微波加热脱附回收 Y 分子筛吸附的 酮类有机分子

常仁芹 周 瑛 卢晗锋^{*} 朱秋莲 陈银飞

(浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,杭州 310014)

摘 要 微波再生技术被广泛认为是一种高效节能的绿色再生技术。采用3种不同 Si/Al 比的分子筛 NaY(Si/Al = 3.8)、USY-1(Si/Al = 4.1)、USY-2(Si/Al = 7.6)作为吸附剂3种分子结构不同的酮类物质环己酮、丁酮、丙酮作为吸附质, 解决目前吸附酮类物质难再生的问题,开发一种新型有效可行的分子筛-酮类物质微波加热再生技术。通过实验结果分析 微波法对酮类有机物具有较高的脱附速率,可在较短的十几分钟内快速完成脱附,脱附率可达90%以上,残留量较少; Y 分子筛表面无明显缩聚反应中毒现象;且经多次吸附/脱附循环再生后晶相结构保持稳定,可多次循环使用;脱附后有机物可直接液态回收再利用。

关键词 Y分子筛 酮类有机分子 微波脱附 回收

中图分类号 X511 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014) 12-5399-07

Desorption and recovery of ketone organic molecules on Y-zeolite adsorber under microwave irradiation

Chang Renqin Zhou Ying Lu Hanfeng Zhu Qiulian Chen Yinfei (Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014 ,China)

Abstract Microwave regeneration technology is recognized as a high-efficiency and energy-saving regeneration technology. Using a new type of effective Y-zeolite adsorption/desorption microwave heating system developed in this work, we studied the desorption of cyclohexanone, butanone, acetone onto the three commercial zeo-lites NaY(Si/Al = 3.8), USY-1(Si/Al = 4.7) and USY-2(Si/Al = 7.2) under microwave irradiation. The results show that the high desorption efficiency above 90% can be achieved on Y-zeolite not above 10 minutes. The absence of adsorbent poisoning which due to polycondensation reaction of ketones organic occuring on the surface of zeolite can be observed. After several adsorption/desorption cycles under microwave irradiation, Y-zeolites present as relatively stable crystal structure which can be totally reused. The desorption products can be recovered and reused directly in liquid.

Key words Y-zeolite; ketone organic molecules; microwave desorption; recovery

吸附法是治理有机废气简便、节能和环境友好 的有效方法。采用活性炭作为吸附剂被普遍认为是 运行费用低、净化效果好的工艺路线。但在实际工 业应用中,活性炭吸附存在再生困难、易燃等缺 点^[1]。尤其是酮类有机废气在活性炭表面极易发 生缩聚反应,导致吸附剂中毒无法脱附。因此酮类 物质吸附和脱附再生一直是吸附领域的难点,研究 新型的再生技术迫在眉睫。

分子筛作为一种良好的吸附剂,是由 SiO₂、 Al₂O₃ 和碱金属或碱土金属组成的无机微孔材料, 具有耐高温、不可燃、高比表面积等优点,可很好地 克服活性炭易燃的缺点^[2,3]。但如果采用传统热空 气再生法,脱附速率慢、效率低、能耗高、脱附后的废 气一般需要催化燃烧和焚烧法进行再次净化。水蒸 气脱附法回收的有机废液中含有大量的水,后续分 离提取有机物成本较高^[4,5]。目前,微波具有体相 加热和选择性快速加热的优点,具有高脱附速率和 低能耗等优点,而且微波再生的温度要低于传统再

作者简介:常仁芹(1988—),女.硕士研究生,主要从事 VOCs 微波脱 附性能研究。E-mail: cicrystal@126.com

* 通讯联系人 E-mail: luhf@ zjut. edu. cn

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(Y14E080035); 浙江省重大科技专项(2013C03021)

收稿日期: 2013-11-18;修订日期: 2013-12-18

生方法的再生温度,并且微波脱附后脱附物直接冷 凝成液态,避免了对环境造成二次污染^[6,7]。因此, 在强化脱附方面有着很好的发展前景。

Steven H. Opperman 等^[8] 对含 VOCs 的半透明 聚合吸附剂(PAS) 进行了微波再生研究,结果表明, 完全再生温度仅需 120 ~ 170℃,而活性炭再生温度 高达 760℃。Zaher Hashisho 等^[9] 研究了活性炭纤 维微波变压脱附,成功地从废气中捕集和回收了水 蒸气以及有机物,回收产物为液态,并且对应再生 床层温度小于 180℃。在国内,潘能婷等^[10] 研制 新型微波适应型活性炭进行微波再生,在 5 min 内 甲苯的脱附率接近 100%,而对应的床层最高温度 仅有 180℃。王红娟等^[11]和王欢等^[12]对高聚物树 脂进行了微波解吸研究,结果表明,采用微波法再 生在 6 min 内脱附率接近 100%,而对应床层温度 小于 50℃,这些都是传统热再生方法远远无法企 及的。

本文针对酮类有机废气在吸附剂表面易发生缩 聚 以及吸附剂中毒等瓶颈问题,选择耐高温、高比表 面积、孔道规整的不同硅铝比的分子筛作为吸附剂, 环己酮、丁酮、丙酮代表性酮类有机物作为典型酮类 有机废气 采用新型的微波加热脱附技术,研究酮类 有机废气在分子筛表面的微波脱附规律,期望此研究 工作可以进一步推动微波脱附再生工业化应用。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文中选择 3 种不同 Si/Al 比的商业分子筛 NaY、USY-1、USY-2(淄博恒环化工销售有限公司) 作为吸附剂 压片后破碎 ,筛分得到 20~30 目颗粒。 选择 3 种分子结构不同的酮类有机物环己酮、丁酮、 丙酮(杭州双林化工试剂厂 ,AR) 作为吸附质 ,纯度 均 >99%。

1.2 Y 分子筛表征

XRD 表征采用 Philips 公司 XPERT-PRO 高分 辨多晶 X 射线衍射仪 Cu 靶 ,Kα 辐射源 ,管电压 40 kV ,管电流 40 mA 扫描范围 8°~50°。

分子筛吸附剂比表面积和孔容在 Micromerities ASAP2020C 型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品 于 250℃下脱附2 h 以上 样品的比表面积采用 BET 法计算。

1.3 实验装置流程

实验装置图如图 1 所示,包括 VOCs 动态吸附

装置和微波脱附装置。

(a)吸附系统由 VOCs 发生器、气体流量控制系统、吸附床等组成。吸附剂经筛分后成型为 20~30 目的颗粒状样品;分子筛预先在 400℃下用空气脱 附 3 h 除去吸附剂中的水汽和少量有机物,取预处 理后 1 g 样品装入吸附床层,最后用氮气为载气,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 路气的流量来控制进入吸附剂的 VOCs 浓度。吸附量通过吸附曲线积分计算得出, 计算公式如下:

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

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 min 后出 口 VOCs 浓度, mg/m³; C_0 为入口 VOCs 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 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

(b)脱附系统由微波发生器,吹扫气体控制系统、脱附床、脱附物回收系统等组成。取2g吸附饱和的Y分子筛装入脱附管床层,以流速100mL/min 氮气作为吹扫载气,开启微波发生器,每隔1min称 重脱附床层重量变化跟踪检测脱附效果,每隔3min 测量脱附床层温度。脱附下来的吸附质在载气冲洗 作用下被带到冷凝回收系统中进行回收。脱附率通 过计算得出,计算公式如下:

$$R_i = \frac{m_{\rm eq} - m_i}{m_{\rm eq} - m_0}$$

式中: *R_i* 为 *i* min 时刻 Y 分子筛的脱附率 ,%; *m_{eq}*为 吸附饱和的 Y 分子筛重量 ,g; *m*₀ 为吸附前 Y 分子

第12期

筛重量 $g; m_i$: 微波处理 $i \min f \in Y$ 分子筛重量 g_o

2 结果与讨论

2.1 Y 分子筛织构性质表征

表1是3种不同 Si/Al 比Y 分子筛的织构特 性。由表可知3种分子筛具有不同的比表面积 (549.73~739.03 m²/g)、孔容(0.2856~0.3817 m³/g)。NaY 分子筛具有丰富的微孔结构,比表面 积和微孔体积最大 而经 NaY 改性后的商业脱铝超 稳态 Y 分子筛(USY-1,USY-2) 具有较大的介孔体 积,且比表面积和介孔体积均随着 Si/Al 比的增加 而增加。由图 2 中 Y 分子筛的 N_2 吸附/脱附等温 线可知 根据 IUPAC 分类^[13], NaY 刚好符合 I 型等 温线,是典型的微孔结构。而在相对压力 P/P。= 0.5~0.9之间, USY-1 有一个较小的回滞环, USY-2 有一个明显较宽的回滞环,是典型的介孔结构。 USY-1、USY-2 相比于 NaY 微孔体积减小,而介孔体 积呈现明显的增加,分别增加了159%和567%,这 主要是由于随着脱铝进行,骨架中部分SiO,空穴未 能及时填补而引起部分孔道坍塌 微孔减少 而二次 成孔形成了较多的介孔^[14,15]。



图 2 Y 分子筛的 N₂ 吸附/脱附等温曲线

Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherm of Y-zeolites

表1 Y分子筛的织构特性

吸附剂	Si/Al 比	比表面积 (m ² /g)	 孔体积(cm ³ /g)		
			总孔容	微孔孔容	中介孔孔容
NaY	3.86	739.03	0.3493	0.3312	0.0217
USY-I	4.15	549.73	0.2856	0.2328	0.0564
USY-2	7.66	620.52	0.3817	0.2546	0.1467

2.2 Y 分子筛动态吸附酮类有机气体

由图 3 可知,随着酮类有机分子动力学直径的 增大(丙酮 < 丁酮 < 环己酮),Y 分子筛吸附曲线逐



organics on Y-zeolites

渐后移,显示出更好的吸附性能,其吸附性能如表 2 所示。由表 2 可见,Y 分子筛对酮类有机物均具有 较高的吸附容量。其中对环己酮的吸附量要大于丁 酮、丙酮,USY-2 吸附量的变化更为明显,由吸附丙 酮的 0.718 mmol/g 增加到 3.798 mmol/g,吸附量增 加了 429%,而 NaY、USY-1 的吸附量仅增加了 95%和182%。这是由于随着酮类有机分子动力 学直径的增大,孔壁对分子的叠加吸附力场作用 增强,使分子筛单位面积所吸附的分子个数增多, 吸附量得到提高^[16]。随着分子筛孔径的减小 (USY-2 < USY-1 < NaY),分子筛表面对环己酮吸 附量明显下降,这表明分子直径较大的环己酮在 较小的孔道内存在着较大的扩散阻力,而对丁酮 丙酮的吸附呈明显上升趋势,这是由于分子筛孔 径减小,增强了孔壁叠加作用力,使分子筛对低浓 度有机气体的吸附能力增强^[17],尤其是 NaY 具有 较多微孔结构,对吸附质分子有较强的捕捉能力, 对丙酮的吸附量相对于 USY-2 和 USY-1 更是分别 提高了 105% 和 37%。

2.3 不同 Y 分子筛上微波脱附效果比较

图 4 是在功率 800 W 下 ,NaY 、USY-1、USY-2 吸 附环己酮、丁酮、丙酮的微波脱附率和脱附速率曲线 图。从图中可以看出:(1)在施加微波的瞬间,脱附 率曲线呈现一个快速上升的趋势,这说明3种吸附



 Table 2
 Adsorption properties of different ketone

organics on Y-zeolites

	5	
Y 分子筛	酮类有机物	饱和吸附量(mmol/g)
	环己酮	2.866
NaY	丁酮	1.918
	丙酮	1.470
	环己酮	3.024
USY-I	丁酮	1.806
	丙酮	1.073
	环己酮	3.798
USY-2	丁酮	1.574
	丙酮	0.718

注: 质量空速 20 000 mL/(h • g); T: 30°C; C₀: 2 000 mg/m³。





剂床层都能吸收大量的微波能量并将其转化为热 能,快速加热促使吸附在孔道内的物质不断逸出,并 且基本上在10 min 内快速达到脱附平衡,脱附率达 到90%以上;(2)3种分子筛在微波作用瞬间,均呈 现出较大的脱附速率,在3 min 的短时间内脱附速 率较快,随着吸附质的不断脱出,10 min 内脱附速率 趋于零,基本完成脱附,并且脱附速率与Y分子筛 的 Si/Al 比呈正相关,这是因为 Si/Al 比越高,极性 越大,微波吸收能力也越强^[18-20]。

2.4 功率对脱附效果的影响

不同功率条件下,NaY、USY-1、USY-2 微波加热 脱附 15 min 后的脱附率如图 5 所示,由图可知,在3 种分子筛上环己酮、丁酮、丙酮的脱附率均随功率增 大而增加 在功率 800 W 时 ,各分子筛上脱附率均 可达到 90% 其中 NaY 表现出最优良的脱附性能。 NaY 分子筛上3 种吸附质脱附率明显高于 USY-1、 USY-2 最大均达到 95% 以上。相比较而言, 丁酮、 丙酮脱附更易 在低功率下就有较高的脱附率 而环 己酮的脱附较难 在 USY-1 上 320 W 低功率下仅有 60% 左右低脱附率 需要较高的微波功率 800 W 才 能较为完全地脱附 脱附率达到 90% 左右。这一结 果与物质的不同分子结构有关,环己酮的环状结构, 丙酮和丁酮直链结构,并且环己酮分子量明显大于 丙酮和丁酮 其分子直径也相对较大 受到微波场作 用后 分子强烈震动 不同的分子结构会对分子孔道 内扩散有影响,丙酮、丁酮直链结构分子直径较小, 较易从孔道内扩散逸出,而环状结构的大分子环己 酮较困难需要更高的微波能量才能使分子彻底地扩 散逸出。

2.5 不同吸附质微波脱附效果比较

丙酮、丁酮、环己酮在最佳微波脱附功率 800 W 微波作用下脱附 15 min 后脱附率如图 6 所示,由图 可知 3 种吸附质在 3 种分子筛上均能较为彻底地 完成脱附,脱附率可达到 90% 以上。Y 分子筛相比 于 3 种吸附质具有非常强的微波吸收能力,所以吸 附剂吸收微波能量远远大于吸附质,吸收微波能量 后,吸附剂床层主体温度急剧升高,大量的能量快速 转化为吸附质的汽化潜热,使得吸附质不断汽化逸 出。因此,随着沸点的升高汽化潜热增大,需要的微 波能量更高,而环己酮沸点(155.6℃)远大于丁酮 (79.6℃)和丙酮(56.6℃),环己酮的脱附需要更高 的微波能量,由图 5 可知,低沸点丙酮、丁酮均可在 微波功率 800 W 下 15 min 内即可快速完成脱附再 生,并且脱附率达到90%以上,在同样条件下,对于 高沸点环己酮也可在较短的15 min 内快速完成脱 附再生,并且脱附率也可达到90%



图 5 不同功率下 Y 分子筛的脱附效果 Fig. 5 Microwave desorption efficiency of Y-zeolites under different power

图 7 考察了脱附性能最优的 NaY 分子筛在高 功率 800 W 下脱附床层温度的变化情况,测温采用 非连续测温方法,由图可知,平均温度只有 70℃,在 这样一个低温环境下环己酮不易发生缩合反应,有 利于环己酮脱附,而且脱附后的 Y 分子筛颜色都与 新鲜样品一样,表面和孔道内没有有机物残留。

2.6 微波脱附后 Y 分子筛结构稳定性考察 将吸附环己酮的 NaY 分子筛在高微波功率 800





Fig. 6 Desorption efficiency of different ketone adsorbates on Y-zeolites under microwave power 800 W



图 7 NaY 在微波功率 P = 800 W 下脱附床层温度 Fig. 7 Temperature changes of NaY under microwave heating power 800 W

W 下脱附,循环使用 5 次。从图 8 中谱图对比可 知,微波循环处理前后分子筛 XRD 谱图并没有变 化 表明晶体结构并没有受到破坏。由此得出在高 功率 800 W 下经过多次循环微波处理后的分子筛 仍然能保持稳定的晶相结构,另外,在循环 5 次吸 附-脱附过程中,分子筛的吸附容量也没有发生变 化,分子筛可多次循环使用。

2.7 回收有机物性质

通过前期实验结果可知,微波加热脱附物快 速冷凝为液态,可直接回收。经质谱分析,酮类有 机物脱附前后质谱峰位置完全一致,表明脱附物 为纯度较高的有机物,有机物组分没有发生明显 变化,微波作用下酮类有机物在分子筛表面并没 有发生明显的缩聚反应。因此,微波脱附不仅避 免了环境二次污染,吸附的有机物也可直接回收 再利用。

3 结 论

通过选择不同 Si/Al 比的 Y 分子筛作为吸附



图 8 NaY 分子筛在微波功率 P = 800 W 下循环 使用 5 次前后 XRD 谱图对比 Fig. 8 XRD patterns of NaY under microwave heating power 800 W

剂、不同分子结构的酮类有机物作为吸附质 在不同 功率下进行微波脱附实验 得出以下结论:

(1)通过微波法脱附可快速高效脱附,再生功率与吸附质的沸点有关,沸点越高,需要的再生功率越高,其中低沸点丙酮丁酮在低功率300 W 下即可实现较为彻底的脱附再生,脱附率可达到90%以上,而高沸点环己酮在低功率下无法较为完全地脱附在600 W 以上高功率也能彻底脱附;

(2) 不同吸附剂上吸附质的脱附速率和脱附率 不同 ,NaY 脱附效率最高,这表明低 Si/Al 比高比表 面积 Y 分子筛具有较强的微波再生性能;

(3)在分子筛表面无明显缩聚反应中毒现象, 且经过多次循环微波脱附再生后,分子筛仍然保持 较稳定的晶体结构,可多次循环使用;

(4)通过组分分析脱附物为纯度较高的有机 物,有机物脱附后可直接高效液态回收利用。

采用 Y 分子筛吸附微波处理技术进行脱附再 生是处理酮类有机废气可行、有效的技术,可在工业 上推广应用。

参 考 文 献

- [1] Foo Keng Yuen, Hameed B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 149(1-2):19-27
- [2] 周春何,卢晗锋,曾立,等.沸石分子筛和活性炭吸附/脱 附甲苯性能的研究.环境污染与防治,2009,31(4): 38-44

Zhou Chunhe ,Lu Hanfeng ,Zeng Li , et al. Relative performance of zeolites and activated carbon in gaseous phase adsorption and desorption of toluene. Environmental Pollution and Control 2009 31(4): 38-44(in Chinese)

- [3] Zhang Weiwei ,Qu Zhenping ,Li Xinyong ,et al. Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. Journal of Environmental Sciences 2012 24(3): 520-528
- [4] 王巍,李学佳,李涛. 电热再生法脱附高沸点有机溶剂的研究. 南通大学学报(自然科学版),2011,10(1):57-60 Wang Wei,Li Xuejia, Ji Tao. Research on desorption of high boiling point volatile organic compounds by electrothermal regeneration. Journal of Nantong University(Natural Science Edition),2011,10(1):57-60(in Chinese)
- [5] 余倩,邓欣,李俊,等. 活性炭吸附技术对 VOCs 净化处理的研究进展. 材料研究与应用 2010 A(4): 369-371 Yu Qian, Deng Xin, Li Jun, et al. Application of activated carbon adsorption technology in VOCs purification technology. Materials Research and Application ,2010 A(4): 369-371(in Chinese)
- [6] Price D. W. ,Schmidt P. S. VOC recovery through microwave regeneration of adsorbents: Process design studies. Journal of the Air & Waste Management Association ,1998, 48(12):1135-1145
- [7] 潘能婷 苏展军 蔡显英 等.微波辐射强化再生技术:一种环保节能型吸附剂再生技术.广东化工,2010,37 (4):3-5

Pan Nengting Su Zhanjun , Cai Xianying , et al. Regeneration enhanced by microwave radiation: A type of environmental– ly-friendly and energy-saving regeneration technology. Guangdong Chemical Industry ,2010 ,37 (4): 3-5 (in Chinese)

- [8] Steven H. Opperman ,Robert C. Brown. VOC emission control with polymeric adsorbents and microwave desorption. Pollution Engineering, 1999 31(1):58-60
- [9] Zaher M. R. , Hashisho. Microwave-swing adsorption to capture and recover vapors from air streams with avtivated carbon fiber cloth. Environmental Science & Technology, 2005 ,39(17):6851-6859
- [10] 潘能婷,苏军展,莫家乐,等.新型微波适应型复合活性炭的研制及其微波再生性能.化工学报,2011 62(1): 112-118

Pan Nengting ,Su Zhanjun ,Mo Jiale ,et al. Preparation of novel composite activated carbon with high applicability to microwave and its regeneration under microwave radiation. CIESC Journal ,**2011** β 2(1):112–118(in Chinese)

[11] 王红娟 , 李忠 , 奚红霞 , 等. 吸附挥发性有机化合物树脂 的高效微波再生过程. 化工学报, 2003, 54 (12): 1684-1687

Wang Hongjuan ,Li Zhong ,Xi Hongxia ,et al. Efficient microwave radiation regeneration of polymeric resin adsorbing volatile organic compound. Journal of Chemical Industry and Engineering(China) , **2003**, 54 (12) : 1684-1687 (in Chinese)

[12] 王欢 奚红霞 李湘 為. 微波再生含 VOCs 的高聚物吸 附树脂. 华南理工大学学报(自然科学版),2001,29 (8):14-16

Wang Huan ,Xi Hongxia ,Li Xiang ,et al. Regeneration of polymeric adsorbent resins containing VOCs by microwave. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) ,2001 ,29(8): 14-16(in Chinese)

- [13] Herten J., Froment G. F. Kinetics and roduct distribution in oxidation of o-xylene on a vanadium pentoxide catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **,1968** 7(4): 516-526
- [14] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版 社 2004
- [15] 卢晗锋 周春何 周瑛 等. 气相低浓度甲苯在超稳 Y 分 子筛的吸附/脱附性能. 高校化学工程学报 ,2012 ,26 (2):338-343

Lu Hanfeng ,Zhou Chunhe ,Zhou Ying ,et al. Adsorption/ desorption of toluene in gas phase on dealuminated ultrastable Y zeolites. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities **2012** 26(2): 338-343(in Chinese)

- [16] Chica A., Strohmaier K. G., Iglesia E. Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption/ desorption and surface reactions. Applied Catalysis B: Environmental 2005 60(3-4): 223-232
- [17] 辛勤,罗孟飞.现代催化研究方法.北京:科学出版 社 2009
- [18] Ito S., Huang H., Watanabe F. et al. Heat transfer during microwave-assisted desorption of water vapor from zeolite packed bed. Drying Technology ,2012, 30 (15): 1707-1713
- [19] Roussy A. G. ,Zoulalian M. Charreyre ,et al. How microwaves dehydrate zeolites. Journal of Chemical Physics , 1984 88(23): 5702-5708
- [20] Morin P. A. S. , Gnep N. S. , Guisnet M. Influence of the framework composition of commercial zeolites composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation. Applied Catalysis A ,1998 , 166(2):281-292