

固体多孔材料对 CO₂ 吸附性能研究进展

郝兰霞, 张国杰*, 贾永, 屈江文, 苏爱廷

(太原理工大学煤科学与技术部共建国家重点实验室培育基地, 山西太原 030024)

摘要: 综述了沸石、活性炭、硅基介孔材料、金属有机骨架等几种多孔材料对 CO₂ 吸附性能的研究进展。还阐述了多级孔材料对 CO₂ 的吸附进展。指出了二氧化碳吸附捕集面临的问题, 并展望了二氧化碳吸附剂的发展趋势。

关键词: 固体多孔材料; 多级孔材料; 二氧化碳; 吸附

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0029-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.008

Progress of CO₂ adsorption performance of solid porous materials

HAO Lan-xia, ZHANG Guo-jie*, JIA Yong, QU Jian-wen, SU Ai-ting

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The research progress of CO₂ adsorption performance of solid porous materials such as zeolite, activated carbon, mesoporous silica material, metal-organic frameworks, is reviewed. The recent development of CO₂ adsorption performance of hierarchical porous materials is also stated. The existing problems during CO₂ adsorption capture are pointed out. The development trends of the carbon dioxide adsorbents in the future are also proposed.

Key words: solid porous materials; hierarchical porous materials; carbon dioxide; adsorption

工业革命以来,随着人类对化石燃料开采利用的增多,越来越多的二氧化碳排放到大气中,造成温室效应越来越严重。减少二氧化碳的排放是遏制气候变暖的关键,而二氧化碳减排的关键是二氧化碳捕集与封存技术(CCS);二氧化碳捕集与封存技术的关键在于找到吸附量大、选择性好、热稳定性高、可循环利用的吸附(吸收)剂。近年来多孔材料以其比表面积大、孔径大、机械强度高,进行表面改性时能保持孔道结构不变等各方面优异性能受到越来越多的关注。改性后的二氧化碳吸附剂对二氧化碳的吸附性能大大提高。本文中主要针对多孔材料及其对二氧化碳的吸附性能方面进行综述。

1 多孔固体材料改性及其对二氧化碳吸附

目前,在二氧化碳吸附方面,研究比较多的多孔材料主要有沸石分子筛、活性炭、M41s系列和SBA-x系列、金属有机骨架材料(MOFs)、共价有机骨架材料(COFs)等。

1.1 沸石分子筛

沸石分子筛是一种主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃

的硅铝酸盐结晶,其孔径均一,比表面积大,具有一定骨架结构,含有大量微孔结构,孔径与普通分子接近,是优良的吸附剂。根据硅铝比和晶型的不同,沸石分为 X、Y、L、A 型等。

近年来,学者对沸石吸附二氧化碳进行了广泛的研究。沸石分子筛对二氧化碳的吸附属于物理吸附,吸附量随温度的升高而快速下降。另外,沸石吸附剂对水蒸汽特别敏感,吸水性强,气体选择性低。因此未改性的沸石只适用于无水环境,这大大限制了沸石的工业化应用。因此,研究者们利用有机胺嫁接或者浸渍沸石,改性后沸石对二氧化碳的吸附由物理吸附转为化学吸附,这样不仅提高了二氧化碳的吸附量,而且提高了沸石的耐水性和对氮气等气体的选择性。Su 等^[1]用四乙烯五胺(TEPA)浸渍 Y 型沸石(Si/Al 摩尔比 = 60)并用于二氧化碳吸附实验,结果显示,改性后吸附剂对 CO₂ 的吸附能力随着吸附温度的增加呈现先增加后降低的趋势;60℃时吸附能力最强,当水蒸汽的体积分数为 7% 时,其 CO₂ 吸附量达 4.27 mmol/g,经 20 次循环使用后吸附剂对 CO₂ 的吸附能力没有明显降低且再

收稿日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376003); 山西省高等学校创新人才支持计划项目(2013); 太原理工大学 2014 年校专项基金(2014YQ006)

作者简介: 郝兰霞(1989-),女,硕士生;张国杰(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为二氧化碳转化利用及捕集,通讯联系人,0351-6018676, zhangguojie@tyut.edu.cn。

生性能良好。

1.2 活性炭(AC)

活性炭微孔结构发达,比表面积大,孔容大,对二氧化碳吸附容量高;且来源广泛,工业化成本低,耐酸耐碱且不易溶解,是一种很有前景的吸附剂。不同的材料制备出来的活性炭有不同的孔径分布和特性。目前研究较多的活性炭材料主要有颗粒状煤基活性炭、粉末状木炭基活性炭、石油沥青基超级活性炭。1917年 Richardson 第一次在文献中报道用活性炭吸附 CO_2 , 此后,活性炭吸附二氧化碳机理和各种研究被大量报道。Martin-Martinez 等^[2]认为在 273 K 时,当活性炭孔径是一个 CO_2 分子直径(0.33 nm)时,二氧化碳的吸附机理是微孔填充;孔径大于一个 CO_2 分子尺寸时,吸附机理是表面覆盖。

活性炭对二氧化碳的吸附主要是物理吸附,高压下其吸附效果很好,吸附容量大。研究表明,活性炭的孔隙结构和表面化学官能团是影响二氧化碳吸附性能的主要因素。在 25℃、3.5 MPa 条件下,粉末状木炭基超级活性炭的 CO_2 吸附量可达 25 mmol/g。蔚德磊等^[3]以山西无烟煤为原料,KCl 为添加剂对活性炭进行了改性研究。研究结果显示,二氧化碳吸附量与 0.61~0.79 nm 之间的孔容有明显相关性,指出扩大该范围孔径的孔容可提高活性炭对二氧化碳的吸附量。Guo 等^[4]制备出 PEI/AC、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$ 、PEI - $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$, 结果表明,PEI - $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$ 的 CO_2 吸附效果最好,高达 3.6 mmol/g,且其耐水性有所提高,选择性增大。

未改性的活性炭对二氧化碳的吸附是物理吸附,高压下吸附量很高,但温度过高或二氧化碳分压降低都会影响其吸附效果,且其耐水性差,不适于工业化应用。将来研究的方向是找到更好的改性活性炭的方法,提高其在低分压下的吸附能力和选择性。

1.3 M41s 系列和 SBA-x 系列吸附剂

在二氧化碳吸附的研究中,M41s 系列和 SBA-x 系列是研究最多的。介孔材料有大的比表面积、发达的孔隙结构,孔径大小连续可调,是一种良好的吸附剂载体。M41s 系列主要包括 MCM-41, MCM-48 和 MCM-50。MCM-41 是人类发明的第一个有序介孔二氧化硅材料,其结构简单,易于制备,孔径大小约为 2.5 nm。SBA-x 系列主要有 SBA-1、SBA-2、SBA-15、SBA-16。SBA-15 是 MCM-41 之后的又一个里程碑,和 MCM-41 具有相似的结构,孔径 7.0 nm 左右。

众多研究表明,采用有机胺浸渍或嫁接在 M41s

系列和 SBA-x 系列介孔材料,可以显著提高其对二氧化碳吸附能力。靖宇等^[5]采用混合胺对 SBA-15 分子筛进行修饰,并把浸渍法和嫁接法结合起来,首先把 APTS 嫁接到 SBA-15 孔道表面,再把 PEI 浸渍到孔道的间隙中。研究结果发现,SBA-15-(APTS-0.5-PEI-50)、SBA-15-(APTS-1.0-PEI-50) 和 SBA-15-(APTS-2.0-PEI-30) 3 种改性后炭材料在 75℃ 时对二氧化碳的吸附效果最好,混合胺功能化 SBA-15 的胺吸附效率介于单纯嫁接和单纯浸渍的胺功能化 SBA-15 之间。

硅基介孔材料表面的官能团(例如-OH)和孔道结构是影响材料胺的负载量及其二氧化碳的吸附量的重要因素,表面-OH 多、孔道长度适当都有利于有机胺的嫁接或进入孔道,从而增加对二氧化碳吸附量。Yao 等^[6]研究了氨基功能化的 MCF 吸附剂,并考察了不同除模板剂的方法对吸附的影响。研究结果发现,溶剂萃取法比焙烧法能更好地保护表面的硅羟基,进而可嫁接更多的硅氧基烷,从而提高对二氧化碳的吸附量。Zhou 等^[7]在传统的合成 SBA-15 的溶液中加入 Zr(IV) 离子和三甲基苯(TMB)合成了一种片状、短孔道、大孔径的 SBA-15,负载上有机胺后,与传统的纤维状 SBA-15 相比,新合成的 SBA-15 含氮量增加 66%,对 CO_2 的吸附量增加了 120%(从 1.23 mmol/g 增加到 2.67 mmol/g), CO_2/N_2 选择系数由 37 增加到 169,吸附热为 67 kJ/mmol。

以含模板剂的介孔硅材料为载体,负载有机胺制备二氧化碳吸附剂,不仅可以提高二氧化碳吸附量,还可以节省焙烧除模板剂所需能源,这不仅降低吸附成本,还保护环境。姚莹等^[8]研究了部分脱除模板剂对 MCM-41 修饰负载有机胺对吸附 CO_2 的影响。研究结果表明,原粉孔道内部的丝状胶束形成的亚纳米空间结构有效提高了有机胺的分散率和利用率,增加了对 CO_2 的吸附量。与相同负载量除去模板剂的分子筛对比研究发现,负载 50% PEI 的 MCM-41 原粉吸附量为 131.0 mg/g,提高了 12.6%,比单一的 PEI 分子吸附量(80.3 mg/g)提高了 3.26 倍。

硅基材料作为载体制备的 CO_2 吸附剂的吸附性能受多方面的影响。有关研究指出,当水汽含量低于二氧化碳含量时,水蒸汽促进二氧化碳在有机胺改性的吸附剂中的吸附;当水蒸汽含量大于二氧化碳的含量时,水蒸汽就和二氧化碳在吸附剂表面形成竞争吸附,不利于二氧化碳吸附^[9]。实际的烟

道气中有水汽的存在,并且含量并不稳定,因此采用硅基材料制备的吸附剂对二氧化碳的吸附量并不是很高。为了更加经济地捕集烟道气中的二氧化碳,应考虑到各个方面,以求找到更优的制备和改性方法制备吸附二氧化碳吸附剂。

1.4 MOFs 材料

有机金属框架材料(MOFs)是由无机金属离子和有机桥连配体自组装而成的多孔晶体杂化材料,具有独特的结构和性能,稳定性高,比表面积超大。MOFs多为微孔材料,代表性产品有MIL-系列、CID-系列、Amino-MIL系列、ZIF-系列、Bio-MOF-系列和CAU-系列等。MOFs材料可人为定向设计合成,可以实现表面与界面化学、孔隙拓扑结构和尺寸的精确调变,近年来这类材料在气体分离存储领域受到极大关注。

2004年Yaghi课题组受石墨烯结构启发,把H₃BTB、Zn(NO₃)₂·6H₂O混合物以2℃/min加热到100℃,并在该温度下反应23h后再以0.2℃/min冷却到室温,用DEF洗涤、干燥制备得到高比表面的MOF-177;2005年该课题组以同样的方法制备的MOF-177在室温和4.2MPa的压力下,对CO₂饱和吸附量达到33.5mmol/g;2008年,该课题组又用Zn(II)或Co(II)与咪唑酯或类咪唑酯反应合成了一系列结构稳定性好的ZIFs(沸石咪唑酯骨架)多孔晶体材料,CO₂吸附测试表明,这些ZIFs具有更优异的CO₂吸附分离性能,最大可存储自身体积88倍的CO₂^[10-13]。在孔道表面引入-NH₂、-SO₃H等官能团可以强化MOFs材料的CO₂吸附分离性能。An等^[13]在Co基有机-金属框架上嫁接有机胺,制备得到Bio-Mg-11,其在常压和273K的条件下,CO₂饱和吸附量达6.0mmol/g,CO₂/N₂的选择性达到75%。Couck等^[14]采用有机胺对MDF MIL-53(Al)进行改性,得到的吸附剂对二氧化碳吸附量为6.7mmol/g,对二氧化碳(CO₂/CH₄)的选择性也达到了较好的效果。

金属有机骨架是一种新颖的材料,研究相对还不是很成熟。目前的研究结果显示,金属有机骨架在高压下的二氧化碳吸附容量很高,但常压(低压)下吸附容量却很低,这限制了其工业化应用。若要制得在低压下吸附量也很高的金属骨架,还需要更深入地进一步研究和探索。

1.5 共价有机骨架(COFs)

共价有机骨架COFs是2005年发现的一种多孔结晶材料,有机物通过共价键相互作用构筑成骨

架材料,共价键键能比配位键键能更高,与MOFs材料相比,其热稳定性更好,可在500~600℃空气氛围中稳定存在。COFs不但具有MOFs材料的所有优点,而且组成元素轻、密度小、孔隙结构高度发达,因此多孔有机骨架在气体吸附分离与存储领域日益受到关注。

在高压下,多孔聚合物往往具有优异的CO₂吸附性能,但COFs材料同样也存在低压吸附量低和选择性不高的问题。针对上述问题,国内外研究者通过各种方法进行了改性。Zhou等^[7]在PPN-6上接枝磺酸基和磺酸锂能够显著提高CO₂低压吸附量及选择性,制备的PPN-6-SO₃H和PPN-6-SO₃Li在常温常压下的吸附量分别为3.6、3.7mmol/g,CO₂/N₂的IAST(理想溶液吸附理论)选择性分别是155、414;随后又制备了胺基修饰的共价有机骨架PPN-6-CH₂DETA,该材料对空气中的CO₂(体积分数约4×10⁻⁴)的吸附量为1.04mmol/g,吸附选择性高达3.6×10^{10[15-16]}。

2 多级孔材料改性及其二氧化碳吸附性能

一般来说,多级孔材料是指具有2种或2种以上孔结构的复合材料,或者是包括2种或多种不同尺寸的同级孔的复合材料^[17]。由于单级孔材料存在某些缺陷不能满足需要,所以近年来学者们开始对多级孔材料进行研究,以克服单级孔的局限性,并把各种单级孔材料的优点结合起来,使多级孔材料表现出更优异的性能。多级孔材料多为人合成,多级孔主要包括微孔-介孔,介孔-大孔,介孔-介孔-大孔,微孔-介孔-大孔。多级孔材料综合了不同尺寸的孔的结构特点,兼具大分子通过性好、孔隙结构发达、比表面积和孔体积大且孔与孔之间有协同作用等优点,打破了传统单级孔材料孔结构单一的局限,这使得多级孔越来越受到关注,被广泛应用到吸附、催化等领域。

二氧化碳吸附分离是二氧化碳气体在材料中传输、扩散和存储的过程。二氧化碳的分子直径为0.33nm,二氧化碳的吸附多在其分子直径接近的微孔中进行;多级孔材料中的稍大的孔径为二氧化碳的传输提供通道,减少其扩散阻力,促进吸附分离动力学^[18]。目前对多级孔材料吸附二氧化碳的研究越来越多。陆安慧课题组^[19-21]以酚醛胺为碳源,以有机碱为氮源,合成了大孔-中孔-微孔整体式含氮多孔碳。研究表明,制备的新型多级孔材料具有较好的二氧化碳吸附性能。在常温常压下,二

氧化碳吸附量可高达 3.13 mol/g, 抗压强度 15.6 MPa; 随后又制备出片层结构单元, 厚度、孔体积和比表面积可调, 抗压强度达 28.9 MPa 的片层多级孔碳材料; 在很低的压力下, 材料在 10 s 内达到吸附平衡, 在 25℃ 和 0.1 MPa 条件下, 二氧化碳的吸附量为每立方纳米孔容含 5.67 个 CO₂ 分子。樊瑞军^[22] 将酚醛胺和酚醛预聚体进行组装制备了具有大孔-介孔-微孔的含氮整体式炭。研究发现, 当氮质量分数较低时 (<1%), 微孔对 CO₂ 吸附起主要作用; 提高氮含量后, CO₂ 的动态吸附量提高了 22%, 表明当氮含量较高时, 氮官能团和孔结构对二氧化碳吸附共同起作用。侯珂珂^[23] 用 KOH 活化合成了多级孔碳材料, 并考察了其对二氧化碳的吸附性能。研究表明, 在 0℃ 和 0.1 MPa 条件下, 对二氧化碳的吸附量可达 6.9 mmol/g; 在 25℃ 和 0.1 MPa 条件下, 对 CO₂ 和 CH₄ 的最大吸附量分别达 4.10、1.93 mmol/g。

3 结语

吸附法捕集 CO₂ 成本低, 对设备无腐蚀, 能耗小且对环境无二次污染, 是最具有前景的 CO₂ 捕集方法。多孔材料孔道结构发达, 比表面积大, 机械性能好, 常被用作吸附剂的载体。尽管目前多种孔结构和组成的多孔材料被广泛合成、改性并应用于 CO₂ 吸附捕集, 并取得了一些成果, 但仍有一些问题需要解决。

(1) 沸石、活性炭等传统吸附材料选择性差, 防水性能不好, 且不适于二氧化碳分压低的情况。

(2) M41s 和 SBA-*x* 类介孔材料孔径及孔结构单一, 不能同时满足二氧化碳在孔道中吸附动力大、扩散阻力小的要求。

(3) MOFs 材料需用金属合成, 价格昂贵, 不适于工业化; COFs 和 MOFs 都具有低压下二氧化碳吸附量不高的缺点。

(4) 多级孔材料可以减少二氧化碳的扩散阻力, 但多级孔材料的研究和合成还处于起始阶段, 不是很成熟。已有研究表明, 孔材料的比表面积、孔结构、表面性质、表面官能团对 CO₂ 的吸附都有重要的影响, 多孔材料的结构和组成的微小变化都能引起二氧化碳吸附量的改变。然而理论上可设计的多级孔结构非常多, 这就需要大量的实验去探究最佳的孔径条件、最佳不同孔径之间的比, 等等。

为了取得更好的二氧化碳吸附捕集效果, 将来研究的方向应该是: 一方面调控多孔材料的结构, 提

高孔材料机械性能, 增大材料比表面积; 另一方面是找出更优的材料改性方案, 制备出环境友好、机械强度高、能耗低、吸附效果好的二氧化碳吸附剂。

参考文献

- [1] Su F, Lu C, Kuo S C, *et al.* Adsorption of CO₂ on amine-functionalized Y-type zeolites[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(2): 1441-1448.
- [2] Martín-Martínez J M, Torregrosa-Maciá R, Mittelmeijer-Hazeleger M C. Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite[J]. *Fuel*, 1995, 74(1): 111-115.
- [3] 蔚德磊, 张双全, 王千峰, 等. 活性炭孔径分布与 CO₂ 吸附量关系的研究[J]. *煤炭转化*, 2014, 37(3): 68-71.
- [4] Guo Y, Zhao C, Li C, *et al.* Application of PEI-K₂CO₃/AC for capturing CO₂ from flue gas after combustion[J]. *Applied Energy*, 2014, 129: 17-24.
- [5] 靖宇, 韦力, 王运东, 等. 混合胺改性 SBA-15 的二氧化碳吸附特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 328-336.
- [6] Yao M, Dong Y, Feng X, *et al.* The effect of post-processing conditions on aminosilane functionalization of mesocellular silica foam for post-combustion CO₂ capture[J]. *Fuel*, 2014, 123(5): 66-72.
- [7] Zhou L, Fan J, Cui G, *et al.* Highly efficient and reversible CO₂ adsorption by amine-grafted platelet SBA-15 with expanded pore diameters and short mesochannels[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8): 4009-4016.
- [8] 姚莹, 丁彤, 马智, 等. 部分脱除模板剂对 MCM-41 修饰负载有机胺吸附 CO₂ 的影响[J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(1): 21-25.
- [9] Xu X, Song C, Andresen J M, *et al.* Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2002; 16(6): 1463-1469.
- [10] Chae H K, Siberio-Perez Y D, Kim J, *et al.* A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [11] Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [12] Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. *Science China Chemistry*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [13] An J, Geib S J, Rosi N L. High and selective CO₂ uptake in a cobalt adeninate metal-organic framework exhibiting pyrimidine- and amino-decorated pores[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(1): 38-39.
- [14] Couck S, Denayer J F, Baron G V, *et al.* An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 131(18): 6326-6327.
- [15] Lu W, Yuan D, Sculley J, *et al.* Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(45): 18126-18129.
- [16] Lu W, Sculley J P. Carbon dioxide capture from air using amine-grafted porous polymer networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(8): 4057-4061.

剂对粗己内酰胺溶液进行预萃取,去除部分杂质后,用苯或苯与环己烷的混合溶剂对预萃取得到的重相进行再萃取,而后用水反萃得到己内酰胺水溶液,该技术与现有技术相比,降低了溶剂消耗和己内酰胺溶液中的杂质含量。龚全安等^[2]、赵承军^[4]则选取部分有机溶剂对粗己内酰胺进行萃取性能测试,发现以苯为萃取剂,环己烷作为添加剂,二者组成混合溶剂代替甲苯对己内酰胺进行萃取时,萃取效果有了显著的提高。林少炜^[5]以苯为萃取剂,正庚烷作为添加剂,对粗己内酰胺溶液进行萃取,发现采用混合溶剂萃取可以大大降低反萃相中水溶性杂质的含量,但该混合溶剂对己内酰胺的萃取效果较差。Mathijs 等^[6]研究发现,40% 正庚醇与正庚烷混合溶剂取代苯作为萃取剂,对粗己内酰胺进行萃取,也取得了理想的萃取效果。陈冬璇^[7]采用 5 种离子液体分别对水中己内酰胺进行萃取,测定了不同条件下己内酰胺的分配系数,研究了离子液体的结构、萃取温度及硫酸铵浓度对己内酰胺分配系数的影响,对比发现离子液体 1-丁基 3-甲基咪唑六氟硫酸盐对于水中己内酰胺萃取效果较好,有着很好的工业应用前景。

1.1.2 萃取设备选择

由于液液萃取过程的多样性,萃取设备的种类也很多,选择萃取设备时通常要考虑体系的特性、完成给定分离任务所需要的理论级数、处理量大小、场地、资金等因素。目前己内酰胺精制的萃取设备主要有 3 类:①普通筛板塔或填料塔;②脉冲筛板塔或填料塔;③转盘萃取塔。研究的热点也就集中在脉冲塔的改进设计上。谢方友^[8]在一定规格的脉冲塔内分别测定了内装不同填料和筛板的脉冲萃取塔操作特性,发现脉冲筛板塔显示出较好的综合操作特性。为解决转盘塔内级间返混问题,王运东等^[9]、费维扬等^[10]在转盘萃取塔内的固定环平面增加筛孔挡板,用来抑制轴向返混,使其传质效率提高

了 15% ~ 25%。

1.2 离子交换精制

离子交换树脂具有很强的吸附能力和净化效率,工业上应用较为广泛。经过萃取和反萃过来的己内酰胺水溶液中还含有大量脞的衍生物等有机杂质及微量硫酸铵等盐类,工业上一般采用己水溶液依次通过装填有阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、阴离子交换树脂的离子交换塔,对其进一步提纯精制。在此过程中,己水溶液中硫酸根离子被阴离子树脂除去,而铵根离子则被阳离子树脂除去,由于树脂具有吸附功能,己内酰胺水溶液中微量水溶性有机杂质也被吸附除去,从而降低己内酰胺水溶液的电导率和消光值,进一步提高了己内酰胺产品质量。

近年来人们对离子交换法精制己内酰胺的研究主要集中在离子交换树脂的选择以及离子交换工艺条件优化等方面,以解决离子交换树脂交换容量不能充分利用且下降较快,寿命短,再生物耗高、时间长等问题。袁振等^[11]使用一种丙烯酸离子交换树脂对己内酰胺水溶液进行了动态吸附试验,结果表明,该树脂吸附性能较好,可明显降低己内酰胺水溶液的色度,且吸附容量稳定,再生能力强,大大降低了己水溶液的电导率。瞿亚平^[12]通过实验室小试以及工业装置试验发现,在己内酰胺水溶液吸附试验中,A26 树脂与国产 707 树脂相比,其运行周期更长,可大大减少再生次数。他们还发现在萃取阶段,苯己液在反萃之前,适当进行水洗降低苯己液的电导率可有效延长离子树脂的使用周期。

1.3 重结晶法精制

此方法主要是通过对己内酰胺水溶液降温进行重结晶,达到分离提纯的效果,但效果不佳。后来研究人员开发了有机溶剂重结晶,有机溶剂一般选用苯、甲苯、环己烷、石油醚等,此法较水重结晶法效果有较大改进。

林德宝^[13]以异丙醚、甲基叔丁基醚为结晶溶剂

(上接第 32 页)

[17] 李娜. 多孔结构介孔二氧化硅的合成及其性能的研究[D]. 天津:南开大学,2012.

[18] 简相坤,刘石彩,边轶. 活性炭对 CO₂ 的吸附与解吸研究进展[J]. 生物化学工程,2012,46(3):20-26.

[19] Hao G P, Li W C, Qian D, et al. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO₂ capture sorbents[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(29): 11378-11388.

[20] Qian Da, Lei Cheng, Wang En-Min, et al. A method for creating microporous carbon materials with excellent CO₂-adsorption capacity and selectivity[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(1):291-298.

[21] Hao Guangping, Lu Anhui, Dong Wei, et al. Sandwich-type microporous carbon nanosheets for enhanced supercapacitor performance[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(11):1421-1427.

[22] 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.

[23] 侯珂珂. 水相体系中两部分合成有序介孔碳材料[D]. 大连:大连理工大学,2014. ■