

文章编号: 1671-6612 (2025) 06-833-09

胺改性介孔分子筛对 CO₂ 吸附性能的研究进展

王漾君 谢永亮

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘要】 在全球气候变化形势日益严峻的背景下, 高效 CO₂ 捕集技术已成为应对环境挑战的重要需求。现阶段, 碳捕集与封存技术被视为短期内缓解 CO₂ 排放问题的有效途径。液态胺的 CO₂ 捕集系统已实现商业化应用, 但其存在的再生能耗高、设备腐蚀及溶剂降解等固有缺陷。寻找新的吸附材料成为了研究者新的研究目标, 对近年来介孔分子筛改性领域的研究进展进行了系统性综述, 主要调研浸渍法、胺接枝法和离子交换法这三种技术在 CO₂ 捕集过程中的应用研究, 并对三种技术进行了综合比较。总结各方法在 CO₂ 捕集研究中做出的贡献, 分析在 CO₂ 吸附技术发展面临的挑战, 并对该领域的未来研究前景提出了展望。

【关键词】 CO₂ 捕集; 介孔分子筛改性; 浸渍法; 胺接枝; 离子交换法

中图分类号 TQ028.1 文献标志码 A

Advances in CO₂ Adsorption Performance of Amine-Modified Mesoporous Molecular Sieves

Wang Yangjun Xie Yongliang

(Southwest Jiaotong University, School of Mechanical Engineering, Chengdu, 610031)

【Abstract】 Against the background of the increasingly severe situation of global climate change, efficient CO₂ capture technology has become an important need to meet the environmental challenges. At this stage, carbon capture and storage (CCS) technology is regarded as an effective way to alleviate the CO₂ emission problem in the short term. CO₂ capture systems with liquid amines have been commercially applied, but they have inherent drawbacks such as high regeneration energy consumption, equipment corrosion and solvent degradation. Finding new adsorbent materials has become a new research goal for researchers. In this paper, a systematic review of the research progress in the field of mesoporous molecular sieve modification in recent years is conducted, mainly investigating the application of three techniques, namely, impregnation, amine grafting, and ion exchange, in the process of CO₂ capture, and a comprehensive comparison of the three techniques is made. The contributions of each method in CO₂ capture research are summarized, the challenges faced in the development of CO₂ adsorption technology are analyzed, and the prospects for future research in this field are presented.

【Keywords】 CO₂ capture; Modification of porous materials; Impregnation method; Amine grafting; Ion exchange method

0 引言

2015 年 12 月, 联合国气候变化框架公约 (UNFCCC) 通过了《巴黎协定》, 提出总体气候目标: 与工业化前相比, 控制全球平均气温的上升幅度在 2℃ 以内是必要的; 同时积极推进更为严苛

的温控目标, 力求将升温幅度进一步限制在 1.5℃ 以内, 来减缓气候变化影响^[1]。随着工业的大力发展, 温室气体排放增加, 温室效应加剧, 导致全球气候变暖。这一过程影响气候, 引起天气模式、海平面上升、环境等方面的变化^[2]。如果要将全球气

作者简介: 王漾君 (2001.09-), 女, 在读硕士研究生, E-mail: 18573767603@163.com

通讯作者: 谢永亮 (1986.09-), 男, 博士, 副教授, E-mail: yongliangxie@swjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-05-23

温升幅控制在 1.5℃ 以内,到 2030 年,人类活动产生的二氧化碳净排放量需比 2010 年减少约 45%,在 2050 年左右达到 CO₂ 净零排放^[3]。对于占全球二氧化碳排放量约 2/3 的发电和工业生产部门来说,碳捕集、利用和封存 (CCUS) 被认为是实现低碳目标的重要途径^[4]。CCUS 的过程可分为四个步骤:CO₂ 捕获和压缩、CO₂ 传输、CO₂ 利用和 CO₂ 封存^[5]。

CO₂ 捕集技术有很多种,较主要的有吸收法^[6]、吸附法^[7]、气体分离法^[8]、低温法^[9]等。化学吸收法因其捕集量大、技术较为成熟得到了广泛的利用,化学溶液吸收再生能耗高、腐蚀性强仍是我们面临的待解决的难题。其中,固体吸附法具有能耗低、腐蚀性小等优点,是一种良好的、新型的、有潜力的碳捕集技术^[10]。常见的吸附剂主要有金属氧化物^[11]、活性炭^[12]、沸石^[13]、分子筛^[14]、金属有机骨架^[15]等。分子筛被用为吸附载体的主要理由是其优异的孔结构、高选择性吸附能力、热稳定性和化学稳定性^[16]。此外,分子筛的经济性和再生性使其成为一个在多种工业应用中具有优势的吸附材料。沸石作为 CO₂ 吸附剂已被广泛研究^[17]。沸石主要依靠较高的微孔率和均匀的孔径来固定 CO₂ 分子,不能高效吸附分离 CO₂^[18]。为进一步提升分子筛吸附性能,研究人员用胺溶液改性分子筛进行了许多研究,本文主要综述研究者们胺改性分子筛在 CO₂ 吸附方面的研究进展。

1 文献查找及信息提取相关途径

在研究开始之前,需要阅读大量的技术性文献和查找相关资料,其有专业的和学术性作品为特征的研究报告及理论,针对该领域以往的文献资料开展研究,以评估研究主题,明确自己的研究方向及需要的文献类别。

第一,文献查找:本文主要通过“中国知网 (CNKI)”“谷歌学术”“百度学术”“ScienceDirect”“Web of Science”“Engineering Village”等网站进行文献资料查找。

第二,信息提取:首先要进行文献筛选,筛除与本研究主题不行管和数量欠佳的文献,具体通过标题和摘要进行快速筛选后,按“CRAPP 法则”(时效性、相关性、权威性、准确性、目的性)对文献质量分层级评估,然后提取核心内容包括研究

问题、研究方法、实验设计方案、数据分析过程及结论等,并运用 Zotero 文献管理工具对文献分类标注以辅助关键信息整理筛选。

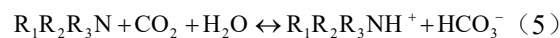
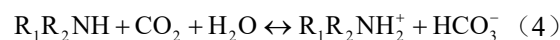
2 胺改性介孔分子筛研究进展

多孔材料胺基功能化改性是将有机胺固载于载体表面和孔道,利用胺基与 CO₂ 间酸碱中和、配位络合等弱化学作用增强材料对 CO₂ 的吸附能力,其改性机制和反应原理可通过式 (1) - (5) 的化学式表达。

当条件为无水时:



当条件为有水时:



胺改性介孔分子筛主要方法有:物理浸渍法、化学接枝法、离子交换法等,基于不同作用机制实现胺基负载,且各具特性。

2.1 浸渍法

浸渍法 (Impregnation Method) 是一种将多孔载体材料浸入含有活性成分的溶液中,通过物理吸附、化学键合或离子交换等方式,将活性物质均匀负载于载体表面及孔隙内的技术。主要因为制备工艺简单和成本比较低应用广泛。Jadhav 等人^[19]将单乙醇胺 (MEA) 浸渍到 13X 分子筛上,考察了所得杂化材料在不同温度下对 CO₂ 的吸附性能。与未改性的沸石相比,吸附剂对 CO₂ 的吸附容量提高了约 1 倍,30℃ 时为 1.6 倍,120℃ 时效率提高了 3.5 倍,吸附容量达 14 mL/g,MEA 改性吸附剂表现出更高 CO₂ 选择性。Yue 等人^[20]采用混合胺 (TEPA 和 DEA) 对制备的介孔氧化硅 SBA-15(SP) 进行改性,制备了一种高效的 CO₂ 捕集剂。在长时间的循环操作中,所得吸附剂在低 CO₂ 浓度下具有较高的 CO₂ 吸附能力。Wang 等人^[21]制备了 ZSM-5 介孔分子筛,然后用四乙烯五胺 (TEPA) 通过湿浸渍法进行胺基功能化,形成一系列 CO₂ 吸附剂 (ZTx),结果表明其最佳吸附温度为 100℃,吸附容量为 1.80 mmol/g。Karka 等人^[22]使用聚乙烯亚胺改性 13X 分子筛,对合成材料进行表征,发现 PEI 浸渍沸石 13X 吸附剂的最佳吸附温度为 75℃,具有最

高的吸附速率。在纯大气 CO₂ 中, PEI 负载量为 60wt%, 有最大 CO₂ 吸附容量, 为 1.22mmol/g, 比未改性的沸石分子筛吸附能力强 2.3 倍。Cheng 等人^[23]研究了 4 种胺 (MEA、AEEA、DEA 和 TEA) 在 HZSM-5 分子筛上的负载量, 其中不同胺的结构和反应如图 1 所示, 发现 AEEA 负载的吸附剂具有最高的 CO₂ 吸附容量, 即 48℃ 时为 4.44mmol/g; 还进行了循环再生实验, 做了 10 次循环, 得到 AEEA 负载的 HZSM-5 的回收效果相对稳定。从热力学角度分析, CO₂ 吸附的实验结果与 Langmuir 吸附模型吻合较好, 且吸附和脱附过程的活化能较低, 分别为 12.59 和 54.27kJ/mol, 表明吸附/脱附速率高, 在实际应用中是节能的。戴欣^[24]利用胺改性介孔 Y 分子筛, 研究表明, 以乙二胺 (EDA) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 分别对 Y 型分子筛进行浸渍

改性后, 所制备的 Y-EDA 和 Y-PEI 吸附材料在二氧化碳吸附方面表现出良好性能。经系统筛选不同胺负载量发现, 当 EDA 负载量为 50% 时, Y-EDA 材料对二氧化碳的吸附能力最佳, 单位质量吸附量可达 1.069mmol/g; 而 PEI 负载量达到 70% 时, Y-PEI 材料展现出最优的二氧化碳吸附效果, 吸附量达到 0.922mmol/g。还有研究者在二氧化硅上涂有不同的胺来提高 CO₂ 的吸附能力。但是这种改性不仅降低了吸附剂的热稳定性, 还降低了其比表面积^[25]。而且使用胺改性吸附剂表面 (如二氧化硅) 会使 CO₂ 吸收对温度敏感, 因此当温度升高到 60℃ 以上时, CO₂ 吸附能力会降低^[26]。在使用胺改性分子筛时, 需要考虑胺的用量, 考量 CO₂ 吸附量和胺效率。

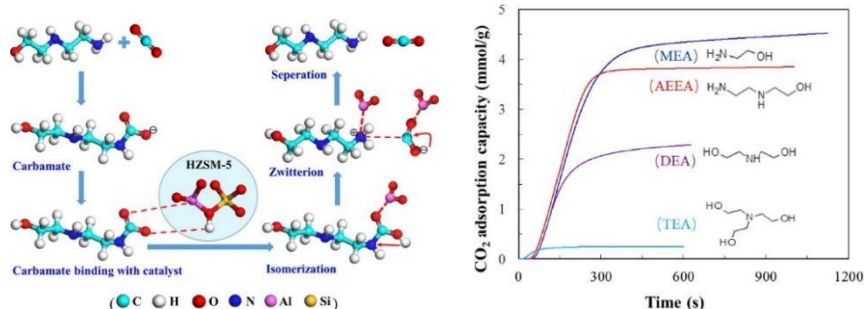


图 1 (a) 不同胺的结构及其与 CO₂ 的相应反应; (b) 不同胺基 HZSM5-25-2 的 CO₂ 吸附能力^[23]

Fig.1 (a) Structures of different amines and their corresponding reactions with CO₂; (b) CO₂ adsorption capacities of HZSM5-25-2 modified with different amine groups^[23]

2.2 嫁接法

胺接枝属于化学改性方法, 它借助胺基与多孔材料表面形成化学键, 实现胺在多孔材料上的负载。该方法对二氧化碳吸附性能的提升作用显著, 主要体现在能够有效增大材料比表面积、提升孔隙率, 并对孔径进行优化^[27]。Belmabkhout 等人^[28]研究三胺接枝处理后的扩孔 MCM-41 二氧化硅, 分析该材料在吸附含 CO₂ 气体混合物时的性能表现。对 CO₂、N₂、CH₄ 和 H₂ 的吸附等温线分析后, 发现其在宽压力范围对 CO₂ 具有高亲和力与选择性, 在模拟烟道气、沼气和合成气中表现优异, 且经数百次吸附-脱附循环仍保持稳定。Nguyen 等人^[29]合成了一系列具有各种中孔空间的分层 LTA 沸石, 这些分子筛具有烷基胺装饰。当 (3-氨丙基) 三甲氧基硅烷 (APTMS) 接枝到具有最大介孔的分层 LTA 分子筛上时, 实现了最高的 CO₂ 吸收能

力。LTA-125-NH₂ 比在 SBA-15 (0.5mmol/g) 和 MCM-41 (0.9mmol/g) 上制备的样品具有更高的 CO₂ 吸收能力, 吸附量达到 2.3mmol/g。Sayari 等人^[30]将聚乙烯亚胺 (PEI) 负载在 PME 上, PME 是一种超大孔径的二氧化硅 (扩孔 MCM-41), 在相同 PEI 含量下, PEI/PME 的胺化效率比相应的负载 PEI 或不同 C16 链与 PEI 组合的煅烧介孔二氧化硅提高了 2~4 倍。何凯武等人^[31]以 SBA-15 作为载体, 以混合胺嫁接技术合成的 APTES-SBA(U)-T60 吸附剂, 在吸附性能方面表现较好。在 75℃ 的纯 CO₂ 气体中, 该吸附剂的饱和吸附量达到 192.05mg/g, 为最佳吸附状态。研究结果表明, 相较于单浸渍改性吸附剂, 经混合胺改性的吸附剂在热稳定性与再生性能方面展现出更为优异的表现。Lashaki 等人^[32]研究了载体孔结构对三胺键合 SBA-15 硅胶吸附 CO₂ 性能的影响。合成了 6 种不同孔径和壁内孔容

的 SBA-15 二氧化硅载体, 并通过干法和湿法接枝对其进行三胺功能化。结果表明载体的大孔径和高孔容对吸附性能有积极的影响, 其中大孔径的影响占主导地位。Anyanwu 等人^[33]使用 N¹-(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺在干燥条件下制备了一系列硅胶胺嫁接, 结果表明, 具有最大孔道 (150Å) 的硅胶最适合进一步强化, 在接枝过程中加入水, 发现湿接枝 150Å 硅胶在 75℃ 和 1bar 下表现出 2.3mmol/g 的吸附容量, 表现出良好的循环稳定性和较快的 CO₂ 吸收速率。Wadi 等人^[34]研究了伯胺、仲胺和叔胺接枝的 SBA-15 在潮湿环境下对低浓度

CO₂ 的吸附性能, 三种胺在有水条件下吸附最有可能形成的物种和相互作用, 如图 2 所示。发现中等负载的叔胺 (4.6mmol/g) 吸附量最高 (26mg/g) 但动力学最慢, 而伯胺 (2.6mmol/g) 和中等密度叔胺 (3.5mmol/g) 在吸附速率 (分别为 354 和 525μg/g/min) 与容量间表现更平衡, 为直接空气捕集工艺的吸附剂设计提供了依据。罗东明等人^[35]通过胺接枝方法开展介孔 ZSM-5 分子筛的胺改性工作, 研究温度和胺负载量对 CO₂ 吸附性能的影响, ZSM-5-G2-10 在 85℃, APTES 体积为 10mL 时, 其最大吸附量可达到 2.8mmol/g。

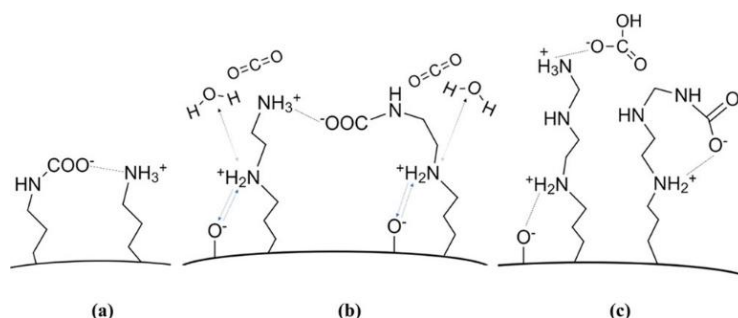


图2 在 (a) 伯胺 (b) 二胺和 (c) 三胺官能化 SBA-15 的水分存在下, CO₂ 化学吸附的最突出可能形成的物种和相互作用的示意图^[34]

Fig.2 Schematic illustration of the most prominent possible species and interactions formed during CO₂ chemisorption on (a) primary amine-, (b) diamine-, and (c) triamine-functionalized SBA-15 in the presence of moisture^[34].

胺接枝法可以调节 APTMS、APTS、PEI 等胺类官能团和 MCM-41、SBA-15、LTA 沸石、ZSM-5 等载体类型, 能有效优化材料孔径、孔隙率和比表面积, 提升 CO₂ 吸附性能与循环稳定性。

2.3 离子交换法

离子交换法利用离子交换材料, 借由可逆离子交换反应选择性富集或分离溶液中的目标离子。Walton 等人^[36]通过碱金属阳离子交换处理 Y 型和 X 型沸石研究其 CO₂ 吸附性能, 发现 Li⁺等小半径阳离子经强化离子-四极相互作用提升吸附容量, Rb⁺、Cs⁺等大半径阳离子虽因骨架碱性增强提高低覆盖区吸附强度但受空间位阻限制整体容量未显著提升, 且 X 型沸石因高铝含量和强碱性在相同阳离子条件下 CO₂ 吸附能力优于 Y 型沸石。Diaz 等人^[37]研究了通过钠和铯化学改性 X 型沸石以提升其二氧化碳吸附性能, 发现铯修饰沸石在 100–200℃ 高温下仍具强吸附力、250–400℃ 中低温脱附且吸附高效易再生, 适用于工业废气 CO₂ 捕集循环。Moura 等人^[38]用 Li⁺、NH₄⁺、Ba²⁺、Fe³⁺等阳

离子改性 13X 分子筛, 发现 Li⁺改性 LiX 高压下 CO₂ 吸附量最高、NH₄⁺改性 NH₄X 低压表现佳, Ba²⁺和 Fe³⁺改性效果弱, 且 LiX 对 CO₂ 选择性更强。Sun 等人^[39]探究了多种过渡金属阳离子, 包括 Co(II)、Ni(II)、Zn(II)、Fe(III)、Cu(II)、Ag(I)、La(III) 和 Ce(III) 交换改性的 SSZ-13 沸石材料对 CO₂ 的吸附性能。研究发现, Co(II)/SSZ-13 和 Ni(II)/SSZ-13 对 CO₂ 的吸附能力显著优于其他金属改性样品, 在 0℃、0.1MPa 条件下, 其吸附量分别达到 4.49mmol/g 和 4.45mmol/g。这种吸附优势归因于 CO₂ 分子与 Co(II)、Ni(II) 离子间存在强烈的静电相互作用及 π 络合加成效应。Debost 等人^[40]研究了一种无需有机模板的 CHA 沸石纳米晶合成方法, 利用 Na⁺、K⁺ 和 Cs⁺ 无机阳离子导向制备出 Si/Al=2 的纳米晶体, 其展现出优异的 CO₂ 吸附能力, 在 121kPa 下吸附容量为 3.8mmol/g, 且不吸附 CH₄, 经 10 次循环吸附性能稳定, 此研究为高效低成本的 CO₂ 捕集材料设计提供了新路径。

Tobameekul 等人^[41]以稻壳灰为原料合成

NaA 沸石并通过锌离子交换改性,发现锌的引入显著优化了材料的孔隙结构及表面化学活性,使其在高温 (573K) 和低流速 (1L/h) 条件下对二氧化碳的吸附效率提升至 89.08%。李光岩^[42]使用 Li⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等四种离子对 13X 分子筛改性,吸附量和分离系数的比较如图 3 所示,吸附性能比改性前大大增强,吸附分离性能最好的是 Ca13X 分子筛,改性前 CO₂ 吸附量为 3.09mmol/g,经改性后 Ca13X 分子筛的 CO₂ 吸附量增加到 3.51mmol/g,分离系数从 44 增加为到 93。Qian 等人^[43]开发了一系列碱金属阳离子 (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) 交换的 ERI 分子筛,在离子交换沸石中, K-ERI 沸石在 298K 下

表现出高的吸附体积为 70.84cm³/g,远远超过已报道的金属阳离子交换沸石。Wang 等人^[44]制备高硅 Li-SSZ-13 沸石,在 273K、100kPa 下实现 CO₂ 吸附量为 4.48mmol/g,还得出 CO₂/N₂ 选择性为 310,较 Na-SSZ-13 分别提升了 45% 和 441%,比 Li-Na-SSZ-13 沸石分别提高了 24.8% 和 179%。这表明直接合成的 Li-SSZ-13 分子筛具有高效捕集烟气中 CO₂ 的巨大潜力。以上研究表明,阳离子交换改性是调整并提高分子筛的 CO₂ 吸附分离性能的一个重要方法,骨架外阳离子的种类、性质和数量等因素影响着孔隙内电场和孔隙体积,为调节分子筛吸附性能提供了一种有利途径。

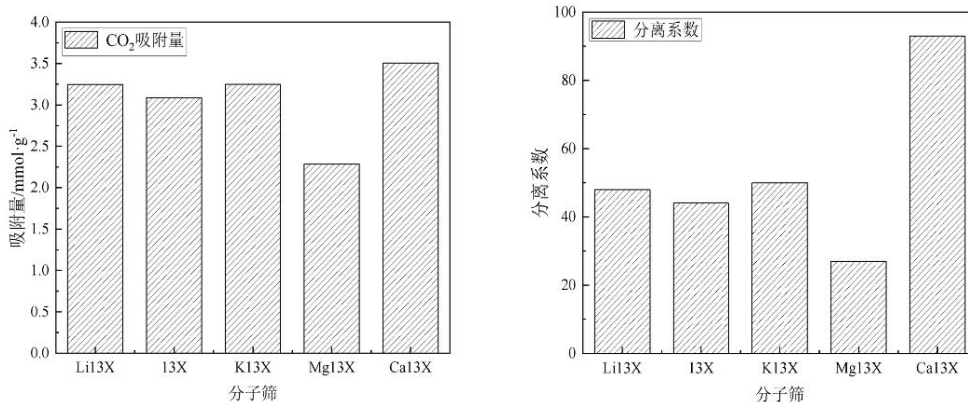


图 3 (a) 不同分子筛的 CO₂ 吸附量; (b) 不同分子筛的分离系数^[42]

Fig.3 (a) CO₂ adsorption capacities of different zeolites; (b) separation factors of different zeolites^[42]

3 三种胺改性方法的研究进展的综合对比

胺改性分子筛的 CO₂ 吸附能力受多因素共同影响,包括材料本身的物理化学特性,如比表面积、孔道结构及胺负载方式,也涉及实验环境中的温度、压力、湿度、气流速率和工艺上的负载量、改性方法等参数。从吸附剂自身性质来讲,分子筛比表面积和孔道结构是基础,较大的比表面积为胺分散提供基底,孔容大小决定胺的最大负载量,孔径分布影响物质传输效率,其关系如图 4 所示,合适的孔容能提供更多胺负载位和 CO₂ 吸附位点;胺负载量需要合理控制,过高容易堵塞孔道,过低则活性位点不足,胺的种类和分子筛类型也很关键,像 ZSM-5 与 13X 分子筛等不同骨架结构会影响胺的固定效果,含多胺基的胺类能增加反应活性位点。外部条件中,温度对吸附容量影响最明显:ZSM-TEPA 等用浸渍法制备的材料在 100℃ 时吸附

容量降至 1.8mmol/g,而 Na-SSZ-13 等离子交换法材料在 0℃ 下可达 4.48mmol/g,说明低温更适合以物理吸附为主的离子交换法材料,高温则会加速胺改性材料的降解;30~100℃ 的中温区有利于氨基与 CO₂ 反应。较高的压力通常有利于吸附过程,压力增加可以迫使更多的气体分子进入孔道,从而提高吸附容量。尤其是在物理吸附过程中,随着压力的增加,分子筛的孔隙结构可以容纳更多的分子。但压力过高可能导致分子筛的孔道被塞满,导致吸附过程的饱和,吸附量达不到最佳效果。气体流速影响物质传输效率,浸渍法中,较低的流量有助于确保胺改性剂在分子筛表面均匀分布,避免过快的溶剂蒸发;离子交换法对流量敏感度较低,离子交换通常在较低流速下进行较为充分的交换。嫁接法中,流量对反应速率有一定影响,较高流量能加速反应,但需要控制流速以防止改性剂的过度洗脱。

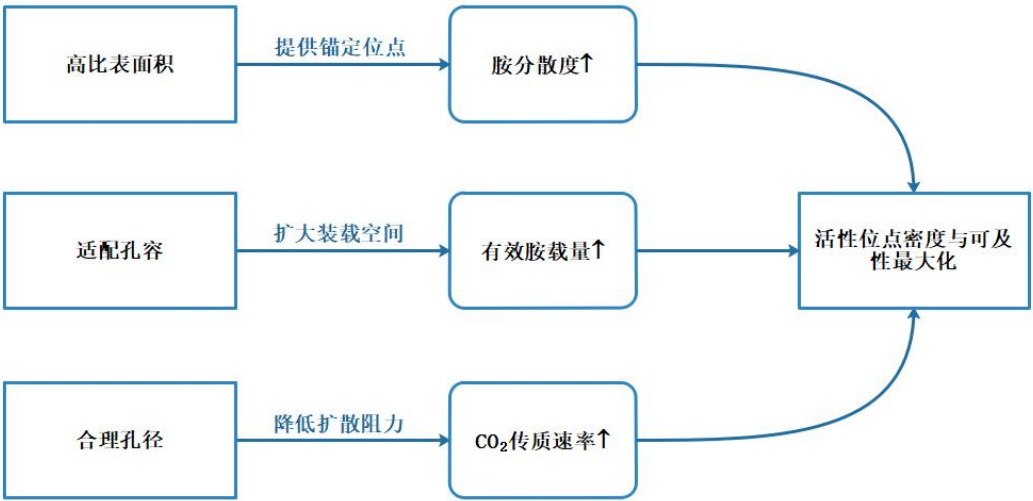


图 4 胺改性分子筛载体结构三要素协同增效机制

图 4 Synergistic enhancement mechanism of three key structural factors in amine-modified molecular sieve carriers

从技术上来看,浸渍法主要是依靠范德华力实现氨基与载体表面的结合,该方法操作简便、胺负载易实现、成本低,经过多次吸附、脱附后,氨基活性有所下降,吸附剂的吸附量和热稳定性也有所下降,适用于低温、低湿度的工业尾气处理场景;嫁接改性的分子筛之间通过化学键结合,氨基分散更均匀,稳定性高^[45]、耐湿性高、可进行多次循环,但工艺复杂成本高,适合燃煤电厂等高湿度、低浓

度 CO₂ 的复杂环境;离子交换法改性后分子筛骨架稳,无需有机胺负载,高温可逆性好,但其性能对阳离子类型和孔径结构敏感,更适用于高压低温的直接空气捕集(DAC)。综合来看,浸渍法适合低成本快速应用,嫁接法适用于严苛工况,而离子交换法则在特定温压条件下具有优势,未来需通过多技术耦合(如浸渍-嫁接协同)或载体优化以突破现有技术瓶颈。

表 1 不同吸附剂的 CO₂ 吸附性能比较

Table 1 Comparison of CO₂ adsorption performance of different adsorbents

| 改性方式 | 吸附材料 | 比表面积 /(m ² /g) | 孔体积 /(cm ³ /g) | 孔径尺寸 /nm | 吸附条件 | CO ₂ 吸附容量 /(mmol/g) | 参考 |
|------|----------------|------------------------------|------------------------------|-------------|---|-----------------------------------|------|
| 浸渍法 | ZSM-TEPA | 19.045 | 0.049 | 5.59 | 100℃, 负载 7g/g | 1.8 | [21] |
| | 13X-PEI-60 | 1.31 | 0.003 | 11.6 | 70℃, 0.1MPa, 60wt% | 1.22 | [22] |
| | HZSM5-25-2-MEA | 417.633 | 0.308 | 2.647 | 20℃, 300ml/min, 55wt% | 2.647 | [23] |
| | HZSM5-38-2-MEA | 391.545 | 0.274 | 2.769 | 20℃, 300ml/min, 55wt% | 2.769 | [23] |
| | HZSM5-50-2-MEA | 373.563 | 0.286 | 3.83 | 20℃, 300ml/min, 55wt% | 3.83 | [23] |
| | 50% Y-EDA | 314.5 | 0.1 | — | 30℃, 50wt% | 1.069 | [24] |
| | 70% Y-PEI | 1.2 | — | — | 30℃, 70wt% | 0.922 | [24] |
| 嫁接法 | LTA-125 | 551 | 0.11 | 13.1 | 60℃, 0.015MPa | 2.3 | [29] |
| | PEI/PME(40) | 58 | 0.18 | 8.4 | 25℃, 400ppm 湿 CO ₂ 条件, 40wt% | 7.31 | [30] |
| | SBA-15-130 | 434 | 1.13 | — | — | 1.88 | [32] |

续表 1 不同吸附剂的 CO₂ 吸附性能比较

Table 1 Comparison of CO₂ adsorption performance of different adsorbents

| 改性方式 | 吸附材料 | 比表面积 /(m ² /g) | 孔体积 /(cm ³ /g) | 孔径尺寸 /nm | 吸附条件 | CO ₂ 吸附容量 /(mmol/g) | 参考 |
|-------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|--------------|-----------------------------------|------|
| 嫁接法 | 硅胶 (N1-(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺) | 73.1 | 0.31 | 12.5 | 75℃, 0.1MPa | 2.3 | [33] |
| | ZSM-5-APTES | —— | —— | —— | 85℃, 10wt% | 2.8 | [35] |
| | Ni(II)/SSZ-13 | 836 | 0.44 | —— | 25℃, 0.1MPa | 3.12 | [39] |
| 离子交换法 | Ca13X | 508 | 0.2518 | 2.2961 | 30℃, 0.12MPa | 4.12 | [42] |
| | K-ERI | —— | —— | —— | 25℃, 0.1MPa | 2.49 | [43] |
| | Na-SSZ-13 | 764 | 0.302 | —— | 0℃, 0.1MPa | 4.48 | [44] |
| | Li-Na-SSZ-13 | 684 | 0.325 | —— | 0℃, 0.1MPa | 3.59 | [44] |

4 结论及展望

本文总结了近年来研究者在胺改性多孔分子筛吸附 CO₂ 的研究, 固体胺改性多孔分子筛的制备和设计取得了显著进展, 但还无法充分满足 CO₂ 吸附的实际工业应用的需求, 未来很长一段时间的发展还需聚焦研发兼具高吸附能力、强 CO₂ 选择性、优耐水热稳定性、长循环使用周期、低再生能耗及经济成本优势的新型多孔固体材料, 提出未来展望如下:

(1) 目前, 该技术面临胺负载量与分散性的协同优化、热稳定性及比表面积的提升, 以及复杂工况条件下循环耐久性的增强等难题。未来研究可聚焦胺基分布调控、多级孔结构设计与耐湿热吸附体系构建, 推动浸渍法改性分子筛在低浓度 CO₂ 捕集领域规模化应用。

(2) 通过胺接枝技术研究了溶剂的极性、温度、胺负载量等因素对吸附性能的影响, 还存在传质阻力、水汽、酸性气体对胺基稳定性的长期影响机制尚不明确等问题。未来可以融合分子动力学等理论模拟手段优化胺-载体相互作用, 降低改性过程的成本与能耗, 发展具有高效、可再生特性的胺基功能化材料。

(3) 离子交换法中, 高电荷密度阳离子易堵塞孔道影响气体均匀分布, 潮湿环境下水蒸气干扰低电荷密度阳离子吸附, 且规模化制备成本需降低。未来可以利用多种阳离子协同改性并构建多级孔道结构提高传质效率; 依据电荷密度匹配孔径进行精准改性优化烟道气或大气中不同浓度 CO₂ 捕

集效果; 利用密度泛函理论 (DFT) 和分子动力学模拟, 探索离子与 CO₂ 的相互作用机制, 为高效吸附剂的设计提供指导。

参考文献:

[1] Rogelj J, Elzen M D, Hhne N, et al. Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2℃[J]. Nature, 2016,534,(7609):631-639.

[2] Filonchyk M, Peterson M P, Zhang L, et al. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O[J]. Science of the total environment, 2024,935,173359.

[3] Hong W Y. A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2022,3.

[4] Lv Z, Chen S, Huang X. Recent progress and perspective on integrated CO₂ capture and utilization[J]. Current opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2023,40.

[5] Sun M, Pang K, Shao S, et al. Application, Challenges, and Prospects of CCUS Technology in Steel Industry[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2025,11(1):214-231.

[6] Fu D, Wang H M, Du L X. Experiments and model for the surface tension of (MDEA⁺[Bmim][BF₄]) and (MDEA⁺[Bmim][Br]) aqueous solutions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014,71:1-5.

[7] Wang Junya, Huang Liang, Yang Ruoyan, et al. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new

- development trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014,7(11):3478-3518.
- [8] 衣华磊,郭欣,杨涛,等.超支化共聚聚酰胺膜制备及其 CO₂/CH₄ 气体分离性能研究[J].*膜科学与技术*,2023,43(4):54-59,68.
- [9] Yujing BI, Yonglin JU. Review on cryogenic technologies for CO₂ removal from natural gas[J]. *Frontiers in Energy*, 2022,16(5):793-811.
- [10] 魏炜,陈俊营,刘凤霞,等.胺改性分子筛吸附 CO₂ 的研究[J].*现代化工*,2023,43(S2):228-232.
- [11] 曹凤岩,鲁军辉,陈红兵,等.不同吸附剂的 CO₂/H₂O 吸附特性[J].*应用化工*,2025,54(1):245-251,257.
- [12] 刘梁颖.活性炭固态胺吸附剂的制备及其 CO₂ 吸附性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2023.
- [13] Panda D, Kumar E A, Singh S K. Introducing mesoporosity in zeolite 4A bodies for Rapid CO₂ capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020,40.
- [14] Wang X, Yan N, Xie M, et al. The inorganic cation-tailored trapdoor effect of silicoaluminophosphate zeolite for highly selective CO₂ separation[J]. *Chem. Sci.* 2021,12(25):8803-8810.
- [15] Ding M, Flaig R W, Jiang H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. *Chem. Soc. Rev.* 2019,48(10):2783-2828.
- [16] Luzzi E, Aprea P, Luna M S D, et al. Mechanically Coherent Zeolite 13X/Chitosan Aerogel Beads for Effective CO₂ Capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021,13(17):20728-20734.
- [17] Yang S T, Kim J, Ahn W S. CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010,135(1-3):90-94.
- [18] Hou D, Qiao G, Wang P. Molecular dynamics study on water and ions transport mechanism in nanometer channel of 13X zeolite - ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420,(Part1):129975-129975.
- [19] Jadhav P D, Chatti R V, Biniwale R B, et al. Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO₂ adsorption at different temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2007,21(6):3555-3559.
- [20] Yue M B, Sun L B, Cao Y, et al. Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008,114(1-3):74-81.
- [21] Wang Y, Du T, Song Y, et al. Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sciences*, 2017,73:27-35.
- [22] Karka S, Kodukula S, Nandury S V, et al. Polyethylenimine-Modified Zeolite 13X for CO₂ Capture: Adsorption and Kinetic Studies[J]. *ACS Omega*, 2019,4,(15):16441-16449.
- [23] Huaigang Cheng, Huiping Song, Sam Toan, et al. Experimental investigation of CO₂ adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites-Science Direct[J].*Chemical Engineering Journal*, 2020,406.
- [24] 戴欣.改性分子筛对超低浓度 CO₂ 的吸附性能研究[D].兰州:兰州大学,2024.
- [25] Y Zhao, Y Shen, L Bai. Effect of chemical modification on carbon dioxide adsorption property of mesoporous silica[J]. *Colloid Interface Sci.* 2012,379(1):94-100.
- [26] Lu C, Bai H, Su F, et al. Adsorption of carbon dioxide from gas streams via mesoporous spherical-silica particles[J]. *Air Waste Manag. Assoc.* 2010,60(4):489-496.
- [27] Bahmanzadegan F, Ghaemi A. Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO₂ dsorption: A review[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024,9.
- [28] Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R, Sayari A. Adsorption of CO₂-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: application for CO₂ separation[J]. *Adsorption-journal of the International Adsorption Society*, 2011,17,(2):395-401.
- [29] Nguyen T Ha, Kim S, Yoon M, et al. Hierarchical Zeolites with Amine-Functionalized Mesoporous Domains for Carbon Dioxide Capture[J]. *ChemSusChem*, 2016,9(5):455-461.
- [30] Sayari A, Liu Q, Mishra P. Enhanced Adsorption Efficiency through Materials Design for Direct Air Capture over Supported Polyethylenimine[J]. *Chemsuschem*, 2016,9(19):2796-2803.
- [31] 何凯武,唐思扬,刘长军,等.有机胺功能化介孔固体吸

- 附剂吸附分离 CO₂ 性能研究[J]. 化工学报, 2018, 69(9): 3887-3895.
- [32] Lashaki M J, Sayari A. CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334, (Pt.1): 1260-1269.
- [33] Anyanwu J T, Wang Y, Yang R T. Amine-Grafted Silica Gels for CO₂ Capture Including Direct Air Capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(15): 7072-7079.
- [34] Wadi B, Golmakani A, Manovic V, et al. Evaluation of Moderately Grafted Primary, Diamine, and Triamine Sorbents for CO₂ Adsorption from Ambient Air: Balancing Kinetics and Capacity under Humid Conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(36): 13309-13317.
- [35] 罗东明, 张耕, 夏莉. 胺改性介孔 ZSM-5 对烟道气中 CO₂ 的吸附性能实验研究[J]. 山东化工, 2024, 53(24): 20-22.
- [36] Walton K S, Abney M B, Levan M D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91(1-3): 78-84.
- [37] Diaz E, Munoz E, Vega A, et al. Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments[J]. Chemosphere, 2008, 70(8): 1375-1382.
- [38] Moura P A S, Bezerra D P, Vilarrasa-Garcia E, et al. Adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ in cation-exchanged zeolites 13X[J]. Adsorption-journal of the International Adsorption Society, 2016, 22(1): 71-80.
- [39] Mingzhe Sun, Qinfen Gu, Aamir Hanif, et al. Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO₂ capture and separation from N₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1450-1458.
- [40] Debost M, Klar P B, Barrier N, et al. Synthesis of Discrete CHA Zeolite Nanocrystals without Organic Templates for Selective CO₂ Capture[J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(52): 23697-23701.
- [41] Tobaramaekul P, Sangsuradet S, Chat N N, et al. Enhancement of CO₂ adsorption containing zinc-ion-exchanged zeolite NaA synthesized from rice husk ash[J]. Applied Science and Engineering Progress, 2022, 15(1).
- [42] 李光岩. X 型分子筛离子交换及其 CH₄/CO₂ 吸附分离性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2022.
- [43] Qian J, Zhang W, Yang X, et al. Tailoring zeolite ERI aperture for efficient separation of CO₂ from gas mixtures[J]. Separation And Purification Technology, 2023, 309, (1).
- [44] Wang W, Li W, Wang Z, et al. Directly synthesized high-silica CHA zeolite for efficient CO₂/N₂ separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12, (4).
- [45] 张琳瑄, 魏建文, 朱红祥. 氨基改性介孔分子筛吸附 CO₂ 的研究进展[J]. 当代化工研究, 2024, (5): 13-15.