

# 胺功能化沸石吸附剂载体的结构性性质对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响

刘天祥<sup>1</sup>, 李蓉<sup>1</sup>, 李晶莹<sup>1,2</sup>, 马晓迅<sup>1,2</sup>

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 国家碳氢资源清洁利用国际科技合作基地, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 为了探究胺功能化沸石吸附剂载体的结构性性质对其CO<sub>2</sub>吸附性能的影响并进一步探索出低成本制备高效CO<sub>2</sub>吸附剂的有效方法, 采用不同的后处理方法对MCM-41沸石的孔道结构进行改造, 并将四乙烯五胺(TEPA)负载在这些沸石上制备胺功能化吸附剂。利用N<sub>2</sub>吸脱附、扫描电镜、X射线衍射、红外光谱等方法对沸石载体进行表征, 并利用热重分析仪(TGA)对吸附剂的吸附性能进行评价, 系统研究了载体的结构性性质、活性胺负载量以及吸附温度对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响, 计算了吸附剂的吸附动力学和吸附活化能。最后, 通过循环吸脱附实验评估了吸附剂的稳定性。结果表明, 通过合理设计载体的结构, 可以有效提升基于不同吸附原理的吸附剂的CO<sub>2</sub>吸附性能。微孔沸石对物理吸附过程更有利, 而具有宽孔径分布的多级介孔沸石则比微孔沸石在负载TEPA后表现出更好的化学吸附性能。在80℃和15%(体积分数)CO<sub>2</sub>条件下, 经结构改造并负载TEPA的吸附剂(M-N-T60)的最大吸附容量达到4.04 mmol/g。10次吸脱附循环后, 其吸附容量仅下降8.4%, 表现出良好的循环稳定性能, 这表明M-N-T60为一种有望应用于烟气中CO<sub>2</sub>捕集的吸附材料。

**关键词:** CO<sub>2</sub>捕集; 胺功能化吸附剂; MCM-41沸石; 后处理改性; 循环稳定性

**中图分类号:** X511; X383 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)06-2840-11

## Effect of structural properties of amine functionalized zeolite adsorbents support on CO<sub>2</sub> adsorption performance

LIU Tianxiang<sup>1</sup>, LI Rong<sup>1</sup>, LI Jingying<sup>1,2</sup>, MA Xiaoxun<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. International Science and Technology Cooperation Base of MOST for Clean Utilization of Hydrocarbon Resources, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** In order to investigate the influence of the structural properties of amine functionalized zeolite adsorbents support on their CO<sub>2</sub> adsorption performance and further explore effective methods for low-cost preparation of efficient CO<sub>2</sub> adsorbents, different post-treatment methods were used to modify the pore structure of MCM-41 zeolite, and tetra-ethylenepentamine (TEPA) was loaded onto these zeolites to prepare amine functionalized adsorbents. The properties of the zeolite support were characterized using the methods such as N<sub>2</sub> adsorption-desorption experiment, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and fourier transform infrared spectroscopy. The adsorption performance of the adsorbent was evaluated using a thermogravimetric analyzer (TGA). The structural properties of the support, effects of active amine loading and adsorption temperature on CO<sub>2</sub> adsorption performance were systematically studied, and the adsorption kinetics and activation energy of the adsorbent was calculated. Finally, the stability of the adsorbent was evaluated through cyclic

收稿日期: 2023-12-01 修回日期: 2024-01-18 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1639

作者简介: 刘天祥 (1998—), 男, 陕西商洛人, 硕士研究生。E-mail: Ltx163yx@163.com

通讯作者: 马晓迅 (1957—), 男, 陕西西安人, 教授, 博士生导师。E-mail: maxym@nwu.edu.cn

引用格式: 刘天祥, 李蓉, 李晶莹, 等. 胺功能化沸石吸附剂载体的结构性性质对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2840-2850.

LIU Tianxiang, LI Rong, LI Jingying, et al. Effect of structural properties of amine functionalized zeolite adsorbents support on CO<sub>2</sub> adsorption performance[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2840-2850.



移动阅读

adsorption and desorption experiments. The results indicate that by designing the structure of the support reasonably, the CO<sub>2</sub> adsorption performance of adsorbents based on different adsorption principles can be effectively improved. The microporous zeolites are more favorable for the physisorption process, while the hierarchical mesoporous zeolites with a wide pore size distribution exhibit a better chemisorption performance than the microporous zeolites after loading with active amines. At 80 °C and 15% CO<sub>2</sub>, the maximum adsorption capacity of the adsorbent (M-N-T60) which modified in structure and loaded with TEPA reached 4.04 mmol/g. After 10 adsorption and desorption cycles, the adsorption capacity of M-N-T60 only decreased by 8.4%, demonstrating good cycling stability, indicating that the M-N-T60 is a potential material for capturing CO<sub>2</sub> from flue gas.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; amine functionalized adsorbent; MCM-41 zeolite; post processing modification; cycling stability

燃煤火力电厂作为最主要的 CO<sub>2</sub> 固定排放源, 对其排出的烟气中的 CO<sub>2</sub> 进行捕集封存被认为是应对全球气候变化的主要手段。吸附法作为一种重要的 CO<sub>2</sub> 捕集方法, 具有工艺简单、耗水少、潜在能耗低等优点。尽管其捕集效果不如吸收工艺, 但可以作为吸收工艺有效补充技术。沸石由于比表面积较大、孔道丰富, 且具有良好的化学和热稳定性, 已被广泛应用于催化和吸附领域。然而, 由于物理吸附特性, 该材料仅在低温和高 CO<sub>2</sub> 分压下表现出较好的吸附性能。此外, 沸石吸附剂还存在选择性和耐水性较差的问题。为了克服上述缺陷, 通过在沸石载体上负载活性胺来制备高效的胺功能化 CO<sub>2</sub> 吸附剂引起了人们的极大兴趣。

通常, 胺功能化吸附剂可以通过浸渍<sup>[1]</sup>、接枝<sup>[2-3]</sup>或原位聚合<sup>[4-5]</sup>等方法将活性胺负载在惰性载体上制备。其中, 浸渍法能获得高胺负载的吸附剂, 并且操作简单、易于大规模应用。四乙烯五胺 (TEPA) 因其具有较高的挥发温度和良好的 CO<sub>2</sub> 捕集性能而常被当作胺功能化吸附剂的活性物种。WANG 等<sup>[6]</sup>通过将四乙烯五胺 (TEPA) 浸渍在 ZSM-5 上以改善其 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 但所制备的吸附剂在处理 CO<sub>2</sub> 时效果并不理想。杨小强等<sup>[7]</sup>利用 1,3,5-三异丙基苯 (TPB) 对多孔二氧化硅纳米微球 (PSNs) 的孔道结构进行调控, 并使用 TEPA 对 PSNs 胺功能化, 所制备的 TEPA-PSNs-0.5 样品在 75 °C 下吸附容量达到了 4.70 mmol/g。ZHAO 等<sup>[8-9]</sup>也通过模板法制备了一系列介孔硅材料, 并在这些材料上负载 TEPA 制备了性能优异的 CO<sub>2</sub> 吸附剂。进一步研究表明, 吸附剂上胺活性位点的分散和暴露与载体的结构性质有关。然而, 尽管上述工作有效提升了胺功能化吸附剂的 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 但这些吸附剂的载体在孔道调控过程中需要使用模板剂, 这在一定程度上限制了其制备规模并增加了制备成本。因此, 探索如何通过简单的处理方法改变载体结构和孔隙率, 进而优化胺功能化吸附剂的整体性能并最小化生产成本对于其实际应用具有重要意义。

MCM-41 沸石由于具有可调的孔径、较大的比表面积和孔体积, 被认为是目前用于研究孔径效应最合适的材料<sup>[10]</sup>。丁明月等<sup>[11]</sup>通过将 TEPA 浸渍在 MCM-41 上以改善其 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 在 75 °C, 12%(体积分数)CO<sub>2</sub> 气氛下, 最佳胺负载量下的 MCM-41 吸附剂的吸附容量为 2.8 mmol/g。SANZ 等<sup>[12]</sup>通过添加模板合成了扩孔的 MCM-41 沸石并进一步制备了胺功能化吸附剂, 他们主要讨论了活性胺及其负载方式对材料吸附性能的影响, 对于载体结构对其吸附 CO<sub>2</sub> 性能的影响没有进一步探究。JING 等<sup>[13]</sup>通过构建 MCM-41 沸石的分子模型从模拟层面探讨了 MCM-41 沸石对模拟烟气中 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 并对其微观吸附行为进行了讨论。周建海等<sup>[14]</sup>也通过分子模拟的方法对氨基修饰的微孔/介孔复合材料 AM-5A-MCM-41 的 CO<sub>2</sub> 吸附性能进行了研究。但是截至目前, 对于吸附剂载体的结构性质与其 CO<sub>2</sub> 吸附性能之间关系的研究鲜有报道。因此, 有必要对胺功能化吸附剂载体的结构与其吸附性能之间的构效关系进行研究, 以便为后续合理设计高效胺功能化吸附剂提供指导。笔者分别采用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和氨水 (NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) 对 MCM-41 沸石进行处理以制备具有不同孔道结构的系列沸石, 并使用 TEPA 将这些沸石进一步胺功能化。通过一系列表征和 CO<sub>2</sub> 吸脱附试验, 对载体和吸附剂的吸附性能进行研究, 以期探索出一种低成本且易于大规模合成高效 CO<sub>2</sub> 吸附剂的有效方法。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

MCM-41(硅铝摩尔比为 25) 购自天津南开催化剂有限公司; 氨水溶液 (NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 25%(质量分数)) 和乙醇购自天津科美尔化学试剂有限公司; 四丙基氢氧化铵水溶液 (TPAOH, 25%(质量分数)) 购自国药化学试剂; 分析级四乙烯五胺 (TEPA) 购自 Sigma-Aldrich 公司; 用于 CO<sub>2</sub> 吸附测量的气体, 包括 CO<sub>2</sub>

(99.99%) 和  $N_2$ (99.99%) 购自西安越峰天易气体有限公司。

## 1.2 吸附剂的制备

### 1.2.1 吸附剂载体的制备

(1)TPAOH 改性的 MCM-41 沸石载体制备。首先配置 50 mL 0.2 mol/L TPAOH 溶液,随后向上述溶液中加入 2.5 g MCM-41 沸石,将其转移至水热合成釜内并在 170 °C 下结晶 48 h。通过过滤、洗涤回收沉淀物并在 100 °C 下干燥 12 h,最后在 540 °C 下煅烧 6 h 以去除残留的 TPAOH,并将煅烧后的沸石记为 M-T<sup>[15]</sup>,另取市售 HZSM-5(Si/Al 摩尔比为 25)沸石作为参照。

(2) $NH_3 \cdot H_2O$  改性的 MCM-41 沸石载体制备。首先配置 50 mL 0.2 mol/L  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液,随后向上述溶液中加入 2.5 g MCM-41 沸石,继续将上述混合物加热至 80 °C 并持续搅拌 2 h。通过过滤、洗涤回收处理过的样品并在 100 °C 的烘箱中干燥 12 h。将干燥后的样品先后在 200 °C 和 350 °C 下煅烧 30 min,并将煅烧后的沸石记为 M-N<sup>[16]</sup>。

未经处理的 MCM-41 沸石记为 M-O。

### 1.2.2 吸附剂的制备

采用常规湿浸渍法制备胺功能化固体吸附剂。首先称量一定质量的四乙烯五胺 (TEPA) 加入 20 mL 无水乙醇中,在 40 °C 下搅拌 30 min 后,称取不同质量的干燥的沸石载体加入上述溶液中,继续搅拌 2 h,然后将上述混合物在 80 °C 下真空干燥 12 h,即制得胺功能化吸附剂。其中, M-O 与 M-N 沸石载体的胺负载量为 50%、60%、70%、75%、80%; M-T 与 HZSM-5 参照沸石载体的胺负载量为 40%、45%、50%(以吸附剂的总质量计)。

## 1.3 分析测试仪器

使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2460 自动气体吸附分析仪来测定沸石载体的结构;使用德国 Zeiss SIGMA 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 获得样品的电子显微照片;X 射线衍射 (XRD) 使用德国 Bruker Advance D8 XRD 分析仪进行测试,测试电流 40 mA,  $2\theta$  扫描范围为 0.5°~10.0°,步长 0.02°,扫描速度 0.5°/min;使用德国 Bruker VERTEX 70 FT-IR 光谱仪在 4 000~400  $cm^{-1}$  内获得样品的傅里叶变换红外光谱;使用德国 NETZSCH STA-449F3 型热重分析仪在 35~700 °C 内,10 °C/min 的加热速率,30 mL/min 的  $N_2$ (99.99%) 流量下对样品进行热失重分析。

## 1.4 $CO_2$ 吸附性能测试

使用德国 NETZSCH STA-449F3 型热重分析仪评估吸附剂的  $CO_2$  吸脱附性能。将大约 10 mg 的样

品放入氧化铝坩埚中,然后在 100 °C、60 mL/min  $N_2$  的气氛下活化 30 min,以去除物理吸附在样品中的水和  $CO_2$ 。保持气体组成不变,将温度调整至所需的吸附温度。随后保持吹扫气流量不变将气体组成切换为混合气体 (15%  $CO_2$ 、85%  $N_2$ ,均为体积分数) 并恒温吸附 25 min。待吸附完成后,仍保持吹扫气流量不变,将气体组成再次切换为纯  $N_2$  气氛并将温度调整至预定脱附温度,停留 40 min 进行脱附。用计算机记录吸附剂质量随时间变化的动态曲线。 $CO_2$  吸附容量为

$$q_a = \frac{m_t - m_0}{m_0} \frac{1\,000}{44.01} \quad (1)$$

式中,  $q_a$  为  $CO_2$  吸附容量, mmol/g;  $m_0$  为吸附开始时吸附剂的质量;  $m_t$  为吸附开始后  $t$  时刻吸附剂的质量。

脱附效率  $\eta$  为

$$\eta = \frac{q_d}{q_e} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $q_d$  为脱附开始后  $t$  时刻的残余吸附容量;  $q_e$  为平衡吸附容量;  $\eta=0$  时表明脱附完成。测试时,首先将待测样品在 80 °C、15%  $CO_2$  下先吸附饱和,随后将温度分别调整至 80、90、100 和 110 °C 并切换气体组成为纯  $N_2$  气氛进行脱附。为了使坐标统一,采用脱附效率的定义将脱附曲线进行归一化处理。其中,吸附质 ( $CO_2$ ) 的脱附速率可以通过脱附曲线的斜率观察。此外,针对部分样品分别在 80、90 及 100 °C 恒温 (吸附、脱附在同一温度下进行) 条件下进行了 10 次循环吸脱附实验,循环稳定性测试与单次吸脱附测试所使用的吹扫气流量统一为 60 mL/min,实验过程中仅改变气体组成,其中每次吸附、脱附阶段分别停留 30 min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 载体与吸附剂的表征

图 1 为处理前后 MCM-41 系列沸石的  $N_2$  吸脱附曲线和孔径分布曲线,具体的孔结构参数见表 1。根据 IUPAC 分类, M-O 的  $N_2$  吸脱附曲线属于 IV 型吸附等温线。中压段的回滞环 ( $P/P_0=0.3\sim0.6$ , H1) 是 MCM-41 窄分布介孔的特征,高压段的回滞环 ( $P/P_0=0.8\sim1.0$ , H3) 则表明 M-O 还存在一些不规则的堆积介孔<sup>[17]</sup>。经  $NH_3 \cdot H_2O$  处理后, M-N 的吸附等温线变为 II 型, H3 型回滞环扩大,表明孔体积增加。中压段的回滞环消失,说明孔径分布变宽 (图 1(b))。而 TPAOH 处理后的 MCM-41 的吸附等温线变为 I 型 (接近 HZSM-5 的吸附等温线),中压段的回滞环消失,高压段的回滞环大幅减小。相较于 M-O, M-T 的比



表面积和总孔容均大幅减小, 大部分介孔完全消失, 但仍保留一些表面介孔与堆积介孔。此外, M-T 还出现了明显的微孔范围内的孔径分布, 其平均孔径从原来的 5.2 nm 减小至 2.8 nm。这是因为沸石单晶表面存在许多 Si—OH 基团, 这些基团会在碱性介质中失去质子, 导致表面产生高度负电荷。TPA<sup>+</sup>通过静电作用优先吸附在与硅氧负离子结合的沸石晶体表面, 从而减少沸石外表面的溶解。同时, 沸石中的硅酸盐低聚物会在 OH<sup>-</sup>的作用下溶解, 并在高温作用下从晶体中浸出。浸出的硅酸盐低聚物会进一步与沸石表面上的 TPA<sup>+</sup>聚集体相互作用, 形成硅酸盐/TPA 中间态,

并在 443 K 下重新结晶<sup>[18]</sup>。显然, TPAOH 作为经典的微孔结构导向剂, 将使这些硅酸盐在沸石外表面上形成一层微孔包覆层, 使得 MCM-41 沸石表面的平均有效孔径减小。

表 1 HZSM-5 与 MCM-41 系列沸石的孔结构参数  
Table 1 Pore structure parameters of HZSM-5 and MCM-41 series zeolites

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	总孔体积/(m <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
HZSM-5	383.7	0.203	2.1
M-T	457.5	0.327	2.8
M-O	691.8	0.780	5.2
M-N	746.5	1.024	7.7

图 2 为处理前后 MCM-41 系列沸石以及经结构改造并负载 60% TEPA 的吸附剂 (M-N-T60) 的 SEM 图。结合 N<sub>2</sub> 吸脱附结果可以看出, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 处理后的 MCM-41 不仅表面孔道丰富, 纳米颗粒间的堆积介孔也得到扩展, 形成了内外相互连通的多级介孔结构。这种结构使得 M-N 沸石载体可以像海绵一样吸收 TEPA 并保持其自身的孔道通畅, 不仅有利于提升 TEPA 的容纳能力, 还有利于吸附活性位点的暴露以及 CO<sub>2</sub> 的扩散与传质, 对材料吸附性能的提升具有重要意义。TPAOH 则主要表现出较强的 2 次晶化能力。经 TPAOH 处理后, MCM-41 变成了具有规则外形的块状沸石。一些介孔在处理后消失, 并被 2 次结晶后形成的微孔层覆盖 (图 2(b))。

图 3 展示了 MCM-41 系列沸石的 X 射线衍射图谱。其中 M-O 样品约 2°处的峰值归因于与介孔 MCM-41 结构 (ICDD 号 49~1 712) 相关的有序二维六边形阵列 (P6 mm) 的平面 (100) 的衍射。样品中宽而低强度的衍射峰归因于小尺寸的清晰结构。弱峰 (110)、(200) 和 (210) 的缺失可以证实键角从 Si—O—Si 到 Al—O—Si 的变化<sup>[17]</sup>。经 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 处理后, 其衍射峰强度进一步减弱, 表明材料中介孔的有序性降低。结合氮气吸附和脱附试验以及 SEM 结果, 可以看出处理后的材料具有无序和互连的多级介孔结构。值

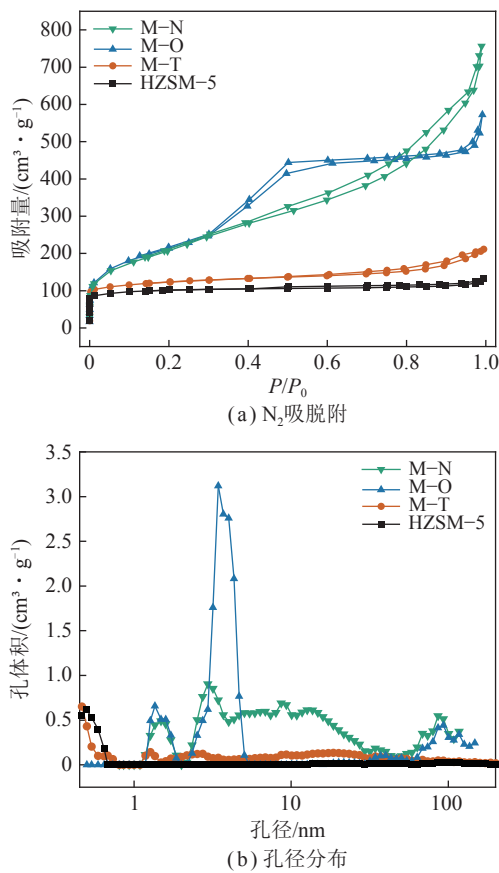


图 1 HZSM-5 与 MCM-41 系列沸石的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption and desorption curves and pore size distribution curves of HZSM-5 and MCM-41 series zeolite

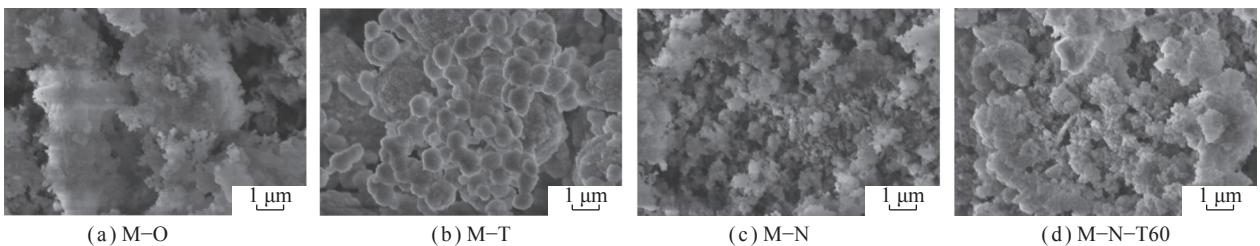


图 2 MCM-41 系列沸石以及 M-N-T60 吸附剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of MCM-41 series zeolite and M-N-T60 adsorbent

得注意的是,用 TPAOH 处理的 M-T 的衍射峰在  $0.5^\circ \sim 5.0^\circ$  内完全消失,但在  $5^\circ \sim 50^\circ$  内出现了 MFI 拓扑结构的典型衍射峰,这再次证实了 TPAOH 的 2 次晶化作用。

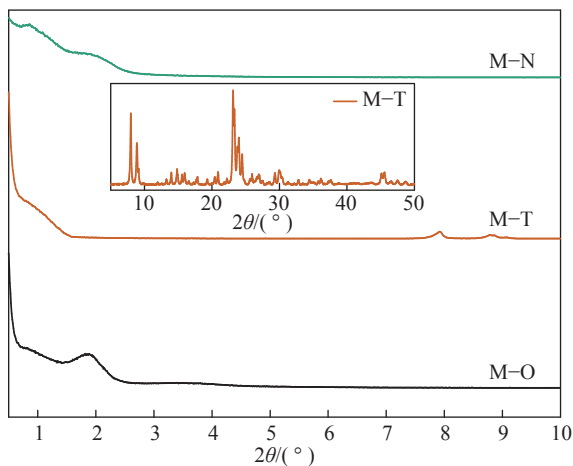
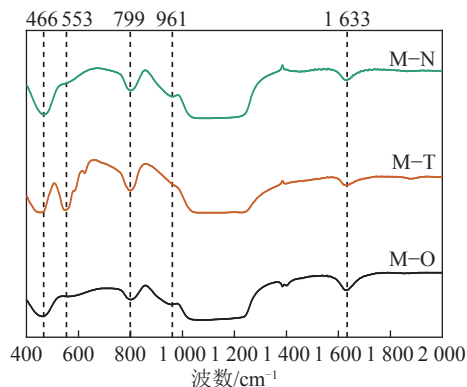


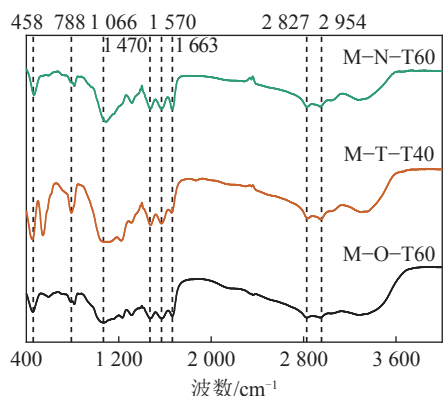
图 3 MCM-41 系列沸石的 X 射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of MCM-41 series zeolites

图 4 显示了 MCM-41 系列沸石及其胺功能化吸附剂的红外图谱。四面体中 T-O-T (T 为 Si 或 Al) 键的弯曲振动峰可以在约  $466\text{ cm}^{-1}$  左右处观察到,



(a) MCM-41 系列沸石



(b) MCM-41 系列胺功能化吸附剂

图 4 MCM-41 系列沸石及其胺功能化吸附剂的红外图谱

Fig.4 Infrared spectra of MCM-41 series zeolite and amine functionalized adsorbents

$553\text{ cm}^{-1}$  附近的谱峰归因于结构敏感的双五元环四面体振动<sup>[19]</sup>,  $799\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归因于沸石的 T-O-T 键的对称拉伸振动峰,其对沸石结构的变化非常敏感<sup>[20]</sup>。  $1\,633\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰是由于—OH 的弯曲振动,这与沸石上的物理吸附水有关<sup>[21]</sup>。可以看出,除 M-T 样品外,经试剂处理后的沸石并没有出现新的吸收峰,也没有明显的谱峰移动,这验证了沸石骨架的完整性,表明  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  处理不会严重破坏沸石骨架结构,这与 XRD 分析结果一致。值得注意的是,经 TPAOH 处理后的 MCM-41 在  $553\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,该峰归因于双五元环四面体的振动峰,属于微孔沸石的特有吸收峰,这再次证实了 TPAOH 对沸石的 2 次晶化作用。

负载 TEPA 后,所有样品的谱图中仍保留沸石载体的一些基本特征峰,表明负载 TEPA 不会影响沸石的骨架结构。此外,TEPA 中与 C—H 键相关的振动峰出现在  $2\,827$  和  $2\,954\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[22]</sup>,与 TEPA 中—NH<sub>2</sub> 相关的对称和不对称弯曲振动峰则出现于  $1\,470$  和  $1\,570\text{ cm}^{-1}$  左右。  $1\,663\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归因于 TEPA 中的 N—H 拉伸振动<sup>[23-24]</sup>。上述结果表明,TEPA 已成功负载于沸石载体上。

图 5 为 M-N 沸石及其胺功能化吸附剂的热分析曲线。对于 M-N,其在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  以内的质量损失几乎可以忽略不计,表明该材料具有优异的热稳定性,适合用作  $\text{CO}_2$  吸附剂的载体材料。对于不同 TEPA 负载量的吸附剂,失重过程明显分为 2 个阶段。在  $135\text{ }^\circ\text{C}$  以内,吸附剂有一个微弱的失重峰,其质量降低了  $6\% \sim 15\%$ ,这主要是由于预吸附的水和  $\text{CO}_2$  的挥发<sup>[25]</sup>。在  $135 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  间,吸附剂出现第 2 个明显的失重峰,这主要是由于 TEPA 在吸附剂中的挥发和分解。随着 TEPA 负载量的增加,吸附剂的质量损失也逐渐增加。可以看出,除了水蒸气和预吸附  $\text{CO}_2$  的质量损失外,吸附剂中 TEPA 物质的损失略小于 TEPA 的理论负载,这可能是由于制备过程中的挥发损失造成的。此外,在  $\text{CO}_2$  吸附和脱附温度范围内 ( $50 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ ),吸附剂没有明显的分解,表明制备的吸附剂具有良好的热稳定性。

## 2.2 $\text{CO}_2$ 吸脱附性能

### 2.2.1 载体结构性质对吸附剂吸附性能的影响

图 6 为处理前后 MCM-41 系列沸石载体与 HZSM-5 的  $\text{CO}_2$  吸附曲线。结合  $\text{N}_2$  吸脱附测试结果可知,随着沸石孔径的增大, HZSM-5、M-T、M-O 以及 M-N 的  $\text{CO}_2$  吸附能力逐渐减弱。尽管与 HZSM-5、M-T 沸石相比, M-O、M-N 都具有更大的比表面积与孔体积,但其  $\text{CO}_2$  吸附容量与吸附速率均小于前者。

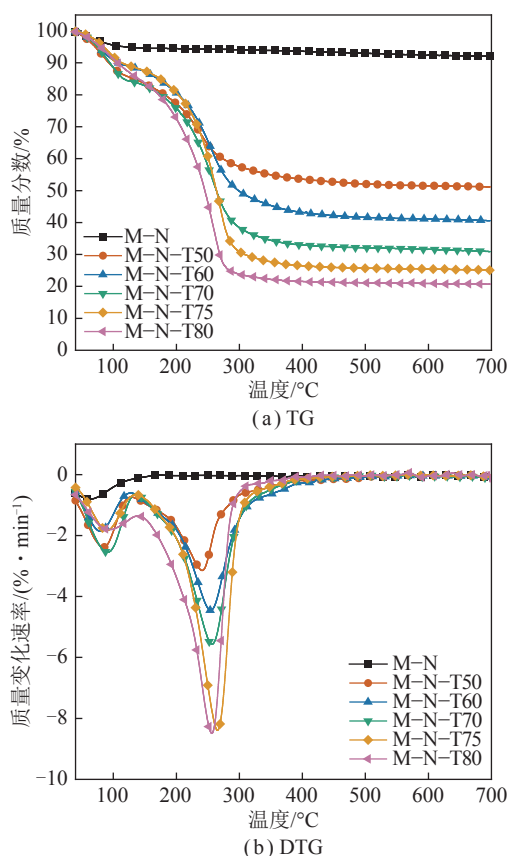
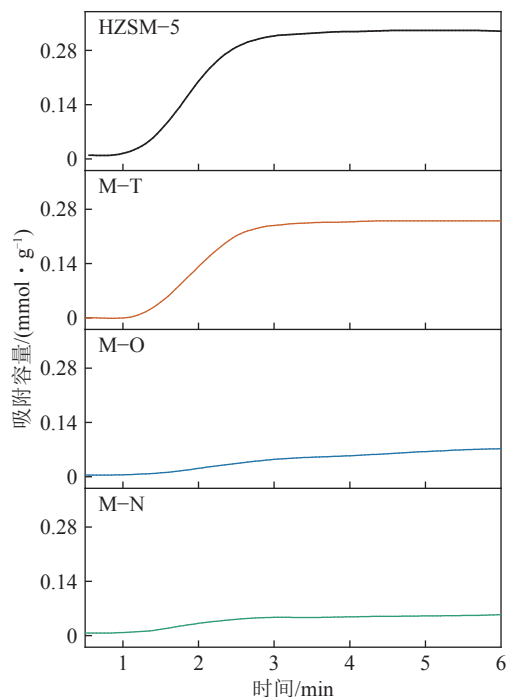


图5 M-N沸石及其胺功能吸附剂的热分析曲线

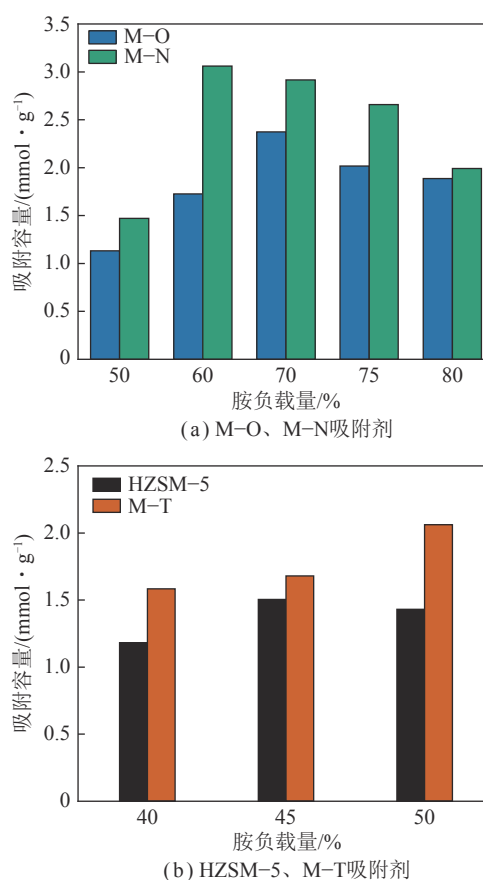
Fig.5 Thermal analysis curves of M-N zeolite and amine functionalized adsorbents

图6 HZSM-5与MCM-41系列沸石的CO<sub>2</sub>吸附曲线Fig.6 CO<sub>2</sub> adsorption curves of HZSM-5 and MCM-41 series zeolites

这是因为 HZSM-5 与 M-T 沸石虽然比表面积与孔体

积较小,但这些沸石中却分布着一定数量的微孔。这些微孔的孔径接近 CO<sub>2</sub> 的动力学直径,可以对 CO<sub>2</sub> 分子起到捕捉作用,使被吸附的 CO<sub>2</sub> 分子不易逃逸,当孔径扩大时,这种微孔捕捉作用减弱,材料的吸附性能下降。因此,尽管 M-O 沸石因为拥有丰富的介孔与颗粒间堆积孔而具有较快的体相扩散速率,但由于其微孔捕捉作用的缺失,导致其 CO<sub>2</sub> 吸附容量与 HZSM-5、M-T 相比大幅下降。经过 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 处理后,这些孔道进一步扩大,导致 M-N 沸石的吸附性能进一步变差。然而如前所述,TPAOH 作为经典的微孔结构导向剂,会使 MCM-41 沸石的平均孔径减小,缩小的孔径使 M-T 沸石具备了微孔捕捉作用,从而有效提升了 M-T 沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。

图7为处理前后 MCM-41 系列胺功能化吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量。M-O 的最大吸附容量在 70%(质量分数)TEPA 时达到,这是由于 M-O 原本就具有丰富的小介孔与堆积介孔,TEPA 可以较为容易地进入其通道的内部。此时,胺活性位点不仅暴露在沸石外表面,还暴露在沸石孔道内壁上。经 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 处理

图7 不同 TEPA 负载量下 HZSM-5 与 MCM-41 系列胺功能化吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量Fig.7 CO<sub>2</sub> adsorption capacity of HZSM-5 and MCM-41 series amine functionalized adsorbents under different TEPA loading

后, M-N 在较低的 TEPA 负载下达到了 3.06 mmol/g 的最大吸附容量, 且其在 70% 和 75% TEPA 负载时的吸附容量也显著高于相同负载量下的 M-O 吸附剂。结合  $N_2$  吸脱附结果分析, 这是因为  $NH_3 \cdot H_2O$  处理, 不仅扩展了 MCM-41 的堆积介孔, 增大了孔体积, 还增大了比表面积, 这有利于提高载体对 TEPA 容纳能力并改善胺活性位点在载体上的分散程度。同时, 这些联通孔道进一步降低了  $CO_2$  在体相中的扩散阻力, 使得 M-N 吸附剂的  $CO_2$  吸附性能明显提升。

值得注意的是, 经 TPAOH 处理后的 M-T 吸附剂的化学吸附性能显著下降。一方面, TPAOH 的重结晶作用导致沸石晶粒变大, 比表面积变小。另一方面, 材料表面重结晶形成的微孔覆盖层阻止了 TEPA 进入材料的内部, 导致其 TEPA 容纳能力下降。当负载量仅达到 50% 时, 吸附剂便开始表现出凝胶性质 (与 HZSM-5 的负载量上限一致)。TEPA 容纳能力下降导致  $CO_2$  活性吸附位点减少。并且过多的 TEPA 负载可能会导致原本分散的吸附剂颗粒黏结和团聚, 使原本暴露的活性吸附位点再次被包埋, 造成 M-T 吸附剂的附性能下降。综上所述, 当沸石载体负载 TEPA 后, 吸附过程从物理吸附转变为由化学吸附主导。此时, 吸附剂的吸附容量主要取决于其 TEPA 负载量以及胺活性位点的分散程度, 前者由载体的孔体积决定, 后者则与载体的比表面积有关。此外, 与窄孔径分布的介孔沸石相比, 宽孔径分布的多级介孔沸石更有利于活性吸附位点的暴露与分散, 可以作为胺功能化吸附剂的良好载体。

### 2.2.2 温度对吸附剂吸脱附性能的影响

图 8(a) 为 M-N-T60 吸附剂在不同温度下的  $CO_2$  吸附容量。随着温度的升高, M-N-T60 的  $CO_2$  吸附容量先增加后降低。在 80 °C 时, 吸附容量为 4.04 mmol/g, 高于前人报道的吸附剂的平衡吸附容量 (表 2)。当吸附温度升至 90 °C 时, 二氧化碳捕集量降至 3.01 mmol/g。一方面,  $CO_2$  吸附过程在低温下受动力学控制。温度升高, 有利于增强  $CO_2$  扩散能力并且加快  $CO_2$  吸附速率。此外, 随着温度的升高, TEPA 的黏度降低, 流动性增强, 这有利于吸附剂暴露出更多的有效活性位点。这些因素共同作用使得吸附剂在 80 °C 前都呈现出吸附容量随温度升高而增加的现象。随着温度进一步升高到 90 °C, 尽管可能有更多的胺活性位点可用, 但  $CO_2$  吸附是放热反应, 较高的吸附温度开始抑制反应, 导致  $CO_2$  吸附能力的降低。此外, 在 80、90、100 和 110 °C 下对吸附饱和的吸附剂进行了脱附实验, 结果如图 8(b) 所示。虽然在 80 °C

下,  $CO_2$  可以在 40 min 内较为完全的脱附, 但与其他温度下相比, 脱附速率非常慢。当温度上升到 90 °C,  $CO_2$  脱附速率明显加快。但随着温度进一步升高, 活性胺损失的风险也会增加。特别是在 110 °C 时, 当  $CO_2$  完全脱附后, 吸附剂的质量仍然以更快的速度损失, 这不利于吸附剂的长期使用。

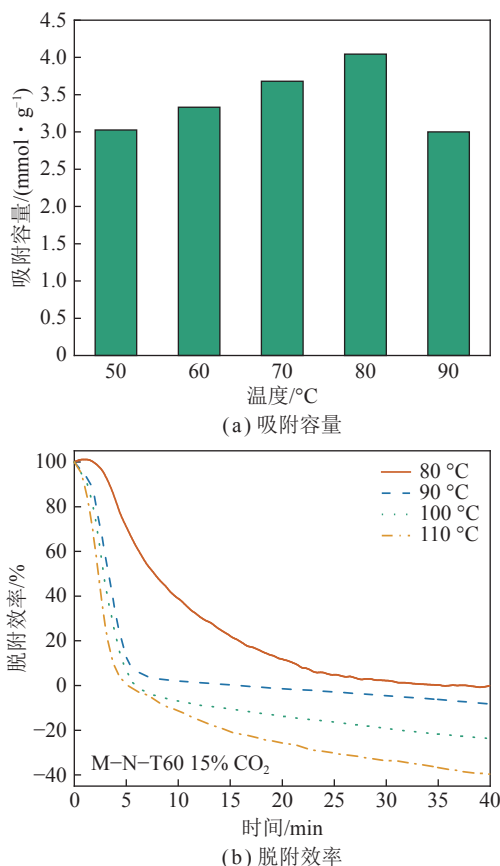


图 8 M-N-T60 吸附剂在不同温度下的  $CO_2$  吸附容量与脱附效率

Fig. 8  $CO_2$  adsorption capacity and desorption efficiency of M-N-T60 adsorbent at different temperatures

表 2 其他文献中胺功能化吸附剂的  $CO_2$  吸附容量  
Table 2  $CO_2$  adsorption capacity of amine functionalized adsorbents in other literature

样品	TEPA 负载量/%	吸附条件	吸附容量/(mmol · g <sup>-1</sup> )	文献
M-N	60	80 °C、15% $CO_2$	4.04	本研究
MCM-41	50	75 °C、100% $CO_2$	1.60	[26]
Pore-expanded-MCM-41	50	45 °C、100% $CO_2$	2.01	[12]
MCM-41	60	75 °C、12% $CO_2$	2.80	[11]
SBA-15	50	75 °C、100% $CO_2$	3.27	[27]
MSU-J	50	25 °C、100% $CO_2$	3.73	[28]
PSNs	50	75 °C、100% $CO_2$	4.70	[7]



### 2.3 吸附动力学

为了评估吸附剂的性能并预测吸附容量,有必要探索吸附动力学。此外,吸附剂的实际应用和吸附设备的优化还需要通过吸附动力学模型进行研究。目前,常用的讨论 CO<sub>2</sub> 吸附过程的动力学模型有:

(1) Avrami's fractional-order kinetics model.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a t^{(a-1)}(q_e - q_t) \quad (3)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻 CO<sub>2</sub> 的吸附容量;  $k_a$  为 Avrami's 模型的动力学常数;  $a$  为 Avrami's 指数,通常为分数形式,反映了吸附过程中反应机理的复杂性或多个反应路径的同时发生。

(2) Generalized fractional-order kinetic model.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n t^m (q_e - q_t)^n \quad (4)$$

式中,  $k_n$  为动力学常数,涉及与多个吸附路径相关的多个因素的组合;  $m$  和  $n$  为分数阶常数,反映了吸附过程中扩散阻力和驱动力的影响。

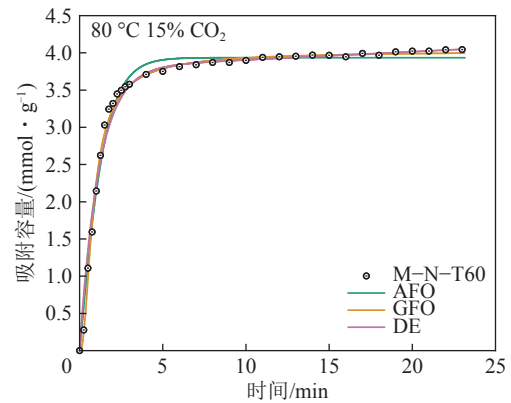
(3) Double-Exponential (DE) kinetic model.

$$q_t/q_e = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

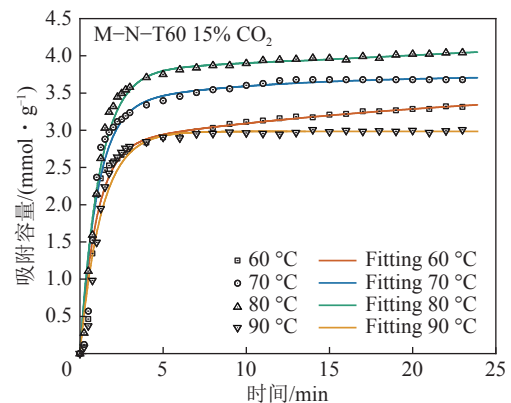
式中,  $k_1$  和  $k_2$  为速率常数;  $A_1$  和  $A_2$  为控制整体吸附的 2 个不同势垒的相对贡献,  $A_1 + A_2 = 1$ 。该模型假设存在与孔口扩散相关的 2 个势垒,这也受到开孔程度的影响,以及沿孔隙的扩散。

图 9(a)、(b) 分别为 M-N-T60 的不同动力学模型拟合曲线以及在不同温度下的双指数动力学模型拟合曲线,表 3、4 列出了一系列模型的相应拟合参数,  $R^2$  表示吸附剂的吸附曲线与动力学模型之间的一致程度。Avrami's 分数阶 (AFO) 动力学模型<sup>[29]</sup> 尽管具有较大的  $R^2$ , 但该模型不能很好地预测平衡吸附容量, 并且不能准确描述快速吸附阶段和慢速吸附阶段之间的过渡阶段。HEYDARI GORJI 等<sup>[30]</sup> 提出的通用的分数阶 (GFO) 动力学模型将胺活性中心的化学吸附对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率描述为时间的函数。在该模型中, 假设吸附速率与驱动力的  $n$  次方和吸附时间的  $m$  次方成比例。因此, GFO 动力学模型在预测初始吸附速率和评估最终平衡吸附容量方面表现较好。双指数 (DE) 模型<sup>[31-32]</sup> 通常用于描述具有不同速率常数的 2 个并行过程。该模型已用于研究 CO<sub>2</sub> 在胺官能化吸附剂上的吸附行为, 并显示出良好的性能<sup>[33]</sup>。上述 3 个模型均考虑了许多因素, 因此具有较为广泛的适用性。特别是 DE 模型能够比较准确地预测吸附剂的吸附行为, 其  $R^2$  达到了 0.991。

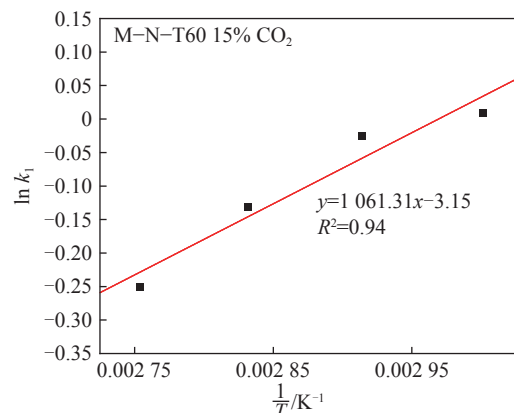
此外, 由吸附曲线可以看出, 胺吸附剂经历了物



(a) 不同动力学模型拟合曲线



(b) 不同温度下的吸附动力学拟合曲线



(c)  $\ln k_1$  与  $1/T$  关系

图 9 M-N-T60 吸附剂在不同温度下的动力学拟合曲线以及  $\ln k_1$  与  $1/T$  关系

Fig.9 Kinetic fitting curves and  $\ln k_1$  with  $1/T$  relationship diagram of M-N-T60 adsorbent at different temperatures

理和化学复合过程。在初始阶段, CO<sub>2</sub> 首先由分压驱动扩散到吸附剂表面, 并与均匀分布的氨基活性位点快速反应, 吸附速率较快。随着时间的推移, 由于大量的活性位点被占据, 驱动力减弱, CO<sub>2</sub> 扩散阻力显著增加, 此时吸附过程切换到第 2 阶段, 吸附速率变缓。进一步利用 Arrhenius 方程计算了吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 的活化能。图 9(c) 显示了 M-N-T60 在 15% CO<sub>2</sub> 下  $\ln k_1$  (来自 DE 动力学模型) 与  $1/T$  之间的关系。根据  $\ln k_1$  和  $1/T$  的拟合曲线, M-N-T60 的活化能为



表 3 不同动力学模型对 M-N-T60 吸附过程的拟合结果  
Table 3 Fitting results of different kinetic models for the adsorption process of M-N-T60

动力学模型	模型参数	M-N-T60
Avrami's Fractional-Order(AFO)	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	4.04(exp);3.93(fit)
	$k_a/\text{min}^{-1}$	0.803
	$a$	1.147
	$R^2$	0.981
Generalized Fractional-Order(GFO)	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	4.04(exp);4.03(fit)
	$k_n$	0.352
	$m$	2.499
	$n$	2.914
	$R^2$	0.986
Double-Eexponential (DE)	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	4.04(exp);4.05(fit)
	$A_1$	0.887
	$k_1/\text{min}^{-1}$	0.941
	$A_2$	0.110
	$k_2/\text{min}^{-1}$	0.130
	$R^2$	0.991

表 4 双指数模型对不同温度下 M-N-T60 吸附过程的拟合结果  
Table 4 Fitting results of the dual exponential model for the adsorption process of M-N-T60 at different temperatures

温度/℃	Double-exponential model					
	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$A_1$	$k_1$	$A_2$	$k_2$	$R^2$
60	3.33(exp);3.34(fit)	0.892	1.008	0.273	0.042	0.984
70	3.68(exp);3.70(fit)	0.860	0.975	0.112	0.108	0.982
80	4.04(exp);4.05(fit)	0.887	0.941	0.110	0.130	0.991
90	3.00(exp);2.99(fit)	0.687	0.778	0.283	0.778	0.975

-8.82 kJ/mol, 远小于乙醇胺吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收过程的活化能 (40~50 kJ/mol<sup>[34]</sup>)。因此, 从动力学角度来看, 胺功能化吸附剂更容易吸收 CO<sub>2</sub>, 这有利于节省成本。

2.4 循环稳定性

M-N-T60 在 80、90 和 100 ℃ 下的循环吸脱附性能如图 10 所示。在 80 ℃ 时, M-N-T60 的 2 次吸附容量与初始吸附容量相比显著下降, 这是由于不完全脱附所致。然而, 从后续 9 个吸附过程的平均值来看, 吸附容量下降不超过 10%。特别是, M-N-T60 在 10 次吸脱附循环后仍具有 3.70 mmol/g 的吸附容量, 仅比初始吸附容量低 8.4%。此外, 还探究了操作温度对所制备的吸附剂稳定性的影响。尽管在 80 ℃ 时, 该吸附剂具有不完全脱附的缺点, 但较低的操作温度

避免了热力学对吸附反应的抑制和活性胺的挥发和热降解, 使其在 10 次循环后仍保持较高的吸附容量和循环稳定性。当操作温度升高时, 虽然可以实现完全脱附, 但胺损失的风险随着操作温度的升高而显著增加 (在 100 ℃ 循环试验中可以清楚地观察到)。活性胺的连续消耗缩短了吸附剂的使用寿命, 不利于其长期应用。

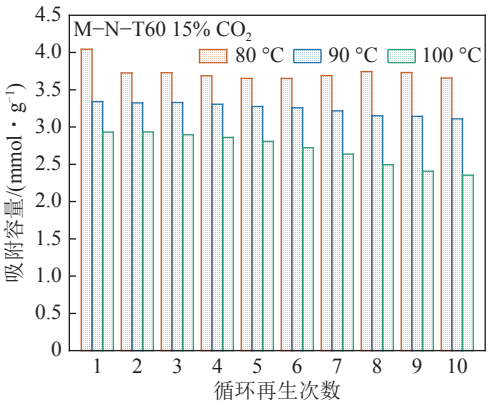


图 10 M-N-T60 吸附剂在不同温度下的循环吸脱附性能  
Fig.10 Cyclic adsorption and desorption performance of M-N-T60 adsorbent at different temperatures

3 结 论

(1) N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试、SEM、XRD 以及 FTIR 分析表明成功制备了具有不同结构性质的沸石载体, FTIR 与热重分析结果表明通过浸渍法成功将 TEPA 负载于沸石载体上。

(2) 实验结果表明, 当沸石载体通过物理作用吸附 CO<sub>2</sub> 时, 其中的微孔可以对 CO<sub>2</sub> 分子起到捕捉作用, 材料的孔径扩大后, 这种微孔捕捉作用减弱, 导致沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附性能变差; 当沸石载体负载 TEPA 后, 吸附过程转变为由化学吸附主导。此时, 吸附剂的吸附容量主要取决于 TEPA 负载量以及胺活性位点的分散程度, 前者由载体的孔体积决定, 后者则与载体的比表面积有关; 此外, 宽孔径分布的多级介孔沸石更有利于吸附活性位点的暴露与分散以及 CO<sub>2</sub> 的扩散与传质, 是制备高效胺功能化吸附剂的潜在良好载体。

(3) 温度对胺功能化吸附剂的吸脱附性能有重要影响, M-N-T60 吸附剂的最佳吸附温度为 80 ℃, 最佳脱附温度为 90 ℃。在 80 ℃, 15% CO<sub>2</sub> 时, M-N-T60 最佳吸附容量达到 4.04 mmol/g, 高于文献报道的同类型吸附剂的吸附容量。此外, M-N-T60 的吸附行为可以通过 DE 动力学模型进行预测, 从动力学角度来看, M-N-T60 比醇胺溶液更容易吸收 CO<sub>2</sub>, 具有显著

的能量优势。

(4) M-N-T60 吸附剂具有良好的循环稳定性, 在 80 °C、15% CO<sub>2</sub> 条件下, 10 次吸脱附循环后仍具有 3.70 mmol/g 的吸附容量, 仅比首次吸附容量低 8.4%。

(5) 本研究采用 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 处理 MCM-41 得到了宽孔径分布的沸石载体并进一步负载 TEPA 制备了具有良好吸脱附性能和循环稳定性性能的吸附剂, 能够作为从烟道气中捕获 CO<sub>2</sub> 的潜在材料。

## 参考文献(References):

- [1] ZHAO P Y, ZHANG G J, YAN H Y, et al. The latest development on amine functionalized solid adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: Analysis review[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 35: 17–43.
- [2] AHSAN S, AYUB A, MEEROFF D, et al. A comprehensive comparison of zeolite-5A molecular sieves and amine-grafted SBA-15 silica for cyclic adsorption-desorption of carbon dioxide in enclosed environments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135139.
- [3] LIU H R, LIANG Z H, WANG S Y, et al. Synthesis and characterization of a thermosensitive solid amine biomass adsorbent for carbon dioxide adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 292: 112722.
- [4] LIN J H, LU W, SHI X Y, et al. Design of an intelligent nanofiber-based solid amine adsorbent with high CO<sub>2</sub> capture capacity and an ultralow regeneration temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(30): 10184–10195.
- [5] WANG S Y, QIU X Y, CHEN Y G, et al. Preparation and structure tuning of CO<sub>2</sub> adsorbent based on *in situ* amine-functionalized hierarchical porous polymer[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 330: 111585.
- [6] WANG Y S, DU T, SONG Y L, et al. Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sciences*, 2017, 73: 27–35.
- [7] 杨小强, 丁玉栋, 李晓强, 等. 四乙烯五胺改性多孔二氧化硅制备及 CO<sub>2</sub> 吸附性能[J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3511–3517.  
YANG Xiaoqiang, DING Yudong, LI Xiaoqiang, et al. Preparation of TEPA-functionalized porous silica nanoparticles and its CO<sub>2</sub> adsorption ability[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(9): 3511–3517.
- [8] ZHAO P Y, ZHANG G J, XU Y, et al. Amine functionalized hierarchical bimodal mesoporous silicas as a promising nanocomposite for highly efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 34: 543–557.
- [9] ZHANG G J, ZHAO P Y, XU Y, et al. Structure property–CO<sub>2</sub> capture performance relations of amine-functionalized porous silica composite adsorbents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34340–34354.
- [10] 王一茹, 宋小三, 水博阳, 等. 胺功能化介孔二氧化硅捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(S1): 536–544.  
WANG Yiru, SONG Xiaosan, SHUI Boyang, et al. Research progress of amine functionalized mesoporous silica for CO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(S1): 536–544.
- [11] 丁明月, 刘梦龙, 岳海荣, 等. TEPA/MCM-41 固体胺吸附剂的制备及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(11): 2533–2537.  
DING Mingyue, LIU Menglong, YUE Hairong, et al. Preparation and performance of TEPA/MCM-41 solid amine adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(11): 2533–2537.
- [12] SANZ R, CALLEJA G, ARENCIBIA A, et al. CO<sub>2</sub> capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 209: 165–171.
- [13] JING Y, WEI L, WANG Y D, et al. Molecular simulation of MCM-41: Structural properties and adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 264–275.
- [14] 周建海, 赵会玲, 胡军, 等. 氨基修饰微孔/介孔复合材料 AM-5A-MCM-41 对 CO<sub>2</sub> 吸附分离的分子模拟[J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1680–1687.  
ZHOU Jianhai, ZHAO Huiling, HU Jun, et al. Molecular simulation of CO<sub>2</sub> adsorption on amine modified micro/mesoporous composite of AM-5A-MCM-41[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(5): 1680–1687.
- [15] DAI C Y, ZHANG A F, LIU M, et al. Hollow ZSM-5 with silicon-rich surface, double shells, and functionalized interior with metallic nanoparticles and carbon nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(48): 7479–7487.
- [16] VAN AELST J, VERBOEKEND D, PHILIPPAERTS A, et al. Catalyst design by NH<sub>4</sub>OH treatment of USY zeolite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(46): 7130–7144.
- [17] BEDOYA J C, VALDEZ R, COTA L, et al. Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production[J]. *Catalysis Today*, 2022, 388: 55–62.
- [18] DAI C Y, ZHANG A F, LI L L, et al. Synthesis of hollow nanocubes and macroporous monoliths of silicalite-1 by alkaline treatment[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(21): 4197–4205.
- [19] PARMAR J A, GANDHI D R, CHOPDA L V, et al. Esterification of bioplateform molecule succinic acid using ZSM-5 and HZSM-5 catalysts[J]. *Indian Chemical Engineer*, 2021, 63(1): 75–83.
- [20] BOLDRINI D E, ANGELETTI S, CERVellini P M, et al. Highly ordered mesoporous Al-MCM-41 synthesis through valorization of natural sediment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4684–4691.
- [21] PARIDA K M, RATH D. Surface characterization and catalytic evaluation of copper-promoted Al-MCM-41 toward hydroxylation of phenol[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 340(2): 209–217.
- [22] WANG X, GUO Q J, KONG T T. Tetraethylenepentamine-modified MCM-41/silica gel with hierarchical mesoporous structure for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 472–480.
- [23] KLINTHONG W, HUANG C H, TAN C S. One-pot synthesis and pelletizing of polyethylenimine-containing mesoporous silica powders for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(22): 6481–6491.
- [24] WANG J T, LONG D H, ZHOU H H, et al. Surfactant promoted

- solid amine sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5742–5749.
- [25] YAN H Y, ZHANG G J, XU Y, et al. High CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized improved macro-/ mesoporous multimodal pore silica[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123195.
- [26] AHMED S, RAMLI A, YUSUP S, et al. Adsorption behavior of tetraethylenepentamine-functionalized Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 122: 33–42.
- [27] YUE M, CHUN Y, CAO Y, et al. CO<sub>2</sub> capture by As-prepared SBA-15 with an occluded organic template[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(13): 1717–1722.
- [28] JIAO J, CAO J, XIA Y, et al. Improvement of adsorbent materials for CO<sub>2</sub> capture by amine functionalized mesoporous silica with worm-hole framework structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 9–16.
- [29] SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1-2): 182–190.
- [30] HEYDARI-GORJI A, SAYARI A. CO<sub>2</sub> capture on polyethyleneimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(1): 72–79.
- [31] OJWANG D O, GRINS J, SVENSSON G. The adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> on copper hexacyanoferrate studied by thermogravimetric analysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272: 70–78.
- [32] CHOI H J, DINCĂ M, LONG J R. Broadly hysteretic H<sub>2</sub> adsorption in the microporous metal-organic framework Co(1, 4-benzenedipyrazolate)[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(25): 7848–7850.
- [33] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. Amine-functionalized nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent for CO<sub>2</sub> separation from biogas: Efficient CO<sub>2</sub> uptake and high anti-urea stability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 332: 130078.
- [34] PAUL S, GHOSHAL A K, MANDAL B. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-piperidineethanol: kinetics analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(3): 1414–1419.