

两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究

黄海凤¹,褚翔¹,卢晗锋²,张波²,陈银飞^{2*} (1.浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310014; 2.浙江工业大学化学工程与材料科学学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,浙江 杭州 310014)

摘要: 采用模板剂法制备了孔道规整、大比表面积的 2 种介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15,并以甲苯、二甲苯、三甲苯为吸附对象,考察了介孔分子筛动态吸附 VOCs 的性能.结果表明,增加 VOCs 分子尺寸和浓度,降低床层温度可大幅提高介孔分子筛吸附性能.SBA-15 由于介孔壁上的微孔结构适合吸附低浓度、小分子 VOCs;MCM-41 更适合吸附高浓度、大分子 VOCs.TPD 脱附试验表明,VOCs 在介孔材料表面 150℃下就能基本脱附完全.

关键词: 分子筛 SBA-15; 分子筛 MCM-41; VOCs; 动态吸附; 脱附

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2010)04-0442-06

Dynamic adsorption of volatile organic compounds on two kinds of mesoporous molecular sieves. HUANG Hai-feng¹,CHU Xiang¹,LU Han-feng²,ZHANG Bo²,CHEN Yin-fei^{2*} (1.College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2.State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2010,30(4): 442~447

Abstract: The MCM-41 and SBA-15 mesoporous molecular sieves with ordered structure and high surface area were synthesized by template method. Dynamic adsorption of toluene, o-xylene, mesitylene on the mesoporous molecular sieves were studied. The adsorption of VOCs on mesoporous molecular sieves increased with increasing molecular size and concentration of VOCs, but decreased with increasing bed temperature. Because of the microporous structures which on the pore wall, the SBA-15 was appropriate in adsorption of low concentration and micromolecule VOCs, MCM-41 was appropriate in adsorption of high concentration and macromolecules VOCs. The result of TPD showed that the VOCs on mesoporous material could be desorbed mostly below 150℃.

Key words: SBA-15 molecular sieve; MCM-41 molecular sieve; volatile organic compounds (VOCs); dynamic adsorption; desorption

挥发性有机化合物(VOCs)的治理多采用吸收^[1],催化燃烧^[2]及生物净化^[3]等技术.对于一些纯度高、价值高的 VOCs,吸附回收是一种操作简单、运行成本低的方法^[4].活性炭和沸石分子筛是目前常用的吸附剂^[5-6],其孔道结构虽然对小分子 VOCs 具有良好的吸附性能,但孔径<1.0nm,一些大分子 VOCs 无法进入内部孔道,吸附效果差.另外微孔材料由于孔道狭窄,吸附有机物后脱附再生非常困难,其脱附温度一般要在 250℃以上^[7],并且再生过程中,吸附的有机物在孔道内易发生结焦和积炭,从而造成孔道堵塞,吸附剂失效.

全硅介孔分子筛因为具有大孔道、大比表面积、大孔容、高疏水性和表面惰性等优点已经引

起广泛关注^[8-9],被成功地应用在催化、生物及纳米材料等领域^[10-12].但其在 VOCs 吸附方面研究较少.MCM-41 和 SBA-15 是目前介孔分子筛的典型代表,本研究采用模板剂法制备了高比表面积的 MCM-41 和 SBA-15 介孔分子筛,通过 BET、XRD 手段表征其结构特征,考察了 2 类介孔分子筛吸附—脱附芳烃类 VOCs(甲苯、二甲苯、三甲苯)的性能,旨在为介孔分子筛吸附 VOCs 的应用提供参考.

收稿日期: 2009-08-19

基金项目: 浙江省科技厅重大专项资助(2007C13042);浙江省自然科学基金(Y5090202);浙江省教育厅资助(20070312)

* 责任作者, 教授, yfchen@zjut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,上海博奥生物科技有限公司,AR);聚乙氧基聚丙氧基聚乙氧基三嵌段共聚物(P123,EO₂₀PO₇₀EO₂₀,美国Aldrich公司);正硅酸乙酯(上海五联化工,AR);盐酸、甲苯、二甲苯、三甲苯(衢州巨化试剂有限公司,CP).

1.2 介孔分子筛合成

1.2.1 SBA-15 合成 SBA-15 的合成参考文献[13].室温下,将 6g 三嵌段共聚物 P123 溶于 225mL 1.6mol/L 的盐酸溶液中,磁力搅拌至 P123 完全溶解,在 40℃ 水浴中,600r/min 搅拌 10min 后,加入 5.25g NaCl,600r/min 搅拌 10min 后,逐滴加入 13.8mL 正硅酸乙酯,滴定完成后,继续 600r/min 搅拌 90min,移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,100℃ 晶化 3h 后,冷却、抽滤、洗涤、烘干,以 2℃/min 的速率升至 500℃,在该温度下焙烧 5h 去除模板剂,得到 SBA-15.

1.2.2 MCM-41 合成 MCM-41 的合成采用碱性条件下水热合成^[14-15].将 4g CTAB、0.76g NaOH 溶于 100mL 去离子水中,30℃ 下搅拌 10min 后,逐滴加入 14.4mL 正硅酸乙酯,继续搅拌 2h 后,移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110℃ 晶化 24h 后,冷却、抽滤、洗涤、烘干,以 2℃/min 的速率升至 550℃,在该温度下焙烧 5h 去除模板剂,得到 MCM-41.

1.3 介孔分子筛表征

1.3.1 XRD 表征 XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪,Ni 滤波,Cu 靶,Ka 辐射源,管电压 40kV,管电流 50mA,扫描范围 0.5~10°,步幅 0.04°.

1.3.2 比表面积、孔结构测定 介孔分子筛的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品于 250℃ 下脱附 2h 以上.样品的比表面积采用 BET 法计算;孔径分布的测定采用 BJH 法,并以吸脱附等温线的脱附支为基准.

1.3.3 程序升温脱附(TPD)表征 TPD 实验在

Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行,用 25mL/min 的纯氦气流吹扫,在 10~300℃ 范围内以 5℃/min 程序升温,热导池检测信号.

1.4 动态吸附 VOCs

VOCs 动态吸附装置见图 1,整个系统由 VOCs 发生器、气体流量控制系统、吸附床等组成.粉末状分子筛经压片,筛分后成型为 20~30 目的颗粒状样品;取 1g 分子筛样品装入吸附床层,在 150℃ 下用空气脱附 2h,除去分子筛中的水汽和少量有机物;最后使用空气为载气,分为 2 路,一路气进入 VOCs 发生器,一路气为稀释气,通过调节 2 路气的流量和 VOCs 发生器的温度,来控制进入分子筛的 VOCs 浓度.吸附容量通过吸附曲线积分计算,并结合称量法得出,计算公式如下:

$$q = \frac{FC_0 10^{-9}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (1)$$

式中: q 为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量,g/g; F 为气体总流速,mL/min; C_i 为吸附 i 分钟后出口 VOCs 浓度,mg/m³; C_0 为 VOCs 入口气体浓度,mg/m³; W 为吸附剂的填装量,g; t 为吸附时间,min; t_s 为吸附平衡时间,min.

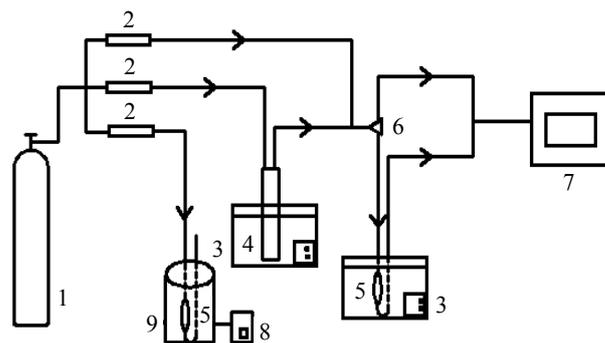


图 1 吸附实验装置

Fig.1 Experimental setup of adsorption system

1.标准空气钢瓶;2.流量计;3.恒温水浴锅;4.VOCs 发生器;5.吸附管;
6.三通阀;7.气相色谱;8.温控仪;9.脱附加热套

2 结果与讨论

2.1 介孔分子筛结构性质表征

由图 2 可知,所合成的 MCM-41 和 SBA-15 分别在 2θ 为 2° 和 1° 左右有一个强衍射峰,对应着

材料的特征峰^[16].该特征峰的出现,表明所合成的样品具有介孔性质.

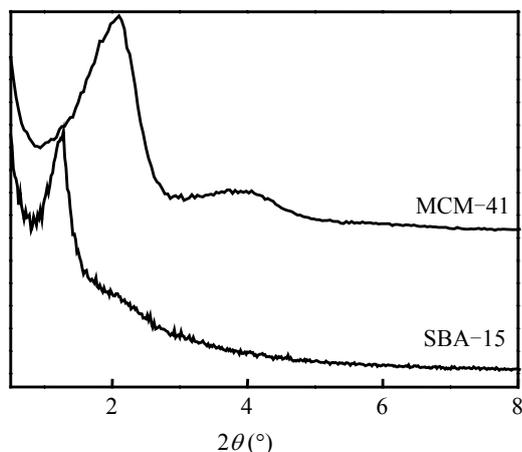


图2 MCM-41和SBA-15的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of MCM-41 and SBA-15

由图3可见,MCM-41的孔径主要分布在3nm左右,且孔径分布较窄;SBA-15的孔径主要分布在6nm左右,远大于MCM-41,并且孔径分布较宽.

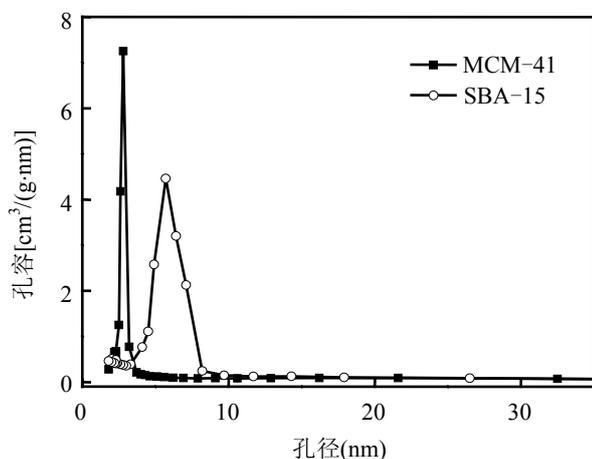


图3 MCM-41和SBA-15的孔径分布

Fig.3 Pore size distributions of MCM-41 and SBA-15

表1 MCM-41和SBA-15的结构性质

Table 1 Structural characteristics of MCM-41 and SBA-15

分子筛	比表面积 (m ² /g)	微孔表 面积 (m ² /g)	外表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	微孔孔容 (cm ³ /g)
MCM-41	719.9	0	719.9	0.9	0
SBA-15	862.2	203	659.2	1.0	0.1

由表1可见,MCM-41,SBA-15的比表面积分别为719.9,862.2m²/g,与活性炭接近,但活性炭的孔容仅在0.4cm³/g左右^[6],而2种介孔分子筛的孔容均在1.0cm³/g左右,远高于活性炭和微孔分子筛.从孔容看,SBA-15除有大部分中孔外,还存在大约10%的微孔孔容,研究表明^[17],SBA-15微孔孔体积的存在是由于介孔壁表面存在较为丰富的微孔.

2.2 介孔分子筛动态吸附 VOCs

2.2.1 VOCs吸附种类的影响 由图4可见,当质量空速为30000mL/(h·g),床层温度为40℃,入口气体浓度C₀为6000mg/m³时,随VOCs动力学直径增大(甲苯<二甲苯<三甲苯),分子筛的吸附饱和和时间延长.对甲苯的吸附,SBA-15的吸附曲线滞后于MCM-41,显示出更好的吸附性能,但在吸附二甲苯和三甲苯时,MCM-41的吸附曲线滞后于SBA-15,显示出优于SBA-15的吸附性能.

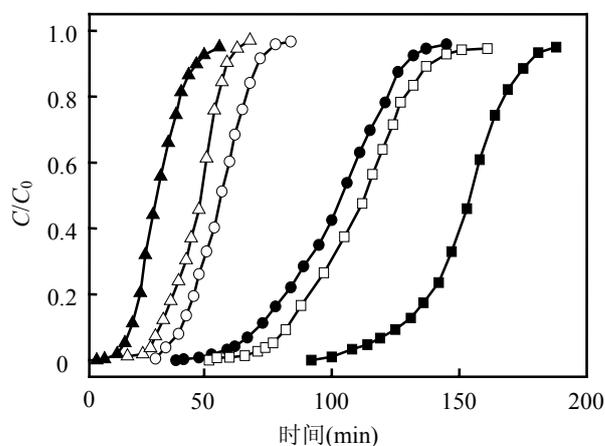


图4 介孔分子筛在不同VOCs下的吸附穿透曲线

Fig.4 Breakthrough curves of different VOCs on mesoporous molecular sieves



由表2可见,对甲苯的吸附,SBA-15的穿透时间更长,对二甲苯和三甲苯的吸附,MCM-41的穿透时间更长,这与吸附量一致,SBA-15对甲苯的吸附量要大于MCM-41,对二甲苯和三甲苯的吸附量小于MCM-41.随着VOCs动力学直径的增大,MCM-41吸附量变化更显著,由吸附甲苯的0.051g/g增加到三甲苯的0.489g/g,吸附量

增加了 859%,而 SBA-15 的吸附量仅增加了 178%.

2 种分子筛的表面积和孔容相接近,区别在于 MCM-41 的孔径为 3nm,而 SBA-15 的孔径为 6nm,且 SBA-15 在介孔壁上存在一定量的微孔.孔径越小,孔壁叠加效应越大,对 VOCs 分子的吸附力就越强.所以 MCM-41 对二甲苯,三甲苯的吸附穿透时间更长,吸附量更大.MCM-41 对 6000mg/m³ 甲苯的吸附性能不如 SBA-15,是因为 SBA-15 存在一定量的微孔,微孔在对甲苯的吸附过程中体现出了良好的吸附性能.

表 2 介孔分子筛对不同 VOCs 的吸附性能

Table 2 Adsorption properties of different VOCs on mesoporous molecular sieves

分子筛	VOCs	饱和吸附量 (g/g)	穿透时间 (min)	穿透吸附量 (g/g)	单位面积吸附个数 (×10 ¹⁸ /m ²)
MCM-41	甲苯	0.051	19.1	0.029	0.46
	二甲苯	0.194	63.3	0.120	1.53
	三甲苯	0.489	114	0.364	3.41
SBA-15	甲苯	0.091	30.2	0.058	0.82
	二甲苯	0.170	36.8	0.110	1.34
	三甲苯	0.253	76.6	0.174	1.76

注:质量空速:30000mL/(h·g);T:40℃;C₀:6000mg/m³.当出口气体浓度达到入口气体浓度的5%时被认为穿透,从开始吸附到穿透之间时间计为穿透时间

2.2.2 吸附浓度的影响 由图 5 可见,当质量空速为 30000mL/(h·g),床层温度为 30℃,VOCs 为甲苯时,在 1500,3000,6000mg/m³ 浓度下,SBA-15 对甲苯的吸附量高于 MCM-41,在 12000,24000mg/m³ 浓度下,MCM-41 的吸附量要超过 SBA-15.这表明,孔径小,且没有微孔结构的 MCM-41 更适合吸附高浓度下甲苯,存在微孔的 SBA-15 适合吸附低浓度下的甲苯.2 种分子筛吸附量均随浓度的升高而增大,但 MCM-41 吸附量的变化速率更快.这表明 MCM-41 对甲苯浓度更为敏感,受浓度影响更大.

由表 3 可知,随甲苯浓度的升高,2 种分子筛的穿透时间缩短,穿透吸附量增大,穿透吸附速率提高,MCM-41 的穿透吸附速率随浓度变化更大,这

也说明,MCM-41 的吸附对甲苯浓度更为敏感.

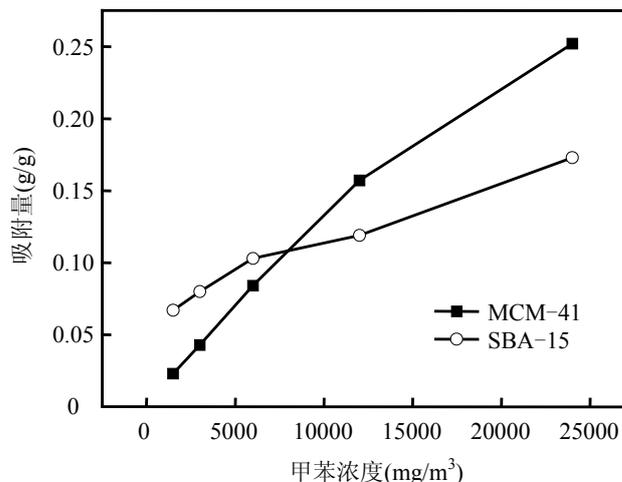


图 5 介孔分子筛对不同浓度甲苯的吸附量

Fig.5 Adsorption amounts of toluene at different concentrations on mesoporous molecular sieves

表 3 介孔分子筛对不同浓度甲苯的吸附性能

Table 3 Adsorption properties of toluene at different concentrations on mesoporous molecular sieves

分子筛	甲苯浓度 (mg/m ³)	穿透时间 (min)	穿透吸附量 (g/g)	穿透速率 (×10 ⁻⁴ g/min)
MCM-41	1500	42	0.015	3.57
	3000	35	0.029	8.28
	6000	26	0.055	21.2
	12000	16	0.074	46.3
	24000	12	0.116	96.7
SBA-15	1500	75	0.052	6.93
	3000	57	0.064	11.2
	6000	37	0.072	19.5
	12000	25	0.119	47.6
	24000	17	0.128	75.3

注:质量空速:30000 mL/(h·g);T:30℃

由朗格缪尔吸附公式可知,浓度越低,吸附量越小.因此在较低浓度下,由于吸附量较小,SBA-15 的微孔在吸附过程占主导作用,吸附量高于 MCM-41.而在高浓度下,由于微孔结构有限,介孔吸附占主导,而 MCM-41 的孔径小于 SBA-15,吸附作用力更强,所以高浓度下 MCM-41 的吸附量超过 SBA-15.

2.2.3 吸附温度影响 由图 6 可见,当质量空速为 30000mL/(h·g),入口气体浓度 C₀ 为 6000mg/m³,VOCs 为甲苯时,2 种分子筛的吸附量均随温度的

升高而下降,SBA-15 吸附量的变化相对平缓.在相同温度下,SBA-15 的吸附量始终要高于 MCM-41.

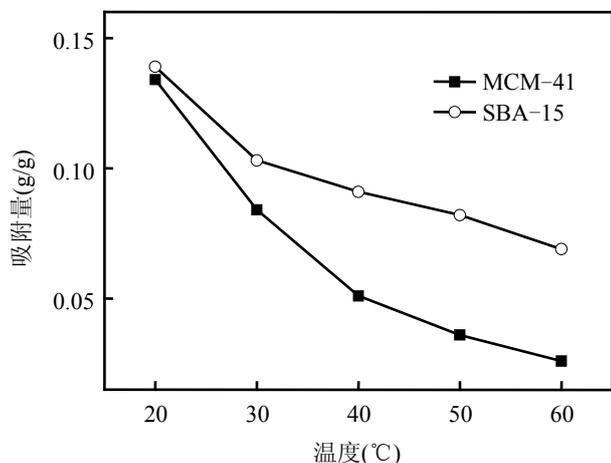


图6 介孔分子筛在不同温度对甲苯的吸附量
Fig.6 Adsorption amounts of toluene at different temperatures on mesoporous molecular sieves

介孔分子筛由于孔径大,孔壁叠加作用力小,对 VOCs 的吸附作用弱,所以吸附量对温度很敏感,这导致 MCM-41 随温度的升高,吸附量明显下降.SBA-15 虽然具有比 MCM-41 更大的介孔孔径,但其具有微孔结构,由于微孔具有孔径小,孔壁叠加作用力强的优势,所以对较低浓度下甲苯的吸附,微孔起重要作用,而温度对微孔吸附影响不大.所以温度的变化,对 SBA-15 的吸附影响小于 MCM-41.SBA-15 微孔的存在,也使其对较低浓度下甲苯的吸附反而要优于孔径小的 MCM-41.

2.3 脱附性能比较

由图 7 可见,VOCs 在分子筛上的脱附从 50°C左右开始,到 150°C左右脱附完全,明显低于微孔分子筛和活性炭^[7].随 VOCs 分子量的增加,脱附温度逐渐升高,这是因为随分子量增加,分子动力学直径增大,VOCs 分子与分子筛之间的孔壁叠加作用力更大,吸附键能更强.表 2 中吸附量随 VOCs 分子直径的增加而增大也从另一个侧面证明分子直径越大,吸附键能越强.SBA-15 对甲苯的脱附曲线,有 2 个脱附峰,分别为 50~120°C 和 120~200°C,这是因为 SBA-15 存在介孔和微孔 2 种孔结构的结果,在 50~120°C,介孔中吸附的

甲苯分子由于孔壁叠加效应较弱,吸附键能较小而率先脱附出来,在 120~200°C,介孔壁上微孔吸附 VOCs 分子发生脱附.SBA-15 微孔结构吸附的甲苯需在 200°C下发生脱附,高于只有介孔结构的 MCM-41.

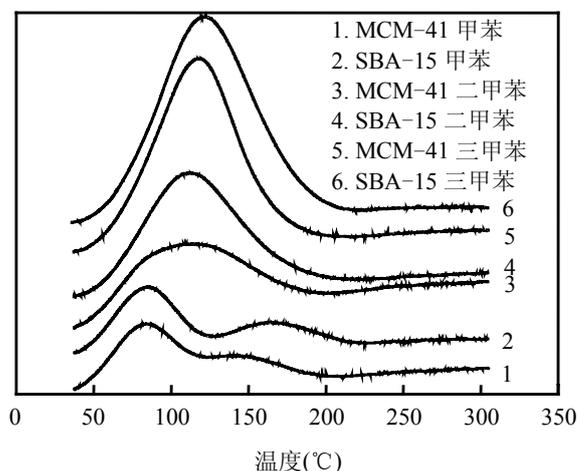


图7 分子筛对不同 VOCs 的 TPD 图谱
Fig.7 TPD curves of different VOCs on mesoporous molecular sieves

3 结论

3.1 SBA-15 具有约 6nm 的介孔,在介孔壁上附有丰富的微孔,MCM-41 只具有约 3nm 的介孔.

3.2 2 种介孔分子筛适合吸附大分子 VOCs,随 VOCs 分子直径的增大吸附量迅速增加,对三甲苯显示出了更好的吸附性能.MCM-41 由于孔径小于 SBA-15,孔壁叠加效应强,对二甲苯,三甲苯的吸附量更高,而 SBA-15 由于具有微孔,所以在吸附小分子的甲苯时,显示出优于 MCM-41 的吸附性能.

3.3 2 种介孔分子筛均适合吸附高浓度 VOCs, SBA-15 由于微孔结构的存在,吸附低浓度甲苯时吸附量大于 MCM-41.MCM-41 由于孔径小于 SBA-15,所以随浓度升高吸附量超过 SBA-15.

3.4 床层温度对介孔分子筛的吸附影响很大.温度从 20°C升高 60°C时,MCM-41 的甲苯吸附量从 0.134g/g 下降到 0.026g/g.而 SBA-15 由于微孔的吸附作用,吸附量变化相对较小,吸附量也高于 MCM-41.

3.5 介孔分子筛对有机分子的脱附温度较低,在 150°C下能够基本脱附完全.

参考文献:

- [1] 岑超平,陈定盛,蓝如辉,等.吸收法脱除甲苯废气的实验研究[J].环境工程,2007,25(6):40-42.
- [2] 黄海凤,陈银飞,唐伟,等.VOCs 催化燃烧催化剂 Mn/ γ -Al₂O₃ 和 CuMn/ γ -Al₂O₃ 的性能研究[J].高校化学工程学报,2004,18(2):152-155.
- [3] Kim H, Jaffe P R. Spatial distribution and physiological state of bacteria in a sand column experiment during the biodegradation of toluene [J]. Water Research, 2007,41(10):2089-2100.
- [4] Nikolajsen K, Kiwi-Minsker L, Renken A. Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006,84(7):562-568.
- [5] Wu C Y, Chung T W, Yang T C K, et al. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,137(2):893-898.
- [6] Kim K J, Kang C S, You Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. Catalysis Today, 2006,111(3/4):223-228.
- [7] 周春何,卢晗锋,曾立,等.沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比[J].环境污染与防治,2009,31(4):38-41.
- [8] Yuan Z Y, Zhou W Z. A novel morphology of mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. Chemical Physics Letters, 2001,333(6):427-431.
- [9] 王德举,刘仲能,李学礼,等.介孔沸石材料[J].化学进展,2008,20(5):637-643.
- [10] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005,77(1):1-45.
- [11] 徐坚,杨立明,王玉军,等.介孔分子筛 SBA-15 的表面改性对脂肪酶固定化的强化作用[J].化工学报,2006,57(10):2407-2410.
- [12] Wang X Q, Wang M, Jin H X. Preparation of carbon nanotubes at the surface of Fe/SBA-15 mesoporous molecular sieve [J]. Applied Surface Science, 2005,243,(1-4):151-157.
- [13] Kubo S, Kosuge K. Salt-induced formation of uniform fiberlike SBA-15 mesoporous silica particles and application to toluene adsorption [J]. Langmuir, 2007,23(23):11761-11768.
- [14] 刘雷,张高勇,董晋湘.模板剂对全硅 MCM-41 介孔分子筛结构的影响[J].物理化学学报,2004,20(1):65-69.
- [15] 张波,慎炼,周春晖,等.全硅 MCM-41 中孔分子筛的合成[J].高校化学工程学报,2001,15(1):29-34.
- [16] 徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004.
- [17] Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R, et al. Characterization of the porous Structure of SBA-15 [J]. Chem. Mater., 2000,12(7):1961-1968.

作者简介: 黄海凤(1954-),女,浙江绍兴人,教授,主要从事大气污染控制研究.发表论文 30 余篇.

《中国环境科学》荣获第六届中国科协期刊优秀学术论文奖

《中国环境科学》2007 年第 5 期发表的程书波等人的文章“上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析”荣获 2008 年中国科协颁发的“第六届中国科协期刊优秀学术论文二等奖”;2007 年第 1 期发表的邵立明等人的文章“生物反应器填埋场初期的重金属释放行为”及 2007 年第 2 期发表的罗专溪等人的文章“三峡水库支流回水河段氮磷负荷与干流的逆向影响”荣获“第六届中国科协期刊优秀学术论文三等奖”。

《中国环境科学》编辑部