

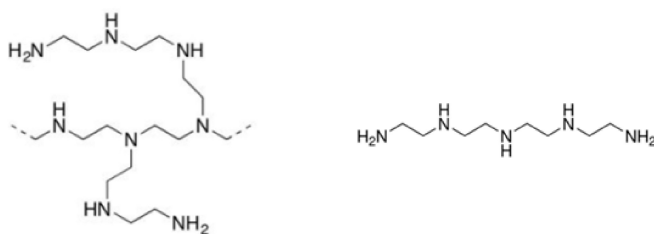
穿透曲线分析吸附剂直接空气捕集 CO₂ 性能

介绍

CO₂ 比空气中的其他主要成分, N₂ (78%)、O₂ (20.9%) 和 Ar (0.9%) 能更有效地吸收热量, 过度的人为 CO₂ 排放使得全球气候变暖。CO₂ 浓度已从 20 世纪初的 280 ppm 上升到今天的 400 ppm+, 并以每年几个 ppm 的速度继续升高。日益增加的 CO₂ 浓度已经在全世界范围内拉响了警报, 各国已经开始为 CO₂ 对下个世纪产生的影响感到担忧。

2019 年, 5.58 亿公吨 CO₂ (当量) 的温室气体最大的三个排放源中分别是运输业 (29%)、发电业 (25%) 和制造业 (23%)。交通运输业是温室气体排放的最大贡献者, 但很难直接捕获这一类 CO₂ 的排放。另一方面, 直接空气捕集 CO₂ (DAC) 是一种新兴发展的技术, 能够在任何地方直接从空气中捕集 CO₂。基于此背景, 人们正在大力研究新的吸附材料用以直接从空气中捕集 CO₂ 来降低其浓度。

本应用笔记采用 Micromeritics 穿透曲线分析仪 BTA 研究了硅铝 (SiAl) 和沸石 13X 两种材料分别在潮湿 (40% 相对湿度) 和干燥条件下直接空气捕集 CO₂ 的性能。此外, 通过在硅铝 (SiAl) 和沸石 13X 的结构中加入聚乙烯亚胺 (PEI) 和四乙烯基五胺 (TEPA) 来研究它们的负载对硅铝 (SiAl) 和沸石 13X CO₂ 吸附性能的影响。



(左) 聚乙烯亚胺 (PEI) (右) 四乙烯基五胺 (TEPA)

实验过程

样品制备: 硅铝 (SiAl_Plain) 是 Micromeritics 的标准样品, 沸石 13X_Plain 是从 Zeochem 获得的样品。将这两种材料 (各约 1.0g) 加入分别到溶解了 4ml PEI 或者 TEPA 的 20ml 乙醇中, 充分混合后在 50°C 下干燥 12h 得到了 SiAl_PEI, 13X_PEI, SiAl_TEPA 和 13X_TEPA 四个样品。

比表面积测试：考虑都 PEI 或 TEPA 的热分解温度较低，实验采用 80°C 低温和真空条件下对样品进行脱气处理 12h 后使用 Micromeritics 物理吸附仪进行 N₂ 吸附比表面积测试。

直接空气捕集 CO₂ 穿透实验：采用 Micromeritics 穿透曲线分析仪 BTA 在惰性 N₂ 氛围和 80°C 温度下对样品进行原位脱气预处理 12h 后进行穿透实验。干燥气体条件下的实验过程是在将 10sccm 含有 800ppm CO₂ 的 N₂ 和 10sccm 纯的 N₂ 在线混合模拟空气中 400ppm CO₂ 的气体组份中进行 CO₂ 穿透实验。因此，本实验也称为直接空气捕集 CO₂ 穿透实验。潮湿气体条件下的实验过程是先通入 8sccm 含有水蒸汽的 N₂ 和 12sccm 纯的 N₂，等样品吸附水蒸汽饱和后再通入 10sccm 含有 800ppm CO₂ 的 N₂ 和 8sccm 含有水蒸汽的 N₂ 以及 1sccm 纯的 N₂，分析样品在 40% 相对湿度的潮湿条件下的 CO₂ 穿透实验。采用这种方法是尽最大可能去模拟实际工业应用中 CO₂ 吸附剂往往在使用前其本身就吸附了大量水的现象。这里要强调地是在每一个穿透实验中在气体组份里额外增加了 1 sccm He 用作标定气体来校准穿透系统中的死体积。

实验结果

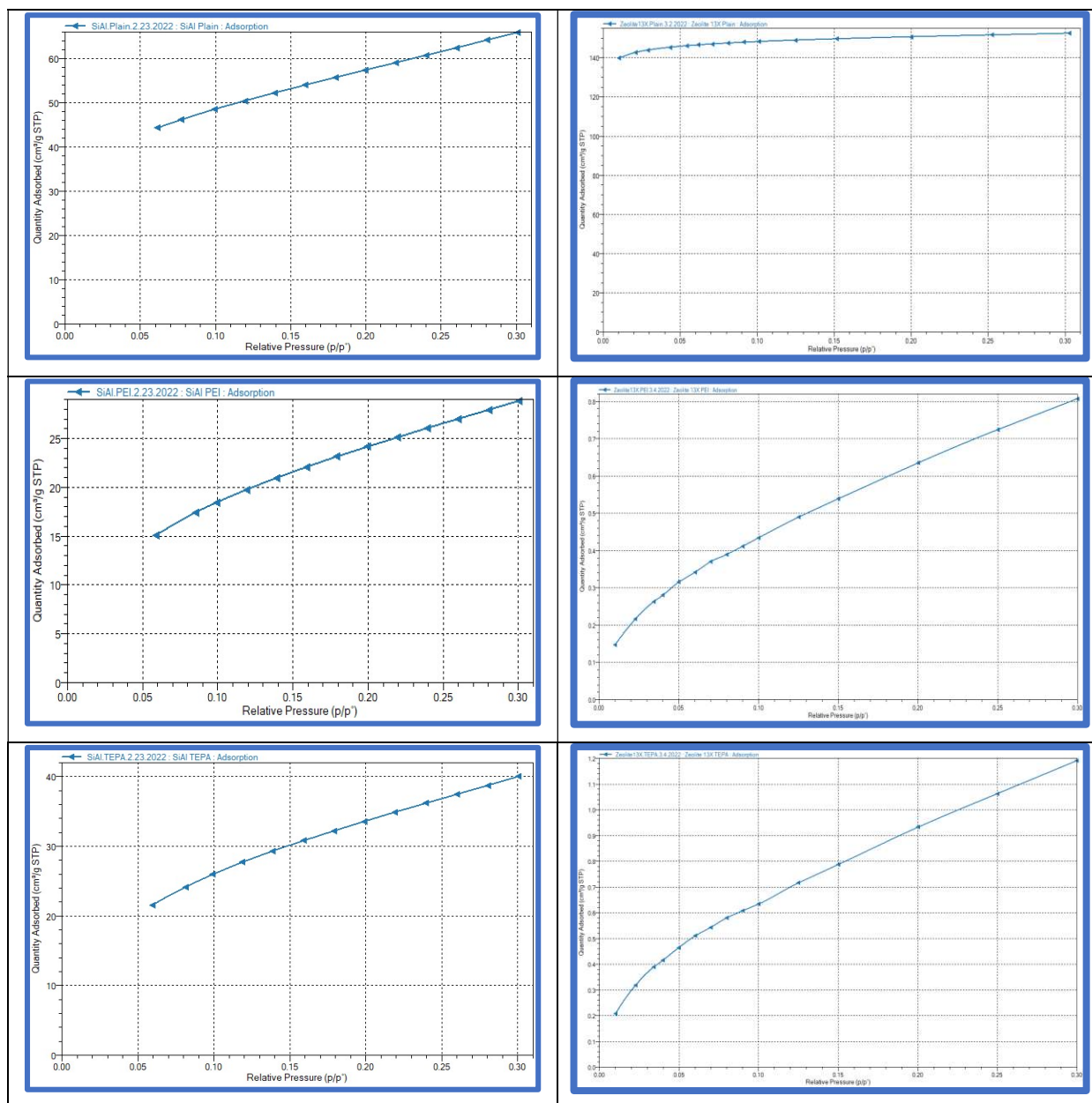
N₂吸附比表面积分析

首先对样品进行 N₂ 吸附来分析其比表面积。实验中对 6 种样品做了分析，N₂ 吸附等温线如图 1 所示。从图中等温线可以看出，SiAl 是典型的介孔材料而沸石 13X 是典型的微孔材料。这两种材料都因 PEI 和 TEPA 的负载填充了部分的孔隙空间而导致 N₂ 吸附量下降，比表面减小。表 1 中总结了这 6 种材料具体的比表面积数值。值得注意的是，SiAl 和沸石 13X 的脱气温度通常为 400°C，而 PEI 和 TEPA 在 400°C 会发生分解。因此，为保证实验的统一，本实验采用相同的 80°C 低温条件下进行脱气，而这会出现表 1 中 SiAl_Plain 比表面积 206m²/g 低于标准值 208-220m²/g 的现象。

表 1：加入 PEI 和 TEPA 前后 SiAl 和沸石 13X 两种材料的比表面积

Material	Surface Area (m ² /g)
SiAl_Plain	206.4
SiAl_PEI	95.6
SiAl_TEPA	131.6
Zeolite 13X Plain	611.2
Zeolite 13X PEI	2.9
Zeolite 13X TEPA	4.2

图 1 SiAl (左) 和沸石 13X (右) 的 N₂ 吸附等温线: Plain (上面)、PEI 负载 (中间) 和 TEPA 负载 (下面)



直接空气捕集 CO₂ 的穿透结果分析

同样地, 在潮湿和干燥条件下, 对这 6 种材料进行 CO₂ 穿透实验。实验中因 CO₂ 浓度较低 (400 ppm) 导致穿透时间较长以及 CO₂ 的绝对吸附量较低。我们可以看到在干燥条件下实验过程中混气阀打开后 20min 左右或者潮湿条件下样品吸附水饱和后 20min 左右 He 作为标定气体快速地完成穿透。这里在 CO₂ 穿透实验之前, 先通入水蒸汽让样品吸附饱和是为了更好地评估 CO₂ 与水之间的竞争吸附行为。本文的结论部分中表 2 总结了这 6 种材料在不同实验条件下的 CO₂ 吸附量。

在潮湿和干燥条件下, SiAl_Plain 的 CO₂ 穿透曲线如图 2 所示。左图中说明 CO₂ 的穿透曲线比 He 标定气体坡度小, 一是因为 CO₂ 浓度非常低, 二是因为硅铝 (SiAl) 颗粒较大导致的一些传质限制。对比干燥 (左) 和潮湿 (右) 两组结果, 我们可以观察到水的存在导致 SiAl_Plain 的 CO₂ 吸附量显著下降, 这说明 CO₂ 和水之间存在竞争吸附。

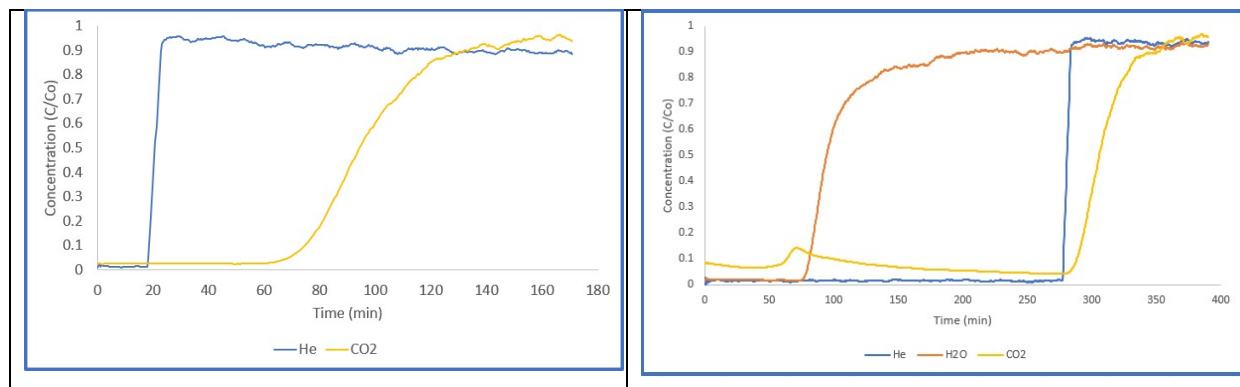


图 2 SiAl_Plain 干燥 (左) 和潮湿 (右) 条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

从图 3 可以看到, 与 SiAl_Plain 相比, 在干燥条件下 (左), SiAl_PEI 的 CO₂ 吸附量增加了 3.5 倍。同样地, 在潮湿条件下 (右), 由于水的竞争吸附导致 SiAl_PEI 的 CO₂ 吸附量显著下降, 但仍比 SiAl_Plain 能吸附更多的 CO₂, 从 0.028 mmol/g 增加到了 0.058 mmol/g。

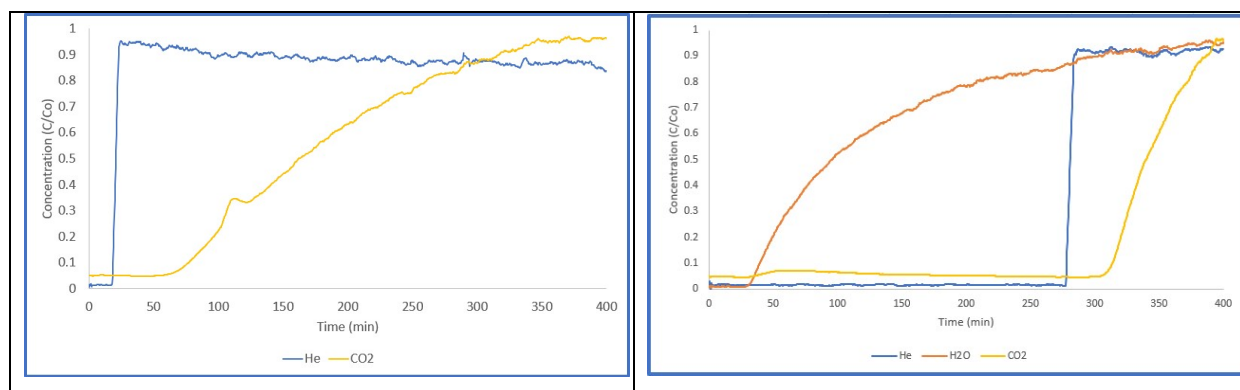


图 3 SiAl_PEI 干燥 (左) 和潮湿 (右) 条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

图 4 反应出 SiAl_TEPA 在干燥条件下的 CO₂ 吸附量比 SiAl_Plain 多, 但比 SiAl_PEI 少。有意思的是, 在湿度条件下, SiAl_TEPA 的 CO₂ 吸附量比 SiAl_Plain 和 SiAl_PEI 都高。甚至高于 SiAl_TEPA 在干燥条件下的 CO₂ 吸附量, 从 0.072 mmol/g 显著增加到了 0.196 mmol/g。这主要是因为 TEPA 是一种二元胺, 在 CO₂ 和水的吸附之间产生了协同效应, 从而提高 CO₂ 的整体吸附量。

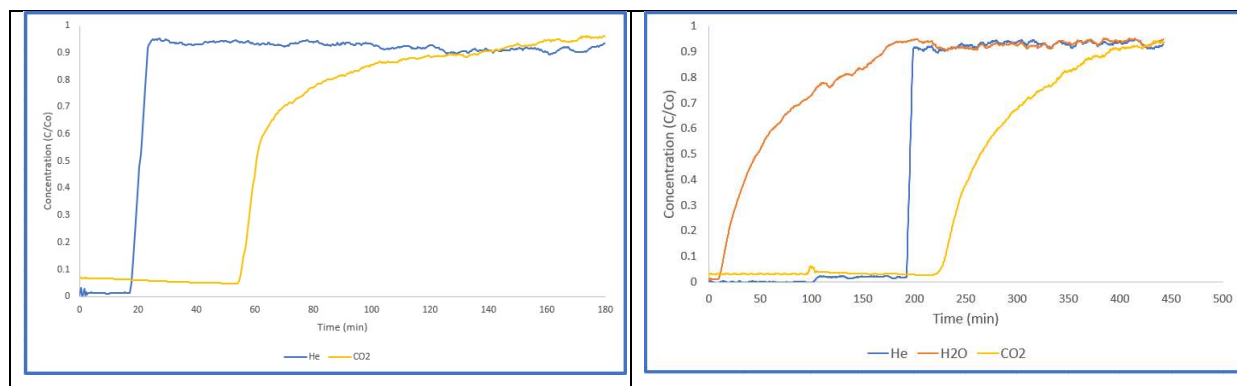


图 4 SiAl-TEPA 干燥(左)和潮湿(右)条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

接下来分析沸石 13X 在干燥和潮湿条件下的 CO₂ 吸附量。图 5 显示在干燥条件下,微孔材料沸石 13X_Plain 的 CO₂ 吸附量明显高于介孔材料硅铝 (SiAl)。但当暴露在潮湿环境中时,因沸石 13X_Plain 吸水性太强,会一直优先吸附混合气体中的水而不吸附 CO₂,从表 2 中可以看到 CO₂ 吸附量几乎为 0。

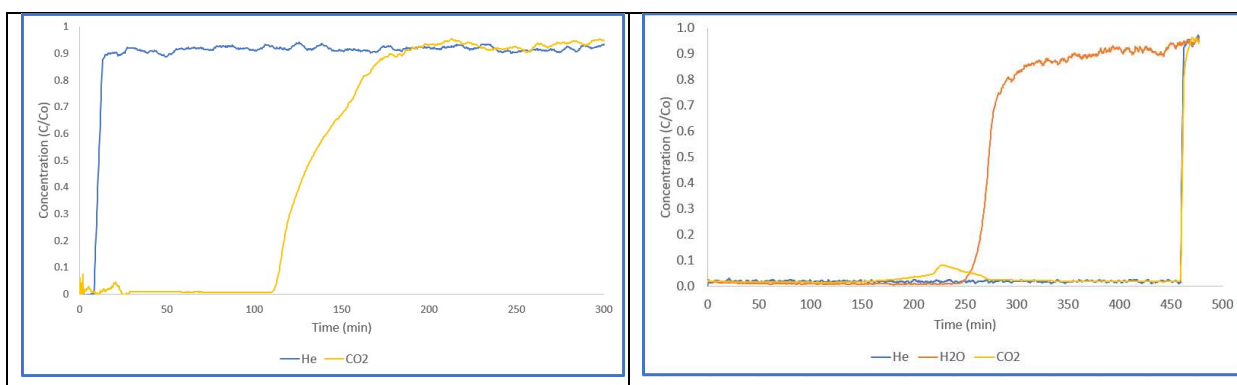


图 5 13X_Plain 干燥(左)和潮湿(右)条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

从图 6 (左),图 7 (左),我们可以观察到,在干燥条件下,13X_PEI 和 13X-TEPA 的 CO₂ 吸附量低于 13X_Plain。这很可能是由于 PEI 和 TEPA 尺寸比沸石 13X 的孔径小,填充了大部分沸石 13X 的孔隙而降低了 CO₂ 的吸附。这和表 1 中 13X_PEI 和 13X-TEPA 的比表面积远小于 13X_Plain 相吻合。但另外一方面,因 PEI 的加入增强了潮湿条件下(图 6 (右))的 CO₂ 吸附能力,13X_PEI 的 CO₂ 吸附量为 0.192mmol/g,比干燥条件下提高了 98%。这一现象也同样发生在 13X-TEPA 样品上,如图 7 (右)所示。

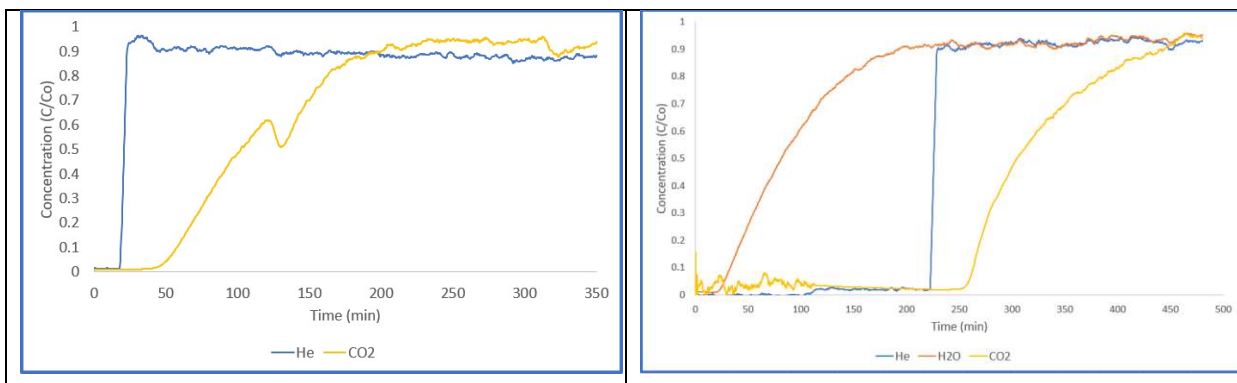


图 6 13X_PEI 干燥(左)和潮湿(右)条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

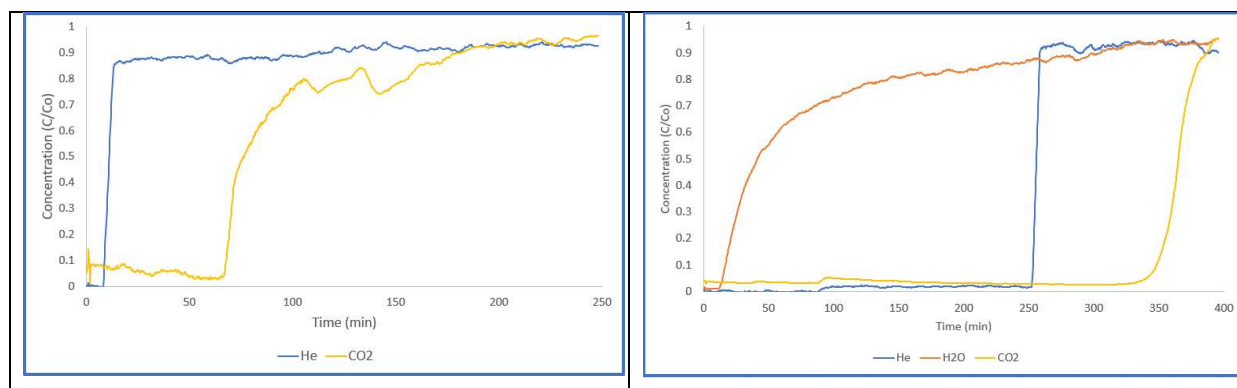


图 7 13X-TEPA 干燥(左)和潮湿(右)条件下的 CO₂ 吸附穿透曲线

结论

本实验采用 Micromeritics 穿透曲线分析仪 BTA 分析了 SiAl 和沸石 13X 在干燥和潮湿条件下的直接空气捕集 CO₂ 的性能。在干燥条件下, SiAl 和 13X 沸石均能在 400ppm 的浓度下有效吸附 CO₂; 但在潮湿条件下, 由于 CO₂ 和水之间的竞争吸附, 它们的 CO₂ 吸附能力显著下降。随后, 在 SiAl 和 13X 结构中加入 PEI 和 TEPA, 研究它们对直接空气捕集 CO₂ 性能的影响。从表 2 的 CO₂ 吸附量, 我们可以看到在干燥条件下, PEI 和 TEPA 的负载增强了 SiAl 的同时降低了沸石 13X 的直接空气捕集 CO₂ 能力。而在潮湿条件下, PEI 和 TEPA 的负载均增强了 SiAl 和沸石 13X 的直接空气捕集 CO₂ 能力。本应用笔记为使用 Micromeritics 穿透曲线分析仪 BTA 推动直接空气捕集技术的发展提供了强有力的技术支持。

表 2: 加入 PEI 和 TEPA 前后 SiAl 和沸石 13X 两种材料的在干燥和潮湿条件下直接空气捕集 CO₂ 吸附量

Material	Treatment	Test	Quantity Adsorbed (mmol/g)
SiAl	Plain	Dry	0.047
	PEI	Dry	0.166
	TEPA	Dry	0.072
	Plain	40% RH	0.028
	PEI	40% RH	0.058
	TEPA	40% RH	0.196
Zeolite 13X	Plain	Dry	0.261
	PEI	Dry	0.097
	TEPA	Dry	0.170
	Plain	40% RH	< 0.001
	PEI	40% RH	0.192
	TEPA	40% RH	0.163