

文章编号: 1001-7631(2004)04-367-05

研究简报

丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附平衡

王凤松¹ 王家荣² 李 军¹ 高浩其²

(1. 厦门大学化工系, 福建 厦门 361005; 2. 宁波工程学院化工系, 浙江 宁波 315016)

摘要: 研究了丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的单组分和双组分吸附平衡。实验结果表明,丙烯腈和丙烯酸甲酯的纯组分吸附等温线为典型的 Langmuir 型。对双组分吸附平衡,用扩展的 Langmuir(E-L)方程和理想吸附溶液理论(IAST)进行预测,并与实验结果进行比较。结果表明两种模型对总吸附量的预测都相当准确,但对丙烯腈吸附量的预测,E-L 方程计算的平均相对误差达 55.9%,而 IAST 只有 9.4%;对丙烯酸甲酯吸附量的预测,E-L 方程计算的平均误差为 7.7%,IAST 只有 1.6%。IAST 大大提高了预测精度。

关键词: 丙烯腈; 丙烯酸甲酯; 吸附平衡

中图分类号: O647.31 **文献标识码:** A

腈纶厂排放的主要污染气体是丙烯腈(Acrylonitrile)和丙烯酸甲酯(Methyl Acrylate)。丙烯腈是一种高毒性的挥发性有机化合物,不加治理会对人和环境造成很大伤害。吸附法是应用广泛的一种治理有机废气方法,具有去除效率高、净化彻底、能耗低等优点,具有良好的经济和环境效益^[1]。活性炭为最常用的吸附剂,具有比表面积大、吸附容量大、易再生、来源丰富且价格低廉等优点。在吸附分离设备的设计中,有机废气在吸附剂上的吸附平衡是工程设计的一个重要参数,但有关丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附平衡研究未见文献报导,因此,测量和预测有机废气在活性炭吸附剂上的吸附平衡对于吸附分离设备的设计具有重要意义。

1 实验部分

实验装置流程如图 1 所示。废气采用动态鼓泡法配制,以高纯氮气作为载气。钢瓶氮气经减压,通过硅胶干燥管,脱除水分,由转子流量计计量后,分成两路,一路鼓入吸附质液体罐(液体罐恒温水浴,单组分吸附时,液体罐里装的是纯的丙烯腈或丙烯酸甲酯液体,双组分吸附时,液体罐中换装成一定比例的丙烯腈和丙烯酸甲酯混合液体),带出一定量的吸附质气体,再在气体混合罐与主氮气流混合,配制成所需浓度的实验气体。实验气体经恒温槽加热到吸附温度,进入活性炭吸附柱($\varnothing 15\text{mm} \times 200\text{mm}$),吸附柱用夹套恒温在吸附温度。实验中,每隔几分钟测定固定床吸附柱的出口实验气体浓度,获得穿透曲线。吸附质的平衡吸附量从实验前后活性炭的质量之差得到。丙烯腈和丙烯酸甲酯二元吸附的平衡量用穿透曲线法计算。

吸附剂采用上海活性炭厂生产的煤质颗粒活性炭,粒径 1.5mm,比表面积为 $1\ 200\text{m}^2/\text{g}$ 。吸附前,先在干燥箱里,160℃下,连续活化 2h,在干燥器内降至室温。

吸附柱出口气体浓度用岛津 GC-14B 气相色谱仪分析,检测器用氢焰离子检测器。

收稿日期:2004-03-03;修订日期:2004-06-02

作者简介:王凤松(1977-),男,硕士研究生。王家荣(1963-),男,副教授,通讯联系人。E-mail: jrwang@nbip.net

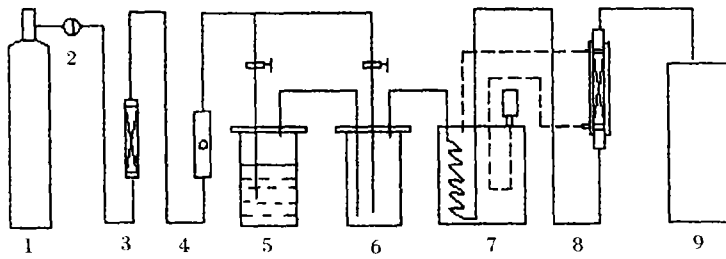


图 1 实验装置图

Fig 1 Schematic Diagram of Adsorption Experiment

1-氮气钢瓶; 2-减压阀; 3-硅胶干燥管; 4-转子流量计; 5-液体罐;
6-气体混合罐; 7-超级恒温槽; 8-活性炭吸附柱; 9-气相色谱仪

2 结果与讨论

2.1 丙烯腈和丙烯酸甲酯单组分吸附平衡

基于腈纶厂腈纶废气的温度及流量,本实验在 40℃下,测定了丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的单组分吸附平衡量。绘出的丙烯腈和丙烯酸甲酯单组分的吸附等温线见图 2。有机蒸气在活性炭上的吸附等温线属于 I 型,Langmuir 方程^[2]表述为:

$$q = \frac{q_s K p}{1 + K p} \quad (1)$$

由图 2 可以看出,Langmuir 方程能有效地关联实验数据,在较宽的浓度范围内与实验数据有很好的一致性。拟合的 Langmuir 常数见表 1。

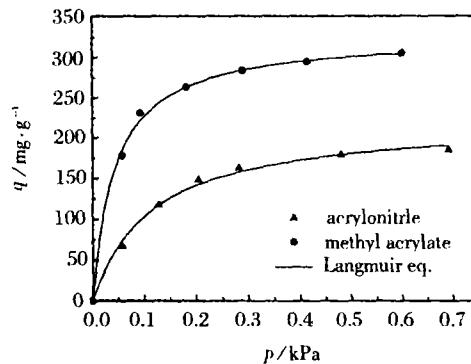


图 2 单组分吸附等温线

Fig 2 Single Component Adsorption Isotherm

表 1 单组分吸附的 Langmuir 常数

Table 1 Langmuir Constants for Single Component Adsorption

Components	$q_s / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K / kPa^{-1}
Acrylonitrile	221.78	8.76
Methyl acrylate	327.10	22.69

2.2 丙烯腈-丙烯酸甲酯双组分吸附平衡

实验测定了在 40℃,氮气流量 32L/h 下,不同配比的丙烯腈-丙烯酸甲酯在活性炭上的平衡吸附量,总体积浓度恒定,各组分的平衡吸附量由穿透曲线计算得到。在吸附过程中,如果载气的流量和吸附温度保持不变,可以通过穿透曲线计算出每种吸附质在活性炭上的平衡吸附量^[3]:

$$N_i = \frac{FC_{i0}}{\omega} \left(t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_t}{C_{i0}} dt \right) \times 10^{-3} \quad (2)$$

由穿透曲线法计算出来的双组分中各个组分的吸附平衡数据和总的吸附量数据,见表 2。由表 2 可以看出穿透曲线法计算出来的总吸附量结果与天平称量结果基本上是一致的,其最大误差小于 3%,因此计算方法和计算的结果是合理的。

表 2 丙烯腈和丙烯酸甲酯二元吸附平衡数据
Table 2 Experimental Data of Binary Adsorption Equilibria

$C_n/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_m/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$q_n/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Total adsorption amount / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	
				Breakthrough curve	Balance
0	13836	0	292	292	292
988	12302	4	285	289	286
2388	10042	15	269	284	277
3480	7975	21	252	273	268
2008	6188	36	216	252	256
6076	3966	66	166	232	232
8527	0	169	0	169	172

2.3 用扩展 Langmuir 方程对吸附平衡的预测

对于多组分气体吸附,国内外的研究人员提出了许多预测吸附平衡的模型。扩展的 Langmuir 方程^[4](E-L 方程)是最简单的预测多组分吸附的模型之一,其形式简单,便于计算,对二元体系在一定压力范围内预测精度较好,因此在吸附工艺的设计和模拟中得到了较多的应用。E-L 方程表达式为:

$$\frac{q_i}{q_{ei}} = \frac{K_i p_i}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \quad i=1,2 \quad (3)$$

由 E-L 方程预测的结果如图 3 所示,其中纯组分的 Langmuir 吸附常数 K_i, q_{ei} 取自表 1。

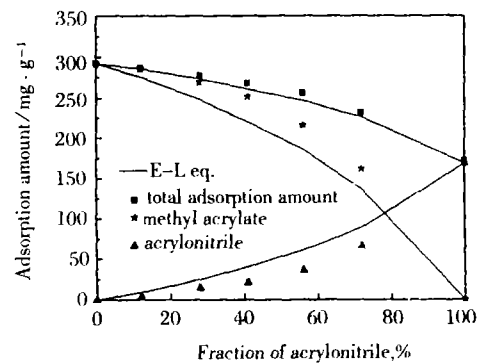


图 3 E-L 方程预测的结果
Fig 3 Predicted Results of E-L Equation

2.4 用理想溶液理论模型对吸附平衡的预测

预测多组分气体吸附平衡中,理想溶液理论(IAST)得到了广泛的应用^[3,5,6]。该理论假设吸附相相当于理想溶液,用扩散压 π 代替压力 p ,用面积 A 代替体积 V 。通过实验确定总压 p ,丙烯腈组分的摩尔组成 y_1 ,则丙烯酸甲酯的摩尔组成 $y_2=1-y_1$,由 IAST 基本方程得:

$$p y_1 = x_1 p_1^0 \text{ (恒温下)} \quad (4)$$

$$p(1-y_1) = (1-x_1) p_2^0 \quad (5)$$

对于理想吸附,混合过程面积不发生变化,两组分的扩散压相等,并把纯组分吸附等温式代入得:

$$\int_0^{p_1^0} \frac{q_{e1} K_1 p_1^0}{(1 + K_1 p_1^0) p_1^0} d p_1^0 = \int_0^{p_2^0} \frac{q_{e2} K_2 p_2^0}{(1 + K_2 p_2^0) p_2^0} d p_2^0 \quad (6)$$

积分得: $(1 + K_1 p_1^0)^{q_{e1}} = (1 + K_2 p_2^0)^{q_{e2}} \quad (7)$

联立(4)、(5)和(7)可求出 x_1, p_1^0, p_2^0 , 则总吸附量 q_t 为:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{x_1(1+K_1p_1^0)}{q_{e1}K_1p_1^0} + \frac{x_2(1+K_2p_2^0)}{q_{e2}K_2p_2^0} \quad (8)$$

求出总吸附量 q_t 后, 混合物各平衡吸附量为:

$$q_i = x_i q_t \quad (9)$$

IAST 预测结果如图 4 所示。其中纯组分的 Langmuir 吸附常数 K_i, q_{ei} , 取自表 1。

2.5 两种模型的预测结果比较

从图 3、图 4 的预测结果可以看出, 对于总吸附量, 两种模型的预测结果与实验结果都非常接近, 但 IAST 预测精度好于 E-L 方程。E-L 方程对总吸附量预测平均相对误差为 1.6%, 而 IAST 模型对总吸附量的预测基本与实验数据吻合。对于各组分平衡吸附量, E-L 方程预测精度明显低于 IAST 模型, E-L 方程对丙烯腈组分的计算平均误差达 55.9%, 最大误差达 125%, 且呈正误差, 出现这么大的误差与丙烯腈的吸附量小有关, IAST 模型预测精度明显高于 E-L 方程, 平均误差仅为 9.4%, 最大误差才 25%。对于丙烯酸甲酯组分, 由于该组分的吸附量比较大, 两种模型的计算误差都相对减小, E-L 方程只有 7.7%, 最大误差也才 17.5%, 且呈负误差, IAST 的误差更小了, 平均误差只有 1.6%, 最大误差才 3.2%。由于正负误差的相互抵消, 使得 E-L 和 IAST 对总量的预测相当准确。

不难发现, 出现这种结果与这两种模型的理论基础有关。E-L 方程是 Langmuir 方程的简单扩展, 没有严格的热力学基础, 是作为经验式使用的, 没有考虑到活性炭对不同组分的吸附能力不同, 多组分吸附时各组分之间存在着竞争关系, 使得它对各组分的吸附量预测出现较大的误差, 但由于正负误差的相互抵消, 使得它对总吸附量的预测结果较为准确, 这也是 E-L 方程在吸附工艺的计算和模拟中得到广泛应用的原因。IAST 模型有严格的热力学基础, 具有很好的综合性, 有效缩小了 E-L 方程对不同组分的正负偏差, 大大提高了预测精度。

参考文献:

- 1 Khan F I, Ghshal A K. Removal of Volatile or Ganic Compounds from Polluted Air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13(6):527~545
- 2 叶振华. 化工吸附分离过程. 北京: 中国石化出版社, 1992
- 3 Yun J H, Choi D K. Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed. *AIChE Journal*, 1999, 45(4):751~760
- 4 杨 R T. 吸附法气体分离. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 5 Wang K, Qiao S, Hu X. On the Performance of HIAST and IAST in the Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria. *Separation and Purification Technology*, 2000, 20(3):243~249
- 6 Myers A L, Prausnitz J M. Thermodynamics of Mixed-Gas Dsorption. *AlchE Journal*. 1965. 11(1):121~127

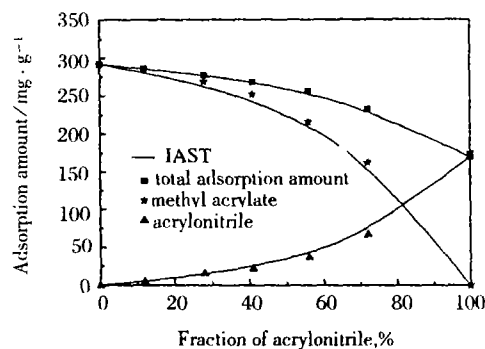


图 4 IAST 预测的结果
Fig 4 Predicted Results of IAST

Adsorption Equilibria of Acrylonitrile and Methyl Acrylate on Activated Carbon

Weng Fengsong¹ Wang Jiarong² Li Jun¹ Gao Haoqi²

(1. Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemical Engineering, Ningbo Engineering University, Ningbo 315016, China)

Abstract: The single and binary adsorption equilibria of Acrylonitrile (ACN) and Methyl Acrylate (MA) on the activated carbon were investigated in a packed adsorption column. The experimental results indicated that the adsorption isotherm for pure components belongs to the classical Langmuir type, so the Langmuir equation can be used to correlate the experimental equilibrium data well. The Extended Langmuir (E-L) equation and the Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) were employed to predict the binary adsorption equilibrium data. Comparing the predicted with the experimental results, it showed that both the E-L equation and the IAST could explain the total amount adsorbed into the activated carbon in a good accuracy. But it also showed that the E-L prediction produced an average absolute deviation (AAD) up to 55.9% for ACN and 7.7% for MA in the binary adsorption cases, while the IAST gives only 9.4% and 1.6% for ACN and MA, respectively.

Key words: acrylonitrile; methyl Acrylate; adsorption equilibrium

《现代化工》2005年征订启事

《现代化工》是由中国化工信息中心主办,1980年创刊并公开发行的化工专业技术刊物,为全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、中国期刊方阵双奖期刊及国家期刊奖期刊,大部分文章被《Chemical Abstract》、《Engineering Index》、《中国化学化工文摘》及《中国科学引文索引》等国内外重要检索机构收录。

该刊以战略性、工业性和信息性为特色,全面报道国内外最新化工科研、技术应用和技术革新成果,探讨化工行业和科研领域的热点、焦点话题。主要栏目有专论与评述、技术进展、科研与开发、技术改造、新工艺、新设备、市场研究、海外纵横、知识介绍、国外动态、国内综合信息、开发导向、技术转让等。读者对象为化工及其相关领域从事科研、设计、教学、信息研究及技术管理工作的人员。

该刊为月刊,大16开,正文80页,每月20日出版,单价10元,全年120元。邮发代号82-67,错过订刊季节也可与本刊发行部联系订阅。地址:北京安外小关街53号《现代化工》发行部 邮编:100029。电话:010-64444113,64444090/4095/4015 转 837~842;传真:010-64444026,64437104; E-mail: mci@cheminfo.gov.cn; http://www.xdhg.com.cn, http://journals.cheminfo.gov.cn/indexd.asp。