

跨越临界温度的分子筛吸附 ——微孔体积填充理论的适用性

严爱珍*

吴 健 韩玉阁

(南京大学化学系, 南京, 210008)

(华东工学院热物理工程系, 南京, 210014)

用高真空重量法测定了 NaX 分子筛对不同吸附质 NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等的吸附等温线, 用微孔体积填充理论对吸附等温线进行非线性拟合, 得到满意结果。表明该理论不但可扩展到以静电场为主的吸附体系, 还可适用于吸附温度高于吸附质临界温度的吸附体系。计算结果表明, NaX 吸附不同吸附质测得的极限空腔体积基本相同, 且与结构分析得到的空腔体积一致, 进一步表明微孔体积填充理论对该体系的适用性。计算了各种吸附质的极限吸附量, 以及某填充度下的微分吸附热随着温度的变化趋势。可为固体吸附式制冷系统的设计与制造提供理论依据及有关参数。

关键词: 分子筛吸附作用, 极限空腔体积, 微分吸附热, 微孔体积填充理论。

沸石分子筛的吸附等温线基本上是典型的 Langmuir 型曲线, 通过吸附等温线能够反映吸附体系的内在规律性。人们曾提出众多的吸附理论和经验方程来描述吸附剂上的吸附行为, 但用于描述沸石分子筛的吸附时, 都不能完全适用^[1]。我们曾对 Dubinnin 提出的微孔体积填充理论进行了扩展^[2], 使得 Dubinnin 理论能够较好地适用于分子筛的各种吸附体系^[3], 但未提及当吸附温度接近或超过吸附质临界温度以上时如何处理。我们所研究的固体吸附式制冷系统的脱附温度已接近或超过吸附质的临界温度。为此, 本文提出该理论处理接近或超过吸附质临界温度时的方法, 并用最小二乘法对多参数方程进行非线性拟合求解公式中的非线性参数, 以探讨微孔体积填充理论对临界温度以上的分子筛吸附体系的适用性。据此计算吸附热随吸附量变化的曲线, 为固体吸附式制冷系统的设计与制造提供理论依据及有关的参数。

实 验

样品 NaX 分子筛, 由南京无机化工厂生产, 化学组成为 $\text{Na}_{37.5}\text{H}_{41.1}[\text{Al}_{75.6}\text{Si}_{113.2}\text{O}_{383.6}]$, 微粒含有 15% 的粘接剂。

吸附质 NH_3 : 纯度 99.9%, 经干燥剂除水后使用。 H_2O : 去离子水。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: A.R.

吸附等温线测定 用高真空重量法测定了 NaX 在 298~693 K 对 NH_3 , H_2O 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的吸附等温线, 样品在 10^{-3}Pa , 673 K 下脱附活化 6 h, 吸附氨时样品在 1 Pa, 673 K 下脱附活化 2 h。

结 果 与 讨 论

大于或等于临界温度时的吸附方程 微孔体积填充理论认为, 无论决定物理吸附的吸附

特性如何, 整个微孔空间具有一个由固体建立起来的吸附场, 微孔中的吸附量是以吸附空间的体积填充为特征的, 表征一种微孔吸附剂的基本几何参数之一是微孔的体积而不是其表面积。此理论中最重要的是与吸附平衡参数 (在温度 T 和平衡压力 P 下的吸附量 a) 有关的两个函数, 对于吸附温度高于吸附质临界温度时, 我们采用下式^[4]表示第一个函数——吸附功 A :

$$A = RT \ln(TP_c/T_cP) \quad (1)$$

式中: A 为微分摩尔吸附功, R 为气体常数, P_c 及 T_c 为吸附质的临界压力及温度, T , P 为吸附平衡时的温度与压力。

对第二个函数 $W = av^*$ 中的吸附质摩尔体积 v^* , 我们采用如下的经验公式^[5]:

$$v^* = m/(Q - \eta T_r) \quad (2)$$

$$T_r = T/T_c \quad (3)$$

式中: m 为吸附质的摩尔质量, Q 是与吸附质分子直径、分子间作用力有关的常数, η 是与吸附质随温度膨胀有关的常数。

式中 Q , η 两常数的求取是假定在所测温度范围内 v^* 与低温下液体的 v^* 值相同而求得, Q 及 η 值列于表 1。

将式(1), (2), (3)代入微孔体积填充理论的特征曲线方程:

$$W = av^* = W_0 \exp[-(A/E)^n] = W_0 \exp\{-[(RT \ln(TP_c/T_cP))/E]^n\} \quad (4)$$

即为吸附温度在临界温度和临界温度以上时的吸附方程。它同吸附温度在临界温度以下的吸附方程^[2] $W = W_0 \exp\{-[(RT \ln(P_s/P))/E]^n\}$ 一起可描述跨越临界温度的分子筛吸附。

表 1 各种有关参数

吸 附 质	$r_d^*(nm)$	$T_c(K)$	$P_c \times 10^{-5}(Pa)$	$Q(g/cm^3)$	$\eta(g/cm^3)$	$f^{**} = Qr_d \times 10^8(g/cm^2)$
NH ₃	0.365	406	113.8	0.9626	0.475	3.51
H ₂ O	0.276	647	220.5	1.047	0.1075	2.89
C ₂ H ₆ OH	0.470	516	63.93	1.077	0.5007	5.06

* 分子直径, ** 与分子间作用力有关的参数。

不同吸附质在 NaX 上的吸附参数 用高真空重量法测得分子筛对不同吸附质的吸附等温线, 它们皆属于典型的 Langmuir 型曲线, 如图 1~3 所示。

利用上述方法对吸附数据进行处理, 得到 av^*-A 曲线, 如图 4~6 中实验点所示。

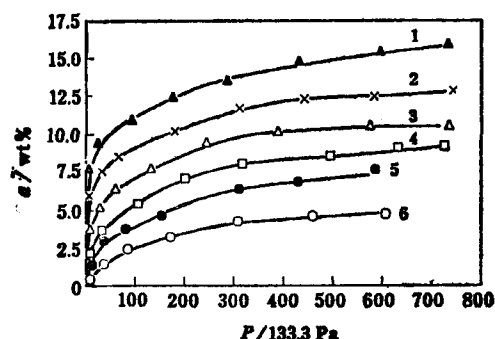


图 1 NH₃ 在 NaX 微粒上的吸附等温线

1—323 K; 2—351 K; 3—386 K;
4—406 K; 5—430 K; 6—470 K

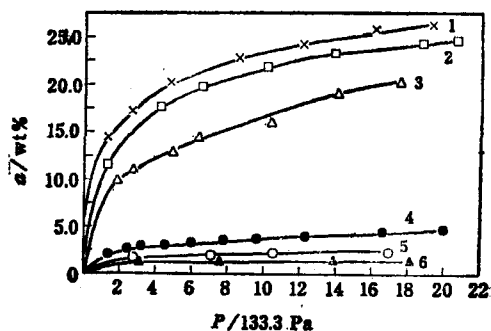
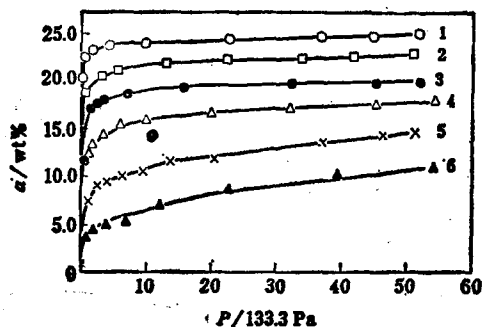
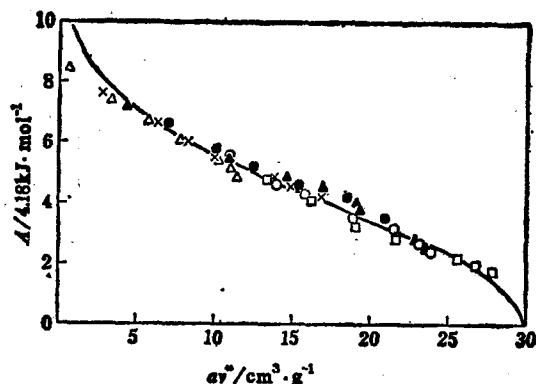


图 2 H₂O 在 NaX 上的吸附等温线

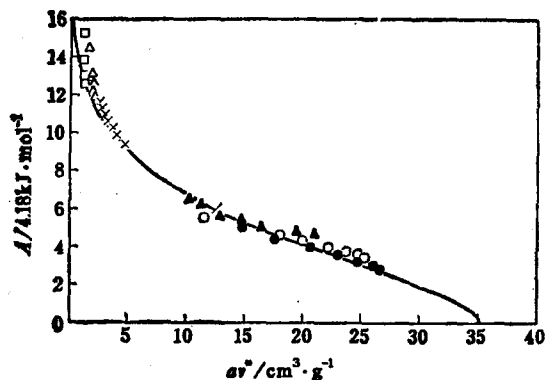
1—373 K; 2—393 K; 3—423 K;
4—573 K; 5—653 K; 6—693 K

图3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在 NaX 上的吸附等温线

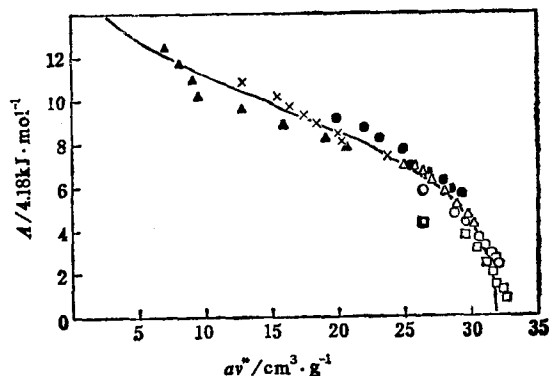
1—323 K; 2—373 K;
3—423 K; 4—473 K;
5—523 K; 6—573 K

图4 av^*-A 特征曲线(NH_3 -NaX 颗粒)

实验点: \triangle —470 K; \times —430 K; \blacktriangle —406 K;
 \bullet —386 K; \circ —351 K; \square —323 K
拟合曲线: —

图5 av^*-A 特征曲线(H_2O -NaX 原粉)

实验点: \square —693 K; \triangle —653 K; \times —573 K;
 \blacktriangle —423 K; \bullet —393 K; \circ —373 K
拟合曲线: —

图6 av^*-A 特征曲线($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -NaX)

实验点: \blacktriangle —573 K; \times —523 K; \bullet —473 K;
 \triangle —423 K; \circ —373 K; \square —323 K
拟合曲线: —

从图中可以看出,这几种吸附质,在任意温度 T 下, av^*-A 的实验点基本上都在同一条曲线上,即满足微孔体积填充理论的温度不变性原理。证明该吸附现象可用微孔体积填充理论加以描述,同时也证明上述对 A 及 v^* 的处理方法是正确的,即微孔体积填充理论可以扩展到吸附温度高于临界温度以上的吸附体系。用 Goss-Newton 法并采用 Fortran 程序将上述数据进行非线性拟合,得到图 4~6 中的拟合曲线(以实线表示),拟合参数列于表 2。拟合曲线与实验点的误差很小,进一步表明利用微孔体积填充理论可以很好地描述以上各吸附质的吸附现象。

从 NaX 孔结构得知 NaX 分子筛孔容体积大约为 $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。NaX 微粒中含有大约 15% 的粘接剂,其实际孔容体积为 $0.36 \times 85\% = 0.306 \text{ cm}^3/\text{g}$,与实验值接近,对于乙醇吸附而言,由于乙醇分子较大,分子筛中有一部分小于乙醇分子直径的空腔乙醇分子不能进入,因此 W_0 的实验值比理论值要小。由此可见,拟合得出的吸附参数 W_0 值是可靠的。表征分子筛吸附特性的几何参数用微孔体积比用表面积更为恰当,也正是 Dubinnin 提出的微孔体积填充理论的主要依据。

表2 各种吸附质的拟合参数

吸 附 对	极限吸附量* a_0 (mmol/g)	微 孔 体 积 W_0 (cm ³ /g)	吸 附 功 E (kJ/mol)	n
NaX 微粒-NH ₃	10.82 (12.73)**	0.2989 (0.3437)**	22.66 (26.66)**	2.1 (2.5)**
NaX 原粉-H ₂ O	19.46	0.3513	24.37	1.6
NaX 原粉-C ₂ H ₅ OH	5.41	0.3160	44.81	3.4

* 为 298 K 时的极限吸附量。 ** 括号内数据是折合成原粉后的数据。

由上可知,对于同一种吸附剂,其极限填充体积 W_0 不变,因此对于一种已知的吸附剂,则可根据 W_0 及吸附质的 v^* 利用式 $a_0 = W_0/v^*$ 可预估各种吸附温度下的极限吸附量 a_0 ,据此可以预估其在固体吸附式制冷系统中循环吸附量的大小,为固体吸附式制冷系统选择吸附对提供了一种比较简易的方法,而不必对每种吸附质都做吸附实验。

另外,从表2中的数据还可得出: $E_{C_2H_5OH}:E_{NH_3}:E_{H_2O}=1.8:1.1:1$,与表1中分子间作用力之比 $f_{C_2H_5OH}:f_{NH_3}:f_{H_2O}=1.8:1.2:1.0$ 趋势一致,这三种吸附质的摩尔体积之比(298 K)为: $V_{C_2H_5OH}:V_{NH_3}:V_{H_2O}=3.3:1.5:1.0$,其总极化率之比为: $\alpha_{C_2H_5OH}:\alpha_{NH_3}:\alpha_{H_2O}=3.2:1.5:1.0$,其规律也基本一致,因此由吸附质的摩尔体积之比或其总极化率之比的变化规律可以估计出特征吸附功 E 和分子间作用力 f 的变化趋势,其中以摩尔体积比更为简单,估计值虽然偏差较大,但仍可反映出其变化规律,对选择吸附制冷对仍有其参考价值。从表2的数据还可看出 n 值之比为: $n_{C_2H_5OH}:n_{NH_3}:n_{H_2O}=2.2:1.4:1.0$,三种吸附质的分子直径之比为: $D_{C_2H_5OH}:D_{NH_3}:D_{H_2O}=1.7:1.3:1.0$,两者数据接近,由此推测,分布级数 n 与吸附质分子直径的大小有关,随分子直径的增大而变大。由此我们认为对于 n 是分子筛吸附时形成的吸附层数这一概念应进一步探讨。

吸附热的计算 根据上面所拟合的三个参数,利用我们推导的下式(根据文献[6]微分吸附热定义)计算不同温度下的微分吸附热 q (不含汽化潜热)。

$$q = -\Delta H = E \left[\left(\ln \frac{a_0}{\alpha} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{\alpha T}{n} \left(\ln \frac{a_0}{\alpha} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right] \quad (5)$$

式中: $\alpha = d \ln a_0 / dT$

计算所得的初始吸附热列于表3(计算中的温度为任意给定,与等温线测量时的温度无关)。从表3可以看出,对同一种吸附质,其初始吸附热随温度变化的趋势不大,这三种吸附质在相同填充度 θ 、相同温度 T 下在 NaX 分子筛上的初始吸附热的大小顺序为: $q_{H_2O} > q_{C_2H_5OH} > q_{NH_3}$ 。

表3 初始吸附热(kJ/mol)

吸附体系	温 度 (K)						
	298	323	353	383	403	433	473
H ₂ O-NaX	102.5	102.5	102.5	102.5	102.6	102.6	102.7
NH ₃ -NaX 微粒	66.00	66.13	66.42	66.88	67.13	67.63	68.43
C ₂ H ₅ OH-NaX	86.74	86.86	86.99	87.15	87.28	87.49	87.74

填充度 $\theta = 0.0001$ 。

结 论

(1) 本文提出了临界温度以上的吸附方程, 并实验验证了其在 NaX 吸附 H_2O , NH_3 , O_2H_5OH 体系中的适用性。

(2) 利用上述方程拟合求出了 H_2O , NH_3 , O_2H_5OH 在 NaX 吸附体系上的吸附参数, 并讨论这些参数的合理性。

(3) 本文计算了三种吸附质在 NaX 分子筛上的初始吸附热, 得出了吸附热的变化规律。

(4) 提出了一种预估吸附体系极限吸附量大致范围的简化方法, 为固体吸附式制冷系统选择吸附对提供了一种理论依据和一些重要参数。

(5) 由文中数据推测, 分布级数 n 与吸附质分子直径的大小有关, 因此应对分布级数 n 的意义作进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] 须沁华, 严爱珍, 汤光文, 化学学报, 1983, 4, 314.
- [2] 严爱珍, 徐 兵, 化学学报, 1990, 48, 216.
- [3] 严爱珍, 周莉蓉, 须沁华, 物理化学学报, 1989, 5, 99.
- [4] 须沁华, 鲍书林, 武传昌, 黄汉平, 南京大学学报(自然科学版), 1984, 8, 309.
- [5] Dubinnin, M. M.; Astakhov, V. A., *Adv. Chem. Sec.*, 1971, 102, 69.
- [6] Dubinnin, M. M.; Kadlec, D.; Zukal, A., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 1968, 31, 406.

Applicability of the Theory of Micropore Volume Filling on Zeolite NaX under and above Adsorbate Critical Temperature

Yan, Ai-Zhen*

(Department of Chemistry Nanjing University, Nanjing, 210008)

Wu, Jian Han, Yu-Ge

(Department of Thermalphysical Engineering, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014)

Abstract

The isotherms of adsorption of NH_3 , H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ on NaX zeolites were determined. The applicability of the theory of micropore volume filling to the researched adsorption systems was evaluated by the method of nonlinear regression. It appears to be satisfactory not only for the description of adsorption systems mainly depending on electrostatic interaction, but also for the description of adsorption systems whose adsorption temperature is higher than the critical temperature of the adsorbates. The calculating results indicated that the values of the limiting volume of adsorption space W_0 were same in the main for the adsorption of different adsorbates on NaX, and it was consistent with the values of micropore volume obtained by the structure analysing. This further indicated the theory of micropore volume filling is applicable to the researched adsorption systems. The amount of limiting adsorption a_0 , the variety of differential heat q with different temperature at a given filling value were calculated. The results in this paper are helpful for the design and manufacture of the solid adsorbent cooling system.