

MOFs 材料对于 CO₂ 与 H₂ 高压吸附性能的比较 —气体提纯与分离应用

任永强

(法国塞塔拉姆仪器公司上海代表处, 上海 200083)

关键词: 氢能; MOF; 高压气体吸附

1. 引言

氢气作为一种可替代传统化石能源的绿色能源在过去的几十年里得到了极大的关注与研究。但自然界 95% 氢气中混合有 15-20% 的 CO₂ (及其他少量气体)^[1], 因此如何能够得到高纯度的单一氢气源也是氢能应用链中重要的环节。变压吸附提供了一种低成本的气体分离及提纯的潜在方法^[2], 本实验内容即基于变压吸附原理, 借助法国塞塔拉姆-美国 hyenergy 公司的 PCTPro E&E 高压气体吸附分析仪, 研究了 CO₂ 与 H₂ 对于同一种吸附介质的不同压力下的吸附性能, 利用高压下 CO₂ 吸附性能远高于 H₂ 的特性即可实现对于氢气的分离及提纯。

面积、高吸附性能的吸附介质, 金属有机框架化合物 (MOFs) 表现出更大的优势, 由于其结构及性能可根据不同的金属集团及有机配体的选取而决定, 可人为设计不同结构的 MOFs 材料, 从而可进一步决定某种 MOF 材料对于不同气体的吸附性能。本研究中涉及的 MOFs 材料的理论计算结果表明其对于 CO₂ 的高压吸附性能远高于 H₂^[1], 法国塞塔拉姆高压气体吸附分析仪 PCTPro E&E 则为材料不同气体的高压吸附性能的测试提供了便利条件, 以下实验选取了两种 MOFs 材料, 对比了其对于 CO₂ 与 H₂ 高压下的吸附量, 所得结果与理论结果一致。

2. 实验

本实验中选取两种结构相同、但键合不同金属阳离子的 MOF 材料 A 和 B, 升温、抽真空 (小于 1 μTorr) 预处理一定时间后, 在惰性气体保护的手套箱里将样品装入 PCTPro E&E 的样品池中, 并关闭样品池上的阀门, 从而保证样品不会再被空气污染。H₂ 及 CO₂ 的等温吸附测试实验最高压力至 50bar, 温度设定为 40°C。得益于 PCTPro E&E 的特殊设计, 当一种气体测试完毕后, 可保留原有样品, 并切换气体进行另外一种气体的测试, 而无需第二次装样, 保证样品的一致性。

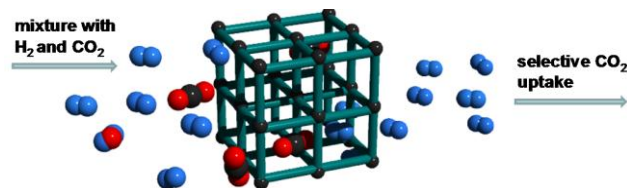
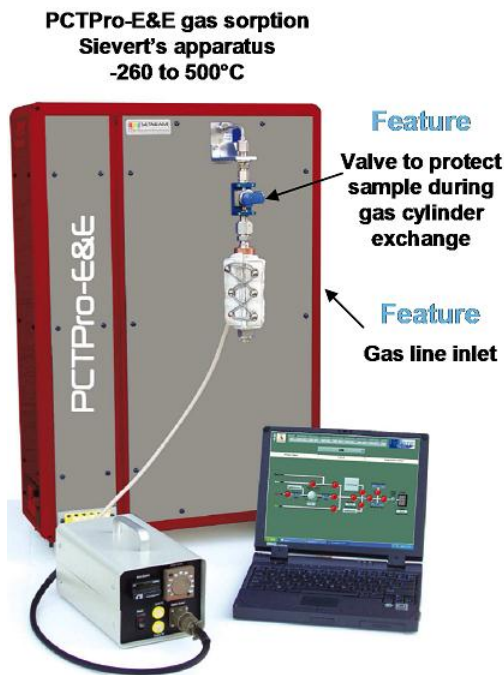


图 1 MOFs 材料应用于气体分离示意图

3. 实验结果

如何选取理想的、可逆的吸附介质是变压吸附分离手段的关键。分子筛及活性炭材料已经广泛用于气体变压分离领域^[3], 而相比于以上两种高比表

图 2 中 PCT 曲线为两种 MOF 材料对于 CO₂ 与 H₂ 的吸附量比较, 从图中可知, MOF A 与 MOF B

都表现出 CO_2 的吸附性能远优于 H_2 , 造成这种差异的原因主要是由于 CO_2 为强极性分子, 与 MOF 有着更强的作用力。实验结果表明该类 MOFs 材料对于 CO_2 的吸附量与文献报道一致, 饱和吸附量可达 $5\text{-}35 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$.^[4]

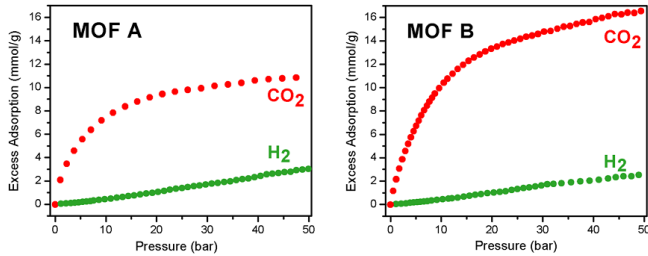


图 2 不同阳离子建合的 MOF A 与 MOF B 对于 CO_2 (红) 及 H_2 (黑) 的高压吸附等温曲线

4 结论

研究证明 MOFs 材料在高压下对于 CO_2 的吸附量远高于 H_2 , 同时不同 MOFs 材料对于 CO_2 吸附量的差异表明可以改变 MOFs 材料的离子、结构等而设计对于 CO_2 的吸附能力, 为气体的分离及提纯提供了更为有效的手段。PCT E&E 作为一款高精度的高压气体吸附分析仪为材料气体吸附性能测试提供了高效、可靠的方法。

参考文献:

[1] Jiang, J. *AIChE, J.* 2009, 55, 2422.
[2] Akten, E. D.; Siriwardane, R.; Sholl, D.S. *Energ. Fuel.* 2003, 17, 97.
[3] Siriwardane, R. V.; Shen, M-s.; Fisher, E.P.; Posten, J.A. *Energ. Fuel.* 2001, 15, 279.
[4] Milward, A. R; Yaghi, O. M. J. *Am. Chem. SOC.* 2005, 127, 17998.