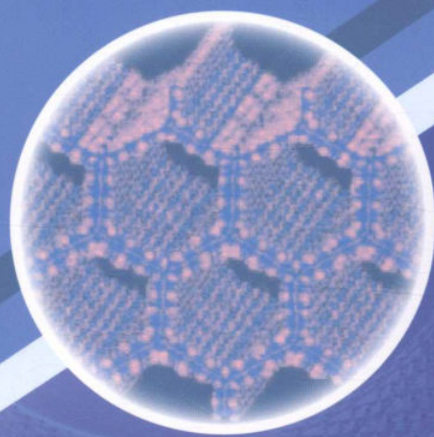


功能化介孔材料

捕集 CO_2 研究

周凌云 李 涵 梁方方 著



中国科学技术出版社
CHINA SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

功能化介孔材料

捕集 CO₂ 研究

周凌云 李 涵 梁方方 著

中国科学技术出版社
· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

功能化介孔材料捕集 CO₂ 研究 / 周凌云, 李涵, 梁方
方著. — 北京: 中国科学技术出版社, 2019.3
ISBN 978-7-5046-8231-4

I. ①功… II. ①周… ②李… ③梁… III. ①多孔性
材料-应用-二氧化碳-吸附-研究 IV. ① X701.7
② TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 028718 号

责任编辑 朱志安
责任校对 杨京华
责任印制 马宇晨
装帧设计 优盛文化

出 版 中国科学技术出版社
发 行 中国科学技术出版社发行部
地 址 北京市海淀区中关村南大街 16 号
邮 编 100081
发行电话 010-62173865
传 真 010-62179148
网 址 <http://www.cspbooks.com.cn>

开 本 787mm × 1092mm 1/16
字 数 150 千字
印 张 8
版 次 2019 年 3 月第 1 版
印 次 2019 年 3 月第 1 次印刷
印 刷 定州启航印刷有限公司
书 号 ISBN 978-7-5046-8231-4 / TB · 106
定 价 58.00 元

(凡购买本社图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换)

CO₂ 是温室气体的主要成分，随着世界经济的快速发展，温室效应对生态环境的影响越来越大，遏制碳排放成为世界各国政府的共识，碳捕集和再利用的新技术和新材料是减少 CO₂ 排放的重要研究课题。

金属有机骨架 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 材料是一类拥有独特性能的新型多孔材料，因具有超大的比表面积、发达的孔隙结构、孔径尺寸可调等优点，使其在气体吸附分离方面有巨大的应用潜力。利用 MOFs 材料对 CO₂ 进行捕集和分离受到了各国研究者的广泛关注。此外，硅基介孔材料改性成的固态胺吸附剂由于具有高吸收性能和高选择性、使用方便等特点，在捕集 CO₂ 领域也被广为关注。这其中包括对硅基介孔材料的形貌进行重新设计、对孔道结构进行调整等，以研究形貌结构对吸附性能的影响，优化 CO₂ 在孔道内的扩散。

本书由周凌云、李涵、梁方方著，在出版过程中得到河南省科技厅科技攻关项目“固载离子液体硅基介孔材料捕集 CO₂ 研究” (No162102310418) 及“河南省高等学校青年骨干教师培养计划”资助，在此表示衷心感谢。

本书结合科研实践和工作经验，内容翔实具体，条理逻辑清晰，有较强的应用性。著者针对目前碳捕集领域存在的问题，开发具有高的 CO₂ 捕集能力、高选择性、高吸脱附动力学的 CO₂ 捕集新型胺功能化介孔材料。取得如下成果：

(1) 采用溶剂热法将乙二胺 (Ethylenediamine, ED) 接枝 MIL-101(Cr), 合成了一种新型的吸附剂 MIL-101-ED, 并对其进行了 XRD、 N_2 吸附-脱附、红外等表征。在 298 K 及 1.01×10^5 Pa 条件下, 测定了改性材料对 CO_2 的吸附性能及 CO_2/N_2 吸附选择性, 研究了 ED 接枝量及温度对材料结构、形貌和 CO_2 吸附性能的影响。结果表明, ED 改性的 MIL-101(Cr) 材料在常温常压下对 CO_2 的吸附量可达 2.43 mmol/g, 比改性前提高了 14.6%, CO_2/N_2 的吸附分离系数从 11 提高至 17, 比改性前提高了 55.6%。改性材料经 80℃ 真空加热可完全脱附再生, 具有良好的再生稳定性。通过联用合成前和合成后改性的氨基功能化方法, 首先掺杂不同量的 2-氨基对苯二甲酸配体来合成 MIL-101(Cr), 得到了一系列不同配体掺杂量的改性材料 NH_2 -MIL-101, 利用 XRD、 N_2 吸附-脱附实验对其结构进行了表征。在 298 K 及 1.01×10^5 Pa 条件下测定材料对 CO_2 吸附等温线及单位比表面对 CO_2 的吸附等温线。结果表明, 当 2-氨基对苯二甲酸配体的掺杂量为 75% 时, NH_2 -MIL-101 对 CO_2 吸附量及单位比表面对 CO_2 的吸附量都相对较大。

(2) 将三种氨基酸功能离子液体分散固载到介孔氧化硅材料 SBA-15 上用来吸收 CO_2 。SBA-15 的大比表面积和独特的孔道结构, 大大提高了氨基酸离子液体对 CO_2 的吸收能力。被充分分散的离子液体不再是堆积在一起, 而是被分别隔离至 SBA-15 独立的各个孔道表面, 使得胺基基团与 CO_2 按照 1 : 1 的摩尔当量比反应生成氨基甲酸, 从而达到了 0.91 mol CO_2 mol IL 的吸收量。除此之外, CO_2 吸收能力可以通过调节氨基酸离子液体的负载量和吸收温度而得到优化。而且, 吸收的 CO_2 可以通过真空加热的解吸方式得到完全释放。分散到 SBA-15 上的氨基酸离子液体在五次吸收-解吸的循环过程中性能稳定。这项研究提供了一种与固体纳米多孔材料联用使得氨基功能化离子液体等摩尔吸收 CO_2 的新方法, 再加上它的稳定性和可再生性, 使得它有可能大大促进离子液体碳捕集技术在工业上的实际应用。

(3) 为了增强对 CO_2 的吸附能力, 研究人员制备了具有大孔径和短孔道行程的层状 SBA-15, 并用具有不同个数胺基基团的氨基硅烷试剂 (mono-, di- 和 tri- 氨基硅烷) 与其进行硅烷化反应接枝胺基。深入分析了吸附剂载体的结构对胺负载量、 CO_2 吸附能力和 CO_2/N_2 选择性的影响。结果表明, 相比于传统的 SBA-15, 胺负载量和 CO_2 吸附能力可分别增加 66% 和 120%, 对 CO_2/N_2 的选择性从 37 显著提高到 169。这种新型吸附剂对 CO_2 吸附焓达到 $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明化学吸附起主要作用。此外, 这种吸附剂可完全再生, 并表现出良好的稳定性。这项研究提供了一种可以高效、可逆进行碳捕集的新材料。

介孔材料用于碳捕集的研究发展迅速, 限于著者的专业水平, 书中疏漏之处, 恳请各位读者批评指正。

周凌云

2018 年 6 月于新乡

第 1 章 绪 论 / 001

1.1 研究背景 / 002

1.2 金属有机骨架材料简介 / 011

1.3 金属有机骨架材料在气体吸附分离及储存方面的研究概况 / 013

1.4 硅基介孔材料 / 017

第 2 章 乙二醇改性 MIL-101 (Cr) 的合成、表征及 CO₂ 吸附性能的研究 / 031

2.1 引言 / 032

2.2 材料的制备 / 033

2.3 材料的表征与性能测试 / 036

2.4 结果与讨论 / 039

2.5 结 论 / 049

第 3 章 固载氨基酸离子液体介孔氧化硅材料对 CO₂ 的化学吸收性能研究 / 051

3.1 引言 / 052

3.2 材料与方法 / 055

3.3 结果与讨论 / 058

3.4 小 结 / 070

第 4 章 大孔径和短通道层状胺功能化 SBA-15 材料高效可再生吸收 CO₂ 研究 / 071

4.1 引言 / 072

4.2 材料与方法 / 074

4.3 结果与讨论 / 077

4.4 小 结 / 093

参考文献 / 095

第1章 绪 论

1.1 研究背景

1.1.1 CO₂ 的主要来源及其对环境造成的影响

CO₂ 在空气中的含量一般约为 0.03% (体积分数), 在工业革命以前, CO₂ 在大气中的含量基本上保持恒定^[1]。这主要是由大气中的 CO₂ 处在一种边增加、边损耗的动态平衡的机制中决定的。含碳物质的大量燃烧和动植物的新陈代谢是大气中 CO₂ 的主要来源途径, 散布到大气中的 CO₂ 会被海洋、湖泊、河流等地面的水及空中的降水吸收溶解, 植物的光合作用也会吸收一部分 CO₂ 转化为有机物质贮藏起来, 这便是过去 CO₂ 在空气中的含量能够保持恒定的原因。

可是, 近几十年, 大气中 CO₂ 的含量远远超过了过去的水平, 这主要是由于人口数量的快速增长、工业的迅猛发展, 进而导致了呼吸产生的 CO₂ 及煤、石油、天然气等燃料燃烧产生的 CO₂ 大大增加^[2]。与此同时, 森林遭到人类的乱砍滥伐, 很多农田被建成了城市和工厂, 植被遭到了破坏, CO₂ 转化为有机物的条件减少, 再加上近些年来降水量的大大减少和地表水域面积的缩小, 使吸收溶解 CO₂ 的条件也变少了, CO₂ 生成与转化的动态平衡被破坏, 就使得大气中的 CO₂ 含量逐年增多。

世界气象组织在 2015 年 11 月发布的《2014 年 WMO 温室气体公报 (总第 11 期)》显示, 2014 年大气中 CO₂ 的浓度达到了 397.7 体积浓度 (ml/m³), 在 2014 年春季, 北半球 CO₂ 浓度超过 400 ppm, 创下了最高值, 是工业革命前 (1750 年) 的 143%, 且 2015 年 1 年增加的 CO₂ 几乎与过去 10 年的平均数相同。2015 年春季, 大气中 CO₂ 的平均浓度超过这一水平。据当时估算, 2016 年 CO₂ 的全球年度平均浓度可能也将超过这一水平。

随着工业化进程的发展, 21 世纪将会有更多的能源被消耗, 美国能源信息署 (EIA) 2003 年预测^[3], 从 2004 年到 2030 年能源需求将增加 57%, 而现阶段超过 85% 的世界能源供给来自化石燃料的燃烧。据统计, 2004 年人为产生的温室气体 (GHG) 排放量占总排放量的 77%, 这其中大约 60%

约10万吨CO₂是由大型固定排放源排放的,如燃煤发电厂、天然气加工厂、水泥厂等。化石燃料发电厂排放CO₂的量大约占总排放量的40%,而其中又以燃煤发电厂为主^[3]。如果短期内没有有效的方法、措施来控制温室气体的排放量,那么来自化石燃料燃烧排放的CO₂量预计将从2004年的26亿吨上升至2030年的37亿~40亿吨,将上升50%以上,甚至可能更高^[4]。

CO₂作为一种主要的温室气体,其过量排放,将引发温室效应、全球气候变暖、冰川融化、海平面升高等一系列威胁人类生存的环境问题。同时,也将严重破坏人类的生存环境和生态平衡,并限制社会经济的发展。与臭氧、甲烷、氧化亚氮等其他温室气体相比,CO₂对温室效应的贡献可达55%以上^[5]。因此,控制CO₂的排放量,积极应对气候变化是全球各国的共同奋斗目标和责任。

1.1.2 二氧化碳捕集的意义与方法

一直以来,温室效应和全球气候变暖都是国际上密切关注的问题。为了对气候变化的现状、气候的变化对社会、经济的潜在影响以及怎样适应和减慢气候变化的应对策略进行评估,联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)于1988年成立。1992年6月,联合国环境与发展大会在巴西里约热内卢召开,会议通过并签署了联合国《气候变化框架公约》。1997年12月,各国领导人在日本京都通过了具有重大意义的《联合国气候变化框架公约的京都议定书》,即《京都议定书》,该公约的主要目标是在将大气中的温室气体含量保持在一个适当的水平,防止气候变化过于剧烈从而对人类造成严重伤害。尽管有很多其他不确定的因素也是导致全球气候变暖等问题原因,但是对CO₂气体实施减排战略对于控制全球的气候变化来说,是一项最根本的方案。

虽然减少CO₂排放量的最好途径是针对排放源将以碳燃料为主的能源体系转变为清洁可以循环利用的能源体系,如氢能和太阳能,但是对于目前的形势而言,这种转变仍将需要很长的一段过渡时期,所以,控制由人类活动排放出的CO₂显得特别重要^[6]。CO₂本身既是一种温室气体,同时也是一种安全无毒可广泛利用的廉价碳资源,可作为重要的化工原料用于尿素^[7]、环状碳酸酯^[8]、纯碱等化工产品的生产中,还可以广泛地应用于食品、医药、制造干冰、灭火剂、环保等领域^[9]。

应对气候变化和全球变暖问题的一种最直接有效的策略是碳捕集和封存 (Carbon Capture and Storage, CCS) 技术^[10]。这种技术是一种综合性技术, 捕集化石燃料燃烧产生的 CO₂, 后运送到特定地方进行长时间封存, 主要应用在燃煤发电厂燃烧后烟道气中的 CO₂ 的捕集。烟道气在进行脱水汽、脱硫后, 温度通常为中低温, 压力为常压, 再通过对 CO₂ 进行分离、浓缩、纯化后, 最终达到运输和封存要求。目前, 从混合气体中捕集分离 CO₂ 的方法主要有: 溶剂吸收法^[11, 12]、吸附法^[13, 14]、膜分离法^[15, 16] 及深冷分离法等。

1.1.2.1 溶剂吸收法

在化工生产过程中, 溶剂吸收法作为一种较为常见和应用较为成熟的混合气体分离手段^[17], 广泛地使用在合成氨厂脱碳工艺中。依据气体与吸收溶剂之间作用机理的不同, 溶剂吸收法被分为物理吸收法和化学吸收法两种。通过使用对 CO₂ 溶解度大且性能稳定的有机溶剂来吸收 CO₂, 并且两者不发生化学反应的方法为物理吸收法。利用与 CO₂ 发生化学反应的吸收剂, 且两者可以生成一种中间体化合物, 再通过改变条件将 CO₂ 解析释放出来, 从而使吸收溶剂得以再生的方法是化学吸收法。

1. 物理吸收法

物理吸收法是在加压或降温条件下利用有机溶剂对 CO₂ 具有较大的溶解度来实现 CO₂ 的脱除分离的, 在吸收溶剂和 CO₂ 之间不会发生化学反应, 通过降压或升温可以实现溶剂的再生, 整个过程消耗的能量都比较低, 适用于 CO₂ 分压和浓度相对较高的情况。寻找优良的吸附剂是本方法的关键之处^[18], 所选吸附剂必须具备以下性能: 对 CO₂ 的溶解能力强、选择性较高、溶液蒸气压低、性能较稳定、沸点较高、无腐蚀以及无毒等。物理吸收法中较为常见的吸附剂有: 甲醇、乙醇、聚乙二醇、丙烯酸酯、*N*-甲基-2-*D*-吡咯烷酮及哆吩烷等高沸点有机溶剂。

目前, 工业上常用的物理吸收分离 CO₂ 的方法有低温 Rectisol 法 (甲醇法)、Selexol 法 (聚乙二醇二甲醚法)、Flour 法 (碳酸丙烯酯法)、Sulfinol 法 (环丁砜法) 和 Purisol 法 (*N*-甲基吡咯烷酮法) 等。总的来说, 物理吸收法的主要优点是吸收过程在低温高压下进行, 吸收溶剂用量少,

对 CO_2 的吸收量高, 吸收剂再生能耗低, 且溶剂对设备无腐蚀。但是, 物理吸收分离法对 CO_2 的去除率比较低, 并且只适用于 CO_2 分压和浓度较高的气体。

2. 化学吸收法

利用 CO_2 与吸收剂发生酸碱中和反应来实现对 CO_2 的去除与分离的方法是化学吸收法, 原料气和溶剂在吸收塔内发生化学反应, 直接影响吸收剂对 CO_2 的吸收的因素是吸收过程中的化学平衡和气液两相平衡, 首先被吸收溶剂会吸收 CO_2 形成富液, 然后富液再进入解吸塔内通过加热分解出 CO_2 , 使吸收剂获得再生, 吸收过程与解吸过程两者之间交替进行, 从而可以实现对 CO_2 的回收分离。对化学吸收法来说, 其关键在于控制好吸收塔和解吸塔的温度^[18]。化学吸收剂应具备以下特点: 对 CO_2 具有较高的选择性、黏度低、不易挥发、不易燃、腐蚀性小、毒性小、能避免在气体中引入新的杂质。常用的吸附剂有热碱溶液、单乙醇胺 (MEA)、碳酸钾、氨水等, 为避免腐蚀, 吸收剂的浓度通常不超过 50%。

工业上较为常用的化学吸收法是醇胺法。醇胺法适用于较低或中等分压的烟道气^[19], 常用的吸收剂为胺的水溶液, 如单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二甘醇胺 (DGA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)。其中 MEA 对酸性气体的吸收较强, 反应快, 对捕集燃烧后烟气中低浓度的 CO_2 具有优势, 因此也是被研究和应用的主要技术, 而 MDEA 因具有较高的吸收能力、不腐蚀设备和较低的反应热而备受重视, 但 MDEA 与 CO_2 的反应速度较慢, 限制了其应用。

采用混合胺捕集 CO_2 的设想引起了研究者的关注, 通过混合 MDEA 和 MEA, 使 MEA 的高反应速率与 MDEA 的低能耗和高吸收能力结合, 达到增加 CO_2 吸收量、降低成本的目的, 从而使吸附剂的性能和 CO_2 的处理效果得以改善。混合胺捕集 CO_2 是目前国内很多研究者的研究课题。虽然醇胺法捕集 CO_2 具有选择性高、技术成熟、处理量大等优点, 但同时也存在溶剂损失、再生能耗大、对设备腐蚀较为严重的问题^[20]。寻找能够高效吸收 CO_2 的有机胺吸收溶剂或者混合胺吸收溶剂, 是当前科学研究者研究的热点^[21-23]。

1.1.2.2 吸附法

吸附是指当多孔固体与流体互相接触时,流体中的某一个组分或者多个组分在固体表面发生蓄积的现象,吸附还可以指固体物质周围的液体或气体中的分子或离子吸在其表面的现象,起吸附作用的物质被称为吸附剂,而被吸附的物质则称为吸附质。吸附法也可以分为物理吸附和化学吸附两种方式,吸附质分子与吸附剂间以范德华力为主的是物理吸附,吸附质分子与吸附剂间以化学键的作用为主的是化学吸附。

吸附法分离 CO₂ 就是利用了固态物质,如活性炭、活性氧化铝、天然沸石、硅胶及分子筛、金属有机骨架材料等,对混合气体中的 CO₂ 进行可逆的有选择性的吸附分离。吸附剂的表面特性如孔径、孔容、极性大小等是决定其对 CO₂ 吸附量大小的一个重要因素。根据吸附剂再生操作方式的不同,可以将吸附法分为变压吸附法(PSA)和变温吸附法(TSA)。由于变温吸附法吸附剂再生所需要的时间比变压吸附法长,能耗也比较大,因此,工业上应用较为普遍的是变压吸附分离法。变压吸附法通常在高压下对 CO₂ 进行吸附,在常压或真空状态下将 CO₂ 解吸出来,通过周期性的压力变化,实现 CO₂ 的分离回收。变压吸附法具有能耗低、设备工艺简单、吸附剂循环使用时间长、易于自动化等优点。

采用吸附法高效分离 CO₂ 已有大量的相关研究报道,Siriwardane 等^[24] 研究对比了在 25℃ 压强升至 2×10^6 Pa 的条件下,CO₂、N₂、H₂ 分别在分子筛 13X、分子筛 4Å 和活性炭上的吸附量。结果表明,在 25℃ 压强为 2×10^6 Pa 的条件下,分子筛 13X、分子筛 4Å 和活性炭对 CO₂ 的吸附容量分别为: 8.5 mmol/g、5.2 mmol/g 和 4.8 mmol/g。Zhang 等^[25] 测定了在 298 K、308 K、318 K 和 328 K, 0 ~ 30 bar 条件下金属有机骨架材料 MIL-101(Cr) 对 CO₂ 的吸附等温线及吸附动力学曲线,结果发现,在 298 K 和 30 bar 时, MIL-101 对 CO₂ 的吸附量高达 22.9 mmol/g, CO₂ 在 MIL-101 的吸附热为 4.0 ~ 28.6 kJ/mol。Mello 等^[26] 为了提高在低压条件下硅基介孔材料 MCM-41 对 CO₂ 的吸附量,对 MCM-41 进行了氨基改性,在低压下,改性材料 NH₂-MCM-41 与未改性材料相比对 CO₂ 的吸附量有较大的提高,吸附热也从改性前的 32 kJ/mol 提高到了 98 kJ/mol,说明材料改性后对 CO₂ 的化学吸附作用增强。目前,大多数吸附材料虽然在高压下对 CO₂ 的吸附量较高,

但在常压下对 CO_2 的吸附量通常都比较低，而实际应用中往往需要材料能够在常压下高效地吸附 CO_2 ，因此，开发研究可在常压下高效捕集 CO_2 的吸附材料具有重要意义。

1.1.2.3 膜分离法

气体膜分离法是当前发展较为迅速的一种 CO_2 分离技术。膜分离法的基本原理是利用存在于膜两侧的压力差，在原料混合气中渗透率高的气体以相对较快的速率透过薄膜，形成渗透气流，渗透率相对较低的气体则在进气侧形成残留气流，将两侧的气流分别引出，从而达到分离的目的。该方法主要应用于天然气中酸性气体的去除、强化采油过程中 CO_2 的回收及生物发酵气体的精制。

在分离 CO_2 方面应用较多的膜材料一般包括四大类：无机膜、聚合物膜、复合膜以及促进传递膜。一般常见的无机膜主要有四种：陶瓷膜、沸石膜、玻璃膜和金属膜（含碳）。玻璃态聚合物、橡胶态聚合物和乙炔聚合物等属于聚合物膜。相对来说，无机膜虽然具有耐腐蚀、耐高温的性质，但是较高的成本限制了其大面积推广使用；聚合物膜在遇到强腐蚀环境和温度较高的环境（如发电厂烟道气）时，就没办法较长时间正常运行，因此，科研人员开发出了复合膜材料，也就是聚合物基纳米复合膜；复合膜是为了提高膜的分离性能，在有机高分子膜例如纳米级二氧化硅、沸石和碳纳米管等的内部引入纳米级的无机材料；促进传递膜一般包括三类：离子交换膜、液膜和固定载体膜，具有很高的透过速率和选择性。

膜分离技术与其他 CO_2 分离技术相比，具有如下优势：结构简单、操作方便、投资少、占地面积小、利于环境保护^[27]等优点，但是在燃煤电厂烟道气中低浓度 CO_2 分离方面，由于膜材料的分离纯度不高、选择性低，难以得到高纯度的 CO_2 ，而且烟道气流速很大，处理这类气体就需要具有很大面积的膜，实际上反而增加了碳捕集的成本。此外，膜分离法还需要巨大、昂贵且耗能的压缩设备，这也限制了其实际应用。

1.1.2.4 深冷分离法

为达到从烟气中分离 CO_2 的目的，深冷分离法通过在低温下冷凝来分

离 CO₂，它的原理一般是为了引起 CO₂ 的相变，通常会将烟气经很多次压缩、冷却。该方法的优点是能够直接产生液态的 CO₂，便于对 CO₂ 进行特殊运输，但也存在一些缺点，如冷却时能耗比较大；为了防止堵塞情况的发生，在冷却气流前还需要除去一些组分，比如水。因其产生的 CO₂ 为高纯液态形式，对于管道输送来说比较方便，使得该方法在未来的 O₂/CO₂ 烟气循环系统或整体煤气化联合循环（IGCC）中很有应用前景。

1.1.3 二氧化碳吸附材料概述

近年来，吸附法因其能耗低、工艺流程简单、产品纯度高及便于自动化操作等优点而备受关注^[28]，但在捕集 CO₂ 方面，吸附法也存在一些不足，如吸附剂对 CO₂ 的吸附容量和吸附分离选择性都有待提高，吸附捕集过程的运行花费较大等。这也是当前研究需要解决的主要问题。传统的吸附材料有碳基吸附剂、沸石类吸附剂、硅胶、金属氧化物及其他材料，而目前国内外研究的较为热点的 CO₂ 吸附新型材料有化学或物理改性的介孔材料、离子液体（Ionic Liquids, ILs）、金属有机骨架（Metal Organic Frameworks, MOFs）材料及其氨基功能化修饰材料。

碳基吸附剂包括活性炭材料、碳纳米管（CNTs）、石墨烯、碳分子筛（CMSs）。碳基吸附剂具有吸附速度快、成本低、再生能耗低等优点，同时也具有选择性差、高温时吸附量低的缺点。通常对其采取的改进方法是添加某种官能团，如：Przepiorski 等^[29]用氨水处理活性炭后，活性炭在高温下（大于 200℃）对 CO₂ 的吸附量有明显的提高，400℃时的吸附量可达 1.73 mmol/g，推测原因主要是由于含氮官能团的引入造成的。叶青等^[30]采用浸渍法将 TETA（三乙烯四胺）和 TEPA（四乙烯五胺）分别负载至碳纳米管（CNTs）上，得到一种固态胺吸附剂 CNTs-TETA 和 CNTs-TEPA，用以吸附低浓度下的 CO₂，可使 CO₂ 吸附量提高至 2.5 mmol/g 和 3.17 mmol/g。

沸石分子筛是由 SiO₄ 和 Al₂O₃ 四面体单元形成的空间网络结构，是一类具有强极性的吸附材料，而且还具有整齐且孔径比较均匀的孔道构造。由于沸石中的阳离子能够与 CO₂ 高极性四极矩产生电场作用，因而沸石分子筛是 CO₂ 气体分离和纯化非常重要的吸附剂。按照分子筛骨架结构的不同，可以将其分为 A、X、Y、HSiv 型以及 ZSM 系列等，在 CO₂ 吸附方面应用较多的沸石分子筛是 A、X、Y 型分子筛。影响沸石类吸附剂分离气体

的因素有阳离子种类、框架结构及其组成、分子大小及分子极性等。沸石类吸附剂分离 CO_2 的优势主要是吸附速度快,可快速达到平衡吸附量;它的劣势是分离 CO_2 时受温度压力影响比较大,水的存在会产生不利影响。通常的改进方法是用碱金属或碱土金属置换沸石上的阳离子来微调其孔径和吸附特性。Fisher 等^[31]研究发现,天然沸石中 Na 的含量越高且其比表面积越大时,对 CO_2 的吸附量就越大,吸附速度也越快。Harlick 等^[32]也发现,硅铝比越低, CO_2 吸附量越大。可能是低的硅铝比导致 Na 的阳离子形成的电场与 CO_2 产生了强烈的作用。

硅胶是一种具有丰富的孔结构和大比表面积的多孔材料。它的分子式是 $m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其孔径通常在 $2 \sim 20\text{nm}$ 之间,是一种常用的含羟基的极性吸附剂。 CO_2 可以与硅胶表面的羟基形成氢键从而被吸附。硅胶不适合作为高温吸附剂,因为升温会导致其对 CO_2 的吸附性能和选择性能大幅度下降。由于硅胶的吸水性和吸附热都很大,因此也并不适用于 CO_2 吸附和脱附。

CO_2 作为一种酸性气体,较易与显碱性的氧化物发生吸附作用,例如碱性的金属氧化物 Na_2O 和 K_2O 等,以及碱土氧化物 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 等,这些碱性氧化物比较适合在高温下(300°C 以上)对 CO_2 进行吸附,而且有较好的吸附性能,对 CO_2 依然能保持比较高的吸附量^[33],目前在高温条件下有关这方面的研究多集中在 MgO 和 CaO ,而有关其他金属氧化物吸附 CO_2 的研究并不多。由于金属氧化物类吸附剂属于高温吸附剂,因此这些吸附剂的再生温度通常也比较高,再生比较困难。

其他传统的用于吸附 CO_2 的吸附材料还有类水滑石化合物和 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4SiO_4 等高温吸附剂。水滑石是自然界的镁、铝羟基碳酸化合物,类水滑石化合物是合成的将水滑石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 换为其他离子合成得到的化合物。通常类水滑石化合物吸附 CO_2 的量比较低,而高温吸附剂材料的合成温度较高且 CO_2 吸附速率较低。

利用化学或物理改性的介孔材料吸附 CO_2 是国内外研究较热门的课题之一。介孔材料的孔道结构通常是比较规则和有序的,其孔径在 $2 \sim 50\text{nm}$ 之间,可对其孔径分布进行调控,有较高的水热稳定性。一般可以分为硅基和非硅基两种介孔材料。硅基介孔材料包括 M41S 系列、HMS 系列、MSU 系列、SBA 系列、FDU 系列、ZSM 系列、含杂原子的硅基介孔分子筛,一般是硅铝酸盐和硅酸盐,在气体的吸附分离、催化剂载体和有机大

分子分离等方面应用较多。1998年, Zhao等^[34]首次合成有序介孔SBA-15分子筛, 它具有较大的比表面积和水热稳定性, 且孔道可控制, 是介孔材料合成的一个里程碑。为了增加材料对CO₂的吸附量和选择性, 通常利用胺基对硅基介孔材料进行功能化改性。一般常用的胺基功能化改性硅介孔材料的合成方法包括: ①浸渍法: 通过物理浸渍的方式将含有氨基的有机物吸附负载到被改性材料的表面。②接枝法: 利用介孔硅载体孔道表面的Si-OH基团与含胺基硅烷发生化学反应制备, 即通过化学键将胺基连接到材料上。

离子液体(ILs)也是近年来研究较多的捕集CO₂的新型材料。ILs包括常规型、功能化型、支撑离子液体膜、聚合型、离子液体与有机溶剂混合型等。采用ILs捕集CO₂的优势主要是: 在室温下蒸汽的压力较低、液体的温度范围比较宽、有很强的热稳定性、不易燃烧、溶解性能好、电化学窗口很宽、阴阳离子具有良好的可调谐性等。

近十年来, 金属有机骨架(MOFs)材料发展迅速, 作为一种配位聚合物, MOFs材料一般是以金属离子或离子团簇为连接点, 有机配体作为支撑形成的具有空间3D延伸的孔结构, 是除碳纳米管和沸石外又一类重要的新型多孔材料。在催化、气体分离和储存等领域都有广泛应用。MOFs材料领域的代表性人物及材料分别是: 美国加州大学伯克利分校Yaghi制备的IRMOF和ZIF系列^[35, 36]; 法国凡尔赛大学Ferey制备的MIL系列^[37, 38]; 日本京都大学Kitagawa合成的CPL系列^[39]。MOFs材料用于CO₂捕集的优势主要表现为: 具有超高的比表面积和孔隙率、可调的孔尺寸和功能结构、一定的热稳定性、高压时对CO₂吸附量高等。当然MOFs材料也存在一些不足, 如常压时对CO₂吸附量低、选择性也比较差。通常采取的改进方法为: 对其进行表面氨基功能化改性、掺杂含氨基配体、增加材料表面的不饱和金属位等。Arstad等^[40]将胺负载到三种不同的MOFs材料上, 在室温一个大气压条件下对CO₂吸附量最高可达到3.18 mmol/g; Couck等^[41]采用2-氨基对苯二甲酸替代原来的配体改性MIL-53, 在一个大气压条件下吸附分离CO₂/CH₄, 改性材料对CO₂/CH₄分离选择性系数接近无穷大。