发达微孔的形成,而在低温高分压时,则有利于中孔的形成。然而,本工作制备的系列活性炭的孔结构规律与文献^[16]所报道的结果有所差异。我们认为这是由

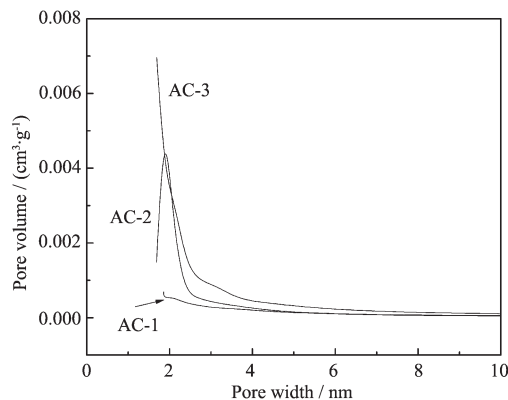


图 7 系列活性炭的中孔孔径分布

Fig.7 Mesopore size distribution of the activated carbons

于受不同的炭化温度的影响导致的。活性炭的吸附性能主要由表面基团和孔结构决定,结合 XRD、FTIR 结果,我们认为本工作制备的系列活性炭对 CO₂、CH₄ 的吸附性能主要受活性炭孔结构的影响。

2.4 系列活性炭的吸附性能

25 ℃时,CH₄、CO₂ 在系列活性炭上的吸附等温线如图 8 所示。从图中可以看出,CH₄、CO₂ 在系列活性炭上具有不同的吸附性能。在相同压力条件下,CO₂ 在系列活性炭上均具有较大的吸附量,大小关系为:AC-1<AC-3<AC-2。我们认为这主要是由于系列活性炭在 0.5~1.2 nm 范围内都具有一定的微孔存在,在该范围内的微孔对 CO₂ 具有很强的吸附作用。同时,由于 AC-2 和 AC-3 具有一定量的中孔结构更有利于 CO₂ 的扩散。所以,更易于 CO₂ 的吸附。CO₂ 在系列活性炭上的吸附量差异不是很大,我们认为这是由于系列活性炭均具有大量的微孔结构导致的,细微的差别是由中孔量的不同引起的。从图中还可以看出,CH₄ 在系列活性炭上的吸附量有着很大的差异。CH₄ 在 AC-1 和 AC-3 上具有相当的吸附量,在 AC-2 上吸附量明显较小。我们认为这可能是由于活性炭孔形状的不同引起的。CH₄ 在 AC-2 上具有最小的吸附量,预示着 AC-2 对 CH₄-CO₂ 混合气体将有很好的分离作用。从图中还可以看出,系列活

性炭在 25 ℃,100 kPa 时对 CO₂ 有较大的吸附量,分别可达:1.36、2.04、1.65 mmol·g⁻¹。文献^[22]报道,一般活性炭对 CO₂ 的吸附量可达到约 1 mmol·g⁻¹。采用氨基表面修饰 SBA-15 后,常温常压下对 CO₂ 的吸附量可达 1.27 mmol·g⁻¹^[23]。然而,本文以制备系列活性炭在常温常压下对 CO₂ 的吸附量最高可达 2.04 mmol·g⁻¹。

本工作制备的系列活性炭对 CO₂ 具有较大吸附量的原因主要是系列活性炭具有较多微孔。25 ℃时,在压力范围 0~200 kPa 内系列活性炭对 CO₂ 和 CH₄ 吸附性能具有明显的差异。这表明该系列活性炭,尤其是 AC-2 对 CO₂-CH₄ 混合气体具有很好的选择性吸附作用,具有成为吸附分离 CH₄-CO₂ 混合气体优良吸附剂的可能。本文通过分离度 a_{ij} 来判断 CH₄/CO₂ 在系列活性炭上的分离情况。 a_{ij} 数值越大,混合气体的分离效果越好。 $a_{ij}=(n_i/n_j)(y_j/y_i)$ 。 n_i, n_j 为吸附在吸附剂上的吸附质的物质的量; y_j, y_i 为气相中 i, j 的物质的量分数^[24]。常温常压下 CH₄/CO₂ 在系列活性炭上的分离度 $a_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 分别为:1.78, 6.38 和 1.83。CH₄/CO₂ 在 AC-2 上的分离度远大于在 AC-1, AC-3 上的分离度,这主要是由于 CH₄ 在 AC-2 上的吸附量较小所导致的,这表明 CH₄/CO₂ 混合气在 AC-2 上有优异的分

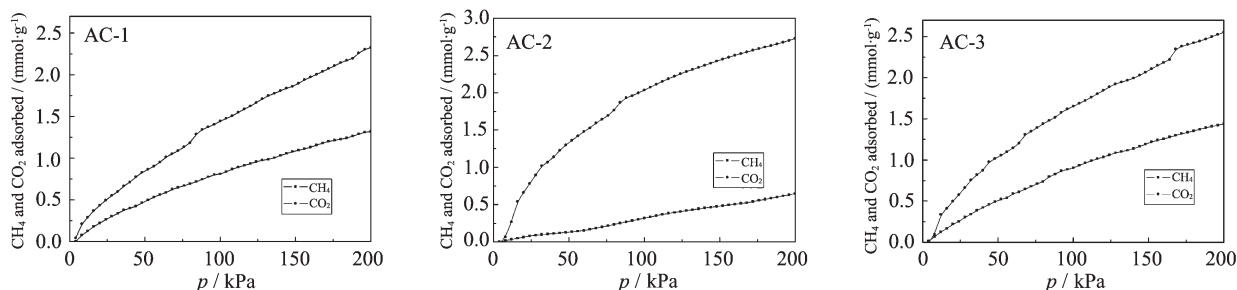


图 8 25 ℃时,CH₄、CO₂ 在系列活性炭上的吸附等温线

Fig.8 Adsorption isotherms of CH₄, CO₂ on activated carbons at 25 ℃

2.5 CH₄-CO₂ 混合气体的分离结果

为了考察该系列活性炭对 CH₄-CO₂ 混合气体的分离效果,本工作将 $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{CO}_2}$ 为 9:1 的混合气体在变压吸附装置上进行了分离测试,测试结果见表 1。由表 1 可以看出混合气体在系列活性炭上的分离效果

均较好,尤其在 AC-2 上的分离效果最好。混合气体在 AC-2 上吸附分离后纯度高达 99.8%,收率高达 99.5%。这表明 AC-2 可以作为分离净化 CH₄ 中少量 CO₂ 的优异吸附剂。

表 1 CH₄ 的纯度和收率

Table 1 Purity and yield of CH₄

	AC-1	AC-2	AC-3
Purity of CH ₄ / %	96.3	99.8	97.2
Yield of CH ₄ / %	99.5	99.5	99.5

3 结 论

制备了系列结构性能、表面基团相似,具有不同孔径分布的活性炭。系列活性炭的微孔主要集中在 0.5~0.9 nm 范围内。随炭化温度和活化温度的升高,活性炭微孔数先增多,后减少。系列活性炭对 CO₂ 有很强的吸附作用,微孔数越多的活性炭对 CO₂ 的吸附量越大。25 °C, 100 kPa 时, AC-2 对 CO₂ 的吸附量可达 2.04 mmol·g⁻¹。AC-2 具有适当的微孔和中孔数,对 CO₂、CH₄ 的吸附量差异最大。AC-2 是变压吸附分离天然气中少量 CO₂ 的优异吸附剂。

参考文献:

- [1] Yang R T. *Adsorbents: Fundamental and Applications*. New Jersey: Wiley, **2003**:334
- [2] Cavenati S, Grande C A, Rodrigues A E. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**,**61**:3893-3906
- [3] Ottiger S, Pini R, Storti G, et al. *Adsorption*, **2008**,**14**:539-556
- [4] Milewska-Duda J, Duda J, Nodzenski A, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**:5458-5466
- [5] LIU Pei-Lin(刘培林). *China Offshore Oil and Gas (Zhongguo Haishang Youqi)*, **2000**,**12**:37-39
- [6] Moon S, Shim J. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2006**,**298**:523-528
- [7] Liu X, Li J, Zhou L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**,**415**:198-201
- [8] Gomes V G, Hassan M M. *Sep. Purif. Tech.*, **2001**,**24**:189-196
- [9] Fatehi A I, Loughlin K F, Hassan M M. *Gas Sep. Purif.*, **1995**,**9**:199-204
- [10] Xu X, Zhao X, Sun L, et al. *J. Natural Gas Chem.*, **2008**,**17**:391-396
- [11] YUE Qiao-Hong(岳巧红), SHAO Xiao-Hong(邵晓红), CHAO Da-Peng(曹达鹏). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:1080-1084
- [12] Yang R T. Translated by WANG Shu-Sheng(王树森), ZENG Mei-Yun(曾美云), HU Jin-Ming(胡竞民). *The Gas Separation: Adsorption(吸附法气体分离)*. Beijing: Chemistry Press, **1991**.
- [13] Fadhel B, Hearn M, Chaffee A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**:140-149
- [14] Li P, Tezel F H. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**,**98**:94-101
- [15] CHEN Yu-Juan(陈玉娟), HU Zhong-Hua(胡中华), WANG Xiao-Jin(王晓静), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1589-1596
- [16] Chang C, Chang C. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2000**,**232**:45-49
- [17] Macgibbon R M A, Badheka R, Sermon P A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2004**,**32**:53-56
- [18] Kim S, Ida J, Guliants V V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:6287-6293
- [19] Khatri R A, Chuang S S C, Soong Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**,**44**:3702-3708
- [20] Ingaki M, Hirose Y, Matsunaga T. *Carbon*, **2003**,**41**:2619-2625
- [21] Twigmans T. *Carbon*, **1989**,**27**:13-22
- [22] Moon S, Shim J. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2006**,**298**:523-528
- [23] ZHAO Hui-Lin(赵会玲), HU Jun(胡军), WANG Jian-Jun(汪建军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:801-806
- [24] Liu X, Zhou L, Fu X, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**,**62**:1101-1110