

# DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛用于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离的性能研究

吴彩丽<sup>1</sup>, 刘秀伍<sup>1\*</sup>, 苏伟<sup>2</sup>, 曹吉林<sup>1</sup>, 韩恩山<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津大学高压吸附实验室, 天津 300072)

**摘要:** CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的大量排放是造成温室效应的主要因素, 在全世界范围内对排放的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 进行回收和利用是非常必要的。变压吸附是有效的气体分离技术, 而高选择性吸附剂是变压吸附技术的关键。将 DIPA(二异丙醇胺)负载在介孔分子筛上, 使介孔分子筛的介孔和胺作用结合起来, 合成了高选择性 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离吸附剂。首先以水热法合成 SBA-15 介孔分子筛, 通过表征分析, 其具有高度有序的六方结构, 而 DIPA 改性后的 SBA-15 仍然保持介孔分子筛的有序结构, 且 DIPA 基本都进入孔道内。SBA-15 经 DIPA 改性后, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择分离性能大大提高, 分离因子达 46.75, 吸附的 CH<sub>4</sub> 可完全再生, 吸附的 CO<sub>2</sub> 只能部分再生。负载 DIPA 对 CH<sub>4</sub> 的吸附容量没有明显影响, 但大大提高 CO<sub>2</sub> 的吸附容量。在 6 次稳定性实验后, 对 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的吸附量保持稳定, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离因子在 15.5 左右。随操作温度的升高, DIPA 改性 SBA-15 对 CO<sub>2</sub> 吸附容量增大, 通过单塔吸附再生的性能比较, 45℃时 CO<sub>2</sub> 吸附再生的综合性能最好。

**关键词:** SBA-15 分子筛; 二异丙醇胺改性; 二氧化碳; 甲烷; 吸附分离; 选择性分离; 再生

**中图分类号:** O 647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9219(2010)02-42-07

大气“温室效应”与地球变暖将是 21 世纪人类面临的最大的环境问题。人类在能源系统中产生并直接排放大量 CO<sub>2</sub> 是导致该现象的主要原因, 另外 CH<sub>4</sub> 排放也对温室效应有极大的影响。不论从环境保护还是节约能源的角度来看, 在全世界范围内对排放的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 进行回收和利用是非常必要的。60 多年来, 商业上广泛应用的是胺吸收方法来分离天然气和烟道气中的 CO<sub>2</sub>, 但是该技术存在设备腐蚀大、溶剂再生能耗高以及烟道气中的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、HCl、HF 和 O<sub>2</sub> 对胺降解等缺点<sup>[1-4]</sup>。变压吸附技术是有效的气体分离技术之一, 其具有投资小、能耗低、工艺流程简单、产品纯度高、无二次污染等优点, 在工业中采用变压吸附技术分离和净化 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体受到越来越大的关注。在处理含有 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 混合气的沼气、城市垃圾气、煤层气等场合, 其处理气量不大, 采用变压吸附技术非常具有优势。吸附剂是变压吸附(PSA)分离技术的基础和关键。传统吸附剂比如沸石分子筛、活性炭、碳分子筛等都被用于含有 CO<sub>2</sub> 的混合物的变压吸附分离, 但是它们对 CO<sub>2</sub> 的选择性都不高<sup>[5-8]</sup>。近年来由于介孔分子筛的出

现和新吸附材料的合成, 对 CO<sub>2</sub> 的分离研究又有了很大的研究进展<sup>[9-13]</sup>。如 Bates E D<sup>[14]</sup>合成 CO<sub>2</sub> 捕集离子液体, 在 295K、0.1MPa 下 CO<sub>2</sub> 吸附量达重量的 7.4%, 但是需在 80℃~100℃真空脱附几小时 CO<sub>2</sub> 才能完全脱除。Xu X. C.<sup>[15]</sup>将 PEI(polyethyleneimine)负载在 MCM-41 介孔分子筛上, 在 75℃其 CO<sub>2</sub> 最大吸附量可达 246 mg·g<sup>-1</sup>, 是 MCM-41 的 CO<sub>2</sub> 吸附量的 30 倍, 是纯 PEI 吸附量的 2.3 倍, 且对 N<sub>2</sub> 基本不吸附, 对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 有非常高的选择性, 但是脱附时间较长。Kim S<sup>[16]</sup>将四种不同的胺(APS-aminopropyl、PEI-polyethyleneimine、PyrPS-pyrrolidinepropyl、p-APS-polymerized aminopropyl) 负载在 MCM-48 上, 其在 0.1MPa、298K 下对应最大 CO<sub>2</sub> 吸附量为 0.75、0.35、0.25、0.10 mmol·g<sup>-1</sup>, 4 种胺改性的 MCM-48 在吸附 CO<sub>2</sub> 后在 100℃左右才能脱附。Alex C. C.<sup>[17]</sup>将 APTS(γ-(aminopyropyl)trithoxysilane) 负载于 SBA-15 上, 其吸附量为 400 μmol·g<sup>-1</sup>, 脱附温度也在 83℃~102℃。Feng Z.<sup>[18]</sup>将 EDA(Ethylenediamine) 负载在 SBA-15 上, 在 22℃、0.1MPa 下 CO<sub>2</sub> 吸附量为 86 mg·g<sup>-1</sup>, 但脱附也在 110℃才能发生。因而将这几种胺改性的分子筛用于处理温度较高的气体是非常有前景的, 但是应用于常温变压吸附是比较困难的。

将 CO<sub>2</sub> 吸收剂负载在介孔分子筛上, 使介孔分子筛的介孔和胺作用结合起来, 对 CO<sub>2</sub> 吸附选择效果将会大大提高, 如果其在常温下对 CO<sub>2</sub> 能够快速

收稿日期: 2009-09-29; 基金项目: 河北省自然科学基金(B2008000023), 河北省教育厅自然科学基金(2006332), 天津自然科学基金(07JCYBJC00800); 作者简介: 吴彩丽(1981-), 女, 硕士研究生, 电话 13512856801, 电邮 bai-xue-fen-fei@163.com; \* 联系人: 刘秀伍, 副教授, 电话 022-60204731, 电邮 tjxiuwu@163.com。

吸附和再生, 则会是非常好的高选择性 CO<sub>2</sub> 吸附剂。在介孔分子筛中, MCM-41 介孔分子筛的孔壁比较薄, 热稳定性比较差, 工业化应用前景比较差, 而 SBA-15 介孔分子筛的孔壁厚, 热稳定性高, 工业化的前景非常广阔, 以商用的 CO<sub>2</sub> 吸收剂代替上述研究中采用的高分子有机胺, 成本会大大降低。在前期研究中, 将 TEA 负载在 SBA-15 介孔分子筛上, 大大增强了对 CO<sub>2</sub> 的吸附选择性, 并且在常温下可以完全再生, 为了能够进一步提高改性后介孔分子筛的吸附选择性, 比较了不同胺改性分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附选择性和再生效果, 本实验将二异丙醇胺 (DIPA) 负载在 SBA-15 上, 并考察其对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择分离效果和吸脱附性能, 以决定能否变作作为吸附分离 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的高选择性吸附剂。本实验采用模拟沼气的混合气 (摩尔分数分别为 63.80% 和 36.20% 的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>), 进行 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛的吸脱性能实验。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用气体

He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (纯度 ≥ 99.99%) 由天津市伯克气体有限公司提供。本实验共配制两种混合气: (1) He + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> [n(He)/n(CO<sub>2</sub>)/n(CH<sub>4</sub>) = 79.04/9.74/11.22], 用于分离因子的测定; (2) 混合气 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> [n(CH<sub>4</sub>)/n(CO<sub>2</sub>) = 63.80/36.20], 用于单塔吸附脱附曲线。两种混合气配制 2 周后, 气体完全混合均匀, 通过气相色谱进行定量分析。

### 1.2 吸附剂合成

#### 1.2.1 介孔分子筛 SBA-15 的合成

采用前面研究的实验方法<sup>[19]</sup>, 用非离子表面活性剂 P123 做模板剂, 以正硅酸乙酯 TEOS (分析纯) 为硅源, 在酸性条件下合成出具有二维规整孔道结构的 SBA-15 介孔分子筛。具体的合成步骤如下: 将 4.0g P123 溶解在 150g 0.1M 的 HCl 溶液中, 然后再加入 8.5g 的 TEOS, 混合物在 40℃ 下搅拌 24h, 然后将反应物倒入带有聚四氟内衬的自升压反应釜中, 于 120℃ 下密闭放置 24h。最后将所得产物过滤干燥, 并在 550℃ 焙烧以去除模板剂。

#### 1.2.2 DIPA(二异丙醇胺)改性 SBA-15 介孔分子筛

通过前期 TEA 改性实验研究发现, 当 TEA 负载量恰好等于介孔分子筛的孔容时, 对 CO<sub>2</sub> 的选择性能最佳, 这个结论也与其他相关实验结果<sup>[15]</sup>相符

合, 因此本实验 DIPA 的负载量也正好等于介孔分子筛的孔容, 其实验步骤如下: 首先称取一定质量的介孔分子筛 SBA-15 为载体, 根据介孔分子筛的质量和孔容以及 DIPA 涂渍液的密度计算出所需涂渍液 DIPA 的质量, 把称好的 DIPA 用丙酮稀释搅拌均匀, 然后将称好的 SBA-15 加入混合液中搅拌均匀, 使丙酮缓慢挥发以保证涂渍均匀, 直至载体无丙酮气味, 取出后称量至恒重。最后将涂渍好的吸附剂快速地装入吸附床 (采用抽真空填料方式)。

### 1.3 吸附剂性能评价

实验装置流程图如图 1 所示。床层压力通过调节压力调节器 BPC 控制, 质量流量控制器和压力变送器经数据转换板接入计算机, 通过运行程序控制流量和显示记录数据。出口 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的浓度用质谱检测。分离因子和单塔吸附实验操作压力为 500kPa, 流量为 100ml·min<sup>-1</sup>, 单塔脱附实验操作压力则稍大于常压, 在常压下进行脱附, 流量为 50ml·min<sup>-1</sup>。单塔脱附采用真空脱附时则将真空泵的出口连接到质谱, 来检测 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的浓度。

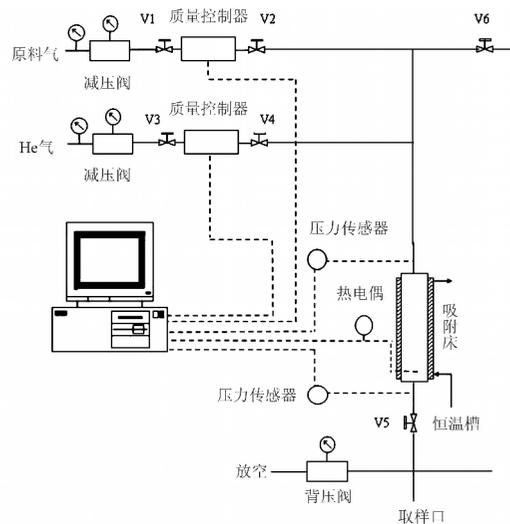


图 1 动态法测分离因子实验装置流程图

Fig.1 Flow chart of dynamic adsorption apparatus

实验条件、各设备特征参数及装填状况见表 1。

表 1 实验条件、各设备特征参数及装填状况

Table 1 Experimental conditions for collecting breakthrough curves

室温	吸附压力	吸附床内径	吸附塔长	装料高度	孔隙比
25℃	500kPa	10mm	250mm	230mm	由体积法测定

混合气体吸附体系分离因子由公式 (1) 进行计算:

$$\alpha_{ij} = \frac{(x/y)_i}{(x/y)_j} \quad (1)$$

式中： $x, y$  分别表示某组分吸附相和气相摩尔分数； $i, j$  分别指组分  $i$  和  $j$ 。

#### 1.4 样品表征

77K  $N_2$  吸附等温线采用体积法在 77K 的温度下测量,比表面积用 BET 方法计算,孔容以吸附等温线在相对压力为 0.99 时的吸附量来计算;孔径分布用 BJH 方法以吸附等温线计算。小角度 X 射线衍射(XRD)仪器为日本理学株式会社生产,型号为 D/MAX 250 0/PV,操作条件为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 200mA,波长  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ , $2\theta$  范围  $0.2^\circ < 2\theta < 4.0^\circ$  步长  $0.002^\circ$ ,步长时间为 1 s。透射电镜仪器为菲利普公司生产,型号为 TECNAI G2F-20 的场致发射电子显微镜。操作条件为:在室温高真空( $<2.7 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ )条件下,操作电压为 200 kV。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 合成 SBA-15 介孔分子筛的性质

合成的 SBA-15 介孔分子筛 77K  $N_2$  吸附-脱附曲线和孔径分布如图 2 所示,由图中可以看出  $N_2$  吸附-脱附曲线具有 IV 型吸附曲线和 H1 型吸附回线的特征,并且有明显的毛细孔凝聚现象存在,这些特点都是二维六方柱状结构所特有的,其 BET 比表面积、孔容分别为  $780\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1.31\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 2 中小图是由吸附-脱附曲线的脱附分支计算得到孔径分布图,可以看出 SBA-15 的孔径分布很窄,孔径集中在 7.7nm 处。

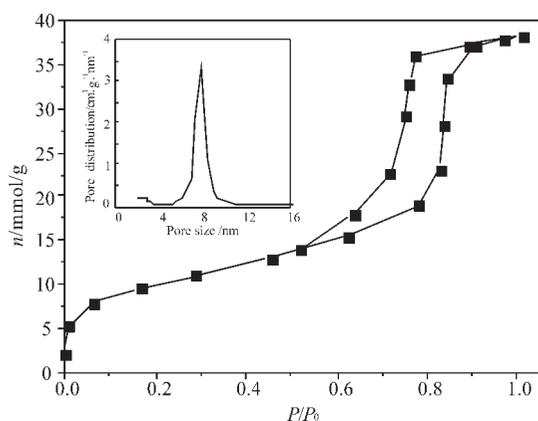


图 2 SBA-15 介孔分子筛 77K 氮气吸附等温线和孔径分布图  
Fig.2 Isotherms of  $N_2$  at 77K and pore size distribution for SBA-15 sample

合成的 SBA-15 介孔分子筛的 X 射线衍射图谱

如图 3 所示,从图中可以看出焙烧的样品有 3 个明显的衍射峰,3 个衍射峰分别代表了二维六方结构中的(100)、(110) 和(200)三个晶面,其中 110 晶面间距值( $d_{110}=5.96$ )是 100 晶面间距( $d_{100}=10.2$ )的  $1/(3^{0.5})$ ,200 晶面间距值( $d_{200}=5.12$ )是 100 晶面间距( $d_{100}$ )的  $1/2$ ,符合二维六方结构(P6mm)晶体特征,说明该样品具有介孔硅基分子筛(SBA-15)所特有的有序二维六方结构,其结果也可直接由图 4(SBA-15 样品的 TEM 透射电镜图)直接得到验证。另外由晶面间距  $d_{100}$  计算晶胞参数  $a_0=11.7$ ,孔壁厚度由晶胞参数减去介孔孔径而得到,计算得出孔壁厚度为 4.0nm,比 MCM-41 的孔壁厚度(2nm 左右)大,所以 SBA-15 介孔分子筛具有比 MCM-41 更好的热、水热以及机械稳定性。

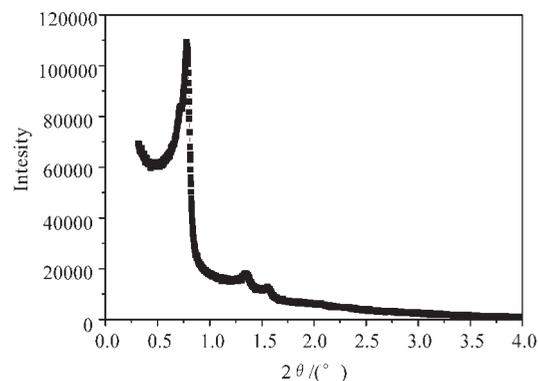


图 3 SBA-15 介孔分子筛的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD pattern of SBA-15 sample

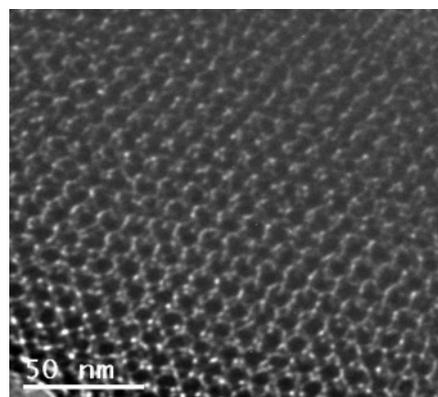


图 4 SBA-15 样品的 TEM 透射电镜图  
Fig.4 TEM image of SBA-15 sample

#### 3.2 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛后的性质变化

由于在吸收操作过程中溶液再生耗热多,溶液损失较大,而变压吸附在常温下操作,就避免了此方面的缺陷。二异丙醇胺法(DIPA)比-乙醇胺

(MEA)易于再生,消耗的热量较小,而且沸点比较高(240℃),蒸气压非常低(42℃时 3 Pa),所以在操作时具有蒸发损失少、操作过程中不易流失、稳定性好的优点,是非常好的涂渍液。因此,可以将 DIPA 作为涂渍液负载在 SBA-15 介孔分子筛上,作为变压吸附分离的新型 CO<sub>2</sub> 吸附剂。

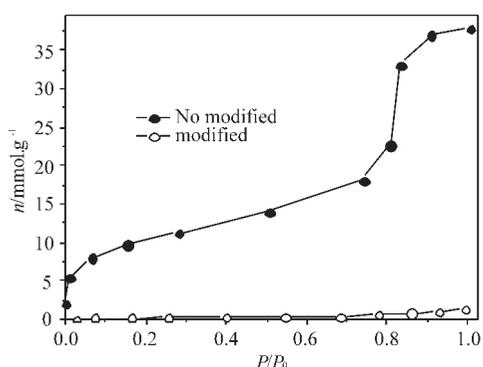


图 5 DIPA 改性前后 SBA-15 的氮气吸附等温线比较

Fig.5 Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77K on SBA-15 samples unmodified and modified by DIPA

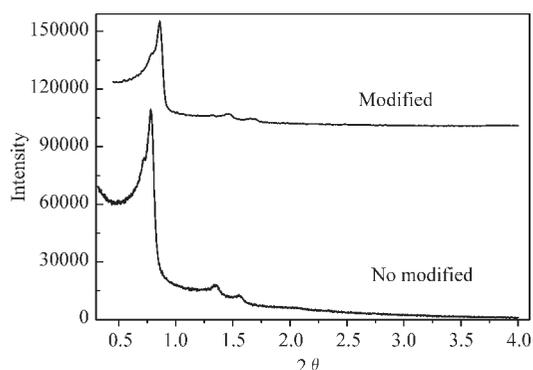


图 6 DIPA 改性前后 SBA-15 的 XRD 图谱比较

Fig.6 XRD patterns of SBA-15 samples unmodified and modified by DIPA

DIPA 改性前后 SBA-15 介孔分子筛的 77K N<sub>2</sub> 吸附等温线如图 5 所示。从图 5 可以看出,负载 DIPA 后的 SBA-15 介孔分子筛, N<sub>2</sub> 吸附量大大降低,其吸附量几乎等于零,说明介孔分子筛 SBA-15 的介孔内被负载的 DIPA 所充满,由于负载 DIPA 的体积等于介孔分子筛的孔容,所以可以得出负载的 DIPA 基本都已经进入到介孔分子筛的孔内,负载 DIPA 的介孔分子筛 SBA-15 孔容为 0.04 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, BET 比表面为 14 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。将 DIPA 负载前后的介孔分子筛进行 X 射线衍射分析,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出 DIPA 负载后的介孔分子筛 SBA-15

在其对应位置仍有三个衍射峰,说明 DIPA 负载后 SBA-15 介孔六方结构保持完好,依然保持介孔分子筛的有序结构。

### 3.3 SBA-15 介孔分子筛对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附和分离性能

以 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 He 的混合气为原料气,操作压力为 500kPa,流量为 100mL·min<sup>-1</sup>,介孔分子筛 SBA-15 的穿透曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出 SBA-15 对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附存在差异,CH<sub>4</sub> 气开始穿透时间为 95.56s,CO<sub>2</sub> 开始穿透时间为 227.77s,计算出 CH<sub>4</sub> 的饱和吸附量为 0.160 mmol·g<sup>-1</sup>,CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量为 0.388 mmol·g<sup>-1</sup>,计算得出 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 分离因子为 2.8,其 CO<sub>2</sub> 的选择性不高,因此 SBA-15 介孔分子筛不能直接作为变压吸附分离沼气的高选择性吸附剂。

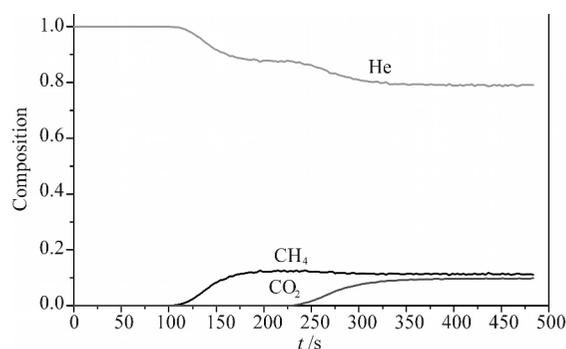


图 7 SBA-15 介孔分子筛穿透曲线

Fig.7 Breakthrough curves of the gas mixture passing SBA-15 bed

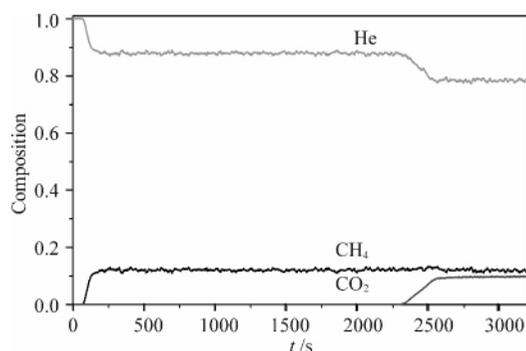


图 8 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛穿透曲线

Fig.8 Breakthrough curves of the gas mixture passing DIPA-modified SBA-15 bed

### 3.4 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离因子的影响

以含有 He 的混合气,在压力 500 kPa,流量

100mL·min<sup>-1</sup>的操作条件下对DIPA负载的介孔分子筛SBA-15进行CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>的吸附实验,以考察DIPA负载量对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>吸附的影响,其结果如图8所示,DIPA负载后SBA-15的CO<sub>2</sub>穿透时间达到2278s,计算得出CO<sub>2</sub>吸附量达4.776mmol·g<sup>-1</sup>,其吸附量远远大于不负载DIPA的SBA-15的吸附量0.388mmol·g<sup>-1</sup>,而CH<sub>4</sub>的穿透时间为72s,计算得出CH<sub>4</sub>吸附量为0.1176mmol·g<sup>-1</sup>,其吸附量与不负载DIPA的SBA-15的吸附量0.160mmol·g<sup>-1</sup>相差不大且略有下降,因而DIPA改性后的SBA-15对CO<sub>2</sub>的吸附量大大增加,通过计算得出分离因子为46.75,比改性前CO<sub>2</sub>的选择性大大提高。为了研究DIPA改性后的SBA-15对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的吸附能否完全再生,本实验进行连续多次穿透-再生的重复性实验研究,以N<sub>2</sub>在常压,流量为100mL/min的操作条件下进行吹扫再生,直至质谱在出口检测CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>低于(10<sup>-3</sup>)为止,然后进行分离因子测定的重复性实验,其结果如图9所示。从图9中可以看出,在重复的第一次实验中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>的分离因子大大降低,从46.75减少到21.12。通过计算得出其对应CH<sub>4</sub>吸附量为0.117mmol·g<sup>-1</sup>,CO<sub>2</sub>吸附量为2.145mmol·g<sup>-1</sup>,与前面实验结果比较得出,CH<sub>4</sub>吸附量基本相同,而CO<sub>2</sub>的吸附量大大降低。从后面多次的重复实验验证,计算出CH<sub>4</sub>的吸附量也都在0.117mmol·g<sup>-1</sup>范围内波动,可以看成在实验的误差范围内,所以DIPA改性的SBA-15介孔分子筛对CH<sub>4</sub>的吸附可以完全再生。而与CH<sub>4</sub>相比,CO<sub>2</sub>吸附量急剧降低,说明经过第一次吸附后,吸附的部分CO<sub>2</sub>不能再生,导致CO<sub>2</sub>的吸附量急剧下降。其原因由于DIPA在无水的条件下与CO<sub>2</sub>的反应式为: R<sub>2</sub>NH+CO<sub>2</sub>→R<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>,第一次与CO<sub>2</sub>生成的R<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>在常温脱附再生时,只能部分分解,从而使吸附CO<sub>2</sub>的能力降低。而在TEA改性SBA-15介孔分子筛时,通过吸附再生稳定实验时甲烷和CO<sub>2</sub>都可以完全再生,其可能由于TEA为叔胺,与CO<sub>2</sub>的作用力比较弱,而DIPA为仲胺,与CO<sub>2</sub>的作用力比叔胺强,并且由于DIPA的熔点(42℃)比较高,在常温时为固体,所以造成在稳定实验中对CO<sub>2</sub>吸附的能力降低。在经过第一次重复实验后,CO<sub>2</sub>的吸附量变化减小,在6次再生后的穿透曲线基本完全重合,再生后CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>吸附量保持稳定,DIPA改性SBA-15稳定实验后的穿透曲线结果如图10所示,

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>的分离因子稳定在15.5左右,其分离效果与TEA改性后的SBA-15分离效果大体相当<sup>[9]</sup>。

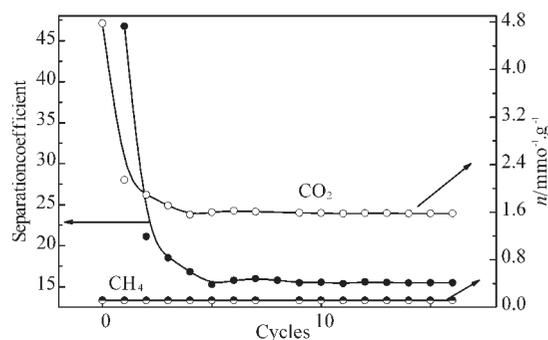


图9 重复实验测定DIPA改性SBA-15介孔分子筛对分离性能的影响

Fig.9 Performance evaluation of DIPA-modified SBA-15 by consecutive saturation and regeneration cycles

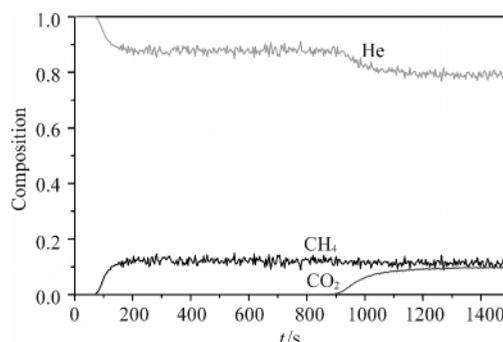


图10 稳定后DIPA改性SBA-15介孔分子筛的穿透曲线

Fig.10 Breakthrough curves of the gas mixture passing DIPA-modified SBA-15 bed after the adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> being stable

### 3.5 DIPA改性SBA-15介孔分子筛单塔吸附脱附研究

为了进一步考察DIPA改性SBA-15对CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>的分离性能,需要对其进行单塔吸附脱附性能研究。以只有CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的混合气为原料气,单塔吸附操作压力为500kPa,流量为100mL·min<sup>-1</sup>,对DIPA改性后的介孔分子筛SBA-15做单塔吸附实验,结果如图11所示。由图11可以看出,CO<sub>2</sub>的穿透时间为264s。单塔脱附操作压力为常压,流量为50mL·min<sup>-1</sup>,DIPA改性后的SBA-15对应单塔脱附实验结果如图12所示。图12中纵坐标C/C<sub>0</sub>的C为脱附气体中CO<sub>2</sub>的浓度,C<sub>0</sub>为原料气的浓度。由图中可以看出,在较短的时间内脱附气体中CO<sub>2</sub>的浓度迅速降低,但脱附完全时间比较长,在达到1200s时CO<sub>2</sub>都能达到完全脱附,可能由于DIPA

与 CO<sub>2</sub> 的作用力比较强, 脱附比较困难, 造成脱附时间比较长, 比 TEA 改性的脱附再生时间要长的多, 因此 TEA 改性比 DIPA 改性 SBA-15 效果好<sup>[9]</sup>。另外, 通过对不同温度单塔吸附-脱附的重复性实验, 脱附后测定的单塔吸附曲线完全重合, 说明经过前面分离因子重复实验后, DIPA 改性吸附剂性能已经稳定。

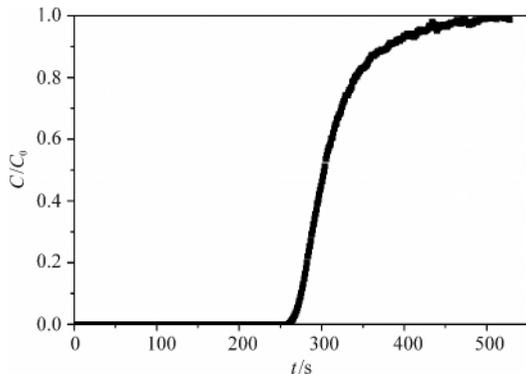


图 11 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛单塔穿透曲线

Fig.11 Breakthrough curves of CO<sub>2</sub> over the adsorbent bed of DIPA-modified SBA-15

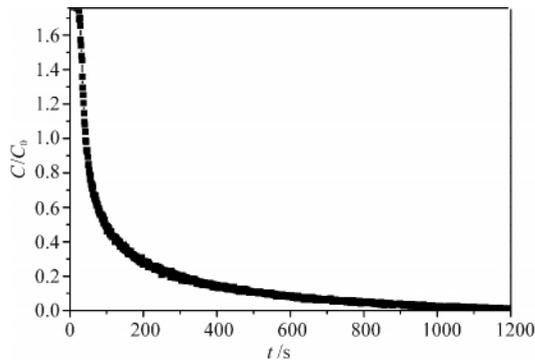


图 12 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛单塔再生曲线

Fig.12 Regeneration curve of the saturated DIPA-modified SBA-15 sorbent at ambient temperature and pressure.

### 3.6 温度对 DIPA 改性介孔分子筛 SBA-15 吸附性能的影响

由于温度对吸附和吸收都有很大影响, 因此对 DIPA 改性介孔分子筛 SBA-15 在 25℃~65℃ 范围内穿透及再生情况进行研究, 结果如图 13、14 所示。与一般吸附剂吸附时规律不同, 从图 13 中可以看出, 随着温度升高反而使 CO<sub>2</sub> 吸附容量增大了, 其 CO<sub>2</sub> 吸附穿透时间分别为 259s、305s、359s、379s, 其原因可能是被吸附的 CO<sub>2</sub> 随着温度的升高能够可逆解析的部分增大, 导致 CO<sub>2</sub> 吸附容量的增加。另

外由于 DIPA 的熔点为 42℃, 所以在 25℃、35℃ 测定 DIPA 改性 SBA-15 吸脱附性能时, DIPA 在介孔分子筛 SBA-15 的孔内处于固态, 而在 45℃、65℃ 测定时变为液态, 在温度从 45℃ 增加到 65℃, CO<sub>2</sub> 吸附穿透时间变化不大, 可能 DIPA 处于液态时 CO<sub>2</sub> 能够可逆吸附再生部分基本相同。而不同温度吸附后, 再生的脱附曲线如图 14 所示。从图中可以看出, 在 25℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度最快, 而在 65℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度最慢, 而在 35℃、45℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度基本相同。因此通过 CO<sub>2</sub> 单塔吸附再生的性能比较, 在 45℃ 时 CO<sub>2</sub> 单塔吸附再生的综合性能最好, 适合做在较高温操作条件下的选择性 CO<sub>2</sub> 吸附剂。常温条件下, DIPA 改性后 SBA-15 介孔分子筛虽然是一种较高选择性的 CO<sub>2</sub> 吸附剂, 但 DIPA 改性比 TEA 改性后 SBA-15 介孔分子筛对 CO<sub>2</sub> 吸脱附性能差, 但高温时吸附选择性较好, 所以可以在较高温操作条件下高选择性的 CO<sub>2</sub> 吸附剂。

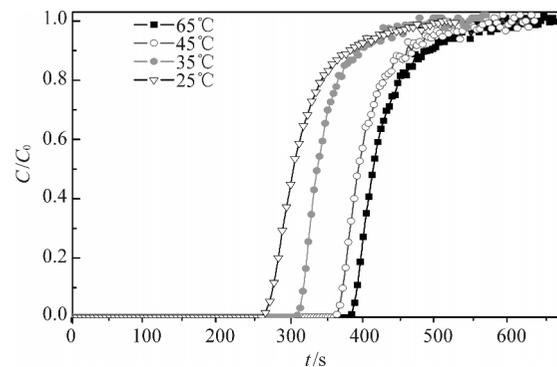


图 13 不同温度单塔穿透曲线

Fig.13 Breakthrough curves of CO<sub>2</sub> passing DIPA-modified SBA-15 bed at different temperatures

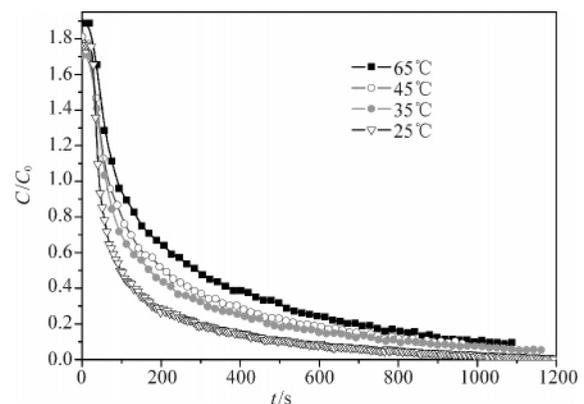


图 14 不同温度单塔再生穿透曲线

Fig.14 Regeneration curves of saturated DIPA-modified SBA-15 sorbent at different temperatures

## 4 结论

(1) 水热法合成的 SBA-15 介孔分子筛, 通过 77KN<sub>2</sub> 吸附等温线、XRD、TEM 表征其具有高度有序六方结构, 孔径在 7.7nm, DIPA 改性的 SBA-15 介孔分子筛仍然保持介孔分子筛的有序结构, 而 DIPA 基本都进入介孔分子筛的孔内。

(2) SBA-15 介孔分子筛对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离因子为 2.8, 其中 CH<sub>4</sub> 的饱和吸附量为 0.160 mmol·g<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量为 0.388 mmol·g<sup>-1</sup>。DIPA 改性的 SBA-15 介孔分子筛对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离因子为 46.75, CO<sub>2</sub> 饱和吸附量达到 4.776 mmol·g<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> 饱和吸附量为 0.117 6 mmol·g<sup>-1</sup>。

(3) 通过测定 DIPA 改性的 SBA-15 介孔分子筛对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸脱附性能的稳定性的研究, CH<sub>4</sub> 吸附量基本在 0.117 mmol·g<sup>-1</sup> 范围内波动, 所以 CH<sub>4</sub> 的吸附可以完全再生, 而 CO<sub>2</sub> 的吸附量大大降低, 在 6 次稳定性实验后, 对 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 吸附量保持稳定, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离因子稳定在 15.5 左右。

(4) 研究了 DIPA 改性 SBA-15 介孔分子筛对 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 吸脱附性能随温度的影响, 随温度的升高对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量反而增大, 另外从不同温度再生的曲线看, 在 25℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度最快, 在 65℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度最慢, 而在 35℃、45℃ 时 CO<sub>2</sub> 解析的速度基本相同。通过 CO<sub>2</sub> 单塔吸附再生的性能比较, 在 45℃ 时 CO<sub>2</sub> 吸附再生的综合性能最好, 是适合在较高温度下操作的选择性 CO<sub>2</sub> 吸附剂。

### 符号说明

$C$ —脱附气体中 CO<sub>2</sub> 浓度, mol/L;  $C_0$ —为原料气中 CO<sub>2</sub> 浓度, mol/L。

### 参考文献

- [1] Yang H Q, Xu Z H, Fan M H, *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: A review[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20:14-27.
- [2] Fauth D J, Frommell E A, Hoffman J S, *et al.* Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel Process Technol*, 2005, 86: 1503 - 1521.
- [3] Resnik K P, Yeh J T, Pennline H W, *et al.* Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NOx[J]. *Int J Environ Technol Manage*, 2004, 4: 89 - 104.
- [4] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, *et al.* Semibatch absorption and regeneration studies for CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia[J]. *Fuel Process Technol*, 2005, 86: 1533 - 1546.
- [5] Jayaraman A, Andrew S C, Padin J, *et al.* Kinetic separation of methane/carbon dioxide by molecular sieve carbons[J]. *Sep Sci Technol*, 2002, 37:2505-2528.
- [6] Vyas S N, Patwardhan S R, Gupta I, *et al.* Bulk separation and purification of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture on 4A/13X molecular sieves by using pressure swing adsorption[J]. *Sep Sci Technol*, 1991, 26: 1419-1431.
- [7] Siriwardane R V, Shen M S, Fisher E P, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon[J]. *Energy Fuel*, 2001, 15: 279-284.
- [8] Na B K, Lee H, Koo K K, *et al.* Effect of rinse and recycle methods on the pressure swing adsorption process to recover CO<sub>2</sub> from power plant flue Gas using activated carbon[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 5498-5503.
- [9] Liu X W, Zhou L, Fu X, *et al.* Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, 62:1101-1110.
- [10] Liu X W, Li J W, Zhou L, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on ordered mesoporous silica molecular Sieve[J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 415: 198-201.
- [11] Zhou L, Liu X W, Li J W, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>[J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 413: 6.
- [12] Finsy V, Ma L, Alaerts L, *et al.* Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures with the MIL-53 (Al) metal-organic framework [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 120:221-227.
- [13] Anja C, Chrtomir S, Wilfredo Y, *et al.* PebaxR/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 62:110-117.
- [14] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, *et al.* CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926-927.
- [15] Xu X C, Song C S, Andresen J M, *et al.* Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 62: 29-45.
- [16] Kim S, Ida J, Vadim V G, *et al.* Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO<sub>2</sub>[J]. *Phys Chem B*, 2005, 109: 6287-6293.
- [17] Alex C C, Steven S C, Gray M, *et al.* In-situ infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on SBA-15 grafted with C-(Aminopropyl) triethoxysilane[J]. *Energy Fuels*, 2003, 17: 468-473.
- [18] Feng Z, Tran D N, Busche B J, *et al.* Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO<sub>2</sub> sorbent[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 3099-3105.
- [19] Zhou L, Liu X W, Sun Y, *et al.* Methane sorption in ordered mesoporous silica SBA-15 in the presence of water [J]. *Phys Chem B*, 2005, 109:22710.

## Study on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties of DIPA-modified mesoporous molecular sieve SBA-15

WU Cai-li<sup>1</sup>, LIU Xiu-wu<sup>1</sup>, SU Wei<sup>2</sup>, CAO Ji-lin<sup>1</sup>, HAN En-shan

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. High Pressure Adsorption Laboratory, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Accumulation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the atmosphere is considered responsible for greenhouse effect and the world climate change, therefore, capture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from the mixture gas becomes an inevitable task. Pressure swing adsorption (PSA) is an effective method to separate mixture gas, and its key is to find a selective and efficient adsorbent. A modified adsorbent for high selective separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> was prepared by amine-functionalizing the hydrothermal synthetic mesoporous silica SBA-15 with DIPA. The modified and unmodified SBA-15 were characterized by different methods, and their ordered structural properties were confirmed. The pore space was totally filled with DIPA in the DIPA-modified SBA-15. For the DIPA-modified SBA-15, the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selective separation performance was greatly improved, and the separation coefficient could be up to 46.75, while the adsorption of CH<sub>4</sub> was reversible, but the adsorption of CO<sub>2</sub> was only partially reversible. Loaded DIPA did not remarkably reduce the adsorption capacity of CH<sub>4</sub>, but considerably increased the adsorption capacity of CO<sub>2</sub>. To test the reversibility of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on the DIPA-modified SBA-15, saturated adsorption and regeneration were repeatedly performed in a single column packed with the DIPA-coated SBA-15. After 6 adsorption-regeneration cycles, the adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were reversible with a constant adsorption capacity, and right now the separation coefficient was 15.5. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of DIPA modified SBA-15 increased with temperature. Considering both adsorption capacity and regeneration of CO<sub>2</sub>, DIPA modified SBA-15 showed best performance at 45°C.

**Key words:** DIPA-modified SBA-15; carbon dioxide; methane; adsorption separation; selective separation; regeneration

### 动态资讯

#### 丹化和河南煤业签署煤制乙二醇协议

日前丹化科技和上海盛宇、子公司通辽金煤与河南煤业化工签署了《关于煤制乙二醇产业之战略合作框架协议的补充协议》,约定通辽金煤、河南煤业双方拟在河南郑州合资设立永金化工投资管理有限公司(永金化工)。该公司注册资本 2 亿元人民币,通辽金煤与河南煤业各出资 1 亿元,各占注册资本的 50%。

协议还约定未来投资煤制乙二醇项目均以永金化工作为唯一投资主体,且除通辽金煤以外的其他各方(包括其关联方)均不得单方投资建设煤制乙二醇项目。永金化工对外投资在资本金使用完毕以后的资金来源,由河南煤业化工以股东贷款方式负责解决,利率不高于同期银行项目贷款利率。

河南煤业化工积极支持在其下属企业中,选择现有成熟、合适的气化装置和良好配套设施的企业,通过工艺调整或改造,满足煤制乙二醇装置设施要求。管理公司负责投资建设煤制乙二醇生产装置,以加快煤制乙二醇项目的扩展速度。下属企业以成本价上浮 5%~10% 的价格向设立的乙二醇项目公司供应气体原料和公用工程等。

丹化科技将通过和河南煤业的合作,争取在 12 到 18 个月之内,率先形成 100 万 t/a 煤制乙二醇产能;同时加速新建项目的选点,控制和整合煤炭资源,尽早完成产业布局,最终

用 3~5 年时间实现 300 万 t/a 煤制乙二醇的产能目标。

河南煤业化工集团安化公司 20 万 t/a 乙二醇项目最近已奠基。项目总投资 13.5 亿元,建设周期 18 个月。

据统计,2009 年中国的乙二醇进口量超过 580 万 t,比 2008 年增加 12%。从 2000 年到 2008 年期间,我国乙二醇消费量年均增长率为 18.4%;同期国内乙二醇供给量年均增长率为 12.3%,国内产量增长远不足以满足需求增长。

#### 日本用二甲醚从藻类中高效提取“绿色原油”

浮游藻类过多虽然会导致湖沼的富营养化,威胁水质,从而破坏生态系统,但这些藻类具有很强的吸收二氧化碳并合成有机物的能力,有望作为生物燃料的原料。然而,蒸发浮游藻类所含的大量水分需要消耗大量能源,因此利用浮游藻类生产生物燃料尚缺乏可行性。现在日本专家已开发出可高效、低成本地从微藻类中提取“绿色原油”的新技术。

日本电力中央研究所研究人员通过向浮游藻类中添加能与油脂成分紧密结合的液化二甲醚,成功提取出了可供燃烧的油脂。研究人员解释说,当二甲醚与藻类细胞中的油脂成分结合后,只要在常温下使二甲醚蒸发,就能将油脂成分提取出来。

据介绍,利用上述方法所提取的油脂成分相当于干燥藻类重量的约 40%,其燃烧后的发热量与汽油相当,可望成为有价值的“绿色原油”。