

# 合成 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附特性

孙 锋<sup>1</sup>, 王晨阳<sup>2</sup>, 罗 聪<sup>2</sup>, 李小珊<sup>2</sup>, 罗 童<sup>2</sup>

(1. 中国舰船研究设计中心, 湖北 武汉 430064; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**沸石类 CO<sub>2</sub> 吸附剂具有操作能耗低、对设备的腐蚀性小、循环性能稳定等优点, 但存在气体吸附容量相对较小的不足。为了获取高效的沸石 CO<sub>2</sub> 吸附剂, 需要采用先进合成方法提高沸石类吸附剂的 CO<sub>2</sub> 捕集能力以克服其吸附容量低的劣势。采用水热法合成了 NaY 型沸石吸附剂, 对比了其 13X、4A 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附特性, 研究了压力、温度以及溴化钠改性对 CO<sub>2</sub> 吸附能力的影响。结果表明, 3 种吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量均随着温度的上升而下降, 随着压力的增加而增加。在 25 °C、0.1 MPa 条件下, NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附容量最大, 达到 3.74 mmol/g。经过 8 次吸附-脱附循环后 NaY 型沸石的吸附性能最稳定, 只下降了 2.5%。采用溴化钠浸渍法对 NaY 型沸石进行了改性研究, 发现溴化钠浸渍改性可以提高 NaY 型沸石吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量。在一定范围内随着溴化钠溶液浓度的增加, 改性吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量增加。以 0.1 mmol/g 溴化钠溶液改性的吸附剂在 25 °C、0.1 MPa 条件下具有 4.05 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量, 相较于未改性的 NaY 型吸附剂, 其吸附容量提升了 8.4%。但当溴化钠溶液浓度超过 0.1 mmol/g 时, 进一步提高浓度对于吸附剂性能提升不明显。最佳的溴化钠浸渍改性 NaY 型沸石的浓度为 0.1 mmol/g。

**关键词:**沸石; CO<sub>2</sub> 吸附; 水热合成法; 溴化钠; 浸渍改性法

中图分类号: TK09; X77

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0225-07

## CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of synthesized NaY zeolite

SUN Feng<sup>1</sup>, WANG Chenyang<sup>2</sup>, LUO Cong<sup>2</sup>, LI Xiaoshan<sup>2</sup>, LUO Tong<sup>2</sup>

(1. China Ship Development and Design Center, Wuhan 430064, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** zeolite based CO<sub>2</sub> adsorbents has many advantages of low energy consumption, low corrosion rate to facility and high cyclic stability, while its adsorption capacity is relatively low. In order to screen out zeolite adsorbents suitable for large-scale CO<sub>2</sub> capture technology, advanced synthesis methods are needed to improve the CO<sub>2</sub> sorption capacity of zeolite adsorbents to overcome the disadvantage of low sorption capacity. In this paper, the NaY zeolite was synthesized through hydrothermal synthesis, and the CO<sub>2</sub> adsorption properties of NaY, 13X and 4A zeolite adsorbents were investigated. The influence of pressure, temperature and sodium bromide modification on the adsorption capacity was analyzed comprehensively. The results show that the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the three adsorbents decreases with the increase of temperature but increases with the increase of pressure. NaY zeolite has the highest CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 25 °C, 0.1 MPa, which is 3.74 mmol/g. And its adsorption performance maintains stable after 8 regenerative cycles with a decrease of 2.5%. The NaY zeolite modified with sodium bromide impregnation method was investigated. The results show that the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of NaY zeolite enhanced by impregnation modification with sodium bromide. With the increasing concentration of sodium bromide solution, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the modified adsorbent increases within certain limits. The NaY zeolite modified with sodium bromide solution of 0.1 mmol/g shows the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 4.05 mmol/g at 25 °C, under 0.1 MPa pressure, of which the performance is improved by 8.4% comparing to the unmodified sorbents. However, when the concentration of the sodium bromide solution exceeds 0.1 mmol/g, the per-

收稿日期: 2021-01-21; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21012102

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFE0100100)

作者简介: 孙 锋(1985—), 男, 湖北黄冈人, 高级工程师, 主要从事船舶动力系统的减排研究。E-mail: sun\_feng166@163.com。通讯作者: 罗聪, 副教授, 主要从事 CO<sub>2</sub> 捕集利用与封存技术研究。E-mail: luocuo@hust.edu.cn

引用格式: 孙锋, 王晨阳, 罗聪, 等. 合成 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附特性[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 225-231.

SUN Feng, WANG Chenyang, LUO Cong, et al. CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of synthesized NaY zeolite[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 225-231.



移动阅读

formance of the adsorbent is not significantly improved by further increasing the concentration. The optimal concentration of the sodium bromide solution used for impregnation method is 0.1 mmol/g.

**Key words:** zeolite; CO<sub>2</sub> adsorption; hydrothermal synthesis; sodium bromide; impregnation method

## 0 引言

联合国政府间气候变化专门委员会曾在《全球升温 1.5 °C》的特别报告中提出将全球升温控制在 1.5 °C 以内的目标,以避免诸多由于气候变化带来的损失与风险<sup>[1]</sup>。故应当有效控制因人类活动导致的主要温室气体,即 CO<sub>2</sub> 的大量排放。在此背景下 CCUS (Carbon capture, utilization and storage) 技术,即二氧化碳捕集、利用与封存技术<sup>[2-3]</sup> 具有重要的研究意义与发展潜力。其中,属于燃烧后捕集技术领域的吸附分离法由于工艺过程简单、对装置的腐蚀作用小、循环再生过程简单以及能耗低等优点具有重要的研究潜力<sup>[4]</sup>。吸附分离法主要通过吸附剂对于混合气体中不同气体的选择性吸附实现对某种气体的分离作用<sup>[5]</sup>。因此选择合适的吸附剂尤为重要。

沸石<sup>[6]</sup> 是一类由 TO<sub>4</sub> 四面体 (T=Si 或 Al) 周期性排列而成的多孔结晶铝硅酸盐,由于其独特的分子筛特性(选择性强、耐高温)以及稳定的吸附循环性能,在吸附分离领域得到了广泛应用。根据国际沸石协会 (IZA) 的索引,目前有 170 多种独特的分子筛拓扑结构<sup>[7]</sup>。但大多数沸石因为吸附容量和稳定性等原因并不适用于吸附分离领域,常用于吸附分离的主要是 FAU (包含 X 和 Y 型) 和 LTA (A 型) 沸石。

目前,已有不少研究探索了不同沸石对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能<sup>[8-11]</sup>。Dirar 等<sup>[12]</sup> 研究了 13X 和 5A 沸石对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程,并研究了其饱和吸附容量、亨利常数和等量吸附热,以此来描述沸石对 CO<sub>2</sub> 的吸附原理。Joos 等<sup>[13]</sup> 通过分子模拟方式对 13X 在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的混合体系中的竞争吸附进行研究。Rodrigues 等<sup>[11]</sup> 研究了高压条件下沸石吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程,得到了 13X 型沸石在 293、308 和 323 K 三种不同温度下,在 0~5 MPa 压力范围内吸附 CO<sub>2</sub> 的能力。在一定压力下,温度升高,CO<sub>2</sub> 的吸收率也会显著降低。13X 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量随着压力的增加而逐渐增加。Siriwardane 等<sup>[14]</sup> 研究发现在常温干燥条件下,沸石吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量比较大,但在较高温 (120 °C) 和潮湿的情况下,其对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量明显下降。与金属氧化物、水滑石等无机吸附剂相比,沸石具有良好的再生性能,即使经过

多次吸附和脱附,其吸附能力也能恢复如初,且不发生明显的降解。

CO<sub>2</sub> 在 FAU 型沸石吸附剂上的吸附以物理吸附为主,只有很小一部分是使 CO<sub>2</sub> 最终形成碳酸盐或羧酸盐的化学吸附。影响物理吸附的主要因素是孔隙内电荷平衡阳离子产生的电场以及与表面硅醇基团的氢键作用。研究表明,分子筛吸附 CO<sub>2</sub> 的能力受到铝含量的影响,因为铝含量决定了结构中电荷平衡阳离子的数量以及这些基团的类型。目前有一些研究对沸石的结构进行了调整,主要针对沸石的骨架元素 Si 和 Al 的不同比值进行调整。一般来说, Si 含量越高的沸石,其稳定性越好,疏水性能越好。而 Al 含量越高,对酸性气体的吸附能力越好,对水的吸附效果也更好<sup>[15]</sup>。

此外,金属阳离子交换也是一种重要的沸石改性方法。从结构上看,沸石的基本单元分为骨架和阳离子,骨架一般以 TO<sub>4</sub> 四面体 (T=Si、Al、P 等) 为基本结构单元, T 原子之间通过特殊的键连接成特定的微孔结构或笼结构,阳离子居于骨架形成的环中。所以不同的阳离子对沸石的特性有很大影响。Walton 等<sup>[16]</sup> 研究发现,在对 FAU 型沸石吸附剂进行碱金属族阳离子交换时,碱金属阳离子的离子半径越小,改性的 FAU 型分子筛对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力越高。

Y 型沸石属于 FAU 型沸石,其结构为八面立方晶系。合成 NaY 型沸石已用于化工炼油的催化剂。合成的 NaY 型沸石具有较发达的孔道结构,存在大量的骨架外碱性 Na<sup>+</sup> 离子,且 Na<sup>+</sup> 离子具有较小的离子半径。因此, NaY 型沸石可能对 CO<sub>2</sub> 具有较好的吸附性能。

但目前将 NaY 型沸石用于 CO<sub>2</sub> 吸附的研究较少,特别是 NaY 型沸石和其他沸石的性能对比、循环稳定性等仍未知。此外, NaBr 改性通常可以提高粉末的孔隙,使得吸附剂具有更好的吸附效果。能否通过 NaBr 改性增强微孔沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附性能值得进一步探索。为了研究 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附性能,本文筛选了 13X 和 4A 两种典型的微孔沸石,合成了 NaY 型沸石,对比研究了其 CO<sub>2</sub> 吸附能力,得到了吸附性能较好的 NaY 型微孔沸石。并采用溴化钠浸渍改性 NaY 型沸石,进一步提高了吸附容量和循环稳定性。

## 1 试验方法

### 1.1 沸石材料及 NaY 型沸石合成方法

本文利用水热合成法制备了 NaY 型沸石,并选取了 4A、13X 沸石与其对比。其中 4A 沸石来源于国药集团化学试剂有限公司,球状,颗粒直径为 3.2~4.7 mm。13X 沸石来源于上海有新分子筛有限公司,纯度为 99%。所用沸石吸附剂均经过筛分为相近粒径以排除粒径大小对吸附性能的影响。

NaY 型沸石的合成原料来源于国药集团化学试剂,合成方法为水热合成法并按照文献[17]。为了加快合成速度和晶化速度,采用晶种为导向剂。晶种的作用是为沸石合成提供生长点以加快合成速度。整个制备过程分为 2 个阶段:① 晶种形成过程。晶种在凝胶中结晶并缓慢变大,直到达到一定值后停止生长。② 晶体生长过程。凝胶沿着晶种四周生长,直到凝胶中的物质反应完毕。形成晶种所用原料质量比为: $m(\text{水玻璃}) : m(\text{NaAlO}_2) : m(\text{NaOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 14.04 : 1 : 3.35 : 9$ 。形成凝胶所用原料的比例为: $m(\text{水玻璃}) : m(\text{NaAlO}_2) : m(\text{NaOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 13.8 : 1 : 0.11 : 10.3$ ;晶种与凝胶的质量比为 5 : 95。制备过程中先按照上述原料比例配置晶种,搅拌均匀后在 60 °C 条件下密封静置 6 h 完成老化过程。老化完成后将晶种与凝胶混合搅拌,随后进行晶化过程,晶化温度为 100 °C,时间为 10 h。产物最终经洗涤烘干后可以得到合成 NaY 型沸石粉末。整个合成过程的流程示意如图 1 所示。

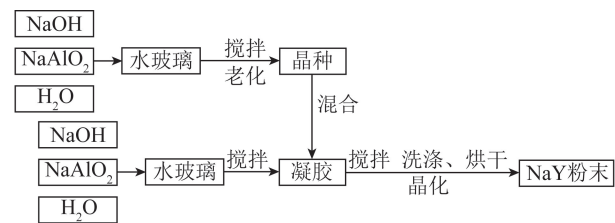


图 1 NaY 型沸石合成的流程

Fig.1 Flow diagram of hydrothermal synthesis of NaY zeolite

### 1.2 NaY 型沸石改性方法

本文溴化钠改性采用浸渍法。分别选取 1.03、2.06、4.12 g 溴化钠,将其放入装有 200 mL 水的烧杯中,搅拌 5 min 使其混合均匀,分别配成浓度为 0.05、0.10、0.20 mol/L 的溴化钠溶液,准备一个装有 200 mL 去离子水的烧杯作为空白对照。最后向 4 个烧杯中分别加入 2 g 的 NaY 型沸石粉末。完成上述过程后,将烧杯放到水浴锅上进行搅拌 3 h,以保证其混合均匀。最后将得到的样品洗涤、离心、干燥

得到改性的样品粉末。4 种样品分别命名为 YBr-0、YBr-0.05、YBr-0.1 和 YBr-0.2,分别对应溴化钠浓度为 0、0.05、0.10、0.20 mol/L 改性的 NaY 型沸石。

### 1.3 沸石材料的 CO<sub>2</sub> 吸附性能试验

本文沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附容量测定所用仪器为 3H-2000PS1/2 型比表面积与孔隙分析仪改装后的 CO<sub>2</sub> 吸附仪,即将进气由 N<sub>2</sub> 改为 CO<sub>2</sub>,并对相应程序进行调整。试验气体所用 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 纯度为 99.999%。

试验前,将沸石材料放入马弗炉内在 400 °C 条件下煅烧 10 h 以排除空气等杂质气体干扰,然后放置在真空干燥箱内自然冷却到室温。称取 500 mg 左右经 12 h 干燥后的样品于已知质量的专用样品管中,之后固定于脱附位上进行抽真空操作,脱附过程温度为 200 °C,时间为 180 min。脱附过程结束后,待样品管冷却至室温并再次称重,计算差值得到脱附后的样品质量。将样品管转移到吸附仪的吸附位上进行吸附试验,所用气体为纯 CO<sub>2</sub>。在样品 CO<sub>2</sub> 吸附量测量过程中,固定体积的 CO<sub>2</sub> 会逐步注入样品管中,当样品吸附了气体后,封闭空间内的气体会减少,直至达到吸附平衡。通过测定平衡时的压力和体积,从而计算得到样品的 CO<sub>2</sub> 吸附容量,通过改变进入样品管中的 CO<sub>2</sub> 气体体积,从而得到样品在不同压力时的 CO<sub>2</sub> 吸附容量。

CO<sub>2</sub> 循环吸附稳定性的测定采用循环吸附-抽真空的方法进行试验。每个循环中的吸附过程和单次 CO<sub>2</sub> 吸附过程步骤一致,样品质量为 500 mg,吸附试验在 25 °C 下进行,吸附气体为纯 CO<sub>2</sub>。约 10 min 样品和吸附气体会达到吸附平衡状态,此时吸附过程结束。脱附过程采用抽真空的方式进行,经吸附过程后的样品转移至脱附位,开始抽真空脱附,过程持续 60 min,脱附气氛为氦气。脱附过程结束后即完成一个循环,后续的循环过程与上述操作步骤保持一致。每次循环后记录样品的 CO<sub>2</sub> 吸附容量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 合成沸石的物相分析

首先对合成的沸石粉末进行了 XRD 测试,将得到的 XRD 谱图与国际沸石协会给出的标准八面体沸石 NaY 的 XRD 谱图进行了对比,结果如图 2 所示。

由图 2(a) 可知,标准的 NaY 型沸石的 XRD 特征峰为: $2\theta = 6.18^\circ、10.10^\circ、11.85^\circ、15.59^\circ、23.35^\circ、26.93^\circ、30.8^\circ$  和  $33.95^\circ$ 。本文合成的 NaY 型分子筛的 XRD 谱图中特征峰位置为  $2\theta = 6.32^\circ、10.26^\circ、$

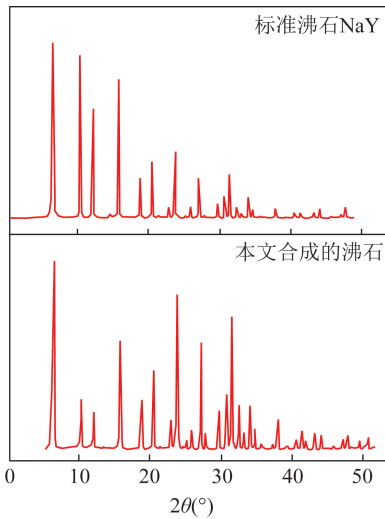


图2 NaY型沸石的XRD图谱

Fig.2 XRD spectrum of NaY zeolite

12.02°、15.79°、23.77°、27.17°、30.89°、34.21°。对比发现本文合成的沸石样品与标准NaY型沸石的主要特征峰吻合,而其他的非主要特征峰的强度很小。由此可知本文合成的沸石为NaY型沸石,且纯度较好。

## 2.2 不同沸石孔隙结构

利用3H-2000PS1/2型比表面积与孔隙分析仪通过 $N_2$ 吸附-脱附方法对3种沸石材料的比表面积及孔径参数进行分析。3种材料的 $N_2$ 吸附-脱附曲线如图3所示(实心曲线为吸附曲线,空心曲线为脱附曲线)。可知3种沸石的等温吸附曲线均属于第I型吸附曲线,3种沸石对 $N_2$ 的吸附容量随着压力的增加而迅速上升,最后达到了饱和状态。这是由于样品的外表面积远小于孔内的表面积,使得吸附容量主要受孔体积影响,开始的转折点就是3种沸石的孔被吸附质( $N_2$ )完全充满的点,这是微孔样品的普遍特点。而在吸附曲线尾端出现的吸附容量快速上升的部分,目前认为是微粒间存在缝隙,会发生类似大孔的吸附过程所致。3种沸石材料虽然均为微孔型沸石,但由于各自的孔径大小不同,所以各自的 $N_2$ 吸附容量也不同。

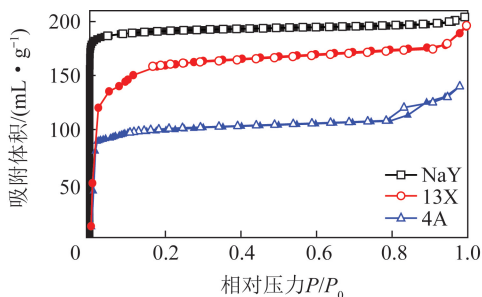


图3 不同沸石在77 K时的氮气吸附/脱附曲线

Fig.3  $N_2$  adsorption/desorption curves of different zeolite at 77 K

根据 $N_2$ 吸附/脱附曲线得出的3种沸石材料的孔径分布如图4所示。可知3种沸石的孔径分布都遵从正态分布,在一定范围内随着孔径增大,孔径分布范围相应增加,而后随着孔径继续增大,孔径分布逐渐减少。4A型沸石的孔径分布相对最窄,在0.36~0.48 nm,13X型的孔径主要分布在0.8~1.2 nm,而合成的NaY型沸石的孔径分布最宽,主要分布于1.1~1.8 nm,且孔隙最为丰富。

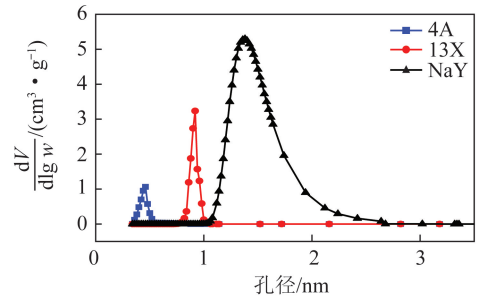


图4 3种沸石吸附剂的孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of three different zeolite adsorbents

3种沸石材料的结构参数见表1。由图3、4以及表1可知,3种沸石均为微孔沸石,主要吸附方式为物理吸附,按照对 $N_2$ 的吸附能力大小排序为NaY>13X>4A,三者比表面积大小排序为13X>NaY>4A,平均孔径大小排序为NaY>13X>4A。由此可知,3种微孔沸石的 $N_2$ 吸附容量与平均孔径以及孔容的相关性最大,且 $N_2$ 吸附容量随着孔径以及孔容的增大而增加。

表1 3种沸石的结构参数

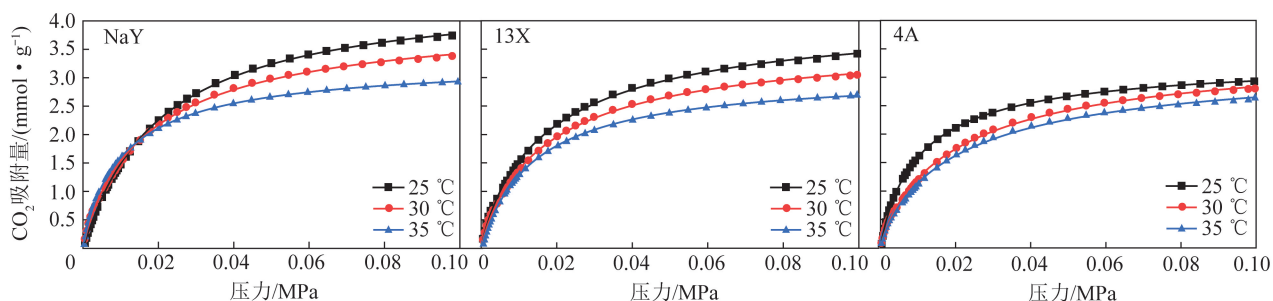
Table 1 Structure parameters of three kinds of zeolites

吸附剂	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/nm	孔容/( $m^3 \cdot g^{-1}$ )
4A	417.872	0.432	0.130
13X	640.674	1.053	0.278
NaY	585.833	1.781	0.347

## 2.3 $CO_2$ 吸附性能

采用改装后的吸附仪对4A、13X、NaY三种沸石吸附剂进行 $CO_2$ 平衡吸附试验,测试了3组不同吸附平衡温度(25、30和35℃)。压力0~101 kPa时,等温吸附试验结果如图5所示。可知在固定温度下,3种沸石吸附剂对 $CO_2$ 的吸附容量随着压力的增加而上升。13X和4A型沸石的 $CO_2$ 吸附量随温度升高而下降。对于NaY型沸石,压力大于0.014 MPa时,随着吸附温度的升高, $CO_2$ 吸附能力下降。这种情况符合物理吸附剂的气体吸附特点。

对吸附平衡时的试验数据结果进行Langmuir模型的拟合以分析吸附结构和吸附容量的关系。Langmuir模型是Langmuir从动力学理论推导出的

图 5 3 种吸附剂在不同温度下的 CO<sub>2</sub> 等温吸附曲线Fig.5 Isothermal CO<sub>2</sub> adsorption curves of three kinds of adsorbents under different temperatures

单分子层吸附等温式,该方程较好地描述了低、中压力范围的吸附等温线,但只适用于第 I 类吸附曲线的拟合。模型为

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (1)$$

式中, $P$  为压力; $\theta$  为气体分子在吸附剂表面的单层覆盖率; $b$  为吸附系数,其数值大小与固体吸附剂表面吸附能力的强弱有关。

图 5 中实线为根据 Langmuir 模型得到的拟合曲线。Langmuir 模型假设均匀表面的单层吸附,因此与实际吸附情况会不同,但在中低压时与第 I 型等温吸附曲线的初始部分拟合良好。

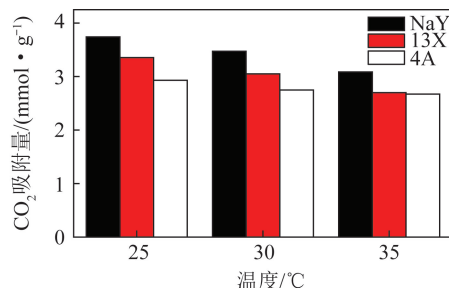
由图 5 可知,Langmuir 模型对 3 种沸石吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附试验结果拟合效果良好,拟合优度较高。一般来说吸附系数  $b$  可以表现出不同吸附材料对 CO<sub>2</sub> 吸附能力的不同。3 种沸石在不同温度下 Langmuir 模型拟合的吸附系数  $b$  和拟合优度见表 2。可知 3 种吸附剂的吸附系数  $b$  在同一温度下排序为 NaY>13X>4A。对比表 1 可知,吸附系数  $b$  会随着沸石孔径的增大而增大。此外 3 种沸石的吸附系数  $b$  随着温度的升高而下降。在 25 °C 下 3 种沸石的  $b$  值达到最大,这与试验数据相符。

表 2 不同沸石在不同温度下的  $b$  值和拟合优度Table 2 The  $b$  value and goodness of fit of different kinds of zeolites under different temperatures

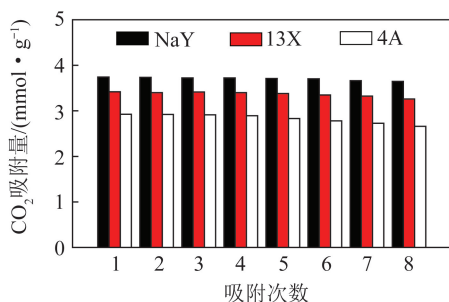
吸附剂	25 °C		30 °C		35 °C	
	吸附系数 $b$	拟合优度	吸附系数 $b$	拟合优度	吸附系数 $b$	拟合优度
4A	7.608 9	0.999 8	3.715 0	0.998 8	2.683 2	0.998 8
13X	8.848 4	0.999 0	4.678 6	0.999 1	3.527 4	0.999 7
NaY	10.161 9	0.998 8	6.896 9	0.996 5	4.343 8	0.992 8

3 种吸附剂在不同温度下的 CO<sub>2</sub> 吸附量如图 6 所示,可知 25 °C 时 3 种吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量大小为:NaY (3.74 mmol/g) > 13X (3.35 mmol/g) > 4A (2.93 mmol/g)。不同温度下,3 种沸石中 NaY 型沸

石的 CO<sub>2</sub> 吸附性能最好。3 种沸石在 25 °C 时 CO<sub>2</sub> 吸附容量最大。25~35 °C, CO<sub>2</sub> 吸附量下降最小的是 4A (10.82%),最大的是 NaY (22.17%)。虽然随温度升高 NaY 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量下降较多,但其吸附容量在 3 种沸石材料中仍最大,可以选为下一步改性试验的对象样品。

图 6 3 种沸石在不同温度下的 CO<sub>2</sub> 吸附量Fig.6 CO<sub>2</sub> adsorption capacity of three kinds of zeolites under different temperature

3 种沸石在 8 次循环吸附试验中的 CO<sub>2</sub> 吸附容量如图 7 所示。结果表明,经过 8 次循环后 3 种沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附容量下降率的排序为:NaY (2.50%) < 13X (4.66%) < 4A (8.96%)。可以看出 NaY 和 13X 型沸石的多循环吸附性能稳定性较好,4A 的吸附循环稳定性能相对较差。可能是由于 4A 的孔径与 CO<sub>2</sub> 的分子直径 (0.33 nm) 非常相近,使得脱附过程中吸附质未脱附完全,造成后续循环的吸附性能下降。

图 7 不同沸石的 CO<sub>2</sub> 循环吸附容量Fig.7 CO<sub>2</sub> adsorption capacity of different kinds of zeolites

## 2.4 溴化钠改性 NaY 沸石的性能

首先在 CO<sub>2</sub> 吸附仪上对吸附剂进行 CO<sub>2</sub> 吸附试验, 吸附温度为 25 °C, 结果如图 8 所示(数据点为试验测得结果, 实线为 Langmuir 模型拟合结果)。可以看出拟合结果基本符合试验结果。溴化钠浸渍改性后, 吸附剂的主要吸附方式为物理吸附, 在同一温度下, 吸附容量随着压力的增加而增加。

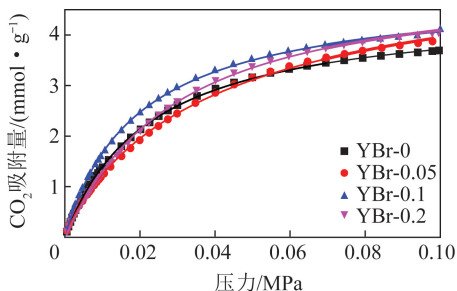


图 8 不同浓度溴化钠改性 NaY 沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线

Fig.8 CO<sub>2</sub> adsorption curves of NaY zeolite modified with different concentration of sodium bromide

溴化钠浸渍改性后吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量有小幅增加。YBr-0.05 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量 (3.93 mmol/g) 与 YBr-0 相比约增加了 6.5%, 而 YBr-0.1 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量 (4.05 mmol/g) 较 YBr-0 增加约 8.4%。YBr-0.2 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量 (4.07 mmol/g) 则与 YBr-0.1 相近。说明溴化钠浸渍改性对于 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附容量提升有一定促进作用。而在一定范围内随着溴化钠浓度的提升, 改性吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量有所增加。但当溴化钠浓度超过 0.1 mol/L 时, 溴化钠浸渍改性对于 CO<sub>2</sub> 吸附能力的提升效果有限。

不同浓度溴化钠改性 NaY 型沸石吸附剂的循环 CO<sub>2</sub> 吸附性能比较如图 9 所示。

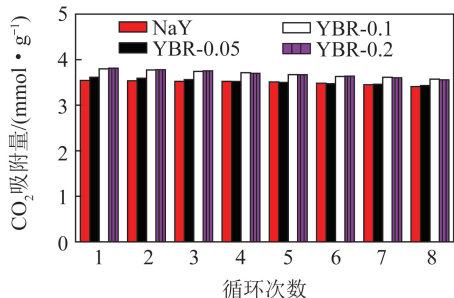


图 9 不同浓度溴化钠改性 NaY 沸石的 CO<sub>2</sub> 循环吸附容量

Fig.9 CO<sub>2</sub> adsorption of NaY zeolite modified with different concentration of sodium bromide

由图 9 可知, 以每个循环的吸附容量大小为标准可将 4 种吸附剂分为性能接近的 2 组, 即 NaY 与 YBr-0.05 为一组, YBr-0.1 与 YBr-0.2 为一组。每组吸附剂在每个循环中吸附容量接近, 而第 2 组吸

附剂的吸附容量优于第 1 组吸附剂。在 8 次循环后不同溴化钠浓度浸渍改性的 NaY 型沸石吸附容量的下降率分别 3.7%、5.0%、6.0%、6.7%。结果表明, 溴化钠浸渍后的 NaY 型沸石在 8 次吸附/脱附循环试验后的 CO<sub>2</sub> 吸附能力仍保持在较好的水准。且多次循环后溴化钠浸渍的 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附能力要高于未改性的 NaY 型沸石。综合考虑吸附剂的性能以及循环稳定性, 可知 YBr-0.1 为最佳的吸附剂, 即溴化钠溶液浸渍改性 NaY 型沸石的最佳浓度为 0.1 mol/L。

## 3 结 论

1) 水热法制备的合成 NaY 型沸石吸附剂同 13X 与 4A 吸附剂均属于微孔吸附剂。Langmuir 模型对于 3 种沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附试验结果拟合效果良好, 在不同温度下 3 种沸石的吸附系数  $b$  排序为: NaY>13X>4A。

2) 合成 NaY 型沸石拥有 3 种吸附剂中最好的 CO<sub>2</sub> 吸附性能表现, 25 °C 时 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 3.74 mmol/g; 经历 8 次循环后吸附容量下降率为 2.5%, 循环性能稳定性高。

3) 采用浸渍法改性 NaY 型沸石所用溴化钠溶液最佳改性浓度为 0.1 mmol/g, 改性后吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 4.05 mmol/g, 相较于未改性的吸附剂性能提升了 8.4%。在 8 次循环 CO<sub>2</sub> 吸附试验中其吸附容量衰减率为 6%。

## 参考文献 (References):

- [1] BONGAARTS J. Intergovernmental panel on climate changespecial report on global warming of 1.5 °C. Switzerland; IPCC, 2018 [J]. Population & Development Review, 2019, 45(1): 251-252.
- [2] WANG J, HUANG L, YANG R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(11): 3478-3518.
- [3] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1062-1176.
- [4] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫, 等. 吸附科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 101-120.  
KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I, et al. Adsorption science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 101-120.
- [5] LYNDFELT A. Carbon capture and storage update [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 130-189.
- [6] WANG Q, LUO J, ZHONG Z, et al. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(1): 42-55.
- [7] BAERLOCHER C, MCCUSKER L B. Database of zeolite structures [J/OL]. (2020-09-24) [2021-01-12]. <http://www.iza-struct>

ture.org/databases/.

- [ 8 ] HARLICK P J E, SAYARI A. Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3: Triamine silane grafting for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9): 3248–3255.
- [ 9 ] MAURIN G, LLEWELLYN P L, BELL R G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites; Grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements [ J ]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 16084–16091.
- [ 10 ] CALLEJA G, JIMENEZ A, PAU J, et al. Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO<sub>2</sub> on 13X zeolite[J]. *Gas Separation & Purification*, 1994, 8(4): 247–256.
- [ 11 ] CAVENATI S, GRANDE C A, RODRIGUES A E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures [ J ]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, 49(4): 1095–1101.
- [ 12 ] DIRAR Q H, LOUGHLIN K F. Intrinsic adsorption properties of CO<sub>2</sub> on 5A and 13X zeolite [ J ]. *Adsorption—Journal of the International Adsorption Society*, 2013, 19(6): 1149–1163.
- [ 13 ] JOOS L, SWISHER J A, SMIT B. Molecular simulation study of the competitive adsorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in zeolite 13X [ J ]. *Langmuir*, 2013, 29(51): 15936–15942.
- [ 14 ] 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 & Fuels*, 2001, 15(2): 279–284.
- [ 15 ] YU L, GONG J, ZENG C, et al. Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO<sub>2</sub> adsorption properties [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 188–195.
- [ 16 ] WALTON K S, ABNEY M B, DOUGLAS L M. CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange [ J ]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91(1/3): 78–84.
- [ 17 ] MINTOVA S, BARRIER N. Verified syntheses of zeolitic materials [ M ]. [ S. N. ]: The Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016: 80–85.