

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2012.02.006

# C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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、C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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; C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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; C<sub>6</sub> 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<sup>[1-2]</sup>。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<sup>[3-6]</sup>,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<sup>[6-10]</sup>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<sup>[10-12]</sup>,并研究了相关成型无黏结剂5A分子筛及其吸附/脱附性能<sup>[13-17]</sup>。

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<sup>[16]</sup>。

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

$10^{-5}\text{Pa}$ ,脱气20h。具体测定步骤见文献<sup>[17]</sup>。

#### 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

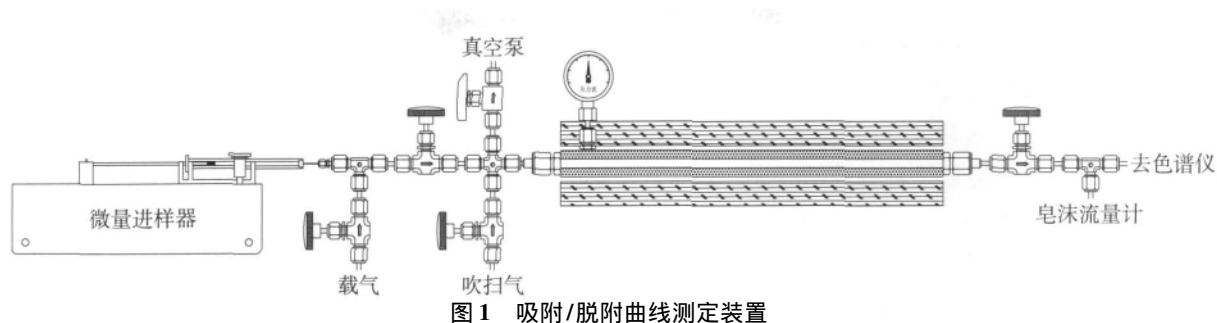


图1 吸附/脱附曲线测定装置

Fig.1 Schematic diagram for determining adsorption and desorption curves

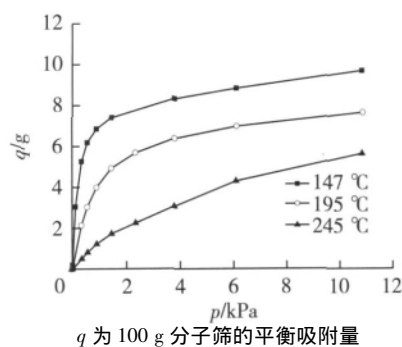


图2 正己烷在成型 5A 分子筛上的吸附等温线

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

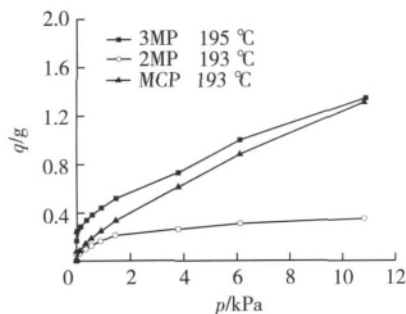


图3 C<sub>6</sub> 异构烷烃在成型 5A 分子筛上的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 馏分中正己烷。

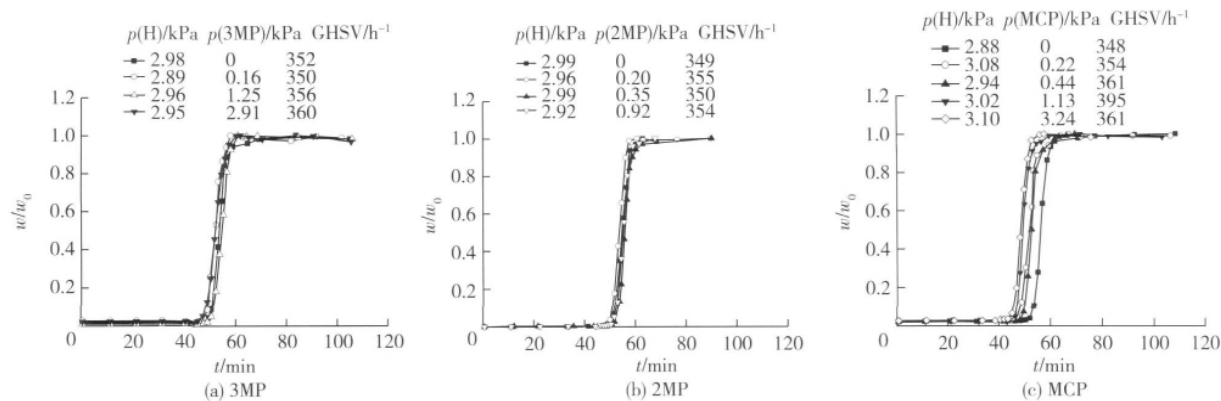
由图 3 可知: 成型 5A 分子筛对 3MP、MCP 和 2MP 均有少量吸附, 其吸附等温线均为 I 型。193 ~ 195 °C, 当吸附压力从 1.44 kPa 升高至 10.80 kPa 时, 分子筛对 3MP、MCP 的吸附量明显增加, 每 100 g 分子筛的吸附量分别由 0.52、0.34 g 增加到 1.35 和 1.31 g; 2MP 在分子筛上的吸附量上升不太显著, 从 0.21 g 增加到 0.35 g, 趋于吸附饱和; 在较高压力 (10.80 kPa) 下, 分子筛对 3MP 和 MCP 的吸附量接近; 分子筛对 3MP 和 MCP 的吸附量大于 2MP。这是由于分子筛晶粒缺陷、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 C<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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C<sub>6</sub>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C<sub>6</sub>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 C<sub>6</sub> isoparaffins

GHSV/ h <sup>-1</sup>	<i>p</i> (H) / kPa	<i>p</i> (3MP) / kPa	<i>p</i> (2MP) / kPa	<i>p</i> (MCP) / kPa	<i>t</i> <sub>b</sub> / min	<i>t</i> <sub>c</sub> / min	<i>f</i>	<i>L</i> <sub>M</sub> / mm	<i>β</i> / %	<i>q</i> <sub>b</sub> / g	<i>q</i> <sub>c</sub> / 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<sup>-1</sup>条件下,当MCP分压为0.22 ~ 3.24 kPa时,*t*<sub>b</sub>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 C<sub>6</sub>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<sup>-1</sup>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 C<sub>6</sub> 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, %
$\beta$	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.