

KOH 改性活性炭及其对微量乙烷的吸附性能

刘 霜, 齐天勤机, 张永春*

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用 KOH 改性椰壳活性炭 (AC) 作为吸附剂, 调变 KOH 和 AC 的质量比 (KOH/AC, 以下简称碱碳比) 和活化温度制备一系列改性吸附剂, 通过动态吸附法评价其脱除微量乙烷的性能, 并与 AC 进行对比研究。评价结果表明, 最佳制备条件为: KOH 和吸附剂的最佳碱碳比为 0.5, 最佳活化温度为 800℃。在该条件下制备的 KOH 改性 AC 吸附剂的乙烷穿透吸附量达到 482.1 μg/g, 高于 AC 的 169.6 μg/g。表征结果显示, 与 AC 相比, KOH 改性 AC 表面的氧含量更高, 并增加了吸附剂的微孔数量, 微孔比率从 75.3% 增加到了 83.9%, 并有适量的介孔, 该结构有利于对乙烷的吸附。

关键词:活性炭; KOH 改性; 乙烷; 穿透吸附量

中图分类号: TQ424.1; O647.33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0176-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.039

KOH modified activated carbon and its adsorption performance to trace ethane

LIU Shuang, QI Tian-qin-ji, ZHANG Yong-chun*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of modified adsorbents are prepared by using KOH to modify coconut shell activated carbon (AC), while adjusting the ratio of KOH/AC and activation temperature. The performance of the modified adsorbents is evaluated through removing trace ethane by dynamic adsorption method and is compared with that of common AC. The evaluation results show that the optimum preparation conditions are that the optimum ratio of KOH/AC is 0.5 and the optimum activation temperature is 800℃. The modified adsorbent that is prepared under these optimal conditions can reach an ethane breakthrough adsorption amount of 482.1 μg·g⁻¹, which is higher than the 169.6 μg·g⁻¹ for AC. The characterization results show that compared with AC, the KOH-modified AC adsorbent contains higher oxygen content in its surface, increases the number of micropores, and has an appropriate amount of mesopores. The micropore volume ratio increases to 83.9% from 75.3% of AC. Such a structure is good to the adsorption of ethane.

Key words: activated carbon; KOH modified; ethane; breakthrough adsorption amount

近年来煤、石油等化石燃料的燃烧造成大量的烟道气排放到空气中, 造成的气候变暖、冰川融化等环境问题越来越严重^[1-2]。烟道气中含有 80% ~ 90% 的 N₂、少量的 CO₂ 及其他杂质气体 (如 SO₂、NO_x、烷烃) 等。低链烷烃乙烷 (C₂H₆) 是存在于烟道气中一种微量的杂质^[3], 也是最难脱除的成分之一, 乙烷存在易燃易爆的危险, 若排放到空气中易形成爆炸性混合物, 因此有必要对 C₂H₆ 进行脱除^[4], 使得废气得以净化, 资源得以回收再利用。

脱除烷烃的主要方法有低温精馏法^[5]、催化燃烧法^[6]、吸收法^[7]、膜分离法^[8]、吸附分离法^[9]等。相比较而言, 吸附分离法具有能耗低、设备简单、易于操作等优点而被广泛应用^[10-11]。目前, 最大的挑战是开发具有高吸附容量、高 C₂H₆ 选择性和高吸附-解吸速率的吸附剂。微孔活性炭材料是一种价格低廉、易于工业化及化学稳定性、热稳定性和机械

稳定性优良的吸附剂^[12], 具有较大的比表面积和孔隙, 最大的特点是吸附饱和后易于再生^[13], 因此在工业化上极具竞争力。本文使用 KOH 对 AC 的孔道结构和表面化学性质进行调控, 得到了更有利于微量 C₂H₆ 吸附的吸附剂结构。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

椰壳活性炭 (AC), 承德星源活性炭有限公司生产; 氢氧化钾 (KOH), 西陇科学股份有限公司生产; N₂ (纯度 > 99.999%)、CO₂ (纯度 > 99.999%)、H₂ (纯度 > 99.999%)、Ar (纯度 > 99.999%)、C₂H₆/N₂ 和 C₂H₆/CO₂ 混合气中 C₂H₆ 的体积分数均为 0.01%, 大连物理化学研究所生产; 实验用水均为去离子水。

1.2 吸附剂的表征

氮气物理吸附仪, AUTOSOR B-1 型, 美国

收稿日期: 2018-07-04; 修回日期: 2019-01-07

作者简介: 刘霜 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为气体吸附与分离技术的研究, 18742508966@qq.com; 张永春 (1956-), 学士, 教授, 博士生导师, 研究方向为气体吸附与分离技术的研究, 通讯联系人, zalidy5518@vip.sina.com。

Quantachrome 公司生产,采用液氮(77 K)静态吸附法测定比表面积、孔容和平均孔径;场发射扫描电镜,NOVA NanoSE 450 型,美国 FEI 公司生产,对吸附剂进行表面喷金,观察其表面的形貌特征;X 射线光电子能谱仪,ESCALAB 250Xi 型,英国 Thermo Fisher 公司生产,检测吸附剂表面的元素含量和元素的化学价态;热重分析仪,SDT-Q600 型,美国 TA 公司生产,在 N_2 气氛下测试吸附剂的失重曲线,检测吸附剂的热稳定性。

1.3 吸附剂的 KOH 改性

采用固相合成法制备 KOH 改性吸附剂^[14]。将 KOH 和 AC(用去离子水流动冲洗的方式预处理)在研钵中充分研磨混合,将混合后的样品放入石英舟并置于石英管式炉中,在 N_2 气氛下于 600~850℃ 之间活化,改变碱碳比(KOH/AC)和活化温度,取出后立即滴入约 1.5 mL 1.0 mol/L 的 HCl 防止在空气中氧化,然后用去离子水过滤洗涤至 pH = 7, 150℃ 真空干燥过夜,即可得到研磨的样品,记为 AC-X-Y, X 代表活化温度, Y 代表碱碳比。

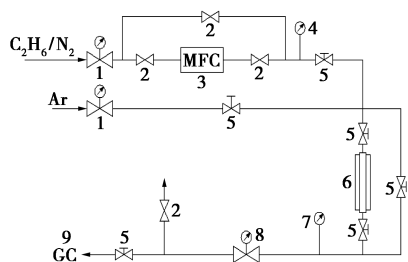
1.4 吸附剂的性能评价

1.4.1 吸附剂穿透曲线的测定

利用柱动态法测试 C_2H_6 的吸附穿透曲线,吸附装置流程图如图 1 所示。吸附柱的长度为 30 cm,内径为 0.5 cm;吸附剂装填量为 0.3 g;采用 C_2H_6/N_2 混合的原料气,流速为 10 mL/min;在进行吸附剂实验前后用氩气对整个装置的气路进行吹扫;出口气体浓度用福立 GC9790 氢离子火焰(FID)检测器在线分析检测。 C_2H_6 动态吸附量根据吸附穿透曲线计算得到,穿透吸附量的计算式如下:

$$Q = (30cqt/mV_m) \times 1000$$

式中: Q 为吸附量, $\mu\text{g/g}$; c 为原料气中 C_2H_6 的体积分数, % (本实验中为 0.01%); q 为原料气流速, mL/min; t 为穿透时间, min; m 为吸附剂的质量, g; V_m 为标准状况摩尔体积, L/mol; 30 为 C_2H_6 的相对



1—减压阀;2—球阀;3—质量流量控制器;4—压力表;
5—截止阀;6—吸附柱;7—温控仪;8—背压阀;9—气相色谱仪

图1 固定床动态吸附装置流程图

分子质量, g/mol。

1.4.2 吸附剂的再生性能

利用减压脱附法测定吸附剂的再生性能^[15]。在吸附过程中,当尾气中 C_2H_6 的体积分数不变时,认为 C_2H_6 已达到吸附饱和,此时取出已经吸附饱和的吸附剂,置于真空干燥箱中 150℃ 真空脱气 2 h。再次重复测定 C_2H_6 的吸附性能,直到 C_2H_6 的出口体积分数恒定,计算穿透吸附量。重复以上步骤 20 次,检测再生性能。

2 结果与讨论

2.1 N_2 物理吸附性能分析

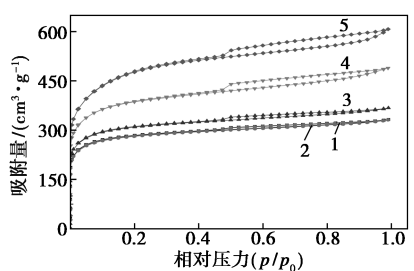
考察了 KOH 物理混合在不同条件下制备得到的样品对 C_2H_6 吸附性能的影响,结果如表 1 所示。

表1 吸附剂的孔结构性质

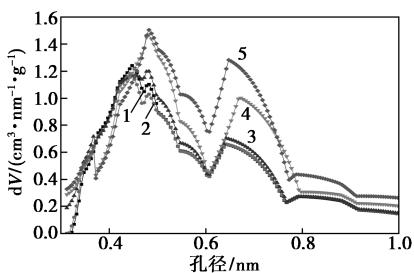
样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比率/ %
AC	1397.387	0.5557	0.4183	75.3
AC-850-0.1	1064.358	0.5156	0.4306	83.5
AC-850-0.25	1058.504	0.5135	0.4284	83.4
AC-850-0.5	1161.501	0.5708	0.4622	81.0
AC-850-1	1436.957	0.7589	0.5688	74.9
AC-850-2	1715.744	0.9427	0.6943	73.6
AC-800-0.5	1152.995	0.5829	0.4891	83.9
AC-700-0.5	1063.257	0.5318	0.4293	80.7
AC-600-0.5	1115.668	0.5557	0.4428	79.7

由表 1 可以看出,随着碱碳比的增加,吸附剂的比表面积和总孔容显著增加,微孔孔容也呈增加趋势,微孔比率先增加后减少。不同碱碳比的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着碱碳比的增加,介孔数量显著增加,当 KOH/AC = 1 或 2 时,回滞环明显增大,说明吸附剂中存在较多的介孔(2~50 nm)^[16];当 KOH/AC = 0.1 或 0.25 时,两者的 N_2 吸附-脱附等温线几乎重合,回滞环较小;当 KOH/AC = 0.5 时,吸附剂有适当大小的滞后环,此时该吸附剂中有少许介孔,且有较多的微孔,微孔比率占 81.0%, C_2H_6 的穿透吸附量更大,说明 C_2H_6 的吸附主要与微孔比率有关,介孔在常压 C_2H_6 的吸附中主要起分子通道的作用^[17]。

确定 KOH/AC = 0.5 之后,进一步探究不同活化温度对 C_2H_6 吸附性能的影响。从表 1 中可以看出,随着活化温度的增加吸附剂的比表面积、总孔容和微孔孔容总体呈增加趋势。不同活化温度的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。由图 3



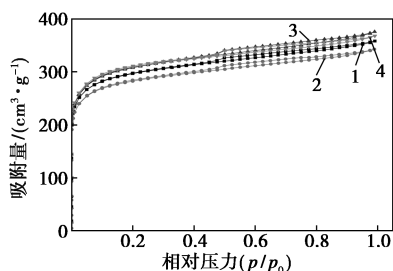
(a) N₂ 吸附-脱附等温线



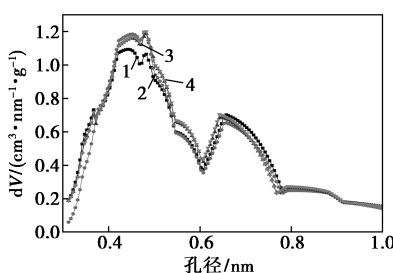
(b) 孔径分布

1—AC-850-0.1; 2—AC-850-0.25; 3—AC-850-0.5;
4—AC-850-1; 5—AC-850-2

图 2 不同碱碳比的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

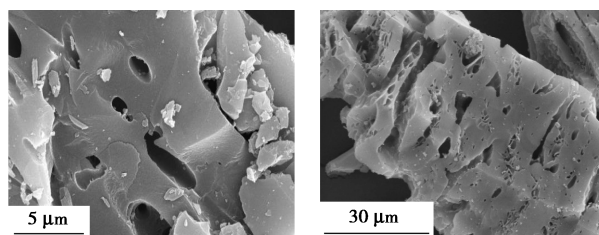
1—AC-600-0.5; 2—AC-700-0.5; 3—AC-800-0.5;
4—AC-850-0.5

图 3 不同活化温度的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布

可以看出,活化温度为 800℃ 时,比表面积为 1 152.995 m²/g,总孔容为 0.582 9 cm³/g,微孔孔容为 0.489 1 cm³/g,微孔比率占 83.9%;活化温度 850℃ 时,微孔比率为 73.6%,随着活化温度的升高微孔比率先增加后降低,在活化温度为 800℃ 时最大。

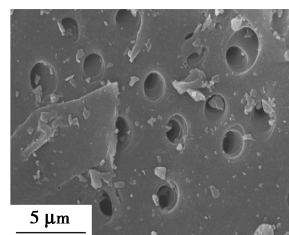
2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

不同吸附剂的 SEM 图如图 4 所示。



(a) AC

(b) AC-800-0.5 (5 000 倍)



(c) AC-800-0.5 (20 000 倍)

图 4 KOH 改性前后的 SEM 图

从图 4(a) 中可以看出,AC 的表面有很多杂质从孔道中冲洗到表面,孔道被清洗,且 AC 本身具有丰富的孔道结构。从图 4(b) 和图 4(c) 可以看出,AC-800-0.5 的表面有明显被 KOH 刻蚀的痕迹,产生较多长条状的孔道,而且 AC-800-0.5 表面的孔分布比较均匀,被 KOH 活化的部位出现新的孔隙结构,从而使吸附剂的比表面积和孔容进一步增大,造成 C₂H₆ 穿透吸附量增加。

2.3 X 射线光电子 (XPS) 能谱分析

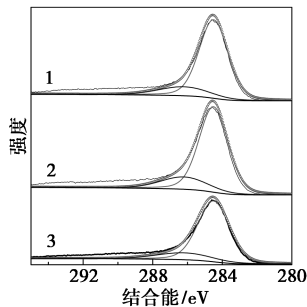
X 射线光电子能谱 (XPS) 用来分析吸附剂表面的化学元素组成,结果如表 2 所示。

表 2 吸附剂的表面元素组成

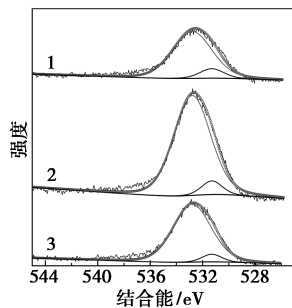
样品	w(C)/%	w(O)/%	w(N)/%
AC	92.36	6.74	0.89
AC-600-0.5	90.87	8.58	0.73
AC-800-0.5	89.19	10.09	0.72
AC-850-0.1	90.96	8.10	0.94
AC-850-0.5	90.35	8.54	1.10
AC-850-2	90.88	8.34	0.78

由表 2 可以看出,吸附剂的表面大部分是 C 元素,还有少量的 O 元素,N 的质量分数很小。经过 KOH 处理,C 的质量分数有所降低,O 的质量分数总体呈增加趋势。碱碳比 (KOH/AC) 从 0.1 到 2.0,O 元素质量分数先增加后减少,但变化不显著,其中 AC-850-0.5 的 O 的质量分数为 8.54%;活化温度从 600℃ 到 850℃,O 元素质量分数也是先增加后减少,在 800℃ 时 O 元素质量分数最多,达 10.09%。

为进一步比较分析表面元素的种类,对吸附剂的表面进行高分辨率的 C 1s XPS 和 O 1s XPS 分析,结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,C 的分布主要出现在(284.5±0.4) eV(C—C)^[18]、285.2 eV(C—N)^[19]、(286.2±0.4) eV(C—O)^[18]。其中大部分是 C—C,还有少量 C—O。从图 5(b)中可以看出,O 的分布主要在(531.3±0.3) eV(C—O)、(532.8±0.2) eV(C=O)、(533.9±0.3) eV(O—C=O)^[20]。很显然,532.8 eV(C=O)是强度最大的峰,说明 O 存在的主要形式是 C=O,而 O—C=O 和 C—O 峰强度极小,说明质量分数很小。值得注意的是,AC-800-0.5 的 C=O 质量分数明显高于其他吸附剂,说明其表面 O 的质量分数较高,这是使得 AC-800-0.5 的 C₂H₆ 吸附量增大的原因之一。



(a) C 1s XPS



(b) O 1s XPS

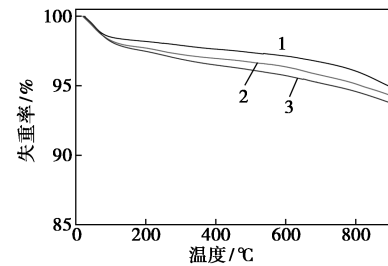
1—AC;2—AC-800-0.5;3—AC-850-0.5

图 5 C 1s 和 O 1s 的 XPS

2.4 热重分析

吸附剂在 20~900℃ 范围内的热重分析曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,吸附剂都具有很好的热稳定性,在 150℃ 左右出现了 1 个小的失重台阶,这是由于吸附剂中水分的蒸发。AC-800-0.5-X 代表吸附饱和后的样品,可见吸附饱和之后的 AC-800-0.5 在 150℃ 处的失重较吸附之前明显,说明失重的另一部分原因是因为吸附的 C₂H₆ 从孔道中释放出来,由此判断在 C₂H₆ 的再生实验中再生温度为 150℃。此外,在 600℃ 以上各吸附剂均有不

同程度的失重,而 KOH 处理后的样品失重减弱,相比之下,AC 在 700℃ 之后出现明显的失重,这是因为 AC 本身含有较高的灰分及较多的活性位点,KOH 处理后 C 质量分数降低、活性位点脱化,提高了吸附剂的热稳定性^[21-22]。

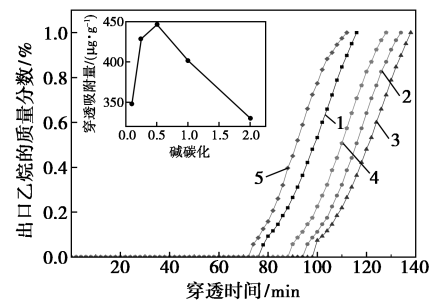


1—AC;2—AC-800-0.5;3—AC-850-0.5-X

图 6 吸附剂的热重分析

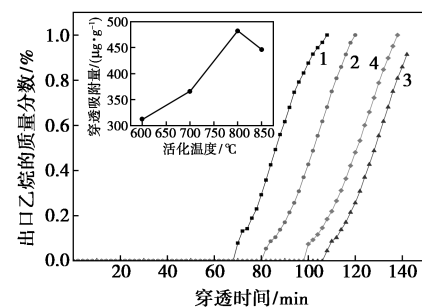
2.5 C₂H₆ 的吸附穿透实验

在活化温度为 850℃ 的条件下,探究不同碱碳比(KOH/AC)的 C₂H₆ 的吸附穿透曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着碱碳比的增加,C₂H₆ 的穿透吸附量呈先增加后减小的趋势,KOH/AC = 0.5 时 C₂H₆ 的穿透吸附量最大。在 KOH/AC = 0.5,不同活化温度的 C₂H₆ 吸附穿透曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随活化温度的升高,C₂H₆



1—AC-850-0.1;2—AC-850-0.25;3—AC-850-0.5;

4—AC-850-1;5—AC-850-2

图 7 不同碱碳比的 C₂H₆ 吸附穿透曲线

1—AC-600-0.5;2—AC-700-0.5;3—AC-800-0.5;

4—AC-850-0.5

图 8 不同活化温度的 C₂H₆ 吸附穿透曲线

穿透吸附量先增加后减小,活化温度为 800℃ 时穿透时间最长, C₂H₆ 吸附效果最好,继续升高活化温度吸附量反而下降。因此,对于 KOH 改性 AC,最佳的工艺条件是: KOH/AC=0.5,活化温度为 800℃,即样品 AC-800-0.5 的 C₂H₆ 穿透吸附量达到 482.1 μg/g,比 AC 提高了 1.84 倍。

2.6 吸附剂的再生性能

循环再生性能是衡量吸附剂的重要指标。根据热重分析确定在 150℃ 下用真空脱附的方法再生。样品 AC-800-0.5 再生 20 次 C₂H₆ 的吸附穿透量的变化情况如图 9 所示。从图 9 中可以看出,经过 20 次的反复再生循环, C₂H₆ 的穿透吸附量仍能保持稳定状态,证明该吸附剂具有良好的循环再生性。

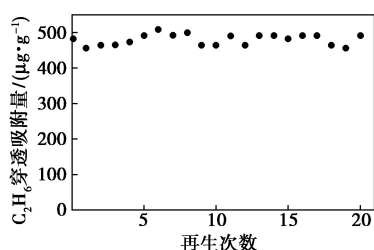


图 9 AC-800-0.5 再生 20 次 C₂H₆ 穿透吸附量的变化

3 结论

(1) 采用 KOH 改性制备了一系列吸附剂,结果发现,AC-800-0.5 的 C₂H₆ 吸附效果最佳,穿透吸附量达 482.1 μg/g,比已报道的最大吸附量提高了 139%^[23],比 AC 提高 1.84 倍。

(2) N₂ 脱吸附等温线、孔径分布和 SEM 图分析表明, KOH 改性后的吸附剂被严重刻蚀,生成新的孔道结构,比表面积和孔容增大,且微孔比率的增大对 C₂H₆ 起主要吸附作用。

(3) X 射线光电子能谱(XPS)元素分析表明, KOH 改性后的吸附剂表面 C 质量分数有所降低, O 质量分数有不同程度的升高,这是使得 C₂H₆ 吸附量增大的原因之一。

参考文献

- [1] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 43-50.
- [2] Mirandola A, Lorenzini E. Energy and environment and climate: From the past to the future[J]. *International Journal of Heat & Technology*, 2016, 34(2): 159-164.
- [3] Bousquet P, Ciais P, Miller J B, et al. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability[J]. *Nature*, 2006, 443(7110): 439-443.
- [4] Patankar S S, Gautam S, Rother G. Role of Confinement on adsorption and dynamics of ethane and an ethane-CO₂ mixture in mesoporous CPG silica[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(9).
- [5] Eldridge R B. Olefin/paraffin separation technology: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(10): 2208-2212.
- [6] Demoulin O, Clef B L, Navez M, et al. Combustion of methane, ethane and propane and of mixtures of methane with ethane or propane on Pd/γ-Al₂O₃, catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 344(1): 1-9.
- [7] Moura L, Mishra M, Bemales V, et al. Effect of unsaturation on the absorption of ethane and ethylene in imidazolium-based ionic liquids[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(24): 7416-7425.
- [8] Baker R. Future directions of membrane gas-separation technology[J]. *Membrane Technology*, 2002, 2001(138): 5-10.
- [9] Gücüyener C, Van B J, Gascon J, et al. Ethane/ethene separation turned on its head: Selective ethane adsorption on the metal-organic framework ZIF-7 through a gate-opening mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(50): 17704-17706.
- [10] Liu H, Liu B, Lin L C, et al. A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5147.
- [11] Li Zhong, Wang Xingjie, Xia Qibin, et al. Preparation method of fluorine-doped carbon-based adsorption material capable of preferentially adsorbing ethane: CN, 106268645A[P]. 2017-01-19.
- [12] Choi B U, Choi D K, Youngwhan Lee A, et al. Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003, 48(3): 603-607.
- [13] Yang R T. *Adsorbents: Fundamentals and applications* [M]. New Jersey: Wiley Inter Science, 2003.
- [14] Jalilov A S, Ruan G, Hwang C C, et al. Asphalt-derived high surface area activated porous carbons for carbon dioxide capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1376-1382.
- [15] Wang S, Elsworth D, Liu J. Rapid decompression and desorption induced energetic failure in coal[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2015, 7(3): 345-350.
- [16] 黄开辉. 催化原理[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 19-40.
- [17] 范明霞, 张智. 活性炭孔径分布和表面化学性质对吸附影响的研究进展[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2011, (1): 49-54.
- [18] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5288.
- [19] Zhao Z, Dai Y. Nanodiamond/carbon nitride hybrid nanoarchitecture as an efficient metal-free catalyst for oxidant- and steam-free dehydrogenation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13442-13451.
- [20] Liang W, Zhang Y, Wang X, et al. Asphalt-derived high surface area activated porous carbons for the effective adsorption separation of ethane and ethylene[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 162: 192-202.
- [21] 韩立军, 李铁虎, 郭恩明, 等. 碳/碳复合材料抗氧化方法及发展趋势[J]. *航空制造技术*, 2003, (12): 26-30.
- [22] 杨晓宏, 胡兴华, 李军. 石油焦系活性炭抗氧化性能研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(1): 25-27.
- [23] 宫雨彤. 活性炭吸附脱除低浓度乙烷的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015. ■