

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0672

赵蓓蓓, 王际童, 王梅, 等. 2014. 树脂基固态胺吸附剂室温下对低浓度 CO<sub>2</sub> 的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 34(11): 2892-2898

Zhao B B, Wang J T, Wang M, et al. 2014. Ambient temperature sorption of low-concentration carbon dioxide on resin-based solid amine sorbents[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(11): 2892-2898

# 树脂基固态胺吸附剂室温下对低浓度 CO<sub>2</sub> 的吸附性能研究

赵蓓蓓, 王际童, 王梅, 乔文明, 龙东辉\*, 凌立成

化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237

收稿日期: 2014-01-17 修回日期: 2014-03-09 录用日期: 2014-03-24

**摘要:** 以大孔甲基丙烯酸酯吸附树脂为载体, 聚乙烯亚胺 (PEI) 为有机胺, 采用液相浸渍法制备出固态胺吸附剂, 并研究了其在室温下对低浓度 CO<sub>2</sub> 的吸附行为。同时, 利用氮气吸附、热重分析和扫描电镜表征了材料的物理化学性质, 并采用热重法和固定床吸附法考察了材料的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。结果表明, 大孔树脂担载 50% PEI (质量分数) 时吸附性能最佳, 对纯 CO<sub>2</sub> 的最大吸附量为 175 mg·g<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 的吸附行为由扩散动力学与吸附热力学共同决定, 低温有利于提高吸附容量; 吸附剂对 400 ppm~15% 浓度的 CO<sub>2</sub> 都具有优异的动态吸附性能, 其中对 400 ppm CO<sub>2</sub> 的吸附量达到 86 mg·g<sup>-1</sup>, 对 15% CO<sub>2</sub> 的吸附量达到 150 mg·g<sup>-1</sup>; 湿度对吸附起促进作用, 相对湿度为 10% 时, 对 400 ppm CO<sub>2</sub> 的吸附量提高至 139 mg·g<sup>-1</sup>; 吸附剂具有优异的循环性能, 具有直接空气捕集 CO<sub>2</sub> 的潜力。

**关键词:** 大孔吸附树脂; 固态胺吸附剂; 二氧化碳; 吸附

文章编号: 0253-2468(2014)11-2892-07 中图分类号: X511 文献标识码: A

## Ambient temperature sorption of low-concentration carbon dioxide on resin-based solid amine sorbents

ZHAO Beibei, WANG Jitong, WANG Mei, QIAO Wenming, LONG Donghui\*, LING Licheng

UNILAB, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

Received 17 January 2014; received in revised form 9 March 2014; accepted 24 March 2014

**Abstract:** Resin-based solid amine sorbents were developed by macroporous adsorption resin impregnated with polyethylenimine (PEI) for regenerative ambient-temperature removal of low concentration CO<sub>2</sub>. The physicochemical properties of the sorbent were characterized by N<sub>2</sub> adsorption/desorption, scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA) followed by tests for CO<sub>2</sub> capture using TGA and fixed bed experiment. The optimal PEI loading was 50% with a pure CO<sub>2</sub> sorption capacity of 175 mg·g<sup>-1</sup>. The sorption behavior was determined by the kinetic diffusion and thermodynamic sorption. Low temperature favored the thermodynamic sorption and resulted in high sorption capacity. The sorbents had excellent CO<sub>2</sub> sorption capacities over the concentration rang of 400 ppm~15%. The sorption capacities as high as 86 mg·g<sup>-1</sup> and 150 mg·g<sup>-1</sup> were obtained for 400 ppm CO<sub>2</sub> and 15% CO<sub>2</sub> flow, respectively. The humidity played a promoting role on the sorption capacity of 400 ppm CO<sub>2</sub>, and a remarkable improvement of 139 mg·g<sup>-1</sup> was achieved for a relative humidity of 10%. The sorbents also exhibited stable sorption/desorption cycling performance. All these results suggested that the as-prepared solid amine sorbents had a great potential in room-temperature direct air capture of CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** macroporous resin; solid amine sorbents; CO<sub>2</sub>; sorption

### 1 引言 (Introduction)

温室气体的排放导致温室效应加剧, 其中, CO<sub>2</sub> 是最主要的温室气体, 其捕集技术的开发已引起了

世界各国的广泛关注 (IPCC, 2007). 研究发现, 在未来的若干年内, 化石燃料仍将作为主要的能量来源, 大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度将逐年上升 (D' Alessandro et al., 2010). 与此同时, 低浓度 CO<sub>2</sub> 的清除也是载人

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51302083, 51172071)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51302083, 51172071)

作者简介: 赵蓓蓓 (1988—), 女, E-mail: 708945213@qq.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: longdh@ecust.edu.cn

Biography: ZHAO Beibei (1988—), female, E-mail: 708945213@qq.com; \* Corresponding author, E-mail: longdh@ecust.edu.cn

飞船等密闭空间生命保障系统的关键技术.因此,低浓度 CO<sub>2</sub>的捕集研究具有重要的现实意义.

目前,CO<sub>2</sub>的分离方法主要有吸收法、膜分离法及吸附法等(刘今朝等,2012;张卫凤等,2006;Wang *et al.*,2012).吸收法是工业中最常用的 CO<sub>2</sub>捕集方法,但该技术的主要问题是 CO<sub>2</sub>吸收量小、腐蚀性强、降解和吸收/再生能耗大,且在高温再生时具有加速腐蚀的趋势(Yu *et al.*,2012).而吸附法因具有能耗低、吸脱附速率快及无腐蚀等优点,成为一种较为理想的替代技术(Chen *et al.*,2013).

传统的吸附剂通常用于烟气中 CO<sub>2</sub>的捕集(Wang *et al.*,2010;Plaza *et al.*,2010;Chew *et al.*,2010),但分子筛和活性炭等物理吸附剂由于吸附热低,对空气中 CO<sub>2</sub>的捕集性能较差(Stuckert *et al.*,2011),同时,有水存在时,其吸附性能下降严重.而固态胺吸附剂通过化学作用可高选择性地吸附 CO<sub>2</sub>,且操作温度低,吸附过程不受水的限制,非常适用于低浓度 CO<sub>2</sub>的吸附捕集(Xu *et al.*,2003;Yue *et al.*,2006;Wang *et al.*,2013a;2013b).

目前,有关固态胺吸附剂用于空气中 CO<sub>2</sub>的捕集研究还较为有限,如 Satyapal 等(2001)首次制备了固态胺吸附剂 HSC<sup>+</sup>,并将其成功应用于美国航空舱中 CO<sub>2</sub>的循环捕集;Chaikittisilp 等(2011)将丙基三甲氧基硅烷接枝到经扩孔的介孔硅上制备出固态胺吸附剂,发现在 25 °C 下,其对 400 ppm CO<sub>2</sub>的饱和吸附量为 0.98 mmol·g<sup>-1</sup>;Brilman 和 Veneman (2013)将四乙烯五胺担载到硅胶上制备了固态胺吸附剂,考察了其在低 CO<sub>2</sub>分压(200~1600 ppm)下的吸附性能及解吸能耗;Choi 等(2011)通过氮杂环丙烷的原位开环聚合制备了固态胺吸附剂,在胺含量较高时(10 mmol·g<sup>-1</sup>,以 N 计),其对 400 ppm CO<sub>2</sub>的吸附量为 1.72 mmol·g<sup>-1</sup>;Goepfert 等(2012)对空气中 CO<sub>2</sub>的捕集技术进行了总结,并指出固态胺吸附剂具有 CO<sub>2</sub>吸附量高、再生能耗低、选择性强、耐水性好等优点.然而,固态胺吸附剂用于空气中 CO<sub>2</sub>的捕集研究仍处于起步阶段,对于低浓度 CO<sub>2</sub>的捕集,由于 CO<sub>2</sub>动力学扩散的限制(Song *et al.*,2009),吸附性能及胺利用率仍较低,并且载体制备工艺复杂,导致捕集过程成本较高,难以大规模应用.

大孔吸附树脂由于具有三维立体的孔隙结构、较大的孔径与比表面积,有利于 PEI 在孔内部形成纳米尺度的均匀分散;此外,其极性的表面化学特

征能够和有机胺发生化学作用,起到部分固定化功能.因此,本文以大孔吸附树脂为载体,采用浸渍法担载聚乙烯亚胺制备树脂基固态胺吸附剂,通过 TGA 吸附实验,考察担载量、吸附温度对吸附性能的影响.同时,在固定床吸附柱中研究材料在室温下对低浓度 CO<sub>2</sub>的吸附性能及水对低浓度 CO<sub>2</sub>下吸附性能的影响,并评价材料的循环性能.

## 2 实验部分(Experimental section)

### 2.1 吸附剂的制备

本文选取商品级大孔吸附树脂 HP2MGL(三菱化学)作为吸附剂载体.使用前将树脂置于 100 °C 真空干燥箱内 5 h 以除去吸附的水.吸附剂的制备采用浸渍法,其制备步骤如下:称取一定质量的聚乙烯亚胺(PEI,  $M_n = 600$ )加入到无水甲醇中,在 40 °C 恒温水浴中加热并搅拌 0.5 h,然后加入一定量的干燥树脂,继续恒温搅拌 2 h;充分浸渍后,50 °C 搅拌使溶剂完全挥发,进一步在 80 °C 真空烘箱内干燥 2 h.所制备的样品命名为 HP2MGL-PEI- $x$ ( $x$  为浸渍后样品中 PEI 占总吸附剂的质量分数).

### 2.2 吸附剂的表征

样品的孔隙结构在 Quadrasorb SI 物理吸附分析仪上测定.样品的比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算,记为  $S_{\text{BET}}$ ;样品的孔径分布由 BJH 模型计算.用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)来观察样品的表面形貌.材料的热稳定性由热重分析仪(TA, SDT Q600)进行测定,在氮气氛围下,以 10 °C·min<sup>-1</sup>程序升温至 800 °C,得到材料的 TGA 曲线.

### 2.3 CO<sub>2</sub>吸附性能测试

2.3.1 热重法 吸附剂对纯 CO<sub>2</sub>的吸附性能采用热重法进行测定.测定前,将约 10 mg 样品在 N<sub>2</sub>气氛(100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>)中加热脱除吸附的水、CO<sub>2</sub>和其他气体至恒重(以 5 °C·min<sup>-1</sup>升温至 110 °C 保持恒温 100 min),然后降温到吸附温度,切换成纯 CO<sub>2</sub>(99.99%),进行吸附(100 min).样品的 CO<sub>2</sub>吸附量根据测量结果进行计算.通过改变吸附温度及 PEI 担载量考察其对吸附性能的影响.

2.3.2 动态吸附法 动态吸附实验在固定床吸附器中进行,在吸附过程中,1.0 g 的吸附剂装填在石英玻璃管中,不同配比的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气体以 50 mL·min<sup>-1</sup>的流量通过管道,CO<sub>2</sub>浓度使用气相色谱(Shimadzu GC-2014)来测定,吸附剂的吸附量由

穿透曲线,利用进气中的  $\text{CO}_2$  浓度、流速、饱和时间和吸附剂的质量计算.饱和吸附量由单位质量吸附剂的吸附质量表示.吸附后,将吸附剂加热至  $100\text{ }^\circ\text{C}$  恒温  $200\text{ min}$  进行脱附.通过多次吸附/脱附循环来测试材料吸附  $\text{CO}_2$  的稳定性.对于湿度的影响,通过测定不同相对湿度时的吸附量来考察,湿度控制的具体方法是:将  $\text{N}_2$  原料气分为两路,一路直接与  $\text{CO}_2$  混合,另一路经过增湿器后再与上述气体混合,通过控制两路  $\text{N}_2$  的流量配比,来调节混合气体的湿度.

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 吸附剂的结构表征

大孔吸附树脂载体和吸附剂的氮气吸附等温线及 BJH 孔径分布曲线如图 1 所示,计算的孔结构参数和 BJH 孔径分布列于表 1.从图 1a 中可以看出,载体 HP2MGL 的氮气吸脱附等温线为 IV 型,存在明显的滞后环,表明样品具有一定的中大孔结构.图 1b 为 BJH 孔径分布图,可以看出,大孔吸附树脂

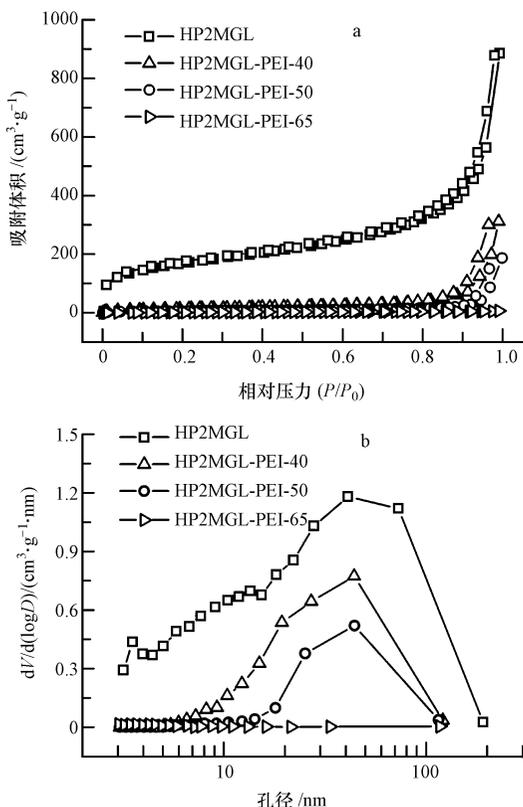


图 1 PEI 担载量不同的树脂基固态胺吸附剂的氮气吸附等温线 (a) 和 BJH 孔径分布 (b)

Fig.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the BJH pore size distributions (b) of the resin-based solid amine sorbents with different PEI loadings

具有较宽的孔径分布,其平均孔径为  $23.6\text{ nm}$ .

表 1 树脂基固态胺吸附剂的孔结构性质

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$D_p/\text{nm}$
HP2MGL	607.0	1.37	23.6
HP2MGL-PEI-30	94.6	0.70	27.1
HP2MGL-PEI-40	50.1	0.46	28.6
HP2MGL-PEI-50	24.4	0.15	34.8
HP2MGL-PEI-60	10.3	0.02	28.5
HP2MGL-PEI-65	—	—	—

注:  $S_{\text{BET}}$  表示比表面积;  $V_t$  表示总孔容;  $D_p$  表示 BJH 脱附平均孔径.

担载 PEI 后,吸附剂的比表面积和孔容随着担载量的增加逐渐减小,样品 HP2MG-PEI-50 仍具有一定的比表面积 ( $24.4\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和孔容 ( $0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ );而对于 HP2MG-PEI-65,由于 PEI 的担载量超过了根据其孔容计算的最大担载量 ( $59\%$ ),树脂载体的表面完全被 PEI 覆盖,从而限制了  $\text{N}_2$  分子扩散进入孔内部,因而检测不到比表面积和孔容.

图 2 显示了担载 PEI 前后 HP2MGL 树脂的微观结构变化.树脂载体是由纳米颗粒相互叠加形成,具有三维开孔网络结构特征,存在着大量的颗粒间中大孔 (图 2a).担载 50% PEI 后,纳米颗粒表面被 PEI 覆盖,颗粒更加明显,颗粒间的孔隙减少,但仍然存在一定的残留孔隙,将会为气体吸附提供必要

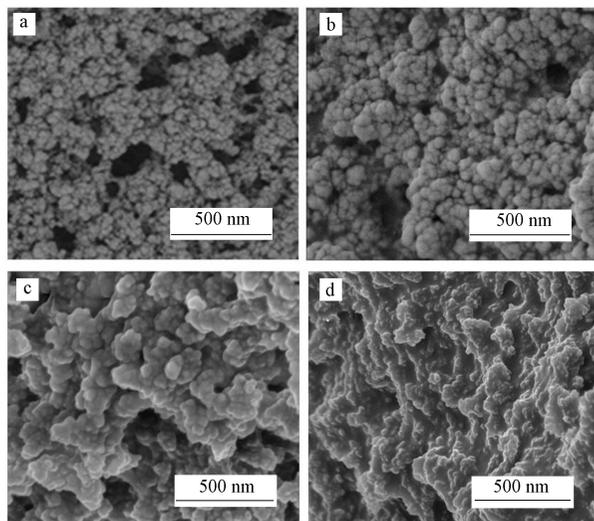


图 2 载体 (a) 与不同担载量 (b.50%, c.60%, d.65%) 的树脂基固态胺吸附剂的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of the resins (a) and the resin-based solid amine sorbents with different PEI loadings ( b.50%, c.60%, d.65% )

的扩散通道(图 2b). 担载量为 60% 时, 大多数孔隙被 PEI 充满或阻塞, 但仍然存在少量中孔(图 2c). 当担载量继续增加至 65%, 载体表面完全被 PEI 覆盖, 观察不到明显的孔结构(图 2d), 这一结果与氮气吸附结果相一致.

吸附剂的热稳定性通过热重进行分析, 图 3 显示了样品的 TGA 结果. PEI 在加热过程中不断分解, 在 300~400 °C 范围内分解速率最大, 在 450 °C 时完全分解. 树脂载体在 200 °C 前几乎无热失重, 在 200~450 °C 范围内逐渐分解. 担载 PEI 后, 吸附剂出现了两个失重阶段: 在 100 °C 左右的失重为吸附剂表面吸附的水和少量溶剂甲醇的脱除; 在高于 200 °C 后, PEI 和载体本身均开始分解. 此结果表明, HP2MGL-PEI-50 吸附剂在室温~200 °C 内具有一定的热稳定性.

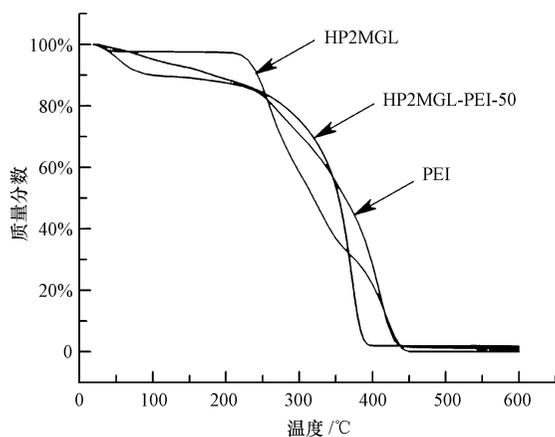


图 3 树脂基固态胺吸附剂的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves of the resin-based solid amine sorbents

### 3.2 吸附温度的影响

通过热重吸附, 在 PEI 担载量为 50% 时, 吸附温度对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响如图 4 所示. 从图中可以明显看出, CO<sub>2</sub> 的吸附容量随着温度的升高而逐渐减小, 但在 25 °C 下, 前 10 min 内 CO<sub>2</sub> 的吸附量仅为饱和吸附量的 63%, 在温度高于 50 °C 时, 前 10 min 内 CO<sub>2</sub> 的吸附量可达到饱和吸附量的 80% 以上. 这是由于低温下, CO<sub>2</sub> 的吸附速率较慢, 而高温有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散吸附, 因此, 吸附剂具有更高的吸附速率. 本研究采用的大孔甲基丙烯酸酯吸附树脂与 PEI 分子具有很好的亲和性, 使得 PEI 能够在树脂孔内比较好的分散, 并提供足够多的内扩散通道和吸附界面, 因此, 扩散对于本体系并不是最主要的控制因素. 而 CO<sub>2</sub> 与胺基的反应是放热反应, 低温有利于高吸附量的获得. 因此, CO<sub>2</sub> 的吸附性能是由动

力学扩散与热力学吸附共同决定, 低温有利于吸附量的提高, 高温有利于吸附速率的加快.

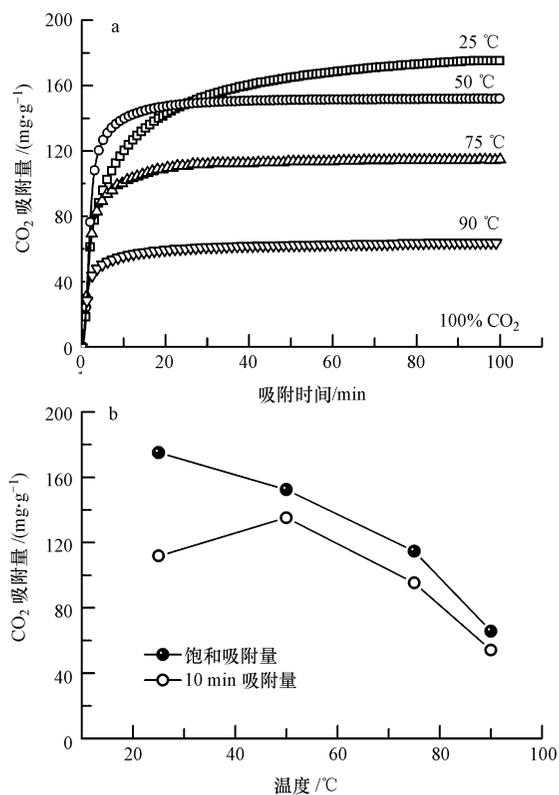


图 4 吸附温度对 HP2MGL-PEI-50 样品 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响 (a. TG 吸附曲线; b. CO<sub>2</sub> 吸附量)

Fig.4 Effect of temperature on the sorption performance of CO<sub>2</sub> on HP2MGL-PEI-50 (a. TG sorption curves; b. CO<sub>2</sub> sorption capacity)

### 3.3 PEI 担载量的影响

通过热重吸附, 不同 PEI 担载量的吸附剂在 25 °C 下的吸附曲线及相应的吸附量如图 5 所示. HP2MGL 载体本身对 CO<sub>2</sub> 的吸附量仅为 1.36 mg·g<sup>-1</sup>, 可忽略不计. 随着 PEI 担载量的增加, 吸附量也随之增加, 并在 PEI 担载量为 50% 时最大, 达到 175 mg·g<sup>-1</sup>; 进一步增加担载量, 吸附量开始下降, 在担载量为 65% 时急剧降为 55 mg·g<sup>-1</sup>. 由于 HP2MGL-PEI-50 具有一定的残余孔道, 以易于 CO<sub>2</sub> 的动力学扩散, 同时具有较高的 PEI 担载量, 因而其吸附容量最大; 当担载量进一步增加, 残余孔道减少甚至消失, CO<sub>2</sub> 内扩散成为主要控制因素, 因此, 吸附性能下降. 根据吸附反应机理, 在无水的条件下, 1 mol CO<sub>2</sub> 需与 2 mol 的胺基反应. 据此, 可计算固态胺吸附剂的胺利用率(图 5b), 发现胺的利用率随担载量的增加而逐渐下降. 在 PEI 担载量较低时,

PEI 易获得均匀分散,内扩散阻力较小,胺利用率高;随着担载量的增加,CO<sub>2</sub>的内扩散阻力变大,未被利用的 PEI 增加,胺利用率逐渐减小.从吸附性能和胺利用率的角度来考虑,大孔树脂的最佳担载量为 50%.

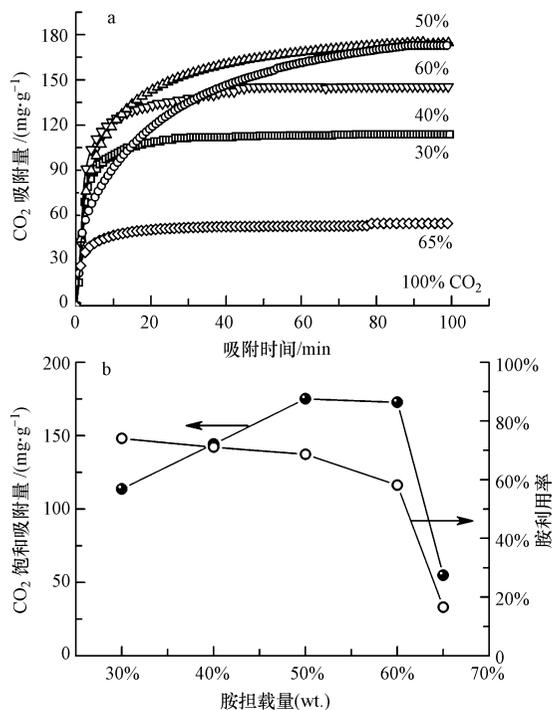


图5 25 °C下 PEI 担载量对纯 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响(a.TG 吸附曲线;b.CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量)

Fig.5 Effect of PEI loading amounts on the sorption performance of pure CO<sub>2</sub> at 25 °C (a. TG sorption curves; b. CO<sub>2</sub> sorption capacity)

### 3.4 CO<sub>2</sub> 穿透吸附行为

通过对热重吸附结果分析,我们筛选出吸附剂的最佳担载量和最佳吸附温度,接下来将着重研究该优化条件下对低浓度 CO<sub>2</sub> 的动态吸附行为.图 6a 为 HP2MGL-PEI-50 在 25 °C 下对浓度为 400 ppm ~ 15% 的 CO<sub>2</sub> 的动态穿透曲线.由图可知,随着 CO<sub>2</sub> 浓度的增加,穿透时间相应减短,吸附量降低.由图 6b 中的吸附量结果可知,吸附剂对 15% CO<sub>2</sub> 的吸附量达到 150 mg·g<sup>-1</sup>;当 CO<sub>2</sub> 浓度降到 0.5% 时,仍有较高的吸附量(93.5 mg·g<sup>-1</sup>);进一步降低 CO<sub>2</sub> 浓度至 400 ppm (接近空气中 CO<sub>2</sub> 浓度),吸附量为 86 mg·g<sup>-1</sup>.

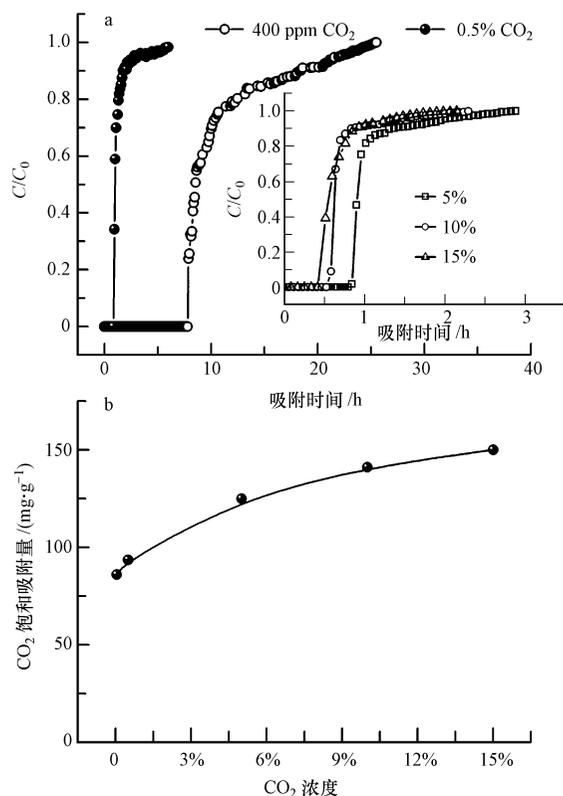


图6 25 °C、不同 CO<sub>2</sub> 浓度下 HP2MGL-PEI-50 的穿透吸附性能(a.动态吸附穿透曲线;b.CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量)

Fig.6 Breakthrough sorption capacity of HP2MGL-PEI-50 at different CO<sub>2</sub> concentration (a. CO<sub>2</sub> breakthrough curves; b. CO<sub>2</sub> sorption capacity at 25 °C)

### 3.5 湿度的影响

水分是空气中不可避免的重要组成部分,本工作考察了不同湿度对 CO<sub>2</sub> 吸附的影响,结果如图 7 所示.与干气吸附相比,在 10% ~ 60% 相对湿度 (RH) 范围内,CO<sub>2</sub> 吸附量均明显增加.这是由 CO<sub>2</sub> 与胺的反应机理决定:无水条件下 2 mol 胺基可捕获 1 mol CO<sub>2</sub>,而有水条件下 1 mol 胺基可吸附 1 mol CO<sub>2</sub>.当湿度为 10% 时,CO<sub>2</sub> 吸附量提升最大,高达 139 mg·g<sup>-1</sup>.随着相对湿度的逐渐提升,吸附量提升度下降,当湿度为 60% 时吸附量为 101 mg·g<sup>-1</sup>.在 CO<sub>2</sub> 浓度为 400 ppm 时,过高的湿度可能会使水汽凝结成液膜,从而阻碍 CO<sub>2</sub> 在胺内的扩散.因此,对于空气中直接捕集 CO<sub>2</sub>,需对湿度进行一定的控制,以到达最佳的吸附效果.

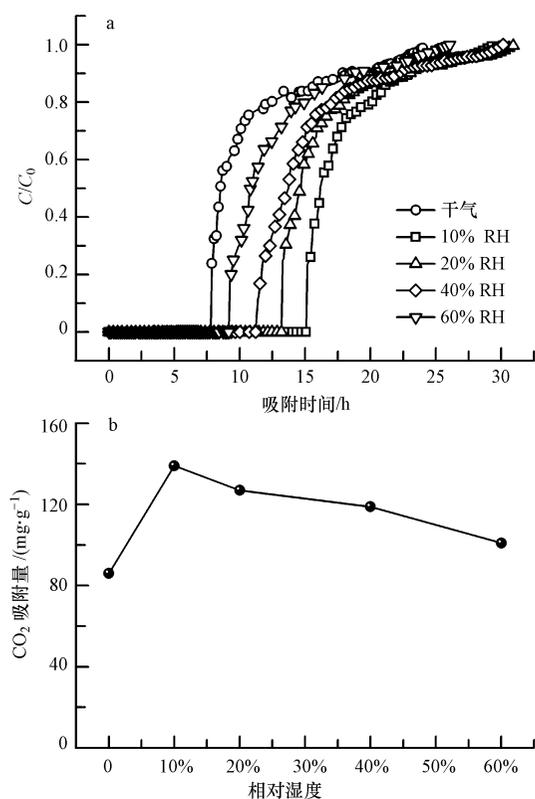


图7 水对二氧化碳吸附性能的影响(400 ppm CO<sub>2</sub>, 25 °C)

Fig.7 Effect of humidity on CO<sub>2</sub> sorption capacity (400 ppm CO<sub>2</sub>, 25 °C)

### 3.6 循环性能

再生性能是吸附剂的一个重要参数.本文考察了 HP2MGL-PEI-50 在 25 °C 下吸附 400 ppm CO<sub>2</sub> 干气,并在 100 °C 下脱附 10 次循环吸脱附的性能,结果如图 8 所示.经过 10 次循环吸脱附后,吸附量仍能够达到 82 mg·g<sup>-1</sup>,吸附剂的吸附量仅下降约

5%,说明 HP2MGL-PEI-50 具有优异的循环性能.这主要归因于载体发达的三维孔结构能够容纳并有效分散 PEI 分子.此外,载体的甲基丙烯酸酯化学结构可与含有氨基的官能团发生氢键作用,提高 PEI 在其内的固定化作用,使材料在循环过程中能够保持稳定.

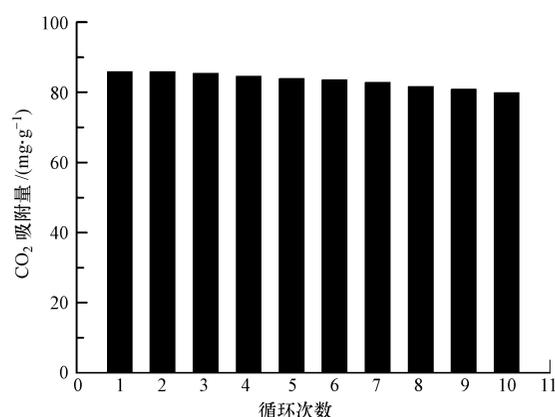


图8 HP2MGL-PEI-50 的循环性能(400 ppm CO<sub>2</sub>, 25 °C)

Fig.8 Cycle capacity of HP2MGL-PEI-50 (400 ppm CO<sub>2</sub>, 25 °C)

### 3.7 吸附性能对比

胺改性树脂基吸附剂在常温下对空气浓度的 CO<sub>2</sub> 显示出良好的吸附性能.迄今为止,关于固态胺吸附剂对空气中 CO<sub>2</sub> 的捕集研究较为有限,表 2 列出了几种典型的固态胺吸附剂对 400 ppm CO<sub>2</sub> 干气的吸附性能,以与本文的结果进行比较.由表 2 可以看到,在列举出的吸附剂中,本文所制备的吸附剂在 25 °C 下对 400 ppm CO<sub>2</sub> 的吸附性能最高.同时,由于其制备工艺简单,预示着本文所制备的吸附剂在直接空气捕集 CO<sub>2</sub> 领域具有一定的应用前景.

表 2 树脂基固态胺吸附剂与几种典型的固态胺吸附剂吸附性能比较

Table 2 Comparison of resin-based solid amine sorbents with other solid amine sorbents

样品	CO <sub>2</sub> 浓度/ppm	温度/ °C	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	文献来源
HP2MGL	400	25	86.0	本研究
Fumed Silca	400	25	74.8	Goepfert <i>et al.</i> , 2011
MOF	400	25	46.2	Thomas <i>et al.</i> , 2012
SBA-15	400	25	46.2	Choi <i>et al.</i> , 2011
Meso-Alumina	400	25	76.6	Chaikittisilp <i>et al.</i> , 2011
PE-MCM-41	400	25	43.1	Belmabkhout <i>et al.</i> , 2010
AEAPDMSNFC-FD	506	25	61.2	Gebald <i>et al.</i> , 2011

## 4 结论 (Conclusions)

本文以大孔吸附树脂为载体,PEI 为有机胺,通过浸渍法制备出树脂基固态胺吸附剂,用以室温直

接捕集低浓度 CO<sub>2</sub>.结果表明:大孔吸附树脂三维的孔结构有利于胺在孔道内的均匀分散及 CO<sub>2</sub> 的动力学扩散;随着 PEI 担载量的增加,CO<sub>2</sub> 吸附量呈先增大后减小的趋势,而胺利用率逐渐下降,PEI 的最佳

担载量为 50%; 吸附剂的吸附性能由吸附热力学决定, 随着吸附温度的升高吸附量逐渐减小; 胺改性树脂基吸附剂在较宽的 CO<sub>2</sub> 浓度范围内都具有优越的吸附性能, 其对空气浓度 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量为 86 mg·g<sup>-1</sup>, 优于现有的胺改性吸附剂; 湿度对低浓度 CO<sub>2</sub> 吸附起促进作用, 湿度为 10% 时, 其吸附量可提高到 139 mg·g<sup>-1</sup>; 该吸附剂具有稳定的循环性能. 本文所制备的吸附剂具有制备工艺简单、成本相对较低等特点, 在直接空气捕集 CO<sub>2</sub> 领域具有一定的应用前景.

**责任作者简介:** 龙东辉, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事多孔材料制备及其应用研究. E-mail: longdh@ecust.edu.cn.

#### 参考文献 (References):

- Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R, Sayari A, *et al.* 2010. Adsorption of CO<sub>2</sub>-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: Application for gas purification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(1): 359-365
- Brilman D W F, Veneman R. 2013. Capturing atmospheric CO<sub>2</sub> using supported amine sorbents [J]. *Energy Procedia*, 37: 6070-6078
- Chaikittisilp W, Kim H J, Jones C W. 2011. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO<sub>2</sub> from simulated flue gas and ambient air [J]. *Energy & Fuels*, 25(11): 5528-5537
- Chen Z H, Deng S, Wei H, *et al.* 2013. Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture—a review [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7(3): 326-340
- Chew T L, Ahmad A L, Bhatia S. 2010. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 153(1/2): 43-57
- Choi S, Drese J H, Eisenberger P M, *et al.* 2011. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO<sub>2</sub> capture from the ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(6): 2420-2427
- D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. 2010. Carbon dioxide capture: prospects for new materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(35): 6058-6082
- Gebald C, Wurzbacher J A, Tingaut P, *et al.* 2011. Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO<sub>2</sub> capture from air [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 9101-9108
- Goeppert A, Czaun M, May R B, *et al.* 2011. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 133(50): 20164-20167
- Goeppert A, Czaun M, Prakash G K S, *et al.* 2012. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO<sub>2</sub> capture from the atmosphere [J]. *Energy & Environmental Science*, 5(7): 7833-7853
- IPCC. 2007. Summary for Policymakers // Solomon S, Qin D, Manning M, *et al.* *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [M]. Cambridge, UK, New York: Cambridge University Press
- 刘今朝, 王淑娟, 赵博, 等. 2012. N-甲.基二乙醇胺/哌嗪溶液和氨水吸收二氧化碳的实验研究 [J]. *环境科学学报*, 32(10): 2533-2539
- Ma X L, Wang X X, Song C S. 2009. Molecular basket sorbents for separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from various gas streams [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 131(16): 5777-5783
- McDonald T M, Lee W R, Mason J A, *et al.* 2012. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the Alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg<sub>2</sub>(dobpdc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 134(16): 7056-7065
- Plaza M G, García S, Rubiera F, *et al.* 2010. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 163(1/2): 41-47
- Satyapal S, Filburn T, Trela J, *et al.* 2001. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications [J]. *Energy & Fuels*, 15(2): 250-255
- Stuckert N R, Yang R T. 2011. CO<sub>2</sub> capture from the atmosphere and simultaneous concentration using zeolites and amine-grafted SBA-15 [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(23): 10257-10264
- Wang D X, Ma X L, Sentorun-Shalaby C, *et al.* 2012. Development of carbon-based “molecular basket” sorbent for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(7): 3048-3057
- Wang J T, Wang M M, Zhao B B, *et al.* 2013a. Mesoporous carbon-supported solid amine sorbents for low-temperature carbon dioxide capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(15): 5437-5444
- Wang J T, Chen H C, Zhou H H, *et al.* 2013b. Carbon dioxide capture using polyethylenimine-loaded mesoporous carbons [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1): 124-132
- Wang Q, Luo J Z, Zhong Z Y, *et al.* 2010. CO<sub>2</sub> Capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends [J]. *Energy & Environmental Science*, 4(1): 42-55
- Xu X C, Song C S, Andrésen J M, *et al.* 2003. Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 62(1/2): 29-45
- Yu C H, Huang C H, Tan C S. 2012. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5): 745-769
- Yue M B, Chun Y, Cao Y, *et al.* 2006. CO<sub>2</sub> capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template [J]. *Advanced Functional Materials*, 16(13): 1717-1722
- 张卫风, 方梦祥, 骆仲泱, 等. 2006. 中空纤维膜接触器分离烟气中 CO<sub>2</sub> [J]. *环境科学学报*, 26(5): 773-778