

吸附精制工艺对相变石蜡正构烷烃碳数分布的影响研究

鄢瑛, 张瑞杰, 张会平

(华南理工大学 化学化工学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 采用活性炭作为吸附剂进行相变石蜡吸附精制工艺研究, 利用气相色谱分析仪测定了相变石蜡的正构烷烃分布, 研究了活性炭用量、吸附温度、吸附时间对正构烷烃分布的影响。采用自动吸附仪、差示扫描量热仪测定了活性炭的孔结构、比表面积和相变石蜡的热性能。结果表明, 活性炭的 BET 总比表面积为 $1\,718.49\text{ m}^2/\text{g}$, BJH 平均孔径为 3.1629 nm , 微孔体积为 $0.3198\text{ m}^3/\text{g}$ 。相变石蜡经过吸附精制正构烷烃总量可以提高 $4\% \sim 6\%$, 碳数不同的正构烷烃随吸附温度、吸附时间和活性炭用量的增加, 含量变化趋势不同; 吸附工艺为: 活性炭用量 8% , 吸附温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 吸附时间 60 min 时, 正构烷烃含量为 89.89% , 提高了 4.38% , 相变潜热为 164.9 J/g 提高了 12.33% 。

关键词: 相变石蜡; 活性炭; 正构烷烃; 相变潜热

中图分类号: TQ 050.4⁺ 22

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2010)10-1447-04

Carbon distribution of *n*-alkanes in phase change paraffin by adsorption refining

YAN Ying, ZHANG Rui-jie, ZHANG Hui-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract Phase change paraffin was prepared by adsorption refining with activated carbon as absorbent. Carbon distribution of phase change paraffin was analyzed by using gas chromatography. The effects of adsorption temperature, adsorption time and amount of absorbents on carbon number distribution of phase change paraffin were investigated. Specific surface areas and pore size distributions of activated carbon were measured by using adsorption apparatus. Latent heat storage capacity was measured by using DSC. The results showed that the BET specific surface area of activated carbon was $1\,718.49\text{ m}^2/\text{g}$, BJH average pore size was 3.1629 nm and micropore volume was $0.3198\text{ m}^3/\text{g}$. Carbon distribution of *n*-alkanes in phase change paraffin increased by $4\% \sim 6\%$. Phase change paraffin prepared at adsorption temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$, adsorption time of 60 min and adsorbent dosage to the quantity of phase change paraffin of 8% had thermal stability with latent heat storage capacity of 164.9 J/g . Carbon distribution of *n*-alkanes in phase change paraffin reached 89.89% , increasing by 4.38% compared with that did not treat with activated carbon.

Key words phase change paraffin; activated carbon; *n*-alkanes; latent heat storage capacity

利用相变材料相变进行能量的储存是一项新型环保节能技术。由于石蜡具有价格便宜、相变温度宽且易于控制、相变潜热大、无毒、无腐蚀、化学稳定性好、几乎无过冷及相分离现象^[1], 被广泛应用于太阳能热利用、工业余热、服装、建筑等储能领域^[2-3]。

美国在相变储能领域的研究处于领先地位, 他

们在相变材料配制、相变材料的性能研究和改善、相变传热、储能系统设计方面进行了深入的研究^[4]。张寅平^[5-8]在相变储能领域、相变材料和应用基础研究领域做了大量的研究工作。

相变石蜡的热性能优劣是相变石蜡的关键所在, 最理想的相变石蜡是单体正构烷烃, 因为它的吸热温度窄, 且相变时吸热量大, 但其生产成本很高,

收稿日期: 2010-08-24 修改稿日期: 2010-08-28

基金项目: 国家自然科学基金会资助项目 (21006030)

作者简介: 鄢瑛 (1982-), 女, 湖北武汉人, 华南理工大学讲师, 博士, 从事精细化工方面研究。电话: 020-87111975,

E-mail: yingyan@scut.edu.cn

所以我们选择正构烷烃的混合物石蜡作为相变石蜡。相变石蜡的正构烷烃的碳分布及含量决定了其热性能的优劣,正构烷烃含量越高,碳分布越窄,热性能越好^[9]。相变石蜡在生产过程中不可避免的混进少量杂质,如含硫、氮、氧的杂环化合物、机械杂质、环烷烃、芳香烃等,对相变石蜡的热性能也有较大的影响^[10]。

本研究旨在探索吸附精制对相变石蜡的碳数分布及相变热产生的影响。本文采用活性炭作为吸附剂,对石蜡进行吸附精制,用自动吸附仪、气相色谱分析仪和差示扫描量热仪分别测定活性炭的孔结构、比表面积、相变石蜡的正构烷烃分布和相变热。研究吸附温度、吸附时间、活性炭用量对相变石蜡的正构烷烃分布及含量产生的影响,对吸附精制前后的相变石蜡的碳数分布及热性能进行比较,得到高潜热的相变石蜡,以拓宽相变石蜡在相关领域中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

30#石蜡、活性炭均为工业级;异辛烷、正十九烷均为分析纯。

IKA 系列电动搅拌器;Yu Jia型恒温油浴锅;Tristar-3020型自动吸附仪;7890A 型气相色谱分析仪;DSC2910型差示扫描量热仪。

1.2 实验方法

1.2.1 活性炭的预处理 将活性炭放入烘箱中,在 110℃下烘 24 h,密封于干燥塔中备用。

1.2.2 吸附方法 称取 30#石蜡 30 g 放入 250 mL 三颈烧瓶中,在一定温度下,加入一定量的活性炭,在 300 r/min 转速下搅拌一段时间,抽滤,所得滤液为相变石蜡。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 活性炭的比表面积和表征孔径分布 采用自动吸附仪测定。以高纯氮气为吸附质,在液氮温度 77.4 K 下,利用 BET 方程以及 B.J.H 理论计算活性炭的比表面积和表征孔径分布。样品测试前在 200℃脱气 2~5 h。

1.3.2 石蜡正构烷烃的含量和分布 采用气相色谱仪测定。色谱柱为 HP-5 非极性柱,Φ=0.32 mm,液膜厚 0.25 μm;检测器 FID 温度 350℃,空气 450 mL/min, H₂ 35 mL/min,尾吹(氮气) 25 mL/min,载气氮气 1.8 mL/min,柱初温 30℃,柱终温 300℃,升温速率 6℃/min,分流不分流进样,分流比 50:1,进样量 1.0 μL;汽化室温度 400℃。

1.3.3 相变石蜡的相变潜热 采用差示扫描量热

仪测量。载气为氮气(99.99%),扫描速率为 5℃/min。

1.4 色谱数据处理

本方法的数据处理分两步:①对样品峰进行定性分析。石蜡中的烷烃是按碳数连续分布的,在非极性键固定相的毛细管色谱柱上,饱和烷烃是按沸点顺序流出的。色谱图中的大峰均为正构烷烃,大峰之间的小峰为非正构烷烃,非正构烷烃在其同碳数的正构烷烃之前出峰;②对样品峰进行定量分析。首先采用谷-谷的基线结构形式对检测器信号进行积分,得到色谱图中每个正构烷烃色谱峰的面积。然后采用向水平基线垂直直线结构形式再次积分,计算每个碳数的所有峰总面积。采用面积百分比法,用公式(1)、(2)计算正构烷烃和非正构烷烃的质量百分数:

$$N_i = \frac{NA_i}{\sum A_i} \times 100\%$$

$$NON_i = \frac{A_i - NA_i}{\sum A_i} \times 100\%$$

式中 N_i ——碳数为 i 的正构烷烃的质量百分数;
 NON_i ——碳数为 i 的非正构烷烃的质量百分数;

A_i ——碳数为 i 的烃的总面积;
 NA_i ——碳数为 i 的正构烷烃的面积。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的比表面积和孔径分布

利用 BET 方程以及 B.J.H 理论计算比表面积和表征孔径分布,孔结构参数见表 1。

表 1 活性炭的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of activated carbon			
BET 总比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	B.J.H 平均孔径 /nm	微孔体积 /(m ³ ·g ⁻¹)	B.J.H 吸附孔隙 /(m ³ ·g ⁻¹)
1 718.49	3 162.9	0.319 8	0.234 9

2.2 吸附温度对相变石蜡的碳数分布的影响

在吸附时间为 40 min,活性炭用量为 12% 时,对碳数分布和吸附温度的关系进行研究。由于 C₁₇ 含量较少,吸附精制前后变化不大,故只考虑 C₁₈~C₂₂。产物中 C₁₈~C₂₂ 的含量随吸附温度的变化情况见图 1。

由图 1 可知,C₁₈ 含量在吸附温度 100~120℃ 时,变化不大,在 120~130℃ 时,逐渐增加。C₁₉ 在吸附温度为 120℃ 时,含量达到最高。C₂₀ 含量在吸附温度 100~120℃ 时,变化不大,在 120~130℃ 时逐渐减少。由于 C₂₁、C₂₂ 含量较少,随吸附温度的增加变化不大。在 C₁₇~C₂₂ 之间,C₁₈ 为转折点,从 C₁₉ 开始,正构烷烃含量随吸附温度增加的变化趋势不

同于短链烷烃的趋势。总正构烷烃含量在 100 ~ 130 ℃, 随吸附温度的增加先增加后减少, 在 120 ℃ 时达到最大值 89.53%。因此, 在吸附温度为 100 ~ 130 ℃ 之间, 120 ℃ 为最佳吸附温度。

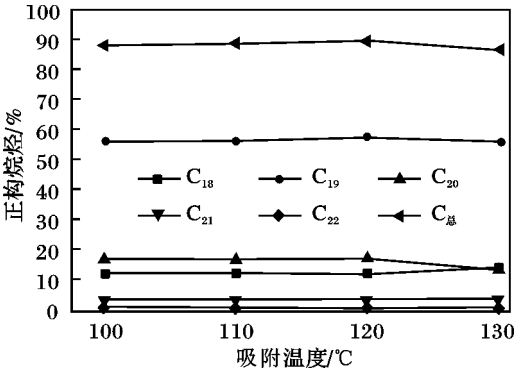


图 1 吸附温度对相变石蜡的碳数分布的影响
Fig 1 The effect of adsorption temperature on carbon number distribution of phase change paraffin

2.3 吸附时间对相变石蜡的碳数分布的影响

在吸附温度为 120 ℃, 活性炭用量为 12% 时, 对碳数分布和吸附时间的关系进行研究。产物中 C₁₈ ~ C₂₂ 的含量随吸附时间的变化情况见图 2。

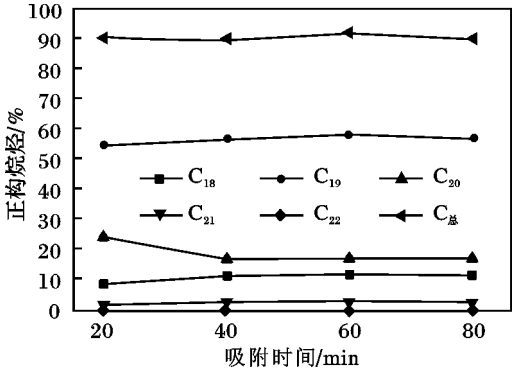


图 2 吸附时间对相变石蜡的碳数分布的影响
Fig 2 The effect of adsorption time on carbon number distribution of phase change paraffin

由图 2 可知, C₁₈ 含量随吸附时间的增加, 在 40 min 时达到最大值, 然后变化趋于平缓。C₁₉ 在吸附时间为 60 min 时, 含量达到最高。C₂₀ 含量随吸附时间的增加逐渐减小, 40 min 后趋于平衡。C₂₁、C₂₂ 随吸附时间的增加, 变化不大。在 C₁₇ ~ C₂₂ 之间, C₁₉ 为转折点, 从 C₂₀ 开始, 正构烷烃含量随吸附温度增加的变化趋势不同于短链烷烃的趋势。总正构烷烃含量在 60 min 时达到最大值 91.97%。因此, 在吸附时间为 20 ~ 80 min 之间, 60 min 为最佳吸附时间。

2.4 活性炭用量对相变石蜡的碳数分布的影响

在吸附时间为 40 min, 吸附温度为 120 ℃ 时, 对碳数分布和活性炭用量的关系进行研究。产物中 C₁₈ ~ C₂₂ 的含量随活性炭用量的变化情况见图 3。

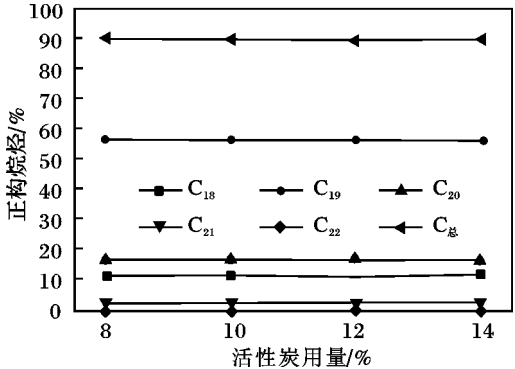


图 3 活性炭用量对相变石蜡的碳数分布的影响
Fig 3 The effect of adsorbent dosage on carbon number distribution of phase change paraffin

由图 3 可知, C₁₈ ~ C₂₂ 含量随活性炭用量的增加变化均不大。总正构烷烃含量在 89.53% ~ 89.86%。因此, 选择 8% 的活性炭用量可以节省活性炭用量, 8% 为最佳活性炭用量。

2.5 吸附精制前后相变石蜡的碳数分布和相变热对比

选取吸附温度 120 ℃, 吸附时间 60 min, 活性炭用量 8% 的吸附工艺条件, 对相变石蜡进行吸附精制。吸附精制前后相变石蜡的热分析结果见图 4。

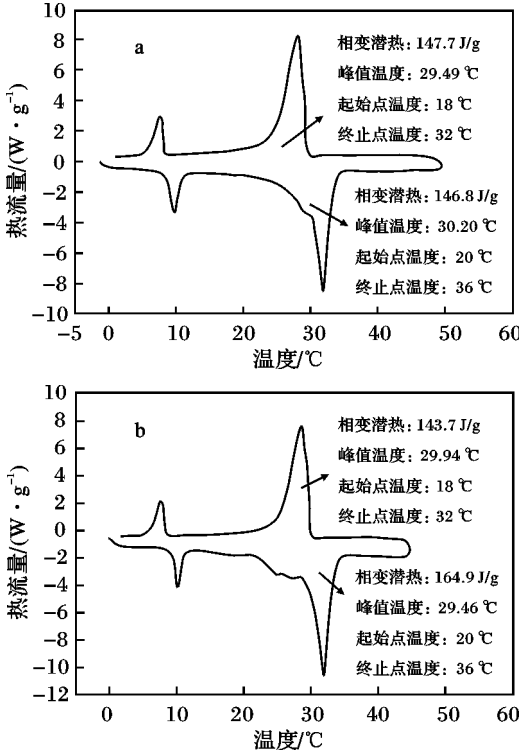


图 4 吸附精制前后相变石蜡的热性能
Fig 4 Thermal properties of phase change paraffin treated with and without adsorption refining process
a 吸附精制前; b 吸附精制后

由图 4 可知, 吸附精制前后相变石蜡的相变潜热分别为 146.8 J/g 和 164.9 J/g 提高了 12.33%。吸附精制前后相变石蜡的碳数分布见图 5, 经积分后的碳数分布数据见表 2。

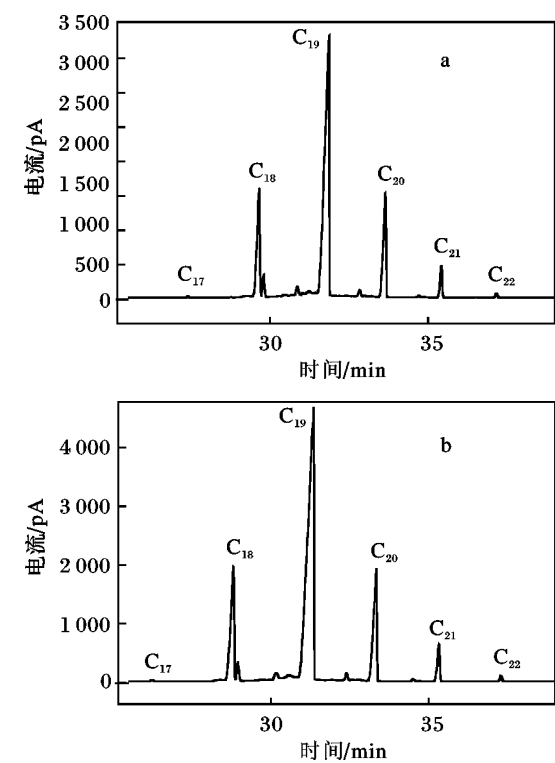


图 5 吸附精制前后相变石蜡的碳数分布
Fig 5 Carbon number distribution of phase change paraffin treated with and without optimum adsorption refining process
a 吸附精制前; b 吸附精制后

表 2 最优吸附精制工艺前后相变石蜡碳数分布及含量

Table 2 Carbon number content and distribution of phase change paraffin treated with and without optimum adsorption refining process

碳数	吸附精制前			吸附精制后		
	Non	n	合计	Non	n	合计
	含量① F%	含量② F%	F%	含量① F%	含量② F%	F%
C ₁₇	0	0.12	0.12	0	0.12	0.12
C ₁₈	1.42	13.49	14.91	1.08	13.66	14.73
C ₁₉	9.58	55.25	64.83	6.38	58.25	64.63
C ₂₀	3.09	13.01	16.1	2.24	13.98	16.22
C ₂₁	0.34	3.20	3.54	0.29	3.42	3.71
C ₂₂	0.06	0.44	0.50	0.12	0.46	0.58
合计	14.49	85.51	100	10.1	89.89	100

注：①non为非正构烷烃；②n为正构烷烃。

由表 2 可知，相变石蜡主要由 C₁₈、C₁₉、C₂₀、C₂₁ 四种正构烷烃组成，其中 C₁₉ 为含量最高的组成部分，经吸附精制后的相变石蜡中，其含量由 55.25% 提高至 58.25%，增加了 3%；总正构烷烃含量由 85.51% 提高至 89.89%，增加了 4.38%；活性炭能从相变石蜡中有选择的吸附硫醇、噻吩含硫化合物、芳烃化合物等非正构烷烃化合物，使正构烷烃的含量增加，碳数分布改变，杂质减少，这是经活性炭吸附精制后相变石蜡相变潜热提高的主要原因。

3 结论

- (1) 活性炭的 BET 总比表面积为 1 718.49 m²/g，B_H 平均孔径 3 162.9 nm，微孔体积 0.319 8 m³/g，B_H 吸附孔容 0.234 9 m³/g。
- (2) 相变石蜡经过吸附精制，正构烷烃总量可以提高 4% ~ 6%，碳数不同的烷烃随吸附温度、吸附时间和活性炭用量的增加，含量变化并不完全一致。在其他条件不变，随吸附温度变化，以 C₁₈ 为转折点，此碳数前后表现出不同的含量趋势；随吸附时间变化，以 C₁₉ 为转折点；随活性炭用量的变化，各碳数均没有较大的变化。
- (3) 在吸附温度 120 ℃，吸附时间 60 min，活性炭用量 8% 的吸附精制工艺条件下，相变石蜡的总正构烷烃含量可以达到 89.89%，相变热可以达到 164.9 J/g，提高了 12.33%。

参考文献:

[1] 韦一良, 吴高明. 单体正构烷烃及其混合物的热性能比较 [J]. 化工新型材料, 2004, 32(9): 32-34.

[2] Hawlader M N A, Uddin M S, Zhu H J. Preparation and evaluation of a novel solar storage material micro encapsulated paraffin [J]. International Journal of Solar Energy, 2000, 20(4): 227-238.

[3] Zou F B, Zhang X L. Research situation about wax as phase change material [J]. Energy Technology, 2006, 27(1): 29-34.

[4] 樊耀峰, 张兴祥. 有机固-固相变材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2003, 7(17): 50-53.

[5] 梁辰, 闫全英, 王威. 墙体储能用石蜡混合物的配制和储热性能实验研究 [J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 916-920.

[6] Zhang Y P, Yang R, Lin K P, et al. Preparation, thermal performance and application of shape-stabilized PCM in energy efficient buildings [J]. Energy and Buildings, 2006, 38(10): 1262-1269.

[7] Zhang Y P, Ding J H, Yang R, et al. Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change materials [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90(11): 1692-1702.

[8] Zhang Y P, Xu X, Di H F, et al. Experimental study of shape-stabilized PCM floor used in passive solar buildings [J]. Solar Energy Engineering Transactions of ASME, 2006, 128(2): 255-257.

[9] 郑立辉, 盛奎龙, 潘金亮. 石油蜡的生产及深加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 153-154.

[10] 郑立辉, 乔忠明. 三种吸附剂对相变石蜡脱色性能的比较 [J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(6): 26-28.