

几种固体吸附剂对 CO₂ 静态吸附性能的研究

孙航 张立麒 李小姗 郑楚光

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室 武汉 430074)

摘要: 采用容量法对 13X, Silica, MCM-41, SBA-15 4 种固体吸附剂对 CO₂ 的静态吸附性能进行了研究, 分析了不同吸附剂的结构性质以及温度和压力对吸附的影响, 考察了几种吸附剂的循环再生性能。研究表明, 这几种吸附剂对 CO₂ 的吸附都属于物理吸附, 其吸附量大小顺序为 13X > Silica > MCM-41 > SBA-15。吸附量的大小主要取决于吸附剂孔径的大小, 与吸附剂的比表面积及孔容并无太大关系。与吸附热相比, 吸附系数 b 值的大小对吸附量的大小起到了决定性的作用, b 值越大, 吸附量也相应更大。在实验的 4 种吸附剂中, 13X 由于孔径小, 吸附能力强, 循环再生性能好, 较适宜用作 CO₂ 吸附剂。

关键词: 固体吸附剂; CO₂ 静态吸附; 吸附等温线; 吸附热; 吸附系数

中图分类号: TQ028.1⁺5

文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.mdjgc.2016.02.015

引言

近年来, 关于温室气体 CO₂ 的捕获和分离引起了研究者的广泛关注^[1]。目前捕获和分离 CO₂ 的主要方法包括溶剂吸收法^[2-3]、固体吸附法^[4]、膜分离法以及深冷法^[5-6]等。传统溶剂吸收法主要以胺为吸收剂, 工艺及设备都较为简单, 但此方法具有吸收剂再生能耗大, 对设备腐蚀严重, 在有氧条件下吸收剂易降解等缺点^[7-9]; 膜分离法由于在分离前要对所分离的气体进行脱水和过滤等预处理, 操作较为烦琐; 而深冷法则具有能耗高, 运行成本高, 操作复杂等缺点。与上述几种方法相比, 固体吸附法虽然兴起较晚, 但克服了上述诸多缺点, 而且具有工艺简单, 对设备腐蚀性小, 吸附剂再生能耗低等优点, 因此, 该技术在 CO₂ 吸附分离领域得到了较快的发展。

固体吸附法是指采用固体吸附剂对 CO₂ 进行分离和捕获, 一般采用多孔材料作为吸附剂。通常以

孔的特征来区分不同的多孔材料, IUPAC(国际纯粹和应用化学协会)根据多孔材料的孔径 d 大小, 把多孔材料分为 3 类, 即微孔材料($d < 2$ nm)、介孔材料($2 < d < 50$ nm)和大孔材料($d > 50$ nm)。其中微孔材料和介孔材料常用作 CO₂ 吸附剂, 传统的微孔材料如沸石分子筛、活性炭等都作为固体吸附剂在 CO₂ 吸附分离领域得到了研究和应用^[10], 而新兴的有序介孔材料由于其具有较大的比表面积、孔容和孔径, 自上世纪 90 年代以来, 得到了广泛的关注并迅速发展成为研究热点。常见有序介孔材料包括 MCM-41、SBA-15、SBA-16、KIT-6 等。研究者们纷纷对这些介孔材料对 CO₂ 的吸附与分离性能进行了研究^[11-14], 研究兴趣多集中在如何改性增加某一种介孔材料的 CO₂ 吸附量, 但有关此类介孔材料本身的结构特征与 CO₂ 吸附之间的关联却少有人提及, 缺乏对不同固体吸附剂在低压低温下静态吸附性能的横向比较和了解。

本研究选取了两种常见的吸附剂沸石 13X 和 Silica 以及 MCM-41、SBA-15 这两种常见的有序介孔材料开展了 CO₂ 的静态吸附研究, 探讨不同固体吸附剂的结构特征以及温度、压力对 CO₂ 静态吸附的影响, 同时也对这几种吸附剂的循环再生性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

沸石 13X 是一种碱金属硅铝酸盐, 钠 X 型晶体结构, 分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.45\text{SiO}_2 \cdot 6.0\text{H}_2\text{O}$, 球状, 颗粒直径为 3.2-4.7 mm, 购于上海有新分子筛有限公司。Silica 分子式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 直径 3

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-04-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 计划)(2011CB707301)

作者简介: 孙航(1989-), 男, 湖北武汉人, 华中科技大学硕士研究生。

-5 mm ,为非晶态无序介孔材料 ,购于青岛海浪干燥剂厂。MCM -41 和 SBA -15 为典型的有序介孔材料 ,均购于南京先丰纳米材料科技有限公司 ,产品编号分别为 XF014 和 XF013 ,纯度 99%。实验用气 N₂和 CO₂均采用高纯气 ,纯度为 99.999%。

1.2 结构性能测试

吸附剂的结构特征数据均采用液氮法测量 ,其中介孔材料在 3H -2000PS1/2 型分析仪上进行 ,微孔材料在 3H -2000PM2 型分析仪上进行。测试前 ,样品在脱附位上进行了温度 200 °C ,时间 8 h 的脱气处理。

1.3 CO₂吸附平衡等温线测量

CO₂的吸附平衡等温线利用静态容量法测量 ,所用仪器为 3H -2000PS1/2 型比表面及孔径分析仪改装后的 CO₂吸附仪。该仪器压力测试范围为 0 -160 kPa ,精度误差 ≤ 0.15% ,重复性误差 < ±2%。真空泵极限真空为 6 × 10⁻² Pa。

实验前 ,需对样品进行预处理 ,所有样品先均在烘箱中 105 °C 干燥过夜 ,以驱赶吸附剂内的水及空气杂质。进行测试前 ,将样品放入样品管中 ,在仪器的脱附位进行加热 - 抽真空处理 ,温度为 200 °C ,时间 6 h ,以确保样品所吸附的杂质完全排出。各种材料的 CO₂吸附平衡等温线分别在 293、298、303 和 308 K 下进行测量 ,压力为 0 -100 kPa。

2 实验结果与讨论

2.1 结构特性

吸附剂的结构决定了吸附剂的性质 ,对吸附剂的吸附性能起到了关键影响。4 种固体吸附剂的氮气吸/脱附曲线如图 1 所示。由图可知 ,13X 的氮气吸/脱附曲线属于典型的 I 型等温线 ,符合 13X 的结构特点 ,即具有微孔结构 ,在低压区吸附曲线就迅速上升 ,N₂在微孔内吸附 ,在平坦区发生外表面吸附。Silica 的氮气吸/脱附曲线也属于 I 型等温线 ,在吸附压力较低时 ,吸附量增加很快 ,随着压力的进一步提高 ,N₂的吸附量的增加趋缓 ,说明 N₂已经占据所有孔道 ,材料中存在大量微孔。而 MCM -41 和 SBA -15 的氮气吸/脱附曲线则都属于典型的 IV 吸/脱附曲线 ,曲线中均出现 H1 型滞后环 ,这是由

于 N₂在吸附剂上发生吸附时 ,首先形成单分子层 ,当单分子层吸附饱和以后开始发生多分子层的吸附 ,当相对压力达到与发生毛细凝聚的 Kelvin 半径所对应的某一特定值的时候 ,开始发生毛细管凝聚。

将由氮气吸/脱附曲线计算得到的不同吸附剂的结构性质列于表 1。由表 1 可知几种固体吸附剂的比表面积大小为: MCM -41 > Silica > SBA -15 > 13X ,孔径大小为: SBA -15 > MCM -41 > Silica > 13X ,孔容大小为: MCM -41 > SBA -15 > 13X > Silica。

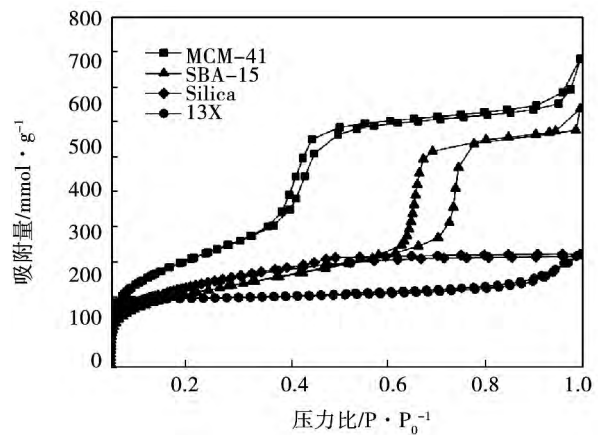


图 1 不同吸附剂的氮气吸/脱附曲线

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of different sorbents

表 1 不同吸附剂的结构性质

Tab. 1 Structural properties of different adsorbents

吸附剂	比表面积/ m ² · g ⁻¹	平均孔 径/nm	孔容/ ml · g ⁻¹
MCM -41	944.9271	3.72	1.3142
SBA -15	611.1189	5.92	0.9455
Silica	663.9268	2.65	0.3264
13X	642.6539	0.60	0.4045

2.2 静态吸附平衡实验值及其拟合曲线

采用改装后的吸附仪对 13X、Silica、MCM -41 和 SBA -15 这 4 种吸附剂进行 CO₂静态平衡吸附实验 ,实验温度分别为 293、298、303 和 308 K ,压力为 0 -100 kPa。吸附平衡实验值图 2 所示。表 2 给出了四种吸附剂在不同温度下的 CO₂吸附量 q(压力为 0.1 MPa)。

由图 2 和表 2 可知, 实验的 4 种固体吸附剂对 CO₂ 的吸附量均随温度的升高而下降, 随压力的升高而上升, 这符合一般物理吸附的规律。在 0.1 MPa, 293 K 条件下, 13X 具有最大的 CO₂ 吸附量, 远远大于其他 3 种吸附剂。同等条件下, 4 种吸附剂的 CO₂ 静态吸附量大小顺序为: 13X > Silica > MCM-41 > SBA

-15。随着温度由 293 K 升高到 308 K, 不同吸附剂的 CO₂ 静态吸附量的下降率大小与顺序为: SBA-15 44.13% > MCM-41 33.98% > Silica 32.72% > 13X 28.76%。这说明在低温低压下, 温度对 13X 吸附 CO₂ 的抑制要小于其他 3 种吸附剂, 这一结果有利于在实际吸附应用过程中对操作温度的选取。

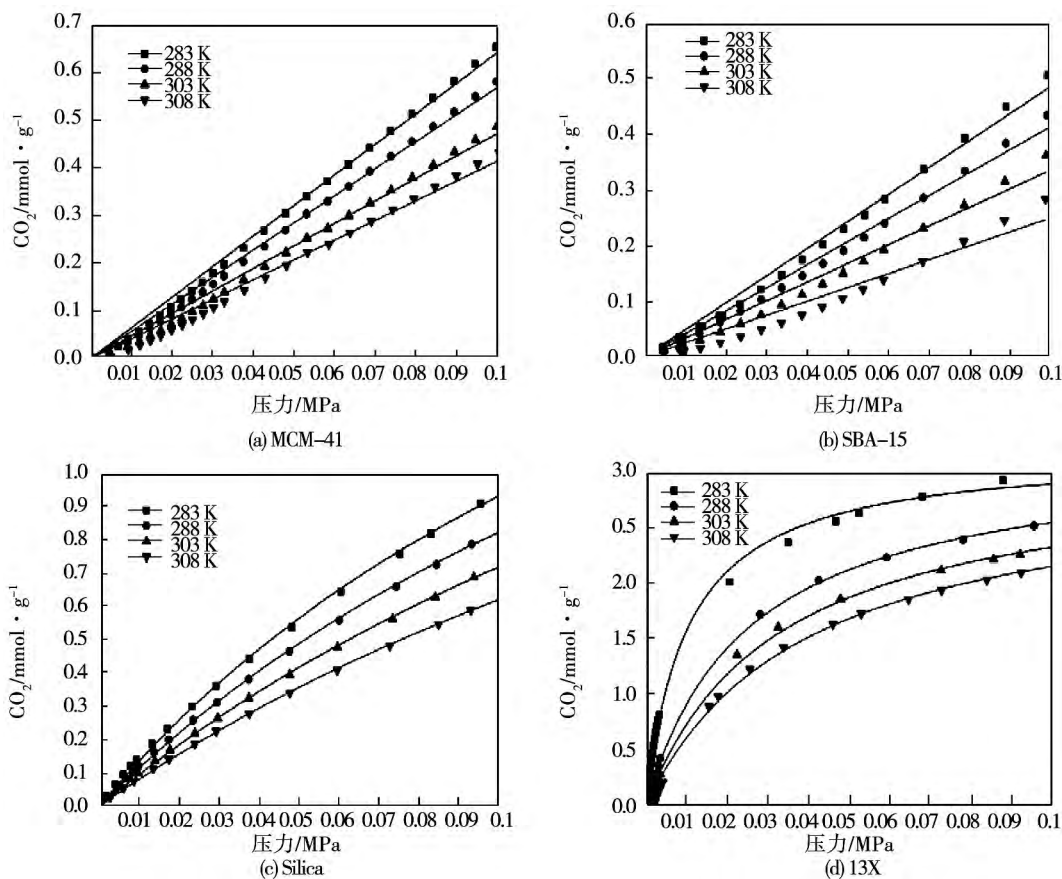


图 2 不同吸附剂在不同温度下的吸附平衡等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of different adsorbents under different temperatures

表 2 不同吸附剂在压力为 0.1 MPa 时不同温度下的 CO₂ 吸附量

Tab. 2 CO₂ adsorption of different adsorbents under different temperatures in 0.1 MPa

吸附剂	温度			
	293 K	298 K	303 K	308 K
	吸附量 / mmol · g ⁻¹			
MCM-41	0.6521	0.5803	0.4854	0.4305
SBA-15	0.5053	0.4335	0.3613	0.2822
Silica	0.9575	0.8608	0.7466	0.6442
13X	3.0389	2.5518	2.3295	2.1647

为分析吸附剂结构与吸附量之间的关联, 采用 Langmuir 模型对实验吸附平衡数据进行了拟合, 结果如图 2 所示, 图中的点为实验数据, 线性为拟合数据。Langmuir 模型假定均匀表面的单层吸附, 能较好地描述低、中压力吸附等温线, 符合第 I 类等温线和第 II 类等温线的最初部分。与 Langmuir 模型相比, Freundlich 方程常用于低浓度气体, 对高浓度气体有很大偏差; 而 BET 方程则仅适用于 $p/p_0 = 0.05 - 0.35$ 的范围, 故不采用上述 2 种吸附模型。Langmuir 公式: $\theta = bp / (1 + bp)$, 其中 $\theta = N / N_A$ 表示单层覆盖的分数, N 为单位面积分子数, N_A 为总吸附位; b

称为吸附系数,与吸附剂的性质以及温度有关^[15]。表3给出了这4种吸附剂在不同温度下的*b*值以及拟合优度。由图2和表3可知,实验数据的拟合结果较好,4种吸附剂的吸附平衡数据均具有较高的拟合优度。其中*b*值的大小顺序为:13X≫Silica≫MCM-41>SBA-15。*b*值的大小反映了吸附剂对CO₂的吸附能力的强弱,同一种吸附剂温度越高,*b*值越小。此外,*b*值的大小还同吸附剂的材料特性有关,对于实验所选取的4种吸附剂而言,孔径越小,*b*值越大,吸附量*q*也就越大,这也与相关研究结论相似^[16]。与CO₂的分子直径0.33 nm相比,吸附剂中的大孔(*d*>50 nm)和中孔(2 nm<*d*<50

nm)的孔径很大,可以通过毛细凝聚理论来描述;而对于微孔(*d*<2 nm)而言,由于孔径同气体分子直径相差不大,气体分子在吸附剂表面的吸附过程是对微孔的填充而不是对表面的覆盖,在吸附过程中,13X的孔径最小,相对的两个孔壁距离最近,孔壁产生的势能重叠,吸附剂和吸附质之间的相互作用势最强,从而气体分子更容易在孔内被吸附。此外,对于MCM-41、SBA-15以及Silica而言,孔径小于气体分子的平均自由程,则气体分子对孔壁的碰撞,较之气体分子间的碰撞要频繁得多,属于努森扩散;13X的孔径与气体分子直径属于同一数量级,属于构造扩散,具有分子筛效应。

表3 不同吸附剂不同温度下的*b*值以及拟合优度

Tab.3 The *b* values and goodness of fit of different adsorbents under different temperatures

吸附剂	温度							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
	<i>b</i>	拟合优度	<i>b</i>	拟合优度	<i>b</i>	拟合优度	<i>b</i>	拟合优度
MCM-41	0.0012	0.9960	0.0010	0.9946	0.0008	0.9907	0.0006	0.9867
SBA-15	0.0006	0.9909	0.0006	0.98876	0.0004	0.9762	0.0007	0.9446
Silica	0.5425	0.9992	0.4619	0.9995	0.3829	0.9996	0.3546	0.9997
13X	9.6878	0.9968	4.0020	0.9982	3.1203	0.9949	2.5886	0.9936

2.3 吸附热的比较

测定吸附热是研究吸附机理的重要手段,本研究通过测试不同温度下的吸附等温线,进而作出吸附等量线,以ln*p*对1/*T*绘制吸附等量线图如图3所示。利用 Clausius - Clapeyron 公式计算吸附热 $\Delta H: \lg(p_1/p_2) = -\Delta H/R(1/T_2 - 1/T_1)$,即 $\ln p = \Delta H/RT + c$ 。式中 *P*₁ 和 *P*₂ 分别为 *T*₁ 和 *T*₂ 温度下对应的压力,Pa; *R* 为摩尔气体常数, *R* = 8.314 J/(mol · K); *T* 为温度, K; *C* 为比热容, J/(kg · K)。由回归直线斜率可计算得到吸附热 ΔH 。

通过计算得到4种吸附剂的吸附热 ΔH 大小和顺序为: ΔH_{13X} (42.06 kJ/mol) > ΔH_{SBA-15} (38.78 kJ/mol) > ΔH_{Silica} (28.58 kJ/mol) > ΔH_{MCM-41} (24.33 kJ/mol)。可知几种固体吸附剂吸附CO₂的吸附热大小范围为20-40 kJ/mol左右,证实该吸附过程为物理吸附。吸附热的大小从也能另一方面反应吸附能力的强弱。通过比较几种固体吸附剂的吸附系数*b*,吸附热 ΔH 以及吸附量*q*可知,吸附量

的大小同吸附系数*b*的大小的变化趋势是完全一样的,而吸附热的大小的变化趋势同吸附量大小的趋势也较为一致,不同来自于SBA-15,与Silica和MCM-41相比,SBA-15具有较高的吸附热,但吸附量却要小于上述2种吸附剂,这说明吸附量的大小主要还是取决于吸附系数*b*值,吸附热并不能作为决定性因素

2.4 不同吸附剂的静态吸附循环再生性能

循环再生性能是吸附剂使用过程中不可忽视的部分,也是评价吸附剂好坏的重要指标之一。本研究采用抽真空-加热(加热温度为200℃,时间6h)对吸附剂进行了再生,并以0.1 MPa,298 K条件下4种不同吸附剂对CO₂的吸附量的大小考虑再生次数对不同吸附剂吸附性能的影响。图4给出了不同吸附剂八次循环再生对CO₂的吸附量的大小的比较。由图4可知,8次循环再生后,几种吸附剂对CO₂的吸附量的相对下降率大小顺序为: MCM-41 (9.33%) > SBA-15 (8.31%) > 13X (4.48%) >

Silica(2.74%)。与有序介孔材料 MCM-41 和 SBA-15 相比, Silica 和 13X 具有更好的再生性能, 经过

多次循环再生后 CO₂ 的吸附量大小并没有太大变化。

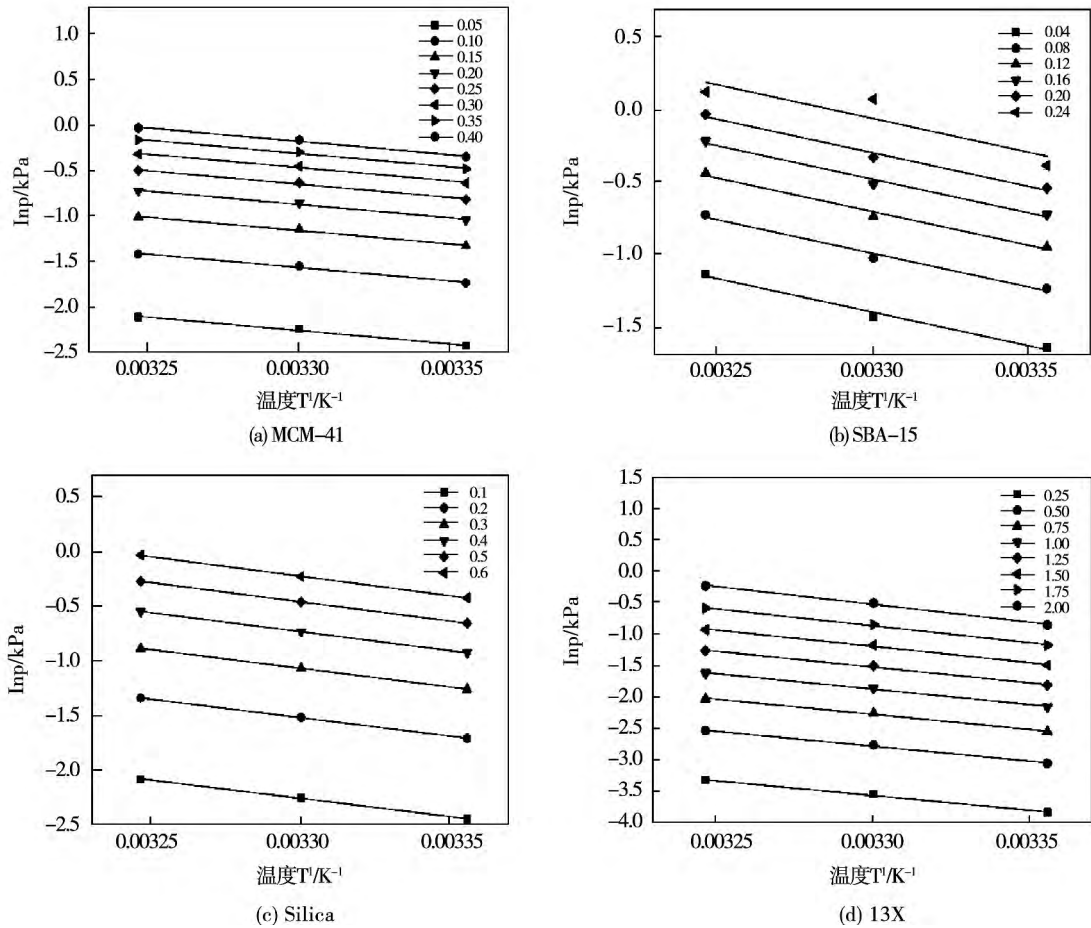


图 3 不同吸附剂的 CO₂ 吸附等量线

Fig. 3 Adsorption isotherms of carbon dioxide for different adsorbents

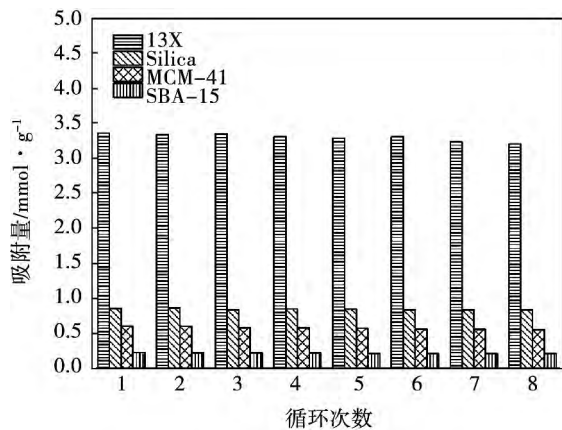


图 4 再生次数对不同材料的 CO₂ 吸附量的影响

Fig. 4 CO₂ adsorption capacity of different adsorbents with cycles

3 结 论

(1) 13X、Silica、MCM-41 和 SBA-15 这 4 种吸附剂对 CO₂ 的吸附都属于物理吸附, 即温度越低, 压力越高, 吸附能力越强。在低压低温区, 这几种吸附剂对 CO₂ 的吸附量大小顺序为 13X > Silica > MCM-41 > SBA-15。此时吸附量的大小主要取决于吸附剂孔径的大小, 同吸附剂的比表面积及孔容并无太大关系。

(2) 采用 Langmuir 模型对实验所得到的数据进行了吸附等温线拟合, 得到了良好的拟合效果, 并得到了 4 种吸附剂在不同温度下的吸附系数 b , b 值大小顺序为 13X > Silica > MCM-41 > SBA-15。与

吸附热相比 吸附系数 b 值的大小对吸附量的大小起到了决定性的作用, b 值越大, 吸附量也相应更大。

(3) 在实验的 4 种吸附剂中, 13X 由于孔径较小, 在低温低压条件下对 CO_2 的吸附能力最强, 在同等条件下具有最大的 CO_2 吸附量, 而且经过八次循环再生后仍具有很好的吸附性能, 较为适宜作为 CO_2 吸附剂。但对于燃煤烟气而言, 由于烟气中 CO_2 的浓度只有 10%–20%, 且含有大量的 N_2 和 O_2 、 SO_2 、 NO 等其他气体, 单纯采用固体吸附剂在工艺上难于满足 CO_2 大规模吸附分离的要求, 需要考虑改性或负载化学吸收剂等手段来提高吸附剂对 CO_2 的选择性和吸收能力, 以得到一种低成本、适用于工业化应用的吸附剂材料。

参考文献:

- [1] Idem R, Tontiwachwuthikul P. Preface for the special issue on the capture of carbon dioxide from Industrial sources: technological developments and future opportunities [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45: 2413.
- [2] Reynolds A J, Verheyen T V, Adeloju S B, et al. Towards Commercial Scale Post-combustion Capture of CO_2 with Monoethanolamine Solvent: Key Considerations for Solvent Management and Environmental Impacts [J]. *Environ. Sci. Technology.*, 2012, 46 (7): 3643–3654.
- [3] Lewis T, Faubel M, Winter B, et al. CO_2 capture in amine-based aqueous solution: role of the gas-solution interface [J]. *Angewandte Chemie International Edition.* 2011, 50(43): 10178–10181.
- [4] Samanta A, Zhao A, Shimizu G K H, et al. Post-combustion CO_2 capture using solid sorbents: a review [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(4): 1438–1463.
- [5] Du N, Park H B, Robertson G P, et al. Polymer nanosieve membranes for CO_2 capture applications [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 372–375.
- [6] Xu G, Liang F, Yang Y, et al. An improved CO_2 separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory [J]. *Energies* 2014, 7(5): 3484–3502.
- [7] Veawab A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Corrosion behavior of carbon steel in the CO_2 absorption process using aqueous amine solutions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(10): 3917–3924.
- [8] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia [J]. *Fuel Process Technology* 2005, 86(14–15): 1533–1546.
- [9] 袁权. 能源化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. YUAN Quan. *Progress in Energy and Chemical Industry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] Dirar Q H, Loughlin K F. Intrinsic adsorption properties of CO_2 on 5A and 13X zeolite [J]. *Adsorption*, 2013, 19(6): 1149–1163.
- [11] Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R, Sayari A. Adsorption of from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(17): 3721–3728.
- [12] Zhao A, Samanta A, Sarkar P, et al. Carbon dioxide adsorption on amine-impregnated mesoporous SBA-15 sorbents: experimental and kinetics study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52(19): 6480–6491.
- [13] Yu C H, Huang C H, Tan C S. A review of CO_2 capture by absorption and adsorption [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, 12: 745–769.
- [14] D' Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(35): 6058–6082.
- [15] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学 [M]. 李国希. 北京: 化学工业出版社, 2005. Kondo spern, Ishikawa Dayu, Abe Kaoru. *Adsorption Science* [M]. Li G X. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] 杨维本, 李爱民, 蔡建国, 等. 不同孔分布的丙烯酸酯吸附树脂对表面活性剂的吸附 [J]. *中国科学 B 辑化学*, 2006, 36(3): 249–255. YANG Wei-ben, LI Ai-min, CAI Jian-guo, et al. Adsorption of Surface Active Agents with Acrylic Resin of Different Pore Distributions *Science B chemistry of China* 2006, 36(3): 249–255.

(姜雪梅 编辑)

correcting the thermal efficiency of boiler mixedly burning pulverized coal and BFG is different from the traditional way. Based on GB10184 - 1988 《Performance test code of utility boiler》 a calculation and correction model for the thermal efficiency of mixedly-burned boiler was put forward. It takes into account the properties of fuel and the setting characteristics of the boiler tail heating surface. The results can provide reference for the thermal efficiency test and calculation of such boiler. **Key words:** blast furnace gas(BFG) , pulverized coal , mixedly-burned boiler , thermal efficiency , correction calculation , GB10184 - 1988

几种固体吸附剂对 CO₂ 静态吸附性能的研究 = **The Static Adsorption Performance of Different Solid Adsorbents for Carbon Dioxide** [刊 汉] SUN Hang , ZHANG Li-qi , LI Xiao-shang , ZHENG Chu-guang (State Key Laboratory of coal combustion , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan , China , Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2016 , 31(2) . - 233 - 238

The adsorption performance of four solid adsorbents(13X , Silica , MCM - 41 , and SBA - 15) was studied by using volumetric technique , and the influences of structure property , temperature , pressure on the adsorption capacity were analyzed. Meanwhile , the performances of different adsorbents through several regenerative cycles were investigated. The results show that the CO₂ adsorption of all these four adsorbents is physical adsorption , and the order of the adsorption capacity is: 13X > Silica > MCM - 41 > SBA - 15. The adsorption capacity is determined by the pore size of the adsorbent , and has negligible dependence on the specific surface area and the pore volume. Compared to the adsorption heat , the adsorption coefficient b plays a decisive role in the adsorption capacity; when b increases , the adsorption capacity also increases. Among the four adsorbents tested , 13X has a relatively small pore size , strong adsorption capacity and decent performance through regenerative cycles , so it is a suitable adsorbent for CO₂ adsorption. **Key words:** solid adsorbent , CO₂ static adsorption , adsorption isotherm , heat of adsorption

电厂多元优化动力配煤燃烧特性研究 = **Combustion Properties of Blended Coal for Power Plant using Multivariate Optimization** [刊 汉] CHENG Jun , WANG Xin , SI Ting-ting , ZHOU Jun-hu (Zhejiang University State Key Laboratory of Clean Energy Utilization , Hangzhou Zhejiang , China , Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2016 , 31(2) . - 239 - 244

ABSTRACT: Nonlinear programming to realize the multivariate optimization technology for power coal blending was