

文章编号: 1005-8893(2000)04-0023-04

# 油气回收活性炭吸附剂的筛选研究<sup>\*</sup>

高玉明<sup>1</sup>, 朱红星<sup>2</sup>, 高锡祺, 孙志忠<sup>3</sup>, 王永忠<sup>3</sup>

(1. 江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 3. 金陵石油化工有限公司南京炼油厂 油品分厂, 江苏 南京 210033)

**摘要:** 研究了93号汽油在不同系列吸附剂上的吸附、脱附性能以及活性炭微孔结构对吸附性能的影响。并以油气回收的吸附剂筛选为出发点。结果表明: 所用吸附剂的吸附容量和工作容量优于一般市售活性炭。可望应用于国内炼油厂、加油站、油田的油气吸附回收利用。

**关键词:** 吸附剂; 吸附; 活性炭构型

中图分类号: TQ 85; X 74 文献标识码: A

在石油与油品的储运、使用过程中, 存在着较为严重的油气蒸发损耗问题<sup>[1]</sup>。不仅浪费了石油资源, 而且降低了油品的质量, 逸散的油气还是形成光化学烟雾的主要成分, 严重影响大气环境。因此, 探讨减少油气损耗的途径, 开展油气回收技术的研究是极其重要的。利用性能优良的吸附剂对油气轻烃的高选择吸附性, 实现油蒸汽的吸附回收是一种有效的油气回收技术<sup>[1~4]</sup>。在该技术中, 油气吸附剂的选取是成功的关键。活性炭吸附油蒸气主要为分子间范德华力引起的非极性物理吸附过程。其吸附特性主要与吸附剂的比表面积、孔容、孔径分布等主要物理结构参数有关<sup>[5~7]</sup>。

目前, 国内外油气回收活性炭吸附剂的研究重点主要在于吸附剂对轻烃的高选择吸附性和使用寿命, 炭种以煤质、木质、果壳、油焦系列为主。本文筛选了多种改性吸附剂, 研究了其对油气的吸附和脱附性能, 并与美国类似油气回收系统的吸附剂作了比较。讨论了用于油气回收的可行性。

## 1 实验

### 1.1 吸附剂的选取

用静态平衡实验方法和动态方法对煤质、木质、果壳类、油焦类颗粒炭等多类吸附剂进行了广泛筛选, 并用美国麦克公司的 ASAP2010C 全自动吸附仪进行全过程结构分析<sup>[7,8]</sup>。

### 1.2 活性炭吸附性能实验

油气静态吸附和脱附实验在如图1所示的装置上进行。吸附实验: 将吸附剂试样放至特制的容器内, 吊于石英弹簧上, 将系统抽真空后, 稳压恒温1h系统稳定无变化, 关闭吸附容器进样考克, 打开进样器考克将配制的常压油气充入稳压瓶, 然后打开进样考克使油气进入吸附容器中进行吸附, 用测高仪测量石英弹簧随时间变化的伸长度(石英弹簧灵敏度为75 mg/cm~95 mg/cm, 测高仪精度0.01 mm)由伸长前后的读数计算吸附量。脱附实验: 8h吸附平衡后, 关闭吸附容器考克。将系统抽真空后, 调节至所定脱附压力和温度, 稳压恒温1h系统稳定后, 打开进样考克进行脱附。并用测高仪测量石英弹簧随时间变化的伸长度。由伸长前后的读数计算脱附量。

\* 收稿日期: 2000-09-02

基金项目: 中国石油化工集团总公司资助项目(396115)

作者简介: 高玉明(1967-), 男, 江苏无锡人, 主要从事油气储运方面的研究。

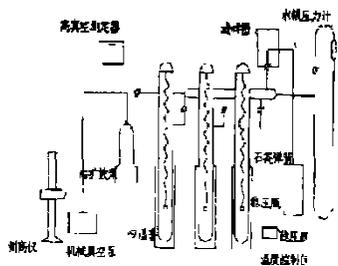


图1 静态重量法测吸附量装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 油气在吸附剂上的吸附与脱附特性

由油气静态、氮吸附实验得到的实验结果列于表1至表6, 图2和图3从在同样实验条件下得到的这些结果分析中可以看出:

表1 吸附量静态实验

序号	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
炭种	USA	LQT	L69	石大	PHACB	PHACA	PHACC
1次吸附量/(g/g)	0.684	0.592	0.785	0.640	1.149	0.926	0.646
1次解吸率/%	76.0	72.0	74.6	75.1	68.5	68.3	48.4
2次吸附量/(g/g)	0.656	0.557	0.689	0.617	0.824	0.630	0.304
2次解吸率/%	92.7	95.0	94.9	79.5	91.6	88.8	88.2
3次吸附量/(g/g)	0.571	0.520	0.640	0.474	0.752	0.562	0.225
3次解吸率/%	96.6	96.9	94.8	97.9	96.4	97.3	108.8

说明: 吸附为  $1 \times 10^5$  Pa, 30 °C, 15 h; 脱附为 2 000 Pa (绝), 30 °C, 6 h; 吸附质为 93 # 汽油。

表2 吸附量静态实验

序号	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
吸附温度/°C	USA	LQT	L69	石大	PHACB	PHACA	PHACC
15	0.811	0.725	0.892	0.701	1.194	1.042	0.707
23	0.782	0.682	0.841	0.650	1.180	0.951	0.650
27	0.755	0.661	0.817	0.593	1.127	0.933	0.606
33	0.684	0.591	0.785	0.552	1.080	0.901	0.586
40	0.573	0.468	0.701	0.472	0.951	0.815	0.435

说明: 吸附压力为所定温度饱和蒸气压, 14 h; 吸附质为 93 # 汽油。

表3 吸附剂的主要物理结构参数

炭号	比表面/(m <sup>2</sup> /g)	微孔比表面/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	微孔孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm	孔分布/nm
1	2 050	1 334	1.01	0.91	2 735	0.9~8.0
2	1 879	1 298	1.17	1.05	3 234	1.0~4.0
3	2 627	1 778	1.41	1.25	2 818	1.0~4.5
4	2 217	1 582	1.12	1.03	2 624	1.0~3.5
5	3 431	2 858	2.03	1.71	2 380	1.5~3.8
6	3 650	2 839	1.79	1.56	2 193	1.1~3.5
7	1 975	1 491	1.01	0.73	1 981	1.0~2.0

表4 多次吸附的解吸实验结果

炭种编号	一次吸附解吸			二次吸附解吸			三次吸附解吸		
	0.5 h 解吸率/%	平衡解吸率/%	平衡残留量/(g/g)	0.5 h 解吸率/%	平衡解吸率/%	平衡残留量/(g/g)	0.5 h 解吸率/%	平衡解吸率/%	平衡残留量/(g/g)
1	62.2	76.5	0.164	74.3	92.7	0.047	79.0	96.6	0.018
2	57.8	72.2	0.161	76.7	95.0	0.028	81.0	96.9	0.016
3	56.8	74.6	0.196	75.6	96.0	0.035	72.0	94.8	0.031
4	55.7	75.1	0.159	64.1	79.5	0.126	77.2	97.9	0.015
5	52.6	68.5	0.363	64.8	91.6	0.071	71.2	96.4	0.028
6	50.8	68.3	0.295	60.5	88.8	0.075	68.5	97.3	0.019
7	33.6	48.4	0.336	55.1	88.2	0.065	70.2	99.5	0.012

说明: 解吸条件为 2 000 Pa, 35 °C, 6 h。

表 5 多次吸附的实验结果

炭种编号	一次吸附			二次吸附			三次吸附		
	0.5 h 吸附	平衡吸附	平衡解吸	0.5 h 吸附	平衡吸附	平衡解吸	0.5 h 吸附	平衡吸附	平衡解吸
	量/ (g/hg)	量, %	率, %	量/ (g/hg)	量, %	率, %	量/ (g/hg)	量, %	率, %
1	49.5	68.4	76.5	32.0	65.6	92.7	33.5	57.1	96.6
2	45.5	59.2	72.2	27.4	55.7	95.0	30.9	51.9	96.9
3	67.5	78.5	74.6	42.9	68.9	96.0	46.9	64.0	94.8
4	55.6	64.0	75.1	47.2	61.7	79.5	39.4	47.4	97.9
5	101.6	114.9	68.5	64.5	82.4	91.6	66.3	75.2	96.4
6	81.2	92.6	68.3	51.6	63.0	88.8	50.9	56.2	97.3
7	56.2	64.6	48.4	25.3	30.4	88.2	20.2	22.5	99.5

说明: 吸附为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $30^\circ \text{C}$ , 15 h.

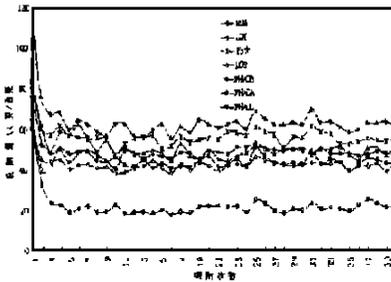


图 2 吸附量——吸附次数曲线

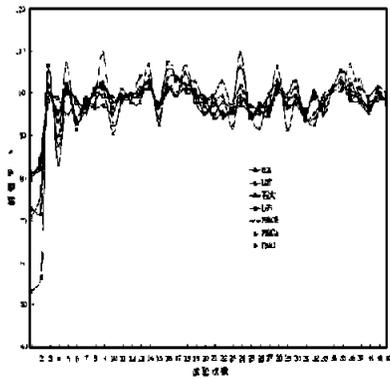


图 3 解吸率——试验次数

(1) 油气吸附过程具有微孔填充和毛细凝聚双重特征。表 1、表 3、表 5 结果表明: 以微孔为主的窄分布炭种: 4 #—7 #炭以微孔填充吸附为主; 宽孔分布的 1 #—3 #炭种具有微孔填充和毛细凝聚双重特征。分析认为: 吸附过程主要影响因素为微孔比表面, 同时受孔容、孔分布的严格限制。(2) 多次使用后吸附量初期有明显衰减, 然后逐步趋于稳定。吸附量的衰减与平均孔径、孔分布有关。表 1、表 3、表 5、图 2 结果: 1 #至 7 #炭种的 0.5 h 吸附量与平衡饱和吸附量的多次吸附衰减幅度分别为: 32.0%、32.0%、30.5%、29.6%、34.9%、37.5%、57.0% 和 16.5%、12.3%、18.4%、26.0%、34.6%、39.0%、65.0%。1 #至 7 #炭种 40 次吸附循环吸附量衰减

幅度分别为: 37.8%、22.2%、31.8%、35.2%、46.2%、48.5%、62.8%。说明孔径较小、孔分布较窄的炭种吸附性能劣化较快, 不适合于循环利用。(3) 适宜于油气回收的吸附剂不仅应有比较高的微孔比表面和孔容, 还应有适宜的孔径分布。从表 1、表 2、表 3 实验结果表明: 微孔比表面为影响吸附量大小的主要因素。但吸附量同样受孔分布、孔容严格限制, 多次吸附后其影响尤为明显。孔分布窄、孔容小的炭种吸附量衰减较快。从表 1、表 2、表 3 和图 2 结果对比表明: 多次吸附循环后, 小孔容、窄孔分布的 7 #炭种的吸附量衰减最快, 属窄分布的大孔容炭种 5 #、6 #, 衰减次之, 具有相应孔容和合适孔分布的炭种 1 #至 4 #, 吸附量衰减较为缓慢。其幅度与孔分布、平均孔径有关。(4) 脱附过程主要受孔径与孔径分布的影响。多次脱附后解吸率有所提高, 吸附残留量趋于减少。对表 1、表 3、表 4 数据结合图 3 分析发现: 同等实验条件下, 平均孔径较大、孔分布较宽的炭种脱附性能明显优于小孔径、窄孔分布的炭种。脱附效果与孔径、孔分布有直接的关系。1 #、2 #、3 #炭种解吸效果明显优于 4 #至 7 #炭种, 残留较少。孔径越小、孔分布越窄的炭种解吸效果越差。多次循环后还发现: 不同炭种的解吸特性逐步趋于一致, 提高温度有利于脱附。使用结果说明小孔径、窄分布的活性炭不适宜于油气回收。(5) 油气在活性炭上的吸附容量与吸附温度有关。表 2 分析表明: 吸附量随吸附温度的升高而降低, 低温有利于吸附。

## 2.2 油气在活性炭上的极限工作容量

吸附剂的极限工作容量为平衡吸附容量与平衡脱附滞留量的差。极限工作容量表征了在一定吸附与脱附实验条件下, 吸附剂吸附某种吸附质的最大能力。表 6、表 7、表 8 为本文所用活性炭与市售

活性炭相同条件下对 93 #汽油的极限工作容量。

表 6 活性炭对 93 #汽油的极限工作容量 g/hg

炭种编号	一次吸附	二次吸附	三次吸附
1	52.0	60.8	55.2
2	42.6	52.9	50.3
3	58.6	65.4	60.7
4	48.1	49.1	46.4
5	78.7	75.5	72.5
6	63.2	55.9	54.7
7	32.2	26.8	24.5

表 7 市售活性炭对 93 #汽油的极限工作容量 g/hg

炭种编号	极限工作容量	活性炭生产厂家	炭种型号
1	15.3	上海活性炭厂	1#
2	20.1	上海活性炭厂	2#
3	17.5	太原活性炭厂	1#
4	16.4	太原活性炭厂	2#

表 8 活性炭对 93 #汽油的极限工作容量 g/hg

炭种	USA	LQT	L69	石大	PHACB	PHACA	PHACC
极限工作容量	47.1	51.4	55.8	39.8	60.2	43.1	22.5

可见，本文使用的改性活性炭对 93 #汽油具有较大的吸附工作容量。在相同实验条件下，本文改性炭明显优于市售炭。

### 3 结 论

(1) 活性炭对油气的吸附过程为物理吸附过程，并具有微孔填充和毛细凝聚的双重特征。吸附、脱附过程与活性炭的结构特征密切相关。低温有利于吸附。(2) 提高活性炭的比表面、孔容、选择合适的孔径分布是改进吸附与脱附性能的关键因素。油气回收用的吸附剂应具有较高的孔容、微孔

比表面和合适的孔径分布。活性炭吸附剂的平均孔径在 (2.5~3.0) nm、孔分布在 (1.0~6.0) nm 对吸附与脱附性能的改善比较有利。(3) 加温结合真空有利于脱附过程。多次使用后吸附量初期有明显衰减，然后逐步趋于稳定。吸附量的衰减与平均孔径、孔分布有关。(4) 吸附分离回收技术适宜应用于油气回收过程中，活性炭吸附剂具有较高的价格性能比。可作为首选的吸附剂来研究应用，实验筛选的改性活性炭种吸脱附性能优于美国类似吸附剂。可望用于油品蒸气的吸附回收利用。

致谢：本文得到了本院林西平教授、凌达仁教授的热心指导和帮助，谨表示由衷谢意！

### 参考文献:

- [1] 张凤翔. 油品储运对环境的影响及其防治措施 [J]. 油气田环境保护, 1998, 32 (6): 32-35.
- [2] Rick, Bennett. Recovery of Hydrocarbon Vapors from Ship Loading of Crude Oil [J]. Petroleum Review, 1993, 47 (554): 150-156.
- [3] 朱亦仁. 环境污染治理技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 8.
- [4] 日本化学会编. 碳氢化合物污染及其对策 [M]. 李芥春 宇振东, 译. 北京: 科学出版社, 1987. 6.
- [5] 陈进富, 艾春华. 轻烃在 KL 吸附剂上的吸附与脱附性能研究 [J]. 石油与天然气化工, 1999, 28 (2): 95-97.
- [6] 叶振华. 化工吸附分离过程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1992. 12.
- [7] Jarorniec M, Madey R. 非均匀均匀固体上的物理吸附 [M]. 加璐, 陈代云, 王广昌, 译. 北京: 化学工业出版社, 1997. 12.
- [8] 叶振华. 吸着分离过程基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 9.

### The Selection Study of The Activated Carbon Adsorbent for Recovery of Oil Vapor

GAO Yu-ming<sup>1</sup>, ZHU Hong-xin<sup>2</sup>, GAO Xi-qi, SUN Zhi-zhong<sup>3</sup>, WANG Yong-zhong<sup>3</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 3. Oil Refinery Nanjing, Nanjing 210033, China)

**Abstract:** The paper research the selection of the adsorbent for recovery of oil vapor by adsorption as the starting point, study the desorption and adsorption function of gasoline No. 93 on different adsorbent series, and the effect of the tiny hole structure of activated carbon on adsorption function. The result shows: Working capacity and adsorption capacity of the used adsorbent are better than those of the activated carbon. On the market they are expected to apply adsorption to the recovery of oil vapor in domestic refinery, gas station and oil fields.

**Key words:** adsorbent; adsorption; tiny hole structure of activated carbon