

文章编号:1000-8055(2011)04-0829-07

零长柱法测定分子筛吸附平衡等温线的理论及仿真

王慧丹, 林贵平, 孙 兵

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 介绍了零长柱(zero length column, 简称 ZLC)法测定分子筛材料平衡等温线的基本原理, 建立了 ZLC 系统的数学模型, 并对 ZLC 系统进行了仿真, 通过对比仿真和实验结果, 验证了仿真模型的正确性. 由于 ZLC 法测定平衡等温线, 需同时知道吸附柱出口气体浓度和流量, 而据以前的研究, 两者相互耦合. 因此, 对两种利用实验测得的出口气体浓度进行流量计算的方法进行了分析, 并根据仿真模型通过编程计算对两种不同的 ZLC 出口气体流量修正方法进行了对比, 探讨了影响 ZLC 方法正确性的因素, 并对 ZLC 方法的适用范围及两种修正方法的精确性进行了比较和分析, 为 ZLC 方法的应用提供了依据.

关 键 词: 零长柱法; 分子筛; 吸附; 平衡等温线; 模型仿真

中图分类号: TQ021.4

文献标志码: A

Theory and simulation for measurement of molecular sieve adsorption equilibrium isotherm by zero-length column (ZLC) method

WANG Hui-dan, LIN Gui-ping, SUN Bing

(School of Aeronautics Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The theory for measurement of adsorption equilibrium isotherm by zero length column (ZLC) method was introduced, and a set of mathematical models on ZLC were built. Then, a program was developed based on the equations and simulations were carried out. A good agreement between the simulation results and the experimental data validated the program and models. For the measurement of equilibrium isotherms with the ZLC method, simultaneous measurement of the outlet concentration and flow rate was required, and both of which were coupled by previous investigations. Then, two ways of estimating the true column outlet carrier flow rate were analyzed. With these two estimations, the isotherms were calculated, and compared with the curves from simulation and theoretical calculation. Finally, influential factors to the accuracy and the applicable scope of the ZLC method were discussed, and the accuracy of two revised methods was analyzed, serving as the basis for applying the ZLC method.

Key words: zero length column method; molecular sieve; adsorption; equilibrium isotherm; model simulation

收稿日期:2010-11-04; 修订日期:2011-01-09

作者简介:王慧丹(1982—),女,河北石家庄人,博士生,主要从事变压吸附制氧方向研究.

变压吸附 (pressure swing adsorption, 简称 PSA) 法作为一种气体分离的方法, 自 20 世纪 60 年代问世以来, 由于其灵活方便、设备简单、操作容易、投资少、能耗低等^[1-2] 优点, 已广泛应用于石油、化工、环境、空气净化等诸多领域^[3-6]. 机载分子筛制氧系统是变压吸附分离的一种小型应用, 自 20 世纪 70 年代以来, 被用于军用飞机上, 并逐渐取代高压液氧, 成为主要的飞机氧源.

由于平衡等温线是选择适宜吸附剂的主要依据, 因此平衡等温线的测定对变压吸附分离的设计具有非常重要的意义. 传统的测定平衡等温线的方法主要包括: 质量法、体积法/压力法, 这些方法虽然直接、精确, 但耗时较长, 不宜于吸附剂的初步筛选. 零长柱 (zero length column, 简称 ZLC) 法是由 Eic 和 Ruthven 于 1988 年提出的一种分子筛吸附特性的测定方法, 最初用于测定分子筛的扩散系数^[7-8], 已经被成功用于研究气体在微孔、中孔和大孔材料中的扩散^[9-14], 通过对脱附曲线利用长时间法或短时间法求解扩散率^[15]. 2002 年, Brandani F 等首次提出利用 ZLC 方法测定分子筛材料的亨利常数和平衡等温线^[16], 之后 Brandani F 等人分别在单组分和双组分吸附情况下进行了 ZLC 测平衡等温线的实验, 用 ZLC 法得到的平衡等温线与利用传统压力法/体积法测得的结果基本一致^[17-18]. 由于 ZLC 法简单、快速、成本低, 因此在确定分子筛的性能参数、进行吸附剂粗选方面具有很大优势. 但是, 在 Brandani F 等人的研究中, 被吸附气体在混合气中所占的比例较小, 因此计算时假设载气流量保持不变, 而在初始时被吸附气体的浓度较大的情况下, 载气通过 ZLC 吸附柱时, 流量将发生变化^[19-20], 系统误差逐渐增加并不同程度地影响到实验数据, 这就限制了 ZLC 方法的广泛应用, 因此本文分析了亨利常数和初始时被吸附气体的浓度、摩尔分数对载气流量变化的影响, 给出了 ZLC 方法的适用范围和精度, 为 ZLC 方法的使用提供了理论依据.

本文建立了 ZLC 单元的数学模型, 并对该系统的性能进行了仿真, 通过与实验结果的对比验证了模型的正确性. 然后利用该模型对不同吸附能力的吸附剂和不同初始状态下 ZLC 的脱附过程进行了仿真, 给出了浓度变化较大时的流量修正关系式, 通过对亨利常数、初始状态对流量变化的影响的分析, 研究了 ZLC 方法的适用范围, 和在 ZLC 方法中进行流量修正的必要性, 并给出了

两种流量修正产生的误差范围, 为 ZLC 方法的广泛应用提供了基础.

1 ZLC 方法的介绍

1.1 实验原理

ZLC 法最初是作为一种测定扩散系数的方法被提出的, 其基本原理是: 在一定条件下, 首先让载气 (He 气) 与吸附质混合气以一定流速通过吸附柱, 待达到吸附平衡后, 迅速将进口气切换到纯载气 (保持流速不变), 使吸附柱脱附, 通过脱附曲线得到晶内扩散系数^[21]. 当同样的实验在足够小的流量下进行, 脱附速率将从由晶内扩散控制变成由吸附平衡下的传质控制, 因此出口气体浓度随时间的变化关系表征了吸附剂的吸附平衡关系, 通过对低流速下脱附出口气体浓度与时间的曲线积分可以得到吸附剂的平衡等温线^[17-18].

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示, ZLC 单元由少量分子筛试剂铺在两个金属圆盘之间, 并固定在一个 T 型接头上. 换向阀是标准的高温 Valco 阀, 工作温度可以至 250~300℃, ZLC 单元由自动控温的电热器包围, 以此保证吸附剂在高温下活化再生, 而不必使换向阀置于同样的高温环境中. 出口气体在 T 型接头的一个接头通过一个毛细管取样到检测仪, 其气体浓度变化数据被记录仪实时记录下来, 另一个接头则通往皂泡流量计, 用以测定出口气体的流量.

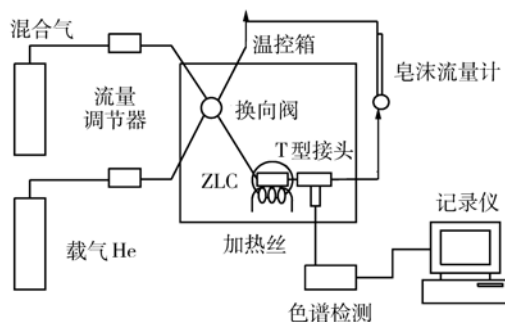


图1 ZLC 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ZLC experimental apparatus

实验装置的核心单元“零长柱”, 是将一薄层 (1~5 mg) 粒度均匀的 5A 分子筛晶体均匀地铺在两个金属网间, 组成一根长度可以近似认为是零的吸附柱. 被吸附气体的吸附和脱附均在这根柱子里进行.

实验时首先让吸附柱在已知被吸附气体成分的混合气(通常采用 He 作为载气)中充分吸附,待达到吸附平衡后,进气迅速切换到纯载气(保持流速不变),试剂开始脱附.由于吸附柱足够短,因此可以认为吸附柱内部充分达到均匀混合,各点气体的成分一致.出口气体被送到气相色谱仪的检测器(热导检测器(TCD)或氢焰检测器(FID))上,对其所含吸附气体的成分进行检测,检测数据通过记录仪进行记录,从而得到出口气体浓度随时间的变化曲线.

2 ZLC 法计算平衡等温线

2.1 理论公式

对于 ZLC 单元,单组分气体的质量平衡方程为

$$V_f \frac{dc}{dt} + V_s \frac{d\bar{q}}{dt} = (Fc)_{in} - (Fc)_{out} \quad (1)$$

其中 V_f 和 V_s 为气相和固相体积(cm^3); c 为被吸附气体的浓度(mol/cm^3); $\bar{q}$ 为平均吸附量(mol/cm^3); F 为气体流量(ml/min),下标 in 和 out 分别表示进口和出口.

引入 $y = c/C_t$,且由于从 0 时刻开始,进口气体变换为载气,因此可知被吸附气体的进气浓度为 0,对式(1)从 $t=0$, $y=y_0$ 进行积分,最终可以得到平衡吸附量积分式

$$q^* = \frac{C_t}{V_s} \int_0^\infty (Fy)_{out} dt - \frac{C_t}{V_s} \int_0^t (Fy)_{out} dt - \frac{V_f}{V_s} c_0 \frac{y}{y_0} \quad (2)$$

其中 q^* 为平衡吸附量(mol/cm^3); C_t 为气体的总浓度(mol/cm^3); y 为被吸附气体的摩尔分数,下标 0 代表初始时.

由式(2)可知,对脱附曲线(y/y_0 vs t)进行积分即可得到平衡吸附量 q^* 随 c (由 $c/c_0 = y/y_0$ 和 $c_0 = y_0 p/RT$)变化的曲线,即平衡等温线.

由于脱附过程中,随着时间的增加,气体浓度首先迅速下降,但降到一定程度后,曲线变得极为平缓,因此脱附曲线存在一个很长的尾迹.对于式(2)中的第一个积分项, t 从 0 到 ∞ ,实际计算时,认为当时间足够长后(本文取 c/c_0 小于 10^{-4}),曲线符合指数衰减关系 $c/c_0 = a \exp(-bt)$ [22].由此本文提出了有限积分形式的平衡吸附量计算公式

$$q^* = \frac{C_t}{V_s} \int_0^{t_0} (Fy)_{out} dt - \frac{C_t}{V_s} \int_0^t (Fy)_{out} dt - \frac{V_f}{V_s} c_0 \frac{y}{y_0} + \frac{F}{V_s} \frac{a}{b} \exp(-bt_0) \quad (3)$$

其中 a 为常数; b 为常数(s^{-1}).

2.2 流量修正

在式(3)的积分中,需要用到出口气体流量随时间的变化关系,当初始被吸附气体的浓度较低时,认为脱附过程中气体流过 ZLC 单元的流速保持恒定[23],但这一假设仅适于微量吸附的情况.当被吸附气体的浓度变化较大时,必须考虑流量的变化,Malek 和 Farooq 假设载气流量在通过 ZLC 吸附柱的过程中保持恒定[24].在 Brandani F 等人的研究中,利用了这一假设,得到进出口气体的流量和浓度满足以下关系式[17]:

$$(Fc)_{out} = \frac{F_{in}}{1-y} c \quad (4)$$

式(4)虽然对流量进行了修正,但 Brandani S 的研究表明,仅在气体浓度变化较小的情况下可以认为载气流量不变,当气体浓度变化较大时,上述假设失效.这就限制了 ZLC 法的应用范围.理论上出口气体的流量和浓度可以同时测得,但实际操作中由于气体浓度与气体黏性相关,使得流量的测定很难实现.实验时,利用出口气体浓度和流量相关性,通过测得的出口气体浓度计算出气体流量.Brandani S 研究了大气体浓度变化时,载气流量与气体浓度的关系,并给出了载气流量的近似计算式[19].该关系式与总的质量平衡保持一致,考虑了载气流量的变化,对出口气体的流量进行了修正.本文采用该近似关系式,得到进出口气体流量和浓度的关系

$$(Fc)_{out} = \frac{F_{car}}{1-y} c \quad (5)$$

$$F_{car} = F_{in} + \Delta F_{car} \quad (6)$$

$$\Delta F_{car} = \Delta V_{car} \frac{y}{\int_0^\infty y dt} = -V_f y_0 \frac{y}{\int_0^\infty y dt} \quad (7)$$

其中下标 car 代表载气.

2.3 模型及仿真分析

根据 2.1 节中给出的平衡吸附量的积分公式与 2.2 节中的流量修正公式,可以通过出口气体浓度随时间的变化关系计算出吸附剂材料的平衡等温线.为了研究 ZLC 方法的适用范围和两个流量修正公式的有效性,本文对单吸附组分在 ZLC 系统中的脱附过程进行了仿真.

2.3.1 数学模型

对于 ZLC 单元,首先进行如下假设:

- 1) 认为吸附柱的长度为 0,在脱附过程中,ZLC 内部各点气体的成分及状态保持均一;
- 2) 忽略吸附热的影响,认为 ZLC 单元保持

恒温,且与温控箱的温度一致;

- 3) 忽略系统的压降;
- 4) 吸附速率采用线性驱动力(LDF)模型;
- 5) 采用双位 Langmuir 等温线.

基于以上假设,本文建立了 N 个气体组分通过 ZLC 吸附柱的数学模型.

对 ZLC 单元的某一组分气体 i 存在以下质量平衡方程:

$$F_{in} c_{in,i} - F_{out} c_i = V_f \frac{dc_i}{dt} + V_s \frac{d\bar{q}_i}{dt} \quad (8)$$

$i = 1, 2, \dots, N$

其中 $\bar{q}_i = f(c_i)$ 是平衡等温线.

对所有组分的质量平衡方程进行求和,可以得到

$$F_{in} C_{in,t} - F_{out} C_t = V_s \sum_{i=1}^N \frac{d\bar{q}_i}{dt} \quad (9)$$

传质速率的 LDF 模型为

$$K_{li} \frac{3}{R_p} (c_i - c_i^p) = \frac{d\bar{q}_i}{dt}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

其中 K_l 为总传质系数 (cm/s); R_p 为颗粒半径 (cm); 上标 p 代表颗粒.

平衡等温线的双位 Langmuir 模型为

$$q_i^* = \frac{q_{s1,i} b_{1i} c_i^p}{1 + \sum_{j=1}^N b_{1j} c_j^p} + \frac{q_{s2,i} b_{2i} c_i^p}{1 + \sum_{j=1}^N b_{2j} c_j^p} \quad (11)$$

$i, j = 1, 2, \dots, N$

其中 b_1, b_2 为 Langmuir 常数 (cm³/mol).

脱附开始时,吸附柱处于吸附平衡状态,因此初始条件如下:

$$\begin{cases} c_i^p(0) = c_i^{p,0} \\ q_i(0) = q_i^0 \\ c_i(0) = c_i^0 \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (12)$$

2.3.2 仿真验证

本文采用 C 语言编程,利用 SUNDIALS (suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers) 中的 IDA (implicit differential-algebraic) 求解器^[25]对上述模型方程进行求解.依据文献[18]的实验条件和参数,首先对双吸附组分系统(载气不吸附, $N=3$)进行了仿真,并将仿真得到的脱附曲线与 Brandani F 等人实验得到的曲线进行了对比.

图2分别显示了 C₃H₈ 与 CO₂ 混合气在 CaX 中的脱附曲线和 C₂H₄ 与 CO₂ 混合气在 NaLSX 中的脱附曲线的实验与仿真结果的比较(其中 y_0 为初始时被吸附气体的摩尔分数, $F \cdot t$ 为通过

ZLC 单元的气体体积, Exp 为实验结果, Sim 为仿真结果).从图中可以看出,对于双吸附组分系统,仿真得到的脱附曲线和实验得到的脱附曲线基本吻合,该对比结果说明本文建立的数学模型可以很好地描述 ZLC 单元,可用于仿真 ZLC 单元的脱附过程.

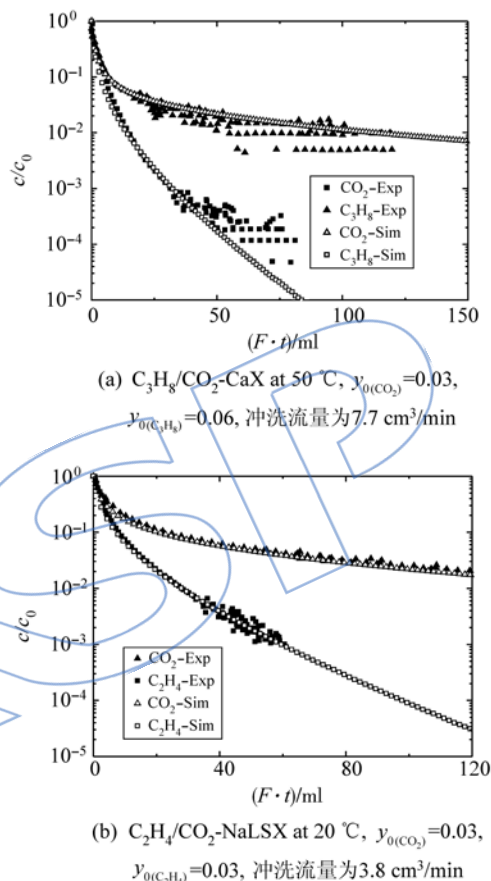


图2 实验和仿真曲线对比

Fig. 2 Comparison of desorption curves from experiment and simulation

2.3.3 结果分析

下面对单吸附组分在 ZLC 系统中的脱附过程进行了仿真.作为表征吸附性能强弱的一个重要参数,亨利常数 K 对结果的精确性有很大影响,因此在仿真中重点对亨利常数 K 的影响进行了研究.本文采用双位 Langmuir 等温线模型,因此 $K = b_1 q_{s1} + b_2 q_{s2}$.此外,对于不同的气体浓度变化,流量变化也不同,且由于从零时刻进气切换为纯载气,因此初始时被吸附气体的浓度大小直接决定了气体浓度变化大小,为了研究的方便,引入无量纲参数 λ ,其定义为: $\lambda = q_0 / q_s$,表征初始状态的吸附量.此外,本文也对表征初始状态的参数,初始时被吸附气体的摩尔分数 y_0 的影响进行了

研究.

通过 ZLC 模型对脱附过程的仿真得到出口气体的浓度随时间的变化关系,进而利用仿真得到的出口气体流量、修正公式(4)(以下简称修正式①)和修正公式(5)(以下简称修正式②)计算得到的出口气体流量,代入式(3)进行积分,得出平衡吸附量随气体浓度的变化关系,即平衡等温线.

图3显示了当 $y_0=0.9, \lambda=0.9$, 亨利常数 K 分别为 1, 10, 100, 1000 时,利用上述三种流量积分得到的平衡等温线与理论值的比较.由图3可以看出,随着亨利常数 K 的增大,流量修正对结果造成的差异越来越小.这是由于亨利常数较小时,吸附剂的亲和力较弱,在脱附初始阶段,由于孔隙间的气体浓度迅速下降,导致吸附剂内部的气体快速脱附,载气分子要取代原来被吸附的气体分子填充到分子筛的孔穴内,使得载气流量有一定的损失,而修正式①中没有考虑载气流量的变化,当气体浓度较大时,流量损失产生的影响就变得非常明显.随着亨利常数的增加,吸附剂的吸附能力增强,脱附时载气流量损失变小,修正式①对流量的估算就较为接近真实值.由于修正式②考虑了载气流量的变化,因此,与修正式①相比,计算结果更接近理论值.此外,由图3还可以发现,仿真得到的曲线和理论曲线几乎重合,这也充分说明了仿真模型的正确性.

为了充分研究两种方法产生的误差的大小,定义判断因子 φ 为某一平衡等温线上计算得到的平衡吸附量和理论值的差与理论值比值的最大值.

φ 值的计算公式如下:

$$\varphi = \max \left| \frac{\text{计算值} - \text{理论值}}{\text{理论值}} \right|$$

根据公式,可知 φ 值的大小反映计算值与理论值的偏差大小.

下面对 $y_0=0.9$ 时,不同亨利常数 K 和不同 λ 值的情况进行仿真计算,并得出不同情况下的 φ 值,如图4和图5所示.

图4和图5分别显示了 φ 值随着亨利常数 K 和无量纲参数 λ 变化的关系曲线,从图中可以看出,随着 K 值的增大, φ 值越来越小,随着 λ 值的增大, φ 值越来越大.另外,在同样的情况下,按照修正式②得到的 φ 值,比按照修正式①得到的 φ 值小.当 $K < 100$ 时,对于气体浓度变化较大的情况,按照两种修正公式得到的 φ 值都较大,甚至超

过1,这表明 ZLC 方法得到的结果误差较大,基本可以认为失效.当 $K > 100$ 时, φ 值基本都小于0.1,即使 $\lambda=0.9$,误差仍在很小的范围内.

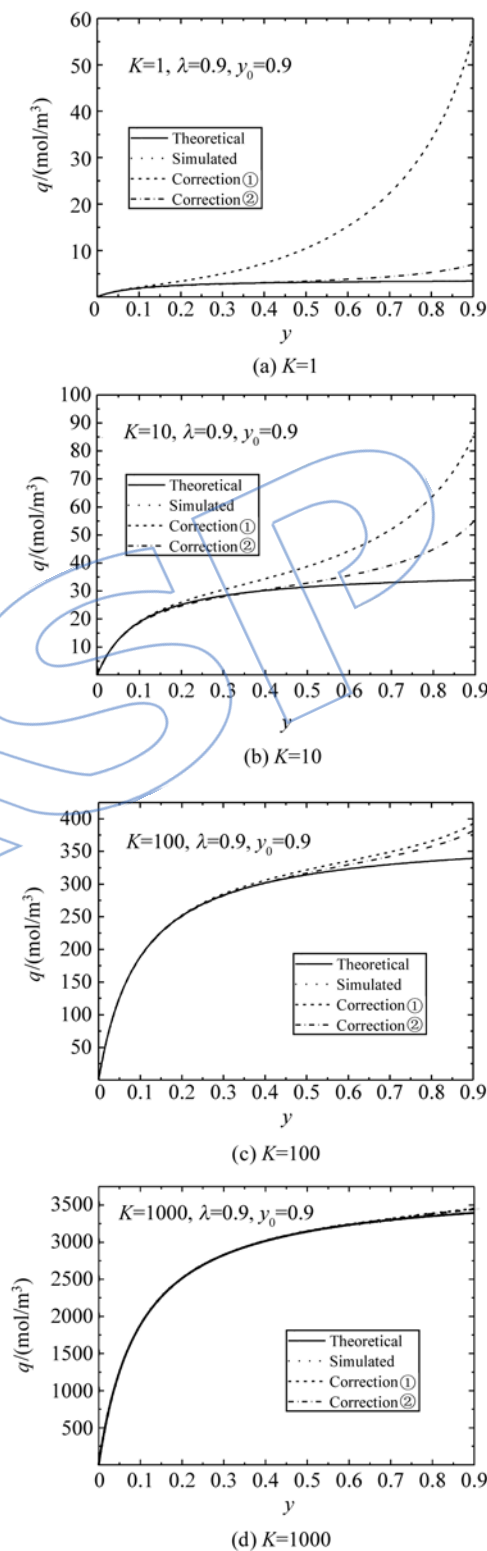


图3 不同方法得到的平衡等温线的比较

Fig. 3 Comparisons of adsorption equilibria calculated with outlet flow rates obtained by different methods

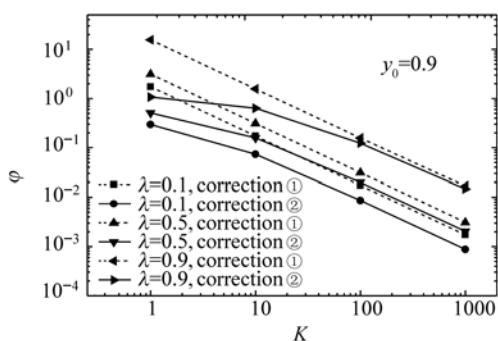


图4 φ 值和亨利常数 K 的关系($\lambda=0.1, 0.5, 0.9$)

Fig. 4 Relationship between φ and Henry's constant K , while $\lambda=0.1, 0.5, 0.9$

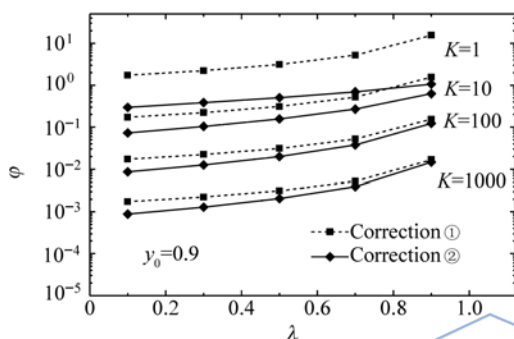


图5 φ 值和 λ 的关系($K=1, 10, 100, 1000$)

Fig. 5 Relationship between φ and λ , while $K=1, 10, 100, 1000$

由于 $K=100$ 可以看作一个判断 ZLC 法精确性的临界值,图6为 $K=100$, λ 分别为 0.1, 0.5, 0.9 时, φ 值与初始时被吸附气体的摩尔分数 y_0 的关系曲线图。

从图6可以看出,在其他条件相同的情况下,随着初始时被吸附气体的摩尔分数的增加, φ 值也越来越大。

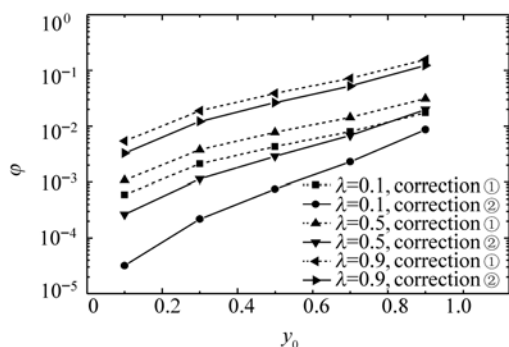


图6 φ 值与 y_0 的关系($K=100$, $\lambda=0.1, 0.5, 0.9$)

Fig. 6 Relationship between φ and y_0 , while $K=100$ and $\lambda=0.1, 0.5, 0.9$

3 结 论

通过本文研究,得出如下结论:

1) 本文对 ZLC 方法测分子筛材料的平衡吸附量进行了理论探讨和仿真研究,考虑了实验尾迹的影响,提出了有限积分形式的平衡等温线的计算公式,并对大气体浓度变化时 ZLC 法的流量变化进行了分析,给出了流量修正公式。

2) 建立了 ZLC 单元的数学模型,并通过对比已有实验的仿真和对比,证明了 N 个气体组分模型的正确性。

3) 对两种流量修正方法进行了比较,研究了影响 ZLC 方法精确性的主要因素,误差判断因子 φ 值随着亨利常数 K 的增大而减小,随着初始状态的吸附量和初始时被吸附气体的摩尔分数的增大而增大。按照流量修正式②得到的结果比修正式①得到的结果更接近理论值。

4) 当亨利常数 $K > 100$ 时,只要 $\lambda < 0.82$ 或 $y_0 < 0.8$,得到的 φ 值均小于 0.1,因此可以认为亨利常数 K 大于 100 时,ZLC 法可以很好地用于平衡等温线的测定。

参考文献:

- [1] Ruthven D M, Farooq S, Knaebel K S. Pressure swing adsorption[M]. New York: Wiley-VCH, 1994.
- [2] Yang R T. Gas separation by adsorption processes[M]. London: Imperial College Press, 1997.
- [3] 韩跃斌, 王一平, 边守军, 等. 变压吸附(PSA)空气分离工艺技术进展[J]. 天然气化工, 1999, 24(6): 36-40.
HAN Yuebin, WANG Yiping, BIAN Shoujun, et al. Progresses of PSA process for air separation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1999, 24(6): 36-40. (in Chinese)
- [4] 宁平, 唐晓龙, 易红宏. 变压吸附工艺的研究与进展[J]. 云南化工, 2003, 30(3): 28-31.
NING Ping, TANG Xiaolong, YI Honghong. Advance on the study of pressure swing adsorption technology[J]. Yunnan Chemical Technology, 2003, 30(3): 28-31. (in Chinese)
- [5] 魏玺群, 陈健. 变压吸附气体分离技术的应用和发展[J]. 低温与特气, 2002, 20(3): 1-4.
WEI Xiqun, CHEN Jian. The application and development of PSA gas separating technology[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2002, 20(3): 1-4. (in Chinese)
- [6] 高招, 李立清, 李海龙, 等. 变压吸附技术在环境工程中的应用[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 236-239.
GAO Zhao, LI Liqing, LI Hailong, et al. Application of pressure swing adsorption in environmental engineering[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2007, 27(3): 236-239. (in Chinese)

- [7] Eic M, Ruthven D M. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity[J]. *Zeolites*, 1988, 8(1):40-45.
- [8] Ruthven D M, Brandani S. Measurement of diffusion in porous solids by zero length column (ZLC) methods[J]. *Membrane Science and Technology*, 2000, 6:187-212.
- [9] Eic M, Ruthven D M. Intracrystalline diffusion of linear paraffins and benzene in silicalite studied by the ZLC method[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, 49:897-905.
- [10] Ruthven D M, XU Zhige. Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(18):3307-3312.
- [11] Cavalcante C L, Silva N M, Souza-Aguiar E F. Diffusion of paraffins in dealuminated Y mesoporous molecular sieve[J]. *Adsorption*, 2003, 9(3):205-212.
- [12] Qiao S Z, Bhatia S K. Diffusion of linear paraffins in nanoporous silica[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(16):6477-6484.
- [13] Brandani S. Effect of nonlinear equilibrium on zero length column experiments[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(15):2791-2798.
- [14] Brandani S. Analytical solution for ZLC desorption curves with bi-porous adsorbent particles[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(12):3283-3288.
- [15] 韩明汉,尹秀艳,金涌,等.改进的ZLC数据处理法——计算芳烃在ZSM-5晶内扩散系数[J]. *化工学报*, 2000, 51(1):126-129.
HAN Minghan, YIN Xiuyan, JIN Yong, et al. Diffusion of aromatic hydrocarbon in ZSM-5 studied by the improved zero length column method[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2000, 51(1):126-129. (in Chinese)
- [16] Brandani F, Brandani S, Coe C G, et al. Measurement of Henry constants and equilibrium isotherms by the ZLC technique[R]. Chiba: Department of Chemical Engineering, Torrington Place, 2002.
- [17] Brandani F, Ruthven D M, Coe C G. Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) technique Part 1: single component systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(7):1451-1461.
- [18] Brandani F, Ruthven D M. Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) technique Part 2: binary systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(7):1462-1469.
- [19] Brandani S. On the chromatographic measurement of equilibrium isotherms using large concentration steps[J]. *Adsorption*, 2005, 11(1):231-235.
- [20] Akgün U. Prediction of adsorption equilibria of gases[D]. München: Technische Universität München, 2007.
- [21] 徐止戈.氮,氧,氩,氦,氙和二氧化碳在5A分子筛晶体内的扩散系数的测定[J]. *石油学报*, 1994, 10(2):108-115.
XU Zhige. Intracrystalline diffusivities measurement of N_2 , O_2 , Ar, Kr, Xe and CO_2 in 5A zeolite[J]. *Acta Petroli Sinica*, 1994, 10(2):108-115. (in Chinese)
- [22] Brandani S. Moment analysis of the zero length column method[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(1):315-319.
- [23] Ruthven D M. Principles of adsorption and adsorption processes[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [24] Malek A, Farooq S. Effect of velocity variation on equilibrium calculations from multicomponent breakthrough experiments[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(3):443-447.
- [25] Hindmarsh A C, Taylor A G. A differential-algebraic equation solver for sequential and parallel computers[R]. Sedona: Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-136910, 1999.