

正构烷烃吸附平衡的动态法研究^{*}

林金清 胡上序 黄承遇
(华侨大学) (浙江大学)

摘要 本文采用动态法研究了单溶质和双溶质正构烷烃的正戊烷溶液在5A分子筛上的吸附平衡关系;提出了一种新的表示吸附穿透曲线的方法;编写开发了一组软件包,用数值计算方法计算平衡吸附量.

关键词 吸附平衡,吸附穿透曲线,数值计算

0 引言

吸附分离方法在化工、冶金、医药、农业、环境保护乃至国防等领域都已得到了广泛的应用.近年来,一些新的吸附工艺技术,如变压吸附,模拟移动床吸附等在工业上的成功实现以及各种新型高效的吸附剂的研制成功,使吸附分离方法在过程工业中的作用得到了进一步的发展,成为一种重要的单元操作.

用吸附方法分离正异构烷烃是吸附分离技术在化学工业中的一种典型应用.1975年,南京烷基苯厂从国外引进一套烷基苯生产装置,该装置中的 MOLEX 分子筛脱腊就是一个模拟移动床液相吸附分离正异构烷烃的过程.为了消化引进技术,加快分子筛国产化步伐,提高装置的生产能力,本文着重研究正异构烷烃的吸附平衡性质.实际上,有关正异构烷烃液相吸附的研究工作,文献上很少报道^[1-4];高温高压下的液相吸附平衡数据,则更是近乎于无.所以,本文的工作也有助于填补这方面的欠缺.

1 实验部分

测定液相吸附平衡关系的方法,目前有静态法和动态法两类.静态法又分汽相法和液相法两种;动态法则是指由穿透曲线来计算平衡吸附量的方法,所以也称吸附柱穿透法.静态法与

^{*} 本文1990—02—15收到.

动态法相比,静态法测量精度较高,但花费时间,且一般仅限适用于二元体系,对高温高压吸附平衡关系的测定也存在相当程度的困难,而动态法的测定速度较快,且实验装置也便于模拟工业操作条件,如高温、高压、物料以一定的流速通过床层,床层中有大量的解吸剂存在,等等。因此,动态法测定的数据更适用于工业设计和过程分析。本文采用动态法研究正癸烷、正十一烷以及它们的混和物的正戊烷溶液在177℃,2.45MPa时的吸附量。实验装置流程如图1所示。

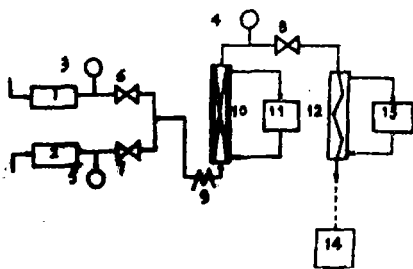


图1 动态法实验装置流程示意图

1,2—稳压平流泵;3,4,5—压力表;6,7,8—阀门;9—电阻丝预热器;10—吸附柱;11—超级恒温槽;12—冷却冷凝套管;13—低温恒温槽;14—气相色谱仪。

实验所用的吸附剂为美国UOP公司生产的5A沸石分子筛,各正构烷烃试液均为色谱纯级的试剂。吸附柱的几何尺寸和分子筛的结构参数列于表1。

表1 吸附柱几何尺寸及分子筛结构数据表

项 目	数 据
吸附柱长	69.59cm
吸附柱内径	0.86cm
吸附柱体积	40.00ml
分子筛外孔隙率	0.38
分子筛内孔隙率	0.32
分子筛堆密度	0.74g/ml

实验得到的正癸烷,正十一烷以及它们的混和液的吸附穿透曲线如图2、图3、图4所示。

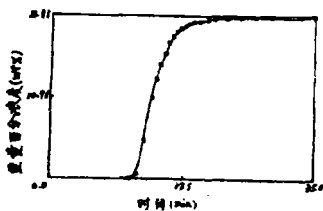


图2 正癸烷吸附穿透曲线

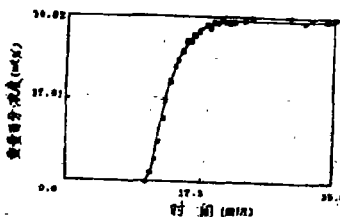


图3 正十一烷吸附穿透曲线

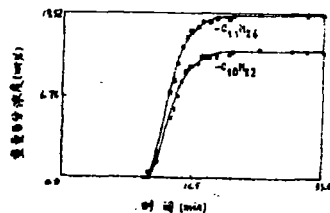


图4 正癸烷和正十一烷吸附穿透曲线

2 平衡吸附量的计算

对吸附柱进行质量平衡计算,有

$$\text{吸附量} = \text{柱进口输入量} - \text{柱中带留量} - \text{柱出口输出量}, \quad (1)$$

式(1)中柱进口输入量和柱中滞留量都容易测定计算确定,而柱出口输出量的确定则没有那么简单了,它是一项与穿透曲线有关的量,须由下列积分式计算:

$$\text{柱出口输出量} = \int_{t_0}^{t_1} V \cdot \rho \cdot C \cdot dt. \quad (2)$$

所以,从穿透曲线求取平衡吸附量的关键是求柱出口输出量. 为了确定此项,过去常用的方法是假定比重 ρ 在整个吸附过程中保持不变使式(2)变成

$$\text{柱出口输出量} = V \cdot \rho \cdot \int_{t_0}^{t_1} C \cdot dt. \quad (3)$$

式(3)中的积分项就是穿透曲线下的面积,过去一般采用图解积分的方法求取它⁽⁵⁾. 鉴于密度 ρ 在整个吸附过程中实质上是一个变化较大的量,以及图解积分的不精确性等因素,我们开发了一种新的计算方法:用 Gamma 分布函数拟合实验穿透曲线,由计算机软件数值积分 $\int_{t_0}^{t_1} C \cdot \rho \cdot dt$, 进而求得平衡吸附量.

(1)吸附穿透曲线的拟合. 从实验得到的吸附穿透曲线是一种 S 型曲线,且当时间 t 大于耗尽点时间 t_c 时,穿透曲线上吸附质的浓度便保持不变并等于吸附平衡时流体主体相的浓度 C_0 . 对吸附柱进行质量微分衡算,能够得到各种形式(因平衡关系模型和传质速率模型的不同而不同)的吸附动态过程的微分质量平衡方程数学模型. 这类数学模型可以用来表示吸附穿透曲线,但它们都是偏微分——非线性方程组,一般不存在精确的解析解. 显然,用动态数学模型来表示吸附穿透曲线是很不方便的,若欲据此进一步计算平衡吸附量则更是不可能了. 为了求取平衡吸附量的工作变得简单、容易而又精确,最好是用一种形式简单的解析函数来拟合吸附穿透曲线. 但文献中至今尚无这方面的报道. 为找到一种较好地拟合穿透曲线的解析函数,我们计算分析比较了 S 型曲线、指数函数、多项式函数、正态分布函数、Gamma 分布函数等各种形式的解析函数与穿透曲线的拟合情况. 此外,从动态吸附数学模型,经假设(假设吸附等温线用 Henry's Law,传质速率模型为线性推动力模型)简化得到的、用贝塞尔函数表示的近似理论穿透曲线,也拿来拟合分析. 最后发现 Gamma 分布函数与实验数据拟合的误差平方和为最小,拟合最好. 所以,我们用它来拟合实验吸附穿透曲线,如图2、图3和图4所示.

(2)Gamma 分布函数. 如果随机变量 X 有以下密度分布函数

$$f_X(x) = \lambda^\gamma / \Gamma(\gamma) \cdot x^{\gamma-1} \cdot e^{-\lambda x}, \quad x > 0, \quad (4)$$

则称 X 为 Gamma 分布函数(Gamma Distribution Function, 简称 GDF). 式(4)中 γ 和 λ 是两个参数,且 $\gamma > 0, \lambda > 0; \Gamma(\lambda)$ 是 Gamma 函数,其定义式是

$$\Gamma(\gamma) = \int_0^\infty x^{\gamma-1} e^{-x} dx. \quad (5)$$

(3)从穿透曲线求取平衡吸附量. 根据以上分析,我们编制了最小二乘法拟合实验吸附穿透曲线的计算机软件包,其中优化计算采用 Powell 共轭方向算法,并用相应的多项式代替 Gamma 函数和 Gamma 分布函数的积分式⁽⁶⁾,将计算时间大大缩短. 基于 Gamma 分布函数,我们也编写了由穿透曲线计算平衡吸附量的软件包. 其中耗尽点时间 t_c 由作者开发的超越方程求根软件包求得,积分采用精度控制的变步长辛普生法. 实验得到穿透曲线的数据,经 Gamma 分布函数的拟合等一系列的计算,最后得到不同吸附质浓度下的平衡吸附量,如图5和图6中的各点所示.

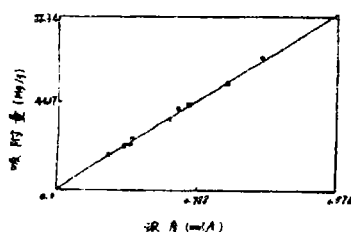


图5 正癸烷吸附等温线

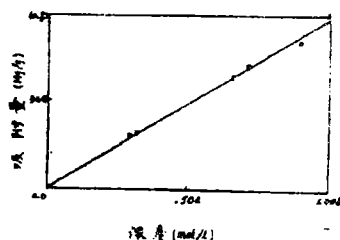


图6 正十一烷吸附等温线

3 吸附等温线

从实验得到的平衡吸附量数据,经计算分析,可得以下几点。(1)当吸附质的浓度小于一定值时,吸附等温线可用亨利定律表示。(2)相同摩尔浓度的正癸烷在单溶质系(二组分体系)和双溶质系(三组分体系)中的平衡吸附量是一样的,正十一烷的吸附也遵循此规律,这就是说,我们研究的吸附体系可以看作是理想体系,平衡吸附量仅与吸附质的摩尔浓度成正比,而与吸附体系中的其它组分无关。(3)正癸烷和正十一烷吸附等温线的亨利常数分别是56.62和57.48。可知,当吸附质的摩尔浓度相同时,正癸烷和正十一烷的平衡吸附量相差很小,正十一烷的吸附量略大些,这与选择性实验得到的结果 $anC_{10}/nC_5 = anC_{11}/nC_5$ 是一致的。

符 号 说 明

c —吸附质的重量百分浓度; t —时间(min); t_p —穿透点时间(min); t_e —耗尽点时间(min); V —流体体积流量(ml/min); ρ —溶液的密度(g/ml)。

参 考 文 献

- [1] Gupta, R. K., Kurzru, D. and Saraf, D. N., Ind. Eng. Chem. Fundam., 20(1981), 28.
- [2] Sundstrom, D. W. and Krautz, F. G., J. Chem. Eng. Data, 13(1968), 223.
- [3] Satterfield, C. N. and Smeels, J. K., AIChE J., 20(1974), 618.
- [4] Satterfield, C. N. and Cheng, C. S., AIChE J., 18(1972), 720.
- [5] 黄承遇等, 二乙苯溶液中 c_8 芳烃的吸附平衡, 化工学报, 1(1984), 72.
- [6] Yamauti, Z., Statistical Tables and Formulas with computer Applications, Tokyo, JSA, (1972).

The Adsorption Equilibrium of Normal Paraffine as Studied by Dynamic Method

Lin Jinqing

(*Hua qiao University*)

Hu Shangxu

Huang Chengyu

(*Zhe jiang University*)

Abstract The adsorption equilibria of normal paraffine in single and double solute *n*—pentane solution was studied dynamically on a 5A molecular sieve. For showing the adsorption breakthrough curve, a new method was proposed. For calculating numerically the equilibrated adsorption capacity, a set of software packages were developed.

Key words adsorption equilibrium, adsorption breakthrough curve, numerical computation