

文章编号: 0253-2409(2014)01-0116-05

## 树脂基球状活性炭的制备及对二氧化碳吸附性能的研究

高峰<sup>1</sup>, 李存梅<sup>1</sup>, 王媛<sup>1</sup>, 孙国华<sup>2</sup>, 李开喜<sup>2</sup>

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 中国科学院碳材料重点实验室, 山西 太原 030001)

**摘要:**以四种离子交换树脂(两种强碱性树脂 D201 和 D280、两种弱碱性树脂 D301G 和 D301R)为原料,经过磺化、炭化、活化处理制备了树脂基球状活性炭。采用 TG、SEM、N<sub>2</sub> 吸附等对球状活性炭的收率、表面形貌、比表面积进行了表征,研究了所制球状活性炭对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能。结果表明,磺化处理有助于提高树脂球的炭化收率;得到的四种球状活性炭对 CO<sub>2</sub> 吸附性能良好,强碱性树脂球原料比弱碱性树脂球更具有优势,其中,由强碱性树脂球 D201 制得的树脂球状活性炭在 30 °C 下对 CO<sub>2</sub> 的吸附量可达 2.57 mmol/g;十次循环吸附之后,树脂球仍能保持很好的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。

**关键词:**球状活性炭;离子交换树脂;磺化;CO<sub>2</sub> 吸附

**中图分类号:** TM912.9 **文献标识码:** A

### Preparation of resin-base spherical activated carbon and study on adsorption properties towards CO<sub>2</sub>

GAO Feng<sup>1</sup>, LI Cun-mei<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>, SUN Guo-hua<sup>2</sup>, LI Kai-xi<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** Resin-based spherical activated carbons were prepared from four kinds of ion exchange resin (two strong basic resins D201 and D280, two weak basic resins D301G and D301R) through sulfonation, carbonization and activation treatment. The yield of the spherical activated carbons, the surface morphology and the specific surface area were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption. The adsorptive capacities of the spherical activated carbons towards CO<sub>2</sub> were investigated. The results showed that the yield of carbonized spheres was improved after sulfonation. The four prepared spherical activated carbon samples exhibited good adsorption performance to CO<sub>2</sub>. The strong basic resin-based spherical activated carbons provided a higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity than the weak basic resin-based spherical activated carbons. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the spherical activated carbons obtained from strong basic resin D201 reached 2.57 mmol/g, and remained high after ten cycles.

**Key words:** spherical activated carbon; ion exchange resin; sulfonation; CO<sub>2</sub> adsorption

近年来,CO<sub>2</sub> 所引起的温室效应已成为一个全球性环境问题,而 CO<sub>2</sub> 捕集与封存技术是当前控制温室效应的主要思路之一。该技术是将 CO<sub>2</sub> 从废气中捕集出来,通过运输或输送至埋藏地点,长期或永久的储存起来从而减少 CO<sub>2</sub> 向大气中的直接排放。其关键是 CO<sub>2</sub> 捕获,目前,捕获 CO<sub>2</sub> 的方法主要有溶剂吸收法<sup>[1,2]</sup>、膜分离法<sup>[3,4]</sup>、吸附法<sup>[5]</sup>等。其中,溶剂吸收法对 CO<sub>2</sub> 的捕获效果较好,但对设备的腐蚀性强、溶剂再生耗能大<sup>[6]</sup>。膜分离法虽分离效果较好,但由于膜材料的制备成本高、寿命短,目前还处于实验阶段<sup>[7]</sup>。吸附法具有能耗低、成本低和稳定性好等优点已经成为研究的热点<sup>[8]</sup>。

目前,报道较多的固体吸附剂主要有沸石<sup>[9]</sup>、

活性炭<sup>[10,11]</sup>及多孔氧化物<sup>[12]</sup>等。这些吸附剂可再生,且不存在设备腐蚀问题。但氧化物、沸石等固体吸附剂受酸碱、水分影响较大;而活性炭虽受水分的影响小,但多为粉状或颗粒状,容易散发粉尘且难以重复利用,因此,上述吸附剂在实际应用中都受到一定的局限。球状活性炭因其形状规整、机械强度高和耐磨性良好、使用中不产生微屑、流体阻力小等诸多优点,在众多炭质吸附剂中备受关注<sup>[13]</sup>,有可能是一种有前景的捕获 CO<sub>2</sub> 固体吸附剂。然而,目前,关于球状活性炭捕获 CO<sub>2</sub> 的文献报道极少。

本实验用四种市售离子交换树脂通过磺化、炭化、活化处理制备了树脂基球状活性炭,讨论了磺化对树脂基球状活性炭收率的影响,并研究了树脂基

收稿日期: 2013-04-07; 修回日期: 2013-06-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51002166, 51061130536); 科技部国际合作项目(2010DFB90690-4); 山西省国际合作项目(2010081031-2, 2013081016); 山西省科技创新项目(2012102007)。

联系作者: 李开喜, 博士, 研究员, E-mail: likx99@sxicc.ac.cn; 孙国华, 博士, 副研究员, E-mail: sunguohua\_1@163.com。

球状活性炭对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及试剂

实验所用原料:强碱性离子交换树脂球 D280 (功能基: -N<sup>+</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) 和 D201 (功能基: -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),弱碱性离子交换树脂球 D301G (功能基: -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 和 D301R (功能基: -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (西安树脂厂产品)。

试剂:浓硫酸:分析纯,95%~98% (天津市耀华化学试剂有限责任公司);1,2-二氯乙烷:分析纯,99.0% (天津市登峰化学试剂厂)。

### 1.2 球状活性炭的制备

磺化:将树脂球在 1,2-二氯乙烷中充分溶胀后,在浓硫酸中进行磺化反应,使磺化球于 180 °C 下在浓硫酸中初步炭化。将经过磺化处理的树脂球进行脱酸处理,直至洗至中性。

炭化、活化:在 N<sub>2</sub> 保护下,将脱酸后的磺化树脂球在立式炭化-活化一体炉中,以 3 °C/min 的升温速率加热到 600 °C 下炭化 30 min,然后升温至 800 °C 后以 0.5 mL/min 的水蒸气流量活性炭球 1 h,制得树脂基球状活性炭。

### 1.3 球状活性炭的性能表征

利用 HCT-1/2 综合热分析仪(北京恒久科学仪器厂)对树脂球及其磺化球在氮气气氛中进行热重分析(TG),升温速率为 10 °C/min,氮气流量为 50 mL/min。采用场发射扫描电镜(JSM-6701F,日本)检测球状活性炭的表面和横截面形貌。采用 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型氮气物理吸附仪表征样品的比表面积。

### 1.4 CO<sub>2</sub> 吸附性能

取球状活性炭样品 8~10 mg,放入热重分析仪。通入高纯 N<sub>2</sub>,以 10 °C/min 的升温速率升至 120 °C,在 120 °C 下脱水 30 min,自然降温至吸附温度(本实验未特殊指明的均为 30 °C),将气体切换为高纯 CO<sub>2</sub> 气体,测定该温度下样品质量随时间的变化,直至达到吸附平衡,上述过程均在常压下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磺化工艺对树脂球性能的影响

图 1 为 D280 和 D301G 树脂球和磺化球的热重曲线。由图 1 可知,两种树脂球及其磺化球热重过程均经历了三个失重阶段。第一段产生轻微的质量损失,是由于脱附了物理吸附的小分子诸如 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等产生的;第二段产生明显的质量损失,是由于树脂球本身苯乙烯-二乙烯苯基体解聚所造成的;第三段存在一个最大热失重,是基于苯乙烯链的裂解。四种样品的热失重具体参数见表 1。

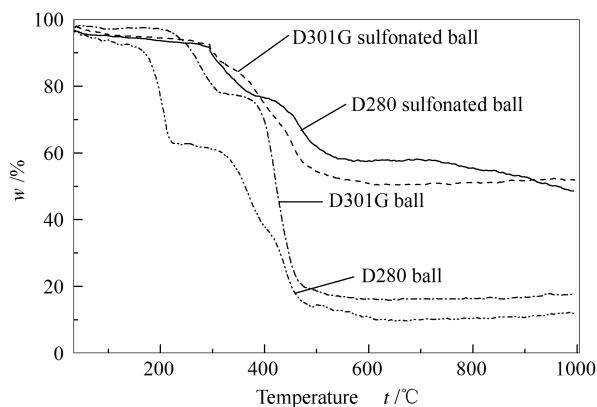


图 1 D280、D301G 球及各自磺化球的 TG 曲线  
Figure 1 TG curves of D280 and D301G original balls and their sulfonated balls

表 1 样品的失重参数  
Table 1 Weightlessness parameters of samples

Sample	First stage weightlessness temperature <i>t</i> /°C (loss <i>w</i> /%)	Second stage weightlessness temperature <i>t</i> /°C (loss <i>w</i> /%)	Third stage weightlessness temperature <i>t</i> /°C (loss <i>w</i> /%)	Temperature of maximum loss <i>t</i> /°C	Yield <i>w</i> /%
D280 ball	25 ~ 160 (8%)	160 ~ 300 (28%)	300 ~ 600 (52%)	430	10
D280 sulfonated ball	25 ~ 280 (5%)	280 ~ 420 (19%)	420 ~ 1000 (29%)	520	46
D301G ball	25 ~ 200 (5%)	200 ~ 380 (20%)	380 ~ 550 (55%)	420	20
D301G sulfonated ball	25 ~ 240 (4%)	240 ~ 320 (10%)	320 ~ 600 (35%)	500	50

由表 1 可知,两种样品磺化后最大热失重温度

均有所提高,其中,D280 磺化球(D280 sulfonated

ball)比D280原球(D280 ball)最大热失重温度提高了90℃,而D301G磺化后最大热失重温度提高了80℃。说明磺化之后,树脂球的热稳定性有所提高。

另外,由图1和表1可知,两种样品磺化之后的最终收率均有很大提高。其主要原因是磺化过程中,加入浓硫酸,不仅是为发生磺化反应,提高其亲水性,更重要的是浓硫酸可进一步将树脂中非碳组分炭化,提高其交联度,固定骨架。这样磺化后样品骨架基本固定,后续炭化活化处理虽有体积收缩,但很难有较大程度的收缩。

## 2.2 球状活性炭的形貌分析

图2为D301G树脂基球状活性炭球的粒径分布及扫描电镜照片。由图2(a)可知,球状活性炭的

粒径为0.6~1.2 mm,呈正态分布。球状活性炭的表面和横截面扫描电镜照片见图2(b)和图2(c)。磺化树脂球经活化后仍然保持球形完整,且表面相对密实无裂缝。此外,球状活性炭存在大量的孔隙,孔结构十分丰富。造成这种现象的主要原因是,磺化阶段离子交换树脂经二氯乙烷溶胀后,体积膨胀扩张产生孔道,浓硫酸进入孔道后促进碳碳的交联,使其初具孔隙结构,为水蒸气活化提供有利的扩散通道。后续进行活化时水蒸气能够进入通道刻蚀炭骨架,从而产生大量的微孔,其反应机理为<sup>[14]</sup>:

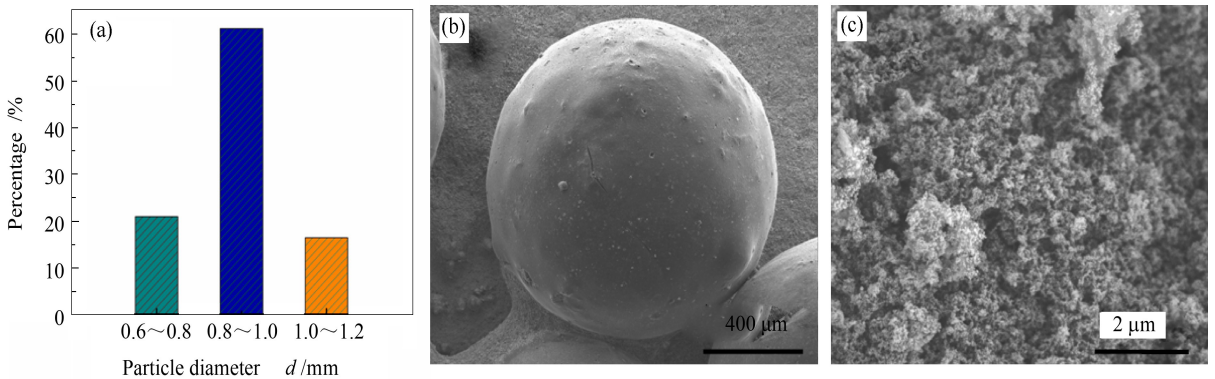


图2 D301G树脂基球状活性炭球的粒径分布及扫描电镜照片

Figure 2 Particle size distribution and SEM images of D301G resin-based spherical activated carbon

(a): particle size distribution; (b): surface morphology; (c): micro-morphology

## 2.3 球状活性炭的比表面积分析

表2为样品孔结构参数及相应的CO<sub>2</sub>吸附量。由表2可知,四种树脂基球状活性炭在30℃下均具

有较高的CO<sub>2</sub>吸附量,两种强碱性样品的CO<sub>2</sub>吸附量均高于两种弱碱性样品,其中,D201样品的CO<sub>2</sub>吸附量达2.57 mmol/g。

表2 样品孔结构参数及相应的CO<sub>2</sub>吸附量(30℃)

Table 2 Porous structure parameters of the samples and adsorption capacity of CO<sub>2</sub>(30℃)

Sample	BET surface area	Total pore volume	Average pore	Adsorption capacity	
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	diameter $d/\text{nm}$	of CO <sub>2</sub> $m_B/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	
Weakly alkaline	D301G (functional group $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )	843	0.64	3.05	1.66
	D301R (functional group $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )	673	0.39	2.32	1.35
Strongly basic	D280 (functional group $-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ )	724	0.47	2.61	2.08
	D201 (functional group $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ )	710	0.41	2.31	2.57

结合四种样品的比表面积参数,弱碱性D301G

比表面积最大,其CO<sub>2</sub>吸附量比弱碱性D301R高,

但却低于两种强碱性样品的  $\text{CO}_2$  吸附量。造成这种现象的主要原因是 D301G 与 D301R 同为弱碱性,且两者本身含有的功能基均为  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,两者化学吸附作用相同,但由于 D301G 比表面积大于 D301R,由此导致 D301G 的  $\text{CO}_2$  吸附量高于 D301R。此外,两种强碱性样品比表面积相差不大,但是  $\text{CO}_2$  吸附量不同,这主要是由两种样品所含的强碱性功能基不同而引起的。由表 2 还可以看出,含功能基  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  的 D201 样品要比功能基为  $-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  的 D280 对  $\text{CO}_2$  吸附性能好。

## 2.4 球状活性炭对 $\text{CO}_2$ 的吸附性能

图 3 为四种球状活性炭不同温度下的  $\text{CO}_2$  吸附量。由图 3 可知,四种样品的  $\text{CO}_2$  吸附量均随温度升高而降低。原因是  $\text{CO}_2$  在球状活性炭中的吸附是一个动态平衡过程。当吸附温度升高时,吸附平衡被打破,更有利于脱附过程的进行,从而减弱了其吸附过程,造成吸附量下降。

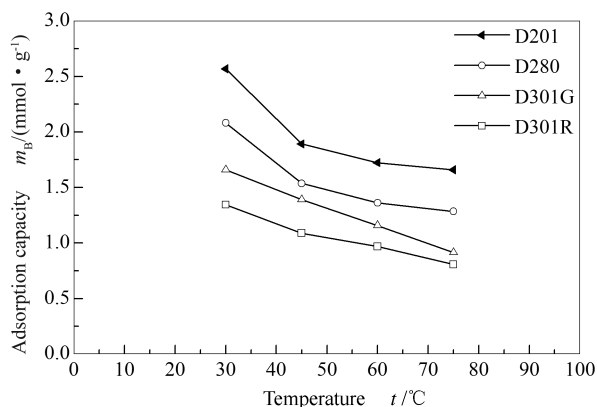


图 3 四种球状活性炭不同温度下的  $\text{CO}_2$  吸附量

Figure 3 Adsorption capacity for  $\text{CO}_2$  of four spherical activated carbon at different temperature

两种强碱性样品对  $\text{CO}_2$  的吸附性能在不同温度下明显高于弱碱性。同时,随着温度的升高,强碱性样品的  $\text{CO}_2$  吸附量下降趋势要比弱碱性样品下降趋势平缓,强碱性样品的这种优势可归因于,  $\text{CO}_2$  是一种弱酸性气体,强碱性样品所含的强碱性功能基能够通过化学作用与  $\text{CO}_2$  结合,从而强化了高温时的  $\text{CO}_2$  吸附量。

## 2.5 球状活性炭的循环稳定性

吸附剂的再生性是衡量其循环使用性能的一个重要因素,考察了由 D280 和 D301G 制得的两种树

脂球状活性炭在常压、 $30\text{ }^\circ\text{C}$  下对  $\text{CO}_2$  进行十次吸附循环,每次循环之后样品无需再重新称量,均以第一次称量为准,按照第一次吸附条件进行吸附,如此循环十次,记录十次循环结果见图 4。

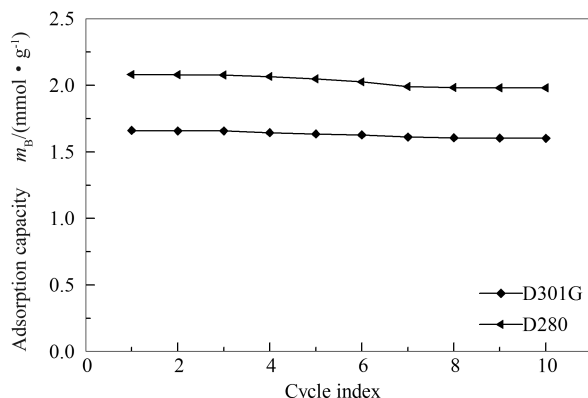


图 4 球状活性炭十次循环的  $\text{CO}_2$  吸附量

Figure 4  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of spherical activated carbon for ten cycles

由图 4 可知,经过三次循环后,样品对  $\text{CO}_2$  的吸附量基本没有降低,10 次循环后, D280 球状活性炭的  $\text{CO}_2$  吸附量相对第一次 ( $2.08\text{ mmol/g}$ ) 下降了 3.8%, 减少了  $0.08\text{ mmol/g}$ 。D301G 球状活性炭的  $\text{CO}_2$  吸附量由  $1.66\text{ mmol/g}$  降到了  $1.6\text{ mmol/g}$ , 下降约 3.6%。说明,十次循环之后,球状活性炭仍然保持很好的吸附性能。吸附量的略微下降则可能是由于球状活性炭内部碱性基团在吸附二氧化碳的过程中发生了某些不可逆反应,即化学吸附的不可逆性。从整体来看,球状活性炭具有良好的循环稳定性。

## 3 结论

磺化处理提高了树脂球耐热性,同时磺化具有固炭作用,有助于提高炭化收率。采用离子交换树脂球通过磺化活化制备的树脂基球状活性炭对  $\text{CO}_2$  具有较好的吸附性能;强碱性树脂球由于树脂本身带有强碱性功能基,使其在  $\text{CO}_2$  吸附方面比弱碱性树脂球更具优势;其中,本身含功能基  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  的 D201 树脂炭球在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  条件下对  $\text{CO}_2$  吸附量可达  $2.57\text{ mmol/g}$ 。树脂基球状活性炭对  $\text{CO}_2$  进行十次吸附循环之后,  $\text{CO}_2$  吸附量下降不到 4%, 仍保持很好的  $\text{CO}_2$  吸附性能。

## 参考文献

- [1] GODINI H R, MOWLA D. Selectivity study of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds[J]. Chem Eng Res Des, 2008, 6(4): 401-409.
- [2] PLAZA J M, WAGENER D V, ROCHELLE G T. Modeling  $\text{CO}_2$  capture with aqueous monoethanolamine[J]. Energy Procedia, 2009, 1



- (1): 1171-1178.
- [3] Yang H Q, XU Z H, FAN M H, GUPTA R, SLIMANE R B, BLAND A E, WRIGHT I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review[J]. *J Environ Sci*, 2008, **20**(1): 14-27.
- [4] KAI T, KAZAMA S, FUJIOKA Y. Development of cesium-incorporated carbon membranes for CO<sub>2</sub> separation under humid conditions[J]. *J Membr Sci*, 2009, **342**(1/2): 14-21.
- [5] 史晶金, 刘亚敏, 陈杰, 张瑜, 施耀. 氨基功能化 SBA-16 对 CO<sub>2</sub> 的动态吸附特性[J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(11): 3023-3029. (SHI Jing-jin, LIU Ya-min, CHEN-Jie, ZHANG Yu, SHI Yao. Dynamic performance of CO<sub>2</sub> adsorption with amine-modified SBA-16[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(11): 3023-3029.)
- [6] 郑修新, 张晓云, 余青霓, 赵蓓. CO<sub>2</sub> 吸收材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, **31**(2): 360-366. (ZHENG Xiu-xin, ZHANG Xiao-yun, YU Qing-ni, ZHAO Bei. Progress in carbon dioxide absorption materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, **31**(2): 360-366.)
- [7] YAMAGUCHI T, NIITSUMA T, NAIR B N, NAKAGAWA K. Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation[J]. *J Membr Sci*, 2007, **294**(1/2): 16-21.
- [8] 张睿, 周贝, 段晓佳, 胡子君, 李俊宁, 金鸣林. 活性炭表面化学性质对二氧化碳吸附平衡的影响[J]. *煤炭转化*, 2011, **34**(4): 57-61. (ZHANG Rui, ZHOU Bei, DUAN Xiao-jia, HU Zi-jun, LI Jun-ning, JIN Ming-lin. Effect of surface chemistry of activated carbon on its equilibrium adsorption capacity for CO<sub>2</sub>[J]. *Coal Conversion*, 2011, **34**(4): 57-61.)
- [9] DÍAZ E, MUÑOZ E, VEGA A, ORDÓÑEZ S. Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments[J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(8): 1375-1382.
- [10] PEVIDA C, PLAZA M G, ARIAS B, FERMOSE J, RUBIERA F, PIS J J. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**(22): 7165-7172.
- [11] GUO B, CHANG L P, XIE K C. Adsorption of carbon dioxide on activated carbon[J]. *J Nat Gas Chem*, 2006, **15**(3): 223-229.
- [12] 闻霞, 孙楠楠, 李碧, 李军平, 王峰, 赵宁, 肖福魁, 魏伟, 孙予罕, 任泽厚, 郭金刚, 王志杰, 李庆, 吴志斌. MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂对 CO<sub>2</sub> 动态吸附性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, **38**(2): 247-251. (WEN Xia, SUN Nan-nan, LI Bi, LI Jun-ping, WANG Feng, ZHAO Ning, XIAO Fu-kui, WEI Wei, SUN Yu-han, REN Ze-hou, GUO Jin-gang, WANG Zhi-jie, LI Qing, WU Zhi-bin. Dynamic adsorption study of CO<sub>2</sub> adsorption by MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, **38**(2): 247-251.)
- [13] 张学军, 刘生, 沈曾民. 制备工艺对球状活性炭结构与性能的影响[J]. *现代化工*, 2006, **26**(2): 150-153. (ZHANG Xue-jun, LIU Sheng, SHEN Zeng-min. Effect of preparing process on structure and property of spherical activated carbon[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, **26**(2): 150-153.)
- [14] 司崇殿, 郭庆杰. 活性炭活化机理与再生研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2008, **14**(5): 48-52. (SI Chong-dian, GUO Qing-jie. Progress research on activation mechanism and regeneration of activated carbon[J]. *China Powder Science and Technology*, 2008, **14**(5): 48-52.)