

胺改性煤质活性炭的制备及其吸附氢气中甲酸的性能研究

周广林, 闫超英, 李继聪, 宣守国, 姜伟丽, 党杰, 何浩焱

(中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要: 高效、低成本深度脱除甲酸分解法制备氢气中的微量甲酸杂质, 在甲酸制氢技术的开发中有着重要应用。以工业煤质活性炭为载体, 采用浸渍法制备了一系列不同三乙醇胺负载量(质量分数)的吸附剂, 利用 XRD、 N_2 吸/脱附、FT-IR 和元素分析等手段对改性前后煤质活性炭的理化性质进行了表征; 研究了三乙醇胺负载量对吸附剂结构、性质及其吸附氢气中甲酸性能的影响, 考察了吸附剂循环性能, 并结合红外光谱分析了其脱除甲酸的机理。结果表明, 不同三乙醇胺负载量制备的改性吸附剂的甲酸吸附容量主要与煤质活性炭比面积、表面含氮官能团有关, 比表面积增大有助于活性组分负载, 而表面负载三乙醇胺则增强了其化学吸附性能。其中, 当三乙醇胺负载量为 5% 时制备的吸附剂具有较大的表面积 ($774 \text{ m}^2/\text{g}$), N 元素质量分数从 0.25% (煤质活性炭载体) 增至 0.68%, 对氢气中甲酸的吸附性能最佳。在吸附温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 氢气体积空速为 1000 h^{-1} 时, 其穿透吸附甲酸容量达 701 mg/g , 是未改性煤质活性炭吸附容量的 5.35 倍, 经过 3 次循环再生后, 吸附容量保持在 694 mg/g 。这归因于甲酸与三乙醇胺反应生成三乙醇胺甲酸盐, 该反应显著提升了吸附剂吸附甲酸的性能。本研究为吸附纯化甲酸分解法制备氢气中的微量甲酸杂质提供了一种新策略。

关键词: 煤质活性炭; 三乙醇胺; 吸附; 甲酸; 氢气

中图分类号: TQ424.1 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-09

Preparation of amine-modified coal-based activated carbon and its adsorption performance for formic acid in hydrogen

ZHOU Guanglin, YAN Chaoying, LI Jicong, XUAN Shouguo, JIANG Weili, DANG Jie, HE Haoyi

(School of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Highly efficient and low-cost deep removal of trace formic acid impurities in hydrogen produced by formic acid decomposition has important applications in the development of formic acid hydrogen production technology. A series of adsorbents with different triethanolamine loadings (mass fractions) were prepared by the impregnation method using industrial coal-based activated carbon as the support. The physicochemical properties of the coal-based activated carbon before and after modification were characterized by XRD, N_2 adsorption/desorption, FT-IR and elemental analysis. The effects of triethanolamine loading on the structure, properties and adsorption performance of the adsorbents for formic acid in hydrogen were investigated. The cyclic performance of the adsorbents was evaluated, and the mechanism for formic acid removal was analyzed in combination with FT-IR. The results show that the formic acid adsorption capacities of the modified adsorbents prepared with different triethanolamine loadings are mainly related to the specific surface area of the coal-based activated carbon and the nitrogen-containing functional groups on the surface. An increase in specific surface area is beneficial for the loading of active components, while the surface-loaded triethanolamine enhances the chemical adsorption performance. Among them, when the triethanolamine loading is 5%, the prepared adsorbent exhibits a relatively large specific surface area ($774 \text{ m}^2/\text{g}$), and the mass fraction of N increases from 0.25% (for the coal-based activated carbon support) to 0.68%, showing the best adsorption performance for formic acid in hydrogen. At an adsorption temperature of $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and a hydrogen gas hourly space velocity of 1000 h^{-1} , the breakthrough adsorption capacity for formic acid reaches 701 mg/g , which is 5.35 times that of the unmodified coal-based activated carbon. After three regeneration cycles, the adsorption capacity remains at 694 mg/g . This is attributed to the reaction between formic acid and triethanolamine to form triethanolamine formate, which significantly enhances the formic acid adsorption performance of the adsorbent. This study provides a new strategy for the adsorption purification of trace formic acid impurities in hydrogen produced by formic acid decomposition.

Keywords: coal-based activated carbon; triethanolamine; adsorption; formic acid; hydrogen

收稿日期: 2026-01-08; 修回日期: 2026-03-06。

第一作者: 周广林(1966—), 博士, 副教授, 研究方向为石油化工和煤化工工艺及催化剂、吸附剂开发, E-mail: zhouguanglin3@163.com。

氢能凭借其能量密度高、零碳排放(氢气燃烧产物仅为水)的突出优势,被视为实现“碳中和”目标的关键清洁能源。然而,氢气极低的密度和易燃易爆的特性,使其在储存与运输环节面临巨大挑战^[1-3]。甲酸因其高氢容量、低毒性及常温常压下为液态等优势,被视为极具潜力的液态有机氢载体;甲酸能够在适当催化剂和温和条件下释放氢气,是目前开发安全、高效、可持续的原位制氢工艺的理想途径^[4-5]。考虑到氢燃料电池对氢气中甲酸含量的要求($< 0.2 \mu\text{mol/mol}$)^[6-7],甲酸分解制氢技术后续的提纯精制工艺也成为了影响甲酸制氢规模化生产电池级氢气的关键因素。

传统的粗氢中甲酸处理工艺主要包括催化氧化、光催化和生物脱除等^[8-10],这些工艺对甲酸的去除效果普遍不足,且运行能耗偏高。因此,开发低成本、安全且高效的微量甲酸杂质脱除工艺成为甲酸分解制氢过程亟待突破的关键技术。

活性炭吸附技术是利用活性炭大比表面积与多孔结构的特性,通过物理化学作用实现对气体中杂质的吸附脱除。该技术具有适应范围广、操作灵活、工艺简单且不产生有害副产物等优点,是气体吸附领域应用广泛且较为成熟的技术^[11-12]。但是,为了克服普通活性炭在吸附效率和选择性方面的局限性,研究者开发了多种改性技术^[13]。通过物理(如热处理、蒸汽活化)和化学(如酸碱氧化、溶剂处理)等方法调控活性炭的孔结构和表面化学性质,能够有效提升对特定杂质的吸附性能^[14]。

有机胺的胺基($-\text{NR}$)具有孤对电子,容易与酸性气体发生可逆化学反应,从而实现吸附除杂。基于该吸附机理,调控胺的分子结构(如碱性、空间位阻),可以进一步优化其化学吸附性能。刘紫薇等^[15]以哌嗪(PZ)为主吸收剂、空间位阻胺(AMP)为性能调节剂和正丁醇为溶剂($n(\text{PZ}):n(\text{AMP}) = 3.0:0.5$),研发的三元相变吸收体系展现出优良的吸附性能,30 °C下对 CO_2 吸收容量达到2.92 mol/L,且解吸率可恢复为73.2%。田刚等^[16]开发了乙二胺-磷酸复配体系,通过调控溶液pH(< 6)实现了对 SO_2 的高选择性吸收,吸收容量(单位胺吸收 SO_2)达到0.8~1.2 mol/mol。该复配溶液还能有效避免 CO_2 共吸收,在吸收-解吸循环过程中表现出优异的可逆性,解吸效率大于85%。胺吸收液黏度高、腐蚀性强和再生能耗高等问题限制了其工业应用^[17]。为此,研究者致力于开发一种固体胺吸附剂,即将有机胺负载于活性炭等多孔载体材料上,通过增强气

固界面并利用氨基与甲酸的弱化学作用,同步增强物理吸附和化学吸附^[18-19]。这种协同吸附机制有望从原理上突破传统胺液的技术瓶颈。黄玉娇等^[20]发现通过N掺杂活性炭增大其表面碱性,活性炭表面产生了丰富的碱性基团,材料表面的导电性和反应活性增强,对 CO_2 、 NO_2 、甲酸和甲醛等酸性物质的吸附效果也相应增强。YANG等^[21]利用 NaNH_2 活化废弃香蕉皮制备高性能活性炭,用于在潮湿环境下选择性吸附挥发性乙酸。高温下 NaNH_2 可以分解生成 NaOH 和 NH_3 ,分别起到碱活化与调控孔径分布的作用,其中释放的 NH_3 还可能起到氮掺杂的作用。在303 K、2.5 kPa和高湿环境下,活性炭对乙酸吸附选择性($V(\text{乙酸})/V(\text{水})$)大于10,乙酸吸附容量达24.11 mmol/g。YANG等^[22]通过原位植入 MgO 碱性位点增强生物质活性炭的选择性吸附性能。 MgO 改性活性炭不但引入了碱性位点,还协同 KOH 起到造孔作用,增强了对极性乙酸的优先吸附。在30 °C、2.5 kPa条件下,10 MgO/C 吸附剂乙酸吸附容量达16.64 mmol/g,选择性高达3.42。BARBOSA等^[23]通过 Fe_3O_4 纳米颗粒共沉淀法改性活性炭制备磁性纳米改性活性炭(AC-MNP),用于吸附水溶液中的有机酸(乌头酸和柠檬酸)。 Fe_3O_4 纳米颗粒的引入可以调控活性炭表面电荷、增强阴离子吸附,此外还能利用磁性分离的方式简化再生流程。AC-MNP的吸附性能相较市售的C18高75%,对乌头酸和柠檬酸的吸附容量分别为52.44 mg/g和36.88 mg/g。然而,胺改性活性炭用于深度脱除氢气中痕量甲酸的研究迄今却鲜有报道。基于此,本研究结合活性炭多孔结构和三乙醇胺高选择性的优势,使用成本较低的煤质活性炭和三乙醇胺制备胺功能化复合材料,实现甲酸分解氢气中微量甲酸杂质的脱除。

本研究针对煤质活性炭基甲酸吸附剂,采用等体积浸渍法制备三乙醇胺改性煤质活性炭吸附剂,通过改变三乙醇胺负载量(质量分数)实现对吸附剂孔结构、晶体结构和表面官能团的协同调控,并研究煤质活性炭结构变化与三乙醇胺引入对其吸附性能的影响。在此基础上,通过揭示甲酸吸附前后吸附剂表面官能团的转化路径,深入分析并阐明其化学吸附机理。上述研究可为面向甲酸分解制氢中氢气纯化的高性能吸附材料定向设计提供新策略,有效推动煤质活性炭在能源化工高附加值领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

柱状煤质活性炭(AC),碘值900,山西新华活性炭有限公司;三乙醇胺,质量分数98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;氢气,体积分数99.999%,千禧京城气体有限公司;甲酸/氢气混合气,其中甲酸体积分数为1%,千禧京城气体有限公司。

1.2 吸附剂制备

采用等体积浸渍法制备胺改性吸附剂。具体过程为:称取一定质量的三乙醇胺溶解在18.0 g蒸馏水中,称取30.0 g经预处理的柱状煤质活性炭置于烧杯中,将配制好的浸渍液滴加到煤质活性炭中,并在室温下静置12 h后于150 °C干燥4 h。自然冷却至室温,即得到不同负载量的三乙醇胺改性煤质活性炭吸附剂。按照三乙醇胺的理论负载量(3%、5%、6%和7%,质量分数),吸附剂样品记为TEA-x/AC,其中 $x=3、5、6$ 和7。

采用与TEA-5/AC相同的制备方法制备单乙醇胺(MEA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二乙烯三胺(DETA)改性的煤质活性炭吸附剂,分别记为MEA-5/AC、DMF-5/AC和DETA-5/AC。

1.3 样品表征

采用ASAP 2460型比表面与孔隙度分析仪(美国麦克公司)对样品织构性质进行测定。提前将样品置于真空环境中,120 °C下处理2 h,以消除样品表面吸附的杂质及水分带来的误差影响。样品的比表面积通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算得出,孔容通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算得出,孔径分布通过t-plot法计算得出。

采用XRD-6100型X射线衍射仪(日本岛津公司)对样品结构进行测定。测试前,需要将样品充分研磨,保证样品在测试过程中能够均匀地被X射线照射,从而获得准确且具有代表性的吸附剂结构衍射图谱。测定条件:管电压为40 kV,管电流为40 mA,入射波长为1.5418 Å(1 Å=0.1 nm),扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速率为10 (°)/min。

采用IRTracer-100型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司)对样品官能团进行测定。首先将一定量的样品研磨成粉末,然后将样品与溴化钾按照一定比例充分研磨均匀。将混合后的样品干燥并压制成片,之后利用仪器对样品进行分析。测试模式为透过率,测试范围为4000~400 cm^{-1} 。

采用UNICUBE型有机元素分析仪(德国元素

公司)对样品元素(C、H、O和N等)进行测定。取一定量烘干后的样品粉末置于进样盘,吸附剂中有机物燃烧后生成可检测气体,混合气体通过检测器,根据不同的检测信号和吸附剂初始质量,可获得吸附剂中元素含量。

1.4 吸附性能评价

采用课题组自建的固定床吸附装置进行甲酸的动态吸附实验,评价装置示意图见图1。

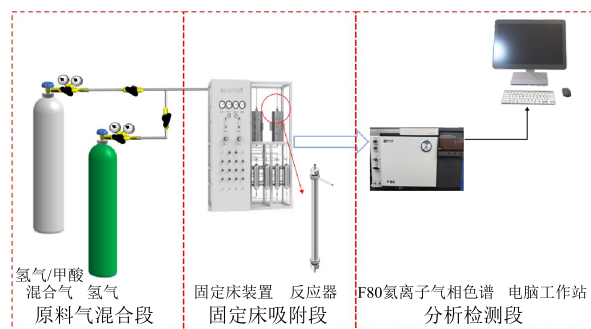


图1 评价装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of evaluation apparatus

吸附实验进行前,将吸附剂装填到反应管中。反应管为不锈钢管,内径17 mm,外径27 mm,长度510 mm。吸附剂装填量为5 mL,置于反应管恒温区,上端和下端分别装入适量惰性瓷球。考虑安全环保,实验室采用氢气配制一定浓度的氢气/甲酸混合气。氢气和甲酸的进气流量分别采用两个质量流量计控制,在相同条件下测定吸附剂的甲酸吸附容量。氢气中甲酸含量为1.88 mg/L(1000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$),模拟氢气体积空速为1000 h^{-1} ,温度为30 °C,压力为0.1 MPa。吸附反应开始后,每隔1 h采用F80型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司)自动进样系统取样并测定样品中的甲酸含量。色谱操作条件如下:色谱柱为KB-FFAP柱(30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μm),检测器为氦离子化检测器,检测器温度为120 °C,柱温为100 °C,载气为氦气,氦气流量为30 mL/min,定量管为1 mL。采用外标法得到氢气中甲酸的含量,并拟合得到标准曲线(图2)。回归方程为 $y=470724.98+425710.34x$, R^2 为0.998。同时,采用浓度为10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的甲酸样品开展重复性测试并记录检测数据,该检测方法精度可达 10^{-9} 量级,相关数据见表1。

当反应器出口样品甲酸含量高于 3.76×10^{-4} mg/L(0.2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)时记为吸附穿透点。从初始吸附到出口样品甲酸含量高于 3.76×10^{-4} mg/L的时间记为穿透时间。

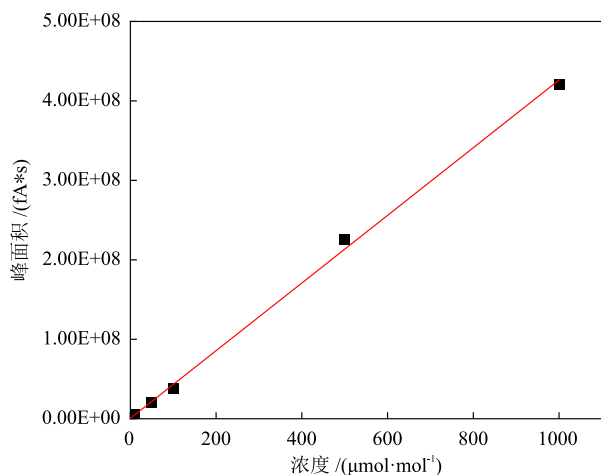


图2 外标法测定甲酸浓度的标准曲线

Fig. 2 Standard curve for formic acid concentration determined by external standard method

表1 10 μmol/mol甲酸样品的重复检测结果

Table 1 Results of repeated measurements for 10 μmol/mol formic acid sample

次数	检测结果 / (μmol·mol ⁻¹)	次数	检测结果 / (μmol·mol ⁻¹)
1	9.87	4	9.37
2	9.93	5	9.97
3	10.62	6	9.52

在穿透时间内,吸附剂上吸附甲酸的质量记为吸附剂的穿透甲酸吸附容量。吸附剂性能由甲酸吸附容量表示,计算方法见式(1)。

$$C_{\text{HCOOH}} = \frac{Q \times (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \times t \times 10^{-3}}{m} \quad (1)$$

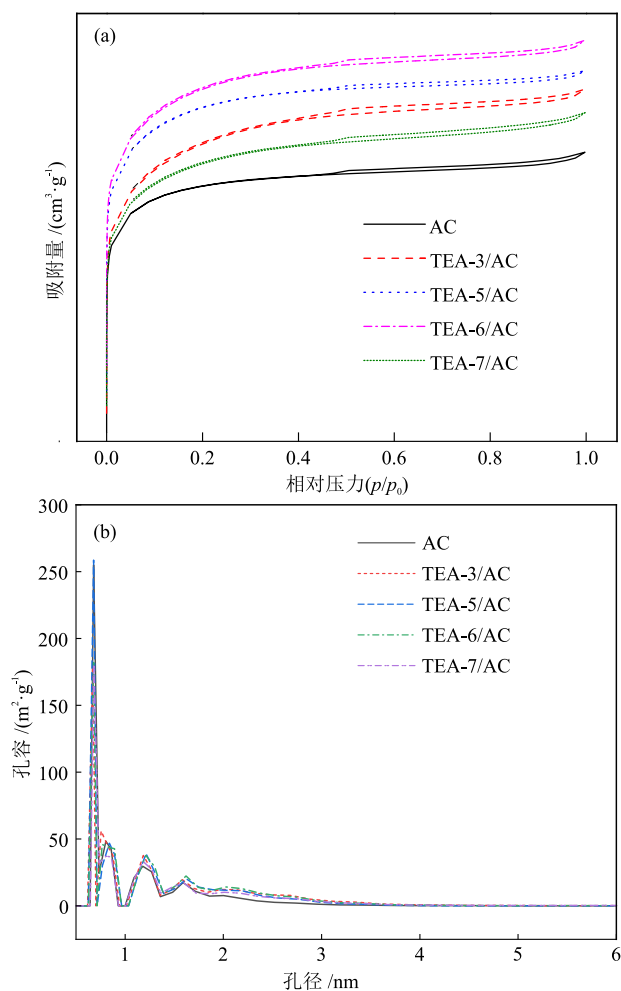
式中, C_{HCOOH} 为甲酸吸附容量, mg/g; Q 为混合气体积流量, mL/h; C_{in} 为混合气中的甲酸含量, mg/L; C_{out} 为反应器出口的甲酸含量, mg/L; t 为吸附时间, h; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 改性煤质活性炭吸附剂表征结果分析

2.1.1 结构性质

煤质活性炭载体和 TEA- x /AC 吸附剂的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布见图3。由图3(a)可知,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类,所有改性煤质活性炭吸附剂的等温线均属于 I 型等温线,即 Langmuir 曲线,是典型微孔固体吸附的吸附曲线^[24]。这说明改性后煤质活性炭具有丰富的微孔结构。由图3(b)可知,所有吸附剂的孔径主要分布在 0.5~2.0 nm 之间,说明改性前后的吸附剂均具有丰富微孔结构,经过三乙醇胺改性后的吸附剂介孔数量均有不同程度增大,导致其平均孔径增大。

图3 不同样品的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of different samples

考察了不同三乙醇胺负载量对煤质活性炭吸附剂表面结构性质的影响,结果见表2。由表2可知,通过调控三乙醇胺负载量,可以有效地改变煤质活性炭的结构性质,尤其是比表面积与孔容,均能随之发生显著变化。经处理的煤质活性炭,比表面积为 702 m^2/g ,孔容和平均孔径分别为 0.33 cm^3/g 和 1.87 nm。随着三乙醇胺负载量的提高,改性煤质活性炭的比表面积、孔容和平均孔径均呈现逐渐增大的趋势。当三乙醇胺的负载量为 5% 时,改性煤质活性炭具有最大的比表面积、孔容和平均孔径,分别为 774 m^2/g 、0.40 cm^3/g 和 2.06 nm。继续增加煤质活性炭中三乙醇胺的负载量,改性煤质活性炭的比表面积和孔容呈现减小的趋势。当三乙醇胺负载量逐渐提高到 7% 时,煤质活性炭的比表面积和孔容分别减小至 671 m^2/g 和 0.34 cm^3/g ,且改性煤质活性炭比表面积和孔容减小的速率明显增大。

此外,三乙醇胺负载量对改性煤质活性炭比表

面积和孔容的影响并非呈线性趋势。其对煤质活性炭结构性质的影响表现为：比表面积和孔容随负载量增大均先增后减，且在少量负载阶段即引起比表面积的显著增大，同时孔容稍微增大。这可能是由于煤质活性炭表面的官能团与三乙醇胺发生了化学反应，进而使孔壁结构发生变化，微孔逐渐向大孔径孔道转化^[25]。然而，进一步增加三乙醇胺负载量，会导致煤质活性炭孔道堵塞，比表面积和孔容大幅度减小。这说明适宜浓度的三乙醇胺改性对煤质活性炭起到改善孔结构的作用，有利于甲酸组分的传质扩散。

表2 不同样品的结构性质

Table 2 Textural properties of different samples

样品	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	总孔容 / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 / nm
AC	702	0.33	1.87
TEA-3/AC	731	0.38	1.92
TEA-5/AC	774	0.40	2.06
TEA-6/AC	753	0.38	2.00
TEA-7/AC	671	0.34	1.98

2.1.2 晶体结构

煤质活性炭载体和TEA-x/AC吸附剂的XRD谱图见图4。由图4可知，煤质活性炭载体在 $2\theta = 26^\circ$ 和 $2\theta = 43^\circ$ 附近出现了两个衍射峰，分别与无定形炭(002)和(100)的特征峰相对应^[26]。不同三乙醇胺负载量改性后的煤质活性炭，其特征峰的位置和强度未发生改变，说明TEA以无定形状态负载于煤质活性炭中，且未对煤质活性炭载体的石墨微晶造成破坏，载体的石墨化结构保持完整^[27]。

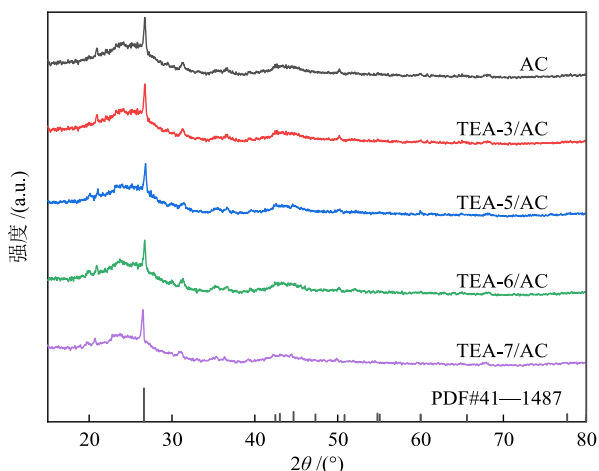


图4 不同样品的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of different samples

2.1.3 官能团和元素分析

煤质活性炭载体和TEA-x/AC吸附剂的FT-IR谱图见图5。由图5可知，煤质活性炭载体在 3431 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰归属于煤质活性炭表面羟基(—OH)的伸缩振动^[28]，在 1630 cm^{-1} 处的宽峰归属于C=O的伸缩振动^[29]，同时在 1075 cm^{-1} 附近出现了一C—O的伸缩振动峰。负载三乙醇胺改性后，煤质活性炭在 1578 cm^{-1} 附近出现了一个新峰，且峰强度随着负载量的增大而增大。这是由于三乙醇胺负载后，其中—OH与煤质活性炭表面部分C=O基团形成氢键，导致C=O在 1630 cm^{-1} 处的电子云密度和键能均降低，其振动频率发生红移^[30]。上述红外光谱的变化证实了三乙醇胺被成功引入煤质活性炭载体，并对其表面官能团产生了一定影响。

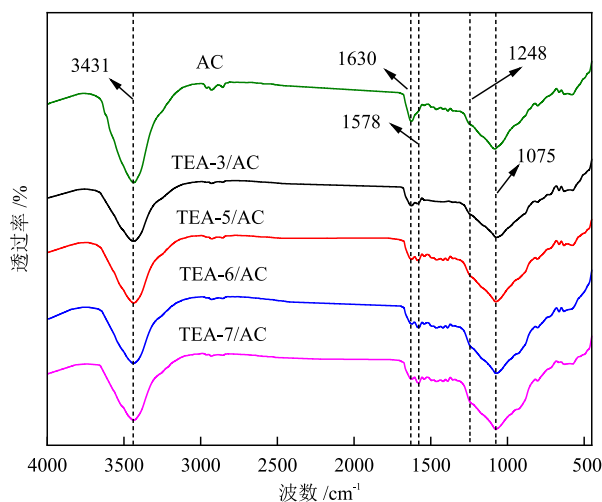


图5 不同样品的FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of different samples

对煤质活性炭载体和TEA-x/AC吸附剂进行元素分析，得到三乙醇胺改性前后吸附剂的元素含量变化数据，结果见表3。由表3可知，改性后吸附剂中N、H和O元素的质量分数均随三乙醇胺添加量的增大而增大。其中，TEA-5/AC中N元素的质量分数从煤质活性炭载体中的0.25%增大至0.68%，O元素的质量分数从煤质活性炭载体中的2.25%增加至4.83%，H元素的质量分数从煤质活性炭载体中的0.61%增加至0.90%，C和其他元素的质量分数则随着三乙醇胺的添加有所降低。结合FT-IR表征结果，可以证实三乙醇胺基团已成功负载至改性后的煤质活性炭上。含氮官能团的存在可以增强煤质活性炭吸附剂对甲酸的化学吸附，进而提高吸附剂对甲酸的吸附容量与脱除精度。

表3 不同样品的元素组成

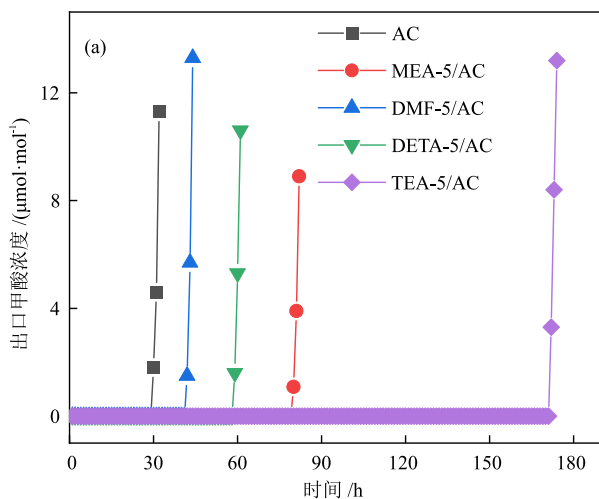
Table 3 Elemental compositions of different samples

样品	元素含量(质量分数)/%				
	C	H	O	N	其他
AC	83.43	0.61	2.25	0.25	13.46
TEA-3/AC	82.65	0.88	3.55	0.47	12.45
TEA-5/AC	81.39	0.90	4.83	0.68	12.20
TEA-6/AC	80.44	1.06	6.04	0.91	11.55
TEA-7/AC	79.73	1.24	7.11	1.09	10.83

2.2 改性煤质活性炭吸附剂吸附氢气中甲酸性能分析

2.2.1 胺种类对性能的影响

在吸附剂动态评价装置上对样品进行吸附甲



酸的性能评价,实验结果见图6。由图6(a)可知,煤质活性炭的吸附时间30 h,采用胺类活性组分改性煤质活性炭制备的吸附剂,对甲酸的吸附时间均有不同程度的延长,TEA-5/AC的吸附效果最好,吸附时间达到171 h。由图6(b)可知,MEA-5/AC的吸附容量从煤质活性炭的131 mg/g提升至325 mg/g,DMF-5/AC的吸附容量提升至169 mg/g,DETA-5/AC的吸附容量提升至241 mg/g,TEA-5/AC的吸附容量提升至701 mg/g。由实验数据可知,三乙醇胺改性的煤质活性炭吸附性能提高最为显著,具备较高的吸附性能。

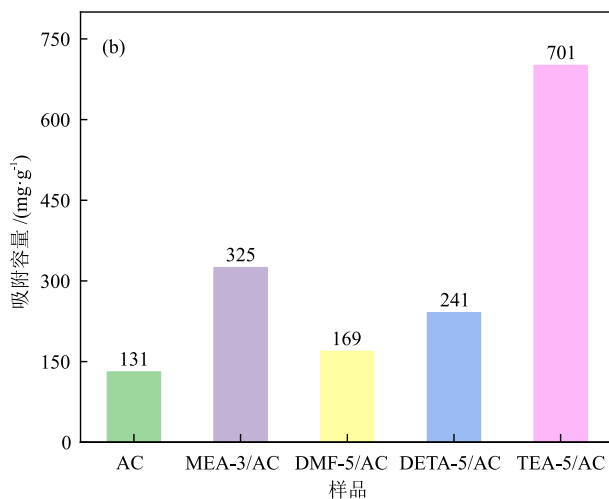
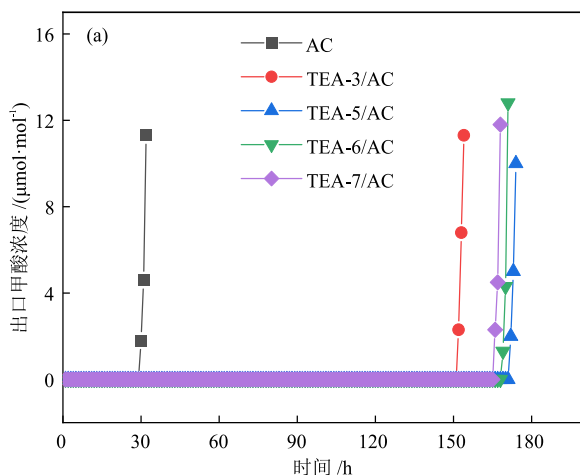


图6 不同样品(胺种类不同)的吸附穿透曲线和吸附容量

Fig. 6 Adsorption breakthrough curves and adsorption capacities of samples modified with different amines

2.2.2 三乙醇胺负载量对性能的影响

在动态实验装置上评价了煤质活性炭载体和



TEA-x/AC 吸附剂对甲酸的吸附性能,实验结果见图7。

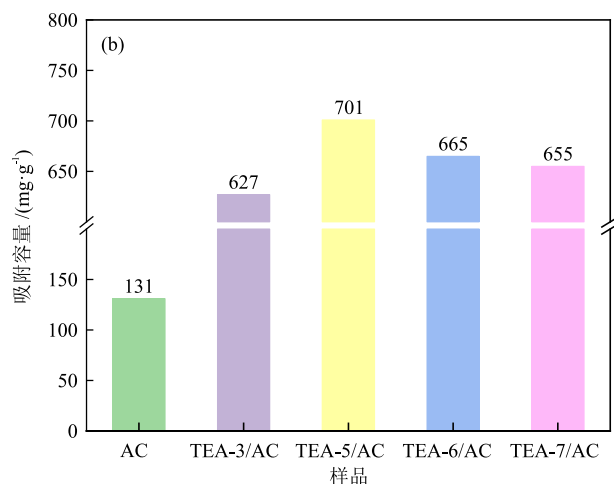


图7 不同样品(负载量不同)的吸附穿透曲线和吸附容量

Fig. 7 Adsorption breakthrough curves and adsorption capacities of samples with different amine loadings

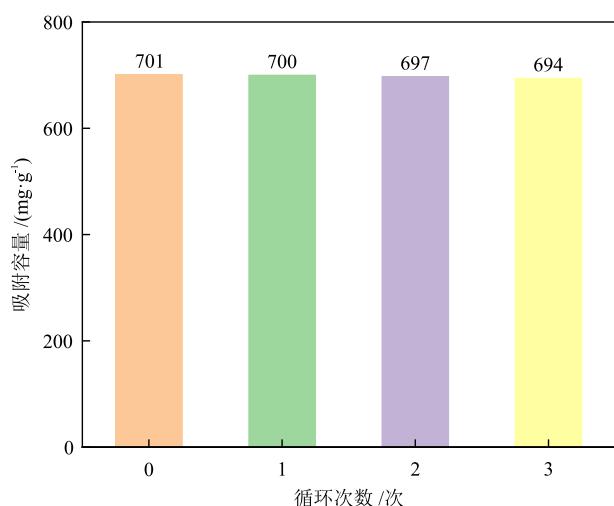
由图7可知,负载三乙醇胺后的吸附剂对甲酸的吸附穿透时间较煤质活性炭载体显著延长。三乙醇胺负载量对穿透时间影响显著,穿透时间与吸

附容量均随着三乙醇胺负载量增大呈现先增后减的趋势。其中,三乙醇胺负载量为5%时制备的TEA-5/AC对甲酸的吸附性能最优,吸附容量达

701 mg/g,为煤质活性炭载体的5.35倍,并且整个吸附过程甲酸的出口浓度始终稳定在0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 以下,满足燃料电池用氢对甲酸含量的要求。但是,当三乙醇胺负载量大于5%后,随着三乙醇胺负载量增加,所制备的TEA-6/AC和TEA-7/AC的甲酸穿透时间和吸附容量开始下降。分析其原因,可能是三乙醇胺负载量过大后,载体孔道发生堵塞,使得煤质活性炭比表面积和孔容减小,阻碍甲酸与活性位点接触,最终导致吸附性能降低。由TEA-7/AC的实验结果可知,相较于煤质活性炭载体自身的物理结构,三乙醇胺引入的官能团对甲酸吸附起到了更为关键的作用。虽然改性后煤质活性炭的比表面积与孔道结构略有损失,但其吸附甲酸的效果仍优于未改性载体。

2.2.3 再生TEA-5/AC的循环吸附性能

为进一步探究三乙醇胺改性煤质活性炭的再生循环性能,采用热氮气吹扫方法,对经气-固吸附甲酸后的活性炭吸附剂进行脱附再生,并研究其再生性能。具体方法如下:将穿透的吸附剂在常压、氮气气氛下,于200 $^{\circ}\text{C}$ 吹扫6 h,除去吸附剂中的甲酸,得到再生后的吸附剂;随后在氢气体积空速为1000 h^{-1} 、温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 和压力为0.1 MPa的条件下进行脱除甲酸实验,并依照上述方法进行3次再生实验。实验结果见图8。由图8可知,经过3次循环再生实验后,TEA-5/AC吸附剂仍保持了良好的吸附脱甲酸性能,甲酸吸附容量为694 mg/g。这说明该吸附剂具有优良的再生性能和再生稳定性。



0次为新鲜样品。

图8 TEA-5/AC的循环吸附性能

Fig. 8 Cyclic adsorption performance of TEA-5/AC

2.3 吸附机理分析

为了分析甲酸在改性煤质活性炭吸附剂上的吸附机理,测试了TEA-5/AC吸附剂在吸附甲酸前后及脱附后的FT-IR谱图,结果见图9。煤质活性炭表面的一OH伸缩振动峰和C—O伸缩振动峰分别位于3431 cm^{-1} 和1075 cm^{-1} [28-29]。改性吸附剂吸附甲酸后,红外光谱中新增了3处吸收峰,分别位于3130 cm^{-1} 、1630 cm^{-1} 和1398 cm^{-1} 。其中,3130 cm^{-1} 处的吸收峰归属于三乙醇胺质子化后产生的N—H键伸缩振动[31];1630 cm^{-1} 和1398 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于羧酸盐(—COO⁻)的不对称伸缩振动(vas(COO⁻))和对称伸缩振动(vas(COO⁻))[32-33]。这些红外特征表明,甲酸分子在改性吸附剂上发生了质子化和生成三乙醇胺甲酸盐的反应。吸附剂再生后其表面的基本结构没有发生改变,表面的一OH伸缩振动峰减弱,原因是其表面的结合水减少。结合再生循环吸附性能的评价结果,该吸附剂在脱附再生后保持了良好的吸附稳定性。

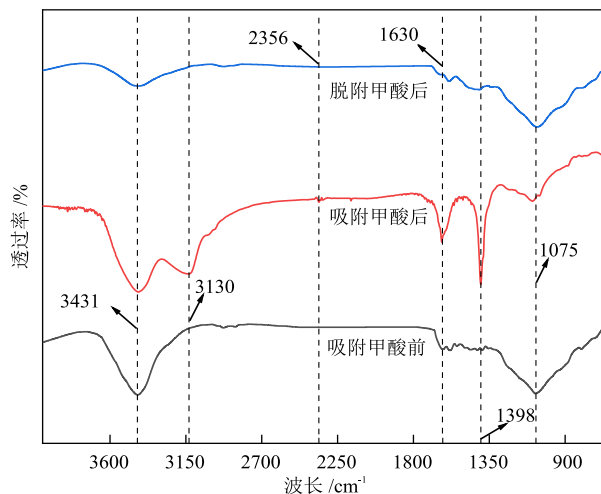
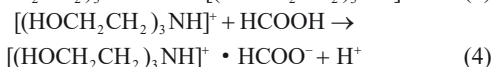
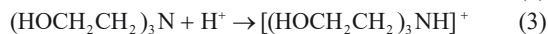


图9 TEA-5/AC的FT-IR谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of TEA-5/AC

WANG等[34]研究发现三乙醇胺中的氮原子易与醋酸分解出的游离氢离子形成N—H键,并进一步形成三乙醇胺阳离子。KHOSHRAFTAR等[35]研究发现三乙醇胺质子化过程依赖水分子的存在,水分子可以提供氢离子促使三乙醇胺阳离子的形成。结合表征分析结果并参考相关文献,推测了甲酸在改性吸附剂表面的吸附过程。在改性吸附剂表面,甲酸分子首先通过范德华力和氢键等物理作用,富集于煤质活性炭的孔隙结构及表面活性位点,同时改性吸附剂中还存在少量的结合水,煤质活性炭表面的水分子作为介质,促进甲酸解离为H⁺和HCOO⁻,从而提高了体系中活性离子的浓度。由于三乙醇

胺分子中的氮原子具有孤对电子,电子云密度较大,易与体系中的 H^+ 结合,发生质子化反应,生成带正电荷的三乙醇胺阳离子 $[(HOCH_2CH_2)_3NH]^+$ 。该阳离子与甲酸中 $HCOO^-$ 之间存在强烈的静电作用,可迅速结合形成稳定的离子键,生成不易解离的三乙醇胺甲酸盐,同时产生 H^+ 继续参与质子化反应。具体反应见式(2)~式(4)。该反应实现了对甲酸的高效、稳定化学吸附,显著提升了吸附容量与选择性^[34]。



3 结论

本文以工业煤质活性炭为载体,以三乙醇胺为活性组分前驱体,采用等体积浸渍法制备了改性煤质活性炭吸附剂,研究了三乙醇胺负载量对煤质活性炭理化性质的影响;并通过甲酸动态吸附实验分析了胺种类和三乙醇胺负载量对氢气中甲酸脱除性能的影响,考察了改性煤质活性炭吸附剂的循环稳定性。在此基础上,结合吸附剂甲酸吸附前后和脱附后的红外表征结果推测了改性活性炭吸附剂的化学吸附机理,并得出如下主要结论。

(1) 适量三乙醇胺负载可以显著增大煤质活性炭的比表面积、孔容和孔径,当三乙醇胺负载量为5%时,改性煤质活性炭具有最大的比表面积、孔容和平均孔径,分别达到 $774 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 2.06 nm 。随负载量进一步增大,煤质活性炭孔道堵塞,比表面积等孔结构参数减小。三乙醇胺改性未破坏载体的无定形结构,且为煤质活性炭引入了含氮官能团,氮元素质量分数从煤质活性炭载体的0.25%增至0.68%。

(2) 浸渍适量三乙醇胺可以显著提高吸附剂的化学吸附能力,对煤质活性炭脱除氢气中甲酸的性能有明显改善。当三乙醇胺负载量为5%时吸附剂吸附效果最佳,在温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 0.1 MPa 和氢气体积空速为 1000 h^{-1} 的条件下,吸附甲酸的脱除精度在 $3.76 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 以下,最大吸附容量达 701 mg/g ,经过3次循环再生实验后吸附容量仍能达到 694 mg/g 。

(3) 三乙醇胺改性使煤质活性炭表面负载了大量的含氮活性基团。这些含氮官能团会与氢气中的甲酸发生反应生成三乙醇胺甲酸盐,从而去除氢气气氛中的甲酸杂质,进而改善改性煤质活性炭吸附剂对甲酸的化学吸附性能,提高吸附穿透容量。因此,三乙醇胺改性后吸附剂的甲酸吸附性能大幅提高。

参考文献

- [1] LE P A, DINH T V, LONG N P, et al. The current status of hydrogen energy: An overview [J]. RSC Advances, 2023, 13(40): 28262-28287.
- [2] BOETTCHER S W. Introduction to green hydrogen [J]. Chemical Reviews, 2024, 124(23): 13095-13098.
- [3] 周广林, 李继聪, 闫超英, 等. 助剂Fe对Ni/NaY吸附剂脱除氢气中二氯甲烷性能的影响[J]. 低碳化学与化工, 2026, 51(2): 99-106.
ZHOU G L, LI J C, YAN C Y, et al. Effect of Fe promoter on performance of Ni/NaY adsorbent for removing dichloromethane from hydrogen [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Industry, 2026, 51(2): 99-106.
- [4] 党志东, 李洪旭, 吕新春, 等. 基于甲酸的储制氢技术现状与发展趋势[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(9): 88-96.
DANG Z D, LI H X, LV X C, et al. Status and development trends of hydrogen storage and production technology based on formic acid [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Industry, 2024, 49(9): 88-96.
- [5] 王雨, 李恒杰, 张琰图, 等. 甲酸液相脱氢用Pd基多相催化体系的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(4): 140-148.
WANG Y, LI H J, ZHANG Y T, et al. Research progress of Pd-based heterogeneous catalytic system for liquid phase dehydrogenation of formic acid [J]. Low-carbon chemistry and chemical engineering, 2025, 50(4): 140-148.
- [6] ZHANG X Y, GALINDO H M, GRACE H F, et al. Influence of formic acid impurity on proton exchange membrane fuel cell performance [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(3): B409-B414.
- [7] 刘海利. 质子交换膜燃料电池用氢气的质量控制[J]. 石油库与加油站, 2022, 31(1): 17-22.
LIU H L. Quality control of hydrogen for proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. Oil Depots and Gas Stations, 2022, 31(1): 17-22.
- [8] SI M, SHEN B X, ADWEK G, et al. Review on the NO removal from flue gas by oxidation methods [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 101(3): 49-71.
- [9] DEHGHAN P, ABBASI M, AZARI A, et al. Green and sustainable synthesis of MWCNT@g-C₃N₄@Ag photocatalyst from PET for efficient wastewater treatment [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 10601.
- [10] MALIK S, DHASMANA A, PREETAM S, et al. Exploring microbial-based green nanobiotechnology for wastewater remediation: A sustainable strategy [J]. Nanomaterials, 2022, 12(23): 4187.
- [11] KONG D X, LIAN L Q, WANG Y, et al. A review on carbon-based and coordination polymer-based materials for adsorption of SO₂ from flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157089.
- [12] 陈娟, 赵志浩, 辛建金, 等. 煤气化细渣主要组分高值化、功能化利用研究进展[J]. 低碳化学与化工: 1-11[2026-03-06]. DOI: <https://link.cnki.net/urlid/51.1807.tq.20251216.1414.003>.
CHEN J, ZHAO Z H, XIN J J, et al. Research progress on high-value and functional utilization of main components of coal gasification fine slag [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Industry: 1-11[2026-03-06]. DOI: <https://link.cnki.net/urlid/51.1807.tq.20251216.1414.003>.
- [13] KUMAR N, PANDEY A, SHARMA Y C. A review on

- sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 104054.
- [14] 李帅磊, 林枫, 马玉龙, 等. 生物炭改性及其在水处理中的应用研究进展[J]. *低碳化学与化工*: 1-10[2026-03-06]. DOI: <https://link.cnki.net/urlid/51.1807.TQ.20260121.1112.006>.
LI S L, LIN F, MA Y L, et al. Research progress on biochar modification and its applications in water treatment [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Industry*: 1-10[2026-03-06]. DOI: <https://link.cnki.net/urlid/51.1807.TQ.20260121.1112.006>.
- [15] 刘紫薇, 郝珊宁, 丁静, 等. PZ-AMP-正丁醇液固相变捕集CO₂性能及机理研究[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(12): 110-119.
LIU Z W, HAO S N, DING J, et al. Study on performance and mechanism of CO₂ capture by liquid-solid phase change of PZ-AMP-*n*-butanol [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50 (12): 110-119.
- [16] 田刚, 田艺航, 杨丛, 等. 有机胺与酸性添加剂复配体系对二氧化硫吸收与解吸性能的研究[J]. *应用化工*, 2026, 55(1): 72-76.
TIAN G, TIAN Y H, YANG C, et al. . Study on the absorption and desorption performance of SO₂ using organic amine and acid additive blended systems [J]. *Applied Chemicals*, 2026, 55(1): 72-76.
- [17] 李雪宁, 王茹洁, 刘静怡, 等. 中国电力行业碳捕集、利用与封存技术应用进展[J]. *低碳化学与化工*, 2026, 51(1): 108-119.
LI X N, WANG R J, LIU J Y, et al. Progress on application of carbon capture, utilization and storage technology in China's power industries [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Industry*, 2026, 51(1): 108-119.
- [18] 魏炜, 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.
WEI W, CHEN J Y, LIU F X, et al. Study on adsorption of CO₂ on amine modified molecular sieve [J]. *Modern Chemicals*, 2023, 43(S2): 228-232.
- [19] 李珍珍, 徐冬, 杭晨哲, 等. CO₂捕集用胺基吸收剂的研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2026, 51(1): 120-131.
LI Z Z, XU D, HANG V Z, et al. Research progress on amine-based absorbents for CO₂ capture [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2026, 51(1): 120-131.
- [20] 黄玉娇, 张汉泉, 余洪, 等. 氮掺杂活性炭的制备及应用研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2024, 46(6): 649-656.
HUANG Y J, ZHANG H Q, YU H, et al. Research progress in preparation and application of nitrogen-doped activated carbon [J]. *Journal of Wuhan University of Engineering*, 2024, 46(6): 649-656.
- [21] YANG F, XING L A, ZHONG X, et al. Volatile acetic acid selective adsorption by biomass-derived activated carbon with humidity-resistance: Tunable implanting and activation approach of activator [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 341: 126891.
- [22] YANG F, LI W H, ZHONG X, et al. The alkaline sites integrated into biomass-carbon reinforce selective adsorption of acetic acid: In situ implanting MgO during activation operation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121415.
- [23] BARBOSA J A, LABUTO G, CARRILHO E N V M. Magnetic nanomodified activated carbon: Characterization and use for organic acids sorption in aqueous medium [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2021, 208(10): 1450-1463.
- [24] 张雪静, 史延强, 袁蕙, 等. 气体物理吸附在石油炼制与化工催化剂研究中的应用[J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(4): 862-871.
ZHANG X J, SHI Y Q, YUAN H, et al. Application of the gas physical adsorption in the research of petroleum refining and chemical catalysts [J]. *Petroleum Journal (Petroleum Processing)*, 2024, 40(4): 862-871.
- [25] 李磊, 韩恩山, 李滨, 等. 氨水微波改性活性炭及其吸附分离多环芳烃的研究[J]. *无机盐工业*, 2026, 58(3): 65-71.
LI L, HAN E S, LI B, et al. Study on microwave modification of activated carbon by ammonia and its adsorption for separation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2026, 58(3): 65-71.
- [26] 陈夫亮, 吴梓凡, 苗艺瀚, 等. 氮掺杂活性炭锚定Pt高选择性催化对氯硝基苯加氢合成对氯苯胺[J]. *工业催化*, 2025, 33(7): 36-44.
CHEN F L, WU Z F, MIAO Y H, et al. Nitrogen-doped activated carbon anchored Pt catalyst for highly selective hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene to *p*-chloroaniline [J]. *Industrial Catalysis*, 2025, 33(7): 36-44.
- [27] IANNICELLI-ZUBIANI E M, STAMPINO P G, CRISTIANI C, et al. Enhanced lanthanum adsorption by amine modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 75-82.
- [28] SHAHCHERAGH S K, BAGHERI MOHAGHEGHI M M, SHIRPAY A. Effect of physical and chemical activation methods on the structure, optical absorbance, band gap and urbach energy of porous activated carbon [J]. *SN Applied Sciences*, 2023, 5(12): 313.
- [29] ROMANOS J, BECKNER M, STALLA D, et al. Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon [J]. *Carbon*, 2013, 54: 208-214.
- [30] DAN S X, LING G, JING Y, et al. Liquid film coated porous sorbents to trap gaseous acetaldehyde [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111375.
- [31] EL-NEMR M A, AIGBE U O, UKHUREBOR K E, et al. Modelling of a new form of nitrogen doped activated carbon for adsorption of various dyes and hexavalent chromium ions [J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 3896.
- [32] NARA M, MORII H, TANOKURA M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 2013, 1828(10): 2319-2327.
- [33] 衣连鹏, 张志芳, 崔彦君, 等. 一种新型油页岩半焦保水剂的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(2): 258-263.
YI L P, ZHANG Z F, CUI Y J, et al. Preparation and performance study of a novel oil shale carbocoal water-retaining agent [J]. *New Chemical Materials*, 2025, 53(2): 258-263.
- [34] WANG C L, TANG L S, CUI L, et al. SO₂ adsorption and kinetics analysis during supported triethanolamine acetate ionic liquid desulfurization [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(45): 41107-41119.
- [35] KHOSHRAFTAR Z, GHAEMI A, MOHSENI SIGAROODI A H. The effect of solid adsorbents in triethanolamine (TEA) solution for enhanced CO₂ absorption rate [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(10): 4349-4368.