

高分子树脂对正己烷的吸附-脱附性能研究

黄海凤, 陈虹宇, 陈浩, 卢晗锋

(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以 DA-1, DA-2 和 D8 三种商业树脂为吸附剂, 考察了高分子树脂对典型油气废气正己烷的吸附-脱附性能. 研究表明: 在吸附实验中, 高分子树脂对正己烷均表现出良好的吸附性能, 其中 DA-1 和 DA-2 树脂具有大孔径、大比表面积和较小的孔径等特点, 更有利于正己烷分子吸附; 脱附实验中, 真空脱附效果优于热脱附, 在脱附温度达 90 °C, 脱附时间 30 min, 真空度为 0.8 时, 脱附效率接近 100%.

关键词:高分子树脂; 正己烷; 油气废气; 吸附/脱附性能

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-4303(2015)05-0532-05

Adsorption/desorption of hexane on the polymeric resins

HUANG Haifeng, CHEN Hongyu, CHEN Hao, LU Hanfeng

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The adsorption/desorption property of gasoline vapor was investigated by using the commercial polymeric resins. The results show that three kinds of commercial polymer resin were all showed great performance of adsorption of hexane, DA-1 and DA-2 resin showed the best adsorption capacity among them, because these two kinds of resin have big pore volume, large specific surface area and smaller pore diameter, these characteristics claim the benefit of polymeric resins to adsorb hexane molecules on the surface of resins. Then further study about the performance of the two kinds of resin to desorption, it is concluded that the vacuum desorption is superior to thermal desorption. And with the desorption temperature of 90 °C, desorption time of 30 minutes, the vacuum degree of 0.8, the desorption efficiency is close to 100%.

Keywords: polymeric resins; hexane; gasoline vapor; adsorption/desorption property

油品生产、储运过程会排放大量挥发性有机气体(VOCs)^[1]. 油气的挥发不仅造成大量经济损失, 而且对生态环境、安全环境、健康环境均有重大隐患^[2-3]. 世界发达国家由于较早意识到石油石化行业大量油气蒸发的危害和巨大的经济损失, 因此采取各种措施来降低油品的蒸发损耗并建立回收系统. 例如, 美国 MTR 公司利用冷凝与膜分离工艺回收

油气, 回收效果较好, 总回收率可达 98.6%; 德国 GKSS 研究院利用膜分离工艺回收油气, 回收装置的尾气排放少, 同时油气回收率达 98% 以上; 日本的 COSMOS 公司采用吸收法对油气中的轻烃具有很好的回收作用, 回收率达到 96.2%. 我国从 20 世纪末才开始逐渐重视油气回收方面的工作, 并陆续开发和引进一些应用装置. 黄维秋等利用吸附和吸

收稿日期: 2015-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107096); 浙江省自然科学基金资助项目(Y14E080035)

作者简介: 黄海凤(1954—), 女, 浙江诸暨人, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染控制研究, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn.

收的组合工艺对油气进行回收再利用,该回收装置运行良好,油气的回收率高达 99.7%,实现了较好的油气回收再利用^[4]。目前,大家主要采用吸附法、吸收法、冷凝法和膜分离法等对油气进行回收^[5]。其中吸附法具有工艺成熟、能耗低、成本低廉、易于操作、去除率高等优点,被广泛应用于低浓度、大通量的 VOCs 处理^[6-7]。目前普遍使用活性炭(AC)和沸石分子筛作为吸附剂^[8-9],但由于其孔径小(<2.0 nm)、强吸湿性等缺点^[10-12],对油气的吸附-脱附效果不佳^[13]。

高分子吸附树脂具有高比表面积($2\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上)、高微孔体积^[14]、易于调控的孔道结构和表面化学基团以及可再生性,在有机废水治理中得到广泛应用^[15-18],但高分子树脂对有机废气的吸附研究正处于起步阶段。笔者采用三种商用高分子树脂对正己烷进行吸-脱附性能的研究,探索一条有机废气吸附-脱附再生循环绿色路线。

1 实验材料与方法

1.1 吸附剂制备

称取一定量的商用高分子树脂置于真空干燥箱中 333 K 下干燥 2 h,以去除水分和孔道中的致孔剂等杂质,冷却后得到实验用的高分子吸附树脂,放置于干燥器中待用。

1.2 吸附剂表征

BET 测试:高分子吸附树脂的孔结构、比表面积在 Micromeritics 3Flex 型吸附仪上测定,测定前需对样品进行预处理,即采用高纯 N_2 作为保护气,脱气温度以 $10\ \text{°C}/\text{min}$ 升至 $280\ \text{°C}$ 脱附 5 h。样品的比表面积、外表面积和微孔表面积采用 BET 法计算,孔径分布的测定采用 BJH 法,孔体积以吸附质相对压力 $P/P_0 = 0.99$ 时的吸附量来计算。

1.3 动态吸附实验

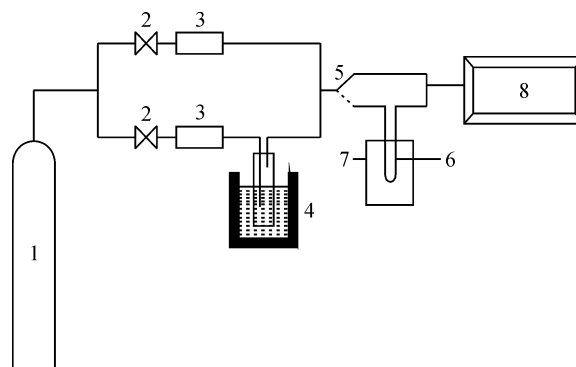
实验装置由三部分组成:气体发生器、气体流量控制系统、吸附床^[19]。其中有机气体发生器采用冰水混合浴以保持 $0\ \text{°C}$,鼓泡法产生的有机气体与稀释气混合,配成实验所需浓度的气体。吸附管置于可控温度的管式炉中。称取 $1.50\ \text{g}$ 吸附树脂装入吸附管中,在 $80\sim 100\ \text{°C}$ 下空气吹扫 2 h,以去除孔道中的杂质和水分。动态吸附实验中以空气作为载气,分为两路气:一路进入 VOCs 发生装置进行鼓泡;另一路为稀释气,两路气体在缓冲装置中混合均匀后,配成质量浓度为 $3\ 840.21\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的 VOCs 气体,

空速保持 $13\ 500\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$,由上至下通入吸附床进行吸附。尾气中有机物质量浓度变化由气相色谱仪测定。实验中,正己烷的吸附温度(30 ± 5) °C ,常压下进行。吸附量的计算方法通过积分曲线计算^[20]得出

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

式中: F 为正己烷体积流速, mL/min ; W 为吸附树脂重量, g ; C_0 为正己烷进口质量浓度, mg/m^3 ; C_i 为正己烷出口质量浓度, mg/m^3 ; t 为吸附时间, min ; t_s 为吸附饱和时间, min ; q 为单位质量吸附树脂对正己烷的平衡吸附量, g/g 。

实验装置流程如图 1 所示。



1—标准空气钢瓶;2—截止阀;3—质量流量计;4—VOCs 发生器;
5—活动开关;6—吸附管;7—管式炉;8—气相色谱仪

图 1 吸附实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

1.4 脱附实验步骤

热脱附系统由微波发生器、吹扫气体控制系统和脱附床层等组成。分别称取 $1\ \text{g}$ DA-1 和 DA-2 吸附树脂,将吸附饱和的吸附剂放入脱附装置,升温到 $100\ \text{°C}$,空气流速 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 作为吹扫载气,每隔 $30\ \text{min}$ 取出称重。真空脱附系统由真空泵、吹扫气体控制系统和脱附床层等组成。将吸附饱和的吸附剂,放入脱附装置,升温到 $50\ \text{°C}$,抽真空至真空度为 0.8 时,每隔 $10\ \text{min}$ 取出吸附管进行称重。

2 结果与讨论

2.1 吸附树脂结构表征

图 2 为 DA-1 和 DA-2 吸附树脂的 N_2 吸附-脱附等温线。由图 2 可知:两种吸附树脂的 N_2 吸附-脱附等温线均为典型的 IV 型吸附等温线,且都有一个回滞环,属于 IUPAC 分类的 II 型,表明两种树脂孔

结构中既具有微孔又含有一定量的中孔和大孔. 在低压段($P/P_0 < 0.1$), 两种树脂的 N_2 吸附等温线迅速上升, 说明这两种吸附剂都有大量的微孔. P/P_0 在 $0.1 \sim 0.9$ 范围内, 吸附等温线出现一个平台区, 树脂的 N_2 吸附量增加较缓慢, 表明两种树脂含中孔较少. 在高压区段($P/P_0 > 0.9$), 曲线又迅速上升, 这是由于大孔的毛细凝聚现象造成的, 说明树脂含有一定量的大孔. 表 1 给出了 DA-1 和 DA-2 吸附树脂织构性质, 由表中数据可知, 两种树脂均具有大孔径、大比表面积. 其中 DA-1 树脂比表面积 $1\ 051.62\ m^2/g$. 两种树脂的微孔体积占 20% 以上.

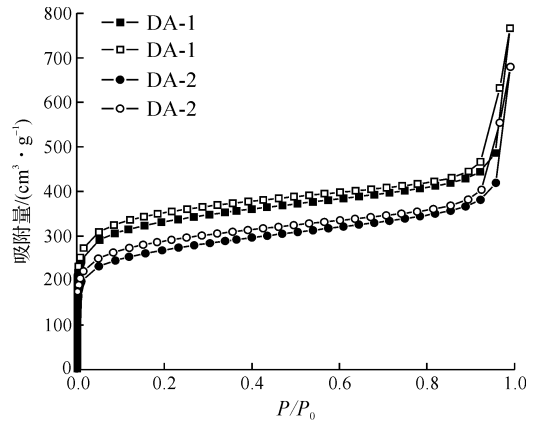


图 2 DA-1 和 DA-2 的 N_2 吸附脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of the DA-1 and DA-2

表 1 DA-1 和 DA-2 的织构

Table 1 Structural characteristics of the DA-1 and DA-2

样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{micro}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{external}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{micro}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{total}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{pore}/nm
DA-1	1 051.62	583.62	468.00	0.31	1.19	4.5
DA-2	858.88	432.38	426.50	0.23	1.05	4.9

2.2 不同树脂吸附正己烷性能对比

实验考察了 DA-1, DA-2, D8 三种吸附树脂在 $30\ ^\circ C$ 常压下对低质量浓度 ($3\ 840.21\ mg/m^3$) 正己烷气体的吸附性能.

图 3 是吸附树脂对正己烷的吸附穿透曲线. 由图 3 可知: DA-1 和 DA-2 树脂吸附正己烷的效果最好, 其吸附时间最长, 穿透曲线远远滞后于 D8 吸附树脂. 从表 2 给出的吸附数据也可得到证实, DA-1 和 DA-2 的饱和吸附量最大, 分别为 $0.198\ g/g$ 和 $0.102\ g/g$, 是 D8 树脂的 3 倍和 2 倍. 由表 3 数据可知: DA-1 和 DA-2 具有较大的比表面积、微孔容和总孔容, 因此气体分子更多的吸附于这两种树脂上^[21].

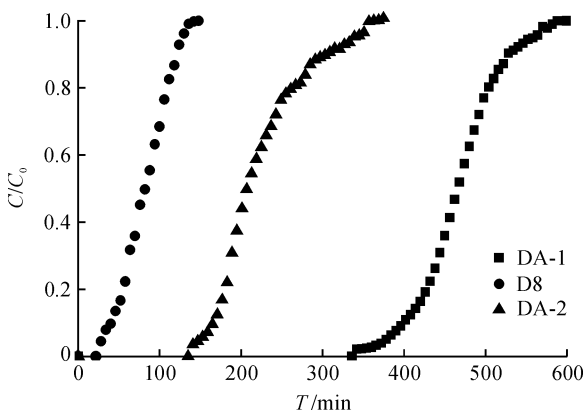


图 3 正己烷在三种吸附树脂上的吸附穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of hexane on adsorbents

表 2 吸附树脂对正己烷的吸附数据统计

Table 2 Adsorption properties of hexane on adsorbents

样品	DA-1	DA-2	D8
穿透时间/min	342	141	28
饱和吸附量/($g \cdot g^{-1}$)	0.198	0.102	0.06

2.3 高分子树脂脱附正己烷性能研究

2.3.1 不同方法脱附正己烷性能对比

由吸附实验中选出两种吸附正己烷性能最好的吸附树脂, 进一步研究其脱附性能. 采用热脱附和真空脱附两种方法, 分别称取 $1\ g$ 的 DA-1 和 DA-2 树脂, 通过吸附实验使其吸附饱和, 待脱附实验备用. 热脱附是吸附饱和的吸附树脂, 放入脱附装置, 升温到 $100\ ^\circ C$, 通空气 $20\ mL/min$, 时间每隔 $30\ min$ 取出称重; 真空脱附是吸附饱和的吸附树脂, 放入脱附装置, 升温到 $50\ ^\circ C$, 抽真空, 时间每隔 $10\ min$ 取出称重. 采用脱附效率定量描述高分子树脂的脱附性能. 脱附效率指实际的脱附量占总吸附量的百分比.

通过热脱附和真空脱附实验, 考察树脂脱附正己烷的效率, 实验结果如图 4 所示, 在相同的时间内, 真空脱附的效果要优于热脱附, 如脱附进行 $60\ min$ 后, DA-1 和 DA-2 真空脱附效率分别 73% 和 75% , 而它们热脱附的效率只有 32% 和 43% . 同时发现, 不同类型的吸附树脂对正己烷的脱附率不同, DA-2 的脱附效果都要优于 DA-1. 这是由于 DA-2 具有较大的孔径, 其对正己烷分子的吸附力要小于 DA-1, 使用较大孔径更有利于脱附分子的扩散, 使

其对正己烷的脱附效率高于 DA-1. 由图 4 可知:脱

附过程中的处理时间越久,树脂脱附越完全.

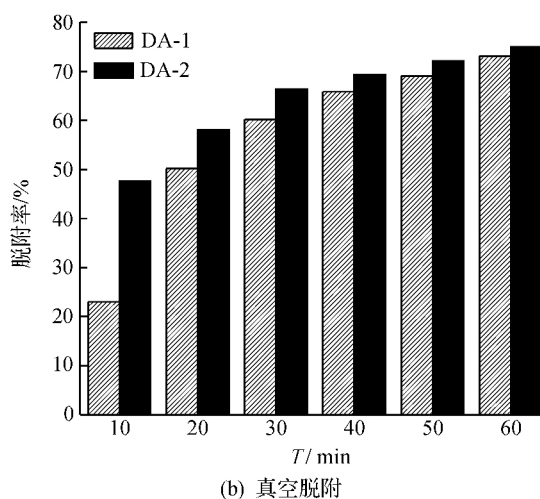
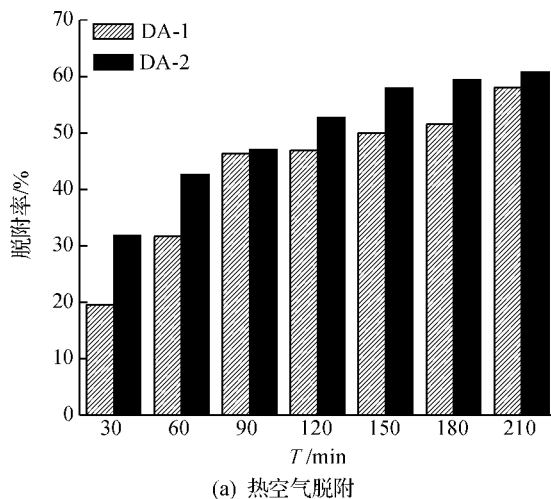


图 4 DA-1 和 DA-2 的脱附效果

Fig. 4 Desorption efficiency of DA-1 and DA-2

2.3.2 不同温度脱附正己烷性能对比

为了探究温度对脱附效率的影响,我们将吸附了正己烷的树脂吸附管抽真空,控制温度为 50 °C, 70 °C, 90 °C, 分别对吸附树脂进行低温加热脱附实验. 不同温度条件下, DA-1 和 DA-2 真空脱附时的脱附率如图 5, 6 所示. 由图 5, 6 可知:在两种树脂上正己烷的脱附率均随温度升高而增加,在温度为 90 °C 时, DA-1 和 DA-2 脱附率均在 20 min 内达到 90% 以上,其中 DA-2 表现出的脱附性能也同样优于 DA-1. 同时,脱附效率随着脱附时间的延长而提高,并且在 70 °C 下,如果延长处理时间,可以达到优于 90 °C 下的脱附效果. 如 DA-2, 在 90 °C 处理 10 min 后或 70 °C 处理 40 min 后,树脂中的正己烷的脱附率都能达到 80%.

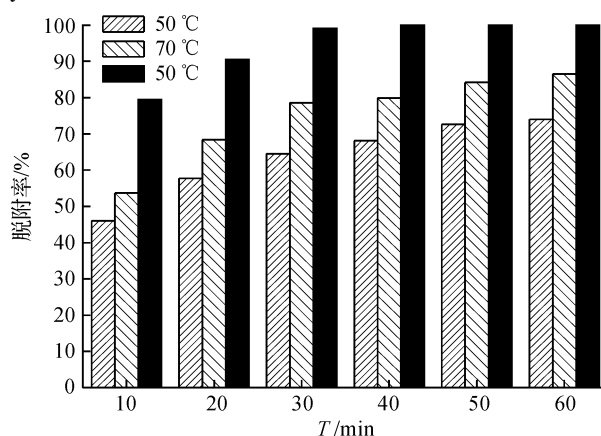


图 6 不同温度下 DA-2 的脱附效果

Fig. 6 Desorption efficiency of DA-2 under different temperature 可知:正己烷分子重复吸附、脱附时, DA-1 和 DA-2 两种吸附树脂的吸附曲线逐渐靠前并且吸附饱和和时间逐渐缩短,表明其吸附容量逐渐减小,同时树脂在第 4 次吸附时,饱和吸附量仍能达到原吸附量的 80% 以上,保持着良好的吸附性能. 由此得出,在吸附正己烷过程中,树脂具有较高的重复使用可行性.

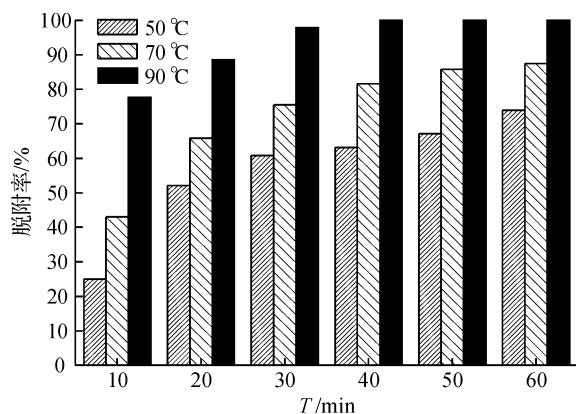
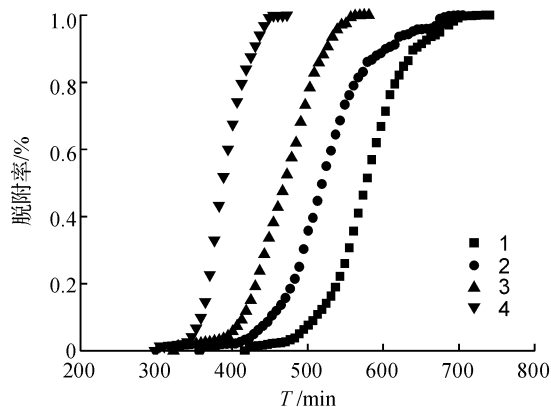


图 5 不同温度下 DA-1 的脱附效果

Fig. 5 Desorption efficiency of DA-1 under different temperature

2.3.3 吸附树脂重复使用分析

将吸附正己烷的 DA-1 和 DA-2 在 90 °C 真空脱附 30 min, 再在 30 °C 下进行吸附低质量浓度 (3 840. 21 mg/m³) 循环吸附、脱附使用 4 次. 从图 7



(a) DA-1 吸附穿透曲线

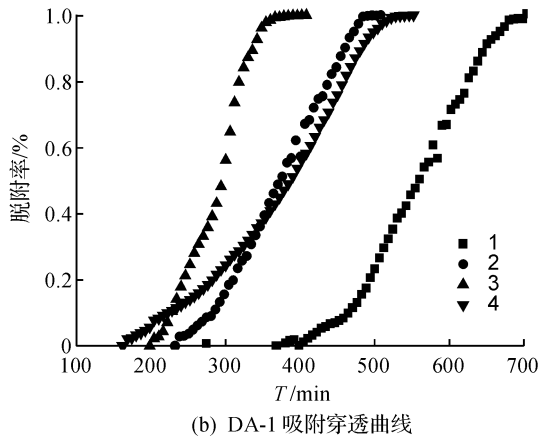


图 7 DA-1 和 DA-2 吸附正己烷穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curves of hexane on DA-1 and DA-2

表 3 DA-1 和 DA-2 重复吸附正己烷性能

Table 3 Adsorption properties of hexane on DA-1 and DA-2

样品	循环数/次	穿透时间/min	饱和吸附量/(g · g ⁻¹)
DA-1	1	423	0.198 4
	2	363	0.192 4
	3	329	0.177 1
	4	305	0.173 2
DA-2	1	374	0.102 0
	2	238	0.081 6
	3	204	0.078 0
	4	168	0.068 9

3 结 论

由 BET 表征可知:DA-1 和 DA-2 两种高分子树脂均具有大孔容、高比表面积,其中 DA-1 树脂比表面积高达 1 051.62 m²/g,并且两种树脂的微孔体积占 20%以上,因此有较大的吸附容量,对正己烷表现出较好的吸附性能,其中以 DA-1 树脂的吸附能力最好,饱和吸附量为 0.198 4 g/g,是 D8 树脂的 3 倍.经过两种不同脱附方法对 DA-1 和 DA-2 树脂的比较可知,真空脱附效果明显好于热脱附.温度为 90 °C 时,两种树脂脱附率均在 20 min 内达到 90%.并且经过 4 次重复吸脱附实验,高分子树脂仍然具有较好的吸附效果,饱和吸附量仍能达到原吸附量的 80%以上.因此,三种高分子树脂中以 DA-1 表现出最优的吸附、再生循环利用的性能.

参考文献:

[1] 黄维秋,王丹莉,李峰,等.油气回收技术的研究进展与研究重点[J].能源建设,2012,31(9):641-646.
 [2] 殷操,黄海凤,顾勇义,等.高分子树脂对 VOCs 的动态吸附及穿透模型[J].浙江工业大学学报,2012,40(4):422-427.
 [3] 王鹤,马彪.加油站油气回收技术分析与应用[J].工业技术,

2013,35(2):83-85.
 [4] OHLROGGE K, WIND J, SCHOLLES C. Membrane processes for the separation of organic vapors in the chemical and petrochemical industry[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2005, 77(5):527-529.
 [5] 傅翔,熊银伍,梁大明,等.油气回收技术的现状及进展[J].洁净煤技术,2011,17(3):44-47.
 [6] 陆豪,吴祖良,高翔,等.吸附法净化挥发性有机物的研究进展[J].环境工程,2013,31(3):93-97.
 [7] 乔惠贤,尹维东,栾志强,等.大风量 VOCs 废气治理[J].环境工程,2004,22(1):36-38.
 [8] WU C Y, CHUNG T W, YANG T C K, et al. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohol s in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2):893-898.
 [9] 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.
 [10] ANTONIO B F, MARTA S, SONIA A, et al. Control of the structural properties of mesoporous polymers synthesized using porous silica materials as templates[J]. Microporous and Mesoporous, 2008, 112:319-326.
 [11] GUILLEMOT A, MIJOIN J, MIGNARD S, et al. Volatile organic compounds(VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system[J]. Applied Catalysis B, 2007, 75:249-255.
 [12] 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 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(13):4614-4620.
 [13] ZHAO X S, MA Q, LU G Q. VOC removal; comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon [J]. Energy and Fuels, 1998, 12(6):1051-1054.
 [14] AHN J H, JANG J E, OH C G, et al. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hype-cross-linked resin[J]. Macromolecules, 2006, 39(2):627-632.
 [15] 陈一良,潘丙才,张全兴.树脂吸附法处理苯甲醇生产废水[J].化工学报,2007,58(5):1220-1224.
 [16] 姜华,张全兴,陈金龙.树脂吸附法处理邻硝基苯酚废水的研究[J].离子交换与吸附,2000,16(5):540-556.
 [17] PODLESNYUK V V, HRADIL J, KRALOVA E, et al. Sorption of organic vapours by macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbents[J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 42(11):181-191.
 [18] 王津南,李爱民,许丽,等.复合功能树脂对水体中天然有机酸的吸附[J].高等学校化学学报,2009,30(5):1046-1051.
 [19] 黄海凤,褚翔,卢晗锋,等.两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究[J].中国环境科学,2010,30(4):442-447.
 [20] 黄海凤,戎文娟,陈虹宇,等.酮类有机废气在 Y 分子筛上吸附性能的研究[J].浙江工业大学学报,2014,42(5):513-518.
 [21] 曹洁晶.吸附低浓度有机废气的新型高分子树脂研究[D].杭州:浙江工业大学,2014.

(责任编辑:刘 岩)