

13X 分子筛膜制备及其在低碳烯烃净化中的应用

周永贤^{1,2}, 陈 伟², 王鹏飞^{2*}, 张毅民^{1*}

(1. 天津大学 绿色合成与转化教育部重点实验室 化工学院, 天津 300072; 2. 上海化工研究院聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要: 以多孔 α - Al_2O_3 陶瓷管为支撑体、3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为表面改性剂, 采用真空溶胶预涂覆以及水热晶化的方法, 在 α - Al_2O_3 陶瓷管表面制备出了密实连续均匀且无孔或裂纹存在的 13X 分子筛膜层。采用 XRD、SEM 重点考察了表面改性剂浓度、水热晶化次数对分子筛膜层的影响。结果表明: 当 APTES 质量浓度为 46 g/L、水热晶化次数为 2 次时, 所制备的 13X 分子筛膜层能将氮气或乙烯气体中初始摩尔分数为 0.002% 二甲醚、甲醇、丙醛 3 种含氧化合物杂质脱除至摩尔分数 0.0001% 以下。与颗粒状 13X 分子筛相比, 该 13X 分子筛膜展现出更好的痕量含氧化合物深度脱除性能。以氮气为原料气时, 该 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛的穿透时间分别为 16、44.7 和 94 h; 以乙烯为原料气时, 对二甲醚、甲醇、丙醛的穿透时间分别为 25.2、102 和 178 h。

关键词: 13X 分子筛膜; 多孔 α - Al_2O_3 陶瓷管; 密实连续; 低碳烯烃深度净化; 含氧化物; 功能材料
中图分类号: TQ 170.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 12-1993-06

Preparation of 13X Molecular Sieve Membranes and Their Application in Light Olefins Deeply Purification

ZHOU Yong-xian^{1,2}, CHEN Wei², WANG Peng-fei^{2*}, ZHANG Yi-min^{1*}

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and High Performance Materials, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: It successfully fabricated dense and thin 13X molecular sieve membranes without any cracks, pinholes or other defects on a porous α - Al_2O_3 tube by a combination of 3-aminopropyl triethoxy silane (APTES) surface modification, vacuum pre-coating sol technology and hydrothermal crystallization method. The effects of APTES concentration and hydrothermal crystallization number on the 13X molecular sieve layers were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results demonstrated that the 13X molecular sieve membranes obtained with 46 g/L of APTES surface treatment and 2 times of hydrothermal crystallization could deeply purify the trace amount of dimethyl ether, methanol and propanal impurities to below mole percent 0.0001% from gaseous olefins at an initial mole percent of 0.002 % at room temperature, exhibiting much more excellent purification performance than that of granular 13X molecular sieve adsorbents. In particular, the breakthrough times of 13X molecular sieve membranes for dimethyl ether, methanol and propanal were 16 h, 44.7 h, 94 h in a N_2 system, and 25.2 h, 102 h and 178 h in a C_2H_4 system.

Key words: 13X membranes; porous α - Al_2O_3 tube; dense and continuous; light olefins deeply purification; oxygenated compounds; functional materials

Foundation item: Shanghai Science and Technology Talent Project Funds (15XD1522300)

收稿日期: 2018-03-02; 定用日期: 2018-05-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180136

基金项目: 上海市科技人才计划项目 (15XD1522300)

作者简介: 周永贤 (1977—), 女, 高级工程师, 在职博士生。联系人: 张毅民 (1967—), 博导, 男, 电话: 022-27401999, E-mail: zhangym@tju.edu.cn; 王鹏飞 (1969—), 男, 教授级高工, 电话: 021-69577696, E-mail: wpf@sh-lq.com。

聚烯烃工业是石化产业的支柱,具有重要的国家战略地位。聚合级烯烃深度净化技术作为烯烃聚合反应的关键前提,对聚烯烃产品的品质与产量,以及下游塑料行业的未来发展都产生着巨大的影响。无论是传统的裂解法,还是新型的甲醇制丙烯(MTP)、甲醇制烯烃(MTO)工艺^[1-4],制备得到的烯烃原料中都含有各种杂质,诸如 H₂O、O₂、CO、CO₂、甲醇、二甲醚、丙醛、丙酮、羰基硫等。尤其是痕量二甲醚、甲醇、丙醛等含氧化合物杂质的存在,不仅严重影响聚烯烃催化剂的活性,甚至会因催化剂中毒而导致整套装置停产^[5],造成重大的经济损失。目前,广泛采用的工艺技术方法是通过颗粒状 13X 分子筛吸附剂深度净化烯烃流中痕量的二甲醚、甲醇、丙醛等含氧化合物杂质^[6]。然而,该法在深度脱除含氧化合物杂质时,存在着传质阻力大、接触面积小、耗损大等缺点,尤其是再生活化时需要巨大的能耗,更大大增加了操作成本。因此,迫切需要开发一种新型的二甲醚、甲醇、丙醛等含氧化合物净化吸附剂。

分子筛陶瓷膜不仅具备耐高温、抗腐蚀性、高机械强度、低传质阻力、大通量等优点,还具备均可调的孔道结构和结构特性,已被广泛应用于渗透汽化和气体分离。目前,已有多种分子筛陶瓷膜^[7-13],其合成方法主要有:原位水热合成法、二次生长法、微波合成法和化学气相迁移法,其中,应用最多的为二次生长法。上述方法的出现为 13X 分子筛膜的制备及应用于烯烃中痕量含氧化合物的深度脱除提供了可能。但是,如何在多孔陶瓷管表面获取密实连续均匀且无孔或裂纹存在的 13X 分子筛膜层仍旧面临着巨大的技术难题和挑战。

本文以多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷管为支撑体,结合了 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)表面改性及真空溶胶预涂覆技术,在 α -Al₂O₃ 陶瓷管表面制备出密实连续均匀且无任何孔或裂纹的 13X 分子筛膜层。考察了表面改性剂浓度、水热晶化次数对 13X 分子筛膜层的影响,并以含痕量二甲醚、甲醇、丙醛 3 种含氧化合物杂质的氮气或乙烯为原料气,评价了其含氧化合物深度脱除性能,以期 13X 分子筛膜材料应用于低碳烯烃深度净化提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

片状氢氧化钠(质量分数 96%, AR),铝酸钠(质量分数 41%, CP)、硅酸钠(质量分数 19.1%~22.8%, AR),上海展云化工有限公司;3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),AR(质量分数 98%),阿拉丁试剂有限公司;甲苯,AR(质量分数 96%),国药集团化学试剂有限公司;管式 α -Al₂O₃ 支撑体(外径 12 mm,内径 8 mm,孔径 2~5 μ m,平均孔隙率 38%),淄博东强环保设备有限公司;实验室用去离子水(电导率 18.2 M Ω);氮气和乙烯原料气(二甲醚、甲醇、丙醛摩尔分数均为 0.002%),上海神开气体有限公司。

D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;Merlin Compact 型扫描电子显微镜,德国 ZEISS 公司;Agilent 7890B 型高效液相色谱仪,美国 Agilent 科技有限公司;Zeta-sizer Nano ZS 电位仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 13X 分子筛膜的制备

1.2.1 陶瓷管改性

将 α -Al₂O₃ 陶瓷管切割成长度为 50 mm 的短管,依次用 800 和 1500 目的砂纸进行打磨抛光,然后用去离子水超声清洗 3 次,每次清洗时间为 20 min,最后 400 $^{\circ}$ C 焙烧 2 h,冷却保存备用。APTES 表面改性 α -Al₂O₃ 陶瓷管方法参照文献[14],不同之处在于改变了 APTES 与甲苯的配比:配比分别控制为 11.5 g APTES/L 甲苯、28 g APTES/L 甲苯、46 g APTES/L 甲苯及 58 g APTES/L 甲苯,并分别命名为 APTES11.5/ α -Al₂O₃、APTES28/ α -Al₂O₃、APTES46/ α -Al₂O₃、APTES58/ α -Al₂O₃。

1.2.2 溶胶预涂覆

将铝酸钠、硅酸钠、氢氧化钠、去离子水按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3.5:7.8:630$ 的组成在室温下混合。具体步骤为:将铝酸钠粉末溶解在氢氧化钠溶液中,得到溶液 A;将硅酸钠粉末溶解在氢氧化钠溶液中,得到溶液 B。然后将溶液 B 缓慢滴加到搅拌的溶液 A 中,至溶液 B 全部滴加完毕后继续搅拌 1 h,得到溶胶液。随后,分别堵住 APTES11.5/ α -Al₂O₃、APTES28/ α -Al₂O₃、APTES46/ α -Al₂O₃、APTES58/ α -Al₂O₃ 陶瓷管一端,采用专用的真空涂敷装置并控制真空度为 0.005 MPa,连续抽 5 s,随后从溶胶中取出 α -Al₂O₃ 陶瓷管并于 35 $^{\circ}$ C 下干燥 18 h,即可得到预涂覆溶胶的 α -Al₂O₃ 陶瓷管,分别标记为 sol-APTES11.5、sol-APTES28、sol-APTES46、sol-APTES58。

1.2.3 13X 分子筛膜制备

按照上述同样的比例 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3.5:7.8:630$ 制备水热晶化合成液并将合成液转入带聚四氟乙烯衬里的反应釜内,分别固定 sol-APTES11.5、sol-APTES28、sol-APTES46、sol-APTES58 陶瓷管,密闭反应釜并将其置于 70 $^{\circ}$ C 均相反应器中陈化 6 h,再升温至 100 $^{\circ}$ C 晶化 6 h。取出 α -Al₂O₃ 陶瓷管,去离子水洗并干燥,最后 400 $^{\circ}$ C 活化 2 h,冷却,备用,即可得到对应配比 APTES/

甲苯改性后的 13X 分子筛膜, 分别标记为 APTES11.5、APTES28、APTES46、APTES58。此外, 按照同样的合成液配比及水热晶化条件, 将 sol-APTES46 陶瓷管分别于晶化液中晶化 1~3 次。

1.3 表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观测 13X 分子筛膜的形貌, 测试条件: 操作电压 2 kV, 工作距离 5~10 mm。使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 13X 分子筛膜的晶相, 测试条件: Cu 靶, K_{α} 射线, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, Ni 滤波, 扫描速率 $4(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $3^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。利用 Zeta 电位仪测量 APTES 改性前后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管的表面电负性。

1.4 净化评价实验

13X 分子筛膜的净化性能采用室温下动态吸附实验评价, 如图 1 所示。

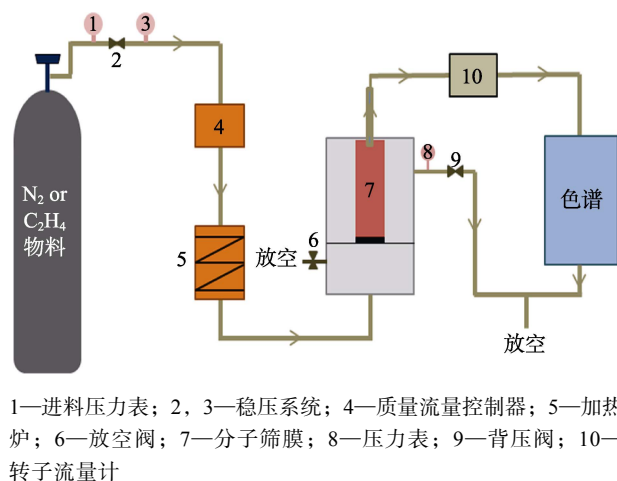


图 1 13X 分子筛膜评价示意图

Fig. 1 Oxygenated compounds purification schematic of 13X molecular sieve membranes

用 O 型硅树脂圈将负载有 13X 分子筛的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管密封于膜评价反应器中, 初次使用前先用冷的高纯氮气进行吹扫, 然后再用 200°C 氮气 (100 mL/min , 0.3 MPa) 活化 4 h, 活化结束后继续用冷的高纯氮气降温至室温。待降温结束后, 使氮气或乙烯气体 (二甲醚、甲醇、丙醛摩尔分数均为 0.002%) 以 20 mL/min 在 0.3 MPa 的压力连续进料, 经过 13X 分子筛膜的渗透气通过氢离子气相色谱在线检测其中二甲醚、甲醇、丙醛的含量。评价装置示意图如图 1 所示, 其中背压阀的压力控制为 0.5 MPa 。再生评价: 初次评价后, 先用冷高纯氮气吹扫评价后的 13X 分子筛膜, 然后用热的高纯氮气缓慢升温至 120°C , 保温 1 h; 继续升温至 240°C , 再保温 2 h, 其他过程类似。评价过程中应控制分子筛膜和颗粒状吸附剂中 13X 分子筛的量一致。整个实验过程数据误差控制在 0.5% 以内。穿透时的累积吸附量 (q_t) 计算公式如下:

$$q_t = (x_0 - x_t) \times 300 \times 1.2 \times M \times t / (8.315 \times 298.15 \times m) \quad (1)$$

其中, x_0 为氮气或乙烯原料气中含氧化物杂质的初始摩尔分数, %; x_t 为穿透时氮气或乙烯原料气中含氧化物杂质的摩尔分数, %; t 为穿透时对应杂质含量的吸附时间, h; m 为 13X 分子筛膜中分子筛的质量, g; M 为杂质的相对分子质量, g/mol; q_t 为穿透时的累积吸附量, mg/g。

2 结果与讨论

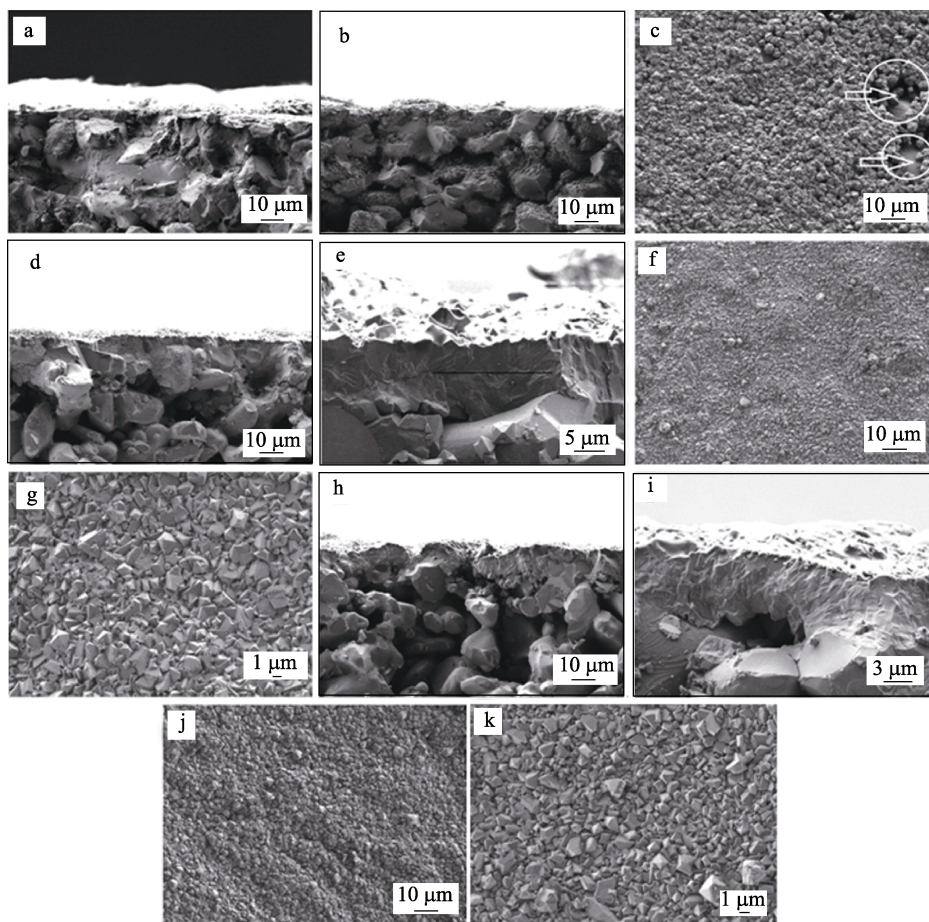
2.1 形貌与结构

对不同浓度 APTES 改性后制备的 13X 分子筛膜表面与截面的微观形貌进行 SEM 表征, 见图 2。

由图 2 可知, APTES 由于其丰富的甲氧基、乙氧基和乙酰氧基等官能团而被广泛应用于表面改性, 如作为共价连接剂合成 FAU 分子筛膜^[15]。APTES 浓度较低时, 相同的水热晶化条件下, 负载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面的 13X 分子筛呈现出明显的分布不均匀现象且厚度较薄, 局部还会出现因未负载上 13X 分子筛而导致的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面裸露在外 (如图 2c 中白色箭头所示)。随着 APTES 浓度的增加, 负载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面的 13X 分子筛越来越均匀。当 APTES 浓度增加至 46 g/L , 制备得到了厚度均匀粒度均一的 13X 分子筛膜层且没有观察到孔或裂纹存在。该分子筛膜层厚度为 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$, 分子筛的粒径为 $1\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。当 APTES 浓度继续增加至 58 g/L 时, 所制备得到的 13X 分子筛膜层并没有展现出明显的差异。考虑到实际情况, 后续制备选择 APTES 浓度为 46 g/L 。

溶胶扮演着晶种的角色, 对 13X 分子筛膜的制备起着关键作用^[16]。对于 APTES 改性后能够制备结构较完整的 13X 分子筛膜的方法, 原因在于, 在没有对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管进行表面改性前, 裸露的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面存在大量的羟基 ($-\text{OH}$), 致使呈现出较强的电负性 (-30.5 mV , $\text{pH}=11$)。在溶胶预涂覆时, 当与带负电荷的 13X 分子筛前驱体接触后, 由于较强的静电排斥作用, 不仅导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面溶胶负载量少而且呈现出明显的不均匀性。当用 APTES 改性后, APTES 中大量存在的硅氧基团 ($-\text{Si}-\text{O}-$) 会与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面的 $-\text{OH}$ 结合, 导致表面电负性明显变弱 (-0.8 mV , $\text{pH}=11$), 从而大大减弱了后续的静电排斥作用, 使溶胶涂覆量更多更均匀。在低浓度 APTES 改性后, 由于改性不充分, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面仍然存在较强的电负性, 因此制备不到结构较完整的 13X 分子筛膜。

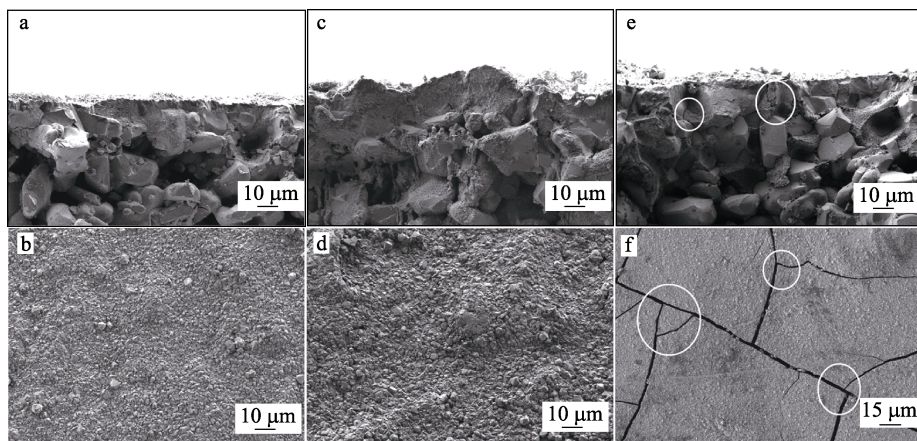
APTES 改性浓度为 46 g/L 时, 水热晶化次数对 13X 分子筛膜制备的影响见图 3。



a—APTES11.5; b, c—APTES28; d~g—APTES46; h~k—APTES58

图 2 不同质量浓度 APTES 改性后制备的 13X 分子筛膜表面与截面 SEM 图

Fig. 2 Surface and cross-sectional SEM images of 13X molecular sieve membranes prepared by different mass concentrations of APTES



a, b—水热晶化 1 次; c, d—水热晶化 2 次; e, f—水热晶化 3 次

图 3 不同水热晶化次数制备的 13X 分子筛膜表面与截面的 SEM 图

Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM images of 13X molecular sieve membranes prepared by different hydrothermal crystallization times

由图 3 分析可知,随着晶化次数的增加,制备得到的 13X 分子筛膜结构完整性呈现出明显的差异。当水热晶化次数为 2 次时,所制备得到的 13X 分子筛膜结构仍旧完整,膜层厚度均匀、分子筛粒度大小均一,并且没有观察到孔或裂纹存在于分子筛膜层。与水热晶化一次相比,膜层厚度明显增加,厚度增加至 10~15 μm ,但膜层表面的分子筛粒径并

没有呈现出明显的增大趋势,分子筛粒径为 1~1.5 μm 。然而,当水热晶化次数为 3 次时,所制备得到的 13X 分子筛膜层出现了明显的裂纹(宽度为 1~2.5 μm),这些非吸附界面裂纹的存在非常不利于后续含氧化物的脱除净化(分子直径:二甲醚 0.406 nm、甲醇 < 0.3 nm、丙醛 0.456 nm)。因此,水热晶化次数选择 2 次效果更佳。

综上所述, 本文中制备 13X 分子筛膜最佳 APTES 改性浓度为 46 g/L, 水热晶化次数为 2 次。

对 sol-APTES46 陶瓷管于晶化液中晶化 2 次得到的 13X 分子筛膜进行 XRD 测试, 结果见图 4。

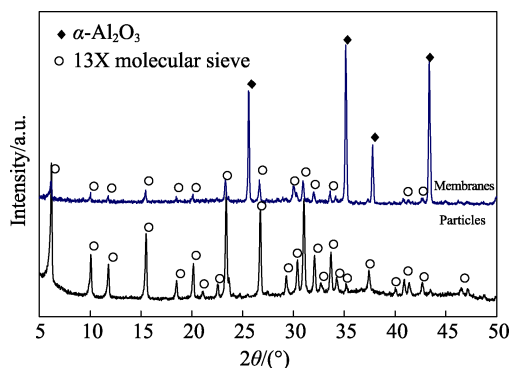


图 4 13X 分子筛膜及颗粒状 13X 分子筛吸附剂的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of 13X molecular sieve membranes and 13X molecular sieve particle adsorbents

由图 4 可知, 在 13X 分子筛膜及颗粒状 13X 分子筛吸附剂中均检测到 13X 分子筛物相的存在, 且没有其他分子筛杂相。此外, 在 13X 分子筛膜中检测到了 α - Al_2O_3 物相的存在, 该组分来源于 α - Al_2O_3 陶瓷管。结果表明, 在该条件下所制备得到的 13X 分子筛膜中分子筛较纯。

2.2 13X 分子筛膜净化性能

为了进一步确定所制备的 13X 分子筛膜的烯烃净化效果, 采用了含二甲醚、甲醇、丙醛杂质的氮气为原料气进行评价, 结果见图 5。其中, $t=0$ 时含量为吸附前原料气中二甲醚的含量 (图中未标出), 初始原料气中二甲醚的摩尔分数为 0.00209%。

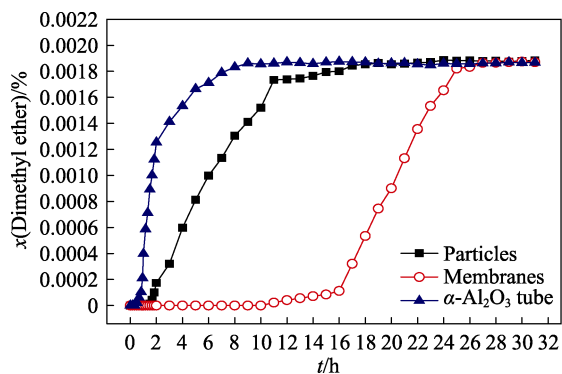


图 5 氮气体系中二甲醚吸附穿透曲线
Fig. 5 Dimethyl ether adsorption penetration curves in a N_2 system by 13X molecular sieve particle adsorbents and 13X molecular sieve membranes

在二甲醚、甲醇、丙醛 3 种含氧化合物中, 由于二甲醚的极性最小 [极性: 二甲醚 (近似为非极性) < 甲醇或者丙醛], 所以二甲醚最容易穿透, 常作为穿透指标。图 5 为氮气体系中 α - Al_2O_3 陶瓷管、颗粒状 13X 分子筛及 13X 分子筛膜对二甲醚的吸附穿透曲线。分析可知, 三者均具备二甲醚深度净化

性能, 但所制备的 13X 分子筛膜比 α - Al_2O_3 陶瓷管和颗粒状 13X 分子筛具备更好的二甲醚脱除性能。氮气体系中, 二甲醚初始摩尔分数为 0.00209% 时, α - Al_2O_3 陶瓷管、颗粒状 13X 分子筛及 13X 分子筛膜三者的穿透时间 (渗透气中二甲醚含量达到 0.0001% 时的时间) 分别为 0.83、1.83 和 16 h, 由公式 (1) 计算得到的颗粒状 13X 分子筛及 13X 分子筛膜二者穿透时累积吸附量分别为 2.662 和 23.107 mg/g。结果表明, 13X 分子筛膜材料更有利于气态烯烃中含氧化物杂质脱除, 具备巨大的潜在工业应用价值。

氮气体系中 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛杂质吸附穿透曲线见图 6。其中, $t=0$ 时含量为吸附前原料气中杂质的含量 (图中未标出), 初始原料气中二甲醚、甲醇、丙醛的摩尔分数分别为 0.00209%、0.00194% 和 0.00191%。图 6b 为图 6a 中方框对应的放大曲线。

由图 6 可见, 该 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛 3 种杂质均具备较好的脱除性能, 对甲醇、丙醛的穿透时间分别为 44.7 和 94 h, 对甲醇、丙醛的吸附量分别达到 41.690、165.510 mg/g。

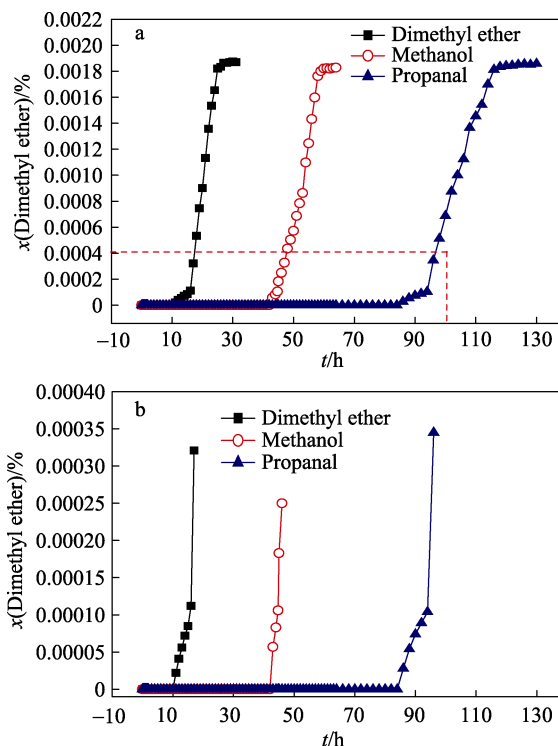


图 6 氮气体系中 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛杂质吸附穿透曲线

Fig. 6 Dimethyl ether, methanol and propanal adsorption penetration curves in a N_2 system by 13X molecular sieve membranes

以含杂质的乙烯气体为原料气, 模拟工业情况, 进行净化评价。乙烯体系中 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛杂质吸附穿透曲线见图 7。其中, $t=0$ 时含量为吸附前原料气中杂质的含量 (图中未标出), 初始原料气中二甲醚、甲醇、丙醛的摩尔分数分别

为 0.00202%、0.00241% 和 0.00213%。

由图 7 可见, 该 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛 3 种杂质均具备较好的脱除性能, 对二甲醚、甲醇、丙醛的穿透时间分别为 25.2、102 和 178 h, 对二甲醚、甲醇、丙醛 3 种杂质的吸附量分别达到 37.166、125.012 和 345.585 mg/g。此外, 并没有观察到明显的乙烯共吸附现象。

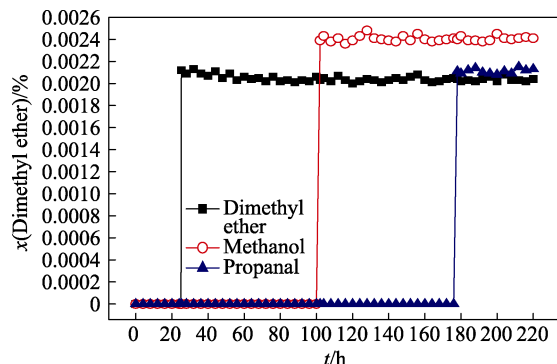


图 7 乙烯体系中 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛杂质吸附穿透曲线

Fig. 7 Dimethyl ether, methanol and propanal adsorption penetration curves in a C_2H_4 system by 13X molecular sieve membranes

再生次数对二甲醚脱除性能的影响见图 8。

由图 8 分析可知, 5 次使用后, 该 13X 分子筛膜仍旧能将初始摩尔分数为 0.002% 的二甲醚杂质深度脱除至摩尔分数为 0.0001% 以下, 脱除效果良好稳定, 适合于未来的工业化应用。该 13X 分子筛膜良好稳定的杂质深度脱除性能, 主要归因于其较佳的孔道结构及良好的热结构稳定性能。

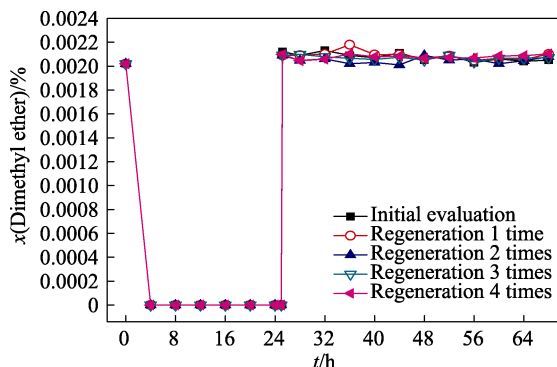


图 8 乙烯体系中 13X 分子筛膜再生次数对二甲醚脱除性能的影响

Fig. 8 Dimethyl ether adsorption penetration curves in a C_2H_4 system with different regeneration times of 13X molecular sieve membranes

3 结论

(1) 运用了 APTES 表面改性, 真空溶胶预涂覆, 低温干燥以及水热晶化的方法, 成功地制备出了密实连续均匀且无孔或裂纹存在的 13X 分子筛膜层。

(2) 在 APTES 浓度 46 g/L 和水热晶化次数为 2 次时, 所制备得到的 13X 分子筛膜最佳, 其膜层厚度达到了 10~15 μm , 均匀分布的分子筛粒径为 1~1.5 μm 。

(3) 含二甲醚、甲醇、丙醛 3 种杂质的氮气和乙烯原料气净化实验表明, 该 13X 分子筛膜比颗粒状 13X 分子筛吸附剂具备更佳深度净化性能。乙烯体系中, 13X 分子筛膜对二甲醚、甲醇、丙醛的穿透时间分别长达 25.2、102 和 178 h, 吸附量分别达到 37.166、125.012、345.585 mg/g。结果表明, 13X 分子筛膜作为替代颗粒状 13X 分子筛吸附剂在深度净化气态轻质烯烃中含氧化物领域有着巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] Zhang Yong (张勇). Progress in olefin technology (烯烃技术进展) [M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2008: 114-273.
- [2] Losch P, Pinar A B, Willinger M G, *et al.* H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2017, 345: 11-23.
- [3] Yu B Y, Chien I L. Design and optimization of the methanol-to-olefin process. part II: comparison of different methods for propylene/propane separation [J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, 39: 2304-2311.
- [4] Bricker J C. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins [J]. Topics in Catalysis, 2012, 55: 1309-1314.
- [5] Yang Chunyu (杨春育), Huang Jianping (晁建平), Huang Hairong (黄海蓉). Adsorption on zeolite of methanol from liquid C_4 hydrocarbon [J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2001, 30(9): 695-698.
- [6] Gorawara J. AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety [C]//Ethylene Plant Contaminants: Myths and War Stories, April, 26-30, 2009, Tampa, Florida, America. New York: AIChE, c2009: 1-16.
- [7] Werten I G, Dharmawijaya P T, Aryanti P T P, *et al.* LTA zeolite membranes: current progress and challenges in pervaporation [J]. Rsc Advances, 2017, 47: 29520-29539.
- [8] Wang X R, Yang Z Z, Yu C L, *et al.* Preparation of T-type zeolite membranes using a dip-coating seeding suspension containing colloidal SiO_2 [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 197: 17-25.
- [9] Wang L, Zhang C, Gao X C, *et al.* Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 152-160.
- [10] Lin K Y A, Wu C H, Jochems A P. Adsorptive behaviors of methylimidazolium ionic liquids to a Y-type zeolite in water: Kinetics, isotherms, thermodynamics and interferences [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 269-276.
- [11] Gup Y J. Synthesis of tubular faujasite X-type membranes with mullite supports and their gas permeances for N_2/CO mixtures [J]. Separation Science & Technology, 2011, 46(11): 1716-1725.
- [12] Yang S W, Cao Z S, Arvanitis A, *et al.* DDR-type zeolite membrane synthesis, modification and gas permeation studies [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 194-204.
- [13] Li L Q, Yang J H, Li J J, *et al.* High performance ZSM-5 membranes on coarse macroporous $\alpha-Al_2O_3$ supports for dehydration of alcohols [J]. AIChE Journal, 2016, 62(8): 2813-2824.
- [14] Mundstock A, Wang N Y, Frieb S, *et al.* Propane/propene permeation through Na-X membranes: the interplay of separation performance and pre-synthetic support functionalization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 215: 20-28.
- [15] Huang A, Wang N, Caro J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 389: 272-279.
- [16] Guillou F, Rouleau L, Pirngruber G, *et al.* Synthesis of FAU-type zeolite membrane: an original in situ process focusing on the rheological control of gel-like precursor species [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119(1/2/3): 1-8.