

# 煤基活性炭络合吸附剂对乙烯/乙烷 吸附分离性能研究

王芳, 党亚固\*, 李守强, 费德君

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**以煤基活性炭为载体,利用等体积浸渍法制备载铜络合吸附剂,并对该吸附剂分离乙烯/乙烷的性能进行评价。考察了焙烧温度、CuCl<sub>2</sub> 担载量、助剂 CeO<sub>2</sub> 担载量、再生等因素的影响,利用 XRD、SEM 等手段对吸附剂进行表征。结果表明,改性后的煤基活性炭是分离乙烯/乙烷的优良吸附剂。最佳制备工艺条件: CuCl<sub>2</sub> 担载量为 6 mmol/g, 助剂 CeO<sub>2</sub> 担载量为 0.7 mmol/g, 焙烧温度为 250℃。在 70℃、0.6 MPa 时, 载铜复合吸附剂对乙烯的吸附量高达 25.15 mL/g, 分离系数为 5.20, 具有一定的工业应用前景。

**关键词:**煤质活性炭; 变压吸附; 吸附选择性; 再生性能; 乙烯/乙烷

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.035

## Performance of coal based activated carbon complexing adsorbent for adsorption/separation of ethylene-ethane

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

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

**Abstract:** Using coal based activated carbon as carrier, a complexing adsorbent loaded with copper chloride are prepared by incipient wetness impregnation method. The separation performances of this adsorbent for ethylene-ethane system are studied in a pressure swing adsorption device. The influences of calcination temperature, the loading amount of CuCl<sub>2</sub>, the loading amount of CeO<sub>2</sub> auxiliary and regeneration performance on the adsorbent are investigated. This adsorbent is characterized by XRD, SEM, etc. The result shows that the modified coal based activated carbon is an excellent adsorbent to separate ethylene and ethane. The best conditions of preparation process are that the loading amount of CuCl<sub>2</sub> is 6 mmol·g<sup>-1</sup>, the loading amount of CeO<sub>2</sub> is 0.7 mmol·g<sup>-1</sup> and the calcination temperature is 250℃. The adsorption amount of ethylene on this copper loading adsorbent can reach up to 25.15 mL·g<sup>-1</sup> at 70℃ and 0.6 MPa and the separation factor is 5.20, which has a certain industrial application prospect.

**Key words:** coal based activated carbon; pressure swing adsorption; adsorption selectivity; regeneration performance; ethylene/ethane

近年来,活性炭因其重大的工业应用价值(如气体吸附、能量储存、催化剂及催化剂载体等)而备受关注<sup>[1]</sup>。活性炭材料可以有多种原料来源,如煤、椰壳、果壳、兽骨、木屑和煤焦油等,活性炭因其具有巨大比表面积,发达微孔,再生容易,化学稳定性高等优势而被用于吸附分离<sup>[2-3]</sup>。陈乐等<sup>[4]</sup>利用不同吸附剂测定乙烯、乙烷的平衡吸附量,结果得出活性炭类吸附剂效果最佳。张薄等<sup>[5]</sup>考察了活性炭吸附剂对 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 3 种气体的吸附,能够实现 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的平衡分离。活性炭吸附剂也常用于分离乙烯/乙烷,但对乙烯和乙烷的吸附量都较大,几乎没有分离比,要想利用活性炭吸附剂分离乙烯/乙烷,需要对活性炭进行改性,负载过渡金属盐(如 Cu、Ag 等)<sup>[6-8]</sup>。张广林等<sup>[9-10]</sup>对活性炭进行了 Cu 改性,使乙烯/乙烷的分离系数达到 5.28。添加适量助剂有助于活性组分在载体上的分散,周

玉梅<sup>[11]</sup>发现添加助剂后的吸附剂提高了乙烯/乙烷的分离系数。邢建东等<sup>[12]</sup>研究发现,相比于未添加 CeO<sub>2</sub> 的样品,添加助剂后的吸附剂对乙烯乙烷的分离系数由 4.2 提升到 8.7。

以上活性炭材料为椰壳和果壳,但是其耐磨性差,使用周期短。煤质活性炭具有更强的耐磨性,工业化分离乙烯乙烷更具有价值。煤质活性炭用于吸附分离乙烯乙烷的研究报道较少。笔者通过对煤质活性炭进行金属改性和助剂改性,考察了 CuCl<sub>2</sub> 担载量、助剂 CeO<sub>2</sub> 的担载量、焙烧温度、再生性能等因素对吸附分离乙烯乙烷的影响。并以乙烯吸附量和乙烯/乙烷的分离系数为性能指标,优化了吸附剂配方。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:煤质活性炭,河南天亿环保科技有限公司

收稿日期:2017-02-18

作者简介:王芳(1989-),女,硕士生,主要从事变压吸附分离过程研究,18328032116@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。

生产;二水氯化铜、六水硝酸铈,均为分析纯;乙烯(纯度 99.9%)、乙烷(纯度 99.9%)、氮气(纯度 99.9%)。

仪器:X射线衍射仪,DX-1000 CSC型,丹东方圆仪器有限公司生产;Quantachrome SI自动吸附仪;扫描电子显微镜 SEM,JSM-7500F,日本电子株式会社公司生产。

## 1.2 吸附剂的制备

预处理:将煤基活性炭(40~80目)于80℃水浴搅拌1h,过程中换3次新鲜蒸馏水,然后用大量蒸馏水洗到其上层液澄清为止,最后将其放在110℃烘箱中干燥24h备用。

浸渍焙烧:称取1g预处理好的煤基活性炭放入坩埚中,配制一定浓度的CuCl<sub>2</sub>溶液,将浸渍液逐滴滴加到活性炭中,并不断搅拌,待活性炭全部湿润后停止滴加,静置30min后放入120℃烘箱中干燥4h,烘干的过程要随时搅拌。重复上述操作4次,直至所有浸渍液全部滴加完毕。然后一定温度下焙烧还原(aCu-AC表示1g活性炭承载a mmol CuCl<sub>2</sub>)。

操作步骤同上,不同的是浸渍液是一定浓度的氯化铜和硝酸铈混合溶液(bCe-aCu-AC表示1g活性炭承载a mmol CuCl<sub>2</sub>和b mmol CeO<sub>2</sub>)。

## 1.3 等温吸附线测试

等温吸附线的测定参考文献[13],等温线的测定都是在70℃条件下进行。

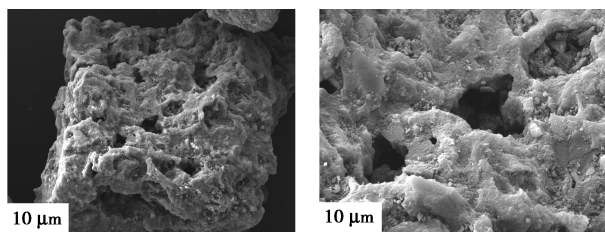
## 1.4 乙烯乙烷等温吸附模型

等温吸附模型的选择参考文献[14]。

# 2 结果与讨论

## 2.1 煤质活性炭的性能表征

不同放大倍数的煤基活性炭的SEM图如图1所示。由图1可以看出,煤基活性炭表面具有发达的大小不一的孔结构,且二次堆积孔较多。在二次堆积孔的孔壁可以观察到更小的孔插入到孔壁上。正是这些堆积孔的存在,构筑出活性炭高比表面、高



(a)放大倍数为300

(b)放大倍数为1000

图1 煤基活性炭的SEM图

孔容的性能。活性炭对乙烯、乙烷的等温吸附线如图2所示。由图2可以看出,在70℃,0.6 MPa时,乙烯、乙烷的吸附量分别为74.92、83.47 mL/g,非常接近,且等温线接近线性。说明空白煤基活性炭对2种气体的吸附都属于物理吸附,且物理吸附位对乙烯、乙烷的吸附是等同的,无选择性。

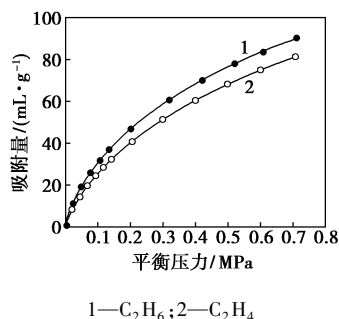
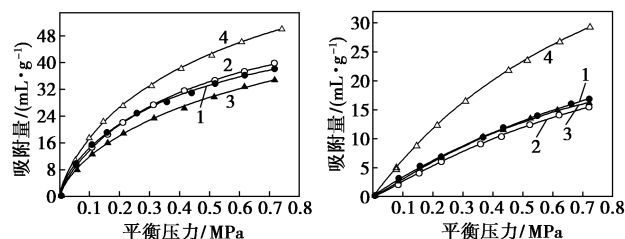


图2 活性炭对乙烯、乙烷的等温吸附线

## 2.2 焙烧温度对吸附剂性能的影响

不同焙烧温度5Cu-AC对乙烯、乙烷的等温吸附线如图3所示,吸附容量比如图4所示。由图3~图4可以看出,随着焙烧温度的升高,吸附剂对C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的吸附量先减小后增大,然而C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分离系数先上升后下降,250℃焙烧时,乙烯的吸附量和分离系数均较大。在70℃,0.60 MPa时,

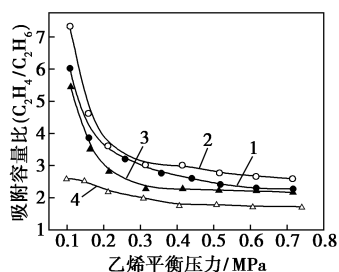


(a)5Cu-AC对乙烯的等温吸附线

(b)5Cu-AC对乙烷的等温吸附线

1—225℃;2—250℃;3—275℃;4—300℃

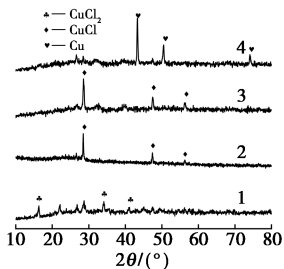
图3 不同焙烧温度5Cu-AC对乙烯、乙烷的等温吸附线



1—225℃;2—250℃;3—275℃;4—300℃

图4 不同焙烧温度5Cu-AC对乙烯/乙烷的吸附容量比

此样品对乙烯吸附量为 36.20 mL/g, 分离因数为 3.20, 故 250℃ 为最佳焙烧温度。当焙烧温度过低时, Cu(II) 不能有效地被还原为 Cu(I); 当温度过高时, Cu(I) 将被进一步还原成 Cu 单质<sup>[10]</sup>。不同焙烧温度 5Cu-AC 的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 焙烧温度为 150℃ 时, Cu 元素主要以 Cu<sup>2+</sup> 的形式存在; 450℃ 时主要以 Cu 单质的形式存在; 当焙烧温度为 250℃ 和 350℃ 时, 存在形式主要为 Cu<sup>+</sup>。

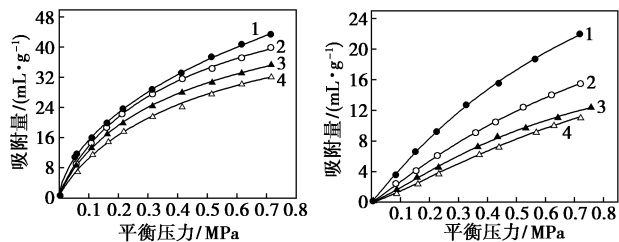


1—150℃; 2—250℃; 3—350℃; 4—450℃

图 5 不同焙烧温度 5Cu-AC 的 XRD 图

### 2.3 CuCl<sub>2</sub> 负载量对吸附剂性能的影响

不同 Cu 负载量的 Cu-AC 对乙烯、乙烷的等温吸附线如图 6 所示, 吸附容量比如图 7 所示。由图 6~图 7 可以看出, 随着 CuCl<sub>2</sub> 负载量的增加, 吸附剂对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 吸附量的总体趋势减小; 分离系数是先增加后趋于不变。6Cu-AC 对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分离效果明显高于 5Cu-AC; 0.3 MPa 以上压力时与 7Cu-AC 的分离效果基本相同, 综合考虑, 负载 6 mmol CuCl<sub>2</sub> 是最理想的选择。Cu<sup>+</sup> 离子的引入, 占据了部分比表面积和孔容, 且吸附剂中的物理吸附位逐步向化学吸附位转化, 导致 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 吸附量下降。比表面积和孔容减少引起的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 降低量大于化学吸附位增加引起的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 增量, 故负载 Cu 后, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附量减小。存在 1 个最佳分散阈值, 当 CuCl<sub>2</sub> 的添加量超过最佳分散阈值时, 部分 Cu(I) 会累积在表面, 形成聚集状态, 物理吸附位基本上不变, 化学

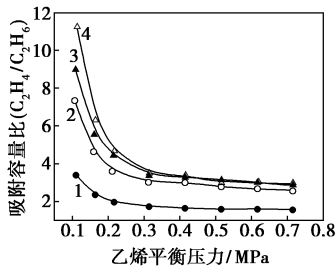


(a) 对乙烯的等温吸附线 (b) 对乙烷的等温吸附线

1—4Cu-AC; 2—5Cu-AC; 3—6Cu-AC; 4—7Cu-AC

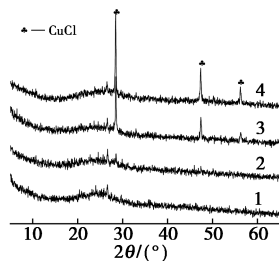
图 6 不同铜负载量的 5Cu-AC 对乙烯、乙烷的等温吸附线

吸附位却减少, 导致乙烯、乙烷的分离系数降低。不同铜负载量 Cu-AC 的 XRD 图如图 8 所示。由图 8 可以看出, 7Cu-AC 的衍射峰明显高于 6Cu-AC, 这是由 Cu 堆积造成的; 而 4Cu-AC 与 5Cu-AC 没有出现衍射峰, 即未达到分散阈值。



1—4Cu-AC; 2—5Cu-AC; 3—6Cu-AC; 4—7Cu-AC

图 7 不同铜负载量 Cu-AC 对乙烯/乙烷的吸附容量比

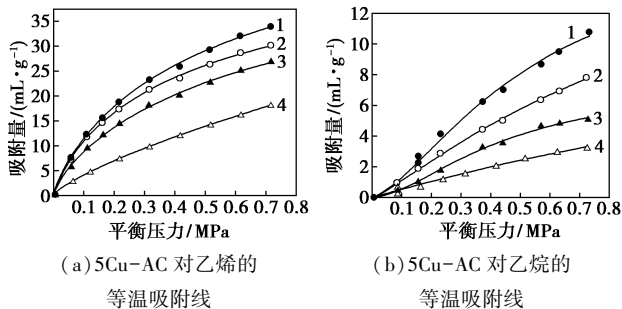


1—4Cu-AC; 2—5Cu-AC; 3—6Cu-AC; 4—7Cu-AC

图 8 不同铜负载量 Cu-AC 的 XRD 图

### 2.4 CeO<sub>2</sub> 负载量对吸附剂性能的影响

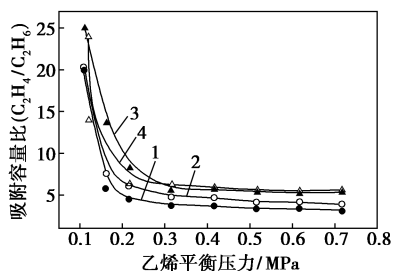
不同铈负载量 Cu-AC 对乙烯、乙烷的等温吸附线如图 9 所示, 吸附容量比如图 10 所示。由图 9~图 10 可以看出, 随着 CeO<sub>2</sub> 负载量的增加, 乙烯、乙烷吸附量均呈下降趋势, 吸附剂对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的分离效果先升高然后趋于不变。加入 0.7 mmol CeO<sub>2</sub> 时选择性最高。在 70℃、0.6 MPa 时, 吸附剂 0.7Ce-6Cu-AC 对乙烯吸附量高达 25.15 mL/g, 分



(a) 5Cu-AC 对乙烯的等温吸附线 (b) 5Cu-AC 对乙烷的等温吸附线

1—0.3Ce-6Cu-AC; 2—0.5Ce-6Cu-AC; 3—0.7Ce-6Cu-AC; 4—0.9Ce-6Cu-AC

图 9 不同铈负载量的 5Cu-AC 对乙烯、乙烷的等温吸附线



1—0.3Ce-6Cu-AC; 2—0.5Ce-6Cu-AC;  
3—0.7Ce-6Cu-AC; 4—0.9Ce-6Cu-AC

图10 不同铈负载量的5Cu-AC对乙烯/乙烷的吸附容量比

分离系数为5.20。适量助剂的添加有助于 $\text{Cu}^+$ 离子的分散,由于助剂的添加量非常少,且同性离子相互排斥,助剂Ce会优先占据物理吸附位,导致添加助剂后,吸附剂对乙烯、乙烷的吸附量都减少,并且减少量基本一致,如表1所示。

表1 助剂 $\text{CeO}_2$ 的添加对 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 吸附量的影响

	$\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附量/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\text{C}_2\text{H}_6$ 吸附量/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
6Cu-AC	31.50	10.60
0.7Ce-6Cu-AC	24.65	4.60
减少量	6.85	6.00

$\text{CeO}_2$  负载量也存在1个最佳值,当 $\text{CeO}_2$  添加量超过这个最佳值时,会造成颗粒堆积,覆盖化学活性中心。

## 2.5 吸附剂的再生性能

复合吸附剂0.7Ce-6Cu-AC于70℃真空脱附1h后对 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的4次循环吸附量如表2所示。由表2可以看出,吸脱附循环4次过程中,复合吸附剂对 $\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附量几乎是一致的,表明复合吸附剂对乙烯的吸附性能相当稳定。原因是 $\text{C}_2\text{H}_4$ 与 $\text{Cu}^+$ 之间的络合键较弱,通过简单低温脱附操作就可以被打断。简单的低温脱附条件大大降低工程操作费用。结果表明复合吸附剂具有良好再生性能,(在乙烯吸附量基本保持不变情况下)可以被用来多次吸脱附乙烯。

表2 在70℃、0.6MPa下吸附剂0.7Ce-6Cu-AC-5对 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的4次循环吸附量

循环次数	1	2	3	4
$\text{C}_2\text{H}_4$ 吸附量/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	25.15	25.10	25.05	24.95

## 3 结论

(1)金属改性和助剂改性后的煤基活性炭是分

离乙烯、乙烷的优良吸附剂,最佳工艺制备条件是: $\text{CuCl}_2$  负载量为6 mmol/g,助剂 $\text{CeO}_2$  负载量为0.7 mmol/g,焙烧温度为250℃。在70℃、0.6 MPa时,0.7Ce-6Cu-AC对乙烯吸附量高达25.15 mL/g,分离系数为5.20,具有一定的工业应用前景。

(2)在焙烧载Cu吸附剂过程中,焙烧温度过低时, $\text{Cu}(\text{II})$ 不能有效地被还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ ;温度过高时, $\text{Cu}(\text{I})$ 将被进一步还原成Cu单质。

(3)所制备出的载铜复合吸附剂具有良好的再生性能,可以被用来多次吸脱附乙烯,并且对乙烯吸附量基本保持不变。

## 参考文献

- [1] Bansal R C, Donnet J B, Stoeckli F. Active carbon[M]. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [2] 郑其庚, 罗启云, 郑国炉. 活性炭的应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [3] Sun W, Feng Y, Jiang C, et al. Fractal characterization and methane adsorption features of coal particles taken from shallow and deep coalmine layers[J]. Fuel, 2015, 155: 7-13.
- [4] 陈乐, 刘晓勤, 梅华, 等. 乙烯/乙烷在不同吸附剂上的吸附平衡研究[J]. 化工进展, 2005, 24(7): 777-779.
- [5] 张薄, 辜敏, 鲜学福, 等.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  在椰壳活性炭内的吸附平衡及扩散[J]. 煤炭学报, 2010, 35(8): 1341-1346.
- [6] Liu X, Ma Z, Mei H, et al. A rare earth complex adsorbent for carbon monoxide-nitrogen separation and its pressure swing adsorption characteristics[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2001, 15(4): 323-327.
- [7] Mei H, Hu C G, Liu X Q, et al. Study of activated carbon supported CuCl for ethylene/ethane separation by adsorption: Effects of oxidative treatment[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(4): 33-37.
- [8] Tamon H, Kitamura K, Okazaki M. Adsorption of carbon monoxide on activated carbon impregnated with metal halide[J]. AIChE Journal, 1996, 42(2): 422-430.
- [9] 张广林, 赵新强, 王延吉. 载体对 $\text{CuCl}_2\text{-La}(\text{NO}_3)_3/\text{AC}$ 吸附分离乙烯/乙烷的影响[J]. 天然气化工, 2008, 33(6): 27-30.
- [10] 张广林, 赵新强, 王延吉. 焙烧温度对 $\text{CuCl}_2\text{-La}(\text{NO}_3)_3/\text{AC}$ 吸附分离乙烯/乙烷的影响[J]. 河北工业大学学报, 2010, 39(1): 34-36.
- [11] 周玉梅, 刘晓勤, 姚虎卿. 添加稀土铜对吸附分离乙烯/乙烷的影响[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(1): 36-39.
- [12] Xing J D, Jing F L, Chu W, et al. Improvement of adsorptive separation performance for  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  mixture by  $\text{CeO}_2$  promoted CuCl/activated carbon adsorbents [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(11): 2158-2164.
- [13] 何万军, 费德君, 党亚固. 草酸改性NaY分子筛对乙烯吸附研究[J]. 应用化工, 2015, 44(5): 910-913.
- [14] 刘星, 费德君, 党亚固, 等. 碱改性HZSM-5的表征及其对乙烯乙烷吸附性能研究[J]. 现代化工, 2016, 4: 027. ■