



汽化溶剂在 MOF 材料扩散系数测定的 装置设计与实现

薛峰, 王晟, 居沈贵*

(南京工业大学 化工学院, 南京 211816)

摘要: 测定汽化溶剂在固相吸附剂晶内扩散系数是重要的吸附参数, 传统实验教学滞后于“解决复杂问题能力”的培养要求。该文以“气相扩散系数测定实验”为对象, 将其拓展为“汽化溶剂在 MOF(HKUST-1 型)多孔材料晶内扩散系数测定实验装置设计与实现”, 它结合气相色谱仪 FID 检测器原理和零长柱法测定晶内扩散系数的原理, 提出实验设计方案、实验测量法和数据拟合法, 并对零长柱法(ZLC)做了 MATLAB 软件模拟计算, 拟合实验数据与文献报道值接近。该实验在学生操作过程中, 实验系统由学生根据实验原理自助搭建, 将实验原理、吸附材料装填、数据采集和测量、数据分析 and 报告撰写融为一体, 践行新工科人才培养理念, 提高人才培养目标的达成度。

关键词: 吸附分离; 零长柱法; 晶内扩散系数; MOF

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220542

Design and Application of Apparatus for Measuring Diffusion Coefficient of Vaporized Solvent in MOF Materials

XUE Feng, WANG Sheng, JU Shengui*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Measuring the diffusion coefficient of the vaporized solvent in the crystal of the solid phase adsorbent is an important adsorption parameter, and the experimental teaching is difficult to meet the contemporary engineering training objectives. This paper takes the measuring experiment of gas diffusion as the object and extends it to the design and realization of experimental device for measuring the intra-crystalline diffusion coefficient of vaporized solvent in metal organic framework (MOF) (HKUST-1 type) porous materials. It combines the principle of the gas chromatograph FID detector and the principle of measuring the intra-crystalline diffusion coefficient by the zero length column(ZLC) method, puts forward the experimental design scheme, measurement method and data fitting, and makes MATLAB simulation calculation for the ZLC method. During the operation of the experiment, the experimental system is self-built by students according to the experimental principle, integrating the experimental principle, adsorption material loading, data collection and measurement, data analysis and report writing, which practices the “new engineering” talent training concept and improves the achievement of the “new engineering” talent training objectives.

Key words: adsorption separation; zero length column; intracrystalline diffusion; MOF

新工科背景下学生解决复杂工程问题能力培养, 是工程教育认证体系中的重要观测点, “实验教学和工程实践”是对该培养目标达成的重要途径和根本手段^[1-2]。化工专业课程是化工类高等院校高年级学生的专业课, 课程教学目标主要体

现以下 4 个方面:

- 1) 培训学生熟练操作实验仪器的动手能力, 为大四阶段毕业论文和科研课题奠定实验技能基础;
- 2) 对获取的实验数据进行整理、归纳和分析处理, 加强学生对相应软件熟练使用能力, 并对

收稿日期: 2022-09-12; 修回日期: 2023-09-26

基金项目: 气固分离膜规模化技术及工程应用(2018YFE0203502); 江苏 2021—2023 年高校品牌专业建设工程二期项目; 2021 年南京工业大学高等教育教改研究项目(202101104)。

作者简介: 薛峰(1974-), 男, 博士, 高级实验师, 主要从事实验教学和吸附分离方面的研究。

* 通信作者: 居沈贵(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事吸附传质机理和分离方面的研究。E-mail: jushengui@njtech.edu.cn

实验原理进一步理解和提升；

3) 将吸附和脱附实验内容与“化工传递过程”理论教学内容相融合，观察和分析实验现象，加深对理论知识的灵活运用；

4) 通过对实验装置的设计、改进、组装和测试，深度培养大学生“解决复杂工程问题”的能力。

然而，通过分析当前化工高等院校专业实验教学中，对于“汽化溶剂在气体内的扩散系数的测定”实验教学的实施过程和教学效果来看，课程的操作实验装置达成度较高，熟练掌握数据软件和理论知识达成度较低，并且“解决复杂工程问题”的达成度不理想。本文以化工专业传递过程课程的经典实验项目“稳态法气相扩散系数”实验为例，来说明实验教学目标的达成度。

1 测定扩散系数实验装置的演化

吸附分离作为一种低能耗的分离技术，已经

在化学工程 and 环境保护等领域受到越来越广泛的关注^[3-4]。3种扩散系数测定装置示意图如图1所示。经典的“稳态法气相扩散系数”实验的教学目的是让学生掌握一维拟稳态分子扩散传质的基本原理，如图1(a)所示，并掌握斯蒂芬扩散管(Stefan cell)测定气相扩散系数的方法^[5]。文献[6]针对溶剂分子透过固体多孔材料的扩散系数测定报道了改良方法，如图1(b)所示；但针对“汽化溶剂分子扩散到固相多孔材料内部的扩散系数的测定”这一复杂工程问题，我们提出了采用零长柱法(ZLC)进行测定，因为其具备结构简单而且还能排除外部传质传热影响^[7-10]。通过FID检测器灵敏检测脱附的溶剂分子信号，运用费克定律原理拟合测定扩散系数，如图1(c)所示。以“解决复杂工程问题”为提升目标，对“稳态法气相扩散系数”实验进行改造升级，探寻有机溶剂分子在金属有机框架(MOFs)新型吸附材料的晶内扩散系数测定^[11-12]，完成实验教学目标的达成度。

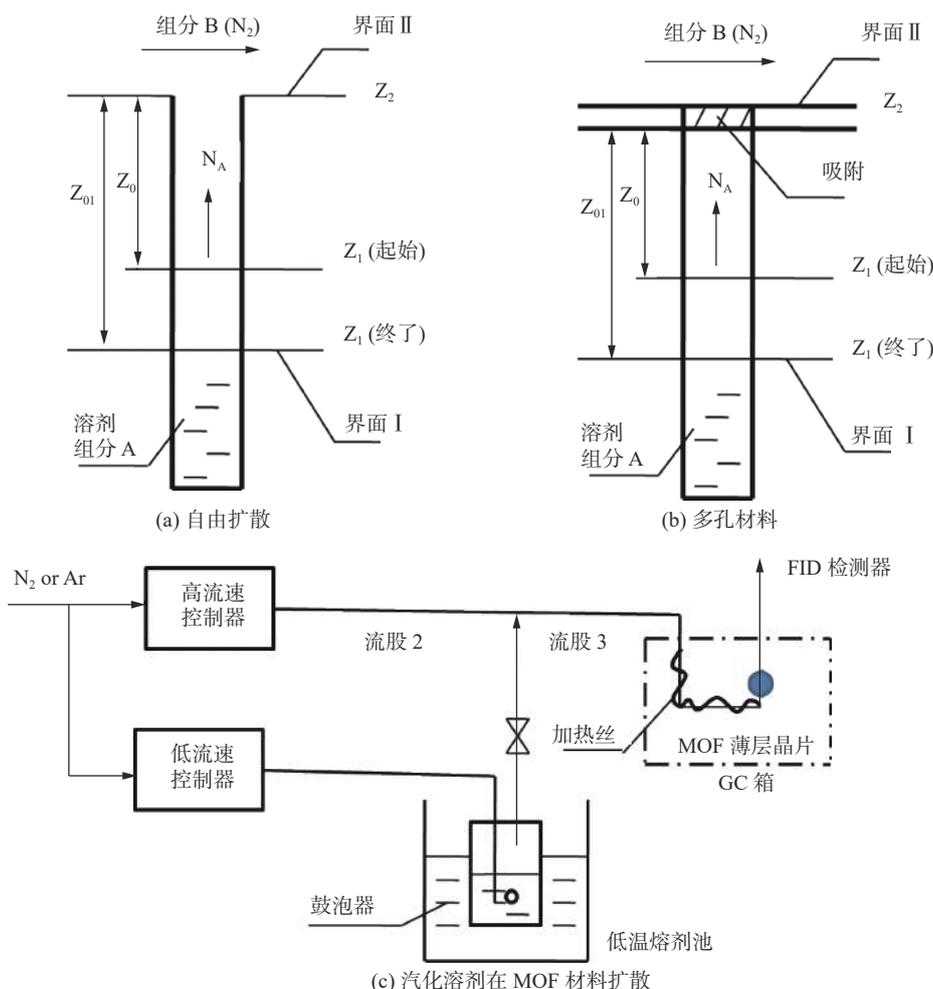


图1 扩散系数测定示意图

2 实验原理与装置设计

2.1 扩散系数测定示意图

针对溶剂分子在多孔固相材料的扩散系数的测定,现在检测手段采用氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID),将气体的扩散引入到吸附剂内部,通过吸附-脱附原理,检测脱附过程中吸附质在 FID 的相应值,从而设计出一种结构简单而且又能排除外部传质和传热对测量结果影响的多孔材料晶内扩散系数的测量装置,并利用该装置测量了乙醇在 MOF 材料的晶内扩散系数值。将色谱柱改造成厚度非常薄的吸附剂薄层,其厚度视为 0。

2.2 ZLC 法基本原理

假设:

- 1) 吸附剂颗粒均为形状均一的球体;
- 2) 整个吸附-脱附过程是在等温条件下进行;
- 3) 吸附质分子在孔道中的扩散符合费克定律且吸附发生在线性区^[13-14]。

基于以上假设,以流出物相对浓度表示的扩散方程如下:

$$\frac{C}{C_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\beta_n^2 \frac{D}{R^2} t\right)}{\beta_n^2 + L(L-1)} \quad (1)$$

式中 β_n 、 L 分别由以下方程确定:

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (2)$$

$$L = \frac{1}{3} \times \frac{F}{KV_S} \times \frac{R^2}{D} \quad (3)$$

式中: β 为式(2)的根; L 为 ZLC 模型参数,无量纲; F 为载气流速,单位 mL/min; K 为亨利系数,无量纲; V_S 为吸附剂体积,单位 m^3 ; R 为 MOF 材料颗粒半径,单位 μm ; D 为晶内扩散系数,单位 m^2/s ; C_0 为初始浓度,单位 mol/mL; C_t 为瞬时浓度,单位 mol/mL; C_t/C_0 为归一值, 0-1;

式(1)~式(3)联立,可求扩散时间常数 D/R^2 ,进而求晶内扩散系数值 D 。

2.3 装置设计

本装置包括气室系统、色谱系统及数据采集和处理系统 3 个部分,装置流程图如图 2 所示。气室系统包括氮气瓶、氢气瓶和空气瓶 3 个气瓶。氮气瓶作为本装置的载气和吹扫气供应,可通过三通阀进行载气和吹扫气的切换。氢气瓶和空气瓶作为吸附-脱附系统中的检测室中的氢火焰离子检测器的燃气供应。色谱系统通过对气相色

谱仪加以改造,在沿载气流动方向上依次设置了汽化室、吸附-脱附室和检测室,三者通过输气管相连。其中汽化室为有机溶剂装料室;吸附-脱附室为同轴的变径圆柱形金属腔体,载气沿轴向流动,腔体内包含两片叠合的圆形载片,载片之间填充吸附剂层,载片直径略小于大圆柱形腔体,装入大圆柱形腔体至变径处,另一端旋入内螺母以螺纹方式紧固;检测室装有氢火焰离子检测器。数据采集和处理系统包括放大器和记录仪,记录仪采用计算机安装的气相色谱数据采集在线/离线工作站进行数据记录。

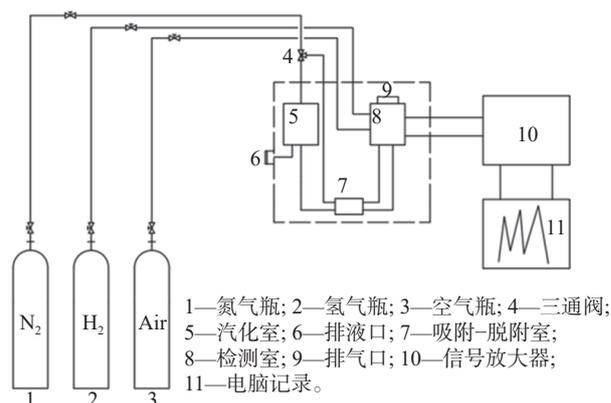


图 2 ZLC 装置流程图

2.4 实验步骤

本文以 HKUST-1 型 MOF 材料为吸附剂(颗粒半径为 $11 \mu\text{m}$), HKUST-1 和乙醇均为分析纯。利用上述装置测定不同温度下乙醇在 MOF 中的晶内扩散系数。

用电子天平准确称量 MOF 材料 10 mg , 将称取的吸附剂材料平铺在两片干燥洁净的实验载片上装入吸附-脱附室,并往汽化室中装入相应溶剂;打开氮气、氢气和空气钢瓶气阀,接通吸脱附系统以及数据采集和处理系统终端计算机电源;调节吸脱附系统设定温度至待测温度,氢火焰离子检测器点火,将三通阀调节至吸附状态,并在计算机数据采集在线工作站选择数据采集;达到完全吸附后,调节三通阀至脱附状态,待时间响应曲线纵坐标归零或趋于零且为稳定直线即表示脱附完全;在终端计算机记录仪上将实验数据保存为文本文档,得到时间-电压响应数据。

3 结果与讨论

3.1 数据归一化处理

首先将数据采集在线工作站所得到的时间-电

压响应数据进行归一化处理^[7]。以脱附分离突变点的时间为 0 时刻点, 将电压数据进行归一化处理, 有:

$$X = \frac{X_m - X_1}{X_0 - X_1} \quad (4)$$

式中: X_0 为 0 时刻点时的电压值, 单位 mV; X_1 为脱附结束时刻的电压值, 单位 mV; X_m 为某一时刻点的瞬时电压值, 单位 mV。

归一化完成后, 将数据导入 MATLAB 程序中, 采用非线性最小二乘拟合对式(1)~式(3)进行参数拟合。将 D/R^2 和 L 作为拟合参数, 给定初值, 将 L 代入式(2)求得一系列的 β_1 、 β_2 、…、 β_n , 再将实验数据 C_i/C_0 (流出物相对浓度, 即式(4)中的 X)、 t 及 L 和 β_1 、 β_2 、…、 β_n 代入式(1), 利用 lsqcurvefit 函数进行参数拟合, 得到扩散时间常数 D/R^2 和 L 值。将所得扩散时间常数 D/R^2 、 L 值和实验数据 t 代入式(1)中求出相对浓度 C_i/C_0 的拟合值, 并分别做出相对浓度 C_i/C_0 实验值和拟合值对时间 t 的曲线图, 观察拟合曲线对实验曲线的拟合程度, 从而可以判断所求得的扩散时间常数 D/R^2 和 L 值的准确性。

3.2 乙醇在 MOF 材料晶内扩散系数测定

在脱附初期, 所有温度下的脱附曲线吸附质浓度都下降较快, 之后则逐渐减慢, 表明乙醇在 MOF 中的扩散行为是晶内扩散控制过程。不同温度下乙醇在 MOF 中的拟合曲线如图 3 所示。从图中可以看出, 实验值和拟合曲线拟合程度比较好, 说明所测得的扩散时间常数 D 值准确性较高。在 25、35、45 °C 温度下测得的常数 D/R^2 和 L 的拟合值如表 1 所示。再通过颗粒半径 R 值计算其扩散系数分别为 $0.8107 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.1011 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.5367 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。随着温度的上升, 晶内扩散系数随之变大的规律, 也验证了 ZLC 方法获得实验数据的可靠性。

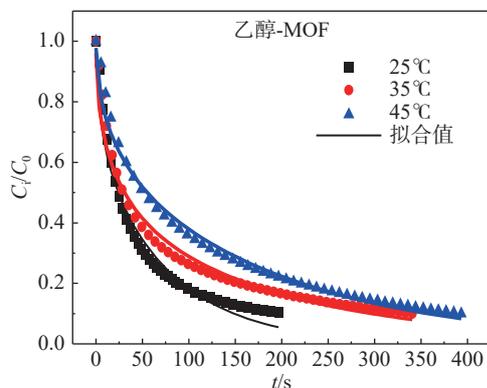


图 3 不同温度下乙醇-MOF 体系的拟合曲线

表 1 乙醇-MOF 扩散数据 ($R=11 \mu\text{m}$, 80 mL/min)

温度/°C	$\frac{D}{R^2}/\text{s}^{-1}$	L	$D \times 10^{12}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
25	0.006 7	0.810 7	0.810 7
35	0.009 1	1.101 1	1.101 1
45	0.012 7	1.536 7	1.536 7

4 实验目标达成度分析

“汽化溶剂在 MOF 材料扩散系数测定的装置设计与实现”是对传递实验教学项目“稳态法气相扩散系数的测定”的拓展和提升, 但实验中不再采用测高仪测量液面高度, 而是采用气相色谱分析溶剂分子在固相中吸脱附曲线, 围绕实验目标, 提出相应的实验系统设计方案, 搭建实验装置, 并进行不同温度下脱附数据的采集。为了实现实验教学目标, 围绕实验教学方案和大纲要求, 通过实验方案设计、装置搭建、信号捕获、数据采集、分析和处理, 再闭环回到实验目标, 形成完整的实验教学系统。对比传统的实验教学, 增加了实验方案设计和装置搭建这两个重要环节, 有针对性地培养学生“解决复杂工程问题”的能力, 增加了实验教学目标达成的可行性^[15], 如图 4 所示。

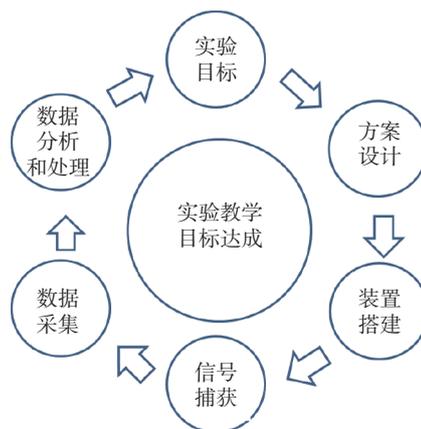


图 4 实验教学目标达成的闭环教学示意图

5 结束语

“稳态法气相扩散系数”实验是高等院校化工专业学生的专业课, 实验教学目标是培养大学生严谨的实验态度、扎实的实验技能和熟练运用软件处理实验数据的能力。但是现有教学仪器面临更新不及时、培养目标滞后的窘境, 通过搭建基于溶剂分子在 MOF 材料的晶内扩散系数测试的实验装置, 并且通过零长柱法测定吸附剂晶内的扩散系数的方法, 学生在搭建实验装置过程中充分理解其原理, 并提升应用 MATLAB 数据处理软件实验数据的能力。

(下转第 160 页)