

# VOCs 和水在 Y 型分子筛表面的竞争吸附

周瑛 卢晗锋 王稚真 陈银飞\*

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

**摘要** 采用水热处理方法合成了具有不同硅铝比的超稳 Y 型分子筛,考察了苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和乙酸乙酯与水在 Y 分子筛表面的竞争吸附。结果表明,随着 Si/Al 比的增加, Y 分子筛表面的有机分子选择性吸附位数量增加,有机分子竞争吸附能力增加。低硅 Y 型分子筛只有在吸附偶极距 > 1.0 的高极性有机分子时才能与水分子产生有力的竞争吸附,而高硅超稳 Y 分子筛则对偶极距在 0~0.5 范围的有机分子就表现出很强的竞争吸附能力。

**关键词** VOCs 竞争吸附 Y 型分子筛 疏水性

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)05-1653-05

## Competitive adsorption of VOCs and water on zeolites Y

Zhou Ying Lu Hanfeng Wang Zhizhen Chen Yinfei

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology,  
Hangzhou 310014, China)

**Abstract** Ultra-stable Y zeolites with different Si/Al ratios were prepared by high-temperature hydrothermal technology, the competitive adsorption of VOCs (benzene, toluene, o-xylene, styrene and ethyl acetate) and water on the surface of Y-zeolites was investigated. The results showed that the ability of selective adsorption for VOCs was enhanced with the increase of Si/Al ratio of zeolite. On the surface of low silica zeolites Y, only the highly polar VOCs (its dipole moment is > 1.0) have ability of competitive adsorption with water. However, the surface of high silica zeolite Y showed very strong competitive adsorption for lowly polar VOCs (its dipole moment is between 0 and 0.5).

**Key words** VOCs; competitive adsorption; zeolite Y; hydrophobic

可挥发性有机废气(VOCs)已经成为目前最主要的大气污染物之一,而吸附法具有节能、操作成本低的特点,一直被认为是低浓度 VOCs 最有效的处理技术之一<sup>[1,2]</sup>。活性炭凭借其价格低廉、吸附容量大、吸附能力强,对各类有机分子适用性强等特点,占据主导地位<sup>[3,4]</sup>。但活性炭为易燃物,在吸附酮、醛类 VOCs 时,存在爆炸的安全隐患。而沸石分子筛具有耐高温、不可燃、良好的热稳定性等优点,是优良活性炭的替代吸附剂<sup>[5-8]</sup>。前期研究发现,在众多的沸石分子筛中, Y 型沸石分子筛具有十二元环的孔道结构,孔道尺寸达到 0.74 nm,适合较大的有机分子(如常见的甲苯、乙酸乙酯和二甲苯等有机废气)在孔道内扩散,并且 Y 分子筛有较大的比表面积(大于 800 m<sup>2</sup>/g)和有机分子吸附容量,在低浓度有机分子中吸附容量大于活性炭。但是 Y 分子筛强亲水性是其进一步工业化应用的最大障

碍,在水汽共存的情况下有机分子几乎不能在 NaY 表面吸附<sup>[9-11]</sup>。为提高 Y 分子筛疏水性和对有机分子的选择吸附性,对 Y 分子筛进行骨架脱铝改性形成超稳 Y 分子筛(USY)是较为有效的技术之一<sup>[6,12]</sup>。研究发现<sup>[6,8,13-15]</sup>,当 Y 分子筛骨架铝脱除后,可以有效地降低分子筛表面电荷数和表面平衡阳离子数,提高 Y 分子筛的水热稳定性。本研究以 NaY 分子筛为原料,通过离子交换和高温水热处理制备了 2 种不同 Si/Al 比的超稳 Y 分子筛,考察了 NaY 和超稳 Y 分子筛表面 VOCs 和水分子竞争吸附情况,为工业 VOCs 吸附处理提供参考。

基金项目:浙江省科技厅重大专项(2007C13042);浙江省自然科学基金资助项目(Y5090202)

收稿日期:2011-01-26; 修订日期:2011-03-27

作者简介:周瑛(1977~),女,博士研究生,讲师,主要从事环境催化研究工作。E-mail: wjfx@zjut.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 超稳 Y 分子筛制备

取 NaY 分子筛原粉(标号为 NaY-3)加入到 1.0 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液中,升温至  $90^\circ\text{C}$  下交换 2 h,然后用蒸馏水洗涤 3 次, $110^\circ\text{C}$  烘干,得到一次交换的样品。重复以上步骤,可得到  $\text{NH}_4^+$  交换二次的  $\text{NH}_4\text{Y}$  型分子筛。经  $\text{NH}_4^+$  交换后的 Y 分子筛在  $650^\circ\text{C}$  下进行水热处理 5 h(蒸气流量 10 mL/min),得到超稳分子筛,标号为 USY-8。

取 USY-8 分子筛重新用 1.0 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液在  $90^\circ\text{C}$  下交换一次,然后用蒸馏水洗涤 3 次, $110^\circ\text{C}$  烘干。经  $\text{NH}_4^+$  交换后的 USY-8 分子筛在  $650^\circ\text{C}$  下再进行水热处理 5 h(蒸汽流量 5 mL/min),得到超稳分子筛,标号为 USY-22。

### 1.2 分子筛表征

样品比表面积、孔体积和吸附曲线在 Micro-meritics ASAP2010C 型吸附仪上测定,以  $\text{N}_2$  为吸附质。吸附测定之前,样品于  $250^\circ\text{C}$  下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算;XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG X'TRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪。实验条件:CuK $\alpha$  源,管压 40 kV,管流 50 mA,扫描范围:  $10^\circ \sim 50^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ 。

立方晶系晶胞参数计算如下:

$$a = \frac{\lambda}{2} \times \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin\theta} \quad (1)$$

$a$  —— 晶胞参数 (nm);

$\lambda$  ——  $x$  射线波长 (nm);

$h k l$  —— 晶面指数;

$\theta$  ——  $x$  射线衍射角 ( $^\circ$ )。

分子筛骨架硅铝比计算如下<sup>[16]</sup>:

Sohn 公式:

$$N_{\text{Al}} = 107.1 \times (a \times 10 - 24.238) \quad (2)$$

$$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = \frac{192 - N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}}} \quad (3)$$

Fichtner-Schmittler 公式:

$$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = \frac{192}{(112.4 \times (a \times 10 - 24.233)) - 1} \quad (4)$$

### 1.3 吸附实验

通过控制三路气体流量比例,可以较精确的控制有机废气的浓度和相对湿度。吸附尾气经六通阀进入在线色谱(GC9790)分析有机物浓度。吸附管直径为  $\varnothing 1.0 \text{ cm}$ 。

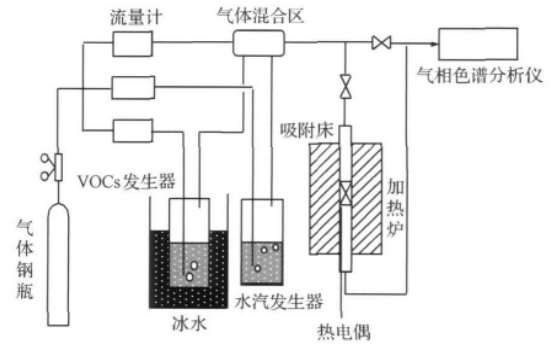


图1 吸附 VOCs 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

而有机物的平衡吸附容量则通过吸附穿透曲线确定,其计算公式如下:

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-9}}{W} \left[ \frac{C_i}{C_0} \times t_s - \int_0^t \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (5)$$

式中:

$q$  —— 单位质量吸附剂对甲苯的平衡吸附量 (g/g);

$F$  —— 有机废气体积流速 (mL/min);

$C_i$  —— 有机废气出口浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ );

$C_0$  —— 有机废气进口有机物浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ );

$W$  —— 吸附剂重量 (g);

$t$  —— 吸附时间 (min);

$t_s$  —— 饱和吸附时间 (min)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超稳 Y 分子筛结构表征

图2给出了 NaY 分子筛和经过水热脱铝改性的超稳 Y 分子筛的 XRD 图,由图2可知,3种分子筛均呈现典型的八面沸石型立方晶系结构。随着水热脱铝程度的增加,衍射峰强度下降,结晶度遭到一定的破坏。并且骨架铝的脱除会导致 Y 分子筛的晶胞收缩,其 XRD 特征衍射峰位置向大角度迁移,根据  $2\theta$  值的变化值,利用公式可分别计算出 Y 型分子筛的硅铝比值。由表1可知,经水热一次脱铝的 USY-8 分子筛硅铝比 ( $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ) 达到 8.15,经二次交换的 USY-22 硅铝比达到 22.16。但在硅铝比增大的同时,分子筛的比表面积出现一定程度的下降,这表明水热过程中,铝的逐步脱除会造成结构的部分坍塌。同时使骨架上 Al—O 键处于断裂或半断裂状态,在原 Y 沸石的晶体场中以方钠石笼为单位进行结构重排,最终可以在保持较高结晶度的条件下形成二次孔,出现部分介孔结构。

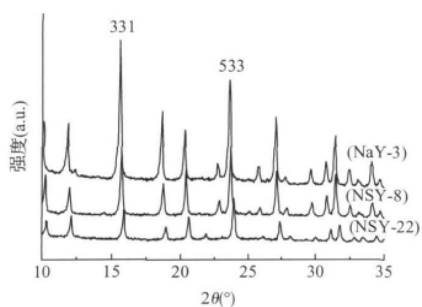


图 2 超稳 Y 分子筛的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zeolites USY

表 1 Y 分子筛的结构性质

Table 1 Structural parameters of zeolites USY

	NaY-3	USY-8	USY-22
$a_0$	2.474	2.445	2.432
硅铝比 <sup>a</sup>	2.56	7.39	21.13
硅铝比 <sup>b</sup>	3.42	8.15	22.16
比表面( $m^2/g$ )	818.4	747.1	580.2
微孔表面( $m^2/g$ )	762.69	658.93	423.46

a) 根据 Sohn 公式计算得到;

b) 根据 Fichtner-Schmittler 公式计算得到。

工业低浓度的有机废气往往含有高湿水汽,图 3 给出了在 50% (40℃) 相对湿度下苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和乙酸乙酯在分子筛表面的穿透吸附曲线。由图 3 (a) 可知,在 NaY-3 分子筛上,5 种有机废气的穿透曲线均出现了吸附后脱附的现象,这说明当低硅的 Y 分子筛表面存在较多吸附空位时,水分子和有机分子筛可以共吸附,而当吸附饱和后,水分子会取代有机分子的吸附位,如苯分子可以被水完全取代。

## 2.2 不同 VOCs 与水汽的竞争吸附

5 种 VOCs 在 USY-8 分子筛吸附穿透曲线见图 3 (b),发现有机分子和水分子同样可以在分子筛表面共吸附,但吸附饱和后,水分子不会占据有机分子的吸附位。并且随着有机分子种类和极性的不同,其吸附量也存在较明显的差异。这说明分子筛经过水热超稳化处理后,表面出现一些对有机分子具有选择性吸附的位置,这些吸附位会随着有机分子种类的不同而表现出不同的选择性。其中非极性的苯分子穿透最快,吸附量只有 0.035 g/g,而极性最强的乙酸乙酯穿透最慢,吸附量可

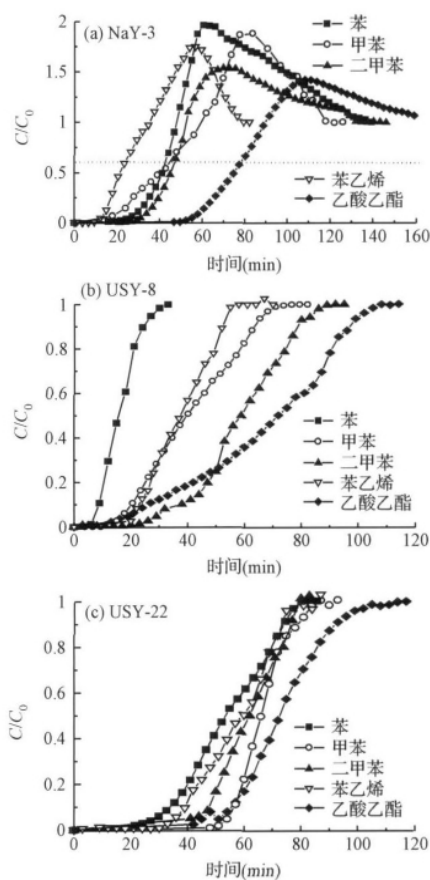


图 3 在水汽存在下的分子筛吸附 VOCs 的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves for Y zeolites materials

达到 0.1465 g/g。

当进一步脱铝提高硅铝比后,由图 3 (c) 的 USY-22 分子筛表面 VOCs 的穿透曲线看,各类 VOCs 的穿透时间和吸附量均得到明显增加,极性最弱的苯吸附量也达到了 0.1287 g/g,比 USY-8 提高了 3.7 倍。这表明高硅的 Y 分子筛对有机分子具有强选择性吸附能力。

由于 Y 分子筛在水热处理过程中,会导致比表面积下降,为排除由比表面积下降引起的吸附量变化,我们计算了分子筛单位比表面积有机分子和水的吸附摩尔量(表 2),从表 2 可知,有机分子吸附量随着硅铝比增加而增加,而水的吸附量随着硅铝比增加而下降。这种趋势对于弱极性的有机分子其变化最为明显。但从水的吸附量看,其单位面积吸附量并不随着硅铝比呈单调变化,当硅铝比大于 8 时,分子筛对水的吸附量只有略微下降。这表明水热处理后的 Y 分子筛结构的部分坍塌以及二次扩孔,可

表2 不同 Si/Al 比 Y 分子筛的动力学吸附容量  
Table 2 Dynamic adsorption capacity of NaY-3, USY-8 and USY-22

有机物名称	浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	吸附剂	$q_{\text{voc}}(\text{g/g})$	$q_{\text{water}}(\text{g/g})$	$q'_{\text{voc}}(\mu\text{mol/m}^2)$	$q'_{\text{water}}(\mu\text{mol/m}^2)$	$q'_{\text{voc}}/q'_{\text{water}}$
苯	3 864	Y-3	0	0.2040	0	13.8549	0
		USY-8	0.0351	0.1689	0.6024	12.5613	0.0479
		USY-22	0.1151	0.1289	2.5441	12.3467	0.2061
甲苯	4 385	Y-3	0.0246	0.1704	0.3269	11.5729	0.0282
		USY-8	0.1016	0.0934	1.4784	6.9463	0.2128
		USY-22	0.1690	0.0540	3.1672	5.1724	0.6123
二甲苯	4 767	Y-3	0.0512	0.1758	0.5904	11.9397	0.0494
		USY-8	0.1548	0.0722	1.9550	5.3696	0.3640
		USY-22	0.1651	0.0439	2.6854	4.2050	0.6386
苯乙烯	4 682	Y-3	0.0107	0.1803	0.1257	12.2453	0.0103
		USY-8	0.0971	0.1069	1.2499	7.9503	0.1572
		USY-22	0.1611	0.0649	2.6708	6.2164	0.4296
乙酸乙酯	3 898	Y-3	0.1250	0.0800	1.7365	5.4333	0.3196
		USY-8	0.1465	0.0605	2.2286	4.4995	0.4953
		USY-22	0.1667	0.0443	3.2661	4.2432	0.7697

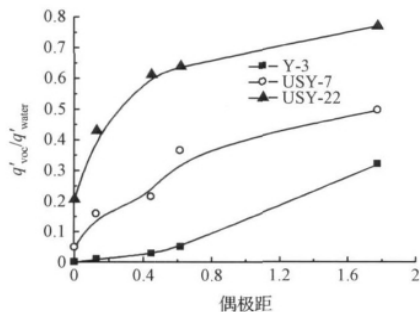


图4 极性对有机分子和水竞争吸附的影响

Fig. 4 Effect of molecular polarity on competitive adsorption of water and VOCs on NaY-3, USY-8 and USY-22

能会造成一些有机分子无法进入微孔孔道,而这些微孔孔道成为水分子的有效吸附位,从而使水吸附量并不随硅铝比的增加而明显下降。

采用  $q'_{\text{voc}}/q'_{\text{water}}$  为指标评价 Y 分子筛表面有机分子和水竞争吸附能力,根据 5 种有机分子的偶极距来表示分子的极性,图 4 给出了在不同 Y 型分子筛表面有机分子极性对  $q'_{\text{voc}}/q'_{\text{water}}$  的影响。由图可知,不同硅铝比的 Y 分子筛随着有机分子极性不同,其与水竞争吸附的能力存在很大的差异。NaY-3 分子筛表面分子偶极距  $< 1.0$  的有机分子与水竞

争吸附能力很弱,只有在偶极距  $> 1.0$  的有机分子才能与水分子产生有力的竞争吸附。在 USY-8 表面,有机分子的竞争吸附能力随着有机分子的极性呈线性增加。当继续升高硅铝比,USY-22 分子筛表面上极性在  $0 \sim 0.5$  范围内的有机分子其竞争能力就出现直线急剧增加,极性  $> 1.0$  的有机分子由于受到吸附位和孔体积的限制,增加极性吸附容量得不到提高。另外,微孔中存在的一些水分子,由于有机分子的位阻效应,也无法进行取代吸附。

### 3 结论

(1) 低硅 NaY 分子筛通过硫酸铵交换和水热处理,可以制备得到高硅铝比的超稳 Y 分子筛。Al 的逐步脱除会造成结构部分坍塌,同时微孔比表面积所占比例减少,孔道存在二次扩孔现象。

(2) 低硅 NaY 分子筛表面吸附的有机分子会出现被水分子取代的现象,随着 Si/Al 比的增加, Y 分子筛表面的有机分子选择性吸附位数量增加,有机分子竞争吸附能力增加。

(3) 低硅 Y 型分子筛只有在极性  $> 1.0$  的有机分子中才能与水分子产生有力的竞争吸附,而高硅超稳 Y 分子筛则对极性在  $0 \sim 0.5$  范围的有机分子就表现出很强的竞争吸附能力。

## 参考文献

- [1] Parmar G. R. ,Rao N. N. Emerging control technologies for volatile organic compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* ,**2009** ,39 ( 1) : 41-78
- [2] 黄海凤,褚翔,卢晗锋,等. 两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究. *中国环境科学* ,**2010** ,30(4) : 442-447  
Huang Haifeng ,Chu Xiang ,Lu Hanfeng , et al. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on two kinds of mesoporous molecular sieves. *China Environmental Science* ,**2010** ,30(4) : 442-447( in Chinese)
- [3] Yao M. ,Zhang Q. ,Hand D. W. , et al. Modeling of adsorption and regeneration of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *Journal of Environmental Engineering-Asce* ,**2009** ,135 ( 12) : 1371-1379
- [4] Giraudet S. ,Pre P. ,Le Cloirec P. Modeling the heat and mass transfers in temperature-swing adsorption of volatile organic compounds onto activated carbons. *Environmental Science & Technology* ,**2009** ,43 ( 4) : 1173-1179
- [5] 周春何,卢晗锋,黄海凤. 沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比. *环境污染与防治* ,**2009** ,31 ( 4) : 38-41  
Zhou Chunhe ,Lu Hanfeng ,Huang Haifeng. Relative performance of zeolites and activated carbon in gaseous phase adsorption and desorption of toluene. *Environmental Pollution & Control* ,**2009** : 31(4) : 38-41( in Chinese)
- [6] Guillemot M. ,Mijoin J. ,Mignard S. ,et al. Adsorption of tetrachloroethylene ( PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials* ,**2008** ,111 ( 1-3) : 334-342
- [7] Serrano D. P. ,Calleja G. ,Botas J. A. ,et al. Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1 , ZSM-5 , TS-1 and Beta zeolites by TPD techniques. *Separation and Purification Technology* ,**2007** ,54 ( 1) : 1-9
- [8] Cheng H. F. ,Reinhard M. Sorption and inhibited dehydrohalogenation of 2,2-dichloropropane in micropores of dealuminated Y zeolites. *Environmental Science & Technology* ,**2007** ,41 ( 6) : 1934-1941
- [9] 周春何. 分子筛对低浓度 VOCs 的吸附-脱附性能研究. 杭州: 浙江工业大学硕士学位论文 **2009**  
Zhou Chunhe. Research on the adsorption-desorption performance of low concentration VOCs onto zeolites. Hangzhou: Master Dissertation of Zhejiang University of Technology ,**2009**( in Chinese)
- [10] Guillemot M. ,Mijoin J. ,Mignard S. ,et al. Adsorption of tetrachloroethylene on cationic X and Y zeolites: Influence of cation nature and of water vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* ,**2007** ,46 ( 13) : 4614-4620
- [11] Tao W. H. ,Yang T. C. K. ,Chang Y. N. ,et al. Effect of moisture on the adsorption of volatile organic compounds by zeolite 13X. *Journal of Environmental Engineering-Asce* ,**2004** ,130 ( 10) : 1210-1216
- [12] Pires J. ,Carvalho A. ,Veloso P. ,et al. Preparation of dealuminated faujasites for adsorption of volatile organic compounds. *Journal of Materials Chemistry* ,**2002** ,12 ( 10) : 3100-3104
- [13] Sakuth M. ,Meyer J. ,Gmehling J. Vapor-phase adsorption equilibria of toluene plus 1-propanol mixtures on Y-zeolites with different silicon to aluminum ratios. *Journal of Chemical and Engineering Data* ,**1995** ,40 ( 4) : 895-899
- [14] Clause B. ,Garrot B. ,Cornier C. ,et al. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning. *Microporous and Mesoporous Materials* ,**1998** ,25 ( 1-3) : 169-177
- [15] ElBrihi T. ,Jaubert J. N. ,Barth D. ,et al. Determining volatile organic compounds' adsorption isotherms on dealuminated Y zeolite and correlation with different models. *Journal of Chemical and Engineering Data* ,**2002** ,47 ( 6) : 1553-1557
- [16] 潘晖华,何鸣元,宋家庆. USY 沸石中非骨架铝形态分析及其对沸石酸性的影响. *石油学报(石油加工)* ,**2007** ,23 ( 2) : 2-7  
Pan Huihua ,He Mingyuan ,Song Jiaqing. Chemical state of non-framework aluminum in USY zeolite and its influence on zeolite acidity. *Acta Petrolei Sinica ( Petroleum Processing Section)* ,**2007** ,23 ( 2) : 2-7( in Chinese)