

氯化钙/大球硅胶复合吸附剂的氨吸附研究

毛雪峰, 张莹, 李丹凤, 胡子曼, 杨景昌

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以单层分散理论为指导,研究了氯化钙在大球硅胶上的单层分散、氨吸附及吸附稳定性。结果表明,对于焙烧分散法,氯化钙/大球硅胶的适宜焙烧温度为500℃;对于微波分散法,适宜的微波辐射时间是20 min。焙烧样品的单层分散阈值为0.2~0.3 g/g,微波样品的单层分散阈值为0.3~0.4 g/g。将吸附量较大的样品进行比较,在35℃下,担载量为0.4 g/g的焙烧样品氨吸附量为0.35 g/g;担载量0.5 g/g的微波样品氨吸附量为0.41 g/g。微波样品的氨吸附量大于焙烧样品。吸附-脱附循环实验表明,2种分散法所得复合吸附剂同样具有较好的吸附稳定性。

关键词:氯化钙;大球硅胶;复合吸附剂;单层分散;氨吸附

中图分类号:TQ113.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0056-04

Ammonia adsorption of composite adsorbent system of CaCl₂/silochrom

MAO Xue-feng, ZHANG Ying, LI Dan-feng, HU Zi-man, YANG Jing-chang

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The monolayer dispersion, ammonia adsorption and its stability of CaCl₂ onto silochrom are studied according to the theory of spontaneous monolayer dispersion. The results show that, the proper calcination temperature for dispersion of calcium chloride onto silochrom is 500℃ and the proper irradiation time for the sample dispersed by microwave is 20 minutes. The monolayer dispersion threshold of the sample dispersed by calcination is between 0.2 g/g to 0.3 g/g, and that of the sample dispersed by microwave is between 0.3 g/g to 0.4 g/g. For the samples that have superior adsorption capacities, the ammonia adsorption capacities of the sample of loading 0.4 g/g treated by calcination is 0.35 g/g at 35℃ and that of the sample of loading 0.5 g/g treated by microwave irradiation is 0.41 g/g. The adsorption capacities of the microwave samples are also larger than the calcination samples. After many adsorption-desorption cycles, it is confirmed that both of the composite adsorbents have the preferable adsorption stability.

Key words: calcium chloride; silochrom; monolayer dispersion; ammonia adsorption; composite adsorbent

Lavie^[1]及Knaebel^[2]已开发了氨吸附分离技术,但由于所用吸附剂吸附量小、选择性差,至今未在工业上应用。研究表明,碱土金属卤化物具有突出的氨吸附能力且脱附温度低^[3-5]。但因为碱土金属卤化物为结晶颗粒,在多次循环后易出现膨胀、结块等变化,使吸附质的扩散速率大大降低,吸附量显著变小^[6-7]。根据单层分散理论^[8-10],将碱土金属卤化物担载于高比表面载体上制备成复合吸附剂,不但可以提高氨吸附量,而且大大提高了吸附稳定性。大球硅胶是一种具有良好机械强度并且有较大孔径和较高比表面的多孔载体,针对氯化钙担载于大球硅胶上的单层分散及其氨吸附进行研究具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

无水 CaCl₂,使用前经重结晶后在320℃下烘至

恒重;大球硅胶(直径为4~8 mm),上海昌全干燥剂有限公司,使用前在600℃下活化5 h,活化后比表面为294.2 m²/g。南京杰全微波炉设备有限公司NJL07-1型实验专用微波炉;丹东方圆仪器有限公司DX-2000型X射线粉末衍射仪,Cu K_α靶。

1.2 样品的制备

取一定量的氯化钙配制成为所需浓度的水溶液,采用等体积浸渍法,称取所需量的大球硅胶浸渍在溶液中24 h,样品在80℃水浴蒸干,放入马弗炉中在指定温度下焙烧6 h或用微波辐射20 min(功率为650 W)。

1.3 吸附实验

吸附、脱附温度通过恒温油浴槽控制。吸附时间为90 min,脱附时用N₂吹扫,并保持系统的真空度为0.08 MPa。脱附氨用串联吸收器中的硫酸溶液吸收,用氢氧化钠溶液滴定求出氨吸附量。

收稿日期:2010-12-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20576080)

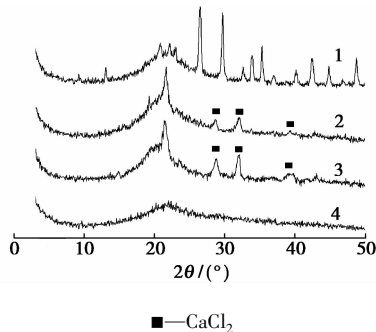
作者简介:毛雪峰(1986-),男,硕士生;杨景昌(1954-),男,硕士,教授,主要从事高效复合吸附剂制备及其吸附分离、低温余热利用与化学新工艺的开发,通讯联系人,yangjingch54@163.com。

2 结果与讨论

2.1 CaCl_2 /大球硅胶复合样品的单层分散

2.1.1 焙烧温度对样品单层分散的影响

图1为样品在不同温度焙烧后的XRD谱图。当焙烧温度为 400°C 和 500°C 时, CaCl_2 的晶相特征峰($2\theta = 29.2^\circ, 31.6^\circ, 39.0^\circ$)明显存在,且当焙烧温度升至 500°C 时,特征峰的强度明显减弱,这说明随着焙烧温度一定程度地升高, CaCl_2 晶相在硅胶表面的单层分散程度明显增加。当焙烧温度升至 600°C 时,没有出现 CaCl_2 的晶相特征峰,却出现了一系列新衍射峰,说明 CaCl_2 和硅胶的相互作用增强,两者之间发生了体相反应^[11]。因此, CaCl_2 在大球硅胶表面单层分散的适宜焙烧温度为 500°C 。



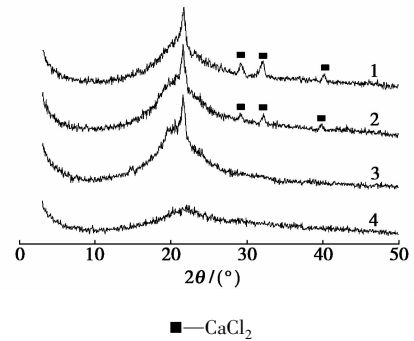
焙烧温度:1— 600°C ;2— 500°C ;3— 400°C ;4—纯硅胶

图1 样品(担载量 0.4 g/g)在不同温度焙烧后的XRD谱图

2.1.2 担载量对焙烧样品单层分散的影响

图2为不同担载量焙烧样品的XRD谱图。由图2可知,担载量 0.4 g/g 样品的特征晶相峰明显要比担载量为 0.3 g/g 的样品强。担载量为 0.2 g/g 的样品与纯硅胶相比只有硅胶的特征面包峰,只是强度略有增大。结合自发单层理论,每一个单层分散体系都有一个相对固定的最大单层分散容量,即“单层分散阈值”。这说明焙烧分散样品氯化钙在

大球硅胶上的单层分散阈值为 $0.2 \sim 0.3\text{ g/g}$ 。

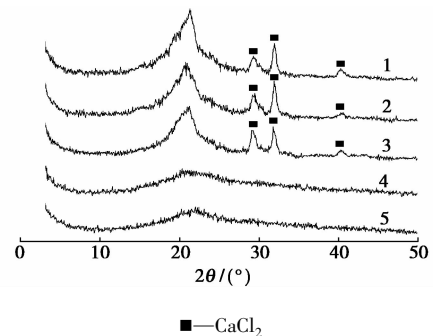


担载量:1— 0.4 g/g ;2— 0.3 g/g ;3— 0.2 g/g ;4—纯硅胶

图2 不同担载量样品在 500°C 焙烧后的XRD谱图

2.1.3 担载量对微波样品单层分散的影响

图3为微波样品的XRD谱图。由图3可见,担载量从 0.4 g/g 到 0.6 g/g 的各样品中, CaCl_2 的晶相特征峰仍然存在,说明微波样品中 CaCl_2 在大球硅胶上的最大单层分散阈值小于 0.4 g/g 。担载量为 0.3 g/g 的样品与纯硅胶相比都只有硅胶的特征面包峰,这说明氯化钙以单层形式分散在硅胶的内外面。因此,微波分散样品的单层分散阈值为 $0.3 \sim 0.4\text{ g/g}$ 。



担载量:1— 0.6 g/g ;2— 0.5 g/g ;3— 0.4 g/g ;4— 0.3 g/g ;5—纯硅胶

图3 不同担载量微波样品的XRD谱图

(上接第55页)

- [6] Allen K D. Preparation of 1,3-propanediol used in polyester production; US,5777182[P]. 1998-07-07.
- [7] Arhaucet S P. Preparation of 3-hydroxy propanol and 1,3-propanediol; US,5256827[P]. 1993-10-26.
- [8] Nair R V, Payne M S. Method for the production of 1,3-propanediol by recombinant organism; WO,9928480[P]. 1999-11-18.
- [9] Cheng K K, Liu D H, Sun Y, *et al.* 1,3-Propanediol production by klebsiella pneumoniae under different aeration strategies[J]. Biotechnol Lett, 2004, 26: 911-915.
- [10] 许赞珍, 欧先金, 郭妮妮, 等. 生物柴油副产物甘油的高附加值

利用[J]. 过程工程学报, 2008, 8(4): 695-702.

- [11] Zheng Z M, Xu Y Z, Liu H J, *et al.* Physiologic mechanisms of sequential products synthesis in 1,3-propanediol fed-batch-fermentation by klebsiella pneumoniae[J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 100(5): 923-932.
- [12] Haas T, Neher A, Amtz D, *et al.* Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol; US, 5426249[P]. 1995-06-20.
- [13] Wang K Y, Hawley M C, DeAthos S J, *et al.* Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(13): 2913-2923. ■

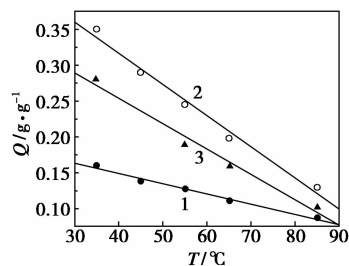
2.1.4 焙烧样品和微波样品单层分散的比较

对焙烧分散样品,氯化钙的单层分散阈值为 0.2~0.3 g/g;对微波分散样品, CaCl₂ 的单层分散阈值为 0.3~0.4 g/g。微波样品分散阈值显著大于焙烧样品,这可能与微波特殊的加热机理有关,微波介电加热不仅加热速度快且加热均匀,微波对多孔材料具有扩孔作用^[12],使得载体硅胶某些原本狭小的孔道经过微波处理后得到扩大,氯化钙最大单层分散容量增大,从而使其单层分散阈值变大。从单层分散的角度讲,微波是更合适的单层分散方法。

2.2 CaCl₂/大球硅胶复合样品的氨吸附

2.2.1 焙烧样品的氨吸附

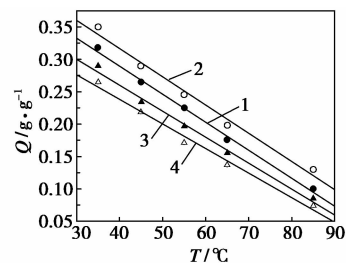
不同焙烧温度对样品氨吸附的影响见图 4。由图 4 可以看出,500℃焙烧样品氨吸附量最大,400℃样品次之,600℃样品的吸附量最小。结合图 1 的 XRD 分析结果可以看出,焙烧温度为 400℃的样品吸附量小是由 CaCl₂ 在大球硅胶上单层分散不完全所致;焙烧温度为 600℃的样品吸附量减小是因为焙烧温度过高,使得氯化钙与硅胶发生了体相反应所致。样品吸附量进一步验证了 500℃为适宜焙烧温度。



1—600℃;2—500℃;3—400℃

图 4 不同焙烧温度样品(担载量 0.4 g/g)的氨吸附

不同担载量对样品氨吸附的影响见图 5。由图 5 可看出,0.4 g/g 样品的氨吸附量最大,0.5 g/g 样品和 0.3 g/g 样品的次之,0.2 g/g 样品的最低。若将吸附看成是活性物质的化学吸附,将上述氨吸附量转换为活性物质的摩尔吸附量,担载量 0.2、0.3、0.4 g/g 和 0.5 g/g 的复合样品中 CaCl₂ 吸附量分别为 10.35、8.22、7.23 mol/mol 和 6.83 mol/mol。由以上比较可以看出,单层分散最好的 0.2 g/g 样品的 CaCl₂ 单位活性物质的摩尔吸附量最大,符合“阈值效应”。由图 4 和图 5 可知,对于焙烧样品,以 (g 氨)/(g 吸附剂) 计量,焙烧温度为 500℃,担载量为 0.4 g/g 时的氯化钙大球硅胶氨吸附量最大 (0.35 g/g)。

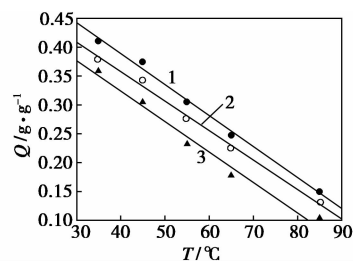


1—0.5 g/g;2—0.4 g/g;3—0.3 g/g;4—0.2 g/g

图 5 不同担载量样品(焙烧温度 500℃)的氨吸附

2.2.2 微波样品的氨吸附

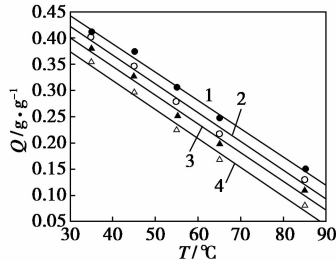
图 6 为 15、20、25 min 微波处理后的 0.5 g/g 样品的吸附等压线。由图 6 可见,20 min 微波处理后的样品的氨吸附量最高,15 min 微波样品氨吸附量次之,25 min 样品吸附量最小。15 min 样品氨吸附量较低可能是微波时间稍短,未能使氯化钙在硅胶表面分散完全所致,破坏了氯化钙在硅胶上的活性吸附位;微波 25 min 时则由于时间较长,使得样品略有烧结,影响了氯化钙在硅胶上的单层分散。因此,微波样品的适宜辐射时间是 20 min。



1—20 min;2—15 min;3—25 min

图 6 不同辐射时间微波样品的氨吸附

图 7 为样品经微波处理 20 min 后的吸附等压线。吸附量在 0.5 g/g 样品处出现极值点,其吸附量在 35℃时最大,为 0.41 g/g。担载量增加,过量的 CaCl₂ 堵塞了载体的孔道,其吸附量逐渐减小。若将氨吸附量转换为活性物质 CaCl₂ 的摩尔吸附量时发现,在 35℃时,担载量为 0.3 g/g 样品中 CaCl₂ 吸附量为 10.05 mol/mol,0.4 g/g 复合样品为 8.68 mol/mol,0.5 g/g 样品和 0.6 g/g 样品依次为 7.85 mol/mol 和 7.16 mol/mol,结合样品 XRD 谱图,单层分散最好的 0.3 g/g 样品的 CaCl₂ 的摩尔吸附量最大,符合“阈值效应”。由图 6 和图 7 可知,对于微波样品,以 (g 氨)/(g 吸附剂) 计量,微波时间为 20 min、担载量为 0.5 g/g 的氯化钙大球硅胶氨吸附量最大。

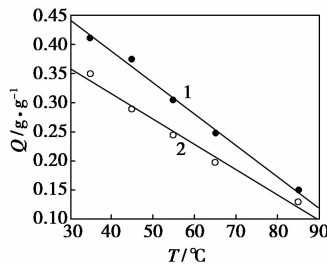


1—0.5 g/g; 2—0.6 g/g; 3—0.4 g/g; 4—0.3 g/g

图7 不同加载量的微波样品的氨吸附

2.2.3 微波分散的CaCl₂/大球硅胶样品和焙烧分散样品的比较

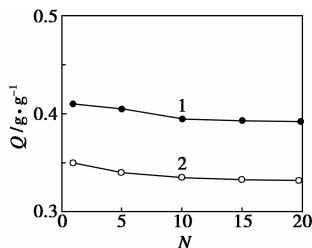
图8为吸附量最大的焙烧样品及吸附量最大的微波样品吸附等压线。由图8可知,微波样品的氨吸附量在同一压力、不同吸附温度下的氨吸附量均高于相同条件下的焙烧样品。由此可知,微波样品的氨吸附性能优于焙烧样品,这主要是与微波样品的单层分散阈值大于焙烧样品有关。



1—微波; 2—焙烧

图8 焙烧和微波样品的吸附等压线

图9为两者的循环吸附曲线,由图9可看出,经过20次循环吸附后(吸附温度为35°C,吸附压力为0.5 MPa),加载量为0.5 g/g的微波分散样品和加载量为0.4 g/g的焙烧分散样品对氨的吸附量在10次吸附循环后吸附量基本保持恒定,且复合吸附剂没有出现类似碱土金属卤化物循环吸附后的膨胀、结块、碎裂等现象。可见,加载量为0.5 g/g微波样品不仅吸附量较高,吸附性能稳定,而且较好地克服了多次吸附后易出现的膨胀结块现象。



1—微波; 2—焙烧

图9 循环次数对吸附量的影响

3 结语

(1)氯化钙大球硅胶复合吸附剂的焙烧分散适宜温度为500°C,其单层分散阈值为0.2~0.3 g/g;微波分散的适宜辐射时间是20 min,其单层分散阈值为0.3~0.4 g/g。微波分散法显著好于焙烧分散法。

(2)对于焙烧样品,加载量为0.4 g/g、吸附温度为35°C时的氨吸附量为0.35 g/g;对于微波样品,加载量为0.5 g/g、吸附温度为35°C时的氨吸附量为0.41 g/g,加载量为0.4 g/g的氨吸附量为0.38 g/g。微波分散样品的吸附量大于焙烧分散样品。

(3)循环吸附实验表明,微波分散的CaCl₂/大球硅胶样品不仅吸附量高于焙烧分散样品,吸附循环性能和焙烧样品同样稳定,而且二者都克服了多次吸附后易出现的膨胀结块缺陷。

参考文献

- [1] Lavie R. Process for the manufacture of ammonia; US, 4537760 [P]. 1985-08-27.
- [2] Knaebel K S. Pressure swing adsorption system for ammonia synthesis; US, 5711926 [P]. 1998-01-27.
- [3] Enibe S O, Ioeje O C. Cossor: A transient simulation program for a solid absorption solar refrigerator [J]. Renewable Energy, 2000, 19 (3): 413-434.
- [4] 陈砾, 方利国, 谭盈科, 等. CaCl₂-NH₃ 化学吸附式制冷工质对吸附特性的研究 [J]. 流体机械, 2000, 28(7): 50-52.
- [5] Liu C Y, Aika K. Ammonia absorption on alkaline earth halides as ammonia separation and storage procedure [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004, 77(1): 123-131.
- [6] Liu C Y, Aika K. Absorption and desorption behavior of ammonia with alkali earth halide and mixed halide [J]. Chemical Letters, 2002, 8: 798-799.
- [7] Enibe S O, Ioeje O C. Heat and mass transfer in porous spherical pellets of CaCl₂ for solar refrigeration [J]. Renewable Energy, 2000, 20(3): 305-324.
- [8] Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surface of supports: Applications to heterogeneous catalysis [J]. Adv Catal, 1990, 37: 1-43.
- [9] 谢有畅, 杨乃芳, 刘英骏, 等. 某些催化剂活性组份在载体表面分散的自发倾向 [J]. 中国科学: B 辑, 1982, 8: 673-682.
- [10] 唐有祺, 谢有畅, 桂琳琳. 氧化物和盐类在载体表面的自发单层分散及其应用 [J]. 自然科学进展, 1994, 4(6): 642-652.
- [11] 唐猷成, 李彬, 杨景昌, 等. 氯化钙在粗孔硅胶上的单层分散研究 [J]. 化学研究与应用, 2008, (3): 337-340.
- [12] 叶红齐, 林京福, 周永华. 微波技术在分子筛研究中的应用 [J]. 江苏化工, 2002, 30(6): 21-24. ■