

文章编号: 0253-2409(2015)12-1489-09

新型多级微/介孔固态胺吸附剂的制备及其 CO₂ 吸附性能研究

孔童童, 王霞, 郭庆杰*

(青岛科技大学化工学院 清洁化工过程山东省高校重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 将 HZSM-5 与 MCM-41 按不同质量比混合得到复合分子筛载体, 以四乙烯五胺 (TEPA) 为改性剂, 采用浸渍法将其负载到复合分子筛上, 制备了一系列新型的具有多级微/介孔结构的固态胺吸附剂。采用 N₂ 吸脱附、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重分析 (TGA) 等手段对吸附剂进行表征。在固定床反应器中考察了 HZSM-5 和 MCM-41 的质量比、TEPA 负载量、吸附温度、进气流量和 CO₂ 分压等因素对 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明, 当 HZSM-5 与 MCM-41 的质量比为 1:1、TEPA 负载量为 30%、吸附温度为 55 °C、进气流量为 30 mL/min 时, 平衡吸附量高达 3.57 mmol/g, 且经 10 次吸脱附循环后, 吸附量仅下降 8.1%。HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的吸附过程包括快速的穿透吸附和相对缓慢的逐渐平衡阶段, 且穿透吸附量接近于平衡吸附量的 80%。HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的吸附过程符合 Avrami 动力学模型, 表明 CO₂ 吸附是物理吸附和化学吸附的结果。

关键词: 微/介孔复合分子筛; 四乙烯五胺; CO₂ 吸附; 再生性能; 吸附动力学

中图分类号: TQ028.1 **文献标识码:** A

Preparation and CO₂ adsorption performance of a novel hierarchical micro/mesoporous solid amine sorbent

KONG Tong-tong, WANG Xia, GUO Qing-jie*

(Key Laboratory of Clean Chemical Processing of Shandong Province, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The mixed supports were obtained at different weight ratios of HZSM-5 to MCM-41 by physical mixing processes. Tetraethylenepentamine (TEPA) modified mixed supports sorbents were prepared by the impregnation method. The sorbents were characterized by nitrogen adsorption/desorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The effects of mixing ratios of HZSM-5 to MCM-41, TEPA loadings, adsorption temperatures, influent velocities, and CO₂ partial pressures on CO₂ adsorption capacity were investigated in a fixed bed reactor. It showed that the maximum CO₂ adsorption capacity was 3.57 mmol/g of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA at the adsorption temperature of 55 °C and influent velocity of 30 mL/min. After ten-cycles, the CO₂ adsorption capacity decreased by 8.1%. CO₂ adsorption was determined by a two-stage process, a fast breakthrough adsorption and a gradual approaching equilibrium stage. Moreover, the breakthrough adsorption capacity accounted for approximately 80% of the equilibrium adsorption capacity. The Avrami model could fit well with the experimental data of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA. It illustrated that the adsorption mechanism was dominated by both chemical and physical adsorption.

Key words: micro/mesoporous composites; tetraethylenepentamine; CO₂ adsorption; regenerability; adsorption kinetics

近年来,大气中人为 CO₂ 排放量迅速增长,特别是化石燃料燃烧造成的 CO₂ 排放引起了广泛关注。根据联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 预测,截止到 2050 年大气中 CO₂ 浓度将达到 550×10⁻⁶。在化石能源中,煤炭约占全球能源的 40%,而中国 70% 以上的电力是由燃煤电厂生产^[1,2]。因此,对燃煤电厂烟道气中 CO₂ 的捕集和分离迫在眉睫。

目前,工业上大规模应用的 CO₂ 分离技术是醇胺溶液吸收法,常用的吸收剂有乙醇胺 (MEA) 和二乙醇胺 (DEA) 等^[3]。醇胺溶液与 CO₂ 发生化学反应生成氨基甲酸盐^[4],氨基甲酸盐又可解吸再生,但此方法存在溶剂易挥发、再生能耗大、设备易腐蚀等缺点^[5]。为克服醇胺溶液吸收法的不足,固态胺吸附剂^[6]应运而生。固态胺吸附剂是由多孔载体和氨基活性组分组成,其制备方法主要有两种,一是

Received: 2015-07-07; Revised: 2015-09-15.

* Corresponding author. Tel: 0532-84022757, Fax: 0532-84022757, E-mail: qj_guo@yahoo.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21276129) and Qingdao Application Foundation Research Project (14-2-4-5-jch).

国家自然科学基金(21276129)和青岛市应用基础研究计划项目(14-2-4-5-jch)资助

嫁接法,有机硅烷,如3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),与载体表面的硅羟基发生化学反应而被嫁接到载体孔道内表面,此方法制得的吸附剂氨基分散性好、胺效率高、热稳定性好,但引入的氨基数量有限;二是浸渍法,将胺溶液如四乙烯五胺(TEPA)、乙醇胺(MEA)浸渍于多孔载体,活性组分与载体通过共价键结合,此方法操作简便,且制备的吸附剂吸附量大、再生能耗低、吸脱附速率快,使用浸渍法制备固态胺吸附剂引起了广泛关注^[7~9]。

选作载体的多孔材料主要有硅胶^[10]、粉煤灰^[11]、介孔分子筛(如MCM-41^[12]、SBA-15^[13]、KIT-6^[14])、微孔分子筛^[15]等。微孔分子筛比表面积大、微孔发达,适于进行物理吸附;介孔分子筛具有发达的孔隙结构,且孔道内含有大量硅羟基^[16],可通过对其改性来制备高性能的CO₂吸附剂。结合微孔分子筛与介孔分子筛各自优势,合成多级微/介孔复合分子筛具有广阔的应用前景。马燕辉等^[17]自组装合成一系列微/介孔复合分子筛,研究表明,其吸附性能比单独介孔和微孔吸附剂均有显著提高;且CO₂吸附量主要由微孔含量决定,介孔的存在促进了CO₂的扩散。周建海等^[18]建立了AM-5A-MCM-41的全原子模型,采用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对5A-MCM-41的介孔内进行氨基改性。模拟XRD谱图表明,AM-5A-MCM-41具有微/介孔结构,并且其CO₂吸附量较改性前5A-MCM-41的吸附量有明显提高,CO₂优先在引入的氨基附近被吸附。目前,对于实验研究氨基改性复合分子筛用于CO₂捕集的报道较少。

研究以HZSM-5与MCM-41为原料,采用物理混合法得到复合分子筛,选取TEPA为改性剂,用浸渍法制备出具有多级微/介孔结构的固态胺吸附剂。采用N₂吸脱附、FT-IR、TGA等手段对吸附剂进行表征。考察了HZSM-5与MCM-41的质量比、TEPA负载量、吸附温度、进气流量和CO₂分压等因素对CO₂吸附性能的影响,并研究了吸附剂的再生性能。采用动力学模型拟合了CO₂的吸附过程。

1 实验部分

1.1 实验材料

四乙烯五胺(TEPA,纯度90%),天津市巴斯夫化工有限公司;HZSM-5和MCM-41,南开大学催化剂厂;无水乙醇(分析纯),莱阳经济技术开发区精细化工厂;N₂(高纯,99.999%)和15%CO₂/85%N₂(体积分数)混合气,华金工业气体公司。

1.2 吸附剂的制备

将HZSM-5与MCM-41置于100℃的恒温干燥箱中干燥12h,除去物理吸附的H₂O和CO₂;然后将HZSM-5与MCM-41按不同质量比物理混合至均匀得到复合分子筛,命名为xHZSM-5/yMCM-41。其中,x/y为HZSM-5与MCM-41的质量比。

采用浸渍法制备固态胺吸附剂。将一定量的TEPA溶于30mL无水乙醇中,超声15min至TEPA完全溶解;在上述溶液中加入1g复合分子筛,超声3h;将样品置于85℃真空干燥箱中干燥16h,制备的吸附剂命名为xHZSM-5/yMCM-41-zTEPA。其中,z为TEPA在吸附剂中的质量分数。

1.3 吸附剂的表征

TEPA改性前后复合分子筛官能团的变化采用傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR-27型,德国BRUKER公司)测定分析,样品采用KBr压片法制得,4000~500cm⁻¹扫描。

吸附剂的热稳定性在热分析仪(NETZSCH STA 409PC型,德国Netzsch公司)上测定,在30mL/min的N₂氛围下以10℃/min的升温速率从室温升至700℃。

N₂吸脱附实验在比表面积测定仪(ASAP 2020 V4.01型,美国Micromeritics公司)上进行,在77K下测得N₂吸脱附等温线,样品测试前,在353K下抽真空处理12h。比表面积由Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算得出,总孔容根据相对压力为0.996时的N₂吸附量得到,介孔孔径分布采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)脱附数据获得,微孔孔径分布采用Horvath-Kawazoe(HK)法获得。

1.4 CO₂吸脱附实验

CO₂吸脱附实验在如图1所示的固定床反应器(内径10mm,长200mm的不锈钢管)中进行。称取1g吸附剂置于反应器内,在30mL/min的高纯N₂氛围中100℃吹扫1h,除去物理吸附的H₂O和CO₂。将吸附剂冷却至吸附温度,进样气体切换为15%CO₂/85%N₂(体积分数),开始吸附实验。出口CO₂浓度由气相色谱仪(PE Clarus 500,美国)检测,当出口CO₂浓度等于进口CO₂浓度时,CO₂吸附完成。将吸附剂升温至100℃,进样气体切换为N₂,开始脱附实验。当出口检测不到CO₂时,CO₂脱附完成。将温度降至吸附温度,进样气体切换为15%CO₂/85%N₂(体积分数),开始下一次循环实验。CO₂吸附量由公式(1)计算得出:

$$q_t = \frac{Q \times \int_0^t (c_0 - c) dt}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻时吸附剂对 CO₂ 的吸附量, mmol/g; Q 为进气流量, mL/min; m 为吸附剂的质量, g; c_0 、 c 分别为进口 CO₂ 浓度和出口 CO₂ 浓度, mmol/L; t 为吸附时间, min。

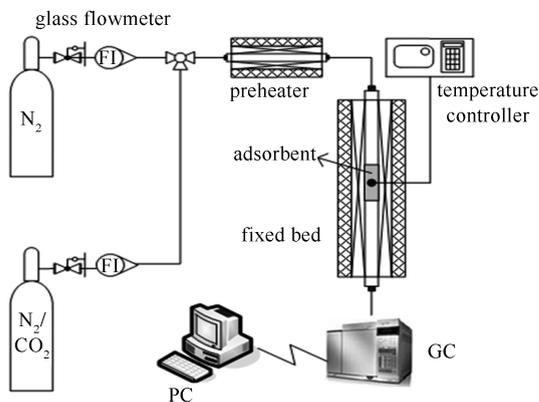


图 1 固定床反应器实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of fixed bed reactor system

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 FT-IR 表征

TEPA 改性前后 HZSM-5/MCM-41 的红外光谱图见图 2。由图 2 可知, HZSM-5/MCM-41 在 1 080 和 791 cm⁻¹ 处出现了 Si-O-Si 键的不对称和对称伸缩振动峰, 在 3 450 cm⁻¹ 处出现了 Si-OH 和物理吸附水的伸缩振动峰, 在 1 655 cm⁻¹ 处出现了物理吸附水的变形振动峰^[19]。负载 20% 和 30% TEPA 后, HZSM-5/MCM-41 的特征峰仍然存在, 表明 TEPA 的加入未改变 HZSM-5/MCM-41 的骨架结构。TEPA 改性后, HZSM-5/MCM-41 在 2 956 和 2 845 cm⁻¹ 处出现了 -CH- 的对称和不对称伸缩

振动峰^[20], 在 1 562、1 478 和 1 228 cm⁻¹ 处出现了 N-H 的不对称、对称伸缩振动峰和 C-N 的伸缩振动峰^[21], 以上结果表明 TEPA 被成功负载到 HZSM-5/MCM-41 上。随着 TEPA 负载量的增加, 特征峰强度增强, 说明更多 TEPA 得到了负载。

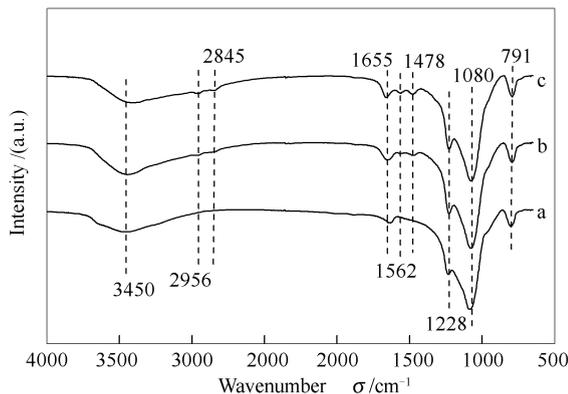


图 2 TEPA 改性前后 HZSM-5/MCM-41 的 FT-IR 谱图
Figure 2 FT-IR spectra of HZSM-5/MCM-41 (a), HZSM-5/MCM-41-20% TEPA (b) and HZSM-5/MCM-41-30% TEPA (c)

2.1.2 热重分析

TEPA 改性前后 HZSM-5/MCM-41 的差热曲线和热失重曲线见图 3。由图 3 (a) 差热曲线可知, HZSM-5/MCM-41 仅在 100 °C 以内有一个明显的吸热峰, 相对应的在图 3 (b) 热失重曲线上的质量损失约为 5%, 主要是由物理吸附的 H₂O 引起的, 表明 HZSM-5/MCM-41 本身具有很强的热稳定性。而 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 在 100 °C 以内出现的吸热峰是由物理吸附的 H₂O、CO₂ 和残余溶剂的挥发造成的; 温度超过 130 °C 出现了一个较强的放热峰, 主要归因于 TEPA 的分解, 同样对应于热失重曲线中出现的两个失重峰, 表明 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 在 130 °C 以内可以稳定存在, 适用于整个吸附-脱附循环过程。

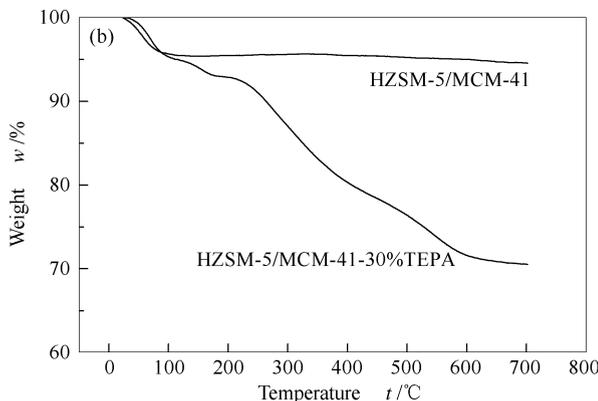
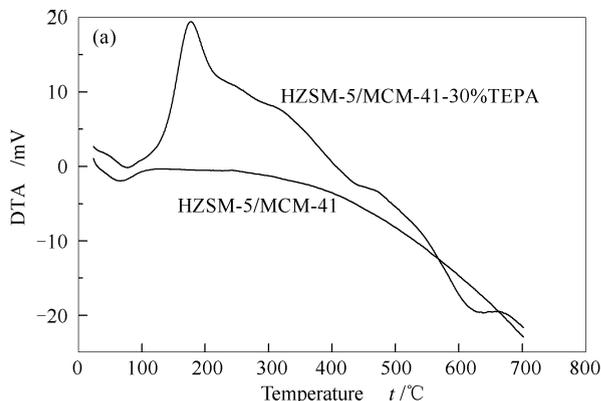


图 3 HZSM-5/MCM-41 和 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的 DTA (a) 和 TGA (b) 曲线

Figure 3 DTA (a) and TGA (b) curves of HZSM-5/MCM-41 and HZSM-5/MCM-41-30% TEPA

2.1.3 N₂ 吸脱附表征

TEPA 改性前后 HZSM-5/MCM-41 的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布曲线见图 4。由图 4(a)可知, HZSM-5/MCM-41 的 N₂ 吸脱附等温线是典型的 IV 型等温线, 在相对压力 p/p_0 小于 0.01 时, N₂ 吸附量垂直上升, 孔道快速填充, 具有微孔吸附的特性; 在相对压力 p/p_0 小于 0.4 时出现了可逆的孔填充过程, 吸附量明显上升, 相对压力 p/p_0 为 0.4 ~ 1.0 处出现了 H4 型滞后回环, 具有介孔吸附的特性。以上结果表明 HZSM-5/MCM-41 具有微/介孔结构。随着 TEPA 负载量的增加, 滞后环变小, 表明部分孔道被 TEPA 填充。

由图 4(b)可知, HZSM-5 的孔径集中在 0.6 nm, MCM-41 的孔径集中在 2.9 nm。当 HZSM-5 和 MCM-41 按 1:1 的质量比混合后, 孔径集中在 0.7、0.8、1.0 和 3.0 nm。当 TEPA 负载量为 20%

时, 集中在 0.7 nm 的峰消失了, 集中在 0.8、1.0 nm 的峰强度减弱了; 当 TEPA 负载量为 30% 时, 集中在 0.7、0.8 nm 的峰消失了, 集中在 1.0 nm 的峰强度减弱了; 随着 TEPA 负载量的增大, 同时介孔峰强度逐渐减弱。以上结果表明, TEPA 优先填充微孔, 且有部分 TEPA 进入介孔孔道。

由表 1 孔结构参数可知, HZSM-5/MCM-41 的比表面积和总孔容分别为 642 m²/g 和 0.59 cm³/g, 介于 HZSM-5 与 MCM-41 之间, 其中, 微孔孔容为 0.26 cm³/g, 占总孔容的 44%。随着 TEPA 负载量的增加, 比表面积和总孔容显著下降, 表明孔道逐渐被 TEPA 填充, 并且微孔孔容占总孔容的比例减小。当 TEPA 负载量为 30% 时, 吸附剂仍保留一定的孔道, 有利于 CO₂ 分子在孔道内的扩散。TEPA 改性 HZSM-5/2MCM-41 和 TEPA 改性 2HZSM-5/MCM-41 的比表面积和孔容具有相同的变化趋势。

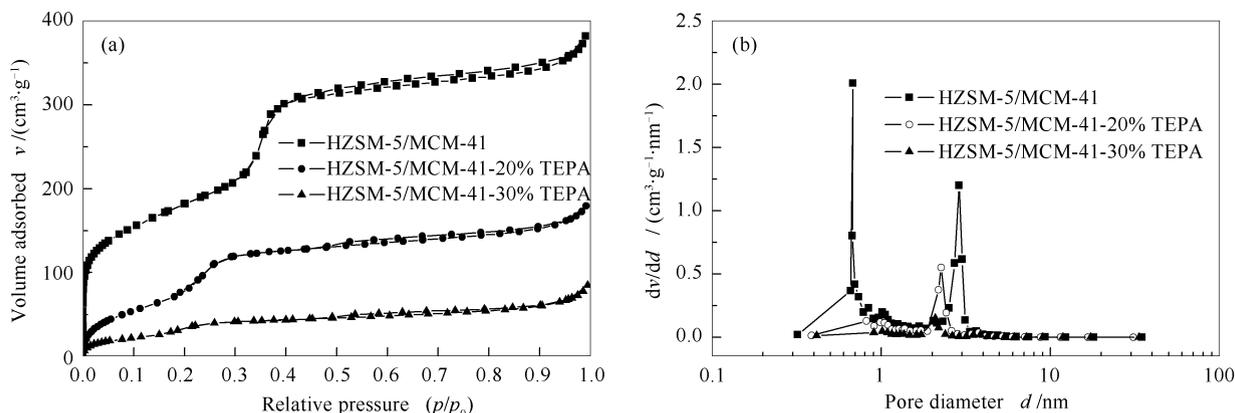


图 4 TEPA 改性前后 HZSM-5/MCM-41 的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布曲线

Figure 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of HZSM-5/MCM-41 before and after TEPA modification

表 1 TEPA 改性前后载体材料的孔结构参数

Table 1 Pore structural parameters of supporting materials before and after TEPA modification

Adsorbent	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Microporous diameter d/nm	Mesoporous diameter d/nm	Total pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Microporous pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HZSM-5	420	0.6	—	0.22	—
MCM-41	997	—	2.9	0.90	—
HZSM-5/MCM-41	642	0.7, 0.8, 1.0	3.0	0.59	0.26
HZSM-5/MCM-41-20% TEPA	266	0.8, 1.0	2.4	0.28	0.10
HZSM-5/MCM-41-30% TEPA	110	1.0	2.2	0.13	0.04
HZSM-5/2MCM-41	691	0.6, 0.8, 1.0	3.0	0.63	0.28
HZSM-5/2MCM-41-20% TEPA	281	0.8, 1.0	2.4	0.26	0.09
HZSM-5/2MCM-41-30% TEPA	79	1.0	2.2	0.10	0.03
2HZSM-5/MCM-41	492	0.5, 0.8, 1.0	3.0	0.43	0.20
2HZSM-5/MCM-41-20% TEPA	96	0.8, 1.0	2.4	0.15	0.05
2HZSM-5/MCM-41-30% TEPA	53	1.0	2.2	0.06	0.01

2.2 吸附剂的 CO₂ 动态吸附性能

2.2.1 HZSM-5 与 MCM-41 的质量比及 TEPA 负载量的影响

当吸附温度为 55 °C、进气流量为 30 mL/min 时,考察了 HZSM-5 与 MCM-41 的质量比、TEPA 负载量对模拟电厂烟道气(15% CO₂/85% N₂, 体积分数)中 CO₂ 吸附性能的影响。图 5 为 HZSM-5/MCM-41 在不同 TEPA 负载量时的 CO₂ 吸附穿透曲线,表 2 为制备的固态胺吸附剂的穿透时间、穿透吸附量及平衡吸附量。由图 5 及表 2 可知,TEPA 改性前,HZSM-5/MCM-41 的穿透时间、穿透吸附量和平衡吸附量分别为 6 min、1.21 mmol/g 和 2.07 mmol/g,具有较强的吸附能力,且该吸附过程是物理吸附。谢菲等^[22]的研究表明,CO₂ 分子的动力学直径约为 0.33 nm,当吸附剂的孔径为 CO₂ 分子直径的 2.0~3.0 倍,即 0.6~1.0 nm 时,最有利于 CO₂ 的吸附。HZSM-5/MCM-41 的孔径集中在 0.7、0.8、1.0 和 3.0 nm,且微孔所占比例较大,对 CO₂ 的吸附起很大作用。

由表 2 可知,TEPA 改性后,制备出的具有微/介孔结构的固态胺吸附剂的吸附性能明显提高。当 HZSM-5 与 MCM-41 的质量比为 1:1,TEPA 负载量为 30% 时,穿透时间、穿透吸附量和平衡吸附量最大,分别为 14 min、2.81 mmol/g 和 3.57 mmol/g,相比 TEPA 单独改性 MCM-41 的最优值分别增加了

40%、40% 和 46%^[21],相比 TEPA 单独改性 HZSM-5 的最优值分别增加了 133%、132% 和 106%。一方面,孔道内引入的氨基活性组分与 CO₂ 发生化学反应,形成氨基甲酸盐;另一方面,吸附剂中存在的微孔促进了物理吸附的发生,并且剩余的孔道为 CO₂ 的扩散提供通道。随着 TEPA 负载量的增加,孔道逐渐被填充,物理吸附减弱,且 CO₂ 在吸附剂孔道内的扩散阻力增加,导致吸附量降低。

由于 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 具有最优吸附性能,选用 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 进一步考察吸附温度等因素对 CO₂ 吸附性能的影响。

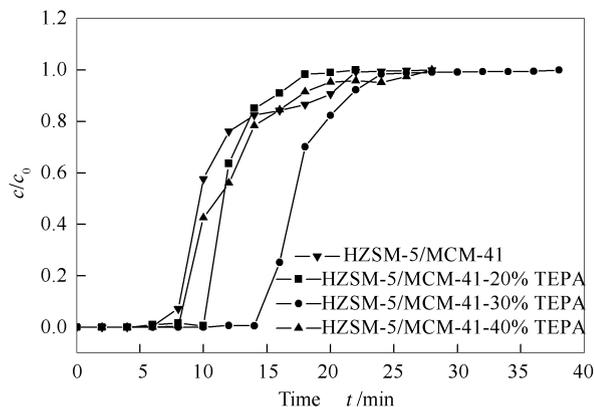


图 5 不同 TEPA 负载量时 HZSM-5/MCM-41 的 CO₂ 吸附穿透曲线
Figure 5 CO₂ adsorption breakthrough curves of HZSM-5/MCM-41 with different TEPA loadings

表 2 x HZSM-5/ y MCM-41- z TEPA 的穿透时间和 CO₂ 吸附量

Table 2 Breakthrough time and CO₂ adsorption capacity of x HZSM-5/ y MCM-41- z TEPA

Adsorbent	Breakthrough time t /min	Breakthrough adsorption capacity m /(mmol·g ⁻¹)	Equilibrium adsorption capacity m /(mmol·g ⁻¹)
HZSM-5	6	1.21	1.73
HZSM-5-10% TEPA	4	0.80	1.38
HZSM-5-20% TEPA	4	0.80	1.21
HZSM-5/MCM-41	6	1.21	2.07
HZSM-5/MCM-41-20% TEPA	10	2.01	2.46
HZSM-5/MCM-41-30% TEPA	14	2.81	3.57
HZSM-5/MCM-41-40% TEPA	8	1.61	2.38
HZSM-5/2MCM-41-20% TEPA	6	1.21	1.84
HZSM-5/2MCM-41-30% TEPA	8	1.61	2.22
HZSM-5/2MCM-41-40% TEPA	10	2.01	2.83
HZSM-5/2MCM-41-50% TEPA	10	2.01	2.64
2HZSM-5/MCM-41-20% TEPA	8	1.61	2.44
2HZSM-5/MCM-41-30% TEPA	10	2.01	2.61
2HZSM-5/MCM-41-40% TEPA	8	1.61	2.08

2.2.2 吸附温度的影响

吸附温度是影响 CO₂ 吸附过程的一个重要因

素。在进气流量为 30 mL/min 时,考察了吸附温度分别为 25、40、55 和 70 °C 时 HZSM-5/MCM-41-

30% TEPA 的 CO_2 吸附性能。图 6 为不同温度下 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的 CO_2 吸附穿透曲线和吸附量变化。由图 6 可知,穿透时间、穿透吸附量和平衡吸附量随吸附温度的升高先增大后减小,变化趋势与陈琳琳等^[23]的研究结果一致。当吸附温度为 55 °C 时, CO_2 吸附性能最佳。随着温度的升高,TEPA 活性增强,在载体上分散得更均匀,并且

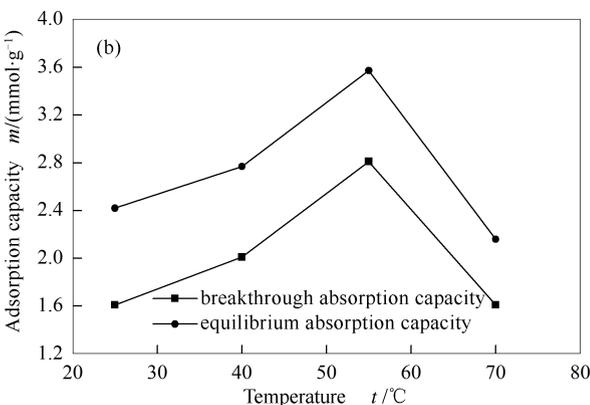
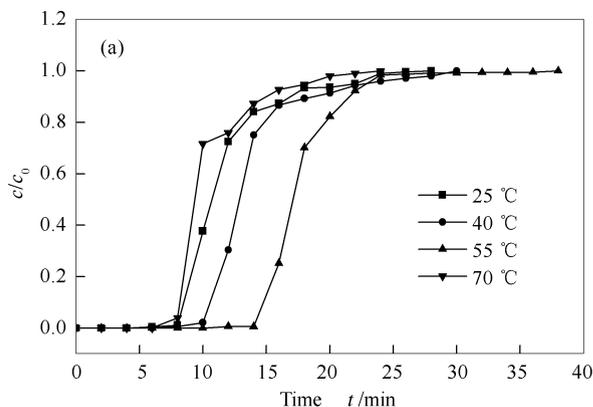


图 6 不同温度时 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的穿透曲线和 CO_2 吸附量

Figure 6 Breakthrough curves (a) and CO_2 adsorption capacity (b) of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA at different temperatures

2.2.3 进气流量的影响

以 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 为研究对象,在吸附温度为 55 °C 时,考察了进气流量对 CO_2 吸附穿透曲线和吸附量变化的影响,具体见图 7。由图 7 可知,随着进气流量从 30 mL/min 增加到 60 mL/min,穿透时间、穿透吸附量和平衡吸附量明显减小。其原因可归纳为,随着进气流量的增加,

CO_2 在床层内的停留时间缩短,即减少了 CO_2 与吸附剂之间的接触时间, CO_2 未能与吸附剂充分接触便穿过床层,从而导致吸附量降低。当进气流量为 30 mL/min 时, CO_2 吸附性能最优,因此,取 30 mL/min 的进气流量用于进一步考察 CO_2 分压对 CO_2 吸附性能的影响。

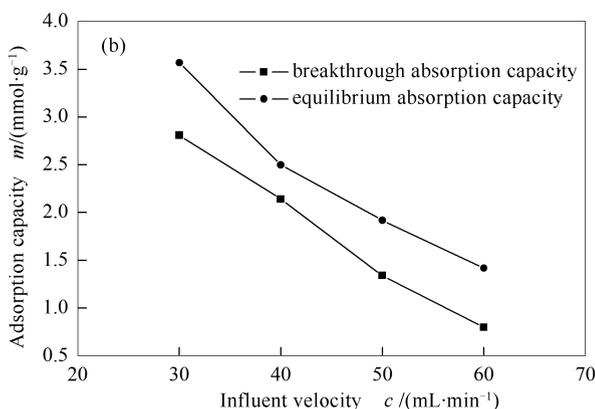
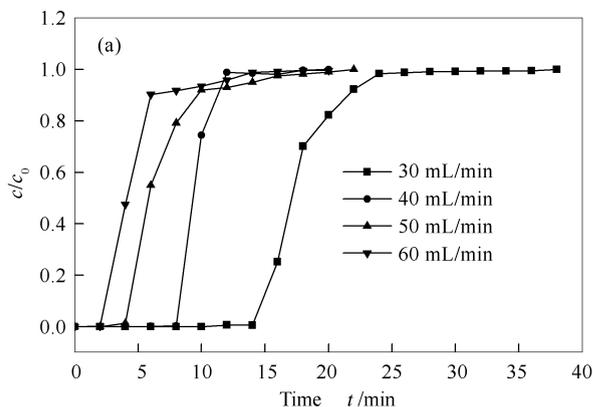


图 7 不同进气流量时 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的穿透曲线和 CO_2 吸附量

Figure 7 Breakthrough curves (a) and CO_2 adsorption capacity (b) of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA at different influent velocities

2.2.4 CO_2 分压的影响

表 3 为不同温度时 CO_2 分压对 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的 CO_2 吸附性能的影响。由表 3 可知,在不同温度时,随着 CO_2 分压从 3 kPa 增加

至 15 kPa,平衡吸附量逐渐增加。随着 CO_2 分压的增加,单位体积的 CO_2 分子数增多,更多 CO_2 可与氨基活性位点接触,从而增加了 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的吸附量。当温度为 55 °C, CO_2 分压为 12 ~ 15 kPa 时,HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的平

衡吸附量均达 3 mmol/g 以上。因此, HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 适用于燃煤电厂烟道气中 CO₂ 的捕集。

表 3 CO₂ 分压对 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 吸附性能的影响

Table 3 Effect of CO₂ partial pressures on the adsorption performance of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA

Adsorption temperature <i>t</i> /°C	CO ₂ partial pressure <i>p</i> /kPa	Breakthrough adsorption capacity <i>m</i> /(mmol·g ⁻¹)	Equilibrium adsorption capacity <i>m</i> /(mmol·g ⁻¹)
25	3	0.48	0.88
	6	1.13	1.12
	9	1.45	1.55
	12	1.61	1.97
	15	1.61	2.38
40	3	0.56	0.97
	6	1.29	1.51
	9	1.69	2.09
	12	1.93	2.54
	15	2.01	2.77
55	3	0.72	1.31
	6	1.61	2.19
	9	2.17	2.76
	12	2.57	3.20
	15	2.81	3.57

2.2.5 再生性能

在实际工业应用中, 吸附剂不仅要有较高的吸附量, 还应具有良好的再生性能。在吸附温度为 55 °C、脱附温度为 100 °C、进气流量为 30 mL/min 时, 考察了 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的 10 次循环再生性能, 具体见图 8。

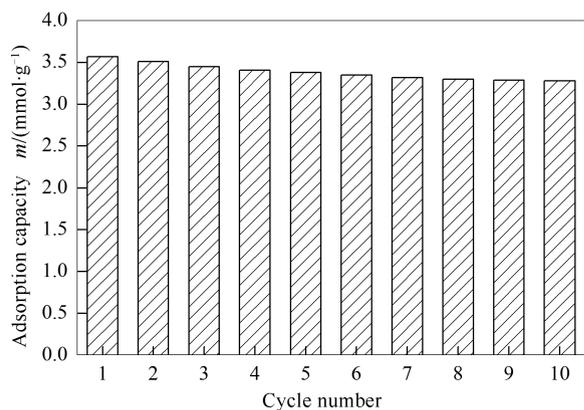


图 8 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的循环吸附量
Figure 8 Cyclic CO₂ adsorption capacity of HZSM-5/MCM-41-30% TEPA

由图 8 可知, 随着循环次数的增加, HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的吸附量下降。经 10 次吸脱附循环后, 吸附量从 3.57 mmol/g 降至 3.28 mmol/g, 下降了 8.1%, 与 TEPA 单独改性 MCM-41 的再生性能^[21]相当。CO₂ 吸附量下降可能是由再生过程中

负载的少量 TEPA 的挥发引起的, 但经 10 次吸脱附循环后, HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的吸附量仍达 3 mmol/g 以上, 可满足实际工业应用。

2.3 吸附动力学

吸附动力学是评估吸附性能的一项重要参数。研究分别采用一级动力学、二级动力学、Avrami 模型对实验数据进行 Origin 非线性拟合, 研究了 HZSM-5/MCM-41 和 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的吸附动力学, 其动力学方程如式 (2) ~ (4) 所示:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_f t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{k_s Q_e^2 t}{1 + Q_e k_s t} \quad (3)$$

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}] \quad (4)$$

式中, k_f 、 k_s 、 k_A 分别为一级动力学、二级动力学、Avrami 模型的吸附速率常数, min^{-1} 、 $\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$ 、 min^{-1} ; Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻时吸附剂对 CO₂ 的吸附量和平衡吸附量, mmol/g ; n_A 为 Avrami 模型的级数。

图 9 为 CO₂ 吸附量的实验数据和动力学模型拟合曲线。表 4 为动力学拟合参数。CO₂ 吸附分为两个阶段: 快速的穿透吸附和相对缓慢的逐渐平衡阶段。两阶段 CO₂ 吸附过程在其他氨基改性吸附剂中同样适用^[6], 其中, HZSM-5/MCM-41-30%

TEPA 的穿透吸附量接近于平衡吸附量的 80%。

由图 9(a) 可知,一级动力学和 Avrami 模型均能很好地拟合 HZSM-5/MCM-41 对 CO₂ 的吸附过程,相关系数 R^2 分别为 0.998 5 和 0.999 1,而二级动力学有一定程度的偏差,表明 HZSM-5/MCM-41 对 CO₂ 的吸附为物理吸附机制。由图 9(b) 可知,一级动力学和二级动力学用于拟合 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的吸附过程偏差较大,而

Avrami 模型能很好地拟合整个 CO₂ 吸附过程,相关系数 R^2 为 0.998 2,表明经 TEPA 改性后, HZSM-5/MCM-41 对 CO₂ 的吸附是物理吸附和化学吸附的结果。在初始阶段, CO₂ 扩散进入吸附剂孔道内,一部分与氨基活性位点反应,一部分发生物理吸附;随着越来越多的 CO₂ 吸附位点被占据, CO₂ 的扩散阻力增强,吸附转向相对缓慢的逐渐平衡阶段。

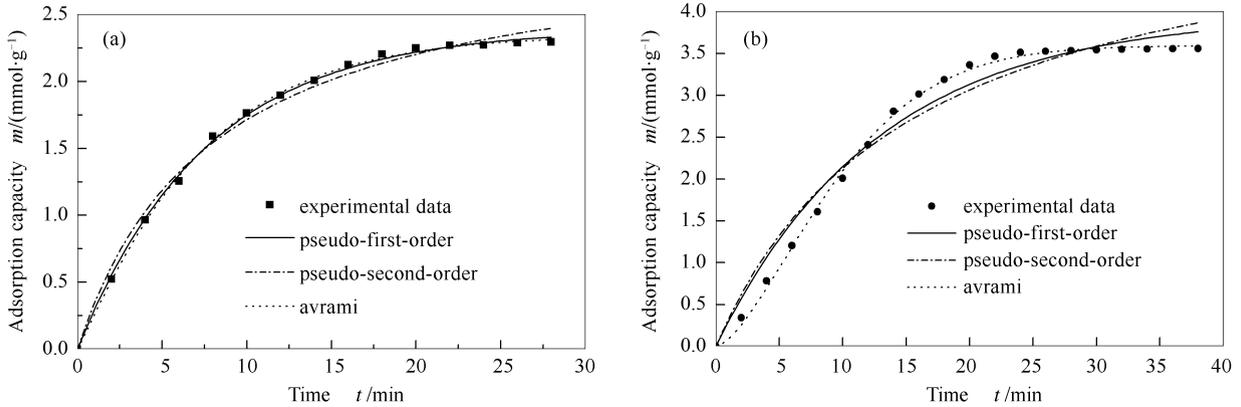


图 9 CO₂ 吸附量实验数据与动力学模型拟合

Figure 9 Experimental CO₂ adsorption capacity and corresponding fitting curves of kinetic models of HZSM-5/MCM-41 (a) and HZSM-5/MCM-41-30% TEPA (b)

表 4 HZSM-5/MCM-41 和 HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的 CO₂ 吸附动力学模型拟合参数

Table 4 Parameters of kinetic models for CO₂ adsorption over HZSM-5/MCM-41 and HZSM-5/MCM-41-30% TEPA

Kinetic model	Parameter	HZSM-5/MCM-41	HZSM-5/MCM-41-30% TEPA
Pseudo-first-order	$Q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	2.39	3.96
	k_t/min^{-1}	0.131 4	0.078 0
	R^2	0.998 5	0.976 4
Pseudo-second-order	$Q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	3.08	5.45
	$k_s/(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.040 7	0.011 8
	R^2	0.991 7	0.962 5
Avrami	$Q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	2.35	3.59
	k_A/min^{-1}	0.135 8	0.091 8
	n_A	1.08	1.54
	R^2	0.999 1	0.998 2

3 结论

采用物理混合法得到 HZSM-5/MCM-41、HZSM-5/2MCM-41 和 2HZSM-5/MCM-41 复合分子筛,用浸渍法将 TEPA 负载到复合分子筛上,制备了一系列具有多级微/介孔结构的 CO₂ 吸附剂。当 HZSM-5 与 MCM-41 的质量比为 1:1、TEPA 负载量为 30%、吸附温度为 55 °C 时,穿透吸附量和平衡吸附量达到最大,分别为 2.81 和 3.57 mmol/g。

当吸附温度为 55 °C、CO₂ 分压为 12 ~ 15 kPa

时, HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的平衡吸附量均达 3 mmol/g 以上,适用于燃煤电厂烟道气中 CO₂ 的捕集。

经 10 次吸脱附循环后, HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 的吸附量仍达 3.28 mmol/g,可满足实际工业应用。

HZSM-5/MCM-41-30% TEPA 对 CO₂ 的吸附过程符合 Avrami 动力学模型,表明 CO₂ 吸附是物理吸附和化学吸附的结果。

参考文献

- [1] ARENILLAS A, SMITH K M, DRAGE T C, SNAPE C E. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials[J]. *Fuel*, 2005, **84** (17): 2204-2210.
- [2] WANG X, GUO Q J, ZHAO J, CHEN L L. Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture[J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2015, **37**: 90-98.
- [3] SAMANTA A, BANDYOPADHYAY S S. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methylpropanol[J]. *Chem Eng Sci*, 2009, **64**(6): 1185-1194.
- [4] YAN X L, ZHANG L, ZHANG Y, QIAO K, YAN Z F, KOMARNENI S. Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2011, **168**(2): 918-924.
- [5] YANG S T, KIM J Y, KIM J, AHN W S. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2[J]. *Fuel*, 2012, **97**: 435-442.
- [6] WANG X, GUO Q J, KONG T T. Tetraethylenepentamine-modified MCM-41/silica gel with hierarchical mesoporous structure for CO₂ capture [J]. *Chem Eng J*, 2015, **273**: 472-480.
- [7] KHATRI R A, CHUANG S C, SONG Y. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO₂ capture [J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(4): 1514-1520.
- [8] 刘之琳, 腾阳, 张锴, 曹晏, 潘伟平. 不同有机胺修饰 MCM-41 的 CO₂ 吸附性能和热稳定性[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(4): 469-476.
(LIU Zhi-lin, TENG Yang, ZHANG Kai, CAO Yan, PAN Wei-ping. CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(4): 469-476.)
- [9] LIU Y M, SHI J J, CHEN J, YE Q, PAN H, SHAO Z H, SHI Y. Dynamic performance of CO₂ adsorption with tetraethylenepentamine-loaded KIT-6[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **134**(1/3): 16-21.
- [10] ZHU T, YANG S, CHOI D K, ROW H K. Adsorption of carbon dioxide using polyethyleneimine modified silica gel[J]. *Chem Eng J*, 2010, **27**(6): 1910-1915.
- [11] SARMAH M, BARUAH B P, KHARE P. A comparison between CO₂ capturing capacities of fly ash based composites of MEA/DMA and DEA/DMA[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **106**: 490-497.
- [12] KAMARUDIN K S N, ALIAS N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **106**: 332-337.
- [13] 李勇, 李磊, 闻霞, 王峰, 赵宁, 肖福魁, 魏伟, 孙予罕. 二次嫁接法制备氨基修饰的硅基二氧化碳吸附剂[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(9): 1122-1128.
(LI Yong, LI Lei, WEN Xia, WANG Feng, ZHAO Ning, XIAO Fu-kui, WEI Wei, SUN Yu-han. Synthesis of amine modified silica for the capture of carbon dioxide by a twice grafting method[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(9): 1122-1128.)
- [14] KISHOR R, GHOSHAL A K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2015, **262**: 882-890.
- [15] CHATTI R, BANSIWAL A K, THOTE J A, KUMAR V, JADHAV P, LOKHANDE S K, BINIWALE R B, LABHSETWAR N K, RAYALU S S. Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **121**(1/3): 84-89.
- [16] JING Y, WEI L, WANG Y D, YU Y X. Molecular simulation of MCM-41: Structural properties and adsorption of CO₂, N₂ and flue gas [J]. *Chem Eng J*, 2013, **220**: 264-275.
- [17] 马燕辉, 赵会玲, 唐圣杰, 胡军, 刘洪来. 微孔/介孔复合分子筛的合成及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. *物理化学学报*, 2011, **27**(3): 689-696.
(MA Yan-hui, ZHAO Hui-ling, TANG Sheng-jie, HU Jun, LIU Hong-lai. Synthesis of micro/mesoporous composites and their application as CO₂ adsorbents[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, **27**(3): 689-696.)
- [18] 周建海, 赵会玲, 胡军, 刘洪来, 胡英. 氨基修饰微孔/介孔复合材料 AM-5A-MCM-41 对 CO₂ 吸附分离的分子模拟[J]. *化工学报*, 2014, **65**(5): 1680-1687.
(ZHOU Jian-hai, ZHAO Hui-ling, HU Jun, LIU Hong-lai, HU Ying. Molecular simulation of CO₂ adsorption on amine modified micro/mesoporous composite of AM-5A-MCM-41[J]. *J Chem Ind Eng*, 2014, **65**(5): 1680-1687.)
- [19] WANG W, YANG X, FANG Y, DING J. Preparation and performance of form-stable polyethylene glycol/silicon dioxide composites as solid-liquid phase change materials[J]. *Appl Energy*, 2009, **86**(2): 170-174.
- [20] WANG J T, CHEN H C, ZHOU H H, LIU X J, QIAO W M, LONG D H, LING L C. Carbon capture using polyethyleneimine-loaded mesoporous carbon[J]. *J Environ Sci*, 2013, **25**(1): 124-132.
- [21] WANG X, CHEN L L, GUO Q J. Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2015, **260**: 573-581.
- [22] 谢菲, 王艳莉, 詹亮, 葛明, 梁晓峰, 乔文明, 凌立成. 沥青基球形活性炭对 CO₂ 的吸脱附行为研究[J]. *无机材料学报*, 2011, **26** (2): 149-154.
(XIE Fei, WANG Yang-li, ZHAN Liang, GE Ming, LIANG Xiao-yi, QIAO Wen-ming, LING Li-cheng. Adsorption/desorption performance of CO₂ on pitch-based spherical activated carbons[J]. *J Inorg Mater*, 2011, **26**(2): 149-154.)
- [23] 陈琳琳, 王霞, 郭庆杰. 四乙烯五胺修饰介孔硅胶吸附 CO₂ 性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43**(1): 108-115.
(CHEN Lin-lin, WANG Xia, GUO Qing-jie. Study on CO₂ adsorption properties of tetraethylenepentamine modified mesoporous silica gel [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(1): 108-115.)