

Co₃O₄ 催化氧化环己烷制 KA 油中的 形貌效应研究

张建如^{1,2,3}, 张继业^{1,2,3*}

(1. 郑州煤矿机械集团股份有限公司, 河南 郑州 450016;
2. 河南省煤矿智能开采技术与装备重点实验室, 河南 郑州 450016;
3. 河南省煤矿智能开采技术创新中心, 河南 郑州 450016)

摘要:系统探讨了不同形貌 Co₃O₄ 在催化氧化环己烷制 KA 油(环己醇和环己酮)中的构效关系。通过水热法可控合成了纳米立方体、纳米片及纳米线 3 种典型形貌的 Co₃O₄ 纳米催化剂,采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、Brunauer-Emmett-Teller 理论(BET)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段揭示了形貌差异对暴露晶面表面结构的调控规律。以 Co-C 为催化剂对催化反应进行优化得到最佳反应条件(150°C, 1 MPa, 1.5 h),在此基础上研究了形貌对催化氧化环己烷的影响,发现主要暴露(110)面的 Co-W 转化率最高(12.13%),而 Co-C 的选择性最高(73.65%),揭示了 KA 油选择性与表面氧空穴之间的关联,为通过形貌工程优化 Co₃O₄ 催化氧化环己烷制 KA 油提供了理论支撑。

关键词:构效关系;纳米催化剂;氧空穴;形貌

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0266-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.047

Study on morphology effect of Co₃O₄ in catalytic oxidation of cyclohexane to produce KA oil

ZHANG Jian-ru^{1,2,3}, ZHANG Ji-ye^{1,2,3*}

(1. Zhengzhou Coal Mining Machinery Group Co., Ltd., Zhengzhou 450016, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory of Intelligent Mining Technology and Equipment for Coal Mines, Zhengzhou 450016, China; 3. Henan Provincial Coal Mine Intelligent Mining Technology Innovation Center, Zhengzhou 450016, China)

Abstract: This study explores systematically the structure-activity relationship of Co₃O₄ with different morphologies in the catalytic oxidation of cyclohexane to produce KA oil. Co₃O₄ nanocatalysts with three typical morphologies, namely nanocubes, nanosheets, and nanowires, are controllably synthesized via hydrothermal method. SEM, XRD, BET, and XPS methods are employed to reveal the regulation rules of morphology differences on the surface structure of exposed crystal faces. The optimal reaction conditions, including 150°C, 1 MPa and 1.5 h, are obtained through optimizing the catalytic reaction using Co-C as a catalyst. Based on this, the influence of catalyst's morphology on the catalytic oxidation of cyclohexane is studied. It is found that the conversion rate of cyclohexane over Co-W with an exposed (110) crystal surface is the highest (12.13%), while the selectivity of KA oil over Co-C catalyst is the highest (73.65%), revealing the correlation between selectivity and surface oxygen vacancies. This study provides theoretical support for optimizing Co₃O₄ through morphology engineering for improving catalytic oxidation of cyclohexane to KA oil.

Key words: structure-activity relationship; nanocatalysts; oxygen vacancy; appearance

烷烃原料价廉易得,常用于制备高附加值化学品,但烷烃 C—H 键惰性致其活化需高温,且产物活化能低导致能耗高、转化率低,故研究烷烃功能化具有重要的理论意义和应用价值^[1-3]。环己烷选择性氧化作为典型烷烃功能化反应体系,其氧化产物环己醇与环己酮(KA 油)是合成尼龙 6 及尼龙 66 的关键中间体,同时在涂料溶剂、洗涤稳定剂和农药合成等领域具有重要应用价值^[4-6]。现行工业生产主要采用无催化氧化工艺,通过添加引发剂在贫氧环

境下将环己烷氧化为环己基过氧化氢,随后在碱性条件与金属盐催化体系中,低温分解制备 KA 油^[7-9]。该工艺存在工艺流程繁琐、能耗较高以及碱性废水处理困难等技术缺陷。因此,构建高效的新型催化体系不仅具有重要的理论创新价值,更对推动绿色化学工业发展具有现实指导意义。

研究人员相继开发出仿生催化、均相催化、光催化及双氧水催化等多元催化体系,但这些体系普遍存在催化剂成本高昂、回收困难、使用寿命有限及催

收稿日期:2025-04-11;修回日期:2025-07-31

基金项目:河南省重大科技专项项目(241100220100)

作者简介:张建如(1984-),男,本科,中级工程师,从事煤矿综采成套装备研发及产业化应用,zw841026@163.com;张继业(1982-),男,硕士,正高级工程师,从事煤矿智能综采成套装备的研究与创新开发,通讯联系人,zhang8399@126.com。

化效率偏低等问题,严重制约其工业化应用进程^[10-13]。基于分子氧的多相催化体系源于工业无催化氧化基础,兼具操作便捷性、工艺可放大性及催化剂可回收性等显著优势,其核心在于通过开发具有高选择性的催化材料精准调控反应路径,从而有效抑制副反应和显著提升 KA 油收率^[14]。钴盐催化氧化法作为首例实现工业化应用的工艺路线,其工业化可行性已在实践中得到充分验证。研究发现,钴活性中心的引入可显著提升环己烷氧化反应的选择性。因此,本研究以四氧化三钴(Co₃O₄)为核心催化材料开展深入研究。

形貌调控是提升 Co₃O₄ 催化性能的有效手段,其本质在于通过控制晶体生长方向,精准调控材料的比表面积、活性位点分布和界面电荷迁移等性质。得益于纳米技术的快速发展,研究人员可以在纳米尺度上对催化剂的形貌进行调变,从而选择性地暴露不同的晶面。目前已经合成的 Co₃O₄ 的形貌包括立方体、八面体、纳米线、纳米球、纳米棒、纳米片和纳米带等形貌,为研究 Co₃O₄ 在催化中的形貌效应奠定了坚实的基础。例如,Xu 等^[15]通过蚀刻 CoAl 合金直接制备出直径小于 6 nm 的 Co₃O₄ 纳米片,具有优异的催化氧化 CO 活性。Zeng 等^[16]通过水热法成功合成纳米棒、纳米片和纳米立方体的 Co₃O₄,并证实纳米片具有优于纳米棒和纳米立方体的催化氧化 CO 活性。因此,研究 Co₃O₄ 在催化氧化环己烷中的形貌效应具有重要的理论意义。

本研究通过水热法制备得到 3 种不同形貌的 Co₃O₄,如立方体(Co-C),纳米片(Co-S)和纳米线(Co-W),采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨 TEM(HRTEM)、X 射线衍射(XRD)、Brunauer-Emmett-Teller 理论(BET)和 X 射线光电子能谱(XPS)等现代分析技术研究了 Co-C、Co-S 和 Co-W 的表面结构,进一步探究了不同形貌的 Co₃O₄ 对催化氧化环己烷性能的影响,对设计和开发高效的环己烷氧化催化剂具有重要的借鉴价值。

1 实验部分

合成纳米线和纳米片:在 120 mL 去离子水中分别加入 0.5 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.15~1.8 g 碘化铵,超声 10 min,再加入 0.05~0.80 g 尿素,混合后搅拌 10 min;而后将混合后的溶液倒入 150 mL 的内衬中,将其密封,然后放置到温度为 150~200℃ 下的鼓风干燥箱中,保持恒定温度 2~30 h,反应完后将

其放置在室温下,慢慢冷却,用离心机进行离心分离,用无水乙醇洗涤至少 3 次,将离心后的固体物质放在 80℃ 下干燥 12 h,最后在 500℃ 空气煅烧 3 h。

合成立方体:在 120 mL 去离子水中分别加入 12.4 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 1.2 g 氢氧化钠,超声 10 min,而后将混合后的溶液倒入 150 mL 的内衬中,将其密封,然后放置到温度设置为 160℃ 下鼓风干燥箱中,保持恒定温度下 12 h,冷却,离心,洗涤,将其离心后的固体物质放在 60℃ 下进行干燥至少 12 h,最后在 500℃ 空气煅烧 3 h,即可得到样品。

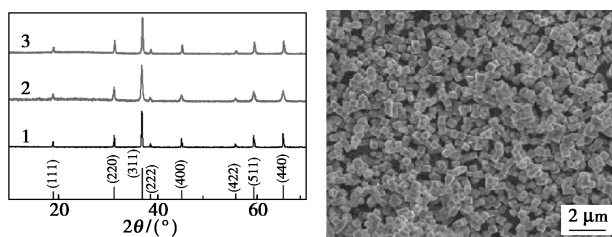
环己烷选择性氧化实验:将 15.0 g 的环己烷和 20 mg 催化剂加入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在 500 r/min 转速下搅拌并程序升温,反应完后自然冷却至室温,将釜中的反应产物取出进行后续检测。采用 GC-7890A 型气相色谱仪(Agilent 公司)对产物进行分析。色谱柱为 HP-5 毛细管柱,火焰离子检测器(FID)的温度为 200℃,载气为 He。起始温度设定为 50℃,以 2℃/min 的升温速率升温至 80℃,保温 1 min 后以 8℃/min 的升温速率升温至 140℃,保温 5 min,使用内标法定量分析产物中各物质的含量。

主要仪器:电子天平(BP110S),德国 Sartorius 公司生产;恒温磁力搅拌器(K85-2S),常州诺基仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱(GZX-9146 MBE),上海博讯实业有限公司生产;X 射线衍射仪(XRD,D/max-2200PC),日本 Rigaku Corporation 公司生产;扫描电子显微镜(SEM,GeminiSEM 300),德国 ZEISS Gemini 公司生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS20)、X 射线电子能谱仪(XPS,K-Alpha),美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;透射电子显微镜(JEM-2100),日本电子株式会社 JEOL 生产。

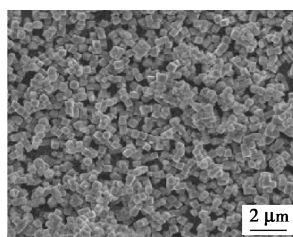
2 结果与讨论

图 1(a)为 3 个样品的 XRD 图,2θ = 19.0°、31.3°、36.8°、38.6°、44.8°、55.7°、59.4° 和 65.2° 衍射峰,分别对应于尖晶石型立方 Co₃O₄ 的(111),(220),(311),(222),(400),(422),(511)和(440)晶面,尖锐的峰形说明 3 种形貌的 Co₃O₄ 均具有较高的结晶度。未观察到 CoO,Co₂O₃ 等杂质峰,说明合成的样品是纯 Co₃O₄。图 1(b)~(d)为合成样品的 SEM 图,用于表征样品的形貌。由图可知:Co-C 是边长约 300 nm 且尺寸均一的立方体颗粒,Co-S 是由厚度均一的纳米片堆积而成的三维结

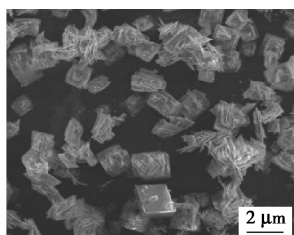
构,Co-W 则主要由长约 15 μm ,直径约 25 nm 的纳米线组成。



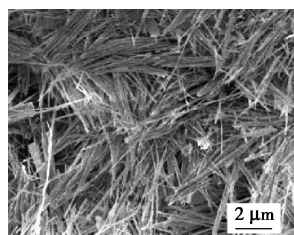
1—Co-C;2—Co-S;3—Co-W
(a) 合成样品的 XRD 图



(b) Co-C 的 SEM 图



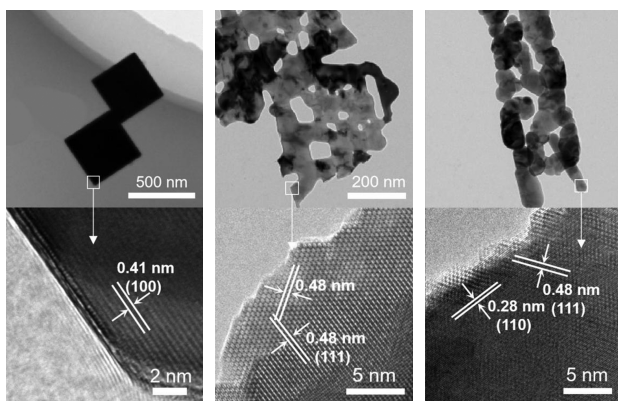
(c) Co-S 的 SEM 图



(d) Co-W 的 SEM 图

图 1 不同形貌 Co_3O_4 的 XRD 图和 SEM 图

图 2 为 3 种形貌 Co_3O_4 的 TEM 图,用于表征其主要暴露晶面。Co-C 具有大小均一的立方体结构和光滑的洁净晶面,这与 SEM 图像的结果相同。Co-C 的 HRTEM 图像显示出规则的晶格条纹,其中晶格间距值为 0.41 nm,其对应于 Co_3O_4 纳米立方体的(100)晶面。从 Co-S 的 TEM 图像可以发现,经过煅烧后,表面形成大量的孔隙,由于孔径较小,SEM 无法观察到。Co-S 的 HRTEM 图像显示其晶格条纹间距为 0.48 nm,对应 Co_3O_4 的(111)晶面。Co-W 的纳米线是由多个纳米球形颗粒相互串联在一起构成的。对应的 HRTEM 显示单个 Co-W 的晶格条纹间距约为 0.28 nm,对应暴露 Co_3O_4 的(110)晶面。

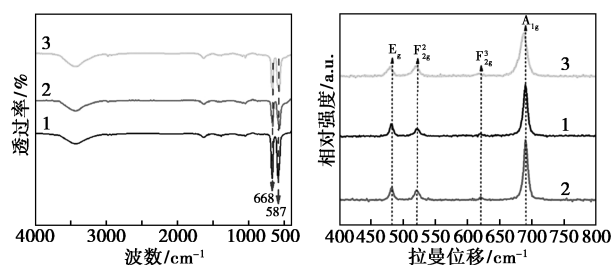


(a) 立方体 (b) 纳米片 (c) 纳米线

图 2 不同形貌 Co_3O_4 的 TEM 和 HRTEM 图

图 3(a) 为 FT-IR 谱,用于检测不同晶面上可能

存在的杂质。587 cm^{-1} 和 668 cm^{-1} 的 2 个强吸附峰对应 Co_3O_4 的 Co—O 键的拉伸振动,其中 587 cm^{-1} 处的吸收峰对应于八面体中 Co^{3+} 的特征振动,668 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于四面体中的 Co^{2+} 的特征振动,这与 Co_3O_4 的尖晶石结构一致。3 200 ~ 3 600 cm^{-1} 之间的吸收峰可归属于表面羟基或吸附水分子的—OH 伸缩振动,1 300 ~ 1 450 cm^{-1} 的吸收峰则对应于表面羟基的弯曲振动。1 630 cm^{-1} 处的吸收峰对应 H—O—H 弯曲振动,说明表面存在吸附水。图 3(b) 为 3 种形貌 Co_3O_4 的拉曼光谱,466 cm^{-1} (E_g 模式),512 cm^{-1} (F_{2g}^2 模式),622 cm^{-1} (F_{2g}^3 模式) 和 692 cm^{-1} (A_{1g}) 对应尖晶石 Co_3O_4 的特征振动,没有其他杂质峰。因此,本研究制备的 3 种形貌的 Co_3O_4 表面没有其他杂质,这与 XRD 和 FT-IR 光谱的表征结果一致。



(a) FT-IR 图 (b) 拉曼图

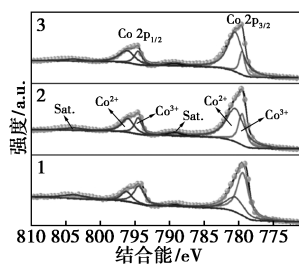
1—Co-C;2—Co-S;3—Co-W

图 3 不同形貌 Co_3O_4 的 FT-IR 图和拉曼图

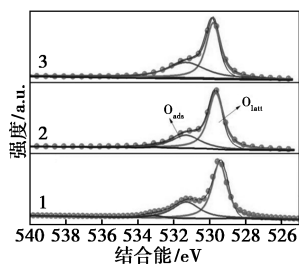
XPS 能谱可获得催化剂表面元素组成和化学价态,图 4(a) 对应 3 种形貌 Co_3O_4 的 Co 2p 谱,主要存在结合能为 780.0 eV 和 795.1 eV 的两组峰,分别对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2},可拟合为 4 个峰。结合能为 779.8 eV 和 794.4 eV 的拟合峰对应 Co^{3+} ,结合能为 780.6 eV 和 796.2 eV 的拟合峰对应 Co^{2+} 。表 1 列出了 3 种形貌 Co_3O_4 表面 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比,表面 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的摩尔比按照 Co-C>Co-S>Co-W 的顺序减少,即(100)晶面比(110)晶面和(111)晶面暴露更多的 Co^{3+} 离子。图 4(b) 为 O 1s 的 XPS 能谱,可以拟合为 3 个峰,结合能为 529.3 eV 的峰对应于表面晶格氧(O_{latt}),结合能为 530.3 eV 的峰对应于表面吸附氧(如 O_2 , O_2^- , O^-),结合能为 533.4 eV 处为羟基和/或碳酸盐物质和吸附分子水。通过对比 3 种形貌 Co_3O_4 表面 O_{ads} 和 O_{latt} 的摩尔比,Co-W 具有最高的 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 值。根据文献报道,高的 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 比值对应高的氧空位浓度,即 Co-W 表面暴露更多的氧空位。

表 1 3 种形貌 Co_3O_4 表面 Co 2p 和 O 1s 的拟合数据

催化剂	Co 2p			O 1s		
	$\text{Co}^{3+}/\%$	$\text{Co}^{2+}/\%$	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{O}_{\text{ads}}/\%$	$\text{O}_{\text{latt}}/\%$	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$
Co-C	58.9	41.1	1.43	39.3	60.7	0.65
Co-S	29.6	70.4	0.42	30.5	69.5	0.44
Co-W	21.2	78.8	0.27	42.0	58.0	0.72



(a) Co 2p 谱图



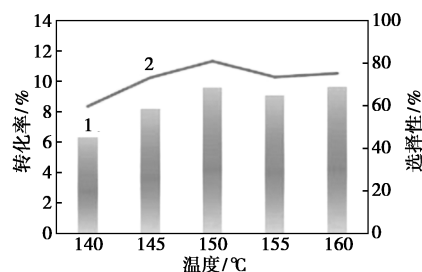
(b) O 1s 谱图

1—Co-C; 2—Co-S; 3—Co-W

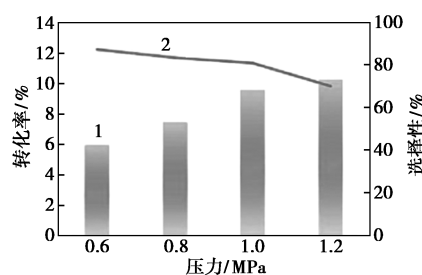
图 4 不同形貌 Co_3O_4 的 XPS 谱

以 Co-C 为催化剂,对催化氧化环己烷的催化条件进行优化。如图 5(a)所示,温度对环己烷氧化反应具有很大的影响,当反应温度从 140℃ 升高到 150℃ 时,环己烷转化率从 6.33% 提高到 9.61%,KA 油的选择性由 59.87% 增加到 81.05%。这是由于活化环己烷需要较高能量,140℃ 到 150℃ 的温度区间是环己烷活化的关键温度区间,升高温度有助于提高环己烷的活化。进一步升高反应温度,环己烷的转化率变化不明显,但 KA 油的选择性逐渐降低,这是由于高温条件下体系中的 O_2 对 KA 油的氧化能力增强,因此,最佳反应温度为 150℃。图 5(b) 是压力对反应的影响,压力的升高有利于转化率的提升,但选择性随着压力升高逐渐降低。这是由于随着压力的增大,环己烷溶液中溶氧增加,增强了体系的氧化能力,在活化环己烷的同时也导致产物的过度氧化,最佳反应压力为 1 MPa。图 5(c) 是反应时间对反应的影响,随着时间的延长,体系的转化率增加,但选择性降低,反应时间为 90 min 时,目标产物 KA 油的收率最高,因此,反应时间定为 1.5 h。

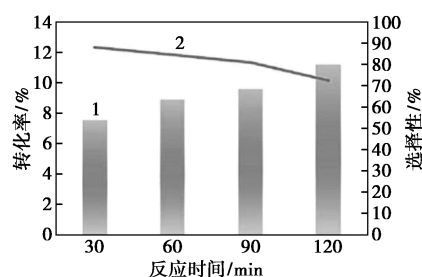
在最优的条件下研究了不同形貌 Co_3O_4 催化剂在环己烷氧化中的催化性能,如图 5(d) 所示。Co-W 催化环己烷氧化的转化率为 12.13%,高于 Co-C (9.09%) 和 Co-S (6.28%),Co-C 催化体系 KA 选择性 (73.65%) 高于 Co-W (65.53%) 和 Co-S (56.66%)。通过分析发现:催化反应的转化率与 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 直接相关。如前所述, O_{ads} 与表面的氧空穴相关。环己烷的活化的第一步是环己烷的活化,活化能较高 (≈ 170 kJ/mol),是环己烷选择性氧化的决速步,故能垒的降低会对整个催化过程产生显著影响,提高催化反应的转化率。 Co_3O_4 表面的氧空穴可以通过强化环己烷吸附有效降低环己烷活化的



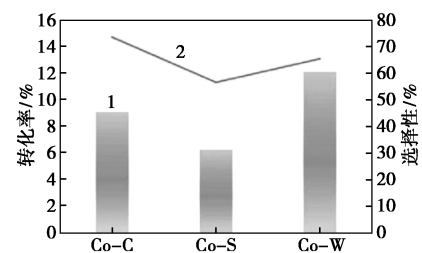
(a) 温度对催化活性的影响



(b) 压力对催化活性的影响



(c) 时间对催化活性的影响



(d) 形貌对催化活性的影响

1—转化率; 2—选择性

图 5 催化条件对催化活性的影响

能垒,导致高的转化率。相比之下,环己烷催化氧化的选择性与 Co_3O_4 的表面结构关联性不强,这是由于环己烷催化氧化的终止步骤以非常低的活化势垒进行,受催化剂影响有限。如前所述,催化体系的温度、压力均会对体系的选择性产生重要影响。

3 结论

本研究通过水热法制备得到 3 种不同形貌的 Co_3O_4 ,并用 XRD、FT-IR 和拉曼等表征研究制得催化剂的表面结构。Co-C 主要暴露(100)晶面;Co-W 由暴露的(110)晶面的小颗粒堆积而成;Co-S 主要暴露(111)晶面,表面含有多孔结构。通过 BET 表征发现 3 种形貌的 Co_3O_4 比表面积差别很小,有助于我们讨论晶面效应。以 Co-C 为催化剂对催化反应的温度、时间、压力等参数进行优化,得到最佳反应条件(150℃,1 MPa,1.5 h),主要暴露(110)面的 Co-W 转化率最高(12.13%),而 Co-C 的选择性最高(73.65%)。

参考文献

- [1] 贾明君,张文祥,陶玉国,等.纳米 Co_3O_4 的制备、表征及 CO 低温催化氧化[J].高等学校化学学报,1999,(4):144-146.
- [2] 费轲,阳昌真,赵梦奇,等.SCS 法制备 Co_3O_4 催化氧化低浓度甲烷[J].环境科学与技术,2023,46(10):121-128.
- [3] 张雪葳,张婉璐,牛晓宇,等.不同形貌 Co_3O_4 的控制合成及其催化氧化甲苯性能[J].黑龙江大学自然科学学报,2024,41(1):48-55.
- [4] 王皓萌,王贵方,苏晨光,等. MnO_x - CeO_2 和 Co_3O_4 - CeO_2 催化氧化甲醛的性能研究[J].当代化工,2023,52(1):133-136.
- [5] 刁健峰,邹旭华,郭清华,等.纳米金催化剂催化氧化环己烷氧化反应研究进展[J].山东化工,2022,51(13):70-72.
- [6] 高冬梅,黄妍,童志权,等. Co_3O_4 /MPS 催化氧化 NO 性能[J].化工进展,2009,28(5):805-811.
- [7] 海锋,贾美林,照日格图,等. $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究[J].石油化工高等学校学报,2008,(2):20-24.
- [8] 娄向东,韩珺,楚文飞,等.用 Co_3O_4 催化剂光催化氧化活性染料[J].化工环保,2007,(2):117-120.
- [9] 赵秀阁,王辉,肖文德,等. SO_2 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化氧化 NO 的影响[J].催化学报,2000,(3):239-242.
- [10] 李雅丽.南京大学的一步法催化氧化环乙烷制己二酸技术研究取得进展[J].石油炼制与化工,2020,51(4):110.
- [11] Yu H, Peng F, Tian J, et al. Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011,(50):3978-3982.
- [12] 李鑫鑫,吴玉超,张昊天,等.CeX 分子筛催化分子氧选择性氧化环己烷[J].石油炼制与化工,2023,(54):48-55.
- [13] 韩成泉,于毅,杨幸川,等.类石墨氮化碳负载钒用于环己烷氧化制 KA 油[J].化学工程,2023,(51):25-29.
- [14] 吴明周,詹望成,郭耘,等.氧化锰催化剂在环己烷无溶剂选择性氧化反应中的活性:焙烧温度的影响(英文)[J].催化学报,2016,(37):184-192.
- [15] Xu C X, Liu Y Q, Zhou C, et al. An in situ dealloying and oxidation route to Co_3O_4 nanosheets and their ambient-temperature CO oxidation activity[J]. ChemCatChem, 2011,3(2):399-407.
- [16] Zeng L P, Li K Z, Huang F, et al. Effects of Co_3O_4 nanocatalyst morphology on CO oxidation: Synthesis process map and catalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016,(37):908-922. ■
- [16] Crooks J E, Donnellan J P. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1989,(4):331-333.
- [17] Aboudheir A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A, et al. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO_2 -loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions[J]. Chemical Engineering Science, 2003,58(23/24):5195-5210.
- [18] Da Silva E F, Svendsen H F. Ab initio study of the reaction of carbamate formation from CO_2 and alkanolamines[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004,43(13):3413-3418.
- [19] Bouhamra W, Alper E. Reaction kinetics of carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide with aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol[J]. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2000,23(5):421-423.
- [20] Bindwal A B, Vaidya P D, Kenig E Y. Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines[J]. Chemical Engineering Journal, 2011,169(1/3):144-150.
- [21] Ma'mun S, Dindore V Y, Svendsen H F. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-(2-aminoethyl) amino ethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007,46(2):385-394.
- [22] Ma'mun S, Jakobsen J P, Svendsen H F, et al. Experimental and modeling study of the solubility of carbon dioxide in aqueous 30 mass% 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanol solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006,45(8):2505-2512.
- [23] Jakobsen J P, Da Silva E F, Krane J, et al. NMR study and quantum mechanical calculations on the 2-[(2-aminoethyl) amino]-ethanol- H_2O - CO_2 system[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2008,191(2):304-314.
- [24] Chang Y C, Leron R B, Li M H. Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of (diethylenetriamine+piperazine)[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013,64:106-113.
- [25] Fu K, Chen G, Sema T, et al. Experimental study on mass transfer and prediction using artificial neural network for CO_2 absorption into aqueous DETA[J]. Chemical Engineering Science, 2013,100:195-202.
- [26] Maneeintr K, Idem R O, Tontiwachwuthikul P, et al. Comparative mass transfer performance studies of CO_2 absorption into aqueous solutions of DEAB and MEA[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010,49(6):2857-2863.
- [27] Naami A, Edali M, Sema T, et al. Mass transfer performance of CO_2 absorption into aqueous solutions of 4-diethylamino-2-butanol, monoethanolamine, and N-methyldiethanolamine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012,51(18):6470-6479. ■

(上接第 265 页)