

# 乙烯/乙烷分离用 $\pi$ 络合吸附剂的制备

周玉梅, 刘晓勤, 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**采用热分散法制备了以活性炭负载 CuCl, 并添加稀土 LaCl<sub>3</sub> 的  $\pi$  络合吸附剂。考察了活性炭改性、CuCl 分散量、稀土不同掺入量对吸附剂分离乙烯/乙烷性能的影响, 并优化吸附剂配方及制备条件。结果表明采用氢氟酸对活性炭载体的改性效果优于双氧水; X 射线相定量参比法测得 CuCl 在活性炭载体上的分散容量为 0.056 g(CuCl)/100 m<sup>2</sup>(活性炭); 当氯化镧添加量为 11.2%(质量分数), 可使乙烯的选择性提高到原来的 2 倍以上。

**关键词:**活性炭; 氯化亚铜; 稀土; 吸附剂; 乙烯; 乙烷

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0217-04

## Preparation of $\pi$ -complexation adsorbent for ethylene/ethane separation

ZHOU Yu-mei, LIU Xiao-qin, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The thermal dispersion method was used to prepare a  $\pi$ -complexation adsorbent for ethylene/ethane separation, which was composed of lanthanum chloride and cuprous chloride supported on activated carbon. The effects of activated carbon modification, results determined from dispersion amounts of CuCl, the different LaCl<sub>3</sub> adding amounts were studied, with the combination of the adsorbent and preparation conditions optimized. Results indicated that compared with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the HF modification showed better in ethylene adsorption capacity and selectivity. XRD quantitative phase analysis results showed that the monolayer dispersion threshold of CuCl on activated carbon was 0.056 g CuCl/100 m<sup>2</sup> AC. As the proper lanthanum chloride amount added is about 11.2% (wt), the ethylene selectivity is doubled as compared with that before.

**Key words:** activated carbon; cuprous chloride; rare earth; adsorbent; ethylene; ethane

乙烯/乙烷的分离通常是用低温精馏方法<sup>[1]</sup>, 但精馏能耗巨大, 所以研究人员一直致力于寻求更高效、节能、低成本的方法。 $\pi$  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<sup>[2-6]</sup>。 $\pi$  络合吸附分离法利用 Cu(I) 或 Ag(I) 能与乙烯等不饱和烃类形成  $\pi$  络合物的特点, 将 Cu(I) 或 Ag(I) 负载于合适的载体上, 制备出对于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。笔者所在研究所曾报道了 1 种以 CuCl-活性炭-稀土化合物制成的复合吸附剂, 该吸附剂对乙烯表现出较好的选择性<sup>[7]</sup>。笔者在对原有吸附剂的研究基础上, 对稀土复合吸附剂的制备条件进行进一步的研究, 重点考察载体改性、CuCl 的分散容量、稀土的不同掺入量对吸附剂分离乙烯/乙烷性能的影响, 以期优化吸附剂配方, 寻找最佳制备条件。

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂的制备

载体为商用粉末状煤质活性炭, 溧阳活性炭厂; CuCl, 分析纯, 上海振欣试剂厂, 预先研磨过 100 目筛; 稀土选用氯化镧试剂, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司。

吸附剂的制备方法采用热分散法: 按一定质量比, 将 CuCl、氯化镧与活性炭充分研磨, 使之混合均匀, 然后将所得样品在 400℃、N<sub>2</sub> 气氛下焙烧 4 h。

### 1.2 吸附分离性能评价

乙烯、乙烷单组分吸附平衡曲线采用静态容积法, 在 ASAP2010 型自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司)上测定。测定温度为 40℃。该仪器同时用于表征吸附剂的比表面积和孔体积。通过比较乙烯、乙烷在常压下的平衡吸附容量, 评价其对乙烯平衡吸附选择性的高低。

收稿日期: 2006-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(20276029); 教育部高校博士点科研基金(20040291005)资助项目

作者简介: 周玉梅(1978-), 女, 博士生; 刘晓勤(1958-), 女, 教授, 主要从事吸附分离、化工生产废气及废水治理等方面的研究, 通讯联系人,

025-83587178, liuxq@njut.edu.cn。

### 1.3 吸附剂的表征

吸附剂的 X 射线衍射(XRD)分析在德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪上进行。主要测试条件:Cu K $\alpha$  射线,Ni 滤波片,X 光管工作电压为 40 KV,扫描速度为 0.5°/min。相定量分析时采用  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  作内标物。

X 射线光电子能谱(XPS)分析所用仪器为美国物理电子公司的 PHI 550 型多功能电子能谱仪。仪器分辨率 0.2%,分析深度 2~3 nm。主要测试条件:Al 靶射线源,高压 10 KV,电流 30 mA,扫描步长 0.1 eV,全扫描通能 100 eV,单扫描通能 50 eV。将待测样品粘在普通胶带上,送入样品室,抽真空至 10 $^{-8}$  Pa 进行测定。程序拟合分峰计算样品表面官能团含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭的改性

对已有吸附剂的研究发现,对载体活性炭用双氧水进行氧化处理后,制备得到的吸附剂具有更好的乙烯吸附容量和选择性<sup>[8]</sup>。本文用氢氟酸(分析纯)对载体的改性做了新的尝试,处理方法为:将质量分数 40% 的氢氟酸倒入装有一定量活性炭的塑料杯里,磁力搅拌 15 h,过滤,再用蒸馏水洗涤至 pH 值与蒸馏水基本一致。洗涤后的活性炭送入烘箱中,120℃ 烘干。

分别测定活性炭原样(AC),双氧水改性活性炭(AC-H $_2$ O $_2$ )和氢氟酸改性活性炭(AC-HF)对乙烷的吸附性能,结果列于表 1。

表 1 改性活性炭分离乙烯/乙烷

	C $_2$ H $_4$ 吸附量/ mL·g $^{-1}$	C $_2$ H $_6$ 吸附量/ mL·g $^{-1}$	C $_2$ H $_4$ 选择性
AC	47.57	52.59	0.90
AC-H $_2$ O $_2$	48.29	47.81	1.01
AC-HF	49.71	44.26	1.12

注:压力 101.3 kPa,温度 313.15 K。

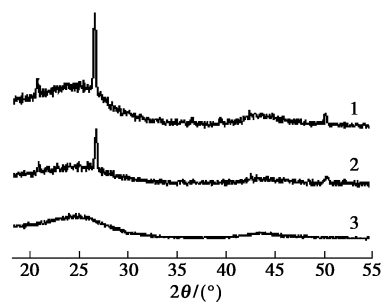
活性炭原样对乙烷表现出优先吸附,经双氧水和氢氟酸改性后,乙烷的吸附量降低,乙烯的吸附容量都有所提高,使得改性活性炭对乙烯表现出了优先吸附特性。氢氟酸的改性效果优于双氧水。为探究其原因,分别对 3 个样品进行了 BET、XRD 和 XPS 表征。

由表 2 可以看出,经氢氟酸改性后的活性炭比

表面和孔体积最大,BET 比表面比原活性炭样品增加了 14%,孔体积增大了 27%。从图 1 可见,活性炭原样在  $2\theta$  衍射角为 20.5°、26.6°、50.0° 处观察到 3 个窄的晶相峰。经 XRD 物相鉴定为 SiO $_2$  的特征峰,表明此商用活性炭中存在晶相杂质。经双氧水改性后,杂质峰强有所降低,经氢氟酸改性后的活性炭为无定形结构,晶相衍射峰消失。由于氢氟酸具有很强的溶解 SiO $_2$  类物质的能力,从而使活性炭的表面积及孔体积得以增加。其中微孔的增加是乙烯吸附性能得到改善的主要原因。

表 2 改性活性炭的比表面和孔体积

	BET/ m $^2$ ·g $^{-1}$	微孔面积/ m $^2$ ·g $^{-1}$	孔容/ mL·g $^{-1}$	微孔容/ mL·g $^{-1}$
AC	811.58	425.42	0.40	0.19
AC-H $_2$ O $_2$	886.64	526.89	0.48	0.24
AC-HF	927.74	578.45	0.51	0.27



1—AC;2—AC-H $_2$ O $_2$ ;3—AC-HF

图 1 改性活性炭的 XRD 图谱

改性后活性炭的乙烷吸附能力有所降低,这可能与活性炭表面的极性变化有关。3 种活性炭表面 XPS 图谱的 C 1s 分峰谱图(图略)中各样品 C 1s 峰均可解迭为 4 个峰,其键能基本相同,但是各峰的 XPS 图谱曲线积分后发现,峰面积发生了变化,说明活性炭表面各基团种类变化不大,但含量发生了变化。表 3 为样品的 C 1s 分峰拟合结果。

表 3 改性活性炭的 XPS C 1s 分峰拟合结果

	C—C		C=O		C—OH		COOH	
	$E_b$ / eV	面积/ %	$E_b$ / eV	面积/ %	$E_b$ / eV	面积/ %	$E_b$ / eV	面积/ %
AC	284.4	69.05	287.4	11.73	285.9	10.97	288.9	8.25
AC-H $_2$ O $_2$	284.6	68.45	287.9	11.20	285.9	11.39	290.3	8.96
AC-HF	284.5	67.87	287.8	11.33	286.0	11.34	290.2	9.46

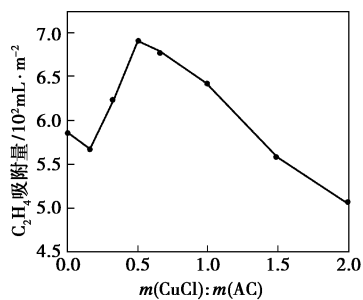
从表 3 中可以看出,活性炭改性后使 COOH 和

C—OH 官能团含量相对增加, 而 C—C 和 C=O 含量降低。由于官能团 COOH 和 C—OH 具有较强极性<sup>[9]</sup>, 因此活性炭改性后极性有所增强。虽然乙烯和乙烷都是非极性分子, 但乙烯分子含有  $\pi$  电子, 比只含  $\sigma$  电子的乙烷分子容易极化。改性后活性炭表面的极性增强将有利于乙烯的吸附, 而抑制乙烷的吸附。

## 2.2 CuCl 分散量的测定

为确定 CuCl 在活性炭表面的最佳负载量, 首先通过 X 射线相定量参比法<sup>[10]</sup>测定了 CuCl 在 HF 改性活性炭表面的分散阈值为 0.52 g (CuCl)/g(活性炭), 相当于 0.056 g (CuCl)/100 m<sup>2</sup>(活性炭)。根据谢有畅等提出的密置单层模型<sup>[10]</sup>估算出的 CuCl 分散容量上限为 0.116 g (CuCl)/100 m<sup>2</sup>(活性炭)。实验测得的分散阈值远小于此值, 说明 CuCl 以单层分散形式存在于活性炭表面, 但未全部覆盖表面。这是因为活性炭具有非均匀性表面, 且孔径分布较宽, CuCl 的负载将不可避免地引起活性炭的部分微孔堵塞, 因此 CuCl 只能占据活性炭表面上能量和几何有利的那部分位置。

为考察此分散阈值是否可作为 CuCl 的最佳负载量, 实验制备了分散阈值附近的一系列不同配比的载铜活性炭吸附剂样品, 测定了乙烯在这些样品上的平衡吸附等温线, 将常压下的平衡吸附容量绘于图 2。考虑到载有 CuCl 后活性炭的比表面减少, 图中纵坐标是以单位面积吸附剂计算的乙烯吸附量。



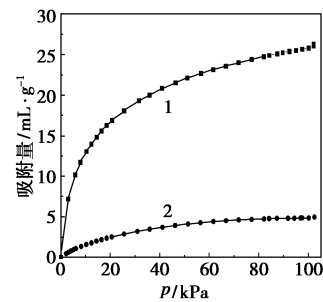
压力 101.3 kPa, 温度 313.15 K

图 2 不同 CuCl 负载量对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附量的影响

由图 2 可以看出, CuCl 负载量为零时, 活性炭对乙烯已有相当高的吸附量, 后随 CuCl 负载量增加, 吸附量有所下降, 然后升高到一极大值后又下降。这是由于乙烯易液化, 受活性炭微孔壁范德华作用力较强, 因此在活性炭上的物理吸附量较大。当活性炭负载 CuCl 后, 一方面分散的 CuCl 可与乙烯产生络合吸附, 另一方面 CuCl 又占据了活性炭微

孔中乙烯的物理吸附空间, 这两个矛盾因素造成载铜活性炭吸附剂的乙烯吸附量, 先随 CuCl 增加而下降, 然后升高到一极大值再下降。后一阶段乙烯吸附量的升高是因为分散的 CuCl 对乙烯吸附起了主要作用。乙烯吸附量的极大值点出现在 CuCl 与活性炭的配比为 0.5 g (CuCl)/g(AC)。与 XRD 相定量参比法测得的分散阈值相关联可以看出, 一氧化碳吸附量在分散阈值而 0.52 g (CuCl)/g(AC) 附近出现转折, 显示出明显的阈值效应。

根据以上的实验结果, 将 CuCl 在活性炭表面的最佳负载量确定为 0.5 g (CuCl)/g(活性炭)。图 3 是此负载量吸附剂上的乙烯、乙烷吸附等温线。从图 3 中可以看到, 常压下此吸附剂对乙烯、乙烷的平衡吸附容量分别为 26.30 mL/g 和 4.97 mL/g, 对乙烯的平衡吸附选择性可达 5.29。



1—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 2—C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

图 3 40°C 时载铜活性炭上乙烯、乙烷的平衡吸附等温线

## 2.3 LaCl<sub>3</sub> 添加量的确定

为确定合适的稀土 LaCl<sub>3</sub> 添加量, 固定 CuCl 的负载量在 0.5 g/g(活性炭), 制备了 4 种不同 LaCl<sub>3</sub> 添加量的复合吸附剂样品。其乙烯乙烷吸附分离性能测定结果见表 4。

表 4 不用 LaCl<sub>3</sub> 添加量对分离 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的影响

LaCl <sub>3</sub> 添加量/ g·g <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 吸附量/ mL·g <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 吸附量/ mL·g <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 选择性
0	26.30	4.97	5.29
0.049	26.14	2.59	10.09
0.087	28.17	2.38	11.84
0.112	28.67	2.27	12.62
0.141	25.10	2.13	11.78

注: 压力 101.3 kPa, 温度 313.15 K。

由表 4 可知, 随着镧含量的增加, 对乙烯的吸附量先增加后减少, 对乙烷的吸附量不断减少。从对

乙烯选择性来看,在  $\text{LaCl}_3$  添加量为 11.2% (质量分数) 时出现最大值。因此合适的稀土添加量应在质量分数 11.2% 附近。与未添加稀土的载铜活性炭相比,此时乙烯的选择性提高了 2 倍多。从表中数据还可看出,稀土的添加对乙烯的吸附容量改善有限,选择性提高的主要原因是抑制了乙烷的吸附。由于  $\text{CuCl}$  在活性炭上的分散阈值远小于其分散容量的上限值,因此活性炭表面还有未被占据的表面。添加当稀土后,稀土极有可能分散在几何位置相对于  $\text{CuCl}$  而言不利的这部分活性炭表面上。由于稀土对乙烷的吸附能力很低,这样就有效抑制了活性炭对乙烷的物理吸附,使得复合吸附剂的乙烷吸附容量大幅度降低,从而有效地提高了乙烯的吸附选择性。

### 3 结语

采用氢氟酸对活性炭载体进行改性,改性效果优于双氧水。X 射线相定量参比法测得  $\text{CuCl}$  在活性炭载体上的分散阈值为  $0.056 \text{ g}(\text{CuCl})/100 \text{ m}^2$  (活性炭)。通过比较分散阈值附近不同比例的载铜活性炭吸附剂对乙烯的吸附能力,将  $\text{CuCl}$  在活性炭表面的最佳负载量确定为  $0.5 \text{ g/g}$  (活性炭)。而稀土  $\text{LaCl}_3$  的合适添加量应在 11.2% (质量分数) 附

近,可使乙烯的选择性提高到原来的 2 倍以上。

### 参考文献

- [1] Keller G E, Marcinkowsky A E, Verma S K, *et al.* Separation and Purification Technology[M]. Li N N, Calo J M. New York: Dekker, 1992.
- [2] Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Yang F H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions[J]. Science, 2003, 301: 79 - 81.
- [3] Yang R T, Padin J, Rege S U. Selective adsorption of alkenes using supported metal compounds: US, 6423881[P]. 2002 - 02 - 25.
- [4] 姚虎卿, 凌泽荣, 李承涛, 等. 含氮气中一氧化碳净化催化剂及过程: 中国, 1185353[P]. 1998 - 06 - 24.
- [5] Tamon H, Kitamura K, Okazaki M. Adsorption of carbon monoxide on activated carbon impregnated with metal halide[J]. AIChE J, 1996, 42 (2): 422 - 430.
- [6] 李德伏, 曾海, 王金渠, 等. 活性炭的改性及对乙烯的吸附性[J]. 石油化工, 2001, 30(9): 677 - 679.
- [7] 刘晓勤, 光辉, 梅华, 等. 稀土复合吸附剂变压吸附混合气中乙烯的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(6): 622 - 626.
- [8] 梅华, 胡成刚, 刘晓勤, 等. 活性炭表面氧化改性对负载铜(I) 吸附剂及其乙烯吸附性能的影响[J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 33 - 37.
- [9] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002. 133.
- [10] Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis [J]. Adv Catal, 1990, 37: 1 - 43. ■

#### 蚌埠轻化药机有限责任公司

主要产品: 卧式螺旋卸料大口径、长径比沉降离心机; 虹吸式刮刀离心机; 卧式螺旋筛网过滤分离机

电 话: 0552 - 4031799 4010145

传 真: 0552 - 4034800

<http://www.ahlxj.com>

#### 合肥天工科技开发有限公司

主要产品: 离心机、过滤机、萃取机

电 话: 0551 - 5310098 7122358

传 真: 0551 - 5311098

<http://www.tgtech.com.cn>

#### 上海凯泉泵业(集团)有限公司

主要产品: KZA/KZE 石油化工流程泵; KCZ 标准化工程泵; KQYH 液下化工泵; KQH/KQWH 系列化工泵; AY 油泵

电 话: 8008205566

<http://www.kaiquan.com.cn>

#### 德地氏工艺系统有限公司

主要产品: 德地氏搪玻璃; QVF 液/液萃取工艺技术

电 话: 021 - 52610128 52610097

传 真: 021 - 52610104

<http://www.ddps.cn> [www.qvf.com](http://www.qvf.com)