

含水乙醇蒸汽脱水的生物质吸附性能研究

马晓建¹, 吴勇², 赵银峰¹, 韩秀丽¹

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 中国石化镇海炼化化工股份有限公司, 浙江 宁波 315207)

摘要: 使用恒温固定吸附床对乙醇蒸汽脱水的生物质吸附剂的吸附性能进行研究。考查了床层温度、进料浓度、表观气速和吸附剂粒径对吸附性能的影响。实验结果表明, 在 87% (w/w) 乙醇/水蒸汽, 吸附剂对乙醇的吸附量最小。降低床层温度, 接近蒸汽冷凝点温度; 减小粒径, 增大吸附剂单位比表面积; 减小进料速度, 增大停留时间都将有利于吸附操作。在吸附剂吸附量一定的情况下, 进料浓度提高, 水的吸附量增大。

关键词: 燃料乙醇; 乙醇蒸汽脱水; 生物质吸附

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TQ 028 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)01-0039-04

Research on the Performance of Biomass Absorbent of Aqueous Ethanol Dehydrated by Evaporation

MA Xiaojian¹, WU Yong², ZHAO Yin-feng¹ and HAN Xiuli¹

(1. Chemical Engineering College of Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450002;

2. Zhenhai Oil Refining Plant Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang 315207, China)

Abstract: The performance of biomass absorbent of aqueous ethanol dehydrated by evaporation was investigated by constant-temperature fixing absorption bed. The effects of bed temperature, input concentration, apparent gas speed, and absorbent grain size on the absorption performance were studied. The experimental results indicated that the absorption quantity of ethanol reached the lowest at 87% (w/w) ethanol/steam. The drop of bed temperature close to steam condensation point, the reduce of absorbent grain size and the charging rate, and the increase of absorbent surface area and the residence time were helpful for absorption. Under the condition of invariable absorbent and absorption quantity, the increase of charging concentration would also increase water absorption quantity. (Tran. by YUE Yang)

Key words: fuel ethanol; ethanol dehydrated by evaporation; biomass absorbent

石油是一种不可再生的化石燃料, 利用可再生资源替代石油资源成为当前乃至今后相当长一段时间内人们研究的热点和重点。2004年中国累计进口原油 1.2 亿吨, 而且价格持续上升。这些都为燃料乙醇的使用提供了外在的条件。燃料乙醇是指在无水乙醇 99.5% (w/w) 中添加改性剂形成^[1], 并以一定比例与汽油调和, 形成车用乙醇汽油, 其中的无水乙醇生产是关键。由于在乙醇浓度为 95.57% (w/w) 时乙醇和水的物系存在共沸现象, 为了解决这个问题, 人们采用了三元共沸精馏、热泵恒沸精馏、多效蒸馏等方法得到无水乙醇^[2], 这些传统方法生产的无水乙醇质量不稳定, 容易对环境造成污染。人

们采用分子筛、膜等方法制备无水乙醇, 虽然能在一定程度上解决传统生产方法的一些问题, 但是产率低、生产成本低, 不能进行大规模的推广应用。

1979年 Ladisch 和 Dyck 最早通过谷物淀粉吸附剂制备无水乙醇。先采用普通精馏法得到 75%~90% (w/w) 的乙醇溶液后, 再采用谷物吸附剂对该溶液进行吸附, 结果得到了高浓度的乙醇^[3-4]。Hassaballah 使用玉米淀粉对高浓度下的乙醇蒸汽进行吸附, 得到无水乙醇^[5]。淀粉质、纤维素质等生物质对水均有一定的选择吸附性, 通过对比又以淀粉类生物质如玉米粉等吸附效果最好^[6-7]。本文所使用的含水乙醇脱水用吸附剂是生物质材料黄

收稿日期: 2005-09-01

作者简介: 马晓建 (1953-), 男, 河南驻马店人, 硕士, 教授, 从事化工机械专业的教学工作和生化工程方面的科研工作, 指导硕士研究生多名, 享受国务院颁发的“政府特殊津贴”, 主编著作一部, 负责、主持攻关项目多项, 获专利 5 项、国家科技进步三等奖 1 项、省科技进步二等奖 1 项、三等奖 2 项、省教委科技进步一等奖 2 项, 发表论文 30 余篇。

原胶、羧甲基淀粉等混合制成的吸附剂,具有吸附容量大、产率高、对环境无污染等优点。本文考察其吸附性能、吸附选择性,并进行比较。

1 试剂仪器与实验

1.1 试样、试剂、仪器

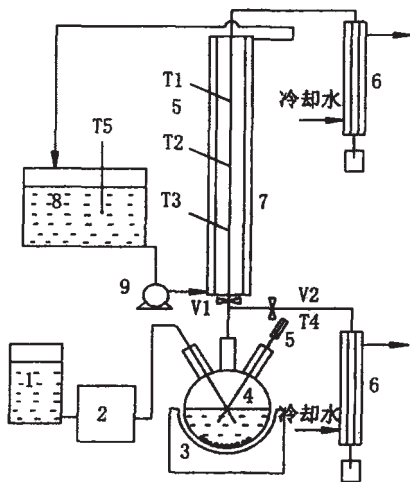
主要试样:郑州大学生物工程中心研制的含水乙醇脱水用吸附剂,使用前吸附剂均在 105 的干燥箱中干燥 3 h。无水乙醇(分析纯):开封开化有限公司试剂厂生产。

主要仪器:气相色谱仪,1102型,上海分析仪器厂产;超级恒温水浴,601型,江苏省金坛市医疗仪器厂产;热电阻,XM-1008型,河南思达自动化仪表有限公司产;蠕动泵,BT01-100型,保定兰格恒流泵有限公司产;电子天平,ALC-210.4型,美国 Acculab 公司产。

1.2 装置和实验

1.2.1 固定床吸附性能实验装置

实验装置见图 1。玻璃吸附柱内径为 40 mm,装填高度为 400 mm,外层有水浴夹套。在柱上间隔 100 mm 设有一个测温点,通过多路热电偶测量柱内的温度。使用蠕动泵连续往 1 L 烧瓶内加入一定浓度的乙醇/水溶液。用电热套加热烧瓶来产生乙醇/水的蒸汽,其中产生的气量通过调节加热套的加热量来控制,使用气相色谱工作站分析浓度,电子天平(精度为 0.0001 g)称量乙醇溶液和吸附前后吸附剂的重量。



1—储液瓶 2—蠕动泵 3—电热套 4—1 L 烧瓶
5—热电阻温度计 6—冷凝器 7—固定床吸附柱
8—恒温水浴 9—循环水泵

图 1 吸附性能测定实验装置

1.2.2 固定床吸附性能实验

称取 150 g 经过干燥的吸附剂,放入吸附柱(7)中,在实验开始前使用循环水浴(8)预热吸附剂,并维持在操作温度上 3 h。在烧瓶(4)内加入一定浓度的乙醇/水溶

液,通过调温电热套(3)加热产生乙醇/水的蒸汽,同时通过蠕动泵(2)加入浓度与蒸发浓度一致的乙醇/水的溶液,以维持烧瓶和蒸汽中的乙醇浓度恒定。产生的蒸汽先通过阀门 V_2 进入冷凝器(6),使乙醇蒸汽在通入前达到稳定的浓度,同时检测进入吸附柱乙醇蒸汽的流量。当蒸汽量和浓度稳定后打开阀门 V_1 ,关闭 V_2 ,乙醇/水蒸汽从柱底进入吸附床层,从柱的顶部经过冷凝器(6)收集产品,使用气相色谱仪对产品进行分析。对吸附后的吸附剂使用电子天平进行称量,得到吸附物质的质量。实验条件见表 1。

表 1 吸附操作条件

操作条件	吸附剂重量(g)	表观速率(g/min)	温度(°C)	床层高度(cm)	粒度(mm)	进料浓度(w/w, %)
1	150	2.63~2.76	83	40	4~4.7	55.0~94.5
2	150	2.60~2.75	90	40	4~4.7	55.0~94.5
3	150	2.76	83	40	4~4.7	94.5
4	150	2.71	83	40	4~4.7	85.0
5	150	2.68	83	40	4~4.7	70.0
6	150	2.75	90	40	4~4.7	85.0
7	150	2.65	83	40	<3	85.0
8	150	2.02	83	40	4~4.7	94.5

2 结果与分析

2.1 在不同温度下吸附量的变化(图 2)

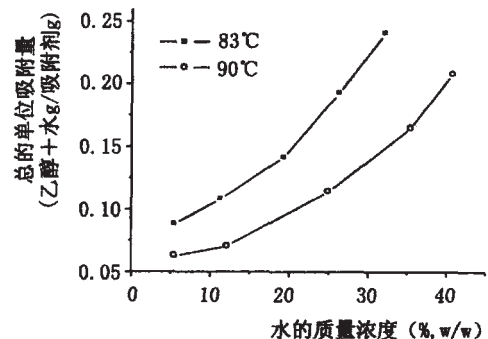


图 2 不同温度下吸附量变化曲线

在操作条件 1 和操作条件 2 下,由于 50% (w/w) 以上乙醇蒸汽的冷凝点在 83 以下,为了防止蒸汽冷凝,必须将温度控制在蒸汽冷凝点以上。从图 2 可看出,随着吸附剂浓度增大,水的吸附量也增大,同时在 83 和 90 两种吸附温度时,越接近冷凝点的温度将更有利于吸附。根据吸附等温线的 BET 分类,属于第 3 种类型的吸附等温线。

2.2 水和乙醇吸附量曲线(图 3,图 4)

从图 3 和图 4 可知,在操作条件 1 和操作条件 2 下,吸附过程中水的吸附随着床层温度的降低而升高,由于吸附剂对乙醇和水都有吸附作用,在降低吸附操作

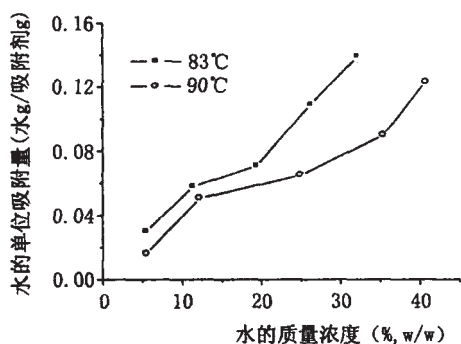


图3 不同温度水吸附量的变化

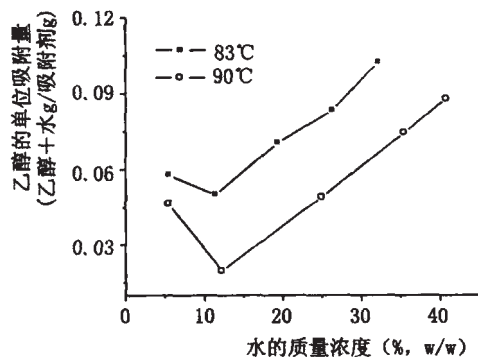
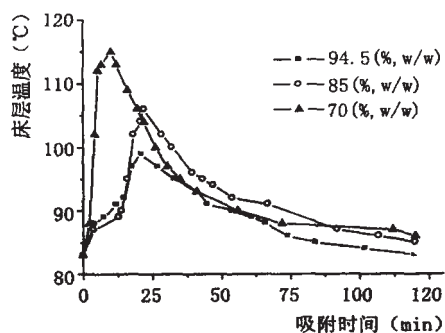


图4 在不同温度下乙醇吸附量的变化

温度、提高水吸附量的同时,乙醇的吸附量也会随着温度的降低而增大。乙醇浓度在 55%~94.5% (w/w) 之间,在 87% (w/w) 附近,吸附剂所吸附的乙醇量较少,对水的吸附量也趋缓。

2.3 不同乙醇浓度的温度变化

图 5 是在操作条件 3,操作条件 4,操作条件 5 下,乙醇浓度为 70%,85%,94.5% (w/w) 时,在 T_1 温度点测得的该点温度与时间的变化曲线。从图 5 中可以看出,在 70% (w/w) 乙醇/水蒸汽下,吸附床层温度最高,达到了 115。乙醇/水蒸汽中乙醇浓度越高,其中水的分压较低时,吸附作用所放出的热量较少,同时产生的热量也较少,温度也较低。说明吸附产生的热效应与乙醇浓度有关,吸附过程热效应较大。

图5 T_1 点处进料浓度对温度的影响

2.4 不同乙醇浓度的透过曲线

图 6 是在操作条件 3,操作条件 4,操作条件 5 下,不同乙醇浓度的穿透曲线(定义 99.5% (w/w) 为穿透点)。在吸附剂吸附量一定的条件下,乙醇浓度越高,产品平台区越长,生成的产品越多。由于乙醇/水的共沸点是 95.57% (w/w),使用传统的蒸馏方法不能再提高乙醇浓度,同时吸附过程中水的吸附量是有限的,吸附剂再生也需要大量的热和较长的时间,在浓度过低时所使用的吸附剂并不能被充分利用。可以采用低浓度下使用精馏,接近共沸点时再采用吸附剂进行吸附操作,来制取无水乙醇。

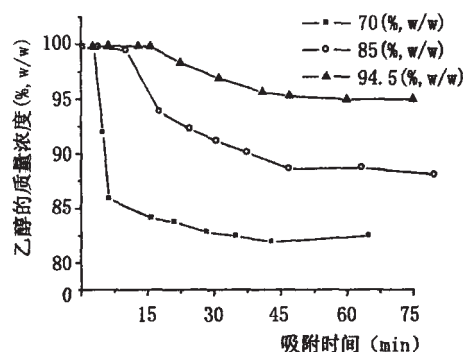


图6 不同浓度下的透过曲线

2.5 不同温度的透过曲线

图 7 是在操作条件 4,操作条件 6 下,不同温度的透过曲线。在床层温度为 83 下,产品平台区较长,吸附量比 90 下更大,而 90 下穿透曲线更为陡峭。可知,升高床层温度,平衡吸附量降低,同时吸附过程是放热过程也使床层温度升高。因此,适当降低床层温度,不但能降低生产预热吸附剂的能耗,而且也有利于提高水的吸附量。

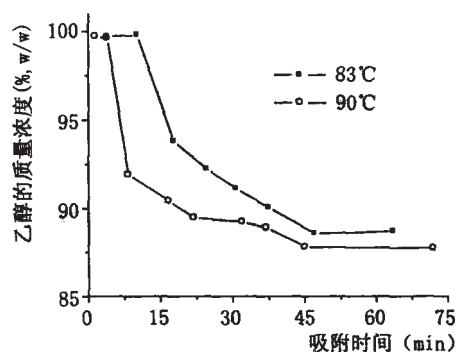


图7 不同床层温度的穿透曲线

2.6 不同气速下的透过曲线

图 8 是在操作条件 3,操作条件 8 下,两种气速在吸附初始阶段时,不同气速下的透过曲线。图 8 表明,通过床层的乙醇蒸气气速越低,与吸附剂表面接触的时间越长,平台区越长,所得产品量越多,但是过低的气速也会造成生产能力降低,不利于大规模的工业应用。气速

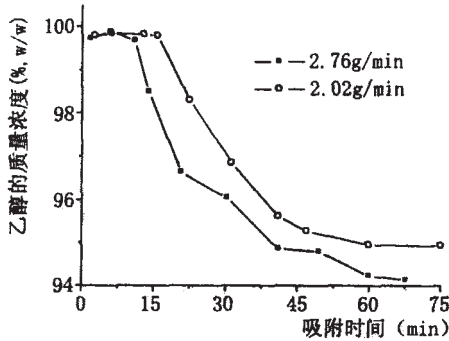


图8 不同表观气速的穿透曲线

过大,吸附传质区加长,吸附效率降低。

2.7 不同粒度的透过曲线

图9是在操作条件4,操作条件7下,不同粒度的透过曲线。图9表明,吸附剂颗粒粒径越大,颗粒的比表面积越小,吸附平台区越短,无水乙醇的总产量越少,可以使用较小的颗粒来增大吸附比表面积,从而使吸附平台区加长,吸附量增大,但是颗粒之间的空隙较小,也容易造成压降变大,增加吸附过程的动力能耗。

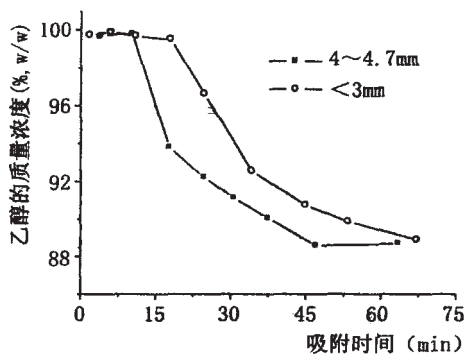


图9 不同粒径的穿透曲线

3 结论

通过使用生物质吸附剂对乙醇/水蒸汽进行吸附

来制取99.5% (w/w) 以上的无水乙醇的研究,在本实验范围内得到的主要结论有:

3.1 在55%~94.5% (w/w) 乙醇/水蒸汽之间,吸附剂在87% (w/w) 附近,对乙醇的吸附量较小,同时对水的吸附量也趋缓,吸附过程放出的热量较多,温升较大;

3.2 通过适当降低床层温度,使床层温度接近冷凝点温度,减小吸附剂粒径,增大吸附剂比表面积,降低表观气速,增加与吸附剂的接触时间,有利于增大吸附量;

3.3 增大吸附质的进料浓度,虽然有利于增大吸附质的分压来增大吸附剂的吸附量,但是不能充分利用吸附剂在乙醇/水的共沸点以上与其他浓度下吸附能耗一致的特性。

参考文献:

- [1] GB18350-2001,变性燃料乙醇[S].
- [2] 马晓建,吴勇,牛青川.无水乙醇制备的研究进展[J].现代化工,2005,25(1):26-29.
- [3] Ladisch M R, Dyck K K. Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance[J]. Science, 1979, 205:898-900.
- [4] 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.
- [5] Hassaballah A A, Hills J H. Drying of ethanol vapors by adsorption on corn meal[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35(6):598-608.
- [6] Rebar V, Fischbach E R, Apostolopoulos D, et al. Thermodynamics of water and ethanol adsorption on four starches as model biomass separation systems[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26(5):513-517.
- [7] Westgate P J, Ladisch M R. Sorption of organics and water on starch[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(8):1676-1680.

陕西省白酒酿造技师培训鉴定在西凤酒厂举行

本刊讯:陕西省白酒酿造技师培训鉴定会于2005年12月7日至10日在陕西西凤酒厂举行,来自全省15个白酒企业的67名学员参加了培训鉴定。培训鉴定会由陕西省酿酒工业协会组织,陕西省酿酒工业协会会长吴瑞林、副会长白希智、秘书长何钊出席了开幕式并讲了话。由高级考评员何钊、白希智、邓启宝、胡建祥、付万绪组成考评组,负责培训鉴定工作,对学员进行了理论培训和实操培训,实操培训包括观酒花、判断大曲感官质量、鉴别酒醅质量、看酒醅化验单、看成品酒常规化验单和白酒香型感官识别等内容。中国酿酒工业协会派张立文主任赴会监考。经过4天的培训鉴定,通过学员们的努力,学员们取得了优异的成绩,培训鉴定会顺利结束。(小雨)



酿造技师培训鉴定会会场