

第17篇 吸附及离子交换

编写人 叶振华 宋 清 徐家鼎

审校人 苏元复

2013/10/10

第一部分 吸 附 分 离

重要物理量符号说明

符号	物理量	工程单位 (kg为重量或力)
a_p	单位重量吸附剂颗粒的表面积	m^2/kg
a_v	单位容积填充床颗粒的表面积	m^2/m^3 床层
B	移动床中吸附剂的流量	kg/h
C	吸附柱内瞬间和断面上溶液的浓度	kg/m^3
C_0	柱入口溶液的最初浓度	kg/m^3
C_b	透过点溶液的浓度	kg/m^3
C_1	吸附剂颗粒和流体界膜溶液的浓度	kg/m^3
C^*	溶液的平衡浓度	kg/m^3
ΔC_m	平均浓度差	kg/m^3
D	流动的流体扩散系数	m^2/h
D_{Aa}	组分 A 在流动相流动方向的轴向扩散系数	m^2/h
D_p	吸附剂颗粒细孔有效扩散系数	m^2/h
D_i	颗粒内扩散系数	m^2/h
D_{io}	流体相浓度为基准的内扩散系数	m^2/h
D_{ia}	颗粒吸附量为基准的内扩散系数	m^2/h
D_s	颗粒表面扩散系数	m^2/h
D_{Am}	流动相中组分 A 的有效扩散系数	m^2/h
D_{KA}	A 组分的 Knudsen 扩散系数	m^2/h
D_t	吸附柱的直径	m
d_p	吸附剂颗粒的直径	m
E_s	色散系数	m^2/h
F	原料的流通量	kg/h 或 mol/h
f	传质区剩余饱和吸附能力分率	
G	吸附柱或釜内吸附剂的流量	kg/h
H	亨利系数	atm^{-1} 或 m^3/kg
H_{Of}	以流体浓度差为基础的总传质单元高度	m
H. T. U.	传质单元高度	m
H. E. T. P.	理论塔板当量高度	m
J	J 函数	—
K	热力学平衡系数	—
K_G	浓度为基准的平衡系数	—
K_f	流体浓度差为基准的总传质系数	m/h
k_f	流体界膜的传质系数	m/h
k_s	吸附剂颗粒内的传质系数	$kg/m^2 \cdot h$

k_L	Langmuir吸附等温方程系数	atm^{-1} 或 m^3/kg
k_F	Freundlich吸附等温方程系数	atm^{-1} 或 m^3/kg
k_b	B. E. T. 吸附等温方程系数	atm^{-1} 或 m^3/kg
L	吸附柱床层长度	m
L_a	床层内传质区的长度	m
M	分子量	
m	吸附剂用量, kg或移动床内, 吸附剂用量比值	kg/kg
N_{tog}	总传质单元数	—
N_R	反应单元数	—
P	吸附温度下, 吸附质的分压	atm
p_0	吸附温度下, 吸附质饱和蒸气压	atm
p^*	吸附质的平衡压力	atm
q	一定温度和压力下, 吸附剂吸附量	kg/kg
q_0	吸附剂的平衡吸附量	kg/kg
q_m	吸附剂的最大吸附容量	kg/kg
q_d	吸附剂的有效吸附容量	kg/kg
Q_1	积分吸附热	cal/mol
Q_d	微分吸附热	cal/mol
R	吸附剂使用后的劣化率	%
S_{sp}	吸附剂的比表面积	m^2/kg
T	绝对温度	$^{\circ}\text{K}$
u	床层间隙线速度	m/h
	吸附柱的空塔速度	$\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ (塔断面)
u_0	进入床层的流体速度	m/h
u_c	传质区的移动速度	m/h
V	吸附柱或釜内流体的流量	m^3/h
V_s	固定床一定深度床层的容积	m^3
v_f	进入一定深度床层的溶液体积量	m^3
v	吸附蒸气的分子容积	$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$
V_m	形成单分子层必需的吸附量	$\text{cm}^3(\text{NTP})$
w	床层流出净溶剂流量	$\text{kg}/\text{h} \cdot \text{m}^2$
w_B	透过点流出净溶剂流量	$\text{kg}/\text{h} \cdot \text{m}^2$
w_s	流干点流出净溶剂流量	$\text{kg}/\text{h} \cdot \text{m}^2$
x	双组分流动相的流体组成	分子分数
X	单组分系统溶液的比浓度	kg 溶质/ kg 溶剂
X_0	送入床层溶液的最初比浓度	kg 溶质/ kg 溶剂
y	双组分系统吸附剂中吸附相组成	分子分数
Y	单组分系统在固定床某位置的吸附量	kg/kg
Z	透入比	—
z	床层距离参量	m
希腊字母		
α	吸附相对挥发度	—
γ	平衡参数(分离因数)	—

ε_B	床层的间隙率	—
ε_P	吸附剂颗粒中微孔占有容积率 (孔率)	—
ρ_B	固定床床层的充填密度	kg/m ³
ρ	流体的密度	kg/m ³
τ	流动相和固定相的接触时间	h
τ_b	溶液通过吸附剂固定床的透过点时间	h
κ^2	吸附剂毛细孔的弯曲率	—
$\zeta = k_F a_v / H \rho_b k_s a_s$		
ξ	吸附位势	kcal/mole
θ	覆盖率或 $\theta = \frac{k_1}{H} \left(\tau - \frac{z}{u} \right)$	—

主 要 参 考 书

1. Perry, R. H. and Chilton, C. H.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th. ed., McGraw-Hill, New York 1973.
2. Perry, R. H., Chilton, C. H. and Kirkpatrick, S. D.: "Chemical Engineers' Handbook", 4th ed., McGraw-Hill, New York 1963.
3. 化学工学协会编: "化学工学便览" (改订三版), 丸善株式会社, 昭和43年.
4. 化学工学协会编: "化学工学便览" (改订四版), 丸善株式会社, 昭和53年.
5. 北川浩, 铃木谦一郎: "吸着の基礎と設計", 槇书店, 昭和52年.
6. Романков, П. Г. и др.: "Массообменные Процессы Химической Технологии", Химия, 1975.
7. 华南工学院化学工程研究所叶振华编: "吸附分离过程原理", 1979年, 华南工学院教材.

17.1 绪 论

吸着 (Sorption) 是指气体或液体流动相和多孔的颗粒相接触, 使流动相中一种或多种组分选择地取出或保留于颗粒相内的过程。这多孔的固体颗粒, 可以是具有 $50\sim 500\text{ \AA}$ ① 直径微孔和巨大微孔表面积的吸附剂, 也可以是均一的微孔直径 5 或 $10\text{ \AA}$ 可渗透的凝胶状或树脂状结构的树脂物质。由于此类颗粒的多孔性或可渗透性 (或二者兼而有之), 使得溶液内的溶质被吸取进入颗粒内。举例如干的颗粒密度 ρ_p 的多孔物, 基于床层计的外空隙率 ε 为 40% , 颗粒计的内微孔容积率 ε_p 为 40% , 平均微孔直径 $100\text{ \AA}$, 则溶质分子单分子层所占有的内表面积约为 $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 填充床层容积, 如果溶质单分子层深入微孔表面 $5\text{ \AA}$, 它将占有约 20% 的内微孔空间或约 5% 的填充床层容积。也可以表示为:

$$\rho_p(1 - \varepsilon_p) = \rho_s \quad (17-1)$$

如颗粒为纯的化学物质, 此固体的结晶密度 ρ_c 。

则:

$$\rho_c(1 - \varepsilon_p) = \rho_b \quad (17-2)$$

吸着过程可以根据固体颗粒的性质, 如用均一的固体和结晶, 或是液体涂渍于颗粒微孔表面, 再和液体或气体流动相接触, 依照其传质的机理不同而分类。

表 17-1 吸着操作的分类

流动相	溶质入着或透入吸着剂 (固定相)		
	进入均一固体	进入或附着结晶表面	进入涂渍于颗粒微孔表面内的液体中
液体	离子交换 离子阻碍 萃取 (渗透) 离子排斥 凝胶透析	表面交换 交换吸附 分子筛吸附	分配萃取
气体	吸收 (渗透)	物理吸附 分子筛吸附	分配吸收

为此, 从上表可见, 吸着操作大致可以分为吸附、离子交换和色谱分离过程几种, 它们的机理也是比较复杂的。

17.1.1 吸附分离过程的应用及其循环操作

(1) 吸附分离过程的应用

用木炭或骨炭使气体或液体脱湿、除臭在人类生活中已有悠久的历史, 作为辅助单元操作在工业上也已得到广泛地采用。只是近十几年来, 由于吸附剂的种类增多, 选择性和其它性能大大改善并可以用多种方法改性调节, 工艺流程不断改进, 能耗下降。在需要充分利用资源, 不断降低能量消耗, 对溶液进行深度分离精制的要求下, 吸附分离在化工、冶金、石油炼制和轻工等工业中普遍地得到应用, 规模日益扩大, 单台吸附装置有的竟年达处

① $1\text{ \AA}$ 为 1 百万分之 1 cm (即 $1 \times 10^{-8}\text{ cm}$)。

理量百万吨以上。同时,吸附剂具有较高的比表面积,能脱除痕量的物质,这对于控制污染,环境保护也有重大的意义。吸附分离范围大致有:①气体或溶液的脱湿和深度干燥。由于工艺的需要,水分常是一些催化剂的毒物,痕量的水分可使催化剂的活性下降,使聚合物的性能和收率变坏。少量的水分在压力和低温下,时常会生成固体的 烃 水 合 物,如 $C_2H_6 \cdot 7H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, 堵塞管道,增加管道输送动力的消耗,影响生产。对于一些溶液,如氟里昂冷冻剂,也要严格干燥,因微量水分常使之分解,生成氯化氢,腐蚀设备。②气体中少量溶剂的回收。在油漆或轻纺工业中,排出的气体内往往含有浓度较低的 溶 剂 蒸 气,如苯、丙酮或二硫化碳等有价值的组分。用吸附剂活性炭回收,既可减少周围环境的污染,又可回收部分有价值的产物。③有机烷烃和芳烃的分离和精制。石油化工和轻纺工业需要大量来源丰富价格低廉的原料单体,如对位二甲苯是聚酯纤维(涤纶)的重要单体,但混合二甲苯中间位和对位二甲苯的沸点极为接近(在760mmHg压力下,二者仅相差 $0.75^{\circ}C$),不能用精密分馏的方法分离,其它如从汽油馏分中分离正构烷烃,取得洗涤剂或增塑剂化工原料,碳水化合物中果糖和葡萄糖的分离等,都有淘汰其它分离方法的趋势,使吸附分离单元操作装置的规模日益扩大。④气体的分离和精制。气体工业的预处理,一般要用吸附法脱除 CO_2 ,水分等微量杂质。目前从空气中分离氧、氮,裂解气或合成氨厂的弛放气中回收氢,采用变压吸附工艺,可以得到富氧、富氮,甚至95~99.99%纯度的氢气。经富集了氩气的排放气可以进一步分离以取得纯氩气或氮气。变压吸附工艺已经工业化,认为生产能力在 $3000m^3/h$ 高纯氢的规模,变压吸附法是经济的。⑤水处理和环境保护。保护水源,治理污染的河流,加强三废的处理和综合利用,不仅直接涉及环境的生态平衡,人民的健康,也关系到增产节约,资源利用,降低能量消耗,提高经济效益问题。在化工、电力、冶金和轻纺工业排出的废气、废液中常含有大量的二氧化硫、氧化氮、氟化氢、酚以及其它有害的重金属离子(镉,汞等)。活性炭等吸附剂对水溶液或其它有机溶液有良好的脱色、脱臭作用。分子筛和活性炭等吸附剂对脱除废气中的二氧化硫、氧化氮,氟化氢等都有良好的效果⁽¹⁾。⑥在其它方面,因吸附过程有很强的富集能力,对低含量贵金属(如贫矿的金)、稀土金属矿等的富集分离,吸附分离过程也是很有效的方法。同时有些吸附剂本身也是催化剂常用的担体,例如活性炭,氧化铝等,又如分子筛本身就是酸性催化剂,能使烷烃裂解,在浸渍或载负某些金属后具有高度的定向选择性和活性,为有机合成和石油化工开拓了新的方向。

(2) 吸附分离过程的循环操作

吸附剂的种类繁多,从活性炭、活性白土、硅胶、氧化铝直至合成沸石,例如合成分子筛吸附剂具有很高的分离选择性能,能够分离沸点或性质类似的液体或气体物质,同时这些吸附剂还可以经过改性的方法,改善吸附剂的选择分离性能,以满足工业生产的需要。近来有机高聚物吸附树脂的推广应用,增加了性能不同的新品种。吸附分离过程的缺点是吸附剂的吸附容量低,一般只有40%左右(视吸附剂的不同种类和被吸附物质不同而有差异),对某些有机物质甚至只有1%以下的吸附容量。为此,必须增加循环操作的次数,频繁地进行吸附、解吸和再生。加上吸附剂本身是固体(包括用惰性多孔物质为担体浸渍涂上固定液的吸附剂在内),有机械强度性能较差的缺点,近年来采用了各种不同的循环操作方法和工艺流程,弥补吸附剂本身是固体和吸附容量较低等缺点,使间歇的吸附分离过程成为连续操作,提高了生产强度和处理能力。

(2.1) 变温吸附

被吸附物质的分压为一定的情况下,吸附剂对吸附组分的吸附容量随温度升高而减少,

反之, 温度降低, 吸附容量增加。低温下吸附剂吸附, 再提高温度, 使被吸附组分解吸放出, 从而使混合组分分离精制。

在间歇或半连续固定床吸附分离过程中, 吸附剂吸附后, 一般用水蒸汽直接加热升温解吸, 取其给热系数大, 床层加热迅速, 解吸完全, 有利于清扫床层, 解吸所得产物在水蒸汽冷凝后容易分离的优点。然后, 经间接升温干燥和冷却等几个阶段, 组成变温吸附的循环操作。

(2.2) 变压吸附

变压吸附为恒温或无热源吸附分离过程, 气体混合物在恒温下, 吸附剂对被吸附组分的吸附容量因其分压升高而增加, 因其分压的下降而减少。这样, 吸附剂在加压时吸附, 减压或抽真空时解吸, 放出被吸附的组分, 使吸附剂再生, 造成循环操作。

变压吸附分离时, 产品的纯度和回收率往往不能同时兼顾。产品纯度提高, 回收率却大幅度下降, 这主要的缺点是由于吸附设备内的死空间体积所造成。死空间内的气体组分, 不能参加分离, 降低了吸附设备的利用率, 在降压(或抽真空)排放死空间内气体时, 白白浪费了这部份气体, 使吸附组分的回收率减少。就是在升压时, 要多用一部分原料气, 也多消耗了动力。为了回收这部分气体, 提高气体原料的回收率, 采用多床层变压吸附, 使吸附柱内的受压气体不直接放空, 送入另一吸附柱(或缓冲罐)中, 再利用这部分气体对另一条吸附柱充压(或称均压操作), 从而回收了这部分死空间内的气体, 提高了吸附组分的回收率和减少了动力消耗。

变压吸附循环操作包括: 吸附、均压、降压, 抽空, 冲洗, 然后再充压、吸附……几个工作阶段。造成循环操作过程。

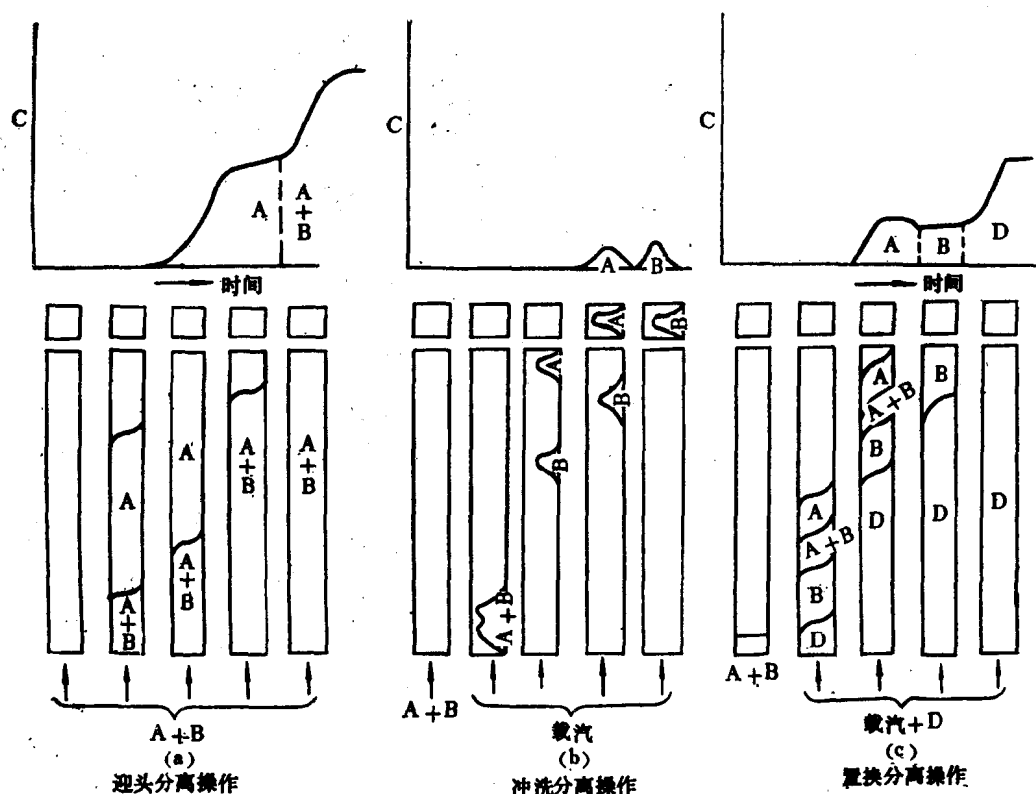
(2.3) 变浓度吸附(溶剂置换)

吸附分离某些对热敏感的组分, 如不饱和烯烃类物质, 在较高温度下容易发生聚合的现象, 可以用溶剂置换, 改变吸附组分的浓度, 使吸附剂解吸, 放出吸附组分。然后, 加热排除解吸溶剂, 再行干燥, 使吸附剂再生, 选取解吸溶剂时, 同时要考虑它和吸附组分之间的沸点相差要大些, 便于此解吸溶剂的精馏回收, 一般以选取沸点较高些的组分为宜, 因解吸液内大部分是解吸溶剂, 留于塔底沸点较高的组分是大量的, 从而可节省加热用能量的消耗。

事实上多组分吸附分离时, 溶剂置换和变温吸附几种循环操作法不可避免的都会涉及各组分之间互相置换。因而, 其吸附机理比单组分吸附机理要复杂得多。

(2.4) 色谱分离

色谱分离是近几十年来迅速发展的学科, 作为分析手段有气体、液体、离子色谱和凝胶色谱等, 它有高效快速的特点, 而发展成大型制备色谱。色谱技术也可以用来测试物系的热力学参数和传递系数。在色谱分离中, 依据所采用操作方法的不同, 和气体色谱分析一样, 可以分为迎头分离操作, 冲洗分离操作和置换分离操作法几种(图17-1) 设气体混合物中有二种吸附组分, 吸附剂对其中一种吸附组分的吸附能力比另一种要强些。吸附柱内的吸附剂, 对通入的多组分混合物进行吸附时, 吸附能力较弱的组分从柱内先排走, 然后, 按照吸附能力的强弱顺序流出。在鉴定器中描绘出流出溶液中浓度和时间变化的流出曲线, 和一般的固定床吸附分离一样, 这样的操作法称为迎头分离操作法。工业装置中, 如气体或液体的干燥脱水常被采用。设从吸附柱一端送入气体混合物以后, 连续不断地送入惰性载气, 气体混合物中各组分载气带动流过吸附柱, 各组分由于吸附能力不同, 依次吸附和解吸流出

图 17-1 色谱分离操作法^[3]

(a) 迎头分离操作 (b) 冲洗分离操作 (c) 置换分离操作

吸附柱外，在鉴定器中出现一些有一定间隔的谱带，这种操作法称为冲洗分离操作法，是色谱分析中广泛采用的方法。对工业上说来，缺点是溶剂（载气）消耗量大，吸附剂未能充分利用，从而设备的生产能力低，回收溶剂（载气）消耗热量较多。第三种分离操作法为置换分离操作法，当载气通过吸附柱时，各组分因其吸附能力强弱不同，顺次置换，吸附能力强的组分能把吸附剂上吸附能力弱的组分置换下来，吸附柱最后为吸附力最强的组分所饱和。柱内吸附剂的解吸用加热升温或其它方法再生。在工业装置中，置换分离操作法有溶剂（载气）用量少，床层得以充分利用的优点，缺点是吸附剂再生较为困难。例如：用硅胶为吸附剂分离石蜡烷烃混合液时，由于芳烃吸附能力最强，就可以用芳烃作为置换用的溶剂，用芳烃充分置换吸附饱和的吸附柱，取得纯的石蜡烷烃。至于工业上到底采用哪种操作方法要看具体情况而定。

(2.5) 循环分离技术

循环分离技术 (cyclic Separation Techniques) 是指填充固定床在流动相通过床层时，影响此系统的热力学参数周期性地改变，从而使混合物得以分离。影响吸附质在两相之间分配系数的热力学参数有温度、压力、某一化学物质的浓度、pH值或电场、磁场强度等，热力学参数的变化，引起吸附质在流动相和固定相间吸附或解吸（物质传递），并利用系统自身净制流体的一部分使吸附质从吸附剂上解吸带出，解吸出来的流体可以作为回流送回固

定床吸附柱,也可以不再回流返回。这种分离技术包括参数泵(parametric pumping)和循环区吸附(cycling zone adsorption),前者在吸附柱的两端各安装一台泵使流体的流动方向周期性地改变(和热力学参数的变化匹配),部分的流体也可以回流送回。如所采用的热力学参数是压力,则为变压吸附(pressure swing adsorption)。而后者流体的流动方向是单向的。变压吸附分离气体混合物已经工业化,而参数泵法具有很高的分离效果亦为科学技术工作者所注目。如以甲苯-正庚烷二元组分系统为例,可使热参数泵吸附柱上下两端甲苯的浓度(即浓缩比)达到 1×10^5 的比值。这种热参数泵法需要的能量可能多一些,但是所得到的产品溶液浓度高,可以节省产品浓缩分离(精馏或蒸发)所消耗的热量,从总的能量消耗看来,H. T. Chen⁽⁴⁾⁽⁵⁾认为其能量消耗接近于精馏过程,为 1.39×10^6 至 2.09×10^6 J/kg产品。但是所用热量是低于 100°C 以下的能源。因之,这种分离方法还是有前途的。

其它吸附循环操作法,有的学者认为如果吸附剂的吸附容量和传质速率在干和湿的状态下都基本相同,没有显著差别,可采用吸附剂浆液吸附操作法,使浆液连续吸附,加热解吸,成连续操作循环。同时可以降低解吸温度,特别适用于高热敏物质的吸附分离,但是困难的是,加多一层浆液的传质阻力和悬浮溶液中固体颗粒容易沉积,给浆液的输送和阀门的磨损带来许多困难。

17.1.2 吸附剂的种类和性能

(1) 吸附剂的种类

在天然矿产中,如活性白土、漂白土和硅藻土等矿产,采挖出来并经适当地加工处理,就可以直接作为吸附剂使用,这些天然材料价廉易得,一般使用一次失效后,不再重新回收。合成无机材料吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝和合成沸石分子筛等。特别是合成分子筛有严格的孔道结构,它的性能经调节和不断改进,具有较高的选择性和催化性能,适用于分离性能非常类似的物质。近年来还研制出多种大孔吸附树脂,它有选择性良好,性能稳定,再生容易等优点,甚至在某些应用范围方面有可能取代活性炭。

活性炭是常用的吸附剂,它性能稳定,抗腐蚀,故广泛应用于食品、石油化工、轻工等工业的脱色、脱臭、净制、三废处理以及用作催化剂的担体,是一种具有吸附性能的炭基物质的总称。可以把含炭的有机物质加热炭化,除去全部挥发物质,经药品(如 ZnCl_2 等)或水蒸汽活化,制成多孔性炭素结构吸附剂。依照原料和制备方法不同,其孔径分布为:碳分子筛在 $10 \text{ \AA}$ 以下,活性炭焦 $20 \text{ \AA}$ 以下,活性炭 $50 \text{ \AA}$ 以下。按照不同的原料,一般经过加压成型,炭化,破碎和活化等几个工序制成。活性炭可分为果实壳(椰子壳,核桃壳等)系,木材系,泥炭褐煤系,烟煤系和石油系等几个系统。

硅胶是一种坚硬,多孔结构的固体颗粒,分子式是 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中的氧化硅是无定形的 SiO_2 ,制备的方法是用酸处理硅酸钠水玻璃,生成硅溶胶,控制其生成、洗涤和老化的条件,以调节和控制比表面积、孔体积和孔半径的大小,并经脱水,成形,干燥制成。硅胶易于吸附极性物质(如水、甲醇等),能吸附气体中的水份达硅胶本身重量50%之多,而难于吸附非极性物质,故硅胶多用于气体或液体的干燥和作催化剂的担体使用。

活性氧化铝:这是由铝的水化物加热脱水得到的活性氧化物,它的性质取决于最初氢氧化物的结构和形态,一般都不是纯粹的 Al_2O_3 ,而是部分水合无定形的多孔结构物质,其中不仅有无定形的凝胶,还有氢氧化物的晶体。其组成一般为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 92\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 7\%$, $\text{SiO}_2 < 0.1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.1\%$, $\text{TiO}_2 < 0.01\%$ 。活性氧化铝可用于脱水和吸湿的吸附剂或用

表 17-2 分子直径和分子筛的选择性①

分子直径增加的方向

He, Ne, Ar, CO H ₂ , O ₂ , NH ₃ NH ₃ , H ₂ O, 直径 大小限制在 Ca-和 Ba-丝光沸石, 约 ~3.8 Å	Kr, Xe, CH ₄ C ₂ H ₆ CH ₃ OH CH ₃ CN CH ₃ NH ₂ CH ₃ Cl CH ₃ Br CO ₂ C ₂ H ₂ CS ₂	C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ n-C ₇ H ₁₆ n-C ₁₁ H ₂₄ 等 C ₂ H ₅ Cl C ₂ H ₅ Br C ₂ H ₅ OH C ₂ H ₅ NH ₂ CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Br ₂ CHF ₂ Cl CHF ₃ (CH ₃) ₂ NH CH ₃ I B ₂ H ₆	CF ₄ C ₂ F ₆ CF ₂ Cl ₂ CF ₃ Cl CHFCl ₂	SF ₆ i-C ₄ H ₁₀ i-C ₆ H ₁₂ i-C ₈ H ₁₈ 等 CHCl ₃ CHBr ₃ CHI ₃ (CH ₃) ₂ CHOH (CH ₃) ₂ CHCl n-C ₃ F ₈ n-C ₄ F ₁₀ n-C ₇ F ₁₆ B ₃ H ₉	(CH ₃) ₃ N (C ₂ H ₅) ₃ N C(CH ₃) ₄ C(CH ₃) ₃ Cl C(CH ₃) ₃ Br C(CH ₃) ₃ OH CCl ₄ CBr ₄ C ₂ F ₂ Cl ₄	C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ , 6-萘基 环己烷 噻吩 呋喃 吡啶 二氧己烷 B ₁₀ H ₁₄ C ₆ F ₁₁ CF ₃	萘 喹啉 1,2,3,4- 5,6,7,8- 13,14,15- 16-萘基 蒽	1,3,5-三己基苯 1,2,3,4, 5,6,7,8, 13,14,15, 16-萘基 蒽	(n-C ₄ F ₉) ₃ N
直径大小限制在钠丝光沸石和 4 Å 分子筛约~4.0 Å									
直径大小限制在钙菱沸石, 5 Å-钡-沸石和钠菱沸石约~4.9 Å									
直径大小限制在 10 X 分子筛, 约~8 Å									
直径大小限制在 13 X 分子筛, 约~10 Å									

① 引自 Barrer, R. M.; Brit. Chem. Eng. 4, 267(1959)

作催化剂的担体。由于它的吸附容量大，用于高湿度气体的干燥和脱湿，取其使用周期长，不用频繁地切换再生的优点。

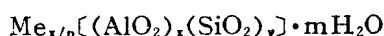
合成沸石：合成分子筛的热稳定性和化学稳定性高，且有筛分性能、离子交换性能、选择性和吸附性能良好的特点。从吸附性质说来，和其它吸附剂比较，其特点是：

④沸石分子筛孔道大小一致^[6]，只能吸附按直径说来能通过这些孔道的分子。

⑤合成沸石孔道狭缝中，相对面的孔壁产生力场叠加的现象，使其吸附势有明显提高，故在吸附质浓度很低的情况下，吸附容量也还很大，并在较高温度下，仍有相当大的吸附容量。

⑥合成沸石是极性吸附剂，对极性分子，特别对水有很大的亲和力，还能选择吸附不饱和和有机化合物（参见表17-2）。

沸石分子筛是人工合成的结晶硅酸金属盐的多水化合物，其化学通式为：



式中 Me——阳离子，主要是 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{++} 等金属离子；

x/n ——价数为 n 的可交换金属阳离子Me的数目；

m ——结晶水的分子数。

合成沸石骨架中阳离子和位置以及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子比不同都会引起沸石孔径和静电场分布的变化。Flanigen, E. M. ^[7]提出近25年来沸石的进展，按 Si/Al 比值不同分成四类并叙述了ZSM系列沸石的用途。目前最常用的沸石分子筛可分为A型、X型、Y型等几种型号（表17-3）。

表 17-3 常用分子筛的型号

型 号	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比	孔 径 $\text{\AA}$	典 型 化 学 组 成
3A (钾A型)	2	3~3.3	$2/3\text{K}_2\text{O} \cdot 1/3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
4A (钠A型)	2	4.2~4.7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
5A (钙A型)	2	4.9~5.6	$0.7\text{CaO} \cdot 0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
10X (钙X型)	2.3~3.3	8~9	$0.8\text{CaO} \cdot 0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13X (钠X型)	2.3~3.3	9~10	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Y (钠Y型)	3.3~6	9~10	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.0\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
钠丝光沸石	3.3~6	~5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6 \sim 7\text{H}_2\text{O}$

合成分子筛为了适应一些特定的需要，还可以用Be、Mg、Cr等金属取代合成沸石中的硅和铝，改变分子筛晶体内的硅铝比；用不同的阳离子交换取代合成分子筛内原有的阳离子，不同的交换度对分子筛的性能都会发生很大的影响，也可以用改变合成沸石的脱水条件等等各种方法，调整合成沸石的性能，以提高其特定的分离选择性。

吸附树脂：最初的吸附树脂是酚—醛类缩合高聚物，以后出现了一系列的交联共聚物，如聚苯乙烯，聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺类的高聚物。这些大孔吸附树脂，有带功能团，也有不带功能团的。有人认为吸附树脂的吸附性能是由其表面积、孔径、骨架结构、功能团基的性质和它的极性所造成的。吸附树脂再生容易，用水、稀酸、稀碱或有机溶剂如低级醇、丙酮就可以再生。大孔吸附树脂除了目前价格昂贵以外，比起活性炭说来，它的物理化学性能稳定，品种较多，可根据不同的要求选择使用。

(2) 吸附剂的性能

表 17-4 无机吸附剂的性质①

品 名	颗粒形状	大小 (目) 美制	内气孔率 $\varepsilon\%$	充填密度 g/l	平均孔径 $\text{\AA}$	比表面积 m^2/g	吸附容量 g/g 干固体	备 注
氧化铝								真比重2.3~3.3 视比重0.9~1.5 a. 吸附湿度60%的水蒸汽 d. 吸附水分
活性氧化铝	颗粒	各种	25~30	800	35~45	235	0.15 ^a	
干燥气, 液体, 催化剂及担体用	固体	3~8等	50~60	753~800	40~50	400	0.22 ^a	
润滑油中和, 烷基化脱氟用	颗粒	1~1/8英寸	30, 47	~800	136, 99	90, 190		
浸渍 CoCl_2	颗粒	8~14	30	865	45	200	0.14	
浸渍 CaCl_2 , 干燥剂	固体	各种	30	913	45	200	0.22	
催化剂氧化铝 (低碳酸钠)	固体	各种	62	753	45	300		
活性铁矾土	颗粒	8~20等	35	849	~50		0.04~0.2 ^a	
色谱氧化铝	颗粒	80~200	30	929	45	225	0.14	
氧化硅类吸附剂								真比重2.2~2.3, 视比重0.9~1.3 f. 吸附相对湿度 100%的水蒸汽
硅胶, 用于气体干燥, 碳氢化物分离, 催化剂的担体	颗粒	各种	各种	~433~721	各种	300~800	各种	
	颗粒	各种	35~50	641~769	20~40	650~900	0.4~0.6 ^f	
	粉末	4~8	34~51	657~833	21~28	650~700	0.4~0.6 ^f	
	固体	4~8	45	737~817	72	250	0.27 ^f	
硅酸铝, 基于分子的大小和形状的差异, 选择吸附	颗粒, 粉末	4~8, 8~12, 1/16, 1/8	40~55	641~881		770		
	颗粒, 固体	1/16, 1/8	30	705	3, 4, 5	600~700	0.22 ^f	
	粉末	<400		497	3, 4, 5	700		
酸处理粘土	粉末			480~721		225~300		活性白土组成: SiO_2 50~60, Al_2O_3 10~15, Fe_2O_3 2~4, MgO 3~10, H_2O 10~15. 气孔率0.55~0.65, 视比重0.96~1.14, 真比重2.4~2.6, 平均孔径 $\text{\AA}$ 80~180, 充填密度 g/cm^3 0.45~0.55
石油馏分, 植物油, 果汁精制	颗粒	4~8	~54	~648				(引自: 化工便览, p. 769 改订三版, 九普 (昭和43年))
硅藻 (漂白) 土, 用途和粘土一样	颗粒	各种		400~433		130~250		
硅藻土	颗粒	10~140		176~192		4		
	颗粒	30~140		~641		1.0		
	颗粒	各种	~54	800		130~250		
白土, 漂白土	粉末	<200		800				
和酸处理粘土的用途相同	颗粒	各种	38	961			0.12 ^d	
无水硫酸钙	颗粒	各种		192		100~110		
硅酸钙 (脱除脂肪酸)	粉末	各种		208		180		
硅酸镁 (脱色用)	粉、粒	各种						

① 引自: Perry, "Chemical Engineers' Handbook" 5th. Ed. McGraw-Hill (1973).

表 17-5 分子筛吸附剂①

品 名	形 状	粒度 (目)	破碎强度, kg	气孔率, %	空隙度, %	充填密度 g/cm ³
3A ⁽³⁾	球 粉	1/8", 1/16"	2.9~6.56	—	—	0.75
		0.5~5μ	—	—	—	0.48
4A	球	1/8", 1/16"	2.76~9.5	61	32	0.72
	粉	0.5~5μ	—	—	—	0.48
	珠	8×12 } 4×8 }	2.72~6.8	—	—	0.72
5A	球 粉	1/8", 1/16"	2.63~5.7	61	32	0.72
		0.5~5μ	—	—	—	0.48
10X ⁽⁴⁾	球 粉	1/8", 1/16"	1.36~1.72	—	—	0.58
		0.5~5μ	—	—	—	0.48
13X	球 粉	1/8", 1/16"	4.85~11	—	—	0.63
		0.5~5μ	—	—	—	0.48
Y*	球	1/16"			36	0.79

品 名	平均孔径 Å	比表面积 m ² /g	平衡吸附量		再生方法	吸 附 分 子	备 注
			H ₂ O%wt ⁽¹⁾	CO ₂ %wt ⁽²⁾			
3A ⁽³⁾	3	—	20	0	热风	水	
	3	—	25	0			
4A	4	—	22	12.5	热风	水, 氨, 乙醚, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , 乙烷, 乙烯, 丙烷	
	4	—	27.5	—			
	4	—	22	12.5			
5A	5	500~750	21.5	15.5	热风	正-丁烷, 正-丁醇, 水, C ₃ H ₈ ~C ₂₁ H ₄₄	
	5	—	27	—			
10X ⁽⁴⁾	8	—	28	13.0	热风	异构烷烃及烯烃苯	
	8	—	36	—			
13X	9	—	28.5	15.5	热风	石油馏分 硫醇类	
	9	—	36	—			
Y*	9.7	516		19*	热风	C ₈ 芳烃等	a. C ₈ 芳 烃吸附量

(1) 分压17.5mmHg, 25℃, (2) 分压250mmHg, 25℃, (3) A型: Me_{12/n}[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]27H₂O, (4) X型: Me_{86/n}[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆]276H₂O

① 引自: 化工便览p. 769, 改订三版丸善(昭和43年)*Y型数据实测。

表 17-6 活性炭吸附剂①

原 料	形 状	粒度, 目	硬度, %	气孔率 %	空隙率 %	充填密度 g/cm ³	平均孔径 ⁽¹⁾ Å	比表面积 m ² /g
(1) 果实	成 型	4/6, 6/8, 8/10等	80~99	50~65	35~42	0.40~0.55	20~35	900~1300
	破 碎	6/10, 10/32等	—	50~65	33~45	0.40~0.60	20~35	900~1500
(2) 木材	成 型	4/6, 6/8, 8/10等	80~99	55~65	35~42	0.36~0.54	20~35	1000~1300
	破 碎	6/10, 10/32等	—	55~65	33~45	0.36~0.54	20~35	900~1400
	粉 末	—	—	60~80	40~55	0.21~0.40	20~60	700~1300
(3) 泥炭褐煤	成 型	4/6等	80~99	50~65	35~42	0.35~0.50	20~40	600~1500
	粉 末	—	—	60~75	40~55	0.26~0.40	20~40	800~1300
(4) 煤炭	成 型	4/6等	80~99	50~65	35~42	0.37~0.54	20~40	900~1300
	破 碎	8/32, 10/42等	—	50~70	33~45	0.35~0.60	20~50	700~1200
(5) 石油	成 型	4/6, 6/8等	—	50~65	35~42	0.04~0.52	20~40	900~1300

原 料	平 衡 吸 附 量				再 生 方 法	用 途
	1/10饱和苯 %	1/20饱和 丙酮, %	碘, g/g ⁽²⁾	焦糖, %		
(1)果实	35~45	25~34	—	—	水蒸汽, 烧成	溶剂回收, 催化剂担体, 气体精制
	35~45	23~32	0.7~1.2	—	水蒸汽, 烧成	气体和水净化, 催化剂担体
(2)木材	35~45	25~32	0.7~1.2	—	水蒸汽, 烧成	溶剂回收, 催化剂担体, 气体精制
	—	25~32	0.7~1.2	—	烧成, 药品	气体和空气净化, 液相和水精制
	—	—	0.6~1.2	70~97	—	各种食品制成品脱色脱臭, 水净化
(3)泥炭褐煤	—	—	—	—	水蒸汽	溶剂回收
	—	—	0.6~1.1	70~90	—	水净化
(4)煤炭	35~45	22~32	—	—	水蒸汽, 烧成	催化剂担体, 溶剂回收, 气体精制
	—	—	0.8~1.2	—	烧成, 药品	液相吸附, 水净化, 气体精制
(5)石油	35~45	25~34	—	—	水蒸汽, 烧成	溶剂回收, 催化剂担体

注: 含炭原料经成型, 炭化, 破碎, 活化后制成活性炭, (1) 细孔直径, (2) 在0.1 N碘溶液加入活性炭后 24 小时残存的溶液用0.01 N溴液滴定。

① 引自: 化工便览 (改订三版), P. 767 丸替 (1966年)。

参 考 文 献

- [1] Reisenfield, F. C. et al. "Gas Purification" 2nd Ed. Gulf, 1974.
- [2] Wankat, P. C. and P. M. Ortiz. ; Ind. Eng. Chem. P. D. D. 21, 3, 416 (1982).
- [3] Coulson, J. M. and J. F. Richardson. ; "Chemical Engineering" Vol. III. Pergamon Press Ltd. 1979.
- [4] Chen, Hung T. ; 66th. AIChE Symposium 18c (1973).
- [5] Stokes, J. D. and Hung T. Chen. ; Ind. Eng. Chem. P. D. D. 18, 1, 147 (1979).
- [6] Collins, J. J. ; Chem. Eng. Progr. 8, 66 (Aug. 1968).
- [7] Rees, L. V. (ed.); Proceedings of the fifth International Conference on Zeolites. (Naples, Italy, 2-6 June 1980). Heyden and Son Ltd. 1980.

17.2 吸附分离理论

设计吸附分离设备或强化已有的吸附分离装置,提高装置的生产能力,须从改进吸附剂物化性能和设备结构,工艺条件着眼。例如:对单位重量吸附剂的吸附容量要大,则可以减少吸附剂的用量,缩小设备的尺寸;吸附和解吸过程时间要短,即吸附和解吸速度要快,提高设备运转的速度,对固定的处理量说来,可降低设备的投资和操作费用。

吸附剂除要有一定的机械性能外(如机械强度、磨损度和形状),主要的对分离组分要有较高的吸附容量和良好的分离选择性,这些性能有赖于吸附剂本身的物理化学结构,吸附质的性质以及影响吸附相平衡有关的条件。在吸附和解吸过程的机理中,吸附热是表征物理吸附和化学吸附的重要标志之一。吸附平衡是指在一定的温度和压力下,气固(或液固)两相充分接触,最后吸附质在两相中达到的静态吸附平衡;也可以是含有一定量吸附质的惰性流体通过吸附剂固定床层,吸附质在流动相和固定相中反复分配,最后在动态下达到稳定的动态平衡。

吸附动力学是研究吸附过程和时间的关系。吸附或解吸速度和吸附动态平衡都涉及物质的传递现象和物质扩散速度的大小,这些除和温度、压力(浓度)的条件有关外,还为吸附剂的结构、颗粒的形状和大小,以及流体在床层中流动的状态等因素所决定。

总之,在吸附过程的运转条件下,要能够充分利用吸附剂的最大吸附容量,除吸附相平衡外,传质机理、控制吸附和解吸速度阻力的因素,床层的充填状态或颗粒和流体的运动形态也都是要考虑的。

17.2.1 吸附平衡和吸附热

从上一世纪起,许多学者如I. Langmuir, H. Freundlich, F. Haber, A. Eucken, M. Polany, S. Brunaur, P. H. Emmett, E. Teller 等从不同的模型和学说出发,推导和修正

出各种吸附等温方程。由于吸附机理复杂,这些吸附理论不能都适用于各式各样的复杂现象。只有在特定条件下,一种吸附理论只能适用于一定的吸附剂吸附某几种吸附质。

一般说来,吸附可以分为:

(a) 物理吸附,即由范得华耳力产生的吸附,溶质分子和吸附剂表面分子之间的吸引力相当于气体液化和蒸气冷凝时分子之间的引力,其吸附热较低,接近其液体的气化热或冷凝热,吸附和解吸速度都很快。(b) 化学吸附,吸附分子和

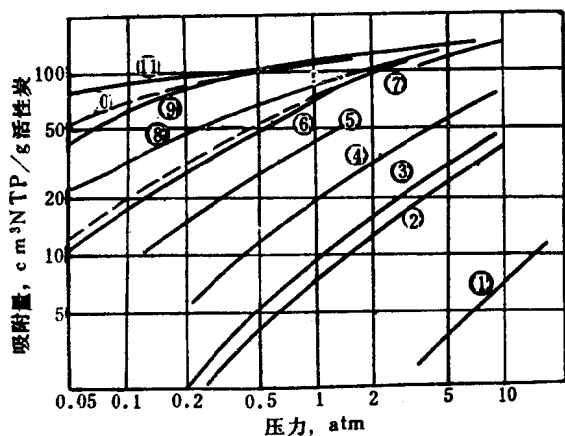


图 17-2 活性炭对各种气体的吸附平衡 (37.7°C)

1—H₂; 2—N₂; 3—CO; 4—CH₄; 5—CO₂; 6—乙炔;
7—乙烯; 8—乙烷; 9—丙烷; 10—丙烯; 11—戊烷

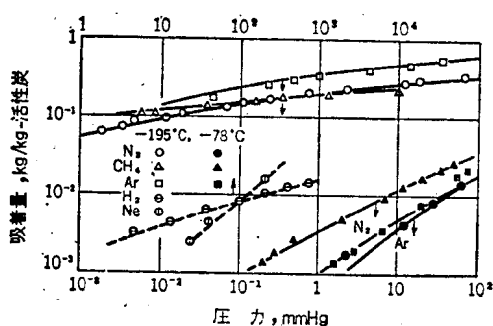


图 17-3 活性炭对气体的吸附平衡

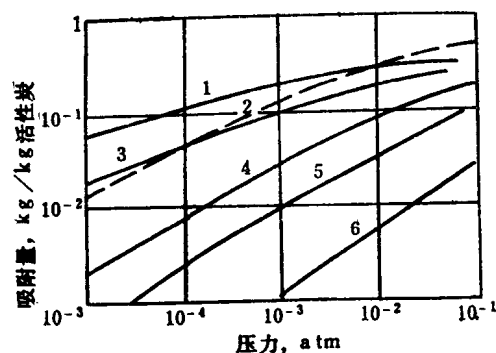


图 17-4 活性炭对硫化物的吸附平衡 (32.8°C)

1—丙基硫醇; 2—CS₂; 3—乙基硫醇;
4—甲基硫醇; 5—COS; 6—H₂S

吸附剂表面的原子反应生成表面络合物, 吸附热接近化学反应热, 需要一定的活化能。其吸附或解吸速度都要比物理吸附慢。事实上, 物理吸附和化学吸附之间并没有严格的界限。

(1) 气相吸附平衡和吸附等温曲线

(1.1) 单组分吸附平衡

单元组分气体混合物和吸附剂充分接触达到静态平衡, 吸附质在气-固两相中的浓度分配, 为吸附质在气相中的分压 (P), 固体吸附剂的吸附量 (q) 以及系统的温度所决定:

$$q = f_1(p, t) \quad (17-3)$$

在等压情况下, 表示吸附容量和温度的关系曲线为吸附等压曲线; 在等吸附容量的情况下, 表示温度和压力的关系曲线为吸附等量曲线; 一般的情况, 以恒温下, 单位重量吸附剂的吸附容量 q 和气相中组分的分压 P (或每单位容积流体相的溶质浓度分子数 C) 的平衡关系, 用吸附等温线方程表示, 其关系为:

$$q = f_2(p) \quad (17-4)$$

图17-2至图17-5为不同温度下, 各种气体在活性炭上吸附的吸附等温曲线。吸附过程, 放出一定的吸附热时, 降低温度和升高压力有利于增加气体组分的吸附量。反之, 提高温度和降低压力则气体的吸附容量减少而解吸。

Brunauer, S. ^[1] 等将典型的吸附等温曲线分为五类 (图 17-6)。图中纵座标为吸附量

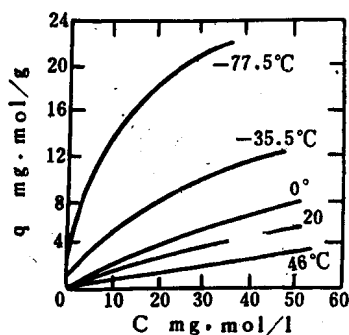
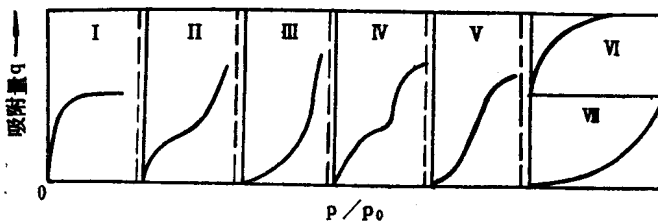


图 17-5 不同温度下, 二氧化碳在活性炭上吸附的吸附等温线

图 17-6 气相吸附的典型吸附等温曲线^[1]

q ，横座标为蒸气组分分压 P 和该温度下饱和蒸气压力 p_0 的比值 p/p_0 。氧在 -183°C 活性炭吸附为 I 型， -195°C 氮在铁催化剂上吸附为 II 型，特点是不出现饱和值，随对比压力增加，急剧上升至无穷大。溴在硅胶 (79°C) 上吸附为 III 型，水蒸汽在 100°C 吸附于木炭为 V 型，如吸附剂表面的引力分布均匀，形成多层吸附，吸附等温线由几段构成。 50°C 下苯在氧化铁胶上吸附或空气—水蒸汽在活性氧化铝上吸附形成的吸附等温线为 IV 型，它由两段向上凸和中间一段向下凹的吸附等温线所组成。对吸附量座标方向凸出的吸附等温线，如 VI 型为优惠的吸附等温线。优惠等温线的斜率是蒸气分压 P 减少的函数，气体中吸附质的分压很低时，吸附剂的吸附量仍保持在较高的水平，从而保证痕量溶质的脱除。向吸附量座标下凹的吸附等温线，如 VII 型是非优惠的吸附等温线，非优惠等温线的斜率却是蒸气分压 P 增加的函数。吸附等温线的形状和斜率的变化对透过曲线和吸附柱的操作有着密切的关系。

吸附等温线形状的差异是由于吸附剂和吸附质分子间作用力不同造成的。在低压下，第一层饱和和吸附层建立以前，这一段吸附等温线的形状主要是反映吸附质分子和吸附剂分子间的作用力大小，如在 I、II、IV 类型吸附等温线开始的一段，吸附量随着气体中组分浓度（或分压）的增加而迅速增大，曲线向吸附量座标的方向凸起。反之，如在 III、V 型曲线的开始阶段，吸附质比较难于吸附，吸附量随着气体中组分浓度的加大而缓慢地增加，曲线则下凹。

在等温下的吸附相平衡，由于各学者对描述此吸附相平衡现象采用不同的假定和模型，因而推导出各种吸附等温方程。

(a) Henry 方程

当气体在吸附剂表面假定只形成单分子层物理吸附，吸附质覆盖吸附剂表面只在 10% 以下时，吸附量仅为气体总浓度的 10% 以内，吸附剂吸附量和气体中溶质的浓度成线性关系：

$$q = HC \quad (17-5)$$

式中 q ——吸附剂的吸附量；

C ——吸附质在气体中的浓度；

H ——亨利系数。

(b) Langmuir 方程⁽²⁾

Langmuir, I. 假设在等温下，对于均匀的表面，被吸附溶质分子之间没有互相作用力，形成单分子层吸附，即和吸附剂的吸附量（或用覆盖率表示）无关的理想吸附，在吸附速率和解吸速率相等时，为

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_1 p}{1 + k_1 p} \quad (17-6)$$

式中 q_m ——吸附剂的最大吸附容量；

p ——吸附质在气体混合物中的分压；

k_1 ——Langmuir 常数。

在低温下，以物理吸附为主，吸附剂表面成单分子层吸附，为中等程度覆盖的情况下，如 N_2 、 Ar 、 CH_4 等气体吸附于活性炭表面，可以用 Langmuir 方程表示。

但如果吸附力很弱或分压很低，式 (17-6) 改成

$$q = k_1 q_m p \quad (17-7)$$

(17-7) 式类似 Henry 方程， $k_1 q_m$ 相当于 Henry 系数 H ，吸附量随 p 的增加成比例直线上升。如图 17-6 中的 I 图。如果吸附力比较强，分压较高，则式 (17-6) 简化成：