

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.06.005

## 球形大孔 SiO<sub>2</sub> 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的制备及性能分析

侯彦辉<sup>1</sup>, 张凤仪<sup>1</sup>, 赵港国<sup>2</sup>, 姜朝鲜<sup>1</sup>, 桂建舟<sup>2</sup>, 张佳玮<sup>1</sup>

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

**摘要:** 为解决浸渍法制备的负载胺类固体吸附剂的孔道易堵塞进而影响气体传质等问题, 以廉价的水玻璃为硅源, 以三聚氰胺-甲醛(MF)树脂胶体球为牺牲模板, 通过喷雾干燥制得二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)微球, 经过煅烧去除牺牲模板后得到带有大孔的 SiO<sub>2</sub> 微球, 以此微球为载体负载聚乙烯亚胺(PEI), 制得 SiO<sub>2</sub> 基负载胺类固体吸附剂。采用 SEM、TG、FT-IR、MIP、BET 等测试方法表征样品的表面结构和理化性质, 并运用固定床吸附柱系统进行 CO<sub>2</sub> 吸附-解吸实验, 研究胺负载量、吸附温度和进气流量对 CO<sub>2</sub> 吸附的影响。结果表明: 由 40%(质量分数)PEI 负载的吸附剂在 60 °C、50 mL/min 的气体流量下有最优的吸附性能, 其饱和吸附量为 1.82 mmol/g, 其吸附行为符合 Avrami 模型, 表明吸附过程中同时存在物理和化学 2 种吸附行为; 经过 20 次吸附-脱附循环, 吸附剂的饱和吸附量仅下降了 8.8%, 表现出良好的循环再生性能。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 二氧化硅微球; 喷雾干燥; CO<sub>2</sub> 吸附

中图分类号: X781

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)06-0031-09

### Preparation and performance analysis of spherical macroporous SiO<sub>2</sub>-based CO<sub>2</sub> adsorbent

HOU Yanhui<sup>1</sup>, ZHANG Fengyi<sup>1</sup>, ZHAO Gangguo<sup>2</sup>, JIANG Chaoxian<sup>1</sup>, GUI Jianzhou<sup>2</sup>, ZHANG Jiawei<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to solve the problem that the pores loaded with amine solid adsorbents prepared by impregnation method are easy to clog and thus affect the mass transfer of gas, using cheap water glass as the silicon source and melamine formaldehyde (MF) resin colloidal spheres as the sacrifice template, Silica microspheres with large pores are obtained by spray drying, and after the sacrifice template is removed by calcination, then SiO<sub>2</sub>-supported amine solid adsorbent are prepared by loading polyethylenimine (PEI) on the microsphere. The surface structure and physicochemical properties of the samples are characterized by SEM, TG, FT-IR, MIP, and BET. The CO<sub>2</sub> adsorption-desorption experiment is carried out with a fixed bed adsorption column system, and the effects of amine loading, adsorption temperature and intake flow rate on CO<sub>2</sub> adsorption are studied. The experimental results show that the adsorbent with 40% PEI loading has the best adsorption performance at 60 °C and 50 mL/min gas flow rate, and its saturated adsorption capacity is 1.82 mmol/g. Its adsorption behavior conforms to the Avrami model, indicating that both physical and chemical adsorption processes exist simultaneously during the adsorption. After 20 sorption-desorption cycle, the saturated adsorption capacity of the adsorbent only decreases by 8.8%, showing good recycling performance.

**Key words:** sol-gel method; silicon dioxide pellets; spray drying; CO<sub>2</sub> adsorption

人类对化石能源的过度依赖导致了二氧化碳的过度排放, 大气中的二氧化碳含量显著升高, 导致了一系列的气候问题<sup>[1]</sup>。因此, 有必要开发直接从空气中

捕获过量二氧化碳的方法以实现碳负排放。常见的 CO<sub>2</sub> 捕集分离方法有吸收法<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3]</sup>和膜分离法<sup>[4]</sup>等。在各种 CO<sub>2</sub> 捕集方法中醇胺水溶液的捕集技术已

收稿日期: 2024-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52373118)

通信作者: 侯彦辉(1977—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为烯烃催化聚合。E-mail: houyh1977@163.com

经被研究并应用了 50 多年<sup>[5]</sup>。然而,由于挥发性胺的损失、设备的腐蚀和溶剂再生的高消耗等缺点必将阻碍液胺技术的长期应用<sup>[6]</sup>。

相比而言,负载胺类固体吸附剂具有对设备无腐蚀、吸附选择性高和再生能耗低等优点<sup>[7-8]</sup>。负载胺类吸附剂一般采用物理浸渍<sup>[9-13]</sup>或化学接枝<sup>[14-17]</sup>的方法将胺官能团负载到多孔载体上。在传统的载体材料中,硅基、沸石基和碳基材料的应用最为普遍,这些材料具有丰富的微孔和介孔结构,能够使胺基均匀地负载到孔道内,显著提高吸附性能。但 Liu 等<sup>[16]</sup>证明了大孔二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体由于其孔结构对孔堵塞的敏感性较小,且负载胺后仍保留较大的孔容,比介孔载体更有利于  $\text{CO}_2$  的吸附。Kwon 等<sup>[18]</sup>合成了一种具有介孔/大孔结构的层状  $\text{SiO}_2$  吸附剂,在室温和  $\text{CO}_2$  体积分数为 10% 条件下吸附量达到 4.1 mmol/g。Yan 等<sup>[19]</sup>合成了大孔  $\text{SiO}_2$ , 作为载体浸渍四乙烯五胺(TEPA), 不仅提高了胺的分散性, 而且有效降低了  $\text{CO}_2$  的扩散阻力。目前,对于大多数大孔  $\text{SiO}_2$  孔径的研究主要是几十纳米到几百纳米,由于表面张力的影响,仍然存在较高胺负载量下气体的传质受阻和胺基的利用效率低等问题。因此,有必要开发一种微米级大孔的  $\text{SiO}_2$  载体,以提高在较高胺负载量下气体在载体内部的传质能力和胺基的吸附效率,制备出符合预期的负载胺类固体吸附剂。

本文以水玻璃为硅前驱体,以树脂胶体球作为载体的大孔牺牲模板,采用溶胶-凝胶法并通过喷雾干燥制备  $\text{SiO}_2$  微球载体,煅烧除去牺牲模板,制备了具有微米级大孔结构的多孔微球;然后通过浸渍法将聚乙烯亚胺(PEI)负载到大孔二氧化硅载体的表面及孔道内,制备负载胺类固体吸附剂;并运用变温动态吸附-脱附法对吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附性能和循环稳定性进行研究。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 材料与仪器

试剂:三聚氰胺( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , 纯度  $\geq 99\%$ )、偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 纯度  $\geq 99\%$ ),上海市麦克林化学试剂有限公司;多聚甲醛( $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , 纯度  $\geq 99\%$ )、聚乙烯亚胺(PEI,  $M_w = 600$  Da),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸( $\text{HNO}_3$ , 纯度  $\geq 65\%$ )、盐酸( $\text{HCl}$ , 纯度  $\geq 36\%$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 纯度  $\geq 99\%$ ),天津风船化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

仪器:SU3500 型场发射扫描电子显微镜(SEM),

日本日立公司;Autosorb-iQ 型全自动气体吸附分析仪(BET),美国康塔仪器公司;AutoPore IV 9520 型全自动压汞仪(MIP),美国麦克默瑞提克公司;STA449F3 型热重分析仪(TG),德国耐驰公司;Vertex80 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克公司;D08-2F 型气体流量显示仪,北京华丞电子有限公司;IRME-G 型红外线气体分析仪,西安智琦仪器仪表有限公司;2XZ-2 型真空泵,上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 MF 胶体球的制备

通过有机溶胶-凝胶法制备三聚氰胺甲醛(MF)胶体球。将 2.6 g 三聚氰胺、3.7 g 多聚甲醛和 50 mL 水混合,得到预聚体混合物溶液,将预聚体混合物在 50 °C 加热并搅拌 50 min,得到透明的预聚物溶液。将预聚物溶液过滤,将滤液与稀硝酸( $\text{pH} = 3.5$ )按 1:3 的体积比混合,100 °C 下加热搅拌 30 min,得到单分散粒径 1  $\mu\text{m}$  左右的 MF 胶体球悬浮液。

### 1.3 大孔 $\text{SiO}_2$ 微球的制备

单分散粒径 20  $\mu\text{m}$  左右的大孔  $\text{SiO}_2$  微球制备流程如图 1 所示。

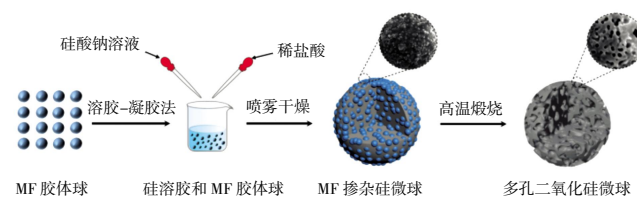


图 1 大孔  $\text{SiO}_2$  微球合成路线

Fig.1 Synthesis route of macroporous silica carrier

MF 胶体球与硅溶胶混合后喷雾干燥得到  $\text{SiO}_2$  微球,经过煅烧得到具有大孔结构的  $\text{SiO}_2$  微球。向 MF 胶体球悬浮液中逐滴加入 40 mL 质量分数 10% 的偏硅酸钠溶液和盐酸,并始终保持体系的 pH 值为中性,滴加完毕在 70 °C 下熟化 2 h。冷却,离心,用水洗涤 3 至 4 次,将离心洗涤后的产物配置成固含量为 30% 的悬浮液,用高速均质乳化机搅拌 30 min,然后将悬浮液通过喷雾干燥法制备单分散的  $\text{SiO}_2$  微球,记为 MF- $\text{SiO}_2$  微球。喷雾干燥使用带有共流干燥配置的喷雾干燥器和旋转雾化器进行,物料流量为 1 200 mL/h,进风温度为 200 °C,出风温度为 100 °C,雾化器调速为 2 500 r/min。合成的 MF- $\text{SiO}_2$  微球在 700 °C 的干燥空气气氛中煅烧 8 h,得到大孔二氧化硅微球,记为  $\text{SiO}_2$  微球。

### 1.4 负载胺类固体吸附剂的制备

称取一定量的二氧化硅载体,在真空环境下,加入一定量的 PEI 的甲醇溶液(质量分数为 17%),搅拌,待甲醇挥发至黏稠后,将产品在真空干燥箱中于

60 °C干燥 8 h 以完全去除甲醇,得到的吸附剂记为  $x$ -PEI-SiO<sub>2</sub>,其中  $x$  表示 PEI 的质量分数,采用式(1)计算:

$$x = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_1$  为 PEI 的质量(g); $m_2$  为二氧化硅载体的质量(g)。

### 1.5 吸附剂的表征

采用 SU3500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对载体和吸附剂的表面形貌进行观察;采用 Autosorb-iQ 型全自动气体吸附分析仪(BET)进行 N<sub>2</sub> 吸脱附实验,用 BET 法和 BJH 法分别分析了载体的比表面积和孔结构参数;采用 AutoPore IV 9520 型全自动压汞仪(MIP)对载体的大孔结构进行表征;采用 STA449F3 型热重分析仪(TG)考察样品在 0~800 °C 区间的热失重;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对吸附剂的表面基团进行表征。

### 1.6 CO<sub>2</sub> 的吸附-解吸实验

采用固定床吸附系统研究了吸附剂在不同负载量、温度和气体流量下的吸附性能。实验装置的原理如图 2 所示。

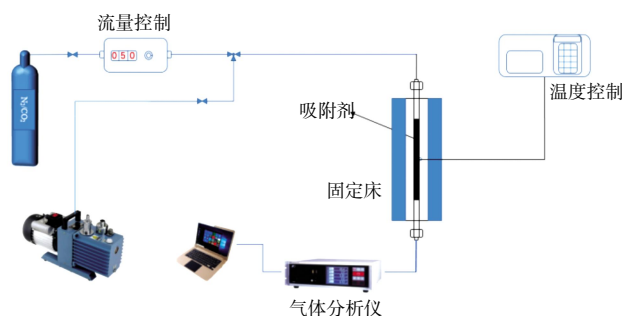


图 2 CO<sub>2</sub> 固定床吸附柱吸附装置

Fig.2 CO<sub>2</sub> fixed bed adsorption column adsorption device

在测量中,为了避免传热限制,所有样品均用石英砂稀释 10 倍。将 1 g 吸附剂和 9 g 石英砂混合均匀装入透明石英吸附柱中。吸附之前,在 100 °C 条件下抽气 1 h,以去除吸附剂预吸附的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等杂质气体。待程序恢复到待测温度后以 50 mL/min 的气体流量进行吸附测试(气源由 CO<sub>2</sub> 含量为 7.2 mg/L 的气瓶提供),用 D08-2F 型气体流量显示仪控制气体的流量,用 IRME-G 型红外线气体分析仪检测出口处的 CO<sub>2</sub> 浓度。吸附完成后,采用真空变温吸附(VTSA)对吸附剂进行再生,以 10 °C/min 的速率升温到 100 °C,采用 2XZ-2 型真空泵抽气 2 h 对吸附剂进行再生。气体吸附量的计算公式为

$$Q_t = \frac{F_g \int_0^t (1 - \frac{C_t}{C_0}) dt}{w} \quad (2)$$

式中: $Q_t$  为二氧化碳的吸附量(mmol/g); $F_g$  为气体的流量(mL/min); $C_t$  为出口的 CO<sub>2</sub> 气体浓度(mmol/L); $C_0$  为 CO<sub>2</sub> 气体的初始浓度(mmol/L); $t$  为吸附时间(min); $w$  为吸附剂的质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化硅微球载体的结构

MF 胶体球、MF-SiO<sub>2</sub> 微球、具有大孔结构的 SiO<sub>2</sub> 微球其表面形貌如图 3 所示。

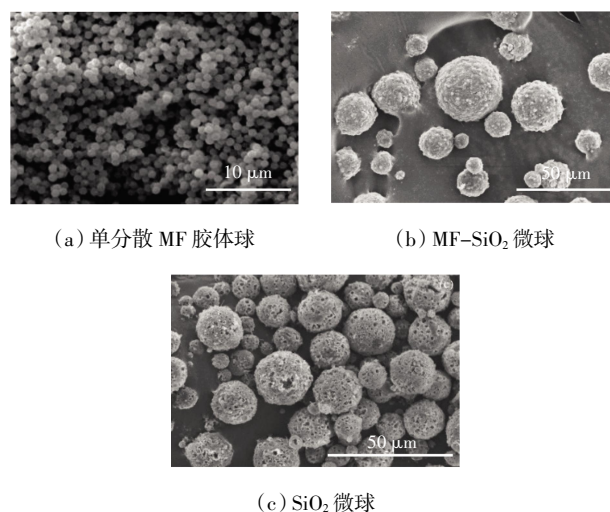


图 3 MF 胶体球、MF-SiO<sub>2</sub> 微球和 SiO<sub>2</sub> 微球的表面形貌  
Fig.3 SEM image of MF colloidal spheres, MF-SiO<sub>2</sub> microspheres, and SiO<sub>2</sub> microspheres

由图 3 可以看出, MF 胶体球呈现出单分散分布,粒径 1 μm 左右; MF-SiO<sub>2</sub> 微球中 MF 胶体球均匀地镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 微球中; MF-SiO<sub>2</sub> 微球经过煅烧得到了具有大孔结构的 SiO<sub>2</sub> 微球,煅烧过程中, MF 胶体球在高温状态下分解,留下了 SiO<sub>2</sub> 交联形成的网络骨架结构。

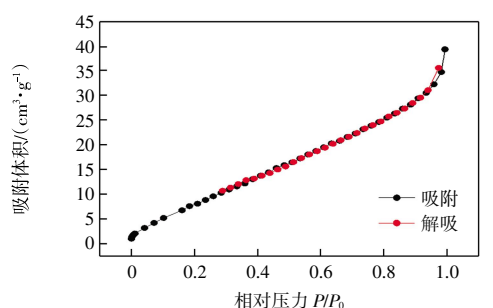
为了得到载体的孔结构信息,对载体进行了 N<sub>2</sub> 吸脱附表征,由于 N<sub>2</sub> 吸脱附不能测量大于 50 nm 的孔隙,所以用压汞法测量了载体的大孔孔径分布,其具体孔结构信息如表 1 所示。N<sub>2</sub> 吸脱附曲线与孔径分布曲线如图 4 所示。

表 1 MF-SiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的孔隙结构

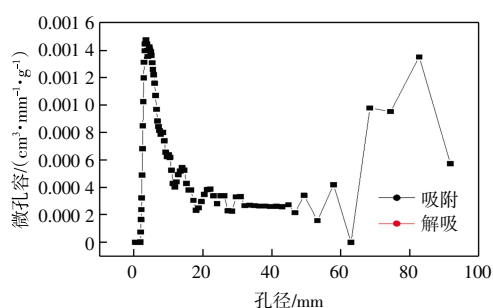
Tab.1 Pore structure of MF-SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
MF-SiO <sub>2</sub>	203	3.82	0.251
SiO <sub>2</sub>	38	936.64	2.629

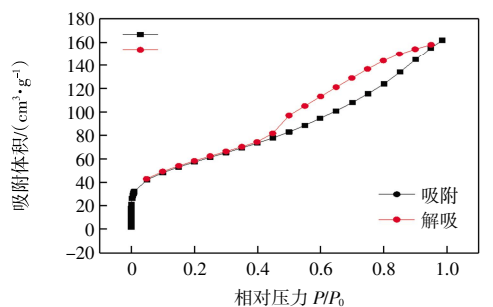
结合表 1 和图 4 可以看出,煅烧前的载体为 IV 型吸附等温线,存在明显的回滞环,载体中含有大量的介孔。煅烧后的载体为 II 型吸附等温线,表明煅烧后



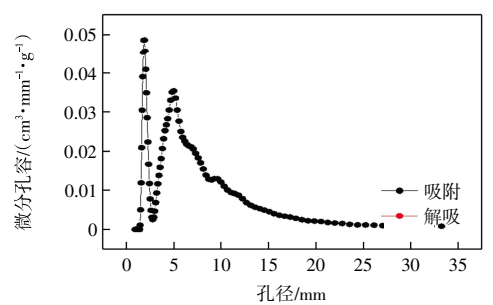
(a) MF-SiO<sub>2</sub> 微球 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线



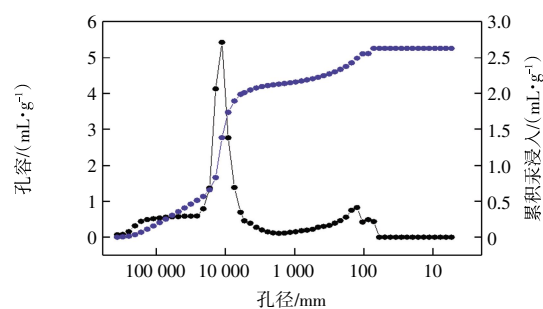
(b) MF-SiO<sub>2</sub> 微球孔径分布曲线



(c) 大孔 SiO<sub>2</sub> 微球 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线



(d) 大孔 SiO<sub>2</sub> 微球孔径分布曲线



(e) SiO<sub>2</sub> 微球大孔径分布和 Hg 累积侵入量

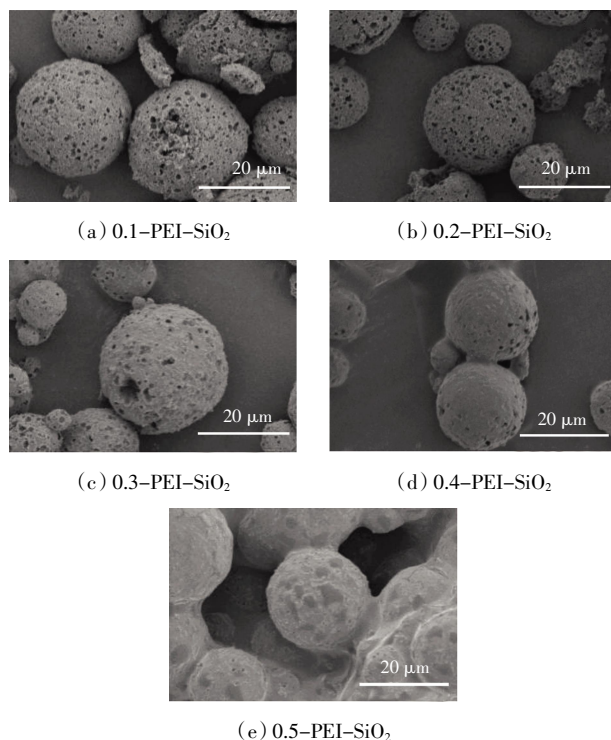
图 4 MF-SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 微球的 N<sub>2</sub> 吸脱附、孔径分布曲线

Fig.4 Curves of N<sub>2</sub> adsorption and desorption and pore size distribution of MF-SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> microspheres

载体内部的中孔转变为大孔,进而导致了比表面积从 203 m<sup>2</sup>/g 下降到 38 m<sup>2</sup>/g。煅烧后载体的平均孔径为 936.64 nm,孔容为 2.629 mL/g,孔隙率为 87%,如此大的孔容更有利于聚合胺的分散,为 CO<sub>2</sub> 的扩散提供通路。

## 2.2 固体胺的负载

采用物理浸渍法制备的不同负载量的负载胺类固体吸附剂的扫描电镜图像如图 5 所示。



(e) 0.5-PEI-SiO<sub>2</sub>

图 5 固体胺吸附剂的 SEM 图

Fig.5 SEM images of solid amine adsorbents

由图 5 可知,大孔 SiO<sub>2</sub> 载体在负载 PEI 之后结构基本保持稳定。改性之后的吸附剂,在浸渍过程中,胺分散到支架的孔道中,在孔道内表面伸展,逐渐填满孔道,最后随着胺负载的增加覆盖到外表面。且由于 PEI 具有粘性,随着负载量提高,吸附剂之间发生粘连团聚。

## 2.3 CO<sub>2</sub> 吸附性能

### 2.3.1 煅烧前后吸附性能比较

本文对相同 PEI 负载量的煅烧前后的载体进行 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,相比于煅烧前的 MF-SiO<sub>2</sub> 载体,煅烧后 SiO<sub>2</sub> 载体的饱和吸附量和突破时间都有较大程度提高,这可能是由于煅烧后载体的孔道扩大,胺基在载体内部的分散更均匀,使得 CO<sub>2</sub> 与活性位点的接触更充分。基于此,本文对煅烧后的负载胺吸附剂做进一步研究,以探究最佳吸附条件。

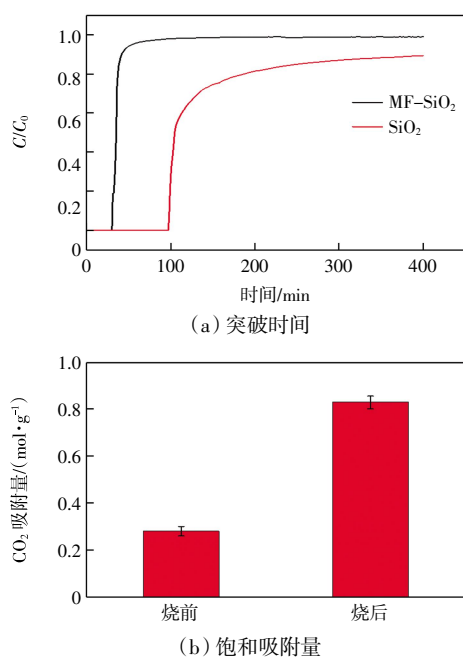


图6 MF-SiO<sub>2</sub>载体和SiO<sub>2</sub>载体负载胺吸附剂的突破时间曲线和饱和吸附量

Fig.6 Breakthrough time curves and saturation adsorption capacity of MF-SiO<sub>2</sub> carrier and SiO<sub>2</sub> carrier supported amine adsorbent

### 2.3.2 PEI负载量对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响

胺基负载量是影响吸附剂吸附性能的重要因素。图7为不同PEI负载量的吸附剂在25℃、50 mL/min的混合气条件下的突破曲线和CO<sub>2</sub>吸附量。

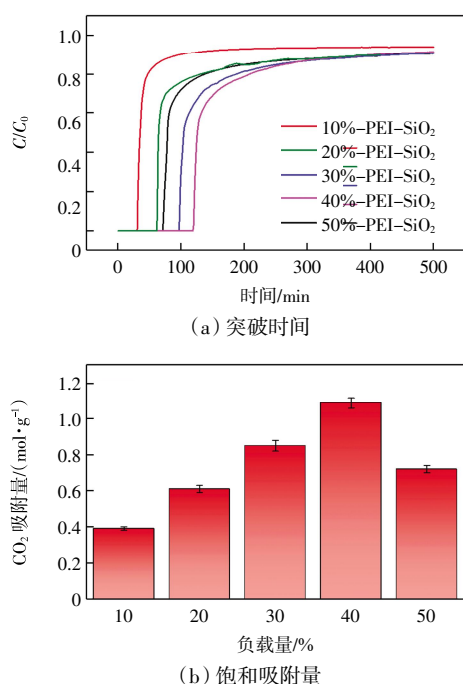


图7 不同负载量下气体的突破曲线和吸附剂的饱和吸附量

Fig.7 Gas breakthrough curves and saturated adsorption capacity of adsorbent under different loading loads

由图7可以看出,随着PEI负载量的增加其突破时间逐渐增加,在PEI负载量为40%时达到最大值,当PEI负载量进一步增加,气体突破时间下降。CO<sub>2</sub>的吸附容量也呈现相同的趋势,在PEI质量分数为40%时有最大的吸附容量。这可能是因为x-PEI-SiO<sub>2</sub>型吸附剂在最优负载量之前,CO<sub>2</sub>的吸附性能是由吸附剂表面的胺基活性位点的数量决定的,提高负载量的同时也增加了吸附剂表面的活性位点的数量,因而提高了吸附性能。但由于SiO<sub>2</sub>载体内部孔容有限,当负载量超过最优负载量时,PEI在载体内部堆积,堵塞孔道,使CO<sub>2</sub>不能充分地胺基活性位点接触,导致吸附性能下降。

### 2.3.3 进气流量对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响

进气流量是影响吸附剂吸附性能的重要因素。选择40%的最佳PEI负载量,在25℃下进一步探究气体流量对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响,结果如图8所示。

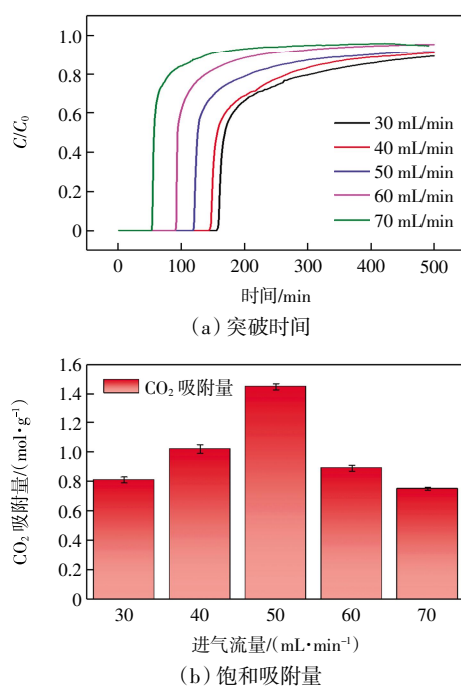


图8 不同流量下气体的突破曲线与吸附剂的饱和吸附量

Fig.8 Gas breakthrough curve and saturated adsorption capacity of adsorbent at different flow rates

由图8可以看出,随着气体流量从30 mL/min增加到70 mL/min,气体的突破时间显著降低。这是由于气体流量越大,CO<sub>2</sub>在吸附剂上面的停留时间越短,传质阻力越小,因此气体流量的增加会导致突破时间和饱和吸附量的降低。然而随着气体流量的增加,CO<sub>2</sub>与吸附剂的接触面积也会增加,这会促进吸附过程的进行,从而提高吸附量。因此,CO<sub>2</sub>在吸附剂内部的停留时间、CO<sub>2</sub>与吸附剂的接触面积的协同作用使得吸附

剂在 50 mL/min 的流量下拥有最高的饱和吸附容量。随着气体流量从 50 mL/min 进一步增加到 70 mL/min 时,其饱和吸附容量开始下降。此时 CO<sub>2</sub> 在吸附剂上面的停留时间比在 50 mL/min 流量下要短得多,尽管气体与吸附剂的接触面积变大,这时停留时间已起决定性作用,所以随着流量的进一步提高,饱和吸附量降低。

### 2.3.4 温度对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响

吸附温度是影响 CO<sub>2</sub> 吸附动力学的重要因素。选择 40% 的最佳 PEI 负载量和 50 mL/min 的气体流量,进一步探究温度对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响,结果如图 9 所示。

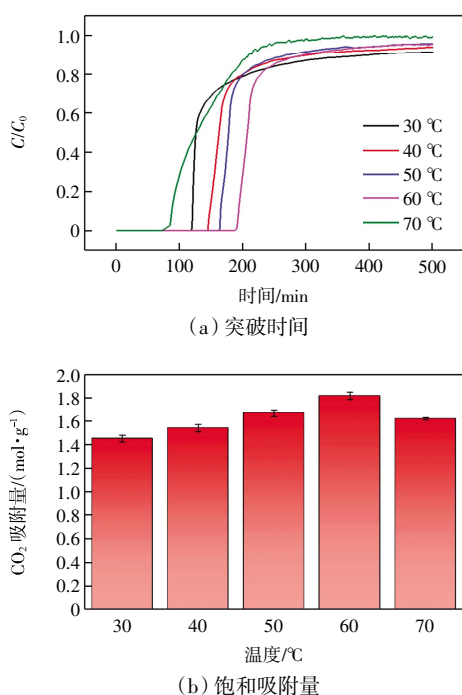


图 9 不同温度下气体的突破曲线与吸附剂的饱和吸附量  
Fig.9 Gas breakthrough curves and saturated adsorption capacity of adsorbent at different temperatures

由图 9 可以看出,随着吸附温度的升高,突破时间和饱和吸附量增大,在 60 °C 时达到最佳。温度再进一步升高,突破时间和吸附容量显著降低。这是因为 CO<sub>2</sub> 的吸附过程受动力学与热力学的双重影响,吸附过程本身是放热的,温度越低越有利于吸附的进行,但 PEI 具有很高的黏性,当温度从 30 °C 升高到 60 °C 时,PEI 分散得更加均匀;除此之外,较高的温度更有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散与更多的活性吸附位点结合发生反应,因此 60 °C 以下反应的进程由吸附动力学控制。当温度升高到 70 °C 时,吸附剂的反应过程由动力学控制转变为热力学控制,逆向反应增强导致吸附量下降。

### 2.3.5 吸附动力学研究

在理想的吸附性能中,快速吸附动力学也起到至关重要的作用。本文研究了 40%–PEI–SiO<sub>2</sub> 吸附剂在最佳吸附条件下的吸附动力学。采用拟一阶/二阶模型和 Avrami 模型对实验数据进行拟合<sup>[20–22]</sup>,其动力学方程为:

拟一阶动力学方程:

$$Q_t = \frac{k_1 q_a^2 t}{1 + k_1 q_a t} \quad (3)$$

拟二阶动力学方程:

$$Q_t = q_a (1 - e^{-k_2 t}) \quad (4)$$

Avrami 动力学方程:

$$Q_t = q_a [1 - e^{-(k_a t)^n}] \quad (5)$$

式中: $k_1$  (min<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g/(mmol·min)),  $k_a$  (min<sup>-1</sup>) 为吸附速率常数; $Q_t$  和  $q_a$  分别为  $t$  时刻和吸附饱和时对应的吸附量; $n_a$  为 Avrami 方程阶数。CO<sub>2</sub> 的吸附容量随时间变化如图 10 所示,表 2 列出了各个模型的吸附常数。

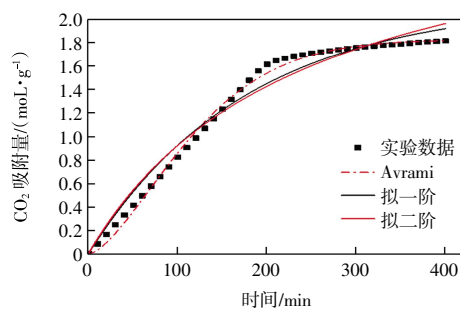


图 10 不同吸附动力学模型拟合结果

Fig.10 Fitting results of different adsorption kinetics models

表 2 不同吸附动力学模型拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of different adsorption kinetics models

模型	$n_a$	$k$	$q_a$ /(mmol/g)	$R^2$
PFO	—	0.005 6	2.14	0.975 9
PSO	—	0.001 3	3.14	0.967 4
Avrami	1.540 7	0.007 4	1.80	0.995 6

由图 10 和表 2 可知,拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型均高估了初始阶段和平衡阶段的吸附容量,低估了接近平衡阶段的吸附容量。而 Avrami 模型可以很好地拟合整个 CO<sub>2</sub> 吸附过程,这一现象表明,改性后吸附过程由简单的物理吸附转变为化学吸附和物理吸附。

### 2.4 红外光谱

采用红外光谱对吸附剂的表面基团进行表征,并考察 x–PEI–SiO<sub>2</sub> 吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 前后的红外吸收光谱以研究 CO<sub>2</sub> 吸附过程的反应机制,结果如图 11 所示。

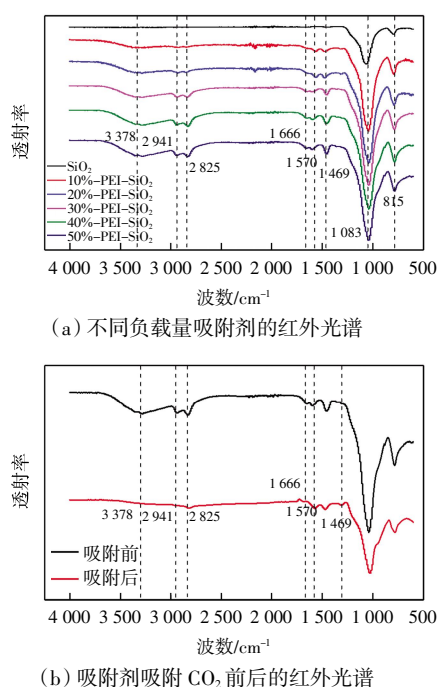
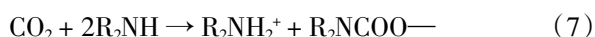
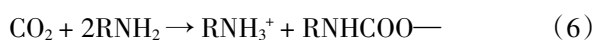


图 11 不同负载量吸附剂与吸附剂吸附前后的红外光谱

Fig.11 Infrared spectra of adsorbent with different load and adsorbent before and after adsorption

由图 11(a)可以看出, SiO<sub>2</sub> 载体与复合吸附剂在 1 083 和 815 cm<sup>-1</sup> 处均存在吸收峰, 分别对应了 Si—O—Si 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动<sup>[23]</sup>, 表明 PEI 的引入并没有破坏 SiO<sub>2</sub> 载体的骨架结构。相比于二氧化硅载体, 负载 PEI 之后的吸附剂在 1 469、1 570、1 666、2 825、2 941 和 3 378 cm<sup>-1</sup> 附近出现了新的吸收峰。在 1 469 和 1 666 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别与伯胺 (RNH<sub>2</sub>) 和仲胺 (R<sub>2</sub>NH) 的 C—N 的伸缩振动有关; 1 570 和 3 378 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰为伯胺 (RNH<sub>2</sub>) 的 N—H 的伸缩振动峰<sup>[15,21,24]</sup>; 2 941 和 2 825 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别对应—CH 的对称伸缩振动与不对称伸缩振动<sup>[25]</sup>, 且新出现峰的强度随着 PEI 负载量的增加逐渐增强, 表明 PEI 成功的负载到 SiO<sub>2</sub> 载体上。

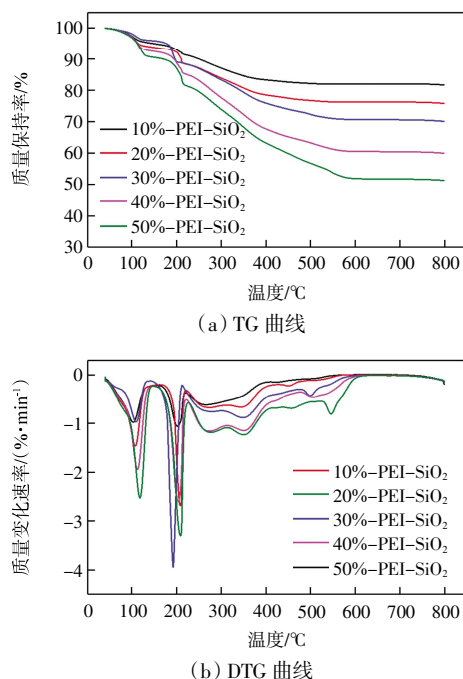
由图 11(b)可知, 吸附后 3 378、2 941、2 825、1 666 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰减弱, 表明伯胺与仲胺的数量降低; 1 420 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰为 NCOO—的骨架振动, 表明了 CO<sub>2</sub> 分子与胺基发生反应生成氨基甲酸盐<sup>[24,26]</sup>。碱性胺基位点与酸性 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用遵循两性离子机制。其吸附机制可由如下方程表示:



## 2.5 吸附剂热稳定性

吸附剂的热稳定性在其实际应用中是一个重要的考量指标。本文用热重法对吸附剂进行热分析, 以

此来评判浸渍到二氧化硅载体上的负载胺类固体吸附剂的热稳定性, 结果如图 12 所示。

图 12 x-PEI-SiO<sub>2</sub> 吸附剂的 TG 曲线和 DTG 曲线Fig.12 TG curves and DTG curves of x-PEI-SiO<sub>2</sub> adsorbents

由图 12 可知, 所有样品以 150 °C 为分界温度, 热重曲线大致分为 2 个阶段: 第 1 阶段的失重发生在 20~150 °C, 主要是吸附剂物理吸附的水、CO<sub>2</sub> 和残留溶剂的脱除造成的; 第 2 阶段的失重发生在 150~600 °C, 主要为 PEI 的热分解过程。由此可知, x-PEI-SiO<sub>2</sub> 在 150 °C 以下有很好的热稳定性。

## 2.6 循环性能

在实际工业应用中, 吸附剂不仅需要长的突破时间和高的吸附容量, 其在长时间的循环吸附-解吸模式下的稳定性也至关重要。对 40%-PEI-SiO<sub>2</sub> 吸附剂进行了 20 次循环来测试其再生能力, 吸附和解吸分别在 60 和 100 °C 下进行, 每次吸附循环后的饱和吸附量如图 13 所示。

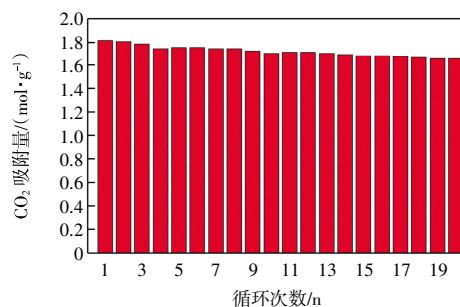


图 13 20 次循环后吸附剂的饱和吸附量

Fig.13 Saturated adsorption capacity of adsorbent after 20 cycles

由图 13 可以看出,20 次循环后的吸附量从 1.82 下降到 1.66 mmol/g,吸附容量仅下降了 8.8%,表明经过 20 次循环之后,40%-PEI-SiO<sub>2</sub> 依旧保持了稳定的性能。

### 3 结 论

本文通过模板法制备了大孔 SiO<sub>2</sub> 微球,以此为载体制备了负载胺类固体吸附剂,并对其吸附性能进行分析,得到如下结论:

(1) 采用模板法制备的 SiO<sub>2</sub> 微球具有典型的大孔结构、极高的孔隙率和孔径, SiO<sub>2</sub> 基质交联构成的三维网络状通路更有利于聚合胺在载体内部的分散,促进了 CO<sub>2</sub> 的传质及 CO<sub>2</sub> 与活性吸附位点的结合。

(2) 在 60 °C、50 mL/min 的气体流量下,40%-PEI-SiO<sub>2</sub> 吸附剂有最长的突破时间和 1.82 mmol/g 的最大吸附量。CO<sub>2</sub> 在 40%-PEI-SiO<sub>2</sub> 吸附剂上的吸附行为符合 Avrami 模型的拟合,表明吸附过程中同时存在物理和化学 2 种吸附行为。

(3) 20 次的吸附-脱附循环实验后,吸附剂的饱和和吸附量仅从 1.82 mmol/g 下降到 1.66 mmol/g,表明吸附剂具有良好的可再生性能。

#### 参考文献:

- [1] 郭翔宇,李森.水稳定功能化 Cu-BTC 基混合基质膜的制备及其 CO<sub>2</sub> 分离应用[J].天津工业大学学报,2024,43(1):10-16.  
GUO X Y, LI S. Preparation of waterstable functionalized Cu-BTC based mixed-matrix membranes and its application in CO<sub>2</sub> separation[J]. Journal of Tianjin University, 2024, 43(1): 10-16(in Chinese)
- [2] YUAN B L, ZHAN G X, XING L, et al. Boosting CO<sub>2</sub> absorption and desorption of biphasic solvent by nanoparticles for efficient carbon dioxide capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125108.
- [3] HU X Y, LIU L B, LUO X, et al. A review of N-functionalized solid adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. Applied Energy, 2020, 260: 114244.
- [4] GKOTSIS P, PELEKA E, ZOUBOULIS A. Membrane-based technologies for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from flue gases: Recent progress in commonly employed membrane materials[J]. Membranes, 2023, 13(12): 898.
- [5] ZANATTA M, GARCÍA-VERDUGO E, SANS V. Direct air capture and integrated conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates with basic organic salts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(26): 9613-9619.
- [6] YANG S T, KIM J Y, KIM J, et al. CO<sub>2</sub> capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2[J]. Fuel, 2012, 97: 435-442.
- [7] SAMANTA A, ZHAO A, SHIMIZU G K H, et al. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(4): 1438-1463.
- [8] XIAO J, SITAMRAJU S, JANIK M J. CO<sub>2</sub> adsorption thermodynamicsoverN-substituted/grafted graphanes: ADFTstudy[J]. Langmuir, 2014, 30(7): 1837-1844.
- [9] KUWAHARA Y, KANG D Y, COPELAND J R, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: Impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance[J]. Chemistry, 2012, 18(52): 16649-16664.
- [10] LI K M, JIANG J G, TIAN S C, et al. Polyethyleneimine-nano silica composites: A low-cost and promising adsorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(5): 2166-2175.
- [11] CHEN X J, LIN J, WANG H W, et al. Epoxy-functionalized polyethyleneimine modified epichlorohydrin-cross-linked cellulose aerogel as adsorbents for carbon dioxide capture[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 302: 120389.
- [12] WANG S Y, LIU H R, CHEN S X. A strategy to synthesis amine-functional Poly(Divinylbenzene)HIPEs with controllable porous structure for effective CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Fuel, 2022, 322: 124120.
- [13] 喻树楠,马奎,周昶安,等.整型大孔 SiO<sub>2</sub> 基固体胺 CO<sub>2</sub> 吸附剂开发及性能研究[J].洁净煤技术,2022,28(11):1-9.  
YU S N, MA K, ZHOU C A, et al. Development and performance study of integrated macroporous SiO<sub>2</sub>-based solid amine CO<sub>2</sub> adsorbent[J]. Technology of Clean Coal, 2022, 28(11): 1-9(in Chinese).
- [14] REN Y P, DING R Y, YUE H R, et al. Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. Applied Energy, 2017, 198: 250-260.
- [15] SHI H T, YANG J J, AHMAD Z, et al. Co-grafting of polyethyleneimine on mesocellular silica foam for highly efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124608.
- [16] LIU H R, WANG X Q, CHEN S X, et al. Sponge-like polyethyleneimine adsorbents with interconnected open channels enabling ultra-high CO<sub>2</sub> adsorption and separation capacity[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125528.
- [17] LIN Y C, LIN H, WANG H M, et al. Enhanced selective CO<sub>2</sub> adsorption on polyamine/MIL-101(Cr) composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(35): 14658-14665.
- [18] KWON H T, SAKWA-NOVAK M A, PANG S H, et al. Aminopolymer-impregnated hierarchical silica structures: Unexpected equivalent CO<sub>2</sub> uptake under simulated air capture and flue gas capture conditions[J]. Chemistry of Materials, 2019,

- 31(14): 5229-5237.
- [19] 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.
- [20] LIN L, MENG Y, JU T Y, et al. Characteristics, application and modeling of solid amine adsorbents for CO<sub>2</sub> capture; A review[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 325: 116438.
- [21] AL-ABSI A A, MOHAMEDALI M, DOMIN A, et al. Development of *in situ* polymerized amines into mesoporous silica for direct air CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 447: 137465.
- [22] 朱炜, 李庆, 张萍, 等. MOF-177 吸附 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的模拟研究[J]. 纺织高技基础科学学报, 2018, 31(1): 90-96.  
ZHU W, LI Q, ZHANG P, et al. Simulation study on the adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> by MOF-177[J]. Basic Sciences Journal of Textiles Universities, 2018, 31(1): 90-96(in Chinese).
- [23] HESSIEN M, PROUZET E. Synthesis of hierarchical porous silica by sol-gel of sodium silicate and nanoemulsion templating: Effective combination conditions[J]. ChemistrySelect, 2021, 6(7): 1440-1447.
- [24] MUTYALA S, JONNALAGADDA M, MITTA H, et al. CO<sub>2</sub> capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101(Cr)[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 143: 241-248.
- [25] YANG C R, XIONG Y X, CHEN J, et al. Amine-functionalized micron-porous polymer foams with high CO<sub>2</sub> adsorption efficiency and exceptional stability in PSA process[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129555.
- [26] HOU X N, ZHUANG L Z, MA B B, et al. Silanol-rich platelet silica modified with branched amine for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 181: 315-325.

#### 本文引文格式:

侯彦辉, 张凤仪, 赵港国, 等. 球形大孔 SiO<sub>2</sub> 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的制备及性能分析[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(6): 31-39.  
HOU Y H, ZHANG F Y, ZHAO G G, et al. Preparation and performance analysis of spherical macroporous SiO<sub>2</sub>-based CO<sub>2</sub> adsorbent[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(6): 31-39(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)

(上接第 30 页)

- [15] OSTERMANN M, BILOTTO P, KADLEC M, et al. L-ascorbic acid treatment of electrochemical graphene nanosheets: Reduction optimization and application for deicing, water uptake prevention, and corrosion resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(18): 22471-22484.
- [16] XU N K, HAN J, FENG Y, et al. Polyacrylonitrile/poly(acrylic acid) layer-by-layer superimposed composite nanofiber membrane with low iron ion leaching-out and stable methylene blue-removing performance[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 641: 119935.
- [17] 周妍, 蒋秀翔, 牛建涛. 基于不同结构的纬向波纹织物的设计[J]. 现代丝绸科学与技术, 2023, 38(1): 6-7.  
ZHOU Y, JIANG X X, NIU J T. Design of weft corrugated fabrics based on different structures[J]. Modern Silk Science Technology, 2023, 38(1): 6-7(in Chinese).
- [18] 余雨, 范海涛, 王洪臣, 等. 滤布材质及微观结构与透水性能的关系[J]. 精细化工, 2019, 36(6): 1203-1209.  
YU Y, FAN H T, WANG H C, et al. Relationship between material and microstructure of filter cloth and water permeability[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(6): 1203-1209(in Chinese).
- [19] CLAUSI M, SAVINO S, CANGIALOSI F, et al. Pollutants abatement in aqueous solutions with geopolymer catalysts: A photo Fenton case[J]. Chemosphere, 2023, 344: 140333.
- [20] BU Z Y, LI X Y, XUE Y, et al. Hydroxylamine enhanced treatment of highly salty wastewater in FeO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Efficiency and mechanism study[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 271: 118847.
- [21] FONTMORIN J M, BURGOS CASTILLO R C, TANG W Z, et al. Stability of 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction[J]. Water Research, 2016, 99: 24-32.
- [22] XIE A T, CUI J Y, YANG J, et al. Graphene oxide/Fe(III)-based metal-organic framework membrane for enhanced water purification based on synergistic separation and photo-Fenton processes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118548.
- [23] GAO Y X, YAN S M, HE Y, et al. A photo-Fenton self-cleaning membrane based on NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe) and graphene oxide to improve dye removal performance[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 626: 119192.
- [24] WANG T, WANG Z Y, WANG P L, et al. An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalytic membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 419-427.

#### 本文引文格式:

封严, 李雅琪, 徐乃库. PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维基功能织物的制备及其对亚甲基蓝的处理[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(6): 21-30, 39.  
FENG Y, LI Y Q, XU N K. Preparation of PVA-modified iron ion-coordinated PAA fiber-based functional fabric and its treatment of methylene blue [J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(6): 21-30, 39(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)