

碳分子筛的制备与应用

李占双 于令第 李绍英

(哈尔滨船舶工程学院)

摘要 本文简述了新型碳质材料—碳分子筛的制造工艺, 吸附原理, 并对碳分子筛应用在变压吸附工艺中的气体分离及其它工业应用做了较为详细地介绍。

一、前言

碳分子筛(简称CMS)是七十年代初发展起来的一种新型碳素材料, 它做为一种优良的吸附剂, 正在被人们所重视, 并已应用在石油化工、环境治理和机械热处理等行业中, 尤其是碳分子筛在变压吸附工艺的空分制氮中, 更显示出优越性。

碳分子筛的制备和应用尽管起步较晚, 但发展迅速。在七十年代初首先由联邦德国亚琛B.F (Bergbau—Forschung) of Essen) 矿业研究公司研制成功, 二十多年来该公司生产的碳分子筛产品无论在性能上、质量上或者在使用寿命上, 都一直居国际领先地位。并把它应用在氧氮分离领域上来, 它以生产氮气效率高, 氧氮分离效果佳, 产品氮气纯净而闻名于世。

我国于七十年代中期由吉林石油化工研究院、上海化工研究院相继以无烟煤为原料, 进行了碳分子筛的研制工作, 现已有产品供应, 但在性能上、质量上以及氧氮分离效果上, 尚不如国外产品。

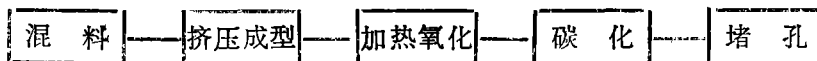
碳分子筛(CMS)是一种新型的吸附剂, 碳分子筛和沸石分子筛(ZMS)一样具有分子大小较均匀的微孔结构, 能筛分分子。而碳分子筛又和活性炭一样都是由碳素质新构成的。碳分子筛和沸石分子筛相比较, 虽然孔径相差不大, 但两者构成的基元不同, 两者的吸附孔窗的形成不同, 因此在吸附性能上有根本的差异。一般认为: 在变压吸附(PSA)分离氧氮过程中, 碳分子筛是吸氧分子筛, 而沸石分子筛是吸气分子筛。所以, 利用碳分子筛作吸附剂, 通过变压吸附装置, 可以从空气中分离氧和气, 从而获得较高纯度的氢气。

二、碳分子筛的制备

碳分子筛和活性炭一样, 都是由碳素质所构成。现在用于制造碳分子筛的原料分为植物类的木材、锯屑、椰壳等, 以及属于矿物类的煤, 石油残渣、石油沥青等, 煤随着煤化度的不同, 可分为褐煤、烟煤和无烟煤, 尤以在150~200℃经氧化后具有高内表面的煤较为合适^[1]。无烟煤、低挥发份烟煤等所含干馏物质较少, 不致于堵塞分子筛的

微孔,使碳分子筛的孔容、孔径等都能达到技术要求。

碳分子筛制备工艺如下:



制备碳分子筛时,在混料前将煤粉碎至200目,在煤粉中加入一定粘结剂混合,挤压成型,经氧化后,在惰性气体保护下在碳化炉中碳化,最后经堵孔即得成品碳分子筛。

制备碳分子筛的粘结剂有煤焦油和纸浆废液等,煤焦油粘结强度较高,但污染严重。纸浆废液虽无污染,但粘结强度差。

制备碳分子筛的关键是碳化工艺,碳化过程是在氮气流的保护下在高温转炉中进行的。碳化温度、升温速度、终温时的恒温时间都对碳分子筛的孔径大小、吸附性能和吸附选择性有很大影响^[8],煤的种类不同,碳化工艺也不相同。

堵孔是在碳化过程的基础上进行的,由于碳化后的分子筛,其孔径的大小不均,通过加入适当的有机溶剂和高熔点的高分子物质,使之进入孔中,通过高温炉加温,使有机溶剂挥发掉,这样就得到了孔径较为均匀的具有选择性吸附的分子筛。

碳分子筛与具有硅铝结晶的沸石分子筛相比,具有如下几个特征:

首先是碳分子筛的选择性。沸石分子筛对水、甲醇、硫化氢等极性物质能选择吸附,是属极性吸附剂。碳分子筛和活性炭一样对极性物质的亲和力小,因而对非极性物质具有选择性吸附作用。特别值得指出的是对水的吸附热是负的,因而是疏水性物质。沸石分子筛主要用于脱水、脱硫等方面;碳分子筛和活性炭一样,在含湿气体、水、甲醇等极性溶剂中能显示选择吸附作用。

碳分子筛对不饱和烃也具有选择性吸附。这些物质在碳分子筛上的吸附主要是范德华力。例如碳分子筛对乙烷和乙烯的吸附遵守物理吸附原理,且对乙烯的吸附量比乙烷大。

其次是碳分子筛的筛分作用。沸石分子筛是由硅铝氧化物所组成并含有一定结晶水的结晶体,在其晶体内部,含有削八角八面体,八面体又通过六个四员环窗口连接为一晶胞,在每个立方晶胞的中心有一空腔,腔孔是吸附分子必经的通道。而碳分子筛具有狭缝状入口,其孔腔为平板状。就5 Å碳分子筛和沸石分子筛而言,5 Å沸石分子筛的腔孔约为5 Å,而碳分子筛的狭缝宽度亦约为5 Å。

碳分子筛,在平板的两个平行平面之间吸附分子,若两平面之间的最小距离为5 Å(以 D_c 表证),则能吸附5 Å以下的分子。

在5 Å左右就显示明显的分子筛作用。沸石分子筛不能吸附分离的异构类物质,碳分子筛却可以将异戊烷($D_c = 4.9 \text{ Å}$)和新戊烷($D_c = 5.3 \text{ Å}$)分离,苯($D_c = 3.2 \text{ Å}$)和环己烷($D_c = 5.1 \text{ Å}$)都是板状分子,它们在沸石分子筛上不能分离,而在碳分子筛上可以分离。

这些事实都说明两种分子筛的微孔结构不同。

三、碳分子筛的应用

1. 用碳分子筛做吸附剂进行空分制氮

(1) 吸附原理

使用碳分子筛作吸附剂,通过变压吸附系统(PSA),将空气分离为氮气和氧气,从而获得氮气的新技术,近几年来正在迅速地发展,国外已有许多专利产品的装置交付使用,国内相继开展了这一新技术的研究。

用碳分子筛通过PSA法从空气中分离浓缩氮,其原理是利用氮和氧在碳分子筛的微孔(4 Å)中吸附速度不同来进行分离的。图1表示碳分子筛对 N_2 和 O_2 的平衡吸附等温线。

从图1中可以看出:在平衡条件下,碳分子筛对 O_2 和 N_2 的吸附量相差不大,但 N_2 和 O_2 在碳分子筛上的吸附速度却相差很大。其主要原因是 O_2 通过微孔系统的狭窄间隙扩散的速率。远远高于氮的扩散速率。利用容积测试仪器测定,结果氧分子的扩散率为 1.7×10^{-4} /秒,而氮分子的扩散率仅为 70×10^{-6} /秒就是说它们相差约400倍。相对于平衡吸附量的 N_2 和 O_2 的被吸附量对时间的关系,如图2。

由图2可知,吸附开始后,在短时间内 O_2 和 N_2 的吸附速度有很大的差别,在一般情况下,用碳分子筛分离浓缩空气中的氮气时,如果把吸附时间给定为1—2分钟,则氧气首先被碳分子筛选择吸附,这样就获得95~99.9%的 N_2 。

在空气中含有水蒸气和 CO_2 与氧气同时被吸附,但它们对碳分子筛吸附氧的能力只产生微小的影响。

(2) 空分制氮工艺流程

使用碳分子筛通过变压吸附法富集氮气的生产工艺流程图如图3。

为了连续操作,需两个吸附塔。一个吸附塔在加入原料空气时,空气中的氧被优先吸附,而空气中氮则通过该吸附塔并流出该吸附塔。经过一段时间(一般为0.5分钟),当富氮产品气中的氧气浓度达到某确定值时,进料结束。转换三通阀使空气进入第二个

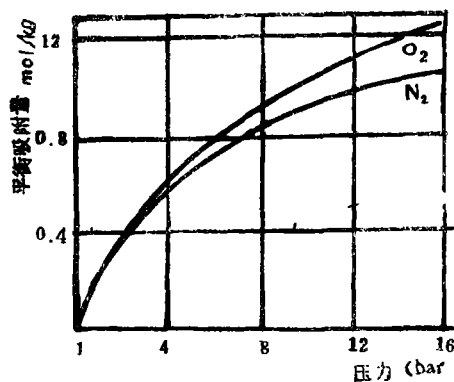


图1 氧和氮在碳分子筛的平衡吸附等温线

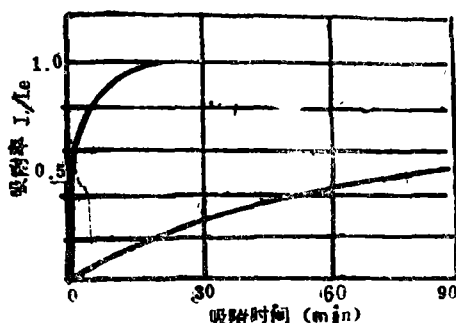


图2 碳分子筛对氧和氮吸附率

吸附塔。同时第一个吸附塔被真空泵抽空而降压解吸。吸附和解吸可调解同样的周期，这样，当一个吸附塔在吸附时，另一个吸附塔可同时进行解吸再生。很多文献报道，吸附状态和解吸状态的最佳周期各为60秒，解吸压力约为7[°]托。

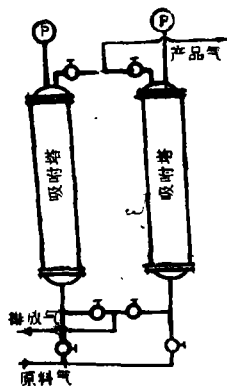


图3 PSA法双塔制氮流程图

调整通过吸附塔的空气流量能够较大幅度地改变控制产品气中的氧气浓度，直到空气流量小到氮气中氧气含量达到要求为止，当然，这就意味着获得高纯度的N₂气必然伴随着低的气体产量。

压缩空气的工作压力对产气率和氮气的回收率也有很大的影响。一般来说，随着工作压力的升高，产气率和氮气的回收率均升高。但当工作压力升高到0.5MPa以上时，回收率增加却缓慢了^[4]。故在PSA流程中，吸附分离压力选用0.5MPa。

吸附塔径高比（塔直径与塔高的比值），对于产氮量和氮气回收率也有很大的影响。当要求产品气中氮浓度达到98%（体积比）以上，并要求有较高的回收率，选用径高比为1/12为最好。

其次，氮的回收率是表示变压吸附装置效率的基准，通常用下式表示：

$$\text{回收率} = \frac{\text{产品气量} \times \text{产品纯度}(\text{N}_2)}{\text{原料空气量} \times 0.79} \times 100$$

2、碳分子筛用于气相色谱

碳分子筛用作气相色谱固定相。碳分子筛作固定相对稀有气体、永久气体、气态低级烃等有良好的分离性能。对高级烃类的分离在色谱分析上获得了成功地应用。比如，正己烷与异辛烷分离就是利用碳分子筛，又如，50：50的庚烷和三甲基戊烷的混合物利用碳分子筛，便可得到每种组份均为99%以上。

3、用做催化剂的载体

正如活性炭和沸石分子筛可以作催化剂载体一样，碳分子筛也可以作催化剂载体，由于碳分子筛无酸碱性，且无催化活性，同时还具有比活性炭更均一、更微细的微孔结构，使催化剂能在载体上均匀分散，并能发挥出较高的催化活性和选择性。例如，库珀(COOPeR)用碳分子筛作烃类加氢催化载体，结果是使直链烃加氢；支链烃不发生加氢。

参 考 文 献

- 1 Ibid, 1.519.968(1970)
- 2 H, Meunzner等, Brit, 1.166.18(1969)
- 3 尤隆渤等, 大连工学院学报25〔2〕71(1986)
- 4 沈满珍、白秀全等燃料化学学报9〔2〕163(1980)。