

# 固定床吸附捕集 CO<sub>2</sub> 实验考察与 模型搭建

陈自浩<sup>1</sup>, 张博宇<sup>1</sup>, 赵云<sup>1</sup>, 汲银平<sup>1</sup>, 孙富伟<sup>2</sup>, 李 犇<sup>1\*</sup>

(1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131;

2. 中国昆仑工程有限公司, 北京 100037)

**摘要:**针对低浓度 CO<sub>2</sub> 烟气吸附捕集过程开发, 在 15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub> (体积分数) 体系中, 采用自制 TCDS 分子筛开展吸附工艺研究。利用固定床吸附装置考察了吸附工艺条件与 CO<sub>2</sub> 穿透吸附量和选择性的关系, 确定了吸附剂硅铝比 2.0、吸附温度 40℃、压力 150 kPa、空速 150 h<sup>-1</sup> 为最优 CO<sub>2</sub> 吸附条件。通过测定 TCDS 吸附剂的吸附等温线和传质系数, 确定 TCDS 分子筛在 30℃、100 kPa 下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量较高, 可达 5.2 mol/kg。进一步采用 Aspen Adsorption 软件建立固定床吸附穿透模型和两级真空变压吸附模型进行低浓度 CO<sub>2</sub> 吸附捕集。模拟结果得到 CO<sub>2</sub> 产品纯度 95.6%, CO<sub>2</sub> 总收率 91.2%, 能耗为 2.16 GJ/t CO<sub>2</sub>, 为后续工程设计提供了可靠的理论依据。

**关键词:** 吸附量; 固定床; 真空变压吸附; CO<sub>2</sub> 捕集; 吸附剂

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0196-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.034

## Experimental study and model construction for CO<sub>2</sub> adsorption and capture in fixed bed

CHEN Zi-hao<sup>1</sup>, ZHANG Bo-yu<sup>1</sup>, ZHAO Yun<sup>1</sup>, JI Yin-ping<sup>1</sup>, SUN Fu-wei<sup>2</sup>, LI Ben<sup>1\*</sup>

(1. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China;

2. China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100037, China)

**Abstract:** In order to capture low-concentration CO<sub>2</sub> in flue gas, the adsorption study is conducted by using self-made TCDS molecular sieve in a 15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub> system. The relationships between adsorption process conditions and CO<sub>2</sub> breakthrough adsorption capacity as well as selectivity are investigated through using a fixed-bed adsorption device. The optimal adsorption conditions are determined as follows: the ratio of silicon to aluminum is 2.0 for the adsorbent, adsorption temperature is 40℃, pressure 150 kPa, and space velocity 150 h<sup>-1</sup>. Through measuring the adsorption isotherm and mass transfer coefficient of TCDS adsorbent, it is determined that TCDS molecular sieve shows a higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 30℃ and 100 kPa, which can reach 5.2 mol/kg. Furthermore, by means of Aspen Adsorption software, the fixed bed adsorption breakthrough model and two-stage vacuum pressure swing adsorption model are established for capturing low-concentration CO<sub>2</sub>. The simulation results show that the purity of CO<sub>2</sub> product is 95.6%, total CO<sub>2</sub> yield is 91.2%, and the energy consumption is 2.16 GJ/t CO<sub>2</sub>, providing reliable theoretical basis for subsequent engineering design.

**Key words:** adsorption capacity; fixed bed; vacuum pressure swing adsorption; CO<sub>2</sub> capture; adsorbent

CO<sub>2</sub> 排放引起的全球气候变化及相关环境问题已对人类社会的可持续发展构成了严重威胁。碳捕集利用与封存 (CCUS) 技术是应对气候变化、实现 CO<sub>2</sub> 深度减排和化石能源低碳利用协同作用的重要技术途径。作为 CO<sub>2</sub> 排放大国, 中国承诺在 2030 年实现“碳达峰”、2060 年实现“碳中和”, 面临严峻的减排压力。因而, CCUS 对于中国尤为重要, 是我国中长期应对气候变化、推进低碳发展和保障能源安全的重要战略技术选择<sup>[1-4]</sup>。

碳捕集研究的重点在于烟道气捕集, 捕集方法包括燃烧前捕集、富氧燃烧捕集和燃烧后捕集 3 条路径, 相比于前两者而言, 燃烧后捕集可以从低 CO<sub>2</sub> 浓度烟气中捕获 80%~90% 的 CO<sub>2</sub>, 捕集效率更高<sup>[5]</sup>。

吸附法是燃烧后捕集方法中的一种, 利用固体吸附剂选择性地吸附 CO<sub>2</sub> 分子, 再通过降低压力、升高温度等方式释放吸附的 CO<sub>2</sub>, 具有能耗低、操作灵活、过程清洁等特点, 是碳捕集研究的热点之

收稿日期: 2024-12-23; 修回日期: 2025-06-30

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司科技项目 (KJGG-2022-12-CCUS-030700)

作者简介: 陈自浩 (1996-), 男, 硕士, 研究方向为吸附分离及分离过程强化, czhlht@163.com; 李犇 (1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为吸附分离, 通讯联系人, liben3@cnooc.com.cn。

一<sup>[6-7]</sup>。13X沸石分子筛是一种具有良好 CO<sub>2</sub> 气体吸附性能的吸附剂,并已广泛商业化生产,不同学者针对其应用于天然气脱碳、沼气脱碳、碳捕集等用途进行研究和讨论,结果均表明 13X 分子筛具有较优的 CO<sub>2</sub> 吸附性能,适用于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体系的吸附分离<sup>[8-10]</sup>。环球油品公司(UOP)提供了一系列的 13X 沸石分子筛,其中包括 PSAO2 HP、13X-APG I、13X-APG II 和 APG III 等,这些吸附剂在 CO<sub>2</sub> 吸附的研究中得到广泛的应用<sup>[11-14]</sup>。

Aspen Adsorption 软件可通过吸附剂的基础参数进行工艺流程设计,预测吸附剂的吸脱附性能,评价吸附剂的优劣。Liu 等<sup>[15]</sup>基于 5A 分子筛的吸附等温线、吸附热、传质系数等参数,通过计算设计了 5 步 Skarstrom 循环获得 91.0% 的 CO<sub>2</sub> 回收率和 53.9% 的纯度。Punpee 等<sup>[16]</sup>使用 Aspen Adsorption 软件设计变压吸附模型验证了沸石 13X 和沸石 5A 作为吸附材料从气体混合物中分离 CO<sub>2</sub> 的性能。结果表明,尽管 5A 沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附能力低于 13X 沸石,但 5A 沸石的再生过程比 13X 沸石更困难。

基于此,本文采用自制 TCDS 分子筛系列吸附剂,以 15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub> (体积分数)混合气为原料,探究不同因素对固定床吸附过程影响。进一步测定吸附等温线、吸附热、传质系数基础参数并采用 Aspen adsorption 软件进行参数拟合,建立固定床吸附穿透模型及基于该模型的两级真空变压吸附模型,为 TCDS 吸附剂应用于碳捕集工业化设计提供基础。

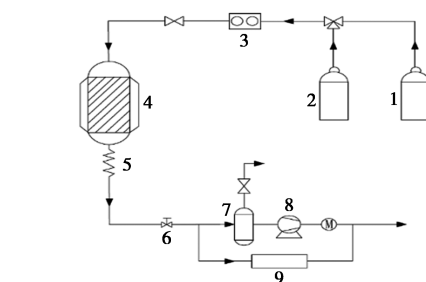
## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验用的气体包括原料气和惰性气体,原料气组成为 15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub>, 惰性气体为 He (纯度 ≥99.999%)。原料气和 He 气购置于液化空气(天津)有限公司,实验用吸附剂为自制 TCDS 系列沸石分子筛。

### 1.2 实验装置及流程

图 1 为固定床吸附装置,用于开展穿透评价实验,整体装置由固定床、原料气瓶、流量计、背压阀、在线质谱检测系统以及真空泵组成。固定床高 0.68 m,内径 0.035 m,柱内装有 TCDS 吸附剂,吸附剂质量为 44 g。固定床出口连接在线质谱仪进行出口气体组成的检测,质谱仪型号为 HPR-20 R&D 在线气体分析质谱仪。实验过程中气体流量监测采用七星华创质量流量计;真空泵为沈阳纪维。



1—He 气瓶;2—原料气瓶;3—气相质量流量控制器;  
4—固定床;5—冷凝盘管;6—背压阀;7—真空缓冲罐;  
8—变频真空泵;9—气相在线质谱

图 1 固定床吸附分离装置

具体穿透评价实验步骤如下:取适量分子筛置于 350℃ 马弗炉中,干燥 5 h;定量称取吸附剂装入固定床内并安装;打开 He 气进料阀门、真空泵,关闭真空缓冲罐放空阀,背压阀调整至全开,设定固定床温度为 250℃,压力为 1 kPa 进行活化;活化 2 h 后,关闭真空泵,He 阀门保持开启,待缓冲罐内压力大于外界压力后,开启真空缓冲罐放空阀,对固定床内进行吹扫并降温;降低至吸附温度,调控背压阀使装置内压力至吸附压力,开启气相在线质谱;关闭 He 气进料阀门,开启原料气进口阀门,记录时间作为零点;当出口 CO<sub>2</sub> 浓度超过 0.1% 时,认为固定床已穿透,记录开始穿透时间  $t_0$ ;当出口 CO<sub>2</sub> 浓度与原料气浓度一致时,认为固定床完全穿透,停止实验,记录完全穿透时间  $t_f$ ;导出系统数据,处理实验结果。

### 1.3 实验指标

以出口 CO<sub>2</sub> 浓度为纵坐标、时间为横坐标绘制吸附穿透曲线。当出口的 CO<sub>2</sub> 体积分数超过 0.1% 时,则认为达到穿透点,对应时间为开始穿透时间  $t_0$ ;随着时间推移,出口 CO<sub>2</sub> 浓度上升,当流出气 CO<sub>2</sub> 浓度与原料气中 CO<sub>2</sub> 浓度相等时,认为完全穿透,对应的完全穿透时间为  $t_f$ 。由 CO<sub>2</sub> 穿透曲线可计算混合气体中 CO<sub>2</sub> 在 TCDS 吸附剂上的穿透吸附容量  $N$  和饱和吸附容量  $N_{\max}$ ,具体计算公式如下:

$$N = (f t_0 C_0) / m \quad (1)$$

$$N_{\max} = (f C_0 / m) \int_0^{t_f} (1 - C / C_0) dt \quad (2)$$

其中, $N$  为 CO<sub>2</sub> 穿透吸附容量, mol/kg;  $N_{\max}$  为 CO<sub>2</sub> 饱和吸附容量, mol/kg;  $f$  为固定床入口气体流量, L/min;  $C_0$ 、 $C$  分别为入口和出口 CO<sub>2</sub> 浓度, mol/L;  $m$  为吸附剂质量, kg;  $t_f$  为完全穿透时间, min。

吸附分离系数是选择和评价吸附剂的重要参数

之一,它通过对多组分吸附穿透曲线的计算而得到。吸附分离系数计算公式如下:

$$a_{ij} = (x/y)_i / (x/y)_j \quad (3)$$

其中, $x, y$  分别为吸附相和气相中组分的摩尔浓度; $i, j$  分别为组分  $i, j$ ;  $a_{ij}$  为吸附分离系数。在本实验的过程中,由于各组分的气相组成恒定,所以只需要确定吸附相内各组分的组成,就可以计算得到分离系数。

## 2 模拟计算部分

### 2.1 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 吸附等温线模型

基于经典的 Langmuir 吸附等温线模型,本文采用双位点 Langmuir 模型,假设存在 2 种吸附位点,单一组分气体在这 2 种不同吸附位点上的吸附都遵循 Langmuir 模型,其模型如式(4)所示。

$$q_i^* = [IP_{1i} \exp(IP_{2i}/T) P_i] / [1 + IP_{3i} \exp(IP_{4i}/T) P_i] + [IP_{5i} \exp(IP_{6i}/T) P_i] / [1 + IP_{7i} \exp(IP_{8i}/T) P_i] \quad (4)$$

其中, $q_i$  为组分  $i$  的平衡吸附容量, kmol/kg;  $P_i$  为组分  $i$  的平衡分压, kPa;  $T$  为温度, K;  $IP_i$  为吸附等温线系数。

### 2.2 吸附热计算

等量吸附热是设计实际气体分离过程中的一个重要参数<sup>[17]</sup>。真空变压吸附过程伴随着能量的转化和传递:吸附时,气体分子移向固体表面,运动速度大大降低并释放吸附热;解吸时,吸附体系的熵增加,需要从外界吸收能量。所以吸附过程模拟必须要考虑热效应的影响,而吸附热可基于 Clausius-Claperyron 方程结合组分吸附平衡数据计算,方程如式(5)所示。

$$\Delta H = -RT^2 (\partial \ln P / \partial T)_n \quad (5)$$

其中, $\Delta H$  为吸附热, kJ/mol;  $R$  为气体常数, 8.314 J/K/mol;  $P$  为压力, kPa;  $T$  为温度, K。

### 2.3 模型建立

基于吸附动力学和热力学参数,通过 Aspen Adsorption 软件模拟分离 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气行为。首先采用上风差分法(UDS1)将吸附床层离散为 60 个节点,步长设为 0.1~1.0 s。固定床穿透过程模型包括质量、动量和能量传递模型,以及动力学模型和吸附等温线模型等。在对这些模型方程数值求解中,由于其复杂性,通常需对固定床穿透过程计算进行简化,通常进行下列假设:吸附分离气体为理想气体;气体的浓度、温度、压力在径向无扩散变化;使用 Ergun 方程计算吸附床层的轴向压降;采用双位点 Langmuir 等温线描述气体吸附行为;使用线性推动

力方程(LDF)计算吸附过程传质速率。

### 2.4 其他相关模型

CO<sub>2</sub> 产品纯度、收率及能耗计算模型公式如下:

$$\text{Purity}_{\text{CO}_2} = (\int_0^{t_{\text{cycle}}} F_{\text{out}} y_{\text{out}, \text{CO}_2} dt) / (\int_0^{t_{\text{cycle}}} F_{\text{out}} dt) \quad (6)$$

$$\text{Recovery}_{\text{CO}_2} = (\int_0^{t_{\text{cycle}}} F_{\text{out}} y_{\text{out}, \text{CO}_2} dt) / (\int_0^{t_{\text{cycle}}} F_{\text{feed}} y_{\text{in}, \text{CO}_2} dt) \quad (7)$$

$$E = \int_0^{t_{\text{cycle}}} [(P_{\text{feed}} F_{\text{feed}}) / \varphi_p] [k / (k - 1)]$$

$$[(P_{\text{feed}} / P_{\text{atm}})^{1-1/k} - 1] dt + \int_0^{t_{\text{cycle}}} [(P_{\text{vac}} F_{\text{vac}}) / \varphi_p]$$

$$[k / (k - 1)] [(P_{\text{atm}} / P_{\text{vac}})^{1-1/k} - 1] dt \int_0^{t_{\text{cycle}}} F_{\text{out}} y_{\text{out}, \text{CO}_2} dt \quad (8)$$

其中, $E$  为变压吸附过程能耗, kJ/kg;  $t_{\text{cycle}}$  为循环时间, s;  $P_{\text{feed}}$  为吸附步骤瞬时压力, kPa;  $F_{\text{feed}}$  为进气瞬时流量, m<sup>3</sup>/s;  $k$  为气体热容比率, CO<sub>2</sub> 为 1.28, N<sub>2</sub> 为 1.4;  $\varphi_p$  为真空泵有效功率,设定值为 70%;  $P_{\text{atm}}$  为 101.325 kPa;  $F_{\text{out}}$  为产品流量, m<sup>3</sup>/s;  $y_{\text{out}, \text{CO}_2}$  为产品中二氧化碳纯度, %;  $y_{\text{in}, \text{CO}_2}$  为原料中二氧化碳纯度, %。

## 3 结果与分析

### 3.1 TCDS 吸附剂基础物性参数

采用美国麦克公司的 ASAP2020 全自动比表面积分析仪测量 TCDS 吸附剂的物理特性,结果如表 1 所示。TCDS 吸附剂 X 射线荧光光谱分析(XRF)和扫描电子显微镜(SEM)结果如表 2 和图 2 所示。TCDS 吸附剂为硅铝比约 2.0、晶粒大小 1.2~2 μm 左右的 FAU 型分子筛材料。

表 1 TCDS 吸附剂基础参数

项目	值
形状	球型颗粒
尺寸/mm	0.5~1.5
堆积密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	670
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	502
总孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.243
平均孔径/nm	2.78

表 2 TCDS 吸附剂 XRF 结果

组分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
质量分数/%	43.0	36.4	15.6	5.0

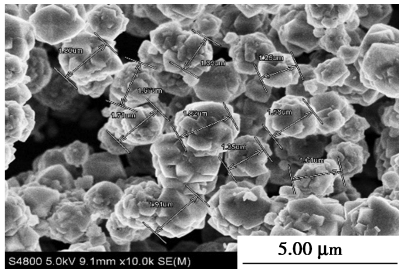
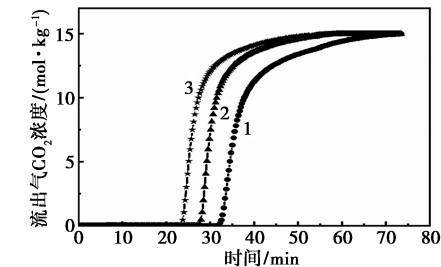


图 2 TCDS 吸附剂 SEM 结果

### 3.2 不同因素对 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能影响

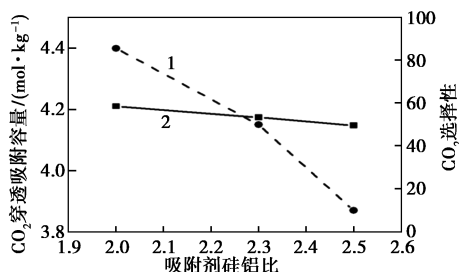
#### 3.2.1 吸附剂硅铝比对 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能影响

在吸附温度 40℃、吸附压力 150 kPa、吸附空速 150 h<sup>-1</sup> 的条件下,测试不同硅铝比吸附剂 CO<sub>2</sub> 固定床吸附穿透曲线,结果如图 3(a) 所示。经计算得到吸附量和选择性系数结果如图 3(b) 所示,随着硅铝比的增加,CO<sub>2</sub> 穿透吸附容量和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性均降低。二氧化碳是非极性分子,但其在静电场中具有较强的四极矩。当 CO<sub>2</sub> 分子进入吸附剂的超笼内时,笼内由阳离子形成的高电场梯度将使非极性分子极化形成部分电离或稳定的双齿碳酸盐,从而有利于 CO<sub>2</sub> 在分子筛上的吸附<sup>[18]</sup>。Si/Al 的值越低,分子筛中用于平衡 Si<sup>4+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 之间电荷差的阳离子(如 Na<sup>+</sup>)越多,捕获的 CO<sub>2</sub> 分子也就越多,故确定硅铝比为 2.0。



1—硅铝比 2.0;2—硅铝比 2.3;3—硅铝比 2.5

(a) 穿透曲线

1—CO<sub>2</sub> 吸附量;2—CO<sub>2</sub> 选择性

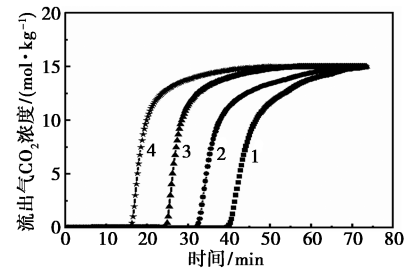
(b) 吸附量和选择性

图 3 不同硅铝比吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能对比

#### 3.2.2 吸附温度对 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能影响

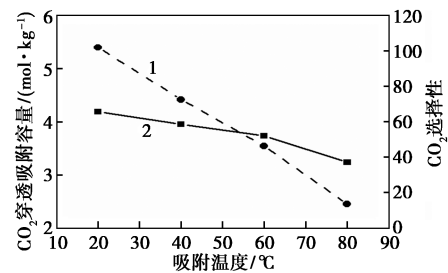
在 TCDS 吸附剂硅铝比 2.0、吸附压力 150 kPa、

吸附空速 150 h<sup>-1</sup> 条件下,测试不同吸附温度 CO<sub>2</sub> 固定床吸附穿透曲线,结果如图 4(a) 所示。经计算得到吸附量和选择性系数结果如图 4(b) 所示,随着吸附温度的提升,CO<sub>2</sub> 穿透吸附容量和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性均降低。CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附为放热过程,吸附温度提升,抑制了吸附过程,导致吸附量和选择性降低,因此,较低的吸附温度更有利于 CO<sub>2</sub> 的分离。而工业循环冷却水温度一般为 32~42℃,换热温差至少 10℃,吸附温度确定为 40℃ 为宜,吸附温度过低需用冷冻水进一步换热,加大过程能耗。



1—20℃;2—40℃;3—60℃;4—80℃

(a) 穿透曲线

1—CO<sub>2</sub> 吸附量;2—CO<sub>2</sub> 选择性

(b) 吸附量和选择性

图 4 不同吸附温度的 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能对比

#### 3.2.3 吸附压力对 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能影响

在 TCDS 吸附剂硅铝比 2.0、吸附温度 40℃、吸附空速 100 h<sup>-1</sup> 的条件下,测试不同吸附压力 CO<sub>2</sub> 固定床吸附穿透曲线,结果如图 5(a) 所示。经计算得到吸附量和选择性系数结果如图 5(b) 所示,随着吸附压力的提升,CO<sub>2</sub> 穿透吸附容量和选择性先升高后稳定。CO<sub>2</sub> 在 13X 分子筛上吸附等温线为 Langmuir 型,随着压力升高,吸附量先升高后逐渐稳定;而 N<sub>2</sub> 在 13X 分子筛上吸附等温线为线性,随着压力升高,吸附量一直增加。在低压区(10~150 kPa),CO<sub>2</sub> 吸附量增长速率大于 N<sub>2</sub> 吸附量增长速率,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性升高;在高压区(>150 kPa) CO<sub>2</sub> 吸附量逐渐保持稳定,但 N<sub>2</sub> 吸附量稳步增长,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性先稳定后缓慢降低,降幅仅有 2%,并且过高的吸附压力会使后续减压脱附过程能耗大幅度提

升,最终确定吸附压力为 150 kPa。

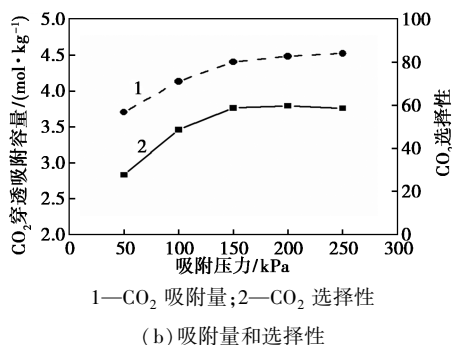
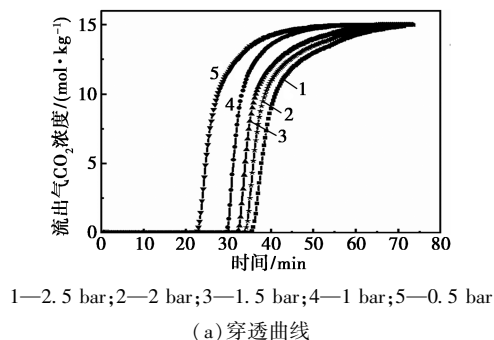


图 5 不同吸附压力的 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能对比

### 3.2.4 吸附空速对 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能影响

在 TCDS 吸附剂硅铝比 2.0、吸附温度 40℃、吸附压力 150 kPa 和不同吸附空速的条件下,CO<sub>2</sub> 固定床吸附穿透曲线的测定结果如图 6(a) 所示。吸附量和选择性系数结果如图 6(b) 所示。随着吸附空速的提升,CO<sub>2</sub> 穿透吸附容量和选择性逐渐下降。

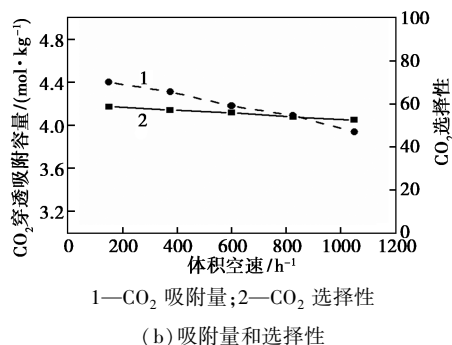
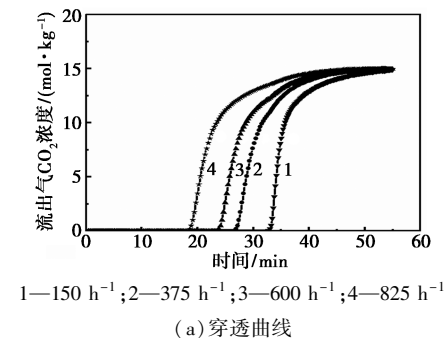


图 6 不同吸附空速的 CO<sub>2</sub> 吸附分离性能对比

吸附空速增加,CO<sub>2</sub> 在吸附剂上停留时间减少,吸附量降低,影响吸附量。并且由于传质区的存在,空速过大会使得床层在未饱和的前提下直接穿透。工程设计过程中需根据实际气体流量来确定吸附空速,控制吸附时间短于穿透时间,保证产品质量。

### 3.3 吸附剂热力学参数

基于静态体积法,采用美国麦克公司的 3Flex 装置测定了 TCDS 吸附材料在 0~100 kPa,303.15~343.15 K 的 CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 吸附等温线,结果如图 7 所示。在 303.15 K、100 kPa 条件下,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在吸附剂上的平衡吸附量为 5.2 mol/kg 与 0.2 mol/kg。

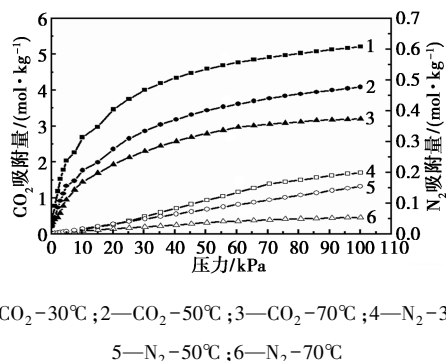


图 7 TCDS 吸附剂吸附等温线

通过 Aspen Adsorption 软件,基于双位点 Langmuir 模型拟合 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在吸附剂上的吸附等温线,得到基础数据如表 3 所示。吸附热结果如图 8 所示,

表 3 双位点 Langmuir 吸附等温线参数

Dual-Langmuir 吸附等温线参数	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
IP <sub>1</sub>	2.07×10 <sup>-6</sup>	1.85×10 <sup>-9</sup>
IP <sub>2</sub>	3512.37	3276.61
IP <sub>3</sub>	5.68×10 <sup>-1</sup>	0
IP <sub>4</sub>	1700.97	0
IP <sub>5</sub>	3.86×10 <sup>-6</sup>	1.07×10 <sup>-4</sup>
IP <sub>6</sub>	2652.50	0
IP <sub>7</sub>	5.42×10 <sup>-3</sup>	0
IP <sub>8</sub>	2095.46	4.14

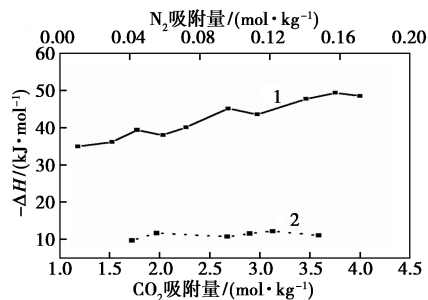


图 8 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 TCDS 吸附剂上的等量吸附热

通过计算 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 组分在吸附剂的平均吸附热为 42.31 kJ/mol 与 11.21 kJ/mol,表明 CO<sub>2</sub> 在 TCDS 吸附剂上的吸附以物理吸附为主,当吸附量为测量得到最小值时,即吸附剂表面覆盖率最小时,等量吸附热最小,之后随着表面覆盖率的增大,等量吸附热逐渐增大,说明 TCDS 吸附剂表面非均匀。

将 TCDS 吸附剂的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附量和平均吸附热数据与其他文献报道材料数据对比如表 4 所示,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 TCDS 材料的吸附热与其他文献 CO<sub>2</sub> 捕集材料在同一数量级,而 CO<sub>2</sub> 吸附量要高于其他文献,性能更加优越<sup>[5,9,19-20]</sup>。

表 4 不同吸附剂对比结果

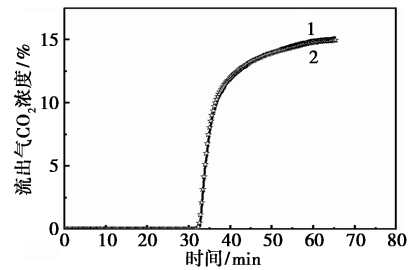
吸附剂	吸附质	温度/ K	压力/ kPa	吸附量/ (mol·kg <sup>-1</sup> )	吸附热/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
5A	CO <sub>2</sub>	298	100	4.32	—
	N <sub>2</sub>	298	100	0.54	—
MOF-177	CO <sub>2</sub>	298	100	1.705	—
	N <sub>2</sub>	298	100	0.179	—
13X-APG	CO <sub>2</sub>	303	100	4.58	39.04
	N <sub>2</sub>	303	100	0.28	18.11
13X-CECA	CO <sub>2</sub>	298	100	4.54	37.22
	N <sub>2</sub>	298	100	1.83	12.76
TCDS	CO <sub>2</sub>	303	100	5.20	42.31
	N <sub>2</sub>	303	100	0.20	11.21

### 3.4 吸附剂动力学参数及穿透模型

基于吸附等温线和吸附热参数,通过 Aspen Adsorption 建立固定床穿透模型,工艺参数如表 5 所示。结合固定床吸附穿透实验数据,计算得到传质系数  $MTC_{CO_2} = 0.5$ ,  $MTC_{N_2} = 0.3$ ,计算固定床穿透数据与实验数据对比如图 9 所示,模拟数据与实验数据基本一致,验证了模型准确性。

表 5 固定床模型参数

项目	值
床层高度/m	0.68
床层内径/m	0.035
颗粒内孔隙率/%	35
颗粒间孔隙率/%	60
吸附剂堆积密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	670
吸附剂颗粒大小/mm	1
CO <sub>2</sub> 热容/(kJ·kmol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	37.19
N <sub>2</sub> 热容/(kJ·kmol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	29.07
CO <sub>2</sub> 吸附热/(MJ·kmol <sup>-1</sup> )	-42.31
N <sub>2</sub> 吸附热/(MJ·kmol <sup>-1</sup> )	-11.21



1—模拟数据;2—实验数据

图 9 实验与模拟数据对比

### 3.5 Aspen Adsorption 两级真空变压吸附模型

建立两级真空变压吸附(VPSA)CO<sub>2</sub> 捕集工艺模型,一级 VPSA 对烟气中的 CO<sub>2</sub> 进行富集,二级 VPSA 对富集后的 CO<sub>2</sub> 产品进行提纯,Aspen 模型如图 10 所示,步序如表 6 所示,工艺条件如表 7 所示,产品纯度趋势如图 11 所示,一级 VPSA 的 CO<sub>2</sub> 纯度可达 65.2%,二级 VPSA 可将 CO<sub>2</sub> 产品进一步提纯至 95.6%,CO<sub>2</sub> 总回收率为 91.2%,能耗为 2.16 GJ/t 的 CO<sub>2</sub>。

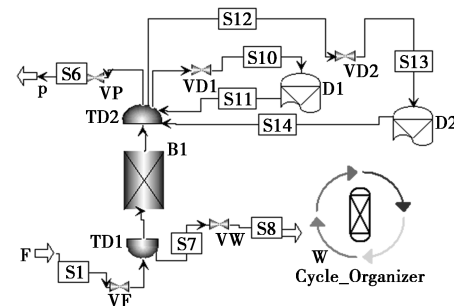


图 10 真空变压吸附模型

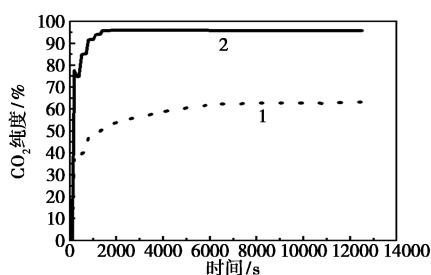
表 6 VPSA 步序

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T1		A		ED		V		P	ER	FR
T2	V		P	ER	FR		A		ED	V

注:P 冲洗步骤;A 吸附步骤;ED 均压降步骤;ER 均压升步骤;V 真空解吸步骤;FR 终充步骤。

表 7 变压吸附工艺条件

项目	值
一级 VPSACO <sub>2</sub> 进料浓度/%	15.0
一级 VPSA 进料流量/slp	9.5
一级 VPSA 解吸压力/kPa	5.0
进料温度/°C	40.0
二级 VPSACO <sub>2</sub> 进料浓度/%	65.2
二级 VPSA 进料流量/slp	2.2
二级 VPSA 解吸压力/kPa	10.0



1—一级 VPSA 的 CO<sub>2</sub> 纯度曲线;2—二级 VPSA 的 CO<sub>2</sub> 纯度曲线

图 11 两级 VPSA 过程中 CO<sub>2</sub> 纯度变化

## 4 结论

(1) 探究吸附剂硅铝比、吸附温度、吸附压力、吸附空速 4 大因素对 TCDS 吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 过程影响, 实验结果表明, 吸附剂硅铝比越低, 吸附温度越低, 吸附空速越低, 越有利于 CO<sub>2</sub> 吸附。而随着吸附压力的增加, CO<sub>2</sub> 吸附量先升高后稳定, CO<sub>2</sub> 选择性先升高后缓慢下降存在最佳值, 最终确定采用硅铝比 2.0 的 TCDS 吸附剂在吸附温度 40℃, 吸附压力 150 kPa, 吸附空速 150 h<sup>-1</sup> 进行实验, 得到 CO<sub>2</sub> 饱和和吸附容量为 4.4 mol/kg, 选择性为 58.63。

(2) 测定不同温度下 TCDS 吸附剂吸附等温线参数, 得到 303 K, 100 kPa 条件下 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附量分别为 5.2 mol/kg 和 0.2 mol/kg, 吸附热分别为 42.31 kJ/mol 与 11.21 kJ/mol。

(3) 基于吸附等温线和吸附热数据, 通过 Aspen Adsorption 软件拟合得到 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 传质系数分别为 0.5 和 0.3, 模拟结果和实验结果基本吻合, 验证了模型的准确性, 进一步建立两级双塔真空变压吸附流程, 得到 CO<sub>2</sub> 产品纯度 95.6%, CO<sub>2</sub> 总收率 91.2%, 能耗为 2.16 GJ/tCO<sub>2</sub>。

## 参考文献

- [1] 惠武卫, 姬存民, 赵合楠, 等. 低浓度 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究进展[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2022, 47(4): 19-24.
- [2] 黄黎明, 陈庆良. 二氧化碳的回收利用与捕集储存[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(5): 354-358.
- [3] 范秦楚, 阮玉蛟, 周军. 碳达峰碳中和目标下国内天然气净化厂运行现状与展望[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(1): 25-31, 39.
- [4] 刘志刚. CO<sub>2</sub> 捕集技术的研究现状与发展趋势[J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(4): 24-32.
- [5] 王璐. 沸石 13XAPG 吸附分离 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气过程研究及其应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [6] 刘宝林. 低温变压吸附脱除天然气中二氧化碳实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [7] 郑国峰. 低温变压吸附分离 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [8] 刘学武, 李文秀, 郑国峰, 等. 13X 沸石分子筛低温变压吸附 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 实验研究[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2017, 42(2): 5-8.
- [9] 杨海燕. 分离 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的吸附剂研究[D]. 黑龙江: 东北农业大学, 2013.
- [10] 艾莹莹. 低浓度二氧化碳高效吸附剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [11] Xiao G, Xiao P, Lee S, et al. CO<sub>2</sub> capture at elevated temperatures by cyclic adsorption processes[J]. RSC Advances, 2012, 2(12): 5291-5297.
- [12] Xiao P, Wilson S, Xiao G, et al. Novel adsorption processes for carbon dioxide capture within a IGCC process[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 631-638.
- [13] Wang L, Liu Z, Li P, et al. CO<sub>2</sub> capture from flue gas by two successive VPSA units using 13XAPG[J]. Adsorption, 2012, 18(5/6): 445-459.
- [14] Konduru N, Lindner P, Assaf-anid N M. Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X[J]. AIChE Journal, 2007, 53(12): 3137-3143.
- [15] Liu Z, Grande C A, Li P, et al. Adsorption and desorption of carbon dioxide and nitrogen on zeolite 5A[J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(3): 434-451.
- [16] Punpee S, Phalakornkule C. Aspen adsorption simulation for the effects of purge flow rate and vacuum pressure in vacuum pressure swing adsorption[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 52: 2517-2522.
- [17] Sircar S, Mohr R, Ristic C, et al. Isothermic heat of adsorption: Theory and experiment[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(31): 6539-6546.
- [18] Llano-Restrepo M. Accurate correlation, structural interpretation, and thermochemistry of equilibrium adsorption isotherms of carbon dioxide in zeolite NaX by means of the GSTA model[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 293(2): 225-236.
- [19] Saha D, Bao Z, Jia F, et al. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1820-1826.
- [20] 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. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。