

# 基于分子动力学理论的碳捕集用 吸附剂选择与实验研究

魏 炜, 崔志博, 刘凤霞, 许晓飞, 徐 扬, 刘志军\*  
(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**选择 13X、NaY、MCM-41、NaA 和 CaA 5 种代表性的沸石材料分别建立了分子模型, 利用大正则蒙特卡罗 (GCMC) 模拟研究了该 5 种沸石材料分别对纯 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附分离行为, 获得了单组分等温曲线和等容吸附热曲线, 以此揭示不同沸石材料的吸附机理。结果表明, NaY 在室温下对纯 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量最高 (6.14 mmol/g); 在对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体选择性吸附的研究中发现, CaA 与 CO<sub>2</sub> 的结合力最强, NaY 对 CO<sub>2</sub> 选择性最高。该模拟计算有助于吸附法 CO<sub>2</sub> 捕集中沸石骨架材料的筛选, 并为后续实验研究提供理论依据。

**关键词:**沸石骨架材料; 碳捕集; 大正则蒙特卡罗模拟; 吸附分离

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0252-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.045

## Selection and experimental study of adsorbents for carbon capture based on molecular dynamics theory

WEI Wei, CUI Zhi-bo, LIU Feng-xia, XU Xiao-fei, XU Yang, LIU Zhi-jun\*

(R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Five representative zeolite materials, 13X, NaY, MCM-41, NaA and CaA, were selected to establish molecular models. The adsorption and separation behaviors of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the five zeolite materials were studied by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation. The single component isotherm curve and isometric adsorption heat curve were obtained to reveal the adsorption mechanism of different zeolite materials. The results showed that NaY had the highest saturated adsorption capacity for pure CO<sub>2</sub> (6.14 mmol/g) at room temperature. In the study of selective adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gas, CaA had the strongest binding force with CO<sub>2</sub>, and NaY had the highest selectivity for CO<sub>2</sub>. The simulation calculation was helpful for the screening of zeolite framework materials for CO<sub>2</sub> capture by adsorption method. This simulation calculation provided a theoretical basis for subsequent experimental research.

**Key words:** zeolite framework material; carbon capture; monte carlo simulation; adsorption separation

截止 2023 年全球大气中 CO<sub>2</sub> 体积分数已经达到 419.3 μL/L<sup>[1]</sup>。为了应对全球气候变化, 减少温室效应影响, 碳捕获技术逐渐应用到发电以及石油化工等行业中以减少其 CO<sub>2</sub> 的排放<sup>[2-5]</sup>。在碳捕集和封存 (CCS) 技术中, CO<sub>2</sub> 在排放前就被捕获和收集并将其封存于煤层、岩洞、海底中或注入油田以提高石油的开采效率。根据碳捕集与燃烧过程的先后顺序, 目前 CO<sub>2</sub> 捕集方式主要有 3 种: 燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集<sup>[6-9]</sup>。相比于其他 2 种捕集方式, 燃烧后捕集被认为是最具有经济性和吸引力的捕集技术, 现已得到广泛地应用<sup>[10-11]</sup>。

燃烧后碳捕集工艺可分为吸附、吸收、膜分离、化学反应, 其中吸附分离具有极高的未来应用潜

力<sup>[12]</sup>。根据吸附原理的不同 CO<sub>2</sub> 吸收剂主要分为 2 类: 化学吸附剂和物理吸附剂。其中, 化学吸收剂是研究、实施和商业化最多的一种, 尤其是在燃烧后捕获方面<sup>[13]</sup>。但这类材料通常具有高毒性、高黏度、扩散率低等缺点, 此外, 这些特性导致的压降增大也是限制其应用的另一重要因素<sup>[14]</sup>。与使用化学吸附剂的典型方法相比, 物理吸附具有再生能耗低、无腐蚀性、稳定性好等优点。由于多孔材料具有良好的热性能, 人们对其进行了多项研究<sup>[15-16]</sup>。沸石分子筛作为一种新型的多孔晶体材料, 因其可调控结构、极高的比表面积而在气体吸附方面展现出优异的性能<sup>[17]</sup>, 受到广大学者的关注和研究。随着计算能力的不断提高, 分子模拟在碳捕集材料的开

收稿日期: 2024-03-12; 修回日期: 2024-07-13

作者简介: 魏炜 (1978-), 女, 博士, 副教授, 主要从事二氧化碳捕集利用与封存、超临界流体和新型材料研究, hjweiwei@dlut.cn; 刘志军 (1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为二氧化碳捕集利用与封存、储能科学与技术研究, 通讯联系人, liuzj@dlut.edu.cn。

发中发挥着越来越重要的作用。笔者采用大正则蒙特卡罗 (GCMC) 模拟方法研究了沸石分子筛 (13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA) 对纯  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的吸附行为。通过模拟得到沸石分子筛的吸附等温线和吸附热,并计算了其气体选择性,并以此分析其吸附行为和机理。

## 1 吸附模拟和实验方法

### 1.1 模型

利用 Materials studio 软件建立了 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 分子筛模型。建立了 FM-3C 空间群的 LTA 和 FAU 分子筛吸附剂骨架模型,采用 pre1 脚本改变分子筛模型的 Si 原子与 Al 原子数量之比,同时满足避免 Al-O-Al 结构产生的 Löwenstein 规则<sup>[18]</sup>。

13X 分子筛和 NaY 分子筛为 FAU 型分子筛。13X 分子筛由 8 个笼和 8 个超笼组成,晶胞长度为  $25.028 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ),其化学式为  $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ 。晶胞的骨架是由六元氧原子环以四面体排列连接在一起形成大腔  $\beta$  超笼,通过分子模拟将 88 个  $\text{Na}^+$  引入到分子筛骨架中,其结构如图 1(a) 所示。NaY 分子筛中 54 个 Si 原子被 54 个 Al 原子取代,得到 Si/Al 原子数量比为 2.55 的 NaY 骨架模型。然后加入 54 个 Na 阳离子或电荷补偿阳离子。这 54 个阳离子按照文献[19]中所预测的分布进行排列,位点 I 有 10 个,位点 I' 有 12 个,位点 II 有 32 个,其结构如图 1(b) 所示。NaA 分子筛和 CaA 分子筛都属于 LTA 型沸石。LTA 型沸石是由直径约为  $11.2 \text{ \AA}$  的  $\alpha$  笼的三维立方阵列 ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) 组成的晶体结构,通过约  $4.2 \text{ \AA}$  的八元氧窗和平均直径为  $6.6 \text{ \AA}$  的  $\beta$  笼相互连接,与  $\alpha$  笼交替并由  $2.2 \text{ \AA}$  开口隔开。NaA 分子筛的晶胞由 96 个  $\text{AlO}_4$  和 96 个  $\text{SiO}_4$  四面体组成,每个氧原子键合到 1 个铝原子和 1 个硅原子,96 个  $\text{Na}^+$  位于 LTA 骨架中,其完整化学式为  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ ,晶胞长度为  $24.555 \text{ \AA}$ 。对于 CaA 分子筛是由 32 个  $\text{Ca}^{2+}$  交换 NaA 分子筛中的 64 个  $\text{Na}^+$  而得到,所以其完整化学式为  $\text{Ca}_{32}\text{Na}_{32}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ ,结构如图 1(c)、1(d) 所示<sup>[20]</sup>。

MCM-41 型分子筛是通过在非晶态二氧化硅基体上雕刻出圆柱形孔来构建。这些孔的半径约为  $10.0 \text{ \AA}$ ,在构建模型的过程中产生不饱和的 Si 和 O 原子,通过向模型中添加 O 和 H 原子来维持模型原始杂化,同时删除不合理结构  $\text{Si}(\text{OH})_3$ ,其结构如图 1(e) 所示。

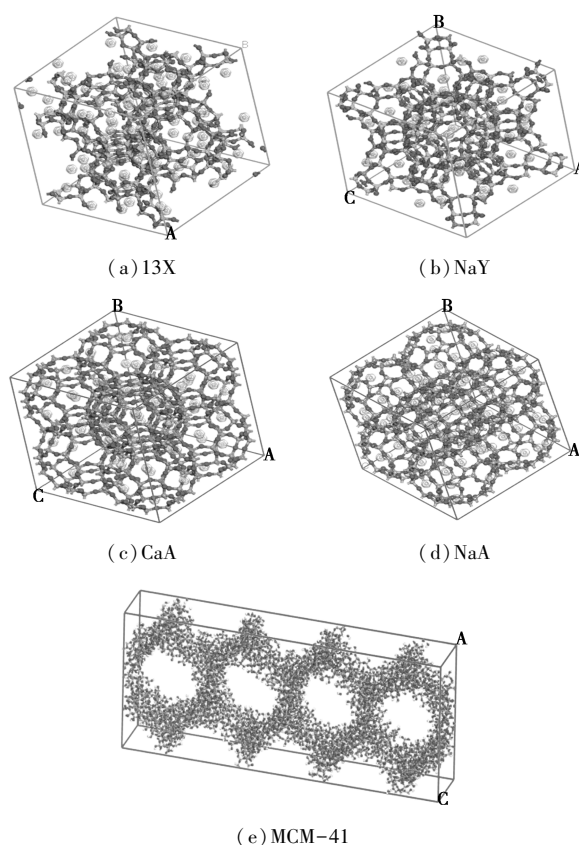


图 1 13X、NaY、CaA、NaA 和 MCM-41 的结构模型

### 1.2 计算方法

#### 1.2.1 GCMC 方法

采用的分子模拟方法是 GCMC 方法,该方法被广泛用于模拟不同热力学条件下多孔材料中的气体吸附。

GCMC 方法最早由 Adams<sup>[21]</sup> 于 1975 年提出,在该方法中,整个系统的化学势 ( $\mu$ )、体积 ( $V$ ) 和温度 ( $T$ ) 保持恒定不变,而其他热力学量如颗粒数 ( $N$ ) 则允许波动<sup>[22-23]</sup>。粒子总数的波动使该方法成为研究给定系统中给定吸附剂吸附的独特工具<sup>[24]</sup>。GCMC 模拟包括在系统内随机插入、删除、翻译或旋转 1 个吸附质分子,根据 1 个由移动的能量缩放的随机数决定接受或拒绝该移动,位移、插入和删除的可接受概率分别为:

$$P_{\text{creation}} = \min\{1, [(Z \cdot V)/(N + 1)] \exp[-(U_n - U_o)/(k_B T)]\} \quad (1)$$

$$P_{\text{destruction}} = \min\{1, [N/(Z \cdot V)] \exp[-(U_n - U_o)/(k_B T)]\} \quad (2)$$

$$P_{\text{displacement/rotation}} = \min\{1, \exp[-(U_n - U_o)/(k_B T)]\} \quad (3)$$

其中:  $N$  为创建实验前吸附的分子数;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $U_n$  和  $U_o$  分别为插入吸附质分子后和之前

的能量;  $Z$  为给出的绝对活度, 其计算式为:

$$Z = \Lambda^{-3} \exp[\mu / (k_B T)] \quad (4)$$

其中:  $\Lambda$  为德布罗意波长,  $\Lambda = \sqrt{(2\pi\hbar) / (k_B T m)}$ 。

### 1.2.2 力场参数

在计算系统总势能时, 吸附剂本身的原子之间的相互作用没有考虑在内, 只考虑吸附质分子以及吸附剂与吸附质之间的原子相互作用, 通常用范德华力和静电势来描述这些相互作用。13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 原子与 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分子之间的 Lennard-Jones 势和静电贡献的总和方程式为:

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6] + (q_i q_j) / (4\pi\epsilon_0 r_{ij}) \quad (5)$$

式中,  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  为 LJ 势阱的深度;  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$  为 LJ 势尺寸;  $r_{ij}$  为粒子间距离;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $q_i$  和  $q_j$  分别为原子  $i$  和  $j$  的电荷。基于 Dreiding 力场的分子筛 Lennard-Jones 参数如表 1 所示。在模拟中除了 Dreiding 力场之外, 还使用了基于 Dreiding 力场修改的力场, 更详细的力场参数见文献 [25-26]。分子筛中原子的电荷如表 2 所示。

表 1 Lennard-Jones 参数

原子	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/K_B/K$
Na	2.658	15.107
Al	4.008	254.333
O(zeolite)	3.118	30.213
Si	3.826	202.465
Ca	3.302816	96.932
H	2.846	0.0503
C	3.473	47.813
O(CO <sub>2</sub> )	3.033	48.115
N	3.262	38.948

表 2 分子筛的部分电荷

分子筛	$q_e$					
	O	Si	Al	Na	Ca	H
13X	-0.402	0.785	0.485	0.383		
NaY	-1.2	2.4	1.4	1		
CaA	-1.2	2.05	1.75	1.0	2.0	
NaA	-0.74	0.8	1.42	0.74		
MCM-41	-0.6157	0.1222				0.0318

### 1.2.3 计算条件

采用 GCMC 方法计算了周期性边界条件下 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 原子对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 单组分气体以及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体的吸附。静电和范德华相互作用通过埃瓦尔德(Ewald)和截止长度为 12 Å 的基于原子的方法求和。前 5×10<sup>6</sup> 个步骤用于达到平衡, 然后再进行 5×10<sup>6</sup> 个步骤以获得总体平均值。

### 1.3 实验方法及材料

为了更好地进行对比, 测定了 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 5 种分子筛上的吸附等温线用于之后的对比验证。实验仪器为贝士德 BSD-PS 比表面积吸附仪, 实验所用分子筛均采用于南开大学催化剂厂, 实验温度为 298 K, 压力为 0~100 kPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模型与力场参数的验证

为验证所建模型的合理性, 模拟计算了 5 种分子筛模型的 X 射线衍射图谱, 并将模拟数据与标准图谱进行对比分析, 结果如图 2 所示。在模拟结果

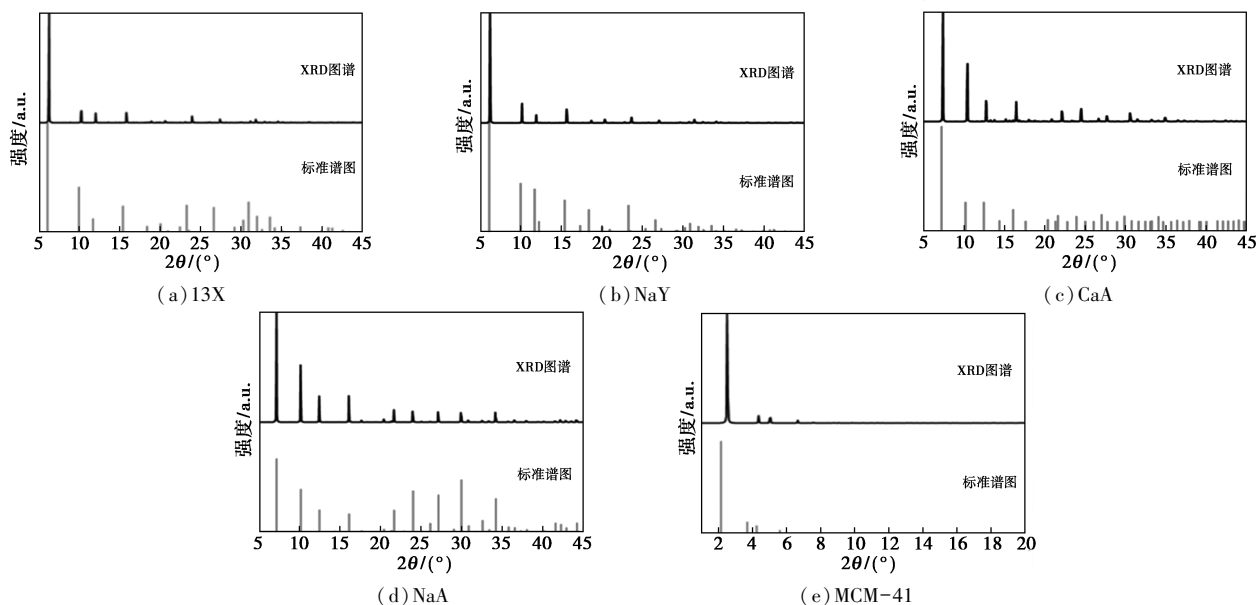


图 2 13X、NaY、CaA、NaA 和 MCM-41 分子筛的 XRD 图谱及标准图谱对比

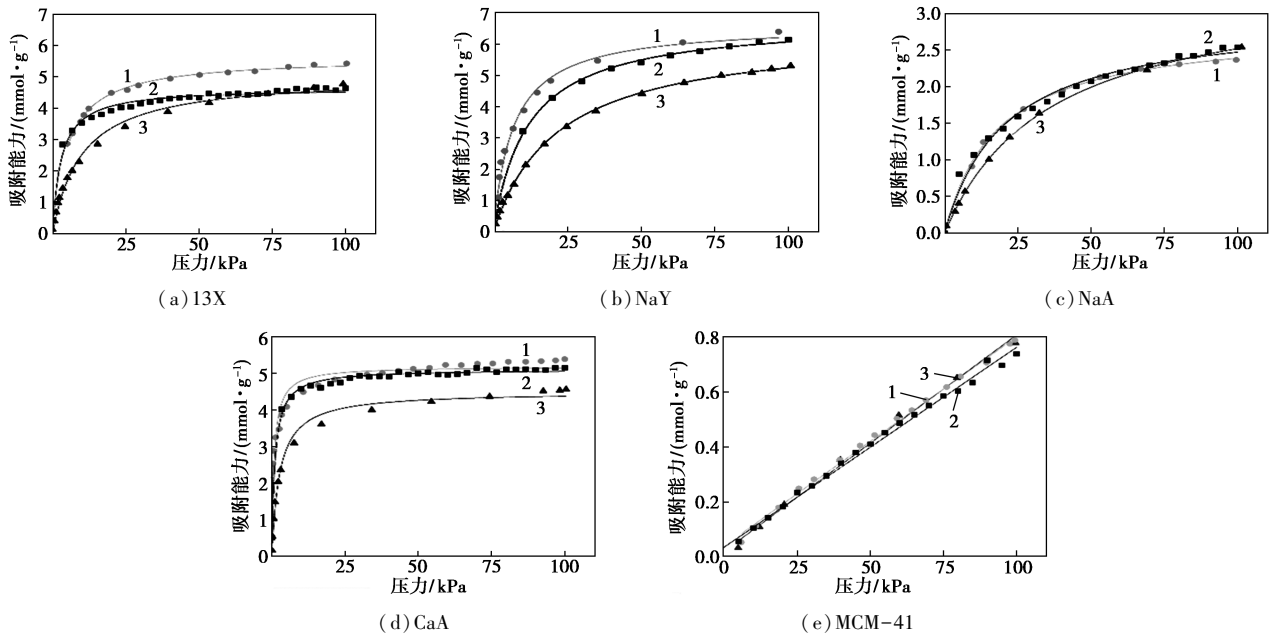
中,13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 5 种分子筛的特征峰位置与标准谱图几乎一致。

GCMC 模拟得到的吸附量为绝对吸附量 ( $N_{ab}$ ), 实验得到的数据为过量吸附量 ( $N_{ex}$ )。他们之间的关系为:

$$N_{ab} = N_{ex} + \rho v_{free} \quad (6)$$

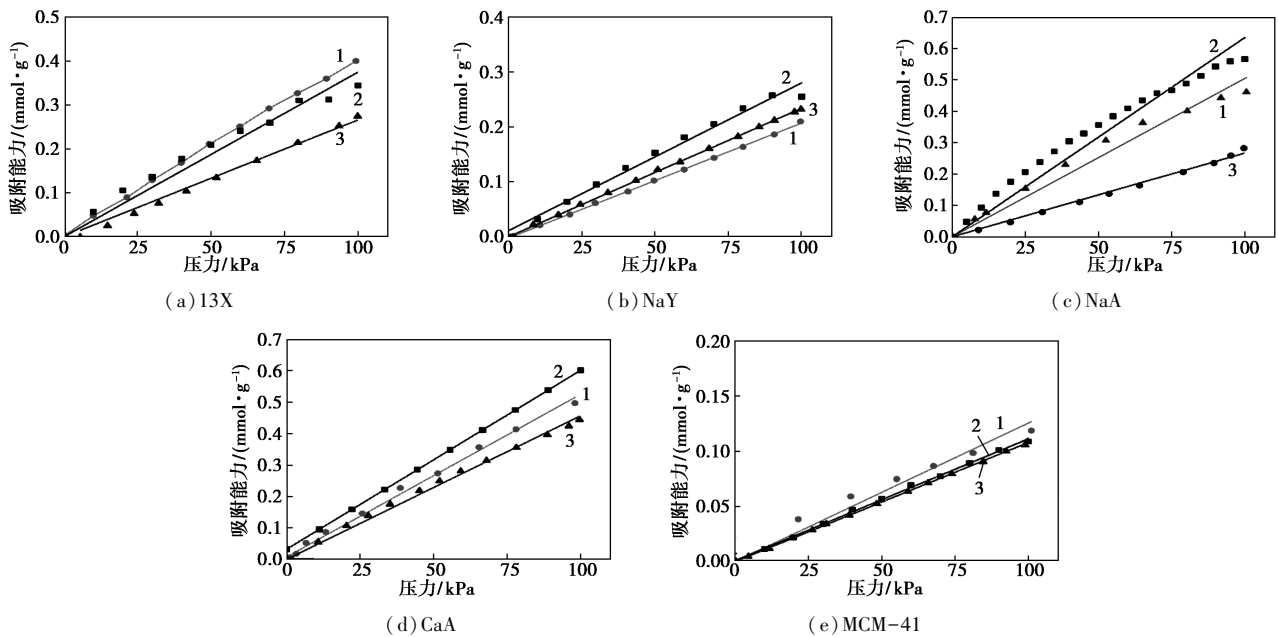
式中:  $\rho$  为吸附质气体的密度;  $v_{free}$  为分子筛的自由体积。

在模拟 5 种分子筛材料的吸附后, 需要将模拟的吸附等温线与实验测量结果进行比较, 以验证所采用的力场对分子筛材料的适用性。在 298 K、0.001~100 kPa 条件下, 将模拟的  $CO_2$  和  $N_2$  单一组分在 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 上的吸附等温线与文献[27-30]中报道的实验值以及实验测得的吸附等温线进行比较。 $CO_2$  和  $N_2$  在 5 种分子筛上的吸附等温线分别如图 3、图 4 所示。



1—文献结果;2—模拟结果;3—实验结果

图 3 13X、NaY、NaA、CaA 和 MCM-41 的  $CO_2$  吸附等温线与实验结果、文献结果比较



1—文献结果;2—模拟结果;3—实验结果

图 4 13X、NaY、NaA、CaA 和 MCM-41 的  $N_2$  吸附等温线与实验结果、文献结果比较

CO<sub>2</sub> 在 NaY 和 CaA 分子筛上的吸附等温线和平衡吸附容量与文献中的结果基本一致,其在 13X 和 NaA 上的吸附等温线和平衡吸附容量则更接近实验结果。而对于 4 种分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附量,模拟结果和实验结果以及文献参考结果较为相近。模拟结果总是略高于实验值,这是因为模型过于理想而导致的偏差。在 MCM-41 分子筛中模拟结果和实验结果基本一致,这是因为在其他分子筛中存在金属阳离子,这些离子增加了分子筛和 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用,从而使分子筛和 CO<sub>2</sub> 之间作用力更为复杂,而 MCM-41 的

孔径过大且缺少金属离子和 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用,所以才会有极其吻合的模拟和实验结果。但总的来说模型和力场参数是合理的,可以用来模拟 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 上的吸附。

### 2.2 吸附模拟

不同温度下,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 13X、NaY、NaA、MCM-41 和 CaA 上的吸附等温线分别如图 5 和图 6 所示。吸附等温线的类型随温度的变化而保持不变。物理吸附等温线类型如图 7 所示。1985 年,IUPAC 建议物理吸附等温线分为 6 种类型,之后又对 I 类、IV 类

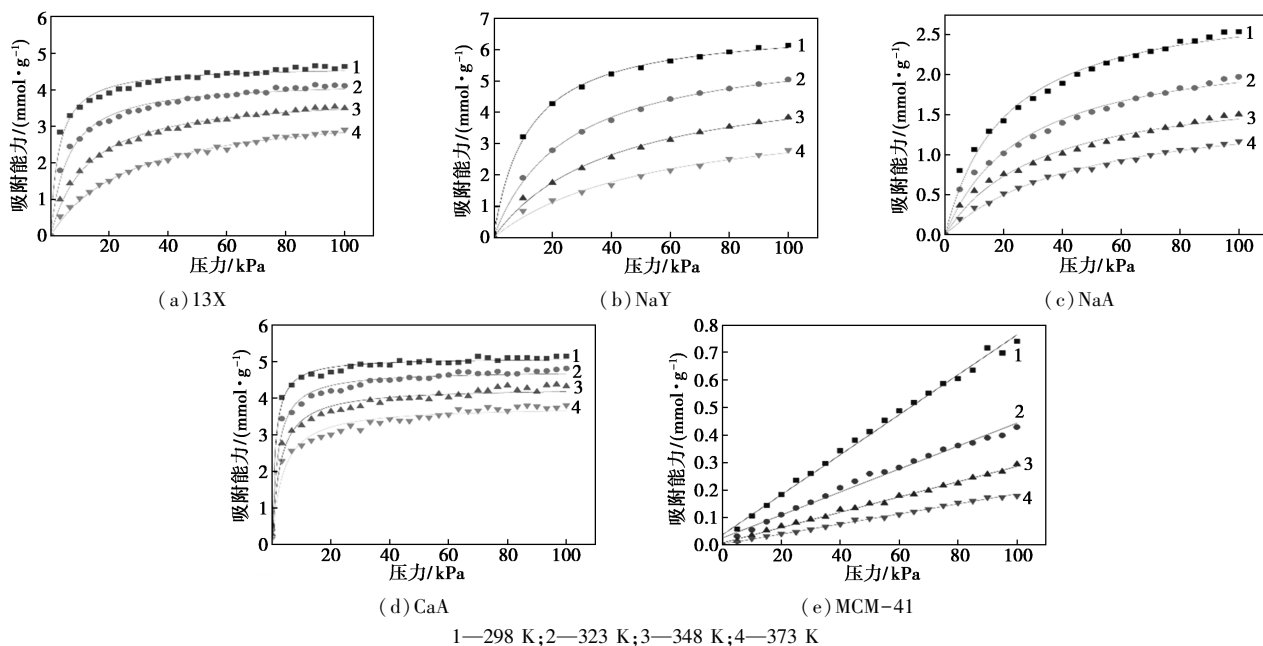


图 5 不同温度下 13X、NaY、NaA、CaA 和 MCM-41 的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线

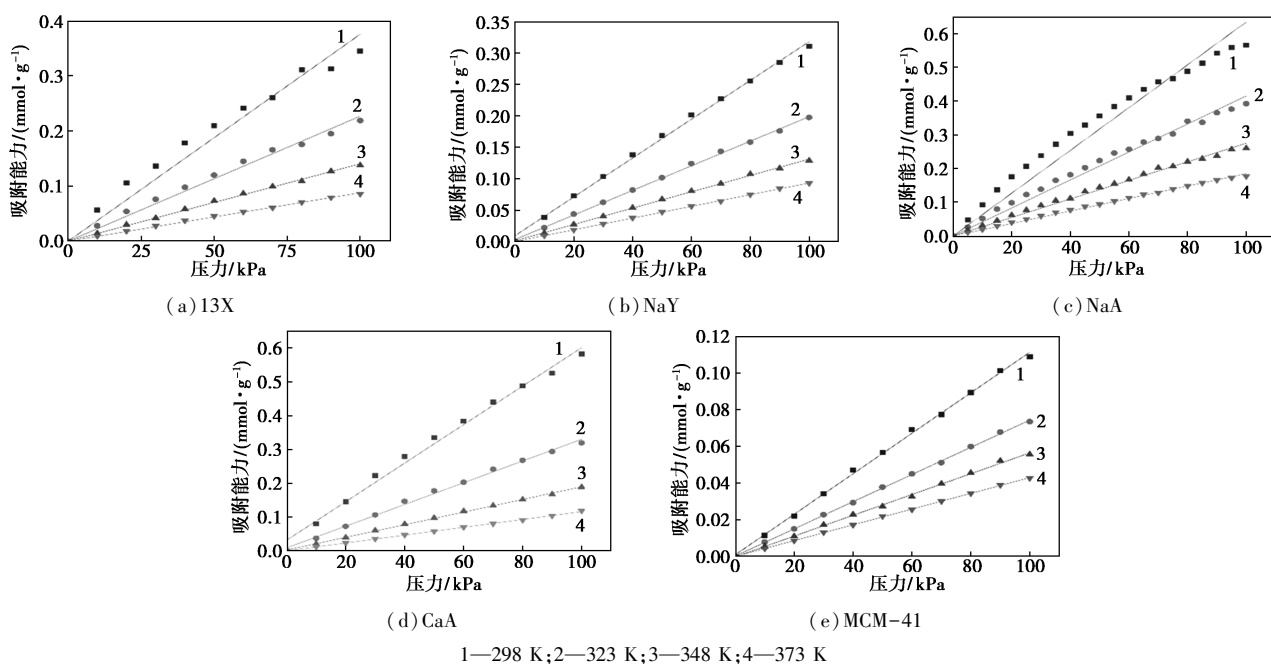


图 6 不同温度下 13X、NaY、NaA、CaA 和 MCM-41 的 N<sub>2</sub> 吸附等温线

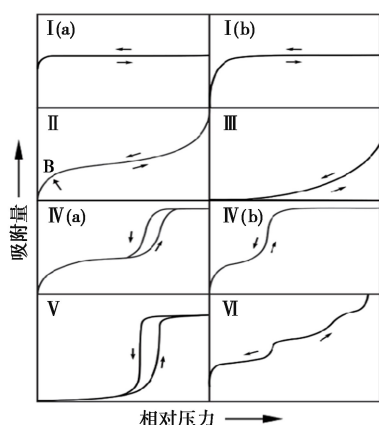


图 7 6 种吸附等温线类型

吸附等温线增加了亚分类<sup>[31]</sup>。从图 5 中可以看出, CO<sub>2</sub> 在 13X、NaY、NaA 和 CaA 上的吸附等温线为 I 类吸附等温线,其中 CaA 的吸附等温线为 I (a) 型吸附等温线,这种吸附等温线常见于具有狭窄微孔的材料,等温线通常具有高度的矩形,在非常低的压力下就会出现平台。而对于 MCM-41 分子筛,CO<sub>2</sub> 吸附量仅表现为随着压力增长而增大的线性关系,这是因为其与 CO<sub>2</sub> 的相互作用力较小,从而导致 CO<sub>2</sub> 吸附量和压力的线性关系。

随着温度的升高,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的平衡吸附量逐渐减小,在同一温度下分子筛对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量顺序为 NaY>CaA>13X>NaA>MCM-41,当温度较高时 CaA 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附容量才超过 NaY。表明 CaA 分子筛对 CO<sub>2</sub> 的吸附具有较低的温度敏感性,5 种分子筛对 CO<sub>2</sub> 吸附容量的温度敏感性顺序为 CaA<13X<NaA≈NaY<MCM-41。而对于 N<sub>2</sub> 的吸附顺序为 CaA>NaA>13X>NaY>MCM-41,表明 NaY 具有最高的 CO<sub>2</sub> 吸附能力和最低的 N<sub>2</sub> 吸附能力。

### 2.3 等容吸附热

等容吸附热为吸附相和本体相的部分摩尔焓之间的差值,即吸附质分子被吸附时由气相转变为吸附相时所产生的热量变化<sup>[32]</sup>。其表达式为:

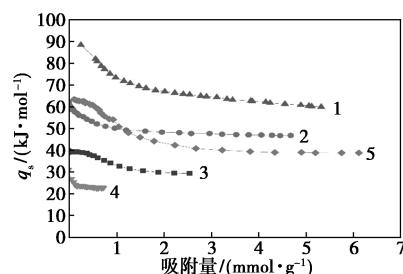
$$q_{st} = - [Q/(\partial N_{ad})]_{T,P} = [(\partial H_b)/(\partial N_b)]_{T,P} - [(\partial H_{ab})/(\partial N_{ad})]_{T,P} \quad (7)$$

其中:下标 ad 和 b 分代表吸附相和气相;H 为焓;N 为粒子数;V 为体积。

当气体分子吸附到材料上时,通常伴随着热量的释放,这部分热量来自于气体分子由气相转变为吸附相时分子动能的损失。吸附剂与吸附质之间的相互作用越强,转变为吸附相的吸附分子的能量越低,释放的吸附热越高,因此,等容吸附热也是分析

吸附剂吸附机理的重要参考之一。

分子筛在 298 K 下吸附 CO<sub>2</sub> 的等容吸附热如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着分子筛吸附的 CO<sub>2</sub> 量的增加,吸附相的 CO<sub>2</sub> 会阻碍吸附的进一步进行,从而导致分子筛与 CO<sub>2</sub> 相互作用力降低,等容吸附热下降。在 5 种分子筛中,CaA 的等容吸附热最高,与 CO<sub>2</sub> 的相互作用力最强。13X 与 NaY 在初始时有着较为相近的等容吸附热,而随着吸附的进行,NaY 分子筛吸附的 CO<sub>2</sub> 更多,其等容吸附热下降更大,所以 NaY 分子筛的等容吸附热逐渐小于 13X。而 MCM-41 的孔径远大于 CO<sub>2</sub> 的动力学直径,故其与 CO<sub>2</sub> 的相互作用力较低,其等容吸附热也小于其他几种分子筛。



1—CaA;2—13X;3—NaA;4—MCM-41;5—NaY

图 8 298 K 时分子筛中 CO<sub>2</sub> 吸附的等容吸附热

对于双组分混合气体的吸附分离,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的等容吸附热相差越大,说明吸附分离过程中 2 种气体分子与吸附质之间的结合效果差异越大,混合气体的吸附分离效果越好。由于温度对吸附过程的等容吸附热影响较小,故只取一种温度下的等容吸附热进行对比分析。298 K、100 kPa 下分子筛中 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附的等容吸附热如表 3 所示。从表 3 中可以看出,N<sub>2</sub> 的等容吸附热顺序为:CaA>13X>NaA>NaY>MCM-41,尽管 CaA 对 N<sub>2</sub> 的等容吸附热最高,但由于其对 CO<sub>2</sub> 过高的等容吸附热,其仍具有最高的等容吸附热差。5 种分子筛对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的等容吸附热差大小为:CaA>13X>NaY>NaA>MCM-41。

表 3 298 K 时分子筛中 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附的等容吸附热

分子筛	CO <sub>2</sub> 吸附热/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> 吸附热/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	吸附热差/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CaA	59.68	24.10	35.58
13X	40.72	22.78	17.94
NaA	29.33	18.71	10.62
NaY	38.73	17.53	21.20
MCM-41	22.52	13.06	9.46

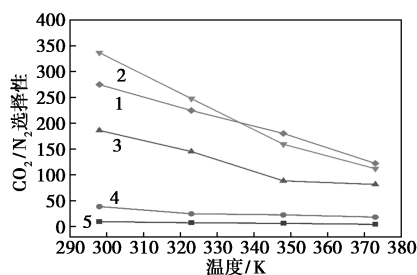
## 2.4 气体选择性

吸附剂在工业烟气吸附分离过程中,吸附选择性  $S$  是评价多孔材料气体分离性能的重要参数之一。对于二元气体混合物,组分 1 对组分 2 的选择性定义为:

$$S = (x_1/y_1)/(x_2/y_2) \quad (8)$$

其中:  $x_1$  和  $y_1$  是  $\text{CO}_2$  在吸附相中的摩尔分数;  $x_2$  和  $y_2$  是  $\text{N}_2$  在吸附相中的摩尔分数。如果吸附选择性大于 1,则意味着组分 1 更容易被多孔材料吸附。 $S$  值越高,多孔材料对混合气体的吸附分离性能越强。

不同温度下分子筛的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  气体选择性如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着温度的增加,5 种分子筛的气体选择性不断降低。在 298 K 时 13X、NaY、MCM-41、NaA 和 CaA 的气体选择性分别为 274.86、336.70、9.60、38.69、186.17。NaY 分子筛在温度较低时具有最高的气体选择性,意味着其在低温时具有较强的  $\text{CO}_2$  吸附分离性能。而随着温度的升高,其吸附分离效果有所降低,在高温条件下 13X 具有最高的气体选择性。



1—13X; 2—NaY; 3—CaA; 4—NaA; 5—MCM-41

图 9 不同温度下分子筛的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  气体选择性

## 3 总结

建立了分子筛以及  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的分子模型,并验证了模型和力场参数的合理性,采用 GCMC 模拟方法研究了  $\text{CO}_2$  在 5 种分子筛上的吸附分离性能。结果如下:

(1) NaY 分子筛在低温条件下的  $\text{CO}_2$  饱和吸附容量最高,随着温度的升高,CaA 分子筛的饱和吸附容量逐渐超过 NaY 分子筛。

(2) CaA 分子筛的  $\text{CO}_2$  等容吸附热和  $\text{CO}_2$  与  $\text{N}_2$  的等容吸附热相差最高,其与  $\text{CO}_2$  的结合能力最强,对  $\text{CO}_2$  的吸附分离效果最好。

(3) 在低温时的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  条件下 NaY 分子筛气体选择性最强,高温条件下 13X 的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  气体选择性最强。

NaY 分子筛在低温条件下  $\text{CO}_2$  饱和吸附容量最高,气体选择性最强,有较强的应用潜力,而 CaA 分子筛在低压、高温的条件下有着优秀的  $\text{CO}_2$  吸附分离性能,适用于某些极端条件下的碳捕集应用。

## 参考文献

- [1] Friedlingstein P, O'sullivan M, Jones M W, *et al.* Global carbon budget 2023[J]. *Earth System Science Data*, 2023, 15(12): 5301–5369.
- [2] Gonzalez-Salazar M A, Perry R J, Vipperla R K. Comparison of current and advanced post-combustion  $\text{CO}_2$  capture technologies for power plant applications[C]// *Trondheim Conference on  $\text{CO}_2$  Capture, Transport and Storage*, 2012, (23): 3–14.
- [3] Spigarelli B P, Kawatra S K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture[J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2013, (1): 69–87.
- [4] Jansen D, Gazzani M, Manzolini G, *et al.* Pre-combustion  $\text{CO}_2$  capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, (40): 167–187.
- [5] Cormos A M, Dinca C, Petrescu L, *et al.* Carbon capture and utilization technologies applied to energy conversion systems and other energy-intensive industrial applications [J]. *Fuel*, 2018, 211: 883–890.
- [6] Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, *et al.* Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(1): 53–62.
- [7] Davison J. Performance and costs of power plants with capture and storage of  $\text{CO}_2$  [J]. *Energy*, 2007, 32(7): 1163–1176.
- [8] Carapellucci R, Giordano L, Vaccarelli M. Analysis of  $\text{CO}_2$  post-combustion capture in coal-fired power plants integrated with renewable energies[C]// *Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association*, 2016, (82): 350–357.
- [9] Davison J. Performance and costs of power plants with capture and storage of  $\text{CO}_2$  [J]. *Energy*, 2007, 32(7): 1163–1176.
- [10] Kheirnik M, Ahmed S, Rahmanian N. Comparative techno-economic analysis of carbon capture processes: Pre-combustion, post-combustion, and oxy-fuel combustion operations [J]. *Sustainability*, 2021, 13: 1356–1367.
- [11] Lydonrochelle M T. Amine scrubbing for  $\text{CO}_2$  capture [J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1652–1654.
- [12] Ben-Mansour R, Habib M A, Bamidele O E, *et al.* Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—A review [J]. *Applied Energy*, 2016, 161: 225–255.
- [13] Chao C, Deng Y M, Dewil R, *et al.* Post-combustion carbon capture [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 138: 110–119.
- [14] Liang Z, Fu K, Idem R, *et al.* Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion  $\text{CO}_2$  capture using amine-based absorbents [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(2): 278–288.
- [15] Gharehghani A, Ghasemi K, Siavashi M, *et al.* Applications of

- porous materials in combustion systems; A comprehensive and state-of-the-art review [J]. *Fuel*, 2021, 304: 121–134.
- [16] Xu H J. Thermal transport in microchannels partially filled with micro-porous media involving flow inertia, flow/thermal slips, thermal non-equilibrium and thermal asymmetry [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2020, 110: 104–114.
- [17] Fu D L, Davis M E. Carbon dioxide capture with zeotype materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51 (22): 9340–9370.
- [18] Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. *American Mineralogist*, 1954, 39 (1/2): 92–96.
- [19] Séverine B, Boutin A, Mellot-Draznieks C, *et al.* A simple model for predicting the Na<sup>+</sup> distribution in anhydrous and NaX zeolites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (39): 9569–9575.
- [20] Calero S, Gómez-Álvarez P. Effect of the confinement and presence of cations on hydrogen bonding of water in LTA-type zeolite [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (17): 9056–9065.
- [21] Adams D J. Grand canonical ensemble monte carlo for a lennard-jones fluid [J]. *Molecular Physics*, 1975, 29 (1): 307–311.
- [22] Snurr R Q, Bell A T, Theodorou D N. Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions [J]. *Phys Chem*, 1993, 97: 13742–13752.
- [23] Smit B. Grand-canonical monte-carlo simulations of chain molecules-adsorption-isotherms of alkanes in zeolites [J]. *Molecular Physics*, 1995, 85 (1): 153–172.
- [24] Tylianakis E, Froudakis G E. Grand canonical monte carlo method for gas adsorption and separation [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009, 6 (2): 335–48.
- [25] Zhang J, Burke N, Zhang S, *et al.* Thermodynamic analysis of molecular simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption in FAU zeolites [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 113: 54–61.
- [26] Wang H, Qu Z G, Bai J Q, *et al.* Combined grand canonical Monte Carlo and finite volume method simulation method for investigation of direct air capture of low concentration CO<sub>2</sub> by 5A zeolite adsorbent bed [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2018, 126: 1219–1235.
- [27] Cui Y, Xing Y, Tian J, *et al.* Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO<sub>2</sub> and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation [J]. *Fuel*, 2023, 337: 127–139.
- [28] Won W, Lee S, Lee K S. Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process for CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 85: 120–129.
- [29] Yang K, Yang G, Wu J. Quantitatively understanding the insights into CO<sub>2</sub> adsorption on faujasite from the heterogeneity and occupancy sequence of adsorption sites [J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, 2021, 125 (28): 15676–15686.
- [30] 周梦雪. 微介复合孔分子筛上 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 吸附和扩散的分子模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 23–29.
- [31] 杨正红. 物理吸附 100 问 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [32] Bzda, Axn, Bsda, *et al.* Comparative analysis of calculation method of adsorption isosteric heat: Case study of CO<sub>2</sub> capture using MOFs [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 298: 110–123. ■
- .....
- (上接第 251 页)
- [17] Chen C, Duh Y, Shu C. Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 1385–1390.
- [18] Liao C, Wu S, Su T, *et al.* Thermokinetics evaluation and simulations for the polymerization of styrene in the presence of various inhibitor concentrations [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85: 65–71.
- [19] Wang W, Fang J, Pan X, *et al.* Thermal research on the uncontrolled behavior of styrene bulk polymerization [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 57: 239–244.
- [20] Zhao L, Zhu W, Papadaki M, *et al.* Probing into styrene polymerization runaway hazards; Effects of the monomer mass fraction [J]. *ACS Omega*, 2019, 4: 8136–8145.
- [21] Zhou J, Yu A, Sueter C, *et al.* Risk assessment of polyarylether polymerization process [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 295–303.
- [22] Cui J, Ni L, Jiang J, *et al.* Computational fluid dynamics simulation of thermal runaway reaction of styrene polymerization [J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, 23: 389–396.
- [23] Jiang W, Pan X, Hua M, *et al.* Research on thermal runaway process of styrene bulk polymerization [J]. *Process Safety Progress*, 2018, 37: 276–282.
- [24] Jiang J, Yang J, Jiang J, *et al.* Numerical simulation of thermal runaway and inhibition process on the thermal polymerization of styrene [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 44: 465–473.
- [25] 陈网桦, 彭金华, 陈利平. 化工工艺的热安全——风险评估与工艺设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 89–103.
- [26] Zhao J, Zhang W, Hu J, *et al.* Research on the risk of thermal runaway in the industrial process of styrene solution polymerization [J]. *Organic Process Research & Development*, 2021, 25 (6): 1366–1374.
- [27] Agosti A, Panzeri S, Gassa F, *et al.* Continuous safety improvements to avoid runaway reactions: The case of a chloro-thiadiazole intermediate synthesis toward timolol [J]. *Organic Process Research & Development*, 2020, 24: 1032–1042.
- [28] Zhang L, Xi G, Zhang J, *et al.* Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 656–661.
- [29] 应急管理部. 精细化工反应安全风险评价规范: GB/T 42300—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022–12–30. ■