

# 乙酸乙酯水溶液中水在3A分子筛上的吸附平衡与动力学

梁会珺 彭彩红 陈钟秀\*

(浙江大学材料与化学工程学院 杭州 310027)

**摘 要** 研究了乙酸乙酯水溶液中水在搅拌槽内3A分子筛上的吸附平衡和动力学,用Langmuir方程拟合了吸附等温线,并用粒内表面扩散模型和Langmuir方程对吸附动力学曲线进行拟合。求取了表面扩散系数 $D_s$ ,研究了温度、初始浓度和粒径的变化对 $D_s$ 的影响。 $D_s$ 随着温度的升高而增加、随着浓度的加大而增加,不受粒径变化的影响,求取了表面扩散指前因子 $D_{s0}$ 和不同浓度下的活化能 $E$ 。

**关键词** 乙酸乙酯,水,吸附平衡与动力学,表面扩散系数,3A分子筛

中图分类号:O647; O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)03-0328-04

乙酸乙酯是一种十分常用的有机溶剂,广泛用作人造香精、乙基纤维素、硝化纤维素、赛璐珞、油漆、涂料、人造革、油毡、人造纤维、印刷油墨等的溶剂;也用作人造珍珠的黏合剂,药物和有机酸的萃取剂以及水果味香料的原料。乙酸乙酯中常含有水,水与乙酸乙酯形成共沸物,常压下,共沸物含有质量分数为8.5%的水<sup>[1]</sup>,常用萃取蒸馏等方法精制,但能耗大。用沸石分子筛吸附可以有效除去乙酸乙酯中低浓度的水,使水分降到要求含量,并且操作简单,分子筛再生容易,其能耗比蒸馏法降低20%<sup>[2]</sup>。吸附已经成为工业化生产的一个重要的单元,特别是模拟移动床的应用,目前,还未见关于乙酸乙酯水溶液中水的吸附动力学方面研究报道。本文研究乙酸乙酯水溶液中的水在3A分子筛上的吸附平衡和动力学,为相关的吸附工艺提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和分析方法

吸附剂为3A型条状(0.159 mm,  $\phi$  1.46 ~ 1.97 mm)分子筛,堆积密度(g/mL)  $\geq 0.64$ ,抗压强度(N)  $\geq 22$ 。使用前先将其粉碎并筛分成一系列所需的粒径颗粒,用水洗去粉尘并烘干,然后在350℃下活化3 h,置于真空干燥器中,备用。乙酸乙酯,分析纯,纯度 $\geq 99\%$ 。用蒸馏水配制成浓度不等的水溶液。浓度采用102G型气相色谱仪检测。

### 1.2 吸附平衡和吸附动力学实验

取一定量不同浓度的溶液分别加入磨口锥形瓶中,然后在每个烧瓶中加入约1.5 g活化好的3A分子筛,将瓶盖用蜡密封后置于25℃恒温水浴中,静置3 d后取样分析。

在装有温度计和搅拌桨的烧瓶中进行吸附动力学实验。溶液体积约为100 mL,加入一定量的3A分子筛。于恒温水浴中保持温度恒定。为消除外扩散的影响,搅拌速度控制在500 r/min。以浓度在30 min内不再变化为吸附终点。本实验研究了温度、初始浓度和粒径的变化对吸附动力学的影响,

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒内表面扩散吸附模型

本文选择表面扩散模型(surface diffusion model)<sup>[3]</sup>进行拟合。该模型作了如下假设:吸附剂为球形,半径为 $R$ ;吸附剂颗粒内部物理性质均匀;吸附速率远大于扩散传质速率;液膜扩阻力忽略不计。在上述假设下,该模型方程如下:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s (\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial q}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial r}) \quad (1)$$

初始条件和边界条件分别如下:

$$t_0 (0 \leq r < R) \text{ 时 } q = 0; t = 0 (r = R) \text{ 时 } q = q_0;$$

$$r = 0 \text{ 处 } \partial q / \partial r = 0 (t > 0); r = R \text{ 处 } \partial q / \partial t = -3W/VR(dq/dc)D_s(\partial q/\partial r) (t > 0)$$

式中,  $t_0$  为吸附时间(min);  $R$  为吸附剂颗粒的半径(mm);  $r$  为到吸附剂球心的距离(mm);  $q$  为在吸附剂颗粒内部  $r$  处的瞬间吸附量(g/g);  $c$  为  $r$  处的液体中水的质量分数;  $W$  为吸附剂用量(g);  $V$  为溶液的体积(mL);  $D_s$  为表面扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )。

## 2.2 吸附平衡等温线

本文分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合比较。方程如下:

$$\text{Langmuir 方程: } q = q_m kc / (1 + kc) \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q = \alpha c^\beta \quad (3)$$

$$\text{吸附量 } q \text{ 的计算公式采用: } q = V/W_s \cdot (c_0 - c) / (1 - c) \quad (4)$$

式中,  $q_m$ ,  $k$  为 Langmuir 吸附等温线参数;  $\alpha$ ,  $\beta$  为 Freundlich 吸附等温线参数;  $c$  为液相浓度(水的质量分数);  $q$  为与浓度  $c$  成平衡的吸附量;  $c_0$  为溶液的初始浓度。

用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的吸附平衡等温线见图 1 和图 2, 拟合参数见表 1。

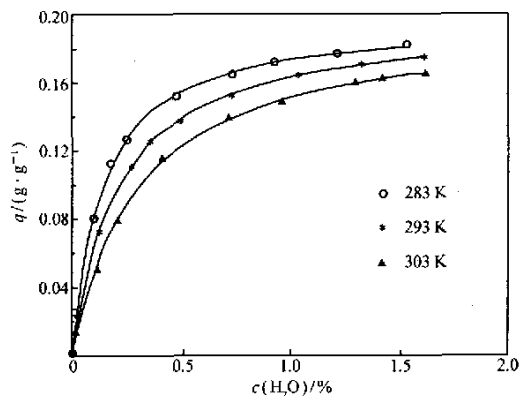


图1 Langmuir 方程拟合乙酸乙酯水溶液中水在3A分子筛上的吸附等温线

Fig.1 Langmuir isotherm of water in ethyl acetate on 3A molecular sieve

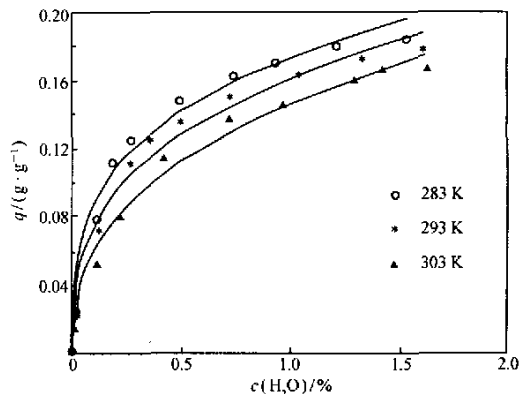


图2 Freundlich 方程拟合乙酸乙酯水溶液中水在3A分子筛上的吸附等温线

Fig.2 Freundlich isotherm of water in ethyl acetate on 3A molecular sieve

从表1可以看出,用 Freundlich 方程拟合,拟合系数小于0.99;而用 Langmuir 方程拟合,相关系数大于0.99,拟合曲线与实验数据较好的吻合。

表1 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合乙酸乙酯水溶液中的水在3A分子筛上的吸附平衡等温线

Table 1 Adsorption isotherm of water in ethyl acetate on 3A molecular sieve fitted respectively with Langmuir and Freundlich isotherms

| $T/\text{K}$ | Langmuir eq.                | $r^*$ | Freundlich eq.       | $r^*$ |
|--------------|-----------------------------|-------|----------------------|-------|
| 283          | $q = 1.458x / (1 + 7.401x)$ | 0.996 | $q = 0.173x^{0.292}$ | 0.946 |
| 293          | $q = 0.950x / (1 + 4.823x)$ | 0.997 | $q = 0.161x^{0.326}$ | 0.958 |
| 303          | $q = 0.664x / (1 + 3.386x)$ | 0.995 | $q = 0.146x^{0.379}$ | 0.971 |

\* correlation coefficient.

## 2.3 吸附动力学实验数据及拟合

本文研究了不同温度、初始浓度、吸附剂颗粒粒径条件下,乙酸乙酯水溶液中的水在3A分子筛上的吸附动力学。并用粒内表面扩散模型对吸附动力学数据进行拟合,用正交配置法求解。正交配置法是求解吸附动力学模型的一种十分有效的数值方法。它与有限差分法比较,在相同的计算精度下具有所需节点数少,从而节省大量计算时间且能适应模型变化等优点<sup>[4,5]</sup>。本文用正交配置法求解了搅拌槽

内液相吸附偏微分方程式,求取了表面扩散系数 $D_s$ ,并对不同初始浓度、温度、吸附剂颗粒粒径下的吸附动力学数据进行拟合。拟合结果见图3~图5。

## 2.4 影响扩散系数 $D_s$ 的因素

当 $c_0$ 为2.853%、 $d_p$ 为1.46~1.97 mm时,改变温度分别为283、293和303 K,则扩散系数( $D_s$ )和拟合误差( $\varepsilon$ )分别为: $3.43 \times 10^{-7}$ 、 $4.29 \times 10^{-7}$ 、 $5.64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和0.010、0.011、0.012。由以上数据可以看出,随着温度的升高表面扩散系数随之增加,这是因为温度升高,分子的能量增加,扩散系数随之增加。扩散系数 $D_s$  [6,7]:

$$D_s = D_{s0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, $E$ 为活化能; $D_{s0}$ 为前指数因子, $D_{s0}$ 只与吸附剂的性质有关系而与吸附质无关。

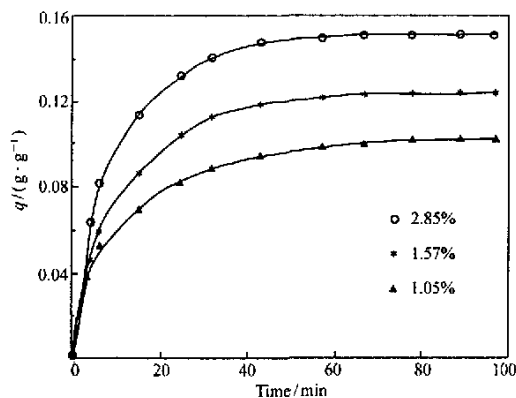


图4 水的初始浓度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of initial concentrations of water on adsorption

$T=298 \text{ K}$ ,  $d_p: 1.46 \sim 1.97 \text{ nm}$

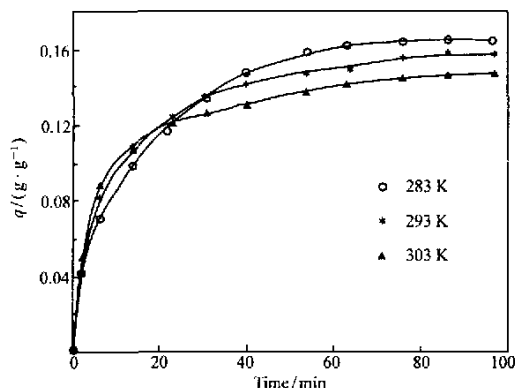


图3 温度对吸附曲线的影响

Fig. 3 Effect of temperatures on adsorption

$c_0=2.853\%$ ,  $d_p: 1.46 \sim 1.97 \text{ nm}$

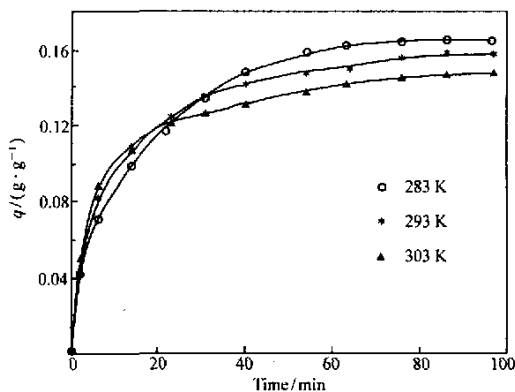


图5 粒径对吸附的影响

Fig. 5 Effect of particle sizes on adsorption

$c_0=2.853\%$ ,  $T=298 \text{ K}$

用以上数据以 $\ln D_s$ 对 $1/T$ 作图,由斜率和截距可求出 $c_0$ 为2.853%、 $d_p$ 为1.46~1.97 mm时的 $E$ 为17 700 J/mol, $D_{s0}$ 为 $6.277 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由此求出在此初始浓度和粒径下不同温度的 $D_s$ ,如图6所示。

当温度保持在298 K, $d_p$ 为1.46~1.97 mm时,改变 $c_0$ 分别为1.054%、1.574%、2.853%,则 $D_s$ 和 $\varepsilon$ 分别为 $3.92 \times 10^{-7}$ 、 $4.35 \times 10^{-7}$ 、 $4.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和0.009、0.010、0.011。结果表明,随着初始浓度的加大表面扩散系数也随之增加,这种趋势与文献[8]相同。主要是由于吸附剂吸附面上键能的变化引起的。在低浓度下主要是被吸附分子与吸附剂表面活性位之间的作用,而在高浓度下,临近的分子间还会相互作用,使表面扩散过程的键能与液体扩散的更加接近。这种键能的变化就引起了吸附过程的活化能的变化,不同浓度下的活化能值如图7所示。由图7可见,活化能随着浓度的增大而减小。因此,在温度、粒径不变的情况下,浓度增大会使活化能减小,也就使得扩散系数随着浓度的增大而增大。

当温度保持在298 K, $c_0$ 在2.852%和 $D_s$ 为 $4.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 时, $d_p$ 分别为1.46~1.97 mm、0.8~1.46 mm、0.4~0.8 mm, $\varepsilon$ 分别为0.011、0.011、0.010。结果表明,表面扩散系数不受粒径的影响,但是由图5可以看出,随着粒径的减小,扩散速度会增加。这主要是由于粒径减小会使溶液更容易的进入内孔,从而使扩散速度增加。

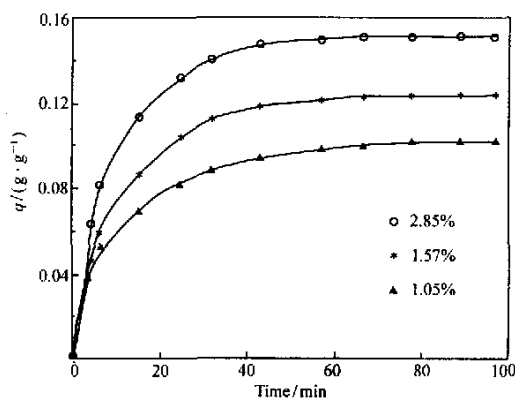


图6 乙酸乙酯水溶液中水在3A分子筛上吸附的扩散系数随温度变化曲线

Fig.6 Surface diffusivity and temperature relationship of water in ethyl acetate on 3A molecular sieve

$c_0 = 6.500$ ,  $d_p: 1.46 \sim 1.97$  nm

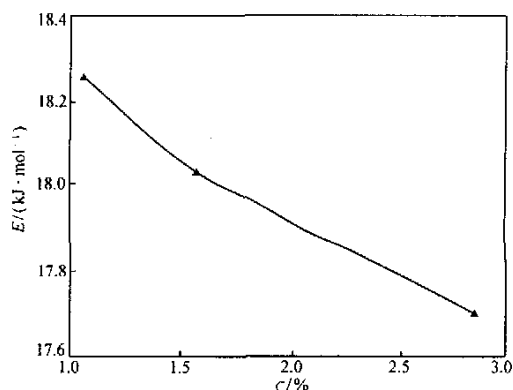


图7 活化能随浓度的变化

Fig.7 Activation energy and concentration relationship of water in ethyl acetate on 3A molecular sieve in 298 K

## 参 考 文 献

- 1 CHENG Neng-Lin(程能林). Handbooks of Solvent(溶剂手册)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002; 579
- 2 XU Yong(徐勇), MA Cheng-Fang(马成芳). Chin Wild Plant Resources(中国野生植物资源)[J], 1996, 4; 34
- 3 Kenji H, Kouichi M. J Chem Eng Japan[J], 1975, 8; 367
- 4 WANG Zhong-Lai(王中来), LI Yu-Wei(李育伟), YE Chang-Shen(叶长森). Ion Exch Adsorption(离子交换与吸附)[J], 1998, 14(1); 59
- 5 Gordon M. J Chem Eng[J], 2001, 81; 213
- 6 Suzuki M, Kawazoe K. J Chem Eng Japan[J], 1975, 8; 379
- 7 Yang X-Y. J Chem Eng[J], 2001, 83; 15
- 8 Chazopoulos D. AIChE[J], 1993, 39; 2 027

# Adsorption Equilibrium and Kinetics of Water in Ethyl Acetate on 3A Molecular Sieve

LIANG Hui-Jun, PENG Cai-Hong, CHEN Zhong-Xiu\*

(College Of Materials And Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** The adsorption of water in ethyl acetate on zeolite 3A was carried out in a batch system. The equilibrium behaviour was shown to fit a Langmuir isotherm. A surface diffusion model, coupled with the observed Langmuir isotherm equations, was used to interpret the observed experimental adsorption kinetic curves at different initial concentrations, temperatures and particle sizes. Surface diffusivity  $D_s$  can be calculated. The surface diffusivity increased as temperature and initial concentration increased, but it was independent of particles size. The pre-exponential factor  $D_{s0}$  and the activation energy  $E$  was also calculated.

**Keywords** ethyl acetate, water, adsorption kinetics, surface diffusivity, zeolite 3A