

Study on the Measurement of 5A Adsorbent Adsorption Capacity by Vacuum Gravimetric Method

Yuping Sun, Hui Xiao, Mengxiao Ai

Nanjing Branch of SINOPEC Catalyst Co., Ltd., Nanjing Jiangsu
Email: sunyp.chji@sinopec.com

Received: Apr. 29th, 2020; accepted: May 14th, 2020; published: May 21st, 2020

Abstract

The adsorption performance of 5A molecular sieve adsorbent is studied by using the vacuum gravimetric method. The influence of degassing temperature, degassing time, degassing vacuum degree, adsorption relative pressure and other important factors on the adsorption capacity by vacuum gravimetric method is studied. The results show that the degassing temperature is 350°C, degassing time is 3 h, degassing vacuum degree < 0.1 Mpa, adsorption ambient temperature and adsorption temperature are 25°C, adsorption relative pressure P/P_0 is 0.1, the end point of the adsorption is when the sample adsorption reaches saturation and sample mass difference < 0.1 mg. Compared with the original high vacuum gravimetric method, under this test condition we can evaluate the adsorption performance of 5A dewaxing molecular sieves easier, faster and more accurate, which can satisfy the needs of adsorbent adsorption performance evaluation and quality control, make better guidance on the research and production of the 5A dewaxing molecular sieve product.

Keywords

5A Molecular Sieve Adsorbent, Vacuum Gravimetric Adsorption Technology, Adsorption Performance

5A吸附剂真空重量法吸附性能的研究

孙裕苹, 肖 慧, 艾梦泉

中国石化催化剂有限公司南京分公司, 江苏 南京
Email: sunyp.chji@sinopec.com

收稿日期: 2020年4月29日; 录用日期: 2020年5月14日; 发布日期: 2020年5月21日

摘要

以5A分子筛吸附剂为原料,采用真空重量法对吸附剂吸附性能进行了研究。考察了真空重量法的脱气温度、脱气时间、脱气真空度、吸附相对压力等重要因素对吸附量的影响。研究表明,脱气温度为350℃,脱气时间为3 h,脱气真空度 < 0.1 MPa、吸附环境温度和吸附温度为25℃,吸附相对压力 P/P_0 为0.1,样品吸附饱和后质量差值 < 0.1 mg为吸附终点。在该试验条件下,与原有高真空法相比较,更能简单、快捷、准确地评价5A脱腊分子筛吸附性能,能够满足对吸附剂吸附性能的评价及其质量控制的需求,更好地指导5A脱腊分子筛产品的研发和生产。

关键词

5A分子筛吸附剂,真空重量吸附技术,吸附性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济全面发展和环保意识的增强,正构烷烃的应用领域不断扩大。从石油油品中获取正构烷烃已成为合成洗涤剂 and 工业表面活性剂的重要来源之一,从而促使正构烷烃的需求量急剧增加[1]。同时,为了生产环保清洁、高辛烷值的汽油,将汽油的重要组成成分正构烷烃从C5/C6馏分油中分离技术的需求也日益加强[2]。5A分子筛吸附剂可以利用分子筛的吸附性能从石油油品中选择性的吸附临界直径为4.9Å的正构烷烃分子,从而分离出正构烷烃产品。目前国内外大型工业脱腊装置采用的是Molex分子筛脱腊工艺,该技术采用独特的模拟移动床,对吸附剂的要求非常苛刻,性能优异的吸附剂成为该工艺的核心,但该吸附剂一直被国外公司垄断[3][4]。经过多年技术攻关及科研院所的指导,我公司生产出的5A分子筛吸附剂先后成功应用于国内外大型分子筛脱腊装置、C5/C6馏分油中正构烷烃的分离以及煤制油装置产品为原料的正异构烷烃的分离装置等[5][6]。正己烷吸附量是5A分子筛吸附剂的一个重要物理性能指标,选择一种绿色、快速有效准确评价吸附量的方法对指导5A分子筛吸附剂产品研发和生产具有重要意义。

目前采用高真空法对5A分子筛吸附性能进行评价,即将试料装在悬挂在石英弹簧上的载篮中,将试料加热再生,然后在一定压力下,对扩散均匀的正己烷气体进行吸附,试料吸附增重与弹簧对应伸长呈正比关系,以垂高计测定弹簧对应伸长,计算静态正己烷吸附量。此方法操作过程复杂,对石英弹簧秤的技术要求高、配件难以购买,试验条件苛刻且耗时较长,存在较大的人为误差。本研究主要采用真空重量法对5A分子筛吸附剂吸附性能进行研究,通过考察脱气温度、脱气时间、脱气真空度、吸附相对压力等重要因素对吸附量影响,从而建立可以绿色、简单、快捷准确评价技术,为5A分子筛吸附剂的研发和生产提供指导。

2. 实验

2.1. 试剂和材料

4A分子筛原粉,实验室合成[7];高岭土,市售;田菁粉,市售;氢氧化钠,分析纯;氯化钙,分析纯;去离子水,自制;正己烷,分析纯;液氮,纯度不低于99%(体积分数),蒸气压不高于当天大气压2.7 kPa。

2.2. 5A 分子筛吸附剂的制备

5A 分子筛吸附剂是由 4A 分子筛原粉与一定比例的高岭土类黏结剂及致孔剂混合均匀, 然后经过滚球成型, 再经过干燥、高温焙烧、转晶和钙交换、再次干燥焙烧活化制得。

4A 分子筛吸附剂与 5A 分子筛吸附剂的孔体积、孔径、比表面积的特征结果见表 1。由表 1 可知, 与 5A 分子筛吸附剂相比 4A 分子筛吸附剂的孔体积、孔径和比表面积均较小, 5A 分子筛的微孔平均孔径为 0.52 nm, 更接近于正己烷分子的直径, 有利于正己烷的吸附。

Table 1. Pore volume, pore diameter and specific surface area of molecular sieves

表 1. 分子筛吸附剂的孔体积、孔径、比表面积

样品参数	4A 分子筛吸附剂	5A 分子筛吸附剂
孔体积(cm ³ /g)	0.033	0.30
	0.034	0.30
孔径(nm)	0.39	0.52
	10.53	608.59
比表面积(m ² /g)	10.98	610.74

2.3. 实验原理

吸附性能是指分子筛吸附剂静态吸附量, 当分子筛吸附剂与气体达到充分平衡后, 单位分子筛吸附剂吸附气体的数量。本研究以正己烷为吸附气体, 采用真空重量法, 通过微量天平称量一定相对压力下 5A 分子筛吸附剂吸附前后质量的变化来测定 5A 分子筛吸附剂对正己烷气体的吸附量。

2.4. 实验仪器

多站重量法蒸汽吸附仪, 感量 1 μg; 马弗炉, 最高温度不低于 550℃; 真空吸附仪(自制); 石英弹簧, 灵敏度 0.20 mm/mg~0.5 mm/mg; 垂高计, 分度值为 0.01 mm; 活化炉, 自动控温, 最高温度不低于 500℃。

3. 结果与讨论

3.1. 热重分析

样品脱气速度与脱气温度密切相关, 为了缩短样品脱气时间, 确保脱气真空度, 脱气温度至关重要, 采用热重分析, 考察了两种不同型号的 5A 分子筛吸附剂热行为, 目的是考察其各组成的相变温度, 从而获得样品的最佳脱气温度。

图 1、图 2 为经过 550℃ 高温焙烧后放置一段时间后的 5A 分子筛吸附剂样品 1 和样品 2 的热重曲线, 由图 1 和图 2 可以看出, 5A 分子筛样品 1 和样品 2 在 240℃ 有一个明显的吸热峰, 结合 DSC 曲线这个温度附近有明显的质量损失, 其中 240℃ 左右有明显的失重峰, 此处应为 5A 分子筛失去的结晶水; 温度升高到 600℃ 后, 样品质量基本不再变化, 表明结晶水被完全脱除。根据以往积累的数据, 经 550℃ 焙烧后的 5A 分子筛吸附剂放置在环境中, 饱和吸水量约 30%; 短时间放置在密封的采样瓶中, 表层样品吸水量约 3%~5%, 极易吸水, 符合以上热重曲线。

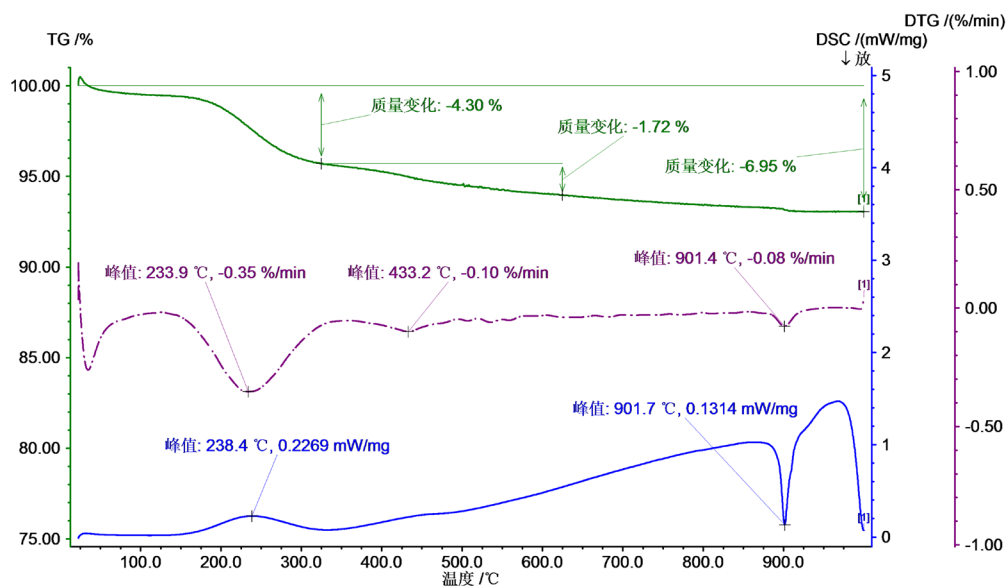


Figure 1. DTG-TG curves of 5A molecular sieve sample 1

图 1. 5A 分子筛样品 1 DTG-TG 谱图

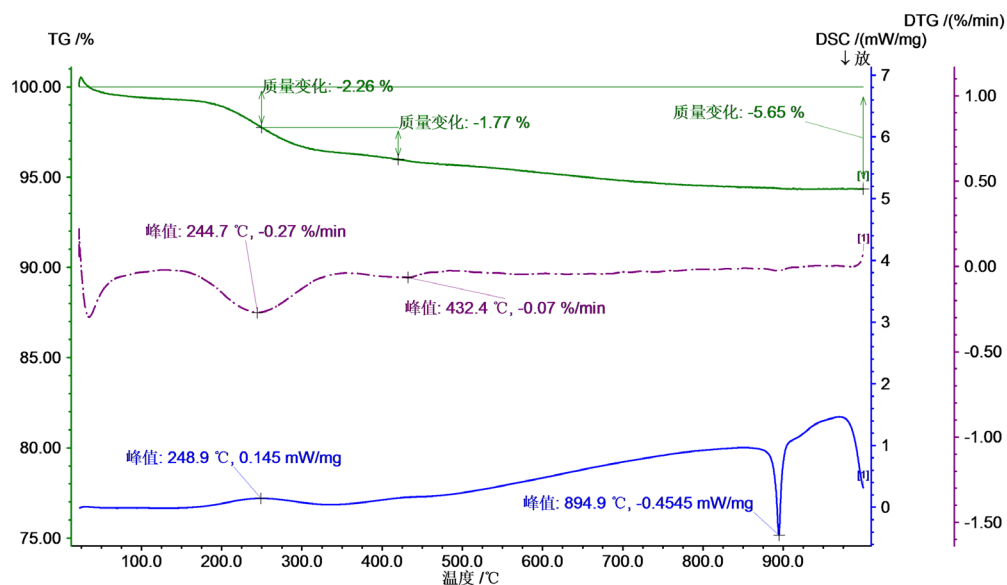


Figure 2. DTG-TG curves of 5A molecular sieve sample 2

图 2. 5A 分子筛样品 2 DTG-TG 谱图

3.2. 脱气温度对 5A 分子筛吸附性能的影响

取 2 种不同型号的 5A 分子筛吸附剂样品, 采用真空重量法在不同脱气温度下加热 3 h, 考虑重量法吸附仪最高设置温度 400°C, 取 250°C、300°C、350°C、380°C 脱气温度下加热 3 h, 脱气温度对 5A 脱脂分子筛吸附性能的影响见图 3。

由图 3 可知在相同的脱气时间下, 样品脱气温度在 250°C、300°C 时, 吸附量结果偏低, 说明脱气不完全; 脱气温度达到 350°C 及以上时, 结果趋于稳定。结合热重曲线, 样品在 240°C 左右可以脱除大部分的结晶水, 综合考虑仪器样品管的耐热性, 拟定脱气温度为 350°C。

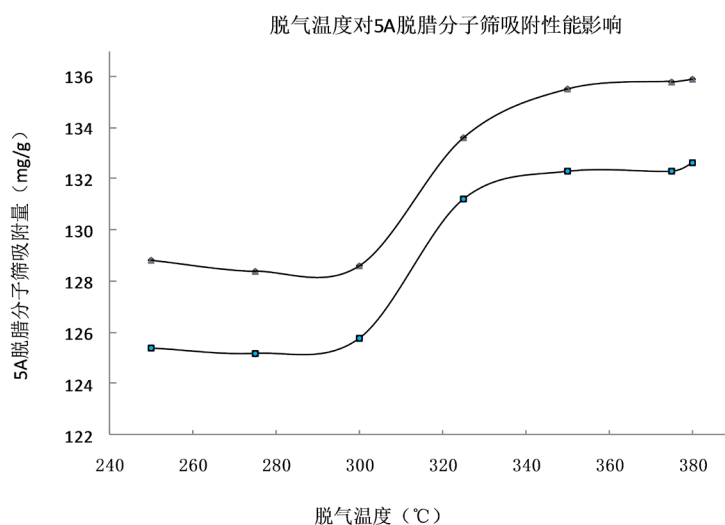


Figure 3. Influence of degassing temperature on adsorption performance of 5A molecular sieves
图 3. 脱气温度对 5A 分子筛吸附性能影响

3.3. 脱气时间对 5A 分子筛吸附性能的影响

取 2 种不同型号的 5A 分子筛吸附剂样品, 采用真空重量法在脱气温度 350°C, 脱气时间设定为 2 h、3 h、4 h、5 h, 脱气时间对 5A 脱腊分子筛吸附性能的影响见图 4。

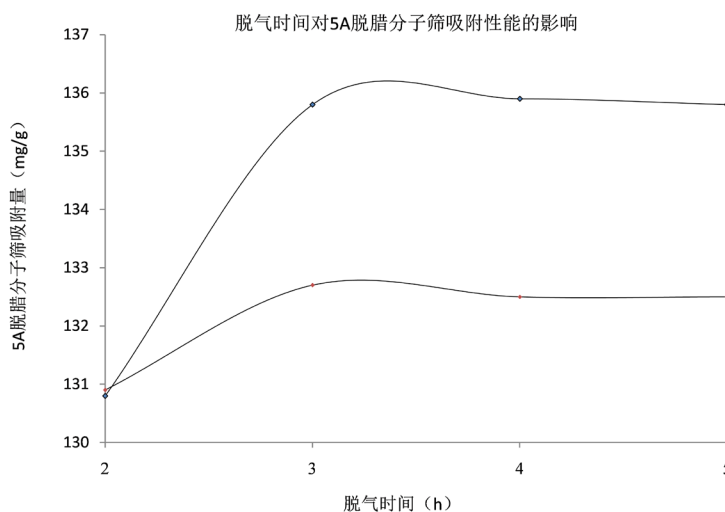


Figure 4. Influence of degassing time on adsorption performance of 5A molecular sieves
图 4. 脱气时间对 5A 分子筛吸附性能影响

由图 4 可知, 脱气时间为 2 h 时, 5A 分子筛吸附剂吸附量结果偏低, 说明脱气不完全; 分子筛吸附剂是含有大量微孔结构样品, 气体不易从微孔中脱除, 在一定的温度下必须有足够的脱气时间, 才能使气体脱除干净。当脱气时间达到 3 h 及以上时, 5A 脱腊分子筛吸附量结果基本趋于平稳; 出于节时的因素考虑, 脱气时间拟定为 ≤ 3 h。

3.4. 脱气真空度的要求

真空重量法中脱气是在一定温度下的高真空处理, 因此脱气真空度也是影响 5A 分子筛吸附量的重

要指标。脱气时设置真空度 < 0.1 kPa, 仪器内真空度 < 0.1 kPa 后继续点抽真空 10 min, 一般仪器内真空度可达到负压, 测试腔内真空度可小于 0.01 kPa。同时测试软件有状态监视界面, 可实时显示脱气真空度, 抽真空过程也设置了真空度 < 0.1 kPa 的上限时间, 若真空度达不到设定值, 仪器会报错, 从而确保了脱气真空度。

3.5. 吸附相对压力的要求

为了避免吸附时环境温度过低, 真空重量法吸附仪设有防冷凝系统, 吸附时打开防冷凝系统, 温度设置与吸附温度设置一致; 为了确保吸附过程恒温, 该技术设置了恒温水浴控制系统。环境温度与吸附温度均设置为 25°C 。

取 2 中不同型号的 5A 分子筛吸附剂样品, 采用真空重量法在脱气温度为 350°C , 脱气时间为 3 h, 吸附温度为 25°C , 考察了相对压力 p/p_0 为 0~0.3 时对 5A 分子筛吸附性能的影响, 其中 p_0 为正己烷的饱和蒸气压, 25°C 时为 20.166 kPa, 结果见图 5。

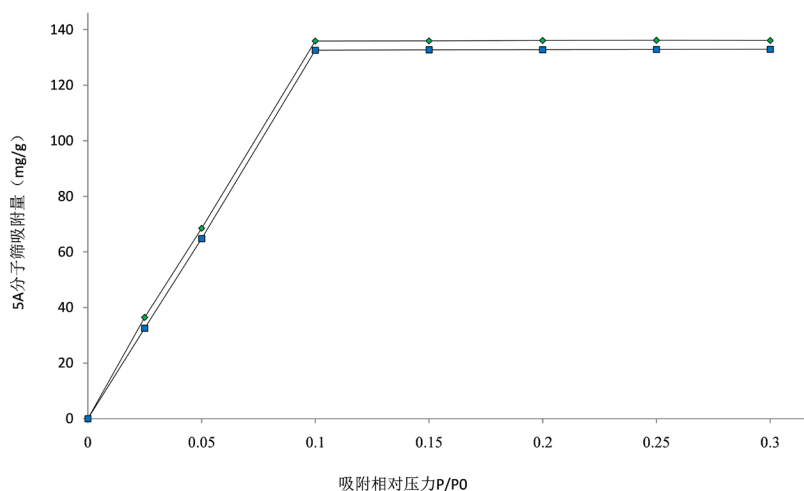


Figure 5. Influence of adsorption relative pressure on adsorption performance of 5A molecular sieves
图 5. 吸附相对压力对 5A 分子筛吸附性能的影响

由图 1 可见, 两种不同型号的 5A 分子筛正己烷吸附剂在较低相对压力下吸附量迅速增加。当相对吸附压力 p/p_0 等于 0.1 时, 两种不同型号的 5A 分子筛吸附量均达到吸附饱和; 当相对吸附压力 p/p_0 高于 0.1 时, 吸附量变化很小, 吸附趋于平稳; 故吸附相对压力 p/p_0 为 0.1。另真空重量法吸附技术可以实时测定正己烷的饱和蒸气压, 保证获得极高的相对压力准确度, 从而确保了吸附正空度。

3.6. 吸附终点的判断

取 2 中不同型号的 5A 分子筛吸附剂样品, 采用真空重量吸附技术在脱气温度为 350°C , 脱气时间为 3 h, 脱气真空度 < 0.1 MPa 吸附温度为 25°C , 吸附相对压力 P/P_0 为 0.1 时, 吸附终点的判断。如图 6 所示, 随着吸附时间的延长, 吸附后 5A 分子筛的重量趋于恒重, 吸附后 5A 质量差值 ≤ 0.1 mg, 吸附到达吸附终点。

3.7. 真空重量法与高真空法对 5A 吸附剂吸附量评价的比较

取进口 5A 分子筛吸附剂样品, 真空重量法在脱气温度为 350°C , 脱气时间为 3 h, 脱气真空度 < 0.1 MPa 吸附温度为 25°C , 吸附相对压力 P/P_0 为 0.1 条件下; 高真空法在脱气温度 300°C , 脱气冷却时间约 5 h, 系统比压 P/P_s 为 0.1, 吸附温度环境温度。结果见表 2。

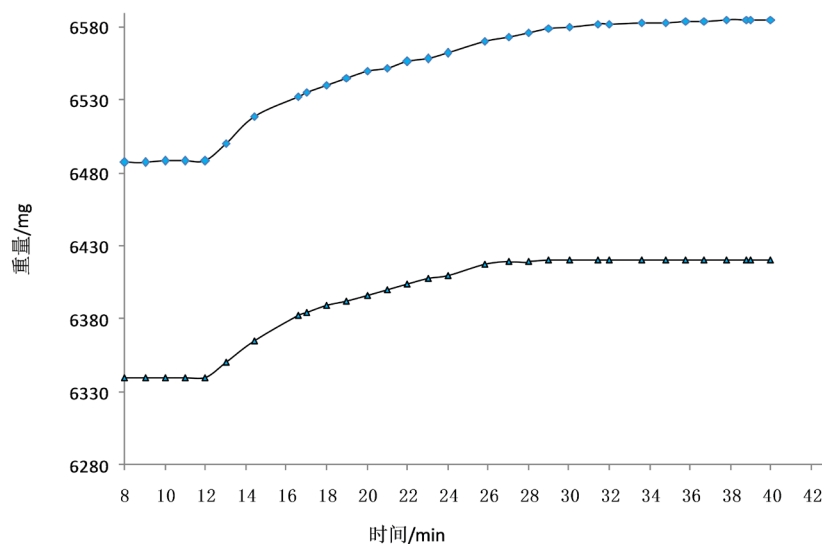


Figure 6. Judge of adsorption end point

图 6. 吸附终点的判断

Table 2. Comparison of 5A adsorbent's adsorption capacity by vacuum gravimetric method and high vacuum gravimetric method**表 2.** 真空重量法与高真空法对 5A 吸附剂吸附量评价的比较

进口 5A 分子筛吸附剂样品	真空重量法	高真空重量法
吸附量(mg/g)	128.78	121.53
	127.48	123.32
	127.92	122.48
吸附量平均值(mg/g)	128.06	122.44
分析时间(h)	4	7

由表 2 可知对于进口 5A 分子筛吸附剂真空重量法分析吸附量的平均值为 128.06 mg/g，分析时间为 4 h；高真空重量法分析吸附量的平均值为 122.44 mg/g，分析时间为 7 h。真空重量法与高真空重量法相比，仪器密闭性更好，系统误差更小，操作简便，节约时间，分析结果更接近样品的理论值。

3.8. 精密度的测定

取进口 5A 分子筛吸附剂样品，采用真空重量吸附技术在脱气温度为 350℃，脱气时间为 3 h，脱气真空度 < 0.1 MPa 吸附温度为 25℃，吸附相对压力 P/P_0 为 0.1 时进行 6 次平行测定，测定的吸附量重复性均较好，吸附量的标准偏差 0.49 mg/g，见表 3。

Table 3. Precision test data**表 3.** 精密度试验数据

样品编号	吸附量(mg/g)	平均值(mg/g)	标准偏差(mg/g)
5A 分子筛吸附剂样品	128.34	128.28	0.49
	128.78		
	127.48		
	127.92		
	128.65		
	128.53		

4. 结论

1) 采用真空重量吸附技术对 5A 吸附剂吸附性能进行研究, 考察和分析了影响吸附量的主要工艺条件, 确定了最佳工艺条件: 脱气温度为 350℃, 脱气时间为 3 h, 脱气真空度 < 0.1 MPa、吸附环境温度和吸附温度为 25℃, 吸附相对压力 P/P_0 为 0.1, 样品吸附饱和后质量差值 < 0.1 mg 为吸附终点。

2) 采用真空重量吸附技术测定 5A 分子筛吸附量精密度较好, 标准偏差为 0.49 mg/g。

3) 真空重量吸附技术简单快捷, 为 5A 分子筛的研发和生产提供指导。

参考文献

- [1] 姚小利, 杜旭东. 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.
- [2] 王云芳, 刑金仙. 石油烃类溶剂油的现状和发展趋势[J]. 设计, 2002, 32(10): 44-47.
- [3] 张凤珍, 于广欣, 安文珍. 精馏, 加氢精制法制取正己烷工艺探讨[J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27(3): 34-36.
- [4] 丁云龙. 国产 5A 分子筛小球吸附剂用于液蜡生产[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(10): 27-30.
- [5] 李斌, 陈绍州. 轻质正, 异构烷烃的吸附分离工艺研究[J]. 石油学报(石油加工), 1995, 11(1): 40-46.
- [6] 徐如人, 庞文琴, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 178-180.
- [7] 翟彦霞, 杨赞中. 利用高岭土合成 4A 沸石分子筛[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2010, 24(3): 39-43.