



聚乙烯亚胺改性铝-富马酸金属有机骨架CO₂吸附特性

刘琪玮^{1,2}, 丁玉栋^{1,2}, 廖强^{1,2*}, 王宏^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 曾烽棋^{1,2}

1. 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆大学能源与动力工程学院工程热物理研究所, 重庆 400030

* 联系人, E-mail: lqzx@cqu.edu.cn

2019-01-16 收稿, 2019-03-27 修回, 2019-03-28 接受, 2019-08-13 网络版发表

国家自然科学基金(51576022)和中央高校基本科研业务费(2018CDXYDL0001)资助

摘要 通过浸渍法对铝-富马酸金属有机骨架(AlFu)进行聚乙烯亚胺(PEI)改性, 采用X射线衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、N₂吸脱附及热重分析等手段对改性前后的材料进行了表征。结果表明使用浸渍法成功将PEI分子引入到AlFu骨架中; PEI分子的负载不会破坏AlFu骨架的晶格结构, 但会降低其X射线衍射特征峰强度; PEI负载量增多会导致AlFu骨架团聚, 使得材料比表面积和孔体积减小。实验研究PEI负载量、吸附温度、CO₂分压对PEI改性AlFu吸附特性的影响, 结果表明50PEI-AlFu样品在75°C, 0.15 (1 bar=100 kPa)下具有最高的CO₂吸附量为2.68 mmol/g, 经过9个循环后其CO₂吸附性能基本保持稳定。

关键词 金属有机骨架, 铝-富马酸, PEI浸渍, CO₂吸附, 再生性能

随着人类社会的快速发展, 对能源的需求量也逐渐增加。虽然对清洁可再生能源的研究越来越多, 但发展中国家以化石能源为主的能源消费方式在短期内不会发生改变(<https://corporate.exxonmobil.com/-/media/global/files/outlook-for-energy/2018-outlook-for-energy.pdf>)。化石能源的使用会导致大量CO₂排放, 政府间气候变化专门委员会指出大气中CO₂含量增加会导致严重的温室效应, 带来一系列环境问题, 如: 极端天气、海平面上升等^[1]。因此, 碳捕集与封存技术(CCS)作为极具前景、能减少CO₂排放的技术受到国内外研究者越来越多的关注^[2-4]。由于成本和技术等问题, 碳捕集过程是CCS技术最关键的环节^[5]。目前碳捕集技术主要有膜分离法^[6]、吸收法^[7]、低温蒸馏法^[8]和吸附法^[9,10]。其中由于吸附法具有低成本、无腐蚀、无挥发、低再生能耗等优点而极具应用前景。传统的吸附剂包括碳基材料、沸石分子筛、金属氧化物、金属有机骨架等^[11-13], 但这些传统吸附剂材料在燃烧后条件($P_{\text{CO}_2}=$

0.15 (1 bar=100 kPa), $T=40\sim 120^\circ\text{C}$)下对CO₂气体的吸附量和选择性都较低。为了解决上述问题, 有研究者提出以多孔材料为载体, 通过引入有机胺来构造固态胺CO₂化学吸附剂, 从而保证吸附剂在燃烧后条件下对CO₂气体的吸附量与选择性。

最近, Guo等人^[14]合成了基于多孔SiO₂与PEI的固态胺CO₂吸附剂, 发现PEI的引入能促进CO₂吸附, 负载量为60 wt%时具有最大CO₂吸附量为2.44 mmol/g。Wang等人^[15]研究了PEI改性ZSM-5分子筛的CO₂吸附性能, 结果表明ZSM-5-PEI-30在120°C时具有最高CO₂吸附量为1.96 mmol/g。Ouyang等人^[16]使用基于海泡石制备的MgO-SiO₂纳米纤维为载体负载PEI构造固态胺, 结果表明在75°C时具有最大CO₂吸附量为2.48 mmol/g。金属有机骨架材料(MOF)作为具有高比表面积与大孔容积的新型多孔材料, 在制备固态胺应用方面具有极大的前景。Aarti等人^[17]在Cu-BTC中引入PEI来制备固态胺CO₂吸附剂, 结果表明PEI负载量为2.5 wt%的固态

引用格式: 刘琪玮, 丁玉栋, 廖强, 等. 聚乙烯亚胺改性铝-富马酸金属有机骨架CO₂吸附特性. 科学通报, 2019, 64: 2441-2449

Liu Q W, Ding Y D, Liao Q, et al. Synthesis of polyethylenimine-impregnated Al-fumarate metal-organic framework and its CO₂ adsorption characteristics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 2441-2449, doi: 10.1360/N972019-00061

胺在25°C, 0.15 bar下CO₂吸附量为0.283 mmol/g. Lin等人^[18]对MIL-101进行了PEI改性, 结果表明胺改性会降低骨架材料的比表面积与孔容积但能提高其CO₂吸附容量与吸附速率. Xian等人^[19]制备了PEI改性UiO-66固态胺吸附剂, 结果表明在60°C, 0.6 bar下PEI@UiO-66具有最大CO₂吸附容量为1.65 mmol/g. 这些常见的多孔固体载体材料中, 多孔SiO₂需要高温煅烧去除模板剂, 水热合成MOF需要反复清洗来去除未反应有机配体, 可见其制备过程都较为繁杂. 因此, 选取一种制备简单、成本低廉、稳定性好的多孔固体载体来制备固体胺吸附剂十分有必要.

近年来, 一种以Al³⁺为金属源, 富马酸为有机配体的金属有机骨架材料由于其成本低廉、制备简便、水稳定性强、比表面积高等优点在吸附分离受到了极大的关注^[20,21]. 通过分析传统的MOF材料合成常用水热法^[22-24], 本文提出一种成本较低、简便温和的铝-富马酸金属有机骨架(AlFu)合成方法, 即采用易溶于水的富马酸钠作为有机配体来源, 水合硝酸铝为金属来源, 以水作为反应溶剂制备AlFu. 由于所有反应物良好的水溶性使得合成反应能在常温常压下较快进行, 无需复杂的后处理步骤. 然后以AlFu为载体, 使用PEI为有机胺来源, 通过浸渍法制备固态胺CO₂吸附剂. 研究PEI负载量、吸附温度、CO₂分压等条件对所得固态胺CO₂吸附特性的影响. 最后, 基于实验所得吸附数据, 对PEI改性AlFu固态胺的CO₂吸附动力学进行了分析.

1 实验与表征

(i) 实验材料. 九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O, AR, 98%)与甲醇(CH₃OH, AR, 98%)购买于成都科隆化学有限公司, 富马酸钠(C₄H₂Na₂O₄, AR, 98%)购于成都麦卡希化工有限公司, PEI(M.W.=1800, RG, 99%)与PEI(M.W.=600, RG, 99%)购买自阿达玛斯试剂有限公司, 实验用水为去离子水. 实验过程所用气体N₂(99.999%), CO₂(99.9%)均购于重庆瑞科气体有限公司.

(ii) AlFu的制备. 首先, 称取1.984 g C₄H₂Na₂O₄与0.08 g PEI(M.W.=1800)溶于31 mL去离子水中制得溶液A. 再称取2.326 g Al(NO₃)₃·9H₂O溶于31 mL去离子水中制得溶液B. 然后将溶液A逐滴加入溶液B中, 滴入完毕后将混合溶液搅拌10 min, 将所得白色悬浊液进行离心分离, 使用去离子水将所得固体清洗3次, 最后将所得固体进行干燥即得AlFu.

PEI改性AlFu的制备. 改性之前先将AlFu材料进行

真空干燥备用, 将一定量(30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 60 wt%相对于AlFu与PEI初始总质量)聚乙烯亚胺PEI(M.W.=600)溶于甲醇中并搅拌30 min使其溶解完全. 然后将干燥的AlFu固体加入上述溶液中后持续搅拌12 h, 最后把所得悬浊液进行干燥, 制得的固体即为PEI改性AlFu固态胺CO₂吸附剂, 对应于不同PEI用量将所得材料分别记为30PEI-AlFu, 40PEI-AlFu, 50PEI-AlFu与60PEI-AlFu.

材料表征. XRD测试采用德国布鲁克公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪, 测试条件为Cu靶, 测试电压为40 kV, 测试电流为40 mA, 扫描范围为5°~50°, 扫速为2°/min. FTIR测试采用美国尼高力公司iS 5型红外光谱仪, 测试范围为500~4000 cm⁻¹. SEM图像使用日本日立公司SU 8020型场发射扫描电子显微镜进行拍摄, 每次测试前对待测样品进行喷金处理, 使用英国马尔文公司ZS90型纳米粒径分析仪对材料粒径分布进行测试. 比表面积与孔体积分析采用美国麦克公司ASAP 2460型物理吸附仪测定, 测试前样品在100°C下真空脱气4 h. 热稳定性采用德国耐驰公司STA409 PC Luxx型热重分析仪进行测试, 测试时将10 mg左右新鲜样品放入坩埚内, 以流量为50 mL/min的高纯氮为保护气, 温度以5°C/min的速率从室温升至800°C, 记录整个过程中样品质量的变化.

(iii) CO₂吸附性能测试. 样品CO₂吸附性能使用德国耐驰STA409 PC Luxx型热重分析仪进行测试. 每次进行CO₂吸附性能测试之前先在110°C下使用高纯氮对样品吹扫1 h以脱除样品吸附的水蒸气与其他杂质气体. 然后将温度降低到所需的吸附温度, 气氛条件切换为CO₂/N₂=15/85混合气体以模拟燃烧后气氛条件, 样品在该条件下保持1.5 h. 研究吸附温度的影响时, 吸附温度分别选取45/60/75/90/105°C. 研究CO₂分压对吸附性能的影响时测试样品在纯CO₂气氛下的吸附性能. 测试样品CO₂吸脱附循环稳定性时, 将吸附过程完成后的样品在纯氮气气氛下重新加热到110°C并保持1 h后, 再降至吸附温度进行吸附, 如此循环9次.

2 实验结果与讨论

2.1 材料表征

图1(a)是AlFu与PEI-AlFu样品的XRD图谱. AlFu模拟XRD衍射图谱的原始数据来自剑桥晶格数据库(CCDC: 1051975), 通过Materials Studio 8.0软件的

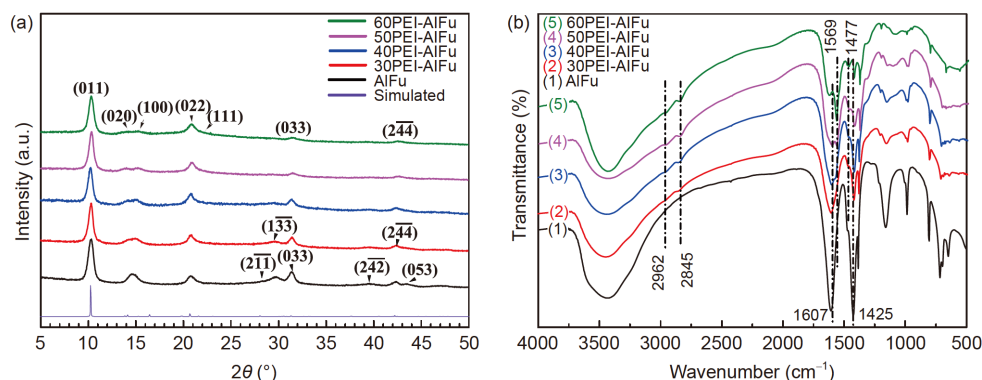


图1 (网络版彩色)AlFu与PEI-AlFu的XRD和FTIR图谱. (a) XRD图谱; (b) FTIR图谱

Figure 1 (Color online) XRD patterns and FTIR spectra of AlFu and PEI-AlFu. (a) XRD patterns; (b) FTIR spectra

Reflex功能得到其模拟XRD结果, 然后对AlFu及PEI-AlFu材料各个晶面进行标注. 如图1(a)所示, 改性前后AlFu材料的XRD测试结果都与模拟结果吻合较好. 通过XRD特征衍射峰半峰宽对样品晶粒尺寸进行计算, 结果表明实验合成的AlFu材料晶粒大小约为15.7 nm. 经过PEI改性后, 样品的晶粒尺寸出现少许变化, 30PEI-AlFu, 40PEI-AlFu, 50PEI-AlFu与60PEI-AlFu的晶粒大小分别为17.0, 16.0, 16.8与13.5 nm. PEI改性AlFu材料的晶粒尺寸基本呈现随PEI含量增加, 先略增大后有所减小, 说明PEI的引入会在一定程度上影响AlFu材料原有晶体结构, 从而导致晶粒尺寸的变化, 但这种细微变化对X射线衍射峰的相对位置和相对衍射强度的影响很小. 但晶粒尺寸和原子位置的细微变化可能会导致原本重合的衍射峰分开(如(020)与(100)晶面)或较高角度的衍射峰合并. 对比改性前后XRD结果也发现PEI改性后并未产生新的衍射峰, 说明没有新物相出现. 这些现象也能说明实验中通过浸渍法成功将PEI分子引入

到了AlFu材料孔道结构中.

图1(b)是AlFu与PEI-AlFu样品的FTIR结果. 可以看出所有样品在1607与1425 cm^{-1} 处显示出了强烈的振动峰, 这是由于骨架结构中富马酸的羧基官能团导致的振动峰. 400~1200 cm^{-1} 之间的振动峰是由骨架中的Al-O引起. 这些振动峰说明AlFu骨架具有较强的稳定性, 在负载PEI后, 其结构能较好的保持稳定. 与AlFu样品不同, 在2962与2845 cm^{-1} 处PEI-AlFu样品出现的振动峰是由PEI分子中C-H键产生, 在1569与1477 cm^{-1} 处的伸缩振动峰是由N-H键产生. 此外, 随着PEI含量增加, C-H与N-H振动峰强度变大, 说明通过浸渍法成功将PEI分子成功负载到了AlFu骨架上.

图2是AlFu与PEI-AlFu样品的SEM图像, 并借助ZS90纳米粒径分析仪对AlFu颗粒进行了测试. 结果表明AlFu(图2(a), (b))呈现出多孔且分散的颗粒状结构, 粒径分析结果表明AlFu颗粒直径大多处于600 nm左右, 往两边快速减小, 呈正态分布. 同时在AlFu颗粒表

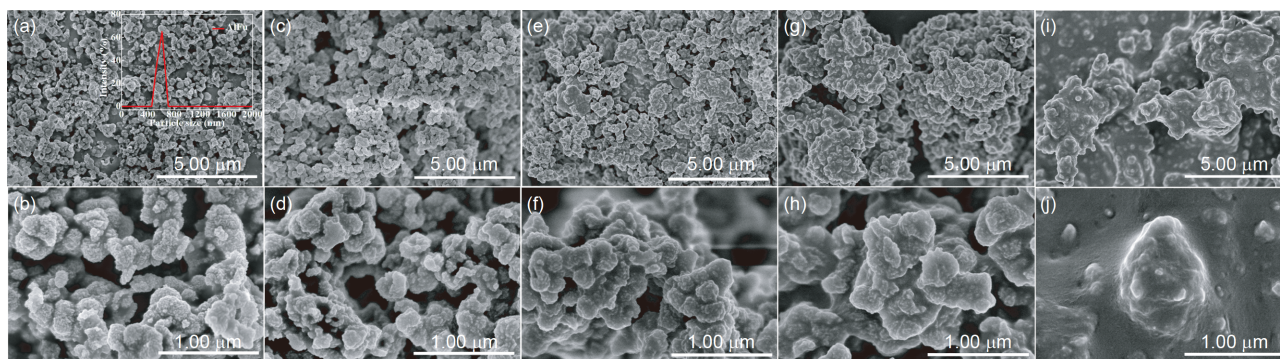


图2 (网络版彩色)AlFu与PEI-AlFu的SEM图像. (a), (b) AlFu; (c), (d) 30PEI-AlFu; (e), (f) 40PEI-AlFu; (g), (h) 50PEI-AlFu; (i), (j) 60PEI-AlFu

Figure 2 (Color online) SEM images of AlFu and PEI-AlFu. (a), (b) AlFu; (c), (d) 30PEI-AlFu; (e), (f) 40PEI-AlFu; (g), (h) 50PEI-AlFu; (i), (j) 60PEI-AlFu

面还存在一些微结构,分散的颗粒之间形成了利于传递的孔道结构.对于30PEI-AIFu(图2(c), (d))样品,其结构仍然保持着较好的分散性,颗粒表面的微结构仍然能够观察到,但30PEI-AIFu颗粒表面相比于AIFu颗粒表面更加光滑,这是由于PEI分子的引入所致.随着PEI负载量增加,40PEI-AIFu(图2(e), (f))与50PEI-AIFu(图2(g), (h))开始出现团聚,颗粒表面的微结构被PEI分子覆盖.当PEI负载量增大到60 wt%时(图2(i), (j)),样品出现严重团聚,AIFu骨架结构几乎完全被PEI分子包覆,孔道结构被堵塞.当进行吸附时,CO₂分子只有穿过表面覆盖的PEI才能与AIFu骨架内部PEI进行反应,这会导致气体分子传输困难,降低吸附容量以及吸附速率.

图3(a)是AIFu与PEI-AIFu样品在77 K下的N₂吸脱附等温线.AIFu的N₂吸脱附等温线是典型的I型等温线,表明AIFu骨架中存在大量微孔结构,在相对压力(P/P_0)介于0.5~1.0时具有较小的回滞环,说明其骨架结构中存在部分介孔结构.而在引入PEI分子之后,样品N₂吸附容量急剧下降,表明AIFu骨架的孔道结构被PEI分子占据.AIFu及PEI-AIFu孔道结构参数如表1所示.60PEI-AIFu由于PEI过度负载导致其比表面积和孔体积以无法计算得到.

AIFu, PEI与PEI-AIFu的热稳定性能如图3(b), (c)所示.对于PEI,其在260°C时开始分解,在340°C时分解速率最大,当温度高于380°C时PEI完全分解.AIFu的失重过程包含两段,第一段失重在80°C达到最快,是由于AIFu样品脱除其内部吸附的水蒸气和其他气体所致;第二段从365°C开始,在450°C失重速率达到最大,是由于AIFu骨架发生分解导致. PEI-AIFu样品的失重包含了3段.第一段失重在80°C最快是由PEI-AIFu样品脱除吸附的水蒸气、CO₂等杂质导致,这表明在进行吸附性

能测试时需要脱除新鲜样品内的杂质才能保证测试结果的准确性;第二段失重从200°C开始,在280°C达到最大失重速率,这段是负载在AIFu颗粒表面的PEI分解导致^[25];第三段失重从310°C开始,部分填充在AIFu颗粒材料孔道内部的PEI分子由于热质传递受到限制^[26-28],当AIFu骨架开始发生分解时这部分PEI会随之暴露分解.因此,在未改性AIFu骨架刚开始分解的温度(365°C)下PEI-AIFu会同时进行骨架和PEI分子的分解,样品的失重速率达到最大,PEI的引入使得改性后样品最大失重速率对应的温度降为AIFu骨架刚开始分解的温度值.当温度高于600°C后,改性前后AIFu样品都已完全分解,质量不再发生变化.可以看到所有的PEI-AIFu样品在200°C以下展现出了良好的热稳定性,可满足燃烧后捕集CO₂的温度要求.

2.2 CO₂吸附性能

图4记录了使用热重分析方法测试样品CO₂吸附性能过程中的温度及质量随时间变化,以AIFu及50PEI-AIFu样品在75 °C, 0.15 bar下CO₂吸附过程为例,118 min之前样品室气氛为纯N₂,该过程是对样品进行吹扫,使其脱除吸附的杂质,可以看到该过程中样品质量有较大幅度的降低.118 min之后,气氛条件切换为混合气体(CO₂/N₂=15/85),该过程温度保持恒定,样品进行CO₂吸附,样品质量均增大直至达到吸附饱和.

AIFu与PEI-AIFu样品在不同温度下的CO₂饱和吸附量如图5所示.可以看到在所有吸附温度下,PEI改性后样品的CO₂吸附量均远高于未改性AIFu骨架,由于PEI分子引入,使得PEI-AIFu中存在更多碱性位点,能与酸性的CO₂分子发生化学反应.对于未改性AIFu骨架,其CO₂吸附量随着吸附温度升高逐渐降低,表明

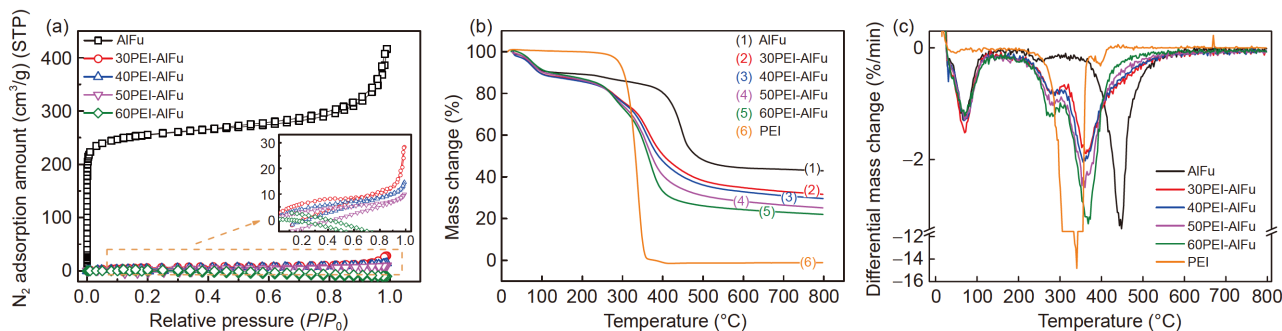


图3 (网络版彩色)AIFu与PEI-AIFu的N₂吸脱附等温线与热稳定性能. (a) N₂吸脱附等温线; (b) 热失重曲线; (c) 失重速率曲线
Figure 3 (Color online) Thermal stabilities and N₂ adsorption/desorption isotherms of AIFu and PEI-AIFu. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms; (b) TG curves; (c) DTG curves

表 1 AlFu及PEI-AlFu的孔结构参数

Table 1 Porous parameters of AlFu and PEI-AlFu

样品名称	BET比表面积(m ² /g)	Langmuir比表面积(m ² /g)	总孔体积(cm ³ /g) ^{a)}
AlFu	828.44	1054.06	0.436
30PEI-AlFu	26.11	21.46	0.042
40PEI-AlFu	19.56	15.21	0.021
50PEI-AlFu	13.36	9.58	0.015
60PEI-AlFu	— ^{b)}	0.25	— ^{b)}

a) 孔容积使用DFT模型计算得到; b) N₂吸附量为负无法计算该值

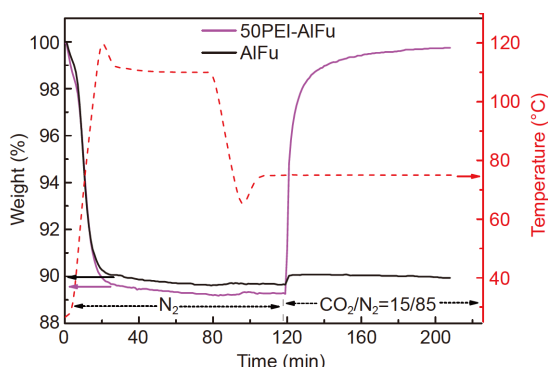


图 4 (网络版彩色)CO₂吸附过程示例

Figure 4 (Color online) Typical CO₂ adsorption process of PEI-AlFu

AlFu骨架吸附CO₂的方式为物理吸附, 温度升高会降低其饱和吸附量^[20]. 而对于PEI-AlFu样品而言, 其CO₂吸附量随着温度的升高先增大后降低, 30PEI-AlFu, 40PEI-AlFu, 50PEI-AlFu样品最大CO₂吸附量均出现在75°C时, 值分别为1.8, 2.0, 2.68 mmol/g. 由于PEI的过度负载, 在较低温度下CO₂分子无法与骨架内部负载的PEI发生反应, 60PEI-AlFu样品最大CO₂的吸附量出现在90°C时, 其值为2.1 mmol/g. 较高吸附温度能促进分子运动, 从而使得CO₂分子能与被堵塞的PEI分子发生反应, 这也说明PEI的最佳负载量为50 wt%.

图6(a)是50PEI-AlFu样品在不同温度下的CO₂吸附曲线, 可以看出所有吸附曲线都呈现出两段式特征. 吸附过程刚开始时是CO₂分子与AlFu骨架表面负载的PEI分子发生化学反应, 此过程进行速度非常快导致样品的吸附量急剧增加. 当表面PEI反应之后, CO₂分子开始与AlFu骨架内部负载的PEI分子反应, 此过程受气体分子扩散的影响, 因此受吸附温度的影响较大, 可以看到吸附温度较高时(105, 90°C)样品很快达到吸附饱和; 较低温度(45, 60°C)下的吸附由于扩散过程缓慢, 使样

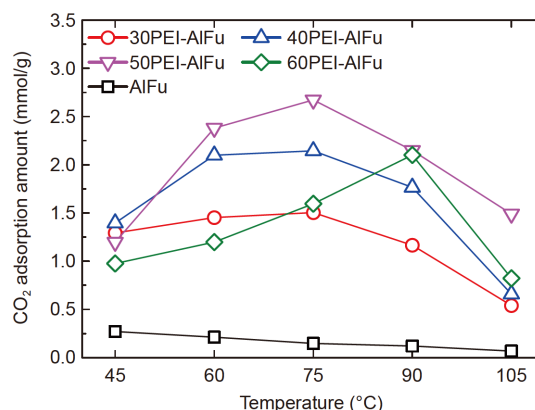


图 5 (网络版彩色)AlFu与PEI-AlFu的CO₂饱和吸附量

Figure 5 (Color online) Saturated CO₂ adsorption capacity of AlFu and PEI-AlFu

品经过较长时间仍未达到饱和. 图6(b)是不同PEI负载量的PEI-AlFu样品在0.15 bar下的CO₂吸附曲线. 可以看出50 wt%是最佳PEI负载量, 过低的PEI负载量使得骨架内部的孔道没有被完全利用, 从而导致吸附容量较低, 过高的PEI负载量会导致AlFu骨架孔道被完全堵塞, 影响CO₂分子在吸附过程中的传递, 降低吸附速率从而不利于对CO₂分子吸附. 图6(c)展示了CO₂分压对AlFu与PEI-AlFu饱和吸附量的影响, 可以看出PEI负载量为30 wt%, 40 wt%, 50 wt%时, 样品在0.15与1 bar下CO₂吸附量几乎相等, 这表明CO₂分压对PEI-AlFu的CO₂吸附性能几乎没有影响, 也说明PEI-AlFu固态胺吸附剂具有极佳的CO₂吸附选择性. 对于AlFu而言, 由于吸附方式为物理吸附, 受气体压力影响较为明显, 因此其在1 bar下的CO₂吸附量明显高于在0.15 bar下的吸附量. 60PEI-AlFu样品在1 bar下CO₂吸附量也高于其在0.15 bar下的CO₂吸附量, 这主要是由于PEI过度负载, CO₂分子较难与位于AlFu骨架内部的PEI分子发生反应, 而提升CO₂分压能促进CO₂分子扩散使其能够与部分被堵塞的PEI分子更快发生反应, 从而增高CO₂吸附量.

2.3 CO₂吸附动力学

本文选用拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型和分数阶动力学模型来分析PEI-AlFu吸附剂的CO₂吸附动力学^[29~31]. 3个模型的表达式分别如等式(1)~(3)所示:

$$q_t = q_e[1 - e^{-k_1 t}], \quad (1)$$

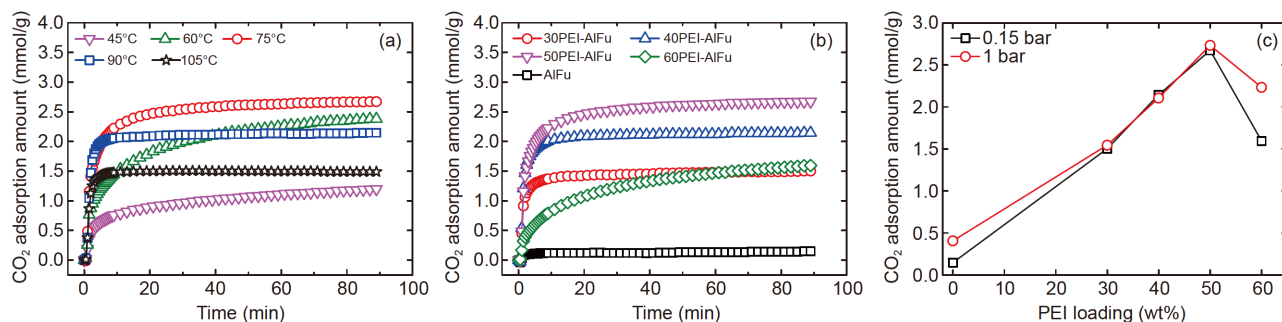


图6 (网络版彩色)操作参数对50PEI-AIFu的CO₂吸附性能的影响. (a) 吸附温度; (b) PEI负载量; (c) CO₂分压
Figure 6 (Color online) Effect of operating parameters on CO₂ adsorption performances of 50PEI-AIFu. (a) Adsorption temperature; (b) PEI loading amount; (c) CO₂ partial pressure

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (2)$$

$$q_t = q_e - \frac{1}{\left[\frac{(n-1)k_n t^m}{m} + \frac{1}{q_e^{n-1}} \right]^{1/(n-1)}}, \quad (3)$$

其中, q_e 与 q_t 分别是饱和吸附量与在 t 时刻的吸附量; k_1 与 k_2 分别是拟一阶动力学吸附速率常数与拟二阶动力学吸附速率常数; k_n , m 与 n 是分数阶动力学模型包含的常数.

使用上述3种动力学模型分别对75 °C, 0.15 bar下不同负载量PEI-AIFu的CO₂吸附曲线进行了拟合, 结果如图7所示. 得到的动力学模型特征参数如表2所示. 显然拟一阶动力学模型与拟二阶动力学模型都不适用于解释PEI-AIFu的CO₂吸附动力学特性, 其确定系数 R^2 远小于1, 也说明PEI-AIFu与CO₂的反应不是物理吸附作用也不是简单的化学反应. 而分数阶动力学模型所有

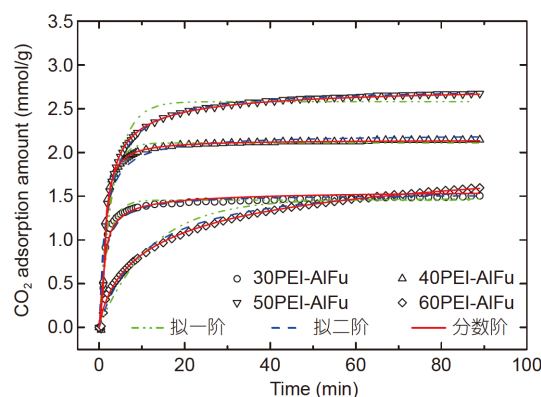


图7 (网络版彩色)不同负载量时PEI-AIFu的CO₂吸附动力学分析
Figure 7 (Color online) CO₂ adsorption kinetics of PEI-AIFu under different PEI loading

确定系数 R^2 均大于0.98, 且通过拟合得到各样品饱和吸附量与实验结果非常接近. 因此, 分数阶动力学模型更加适合用于描述PEI-AIFu的CO₂吸附过程, 表明该过程

表2 不同PEI负载量的PEI-AIFu的CO₂吸附动力学参数

Table 2 CO₂ adsorption kinetic parameters of PEI-AIFu with different PEI loading

		30PEI-AIFu	40PEI-AIFu	50PEI-AIFu	60PEI-AIFu
拟一阶动力学模型	q_e (mmol/g)	1.455	2.108	2.580	1.468
	k_1	0.496	0.465	0.289	0.082
	R^2	0.95189	0.96208	0.96305	0.95996
拟二阶动力学模型	q_e (mmol/g)	1.524	2.208	2.742	1.713
	k_2	0.554	0.360	0.166	0.057
	R^2	0.93275	0.93033	0.97813	0.99004
分数阶动力学模型	q_e (mmol/g)	1.577	2.142	2.796	2.535
	n	228.572	44.385	27.367	3.405
	m	155.491	48.683	16.715	0.824
	k_n	575.44528	4.33857×10^{-9}	3.17453×10^{-10}	0.00879
	R^2	0.98871	0.99898	0.9985	0.99804

同时受化学反应与物理扩散控制。

在实际CO₂吸附过程中吸脱附循环稳定性是评判吸附剂性能的重要指标。因此,对50PEI-AIFu在75°C, 0.15 bar下的吸脱附循环稳定性进行了测试,结果如图8所示。可以看出50PEI-AIFu第一次CO₂吸附量达到了2.58 mmol/g,在第二次与第三次吸附中其吸附量分别下降了6%与8%,其原因是50PEI-AIFu样品吸附饱和后,位于AIFu骨架内部的PEI分子较难脱除吸附的CO₂分子,同时N₂吹扫也会带走少许PEI分子,上述原因导致第二次与第三次吸附过程中吸附量下降。在此之后的吸脱附循环中50PEI-AIFu的CO₂吸附容量都保持稳定。经过9个吸脱附循环之后其吸附量仍然能达到2.1 mmol/g。可见,50PEI-AIFu具有较好的循环稳定性,在燃烧后捕集CO₂应用上具有较大的前景。

3 结论

(1) 使用PEI对AIFu骨架进行改性能较大的提升其CO₂吸附性能。最佳PEI负载量为50 wt%,其在75°C, 0.15 bar下具有最高CO₂吸附量为2.68 mmol/g。

(2) AIFu骨架材料对CO₂的吸附属于物理吸附,其吸附量随着温度升高而降低。PEI-AIFu吸附剂通过化学反应吸附CO₂,其吸附量随温度升高先增大后减小,最适宜的吸附温度为75°C。

参考文献

- Stewart C, Hessami M A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—The sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Convers Manage*, 2005, 46: 403–420
- Kuwahara Y, Kang D Y, Copeland J R, et al. Dramatic enhancement of CO₂ uptake by poly(ethyleneimine) using zirconsilicate supports. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10757–10760
- Vieira R B, Pastore H O. Polyethylenimine-magadiite layered silicate sorbent for CO₂ capture. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2472–2480
- Sim K, Lee N, Kim J, et al. CO₂ adsorption on amine-functionalized periodic mesoporous benzenesilicas. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 6792–6802
- Bukhteeva O, Neal P, Allinson G. Optimisation economics for CO₂ capture and storage in Central Queensland (Australia). *Energy Procedia*, 2009, 1: 3969–3976
- Ma J, Ying Y, Yang Q, et al. Mixed-matrix membranes containing functionalized porous metal-organic polyhedrons for the effective separation of CO₂-CH₄ mixture. *Chem Commun*, 2015, 51: 4249–4251
- Conway W, Bruggink S, Beyad Y, et al. CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes. *Chem Eng Sci*, 2015, 126: 446–454
- Yousef A M, El-Maghlany W M, Eldrainy Y A, et al. New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO₂ capture. *Energy*, 2018, 156: 328–351
- Wang J, Huang L, Yang R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3478–3518
- Yu J, Xie L H, Li J R, et al. CO₂ capture and separations using MOFs: Computational and experimental studies. *Chem Rev*, 2017, 117: 9674–9754
- Zhao H, Luo X, Zhang H, et al. Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: A review. *Greenh Gas Sci Technol*, 2018, 8: 11–36

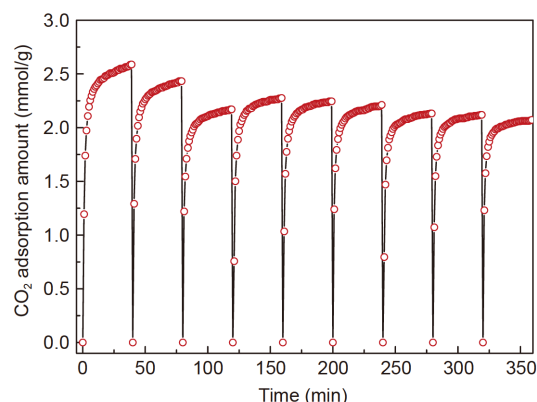


图8 (网络版彩色)50PEI-AIFu的CO₂吸脱附循环稳定性
Figure 8 (Color online) CO₂ adsorption-desorption cyclic stability of 50PEI-AIFu

(3) 不同PEI负载量的PEI-AIFu样品在CO₂分压为0.15 bar下CO₂吸附量几乎都等于该样品在CO₂分压为1 bar时的CO₂吸附量。PEI-AIFu的CO₂吸附量受CO₂分压的影响可忽略不计,表明PEI改性AIFu吸附剂具有极高的CO₂选择吸附性。

(4) 对PEI-AIFu吸附剂的CO₂吸附动力学分析表明,使用分数阶动力学模型能较好的拟合其在不同PEI负载量及不同温度下的吸附曲线,PEI-AIFu吸附CO₂分子的过程同时受到化学反应与物理扩散控制。

- 12 Wang H C, Lu C, Bai H, et al. Pilot-scale production of mesoporous silica-based adsorbent for CO₂ capture. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 6943–6951
- 13 Zhang Z. Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 2868–2899
- 14 Guo X, Ding L, Kanamori K, et al. Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 245: 51–57
- 15 Wang Y, Du T, Qiu Z, et al. CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. *Mater Chem Phys*, 2018, 207: 105–113
- 16 Ouyang J, Gu W, Zheng C, et al. Polyethyleneimine (PEI) loaded MgO-SiO₂ nanofibers from sepiolite minerals for reusable CO₂ capture/release applications. *Appl Clay Sci*, 2018, 152: 267–275
- 17 Aarti A, Bhadauria S, Nanoti A, et al. [Cu₃ (BTC)₂]-polyethyleneimine: An efficient MOF composite for effective CO₂ separation. *RSC Adv*, 2016, 6: 93003–93009
- 18 Lin Y, Yan Q, Kong C, et al. Polyethyleneimine incorporated metal-organic frameworks adsorbent for highly selective CO₂ capture. *Sci Rep*, 2013, 3: 1859
- 19 Xian S, Wu Y, Wu J, et al. Enhanced dynamic CO₂ adsorption capacity and CO₂/CH₄ selectivity on polyethylenimine-impregnated UiO-66. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 11151–11158
- 20 Coelho J A, Ribeiro A M, Ferreira A F P, et al. Stability of an Al-fumarate MOF and its potential for CO₂ capture from wet stream. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 2134–2143
- 21 Karmakar S, Dechnik J, Janiak C, et al. Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. *J Hazard Mater*, 2016, 303: 10–20
- 22 Ben-Mansour R, Qasem N A A, Habib M A. Adsorption characterization and CO₂ breakthrough of MWCNT/Mg-MOF-74 and MWCNT/MIL-100 (Fe) composites. *Int J Energy Environ Eng*, 2018, 9: 169–185
- 23 Molavi H, Eskandari A, Shojaei A, et al. Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 257: 193–201
- 24 Tang Y H, Wang F, Zhang J. Synthesis and properties of metal organic frameworks with novel metal-imidazolate secondary building units (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2264–2271 [唐玉环, 王飞, 张健. 具有新颖金属咪唑构筑单元的金属有机框架材料合成与性能. 科学通报, 2018, 63: 2264–2271]
- 25 He Y, Xia Y, Zhao J, et al. One-step fabrication of PEI-modified GO particles for CO₂ capture. *Appl Phys A*, 2019, 125: 160
- 26 Meng Y, Jiang J, Gao Y, et al. Comprehensive study of CO₂ capture performance under a wide temperature range using polyethyleneimine-modified adsorbents. *J CO₂ Utilization*, 2018, 27: 89–98
- 27 Witton T. Polyethyleneimine-loaded bimodal porous silica as low-cost and high-capacity sorbent for CO₂ capture. *Mater Chem Phys*, 2012, 137: 235–245
- 28 Li K, Jiang J, Tian S, et al. Polyethyleneimine-nano silica composites: A low-cost and promising adsorbent for CO₂ capture. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2166–2175
- 29 Liu Q, Shi J, Zheng S, et al. Kinetics studies of CO₂ adsorption/desorption on amine-functionalized Multiwalled carbon nanotubes. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 11677–11683
- 30 Liu Y, Yu X. Carbon dioxide adsorption properties and adsorption/desorption kinetics of amine-functionalized KIT-6. *Appl Energy*, 2018, 211: 1080–1088
- 31 Song G, Zhu X, Chen R, et al. An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide. *Chem Eng J*, 2016, 283: 175–183

Summary for “聚乙烯亚胺改性铝-富马酸金属有机骨架CO₂吸附特性”

Synthesis of polyethylenimine-impregnated Al-fumarate metal-organic framework and its CO₂ adsorption characteristics

Qiwei Liu^{1,2}, Yudong Ding^{1,2}, Qiang Liao^{1,2*}, Hong Wang^{1,2}, Xun Zhu^{1,2} & Fengqi Zeng^{1,2}

¹Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

²Institute of Engineering Thermophysics, School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China

* Corresponding author, E-mail: lqzx@cqu.edu.cn

Carbon capture and storage (CCS) can effectively reduce CO₂ emissions from fossil-fuel combustion and mitigate global warming. Among the many CCS technologies, solid-amine based CO₂ adsorption exhibits simple operation, great environmental sustainability, and good adsorption performance under post-combustion conditions of humidity, high temperature, and low CO₂ partial pressure. Solid amine is always composed of porous solid support and organic amine. However, the disadvantages of complex preparation limit the application of traditional support materials. Therefore, the preparation of a kind of support with convenient synthesis, low cost, and high performance is of great significance for the preparation of solid-amine CO₂ adsorbent.

In this study, a method for the rapid preparation of an aluminum fumarate metal-organic framework (AlFu) is proposed based on sodium fumarate as the source of the organic ligand and water as the reaction solvent. Post-treatment of AlFu is not required due to the good water solubility of the reactants. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) nitrogen adsorption/desorption, and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The results show that AlFu can be successfully synthesized at room temperature in 10 min. AlFu shows a typical porous morphology with a specific surface area of 828.44 m²/g. The TGA results show that AlFu is thermally stable up to 400°C. AlFu is a kind of superior solid-amine support material.

Polyethylenimine (PEI) was then introduced into the AlFu support by an impregnation method to prepare solid-amine CO₂ adsorbent, and the functionalized materials were characterized. The results show that the impregnation method can successfully introduce PEI into the AlFu framework. PEI modification did not destroy the crystal structure, but decreased the XRD characteristic peak intensity of AlFu. Increasing PEI loading leads to the agglomeration of the AlFu skeleton and the decrease of the specific surface area and pore volume of the samples. PEI modification will reduce the thermal stability of the material, but all samples showed good thermal stability below 200°C. Subsequently, the CO₂ adsorption performance of the samples was investigated by TGA. The results showed that the optimum PEI content is 50 wt%, and the optimum adsorption temperature of PEI modified AlFu is 75°C, and that the highest CO₂ adsorption capacity, 2.68 mmol/g, was obtained under optimum conditions. The CO₂ adsorption kinetics onto PEI-AlFu with different PEI loadings was investigated by employing the pseudo-first/second-order kinetic models and fractional-order kinetic model. The results show the fractional-order kinetic model fitted well with the CO₂ adsorption experiment data, and that the CO₂ adsorption processes of PEI-AlFu were controlled by chemical reaction and physical transmission. Cyclic CO₂ adsorption experiments revealed that PEI-AlFu has superior reproducibility after nine CO₂ adsorption-desorption cycles. These results suggest that PEI-AlFu has high CO₂ adsorption capacity and good reproducibility, and shows great potential for practical CO₂ adsorption applications under post-combustion conditions.

metal organic frameworks, AlFu, PEI impregnation, CO₂ adsorption, reproducibility

doi: [10.1360/N972019-00061](https://doi.org/10.1360/N972019-00061)