

木薯吸附剂固定床吸附法生产无水乙醇

李沫林, 陈 砾, 严宗诚, 王红林

(华南理工大学化学与化工学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要: 研究木薯吸附剂生产无水乙醇的工艺。对木薯吸附剂进行了 SEM 表征, 应用 BET 二参数理论计算木薯吸附剂的比表面积, 对木薯吸附剂的吸附等温线进行 Sircar 模型预测和分析。采用固定床吸附工艺, 从生产能力、破点时间、操作条件的影响等对木薯吸附剂的吸附性能进行了研究。结果表明, 木薯吸附剂属于 BrunauerII 型吸附等温线, 且比表面积大, 吸附能力强。采用木薯吸附剂固定床吸附法生产无水乙醇的工艺是可行的。

关键词: 无水乙醇; 吸附等温线; 固定床; 木薯吸附剂

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2009)06-0081-04

Study on the Production of Anhydrous Alcohol Through Fixed-bed Absorption Method by Cassava Absorbent

LI Mo-lin, CHEN Li, YAN Zong-cheng and WANG Hong-lin

(Guangdong Provincial Laboratory of Green Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: The production of anhydrous ethanol by use of cassava absorbent was studied. The characterization of cassava absorbent was measured by SEM, the specific surface area of cassava absorbent was calculated based on BET two parameter theory and the absorption isotherm of cassava absorbent was analysed with Sircar model prediction model. Then the technique of fixed-bed absorption was applied, and the absorption performance of cassava absorbent was investigated from the aspects of production capacity, break time and the impact of different operating conditions etc.. The research results indicated that the absorption isotherm of cassava absorbent belongs to BrunauerII type, the specific surface area of cassava absorbent is large, and the absorption capability of cassava absorbent is strong. It proved that the use of fixed-bed absorption technique by cassava absorbent to produce anhydrous alcohol is feasible in practice.

Key words: anhydrous alcohol; absorption isotherm; fixed-bed; cassava absorbent

考虑到我国的粮食安全问题, 粮食作物已不再用于燃料乙醇的生产。燃料乙醇的发展主要是两个方向: 木薯乙醇和纤维素乙醇。二者都是非粮食作物, 其中木薯乙醇已处于规模化生产阶段, 其发酵和精馏工艺发展相对完善, 由高浓度乙醇生产无水乙醇主要采用分子筛吸附工艺^[1~2]。如果建立一种完全由木薯构成的燃料乙醇系统, 即: 木薯发酵生产低浓度乙醇, 再由低浓度乙醇精馏生产高浓度乙醇, 然后由木薯吸附剂生产无水乙醇, 最后失效的木薯吸附剂再回归发酵工艺的原料, 便可对可再生资源进行充分的利用。目前, 国外对玉米、稻谷等吸附法生产无水乙醇进行了一定的研究^[3~5]。本文将对木薯燃料乙醇系统中的关键问题——木薯吸附剂生产无水乙醇进行研究。

1 材料与方法

1.1 木薯及其吸附剂的制备、表征

基金项目 科技部中泰科技合作项目(18-509J), 广东省科技计划项目(2006A50102002)。

收稿日期: 2008-10-29; 修回日期: 2008-12-25

作者简介: 李沫林(1984-), 男, 硕士, 主要从事可再生资源方面的研究。

木薯: 采用广东湛江生产的木薯。

由于木薯吸附剂在使用失效后将用于发酵生产乙醇, 为了不影响其作为发酵原料的品质, 实验中并不采用特殊的制备方法, 仅将新鲜木薯去皮、切片、烘干, 经粉碎后用国家标准检验筛筛分至 40~60 目。

吸附剂预处理: 木薯吸附剂放在电热真空干燥箱中恒温干燥 4 h, 干燥温度 105 °C。

采用 LEO1530VP 扫描电子显微镜得到木薯吸附剂的 SEM, 见图 1。

木薯吸附剂表面呈颗粒状且排列结构紧密, 可以作为实验用吸附剂。

木薯吸附剂的比表面积可以由等温线数据按一定吸附等温式计算求出^[6]。实验仪器采用美国康塔仪器公司生产的 Hydrosorb1000 水蒸汽吸附仪。根据 BET 模型假设^[7], 推导出下列多层物理吸附等温方程。

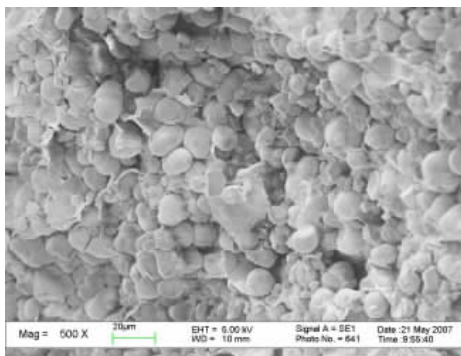


图1 木薯吸附剂的 SEM

$$\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p^0} \quad (1)$$

式中: p^0 ——吸附质的饱和蒸汽压;

p ——吸附质的平衡分压;

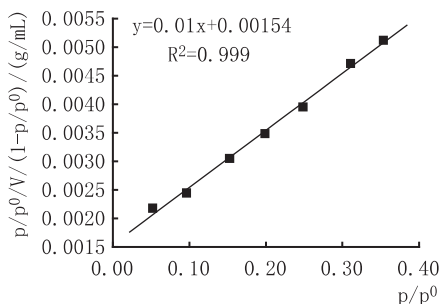
V ——平衡吸附量;

V_m ——单层饱和吸附量;

C ——与温度、吸附热、液化热等相关的常数。

以 $\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)}$ 对 $\frac{p}{p^0}$ 作图得一直线(图2),由直线的

斜率和截距可求得单层饱和吸附量 V_m 。

图2 $\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)}$ 随 $\frac{p}{p^0}$ 的变化

由图2进行直线拟合,得 $R^2=0.999$,斜率为0.01,截距为0.00154,则 $V_m=86.655$ mL/g。将 V_m 换算成1g吸附剂吸附的气体体积,并校正至标准状态的值,比表面积 S 即为:

$$S = \frac{V_m}{22400} N_A \sigma_m \quad (2)$$

式中: N_A ——阿佛加德罗常数, 6.02×10^{23} 个分子/mol;

σ_m ——吸附质分子截面积,水分子截面积为 12.5×10^{-20} m²。

经计算得到实验所用的木薯吸附剂比表面积为 291.11 m²/g。

1.2 Sircar 模型预测及吸附等温线分析

已知物理吸附的吸附热为 $16 \sim 38$ kJ/mol^[8]。张琳叶等^[9]测得了水在木薯吸附剂上的吸附热为 31.19 kJ/mol。因此,水在木薯吸附剂上的吸附属于物理吸附。

对于吸附等温线的斜率变化,按照 Brunauer 划分可以分为5种类型^[10]。根据 Brunauer 划分,水在淀粉上的

吸附属于 II 型吸附等温线,一般使用基于 BET 多层吸附理论的吸附等温线模型进行拟合^[11]。

Sircar 提出了主要用于无孔吸附剂的3参数模型,该模型假设在任何相对湿度下,吸附剂表面均是多层吸附^[12]。此模型是对 BET 2 参数模型的改进,可修正 BET 模型在高相对湿度下的过高估算误差。Sircar 模型的表达式为:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_1(p/p^0)[1+(C_\infty-1)(p/p^0)]}{(1-p/p^0)[1+(C_1-1)(p/p^0)]} \quad (3)$$

式中: p^0 ——吸附质的饱和蒸汽压;

p ——吸附质的平衡分压;

V ——平衡吸附量;

V_m ——单层饱和吸附量;

C_1, C_∞ ——与温度相关的常数。

若在吸附过程中吸附剂的性质不发生改变, q_m 应是常数。Sircar 指出参数 C_1 和 C_∞ 均随温度的升高而减小。 C_∞ 的取值范围 $0 \sim 1$, 当 C_∞ 取 0 时,模型简化为单层吸附的 Langmuir 模型;当 C_∞ 取 1 时,模型变为多层吸附的 BET 模型。

Westgate 将 Sircar 模型用于水在淀粉上的吸附平衡拟合,得到了不同温度下的模型参数取值(见表1)^[13]。

表1 Sircar 模型的参数值

温度(°C)	V_s (mL/g)	C_1	C_∞
70	130	4.002	0.160
85	107	3.824	0.119
100	79	3.788	0.161

将 70°C 各参数值代入 Sircar 模型,得到木薯吸附剂的预测吸附等温线。将 Sircar 模型的预测吸附等温线与木薯吸附剂 70°C 实测数据进行比较,结果见图3。

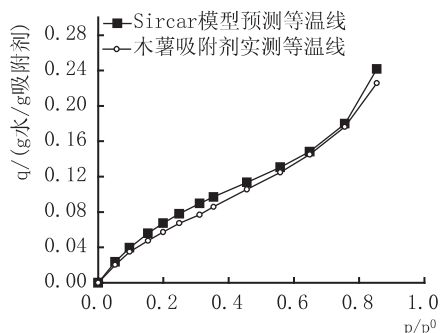
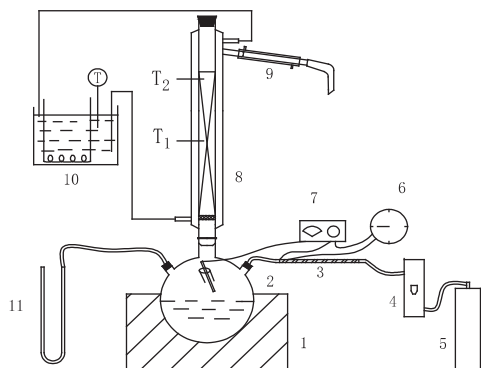


图3 吸附等温线的比较

Sircar 模型预测吸附等温线与木薯吸附剂的实测吸附等温线均表明水在木薯吸附剂上的吸附属于 Brunauer 划分的 II 型吸附等温线。预测曲线与实测曲线的相对标准偏差为 0.004148 , 可以由此模型来预测木薯吸附剂的吸附等温线。

1.3 固定床实验装置

实验装置如图 4 所示。吸附柱为夹套玻璃柱, 床层设 2 个测温点 T_1 和 T_2 , 柱底连接原料釜, 原料釜中上升蒸汽通过吸附柱, 经冷凝器冷凝后收集。



注: 1. 调温电热套; 2. 四口烧瓶; 3. 加热套; 4. 转子流量计; 5. 空气瓶; 6. 调压变压器; 7. 温度指示控温仪; 8. 吸附柱; 9. 冷凝管; 10. 超级恒温器; 11. U 型汞压差计。

图 4 固定床恒温吸附实验装置

1.4 固定床操作条件

实验操作条件列于表 2, 下文中实验编号均指表 2 中的编号。实验操作温度为 $82\text{ }^{\circ}\text{C}$, 木薯吸附剂粒径为 $40\sim 60$ 目。

表 2 操作条件

实验号	质量(g)	床层高度(mm)	风速(g/min)
1 [#]	65.0	400	2.32
2 [#]	65.0	400	3.35
3 [#]	40.0	240	3.32

高温下淀粉分子会脱水, 吸附能力下降。因此, 实验中脱附温度控制在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 保证木薯吸附剂的重复使用。

2 结果与分析

2.1 床层温度变化曲线

图 5 为操作条件 1[#] 下不同床层高度的测温点温度随时间变化曲线。

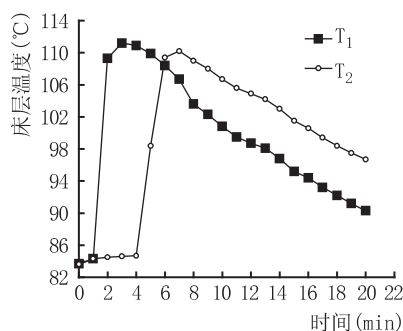


图 5 不同床层高度的温度变化曲线

从图 5 中可以看出, T_1 和 T_2 出现先增大后减小的趋

势, 温度-时间曲线存在极大值, 且出现极大值的位置随吸附波进行推移。说明吸附过程为放热过程, 吸附饱和后吸附剂的温度下降, 并且从床层的底部到顶部, 吸附剂依时间顺序逐渐趋于饱和。因此, 由各测温点的出现温度极大值的时间可以计算吸附波的移动速度。例如, 实验号为 1[#] 的吸附波的移动速度为 0.038 m/min 。

2.2 破点时间和生产能力

4 种不同操作条件下的固定床透过曲线的破点时间和吸附剂的生产能力见表 3。

表 3 不同操作条件下的破点时间和生产能力

实验号	破点时间 (min)	生产能力(g 产品/g 吸附剂)
1 [#]	6	0.214
2 [#]	3	0.155
3 [#]	2	0.166

从表 3 可以看出, 在固定床操作中, 透过曲线的破点时间和吸附剂生产能力均受到风速和床层高度的影响。

2.3 风速和床层高度对吸附的影响

图 6 为不同风速下 (实验号 1[#] 和 2[#]) 吸附剂床层的透过曲线。

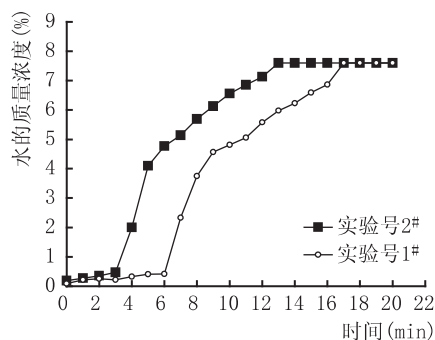


图 6 不同风速下的透过曲线

由图 6 可见, 风速低, 破点时间长。低风速使得木薯吸附剂与乙醇和水混合蒸汽接触时间长, 吸附效果好, 因此出现破点的时间晚。但过低的风速使得单位时间的产量减少, 降低了总的生产效率。风速高, 吸附剂的使用效率低; 同时, 风速越高床层压降越大, 对设备要求越高, 塔釜能耗增大。生产操作中, 要综合考虑各种因素, 选取合适的风速。

图 7 为不同床层高度 (实验号 2[#] 和 3[#]) 吸附剂床层的透过曲线。

由图 7 可知, 床层高度增加, 破点时间延长, 从而单次吸附的产量增加。但床层高度增加使得设备的高度增加, 床层压降增大, 能耗增大。

3 结论

3.1 木薯吸附剂中淀粉颗粒排列紧密, 由 BET 理论计算得 $40\sim 60$ 目的木薯吸附剂比表面积为 $291.11\text{ m}^2/\text{g}$ 。

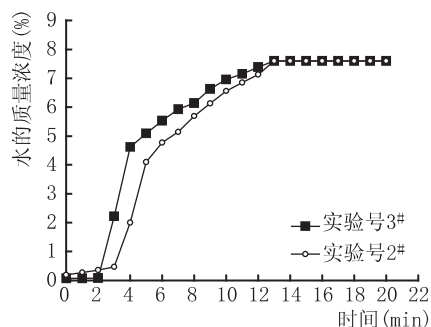


图7 不同床层高度的透过曲线

3.2 木薯吸附剂的吸附等温线属于 Brunauer 划分的 II 型吸附等温线,并且可以由 Sircar 模型预测得到。

3.3 木薯吸附剂具有良好的吸附性能,40~60 目的木薯吸附剂生产能力为 0.155~0.214 g 产品 /g 吸附剂,其生产能力可以满足固定床吸附工艺生产无水乙醇的需要。在木薯吸附剂固定床吸附操作中,气速降低,木薯吸附剂的吸附性能提高,但气速过低会降低生产效率。气速升高,木薯吸附剂的使用效率降低,传质阻力增大,床层压降增大,能耗增加。床层高度增加,单次操作时间延长,有利于生产。但床层高度增加,对设备的要求更高,床层压降增大,操作能耗增大。随脱附次数的增加,木薯吸附剂的吸附能力降低。

我国南方的经济作物木薯,原料易得,价格便宜。木薯作为吸附剂,使用失效后仍作为木薯发酵工艺的原料,提高了整个系统的原子经济性。此外,木薯吸附剂无需特殊工艺制备,避免了生产分子筛的高能耗和对环境的污染。木薯燃料乙醇系统体现了绿色化学工艺的理念,具有良好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] S.Al-Asheh, F.Banat, N.Al-Lagtah, Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents[J]. Chem. Eng. Res. Des.2004,(7):855-864.
- [2] Daniel Michael Leo, Adsorption of water and ethanol vapors on 3A and 4A molecular sieve zeolites[D].2007, 5.
- [3] Hua Chang, Xi-Gang Yuan, Hua Tian, Ai-Wu Zeng. Experiment and prediction of breakthrough curves for packed bed adsorption of water vapor on cornmeal[J]. Chemical Engineering and Processing: 2006,45:747-754.
- [4] Rebar, Fischback, Apostolopoulos. Thermodynamics of water and ethanol adsorption on four starches as model biomass separation Systems [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26(5):513-517.
- [5] John P.Crawshaw, John H.Hills. Sorption of Ethanol and Water by Starchy Materials[M]. Ind. Eng. Chem.Res.1990,29:307-309.
- [6] 赵振国.吸附作用应用原理[M].北京:化学工业出版社, 2005.318-465.
- [7] 叶振华,宋清,徐家鼎.化学工程手册 4[M].北京:化学工业出版社,1989.15-67.
- [8] 韩秀丽,刘金盾.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[J].北京化工大学学报, 2003, 34(4):377-380.
- [9] 张琳叶,陈砾,王红林,赵银红.木薯吸附剂制取无水乙醇可行性研究[J]. 酿酒科技:2008,(4):21-24.
- [10] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. Am. Chem. Soc. 1940,62(7):1723-1732.
- [11] Czepirski L, Komorowska-Czepirska E, Szymonska J. Adsorptive properties of biobased adsorbents[J]. Adsorption. 2005,11(1 SUPPL):757-761.
- [12] Sircar S. New isotherm for multilayer adsorption of vapours on Non-Porous adsorbents[J]. Adsorption Science and Technology, 1985,2(1):23-30.
- [13] Westgate P, Lee J Y, Ladisch M R, Modeling of equilibrium sorption of water vapor on starch materials[J]. Transactions of the ASAE. 1992,35(1):213-219.

酿酒科技杂志社邮购书刊

书刊名	邮购价	书刊名	邮购价
《酿酒科技精选(1980~1985)》	20 元/册	《酿酒科技》2007 年合订本	190 元/套
《酿酒科技》2000 年合订本	65 元/册	《酿酒科技》2008 年合订本	200 元/套
《酿酒科技》2001 年合订本	70 元/册	《酿酒科技》2009 年(月刊)	180 元/年
《酿酒科技》2002 年合订本	75 元/册	《世界蒸馏酒的风味》	6 元/册
《酿酒科技》2003 年合订本	80 元/册	《中国酒曲》	35 元/册
《酿酒科技》2004 年合订本	80 元/册	《酿酒科技》世纪光盘(1980~2000 年)	380 元/套
《酿酒科技》2005 年合订本	120 元/套	《白酒的品评》	26.5 元/册
《酿酒科技》2006 年合订本	150 元/套	《中国名酒鉴赏》	64 元/册

需订阅以上书刊者,请直接汇款到本社邮购。地址:贵州省贵阳市沙冲中路58号(550007);电话:(0851)5796163;传真:(0851)5776394;联系人:吴萍。