華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

C_8芳烃和对二乙苯在BaX上的吸附分离性能

宋雨豪 曹红亮 何暄 周斌 普晶龙 高欣 易冬雪 陈慧琳 李平 朱学栋

Adsorption and Separation Performance of C_8 Aromatics and *p*-Diethylbenzene on BaX

SONG Yuhao, CAO Hongliang, HE Xuan, ZHOU Bin, PU Jinglong, GAO Xin, YI Dongxue, CHEN Huilin, LI Ping, ZHU Xuedong

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20260210001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子级IPA微量金属离子吸附分离及其模拟

Adsorption Separation and Simulation of Trace Metal Ions in Electronic Grade Isopropanol

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(5): 653-658 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230910001

单层多孔石墨烯膜结构对C_2烃气体分离性能影响的分子动力学研究

Influence of Single-Layer Porous Graphene Membrane Structure on C_2 Hydrocarbons Separation Performance: A Molecular Dynamics Study

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(3): 319-327 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230316001

热活化酸浸托贝莫来石制备多孔SiO_2材料及其吸附性能

Preparation of Porous SiO_2 Materials from Tobermorite and Their Adsorption Performances

华东理工大学学报（自然科学版）. 2022, 48(2): 184-193 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20201229002

聚丙烯腈复合纳米纤维膜的制备及其对金属离子的吸附性能

Preparation of Polyacrylonitrile Composite Nanofiber Membrane and Its Adsorption Property for Metal Ions

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(1): 36-45 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230414001

有机胺改性树脂基球形活性炭对二氧化碳的吸附行为

Adsorption Behavior of Carbon Dioxide on Organic Amine Modified Resin-Based Spherical Activated Carbon

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(2): 192-198 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230301001

甲醇制对二甲苯反应系统的多组分耦合研究

Multicomponent Coupling of Methanol to *p*-Xylene Reaction System

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(4): 503-509 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230825001

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2026)05-0619-09 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20260210001

C_8 芳烃和对二乙苯在 BaX 上的吸附分离性能

宋雨豪， 曹红亮， 何 暄， 周 斌， 普晶龙， 高 欣， 易冬雪， 陈慧琳， 李 平， 朱学栋
（华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心，上海 200237）

摘要：研究 C_8 芳烃和解吸剂对二乙苯在 BaX 分子筛上的吸附分离性能。通过静态吸附实验测定各组分的吸附平衡参数，包括由吸附等温线拟合得到的饱和吸附量、吸附平衡常数、等量吸附热和由竞争吸附得到的相对选择性系数，分析温度、浓度对相关参数的影响。在 177 ℃、0.9 MPa 条件下，对比选出性能更好的吸附剂，其对对二甲苯的饱和吸附量可达到 1.290 mol/kg。通过动态脉冲实验得到 C_8 芳烃异构体的流出曲线，使用 gPROMS 模拟软件对实验曲线进行拟合，计算得到各组分的传质系数均在 2.5×10^{-5} m/s 左右。使用工业配比的 C_8 芳烃混合物进行多组分脉冲实验以验证吸附过程参数，实验曲线与模拟曲线吻合度高，证明所得吸附平衡和传质参数具有可靠性。

关键词：C_8 芳烃；对二乙苯；吸附分离；吸附平衡；传质系数

中图分类号：TQ028 **文献标志码：**A

C_8 芳烃是一种重要且具有高价值的化工原料，其主要成分为对二甲苯(PX)、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)和乙苯(EB)，其中 PX 可以进一步转化为对苯二甲酸等聚合原料，因而广泛应用于聚酯行业[1-3]。然而，由于 C_8 芳烃各成分具有相当接近的分子尺寸和物理性质，沸点差异很小[4]，难以使用传统的精馏方式获得高纯度的 PX，因此，C_8 芳烃的高纯分离具有重要的研究意义和工业价值[5]。

目前广泛使用的分离方法是结晶法[6-8]和模拟移动床(SMB)吸附分离法[9-10]，分别占比 25% 和 75%[11]。结晶法利用 C_8 芳烃各组分凝固点差异在低温条件下析出 PX 结晶，存在能耗高、PX 收率低和生产效率低的问题。吸附分离法则是利用吸附剂对 C_8 芳烃异构体吸附能力的差异选择性地吸附 PX，再通过解吸剂洗脱、精馏等工艺获得高纯度、高收率的产品，具有节能环保、处理量大等优点，应用更加广泛。目前常见的吸附分离工艺有美国环球油品公司(UOP)开发的 Parex 工艺、法国石油研究院(IFP)开发的 Eluxyl 工艺和中国石化集团开发的 SorPX 工艺[12-14]等。上述工艺主要使用对二乙苯(PDEB)和甲苯(TOL)作为解吸剂[15]。其中，PDEB 因其分子结构与 PX 高度相似，表现出更强的竞争置换能力，且其较高的沸点有利于后续与产物的分离回收，在提高产品纯度、降低系统综合能耗方面更具优势，已成为大型工业化装置的主流选择。

模拟移动床吸附分离 C_8 芳烃的研究重点在于吸附剂以及对应工艺的开发与优化。目前吸附剂主要使用阳离子(Ba^{2+}、K^+、Na^+等)改性的八面沸石型分子筛[16-18]，其中 Ba^{2+}交换的 X 型分子筛(BaX)对 PX 具有较高的吸附选择性[19]，是 Parex 等主流工艺的首选，而国内外针对 BaX 分子筛改性的研究均证实骨架硅铝比、离子交换度、含水率等是调控分子筛对 C_8 芳烃吸附性能的重要因素[20-21]。同时，利用计算机模拟技术研究 C_8 芳烃异构体的吸附分离过程，已成为优化吸附剂设计与改进工艺路线的重要手段[22-23]。为建立可靠的计算模型，需要对 C_8 芳烃各组分在吸附剂上的吸附分离性能进行详细的研究，其中与吸附平衡和传质有关的参数最为关键[24]，但现有文献仍

收稿日期：2026-02-10

作者简介：宋雨豪(2001—)，男，上海人，硕士生，主要研究方向为模拟移动床、吸附分离。E-mail: y82230020@mail.ecust.edu.cn

通信联系人：朱学栋，E-mail: xdzhu@ecust.edu.cn

引用本文：宋雨豪，曹红亮，何 暄，等. C_8 芳烃和对二乙苯在 BaX 上的吸附分离性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2026，52(5)：619-627.

Citation: SONG Yuhao, CAO Hongliang, HE Xuan, *et al*. Adsorption and Separation Performance of C_8 Aromatics and *p*-Diethylbenzene on BaX[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(5): 619-627.

缺乏不同条件下 BaX 分子筛对 C_8 芳烃和解吸剂的吸附分离数据。

本文以 BaX 分子筛为吸附剂，以 PDEB 为解吸剂开展 C_8 芳烃的吸附分离行为和传质过程研究。通过各组分在不同温度下的静态吸附实验，研究单组分静态吸附等温线和温度、浓度对多组分竞争吸附的影响，并考察各吸附剂的吸附性能。按照工业条件，通过动态脉冲实验研究了各组分的传质性能，为模拟移动床吸附分离工艺的优化改进提供理论和数据支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PX，纯度 99%；MX，纯度 99%；OX，纯度 99%；PDEB，纯度 99%；正壬烷 (nC_9)，纯度 99%；异辛烷，纯度>99.5%，上海麦克林生化科技股份有限公司；EB，纯度 99%，上海百灵威化学技术有限公司；正庚烷，纯度 99%，国药集团化学试剂有限公司。

JLGF-500 型高压反应釜，西安太康生物科技有限公司；JLYF-SB2024 型吸附剂脉冲实验装置，天津市鹏翔科技有限公司；GC2002 型气相色谱仪，上海科创色谱仪器有限公司。

1.2 BaX 分子筛的制备

吸附剂 BaX 由本文作者和洛阳建龙微纳新材料股份有限公司共同开发制备，基本制备流程为：

(1)将 NaX 分子筛原粉与黏结剂按质量比 9∶1 混合，同时加入适量有机致孔剂麸皮，经充分研磨混匀后进行成型处理，选取粒径为 0.4~0.8 mm 的基质小球备用。

(2)将上述基质小球置于马弗炉中进行一次焙烧活化，焙烧条件为 600 ℃ 下恒温 2 h。

(3)焙烧结束后，采用碱处理对样品进行改性：将样品浸入1.5 mol/L 的 NaOH 溶液中，在 95 ℃ 恒温条件下搅拌处理 4 h，促使黏结剂部分转晶形成分子筛。

(4)碱处理完成后，用去离子水对样品进行反复洗涤，直至流出液的 pH<10.5。

(5)对洗涤后的基质小球进行钡离子交换改性：配制浓度为 0.18~0.20 mol/L的 Ba^{2+}盐溶液，将样品浸入该溶液中，在 90~95 ℃ 恒温条件下进行离子交换反应；为提高 Ba^{2+}交换度，采用多次交换工艺，每次交换结束后均用去离子水洗涤至滤液无明显杂质离子。经干燥后，最终制得骨架硅铝比 (SiO_2 与 Al_2O_3 物质的量之比) 分别为 2.1 和 2.2 的两种 BaX 分子筛吸附剂 (分别记为吸附剂 A 和吸附剂 B)。

1.3 静态吸附实验

对活化后的吸附剂进行单组分和多组分静态吸附实验。吸附剂活化条件为：在烘箱内，从常温经过 1.5 h 升温至 177 ℃，保留 10 h 后取出吸附剂，最终吸附剂含水量为 4.5%(质量分数)。吸附溶液由惰性的非吸附组分(异辛烷)和目标吸附组分(PX、MX、OX、EB 和 PDEB)按照一定质量比配制。

单组分吸附：称取 15 g 活化后的吸附剂，放入装有搅拌器的高压反应釜，加入 150 g 配制的吸附溶液并密封。以 150 r/min 的速度搅拌均匀后，通入惰性气体氮气将体系加压至 0.9 MPa，加热至指定温度，并保持 4 h，直至吸附达到平衡状态。通过高压反应釜上的取样口取样 2 mL，使用气相色谱仪分析其组成。根据溶液吸附前后的组成变化，计算单位质量吸附剂对指定芳烃的吸附量[24]。平衡吸附量(q_e)的计算公式为：

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{1\,000m} \tag{1}$$

其中，V 是溶液的体积，L；C_0 和 C_e 分别是吸附溶液中对应芳烃吸附前和平衡后的浓度，mol/L；m 是吸附剂的质量，g。

多组分竞争吸附：使用二元或多元指定芳烃组分的吸附溶液，其他步骤与单组分吸附相同。在竞争吸附的体系中，为了更加直观地反映各个目标吸附组分在吸附剂上的相对吸附分离能力大小，定义组分 i 对组分 j 的相对选择性系数 $\alpha_{i,j}$[15]，其计算公式为：

$$\alpha_{i,j} = \frac{q_i X_j}{q_j X_i} \tag{2}$$

其中，q_i 、q_j 分别是单位质量吸附剂对组分 i 和 j 的吸附质量，mg/g；X_i 、X_j 分别为吸附平衡后溶液中组分 i 和 j 的质量分数。

1.4 Langmuir 吸附等温线

吸附等温线通过一系列单组分静态吸附实验完成测定。单次实验完成后进行降温降压处理，从反应釜进样口补加一定质量的指定组分，从而提高该组分浓度。不断重复以上实验步骤。

以 C_e 为横坐标，q_e 为纵坐标作吸附等温线并对其进行拟合。普遍认为 C_8 芳烃和 PDEB 的吸附分离过程符合 Langmuir 吸附等温线方程，通过该方程求得饱和吸附量和吸附平衡常数等重要参数，具体方程如式(3)~式(4)所示：

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \tag{3}$$

$$K = K_\infty \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{4}$$

其中，q_m 是饱和吸附量，mol/kg；K 是吸附平衡常数，L/mol；K_∞ 是常数 K 的指前因子；Q 是等量吸附热，kJ/mol；R 是气体常数，kJ/(mol·K)；T 是温度，K。

1.5　动态脉冲吸附实验

相较于静态吸附实验，动态脉冲吸附实验更贴近工业装置中的情况。动态脉冲吸附实验可用于测定 C_8 芳烃各组分的传质系数。吸附柱采用内径 6 mm、长度 1 700 mm 的不锈钢盘管，整体放置于加热器之中。吸附剂装填量约为 50 g，系统压力通过背压阀调控稳定。脉冲进料液由示踪剂、有效吸附组分及解吸剂三部分组成，各组分配比如下：示踪剂为正壬烷，质量分数 5%；有效吸附组分为 C_8 芳烃，质量分数 45%；解吸剂为 PDEB 和正庚烷的混合液（PDEB 与正庚烷质量比为 7∶3），质量分数为 50%。首先对吸附剂样品进行脱水预处理并完成装填，采用氮气吹扫 2 h 以彻底排出吸附柱内空气；随后关闭氮气通路，切换为解吸剂进料，对吸附剂进行充液处理并将系统压力升至 0.9 MPa，待柱内气体完全排尽后，逐步升温至 177 ℃，在此过程中始终保持解吸剂进料流量为 1 mL/min。待系统保持稳定后，关闭解吸剂进料，切换为脉冲进料液。进样结束后，再次切换为解吸剂进料，对吸附柱进行冲洗。此时启动取样程序，每隔 1.5 min 取样 1 次，直至脉冲液完全洗脱。

1.6　动态脉冲吸附的数学模型

采用气相色谱仪对样品进行组分分析，获得 C_8 芳烃各组分的流出曲线，根据各个组分浓度随着时间的变化情况来考察吸附性能。由于流出曲线遵循连续性方程，且已通过静态吸附实验测定吸附平衡参数，方程中仅传质系数为未知参数，因此采用 gPROMS模拟软件对流出曲线进行拟合，最终得到各组分的传质系数。该连续性方程[24] 如式(5)所示：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon}\frac{\partial c_i}{\partial z} + \rho_P \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{L,i}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \tag{5}$$

传质系数（$k_{f,i}$）满足式(6)所示的线性方程：

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{f,i}\frac{3}{r_p}(q_{m,i} - q_i) \tag{6}$$

初始条件为：$t = 0,\ c_i = q_i = 0$。

边界条件为：$z = 0,\ D_{L,i}\dfrac{\partial c_i}{\partial z} = \dfrac{u}{\varepsilon}(c_i - c_0);\ z = L,\ \dfrac{\partial c_i}{\partial z} = 0$。

其中，c_i 和 c_0 分别是组分 i 在流动相中的浓度和进料初始浓度，mol/m³；t 是时间，s；u 是流动相间隙流速，m/s；ε 是床层总孔隙率；z 是轴向坐标；ρ_P 是颗粒表观密度，kg/m³；q_i 是组分 i 的吸附量，mol/kg；$D_{L,i}$ 是组分 i 在液相中的轴向扩散系数，m²/s；L 是吸附柱长度，m；r_p 是吸附剂颗粒半径，m。

为验证吸附平衡参数和单组分脉冲实验得到的传质系数的准确性，进行 C_8 芳烃多组分脉冲实验，并将实验流出曲线与基于 gPROMS 模拟计算得到的多组分浓度变化曲线进行比较，进而判断所获吸附过程参数的可靠性，为本研究的准确性提供数据支撑。

2　结果与讨论

2.1　单组分吸附等温线及模型预测

为研究 BaX 分子筛在不同温度下对不同初始浓度的 C_8 芳烃和 PDEB 的吸附情况，首先对吸附剂 A 在 30、80、130、177 ℃ 温度下进行单组分静态吸附实验，得到静态吸附平衡实验数据。不同温度下各组分平衡吸附量与平衡浓度的关系如图 1 所示。

从图 1 可以看出，在低平衡浓度阶段（C_e < 0.15 mol/L），吸附过程主要被浓度差所控制[25]，随着各组分平衡浓度逐渐升高，它们在吸附剂上的吸附量会显著提高。造成该现象的主要原因为：在初始阶段，吸附剂表面分布着大量未被利用的活性位点，且溶液与吸附剂内部的吸附质浓度差异突出。伴随吸附质浓度的增加，大量活性位点被迅速填充，吸附量随之急剧升高。而当溶液平衡浓度不断提高，达到 0.15 mol/L 时，各组分的平衡吸附量逐渐达到饱和，变化幅度缩小，吸附趋于平衡。这主要是因为有限的活性位点被大量占据，溶液和吸附剂内的浓度差不断减少。

使用 Langmuir 吸附等温线方程对上述吸附等温线进行模型拟合，表 1 中列出了各组分在不同温度下的饱和吸附量 q_m，吸附平衡常数 K 和拟合度 R^2。由于拟合度大多高于 0.99，验证了该吸附过程适配 Langmuir 等温吸附模型，表明该过程既满足均相吸附（分子吸附焓与吸附活化能均保持恒定）和单层吸附（吸附层为单分子厚度，吸附仅发生在吸附剂表面有限的特定位点）的基本属性[26-27]，同时也与吸附材料表面吸附位点均匀分布的要求高度吻合；在相同温度下，二甲苯异构体（PX、MX 和 OX）的饱和吸附量基本相同，三者均高于相同温度下对应的 EB 的饱和吸附量，后者又高于相同温度下对应的 PDEB 的饱和吸附量；吸附平衡常数的大小则代表着吸附剂对各组分吸附能力的强弱程度，由表 1 可知，吸附剂

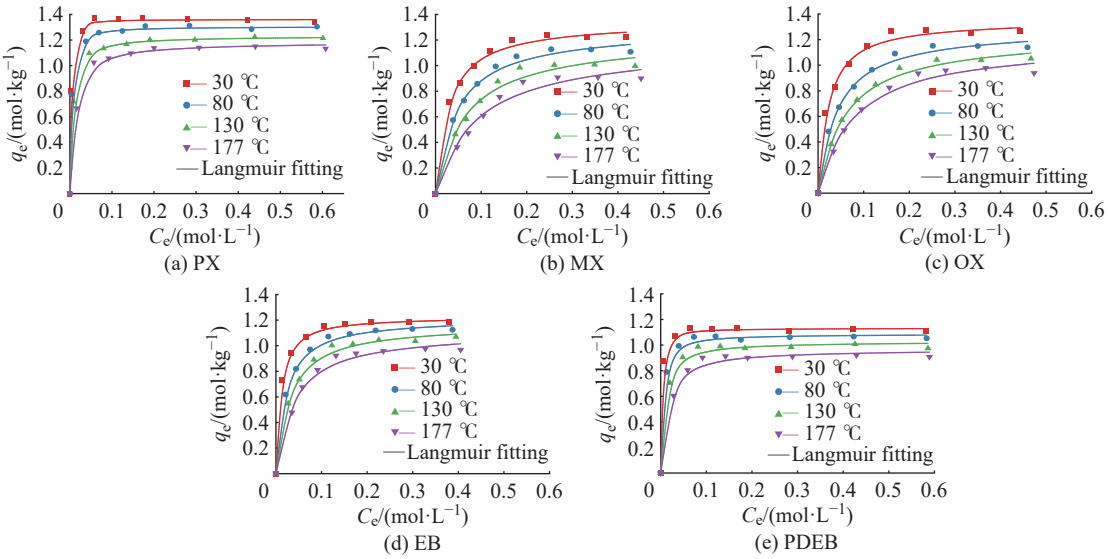


图 1 C_8 芳烃和 PDEB 在吸附剂 A 上的吸附等温线及模型拟合

Fig. 1 Adsorption isotherms and model fitting of C_8 aromatics and PDEB on adsorbent A

A 对 PX 和 PDEB 吸附能力最强，其次为 EB，吸附剂 A 对 MX 和 OX 的吸附能力较弱。

表 1 C_8 芳烃和 PDEB 在吸附剂 A 上的吸附平衡参数

Table 1 Adsorption equilibrium parameters of C_8 aromatics and PDEB on adsorbent A

Component	T/℃	q_m/(mol·kg^{-1})	K/(L·mol^{-1})	R^2
PX	30	1.362	110236	0.9975
	80	1.306	383.938	0.9986
	130	1.231	163.669	0.9996
	177	1.183	88.988	0.9975
MX	30	1.344	36.629	0.9954
	80	1.288	22.308	0.9923
	130	1.219	15.549	0.9817
	177	1.161	11.153	0.9762
OX	30	1.351	50.209	0.9916
	80	1.288	25.280	0.9942
	130	1.231	17.199	0.9935
	177	1.177	13.344	0.9862
EB	30	1.227	108.721	0.9984
	80	1.215	50.274	0.9973
	130	1.169	35.244	0.9942
	177	1.109	26.573	0.9875
PDEB	30	1.132	572.779	0.9984
	80	186	226.214	0.9962
	130	128	124.996	0.9923
	177	0.967	7309	0.9876

通过图 1 和表 1 可知：随着温度的升高，各组分的饱和吸附量都会减少。这表明这些组分的吸附是放热过程，温度的升高导致分子动能增加，不利于它们在 BaX 分子筛上的吸附。因此在吸附分离的过程中应当严格控制吸附体系的温度。根据式(4)，结合不同温度下的吸附平衡常数进行拟合，可以得到 ln$K$ 与 1/T 的线性关系如图 2 所示，拟合得到 PX、MX、OX、EB、PDEB 的等量吸附热分别为 19.47、9.07、10.24、10.78、15.72 kJ/mol，大小关系为 PX > PDEB > EB > OX > MX，与各组分吸附平衡常数的大小关系相同，验证了各组分在吸附剂 A 上吸附能力的强弱关系。

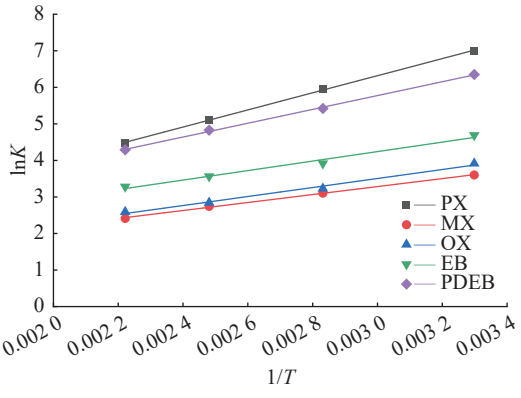


图 2 ln$K$ 与 1/T 的关系

Fig. 2 Relationship between ln$K$ and 1/T

随后，在工业操作温度(177 ℃)下，对吸附剂 B 进行单组分静态吸附实验，得到各组分平衡吸附量与平衡浓度的关系，如图 3 所示。同样使用 Langmuir 吸附等温线方程进行模型拟合，得到相关参数如表 2 所示。对比吸附剂 A 可得，吸附剂 B 在吸附等温线

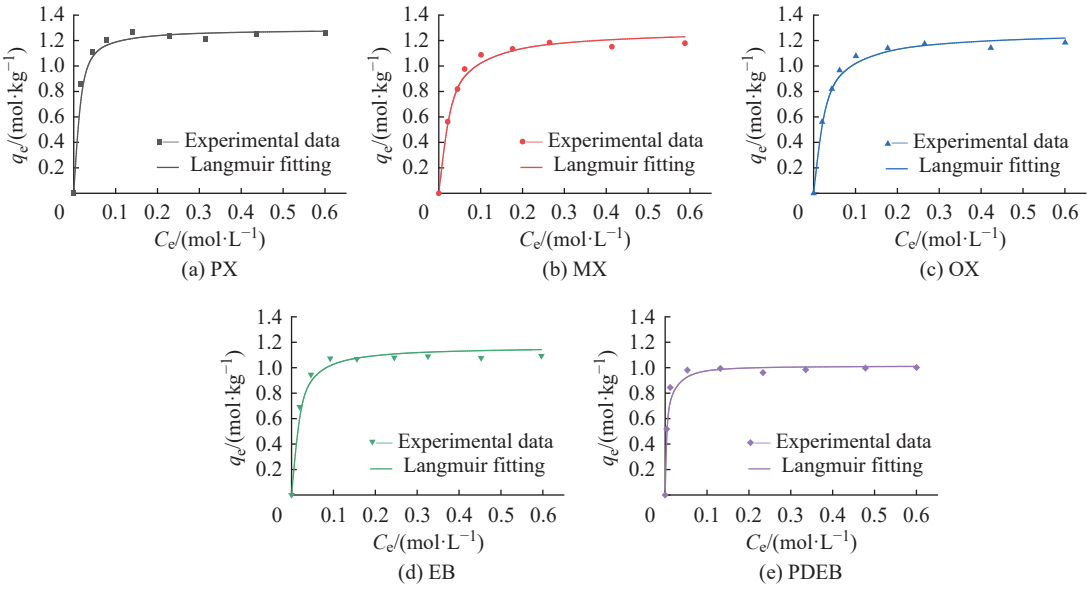


图 3　C_8 芳烃和 PDEB 在吸附剂 B 上的吸附等温线及模型拟合(177 ℃)

Fig. 3　Adsorption isotherms and model fitting of C_8 aromatics and PDEB on adsorbent B(177 ℃)

表 2　C_8 芳烃和 PDEB 在吸附剂 B 上的吸附平衡参数(177 ℃)

Table 2　Adsorption equilibrium parameters of C_8 aromatics and PDEB on adsorbent B(177 °C)

Component	q_m/(mol·kg^{-1})	K/(L·mol^{-1})	R^2
PX	1.290	128.095	0.995 3
MX	1.279	42.638	0.990 5
OX	1.266	44.453	0.992 3
EB	1.166	81.918	0.995 4
PDEB	1.016	316.257	0.994 0

方面的结论与吸附剂 A 基本相同。在 177 ℃ 下, 吸附剂 B 对 PX、MX、OX、EB 和 PDEB 的饱和吸附量相较吸附剂 A 分别提高了 9.0%、10.2%、7.6%、5.1% 和 5.1%, 提升幅度稳定可重复, 说明吸附剂 B 具有更优的吸附性能; 此外, 吸附剂 B 对 PDEB 的吸附平衡常数高于 PX, 相较吸附剂 A, 其对 PDEB 的吸附能力更强。

2.2　多组分竞争吸附的选择性

2.2.1　温度对 C_8 芳烃和 PDEB 竞争吸附选择性的影响　在 C_8 芳烃吸附分离 PX 的过程中, MX、OX、EB 和解吸剂 PDEB 相对于 PX 的竞争吸附关系可以分别用相对选择性系数 $\alpha_{MX,PX}$、$\alpha_{OX,PX}$、$\alpha_{EB,PX}$ 和 $\alpha_{PDEB,PX}$ 来表示。将 PX 分别与等质量的 MX、OX、EB 和 PDEB 组合, 并加入异辛烷中配制成质量比为 7∶7∶86 的吸附溶液, 在吸附剂 A 和 B 上进行静态吸附实验, 测定各组分在 30、80、130 ℃ 和 177 ℃ 下的相对选择性系数, 结果如表 3 所示, 其中 PX 作为固定组分其相对选择性系数设为 1。

表 3　BaX 分子筛上 C_8 芳烃和 PDEB 组分间的相对选择性系数

Table 3　Relative selectivity coefficients of C_8 aromatics and PDEB on BaX

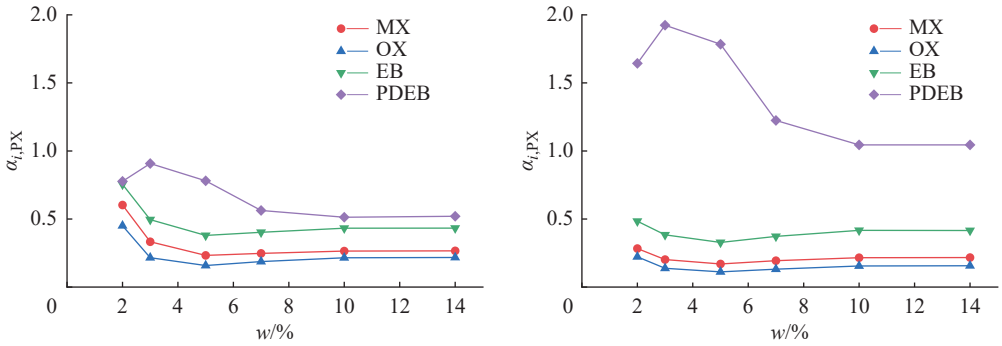
Adsorbent	T/℃	$\alpha_{MX,PX}$	$\alpha_{OX,PX}$	$\alpha_{EB,PX}$	$\alpha_{PDEB,PX}$
A	30	0.202	0.211	0.354	0.588
	80	0.252	0.250	0.397	0.668
	130	0.311	0.310	0.442	0.714
	177	0.335	0.332	0.493	0.776
B	30	0.196	0.155	0.407	1.045
	80	0.226	0.203	0.449	1.331
	130	0.292	0.294	0.519	1.516
	177	0.322	0.315	0.558	1.667

从表 3 可得, C_8 芳烃中的 MX、OX 和 EB 相对于 PX 的选择性系数均远小于 1, 因此该吸附剂对 PX 的吸附选择性最高; 而 PDEB 相对于 PX 的选择性系数较高, 因此 PDEB 可作为解吸剂。另外, 相对选择性与温度密切相关, 当温度升高时, 各组分相对于 PX 的选择性系数会随之上升, 这一变化对吸附分离产生不利影响; 而温度降低则会造成吸附液黏度增大, 致使体系传质性能下降, 最终同样会削弱吸附分离效果。综合权衡温度对选择性与传质效率的双重影响, 确定工业装置中使用 BaX 分子筛吸附分离 PX 的适宜温度为 177 ℃, 后续均在该温度下开展实验。

2.2.2　浓度对 C_8 芳烃和 PDEB 竞争吸附选择性的影响　上述实验针对双组分竞争吸附体系, 但在实际工

业生产中,吸附分离装置原料通常由 C_8 芳烃和 PDEB 共同组成,且浓度变化会对各组分在吸附剂上的竞争吸附产生显著影响,进而影响整个分离工艺的效率与稳定性。同时,在模拟移动床工艺中,C_8 芳烃与解吸剂 PDEB 的相互置换行为是实现 PX 提纯及吸附剂循环利用的核心环节,而不同床层区域内各组分的浓度存在明显梯度差异。因此,明确浓度变化对多组分竞争吸附性能的影响,对优化工业分离工艺参数、提升装置运行效能具有重要指导价值[28]。

在 177 ℃ 条件下,将等量的 PX、MX、OX、EB 和 PDEB 加入异辛烷中进行静态吸附实验(具体配比见 2.2.1 节)。通过调控溶质总浓度,得到各组分相对于 PX 的选择性系数随总质量分数的变化规律,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,整体而言,BaX 吸附剂对 PDEB 和 PX 的选择性较高,对 EB 的选择性处于中等水平,而对 MX和 OX 的选择性较低,这一规律与组分自身的分子结构及其与吸附剂孔道、活性位点的相互作用强度密切相关,同时,本研究对前文结论也进行了补充验证:EB、MX、OX 相对于 PX 的选择性系数虽略有波动,但整体保持稳定,且始终低于 PX 与 PDEB 的相对选择性系数,表明浓度变化不会改变吸附剂对 PX 的优先吸附特性。这一结果进一步验证了 BaX分子筛在 PX 提纯工艺中的适用性,即便原料中 C_8芳烃各组分浓度存在波动,仍能实现 PX 与其他组分的有效分离,为工业原料浓度波动场景下的稳定性提供了依据。



(a) Adsorbent A (b) Adsorbent B

图 4 吸附剂质量分数对多组分竞争吸附的影响

Fig. 4 Effect of mass fraction of adsorbent on multicomponent competitive adsorption

此外,各组分相对于 PX 的选择性系数在低质量分数时变化较为明显,而在较高质量分数时逐渐趋于稳定。这一结果说明,该体系下选择性不仅与各组分的本征吸附能力有关,还与 BaX 分子筛上的吸附位环境及多组分竞争吸附行为密切相关。随着体系组分质量分数增加,PDEB 对吸附位的竞争作用逐渐增强,其相对于 PX 的选择性系数升高,而 MX、OX 和 EB 的相对选择性系数相应下降;当各组分对吸附位的占据逐步趋于稳定后,体系进入较稳定的竞争吸附平衡状态,因此各组分相对于 PX 的选择性系数最终趋于平稳。

对比吸附剂 A 和 B,两者的差异主要体现在 PDEB 相对于 PX 的选择性系数上。在工业实际运行中,要求 PX 和 PDEB 在不同浓度环境下具有合适的吸附与脱附性能。若吸附剂对 PDEB 的吸附亲和力过强,$\alpha_{PDEB,PX}$ 远大于 1,吸附区的大量 PDEB 会优先占据分子筛孔道活性位点,进而造成 PX 吸附容量下降;反之,$\alpha_{PDEB,PX}$ 过低则会导致脱附区的 PDEB 难以有效洗脱吸附态 PX,导致吸附剂无法高效再生循环。依据模拟移动床吸附分离工艺机理,当 $\alpha_{PDEB,PX}\approx 1$ 时,二者可在吸附剂表面顺利实现吸附-脱附交替过程,为装置的连续稳定运行以及吸附剂效能的最大化发挥提供保障。

由于吸附剂 A 在各浓度梯度下相对 PX 的选择性系数远小于 1,而吸附剂 B 在达到一定浓度后 $\alpha_{PDEB,PX}\approx 1$,同时吸附剂 B 对各组分的饱和吸附量相较吸附剂 A 存在 5.1%~10.2% 的提升,因此认为吸附剂 B 在性能上优于吸附剂 A。后续在吸附剂 B 上进行动态脉冲实验。

2.3 C_8 芳烃的动态脉冲吸附实验与模型预测比较

在 177 ℃、0.9 MPa 的工业操作条件下,使用吸附剂 B,分别将 PX、MX、OX 和 EB 作为有效吸附组分,配制脉冲进料液并进样,流量为 5 mL/min,进样 1.5 min,得到固定床出口处各组分质量分数随时间的变化曲线,再通过 gPROMS 模拟软件对脉冲曲线进行拟合,并根据连续性方程计算得到各组分的传质系数(见表 4)。由表 4 数据可得:C_8 芳烃各组分的传质系数接近,均在 2.5×10^{-5} m/s 左右,主要原因是各组分的分子结构、物理性质高度相似,且脉冲实验的传质过程受分子筛吸附位点特性、传质控制步骤

表 4　吸附剂 B 上 C_8 芳烃各组分的传质系数

Table 4　Mass transfer coefficients of C_8 aromatics on adsorbent B

Component	$k_{f,i}$/(m·s^{-1})
PX	2.696×10^{-5}
MX	2.539×10^{-5}
OX	2.406×10^{-5}
EB	2.465×10^{-5}

的共同主导, 弱化了组分间的细微差异, 最终表现为传质系数的趋同。

C_8 芳烃各组分脉冲实验的实验曲线与拟合曲线的比较见图 5, 可以看出: 拟合结果与实验结果相当接近; 正壬烷作为示踪剂不被吸附, 其质量分数在 30 min 时达到最高值; 随后根据吸附能力的强弱, MX、OX、EB、PX 的质量分数依次在 33.5、33.5、35、40 min 左右达到峰值。

在实际应用中, 吸附剂处理的是多组分混合体系, 而上述传质参数均根据 C_8 芳烃单组分的脉冲实验获得, 其可靠性仍需通过多组分脉冲实验进一步验证。将 C_8 芳烃的混合物作为有效吸附组分开展脉冲实验, 混合物的具体组成和配比为 m(PX) : m(MX) : m(OX) : m(EB)=20 : 45 : 20 : 15, 与工业场景基本相同, 进料流量为 5 mL/min, 进样 1.5 min。使用过程模拟软件, 结合吸附平衡参数以及单组分脉冲实验得到的传质系数, 对多组分脉冲曲线进行模拟预测, 对比结果如图 6 所示。

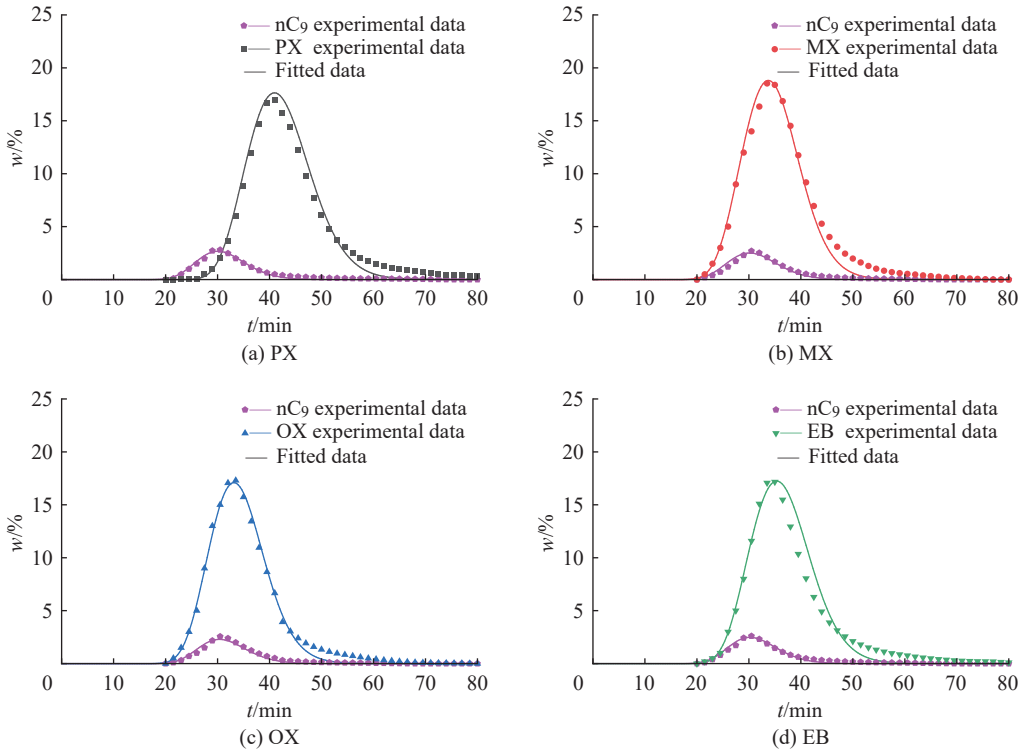


图 5　C_8 芳烃各组分脉冲实验曲线与拟合曲线的对比

Fig. 5　Comparison of pulse experimental curves and fitted curves of C_8 aromatics

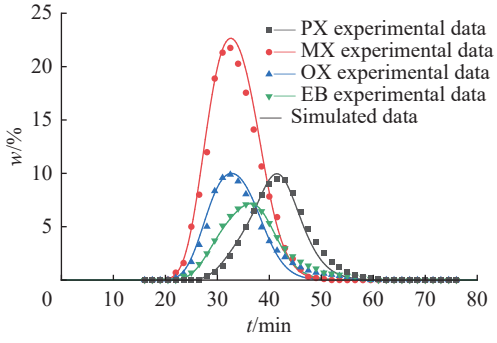


图 6　C_8 芳烃多组分脉冲实验曲线与模拟预测曲线的对比

Fig. 6　Comparison of multicomponent pulse experimental curves and simulated prediction curves of C_8 aromatics

从图 6 可以看出: 工业实际配比的 C_8 芳烃多组分脉冲实验曲线和 gPROMS 模拟得到的曲线基本一致, 表明实验所得的吸附平衡参数和传质参数具备可靠性。这些参数不仅能够准确描述工业体系的吸附分离行为, 还对模拟移动床装置的工艺设计、操作条件优化、区域流量配比优化及过程经济性分析具有重要指导意义; 同时可为后续模拟移动床工艺软件包的开发提供可靠的基础数据与参数支持, 对推动相关工业过程的模拟优化与软件化应用具有实际价值。

3 结 论

本文系统研究了 C_8 芳烃(PX、MX、OX、EB)和 PDEB 在两种 BaX 分子筛吸附剂 A 和 B 上的吸附分离性能,得出如下结论:

(1)单组分静态吸附实验和多组分竞争吸附实验表明:各组分在 BaX 上的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温线模型;相同温度下,吸附剂对二甲苯异构体(PX、MX、OX)的饱和吸附量高于 EB,后者又高于 PDEB;吸附剂对 PDEB 和 PX 的吸附选择性最高,其次为 EB,最后是 MX 和 OX;根据不同温度下各组分的吸附平衡常数,可计算出等量吸附热的大小关系为:PX>PDEB>EB>OX>MX;尽管温度的升高会降低各组分在 BaX 上的饱和吸附量,削弱吸附分离效果,但考虑实际应用中对传质效率的需求,采用 177 ℃的工业装置温度。

(2)相较于吸附剂 A,吸附剂 B 对各组分的饱和吸附量提高了 5.1%~10.2%,且不同浓度下 PDEB 相对 PX 的选择性系数满足工业需求,因此吸附剂 B 性能更好。

(3)通过单组分脉冲实验,结合过程模拟软件 gPROMS 得到 C_8 芳烃组分 PX、MX、OX、EB 在吸附剂 B 上的传质系数分别为:2.696×10^{-5}、2.539×10^{-5}、2.406×10^{-5}、2.465×10^{-5} m/s;使用工业原料配比的 C_8 芳烃混合物进行多组分脉冲实验,实验所得脉冲曲线与 gPROMS 根据吸附平衡参数、传质参数模拟的曲线基本一致,验证了实验所得参数的可靠性,可用于模拟 C_8 芳烃的吸附分离。

参考文献:

[1] KIM S I, LEE S, CHUNG Y G, *et al*. The origin of *p*-xylene selectivity in a DABCO pillar-layered metal-organic framework: A combined experimental and computational investigation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(34): 31227-31236.

[2] 赵志仝, 李悦, 任卫桐, 等. 甲醇制对二甲苯反应系统的多组分耦合研究 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2024, 50(4): 503-509.

[3] 刘莹, 郑芳, 杨启炜, 等. 二甲苯异构体吸附分离研究进展 [J]. 化工学报, 2024, 75(4): 1081-1095.

[4] 陈乐, 种海玲, 张致慧, 等. CTAB 改性 Cu-BTC 材料的合成及其吸附分离二甲苯异构体的性能 [J]. 化工进展, 2024, 43(1): 455-464.

[5] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600): 435-437.

[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] 陈亮, 肖剑, 谢在库, 等. 对二甲苯结晶分离技术进展 [J]. 现代化工, 2009, 29(2): 10-14.

[8] TORRES-KNOOP A, KRISHNA R, DUBBELDAM D. Separating xylene isomers by commensurate stacking of *p*-xylene within channels of MAF-X_8[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(30): 7774-7778.

[9] ZHANG G, HUA B, DEY A, *et al*. Intrinsically porous molecular materials (IPMs) for natural gas and benzene derivatives separations[J]. Accounts of Chemical Research, 2021, 54(1): 155-168.

[10] MOREIRA M A, SANTOS J C, FERREIRA A F P, *et al*. Selective liquid phase adsorption and separation of *ortho*-xylene with the microporous MIL-53(al)[J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(13): 1995-2003.

[11] 裴星亮, 叶翠平, 裴赢丽, 等. 碱改性 MIL-53(cr) 选择性吸附分离二甲苯异构体 [J]. 化工学报, 2025, 76(S1): 258-267.

[12] MINCEVA M, RODRIGUES A E. Understanding and revamping of industrial scale SMB units for *p*-xylene separation[J]. AIChE Journal, 2007, 53(1): 138-149.

[13] 王辉国, 郁灼, 王德华, 等. Rax-2000a 型对二甲苯吸附剂的工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(9): 23-27.

[14] 吴巍. 芳烃联合装置生产技术进展及成套技术开发 [J]. 石油学报 (石油加工), 2015, 31(2): 275-281.

[15] 徐岚, 朱宁. C_8 芳烃异构体吸附分离工艺参数的测定与分析 [J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(7): 45-50.

[16] PEREGO C, INGALLINA P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes[J]. Catalysis Today, 2002, 73(1/2): 3-22.

[17] HULME R, ROSENSWEIG R E, RUTHVEN D M. Binary and ternary equilibria for C_8 aromatics on KY faujasite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(4): 752-760.

[18] COTTIER V, BELLAT J P, SIMONOT-GRANGE M H, *et al*. Adsorption of *p*-xylene/ *m*-xylene gas mixtures on BaY and NaY zeolites. Coadsorption equilibria and selectivities[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(24): 4798-4802.

[19] 赵同复, 李斌, 王振龙, 等. BaX 分子筛的阳离子分布及其吸附分离对二甲苯的机理 [J]. 催化学报, 2005, 26(8): 655-659.

[20] RASOULI M, YAGHOBI N, ALLAHGHOLIPOUR F, *et al*. Para-xylene adsorption separation process using nano-zeolite BaX[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(6): 1192-1199.

[21] 王辉国, 杨彦强, 王红超, 等. BaX 型分子筛上对二甲苯吸

附选择性影响因素研究 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(3): 1-4.

[22] 朱宁, 李林玥, 杨彦强, 等. 对二甲苯吸附分离工艺模型建立与冲洗方式的优化计算 [J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(9): 83-89.

[23] MINCEVA M, RODRIGUES A E. Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of *p*-xylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(14): 3454-3461.

[24] 朱宁, 王辉国, 杨彦强, 等. C_8 芳烃异构体在 X 型分子筛上的吸附平衡参数和传质系数研究 [J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(7): 37-42.

[25] 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.

[26] VIJAYARAGHAVAN K, PADMESH T, 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(1/3): 304-308.

[27] 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.

[28] MINCEVA M, RODRIGUES A E. Adsorption of xylenes on faujasite-type zeolite[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(5): 667-681.

Adsorption and Separation Performance of C_8 Aromatics and *p*-Diethylbenzene on BaX

SONG Yuhao, CAO Hongliang, HE Xuan, ZHOU Bin, PU Jinglong, GAO Xin,
YI Dongxue, CHEN Huilin, LI Ping, ZHU Xuedong
(Engineering Research Center of Large-Scale Reactor Engineering and Technology, Ministry of Education,
East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: The adsorption and separation performance of C_8 aromatics and the desorbent *p*-diethylbenzene on BaX zeolite were investigated. Static adsorption experiments were conducted to determine the adsorption equilibrium parameters of each component, including the saturation adsorption capacity, adsorption equilibrium constant, and isosteric heat of adsorption obtained by fitting the adsorption isotherms, as well as the relative selectivity coefficients derived from competitive adsorption. The effects of temperature and concentration on these parameters were analyzed, and the adsorbent with better performance was identified. Under 177 ℃ and 0.9 MPa, its saturation adsorption capacity for *p*-xylene reached 1.290 mol/kg. Dynamic pulse experiments were further carried out to obtain the elution curves of C_8 aromatic isomers. The experimental curves were fitted using the gPROMS simulation software, and the mass transfer coefficients of all components were calculated to be approximately 2.5×10^{-5} m/s. Multicomponent pulse experiments were then performed using an industrially representative C_8 aromatic mixture to validate the adsorption process parameters. The results showed good agreement between the experimental and simulated curves, demonstrating the reliability of the obtained adsorption equilibrium and mass transfer parameters.

Key words: C_8 aromatics; *p*-diethylbenzene; adsorption and separation; adsorption equilibrium; mass transfer coefficient

（责任编辑：张欣）