

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 乙烯在丝光沸石和改性丝光沸石孔道内的吸附行为

李菲菲<sup>1</sup> 桂兴华<sup>2</sup> 刘道胜<sup>2</sup> 宋丽娟<sup>2</sup> 孙兆林<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; <sup>2</sup>辽宁石油化工大学辽宁省石油化工重点实验室, 辽宁 抚顺 113001

**摘要:** 采用频率响应(FR)法研究乙烯在丝光沸石和经 CuO 和 Cs<sup>+</sup>离子改性的丝光沸石上的吸附机理. 分别测得和解析了 252 和 273 K、压力在 26.6–3990 Pa 范围内的 FR 谱图, 发现乙烯在丝光沸石上吸附的速控步骤是传质过程, 同时存在两个不同的吸附过程. 这两个过程分别归属于乙烯在质子酸吸附中心上的吸附(低频吸附)和 Na<sup>+</sup>吸附位上的吸附(高频吸附), 252 K 时两个吸附位的吸附值分别是 0.692 和 0.828 mmol·g<sup>-1</sup>. CuO 分子进入分子筛孔道后, 位于质子酸吸附位之间不但使得低频吸附位值增加而且还覆盖了 Na<sup>+</sup>吸附位, 体系中以化学吸附过程为主; Cs<sup>+</sup>离子的引入使得高频吸附位值增加但中和了质子酸吸附位, 体系中以物理吸附过程为主. CuO 的最佳用量是 5%. 将 FR 法与吸附等温线及 Langmuir 模型相结合能够深入研究乙烯在分子筛上的平行吸附过程.

**关键词:** 频率响应; 乙烯; 丝光沸石; 弛豫时间; 吸附位值

**中图分类号:** O647.3

## Ethene Adsorption on Mordenite and Modified Mordenite

LI Fei-Fei<sup>1</sup> GUI Xing-Hua<sup>2</sup> LIU Dao-Sheng<sup>2</sup> SONG Li-Juan<sup>2</sup> SUN Zhao-Lin<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China; <sup>2</sup>Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, P. R. China

**Abstract:** The frequency response (FR) technique were applied to study adsorption mechanism of ethene on parent mordenite and the mordenite modified by CuO and Cs<sup>+</sup>. The FR spectra of ethene on parent mordenite and modified mordenite were recorded and analyzed at temperature of 252 and 273 K and in the pressure range of 26.6–3990 Pa. The results showed that adsorption of ethene was the rate controlling step and there were two parallel adsorption processes in ethene/parent mordenite system. Those two processes were attributed to adsorption process of ethene on proton acid sites (low frequency adsorption) and on sodium cation sites (high frequency adsorption), and the numbers of sites available for adsorption of ethene were 0.692 and 0.828 mmol·g<sup>-1</sup>, respectively. The number of adsorption sites in low frequency adsorption was increased by the introduction of CuO, which was located among the proton acid sites and covered the sodium cation sites in high frequency adsorption. Chemical adsorption was the main sorption process in mordenite channels modified by CuO. The number of adsorption sites in high frequency adsorption was increased by the introduction of Cs<sup>+</sup>, which counteracted proton acid sites in low frequency adsorption. Physical adsorption was the main sorption process in mordenite channels modified by Cs<sup>+</sup>. The effective mass fraction of CuO for modification was 5%. The ethene adsorption processes on zeolites can be studied in detail by combining the FR spectra, isotherms, and Langmuir model.

**Key Words:** Frequency response; Ethene; Mordenite; Relaxation time; Adsorption site

乙烯是一种重要的石油化工基本原料, 主要来源于石油的裂解<sup>[1]</sup>. 乙烯回收分离方法有低温精馏法、

双金属盐络合法、溶剂抽提法、膨胀机法和吸附分离法. 其中吸附分离法具有低能耗、低成本、无腐蚀

Received: September 11, 2007; Revised: January 21, 2008; Published on Web: February 18, 2008.

\*Corresponding author. Email: zlsun@lnpu.edu.cn; Tel: +86413-6860048.

国家自然科学基金(20546003)资助项目

及易于自动化等优点, 是一种十分有希望的替代技术<sup>[2-10]</sup>. 无论是单一吸附分离工艺还是联合分离工艺, 其关键是要开发出选择性高、吸附容量大、解吸性能优良、稳定性好的乙烯吸附剂. 设计或改进吸附剂, 必须了解吸附作用机理及影响吸附效果的因素. 红外原位光谱、核磁共振谱等技术适合研究吸附质在分子筛中的吸附状态, 很难得到体系中发生的多种吸附过程的动态信息.

频率响应(FR)技术是一种宏观的在准平衡状态下的弛豫方法, 是研究微孔材料中动力学行为的重要手段之一. FR 技术可测定在同一体系中发生的多种动力学过程, 还可获得吸附平衡态数据和体系中的动力学性能. 与微观法相比, FR 方法操作简单、信息容量大, 所得结果与微观法吻合良好. 它的基本原理是在不同频率下周期性、小幅度( $\pm 1\%$ )地改变吸附平衡系统的体积, 从而诱导压力的周期性变化. 由于系统中与体积压缩及膨胀过程相应的吸附及脱附过程的存在, 压力变化的响应值亦会随吸附及脱附过程的进行而改变. 通过对压力变化响应谱图 (FR 谱图)的记录及分析, 便可获得客体分子在分子筛孔道中吸附、扩散过程的各种动力学参数.

客体分子在分子筛孔道中的吸附性能对催化反应及吸附分离过程均起着极其关键的作用. 而分子筛骨架外存在的阳离子、修饰孔道结构的金属氧化物等均对分子筛的择形催化及吸附能力有着决定性的影响<sup>[11,12]</sup>. 分子筛孔道分一维、二维及三维结构体系. 对一维孔道结构而言, 其对孔道修饰的影响最为敏感, 且体系简单, 容易从理论上进行深入探讨, 可为复杂体系的研究打下基础. 丝光沸石(Mor)拥有二维孔道结构, 由主孔道(0.65 nm×0.70 nm)和侧孔道(0.26 nm×0.57 nm)组成, 因此丝光沸石通常被当作一维分子筛. 丝光沸石具有高的热稳定性和酸稳定性, 除用作催化反应的催化剂外还被应用于气体混合物的分离.

本课题拟采用离子交换法将阳离子交换成直径较大的 Cs<sup>+</sup>, 并用浸渍法将 CuO 分散于吸附剂孔道中, 对丝光沸石孔道结构进行修饰. 然后运用 FR 技术及重量法测定乙烯吸附扩散动力学曲线, 对乙烯分子的吸附扩散机理进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

丝光沸石分子筛: Na<sub>8</sub>[Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>]·24H<sub>2</sub>O, 由英国

爱丁堡大学提供. 置于马弗炉中以 2 K·min<sup>-1</sup> 升温至 623 K 保持 2 h, 再以同样速度升温至 823 K, 保温 4 h.

CuO/丝光沸石: 加入计算量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 由国药集团化学试剂有限公司提供, 加热浸渍. 置于马弗炉中以 2 K·min<sup>-1</sup> 逐步升温至 473 K, 保温 2 h, 然后以 2 K·min<sup>-1</sup> 升温至 823 K, 保温 4 h.

Cs<sup>+</sup>/丝光沸石: 在常压下, 将经过预处理的丝光沸石原粉分别与金属硝酸盐溶液按比例混合后置于 250 mL 烧瓶中, 373 K 回流 4 h, 然后用大量的去离子水冲洗过滤后于 363 K 烘干 12 h, 取出样品放入马弗炉内 773 K 焙烧 4 h 后, 制得吸附剂.

活性组分(以 CuO 和 Cs<sup>+</sup>的量计)的质量分数分别是 1%、5%及 10%, 通过改性前后溶液中活性组分量的差值来确定负载量.

### 1.2 频率响应谱图的测定

频率响应仪由英国爱丁堡大学 Rees 教授实验室自行设计开发<sup>[13,14]</sup>. 首先将一定量的丝光沸石均匀地分布在样品池中的玻璃丝上, 体系压力低于 10<sup>-3</sup> Pa, 以 2 K·min<sup>-1</sup> 升温至 623 K, 保温 5 h. 活化后, 向样品池中加入一定量的乙烯. 当样品池中达到平衡时, 电磁铁的移动片在频率为 0.01–10 Hz 下的方波控制下周期性、小幅度( $\pm 1\%$ )地改变吸附平衡系统的体积压力.

在每个频率下, 数据采集卡记下压力的响应波, 响应函数由空白时和载样品时波函数的比值得到. 为便于得到 FR 谱图, 将响应的波函数定义为同相( $\delta_{in}$ )和异相( $\delta_{out}$ )两个分量函数. 以两个分量值为纵坐标, 频率为横坐标即可得到 FR 谱图. 由于本实验得到的 FR 谱图均为吸附谱图, 所以采用 Yasuda 模型<sup>[15-19]</sup>来拟合.

同相函数(in-phase):

$$(p_B/p_Z)\cos\Phi_{Z-B}-1=\sum \frac{k_j}{k_{-j}}\left(\frac{k_{-j}^2}{k_{-j}^2+\omega^2}\right)=\delta_{in,real} \quad (1)$$

异相函数(out-of-phase):

$$(p_B/p_Z)\sin\Phi_{Z-B}=\sum \frac{k_j}{k_{-j}}\left(\frac{k_{-j}\omega}{k_{-j}^2+\omega^2}\right)=\delta_{out,imaginary} \quad (2)$$

$$k_j/k_{-j}=(\partial A_j/\partial P)_e RT/V_e=K_j \quad (3)$$

$p_B/p_Z$  是吸附体系内没有吸附剂和有吸附剂时压力的幅值比,  $\Phi_{Z-B}$  是体系内没有吸附剂和有吸附剂时的相位差, 它们均由实验测得;  $\omega$  是方波角速度, 响应强度值  $K_j$  是 FR 谱图中同相曲线在频率为零时纵轴的读数, 与吸附等温线的局部斜率成正比;  $k_j$  为吸附时间常数,  $k_{-j}(k_{-j}=2\pi f)$  为脱附时间常数,  $f$  是 FR 谱

图中异相波峰处对应的频率值;  $\delta_{in}$  和  $\delta_{out}$  则为该频率响应系统特征函数, 其中含有相应的动力学参数.

由 Langmuir 速率方程

$$K_j = (k_a^j k_d^j N_s^j RT / V_e) k_{-j}^{-2} \quad (4)$$

两边取对数, 可得到

$$\lg K_j = -2 \lg k_{-j} + b \quad (5)$$

式中  $b = \lg k_a^j k_d^j N_s^j RT / V_e$  为常数,  $K_j$  是强度值,  $k_{-j}$  是时间常数,  $V_e$  是平衡吸附体积. 通过  $\lg K_j$  对  $\lg k_{-j}$  作图, 若得到直线斜率为 -2, 则证明吸附过程适用于 Langmuir 速率方程.

在  $j$  位上吸附速率常数  $k_a^j$  和脱附速率常数  $k_d^j$  可以通过 FR 谱图的  $k_{-j}$  和对应的平衡压力  $p_e$  作图得到,

$$k_{-j} = k_a^j p_e + k_d^j \quad (6)$$

通过 Langmuir 速率方程(4)计算出吸附过程为  $j$  粒子提供的有效吸附位值  $N_s^j$ . 并得到该吸附过程的平衡常数  $K = k_a^j / k_d^j$ .

本实验分别测定了温度为 252 和 273 K 时, 乙烯压力在 26.6–3990 Pa 范围内的 FR 谱图, 实验温度 252 K 通过冰盐浴来达到.

### 1.3 吸附等温线的测定

实验采用英国 HIDEN 公司生产的智能重量分析仪(Intelligent Gravimetric Analyzer, IGA)测定乙烯在丝光沸石上的吸附等温线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙烯在丝光沸石原粉上的吸附性能

在频率响应谱图中, 如果同相曲线与异相峰在

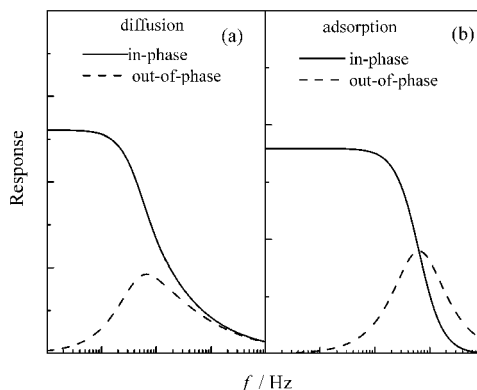


图 1 吸附和扩散 FR 谱图的特征  
Fig.1 Character of adsorption FR spectrum and diffusion FR spectrum

高频处渐近, 表明扩散是速控步骤, 如图 1(a)所示; 如果同相曲线与异相峰在其半步高的波峰处相交, 则表明吸附过程为速控步骤<sup>[20]</sup>, 如图 1(b)所示. FR 谱图为吸附谱图时, 采用 Yasuda 吸附模型来拟和得到特征函数<sup>[18]</sup>.

图 2 分别是 252 和 273 K 时, 乙烯在 Mor 原粉上的 FR 谱图. 图中可检测到两个吸附过程, 由此判断该体系中吸附过程为速控步骤并且存在两种不同的吸附中心. 由于 Mor 主孔道尺寸为 0.65 nm×0.70 nm, 侧孔道尺寸为 0.26 nm×0.57 nm<sup>[21]</sup>, 因此动力学直径为 0.43 nm 的乙烯分子很难进入到侧孔道. 所以这两个吸附过程是由主孔道的两种不同吸附中心引起的.

图 2 中标注了低频吸附和高频吸附的时间常数, 时间常数的倒数是驰豫时间. 在相同温度、压力

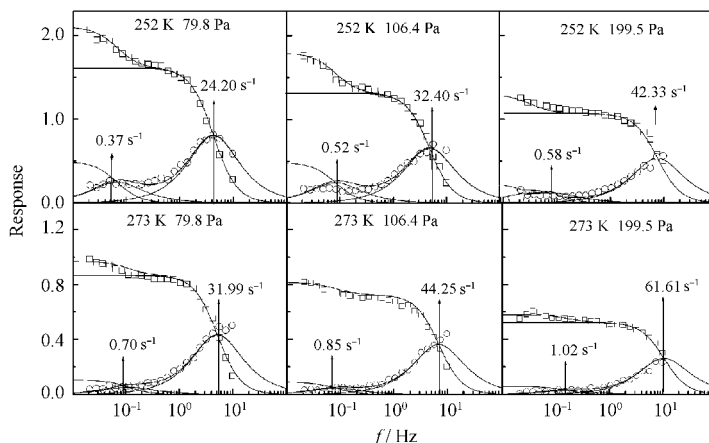


图 2 252 和 273 K 时, 乙烯在丝光沸石原粉上的 FR 谱图  
Fig.2 FR spectra of ethene adsorption on parent mordenite at 252 and 273 K  
□, ○ represent the experimentally determined in- and out-of-phase characteristic functions, while curves correspond to the characteristic functions in accordance with Eqs. (1) and (2).

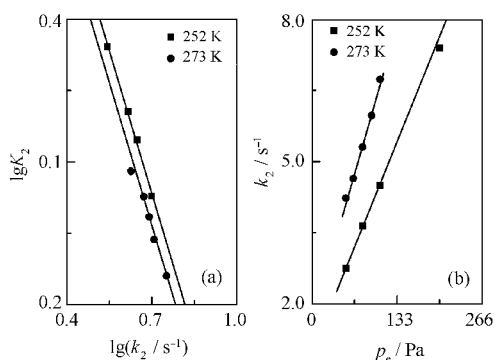


图3 在  $C_2H_4$ -Mor 体系中, 由 Langmuir 模型拟合高频 FR 参数( $K_2$ ,  $k_{-2}$ )的图

Fig.3 Fits of the FR parameters of high frequency adsorption ( $K_2$ ,  $k_{-2}$ ) in ethene-Mor by the Langmuir model (a) by Eq.(5), and (b) by Eq. (6)

和压力扰动下, 低频吸附的时间常数比高频吸附的小, 即低频吸附的弛豫时间长; 低频吸附的响应强度值小于高频吸附的, 这表明低频吸附作用比高频吸附强. 在 Mor 的主孔道中存在  $Na^+$  和质子酸两种吸附位<sup>[21-24]</sup>. 由以上现象推断低频吸附是发生在质子酸上, 高频吸附发生在  $Na^+$  上.

将 252 和 273 K 时两个吸附过程的 FR 参数根据方程(5)作图, 低频吸附的拟合图斜率不是 -2, 不符合 Langmuir 模型; 高频吸附的拟合图斜率为 -2, 如图 3(a)所示, 符合 Langmuir 模型. 由此可知高频吸附是单层吸附且吸附中心是能量均衡的. 根据方程(6)拟合高频吸附的 FR 参数如图 3(b), 再结合方程(4)可计算出 252 K 时高频吸附位值是  $0.828 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 252 K 时, IGA 测得乙烯在 Mor 上的总吸附量是  $1.520 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 可算得低频吸附位值是  $0.692 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在 273 K 时高频吸附位值  $N_2^H$  降为  $0.687 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而低频吸附位  $N_2^L$  为  $0.366 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

由于高频吸附是单层的吸附过程, 并且吸附位值随温度升高而降低, 且高频吸附位值高于低频吸附位值, 可以确定高频吸附是乙烯在  $Na^+$  上的吸附过程, 低频吸附是乙烯在质子酸上的吸附过程.

## 2.2 乙烯在改性丝光沸石上的吸附性能

图 4 是 252 K 时, 乙烯在 Mor 和改性 Mor 上的吸附等温线. 在测定的压力范围内是第一类型吸附等温线. 乙烯在改性后分子筛上的吸附量均高于在原粉上的吸附量.

如图 4(a)所示, 乙烯在不同 CuO 用量的改性分子筛上的吸附量的大小关系为  $CuO 10\% < CuO 1\% < CuO 5\%$ . 仅当 CuO 分子在分子筛孔道中以自发分

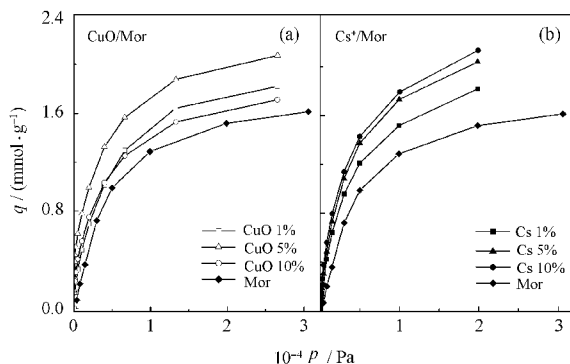


图4 252 K 时乙烯在丝光沸石和改性丝光沸石上的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of ethene on Mor and modified Mor at 252 K

散状态存在时才能吸附乙烯分子, 是通过形成比较稳定的  $\pi$  键表面络合物来吸附乙烯<sup>[22,23]</sup>. 乙烯在 CuO/Mor 分子筛上的吸附量增加, 这说明 CuO 是以自发分散状态存在并与乙烯分子形成了络合物. 但 CuO 含量高时则对吸附过程产生了阻碍作用, 导致吸附量开始下降. CuO 分子进入到 Mor 的孔道内后, 对乙烯吸附过程产生的具体影响, 还需借助 FR 法的帮助来研究.

乙烯在不同  $Cs^+$  用量的改性分子筛上的吸附量的大小关系为  $Cs 1\% < Cs 5\% < Cs 10\%$ , 如图 4(b)所示. 离子半径较大的  $Cs^+$  置换了 Mor 孔道中的  $Na^+$  会增大表面积<sup>[24,25]</sup>, 从而增加通过静电吸引而吸附的乙烯的量. 但  $Cs^+$  对部分酸性羟基产生的影响也需借助 FR 法的帮助加以考察.

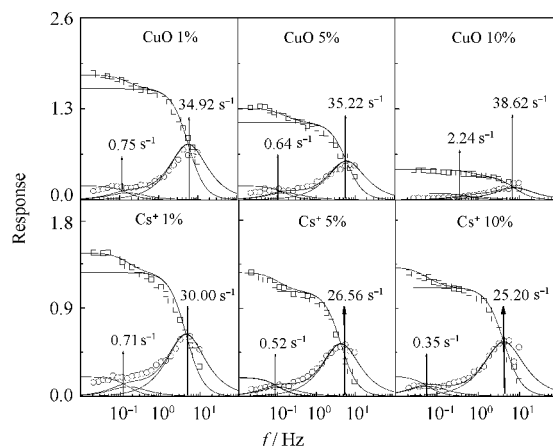


图5 温度 252 K 压力 79.8 Pa 时, 乙烯在改性 Mor 上的 FR 谱图

Fig.5 The FR spectra of ethene on modified Mor at 252 K under 79.8 Pa

The symbols and lines are the same as that described in Fig.2.

表 1 252 K 乙烯分别在丝光沸石原粉及改性丝光沸石上的低频吸附位值和低频吸附位值及高频吸附的平衡常数(K)  
Table 1 The number of adsorption sites available for ethene in low frequency adsorption ( $N_s^{(1)}$ ) and high frequency adsorption  $N_s^{(2)}$  on Mor and modified Mor at 252 K, and equilibrium constant (K) of high frequency adsorption

	Number of adsorption sites ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )						
	Mor	CuO 1%	CuO 5%	CuO 10%	Cs <sup>+</sup> 1%	Cs <sup>+</sup> 5%	Cs <sup>+</sup> 10%
$N_s^{(1)}$	0.692	1.101	1.511	1.502	0.351	0.298	0.220
$N_s^{(2)}$	0.828	0.699	0.554	0.223	1.407	1.702	2.110
K		1.450	1.476	1.291	0.518	0.701	1.404

图 5 是 252 K、798 Pa 时, 乙烯在改性 Mor 上的 FR 谱图. 为得到更为准确的信息, 将图 5 中得到的参数代到方程(5)和方程(6)中, 改性后的丝光沸石高频吸附符合 Langmuir 速率方程, 低频吸附不符合. 根据方程(4)可计算出高频吸附位值, 结合由吸附等温线得到的吸附量还可得到低频吸附位值, 结果列于表 1.

由表 1 的数据可见, 经 CuO 改性后低频吸附位增加并在 CuO 质量分数为 5% 时最大; 高频吸附位值随 CuO 用量的增加而减小, 其平衡常数 K 在 CuO 用量为 5% 时达到最大值. 因此可判断, CuO 引入 Mor 孔道后分布在酸性羟基的间隔处, 不但增加了比表面积而且与乙烯分子可形成稳定的  $\pi$  络合物, 使得低频吸附位值增加. 当 CuO 用量达到 10% 时, CuO 不但存在晶相而且还分散在表面. 分散在孔道表面的 CuO 使得乙烯分子的扩散变慢, 从而导致高频吸附位值有少量的降低.

由于 CuO 在孔道内的堆积会覆盖  $\text{Na}^+$ , 同时乙烯与  $\text{Na}^+$  之间是较弱的静电力, 导致高频吸附位值减少很多. 由 CuO 为 5% 时低频吸附位值最多可判断此时吸附作用最强. 这些强吸附作用力能加速乙烯在分子筛内的扩散速度, 从而间接地加速了高频吸附达到平衡, 因此高频吸附的平衡常数在 CuO 用量为 5% 时最大, 即此时高频吸附达到平衡最快. 当 CuO 用量达到 10% 时, 高频吸附的平衡常数开始减小, 这进一步证明了此时 CuO 分布在孔道表面, 阻碍了乙烯的扩散.

由吸附位的数值可知, 在经 CuO 改性后的 Mor 内以低频吸附为主, 即以乙烯与质子酸和 CuO 的化学吸附为主; CuO 的最佳用量是 5%.

将  $\text{Cs}^+$  置换到孔道内, 随  $\text{Cs}^+$  用量的增加, 低频吸附位值减少而高频吸附位值增加. 半径较大的  $\text{Cs}^+$  置换了 Mor 孔道中的  $\text{Na}^+$ , 不但增强了与乙烯的静电力还增加了表面积, 所以使得高频吸附位值增加. 但是碱金属离子的引入势必中和了部分的质子酸, 这使得低频吸附位值大量减少. 因此乙烯的高频

吸附即通过静电力的物理吸附是主要的吸附作用.

随  $\text{Cs}^+$  离子用量的增加, 高频吸附位值不断增加, 而且平衡常数变大, 这说明直径 0.33 nm 的  $\text{Cs}^+$  没有给 Mor 孔道(0.65 nm  $\times$  0.70 nm)带来传质的阻碍作用.

以上结论与 FR 谱图中时间常数所给的信息在乙烯-CuO/Mor 体系中是一致的, 在乙烯- $\text{Cs}^+$ /Mor 体系是部分相符的. 经 CuO 改性后孔道内存在一个强的化学吸附过程和一个弱的物理吸附过程, 经  $\text{Cs}^+$  改性后, 孔道内存在一个弱的化学吸附过程和一个强的物理吸附过程, 因此 FR 谱图中的弛豫时间所提供的吸附能力强弱的信息在两种吸附作用差别大时是准确的. 虽然 FR 谱图提供的参数不能充分地研究吸附过程, 但是将吸附等温线与 FR 谱图结合可以得到乙烯在 Mor 原粉和在改性 Mor 上的两个平行吸附过程的定性、定量信息, 因此 FR 法是一种有效的研究多个吸附过程吸附机理的方法.

### 3 结 论

乙烯在丝光沸石上的吸附过程是传质过程的速控步骤, 并且同时存在两个吸附过程. 由 FR 谱图计算出的动力参数和吸附等温线提供的信息可确定, 两个吸附过程分别是在质子酸吸附中心上的低频吸附和  $\text{Na}^+$  位上的高频吸附; 在 252 K, 低频吸附位值是 0.692  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 高频吸附位值是 0.828  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

将少量的 CuO 分子引入到分子筛孔道后发现, CuO 分子引入后位于质子酸中心之间, 由于 CuO 分子增加了比表面积而且通过  $\pi$  键吸附乙烯, 使得 252 K 下低频吸附位值均有增加, 最高可达 1.511  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (CuO 5% 时), 同时孔道表面分布的 CuO 分子覆盖了  $\text{Na}^+$ , 而导致高频吸附位值普遍降低, 最低可到 0.223  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (CuO 10% 时), 体系中以乙烯的化学吸附过程为主. 当 CuO 用量为 10% 时, CuO 开始分布在孔道表面使孔道变窄, 降低了乙烯的扩散速度, 导致低频吸附位值开始降低, 同时高频的平衡常数也开始降低. CuO 最佳用量为 5%.

直径较大的 Cs<sup>+</sup>离子置换了孔道中的 Na<sup>+</sup>后,增加了乙烯的接触面积,同时也增强了与乙烯之间的作用力,但是碱性离子会中和部分质子酸吸附中心,所以当 Cs<sup>+</sup>为 10%时,低频吸附位值减少到 0.220 mmol·g<sup>-1</sup>,高频吸附位值增大到 2.110 mmol·g<sup>-1</sup>,体系中以乙烯的物理吸附过程为主.随 Cs<sup>+</sup>离子用量的增加,低频吸附位值降低,高频吸附位值增加.当 Cs<sup>+</sup>离子用量高于 10%时,对 Mor 吸附性能的影响将在下一步工作中重点研究.

## References

- Eldridge, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, *32*: 2208
- Safarik, D. J.; Eldridge, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*: 2571
- Gao, Z. Zeolite catalysis and separation technology. Beijing: China Petrochemical Press, 1999: 5–15 [高 滋. 沸石催化与分离技术. 北京: 中国石化出版社, 1999: 5–15]
- Cheng, W. C.; Kong, D. J.; Yang, D. Q.; Fu, P. A.; Chen, F. C.; Wang, L. *Petrochemical Technology*, **1999**, *28*(2): 107 [程文才, 孔德金, 杨德琴, 符盼安, 陈凤池, 王 磊. 石油化工, **1999**, *28*(2): 107]
- Guo, X. B. T.; Xiao, F. S.; Xu, R. R. *Chin. J. Catal.*, **1998**, *19*(2): 238 [郭兴巴图, 肖丰收, 徐如人. 催化学报, **1998**, *19*(2): 238]
- Cejka, J.; Wichterlova, B. *Catal. Rev.*, **2002**, *44*(3): 375
- Corma, A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 559
- Sheldon, R. A.; Downing, R. S. *Appl. Catal.*, **1999**, *189*(2): 163
- Bajpai, P. K. *Zeolites*, **1986**, *6*(1): 2
- Shao, C.; Kim, H. Y.; Li, X.; Park, S. J.; Lee, D. R. *Mater. Lett.*, **2002**, *56*: 24
- Zhu, J. H.; Xu, Y.; Wang, Y.; Zhou, S. L.; Zhou, C. F. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, *20*(SI): 946 [朱建华, 徐 杨, 王 英, 周仕禄, 周春芳. 物理化学学报, **2004**, *20*(SI): 946]
- Onyestyak, G.; Valyon, J.; Rees, L. V. C. Characterization of acid-base- and redox-type sites in ZSM-5 zeolites by sorption rate “spectroscopy”. In: Chon, H.; Ihm, S. K.; Uh, Y. S. Ed. *Studies in surface science and catalysis—Progress in zeolite and microporous materials*. Amsterdam: Elsevier, 1997: 703–710
- Rees, L. V. C.; Shen, D. *Gas Sep. Purif.*, **1993**, *7*(2): 83
- Shen, D.; Rees, L. V. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90*: 3017
- Yasuda, Y. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*(17): 1913
- Yasuda, Y. *Heterog. Chem. Rev.*, **1994**, *1*(2): 103
- Yasuda, Y. *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*(17): 1867
- Yasuda, Y. *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*: 74
- Li, F. F.; Song, L. J.; Sun, Z. L. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *253*(21): 8802
- Onyestysk, G.; Valyon, J.; Rees, L. V. C. *Solid State Ionics*, **2001**, *141–142*: 93
- Huang, H. Y.; Padin, J.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*: 2720
- Zhou, J. X.; Zhang, Y. C.; Guo, X. W. *Journal of Dalian University of Technology*, **2006**, *46*(2): 175 [周锦霞, 张永春, 郭新闻. 大连理工大学学报, **2006**, *46*(2): 175]
- Zhang, K. X.; Liu, L. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2002**, *14*(2): 75 [张科春, 刘 磊. 化学物理学报, **2002**, *14*(2): 75]
- Yang, R. T.; Kikkinides, J. E. S. *AIChE*, **1995**, *41*: 509
- Padin, J.; Yang, R. T. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, *55*: 2607