

乙醇—水气相吸附过程的研究

(一)吸附平衡

秦统福 钟 贤

(兰州石化设计院) (郑州工学院化工系)

摘 要: 本文是在研究以多醌类物质作吸附剂制取无水乙醇的新工艺基础上,采用迎头色谱法测定了吸附等温线,实验数据通过回归分析,获得符合 *Freundlich* 型的吸附等温方程,计算值与实验结果吻合较好。实验还证明了多醌类物质在实验的温度范围内,选择性地吸附水蒸汽,而不吸附乙醇蒸汽。

关键词: 吸附平衡,迎头色谱, *Freundlich*。

中图分类号: O642

近年来吸附理论的研究日趋成熟,出现了多种吸附平衡理论,以及描述传质机理和传质过程的数学模型[1—2]。

吸附分气相吸附和液相吸附两大类。以往气相吸附只用于不凝气体混合物的分离,最近几年,气相吸附已被用于常温下为液体混合物的分离。

本文是在研究以多醌类物质作吸附剂制取无水乙醇的新工艺[3]基础上,采用迎头色谱测定吸附等温线,建立了适合该体系的吸附等温线方程。

1 吸附平衡数据的测定与计算

吸附平衡数据是研究吸附剂的性能、进行吸附过程模拟和计算的基础。吸附分离过程中,常用的相平衡是吸附等温线,即在一定温度下吸附组分的分压或浓度与吸附剂所吸附的吸附量之间的平衡关系。

由于吸附机理的复杂性,在研究过程中出现各种吸附平衡理论[4][5],但至今仍没有一个公认的理论来解释不同的吸附过程。因此,吸附平衡数据主要由实验测定而得。

测定吸附平衡数据的实验方法很多,一般可分为动态法和静态法两大类。静态法有容量法和重量法之分[2][6][7]。这种方法测量精确度较高,数据准确性好,曾一度得到广泛应用,但该法设备复杂、平衡时间长、又要接触大量汞、操作困难等,这些缺点限制了它

收稿日期: 1992-08-25

的进一步推广。动态法有早期的流动恒重法、以及基于色谱技术而发展起来的色谱法等,在色谱法中,是将吸附量转化成色谱峰的大小,因此测量的灵敏度高、测量的周期短、且测试技术易于实现自动化、数据可通过联机处理,因而获得广泛应用。常用的色谱法有:连续流动色谱法、加压连续流动色谱法、双气路色谱法及迎头色谱法[7]。

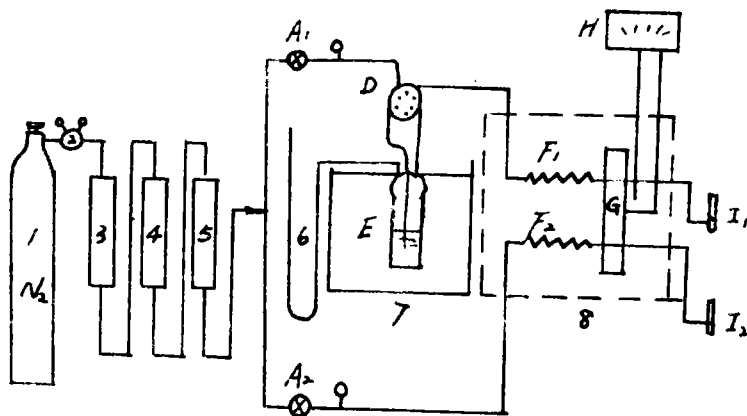
本研究采用迎头色谱法,这是因为该法不是基于温度的变化,而是借助于改变通过样品管的气流组成,所以更适合测定被测蒸汽吸附等温线。

1.1 实验装置及流程

本装置是由 ST--04 型微量水分测定色谱仪改装而成的。

实验装置及流程如图一所示。

采用多酯类物质为吸附剂,将它干燥、粉碎、过筛,取 35-40 目的颗粒,放入烘箱中加热到 90--100℃,恒温至恒重后,取出放入干燥器内,待温度降至室温后,装入吸附柱(即 ST--04 的色谱柱)。装入的吸附剂重量由分析天平称出。



1、高压瓶 N_2 ; 2、减压伐; 3、4、5、干燥器; 6、压差计; 7、恒温水浴; 8、恒温箱; A_1 、 A_2 调节阀; D、六通伐; E、饱和器; F_1 、吸附柱; F_2 、参比柱; G、检测器; H、记录仪; I_1 、 I_2 、皂膜流量计

图 1 迎头色谱流程

试验中所用乙醇为优级无水乙醇,水为蒸馏水。

饱和器的温度由 51 型超级恒温水浴控制,同时对从饱和器出口后至吸附柱前的所有连接管,为防止冷凝均采用加热至规定温度(平衡所需的温度)。

来自钢瓶的 N_2 减压后通过三级干燥柱,然后分成两路,用 A_1 、 A_2 调节其压力和流量后进入系统。

F_1 是吸附柱 F_2 是参比柱,吸附与脱附的切换,由六通伐 D 完成。

实验开始时,六通伐 D 处于虚线位置,通过吸附柱 F_1 和参比柱 F_2 的气体均为纯 N_2 ,热导池处于平衡状态,无信号输出,记录仪上绘出的一条直线,即仪器的基线。实验时,将通伐 D 切换至实线位置,由 A_1 来的载气进入饱和器 E,携带吸附质蒸汽进入吸附柱 F_1 ,混合气流经热导池和皂膜流量计排出。参比柱 F_2 流过的仍为纯 N_2 ,亦经另一

个皂膜流量计排出。此时, 热导池失去平衡有信号输出, 记录仪上绘出一条曲线。当曲线经最高点以后成水平线时, 说明吸附已达到平衡, 这时将六通伐 D 切换至虚线位置, 使之进行脱附, 显然, 脱附过程在记录上绘出一条与吸附时基本呈镜面对称的曲线。

饱和器 E 接有压差计, 测量系统压力; 吸附质蒸汽分压, 由水浴温度确定, 改变水浴的温度, 即可得到所需要的吸附质的蒸汽分压。

通过测定规定温度下不同分压的吸附量就可得到吸附等温线。若改变吸附温度, 即可得到相应温度下的吸附等温线。

1.3 平衡吸附量的计算

吸附操作时的流出曲线如图 2 所示, 纵座标为浓度, 横座标为流出时间。图上 0 点表示吸附初始点, t_e 表示吸附的总时间, oabc 表示吸附过程的流出曲线, 在 t_e 期内进入吸附柱的吸附质总量为 $m_i(\text{cm}^3)$, 即相当于图上面积 F_{oiccs} (以 F_i 表示), 被吸附剂吸附的吸附质的量为 $m_a(\text{cm}^3)$, 即相当于图上面积 F_{oabcs} (以 F_a 表示)。

单位质量吸附剂的平衡吸附量为:

$$q = \frac{1}{W} \cdot \frac{P_a m_a}{RT_o} = \frac{P_a m_i}{RT_o} \cdot \frac{F_a}{F_i} \quad (1-1)$$

式中:

q —单位质量吸附剂的平衡吸附量 mol/g ;

P_a —大气压, atm

W —吸附剂重量, g

T_o —室温, K

R —气体常数, $82.06 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$

m_a —被吸附的吸附质的量, cm^3

m_i —进入吸附柱的吸附质总量, cm^3

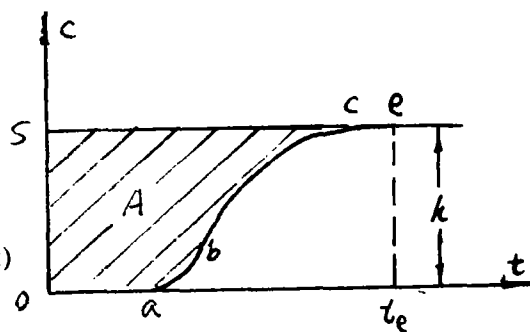


图 2 迎头色谱法流出曲线

若以 V_a 表示室温、常压下吸附质的体积流量

(cm^3/min), 以 V 表示室温、常压下载气的体积流量(cm^3/min), 则有:

$$M_i = V_a \cdot t_e \quad (1-2)$$

又由分压定律知:

$$\frac{V_a}{V} = \frac{P}{P_s - P} \quad (1-3)$$

式中:

t_e —总吸附时间, min

P_s —系统压力, atm

P —吸附质分压, atm, 等于水浴温度下吸附质的饱和蒸汽压 P_ω° 。

由式(1-1)~(1-3)得:

$$q = \frac{P_\omega^\circ}{P_s - P_\omega^\circ} \cdot \frac{P_a}{R \cdot T_o} \cdot \frac{V \cdot t_e}{W} \cdot \frac{F_a}{F_i} \quad (1-4)$$

F_i 可按式计算:

式中:

u —记录仪的走纸速度, cm/min

h —流出曲线高, cm

则式(1-5)可改写成:

$$q = \frac{P''_{\omega}}{P_s - P''_{\omega}} \cdot \frac{P_a}{R \cdot T_o} \cdot \frac{V \cdot F_a}{W \cdot u \cdot h} \quad (1-6)$$

面积 F_a 可由数值积分求出, 亦可近似采用剪纸称重法, 两者若误差一般在 $\pm 2\%$ 左右。

2 实验结果与分析

2.1 以多醣类物质作吸附剂(35-40 目), 分别用优质无水乙醇和蒸馏水作吸附质, 得到的流出曲线如图 3 和图 4 所示。

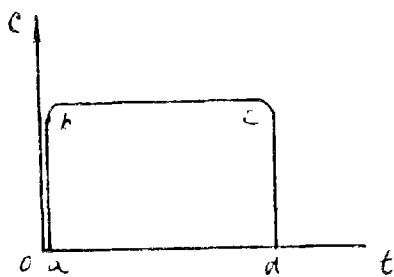


图 3 无水乙醇流出曲线

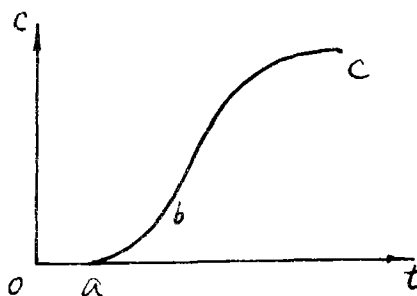


图 4 水蒸汽流出曲线

由图可知, 多醣类物吸附剂不吸附无水乙醇。Robert Neuman[8]也曾指出谷物淀粉对乙醇象对氮气一样不吸附。而对水蒸汽具有较好的吸附能力。因此, 乙醇—水混合蒸汽的吸附过程, 可认为是单组分吸附。

2.2 用迎头色谱法测定了多醣类物质作吸附剂, 在 70、80、90℃ 三个温度下的吸附等温线。将所得实验数据分别用直线、Langmuir 方程、修正 Henderson 方程以及 Freundlich 方程进行回归分析, 得出其吸附等温线属 Freundlich 型,

$$\text{即 } q = KP^n$$

在双对数坐标上, q 和 P 的关系为一直线, 由图上直线截距可求出 k , 由斜率求出 n 。三个温度下的 K 、 n 值, 如下表所示:

项目 温度℃	K	$1/n$	n
70	0.0166	0.6299	1.5875
80	0.0137	0.6595	1.5162
90	0.0145	0.7275	1.3746

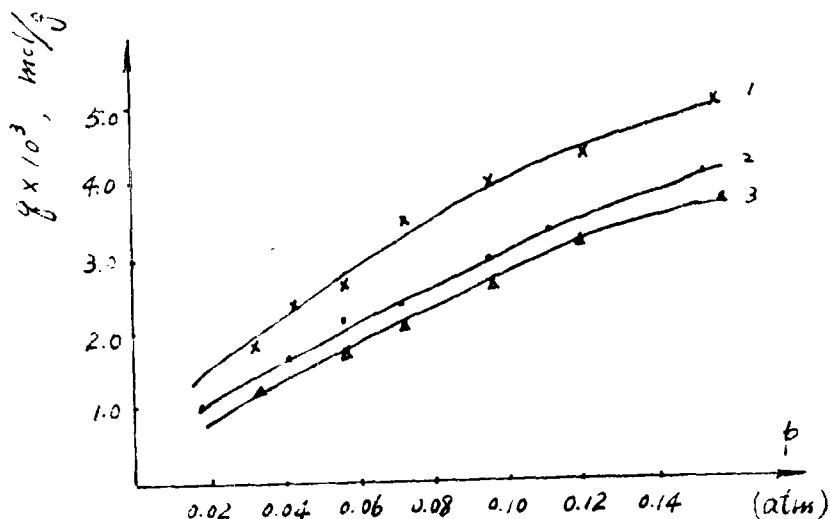
从上表可见, 随着吸附温度的升高, n 值下降说明吸附温度越高, 吸附量越低, 这与吸附过程热力学是一致的。

当 $n=1$ 时, $q=kp$, 说明此时吸附平衡遵循亨利定律, 即吸附等温线为一直线, 吸附量随吸附质的分压直线上升。

实验数据的回归结果不属于 Langmuir 型, 说明水蒸汽在多酯类物质上的吸附, 不是单纯的表面吸附, 除表面吸附外, 还伴随有微孔容积的填充。

多酯类物质大多含有大量淀粉, 它吸附水的机理, 可由淀粉分子的结构给予解释。淀粉的分子结构为多环葡萄糖基所组成, 其长链卷曲呈螺旋状, 每六个环形葡萄糖基组成一个“空穴”, 当淀粉和水分子接触时, 水分子进入“空穴”, 此外由于水分子的强极性, 使得和葡萄糖基中的 $-OH$ 键形成氢键, 从而使水分子得以被吸附[8]。

图 5 为方程计算值和实验值的比较, 两者吻合较好。



实线—Freundlich 方程计算值, 点—实验值 1×—70℃ 2·—80℃ 3△—90℃

图 5 水在多酯类吸附剂上的吸附等温线

3 结论

3.1 对于乙醇—水混合蒸汽, 当以多酯类物质作吸附剂时, 对水蒸汽的吸附性很强, 而对乙醇不吸附。

3.2 用迎头色谱法测定了多酯类物质作吸附剂在 70、80、90℃ 三个温度下的吸附等温线, 等温线方程属 Freundlich 型。相关系数为 0.986—0.994

参 考 文 献

- (1) Thomas W. Weber, et al. AICHE20(2). 228—37. 1974
- (2) [苏]H.B.凯里泽夫著. 吸附技术基础. 国营新华化工厂设计所. 1983

- (3) 李进洲, 秦统福. 郑州工学院本科毕业论文. 1986
- (4) D.M.Young and A.D.Crowell. Physical Adsorption of Gases. Butterworth and Co. limited. 1962
- (5) J.Rouquerol and K.S.W.Sing. Adsorption at the Gas-solid and liquid-solid interface. Elsevier scientific publishing company. 1982
- (6) [日]北川洁, 铃木谦一郎著. 吸附的基础设计. 化学工业出版社. 1983
- (7) 严济民, 张启元著. 吸附与凝聚—固体表面与孔. 科学出版社. 1986
- (8) Robert Neuman. et al. I & E.C Fundam. 25, 422—425. 1986

Studies on adsorption process of vapor phase for a queous ethanol

(I)adsorption equilibrium

Qin Tongfu Zhong Xian

(Dept. of chem. eng.,Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The line of isothermal adsorption with polysacharides adsorbent at 70℃, 80℃ and 90℃ respectively is determined by the method of frontal chromatography in this paper. Experimental results can be fitted satisfactorily with the equation of isothermal adsorption for Freundlich.

It is found that the aqueous vapor can be adsorbed selectively on the polysacharide adsorbent but the vapor ethanol can't.

Keywords: adsorption equilibrium, frontal chromatography, Freundlich.