

胺基改性微/介孔材料吸附 CO₂ 研究进展

魏建文 林志峰 梅德均 耿琳琳* 廖 雷

(桂林理工大学广西矿冶与环境科学实验中心, 桂林 541004)

摘 要 化学嫁接法或物理浸渍法胺基改性微/介孔复合材料结合了化学吸附与物理吸附的优点, 是一种潜在的 CO₂ 吸附剂。主要论述了胺基改性微孔分子筛、介孔分子筛以及微/介孔复合材料在不同条件下对 CO₂ 的捕获效果, 并对比了它们的相关性能, 对未来新材料的研究方向进行了展望。

关键词 胺基, 微孔, 介孔, 复合材料, 新型材料, CO₂ 吸附

Progress in amine modified micro/mesoporous material for CO₂ adsorption

Wei Jianwen Lin Zhifeng Mei Dejun Geng Linlin Liao Lei

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment,
Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Combining the advantages of chemical and physical adsorption, the amine modified micro/mesoporous composite material produced by chemical grafting or physical impregnation method is a potential CO₂ adsorbent. The capture properties of microporous molecular sieves, mesoporous molecular sieves and micro/mesoporous composite materials after amine modification under different conditions on CO₂ were mainly discussed. And their relevant performance was compared. The prospect of some new materials was proposed and a new direction was provided for future research.

Key words amine group, microporous, mesoporous, composite material, new material, CO₂ adsorption

CO₂ 是温室效应的主要贡献者, 其回收利用备受关注。微孔、介孔和微/介孔双孔道材料等固体吸附剂均能捕获 CO₂, 但未改性的材料物理吸附性能有限, 而胺基官能团对 CO₂ 具有良好的亲和力^[1], 将碱性胺基官能团引入吸附剂中, 能提高吸附剂的化学吸附性能, 改善捕获效果, 有利于其回收利用。按照胺基不同的负载方式, 改性方法分为化学嫁接法和物理浸渍法。一般而言, 化学嫁接是有机硅烷和载体表面硅羟基进行化学反应形成共价键而被固定在载体上; 而物理浸渍是胺类物质与材料发生静电作用而吸附在内孔道表面。但近年来, 有关胺基改性微/介孔复合材料应用于 CO₂ 吸附方面的研究报道仍然很少。本研究讨论了胺基改性微孔或介孔材料以及胺基改性双孔道结构复合材料, 在不同温度和 CO₂ 分压下对 CO₂ 的吸附性能, 对胺基改性单孔道结构材料吸附 CO₂ 的研究状况及其不足进

行总结, 并介绍胺基改性复合材料吸附 CO₂ 的发展状况和研究进展。

1 胺基改性微/介孔材料吸附 CO₂ 研究

1.1 胺基改性微孔材料吸附 CO₂ 研究

胺基改性沸石类微孔材料对 CO₂ 有优异的捕获效果。Madden 等^[2]对比了 *N*-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)浸渍 β 沸石和四乙烯五胺(TEPA)嫁接 β 沸石对 CO₂ 吸附性能的影响。在胺质量分数 40%, 温度 35℃、CO₂ 分压 0.015MPa 条件下, 两者的捕获效果均良好, CO₂ 吸附量分别为 4.70, 2.55mmol/g。Su 等^[3]将质量分数 50% 的 TEPA 嫁接到 Y60 沸石, 并考察了 30~70℃、0.005~0.050MPa 分压条件下材料对 CO₂ 的吸附性能。结果表明: 吸附量随着 CO₂ 分压的提高而增加, 随着温度的升高(30~60℃)而升高, 在

基金项目: 国家自然科学基金(51566003); 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139231); 广西环境污染控制理论与技术重点实验室基金(Gui Ke Neng0901z003); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目

作者简介: 魏建文(1975-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事烟气 CO₂ 脱除研究工作。

联系人: 耿琳琳(1982-), 女, 助教, 主要从事烟气 CO₂ 脱除研究工作。

60℃、CO₂ 分压 0.015MPa 条件下,CO₂ 吸附量为 2.56mmol/g;而当温度升到 70℃时,吸附量有所下降,在 70℃、CO₂ 分压 0.015MPa 条件下,吸附量为 2.5mmol/g。研究小组还考察了 60℃时湿度对吸附性能的影响。当湿度从 0 上升到 7%时,CO₂ 吸附量从 2.56mmol/g 增加到 4.27mmol/g;湿度为 7%~17.4%时,CO₂ 吸附量从 4.27mmol/g 下降到 3.67mmol/g。

Lee 等^[4]研究了各种模板剂制备的 ZSM-5 浸渍聚乙烯亚胺(PEI)对 CO₂ 捕获性能的影响。研究发现,用混合四甲基溴化铵(TMABr)和四乙基溴化铵(TEABr)模板剂制备的材料吸附性能最好。在 40℃、CO₂ 分压 0.1MPa 条件下,当 PEI 浸渍量分别为 28.6%、33.3%、37.5%(wt,质量分数,下同)时,材料对 CO₂ 吸附量分别达到 2.43、2.64、2.57mmol/g。PEI 浸渍量为 33.3%时,更多 PEI 进入孔道内壁,提供了更多的吸附位点;与 PEI 浸渍量为 28.6%相比,CO₂ 吸附量有所上升;而 PEI 浸渍量为 37.5%时,PEI 量过大阻塞了载体内部孔道,造成捕获效果减弱。当 PEI 浸渍量较小时(28.6%),材料比表面积和总孔容增大,CO₂ 吸附量变化并不明显;而当 PEI 浸渍量较大时(33.3%、37.5%),CO₂ 吸附量明显上升。扩大微孔体积会使 CO₂ 吸附量先上升后下降;而扩大介孔体积使 CO₂ 吸附量先上升后略微下降。可见,总孔容对 CO₂ 捕获效果的影响并没有规律可循。

1.2 胺基改性介孔材料吸附 CO₂ 研究

未改性介孔材料对 CO₂ 的吸附能力有限,于是学者对胺基改性介孔 SiO₂ 系列吸附剂进行了大量研究。介孔 SiO₂ 系列吸附剂包括二维六方纯介孔结构 SiO₂(M41S)、二维六方孔结构 SiO₂(SBA)和三维立方孔结构 SiO₂(KIT)。

Bhagiyalakshmi 等^[5]用三(2-氨基乙基)胺(TREN)和 TEPA 嫁接 MCM-41、MCM-48 和 SBA-15,在 25℃、0.1MPa 条件下,TREN 嫁接的材料对 CO₂ 吸附量分别为 1.36、1.59、1.14mmol/g,而 TEPA 嫁接的材料 CO₂ 吸附量分别为 0.91、0.68、0.68mmol/g。TREN 嫁接的材料 CO₂ 吸附量高于 TEPA 嫁接的材料,原因是 TREN 有 2 个自由的-NH₂ 基团,能更好地吸附 CO₂(稳定 1mol CO₂ 需要 2mol 胺基)^[6-7]。当温度上升到 50℃和 70℃时,CO₂ 吸附量有所下降,可能是因为 CO₂ 与-NH₂ 之间较弱的氢键抑制了 CO₂,以及高温条件下 CO₂ 分子动能较高以致胺基分子取向不利造

成的。通过研究,得出了 CO₂ 吸附量与-NH₂ 基团和胺基分子取向有关的结论。Yue 等^[8]用 TEPA 和二乙醇胺(DEA)浸渍未去除模板和去除模板的 SBA-15,在 75℃、CO₂ 分压 0.005MPa 条件下,用 30% TEPA+20% DEA 混合浸渍 SBA-15,结果表明 CO₂ 吸附量较高,达到 3.7mmol/g。DEA 有较多的羟基可以与胺相互作用从而影响化学吸附性能,一定范围的混合浸渍能提高 CO₂ 吸附效果。在浸渍量均为 50%条件下,TEPA 对 CO₂ 的吸附量(3.27mmol/g)明显高于 DEA 的吸附量(0.47mmol/g)。TEPA 比 DEA 含更多胺基,当胺含量越少时,浸渍的胺越容易与载体相互作用而减弱胺基对 CO₂ 的吸附性能^[9]。DEA 浸渍量为 50%时,未去除模板的 SBA-15 表现出更好的捕获性能,因为模板剂聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)存在于孔壁内,胺被迫分散而减弱了胺基与载体的相互作用。

Wei 等^[10]用 APTES 嫁接 SBA-16,并研究了水解样和煅烧样在 60℃、CO₂ 分压 0.015MPa 条件下对 CO₂ 的吸附性能。研究表明,水解样的吸附量比煅烧样平均高 28%左右(2 个样品的最高吸附量分别为 0.727、0.591mmol/g),可能是煅烧过程脱去了 SiO₂ 表面的水和除去大部分功能化的硅醇基导致的。沸腾处理后,煅烧样表面的 Si-O-Si 连接键被水解,产生更多的 Si-OH 以接枝胺基硅烷^[11]。细颗粒小粒径水解样和煅烧样的吸附性能均优于粗颗粒大粒径样品的吸附性能,可能是因为细粒径有利于引入更多胺基,从而收到更好的修饰效果。史晶金等^[12]研究了不同 TEPA 浸渍量(10%~30%)和烟道气温度(60~80℃)条件下 SBA-16 对 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明,在 60℃、CO₂ 分压 0.01MPa 条件下,当 TEPA 浸渍量为 30%时,材料 CO₂ 吸附量最大,达到 0.973mmol/g。在一定的温度范围内,温度升高能够增强 TEPA 分子活性,从而增强胺基对 CO₂ 的吸附性能,所以当温度升至 70℃时,材料吸附量最大(1.008mmol/g),但 80℃时吸附量反而有所下降(0.913mmol/g),这是因为温度过高会使部分 CO₂ 脱附。

Son 等^[13]用质量分数 50%的 PEI 浸渍 MCM-41、SBA-15、SBA-16、MCM-48 和 KIT-6,并对比了这些材料对 CO₂ 的吸附性能。结果表明,在 75℃、CO₂ 分压 0.1MPa 条件下,SBA-16 和 KIT-6 的吸附量最大,分别为 2.93、3.07mmol/g。课题组还研究了 25~90℃范围内温度对 KIT-6 吸附和脱附

CO₂ 性能的影响。实验过程中发现,在 75℃、PEI 浸渍量 50%条件下,KIT-6 对 CO₂ 的吸附量最大且脱附完全。随着温度的升高,PEI 变得更加灵活,产生更多亲和 CO₂ 的吸附位点,从而使吸附性能得到提高,而 CO₂ 和吸附位点的有效接触一旦建立起来,吸附过程将取决于热力学,即过高温会使平衡向反方向移动^[14]。Liu 等^[15]用质量分数为 10%~60%的 TEPA 浸渍 KIT-6,在 60℃、CO₂ 分压 0.01MPa 条件下,用耐热石英玻璃管吸附柱测定各吸附剂对 CO₂ 的吸附性能。结果表明:TEPA 浸渍量为 10%~50%时,CO₂ 吸附量随着 TEPA 浸渍量的增加而上升;TEPA 浸渍量为 50%时,CO₂ 动态吸附量和净吸附量分别为 2.9、2.1mmol/g;TEPA 浸渍量为 60%时,CO₂ 净吸附量有所下降(1.6mmol/g)。此外,课题组还研究了 KIT-6(用质量分数 50% TEPA 浸渍)解吸温度(60~120℃)以及 N₂ 扫吹量(40~100cm³/min)对材料再生性能的影响,得出最佳解吸温度和 N₂ 扫吹量分别为 100℃和 100cm³/min 的结论。在测定的 N₂ 扫吹量范围内,扫吹量越大,材料再生时间越短,越有利于材料的再生。课题组还研究了不同温度条件下(20,30,40,50,60,80℃),用质量分数 50% TEPA 浸渍的 KIT-6 对 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明,在 20~60℃范围里,CO₂ 吸附量一直增加;80℃时 CO₂ 吸附量有所下降,吸附量从 60℃时的 2.85mmol/g 下降为 80℃时的 2.71mmol/g。这可能是部分 CO₂ 解吸造成的^[16]。

Kishor 等^[17]用质量摩尔浓度不同的 APTES (7~11mmol/g)对 1g KIT-6 进行嫁接,在最佳浓度的样品合成过程中添加体积不同的水(0.15~0.25mL),对 CO₂ 吸附量进行对比。结果表明:在 30℃、0.1MPa 条件下,当 APTES 质量摩尔浓度为 9mmol/g 时,CO₂ 吸附量最大,为 0.9mmol/g;添加水的接枝溶液也表现出高吸附量,在相同条件下添加 0.20mL 水的接枝液,CO₂ 吸附量最大,为 1.56mmol/g;但添加 0.25mL 水时,CO₂ 吸附量明显下降(0.32mmol/g)。添加过量的水,胺基反而更不容易进入载体,这可能是因为 APTES 在溶液中会发生低聚反应,在嫁接过程中甚至会堵塞载体孔道^[18]。添加少量水,APTES 低聚物可能还没完全形成,因此 CO₂ 吸附量较高。课题组还用二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷作为修饰剂,对 3 种不同材料 MCM-41、SBA-15 和 KIT-6 进行了嫁接。结果显示,在 30℃、0.1MPa 条件下,3 种材料的 CO₂ 吸

附量分别为 0.56、0.74、0.64mmol/g^[19]。与 MCM-41 相比,SBA-15 表面有更多的硅烷醇,所以 CO₂ 吸附量更高;而 KIT-6 的吸附量介于 MCM-41、SBA-15 之间,硅烷醇量可能也介于两者之间。当硅烷与 KIT-6 的质量比为 30:1 时,CO₂ 吸附量达到最大值;而对于 SBA-15 和 MCM-41 来说,硅烷与载体的质量比为 20:1 时,CO₂ 吸附量达到最大值。扩散阻力和毛孔阻塞会影响胺基进入孔道,KIT-6 中相互连接的孔隙降低了扩散阻力,从而减小了嫁接过程中胺基流动的阻碍,反过来也减少了毛孔阻塞,因此有更多胺基进入孔道^[20]。

1.3 胺基改性复合材料吸附 CO₂ 研究

相同条件下,未改性复合材料对 CO₂ 的吸附效果仅比单孔道结构的材料好一些,因此有必要对其进行胺基改性。Santos 等^[21]将质量分数分别为 25%、50%、75%的 ZSM-12 与 MCM-48 混合制备了微孔/介孔双结构复合材料,并用 APTES 对单孔道结构和双孔道结构材料进行嫁接。结果表明,未嫁接复合材料在 25℃、0.103MPa 条件下对 CO₂ 的捕获效果均优于单孔道结构的材料,其中用质量分数 75%ZSM-12 制备的复合材料,CO₂ 吸附量最高,为 0.99mmol/g。这是因为 ZSM-12 和 MCM-48 通过机械混合建立了协同效应,因此增强了 CO₂ 吸附性能。而复合材料对 CO₂ 吸附主要依赖于 CO₂ 分子与 ZSM-12 上的可用阳离子之间的静电作用,一定范围内 ZSM-12 的质量分数越大,吸附性能越好^[22]。APTES 嫁接后,ZSM-12 质量分数越大的复合材料吸附性能越差,孔径较小的微孔数量越多,导致复合材料的孔径越小,因此造成结构阻塞,使胺基不能顺利进入孔道内部,限制了 CO₂ 的扩散;而用质量分数 25%ZSM-12 制备的复合材料由于孔体积、总面积和含氮量较大,因此吸附性能良好,相同条件下 CO₂ 吸附量为 1.55mmol/g。

孔童童等^[23]将不同质量比(1~2:1~2)的 HZSM-5 和 MCM-41 混合,然后用质量分数 20%~40%的 TEPA 浸渍混合物。研究发现,HZSM-5 和 MCM-41 质量比为 1:1、TEPA 浸渍量为 30%时,制备的复合材料对 CO₂ 穿透捕获效果最好;在 55℃、CO₂ 分压 0.015MPa 条件下,CO₂ 吸附量达 2.81mmol/g。吸附量随着温度的升高(25~70℃)先增加后减小,其增加的过程由动力学控制(CO₂ 与胺基接触强度增大,活性吸附位点增加),而减小的过程转变为热力学控制(高温下 CO₂ 与胺接触时间较少或 CO₂ 与胺结合强度较低,难以抵抗 CO₂

解吸能),高温下向 CO_2 脱附方向平衡移动。吸附量随着进气量(30~60mL/min)的增加而减小,进气量越大,材料与固体吸附剂接触越不充分,使得 CO_2 停留时间越短。

Liu 等^[24]将 5A 沸石和介孔 SiO_2 复合在一起,用质量分数 10%~40% 的 PEI 浸渍复合材料,研究各种材料在干燥和相对湿度 70% 条件下对 CO_2 的捕获效果。结果表明:在干燥条件下,尽管用质量分数 30% PEI 浸渍的复合材料在所有浸渍材料中 CO_2 吸附量最高,为 1.63mmol/g(25℃、0.015MPa CO_2 分压),但比单独使用 5A 微孔分子筛的 CO_2 吸附量低(3.28mmol/g);在相对湿度 70%、其他条件相同的条件下,5A 微孔分子筛对 H_2O 的吸附占主导地位(7.91mmol/g),对 CO_2 的吸附量比干燥条件下更低(0.73mmol/g),而用质量分数 30% PEI 浸渍的复合材料,在相对湿度为 70% 时, CO_2 吸附量从 1.63mmol/g 增加到 5.05mmol/g,说明一定的水含量能提高 CO_2 吸附性能。

2 结语

在温度和 CO_2 分压相近的条件下,胺基改性介孔材料比微孔材料具有更好的 CO_2 吸附性能,而对应的微/介孔双孔道复合材料比单孔道结构材料吸附性能更优,而在湿度适宜的条件下, CO_2 吸附性能显著提升。胺基改性双孔道复合材料吸附 CO_2 的研究仍处于初级阶段, β /SBA-16、ZSM-5/SBA-16、 β /KIT-6、ZSM-5/KIT-6 等新型材料多用于催化方面,缺乏胺基改性方面的研究,而且未有 CO_2 吸附的相关报道。虽然已有 5A/MCM-41、MCM-41/13X、 β /MCM-41、ZSM-12/MCM-41,以及金属有机框架和碳纳米管结合的 HKUST-1/VACNT 等新型材料 CO_2 吸附的研究报道,但仍缺乏胺基改性的研究。今后应加大研发力度,开发出吸附、再生和选择性能良好的吸附剂,以适用于大规模的工业应用。

参考文献

[1] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 724-781.

[2] Madden D, Curtin T. Carbon dioxide capture with amino-functionalised zeolite- β : a temperature programmed desorption study under dry and humid conditions [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 228: 310-317.

[3] Su F S, Lu C, Kuo S C, et al. Adsorption of CO_2 on amine-functionalized Y-type zeolites [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24

(2): 1441-1448.

- [4] Lee C H, Hyeon D H, Jung H, et al. Effects of pore structure and PEI impregnation on carbon dioxide adsorption by ZSM-5 zeolites [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 23: 251-256.
- [5] Bhagiyalakshmi M, Yun L J, Anuradha R, et al. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO_2 adsorption through TREN/TEPA grafting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 928-938.
- [6] Wang W L, Xiao J, Wei X L, et al. Development of a new clay supported polyethylenimine composite for CO_2 capture [J]. *Applied Energy*, 2014, 113(6): 334-341.
- [7] Sanz R, Calleja G, Arencibia A, et al. CO_2 capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 209: 165-171.
- [8] Yue M B, Sun L B, Cao Y, et al. Promoting the CO_2 adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 114(1/2/3): 74-81.
- [9] Xu X C, Song C S, Andrése J M, et al. Preparation and characterization of novel CO_2 "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2003, 62(1/2): 29-45.
- [10] Wei J W, Shi J J, Pan H, et al. Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16 [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 116(1/2/3): 394-399.
- [11] Matsumoto A, Sasaki T. Thermal stability and hydrophobicity of mesoporous silica FSM-16 [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2002, 203(1/2/3): 185-193.
- [12] 史晶金, 刘亚敏, 陈杰, 等. 氨基功能化 SBA-16 对 CO_2 的动态吸附特性 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 3023-3029.
- [13] Son W J, Choi J S, Ahn W S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 113(1): 31-40.
- [14] Xu X C, Song C S, Andresen J M, et al. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO_2 capture [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(6): 1463-1469.
- [15] Liu Y M, Shi J J, Chen J, et al. Dynamic performance of CO_2 adsorption with tetraethylenepentamine-loaded KIT-6 [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010, 134(1/2/3): 16-21.
- [16] Liu Y M, Ye Q, Shen M, et al. Carbon dioxide capture by functionalized solid amine sorbents with simulated flue gas conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5710-5716.
- [17] Kishor R, Ghoshal A K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO_2 adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 262: 882-890.

(下转第 258 页)