

分离 CO₂/CH₄ 的吸附剂研究现状

刘丁丁, 易红宏*, 唐晓龙, 赵顺征, 高凤雨, 李倩, 赵彬

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:介绍了不同吸附剂对 CO₂/CH₄ 的吸附分离性能,包括吸附分离因子以及 CO₂ 吸附量等。着重阐述了碳分子筛的两种改性方法——氧化改性和氨基基团改性。从材料结构及再生性能上分析,碳分子筛可能更适合成为变压吸附分离 CO₂/CH₄ 的吸附剂。

关键词: 吸附分离; 吸附剂; 碳分子筛; 改性

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)05-0038-05

Current status of adsorbents for separation of CO₂/CH₄

LIU Ding-ding, YI Hong-hong*, TANG Xiao-long, ZHAO Shun-zheng, GAO Feng-yu,
LI Qian, ZHAO Bin

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The performances of various adsorbents for adsorption and separation CO₂/CH₄ are reviewed, including separation factor and CO₂ adsorption capacity. In addition, two kinds of modification methods for carbon molecular sieve (oxidation modification and amino group modification) are described. Based on the analysis of structure and regenerative properties of materials, carbon molecular sieve may be more suitable as the adsorbent for separation of CO₂/CH₄.

Key words: adsorption/separation; adsorbent; carbon molecular sieve; modification

如今石化能源短缺且环境问题日益严重,如何开发利用 CH₄、H₂ 等清洁能源以降低能耗,减少空气污染,已成为当今极其紧迫的任务。与氢能相比,CH₄ 在近期内被广泛应用的可能性更大。此外,CH₄ 是一种长寿命温室气体,虽然其含量在大气中远低于 CO₂,但其全球增温潜势(GWP)是 CO₂ 的 21 倍^[1],若直接排放进入大气中会造成严重的温室效应。因此,对 CH₄ 的合理利用不仅可以缓解能源危机也能够控制温室效应。CH₄ 是沼气、天然气、垃圾填埋气及煤层气等的主要成分,常与 CO₂ 共存,而 CO₂ 作为酸性气体,在天然气等气体运输过程中会对管道造成严重腐蚀,且 CO₂ 的存在会降低这些可再生能源气体的燃烧热值^[2]。此外,CO₂ 也是一种重要的化工原料,因此 CO₂/CH₄ 的分离不仅可以提升能源气的燃烧质量,同时能减缓 CO₂ 过量排放的问题。

目前分离 CO₂/CH₄ 的方法主要有吸附分离法、吸收分离法、膜分离法以及低温分离法等。在众多 CO₂/CH₄ 分离方法中,吸附分离技术有着不可比拟的优点^[3-4]:①污染小,能耗低;②可同时完成脱碳脱水操作;③吸附剂可再生重复使用;④工艺简单、

投资少;⑤CO₂ 和 CH₄ 易回收。因此,在 CO₂/CH₄ 分离方法中,吸附分离技术得到更多的关注与研究,被运用于研究的吸附剂十分广泛,几乎涵盖所有的吸附剂类型,分离性能也参差不齐。吸附分离 CO₂/CH₄ 的吸附剂主要有以下几种:金属有机骨架材料(metal organic framework, MOF)、低 Si/Al 分子筛(13X、5A)、高 Si/Al 分子筛(ZSM-5、β、Y 型)、活性炭、碳分子筛、介孔二氧化硅等。本文中根据查阅的大量文献资料以及本课题组的前期研究数据,将各种吸附剂的分离性能进行了总结。

1 常用吸附剂

1.1 金属有机骨架材料

在近些年来的研究中,MOF 材料展现出优越的 CO₂ 吸附性能,吸附能力远高于分子筛及碳基吸附剂这些传统材料。它是新型的结晶性混合元多孔材料,对 CO₂/CH₄ 的吸附分离比广泛应用的分子筛更具有竞争力。它的孔隙规则,是由无机单元体和有机聚合物链(羧化物、膦酸盐等)组成的易调节的混合元结晶性结构。Bao 等^[5]成功合成镁基 MOF 材料 Mg-MOF-74,在 298 K、0.1 MPa 条件下,CO₂、

收稿日期:2014-11-21

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金项目(06101046)

作者简介:刘丁丁(1990-),女,硕士生;易红宏(1976-),女,教授,博士生导师,主要从事大气污染控制、环境功能材料等研究,通讯联系人,010-62332747, yhhxtl@163.com。

CH₄ 的吸附量分别为 8.61、1.05 mmol/g, 在相同吸附条件下, 2 种气体在 Mg-MOF-74 上的吸附量明显高于 13X。Llewellyn 等^[6]合成的 MIL-100、MIL-101 在 298 K、5 MPa 条件下对 CO₂ 的吸附量分别达到了 18、40 mmol/g。Llewellyn 等^[7]也研究了水对 MIL-53 吸附性能的影响, 在水分存在时, MIL-53 会出现“呼吸现象”, 且在 1.2 MPa 时 CO₂ 的吸附量为 7.7 mmol/g。但是, 由于 MOF 材料有一定的生产规模, 且体积较大, 化学和水热稳定性不易控制, 因此制备工艺需要进一步地研究和改良^[5]。

1.2 低 Si/Al 分子筛(5A、13X)

分子筛以其具有规整的孔道结构、均匀一致的孔分布、较高的比表面积和吸附容量以及可调变的表面性质得到了广泛的应用。其中 13X、5A 分子筛可以有效分离 CH₄ 与 CO₂。李云东^[8]通过实验得出, 硅铝比为 1 的 13X 和 5A 2 种硅铝酸盐分子筛对 CO₂ 有较大的亲和力, 在低压区吸附量分别约为 4.4、2.5 mmol/g, CH₄ 的吸附量分别为 0.66、0.58 mmol/g。Silva 等^[9]在分离 CO₂/CH₄ 体积比为 1:1 的混合物时, 吸附操作条件为 313 K、0.37 MPa, CO₂、CH₄ 的吸附量分别为 4.7、0.4 mmol/g, CO₂/CH₄ 体积比为 1:3 时, CO₂、CH₄ 的吸附量分别为 4.0、0.84 mmol/g。孔祥明等^[10]在 298 K、100 kPa 条件下, 利用商业 13X-APG 吸附, CO₂ 吸附量达到 5 mmol/g, CH₄ 吸附量为 0.7 mmol/g, 分离选择系数高达 9.15。但是红外光谱结果表明, 5A 和 13X 分子筛上吸附的部分 CO₂ 可以与吸附剂发生强相互作用, 形成二齿或螯合状态的含碳物种, 使吸附剂的活性位减少, 因此 5A 和 13X 分子筛经过 1 次使用后, 性能可能无法通过抽真空法复原, 这个现象说明 5A 和 13X 分子筛的再生性能还有待加强, 可能还

不适合直接成为产业化沼气净化的吸附剂^[11]。

1.3 高 Si/Al 分子筛(ZSM-5、β、Y 型)

ZSM-5 以及 NaY 等虽然属于硅铝酸盐质的沸石分子筛, 但是其含铝量较小, 硅含量是铝含量的 50 倍, 因此该类高 Si/Al 分子筛对 CO₂ 的吸附优势不明显, 呈现出了与硅质吸附剂 MCM-41、SBA-15 较为相近的吸附行为特征, 由于铝的存在其 CO₂ 吸附性能又优于硅质吸附剂^[8]。徐晓亮等^[12]采用体积法在 273、303 K 温度下对 CO₂、CH₄ 和 N₂ 在不同 Si/Al 的 β 沸石上的吸附分离性能进行了研究, 实验结果表明, 随着 Si/Al 的减小, CO₂ 的吸附量增加, 而 Si/Al 对 CH₄ 和 N₂ 的吸附量的影响较小, CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 的吸附选择性显著增加, 说明较低 Si/Al 的 β 沸石有利于分离 CO₂。

1.4 活性炭

活性炭用途广泛, 常被用作催化剂或者催化剂载体、气体分离以及废水处理, 许多学者将其应用到 CO₂/CH₄ 吸附分离方面。李通等^[13]以煤质活性炭为基础吸附剂, 考察酸碱改性和氧化改性对活性炭 CO₂/CH₄ 吸附性能的影响, 其中 H₂O₂ 和 NH₃·H₂O 改性后活性炭吸附能力具有较明显的增强, 其 CO₂ 吸附量分别增加到 67.56、75.53 mL/g, 分别增加了 137% 和 166%, 其 CO₂/CH₄ 分离因子分别增加至 5.87 和 6.30, 分别提高了 25% 和 34%。Ning 等^[14]以微波椰壳活性炭为载体, 进行金属浸渍制得 K₂CO₃/MAC 系列吸附剂, 由于改性后介孔的增加以及 K₂O 的作用, 使得 CO₂ 的吸附量大大提高, 在室温下分离因子达到了 7.42。与 13X、5A 等沸石分子筛相比, 活性炭吸附选择 CO₂ 的性能较低, 它的优势在于吸附容量大、耐水性好、价格低廉并且可根据需要制作成块状、球状、纤维状等多种形状, 仍然

(上接第 37 页)

- [20] Li Y, Wang J, Jiang L, *et al.* Hydrocracking of heavy oil and residuum with a dispersing-type catalyst: US, 6004454 [P]. 1999-12-21.
- [21] 崔敏, 吴乐乐, 李传. 渣油悬浮床加氢用催化剂的研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2013, 14(4): 38-42.
- [22] 元生, 王军, 王仙体, 等. 渣油悬浮床加氢裂化技术进展和现状 [J]. 石油化工动态, 1998, 6(6): 43-50.
- [23] 刘东, 韩彬, 崔文龙. 重油加氢分散型催化剂的研究现状与进展 [J]. 石油学报: 石油加工, 2010, (s1): 124-128.
- [24] 周家顺, 刘东, 梁士昌, 等. 渣油悬浮床加氢裂化催化剂的研究

[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(3): 26-29.

- [25] 贾丽, 黎元生, 张忠清, 等. 多金属分散催化剂渣油加氢研究 [J]. 工业催化, 2001, 9(1): 30-33.
- [26] 李传, 尚猛, 邓文安, 等. 分散型环烷酸钴催化剂的制备及其在重油悬浮床加氢裂化中的应用 [J]. 石油化工, 2011, 40(5): 506-510.
- [27] 尚猛, 李传, 邓文安, 等. 渣油悬浮床加氢裂化油溶性催化剂的性能 [J]. 石油学报, 2011, 27(3): 361-366.
- [28] Shen R, Zhao H, Liu C, *et al.* Hydrocracking of Liaohe vacuum residue on bimetallic oil-soluble catalysts [J]. Pet Process Petrochem, 1998, 29(11): 10-12. ■

有很高的潜在研究价值。

1.5 硅胶

硅胶表面含有大量的羟基,为硅胶表面的化学改性提供了很大的支持。通过调节其表面的电荷分布及极化率可提高吸附性能。由于 CO_2 与 CH_4 相比具有易被诱导发生变形的 π 键,故提高电荷分布及极化率也能在一定程度上提高硅胶对 CO_2/CH_4 的分离性能^[15]。王洪梅等^[15]考察了不同金属离子改性硅胶材料对 CO_2/CH_4 混合气体吸附及分离性能的影响,当负载质量分数为 1% 的 BaCl_2 时吸附材料对 CO_2/CH_4 混合气体的分离效果最佳。王震^[16]通过涂渍法制备了二异丙醇胺(DIPA)、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)和三乙醇胺(TEA)3种液态胺/硅胶固载吸附剂,考察了其对 CO_2/CH_4 分离的吸附量、分离因子等性能,结果表明,涂渍液的质量分数为 75% 时,固载吸附剂对 CO_2/CH_4 的分离因子最高,分别为 12.2、12.5、11.2,其中 MDEA 对 CO_2/CH_4 的分离效果最佳。

1.6 介孔二氧化硅

介孔二氧化硅属介孔分子筛材料,较大的孔径、丰富的羟基为胺基嫁接提供了优良的条件,改性后的介孔材料 CO_2 吸附、分离性能成倍递增。因此,很多研究领域将介孔材料作为载体对其表面进行有机官能团功能化。赵会玲等^[17]采用接枝方法在介孔材料 SBA-15 和 MCM-41 的孔道内表面进行氨基化修饰,测试结果表明,氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS)和氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)分别接枝在介孔材料的孔道内,氨基修饰量为 1.5 ~ 2.9 mmol/g,修饰后介孔材料对 CO_2 的物理吸附转化为以氨基为活性中心的化学吸附,吸附量由 0.67 mmol/g 提高到 2.20 mmol/g。刘之琳等^[18]将乙二胺(EDA, 60 g/mol)、四乙烯五胺(TEPA, 189 g/mol)和 2 种聚乙烯亚胺(PEI 600 g/mol; PEI 1 800 g/mol)分别负载在 MCM-41 上制备氨基功能化介孔材料,结果显示,除 EDA-MCM41,其他 3 种材料随着胺分子质量增大 CO_2 吸附性能下降,但是热稳定性却有所提高,其中,TEPA-MCM41 的吸附容量最大,达到 2.7 mmol/g。

1.7 碳分子筛

碳分子筛是一种微孔炭质材料,混合气体通过在其孔中的扩散速率不同从而达到分离效果。作为吸附剂,碳分子筛有它的优越性,对碱和基础介质有强烈的抗性,疏水性强,低成本,高的水热稳定性,且它具有 13X 没有的特性即可逆性,在多次使用后可

再生,碳基吸附剂与大多数分子之间形成物理吸附,发生物理吸附后吸附剂比较容易再生,再生成本较低,而发生化学吸附后吸附剂的再生成本较高,因此从吸附剂再生性的角度考虑,碳质材料吸附剂可能更适合作为变压吸附法净化沼气的吸附剂。

韩大明等^[19]以廉价的商品椰壳基活性炭为原料,在沉积温度为 700℃,沉积时间为 40 min 时制备的碳分子筛比表面积、微孔孔容达到最大,微孔孔径主要分布在 0.3 ~ 0.4 nm,该碳分子筛对 CO_2/CH_4 有很好的分离效果,平衡吸附选择性系数为 58.00,远高于活性炭 5.12。杨海燕等^[20]在实验中得出,碳分子筛能较好地分离 CH_4 与 CO_2 ,但分离选择性不如 13X 分子筛,然而碳分子筛可以通过抽真空法或惰气吹扫法再生,这一性能优越于 13X 分子筛。Huang 等^[21]采用 3 种商业吸附剂(13X、活性炭、碳分子筛)用于 CO_2/N_2 的动态分离,实验结果得出,13X 是吸附分离 CO_2/N_2 的最佳材料, CO_2 的穿透时间最长, N_2 的穿透时间次于碳分子筛; CO_2 在碳分子筛上的穿透时间仅次于 13X, N_2 的穿透时间最短;而实验得出活性炭分离 CO_2/N_2 的性能最差, CO_2 在其上的穿透时间最短, N_2 的穿透时间最长,因此 Huang 将 13X 和碳分子筛选作深入研究 CO_2/N_2 变压吸附分离的对象。Wahby 等^[22]用 3 种孔径不同的商业碳分子筛(纯微孔碳分子筛、含稍大孔径的微孔碳分子筛、含一部分介孔的碳分子筛)研究其在大气压下,温度分别为 273、298、323 K 条件下对 CO_2 的吸附,得出窄的微孔是 CO_2 吸附能力高的关键因素,这可能与 CO_2 的动力学直径有关。

2 碳分子筛改性

MOF 材料在高压条件下对 CO_2 有着卓越的吸附量,但就碳分子筛在广泛压力范围内均能应用这一特点,应将其作为多性能材料以应用到最终的工业实践中,且碳分子筛可以通过预处理或后加工来改变它的结构及化学性质以增加吸附量,提高选择分离系数。Nabais 等^[23]强调了功能化组分及它们和被吸附气体之间的相互作用,分子的形状、吸附剂孔的形状和直径也会产生不同作用。Nabais 利用碳分子筛对 CO_2/CH_4 的吸附分离进行研究,发现 CO_2 的吸附速率总是快于 CH_4 ,Nabais 认为这可能是因为 CMS 的微孔入口处形状为狭缝平板形,可以提高诸如 CO_2 等线型分子的吸附能力,所以,可通过改变吸附剂孔的尺寸和形状从而使 CH_4 接近零吸附值。对于吸附剂表面功能化基团和被吸附气体分子

之间可能的化学作用,一些研究者就此做了些许猜想,CO₂ 是一种酸性气体,有人认为,表面功能化基团所含的 O 和 CO₂ 的 C=O 中的 π 键之间的相互作用使 CO₂ 被吸附^[24]。

碳材料表面存在的化学基团如氧、氢、氮、硫、卤素等都对它的性质产生巨大的影响,这些基团可以通过各种各样的加工工艺来引入。其中氧基团改性和氨基基团改性被广泛应用。

2.1 氧化改性

氧化改性主要是利用合适的氧化剂在适当的温度下对碳材料表面的官能团进行氧化处理,从而提高表面含氧基团的含量,增强表面极性。氧基团改性所需的氧化剂有很多,如物理氧(O₂、N₂O、CO₂、H₂O、O₃)、化学氧(KMnO₄、HNO₃、H₂O₂)、含氧功能基团(苯酚、羰基、羧基、内酯)。

HNO₃、H₂O₂ 等液相氧化剂可以提高碳材料表面含氧官能团的含量,增强表面极性。H₂O₂ 作为氧化剂的主要优点是它的还原产物是水,不会给反应体系引入新的杂质。人们在 H₂O₂ 氧化碳基吸附剂方面做了很多研究,Cho 等^[25] 用 H₂O₂ 对碳分子筛进行表面处理,发现碳分子筛的微孔容增大,表面积也有所增加,CO₂ 的吸附量由原来的 2.57 mmol/g 增加到 2.68 mmol/g,CO₂ 的穿透时间由 5 min 延长到 7.5 min,17 min 时 CO₂ 在吸附剂上的吸附量达到饱和。这可能是由于 CO₂ 和 H₂O₂ 中的氧基团相互作用的结果。

根据文献[26]查阅,HNO₃、H₂O₂ 和(NH₄)₂S₂O₈ 等强氧化剂也可以用来扩大碳材料的孔径。硝酸改性的碳材料的比表面积稍微减少,而另外两项则有显著增加;孔径则有不同程度的增加。原因

可能是硝酸改性的程度最大,孔径变大最明显,而双氧水表面改性最小,比表面积增加最大,孔径变化不大。(NH₄)₂S₂O₈ 的改性程度介于双氧水和硝酸之间。

2.2 氨基团改性

将氨基引入碳分子筛的方法主要是仿照介孔材料的氨基修饰方式,由于介孔材料主要以 50 nm 左右中孔形式存在,而碳分子筛主要以 2 nm 以下微孔存在,为防止碳分子筛的微孔阻塞,降低其对 CO₂ 在室温下的吸附能力,可采用氢氧化钠、盐酸肌、乙二胺等分子质量较小的强碱性化合物作为改性试剂制备碱性碳分子筛,减小化合物对碳分子筛孔结构的破坏,以提高其在室温下对 CO₂ 的吸附容量。Bai 等^[27] 用质量分数分别为 7%、14%、21%、28% 的胺氢氧化物溶液对碳分子筛进行改性(分别命为 7NC、14NC、21NC、28NC),其中 7NC 吸附剂在 273 K 温度下对 CO₂ 的吸附量达到了 2.77 mmol/g,尤其是在 298 K 时,CO₂ 的吸附速率更快,这和胺化的碳分子筛的微孔率增加有很大的关系。由于氨基功能化组分和 CO₂ 之间的相互作用,使得 21NC 和 28NC 2 种改性碳分子筛延长了 CO₂ 的穿透时间。朱赛等^[28] 在做改性活性炭对 CO₂ 的吸附研究时,以硝酸作为氧化试剂,对活性炭进行氧化活性化处理,在氧化的基础上,利用氧化后活性炭表面丰富的酸性官能团对活性炭进行进一步的改性,制备出具有较高碱性基团含量且性能稳定的活性炭材料,对 CO₂ 有着良好的吸附效果。这种改性方法可以借鉴在碳分子筛上进行尝试。

综上所述,各种吸附材料对 CO₂/CH₄ 的分离性能比较如表 1 所示。

表 1 各种吸附材料对 CO₂/CH₄ 的分离性能比较

吸附剂	特点	吸附条件	分离因子	CO ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)
MOF ^[5-7]	CO ₂ 吸附力极强	适合高压		>7
低 Si/Al 分子筛 ^[8-10]	可与 CO ₂ 产生强烈的静电作用	适合低压常压	>7	>2
高 Si/Al 分子筛 ^[8,12]	疏水性强		3~5	<2
活性炭 ^[13-14]	比表面积大、来源广泛、价格低廉等	常温常压	1~3	<2
硅胶 ^[15-16]	金属浸渍、氨基负载		>7	<1.5
介孔氧化硅 ^[17-18]	氨基负载	高压		<3
碳分子筛 ^[20,29-32]	再生性强、窄孔、一致、疏水性强	低、高压均可	>3	1~3

3 结语

在 CO₂/CH₄ 分离方法中,吸附分离技术受到了更多的关注与研究。总结了金属有机骨架、13X、活

性炭及碳分子筛等不同吸附材料对 CO₂/CH₄ 的吸附分离性能。其中 MOF 材料展现出优越的 CO₂ 吸附性能,吸附能力远高于碳基吸附剂及分子筛这些传统材料,但由于 MOF 材料有一定的生产规模,且

体积较大,化学和水热稳定性不易控制,因此制备工艺需要进一步地研究和改良。虽然 13X 选择性也较高,应用最广泛,但是 CO₂ 脱附困难。

碳分子筛有大量窄孔,且窄孔入口处为狭缝形,可提高诸如 CO₂ 等线型分子的吸附能力,且可通过氧化改性和氨基基团改性来提高碳分子筛对 CO₂/CH₄ 的吸附分离性能。吸附剂容易再生,再生成本低。因此从吸附剂再生性能的角度考虑,碳分子筛可能更适合成为变压吸附法分离 CO₂/CH₄ 的吸附剂。

参考文献

- [1] 高庆先,杜昊鹏,卢士庆,等. 中国城市固体废物甲烷排放研究[J]. 气候变化研究进展,2007,2(6):269-272.
- [2] Bauer F, Persson T, Hultheberg C, *et al.* Biogas upgrading-technology overview, comparison and perspectives for the future[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2013, 7(5):499-511.
- [3] 李喜. 甲烷/二氧化碳吸附剂研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [4] 王玉新,苏伟,周亚平. 不同结构活性炭对 CO₂, CH₄, N₂ 及 O₂ 的吸附分离性能[J]. 化工进展,2009,28(2):206-209.
- [5] Bao Zongbi, Deng Shuguang. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353:549-556.
- [6] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, *et al.* How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53[J]. Angewandte Chemie, 2006, 118(46):7915-7918.
- [7] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, *et al.* High Uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. Langmuir, 2008, 24(14):7245-7250.
- [8] 李云东. CO₂/CH₄ 吸附分离及吸附剂的设计合成研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
- [9] Silva J A C, Cunha A F. Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 187:100-107.
- [10] 孔祥明,杨颖,沈文龙. CO₂/CH₄/N₂ 在沸石 13X-APG 上的吸附平衡[J]. 化工学报,2013,64(6):2117-2124.
- [11] 杨海燕,李文哲,张鸿琼. CH₄/CO₂ 混合气中 CH₄ 的变压吸附法提纯试验[J]. 农业机械学报,2013,44(3):119-123.
- [12] 徐晓亮,赵兴祥,孙林兵,等. CO₂、CH₄ 和 N₂ 在不同硅/铝比 β 沸石上的吸附分离性能[J]. 化工进展,2009,28(12):2116-2121.
- [13] 李通,罗仕忠,吴永永,等. 活性炭改性及其对 CO₂/CH₄ 吸附性能的研究[J]. 煤炭学报,2011,36(12):2012-2017.
- [14] Ning Ping, Li Fenrong, Yi Honghong, *et al.* Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98:321-326.
- [15] 王洪梅,罗仕忠,吴永永,等. 改性硅胶吸附剂用于 CO₂/CH₄ 吸附分离的研究[J]. 天然气化工:CI 化学与化工,2012,37(5):1-5.
- [16] 王震. 甲烷/二氧化碳分离固载吸附剂的研究[J]. 舰船防化, 2012, (2):5-9.
- [17] 赵会玲,胡军,汪建军,等. 介孔材料氨基表面修饰及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. 物理化学学报,2007,23(6):801-806.
- [18] 刘之琳,滕阳,张错,等. 不同有机胺修饰 MCM-41 的 CO₂ 吸附性能和热稳定性[J]. 燃料化学学报,2013,41(4):469-476.
- [19] 韩大明,周花蕾,李文军. 用于吸附分离 CH₄/CO₂ 的碳分子筛的制备研究[J]. 河南化工,2013,30(3):41-44.
- [20] 杨海燕,李文哲,高海云. 碳基吸附剂提纯 CH₄/CO₂ 混合气中 CH₄ 的研究[J]. 农业机械学报,2013,44(5):154-157.
- [21] Huang Qinglin, Mladen Eic. Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103:203-215.
- [22] Wahby A, Silvestre-Albero J, Sepúlveda-Escribano A, *et al.* CO₂ adsorption on carbon molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 164:280-287.
- [23] Nabais J M Valente, Carrott P J M. New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations[J]. Carbon, 2006, 44:1158-1165.
- [24] Arriagada R, Bello G, García R, *et al.* Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. The influence of carbonization temperature in gas separation properties[J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 81:161-167.
- [25] Cho S, Lee D, Le Y S. Separation of biomass using carbon molecular sieves treated with hydrogen peroxide[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21:278-282.
- [26] Grajek H. Changes in the surface chemistry and adsorptive properties of active carbon previously oxidized and heat-treated at various temperatures[J]. Adsorption Science and Technology, 2001, 19(7):565-576.
- [27] Bai B C, Cho S, Yu H, *et al.* Effects of aminated carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO₂/CH₄ separation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(3):776-783.
- [28] 朱赛,李惠. 表面改性对活性炭物理化学性质及 CO₂ 吸附性能的影响[D]. 郑州:郑州大学,2010.
- [29] Yu H R, Cho S, Lee Y S. Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH₄/CO₂ gas separation behavior[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10:278-284.
- [30] Silvestre-Albero J, Wahby A, Sepúlveda-Escribano A, *et al.* Ultra-high CO₂ adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature[J]. Chemical Communications, 2011, 47(24):6840-6842.
- [31] Carruthers J D, Petruska M A, Sturm E A, *et al.* Molecular sieve carbons for CO₂ capture[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 154:62-67.
- [32] Silvestre-Albero J, Wahby A. Ultrahigh CO₂ adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature[J]. Chem Commun, 2011, 47:6840-6842. ■