

Investigation of High Selectivity Adsorbent for Carbon Capture

Yongdong Wei¹, Yan Liu¹, Xiaozhong Chu², Ming Li^{1*}

¹School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

²Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an Jiangsu

Email: *limingtg@tongji.edu.cn

Received: Apr. 24th, 2019; accepted: May 7th, 2019; published: May 14th, 2019

Abstract

Carbon capture has always been widely concerned in regard to environmental protection and industrial manufacturing. The carbon capture materials with high CO₂ selectivity and adsorbing capacity become one of the urgent problems to be solved at present. On the basis of the steric effect, the ion exchange method was adopted to modify the zeolite 4A with K⁺ to achieve high selectivity adsorbents. The adsorption equilibrium data and the adsorption kinetic data of CO₂/N₂ were measured using the static adsorbing tests. The experimental and analytical results demonstrate that the exchange rate has important influence on the adsorption properties. The capacity of N₂ on various zeolites would decrease greatly with higher exchange rate. The adsorbent with 14.7% exchange rate has good performance for adsorption selectivity and kinetics, with the selectivity about 600. It may be fundamental for applications of carbon capture by adsorption.

Keywords

Carbon Capture, Zeolite, Adsorption, Selectivity

高选择性CO₂吸附剂的制备及评测

魏永栋¹, 刘 龔¹, 储效中², 李 明^{1*}

¹上海同济大学, 化学科学与工程学院, 上海

²江苏省淮阴师范学院, 化学化工学院, 江苏 淮安

Email: *limingtg@tongji.edu.cn

收稿日期: 2019年4月24日; 录用日期: 2019年5月7日; 发布日期: 2019年5月14日

*通讯作者。

摘要

碳捕集是工业生产和环境保护领域中至关重要的课题，高选择性CO₂吸附剂是目前该领域的热点研究方向之一。本文基于位阻效应机理，使用离子交换法对4A沸石分子筛进行改性，制备了不同K⁺交换率沸石分子筛样品，并针对CO₂-N₂体系进行吸附平衡和吸附动力学测试。研究表明，K⁺交换率对吸附性能有重要的影响，K⁺的增加会显著降低N₂的吸附量并使分子筛具有了择形吸附的功能，其中14.7%交换率的改性分子筛具有600左右的高选择性以及较快的吸附速率，具备了很好的应用前景。

关键词

碳捕集，沸石分子筛，吸附，选择性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

CO₂作为含量最大的温室气体，其产生“温室效应”越来越被人们所关注。目前相当一部分排放源(工业废气、汽车尾气、动植物呼吸等)所排放的CO₂浓度较低，然而小部分基于化石燃料的工业源排放浓度却非常高[1]。近期统计数据表明，91%的人类活动CO₂排放来自化石燃料燃烧和水泥制造行业，约合334亿吨。由2013年国际能源机构IEA更新的CO₂排放量数据显示，中国以29%的全球碳排放份额“领跑”2012年世界CO₂排放量，份额呈逐年增长态势。由此可见，中国在碳减排方面面临前所未有的国际压力。另一方面，虽然CO₂是引起温室效应的主要气体之一，但同时也是一种潜在的碳资源，作为化工原料、致冷剂、油田增产剂、惰性介质、溶剂和压力源等在国民经济各部门有着广泛的用途[2]。因此，开发经济高效的CO₂捕集技术并进行分离回收利用，对于实现经济可持续发展和营造良好的全球环境具有重要意义。

目前处于应用和研发阶段的CO₂捕集方法主要有吸收分离法、膜分离法、低温蒸馏法和吸附分离法等[3] [4] [5] [6]。相对于其它方法而言，吸附分离用于碳捕集有诸多优点：1) 吸附剂较大的比表面积能脱除低浓度碳，还能脱除微量的杂质；2) 种类众多的吸附剂或经改性的吸附剂有很高的CO₂选择吸附性能；3) 吸附剂可通过脱附再生从而重复使用、使用周期长，且固体吸附剂不存在溶剂损失、溶剂回收和腐蚀问题；4) 对于大批处理的装置还有投资小、能耗低、工艺条件容易调节、操作灵活方便等优点。由于工业排放气中CO₂含量较低，所以综合各碳捕集方法的适用条件，用吸收分离法、膜分离法和低温蒸馏法对工业排放气进行碳捕集都是不太经济的。在这种情况下，吸附分离法突显出其竞争力；而且随着对吸附剂研究的深入，吸附分离法将能更好地适用于类似烟道气类的低CO₂浓度、中低压、较宽温度范围的工业气体碳捕集。

吸附分离法进行CO₂捕集的核心是高效低成本的吸附剂材料，目前国内外研究人员已开展了广泛的研究工作，其中包括传统的炭材料、沸石分子筛等，以及新型的金属有机框架材料(MOF)、咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)等[7] [8] [9]。研究表明，上述材料的吸附量可以达到4~20 wt%，选择性在5~50之间。但是工业排放气源普遍是低压、低浓度的情况，其中大部分是N₂为主要成分的其他组分，这就使得吸附

剂对 CO₂ 的吸附量显著下降。因此, 开发更高选择性的吸附剂是目前研究的重点。

本文针对 CO₂ 和 N₂ 的分子动力学直径差异(CO₂ 为 0.330 nm、N₂ 为 0.364 nm), 以位阻效应为分离机理, 通过不同程度的 K⁺离子交换对 4A 沸石分子筛进行改性, 从而调整吸附剂的孔道结构, 获得高选择性的 Na/K A 型 CO₂ 吸附材料。

2. 实验

2.1. 吸附剂制备

取一定量的 4A 沸石分子筛放入浓度为 0.250~3.251 mol/L 的 KCl 溶液, 在 298.15 ± 1 K 恒温条件下, 以搅拌速率 800 r/min 进行磁力搅拌, 搅拌时间为 0.5 h, 使其形成悬浮液, 具体条件见表 1, 其中样品 1 到样品 5 的交换率逐渐增加; 进而使用 TDL-80-2B 式离心机对其进行离心分离, 离心时间设定 2 min, 转速为 3500 r/min; 得到的清液过滤后使用 ICP-MS 检测其离子浓度, 确定交换率; 得到的分子筛沉淀使用蒸馏水进行充分润洗后, 放入马弗炉进行焙烧, 温度为 773.15 K, 焙烧时间 8 h, 然后取出立即放入干燥器中冷却至常温待用。

Table 1. Modified Na/KA zeolite with different preparation conditions

表 1. 不同条件下制备 Na/KA 型改性沸石分子筛

| 样品号 | KCl 用量(g) | KCl 浓度(mol/L) | 搅拌时间(h) |
|-----|-----------|---------------|---------|
| 1 | 1.86 | 0.250 | 0.5 |
| 2 | 2.14 | 0.287 | 0.5 |
| 3 | 2.42 | 0.325 | 0.5 |
| 4 | 3.72 | 0.500 | 0.5 |
| 5 | 24.21 | 3.251 | 0.5 |

2.2. 吸附平衡及动力学测试

采用基于容积法的全自动吸附仪器 PCTPro2000 E&E, 测试 CO₂、N₂ 纯气体在上述吸附剂样品的吸附平衡和吸附动力学数据。其中, 平衡吸附量数据测试压力在 0~1 MPa 之间, 温度为 293.15 ± 0.1 K; 动力学测试的平衡压力控制在 0.02~0.07 MPa 内, 温度为 293.15 ± 0.1 K。

3. 结果与分析

3.1. 吸附平衡

图 1 和图 2 分别给出了 293.15 条件下, CO₂、N₂ 纯气体在 5 组不同交换条件下制备的改性沸石分子筛样品上的吸附平衡数据。可以看出, 所得到的吸附等温线均属于典型的 I 型等温线。随着交换率的增加, 纯 CO₂ 和 N₂ 气体的吸附量呈下降趋势, 其中样品 3、样品 4 和样品 5 对 N₂ 的吸附量显著降低, 说明此时吸附剂的孔径调节已具备了择形吸附的功能。

本文采用 Langmuir-Freundlich (L-F)模型对其进行拟合

$$\frac{n}{n^0} = \frac{(bp)^q}{1+(bp)^q} \quad (1)$$

其中 n 为给定压力 p 下的平衡吸附量, n^0 是对应温度下气体的饱和吸附量, b 、 q 为 L-F 模型参数, b 可以表征吸附剂表面与吸附质分子之间的相互作用, q 可以表征吸附剂表面势场的不均一性, 通常在 0~1 之间。

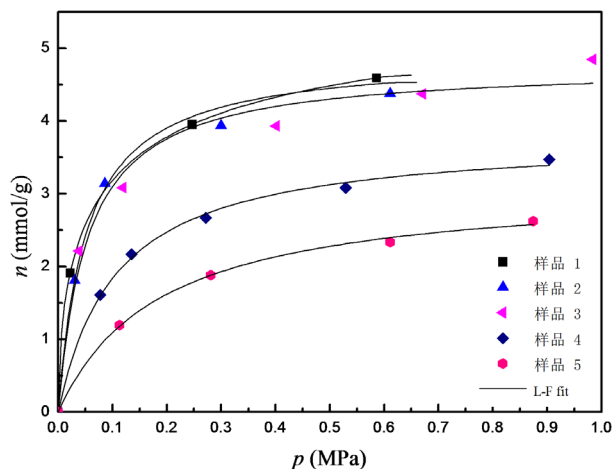


Figure 1. Adsorption isotherms of pure CO₂ on sample 1 to sample 5

图 1. 纯 CO₂ 在吸附剂样品 1 至样品 5 上的吸附等温线

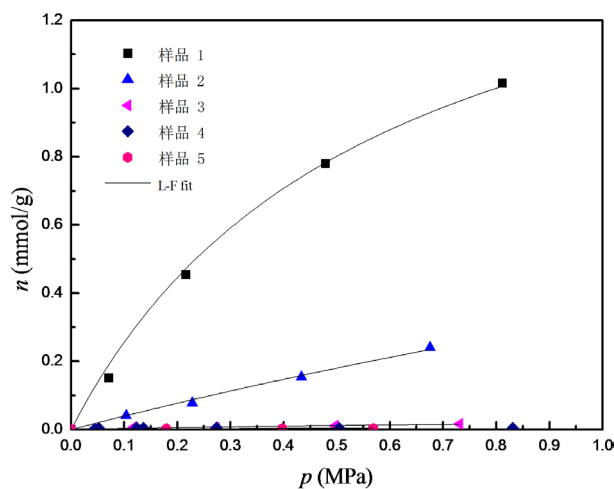


Figure 2. Adsorption isotherms of pure N₂ on sample 1 to sample 5

图 2. 纯 N₂ 在吸附剂样品 1 至样品 5 上的吸附等温线

Table 2. The L-F model fitting of pure CO₂ and N₂ on various zeolites

表 2. L-F 模型拟合纯 CO₂ 和 N₂ 在各样品上的吸附等温线

| 样品号 | K ⁺ 交换率(%) | 吸附质 | n_0 (mmol/g) | b (MPa ⁻¹) | q |
|-----|-----------------------|-----------------|----------------|--------------------------|--------|
| 1 | 10.2 | CO ₂ | 6.1240 | 21.4833 | 0.9975 |
| | | N ₂ | 1.7114 | 1.7601 | 0.9901 |
| 2 | 12.8 | CO ₂ | 4.9046 | 19.4895 | 0.9823 |
| | | N ₂ | 1.6824 | 1.0811 | 0.9844 |
| 3 | 14.7 | CO ₂ | 4.7634 | 18.589 | 0.9902 |
| | | N ₂ | 0.0567 | 0.9572 | 0.9864 |
| 4 | 22.5 | CO ₂ | 3.7881 | 17.422 | 0.9810 |
| | | N ₂ | 0.0432 | 0.8154 | 0.9803 |
| 5 | 29.3 | CO ₂ | 3.1260 | 15.370 | 0.9858 |
| | | N ₂ | 0.0391 | 0.7651 | 0.9837 |

表 2 给出了 L-F 模型的拟合结果。可以看出,各吸附剂饱和和吸附量 n^0 和参数 b 均随 K^+ 交换率的逐渐增大而减小,特别是当交换率超过 14.7% 时, N_2 的饱和和吸附量呈显著下降趋势。这是因为对 4A 分子筛进行 K^+ 交换时, K^+ 离子直径大于 Na^+ , 故随着样品中 Na^+ 逐步被交换, 分子筛孔口尺寸逐渐缩小, 从而表现出对 CO_2 和 N_2 分子的择形筛分性质。当 4A 分子筛中 K^+ 含量大于 40% 时, 其有效孔径将由最初的 0.4 nm 左右下降到接近于 0.3 nm, 即为 3A 型分子筛[10]。而模型参数 q 基本上都接近于 1, 表明各吸附剂均不存在较宽的孔径分布[11]。利用上述数据, 考察了不同样品的吸附选择性, 并加入商品 4A 和 3A 分子筛(Linde 公司, 其中 K^+ 交换率 4A 和 3A 分别为 0% 和 85%) 的数据进行对比, 见图 3。可以看出, 由于 4A 孔径较大, 会同时吸附 CO_2 和 N_2 , 其吸附选择性 ϕ ($\phi = (x_1 \cdot y_2)/(x_2 \cdot y_1)$, x_i 和 y_i 分别为组分 i 在吸附相和气相的摩尔分率) 最低, 在 15 以下; K^+ 交换率为 10.2% 和 12.8% 的分子筛吸附选择性有一定增加, 但低于 100; K^+ 交换率为 14.7% 的分子筛选择性最佳, 0.1 MPa 和 0.5 MPa 平衡压力时分别为 627 和 567; 随着 K^+ 交换率继续上升, N_2 已近似不吸附, 但 CO_2 吸附量也随孔径变小而减少, 使得选择性呈下降趋势。

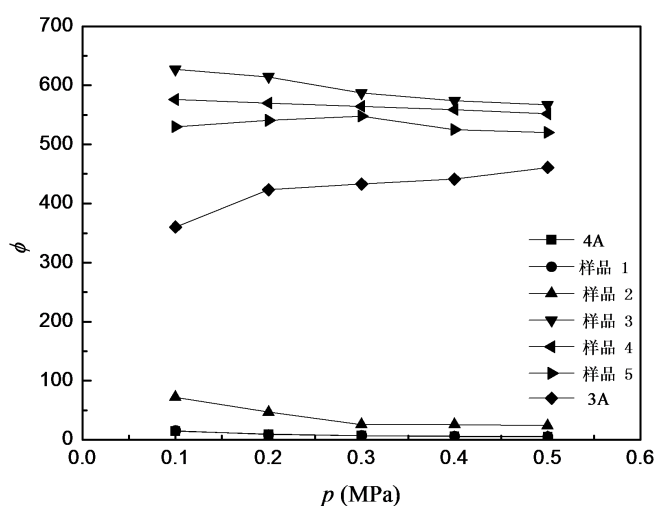


Figure 3. The CO_2/N_2 selectivity on various zeolites at 293.15 K

图 3. 293.15 K 下不同沸石上 CO_2/N_2 吸附选择性

3.2. 吸附动力学

吸附分离过程中吸附速率也是一个重要的吸附剂性能指标。本文测定了纯组分 CO_2 在室温 293.15 K、进气压力在 0.1 MPa 条件下的不同 K^+ 交换率 A 型沸石分子筛的动力学实验数据, 如图 4 所示。

由图 4 可以看出, CO_2 在不同吸附剂上的吸附速率存在显著差异, 达到平衡的时间则在 10 min 到 120 min 不等。当 K^+ 交换率 $\leq 14.7\%$ 时, CO_2 的吸附速率较快, 其瞬时吸附量在短时间内显著增长, 10 min 后已基本接近于平衡吸附量; 而当 K^+ 交换率 $> 14.7\%$ 时, 例如样品 5 的 K^+ 交换率为 29.3%, 此时 100 min 内仍未达到吸附平衡。因此当吸附剂孔径过小时, 虽然吸附剂对 CO_2-N_2 体系具有位阻效应且 N_2 的吸附量很低, 但 CO_2 的吸附速率也受到较大影响。

本文采用 Fick 扩散理论模型分析上述吸附速率数据[12]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

其中 r 为吸附剂的颗粒半径, D_c 为颗粒上的气体扩散系数, $q(r, t)$ 为吸附相的浓度。通过最小二乘拟合得到了不同样品上的扩散系数数据, 见表 3。

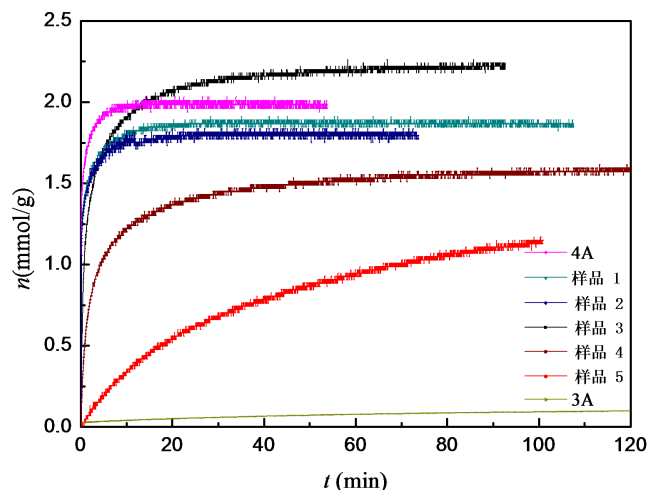


Figure 4. The kinetic adsorption of CO₂ on various zeolites
图 4. CO₂ 在不同沸石分子筛上的吸附动力学

Table 3. Kinetic adsorption data simulation of CO₂ by the Fick Law
表 3. Fick 模型拟合 CO₂ 在改性沸石上的吸附动力学

| 样品号 | D_c (mm ² /s) |
|-----|----------------------------|
| 1 | 0.02219 |
| 2 | 0.01958 |
| 3 | 0.01396 |
| 4 | 0.00205 |
| 5 | 0.00046 |

由 Fick 模型的定义, 扩散系数 D_c 代表了气体分子在吸附剂孔道内的扩散程度, 其与吸附剂微观结构和温度有关。 D_c 的数值越大, 表明扩散速率越快, 传质阻力越小。从表 3 中可以看出, 在相同温度下, 随着 K^+ 交换率的上升, D_c 的数值逐渐减小, 特别是当 K^+ 交换率 > 14.7% 时, 其数值下降幅度较大, 从而会对分离的效果产生不利影响。

4. 结论

本文通过离子交换法对 4A 沸石分子筛进行改性, 制备一系列高选择性的 CO₂ 吸附剂。吸附平衡和吸附动力学的实验研究和理论分析表明, 利用 K^+ 离子交换 Na^+ 离子, 缩小分子筛的孔径, 可使 4A 分子筛具有对 CO₂ 和 N₂ 分子择形筛分的作用, 其中交换率为 14.7% 的改性分子筛综合性能最好, 吸附选择性可以达到 600 左右并具备较好的动力学性能。

基金项目

本工作由江苏省低维材料化学重点建设实验室开放研究基金(JSKC17006)资助。

参考文献

- [1] Rubin, E.S., Mantripragada, H., Marks, A., *et al.* (2012) The Outlook for Improved Carbon Capture Technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, 630-671. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2012.03.003>
- [2] Marcello, D.F. (2013) CO₂: A Valuable Source of Carbon. Springer Verlag, Berlin, 15-20.
- [3] Amitesh, M. (2009) Theoretical Screening of Ionic Liquid Solvents for Carbon Capture. *ChemSusChem*, **2**, 628-631.

<https://doi.org/10.1002/cssc.200900086>

- [4] Service, R.F. (2004) Choosing a CO₂ Separation Technology. *Science*, **305**, 963-964. <https://doi.org/10.1126/science.305.5686.963>
- [5] Merkel, T.C., Lin, H.Q., Wei, X.T., *et al.* (2010) Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes. *Journal of Membrane Science*, **369**, 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>
- [6] Merel, J., Clause, M. and Meunier, F. (2008) Experimental Investigation on CO₂ Postcombustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **47**, 209-215. <https://doi.org/10.1021/ie071012x>
- [7] Na, B.K., Koo, K.K., Eum, H.M., *et al.* (2001) CO₂ Recovery from Flue Gas by PSA Process Using Activated Carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**, 220-227. <https://doi.org/10.1007/BF02698463>
- [8] Casas, N., Schell, J., Blom R., *et al.* (2013) MOF and UiO-67/MCM-41 Adsorbents for Pre-Combustion CO₂ Capture by PSA: Breakthrough Experiments and Process Design. *Separation and Purification Technology*, **112**, 34-48. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.042>
- [9] Phan, A., Doonan, C.J., Uriberomo, F.J., *et al.* (2010) Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, **43**, 58-67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>
- [10] Davis, M.E. and Lobo, R.F. (1992) Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chemistry of Materials*, **4**, 756-768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>
- [11] Jaroniec, M. and Mady, R. (1988) Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier Science Ltd., New York, 75-81.
- [12] Cussler, E.L. (2009) Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge, New York, 16-20. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805134>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org