

分子筛在低温低压下的吸附特性试验研究

李晓峰, 陈光奇, 白 杨, 任改红

(张家港富瑞特种装备股份有限公司, 江苏 张家港 215637)

摘 要: 详细介绍了容积法分子筛吸附等温线试验原理、装置、样品制备、试验步骤及数据处理。试验表明 5A 分子筛在液氮温度低压下对 CO_2 、 N_2 、 H_2 的吸附性能优于 13X 分子筛。在分析 5A、13X 分子筛在液氮温度低压下对 CO_2 、 N_2 、 H_2 吸附等温线的基础上, 分析研究了分子筛在 LNG 与 LH_2 温度下的吸附等温线变化特征。经试验得到的分子筛在液氮温度低压下的吸附等温线可为工程设计提供很好的参考数据。

关 键 词: 分子筛; 吸附等温线; 低温容器

中图分类号: O658.6⁺2; O647.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2019)02-0045-05

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2019.02.09

Experimental study on adsorption characteristics of molecular sieve under low temperature and low pressure

LI Xiao-feng, CHEN Guang-qi, BAI Yang, REN Gai-hong

(Zhangjiagang Furui Special Equipment Co., Ltd., Zhangjiagang 215637, China)

Abstract: The experimental principle, device, sample preparation, test procedures and data processing of volumetric adsorption isotherm are introduced in detail. It was proved that the adsorption performance of 5A molecular sieve for CO_2 , N_2 and H_2 was better than that of the 13X molecular sieve at liquid nitrogen temperature and low pressure. On the basis of analyzing the adsorption isotherms of 5A and 13X molecular sieves to CO_2 , N_2 and H_2 at liquid nitrogen temperature and low pressure, the characteristics of adsorption isotherms of 5A and 13X molecular sieves at LNG and LH_2 temperatures were analyzed. The adsorption isotherms of 5A and 13X molecular sieve obtained under test at liquid nitrogen temperature and low pressure can provide good reference data for engineering design.

Key words: molecular sieve; adsorption isotherm; cryogenic vessel

氢能作为国际公认的清洁能源,正在成为与电能同样重要的二次能源。近几年国家相关部门密集出台政策,将发展氢能和燃料电池技术列为重点任务,大力支持氢能汽车发展。《中国制造 2025》规划纲要提出到 2025 年,制氢、加氢等配套基础设施基本完善,燃料电池汽车实现区域小规模运行。《国家创新驱动发展战略纲要》、《“十三五”国家科技创新规划》、《能源技术革命创新行动计划 2016-2030 年》也都对开发利用氢能制定了目标。预计未来 5~8 年内我国氢能汽车(小车、大巴)产销量将会超过 10 万辆,年产值将突破 700 亿元的市场规模^[1]。氢的可储性是氢能应用最显著特点之一,高效、安全便利的储(运)氢

是氢能实用化关键环节。按储氢原理,可分为气态、液态和金属储氢、化学储氢、吸附储氢等,车载储氢已成为氢能应用的技术瓶颈^[2]。

目前车载高压氢气瓶的装载压力为 35MPa。为了尽可能在有限容积内贮运更多的氢燃料,还在研制超高压 70MPa 的复合材料高压氢气瓶^[2]。如果采用超低温绝热气瓶以液态氢的方式贮运氢,氢的气-液体积比为 788,不但贮氢的压力可从超高压降为低压,而且贮运效率将大大提高,因此超低温绝热气瓶(液氢)技术的发展或将成为高压氢气瓶的替代技术。超低温绝热气瓶液氢(沸点 -253°C)的贮存采用被称为超级绝热的高真空多层绝热技术,其中多层绝热的高真空寿命

收稿日期: 2018-10-22

作者简介: 李晓峰(1980-)男,陕西省张家港市人,本科,工程师。

通讯作者: 陈光奇,高级工程师。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No: 2017YFC0805603)

的维持是这种超级绝热技术的关键技术之一。采用广谱低温吸附剂作为维持超低温绝热气瓶(液氢)绝热夹层高真空的吸附材料可有效的保持其绝热夹层良好的高真空状态,而利用液氮(沸点 -196°C)下的低温低压吸附剂性能测试筛选、试验研究是方便简捷测试的研究手段之一。为提高和长期维持低温容器绝热夹层真空,近年来的关注点着重研究绝热夹层空间残余气体氢的吸附。主要表现为以氧化钡、银 400 化学吸附氢为主的应用研究^[3-4],以及由氧化钡、 Ag_2O 、 CuO 、5A 分子筛、高分子吸气剂、活性炭等进行不同组分配比后的复合吸附剂的应用研究^[5-10]。这其中的主要应用对象大都基于对 LNG 贮运设备多层绝热真空性能的需求,从而达到产品绝热性能及真空寿命的提高。当 LNG(约 120K)贮运设备工作温度高于液氧(约 90K)、液氮(约 77K)、液氩(约 87K)工作温度时,其低温吸附剂对真空夹层中存在的 H_2 几乎是不吸附的,造成真空维持时间减少而减低绝热效果。而超低温(液氢)绝热气瓶的工作温度约为 20K,比液氧、氮、氩工作温度要低的多,低温吸附剂在液氢温度下将大大提高对氢的吸附能力。所以通过液氮温度下吸附剂的吸附特性的测试,研究分析吸附剂在液氢温度范围可能具有的吸附特性,这与基于对 LNG 贮运设备多层绝热真空吸附研究还是有区别的。超低温(液氢)绝热层真空吸附研究将向基于对氢吸附效果好,同时又兼顾 N_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 等气体的广谱吸附剂的应用方向发展,为超低温(液氢)气瓶设计、制造、工艺等提供吸附性能优良的吸附材料和参数以及由此确定的达到标准规定的产品设计指标和工艺参数。

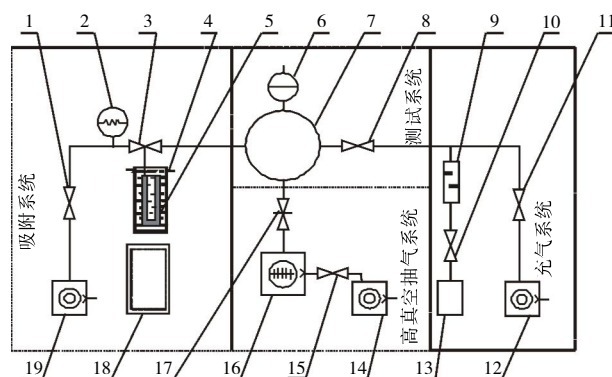
2 试验原理及方法

2.1 试验原理

分子筛在低温低压下的吸附特性是通过测定分子筛(即吸附剂)在低温低压下的吸附等温线进行试验研究的。吸附等温线是指在恒定温度下吸附剂在两相(气相-固相)界面上对吸附质进行吸附时,在压力和吸附量达到平衡时吸附质浓度对压力的关系曲线,用来反映吸附剂对吸附质在不同压力下的吸附量。吸附等温线测定的试验原理是在吸附剂吸附温度保持恒定和吸附质气体容积一定的条件下,通过测定吸附质与吸附剂接触后达到的吸附平衡压力和在该压力下被吸附的吸附质气体量,得到吸附剂对吸附质的吸

附量和吸附平衡压力的一一对应关系。根据不同压力下的吸附量,绘制出吸附等温线。

吸附等温线通常采用定容法测定,文献^[11]是对抽取的吸附剂一定量样品进行吸附等温线测定的定容法试验。文献^[12]是低温泵内整体吸附剂对 H_2 、 He 等气体进行的容量法测定试验^[12]。试验称谓定容法和容量法都属于容积法。为了规范试验、准确测定,可采用 QJ 2676A-2014《吸附剂低温低压吸附性能实验方法》^[13]规定的方法进行吸附等温线测定。试验装置由吸附系统、高真空抽气系统、测试系统和充气系统四部分组成,结构见图 1。



1- 真空阀 1; 2- 电阻规; 3- 三通阀; 4- 低温杜瓦; 5- 吸附室; 6- 电容薄膜规; 7- 测试容器; 8- 真空阀 2; 9- 真空过滤器; 10- 真空阀 3; 11- 真空阀门 4; 12- 机械泵 1; 13- 固定气源; 14- 前级机械泵; 15- 真空阀 5; 16- 分子泵; 17- 插板阀; 18- 加热炉; 19- 机械泵 2。

图 1 吸附性能试验系统原理框图

Fig.1 Schematic diagram of adsorption performance test system

吸附系统是由机械泵、电阻规、吸附室、真空阀门 1 和三通阀组成,通过三通阀与测试系统连接。高真空抽气系统由前级机械泵、真空阀门 15、分子泵和插板阀等组成,通过插板阀与测试系统连接。测试系统由测试容器、真空阀门 8 和电容薄膜规组成。充气系统是由机械泵 12、真空阀门 11、固定气源、真空阀门 10 和真空过滤器组成,通过阀门 8 向测试容器充入一定压力的吸附质气体。

2.2 样品的制备

一般对分子筛吸附等温线测试前都采用加热或加热抽空的方法对分子筛进行再生活化处理,文献^[6]介绍了试验前采用加热 400°C 、5h 的活化,再进行 $190^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、9h 再生的方法。文献^[7]建议分子筛常压活化温度为 450°C 左右,真空活化温度为 350°C 左右。活性炭的活化温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右,也可在真空下常温活化。本

试验为了取得吸附剂能在较低压力下的等温线测试,采用了类似文献^[4]的方法进行了比较彻底的再生活化方法,具体做法是先将加热约 200℃ 干燥约 10h 后的分子筛样品称重 $40\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 装入吸附室,连接入测试系统,对吸附室进行 350℃ ~ 400℃ 高温加热,同时对吸附室抽真空,每天上午、下午各约 3h 进行 3 天。其余时间保持温度 100℃ ~ 150℃,关闭抽空阀。至第三天当吸附室温度约 400℃ 时,吸附室动态真空度可达 $5 \times 10^{-1}\text{Pa} \sim 1\text{Pa}$;吸附室温度约 100℃ 时,吸附室动态真空度可达 $1 \times 10^{-2}\text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 范围。此时撤去加热炉,自然降温至常温,进入吸附等温线测试阶段。

2.3 试验过程

a. 试验前,低温杜瓦充入低温液体,整个试验过程保持吸附室浸没在低温液体中,测定吸附室压力 p_0 。

b. 通过真空阀门 2、3,将一定量的吸附质气体充入测试室,待测试室内压力平衡后,记录测试室压力 p_{1i} 。

c. 将三通阀打向测试系统,使吸附室与测试室接通,使吸附质气体被吸附剂吸附。

d. 每隔 10min 测定并记录一次吸附室压力 p_{2i} ,待连续两次的压力值变化小于 3% 时,最后一次测定的压力即为吸附平衡压力 p_{2i} 。

e. 逐步增加充入的吸附质气体量,重复 a~d,测出相应的吸附平衡压力。当吸附平衡压力达到预期值时,试验结束。

2.3 试验数据处理

2.3.1 吸附剂第 i 次吸附时,测试室中被吸附的吸附质气体量 Q_i

测试室中被吸附的吸附质气体量 Q_i ,按公式(1)进行计算:

$$Q_i = V(p_{1i} - p_{2i}) \frac{273}{T_{1i}} \quad (1)$$

式中: Q_i ——吸附剂第 i 次吸附时,测试室中被吸附的吸附质气体量,单位为帕立方米($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$);

V ——测试室的容积,单位为立方米(m^3);

p_{1i} ——吸附剂第 i 次吸附时,测试室中充入的吸附质气体平衡压力,单位为帕(Pa);

p_{2i} ——吸附剂第 i 次吸附时,吸附平衡后吸附室中的压力,单位为帕(Pa);

T_{1i} ——吸附剂第 i 次吸附时的环境温度,单位为开(K)。

2.2.2 吸附剂第 i 次吸附的吸附质气体量 ΔQ_i

吸附剂第 i 次吸附的吸附质气体量 ΔQ_i ,按公式(2)进行计算:

$$\Delta Q_i = Q_i - \left[V_1 + (V_2 - V_3) \frac{T_0}{T_{1i}} \right] (p_0 - p_{1i}) \frac{273}{T_0} \quad (2)$$

式中: ΔQ_i ——吸附剂第 i 次吸附的吸附质气体量,单位为帕立方米($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$);

V_1 ——低温液体液面以上的吸附室容积,单位为立方米(m^3);

V_2 ——低温液体液面以下的吸附室容积,单位为立方米(m^3);

V_3 ——吸附剂所占容积,单位为立方米(m^3);

p_0 ——吸附剂第 i 次吸附时,试验前吸附室压力,单位为帕(Pa);

T_0 ——吸附剂第 i 次吸附时,低温液体的温度,单位为开(K)。

2.2.3 经过 n 次吸附,被吸附剂吸附的吸附质气体总量 Q_n

经过 n 次吸附,被吸附剂吸附的吸附质气体总量 Q_n ,按公式(3)进行计算:

$$Q_n = \sum_{i=1}^n \Delta Q_i \quad (3)$$

式中: Q_n ——经过 n 次吸附,被吸附剂吸附的吸附质气体总量,单位为帕立方米($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$);

ΔQ_i ——第 i 次被吸附剂吸附的吸附质气体量,单位为帕立方米($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$)。

2.2.4 单位质量吸附剂的气体吸附量 q_n

单位质量吸附剂的气体吸附量 q_n ,按公式(4)计算:

$$q_n = \frac{Q_n}{m} \quad (4)$$

式中: q_n ——第 n 次的单位质量吸附剂的气体吸附量,单位为帕立方米每克($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{g}$);

m ——吸附剂的质量,单位为克(g)。

2.2.5 吸附等温线的绘制

当第 n 个吸附剂的气体吸附测试在吸附平衡压力 p_{2n} 时,试验将得到 $q_1 \sim q_n$ 的 1 ~ n 个单位质量吸附剂的气体吸附量和与其相对应的真空压力 $p_{21} \sim p_{2n}$ 的试验数据。将 $q_1 \sim q_n$ 和与其相对应的真空压力 $p_{21} \sim p_{2n}$ 在双对数坐标上一一标出即可绘制出试验的吸附等温线。

3 试验结果及分析

3.1 液氮温度下(77K)吸附等温线分析

根据上述试验装置及试验方法,分别对 5A

和13X 分子筛在液氮温度下进行了 CO₂、N₂、H₂ 气体的低温低压下吸附等温线测试,图 2 为 5A 分子筛在液氮温度下的 CO₂、N₂、H₂ 气体的低温低压下吸附等温线。图 3 为 13X 分子筛在液氮温度下的 CO₂、N₂、H₂ 气体的低温低压下吸附等温线。

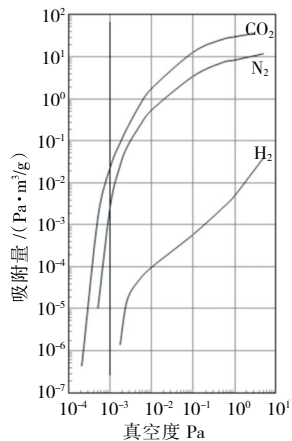
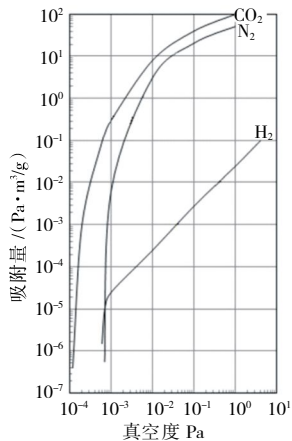


图 2 5A 分子筛在液氮温度下对 CO₂、N₂、H₂ 的吸附等温线
图 3 13X 分子筛在液氮温度下对 CO₂、N₂、H₂ 的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of 5A molecular sieve for CO₂, N₂ and H₂ at liquid nitrogen temperature
Fig.3 Adsorption isotherms of 13X molecular sieve for CO₂, N₂ and H₂ at liquid nitrogen temperature

图 2 与图 3 描绘了 5A、13X 分子筛对 CO₂、N₂、H₂ 气体在液氮温度时的低压下吸附量趋势。

由 5A、13X 在液氮温度低压下的吸附等温线图 2、图 3 分析可以得出:

(1)根据图 2、图 3 吸附等温线对比可知 5A、13X 分子筛在不同平衡压力下对 CO₂、N₂、H₂ 的吸附量 (q),可以看出在液氮温度下 5A 分子筛比 13X 分子筛具有更强的吸附性能, $q_{5A} > q_{13X}$ 。

(2)在液氮温度下 5A、13X 分子筛对 CO₂、N₂、H₂ 的吸附量为: $q_{\text{二氧化碳}} > q_{\text{氮气}} > q_{\text{氢气}}$,这符合 CO₂、N₂、H₂ 气体的沸点 ($b.p.$) 高低顺序,即 $b.p. \cdot \text{二氧化碳 } 216.6\text{K} > b.p. \cdot \text{氮气 } 77.35\text{K} > b.p. \cdot \text{氢气 } 20.38\text{K}$ 。即对高沸点气体具有更大的吸附性。

(3)5A、13X 分子筛对 CO₂ 与 N₂ 在压力 p 小于 1Pa 下都有巨大的吸附作用,当压力 p 大于 1Pa 后其吸附量($q_{\text{二氧化碳}}$ 与 $q_{\text{氮气}}$)逐渐趋于缓慢上升。

5A、13X 分子筛对 N₂ 的吸附等温线和文献^[12]的试验曲线走势一致,在压力大于 10⁻²Pa 以上时,吸附量稍大于文献^[12]的试验结果,在压力小于 10⁻²Pa 以下时,吸附量稍小于文献^[12]的试验结果。5A 分子筛的吸附性能优于 13X,这与文献^[14]结果一致。

(4)在液氮温度下 5A、13X 分子筛对 H₂ 有一定的吸附作用,在压力 p 小于 10⁻³Pa(5A)和 5 ×

10⁻³Pa(13X)以前,吸附量与急剧下降,即可认为液氮温度下 5A、13X 分子筛的吸附等温线拐点分别在 10⁻³Pa 和 5 × 10⁻³Pa 处。当压力 p 大于 10⁻³Pa 后,其曲线关系表现为近似线性的关系。可以用 Freundlich 的等温线吸附式 $q=Kp^{1/n}$ 来描述。通过曲线拟合求解,得 5A 分子筛对 H₂ 的 Freundlich 的等温线吸附式 $q=Kp^{1/n}$, $K=0.025$, $n=1.0075$ 。得式(5)

$$q_{5A-H_2}=0.025p^{\frac{1}{1.0075}} \quad (5)$$

13X 分子筛对 H₂ 的 Freundlich 的等温线吸附式 $q=Kp^{1/n}$, $K=0.005$, $n=1.1505$ 。得式(6)

$$q_{13X-H_2}=0.005p^{\frac{1}{1.1505}} \quad (6)$$

式(5)和式(6)能与试验实际曲线吻合一致。

(5)5A、13X 分子筛对 H₂ 的试验结果与文献^[12]的试验结果一致,也验证了试验的可信性,虽然有相关文献做过很多低温吸附剂对 H₂ 的吸附试验,但大都是在压力大于 1Pa 以上的条件下进行的,这对于真空绝热低温容器已经失去了参考价值意义。

(6)在液氮温区的低温容器夹层真空的维持,以寻求对 H₂ 有较好吸附作用的吸附剂来对夹层保持低温下的长效抽气作用为主,尽可能少用或者不用常温吸附剂为好。国内大多数氧氮氩绝热气瓶及贮罐没有使用常温吸附剂,其真空寿命及绝热性能也能正常维持,实际使用效果也不错。

3.2 在 LNG 温度下(120K)吸附等温线研究分析

低温吸附剂的吸附速率^[15]常用式(7)表示:

$$\Phi_s=8.335 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \alpha_p \quad (7)$$

式中: Φ ——吸附速率, 1/(cm²·s);

p ——气体压力, Pa;

M ——气体摩尔质量, kg/mol;

T ——气体温度, K;

α_p ——凝结系数

由式(7)可知吸附速率的大小 Φ_s 是与温度成反比,当分子筛吸附剂处在 LNG 温度时,其吸附速率将比处于液氮温度时减小。根据经验,同样条件下 LNG 容器夹层真空度比液氮容器真空度下降 1 到 0.5 个数量级,由此可分析:

(1)相对于图 2、图 3 的吸附等温线而言在 LNG 温度下(120K)5A、13X 分子筛的吸附等温线会发生右移现象,其吸附量会成倍数下降。但对 N₂、CO₂ 等(除 H₂、He 以外)的气体仍保持良好的吸附能力,仍能维持使用期内的夹层真空寿命。

随着使用时间的延长,夹层材料放气的累积造成 H_2 分压的提高,LNG 气瓶或贮罐的真空状况逐渐下降。

(2)在 LNG 温度下(120K)5A、13X 分子筛对氢的吸附变得更加微弱,为长期维持绝热夹层良好的真空度,目前大都使用 PdO 作为 H_2 的常温吸气剂,维持夹层真空。由于 PdO 的吸附机理一直未有一个统一的理论说法^[16],即有化学吸附说,有物理-化学吸附说,有以物理吸附为主化学吸附为次的各种说法。这些机理过程有待于解释的是,其一:如果是化学吸附,那么产生的生成物的组分和运动特征将决定对真空状态产生何种影响;其二,如果是物理-化学吸附,或以物理吸附为主化学吸附为次,那么在从 LNG 温度到常温以至于 120℃ 的温区变化过程中,温度对 PdO 的物理吸附和脱附是否发生了作用,如果发生作用,需要试验研究了解其过程对真空状态产生何种影响。所以 PdO 的正确应用有待于对上述两个疑点的破解,因此使用 PdO 作为 H_2 的常温吸气剂来维持夹层真空状态应当是存在有局限性。这些局限性可以通过经验观察到:a. 短期内有明显的吸附作用,但随着时间的推移会很快失去作用;b.化学吸附的反应物可能对真空带来负面的影响;c.PdO 化学反应或可造成 PdO 的大颗粒结团和其表面钝化现象,而使 PdO 的有效使用寿命缩短。

(3)如上所述,在 LNG 贮运设备中开展不同组分配比的复合吸附剂的应用研究或许是一种解决在 LNG 温度下降低绝热夹层中 H_2 分压,提高和延长夹层真空寿命的有效途径。

3.3 在 LH_2 温度下(20K)吸附等温线研究分析以及对超低温(液氢)绝热气瓶的应用

当于 5A、13X 分子筛应用于超低温(液氢)气瓶时,所对应于的吸附温度下降为液氢温度范围。在液氢(20K)温度下,分子筛对 CO_2 、 N_2 、 H_2 的吸附量会大大提高。吸附等温线随着吸附量的提高而发生变化,会发生左移或弯曲现象。

(1)在液氢温度下,分子筛对 CO_2 、 N_2 的吸附等温线将发生左移。根据同样条件下液氢容器夹层真空度比液氮容器真空度提高 2 个数量级左右的经验,对 CO_2 、 N_2 的吸附等温线也会左移约 2 个数量级以上,所以同样数量的吸附剂将会延长高真空维持时间。造成这种现象的原因应该是在液氢温度下对 CO_2 、 N_2 的吸附由多分子层吸附向 CO_2 、 N_2 的凝结霜趋势的发展,其等温线变化过程

是由多分子层 BET 吸附等温式向 CO_2 、 N_2 的凝结霜发展的过程。

(2)在液氢温度下,分子筛对 H_2 的吸附等温线的变化,首先曲线会向左上方平移,吸附量会增加 2 个数量级以上,表现为在 $10^{-3}Pa \sim 10^{-4}Pa$ 范围开始增加对 H_2 的吸附。其次等温线的拐点不再明显,其原来的线性部分发生弯曲,类似在液氮温度下对 N_2 的吸附等温线的线型。这是因为在液氢温度下,对 H_2 的吸附会发生与在液氮温度下对 N_2 的吸附同样的物理规律。也就是说其等温线变化过程是一个由低覆盖度 θ 的单分子层的 Freundlich 等温式型向高覆盖度 θ 的单分子层的 Freundlich 型发展,进而达到质变向多分子层吸附的 BET 等温式的等温线发展趋势的过程。

(3)提高超低温(液氢)绝热气瓶真空寿命的有效途径是应用在低温下对 H_2 有好的吸附作用的低温吸附剂,因为低温吸附剂在低温下如同低温吸附泵一样可维持持续不断的抽气作用。而常温的吸氢材料(氧化钯、银 400 等)建立在化学吸附上,会带来两方面的问题(一)反应物的二次污染;(二)使用寿命及期限。此时的常温吸气剂比较液氢下的低温吸附剂来说作用就已经非常小到近乎可以忽略了,所以在液氢温度下已经失去了常温吸气剂的优势及作用。

(4)利用液氮下吸附等温线的筛选试验可以更便捷的寻找对 H_2 吸附效果更好的吸附材料。应从传统的 5A、13X 分子筛扩展到 3A、4A 等其它孔径更小的分子筛吸附剂,并对活性炭吸附剂进行试验筛选,重新定位对超低温(液氢)绝热气瓶绝热层吸附剂的使用以及配比,因为液氢温度下吸附剂对 CO_2 、 N_2 等吸附增大的缘故,可适当减少对 CO_2 、 N_2 等吸附剂的用量。相应增加对 H_2 吸附效果好的吸附剂配比。

4 结论及展望

试验证明 5A 分子筛在液氮温度低压下对 CO_2 、 N_2 、 H_2 的吸附性能优于 13X 分子筛,这有助于在低温容器夹层放置组合吸附剂时,充分考虑 5A、13X 分子筛的配比选择。

低温吸附剂的吸附量随着吸附温度的降低而增加,吸附等温线随温度的下降而发生左移, H_2 、He 等低沸点气体分子等温线由 Freundlich 型等温线向 IV 型等温线发生弯曲过渡。吸附温度由高向低的变化导致吸附等温线由低覆盖度 θ 单分子层 Freundlich 等温式型等温线向高覆盖度

0 单分子层 Freundlich 等温式型等温线发展, 进而达到质变为多分子层吸附的 BET 等温式的等温线并进一步向凝结霜趋势发展的过程。

LNG 温度下的低压吸附宜采用多种吸附剂组分配比的研究方法, 寻求最佳的低温吸附剂组份配比和常温吸气剂组份配比。发挥多种类物理吸附和化学吸附的综合作用, 提高和维持 LNG 温度下的绝热层真空寿命。

氧氮氩型的绝热气瓶及贮罐绝热层的真空维持不建议使用常温吸气剂, 寻求新型对 H_2 吸附效果好的吸附材料, 如拓展对小孔径分子筛、组合材料、添加剂隔热纸等在低温低压下吸附特性的研究。发挥不同材料的物理吸附综合作用, 提高和维持氧氮氩型低温容器的绝热层真空寿命。

超低温(液氢)气瓶及贮罐的绝热层的真空维持建立在使用吸附性能好的广谱吸附剂研究的基础上, 如研究使用各类活性炭吸附剂、不同孔径分子筛的组份配比即能很好的提高和维持超低温气瓶或贮罐的绝热层真空寿命。

参考文献

- [1] 于学华. 氢能汽车市场前景广阔. 中国电力报 [N]. 2017-11-18.
- [2] 陈硕翼, 朱卫东, 张丽, 等. 氢能燃料电池技术发展现状与趋势[J]. 科技中国 2018(5):11-13.
- [3] 王健, 战颖, 魏蔚. Ag400 直接替代 PdO 应用于高真空多层绝热储罐中的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(1):1-6.
- [4] 王健, 冯慧华. 国产银分子筛和复合氧化物吸氢剂应用于高真空多层储罐的吸氢性能[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(5):449-454.
- [5] 陈树军, 汪荣顺, 魏蔚, 等. 几种组合吸附剂的吸氢等温线的测定及分析[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(4):435-439.
- [6] 王健, 魏蔚, 汪荣顺. 高真空多层绝热储罐中微热型复合吸附剂吸附氢气的实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(5):550-555.
- [7] 王健, 魏蔚, 陆佳, 等. 高真空多层绝热储罐中微热型复合吸氢剂优化实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(9):1119-1123.
- [8] 王健, 汪荣顺. 不同质量比例的氧化铜和 5A 分子筛在低温绝热气瓶中的吸氢特性[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(9):969-974.
- [9] 王健, 战颖, 魏蔚, 等. 应用于低温绝热气瓶的复合吸氢剂的质量优化和吸附性能[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(9):975-980.
- [10] 王健, 冯慧华. 高分子吸氢剂直接替代 PdO 应用于高真空多层储罐的吸氢性能[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(5):443-448.
- [11] 谢珏. 低温、低压下吸附等温线实验参数的处理[J]. 真空与低温, 1995(1):16-20.
- [12] 毕龙生, 强游. 国产 5A 分子筛在液氮温度下对 N_2 、 H_2 、He 低压吸附等温线测试 [J]. 真空与低温, 1986(3):23-28.
- [13] 中国空间技术物理研究所. QJ2676A-2014 吸附剂低温低压吸附性能实验方法[S]. 北京: 国家国防科技工业局, 2014. 11.
- [14] 符镐理. 活性炭和 5A 分子筛的特性及其在获得与保持低温容器夹层真空度中的作用 [J]. 低温与特气, 1987(2):28-34.
- [15] 刘玉魁. 真空工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社. 2016. 5:62.
- [16] 曾宇梧, 陈树军, 汪荣顺. 高真空多层绝热结构中一氧化钡吸氢特性研究[J]. 低温与超导, 2008, 36(7):4-8.

动态相对法真空标准装置简介

动态相对法真空标准装置(如图所示)为沈阳真空技术研究所、国家真空设备质量监督检验中心研制, 主要技术指标均达到国内先进水平, 并通过了中国计量科学研究院考核, 具有校准范围宽, 气体动平衡稳定性好等特点。

主要用途:用于企业、计量部门的各类真空计校准。

校准范围: $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

国家真空设备质量监督检验中心地址: 沈阳市沈河区万柳塘路 2 号 邮政编码: 110042

电话 / 传真: 024-24807944, 24819625 电子邮箱: zhenkong520@sohu.com



(国家真空设备质量监督检验中心 供稿)