

用活性炭纤维吸附天然气的研究

刘保华, 赵乃勤, 李家俊, 姜召阳
(天津大学材料学院, 天津 300072)

摘要: 介绍了天然气的吸附存储原理、吸附剂的选择及其制备方法、吸附剂的表面修饰改性, 得出了活性炭纤维是一种较为理想的吸附剂, 同时对影响活性炭纤维吸附性能的有关因素进行了分析, 最后对天然气储罐设计时要注意的一系列问题进行了分析。

关键词: 吸附式存储; 活性炭纤维; 吸附罐

中图分类号: TQ424.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) S1-0126-04

由于日益加剧的能源压力和石油及其提炼物作为燃料造成的污染不断加剧, 再加上石油在化工行业的应用的广泛, 使用天然气作为一种汽车的替代性燃料已经提上应用议程^[1,2]。

在汽车的各种替代燃料中, 天然气因其良好的燃烧特性和丰富的储量而成为汽车各种替代性燃料中的首选^[3]。但是天然气作为一种替代性汽车燃料的一个最主要的缺陷是其能量密度太低, 1 L 汽油燃烧后可释放热值约为 45 MJ 的热量, 而常温常压下 1 L 天然气完全燃烧仅释放出 0.04 MJ 的热量^[4], 因此限制天然气作为车用燃料的主要障碍是它的储存问题。在天然气的三种储存方法(压缩式存储、液化式存储和吸附式存储)中, 吸附存储天然气技术(ANG)由于储气压力低、成本低和安全性好等优点而成为很有希望的天然气车用储存技术。

吸附式存储技术是指在储气罐中装入高比表面积 of 的天然气专用吸附剂, 利用其巨大的比表面积和丰富的微孔结构(孔径 < 2 nm), 在常温、中低压(< 4 MPa)以下将天然气以吸附的方式进行储存的技术^[5]。

如果吸附储存天然气的应用研究获得成功并得以广泛应用, 它将带来燃气储存的革命, 并带来显著的经济和社会效益。因此结合实际需要, 在天然气的储存工艺装置等方面开展应用研究具有特别重要的意义。此项工作一方面可以改进天然气储存技术; 另一方面可以扩大天然气的应用领域, 尤其是在天然气汽车方面的应用。

1 吸附存储的原理及吸附剂的选择

吸附式存储天然气技术利用的成功与否, 其核心就是高甲烷吸附容量和高脱附速度的吸附剂的选择与开发。现在这一方面研究的核心是高效、低成本的吸附剂的制备以及各种吸附材料的微孔结构、制备方法等对吸附性能的影响^[6-10]。与吸附分离不同, 吸附式存储是利用吸附剂表面吸附相的高密度, 而吸附分离利用的是吸附剂表面的吸附选择性。天然气的主要成分甲烷是球形的非极性分子, 无偶极矩及四偶极矩, 与吸附剂之间的作用力主要是 Van der Waals 力中的 London 色散力, 因而吸附剂的表面极性对吸附过程影响极小, 其吸附量主要取决于吸附剂的微孔容积和比表面积。经过实验证明, 综合考虑填充密度、吸附重量比、填充后比表面积损失率等因素, 高比表面积的活性炭纤维(Activated Carbon Fibres)是最为有效天然气吸附材料之一^[11,12]。

1.1 吸附存储的储气原理

吸附式存储天然气就是通过 Van der Waals 力使天然气分子(主要成分时甲烷分子)吸附于吸附剂微孔内表面, 以替代压缩式存储所需要的部分压力。增加天然气的储存密度, 这是近年来国外大力开发的新技术之一。其原理是在储气容器中以特殊方法装填多孔性吸附质作为吸附剂。由于吸附剂表面分子与气体之间的作用力大大高于气体分子之间的作用力, 使得吸附剂表面附近的气体分子浓度大大高于气相主体浓度。孔径越小这种分子之间的作

* 收稿日期: 2003-04-18

基金项目: 天津市产业化专项基金资助项目

作者简介: 刘保华(1977年生), 男, 硕士研究生; E-mail: liubaohua@hotmail.com (TJU B H)

用力越强，因此微孔中全部被气体分子所充满，这就是体积填充机理。由于吸附剂微孔中的气体密度大大高于相同压力下气相主体密度，使得存储相同量的气体时，压力可以减小到压缩式存储的十分之一。

1.2 吸附材料的选择

从20世纪50年代起，人们就开始寻找各种适合天然气储存用的吸附剂，如：天然沸石、分子筛、活性氧化铝、硅胶、碳黑、活性炭等^[13]。到了70年代，开始出现了一种新型的吸附材料——活性炭纤维（ACFs）^[14]。经过人们的选择和比较，最后将天然气的吸附存储材料集中在活性炭（Activated Carbon）和活性炭纤维（ACFs）上^[15-18]。

但是作为一种新型的高效吸附剂，活性炭纤维的吸附和脱附性能要优于一般的活性炭，其原因在于ACFs具有的特殊的形态、高的比表面积和独特的孔结构。通过对活性炭和活性炭纤维的孔结构进行研究发现，ACFs的孔径分布窄，微孔丰富且开口于纤维表面，有少量中孔，很少或基本上没有大孔；而活性炭的孔径分布宽，含有相当数量的中孔和大孔，且在填充到吸附罐时需要使用黏结剂成型，从而损失了部分比表面积，并且吸附、脱附速度相对较慢。由于天然气发生吸附作用时主要以微孔为主，所以在相同的条件下，ACFs的吸附效果和速率都远远高于活性炭；加上活性炭纤维的微孔开口于纤维表面，所以最终选择ACFs为天然气吸附储存的吸附材料之一。

2 ACFs的制备及表面修饰改性

2.1 ACFs的活化机理

活化剂有选择性地与非晶碳、晶格缺陷处和晶棱上的碳原子发生氧化反应，形成挥发性气体而使碳消耗，并向纵深处蚀刻，在炭纤维的表面处留下孔洞，从而增大了ACFs的表面积。以水蒸气作为活化剂为例，可将炭纤维活化过程分为三个阶段：

(1) 氧化反应由炭纤维外表面逐渐扩展到内部，炭纤维表面氧化物和矿物等杂质上所吸附的水分子制约着碳的氧化；

(2) 炭纤维原有的大孔结构的暴露，减轻水分子向炭纤维深部扩展，并保证化学反应在炭纤维全部体积中进行；

(3) 连通孔隙系统形成，使活化过程的速度受水蒸气向炭纤维孔隙内扩散速度的制约。

2.2 当前的活化技术

当前的活化技术主要分为两大类：物理活化和

化学活化。

物理活化：又称气体活法，在活化过程中不发生化学键的断裂和生成。它是在炭纤维炭化后，再在600~1200℃高温下活化制得ACF。使用的活化剂主要有水蒸气、二氧化碳、氧气等气体。物理活化的优点在于使用的活化剂成本低，并且对环境的污染小，缺点在于它产生的活性炭纤维的得率低于化学活化的得率，并且制得的活性炭纤维的平均孔径比化学活化的大。

化学活化：在活化过程中发生化学反应，它是利用化学药品（ H_3PO_4 、 K_2S 、 KOH 、 $ZnCl_2$ 等）为活化剂来侵蚀炭纤维，从而形成孔隙结构发达的ACFs。化学活化的优点在于得率高，制得的活性炭纤维的平均孔径较小，但是它的一个最主要的缺点是生的污染比物理活化要多，并且成本较高，所有它的使用收到了限制，当前大部分采用的活化方式是物理活化方式。

2.3 活性炭纤维的表面修饰和改性

制得高比表面积的活性炭纤维后，还可以通过进一步的表面修饰来调整孔径分布、孔容大小及比表面积，以得到合适的吸附剂。在本实验室的工作中，进行了在活性炭纤维的表面沉积纳米 MgO 粒子的工作，发现选择合适的浸渍浓度可以得到 MgO 颗粒分布均匀活性炭纤维，但是沉积纳米氧化镁颗粒后的活性炭纤维的比表面积有所降低。此外，我们还对制得的活性炭纤维进行了热处理，热处理后的活性炭纤维的比表面积有很大的增加，从 $1650\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $2060\text{ m}^2/\text{g}$ ，并且微孔孔容从 0.123 mL/g 到 0.304 mL/g 。

此外，有文献报道还可以采用铁、钴的氧化物粒子来对活性炭纤维进行表面修饰^[19,20]。

3 活性炭纤维的制备后的性能分析

3.1 影响炭纤维活化后性能的因素

影响炭纤维活化后吸附性能的主要因素有：活化剂种类、活化剂浓度、活化温度和活化反应时间。在工业上一般使用的活化剂是水蒸气。研究表明^[21]，活化温度上升、活化剂浓度增加或活化时间的延长，所得ACFs的表面积增大，吸附量增加，但是ACFs的得率下降，并且当这些参数增加到一定程度后，ACFs的表面积和吸附量又呈下降的趋势。

3.2 决定ACFs对天然气吸附性能的因素

比表面积和微孔体积是决定天然气吸附性能最主要的两个因素：前者决定单位体积的吸附材料的天然气储存量，后者决定储气罐中的吸附剂的填充

密度。单位体积的吸附剂的吸附量和填充密度是衡量吸附剂吸附特性的最基本的指标,从宏观参数来看,两者具有逆变关系,在向储罐装填吸附材料时,要将两者统筹考虑,既要保证吸附量足够高,又要设法使填充密度足够大。从微观结构上来看,决定 ACFs 吸附性能的优劣的最根本的因素还在于其孔径分布情况^[22,23],尤其是微孔的孔径 (< 3 nm) 和孔容 (> 0.5 mL/g),这是天然气吸附剂制作过程中最核心的内容。

3.3 活性炭纤维作为吸附材料的优点

ACFs 最显著的特点就是具有很大的表面积 ($1000 \sim 3000$ m²/g) 和丰富的微孔,微孔体积占总孔体积的 90% 以上,微孔直径在 1 nm 左右且直接开口于纤维表面。作为一种高效的天然气吸附材料,它具有如下优点:①总表面积大及微孔丰富;②吸附与解吸附速度快;③通气性能佳,可以很快使罐内气压平衡;④低粉尘、量轻、易操作和处理;⑤容易制成各种的形态^[24]。

4 天然气储罐设计的问题

有了合适的吸附剂后,必须设计出合理的吸附储存容器才可以使天然气在汽车上的应用真正的得以产业化,所以有必要对天然气储罐的设计时要注意的问题进行合理的分析。

当储罐内放入吸附剂后,其空间体积被分割成四个部分:活性炭纤维间的空隙体积、活性炭纤维内不发生吸附用的大孔体积、活性炭纤维的骨架体积和发生吸附作用的微孔体积,在储罐内起主要吸附作用的是微孔。一般储罐内的吸附剂填充密度较高,降低了空隙体积;通过控制合理的活化工艺可以减小大孔体积,增加微孔体积。因此,决定活性炭纤维吸附性能的主要因素是单位体积的吸附剂的吸附量和吸附剂的填充密度,二者是衡量吸附剂吸附特性的最基本的指标。但是,吸附量和填充密度具有逆变关系,为达到吸附剂对天然气吸附存储的最佳效果,在活性炭纤维的制备过程中就必须将二者统筹考虑。从微观结构来看,决定活性炭纤维对天然气吸附性能的最根本的因素还在于微孔结构,尤其是孔径小于 2 nm 的微孔孔容^[5]。

除了研究可以达到能够实用目标的高性能的吸附剂外,吸附-解吸过程中的热效应对天然气的吸附储存容量和解吸释放容量的影响,此外,活性炭纤维的使用寿命和再生问题也有待进一步的解决。此外,作为一种可以在汽车上实用的燃料储气装置,还要考虑吸附容器的工艺及制造可行性。以下几点是必须考虑:

(1) 填充密度对天然气吸附容量的影响: ACFs 的填充密度是影响其吸附容量的重要因素之一。因为吸附法储存天然气是将 ACFs 填充到一定容积的容器中,由于吸附罐的容积一定,所以 ACFs 的填充密度对天然气的储存容量有着重要的影响。若填充密度过低,会导致吸附总量降低,反之,则起不到增大吸附量的作用;

(2) 吸附热对 ACFs 吸附天然气的影响: 当 ACFs 吸附天然气时,在 ACFs 上的吸附热大致为 $15 \sim 18$ kJ/mol^[25]。Mota 等^[26,27]对充放气过程中热效应进行的研究表明,1 L 的钢瓶在快速充气时,吸附剂的温升可达 80 °C,充气量比慢充时减少 25%;而快速放气时温度可降至 -40 °C。目前缓解吸附热效应的主要有两种方法。

①吸附床内埋放 TES (Thermal Energy Storage) 储能元件^[28]: 将水合盐 (如 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等) 封装于细金属管中就构成了 TES 元件。将 TES 储能元件和活性炭纤维以一定比例和方式装入储罐中,通过 TES 物质的熔化和凝固以吸收和放出吸附——解吸过程中产生和需要的热量。这种方法可同时保证充气和放气过程都接近等温,与绝热充气过程相比,这种方法可增加 54% 的存储容量。即使扣除 TES 元件占据的体积后,储罐的储存——释放容量仍可增加 27%。

②循环放热方法^[29]: 即将吸附床内的部分气体抽出,经换热器冷却或加热后再循环充入床中。实际上放气时的热效应可能比充气时更重要,因为充气一般是在加气站完成的,可以建立必要的装置及时的除去吸附热,而且对于停放比较集中的车队或公交车还可以采取慢充的方法。而放气的速度是由发动机的功率需求决定的,放气时间和放气速率不可随意改变,由于汽车的载荷要求,又不可能增加复杂的供热装置,所以相对于吸附时的热效应,解吸附时的热效应对储罐有着更重要的影响。此外,还可以考虑采用发动机放出的尾气对储罐进行加热的方法来减小解吸附时的热效应。

(3) 吸附剂的再生问题: 活性炭纤维的使用寿命下降是由于天然气中存在的微量重烃 ($\text{C}_2 +$ 组分),特别是 $\text{C}_4 +$ 组分和硫加臭剂等不可逆吸附所导致。荷兰学者采用甲烷含量为 96.3% 的天然气对活性炭纤维进行寿命实验,发现经过 250 次吸附——解吸循环后,活性炭纤维的吸附容量下降 12%。

在实际应用中,活性炭纤维使用一段时间后,需要在 250 °C 和 0.4 kPa 压力下再生 1 h 以上;也可以在天然气储罐主体的前方加装一个可以捕集重

烃的保护床,当保护床失去作用后,可以对保护床进行更换或再生,以减少对储罐主体操作的复杂性。在设计储存装置时认真的考虑这一影响因素可以大大的延长吸附剂的使用寿命。

除了上述几个影响因素外,设计吸附储存装置时还应该考虑装置易用性;可操作性;放气时的气压稳定性等问题。

参考文献:

- [1] Kimberly, R., et al. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(7): 1569 - 1579.
- [2] 温斌,王琪. 吸附天然气做汽车燃料技术的发展[J]. 新能源, 1998, 20(10): 38 - 41, 34.
- [3] 杨晓东,顾安忠. 液化天然气汽车的研究和发展[J]. 新能源, 2000, 22(9): 26 - 32.
- [4] Alcaniz - Monge J, DELA CASA - LLILLO M A, et al. Methane storage in activated carbon fibres[J]. *Carbon*, 35(2): 291 - 297.
- [5] 唐晓东,陆进富. 用作天然气吸附存储的新型活性炭吸附剂的开发研究[J]. 碳素, 1997, 2: 39 - 43.
- [6] Chahine R, Bose T K. Solidification of Carbon Powder Adsorbent For NGV Storage. 20th Biennial Conference on Carbon. 1991: 138 - 639.
- [7] Brandy T A, Rosstam A M, Rood M J. Application for Activated Carbon from Waster Tires: Natural Gas Storage and Air Pollution Control[J]. *Gas Separation & Purification*, 1996, 10(2): 97 - 102.
- [8] Alcanizmonge J, Delacasalillo M A, et al. Methane Storage in Activated Carbon Fibers[J]. *Carbon*, 1997, 35(2): 291 - 297.
- [9] Menon V C, Komarneni S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage [J]. *A Review of Porous Materials*, 1998, 5(1): 43 - 48.
- [10] Quinn D F, MacDonacd J A. Natural gas storage [J]. *Carbon*, 1992, 30(7): 1079 - 1086.
- [11] 杨晓东,顾安忠,郑青榕,等. 车用天然气的吸附式储存[J]. 新能源, 2000, 22(12): 128 - 133.
- [12] 邢伟,阎子峰,丁荣刚. 吸附天然气技术[J]. 天然气化工, 2000, 25: 43 - 47.
- [13] 郭坤敏,袁存乔. 活性炭纤维及前景[J]. 化工进展, 1994, 5: 36 - 39.
- [14] Macdonald J A, Quinn D F. Carbon Adsorbents for Natural Gas Storage [J]. *Fuel*, 1998, 77(1 - 2): 61 - 64.
- [15] 臧科研. 这作为天然气吸附材料的活性炭纤维的制备、表面改性及性能研究[D]. 天津大学硕士学位论文, 2001.
- [16] 陶北平,张剑锋. 天然气汽车甲烷专用吸附剂的研究开发概况[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2001, 26(4): 46 - 49, 53.
- [17] 陈庆文,陈庆敏. 天然气吸附储存技术[J]. 油气田地面工程, 2001, 20(4): 18 - 19.
- [18] 李汝雄,杨春育. 用碳素材料吸附贮藏甲烷和氢气[J]. 化工新型材料. 2001, 29(1): 9 - 21, 45.
- [19] 傅志强,韩立民. 一种净化 NO₂ 的碳吸附材料的研究[J]. 职业与健康. 1996, 12(3): 2 - 4.
- [20] 徐志达,冯仰桥. 活性炭纤维的制备及其对硫醇的吸附脱除性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 109 - 111.
- [21] 曾汉民,符若文. 活性炭纤维吸附动力学研究[J]. 合成纤维工业, 1990, 13(5): 19.
- [22] Barton S S, Holland J A, et al. Modification of Microporous Carbon for Methane Storage. Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption, New York, USA, Publ by Engineering Foundation: P99 - 108.
- [23] Bronislaw, Buczek, et al, Improvement of Methane Storage Capacity for Active Carbons [J]. *Adsorption Science & Technology*, 1987, (4): 35 - 42.
- [24] 潘敏琪,等译. 活性炭纤维的特性与用途. 化工新型材料, 1999, 27(4): 38 - 39.
- [25] Parkyn N D, Quinn D F. Porosity in Carbon. London: Edward Arnold, 1995, 292 - 325.
- [26] Mota J P. Barbosa; Saatdjian, E.; Tondeur, D.; et al, Simulation model of a high - capacity methane adsorptive storage system. Adsorption, 1995, Kluwer Academic Publishers, 17 - 27.
- [27] Kounter W J, Blazek C F, et al. International Gas Research Conference, Orlando, US, 1992.
- [28] Jesper M, Jorgen K. Gas Utilization Research Forum. London, 1990.
- [29] 陈进富,陆绍信. 吸附法储存天然气做汽车燃料技术的发展[J]. 新能源, 1998, 20(10): 38 - 41.

Research of ACFs Absorbing Natural Gas

LIU Bao-hua, ZHAO Nai-qin, LI Jia-jun, JIANG Zhao-yang

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: First, the principle of adsorption and storage of natural gas and the selection, preparation and surface modification of adsorbent are discussed. It is concluded that ACFs is a preferable adsorbent. Then the determinative factors of absorption capability of ACFs are discussed. At last, the design of adsorption vessel and the problems that should be avoided in the design are discussed in detail.

Key words: adsorbed storage; activated carbon fibres; adsorbed vessel