

不同类型硅胶对油气吸附性能对比实验研究

闫柯乐*

中国石化安全工程研究院, 青岛 266071

* 通信作者, yankele214@163.com

收稿日期: 2016-11-15

摘要 吸附材料的性能对油气分子吸附过程起着关键性的作用。本文系统表征了3种硅胶吸附材料(A型、B型和C型)的结构信息, 计算了其标准特征吸附能, 考察了其初次吸附钝化过程和动态吸附过程特性。实验结果表明, A型硅胶具有丰富的微孔结构, 而B型硅胶和C型硅胶则为典型的介孔材料, 通过标准吸附特征能可反映其微孔分布; 初次钝化吸附量和动态吸附量变化情况相似, 均为A型硅胶最大, B型硅胶次之, C型硅胶最小, 微孔分布决定了油气分子吸附过程, 从而影响对应的吸附量。

关键词 油气回收; 硅胶; 吸附材料; 吸附钝化; 动态吸附; 吸附机理

0 引言

在石油、石化等领域由于汽油等轻质油品在生产、储运及销售等过程中极易挥发从而产生严重的油品损耗。例如, 我国2010年生产原油2.03亿t, 但全国原油和成品油的总耗量将达到56万t以上, 由此可见油品挥发损耗造成的经济损失巨大^[1]。因此从2007年开始, 我国实施了一系列最新的国家标准, 如《储油库大气污染物排放标准(GB 20950-2007)》、《汽油运输大气污染物排放标准(GB 20951-2007)》和《加油站大气污染物排放标准(GB 20952-2007)》, 要求储油库及加油站在装卸油、储油和加油时都应实行密闭收集和回收处理, 同时规定了油气回收率应不小于95%, 油气排放浓度应不大于25 g/m³。另外, 2015年国家环保部相继颁布了《石油炼制工业污染物排放标准(GB 31570-2015)》和《石油化学工业污染物排放标准(GB 31570-2015)》两个新标准, 相对于旧标准, 对某些挥发性有机物(VOC)分子的排放浓度有了更严格的要求。

目前用于油气回收与净化技术主要有: 吸收法、吸附法、冷凝法和膜分离法等^[2-6]。吸附法由于回收率

高、净化后尾气排放浓度低及一次性投资成本低等优点, 单独或与其他技术集成的处理工艺已是当前国内外油气回收的主要技术, 其中, 作为吸附法油气回收技术的核心, 吸附剂的选择至关重要^[7-10]。常用的油气吸附剂为颗粒状的活性炭, 但由于活性炭吸附油气时会放出大量的吸附热, 极易因局部过热而造成火灾隐患, 且活性炭孔径较小, 易堵塞孔道从而导致吸附性能下降, 严重影响寿命^[11]。为此, 基于硅胶类吸附材料不易燃、孔径丰富等特点, 选用市售的3种硅胶作为油气吸附材料, 首先对其结构信息进行详细的表征, 其次对比分析了其对油气分子的吸脱附性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验用油气吸附材料包括3种不同孔径分布的A型、B型和C型硅胶, 均为商业化产品; 实验用93#汽油购于中国石化某加油站。吸附材料的孔结构通过ASAP 2020物理吸附仪在低温(77K)下测定氮气吸

引用格式: 闫柯乐. 不同类型硅胶对油气吸附性能对比实验研究. 石油科学通报, 2016, 03: 434-441

YAN Kele. Experimental study of the adsorption of gasoline vapor on different silica gels. Petroleum Science Bulletin, 2016, 03: 434-441. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.03.039

附-脱附等温线, 利用BET公式计算吸附材料的比表面积, 采用D-R方法计算微孔体积, 孔分布则通过密度函数法(Density Function Theory, DFT)获得。实验前, 在150℃的高温下真空干燥12h, 待在真空环境下冷却至室温后, 将其装入密封袋, 抽真空保存。

1.2 实验装置与实验步骤

用于评价3类硅胶吸附材料对油气吸附性能的实验装置如图1所示。该装置由配气、吸附、检测系统等部分组成。

配气过程: 高纯氮气被分成两路分别通过可精确控制流量的质量流量计, 其中一路氮气通过置于水浴中的汽油溶剂瓶, 鼓泡得到汽油饱和蒸汽后与另一路氮气混合, 通过改变两路气体的体积比得到不同体积浓度的模拟油气气体, 本实验中油气初始浓度控制在25 vol%。

吸附过程: 将配制的模拟油气通过缓冲瓶后通入装有120g硅胶的吸附柱(吸附柱直径50mm, 吸附柱高度为250mm), 吸附柱出口的油气浓度由RI-415型红外可燃气体检测仪(日本理研计器株式会社生产)实时检测; 吸附柱温度采用数显式热电偶测量, 置于吸附柱120mm高度处; 吸附柱外层采用保温棉隔热保温。

脱附过程: 若吸附柱达穿透后, 关闭出口阀门, 下端连接至真空泵进行抽真空脱附(真空度为

0.1 MPa)15 min后, 通过调节反吹气口阀门开度, 在真空度为0.085 MPa条件下再次脱附5 min。

本实验中初次钝化吸附量和动态吸附量均由重量法确定, 由式(1)进行计算:

$$q = \frac{m_i - m_0}{m_a} \times 1000 \quad (1)$$

其中, q 为相应的吸附量, mg/g; m_i 为达到初次吸附钝化穿透或动态穿透时吸附柱的质量, g; m_0 为吸附前吸附柱的质量, g; m_a 为硅胶吸附材料质量, g。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料结构表征

2.1.1 氮气吸附-脱附等温线

图2是3种硅胶吸附材料在77K时对氮气的吸附-脱附等温线, 从图2中可以看出, A型硅胶的氮气吸附等温线在低压区($P/P_0 < 0.05$)迅速上升, 具有较高的氮气吸附量, 说明A型硅胶含有丰富的微孔, 而C型硅胶在相应的低压区则对氮气吸附量较小, 则表明C型硅胶在微孔分布较少; B型硅胶和C型硅胶的脱附等温线与吸附等温线不重合, 产生明显脱附滞后回环, 这是由于发生了介孔的毛细管凝聚现象, 说明含有一定的介孔分布。另外, B型硅胶与C型硅胶

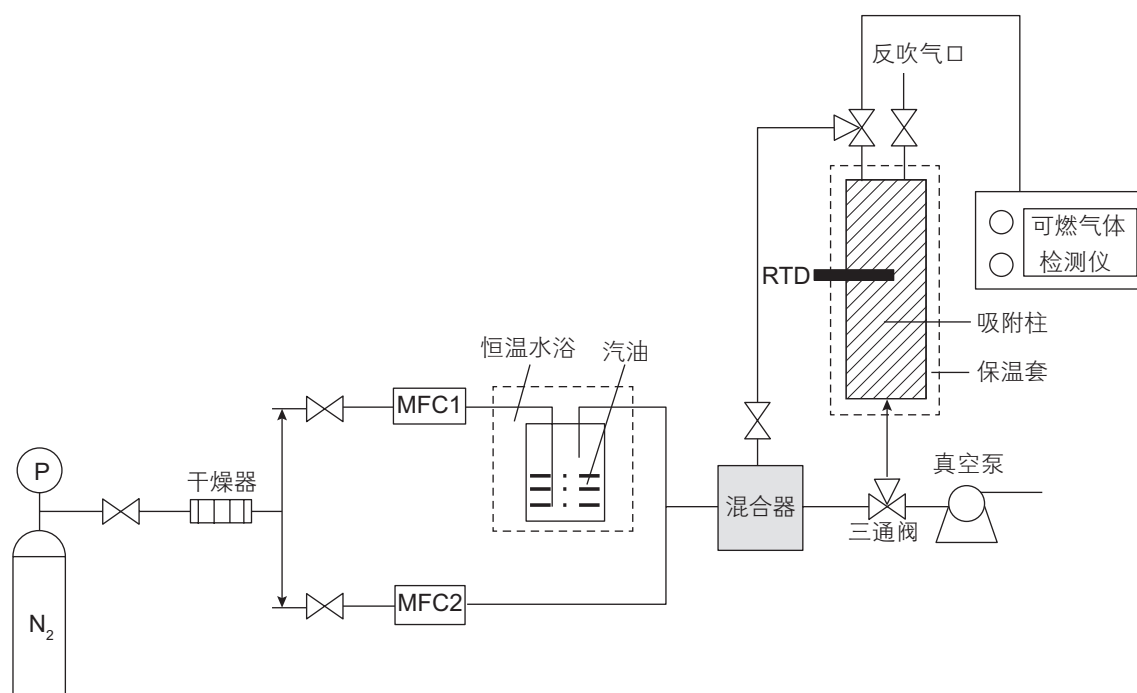


图1 油气吸附-脱附实验装置示意图

Fig. 1 Schematic representation of gasoline vapor apparatus setup

的氮气吸附量在 $0.05 < P/P_0 < 0.9$ 范围内, 随着分压的增加均有较为明显的上升趋势, 也可说明此两类硅胶均含有丰富的介孔。

2.1.2 孔结构分布

图3是采用DFT计算的3种硅胶吸附材料的孔径分布图。从图3中可知, A型硅胶具有丰富的微孔分布, 而B型和C型硅胶则具有明显的介孔分布, 这与氮气吸附-脱附等温线所得结果相一致。结合图2和图3, 3种硅胶吸附材料的孔结构参数汇总于表1中。

由表1可知, 3种硅胶吸附材料孔结构差别较大, A型硅胶具有丰富的微孔分布, BET比表面积和微孔孔容大小顺序为: A型>B型>C型, 对应的平均孔径大小顺序则为: C型>B型>A型。

2.2 标准吸附特征能

在吸附材料对吸附质进行吸附时, 存在相应的吸附势。吸附势的大小反映出吸附剂对吸附质吸附能力的大小, 一般而言, 吸附势的大小可以利用D-R方程来描述, 通过吸附等温线的D-R方程进行线性拟合, 可得出活性炭的特征吸附能 E_0 。通常D-R方程的形成成为:

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)]^2 = W_0 \exp[-(A/E)]^2 \quad (2)$$

两边取对数后:

$$\ln W = \ln W_0 - 2.303(RT/E)^2 \ln^2(P_0/P) \quad (3)$$

其中, W 为平衡吸附量, cm^3/g ; W_0 为微孔极限吸附容量, cm^3/g ; E_0 、 E 分别为标准吸附质氮和所用吸附质的特征吸附能; A 为吸附势, $A = RT \ln(P_0/P)$; β 为吸附亲和系数, N_2 的亲和系数为0.33; P 、 P_0 分别为平衡压力和饱和蒸气压; T 为热力学温度, K ; R 为通用气体常数。基于D-R方程, 实验采用的3种硅胶吸附材料通过线性关联后, 所得具体参数如表2所示。

由于D-R方程作为吸附势理论的一个代表, 适用于中、低分压的微孔填充过程, 能够准确的描述吸附质在微孔范围内的吸附行为。由表2可知, 3种硅胶对应的特征吸附能大小顺序为: A型>B型>C型, 由此说明A型硅胶在微孔区域中对氮气吸附程度最强, 其微孔分布最为丰富, 与2.1中孔结构表征结果相符。

2.3 吸附性能实验分析

2.3.1 初次吸附钝化过程

由结构表征结果已知, 3种硅胶吸附材料均含有丰富的孔结构, 且本实验采用真空的方式进行脱附实验, 因此在考察硅胶吸附材料对油气分子动态吸附过

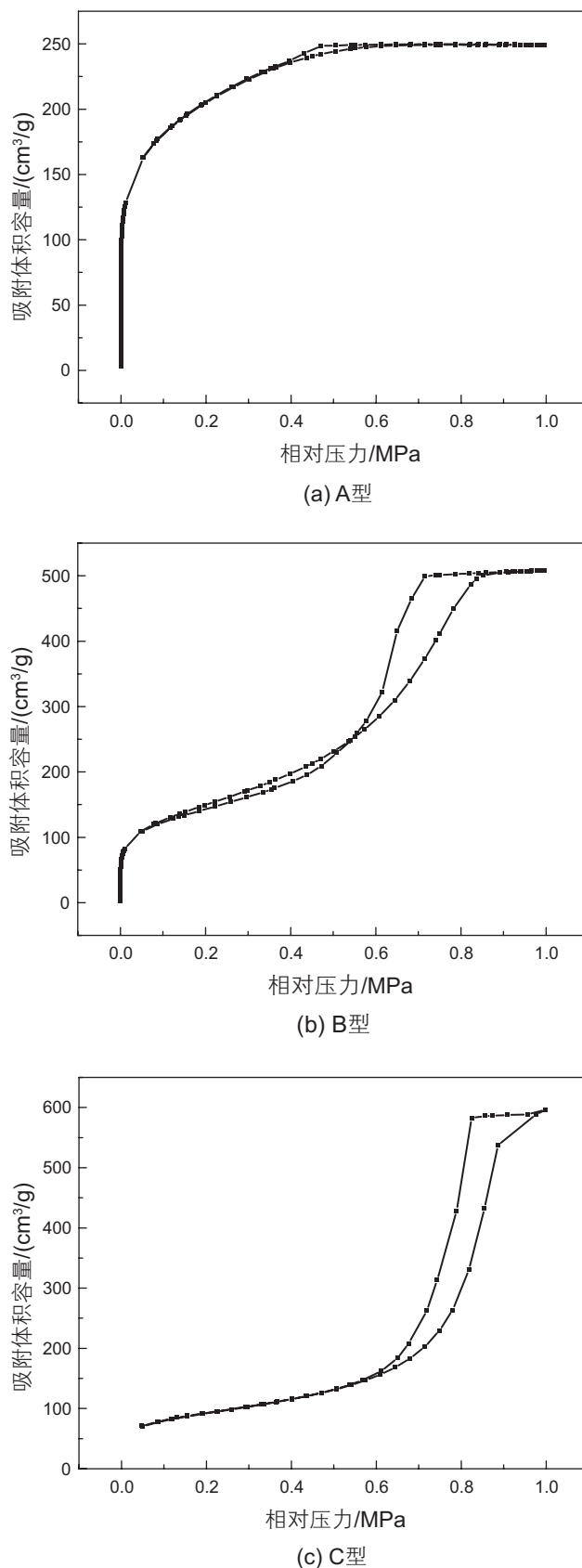


图2 77 K时3种硅胶吸附材料的氮气吸附-脱附等温线
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of the three kinds of silica gels at 77 K

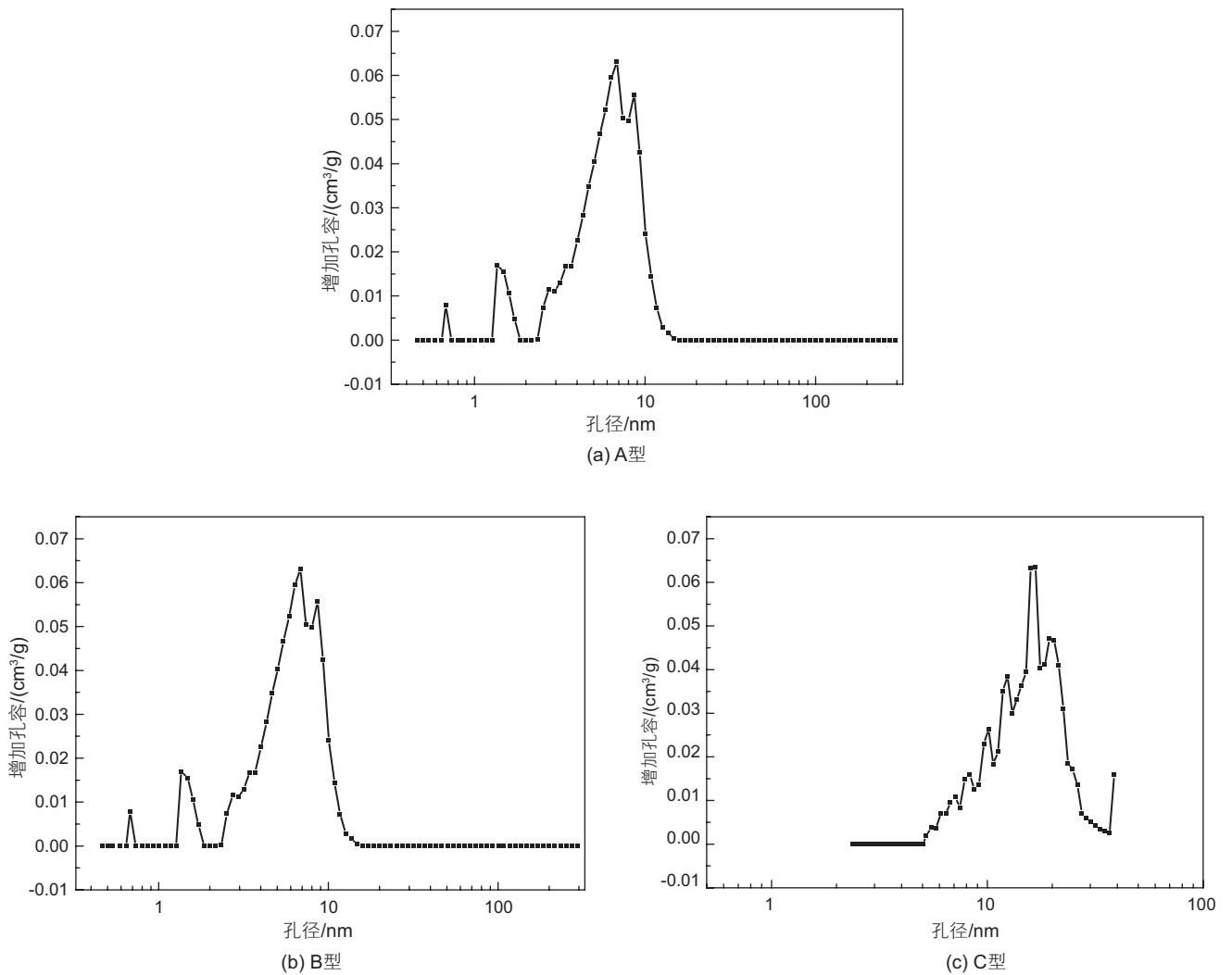


图 3 3 种硅胶吸附材料的孔径分布图
Fig. 3 Pore size distributions of the gels

表 1 3 种硅胶吸附材料的孔结构参数
Table 1 Pore structure properties of the gels

硅胶样品	BET/(m ² /g)	平均孔径/nm	总孔容/(cm ³ /g)	微孔孔容/(cm ³ /g)	微孔占有率/%
A 型	700.596 1	2.201 2	0.385 5	0.088 194	22.877 8
B 型	523.025 9	6.011 9	0.786 1	0.001 273	0.161 9
C 型	322.234 5	11.448 2	0.922 3	0.000 120	0.013 0

表 2 3 种硅胶吸附材料标准特征吸附能
Table 2 Standard adsorption energy of the gels

硅胶样品	关系式	相关系数	特征吸附能/(kJ/mol)
A 型	$2.303(RT/\beta E_0)^2=0.017 48$	0.990 2	22.267
B 型	$2.303(RT/\beta E_0)^2=0.024 53$	0.991 3	18.796
C 型	$2.303(RT/\beta E_0)^2=0.183 91$	0.989 6	6.864

程之前,应对其进行吸附钝化处理。在本实验中,若出口浓度为进口浓度的0.5($C/C_0=0.5$)时,即认为初次吸附钝化穿透,钝化过程完成,此时对应的吸附量为初次吸附量。图4为实验测定的3种硅胶吸附材料初次吸附钝化过程进出口浓度比随实验时间变化情况。图5为3种硅胶吸附材料对应的初次吸附量。

由图5可知,3种硅胶对油气分子初次吸附量相差较大,A型硅胶初次吸附最大,B型硅胶次之,C型硅胶最小,初次吸附量间的差异与孔结构有很大关系,A型硅胶微孔孔容较大,易于吸附油气分子,则对应吸附量则较大。3种硅胶初次吸附量分别为151.58 mg/g、98.16 mg/g和56.91 mg/g。

2.3.2 初次钝化过程热效应

3种硅胶吸附材料在首次吸附钝化时的床层温度变化情况见图6。如图6所示,随着吸附时间的增长,3种硅胶吸附材料的床层温度均是先急剧上升,而后逐

渐下降至常温。这是因为吸附过程是放热反应,随着吸附材料对油气的吸附量增加,放热量增大,因此床层温度急剧升高。随着吸附逐渐达到饱和,放热量不在增加,而流动油气带走热量的作用逐渐占主导,进而床层温度逐渐下降。3种硅胶吸附材料相比,A型硅胶初次钝化时吸附量最大,因此其温度变化最为明显。

2.3.3 动态吸附过程分析

由于在《加油站大气污染物排放标准》中对油气排放浓度的限定为不大于 25 g/m^3 ,因此在考察吸附材料对油气分子动态吸附性能过程中,若出口浓度达到 25 g/m^3 时,则认为吸附材料已达动态穿透,此时对应的吸附量为动态吸附量。图7为3种硅胶材料动态吸附过程中出口浓度随实验时间变化情况。为了更准确考察吸附材料对油气分子的动态吸附特征,本实验中对每种硅胶均进行了3次动态吸附重复实验,其结果如表3所示,相应的吸附量对比情况见图8。

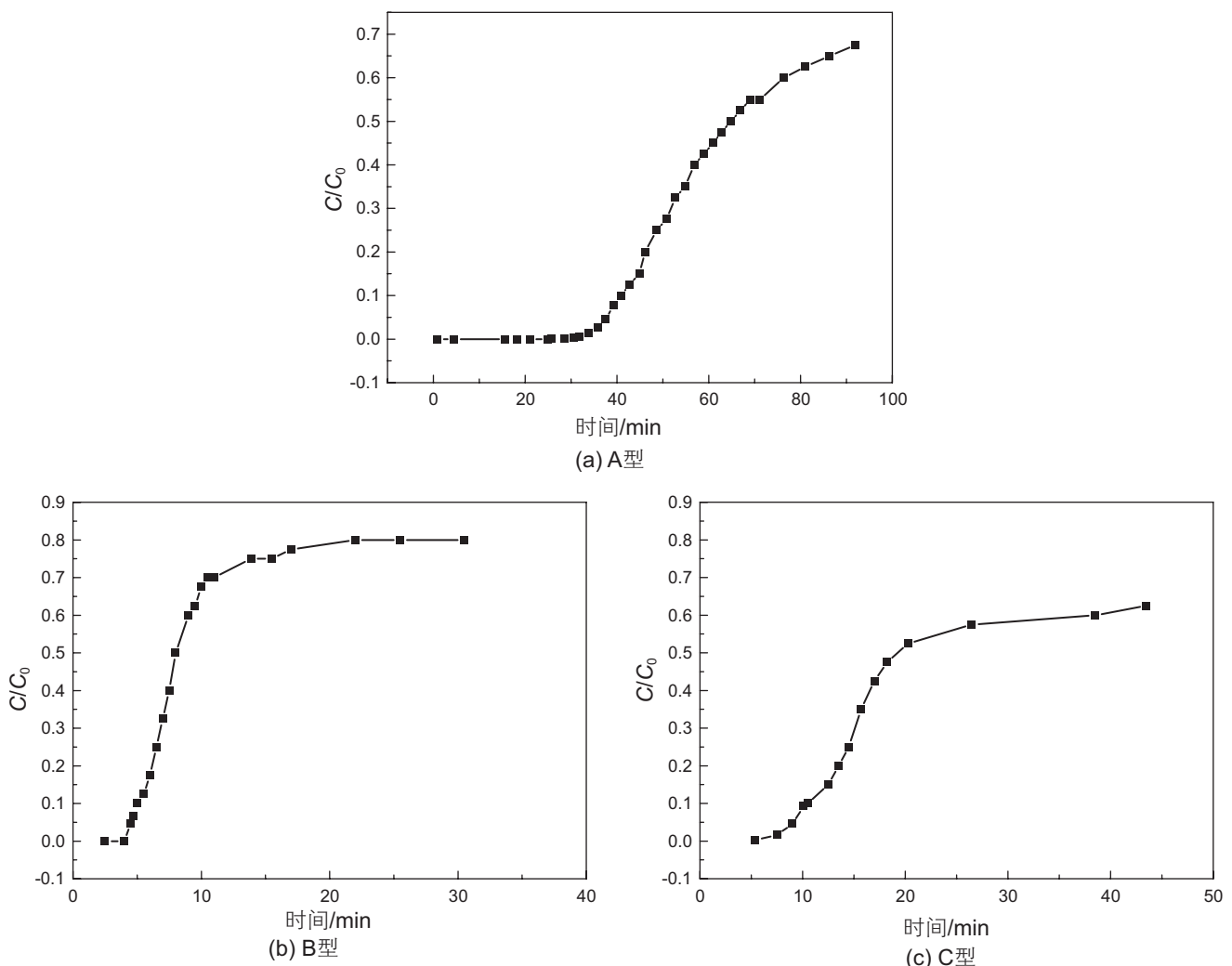


图4 3种硅胶吸附材料初次吸附钝化过程进出口浓度比随时间变化情况

Fig. 4 Adsorption breakthrough curves of gasoline vapor on the silica gels at the first passivation stage

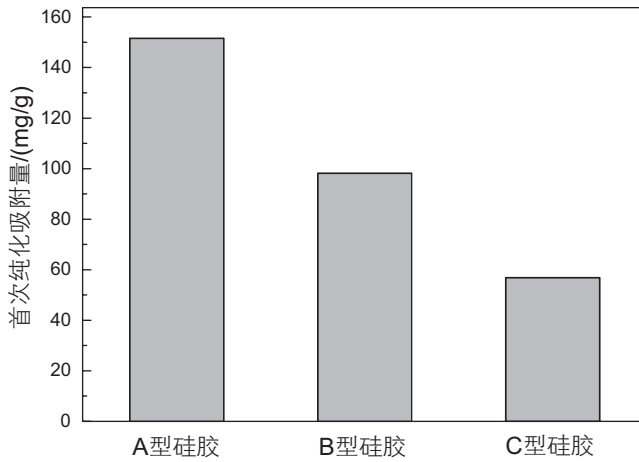


图 5 3 种硅胶吸附材料对油气分子初次吸附量
Fig. 5 First adsorption capacity of gasoline vapor on the gels

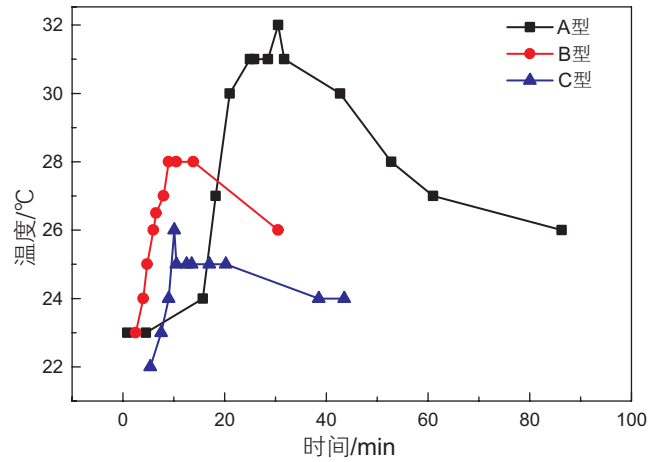
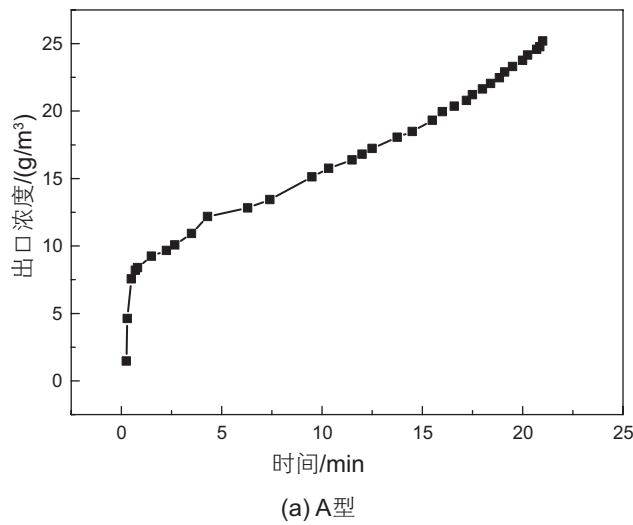
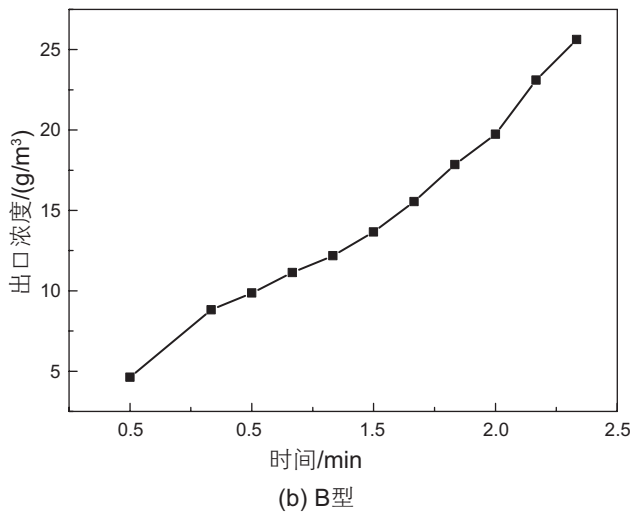


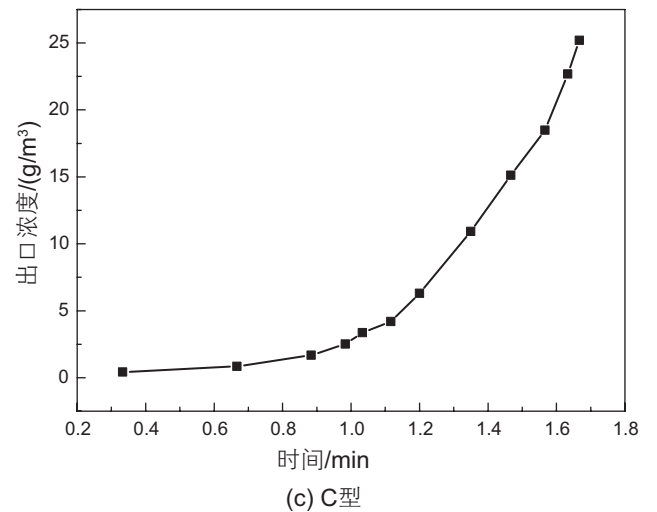
图 6 初次钝化时床层温度变化
Fig. 6 Variation of bed temperature with time at the first passivation stage



(a) A型



(b) B型



(c) C型

图 7 3 种硅胶吸附材料动态吸附过程出口浓度比随时间变化情况
Fig. 7 Adsorption breakthrough curves of gasoline vapor on the gels at the dynamic adsorption stage

表3 3种硅胶吸附材料初次钝化吸附量与动态吸附量对比

Table 3 First adsorption capacity and dynamic adsorption capacity of gasoline vapor on the gels

吸附次数	吸附量/(mg/g)		
	A型	B型	C型
初次钝化(0次)	151.58	98.16	56.91
动态吸附1次	35.41	25.87	17.81
动态吸附2次	31.37	23.21	18.54
动态吸附3次	32.63	23.01	17.81
平均动态吸附	33.14	24.03	18.05

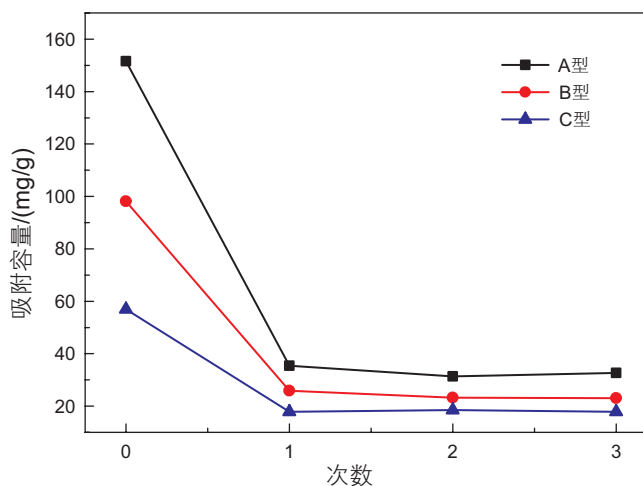


图8 3种硅胶吸附材料吸附量随吸附次数变化情况

Fig. 8 Variation of adsorption capacity on the three silica gels with adsorption time

由表3可知,与初次钝化吸附量变化情况相似,3种硅胶3次平均动态吸附量分别为:A型硅胶33.14 mg/g, B型硅胶24.03 mg/g, C型硅胶18.05 mg/g,造成以上变化情况的原因同样由结构所决定,由于A型硅胶微孔结构丰富,对油气分子吸附能力强,而C型硅胶均为介孔分布,几乎无微孔分布,因此导致油气分子

吸附量较小。由图8可知,3种硅胶吸附材料动态吸附实验重复性均良好。

3 结论

(1) 3种硅胶吸附材料孔结构表征结果表明,A型硅胶具有丰富的微孔分布,BET比表面积可达700 m²/g,而B型和C型硅胶为明显的介孔材料,微孔孔容较小;利用D-R方程计算了3种硅胶对氮气的标准吸附特征能,并解释说明了其与微孔分布间存在对应关系,通过吸附材料结构中的微孔占有率在一定程度上可反映对气体分子的吸附能力。

(2) 由3种硅胶的初次吸附钝化实验可知,A型硅胶初次吸附最大,吸附量可达151.58 mg/g, B型硅胶次之,C型硅胶初次吸附量最小。初次吸附量间的差异与孔结构有很大关系,A型硅胶微孔孔容较大,易于吸附油气分子,则对应吸附量则较大,且初次钝化过程热效应变化情况相似。

(3) 动态吸附量变化情况与初次钝化吸附量相似,A型硅胶同样动态吸附量最大,为33.14 mg/g,且动态吸附实验重复性良好。

参考文献

- [1] 刘凯春. 油气回收的初步探讨[J]. 石油商技, 2001, 06: 34-37. [LIU K C. A preliminary discussion on oil/gas recovery[J]. Petroleum Products Application Research, 2001, 06: 34-37.]
- [2] 吴剑, 邹敏. 油气回收技术的研究进展与发展趋势[J]. 环境科技, 2010, 1: 105-108. [WU J, ZOU M. Development and trend of gasoline vapor recovery technology[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 1: 105-108.]
- [3] 刘静, 李自力, 孙云峰, 等. 国内外油气回收技术的研究进展[J]. 油气储运, 2010, 10: 726-729. [LIU J, LI Z L, SUN Y F, et al. Research progress in oil vapor recovery technology worldwide[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010, 10: 726-729]
- [4] 黄维秋, 王丹莉, 李峰, 等. 油气回收技术的研究进展与研究重点[J]. 油气储运, 2012, 09: 641-646. [HUANG W Q, WANG D L, LI F, et al. Research progress and highlight in light oil recovery technology[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2012, 09: 641-646.]
- [5] 李德旭, 赵燕. 油气回收技术研究现状[J]. 现代化工, 2006, S2: 63-66. [LI D X, ZHAO Y. Development status of the process for oil vapor recovery[J]. Modern Chemical Industry, 2006, S2: 63-66.]

- [6] WATANABE H, FUJIKATA K, OAKI Y, et al. Dynamic adsorption of toluene on pore-size tuned supermicroporous silicas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 214: 41-44.
- [7] DOU B, HU Q, LI J, et al. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2011, 186(2): 1615-1624.
- [8] KIM K, AHN H. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 152: 78-83.
- [9] VINODH R, JUNG E M, GANESH M, et al. Novel microporous hypercross-linked polymers as sorbent for volatile organic compounds and CO₂ adsorption[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 1231-1238.
- [10] JIA L, YU W, LONG C, et al. Adsorption equilibrium and dynamics of gasoline vapors onto polymeric adsorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(5): 3756-3763.
- [11] 黄维秋, 吕爱华, 钟王景. 活性炭吸附回收高含量油气的研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 02: 73-77. [HUANG W Q, LV A H, ZHONG W Q. Study on activated carbon adsorption and recovering high concentration gasoline vapor[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 02: 73-77.]

Experimental study of the adsorption of gasoline vapor on different silica gels

YAN Kele

SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China

Abstract The performance of adsorbents plays a critical role in the adsorption of gasoline vapor mixtures. Therefore, this paper systematically characterized the pore structure information of three kinds of silica gels, gel-A, gel-B and gel-C. The standard adsorption energies were calculated, and the performance of the first passivation adsorption and dynamic adsorption were also investigated. The experimental results showed that gel-A is rich in microporous area, however, gel-B and gel-B exhibit obvious mesoporous character. The standard adsorption energy calculated can also reveal the microporous distribution of the three silica gels. In addition, the adsorbed capacity of first passivation and dynamic adsorption shows the same trend, gel-A > gel-B > gel-C. Gasoline vapor adsorption on silica gels was determined by microporous distribution, thus affecting the corresponding adsorption capacity.

Keywords oil vapor recovery; silica gels; adsorbent; adsorbent passivation; dynamic adsorption; adsorption mechanism

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.03.039

(编辑 付娟娟)