

葡萄糖还原法制备络合吸附剂的工艺研究及还原机理

李守强, 党亚固*, 王芳, 费德君

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以 SBA-15 为载体, 氯化铜为铜源, 葡萄糖为还原剂, 采用等体积浸渍法制备络合吸附剂, 并将该吸附剂用于乙烯乙烷吸附分离性能测试, 考察了铜源与葡萄糖的摩尔比、焙烧温度对吸附性能的影响, 确定最佳工艺制备条件: $n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{葡萄糖}) = 2:1$, 焙烧温度为 350°C 。测试杂质气体 CO 、 H_2 的吸附性能, 最后通过 FT-IR 表征对葡萄糖还原氯化铜机理进行初步探讨, 结果表明, 葡萄糖中的醛基对还原起主要作用。

关键词: 葡萄糖; 氯化铜; SBA-15; 乙烯; 乙烷

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0138-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.032

Process and mechanism to manufacture complexing adsorbent by glucose reduction method

LI Shou-qiang, DANG Ya-gu*, WANG Fang, FEI De-jun

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Complexing adsorbent is synthesized by the isometric impregnation method with SBA-15 as carrier, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as copper source and glucose as reduction agent. Then the prepared adsorbent is used to check the separation performance between ethylene and ethane. With the adsorption amount and selectivity as evaluation indexes, the effects of mole ratio between $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and glucose and the reduction temperature on the adsorption performance are investigated by experiments. The optimal synthesis parameters for the adsorbent are: $n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{glucose}) = 2:1$, reduction temperature = 350°C . Moreover, its adsorption performances for CO and H_2 are also tested. Finally, the mechanism of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reduction by glucose are primarily studied through being characterized by FT-IR, and the results show that aldehyde group in glucose plays an important role in the reduction.

Key words: glucose; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; SBA-15; ethylene; ethane

传统乙烯/乙烷的分离采用低温精馏方法^[1], 但精馏能耗巨大, 所以, 研究人员一直寻求更高效、节能、低成本的方法。 π 络合吸附分离技术作为一种介于物理吸附和化学吸附之间的新型分离方法, 引起了研究者的广泛关注^[2-6]。 π 络合吸附分离法利用 $\text{Cu}(\text{I})$ 或 $\text{Ag}(\text{I})$ 能与乙烯等不饱和烃类形成 π 络合物的特点, 将 $\text{Cu}(\text{I})$ 或 $\text{Ag}(\text{I})$ 负载于合适的载体上, 制备出对烯烃具有选择性吸附的吸附剂, 从而实现烯烃与烷烃的分离。

由于亚铜盐不溶于水, 且 Cu^+ 在水溶液中不稳定, 易发生歧化反应, 不易通过溶液离子交换制备络合吸附剂, 并且离子交换法耗时久, 后续处理工序复杂, 对设备腐蚀严重。因此通常以氯化铜为铜源, 通过惰性气体焙烧制备亚铜吸附剂^[7-8]。赵新强^[9]首先将氯化铜溶液浸渍在活性炭上, 然后在惰性气体氛围中采用高温将 $\text{Cu}(\text{II})$ 还原为 $\text{Cu}(\text{I})$, 结果表明, 当氯化铜质量分数为 25%, 还原温度为 350°C

时, 吸附剂对乙烯的最佳吸附量和分离系数分别为 1.499 mmol/g 和 3.74; Golden 等^[10]将氯化铜和柠檬酸铵的混合溶液浸渍到活性炭上, 然后在 120°C 空气中烘干, N_2 氛围中 200°C 焙烧一段时间, 结果发现, Cu^{2+} 未完全转化为 Cu^+ , 然后在 25% CO 和 75% H_2 的混合气体继续还原。有研究报道^[11-14], 以葡萄糖为还原剂, 氯化铜或硫酸铜为铜源可制备高纯度、晶型规整的纳米级 Cu_2O 颗粒, 该方法操作简单, 是一种由 Cu^{2+} 制备 Cu^+ 的有效途径, 而以葡萄糖为还原剂制备亚铜络合吸附剂用于乙烯乙烷分离的研究报道较少。

笔者以 SBA-15 为载体, 氯化铜为铜源, 葡萄糖为还原剂, 通入 N_2 进行焙烧, 制备了络合吸附剂并命名为 Cu/SBA-15 , 考察了铜源与葡萄糖的摩尔比、焙烧温度、杂质气体对分离乙烯/乙烷的影响, 并利用 FT-IR 技术表征对葡萄糖还原氯化铜机理进行探讨。

收稿日期: 2017-01-04

作者简介: 李守强 (1991-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事变压吸附分离过程研究, 15161100302@163.com; 党亚固 (1969-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事化工工艺、分离过程等研究, 通讯联系人, derkdang@scu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验用气和试剂

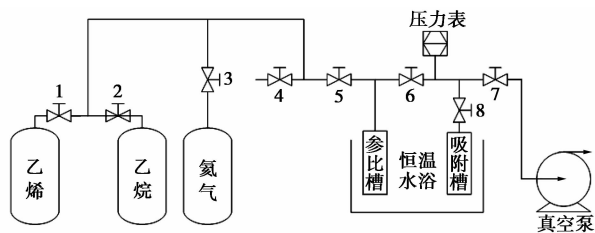
C_2H_4 (体积分数为 99.95%)、 C_2H_6 (体积分数为 99.9%)、He (体积分数为 99.999%)、 N_2 (体积分数为 99.99%)，均购自成都东风气体有限公司；模板剂 P123 购于 Sigma-Aldrich；正硅酸乙酯、浓盐酸、氯化铜，均购自成都市科龙化工试剂厂。

1.2 吸附剂的制备

SBA-15 采用水热法合成，制备方法参考文献 [15]。 π 络合吸附剂采用等体积浸渍法制备， $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 为活性组分，葡萄糖为还原剂，经过浸渍、干燥、焙烧即得。

1.3 吸附剂的性能测试

静态吸附在自制的吸附装置 (见图 1) 上进行，以高纯氦为基准气，通过累积法测定纯组分 C_2H_4 和 C_2H_6 的吸附等温线，测试压力范围在 0 ~ 0.71 MPa，利用氦气测定管路和参比槽体积，乙烯和乙烷的吸附量利用吸附前后压力的变化由 SRK 状态方程计算得出。



1—乙烯阀；2—乙烷阀；3—氦气阀；4—放空阀；5—参比槽阀；
6—压力表阀；7—真空泵阀；8—吸附槽阀

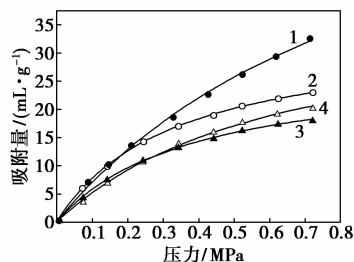
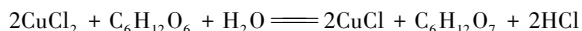
图 1 自制吸附实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 铜源与葡萄糖摩尔比的确定

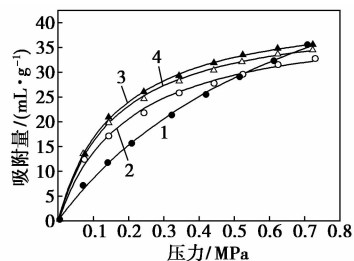
π 络合吸附剂采用等体积浸渍法制备， $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 为活性组分，负载量为 2 mmol/g 载体，葡萄糖加入量分别为 2、1、0.5 mmol，经过浸渍、干燥、焙烧即得 π 络合吸附剂，分别命名为 Cu(1:1)-SBA-15、Cu(2:1)-SBA-15、Cu(4:1)-SBA-15。依次测试这 3 个样品的吸附等温线，结果如图 2、图 3 所示。由图 2、图 3 中可以看出，空白载体 SBA-15 在 0.7 MPa 时乙烯吸附量为 35.55 mL/g，乙烷吸附量为 32.53 mL/g，不能有效地将乙烯乙烷分离；负载铜离子之后，以乙烷降低幅度最大的 Cu(2:1)-SBA-15 为例，乙烷吸附量在 0.72 MPa 时为 18.00 mL/g，

乙烯吸附量为 35.52 mL/g。因此铜离子的负载有效地降低了乙烷吸附量，提高了乙烯的吸附量，提高了分离系数。不同混合摩尔比样品的吸附分离系数随压力变化情况如图 4 所示。由图 4 可以看出，Cu(2:1)-SBA-15 分离系数最大，在低压下达到 3.0，高压下为 2.1 左右，为三者最高。随着吸附量增加，越来越多的分子占据远离表面的弱选择性区域，导致分离系数降低。这一最佳混合比例也与文献 [16] 中的报道一致。



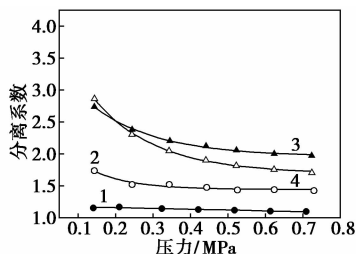
1—SBA-15；2—Cu(1:1)-SBA-15；3—Cu(2:1)-SBA-15；
4—Cu(4:1)-SBA-15

图 2 乙烷在 3 个不同摩尔比吸附剂下的吸附等温线



1—SBA-15；2—Cu(1:1)-SBA-15；3—Cu(2:1)-SBA-15；
4—Cu(4:1)-SBA-15

图 3 乙烯在 3 个不同摩尔比吸附剂下的吸附等温线



1—SBA-15；2—Cu(1:1)-SBA-15；3—Cu(2:1)-SBA-15；
4—Cu(4:1)-SBA-15

图 4 不同混合摩尔比样品的吸附分离系数随压力变化图

在 Cu(4:1)-SBA-15 中，葡萄糖没有将 $CuCl_2$

充分还原,导致 Cu^+ 占比较低;而 $\text{Cu}(1:1)\text{-SBA-15}$ 含有较多的葡萄糖,将部分被还原的 Cu^+ 继续还原为 Cu 单质,丧失络合能力。

2.2 焙烧温度的确定

在铜源与葡萄糖的最佳混合摩尔比为 2:1 的条件下,通过浸渍,干燥,放入管式炉里通入 N_2 焙烧,温度分别为 250、350、450 $^\circ\text{C}$,依次测试 3 个样品的吸附等温线,结果如图 5、图 6 所示。

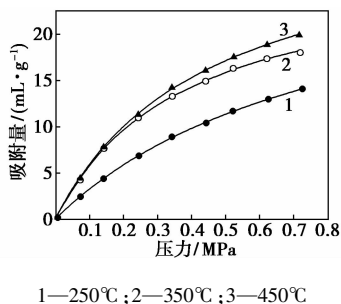


图 5 乙烷在不同还原温度下的吸附等温线

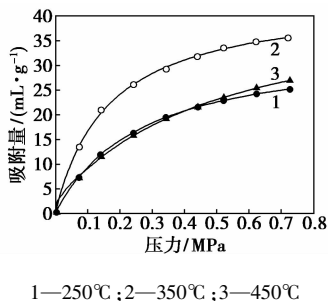


图 6 乙烯在不同还原温度下的吸附等温线

不同还原温度样品的吸附分离系数随压力变化曲线如图 7 所示。由吸附等温线可以看出,在 350 $^\circ\text{C}$ 焙烧还原时,乙烯吸附量最大,分离系数最大。这是因为在 250 $^\circ\text{C}$ 还原时,观察到载体表面仍然被少量蓝色物质覆盖, Cu^{2+} 还原不彻底;在 450 $^\circ\text{C}$ 还原时,由于温度过高,葡萄糖被碳化,转化为饴糖^[17],而且温度过高导致载体的比表面积下降或与金属盐氧化发生体相反应,使吸附剂有可能失活。

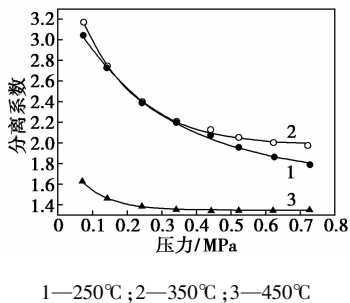


图 7 不同还原温度样品的吸附分离系数随压力变化曲线

针对此处还原温度的选择,笔者另进行了 2 组实验:称取 2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 葡萄糖,研磨充分后放入管式炉,通入 N_2 保护,分别在 250 $^\circ\text{C}$ 和 350 $^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h,结束后取出样品,如图 8 所示。由图 8 可以看出,产物为疏松的泡沫状形态,实验时有酸性 HCl 气体味道。这是因为葡萄糖受热分解形成一定黏度的液体,在温度高于 150 $^\circ\text{C}$ 时开始分解,使液相的葡萄糖形成疏松的泡沫状形态,随着温度的升高,葡萄糖不断进行着碳化过程,反应生成的气相小分子也在不断溢出^[18]。

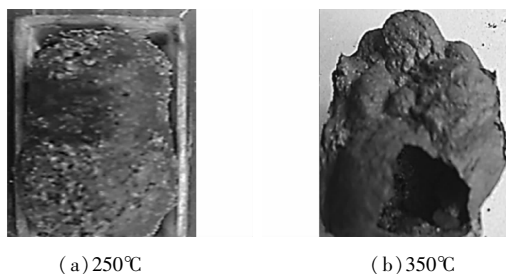


图 8 不同温度下的还原产物

2.3 杂质气体的影响

由于炼厂尾气中含有少量的 CO 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 等杂质气体,这些气体的存在也会对吸附剂用于乙烷分离产生一定的影响。鉴于此,测试了最佳条件下制备的吸附剂在 CO 和 H_2 中的吸附性能,结果如图 9 所示。

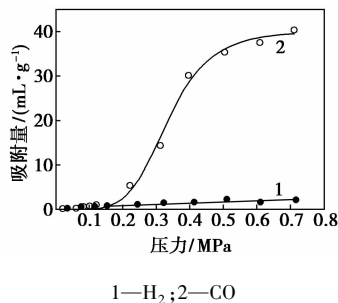


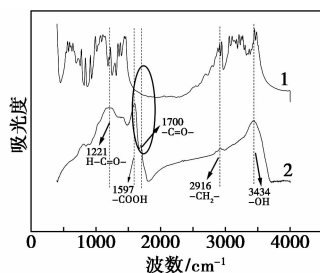
图 9 H_2 、 CO 在 $\text{Cu}(2:1)\text{-SBA-15}$ 上的吸附等温线

由图 9 可以看出,吸附剂对 CO 有着较大的吸附量,这是因为 CO 与 C_2H_4 一样,含有不饱和双键,可以与 Cu^+ 形成 π 络合物, CO 吸附等温线为 V 型等温线,低压下吸附质与吸附剂相互作用较弱,当压力达到 0.2 MPa 后,等温线迅速上升,而后达到饱和和吸附量后趋于平缓;而 H_2 则不同, H_2 在吸附剂上仅有物理吸附,且低分子间的范德华力很弱,故吸附量很低。这也说明该吸附剂可以用于 CO/H_2 体系,从而将 CO 有效地分离开来。由于该吸附剂对 C_2H_4 和 CO 均有着很大的吸附量,虽然 CO 体积分

数不高,但是仍然要考虑两者的竞争吸附行为,这也是作者未来需要探究的内容。

2.4 葡萄糖还原机理

为了解葡萄糖的还原机理,分别对葡萄糖及氯化铜和葡萄糖按照摩尔比 2:1 混合焙烧后的产物进行红外光谱分析,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,1 597 cm^{-1} 处为 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动峰,显示焙烧后的产物中有一 $-\text{COOH}$ 存在,而葡萄糖本身在此处没有峰,说明 $-\text{COOH}$ 是由葡萄糖中的 $-\text{CHO}$ 氧化而来。且在 1 221 cm^{-1} 处产物中的一 $-\text{CHO}$ 振动峰强度相比葡萄糖而言减弱了很多,也说明葡萄糖中的一 $-\text{CHO}$ 发生了反应。由此可以初步判断,葡萄糖中的醛基对整个还原过程起着主要作用。



1—葡萄糖;2—产物

图 10 葡萄糖及反应产物红外光谱图

3 总结与展望

(1) 最佳制备工艺条件: $n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 2:1$, 焙烧温度为 350℃。

(2) $\text{Cu}(2:1)\text{-SBA-15}$ 在 0.7 MPa 时,对乙烯的吸附量是 35.52 mL/g,乙烷吸附量为 18.00 mL/g,低压下分离系数达到 3.2 以上,对变压吸附有着很好的工业应用前景。

(3) 利用红外光谱对还原机理进行初步探讨,结果显示焙烧后的产物中有一 $-\text{COOH}$,这是由葡萄糖中的一 $-\text{CHO}$ 氧化而来,初步分析 $-\text{CHO}$ 对还原过程起主要作用。

目前, π 络合吸附分离烯烃/烷烃技术在实验室研究中取得了很大的进展,但应用于工业生产中还存在许多问题,如吸附剂的稳定性较差,脱附性能不好,吸附量和选择性较低等。要实现工业化应用,在改善吸附剂的工程性能(如形貌、粒度、机械强度等)和提高吸附剂稳定性方面仍需进行大量系统的研究,从而提高吸附剂对乙烯的吸附量和选择性。

参考文献

- [1] Rege S U, Yang R T. Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: Sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57 (7): 1139-1149.
- [2] Yang R T, Takahashi A, Yang F H. New sorbents for desulfurization of liquid fuels by π -complexation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40 (26): 6236-6239.
- [3] 谢有畅, 张佳平, 童忠忠, 等. 一氧化碳高效吸附剂 CuCl /分子筛 [J]. *高等学校化学学报*, 1997, 7: 115921165.
- [4] Ma J, Li L, Ren J, *et al.* CO adsorption on activated carbon-supported Cu-based adsorbent prepared by a facile route [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 76 (1): 89-93.
- [5] Basaldella E I, Tara J C, Armenta G A, *et al.* Propane/propylene separation by selective olefin adsorption on Cu/SBA-15 mesoporous silica [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2006, 37 (2): 141-146.
- [6] Basaldella E I, Tara J C, Armenta G A, *et al.* Cu/SBA-15 as adsorbent for propane/propylene separation [J]. *Journal of Porous Materials*, 2007, 14 (3): 273-278.
- [7] 祝立群, 涂晋林. 活性炭负载氯化铜吸附 CO 的研究 [J]. *燃料化学学报*, 1989, 17 (3): 284-288.
- [8] 张广林, 赵新强, 王延吉. CuCl_2 负载量对 $\text{CuCl}_2\text{-La}(\text{NO}_3)_3/\text{AC}$ 吸附分离乙烯/乙烷中乙烯的影响 [J]. *天然氯化工*, 2008, 33 (6): 27-30.
- [9] 赵新强, 朱英刚, 白跃华, 等. 采用 $\text{CuCl}_2\text{-La}(\text{NO}_3)_3/\text{AC}$ 吸附剂从乙烯-乙烷混合气中分离乙烯的研究 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2005, 21 (3): 96-102.
- [10] Golden T C, Kratz W C, Wilhelm F C. Highly dispersed cuprous compositions; US, 5126310 [P]. 1992.06.30.
- [11] 宫泮伟, 姜磊, 翟玉春, 等. 超细氧化亚铜的制备研究 [J]. *金属功能材料*, 2008, 15 (1): 16-18.
- [12] Wang H, Tian F, Li X, *et al.* Preparation and shape evolution of cuprous oxide in the solution phases of copper(II) dodecyl sulfate [J]. *Powder Technology*, 2010, 197 (3): 298-302.
- [13] Zhang Y C, Tang J Y. A green hydrothermal route to nanocrystalline CuCl [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (17): 3708-3710.
- [14] 谢峰, 张聪, 杜芳林. 晶种法还原制备氧化亚铜 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2011, 32 (2): 114-117.
- [15] Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279 (5350): 548-552.
- [16] Zhang Y C, Tang J Y. A green hydrothermal route to nanocrystalline CuCl [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (17): 3708-3710.
- [17] 陈颖钦, 何晗冰, 刘畅, 等. 葡萄糖和蔗糖热分解过程的动力学分析 [J]. *过程工程学报*, 2010, 10 (4): 720-725.
- [18] 张俊喜, 曹小卫, 张铃松, 等. LiFePO_4 表面碳包覆方法中碳源的碳化及碳源选择 [J]. *化学通报*, 2009, (4): 313-319. ■