

K⁺、Ca²⁺、Ce³⁺改性钛渣衍生 LTA 型沸石及其 CO₂ 吸附性能

皇甫林¹, 尚 波², 李方园², 罗中秋^{1,2*},
祖 运^{2*}, 周新涛², 蔡秀楠²

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以钒钛磁铁矿生产过程排放的固体废渣(钛渣)为原料, 构筑了 LTA (Na-LTA) 沸石母体, 然后通过常规液相离子交换法制备了 3 种阳离子交换型沸石分子筛吸附剂 K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA, 采用 XRD、FTIR、SEM、BET、CO₂-TPD 对其进行了表征。通过动态吸附法和质量吸附法评价了 3 种吸附剂对 CO₂ 的吸附性能, 推测了 CO₂ 的吸附机理。结果表明, K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的饱和 CO₂ 吸附量 (2.11、3.29、2.26 mmol/g) 均高于 Na-LTA (1.97 mmol/g), 但 K-LTA 的穿透吸附量 (0.11 mmol/g) 比 Na-LTA (1.67 mmol/g) 显著减小。3 种吸附剂对 CO₂ 的吸附更符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$), 其吸附速率常数由高到低顺序为: Ca-LTA [7.015 mmol/(g·min)] > Ce-LTA [5.343 mmol/(g·min)] > Na-LTA [1.416 mmol/(g·min)] > K-LTA [0.042 mmol/(g·min)]。Ca-LTA 具有最强的 CO₂ 捕集能力, 最高的 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 分离效率, 经 5 次循环吸附/脱附后仍保持优异的吸附能力。Langmuir-Freundlich 等温线模型预测 Ca-LTA 最大 CO₂ 吸附量可达 4.017 mmol/g。3 种吸附剂对 CO₂ 吸附过程以物理和化学协同吸附为主, 其中物理吸附为电荷尺寸比大的阳离子对 CO₂ 施加强静电力, 化学吸附主要以 C 键羰基的形式进行, 这种协同吸附机制实现了阳离子交换型沸石分子筛对 CO₂ 的高效及快速捕集。

关键词: LTA 型沸石; 固体废渣; 阳离子交换; CO₂ 吸附; 吸附动力学; 分离技术

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1593-14

CO₂ adsorption performance of LTA zeolite derived from titanium slag modified with K⁺, Ca²⁺ and Ce³⁺

HUANGFU Lin¹, SHANG Bo², LI Fangyuan², LUO Zhongqiu^{1,2*},
ZU Yun^{2*}, ZHOU Xintao², CAI Xiunan²

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: LTA (Na-LTA) zeolite matrix was constructed from solid waste slag (titanium slag) discharged in the production process of vanadium titanium magnetite. Three kinds of cation exchange zeolite molecular sieve adsorbents K-LTA, Ca-LTA and Ce-LTA were then prepared by conventional liquid-phase ion exchange method, and characterized by XRD, FTIR, SEM, BET and CO₂-TPD. The CO₂ adsorption performance of these three adsorbents were evaluated by dynamic adsorption and mass adsorption methods, with the adsorption mechanism speculated. The results showed that the saturated CO₂ adsorption capacity of K-LTA, Ca-LTA and Ce-LTA (2.11, 3.29, 2.26 mmol/g) was higher than that of Na-LTA (1.97 mmol/g),

收稿日期: 2024-06-06; 定用日期: 2024-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240454

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放课题 (2022P4FZG03A); 云南省科技厅昆明理工大学“双一流”联合专项 (202101BE070001-031); 昆明理工大学分析测试基金项目 (2022T20160009); 云南省科技厅基础研究计划“面上项目” (202401AT070384)

作者简介: 皇甫林 (1992—), 男, 工程师, E-mail: l_huangfu@163.com。联系人: 罗中秋 (1987—), 女, 副教授, E-mail: luozhongq@126.com; 祖 运 (1990—), 男, 副教授, E-mail: zuyun1990@126.com。

while the penetration adsorption capacity of K-LTA (0.11 mmol/g) was significantly lower than that of Na-LTA (1.67 mmol/g). The CO₂ adsorption process of the three adsorbents was more consistent with the quasi-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$), with the adsorption rate constant in the order of Ca-LTA [7.015 mmol/(g·min)] > Ce-LTA [5.343 mmol/(g·min)] > Na-LTA [1.416 mmol/(g·min)] > K-LTA [0.042 mmol/(g·min)]. Ca-LTA exhibited the strongest CO₂ capture capacity, the highest CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation efficiency, while maintained excellent adsorption capacity after 5 cycles of adsorption/desorption. The maximum CO₂ adsorption capacity of Ca-LTA could reach 4.017 mmol/g by Langmuir-Freundlich isotherm model. The CO₂ adsorption process by three kinds of adsorbents was dominated by both physical and chemical adsorptions, in which the physical adsorption was a cation with a large charge size ratio to enhance the electrostatic force on CO₂, and the chemical adsorption was mainly carried out in the form of C-bond carbonyl group. This collaborative adsorption mechanism achieved the efficient and rapid CO₂ capture by cation-exchange zeolite molecular sieve.

Key words: LTA zeolite; solid waste residue; cation exchange; carbon dioxide adsorption; adsorption kinetics; separation technology

近年来, 应对人类活动导致的温室效应被认为是 21 世纪最重要的全球挑战之一。CO₂ 作为主要温室气体之一, 其产生量随着工业化的发展显著增长。根据中国碳核算数据库, 2023 年, 全球大气 CO₂ 排放量已达 357.8 亿 t^[1]。全球大气中 CO₂ 含量在 2021 年已经突破质量浓度 419 mg/L 的阈值^[2], 并在未来几十年内持续攀升, 预计 2050 年, 质量浓度可能高达 500 mg/L^[3], 甚至在本世纪末达到质量浓度 900 mg/L。因此, 如何有效捕集 CO₂ 成为近年来的研究热点。

固体材料吸附法具有吸附容量高、能耗低、易再生、无腐蚀, 是一种很有前途的碳捕集技术。目前, 常用的固体吸附材料包括活性炭^[4]、金属有机骨架 (MOFs)^[5-6]、共价有机框架 (COFs)^[7]、水滑石^[8]、地质聚合物^[9]、沸石分子筛^[10-13]等。其中, 沸石分子筛具有优异的结构稳定性, 一般是指以硅氧四面体 ([SiO₄]⁴⁻) 和铝氧四面体 ([AlO₄]⁵⁻) 作为基本结构单元, 通过共用氧桥连接形成的具有规则微孔结构的硅铝酸盐晶体, 通式为 M_{2/n}O·Al₂O₃·xSiO₂·yH₂O, 其中 M 为金属元素, x 代表硅铝比 [$n(\text{Si})/(n(\text{Al}))$]。研究发现, 低硅铝比的沸石分子筛在低压下具有较高的 CO₂ 吸附能力, 归因于较强的吸附剂-吸附质相互作用, 随着硅铝比的降低, 分子筛骨架中的 Al 含量增加, 金属阳离子数量增加以保持电中性^[14]。低硅铝比 (约 1.0~3.0) 的分子筛具有更多的金属阳离子作为吸附位点, 因而非常适合捕集 CO₂。LTA 型沸石硅铝比约 1.0, 是由 8 元环 (8MR, 即由 8 个 Si 或 Al 原子组成的环) 或较小环组成, 孔径范围在 0.30~0.45 nm。在吸附 CO₂ 过程中, 8MR 是小孔沸石中唯一允许 CO₂ 扩散通过的环^[15-16], 所以, LTA 型沸石在成分复杂的混合气相中表现出优异的分选 CO₂ 选择性。

LTA 在常压下表现出中等的吸附 CO₂ 能力 (1.00~

2.97 mmol/g), 影响其吸附能力的主要因素是孔隙中电荷平衡金属阳离子产生的电场^[17-18]。因此, 通过改性可以提高沸石分子筛对 CO₂ 的吸附能力。沸石分子筛的改性主要针对两类元素, 一是沸石骨架元素, 如采用脱铝补硅、骨架铝化、骨架杂原子改性等; 另一种是非骨架元素, 主要采用离子交换法, 包括水溶液交换法 (常规液相离子交换法, LPIE)、固态离子交换法、熔盐交换法等。其中, LPIE 不仅操作简单, 还可以对交换容量进行可控调变。SUN 等^[19]以 FAU 沸石分子筛为母体, 通过 LPIE 制备了不同钙交换量的 Ca-FAU 系列沸石, 该系列沸石具有更快的吸附动力学和更低的吸附热, 250 °C 焙烧样品的 CO₂ 饱和吸附量可达 4.54 mmol/g, 比母体 NaX 样品的 3.38 mmol/g 增加了 34%。张懿键^[20]将粉煤灰制备的 NaA 沸石分子筛与 0.5 mol/L 的 CaCl₂ 溶液进行离子交换, 得到的 CaA 沸石对 CO₂ 吸附量达 3.15 mmol/g, 比 NaA 沸石提升了 24%。该过程是通过提高 LTA 沸石的表面电位梯度来增强其对 CO₂ 的亲力和吸附能力。

本文拟以钒钛磁铁矿生产过程排放的固体废渣 [钛渣 (TS)] 为原料, 构筑 LTA (Na-LTA) 沸石母体, 采用 LPIE 调变非骨架元素 (Na) 离子活性位来制备系列阳离子交换型 M-LTA (M=K、Ca、Ce) 沸石分子筛吸附剂。通过动态吸附法和质量吸附法评价 M-LTA 的 CO₂ 吸附性能, 采用 XRD、SEM、BET 等表征 M-LTA, 探讨 CO₂ 吸附机理。以期理解阳离子在 LTA 沸石中的作用提供思路, 也为固废的资源化利用与协同捕集 CO₂ 提供参考。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

TS, 四川攀枝花某钒钛冶炼公司, 经 X 射线荧

光光谱仪 (XRF) 分析, 其主要由 CaO (质量分数 27.96%)、 SiO_2 (质量分数 25.22%)、 Al_2O_3 (质量分数 12.19%)、 TiO_2 (质量分数 12.63%)、 MgO (质量分数 9.59%) 等组成。图 1 为 TS 和酸处理渣 (ATBFS) 的 XRD 谱图, 其中, ATBFS 制备参照文献[21]。从图 1 可以看出, TS 和 ATBFS 为无定形态存在, 且 ATBFS 主要成分为无定形 SiO_2 。

盐酸、 $NaOH$ 、偏铝酸钠 ($NaAlO_2$)、 KCl , AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; $CaCl_2$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, AR, 重庆川东化工 (集团) 有限公司。

Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; ASAP 2460 型全自动比表面及孔径分析仪 (BET)、AutoChem II 2920 型全自动化学吸附分析仪, 美国麦克仪器公司; VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔径分布分析仪, 美国康塔仪器公司; STA449 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; TILON BMG-3 型气相在线过程质谱仪 (MS), 英国 Tilon GRP 科技有限公司; GGX-900 原子吸收分光光度计, 北京海光仪器有限公司。

1.2 沸石吸附剂的制备

参照文献[21]制备 Na-LTA。按固液比 (g : mL, 下同) 1 : 50, 将 Na-LTA 分别加入到装有 KCl (0.05 mol/L)、 $CaCl_2$ (0.05 mol/L) 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.05 mol/L) 溶液的圆底烧瓶中, 在 80 °C 下搅拌回流 6 h 后过滤, 滤饼经充分洗涤后在 105 °C 下干燥 24 h, 在马弗炉中 250 °C 焙烧 3 h, 即得到离子交换型 M-LTA 系列沸石。分别记为 K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA, 均为土黄色粉末。图 2 为 Na-LTA 和 M-LTA 沸石的制备流程示意图。

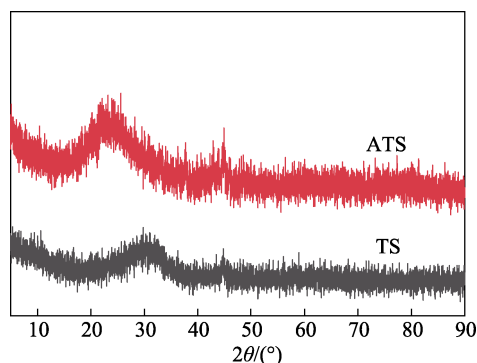


图 1 TS 和 ATBFS 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of TS and ATBFS

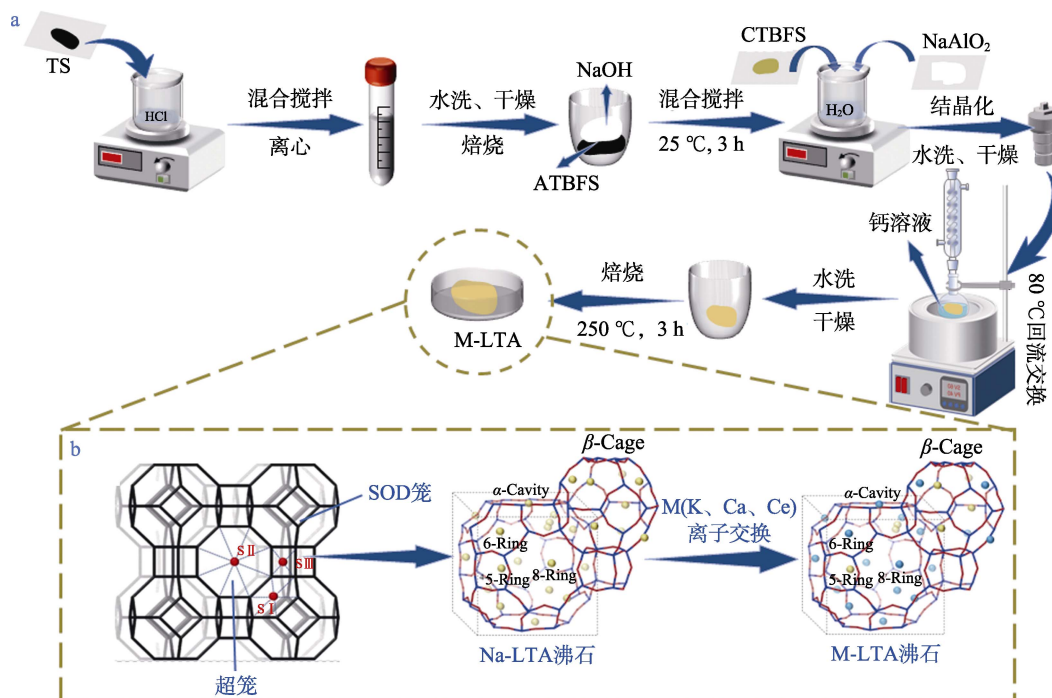


图 2 Na-LTA (a) 和 M-LTA (b) 沸石的制备流程示意图^[21]
Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of Na-LTA (a) and M-LTA (b) zeolites^[21]

1.3 表征方法与性能测试

XRD 测试: $Cu K_{\alpha}$ 辐射源 ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。SEM 测试: 加速电压 0.2~

30 keV, 探测电流 3 pA~20 nA。BET 测试: 样品在 350 °C 下抽真空预处理 4 h, 液氮冷却至 -196 °C, 进行低温 N_2 吸附-脱附实验, 并利用 BET 法计算比表面积, 密度泛函理论 (DFT) 法计算吸附剂的孔

容和孔径分布。FTIR 测试: KBr 压片法测定样品整体表面官能团结构变化, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。原位 FTIR 测试: 将样品制成自撑片 (约 10~12 mg/cm^2) 放入原位池, 在进行吸附测试之前在氩气气氛 (流量为 20 mL/min) 下 500 $^{\circ}\text{C}$ 活化 2 h 后, 冷却至 30 $^{\circ}\text{C}$, 将气体切换为 CO_2 缓慢通入, 吸附到饱和转换为氩气 (20 mL/min) 进行升温解吸, 羟基红外光谱波数范围 4000~1200 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 测试: 将约 40 mg 样品放入全自动化学吸附分析仪 U 型管中, 通入氢气体积分数 10% 的氢气/氩气混合气 (30 mL/min) 750 $^{\circ}\text{C}$ 还原 1 h, 切换为氦气 (30 mL/min) 冷却到室温, 通入 CO_2 (20 mL/min) 直到吸附饱和; 然后, 经氦气 (30 mL/min) 吹扫 1 h; 最后, 系统温度以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升至 500 $^{\circ}\text{C}$, 用热导检测器 (TCD) 检测器记录 CO_2 -TPD 曲线。离子交换度 (IE, %) 测定: 试样用高氯酸、氢氟酸分解, 在质量分数为 2% 的盐酸介质中, 于波长 589.00 nm 处, 采用原子吸收分光光度计以空气-乙炔火焰进行测试, 测量公式如式 (1) 所示:

$$\text{IE} / \% = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为从标准系列曲线上 (或浓度直读) 所得待测溶液中 NaOH 的质量, μg ; m_s 为试料质量, g 。

1.4 CO_2 吸附实验

在固定床反应装置上进行吸附剂的 CO_2 动态吸附性能测试。首先, 将吸附剂粉末样品进行压片、研磨、过筛 (40~60 目); 然后, 称取 0.5 g 吸附剂装入石英管 (6 mm $\times$ 4 mm $\times$ 40 cm) 中, 将系统温度升至 350 $^{\circ}\text{C}$, 通入氩气 (20 mL/min) 保持 2 h, 以除去样品中的水分和系统其他气体。待系统降温并冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$, 通入 CO_2/Ar 混合气 (Ar 流速 18.6 mL/min ; CO_2 流速 1.4 mL/min) 进行动态吸附实验, 通过气相在线过程质谱仪检测 CO_2 出口质量浓度, 待其质量浓度 < 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 定义为穿透点, 此时的吸附量为穿透吸附量 (mmol/g); 当 CO_2 出口质量浓度趋于其入口质量浓度时, 表明吸附达饱和, 此时的 CO_2 吸附量为饱和吸附量 (mmol/g)。需要指出的是, 在循环吸附/解吸实验过程中, 吸附测试同上, 而吸附后的吸附剂在氩气 (20 mL/min) 150 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 120 min 再生。根据动态吸附曲线计算 CO_2 吸附量, 计算公式如式 (2) 所示^[22]:

$$q_t = \frac{v \int_0^t (\phi_0 - \phi) dt T_0}{m V_m T} \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻 CO_2 吸附量, mmol/g ; m 为吸附

剂质量, g ; v 为混合气流量, mL/min ; ϕ_0 和 ϕ 分别为 CO_2 初始和出口处测定的体积分数, %; T 为实验温度, K ; T_0 为绝对温度, 273.15 K ; V_m 为标准气体摩尔体积, 22.4 L/mol ; t 为吸附时间, min 。

利用吸附穿透结果的选择性, 评价各吸附剂样品对 CO_2/CH_4 (体积比 1:1) 和 CO_2/N_2 (体积比 1:1) 的分离吸附 CO_2 能力。选择性按式 (3) 进行计算^[23]:

$$\alpha = \frac{q_1}{q_2} \times \frac{p_2}{p_1} \quad (3)$$

式中: α 为 CO_2 分离系数; q_1 为 CO_2 的吸附量, mmol/g ; p_1 为 CO_2 的分压, MPa ; q_2 为 CH_4 (或 N_2) 的吸附量, mmol/g ; p_2 为 CH_4 (或 N_2) 的分压, MPa 。

1.5 动力学实验

在环境压力下, 吸附动力学实验在同步热分析仪上进行。将 5~15 mg 样品放入致密氧化铝坩埚中。实验前, 将吸附剂在 0.1 MPa 、350 $^{\circ}\text{C}$ 及氩气气氛下 (50 mL/min) 预处理 2 h, 以除去样品中的水分和系统其他气体; 然后, 待系统温度冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$, 通入 CO_2 气体 (50 mL/min) 进行吸附实验, 吸附过程在恒温下持续 2 h。当曲线呈不再继续上升的趋势, 趋于平缓时, 说明吸附到达平衡。通过热重分析仪记录样品质量随时间变化的百分数, 根据式 (4) 计算 CO_2 吸附量^[24]:

$$Q = \frac{m_0 - m_t}{44 m_0} \times 1000 = \frac{10w}{44} \quad (4)$$

式中: Q 为 t 时的 CO_2 吸附量, mmol/g ; m_0 为吸附剂的初始质量, mg ; m_t 为 t 时吸附剂的质量, mg ; w 为整个吸附过程中, 吸附剂质量随时间变化的百分数, %。

采用准一级动力学和准二级动力学分析 CO_2 分子在吸附剂中的吸附行为。准一级动力学模型和准二级动力学模型分别如式 (5) 和 (6) 所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_t 为 t 时的 CO_2 吸附量, mmol/g ; q_e 为平衡时的吸附量, mmol/g ; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$ 。

1.6 热力学实验

使用全自动比表面和孔径分布分析仪测定 CO_2 吸附等温线。吸附前将样品在设定温度 (25、45 $^{\circ}\text{C}$, 循环浴维持) 下动态真空活化 6 h, 得到完全脱水的吸附剂。采用 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 3 种等温线模型对沸石吸附 CO_2 的等温吸附过程进行拟合分析, 模型方程如式 (7)~(9) 所示^[25]:

$$q_e = \frac{K_L q_m p}{1 + K_L p} \quad (7)$$

$$q_e = K_F p^n \quad (8)$$

$$q_e = \frac{K_{L-F} q_m p^n}{1 + K_{L-F} p^n} \quad (9)$$

式中: q_e 为吸附平衡时 CO_2 吸附量, mmol/g; q_m 为最大吸附量, mmol/g; p 为吸附平衡时的平衡压力, Pa; K_L 为 Langmuir 常数, $1/Pa$; K_F 为 Freundlich 常数, $(mmol/g)(Pa)^{-1/n}$; n 为异质性因子; K_{L-F} 为 Langmuir-Freundlich 常数, $1/Pa$ 。

根据 298 和 318 K 下所得吸附等温线及相关数据, 利用式 (10) 的 Clausius-Clapeyron 方程计算 CO_2 吸附等容热:

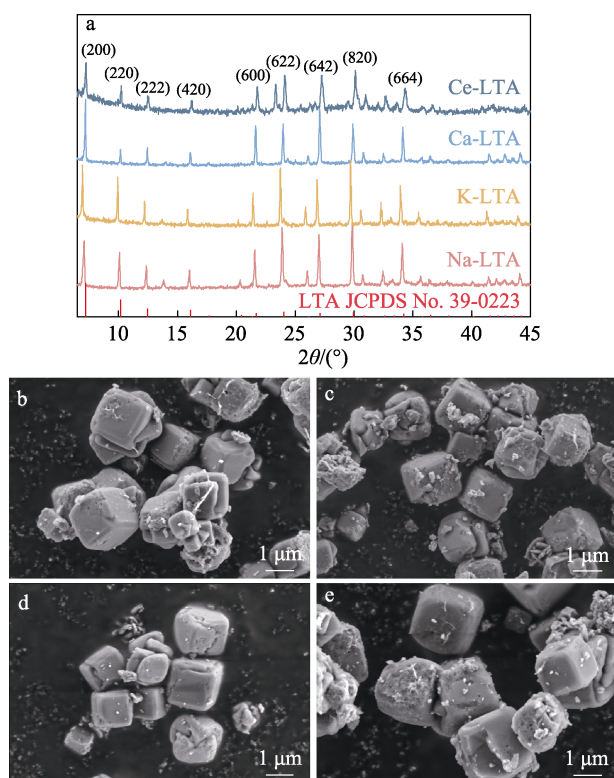
$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right]_q = -\frac{\Delta Q}{R} \quad (10)$$

式中: ΔQ 为吸附热, J/mol; p 为系统压力, Pa; R 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为吸附温度, K。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 3 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 XRD 谱图和 SEM 图。



b—Na-LTA; c—K-LTA; d—Ca-LTA; e—Ce-LTA

图 3 Na-LTA 和 M-LTA 的 XRD 谱图(a)及 SEM 图(b~e)
Fig. 3 XRD patterns (a) and SEM images (b~e) of Na-LTA and M-LTA

从图 3 可以看出, K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 XRD 谱图峰形和形貌与 Na-LTA 基本一致, 表明 K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 仍保持 Na-LTA 母体分子筛的结构形态, 但衍射峰强度和位置发生了一定程度的变化。这是因为, 用 K^+ (0.133 nm, 离子半径, 下同) 交换 Na^+ (0.102 nm) 时, 较大的 K^+ 离子半径导致晶体膨胀, 晶面间距变大, 衍射峰左移; 用 Ca^{2+} (0.1 nm) 交换 Na^+ 时, 二者离子半径较为接近, 晶胞参数相对变化小, 因此, XRD 谱图中衍射峰偏移不明显; 用 Ce^{3+} (0.101 nm) 交换 Na^+ 时, 虽然两者离子半径更为接近, 但受到电荷平衡机制的限制, 更少量的 Ce^{3+} 便可弥补被离子交换后 Na^+ 的电荷空位, 使晶胞参数显著变小, 衍射峰偏移较为明显。另外, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 与 Na^+ 离子半径及价态的不同将导致三者对 Na-LTA 结构 Na^+ 的交换度差异。

在 Na-LTA 型沸石分子筛的代表性结构 (图 2b) 中, 3 个潜在位点 (S I、S II 和 S III) 可被骨架外阳离子占据。实际上, 只有位于超笼内的 S II 和 S III 能够更大程度地捕集吸附物, 而位于六元环内的 S I 和 SOD 笼则不能。

图 4 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 FTIR 谱图和羟基归一化原位 FTIR 谱图。

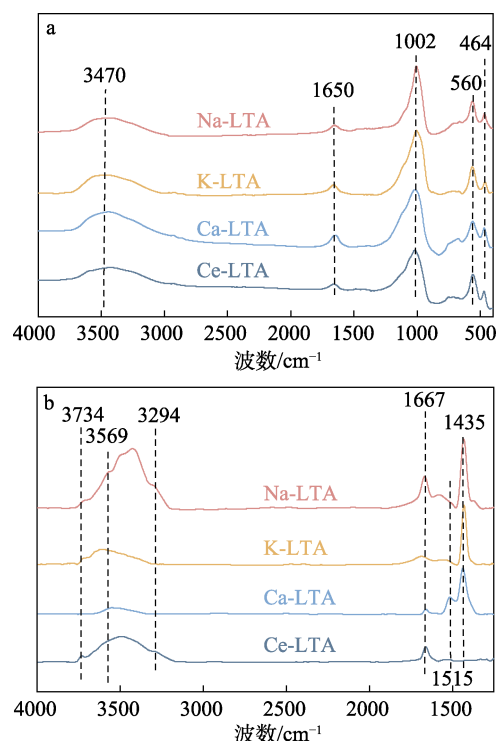


图 4 Na-LTA 和 M-LTA 的 FTIR 谱图 (a) 和羟基归一化原位 FTIR 谱图 (b)

Fig. 4 FTIR (a) and OH-normalized *in-situ* FTIR (b) spectra of Na-LTA and M-LTA

从图 4a 可以看出, 3470 和 1650 cm^{-1} 处的吸收

峰与分子筛中吸附的水和羟基的拉伸、弯曲振动密切相关^[26]；1002 cm^{-1} 处的宽吸收带归属于 Si—O—T (T=Si、Al) 在分子筛内部的不对称拉伸振动；400~780 cm^{-1} 处的吸附带则对应于 Si—O—Al 的对称拉伸和弯曲^[9]。与 Na-LTA 相比，K-LTA、Ca-LTA 及 Ce-LTA 分子筛没有出现或消失任何吸收峰，说明离子交换并没有改变 Na-LTA 分子筛的结构。

从图 4b 可以看出，所有样品在 3734、3294、1667、1515 和 1435 cm^{-1} 处均存在吸收峰。其中，3734 和 3294 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于末端硅烷醇 (Si—OH 基团) 和骨架外 Al 物种 (Al—OH 羟基物种)；1435 cm^{-1} 处的吸收峰与位于 M-LTA 分子筛

超笼中的 Si—O(1)H—Al 或 Si—O(2)H—Al 基团有关。另外，与 Na-LTA 相比，K-LTA、Ca-LTA 及 Ce-LTA 的沸石分子筛在 1435 和 1667 cm^{-1} 处的峰逐渐减弱至最后消失，同时在 1515 cm^{-1} 处出现新峰，且其强度随离子负载量的增加而增强。这是因为，八元环超笼中的 Na^+ 被 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 取代，从单峰演变为双峰，新峰属 $\text{M}(\text{OH})^+$ 物种 ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Ce)；而 3569 cm^{-1} 处会形成含水的 $[\text{Ca}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})]^+$ 或 $[\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})]^+$ 物种，这将导致六元环中 Na(I) 随交换离子的持续进入而被不断替换^[19]。

图 5 和表 1 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 N_2 吸附-脱附结果。

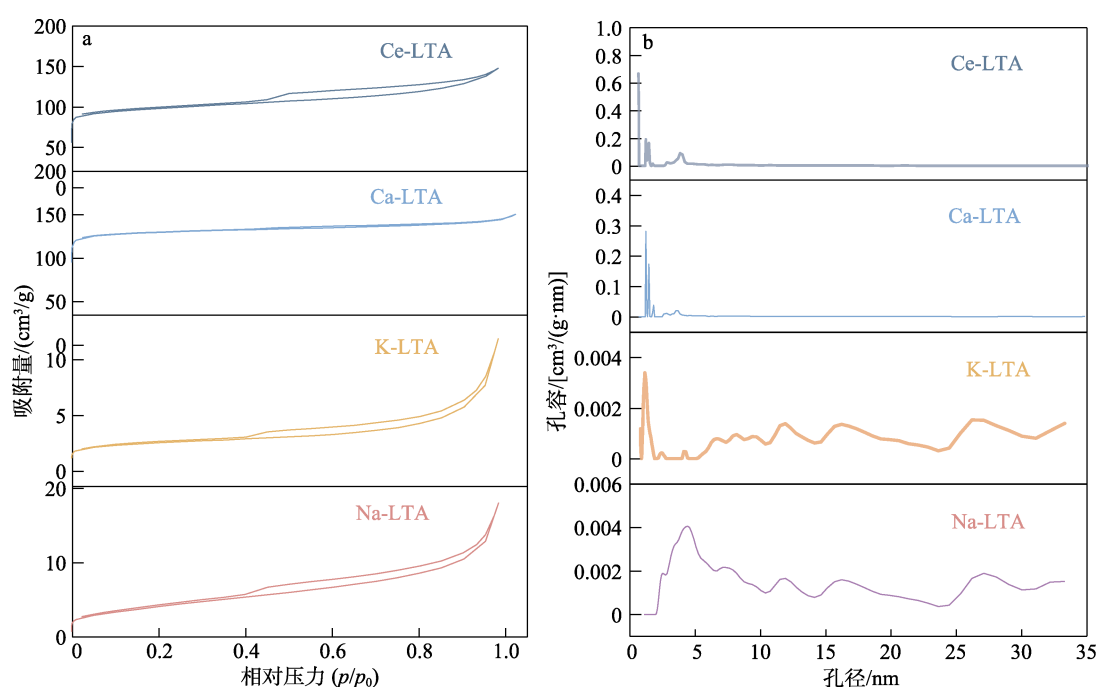


图 5 Na-LTA 和 M-LTA 的 N_2 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 5 N_2 -sorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Na-LTA and M-LTA

表 1 Na-LTA 和 M-LTA 的结构性质以及离子交换度

Table 1 Structural properties and degree of ion exchange of Na-LTA and M-LTA

吸附剂	Na^+ 质量 分数/%	M 质量 分数/%	$n(\text{Si})/$ $n(\text{Al})$	IE/ %	比表面积/ (m^2/g)	总孔容/ (cm^3/g)	介孔孔容/ (cm^3/g)	孔径/ nm
Na-LTA	11.57	—	1.04	—	15.5	0.028	0.024	21.836
K-LTA	8.39	5.31	1.06	46.5	9.5	0.018	0.016	7.517
Ca-LTA	4.12	10.52	1.03	71.8	521.3	0.232	0.036	5.888
Ce-LTA	5.39	13.47	0.99	28.1	375.6	0.227	0.092	6.329

注： Na^+ 质量分数按照 JC/T1021.2—2007 测定；“—”代表无相关数据。

从图 5 可以看出，Na-LTA、K-LTA 和 Ce-LTA 表现为 IV 型等温线 (图 5a)，在较低的相对压力区域，存在一定的吸附量，且在较高的相对压力区域 ($0.4 < p/p_0 < 1.0$) 内出现明显的回滞环，说明材料中存在介孔结构，其介孔与微孔并存。Na-LTA 和 K-LTA 的 N_2 吸附-脱附能力均较低，比表面积分别

为 15.5 和 9.5 m^2/g 。这是因为，Na-LTA 和 K-LTA 的微孔孔径与 N_2 分子直径 (0.364 nm) 相当，因此，很难进入孔道。Na-LTA 经过 Ca^{2+} 和 Ce^{3+} 离子交换后，Ca-LTA 和 Ce-LTA 的比表面积分别达 521.3 和 375.6 m^2/g ，是 Na-LTA 比表面积的 34 和 24 倍。由于沸石框架中补偿负电荷的 Ca^{2+} 和 Ce^{3+} 改善了沸石

骨架孔道结构, 因此, Ca-LTA 和 Ce-LTA 的总孔容 (0.232 、 $0.227 \text{ cm}^3/\text{g}$) 增大, 是 Na-LTA 总孔容 ($0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$) 的 8 倍, 从而表现出超越 Na-LTA 的 N_2 吸附能力 (表 1)。

从图 5 还可以看出, Ca-LTA 表现为 I 型等温线 (图 5a), 在较低的相对压力环境下, 氮气的吸附能力显著增强, 随后随着相对压力 ($0.4 < p/p_0 < 1.0$) 的增加, 吸附量逐渐攀升。这种吸附行为与脱附过程相近, 二者在吸附曲线上呈现出相似的位置。因此, 根据测试结果推测, 该沸石分子筛的主要吸附形式是物理吸附, 这将有助于吸附材料的再生和循环。

2.2 CO_2 吸附性能评价

图 6 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2 动态吸附穿透曲线及其相应的 CO_2 穿透吸附量与饱和吸附量。

从图 6a、b 可以看出, Na-LTA、K-LTA、Ca-LTA、Ce-LTA 在经过穿透点后, 均先呈现出了陡峭的上升趋势后缓慢趋于饱和, 其 CO_2 穿透点分别为 868、57、1210、597 s。与 Na-LTA 相比, 经穿透点后 K-LTA 和 Ce-LTA 趋于饱和的时间变长, 这与二者较慢的吸附动力学有关; 而 Ca-LTA 的穿透点到准平衡的时间缩短, 说明具有更快的吸附动力学。经公式 (1) 计算, K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 CO_2 穿透吸附量分别为 0.11、2.31、1.14 mmol/g, 饱和吸附量分别为 2.11、3.29、2.26 mmol/g, 与 Na-LTA 相比 (穿透吸附量 1.67 mmol/g、饱和吸附量 1.97 mmol/g), K-LTA 的穿透吸附量较小, 造成这一现象的原因可能是, K^+ 离子半径较大、晶体的膨胀堵塞了材料的

孔隙结构, 这限制了吸附剂的有效孔体积 (图 6), 在 CO_2 吸附过程中, 这种取代引入了自由能屏障, 阻碍了 CO_2 在相互连接的 α -腔间的扩散^[27], 在短时间内 CO_2 难以与孔隙内部活性位点接触, 使吸附位点吸附 CO_2 速率减小、穿透吸附量降低。K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的饱和吸附量均高于 Na-LTA, 说明 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 离子交换可提升 Na-LTA 型沸石吸附潜能, Ca^{2+} 改性效果最佳, Ce^{3+} 、 K^+ 次之。

由表 1 可知, K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 对应离子交换度分别为 46.5%、71.8% 和 28.1%。

从图 6c 可以看出, Na-LTA 在 81.2 和 293.3 $^{\circ}\text{C}$ 处存在先后两个明显的 CO_2 解吸峰, 前者为沸石表面和孔隙中弱结合物理吸附, 后者为沸石表面和孔隙强结合化学吸附, 前者强度 (约 0.55) 高于后者。因为解吸峰强度高低与 CO_2 吸附量直接相关, 证实了 LTA 型沸石吸附 CO_2 主要以物理吸附作用机制为主。相比 Na-LTA, Ca-LTA 的解吸峰向更低温度偏移, 分别迁移至 74.5 和 203.0 $^{\circ}\text{C}$, 说明 Ca-LTA 对 CO_2 的物理吸附能力增强。同时, Ca-LTA 在 359 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了 1 个新的解吸峰, 有可能是由 Ca 物种吸附位吸附 CO_2 所致, 表明 Ca-LTA 对 CO_2 整体解吸过程持续至 359.0 $^{\circ}\text{C}$ 完成。经 350 $^{\circ}\text{C}$ 、Ar 氛围下处理 1 h 测试 Ca-LTA 的吸附/脱附循环稳定性, 从 CO_2 饱和吸附量 (图 6d) 和动态穿透吸附曲线 (图 6e) 可以看出, 经 5 次再生循环实验, Ca-LTA 始终保持动态恒定的 CO_2 吸附能力, 表明 Ca-LTA 在稳定性、吸附量和再生等方面均可作为一种优良的 CO_2 吸附剂。

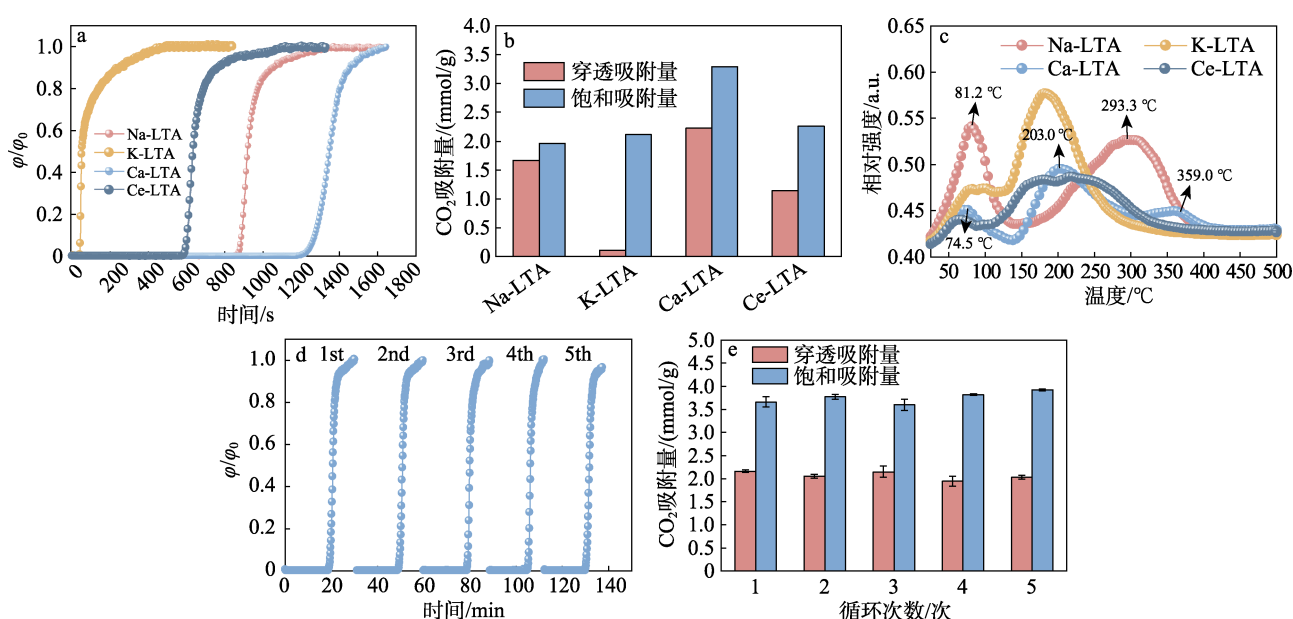


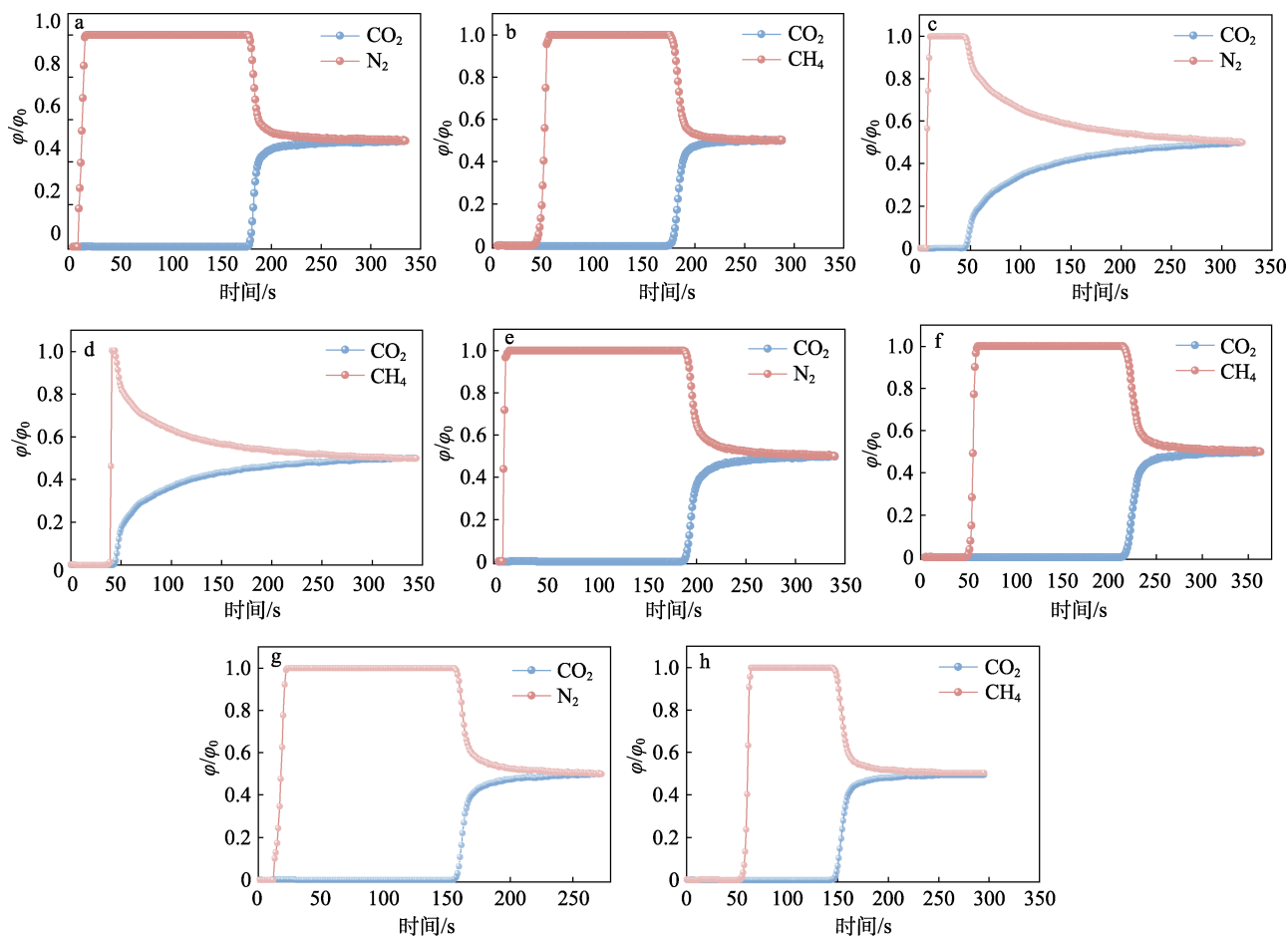
图 6 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2 动态吸附曲线 (a)、 CO_2 吸附量 (b)、 CO_2 -TPD 曲线 (c); Ca-LTA 的循环动态吸附曲线 (d) 和 CO_2 吸附量 (e)

Fig. 6 Dynamic CO_2 adsorption curves (a), CO_2 adsorption capability (b) and CO_2 -TPD plots (c) of Na-LTA and M-LTA; Cyclic dynamic adsorption curves (d) and CO_2 adsorption capability (e) of Ca-LTA

图 7 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气的穿透吸附测试结果。

从图 7 可以看出, Na-LTA、K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 N_2 吸附穿透时间 (4.5、6.6、3.0 和 10.3 s) 和 CH_4 吸附穿透时间 (39、35、43 和 52 s) 均低于 CO_2 的吸附穿透时间 (176/172、47/42、188/213 和 154/144 s), 动态选择性 (α_1/α_2) 和气体吸附量 (q) 可以直观地说明, Na-LTA 型沸石是良

好的 CO_2 吸附分离材料 (表 2)。Ca-LTA 的 CO_2 吸附穿透时间大于 K-LTA 和 Ce-LTA, 且 CO_2 在 Ca-LTA 上的停留时间 (CO_2 与 N_2/CH_4 的吸附穿透时间之差) 也最大, 证明 Ca-LTA 在 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气中具有最佳的 CO_2 分离效率。因此, Ca-LTA 可作为传统电厂中通过煤或天然气与空气燃烧产生的烟气 (CO_2/N_2) 或沼气 (CO_2/CH_4) 中分离捕集 CO_2 的潜在候选材料^[28]。



a、b—Na-LTA; c、d—K-LTA; e、f—Ca-LTA; g、h—Ce-LTA

图 7 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气动态吸附穿透曲线

Fig. 7 Dynamic adsorption penetration curves of Na-LTA and M-LTA for CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 gas mixtures

表 2 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气在 Na-LTA 和 M-LTA 上的竞争吸附选择性

Table 2 Competitive adsorption selectivity of CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 gas mixtures on Na-LTA and M-LTA

吸附剂	$V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2)$	$q/(\text{mmol/g})^{①}$		$\alpha_1^{②}$	$V(\text{CO}_2) : V(\text{CH}_4)$	$q/(\text{mmol/g})^{①}$		$\alpha_2^{②}$
		CO_2	N_2			CO_2	CH_4	
Na-LTA	50 : 50	2.40	0.06	40	50 : 50	2.34	0.54	4.3
K-LTA	50 : 50	0.64	0.09	7.1	50 : 50	0.57	0.48	1.2
Ca-LTA	50 : 50	2.56	0.04	64	50 : 50	2.91	0.59	4.9
Ce-LTA	50 : 50	2.10	0.14	15	50 : 50	1.96	0.71	2.8

①表示穿透点 (质量浓度 < 1 mg/L) 的吸附量; ②通过穿透吸附量计算 CO_2 分离系数 α_1 和 α_2 。

这是因为, Ca-LTA 属于孔窗由 8 元环限定的小孔沸石 (孔径大约为 0.4 nm), 在混合气 (CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4) 中, 优先允许动力学直径 0.33 nm 的 CO_2 进入, 而动力学直径稍大的 N_2 (0.36 nm) 和 CH_4 (0.38 nm) 分子进入孔径相对困难^[29], 从而获得较高的 CO_2 分离效率; 另外, N_2 的极性较低, Ca-LTA 对其吸附能力较弱, 因此, 在 CO_2/N_2 混合气中, Ca-LTA 对 CO_2 的选择性吸附显著高于 N_2 。而 CH_4 的极性介于 CO_2 和 N_2 之间, 尽管 CH_4 分子动力学直径较大, 但仍能进入 Ca-LTA 孔道, 且与 CO_2 竞争吸附位点, 竞争效应使 Ca-LTA 对 CO_2/CH_4 的分离效果不如分离 CO_2/N_2 显著。

2.3 CO_2 吸附动力学

图 8 为 Na-LTA 和 M-LTA 在 25 °C 时的吸附量随着时间的变化曲线, 表 3 为相应的 CO_2 吸附动力学模型拟合参数。

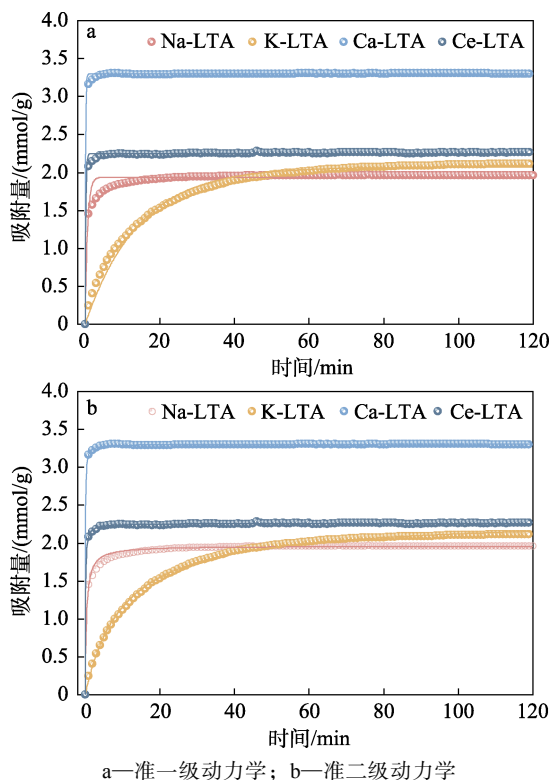


图 8 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2 动态吸附曲线及其动力学拟合结果

Fig. 8 Dynamic CO_2 adsorption curves of Na-LTA and M-LTA and their kinetic fitting results

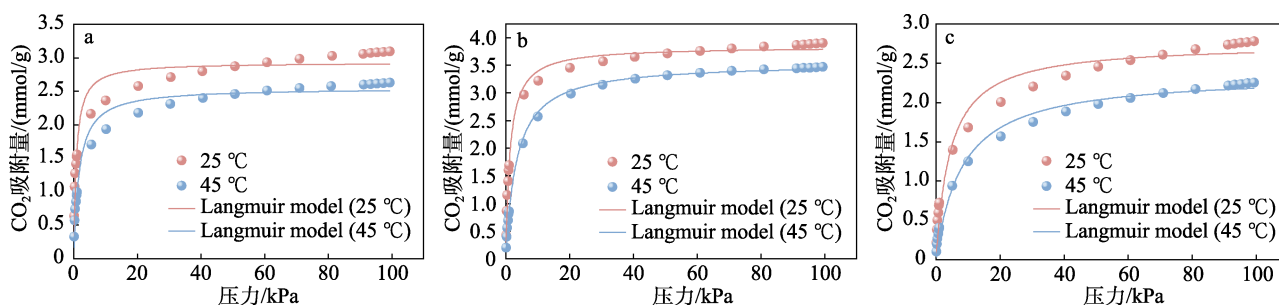


表 3 Na-LTA 和 M-LTA 动态吸附 CO_2 过程动力学模型拟合参数 (25 °C)

Table 3 Parameters obtained from fitting the kinetic model for the dynamic adsorption of CO_2 by Na-LTA and M-LTA (25 °C)

吸附剂	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/$ (mmol/g)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_e/$ (mmol/g)	$k_2/[\text{mmol}/$ $(\text{g} \cdot \text{min})]$	R^2
Na-LTA	1.939	1.540	0.674	1.964	1.416	0.916
K-LTA	2.073	0.069	0.986	2.340	0.042	0.997
Ca-LTA	3.297	7.674	0.986	3.304	7.015	0.998
Ce-LTA	2.253	5.206	0.956	2.261	5.343	0.992

从图 8 和表 3 可以看出, Na-LTA、K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 对 CO_2 的吸附过程均更符合准二级动力学模型, Na-LTA 的准二级动力学模型 $R^2 > 0.91$; K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的准二级动力学模型 $R^2 > 0.99$, 准一级动力学模型 $R^2 > 0.95$, 表明 K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 对 CO_2 吸附过程是化学吸附和物理吸附协同作用的结果。此外, 4 种吸附剂准二级动力学模型吸附速率常数 [k_2 , $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$] 高低排序为: Ca-LTA (7.015 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$) > Ce-LTA (5.343 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$) > Na-LTA (1.416 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$) > K-LTA (0.042 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$), 表明 Ca-LTA 具有更快的吸附速率和扩散速率; 而 K-LTA 吸附速率和扩散速率非常小, 低于 Na-LTA, 这与 K-LTA 的有效孔体积较低有关。

2.4 CO_2 吸附热力学

图 9 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2 吸附等温吸附数据和等温线模型拟合曲线, 表 4 为等温线模型拟合参数。

从图 9 可以看出, Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 在测试压力范围内对 CO_2 均表现出较高的吸附量, 且吸附量随着压力的增加不断增大; 随着吸附温度 (25、45 °C) 的升高, CO_2 吸附量减小, 表明吸附均为放热过程^[30]。从表 4 可以看出, 与 Langmuir 和 Freundlich 模型相比, Langmuir-Freundlich 模型的拟合等温线与不同覆盖水平下的实验数据具有较好的一致性。

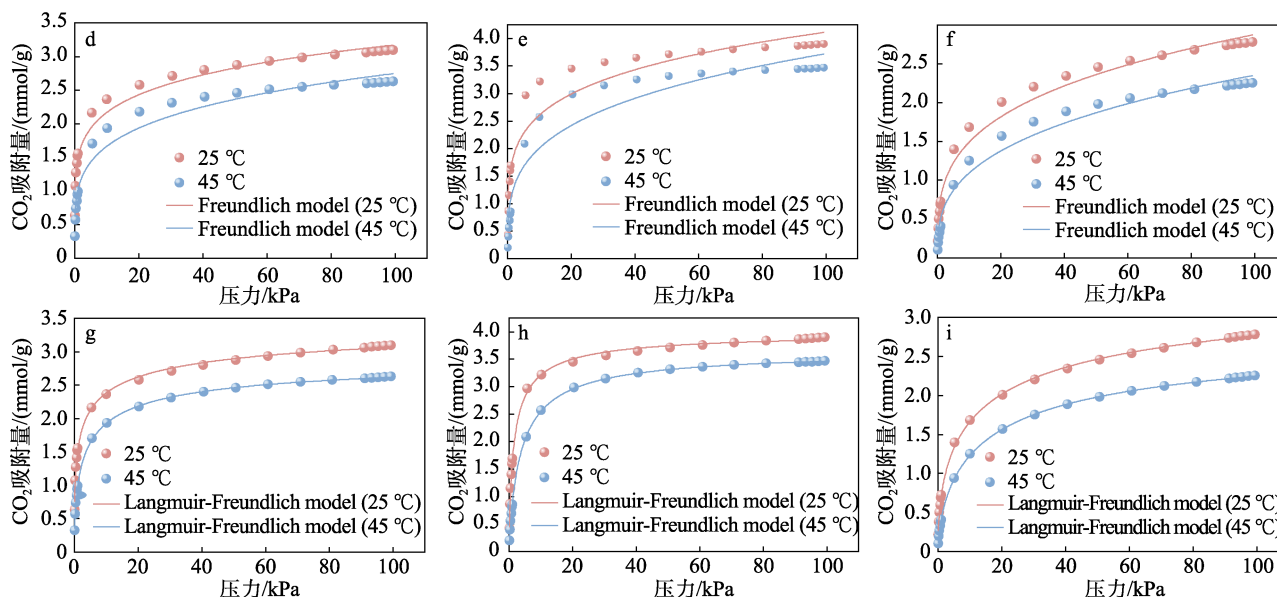


图 9 Na-LTA (a、d、g)、Ca-LTA (b、e、h) 和 Ce-LTA (c、f、i) 在 25、45 °C 的 CO₂ 吸附等温吸附数据和等温线模型拟合曲线

Fig. 9 Isothermal adsorption data and isotherm model fitting curves for CO₂ adsorption of Na-LTA and M-LTA samples

表 4 Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 CO₂ 吸附过程等温线模型拟合参数

Table 4 Parameters obtained from isotherm model fitting of CO₂ adsorption processes in Na-LTA and M-LTA (Ca-LTA, Ce-LTA)

吸附剂	温度/°C	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
		$q_m/$ (mmol/g)	K_L/Pa^{-1}	R^2	$K_F/$ [(mmol/g)(Pa) ^{-1/n}]	n	R^2	$q_m/$ (mmol/g)	K_{L-F}/Pa^{-1}	n	R^2
Na-LTA	25	2.931	1.259	0.940	1.479	6.036	0.973	3.696	0.678	0.427	0.997
	45	2.551	0.601	0.973	1.007	4.585	0.963	3.006	0.473	0.576	0.999
Ca-LTA	25	3.837	0.762	0.993	1.654	5.050	0.922	4.017	0.684	0.768	0.999
	45	3.545	0.295	0.998	1.085	3.732	0.931	3.671	0.308	0.868	0.999
Ce-LTA	25	2.753	0.225	0.969	0.773	3.505	0.983	3.764	0.226	0.543	0.999
	45	2.361	0.123	0.988	0.508	3.007	0.979	2.933	0.159	0.656	0.999

模型的 $R^2 > 0.99$, 表明 Langmuir-Freundlich 模型可用于评价相应的吸附行为。25 °C 时, Na-LTA 最大 CO₂ 吸附量为 3.696 mmol/g, Ca-LTA 为 4.017 mmol/g, Ce-LTA 为 3.764 mmol/g, 这一趋势与动态吸附实验结果一致。Langmuir-Freundlich 模型中的 n 表征了吸附剂表面气体分子的非均匀性, Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 对 CO₂ 的 $n < 1$, 说明其吸附体系更接近非均相, 低温更利于吸附。由于 K-LTA 比表面积 (9.5 m²/g) 特别小, 导致吸附速率特别慢 (动力学模型拟合结果吻合), 因此, 在相对较低的压力下, 其 CO₂ 吸附量无研究意义。上述结果的原因在于, Na-LTA、K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 在阳离子的电荷和分布位置以及结构框架方面具有差异。

表 5 为 M-LTA 与已发表文献中吸附剂的 CO₂ 吸附性能对比结果。

表 5 文献报道的同类型沸石分子筛吸附性能

Table 5 Adsorption performance of analogous zeolites as reported in the literature

吸附剂	吸附条件		吸附量/ (mmol/g)	参考文献
	压力/MPa	温度/K		
LTA+FAU	0.1	298	3.39	[21]
Na-A	0.015	313	1.40	[31]
Mg-A	0.015	313	1.80	[31]
Ca-A	0.015	313	3.81	[31]
Ca-LTA-3	0.00004	298	1.12	[33]
Micro-LTA	0.1	298	1.94	[34]
Meso-LTA	0.1	298	3.63	[34]
5A	0.1	298	3.68	[32]
5A@ZIF-8	0.1	298	0.31	[32]
K-LTA	0.1	298	2.11	本文
Ca-LTA	0.1	298	4.02	本文
Ce-LTA	0.1	298	3.76	本文

从表 5 可以看出, K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 对 CO_2 的吸附性能, 与文献报道的 Ca-LTA^[31-33]、LTA^[21,31,34]、Mg-LTA^[31]、5A@ZIF-8^[32]等沸石相当。

图 10 为 Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 CO_2 吸附过程的等量吸附热。

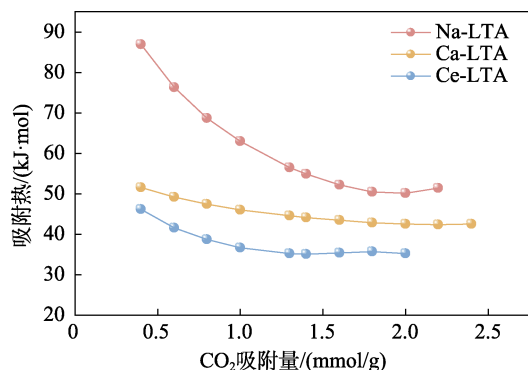


图 10 Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 的 CO_2 吸附过程的等量吸附热

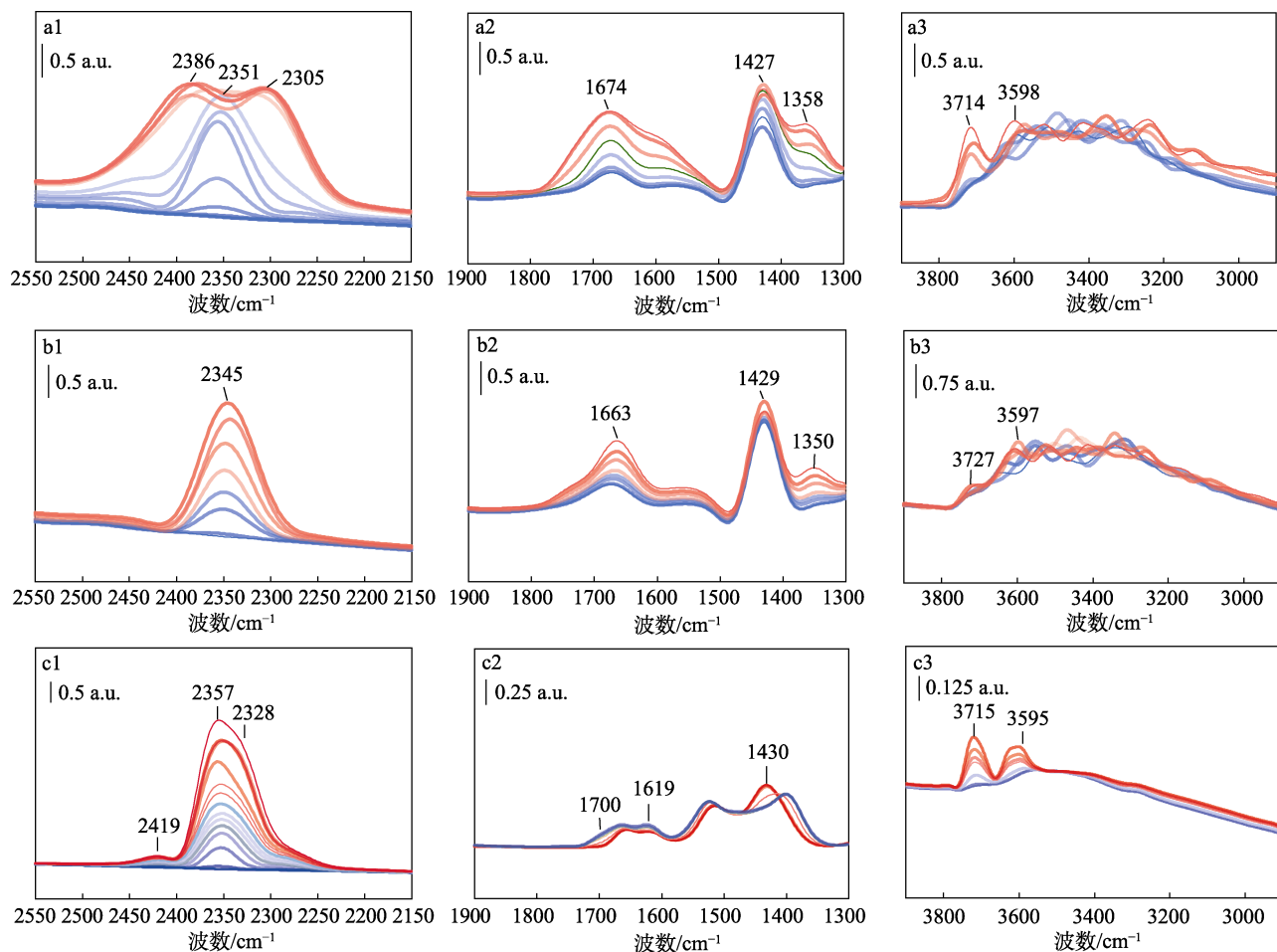
Fig. 10 Equivalent heat of adsorption for CO_2 adsorption process of Na-LTA, Ca-LTA and Ce-LTA

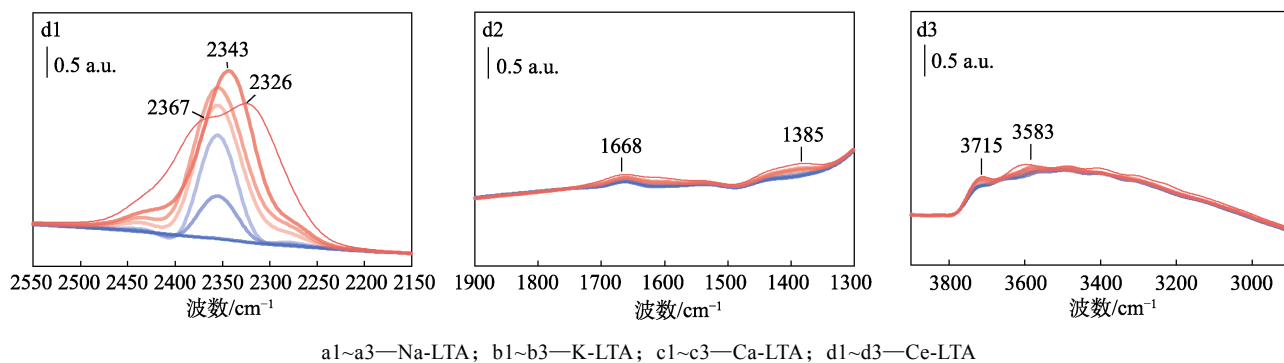
从图 10 可以看出, 随着 Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA CO_2 吸附量的增加, 吸附热值均呈下降趋势, 表明随着 CO_2 在吸附剂孔道中的覆盖范围逐步扩

大, 其分子间的相互作用力相较于与孔道之间作用力而言显得微弱。在吸附初始, CO_2 分子更容易“选择”那些具有高吸附势能的强吸附区域; 然而, 随着吸附进程的深入, 这些强吸附区域被大量占领, 此时 CO_2 分子只能在低势能区域被吸附。Na-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA 在吸附初期并未呈现明显的吸附热, 当 CO_2 吸附量逐渐增加至 0.4 mmol/g 时, 3 种样品存在较高的 CO_2 吸附热, 分别约为 86.85、51.55 和 46.19 kJ/mol, 表明 CO_2 分子与材料之间存在强相互作用, 这可能是因为, 骨架外碱性位点与 CO_2 通过静电 (偶极-四极) 相互作用, 以及介孔和大孔的多级相互作用极大地提高了吸附剂的 CO_2 吸附性能。当 CO_2 吸附量持续增加时, 吸附剂的 CO_2 吸附热逐渐趋于稳定。结果表明, 吸附剂与 CO_2 分子之间具有较好的相互作用, 不仅有利于 CO_2 分子的吸附, 而且可以使吸附的 CO_2 分子在相对较低的温度下脱附, 具有相对较低的再生能耗。此外, 吸附热呈现先减小后保持基本不变的趋势, 表明吸附剂的表面具有非均质性。

2.5 CO_2 吸附机理分析

图 11 为 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO_2 吸附原位 FTIR 谱图。



图 11 Na-LTA 和 M-LTA 的 CO₂ 吸附原位 FTIR 谱图Fig. 11 *In situ* FTIR spectra of CO₂ adsorption of Na-LTA and M-LTA

从图 11a1~a3 可以看出, Na-LTA 对 CO₂ 的吸附主要以物理吸附为主。低 CO₂ 覆盖下, 最强烈的波段 2351 cm⁻¹ 处的不对称拉伸振动模式, 属于物理吸附 CO₂, 该吸收带与 CO₂ 线性吸附在 Na-LTA 超笼中占据 S II 位置的 Na(I) 位的反对称伸缩振动 (ν_3) 有关。当 CO₂ 覆盖度增加, CO₂ 开始在吸附量较低的位置 (即除“阳离子位置”以外的位置) 吸附, 2351 cm⁻¹ 处的能带演变成 2386 和 2305 cm⁻¹ 处两个新的能带。这一现象归因于双相 (Na⁺...CO₂)₂ 加合物的形成^[35]。3598 和 3714 cm⁻¹ 波段为组合波段 ($2\nu_2+\nu_3$; $\nu_1+\nu_3$, 其中, ν_1 和 ν_2 分别代表对称伸缩振动和双重简并弯曲振动)。在高 CO₂ 覆盖下, 低频区域还观察到 1674 cm⁻¹ 的 1 个宽带, 与 ν_1 有关, 显示了线性吸附 CO₂ 的对称性的断裂^[36], 这种振动模式对气态 CO₂ 是禁止的, 但在吸附过程中, 线性 CO₂ 分子对称性的破坏使其具有红外活性; 在 1427 cm⁻¹ 处出现一个肩带 (1358 cm⁻¹), 且强度随着覆盖范围的增加而增强, 表明形成了大量的碳酸盐物种。

从图 11b1~b3 可以看出, K-LTA 对 CO₂ 的吸附也主要以物理吸附为主, 相比 Na-LTA, K-LTA 的 2351 cm⁻¹ 处发生了变化, 这可能与 CO₂ 和框架之间的相互作用有关, 导致这种不对称拉伸 (ν_3) 频带频率的变化: 沸石骨架的色散力使频率降低, 阳离子电场诱导 CO₂ 的极化使频率升高^[37]。当 K-LTA 上的 CO₂ 覆盖率很低时, CO₂ 吸附发生在能量最有利的“阳离子位置”上。3727 和 3597 cm⁻¹ 组合波段 ($\nu_3+\nu_1$) 和 ($\nu_3+2\nu_2$) 是定量评价 K-LTA 沸石物理吸附性能的合适选择^[38]。

从图 11c1~c3 可以看出, 相比 Na-LTA, Ca-LTA 的 2328、2357 和 2419 cm⁻¹ 处出现波峰, 归因于 CO₂ 在 Ca²⁺ 上的分布。CO₂ 吸附在 Ca-LTA 上的光谱显示出 1 个以 2357 cm⁻¹ 为中心的主强带, 在持续吸附时, 这个波段演变为两个波段。2419 cm⁻¹ 处可能是由于 CO₂ 与 Ca²⁺ 相互作用, 而主要成分可能部分是由于 Na⁺ 羰基, 其拉伸频率仅略高于 Na-LTA; 此外, 在

1430 cm⁻¹ 处也有明显的宽带, 这可能是与 [Ca(OH)]⁺ 基团的存在一致, 即存在强碱性框架外氧, 其中, 一部分可能与环境中的 CO₂ 发生了反应; 同时, 在 1700 cm⁻¹ 处出现了一个新的波带, 包含 1619、1430 cm⁻¹ 的波带, 归因于在 Ca-LTA 超笼上形成了 Ca²⁺... (CO₂)₃ 碳酸盐结构。吸附 CO₂ 后在 1435 cm⁻¹ (图 4b) 处桥接 Si—OH—Al 基团的波带减弱, 而在 3595 cm⁻¹ 处与非酸性 [Ca(OH)]⁺ 基团相关的波带强度保持不变^[39]。

从图 11d1~d3 可以看出, Ce-LTA 的原位 FTIR 谱图红移, 表明 Ce³⁺ 与物理吸附 CO₂ 分子之间的相互作用更强, 这种相互作用来源于电荷尺寸较大的 Ce³⁺ 所施加的强静电力。除静电作用外, π 络合作用也有助于 Ce³⁺ 对 CO₂ 的吸附^[40-41]。CO₂ 分子可被过渡金属阳离子通过 π -背成键吸附; 此外, 在 2326 和 2367 cm⁻¹ 处出现两个峰, 这分别代表 CO₂ 在 Ce³⁺ 结合较强的位点和 Na⁺ 结合较弱的位点被物理吸附。在低频区域 1385 和 1668 cm⁻¹ 处出现两个峰, 证明了羰基的形成, 分别代表 CO₂ 化学吸附过程中形成了双齿碳酸盐和桥状双齿碳酸盐^[42-43]。

综上所述, CO₂ 吸附量不同是由于阳离子在电场中引起的变化不同。低温 CO₂ 在 Na-LTA 上的吸附主要以 C 键羰基钠的形式进行; 此外, 少量的 CO₂ 分子与 1 个以上的阳离子结合, 可能同时与 C 和 O 原子结合。K-LTA 对 CO₂ 的吸附极弱, 这是因为, 仅极少量的 CO₂ 分子可以进入孔道, 大部分以 C 键羰基钾的形式出现在外表面。由于 CO₂ 分子的极化和净偶极子, CO₂ 分子可与吸附剂孔内的阳离子相互作用, 也可通过静电相互作用 (包括极化相互作用和四极矩-表面电场相互作用) 和范德华力相互作用结合 CO₂。在 Na-LTA 型沸石结构中, 电荷尺寸比越大的阳离子可以产生更大的极化功率 (极化相互作用) 和更强的表面电场 (四极矩-表面电场相互作用); Ca²⁺ 和 Ce³⁺ 的电荷尺寸比 (20.0 和 29.7 nm) 远大于 Na(I) (9.8 nm), 从而具有更高的相互作用能和更强的吸附低压 CO₂ 能力^[44]。

3 结论

以工业固废钛渣衍生制备的 Na-LTA 沸石为母体, 采用 LPIE 调变阳离子活性位, 制备了 3 种离子交换型 M-LTA 沸石分子筛吸附剂 K-LTA、Ca-LTA 和 Ce-LTA。通过动态吸附法和质量吸附法评价样品的 CO_2 吸附性能, 同时采用 XRD、FTIR、SEM、BET 及 CO_2 -TPD 等表征结构性质及其吸附 CO_2 机理, 结论如下:

(1) K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 的引入不会改变 Na-LTA 的结构, 制备的 M-LTA 的 CO_2 饱和吸附量均有所提高, 尤其是 Ca-LTA 提升最大, 穿透吸附量与饱和吸附量可达 2.31 和 3.29 mmol/g, 且在 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 双组分气体中表现出良好的选择分离率。

(2) Na-LTA 和 M-LTA 对 CO_2 的吸附行为均符合准二级动力学和 Langmuir-Freundlich 模型, 吸附为放热过程, Langmuir-Freundlich 等温线模型拟合结果显示, Ca-LTA 最大理论吸附量为 4.017 mmol/g。

(3) Na-LTA 和 M-LTA 对 CO_2 吸附过程以物理和化学协同吸附为主; M-LTA 对 CO_2 分子表现出更强的相互作用, 这种相互作用源于电荷尺寸比大的阳离子所施加的强静电力; 吸附过程中的化学吸附主要以 C 键羰基的形式进行。协同吸附机制实现了阳离子交换型沸石分子筛对 CO_2 的高效及快速捕集。

参考文献:

- [1] CARBON ACCOUNTING DATABASE FOR CHINA (CCAD) (中国碳核算数据库)[J/OL]. 2024. <https://www.ceads.net.cn/>.
- [2] ERANS M, ARENCIBIA A, SANZ-PÉREZ E S, *et al.* Amine-bridged periodic mesoporous organosilica adsorbents for CO_2 capture[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111590.
- [3] PARDAKHTI M, JAFARI T, TOBIN Z, *et al.* Trends in solid adsorbent materials development for CO_2 capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 34533-34559.
- [4] LEE S Y, PARK S J. Determination of the optimal pore size for improved CO_2 adsorption in activated carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389(1): 230-235.
- [5] ASGARI M, JAWAHERY S, BLOCH E D, *et al.* An experimental and computational study of CO_2 adsorption in the sodalite-type M-BTT (M=Cr, Mn, Fe, Cu) metal-organic frameworks featuring open metal sites[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(20): 4579-4588.
- [6] ETHIRAJ J, BONINO F, VITILLO J G, *et al.* Solvent-driven gate opening in MOF-76-Ce: Effect on CO_2 adsorption[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(7): 713-719.
- [7] LI X J, NIU X X, FU P, *et al.* Macrocyclic-on-COF photocatalyst constructed by *in-situ* linker exchange for efficient photocatalytic CO_2 cycloaddition[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 350: 123943.
- [8] MENDOZA-MERLANOE C, TAPIA-PÉREZ J, SERNA-GALVIS E, *et al.* Improved conversion, selectivity, and stability during CO_2 methanation by the incorporation of Ce in Ni, Co, and Fe-hydroxalite-derived catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 60: 985-995.
- [9] PAPA E, MIELLI M, MARCHIONI M C, *et al.* Metakaolin-based geopolymer-zeolite NaA composites as CO_2 adsorbents[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 237: 106900.
- [10] HENROTIN A, HEYMANS N, DUPREZ M E, *et al.* Lab-scale pilot for CO_2 capture vacuum pressure swing adsorption: MIL-160 (Al) vs zeolite 13X[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 12:

- 100224.
- [11] SOUZA-FILHO J D V, OLIVEIRA E S, GUEDES J B, *et al.* Zeolite A grown on fiberglass: A prominent CO_2 adsorbent for CO_2/CH_4 separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 683: 132952.
- [12] HOSSAIN M I, RABIDEAU B D, GLOVER T G. The impact of trace amounts of CO_2 on the high-pressure adsorption of CH_4 on 5A zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 369: 112948.
- [13] ZHAO Z H, ZHANG Y F, OTHMAN R M, *et al.* CO_2 adsorption by coal fly ash zeolite and modified zeolite-templated carbon[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 186: 151-165.
- [14] YANG K Z, YANG G, WU J Y. Insights into the enhancement of CO_2 adsorption on faujasite with a low Si/Al ratio: Understanding the formation sequence of adsorption complexes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127056.
- [15] BOER D G, LANGERAK J, PESCARMONA P P. Zeolites as selective adsorbents for CO_2 separation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(5): 2634-2656.
- [16] KRISHNA R. Diffusion in porous crystalline materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3099-3118.
- [17] WANG B H, ZHU Y, QIN Q Y, *et al.* Development on hydrophobic modification of aluminosilicate and titanosilicate zeolite molecular sieves[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 611: 117952.
- [18] ZHANG C, ZHANG D Y, ZHANG X Q, *et al.* Rubik's cube-shaped Linde type A zeolite synthesized from biomass for carbon dioxide capture[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2024, 5(4): 101889.
- [19] SUN X Y, ZHANG Q Q, LI S H, *et al.* Maximizing the utilization of calcium species in the supercages of CaNa-FAU zeolite for efficient CO_2 capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148661.
- [20] ZHANG Y J (张懿健). Study on synthesis of zeolite from fly ash and CO_2 performance[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2021.
- [21] HUANGFU L (皇甫林), SHANG B (尚波), LUO Z Q (罗中秋), *et al.* Preparation of porous zeolite using titanium-bearing slag and its CO_2 adsorption performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(8): 1726-1736, 1856.
- [22] ZHU H, LI S M, ZHANG J F, *et al.* A highly effective and low-cost sepiolite-based solid amine adsorbent for CO_2 capture in post-combustion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122627.
- [23] CHOI H J, HONG S B. Effect of framework Si/Al ratio on the mechanism of CO_2 adsorption on the small-pore zeolite gismondine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133800.
- [24] MONTENEGRO-COOPER J M, CELEMIN-MATACHANA M, CANIZAL J, *et al.* Study of the expansive behavior of ladle furnace slag and its mixture with low quality natural soils[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 203: 201-209.
- [25] LEE S, LEE J H, KIM J. User-friendly graphical user interface software for ideal adsorbed solution theory calculations[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35: 214-221.
- [26] WANG M Q, XU D F, MA H, *et al.* Synthesis of NaA zeolite from foundry dust and its adsorption capacity of ammonia[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 331: 117297.
- [27] PREMYSŁAW R, DARIUSZ W, STEF S, *et al.* CO_2 -induced displacement of Na^+ and K^+ in zeolite [NaK]-A[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2018, 122(30): 17211-17220.
- [28] CHEN Z H, DENG S B, WEI H R, *et al.* Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture-A review[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, 7: 326-340.
- [29] LIU H B, YUAN D H, LIU G Y, *et al.* Oxygen-selective adsorption on high-silica LTA zeolite[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(75): 11130-11133.
- [30] KAREEM F A A, SHARIFF A M, ULLAH S, *et al.* Experimental measurements and modeling of supercritical CO_2 adsorption on 13X and 5A zeolites[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 50: 115-127.
- [31] BAE T H, HUDSON M R, MASON J A, *et al.* Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 128-138.
- [32] KUMAR S, SRIVASTAVA R, KOH J. Utilization of zeolites as CO_2 capturing agents: Advances and future perspectives[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020, 41: 101251.
- [33] TAO Z Y, TIAN Y M, OU S Y, *et al.* Direct air capture of CO_2 by metal cation-exchanged LTA zeolites: Effect of the charge-to-size

- ratio of cations[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(8): e18139.
- [34] CHEN C, AHN W S. CO₂ adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 107-109.
- [35] XING P, WANG C Y, ZENG L, *et al.* Lithium extraction and hydroxysodalite zeolite synthesis by hydrothermal conversion of α -spodumene[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9498-9505.
- [36] GOULAY A, CLAIRETT F, DE LARA E C. Effect of electric field on internal vibration frequencies. Infrared analysis of CO₂ adsorbed in A zeolites[J]. *Molecular Physics*, 1991, 73(4): 845-853.
- [37] PIRNGRUBER G, RAYBAUD P, BELMABKHOUT Y, *et al.* The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41): 13534-13546.
- [38] LIU Q L, MACE A, BACSIK Z, *et al.* NaKA sorbents with high CO₂-over-N₂ selectivity and high capacity to adsorb CO₂[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(25): 4502-4504.
- [39] BETA I A, HUNGER B, BÖHLMANN W, *et al.* Dissociative adsorption of water in CaNaA zeolites studied by TG, DRIFTS and 1H and 27Al MAS NMR spectroscopy[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 79(1/2/3): 69-78.
- [40] SUN M Z, GU Q F, HANIF A, *et al.* Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO₂ capture and separation from N₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1450-1458.
- [41] SHANG S S, YANG C, WANG C G, *et al.* Transition-metal-containing porphyrin metal-organic frameworks as π -backbonding adsorbents for NO₂ removal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19680-19683.
- [42] STEVENS JR R W, SIRIWARDANE R V, LOGAN J. *In situ* Fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO₂ adsorption onto zeolite materials[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3070-3079.
- [43] REGE S U, YANG R T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and γ -alumina[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(12): 3781-3796.
- [44] BARRER R M, STUART W. Ion exchange and the thermodynamics of intracrystalline sorption I. Energetics of occlusion of argon and nitrogen by faujasite-type crystals[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1959, 249(1259): 464-483.

(上接第 1579 页)

- [25] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, *et al.* *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. Eden Prairie: Physical Electronics, 1995.
- [26] WANG J R, ZHU S H, WANG Y W, *et al.* Enhanced activity of Ru-Ir nanoparticles over SiC for hydrogenation of levulinic acid at room-temperature[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 135: 111128.
- [27] HAO C H, GUO X N, SANKAR, *et al.* Synergistic effect of segregated Pd and Au nanoparticles on semiconducting SiC for efficient photocatalytic hydrogenation of nitroarenes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 23029-23036.
- [28] TAN J J, CUI J L, DENG T S, *et al.* Water-promoted hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on supported ruthenium catalyst [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7: 508-512.
- [29] MICHEL C, ZAFFRAN J, RUPPERT A M, *et al.* Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: A joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone[J]. *Chemical Communication*, 2014, 50: 12450-12453.
- [30] WU X L, XIONG S J, WANG J, *et al.* Identification of surface structures on 3C-SiC nanocrystals with hydrogen and hydroxyl bonding by photoluminescence[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4053-4060.
- [31] POLLMANN J, PENG X, WIEFERINK J, *et al.* Adsorption of hydrogen and hydrocarbon molecules on SiC(001)[J]. *Surface Science Reports*, 2014, 69: 55-104.

(上接第 1592 页)

- [17] ÁLVAREZ M G, PLÍŠKOVÁ M, SEGARRA A M, *et al.* Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113: 212-220.
- [18] BULBULE V J, BORATE H B, MUNOT Y S, *et al.* Transesterification of α -haloesters and β -ketoesters over Mg-Al-hydrotalcites (HT)-like anionic clays[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 276(1/2): 158-161.
- [19] SIMANJUNTAK F S H, KIM T K, LEE S D, *et al.* CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 401(1/2): 220-225.
- [20] LIU X J, HE H Y, WANG Y J, *et al.* Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst[J]. *Fuel*, 2008, 87(2): 216-221.
- [21] HATTORI H, SHIMA M, KABASHIMA H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 3507-3512.
- [22] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [23] KRESSE G, FURTHMILLER J. Efficiency of AB-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [25] CHOOI C Y, SIM J H, TEE S.F, *et al.* Waste-derived green nanocatalyst for biodiesel production: Kinetic-mechanism deduction and optimization studies[J]. *Sustainability*, 2021, 13(11): 5849.
- [26] YANG Y, DANG L N, SHEARER M J, *et al.* Highly active trimetallic NiFeCr Layered double hydroxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1703189.
- [27] KNUTSSONA P, CANTATOREA V, SEEMANNB M, *et al.* Role of potassium in the enhancement of the catalytic activity of calcium oxide towards tar reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 88-95.
- [28] LIU J, CHEN F, YANG W B, *et al.* Excess soluble alkalis to prepare highly efficient MgO with relative low surface oxygen content applied in DMC synthesis[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 20931.
- [29] LIU X J, PIAO X L, WANG Y J, *et al.* Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1076-1082.
- [30] MASOOD H, YUNUS R, CHOONG T S Y, *et al.* Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 425: 184-190.
- [31] DESHMANE V G, ADEWUYI Y G. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound[J]. *Fuel*, 2013, 107: 474-482.
- [32] TEO S H, ISLAM A, TAUFIQ-YAP Y H. Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 111: 362-370.
- [33] GRYGLEWICZ S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts[J]. *Bioresource Technol*, 1999, 70(3): 249-253.