

化学工程手册

第 二 版

下 卷

时 钧 汪家鼎 主编
余国琮 陈敏恒

化学工业出版社
· 北 京 ·

《化学工程手册》总篇目

上卷

- 第 1 篇 化工基础数据
- 第 2 篇 化工热力学
- 第 3 篇 流体流动
- 第 4 篇 流体输送
- 第 5 篇 搅拌及混合
- 第 6 篇 传热及传热设备
- 第 7 篇 工业炉
- 第 8 篇 制冷
- 第 9 篇 蒸发
- 第 10 篇 结晶
- 第 11 篇 传质
- 第 12 篇 气体吸收
- 第 13 篇 蒸馏
- 第 14 篇 气液传质设备
- 第 15 篇 萃取及浸取
- 第 16 篇 增湿、减湿及水冷却
- 第 17 篇 干燥

下卷

- 第 18 篇 吸附及离子交换
- 第 19 篇 膜过程
- 第 20 篇 颗粒及颗粒系统
- 第 21 篇 流态化
- 第 22 篇 液固分离
- 第 23 篇 气固分离
- 第 24 篇 粉碎、分级及团聚
- 第 25 篇 反应动力学及反应器
- 第 26 篇 生物化工
- 第 27 篇 过程系统工程
- 第 28 篇 过程控制
- 第 29 篇 污染治理
- 附录一 常用单位换算表
- 附录二 化工常用数学方法
- 附录三 常用材料表
- 索引

第 18 篇 吸附及离子交换

主稿、编写人 叶振华 华南理工大学 教授

符号说明	18-2	3.2.2 流体-固体颗粒间液膜传质系数	18-28
基本参考文献	18-4	3.3 颗粒相侧传质系数	18-28
一、吸附分离	18-4	3.3.1 大孔扩散	18-29
1 吸附剂的种类及其应用	18-4	3.3.2 细孔扩散	18-29
1.1 吸附过程	18-4	3.3.3 表面扩散	18-30
1.2 吸附剂的种类和应用	18-5	3.3.4 晶体内的扩散	18-30
1.2.1 天然吸附剂	18-5	3.3.5 并联扩散	18-30
1.2.2 活性炭	18-5	3.3.6 双元细孔结构吸附剂的扩散	18-30
1.2.3 活性炭纤维和炭分子筛	18-6	3.4 晶体颗粒扩散系数的求取	18-31
1.2.4 硅胶	18-6	3.5 传质系数或传质速率的测定	18-33
1.2.5 活性氧化铝	18-7	3.5.1 直接测定法	18-33
1.2.6 合成沸石	18-7	3.5.2 刺激-应答法	18-34
1.2.7 天然沸石	18-9	参考文献	18-35
1.2.8 吸附树脂和各种合成的、天然物质加工的吸附剂	18-10	4 吸附分离过程及设计计算	18-36
1.2.9 无机吸附剂的解吸再生	18-10	4.1 吸附搅拌槽及级段吸附	18-36
1.3 吸附剂的物理性质	18-12	4.2 恒温下固定床吸附	18-37
参考文献	18-12	4.2.1 透过曲线及其影响因素	18-37
2 吸附平衡	18-13	4.2.2 传质区的应用和计算	18-38
2.1 气相吸附平衡和吸附热	18-13	4.2.3 分离因数、透入比和扩散控制区	18-39
2.1.1 单组分吸附平衡和吸附等温线	18-14	4.3 固定床吸附操作计算	18-43
2.1.2 多组分吸附平衡	18-17	4.3.1 恒温下微量单组分吸附	18-43
2.1.3 吸附等温线的测定方法	18-21	4.3.2 恒温下复杂组分吸附	18-53
2.1.4 吸附热	18-21	4.3.3 绝热吸附分离	18-56
2.2 液相吸附平衡和吸附等温方程	18-23	4.3.4 色谱分离	18-59
2.2.1 液相吸附平衡	18-23	4.3.5 吸附剂的再生	18-63
2.2.2 组成等温线	18-24	参考文献	18-63
参考文献	18-25	5 工业吸附分离过程和设备	18-64
3 物质传递与传质速率	18-25	5.1 固定床	18-64
3.1 传质速率	18-26	5.1.1 脱湿干燥	18-64
3.1.1 传质推动力的表示方法	18-26	5.1.2 溶剂回收、脱臭和污水处理	18-70
3.1.2 吸附剂颗粒内的扩散系数	18-27	5.1.3 流体相的流向和吸附剂的再生	18-74
3.2 传质系数	18-27	5.2 移动床和模拟移动床	18-76
3.2.1 总传质系数	18-27	5.2.1 移动床	18-76
		5.2.2 模拟移动床	18-79
		5.3 变压吸附	18-87

5.3.1 变压吸附的应用和发展	18-87
5.3.2 操作原理和变压吸附循环	18-89
5.3.3 变压吸附的工艺计算	18-93
5.4 工业色谱	18-95
5.4.1 色谱分离	18-95
5.4.2 大型色谱的工业应用	18-100
5.5 流化床及其他工艺	18-102
5.5.1 流化床	18-102
5.5.2 磁性拟稳态流化床	18-103
5.5.3 参数泵和循环区吸附分离	18-103
参考文献	18-105

二、离子交换

6 离子交换过程	18-106
6.1 离子交换过程的特点	18-106
6.1.1 离子交换过程的基本原理	18-106
6.1.2 离子交换循环操作和应用	18-107
6.2 离子交换剂的种类和选用	18-108
6.2.1 离子交换剂	18-108
6.2.2 离子交换剂的选用	18-113
参考文献	18-113
7 离子交换平衡	18-114
7.1 离子交换等温线	18-114
7.2 离子交换选择性系数	18-115
参考文献	18-118
8 离子交换动力学	18-118
8.1 离子交换扩散	18-118
8.2 离子交换速率	18-119
8.2.1 同位素离子交换中颗粒扩散控制 交换速率	18-119
8.2.2 同位素离子交换中液膜扩散控制 交换速率	18-120
8.2.3 离子交换中颗粒扩散控制的交换 速率	18-121
8.2.4 离子交换中液膜扩散控制的交换	

速率	18-121
----	--------

参考文献

9 离子交换过程设计原理	18-123
9.1 间歇式离子交换	18-123
9.2 恒温下固定床离子交换	18-123
9.2.1 经验的近似算法	18-124
9.2.2 连续性方程数学模型	18-125
9.3 离子交换色谱分离	18-126
9.4 移动床离子交换	18-128
9.5 离子交换循环	18-129
9.5.1 离子交换循环	18-129
9.5.2 再生剂的用量	18-130
9.5.3 再生曲线和再生效率	18-130
参考文献	18-132
10 工业离子交换过程和设备	18-133
10.1 间歇槽式	18-133
10.2 固定床	18-133
10.2.1 固定床的类型	18-133
10.2.2 固定床的再生	18-133
10.3 连续和半连续离子交换过程	18-135
10.3.1 复合床固定床离子交换器	18-136
10.3.2 移动床离子交换器	18-136
10.3.3 流化床离子交换器	18-137
10.3.4 树脂浆物 (RIP) 接触器	18-139
10.3.5 Davy McKee 高物料通过量连续逆流树脂-矿浆接触器	18-140
10.3.6 磁树脂连续离子交换流化床	18-140
10.4 离子交换膜	18-142
10.4.1 离子交换膜的性能及其制备	18-142
10.4.2 离子交换膜分离过程和应用	18-142
10.5 离子交换过程在工业上的应用	18-143
10.5.1 水处理	18-143
10.5.2 食品工业	18-143
10.5.3 湿法冶金	18-144
参考文献	18-144

符号说明

a_p 单位重量吸附剂颗粒的表面积	m^2/kg
a_v 单位容积填充床颗粒的表面积	m^2/m^3 床层
B 移动床中吸附剂的流量	kg/h
C 吸附柱内瞬间和断面上溶液的浓度	kg/m^3
C_0 柱入口溶液的最初浓度	kg/m^3
C_h 透过点溶液的浓度	kg/m^3
C_i 吸附剂(树脂)颗粒和流体界膜溶液的浓度	kg/m^3

C^* 溶液的平衡浓度	kg/m^3
ΔC_m 平均浓度差	kg/m^3
D 流动的主体流体扩散系数	m^2/h
$\bar{D}, D_i$ 树脂内扩散系数	m^2/h
D_L 组分 A 在流动相流动方向的轴向扩散系数	m^2/h
D_p 吸附剂(树脂)颗粒细孔有效扩散系数	m^2/h
D_i 颗粒内扩散系数	m^2/h
D_{ic} 流体相浓度为基准的内扩散系数	m^2/h
D_{iq} 颗粒吸附量为基准的内扩散系数	m^2/h

D_s	颗粒表面扩散系数	m^2/h	P^*	吸附质的平衡压力	atm
D_{Am}	流动相中组分 A 的有效扩散系数	m^2/h	q	一定温度和压力下, 吸附剂吸附量	kg/kg
D_{KA}	A 组分的 Knudsen 扩散系数	m^2/h	q_0	吸附剂的平衡吸附量	kg/kg
D_i	吸附柱的直径	m	q_m	吸附剂的最大吸附容量	kg/kg
d_p	吸附剂(树脂)颗粒的直径	m	q_d	吸附剂的有效吸附容量	kg/kg
E_a	色散系数	m^2/h	Q_0	树脂交换容量	eq/L, meq/g, mol/m ³
F	原料的流通量	kg/h 或 mol/h	Q_1	积分吸附热	cal/mol
f	传质区剩余饱和吸附能力分率		Q_d	微分吸附热	cal/mol
G	吸附柱或釜内吸附剂的流量	kg/h	r_{AB}	两种离子 A 与 B 间的分离因数	—
H	亨利系数	atm ⁻¹ 或 m ³ /kg	R	吸附剂使用后的劣化率	%
H_{OF}	以流体浓度差为基础的总传质单元高度	m	S_{sp}	吸附剂的比表面积	m ² /kg
$H.T.U.$	传质单元高度	m	T	绝对温度; 透入比	K; —
$H.E.T.P.$	理论塔板当量高度	m	v	床层间隙线速度	m/h
J	J 函数	—		吸附柱的空塔速度	m ³ /(h · m ²) (塔断面)
K	热力学平衡系数	—	v_0	进入床层的流体速度	m/h
K_{AB} 和 K_A^B	溶液中反离子 B 与树脂上反离子 A 发生交换时的平衡常数及选择性系数	—	v_c	传质区的移动速度	m/h
K_C	浓度为基准的平衡系数	—	V	吸附柱或釜内流体的流量	m ³ /h
K_F	流体浓度差为基准的总传质系数	m/h	V_c	固定床一定深度床层的容积	m ³
k_F	流体界膜的传质系数	m/h	v_i	进入一定深度床层的溶液体积量	m ³
k_s	吸附剂(树脂)颗粒内的传质系数	kg/(m ² · h)	v	吸附蒸气的分子容积	cm ³ /(g · mol)
k_l	Langmuir 吸附等温方程系数	atm ⁻¹ 或 m ³ /kg	V_m	形成单分子层必需的吸附量	cm ³ (NTP)
k_f	Freundlich 吸附等温方程系数	atm ⁻¹ 或 m ³ /kg	w	床层流出净溶剂流体量	kg/(h · m ²)
k_b	B. E. T. 吸附等温方程系数	atm ⁻¹ 或 m ³ /kg	w_B	透过点流出净溶剂流体量	kg/(h · m ²)
L	吸附柱床层长度	m	w_c	流干点流出净溶剂流体量	kg/(h · m ²)
L_a	床层内传质区的长度	m	x	双组分流动相的流体组成	摩尔分率
M	分子量		X	单组分系统溶液的比浓度	kg 溶质/kg 溶剂
m	吸附剂用量或移动床内吸附剂用量比值	kg/或 kg/kg	X_0	送入床层溶液的最初比浓度	kg 溶质/kg 溶剂
n	离子的电荷	—	y	双组分系统吸附剂中吸附相组成	摩尔分率
N_R	反应单元数	—	Y	单组分系统在固定床某位置吸附量	kg/kg
P	吸附温度下, 吸附质的分压	atm	z	床层距离参量	m
P_0	吸附温度下, 吸附质饱和蒸气压	atm			

希腊字母

α	吸附相对挥发度	—
γ	平衡参数(分离因数)	—
ϵ_B	床层的间隙率	—
ϵ_P	毛细孔的细孔率	—
ρ_B	固定床床层的充填密度	kg/m ³
ρ	流体的密度	kg/m ³
τ	流动相和固定相的接触时间	h
τ_b	溶液通过吸附剂固定床的透过点时间	h
τ^3	吸附剂毛细孔的曲折因子	—

$$\zeta = k_{Fa} / H \rho_b k_a a_p$$

ξ 吸附位势

kcal/mol

$$\theta = \frac{k_1}{H} \left(\tau - \frac{z}{u} \right)$$

θ 覆盖率或

—

基本参考文献

1. Perry, R. H. and C. H. Chilton ed. "Chemical Engineers Handbook", 6th. ed., McGraw-Hill, New York 1984.

2. Perry, R. H. and C. H. Chilton ed. "Chemical Engineers Handbook", 5th. ed., McGraw-Hill, New York 1973.

3. 化学工学协会编:“化学工学便览”(改订五版),丸善株式会社,1988.

4. 化学工学协会编:“化学工学便览”(改订四版),丸善株式会社,昭和 53 年.

5. Ruthven, D. M. "Principles of adsorption and adsorption processes." A Wiley-Interscience pub. 1984.

6. Yang, R. T. "Gas separation by adsorption processes." Butterworth pub. 1987.

7. 叶振华编著:《化工吸附分离过程》,北京:中国石化出版社,1992 年.

8. 叶振华编著:《吸着分离过程基础》,北京:化学工业出版社,1988 年.

9. 化学工程手册编辑委员会:《化学工程手册》第十七篇 吸附及离子交换,北京:化学工业出版社,1985 年.

一、吸附分离

1 吸附剂的种类及其应用

1.1 吸附过程^[1~5]

吸附过程是指多孔固体吸附剂与流体相(液体或气体)相接触,流体相中的单一或多种溶质向多孔固体颗粒表面选择性传递,积累于多孔固体吸附剂微孔表面的过程。类似的逆向操作过程称之为解吸过程,它可以使已吸

附于多孔固体吸附剂表面的各类溶质有选择性地脱出。通过吸附和解吸可以达到分离、精制的目的。

吸附过程设计中,吸附剂的选择是十分重要的。吸附剂的种类很多,可分为无机的和有机的,合成的和天然的。吸附剂可以根据需要加以改性修饰,使之对分离体系具有更高的选择性,以满足对结构类似或浓度很低的组分的分离回收的要求。表 1-1 列出了吸附操作的典型应用举例。

吸附剂的吸附容量有限,在 1~40% (重量百分比)

表 1-1 吸附操作应用举例

工业种类		应用目的	常用吸附剂	使用床层
化学工业	石油炼制、石油化学工业	碳氢化物及其异构体,石油炼厂气的分离。石油气的脱水脱硫精制	活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛、酸性白土等	固定床,模拟移动床,大型色层和变压吸附等
	天然气工业	脱硫、脱水、脱除 CO ₂ 和回收汽油馏分等	分子筛、活性炭、硅胶、氧化铝	变压吸附、固定床
	塑料、橡胶、化纤和感光材料等加工过程	溶剂回收(回收丙酮、醇、甲苯、二甲苯、CS ₂ 等及其他混合溶剂)	各种类型活性炭	固定床,大型回转式装置
	气体原料化学工业	空气分离(干燥、精制、氮、氧浓缩),氢分离精制,CO、CO ₂ 的分离提纯	分子筛、活性炭、硅胶、氧化铝	变压吸附
	食品工业	制糖、调味品、食品添加剂,酒类的分离制取	活性炭,合成树脂	移动床,模拟移动床,大型色谱
	医药、生化产品和精细化工	抗生素、氨基酸等医药品发酵产品等的分离,水的精制	活性炭,大孔吸附树脂	大型色谱,固定床
环保和其他行业	水处理(净化水,工厂废水处理)	脱除水中有机物质,颜色和臭味等	活性炭	移动床,固定床
	海水工业	回收钾、镁、溴等	分子筛	固定床
	电子精密工业	各种稀有气体的精制,制备空气净化,脱湿	分子筛、氧化铝、活性炭、硅胶	变压吸附
	空调、冷冻机工业	冷媒的吸附压缩	活性炭	固定床
	其他食品的保存	脱氧、脱湿	活性炭、硅胶	球状或小包使用

之间。提高吸附过程的处理量需要反复进行吸附和解吸操作,增加循环操作的次数。通常采用的吸附及解吸再生循环操作的方法有:

变温吸附 提高温度使吸附剂的吸附容量减少而解吸,利用温度的变化完成循环操作。小型的吸附设备常直接通入水蒸汽加热床层,取其传热系数高、加热升温迅速,又可以清扫床层的优点。

变压吸附 降低压力或抽真空使吸附剂解吸,升高压力使之吸附,利用压力的变化完成循环操作。

变浓度吸附 待分离溶质为热敏性物质时可利用溶剂冲洗或萃取剂抽提来完成解吸再生。

色谱分离^[6] 依据操作方法的不同,色谱分离可分为迎头分离操作、冲洗分离操作和置换分离操作等几种(图 1-1)。混合气通入吸附柱后,不同组分按吸附能力的强弱顺序流出,称为迎头分离操作。在连续通入惰性溶剂的同时,脉冲送入混合溶液,各组分由于吸附能力大小不同,得到有一定间隔的谱峰,称为冲洗分离操作。用吸附能力最强的溶质组分通入达到吸附饱和的床层,依次将吸附能力强弱不同的各组分置换下来,吸附能力最强的置换溶质组分则可采用加热或其他方法解吸,称为置换分离操作。工业上采用何种操作方式可根据处理量大小、产品和溶剂的价格等因素综合确定。

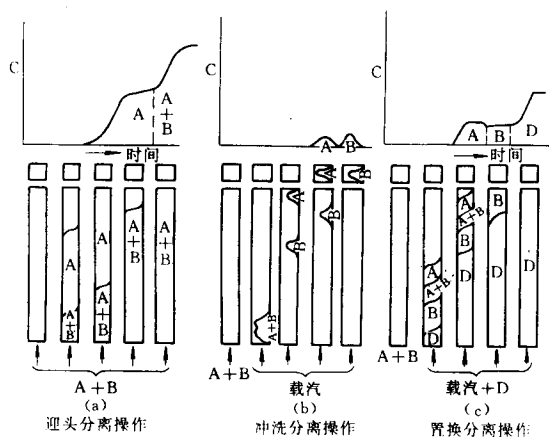


图 1-1 色谱分离操作法

除改变温度或压力实现吸附循环操作外,其他影响吸附溶质在两相之间的分配的热力学参数,如化学物质的浓度、pH 值或电场、磁场强度等都可能改变溶质在两相间的传递,以实现吸附循环操作。此外,可以变化多个热力学参数,形成新的吸附循环操作方式,如变温变压吸附、变温变浓度吸附、参数泵分离、循环区吸附、离心力作用下的各种色谱技术,如连续环状色谱、逆流连续色谱和在磁场作用下的磁稳态流化床吸附等。

1.2 吸附剂的种类和应用^[7~10]

1.2.1 天然吸附剂

天然矿产如活性白土、蒙脱土、漂白土、粘土和硅藻土等,经适当加工处理,就可直接作为吸附剂使用。天然吸附剂虽价廉易得,但活性较低,一般使用一次失效后,不再回收。天然高分子物质,如纤维素、木质素、甲壳素和淀粉等,经过反应交联或引进官能团,也可制成吸附树脂。

1.2.2 活性炭^[8]

活性炭具有非极性表面,为疏水性和亲有机物的吸附剂。它具有性能稳定、抗腐蚀、吸附容量大和解吸容易等优点,经多次循环操作,仍可保持原有的吸附性能。活性炭的结构除石墨化晶态炭外,还有大量的过渡态碳。过渡态碳有三种基本结构单元,即乱层石墨、无定形和高度有规则的结构(图 1-2)。含氧量较高原材料制成的活性炭,因炭化温度不同,活性炭表面的化学性质与它的元素组成、表面氧化物和有机官能团(图 1-3)的形态有密切的关系,并可以适当地改性^[11]。活性炭有高的比表面积,广泛用于食品和石油工业的净制和脱色脱臭,也常用于环保三废处理。

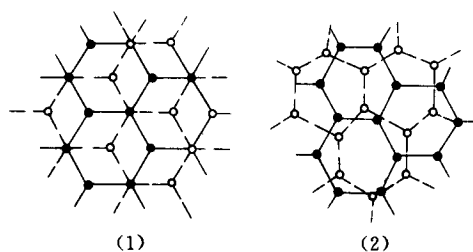


图 1-2 乱层结构与石墨晶体结构示意图
(1) 石墨结构的重叠状态; (2) 乱层结构的重叠状态

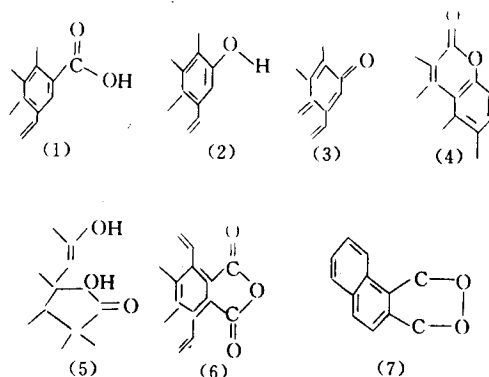


图 1-3 活性炭表面的有机官能团

1.2.3 活性炭纤维和炭分子筛^[12]

活性炭纤维可以编织成各种织物，使装置更为紧凑并减少流体阻力。它的吸附能力比一般的活性炭高1~10倍。活性炭纤维对有机物的吸附量较高（表1-2），对恶臭物如丁硫醇，其吸附量比活性炭吸附量可高出40倍以上。活性炭纤维适用于脱除气体中的恶臭和废水中的污染物以及空气净化、制作防护用品或服装等。在低浓度下，活性炭纤维对甲苯的吸附等温线高些（图1-4）。在解吸阶段，较高温度条件下，活性炭纤维的解吸速度比颗粒活性炭要快得多，且没有拖尾现象（图1-5）。

表 1-2 炭基吸附剂对有机物的平衡吸附量

被吸附物质	活性炭毡 % (重)	工业颗粒活性炭 % (重)
丁硫醇	4300	117
二甲硫	64	28
氨	53	43
三甲胺	99	61
苯	49	35
甲苯	47	30
丙酮	41	30
三氯乙烯	135	54
苯乙烯	58	34
乙醛	52	13
甲醛	45	40

活性炭的孔径分布较宽，故对同系化合物或有机异构体的选择系数较低，选择分离的能力较弱。炭分子筛类似于沸石分子筛，具有接近分子大小的超微孔，且孔径分布均一，能起到分子筛的作用。和活性炭一样，炭分子筛由相同的微晶炭构成，化学稳定性较好，具有良好的耐酸碱性和耐热性，其基本性能如表1-3。在空分中，沸石分子筛吸附的氮比氧和氩多，而得富氧；炭分子筛是非极

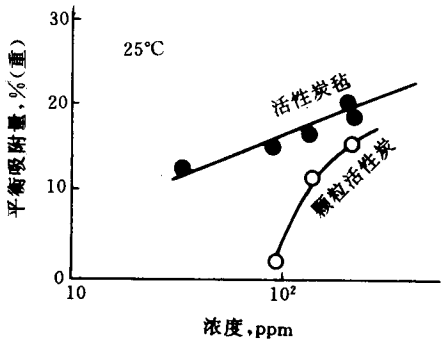


图 1-4 两种活性炭吸附甲苯的吸附等温线

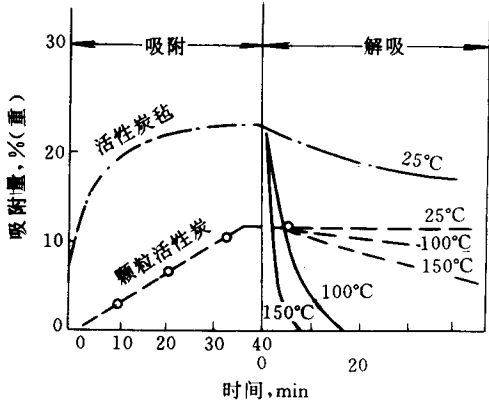


图 1-5 颗粒活性炭和活性炭毡对甲苯的吸附和解吸

性物质，在其微孔中氧比氮扩散快，使氮从床层流出得到富氮。炭分子筛还用于饮料的除臭，脱除成熟促进剂乙烯使水果保鲜，以及用于香烟过滤嘴等。

1.2.4 硅胶

硅胶是一种坚硬、无定形链状和网状结构的硅酸聚合物，其分子式是 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。硅胶为亲水的极性吸附剂，易于吸附极性物质（如水、甲醇等）。它吸附气体中

表 1-3 工业用颗粒吸附剂的基本特性

	炭分子筛	活 性 炭 ^①	沸石分子筛	硅 胶	铝 凝 胶
真密度, g/cm ³	1.9~2.0	2.0~2.2	2.0~2.5	2.2~2.3	3.0~3.3
颗粒密度, g/cm ³	0.9~1.1	0.6~1.0	0.9~1.3	0.8~1.3	0.9~1.9
装填密度, g/cm ³	0.55~0.65	0.35~0.6	0.6~0.75	0.5~0.75	0.5~1.0
孔隙率	0.35~0.41	0.33~0.45	0.32~0.4	0.4~0.45	0.4~0.45
孔隙容积, cm ³ /g	0.5~0.6	0.5~1.1	0.4~0.6	0.3~0.8	0.3~0.8
比表面积, m ² /g	450~550	700~1500	400~750	200~600	150~350
平均孔径, nm	0.4~0.7	1.2~2	—	2~12	4~15

①已研制出高达 3040m²/g 的高比表面积的活性炭^[13]。

的水分可达其本身重量的 50% (重), 即使在相对湿度 60% 的空气中, 微孔硅胶的吸湿量也可达 24% (重), 因此, 常用于高湿含量气体的干燥。吸附水分时, 硅胶的放出大量的吸附热, 常易使其破碎。

1.2.5 活性氧化铝

氧化铝水合物经不同温度的热处理, 可得 8 种亚稳态的氧化铝, 其中以 γ - Al_2O_3 和 η - Al_2O_3 的化学活性最高, 习惯上称为活性氧化铝。活性氧化铝是一种极性吸附剂, 它一般不是纯粹的 Al_2O_3 , 而是部分水合无定形的多孔结构物质, 其中不仅有无定形的凝胶, 还有氢氧化物的晶体。活性氧化铝的孔径分布范围较宽, 约为 10~10000 Å, 宜在 177~316°C 下再生。活性氧化铝用作脱水和吸湿的干燥剂或作为催化剂的载体, 它对水分的吸附容量大, 常用于高湿度气体的脱湿和干燥。

1.2.6 合成沸石^[13~17]

亦称为沸石分子筛。它是强极性吸附剂, 对极性分子 (特别是水) 有很大的亲和力。它具有热稳定性和化学稳定性高, 微孔尺寸大小一致的特点, 且有筛分的性能 (图 1-6)。在吸附质浓度很低的情况下, 合成沸石仍保持很大的吸附量。合成沸石的选择性强并有离子交换性和催化性。

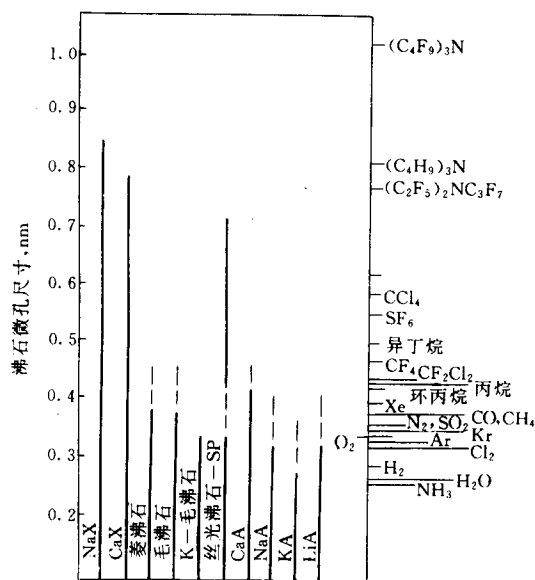
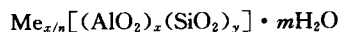


图 1-6 各种沸石的有效微孔尺寸和分子大小

合成沸石是人工合成的结晶硅酸盐的多水化合物, 其化学通式为



式中 Me —— 阳离子, 主要是 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 等碱金

属或碱土金属离子;

x/n —— 价数为 n 的可交换金属阳离子 Me 的数目;

m —— 结晶水的摩尔数。

常用合成沸石的化学通式和物化性质如表 1-4 所示。合成沸石骨架中不同的阳离子和其所在位置以及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比, 都会使沸石的孔径和静电场分布不同。其中以 A 型和 X 型的硅铝比最小 ($\text{Si}/\text{Al}=1\sim1.5$)。A 型分子筛结构类似氯化钠晶体, 如将 β 笼 (方钠石笼) 代替钠和氯离子, 可得 A 型分子筛的晶体结构 (图 1-7)。X 型和 Y 型分子筛的骨架结构是相同的, 只是硅铝比不同, X 型为 1~1.5, Y 型为 1.5~3, 八面沸石笼是它们的主晶穴 (图 1-8)。NaA 型有效孔径为 0.4nm 称为 4A 分子筛。4A 分子筛经 Ca 离子交换其有效孔径扩大至 0.5nm 左右, 称为 5A 分子筛, 反之经钾离子交换, 得 3A 型分子筛。NaX 型 (13X) 分子筛的有效吸附孔径为 0.9nm, 经钙离子交换的 CaX (10X) 的有效孔径则为 0.8nm。A 型和 X 型沸石对水、极性和可极化的分子有高的选择性, 可用于干燥和组分的净制。Y 型沸石和丝光沸石的硅铝比属中等 (Si/Al 约 2~5)。丝光沸石的晶体结构有大量的五元环 (图 1-9), 脱水丝光沸石的微孔可认为是二维的 (图 1-10)。Y 型和丝光沸石对热水的作

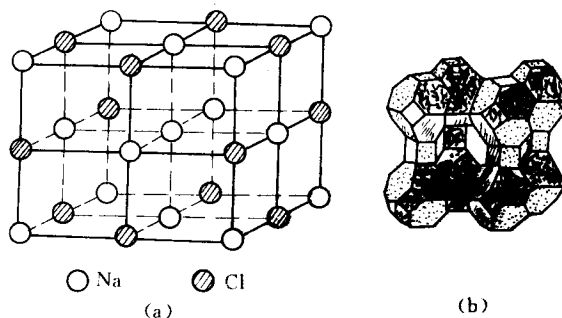


图 1-7 氯化钠(a)和 A 型沸石;(b)的晶体结构

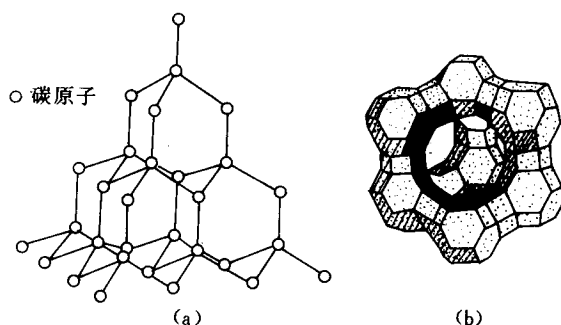


图 1-8 金刚石(a)和八面沸石;(b)的晶体结构

表 1-4 常用分子筛的物化特性^[15,16]

分子筛	晶胞化学组成	孔径, nm	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	最大理论阳离子交换量 Na ⁺ 型 mol/L ^④
方沸石 (Analcine)	Na ₁₆ (AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₃₂ · 16H ₂ O	0.26	4	4.9
菱沸石 (Chabazite)	Ca ₄ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₁₆ · 16H ₂ O	0.37 × 0.42 和 0.26	4	4.9
斜发沸石 (Clinoptilolite)	Na ₈ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀ · 32H ₂ O	0.4 × 0.55 和 0.44 × 0.72 和 0.41 × 0.47	10	2.6
毛沸石 (Erionite)	Ca _{4.5} (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇ · 27H ₂ O	0.36 × 0.52	6	3.8
铁碱沸石 (Ferricrite)	Na ₂ Mg ₂ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₈₀ · 18H ₂ O	0.43 × 0.55 和 0.34 × 0.48	11	2.4
丝光沸石 (Mordenite) ^①	Na ₈ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₄₀ · 24H ₂ O	0.67 × 0.7 0.29 × 0.57	10	2.6
钙十字沸石 (Phillipsite)	(K, Na) ₁₀ (AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂ · 20H ₂ O	0.42 × 0.44 0.28 × 0.48 0.33	4.4	4.7
A 型沸石 (Linde A)	Na ₉₆ (AlO ₂) ₉₆ (SiO ₂) ₉₆ · 216H ₂ O	0.42α 穴 0.22β 穴	2	7.0
F 型沸石 (Linde F)	(Na ₂ O, K ₂ O)Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 3H ₂ O	~0.37	2	7.0
羟基型钠沸石 (Hydroxy LSO-dalite) ^②		0.22	2	7.0
L 型沸石 (Linde F)	K ₆ Na ₃ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇ · 21H ₂ O	0.71	6	3.8
Ω 型沸石 (Linde Ω)	(Na 等) ₈ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈ · 21H ₂ O	0.75	7	3.4
P 型沸石或称 B 型沸石 (Linde B)	Na ₆ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₀ · 15H ₂ O	0.31 × 0.44 0.28 × 0.49	3	5.8
T 型沸石 (Linde T)	(Na _{1.2} K _{2.8})[(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₁₄] · 14H ₂ O	0.36 × 0.52	6.9	3.4
W 型沸石 (Linde W)	(Na ₂ O, K ₂ O)Al ₂ O ₃ · 3.6SiO ₂ · 5H ₂ O	0.42 × 0.44	3.6	5.3
X 型沸石 (Linde X) ^③	Na ₂ (AlO ₂) ₄ (SiO ₂) _{2.3~2.8} · 6H ₂ O	0.74α 穴 0.22β 穴	2.5	6.4
ZSM-5 沸石	Na _n (AlO ₂) _n (SiO ₂) _{96~n} · 16H ₂ O n < 27	0.54 × 0.56 0.51 × 0.55		
Y 型沸石 (Linde Y)	Na ₂ (AlO ₂) ₂ (SiO ₂) _{4.5~5.6} · 8H ₂ O	0.74α 穴 0.22β 穴	4.8	4.4
ZSM-39 沸石	(Na, TMA, TEA) _{0.4} (AlO ₂) _{0.4} — (SiO ₂) _{135.6} · mH ₂ O			

①天然丝光沸石中大孔部分封闭。

②X 和 Y 型沸石均属于八面沸石 (Faujasite)。

③钠沸石 Na₁₆[Al₁₆Si₂₄O₈₀] · 16H₂O。

④此 mol/L 指的是毫克当量浓度 (meq)。

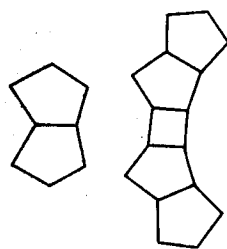


图 1-9 丝光沸石结构中的双元环及其联结

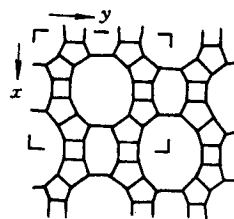


图 1-10 丝光沸石的结构

用和酸的稳定性都较高。硅铝比在此范围的沸石还有毛沸石、菱沸石、斜发沸石和 Ω 型沸石。这类沸石除用于有机化合物分离外,对水和其他极性分子的选择吸附性能也是高的。高硅沸石($\text{Si}/\text{Al}=\sim 10$ 至100)可将Y型沸石、丝光沸石和毛沸石使骨架脱铝制得,合成的ZSM系列沸石(图1-11)也属于高硅沸石,具有交叉三维的直通孔道,有择形的选择性能和亲有机物质及疏水的选择性能,对水和强极性分子的吸附能力减弱。纯硅的分子筛称硅分子筛或称硅石,不含有铝或阳离子活性点,具有高度亲有机物质和憎水的特征。

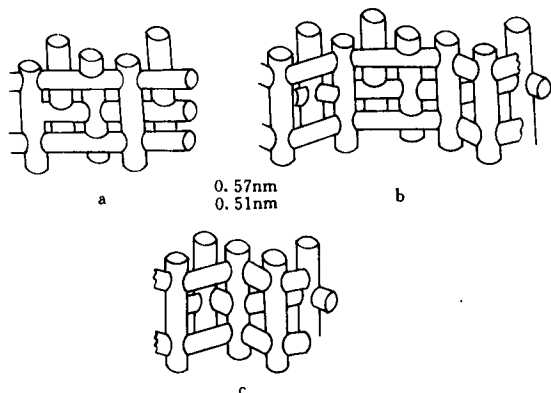
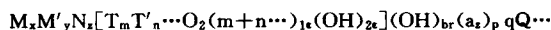


图 1-11 ZSM 系列沸石的孔道模型
a—ZSM-11; b—中间结构; c—ZSM-5

合成沸石的组成是非化学计量的化合物,其骨架元素和阳离子可以用各种元素代替,如硅酸铝盐类的沸石用磷元素代替硅,可形成磷酸铝盐沸石($\text{AlPO}_4\text{-n}$),硅铝磷酸盐沸石(SAPO-n)^[18],其他金属磷酸铝盐沸石($\text{MeAlPO}_4\text{-n}$)等数十种结构,孔径在0.3nm~0.8nm之间的第三代分子筛。这些合成沸石种类繁多,稳定性良好,选择系数高且具有择形选择性能。它们同时有吸附,催化反应及阳离子交换性能,在工业上被广泛采用。由于磷酸铝类分子筛可以将1价到5价的13种元素引入分子筛骨架,Meier^[19]认为沸石不再限于多孔硅酸盐骨架,提出新的化学扩展式为



式中,T为骨架元素,M和M'为可交换及不可交换的阳离子,N为可热除去的非金属阳离子,aq为化学结合水或其他T原子的强配位体,Q为吸附质(不一定是水), $(\text{OH})_{br}$ 为桥连OH基,中括号内为四面体连结的骨架,通常是阴性。

分子筛的骨架组成控制骨架电荷,影响了孔隙内静电场,静电场变化影响分子筛与吸附分子间的相互作用,吸附性能亦随之改变,图1-12和图1-13分别表示

水和氧在NaX分子筛和 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛上的吸附等温线。

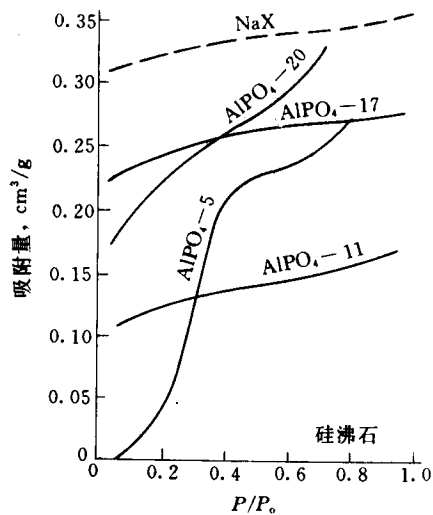


图 1-12 AlPO_4 分子筛对水吸附等温线 (24℃)

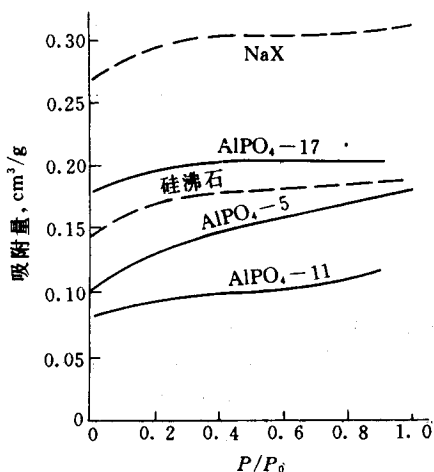


图 1-13 AlPO_4 分子筛对氧吸附等温线 (24℃)

为了适应特定的要求,还可以对分子筛修饰改性,使沸石改性的常用方法有:①用不同的阳离子交换取代原沸石中的碱金属离子,不同的交换度对沸石的选择性系数和性能都有影响(表1-5和表1-6);②用水热法处理脱铝,或用酸处理,使分子筛晶体的硅铝比改变;③用化学蒸气沉积法控制孔径的大小,使分子筛修饰改性。

1.2.7 天然沸石

我国火山岩层分布广泛,各省都分别发现具有工业价值的各种天然沸石,如斜发沸石、丝光沸石等。浙江省

表 1-5 KY 型沸石经不同阳离子交换后的静态吸附性能^[20]

交换的金属离子	吸附剂中残余的 K ₂ O%	吸附容量 (g/g 分子筛)	选择性系数			
			T/EB	PX/EB	MX/EB	OX/EB
Ca ⁺⁺	1.33	0.177	1.00	1.65	1.41	1.97
Zn ⁺⁺	1.19	0.175	0.93	1.35	1.26	2.09
Mg ⁺⁺	1.04	0.171	1.13	2.28	1.46	1.59
Cu ⁺⁺	1.49	0.172	1.10	1.51	0.90	1.79
Sr ⁺⁺	1.04	0.169	1.00	1.66	1.35	1.54
Na ⁺	0.94	0.177	2.27	1.89	4.61	1.93
NH ₄ ⁺	1.34	0.180	2.01	2.12	2.30	2.89
Li ⁺	1.19	0.201	1.33	1.96	1.25	1.43
未交换前	14.86	0.171	0.57	1.79	0.32	0.48

注：PX, MX 和 OX 分别代表对位、间位和邻位二甲苯，T 甲苯、EB 乙苯，测定温度 40℃。

表 1-6 KY 型沸石不同钠离子交换度下动态的吸附性能^[20]

不同交换度的 吸附剂	选择性系数			W _{mx}
	PX/EB	MX/EB	DX/EB	
KY	1.93	0.53	0.73	7.5
钠离子交换度50%	1.63	1.42	1.19	8.0
75%	1.63	1.83	1.66	7.6
94%	1.95	3.68	1.95	7.8
99.2%	2.00	3.70	2.00	7.0

注：指温度 140℃ 下的动态性能。W_{mx} 为间位二甲苯应答曲线的半峰宽。

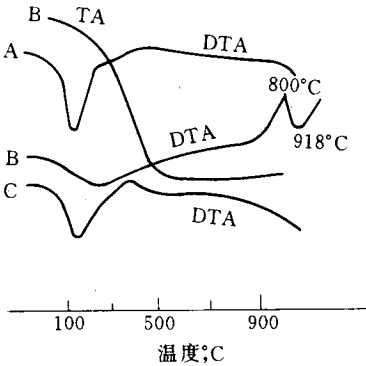


图 1-14 各种样品的差热 DTA 曲线
A. γ-Al₂O₃, B. Bax 沸石
C. CoO/γ-Al₂O₃, TG 热重曲线

缙云的天然丝光沸石是大孔型的丝光沸石，片沸石和方沸石也有少量发现。天然沸石可用于环境保护中的水处理、脱除重金属离子及海水提钾等。我国天然沸石资源丰富、贮量大、价格低廉，有待充分利用。

1.2.8 吸附树脂和各种合成的、天然物质加工的吸附剂

以基本结构分类，可分为非极性、中性、极性和强极性几种。这些大孔吸附树脂有带官能团的，也有不带官能团的。有人认为吸附树脂是由其表面积、孔径、骨架结构、官能团基的性质和它的极性决定其性能特征。吸附树脂性能稳定，用水、稀酸、稀碱或有机溶剂等就可以再生。吸附树脂种类较多，可根据要求选择使用。

1.2.9 无机吸附剂的解吸再生

使用或再生吸附剂时，如用升温解吸，必须注意其热稳定性的高低，吸附剂晶体所能承受的温度可由差热分析 (DTA) 曲线的特征峰测出 (图 1-14)，如 X 型沸石在 208℃ 有宽长的吸热峰，水分蒸发，800℃ 有放热峰，晶体破坏。各种吸附剂的耐热温度如表 1-7，再生时应在此温

表 1-7 各种吸附剂的耐热温度^[21]

吸 附 剂	商标名称	耐热温度 ℃
氧化铝	Alco(美)	600
氧化铝	Neobead(日)	650
氧化铝	Pechiney(法)	400
硅胶	Silbead(日)	250
分子筛	MS4A(美)	650
分子筛	MS3A(美)	250
分子筛(丝光沸石)	Zeolon-H(美)	800

度以下。再生活化也和吸附剂吸附的溶质有关。如吸附水分后，活性氧化铝在 175~320℃ 活化，约需热量 11000kJ/kg，硅胶在 150℃ 左右，约需 8000kJ/kg，分子筛在 200~300℃，约需 12000kJ/kg。如活性炭为有机不

纯物堵塞孔道严重,在控制再生气流中氧含量的情况下,不同分子筛的耐热温度而定)活化。
 通入少量水蒸气及 CO_2 在约 900°C 活化。分子筛如已吸各种常用吸附剂的基础性能如表 1-8, 由不同原料
 附有积炭时,可通入含少量空气的气流在 500°C 左右(视制取的活性炭的基本性能及其用途如表 1-9 所示。

表 1-8 常用吸附剂^①的基础性能

吸附剂和应用	颗粒形状	大小(目)美制	内孔隙率, %	干体积密度, kg/L	平均孔径直径, nm	比表面积 km^2/kg	吸附容量 $\text{kg}/\text{kg}(\text{干})$	备 注				
氧化铝								水分吸附容量 ^②				
低孔隙率(氟化物吸附剂)	G, S	8~14 等	40	0.70	~7	0.32	0.20	相对湿度, %				
高孔隙率(干燥、分离用)	G	各种	57	0.85	4~14	0.25~0.36	0.25~0.33	再生温度 $^\circ\text{C}$				
干燥剂 CaCl_2	G	3~8 等	30	0.91	4.5	0.2	0.22	氧化铝	5~7	13~20	19~58	175~320
包裹								硅胶	7~8	27~30	37~44	150~175
活性铝土矿	G	8~20 等	35	0.85	5		0.1~0.2	分子筛吸附热(最大)4200kJ/kg- H_2O				
色谱氧化铝	G, P, S	80~200 等	30	0.93			~0.14					
硅酸和铝硅酸盐(分子筛)	S, C, P	各种										
3A 型(脱水干燥用)			~30	0.62~0.68	0.3	~0.7	0.21~0.23					
4A 型(脱水干燥用)			~32	0.61~0.67	0.4	~0.7	0.22~0.26					
5A 型(分离用)			~34	0.60~0.66	0.5	~0.7	0.23~0.28					
13X 型(纯制、分离用)			~38	0.58~0.64	1.0	~0.6	0.25~0.36					
丝光沸石(酸干燥用)				0.88	0.3~0.8		0.12					
菱沸石(酸干燥用)				0.72	0.4~0.5		0.20					
硅胶(干燥、分离用)	G, P	各种	38~48	0.70~0.82	2~5	0.6~0.8	0.35~0.50					
硅酸镁(脱色用)	G, P	各种	~33	~0.50		0.18~0.30		活性白土组成 ^② : SiO_2 50~60, Al_2O_3 10~15, Fe_2O_3 2~4, MgO 3~10, H_2O 10~15; 气孔率 0.55~0.65, 视比重 0.96~1.14, 真比重 2.4~2.6, 平均孔径 80~180 Å, 充填密度 0.45~0.55g/cm ³				
硅酸钙(脱除脂肪酸用)			75~80	~0.20		~0.1						
粘土, 酸处理粘土(石油、食品产品的精制)	G	4~8		0.85								
漂白土(同酸处理粘土)	G, P	<200		0.80								
硅藻土	G	各种		0.44~0.50		~0.002						
炭(活性炭)												
壳基	G	各种	60	0.45~0.55	2	0.8~1.6	0.40					
木基	G	各种	~80	0.25~0.30		0.8~1.8	~0.70					
石油基	G, C	各种	~80	0.45~0.55	2	0.9~1.3	0.3~0.4					
泥煤基	G, C, P	各种	~55	0.30~0.50	1~4	0.8~1.6	0.5					
褐煤基	G, P	各种	70~85	0.40~0.70	3	0.4~0.7	0.3					
烟煤基	G, P	8~30	60~80	0.40~0.60	2~4	0.9~1.2	0.4					
		12~40										

续表

吸附剂和应用	颗粒形状	大小(目)美制	内孔隙率,χ%	干体积密度,kg/L	平均孔径直径,nm	比表面积km ² /kg	吸附容量kg/kg(干)	备 注
有机聚合物(吸附树脂)								
聚苯乙烯(脱除有机物,如酚,抗生素回收)	S	20~60	40~50	0.64	4~9	0.3~0.7		
聚丙烯酸酯(造纸废水净化、抗生素回收)	G、S	20~60	50~55	0.65~0.70	10~25	0.15~0.4		
酚胺树脂(溶液的脱色脱臭)	G	16~50	45	0.42		0.08~1.2	0.45~0.55	

注：G 颗粒、C 圆柱形、P 粉末、S 球形。

①引自 Perry, "Chemical Engineer's Handbook" 6th. Ed, McGraw-Hill (1984);

②化工便览, p. 769 页改订三版、丸善 (昭和 43 年);

③化工便览, p. 590 页, 改订四版、丸善 (1978 年);

比热 [kJ·kg⁻¹·℃⁻¹]: 硅胶 0.92; 活性氧化铝 1.00; 活性炭 0.84; 分子筛 0.80 (40℃), 1.00 (250℃)。

导热系数 [kJ·m⁻¹·h⁻¹·℃⁻¹]: 硅胶 0.50~0.71; 活性氧化铝 0.71~0.75; 活性炭 (30℃) 0.63~1.00。

表 1-9 活性炭的基本性能及用途

活性炭形状	原料	活化法	粒度大小(目)	硬度%	气孔率%	空隙率%	充填密度g·cm ⁻³	比表面积m ² ·g ⁻¹	平均孔径Å	溶剂吸附量%	碘吸附量g·g ⁻¹	亚甲基蓝脱色率ml·g ⁻¹	焦糖脱色率%	用途
粉末	木材	药品	—	—	—	—	—	700~1500	20~50	—	0.7~1.2	120~200	85~98	净水、
	木材	气体	—	—	—	—	—	800~1500	15~30	—	0.8~1.2	140~250	70~95	液相脱
	其他	气体	—	—	—	—	—	750~1350	15~35	—	0.8~1.1	120~200	60~93	臭、精制
破碎状	果壳	气体	4/8,8/32	90~	50~60	38~45	0.38~0.55	900~1500	15~25	33~50	0.8~1.2	100~230	—	气体精制、净化、
	煤	气体	8/32,10/40	90~	50~70	38~45	0.35~0.55	900~1350	15~30	30~45	0.7~1.2	140~250	—	溶剂回收、脱色、
球状	煤	气体	8/20,8/32	90~	50~65	35~42	0.40~0.58	850~1250	15~25	30~40	0.7~1.2	140~230	30~65	液体脱色精制、
	石油	气体	20/36,28/60	92~	50~65	33~40	0.45~0.62	900~1350	15~25	33~45	0.8~1.2	100~180	—	水净制, 溶剂回收
成型	果壳	气体	4/6,6/8	95~	52~65	38~45	0.38~0.48	900~1500	15~25	33~48	—	—	—	溶剂回收, 空气
	其他	气体	4/6,6/8	95~	52~65	38~45	0.38~0.48	900~1350	15~25	30~45	—	—	—	净化、气体精制、
纤维状	其他	气体	—	—	—	—	—	1000~2000	15~25	33~50	0.8~1.2	190~230	—	催化剂担体

1.3 吸附剂的物理性质

参考文献

吸附剂物理性质测定参见本手册第 20 篇颗粒及颗粒系统。

[1] Kohl,A. L. and P. C. Reisenfield, "Gas purification"2nd ed. 574 Gulf 1974.

- [2] Coulson, J. W. and J. F. J. Richardson, "Chemical Engineering" vol. 3, 497, Pergamon 1979.
- [3] Drzaj, B., and S. Hocevan et al. "Zeolites synthesis, structure, Technology and Application" 503 Elsevier 1985.
- [4] Mantell, C. L. "Adsorption" Chapter 9 McGraw-Hill 1951.
- [5] 叶振华编著,《化工吸附分离过程》,北京:中国石化出版社,1992年。
- [6] Wankat, P. C. "Large-Scale Adsorption and chromatography". 55 CRC Press 1986.
- [7] Everett, D. H. and F. S. Stone, "Structure and properties of porous materials". 227 Butterworth. London, 1958.
- [8] Cheremisinoff, P. N. and F. Ellerbusch, "Carbon Adsorption Handbook". 9 Ann Arbor Sci. Pub. 1978.
- [9] Juntgen, H. Carbon 15, 273 (1977).
- [10] Schweitzer, P. A. ed. "Handbook on Separation Techniques for Engineers". 1—448 McGraw-Hill, 1979.
- [11] 萩野圭三, Adsorption News 4, 2, 4 (1990).
- [12] 袁友雄, 叶振华, C 活性炭——制造、性质和应用, 36~44 页, 全国活性炭专业委员会, 1989 年。
- [13] Tomoshige Nitta, et al. Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption. p371 Kyoto Japan 1992.
- [14] Breck, D. W. "Zeolite molecular Sieves" 95, Wiley, New York. 1974.
- [15] Barrer, R. M. "Zeolite and clay minerals" Chapter 2 Academic Press, London 1978.
- [16] Rao, J. ed. "Zeolite Chemistry and Catalysis". 1 A. C. S. Monograph no. 171 American Chem. Soc., Washington D. C. 1976.
- [17] Riberio, F. R. ed. "Zeolite Science and Technology". Nijhoff pub. 1984.
- [18] U. S. P. 4310440 (1982); U. S. P. 4440871 (1984).
- [19] Meier, W. M. Proc. of the 7th Intern. Zeolite Conference Tokyo, Aug. 17, 1986 p103.
- [20] 宋敏华, 叶振华, 石油化工 17, 12, 813 (1988); 17, 698 (1988)。
- [21] 北川浩, 铃木谦一郎著,《吸附的基础与设计》, 178 页, 北京: 化学工业出版社, 1983 年。

2 吸附平衡

2.1 气相吸附平衡和吸附热^[1~4]

一般说来, 单组分气相吸附可分为物理吸附和化学吸附两类。由范得华力产生的物理吸附, 吸附热较低, 通常为 42~62 kJ/mol。化学吸附则是吸附质分子与吸附剂表面分子产生电子转移或形成络合物, 其吸附热接近

化学反应热, 需要一定的活化能。化学吸附的吸附及解吸速度都要比物理吸附慢。当然, 严格地说物理吸附与化学吸附并无严格界限。

单组分的气相吸附平衡是: 通常在一定的温度下, 单位重量吸附剂的吸附容量 q 和气相中组分分压 p (或每单位体积流体相的溶质摩尔浓度 C) 用吸附等温方程表示, 其关系为:

$$q = f_1(p) \quad (2-1)$$

图 2-1 至图 2-5 为常温下各种气体或蒸气在不同吸附剂上的吸附等温线。吸附过程放出一定的吸附热。降低温度和提高气体组分的分压有利于增加气体组分的吸附量。反之, 提高温度或降低气体组分的分压则气体组分的吸附容量减少而解吸。具体的吸附平衡数据可参阅有关文献资料^[1~6]。

Brunauer S. 等将典型的吸附等温曲线分为五类^[7] (图 2-6)。这些曲线的形状各异, 反映了吸附质分子和吸

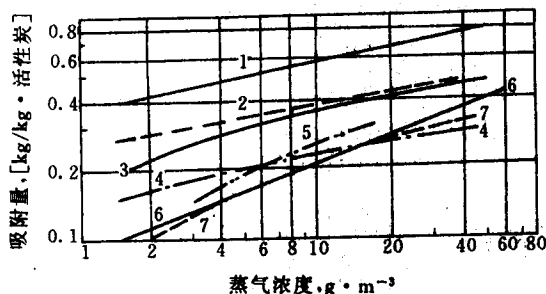


图 2-1 活性炭吸附空气中溶剂蒸气的
吸附平衡 (20°C)

1—CCl₄; 2—醋酸乙酯; 3—苯; 4—乙醚;
5—乙醇; 6—氯甲烷; 7—丙酮

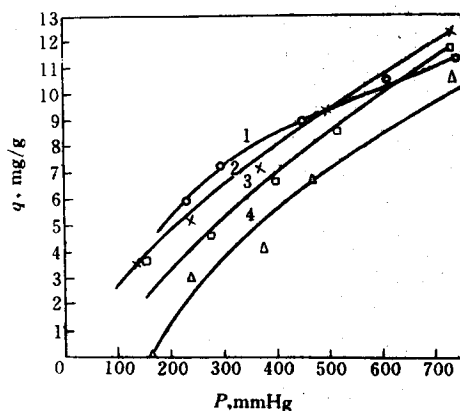


图 2-2 25°C 时 CO 吸附等温线 (静态法)

1—5A; 2—13X; 3—NaY; 4—活性炭

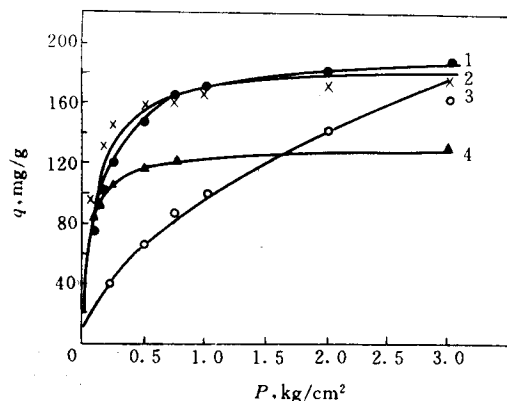


图 2-3 25°C 时 CO₂ 吸附等温线 (静态法)^[5]
1—13X; 2—NaY; 3—活性炭; 4—5A

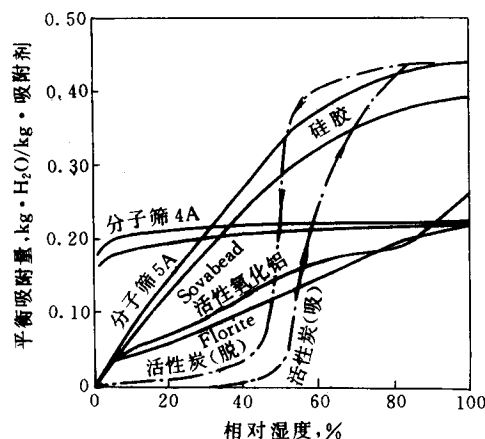


图 2-4 不同吸附剂对空气中水分的吸附量

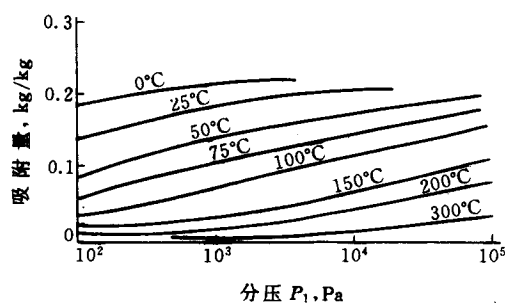


图 2-5 水在 5A 分子筛上的吸附等温线

吸附剂表面分子间作用力大小。例如, I、II、N 类型吸附等温线的开始一段, 吸附量随组分的分压的增大而迅速增大, 曲线向吸附量坐标方向凸起。III、V 型曲线的初始阶段, 吸附质较难吸附, 曲线下凹。具有 VI 型特征的吸附等温线称作优惠吸附等温曲线, 有利于组分的吸附; 具有

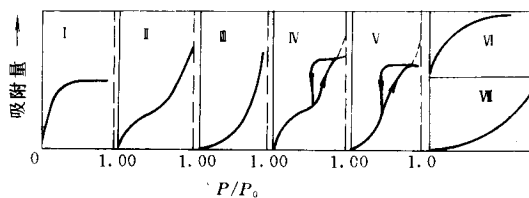


图 2-6 气相吸附的典型吸附等温线

VI 型特征的吸附等温曲线称作非优惠等温曲线, 有利于组分的解吸。

2.1.1 单组分吸附平衡和吸附等温线

吸附等温方程的形式很多, 基本上可归为三种形式。

(1) Langmuir 吸附等温方程

此模型方程指恒温下均一表面上的单层吸附平衡, 属中等程度覆盖率下的理想吸附方程。它可以从动力学或热力学推导出。适用于物理吸附和化学吸附, 为简单和常用的近似表达式。

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_L P}{1 + k_L P} \quad (2-2)$$

式中 q 和 q_m —— 吸附剂的吸附量和最大的吸附容量;

P —— 吸附质在气体混合物中的分压;

k_L —— Langmuir 常数。

(1.1) Henry 方程 吸附剂表面吸附的覆盖率 θ ($\theta = q/q_m$) 在 10% 以下,

$$q = k_H P \quad (2-3)$$

(1.2) Freundlich 方程 非均一表面的吸附, 恒温下吸附热随覆盖率 θ 的增加成对数下降。其中 n 值 ($\frac{1}{n} = 0.1 \sim 0.5$ 之间) 由实验决定。

$$q = k_F P^{\frac{1}{n}} \quad (2-4)$$

(1.3) Langmuir-Freundlich 方程 当吸附质解离的情况下, 进行吸附和解吸时, 每个分子占据二个活性点, 吸附和解吸速率分别正比例于 $(1-\theta)^2$ 和 θ^2 , 则

$$\frac{q}{q_m} = \frac{(k_L P)^{1/2}}{1 + (k_L P)^{1/2}} \quad (2-5)$$

(1.4) BET 方程^[9] 多层吸附, 吸附层不移动, 表面吸附活性点的吸附对第一层以范德华力起作用, 其他各层之间成动态平衡。第二层以上各层的吸附热相同, 等于液化热。本式适用于 $\frac{P}{P_0} = 0.3 \sim 0.05$ 的范围。

$$\frac{P}{q(P_0 - P)} = \frac{1}{k_b q_m} + \frac{k_b - 1}{k_b q_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2-6)$$

式中 P_0 —— 吸附温度下, 气体吸附质的饱和蒸气压;

q_m —— 第一层单分子层的饱和吸附体积量。

(2) Gibbs 吸附等温方程

把吸附质以二维表面吸附或三维微孔吸附处理。假设吸附层是一个可区分的相（即使边界的准确位置不能肯定），面积为 A ，具有溶液的一般性质。用经典热力学导出此 Gibbs 等温方程。吸附相浓度和分散压 π 及化学位 μ 的关系为

$$-A d\pi + n d\mu = 0 \quad (T = \text{常数}) \quad (2-7)$$

考虑吸附相和所接触的理想蒸气相之间成平衡状态， $\mu_s = \mu_g$ ，并遵守理想气体定律， $d\mu_g = d\mu_s = RT dP/P$ ，则得 Gibbs 吸附等温方程

$$q_i = \frac{n_s}{A} = \frac{P}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T \quad (2-8)$$

分散压可取“吸附”膜的表面张力，或取清洁表面的表面张力和覆盖吸附质表面的表面张力之差表示。

类似液体上的单分子膜，Harkin 和 Jura^[9]假定吸附相的分散压 $\pi = b - a\sigma$ ，其中 σ 为每一吸附质分子占据的面积， a 和 b 为常数。取状态方程为最简单的理想气体定律 $\pi\sigma = RT$ 。可将 Gibbs 方程化简，得 Henry 吸附等温方程 $\theta = k_H P$ 。此外，Langmuir 方程和 Freundlich 方程均可由 Gibbs 方程推导取得。对于和固体相接触的蒸气，因所采用的状态方程不同^[10]，可以推导出不同的等温方程式（表 2-1）。

(3) 吸附势理论^[11~13]（亦称 Dubinin-Polanyi 理论）

Polanyi 在 1914 年首先提出固体表面有力场，气体分子在其表面上受力压缩，可用等位势线 ξ_i 表示的理论（图 2-7）。表面一点的吸附势可定义为 1 摩尔理想气体吸附质从气相迁移至该点时，表面吸附力所做的功为

$$\xi = \Delta F = \int_0^{P_0} v dP = RT \frac{P_0}{P} \quad (2-9)$$

式中 ΔF ——自由能差；

P_0 ——饱和蒸气压（非理想气体用逸度 f 表示）。

吸附空间容积 w 为位势 ξ 的函数。即

$$w = f(\xi) \quad (2-10)$$

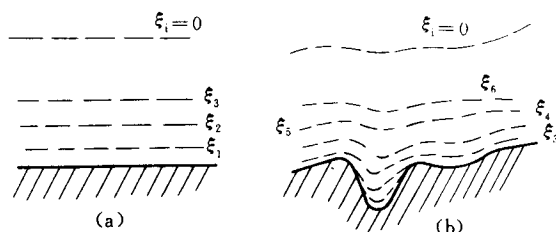


图 2-7 用吸附势理论说明吸附剂表面等位势线
(a) 均匀表面理想情况；(b) 实际表面

对特定的体系，此 w 和 ξ 的关系是和温度无关的特征线，称为特性曲线（图 2-8）。因为

$$w = n v_m \quad (2-11)$$

式中 n ——每单位量吸附剂吸附溶质摩尔数；

v_m ——摩尔容积，也可以用式 (2-9) 和式 (2-11)，

以 $n v_m$ 对 $RT \ln \frac{P_0}{P}$ 绘图作出特性曲线。

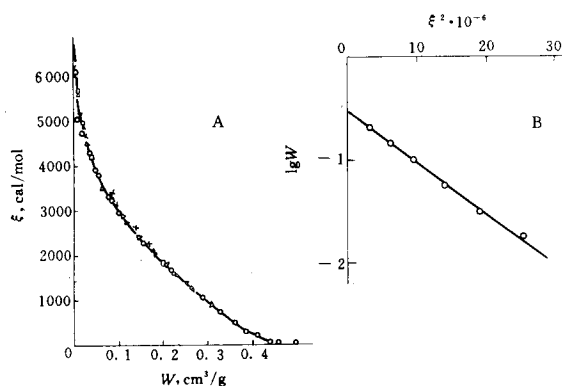


图 2-8 四氟乙烯在活性炭上的吸附
33.3℃（临界温度，+）；0℃（□）；-28℃（▽）；
-40℃（△）；-76.3℃（○），(A) 特性曲线按式
(2-9) 计算，(B) 按式 (2-13) 计算

表 2-1 从二维状态方程和 Gibbs 方程导出的等温方程

状 态 方 程	相应的吸附等温方程
理想气体型	
$\pi\sigma = RT$	$\ln kP = \ln \theta$
$\pi(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1-\theta) + \ln[\theta/(1-\theta)]$
Van der Waals 型	
$(\pi + a/\sigma^2)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1-\theta) + \ln[\theta/(1-\theta)] - c\theta$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0) = RT$	$\ln kP = \theta/(1-\theta) + \ln[\theta/(1-\theta)] - c\theta^2$
$(\pi + a/\sigma^3)(\sigma - \sigma^0/\sigma) = RT$	$\ln kP = 1/(1-\theta) + 1/2 \ln[\theta/(1-\theta)] - c\theta, (c = 2a/\sigma^0 RT)$
维里型	
$\pi\sigma = RT + a\pi - \beta\pi^2$	$\ln kP = (\phi^2/2\omega) + (1/2\omega)(\phi+1)[(\phi-1)^2 + 2\omega]^{1/2} - \ln\{(\phi-1) + [(\phi-1)^2 + 2\omega]^{1/2}\},$ $(\phi = 1/\theta, \omega = 2\beta RT/a^2)$