

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2012.02.006

C₆ 异构烷烃对正己烷在成型 5A 分子筛上 高温吸附性能的影响

杜旭东 唐 芸 刘宗健 崔 群 王海燕 姚虎卿

(南京工业大学 化学化工学院 江苏 南京 210009)

摘要: 在 147~245 °C 下采用智能重量分析仪,测定 C₆ 烷烃(正己烷、3-甲基戊烷(3MP)、2-甲基戊烷(2MP)和甲基环戊烷(MCP))在成型无黏结剂 5A 分子筛(简称成型 5A 分子筛)上的吸附等温线;不同 C₆ 异构烷烃存在时,在动态吸附实验装置上测定正己烷在成型 5A 分子筛上的吸附穿透曲线,考察 C₆ 异构烷烃对正己烷在成型 5A 分子筛上动态吸附性能的影响。结果表明:在 193~195 °C、C₆ 异构烷烃分压为 10.80 kPa 下,每 100 g 成型 5A 分子筛对 3MP、MCP 和 2MP 的平衡吸附量分别为 1.35、1.31 和 0.35 g;3MP 的存在可导致正己烷在成型 5A 分子筛上的穿透吸附量下降约 6.0%;MCP 吸附于成型 5A 分子筛晶间孔(大孔)中,对正己烷在成型 5A 分子筛微孔上的动态吸附性能几乎没有影响。用变压吸附(PSA)抽提 C₆ 馏分中正己烷的过程,宜在不小于 200 °C 下进行,应主要考虑 3MP 和 MCP 对正己烷纯度和回收率的影响。

关键词: 正己烷; C₆ 异构烷烃; 无黏结剂 5A 分子筛; 穿透曲线; 吸附量

中图分类号: TQ028.15; TQ424.25 文献标志码: A 文章编号: 1671-7627(2012)02-0025-05

Effects of C₆ paraffins on high temperature adsorption performance of *n*-hexane on 5A zeolite pellets

DU Xudong, TANG Yun, LIU Zongjian, CUI Qun, WANG Haiyan, YAO Huqin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Adsorption isotherm curves of C₆ paraffins (*n*-hexane, 3-methylpentane (3MP), 2-methylpentane (2MP) and methyl-cyclopentane (MCP)) on formed binder-free 5A zeolites were measured by intelligent gravity analysis at 147–245 °C. Adsorption breakthrough curves of *n*-hexane with different contents of C₆ isoparaffins on the adsorbents were investigated by the dynamic adsorption experimental apparatus. Results showed that adsorption amounts of 3MP, MCP and 2MP at 100 g adsorbents were 1.35, 1.31 and 0.35 g at 193–195 °C and 10.80 kPa. The breakthrough adsorption amount of *n*-hexane with the presence of 3MP on the adsorbents decreased about 6.0%. Effects of MCP on the dynamic performance of *n*-hexane in the micropore could be neglected because MCP was mainly adsorbed in the intergranular pores of 5A zeolites. Extracting *n*-hexane from C₆ fraction by pressure swing adsorption (PSA) process should go on above 200 °C, and the effects of 3MP and MCP on the purity and the yield of *n*-hexane needed to be considered.

Key words: *n*-hexane; C₆ isoparaffins; binder-free 5A zeolite; breakthrough curves; adsorption amount

收稿日期: 2011-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876074); 中国石化总公司资助项目(J106002)

作者简介: 杜旭东(1984—), 男, 浙江宁波人, 博士生, 主要研究方向为分离工程; 崔群(联系人), 教授, E-mail: cuiqun@njut.edu.cn.

正己烷是广泛用于电子、化工等领域的优质溶剂油,高纯度正己烷(质量分数 $\geq 98.5\%$)在制药行业的应用和需求量也越来越受到人们的关注^[1-2]。我国高纯度正己烷主要从国外进口。

由于正己烷和甲基环戊烷可形成共沸物(甲基环戊烷共沸组成为 1.73%),故采用精馏等工艺难以制取高纯正己烷,且分离能耗大。利用择形吸附效应,可在分子层面上采用分子筛抽提 C_6 馏分中的正构烷烃^[3-6],同时馏分中的异构烷烃吸余油则作为6#溶剂油或者高辛烷值汽油的调和剂。Möller等^[6-10]对 C_5/C_6 正构烷烃在5A分子筛上的吸附热力学和动力学进行了较为深入的研究,而关于 C_6 异构烷烃在成型无黏结剂5A分子筛上的吸附平衡及其对正构烷烃动态吸附影响的报道较少。有关吸附分离制取高纯单一正构烷烃技术,尚处于实验阶段。笔者所在课题组已经开发了吸附法分离高纯正己烷相关工艺^[10-12],并研究了相关成型无黏结剂5A分子筛及其吸附/脱附性能^[13-17]。

本文采用智能重量分析仪测定在较高吸附温度(147~245℃)下,正己烷、3-甲基戊烷(3MP)、2-甲基戊烷(2MP)和甲基环戊烷(MCP)在成型无黏结剂5A分子筛上的吸附等温线;在动态吸附实验装置上测定不同含量 C_6 异构烷烃与正己烷混合物在无黏结剂成型5A分子筛上的吸附穿透曲线;考察 C_6 异构烷烃对正己烷在无黏结剂成型5A分子筛上吸附性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

成型无黏结剂5A分子筛(简称成型5A分子筛,晶粒大小为 $2\mu\text{m}$ 左右) $0.3\sim 0.4\text{mm}$ 颗粒,由笔者所在课题组研制,成型过程加入的黏结剂已转晶为分子筛,具体方法见文献[16]。

正己烷(H),上海试四赫维化工有限公司;2-甲基戊烷(2MP)、3-甲基戊烷(3MP),阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲基环戊烷(MCP),上海久亿化学试剂有限公司;He,南京上元工业气体厂。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附等温线测定

采用IGA-100型智能重量分析仪(英国Hiden公司),在150~250℃下,测定正己烷、3-甲基戊烷、2-甲基戊烷和甲基环戊烷在成型5A分子筛上的吸附等温线。分子筛预处理温度350℃,真空度

10^{-5}Pa ,脱气20h。具体测定步骤见文献[17]。

1.2.2 正己烷吸附穿透曲线测定

分别配制3-甲基戊烷(5.06%、29.19%和48.99%)、2-甲基戊烷(6.09%、10.24%和23.54%)、甲基环戊烷(6.32%、12.55%、26.19%和49.73%)与正己烷的混合物,在如图1所示的动态吸附/脱附装置上,测定混合物中正己烷在成型5A分子筛上吸附穿透曲线。

装在吸附柱(长120mm,内径4mm)内的成型5A分子筛,先在真空条件下加热预处理,然后在一定温度、一定He气体流量(质量流量计控制流量)下,用微量注射泵将混合物送入吸附柱进行吸附,测定吸附柱出口气与进口气中正己烷质量分数比值(w/w_0)随吸附时间(t)的变化关系,即得正己烷在成型5A分子筛上的穿透曲线。

正己烷和 C_6 异构烷烃含量测定均在SP-6890型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司,氢火焰检测器)上进行,毛细管色谱柱型号为SE-30。

按照实验获得的穿透曲线,由式(1)和式(2)计算正己烷在成型5A分子筛床层上的穿透吸附量及饱和吸附量,并由式(3)~式(5)计算不同 C_6 异构烷烃影响条件下,正己烷的传质区长度以及床层利用率。

$$q_b = \frac{Mw_0}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{w}{w_0}\right) dt \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{Mw_0}{m} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{w}{w_0}\right) dt \times 100 \quad (2)$$

$$f = \frac{\int_{t_b}^{t_e} (w_0 - w) dt}{w_0(t_e - t_b)} \quad (3)$$

$$L_M = L \frac{t_e - t_b}{t_e - (1-f)(t_e - t_b)} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{L - fL_M}{L} \times 100\% \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 C_6 烷烃在成型5A分子筛上的吸附等温线

在较高吸附温度(147~245℃)下,测定正己烷及 C_6 异构烷烃在成型5A分子筛上的吸附等温线如图2和图3所示。

由图2可知:在吸附温度为147℃时,正己烷在成型5A分子筛上的吸附等温线为I型等温线;随着吸附温度升高,优惠程度明显降低;当吸附温度为

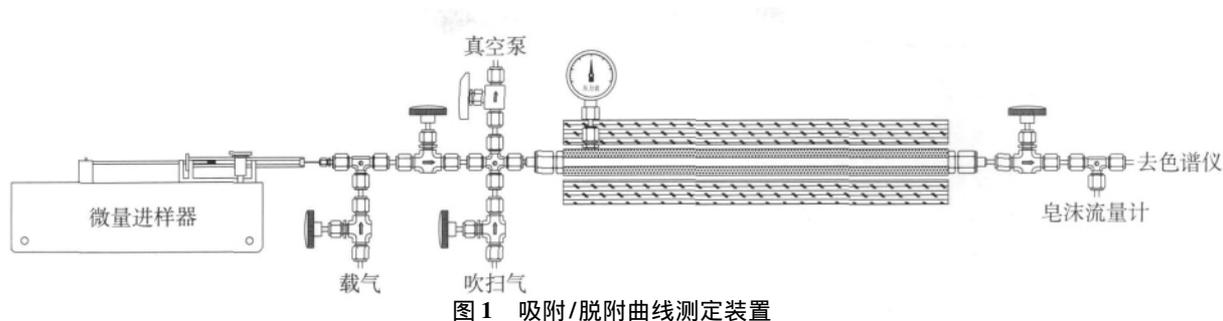


图1 吸附/脱附曲线测定装置

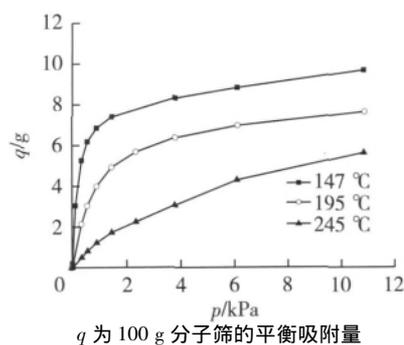


图2 正己烷在成型 5A 分子筛上的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of *n*-hexane on formed 5A zeolite

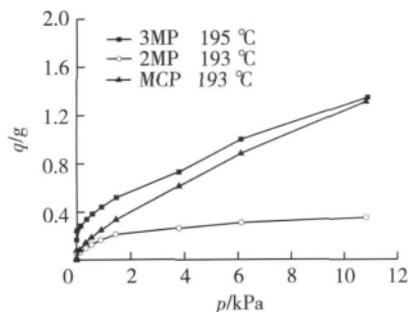


图3 C₆ 异构烷烃在成型 5A 分子筛上的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of C₆ isoparaffins on formed 5A zeolite

245 °C (高于正己烷的临界温度 234.2 °C) 时, 吸附等温线接近线性。在 147、195 和 245 °C 下, 当吸附压力为 1.45 kPa 时, 每 100 g 分子筛的平衡吸附量分别为 7.40、4.93 和 1.72 g; 当吸附压力上升为 10.84 kPa 时, 每 100 g 分子筛的平衡吸附量分别为 9.70、7.65 和 5.63 g, 比 1.45 kPa 时分别增加了 2.30、2.72 和 3.91 g。因此, 随着吸附温度升高, 正己烷在成型 5A 分子筛上的平衡吸附量虽有明显下降, 但在较高温度 (245 °C) 下, 正己烷分压对吸附过程的影响增大, 更有利于采用变压吸附法 (PSA) 抽提 C₆ 馏分中正己烷。

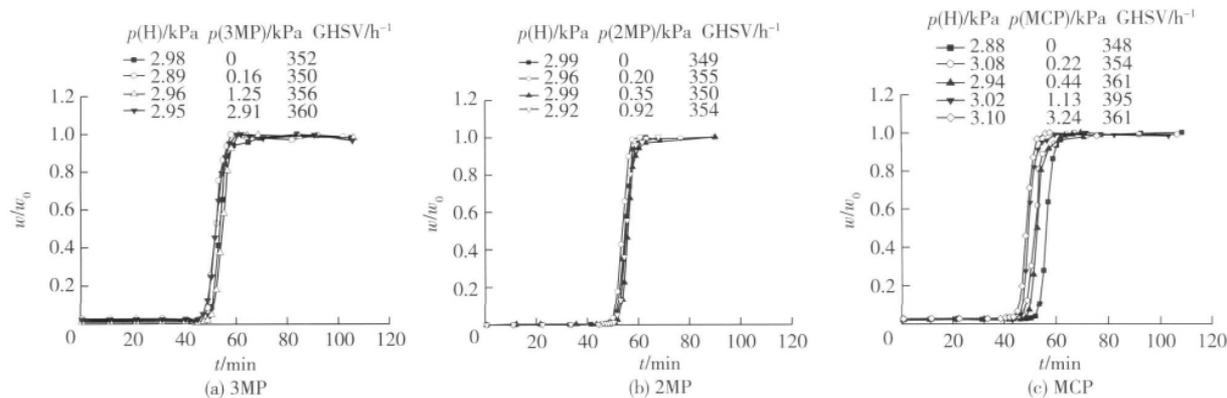
由图 3 可知: 成型 5A 分子筛对 3MP、MCP 和 2MP 均有少量吸附, 其吸附等温线均为 I 型。193 ~ 195 °C, 当吸附压力从 1.44 kPa 升高至 10.80 kPa 时, 分子筛对 3MP、MCP 的吸附量明显增加, 每 100 g 分子筛的吸附量分别由 0.52、0.34 g 增加到 1.35 和 1.31 g; 2MP 在分子筛上的吸附量上升不太显著, 从 0.21 g 增加到 0.35 g, 趋于吸附饱和; 在较高压力 (10.80 kPa) 下, 分子筛对 3MP 和 MCP 的吸附量接近; 分子筛对 3MP 和 MCP 的吸附量大于 2MP。这是由于分子筛晶粒缺陷、晶粒之间间隙以及黏结剂转晶后所形成二次孔所致。

由此可见, 使用 PSA 抽提 C₆ 馏分中正己烷的过程, 宜在较高温度 (不小于 200 °C) 下进行, 必须考虑 3MP、MCP 和 2MP 在成型 5A 分子筛上的吸附及对正己烷纯度和回收率的影响。

2.2 C₆ 烷烃在成型 5A 分子筛上的穿透曲线

参考工业己烷组成, 在吸附温度 200 °C 下, 分别测定 3MP、2MP 和 MCP 与正己烷的混合物在成型 5A 分子筛上的吸附穿透曲线, 结果如图 4 所示。有关正己烷在成型 5A 分子筛床层上的穿透时间、传质层长度和穿透吸附量等参数列于表 1。

由图 4 和表 1 可知: 在吸附温度为 200 °C、标准状态下气体体积空速 (GHSV) 为 352 ~ 360 h⁻¹ 下, 无 3MP 存在时, 正己烷在分子筛上的吸附穿透时间和吸附饱和时间分别为 49.54 和 58.13 min, 传质层长度和床层利用率依次为 22.80 mm 和 93.91%。当 3MP 分压为 0.16 ~ 2.91 kPa 时, 对正己烷在分子筛上的吸附穿透曲线形状没有明显影响, 正己烷穿透时间和饱和时间均提前约 1 min, 床层利用率下降约 1.0%。在 200 °C、正己烷分压为 2.92 ~ 2.99 kPa、GHSV 为 349 ~ 354 h⁻¹ 条件下, 当 2MP 分压为 0.20 ~ 0.92 kPa 时, 正己烷在分子筛上的穿透时间、饱和时间及传质层长度等动态参数均在 1% 范围内。

图4 200 °C时C₆异构烷烃与正己烷体系中正己烷在成型5A分子筛上的穿透曲线Fig. 4 Adsorption breakthrough curves of *n*-hexane in methylcyclopentane and *n*-hexane mixture on formed 5A zeolite at 200 °C表1 在C₆异构烷烃存在下正己烷在5A分子筛上动态吸附性能Table 1 Dynamic adsorption performances of *n*-hexane on 5A zeolite with the effect of C₆ isoparaffins

GHSV/ h ⁻¹	<i>p</i> (H)/ kPa	<i>p</i> (3MP)/ kPa	<i>p</i> (2MP)/ kPa	<i>p</i> (MCP)/ kPa	<i>t</i> _b / min	<i>t</i> _c / min	<i>f</i>	<i>L</i> _M / mm	<i>β</i> / %	<i>q</i> _b / g	<i>q</i> _c / g
352	2.98	0	0	0	49.54	58.13	0.44	22.80	93.91	4.92	5.36
350	2.89	0.16	0	0	48.71	57.06	0.46	22.48	92.69	4.54	4.95
356	2.96	1.25	0	0	49.44	58.27	0.47	23.31	92.26	4.65	5.06
360	2.95	2.91	0	0	48.91	57.61	0.49	23.15	91.98	4.68	4.96
349	2.99	0	0	0	50.35	58.65	0.51	21.52	92.24	4.92	5.36
355	2.96	0	0.20	0	49.78	57.97	0.52	21.45	92.12	4.94	5.31
350	2.99	0	0.35	0	50.91	59.23	0.45	21.54	93.15	4.96	5.28
354	2.92	0	0.92	0	50.42	58.94	0.51	22.01	92.07	4.99	5.40
348	2.88	0	0	0	52.33	61.10	0.46	22.02	92.84	4.94	5.33
354	3.08	0	0	0.22	48.05	61.25	0.37	35.29	90.77	4.84	5.35
361	2.94	0	0	0.44	48.97	61.41	0.37	32.86	91.41	4.89	5.37
395	3.02	0	0	1.13	46.55	56.34	0.44	27.24	91.53	4.74	5.45
361	3.10	0	0	3.24	44.34	52.48	0.52	23.71	91.29	4.66	5.32

波动,没有明显变化。在200 °C、正己烷分压为2.88~3.10 kPa、GHSV为348~395 h⁻¹条件下,当MCP分压为0.22~3.24 kPa时,*t*_b比单纯正己烷时提前3.36~7.99 min,床层利用率略有降低,这表明低分压MCP使正己烷在分子筛上穿透曲线变平缓,而随着MCP分压的升高,正己烷穿透曲线更为陡峭,并趋于无MCP影响时的传质层长度和床层利用率。

2.3 C₆异构烷烃对正己烷穿透吸附量的影响

由图4和表1可知:随着3MP分压在0.16~2.91 kPa范围内变化,正己烷在分子筛床层上的穿透吸附量和饱和吸附量均减少了6.0%和6.9%。结合图3可见:3MP(分压为0.16~2.91 kPa)在分子筛上平衡吸附量为0.28~0.73 g,故动态吸附过

程中,3MP吸附占据分子筛上的部分吸附位,从而导致正己烷穿透吸附量下降。在吸附温度为200 °C、正己烷分压为2.92~2.99 kPa、GHSV为349~355 h⁻¹条件下,改变2MP分压为0.20~0.92 kPa,正己烷在分子筛上的穿透和饱和吸附量均在1%范围内波动。因此,2MP分压小于0.92 kPa,2MP不会对正己烷在分子筛上的吸附性能产生明显的影响。MCP分压为0~3.24 kPa,对应正己烷穿透吸附量由4.94 g持续下降至4.66 g;无MCP存在时,正己烷饱和吸附量为5.3~5.4 g,变化不大。上述现象结合图3表明MCP分子直径较大,主要吸附于孔径较大的二次孔中,不影响正己烷在分子筛微孔上的吸附,由此正己烷在分子筛上的饱

和吸附量未发生明显变化;而二次孔亦是正己烷到达分子筛晶粒内部的传质通道,故甲基环戊烷易影响正己烷在分子筛中的扩散传质,引起穿透时间提前,穿透吸附量下降。

3 结论

1) 随着吸附温度的升高,成型 5A 分子筛对正己烷吸附等温线的优惠程度明显降低;用 PSA 抽提 C₆ 馏分中正己烷的过程,宜在较高温度(不小于 200 °C)下进行。

2) 在 193 ~ 195 °C、异构烷烃分压为 1.44 ~ 10.80 kPa 时,100 g 成型 5A 分子筛对 3MP 和 MCP 的平衡吸附量分别为 0.52 ~ 1.35 g、0.34 ~ 1.31 g,大于 2MP (0.21 ~ 0.35 g);异构烷烃分压大于 10.80 kPa,分子筛对 3MP 和 MCP 的平衡吸附量接近,对 2MP 的平衡吸附量增加很少,吸附等温线趋于平衡。

3) 3MP 和 MCP 对正己烷在成型 5A 分子筛上动态吸附性能的影响比 2MP 明显,致使正己烷在成型 5A 分子筛上的穿透吸附量下降约 6.0%。在采用吸附法分离抽提高纯正己烷工艺中,需考虑 3MP 及 MCP 对最终正己烷产品的纯度及回收率的影响。

符号说明:

f	传质区内没有利用的吸附床所占的比例
L	吸附床层长度, mm
L_M	吸附传质区长度, mm
m	床层吸附剂装填量, g
M	进料质量流量, g/min
q_b	每 100 g 分子筛的穿透吸附量, g
q_e	每 100 g 分子筛的饱和吸附量, g
t_b	吸附穿透时间(w/w_0 为 0.05 时的吸附时间), min
t_e	吸附饱和时间(w/w_0 为 0.95 时的吸附时间), min
w_0	吸附柱进口气中正己烷质量分数, %
w	吸附柱出口气中正己烷质量分数, %
β	床层利用率(床层饱和度)

参考文献:

- [1] 赵利霞, 马永, 孙利, 等. 正己烷生产纯化工艺的理论及设备研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(9): 15-22.
- [2] 伍锐东, 马斐, 刘文正, 等. 新型环保型溶剂油及其生产技术研究进展[J]. 上海化工, 2008, 33(11): 26-30.
- [3] 沈本贤, 孙辉. 正戊烷和正己烷在无黏结剂 5A 分子筛上的吸附动力学特性[J]. 石油化工, 2008, 37(8): 805-809.
- [4] Silca J A C, Rodrigues A E. Equilibrium and kinetics of *n*-hexane sorption in pellets of 5A zeolite [J]. AIChE Journal, 1997, 43(10): 2524-2534.
- [5] Barcia P S, Silva J A C, Rodrigues A E. Adsorption dynamics of C5-C6 isomer fractions in zeolite beta for the octane improvement of gasoline[J]. Energy Fuels, 2010, 24: 1931-1940.
- [6] Möller A, Guimaraes A P, Gläser R, et al. Uptake-curves for the determination of diffusion coefficients and sorption equilibria for *n*-alkanes on zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 125: 23-29.
- [7] 陈绍洲, 常可怡, 柏子龙. 沸石分子筛材料中次级孔的研究: 晶粒内次级孔与晶粒当量直径[J]. 华东化工学院学报: 自然科学版, 1990, 16(6): 611-617.
- [8] 柏子龙, 陈绍洲, 常可怡, 等. 沸石分子筛材料中次级孔的研究: Y 型沸石晶内次级孔对扩散的影响[J]. 华东化工学院学报: 自然科学版, 1993, 19(3): 249-254.
- [9] Shams K, Mirmohammadi S J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 106: 268-277.
- [10] 陆超, 杜旭东, 姚小利, 等. 工业己烷在 5A 分子筛床层上吸附穿透曲线研究[J]. 天然气化工, 2010, 35(3): 30-34.
- [11] 崔群, 刘宗健, 杜旭东, 等. 变压吸附提取正庚烷联产正辛烷产品工艺: 中国, 200710133497.4 [P]. 2008-03-05.
- [12] 姚小利, 崔群, 周立进, 等. 变压吸附提取高纯度正己烷产品工艺: 中国, 200710133498.9 [P]. 2008-03-26.
- [13] 姚小利, 杜旭东, 刘宗健, 等. 5A 分子筛吸附正己烷的性能及其表征[J]. 石油化工, 2010, 39(7): 757-761.
- [14] 姚小利, 杜旭东, 刘宗健, 等. 正己烷在 5A 分子筛上高温吸附/脱附及扩散性能[J]. 化学工程, 2010, 38(11): 1-4.
- [15] 康亚飞, 杜旭东, 刘宗健, 等. 正庚烷在 5A 分子筛上的高温吸附/脱附及扩散性能[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(1): 172-176.
- [16] 刘宗健. 变压吸附提取抽余油中正己烷、正庚烷工艺研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2008.
- [17] 姚小利. 高温变压吸附分离正己烷过程研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2010.