

离子交换树脂

磺酸型阳离子交换树脂用作干燥剂

C. Elmer 等

离子交换树脂的溶胀和渗透行为，有着实用和理论上的意义。为此理由，曾研究过许多树脂的平衡水蒸汽吸附曲线^[1,3~6,8]，但很少发表过有关离子交换树脂作为干燥剂在动态系统实用方面的研究。有两篇关于酸式树脂作为干燥用途的报道^[4,7]，但容量多少都没有提及。也曾发表过一篇关于水蒸汽吸附的动力学的注释^[9]。本文主要是关于树脂用来干燥有机液体，研究了树脂的变数如改变离子形式和交联度以及操作条件如进料中的水分、流速和树脂粒度等。

当用作干燥剂时，离子交换树脂或许最好是看成一种不溶解的基体而附有能起实际干燥作用的带电荷离子。所以，干的交联苯乙烯磺酸型钠式树脂如 Dowex 50W，可看成是不溶解的无水硫酸钠（Dowex 是 Dow 化学公司的注册商标。Dowex 50 和 Dowex 50W 系用苯乙烯-二乙烯苯的共聚珠体由单一磺化制成的强酸型离子交换树脂，是 Dow 公司制成和出售的。字尾用-X8、-X10 等表示二乙烯苯（DVB）的交联程度）。于是，酸式树脂就相似于一种固体硫酸。这种相似性被硫酸和 Dowex 50W-X10 的水蒸汽吸附曲线所证明。如果在浓溶液中，硫酸的第二离解度假定可忽略不计，则两者的曲线直到 70% 的相对湿度时是极相似的^[6]。

1. 1. 干燥剂的操作条件没有直接关系的变数是有机液体的性质。用任何固体干燥剂，包括离子交换树脂来干燥任何有机液体所用的条件，取决于这个液体许多特性。一般来说，液体的极性是一种近乎说明它的干燥难易程度的。低级醇类极性很大的物质是难以干燥的；这表明容量降低和需要较长的接触时间。与此相反，非极性材料象碳氢化合物及其卤化衍生物显示了高的容量，以及可能用很快的流速。由于有机液体性质的不同，大部分的变数用两种不同物质进行核实验。乙醇和 1, 1, 1-三氯乙烷（甲基三氯甲烷）是分别用作极性和非极性有机液体的实例。

实验部分

所用的树脂为工业规格,在轉成所需的形式以后,在 110°C 下真空中干燥。大部分的分析是用 Karl Fischer 法来完成的,采用了一种电势“死停点”回滴定法(electrometric “dead stop” back-titration procedure)。应用淡的 Karl Fischer 试剂与正确取样和良好的滴定仪器及分析技术,可以測得 5 p. p. m. 的水分。

对有些試驗,从交換柱的流出液用干燥氮不断地气提溶剂中的水分。在連續試驗中,用电湿度計(Beckman 式 17901)来測定氮中的水分。图 1 为仪器裝置的示意图。銅管被用在任何能用的地方,且綫路要短直徑要小。用能克服操作湿度計上所需表压 10 磅/吋²的氮压力的一种特殊裝置——注射泵使固定为 1 毫米注射流作为泵送被分析的水流。它上面装有聚四氟乙稀的管門,上面悬有一公斤法碼。流速約为每分钟 1.8 毫升。

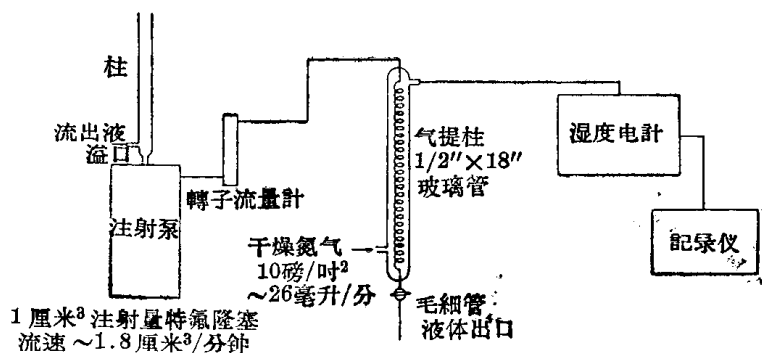


图 1 連續液体水分分析器示意图

气提柱是用直径 1/2 吋、长 18 吋的玻璃管,內装有两个直径为 1/8 吋的同圆心玻璃棒螺旋器(每 4 吋有 6 圈)。实际上应用在氮气的进口和出口之間的柱長約为 12 吋。液体从管尖滴到两个玻璃螺旋管連接的 V 型頂端上,而在玻璃上散布成薄层。水份用氮气从液体中气提出而剩余的溶剂經柱底的毛细管逸出。毛细管的长度和內徑,被調节到使所有的

溶剂和只有少量的氮气可以逸出。

清除用的氮气(在刚进入气抽柱之前干燥)调节到表压 10 磅/时², 且保持气流在每秒约 26 毫升(在室温及一个大气压下测定的), 此项气流通通过电解池的速度是每分钟 100 毫升, 其剩余气体则经湿度计的旁通管系统而进入大气中。

溶剂通过这个系统在记录仪上录下, 每隔四分钟左右一次。这个时间和整个试验所需的全部时间来比较是小的, 故除非在时间很短的试验中, 是毋需加以校正的。

对某种试验的液体, 仪器都需要校准。空白试验是在没有液体流动时通过气提柱, 直至湿度计上指出最后读数(大约需 24 小时)。连续分析器在测定高于 150~200 p. p. m. 时是不太可靠的; 所以, 未干燥前的有机液体水分是用 Karl Fischer 法来测定的。由于部分溶剂在气提柱中挥发了, 所以只有在不与五氧化二磷(是电解池的活性组成)起作用的有机液体才可以用连续分析器。

离子形式

对于磺酸型碱金属式离子交换树脂, 从平衡水蒸汽吸附等温线上, 说明在所有的相对湿度下, 锂离子吸收的水量较多^[1,5,8]。吸收的水量随着原子量的增加而减少: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \simeq \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+$ 。这种顺序可用离子的相对大小来解释。小的锂离子具有最高的电荷密度, 所以吸引着较多的水分子且和这些水分子保持得较为牢固。锂离子的大小也显示在有较大的水合热上。当原子量增加, 离子的大小亦同样增大, 引起电荷密度的减低。这就导致粘着较少的水分子, 因而容量减小。作为最小单价正离子的氢离子, 当和水蒸汽平衡时甚至比锂离子的吸水量还要多。碱土金属离子式的顺序和碱金属相同, 镁离子为最佳。每个碱土金属式的吸水比其相邻的碱金属式的较多, 这是由于它具有双倍的电荷, 其结果使它具有高的电荷密度。

图 2 所示为甲基三氯甲烷用碱金属式和氢式 Dowex-X8(20~50 筛目)树脂的动态或柱干燥的结果。试验开始时的水分, 系由于分析仪器路线中残存的水分引起。试验中已干燥部分的水分含量, 在 1 p. p. m. 以

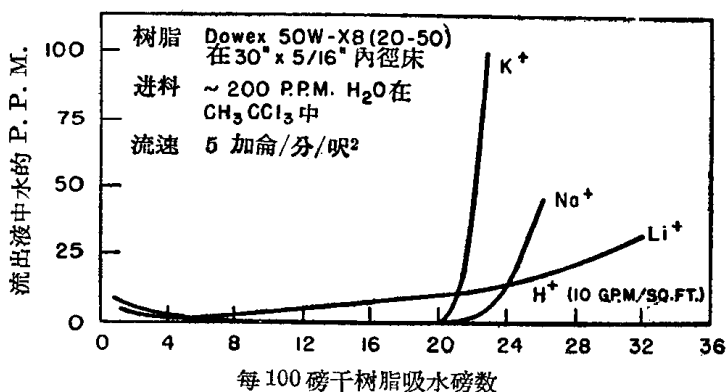


图 2 用碱金属离子式 Dowex 50W-X8 干燥 1,1,1-三氯乙烷

下。在碱金属式中，鉀离子具有最低容量，鈉离子次之；如果不計漏泄，則鋰式傾向于具有最高的容量。銨离子(图中未标出)相等於鉀式，而鉍式在以重量計时較差，但以当量計时則几乎相等於鉀式。每一百磅氫式干树脂的吸水容量在 34 磅以上。达到此量时，32 克的树脂，可干燥 10 加侖的甲基三氯甲烷。这結果与平衡水蒸汽吸附曲线上所預期的相一致，即較小的离子傾向于較大容量。

由于漏穿曲線的斜率，是树脂动力学的征候，看来鉀式具有碱金属式中最快动力学，鈉和鋰式次之。此可应用甲基三氯甲烷的有限浴技术所获的动力学数据来証明其眞实性(图 3)。鉀式較鈉式具有較快的动力学，而鈉式比鋰式又要快得多。Westermarck^[9] 发现对水蒸汽吸附有同样的趋势和順序。

因此，动力学順序与容量順序相反。一种緩慢动力学的解釋，是利用小离子如鋰离子那样的高水合能。鋰离子具有高的电荷密度且吸收較多的水分子，可給予良好的平衡特性，但它同时与水分子牢固的配位結合，以致阻迟了把水移到位於树脂更内部的另一鋰离子。这样强固的配位結合，增加了移动所需的活化能且減慢了吸附水的速度。根据这个理論，氫式应具有最高容量(看来是具有的)，且也具有最低的动力学。但是，所有有效的証明都指出它具有快的动力学。这样的性质可能由于尺寸小和高的迁移率或由于不同机理的可能性所致。

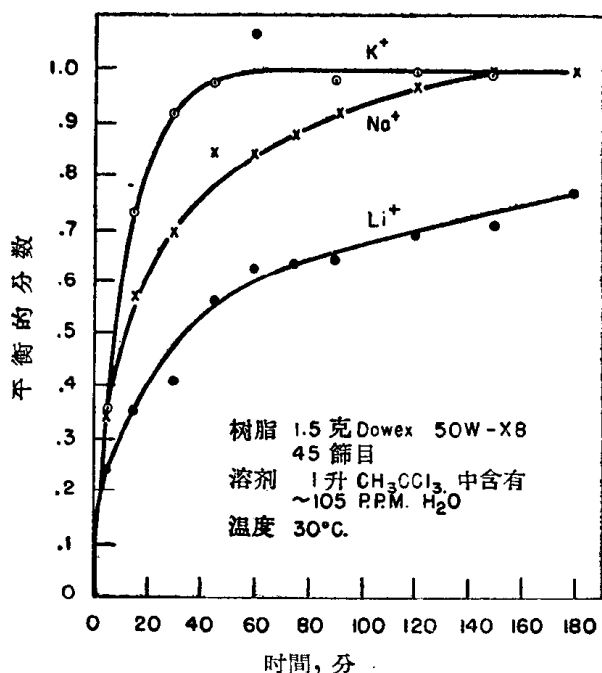


图3 限度溶动力学研究

在动态条件下,当用碱土金属离子式来干燥甲基三氯甲烷时,可观察到相同的容量趋势。镁式树脂漏穿很慢并且很快的开始漏泄。自钙到银式则容量递减。二价离子具有较高的电荷密度,导致较强的配位而形成较慢的水吸附动力学。由于这样,它们在平衡条件尚未达到时,具有低的容量。所有试验过的金属离子 (Ag^+ 、 Zn^{+2} 、 Cr^{+3}) 都以较慢的流速来干燥甲基三氯甲烷。

曾试验过混合树脂,即含有一种良好平衡性质的离子和一种有着良好动力学性质的离子。图4所示为甲基三氯甲烷用含有等量的钾和锂离子的树脂而与常规的树脂进行比较的结果。混合树脂的性质是介乎两种正常树脂之间。这就导致一种假定有缓慢动力学的离子,它与水粘合牢固,即使只占有混合树脂半数位置,但仍能减低其动力学。一种混合的镁-氢树脂,也有着同样的结果。

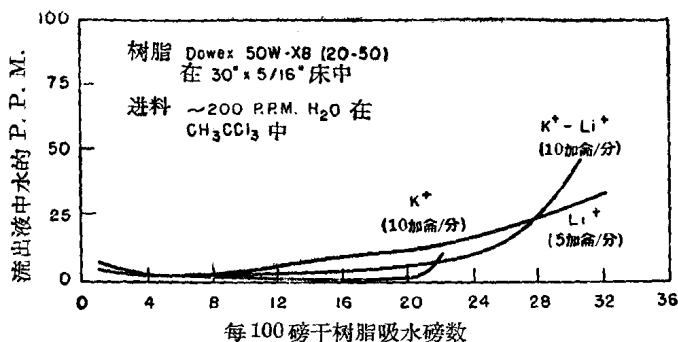


图 4 用混合树脂干燥 1,1,1-三氯乙烷

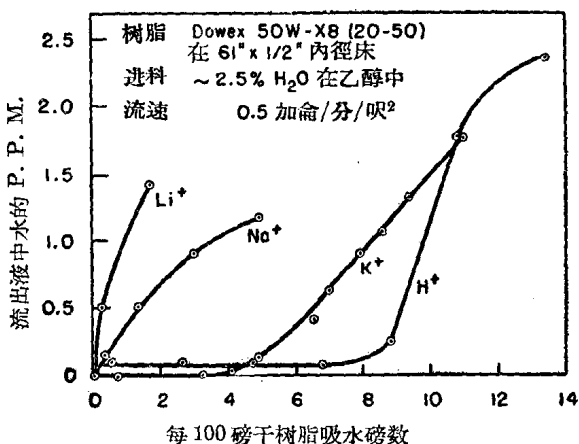


图 5 用碱金属式 Dowex 50W-X8 干燥乙醇

用較强极性的有机液体乙醇，其动态干燥結果如图 5 所示。用鋰和鈉式的，則漏穿很快地发生。鉀式得到含有大約 20 p. p. m. 水分的乙醇，且其容量比干燥甲基三氯甲烷所获得的低很多。用乙醇时，树脂的性质是按照它們相应的水吸附动力学次序的，因为乙醇难于干燥，所以其动力学在所有树脂性质中就变得更为重要。

两种有机液体間的差別，能用水在两种溶剂中不同的活度來說明。

常被用作单位活度的饱和度,对甲基三氯甲烷约为 325 p. p. m., 而乙醇则为 100%, 因为水和乙醇是非常互溶的。现假定在干燥柱的某一特定位置上, 树脂已干燥每种溶剂中的水低达 30 p. p. m.。在甲基三氯甲烷中水的活度大约为 0.1, 而在乙醇中则仅为 3×10^{-5} ——两者相差约为 10 的 4 次方。在这两种情况下, 水的浓度对饱和浓度之比被用来测定粗略的活度。

氢式所以没有在前面提及是因为它在干燥的乙醇中, 溶胀接近 100%, 几乎和在水中相同, 而已提到的其他干的金属离子式树脂在乙醇中则并不溶胀。已侵入树脂的乙醇似与水竞求氢离子。用氢式树脂干燥过的乙醇中约剩留 0.1% 的水, 这就证实了这种竞争。因乙醇没有水的极性大, 所以存在更多的水。在溶胀树脂中的乙醇对水的吸附可用另一种机理说明。水随着乙醇进入树脂随后扩散到氢离子。而金属式树脂在干燥乙醇中则不溶胀, 但一经吸水也就有一些乙醇透入树脂中。

与含水约 4% 的树脂 (8% DVB) 相平衡时, 乙醇中水的浓度对锂、钾和氢式分别为 0.32、0.55、0.84%。在平衡条件下锂式的较好性质再次指出, 在动态条件下决定乙醇干燥能力时, 动力学是非常重要的。由于与乙醇竞争, 致使氢式在平衡试验中是最差的。

当碱土金属被用于干燥乙醇时漏穿立即开始, 但斜率随着分子量的增加而减少。在图 5 所示的条件下, 其他金属离子式如 Ag^+ 、 Zn^{+2} 、 Cr^{+3} 和 Y^{+3} 式也是立即漏穿。两种混合树脂 ($\text{Mg}^{+2}-\text{H}^+$ 和 Li^+-K^+) 对乙醇无干燥能力。

一种部分磺化 (占理论上单一磺化的 26%) 的钾式树脂, 在乙醇中溶胀 47%, 但没有显示吸附容量。这似乎表明在树脂中通过乙醇扩散而吸附水的机理是次要的。这种部分磺化树脂是能干燥甲基三氯甲烷的, 但即使以当量为基础的计算中, 其容量较正常树脂为低 (每毫克当量树脂为 2.2 对 2.8 毫分子)。

交 联

钾式磺酸型阳离子交换树脂的平衡水蒸汽吸附曲线, 随着交联量而变化^[5,6]。在低的相对湿度下, 低交联树脂比较高交联的树脂 (直到大约

20% DVB) 吸收水分較少,而在高的相对湿度下,由于低的 DVB 树脂对溶胀的限制較少,則吸收較多的水分。这意味着含有一定量二乙烯苯树脂的平衡曲綫,必須与仅在二乙烯苯含量上不同的树脂相交于曲綫上某一点。

二乙烯苯含量不同的树脂,其性能变化如图 6 所示。其数据是在 Dowex 50W 鉀式树脂 (20~50 篩目) 用于干燥甲基三氯甲烷时获得的。容量是指流出液中达到漏穿 2.5 p. p. m. 水分。曲綫上各点代表两次試驗,且其数值是用图 7 对 8% DVB 鉀式树脂所示的斜率經校正到进料液中 200 p. p. m. 的水。虽然这不是完全有效的,但对結果來說,它确能帮助减少进料液中水的影响。这些数据是在每平方呎每分钟 10 加侖的流速下获得的,在这流速下,可設想接近于平衡条件且其結果不是由于动力学的关系。其最高值大約在 4% 二乙烯苯,由于这样的事实即 (1) 在相对湿度高时,低交联树脂具有高的容量; (2) 在相对湿度低时,低交联树脂具有低的容量的两种趋势是使容量达到最高值。鉀式树脂和乙醇的数据指出最高值是用含 8% 二乙烯苯的树脂。

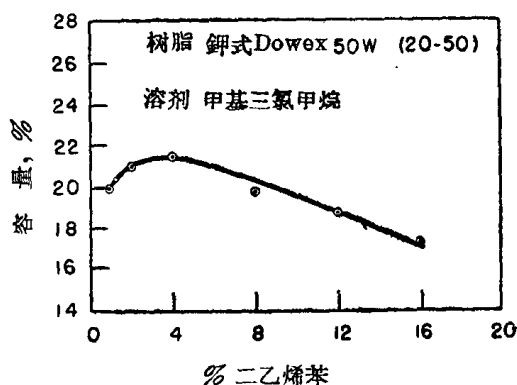


图 6 容量对交鏈作图

当用于干燥乙醇时,鉀式的容量随着交联的减少而增加。在每平方呎每小时 0.5 加侖时,每 100 磅交鏈为 16、8、2% 的干燥树脂吸收的水分相应为 4、8、12 磅。在各个情况下,乙醇都不是完全干燥的。这样的

行为是与完全水溶膜式的同类树脂为基础而预期的相同，因为它们它们在乙醇中的溶胀相应为 42.5、98 和 228%。

进料中水浓度和流速

一系列用 Dowex 50W-X8 的钾式和钠式树脂试验中，甲基三氯甲烷的流速从每平方呎每小时 2 加侖增加到 10 加侖。在这一列系的试验中，进料中水量也随着流速的增大而增加。这两套数据仅以其中进料浓度对钾式容量以及流速对钠式容量的作图，具有意义。

图 7 所示的数据为钾式树脂在漏穿达到 2.5 p. p. m. 水分时的容量作为甲基三氯甲烷中水浓度的函数作图。两者之间的相互关系是良好的。括号里的数字是每平方呎每分钟流量的加侖数，并且似乎说明容量是不受所用最大的流速所影响，虽然若用相同的流速时，则曲线多少较为峻峭。通常发现容量是随着有机液体中水分的增加而增大，虽然增加的量是与液体的不同而有所变化。

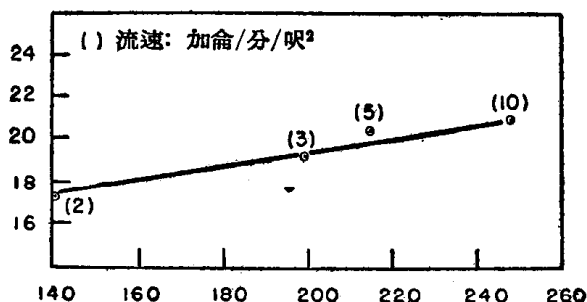


图 7 用钾式 Dowex 50W-X8(20~50) 干燥 1,1,1-三氯乙烷的容量对进料浓度的关系

图 8 所示钠式的容量是流速的函数。即使进料中的水分也同时增加，流速增大时容量还是下降。这种减少无疑是由于钠式的较慢动力学所致。

虽不能肯定地说，但在限度范围内和使用的条件下钾式的容量是相当不变的，这可用图 8 的虚线表示。从图 7 看到，对含水 200 p. p. m. 进

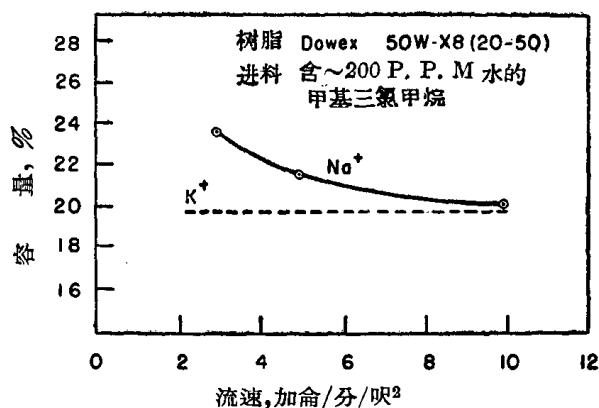


图 8 容量对流速的关系

料的容量是每 100 磅干树脂吸收 19.7 磅的水。鉀式也显示出容量随着流速的增加而减少的,尤以干燥较大极性的有机液体为甚。

粒 度

减少粒度就增加了有效的接触时间,且改进了树脂的机械强度。这种影响对难于干燥的有机液体更为明显。图 9 表示鉀式树脂用公称为美国

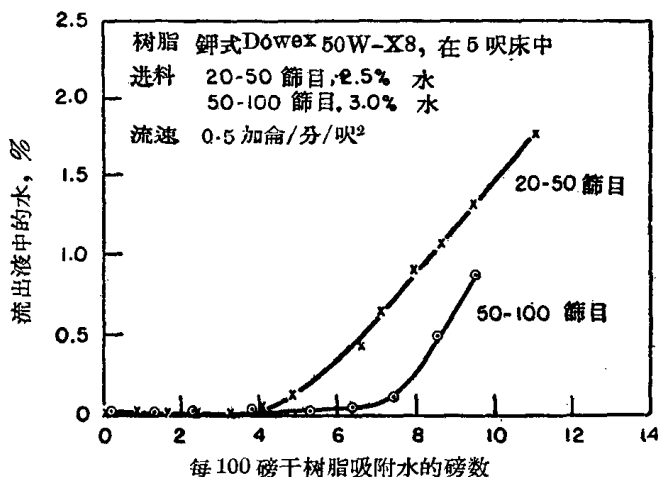


图 9 用两种篩目的 Dowex 50W-X8 干燥乙醇

标准 20~50 筛目和用 50~100 筛目的树脂当用来干燥乙醇时作比较。筛目较小的树脂显示出较高的容量，但水分减少到具有相同的水平（20 p. p. m.）。对 50~100 筛目的树脂来说，含较高水分的进料，和普通树脂进料中的 2.5% 水比起来，前者有更大的倾向使容量提高些。

温 度

温度提高，吸附水的速度加快。图 10（又用乙醇）指出 Dowex 50W-X8 钾式树脂的这种影响。横坐标被放大后清楚地表示了曲线的底部。在 65°C 时，较陡的漏穿表示较快的动力学吸附。

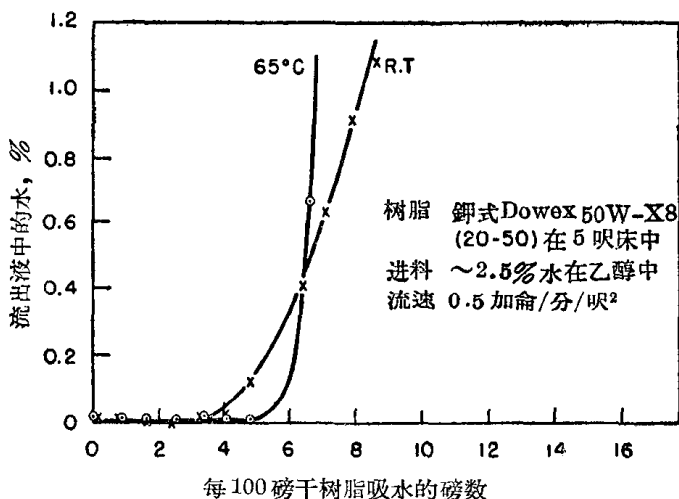


图 10 在两种温度下用 Dowex 50W-X8 干燥乙醇

有机液体

曾研究过许多其他的有机液体，且几乎所有的都在某些条件下干燥的。表 1 所示为以每平方呎每分钟 5 及 10 加侖的流速干燥二氯甲烷的结果。其他的条件是 3 呎高的树脂床和进料中约含 900 p. p. m. 的水。钠式的容量受着流速的影响。另外，它的较慢动力学指出它具有较大斜率的漏穿曲线。

表 1 用 Dowex 50W-X8(20~50)干燥二氯甲烷的动力学

树脂形式	流 速 加侖/分/呎 ²	容 量, ^a 吸水磅数/100 磅干树脂
鉀	5	13.6
鈉	5	13.5
鉀	10	13.6
鈉	10	10.6

^a 漏穿达 10 P. P. M.

用鈉式和鉀式的 Dowex 50W-X8(20~50 篩目)干燥了邻二氯苯的曲綫如图 11 所示。即使以每平方呎每分钟 30 加侖的流速,鈉式略比鉀式好些,但是鈉式漏穿斜率显示它較慢的动力学。显然,邻二氯苯是很易干燥的,且即使是鈉式使用的流速动力学还是足够快的。所以它們不影响容量。在这样的情况下,揭示出鈉式具有較大吸附水的容量。这些曲綫都是用 Karl Fischer 滴定法得到的,但另外用連續分析器的試驗,已証明在干燥材料中的水分少于 1 p. p. m.。

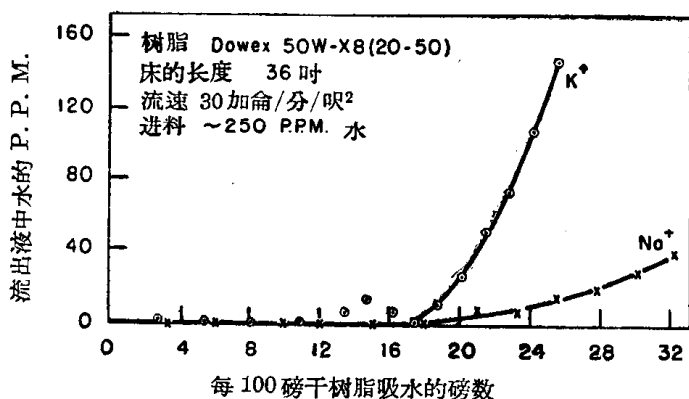


图 11 邻二氯苯的动态干燥

图 12 所示为用鉀式 Dowex 50W-X8 干燥 Dowtherm A 换热剂的

結果。Dowtherm A 是 26.5% 联苯和 73.5% 二联苯醚的混合物。每 100 磅干树脂吸收約 22 磅水这样高的容量，表示二苯醚中的氧是很好地被保护着，而且这个混合物本质上是非极性的性质。

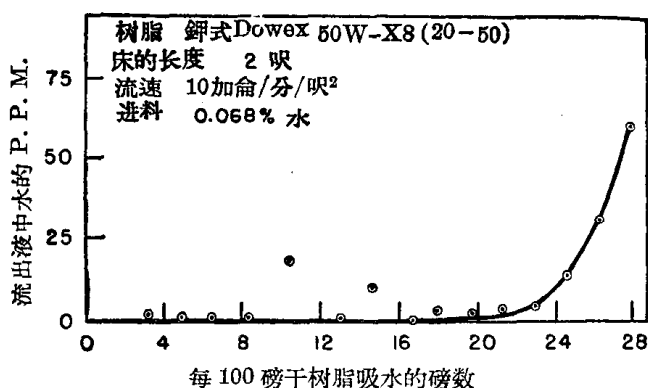


图 12 导热姆 A 的动态干燥

表 2 用鉀式 Dowex 50W-X8 在有机液体
中干燥后所遗留的水分

低于 5 p. p. m. 水分	低于 50 p. p. m. 水分
正己烷	三甘醇
甲苯(Na ⁺)	乙醇
苯(H ⁺)	环氧丁烷(Na ⁺)
丙烯	2-丙醇
导热姆 A ^a	邻-氯酚
一氟三氯甲烷	丙烯腈
四氯化碳	二甲基甲酰胺
甲基三氯甲烷	
二氯甲烷	低于 200 p. p. m. 水分
邻-二氯苯	醋酸(H ⁺)
硝基甲烷	二异丁酮
	苯胺

^a 导热姆 A (一种换热剂) 是由 73.5% 二苯醚和 26.5% 联二苯組成

表 2 所示为一般鉀式离子交换树脂干燥其他有机液体。按照残余水分的多少而分类。有几种液体所示的结果是根据一次试验的, 所以结果并不代表最适当的性质。大部分的有机管能团都已列入, 包括酮、酰胺、酸、酯及苯酚。空气和其他气体也能干燥。

再 生

在实验室内, 树脂很易在烘箱中以 115°C 干燥, 但也可能在柱中干燥。在柱的原地干燥树脂, 不论如何小心地将树脂完全干燥, 且很快将它移入柱中, 但在流出液中的水量常被减少。再生所需的温度, 在 115°C 和 140°C 之间。洗涤气体可被加热, 以供给再生所需的能量或用于帮助将水蒸汽吹离树脂床。再生 Dowex 50W (鉀式或鈉式) 需要的热量, 为吸附在树脂中每磅水分所耗用的, 约 1800 B. t. u.。正确的数目随树脂中的水量和床的再生程度而变化。

为了测定磺酸型阳离子交换树脂的热稳定性, 将它们在空中加热到高于所需再生的温度。鉀式 Dowex 50W-X8 在 195°C 加热 5 天后, 干重量容量没有发觉降低, 但树脂仅略为变暗。用水重新溶胀已加热过的树脂, 它吸取的水分与原树脂相同。这个试验说明树脂没有解聚或脱磺酸盐化。用其他碱金属或碱土金属离子式试验获得相似的结果。在相同的条件下, 氢式的干重容量却近乎降低 45%, 说明其脱磺化作用。

树脂的优点和选择

具有快速水吸附动力学的鉀式 Dowex 50W-X8 (20~50 筛目) 在应用上是最好的; 它的性质如表 3 所示。鈉式的树脂对少数有机液体具有最高的容量, 但其容量由于它的缓慢动力学性质, 故对流速的增加较为敏感, 以及它不能用于非常极性的液体。氢式在许多系统中表现出高的容量且当干燥酸性非常的材料时必须用它。它的缺点是当再生而加热时会变坏, 而且用在如低级醇的极性材料时有过大的溶胀。

对许多有机液体, 离子交换树脂比惯用的固体干燥剂具有较高的容量。它们用于干燥比较非极性的有机液体中显得特别优越。用于这种材料时, 全干的树脂能减少水分到低于 1 p. p. m.。在已干燥的有机液体

表3 钾式 Dowex 50-X8 的性质

珠体大小, 筛目	20~60(美国标准)
体积密度(活化的), 磅/呎 ³	60
密度(活化的), 克/毫升	約 1.55
比热, B. t. u/磅/°F	0.28
水中, pH	6.5~9
再生温度, °F	240~280
再生的热量, B. t. u/磅水	約 1,800

中含水的程度当随干燥材料的极性增大而趋向于增大。树脂吸了水后就溶胀,且这种溶胀所需的空間也要考虑。每 100 磅碱金属式 Dowex 50W-X8 干树脂每吸收 1 磅水分时溶胀約略低于 1%。Dowex 50W 树脂经过緩慢膨胀和收缩的全部干燥周期时,其珠体是可以抵抗破坏的。

阳离子交换树脂的一个重要优点是它們在 240~280°F 有較低的再生温度,而合成的 Zeolite 材料則需 400~600°F。碱金属盐式的另外一个可取性质,是它們不会把杂质引到被干燥的液体中去。它們是相当惰性的——即最好与 M_2SO_4 相比,且不与大部分有机液体或可聚合的单体作用。碱盐式树脂通常只从大部分有机液体中除去水分,故当干燥含有抑制剂的溶剂时,这是很重要的优点。

参 考 文 献

- [1] Boyd, G. E., Soldano, B. A., Z. Elektrochem. **57**, 162 (1953).
- [2] Chiras, S. J., Brit. Patent **806, 769** (Dec. 31, 1958).
- [3] Dickel, G., Hartman, J. W., Z. Physik. Chem. **23**, 1 (1960).
- [4] Glueckauf, E., Proc. Roy. Soc. (London) **A214**, 207 (1952).
- [5] Gregor, H. P., Sundheim, B. R., Held, K. M., Waxman, M. H. J. Colloid Sci. **7**, 511 (1952).
- [6] Pepper, K. W., J. Appl. Chem. **1**, 124 (1951).
- [7] Solomon, P. W. (to Philips Petroleum Co.), U. S. Patent **2, 909, 572** (Oct. 20, 1959).

[8] Sundheim, B. R., Waxman, M. H., Gregor, H. P., J. Phys. Chem. 57, 974 (1953).

[9] Westermark, T., Acta Chem. Scand. 14, 1858 (1960).

[陈世骧译自《Ind. Eng. Chem.》,
Vol, 3:173~178 (1962),徐家鼎校]