

文章编号: 2096-1618(2019)06-0671-05

胺/层状钛酸盐复合材料对 CO₂ 的吸附性能研究

刘勇辉¹, 傅珏铭², 李 钰², 刘 洁², 唐 念³

(1. 广东电网有限责任公司惠州供电局, 广东 惠州 516001; 2. 成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225; 3. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080)

摘要: CO₂ 导致的全球气候变化引起了国际社会的普遍关注。采用有机胺-多孔载体复合材料吸附捕集 CO₂ 具有良好的应用前景。将不同链长的烷基胺嵌入层状钛酸盐中制备得到一系列胺改性复合吸附剂并考察其 CO₂ 吸附特性。实验结果表明, 样品呈现出优良的稳定性。样品在 250℃ 以下不会发生分解; CO₂ 吸附容量在 150℃ 时达到 48 mg/g, 且 5 次吸附-脱附循环后无容量损失。胺-钛酸盐复合材料为研究开发新型高效的 CO₂ 吸附剂提供了新思路。

关键词: 吸附; CO₂ 捕集; 复合吸附剂; 稳定性; 动力学拟合

中图分类号: X51

文献标志码: A

doi: 10.16836/j.cnki.jcuit.2019.06.017

0 引言

CO₂ 大量排放导致的全球气候变化已在世界范围内引起广泛关注。寻找一种经济有效的 CO₂ 捕集方法是控制温室效应、应对全球变暖的关键。工业上常用吸收法捕集 CO₂, 但吸收法再生能耗高, 容易腐蚀设备。将有机胺等改性剂引入到多孔固体材料中可得到 CO₂ 复合吸附剂, 采用这类新型复合材料吸附捕集 CO₂ 可有效降低再生能耗。Tsuda 等^[1] 在 1992 年首次利用胺改性硅基材料在干燥条件下吸附 CO₂。Song 等^[2] 将聚乙烯亚胺 PEI 引入到介孔硅 MCM-41 中得到 CO₂ 复合吸附剂, 吸附容量达到 108 mg/g。

在燃煤电厂烟气的 CO₂ 捕集过程中, 每分钟处理的气体量高达百万立方, 这要求吸附剂具备较高的稳定性。然而, 负载胺会随着温度的变化和时间的推移挥发甚至分解。Chen 等^[3] 在实验中对 TEPA/KIT-6 进行 5 次吸附-脱附循环测试后, 发现样品的吸附容量降为初始值的 85%。此外, 胺改性复合吸附剂也面临着胺有效利用率低的问题。一般认为, 无水条件下吸附 1 mol CO₂ 需要 2 mol 相邻的氨基。胺负载量较高时, 邻近氨基基团比率高; 但此时负载胺聚集在载体孔道中, 给 CO₂ 分子的扩散与吸附形成极大阻力, 胺有效利用率下降^[4]。

层状钛酸盐比表面积较大, 层间离子可置换^[5-6], 且层板间距随插入分子的链长不同而改变^[7], 在无机层状材料中研究较为广泛, 展现出巨大的应用前景^[8-13]。通过离子交换法制备得到胺改性复合吸附

剂, 引入胺改性剂不仅可以改善 CO₂ 在钛酸盐中的扩散, 也提供了一定的 CO₂ 化学吸附位。

1 材料与方法

1.1 材料制备方法

实验中均采用购自阿拉丁试剂有限公司的分析纯试剂药品。采用固相法^[14] 制备钛酸钠时, 按照 3 : 1 的摩尔比将 Na₂CO₃、TiO₂ 在乙醇中充分研磨混合, 烘干后在 800℃ 下焙烧 40 h。所得白色粉末记作 NaTO。将 2 g NaTO 粉末置于 200 mL、1 mol/L 的 HCl 溶液中, 60℃ 下恒温振荡 72 h。为了确保 Na⁺ 被完全交换, 每 24 h 更换新鲜 HCl 溶液, 最后用去离子水洗涤溶液 pH 值约为 5~6, 洗涤、离心、干燥后得到样品 HTO。

将 2 g HTO 粉末置于锥形瓶中, 加入 100 mL、20% 的正丙胺 n-C₃H₇NH₂ (propylamine) 水溶液, 封口后于 60℃ 恒温水浴锅中搅拌 72 h, 洗涤离心后干燥。所得白色粉末记作 pro-HTO。按照 $n_{\text{正丁胺}} : n_{\text{AlCl}_3} = 2.5 : 1$ 的摩尔比, 在室温搅拌条件下将正丁胺 (butylamine) 逐滴加入 AlCl₃ 溶液中。后以稀 HCl 调节溶液体系 pH 值至 4~4.5, 室温静置老化 3 天得到 Al₁₃⁷⁺ 溶液。将 0.5 g pro-HTO 粉末加入 25 mL Al₁₃⁷⁺ 溶液中, 80℃ 搅拌反应 8 h 后, 洗涤、离心、干燥后得到样品 but-HTO。将 2 g HTO 粉末置于锥形瓶中, 加入 100 mL、10 mol/L 的十二胺 (laurylamine) 酒精溶液, 密封后在 60℃ 水浴锅中搅拌 72 h, 洗涤、离心、干燥后得到样品 lau-HTO。

1.2 分析表征方法

采用热重分析仪 (北京恒久热分析仪, HCS-1) 考

收稿日期: 2019-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51608061); 四川省科技计划资助项目 (2014JY0178)

察样品的热稳定性,实验中称取 10 mg 左右的粉末样品,记录其在 100 mL/min 的 N_2 氛围中从室温至 600℃ 的质量变化信号。采用 Flash EA1112 元素分析仪(美国 Thermo Finnigan 公司)测试样品中的 N 元素含量。

1.3 CO_2 吸附容量测试

采用北京恒久热分析仪测试样品的 CO_2 吸附容量。实验中称取 10 mg 左右的样品,在 200℃ 下的高纯氮气氛围中预处理 1 h;待降至吸附温度,切换通入 100 mL/min 的食品级 CO_2 气体,将样品在此阶段的质量增重视为 CO_2 吸附容量,记录 2 h 内的质量变化信号直至达到吸附平衡。样品的吸附-脱附循环测试在北京恒久科学热分析仪上进行。设置测试程序重复该吸附-脱附过程 5 次考察样品的循环稳定性。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的热稳定性

实验中考察了正丙胺、正丁胺和十二胺改性复合吸附剂的热分解历程,结果如图 1 所示。这类复合吸附剂的分解过程均可分为 4 个阶段:200℃ 以下的质量失重可归属为从空气中吸附的水、 CO_2 的脱除;200℃ ~ 300℃ 阶段的质量损失可归因于插入胺的分解,3 个样品热分解最大速率分别在 257℃、262℃ 和 254℃ 处;300℃ ~ 500℃ 阶段层状钛酸盐晶型转变为锐钛矿型 TiO_2 ;500℃ 以上时样品质量趋于稳定,这与文献 [15-16] 相符。由此可见,该类吸附剂在 250℃ 以下热稳定性好。

2.2 CO_2 吸附容量与吸附动力学

实验中测试了正丙胺改性复合吸附剂 pro-HTO 在 100℃、150℃、200℃ 下的 CO_2 吸附容量,结果如图 2 所示。pro-HTO 的吸附过程可以分为两个阶段:前 30 min 内的吸附容量可达到总吸附容量的 60% 以上,为急剧增加阶段;样品在随后的 90 min 内逐渐达到吸附平衡,为缓慢饱和阶段^[17]。pro-HTO 的 CO_2 吸附容量在 150℃ 时达到最高,为 48 mg/g,是 NaTO、HTO 的 2 倍之多(图 3)。这可能是因为正丙胺插层在钛酸盐中,提高了材料的比表面积,减少了 CO_2 的扩散阻力;另一方面,引入的碱性基团氨基也可以通过酸-碱化学作用捕捉 CO_2 ,提高了 CO_2 吸附容量。Liu 等^[16] 在考察胺改性介孔硅复合材料对 CO_2 的吸附特性中也发现氨基基团对 CO_2 吸附容量的贡献最大。此外,NaTO 的平衡吸附容量比 HTO 的高。这是因为 CO_2 分子具有较高的四极矩,其氧原子的孤对电子和碳氧键的极性使它 与 NaTO 架构中的阳离子 Na^+ 发生强静电场作

用, CO_2 吸附量由此增加^[18]。

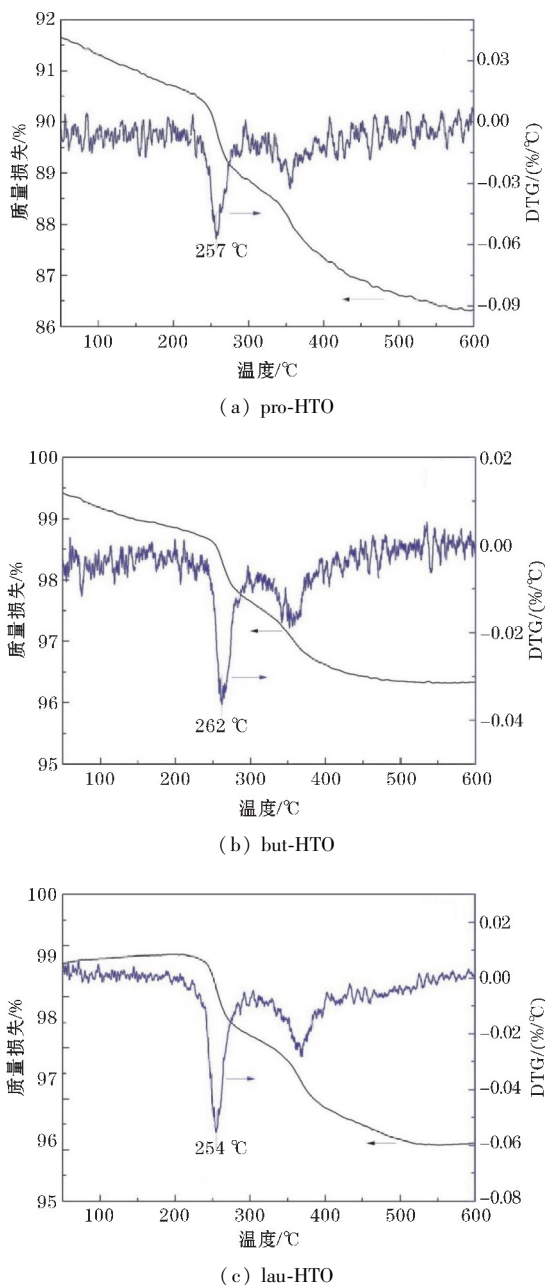


图1 改性复合吸附剂的 TG-DTG 热分解曲线

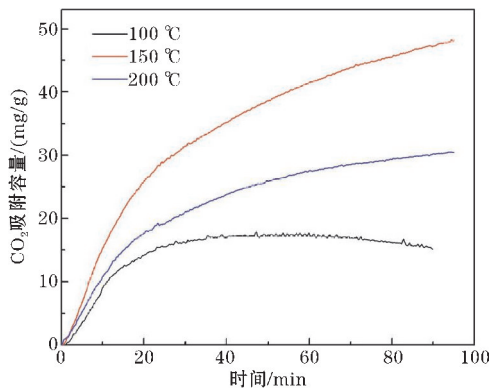


图2 pro-HTO 在不同温度下的 CO_2 吸附曲线

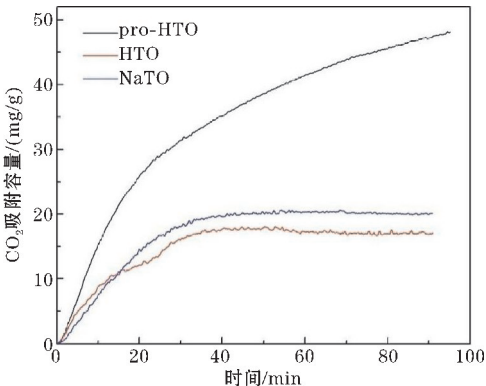


图 3 NaTO、HTO、pro-HTO 在 150 ℃ 下的 CO₂ 吸附曲线

实验中也测试了 3 种胺改性复合吸附剂 pro-HTO、but-HTO、lau-HTO 在 150 ℃ 下的 CO₂ 吸附容量,结果如图 4 所示,其中,pro-HTO 的 CO₂ 吸附容量最高。pro-HTO 改性复合吸附剂的氮元素含量也最高,如表 1 所示。由此,样品的 CO₂ 吸附容量可能和引入氨基的数量有关^[19-20]。

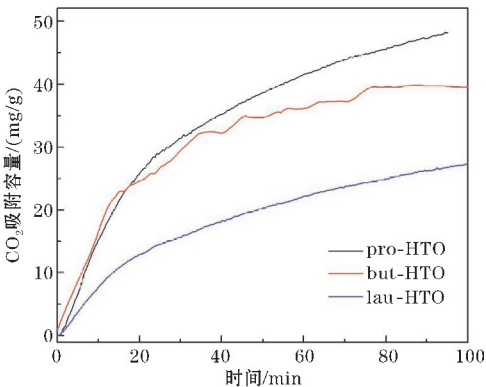


图 4 胺改性复合吸附剂在 150 ℃ 下的 CO₂ 吸附曲线

表 1 样品的氮元素含量和 CO₂ 吸附容量

样品	N/%	N 含量/(mmol/g)	CO ₂ /(mg/g)
HTO	—	0.36	17.02
pro-HTO	0.18	0.13	48.00
but-HTO	0.13	0.09	69.46
lau-HTO	0.07	0.05	27.20

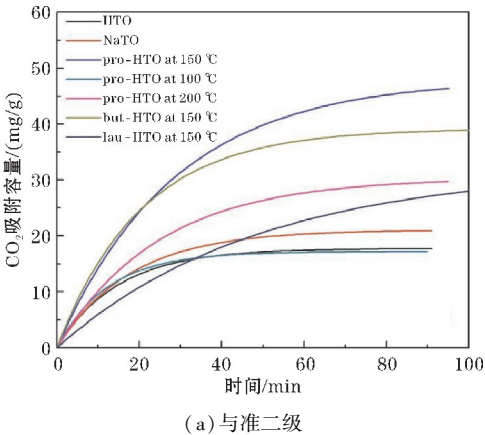
准一级动力学模型、准二级动力学模型是研究吸附动力学的经典模型,可用于描述吸附动力学行为和判断物理化学反应的速率控制步骤^[21]。以时间 t 为横坐标,以任意时刻的吸附容量 Q_t (mg/g) 为纵坐标,基于如式(1)所示的准一级动力学模型,通过 Origin 中的 Boxlucasl 函数对样品的 CO₂ 吸附曲线进行非线性回归拟合(如图 5a)。

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-kt)], \quad k = \frac{k_1}{2.303} \quad (1)$$

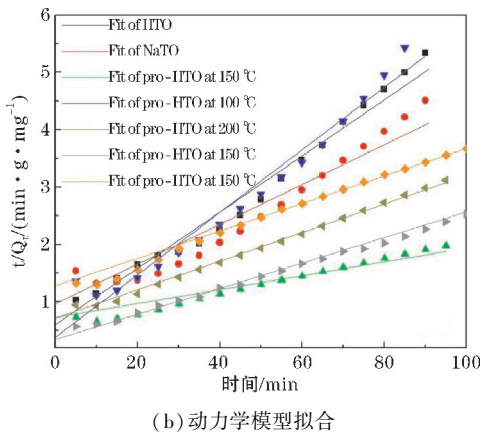
式中, k_1 为准一级吸附动力学速率常数。
以 t/Q_t 对 t 作图,基于式(2)所示的 McKay 方程对样品的吸附曲线进行准二级动力学模型拟合(如图 5b)。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2)$$

式中, $k_2 Q_e^2$ 表示初始吸附速率 h ; k_2 为拟二级吸附动力学速率常数。



(a) 与准二级



(b) 动力学模型拟合

图 5 吸附曲线的准一级

拟合结果与实验值之间的误差用相关系数 R^2 表示, R^2 值越大表明模型对吸附过程的描述越接近。两级动力学模型拟合参数如表 2 所示。样品 CO₂ 吸附曲线行为均符合准一级动力学模型, R^2 值均在 0.95 以上,说明外部传质速率为吸附过程的决速步骤。值得注意的是,随着吸附温度的提高,准二级动力学模型对 pro-HTO 的 CO₂ 吸附曲线拟合越好,正丙胺端位氨基与 CO₂ 的亲合作用对吸附容量的贡献越来越大。而 CO₂ 吸附容量在 150 ℃ 时达到最高,由此推测,pro-HTO 对 CO₂ 的吸附是物理富集和化学吸附共同作用的结果。温度较低时,pro-HTO 对 CO₂ 的吸附以物理富集作用为主;温度升高时,氨基基团开始与 CO₂ 反应;但氨基与 CO₂ 之间的反应为放热反应,当温度过高时,吸附过程转向热力学控制。准二级动力学模型对 but-HTO 的 CO₂ 吸附曲线拟合地更好, R^2 值达到 0.9942,此时化学吸附速率成为吸附过程的控制步骤。这可能是由于正丁胺对钛酸盐层状结构起到了柱撑作用,层间距增大,CO₂ 的扩散阻力减小,正丁胺端位氨基上的化学吸附反应成为影响吸附过程的重要因素。

表 2 样品对 CO₂ 吸附曲线的准一、二级动力学模型拟合参数

样品	吸附温度/℃	拟一级动力学参数			拟二级动力学参数			
		$Q_e/(mg/g)$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(mg/g)$	$k_2 \times 10^{-3}/min^{-1}$	$h/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
HTO	150	17.72	0.16	0.9758	20.45	3.98	1.66	0.9665
NaTO	150	21.03	0.13	0.9748	28.90	1.25	1.04	0.8109
pro-HTO	100	17.16	0.19	0.9583	18.38	7.83	2.65	0.2140
pro-HTO	150	48.14	0.08	0.9934	82.64	0.20	1.38	0.3213
pro-HTO	200	30.34	0.09	0.9955	40.32	0.87	1.41	0.9848
but-HTO	150	39.17	0.11	0.9895	44.94	1.46	2.95	0.9942
lau-HTO	150	32.14	0.05	0.9881	41.84	0.45	0.78	0.6048

2.3 吸附剂的循环利用

一般地,胺改性复合吸附剂中的有机胺在循环吸附-脱附的过程中容易逸出甚至分解,造成吸附剂稳定性差的问题。文中测试了 pro-HTO 和 lau-HTO 在 5 次吸附-脱附过程中的 CO₂ 吸附容量,结果如图 6 所示。两个样品的吸附容量未出现明显下降,说明胺改性钛酸盐复合吸附剂具有良好的循环稳定性^[16, 19]。一则,这可能是因为钛酸盐层板对插入其中的胺存在“保护”效应,提高了胺的分解温度。二则,吸附剂中的化学吸附位,如氨基与 CO₂ 结合生成了弱酸弱碱盐,在脱附条件下可以分解,吸附位点得以再生。

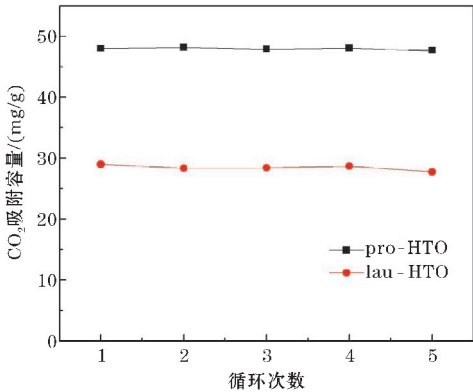


图 6 pro-HTO 与 lau-HTO 的循环吸附-脱附实验

3 结束语

设计制备一种胺改性钛酸盐复合吸附剂,采用热重分析仪考察了复合吸附剂的热稳定性,样品在250℃以下尚未开始分解,呈现出优良的热稳定性。也采用热重分析法考察了样品在不同温度下的 CO₂ 吸附性能,pro-HTO 在150℃下对 CO₂ 的吸附容量达到48 mg/g,且该吸附容量在 5 次吸附-脱附循环过程中没有出现明显下降,说明样品也具有优异的循环稳定性。分别采用准一级、二级动力学模型对吸附曲线拟合发现,胺改性复合吸附剂对 CO₂ 的吸附是物理富集和化学吸附共同作用

的结果。正丁胺对钛酸盐起到了明显的柱撑作用,其端位氨基上的化学吸附是吸附过程的决速步骤。

参考文献:

[1] T Tsuda, T Fujiwara. ChemInform Abstract: Polyethyleneimine and macrocyclic polyamine silica gels acting as carbon dioxide absorbents [J]. Cheminform, 2015, 24: 1659-1661.

[2] X Xu, C Song, J M Andresen, et al. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture[J]. Energy & Fuels, 2015, 16: 1463-1469.

[3] C Chen, S T Yang, W S Ahn, et al. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO₂ capture capacity [J]. Chemical Communications, 2009, 24: 3627-3629.

[4] D J Fauth, M L Gray, H W Pennline, et al. Investigation of porous silica supported mixed-amine sorbents for post-combustion CO₂ capture [J]. Energy Fuels, 2012, 26: 2483-2496.

[5] T W Kim, I Y Kim, J. H. Im, et al. Improved photocatalytic activity and adsorption ability of mesoporous potassium-intercalated layered titanate [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 205: 173-178.

[6] B Lin, P Sun, Y Zhou, et al. Interstratified nanohybrid assembled by alternating cationic layered double hydroxide nanosheets and anionic layered titanate nanosheets with superior photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 156-163.

[7] C Airoidi, L M Nunes, R F de Farias. The intercalation of n-alkyldiamines into crystalline layered titanate [J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35:

- 2081–2090.
- [8] R Ashiri. Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 66:24–29.
- [9] Y H Cheng, D Gong, Y Tang, et al. One-pot solvothermal synthesis of dual-phase titanate/titania Nanoparticles and their adsorption and photocatalytic Performances [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 214:67–73.
- [10] I A Santos-López, B E Handy, R García-de-León. Titanate nanotubes as support of solid base catalyst [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 567:85–92.
- [11] F Song, Q Zhong, Q Chen, et al. Porous sulfonated titanate as the support of tetraethylenepentamine for CO₂ capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 9:23–28.
- [12] R A Aziz, I I Misnon, K F Chong, et al. Layered sodium titanate nanostructures as a new electrode for high energy density supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113:141–148.
- [13] J Fu, G Li, F Xi, et al. Hybrid nanocomposite with visible - light photocatalytic activity: CdS - pillared titanate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 180:330–336.
- [14] 杨娟. 超细层状钛酸盐和复合纳米 TiO₂ 的制备及性质研究[D]. 南京:南京理工大学, 2002.
- [15] M N Akie, M Lahtinen, A Väisänen, et al. Preparation and characterization of sodium iron titanate ion exchanger and its application in heavy metal removal from waste waters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152:640–647.
- [16] J Liu, D Cheng, Y Liu, et al. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine supported on propanesulfonic acid-functionalized mesoporous SBA-15 [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27:5416–5422.
- [17] L Guo, X Hu, G Hu, et al. Tetraethylenepentamine modified protonated titanate nanotubes for CO₂ capture [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138:663–669.
- [18] K Upendar, A Sri Hari Kumar, N Lingaiah, et al. Low-temperature CO₂ adsorption on alkali metal titanate nanotubes [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012(10):191–198.
- [19] P Bollini, S A Didas, C W Jones. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21:15100–15120.
- [20] A Heydari-Gorji, Y Belmabkhout, A Sayari. Polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica: effect of amine loading and surface alkyl chains on CO₂ adsorption[J]. *Langmuir*, 2011, 27:12411–12416.
- [21] 刘洁, 赵代文, 陈宁华, 等. 改性钛管基复合吸附剂及其在油田伴生气中 CO₂ 脱除的应用[J]. *四川环境*, 2017(5):42–47.

Alkylamine/Layered Titanates Composite Adsorbents and its CO₂ Adsorption Performance

LIU Yonghui¹, FU Jueming², LI Yu², LIU Jie², TANG Nian³

(1. Huizhou Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co. Ltd, Huizhou 516001, China; 2. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 3. Electric Power Research Institute of Guangzhou Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China)

Abstract: The greenhouse gas effect and global climate change caused by large CO₂ emission have generated the concern of international society. It has excellent application prospect when using organic amine-porous carrier composites to adsorb and capture CO₂. Alkylamine of different chain length is embedded into layered titanate to obtain a series of amine modified composite adsorbent and its adsorb characteristics has been tested. The experimental results showed that this kind of composites displayed superior stability, There was no obvious mass loss of sample below 250 °C. The adsorption amount of CO₂ reached 48 milligrams per gram at 150 °C, and there is no capacity loss after 5 times adsorption-desorption cycles. The Amine-Titanate composites offer new ideas for researching and developing new and efficient CO₂ adsorbent.

Keywords: adsorption; CO₂ capture; composite adsorbents; stability; kinetic fitting