

变压吸附空分用椰壳基炭分子筛的制备

李兴伟, 徐绍平[✉], 丛媛媛

大连理工大学化工与环境生命学部, 大连 116024
✉通信作者, E-mail: huizixu@hotmail.com

摘要 提出以椰壳预炭化料为骨料、酚醛树脂为黏结剂制备变压吸附空分制氮用炭分子筛的新工艺路线, 包括成型、炭化、水蒸气活化、两步苯气相碳沉积调孔等主要工序; 完善了炭分子筛的变压吸附空分评价手段, 即以变压吸附空分为基本手段, 结合变压吸附脱附尾气总量及其中 O₂ 浓度等参数分析, 准确表征炭分子筛制备过程中样品的微孔孔容和孔径变化, 从而实现对炭分子筛制备工艺参数的精确控制。所得的椰壳基炭分子筛具有较高的抗压强度, 其变压吸附空分性能接近商业炭分子筛产品。

关键词 炭分子筛; 变压吸附; 椰壳; 空气分离
分类号 TQ424.1

Preparation of coconut shell-based carbon molecular sieves for air separation by pressure swing adsorption

LI Xing-wei, XU Shao-ping[✉], CONG Yuan-yuan

Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
✉Corresponding author, E-mail: huizixu@hotmail.com

ABSTRACT A novel process for preparation of a carbon molecular sieve (CMS) was proposed. With coconut shell char as a carbon precursor and phenol formaldehyde resin (PF) as a binder, the process consists of a series of stages, i. e., forming, carbonization, activation with steam, and two-step chemical vapor deposition with benzene as a carbon source. The CMS has been used as an adsorbent in pressure swing adsorption (PSA) of air for N₂ production. The evaluation method of CMS based on PSA was developed by introducing a couple of analysis items including the amount of the effluent desorption gas in PSA and the O₂ concentration in it. In this way, the development of the effective volume and size of the micropores of CMS during the preparation stages could be followed and controlled on purpose. The coconut shell-based CMS prepared by this method has a superior compressive strength and a comparable PSA performance to those commercial CMSs.

KEY WORDS carbon molecular sieves; pressure swing adsorption; coconut shells; air separation

炭分子筛(CMS)被广泛运用于气体分离领域^[1], 尤其是变压吸附空分^[2-3]和甲烷富集^[4-5]等。对炭分子筛的基本要求是既要有较高的吸附选择性, 又要有较大的吸附容量, 因而要求其具有均一、尺寸适宜的孔径, 以及较大的有效孔容。

炭分子筛的制备原料广泛, 包括有机高分子聚合物类^[6]、煤及其衍生物类^[7]和生物质类^[8-10]。有机高分子基炭分子筛性能优越但是原料成本较高; 煤类原

料成本较低, 但煤所含杂质质量高, 并且即使同一批次煤也可能由于煤质差异导致所制备的炭分子筛稳定性较差, 此外以煤为原料所制备的炭分子筛对气体的吸附容量较低^[11]。生物质原料特别是果壳(核)类原料价格低廉, 来源广泛, 组成稳定且具有适宜的挥发分和低灰分等特点, 受到研究者关注^[8, 12]。现阶段国内炭分子筛生产主要以酚醛树脂作为主体原料, 以煤焦油为黏结剂^[13], 生产成本低、污染大。如何以廉价、性质稳

收稿日期: 2016-05-19

定的果壳(核)类原料制备炭分子筛,以及如何用简单的评价方法,指导精确地控制炭分子筛的孔口尺寸,提高炭分子筛制备工艺效率和产品性能,是当前面临的重要课题之一。

针对现有技术的不足,本文提出以椰壳为主体原料、酚醛树脂为黏结剂的新工艺路线,并在完善变压吸附(PSA)空分评价手段基础上,系统考察了炭化过程、活化过程、碳沉积过程对炭分子筛中间体及成品性能的影响,从而为炭分子筛生产工艺发展和炭分子筛质量评价方法提供参考方案。

1 实验装置及方法

1.1 实验原料

制备炭分子筛用原料有骨料海南产椰壳、黏结剂

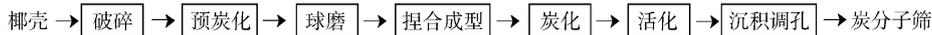


图 1 炭分子筛制备工艺流程

Fig. 1 Process diagram for CMS preparation

1.7 mm,之后以 10 °C·min⁻¹升温速率加热到 500 °C 恒温预炭化 30 min 得到预炭化料。椰壳预炭化条件的选择依据是:所得预炭化料易磨碎以减少球磨能耗;预炭化料存留适当的挥发分,以利于后续成型样炭化过程中造孔^[14]。椰壳预炭化料球磨至粒度为 D₉₅ < 10 μm (粉体中粒度小于 10 μm 颗粒占 95% 以上),所得粉体加入一定量的热固性酚醛树脂黏结剂以及助剂聚乙二醇和水,其中粉体/黏结剂/助剂的质量配比为 100:40:32,搅拌混合均匀后通过双螺杆挤条机成型,成型颗粒为直径约 1.5 mm 长度 1~4 mm 的圆柱形。成型颗粒在电热式转炉中经过炭化、活化、碳沉积等步骤,制得成品炭分子筛。炭化过程以 220 g 成型颗粒为原料,升温速率 5~15 °C·min⁻¹ 终温 780~860 °C,恒温时间 30~120 min;活化过程以 150~160 g 二次炭化料为原料,水蒸气为活化剂,活化温度 830 °C,活化剂采用液相进料高温汽化的方式;碳沉积以 140~150 g 活化料为原料,苯为调孔剂,沉积温度 770 °C,调孔剂采用液相进料高温汽化的方式。整个实验过程中均使用 N₂ 作为保护气,流量为 200 mL·min⁻¹,转炉转速 4~8 r·min⁻¹。达到反应终点后在 N₂ 保护下自然冷却,物料降至 100 °C 以下后取出反应器。

1.3 炭分子筛及其中间体评价方法

炭分子筛中间产品炭化样和活化样的孔隙结构表征在 JW-BK112 型静态氮吸附仪上完成。炭分子筛颗粒的抗压强度采用 YHKC-2A 型颗粒强度测定仪测试。

炭分子筛的变压吸附空分性能由双塔变压吸附装置完成,单个吸附塔填料 65~75 g。测试时,额定进气流量 950 mL·min⁻¹,出口气量 140~150 mL·min⁻¹,吸

热固性酚醛树脂、助剂聚乙二醇(分子量 6000)和水。椰壳的工业分析依据国标 GB/T 17664—1999,元素分析采用德国 elementar 公司制造 Vario EL III 型元素分析仪,结果如表 1 所示。

表 1 椰壳的工业分析和元素分析(质量分数)

Table 1 Proximate and ultimate analyses of the coconut shells

%							
工业分析(空气干燥基)				元素分析(干燥无灰基)			
水分	挥发分	灰分	固定碳	碳	氢	氮	氧(差值)
7.8	73.2	0.1	18.9	50.71	5.89	0.06	43.34

1.2 炭分子筛制备工艺流程

椰壳基炭分子筛制备工艺流程如图 1 所示。

椰壳原料在破碎机中破碎至颗粒粒度在 0.25~

附压力 0.6 MPa,脱附压力 0.1 MPa,吸附和脱附时间均为 65 s,均压 1 s,放空 2 s,操作温度 25 °C。变压吸附空分产品气体组成分析采用 GE-MG 型多组分气体分析仪。两塔变压吸附循环模式和装置流程图分别如表 2、图 2 所示。实验时选用 5 个吸附脱附周期作为数据计量周期。

表 2 变压吸附循环模式

Table 2 Circulation mode of PSA

吸附塔	循环模式				
A	充压、吸附	均压	放空	脱附	均压
B	脱附	均压	充压、吸附	均压	放空

2 结果与讨论

2.1 炭分子筛的抗压强度测试

在炭分子筛制备过程中,成型黏结剂的选择直接关系到成品炭分子筛的机械强度和性能。选用热固性酚醛树脂作为黏结剂,可避免煤焦油黏结剂的热塑性对产品强度的负面影响以及大量挥发分脱出带来的污染和安全隐患。

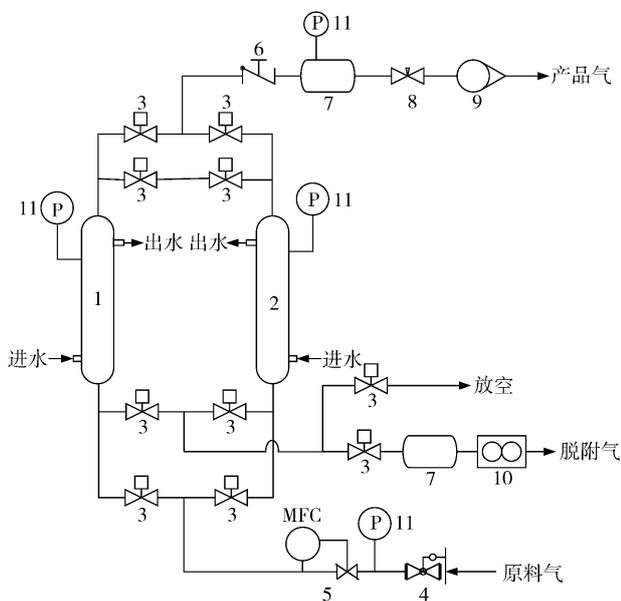
表 3 为 CMS-J、CMS-G 2 种商业炭分子筛和自制椰壳基炭分子筛(CMS-PF)抗压强度比较,其中以样品的轴向破坏压力表示抗压强度。实验过程均选用颗粒长度在 3.0~3.3 mm 的圆柱形炭分子筛颗粒,随机选取 10 个样品做抗压强度测试。

可见,以酚醛树脂作为黏结剂得到的炭分子筛机械强度明显优于商业炭分子筛。CMS-J 和 CMS-G 的测试结果呈现出较大波动,说明在同一批样品中不同

表3 炭分子筛抗压强度比较

Table 3 Comparison of compressive strength among different CMSs

试样	直径/ mm	破坏压力/N										平均破坏 压力/N
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
CMS-G	1.28	31.0	52.8	28.0	39.9	50.5	51.5	43.5	54.0	41.5	30.2	42.3
CMS-J	1.50	23.9	38.4	37.9	40.9	19.5	33.6	32.3	15.9	28.9	33.8	30.5
CMS-PF	1.24	56.7	55.1	54.9	58.1	61.4	30.6	34.9	41.6	42.5	41.6	47.7



1—吸附柱 A; 2—吸附柱 B; 3—电磁阀; 4—减压阀; 5—质量流量计; 6—单向阀; 7—缓冲罐; 8—针型阀; 9—转子流量计; 10—湿式流量计; 11—压力表

图2 两塔变压吸附装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the two-column PSA unit

炭分子筛颗粒之间机械强度不均匀,这是由于在捏合成型过程使用的黏结剂分散不均匀造成的;而以热固性酚醛树脂为黏结剂,辅以成型助剂,改善了捏合成型过程中黏结剂在骨料粉体中的分散,所制备的 CMS-PF 的强度测试结果相对均匀性较好,其可承受压力集中分布在 40~60 N。因此能很好地适应变压吸附应用环境,减少因压力交替变化造成磨损致使用寿命衰减。

2.2 炭化过程中样品的孔结构变化

成型样品炭化包括较低温度下黏结剂酚醛树脂炭化,以及较高温度下椰壳炭和酚醛树脂基炭进一步脱挥发分,在得到具有足够强度的炭化料颗粒同时,使炭化料具备基本的孔隙结构,为后续活化过程创造条件。

表4为升温速率、炭化终温、炭化终温下恒温时间等对成型样炭化物孔结构的影响。与椰壳炭相比,成型样炭化物的孔隙结构得到了很大发展。在所考察的条件范围内,炭化产物的比表面积(S_{BET})、微孔体积(V_{mic})、总孔体积(V_{t})和最可几孔径(D)随炭化终温升高和恒温时间的增长都呈逐渐减小的趋势;这是因为

伴随杂原子脱除,构成炭的芳香层片(类石墨微晶)长大,微晶层之间的间距减小,促使部分微孔收缩^[15]。随着升温速率的增大,比表面积、微孔体积、总孔体积都呈现持续增大的趋势;这是由于升温速率增大,较多挥发分在更高温度下并以更快的速率脱出,从而有利于孔道的扩展。不同升温速率下的炭化物微孔孔径分布差异不大,主要在 0.6~0.8 nm 之间。考虑后续活化条件要求和工业生产处理物料量大的特点,适宜的炭化条件为升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,炭化温度 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温时间 30 min。

2.3 活化过程中样品的孔结构变化

由于黏结剂固化和成炭发生在较低温度,因此炭化样品中部分孔隙不连通,且微孔不够发达。采用水蒸气活化是解决上述问题的有效途径。活化的作用还在于拓展气体扩散通道,为后续碳沉积调孔创造条件,进而形成由快速通道孔和有效分离孔所构成的炭分子筛两级孔道体系。

以升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,炭化温度 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温时间 30 min 得到的炭化样品为活化原料,在活化温度为 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,考察了活化过程中活化剂流率和活化时间影响,结果列于表5。与炭化样品(表4)相比,活化样品孔隙结构有了明显发展。增加活化时间或活化剂流率均可使活化样品的比表面积、微孔体积和总孔体积增大;而微孔体积与总孔体积的比率 R 呈减小趋势。另外从烧失率的变化可以看出,活化剂流率为 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、活化时间为 90 min 的样品烧失率要远小于其他两组条件,而孔隙结构参数差异并没有烧失率的差异大,说明不管是活化剂流率为 $1500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 还是活化时间 240 min 的活化过程都有大量不能发展孔隙的碳原子被烧失,因此这两种条件不利于活化作用的进行。

2.4 气相碳沉积过程中炭分子筛空分性能的变化

活化在发展微孔孔容的同时也增大了孔径。通过气相碳沉积可使微孔孔隙均一化,并具有适合 N_2/O_2 分离的尺寸。本实验采用两步苯沉积法进行孔径调节,其中一步沉积为粗调,二步沉积为细调。前者采用较剧烈的反应条件(较高苯浓度)以提高沉积效率;后者选取较温和的反应条件对一步沉积产品的微孔孔口进行可控细致调节。以活化温度 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$,活化剂气相

表 4 炭化过程中样品孔结构的变化
Table 4 Variation of pore structure during carbonization

试样	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	炭化终温/ $^{\circ}\text{C}$	恒温时间/ min	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	最可几孔径/ nm
椰壳炭	10	500	30	36	0.005	0.024	—
	5	820	30	268	0.116	0.173	0.60
	10	820	30	274	0.118	0.178	0.60
	15	820	30	313	0.132	0.189	0.62
	10	780	30	293	0.129	0.179	0.79
	10	800	30	279	0.121	0.179	0.60
成型样	10	820	30	274	0.118	0.178	0.60
炭化物	10	840	30	240	0.101	0.160	0.59
	10	860	30	226	0.093	0.146	0.60
	10	800	30	279	0.121	0.179	0.62
	10	800	60	279	0.121	0.179	0.63
	10	800	90	267	0.115	0.172	0.59
	10	800	120	263	0.113	0.170	0.60

表 5 活化过程中样品孔结构的变化
Table 5 Variation of pore structure during activation

活化剂流率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	活化时间/ min	烧失率/%	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	R/%
500	90	6.9	514	0.222	0.265	83.4
1500	90	14.1	615	0.278	0.336	82.7
500	240	15.7	669	0.291	0.354	82.2

流率 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 活化时间 90 min 制备出的样品作为沉积原料。

表 6 为不同一步碳沉积时间所得样品的变压吸附空分性能评价结果。采用的沉积温度为 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气流量 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 其中苯摩尔分数为 18.0% 。与未沉积样品(沉积时间为 0) 相比, 一次沉积后样品空分性能明显改善。随着沉积时间的延长, 样品增重率增加, 反映出沉积炭量随着沉积时间延长而增大; 产品气 N_2 浓度、脱附气最高 O_2 浓度、脱附气量(双塔 5 个周期总量) 都呈现先增大再减小的趋势, 产品气 N_2 浓度和脱附气量同时在 90 min 达到最大。这表明在一步沉积初始阶段, 苯在微孔口处裂解积炭使孔口尺寸减小, 有效容积增加, 此时 O_2 能快速的进入孔隙中而 N_2 的扩散受到限制, 因而提高了 O_2/N_2 的吸附选择性, 表现为在沉积时间 $0\sim 90\text{ min}$ 样品产品气 N_2 浓度的提高和脱附气 O_2 浓度也提高, 同时, 脱附气量增加。随着沉积时间进一步增加, 脱附气量急剧减少, 表明苯沉积过量致孔口缩小, 以致 O_2 也难以进入微孔, 有效微孔容积快速降低。再延长沉积时间, 导致具有吸附作用的孔隙几乎完全堵塞, 表现为 120 min 的沉积产物几乎没有空分能力。

表 6 一步沉积时间对炭分子筛空分性能影响

Table 6 Effect of one-step deposition time on air separation capability of CMSs

一步沉积 时间/min	增重率/ %	产品气 N_2 体积分数/ %	充压 时间/s	脱附气	
				最高 O_2 体 积分数/%	脱附 气量/L
0	0	79.2	>65	21.3	4.48
30	0.88	79.8	>65	21.6	4.41
60	3.72	87.6	>65	23.1	4.88
90	5.27	96.0	62	33.1	5.26
100	5.47	91.7	13	52.7	1.40
120	5.74	81.5	11	23.7	0.16

为实现碳沉积的精确控制, 对 90 min 一步沉积样品进行二步碳沉积。沉积条件为: 沉积温度 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气流量 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 其中苯摩尔分数为 10.0% 。实验结果见表 7。可看出, 对于二步沉积时间在 $0\sim 60\text{ min}$ 的炭分子筛, 其变压吸附产品气 N_2 浓度随着二步沉积时间的增加而呈现先增大后减小的趋势, 并于 30 min 时达到最大, 二步沉积样品产品气 N_2 浓度变化规律与一步沉积规律相似。脱附气量随二步沉积时间的

表7 二步沉积时间对炭分子筛空分性能的影响

Table 7 Effect of two-step deposition time on air separation capability of CMSs

二步沉积时间/min	产品气 N ₂ 体积分数/%	充压时间/s	脱附气 O ₂		
			最高体积分数/%	达到最高浓度时间/s	脱附气量/L
0	96.0	62	33.1	13	5.25
20	96.8	52	35.3	13	4.97
30	98.2	40	37.2	14	4.81
60	97.0	23	42.0	20	3.07

增加而降低,脱附气最高 O₂ 浓度随二步沉积时间的增加而增大,这两点与一步沉积样品变压吸附结果先增大后减小的规律不同,说明在实验考察时间内二步沉积对炭分子筛有效分离孔口的缩小作用持续进行,但是强度被减弱,沉积时间超过 30 min 时,苯在样品的

孔口过量裂解积炭,使孔口被过度堵塞,使样品对气体的吸附容量降低,由于二步沉积苯浓度较低,苯的裂解成炭反应强度减弱,因而堵孔过程相当缓慢,由上述实验结果可见,两步苯沉积方法可以明显增强对调孔的控制。

表8为沉积时间 30 min 得到的椰壳基炭分子筛(CMS-PF)与国外商业炭分子筛 CMS-J 和 CMS-G 在双塔变压吸附装置的空分结果对比,可以看出自制椰壳基炭分子筛的性能与商品炭分子筛相比还有一定差距,表现在脱附气中 O₂ 浓度较低, N₂ 回收率较低,根据充压时间和脱附气量判定,自制炭分子筛样品的微孔孔口尺寸仍较大,但微孔容量远大于商品炭分子筛,对气体的吸附容量可达 6.6 mL·g⁻¹,因此,其进一步碳沉积调孔以提高其对 O₂/N₂ 的选择吸附性能的空间较大。

表8 不同炭分子筛空分性能比较

Table 8 Comparison of air separation capability among different CMSs

炭分子筛	产品气 N ₂ 体积分数/%	进气量/L	充压时间/s	脱附气 O ₂				N ₂ 回收率/%
				最高体积分数/%	达到最高浓度时间/s	脱附气量/L	单位脱附量/(mL·g ⁻¹)	
CMS-J	99.35	8.1	20	47.7	18	2.99	4.1	30.1
CMS-G	98.00	6.9	16	59.0	27	2.04	2.8	29.2
CMS-PF	98.20	9.3	40	37.2	14	4.81	6.6	22.4

3 结论

(1) 以椰壳预炭化料为骨料,酚醛树脂为黏结剂,经过混捏成型、炭化、活化、两步碳沉积调孔等步骤的新工艺路线,制备出性能优良的变压吸附空分制氮用炭分子筛,该椰壳基炭分子筛的抗压强度优于商业炭分子筛,在变压吸附测试中具有接近商业炭分子筛的空分富氮性能,且气体吸附容量远高于商业炭分子筛,具备经过进一步碳沉积精细调孔改善性能的条件。

(2) 完善了炭分子筛空分性能的测试方法,即在常规变压吸附评价手段基础上,结合脱附尾气量、尾气 O₂ 浓度以及吸附充压时间等辅助测试手段,可系统地跟踪检测炭分子筛制备过程中样品的性能变化,并指导炭分子筛制备条件优化。

(3) 通过对炭化过程、活化过程和碳沉积过程的考察,得到了较优的椰壳基炭分子筛的制备工艺参数,其中炭化终温 820 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹,恒温时间 30 min;活化温度 830 °C,水蒸气流率 500 mL·min⁻¹,时间 90 min;碳沉积温度 770 °C,其中一步沉积苯摩尔分数为 18.0%,时间 90 min,二步沉积苯摩尔分数为 10.0%,时间 30 min。该条件下所制备的炭分子筛在变压吸附空分中产品气 N₂ 体积分数为 98.2%,与商业炭分子筛相近,但脱附气量较高,脱附尾气中 O₂ 浓度

较低, N₂ 回收率较低,因此,可进一步优化二步碳沉积条件,例如降低苯浓度,从而实现的一步沉积中间产品的微孔孔口的细致调节。

参 考 文 献

- [1] Ouyang S B, Xu S P, Zhang J J, et al. Study on N₂/CH₄ adsorption property in the adsorbents. *Chem Ind Eng Prog*, 2014, 33(10): 2546
(欧阳少波,徐绍平,张俊杰,等. N₂/CH₄在吸附剂上的动态吸附特性. *化工进展*, 2014, 33(10): 2546)
- [2] Reid C R, Thomas K M. Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity. *Langmuir*, 1999, 15(9): 3206
- [3] Huang Q L, Sundaram S M, Farooq S. Revisiting transport of gases in the micropores of carbon molecular sieves. *Langmuir*, 2003, 19(2): 393
- [4] Cavenati S, Grande C A, Rodrigues A E. Separation of methane and nitrogen by adsorption on carbon molecular sieve. *Sep Sci Technol*, 2005, 40(13): 2721
- [5] Seo D J, Gou Z C, Fujita H, et al. Simple fabrication of molecular sieving carbon for biogas upgrading via a temperature controlled carbonization of *Phyllostachys pubescens*. *Renew Energy*, 2016, 86: 693
- [6] Miura K, Nakagawa H, Kawano T. Carbonization of synthesized resins as means to control micropores of porous carbon. *TANSO*, 1998, 185: 249

- (三浦孝一, 中川浩行, 河野武史. 合成高分子樹脂の熱分解による多孔質炭素のミクロ孔制御, 炭素, 1998, 185: 249)
- [7] Yao W J, Gu M, Xian X F, et al. Progress of preparation of coal-based carbon molecular sieves for gas separation by pressure swing adsorption. *Chem Ind Eng Prog*, 2009, 28(4): 549
(姚伟静, 辜敏, 鲜学福, 等. 变压吸附气体分离用煤基炭分子筛的制备研究进展. 化工进展, 2009, 28(4): 549)
- [8] Daud W M A W, Ahmad M A, Aroua M K. Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Sep Purif Technol*, 2007, 57(2): 289
- [9] Mohammadi M, Najafpour G D, Mohamed R A. Production of carbon molecular sieves from palm shell through carbon deposition from methane. *Chem Ind Chem Eng Q*, 2011, 17(4): 525
- [10] David E, Talaie A, Stanciu V, et al. Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials. *J Mater Process Technol*, 2004, 157-158: 290
- [11] Ruthven D M, Raghavan N S, Hassan M M. Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve. *Chem Eng Sci*, 1986, 41(5): 1325
- [12] Hu Z H, Vansant E F. Carbon molecular sieve produced from walnut shell. *Carbon*, 1995, 33(5): 561
- [13] Wu J X, Wu G X. *A Method for Preparation of Carbon Molecular Sieves*: China Patent, 105084357. 2015-11-25
(吴金星, 吴桂星. 一种碳分子筛的制备方法: 中国专利, 105084357. 2015-11-25)
- [14] Ouyang S B, Xu S P, Song N, et al. Coconut shell-based carbon adsorbents for ventilation air methane enrichment. *Fuel*, 2013, 113: 420
- [15] Zhang Y. *Study on the Preparation of Carbon Molecular Sieves* [Dissertation]. Dalian: Dalian University of Technology, 1999
(张艳. 碳分子筛的制备及研究[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 1999)