

# 氨气在 4A 分子筛上的吸附动力学研究

许小琴, 繆 翔, 廖 娜, 丁高松, 王耐艳, 姚奎鸿

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用固定床中 4A 分子筛吸附的方法, 研究不同  $\text{NH}_3$  浓度和吸附床温度条件对分子筛吸附效果的影响。通过吸附穿透曲线和吸附床中的吸附平衡质量测定分子筛的吸附容量, 并利用 Langmuir 等温方程对吸附等温线进行拟合。结果表明: 分子筛的吸附容量随吸附床温度升高而降低, 随吸附质初始浓度升高而升高, 吸附平衡符合 Langmuir 方程。

**关键词:** 氨气; 吸附; 固定床; 分子筛

**中图分类号:** TN304. 12      **文献标识码:** A

## 0 引 言

硅烷是一种适用于生产各种电子组件产品的原料气<sup>[1-2]</sup>, 其通过热分解能够产生硅。在硅化镁法制备甲硅烷的过程中, 要使用大量的液氨作为溶剂参与反应, 这导致了收集到的粗硅烷气中含有大量的氨气。工业上通常是通过冷凝回流回收大部分氨气变成液氨重新参与反应, 剩下的极少量氨气通过其他方法分离去除。若粗硅烷气中的氨气未彻底去除, 会严重影响器件的电学性<sup>[3]</sup>。

通常对于硅烷中杂质气的净化方法主要有物理法、化学法以及分子筛吸附法等<sup>[4]</sup>。其中, 物理法主要是采用低温精馏的方法, 化学法采用浓硫酸吸附的方法, 而分子筛法综合了物理和化学两大过程, 气体在吸附的过程中一部分发生物理吸附, 一部分发生化学吸附。在  $\text{NH}_3$  杂质的净化过程中, 若采用低温精馏法耗能过高, 采用浓硫酸吸附法则易在除杂的过程中引入新的杂质。分子筛是新型的吸附剂, 因为具有异常巨大的吸附表面积和晶体内部均匀孔径的通道, 表现出对物质吸附的强烈亲和力和选择性。目前, 沸石分子筛被广泛地应用于石油化工、冶金、催化、医疗、环保、航空航天等领域, 它已经成为一种重要的、不可缺少的新型材料。本文将研究  $\text{NH}_3$  在 4A 分子筛上的吸附动力学行为, 测定不同初始浓度下的氨气在分子筛上的吸附穿透曲线, 计算吸附穿透时间、吸附平衡时间以及不同吸附条件下的吸附容量等吸附基础数据。

## 1 实验方法

本实验所用的商用 4A 分子筛由上海摩力克分子筛有限公司提供。分子筛通过筛分分级处理, 根据分子筛分离效率, 选择颗粒大小为 80~100 目<sup>[5]</sup>。  $\text{NH}_3$  样品气由南京华夏特种气体有限公司提供, 经实验室自行稀释至体积分数为 1%、2%、10%、50%、80%、99%, 稀释气体为  $\text{H}_2$ 。实验过程中通过气相色谱法在线监测吸附前后气体中  $\text{NH}_3$  的浓度的变化, 检测设备由浙江温岭福立分析仪器有限公司提供, 设备型号为 GC9790 II 型气相色谱仪。

实验所用装置为一根不锈钢 U 型管, 内径 3 mm, 长 2 m。加热系统为一电阻丝和一个 PID 型温控仪以保持柱内温度恒定。阀门用来控制气流, 在吸附柱的尾部将吸附后的气流接入色谱系统, 随时检测吸附是否达到平衡。实验装置如图 1 所示。

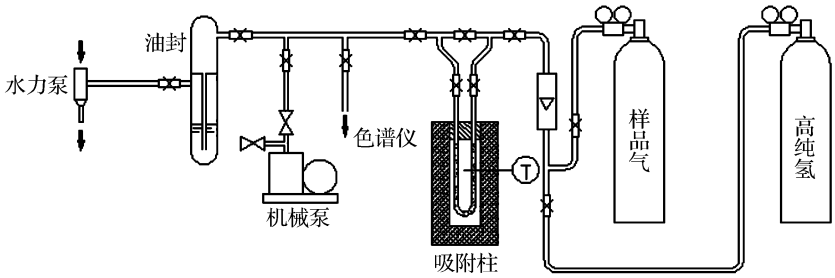


图1 实验装置示意图

实验的基本过程如下:将分子筛装入吸附柱后,接入系统,在  $N_2$  氛围中以  $10^{\circ}C/min$  升温至  $350^{\circ}C$  活化 2 h,然后冷却到实验温度,开始通入样品气体,气体流速为  $10\text{ mL/min}$ 。吸附尾气中的  $NH_3$  浓度( $C$ )每隔 5 min通过色谱检测一次,在线监测床体是否吸附饱和。当吸附达到饱和时,实验终止。

2 数学模型

吸附实验中构成穿透曲线的实验数据可用下列 sigmoidal 型数学表达式<sup>[6]</sup>进行修正,因此将  $C/C_0$  表示为时间的函数。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{t}{ct + a \cdot e^{-b \cdot t}} \tag{1}$$

其中: $a, b, c$ —修正系数; $C$ —出口浓度( $g/L$ ); $C_0$ —初始浓度( $g/L$ ); $t$ —吸附时间( $min$ )。

方程(1)中的修正系数可利用计算机拟合进行调整,至相关系数  $R^2$  最大。 $R^2$  定义为修正结果的拟合度,是衡量其修正精度的一种指标,表示分析模型与实验数据的拟合程度, $R^2$  越大,相关性越好。利用方程(1)绘制的吸附穿透曲线和吸附床中达到吸附平衡( $C/C_0 = 0.95$ )的时间,可以按以下方程<sup>[7]</sup>计算出每组实验中床体吸附的质量。

$$M_{ads} = Q_T C_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \tag{2}$$

其中: $M_{ads}$ —吸附质量( $mg$ ); $Q_T$ —样品气流速度( $mL/min$ )。

床体的吸附容量( $W$ )则可利用以下方程得到,

$$W = \frac{M_{ads}}{M_L} \tag{3}$$

其中: $M_L$ —床体质量( $g$ )。

当吸附尾气中  $NH_3$  的浓度达到入口浓度(即初始浓度)的 95%( $C/C_0 = 0.95$ )时,定义为吸附柱饱和,此时所经历的吸附时间为饱和时间  $t_e$ 。吸附时的吸附容量被用来绘制吸附等温线。实验所得的吸附等温线通过 Langmuir 模型拟合,如方程(4)<sup>[8]</sup>所示。方程里的常数由计算拟合进行修正,至相关系数( $R^2$ )最大。

$$W = \frac{W_0 \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \tag{4}$$

其中: $b$ —吸附系数( $10^{-6}$ ); $W_0$ —吸附剂表面吸附饱和时的吸附质浓度( $mg/g$ )。

3 结果与讨论

图 2 和图 3 为不同吸附床温度下,不同初始  $NH_3$  浓度在 4A 分子筛上的吸附穿透曲线。图中的穿透曲线是常见的 S 型曲线<sup>[9]</sup>。从图 2 和图 3 可以看出,随着氨气浓度升高,穿透曲线由 S 型曲线渐渐变成一条近似垂线,穿透时间和吸附饱和时间缩短。这是因为浓度越高,单位时间进入吸附剂的氨气越多,分子筛饱和越快。

经方程(1)修正的实验穿透曲线,其所有的相关系数( $R^2$ )均大于 0.96(见表 1),其中  $t_b$  为吸附穿透的时间。即使是在实验中不能很好地符合具有 S 形特征曲线的区域,修正曲线与实验数据也具有良好的拟合相关度。从表 1 可以看到,随着温度的升高,穿透时间及饱和时间越短。这是因为吸附过程是一个不断放热的过程,温度越高,吸附进行就越困难。

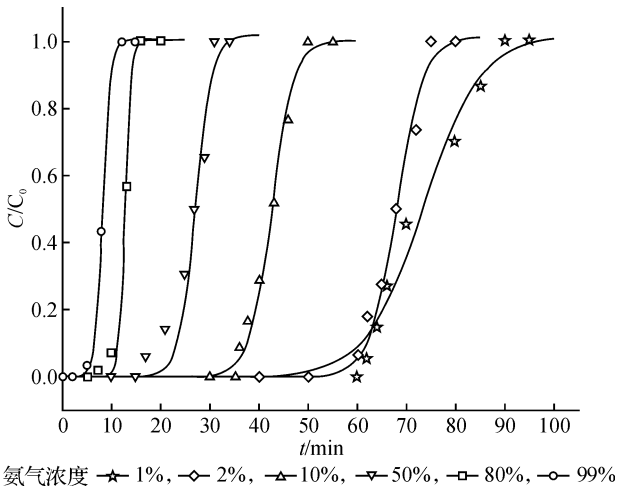


图 2  $\text{NH}_3$  在 4A 分子筛上的吸附穿透曲线 ( $M_L=2\text{ g}$ ,  $T_L=273\text{ K}$ ,  $Q_T=10\text{ mL/min}$ )

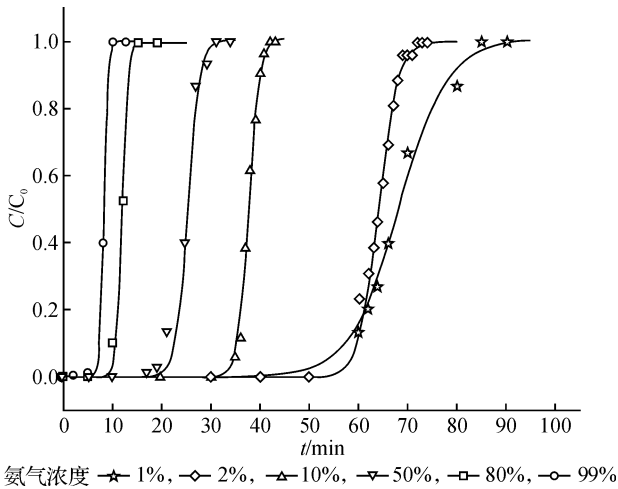


图 3  $\text{NH}_3$  在 4A 分子筛上的吸附穿透曲线 ( $M_L=2\text{ g}$ ,  $T_L=303\text{ K}$ ,  $Q_T=10\text{ mL/min}$ )

表 1 穿透曲线拟合结果

$C_0/\%$	$T_L/\text{K}$	$a$	$b$	$c$	$R^2$	$t_b/\text{min}$	$t_e/\text{min}$
1	273.0	8.00e+006	0.158 0	0.982 9	0.96	62.1	94.6
	303.0	2.00e+007	0.184 6	0.989 0	0.98	58.8	87.7
2	273.0	1.00e+012	0.344 4	0.986 3	0.98	55.2	78.4
	303.0	5.50e+015	0.500 8	0.998 0	0.99	55.1	72.6
10	273.0	2.00e+009	0.414 7	0.998 8	0.99	32.8	52.8
	303.0	9.90e+015	0.882 0	0.986 4	0.99	32.4	41.7
50	273.0	8.00e+007	0.550 6	0.981 3	0.97	19.3	33.1
	303.0	9.29e+009	0.780 3	0.993 1	0.98	18.7	30.2
80	273.0	9.18e+009	1.588 4	0.997 6	0.98	10.0	15.4
	303.0	9.18e+009	1.715 9	0.998 9	0.98	9.3	14.4
99	273.0	1.00e+005	1.145 7	0.995 6	0.99	5.6	11.6
	303.0	9.18e+009	2.523 7	0.995 0	0.99	5.5	9.8

根据拟合所得的穿透曲线方程参数,结合方程 2 及方程 3,计算得  $\text{NH}_3$  在 273 K 以及 303 K 温度的动态吸附平衡数据,其结果见表 2。

通过饱和状态下  $\text{NH}_3$  的最大吸附容量与流动相中  $\text{PH}_3$  浓度的函数关系作出吸附等温线如图 4 所示,图 4 显示实验中不同温度条件下每一个浓度点的吸附容量。将实验数据点与经过方程(4)等温模型拟合后的曲线进行比较,两者相当吻合。相应的模型拟合常数见表 3。

表 2  $\text{NH}_3$  在 4A 分子筛上的平衡吸附容量

初始浓度 $C_0/\%$	吸附容量 $W/(\text{mg/g})$	
	273.0 K	303.0 K
1	7.52	6.61
2	11.36	9.85
10	38.94	35.96
50	56.83	52.22
80	65.77	61.51
99	70.29	68.32

表 3 Langmuir 吸附等温线方程拟合参数值

$T_L/\text{K}$	$b$	$w_o/(\text{mg/g})$	$R^2$
303.0	0.079	71.309 12	0.995
273.0	0.092	74.596 68	0.998

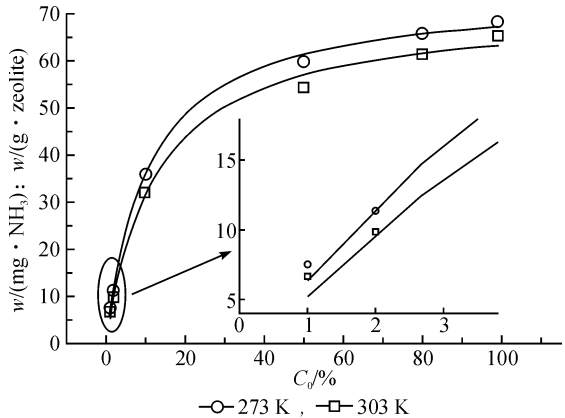


图 4  $\text{NH}_3$  在 4A 分子筛上的动态吸附等温线

图4中的吸附等温线表明,温度的提高使得分子筛的吸附容量降低。这种曲线趋势从侧面反映出实验中4A分子筛的吸附类型,即以物理吸附为主,温度的升高能引起整个系统吸附平衡的变化,阻止气体在固体吸附剂中滞留。

## 4 结 论

本文对 $\text{NH}_3$ 在4A分子筛上的吸附,采用sigmoidal型数学表达式对吸附穿透曲线进行拟合,其相关系数( $R^2$ )超过0.98,结果表明这种反曲函数型数学表达式与穿透曲线吻合得很好。根据穿透曲线拟合结果计算4A分子筛对 $\text{NH}_3$ 的吸附容量,结果表明:在实验温度下吸附容量随着流动相中 $\text{NH}_3$ 的浓度的增加而增加,同时升高温度对于任意浓度条件下的吸附容量都是降低的,实验吸附等温线符合Langmuir等温线模型。

## 参考文献:

- [1] 吕自立. 高纯度低成本硅烷工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1992: 21-24.
- [2] 桂子王. 硅烷的制备、性质及应用[J]. 特种气体, 1984(2): 47-56.
- [3] Saiki A, Oshio R, Suzuki M, et al. Development of ammonia adsorption filter and its application to LSI manufacturing environment[J]. Japan Journal of Applied Physics, 1994, 33: 2504-2508.
- [4] 梁肃臣. 气体纯化的方法[J]. 低温与特气, 1995(3): 66-69.
- [5] 武 杰, 庞增义. 气相色谱仪系统[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] Rodrigues C C, Moraes D D, Barboza M G, et al. Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 886-891.
- [7] 周春何, 卢晗锋, 曾 立, 等. 沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 38-41.
- [8] 刘冬梅, 黄碧纯, 叶代启. 有序介孔炭吸附苯的研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26: 23-40.
- [9] Noil K E, Gounaris V, Hou W. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control[M]. Michigan: Lewis Publishers Inc, 1992.

## Study on the Adsorption Kinetics of Ammonia on the 4A Molecular Sieve

XU Xiao-qin, MIAO Xiang, LIAO Na, DING Gao-song, WANG Nai-yan, YAO Kui-hong

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Experiments are conducted to study the adsorption of ammonia in the fixed bed of 4A molecular Sieve. Effects of the initial concentration of ammonia ( $C_0$ ) and the bed temperature ( $T_L$ ) on the adsorption of ammonia by the 4A molecular sieve are also considered. Adsorption capacity of activated 4A molecular sieve is determined using data from the breakthrough curves and from a balance of mass in the bed. The results show that the adsorption capacity increases with decreasing temperature and increasing initial ammonia concentration, and the adsorption isotherm is towel fitted by the Langmuir equation.

**Key words:** ammonia; adsorption; fixed bed; 4A molecular sieve

(责任编辑: 张祖尧)