

C₈芳烃中乙苯吸附分离材料的制备与性能研究

赵可心¹, 濮鑫¹, 刘纪昌^{1,2*}, 张健³, 张金山³, 胡炳星³

(1.华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2.石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832000;
3.新疆佳宇恒能源科技有限公司, 新疆 胡杨河 834018)

摘要:采用水热合成法制备低硅铝比 X 型分子筛(LSX), 通过离子改性法研究了离子种类、交换次数等制备 Rb-LSX 的最佳条件。利用单组分和多组分吸附实验探究吸附时间、溶液浓度等对 C₈ 芳烃吸附分离的影响, 并对其进行吸附动力学、吸附等温线和吸附扩散性能研究。结果表明, 在 298 K 下, 单组分吸附实验中 C₈ 芳烃在 Rb-LSX 上的吸附量大小为: 乙苯(EB, 162.05 mg/g) > 对二甲苯(PX, 141.00 mg/g) > 间二甲苯(MX, 128.67 mg/g) > 邻二甲苯(OX, 125.02 mg/g), 且 Rb-LSX 对 4 种芳烃分子的吸附过程符合 Langmuir 等温线模型和准二级动力学模型; 在多组分吸附实验中, EB/PX、EB/MX 和 EB/OX 的选择性分别为 6.94、5.41、7.20; C₈ 芳烃分子在 Rb-LSX 分子筛中的扩散能力大小为: EB > MX > PX > OX。

关键词: C₈ 芳烃; 乙苯; X 型分子筛; 吸附分离; 分子动力学模拟

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0309-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.055

Preparation and properties study of adsorption separation materials for ethylbenzene in C₈ aromatic hydrocarbons

ZHAO Ke-xin¹, PU Xin¹, LIU Ji-chang^{1,2*}, ZHANG Jian³, ZHANG Jin-shan³, HU Bing-xing³

(1.School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, China;

3.Xinjiang Jiayuheng Energy Technology Co., Ltd., Huyanghe 834018, China)

Abstract: LSX, a X-type zeolite with low Si-Al ratio, is prepared via hydrothermal synthesis method. The optimum preparation conditions for Rb-LSX, including the types of ions and exchange frequencies, are studied through ion modification method. The impacts of adsorption time and solution concentration on the adsorption and separation of C₈ aromatics are explored by means of single-component and multi-component adsorption experiments, and the adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption diffusion properties are studied. Results show that the adsorption capacity of C₈ aromatic hydrocarbons on Rb-LSX at 298 K is in the following order: ethylbenzene (EB, 162.05 mg·g⁻¹) > p-xylene (PX, 141.00 mg·g⁻¹) > m-xylene (MX, 128.67 mg·g⁻¹) > o-xylene (OX, 125.02 mg·g⁻¹). Moreover, the adsorption process of Rb-LSX for these four aromatics is consistent with Langmuir isotherm model and quasi-second-order kinetic model. In the multi-component adsorption experiment, the selectivity rates of EB/PX, EB/MX and EB/OX are 6.94, 5.41 and 7.20, respectively. The diffusion capacity of C₈ aromatic molecules in Rb-LSX molecular sieve is in order of EB > MX > PX > OX.

Key words: C₈ aromatic hydrocarbons; ethylbenzene; X-type zeolite; adsorption separation; molecular dynamics simulation

C₈ 芳烃混合物中主要包含 4 种组分: 对二甲苯(PX)、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)与乙苯(EB)^[1]。其中, 乙苯是重要的有机化工原料之一, 主要用来生产苯乙烯^[2]。目前, C₈ 芳烃中的乙苯主要是通过芳烃联合装置转化为二甲苯或苯, 以增产对二甲苯。但该过程会伴随着一系列副反应的发生, 如乙苯自身歧化和烷基转移反应等。这将易产生温升大、循环氢气纯度下降、换热器泄露、压缩机连锁等情况^[3]。更重要的是该方法乙苯转化率极低(约 27%), 还会产生大量的副产物, 如苯、乙烷

等, 造成乙苯资源的浪费。若能直接将乙苯从 C₈ 芳烃同分异构体混合物中分离出来, 不仅可以使得二甲苯异构化的温度降低 20~30℃、节约能耗、增大异构化反应器的处理量 20%~50%, 还可以充分利用乙苯产物, 为苯乙烯工业提供优质原料^[4]。

工业上被广泛用来分离 C₈ 芳烃异构体的技术主要有两大类: 结晶法、吸附法^[5-6]。其中, 吸附法由于具有节能环保、效率高、选择性高等优点, 约占目前工业 C₈ 芳烃分离份额的 75%, 在 C₈ 芳烃分离领域具有广泛的应用前景^[7]。相较于传统沸石分

收稿日期: 2024-04-09; 修回日期: 2024-08-09

作者简介: 赵可心(2000-), 女, 硕士生, 研究方向为 C₈ 芳烃吸附分离, y82210147@mail.ecust.edu.cn; 刘纪昌(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向为分子筛及 MOFs 等多孔材料的合成与吸附分离, liujc@ecust.edu.cn。

子筛,低硅 X 型(LSX)分子筛具有更大的阳离子交换容量,可以通过离子改性来调整吸附剂的比表面积和孔体积,从而改变分子筛的吸附性能,使其成为可能的吸附剂^[8-9]。然而,现有报道侧重于吸附材料的研究及探究对材料吸附选择性能的影响因素,鲜有从吸附扩散的微观角度出发,去分析 C₈ 芳烃在分子筛骨架上的吸附、扩散机制。且已报道材料的分离选择性能十分有限,亟需设计具有更高乙苯分离性能的吸附剂。

笔者采用水热合成法制备了低硅 X 型分子筛 Rb-LSX,并通过离子交换法研究了不同金属离子交换(钾、铷、铯)、不同交换条件等对分离 C₈ 芳烃的影响。测定了 C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 分子筛上的竞争吸附性能,并对吸附剂分别进行了 C₈ 芳烃吸附动力学和吸附等温线研究;计算了 4 种芳烃分子在 Rb-LSX 分子筛上的吸附热曲线,并通过分析均方位移(MSD-t)曲线图和扩散系数(D)深入探究 C₈ 芳烃异构体在孔道的扩散微观机制。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙苯、间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯,均为分析纯,正壬烷(99%)、氯化铷(优级纯),上海麦克林公司生产;氢氧化钠、氢氧化钾,均为分析纯,硅酸钠溶液(35%~40%),阿拉丁试剂公司生产;铝酸钠(化学纯),国药上海化学试剂公司生产。

1.2 材料表征

利用 Bruker D8 Advance 型 X-Ray 多晶衍射仪对样品进行 XRD 分析,Cu/K_α 射线源,操作电流为 40 mA,操作电压为 40 kV,扫描范围为 5~50°,扫描速率为 5(°)/min。利用 MicroActive for ASAP 2460 2.0 N₂ 吸附-脱附仪对样品进行分析。测试前,所有样品在 473 K 下真空处理 12 h,后在 -196℃ 条件下静态吸附 N₂ 进行分析。利用 Regulus8100 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品进行表征。

1.3 吸附剂分子筛的制备

反应物原料摩尔比为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.2 : 5.5 : 1.65 : 122$ 。首先,将氢氧化钠和氢氧化钾与水混合,并于室温搅拌 10 min。将偏铝酸钠溶解于水中,并在 5 min 后加入前一混合物中。随后,将水玻璃缓慢加入溶液中搅拌 30 min。将配制的溶液转移至 343 K 的烘箱中老化 3 h。最后,在 373 K 下装釜晶化 5 h,将得到的固体产物经过过滤并用 0.01 mol/L RbOH

水溶液洗涤至 pH 为 8~9 以避免质子化。在 373 K 下干燥制得 LSX 沸石分子筛。

以制备的 LSX 为原料,采用离子交换法制备 K⁺、Rb⁺和 Cs⁺交换的 LSX 样品。将不同浓度(0.3、0.5、0.7 mol/L)的 RbCl 溶液与 LSX 分子筛 [$m(\text{LSX}) : m(\text{RbCl}) = 1 : 5$] 在恒温 80℃ 下连续进行 4 次离子交换,每次交换后,将溶液过滤,加入新鲜的 RbCl 溶液。然后对样品进行过滤并用 0.01 mol/L RbOH 水溶液洗涤至 pH 为 8~9,在 373 K 下进行干燥,得到 Rb-LSX 分子筛(当用不同浓度 RbCl 溶液进行 4 次交换时,所制备的分子筛分别命名为 xM-1、xM-2、xM-3、xM-4, $x = 0.3、0.5、0.7 \text{ mol/L}$)。K⁺和 Cs⁺交换 LSX 样品的制备遵循上述相同的程序。制备 K⁺交换沸石时,采用 KCl 溶液,并用稀 KOH 溶液调节 pH;制备 Cs⁺交换沸石时,采用 CsCl 和 CsOH 溶液。

1.4 静态吸附实验

首先,将样品放置于 393 K 的真空烘箱中干燥 12 h。然后,称量 0.5 g 吸附剂分别放置于 4 个 5 mL 的样品瓶中,随后分别在瓶内加入质量分数为 2% 单组分 C₈ 芳烃异构体的正壬烷溶液。将这些顶空瓶置于 298 K 恒温振荡器中吸附 24 h。对于竞争吸附实验,溶液采用等体积的 C₈ 芳烃异构体的正壬烷溶液,实验方法与上述单组分实验相同。计算吸附剂对组分 i 的吸附量:

$$Q_i = 1000M_0(W_{i0}/W_{m0} - W_i/W_m) \quad (1)$$

式中: M_0 为每克分子筛中 $n\text{-C}_9$ 的含量; W_{i0} 为吸附液中组分 i 的质量分数,%; W_{m0} 为吸附液中 $n\text{-C}_9$ 的质量分数,%; W_i 为平衡液中组分 i 的质量分数,%; W_m 为平衡液中 $n\text{-C}_9$ 的质量分数,%^[10]。

选择性 $\alpha_{i/j}$ 的计算式为:

$$\alpha_{i/j} = Q_i W_j / Q_j W_i \quad (2)$$

式中: Q_j 为组分 j 的吸附容量,mg/g; W_j 为平衡溶液中组分 j 的质量分数,%^[11]。

1.5 单组液相吸附等温线实验

准确称取制备的分子筛 1.0 g 置于 5 mL 样品瓶中,加入一系列质量浓度的乙苯或二甲苯的正壬烷溶液密封,于摇床中振荡至吸附平衡,取平衡溶液进行分析。以平衡浓度为 C_e (%) 为横坐标,平衡吸附量 Q_e (mg/g) 为纵坐标做吸附等温线并对其进行拟合。

1.6 分子动力学模拟

通过分子筛数据库获得 X 分子筛的结构,根据 ICR 测得分子筛的硅铝摩尔比(Si:Al),用 perl 语言

编写的脚本完成替换过程,并严格遵循洛文斯顿规则^[12],并通过 pawley 方法精修确认结构的准确性,得到硅铝摩尔比为 2.17 的 LSX 型分子筛晶胞结构,如图 1(a)所示。根据 Rybakov 等^[13]的研究,将一定数量的 Rb 离子引入框架中,使用第一性原理计算方法进行完全的结构弛豫,得到 Rb-LSX 分子筛理论结构,并通过 Rietveld 方法精修获得 Rb-LSX 分子筛的实验结构,如图 1(b)所示。其中,第一性原理计算采用 Materials Studio 2020 软件中的 CASTEP 模块,为考虑离子的强相互作用,用色散校正(DFT-D)和 DFT+U 进行修正,并使用了超软赝势和广义梯度近似(GGA)及 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函。截止能量为 560 eV,使用 2×2×2 k-point 网格以使总能量收敛于 0.1 meV/atom。

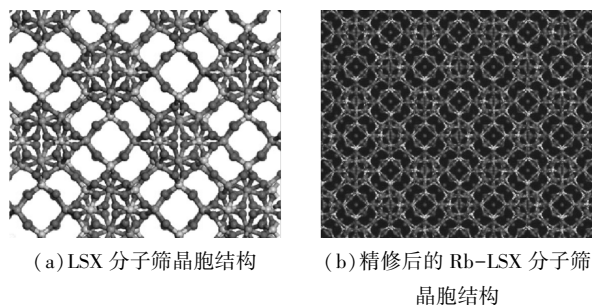


图 1 分子动力学模拟结构图

基于巨正则蒙特卡罗和分子动力学的方法研究 C₈芳烃分子在 Rb-LSX 分子筛结构模型上的吸附扩散行为。利用 MD 方法模拟分子系统瞬态行为^[14],研究吸附剂 Rb-LSX 中 4 种芳烃分子的动态特性;利用 GCMC 分子模拟方法模拟单组分吸附等温线和多组分吸附热曲线^[15]。其中 GCMC 计算采用 Materials Studio 2020 软件中的 Sorption 模块,用 COMPASS III 力场描述体系内的范德华相互作用,模拟过程中 Rb-LSX 框架被视为刚性。框架原子电荷采用文献[16]中提供的值,C₈分子电荷来自 Dmol3 模块计算的 ESP 电荷。力场参数混合采用 Lorentz-Berthelot 规则,静电作用计算采用 Ewald 方法,范德华截断半径为 13.5 Å(1 Å=0.1 nm)。MD 计算采用 Materials Studio 2020 软件中的 Forcite 模块,用与 GCMC 计算相同的力场和电荷计算及处理方法,模拟过程中使用 NVT 系综,温度设定为 298 K,时间步长为 1 fs,模拟总时间为 1 000 ps。分子的均方位移和扩散系数计算式分别为:

$$MSD = (1/N) \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (3)$$

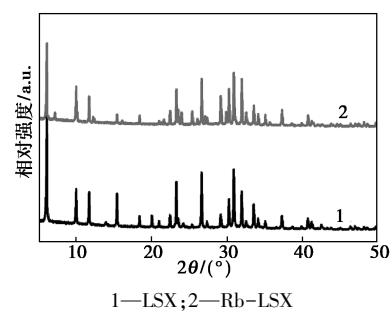
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} (1/6Nt) \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (4)$$

式中: N 是模拟体系中总原子数; t 为扩散时间, ps; $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为芳烃分子 t 时刻和初始时刻下的位置。

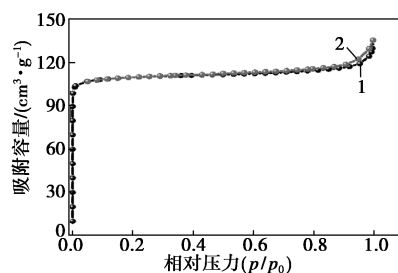
2 结果与讨论

2.1 LSX 分子筛材料的表征

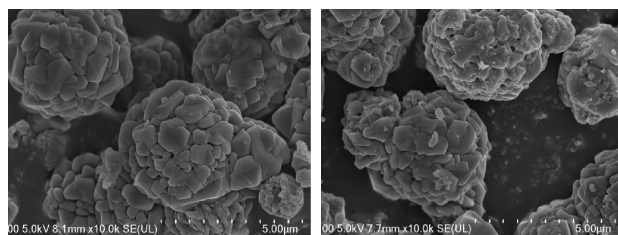
Rb⁺交换前后 LSX 分子筛 XRD 谱图如图 2(a)所示。从图 2(a)中可以看出,离子交换没有改变 X 型分子筛的特征峰位置,但各峰的衍射强度都有一定程度的减弱,表明改性后分子筛的结晶度降低^[17]。主要是因为 Rb 离子的半径较大,当 Rb⁺进入分子筛之后,取代了原来骨架中的 Na⁺,从而对其结构造成一定的破坏。分子筛的 N₂ 吸附脱附等温线如图 2(b)所示。从图 2(b)中可以看出,Rb-LSX 的 N₂ 吸附曲线属于 I 类吸附等温线^[18]。Rb⁺交换前后分子筛样品形貌特征如图 2(c)和图 2(d)所



(a) Rb⁺交换前后 LSX 分子筛 XRD 谱图



(b) 吸附剂 N₂ 吸附脱附等温线



(c) Rb⁺交换前分子筛样品形貌特征

(d) Rb⁺交换后分子筛样品形貌特征

图 2 Rb-LSX 的结构特征图

示。从图 2(c)和图 2(d)可知,离子交换没有使 X 型分子筛的晶体结构塌陷,颗粒均匀分布,未产生团聚现象。但离子改性使得分子筛的表面的粗糙度增加,该结果与 XRD 分析结果一致,主要是由于大半径 Rb⁺引入所导致。

2.2 Rb-LSX 吸附剂上多组分竞争吸附规律

改性低硅 X 型分子筛上乙苯对二甲苯异构体的选择性和吸附容量如表 1 所示。从表 1 可知,相对于其他 2 种金属离子,Rb⁺改性的 LSX 对 C₈ 芳烃中的乙苯更具有优先吸附的能力。在 Rb-LSX 吸附剂对 C₈ 芳烃的竞争吸附实验中,EB 对 PX、MX 和 OX 的选择性分别为 2.14、2.46、2.11,表明 Rb-LSX 沸石具有优先吸附乙苯的能力。为得到性能最优的 Rb-LSX 分子筛,分别在不同浓度(0.3、0.5、0.7 mol/L)的 RbCl 溶液中进行多次交换,制得不同交换条件下的 Rb-LSX 分子筛,并进行竞争吸附实验。多组分液相吸附中 Rb-LSX 对 C₈ 芳烃异构体的吸附容量和选择性如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在同一浓度下随着交换次数的增加,Rb-LSX 分子

表 1 不同金属离子交换对 C₈ 芳烃吸附分离的影响

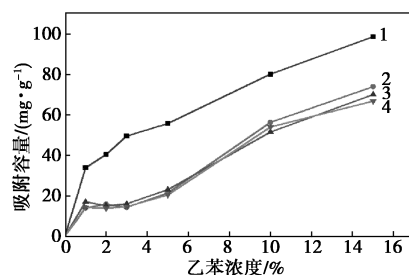
吸附剂	选择性			吸附容量/(mg·g ⁻¹)			
	α(EB/PX)	α(EB/MX)	α(EB/OX)	Q(EB)	Q(PX)	Q(MX)	Q(OX)
K-LSX	1.29	1.41	1.27	68.06	40.27	43.01	40.95
Rb-LSX	2.14	2.46	2.11	55.69	34.09	30.29	36.84
Cs-LSX	2.04	1.60	2.62	59.90	31.90	36.84	25.62

表 2 不同交换条件下 Rb-LSX 对 C₈ 芳烃异构体的影响

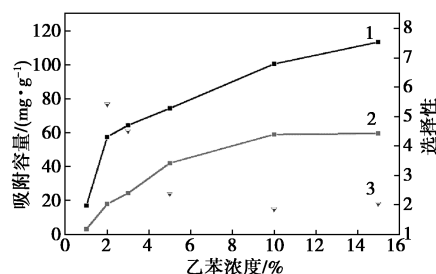
吸附剂	选择性			吸附容量/(mg·g ⁻¹)			
	α(EB/PX)	α(EB/MX)	α(EB/OX)	Q(EB)	Q(PX)	Q(MX)	Q(OX)
0.3M-1	1.37	1.40	1.74	60.63	46.82	46.82	37.41
0.3M-2	2.43	2.33	2.62	40.68	19.81	19.81	18.37
0.3M-3	3.01	3.10	3.25	40.47	16.22	16.22	15.17
0.3M-4	4.21	3.37	4.31	32.66	11.21	11.21	10.75
0.5M-1	2.14	2.46	2.11	55.69	34.09	34.09	36.84
0.5M-2	4.81	3.57	6.52	44.14	12.06	12.06	9.10
0.5M-3	6.94	5.41	7.20	38.76	8.19	8.19	7.99
0.5M-4	5.16	4.72	7.04	24.85	5.76	5.76	4.36
0.7M-1	2.01	2.05	2.44	66.32	34.27	34.27	28.42
0.7M-2	3.67	3.58	5.04	45.90	14.16	14.16	10.55
0.7M-3	4.50	5.95	7.61	36.24	14.93	14.93	11.89
0.7M-4	6.23	5.55	6.48	32.50	7.87	7.87	6.86

筛对 C₈ 芳烃的吸附总量呈现下降的趋势,但选择性整体上逐渐增加,当在 0.5 mol/L RbCl 溶液中交换 3 次时,4 组分液相吸附实验中 EB/PX、EB/MX 和 EB/OX 的分离选择性分别达到 6.94、5.41、7.20。

EB 对 PX 双组分和多组分吸附竞争曲线如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,在 4 组分溶液中,Rb-LSX 总吸附量与溶液质量分数有关。当各组分(乙苯和二甲苯)质量分数逐渐增大时,C₈ 芳烃总的吸附量也在逐渐增大。EB 的吸附量显著大于其他 3 种组分,再次验证 Rb-LSX 可以成功地把 EB 从 C₈ 芳烃异构体中分离出来。从图 3(b)中可以看出,EB 与 PX 的竞争性吸附实验证实了上述实验结果。EB 的吸附量最大,达到 113 mg/g,而 PX 的吸附量仅为 59 mg/g。



1—Q(EB);2—Q(PX);3—Q(MX);4—Q(OX)
(a) 多组分液相的吸附等温线



1—Q(EB);2—Q(PX);3—α(EB/PX)
(b) 双组分液相吸附中的吸附等温线

图 3 EB 对 PX 的吸附竞争曲线

2.3 Rb-LSX 分子筛的 C₈ 芳烃吸附动力学研究

在 298 K 下进行了单组分静态吸附实验,吸附时间对单组分 C₈ 芳烃分子吸附量的影响曲线如图 4 所示。由图 4 可知,在吸附初期,Rb-LSX 分子筛对 4 种芳烃分子各组分的吸附速率都急速上升,当到达 0.5 h 后吸附速率逐渐减慢,最终在 2 h 左右趋于饱和。EB、PX、MX 和 OX 的平衡吸附量分别 101.08、89.99、70.65 mg/g 和 74.93 mg/g,吸附剂对乙苯的平衡吸附量大于对其余组分的吸附量,说明吸附剂 Rb-LSX 能够从 C₈ 芳烃中把乙苯分离出来。

为了更好地研究 C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的吸附动力学特征,了解乙苯在 Rb-LSX 上吸附扩散过程的机理及过程的主要步骤,分别采用 2 种动力学模型对数据进行拟合。

准一级和准二级动力学模型的速率方程分别如下^[19-20]:

$$dQ/dt = k_1(Q_e - Q) \quad (5)$$

$$dQ/dt = k_2(Q_e - Q)^2 \quad (6)$$

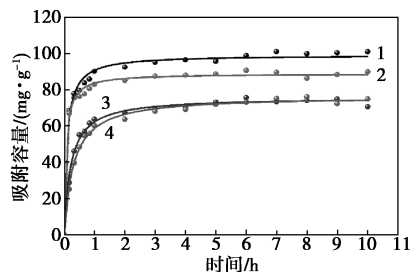
分别对式(5)和式(6)进行积分,可得如下线性方程式:

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

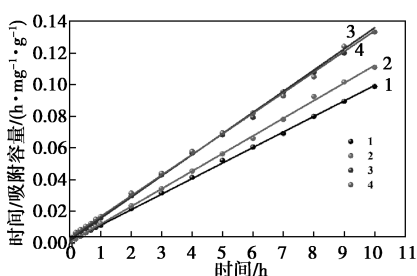
$$t/Q = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (8)$$

其中: Q 为特定时间 t 时的吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学方程系数; k_2 为准二级动力学方程系数; t 为时间, s。

以时间 t 为横坐标、 $\ln(Q_e - Q)$ 为纵坐标作图,得到准一级动力学的拟合数据及相关系数 R^2 。另外,对时间 t 为横坐标、 t/Q 为纵坐标作图,得到准二级动力学模型,拟合 Rb-LSX 吸附单组分 C₈ 芳烃的曲线如图 4(b) 所示,拟合数据及相关系数 R^2 如表 3 所示。



(a) 吸附时间对吸附量的影响



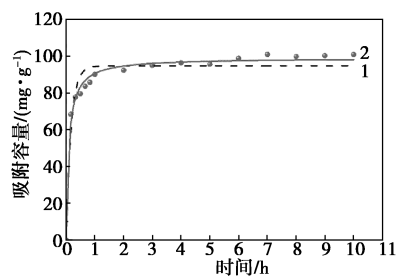
(b) 准二级动力学模型拟合

1—EB; 2—PX; 3—MX; 4—OX

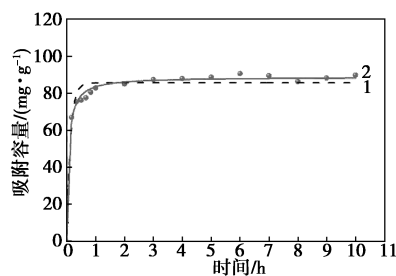
图 4 C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的吸附动力学特征

准一级动力学和准二级动力学模型的拟合曲线和参数如图 5 所示。由图 5 可知,相较于准一级动力学模型,准二级动力学吸附模型可以更好地反映 Rb-LSX 吸附剂对 C₈ 芳烃异构体的吸附过程,拟合

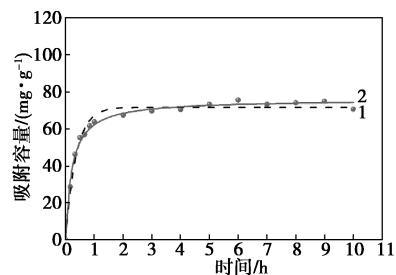
系数都大于 0.99。



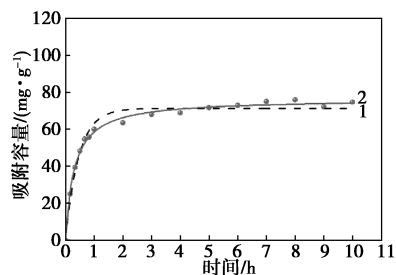
(a) EB



(b) PX



(c) MX



(d) OX

1—准一级动力学曲线; 2—准二级动力学曲线

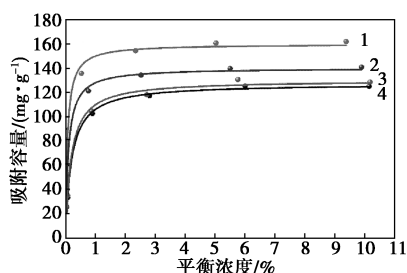
图 5 EB、PX、MX、OX 的准一级和准二级动力学模型对比

表 3 C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的动力学方程拟合参数

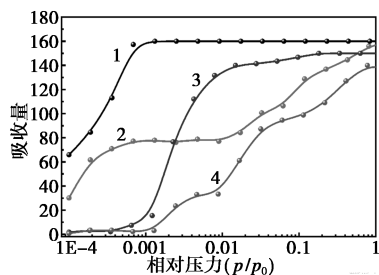
C ₈ 芳烃	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1 / h^{-1}	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
乙苯	0.4382	23.33	0.9575	0.07	101.73	0.9995
对二甲苯	0.4145	11.62	0.5357	0.04	89.61	0.9994
间二甲苯	0.3628	25.28	0.9304	0.08	74.63	0.9981
邻二甲苯	0.3682	27.32	0.8250	0.05	76.34	0.9988

2.4 Rb-LSX 分子筛的 C₈ 芳烃吸附等温线研究

为探究 C₈ 芳烃各组分在不同初始质量分数下被 Rb-LSX 的吸附情况,在 298 K 下进行了静态吸附实验,测得吸附平衡数据,得到静态吸附等温线结果如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,在低初始质量分数时,随着质量分数的逐渐增加,4 种单一组分的吸附速率相对各自整个吸附过程来说都非常大,表明吸附过程主要是由浓度差所控制^[21]。其原因是在吸附初期,吸附剂上存在大量空余的活性位点,吸附剂内部与溶液中吸附质的浓度存在较大的差异。随着质量分数的增加,大量的吸附位点被占据,吸附量急剧增加。各组分在接近 5% 质量分数时达到吸附饱和,此时 EB、PX、MX 和 OX 的吸附量分别为 162.05、141.00、128.67、125.02 mg/g。当溶液的质量分数大于 5% 时,吸附量随着溶液质量分数的增加逐渐变小,吸附逐渐趋于平衡,这主要是因为吸附剂内部的活性位点大都被占据,内外部吸附质的浓度差减小所导致。



(a) 实验



(b) 模拟(对数形式)

1—EB;2—PX;3—MX;4—OX

图 6 4 种芳烃分子的单组分静态吸附等温线

利用分子模拟计算的方法构建了 Rb-LSX 分子筛的超晶胞模型,模拟 4 种芳烃分子对数形式的单组分吸附等温线,如图 6(b)所示。由图 6(b)可知,在极低相对压力的条件下,EB 和 PX 被优先吸附,而 MX 和 OX 几乎没有被吸附。随着相对压力的逐渐增大,最终吸附量为 EB>PX>OX>MX,模拟的结果与实验结果吻合度较好。

对上述 4 种芳烃分子的单组分静态吸附等温线

数据进行 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合。假设为均相吸附(每个分子具有恒定的焓和吸附活化能)和单层吸附(吸附层为一个分子的厚度,发生在有限数量的某些受限位置)^[22-23]。

Langmuir^[24] 和 Freundlich 吸附等温公式^[25] 分别如下:

$$C_e/Q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m \quad (9)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

其中:Q_e 为平衡吸附量,mg/g;C_e 为平衡浓度,%;q_m 为单分子层饱和和吸附量,mg/g;K_L 为 Langmuir 吸附常数;K_f 为 Freundlich 吸附常数;n 为吸附强度。

C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的吸附等温线拟合参数如表 4 所示。由表 4 可知,Langmuir 模型的拟合度 R² 都大于 0.99, Freundlich 模型的拟合度较差,故 Rb-LSX 对 4 种芳烃分子的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型。

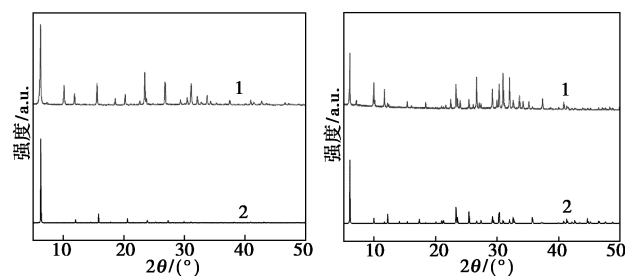
表 4 C₈ 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的吸附等温线拟合参数

C ₈ 芳烃	温度/ ℃	Langmuir 方程		Freundlich 方程			
		K _L / (L· mg ⁻¹)	q _m / (mg· g ⁻¹)	R ²	K _f /[mg· g ⁻¹ · (mg ⁻¹) ^{1/n}]	1/n	R ²
乙苯	25	15.19	159.36	0.9906	116.70	0.196	0.8785
对二甲苯	25	10.43	140.27	0.9916	99.42	0.202	0.8776
间二甲苯	25	5.40	130.23	0.9928	85.73	0.224	0.8653
邻二甲苯	25	4.98	127.32	0.9957	82.78	0.226	0.8556

2.5 吸附扩散性能研究

利用 MD 方法模拟分子系统瞬态行为^[26],研究吸附剂 Rb-LSX 中 4 种芳烃分子的动态特性。

首先,对 LSX 型分子筛进行晶胞结构构建,并将一定量的铷离子引入框架中,精修得到 Rb-LSX 分子筛晶胞模型。LSX 分子筛和 Rb-LSX 分子筛的实验和模拟 XRD 对比如图 7 所示。由图 7(a)可知,模拟得到的 Rb-LSX 晶胞结构基本合理,可以代



(a) LSX 分子筛

(b) Rb-LSX 分子筛

1—模拟;2—实验

图 7 LSX 分子筛及 Rb-LSX 分子筛的 XRD 谱图

表真实分子筛吸附剂结构。从图 7(b)可知,Rb 离子的引入没有破坏原有峰的骨架结构,保留了原有 LSX 分子筛的晶型。

将一定数量的 C_8 分子引入模型的固定区域,让其在 298 K 下自由扩散 500 ps,收集前后的快照,如

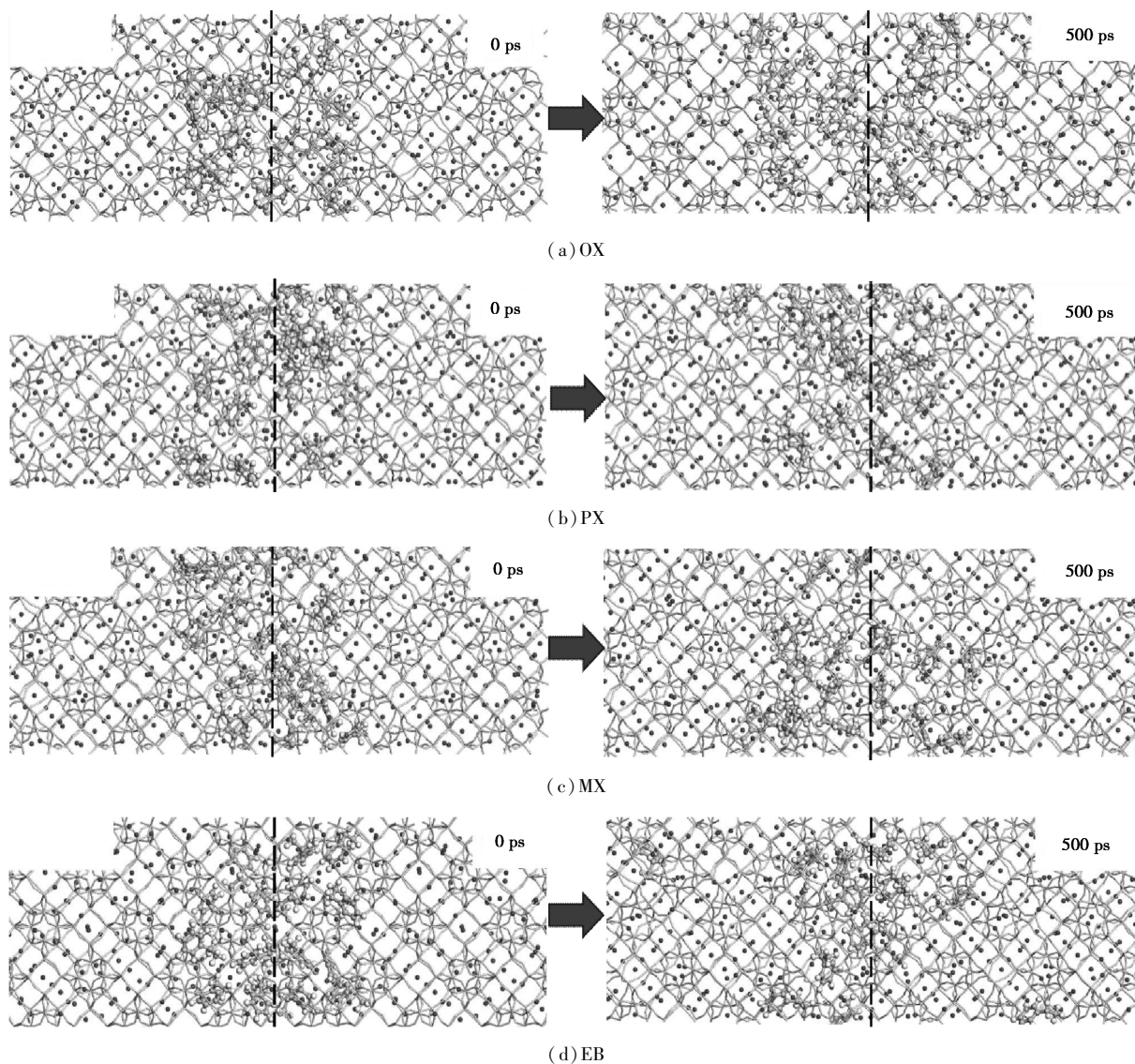


图 8 C_8 芳烃分子在 Rb-LSX 分子筛孔道中的扩散轨迹

对 4 种芳烃分子的扩散轨迹进行分析得到均方根位移曲线,如图 9(a)所示,并对其进行线性拟合,将斜率代入方程(4)得 EB、MX、PX、OX 的分子扩散系数(D),结果如表 5 所示。EB 的扩散系数($0.0192 \text{ \AA}^2/\text{ps}$)是 OX 扩散系数($0.00399 \text{ \AA}^2/\text{ps}$)的 4.8 倍。可以推断,在 298 K 下,EB 在 Rb-LSX

表 5 298 K 下 C_8 芳烃同分异构体在 Rb-LSX 分子筛孔道中的扩散系数(D)

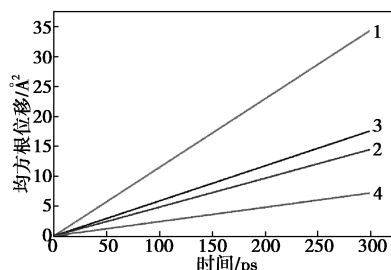
C_8 芳烃	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
扩散系数/ $(\text{Å}^2 \cdot \text{ps}^{-1})$	0.01912	0.00804	0.00977	0.00399

图 8 所示。由图 8 可知,在 500 ps 时,虽然 4 种芳烃分子都可在 Rb-LSX 孔道内进行扩散,但他们的扩散能力却有很大的差异。3 种二甲苯异构体的扩散距离明显较近,相比之下,EB 分子具有更远的扩散距离,约为二甲苯扩散距离的 2 倍。

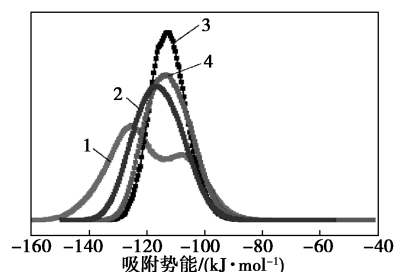
分子筛中的扩散能力最强,其次是 MX、PX 和 OX 的扩散能力最弱。

能量分布表示吸附质分子在不同能量区域分布的概率密度,能量数值越小的区域吸附势能越高,吸附位越优先。能量分布的中心处概率密度最高,为最可能相互作用吸附位^[27]。为了揭示 C_8 芳烃异构体在 Rb-LSX 上的吸附性能,分析了 Rb-LSX 吸附 C_8 芳烃过程中吸附质分子的能量分布信息,得到 298 K 下 4 种芳烃分子在 Rb-LSX 框架上的势能分布曲线,如图 9(b)所示。从图 9(b)中可以看出, C_8

芳烃的相互作用能主峰的大小顺序为:EB(121.46 kJ/mol)>PX(118.11 kJ/mol)>MX(114.69 kJ/mol)>OX(114.62 kJ/mol)。可以推断,相对于二甲苯异构体,Rb-LSX 分子筛对 EB 分子的吸附亲和力最强。



(a) 298 K 下 C_8 芳烃分子在 Rb-LSX 中扩散的 MSD 曲线



(b) C_8 芳烃分子吸附在 Rb-LSX 上的势能分布曲线

1—EB; 2—PX; 3—MX; 4—OX

图 9 Rb-LSX 分子筛的吸附扩散能力

3 结论

(1) 采用水热合成法制备了低硅 X 型分子筛, 通过离子交换研究了钾、铷、铯等金属离子对 C_8 芳烃吸附分离性能的影响, 并通过多组分竞争吸附实验确定了相对于其他 2 种金属离子, Rb^+ 对于 LSX 的改性对 C_8 芳烃中的乙苯更具有优先吸附的能力。EB/PX、EB/MX、EB/OX 的选择性分别为 6.94、5.41、7.20, 实现了从 C_8 芳烃中吸附分离出乙苯。

(2) 单组分吸附实验中得到 C_8 芳烃在 Rb-LSX 上的吸附量大小关系为 EB(162.05 mg/g) > PX(141.00 mg/g) > MX(128.67 mg/g) > OX(125.02 mg/g), 且 4 种 C_8 芳烃分子在 Rb-LSX 结构模型中的吸附过程符合 Langmuir 等温线, 并可用准二级动力学方程进行模拟。

(3) 基于 GCMC 和 MD 方法, 利用 Material Studio 研究了 C_8 芳烃分子在 Rb-LSX 模型中的吸附扩散行为。通过分析 4 种芳烃分子在 Rb-LSX 中的 MSD 曲线, 得到 EB、PX、MX、OX 的扩散系数分别为 0.019 12、0.008 04、0.009 77、0.003 99 $\text{\AA}^2/\text{ps}$ 。在 298 K 下, EB 在 Rb-LSX 分子筛中的扩散能力最

强, 其次是 MX、PX 和 OX 的扩散能力最弱。

(4) 通过分析 C_8 芳烃在 Rb-LSX 的势能分布曲线可知, C_8 芳烃各组分的吸附热顺序为: EB(121.46 kJ/mol) > PX(118.11 kJ/mol) > MX(114.69 kJ/mol) > OX(114.62 kJ/mol), 故 Rb-LSX 分子筛对 4 种 C_8 芳烃分子的吸附能力为 EB > PX > MX > OX。

参考文献

- [1] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600): 435-437.
- [2] 夏飞, 张亮, 袁亚飞, 等. 乙苯的工业合成研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3189-3193, 3198.
- [3] 王勇, 梁战桥. 二甲苯异构化催化剂的开工投料方法优化[J]. 工业催化, 2022, 30(7): 63-67.
- [4] 罗青霄, 孙长江. C_8 芳烃中二甲苯和乙苯的分离技术进展[J]. 现代化工, 2005, 25(8): 23-26.
- [5] Yang Y, Bai P, Guo X. Separation of xylene isomers: A review of recent advances in materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(50): 14725-14753.
- [6] 王瑞, 许妍霞, 宋兴福, 等. 降膜结晶分离提纯对二甲苯[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(4): 528-533.
- [7] 姜宝丰. 分子筛烷基化乙苯生产技术进展[J]. 工业催化, 2023, 31(6): 15-21.
- [8] 高宁宇, 刘相李, 拓鹏飞, 等. 低硅 X 分子筛的合成研究[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(2): 69.
- [9] 杨富帮. 低硅铝比 X 型分子筛的改性及其氧气吸附性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- [10] 王德华, 王建伟, 郁灼, 等. 碳八芳烃异构体分离技术评述[J]. 化工进展, 2007, (3): 315-319.
- [11] Guo G Q, Chen H, Long Y C. Separation of *p*-xylene from C_8 aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 39(1/2): 149-161.
- [12] Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates[J]. American Mineralogist, 1954, 39(1/2): 92-96.
- [13] Rybakov A A, Bryukhanov I A, Trubnikov D N, et al. The influence of spatial limits on the modeling chemical reactivity: The example of CO_2 hydration in MeX zeolites (Me = K, Rb, Cs)[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2019, 119(5): e25820.
- [14] Youn D C. A practical guide for applying techniques to real-world problems[J]. Computational Chemistry, New York, 2001, 9: 390.
- [15] Gulians V V, Mullhaupt J T, Newsam J M, et al. Predicting locations of non-framework species in zeolite materials[J]. Catalysis Today, 1999, 50(3/4): 661-668.
- [16] Pham T, Space B. Insights into the gas adsorption mechanisms in metal-organic frameworks from classical molecular simulations[M]. Metal-Organic Framework: From Design to Applications, Springer, 2020: 215-279.

(下转第 323 页)

解,得到碳酸氢镁的最佳水解温度和时间分别为100℃及30 min,在此条件下碳酸氢镁的水解率可达到95.30%,通过对水解产品的SEM和XRD表征分析,得出水解反应产物为纳米花状的 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。这种统一的回收处理方式可以有效提取盐泥中的钾镁资源,生成具有高附加值的产品碱式碳酸镁,为盐泥的综合处理及利用提供了一种新方案。

参考文献

- [1] 颜勋煦,张先龙,吴雪平.盐泥资源开发利用进展[J].环境保护科学,2023,49(4):85-92.
- [2] Crook J, Mousavi A. The chlor-alkali process: A review of history and pollution [J]. *Environmental Forensics*, 2016, 17(3): 211-217.
- [3] Hashem F S, Metwally K M, Mostafa S, *et al.* Utilization of sludge resulted from chlorine industry in wastewater treatment [J]. *European Chemical Bulletin*, 2019, 8(4): 132-136.
- [4] Roy H, Barua S, Ahmed T, *et al.* A sustainable integration approach of chlor-alkali industries for the production of PVC and clean fuel hydrogen: Prospects and Bangladesh Perspectives [J]. *Processes*, 2022, 10(8): 1638.
- [5] 楼紫阳,宋立言,赵由才,等.中国化工废渣污染现状及资源化途径[J].化工进展,2006,25(9):988-994.
- [6] 李刚.氯碱固废盐泥治理综合利用总结[J].中国氯碱,2020,40(1):36-40,48.
- [7] 李正国,孟庆华.卧螺离心机在氯碱厂盐泥压滤中的应用[J].纯碱工业,2021,59(2):39-41.
- [8] 高在平,缙可贞,陈肖平,等.盐泥用于生产水泥的研究与探讨[J].中国氯碱,2020,40(5):9-12.
- [9] Wang P, Xiao Y, Zhou Z, *et al.* Effect of MgO microparticles on characteristics of microarc oxidation coatings fabricated on pure titanium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 287-300.
- [10] Liu X T, Wang D D, Wu Y K, *et al.* Investigation on corrosion and wear resistance of MgO-Al₂O₃ composite coating prepared by plasma electrolytic oxidation [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(3): 1017-1025.
- [11] Kai Y, Dongliang A, Wei W, *et al.* Effect of nano-MgO on mechanical performance of cement stabilized silty clay [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2020, 38(2): 250-255.
- [12] Masindi V, Tekere M, Foteinis S. Treatment of real tannery wastewater using facile synthesized magnesium oxide nanoparticles: Experimental results and geochemical modeling [J]. *Water Resources and Industry*, 2023, 29: 100205.
- [13] Jiang D, Wang F, Lan B, *et al.* Efficient treatment of anthraquinone dye wastewater by adsorption using sunflower torus-like magnesium hydroxide microspheres [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(3): 434-447.
- [14] Thu H C T, Nguyet T T M, Thuy P M, *et al.* Magnesium oxide nanoparticles modified biochar derived from tea wastes for enhanced adsorption of o-chlorophenol from industrial wastewater [J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139342-139342.
- [15] Pourrahim S, Salem A, Salem S, *et al.* Application of solid waste of ductile cast iron industry for treatment of wastewater contaminated by reactive blue dye via appropriate nano-porous magnesium oxide [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256(C): 113454.
- [16] Zhang S, Zhou L, Li Z, *et al.* Efficient treatment of phenol wastewater by catalytic ozonation over micron-sized hollow MgO rods [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(39): 25506-25517.
- [17] 刘晓妍,李婷,罗旭东,等.制备工艺对La₂O₃掺杂氧化镁陶瓷性能的影响[J].耐火材料,2022,56(1):34-37.
- [18] 黎艳,王娟芳,吴彬,等.利用盐泥制取轻质氧化镁[J].化工环保,2013,33(2):144-148.
- [19] 刘润静,刘兴,罗慧慧,等.氯化铵浸取法回收盐泥中的镁[J].化工环保,2019,39(5):552-556.
- [20] 朱军,李志仁,杨文浩,等.从氯碱盐泥中浸出钙镁的试验研究[J].矿冶工程,2014,34(3):100-103.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 6549—2011.氯化钾[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [22] 秦志扬,秦麟卿,张联盟,等.XRD, TG, DSC和FT-IR法研究碱式碳酸镁的热分解[J].非金属矿,2012,35(4):52-53. ■
- [17] Mosca A, Hedlund J, Wedley P A, *et al.* Structured zeolite NaX coatings on ceramic cordierite monolith supports for PSA applications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1/2/3): 38-48.
- [18] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [19] Lagergren S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 1898, 24: 1-39.
- [20] Qiu H, Lv L, Pan B C, *et al.* Critical review in adsorption kinetic models [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009, 10(5): 716-724.
- [21] Ahmadi-Pour M, Khosravi-Nikou M R, Shariati A. Adsorption of xylene isomers using Ba-faujasite type zeolite: Equilibrium and kinetics study [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 138: 387-397.
- [22] Kundu S, Gupta A K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(1/2): 93-106.
- [23] Vijayaraghavan K, Padmash T V N, Palanivelu K, *et al.* Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1/2/3): 304-308.
- [24] Azizian S. Kinetic models of sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276: 41-52.
- [25] He Z, Yang Y, Bai P, *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: Highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 262-272.
- [26] 樊小哲,来锦波,龙军等. C₈芳烃在BaX分子筛中的扩散机理[J].石油学报(石油加工),2022,38(4):828-833.
- [27] Cui X, Niu Z, Shan C, *et al.* Efficient separation of xylene isomers by a guest-responsive metal-organic framework with rotational anionic sites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5456. ■

(上接第316页)