

多级孔道 5A 分子筛的合成及其对正构烷烃的吸附性能研究

陈翔, 赵世敏, 刘纪昌*, 沈本贤, 孙辉

(化学工程联合国家重点实验室(华东理工大学), 上海 200237)

摘要: 为了提高 5A 分子筛对正构烷烃吸附分离的速率, 以二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(TPOAC)为软模板剂, 采用水热合成方法合成出具有微孔和介孔结构的多级孔道 5A 分子筛。结果表明, 合成的分子筛以 0.5 nm 左右的微孔为主, 介孔孔道集中在 7~13 nm。通过改变模板剂用量可以调控合成分子筛的介孔数量。合成的多级孔道 5A 分子筛在保持对正构烷烃具有较高平衡吸附量的同时, 显著提高正构烷烃在分子筛内的扩散系数, 从而提高吸附分离的速率。

关键词: 5A 分子筛; 多级孔道; 模板剂; 正构烷烃; 吸附

中图分类号: TE626; O647

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0087-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.021

Synthesis and adsorption performance of hierarchical 5A Zeolite for normal paraffin adsorption

CHEN Xiang, ZHAO Shi-min, LIU Ji-chang*, SHEN Ben-xian, SUN Hui

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to improve the adsorption separation efficiency of 5A zeolite for *n*-paraffins, the micro/mesopore structure hierarchical 5A zeolite is synthesized by hydrothermal method with the dimethyl octadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride (TPOAC) as soft template. Micropores with the diameter of 0.5 nm are connected with 7-13 nm mesopores. The amount of mesopores could be controlled by the template dosage. The hierarchical zeolite synthesized can improve the diffusion coefficient of *n*-paraffins in zeolite and keep high adsorption capacity of the hierarchical zeolite for *n*-paraffins.

Key words: 5A zeolite; hierarchical pore; template; *n*-paraffin; adsorption

A 型分子筛的晶体微孔道为八元环, 用 Ca 离子交换获得的 5A 分子筛有效孔径约为 0.51 nm。正构烷烃分子的最小投影直径约为 0.49 nm, 而非正构烷烃都在 0.55 nm 以上^[1-2]。5A 分子筛的有效孔径介于正构烷烃分子和非正构烷烃分子的最小投影直径之间, 因此, 正构烷烃可以进入 5A 分子筛孔道^[3]。

5A 分子筛吸附分离正构烷烃工艺广泛应用于油品分子筛脱蜡^[7-8]、C₅-C₆ 异构化^[6] 和石脑油分子管理技术^[4-5] 等方面。美国 UOP 公司开发的 Molex 液相模拟移动床工艺用于吸附分离石油产品中的正、异构烃等^[5]; 通过合成无黏结剂 5A 分子筛可以显著提高分子筛的吸附容量和吸附分离速率^[6-8]。Alfeno G 利用零柱长法(ZLC)系统地考察了多种直链烷烃在 5A 分子筛上的自扩散行为^[9]。传统方法合成的 5A 分子筛只具有微孔孔道结构, 微孔内有限的分子扩散速率、较长的扩散路径及较低的活性中心利用率极大地限制了吸附/脱附速率, 使得吸附/脱附循环周期较长^[10]。

目前, 可通过从分子筛晶体内构建介孔的方法克服这些问题, 采用硬模板法、软模板法、后处理去硅去铝等方法合成微介孔多级孔道结构^[11-15]。如冯春峰、宋丽萍等利用有机硅烷软模板法合成出介孔分子筛。其中软模板剂更易于均匀分散到整个体系中, 有利于模板作用的发挥。

笔者采用水热合成方法, 以二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(TPOAC)为软模板剂, 合成出具有微孔和介孔结构的分子筛, 并对孔道结构进行分析表征, 考察了模板剂质量分数对介孔结构的影响, 并通过液相吸附分离实验考察介孔结构对 3 种典型正构烷烃扩散系数的影响, 制备出可显著提高正构烷烃吸附分离速率的多级孔道 5A 分子筛。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

偏铝酸钠、硅酸钠、氢氧化钠、正戊烷、正己烷、

收稿日期: 2015-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306051); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(222201414009)

作者简介: 陈翔(1990-), 男, 硕士生, 主要从事石油加工分离方向的研究, chenxiangnick@163.com; 刘纪昌(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为石油加工, 通讯联系人, liujc@ecust.edu.cn。

正庚烷、甲醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;60% TPOAC 甲醇溶液,百灵威科技有限公司生产;去离子水,华东理工大学自制。

1.2 多级孔道分子筛的合成

多级孔道 5A 分子筛的主要合成步骤为:原料制备,成胶与陈化,晶化,洗涤,脱模板剂并活化,离子交换,活化。

按 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TPOAC}) = 100 : 333 : 67 : 20\ 000 : n$ 的原料摩尔配比合成出不同模板剂用量的分子筛样品。具体合成步骤如下:

原料制备:根据配比称取一定量的 60% TPOAC 甲醇溶液,溶解于 100 mL 水中,再加入 11.85 g 硅酸钠和 4.86 g 氢氧化钠并搅拌溶解,作为硅源。将 5.40 g 偏铝酸钠溶解于 50 mL 水中,作为铝源。

成胶与陈化:在 40℃ 下将铝源溶液滴加到硅源溶液中,剧烈搅拌 10 min 后静置陈化 2 h。

晶化:移入晶化釜中于 105℃ 晶化 6 h,自然冷却。

洗涤:抽滤获得分子筛晶体,用甲醇洗涤 3 次并用去离子水洗至 pH = 8.5。

脱模板剂并活化:在 100℃ 下干燥 6 h,以 2℃/min 的速率升温到 550℃ 焙烧 4 h,冷却。

离子交换:在 55℃ 下,将分子筛晶体按固液比 1:20 在 0.5 mol/L CaCl_2 溶液中进行离子交换 1 h,抽滤洗涤至中性,干燥。

活化:450℃ 活化 3 h,得到多级孔道 5A 分子筛。

1.3 分析方法

1.3.1 分子筛结构分析表征

XRD 分析:Rigaku D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪,日本理光机电公司生产。

SEM 分析:JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司(JEOL)生产。

微结构分析:采用北京贝士德仪器公司生产的 3H-2000PM2 型微结构分析仪。

1.3.2 分子筛液相吸附速率的测定

不同时间分子筛对正己烷的吸附量为:

$$Q = [100 \times m_2(x_1 - x_2)] / m_3 \quad (1)$$

式中, Q 为分子筛对正己烷的吸附量, $g/(100\text{ g 分子筛})$; m_2 、 m_3 分别为模拟溶液和分子筛样品的质量, g ; x_1 、 x_2 分别为吸附前后溶液中正己烷的质量分数, %。

2 结果与讨论

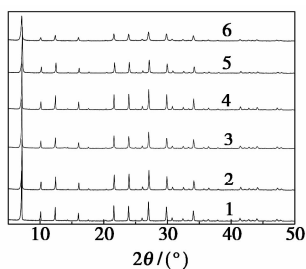
2.1 模板剂用量对 5A 分子筛介孔结构的影响

按照 1.2 所述的制备方法合成出一系列不同模板剂用量的 5A 分子筛样品,分别记为 T- n (n 为 TPOAC 摩尔配比)。其中, T-0 分子筛为无模板剂的常规微孔 5A 分子筛。合成的不同模板剂用量的 5A 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出,不同 TPOAC 用量合成的 5A 分子筛样品衍射峰

(上接第 86 页)

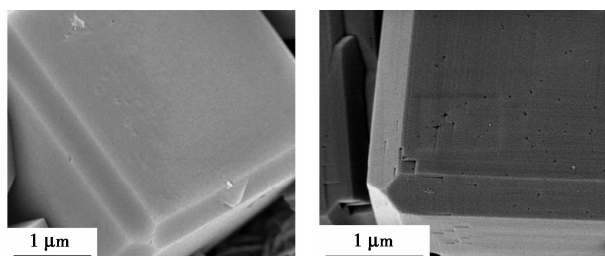
参考文献

- [1] Cugini A V, Rothenberger K S, Krastman D, *et al.* The use of coal liquefaction catalysts for coal/oil coprocessing and heavy oil upgrading[J]. *Catalysis Today*, 1998, 43(5): 291-303.
- [2] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 76-132.
- [3] Snigdha S, Vidya S B. Catalytic application of red mud, an aluminum industry waste: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 21(1): 64-77.
- [4] Katsumi H, Yoshiteru K. Study on industrial catalyst for bituminous coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 71(1): 35-45.
- [5] Ajay C, Ramesh, K S, Charter D S, *et al.* Iron sulfide catalysts for coal liquefaction prepared using a micellar technique[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(9): 2916-2919.
- [6] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 55-74.
- [7] 饶正勇. 赤泥中金属元素分析和 CTAB/STAB 改性赤泥吸附 Cr(VI) 的研究[D]. 河南: 河南大学, 2012: 32-35.
- [8] 张仲伟. 用硫铁矿烧渣制备高纯氧化铁红新工艺的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 1-7.
- [9] Takao K, Kazuharu T, Toru K, *et al.* Transformation of Iron catalyst to the active phase in coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 897-904.
- [10] 陈志国, 华永明, 盛昌栋, 等. 硫铁矿颗粒在炉内运动数值模拟及对结渣的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(2): 132-134.
- [11] Kerry C P, Victor C. Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst[J]. *Fuel*, 1981, 61(5): 460-462.
- [12] Jorge A, Roberto R, Herminio S, *et al.* Characterization and deactivation studies of an activated sulfide red mud used a hydrogenation catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 167(2): 215-223.
- [13] Takao K, Satoru S, Masaki T, *et al.* Highly active limonite catalysts for direct coal liquefaction[J]. *Fuel*, 2002, 819(11/12): 1541-1549.
- [14] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 40-52. ■



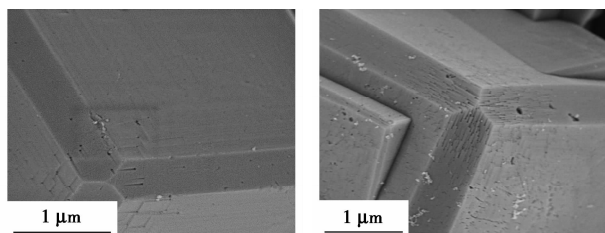
1—T-0;2—T-0.001;3—T-0.003;4—T-0.01;
5—T-0.1;6—T-0.4

图1 不同TPOAC模板剂用量分子筛的XRD谱图



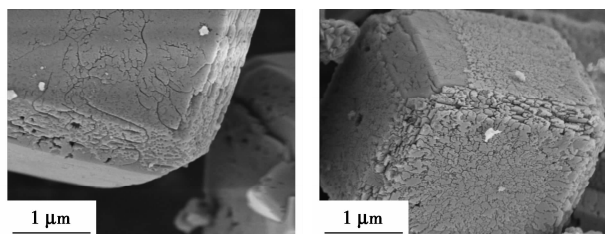
(a) T-0

(b) T-0.001



(c) T-0.003

(d) T-0.01



(e) T-0.1

(f) T-0.4

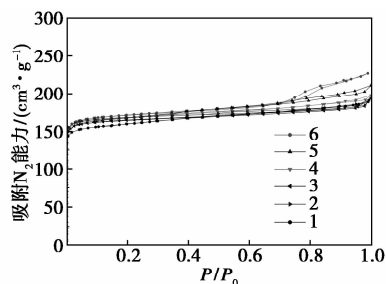
图2 不同TPOAC模板剂用量分子筛的扫描电镜照片

位置均与无模板剂5A分子筛一致,证明利用TPOAC模板剂合成的分子筛具有A型分子筛结构。

不同TPOAC模板剂用量5A分子筛的扫描电镜照片如图2所示。由图2可以看出,无模板剂的5A分子筛晶体为六面体,表面光滑,晶粒大小在2~3 μm。随着TPOAC用量的增加,分子筛晶体表面变得粗糙,孔洞数量增加,晶体轮廓变得圆滑。

不同TPOAC模板剂用量5A分子筛的N₂吸附/脱附等温线如图3所示。由图3可以看出,无模板剂5A分子筛属于I型等温线^[16],符合微孔

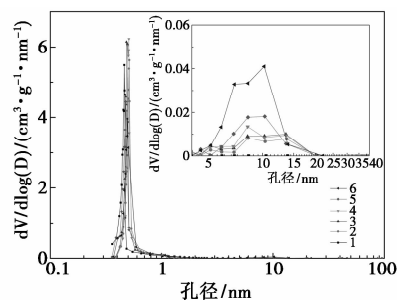
材料的典型特征。当TPOAC用量增加后,吸附/脱附等温线形状呈现出I和IV型2种等温线相结合的特征,当相对压力达到 $p/p_0 = 0.6$ 时,吸附量随压力增大而显著增加,吸附等温线上出现明显的滞后环。采用TPOAC模板剂的5A分子筛是同时具有微孔材料和介孔材料特征的多级孔道分子筛。TPOAC用量越大,多级孔道5A分子筛的介孔特征越明显。



1—0;2—0.001%;3—0.003%;4—0.01%;5—0.1%;6—0.4%

图3 不同TPOAC模板剂用量分子筛的N₂吸附/脱附等温线

根据DFT法计算获得不同TPOAC模板剂用量5A分子筛的孔径分布如图4所示。5A分子筛具有0.5 nm左右的微孔,且介孔的孔容随TPOAC模板剂用量的增加而增大。结合SEM照片可以推测,合成多级孔道5A分子筛的表面孔洞与晶体内部介孔孔道是相通的,这些介孔孔道可以加快烃类分子在分子筛晶体内部的扩散速率。



1—0;2—0.001%;3—0.003%;4—0.01%;5—0.1%;6—0.4%

图4 不同TPOAC模板剂用量分子筛的孔径分布图

不同多级孔道5A分子筛的孔结构参数如表1所示。由表1可以看出,加入TPOAC后,由于晶体内部介孔的生成,介孔比表面积 S_{meso} (包括介孔的比表面积和分子筛晶粒外比表面积)、介孔孔容 V_{meso} 均随TPOAC加入量的增加而明显增大。当TPOAC质量分数为0.001%时,介孔体积为 $0.0357 \text{ cm}^3/\text{g}$,相当于微孔体积的15%左右。

表1 不同多级孔道5A分子筛的孔结构参数

样品	Smicro/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Smeso/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vmicro/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vmeso/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{H-K} / nm	d_p / nm
T-0	624.76	19.23	0.2570	0	0.50	0
T-0.001	634.86	27.37	0.2623	0.0357	0.50	5.10
T-0.003	650.80	28.53	0.2610	0.0451	0.50	5.14
T-0.01	627.99	45.66	0.2557	0.0568	0.50	5.22
T-0.10	635.75	49.17	0.2625	0.0674	0.50	5.50
T-0.4	614.72	54.93	0.2687	0.0811	0.50	5.97

2.2 多级孔道5A分子筛的介孔结构对吸附量和吸附速率的影响

2.2.1 介孔结构对5A分子筛吸附量的影响

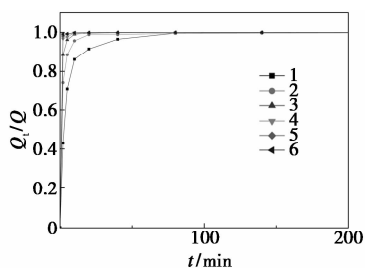
不同多级孔道5A分子筛对正构烷的静态饱和吸附量的影响如表2所示。由表2可以看出,随着TPOAC加入量(摩尔量)的增加,合成的多级孔道5A分子筛对正构烷的饱和吸附量略有下降,但在TPOAC加入量小于0.01%时,多级孔道5A分子筛对正己烷的静态饱和吸附量基本保持不变,模板剂的影响很小,可以忽略。

表2 不同多级孔道5A分子筛的正构烷烃的静态饱和吸附量

样品	静态饱和吸附量 $Q/[\text{g} \cdot (100 \text{g})^{-1}]$					
	T-0	T-0.001	T-0.003	T-0.01	T-0.1	T-0.4
正戊烷	13.02	12.39	11.94	11.53	11.20	11.18
正己烷	12.95	12.71	12.60	12.01	11.40	11.26
正庚烷	12.98	12.92	12.86	12.64	11.51	11.37

2.2.2 介孔结构对5A分子筛液相吸附速率的影响

采用1.3中所述的方法,测定30℃下不同多级孔道5A分子筛对正构烷的液相吸附速率,吸附量随时间的变化曲线分别如图5、图6、图7所示。图

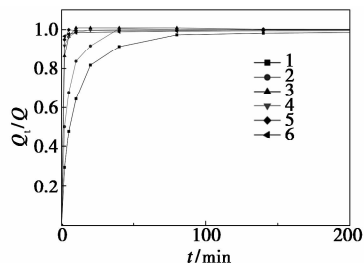


1—0;2—0.001%;3—0.003%;4—0.01%;5—0.1%;6—0.4%

图5 不同吸附时间下多级孔道5A分子筛对正戊烷的吸附饱和度

中纵坐标为 Q_t/Q , 即相对吸附饱和度。 Q_t 为时间 t 时的吸附量, $\text{g}/(100 \text{g})$; Q 为静态饱和吸附量, $\text{g}/(100 \text{g})$ 。

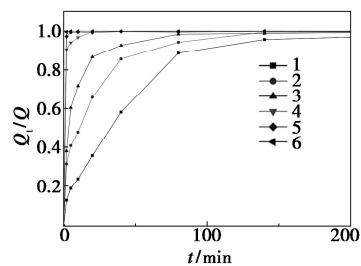
从图5中可以看出,在微孔5A分子筛中液相吸附,正戊烷在80 min左右达到吸附饱和,而在模板剂质量分数为0.001%的多级孔道5A分子筛中,正戊烷在20 min左右即达到吸附饱和,并且当模板剂质量分数达到0.01%时,2 min左右正戊烷就已经达到吸附饱和状态。



1—0;2—0.001%;3—0.003%;4—0.01%;5—0.1%;6—0.4%

图6 不同吸附时间下多级孔道5A分子筛对正己烷的吸附饱和度

从图6中可以看出,在微孔5A分子筛中液相吸附,正己烷达到吸附饱和的时间比正戊烷长,在100 min左右达到吸附饱和。在模板剂质量分数为0.001%的多级孔道5A分子筛中,正己烷达到吸附饱和的时间为40 min左右。当模板剂质量分数达到0.01%时,20 min左右正己烷达到吸附饱和。



1—0;2—0.001%;3—0.003%;4—0.01%;5—0.1%;6—0.4%

图7 不同吸附时间下多级孔道5A分子筛对正庚烷的吸附饱和度

从图7中可以看出,正庚烷在微孔5A分子筛中液相吸附时,吸附饱和时间在200 min以上。随着模板剂质量分数的增加,正庚烷达到吸附饱和时间越来越短。当模板剂质量分数为0.01%时,正庚烷在20 min达到吸附饱和。

2.2.3 多级孔道与微孔5A分子筛的扩散系数

扩散速率是表征分子在吸附剂或催化剂内部扩散快慢的参数,是颗粒内部分子的浓度随时间的变化情况,其吸附动力学模型为:

$$Q_t/Q = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-n^2\pi^2 Dt/r^2) \quad (2)$$

式中, D/r^2 为分子在晶体颗粒内的表观扩散时间常数, $1/s$; r 为晶体的定性尺寸 ($2 \mu\text{m}$), cm ; D 为扩散系数, cm^2/s ; t 为吸附时间, s ; Q_t 为时间 t 时的吸附量, $\text{g}/(100 \text{g})$; Q 为静态饱和吸附量, $\text{g}/(100 \text{g})$ 。

当 $Q_t/Q < 0.6$ 时, 吸附速率方程可简化为^[16]:

$$Q_t/Q \approx (6/\sqrt{\pi}) \times (Dt/r^2)^{1/2} \quad (3)$$

通过式(3)计算得到多级孔道5A分子筛与微孔5A分子筛的扩散速率, 如表3所示。

表3 不同多级孔道5A分子筛的正构烷烃液相扩散系数

TPOAC 质 量分数/%	$D_{\text{液相}}/[10^{13}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})]$					
	0	0.001	0.003	0.01	0.1	0.4
正戊烷	53.76	159.21	227.72	252.43	280.37	286.11
正己烷	29.07	53.30	207.04	243.15	279.91	286.16
正庚烷	4.89	13.29	42.01	235.50	273.56	289.35

随着碳原子数的增加, 正构烷烃在微孔5A分子筛中的液相扩散系数减小。在加入模板剂TPOAC合成的多级孔道5A分子筛中, 各正构烷烃的液相扩散系数显著增加。随着模板剂质量分数的增加, 3种正构烷烃在多级孔道5A分子筛中的扩散系数均随之增加, 当模板剂质量分数增加到0.01%以上时, 液相扩散系数趋于稳定。当介孔数量达到一定比例时, 不同碳数正构烷烃在多级孔道内的扩散系数基本相同。

结合SEM照片, 模板剂TPOAC的适宜质量分数为0.01%, 合成的多级孔道5A分子筛在保持对正构烷烃具有较高平衡吸附量的同时, 显著提高正构烷烃在分子筛内的扩散系数, 从而提高吸附分离的速率。

3 结论

以有机硅烷二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵为软模板剂, 成功合成出具有介孔和微孔结构的多级孔道5A分子筛, 随着TPOAC质量分数的增加, 介孔比表面积、介孔体积随之变大, 合成的分子筛以0.5 nm的微孔为主, 与孔径在7~13 nm的介孔孔道相连。

正构烷主要吸附在分子筛的微孔道内。在多级孔道5A分子筛中, 介孔和微孔孔道具有连通性。与微孔5A分子筛相比, 正构烷烃在多级孔道5A分子筛中达到吸附平衡的时间较短。随着模板剂质量

分数的增加, 3种正构烷烃在多级孔道5A分子筛中的扩散系数均随之增加。微介孔互联的多级孔道5A分子筛可以在具有较高平衡吸附量的同时, 显著提高正构烷分子的吸附速率。

参考文献

- [1] 徐如人. 分子筛与多级孔道材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 08.
- [2] Kanghee Cho, Hae Sung Cho, Louis-Charles de Menorval, *et al.* Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application[J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 5664–5673.
- [3] Gounaris C E, Floudas C A, Wei J. Rational design of shape selective separation and catalysis— I: Concepts and analysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(24): 7933–7948.
- [4] 孙辉, 刘纪昌, 黄珏, 沈本贤. 分离石脑油正构烷烃新型5A分子筛吸附剂的制备[J]. *石化技术与应用*, 2006, 24(6): 441–443.
- [5] 曹昕. 固定床双塔并联石脑油分子管理技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 9–11.
- [6] Silva J A C, Rodrigues A E, Silva D. Separation of *n*-iso paraffins by PSA [J]. *Separation and Purification Technology*, 2000, (20): 97–110.
- [7] 王富城. 国产NWA-III型分子筛在分子筛脱蜡装置上的应用[J]. *精细石油化工进展*, 2015, 16(3): 35–38.
- [8] 沈本贤, 孙辉. 正戊烷和正己烷在无粘剂分子筛上的5A吸附动力学特性[J]. *石油化工*, 2008, 37(8): 805–809.
- [9] Alfeno Gunadi, Stefano Brandani. Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006(90): 278–283.
- [10] 冯春峰, 马丽, 马静红, 等. 中孔FAU型沸石的合成及孔结构表征[J]. *无机材料学报*, 2014, 37(11): 1173–1178.
- [11] 方云明. 多级孔道沸石分子筛的合成、表征及催化应用[M]. 辽宁: 大连理工大学出版社, 2013.
- [12] Zhu Y, Hua Z, Zhou J, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites: Direct self-assembly synthesis in a conventional surfactant solution by kinetic control over the zeolite seed formation [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(51): 14618–14627.
- [13] 宋春敏, 姜杰, 乔柯, 等. 微孔-介孔复合结构分子筛的合成及表征研究[J]. *分子催化*, 2006, 20(4): 294–299.
- [14] 宋丽萍. 多级孔道沸石的合成及应用[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2010: 32–46.
- [15] Yang X Y, Tian G, Chen L H, *et al.* Well-organized zeolite nanocrystal aggregates with interconnected hierarchically micro-mesopore systems showing enhanced catalytic performance [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(52): 14987–14995.
- [16] 近藤精一, 石川达雄, 等. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 10. ■