

碱土金属改性 MCM-41 对氨气吸附 高温性能的影响

刘作松¹, 何红军², 潘兴祥¹, 沈天洋¹, 朱明^{1*}, 梅华¹

(1.南京工业大学化工学院, 江苏南京 210009; 2.江苏扬农化工股份有限公司, 江苏扬州 211400)

摘要:采用浸渍法制备不同负载量的碱土金属(MgCl₂、CaBr₂、MgBr₂)改性 MCM-41 复合材料,并在固定床上进行氨气吸附实验。利用 XRD、BET、SEM、TEM 对吸附剂进行表征,并研究其在高温下对氨气吸附的性能。结果表明,氨气吸附容量随着温度的升高而减小,随着金属盐负载量的增大先增加后减少。对于 MgCl₂ 和 MgBr₂ 复合材料,负载量为 40% 时吸附容量达到最大;CaBr₂ 负载量为 30% 时达到最高,但其在 300℃ 时吸附容量呈上升趋势。镁盐比钙盐吸附氨气的能力强,溴化物比氯化物的吸附容量大,MgBr₂ 配位数比其他盐大。200℃ 下负载量为 40% 的 MgBr₂/MCM-41 吸附量最高。

关键词:碱土金属改性;高温吸附剂;复合材料;氨吸附

中图分类号:O6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0175-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.035

Effect of alkaline earth metals modification on high temperature adsorption performance of MCM-41 to ammonia

LIU Zuo-song¹, HE Hong-jun², PAN Xing-xiang¹, SHEN Tian-yang¹, ZHU Ming^{1*}, MEI Hua¹

(1.College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2.Jiangsu Yangnong Chemical Co., Ltd., Yangzhou 211400, China)

Abstract:Alkaline earth metal salts (MgCl₂, CaBr₂, MgBr₂) are loaded on MCM-41 at various amount via impregnation method. Adsorption experiments of ammonia by the modified MCM-41 are carried out in a fixed bed column. The modified MCM-41 is characterized by XRD, BET, SEM/TEM, and its adsorption performance to ammonia at high temperature is studied. It is shown that its adsorption capacity to ammonia decreases with the increasing temperature, but increases firstly and decreases then with the increasing content of metal salts. For the adsorbents modified by MgCl₂ and MgBr₂, the maximum adsorption capacity to ammonia is achieved at a loading amount of 40%. The optimal loading content for CaBr₂ is 30%, but the adsorption capacity of CaBr₂ modified MCM-41 to ammonia can increase at 300°C. Generally, magnesium salts have stronger adsorption ability to ammonia than calcium salts, while bromides have larger adsorption capacity than chlorides. MgBr₂ has a larger coordination number than other salts. At 200°C, the highest adsorption capacity has been achieved by MgBr₂/MCM-41 with 40% loading content.

Key words: modification by alkaline earth metal; high temperature sorbent; composite material; adsorption of ammonia

氨作为农肥的主要原料之一,解决了大约 20 亿人口的饥饿问题,氨气回收一直是人们讨论的话题。其中吸附分离法由于其能耗低、吸附效率高而成为氨气分离的广泛研究方法^[1-2]。

常见的氨气吸附剂有活性炭^[3]、氧化铝^[4]、沸石^[5]、硅胶^[6]、共价有机骨架^[7]、MCM-41^[8]等。这些吸附剂有很大的氨气吸附容量,但是这些吸附容量数据是在常温、氨气分压为 10⁵ Pa 情况下得到。因为这些吸附剂对氨气的吸附为物理吸附,高温吸附效果不显著。要想在高温下进行吸附,就需要找到能进行化学吸附的吸附剂。

金属卤化物能够与氨气进行络合反应,是理想的氨气吸附剂^[9-11],能在高温下进行氨气的吸附同时也能脱附进行吸附剂再生。用纯金属卤化物的盐进行氨气吸附效果不理想,并且在高温下容易结块,再生能力不强。

吸附剂改性有很多学者在研究^[12]。盛丽丽等^[13]用 4 mol/L HNO₃ 对活性炭改性,在室温下 NH₃ 的吸附量增加了 36.98%。夏丽华等^[14]通过酸碱改性沸石来去除氨氮离子,在常温下去除的质量分数分别为 85.8% 和 54.4%。Sharonov 等^[15]通过碱土金属改性氧化铝探究其对氨气吸附的影响,发

收稿日期:2020-04-20;修回日期:2021-01-13

基金项目:江苏省高等学校自然科学面上项目(19KJB530006)

作者简介:刘作松(1994-),男,硕士研究生,研究方向为催化与分离,1154174921@qq.com;朱明(1984-),男,博士,讲师,研究方向为催化与分离,通讯联系人,averyisgood@163.com。

现氨气吸附量大小为 $\text{BaCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$, 而 MgCl_2 改性后的吸附剂吸附量从 25°C 时的 58.6 mg/g 降到了 300°C 时的 11.6 mg/g 。Barpaga 等^[16] 将一些盐负载到 MCM-41 上进行氨气吸附, 其中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -MCM-41 在常温下氨气吸附量最大, 达到了 8.8 mol/kg 。目前, 改性吸附剂主要应用于常温范围的氨气吸附, 但是合成氨厂排放的尾气往往处于 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的高温范围, 因此需要在高温下探讨改性吸附剂对氨气的吸附能力。笔者选取 MCM-41 为载体、金属盐为改性剂, 通过浸渍法制备高温可再生的氨气吸附剂并对其进行吸附性能测试。

1 试验部分

1.1 吸附剂的制备

MCM-41 介孔材料的制备: 以正硅酸四乙酯为硅源、十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 用氨水调节 pH, 通过水热法原位合成 MCM-41 分子筛^[17]。

吸附材料的制备: 以合成的 MCM-41 为载体, 用浸渍法将一定量的碱土金属负载到载体上。分别制备 $\text{MgCl}_2/\text{MCM}-41$ 、 $\text{CaBr}_2/\text{MCM}-41$ 、 $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$ 3 种吸附材料, 金属盐负载量分别为 10%、20%、30%、40%、50%。

1.2 吸附剂的表征

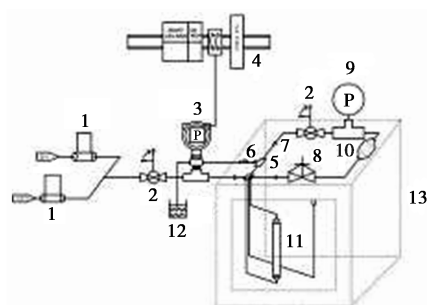
利用 Mike TriStar II 3flex 吸附仪并通过 N_2 吸附脱附容量法测定吸附剂比表面积及孔容、孔径。用 BET 计算式计算比表面积, 用 BJH 法计算孔径。

小角度 XRD 检测在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管电压为 40 kV , 管电流为 30 mA , 扫描范围 2θ 为 $1\sim 10^\circ$ 。

吸附剂在 Jeol 2100F 透射电镜上观察 TEM 图像。

1.3 吸附剂的评价

氨气吸附装置图如图 1 所示, 吸附柱为 $1/2$ 英寸的不锈钢柱, 长为 14 cm 。装填吸附剂质量为 1 g , 将两端用钢丝棉进行封口用以固定吸附剂。装填完吸附剂后先将吸附剂于 200°C 进行预处理, 氮气和氨气分别以 40 SCCM 和 10 SCCM 的流量通过质量流量计 (YJ-700C) 进行混合。实验压力为 0.4 MPa 。混合气经过一个数字压力表 (EJA530E) 后进入吸附柱中进行吸附。吸附后的气体进入到色谱仪 (福立 GC9790 型) 的检测器内, TCD 检测器将氨气的浓度转变为信号值, 并输出到计算机系统记录电信号的变化值。用恒温箱控制实验温度。检测器温度设置为 150°C 。



1—质量流量计; 2—球阀; 3—数字压力表; 4—变压器; 5—三通阀; 6—单向阀; 7—变径接头; 8—针阀; 9—压力表; 10—过滤器; 11—吸附柱; 12—尾气处理装置; 13—气相色谱

图 1 氨气吸附实验装置

吸附量及配位数的计算式分别为:

$$\text{吸附量} = (t_B \times \text{NH}_3 \text{ Flow Rate} \times 17) / 22.4 (\text{mg/g}) \quad (1)$$

$$\text{配位数} = [(t_B \times \text{NH}_3 \text{ Flow Rate}) / 22400] / [(\text{fraction salt loading} \times M_{\text{吸附剂}}) / MW_{\text{金属盐}}] (\text{mol/mol}) \quad (2)$$

式中: t_B 为穿透时间。

1.4 吸附等温方程及速率常数

Langmuir 方程是应用较广的吸附等温线计算方程, 当表面均匀、单层吸附、吸附质分子间无相互作用力时^[18], 即理想吸附时其方程为:

$$q/q_m = BP / (1 + BP) \quad (3)$$

Freundlich 方程表现出吸附量与压力指数成正比^[19], 其方程为:

$$q = Kp^{1/n} \quad (4)$$

其中: q 为吸附量, mg/g ; q_m 为理论最大吸附量, mg/g ; B 为 Langmuir 实验常数; p 为 NH_3 分压, Pa ; K 、 n 为实验常数。

根据吸附剂的穿透曲线得到计算传质系数 ka 的计算公式为^[20]:

$$y/y_0 = e^{-(ka/v)(z-l_{\text{sat}})} \quad (5)$$

其中: y_0 是 NH_3 进料浓度; ka 为速率常数; z 为床层长度; l_{sat} 为饱和区长度; v 为进料速率。

通过拟合曲线得到关于 $\ln(y/y_0)$ 与时间 t 的线性关系。其斜率为: $ka/v(l_{\text{sat}})$, 可以转化为: $ka/v(l_{\text{sat}}) = kay_0 / [q_0\rho(1-\varepsilon)]$, 其中: q_0 为吸附量; ρ 为吸附剂密度; ε 为空隙率。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征与性质

2.1.1 BET 分析

载体及不同盐负载量吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线如图 2 所示。

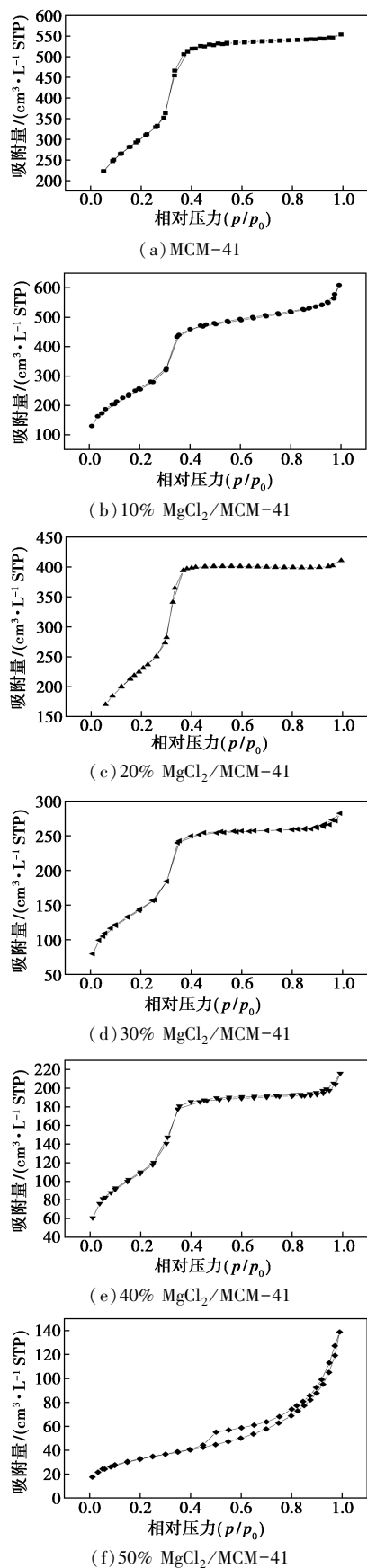


图2 载体及不同盐负载量吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线

由图2可知,载体及不同盐负载量的 N_2 吸附-脱附等温线符合吸附等温线IV型曲线,为典型的介孔物质吸附曲线^[21]。许宜铭等^[22]认为在吸附曲线中样品的孔径大小可以通过第2段相对压力的位置决定,同时变化的宽窄作为衡量中孔均一性的依据,而最后一段上翘幅度能反映试样中大孔无定形氧化物组分的相对含量。样品吸附曲线的第2段都比较宽,在第3段都有一定的上翘,说明随着盐的负载导致盐进入孔道导致样品的中孔均一性较差,并且都含有一定量的无定形二氧化硅。同时也说明了碱土金属盐成功地负载到MCM-41上。

改性吸附剂的结构性质如表1所示。

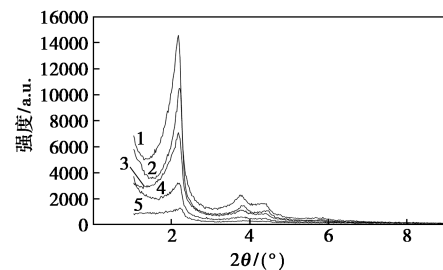
表1 载体及不同盐负载量吸附剂的孔结构数据

| 吸附剂 | 比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$) | 孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | 孔径/ nm |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| MCM-41 | 1109.18 | 0.847 | 2.76 |
| $MgCl_2/MCM-41$ (10%) | 991.93 | 0.933 | 2.950 |
| $MgCl_2/MCM-41$ (20%) | 852.94 | 0.714 | 2.820 |
| $MgCl_2/MCM-41$ (30%) | 528.92 | 0.431 | 2.610 |
| $MgCl_2/MCM-41$ (40%) | 398.51 | 0.328 | 2.683 |
| $MgCl_2/MCM-41$ (50%) | 116.61 | 0.212 | 6.426 |

由表1可以看出,MCM-41载体的比表面积是 $1109.18 m^2/g$ 。随着 $MgCl_2$ 负载量的增加,吸附剂的比表面积逐渐减小。而随着负载量的增加吸附剂的孔容同样也在减小,说明盐进入到孔道中致使孔容越来越小^[23]。孔径先减小后增加,说明金属盐进入到孔道中堵塞了部分小孔导致孔径减小,而随着负载量的增加,金属盐不能全部进入孔道中导致其在载体表面堆积,从而导致了吸附剂平均孔径的增加。

2.1.2 XRD 分析

MCM-41及负载不同质量分数 $CaBr_2$ 的吸附剂的XRD图如图3所示。



1—MCM-41;2—10% $CaBr_2/MCM-41$;3—20% $CaBr_2/MCM-41$;
4—30% $CaBr_2/MCM-41$;5—40% $CaBr_2/MCM-41$

图3 MCM-41及负载 $CaBr_2$ 吸附剂的XRD图

由图 3 中可以看出, MCM-41 在 2θ 为 $2\sim 3^\circ$ 之间有 1 个较强的衍射峰, 该衍射峰代表了六方介孔的 100 晶面^[24], 是典型的 MCM-41 的相衍射峰, 并且有很高的有序性。随着盐负载量的增加, 峰强度在不断降低, 说明盐的进入造成了介孔的有序性的降低。同时衍射峰向高角度移动, 这是因为盐进入到孔道中造成介孔半径在减小^[25]。

2.1.3 TEM 分析

MCM-41 的 TEM 图如图 4 所示。由图 4 可以看出, MCM-41 的孔道呈蜂窝状排布, 有序性非常好, 孔道也非常明显。

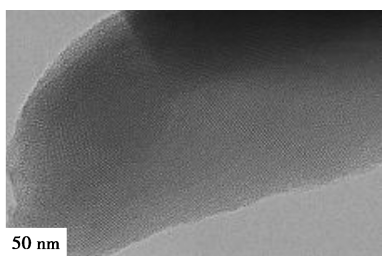
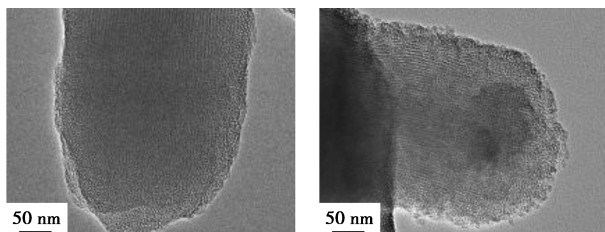


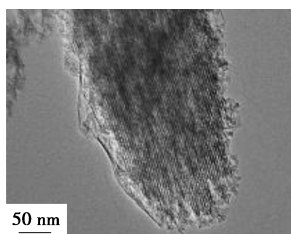
图 4 MCM-41 的 TEM 图

负载金属盐吸附剂的 TEM 图如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 负载金属盐后吸附剂不改变 MCM-41 的有序结构。



(a) $\text{MgCl}_2/\text{MCM-41}$

(b) $\text{MgBr}_2/\text{MCM-41}$



(c) $\text{CaBr}_2/\text{MCM-41}$

图 5 负载不同金属盐吸附剂的 TEM 图

为了证明金属盐浸渍到 MCM-41 上, 进一步对 $\text{MgBr}_2/\text{MCM-41}$ 吸附剂进行了 STEM 分析, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 吸附剂中包含 Mg、Br、Si、O 4 种元素, 而且分散比较均匀。

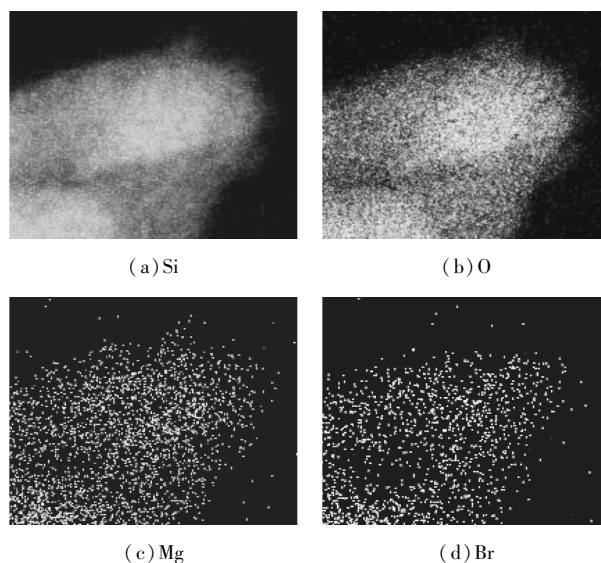
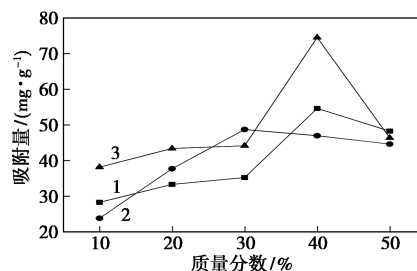


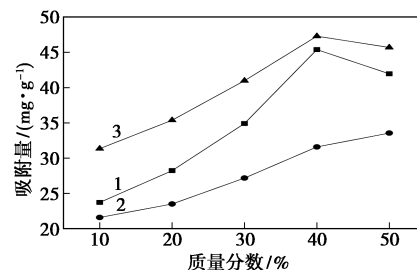
图 6 $\text{MgBr}_2/\text{MCM-41}$ 的 STEM 图

2.2 金属盐的负载量对氨气吸附的影响

在压力为 0.4 MPa、反应温度分别为 200°C 和 300°C 的条件下, 对氨气进行吸附并根据穿透时间计算吸附容量及配位数。进行多次实验并取平均值, 结果如图 7 所示。



(a) 反应温度为 200°C



(b) 反应温度为 300°C

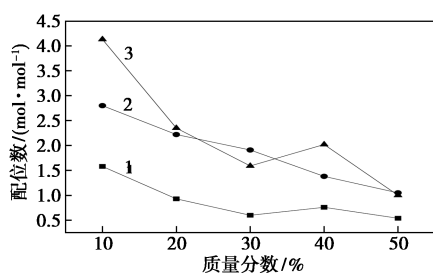
1— $\text{MgCl}_2/\text{MCM-41}$; 2— $\text{CaBr}_2/\text{MCM-41}$; 3— $\text{MgBr}_2/\text{MCM-41}$

图 7 不同质量分数吸附剂的吸附量

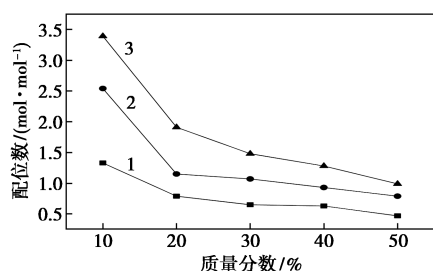
由图 7 中可以看出, 吸附剂的吸附量随着温度的增加而下降。不同吸附剂随着质量分数的增加吸附容量也在上升, 但其中存在 1 个峰值, 超过该峰值吸附量开始下降。同时, 在相同阴离子的情况下, 镁盐比钙盐吸附量大, 同时相同阳离子的情况下, 溴盐比氯盐吸附量大。

BET 分析表明, $\text{MgCl}_2/\text{MCM}-41$ 随着负载量的增加比表面积及孔径都在减小。希望吸附剂有较大的比表面积来与氨气有更多的接触,同时也希望吸附剂负载更多的金属盐来吸附氨气。但是通过吸附实验可以看到,吸附容量随着盐负载量的增加而变大,但是都会有 1 个峰值,过了峰值就开始减小。说明牺牲一部分比表面积来使吸附量变大是值得的。

配位数是指金属盐中心原子周围的配位原子的个数,不同吸附剂在不同温度的配位数如图 8 所示。从图 8 中可以看出,配位数随着金属盐质量分数的增加呈下降的趋势。虽然金属盐质量分数低时配位数较高,但还是远低于理论配位数^[26-27],并且由于盐质量分数太低造成吸附量很低。随着负载量的增加配位数下降,说明金属盐上的吸附位点并没有被充分利用,还有很大的上升空间。



(a) 200℃ 配位数



(b) 300℃ 配位数

1— $\text{MgCl}_2/\text{MCM}-41$; 2— $\text{CaBr}_2/\text{MCM}-41$; 3— $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$

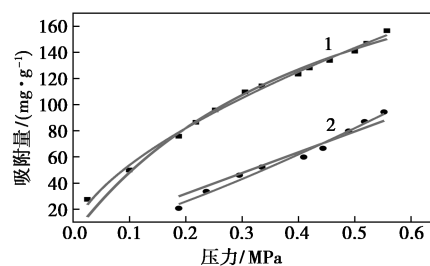
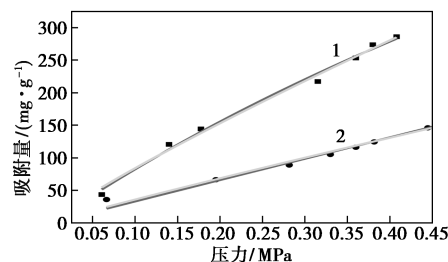
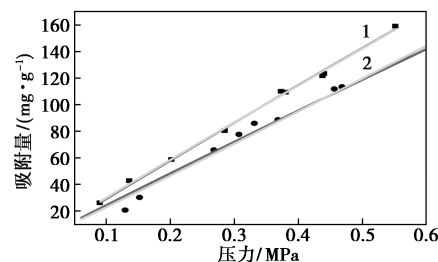
图 8 不同吸附剂在不同温度的配位数

通过实验可以看出,在 200℃ 下 40% $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$ 拥有最高的吸附容量,达到了 74.53 mg/g。在 300℃ 下 40% $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$ 拥有最高的吸附容量,达到了 47.28 mg/g。在 300℃ 下,溴化物有更高的吸附容量与较大的配位数,但是与氯化物相比,氯化物有与溴化物差不多的吸附容量且有较小的配位数。说明相同质量下氯化物吸附更多的氨气。同时氯化物也更加廉价。但是在氨分离的过程中对吸附剂解吸更希望改变温度而不是改变压力,因

为温度的改变能使吸附剂更好地再生。因此,实际中吸附容量随温度变化更明显的溴化物是所需要的吸附剂。

2.3 吸附材料对 NH_3 的吸附等温线

吸附等温线是对吸附相平衡的定量描述^[28],40% $\text{MgCl}_2/\text{MCM}-41$ 、50% $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$ 、50% $\text{CaBr}_2/\text{MCM}-41$ 吸附剂分别在 150℃ 和 200℃ 下的吸附等温线如图 9 所示。

(a) 40% $\text{MgCl}_2/\text{MCM}-41$ (b) 50% $\text{MgBr}_2/\text{MCM}-41$ (c) 50% $\text{CaBr}_2/\text{MCM}-41$

1—150℃ 吸附等温线; 2—200℃ 吸附等温线

图 9 不同吸附剂分别在 150℃ 和 200℃ 下的吸附等温线

由图 9 中可以看出, NH_3 的平衡吸附量随着温度的升高而降低,随着 NH_3 分压的升高而升高。3 种金属盐负载的 MCM-41 复合材料的平衡吸附量与压力接近线性关系,说明在 0~0.5 MPa 范围内 NH_3 在高温条件下(150、200℃)的平衡吸附量对压力较为敏感。

为了更精确地分析复合材料的吸附性能,采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别对吸附等温线进行数据拟合,回归得到方程参数如表 2 所示。

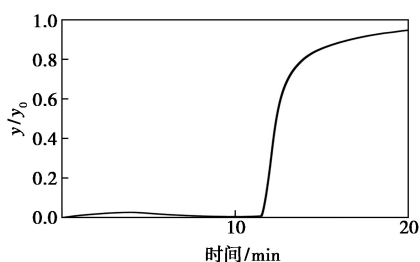
表 2 3 种碱土金属负载 MCM-41 材料的 NH₃ 吸附等温方程参数

| 材料 | 温度/ ℃ | Langmuir 吸附等温方程 | | | Freundlich 吸附等温方程 | | |
|-----------------------------------|----------|-----------------|---------|---------|-------------------|--------|--------|
| | | q_m | B | R^2 | $1/n$ | K | R^2 |
| 40% MgCl ₂ / MCM-41 | 150 | 281.15 | 2.05 | 0.9839 | 0.58 | 210.31 | 0.9914 |
| | 200 | 155329 | 0.00102 | 0.9552 | 1.30 | 203.37 | 0.9798 |
| 50% MgBr ₂ / MCM-41 | 150 | 1350.86 | 0.6497 | 0.9928 | 0.95 | 691.83 | 0.9862 |
| | 200 | 15508.26 | 0.02132 | 0.9798 | 0.75054 | 252.34 | 0.9738 |
| 50% CaBr ₂ / MCM-41 | 150 | 4987.75 | 0.059 | 0.99692 | 0.97 | 275.42 | 0.9974 |
| | 200 | 4509.64 | 0.054 | 0.9774 | 1.6 | 436.52 | 0.9470 |

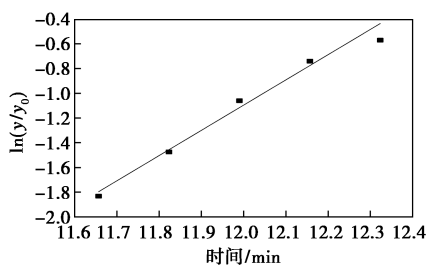
由表 2 可以看出,对于 40% MgCl₂/MCM-41、50% MgBr₂/MCM-41 而言,Langmuir 吸附等温方程拟合数据并不合理^[29-30]。温度越高平衡吸附量 q_m 越大,这是不合理的。因此,其更符合 Freundlich 吸附。说明 NH₃ 在吸附剂表面不是单层均匀吸附,而是多层吸附^[31-32]。同时 50% CaBr₂/MCM-41 更符合 Langmuir 吸附,说明 NH₃ 在其表面接近单层吸附。

2.4 吸附剂的动态吸附速率

对 40% MgCl₂/MCM-41、50% MgBr₂/MCM-41、50% CaBr₂/MCM-41 吸附剂在 200℃ 下进行传质系数 ka 的计算。40% MgCl₂/MCM-41 的穿透曲线及拟合曲线如图 10 所示。



(a) 穿透曲线



(b) 拟合曲线

图 10 200℃ 40% MgCl₂/MCM-41 的穿透曲线及拟合曲线

通过穿透曲线进行计算得到速率常数,如表 3 所示。

表 3 吸附剂的速率常数

| 温度/ ℃ | 40% MgCl ₂ / MCM-41 | 50% MgBr ₂ / MCM-41 | 50% CaBr ₂ / MCM-41 |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 200 | 0.023 | 0.022 | 0.017 |
| 300 | 0.015 | 0.012 | 0.009 |

从表 3 中可以看出,40% MgCl₂/MCM-41 的速率常数最大,说明 NH₃ 在此吸附剂中传质速率最快,有利于氨在该材料中的吸、脱附。一般情况下速率常数随着温度的升高而增加,但是在高温条件下,温度进一步增加有可能导致材料微结构的变化、孔道堵塞或封闭,造成吸附速率的下降。

2.5 吸附剂稳定性的考察

利用 40% MgCl₂/MCM-41 在 200℃、压力为 0.4 MPa、脱附温度为 380℃、脱附时间 5 h 条件下进行 10 次吸-脱附实验并计算吸附容量,结果如图 11 所示。

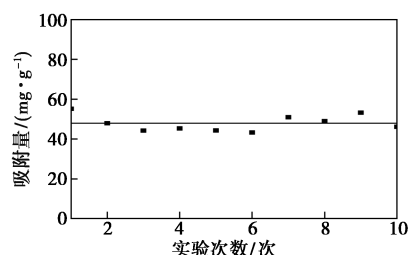


图 11 40% MgCl₂/MCM-41 稳定性

由图 11 中可以看出,经过 10 次吸脱附实验,吸附剂比较稳定,吸附容量没有明显下降。

3 结论

采用浸渍法制备不同负载量的碱土金属 (MgCl₂、CaBr₂、MgBr₂) 改性 MCM-41 复合材料,并在固定床上进行氨气吸附实验。利用 XRD、BET、SEM/TEM 对吸附剂进行表征,并研究其在高温下对氨气吸附的性能。结果表明:

- (1) 随着金属盐负载量的增加,吸附剂的比表面积及孔容越来越小,但是载体的有序性无大影响。
- (2) 吸附剂的吸附容量越来越大,但存在峰值,超过峰值后开始下降。在 200℃、反应压力为 0.4 MPa 时,40% MgBr₂/MCM-41 的最高吸附容量为 74.53 mg/g。比单纯的金属卤化物盐吸附容量在高温下高出几十倍。
- (3) 40% MgCl₂/MCM-41、50% MgBr₂/MCM-

41 吸附剂吸附 NH_3 更符合 Freundlich 吸附等温方程,相关系数均大于 0.97,说明 NH_3 吸附为多层吸附。50% $\text{CaBr}_2/\text{MCM-41}$ 更符合 Langmuir 吸附,说明 NH_3 在其表面是单层吸附。

(4)40% $\text{MgCl}_2/\text{MCM-41}$ 的速率常数最大,且各吸附剂速率常数随着温度升高而下降。

(5)吸附剂进行 10 次吸脱附实验后,吸附容量没有明显下降,说明吸附剂的再生能力较强,所以该吸附剂可在高温下可逆吸附氨气。改性吸附剂在高温下对氨气有较大的吸附量对小规模合成氨降低能耗具有参考价值。

参考文献

- [1] Wagner K, Malmali M, Smith C, *et al.* Column absorption for reproducible cyclic separation in small scale ammonia synthesis [J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(7): 3058–3068.
- [2] Morgan E R, Manwell J F, McGowan J G. Sustainable ammonia production from US offshore wind farms: A techno-economic review [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 9554–9567.
- [3] Rodrigues C C, de Moraes Jr D, Da Nobrega S W, *et al.* Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4): 886–891.
- [4] Helminen J, Helenius J, Paatero E, *et al.* Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, 46(2): 391–399.
- [5] Bernal M P, Lopez-Real J M. Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 43(1): 27–33.
- [6] 孟超, 要栋梁. 硅胶和活性炭对氨气的吸附研究 [J]. *中国环境科学学会 2010 年学术年会*, 上海, 2012: 1899–1902.
- [7] Doonan C J, Tranchemontagne D J, Glover T G, *et al.* Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(3): 235–238.
- [8] Furtado A M B, Wang Y, Glover T G, *et al.* MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization, and ammonia adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(2–3): 730–739.
- [9] Zhang T, Miyaoka H, Miyaoka H, *et al.* Review on ammonia absorption materials: Metal hydrides, halides, and borohydrides [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2): 232–242.
- [10] 陈砺, 谭盈科. 碱土金属氯化物吸附性能实验研究 [J]. *化学工程*, 2001, 29(5): 14–17.
- [11] Malmali M, Le G, Hendrickson J, *et al.* Better absorbents for ammonia separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6536–6546.
- [12] 王均利, 曾少娟, 陈能, 等. 氨气吸附材料的研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(1): 14–24.
- [13] 盛丽丽, 唐颖, 尹魏能, 等. 改性活性炭对氨气吸附性能研究 [J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(5): 35–39.
- [14] 夏丽华, 董秉直, 高乃云, 等. 改性沸石去除氨氮和有机物的研究 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(1): 78–82.
- [15] Sharonov V E, Aristov Y I. Ammonia adsorption by MgCl_2 , CaCl_2 and BaCl_2 confined to porous alumina: The fixed bed adsorber [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, 85(1): 183–188.
- [16] Barpaga D, LeVan M D. Functionalization of carbon silica composites with active metal sites for NH_3 and SO_2 adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 221: 197–203.
- [17] Janus R, Wach A, Kuśtrowski P, *et al.* Investigation on the low-temperature transformations of poly (furfuryl alcohol) deposited on MCM-41 [J]. *Langmuir*, 2013, 29(9): 3045–3053.
- [18] 马丽萍, 宁平, 田森林, 等. 吸附剂原理与应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [19] 冯孝庭. 吸附分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [20] Cussler E L, Cussler E L. Diffusion; Mass transfer in fluid systems [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [21] 振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [22] 许宜铭. 高纯度中孔分子筛 MCM-41 的合成与表征 [J]. *高等化学学报*, 1999, 20(5): 670–674.
- [23] 张国虹, 张瑞, 王路海, 等. 氯化镁/二氧化硅复合载体的制备及其比表面积的控制 [J]. *精细石油化工*, 2008, 25(2): 1–4.
- [24] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710–712.
- [25] 王幸宜. 催化剂表征 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.
- [26] 郭艳华. 配位数为四的配合物空间构型的判断方法 [J]. *高等函授学报(自然科学版)*, 2003, 16(1): 35–37.
- [27] Sørensen R Z, Hummelshøj J S, Klerke A, *et al.* Indirect, reversible high-density hydrogen storage in compact metal ammine salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(27): 8660–8668.
- [28] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376–384.
- [29] 葛华才, 樊晓贺. 实验数据线性拟合时应注意的问题 [J]. *实验室科学*, 2010, 13(6): 91–93.
- [30] 周学永, 周鑫. 由 Langmuir 方程计算标准吸附平衡常数 [J]. *大学化学*, 2013, 28(6): 50–53.
- [31] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导 [J]. *烟台师范学院学报: 自然科学版*, 1993, 9(4): 76–78.
- [32] 史济斌, 刘国杰. 评 Freundlich 吸附等温式的推导 [J]. *大学化学*, 2015, 30(3): 76–79. ■