

生物柴油吸收 VOCs 的特性及热力学

吴敏艳,周 璜*,王文洁,刘华彦,聂 勇,卢晗锋** (浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

摘要: 采用具有高沸点、低粘度特性的生物柴油作为非极性挥发性有机废气(VOCs)的吸收剂,以甲苯为典型 VOCs 代表,通过吸收实验考察了生物柴油的甲苯吸收特性.结果发现,在同一浓度下生物柴油吸收甲苯容量优于矿物油,且比水提高1个数量级,并且随着初始浓度升高,吸收容量等比例上升.温度是吸收敏感因素,温度上升会导致吸收容量大幅下降.采用 UNIFAC 模型计算溶解度数据与实验数据吻合较好,平均相对误差为 3.37%,可有效预测生物柴油吸收 VOCs 特性.在此基础上论文也考察了生物柴油对四氯乙烯、苯乙烯、氯苯的吸收特性,并计算了4种 VOCs 在生物柴油中的无限稀释活度系数、亨利系数及吸收过程的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS .结果表明生物柴油对这4种 VOCs 的吸收性能排序为:苯乙烯>氯苯>四氯乙烯>甲苯,饱和吸收容量分别为 55.17, 27.75, 20.46, 11.93mg/g.

关键词: 生物柴油; VOCs; 吸收; 热力学; UNIFAC

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)07-3153-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210223.005

Absorption and thermodynamics of VOCs by biodiesel. WU Min-yan, ZHOU Ying*, WANG Wen-jie, LIU Hua-yan, NIE Yong, LU Han-feng** (Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2021,41(7): 3153~3160

Abstract: Biodiesel with high boiling point and low viscosity was used as the absorbent of non-polar volatile organic compounds (VOCs). In this contribution, toluene, tetrachloroethylene, styrene, and chlorobenzene were taken as the representatives of VOCs, and the absorption experiments were taken under different partial pressures and different absorption temperatures. The toluene absorption capacity of biodiesel was increased proportionally as the initial concentration increased. Temperature was a sensitive factor of absorption, and the increased temperature would lead to the decreased absorption capacity. Compared to mineral oil and water for toluene absorption, the toluene capacity of biodiesel was much higher when the absorption performed under the same concentration and temperature. In addition, the results also showed that the capacity order of four VOCs by biodiesel was styrene (55.17mg/g) > chlorobenzene (27.75mg/g) > tetrachloroethylene (29.46mg/g) > toluene (11.93mg/g). The solubility data were calculated according to the UNIFAC model. The average relative error was 3.37%, indicating that this model was not only in good agreement with the experimental data but also could effectively predict the VOCs absorption property of biodiesel. Furthermore, the thermodynamics of four VOCs solubility in biodiesel were also investigated, including infinite dilution activity coefficient, Henry coefficients, ΔG , ΔH and ΔS .

Key words: biodiesel; VOCs; absorption; thermodynamics; UNIFAC

近年来,随着石化、印染、电子等行业的发展,产生了大量挥发性有机废气(VOCs),严重影响环境和人类健康^[1-4].目前对于 VOCs 的处理方法主要分为销毁法和回收法.其中销毁法成本高,且浪费了有机物的二次利用价值.而回收法将有机物的有用成分进行回收,达到节约资源和环境治理的双重目的,主要包括吸附法、吸收法、膜分离法^[5-9]等.其中吸收法由于工艺成熟、操作简便、适用性强而被广泛应用^[10-12].

吸收法最为关键的是吸收剂的选择,它决定了吸收效率的高低.工业 VOCs 通常为非水溶性的弱极性或非极性有机物,因此常采用非极性溶剂作为吸收剂.20世纪90年代以来,利用各种油类作为吸收

剂的研究较多.目前,工业常见油类吸收剂多为石化柴油、机油等非极性矿物油,其对苯类蒸气的吸收率可达到90%以上^[13-14].这类吸收剂吸收效率高但存在一定缺陷,例如石化柴油闪点较低,使用过程中存在安全隐患^[15].生物柴油是一种具有高沸点且适用于有机废气吸收的溶剂^[16],是典型的“绿色能源”^[17].其性质与矿物油相近,且本身不含硫、芳烃,沸点高、黏度小,环保清洁,具有广阔的应用前景.目前,已有学者将生物柴油作为 VOCs 吸收剂进行研

收稿日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676255);浙江省自然科学基金资助项目(LZ21E080001,2017C03007,2017C33106)

* 责任作者,副教授, wjfx@zjut.edu.cn; ** 教授, Luhf@zjut.edu.cn

究^[18],但对其系统性研究还不够深入,缺少对化工吸收设计具有指导意义的热力学数据.单纯从实验中获得该数据工作量巨大,因此用相平衡模型预测 VOCs 在生物柴油中的热力学数据对生物柴油在化工过程中的应用十分重要.UNIFAC 基团贡献法^[19-21]将分子划分为基本基团,只需考虑基团间的相互作用,适用于相平衡数据十分缺乏的生物柴油系统.

本文选择生物柴油作为吸收剂,以饱和吸收容量作为评价参数对工业上常见的几种 VOCs 进行吸收性能评定,根据气液平衡的特性和规律,采用 UNIFAC 模型推算 VOCs-生物柴油体系在不同条件下的气液平衡数据,预测该混合体系的热力学性质,从而降低研究时间和成本,旨在为工业应用提供参考.

1 材料和方法

1.1 材料

生物柴油(99.9%),浙江嘉澳环保科技有限公司;甲苯(AR),衢州巨化试剂有限公司;四氯乙烯(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;苯乙烯(AR),国药集团化学试剂有限公司;氯苯(AR),上海凌峰化学试剂有限公司;矿物油(25cSt,40℃),上海麦克林生化科技有限公司.

表 1 303K 时生物柴油物性数据

Table 1 Physical properties of biodiesel at 303K

密度(kg/m ³)	沸点(K)	黏度(mPa·s)	闪点(K)
8807	553	5.5	>423

1.2 分析测试仪器

气相色谱(GC1620),捷岛科仪;电子天平(FA2204B),上海精科天美科学仪器有限公司;数显恒温水浴锅(HH-1),金坛市江南仪器厂.

1.3 吸收性能测定方法

采用动态吸收方法测试生物柴油的吸收性能.动态吸收主要分为 3 部分:气路分配、吸收管和色谱检测.在该吸收过程中,通过空气鼓泡 0℃ 的液体 VOCs 产生用作模拟 VOCs 的气态有机废气,通入质量流量计调节流量,再与一定流量的空气混合通入缓冲瓶进行稀释得到所需质量浓度的 VOCs 模拟气,总气流量为 100mL/min.通入到一定温度的装有 5g

生物柴油的吸收管中,通过配有 FID 检测器的捷岛 GC1620 气相色谱仪在线监测入口和出口 VOCs 浓度.当吸收装置的出口质量浓度与进口质量浓度持平时,停止实验.

通过饱和吸收容量即生物柴油达到动态吸收平衡时的最大吸收量来评价生物柴油的吸收性能.该参数通过如下方程式(1)计算:

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-6}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (1)$$

式中: q 为饱和吸收容量, mg/g; t_s 为达到吸收平衡的时间, min; F 为总气流量, mL/min; W 为吸收剂的质量, g; C_0 为吸收气体的入口质量浓度即初始质量浓度, mg/m³; C_i 为吸收气体的出口质量浓度, mg/m³.使用该测定方法在相同条件下进行多次平行实验,测得饱和吸收容量相对误差小于 3.3%.

1.4 UNIFAC 模型

气液平衡时,气相浓度与液相浓度达到相平衡的关系,根据热力学原理,此时气液两相的逸度相等,实验压力较低,可认为是理想气体状态,气液相平衡关系式可以简化为式(2):

$$P y_i = P_i^s \gamma_i x_i \quad (2)$$

式中: P 为平衡系统压力, kPa; x_i 、 y_i 为 i 组分在液相和气相中的物质的量分数(由于生物柴油饱和蒸气压低,难挥发,假设 $y_i=1$); γ_i 为 i 组分活度系数; P_i^s 为 i 组分饱和蒸气压, kPa; 纯组分的饱和蒸气压由安托因公式(3)计算得到:

$$\ln \left(\frac{P_i^s}{0.133} \right) = \left(A - \frac{B}{T + C} \right) \quad (3)$$

式中: T 为温度, K; A 、 B 、 C 为安托因常数,其值见表 2^[22].

表 2 不同 VOCs 的安托因常数

Table 2 Antoine parameters of different VOCs

组分	A	B	C
甲苯	16.0137	3096.52	-53.67
四氯乙烯	16.1642	3259.29	-52.15
苯乙烯	16.0193	3328.57	-63.72
氯苯	16.0676	3295.12	-55.60

UNIFAC 模型^[19]是 UNQUAC 模型与基团分析法相结合而发展起来的活度系数模型,该模型将组分的活度系数分为两部分:组合部分 $\ln \gamma_i^c$ (分子大小

和形状差异)和剩余部分 $\ln \gamma_i^R$ (基团间相互作用),其表达式为:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (4)$$

其中,组合部分计算式为:

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i + \ln V_i - 5q \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (5)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}, V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (6)$$

式中: q_i 和 r_i 分别为纯组分子的表面积参数和体积参数,其计算式为:

$$q_i = \sum_k v_i^k Q_k, r_i = \sum_k v_i^k R_k \quad (7)$$

式中: v_i^k 为分子 i 中基团 k 的个数; Q_k 和 R_k 分别为基团 k 的表面积参数和体积参数。

剩余部分的计算式为:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^m v_i^k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (8)$$

式中: Γ_k 表示基团 k 的剩余活度系数; Γ_k^i 表示仅存在组分 i 时基团 k 的剩余活度系数。

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \left(\sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right) \right] \quad (9)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, X_m = \frac{\sum_i v_m^i x_i}{\sum_i \sum_k v_k^i x_i} \quad (10)$$

式中: x_i 为组分 i 的物质的量分数; X_m 为基团 m 在溶液中的物质的量分数; ψ_{nm} 为基团交互作用参数。

$$\psi_{nm} = \exp[-(a_{nm}/T)], \text{且 } a_{nm} \neq a_{mn} \quad (11)$$

应用该方法时,首先需要对体系所包含的组分

进行官能团或基团划分.多数文献均表明生物柴油主要成分为油酸甲酯^[16],因此为了优化计算,在计算过程中采用油酸甲酯代替生物柴油.本文所用物质的基团划分情况如表 3 所示^[23]:

表 3 UNIFAC 模型的基团划分

Table 3 Group division of UNIFAC model

组分	分子式	基团个数
油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13CH ₂ ,2CH ₃ ,1CH=CH,1CH ₂ COO
甲苯	C ₇ H ₈	5ACH,1ACCH ₃
四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	1C=C,4Cl(C=C)
苯乙烯	C ₈ H ₈	1CH ₂ =CH,5ACH,1AC
氯苯	C ₆ H ₅ Cl	5ACH,1ACCl

UNIFAC 方程的模型参数包括基团体积参数 R_k 、表面积参数 Q_k 以及基团间的相互能量交互参数,其值通过文献获得^[24],见表 4、表 5。

表 4 UNIFAC 模型基团的体积参数 R_k 和表面积参数 Q_k

Table 4 Group volume and surface area parameters of UNIFAC model

基团	R_k	Q_k
CH ₃	0.9011	0.848
CH ₂	0.6744	0.540
CH=CH	1.1167	0.867
CH ₂ COO	1.6764	1.420
ACH	0.5313	0.400
ACCH ₃	1.2663	0.968
C=C	0.6605	0.485
Cl(C=C)	0.7910	0.724
CH ₂ =CH	1.3454	1.176
AC	0.3652	0.120
ACCl	1.1562	0.844

表 5 UNIFAC 模型基团的相互能量交互参数

Table 5 UNIFAC group interaction-energy parameters

基团	CH ₃	CH ₂	CH=CH	CH ₂ COO	ACH	ACCH ₃	C=C	Cl(C=C)	CH ₂ =CH	AC	ACCl
CH ₃	0	0	86.02	232.1	61.13	76.5	86.02	-4.189	86.02	61.13	11.44
CH ₂	0	0	86.02	232.1	61.13	76.5	86.02	-4.189	86.02	61.13	11.44
CH=CH	-35.36	-35.36	0	35.87	38.81	38.81	0	-66.46	0	38.81	100.1
CH ₂ COO	114.8	114.8	132.1	0	85.84	-170	132.1	-275.2	132.1	85.84	442.4
ACH	-11.12	-11.12	3.446	5.994	0	167			3.446	0	187
ACCH ₃	-69.7	-69.7	-113.6	5688	-146.8	0					
C=C	-35.36	-35.36	0	37.85			0	-66.46			
Cl(C=C)	47.41	47.41	124.2	611.3			124.2	0			
CH ₂ =CH	-35.36	-35.36	0	37.85	38.81				0	38.81	
AC	-11.12	-11.12	3.446	5.994	0				3.446	0	
ACCl	106.8	106.8	70.32	-171.1	-97.27						0

2 结果与讨论

2.1 生物柴油对甲苯的吸收性能

2.1.1 不同吸收剂对甲苯吸收性能的对比 如图 1 所示,在吸收温度为 30°C 、初始质量浓度为 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 条件下,通过公式(1)计算得到甲苯在水、矿物油和生物柴油中的饱和吸收容量分别为 0.58, 6.45, $11.93\text{mg}/\text{g}$,即生物柴油对甲苯的吸收性能远优于水,比工业常见吸收剂矿物油更佳.这与吸收液自身特性有关^[13,25],生物柴油的主要成分是弱极性的脂肪酸甲酯,极性与甲苯更为接近,因此具有较好的吸收性能.

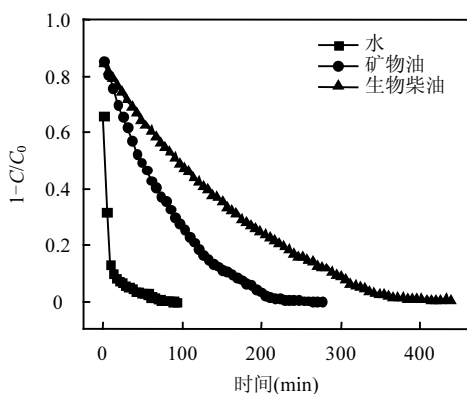


图 1 甲苯在不同吸收剂中的吸收曲线

Fig.1 Absorption curves of toluene in different absorbents

2.1.2 甲苯初始质量浓度对生物柴油吸收性能的影响 如图 2 所示,在吸收温度为 30°C 、甲苯初始质量浓度分别为 $5000, 8000, 10000\text{mg}/\text{m}^3$ 时,生物柴油对甲苯的起始吸收率及饱和吸收容量均随气体初始质量浓度的增大而增大.初始质量浓度对生物柴油吸收性能影响的主要原因是^[26]:当甲苯初始质量浓度增加时,甲苯与生物柴油气液两相气膜内的甲苯蒸汽分压增大,使得气膜间传质推动力增加,传质阻力降低,有利于吸收的进行,因此饱和吸收容量增加,吸收性能提高.

2.1.3 温度对生物柴油吸收性能的影响 如图 3 所示,在甲苯初始质量浓度为 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 时,随着温度的升高,甲苯在生物柴油中的起始吸收率降低,饱和吸收容量从 30°C 时的 $11.93\text{mg}/\text{g}$ 降至 80°C 时的 $1.41\text{mg}/\text{g}$.温度对生物柴油吸收性能的影响主要分为两方面:根据双膜理论^[13,27],吸收液的吸收性能与粘度有关,由图 4 可知,随着温度升高,生物柴油黏度

降低,形成的液膜传质阻力变小,使甲苯的扩散阻力变小,有利于生物柴油对甲苯的吸收.但在实验中气体流量较大,这种自然扩散的效应降低,故吸收液黏度对吸收性能的影响也减弱.另一方面,吸收过程即气体在液体中的溶解过程,温度升高使甲苯在生物柴油中的溶解度急剧下降,从而使得达到平衡时的饱和吸收容量减小,传质饱和时间降低^[28],因此,在这两方面因素的综合影响下,实验范围内温度对生物柴油溶解度的影响起主导作用,使其吸收效果随着温度的升高而降低.实验现象表明生物柴油吸收甲苯过程为放热过程,升高温度不利于吸收过程.根据生物柴油对甲苯的吸收等温线,在实验温度与初始质量浓度范围内,温度对吸收性能起主导作用.

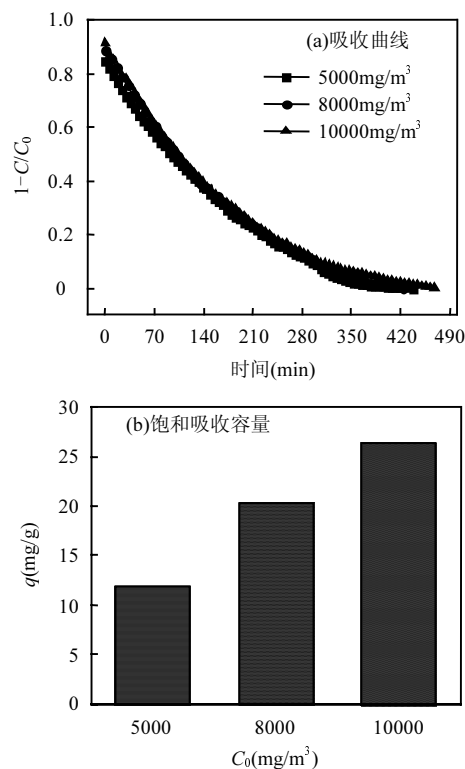


图 2 不同初始质量浓度下生物柴油对甲苯的吸收性能

Fig.2 The absorption performance of toluene at different imported initial concentrations

2.1.4 生物柴油的循环再生性能 再生性能是吸收剂的重要指标之一.将吸收饱和的生物柴油在 80°C 、 $100\text{mL}/\text{min}$ 的空气吹扫下进行解吸,并将解吸完全的生物柴油进行重复吸收实验.如图 6 所示,在 30°C 时,生物柴油在不同循环次数下对 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 甲苯的饱和吸收容量未见明显下降,表明生物柴油具有良好的循环再生性能.

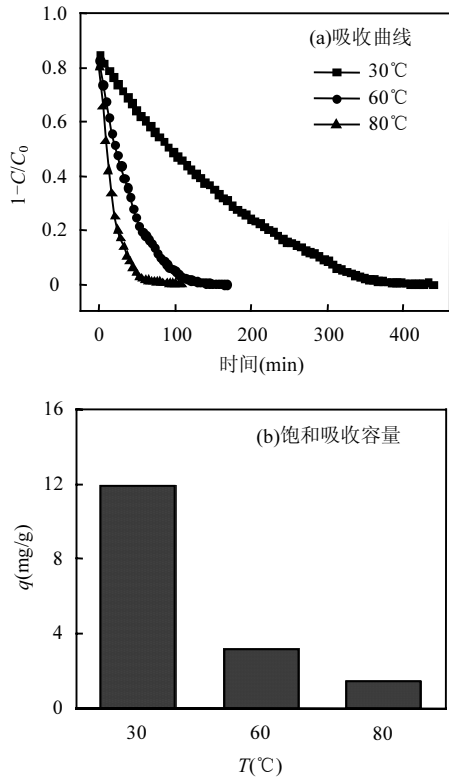


图 3 不同温度下生物柴油对甲苯的吸收性能
Fig.3 The absorption performance of toluene at different temperature

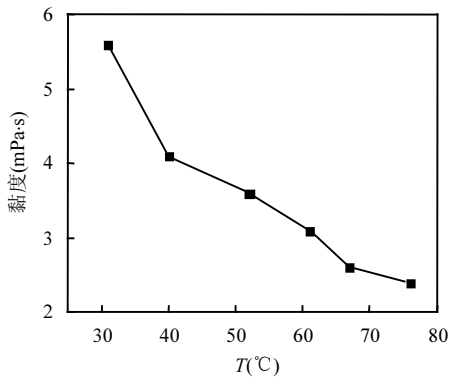


图 4 生物柴油的黏度随温度变化曲线
Fig.4 Viscosity curve of biodiesel with temperature

2.1.5 生物柴油吸收甲苯实验值与计算值比较
甲苯在生物柴油中的溶解度(x_{exp})如式(12)所示.为验证 UNIFAC 模型对甲苯在生物柴油中溶解度计算的准确性,将实验得到的溶解度数据与 UNIFAC 模型计算值(x_{cal})比较.从图 7 和表 6 可看出,UNIFAC 模型计算值与实验值吻合较好,ARD 为 3.37%,因此可采用 UNIFAC 模型对生物柴油吸收甲苯的热力学数据进行预测.

$$x_{exp} = \frac{n_{VOCs}}{n_{VOCs} + n_{生}} = \frac{q / M_{VOCs}}{q / M_{VOCs} + 1000 / M_{生}} \quad (12)$$

$$RD = \left| \frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp}} \right| \times 100\% \quad (13)$$

$$ARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{exp,i} - x_{cal,i}}{x_{exp,i}} \right| \times 100\% \quad (14)$$

式中:AD 为相对误差,ARD 为平均相对误差.

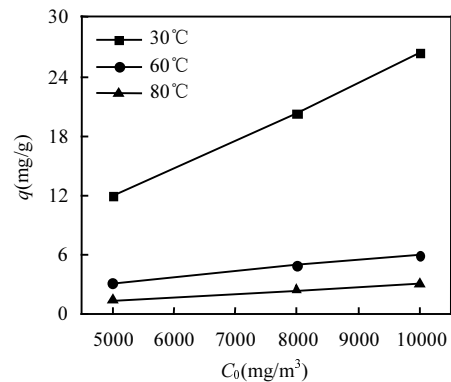


图 5 不同温度下生物柴油对甲苯的吸收等温线
Fig.5 The absorption isotherms of toluene by biodiesel at different temperatures

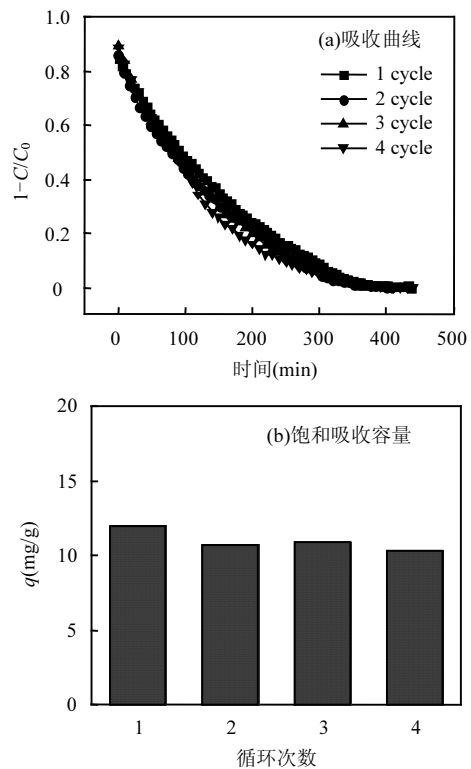


图 6 生物柴油的循环再生性能
Fig.6 Recycling performance of biodiesel

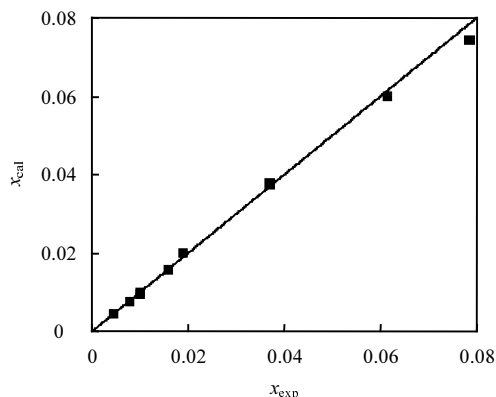


图7 UNIFAC 模型计算值与实验值的比较

Fig.7 Comparison of UNIFAC model calculated value and experimental value

表6 UNIFAC 模型计算值与实验值的相对误差

Table 6 The relative error between the calculated value of the UNIFAC model and the experimental value

温度(K)	$C_0(\text{mg}/\text{m}^3)$	$P(\text{kPa})$	x_{exp}	x_{cal}	RD(%)
303.15	5000	0.122	0.036965	0.037932	2.62
333.15	5000	0.122	0.009970	0.010089	1.19
353.15	5000	0.122	0.004516	0.004809	6.49
303.15	8000	0.196	0.061320	0.060416	1.47
333.15	8000	0.196	0.015622	0.016172	3.52
353.15	8000	0.196	0.007765	0.007729	0.46
303.15	10000	0.244	0.078433	0.074796	4.64
333.15	10000	0.244	0.018771	0.020104	7.10
353.15	10000	0.244	0.009900	0.009619	2.84
ARD(%)					3.37

2.2 生物柴油对其他 VOCs 的吸收性能

选择烯烃类含氯 VOC 四氯乙烯、芳香族烯烃 VOC 苯乙烯及芳香族含氯 VOC 氯苯进行生物柴油吸附实验,并与甲苯进行比较.如图 8 所示,在初始质量浓度为 $5000\text{mg}/\text{m}^3$,吸收温度为 30°C 时生物柴油对 3 种 VOCs 的吸收性能均优于甲苯,且对苯乙烯的饱和和吸收容量最大,达到了 $55.17\text{mg}/\text{g}$,是其余 3 种物质的 2 倍以上,可能是因为在相同实验温度下,苯乙烯的饱和蒸气压最小,在生物柴油中的挥发速率最小,与其余 3 种 VOCs 相比,苯乙烯在相界面形成的可流动层状气膜最为稳定,有利于它的吸收溶解.生物柴油对 4 种有机废气均有良好的吸收性能,且其吸收性能排序为:苯乙烯>氯苯>四氯乙烯>甲苯.

采用 UNIFAC 模型对上述 VOCs 在生物柴油中的溶解度进行计算,并将其值与实验值进行比较.由表 7 可见,相对误差表明计算结果与实验结果较为接近.UNIFAC 模型同样适用于预测生物柴油吸收

上述 3 种 VOCs 的热力学数据.

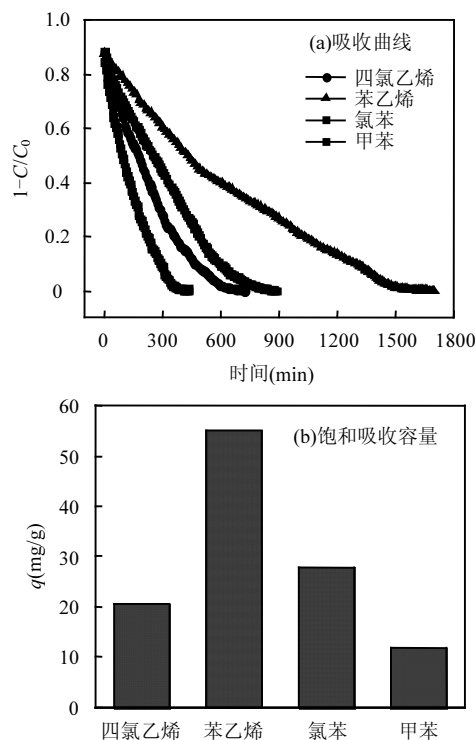


图8 生物柴油对不同 VOCs 的吸收性能

Fig.8 The absorption performance of different VOCs by biodiesel
 $C_0=5000\text{mg}/\text{m}^3$

表7 UNIFAC 模型计算值与实验值的相对误差

Table 7 The relative error between the calculated value of the UNIFAC model and the experimental value

组分	温度(K)	$C_0(\text{mg}/\text{m}^3)$	$P(\text{kPa})$	x_{exp}	x_{cal}	RD(%)
四氯乙烯	303.15	5000	0.068	0.035199	0.035391	0.55
苯乙烯	303.15	5000	0.116	0.135712	0.141499	4.26
氯苯	303.15	5000	0.098	0.068045	0.070123	3.05

2.3 生物柴油吸收 VOCs 的热力学计算

2.3.1 无限稀释活度系数与亨利系数 无限稀释活度系数和亨利系数常用于衡量溶质溶解性能.基于 UNIFAC 模型,无限稀释活度系数由式(15)得到^[29],通过式(16)将无限稀释活度系数与亨利系数关联,预测不同温度下 4 种 VOCs 在生物柴油中的亨利系数.

$$\ln \gamma_i^\infty = \lim_{x \rightarrow 0} \ln \gamma_i^c + \lim_{x \rightarrow 0} \ln \gamma_i^R \quad (15)$$

$$H_i(T) = \gamma_i^\infty P_i^s \quad (16)$$

式中: H_i 表示亨利系数; γ_i^∞ 表示无限稀释活度系数.由表 8 可知,4 种 VOCs 在生物柴油中的无限稀释活度系数均小于 1,表明 VOCs 分子与生物柴油间存在较强作用力,有利于提高其溶解度.随着温度的升

高,4种 VOCs 的亨利系数均逐渐增大,即在生物柴油中的溶解度逐渐降低,表明生物柴油对4种 VOCs 均属于物理吸收^[30].根据模型预测得到的亨利系数对它们在生物柴油中的溶解度大小排序为:苯乙烯>氯苯>四氯乙烯>甲苯,该结果与实验结果一致.

表 8 四种 VOCs 在生物柴油中的无限稀释活度系数和亨利系数

Table 8 Infinite dilution activity coefficient and Henry Coefficient of four VOCs in biodiesel

系数	组分	303.15K	313.15K	323.15K	333.15K	343.15K	353.15K
γ^{∞}	四氯乙烯	0.5890	0.5958	0.6020	0.6075	0.6124	0.6169
	苯乙烯	0.7029	0.7033	0.7036	0.7039	0.7041	0.7042
	氯苯	0.6493	0.6521	0.6545	0.6565	0.6582	0.6597
	甲苯	0.6494	0.6521	0.6546	0.6568	0.6589	0.6609
H_i	四氯乙烯	1.887	3.138	5.027	7.783	11.688	17.081
	苯乙烯	0.779	1.360	2.276	3.666	5.706	8.612
	氯苯	1.363	2.295	3.716	5.810	8.803	12.968
	甲苯	3.174	5.143	8.039	12.167	17.898	25.659

表 9 生物柴油吸收 4 种 VOCs 的热力学数据

Table 9 The thermodynamic data of four VOCs absorbed by biodiesel

组分	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]
四氯乙烯	1.60	-39.21	-134.62
苯乙烯	-0.63	-42.77	-139.01
氯苯	0.78	-40.10	-134.85
甲苯	2.91	-37.20	-132.31

2.3.2 由亨利系数计算吸收过程热力学数据 由亨利系数随温度的变化关系可得到吸收过程中的 Gibbs 自由能、焓变、熵变:

$$\Delta G = RT \ln H_i \quad (17)$$

$$\Delta H = R \left[\frac{\partial \ln H_i}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (18)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = -R \left[\ln H_i + T \left(\frac{\partial \ln H_i}{\partial T} \right)_P \right] \quad (19)$$

式中: R 为气体常数,8.314J/(mol·K).以温度为 303.15K 为例计算得到不同 VOCs 的热力学数据,吸收焓反映生物柴油吸收 VOCs 的热效应,吸收熵衡量气液反应发生的可能性.表 9 表明,生物柴油吸收 4 种 VOCs 的焓变值均小于零且较小,表明生物柴油吸收有机废气属于放热反应,升高温度不利于反应的进行,且相对较低的 ΔH 值意味着通过少量的能量就可以实现 VOCs 与生物柴油的分离,体现了生物

柴油回收利用的可行性.体系熵变值:甲苯<四氯乙烯<氯苯<苯乙烯,熵变值越大,VOC 在生物柴油中的自由度越低,混合溶液越稳定.

3 结论

3.1 生物柴油对甲苯的吸收性能随甲苯初始质量浓度增大而增大,随温度升高而降低.其中温度对生物柴油的吸收性能起主导作用.生物柴油循环再生实验表明,生物柴油具有良好的回收利用价值.

3.2 生物柴油对 4 种 VOCs 的吸收性能排序为:苯乙烯>氯苯>四氯乙烯>甲苯,饱和吸收容量分别为 55.17,27.75,20.46,11.93mg/g.

3.3 采用 UNIFAC 模型计算了 4 种 VOCs 在生物柴油中的溶解度,结果与实验值吻合较好,平均相对误差为 3.37%.预测了 4 种 VOCs 在生物柴油中的热力学数据,无限稀释活度系数与亨利系数均随温度升高而升高,即溶解度随温度的升高而减小,4 种 VOCs 在生物柴油中的溶解度排序与实验结果一致.

参考文献:

- [1] Qun Zhao, Li Y, Chai X, et al. Interaction of inhalable volatile organic compounds and pulmonary surfactant: Potential hazards of VOCs exposure to lung [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,369(5): 512-520.
- [2] 周 驰,王丽洁.挥发性有机废气治理技术进展分析 [J]. 化工设计通讯, 2018,44(2):208-209.
Zhou Chi, Wang Lijie. Analysis of volatile organic waste gas treatment technology progress [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018,44(2):208-209.
- [3] Geng F, Zhao C, Tang X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(5):989-1001.
- [4] 朱 强,陈普明.挥发性有机物控制方法研究进展 [J]. 山东化工, 2020,49(5):85-86.
Zhu Q, Chen P M. Research process on control methods of volatile organic compounds [J]. Shandong Chemical Industry, 2020,49(5):85-86.
- [5] 朱秋莲,金玉娇,卢晗锋,等.高分子树脂吸附水相有机芳烃类污染物 [J]. 环境工程, 2016,34(7):20-24,133.
Zhu Q L, Jin Y J, Lu H F, et al. Adsorption of organic aromatic pollutants from aqueous solution onto polymer resin [J]. Environmental Engineering, 2016,34(7):20-24,133
- [6] 宗传欣,丁晓斌,南江普,等.膜法 VOCs 气体分离技术研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2020,40(1):284-293.
Zong C X, Ding X B, Nan J P, et al. Research progress of membrane based removal of volatile organic compounds [J]. Membrane Science and Technology, 2020,40(1):284-293.
- [7] 赵海洋,卢晗锋,姜 波,等.挥发性有机物在活性炭纤维上的吸附和

- 电致热脱附 [J]. 中国环境科学, 2016,36(7):1981-1987.
- Zhao H Y, Lu H F, Jiang B, et al. Adsorption and electrothermal desorption of VOCs on activated carbon fibers [J]. China Environmental Science, 2016,36(7):1981-1987.
- [8] Zhang G, Liu Y, Zheng S, et al. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,364(15):317-324.
- [9] 王语林,袁亮,刘发强.吸收法处理挥发性有机物研究进展 [J]. 环境工程, 2020,38(1):21-27.
- Wang Y L, Yuan L, Liu F Q. Research progress in the treatment of volatile organic compounds by absorption method [J]. Environmental Engineering, 2020,38(1):21-27.
- [10] Nassima Tandjaoui, Dominique Wolbert, Annabelle Couvert. An effective toluene removal from waste-air by a simple process based on absorption in silicone oil (PDMS) and cross-linked Brassica rapa peroxidase (BRP-CLEAs) catalysis in organic medium: Optimization with RSM [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2020,39(4):1-9.
- [11] Tan Liang, Zhu Jiamei, Zhou Min, et al. The effect of imidazolium and phosphonium ionic liquids on toluene absorption studied by a molecular simulation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019.10.1016/j.molliq.2019.112054.
- [12] 何璐红,刘华彦,卢晗锋,等.复配表面活性剂水溶液处理甲苯气体的研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(7):81-86.
- He L H, Liu H Y, Lu H F, et al. Removal of toluene by mixed surfactant aqueous solutions [J]. China Environmental Science, 2013, 33(7):81-86.
- [13] Ozturk B, Yilmaz D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2006,84(5):391-398.
- [14] 姚恕,刘茉娥,郑连英.液体吸收法处理喷漆尾气的研究 [J]. 环境污染与防治, 1984,4(9):22-26.
- Yao S, Liu M'e, Zheng L Y. Study on the treatment of spray paint exhaust gas by liquid absorption method [J]. Environmental Pollution & Control, 1984,4(9):22-26.
- [15] 刘大学,夏良耀,陈文华,等.生物柴油与石化柴油的理化特性及质量标准比较 [J]. 内燃机, 2009.JournalArticle/5af45c94c095d718d818e5bb.
- Liu D X, Xia L Y, Chen W H, et al. Comparison between Bio-diesel and petrochemical diesel for physical and chemical properties and quality standards [J]. Internal Combustion Engine, 2009.JournalArticle/5af45c94c095d718d818e5bb.
- [16] Bay K, Wanko H, Ulrich J. Absorption of volatile organic compounds in Biodiesel:Determination of infinite dilution activity coefficients by headspace gas chromatography [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2006,84(1):22-28.
- [17] 于梦琦,朱仁成,李顺义.一种新型甲苯吸收剂的复配及性能评价 [J]. 应用化工, 2020,49(6):1391-1394,1398.
- Yu M Q, Zhu R C, Li S Y. Compound and performance evaluation of a new absorbent [J]. Applied Chemical Industry, 2020,49(6):1391-1394,1398.
- [18] 伍志波,余林,孙明.生物柴油基吸收剂净化甲苯废气 [J]. 精细化工, 2013,30(9):1052-1056.
- Wu Z B, Yu L, Sun M. Removal of waste gas containing toluene by Biodiesel-based microemulsion [J]. Fine Chemicals, 2013,30(9): 1052-1056.
- [19] Song Z, Zhou T, Qi Z, et al. Extending the UNIFAC model for ionic liquid-solute systems by combining experimental and computational databases [J]. AIChE Journal, 2020,66(2):1-15.
- [20] 钱超,洪增,陈新志,等.基于 Aspen Plus 的化工热力学教学——原始 UNIFAC 及 UNIFAC(Dortmund)模型计算活度系数 [J]. 化工高等教育, 2020,37(6):124-128.
- Qian C, Hong Z, Chen X Z, et al. Chemical thermodynamics teaching based on Aspen Plus-Original UNIFAC and UNIFAC (Dortmund) models to calculate activity coefficients [J]. Higher Education in Chemical Engineering, 2020,37(6):124-128.
- [21] Wang J, Sun W, Li C, et al. Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquid using UNIFAC model [J]. Fluid Phase Equilibria, 2008,264(1/2):235-241.
- [22] Poling B E, Prausnitz J M, Connell J P O, et al. The properties of gases and liquids [M]. Chemical Industry Press, 2006.
- [23] 李静海,欧阳平凯,费维扬,等.化学工程手册 [M]. 北京:化学工业出版社, 1980.
- Li J H, Ouyang P K, Fei W Y, et al. Chemical engineering handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980.
- [24] Hansen H K, Rasmussen P, Fredenslund A, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1991,26(10):2352-2355.
- [25] 王立新,刘松洁,李守光.液体吸收法脱除涂料生产中排放有机废气的研究 [J]. 上海涂料, 2015,53(10):5-8.
- Wang L X, Liu S J, Li S H. Study on the removal of organic waste gas emitted from the coatings production by the liquid absorption method [J]. Shanghai Coatings, 2015,53(10):5-8.
- [26] 张文林,孙腾飞,闫佳伟,等.离子液体-水复配吸收剂对 VOCs 的吸收性能 [J]. 石油学报(石油加工), 2019,35(6):1077-1086.
- Zhang W L, Sun T F, Yan J W, et al. The absorption performance of ionic liquid-water composite absorbent for VOCs [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Unit), 2019,35(6):1077-1086.
- [27] Park B, Hwang G, Haam S, et al. Absorption of a volatile organic compound by a jet loop reactor with circulation of a surfactant solution: performance evaluation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2):735-741.
- [28] 张文林,闫佳伟,孙腾飞,等.基于 COSMO-SAC 模型的分子筛选方法用于咪唑类离子液体吸收甲苯蒸气 [J]. 化工学报, 2018,69(5): 1829-1839.
- Zhang W L, Yan J W, Sun T F, et al. COSMO-SAC molecular screening method to analyze imidazole ionic liquids for toluene vapor absorption [J]. CIESC Journal, 2018,69(5):1829-1839.
- [29] Thangarajoo N, Taqvi S, Matheswaran P, et al. Prediction of infinite dilution activity coefficient of alcohol in ionic liquids using group contribution method [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020,324(3):1-12.
- [30] 赵卫伟,巫先坤,李长浩,等.咪唑类离子液体对低压丙酮蒸气吸收性能研究 [J]. 南京大学学报(自然科学), 2017,53(6):1171-1177.
- Zhao W W, Wu X K, Li C H, et al. Study on absorption of low pressure acetone vapor in imidazole ionic liquids [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2017,53(6):1171-1177.

作者简介: 吴敏艳(1995-),女,浙江嘉兴人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事 VOCs 治理方面的研究。