

离子液体浸渍ZIF-67捕获CO₂的实验研究

顾金盼, 李蔷薇*, 王茹洁

华北电力大学, 河北 保定

收稿日期: 2022年4月27日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

全球温室效应的加剧以及碳达峰碳中和的提出, 进一步把二氧化碳(CO₂)的捕集与封存推到了高潮。碳达峰、碳中和的提出把低碳减排进一步成为焦点。液体吸收剂的挥发性高, 还容易腐蚀设备, 这为吸附剂的发展创造了条件。为研究性能优良吸附剂, 合成了新型的高CO₂选择性吸附剂ZIF-N-0.75使得二氧化碳的吸附选择性高达16.0568。通过溶剂热的方法合成了ZIF-67以及ZIF-N-0.75, 同时实现了对吸附剂孔结构的调控。离子液体为新型的二氧化碳吸收剂, 其具有低挥发性、低腐蚀性等优点。且离子液体的吸收容量很大。本文将吸收剂与吸附剂结合合成新型吸附剂, 来优化吸附剂性能。本研究合成了离子液体(四甲基铵甘氨酸盐([N1111][Gly])、1-丁基-3-甲基咪唑L赖氨酸盐([Bmim][Lys]))浸渍ZIF-67的新型CO₂吸附剂(ZIF-N, ZIF-B)。实验结果表明浸渍之后的新型吸附剂提高了CO₂的吸附选择性, 从选择性10.294提升到23.087。这对于二氧化碳的捕集提供了好的思路。

关键词

CO₂捕集, CO₂吸附剂, 吸附选择性, 离子液体

Experimental Study on CO₂ Capture by Impregnating ZIF-67 with Ionic Liquid

Jinpan Gu, Qiangwei Li*, Rujie Wang

North China Electric Power University, Baoding Hebei

Received: Apr. 27th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

The intensification of global greenhouse effect and the proposal of carbon peak carbon neutralization further push the capture and storage of carbon dioxide (CO₂) to a climax. The proposal of

*通讯作者。

carbon peak and carbon neutralization further becomes the focus of low-carbon emission reduction. Liquid absorbents are highly volatile and prone to corrosion of equipment, which creates conditions for the development of adsorbents. In order to study the adsorbent with excellent performance, a novel high CO₂ selective adsorbent ZIF-N-0.75 was synthesized, which made the adsorption selectivity of carbon dioxide up to 16.0568. ZIF-67 and ZIF-N-0.75 were synthesized by solvothermal method, and the pore structure of adsorbent was regulated. Ionic liquid is a new type of carbon dioxide absorbent, which has the advantages of low volatility and low corrosion. And ionic liquid absorption capacity is very large. In this paper, a new type of adsorbent is synthesized by combining absorbent and adsorbent to optimize the performance of adsorbent. In this study, ZIF-N and ZIF-B were synthesized by impregnating ZIF-67 with ionic liquid (tetramylammonium glycine ([N1111][Gly]) and 1-butyl-3-methylimidazolium L lysine ([Bmim][Lys]). The experimental results show that the new adsorbent after impregnation improves the adsorption selectivity of CO₂ from 10.294 to 23.087. This provides a good idea for CO₂ capture.

Keywords

CO₂ Capture, CO₂ Adsorbents, Adsorption Selectivity, Ionic Liquids

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

CO₂的过度排放造成了许许多多环境恶化问题,比如大气温度的不断升高,全球气候变暖等[1] [2] [3]。有研究表明,近年来 CO₂的排放量在不断攀升[4] [5],为了缓解气候的压力,碳捕集成为刻不容缓的手段。碳捕集的常用方法包括吸收法和吸附法[6],吸附法指的是吸附剂表面对二氧化碳气体分子有选择的吸附[7]。常见的吸附方式有物理吸附化学吸附和膜分离[8] [9] [10]。离子液体[11]是一种新型的二氧化碳吸收剂,它具有低腐蚀性以及低挥发性的优点,近些年以来许多研究学者对其进行研究。用离子液体替代传统的二氧化碳吸收剂来捕集 CO₂。而 MOF 吸附剂是研究者研究的热点[3] [12],因其比表面积很大,孔隙率高,还可以对其进行各种改性,来达到自己想要的目的。用 MOFs 材料可以应用到各个方面,催化方面[13],膜方面[14],气体分离[15],电池方面[16]等。在碳中和的大背景之下,结合前人的基础,用离子液体对 ZIF-67 的改性丰富了二氧化碳吸附剂的研究,对吸附剂改性具有重要的现实意义。以提高二氧化碳吸附剂吸附性能为目标,合成了新型二氧化碳吸附剂,使得吸附选择性以及吸附容量得到很大的提高。不同于传统浸渍改性吸附剂,研究通过调节吸附剂的比表面积、孔结构以及吸附剂表面特性,极大地提高了吸附剂的选择性。

2. 实验方法及流程

实验药品以及仪器如下:四甲基铵甘氨酸盐([N1111][Gly]), 1-丁基-3-甲基咪唑 L 赖氨酸盐,六水合硝酸钴, 2-甲基咪唑, 甲醇, 乙醇, 烧杯, 烘箱, 转子, 磁力搅拌器, 研钵, 离心机等, 比表面积分析仪。表 1 为实验中所用药品。

ZIF-67 的合成是参考文献后水热法所合成的[17] [18]。实验步骤如下:

称量 8 mmol (2.3282 g)六水合硝酸钴溶解在 60 ml 甲醇中; 另称 32 mmol (2.6270 g) 2-甲基咪唑溶解在 60 ml 甲醇中, 然后, 将 Co(NO₃)₂ 甲醇溶液加入到 2-甲基咪唑甲醇溶液中, 加入时注意速度要缓慢,

加入时用玻璃棒持续搅拌, 将混匀的液体在环境温度下搅拌 24 h。离心收集沉淀物, 用乙醇反复洗涤, 直到上清液透明为止。而后将这些合成的晶体置于 60℃ 烘箱中干燥 6 h, 再升温至 100℃ 干燥 12 h, 最终得到产物 ZIF-67。浸渍 ZIF-67 的步骤为: 将离子液体与 ZIF-67 混合之后, 按照一定的比例充分研磨, 之后在干燥箱升到 130℃ 过夜干燥之后再研磨成粉末。实验分别研究了两种离子液体: ZIF-67 = 0.1, 0.5, 0.75, 1.25 的比例。探讨了其二氧化碳吸附容量以及选择性的变化。还对其进行了比表面积分析。分别记为 ZIF-N-0.1, 0.5, 0.75, 1.25; ZIF-B-0.1, 0.5, 0.75, 1.25。

Table 1. Experimental drug

表 1. 实验所用药品

名称	分子式	纯度
六水合硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯
2-甲基咪唑	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	分析纯
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯
甲醇	CH_3OH	分析纯

吸附剂的比表面积及孔结构采用全自动比表面积及微孔径分析仪进行测试, 测试仪器为 JW-BK100 比表面积分析仪, 仪器分为预处理站和分析站两部分。样品测定前先在预处理站 120℃ 下进行 3 小时的预处理, 除去吸附剂表面杂质。其次在分析站上面进行 6 h 的真空除气处理, 在液氮温度(-196℃)下测得 N_2 吸脱附曲线。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算, 并用 Barret-Jonier-Helanda (BJH)法计算样品的孔径分布。电热恒温鼓风干燥箱、低速离心机、磁力搅拌器的型号以及厂家具体信息在表 2 中。

Table 2. The instrument used in the experiment and the manufacturer

表 2. 实验所用仪器以及生产厂家

仪器名称	型号	生产厂家
比表面积分析仪	JW-BK100	北京精微高博科学技术有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140A	上海 - 恒科技有限公司
低速离心机	SC-3612	安徽中佳科学仪器公司
磁力搅拌器	78-1	青岛聚创环保集团有限公司

3. 实验结果以及讨论

CO_2 的吸附容量以及吸附选择性是在型号为 JW-BK100 的比表面积分析仪的仪器所测得的。测试条件为 25℃ 下 1 个大气压测得的 CO_2 吸附量以及 N_2 吸附量。其数据如表 3 所示:

Table 3. CO_2 adsorption capacity and selectivity after loading ([N1111][Gly])

表 3. 负载([N1111][Gly])后 CO_2 吸附容量以及选择性

	ZIF-67	ZIF-N-0.1	ZIF-N-0.25	ZIF-N-0.5	ZIF-N-0.75	ZIF-N-1.25
V_{CO_2} (cm^3/gSTP)	90.43835	109.9	88.2151	91.7692	83.3438	40.1045
V_{N_2} (cm^3/gSTP)	8.78577	7.9353	7.0488	6.6822	5.1905	6.843
比表面积(m^2/g)	1476.67	833.80	747.379	457.78	316.38	128.8
孔体积(cm^3/g)	0.857	0.44	0.43	0.27	0.13	0.04

Continued

D_{average} (nm)	2.323	2.137	2.339	2.428	2.049	1.537
吸附选择性	10.294	13.853	12.5149	13.733	16.0568	5.86

由表 3 中数据可知, 浸渍后离子液体([N1111][Gly])的吸附剂的二氧化碳吸附容量变化趋势是按照先上升后减小再上升后减小的。其吸附选择性趋势和吸附量的变化趋势相同。孔体积的变化趋势都是减小的, 其原因是离子液体浸渍之后, 堵塞孔, 使得孔体积减小, 而孔径是先减小后增大然后减小, 从以上的数据分析可以得出, 吸附选择性最大的一组吸附剂为 ZIF-N-0.75, 即浸渍比例为 0.75 的吸附剂, 新型吸附剂 ZIF-N-0.75 的 CO_2 的选择性达到 16。而浸渍后离子液体吸附剂的比表面积都比 ZIF-67 的比表面积小。查阅文献, 许多研究表明[19] [20] [21], 负载物质, 或者浸渍物质之后吸附剂的比表面积以及孔体积都会减小。但是其吸附性能会提高, 比如吸附选择性。

由表 4 中数据可知, 浸渍后离子液体([Bmim][Lys])的吸附剂的二氧化碳吸附容量变化趋势是按照先上升后减小再上升后减小的。其吸附选择性趋势是先增大后减小再增大的。新型吸附剂的孔径是先减小后增大再减小再增大的。其比表面积是随着浸渍比例的增大而逐步减小的。根据表 4, 此类浸渍离子液体的吸附剂的吸附选择性最高达到 23.1。因此其浸渍后的吸附性能得到提高。吸附选择性从 10.294 到 23.08。

Table 4. CO_2 adsorption capacity and selectivity after loading ([Bmim][Lys])

表 4. 负载([Bmim][Lys])后 CO_2 吸附容量以及选择性

	ZIF-67	ZIF-B-0.1	ZIF-B-0.25	ZIF-B-0.5	ZIF-B-0.75	ZIF-B-1.25
V_{CO_2} (cm^3/gSTP)	90.43835	134.725	77.1413	50.6253	60.7615	54.4465
V_{N_2} (cm^3/gSTP)	8.78577	9.4667	6.7950	2.3769	2.7063	2.3583
比表面积(m^2/g)	1476.67	832.78	642.51	388.5	159.83	105.07
孔体积(cm^3/g)	0.857	0.461	0.363	0.337	0.111	0.026
D_{average} (nm)	2.323	2.316	2.373	3.428	3.780	20.374
吸附选择性	10.294	14.231	11.352	21.29	22.451	23.08

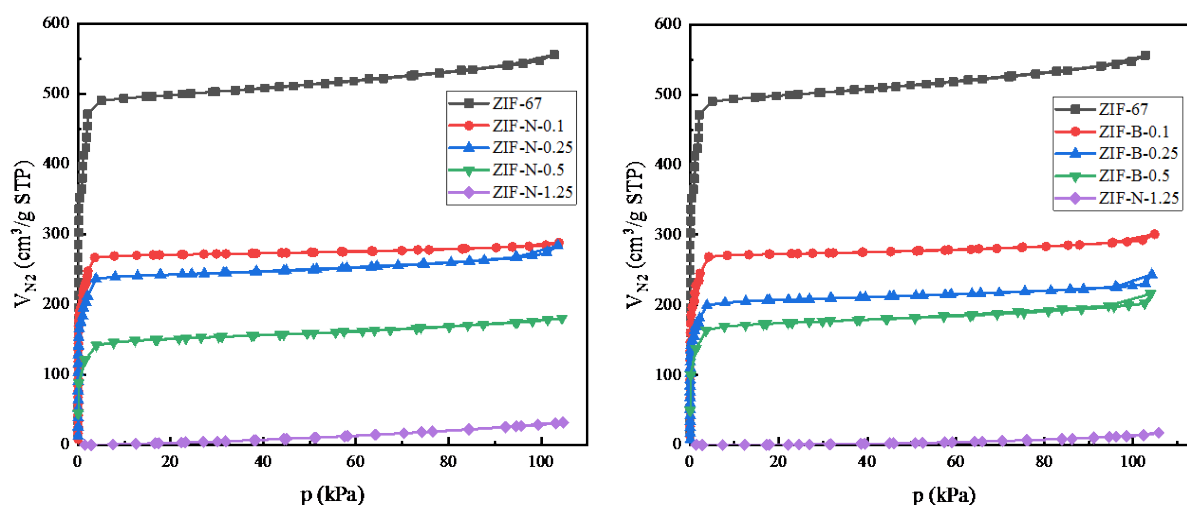


Figure 1. Ion liquid N_2 adsorption isotherms [N1111][Gly] (left) impregnated at liquid nitrogen temperature (77K), [Bmim][Lys] (right)

图 1. 液氮温度下(77K)浸渍不同比例离子液体 N_2 吸附等温线[N1111][Gly] (左), [Bmim][Lys] (右)

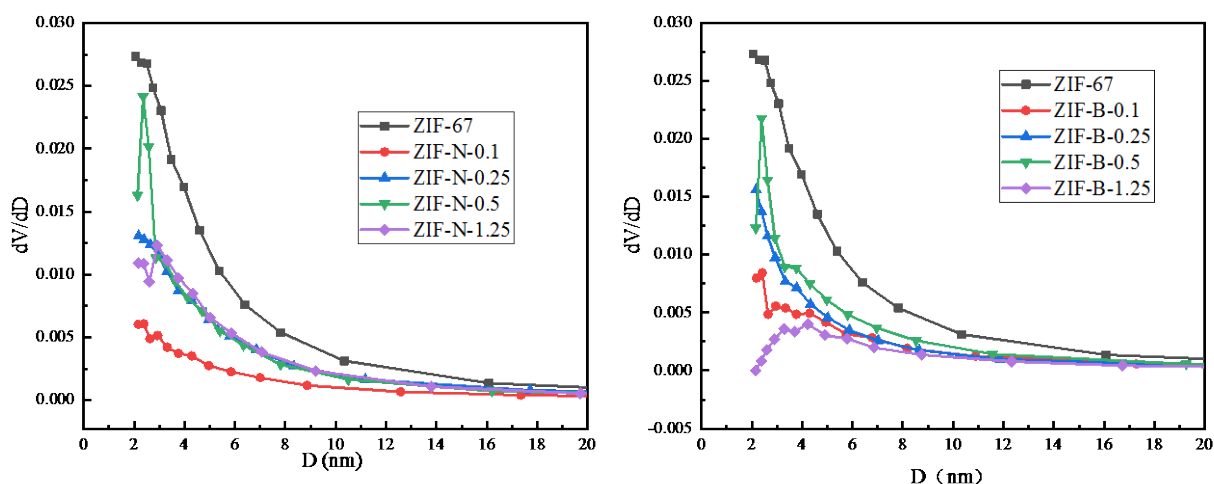


Figure 2. Pore size variation of ionic liquid N_2 impregnated with different proportions at liquid nitrogen temperature (77K) [N1111][Gly] (left) [Bmim][Lys] (right)

图 2. 液氮温度下(77K)浸渍不同比例离子液体 N_2 孔径变化[N1111][Gly] (左), [Bmim][Lys] (右)

图 1 为在液氮温度下测得的 N_2 的吸附量, 由图可知随着浸渍离子液体的比例逐渐增大。氮气的吸附量逐渐减小, 此吸附量与吸附剂的比表面积是相关的。氮气吸附量越少, 其 BET 比表面积越小。图 2 分别为负载两种离子液体之后孔径的变化, 由图可知, 微孔的比例在减小, 根据一些文献[22] [23] [24]中也有相关变化趋势, 即改性之后的孔结构会发生改变, 微孔所占的比例会下降。因此数据符合趋势。孔体积以及孔径的减小为正常现象。

4. 结论

由研究实验可知, 浸渍离子液体之后的 CO_2 吸附剂性能会得到提高, 对于离子液体[N1111][Gly], 其吸附选择性从 10.294 提高到 16.0568。对于离子液体[Bmim][Lys], 其吸附选择性从 10.294 提高到 23.087。两种离子液体浸渍之后的孔体积都有减小的趋势, 孔体积也减小且微孔所占比例减小之后孔径变大。因[Bmim][Lys]浸渍之后吸附能力提高的非常明显, 即吸附选择性增大的明显。从中, 也可以得出离子液体[Bmim][Lys]的吸收 CO_2 的能力要优于[N1111][Gly]。这一结果表明, 离子液体浸渍 MOF 材料吸附剂对于提高吸附剂的选择性是可行的。为 MOF 材料的改性提供一个新的思路。

致 谢

向李蔷薇老师以及王茹洁老师表示诚挚的谢意, 谢谢老师的辛苦和付出。向审阅本文的专家表示衷心的感谢!

基金项目

感谢国家自然科学基金(21805084, 21706061), 河北省自然科学基金(B2021502009), 中央高校基本科研业务费专项资金(2019MS110, 2019MS101)资助。

参考文献

- [1] 郭高翔, 田瑞. 二氧化碳捕集技术研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(4): 22-23.
- [2] 谢辉. 二氧化碳捕集技术应用现状及研究进展[J]. 化肥设计, 2021, 59(6): 1-9.
- [3] 颜星, 刘永生, 杨杰. 金属有机骨架化合物在 CO_2 捕集中的研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2016,

41(1): 68-74.

- [4] 邵雪泉, 赵俊虎. 氮可控多级孔聚合物合成及 CO₂ 捕获性能研究[J]. 化工管理, 2018(26): 24-26.
- [5] Geng, J.C., Xue, D.M., Liu, X.Q., *et al.* (2017) N-Doped Porous Carbons for CO₂ Capture: Rational Choice of N-Containing Polymer with High Phenyl Density as Precursor. *AIChE Journal*, **63**, 1648-1658. <https://doi.org/10.1002/aic.15531>
- [6] 肖筱瑜, 谷娟平, 梁文寿, 等. 二氧化碳捕集、封存与利用技术应用状况[J]. 广州化工, 2022, 50(3): 26-29.
- [7] 孙易, 建伟伟, 解伟欣, 等. 金属-有机骨架材料用于 CO₂ 吸附的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3482-3488.
- [8] Tan, Y.T., Nookuea, W., Li, H.L., *et al.* Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review. *Energy Conversion and Management*, **118**, 204-222.
- [9] Criado, Y.A., Arias, B. and Abanades, J.C. (2017) Calcium Looping CO₂ Capture System for Back-Up Power Plants. *Energy & Environmental Science*, **10**, 1994-2004. <https://doi.org/10.1039/C7EE01505D>
- [10] Pera-Titus, M. (2014) Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. *Chemical Reviews*, **114**, 1413-1492. <https://doi.org/10.1021/cr400237k>
- [11] 王兰云, 张亚娟, 徐永亮, 等. 离子液体吸收 CO₂ 及其机理研究进展[J]. 安全与环境学报, 2021: 1-20.
- [12] 俞彝, 陈浩冬, 张佳帅, 等. 金属有机框架材料对 CO₂ 分离的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(24): 61-62.
- [13] 王艺, 张艺凡, 龙世伟, 等. ZnCo 双金属 MOF 材料的制备及其催化性能探究[J]. 山东化工, 2022, 51(3): 43-45.
- [14] 周杰, 杨明莉. 电化学方法制备 MOF 膜的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(19): 19043-19049.
- [15] 刘增欣, 王依军, 郝春莲, 等. Zn/Cu 单晶转换 MOF 材料的 CO₂/CH₄ 分离性能研究[J]. 化工学报, 2021, 72(S1): 546-553.
- [16] 李新宇, 张硕卿, 丁斌, 等. 不同中心原子的 MOF 材料在锂(钠)离子电池中的应用[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 44-48.
- [17] Sahin, F., Topuz, B. and Kalipcilar, H. (2018) Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67, and ZIF-L from Recycled Mother Liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, **261**, 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.020>
- [18] Wu, X., Liu, W., Wu, H., *et al.* (2018) Nanoporous ZIF-67 Embedded Polymers of Intrinsic Microporosity Membranes with Enhanced Gas Separation Performance. *Journal of Membrane Science*, **548**, 309-318. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.038>
- [19] Olavi, H., Eskandari, A., Shojaei, A., *et al.* (2018) Enhancing CO₂/N₂ Adsorption Selectivity via Post-Synthetic Modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous and Mesoporous Materials*, **257**, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.043>
- [20] Lv, G., Liu, J., Xiong, Z., *et al.* (2016) Selectivity Adsorptive Mechanism of Different Nitrophenols on UiO-66 and UiO-66-NH₂ in Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **61**, 3868-3876. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00581>
- [21] Chatti, R., Bansawal, A.K., Thote, J.A., *et al.* (2009) Amine Loaded Zeolites for Carbon Dioxide Capture: Amine Loading and Adsorption Studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 84-89. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.01.007>
- [22] Shin, S., Yoo, D.K., Bae, Y.S., *et al.* (2020) Polyvinylamine-Loaded Metal-Organic Framework MIL-101 for Effective and Selective CO₂ Adsorption under Atmospheric or Lower Pressure. *Chemical Engineering Journal*, **389**, Article ID: 123429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123429>
- [23] Molavi, H., Joukani, F.A. and Shojaei, A. (2018) Ethylenediamine Grafting to Functionalized NH₂-UiO-66 Using Green Aza-Michael Addition Reaction to Improve CO₂/CH₄ Adsorption Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 7030-7039. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00372>
- [24] Lourenco, M.A.O., Fontana, M., Jagdale, P., *et al.* (2021) Improved CO₂ Adsorption Properties through Amine Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, **414**, Article ID: 128763. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128763>