

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0739

黄海凤,戎文娟,顾勇义,等.2014.ZSM-5 沸石分子筛吸附-脱附 VOCs 的性能研究[J].环境科学学报,34(12):3144-3151

Huang H F, Rong W J, Gu Y Y, et al. 2014. Adsorption and desorption of VOCs on the ZSM-5 zeolite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 3144-3151

ZSM-5 沸石分子筛吸附-脱附 VOCs 的性能研究

黄海凤¹,戎文娟¹,顾勇义¹,常仁芹²,卢晗锋^{2,*}

1. 浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310014

2. 浙江工业大学化学工程与材料科学学院,催化反应工程研究所,杭州 310014

收稿日期:2014-02-19 修回日期:2014-04-25 录用日期:2014-05-08

摘要:以不同 Si/Al 比的 ZSM-5 分子筛为吸附剂,考察了硅铝比对其疏水性和吸附性能的影响。结果表明,随着 Si/Al 比的增加,其微孔孔体积和微孔表面积变大,当 Si/Al>100 时,ZSM-5 分子筛均具有良好的疏水性和对甲苯的选择性吸附能力,但脱附温度随之升高。同时,以 4 类 VOCs (醇类、酯类、烃类、酮类)为吸附质,研究了 ZSM-5 分子筛吸附-脱附不同 VOCs 的性能。发现 ZSM-5 分子筛由于具有丰富的微孔结构更适合吸附小分子 VOCs,对于同类 VOCs 分子,随着碳数的增加,分子大小和极性均增大,其与分子筛的作用力越强,热脱附温度越高,但 VOCs 在 ZSM-5 分子筛表面 300 °C 左右就能脱附完全。

关键词: ZSM-5; VOCs; 吸附/脱附

文章编号:0253-2468(2014)12-3144-08 中图分类号:X511 文献标识码:A

Adsorption and desorption of VOCs on the ZSM-5 zeolite

HUANG Haifeng¹, RONG Wenjuan¹, GU Yongyi¹, CHANG Renqin², LU Hanfeng^{2,*}

1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

2. Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

Received 19 February 2014; received in revised form 25 April 2014; accepted 8 May 2014

Abstract: In this study, the changes in hydrophobicity and toluene adsorption/desorption properties of ZSM-5 zeolite (a commercial zeolite) as a function of Si/Al ratio were investigated. Our results indicated that the micropore volume and surface area increased with increasing Si/Al ratio. When Si/Al ratio was >100, ZSM-5 zeolite was hydrophobic and exhibited an enhanced selectivity for toluene adsorption. Further, the adsorption and desorption characteristics of different VOCs on the ZSM-5 zeolite were studied, using four types of VOCs including alcohols, esters, hydrocarbons and ketones. The results suggested that interaction between zeolite and the VOCs were stronger as the molecular size (number of carbons) and the polarity of the VOCs increased. As a result, for molecules having the same functional groups, the VOC desorption temperature was higher for molecules with higher number of carbons. Nevertheless, all the VOCs tested had desorption temperatures lower than 300°C. The results also indicated that, because of its high porosity, ZSM-5 zeolite may be more suitable for the adsorption of VOCs with smaller molecular sizes.

Keywords: ZSM-5; VOCs; adsorption/desorption

1 引言(Introduction)

VOCs 污染已成为人类生存和发展所面临的重大问题之一, VOCs 排入大气中会破坏大气中的臭氧层,导致光化学烟雾的产生,并且大多数的 VOCs 都有毒有害,会对人体的呼吸道、眼睛、鼻子等产生

刺激,进而对人体健康造成巨大危害(Yamamoto et al. 2010; Long et al. 2013). 吸附法是处理 VOCs 的一种有效方法(王薇等,2010; Nikolajsen et al. , 2006),目前常用的活性炭吸附剂在吸附过程中易燃,且脱附再生困难,难以适应复杂多变的工业废气的治理(周春何等,2009; Kim et al. ,2006; Wu

基金项目: 国家自然科学基金(No.21107096); 浙江省自然科学基金(No.Y14E080035); 浙江省重大科技专项(No.2013C03021)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21107096), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y14E080035) and the Key Project of the Commission of Science and Technology of Zhejiang Province(No.2013C03021)

作者简介: 黄海凤(1954—)女,教授, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: luhf@zjut.edu.cn

Biography: HUANG Haifeng(1954—) female professor, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

et al., 2006).

ZSM-5 分子筛是由美国 Mobile 公司于 1972 年首先开发出的一种三维交叉直通道的新型沸石分子筛. 该沸石分子筛疏水性好, 水热稳定性高, 其独特的孔结构使其成为石油工业中择形反应中最重要的催化材料之一. 此外, ZSM-5 分子筛在精细化工和环境保护等领域中也得到了广泛的应用 (Kresge *et al.*, 1992; Das *et al.*, 2009), 对一些污染物有较好的去除效果. 研究发现, ZSM-5 分子筛的硅铝比容易改变 (张艳侠, 2005), 具有 MFI 孔道结构的 ZSM-5 分子筛, 其 Si/Al 比可从低硅至全硅型 (Silicalite-I) 之间调变, 其性质与骨架中 Al 含量关系很大 (徐如人等, 2004). 另外, ZSM-5 分子筛成本也相对较低, 已有学者针对一些有机物在 ZSM-5 分子筛上的吸附行为进行了研究 (王斐等, 2007), 但对于其吸、脱附各种不同种类的 VOCs 的系统研究还很少. 因此, 本文以 ZSM-5 分子筛为研究对象, 研究不同硅铝比对其吸、脱附性能的影响, 并考察其对各种不同种类 VOCs 的吸附和脱附性能.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 吸附剂制备

称取一定量商业 ZSM-5 原粉 (Na 型), 在 110 °C 烘箱中烘干 2 h, 再以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C, 然后在 500 °C 下焙烧 3 h 以除去残留的杂质, 冷却后得到实验用的 ZSM-5, 置于干燥器中待用. 根据不同的硅铝比 ZSM-5 分别表示为 ZSM-5-50 (Si/Al=50)、ZSM-5-100 (Si/Al=100)、ZSM-5-200 (Si/Al=200)、ZSM-5-300 (Si/Al=300).

2.2 吸附剂表征

ZSM-5 分子筛的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定, 在吸附测定之前进行预处理, 将样品置于 250 °C 下脱附 2 h 以上. 样品的比表面积、微孔表面积和外表面积

采用 BET 法计算, 孔体积以吸附质相对压力 $p/p_0 = 0.99$ 时的吸附量来计算, 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.

热重实验在 STA 409PC 型热重分析仪上进行, 用 50 mL·min⁻¹ 的氩气进行保护, 在 50~400 °C 的范围内以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温.

2.3 动态吸附 VOCs

整个吸附系统由 VOCs 发生器、气体流量控制系统、吸附床等组成 (黄海凤等, 2010; 2012). 吸附剂经筛分后成型为 20~30 目的颗粒状样品; 然后取 1 g 样品装入吸附床层, 分子筛在 400 °C 下用空气脱附 3 h 除去吸附剂中的水汽和少量有机物; 最后以空气为载气, 分为 3 路, 一路气进入 VOCs 发生器, 一路气进入水汽发生器, 另一路为稀释气, 通过调节 3 路气的流量来控制进入吸附剂的 VOCs 浓度和相对湿度. 吸附量通过吸附曲线积分计算得出, 计算公式如下:

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

$$\nu_b = \frac{q_b}{t_b M} \quad (2)$$

式中 q 为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量 ($g \cdot g^{-1}$); F 为气体总流速 ($mL \cdot min^{-1}$); C_i 为吸附 i min 后出口 VOCs 浓度 ($mg \cdot m^{-3}$); C_0 为入口 VOCs 浓度 ($mg \cdot m^{-3}$); 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); ν_b 为平均穿透吸附速率 ($mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$); q_b 为穿透吸附量 ($g \cdot g^{-1}$); t_b 为吸附穿透时间 (min); M 为摩尔质量 ($g \cdot mol^{-1}$).

3 结果 (Results)

3.1 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛织构性质

表 1 是 VOCs 的物性参数, 表 2 是 4 种不同硅

表 1 VOCs 的物性参数

Table 1 Physical property parameters of VOCs

VOCs	相对分子量	密度 / ($g \cdot mL^{-1}$)	沸点 / °C	张力 (20°C) / kPa	直径 / nm
甲醇	32	0.79	64.8	12.90	0.38
异丙醇	60	0.79	82.4	4.400	0.47
甲酸甲酯	60	0.98	32.0	63.69	0.48
乙酸乙酯	88	0.90	77.0	9.40	0.52
苯	78	0.88	80.1	10.03	0.53
环己烷	84	0.78	80.7	10.34	0.61
丙酮	58	0.80	56.5	24.64	0.47
环己酮	98	0.95	155.6	0.39	0.69

铝比 ZSM-5 的织构性质.由表 2 可知 4 种不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛具有近似的比表面积(377~395 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和孔容(0.17~0.19 $\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$) .随着硅铝比的增加 ZSM-5 分子筛的孔径略有减小,外表面积也有所下降.同时,由于骨架 Al 的脱除,使得 ZSM-5 分子筛

具有更加丰富的微孔结构,微孔表面积从 ZSM-5-50 的 $103.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 ZSM-5-300 的 $157.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔孔容也从 $0.05 \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $0.12 \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$,表明 ZSM-5-300 具有良好的吸附织构.

表 2 不同硅铝比 ZSM-5 的结构性质

Table 2 Structural characteristics of ZSM-5 with different Si/Al ratios

样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{external}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$
ZSM-5-50	377.4	103.7	273.7	0.05	0.18
ZSM-5-100	377.1	111.7	265.4	0.09	0.19
ZSM-5-200	394.9	143.0	251.9	0.10	0.17
ZSM-5-300	379.0	149.8	230.2	0.12	0.18

注: S_{BET} 为 BET 比表面积, S_{micro} 为微孔表面积, S_{external} 为外表面积, V_{micro} 为微孔孔容, V_{total} 为总孔容.

3.2 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛吸附甲苯性能对比

图 1 是 4 种不同硅铝比(Si/Al=50、100、200 和 300) 的 ZSM-5 分子筛在干气下对甲苯的吸附穿透曲线.发现甲苯分子在 ZSM-5-50 分子筛上穿透最快,吸附量只有 $0.018 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,其余 3 种 ZSM-5 分子筛对低浓度甲苯的吸附性能均明显优于 Si/Al=50 的 ZSM-5 分子筛.从表 3 可看出,在硅铝比为 50~300 时,随着硅铝比的增加, ZSM-5 对甲苯的穿透吸附量也基本上随着增大,从 Si/Al=50 时的 $0.018 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 Si/Al=300 时的 $0.040 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,饱和吸附量也从 $0.058 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $0.077 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.其中, ZSM-5-200 因具有最大的比表面积及与 ZSM-5-300 相近的微孔表面积,其吸附能力与 ZSM-5-300 分子筛相当,甚至其穿透吸附量要略微大于 ZSM-5-300.为排除由比表面积变化引起的吸附量变化,本文计算了分子筛单位比表面积甲苯分子吸附个数.从表 3 可知, Si/Al=300 的 ZSM-5 分子筛单位面积甲苯分子

吸附量最大.同时 4 种不同硅铝比的分子筛中, Si/Al=300 的 ZSM-5 分子筛对低浓度甲苯具有最高的穿透吸附速率($5.12\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

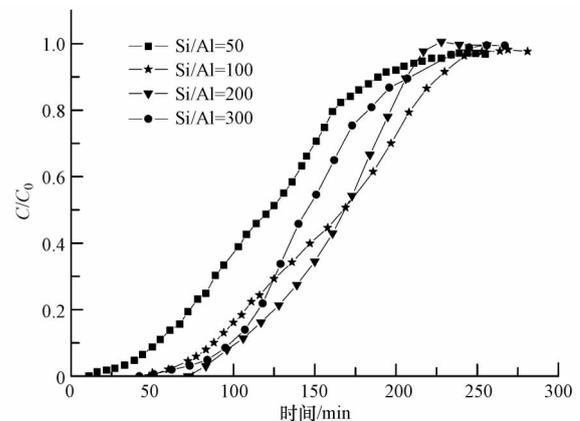


图 1 不同硅铝比的 ZSM-5 在干气下对甲苯的吸附穿透曲线 (GHSV: $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $T=40^\circ\text{C}$, $C_0=1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Fig.1 Breakthrough curves of toluene on ZSM-5 with different Si/Al ratios

表 3 不同硅铝比的 ZSM-5 对甲苯的吸附性能

Table 3 Adsorption properties of toluene on ZSM-5 with different Si/Al ratios

样品	饱和吸附量 / ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	穿透时间 / min	穿透吸附量 / ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	穿透吸附速率 / ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	单位面积分子吸附量 / ($\text{个}\cdot\text{m}^{-2}$)
ZSM-5-50	0.058	39	0.018	5.01×10^{-6}	1.00×10^{18}
ZSM-5-100	0.074	72	0.031	4.67×10^{-6}	1.28×10^{18}
ZSM-5-200	0.077	88	0.041	5.06×10^{-6}	1.28×10^{18}
ZSM-5-300	0.077	85	0.04	5.12×10^{-6}	1.33×10^{18}

注: GHSV 为 $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $T=40^\circ\text{C}$, $C_0=1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

在吸附过程中,出口气体浓度达到入口气体浓度的 5% 时设为穿透点,达到 100% 时被认为吸附饱和.从开始吸附到穿透点之间的时间为穿透时间,从开始吸附到吸附饱和之间的时间为饱和时间,穿透时间内的吸附量计为穿透吸附量.

结合表 2 和表 3 可知,4 种分子筛的比表面积和总孔容都相差不大,但吸附甲苯的性能却差别明显.而 Si/Al=300 的 ZSM-5 分子筛因为最大的微孔孔容和微孔表面积,对甲苯也拥有最高的吸附量.这表明甲苯主要吸附在 ZSM-5 的微孔孔道内,由于微孔具有孔径小,孔壁叠加作用力强的优势,因此,在吸附低浓度甲苯时,微孔起主要作用,微孔孔容越大,单位质量的 ZSM-5 分子筛对低浓度甲苯的吸附量就越大.

3.3 在不同硅铝比 ZSM-5 分子筛上甲苯与水的竞争吸附

由于工业上 VOCs 组成成分复杂,并且含有大量一定湿度的空气,因此,对工业 VOCs 的吸附过程中,水汽是一个必须要考虑的影响因素(Iliyas *et al.* 2007).图 2 为不同水汽条件下 4 种不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛对低浓度甲苯的吸附穿透曲线,发现甲苯和水分子可以在分子筛表面共吸附,但吸

附饱和后,水分子不会占据甲苯的吸附位将甲苯置换出来.4 种不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛均具有较好的疏水性.从表 4 的吸附性能数据可以看出,水汽吸附量与分子筛的硅铝比密切相关,在 Si/Al=50 时,其对水汽的吸附量为 $0.017 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,而当 Si/Al=300 时,其对水汽的吸附量已经很少,只有 $0.001 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.同时, ZSM-5-300 分子筛在干气和水汽条件下对甲苯的吸附量变化也很小,分别为 $0.077 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.075 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,展现出最佳的疏水性.考虑原因在于 ZSM-5 型的沸石分子筛骨架中 Si 原子被 Al 原子代替时沸石骨架将带有负电荷,这种负电荷由处在骨架外的单价或多价阳离子来补偿,在吸附性能上呈现出对极性分子有较高的亲和力,对于大小相近的分子,极性越大则越易被分子筛吸附;而甲苯是弱极性分子, ZSM-5 更倾向于吸附极性较大的水分子.但当 ZSM-5 硅铝比增加,分子筛的极性降低,对非极性有机物的吸附性能提高,因此,随着 Si/Al 的提高,单位面积 ZSM-5 分子筛对甲苯的吸附量也随之提高.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,可能原因是甲苯并没有完全在 ZSM-5 分子筛表面覆盖,有些微小孔道内,由于动力学尺寸限制致使甲苯无法进入,因此,这些

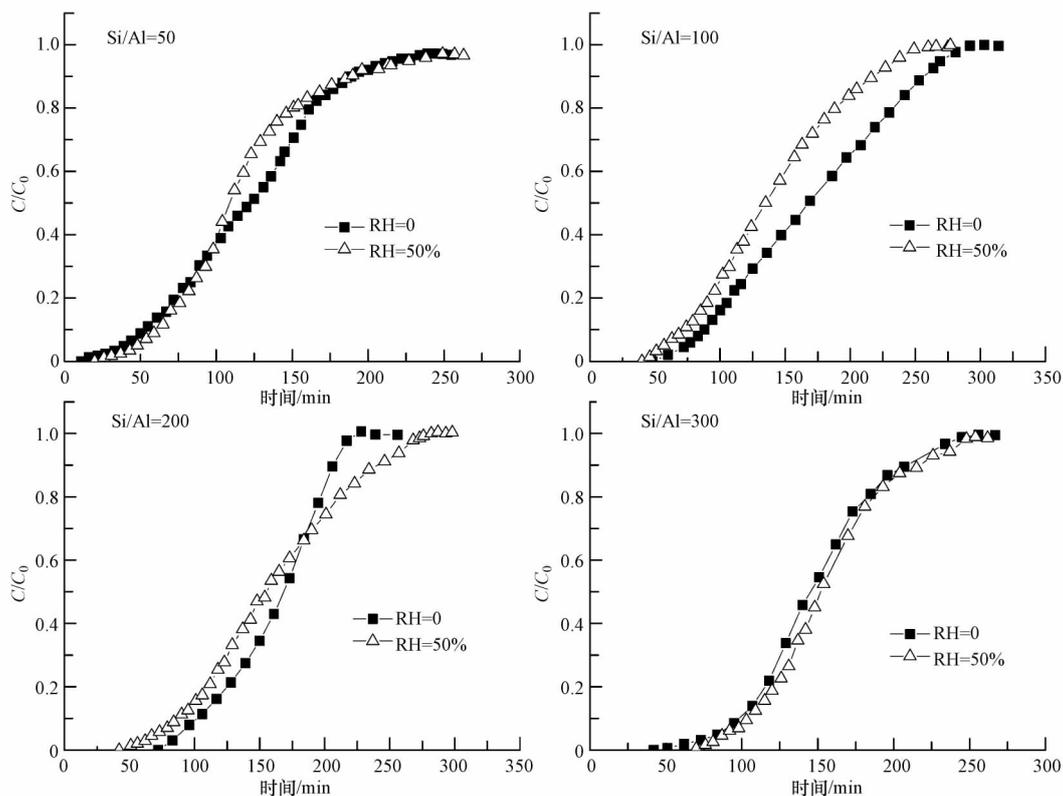


图 2 不同硅铝比 ZSM-5 在不同水汽条件下对甲苯的吸附穿透曲线 ($\text{GHSV}: 30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $T=40^\circ\text{C}$, $C_0=1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Fig.2 Breakthrough curves of toluene on ZSM-5 with different Si/Al ratios in different RHs

表 4 不同硅铝比的 ZSM-5 对甲苯的吸附性能

Table 4 Adsorption properties of toluene on ZSM-5 with different Si/Al ratios

样品	RH=0			RH=50%		
	$q_{\text{甲苯}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{\text{水}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$q'_{\text{水}} / (\text{个} \cdot \text{m}^{-2})$	$q_{\text{甲苯}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$q'_{\text{甲苯}} / (\text{个} \cdot \text{m}^{-2})$	$q'_{\text{水}} / (\text{个} \cdot \text{m}^{-2})$
ZSM-5-50	0.058	0.017	1.42×10^{18}	0.049	0.85×10^{18}	0.60
ZSM-5-100	0.074	0.019	1.68×10^{18}	0.066	1.14×10^{18}	0.68
ZSM-5-200	0.077	0.008	0.68×10^{18}	0.070	1.16×10^{18}	1.71
ZSM-5-300	0.077	0.001	0.09×10^{18}	0.075	1.29×10^{18}	14.33

注: q 为饱和吸附量, q' 为单位面积分子吸附量, GHSV 为 $30000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $C_0 = 1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

微孔孔道成为水分子的有利吸附位,从而使水吸附量并不随硅铝比的增加逐渐下降.采用 $q'_{\text{甲苯}}/q'_{\text{水}}$ 为指标评价 ZSM-5 分子筛表面甲苯和水竞争吸附能力,发现当 Si/Al 升高,甲苯与水竞争的吸附性能随之增加.当 ZSM-5 分子筛 Si/Al=300 时,甲苯竞争能力出现急剧增加 $q'_{\text{甲苯}}/q'_{\text{水}}$ 达到 14.33.

3.4 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛甲苯热脱附再生

图 3 为 4 种吸附甲苯饱和的 ZSM-5 分子筛热脱附甲苯的 TG、DTG 曲线.吸附强度和孔道的内扩散阻力决定了有机分子脱附能力.沸石分子筛具有规整孔道结构,且尺寸分布较窄,因此,吸附强度是决定有机分子从分子筛表面脱附的主要因素.

从图中可以看出,除了 Si/Al=50 的分子筛外,其余 3 种分子筛的 DTG 曲线均出现了两个脱附峰.

因为分子筛表面存在强弱不同的吸附位,吸附在分子筛的微孔内的甲苯,受到孔壁叠加作用(辛勤等, 2009)的影响,比较难于脱附,而吸附在其他位置的甲苯,受到的作用力较小,率先脱附出来.其中, Si/Al=50 的 ZSM-5 分子筛由于拥有很少的微孔,大部分甲苯都不是吸附在微孔内,受到的孔壁叠加作用就小,吸附强度弱.因此,在较低温度就能脱附完全.而随着硅铝比的增加, ZSM-5 分子筛的微孔也增加(表 2).因此,吸附于微孔内的甲苯增多,脱附时随着温度的上升,脱附出的甲苯比例也随之上升,这与图 3 的 DTG 曲线相一致.从 TG 曲线上看出 4 种硅铝比的 ZSM-5 分子筛在 300°C 左右均能将吸附的甲苯脱附完全.

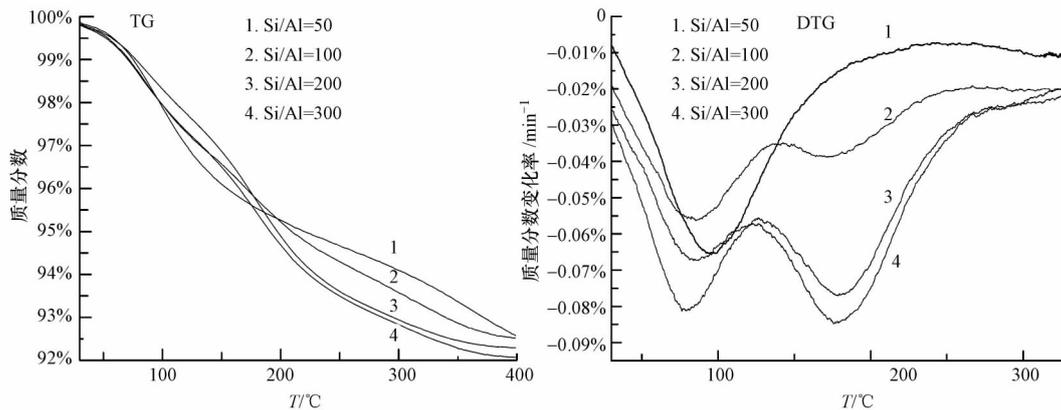


图 3 不同硅铝比 ZSM-5 脱附甲苯的 TG 和 DTG 曲线 ($Q_{\text{Ar}} = 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 30 \sim 400^\circ\text{C}$, $dT/dt = 5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.3 TG and DTG curves of toluene on ZSM-5 with different Si/Al ratios

3.5 ZSM-5-300 对不同 VOCs 的吸附-脱附性能

为了研究 VOCs 分子大小和极性对 ZSM-5 分子筛吸附-脱附性能的影响,选取工业上常见的几种烃类、醇类、酮类和酯类 VOCs,考察了其在分子筛上的吸附-脱附性能,并对吸附结果进行了对比分析(表 5).

甲醇和异丙醇的分子直径均小于 ZSM-5-300 的孔道尺寸(曾绍槐, 1994)(表 2),随 VOCs 动力学

直径的增大(甲醇<异丙醇),分子筛的吸附饱和时间延长.由图 4 可知 ZSM-5-300 对异丙醇的吸附穿透曲线明显滞后于甲醇,显示出更好的吸附性能.同时,DTG 曲线上异丙醇的脱附峰相比于甲醇向高温方向移动,这也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吸附作用力更大,吸附键能更强,导致异丙醇更难以脱附,与吸

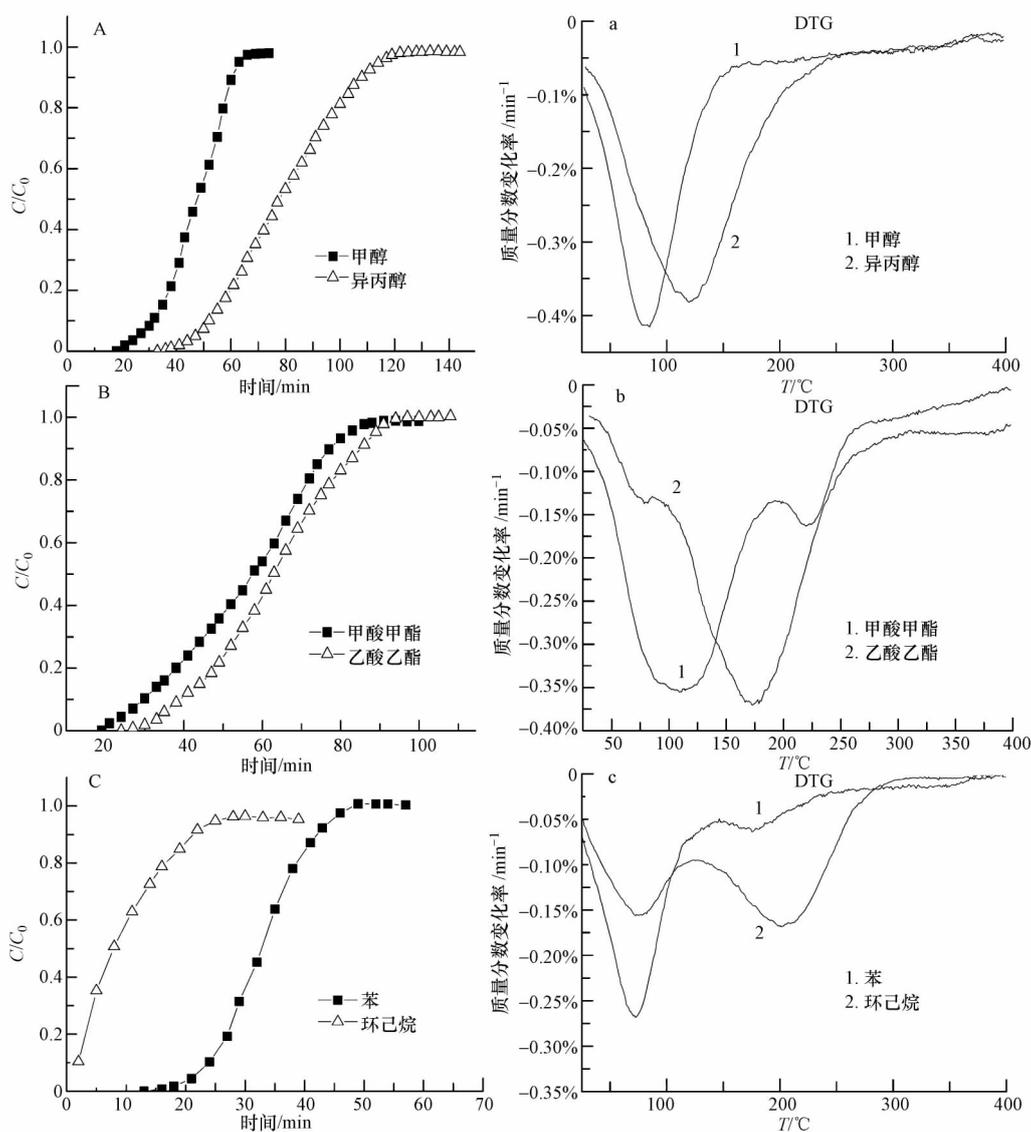
附强度是决定有机分子从分子筛表面脱附的主要因素这一结论一致.

表 5 ZSM-5 对不同 VOCs 的吸附性能

Table 5 Adsorption properties of different VOCs on ZSM-5

VOCs	饱和吸附量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	穿透时间/ min	穿透吸附量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	单位面积分子吸附量/ ($\text{个}\cdot\text{m}^{-2}$)	解吸温度/ $^{\circ}\text{C}$
甲醇	0.036	26	0.021	1.79×10^{18}	200
异丙醇	0.090	47	0.054	2.38×10^{18}	245
甲酸甲酯	0.082	25	0.034	2.17×10^{18}	265
乙酸乙酯	0.129	35	0.072	2.77×10^{18}	310
苯	0.055	22	0.035	1.12×10^{18}	225
环己烷	0.035	/	/	0.66×10^{18}	260
丙酮	0.094	50	0.061	2.57×10^{18}	235
环己酮	0.041	2	0.007	0.69×10^{18}	290

注: GHSV 为 $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $T=30^{\circ}\text{C}$, $C_0=1000 \text{ ppm}$.



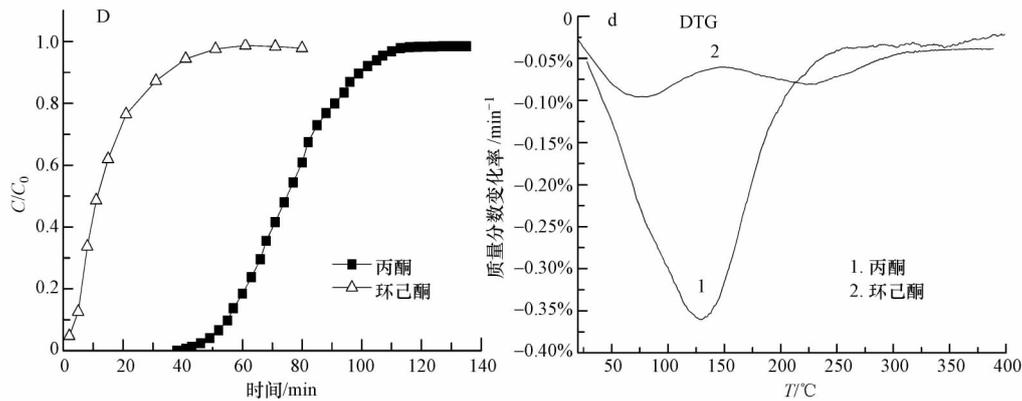


图4 ZSM-5-300对VOCs的吸附穿透曲线及脱附VOCs的DTG曲线(GHSV为 $30000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=1000\text{ ppm}$; $Q_{\text{Ar}}=50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T=30\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $dT/dt=5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 Breakthrough curves of VOCs on ZSM-5-300 and DTG curves

甲酸甲酯和乙酸乙酯的分子直径同样小于ZSM-5-300的孔道尺寸,但乙酸乙酯分子动力学直径更大,受到孔道叠加作用更强,因而分子筛对乙酸乙酯的吸附性能要好于甲酸甲酯.从DTG曲线也可以看出,两种酯类均有二个脱附峰,乙酸乙酯由于与分子筛的作用力更强,其脱附峰向高温区移动.

综上所述,小分子VOCs气体的临界直径小于ZSM-5分子筛,可以轻易地进入分子筛孔道内,在孔壁叠加作用力下,可吸附低浓度VOCs.当吸附同一类VOCs时,分子尺寸越大,孔道叠加效应越明显,吸附效果也越好,这是典型的物理吸附特性.

由图4C和4D中ZSM-5-300分子筛对烃类和酮类的吸附穿透曲线可以看出,ZSM-5-300对苯的吸附穿透曲线滞后于环己烷,环己酮的吸附效果同样差于丙酮.环己烷和环己酮由于分子尺寸大于ZSM-5-300的孔道尺寸,难以进入其孔道内,但由于分子筛骨架有一定的伸缩性,也可以吸附一些稍大于分子筛微孔直径的分子,可其吸附容量及吸附速率较吸附小分子时显著降低.结合吸附数据可知,ZSM-5-300分子筛对苯的饱和吸附量为 $0.055\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,大约是环己烷的1.6倍,苯、环己烷在ZSM-5-300单位面积上所吸附分子个数分别为 1.12×10^{18} 、 $0.66\times 10^{18}\text{ 个}\cdot\text{m}^{-2}$.而ZSM-5-300对环己酮的吸附量也很低,仅为 $0.041\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,不到丙酮吸附量的1/2,并且单位面积上吸附的分子个数也明显少于丙酮,其吸附曲线一开始就基本穿透,随后很快达到饱和.从DTG曲线可以看出,苯和环己烷在ZSM-5-300上均有二个脱附峰,而环己烷分子直径更大,和ZSM-5-300分子筛孔壁之间的作用力也更强,其脱附峰

相对苯往高温移动.丙酮在ZSM-5-300分子筛上的脱附峰只有一个,并且在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右就能脱附完全,表明其在分子筛上吸附比较均匀单一;而环己酮的脱附峰有两个,说明其在分子筛上有强弱不同的吸附位,并且由于和分子筛的作用力比较强,脱附曲线向高温移动,但在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前也能脱附完全.

4 结论(Conclusions)

1) 随着硅铝比的增加,ZSM-5的疏水性和对甲苯的吸附效率均上升,ZSM-5-300分子筛拥有对甲苯最好的吸附效率和最好的疏水性.同时,TG和DTG曲线表明,几种不同硅铝比的ZSM-5分子筛在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下均能将甲苯脱附完全.

2) 通过考察工业上常见的几种烃类、醇类、酮类和酯类VOCs,对其在ZSM-5分子筛上的吸附-脱附性能进行研究,结果表明:对于分子尺寸大于ZSM-5分子筛孔道尺寸的大分子VOCs,吸附效果较差,而对于小分子VOCs,ZSM-5分子筛有较好的吸附效果.对拥有相同基团的VOCs小分子,随着相对分子质量的增大,分子直径和极性增加,VOCs分子与分子筛之间的作用力变强,ZSM-5分子筛对其的吸附量也就越大,但热脱附也需更高温度.

责任作者简介:卢晗锋(1977—),男,副教授,主要从事环境催化、催化新材料、绿色催化氧化技术等领域的研究工作,发表了论文40余篇,申请专利15项,其中授权5项.E-mail: luhf@zjut.edu.cn.

参考文献(References):

Das A, Das N, Naskar M K *et al.* 2009. Influence of process parameters

- on the formation of silicalite-1 zeolite particles, [J]. *Ceramics International* ,35(5) : 1799-1806
- 黄海凤,褚翔,卢晗锋,等. 2010. 两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究[J]. *中国环境科学* ,30(4) : 442-447
- 黄海凤,殷操,褚翔,等. 2012. 孔径调变对 MCM-41 分子筛吸附 VOCs 性能的影响[J]. *环境科学学报* ,32(1) : 123-128
- Ilyas A ,Zahedi-Niaki M H ,Eic M ,*et al.* 2007. Control of hydrocarbon cold-start emissions: A search for potential adsorbents [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* ,102(1/3) : 171-177
- Kim K J ,Kang C S ,You Y J ,*et al.* 2006. Adsorption - desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. *Catalysis Today* ,111(3/4) : 223-228
- Kresge C T ,Leonowicz M E ,Roth W J ,*et al.* 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature* ,359(6397) : 710-712
- Long C ,Yu W H ,Li A M. 2013. Adsorption of n-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis [J]. *Chemical Engineering Journal* ,221: 105-110
- Nikolajsen K ,Kiwi-Minsker L ,Renken A. 2006. Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal [J]. *Chemical Engineering Research and Design* ,84(7) : 562-568
- 王斐,汪文川,黄世萍,等. 2007. 正丁烷和丁烯-1 在不同 Si/Al 比 ZSM-5 分子筛上的吸附和扩散行为[J]. *过程工程学报* ,7(4) : 661-667
- 王薇. 2010. 可挥发性有机废气治理技术进展[J]. *炼油与化工* ,22(4) : 10-12
- Wu C Y ,Chung T W ,Yang T C K ,*et al.* 2006. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,137(2) : 893-898
- 辛勤,罗孟飞. 2009. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社. 5-7
- 徐如人,庞文琴,于吉红,等. 2004. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社. 567-570
- Yamamoto T ,Kataoka S ,Ohmori T. 2010. Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,177(1/3) : 331-335
- 曾绍槐. 1994. 择形催化[M]. 北京: 中国石化出版社
- 张艳侠. 2005. 高硅铝比的纳米 ZSM-5 沸石分子筛的合成[D]. 大连: 大连理工大学
- 周春何,卢晗锋,曾立,等. 2009. 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* ,31(4) : 38-41