

# LDH 用于 CO<sub>2</sub> 捕集与资源转化的研究进展

田念<sup>1</sup>, 赵强<sup>1</sup>, 王祁宁<sup>1,2</sup>, 艾宁<sup>1,2\*</sup>

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 综述了层状双氢氧化物(LDH)用于 CO<sub>2</sub> 捕集与资源转化的研究进展, 阐述了层板电荷密度、孔隙结构和表面官能团等因素对 LDH 吸附 CO<sub>2</sub> 和催化转化 CO<sub>2</sub> 的影响规律, 分析了 LDH 用于 CO<sub>2</sub> 捕集与资源转化的优势与不足, 探讨了通过过程耦合强化吸附分离过程和催化反应过程的前景。

**关键词:** 层状双氢氧化物; CO<sub>2</sub> 捕集; 资源转化

中图分类号: X13

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0053-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.013

## Research progress of CO<sub>2</sub> capture and resource transformation by layered double hydroxide

TIAN Nian<sup>1</sup>, ZHAO Qiang<sup>1</sup>, WANG Qi-ning<sup>1,2</sup>, AI Ning<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The research progress of CO<sub>2</sub> capture and resource transformation by layered double hydroxide (LDH) is introduced. The influence of laminates charge density, pore structure and surface functional group on the CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic conversion is described. The advantages and disadvantages on CO<sub>2</sub> capture and conversion of resources are analyzed. The prospects of enhanced adsorption separation processes and catalytic reaction process through process coupling are proposed as well.

**Key words:** layered double hydroxides; CO<sub>2</sub> capture; resource transformation

从 1997 年的《京都议定书》到 2016 年的《巴黎协定》, 削减和控制 CO<sub>2</sub> 等温室气体排放受到世界各国政府和科学界的高度重视。燃煤电厂烟道气是 CO<sub>2</sub> 长期、稳定、集中的排放源, 其 CO<sub>2</sub> 排放量占 CO<sub>2</sub> 总排放量的 33% ~ 40%<sup>[1]</sup>, 捕集回收其中的 CO<sub>2</sub> 是最直接有效的减排手段。同时, CO<sub>2</sub> 也是一种重要资源, 将其用作化工生产中的碳源, 既可以缓解封存 CO<sub>2</sub> 的巨大压力, 又可以补偿 CO<sub>2</sub> 捕集成本。

层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH) 又称类水滑石或阴离子黏土, 化学通式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_n^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , 其中 M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup> 分别为 2 价和 3 价金属阳离子, A<sup>n-</sup> 为层间阴离子, m 为层间含水量, x 为 M<sup>3+</sup>/(M<sup>2+</sup> + M<sup>3+</sup>) 的摩尔比, 通常在 0.10 ~ 0.33<sup>[2-3]</sup>; 具有独特层状结构、层间阴

离子可交换、层间水和结构水可移动、表面呈强碱性及比表面积大等特点, 已被广泛用于吸附、催化、制药和电化学等众多领域<sup>[4-7]</sup>。

本文中综述了 LDH 用于 CO<sub>2</sub> 捕集与资源转化的研究进展, 阐述了层板电荷密度、孔隙结构和表面官能团等因素对 LDH 吸附 CO<sub>2</sub> 和催化转化 CO<sub>2</sub> 的影响规律, 探讨了后续研究重点。

## 1 LDH 用于 CO<sub>2</sub> 捕集的研究进展

固体材料吸附捕集 CO<sub>2</sub> 技术具有能耗低、腐蚀小、应用温度宽、吸附剂可多次重复使用、工艺流程简单、自动化程度高和无二次环境污染等优点<sup>[8-9]</sup>。LDH 具有吸附选择性高、吸附容量大、脱附性能好等特点<sup>[10]</sup>, 与介孔硅等固体基材相比还具有成本优势, 已被用于 CO<sub>2</sub> 吸附捕集。LDH 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量

收稿日期: 2016-06-18

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室开放课题 (SKL-ChE-11A02); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201510337008); 浙江省自然科学基金项目 (LY16B060014)

作者简介: 田念 (1989-), 男, 硕士生; 艾宁 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程强化在能源和环境领域的应用, 通讯联系人, 0571-88320870, aining@zjut.edu.cn。

主要受层板电荷密度、孔隙结构(孔径、孔容、比表面积等)和官能团等的影响。

### 1.1 层板电荷密度对 CO<sub>2</sub> 吸附容量的影响

研究表明,层板电荷密度越大,LDH 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量越大<sup>[10-14]</sup>。LDH 的层板电荷密度主要受层板阳离子种类和摩尔比、层间阴离子种类的影响。姜哲<sup>[10]</sup>采用密度泛函理论和分子轨道理论对 M-Al LDH(M = Ca, Mg, Zn)的团簇模型进行了几何优化,测定了 CO<sub>2</sub> 吸附容量,探究了 CO<sub>2</sub> 吸附容量与层板电荷密度的关系,结果表明,层板电荷密度越大,层板羟基活泼性越高,CO<sub>2</sub> 分子与层板上的羟基之间越容易形成氢键,有利于 CO<sub>2</sub> 吸附;层板阳离子不同的 LDH,层板电荷密度不同,Ca-Al LDH 层板电荷密度最大,具有最大的 CO<sub>2</sub> 吸附容量(30℃、1 MPa 纯 CO<sub>2</sub> 环境中 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 0.58 mmol/g)。杜以波等<sup>[11]</sup>研究发现,Mg-Al LDH 的 Mg/Al 摩尔比由 3 降低到 2 时,晶面原子密度增大,层板电荷密度随之增大。Sharma 等<sup>[12]</sup>研究了层板阳离子摩尔比对 Mg-Al LDH CO<sub>2</sub> 吸附容量影响,结果表明,Mg/Al 摩尔比降低,层板电荷密度增大,CO<sub>2</sub> 吸附容量随之增大。LDH 中, M<sup>2+</sup> 被 M<sup>3+</sup> 部分取代,导致层板上带有相当数量的正电荷,为平衡层板上的正电荷,层间必须有阴离子,使 LDH 结构保持电中性<sup>[13]</sup>。当层间阴离子改变时,为保持结构的电中性,LDH 层板电荷密度随之改变。Reijers 等<sup>[14]</sup>研

究了层间阴离子(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup>)对 Mg-Al LDH CO<sub>2</sub> 吸附容量的影响,结果表明,层间阴离子不同的 LDH 层板电荷密度不同,Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDH 层板电荷密度最大,CO<sub>2</sub> 吸附容量最大(300℃、1 MPa 纯 CO<sub>2</sub> 环境中 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 0.5 mmol/g)。

### 1.2 孔隙结构对 CO<sub>2</sub> 吸附容量的影响

孔隙结构(孔径、孔容、比表面积等)是影响 LDH CO<sub>2</sub> 吸附容量的关键因素之一。LDH 的孔径越大,CO<sub>2</sub> 越容易进入孔道,有利于 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[15-16]</sup>,孔容越大,孔间能够容纳的 CO<sub>2</sub> 越多<sup>[10,17]</sup>;比表面积越大,吸附活性位点越多,CO<sub>2</sub> 吸附容量越大<sup>[18-20]</sup>。改变制备时反应溶液的 pH、层间阴离子种类,或将 LDH 支撑在其他材料上可调整 LDH 的孔隙结构。制备 LDH 时反应溶液的 pH 或层间阴离子种类改变时,LDH 层板阳离子摩尔比发生变化,晶体的堆叠方式改变,孔隙结构随之改变。Kloprogge 等<sup>[15]</sup>研究发现,改变制备 LDH 时反应溶液的 pH 可以得到孔径不同的 LDH。Wang 等<sup>[16]</sup>在不同 pH 条件下制备了 Mg-Al LDH 并用于吸附 CO<sub>2</sub>,结果表明,改变反应溶液的 pH,制得的 LDH 层板阳离子摩尔比不同,晶体的堆叠方式改变,平均孔径随之改变;pH > 10 时,平均孔径随着 pH 的增大而增大,在 pH = 12 时,Mg-Al LDH 平均孔径最大,具有最大的 CO<sub>2</sub> 吸附容量(200℃、1 MPa 纯 CO<sub>2</sub> 环境中 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 0.83 mmol/g)。张双全等<sup>[17]</sup>

(上接第 52 页)

[13] Wang Qiao, Zhang Guangshan, Li Zhanshuang. Preparation and properties of polyamide/titania composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization[J]. Desalination, 2014, (352): 38 - 44.

[14] Quinn R, Laciak D V, Pez G P. Polyelectrolyte-salt blend membranes for acid gas separations[J]. J Membr Sci, 1997, 131: 61 - 69.

[15] Vankelecom I F J, Depre D, Beukelaer S D, et al. Influence of zeolites in PDMS membranes: Pervaporation of water/alcohol mixture [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 13193 - 13197.

[16] Vankelecom I F J, Dotremont C, Morobe M, et al. Zeolite-filled PDMS membranes (1) Sorption of halogenated hydrocarbons[J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 2154 - 2159.

[17] Chandak M V, Lin Y S, Ji W, et al. Sorption and diffusion of VOCs in DAY zeolite and silicalite-filled PDMS membranes[J]. J Membr Sci, 1997, 133: 231 - 243.

[18] Zhu Y, Minet R G, Tsotsis T T. A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane[J]. Chem Eng Sci, 1996, 51 (17): 4103 - 4113.

[19] Kai T, Yamaguchi T, Nakao S. Preparation of organic/inorganic composite membranes by plasma-graft filling polymerization technique for organic-inquid separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3284 - 3290.

[20] Wang Z X, Lau C H, Zhang N Q, et al. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment[J]. Chem A, 2015, 3: 2650 - 2657.

[21] Yuliwati E, Ismail A F. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment[J]. Desalination, 2011, 273: 226 - 234.

[22] Li Xingya, Wang Yaqin, Pan Jiefeng, et al. The preparation and application of a low-cost multi-channel tubular inorganic-organic composite microfiltration membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151: 131 - 138.

[23] Zhang Huiqin, Zhong Zhaoxiang, Li Weixing, et al. River water purification via a coagulation-porous ceramic membrane hybrid process [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22 (1): 113 - 119.

[24] 朱剑宏,何俊,周骑斌,等. 复合微滤膜在白酒降度除浊、改进品质中的应用研究[J]. 酿酒, 2001, 28(3): 63 - 65. ■

研究发现,CO<sub>2</sub>吸附容量和孔容之间存在线性关系,孔容越大,CO<sub>2</sub>吸附容量越大。姜哲<sup>[10]</sup>采用阴离子表面活性剂法制备了Mg-Al-X LDH(X=DS,SDS,SDBS)并用于吸附捕集CO<sub>2</sub>,结果表明,层板阳离子一定,插层的表面活性剂阴离子体积越小,LDH的孔容越大,CO<sub>2</sub>吸附容量越大。

将LDH支撑在其他材料上,能够增加LDH的分散程度,LDH的有效比表面积增大,吸附活性位点增多,CO<sub>2</sub>吸附容量增大。Garcia-Gallastegui等<sup>[18-19]</sup>将LDH支撑在多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes,MWNTs)上并用于CO<sub>2</sub>吸附,结果表明,将LDH支撑在MWNTs上增加了LDH的有效比表面积,CO<sub>2</sub>吸附容量增大。Wang等<sup>[20]</sup>将剥落后的LDH单层支撑在氧化石墨烯(graphene oxide,GO)上并用于吸附捕集CO<sub>2</sub>,结果表明,将剥落后的LDH单层支撑在GO上,最大化地增加了LDH纳米片在GO上的分散,有效比表面积增大,吸附活性位点增多,CO<sub>2</sub>吸附容量增大。

### 1.3 表面官能团对CO<sub>2</sub>吸附容量的影响

表面官能团对LDH CO<sub>2</sub>吸附容量影响很大。LDH官能团种类和数量改变时,吸附类型及可用于吸附的官能团数量改变,CO<sub>2</sub>吸附容量随之变化。LDH层板含有大量的氨基并且层间阴离子具有可交换性,通过氨基改性和离子交换反应,可将氨基引入到LDH中,LDH官能团种类发生变化,吸附由物理吸附变为化学吸附,CO<sub>2</sub>吸附容量随之改变。吴建方<sup>[21]</sup>以3-(2-氨基乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷为改性剂制备了氨基改性Ni-Mg-Al LDH并用于吸附捕集CO<sub>2</sub>,结果表明,氨基硅烷成功负载在LDH上,每克Ni-Mg-Al LDH接枝氨基7.7 mmol;氨基改性后,Ni-Mg-Al LDH吸附属于化学吸附,吸附容量随温度的升高而升高,80℃、1 MPa纯CO<sub>2</sub>环境中CO<sub>2</sub>吸附容量达2.02 mmol/g。Choi等<sup>[22]</sup>通过离子交换反应成功将苯丙氨酸(phenylalanine)和谷氨酸(glutamic acid)插入LDHs层间,获得了稳定的Mg-Al-Phe LDH和Mg-Al-Glu LDH,其中Mg-Al-Phe LDH具有最大的CO<sub>2</sub>吸附容量(0℃、1 MPa纯CO<sub>2</sub>环境中CO<sub>2</sub>吸附容量为0.89 mmol/g)。

一般情况下,LDH的氨基负载量越大,CO<sub>2</sub>吸附容量越大<sup>[23-25]</sup>。改变改性的方法或在氨基改性过程中加入去离子水,氨基硅烷的连接方式将改变,氨基负载量发生变化,官能团数量随之变化。Wang等<sup>[23]</sup>采用阴离子表面活性剂法对Mg-Al LDH进行

氨基改性并用于吸附捕集CO<sub>2</sub>,结果表明,氨基改性LDH的CO<sub>2</sub>吸附容量主要由氨基负载量决定,氨基负载量越大,CO<sub>2</sub>吸附容量越大;氨基改性Mg-Al LDH在25℃、1 MPa纯CO<sub>2</sub>环境中吸附容量最高达1.39 mmol/g。Wang等<sup>[5]</sup>还采用剥落法对Mg-Al LDH进行氨基改性并用于吸附捕集CO<sub>2</sub>,结果表明,超声剥落法制备的Mg-Al LDH氨基负载量和CO<sub>2</sub>吸附容量都比阴离子表面活性剂媒介法制备的大。Harlick等<sup>[24]</sup>在对介孔材料氨基改性时发现,加入水能提高材料表面的羟基密度,使更多的甲氧基与表面羟基反应生成共价键,提高了介孔硅材料的氨基负载量。周春萍等<sup>[25]</sup>研究了氨基改性过程中去离子水加入量对LDH CO<sub>2</sub>吸附容量的影响,结果表明,氨基改性过程中随着去离子水加入量的增加,氨基负载量先增加后减小,CO<sub>2</sub>吸附容量随之先增大后减小。改性时加入少量去离子水(如0.1 mL/g)有利于氨基硅烷间相互反应形成Si-O-Si键,LDH的氨基负载量增大,CO<sub>2</sub>吸附容量随之增大;但是,当去离子水加入量超过一定量(如0.3 mL/g)时,氨基硅烷在层板外发生水解聚合,只有少量负载到层板表面,氨基负载量降低,CO<sub>2</sub>吸附容量减小。

## 2 LDH用于CO<sub>2</sub>资源转化的研究进展

LDH具有层板阳离子可调变、层间阴离子可交换及大的比表面积等特点<sup>[10]</sup>,是一种极具催化前景的无机材料,已被用于催化CO<sub>2</sub>资源转化制甲醇、重整CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>制合成气等资源转化过程。

### 2.1 LDH用于催化CO<sub>2</sub>加氢制甲醇

2005年诺贝尔化学奖得主Olah教授提出“甲醇经济”概念后,CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的研究引起了科研人员的极大兴趣。近些年,研究人员试图利用LDH特殊的物理化学性质来开发新型高性能催化剂。Ahmed等<sup>[26]</sup>向Zn-Cu-CO<sub>3</sub> LDH中掺杂Ga、Al制备得到了Zn-Cu-Ga-CO<sub>3</sub> LDH和Zn-Cu-Al-CO<sub>3</sub> LDH并用于催化CO<sub>2</sub>加氢催化制甲醇,结果表明,掺杂Ga、Al后LDH的催化性能增强,Zn-Cu-Ga-CO<sub>3</sub> LDH具有较好的甲醇选择性,达68%,但催化CO<sub>2</sub>制甲醇的催化效率只有Zn-Cu-Al-CO<sub>3</sub> LDH的1/3。Naveed等<sup>[27]</sup>进而改变Zn-Cu-Ga-CO<sub>3</sub> LDH的层间阴离子制备了Zn-Cu-Ga-Cu(OH)<sub>4</sub> LDH并用于催化CO<sub>2</sub>加氢催化制甲醇,结果表明,LDH层间阴离子由CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>变为[Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>后,LDH的催化性能显著增加,甲醇的产率由

0.17  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$  提高到 0.49  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。Ming 等<sup>[28]</sup>通过共沉淀法制备了 Cu-M-Al LDH (M = Mg, Zn, Ni) 并用于催化  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇, 结果表明, Cu-Mg-Al LDH、Cu-Zn-Al LDH 和 Cu-Ni-Al LDH 都具有良好的催化性能, 在紫外光照射下反应 3 h, 催化  $\text{CO}_2$  加氢制得甲醇的产量分别为 0.372、0.465、0.692 mmol/g。Kawamura 等<sup>[29]</sup>通过重构法分别将 Ag 和 Au 负载到 Zn-Ga- $\text{CO}_3$  LDH 上得到了 Ag/Zn-Ga- $\text{CO}_3$  LDH 和 Au/Zn-Ga- $\text{CO}_3$  LDH, 并用于催化  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇, 结果表明, 负载 Ag 后, Ag/Zn-Ga- $\text{CO}_3$  LDH 的催化活性提高了 1.69 倍, 甲醇的选择性从 39% 增加到 54%; 负载 Au 后 Au/Zn-Ga- $\text{CO}_3$  LDH 的催化活性提高了 1.78 倍, 但甲醇的选择性却为未负载时的 1/3。

以 LDH 为催化剂前体经过煅烧制备的金属氧化物同样具有良好的催化性能。Peng 等<sup>[30]</sup>采用共沉淀法制备一系列含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  的 LDH (其中  $\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:(\text{Al}^{3+}+\text{Zr}^{4+})=2:1:1$ ,  $\text{Zr}^{4+}:\text{Al}^{3+}=0\sim 2.3$ ), 在 773 K 下煅烧 4 h 捣碎后用 40~60 目的筛过滤得到 Cu/Zn/Al/Zr 催化剂, 将其用于催化  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇, 结果表明, 加入 Zr 能增强催化剂的催化性能, 当  $\text{Zr}^{4+}:(\text{Al}^{3+}+\text{Zr}^{4+})=0.3$  时, 催化剂具有最佳催化活性和甲醇选择性。

## 2.2 LDH 用于催化 $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ 重整制合成气

$\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气不仅能有效利用  $\text{CO}_2$ , 而且大大减少了  $\text{CH}_4$  的用量。Ni 基催化剂的催化活性与贵金属催化剂相当但易失活, 开发高效、稳定的 Ni 催化剂是  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气领域的研究重点。

将 Ni 负载于 LDH 上能增加催化活性位点, 减少碳积化, 提高催化剂稳定性。同时, LDH 具有较强的  $\text{CO}_2$  吸附能力, 有利于消除表面积炭 ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ ), 进一步提高 Ni 基催化剂的稳定性。Zhang 等<sup>[31]</sup>采用原位合成法制备了 Ni-Mg-Al LDH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 通过 XRD、SEM、BET 对 Ni-Mg-Al LDH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行了表征, 并将其用于催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气, 结果表明, 所制备的 Ni-Mg-Al LDH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比表面积达 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , 活性组分 Ni 的粒径非常小且均匀分布在 LDH 上; Ni-Mg-Al LDH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为催化剂具有很高的催化活性和稳定性, 在 800 $^\circ\text{C}$  下反应 160 h 后转化率达 95%, 且无失活现象。Tsyganok 等<sup>[32]</sup>将 Ni 和乙二胺四乙酸 (EDTA) 螯合得到的  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  嵌入到 Mg-Al LDH, 得到 Mg-Al- $[\text{Ni}(\text{EDTA})]$  LDH, 并用于催化

$\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气, 结果表明, 制备的 Mg-Al- $[\text{Ni}(\text{EDTA})]$  LDH 800 $^\circ\text{C}$  下具有较高的催化活性、选择性和稳定性; 以 Mg-Al- $[\text{Ni}(\text{EDTA})]$  LDH 催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气时, 不需要进行预处理来激活其催化活性, 但在催化过程中需要 0.5~1.5 h 的诱导时间才能使得催化活性达到最大。

此外, 掺杂贵金属的 LDH 也能催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气。Serrano-Lotina 等<sup>[33]</sup>制备了含 La 的 LDH 并用于催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气, 研究表明, La 的 LDH 经过 750 $^\circ\text{C}$  煅烧后可催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气, 但催化剂寿命很短, 反应 120 h 后失活。Takehira 等<sup>[34]</sup>和 Nagaoka 等<sup>[35]</sup>将 Ni 或 Ru 引入 Mg-Al LDH, 制备得到含 Ni 或 Ru 的 LDH, 并将其用于催化  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  制合成气, 由于含 Ni 或 Ru 的 LDH 机械强度低, 达不到催化重整  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  制合成气的要求。

## 3 结语

LDH 既能吸附捕集  $\text{CO}_2$ , 又能催化  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇、重整  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  制合成气等实现  $\text{CO}_2$  的资源化。LDH 用于  $\text{CO}_2$  捕集与资源转化取得了可喜的成果, 但仍存在高温下吸附容量低, 额外的能量输入大、催化剂易失活、不耐高温等问题。一方面, 需要进一步提高 LDH 在高温下的  $\text{CO}_2$  吸附容量、催化效率和稳定性; 另一方面, 可以考虑优选适宜的 LDH 体系吸附分离  $\text{CO}_2$  和催化  $\text{CO}_2$  资源转化, 通过过程耦合实现对分离过程和反应过程的强化; 催化反应消耗二氧化碳, 促进吸附平衡向右侧移动, 强化捕集分离过程; 材料的高吸附能力能提高固体表面的二氧化碳浓度, 强化催化反应过程。

## 参考文献

- [1] Yan H, Xu Z, Fan M, *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: A review[J]. Journal of Environmental Science, 2008, 20(1):14-27.
- [2] 郭晓明, 毛东森, 卢冠忠, 等.  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(3):477-488.
- [3] David G E, Robert C T S. Structural aspects of layered double hydroxides[J]. Struct Bond, 2006, 119:1-87.
- [4] Andrey R, Vasile H, Didier T, *et al.* Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides[J]. Applied Catalysis A: General, 201, 397:218-224.
- [5] Wang J W, Lee A S, Trevor C D, *et al.* Preparation and  $\text{CO}_2$  adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 68:424-431.

- [6] Ghadiri M, Chrzanowski W, Rohanizadeh R. Biomedical applications of cationic clay minerals[J]. The Royal Society of Chemistry, 2015, 5:29467-29481.
- [7] Loh P Y, Lee K K, Ng Y, *et al.* Co/Al layered double hydroxides nanostructures: A binderless electrode for electrochemical capacitor [J]. Electrochemistry Communications, 2014, 43:9-12.
- [8] Wang Q, Luo J, Zhong Z, *et al.* CO<sub>2</sub> capture by solid absorbents and their applications: Current status and new trends[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(1):42-55.
- [9] Choi S, Drese J H, Jones C W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources[J]. Chem Sus Chem, 2009, 2(9):796-854.
- [10] 姜哲. 层状双氢氧化物吸附捕集温室气体 CO<sub>2</sub>[D]. 杭州:浙江工业大学化工学院, 2014.
- [11] 杜以波, 李峰, 何静, 等. 影响水滑石晶体结构的因素[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(5):449-453.
- [12] Sharma U, Tay H H, Jasra R V. Synthesis and characterization of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23):6588-95.
- [13] 贺娟. 水滑石合成及吸附性能的研究[D]. 大连:大连理工大学化工学院, 2009.
- [14] Reijers H T J, Valster-Schiermeier S E, Cobden P D, *et al.* Hydroxalite as CO<sub>2</sub> sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8):2522-30.
- [15] Klopogge J T, Hickey L, Frost R L. The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydroxalite: A spectroscopic study [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89(1):99-109.
- [16] Wang Q, Tay H H, Guo Z, *et al.* Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydroxalites by tuning the synthesis pH and the CO<sub>2</sub> capture capacity[J]. Applied Clay Science, 2012, 55:18-26.
- [17] 张双全, 罗雪玲, 郭哲, 等. CO<sub>2</sub> 吸附量与活性炭孔隙结构线性关系的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(4):575-578.
- [18] Garcia-Gallastegui A, Iruretagoyena D, Mokhtar M, *et al.* Layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes: Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption characteristics[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(8):13932-13940.
- [19] Garcia-Gallastegui A, Iruretagoyena D, Gouvea V, *et al.* Graphene oxide as support for layered double hydroxides: Enhancing the CO<sub>2</sub> adsorption capacity[J]. Chemistry and Materials, 2012, 24(23):4531-4539.
- [20] Wang J Y, Mei X Y, Liang H, *et al.* Synthesis of layered double hydroxides/graphene oxide nanocomposite as a novel high-temperature CO<sub>2</sub> adsorbent [J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24:127-137.
- [21] 吴建方. 层状双氢氧化物制备、改性及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究 [D]. 杭州:浙江工业大学化工学院, 2013.
- [22] Choi G, Yang J H, Park G Y, *et al.* Intercalative ion-exchange route to amino acid Layered double hydroxide nanohybrids and their sorption properties[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, (6):925-930.
- [23] Wang J, Stevens L A, Drage T C, *et al.* Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of amine modified layered double hydroxide via anionic surfactant-mediated route[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182:267-275.
- [24] Harlick P J E, Sayari A. Application of pore-expanded mesoporous Silica 5. Triamine grafted material with exceptional CO<sub>2</sub> dynamic and equilibrium adsorption performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46:446-485.
- [25] 周春萍, 张夏卿, 姜哲. 氨基改性过程引入去离子水对层状双氢氧化物 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响规律研究[J]. 功能材料, 2014, 22(55):22021-22025.
- [26] Ahmed N, Shibata Y, Taniguchi T, *et al.* Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279:123-135.
- [27] Naveed A, Motoharu M, Yasuo I. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 185:263-269.
- [28] Ming L, Liu H Q. Photocatalytic property and structural stability of CuAl-based layered double hydroxides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 227:232-238.
- [29] Kawamura S, Puscasu M C, Yoshida Y, *et al.* Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504:238-247.
- [30] Peng G, Feng L, Zhan H J, *et al.* Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydroxalite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Journal of Catalysis, 2013, 298:51-60.
- [31] Zhang X Q, Wang N, Xu Y, *et al.* A novel Ni-Mg-Al-LDH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by in-situ synthesis method for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> [J]. Catalysis Communications, 2014, 45:11-15.
- [32] Tsyganok A I, Tsunoda T, Hamakawa S, *et al.* Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides[J]. Journal of Catalysis, 2003, 213:191-203.
- [33] Serrano-Lotina A, Martin A J, Folgado M A, *et al.* Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydroxalite clay-derived catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 17:12342-12350.
- [34] Takehira K, Shishido T, Wang P, *et al.* Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydroxalite-like anionic clay[J]. Journal of Catalysis, 2004, 221:43-54.
- [35] Nagaoka K, Jentys A, Lercher J A. Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydroxalite precursors [J]. Journal of Catalysis, 2005, 229:185-196. ■