

http://pmse.scu.edu.cn

P(MMA-TMPTA)基固态胺的制备及CO₂吸附性能

葛玉航, 孙建磊, 王旗, 张晓云

(中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂、甲苯和乳化水为致孔剂,采用过硫酸铵-四甲基乙二胺氧化还原引发体系,通过悬浮聚合的方法制备了多孔共聚物P(MMA-TMPTA),简称PMT,然后通过浸渍法将经丙烯腈改性的四乙烯五胺(TEPA-AN,简称TN)负载到PMT的孔道内,得到固态胺吸附材料。利用扫描电子显微镜、红外光谱、N₂吸附-脱附等温线、热重分析、元素分析等方法表征了固态胺吸附材料的结构、形貌和稳定性等。研究了吸附温度、有机胺负载量、湿度等条件对固态胺吸附剂吸附CO₂性能的影响。研究表明,当吸附温度为25℃、TN负载量为60%、CO₂体积分数为(1±0.1)%、流速为0.4 L/min时,固态胺吸附材料对CO₂的吸附量可达93.43 mg/g。水的存在能提升该固态胺吸附材料对CO₂的吸附量,在湿度为(50±5)%的条件下,其对CO₂的吸附量提升至105.30 mg/g。经过9次循环再生吸附后,其吸附量仍可达初始吸附量的96.554%。上述研究结果表明,此TN改性多孔PMT的固态胺吸附剂对CO₂有优异的吸附量及选择吸附性,且再生性能稳定。通过动力学研究表明,该吸附剂对CO₂吸附为物理与化学吸附的共同作用。

关键词: 固态胺; CO₂; 多孔聚合物; 吸附

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)05-000

在空间站、航天飞船等航空航天领域以及潜水艇、航空服等人机密闭空间中,由于人员呼吸、机械设备运行、材料的氧化燃烧等都会产生CO₂。密闭空间中CO₂含量过高会扰乱人体正常的新陈代谢,导致生命危险^[1,2]。当密闭空间中CO₂含量低于1%时,心率正常,人体不会感到不适;但达到1%~2%时,人体会心率加快,产生不适感;当达到2%~3%时,会使人呼吸急促;当浓度为3%~4%时,产生头晕、恶心等症状;当CO₂的浓度高达6%时,人会失去意识^[3,4]。因此,寻找一种性能优良的CO₂吸附材料是保障密闭空间内人员健康安全必须解决的重要问题。

目前封闭空间内CO₂的处理技术主要有非再生型的金属化合物吸收法^[5]、膜分离法^[6]、分子筛法^[7]、电化学吸收法^[8]、冷冻法、生物技术和固态胺法^[9]等。

固态胺清除系统具有清除效率高(可将舱室大气中CO₂的浓度降至0.3%以下)、清洁、体积小、重量轻、能耗小、控制简单等优点,应用越来越广泛,

现已成为一大研究热点。其既具有有机胺的高二氧化碳吸附能力,又能降低有机胺的毒性和对设备的腐蚀性^[10,11],且再生过程变得更加容易。其中固体多孔材料具有高的比表面积和孔体积,可为有机胺提供支撑,且能大幅度增加胺与CO₂的接触面积,提高反应速率和胺的利用率。此外,固体比热容小,可降低能耗。现今固态胺材料多开发用于钢铁、水泥、炼化工厂及煤化工等工业烟道气方面的研究,其吸附CO₂的体积分数大多在10~15%之间。本实验旨在CO₂浓度为1%,常温(25℃)、常压条件下,开发一种具有良好CO₂吸附性能的固态胺材料。

为此,本文以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂、甲苯和乳化水为致孔剂,采用悬浮聚合的方法制备P(MMA-TMPTA)(PMT)多孔树脂,然后运用浸渍法将经丙烯腈(AN)改性后的四乙烯五胺(TEPA)负载到PMT多孔树脂上,制备得到固态胺吸附剂。研究了吸附温度、有机胺负载量、湿度等条件对固态胺

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0115

收稿日期:2021-11-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1862120)

通讯联系人:张晓云,主要从事功能高分子材料合成及应用,E-mail:zhangxy@upc.edu.cn

1.3.5 热重分析(TG):采用德国Netzsch公司的STA 449F3型热重分析仪进行热重分析,分析其热稳定性性能。样品质量为5~10 mg。

1.3.6 CO₂吸附性能测试:Fig.2为CO₂吸附实验装置图。本装置体系可分别测定干燥和水分条件的CO₂吸附量,因50%湿度条件下,较为适宜人类活动,所以在含水条件下的CO₂吸附实验采用湿度为50%。

CO₂吸附量通过式(1)计算得出

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{\int_{t_0}^{t_*} (\rho - \rho_0) Q dt}{V_m} \times M_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中: W_{CO_2} ——吸收CO₂的质量; t_0 ——吸附开始时间; t_* ——吸附结束时间; ρ ——入口CO₂的体积分数; ρ_0 ——出口CO₂的体积分数; Q ——气体流量; M_{CO_2} ——CO₂的相对分子质量; V_m ——气体摩尔体积。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

Fig.3为TN及PMT多孔树脂负载TN前后的红外光谱图。未负载有机胺TN的PMT多孔树脂,其3450 cm⁻¹为—OH的吸收峰,是因为样品吸水表现的H₂O的羟基峰;2953 cm⁻¹为C—H的伸缩振动峰(反对称);1735 cm⁻¹为C=O的伸缩振动峰;1632 cm⁻¹为C=C的伸缩振动峰;1463 cm⁻¹为烷烃C—H的弯曲

振动峰(面内);1390 cm⁻¹为烯烃C—H的弯曲振动峰(面内);1249 cm⁻¹为C—C的伸缩振动峰;1159 cm⁻¹为C—O—C的伸缩振动峰。

相较于未负载TN的PMT多孔树脂,负载TN后,出现了原有PMT多孔树脂吸收峰外的特征吸收峰,其中,原3450 cm⁻¹峰变宽是因为N—H伸缩振动峰与H₂O的羟基峰重叠;2829 cm⁻¹为—CH₂—峰;2246 cm⁻¹为C≡N的特征吸收峰;1303 cm⁻¹为C—N伸缩振动峰。均可证明TN成功负载到PMT多孔树脂中。此外,对比TN的红外谱图,PMT-TN出现的新官能团特征峰均为TN的特征峰,无明显酰胺类的特征峰,可表明其负载为物理负载。

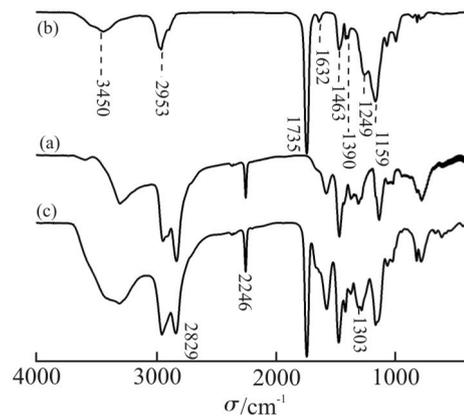


Fig.3 FT-IR spectra of (a)TN, (b)PMT and (c)PMT-TN porous resins

2.2 扫描电子显微镜表征

Fig.4(a,b)为未负载TN的PMT多孔树脂的SEM

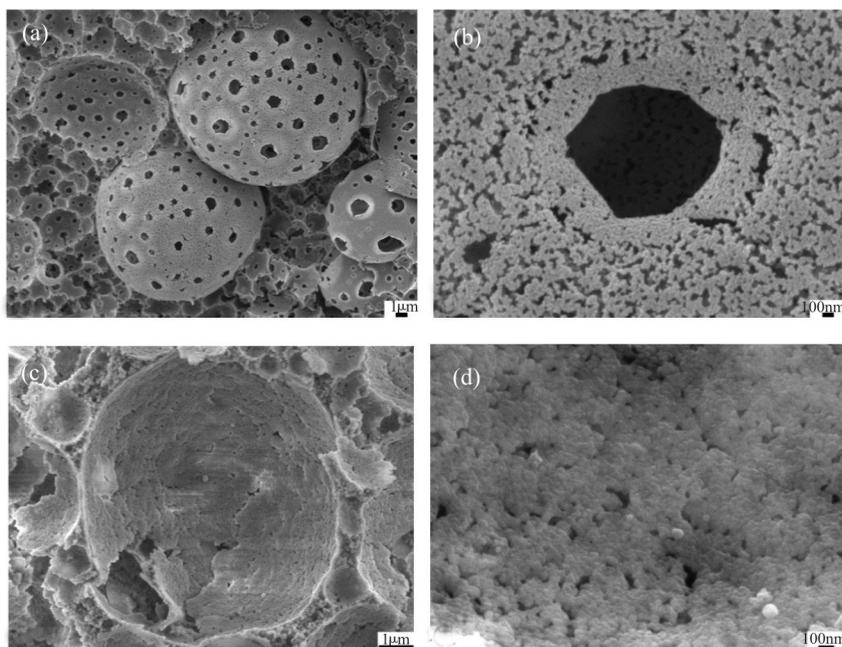


Fig.4 SEM images of (a,b)PMT and (c,d)PMT-TN

图像。由 Fig.4(a)可知,单个多孔树脂微球由众多 2~3 μm 及部分 15 μm 左右(Nano measurer 软件测量)直径的小空心球体堆叠而成,球壳上分布有 0.3~1 μm 左右的孔洞;由 Fig.4(b)可知,其壳体由 PMT 堆叠形成,之间有 100~300 nm 长、30~50 nm 宽的不规则间隙。

Fig.4(c,d)为负载 TN 的 PMT 多孔树脂的 SEM 图像;负载有机胺后,由于其孔道被填充,负载了 TN 的多孔树脂球壳上大孔洞大幅减小,细狭的不规则孔隙被填充减少;对比负载前后的 SEM 图像,可明显看出,有机胺 TN 成功负载。

2.3 氮气等温吸附-脱附表征

为了进一步探究本吸附剂的微、介孔结构,对其进行氮气等温吸附-脱附表征, Fig.5(a)为负载有机胺 TN 前后的 PMT 多孔树脂的氮气等温吸附-脱附曲线。由图可知, PMT 多孔树脂是典型的 IV 型吸附-脱附等温线,且介孔属 H3 型,层结构集聚,产生

狭缝形孔。当 PMT 负载 TN 后,几乎看不到回滞环,说明多孔树脂基体的大部分介孔被 TN 填充;这个结果与 SEM 图像结果吻合,能相互对比印证。

Fig.5(b)为负载有机胺 TN 前后的 PMT 多孔树脂的孔径分布图。可以看到,在 0~50 nm 的微、介孔范围内,其孔径主要分布在 6 nm 左右; Tab.1 是其比表面积、孔容及平均孔径参数;由图可知,负载有机胺 TN 后,吸附剂的比表面积从 99 m^2/g 降低到 20 m^2/g ,孔容也从 0.161 cm^3/g 下降到 0.030 cm^3/g ;这也是由于有机胺 TN 覆盖吸附剂内外表面及孔道所致,进一步表明 TN 成功负载到多孔树脂基体中。

Tab. 1 Structural properties of the adsorbents

Absorbent	surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore width /nm
PMT	99	0.161	6.5
PMT-TN	20	0.030	6.1

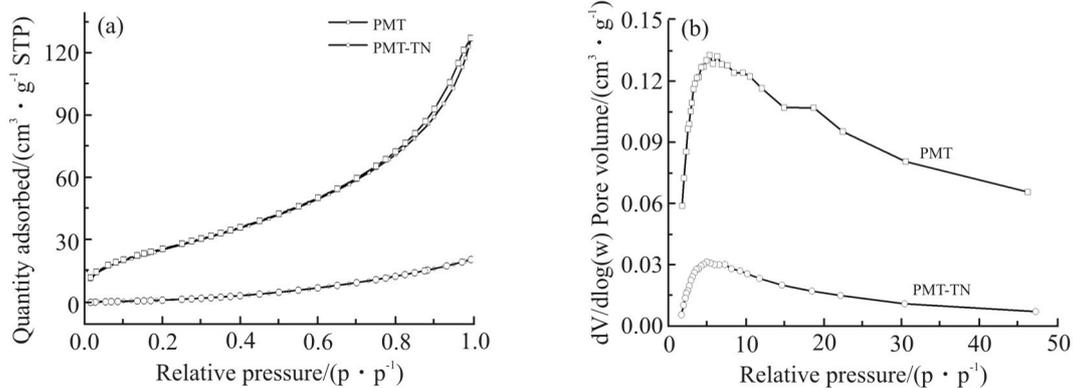


Fig.5 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of PMT and PMT-TN

Tab. 2 Elemental analysis of the adsorbents

Absorbent	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%
PMT	0	60.11	7.18	0	31.90
PMT-TN	17.99	55.17	9.09	0	16.94

2.4 元素分析

Tab.2 为负载有机胺 TN 前后 PMT 多孔树脂的 C, H, O, N, S 元素分析数据;由表可看出,与未负载 TN 的空白树脂对比,负载 TN 后出现了 N 元素,这也能直观证明 TN 成功负载其上。

2.5 热重分析

Fig.6 为负载有机胺 TN 前后 PMT 多孔树脂的热失重曲线图。从图中可看出,空白 PMT 多孔树脂基

体在 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,质量开始大幅降低,这主要是由于高分子链的分解,到 500 $^{\circ}\text{C}$ 分解完全,说明其良好的热稳定性。

负载有机胺后的 PMT-TN 固态胺吸附剂在 200 $^{\circ}\text{C}$ 开始第 1 阶段大幅失重,并在 350 $^{\circ}\text{C}$ 进入第 2 阶段大幅失重,这是由于负载其上的有机胺 TN 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,在 350 $^{\circ}\text{C}$ 多孔树脂基体也开始分解,证明了其热稳定性能优异,热失重温度远高于

其使用温度。

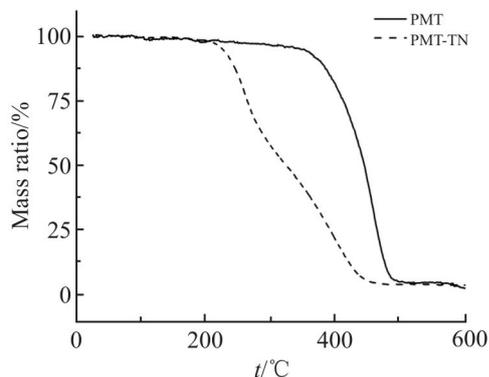


Fig.6 TGA curves of PMT and PMT-TN

2.6 胺负载量影响

Fig.7为不同TN负载量的PMT多孔树脂的CO₂吸附量曲线。由图可知,CO₂的吸附量随着TN负载量的增大,出现先增大后减小的趋势,在TN负载量为60%时,达最大吸附量93.43 mg/g;这是因为PMT树脂类似Mao等^[12]制备的层级多孔碳,其同时具备微孔、介孔和大孔,介孔传气,大孔储气。负载量在0%~60%时,TN负载量增大,氨基活性位点增多,其CO₂与氨基活性位点碰撞的几率也增大,故CO₂吸附量增大;负载量在60%之后,CO₂吸附量减少是由于负载量过大导致TN将多孔树脂基体的介孔部分堵塞,致使CO₂向内扩散困难,CO₂与氨基碰撞几率降低,CO₂吸附量减少。

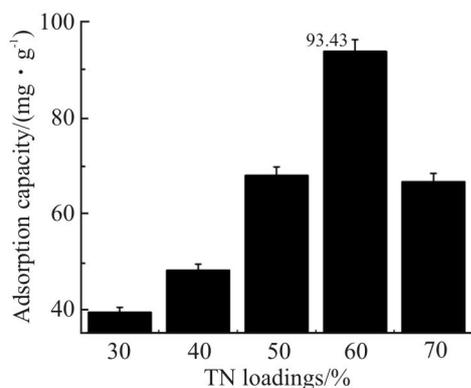


Fig.7 Adsorption capacity of adsorbents with different organic amine loadings

2.7 温度对吸附影响

Fig.8为负载60%TN的PMT多孔树脂在不同温度下对CO₂的吸附量;随着吸附温度的升高,CO₂的吸附量显著降低,这是由于CO₂与氨基的吸附反应属于放热反应^[13],并且存在平衡,升高温度抑制了反应的进行,导致CO₂吸附量降低。由于本吸附剂

是用于封闭空间的常温吸附,可见25℃时,此吸附剂对CO₂的吸附量高达93.43 mg/g,性能优异。

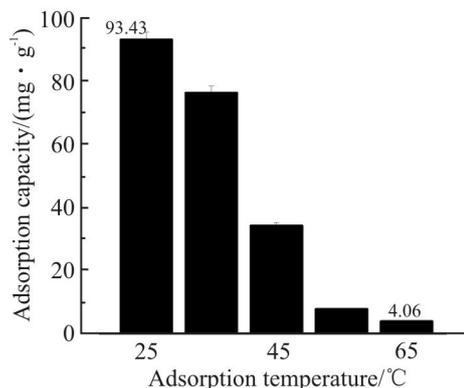


Fig.8 Adsorption capacity of PMT-60%TN at different temperatures

2.8 水分对吸附的影响

Fig.9为反应体系出口CO₂的实时体积分数;入口进气CO₂的体积分数为1.1%,因此,根据进出口CO₂体积分数的变化可计算出PMT-60%TN吸附剂对CO₂的吸附量。

经式(1)计算,50%湿度条件下吸附量为105.30 mg/g;证明相较于干燥条件,水的存在利于本吸附剂对CO₂的吸附。

这是因为伯胺和仲胺在干燥和有水分存在时的不同条件下,其与CO₂的反应机理是不同的。在水分存在条件下,1 mol氨基可与1 mol CO₂进行反应,而在干燥的条件下,反应1 mol的CO₂需要2 mol的氨基^[14];因此,在有水分存在的条件下,此固态胺吸附剂对CO₂吸附性能增强。

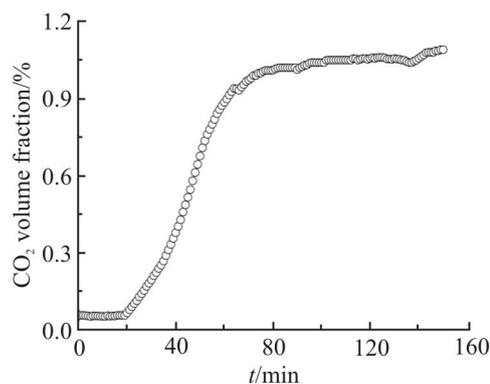


Fig.9 CO₂ volume fraction curve

2.9 再生性能

Fig.10为负载60%TN的PMT多孔树脂循环再生性能示意图;吸附剂在(25±1)℃,(1±0.1)%CO₂,0.4 L/min流速下进行吸附;在75℃,氮气吹扫下进行脱附;经9次循环吸附后,PMT-60%TN固态胺吸

附剂的吸附量仍可以达到初始吸附量的 96.554%，说明其具有良好的再生性能，满足使用需求。

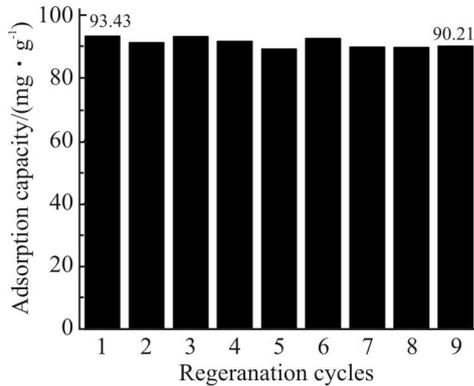


Fig.10 Recycling performance of PMT-60%TN

2.10 吸附动力学

对 PMT-60%TN 吸附剂在不同温度下的吸附量实验数据进行准一阶动力学、准二阶动力学及 Avrami 模型动力学模拟，其动力学模型如下

$$\text{准一阶动力学模型: } y = a \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (2)$$

$$\text{准二阶动力学模型: } y = \frac{(a^2 \cdot k_2 \cdot t)}{(1 + a \cdot k_2 \cdot t)} \quad (3)$$

$$\text{Avrami 模型: } y = a \cdot (1 - \exp(-k_3 \cdot x^n)) \quad (4)$$

式中： a —平衡吸附量； y — t 时刻吸附剂对 CO_2 的吸附量； k_1 ， k_2 ， k_3 —分别为准一阶动力学、准二阶动力学和 Avrami 模型的吸附速率常数； n —Avrami 模型的反应级数，当 n 介于 1~2 之间时，吸附过程是物理吸附与化学吸附共同作用的结果。

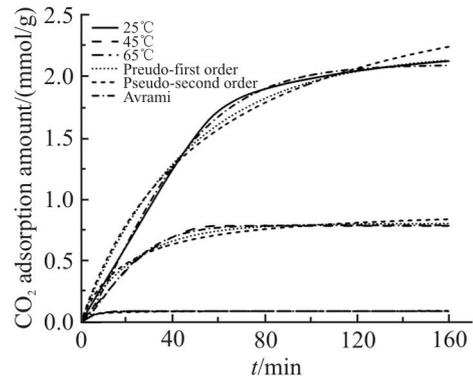


Fig.11 Experimental CO_2 adsorption amount on PMT-60%TN at different temperatures and corresponding fit to kinetic models

Fig.11 为不同温度下，准一阶动力学、准二阶动力学及 Avrami 模型的动力学拟合曲线；Tab.3 为相关的动力学参数。

由图可知，准一阶及准二阶动力学模型拟合在吸附初始阶段高于实际吸附量，在临近平衡的后期阶段低于实际吸附量，平衡吸附量高于实际平衡吸附量，不能很好地拟合；而 Avrami 模型能很好地拟合实际吸附量实验数据，拟合相关系数 (R^2) 介于 0.998~0.999 之间，且其反应级数 (n) 介于 1.242~1.397 之间，证明该吸附剂对 CO_2 既有化学吸附也有物理吸附。这与刘风雷等^[4]研究聚丙烯腈基固态胺吸附动力学模拟结果类似。

Tab. 3 Parameters of kinetic models for CO_2 adsorption of PMT-60%TN

Kinetic model	Parameter	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$		
		25	45	65
Experimental	a , exp	2.128	0.788	0.092
	a , cal	2.097	0.792	0.092
Avrami	k_3	0.006	0.012	0.122
	n	1.360	1.397	1.242
	R^2	0.998	0.998	0.999
	a , cal	3.015	0.941	0.096
Pseudo-second order model	k_2	0.006	0.056	3.854
	R^2	0.972	0.931	0.882
	a , cal	2.200	0.806	0.092
Pseudo-first order model	k_1	0.022	0.043	0.191
	R^2	0.985	0.978	0.990

3 结论

PMT 多孔树脂负载改性胺 TN 后,得到了较高氨基密度的 PMT-xTN 系列固态胺材料;探究了吸附温度、有机胺负载量、湿度等条件对该系列固态胺吸附剂的性能影响。结果表明,在 CO₂ 体积分数为 (1±0.1)%、流速为 0.4 L/min、干燥条件下,当吸附温度为 25 °C、TEPA-AN 负载量为 60%时,此固态胺吸附材料对 CO₂ 的吸附量可达 93.43 mg/g;在水的存在下,此固态胺氨基利用率更高,能提升对 CO₂ 的吸附量;随着温度的上升,CO₂ 吸附量降低,表明高温不利于 CO₂ 的吸附,且通过动力学研究发现,Avrami 模型能更好地拟合实际实验数据,其反应级数证明此固态胺吸附是物理与化学吸附共同作用的结果。此外,经过 9 次循环再生吸附后,其吸附量仍达初始吸附量的 96.554%,表明其良好的稳定再生性能。

参考文献:

- [1] Li Y, Yuan Y P, Li C F, *et al.* Human responses to high air temperature, relative humidity and carbon dioxide concentration in underground refuge chamber[J]. *Building and Environment*, 2018, 131: 53-62.
- [2] Si W T, Ye S, Zhang D X, *et al.* Kinetics and mechanism of low-concentration CO₂ adsorption on solid amine in a humid confined space[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 97: 697-701.
- [3] Du Y, Wang S, Jin L Z, *et al.* Experimental investigation and theoretical analysis of the human comfort prediction model in a confined living space[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 141: 61-69.
- [4] 张长金,尹燕华,周旭,等. CO₂清除新技术的研究现状与进展[J]. *舰船防化*, 2010(2):1-6.
Zhang C J, Yin Y H, Zhou X, *et al.* Research and progress of new technologies for CO₂ removal[J]. *Chemical Defence on Ships*, 2010 (2):1-6.
- [5] Wang K, Zhao Y W, Clough P T, *et al.* Sorption of CO₂ on NaBr co-doped Li₄SiO₄ ceramics: structural and kinetic analysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195:106143.
- [6] Ying Y P, Zhang Z Q, Peh S B, *et al.* Pressure-responsive two-dimensional metal - organic framework composite membranes for CO₂ separation[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60:11318-11325.
- [7] Zhou L, Han R L, Tao Y X, *et al.* Optimized preparation of nanosized hollow SSZ-13 molecular sieves with ultrasonic assistance[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10:2298.
- [8] Wang Y, Wang W, Xie J, *et al.* Electrochemical reduction of CO₂ in ionic liquid: mechanistic study of Li - CO₂ batteries via in situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105830.
- [9] Cheng H G, Song H P, Toan S, *et al.* Experimental investigation of CO₂ adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126882.
- [10] Liu J, Wei Y J, Zhao Y L. Trace carbon dioxide capture by metal-organic frameworks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7:82-93.
- [11] 杨东升,庞丽萍,赵建,等. 载人航天器固态胺吸附动力学模型研究[J]. *航天医学与医学工程*, 2019, 32(4):326-332.
Yang D S, Pang L P, Zhao J, *et al.* Research on adsorption kinetic model of solid amine in manned spacecraft [J]. *Space Medicine & Medical Engineering*, 2019, 32(4): 326-332.
- [12] Mao H Y, Tang J, Xu J, *et al.* Revealing molecular mechanisms in hierarchical nanoporous carbon via nuclear magnetic resonance[J]. *Matter*, 2020, 3:2093-2107.
- [13] Mahmoud P, Susana G, Mercedes M V. CO₂ capture by ion exchange resins as amine functionalised adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331:335-342.
- [14] 刘风雷,陈水挾,符文皓. 聚丙烯腈树脂基固态胺吸附剂的制备及其对 CO₂ 吸附性能研究[J]. *高分子学报*, 2018(7): 886-892.
Liu F L, Chen S X, Fu W H. Synthesis and CO₂ adsorption behavior of amine-functionalized porous polyacrylonitrile resin [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(7):886-892.

Preparation and CO₂ Adsorption Behavior of Amine-functionalized Porous P(MMA-TMPTA) Resin

Yuhang Ge, Jianlei Sun, Qi Wang, Xiaoyun Zhang

(College of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: A solid amine adsorbent was prepared by suspension polymerization of methyl methacrylate (MMA) and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), followed by aminating with tetraethylenepentamine-acrylonitrile (TEPA-AN). The structure, morphology and stability of solid amine adsorption materials were characterized by SEM, FT-IR, nitrogen adsorption-desorption isotherm, thermogravimetric analysis (TG), elemental analysis (EA) and other methods. Factors that could determine the CO₂ adsorption performance of the solid amine adsorbent, such as adsorption temperature, organic amine loading and humidity, were investigated. The results show that the maximum adsorption capacity of CO₂ (93.43 mg/g) is achieved at 25 °C with the CO₂ volume fraction of (1±0.1)%, the flow rate of 0.4 L/min and 60% TEPA-AN load. The presence of water can increase the adsorption capacity of this solid amine adsorbent for CO₂. At the humidity of (50±5)%, the adsorption capacity of CO₂ can be increased to 105.30 mg/g. After 9 cycles of regeneration adsorption, the adsorbent still retains 96.554% of its initial adsorption capacity. The results show that the TEPA-AN modified porous P(MMA-TMPTA) solid amine adsorbent has stable regeneration performance, excellent adsorption capacity and selective adsorption for CO₂. The kinetics study found that both physical adsorption and chemical adsorption are involved in CO₂ adsorption.

Keywords: solid amine; CO₂; porous polymer; adsorption