

【材料科学 / Materials Science】

HZSM-5分子筛吸附脱除乙苯装置原料苯中的碱性氮

周裕江, 刘瑞腾, 王欣茹, 张阳, 陈秀玲, 邓益强

广东石油化工学院化学工程学院, 广东茂名 525000

摘要:为解决石化企业乙苯装置原料苯中碱性氮化合物超标的问题,开展了以HZSM-5分子筛、活性白土和废催化裂化催化剂3种材料吸附原料油中碱性氮的研究.通过X射线衍射、扫描电镜检测、低温 N_2 吸脱附和 NH_3 程序升温脱附等方法对吸附剂的结构、形貌及物理化学性质进行了分析,并对不同材料的吸附性能与结构进行了关联.结果表明, HZSM-5分子筛对碱性氮的吸附容量和去除率均优于其他2种吸附剂,经HZSM-5分子筛吸附后,原料苯中的碱性氮残余质量分数为0.08 mg/kg,满足企业要求;吸附剂的吸附性能与比表面积呈正相关关系,酸量不是影响性能的主要因素;穿透实验证明,吸附动力学与Boltzmann模型吻合.研究成果符合绿色化工与可持续发展趋势,具备较好的工业应用前景,同时也为吸附剂设计提供了新的思路.

关键词: 吸附材料; 乙苯装置; 碱性氮; HZSM-5分子筛; 穿透实验; 吸附动力学

中图分类号: TE65; TQ02

文献标志码: A

DOI: 10.3724/SP.J.1249.2026.01017

Adsorption removal of basic nitrogen from benzene feedstock for ethylbenzene unit using HZSM-5 zeolite

ZHOU Yujiang, LIU Ruiteng, WANG Xinru, ZHANG Yang, CHEN Xiuling, and
DENG Yiqiang

School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: To solve the problem of excessive basic nitrogen compounds in the benzene feedstock of ethylbenzene unit, the adsorption performance of HZSM-5 zeolite, activated clay and waste fluid catalytic cracking catalyst as absorbents was systematically investigated. The structural features, morphological characteristics, and physicochemical properties of the adsorbents were characterized by a combination of analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption-desorption, and ammonia temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD). The correlation between the adsorption performance and material structure was also established. Results show that HZSM-5 zeolite exhibits highest adsorption capacity and removal efficiency for basic nitrogen. After treatment with HZSM-5 zeolite, the residual basic nitrogen concentration in the raw benzene feedstock was reduced to 0.08 mg/kg, meeting the industrial specification. The structure-activity relationship analyses reveal that the adsorption performance is positively correlated with the specific surface area of the adsorbent, while acidity is not the dominant influencing factor. Breakthrough experiments confirm that the adsorption kinetics follow the Boltzmann model. This research aligns with the trends of green chemistry and

Received: 2025-11-09; **Accepted:** 2025-12-10; **Online (CNKI):** 2025-12-30

Foundation: National Natural Science Foundation of China (22378102); Guangdong Provincial Science and Technology Innovation Strategy Special Project (2022DZXHT021); Maoming Science and Technology Special Project (2022S049)

Corresponding author: Associate professor DENG Yiqiang (yqdeng@gdpu.edu.cn)

Citation: ZHOU Yujiang, LIU Ruiteng, WANG Xinru, et al. Adsorption removal of basic nitrogen from benzene feedstock for ethylbenzene unit using HZSM-5 zeolite [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2026, 43(1): 17-25. (in Chinese)

Open access: This article is licensed under the CC BY 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



<http://journal.szu.edu.cn>

sustainable development, demonstrates good potential for industrial application, and provides new insights for adsorbent design.

Key words: adsorbent; ethylbenzene unit; basic nitrogen; HZSM-5 zeolite; breakthrough experiment; adsorption kinetics

化石燃料是全球能源体系的重要组成部分, 由于含有含氮化合物, 在燃烧时会释放包括氮氧化物(NO_x)、二氧化碳等温室气体和污染物. 这些污染物是导致环境退化, 并引起包括气候变化、酸雨和生物体内的各种健康问题的主要原因^[1]. 同时, 在石油加工过程中, 油品中的含氮化合物也会显著影响其处理加工过程, 包括抑制加氢脱硫、反应不稳定、胶质形成、酸催化剂失活和中毒以及工艺设备结垢等问题^[2-3]. 因此, 开发先进的技术以有效去除油品中的含氮化合物, 对于满足工业生产需求、减少空气污染和促进环境可持续性发展是很有必要的. 加氢脱氮(hydrodenitrogenation, HDN)技术在工业中受到广泛应用, H_2 和原料一起进入装有催化剂(如 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$)的滴流床反应器中, 然后在反应温度高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 和压力大于 3 MPa 的条件下进行加氢脱氮反应. 但HDN工艺不适合低氮含量原料的加工, 因为它需要更苛刻的操作条件和更高 H_2 耗量来转化进料中难降解的含氮化合物^[4]. 因此, 采用HDN工艺去除含氮化合物以达到超低氮含量是不经济的. 用于脱除油品中含氮化合物的常用方法还有氧化脱氮法^[5-6]、萃取脱氮法^[7-8]、生物脱氮法^[9]以及吸附脱氮(adsorptive denitrogenation, ADN)法^[10-11]. 在这些互补工艺中, 吸附脱氮法被认为是实现工业规模超低氮油品的相对成熟且经济可行的工艺, 油品在温和的操作条件下通过装有吸附剂的固定床, 由于吸附物与吸附剂之间的分子间范德华力、氢键或 π - π 键的相互作用, 含氮化合物优先吸附在吸附剂表面^[12-13]. 通过热解吸、溶剂洗涤或化学处理等技术, 可以实现饱和吸附剂的再生, 从而实现吸附剂的再利用. 吸附脱氮法产生的环境污染较少, 并且避免了油品中其他有价值烃类的氢化和氧化, 保持了油品的质量^[14]. 该方法的首要任务是开发出具有高比表面积、孔隙结构明确、热化学稳定性良好、能够与含氮化合物产生强相互作用的特定吸附剂, 迄今为止, 包括介孔二氧化硅^[15]、高分子聚合物^[16-17]、氧化铝^[18]、沸石^[19-21]、金属有机框架^[22-24]和活性炭^[25-27]在内的各种吸附剂已被广泛研究. 尽管各类吸附剂在各种应用中表现出良好的吸附能力, 但由于吸附容量较低, 热稳定性和结构稳

定性有限, 限制了这类材料在ADN中的广泛应用.

ZSM-5是一类具有高度规整晶体结构的硅铝酸盐微孔材料, 由于独特的交叉孔道结构、热化学稳定性以及亲油疏水性能, 被广泛应用于石油化工生产过程中催化、水处理和油品脱色等领域. 本研究针对某石化企业乙苯装置原料苯中因碱性氮化合物(basic nitrogen compounds, BNC)的超标而引发烃化反应器床层温度升高、乙烯转化率下降及催化剂加速失活等问题, 开展了以HZSM-5分子筛为吸附剂, 动、静态吸附模拟油以及苯体系中碱性氮的研究, 并考察了在工业上常用的吸附剂活性白土和废催化裂化(fluid catalytic cracking, FCC)催化剂在该体系中的吸附性能.

1 实 验

1.1 材料与设备

正硅酸乙酯、氢氧化钠、吡啶、环己烷、冰醋酸、高氯酸和甲基紫均为分析纯, 购自上海国药; 四丙基氢氧化铵水溶液(质量分数为25%)和改性白土购自上海麦克林; 废FCC催化剂(主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 质量分数分别为45.5%和52.8%)、原料苯(碱性氮含量为 0.971 mg/kg , 苯质量分数 $>99\%$)均为某石化企业提供; 以含吡啶(质量分数为0.15%)的环己烷溶液作为模拟油. 以上试剂无特别说明使用时均未进行提纯处理.

主要实验设备有场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM; Regulus8220, 日本日立); X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD; Ultima IV, 日本理学); 高性能比表面积及微孔分析仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET; BSD-660M A3M, 贝士德仪器); 程序升温化学吸附仪(temperature-programmed chemisorption analyzer, TPD; 先权TP5060, 天津先权).

1.2 实验方法

1.2.1 HZSM-5的制备

参考文献[27]方法制备HZSM-5. 首先, 在三口圆底烧瓶中将 0.0617 g 偏铝酸钠(NaAlO_2 , AR)与 14.048 g 四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH, 质量分

数为 25%) 混合, 置于冰水浴中剧烈搅拌 10 min, 再缓慢滴加 21.26 g 正硅酸四乙酯 (TEOS, 质量分数 > 98%), 滴加完后再加入 21.26 g 去离子水, 搅拌 7 h 后得到混合凝胶. 将所制得的凝胶转移至带聚四氟乙烯内衬的高压釜中并在 180 °C 晶化 48 h. 然后, 对晶化制得的固体产品进行离心、水洗, 110 °C 干燥过夜, 再在空气气氛中于 550 °C 焙烧 4 h, 得到 $m(\text{Si}):m(\text{Al}) = 75:1$ 的 ZSM-5. 最后, 用 1.5 mol/L 的氯化铵 (NH_4Cl) 溶液 (80 °C, 液固质量比为 10 mL/g) 对 ZSM-5 进行 3 次质子交换, 再在马弗炉中 550 °C 焙烧 4 h, 得到 H 型 ZSM-5 分子筛 (HZSM-5).

1.2.2 吸附剂表征

用 Ultima IV 衍射仪分析样品粉末的 X 射线衍射图谱, Cu-K α 放射源, 40 kV、30 mA, 扫描范围为 5° ~ 80°, 扫描速度为 10°/min. 用 Regulus8220 扫描电镜获取催化剂的表面形貌, 测试前干燥样品并作喷金处理, 加速电压为 5 kV. 吸附材料的比表面积等用贝士德 BSD-660M A3M 高性能比表面积及微孔分析仪进行测试, 测试前在 150 °C 下进行真空脱气处理. 用 BET 多点法计算材料的总比表面积、单点法 (取吸附剂相对压力为 0.99) 计算总孔容、 t -plot 法计算微介孔的比表面积和孔容, Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法计算最可几孔径^[28]. 吸附材料的酸强度和酸量使用配有热导检测器的先权 TP5060 氨气程序升温吸脱附仪 (NH_3 -TPD) 测定. 测试方法同参考文献[19].

1.2.3 吸附测试

静态吸附实验: 称取定量吸附剂和 10 mL 的模拟油置于锥形瓶中, 进行磁力搅拌后再离心分离, 取上层清液, 按 SH/T0162-92 方法分析样品中的碱性氮含量.

动态吸附实验: 在常压 (101.325 kPa)、环境温度 (30 °C) 的条件下进行. 首先, 将吸附剂挤压成条, 粉碎过筛, 取 20 ~ 40 目 (1 目 = 0.025 4 mm) 颗粒; 然后将定量颗粒装填在内径为 8 mm 的石英管内形成高 3 cm 左右的固定床层; 最后, 用环己烷润湿吸附剂床层后, 通过柱塞泵在质量空速 2 h⁻¹ 的流速下将油品送入固定床. 每隔 1 h 取样并进行分析.

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的表征

图 1 是吸附材料 HZSM-5、活性白土和废 FCC

催化剂的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出, 制备的 HZSM-5 分别在 2θ 为 7.92°、8.78°、23.04°、23.22° 和 23.9° 出现了 5 个高强度的 MFI 拓扑结构的衍射峰, 与 ZSM-5 分子筛标准 PDF 卡片 (PDF No. 44-0003) 衍射峰相对应, 尖锐的特征衍射峰表明合成材料具有高的结晶度. 活性白土在 19.90°、20.90°、26.70°、35.08° 和 50.18° 出现了明显的特征衍射峰, 且在 20.90° 和 26.70° 处出现了较强的衍射峰强度, 这是因为白土在活化过程中, SiO_2 从无定形态向晶态转变^[29]. 废 FCC 催化剂的 XRD 图谱在 2θ 为 6.24°、7.90°、15.84°、23.94° 及 28.50° 处呈现出较强的衍射峰. 其中, 2θ 为 6.24°、7.90° 和 15.84° 的衍射峰可归属于 Y 分子筛标准衍射峰, 而在 23.94° 和 28.50° 的衍射峰则归属于 Al_2O_3 ^[30]. 由图 1 还可观察到废 FCC 催化剂较低的衍射峰强度, 表明该材料结晶度低, 其无定形组分较多, 与废 FCC 催化剂的实际组成和结构高度一致.

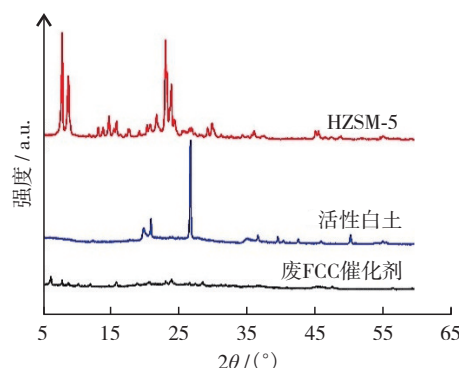


图1 HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂的XRD图谱
Fig. 1 (Color online) XRD patterns of HZSM-5, activated clay and waste FCC catalyst.

吸附材料 HZSM-5、活性白土和废 FCC 催化剂的 SEM 图见图 2. 其中, 合成的 HZSM-5 晶体呈不规则六棱柱状, 晶粒平均尺寸为 $0.6 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$, 与文献结果吻合^[31]. 而活性白土呈片状堆叠的块状结构, 片体较厚, 具有粗糙的表面及边缘, 这是因为制备过程中提纯土中的蒙脱石不易成薄片, 往往聚集成薄厚不一的团块^[32]. 废 FCC 催化剂呈规则球状, 直径介于 15 ~ 60 μm , 而且球形整体结构基本完整, 表面细微凹凸, 布满块状 Y 分子筛颗粒^[30].

图 3 是吸附材料 HZSM-5、活性白土和废 FCC 催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线及孔径分布图. 吸附剂 HZSM-5 等温吸脱附曲线为 I 型, 吸附容量在相对压力 (即氮气吸附的平衡压力与它在相同温度下饱

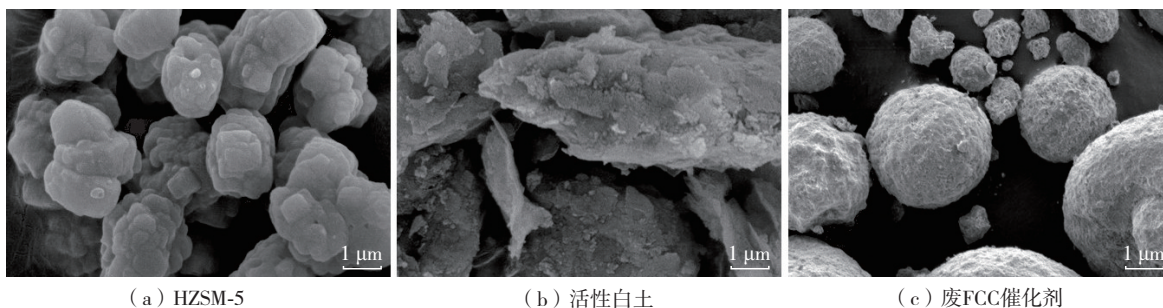


图2 HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂的SEM图

Fig. 2 SEM images of (a) HZSM-5, (b) activated clay, and (c) waste FCC catalyst.

和蒸汽压的比值)为0~0.10时迅速增大,对应微孔吸附.废FCC催化剂呈现出典型的IV型等温吸附曲线,在相对压力为0.40~0.50时,吸附量急剧上升,这主要是因为发生毛细管凝聚现象,表明样品中存在介孔结构^[33].在相对压力为0.40~0.99时存在滞后环,进一步证明该材料的介孔特征.活性白土的等温 N_2 吸脱附曲线也符合介孔结构的IV型曲线,具有H1型滞后环,在相对压力为0.90~1.00时,吸脱附曲线呈现急剧上升趋势,这是因为氮气分子不断填充无定形 SiO_2 材料内部的孔隙所致^[34].

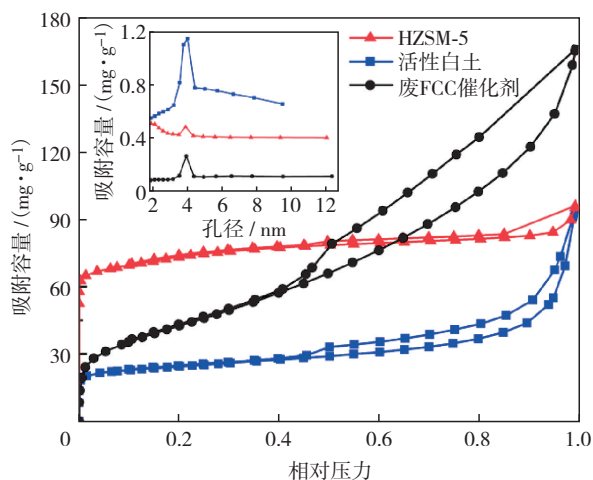


图3 HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线及孔径分布

Fig. 3 (Color online) N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution diagrams of HZSM-5, activated clay, and waste FCC catalyst.

不同吸附剂的物理性质列于表1.由表1可知,HZSM-5比表面积最大,而废FCC催化剂比表面积最小,比表面积越大可在吸附过程中提供更多的活性位点.在孔容方面,活性白土孔容最大,这可能与层状结构有关.如图2(b)所示,活性白土由薄

状堆叠而成,片与片之间存在间隙,形成了疏松的整体,使其具有更大的孔容.对于孔径(最可几孔径),HZSM-5平均孔径最小,属微孔材料,而活性白土和废FCC催化剂的平均孔径略大于3.90 nm,属介孔材料,这与低温 N_2 吸脱附曲线结果完全吻合.

表1 不同吸附剂的物理性质

Table 1 Physical properties of the adsorbents

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm
HZSM-5	280.00	0.147 6	1.88
活性白土	155.50	0.255 2	3.99
废FCC催化剂	90.43	0.145 2	3.92

吸附剂酸性特征是影响其吸附能力的重要因素,因此,通过 NH_3 -TPD对不同吸附剂的总酸量和酸强度分布进行测试,结果如图4和表2.从图4可见,所有样品在100℃左右都有1个界限清晰的脱附峰,对应吸附在弱酸位上氨的脱附.另外,HZSM-5和废FCC催化剂分别在150~300℃和360~700℃出现氨解吸带,表明这两类吸附剂酸强度分布不均,而活性白土在500~700℃存在明显的吸附特征峰,对应强酸中心^[35].表2为不同吸附剂的弱酸、强酸和总酸量.由表2可见,HZSM-5分子筛的总酸量明显小于活性白土,但高于废FCC催化剂.

2.2 吸附性能

2.2.1 不同吸附剂吸附脱除模拟油中的碱性氮

在吸附剂0.50 g、模拟油10 mL,温度30℃,吸附时间10 min的条件下,考察HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂3种吸附剂对模拟油中碱性氮的吸附能力,结果见图5.由图5可知,3种吸附材料对碱性氮的吸附存在明显差异,HZSM-5分子筛对碱性氮的吸附容量为19.56 mg/g,碱性氮去除率达

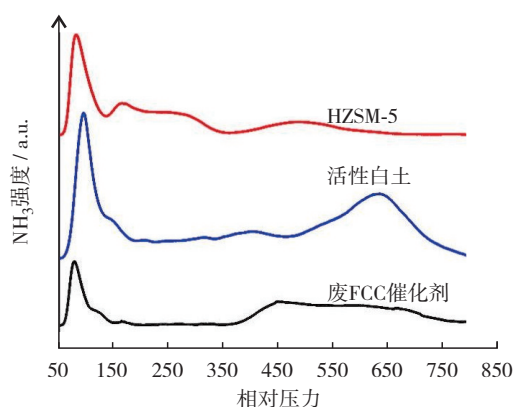


图4 HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂的NH₃-TPD图谱
Fig. 4 (Color online) NH₃-TPD profiles of H-ZSM-5, activated clay and waste FCC catalyst.

表2 不同吸附剂对NH₃的吸附量

Table 2 The amount of adsorbed NH₃ for different adsorbents

样品	弱酸位	强酸位	总酸量
HZSM-5	0.207	0.050	0.257
活性白土	0.234	0.388	0.622
废FCC催化剂	0.058	0.159	0.217

到83.57%。活性白土作为一种层状硅酸盐晶体,特殊的微孔网状结构和合适分子扩散的层间距,使其具有很强的吸附能力,在工业上得到了广泛应用^[32]。但在本体系中,活性白土对碱性氮的吸附容量为8.68 mg/g,碱性氮去除率为37.08%,低于HZSM-5分子筛的性能。另一方面,废FCC催化剂虽然失去催化裂化能力的价值,但本身含有分子筛组分,作为载体仍有一定的比表面积,在脱除废水中的铵离子和重金属离子被广泛研究^[36]。然而,其吸附容量仅为5.04 mg/g,碱性氮去除率为21.53%,均劣于其他2种吸附剂。

吸附剂的吸附性能通常取决于材料的物理化学特性,诸如比表面积、孔结构和酸性等。在HERNANDEZ-MALDONADO等^[12]的研究中, π -络合作用被明确为Cu(I)-Y沸石与噻吩类含硫化合物之间的主要吸附机制,该机制依赖于Cu⁺离子的d轨道电子反向捐赠至噻吩环的 π^* 反键轨道,形成较强的选择性吸附。相比之下,HZSM-5本身不具备Cu⁺等具有d电子的过渡金属离子,因此不具备形成 π -络合的条件。HZSM-5的骨架中含有桥式羟基(Si-OH-Al),尤其是在碱性氮化合物(如吡啶)中,氮原子的孤对电子可与沸石表面的羟基形成较强的氢键,这可能是HZSM-5吸附碱性氮的重要机

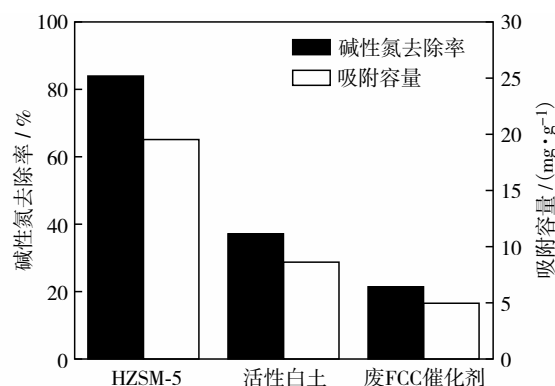


图5 HZSM-5、活性白土和废FCC催化剂的吸附性能
Fig. 5 Adsorption performance of HZSM-5, activated clay and waste FCC catalyst. Black column represents the removal efficiency (left axis), and white column represents the adsorption capacity (right axis).

制之一^[37]。分子模拟计算表明吡啶分子的尺寸为0.491 6 nm × 0.391 0 nm^[38],而HZSM-5的孔径是3种吸附材料中最小的(表1),这说明吡啶分子能够很容易进入吸附材料的孔道中。考虑到吸附材料的NH₃-TPD和BET结果,对吸附性能与材料的物理化学性质进行了进一步关联。吸附剂BET比表面积对吸附容量的影响请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图S1。显然,随着吸附剂比表面积的增加,其吸附容量随之增加,HZSM-5具有最大的比表面积,其吸附容量最大;而废FCC催化剂比表面最小,对应的吸附容量最小。另一方面还可观察到,3种吸附剂中活性白土总酸量最高,是HZSM-5的2.58倍,但其吸附容量为8.68 mg/g,仅为HZSM-5的44.38%。因此,可以合理推断在模拟油碱性氮吸附中,吸附剂性能的强弱与吸附剂表面积成正相关关系,而酸量不是影响性能的主要因素。

2.2.2 吸附条件对性能的影响

在吸附剂0.50 g、模拟油10 mL,吸附温度30℃下,考察吸附时间对HZSM-5吸附性能的影响,结果如图6所示。由图6可以看出,吸附时间由5 min延长到10 min时,HZSM-5对模拟油中碱性氮的去除率由77.54%增加至84.93%。这主要是由于在吸附的初始阶段,吸附剂表面存在大量的可利用吸附位点,而且碱性氮分子动力学直径明显小于吸附剂孔道,可方便接近吸附位,过程推动力大于阻力,初始吸附速率大,表现为碱性氮去除率迅速增加,并在较短时间内达到吸附平衡。随着时间延长,吸附达到饱和,吸附剂表面可利用活性位点逐渐减少,并且已吸附的碱性氮化合物由于物理吸附

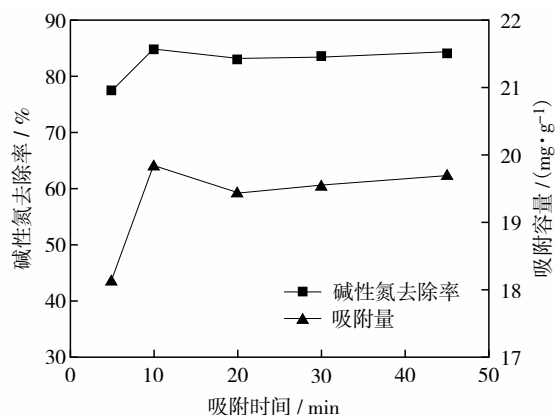


图6 吸附时间对 HZSM-5 性能的影响

Fig. 6 Influence of time on the adsorption performance of HZSM-5. Square and triangle represent the removal efficiency of basic nitrogen and the adsorption capacity, respectively.

的不稳定性, 会随着时间的延长而脱附, 重新回到模拟油中。

在吸附剂 0.50 g、模拟油 10 mL, 吸附时间 10 min 条件下, 考察了吸附温度对 HZSM-5 吸附性能的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着温度升高, 碱性氮去除率及吸附剂的吸附容量逐渐降低。在 0 °C 时, 碱性氮去除率和吸附容量分别为 94.77% 和 22.18 mg/g; 在 50 °C 时, 去除率和吸附容量分别降至 77.52% 和 18.14 mg/g。一般认为, 吸附过程中, 在低温度时主要发生物理吸附, 范德华力为主要作用力; 而在高温下, 化学吸附起主导作用^[39]。因此, 结合 BET 比表面积和吸附性能之间的关系, 推测 HZSM-5 吸附模拟油中的碱性氮主要发生物理吸附, 随着温度升高, 物理吸附作用逐渐减弱, 过程向解析方向进行, 碱性氮去除率逐渐降低。

根据优化结果, 以 HZSM-5 脱除某石化企业乙苯装置原料苯中的碱性氮化合物。吸附时间为 10 min 时, 不同温度下的碱性氮去除率请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S2。由图 S2 可见, 在实验温度范围内, HZSM-5 均表现出了优异的吸附性能, 但随着温度升高, 碱性氮去除率呈现下降趋势。在 30 °C 时, 碱性氮的去除率为 91.53%, 残余质量分数为 0.08 mg/kg, 优于企业要求处理后原料苯碱性氮质量分数不大于 0.1 mg/kg 的要求。

2.2.3 吸附动力学模拟

在环境温度为 30 °C、模拟油质量空速为 2 h⁻¹、每间隔 1 h 取样的条件下, 采用连续固定床装置进行了 3 种不同类型吸附剂的动态吸附实验, 得到吸

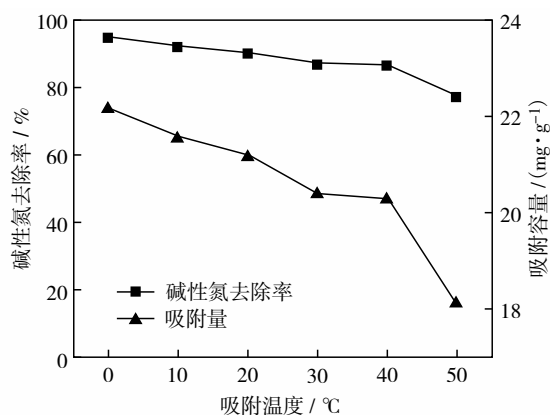


图7 吸附温度对 HZSM-5 性能的影响

Fig. 7 Influence of temperature on the adsorption performance of HZSM-5. Square and triangle represent the removal efficiency of basic nitrogen and the adsorption capacity, respectively.

附穿透曲线见图 8。其中, c_0 和 c 分别为固定床进出口的质量分数。由图 8 可见, 在吸附时间 6 h 内, HZSM-5 分子筛吸附穿透曲线与时间轴基本重合, 说明以该材料为吸附剂时, 固定床动态吸附能得到深度脱氮产品; 相反, 以活性白土和废 FCC 催化剂作为吸附剂时, 其穿透曲线斜率变得陡峭, 在更短时间内就达到吸附饱和。以 50% 的穿透率定义穿透时间(τ)^[40], 则 HZSM-5、活性白土和废 FCC 催化剂的穿透时间分别为 14.29、10.17 和 3.89 h, 对应的吸附穿透量分别为 42.87、30.52 和 11.68 mg/g, HZSM-5 的穿透吸附量分别是活性白土和废 FCC 催化剂的 1.40 倍和 3.67 倍。

分别用 Yoon-Nelson 和 Boltzmann 模型对穿透实验数据进行拟合, 参数见表 3。

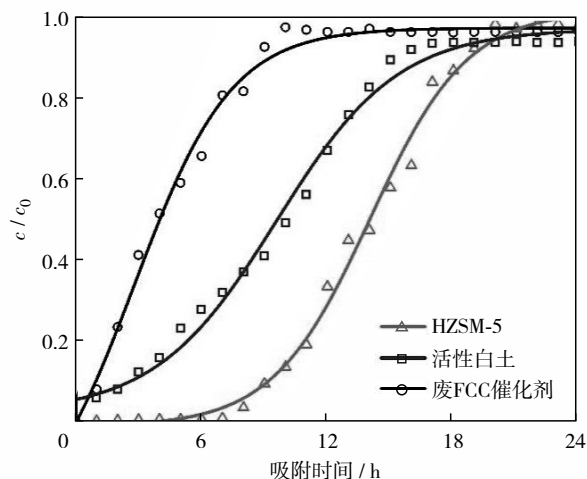


图8 HZSM-5、活性白土和废 FCC 催化剂的吸附穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough curves of H-ZSM-5, activated clay and waste FCC catalyst.

表3 吸附模型的拟合参数
Table 3 The fitting constants of the adsorption model

吸附剂	Yoon-Nelson 模型			Boltzmann 模型				
	k / h	τ / h	R^2	k_1	k_2	t_0 / h	dt	R^2
HZSM-5	0.45	14.05	0.955	-0.01	1.01	14.04	2.31	0.995
活性白土	0.31	9.70	0.961	0.02	0.96	9.57	2.89	0.993
废 FCC 催化剂	0.51	4.36	0.977	-0.29	0.97	2.81	2.32	0.993

对 Yoon-Nelson 模型有：

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(k\tau - kt)}$$

对 Boltzmann 模型有：

$$\frac{c}{c_0} = k_2 + \frac{k_1 - k_2}{1 + \exp[(t - t_0)/dt]}$$

其中， k 为吸附速率常数； τ 为穿透时间(单位：h)； t 为吸附时间(单位：h)； k_1 和 k_2 为 Boltzmann 方程常数； t_0 是曲线拐点对应的的时间(单位：h)。

由表 3 可见，采用 Boltzmann 模型方程对吸附穿透数据拟合得到的 R^2 值比 Yoon-Nelson 模型大，说明该体系中吡啶吸附更符合 Boltzmann 模型方程。而且，Boltzmann 模型的 R^2 值在 0.993 ~ 0.995 之间，说明可信度高。

3 结 论

针对某石化企业乙苯装置原料苯中碱性氮化合物超标问题，开展了以 HZSM-5 分子筛、活性白土和废 FCC 催化剂为吸附剂，动静态吸附脱除吡啶环己烷模拟油和苯体系中碱性氮的研究，可得：

1) 不同材料的吸附性能存在明显差异，在吸附剂 0.50 g、模拟油 10 mL、吸附时间为 10 min 的条件下，HZSM-5 分子筛对碱性氮的吸附容量为 19.56 mg/g，碱性氮去除率达到 83.57%，均优于其他 2 种吸附剂。同时，在优化的实验条件下，经 HZSM-5 分子筛吸附，原料苯中碱性氮残余质量分数为 0.08 mg/kg，满足企业要求指标。

2) 结合吸附材料的物理化学性质，可推断吸附性能与比表面积成正相关关系，而其酸量不是影响性能的主要因素。

3) 穿透实验表明，吸附动力学与 Boltzmann 模型较为吻合，相关系数在 0.993 ~ 0.995 之间，拟合曲线可信度高。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(22378102)；广东省科技创新战略专项资金资助项目(2022DZXHT021)；茂名市科技专项资金资助项目(2022S049)
作者简介：周裕江(2533984072@qq.com)，广东石油化工学院硕士研究生。研究方向：石化生产新技术。
引 文：周裕江，刘瑞腾，王欣茹，等. HZSM-5 分子筛吸附脱除乙苯装置原料苯中的碱性氮[J]. 深圳大学学报理工版，2026，43(1)：17-25.

参考文献 / References:

[1] ZHANG Jiehan, YANG Hang, ZHANG Guangyi, et al. Research on the influence of combustion methods on NO_x emissions from co-combustion of various tannery wastes [J]. ACS Omega, 2022, 7(5): 4110-4120.

[2] PRADO G H C, RAO Yuan, DE KLERK A, et al. Nitrogen removal from oil: a review [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(1): 14-36.

[3] GILANI B I, PRAJAPATI Y N. Adsorptive denitrogenation of fuels using carbon-based adsorbents: a review [J]. Energy & Fuels, 2025, 39(28): 13183-13218.

[4] TANG Xun, LI Shuyuan, YUE Changtao, et al. Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen compounds in shale oil over NiW/Al₂O₃ catalyst [J]. Advanced Materials Research, 2013, 798-799: 45-48.

[5] ROMAN F F, DIAZ DE TUESTA J L, SILVA A M T, et al. Carbon-based materials for oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels: a review [J]. Catalysts, 2021, 11(10): 1239.

[6] AHMED I, JHUNG S H. Effective aerobic oxidative denitrogenation of model fuel with metal-free porous carbon derived from phytic acid-loaded polyaniline [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147679.

[7] SHU Chenhua, CHENG Hua, ZHAO Min, et al. Synthesis of deep eutectic solvents based on triethylamine and organic acids and their application in fuel oil denitrogenation: a theoretical and experimental study [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 369: 120863.

[8] LUI M Y, CATTELAN L, PLAYER L C, et al. Extractive

- denitrogenation of fuel oils with ionic liquids: a systematic study [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(3): 2183-2189.
- [9] TODESCATO D, MAASS D, MAYER D A, et al. Optimal production of a *Rhodococcus erythropolis* ATCC 4277 biocatalyst for biodesulfurization and biodenitrogenation applications [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2017, 183(4): 1375-1389.
- [10] MONDOL M M H, AHMED I, LEE H J, et al. Metal-organic frameworks and metal-organic framework-derived materials for denitrogenation of liquid fuel via adsorption and catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 495: 215382.
- [11] 赵闯, 郭春垒, 李犇, 等. 多孔材料对柴油脱色及脱碱性氮性能的对比研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(11): 129-132.
- ZHAO Chuang, GUO Chunlei, LI Ben, et al. Comparative study on decolorization and nitrogen removal of diesel oil by porous materials [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(11): 129-132. (in Chinese)
- [12] HERNÁNDEZ-MALDONADO A J, YANG R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y zeolites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(4): 992-993.
- [13] GHALOU M N, SAFA M A, ALBAZZAZ H, et al. Enhancing ultradeep hydrodesulfurization of coker diesel through adsorptive predenitrogenation [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(39): 41011-41020.
- [14] KIM J H, MA Xiaoliang, ZHOU Anning, et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1/2): 74-83.
- [15] WANG Peipei, LIU Jian, ZHANG Difan, et al. Adsorptive denitrogenation of model fuel with silica gel [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2024, 8(18): 4365-4375.
- [16] MATHIDALA S, OGUNLAJA A S. Selective removal of pyridine in fuel by imprinted polymer (poly 4-vinyl aniline-co-DVB) as adsorbent [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37(14): 1691-1703.
- [17] MISRA P, BADOGA S, CHENNA A, et al. Denitrogenation and desulfurization of model diesel fuel using functionalized polymer: charge transfer complex formation and adsorption isotherm study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 176-187.
- [18] ALMARRI M, MA Xiaoliang, SONG Chunshan. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(2): 951-960.
- [19] ZHANG Jun, HUANG Lei, LIN Xiongchao, et al. Effective adsorptive denitrogenation from model fuels over CeY zeolite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(39): 14586-14597.
- [20] ZHANG Jun, HUANG Lei, WANG Yonggang, et al. Facile and controllable preparation of nanosheet hierarchical Y for enhanced adsorptive denitrogenation from fuels [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328: 125100.
- [21] 李云赫, 洪新, 李向龙, 等. Ni-MCM-41 分子筛的合成及其对模拟柴油吸附脱氮性能的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2019, 50(6): 40-45.
- LI Yunhe, HONG Xin, LI Xianglong, et al. Preparation of molecular sieve Ni-MCM-41 and its adsorptive denitrogenation performance of simulated diesel [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2019, 50(6): 40-45. (in Chinese)
- [22] SHIN S, SARKER M, LEE H I, et al. Metal-organic framework with various functional groups: remarkable adsorbent for removal of both neutral indole and basic quinoline from liquid fuel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1467-1473.
- [23] RAZAVI S A A, MORSALI A. High capacity oil denitrogenation over azine- and tetrazine-decorated metal-organic frameworks: critical roles of hydrogen bonding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21711-21719.
- [24] RAZAVI S A A, HABIBZADEH E, MORSALI A, et al. Dihydrotetrazine-functionalized zirconium-based metal-organic frameworks for high-capacity oil denitrogenation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(42): 57051-57063.
- [25] GHALOU M N, SAFA M A, ALSHEMALI M S, et al. Adsorptive denitrogenation of coker diesel over carbon-based adsorbents for producing ultralow-sulfur diesel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(50): 21777-21786.
- [26] HAN Xue, LIN Hongfei, ZHENG Ying. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 194-203.
- [27] DENG Yiqiang, ZHOU Weifang, LV Haoming, et al.

- Synthesis of HZSM-5@silicalite-1 core-shell composite and its catalytic application in the generation of *p*-xylene by methylation of toluene with methyl bromide [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(70): 37296-37301.
- [28] SUN Tanglei, WANG Ruisi, XING Yandong, et al. Preparation of aromatic hydrocarbon-rich bio-oils by catalytic co-pyrolysis of biomass components and plastics based on HZSM-5, MCM-41, and HZSM-5/MCM-41 [J]. *Energy*, 2025, 319: 134920.
- [29] 吕小军, 覃燕, 赵卿波, 等. 改性白土对苯乙烯体系吸附脱硫性能研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(3): 202-207.
- LV Xiaojun, QIN Yan, ZHAO Qingbo, et al. Study on adsorption desulfurization performance of modified clay for styrene system [J]. *Modern Chemical Industry*, 2025, 45(3): 202-207. (in Chinese)
- [30] 李毅, 李清方, 丁飞, 等. 催化裂化废催化剂等离子体处理技术研究[J]. *石油炼制与化工*, 2025, 56(2): 123-130.
- LI Yi, LI Qingfang, DING Fei, et al. Research on plasma treatment technology for waste catalysts from catalytic cracking unit [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2025, 56(2): 123-130. (in Chinese)
- [31] OUYANG Qiang, YIN Shuangfeng, CHEN Lang, et al. A new catalytic process for high-efficiency synthesis of *p*-xylene by methylation of toluene with CH_3Br [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(2): 532-540.
- [32] 陈虎剑, 郑科旺, 李伟, 等. 活性白土对变压器油的吸附脱色[J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51(3): 80-84.
- CHEN Hujian, ZHENG Kewang, LI Wei, et al. Decoloration of transformer oil with activated clay adsorption [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2020, 51(3): 80-84. (in Chinese)
- [33] ZHANG Haoqing, ZHANG Limin, WANG Mengdi, et al. Controllable synthesis of hollow mesoporous ZSM-5 with improved catalytic performance for tetralin hydrocracking to light aromatics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(8): 4330-4341.
- [34] ZHANG Peng, HE Mingming, TENG Wei, et al. Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: adsorption and catalysis [J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(8): 1239-1256.
- [35] XIE Yuxuan, PENG Xiao, SONG Xin, et al. Structural/surface characterization of transition metal element-doped H-ZSM-5 adsorbent for CH_3SH removal: identification of active adsorption sites and deactivation mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(16): 24398-24411.
- [36] 黄朝晖, 刘乃旺. 废FCC催化剂在LPG吸附脱硫中的资源化利用[J]. *化工进展*, 2022, 41(1): 453-460.
- HUANG Zhaohui, LIU Naiwang. Resource utilization of spent FCC catalysts in LPG adsorption desulfurization [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(1): 453-460. (in Chinese)
- [37] JIA Shilong, GAO Mengdan, YANG Liyun, et al. Amine functionalized zeolites: modification strategy and application [J]. *ChemistrySelect*, 2025, 10(40): e00362.
- [38] 洪新, 李云赫, 管丽华, 等. 杂多酸改性硅胶吸附脱除模拟柴油中的苯胺或吡啶及吸附动力学[J]. *石油化工*, 2018, 47(12): 1356-1361.
- HONG Xin, LI Yunhe, GUAN Lihua, et al. Adsorption removal and dynamics of aniline or pyridine from model diesel with silica gel-supported heteropoly acid [J]. *Petrochemical Technology*, 2018, 47(12): 1356-1361. (in Chinese)
- [39] 马莉钠, 唐克, 金恺烽, 等. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附脱除吡啶的过程研究[J]. *精细石油化工*, 2024, 41(4): 20-25.
- MA Lina, TANG Ke, JIN Kaifeng, et al. Study on the process of adsorption and removal of pyridine by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2024, 41(4): 20-25. (in Chinese)
- [40] OMITOLA O B, ABONYI M N, AKPOMIE K G, et al. Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite [J]. *Applied Water Science*, 2022, 12(5): 94.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】



补充材料