

载胺糖基炭材料吸附 CO₂ 机理研究

郝晓峰¹, 郑仙荣^{1*}, 王玉莹¹, 李燕华², 唐付豪¹, 马新月¹
(1. 太原理工大学电气与动力工程学院, 山西 太原 030024;
2. 太原锅炉集团有限公司, 山西 太原 030008)

摘要:以葡萄糖为原料制备了一系列糖基炭材料(CMS),并将四乙烯五胺(TEPA)负载到炭材料上,得到载胺糖基炭材料(CMS-xTEPA)用于吸附燃煤烟气中的CO₂。研究了TEPA负载量、吸附温度和孔结构对CMS-xTEPA吸附性能的影响,并揭示其吸附机理。结果表明,CMS的CO₂吸附能力主要与其微孔孔径和孔容密切相关,介孔结构丰富、孔容较大的炭材料更适合作载胺载体。CMS-xTEPA的CO₂吸附能力相较于CMS大幅提高,CMS-xTEPA中胺基与CO₂反应生成氨基甲酸酯和氨基甲酸盐类物质,且适宜的吸附温度和TEPA负载量可以提升CMS-xTEPA的CO₂吸附能力。CMS-2-30% TEPA在75℃、15% CO₂+85% N₂气氛下具有较好的CO₂吸附性能和良好的循环CO₂吸附性能,在5次吸附循环后,仍具有3.04 mmol/g的吸附容量。

关键词:炭材料;四乙烯五胺;CO₂吸附;吸附条件

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0183-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.033

Study on adsorption mechanism of CO₂ on amine-loaded sugar-based carbon materials

HAO Xiao-feng¹, ZHENG Xian-rong^{1*}, WANG Yu-ying¹, LI Yan-hua²,
TANG Fu-hao¹, MA Xin-yue¹

(1. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Taiyuan Boiler Group Company Limited, Taiyuan 030008, China)

Abstract: A series of sugar-based carbon materials (CMS) are prepared from glucose, and then loaded with tetra-ethylenepentamine (TEPA) to obtain amine-loading sugar-based carbon materials (CMS-xTEPA), which are used for the adsorption of CO₂ from coal-fired flue gas. The impacts of TEPA loading amount, adsorption temperature and pore structure on the adsorption performance of CMS-xTEPA are investigated, and the adsorption mechanism is revealed. Results show that the adsorption capacity of CMS to CO₂ has close relation with its microporous pore size and pore volume. Carbon materials with rich mesopore structure and large mesopore volume are more suitable for amine-loading carriers. The adsorption capacity of CMS-xTEPA to CO₂ is much higher than that of CMS. The amine group in CMS-xTEPA reacts with CO₂ to form carbamate and carbamate-like substances, and both the appropriate adsorption temperature and TEPA loading amount can enhance the adsorption capacity of CO₂ by CMS-xTEPA. CMS-2-30% TEPA has good CO₂ adsorption performance, delivering an adsorption capacity of 3.95 mmol·g⁻¹ at 75℃ and 15% CO₂+85% N₂ atmosphere. In addition, it also presents good cyclic adsorption performance to CO₂, showing an adsorption capacity of 3.04 mmol·g⁻¹ after five adsorption cycles.

Key words: carbon materials; tetra-ethylenepentamine; CO₂ adsorption; adsorption condition

目前国内常用的CO₂捕集技术主要有燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集^[1]。其中,燃烧后捕集技术适用范围较广且操作灵活,因此,此项技术是大多数运行火电厂实现CO₂减排的最优选择。固体吸附剂吸附CO₂又因过程所需设备简单且容易操作等特点,在燃烧后CO₂捕集技术中具有较大优势。常见的CO₂固体吸附剂主要有沸石、金属有机骨架材料(MOFs)、炭材料等^[1]。其中,炭材料因具有高比表面积、较强的热稳定性、制备过程简便等优点,而成为一种较有潜质的CO₂吸附材料。

炭材料的制备主要包括炭化和活化2个过程。Zhou等^[2]以蔗糖为原料,制备得到比表面积1100 m²/g、孔容1.3 cm³/g和孔径集中分布在3.8 nm的炭材料。其具有大的比表面积、孔容和规则的孔结构,因此吸附CO₂能力较强且在CO₂/N₂分离方面有巨大潜力。Maroto-Valer等^[3]以废弃地毯为原材料,制备了比表面积为1910.17 m²/g、孔容为0.85 cm³/g的多孔炭材料。该材料在吸附CO₂方面有巨大潜力,且具有良好的循环再生能力。Sevilla等^[4]以多糖和生物质为原料,采用水热法和

收稿日期:2024-02-23;修回日期:2024-09-12

基金项目:山西省自然科学基金面上项目(202303021211066)

作者简介:郝晓峰(1996-),男,硕士生,研究方向为煤清洁高效燃烧技术,15835115651@163.com;郑仙荣(1976-),女,博士,副教授,研究方向为煤清洁高效燃烧技术,通讯联系人,zxrt1313@126.com。

KOH 活化法制备炭材料,其在 25℃ 下具有良好的 CO₂ 吸附性能。这主要是由于在温和的活化条件下制备的炭材料具有大量窄微孔 (< 1 nm) 结构。Rodríguez 等^[5]以煤为原料,在 800℃ 下用 KOH 活化制得炭材料,在 25℃、10⁵ Pa 的 CO₂ 吸附量为 2.8 mmol/g。并证实了 CO₂ 吸附量主要与微孔孔径分布有关,在常压、室温下,低于 0.8 nm 的窄微孔在吸附过程中起重要作用。王丽等^[6]以葡萄糖为碳源,制备了窄微孔含量 30.63% 的炭材料,低压下,微孔结构直接影响 CO₂ 吸附能力,且在 CO₂/CH₄ 中对 CO₂ 有优先吸附选择性。Aroua 等^[7]以棕榈壳活性炭为前驱体制备了载胺炭材料,发现特定直径的微孔数量和容积与其 CO₂ 吸附能力有密切关联,同时胺基基团的引入增强了 CO₂ 的化学吸附作用。

鉴于此,笔者以葡萄糖为原料制得多孔糖基炭材料,并将四乙烯五胺 (TEPA) 负载到炭材料表面,考察炭材料的 CO₂ 吸附性能,借助 SEM、BET、FT-IR 方法对炭材料的物理化学特性进行表征,揭示其吸附 CO₂ 机理,并考察了吸附温度和 CO₂ 浓度对吸附性能的影响以及循环再生能力。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验中所用到的化学试剂如表 1 所示。

表 1 化学试剂信息表

试剂名称	规格型号	生产单位
无水葡萄糖	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
KOH	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	天津市北辰方正试剂厂
HCl	AR	西陇科学股份有限公司
四乙烯五胺	AR	上海麦克林生化科技有限公司

1.2 载胺糖基炭材料的制备

载胺糖基炭材料的制备包括糖基炭材料的制备以及胺负载,制备流程如图 1 所示。

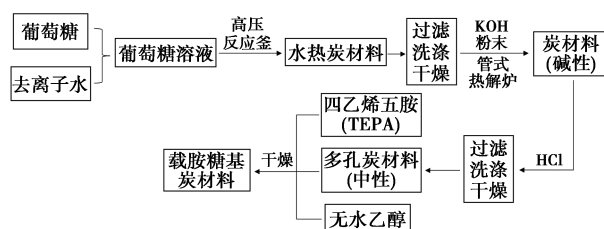


图 1 载胺糖基炭材料制备流程

具体制备步骤如下:称取一定质量葡萄糖溶于去离子水中,配制 100 mL 的 0.5 mol/L 葡萄糖溶液,并置于反应釜中进行水热反应,得到水热炭材料;对水热炭材料进行过滤、洗涤和干燥后,再将干燥样品与 KOH 研磨混合,在 N₂ 气氛下进行高温处理,得到碱性炭材料;用 HCl 将碱性炭材料洗涤至中性,经干燥后制得糖基炭材料 CMS。

将一定质量 TEPA 溶于 10 mL 无水乙醇,充分搅拌 30 min 至 TEPA 完全溶解,加入 CMS 继续搅拌 3~5 h,至乙醇基本挥发,在 80℃ 烘箱中干燥 10 h,制得载胺糖基炭材料 CMS-xTEPA, x 表示 TEPA 的负载量。

糖基炭材料制备条件及代码如表 2 所示。

表 2 糖基炭材料的制备条件及代码

样品代码	水热温度/℃	水热时间/h	热解温度/℃	热解时间/h	m(CMS):m(KOH)
CMS-1	180	11	700	2	1:3
CMS-2	200	13	700	1	1:4
CMS-3	200	11	800	2	1:4
CMS-4	190	12	600	1	1:4
CMS-5	200	12	700	1	1:3

1.3 炭材料结构表征

1.3.1 孔结构分析

利用麦克仪器公司生产的 ASAP-2460 型氮吸附仪测定炭材料的孔结构参数。在低温 (77 K) 下对炭材料进行 N₂ 吸附-脱附实验,采用 BET 方法测量 BET 比表面积,BJH 法和 H-K 法分析炭材料的孔径分布。

1.3.2 红外光谱分析

利用德国布鲁克公司生产的 TENSOR II 型傅里叶红外光谱仪测定炭材料的红外光谱,采用 KBr 压片法进行测试,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。

1.3.3 扫描电子显微镜表征

利用日本电子公司生产的 JSM-IT200 型扫描电镜对炭材料微观形貌进行表征。

1.4 CO₂ 吸附实验

在热重分析仪上对制备的糖基炭材料进行纯 CO₂ 吸附性能的考察,结合孔结构参数分析其吸附 CO₂ 机理,并优选出合适的样品进行载胺。后续在固定床装置上考察载胺糖基炭材料的 CO₂ 吸附性能。

1.4.1 热重法

热重法的操作步骤如下:称取一定质量的炭材料置于热重分析仪,设置进气流量为 100 mL/min,

首先对炭材料在 100℃ 的 N₂ 气氛中进行干燥,达到失重平衡时,干燥结束;然后在 30℃ 下进行炭材料的 CO₂ 吸附实验,先通入 N₂,炭材料达到增重平衡时,再通入纯 CO₂,再次达到增重平衡后实验结束。单位质量炭材料累积 CO₂ 吸附量 q_1 计算式为:

$$q_1 = m/44m_y \quad (1)$$

其中: q_1 为单位质量炭材料累积 CO₂ 吸附量,mmol/g; m 为炭材料吸附后的增重质量,mg; m_y 为称取样品的质量,mg。

1.4.2 固定床吸附法

称取一定质量炭材料置于石英管中,实验气氛为 N₂ 和 CO₂ 的混合气体,设置气体流量为 500 mL/min。反应在石英管反应器中进行,并由管式炉加热。石英管出口连接红外 CO₂ 气体分析仪。计算单位质量炭材料累积 CO₂ 吸附量 q_2 :

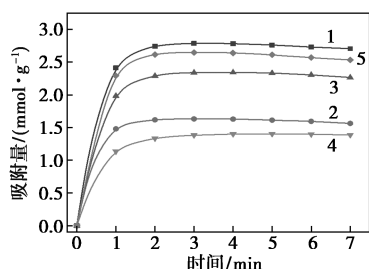
$$q_2 = \int_0^t [(c_1 - c_2)/(1 - c_2)] Q dt \times (1/22.4m_1) \times (T/T_0) \quad (2)$$

其中: q_2 为单位质量炭材料累积 CO₂ 吸附量,mmol/g; c_1 为反应前混合气体中 CO₂ 体积分数,%; c_2 为反应后混合气体中 CO₂ 体积分数,%; t 为吸附时间,min; Q 为实验中总气体流量,mL/min; m_1 为反应前炭材料质量,g; T 为反应温度,K; $T_0 = 273$ K。

2 结果与讨论

2.1 糖基炭材料纯 CO₂ 吸附性能测试

在热重分析仪上 30℃ 纯 CO₂ 气氛下进行糖基炭材料 CMS 的 CO₂ 吸附性能测试,其 CO₂ 吸附曲线以及 CO₂ 吸附量分别如图 2 和表 3 所示。



1—CMS-1;2—CMS-2;3—CMS-3;4—CMS-4;5—CMS-5

图 2 糖基炭材料的 CO₂ 吸附曲线

表 3 糖基炭材料的 CO₂ 吸附量

样品代码	CO ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)	样品代码	CO ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)
CMS-1	2.79	CMS-4	1.40
CMS-2	1.63	CMS-5	2.65
CMS-3	2.34		

从图 2、表 3 中可以看出,5 种炭材料的 CO₂ 吸附量均在吸附过程的前 1 min 内急剧增加,在 2 min 时达到最大值,之后一直保持稳定。其中,CMS-1 的 CO₂ 吸附量最大,为 2.79 mmol/g。

2.2 糖基炭材料孔结构分析

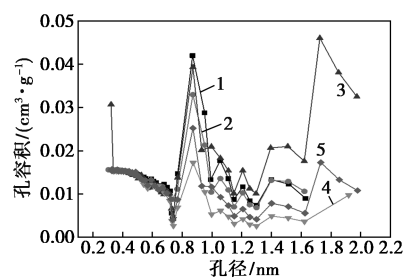
为揭示 CMS 吸附 CO₂ 机理,对 5 种 CMS 进行了 N₂ 脱吸附测试,其孔结构参数如表 4 所示。

表 4 糖基炭材料的孔结构参数

样品代码	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	介孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔比例/%	介孔比例/%
CMS-1	1780.14	0.62	0.24	1.03	77.87	21.1
CMS-2	1202.95	0.31	0.54	1.01	52.13	45.23
CMS-3	1635.71	0.33	0.43	1.05	66.10	32.39
CMS-4	675.29	0.24	0.18	0.49	63.93	34.66
CMS-5	1100.70	0.40	0.08	0.59	87.55	11.52

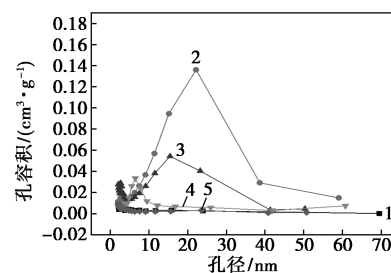
从表 4 中可以看出,CMS-1 具有最大的比表面积以及微孔孔容,同时,炭材料微孔孔容大小是 CMS-1>CMS-5>CMS-3>CMS-2>CMS-4,关联表 2 中 CO₂ 吸附量,其大小关系也是 CMS-1>CMS-5>CMS-3>CMS-2>CMS-4。显然,CO₂ 吸附量与 CMS 的微孔孔容密切相关^[8]。

CMS 的微孔孔径分布曲线和介孔孔径分布曲线分别如图 3 和图 4 所示。



1—CMS-1;2—CMS-2;3—CMS-3;4—CMS-4;5—CMS-5

图 3 糖基炭材料的微孔孔径分布曲线



1—CMS-1;2—CMS-2;3—CMS-3;4—CMS-6;5—CMS-7

图 4 糖基炭材料的介孔孔径分布曲线

从图 3、图 4 中可以看出,5 种炭材料的微孔孔径分布十分类似,孔径主要集中在 0.3~0.6 nm 和 0.8~1.4 nm。 CO_2 动态尺寸约为 0.33 nm,最佳吸附的孔道尺寸为 0.7~1 nm^[9]。孔径分布结果表明 CMS 具有吸附 CO_2 的适宜孔径。

从图 4 中可以看出,炭材料 CMS-2、CMS-3、CMS-4 介孔孔径相对较大,且孔径主要分别分布在 5~7、10~25 nm 和 10~40 nm 区间。其中,CMS-2 具有最大的介孔比例和介孔孔径,分别为 45.23% 和 0.54 cm³/g,较多的介孔利于负载更多的组分以及组分在载体表面均匀分散^[10]。

CMS-2 的 SEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,CMS-2 具有丰富的孔结构,因此后续实验选用该炭材料作为负载胺的载体。

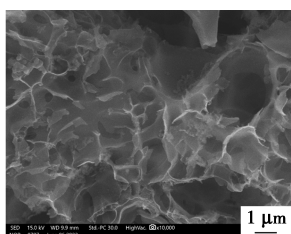
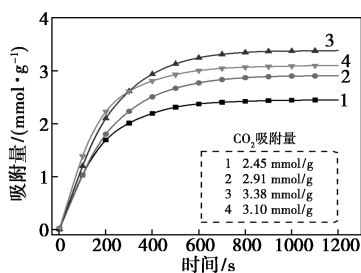


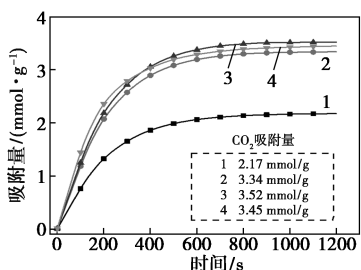
图 5 CMS-2 的 SEM 图

2.3 载胺糖基炭材料 (CMS-2-xTEPA) 的 CO_2 吸附性能测试

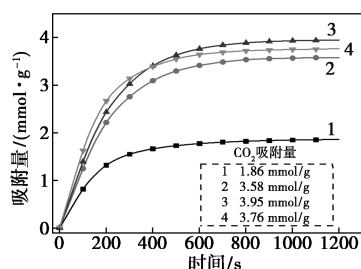
在固定床装置、15% CO_2 +85% N_2 气氛下,考察 TEPA 负载量 (20%、30%、40%) 和吸附温度 (45、60、75℃) 对 CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附性能的影响,结果如图 6 所示。



(a) 45℃ 下 TEPA 负载量对炭材料吸附 CO_2 性能影响



(b) 60℃ 下 TEPA 负载量对炭材料吸附 CO_2 性能影响



(c) 75℃ 下 TEPA 负载量对炭材料吸附 CO_2 性能影响

1—CMS-2; 2—CMS-2-20% TEPA; 3—CMS-2-30% TEPA; 4—CMS-2-40% TEPA

图 6 不同温度下 TEPA 负载量对炭材料吸附 CO_2 性能影响

从图 6 中可以看出,在任一温度下载胺后炭材料 CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附量均明显高于 CMS-2,说明载胺可以增加炭材料活性位点,从而提高炭材料的 CO_2 吸附能力^[11];且随着 TEPA 负载量的增加,CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附能力呈现先升高后降低的变化趋势,最佳 TEPA 负载量为 30%,此时吸附能力最佳。这是因为随着 TEPA 负载量的提高,CMS-2-xTEPA 材料表面活性位点增多,使得 CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附能力提高。但当 TEPA 负载量为 40% 时,一部分 TEPA 发生团聚并将孔道堵塞,仅留下少量孔道,使 CO_2 不能很好地进入炭材料内部与活性位点接触并进行反应,只有炭材料表面附着的 TEPA 具有一定的吸附能力,因此在 TEPA 负载量大于 30% 后,CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附能力出现下降趋势。

同时,3 种炭材料 CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附性能均随着吸附温度的升高而增强,在 75℃ 时 CMS-2-30% TEPA 达到最大吸附量为 3.95 mmol/g。这是因为随着吸附温度的升高,TEPA 的活性也随之提高,胺基的活性位点增多^[12],而且较高温度利于 TEPA 的分散,同时可以使 CO_2 分子扩散速率加快,动能增大,极大地增加了 CO_2 与胺基活性位点反应的几率,从而增加了 CMS-2-xTEPA 的 CO_2 吸附能力。

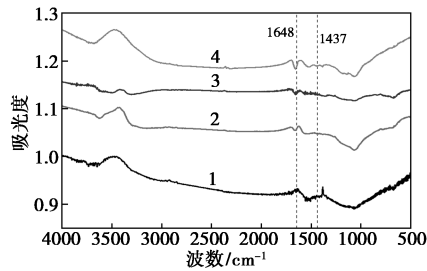
2.4 载胺炭材料 CMS-2-xTEPA 的结构特征

CMS-2-xTEPA 吸附 CO_2 的性能与其物理化学特性密切相关,因此借助 BET 和 FT-IR 表征测试了其孔隙结构和表面官能团,结果分别如表 5 和图 7 所示。

从表 5 中可以看出,载胺后的 CMS-2-xTEPA 比表面积和孔径均大幅降低,且随着 TEPA 负载量的增加,减小的幅度增加。同时,炭材料微孔孔径大

表5 CMS-2和CMS-2-xTEPA的孔结构参数

样品代码	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CMS-2	1202.95	0.31	1.01
CMS-2-20% TEPA	561.43	0.04	0.36
CMS-2-30% TEPA	342.11	0.03	0.23
CMS-2-40% TEPA	20.30	0.01	0.07



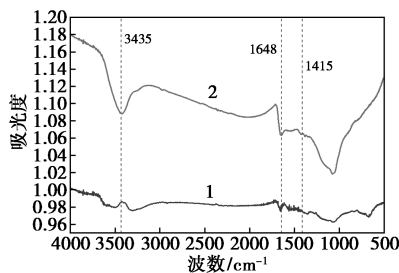
1—CMS-2; 2—CMS-2-20% TEPA; 3—CMS-2-30% TEPA;
4—CMS-2-40% TEPA

图7 CMS-2和CMS-2-xTEPA的FT-IR谱图

小顺序为 CMS-2 > CMS-2-20% TEPA > CMS-2-30% TEPA > CMS-2-40% TEPA, 但 CO₂ 吸附量大小顺序为 CMS-2-30% TEPA > CMS-2-40% TEPA > CMS-2-20% TEPA > CMS-2。结果表明, 载胺后的炭材料的 CO₂ 吸附量受微孔孔容影响较小, CO₂ 吸附量的增加主要与 CMS-2-xTEPA 中胺基基团的活性和数量有关, 即主要受化学吸附的影响。

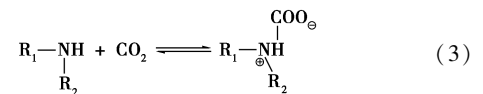
从图7中可以看出, 与 CMS-2 相比, 3种炭材料 CMS-2-xTEPA 均在 1648 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 归属于 TEPA 中的 N—H 拉伸振动^[13], 其强度随着 TEPA 负载量的增加而增加。当负载量为 40% 时, 在 1437 cm⁻¹ 处出现 CH₂ 的弱吸收峰^[14]。表明 TEPA 成功负载到炭材料表面。

为进一步明确胺基与 CO₂ 的反应机理, 对吸附 CO₂ 前后的炭材料 CMS-2-30% TEPA 进行 FT-IR 表征, 结果如图8所示。

1—吸附 CO₂ 前; 2—吸附 CO₂ 后图8 吸附 CO₂ 前后 CMS-2-30% TEPA 的 FT-IR 谱图

从图8中可以看出, 1648 cm⁻¹ 处 N—H 吸收峰强度在吸附 CO₂ 后明显减弱, 在 3435 cm⁻¹ 处出现氨基甲酸酯的 N—H 伸缩吸收峰^[15]。在 1415 cm⁻¹ 处新出现的吸收峰归属于氨基甲酸酯的羧酸根阴离子或氨基甲酸烷基铵的 NCOO⁻ 骨架振动^[16]。表明 N—H 基团参与了吸附 CO₂ 的过程, 并生成了氨基甲酸酯和氨基甲酸盐。

结合 FT-IR 分析结果可知, CMS-2-xTEPA 中存在的胺基与 CO₂ 反应遵循两性离子机理^[17], 反应式如下:



N—H 基团与 CO₂ 发生反应是形成氨基甲酸酯和氨基甲酸盐的可逆过程, 同时为 CMS-xTEPA 循环再生提供了理论依据。

2.5 吸附动力学研究

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型探究 CMS-2 以及 CMS-2-30% TEPA 吸附 CO₂ 机理^[18-19], 其中准一级动力学模型主要研究物理吸附, 如式(5)所示, 准二级动力学模型主要研究化学吸附, 如式(6)所示。吸附动力学计算结果如表6所示。

$$q_3 = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_4 = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (6)$$

式中: q_3 、 q_4 为累积吸附量, mmol/g; q_e 为单位质量炭材料吸附平衡时吸附量, mmol/g; k_1 为准一级速率常数, min⁻¹; t 为吸附时间, min; k_2 为准二级速率常数, mmol/(g·min)。

表6 吸附动力学计算结果

样品代码	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	R ²	k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e
CMS-2	0.9992	0.0056	2.45	0.9818	0.0024	2.87
CMS-2-30% TEPA	0.9989	0.0046	3.99	0.9831	0.0011	4.80

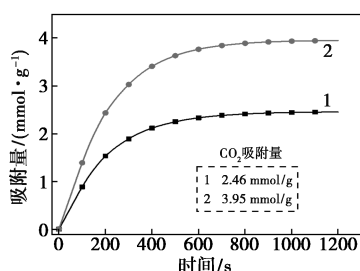
从表6中可以看出, CMS-2 和 CMS-2-30% TEPA 的相关系数都大于 0.98, 即 CMS-2 和 CMS-2-30% TEPA 吸附 CO₂ 过程均符合这2种动力学模型, 吸附过程既受物理吸附的影响, 也受化学吸附的影响^[20]。

CMS-2 的准一级动力学模型相关系数略高于

准二级动力学模型相关系数,其吸附过程受物理吸附的影响大于化学吸附的影响,这也是 CMS-2 的 CO_2 吸附量随着温度的升高而降低的原因。CMS-2-30% TEPA 的准二级动力学模型相关系数高于 CMS-2,载胺后的炭材料 CMS-2-30% TEPA 化学吸附能力在一定程度上有所提高,这一结果也和上述孔结构、FT-IR 分析结果一致。

2.6 孔结构对载胺糖基炭材料 (CMS-xTEPA) 吸附 CO_2 性能的影响

为探究孔结构对 CMS-xTEPA 吸附 CO_2 性能的影响,对微孔比例最高的炭材料 CMS-1 进行载胺 (30%) 处理,在 75°C 、15% CO_2 +85% N_2 气氛下进行 CO_2 吸附实验,并与相同实验条件下 CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附量进行对比,结果如图 9 所示。



1—CMS-1-30% TEPA; 2—CMS-2-30% TEPA

图 9 孔结构对 CMS-xTEPA 吸附 CO_2 性能的影响

从图 9 中可以看出, CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附量明显高于 CMS-1-30% TEPA,前者是后者的 1.61 倍。关联表 4 孔结构参数,推测是由于 CMS-2 具有更加丰富的介孔结构和更大的介孔孔容,利于负载 TEPA 以及 TEPA 在载体表面的分散,同时也利于 CO_2 分子在炭材料孔道中的扩散,而 CMS-1 微孔结构较多,易被堵塞,因此 CMS-2-30% TEPA 对 CO_2 吸附效果优于 CMS-1-30% TEPA。

为进一步验证上述推测的正确性,对 2 种炭材料进行 N_2 吸脱附测试,得到其孔结构参数如表 7 所示。

表 7 CMS-1-30% TEPA 和 CMS-2-30% TEPA 的孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CMS-1-30% TEPA	23.47	0.01	0.04
CMS-2-30% TEPA	342.11	0.03	0.23

从表 7 中可以看出, CMS-1-30% TEPA 的比表面积和孔容都远低于 CMS-2-30% TEPA,表明在 30% TEPA 负载量下, CMS-1-30% TEPA 的孔道堵塞比较严重,使 CO_2 不易进入孔道与胺基发生反应,这也验证了上述推测的正确性。同时关联图 9 中 2 种炭材料的 CO_2 吸附量,也表明介孔结构丰富的材料更适合作为载胺糖基炭材料载体。

2.7 CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附循环实验

在 75°C 、15% CO_2 +85% N_2 气氛下进行 CO_2 吸附实验,在 100°C 、纯 N_2 气氛下进行 CO_2 脱附实验,结果如表 8 所示。

表 8 CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附循环性能

循环次数	1	2	3	4	5
CO_2 吸附量/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.95	3.72	3.47	3.25	3.04

由表 8 可知,随着循环次数的增加, CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附量逐渐降低,经 5 次吸脱附实验后, CMS-2-30% TEPA 的 CO_2 吸附量由 3.95 mmol/g 降至 3.04 mmol/g ,降低了约 23%。这是因为在多次升温循环后 TEPA 易发生分解,同时也会发生 CO_2 未完全脱附的情况,致使 CMS-2-30% TEPA 中胺基活性位损失,导致 CMS-2-30% TEPA 的吸附能力下降^[21]。后续准备通过优化材料的制备方法,使 TEPA 更牢固地负载在炭材料上,并设计更好的循环实验操作条件如吸附温度、实验气氛等来改善 CMS-2-30% TEPA 吸附循环性能。

3 结论

(1) 糖基炭材料 CMS 具有发达的孔隙结构和优异的 CO_2 吸附性能。微孔孔径和孔容在 CMS 吸附 CO_2 过程中占主导作用。

(2) 载胺后的炭材料 CMS-xTEPA 化学吸附效果增强, CO_2 吸附能力大幅提升。胺基基团 N—H 是 CMS-xTEPA 与 CO_2 发生反应的主要活性物质,产物为氨基甲酸酯和氨基甲酸盐类物质。

(3) TEPA 负载量的增加有利于 CMS-xTEPA 吸附 CO_2 , 但太高的负载量会堵塞炭材料孔道,导致 CMS-xTEPA 吸附能力下降; 吸附温度升高可以提供足够的活化能促进胺基与 CO_2 反应; 丰富的介孔结构、较大的介孔孔容对 TEPA 的负载和分散有积极作用。

参考文献

[1] 高婉, 严格, 徐永辉, 等. 用于二氧化碳捕集的固体吸附剂研究

- 进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 145-155.
- [2] Zhou L, Liu X, Li J, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 413(1/2/3): 6-9.
- [3] Maroto-Valer M M, Olivares-Marin M. Preparation of a highly microporous carbon from a carpet material and its application as CO₂ sorbent [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 322-329.
- [4] Sevilla M, Fuertes A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1765-1771.
- [5] Rodríguez E, García R. Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO₂ capture [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 235-245.
- [6] 王丽, 王兴杰, 李浩, 等. 葡萄糖基多孔碳材料对 CO₂/CH₄ 的分离性能 [J]. *化工学报*, 2018, 69(2): 733-740.
- [7] Aroua M K, Daud W M A W, Yin C Y, *et al.* Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 609-613.
- [8] 王宝凤, 王术高, 程芳琴. 固废基硫掺杂多孔炭材料制备及其对 CO₂ 吸附性能研究进展 [J]. *化工学报*, 2024, 75(2): 395-411.
- [9] 樊瑞军. 多孔炭的制备、改性及其在 CO₂ 吸附中的应用 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [10] 李阳, 娄飞健, 隋鑫, 等. 氨基功能化气相二氧化硅材料的制备及其吸附二氧化碳性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(2): 38-43.
- [11] 魏伟, 陈俊营, 刘凤霞, 等. 胺改性分子筛吸附 CO₂ 的研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(S2): 228-232.
- [12] 王霞. 新型固体胺吸附剂颗粒制备及 CO₂ 吸附性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [13] Wang J, Long D, Zhou H, *et al.* Surfactant promoted solid amine sorbents for CO₂ capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5742-5749.
- [14] Gibson J A A, Gromov A V, Brandani S, *et al.* The effect of pore structure on the CO₂ adsorption efficiency of polyamine impregnated porous carbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 129-139.
- [15] Ahmed S, Ramli A, Yusup S, *et al.* Adsorption behavior of tetraethylenepentamine-functionalized Si-MCM-41 for CO₂ adsorption [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 122: 33-42.
- [16] Liu Z, Yang T, Zhang K, *et al.* CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(4): 469-475.
- [17] Wilfong W C, Srikanth C S, Chuang S S C. In situ ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO₂ on tetraethylenepentamine films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13617-13626.
- [18] 郭百合. 复合型钾基 CO₂ 吸附剂的制备及其吸附机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [19] 高继贤, 王铁峰, 王光润, 等. 不同烟气水蒸气体积分数时 ZL50 活性炭吸附 SO₂ 的动力学 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2010, 50(3): 434-437.
- [20] 贾里, 李彝, 徐樑, 等. 不同制备条件对生物焦汞吸附特性及吸附动力学的影响 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 134-144.
- [21] Wang X, Ma X, Schwartz V, *et al.* A solid molecular basket sorbent for CO₂ capture from gas streams with low CO₂ concentration under ambient conditions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4): 1485-1492. ■
- (上接第 182 页)
- [21] Peng X, Yang P, Dai K, *et al.* Synthesis, adsorption and molecular simulation study of methylamine-modified hyper-cross-linked resins for efficient removal of citric acid from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9623.
- [22] Sun Y, Gu Y, Yang J. Adsorption of N-heterocyclic compounds from aqueous solutions by sulfonic acid-functionalized hypercrosslinked resins in batch experiments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131163.
- [23] Yu W, Xu C, Yin C, *et al.* Mechanism of aniline adsorption on post-crosslinked resins: pore structure and oxygen content [J]. *Water Science and Technology*, 2018, 78(10): 2096-2103.
- [24] Kuang W, Li H, Huang J, *et al.* Tunable porosity and polarity of the polar hyper-cross-linked resins and the enhanced adsorption toward phenol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(47): 12213-12221.
- [25] Xu C, Sun W Z, Qin X L, *et al.* Effective adsorption of phenolic compounds by functional group modified resins: Behavior and mechanism [J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(4): 467-477.
- [26] Chen J, Wang Y, Ye C, *et al.* Self-reducible conjugated microporous polyaniline for long-term selective Cr(VI) detoxication driven by tunable pore dimension [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28681-28691.
- [27] Huang J H, Huang K L, Liu S Q, *et al.* Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(1): 55-61.
- [28] Zhou L, Liu Y, Liu S, *et al.* Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 351-359.
- [29] Gao Z P, Yu Z F, Yue T L, *et al.* Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 116(1): 195-201.
- [30] Futralan C M, Kan C C, Dalida M L, *et al.* Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 528-536. ■