

胺负载 ZIF-8 制备及其 CO₂ 吸附性能研究

冯 玮¹, 韩 涛¹, 高 鹏², 吴 祺², 王嘉铭², 徐 冬^{1*}, 刘丽影^{2*}

(1. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:以沸石咪唑酯骨架 ZIF-8 为载体,通过物理浸渍的方式,分别将二乙醇胺(DEA)、聚乙烯亚胺(PEI)、四乙烯五胺(TEPA)负载于其上,制备了多种固体胺吸附材料。采用 N₂ 吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对材料进行表征,研究了胺种类、负载量、吸附温度、循环吸附过程对固体胺材料吸附性能的影响。结果表明,胺负载吸附剂 CO₂ 吸附性能随负载量的增加呈现先上升后下降趋势,且负载前后吸附剂的吸附性能受热力学的主导,随吸附温度升高而降低。负载 50% TEPA 的 ZIF-8 吸附剂改性效果最佳,在 25℃ 时 CO₂ 吸附容量为 1.56 mmol/g,为原始 ZIF-8 的 1.97 倍,经过 10 次吸附-脱附循环后,ZIF-8-TEPA(50)可维持 82% 以上的初始吸附容量,具有较好的循环稳定性。

关键词: ZIF-8; 固体胺吸附剂; 物理浸渍; 二氧化碳捕集

中图分类号: TQ424; O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0123-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.022

Preparation of amine-loaded ZIF-8 and its CO₂ adsorption performance

FENG Wei¹, HAN Tao¹, GAO Peng², WU Qi², WANG Jia-ming², XU Dong^{1*}, LIU Li-ying^{2*}

(1. New Energy Technology Research Institute, China Energy Investment Group Co., Ltd., Beijing 102209, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: A variety of solid amine adsorbents have been prepared using the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 as a carrier, which has been physically impregnated with diethanolamine (DEA), polyethyleneimine (PEI) and tetraethylenepentamine (TEPA), respectively. N₂ adsorption-desorption, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used for characterization, and the effects of amine type, loading amount, adsorption temperature and cyclic adsorption process on the adsorption performance of the solid amine materials were investigated. The results showed that the CO₂ adsorption performance of the amine-loaded adsorbent showed an increasing and then decreasing trend with increasing loading, and the adsorption performance, both before and after amine loading, was thermodynamically dominated and decreased with increasing adsorption temperature. The ZIF-8 adsorbent loaded with 50% TEPA had the best modification effect, with a CO₂ adsorption capacity of 1.56 mmol/g at 25℃, which was 1.97 times that of original ZIF-8. After ten adsorption-desorption cycles, ZIF-8-TEPA(50) retained more than 82% of the initial adsorption capacity, with a good cycling stability.

Key words: ZIF-8; solid amine adsorbents; physical impregnation; CO₂ capture

随着工业和经济的迅速发展,人类活动引发的温室气体排放呈现不断增加的趋势。据统计,大气中二氧化碳的浓度已从工业时代起的 0.011 3 mol/m³ 升至 2025 年的 0.017 4 mol/m³[1]。二氧化碳是人为排放最主要温室气体,占导致全球变暖因素的一半以上。作为当前全球碳排放量最大的国家之一,中国高度重视 CO₂ 减排工作,提出“二氧化碳排放 2030 年前达到峰值,2060 年前实现碳中和”的双碳目标[2]。

目前,CO₂ 捕集及封存技术(CCS)是在不影响能源供给安全前提下实现大规模高效 CO₂ 减排的重要路径[3]。化学吸收法尤其是基于有机胺的工艺,仍是最成熟和应用最广泛的碳捕集技术。有机

胺吸收剂通过与 CO₂ 分子形成化学键实现捕集,具有高吸附容量和良好的吸附选择性[4-5]。常用胺溶液包括乙醇胺(MEA)[5]、二乙醇胺(DEA)[6]。该类吸收剂虽具有吸收速率快、容量大的优点,却存在再生能耗高、设备腐蚀和易挥发降解等问题[7]。

吸附法因具有能耗低、操作简单、吸附剂可循环使用等优点而被认为是最有前景的技术之一。吸附技术的核心是吸附材料,吸附容量、吸附选择性、稳定性、吸附动力学及机械强度是决定其性能的关键因素。国内外研究人员已经开发出各种类型的吸附剂,用于二氧化碳的捕集。常见的吸附剂材料包括活性炭[8]、沸石分子筛[9]、金属有机骨架(MOFs)[10]等多孔高比表面积材料。多孔材料吸附剂主要通过

收稿日期: 2025-11-10; 修回日期: 2026-07-07

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4101704)

作者简介: 冯玮(1991-),女,博士,工程师,研究方向为吸附法碳捕集,20121847@ceic.com; 徐冬(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为碳捕集,通讯联系人,dong.xu@chnenergy.com.cn; 刘丽影(1982-),女,博士,教授,研究方向为吸附技术,通讯联系人,liuly@smm.neu.edu.cn。

物理吸附的方式来捕获 CO_2 分子。然而,由于物理吸附作用力较低,存在吸附容量低、吸附选择性差、水蒸气竞争吸附等问题,在大规模 CO_2 捕集应用中仍面临巨大的挑战^[11]。

固体胺吸附剂是将碱性基团引入多孔吸附材料中,具有较高的 CO_2 吸附容量和较低的再生能耗。它兼具了物理吸附和化学吸附的优点,被视为最具潜力的二氧化碳吸附剂之一,并在最近几年受到了广泛关注和研究。目前,研究人员已开发出多种固体胺载体,包括二氧化硅^[12]、树脂^[13]、金属有机骨架(MOFs)^[14]、活性炭^[15]。其中,金属有机骨架(MOFs)是一种由金属离子和有机配体构成的多孔聚合物,具有高比表面积、结构多样性和较高的结晶度等优点,在碳捕集领域具有显著的优势和潜力。

沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)是一种典型的 MOFs 材料,由金属锌离子和 2-甲基咪唑配体连接而成,具有高比表面积和孔体积,是目前研究最多的 MOF 材料之一^[16-17]。ZIF-8 虽具有良好的孔隙结构和稳定的化学性质,但其二氧化碳吸附容量较低。为了提高 ZIF-8 的二氧化碳吸附性能和在实际工业碳捕集中的应用潜力,该研究通过物理浸渍的方法分别将四乙烯五胺(TEPA)、聚乙烯亚胺(PEI)、二乙醇胺(DEA)负载于 ZIF-8 上,以探究其在 CO_2 吸附方面的表现,并为实际碳捕集应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,分析纯],2-甲基咪唑(2-MIm,98%)国药集团化学有限公司;乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,分析纯),甲醇(CH_3OH ,分析纯)天津富宇精细化工有限公司;四乙烯五胺(TEPA,95%)上海麦克林生化科技股份有限公司;聚乙烯亚胺(PEI,98%)上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二乙醇胺(DEA,分析纯)天津恒兴化学试剂有限公司。

1.2 ZIF-8 的制备

根据先前的报道文献^[18],ZIF-8 的合成方法是采用常温搅拌法。将 0.7 g 六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.81 g 2-甲基咪唑(2-MIm)分别加入 25 mL 的甲醇,充分搅拌形成溶液,然后以缓慢滴加的方式将硝酸锌溶液逐滴加入 2-甲基咪唑溶液中,并在持续搅拌下继续混合 5~7 h,形成白色悬浊液。通过离心法并用甲醇进行多次洗涤,得到白色沉淀物,然后将其置于 75℃ 的烘箱中干燥,即

可得到 ZIF-8 产物。

1.3 胺改性 ZIF-8

在进行改性之前,将 ZIF-8 置于真空烘箱中 150℃ 活化,彻底去除其中的水分。使用 20 mL 量筒,向烧杯中加入 15 mL 无水乙醇,称取所需重量的胺加入其中,利用磁力搅拌器充分混合,形成胺的均相溶液。称取定量活化后的 ZIF-8 加入均相胺溶液中,在常温下密封磁力搅拌 5~6 h。然后将样品放入通风橱中挥发多余的甲醇,再以 70℃ 的温度放入真空烘箱中进行干燥过夜。干燥后的样品使用甲醇或乙醇洗涤多次,以去除表面多余的胺。随后再次以 70℃ 的温度放入真空烘箱中进行干燥过夜。负载 DEA、PEI、TEPA 的 ZIF-8 样品分别记为 ZIF-8-DEA(X)、ZIF-8-PEI(X)、ZIF-8-TEPA(X),其中 X 代表改性时胺的添加量与载体 ZIF-8 质量比,单位为%。

1.4 样品表征与吸附性能评价

样品的物理化学性质通过一系列表征技术进行系统分析。比表面积及孔隙分析采用麦克 ASPA 2046 吸附仪进行分析。在进行分析前,样品置于真空条件下加热脱气,然后在 77 K 条件下测试样品氮气吸附-脱附等温曲线。比表面积由 BET 方程计算获得,孔隙分析则采用 DFT 模型计算得出。晶体结构分析通过岛津 XRD-7000 X 射线衍射仪进行测定,扫描角度为 5~50°。化学键与官能团信息通过安捷伦 Cary 660 傅里叶红外光谱仪获取,进行表征。在进行测试之前,样品和溴化钾混合进行压片处理,光谱采集波长范围为 1 500~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。形貌特征采用赛默飞 Apreo 2C 场发射扫描电子显微镜进行测定分析。此外,样品的 CO_2 吸附性能在麦克 ASAP 2460 吸附仪上进行评价:测试前,称取约 0.2 g 样品进行真空加热活化以去除杂质与预吸附气体,待样品冷却至室温后进行 CO_2 吸附测试。每次 CO_2 测试完成后,均重复上述活化步骤,以确保样品恢复初始状态。

电厂烟气中具有相当比例的 N_2 , CO_2/N_2 分离性对胺改性 ZIF-8 的应用具有重要影响作用,本研究基于理想选择性模型对其进行分析,即用相同吸附压力下吸附摩尔比来评估 CO_2/N_2 分离性^[19],如式(1)所示。

$$S = (x_{\text{CO}_2}/y_{\text{CO}_2})/(x_{\text{N}_2}/y_{\text{N}_2}) \quad (1)$$

其中, S 为 CO_2/N_2 的分离选择比; x_{CO_2} 和 x_{N_2} 分别为 CO_2 和 N_2 的吸附量, mmol/g; y_{CO_2} 和 y_{N_2} 分别是 CO_2 和 N_2 的气相摩尔分数, %。

2 实验结果与分析

2.1 结构表征分析

2.1.1 N₂ 吸附-脱附等温曲线及孔隙参数

ZIF-8、负载胺 ZIF-8 N₂ 吸附-脱附等温曲线图和孔隙参数如图 1、表 1 所示。改性前 ZIF-8 具有 1 060.42 m²/g 高比表面积和 0.84 cm³/g 大孔体积,且绝大部分孔径分布在 0.8~1.8 nm 之间。经过聚乙烯亚胺(PEI)和四乙烯五胺(TEPA)浸渍负载后,ZIF-8 比表面积和孔体积出现了明显的下降。负载 20% PEI 的 ZIF-8 比表面积和孔体积分别下降至 831、0.60 cm³/g。负载 50% TEPA 的 ZIF-8 比表面积和孔体积分别下降至 587 m²/g 和 0.38 cm³/g。这是因为负载后 PEI 和 TEPA 分子堵塞了 ZIF-8 的孔道并且覆盖在 ZIF-8 的表面上,导致比表面积和孔容出现下降。DEA 负载后 ZIF-8 样品的比表面积和孔容有所上升,这可能是经过 DEA 改性后,ZIF-8 样品中一些闭塞的孔道重新打开,导致比表面积和孔体积增加^[20]。

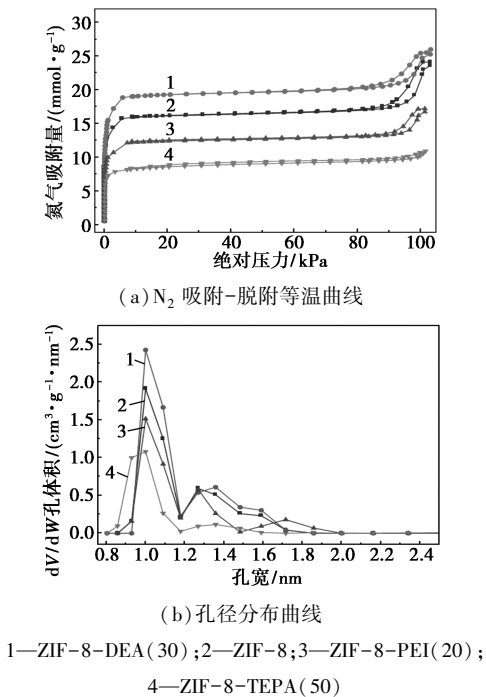


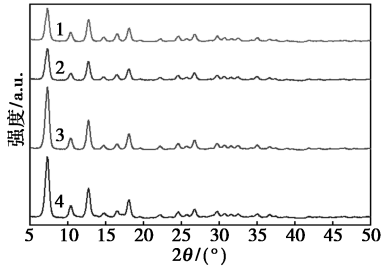
图 1 ZIF-8 及胺负载 ZIF-8 N₂ 吸附-脱附等温曲线及孔径分布曲线

表 1 ZIF-8 及胺负载 ZIF-8 孔结构参数

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$
ZIF-8	1060.42	0.84	3.16
ZIF-8-DEA(30)	1267.30	0.90	2.84
ZIF-8-PEI(20)	831.52	0.60	2.87
ZIF-8-TEPA(50)	587.83	0.38	2.57

2.1.2 X 射线衍射(XRD)

ZIF-8 及 3 种胺负载 ZIF-8 晶体的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,ZIF-8 在 2 θ 为 7.3、12.7、18°3 个位置表现出明显的特征峰,这与之前文献中报道的 ZIF-8 晶体 XRD 图谱特征相一致^[21],同时胺负载后 ZIF-8 的 XRD 特征也和原始 ZIF-8 基本保持一致。四乙烯五胺(TEPA)和聚乙烯亚胺(PEI)负载的 ZIF-8 样品与原始 ZIF-8 相比,特征峰强度有所下降,这是胺负载复合吸附剂中 ZIF-8 的相对含量降低以及氨基和 Zn²⁺ 位点之间相互作用力所导致^[22]。实验结果表明,实验合成的 ZIF-8 具有较高的结晶度,同时证明了 ZIF-8 能够在碱性胺溶液中保持良好的晶体结构,具有较好的碱稳定性。

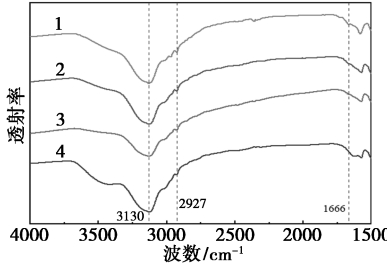


1—ZIF-8-TEPA(50);2—ZIF-8-PEI(20);
3—ZIF-8-DEA(30);4—ZIF-8

图 2 ZIF-8 及胺负载 ZIF-8 XRD 图

2.1.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)

图 3 展示了 3 种胺改性 ZIF-8 前后的傅里叶红外光谱图。从图中可以看出,胺改性前后 ZIF-8 吸附剂的红外光谱大体相同,在 2 927 cm⁻¹和 3 130 cm⁻¹处出现了明显特征峰,对应于咪唑上 C—H 键伸缩振动^[23]。此外,胺改性后的 ZIF-8 在 1 666 cm⁻¹出现了一处新特征峰,来源于有机胺中 N—H 键伸缩振动^[24],说明胺有效负载在 ZIF-8 晶体上。



1—ZIF-8-TEPA(50);2—ZIF-8-PEI(20);
3—ZIF-8-DEA(30);4—ZIF-8

图 3 ZIF-8 及胺负载 ZIF-8 FT-IR 图

2.1.4 扫描电镜(SEM)

ZIF-8 以及胺负载 ZIF-8 扫描电镜图像如图 4

所示。从图中可以看出, ZIF-8 颗粒形态清晰且分布均匀, 呈现菱形十二面体结构, 说明合成过程中 ZIF-8 晶体生成良好并且无杂相生成。与浸渍前的样品相比, 负载胺后的 ZIF-8 颗粒基本保持了原有形貌, 但由于有机胺的改性, 颗粒表面负载了具有粘性的胺, 出现了颗粒间堆积团聚的现象。

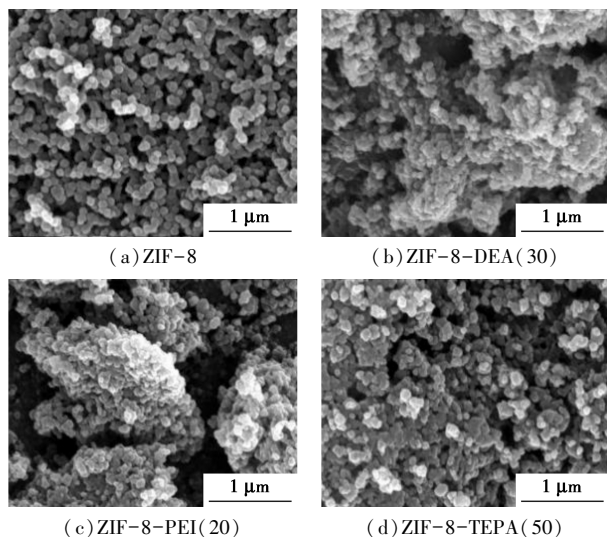
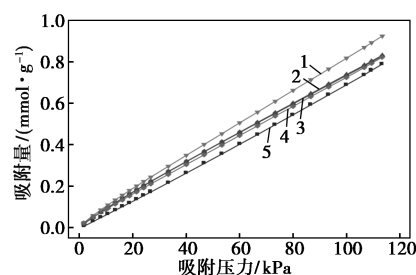


图 4 ZIF-8 及胺负载 ZIF-8 扫描电镜图

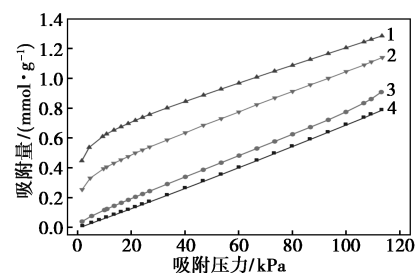
2.2 CO₂ 吸附性能分析

2.2.1 CO₂ 吸附测试

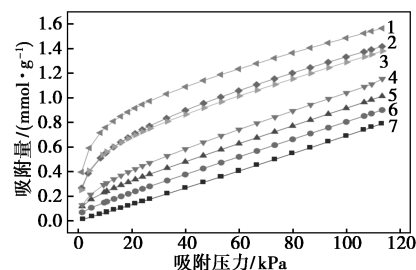
为了探究负载前后 ZIF-8 的 CO₂ 吸附性能变化, 利用 3 种不同的胺 (TEPA、PEI、DEA) 对 ZIF-8 进行物理浸渍, 并在 25℃ 下测试这些胺改性后 ZIF-8 样品的 CO₂ 吸附等温线, 结果如图 5 所示。从 3 种胺改性 ZIF-8 的吸附等温线可以看出, 所有样品的 CO₂ 吸附容量均随着吸附压力的增加而增加。这是因为随着吸附压力的增加, CO₂ 分子的平均动能也不断增加, 从而有利于 CO₂ 分子在吸附剂样品的表面和孔隙中扩散, 增加了 CO₂ 分子和吸附剂中吸附位点的有效接触和反应^[25]。3 种胺改性的 ZIF-8 样品对比原始 ZIF-8 样品的 CO₂ 吸附量均有提升, 其中 TEPA 改性的样品 ZIF-8-TEPA(50) 吸附量提升效果最佳, 为 1.56 mmol/g; PEI 改性的 ZIF-8-PEI(20) 为 1.28 mmol/g; DEA 改性的 ZIF-8-DEA(30) 为 0.92 mmol/g。3 种胺改性的 ZIF-8 较原始 ZIF-8 吸附量 0.79 mmol/g 分别提升了 97%、62% 和 16%。原因在于负载胺后, 伯胺 (—NH₂)、仲胺 (—NH) 被引进了载体 ZIF-8 中, 增加了 CO₂ 有效吸附位点, 与 CO₂ 接触并发生化学反应 [式 (2)、(3)]^[26], 从而提升了 CO₂ 吸附量。



1—ZIF-8-DEA(30); 2—ZIF-8-DEA(20);
3—ZIF-8-DEA(10); 4—ZIF-8-DEA(40); 5—ZIF-8
(a) ZIF-8 和 DEA 负载 ZIF-8 CO₂ 吸附等温曲线



1—ZIF-8-PEI(20); 2—ZIF-8-PEI(30);
3—ZIF-8-PEI(10); 4—ZIF-8
(b) ZIF-8 和 PEI 负载 ZIF-8 CO₂ 吸附等温曲线



1—ZIF-8-TEPA(50); 2—ZIF-8-TEPA(40);
3—ZIF-8-TEPA(60); 4—ZIF-8-TEPA(30);
5—ZIF-8-TEPA(20); 6—ZIF-8-TEPA(10); 7—ZIF-8
(c) ZIF-8 和 TEPA 负载 ZIF-8 CO₂ 吸附等温曲线

图 5 ZIF-8 和胺负载 ZIF-8 CO₂ 吸附等温曲线
(25℃, 0~113 kPa)

2.2.2 CO₂/N₂ 分离比

如图 6 所示, 在 ZIF-8 及 3 种胺负载 ZIF-8 样品中, 原始 ZIF-8 的 CO₂/N₂ 分离选择比最低为 8.7。随着 3 种胺的负载, 改性后 ZIF-8 的 CO₂/N₂ 分离选择比逐渐增大。这种现象一方面是由于胺负载后使得 ZIF-8 的孔隙和孔体积减小, 扩散阻力增大, 导致 N₂ 吸附量降低。另一方面是 CO₂ 吸附量增加, 从而提高了 CO₂/N₂ 吸附选择比。基于不同 ZIF-8 样品对 CO₂ 以及 N₂ 吸附数据, 计算得出 CO₂/N₂ 吸附选择比性能如图 6 所示。从图中可知, ZIF-8-TEPA(50) 的 CO₂/N₂ 吸附选择比最优为 25.5, ZIF-8-PEI(20) 和 ZIF-8-DEA(30) 分别为

18.9、9.7, 分别是原始 ZIF-8 的 2.93、2.17、1.11 倍。综上所述,ZIF-8-TEPA(50)具有良好的 CO₂/N₂ 分离能力,因此在实际工业碳捕集应用中具有较大的潜力。

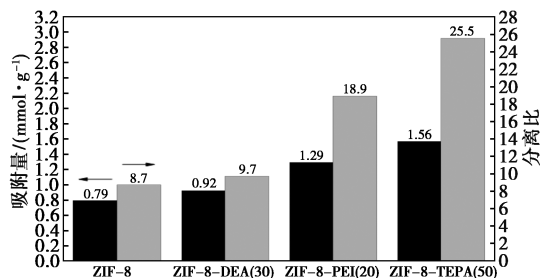


图6 ZIF-8 和胺负载 ZIF-8 的 CO₂/N₂ 吸附选择分离比(25℃)

2.2.3 温度对吸附影响

原始 ZIF-8 和 TEPA 改性 ZIF-8 的 CO₂ 吸附量随温度变化趋势如图 7 所示。从吸附等温线可以看出,随着吸附温度的升高,二者的吸附量均呈现下降趋势。这是由于物理吸附过程是一个放热过程,而吸附温度的升高不利于吸附过程产生的热量释放^[27],抑制了物理吸附过程的进行,另一方面随着吸附温度升高,二氧化碳气体分子的热运动增强,导致二氧化碳分子与吸附剂表面之间的结合力减小,从而给予二氧化碳气体分子足够多的能量来摆脱与吸附剂吸附位点产生的范德华力^[28]。

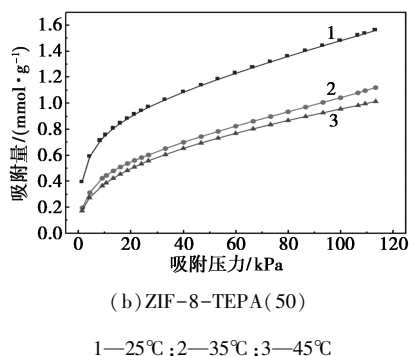
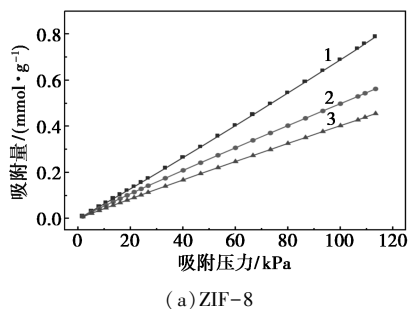


图7 ZIF-8 和 ZIF-8-TEPA(50) 在 25、35、45℃ 下 CO₂ 吸附等温曲线

2.2.4 胺负载量对吸附影响

根据图 8 不同 TEPA 负载量对吸附剂 CO₂ 吸附容量的影响可知,随着 TEPA 负载量的增加,吸附剂的 CO₂ 吸附容量呈现先增加后减小的趋势。随着 TEPA 负载量从 10% 增加到 50%,吸附剂的 CO₂ 吸附容量逐渐增加,当 TEPA 负载量达到 50% 时,吸附剂的 CO₂ 吸附容量达到最高值 1.56 mmol/g,是原始吸附剂吸附容量的 1.97 倍。TEPA 负载到吸附剂中后,引入的化学基团仲胺(—NH)、伯胺(—NH₂)和二氧化碳分子发生化学反应生成氨基甲酸盐^[29],吸附剂除本身具有的物理吸附过程外,新增加了化学吸附过程,因此吸附剂的二氧化碳吸附能力得到不断提高。然而,当 TEPA 的负载量超过 50% 时,吸附剂的二氧化碳吸附能力开始出现下降趋势,产生这种现象的原因是 TEPA 分子过量堆积在吸附剂表面,导致吸附剂孔隙堵塞,进而抑制了二氧化碳分子的扩散运动,使其无法进入吸附剂的孔隙中,这一现象与之前文献报道情况类似^[30]。

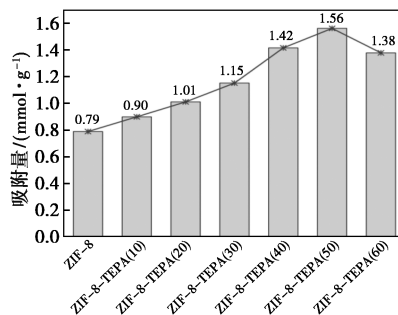


图8 不同 TEPA 负载量下样品 CO₂ 吸附容量(25℃)

2.2.5 循环吸附稳定性

在实际工业碳捕集应用中,吸附剂不仅需要具有良好的吸附容量,还需具备稳定的循环吸附性能。为了测试 ZIF-8-TEPA(50) 循环吸附性能,在 25℃ 吸附温度条件下,利用麦克吸附仪对 ZIF-8-TEPA(50) 进行 10 次二氧化碳循环吸附测试(图 9)。在

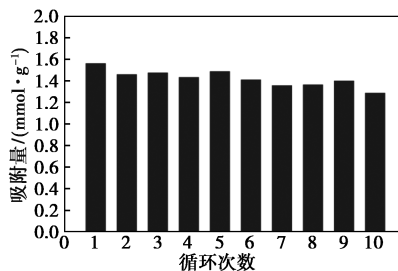


图9 ZIF-8-TEPA(50) 的 CO₂ 循环吸附性能(25℃)

每次气体吸附测试完成后,对样品进行 110℃ 真空加热脱附。结果显示,经过 10 次二氧化碳循环吸附-脱附测试,复合吸附剂 ZIF-8-TEPA(50)的 CO_2 吸附容量有所下降,从 1.56 mmol/g 降至 1.29 mmol/g,吸附容量保有率为 82.7%,结果表明 ZIF-8-TEPA(50)具有良好的循环吸附稳定性和实际应用前景。

3 结论

本研究成功合成并表征了用于二氧化碳捕集的胺改性 ZIF-8 吸附材料。通过系统调控胺的种类及浓度,深入探究了二乙醇胺(DEA)、聚乙烯亚胺(PEI)及四乙烯五胺(TEPA)对 ZIF-8 材料特性及其 CO_2 吸附性能的影响。通过综合表征与吸附测试,主要获得以下结论。

(1)材料结构调控规律:胺改性显著调控了 ZIF-8 的孔结构特性。TEPA 与 PEI 的负载因分子尺寸较大,占据了 ZIF-8 的主体孔道,导致材料比表面积与孔容显著下降;而 DEA 分子因尺寸较小,其负载对孔道影响有限,反而使改性材料的比表面积与孔容出现小幅提升。

(2)吸附性能显著提升:胺功能化有效增强了 ZIF-8 的 CO_2 吸附容量与 CO_2/N_2 吸附选择性。其中,负载量为 50% 的 TEPA 改性材料[ZIF-8-TEPA(50)]表现最优,在 25℃、113 kPa 条件下,其 CO_2 吸附容量达到 1.56 mmol/g,为原始 ZIF-8 的 1.97 倍, CO_2/N_2 吸附选择性亦提升至 25.5。

(3)吸附过程的热力学特性与循环稳定性:所有材料的 CO_2 吸附容量均随吸附温度升高而下降,表明吸附过程受物理吸附主导。特别地,ZIF-8-TEPA(50)展现出优异的循环再生性能,经过 10 次连续的吸-脱附循环测试后,其 CO_2 吸附容量仍能保持初始值的 82% 以上,证明了其良好的结构稳定性与实际应用潜力。

参考文献

- [1] Karandagaspitiya C, Matuszek K, Webley P, *et al.* Incorporation of azolate-based ionic liquids into MCM-41 silica for direct air capture of CO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 534: 174849.
- [2] 黄晶,马乔,史明威,等.碳中和视角下 CCUS 技术发展进程及对策建议[J]. *环境影响评价*, 2022, 44(1): 42-47.
- [3] 张贤,李阳,马乔,等.我国碳捕集利用与封存技术发展研究[J]. *中国工程科学*, 2021, 23(6): 70-80.
- [4] Akeeb O, Wang L, Xie W, *et al.* Post-combustion CO_2 capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313:

115026.

- [5] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4307-4339.
- [6] Singh G, Lee J, Karakoti A, *et al.* Emerging trends in porous materials for CO_2 capture and conversion [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4360-4404.
- [7] Olajire A A. CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications-A review [J]. *Energy*, 2010, 35(6): 2610-2628.
- [8] Balou S, Babak S E, Priye A. Synergistic effect of nitrogen doping and ultra-microporosity on the performance of biomass and microalgae-derived activated carbons for CO_2 capture [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(38): 42711-42722.
- [9] Luzzi E, Aprea P, de Luna M, *et al.* Mechanically coherent zeolite 13X/chitosan aerogel beads for effective CO_2 capture [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20728-20734.
- [10] Madden D G, Scott H S, Kumar A, *et al.* Flue-gas and direct-air capture of CO_2 by porous metal-organic materials [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2017, 375(2084): 20160025.
- [11] Sun J, Zhao M, Huang L, *et al.* Recent progress on direct air capture of carbon dioxide [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2023, 40: 100752.
- [12] Chen C, Xu H, Jiang Q, *et al.* Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO_2 adsorbents [J]. *Energy*, 2021, 214: 119093.
- [13] Chen Z, Deng S, Wei H, *et al.* Polyethylenimine-impregnated resin for high CO_2 adsorption: An efficient adsorbent for CO_2 capture from simulated flue gas and ambient air [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6937-6945.
- [14] Sharifzadeh Z, Morsali A. Amine-functionalized metal-organic frameworks: From synthetic design to scrutiny in application [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 459: 214445.
- [15] Shi X, Xiao H, Azarabadi H, *et al.* Sorbents for the direct capture of CO_2 from ambient air [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(18): 6984-7006.
- [16] Liu H, Guo P, Regueira T, *et al.* Irreversible change of the pore structure of ZIF-8 in carbon dioxide capture with water coexistence [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(24): 13287-13294.
- [17] Zhang Y, Tong Y, Li X, *et al.* Pebax mixed-matrix membrane with highly dispersed ZIF-8@CNTs to enhance CO_2/N_2 separation [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(29): 18566-18575.
- [18] Zhao X, Hu X, Hu G, *et al.* Enhancement of CO_2 adsorption and amine efficiency of titania modified by moderate loading of diethylenetriamine [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(20): 6208-6215.
- [19] Zhang Z, Xian S, Xia Q, *et al.* Enhancement of CO_2 adsorption and CO_2/N_2 selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(6): 2195-2206.
- [20] Mohamedali M, Ibrahim H, Henni A. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 817-828.

(下转第 134 页)

3 结论

本研究借助间歇式反应初步探讨了二甘醇催化脱氢制备 PDO 的催化剂优化策略和产品分离纯化工艺,得出以下结论。

(1) 在铜含量为 18.2% 的 Cu/SiO₂ 催化剂中引入适量 B 能够促进金属 Cu 的分散并降低催化剂表面酸性,提升其催化 DEG 脱氢环化反应中 PDO 产物的选择性,其中 B 的适宜含量为 1.5%。

(2) 以 1,4-二氧六环为溶剂,在 DEG 初始浓度为 1 mol/L、反应温度为 250℃ 的条件下,经过 8 h 反应,CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢反应的转化率和 PDO 选择性可分别达到 96.5% 和 93.6%。

(3) DEG 催化脱氢环化的产物经简单蒸馏分离和异丙醇连续结晶纯化后,能够获得 99.9% 纯度的 PDO 产品。

参考文献

- [1] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. Poly (*p*-dioxanone) and its copolymers[J]. Journal of Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews, 2002, 42(3): 373–398.
- [2] 贾挺挺, 陈思琪, 郭敏杰. 聚对二氧环己酮的应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(11): 1751–1756.
- [3] Zhang W, Tian G Q, Wu G, *et al.* Ultrafast and selective recycling of poly(*p*-dioxanone) to monomers by using Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as solvents/catalysts[J]. Green Chemistry, 2023, 25(14): 5517–5525.
- [4] 杨科珂, 王玉忠. 一种新型可循环利用的生物降解高分子材料 PPDO[J]. 中国材料进展, 2011, 30(8): 25–34.
- [5] 初鹏飞, 来先峰, 罗琛, 等. 对二氧环己酮精制工艺研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(S1): 75–79.
- [6] Cai M L, Wang X Z, Chen Y Q, *et al.* Oxidative lactonization of diethylene glycol to high-value-added product 1,4-dioxan-2-one promoted by a highly efficacious and selective catalyst ZnO-ZnCr₂O₄ [J]. Molecular Catalysis, 2020, 480: 110643.
- [7] Xin R J, Li Z Z, Zhang H Y, *et al.* Revealing the synergism of active and durable PtAu/TiO₂ catalysts in aqueous oxidation of diethylene glycol to para-dioxanone [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(14): 7325–7336.
- [8] Forschner T C. Process for preparing para-dioxanones: US 5310945 [P]. 1994–05–10.
- [9] 王玉忠, 周茜, 郑长义, 等. 一种用于制备对二氧环己酮的催化剂: CN 200510021203.X [P]. 2007–07–11.
- [10] Guo K, Wang W M, Ye Y C, *et al.* Dehydrogenation of diethylene glycol to para-dioxanone over Cu/SiO₂ catalyst: Effect of structural and surface properties[J]. Catalysts, 2024, 14: 20.
- [11] 钱俊峰, 何天赐, 孙中华. 一种制备对二氧环己酮的催化剂及制备对二氧环己酮的方法: CN 202011496745.3 [P]. 2021–03–12.
- [12] 孙中华, 吴中, 刘经纬, 等. Al 改性 Cu/SiO₂ 催化剂催化二甘醇脱氢制对二氧环己酮的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(9): 175–180.
- [13] 张欢, 孙培永, 张胜红, 等. Cu/SiO₂ 催化二甘醇脱氢制备对二氧环己酮[J]. 现代化工, 2025, 45(10): 176–180.
- [14] Zhao Y J, Li S M, Wang Y, *et al.* Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 759–768.
- [15] He Z, Lin H Q, He P, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2011, 277(1): 54–63.
- [16] Zhao S, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂: Enhanced stability with boron dopant [J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 142–150.
- [17] Zhu S H, Gao X Q, Zhu Y L, *et al.* Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol [J]. Journal of Catalysis, 2013, 303: 70–79.
- [18] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1993, 141(2): 347–354. ■
-
- (上接第 128 页)
- [21] Mu C, Ren J, Chen H, *et al.* Graphitic carbon nitride/zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles with antibacterial properties for textile coating[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 10634–10644.
- [22] Lin K Y A, Chang H A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2015, 226(2): 10.
- [23] Liu Q, Jiang J, Zhang F, *et al.* CO₂ fixation mechanism of kaolin treated with organic amines at varied temperatures and pressure [J]. Applied Clay Science, 2022, 228: 106638.
- [24] Xie H B, Zhou Y, Zhang Y, *et al.* Reaction mechanism of monoethanolamine with CO₂ in aqueous solution from molecular modeling [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(43): 11844–11852.
- [25] Wang Y, Song L, Ma K, *et al.* An integrated absorption-mineralization process for CO₂ capture and sequestration: Reaction mechanism, recycling stability, and energy evaluation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(49): 16577–16587.
- [26] Lin Y, Kong C, Zhang Q, *et al.* Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1601296.
- [27] Raganati F, Alfe M, Gargiulo V, *et al.* Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 134: 540–552.
- [28] Chen Y H, Lu D L. Amine modification on kaolinites to enhance CO₂ adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 436: 47–51.
- [29] Gaikwad S, Kim Y, Gaikwad R, *et al.* Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105523.
- [30] Li Z, Chen H, Chen C, *et al.* High dispersion of polyethyleneimine within mesoporous UiO-66s through pore size engineering for selective CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121962. ■