

气体临界温度以上吸附平衡的预测研究*

李明**, 顾安忠

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030)

摘要: 采用容积法测定了 CH_4 和 N_2 在微孔活性炭 K02 上的吸附平衡数据, 温度为 273~333 K, 压力为 0~12 MPa. 提出了一个可以从单一气体吸附等温线预测其它条件下吸附平衡的理论模型. 该模型考虑了临界温度以上吸附相密度和饱和吸附量与温度的关系, 并采用孔径分布来表征吸附剂表面吸附势场的不均一性, 局部方程使用 Langmuir 描述. 利用此模型预测了 CH_4 和 N_2 在 K02 活性炭上的吸附平衡, 在所研究的温度、压力范围内的整体预测偏差不超过 3%. 另外, 对文献中不同实验条件下气体临界温度以上的吸附平衡进行了研究, 在较宽的范围内也取得了很好的预测结果.

关键词: 吸附等温线; Langmuir 方程; 临界温度; 活性炭

中图分类号: O647.31 文献标识码: A

Study on the Model for Predicting Gases

Adsorption Equilibria above Critical Temperatures*

Li Ming**, Gu Anzhong

(Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Experimental adsorption isotherms of CH_4 and N_2 higher than critical temperatures on K02 activated carbon were measured with the volumetric method. The pressure and temperature ranges were 0~12 MPa and 273~333 K respectively. A model, which took into account the adsorbate properties above critical temperatures and the adsorbent surface heterogeneity by pore size distribution, was proposed in this paper to predict the equilibrium data only using one adsorption isotherm. The gamma distribution was adopted to express the pore size distribution of the activated carbon, and the adsorption potential was calculated by the 10-4-3 equation for slit shape micropores. The relationships between the adsorbate density, the saturated adsorption amount and the equilibrium temperature have been discussed in detail. Through this method, the experimental adsorption data of CH_4 and N_2 were compared with the prediction equilibria. The study illustrates that the predicting method could present the adsorption equilibria accurately in the whole research range. And the mean relative deviations of the prediction of CH_4 and N_2 are only about 1.9% and 2.9%. This proves that the analyses of the adsorbate properties are reasonable. In addition, the model was applied to calculating the equilibrium data of various supercritical adsorption systems published in literatures. Despite different adsorbents and equilibria conditions, the investigation results demonstrate that the suggested model performs well in predicting the gases adsorption equilibrium data with all mean relative deviations less than 6.8%. Therefore, the model could be utilized to calculate the gases adsorption equilibrium data above critical temperatures in a wide range.

* Project supported by the Shanghai Science and Technology Development Fund (0116nm044).

** Corresponding author, E-mail: liming_li@163.com Received 9 June 2003; in final form 18 August 2003.

Keywords Adsorption isotherm, Langmuir equation, Critical temperature, Activated carbon

1 引 言

近年来,以吸附为手段进行气体的分离和净化已经在许多行业中得到了广泛的应用,因此,吸附理论的研究也在不断的深入和发展^[1-5]. 寻找一个能够在较宽范围内预测气体吸附平衡数据的理论模型一直是人们追求的目标. 它不仅有利于更加深入地了解吸附现象的本质,而且能够为吸附的工程应用和开发带来极大的便利. 由 Dubinin 学派发展起来的吸附势理论可以较好地描述蒸汽在活性炭等微孔介质的吸附平衡,并引入吸附特征曲线以实现预测的目的,这种方法已得到了大量实验数据的验证^[6]. 但是对于一些小分子气体,如 N₂、CH₄ 等在室温附近的吸附行为,由于此时平衡温度已超过了 N₂ 和 CH₄ 等气体的临界温度,吸附势理论中涉及的饱和蒸气压也就失去了相应的物理意义. 这使得吸附势理论在预测气体临界温度以上吸附平衡的应用中遇到了较大困难. 虽然人们对于临界温度以上被吸附气的饱和蒸气压提出了各种估算的方法^[7],但往往带有很大的经验性,没有得到充分的实验验证,在一些情况下,预测结果与实验平衡数据存在较大差异^[8].

目前,对于气体临界温度以上吸附平衡数据的预测方法尚未形成统一的认识. 而在实践中,如变压吸附用于空分,以及天然气净化和分离等都是气体临界温度以上的吸附行为. 因此,对如何准确预测这种条件下气体的吸附平衡提出了迫切的要求.

本工作测试了临界温度以上 CH₄ 和 N₂ 在微孔活性炭上的吸附平衡数据,提出了一个能够在较宽范围内预测气体吸附平衡的数学模型. 该模型引入孔径分布来描述吸附剂表面势场的不均匀性,并充分考虑了被吸附气临界温度以上的流体特性,进而可以从单一吸附等温线来预测其它条件下的吸附平衡. 使用这个模型对实验数据进行了详细研究,并对预测结果做了分析.

2 实 验

采用经典容积法测试了 CH₄ 和 N₂ 在 K02 微孔活性炭上的吸附平衡. K02 型活性炭为椰壳活性炭,海南琼池公司生产,比表面积约为 960 m²/g. 吸附剂使用前在 393 K 下真空干燥直至恒重. 整个测试系统采用 $\phi 3 \sim 0.75$ mm 高压毛细管连接. 使用 He 来测定系统的死体积. He、CH₄ 和 N₂ 的纯度均优于 99.99%,实验温度为 273~333 K,间隔 15 K,温度控制精度 ≤ 0.3 K. 压力传感器测量精度为 0.

1%,量程 0~12 MPa.

容积法测量吸附量的原理主要是通过确定给定体积内气相压力的变化,利用物料衡算以得到被吸附气体的摩尔数. 在本工作中,He、CH₄ 和 N₂ 的 pVT 关系由 BWRS 方程来计算. 图 1 和图 2 分别给出了测试范围内 CH₄ 和 N₂ 在 K02 活性炭上的吸附平衡数据.

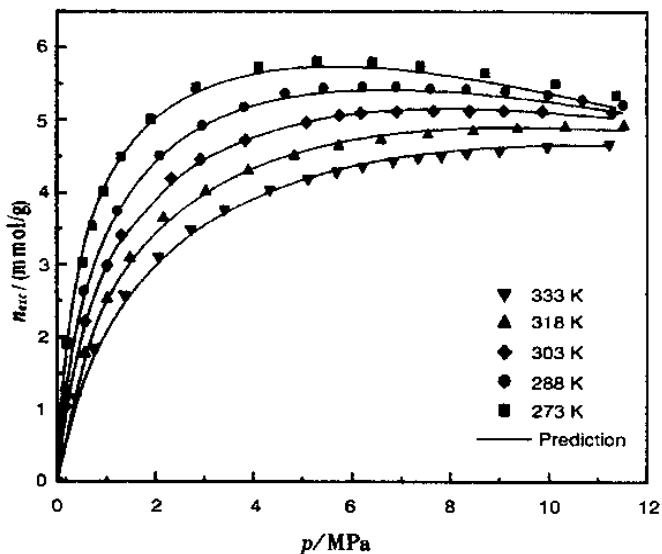


图 1 CH₄ 在 K02 活性炭上的实验吸附平衡数据及预测结果
Fig. 1 The experimental and predicting adsorption equilibrium data of CH₄ on K02 activated carbon

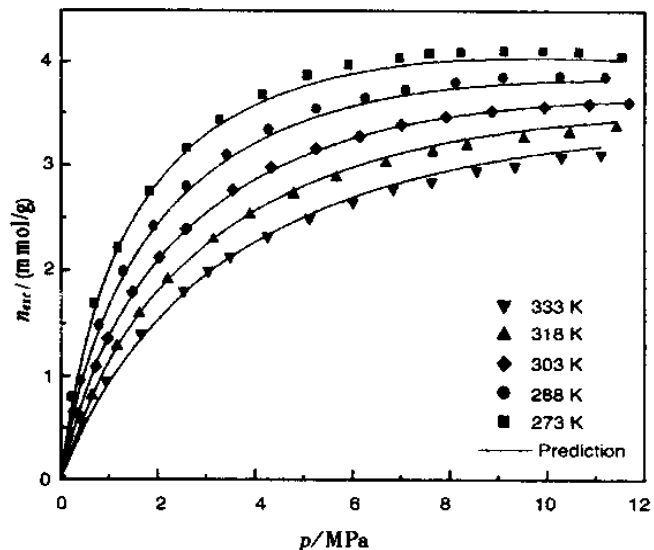


图 2 N₂ 在 K02 活性炭上的实验吸附平衡数据及预测结果
Fig. 2 The experimental and predicting adsorption equilibrium data of N₂ on K02 activated carbon

3 预测模型和讨论

3.1 平衡吸附量的定义

如图 1 和图 2 所示, CH_4 和 N_2 在活性炭上的吸附等温线为 I 型等温线, 仅在高压低温的情况下吸附平衡数据出现了极大值. 这是因为实验所测的吸附量是 Gibbs 定义的过剩吸附量 n_{exc} , 而理论模型中的吸附量则是 Gibbs 定义的绝对吸附量 n_{abs} ^[9], 二者关系为:

$$n_{exc} = n_{abs} - v_a \rho_g \quad (1)$$

其中, v_a 为吸附相体积; ρ_g 为气相主体密度. 如果在温度恒定条件下, 假设吸附相密度 ρ_a 不变^[10], 式(1)通常变换为:

$$\begin{aligned} n_{exc} &= n_{abs} - v_a \rho_g \\ &= v_a \rho_a - v_a \rho_g \\ &= n_{abs} (1 - \rho_g / \rho_a) \quad (T \text{ 恒定}) \quad (2) \end{aligned}$$

可以看出, 随着平衡压力的增高或温度降低时, ρ_g 的值变大, 使得过剩吸附量 n_{exc} 可能出现极值现象. 所以, 在这种条件下对气体吸附平衡进行理论研究, 必须先确定吸附相密度 ρ_a , 才能通过式(2)将实验测得的过剩吸附量 n_{exc} 转换为绝对吸附量 n_{abs} ^[11].

3.2 预测模型

对于 CH_4 和 N_2 在 K02 微孔活性炭上的吸附平衡, 本工作考虑了活性炭表面吸附势场的不均一性. 由于文献普遍推荐使用孔径分布来表示活性炭表面势场的不均一性^[12,13], 其中吸附质分子与孔壁碳原子之间的作用势由 Lennard-Jones 势能函数来计算, 因此, 本工作采用局部吸附等温线和孔径分布积分式来描述 CH_4 和 N_2 的吸附行为, 即

$$n_{abs} = \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{n^0 a \exp(E(r)/RT) p}{1 + a \exp(E(r)/RT) p} f(r) dr \quad (3)$$

式(3)中局部吸附等温线使用 Langmuir 方程, n_{abs} 、 n^0 和 a 分别为绝对平衡吸附量、饱和吸附量和指前因子; r 为半孔宽; r_{min} 为能够发生吸附的最小孔径, 一般取为吸附质分子与碳原子之间的碰撞直径; $f(r)$ 为吸附剂的孔径分布, 通常设为 gamma 分布,

$$f(r) = \frac{q^{w+1} r^w \exp(-qr)}{\Gamma(1+w)} \quad (4)$$

其中 q 和 w 为 gamma 分布参数. 另外, $E(r)$ 是被吸附分子的吸附能, 可由表现孔内吸附质分子与多层碳原子之间相互作用的 10-4-3 模型来计算^[14], 形

式如下:

$$\begin{aligned} \varphi(r, z) &= \frac{5}{3} \epsilon_{si}^* \left\{ \frac{2}{5} \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{r+z} \right)^{10} + \left(\frac{\sigma_{si}}{r+z} \right)^{10} \right] - \right. \\ &\quad \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{r+z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_{si}}{r+z} \right)^4 \right] - \\ &\quad \left[\left(\frac{\sigma_{si}^4}{3\Delta(0.61\Delta + r+z)^3} \right) - \right. \\ &\quad \left. \left. \left(\frac{\sigma_{si}^4}{3\Delta(0.61\Delta + r-z)^3} \right) \right] \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

这里 ϵ_{si}^* 由下式计算:

$$\epsilon_{si}^* = \frac{6}{5} \pi \rho_s \epsilon_{si} \sigma_{si}^2 \Delta \quad (6)$$

式(5)中, $\varphi(r, z)$ 描述吸附质分子在吸附剂孔径为 r 、与孔壁距离为 z 时所受的作用势; $E(r)$ 则对应于 φ 在最大吸引作用势的数值; ϵ_{si}^* 和 ϵ_{si} 分别为吸附质分子与单层碳原子壁之间以及单个碳原子之间的最大吸引作用势; σ_{si} 为吸附质分子与碳原子之间的碰撞直径; Δ 为碳原子层之间的距离, 为 0.335 nm. 式(6)中, ρ_s 为单位体积内碳原子的个数, 为 114 nm^{-3} . CH_4 和 N_2 模型参数的具体数值列于表 1.

表 1 CH_4 和 N_2 在 10-4-3 模型中的参数值^[15]

Table 1 Parameters of CH_4 and N_2 in 10-4-3 model

	σ/nm	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$	σ_{si}/nm	$\epsilon_{si}/(\text{kJ/mol})$	$\epsilon_{si}^*/(\text{kJ/mol})$
CH_4	0.3758	1.235	0.3579	0.5360	9.780
N_2	0.3798	0.5936	0.3599	0.3717	6.783

式(3)所示模型中共有四个待定参数 n^0 、 a 、 q 和 w . 要使用此模型来预测气体的吸附平衡, 就必须确定这些模型参数在不同吸附条件下的变化关系. 另外还需确定吸附相密度 ρ_a , 使其能够预测高压条件下气体临界温度以上的吸附平衡. 由于气体在临界温度以上不会发生液化, 此时吸附质分子很可能处于一种特殊的压缩气体状态. 所以, 本工作采用 Dubinin 的建议^[9], 使用范德华方程的参数 b (对应于气体分子本身所占的体积) 来计算 ρ_a ,

$$\rho_a = \frac{1}{b} = \frac{8p_c}{RT_c} \quad (7)$$

所以, 被吸附 CH_4 和 N_2 的密度分别为 23.22 和 25.90 mol/L. 尽管这种计算吸附相密度的方法是否准确仍需要更多研究的证实, 但目前对于描述临界温度以上吸附质的状态是一种很好的近似^[16].

对于饱和吸附量 n^0 ，由于在高于临界温度时吸附质分子表面提供的力场不足以使其余的气体分子在其表面发生吸附，被吸附气体不会产生多层吸附或类似于毛细管凝聚的现象。因此，形成吸附主要是吸附剂表面势场的作用。如果吸附剂的结构一定，其产生吸附能力的空间也就一定，若假设吸附相的密度仅与被吸附气本身的性质有关，如式(7)所示，那么吸附质达到饱和时所对应的状态也就是一定的，即可以认为在此条件下 n^0 基本上不随温度而变化。这一假设已得到相应实验的支持^[17]。

对于 Langmuir 常数中的指前因子 a ，吸附动力学研究表明，有如下关系式成立^[18]：

$$a = \frac{\beta}{k \sqrt{2\pi MRT}} \quad (8)$$

式中， β 为吸附质分子与吸附剂表面碰撞时的粘滞系数； k 为温度无穷大时的脱附速率常数，二者基本上与温度无关； M 为吸附质的分子量。如果选取一个温度作为参考温度 T_{ref} ，由其实验数据计算出该温度下的指前因子 $a_{T_{ref}}$ ，则可以利用下式计算任意温度 T 下 a 的数值，

$$a_T = a_{T_{ref}} (T_{ref}/T)^{1/2} \quad (9)$$

另外，考虑到孔径分布参数 q 和 w 主要表征的是吸附剂的结构，如果吸附剂一定，则 q 和 w 不会随实验条件变化而改变。

3.3 预测结果与讨论

本工作利用式(2)~(9)来预测 CH_4 和 N_2 在 K02 微孔活性炭上的吸附平衡。选取室温附近的实验温度 303 K 作为参考温度，联合式(3)和式(2)，

对 303 K 下 CH_4 和 N_2 的实验数据进行非线性回归，得到模型参数 n^0 、 a 、 q 和 w ，然后对 CH_4 和 N_2 其它温度下的吸附平衡进行预测。预测的准确程度用平均偏差 δ 来衡量，若所研究范围内预测点的总个数为 N ，则 δ 的表达式如下：

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{\left(\frac{n_{exc实验,i} - n_{exc预测,i}}{n_{exc实验,i}} \right)^2} \quad (10)$$

使用式(3)回归所得各参数的数值以及预测偏差 δ 列于表 2，图 3 给出了 K02 活性炭的孔径分布情况，预测的吸附平衡数据示于图 1 和图 2。

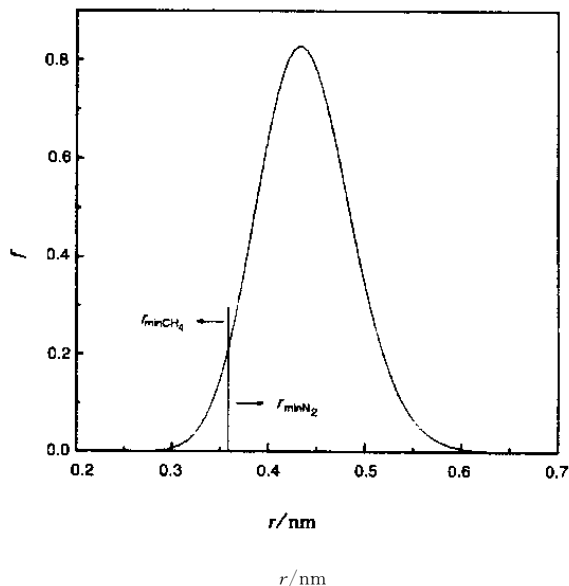


图 3 由式(3)得到的 K02 活性炭的孔径分布
Fig. 3 The calculated pore size distribution of K02 activated carbon from Eq. (3)

表 2 不同吸附体系下模型回归和预测的结果

Table 2 Results of regression and prediction of the proposed model for various adsorption systems

	n^0 /(mmol/g)	$a/10^{-4}MPa^{-1}$	q	w	δ	T_{ref}/K	T/K	p/MPa
CH_4	8.211	7.699	18.67	80.79	0.01917	303	273~333	0~12
N_2	6.508	22.35	18.67	80.79	0.02910	303	273~333	0~12
CH_4 ^[19]	8.102	6.377	24.05	98.99	0.05334	303	303~383	0~10
N_2 ^[19]	5.836	26.45	24.05	98.99	0.06766	303	303~383	0~10
CH_4 ^[20]	20.03	8.997	20.23	95.04	0.04136	293	233~333	0~10
CH_4 ^[21]	10.04	13.11	11.53	51.83	0.02250	303	283~323	0~14

从图 1、图 2 和表 2 可以看出，本工作提出的模型能够很好地对 CH_4 和 N_2 的吸附平衡进行描述，在整个温度和压力范围内预测结果与实验数据非常

吻合，整体预测偏差仅分别为 1.9% 和 2.9%。为充分验证模型的适用性，本工作对文献报道的气体临

界温度以上吸附平衡数据也进行了研究,包括不同气体在各种活性炭上的吸附平衡^[19-21],比表面积从 994 到 3000 m²/g 不等,以及很宽的温度和压力实验条件. 预测结果列于表 2 的后半部分. 研究结果表明,尽管吸附体系各不相同,平衡条件特别是温度范围存在较大差异,本模型仍能够较准确地预测这些体系的吸附平衡数据,所有预测偏差均不超过 6.8%,这将为吸附理论研究以及工程设计应用提供极大的便利.

4 结 论

本工作提出了一个可以预测气体高于临界温度条件下吸附平衡的数学模型,并对相应临界温度以上的较宽温度、压力范围内 CH₄ 和 N₂ 在 K02 微孔活性炭上的吸附平衡进行了预测和分析. 研究结果表明,预测结果在整个温度和压力范围内与实验数据非常接近,整体预测偏差仅分别为 1.9% 和 2.9% 左右.

良好的预测精度证实了本工作对气体临界温度以上吸附特性所做分析的合理性,即高于临界温度时,被吸附气的密度和饱和吸附量可以假设与温度基本无关.

使用该模型对文献中的高于临界温度的气体吸附平衡进行了研究,验证该模型对于不同实验条件,不同吸附体系的吸附平衡数据可以进行准确地预测,在所研究的范围内最大预测偏差低于 6.8%.

参 考 文 献

[1] Ruthven D M, Farooq S, Knabel K S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.
 [2] Sircar S. *Adsorption Science & Technology*, 1990, **94**: 6061
 [3] Huang Wanzhen (黄宛真), Zhang Xiaobin (张孝彬), Kong Fanzhi (孔凡志), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 51

[4] Xu Tongwen (徐铜文), Fan Guangneng (范广能), Liu Ning (刘宁), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **15**: 375
 [5] Zheng Qingrong (郑青榕), Gu Anzhong (顾安忠), Yang Xiaodong (杨晓东), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **15**: 675
 [6] Dubinin M M. *Chem Rev*, 1960, **60**: 235
 [7] Agarwal R K, Schwarz J A. *Carbon*, 1988, **26**: 873
 [8] Zhou Li (周理), Zhou Yaping (周亚平). *Science in China, Series B* (中国科学, B 辑), 1996, **26**: 473
 [9] Murata K, Miyawaki J, Kaneko K. *Carbon*, 2002, **40**: 425
 [10] Murata K, Kaneko K. *Proceedings of the Second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology*, World Scientific, Singapore, 2000. 314
 [11] Dreisbach F, Staudt R, Keller J U. *Adsorption*, 1999, **5**: 215
 [12] Jaroneic M, Madey R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988.
 [13] Do D D, Wang K. *Langmuir*, 1998, **14**: 7271
 [14] Steele W A. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon, Oxford, 1974.
 [15] Reid R C, Prausnitz J M, Polling B E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.
 [16] Li Ming, Gu Anzhong, *et al. Carbon*, 2003, **41**: 585
 [17] Zhou L, Bai S P, Zhou Y P, *et al. Adsorption*, 2002, **8**: 79
 [18] Do D D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
 [19] Frere M G, Weireld G F. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, **47**: 823
 [20] Zhou L, Zhou YP, Li M, *et al. Langmuir*, 2000, **16**: 5955
 [21] Payne H, Sturdevant G, Leland T. *I&EC Fundamentals*, 1968, **7**: 363