

文章编号: 0253 - 9993(2010)08 - 1341 - 06

# CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在椰壳活性炭内的吸附平衡及扩散

张 薄<sup>1</sup> 辜 敏<sup>1</sup> 鲜学福<sup>1</sup> 林文胜<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 资源及环境科学学院 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 上海交通大学 制冷与低温工程研究所, 上海 200240)

**摘 要:** 使用高精密度质量吸附仪 IGA - 100B 对可用的吸附剂进行吸附分离实验。选取椰壳活性炭 K01 测定了 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在其上于 298、308、323 K 温度下的吸附等温线和吸附动力学曲线, 由此分析了 3 种气体的吸附性能、热力学及动力学扩散性质, 从而得到不同温度下 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 之间的平衡分离系数(α)和扩散系数(D)之比。结果表明, 椰壳活性炭 K01 可以实现不同温度下 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的平衡分离; 两种气体的动力学分离与压力和温度有关, 在 298 K 压力较低时, 可能实现 N<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的动力学分离; 而在 298 K 和 323 K 时, 在较宽的压力范围内, 可能实现 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的动力学分离。

**关键词:** CH<sub>4</sub>; N<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>; 活性炭; 变压吸附; 分离

中图分类号: O647. 31; P618. 11 文献标志码: A

## Adsorption equilibrium and diffusion of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in coconut shell activated carbon

ZHANG Bo<sup>1</sup>, GU Min<sup>1</sup>, XIAN Xue-fu<sup>1</sup>, LIN Wen-sheng<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Exploitation of Southwest Resources & Environmental Disaster Control Engineering of the State Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The adsorbent was selected by using the intelligent gravimetric analyzer apparatus (IGA-100B, HIDEN) for the separation of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. A kind of coconut shell activated carbon K01 adsorbent was selected. The adsorption isotherms and the adsorption kinetically curves for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the coconut shell activated carbon K01 at 298, 308 and 323 K were measured, by which the performance of adsorption and the character for the thermodynamics and diffusion for the three gases on K01 were investigated. The equilibrium separation coefficient α and the ration of diffusivity D for CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at different temperatures were obtained. The results indicate that the equilibrium separation of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> can be realized by using coconut shell activated carbon K01 at different temperatures. The separation kinetically of two gases relate to pressure and temperature. The separation kinetically of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> is possible realized at 298 K under low pressure, however, the separation kinetically of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is possible realized at 298 and 323 K under wide pressure range.

**Key words:** methane; nitrogen; carbon dioxide; activated carbon; pressure swing adsorption (PSA); separation

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 是重要的 C<sub>1</sub> 资源, CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 之间的吸附分离是从煤层气、油田气获得 C<sub>1</sub> 资源的重要途径。变压吸附 (PSA) 分离提浓 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 中的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中的 CO<sub>2</sub> 是利用煤层气、油田气、烟

道气中等 CO<sub>2</sub> 涉及的重要问题和难点<sup>[1-3]</sup>。对 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的 PSA 分离, 其关键在于吸附剂, 但目前还没有商业化的专门针对这两个体系的吸附剂。因此, 研发新型吸附剂或对现有应用到其他领域的商

收稿日期: 2010-04-13 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50774104); 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2006AA06Z234); 国家自然科学基金创新群体基金资助项目 (50621403); 教育部重点资助项目 (107090)

作者简介: 张 薄 (1985—), 男, 吉林四平人, 博士研究生。E-mail: 1278183288@163.com

业化吸附剂进行筛选非常重要<sup>[4]</sup>。PSA 分离两种气体的机理绝大多数基于平衡分离和动力学分离,对应的理论判断分别是两种气体的平衡分离系数和扩散系数之比。

活性炭在混合气体的 PSA 分离中应用广泛<sup>[5]</sup>,对从抽采煤层气中分离甲烷,由于 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 在活性炭上的吸附性质接近,导致 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 的分离难度大<sup>[6]</sup>,因此寻找分离系数大的吸附剂一直受到关注<sup>[7]</sup>。研究表明,CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 在活性炭上的平衡分离系数大多数都小于 5.0,如 T103 活性炭为 2.9<sup>[8]</sup>;文献 [9] 给出值为 2.84;改性后的活性炭可提高到 4<sup>[10]</sup>。不过也有高分离系数的报道,如 AX-21 超级活性炭为 20.13,果壳活性炭得到的平衡分离系数为 12.93<sup>[11]</sup>,但这些高分离系数的活性炭没有应用到 PSA 过程。

对于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离,由于 CO<sub>2</sub> 的吸附量与 N<sub>2</sub> 的差异较 CH<sub>4</sub> 与 N<sub>2</sub> 之间大<sup>[12]</sup>,因而其分离相对要比 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 容易。多种吸附剂,如活性炭、碳分子筛、沸石分子筛等等已经应用于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离<sup>[13]</sup>。分离效果最好的吸附剂是沸石类的 13X 分子筛和 5A 分子筛,可以有效快速地分离出混合气中的 CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。其中,法国 CECA 公司生产的新型 13X 锂型医用分子筛相对于普通型号的 13X 分子筛,在吸附分离 CO<sub>2</sub> 方面具有更加优越的性能,但其缺点是极易吸水而失效,不易保存<sup>[15]</sup>。

K01 椰壳活性炭为片状大颗粒,其生产成本较低、性价比好,但是椰壳活性炭在气体吸附分离方面的研究报道较少。本文测定了 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 单组分气体在国产椰壳活性炭 K01 上的吸附等温线和吸附动力学曲线,由此计算其吸附动力学和热力学的特征参数,以探讨 K01 变压吸附通过平衡或是动力学效应分离 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的可能性。

## 1 实 验

### 1.1 实验样品

通过实验测得 K01 椰壳活性炭的比表面积、比孔容、平均孔径等参数的数值,见表 1,该样品的比表面积和孔容在活性炭产品中处于中等水平。

表 1 K01 活性炭性质参数

Table 1 Character properties of activated carbon K01

比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	比孔容积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔 径/nm	充填密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )
1 200	0.48	0.78	0.47

### 1.2 实验设备及测定方法

所用的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 气体纯度均为 99.99%,由重庆市天科气体公司生产。采用英国 HIDEN 公司生产的 IGA-100B 型智能质量吸附仪进行样品的数据测试。实验前首先对样品进行真空处理,真空度达到 10<sup>-11</sup> Pa,同时将反应环境加热至 473 K,在此条件下脱气 10 h。脱气结束后,待样品温度降至可行实验温度后,进行不同温度、不同压力下的吸附实验,并同时自动采集实验数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡选择性研究

研究吸附剂的平衡吸附选择性可以判断是否可以利用其平衡吸附效应来分离混合气体。方法是测试混合气体中各组分的吸附等温线,由此计算气体之间的分离系数。不同温度下 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在 K01 活性炭上的吸附曲线如图 1 所示。图 1 表明,吸附量 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>。

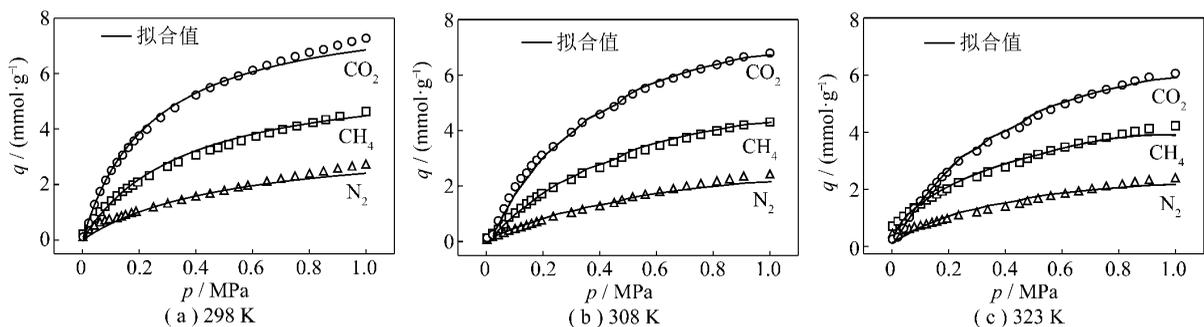


图 1 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的吸附曲线及其拟合结果

Fig. 1 Adsorption isotherm and fitting curves of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>

很明显,CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的吸附等温线都属于 I 型,因此 Langmuir 吸附模型<sup>[16]</sup>为

$$q = q_m b p / (1 + b p) \quad (1)$$

式中  $q_m$  为单层饱和吸附量; $b$  为吸附常数; $p$  为压力。

Langmuir 方程得到不同温度下 3 种气体的吸附参数,见表 2 相关系数  $r$  趋于 1,表明这 3 种气体的吸附数据都能够很好地用 Langmuir 方程关联。3 种

气体  $q_m$  和  $b$  都随着温度的升高而降低,导致吸附量随温度而降低,其中 N<sub>2</sub> 的  $q_m$  和  $b$  随温度的变化最大,而且  $q$  的变化规律也是这样。

表 2 不同温度下的 Langmuir 方程拟合参数

Table 2 Properties of fitting by Langmuir model at the different temperatures

组 分	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$			$b / \text{MPa}^{-1}$			$r$		
	298 K	308 K	323 K	298 K	308 K	323 K	298 K	308 K	323 K
CH <sub>4</sub>	6.72	6.03	5.78	2.84	1.72	1.57	0.996 26	0.996 79	0.993 64
N <sub>2</sub>	4.75	3.77	3.63	1.91	1.20	0.95	0.993 31	0.999 73	0.998 64
CO <sub>2</sub>	8.79	8.51	8.42	4.12	2.39	2.26	0.998 68	0.998 34	0.999 64

平衡分离系数  $\alpha_{ij}$  可以用来判断吸附剂对混合气体各个组分的吸附选择性,  $\alpha_{ij}$  可由式(2)算出,一般认为  $\alpha_{ij} > 2.0$  就可以进行吸附分离,  $\alpha_{ij}$  越大,分离效果越好<sup>[8]</sup>。

$$\alpha_{ij} = \frac{q_{m_i} b_i}{q_{m_j} b_j} \quad (2)$$

式中  $q_{m_i}$  和  $q_{m_j}$  分别为组分  $i$  和组分  $j$  的单层饱和吸附量;  $b_i$  和  $b_j$  分别为组分  $i$  和组分  $j$  的吸附平衡常数。

CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 中任意两种不同气体在 K01 活性炭上的  $\alpha_{ij}$  见表 3,可以看出  $\alpha_{\text{CO}_2, \text{N}_2} > 4.0$  并且随温度升高而增大,因此,采用该活性炭能够较好地分离 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>。而  $\alpha_{\text{CH}_4, \text{N}_2}$  仅大于 2,说明该活性炭能够将 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 进行分离,但是分离效果不会很好。而对于 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>,分离效果较差,说明该活性炭难以分离 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>。

表 3 不同温度下 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 之间在 K01 活性炭上的平衡分离系数

Table 3 Equilibrium separation coefficient of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on activated carbon K01

温度/K	$\alpha_{\text{CH}_4, \text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$
298	2.10	4.00	1.90
308	2.29	4.50	1.96
323	2.63	5.52	2.01

章川泉等<sup>[1]</sup>使用 ZTCMS-185 型碳分子筛的测定结果:CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 的平衡分离效果在低温下不及常温下,随温度降低而分离效果下降。本实验也得出类似的结论,  $\alpha_{\text{CH}_4, \text{N}_2}$  随温度的升高而略有增大,表明温度升高有利于 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 的分离。并且,  $\alpha_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$  和  $\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$  也都随温度的升高而略有增大,表明温度升高有利于 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离。而  $\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$  值较小,表明 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的平衡分离在活性炭 K01 上难

以实现。

## 2.2 吸附热力学研究

对于吸附热的计算可根据吸附等温线,由 Clausius-Clapeyron 方程得到,当吸附量为  $q$  时,吸附热的计算公式<sup>[17]</sup>为

$$\ln p = -\frac{Q(q)}{RT} + C \quad (3)$$

式中,  $Q(q)$  为当吸附量为  $q$  时的吸附热;  $C$  为常数。

由  $\ln p \sim 1/T$  关系,得到吸附热。表 4 给出了不同吸附量  $q$  时,CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在 K01 活性炭上的吸附热。

表 4 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的吸附热随吸附量的变化

Table 4 The change of adsorption heat of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with adsorbance

$q / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q(q) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
0.5	29.14	33.10	31.99
1.0	28.46	32.66	31.39
1.5	27.22	32.03	30.71
2.0	6.21	31.03	29.94
3.0	22.61		28.01

由表 4 可知,相同吸附量时,3 种气体的吸附热大小顺序是 N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub>。研究表明<sup>[18]</sup>,吸附质分子在吸附剂的孔中扩散时,棒形分子和圆盘形分子受到的影响作用要大于相同体积当量的球型分子。N<sub>2</sub> 分子和 CO<sub>2</sub> 分子属于棒形分子,CH<sub>4</sub> 分子是规则的正四面体形,当 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子向活性炭的孔中扩散时,其棒形分子的运动形态是随机的,所以 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子可能会受到更多的孔壁作用力影响,而放出相对较多的热量。吸附热越大,温度对吸附的影响越大,相对而言 N<sub>2</sub> 的吸附热最大,因此其吸附量受温度

的影响最大,这与前面吸附量随温度的测量结果是一致的。3种气体吸附热随温度变化不同,导致了其分离系数受温度的影响。另外 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 的吸附热都随着吸附量的增加而减小,这是因为随着吸附剂表面覆盖率的增大,气体分子的活动空间变小,系统的混乱度降低的缘故。

### 2.3 吸附动力学研究

在298、308、323 K三个不同温度下, $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 在活性炭K01上的吸附动力学曲线如图2所示。采用Fickian扩散模型导出的计算公式(4)<sup>[19]</sup>,由吸附动力学数据计算得到3种气体在不同温度下的扩散系数 $D$ 如图3所示。

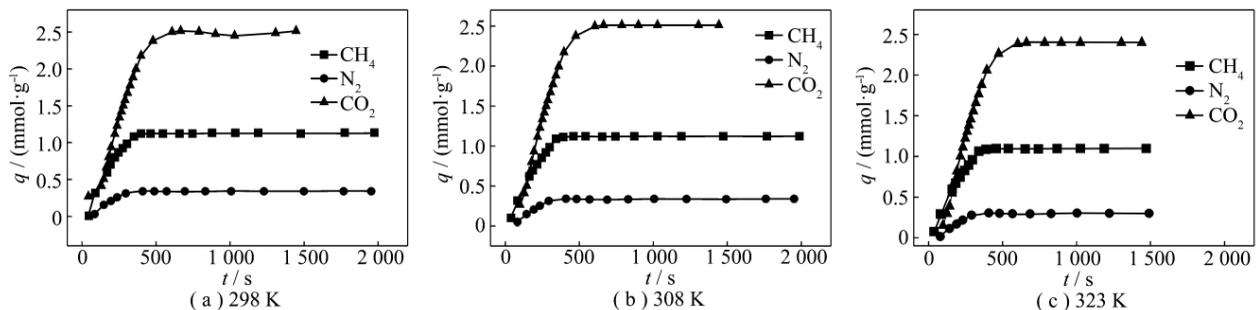


图2  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的吸附动力学曲线

Fig. 2 The adsorption kinetically curves of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$

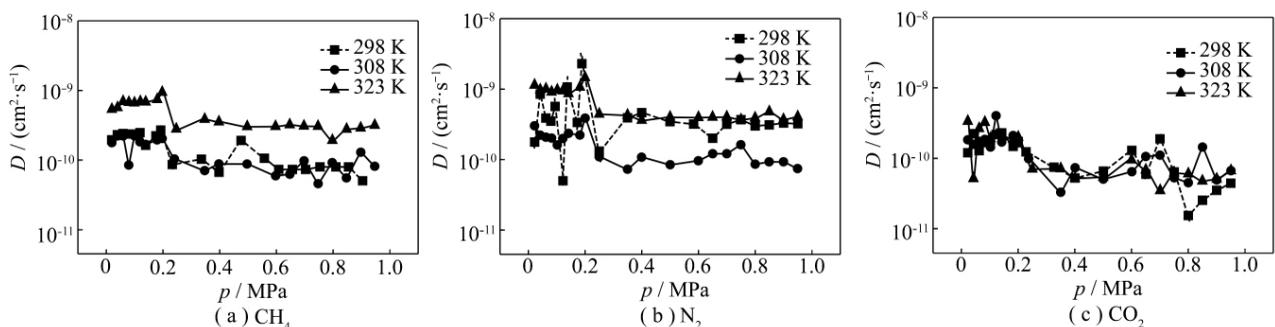


图3 不同温度下 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的扩散系数 $D$

Fig. 3 Diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  at different temperatures

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \quad (4)$$

其中 $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量, $\mu\text{mol/g}$ ;  $q_\infty$ 为平衡吸附量, $\mu\text{mol/g}$ ;  $n$ 为自然数;  $D$ 为气体在活性炭内的扩散系数, $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ;  $R$ 为吸附半径 $\mu\text{m}$ 。当 $q_t/q_\infty > 40\%$ 时,以 $t$ 和 $\ln(1 - q_t/q_\infty)$ 的数据得到一直线并进行拟合,其中斜率 $K = \pi^2 D/R^2$ ,由此求得: $D/R^2 = K/\pi^2$ ,  $D = KR^2/\pi^2$ 。

图3表明3种气体的 $D$ 值随温度和压力的变化规律各不相同。 $\text{CH}_4$ 的 $D$ 值随温度的升高而增大,但298 K和308 K下的 $D$ 值很接近。 $\text{N}_2$ 在298 K下的 $D$ 值比323 K时略小,但是308 K时的 $D$ 值反而比298 K时小。 $\text{CO}_2$ 的 $D$ 值在不同温度下没有明显差别,即温度的影响不大。图3还表明,不同条件下3种气体的扩散系数 $D$ 基本都处于 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级。按吸附质分子和吸附剂孔道大小,吸附质在多孔物质中的扩散可分为一般扩散、Knudson扩散、表面扩散和晶体扩散,其扩散系数分别为 $10^{-2} \text{ cm}^2/$

$\text{s}$ 、小于 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和小于 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级<sup>[20]</sup>。因此,可以推断3种气体在K01活性炭中的扩散均属于晶体扩散。图3的实验结果还表明,3种气体的扩散系数 $D$ 基本上随着压力的升高而减小,这是因为压力增大,气体的吸附量也随之增加,气体分子之间的相互作用力增强,进而导致吸附质分子在吸附剂孔道中的扩散阻力增大,这与文献[19]的结果一致。

由两种气体的扩散系数之比可以推断其动力学分离的可能性,但是判据却不统一。有研究发现,在4A型沸石分子筛上整个温度范围内(273~313 K)  $D_{\text{N}_2}/D_{\text{CH}_4}$ 都在9~18之间,有可能实现PSA分离<sup>[21]</sup>; 丘介山等<sup>[22]</sup>和史小农等<sup>[23]</sup>测定计算了 $\text{O}_2$ 和 $\text{N}_2$ 在自制的PSA空分用的碳分子筛和日本Takeda公司生产的碳分子筛上的扩散系数, $D_{\text{O}_2}/D_{\text{N}_2}$ 在其自制的样品上为5.48~8.77,在Takeda公司生产的分子筛上为9.42。归纳这些数据,可以认为两种气体的扩散系数比值接近10就可以进行PSA分离。

图4为298、308和323 K温度下 $\text{N}_2$ 与 $\text{CH}_4$ 和

CO<sub>2</sub> 的  $D$  值之比  $D_{N_2}/D_{CH_4}$ 、 $D_{N_2}/D_{CO_2}$ , 由图可知,  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  和  $D_{N_2}/D_{CO_2}$  不仅是温度的函数, 而且受压力的影响, 这表明两种气体的动力学 PSA 分离要受温度和压力的影响, 但变化规律却完全不同。对  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  而言, 在室温 298 K 时, 如  $p < 0.4$  MPa 时, 其值可达到 8~10, 认为此时可以实现 N<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 之间的动力学分离。温度升高,  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  逐渐减低, 在 308 K

时  $D_{N_2}/D_{CH_4} < 4$ , 在 323 K 时, 基本上  $D_{N_2}/D_{CH_4} < 2$ , 在这两种温度下, 活性炭 K01 不能够实现 N<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的动力学分离。 $D_{N_2}/D_{CO_2}$  随温度和压力的变化与  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  有所不同, 在室温 298 K 和 323 K 时, 其值都可能达到 8~10, 即 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 可能进行动力学分离; 但是在 308 K 下  $D_{N_2}/D_{CO_2}$  与  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  接近, 表明 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 难以进行动力学分离。

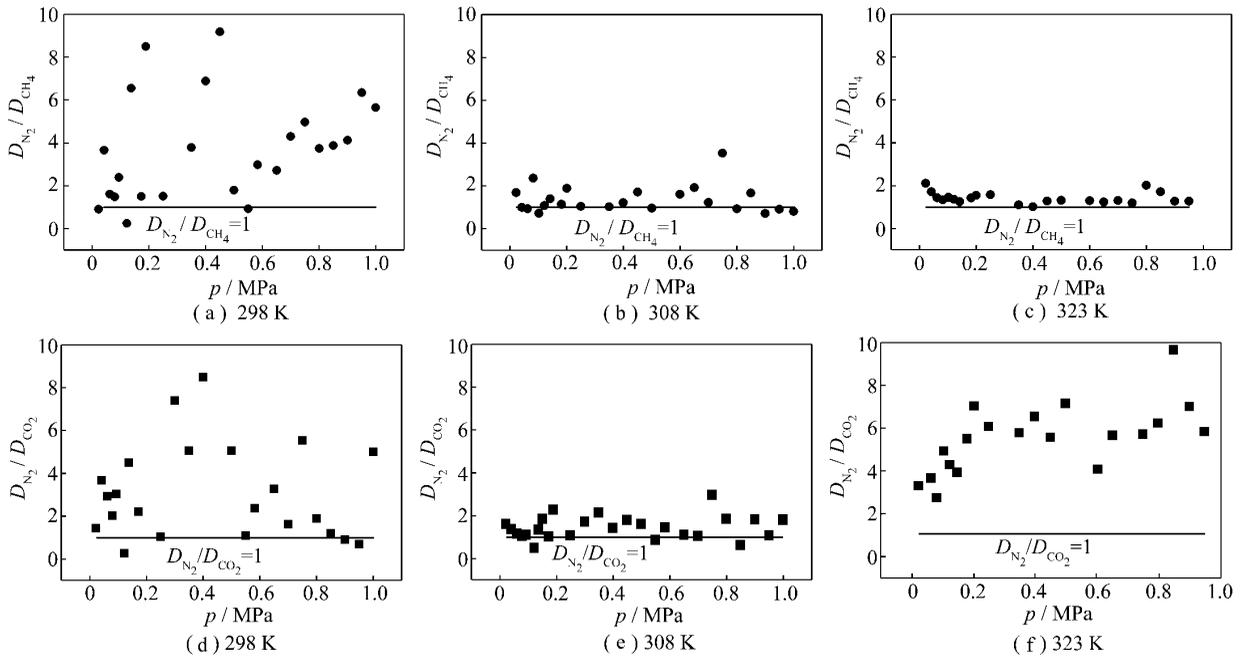


图 4 N<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的扩散系数  $D$  之比随压力的变化

Fig. 4 The change of the diffusion coefficient ratio of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> with different pressures

### 3 结 论

(1) 使用高精度的 IGA 质量吸附仪测定了 298、308 和 323 K 三种温度下 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在 K01 椰壳活性炭上的吸附等温线和吸附动力学曲线。结果表明, Langmuir 吸附模型能够解释 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在该吸附剂上的吸附, K01 平衡选择吸附 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 3 种温度下  $\alpha_{CH_4, N_2}$  和  $\alpha_{CO_2, N_2}$  都大于 2, 而且随温度升高, 其值增大, 表明在宽温度范围 K01 能够平衡分离 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>。

(2) 采用 Fickian 扩散模型计算 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 K01 吸附剂中的扩散系数  $D$ , 结果表明, 3 种气体的  $D$  值大小关系为  $N_2 > CH_4 > CO_2$ , 各气体  $D$  值受温度的影响各不相同, N<sub>2</sub> 的  $D$  值在 298 K 下比 323 K 时略小, 但 308 K 时的  $D$  值反而比 298 K 时小; CH<sub>4</sub> 的  $D$  值随温度的升高而增大, 而 CO<sub>2</sub> 的  $D$  值基本上不受温度的影响。

(3)  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  和  $D_{N_2}/D_{CO_2}$  不仅是温度的函数, 而

且受压力的影响, 在 298 K 压力较低时,  $D_{N_2}/D_{CH_4}$  较大, 表明该条件下可能实现 N<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的动力学分离; 而  $D_{N_2}/D_{CO_2}$  在 298 K 时和 323 K 时, 其值都可能达到 8~10, 可能实现 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的动力学分离。

(4) CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 在 K01 椰壳活性炭中吸附特征的研究, 有助于了解该活性炭在煤层气、油田气洁净分离方面的应用前景与潜力, 还有利于分离工艺的设计和具有针对性的吸附剂的选择。

### 参考文献:

[1] 章川泉, 林文胜, 顾安忠, 等. CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体在 CMS 上的低温吸附分离实验研究[J]. 低温技术, 2008, 36(4): 9-12.  
Zhang Chuanquan, Lin Wensheng, Gu Anzhong, et al. The experimental research of cryogenic adsorption separation of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> on carbon molecular sieve (CMS) [J]. Cryogenics, 2008, 36(4): 9-12.

[2] 辜 敏, 鲜学福. 提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究[J]. 天然气化工, 2006, 31(6): 6-10.  
Gu Min, Xian Xuefu. Study on pressure swing adsorption for increasing the concentration of extracted coalbed methane [J]. Natural Gas

- Chemical Industry 2006 ,31(6) : 6 - 10.
- [3] 辜 敏,鲜学福,张代均,等. 变压吸附技术分离  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  气体混合物[J]. 煤炭学报 2002 ,27(2) : 197 - 200.  
Gu Min, Xian Xuefu, Zhang Daijun. Separation of  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  gas mixture by pressure swing adsorption processes [J]. Journal of China Coal Society 2002 ,27(2) : 197 - 200.
- [4] 刘学贵,王恩德,邵 红. 煤层气开发与利用 - 甲烷气体吸附剂研究进展[J]. 中国矿业 2006 ,15(12) : 95 - 97.  
Liu Xuegui, Wang Ende, Shao Hong. Exploitation and utilization of coal-bed gas resource - progress of study on adsorbents for methane separation [J]. China Mining Magazine 2006 ,15(12) : 95 - 97.
- [5] 陈 飞,刘晓勤. 活性炭变压吸附脱除二氧化碳的性能研究[J]. 天然气化工 2007 ,32(6) : 37 - 41.  
Chen Fei, Liu Xiaoqin. The performances of active carbons for the carbon dioxide removal by PSA [J]. Natural Gas Chemical Industry , 2007 ,32(6) : 37 - 41.
- [6] Yang R T, Chinn D. Tailored clinoptilolites for nitrogen/methane separation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research , 2005 ,44(16) : 5 184 - 5 192.
- [7] Simone Cavenati, Carlos A Grande, Alfrío E. Rodrigues. separation of methane and nitrogen by adsorption on carbon molecular sieve [J]. Separation Science and Technology 2005 ,40: 2 721 - 2 743.
- [8] 辜 敏. 提高抽放煤层气中甲烷浓度的变压吸附基础研究[D]. 重庆: 重庆大学 2000.  
Gu Min. Supporting technology research of methane concentration in coal-seam gas raising by pressure swing adsorption [D]. Chongqing: Chongqing University 2000.
- [9] 袁 伟. 变压吸附简介[J]. 石油化工 ,1973 ,4(2) : 359 - 368.  
Yuan Wei. Abstract of pressure swing adsorption [J]. Petrochemical Industry ,1973 ,4(2) : 359 - 368.
- [10] Baksh M S A, Yang R T, Chung D D L. Composite sorbents by chemical vapor deposition on activated carbon [J]. Carbon ,1989 , 27(6) : 931 - 934.
- [11] Zhou Li, Guo Wencai, Zhou Yaping. A feasibility study of separating  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  by adsorption [J]. Chinese J. Chem. Eng. 2002 ,10(5) : 558 - 561.
- [12] Huang Qinglin, Farooq S, Karimi I A. Prediction of binary gas diffusion in carbon molecular sieves at high pressure [J]. AIChE Journal 2004 ,50(2) : 351 - 367.
- [13] Dong Fei, Lou Hongmei, Akio Kodama, et al. The petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: exemplification by separation a mixture of  $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$  [J]. Separation and Purification Technology ,1999 ,16: 159 - 166.
- [14] Simone Cavenati, Carlos A Grande, Alfrío E Rodrigues. 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: 3 893 - 3 906.
- [15] Simone Cavenati, Carlos A Grande, Alfrío E Rodrigues. Layered pressure swing adsorption for methane recovery from  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$  streams [J]. Adsorption 2005 ,11: 549 - 554.
- [16] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社 2005: 87 - 97.  
Zhao Zhenguo. Theory of adsorption application [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2005: 87 - 97.
- [17] 叶振华. 吸着分离过程基础[M]. 北京: 中国石油化工出版社 , 1988: 45 - 50.  
Ye Zhenhua. Sorption separation process foundation [M]. Beijing: China Petrochemical Press ,1988: 45 - 50.
- [18] 何志敏,余国琮. 分子尺寸和形状对微孔中大分子阻滞扩散的影响[J]. 化工学报 ,1993 ,44(2) : 143 - 150.  
He Zhimin, Yu Guocong. Effect of molecular dimension and shape on hindered diffusion of macromolecules in micropores [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China) ,1993 ,44(2) : 143 - 150.
- [19] 王 斐,邵晓红,汪文川.  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在活性炭微球内扩散系数的测定[J]. 化工学报 2006 ,57(8) : 1 891 - 1 896.  
Wang Fei, Shao Xiaohong, Wang Wenchuan. Measurements of diffusion coefficient s for methane and carbon dioxide in activated meso-carbon microbeads [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China) ,2006 ,57(8) : 1 891 - 1 896.
- [20] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石油化工出版社 , 1992: 80 - 99.  
Ye Zhenhua. Course of chemical engineering fractionation by adsorption [M]. Beijing: China Petrochemical Press ,1992: 80 - 99.
- [21] Nazmul H, Ruthven D M. Chromatographic study of sorption and diffusion in 4A zeolite [J]. J. Colloid Interface Sci. ,1986 ,112(1) : 154 - 163.
- [22] 邱介山,郭树才. 氧和氮在碳分子筛上的吸附与扩散[J]. 高校化学工程学报 ,1992 ,6(3) : 219 - 223.  
Qiu Jieshan, Guo Shucai. Adsorption and diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University ,1992 ,6(3) : 219 - 223.
- [23] 史小农,张永春,王金渠.  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$  在碳分子筛上的扩散系数计算[J]. 石油学报(石油加工) ,1999 ,15(6) : 81 - 83.  
Shi Xiaonong, Zhang Yongchun, Wang Jinqiu. Diffusion of  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$  on carbon molecular sieve [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) ,1999 ,15(6) : 81 - 83.