

反气相色谱法测定燃料乙醇专用 吸附剂对水和乙醇的吸附

韩秀丽 刘金盾* 马晓建 董科利

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 利用反气相色谱法研究了燃料乙醇专用吸附剂在 60 ~ 130 范围内对水和乙醇的吸附,并用环境扫描电镜对吸附剂的性质进行了表征。由气相色谱的保留时间计算出水和乙醇的分离因子和吸附剂吸附水、乙醇的吉布斯自由能变化 (G_s)、吸附焓变 (H_s) 等热力学参数。实验结果表明,水和乙醇的吸附焓变分别为 - 37.41、- 4.59 kJ/mol,属于物理吸附过程。吸附的 G_s 、 H_s 均为负值,说明该吸附过程是自发的放热过程,低温度有利于吸附。吸附剂对水的吸附比乙醇强烈得多,可以选择性吸附水分,达到脱水的目的。

关键词: 吸附剂; 吸附热力学; 反气相色谱法; 燃料乙醇

中图分类号: TQ013.1

全球的石油危机和空气污染为可再生能源提供了发展空间。燃料乙醇是一种可替代石油的洁净能源,但由于其生产成本高于一般汽油,限制了这种新型燃料大范围的推广和使用。为此,国外学者研究了新的生产方法^[1-4]以降低成本,其中乙醇脱水就是所研发的关键问题之一。本课题组通过比较各种脱水工艺的优劣,研发出了燃料乙醇专用吸附剂^[5]。该吸附剂为复合物吸附剂,是由多种生物质原材料经粉碎、混合,挤压成型后,形成的内部含有大量微孔、并具有一定抗压强度的颗粒状吸附剂。现已经成功应用于河南天冠企业集团有限公司年产 20 万 t、30 万 t 燃料乙醇生产装置中,并使燃料乙醇的生产综合能耗每吨降低 260 kg 标煤,所生产的燃料乙醇符合 GB18350—2001。但目前对其吸附机理尚不清楚,直接影响到吸附剂性能的改良。

目前对生物质吸附剂的研究^[6-10]仅见于玉米淀粉、小麦粉等粉状单一材料,床层阻力大,很难满足燃料乙醇生产需要。颗粒状的燃料乙醇吸附剂具有流体通过吸附层时阻力小、再生能耗低、价格低廉、使用寿命长、产品得率高和失效后还可作为生产乙醇原料使用的特点;各种原材料恰当的配比使吸附剂能够同时满足燃料乙醇生产的需要。该燃料乙醇

专用吸附剂配方国内外未见报道,有关热力学数据等基础理论研究方面,更没有相关报道。

本文利用反气相色谱法研究了在 60 ~ 130 范围内,燃料乙醇专用吸附剂对水和乙醇的吸附。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-14C 型气相色谱仪(岛津苏州);XL-30 场发射环境扫描电镜(美国 PEI 公司);SGH-300 氢气发生器(北京东方精华苑);微量进样器(澳大利亚);硅藻土色谱载体 Chromosorb W AW DCMS(国药集团上海);无水乙醇;高纯水。

1.2 燃料乙醇专用吸附剂的制备

将各种生物质原材料粉碎至 80 ~ 100 目,混合均匀,经挤压成型后形成内部含有大量微孔、并具有一定抗压强度的颗粒状吸附剂。其物理性质为:类白色或浅米黄色柱形颗粒,堆积密度为 500 ~ 700 kg/m³,静压强度 8N,吸附容量 15%。

1.3 色谱柱的制备

色谱柱为 2 m × ϕ 3 mm 的不锈钢填充柱。燃料乙醇专用吸附剂和硅藻土色谱载体使用之前分别在 100 的烘箱中干燥 2 h。燃料乙醇专用吸附剂和硅藻土色谱载体的装填质量比为 30/70,按比例称量的吸附剂倒入培养皿中,加入一定量的无水乙醇形成悬浊液,边摇动边加入硅藻土色谱载体,最后形成均匀的糊状物,放入红外快速干燥箱中,使乙醇挥发完全,即得到所需的填料,然后装柱。本实验同时装

收稿日期: 2007-03-26

基金项目: 河南省重大攻关项目(0122032200)

第一作者: 女, 1966 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: xlhan @zzu.edu.cn

填一根含有 100 % 硅藻土色谱载体的色谱柱。在装填好的色谱柱上分别重复测定水、乙醇的保留时间 ($n = 6$), 其相对标准偏差 0.7 %。本文以 3 次测定的平均值作为其保留时间。

1.4 最佳分离条件的选择

使用热导池检测器, 氢气为载气测定空气、水和乙醇的保留时间。检测器温度, 进样器温度, 桥流, 载气流速, 进样量对水峰峰形的影响大于对乙醇峰形的影响, 故以水峰的变化来确定最佳条件。最佳条件为: 检测器温度 200, 进样器温度 180, 桥流 150 mA, 流速 50 mL/min, 进样量为 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土色谱载体对吸附的影响

如果固定相完全使用燃料乙醇专用吸附剂, 则水的吸附脱附时间可达几百 min, 耗时太长。所以本文采用了 Chromosorb WAW DCMS 硅藻土载体来稀释燃料乙醇专用吸附剂, 以缩短水的保留时间。首先要考察作为稀释剂的硅藻土色谱载体对水和乙醇的吸附是否有影响。用 Chromosorb WAW DCMS 色谱载体单独装柱, 在最佳出峰条件下, 柱温从 60 变化到 130, 水的保留时间为 0.224 ~ 0.132 min (g^{-1}), 乙醇的保留时间为 0.110 ~ 0.102 min (g^{-1}), 由此得到的吸附自由能变化如表 1 所示。

表 1 硅藻土载体对乙醇、水的吸附自由能变化和每克载体的净保留时间

Table 1 Free energy and net retention time per gram of sorbent for ethanol and water on 100 % WAW DCMS

$T/$	$t_{\text{NA}}/\text{min}(\text{g}^{-1})$		$G_s/(\text{kJ}/\text{mol})$	
	乙醇	水	乙醇	水
60	0.110	0.224	-0.16	-2.15
70	0.109	0.195	-0.19	-1.84
80	0.108	0.167	-0.22	-1.54
90	0.107	0.152	-0.24	-1.30
100	0.104	0.137	-0.26	-1.04
110	0.103	0.135	-0.22	-1.05
120	0.102	0.134	-0.28	-1.15
130	0.102	0.132	-0.29	-1.13

由表 1 可以看出, 在完全由硅藻土色谱载体做固定相的填充柱中, 对水和乙醇的吸附很微弱, 并且水和乙醇的保留时间很短, 可以忽略。因此用硅藻土色谱载体来稀释吸附剂, 对水和乙醇吸附的影响

可以忽略。

2.2 每克吸附剂的净保留时间

在使用含有吸附剂和硅藻土色谱载体的填充柱时, 得到的水和乙醇的保留时间与填充柱完全是吸附剂时的保留时间是不同的。填充柱完全是吸附剂时水和乙醇的保留时间可由下式计算。

$$t_{\text{Ns}} = \frac{t_{\text{NT}} - t_{\text{NA}} \times m_{\text{A}}}{m_{\text{s}}}$$

式中, t_{Ns} 是填充柱为 100 % 的吸附剂时, 每克吸附剂中水或乙醇的保留时间; t_{NT} 是填充柱为硅藻土稀释后的吸附剂时水或乙醇的保留时间; t_{NA} 是填充柱为 100 % 硅藻土色谱载体时每克载体中水或乙醇的保留时间; m_{A} 、 m_{s} 分别是稀释的填充柱内硅藻土色谱载体的质量、吸附剂的质量。水和乙醇的 t_{Ns} 随柱温的变化趋势如图 1 所示。

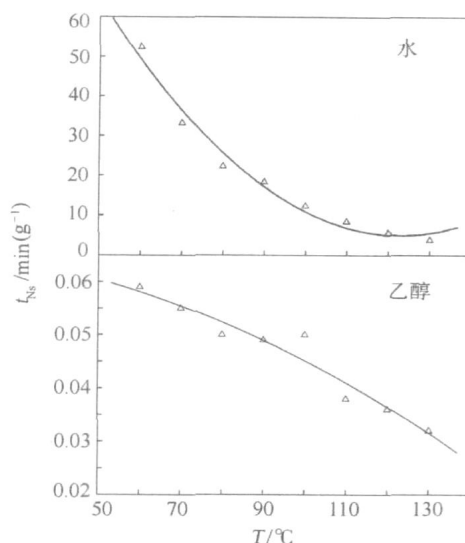


图 1 每克吸附剂对水和乙醇的净保留时间

Fig. 1 Net retention time of water and ethanol per gram of sorbent

由图 1 可知, 在 60 ~ 130 范围内, 水的净保留时间远大于乙醇的净保留时间。同时水和乙醇的保留时间随着温度的升高而减小, 且水的保留时间减小的更快。如 60 水的保留时间为 52.38 min (g^{-1}), 130 时为 3.81 min (g^{-1}); 在 60 乙醇的保留时间为 0.059 min (g^{-1}), 130 时为 0.032 min (g^{-1})。

2.3 不同温度下的分离因子

燃料乙醇专用吸附剂从乙醇中脱水的能力可用分离因子更好地表达。分离因子随柱温变化趋势如图 2 所示。可以看出, 分离因子随着柱温的升高而

逐渐减小,从 60 时的 887.9 变化到 130 时的 119.0,即在较低温度时,水和乙醇能更好地分离。

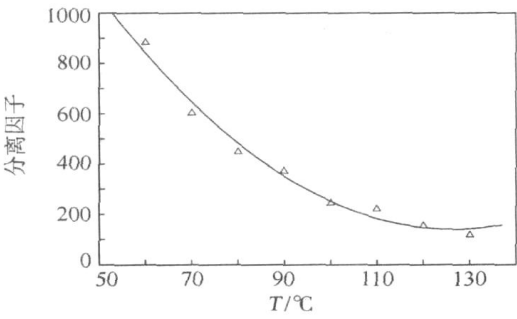


图 2 吸附剂对水和乙醇的分离因子
Fig. 2 Separation factor for water and ethanol

2.4 水和乙醇的吸附焓变

色谱柱中装填吸附剂质量为 1.4044 g,色谱柱中载体的质量为 3.2768 g,密度为 0.3904 g/cm³。由水、乙醇的保留时间,色谱柱进出口压力,载气流量,柱温等条件求得比保留体积,以 $\ln V_g^0$ 对 T^{-1} 作图,直线斜率为 H_s/R 。水和乙醇的吸附焓变则由图 3 斜率计算所得。

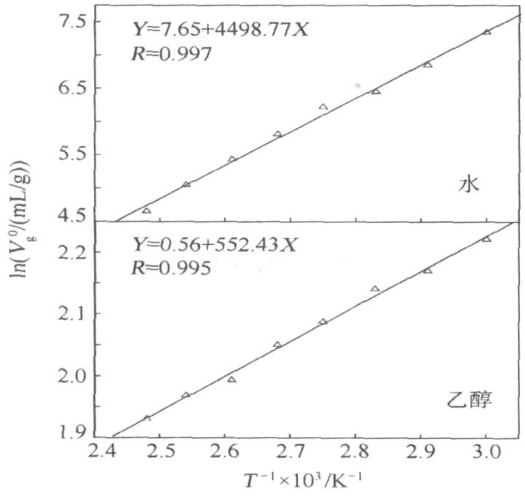


图 3 水和乙醇的比保留体积的对数值对 T^{-1} 作图
Fig. 3 Specific retention volume($\ln V_g^0$) vs ($T^{-1} \times 10^3$) of water and ethanol on the fuel ethanol special adsorbent

水和乙醇的吸附焓变 H_s 分别为: - 37.41、- 4.59 kJ/mol。

$H_s < 0$, 因此吸附过程为放热过程,适当降低温度有利于吸附。一般物理吸附的 H_s 为 16 ~ 38 kJ/mol,化学吸附的 H_s 为 84 ~ 168 kJ/mol,由此可推测燃料乙醇专用吸附剂对水和乙醇的吸附属于物理吸附。

2.5 不同温度时水和乙醇的吸附自由能变化

由表 2 可以看出,在 60 ~ 130 范围内,随着柱温的升高,乙醇的 G_s 绝对值逐渐变大,高温更有利于吸附;水的 G_s 绝对值逐渐变小,也就是低温更有利于水的吸附;水的自由能变化的绝对值无论在任何温度下都远远大于乙醇自由能变化的绝对值,即吸附剂对水的吸附比乙醇强烈得多,可以选择性吸附水分,达到脱水目的。原因主要是由于水分子间易于形成氢键,而乙醇却不能形成;同时,28 水的偶极矩为 1.84 db,乙醇的偶极矩为 1.68 db。碳水化合物中的 OH 基团均为极性,将优先吸附极性的水分子。

表 2 吸附水和乙醇的自由能变化 G_s

Table 2 Free energy of adsorption for water and ethanol, G_s

$T/$	$G_s/(\text{kJ/mol})$	
	水	乙醇
60	- 18.29	- 4.10
70	- 17.53	- 4.16
80	- 16.95	- 4.28
90	- 16.80	- 4.32
100	- 16.08	- 4.41
110	- 15.38	- 4.43
120	- 14.62	- 4.55
130	- 13.75	- 4.62

2.6 扫描电镜分析(SEM)

燃料乙醇专用吸附剂经 85 再生后的环境扫描电镜结果见图 4a,可以看出颗粒比较干瘪,颗粒与颗粒之间孔隙较多。吸附剂吸水后的环境扫描电镜结果见图 4b,吸附后颗粒变得饱满,淀粉颗粒之间孔隙变小,并发生粘连。吸水前后吸附剂的表面形貌发生了明显变化。

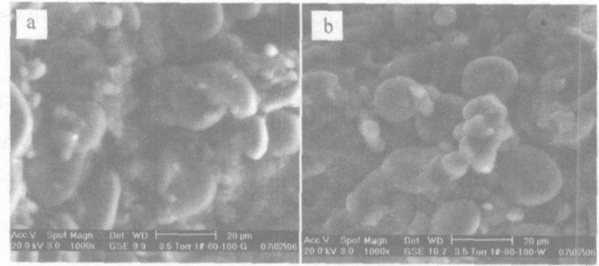


图 4 吸附剂吸附水前(a)后(b)的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of adsorbent before(a) and after (b) adsorption for water

3 结论

(1) 相对于燃料乙醇专用吸附剂对水和乙醇的吸附, Chromosorb W AW DCMS 硅藻土色谱载体对乙醇和水吸附的影响可忽略不计, 硅藻土色谱载体可以用来稀释燃料乙醇专用吸附剂, 缩短吸附时间。

(2) 在 60 ~ 130 范围内, 温度越低对水的吸附越有利。但由于是气相吸附, 若吸附温度过低, 会使其液化, 故一般选择 80 ~ 90 进行吸附分离乙醇和水混合物, 达到乙醇脱水的目的。该吸附剂对水分子具有很强的吸附作用, 对乙醇分子的吸附则很弱, 当含水乙醇通过吸附剂后即达到脱水的目的。

(3) 燃料乙醇专用吸附剂对水和乙醇的吸附属于放热的物理吸附过程。碳水化合物中的极性 OH 基团, 将优先吸附可形成氢键的极性水分子。

参考文献:

- [1] 杜风光, 冯文生. 燃料乙醇发展现状和前景展望[J]. 现代化工, 2006, 126(1): 6 - 9.
- [2] 傅其军, 苏毅译, BELCHER A. 全球促进燃料乙醇发展的 21 世纪高新技术展望[J]. 广西轻工业, 2005 (5): 3 - 7.
- [3] 王成军. 燃料乙醇在美国和巴西的发展[J]. 国际石油经济, 2005, 13(5): 51.
- [4] LADISCH M R, DYCK K K. Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance[J]. Science, 1979, 205: 898 - 900.
- [5] 郑州大学生化工程中心. 一种乙醇脱水用吸附剂: 中国, 200610017885.1[P]. 2006-06-02.
- [6] HONG J, VOLOCH M, LADISCH M R, et al. Adsorption of ethanol-water mixture by biomass materials[J]. Biotechnol Bioeng, 1982, 24: 725 - 730.
- [7] LADISCH M R, TSAO G T. Vapor-phase dehydration of aqueous alcohol mixture: US, 4345973[P]. 1982.
- [8] VARELI G D, DEMERZIS P G, AKRIDA-DEMERTZI K. Effect of adsorbent particle size and temperature on water-ethanol separation by starchy and cellulosic substrates[J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1998, 207: 122 - 127.
- [9] BEERY K E, LADISCH M R. Adsorption of water from liquid-phase ethanol-water mixtures at room temperature using starch-based adsorbents[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(9): 2112 - 2115.
- [10] Hassaballah A A, Hills J H. Drying of ethanol vapors by adsorption on corn meal[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35(6): 598 - 608.

An inverse gas chromatography method for determining the adsorption of water and ethanol on fuel ethanol special adsorbent

HAN XiuLi LIU JinFun MA XiaoJian DONG KeLi

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450002, China)

Abstract: Adsorption of water and ethanol on fuel ethanol special adsorbent has been studied at 60 ~ 130 using inverse gas chromatography (IGC). The performance of the adsorbent was also studied by environmental scanning electron microscopy (ESEM). From the chromatographic retention data it was possible to calculate the separation factors for the two solutes and to obtain values for thermodynamic parameters such as the Gibbs free energy (G_s) and the enthalpy (H_s) of adsorption of water and ethanol on the fuel ethanol special adsorbent. The values of the enthalpy of adsorption calculated from retention data are - 37.41 kJ/mol for water and - 4.59 kJ/mol for ethanol. Adsorption of both water and ethanol was shown to take place by physical adsorption. Low temperatures were found to favor adsorption, indicative of an exothermic process. The affinity of the adsorbent for water is greater than that for ethanol, and this allows the material to be used for effective drying of fuel ethanol.

Key words: adsorbent; adsorption thermodynamics; inverse gas chromatography; fuel ethanol