

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

高比表面活性碳微球分离 H₂ 中少量 CO₂岳巧红¹ 邵晓红^{1,*} 曹达鹏²(¹北京化工大学理学院, 北京 100029; ²北京化工大学教育部纳米材料重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以实验数据为依据, 结合双 Langmuir 模型研究了用高比表面活性碳微球材料分离 H₂ 中少量 CO₂ 的行为. 在实验中, 用高精度的 IGA-003 重力吸附仪测定了温度为 298、273 和 268 K, 压力在 0–1.8 MPa 范围内 CO₂、H₂ 及 n(CO₂):n(H₂)=1:9 混合物在活性碳微球中的吸附等温线. 比较不同吸附模型的计算结果与实验数据, 结果表明, 双 Langmuir 模型与实验结果拟合得较好; 而且通过结合理想吸附溶液理论, 该模型可以准确地计算不同的混合物体系(包括 H₂-CO₂ 体系)的吸附量和吸附选择性. 利用该模型求解了不同温度下各组分的分吸附量, 得到了 CO₂ 的吸附选择性; 在 268 K 和 1.7 MPa 下, CO₂ 的吸附选择性可达到 73.4, 表明活性碳微球是一种优秀的吸附 H₂ 中少量 CO₂ 的材料.

关键词: 活性碳微球; 氢气; 二氧化碳; 吸附选择性; 双 Langmuir 模型

中图分类号: O647

Separation of Hydrogen and Carbon Dioxide in Activated Mesocarbon Microbeads with High Specific Surface

YUE Qiao-Hong¹ SHAO Xiao-Hong^{1,*} CAO Da-Peng²

(¹College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; ²Key Laboratory of Nanomaterials of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: On the basis of experimental data, double-Langmuir (DL) model was used to investigate the adsorption and separation of hydrogen and carbon dioxide in activated mesocarbon microbeads with high specific surface. Pure and binary adsorption isotherms of carbon dioxide and hydrogen (mole ratio is 1:9) in activated mesocarbon microbeads were measured using the high-precision intelligent gravimetric analyzer at temperature of 298, 273 and 268 K, and the pressure ranging from 0 to 1.8 MPa. In order to get adsorption amount of the single component of mixture gas, the DL model and the ideal adsorbed solution theory (IAST) were combined. The combined method can be applied to carbon dioxide and hydrogen binary systems perfectly. The calculated results indicated that the selectivity of carbon dioxide can reach 73.4 at 268 K and 1.7 MPa, which suggests that the activated mesocarbon microbead was an excellent candidate for the removal of carbon dioxide in hydrogen/carbon dioxide mixtures.

Key Words: Activated mesocarbon microbeads; Hydrogen; Carbon dioxide; Adsorption selectivity; Double Langmuir model

H₂ 作为清洁能源受到人们越来越多的关注. 工业中生产出来的 H₂ 含有 CO₂ 等杂质^[1-4], 杂质的存在使 H₂ 的应用受到限制, 因此 H₂ 的净化对于 H₂ 的大规模应用具有重要意义. 早期净化 H₂ 的方法是膜分离法. 常用的分离膜有金属膜、多孔渗透性无机膜和高

浓度的陶瓷膜等^[5-8]. 这些分离膜对 H₂ 的净化起到了一定的作用, 但对分离膜的耐高温和耐腐蚀性能要求较高. 随着分子筛和碳材料的发展, 近年来分子筛和碳材料广泛用于气体的存储和分离^[9-13]. Demet 等人^[14]用巨正则系综分子模拟方法研究了 CO₂ 和 H₂

Received: February 2, 2007; Revised: March 13, 2007; Published on Web: May 31, 2007.

*Corresponding author. Email: shaoxh@mail.buct.edu.cn; Tel: +8610-86389905.

国家自然科学基金重点资助项目(10547103, 20236010)资助

的混合物在 Na-4A 分子筛上的吸附. Cao 等^[10]利用分子模拟方法研究了活性炭分离 H₂ 中的 CO₂, 发现常温下 CO₂ 的吸附选择性极高. 遗憾的是, 这方面的实验报道甚少.

本文利用高精度智能型重力分析仪(intelligent gravimetric analyzer, IGA)研究 H₂ 中少量 CO₂ 的分离. 工业中由水煤气方法制备氢气, 产物中 H₂ 含量为85%左右, 其中CO₂的含量为10%左右^[10]. 本文仅考虑 H₂ 和 CO₂ 这两种主要成分, 将纯 CO₂ 和纯 H₂ 按 1:9 的摩尔比混合配制成模拟的制氢产物. 考虑到实际应用, 实验温度选择为 298、273 和 268 K. 实验中测量的是具有恒定气体组成的混合物的总吸附量, 为了得到各组分的分吸附量和吸附选择性, 必须利用吸附模型求解. Peng等^[11]利用由Zhou、Gasem和Robinson提出的二维状态方程研究了活性炭微球除去甲烷中少量CO₂的方法, 但是此方法建立在已知混合物中单组分的实验数据上, 只能适用于特定体系. Peng等^[12]用Langmuir模型结合理想吸附溶液理论研究了丙烯和乙烯体系在分子筛上的吸附. Zhu等^[13]用双Langmuir模型研究了烷烃在分子筛上的吸附性能. Yang等^[15]用Langmuir和双Langmuir模型研究了不同孔分布的丙烯酸酯吸附树脂对表面活性剂的吸附. 本文采用双Langmuir理论研究CO₂的吸附选择性. 活性炭微球(activated mesocarbon microbeads, a-MCMBs)具有良好的化学稳定性、导电导热性和较好的晶体结构而广泛应用于各个领域^[16-19]. 本文将采用活性炭微球作为分离材料.

1 实验部分

1.1 样品制备

我们在前期工作中对流体在活性炭微球中的扩散及储甲烷等性质进行了详细研究^[9,11]. 活性炭微球样品的制备过程参见文献[9], 实验中所用样品的比表面积为 3180 m²·g⁻¹, 孔容为 1.9 cm³·g⁻¹, 平均孔径为 2.47 nm, 属于高比表面介孔材料.

1.2 测试仪器及实验条件

实验所采用的仪器是由英国 HIDEN 公司生产的 IGA-003 智能型重力分析仪. 该仪器测量精度为 0.02 μg, 可用于气体的吸附分离实验^[12]. 该仪器的核心部件是天平. IGA 在气体分离方面具有独特的优势, 高纯 H₂ 和 CO₂ 混合气体通过装置 MFC(mass follow controller)可实现任意比例的配气; 测试压力通过三个压力传感器实现, 压力范围分别为 0-2

MPa, 0-10 kPa 和 0-200 Pa, 可以实现高压和精确的低压实验. 实验中所用的气体是由北京氩普北分气体工业有限公司生产的 H₂ 和 CO₂, 纯度分别为 99.999% 和 99.995%.

实验分别测量了温度为 298、273 和 268 K, 压力为 0-1.8 MPa 下的 H₂ 和 CO₂ 纯气体以及 *n* (CO₂):*n* (H₂)=1:9 的混合物在活性炭微球中的吸附等温线. 实验过程中首先利用加热炉对样品在 300 K 下进行抽真空至 10⁻³ Pa, 时间大约 30 h. 测试温度由恒温水浴来控制, 对水浴进行温度设定后, 可以自行达到设定值并保持不变, 直至实验结束. H₂、CO₂ 及 CO₂-H₂ 混合物吸附等温线中, 一个实验点的测试时间分别为 2、1.5 和 1 h.

2 模型及吸附选择性

2.1 理想吸附溶液理论

理想吸附溶液理论(ideal adsorbed solution theory, IAST)是由 Myers 等^[20]提出的由纯组分吸附等温线数据对混合物吸附进行预测的方法. 对于含有组分 1 和 2 的双组分混合物来说, 下式成立:

$$\left. \begin{aligned} y_1 p_i &= x_1 p_1 \\ (1-y_1) p_i &= (1-x_1) p_2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 y_1 和 x_1 分别为组分 1 在气相和吸附相中的摩尔分数, p_i 为体系的总压力, p_1 和 p_2 分别为组分 1 和 2 的分压力. 理想吸附溶液理论中简化扩张压力为

$$\pi^* = \int_0^p \frac{q}{p} dp \quad (2)$$

式中 p 是体系的压力, q 是压力为 p 时的吸附量, π^* 是简化扩张压力. 在混合物吸附达到平衡时, 组分 1 和 2 的简化扩张分压相等.

2.2 双 Langmuir 模型及与理想吸附溶液理论结合

双 Langmuir 模型^[13]表达式如下:

$$q = q_c K_c p / (1 + K_c p) + q_i K_i p / (1 + q_i K_i p) \quad (3)$$

式中 q_c 、 q_i 、 K_c 和 K_i 是模型参数(c 和 i 分别表示两种不同的吸附位). p 是体系压力, q 是总吸附量.

将 IAST 与双 Langmuir(DL)模型相结合可以得到 IAST-DL 模型, 因此将上式联立可得下式:

$$\begin{aligned} q_{c,1} \ln(1 + K_{c,1} p y_1 / x_1) - q_{c,2} \ln[1 + K_{c,2} p (1 - y_1) / (1 - x_1)] + \\ q_{i,1} \ln(1 + K_{i,1} p y_1 / x_1) - q_{i,2} \ln(1 + K_{i,2} p (1 - y_1) / \\ (1 - x_1)] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $q_{c,1}$ 、 $K_{c,1}$ 、 $q_{i,1}$ 和 $K_{i,1}$ 是组分 1 的 DL 模型参数, $q_{c,2}$ 、 $K_{c,2}$ 、

q_{i2} 和 K_{i2} 是组分 2 的 DL 模型参数, y_1 是组分 1 在气相中的摩尔分数, x_1 是组分 1 在吸附相中的摩尔分数. 由上式根据数值分析方法可解得 x_1 .

2.3 吸附选择性

吸附选择性是考察多孔材料分离混合气体能力的一个标准. 为了考察活性碳微球对 H_2 中少量 CO_2 的吸附分离能力, 需要计算 CO_2 的吸附选择性. 对于二元混合物, 吸附选择性(S)定义为^[21]

$$S=(x_1/y_1)/(x_2/y_2) \quad (5)$$

其中 y_1 和 y_2 分别为气相中组分 1 和组分 2 的摩尔分数, x_1 和 x_2 分别为吸附相中组分 1 和组分 2 的摩尔分数, 均可由 IAST-DL 模型计算得到.

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线的实验测定

温度为 298、273、268 K, 压力为 0–1.8 MPa 下, CO_2 和 H_2 单组分以及 $n(CO_2):n(H_2)=1:9$ 的混合物在活性碳微球中的吸附等温线分别如图 1、2、3 所示.

由吸附等温线可以看到, 在一定的温度下, CO_2 、 H_2 及其混合物的吸附量随着压力的增加而增加, 大体上呈线性关系. 当压力达到 1.8 MPa 时, CO_2 的吸附量最高为 $31.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, H_2 的吸附量最高达到了 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 无论单组分还是混合物, 吸附量均随温度的升高而减小. 在低压情况下, 吸附量随着温度的变化不太明显, 随着压力的增大, 吸附量随着温度降低而增加的变化情况越来越明显, 说明随着压力的增加, 温度对吸附量的影响较大.

3.2 各组分参数的计算

前面提到, 实验中测量的是混合物的总吸附量而不是各组分分吸附量. 因此可以根据单组分的

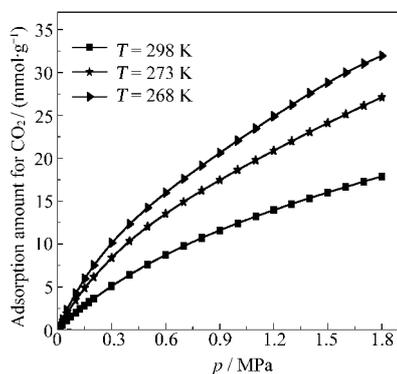


图 1 不同温度下 CO_2 在活性碳微球中的吸附等温线
Fig.1 Adsorption isotherms of carbon dioxide in activated meso-carbon microbeads (a-MCMBs) at different temperatures

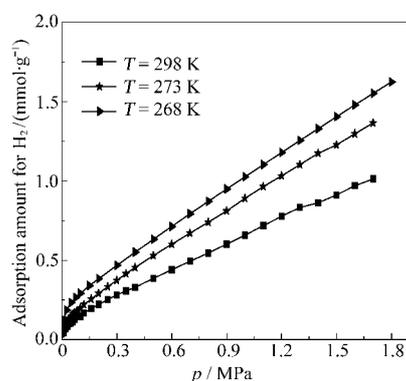


图 2 不同温度下 H_2 在活性碳微球中的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of hydrogen in a-MCMBs at different temperatures

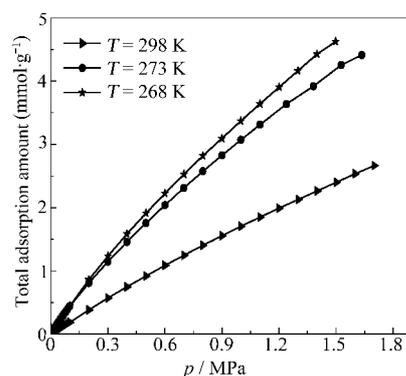


图 3 不同温度下 CO_2 和 H_2 混合物在活性碳微球中的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of mixture in a-MCMBs at different temperatures
 $n(CO_2):n(H_2)=1:9$

吸附等温线结合吸附模型求解各组分参数, 然后结合理想吸附溶液理论得到混合物中 CO_2 的摩尔分数, 进而得到 CO_2 在混合物中的吸附选择性.

由双 Langmuir 模型拟合得到的 CO_2 和 H_2 的参数见表 1, 其中 R^2 为相关系数. 由表可以看到,

表 1 由 CO_2 、 H_2 单组分的吸附等温线结合双 Langmuir 模型得到的参数

Table 1 Parameters for the double Langmuir model for pure adsorption isotherms

	T/K	$q_c/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	K_c/MPa^{-1}	$q_i/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	K_i/MPa^{-1}	R^2
CO_2	298	45.01	0.19	8.89	1.5	0.9999
	273	48.52	0.69	0.39	48.1	0.9999
	268	54.92	0.091	12.08	3.2	0.9999
H_2	298	10.95	0.053	0.11	63.5	0.9996
	273	11.29	0.072	0.14	71.9	0.9998
	268	21.28	0.019	0.23	104.1	0.9999

q_c, q_i : adsorption amount; K_c, K_i : adsorption factor; R^2 : correlation coefficient

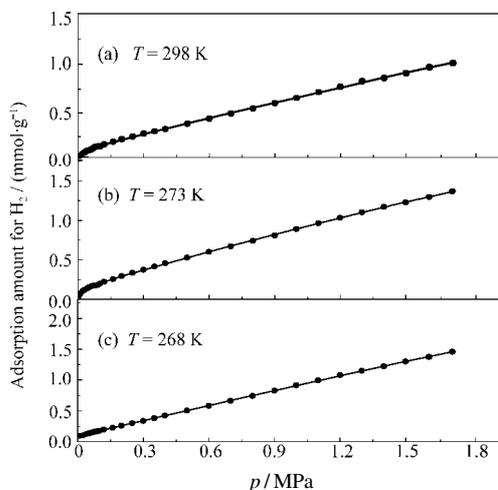


图4 双 Langmuir 模型拟合的 H₂ 的吸附等温线与实验数据比较

Fig.4 Comparison between experimental data and double Langmuir model of hydrogen

●) experimental data; —) by DL model

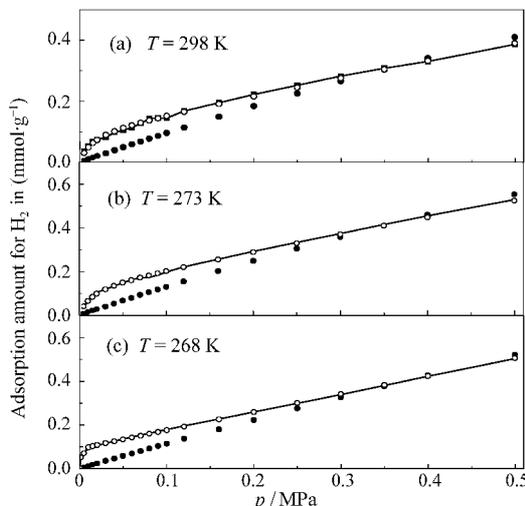


图6 Langmuir 模型和双 Langmuir 模型拟合的 H₂ 的吸附等温线与实验数据比较

Fig.6 Comparison between experimental isotherms and calculation data fitted by Langmuir and double Langmuir models of hydrogen

—) experimental data; ●) by Langmuir model; ○) by DL model

CO₂ 的相关系数为 0.9999, H₂ 的相关系数在 0.9996–0.9999, 非常接近于 1, 表明双 Langmuir 模型可以准确地描述 CO₂ 和 H₂ 体系.

根据表 1 的参数计算得到的数据点与实验结果测得的吸附等温线的比较见图 4 和图 5 所示. 可以看出, 由 DL 模型计算的结果和实验测定的等温线十分吻合. 为了更好地表明 DL 模型应用于该体系

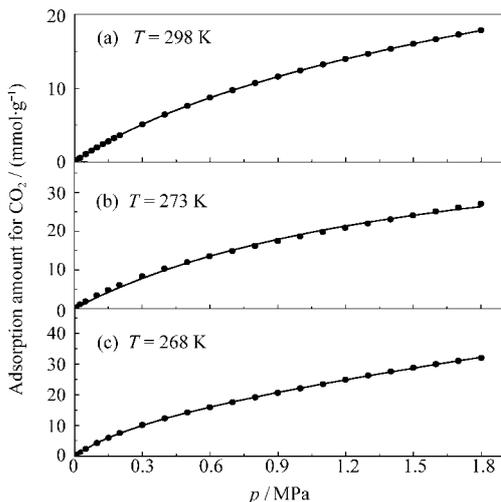


图5 双 Langmuir 模型拟合的 CO₂ 的吸附等温线与实验数据比较

Fig.5 Comparison between experimental data and double Langmuir model of carbon dioxide

●) experimental data; —) by DL model

计算的准确性, 图 6 给出了用 Langmuir 模型计算的结果. 为了便于比较, 图 6 同时给出 DL 模型计算的结果. 从图 6 可以看出, 在低压下用 Langmuir 模型计算的结果严重地偏离了实验测定的等温线, 而 DL 模型则十分准确地描述了 H₂ 的吸附行为.

3.3 CO₂ 的吸附选择性

根据式(4)、(5), 可得到 CO₂ 在混合物吸附中的摩尔分数, 并得到不同温度下 CO₂ 在 a-MCMBs 中的吸附选择性随压力变化曲线图, 以及在不同压力下 CO₂ 在活性炭微球中的吸附选择性随温度的变化曲线图. 图 7 给出了在不同温度下, CO₂ 在 a-MCMBs 上的吸附选择性随着压力的变化曲线. 从图可以看出, 在一定的温度下, CO₂ 的吸附选择性随着压力的增加而增加, 进而逐渐趋于平坦. 在压力较低的情况下, 吸附选择性随着压力增加较快, 随着压力的继续增加, 吸附选择性增加的非常缓慢, 在压力达到 1.7 MPa 时, CO₂ 的吸附选择性最高达到了 73.4. 在 268 K 温度下, 吸附选择性在低压下介于 273 K 和 298 K 之间, 在压力达到 0.4 MPa 时, 随着压力增加, 吸附选择性远高于 273 和 298 K, 在 1.8 MPa 时吸附选择性达到将近 75.

图 8 为不同压力下 CO₂ 在活性炭微球中的吸附选择性随着温度变化的曲线图. 可以看出, 在一定压力下, CO₂ 的吸附选择性随着温度的升高而减小, 说明低温有利于用 H₂ 中 CO₂ 杂质的分离.

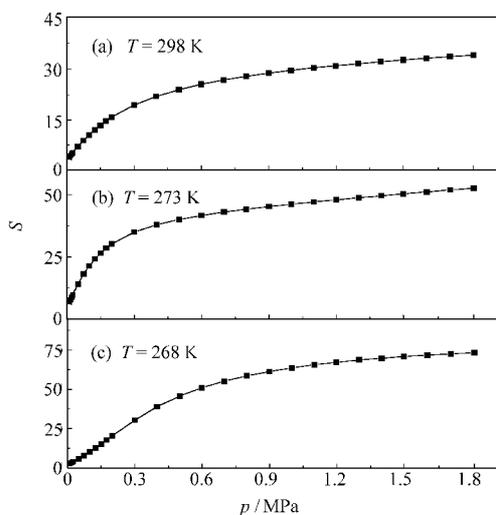


图 7 不同温度下 CO_2 在活性碳微球上的吸附选择性 (S) 随压力的变化曲线

Fig.7 Adsorption selectivity (S) of CO_2 with respect to H_2 at different temperatures

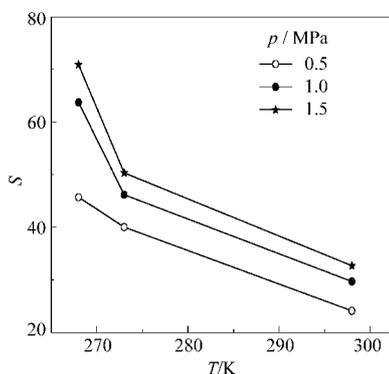


图 8 不同压力下 CO_2 在活性碳微球上的吸附选择性随温度的变化曲线

Fig.8 Adsorption selectivity (S) of CO_2 with respect to H_2 at different pressures

4 结论

用 IGA-003 智能型重力吸附仪测定了 H_2 和 CO_2 及其混合物在 a-MCMBs 中的吸附等温线. 比较 Langmuir 模型和双 Langmuir 模型计算的结果发现, 在低压下用 Langmuir 模型计算的结果严重地偏离了实验测定的等温线, 而双 Langmuir 模型则十分准确地描述了 CO_2 和 H_2 在样品中的吸附行为.

结合双 Langmuir 模型和理想吸附溶液理论, 计算了混合物中每个组分的分吸附量, 得到了 CO_2 在活性碳微球中的吸附选择性. 随着压力的增加, CO_2

的吸附选择性增加; 随着温度的升高, CO_2 的吸附选择性降低. 在温度为 268 K, 压力为 1.7 MPa 时, CO_2 的吸附选择性达到了 73.4, 表明活性碳微球是一种优秀的吸附 H_2 中少量 CO_2 的材料.

References

- 1 Kuramoto, K.; Furuya, T.; Suzuki, Y.; Hatano, H.; Kumabe, K.; Yoshiie, R. *Fuel Process. Technol.*, **2003**, *82*(1): 61
- 2 Lin, S. Y.; Harada, M.; Suzuki, Y.; Hatano, H. *Fuel*, **2002**, *81*(16): 2079
- 3 Lin, S. Y.; Harada, M.; Suzuki, Y.; Hatano, H. *Fuel*, **2004**, *83*(7-8): 869
- 4 Bockris, J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1999**, *24*: 1
- 5 Uemiya, S.; Kato, W.; Uyama, A.; Kajiwara, M.; Kojima, T.; Kikuchi, E. *Purif. Technol.*, **2001**, *22-23*: 309
- 6 Ohya, H.; Sato, S.; Ishii, A.; Negishi, Y.; Matsumoto, K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1993**, *18*: 475
- 7 Devos, R. M.; Maier, W. F.; Verweij, H. *J. Membr. Sci.*, **1999**, *158*: 277
- 8 Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H.; Maeda, N. *Solid State Ionics*, **1981**, *3-4*: 359
- 9 Shao, X. H.; Wang, W. C.; Xue, R. S.; Shen, Z. M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 2970
- 10 Cao, D. P.; Wu, J. Z. *Carbon*, **2005**, *43*: 1364
- 11 Peng, X.; Wang, W. C.; Xue, R. S.; Shen, Z. M. *AIChE J.*, **2006**, *52*: 994
- 12 Peng, J.; Ban, H. Y.; Zhang, X. T.; Song, L. J.; Sun, Z. L. *Chemical Physics Letters*, **2005**, *401*: 94
- 13 Zhu, W.; van de Graaf, J. M.; van de Broeke, L. J. P.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*: 1934
- 14 Demet, A. E.; Ranjani, S.; Sholl, D. S. *Energy Fuels*, **2003**, *17*: 977
- 15 Yang, W. B.; Li, A. M.; Cai, J. G.; Meng, G. H.; Zhang, Q. X. *Science in China B*, **2006**, *36*(3): 249
- 16 Shen, Z. M.; Xue, R. S. *Fuel Process. Technol.*, **2003**, *84*(1-3): 95
- 17 Xue, R. S.; Shen, Z. M. *Carbon Techniques*, **2001**, *5*: 1 [薛锐生, 沈增民. 炭素技术, **2001**, *5*: 1]
- 18 Wang, Y. G.; Chang, Y. C.; Ishida, S.; Korai, Y.; Mochida, I. *Carbon*, **1999**, *37*: 969
- 19 Shao, X. H.; Zhang, X. R.; Wang, W. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(6): 538 [邵晓红, 张现仁, 汪文川. 物理化学学报, **2003**, *19*(6): 538]
- 20 Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.*, **1965**, *11*: 121
- 21 Gu, C.; Gao, G. H.; Yu, Y. X.; Nitta, T. *Fluid Phase Equilibria*, **2002**, *194-197*: 297