

微波水热法合成钛酸盐纳米管用于 CO₂/CH₄ 吸附分离的研究

王晓华 周 瑶 张 婧

(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

摘 要 采用微波水热法合成了具有发达孔结构的钛酸盐纳米管(TiNTs),并用浸渍法将二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、四乙烯五胺(TEPA)负载至钛酸盐纳米管上,用以吸附分离 CO₂ 和 CH₄。利用扫描电镜(SEM)、低温氮吸附仪(BET)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法对吸附剂结构进行表征,通过贝士德吸附仪研究其 CO₂ 和 CH₄ 的吸附性能,并对 CO₂/CH₄ 的分离系数进行模拟计算。结果表明,60% TEPA 改性的 TiNTs 分离因子最大,能很好地分离 CO₂ 和 CH₄;胺修饰的 TiNTs 除具有较高的 CO₂ 吸附能力外,还具有良好的分离能力,在煤层气 CO₂ 脱除方面表现出很大的应用潜力。

关键词 微波水热法,钛酸盐纳米管,二氧化碳,甲烷,吸附,分离

Study on microwave hydrothermal synthesis of TiNTs and its adsorption property of CO₂/CH₄ mixture

Wang Xiaohua Zhou Yao Zhang Jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and
Technology, Xi'an 710054)

Abstract Titanate nanotubes (TiNTs) with well-developed pore structure were synthesized by microwave hydrothermal method, and modified with diethylenetriamine (DETA), triethylenetetraamine (TETA) and tetraethylenepentamine (TEPA), and the adsorbents were modified by adsorption and separation of CO₂ and CH₄. The sorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption (BET), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and the adsorption properties of CO₂ and CH₄ were studied by using Beishide adsorption instrument, langmuir simulation were applied to investigate the separation coefficient of carbon dioxide and methane. The results shown that the 60% TEPA-TiNTs was more suitable for the adsorptive separation of the mixtures of CO₂/CH₄ than other samples. The amine-modified TiNTs not only had higher CO₂ adsorption capacity, but also had good separation ability, indicating that it had great potential for removal of CO₂ from coalbed methane.

Key words microwave hydrothermal method, titanate nanotube, carbon dioxide, methane, sorbent, separation

由于化石能源的逐渐枯竭和全球能源消耗的迅速增加,世界各国正在寻求可替代的新资源^[1]。煤层气的主要成分为甲烷,我国煤层气的储量丰富,有望成为化石能源的替代品^[2]。然而,煤层气中存在的 CO₂ 不仅会影响煤层气的吸附解吸行为,而且影响燃烧效果,因此研究 CO₂/CH₄ 吸附行为,寻求高效分离 CO₂/CH₄ 的途径具有重要的意义。

降低 CO₂ 浓度最有效的方法是碳捕获和封存(CCS)^[3],主要有 3 种技术路线,即燃烧前捕集^[4]、燃烧后捕集^[5]、富氧捕集^[6]。煤层气中 CO₂ 的捕集

属于燃烧前捕集,目前 CO₂ 捕集的可行性方法主要有吸收法^[7-8]、吸附法^[9-10]和膜分离法^[11-12]等。

近年来,科学家们致力于利用新型固体吸附剂进行 CO₂ 捕集。例如固体载胺吸附剂可提高 CO₂ 的捕获能力,并显示出巨大的发展前景。对于胺基化固体吸附剂而言,载体的选择对 CO₂ 吸附性能有很大影响,其中钛酸盐纳米管(TiNTs)由于具有较大的比表面积和孔容,以及均匀的孔径可以让有机胺分子能更好地分散在表面和孔道中^[13]。本研究采用微波水热法制备 TiNTs。与传统的水热法相

比,微波水热合成法具有反应灵敏、加热速度快、受热体系均匀等特点^[14]。选用三乙烯四胺(TEPA)、四乙烯五胺(TEPA)、二乙烯三胺(DETA)等含高密度胺基的有机胺修饰载体,得到复合吸附剂。当有机胺负载到 TiNTs 时引入 N 元素,N 元素在复合吸附剂中具有 Lewis 碱性作用,增加了与 CO_2 分子的结合力,因而大大提高了复合材料的吸附性能。以此方法合成的材料具有较好的孔隙结构和较大的孔容,在 CO_2 和 CH_4 吸附分离方面具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二氧化钛(TiO_2 , 纯度 $\geq 99\%$),天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠(NaOH , 纯度 $\geq 96\%$),郑州派尼化学试剂厂;盐酸(HCl , 纯度 $36\%\sim 38\%$),天津市福晨化学试剂厂;DETA(纯度 $\geq 98\%$),天津市福晨化学试剂厂;TEPA(纯度 $\geq 95\%$),广东·汕头市西陇化工厂;TEPA(纯度 $\geq 95\%$),天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 纯度 $\geq 99\%$),天津市天力化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8220 型),日本 Hitachi 公司;低温 N_2 吸附仪(BET, ASAP 2020 V4.01 型),美国 Micromeritics 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Avatar 360 型),美国 Nicolet 公司;热重分析仪(TGA, TG209F1 Libra 型),德国耐驰仪器有限公司;高温高压吸附仪(3H-2000PHD 型),北京贝士德仪器科技有限公司。

1.2 吸附剂的制备

采用微波水热法合成 TiNTs:将 4g TiO_2 粉末加入 150mL 10mol/L 的 NaOH 溶液中,超声震荡 30min 后,搅拌 3h;然后置于微波水热合成仪反应釜中,在 600W、 140°C 下微波反应 2h;抽滤,用 0.1mol/L HCl 洗至 $\text{pH}=2$;然后用水洗至中性,真空 80°C 下干燥 3h,所得制品即为 TiNTs 样品。

采用超声浸渍法制备胺基官能化的 TiNTs,即复合吸附剂。先将 TiNTs 在 110°C 下干燥 3h,以除去在空气中吸收的水分及 CO_2 等杂质;将一定量的所需的胺(TEPA、TETA、DETA)分别溶于 10mL 无水乙醇中,超声震荡 30min;然后加入 1g 上述制备的 TiNTs,继续超声震荡 3h;再在 80°C 下干燥直至乙醇完全挥发,所得样品记为 n-胺/T,其中 n 表示复合材料中胺的百分比。

1.3 吸附剂的表征及吸附性能评价

采用场发射扫描电子显微镜观察上述制备的吸附剂样品的形貌;采用低温 N_2 吸附仪测试得到样品的比表面积和平均孔径分布;采用傅里叶红外光谱仪, KBr 压片制样,确定样品的特征官能团;采用热重分析仪研究样品的实际浸渍量。用高温高压吸附仪评价吸附剂的吸附性能。测试前,要对样品进行预处理,先将样品在 80°C 下真空干燥 24h,然后分别测试在 75°C , $0\sim 3\text{bar}$ 下, CH_4 和 CO_2 纯组分气体在 TiNTs 及复合材料上的吸附量,绘制吸附等温线,并进行吸附等温线模拟。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的性能表征分析

2.1.1 TiNTs 的表观形貌观察

图 1 为不同放大倍数下 TiNTs 的形貌,图中可以看出明显的分散管状结构,平均管径为 $10\sim 15\text{nm}$,与传统水热法^[15]相比,微波水热法得到的 TiNTs 粒径更加均匀,减小了产品的团聚现象。

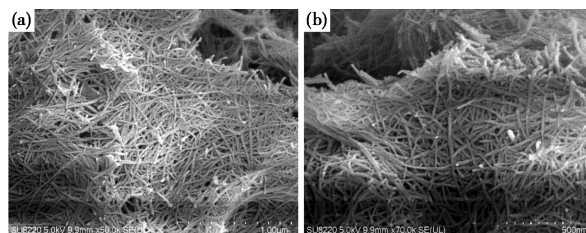


图 1 TiNTs 的 SEM 图

[(a) $\times 50000$; (b) $\times 7000$]

2.1.2 TiNTs 和复合吸附剂的吸附能力研究

图 2 为 TiNTs 载体和不同胺负载量的复合吸附剂的 N_2 吸附/脱附等温线。从图中可见,所有的等温线均为 IV 型等温线,迟滞回环为 H1 型,而 H1 型迟滞回环对应孔径分布单一、形貌规整的介孔材料^[16]。该复合吸附剂与 TiNTs 具有相同类型的等温线,但比表面积和总孔体积都相应减少,这表明胺经超声震荡成功负载到 TiNTs 中。

表 1 为水热合成的 TiNTs 及胺基修饰前后的复合吸附剂的表面化学性质。与传统水热法相比,本实验采用微波水热合成法合成的 TiNTs 比表面积和孔容有巨大的变化。由于微波水热合成法是在水热合成的基础上加入了微波辐照,在反应过程中,前驱体 TiO_2 和 NaOH 吸收微波能,转化为分子内能和热能,形成高效的内加热,缩短了溶液的加热时间,消除了温度梯度对反应的影响,同时有效地抑制了晶体二次生长。微波水热合成的 TiNTs 外貌形

态和粒径更加均匀,且孔隙结构没有被破坏,是一种具有良好发展前景的制备方法。

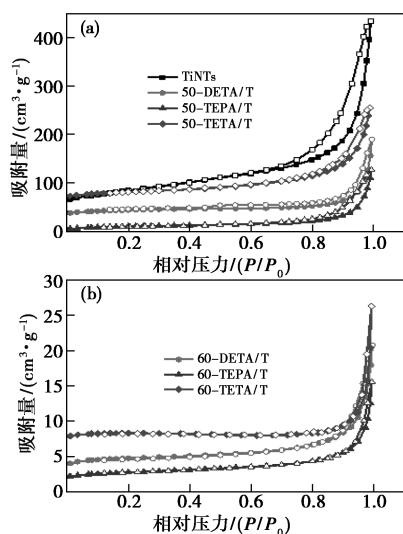


图 2 TiNTs 和复合吸附剂低温 N_2 吸附/脱附等温线
[(a)50%胺负载改性复合吸附剂;
(b)60%胺负载改性复合吸附剂]

表 1 TiNTs 和复合吸附剂的表面性质

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
TiO ₂	11.130	0.0045	37.3
TiNTs(水热)	37.789	0.1704	20.2
TiNTs	197.61	0.4260	11.7
50-DETA/T	35.323	0.1252	19.6
50-TEPA/T	32.679	0.0913	11.4
50-TETA/T	38.684	0.0473	15.8
60-DETA/T	9.4447	0.0100	26.6
60-TEPA/T	7.9217	0.0170	31.4
60-TETA/T	11.580	0.0177	33.5

由表 1 可知,胺基负载改性后的复合吸附剂的比表面积和孔容均显著减小,表明胺成功修饰在 TiNTs 表面并部分进入了孔道。比表面积的大小直接决定了胺的理论最大负载量,从而进一步决定了复合吸附剂对 CO_2 的吸附能力。

2.1.3 TiNTs 及复合吸附剂的 FT-IR 分析

图 3 为 TiNTs 及复合吸附剂的 FT-IR 谱图。由图可见,TiNTs 在 $1623cm^{-1}$ 和 $3417cm^{-1}$ 附近的吸收峰分别对应于 $-OH$ 的弯曲和伸缩振动,说明 TiNTs 含有羟基; $400 \sim 1000cm^{-1}$ 处的特征吸收峰为结构中 TiO_6 八面体的晶格振动^[15];与改性的复合吸附剂对比可知,胺基修饰后的样品仍然保留

TiNTs 的吸收峰,说明胺基修饰没有破坏 TiNTs 的表面 $-OH$ 和 $Ti-O$ 键的结构;但吸收峰的位置整体向右移动,说明胺基修饰使 TiNTs 的 $Ti-O$ 键的键长发生了变化。3 种胺基试剂改性样品的 FT-IR 谱图上均出现了新的特征峰,TiNTs-DETA ($1474cm^{-1}$ 和 $1319cm^{-1}$)、TiNTs-TETA ($1610cm^{-1}$ 和 $1312cm^{-1}$)和 TiNTs-TEPA($1474cm^{-1}$ 和 $1299cm^{-1}$)附近的吸收峰分别对应于 $N-H$ 键的弯曲振动和 $C-N$ 键的伸缩振动峰,进一步证明胺成功负载到了 TiNTs 上。

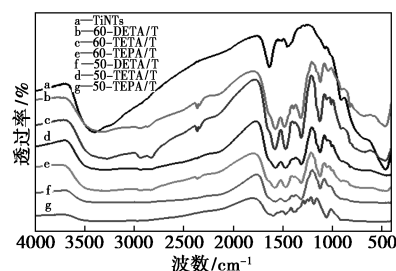


图 3 TiNTs 和复合吸附剂的 FT-IR 谱图

2.1.4 TiNTs 和复合吸附剂的热重分析

实验采用热重分析仪^[17]分别测定 TETA、DETA 和 TEPA 在 TiNTs 载体上的胺负载量。不同胺浸渍量的 TGA 曲线见图 4。由图可见,TiNTs 经过失重后, $300^\circ C$ 残余质量约为原来的 95%。胺浸渍后的复合吸附剂在整个温度范围内有两个主要的质量损失阶段, $140^\circ C$ 以内出现第一个失重峰,归因于物理吸附水、结构水、结晶水和预吸附的 CO_2 的脱附,及改性过程中孔道内残余溶剂挥发;第二个阶段从 $160^\circ C$ 开始到 $800^\circ C$ 结束,这是由于载体 TiNTs 孔道负载的 TETA 及 TEPA 分解引起的,它们分别在 $300^\circ C$ 时稳定。 $300^\circ C$ 时的质量损失恰好等于 TiNTs 的质量损失和负载胺质量之和,根据重量损失,可以得出它们的实际浸渍量(对应图 4 中曲线) 60-DETA/T 为 53.0%、60-TETA/T 为 59.36%、60-TEPA/T 为 53.4%、50-DETA/T 为 40.18%、50-TETA/T 为 42.07%、50-TEPA/T 为 49.61%,与理论浸渍量非常接近。从 TGA 曲线可以看出,吸附剂的失重量非常接近理论负载量,说明在制备吸附剂的过程中,有机胺 TETA、DETA、TEPA 并未完全负载到载体上,原因可能是:第一,在超声过程中有机胺挥发;第二,在制备过程中,有微量胺负载到 TiNTs 表面,当吸附剂真空干燥时,载体表面部分胺脱离,导致实际负载量略低于理论值。

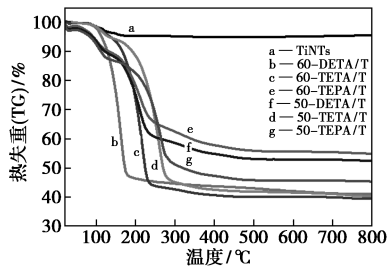


图 4 TiNTs 和复合吸附剂的热重曲线

2.2 TiNTs 和复合吸附剂的 CO₂/CH₄ 吸附分离性能评价

在 75℃、0~3MPa 条件下,分别测试 TiNTs 和胺复合吸附剂对 CO₂ 或 CH₄ 纯组分气体的吸附性能,吸附等温线如图 5 所示;并对数据进行处理得到各样品的 CO₂、CH₄ 吸附量和分离因子,见表 2。由图 5 和表 2 可见,TiNTs 能吸附少量 CO₂,这是因为其本身具有较大的比表面积和孔体积,并且含有一定数量的表面羟基;胺负载后的复合吸附剂的 CO₂ 吸附量有了明显的上升,在一定范围内,随着胺负载量的增加,吸附量变大,这是因为胺基负载到 TiNTs 的孔道中,更有利于胺基与 CO₂ 结合。羟基可以改变胺基与 CO₂ 的作用机理,可提高单位胺基的吸附效率,因此当 CO₂ 气体中含有部分水汽时,不但不会影响固体胺的吸附性能,而且会提高吸附效果,增加吸附量。而本实验选择的 TiNTs 载体本身就具有一定的羟基,与其他相似结构的材料相比具有更高的吸附性能。对于 CH₄ 来说,随着胺基负载到孔道中,比表面积和孔容减小,孔径增大,所以随着胺基负载量的增加,CH₄ 吸附量不断减小。

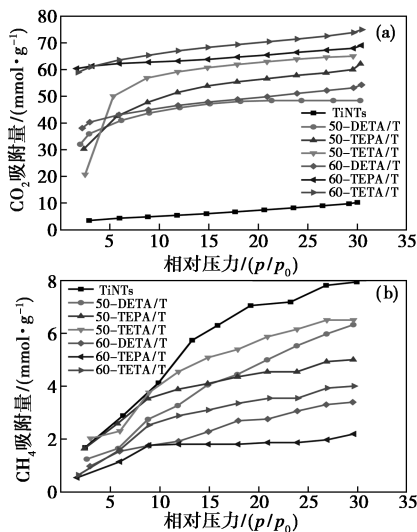
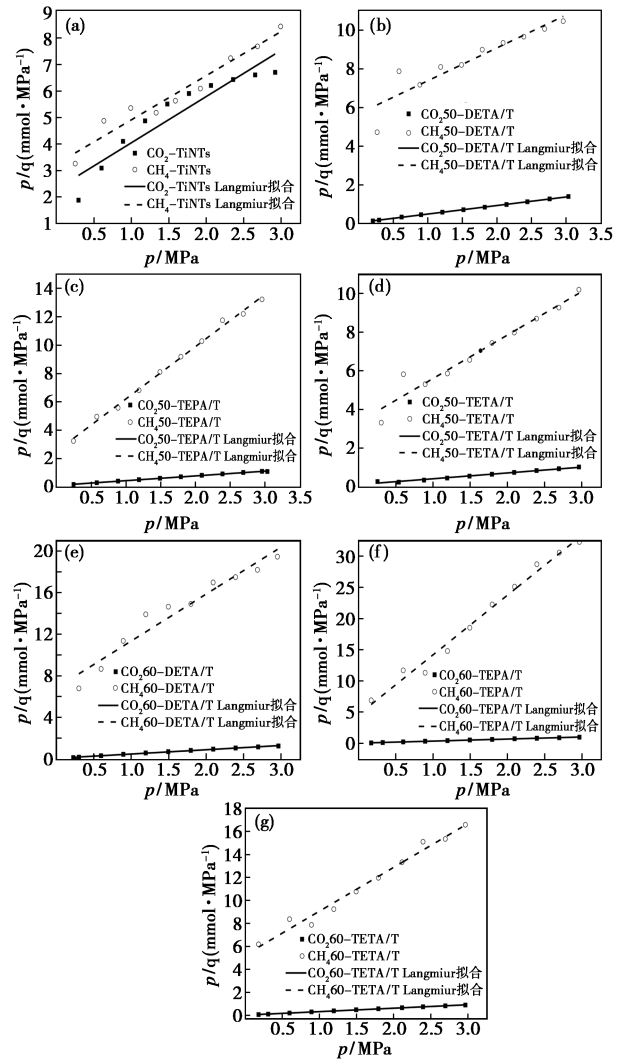
图 5 CO₂ 和 CH₄ 在不同样品上的吸附等温线[(a)CO₂; (b)CH₄]

表 2 TiNTs 和复合吸附剂的吸附性能

样品	CO ₂ 吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	CH ₄ 吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	分离因子 α (CO ₂ /CH ₄)
TiNTs	0.457	0.3546	1.586
50-DETA/T	2.070	0.2824	16.370
50-TEPA/T	2.780	0.2234	12.600
50-TETA/T	2.900	0.2903	9.616
60-DETA/T	2.420	0.1516	12.020
60-TEPA/T	3.080	0.0979	46.270
60-TETA/T	3.350	0.1788	28.630

对 CO₂/CH₄ 在 TiNTs 和复合吸附剂上的吸附量进行 Langmuir 吸附模型拟合,由拟合参数计算分离因子见表 2,拟合结果见图 6,相关参数见表 3。

图 6 CO₂/CH₄ 在 TiNTs 和复合吸附剂上的实验

吸附量与 Langmuir 吸附模型拟合曲线比较

[(a) TiNTs; (b) 50-DETA/T; (c) 50-TEPA/T; (d) 50-TETA/T;

(e) 60-DETA/T; (f) 60-TEPA/T; (g) 60-TETA/T]

表 3 Langmuir 吸附模型对不同 TiNTs 的拟合结果参数值

样品	Langmuir 吸附等温线模型					
	CO ₂ /CH ₄					
	$q_m /$ (mmol· g ⁻¹)	$b /$ MPa ⁻¹	R^2	$q_m /$ (mmol· g ⁻¹)	$b /$ MPa ⁻¹	R^2
TiNTs	0.5734	0.3243	0.87881	0.4005	0.2928	0.94192
50-DETA/T	2.2668	0.2606	0.99968	0.2885	0.1251	0.83121
50-TEPA/T	2.9903	0.7993	0.99754	0.2721	0.6970	0.99490
50-TETA/T	3.3321	0.3838	0.99401	0.4454	0.2976	0.94524
60-DETA/T	2.4822	0.5588	0.99703	0.2217	0.5205	0.93896
60-TEPA/T	3.0875	0.1311	0.99874	0.1044	0.0838	0.98465
60-TETA/T	3.3869	0.8531	0.99826	0.2625	0.3844	0.97722

由图 6 和表 3 可得出, TiNTs 及复合材料用 Langmuir 吸附模型拟合效果较好。表中, q_m 表示饱和吸附量, b 表示样品吸附能力的强弱, R^2 表示相关系数, 而分离因子与 q_m 和 b 均有关。根据表 2 的分离因子可知, 本研究所涉及的 7 种吸附剂, 胺基改性 TiNTs 的 CO₂ 吸附性能均大于未改性的 TiNTs。这是因为改性后 TiNTs 表面胺基增加, 有利于 CO₂ 的捕集; 而改性后比表面积和孔容变小, 孔径增大, 不利于 CH₄ 的吸附, 因为 CH₄ 在微孔中吸附效果相对较好。根据实验结果, 60% 负载 TEPA 的改性效果最好, 得到的复合吸附剂不仅具有较高的 CO₂ 吸附性能, 而且分离因子高达 46.270。

3 结论

采用微波水热合成法合成 TiNTs, 用超声辅助负载的方法将 DETA、TEPA、TETA 分别负载到 TiNTs 上, 合成胺基修饰 TiNTs 复合吸附剂。吸附实验表明, 胺基修饰后的 TiNTs 的 CO₂ 吸附性能明显提高, 且表现出高的 CO₂/CH₄ 分离效果。Langmuir 拟合计算分离因子结果显示, 负载量为 60% 时的 TEPA 修饰 TiNTs 对 CO₂ 和 CH₄ 吸附分离效果最好。制备的复合吸附剂适用于煤层气及烟道气中 CO₂ 的吸附与分离, 是一种比较有应用前景的吸附剂。

参考文献

[1] Cox P M, Betts R A, Jones C D, et al. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model[J]. Letters to Nature, 2010, 408(6809): 184-187.

[2] 冯明, 陈力, 徐承科, 等. 中国煤层气资源与可持续发展战略[J]. 资源科学, 2007, 2(3): 100-104.

[3] Sim S, Cole I S, Choi Y S, et al. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 29: 185-199.

[4] Jiang G, Huang Q, Kenarsari S D, et al. A new mesoporous amine-TiO₂ based pre-combustion CO₂ capture technology[J]. Applied Energy, 2015, 147: 214-223.

[5] Maryam I, Bryce D, Maohong F, et al. CO₂ capture using nanoporous TiO(OH)₂/tetraethylenepentamine[J]. Fuel, 2016, 183: 601-608.

[6] D'Alessandro D M, Smith B, Long J R, et al. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(35): 6058-6082.

[7] 吴彬, 黄坤荣, 刘子健. 化学吸收法捕集二氧化碳研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 11-15.

[8] Xiao Q, Wen J, Guo Y, et al. Synthesis, carbonization, and CO₂ adsorption properties of phloroglucinol-melamine-formaldehyde polymeric nanofibers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(49): 12667-12674.

[9] Song F, Zhao Y, Zhong Q. Adsorption of carbon dioxide on amine-modified TiO₂ nanotube[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 24: 554-560.

[10] 滕一万, 武法文, 王辉. CO₂/CH₄ 高分子气体分离膜材料研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(8): 1075-1079.

[11] Drage T C, Smith K M, Pevida C, et al. Development of adsorbent technologies for post-combustion CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 881-884.

[12] Venna S R, Carreon M A. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(1): 76-78.

[13] 刘洁. 纳米管基 CO₂ 吸附剂的制备及其改性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2013.

[14] Zhou F, Yan C, Wang H, et al. Sepiolite-TiO₂ nanocomposites for photocatalysis: Synthesis by microwave hydrothermal treatment versus calcination[J]. Applied Clay Science, 2017, 146: 246-253.

[15] Guo L, Hu X, Hu G, et al. Tetraethylenepentamine modified protonated titanate nanotubes for CO₂ capture[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 663-669.

[16] 乐垚. 二氧化硅的形貌调控及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.

[17] 王琳. 胺基功能化多孔材料的制备及其二氧化碳吸附性能的研究[D]. 浙江: 浙江师范大学, 2016.

收稿日期: 2018-07-25