

铈锰基催化剂强化复配醇胺溶液碳捕集性能研究

王敬宽¹, 邳文婷¹, 袁世通², 付东^{1,3}, 李立雯⁴, 杜庶铭⁴, 张盼^{1,3}

(1. 华北电力大学(保定) 环境科学与工程系, 河北 保定 071003; 2. 中国大唐集团科技创新有限公司, 河北 雄安 071799; 3. 华北电力大学(保定) 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室, 河北 保定 071003; 4. 国家能源集团 新能源技术研究院有限公司, 北京 102211)

摘要:在烟气CO₂捕集领域,醇胺溶液CO₂捕集效率和低温高效再生的协同提升是工业应用中亟待解决的关键问题。采用水热法制备了Ce@C(Ce浓度0.2 mol/L)、Mn@C(Mn浓度0.2 mol/L)和xCeyMn@C($x:y = n(\text{Ce}):n(\text{Mn})$);以乙醇胺(MEA)和N-甲基二乙醇胺(MDEA)为胺组分构建了复配醇胺吸收剂(总质量40 g)。采用SEM、TEM和XPS等表征了催化剂的表面形貌、微观结构和电子状态等,并研究了催化剂作用下复配醇胺吸收剂的CO₂吸收-解吸性能。结果表明,由质量分数分别为10%和20%的MEA和MDEA组成的复配醇胺吸收剂(1E2D)具有较高的CO₂吸收-解吸性能,其CO₂吸收载荷为 8.648×10^{-2} g/g(吸收温度313.15 K,下同),CO₂解吸量为 5.867×10^{-2} g/g(解吸温度363.15 K,下同),解吸效率为67.844%。与1E2D相比,在1E2D中加入质量分数为0.05%的1Ce1Mn@C后,CO₂吸收载荷可提高12.26%,CO₂解吸量可提高30.74%,解吸能耗可降低14.6%。在连续进行5次循环后,该体系表现出良好的稳定性。

关键词:CO₂捕集;MEA;MDEA;Ce-Mn基催化剂

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-12

Study on carbon capture performances of compound alcoholamine solutions enhanced by Ce-Mn-based catalysts

WANG Jingkuan¹, PI Wenting¹, YUAN Shitong², FU Dong^{1,3}, LI Liwen⁴, DU Shuming⁴, ZHANG Pan^{1,3}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University (Baoding), Baoding 071003, Hebei, China; 2. China Datang Group Science and Technology Innovation Co., Ltd., Xiong'an 071799, Hebei, China; 3. Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, North China Electric Power University (Baoding), Baoding 071003, Hebei, China; 4. New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., CHN Energy Investment Corporation, Beijing 102211, China)

Abstract: In the field of CO₂ capture from flue gas, the synergistic improvement of CO₂ capture efficiency of amine solutions and low-temperature efficient regeneration is a key issue that urgently needs to be solved in industrial applications. Ce@C (Ce concentration of 0.2 mol/L), Mn@C (Mn concentration of 0.2 mol/L) and xCeyMn@C ($x:y = n(\text{Ce}):n(\text{Mn})$) were prepared by hydrothermal method. Compound alcoholamine absorbents were constructed by monoethanolamine (MEA) and N-methyldiethanolamine (MDEA) as the amine component (total mass of 40 g). The surface morphologies, microstructures and electronic states of the catalysts were characterized by SEM, TEM and XPS, and the CO₂ absorption-desorption performances for the compound alcoholamine absorbents with the catalysts were studied. The results show that the compound alcoholamine absorbent (1E2D) composed of MEA and MDEA with mass fractions of 10% and 20%, respectively, has relatively high CO₂ absorption-desorption performance, with the CO₂ absorption loading amount of 8.648×10^{-2} g/g (absorption temperature of 313.15 K, same below), the CO₂ desorption amount of 5.867×10^{-2} g/g (desorption temperature of 363.15 K, same below) and the desorption efficiency of 67.844%. Compared with 1E2D, after adding 1Ce1Mn@C with mass fraction of 0.05% to 1E2D, the CO₂ absorption loading amount can be increased by 12.26%, the CO₂ desorption amount can be increased by 30.74% and the desorption energy consumption can be reduced by 14.6%. After five continuous cycles, the system exhibits good stability.

Keywords: CO₂ capture; MEA; MDEA; Ce-Mn-based catalysts

收稿日期: 2026-01-29; 修回日期: 2026-03-17。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52106009); 企业横向合作课题(2023YFE0204600); 河北省自然科学基金面上项目(E2021502024); 中央高校基本科研业务费专项资金(2024MS170, 2023MS142)。

第一作者: 王敬宽(2001—), 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制, E-mail: wjkuan2001@163.com。

通信作者: 张盼(1986—), 博士, 副教授, 研究方向为碳捕集及利用, E-mail: zhangpan01@ncepu.edu.cn。

全球CO₂排放量持续激增引起了广泛关注^[1-2]。化石燃料燃烧产生的CO₂对全球气温升高的贡献尤为显著,其中燃煤电厂的CO₂排放量在全球CO₂总排放量中占比高达40%^[3]。为应对CO₂过量排放带来的挑战,碳捕集、利用与封存(CCUS)技术受到了广泛关注^[4]。燃煤电厂CCUS系统存在3种主要技术路线,分别是燃烧前碳捕集、富氧燃烧和燃烧后碳捕集^[5]。鉴于燃煤电厂排放的大量烟气中CO₂浓度和分压较低,燃烧后碳捕集技术更为适用^[6]。在此背景下,化学吸收法因对烟气中CO₂具有高吸收选择性而被视为可行的捕集方法^[7]。

目前,最常见的燃烧后碳捕集技术是醇胺溶液化学吸收CO₂^[8-9]。常用醇胺溶液为乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和N-甲基二乙醇胺(MDEA),这些醇胺溶液因其优异的CO₂吸收性能、较高的CO₂吸收速率和相对较低的经济成本而广泛应用^[10-13]。然而,MEA等醇胺溶液也存在一些缺点,如MEA虽然CO₂吸收速率较高,但其再生能耗相对较高;MDEA的CO₂吸收速率较低,但其再生能耗较低且具有较高的CO₂负载量^[14]。将少量伯胺添加到叔胺中,通过复配能获得兼具两种有机胺优点的复配醇胺溶液,从而改善单组分醇胺溶液的CO₂吸收性能^[15-17]。例如,同时以MDEA等CO₂吸收容量较高,且挥发性、设备腐蚀和再生能耗均较低的有机胺为主要吸收组分,以MEA等CO₂吸收速率较高的有机胺为促进剂,既能提高吸收剂的CO₂吸收速率,还能显著降低再生能耗^[15]。尽管醇胺溶液在CO₂捕集中表现出良好的综合性能,但其较低的CO₂吸收速率和解吸过程所需的高能耗,限制了醇胺溶液的应用推广。因此,在提高CO₂吸收速率的同时,实现醇胺溶液的低温高效再生,成为了亟需攻克的关键难题。目前,纳米流体在CO₂捕集领域备受关注。研究人员发现纳米颗粒在强化CO₂捕集效果方面具有积极作用^[18-20]。将纳米颗粒引入醇胺溶液后,能够形成具有独特物理化学性质的纳米流体。由此构建的复配醇胺体系,在提升CO₂捕集动力学性能和降低再生能耗方面具有潜在应用价值^[21]。PASHAEI等^[22]制备了基于DEA的纳米二氧化钛、氧化锌和氧化锆纳米流体。结果表明,当纳米颗粒负载量(质量分数)为0.05%时,二氧化钛和氧化锌纳米流体的吸收效率较DEA分别提升了35.5%和23.5%;当氧化锌纳米流体的纳米颗粒负载量为0.10%时,其吸收效率达到最高值(33.3%)。BHATTI等^[23]开发了一种由异硫氰酸酯官能化的葡萄糖衍生碳纳米催化剂,

并用于催化MEA溶液中CO₂解吸。结果表明,与未引入催化剂的MEA溶液相比,引入催化剂后MEA溶液的CO₂解吸速率和CO₂解吸量分别提高了108%和12%,同时热负荷降低了10.8%。然而,目前针对多孔纳米碳球在复配醇胺溶液促进CO₂吸收与解吸过程中的作用研究较少。此外,在实际应用过程中,纳米流体的经济性和长期稳定性等问题缺乏深入分析。Ce基催化剂的Ce物种在价态变化过程(Ce³⁺→Ce⁴⁺)中会诱导形成大量氧空位,从而表现出较高的储存/释氧性能^[24-25]。Mn的储量非常丰富,在Ce基催化剂中引入Mn可以降低催化剂成本^[26]。同时,MnO₂与CeO₂结合后会促进氧空位产生^[27]。在多孔纳米碳球表面构筑Ce-Mn活性界面,有望获得综合性能良好的催化剂,进而优化复配醇胺溶液CO₂捕集性能。

本研究采用水热法制备催化剂,以MEA和MDEA构建复配醇胺吸收体系,系统考察复配醇胺吸收体系的最优组成和催化剂对该体系CO₂吸收-解吸性能的强化作用。采用SEM、TEM和XPS等表征技术研究催化剂的微观形貌、元素组成和电子状态,同时采用¹³C NMR对复配体系反应过程中含碳物质组成进行分析,以期阐明催化剂在CO₂捕集过程中的作用机制。

1 实验部分

1.1 实验试剂

MEA、MDEA、葡萄糖、异丙醇、六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)和六水合硝酸钕(Nd(NO₃)₃·6H₂O),规格分别为质量分数99.5%、质量分数99%、分析纯、质量分数99.5%、质量分数99.5%和质量分数98%,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;CO₂,体积分数99.9%,购自北京中旺天林气体化工有限公司;90%Ar/10%H₂,购自北京诚信顺义气体原料销售有限公司。

1.2 催化剂制备

采用两步法制备催化剂,其制备过程示意图见图1。首先,搅拌下将4.05 g葡萄糖充分溶解于90 mL去离子水/异丙醇混合溶剂(体积比29:1)中,将所得溶液转移至反应釜中进行水热反应。反应结束后,底部沉淀物依次经离心分离和真空干燥处理得到碳球前驱体。随后,将碳球前驱体分散在无水乙醇/去离子水混合溶剂(体积比1:1)中,然后加入0.2 mol/L Ce(NO₃)₃·6H₂O溶液,在室温下磁力搅拌24 h。离心10 min,取沉淀进行真空干燥,然后置于

管式炉中采用两段升温程序煅烧,所得样品为单金属Ce基催化剂(Ce浓度0.2 mol/L),记作Ce@C。

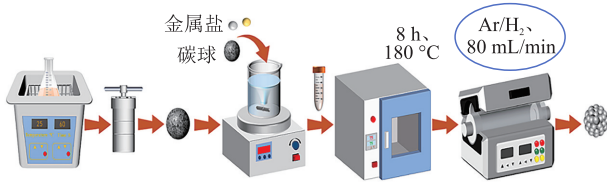


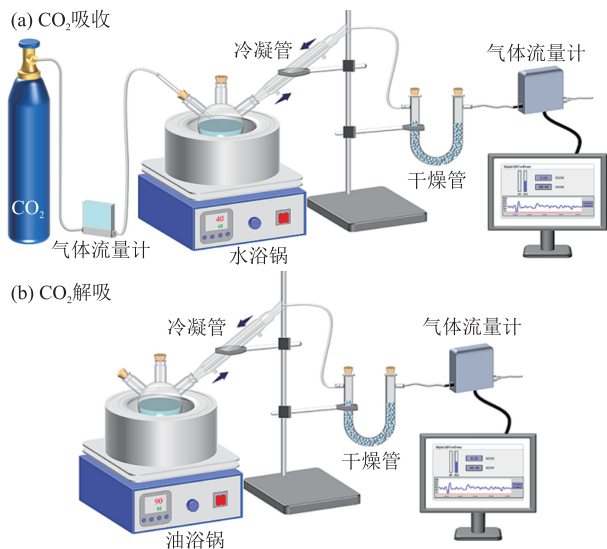
图1 催化剂制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of catalyst

采用类似制备Ce@C的方法,不加入金属盐溶液所得样品为碳基催化剂,记作C;加入0.2 mol/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液所得样品为单金属Mn基催化剂(Mn浓度0.2 mol/L),记作Mn@C;同时加入0.2 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和0.2 mol/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液所得样品为双金属Ce-Mn基催化剂,记作 $x\text{Ce}y\text{Mn}@C(x:y=n(\text{Ce}):n(\text{Mn}))$ 。

1.3 CO₂吸收-解吸性能评价

CO₂吸收-解吸实验装置示意图见图2。按照MEA(E)和MDEA(D)的总质量分数为30%、总质量为40 g配制复配溶液($a\text{E}b\text{D}$, $a:b=w(\text{E}):w(\text{D})$)作为吸收剂。在CO₂吸收实验中,进口处CO₂体积流量为100 mL/min,水浴温度为313.15 K,搅拌速率为500 r/min。当气体流量计读数在100 mL/min保持稳定后停止CO₂吸收实验并记录数据。CO₂吸收实验结束后,将装有富液的吸收瓶置于油浴锅(363.15 K)中,继续进行CO₂解吸实验,当气体流量计读数在0 mL/min保持稳定后停止CO₂解吸实验并记录数据。



气体流量计和水(油)浴锅的型号分别为ZNCL型和DG型,均购自郑州博华仪器设备有限公司。

图2 CO₂吸收-解吸实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of experimental devices of CO₂ absorption-desorption

CO₂吸收载荷为吸收剂吸收CO₂质量,其计算方法见式(1)。

$$m_{\text{ab}} = \sum_0^{t_{\text{ab}}} \frac{(F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) \times M_{\text{CO}_2} \times 100}{m \times V_m \times 60 \times 1000} \quad (1)$$

式中, m_{ab} 为CO₂吸收载荷, $\times 10^{-2}$ g/g; t_{ab} 为吸收时间,s; $F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ 为进口处CO₂流量,mL/min; $F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ 为出口处CO₂流量,mL/min; m 为吸收剂质量,40 g; M_{CO_2} 为CO₂摩尔质量,44 g/mol; V_m 为标况下气体摩尔体积,22.4 L/mol。

CO₂解吸量为富液解吸CO₂质量,其计算方法见式(2)。

$$m_{\text{dc}} = \sum_0^{t_{\text{dc}}} \frac{F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \times M_{\text{CO}_2} \times 100}{m \times V_m \times 60 \times 1000} \quad (2)$$

式中, m_{dc} 为CO₂解吸量, $\times 10^{-2}$ g/g; t_{dc} 为解吸时间,s。

CO₂吸收速率为CO₂吸收实验中吸收剂吸收CO₂的瞬时速率,其计算方法见式(3)。

$$v_{\text{ab}} = (F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) / t_{\text{ab}} \quad (3)$$

式中, v_{ab} 为CO₂吸收瞬时速率,mL/s。

CO₂解吸瞬时速率为解吸实验中出口处CO₂瞬时速率,其计算方法见式(4)。

$$v_{\text{dc}} = F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} / 60 \quad (4)$$

式中, v_{dc} 为CO₂解吸瞬时速率,mL/s。

CO₂解吸能耗采用电能消耗法进行计量,其计算方法见式(5)。

$$E_{\text{dc}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{bath}}) \times \frac{3600}{m_{\text{dc}}} \quad (5)$$

式中, E_{dc} 为CO₂解吸能耗,GJ/t; E_{total} 为CO₂解吸实验油浴锅总电能消耗,kW·h; E_{bath} 为相同温度和时长条件下油浴锅耗电量,kW·h。

使用相同的实验装置,在与CO₂吸收-解吸实验相同的条件下进行了5次循环测试,以评价吸收体系的稳定性。

1.4 样品表征

采用Hitachi公司S7100型扫描电子显微镜表征样品的表面形貌和元素分布。样品预先经过真空干燥处理,并进行喷金增强导电性。

采用Philips公司F20型透射电子显微镜表征样品的微观结构。样品预先用乙醇进行超声分散。

采用Kratos公司X射线光电子能谱仪表征样品的电子状态。样品在低真空下进行预处理,然后以C 1s信号峰(位于284.8 eV)为标定峰。

采用JWGB公司JW-BK122W型比表面积和孔径分析表征样品的结构性质。测试前,样品在180 °C下进行真空干燥。

采用Bruker公司Avance III 600 MHz型核磁共振

振仪对样品进行 ^{13}C NMR表征。使用二甲基亚砜(DMSO)作为氘溶剂。

2 结果与讨论

2.1 吸收剂筛选

为探讨催化剂对吸收剂 CO_2 吸收-解吸性能的影响,首先在不加催化剂的条件下,研究了不同吸

收剂的 CO_2 吸收-解吸性能,结果见表1。由表1可知,当MEA质量分数为20%、MDEA质量分数为10%时,吸收剂的 CO_2 吸收载荷最高($10.495 \times 10^{-2} \text{ g/g}$);当MEA质量分数为10%、MDEA质量分数为20%时,吸收剂的 CO_2 吸收载荷较高($8.648 \times 10^{-2} \text{ g/g}$), CO_2 解吸量最高($5.867 \times 10^{-2} \text{ g/g}$),同时该吸收剂具有最高的解吸效率(67.844%)。

表1 不同吸收剂的 CO_2 吸收-解吸性能

Table 1 CO_2 absorption-desorption performances of different absorbents

吸收剂 ^①	CO_2 吸收载荷 ^② /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO_2 解吸量 ^③ /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	解吸效率 ^④ /%	吸收剂 ^①	CO_2 吸收载荷 ^② /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO_2 解吸量 ^③ /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	解吸效率 ^④ /%
MEA	10.032×10^{-2}	3.329×10^{-2}	33.183	2E3D	8.495×10^{-2}	5.208×10^{-2}	61.309
MDEA	6.144×10^{-2}	5.191×10^{-2}	84.479	3E2D	8.696×10^{-2}	4.824×10^{-2}	55.473
1E1D	9.347×10^{-2}	5.111×10^{-2}	54.676	2E1D	10.495×10^{-2}	4.653×10^{-2}	44.330
1E2D	8.648×10^{-2}	5.867×10^{-2}	67.844	3E1D	9.789×10^{-2}	4.335×10^{-2}	44.289
1E3D	8.571×10^{-2}	5.624×10^{-2}	65.617				

注:①吸收剂质量为40 g,胺质量分数为30%;②预实验确定 CO_2 吸收稳定时间为4800 s;③预实验确定 CO_2 解吸稳定时间为3000 s;④ $m_{\text{de}}/m_{\text{ab}} \times 100\%$ 。

不同吸收剂的 CO_2 吸收载荷-时间曲线和 CO_2 解吸量-时间曲线分别见图3(a)和图3(b),在313.15 K下,吸收 CO_2 前后不同吸收剂的黏度见表2。由图3(a)可知,不同吸收剂的 CO_2 吸收载荷均随时间延长迅速提高,然后逐渐趋于稳定。与单一醇胺溶液相比,复配醇胺体系的曲线整体明显上移,说明复配醇胺体系的 CO_2 吸收性能较单一醇胺

溶液有效改善。其中,2E1D的 CO_2 吸收载荷最高,这说明复配体系中存在明显的协同效应。由图3(b)可知,在解吸初期,不同吸收剂的 CO_2 解吸速率均较高,随后逐渐降低并趋于稳定。其中,1E2C解吸稳定时 CO_2 解吸量最高。综合分析可知,1E2D在 CO_2 吸收性能和 CO_2 解吸性能之间表现出较好的平衡效果。

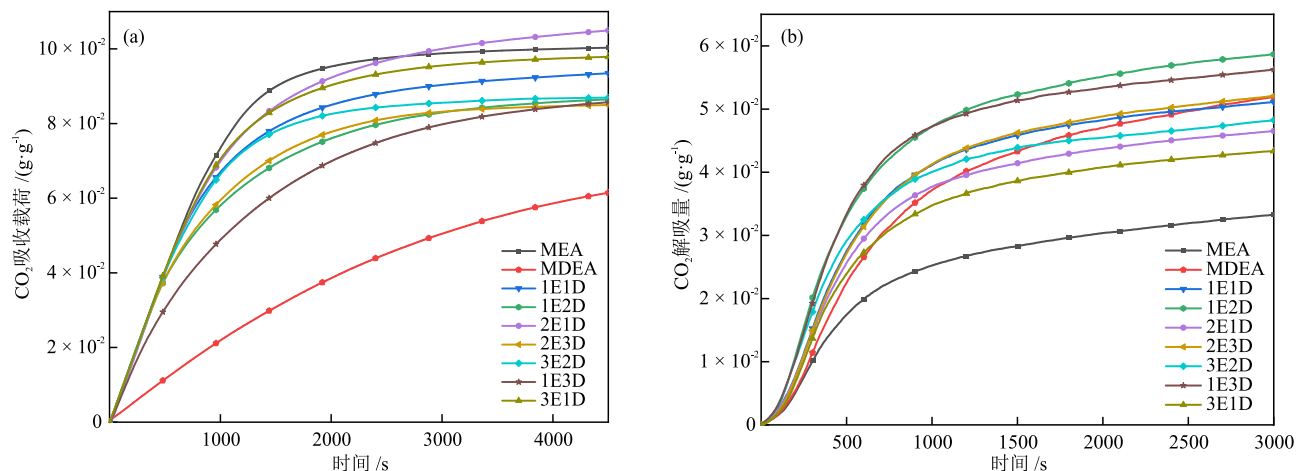


图3 不同吸收剂的 CO_2 吸收载荷-时间曲线(a)和 CO_2 解吸量-时间曲线(b)

Fig. 3 CO_2 absorption amount-time curves (a) and CO_2 desorption amount-time curves of different absorbents

表2 吸收 CO_2 前后不同吸收剂的黏度

Table 2 Viscosities of different absorbents before and after CO_2 absorption

吸收剂	黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)		吸收剂	黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	
	吸收前	吸收后 ^①		吸收前	吸收后 ^①
MEA	1.70	4.03	2E3D	1.93	2.88
MDEA	2.09	2.65	3E2D	1.85	3.54
1E1D	1.87	3.1	1E3D	1.97	3.18
1E2D	1.94	2.79	3E1D	1.77	3.65
2E1D	1.78	3.05			

注:①吸收时间为4800 s。

由表2可知,吸收 CO_2 前,不同吸收剂的黏度由高到低依次为MDEA、1E3D、1E2D、2E3D、1E1D、3E2D、2E1D、3E1D和MEA。吸收 CO_2 后,不同吸收剂的黏度由高到低依次为MEA、3E1D、2E2D、1E3D、1E1D、2E1D、2E2D、1E2D和MDEA;在复配体系中,1E2D的黏度最低($2.79 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)。综合以上分析,后续采用MEA质量分数为10%和MDEA质量分数为20%的复配醇胺溶液作为空白吸收剂进行纳米流体的筛选。

2.2 单金属催化剂催化性能分析

固定催化剂添加量(质量分数)为0.05%,研究了不同C、Ce@C、Mn@C、1Ce1Mn@C、1Ce2Mn@C和2Ce1Mn@C作用下1E2D的 CO_2 吸收-解吸性能,结果见图4。

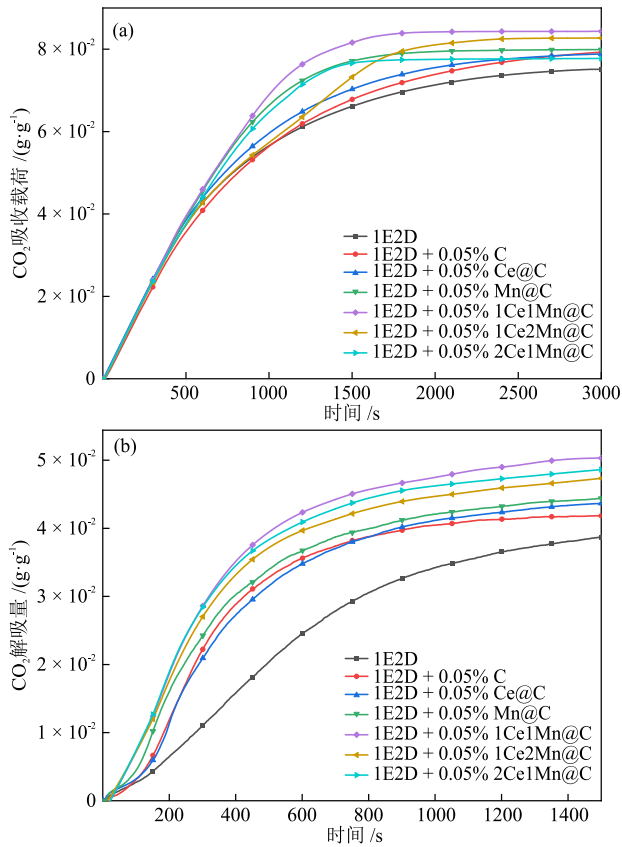


图4 C、Ce@C、Mn@C、1Ce1Mn@C、1Ce2Mn@C和2Ce1Mn@C作用下1E2D的 CO_2 吸收-解吸性能

Fig. 4 CO_2 absorption-desorption performances of 1E2D with C, Ce@C, Mn@C, 1Ce1Mn@C, 1Ce2Mn@C and 2Ce1Mn@C

由图4(a)可知,与空白吸收剂相比,加入单金属催化剂后, CO_2 吸收载荷均有不同程度提升。在 CO_2 吸收初始阶段,各体系曲线差异较小;随着 CO_2 吸收反应进行,加入催化剂的体系的曲线逐渐高于

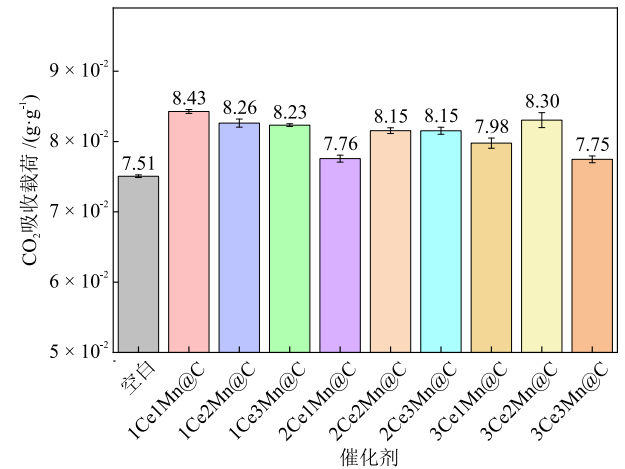
空白吸收剂。由图4(b)可知,催化剂对 CO_2 解吸过程的促进作用较显著。与空白吸收剂相比,加入单金属催化剂后, CO_2 解吸量明显升高。同时,双金属催化剂的催化性能优于单金属催化剂。由此可见,Ce和Mn可产生协同作用。

2.3 双金属催化剂催化性能分析

为筛选出两种金属的最佳配比,将 xCeYMn@C 添加至1E2D中,机械搅拌30 min实现初步分散,随后再用超声处理60 min使体系分散均匀。在1.3节所述实验条件下研究 xCeYMn@C -1E2D对1E2D CO_2 吸收-解吸性能、解吸能耗和循环稳定性等的影响,以筛选出催化性能最好的催化剂,所有实验均进行3次平行测试,实验值取测试结果平均值。

2.3.1 CO_2 吸收性能

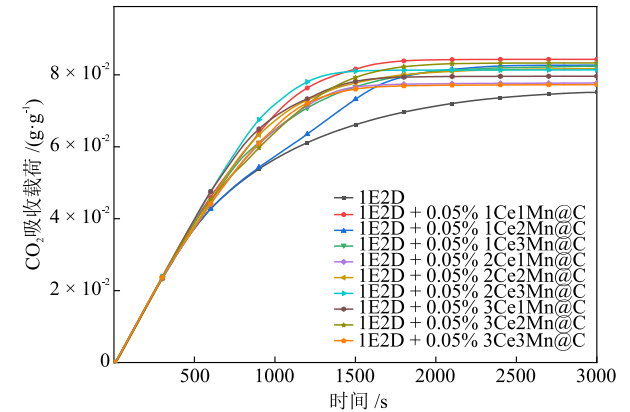
xCeYMn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷和 CO_2 吸收载荷-时间曲线分别见图5和图6。



催化剂添加量为0.05%,下同。

图5 xCeYMn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷

Fig. 5 CO_2 absorption loading amounts of 1E2D with xCeYMn@C



CO_2 吸收速率为曲线斜率。

图6 xCeYMn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷-时间曲线

Fig. 6 CO_2 absorption loading amount-time curves of 1E2D with xCeYMn@C

由图5可知, $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷较空白组均有所提高。其中, 1Ce1Mn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷较空白组提高了12.26%。由图6可知, 在 CO_2 吸收前期(开始吸收到500 s), $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 吸收速率与空白组无显著差异; 从500 s至吸收达到稳定的过程中, $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 吸收速率明显高于空白组。

2.3.2 CO_2 解吸性能和 CO_2 解吸能耗

$x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸量和 CO_2 解吸量-时间曲线分别见图7和图8。由图7可知, $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸量均明显高于空白组, 说明催化剂能有效促进复配胺液的 CO_2 释放过程。其中, 加入 1Ce1Mn@C 时 CO_2 解吸性能最高, 相较于空白组, CO_2 解吸量提高了30.74%。由图8可知, 空白组的 CO_2 解吸速率和最终 CO_2 解吸量均显著低于 $x\text{CeYMn@C}$ 作用下各体系, 其中加入 1Ce1Mn@C 时表现出最高的动力学和最终 CO_2 解吸量。

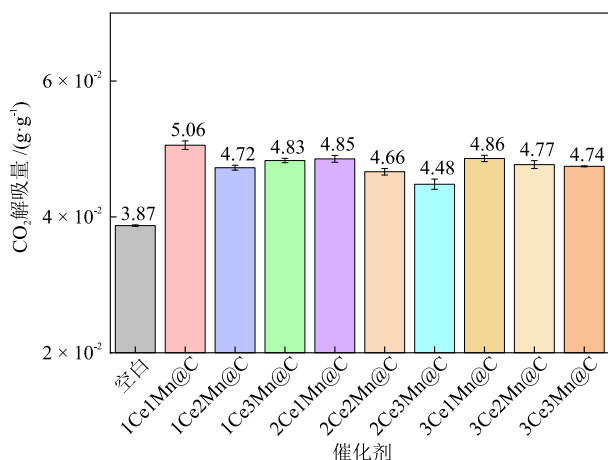


图7 $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸量

Fig. 7 CO_2 desorption amounts of 1E2D with $x\text{CeYMn@C}$

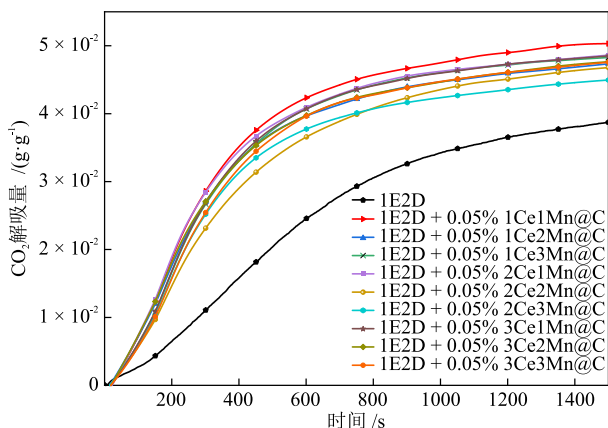


图8 $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸量-时间曲线

Fig. 8 CO_2 desorption amount-time curves of 1E2D with $x\text{CeYMn@C}$

$x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸能耗-时间曲线见图9。由图9可知, 与空白组相比, $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸能耗显著降低。其中, 1Ce1Mn@C 作用下1E2D的 CO_2 解吸能耗最低, 解吸900 s时, CO_2 解吸能耗较空白组降低了30.17%; 解吸1500 s时, CO_2 解吸能耗较空白组降低了14.60。

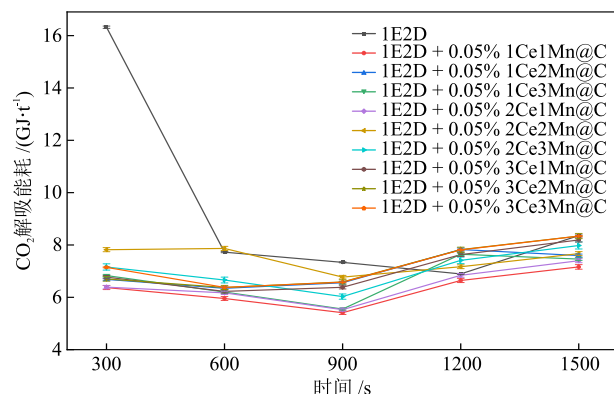


图9 $x\text{CeYMn@C}$ 作用下1E2D的 CO_2 解吸能耗-时间曲线

Fig. 9 CO_2 desorption energy consumption-time curves of 1E2D with $x\text{CeYMn@C}$

2.3.3 催化剂添加量对 CO_2 吸收-解吸性能影响

不同添加量 1Ce1Mn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷-时间曲线和 CO_2 解吸-时间曲线分别见图10(a)和图10(b)。由图10(a)可知, 当 1Ce1Mn@C 添加量为0.05%时, 1E2D的 CO_2 吸收载荷为 $5.041 \times 10^{-2} \text{ g/g}$ 。随着催化剂添加量提高, 1E2D的 CO_2 吸收量和 CO_2 吸收速率均呈现先提高后降低的趋势。这是由于体系的总体积保持不变, 随着催化剂添加量提高出现了聚集和沉淀, 而黏度提高会导致 CO_2 在纳米颗粒悬浮液中扩散速率降低^[28-30]。由图10(b)可知, 当 1Ce1Mn@C 添加量为0.05%时, 1E2D的 CO_2 解吸量较空白组提高了30.12%。

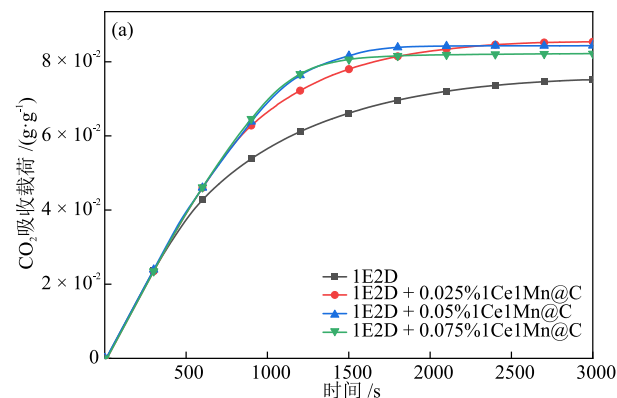


图10 不同添加量 1Ce1Mn@C 作用下1E2D的 CO_2 吸收载荷-时间曲线(a)和 CO_2 解吸量-时间曲线(b)

Fig. 10 CO_2 absorption loading amount-time curves (a) and CO_2 desorption amount-time curves (b) of 1E2D with different addition amounts of 1Ce1Mn@C

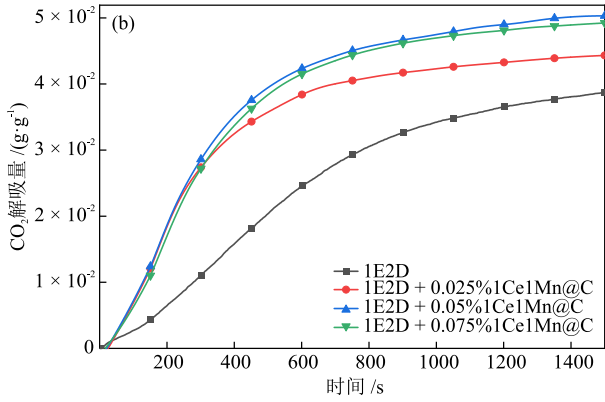


图10 不同添加量1Ce1Mn@C作用下1E2D的CO₂吸收载荷-时间曲线(a)和CO₂解吸量-时间曲线(b)(续)

Fig. 10 CO₂ absorption loading amount-time curves (a) and CO₂ desorption amount-time curves (b) of 1E2D with different addition amounts of 1Ce1Mn@C (continued)

2.3.4 催化剂循环稳定性

循环稳定性对胺类吸收剂CO₂捕集效率和经济可行性至关重要^[31]。以空白组为对照,研究了1Ce1Mn@C作用下1E2D的循环稳定性,结果见图11。

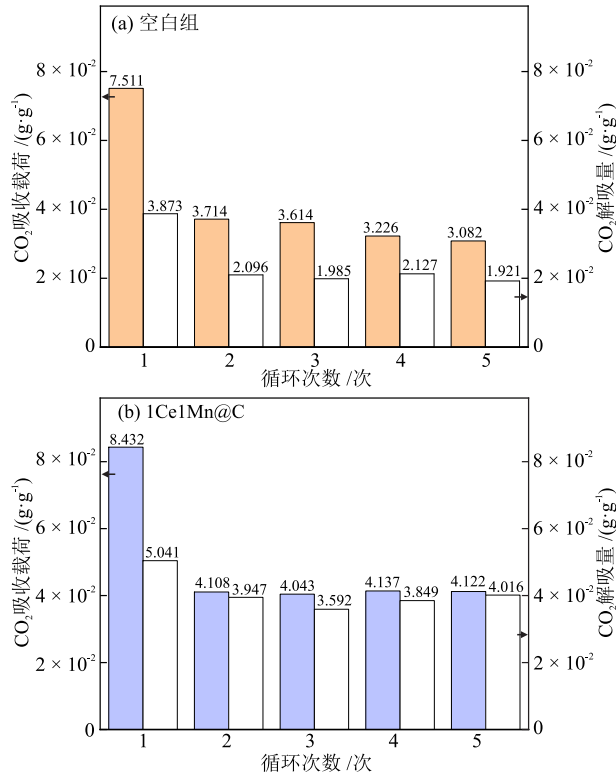


图11(b)中1Ce1Mn@C添加量为0.05%。

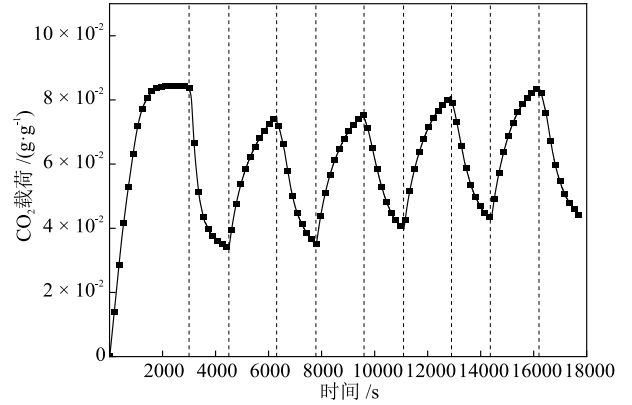
图11 循环稳定性分析结果

Fig. 11 Analysis results of cyclic stabilities

由图11可知,与空白组相比,1Ce1Mn@C作用下1E2D具有更高的循环稳定性。经过5次循环吸收-解吸后,两种体系的CO₂解吸量分别保持

在各自初始值的49.60%和79.67%。由此可见,1Ce1Mn@C的加入显著改善了CO₂解吸量降低现象。

在5次循环吸收-解吸过程中,1Ce1Mn@C作用下1E2D的CO₂载荷-时间曲线见图12。由图12可知,在5次循环吸收-解吸过程中,加入1Ce1Mn@C后,该体系的CO₂吸收和CO₂解吸性能均相对稳定,这表明该体系具有较好的循环稳定性。



1Ce1Mn@C添加量为0.05%;上升段CO₂载荷为CO₂吸收载荷,下降段CO₂载荷为CO₂解吸量。

图12 1Ce1Mn@C作用下1E2D的CO₂载荷-时间曲线

Fig. 12 CO₂ loading amount-time curves of 1E2D with 1Ce1Mn@C

2.4 催化剂表征分析

2.4.1 微观形貌和元素分布

1Ce1Mn@C的SEM照片和EDS谱图见图13。由图13可知,1Ce1Mn@C具有典型的球形结构,且颗粒数量较大、分散性较好,同时未见明显的大尺度塌陷或严重团聚现象;Ce和Mn在碳球载体上均匀分布,且未出现明显的大面积局部富集现象;C和O在1Ce1Mn@C中分布均匀,其中O均匀分布说明催化剂表面可能存在较丰富的含氧结构或金属(M)—O键。

经过5次循环后1Ce1Mn@C的SEM照片和EDS谱图见图14。

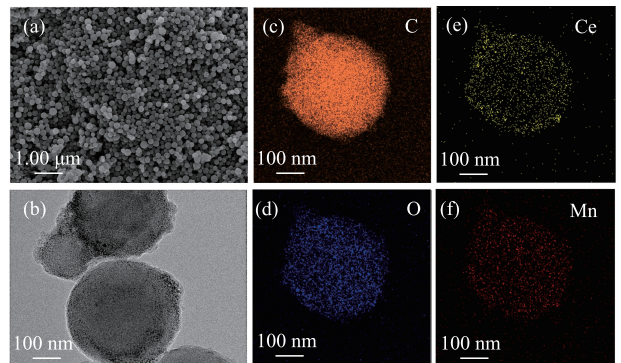


图13 1Ce1Mn@C的SEM照片和EDS谱图

Fig. 13 SEM images and EDS spectra of 1Ce1Mn@C

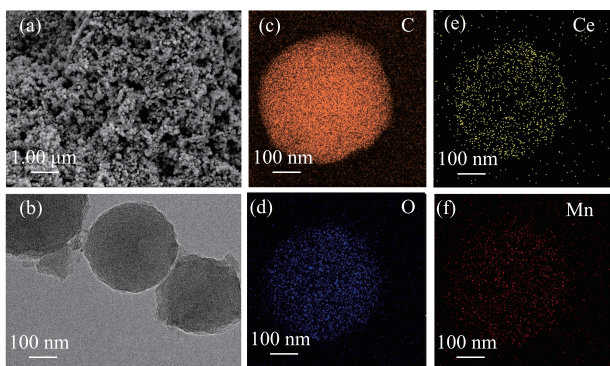


图 14 5 次循环后 1Ce1Mn@C 的 SEM 照片和 EDS 谱图

Fig. 14 SEM images and EDS spectra of 1Ce1Mn@C after five cycles

由图 14 可知, 1Ce1Mn@C 中颗粒分布均匀, 说明该催化剂在循环过程中保持了结构稳定; Ce 和 Mn 在 5 次循环后仍保持均匀分布, 说明金属元素在循环吸收-解吸过程中稳定存在。

2.4.2 表面化学组成和化学价态

1Ce1Mn@C 的 XPS 谱图见图 15。由图 15(a) 可知, 在结合能为 1000~0 eV 内, 主要出现了 C 1s、O 1s、Ce 3d 和 Mn 2p 的特征峰, 其中 C 1s 和 O 1s 特征峰分别归属于碳球载体和金属氧化物及表面含氧官

能团; Ce 3d 和 Mn 2p 特征峰的存在证实金属盐已成功负载于载体表面; 无其他杂质峰表明样品纯净度较高。由图 15(b) 可知, 谱图中可分解出 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种特征峰, 分别对应 Ce 3d_{5/2} (位于 885~900 eV) 和 Ce 3d_{3/2} (位于 900~920 eV), 说明 Ce^{4+} 主要以 CeO_2 的形式存在; Ce^{3+} 的存在表明氧空位较多, 有利于促进氧迁移和活化^[32]。由图 15(c) 可知, 谱图中主要存在 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 的特征峰 (分别位于 653 eV 和 642 eV 附近), 以及卫星峰, Mn 主要以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 共存, 这种多价态结构有利于电子转移和形成反应活性中心。由图 15(d) 可知, 1Ce1Mn@C 表面存在丰富的含氧官能团, 尤其是 C—O 键和 C=O 键占比较高; 同时 1Ce1Mn@C 表面存在明确的 M—O 键, 表明 Ce 和 Mn 已成功负载并与载体表面产生了相互作用, 这为催化反应提供了优异的电子与氧传输性能^[33]。

2.4.3 结构性质

1Ce1Mn@C 的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布见图 16。由图 16 可知, 1Ce1Mn@C 具有较大的比表面积 (469.705 m^2/g) 和总孔体积 (0.288 cm^3/g)。1Ce1Mn@C

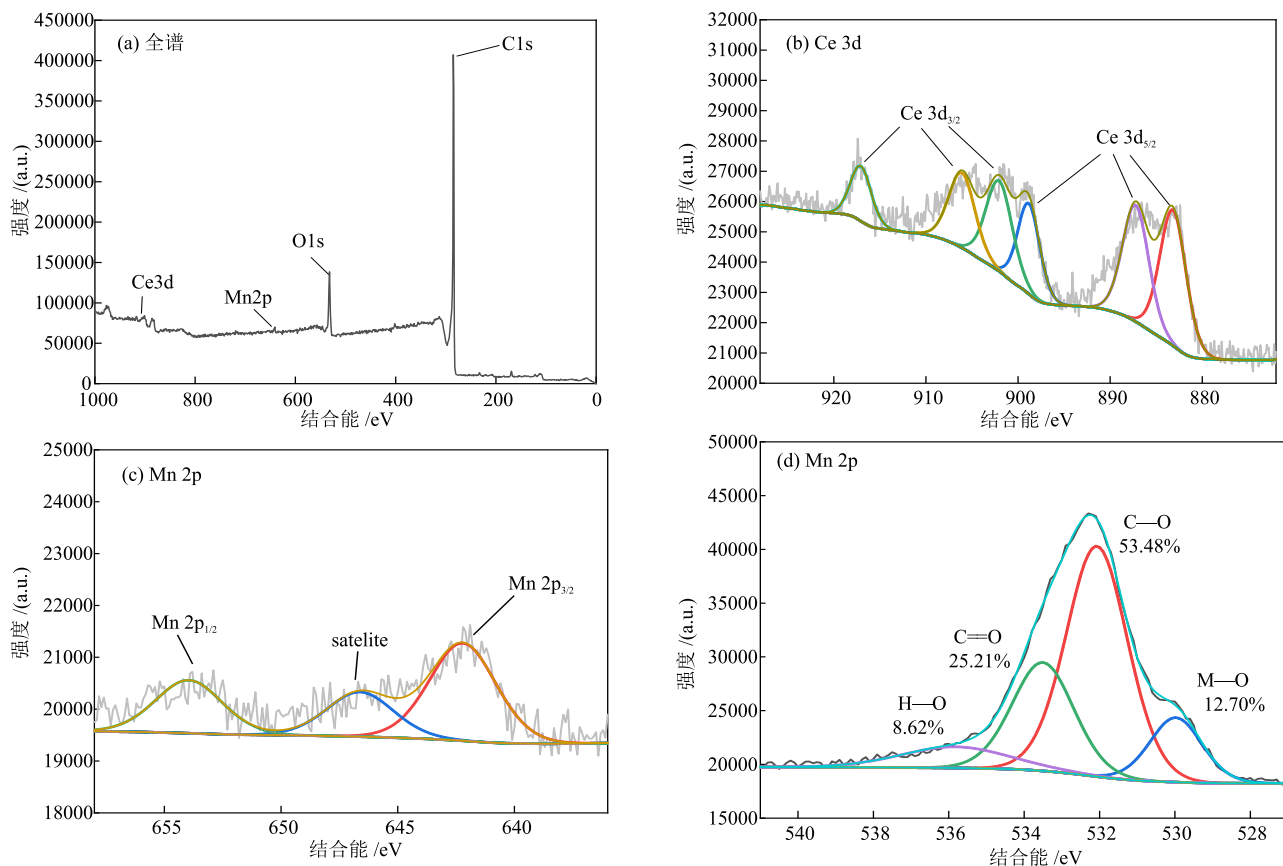


图 15(c) 中 satellite 为卫星峰; 图 15(d) 中化学键占比根据拟合峰面积计算。

图 15 1Ce1Mn@C 的 XPS 谱图

Fig. 15 XPS spectra of 1Ce1Mn@C

的 N_2 吸/脱附等温线属于Langmuir IV型,其中在相对压力较低区域($p/p_0 < 0.8$), N_2 吸/脱附等温线呈现平缓上升趋势,对应 N_2 分子在微孔和介孔孔壁表面的单层至多层吸附过程;当 $p/p_0 > 0.8$ 时, N_2 吸/脱附等温线出现显著突跃,吸附和脱附曲线之间形成了典型的H4型滞后环。该滞后环通常源于狭缝状孔道中的毛细凝聚效应,因此说明 $1Ce1Mn@C$ 兼具微孔(孔

径 < 2 nm)和介孔(2 nm $<$ 孔径 < 50 nm)结构。 $1Ce1Mn@C$ 的孔径主要集中在1~20 nm,说明该催化剂同时具有微孔和介孔结构,且以介孔结构为主。

2.4.4 反应产物化学结构

通过表征反应产物的化学结构,可以定性分析物种转化过程。 $1Ce1Mn@C$ 作用下1E2D吸收-解吸 CO_2 后 ^{13}C NMR谱图见图17。

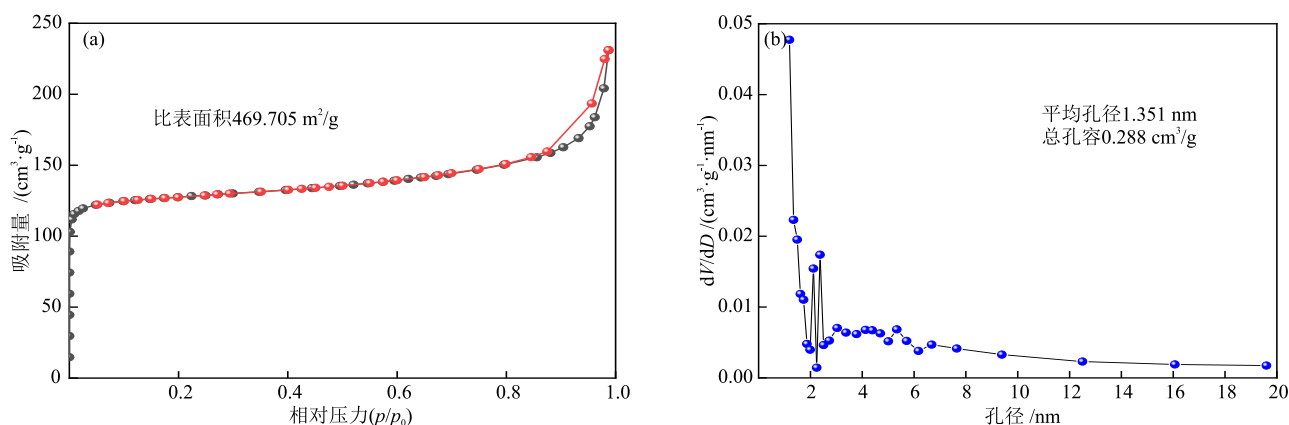


图 16 $1Ce1Mn@C$ 的 N_2 吸/脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 16 N_2 adsorption/desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of $1Ce1Mn@C$

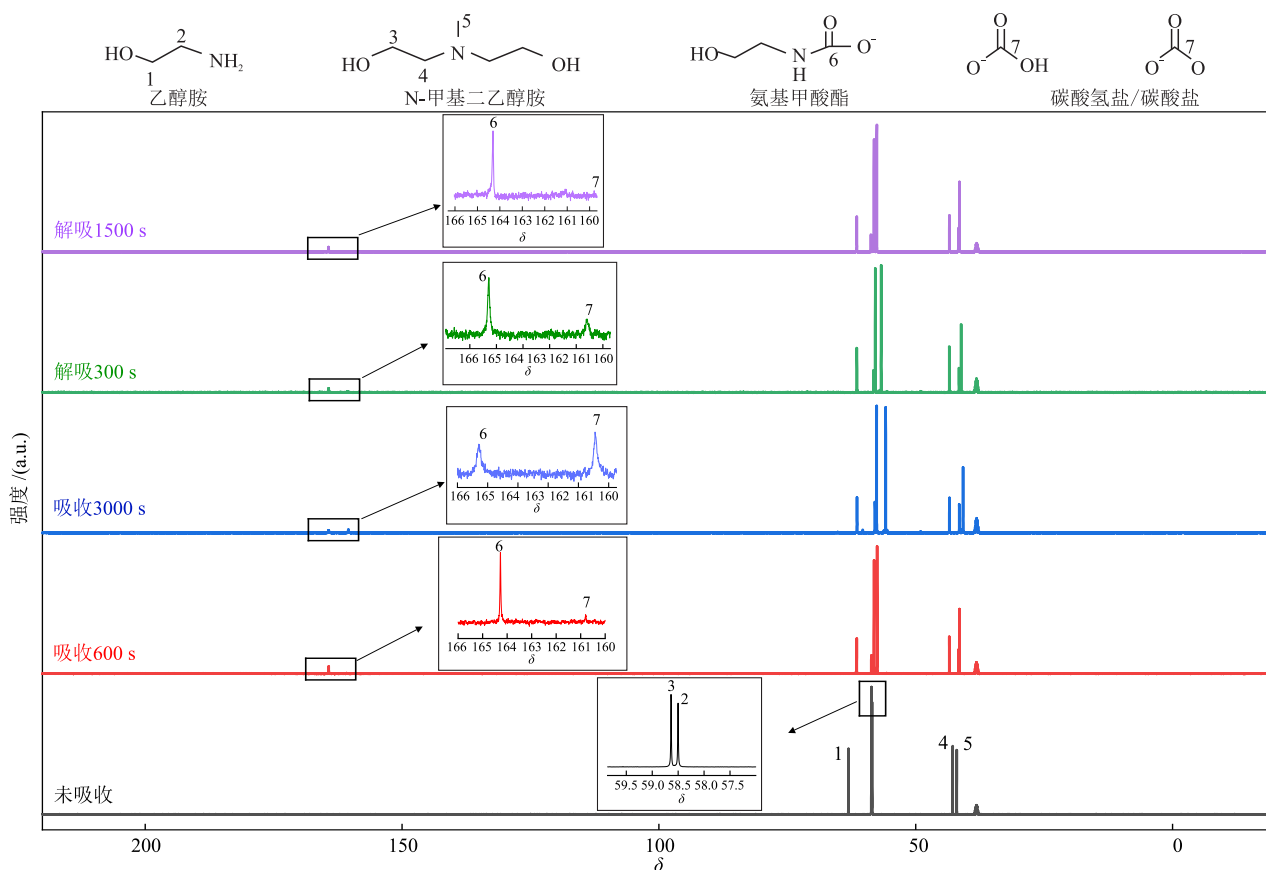


图 17 $1Ce1Mn@C$ 作用下1E2D吸收-解吸 CO_2 后 ^{13}C NMR谱图

Fig. 17 ^{13}C NMR spectra of 1E2D with $1Ce1Mn@C$ after CO_2 absorption-desorption

由图17可知,1E2D未吸收 CO_2 时,在 δ 63.10和 δ 58.5处存在信号峰,并且信号峰分别归属于MEA的1-C和2-C;在 δ 58.66、 δ 178.82和 δ 55.19处的信号峰分别归属于MDEA的3-C、4-C和5-C。在吸收 CO_2 后,氨基甲酸酯中6-C的信号峰出现在 δ 164.29处。在吸收初期(0~600 s),生成的氨基甲酸酯浓度不断升高,但随着 CO_2 吸收载荷升高,氨基甲酸酯中6-C的信号峰强度不断降低,说明氨基甲酸酯浓度降低。 CO_2 吸收300 s后,在 δ 160.16处出现一个新信号峰,该峰归属于碳酸氢盐的7-C。随着解吸的进行,7-C的信号峰强度明显降低,表明碳酸氢盐浓度持续降低。同时,氨基甲酸酯6-C的信号峰强度最初先升高后降低,这种变化可以用 MDEAH^+ 和碳酸氢盐之间的反应来解释,在该反应过程中,只有一小部分碳酸氢盐转化为 CO_2 被释放,其他碳酸氢盐被“并入”氨基甲酸酯中。在解吸过程结束时,仍有氨基甲酸酯的碳信号峰,说明解吸过程结束后氨基甲酸酯未分解完全。综上分析可知,在1Ce1Mn@C作用下1E2D的吸收-解吸过程中,体系遵循MEA先形成氨基甲酸酯并进一步向碳酸氢盐相关物种转化的基本反应路径。

2.5 作用机理和路径分析

结合1Ce1Mn@C催化性能和表征结果,推测了1Ce1Mn@C作用下1E2D吸收-解吸 CO_2 的路径,结果见图18。1Ce1Mn@C作用下1E2D的 CO_2 吸收过程主要遵循ASTARITA等^[34]提出的“穿梭机理”,即当 CO_2 进入体系后会与MEA和MDEA同时发生反应,其中 CO_2 与MEA的胺基快速结合生成中间体($\text{MEA}\text{-CO}_2$),该中间体进一步去质子化产生氨基甲酸酯(MEACOO^-),而MDEA的N可以从 H_2O 中夺取一个质子(H^+),生成质子化的 MDEAH^+ 和氢氧根离子(OH^-)。同时, MDEAH^+ 、 H_2O 和 OH^- 能与 MEACOO^- 再次发生去质子化反应。随着反应的进行,胺分子浓度降低,氨基甲酸酯水解生成 HCO_3^- ^[35-37]。富液再生过程中, HCO_3^- 热分解生成 CO_2 ,而氨基甲酸酯也会发生热分解释放 CO_2 ,导致其浓度降低。由于1Ce1Mn@C对气相组分具有强吸附作用,使 CO_2 在液相表面的浓度降低,进而促使醇胺 CO_2 吸收效率显著提高,从而增强了气液界面的传质效应^[38]。1Ce1Mn@C对1E2D CO_2 捕集性能的提升主要归因于气-液-固界面传质强化作用,同时可能伴随表面辅助转化作用。表征结果显示,虽然循环前后催化剂的表面结构出现了细微变化,但催化剂表面颗粒仍均匀分布,说明催化剂在循环过程中具有稳定性。

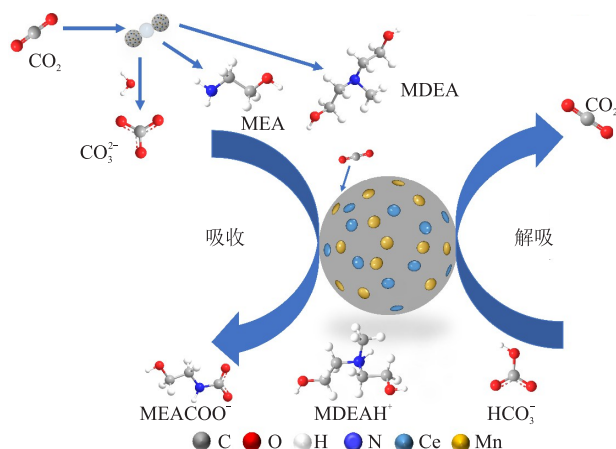


图18 1Ce1Mn@C作用下1E2D CO_2 吸收-解吸路径示意图
Fig. 18 Schematic diagram of pathways of CO_2 absorption-desorption of 1E2D with 1Ce1Mn@C

3 结论

本文构建了 $x\text{Ce}y\text{Mn@C}$ 催化的复配醇胺体系,考察了体系的 CO_2 吸收-解吸性能,并系统探究了催化剂的作用机制,得出如下结论。

(1)在吸收温度为313.15 K和解吸温度为363.15 K的条件下,对于总质量为40 g的复配醇胺体系,当MEA和MDEA的质量分数分别为10%和20%时(1E2D)表现出较高的 CO_2 吸收-解吸性能,其 CO_2 吸收载荷达到 $8.648 \times 10^{-2} \text{ g/g}$, CO_2 解吸量为 $5.867 \times 10^{-2} \text{ g/g}$,解吸效率为67.844%。

(2)与1E2D相比,在1E2D中加入质量分数为0.05%的1Ce1Mn@C后,其 CO_2 吸收载荷提升了12.26%, CO_2 解吸量提升了30.74%,解吸能耗降低了14.6%。经5次循环后,该体系表现出良好的稳定性。

参考文献

- [1] FENG C, ZHENG C J, SHAN M L. The clarification for the features, temporal variations, and potential factors of global carbon dioxide emissions [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 255: 120250.
- [2] SUN Y, JIANG Y Q, WEI H J, et al. Nano-enabled strategies for greenhouse gases emission mitigation: A comprehensive review [J]. Nano Today, 2024, 57: 102378.
- [3] CHEN Y, WU Y, LIU X, et al. Energy, exergy and economic (3E) analysis of a novel integration process based on coal-fired power plant with CO_2 capture & storage, CO_2 refrigeration, and waste heat recovery [J]. Energy, 2024, 299: 131443.
- [4] RAHMAN F A, AZIZ M M A, SAIDUR R, et al. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide

- (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71: 112-126.
- [5] 李函珂, 党成雄, 杨光星, 等. 面向二氧化碳捕集的过程强化技术进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 4919-4939.
LI H K, DANG C X, YANG G X, et al. Process intensification techniques towards carbon dioxide capture: A review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(12): 4919-4939.
- [6] ZHANG G Y, LIU J S, QIAN J, et al. Review of research progress and stability studies of amine-based biphasic absorbents for CO₂ capture [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 134: 28-50.
- [7] JIANG W F, LI X S, GAO G, et al. Advances in applications of ionic liquids for phase change CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136767.
- [8] 刘大李, 王聪, 刘新伟, 等. 用于二氧化碳捕集的化学吸收剂研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(1): 94-104.
LIU D L, WANG C, LIU X W, et al. Research advances in chemical absorbents for carbon dioxide capture [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(1): 94-104.
- [9] GELLES T, LAWSON S, ROWNAGHI A A, et al. Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture [J]. *Adsorption*, 2020, 26(1): 5-50.
- [10] WU H L, ZHANG X L, WU Q. Research progress of carbon capture technology based on alcohol amine solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125715.
- [11] WANG L D, FANG J, MA H J, et al. Super-low energy consuming CO₂ capture triggered by weak hydrogen bonds in solid-liquid phase separation [J]. *Energy*, 2023, 272: 127162.
- [12] DEY A, DASH S K, MANDAL B. Equilibrium CO₂ solubility and thermophysical properties of aqueous blends of 1-(2-aminoethyl) piperazine and N-methyldiethanolamine [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 463: 91-105.
- [13] SAEED I M, ALABA P, MAZARI S A, et al. Opportunities and challenges in the development of monoethanolamine and its blends for post-combustion CO₂ capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 79: 212-233.
- [14] MENG F Z, MENG Y, JU T Y, et al. Research progress of aqueous amine solution for CO₂ capture: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112902.
- [15] 邵亚茹, 高荣泽, 吴志强, 等. 不同碳捕集场景下 MEA/MDEA 混合胺溶液的适用性分析[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(S1): 360-369.
SHAO Y R, GAO R Z, WU Z Q, et al. Applicability analysis of MEA/MDEA blended amine solution under different carbon capture scenarios [J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(S1): 360-369.
- [16] ZHANG R, LIANG Z W, LIU H L, et al. Study of formation of bicarbonate ions in CO₂-loaded aqueous single 1DMA2P and MDEA tertiary amines and blended MEA-1DMA2P and MEA-MDEA amines for low heat of regeneration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(12): 3710-3717.
- [17] GAO H X, WANG N, DU J G, et al. Comparative kinetics of carbon dioxide (CO₂) absorption into EAE, 1DMA2P and their blends in aqueous solution using the stopped-flow technique [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 94: 102948.
- [18] LIANG J X, HAN H Y, LI W B, et al. Experimental study on the absorption enhancement of CO₂ by MDEA-MEA based nanofluids [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022, 100(11): 3335-3344.
- [19] CHATURVEDI K R, NARUKULLA R, SHARMA T. CO₂ capturing evaluation of single-step silica nanofluid through rheological investigation for nanofluid use in carbon utilization applications [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 304: 112765.
- [20] RASHIDI H, MAMIVAND S. Experimental and numerical mass transfer study of carbon dioxide absorption using Al₂O₃/water nanofluid in wetted wall column [J]. *Energy*, 2022, 238: 121670.
- [21] ZHANG P, GAO Y R, ZHAO Y, et al. Enhanced CO₂ capture and corrosion resistance investigation of tetramethylammonium glycinate-N-methyldiethanolamine aqueous solutions augmented by metal-porous carbon spheres [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131674.
- [22] PASHAEI H, GHAEMI A. CO₂ absorption into aqueous diethanolamine solution with nano heavy metal oxide particles using stirrer bubble column: Hydrodynamics and mass transfer [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104110.
- [23] BHATTI U H, ALIVAND M S, BARZAGLI F, et al. Functionalized carbon spheres for energy-efficient CO₂ capture: Synthesis, application, and reaction mechanism [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(32): 11955-11964.
- [24] KATTA L, SUDARSANAM P, THRIMURTHULU G, et al. Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101(1/2): 101-108.
- [25] WEN X Y, LI C T, FAN X P, et al. Experimental study of gaseous elemental mercury removal with CeO₂/γ-Al₂O₃ [J].

- Energy & Fuels, 2011, 25(7): 2939-2944.
- [26] GUO H X, KOU X C, ZHAO Y J, et al. Effect of synergistic interaction between Ce and Mn on the CO₂ capture of calcium-based sorbent: Textural properties, electron donation, and oxygen vacancy [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 237-246.
- [27] VENKATASWAMY P, RAO K N, JAMPAIAH D, et al. Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 122-132.
- [28] WU C L, WANG Q, WANG X M, et al. Al₂O₃ nanoparticles integration for comprehensive enhancement of eutectic salt thermal performance: Experimental design, molecular dynamics calculations, and system simulation studies [J]. Energy, 2024, 292: 130567.
- [29] GAO Y, ZHANG F, HUANG K, et al. Absorption of CO₂ in amino acid ionic liquid (AAIL) activated MDEA solutions [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 379-386.
- [30] BARZAGLI F, LAI S, MANI F. A new class of single-component absorbents for reversible carbon dioxide capture under mild conditions [J]. ChemSusChem, 2015, 8(1): 184-191.
- [31] 黄斌, 许世森, 郜时旺, 等. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 14-20.
- HUANG B, XU S S, GAO S W, et al. Industrial test of CO₂ capture in Huaneng Beijing coal-fired power station [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 14-20.
- [32] 王蕾, 郑珩, 张向辉, 等. 耐硫耐水低温脱硝催化剂制备 [J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2019, 44(2): 50-55.
- WANG L, ZHENG H, ZHANG X H, et al. Preparation of sulfur- and water-resistant low-temperature denitration catalysts [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44(2): 50-55.
- [33] 杨孜素, 黄琼, 童熙, 等. ZSM-5 担载 CuCeO_x 催化剂催化降解丙烯腈及高 N₂ 选择性[J/OL]. 环境工程: 1-18 [2026-07-10]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2097.X.20260126.1146.002>.
- YANG Z S, HUANG Q, TONG X, et al. Catalytic degradation of acrylonitrile and high N₂ selectivity over CuCeO_x catalyst supported on ZSM-5 [J/OL]. Environmental Engineering: 1-18 [2026-07-10]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2097.X.20260126.1146.002>.
- [34] ASTARITA G, SAVAGE D, LONGO J. Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions [J]. Chemical Engineering Science, 1982, 37(10): 1593-1593.
- [35] WEN S Y, WU H Z, ZHANG X M, et al. Novel amino acid ionic liquids as messenger of multi-tertiary-amines solutions for highly efficient capture of CO₂ [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 284: 119530.
- [36] CHEN M S, LI M J, ZHANG L, et al. Intensification of amino acid ionic liquids with different additives for CO₂ capture [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(37): 12082-12089.
- [37] LV B H, JING G H, QIAN Y H, et al. An efficient absorbent of amine-based amino acid-functionalized ionic liquids for CO₂ capture: High capacity and regeneration ability [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 289: 212-218.
- [38] TORRES-MENDIETA R, MONDRAG R. Fabrication of high stable gold nanofluid by pulsed laser ablation in liquids [J]. Advanced Materials Letters, 2015, 6(12): 1037-1042.