

H₂S 对铝基固态胺吸附剂吸附 CO₂ 性能的干扰机制

沈雪华^{1,2}, 颜 枫^{1,2}, 王鹏举¹, 谢 丰¹, 孙 鑫¹, 陈黑锦¹, 张作泰^{1,2}

(1. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东 深圳, 518055; 2. 深圳市城市固体废弃物资源化技术与管理重点实验室, 广东 深圳, 518055)

摘 要: H₂S 杂质对固态胺吸附剂吸附 CO₂ 性能的干扰机制还缺少全面研究。以 Al₂O₃ 为载体负载聚乙烯亚胺(PEI)制备铝基固态胺吸附剂(PEI@Al₂O₃), 系统探究了 H₂S 对其 CO₂ 吸附容量、吸附速率和循环吸附性能的影响规律。结果表明: H₂S 与 CO₂ 共存时, 会相互抢占吸附剂上的胺基活性位点, 从而发生竞争性吸附, 但在模拟沼气条件(40% CO₂+59.5% CH₄+0.5% H₂S)下, H₂S 的吸附竞争力远小于 CO₂, H₂S 吸附被抑制, 且二者的最佳吸附温度不一致, 在 CO₂ 最佳吸附温度下, PEI@Al₂O₃ 的 CO₂ 吸附容量和循环稳定性均不受 H₂S 干扰。

关键词: 硫化氢杂质; 干扰机制; 铝基固态胺吸附剂; 二氧化碳吸附性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2206-08

网络出版时间: 2023-06-06



Interference Mechanism of H₂S on CO₂ Adsorption of Aluminum-Based Solid Amine Adsorbent

SHEN Xuehua^{1,2}, YAN Feng^{1,2}, WANG Pengju¹, XIE Feng¹, SUN Xin¹, CHEN Heijin¹, ZHANG Zuotai^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. Key Laboratory of Municipal Solid Waste Recycling Technology and Management of Shenzhen City, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: The interference mechanism of H₂S impurity on the CO₂ adsorption performance of solid amine adsorbents is still lack of comprehensive research. An aluminum-based solid amine adsorbent (PEI@Al₂O₃) was prepared with Al₂O₃ as a support to load polyethyleneimine (PEI), and the influence of H₂S on the CO₂ adsorption capacity, adsorption rate and cyclic adsorption performance of the adsorbent was investigated. The results show that the competitive adsorption occurs when H₂S and CO₂ coexist due to H₂S and CO₂ simultaneously grabbed the active sites of amine groups on the adsorbent. However, the adsorption competitiveness of CO₂ is larger than that of H₂S under the simulated biogas condition (i.e., 40% CO₂+59.5% CH₄+0.5% H₂S), thus inhibiting H₂S adsorption. Furthermore, the optimal adsorption temperature of CO₂ and H₂S is inconsistent, and the CO₂ adsorption capacity and cyclic stability of PEI@Al₂O₃ are not disturbed by H₂S at the optimal adsorption temperature of CO₂.

Keywords: hydrogen sulfide impurity; interference mechanism; aluminum-based solid amine adsorbent; carbon dioxide adsorption performance

随着化石能源的大规模消耗, 由 CO₂ 大量排放引起的全球气候变暖严重威胁着人类的生存环

境^[1-2]。沼气是一种重要的绿色、零碳可再生能源, 其主要成分为: CH₄(55%~75%)、CO₂(25%~45%)、

收稿日期: 2023-02-06。 修订日期: 2023-04-03。

基金项目: 国家杰出青年基金(5225407); 国家自然科学基金(22008104); 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515010148)。

第一作者: 沈雪华(1992—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 张作泰(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-06. Revised date: 2023-04-03.

First author: SHEN Xuehua (1992—), male, Ph.D., Associate Researcher.

E-mail: shenxh@sustech.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Zuotai (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangzt@sustech.edu.cn

水蒸气(1%~5%)、 N_2 (0~15%)、 O_2 (0~1%)、 H_2S (0.001%~0.4%)^[3]。沼气纯化得到的生物天然气可广泛替代化石燃料,而将沼气纯化过程分离的 CO_2 封存起来可实现负碳排放,这对于减少 CO_2 排放、阻止全球变暖意义重大^[4]。当前沼气纯化技术主要包括高压水洗法、变压吸附法、膜分离法、液胺吸收法和固态胺吸附法^[5]。其中固态胺吸附法因吸附剂不腐蚀设备、再生能耗低(50~95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$)、 CO_2 吸附选择性强、 CH_4 回收率高、可同时获得高纯 CH_4 和 CO_2 等优势,被认为是应用前景广阔的先进沼气升级技术^[6]。

固态胺吸附剂是以液体有机胺为活性物质,通过浸渍、嫁接和原位聚合等方式负载到金属有机框架(MOF)、活性炭、树脂、 SiO_2 和 Al_2O_3 等多孔材料上,从而制备而成的复合材料^[7]。在众多载体材料中,MOF 载体材料合成过程复杂、成本昂贵,活性炭为疏水性材料且孔隙大都为微孔,而树脂载体材料的孔体积一般较小,因此它们制备的固态胺吸附剂在吸附性能和稳定性上有所欠缺^[8]。 SiO_2 的孔隙发达,制备的硅基固态胺吸附容量可高达 200 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上^[9],但该类吸附剂的水热稳定性较差,在含水条件下容易快速失活^[10]。前人研究发现, Al_2O_3 载体具有较高的水热稳定性,可使固态胺吸附剂在含水条件下维持良好的稳定性^[11]。此外,本课题组在前期研究中对 Al_2O_3 进行扩孔,扩孔载体负载聚乙烯亚胺(PEI)制备的铝基固态胺吸附剂(PEI@ Al_2O_3)在模拟沼气(40% CO_2 +60% CO_2)气氛中吸附容量达到了 170 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[12]。基于 PEI@ Al_2O_3 优异的水热稳定性和吸附容量,其在沼气纯化领域具有较大的应用前景。

固态胺吸附剂主要靠其有机胺成分对 CO_2 进行化学吸附,因此具有很强的吸附选择性,而对沼气中的 CH_4 、 N_2 、 O_2 等气体成分几乎不吸附^[13]。然而,沼气中通常含有 H_2S 酸性气体, H_2S 也极易与有机胺成分发生化学性吸附^[14]。因此在沼气纯化过程中, CO_2 与 H_2S 容易在固态胺吸附剂上发生竞争性吸附。但以往的研究主要集中于固态胺吸附剂对 CO_2 或 H_2S 单一气体的吸附^[15-16],而对二者的竞争性吸附关注较少, H_2S 对固态胺吸附剂吸附 CO_2 性能的干扰机制还不清晰。

本工作深入研究了 H_2S 在不同温度下对 PEI@ Al_2O_3 的 CO_2 吸附容量、吸附速率和循环稳定性的影响,从而揭示 H_2S 对固态胺吸附剂吸附 CO_2 性能的干扰机制,为固态胺吸附剂应用于沼气纯化

领域提供理论参考。

1 实验

1.1 原料

本工作涉及的化学试剂包括:分枝状聚乙烯亚胺[PEI, M.W. 1 200, 纯度(质量分数)大于 99%],无水甲醇(纯度大于 99.9%)、正丁醇(纯度大于 99.5%),高纯 Ar、高纯 CO_2 和高纯 CH_4 [纯度(体积分数)大于 99.999%]。高铝粉煤灰(CFA)主要化学成分为: SiO_2 (52.00%, 质量分数)、 Al_2O_3 (36.51%)、 Fe_2O_3 (5.03%)、 Na_2O (0.14%)、 CaO (2.61%)、 TiO_2 (1.80%)、 MgO (0.33%)、 K_2O (0.77%),烧损为 0.81%,合成的 Al_2O_3 载体的 Al_2O_3 含量为 99.08%。高铝粉煤灰和 Al_2O_3 载体的 X 射线衍射(XRD)分析结果如图 1, CFA 的物相主要是莫来石、石英和刚玉,由 CFA 合成的 Al_2O_3 载体的物相主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

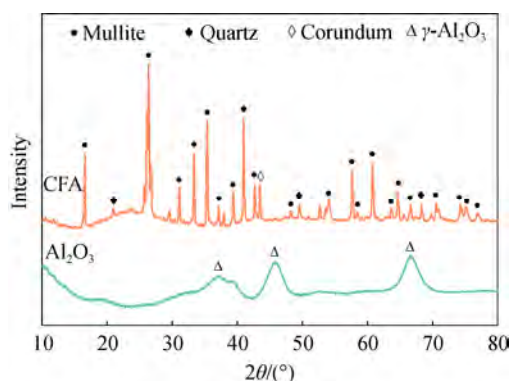


图 1 CFA 和纳米 Al_2O_3 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of CFA and nano- Al_2O_3

1.2 吸附剂制备

合成 Al_2O_3 所用原料为 NaAlO_2 水溶液,提取于高铝粉煤灰,其提取过程为:高铝粉煤灰碱溶脱硅、高温煅烧、碱溶得到 NaAlO_2 水溶液,详细步骤参照先前研究^[17]。 Al_2O_3 合成过程为:首先将 250 mL 质量浓度为 2%(质量分数)的 NaAlO_2 提取液加入到烧杯中,通入恒定流量的 CO_2 混合气流[15%(体积分数) CO_2 +85% N_2],待溶液 pH 值降至 9.8 停止反应,过滤得到 Al_2O_3 前驱体;将前驱体与正丁醇按质量分数比 1:15 进行充分混合,然后转移至旋转蒸馏仪(IKA RV8)中进行共沸蒸馏,先升温至 93 $^{\circ}\text{C}$ (水与丁醇的共沸点)保温 0.5 h,然后升温至 117 $^{\circ}\text{C}$ (丁醇沸点)保温 1.0 h;实验结束后,将混合液离心得到下层沉淀物,并将沉淀物置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 24 h,最后将烘干的样品置于 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 5.0 h 得到扩孔

Al_2O_3 载体。PEI@ Al_2O_3 采用浸渍法制备：先将 1.95 g PEI 溶于 25 mL 甲醇中，然后将 1 g Al_2O_3 加入溶液中，并再加入 5 mL 甲醇，随后在室温下搅拌 6 h，并将样品转移到 60 °C 真空干燥箱(DZF-6050)中干燥 4 h，最后收集样品制备得到 PEI@ Al_2O_3 。

1.3 样品表征

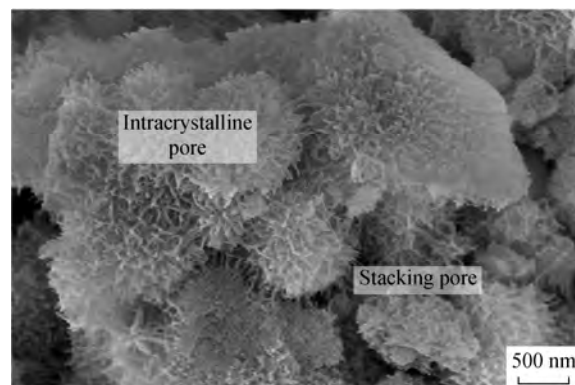
用 ASAP 2460 型比表面积和孔隙度分析仪分析样品的 N_2 等温吸附脱附过程，测试条件：脱气温度 120 °C，脱气时间 12 h。用 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观形貌，测试条件：制样方式为黏于导电胶上喷金制样，工作电压 10 keV。用 Nicolet iS50 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品的表面官能团和波峰，测试条件：分辨率 8 cm^{-1} ，扫描次数 32/min，扫描范围 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。

使用 Setsys EVO Easy 1750 型热重分析仪(TGA)测试 PEI@ Al_2O_3 的 CO_2 和 H_2S 吸附性能。首次测试前对吸附剂进行预处理：将 15~20 mg 样品置于氧化铝坩埚中，在 120 °C 的 Ar 气氛($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)条件下脱气 30 min。将预处理完的样品降温到指定吸附温度($30\sim105\text{ °C}$)，并将气氛切换成 40%(体积分数) CO_2 、0.5% H_2S 或者 40% CO_2 +0.5% H_2S ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)，3 种气体的平衡气均为 CH_4 ，然后进行 60 min 的吸附测试。当测试 PEI@ Al_2O_3 的循环性能时，待预处理完的样品降温到 30 或 90 °C，开始进行循环实验：将气氛切换成 40% CO_2 或 40% CO_2 +0.5% H_2S ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 恒温吸附 30 min，然后将气氛切换成 Ar ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)，并以 $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率加热到 120 °C 恒温解吸 15 min，最后以 $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率降温到 30 或 90 °C，第 1 次循环结束；开始下 1 个循环，完全重复第 1 次循环的步骤并循环 20 次。单次和循环吸附实验均进行空白实验，以消除气流、温度等变化造成的影响。

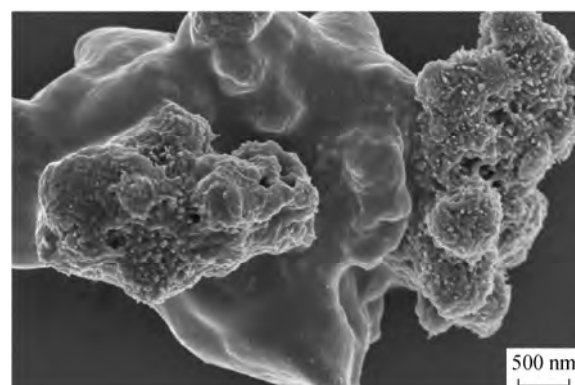
2 结果与讨论

2.1 铝基固态胺吸附剂的微观和孔隙结构

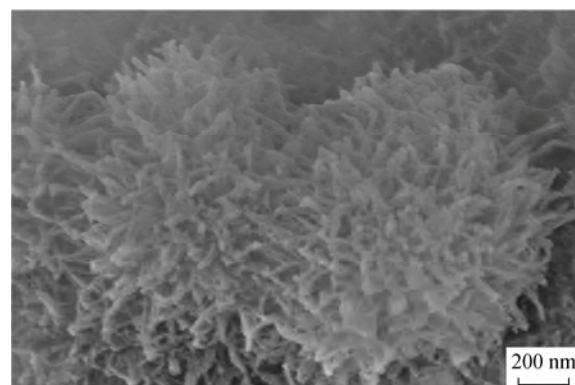
图 2 为 Al_2O_3 载体浸渍 PEI 前后的微观形貌 SEM 照片。由图 2 可见， Al_2O_3 载体呈现出不规则棒状形貌，棒体直径大小约为 500~1 000 nm，棒体表面充满丰富而细长的触须，触须相互交织在一起形成较大的比表面积和丰富的孔隙结构，这种晶内孔尺寸相对均一。而晶粒堆积在一起形成微米级的集合体，晶粒间形成孔尺寸更大的堆积孔，这种堆积孔形貌不一、孔尺寸分布宽泛。当载体负载上 PEI



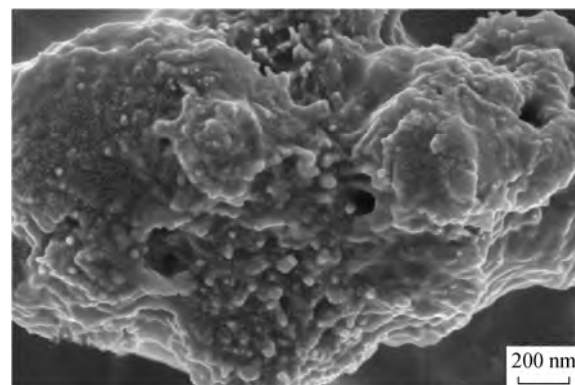
(a) Nano- Al_2O_3 support(Low magnification)



(b) PEI@ Al_2O_3 (Low magnification)



(c) Nano- Al_2O_3 support(High magnification)



(d) PEI@ Al_2O_3 (High magnification)

图 2 纳米 Al_2O_3 载体和 PEI@ Al_2O_3 的微观形貌特征 SEM 照片

Fig. 2 Microstructure characteristics of nano- Al_2O_3 support and PEI@ Al_2O_3

后,可明显看到 PEI 分子附着在载体外表面和孔隙内表面上,载体原本毛茸茸的触须结构消失,孔隙基本被填充完,只留下少量堆积孔,而晶粒间因 PEI 相互黏连成表面光滑的集合体。尽管如此,Al₂O₃ 载体的颗粒物特征并未被 PEI 分子完全掩盖,PEI 分子在 Al₂O₃ 载体搭建的框架下完成附着,使得 PEI 分子获得充分的分散性并与载体一起形成固态物形貌,即形成 PEI@Al₂O₃。

图 3 为合成的 Al₂O₃ 载体和 PEI@Al₂O₃ 的孔结构特征。由图 3 可见,Al₂O₃ 载体的 N₂ 吸附量超过 1 000 cm³·g⁻¹,说明具有较大孔体积。同时,其 N₂ 吸附过程显示出典型的 IV 型物理吸附等温线,且滞后环主要出现在高压阶段 $p/p_0=0.5\sim 1.0$ 处,无明显的饱和吸附平台,属 H3 型滞后环。H3 型滞后环的出现表明孔结构很不规整,孔结构包含介孔和大孔,通常认为是片状粒子堆积形成的狭缝孔^[18-19]。而 H3 型滞后环的形成则主要是因为 Al₂O₃ 载体同时含有介孔晶内孔和大孔堆积孔,导致孔径尺寸分布较为宽泛。Al₂O₃ 载体的孔径分布(图 3 插图和表 1)进一步确定了载体微孔、介孔和大孔的各自孔体积

分别为 0.016、1.22、0.42 cm³·g⁻¹,可见 Al₂O₃ 载体的孔隙以介孔晶内孔为主,大孔堆积孔为辅,不含微孔。当 Al₂O₃ 载体负载上 PEI 后,PEI@Al₂O₃ 的比表面积和孔体积分别由 Al₂O₃ 载体的 379.7 m²·g⁻¹、1.65 cm³·g⁻¹ 急剧降低至 2.7 m²·g⁻¹,0.006 cm³·g⁻¹。这是 PEI 已成功负载到 Al₂O₃ 载体外表面和孔隙中的结果,与微观形貌分析结果一致。

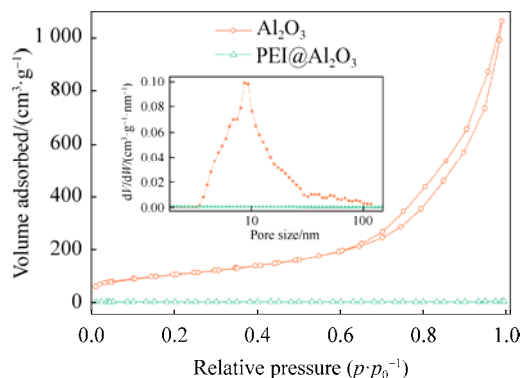


图 3 Al₂O₃ 载体和 PEI@Al₂O₃ 的孔结构特征
Fig. 3 Pore structure characteristics of nano-Al₂O₃ support and PEI@Al₂O₃

表 1 Al₂O₃ 载体和 PEI@Al₂O₃ 的孔径分布
Table 1 Pore size distributions of Al₂O₃ support and PEI@Al₂O₃

Sample	Pore size distribution						
	≤2 nm	2-5 nm	5-10 nm	10-20 nm	20-50 nm	50-100 nm	≥100 nm
Nano-Al ₂ O ₃	0.016 0	0.047 0	0.400 0	0.420 0	0.350 0	0.270 0	0.150 0
PEI@Al ₂ O ₃	0.000 3	0.000 9	0.001 0	0.000 9	0.000 6	0.001 9	0.000 7

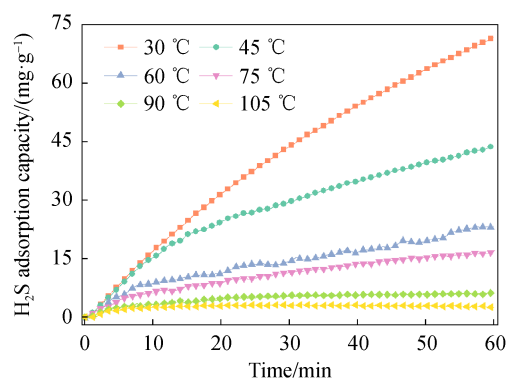
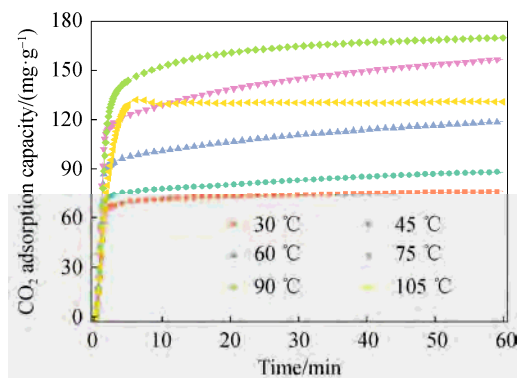
2.2 吸附温度对 H₂S 和 CO₂ 吸附性能的影响

图 4 为不同温度下 H₂S 和 CO₂ 在 PEI@Al₂O₃ 上的吸附性能。由图 4 可见,30 ℃时,H₂S 以一个近似匀速的吸附速率进行吸附,60 min 的吸附容量达到了 72 mg·g⁻¹。随着温度的上升,H₂S 的吸附量逐渐下降,尤其是高于 60 ℃后,60 min 内的吸附量快速降至 23 mg·g⁻¹ 以下。而吸附温度高于 90 ℃时,吸附量进一步下降,且在 20 min 内即基本达到饱和吸附,吸附量低于 6 mg·g⁻¹。而 PEI@Al₂O₃ 对 CO₂ 的吸附过程明显分为 2 个阶段:0~5 min 的快速吸附阶段和 5~60 min 的缓慢吸附阶段,其中,快速吸附阶段贡献了 70%~90% 的吸附容量。吸附温度对 CO₂ 吸附性能的影响是吸附容量随温度升高先增大后减小:30 ℃时,CO₂ 吸附容量为 76.5 mg·g⁻¹;随着温度上升,吸附容量迅速增加;90 ℃时达最大,为 170.0 mg·g⁻¹;继续升高温度,吸附容量开始下降;

105 ℃时下降到 130.9 mg·g⁻¹。因此,在实验温度条件下,PEI@Al₂O₃ 对 H₂S 和 CO₂ 的最佳吸附温度分别为 30 ℃和 90 ℃。

H₂S 和 CO₂ 随温度变化的吸附规律并不相同,H₂S 的吸附规律反而与微孔材料的物理吸附情况相似,但该过程属于物理吸附的可能性可排除,原因如下:1) Al₂O₃ 载体的孔隙结构由介孔和大孔组成,不含微孔,而物理吸附主要由微孔完成,且制备 PEI@Al₂O₃ 时,载体的孔隙结构几乎被有机胺填满,只留下极少量大孔;2) 研究表明:固态胺吸附剂对沼气成分的物理吸附作用极弱,如 CH₄ 的物理吸附量在 30~100 ℃范围内均低于 5 mg·g⁻¹^[13]。H₂S 和 CO₂ 吸附随温度变化的机理解释如下^[20-21]:CO₂、H₂S 与 PEI@Al₂O₃ 发生的化学吸附反应均为可逆放热反应,升高温度时吸附 CO₂ 的反应限度降低;同时吸附容量也受气体扩散速率的

影响, 升高温度能降低吸附剂黏度、促进气体分子的自由运动, 从而改善 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的吸附动力学条件; 在两方面的影响下存在一个最佳吸附温度 (即开始分解温度), 低于此温度, 升温促进气体吸附, 而高于此温度, 升温促进气体解吸; 同时最佳吸附温度受气体浓度的影响, 浓度越高, 产物越不易分解, 即最佳吸附温度越高。以本实验为例, 对于 40% 的 CO_2 , 在 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 上的最佳吸附温度为 90°C , 而对于 0.5% 的 H_2S , 最佳吸附温度降低至 30°C 以下。

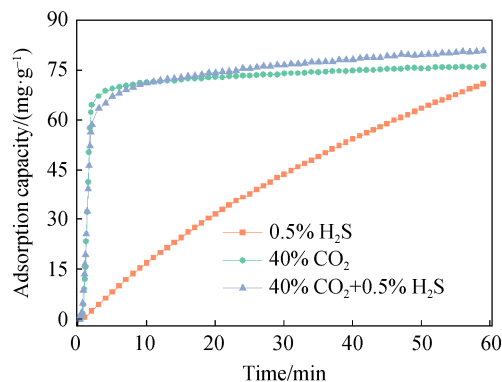
(a) H_2S (b) CO_2 图4 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的 H_2S 和 CO_2 吸附性能Fig. 4 H_2S and CO_2 adsorption performance of $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$

2.3 H_2S 和 CO_2 的竞争性吸附

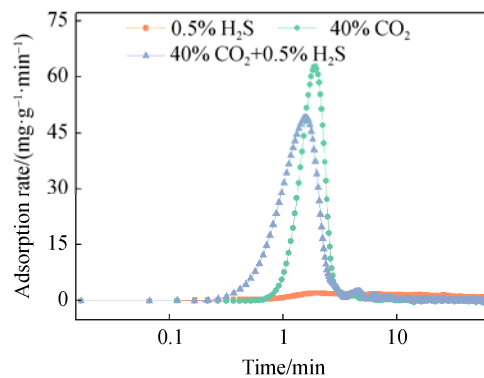
当 H_2S 与 CO_2 共存时, 会存在竞争性吸附从而会影响 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的 CO_2 吸附性能。因此, 首先在 H_2S 最佳吸附温度下 (30°C) 探究 CO_2 与 H_2S 的竞争性吸附。

图5为 30°C 条件下 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的 H_2S 与 CO_2 竞争性吸附容量和吸附速率分析结果。由5a可见, 在快速吸附阶段 ($0\sim 5\text{ min}$), $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ 、 CO_2 和 H_2S 的吸附增量分别为 67.1 、 69.5 和 $8.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在缓慢吸附阶段 ($5\sim 60\text{ min}$), 三者吸附增量分别是 13.8 、

$6.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $63\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 60 min 内, $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ 、 CO_2 和 H_2S 的饱和吸附量分别为 80.9 、 76.1 和 $71.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见, $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ 确实存在竞争性吸附, 并且在快速吸附阶段以 CO_2 吸附为主, H_2S 的吸附对 CO_2 吸附量影响较为微弱, 在缓慢吸附阶段两者吸附量均较小, 快速吸附阶段 CO_2 的大量吸附抑制了 H_2S 的吸附过程, 使其在整个阶段的吸附容量限制在 $10.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。由图5b可见, TGA 气氛切换为吸附气氛后, 吸附剂在 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气氛中从 0.3 min 就开始吸附, 而在单独 CO_2 气氛中从 0.8 min 才开始吸附, 一方面这可能是因为 H_2S 扩散速度比 CO_2 快, 在表面先进行吸附, 吸附层黏度下降促进了气体向吸附剂内层扩散; 另一方面, H_2S 存在时, 吸附剂的最大吸附速率出现明显的下降, 吸附剂在单独 CO_2 气氛中的最大吸附速率为 $63\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 而在 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气氛中下降为 $49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。尽管 H_2S 的存在会降低最高 CO_2 吸附速率, 但同时延长了 CO_2 高速吸附的时间, 从而几乎不影响 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的 CO_2 吸附容量。



(a) Co-adsorption capacity



(b) Adsorption rate

图5 30°C 条件下 $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ 的 H_2S 与 CO_2 竞争性吸附容量和吸附速率分析结果Fig. 5 Co-adsorption capacity and adsorption rate analysis of H_2S and CO_2 for $\text{PEI@Al}_2\text{O}_3$ at 30°C

图 6 为在 CO₂ 最佳吸附温度(90 ℃)条件下 CO₂ 和 H₂S 的竞争性吸附结果。由图 6 可见, 在吸附容量方面, 无论是快速吸附阶段还是整个吸附阶段, H₂S 对 CO₂ 的吸附量几乎无影响; 在吸附速率方面, 在起步阶段, H₂S 能小幅度提高 CO₂ 吸附速率, 但在 1.5 min 后几乎无影响, 且对 CO₂ 最高吸附速率的影响也非常微弱。主要原因在于: H₂S 单独在该温度下的吸附容量本就很低(不大于 6 mg·g⁻¹), 且与 CO₂ 共存时, CO₂ 的快速吸附会进一步抑制 H₂S 的吸附, 从而导致 H₂S 难以被 PEI@Al₂O₃ 吸附。综上可知, 在不同温度条件下, CO₂ 在 PEI@Al₂O₃ 上的吸附动力学条件要优于 H₂S, CO₂ 与 H₂S 共存时, CO₂ 会被优先吸附, CO₂ 的吸附性能几乎不受 H₂S 影响, 而 H₂S 在 CO₂ 的抑制作用下在各个温度下均难以吸附。

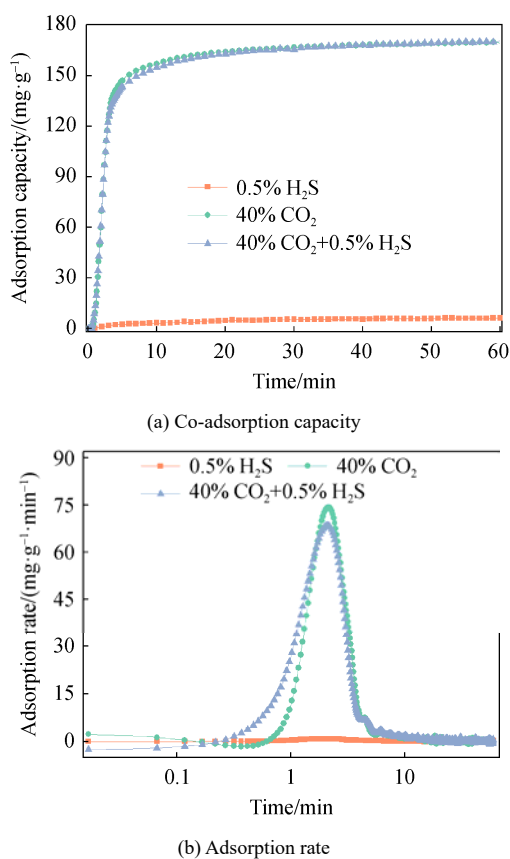
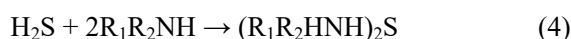


图 6 90 ℃条件下 PEI@Al₂O₃ 的 H₂S 与 CO₂ 竞争性吸附容量和吸附速率分析结果

Fig. 6 Co-adsorption capacity and adsorption rate analysis of H₂S and CO₂ for PEI@Al₂O₃ at 90 ℃

由 2.2 节可知, CO₂ 和 H₂S 在 PEI@Al₂O₃ 上不存在物理吸附, 而二者的化学吸附涉及的反应如式(1)~式(5)所示^[22-23]。二者的竞争性吸附机理可解释如下: CO₂ 与 H₂S 均是通过有机胺的胺基活性位点

进行化学吸附, 因此 H₂S 与 CO₂ 会相互竞争抢占胺基活性位点发生竞争性吸附; 在快速吸附阶段的起步阶段(0~1 min), 外扩散为限制环节, CO₂ 与 H₂S 不存在竞争性吸附, 共吸附速率等于二者单独吸附速率之和; 在快速吸附的后半阶段(1~5 min), 化学反应为限制环节, CO₂ 与 H₂S 发生强烈的竞争性吸附, H₂S 会消耗少量胺基活性位点, 由于 H₂S 的吸附速率远低于 CO₂, 因此 CO₂+H₂S 的共吸附速率和吸附量均低于单独 CO₂ 的吸附速率和吸附量; 在缓慢吸附阶段(5~60 min), 内扩散为限制环节, 但在快速吸附阶段 CO₂ 已消耗绝大部分胺基活性位点, 因此该阶段的共吸附速率和吸附增量均很低。



2.4 H₂S 对铝基固态胺吸附剂循环吸附 CO₂ 的影响

尽管 H₂S 对 PEI@Al₂O₃ 的 CO₂ 吸附性能影响很微弱, 但杂质的影响通常会在长期循环过程累积、放大, 因此有必要深入评估 H₂S 对 PEI@Al₂O₃ 循环吸附 CO₂ 过程的影响。

图 7 为 H₂S 对 PEI@Al₂O₃ 循环吸附 CO₂ 的影响。由 7a 可见, 在 30 ℃ 的单独 CO₂ 吸附条件下, PEI@Al₂O₃ 第 1 次循环吸附量为 74.2 mg·g⁻¹, 经 20 次循环后, 仍保留 71.8 mg·g⁻¹ 的吸附量, 衰减率为 3.3%。而在 H₂S+CO₂ 气氛下, PEI@Al₂O₃ 第 1 次循环的吸附量为 76.5 mg·g⁻¹, 20 次循环后的吸附量为 73.7 mg·g⁻¹, 衰减率为 3.7%。进一步分析了 90 ℃ 条件下 H₂S 的影响, 由图 7b 可见, PEI@Al₂O₃ 在单独 CO₂ 和 H₂S+CO₂ 气氛中的每次循环吸附量基本一致, 均保持良好的循环稳定性, 衰减率均在 3% 以下。可见, 即使在长期循环吸附过程中, H₂S 对 PEI@Al₂O₃ 的 CO₂ 吸附性能和循环稳定性的影响仍非常微弱, 可忽略其影响。

图 8 为 PEI@Al₂O₃ 循环吸附后的红外光谱分析结果。由图 8 可见, 循环后的吸附剂出现的特征峰如下^[17, 24]: 3 394 cm⁻¹ 对应表面吸附水的—OH 伸缩振动, 2 953 cm⁻¹ 和 2 842 cm⁻¹ 分别对应 PEI 分子的—CH₂—的弯曲振动和 C—H 的伸缩振动, 1317 cm⁻¹ 对应 C—N 弯曲振动, 1 480 cm⁻¹ 对应—CH₂—伸缩振动, 1 569 cm⁻¹ 对应 N—H 弯曲振动。4 个样品的红外特征峰均保持一致, 在 H₂S+CO₂ 气氛中循环吸附的样品并未出现 (RH₂NH)₂S、(R₁R₂HNH)₂S 和

$(R_1R_2HNR_3)_2S$ 的特征峰, 表明吸附剂已解吸完全, 并无 H_2S 残留在吸附剂上。可见, H_2S 在固态胺吸附剂上具有优异解吸性能, 图 4 结果也印证了这一性能: H_2S 在吸附剂上的吸附主要发生在低温, 超过 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 几乎不吸附, 吸附在 $PEI@Al_2O_3$ 上的 H_2S 只要在高于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下即可完全解吸出来, 从而使得 $PEI@Al_2O_3$ 保持良好循环稳定性、免受 H_2S 干扰。

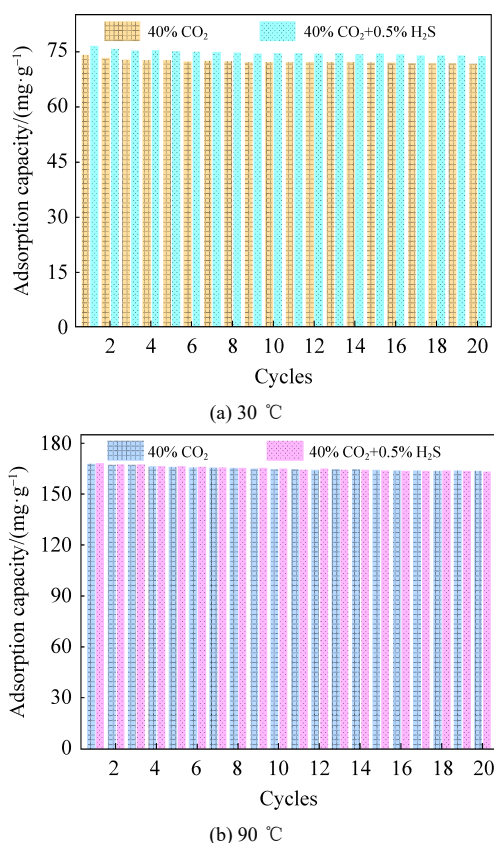


图 7 H_2S 对 $PEI@Al_2O_3$ 循环吸附 CO_2 的影响

Fig. 7 Effects of H_2S on the CO_2 cyclic adsorption of $PEI@Al_2O_3$

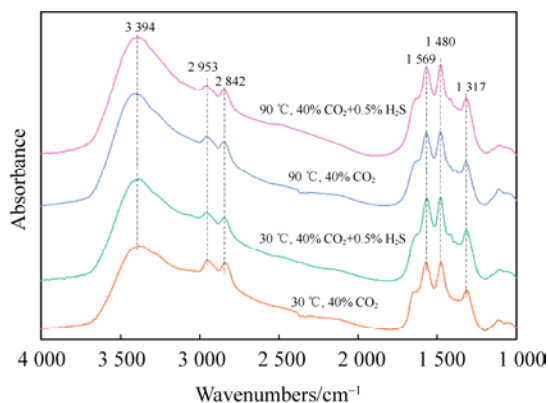


图 8 $PEI@Al_2O_3$ 循环吸附后的红外光谱分析

Fig. 8 Infrared spectra analysis of $PEI@Al_2O_3$ after cyclic adsorption

3 结论

1) $PEI@Al_2O_3$ 的 H_2S 吸附容量随温度的升高而减小, 高于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时 H_2S 几乎不吸附, 最佳吸附温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 吸附容量为 $72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $PEI@Al_2O_3$ 的 CO_2 吸附容量随温度的升高先增大后减小, 最佳吸附温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 吸附容量为 $170\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) H_2S 对 $PEI@Al_2O_3$ 吸附 CO_2 性能的干扰机制为: CO_2 和 H_2S 会相互抢占 $PEI@Al_2O_3$ 上的胺基活性位点, 从而发生竞争性吸附, 但在模拟沼气条件 ($40\%\text{ }CO_2+59.5\%\text{ }CH_4+0.5\%\text{ }H_2S$) 下, H_2S 的吸附竞争力远小于 CO_2 , H_2S 吸附被抑制; 且二者的最佳吸附温度不一致, 在 CO_2 最佳吸附温度下, $PEI@Al_2O_3$ 的 CO_2 吸附容量和循环稳定性均不受 H_2S 的干扰。

参考文献:

- [1] TIAN S C, YAN F, ZHANG Z T, et al. Calcium-looping reforming of methane realizes *in situ* CO_2 utilization with improved energy efficiency[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(4): eaav5077.
- [2] KHAN M U, LEE J T E, BASHIR M A, et al. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 149: 111343.
- [3] SUN Q, LI H L, YAN J Y, et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 51: 521–532.
- [4] 蔡博峰, 李琦, 张贤, 等. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2021)——中国CCUS 路径研究[R]. 生态环境部环境规划院, 中国科学院武汉岩土力学研究所, 中国21世纪议程管理中心, 2021.
CAI B, LI Q, ZHANG X, et al. China Carbon Dioxide Capture, Utilization and Storage (CCUS) Annual Report (2021) — Study on the CCUS Pathway in China [R]. Institute of Environmental Planning, Ministry of Ecology and Environment, Wuhan Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, China Agenda 21 Management Center, 2021.
- [5] ANGELIDAKI I, TREU L, TSAPEKOS P, et al. Biogas upgrading and utilization: current status and perspectives[J]. *Biotechnol Adv*, 2018, 36(2): 452–466.
- [6] PINO L, ITALIANO C, VITA A, et al. Sorbents with high efficiency for CO_2 capture based on amines-supported carbon for biogas upgrading[J]. *J Environ Sci*, 2016, 48: 138–150.
- [7] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. A green synthesis of $PEI@nano-SiO_2$ adsorbent from coal fly ash: selective and efficient CO_2 adsorption from biogas[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2021, 5(4): 1014–1025.
- [8] LOU F J, ZHANG A F, ZHANG G H, et al. Enhanced kinetics for CO_2 sorption in amine-functionalized mesoporous silica nanosphere with inverted cone-shaped pore structure[J]. *Appl Energy*, 2020, 264: 114637.
- [9] CHEN C, XU H F, JIANG Q B, et al. Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO_2

- adsorbents[J]. Energy, 2021, 214(8): 119093.
- [10] FAYAZ M, SAYARI A. Long-term effect of steam exposure on CO_2 capture performance of amine-grafted silica[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(50): 43747–43754.
- [11] SAKWA-NOVAK M A, JONES C W. Steam induced structural changes of a poly(ethylenimine) impregnated γ -alumina sorbent for CO_2 extraction from ambient air[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(12): 9245–9255.
- [12] SHEN X, YAN F, LI C, et al. Amine-functionalized nano- Al_2O_3 adsorbent for CO_2 separation from biogas: Efficient CO_2 uptake and high anti-urea stability [J]. J Clean Prod, 2022, 332: 130078.
- [13] MENG Y, JIANG J G, GAO Y C, et al. Biogas upgrading to methane: application of a regenerable polyethyleneimine-impregnated polymeric resin (NKA-9) via CO_2 sorption[J]. Chem Eng J, 2019, 361: 294–303.
- [14] HUANG H Y, YANG R T, CHINN D, et al. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(12): 2427–2433.
- [15] YANG H Y, LI W Z, LIU J, et al. Polyethylenimine-impregnated resins: the effect of support structures on selective adsorption for CO_2 from simulated biogas[J]. Chem Eng J, 2019, 355: 822–829.
- [16] CHANKA N, MONDACH W, DITTANET P, et al. Modification of pineapple leaf fibers with aminosilanes as adsorbents for H_2S removal[J]. Chemosphere, 2021, 266: 129000.
- [17] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. Biogas upgrading via cyclic CO_2 adsorption: application of highly regenerable PEI@nano- Al_2O_3 adsorbents with anti-urea properties[J]. Environ Sci Technol, 2021, 55(8): 5236–5247.
- [18] LOGANATHAN S, TIKMANI M, GHOSHAL A K. Novel pore-expanded MCM-41 for CO_2 capture: Synthesis and characterization [J]. Langmuir, 2013, 29(10): 3491–3499.
- [19] ZUKAL A, DOMINGUEZ I, MAYEROVÁ J, et al. Functionalization of delaminated zeolite ITQ-6 for the adsorption of carbon dioxide[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10314–10321.
- [20] OUYANG J, GU W, ZHANG Y, et al. CO_2 capturing performances of millimeter scale beads made by tetraethylenepentamine loaded ultra-fine palygorskite powders from jet pulverization[J]. Chem Eng J, 2018, 341: 432–440.
- [21] MA X L, WANG X X, SONG C S. “molecular basket” sorbents for separation of CO_2 and H_2S from various gas streams[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(16): 5777–5783.
- [22] MENG Y, JU T Y, HAN S Y, et al. Discovering the interference of hydrogen sulfide on polyethylenimine-functionalized porous resin for biogas upgrading via CO_2 adsorption[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(44): 14722–14734.
- [23] OKONKWO C N, LEE J J, DE VYLDER A, et al. Selective removal of hydrogen sulfide from simulated biogas streams using sterically hindered amine adsorbents[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122349.
- [24] CHENG H G, SONG H P, TOAN S, et al. Experimental investigation of CO_2 adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites[J]. Chem Eng J, 2021, 406: 126882.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



沈雪华, 副研究员, 硕士生导师。主要从事固废资源化利用和 CO_2 捕集材料开发与应用研究, 在 CO_2 捕集材料的结构设计、抗尿素形成机理方面取得系列创新成果, 先后在 Environmental Science & Technology、Chemical Engineering Journal、科学通报等期刊发表论文 20 余篇, 申请国际 PCT、美国发明专利和中国发明专利 15 项, 授权 6 项。



张作泰, 教授, 博士生导师。国家杰出青年基金获得者, 深圳职业技术大学副校长, 深圳市固体废弃物资源化技术与管理重点实验室主任。兼任南方工业技术研究院(深圳)院长、Journal of Cleaner Production 副主编、《中国科学: 技术科学》青年编委、中国硅酸盐协会固废分会副理事长等。主要研究方向为固废高效清洁利用和碳减排技术研究, 先后主持国家优秀青年科学基金、国家重点研发计划课题、珠江学者特聘教授等 10 余项科技与人才项目, 在 Nature Communications、Applied Catalysis B: Environmental 等期刊发表 SCI 论文 250 余篇, 授权专利 30 余项。