

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

Huang H F, Yin C, Chu X, et al. 2012. Impact of pore size controlling on adsorption of volatile organic compounds on MCM-41 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(1): 123-128

## 孔径调变对 MCM-41 分子筛吸附 VOCs 性能的影响

黄海凤<sup>1</sup>, 殷操<sup>1</sup>, 褚翔<sup>2</sup>, 顾勇义<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>3,\*</sup>

1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 杭州 310032
2. 浙江省固体废物监督管理中心, 杭州 310032
3. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 催化反应工程研究所, 杭州 310032

收稿日期: 2011-03-23 修回日期: 2011-06-13 录用日期: 2011-06-27

**摘要:** 采用 3 种不同碳链长度的季铵盐表面活性剂  $C_n$ TAB ( $n=8, 12, 16$ ) 为模板剂, 分别合成 8-MCM-41、12-MCM-41 和 16-MCM-41 介孔分子筛, 并以甲苯、邻二甲苯、均三甲苯为吸附对象, 考察了介孔分子筛动态吸附 VOCs 的性能。结果表明, 通过减少表面活性剂的碳链长度, 可以成功地把 MCM-41 分子筛的孔径调变为 4.1、3.2 和 2.4 nm。吸附实验结果表明, 当 MCM-41 孔径减小时, 其对低浓度甲苯、邻二甲苯的吸附量大幅上升, 均三甲苯存在孔道扩散效应, 其吸附量增加不明显。吸附等温线表明, 在 2.4 nm 孔道内, 3 种芳烃分子均属于典型的 Langmuir 单分子层吸附; 当孔径大于 2.4 nm 时, 芳烃分子出现明显的多层吸附和毛细凝聚现象。

**关键词:** 介孔分子筛; 吸附; VOCs; 孔径调变

文章编号: 0253-2468(2012)01-123-06 中图分类号: X511 文献标识码: A

## Impact of pore size controlling on adsorption of volatile organic compounds on MCM-41

HUANG Haifeng<sup>1</sup>, YIN Cao<sup>1</sup>, CHU Xiang<sup>2</sup>, GU Yongyi<sup>1</sup>, LU Hanfeng<sup>3,\*</sup>

1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032
2. Zhejiang Solid Waste Management & Supervision Center, Hangzhou 310032
3. Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032

Received 23 March 2011; received in revised form 13 June 2011; accepted 27 June 2011

**Abstract:** Molecular sieves 8-MCM-41, 12-MCM-41 and 16-MCM-41 were synthesized using alkylammonium salts  $C_n$ TAB of different alkyl chain lengths ( $n=8, 12, 16$ ) as templates. Dynamic adsorption of toluene, *o*-xylene and mesitylene on these mesoporous molecular sieves was studied. The results show that the mean pore diameter can be adjusted to 4.1 nm, 3.2 nm and 2.4 nm by decreasing the alkyl chain length. The amount of toluene and *o*-xylene adsorbed increased significantly as the mean pore diameter decreased. There was little increase in mesitylene adsorption due to diffusion. The adsorption isotherms showed that the adsorption of VOCs on molecular sieves with a pore diameter of 2.4 nm followed Langmuir monolayer adsorption; when the mean pore diameter was larger than 2.4 nm, the adsorption appeared to be multilayer, with capillary condensation observed.

**Keywords:** mesoporous molecular sieve; adsorption; VOCs; pore size controlling

### 1 引言 (Introduction)

目前, 针对挥发性有机化合物 (VOCs) 的治理多采用焚烧、吸附、吸收 (岑超平等, 2007)、催化燃烧 (卢晗锋等, 2008) 及生物净化 (Kim *et al.*, 2007) 等技术, 其中, 吸附技术因操作简单、运行费用低、处理效率高等优点而被广泛采用 (Nikolajsen *et al.*,

2006; 谢兰英等, 2006)。常用的 VOCs 吸附剂是活性炭和沸石分子筛 (Kim *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006), 虽然活性炭对 VOCs 具有广谱吸附性, 但由于活性炭存在可燃、孔道易堵塞、吸湿性和再生困难的不足, 使其在实际应用中受到很大的限制。而具有优良热稳定性的沸石分子筛 (ZSM-5、X、Y 和  $\beta$  分子筛) 在低压范围有着非常理想的平衡吸附容

基金项目: 浙江省科技厅重大专项资助 (No. 2007C13042); 浙江省自然科学基金 (No. Y5090202)

Supported by the Key Project of Science and Technology Department of Zhejiang Province (No. 2007C13042) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y5090202)

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

量,但这种 Si、Al 组成的材料表面存在平衡的金属离子和羟基,极易与水以氢键形式结合,表现出强吸湿性和对有机分子的弱亲和力.另外,沸石分子筛的孔尺寸通常小于 1.0 nm,一些较大的有机分子(如二甲苯、苯乙烯)较难在其孔道内扩散,导致吸附速率低(周春何等 2009).

相较于活性炭和沸石分子筛而言,全硅介孔分子筛具有孔径均匀、比表面积大、孔容大、疏水性高和表面惰性等优点,各类 VOCs 分子易于在介孔分子筛内扩散,并且很容易实现低温脱附再生(黄海凤等 2010; Yuan *et al.* 2001; 王德举等 2008).但是,介孔分子筛的孔径普遍大于 4 nm,其“孔壁叠加效应”的吸附势弱,致使有机分子在低压范围的吸附容量相当低,从而严重阻碍了中孔分子筛在 VOCs 有机废气吸附中的应用.

为进一步减小介孔分子筛的孔径(控制孔径在 2~4 nm),提高其在低压范围内对有机分子的吸附能力,本文采用 3 种不同碳链长度的季铵盐型表面活性剂为模板剂,制备不同孔径的 MCM-41 介孔分子筛,并通过 XRD、BET 手段表征其结构特征,考察不同孔径的 MCM-41 对芳烃类 VOCs(甲苯、邻二甲苯、均三甲苯)的吸附性能.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 材料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、八烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯(TEOS)等均为 AR 级;盐酸、甲苯、邻二甲苯、均三甲苯等试剂均为分析纯(衢州巨化试剂有限公司,CP).

### 2.2 MCM-41 分子筛合成

MCM-41 的合成采用碱性条件下水热合成(刘雷等 2004; 张波等 2010),将  $C_n$ TAB、NaOH 溶于去离子水中,30 °C 下搅拌 10 min 后,逐滴加入正硅酸乙酯,各组分的物质的量之比为  $n(\text{TEOS}) : n(C_n\text{TAB}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.49 : 0.17 : 70$ .继续搅拌 2 h 后,移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110 °C 晶化 24 h 后,冷却、抽滤、洗涤、烘干,以  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至 550 °C,在该温度下焙烧 5 h 去除模板剂,得到 MCM-41.将以  $C_n$ TAB 为模板剂合成的 MCM-41 分别记为  $n$ -MCM-41.

### 2.3 介孔分子筛表征

2.3.1 XRD 表征 XRD 表征采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪, Ni 滤

波, Cu 靶  $K\alpha$  辐射源,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围  $0.5 \sim 10^\circ$ ,步幅  $0.04^\circ$ .

2.3.2 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 °C 下脱附 2 h 以上,样品的比表面积采用 BET 法计算.

### 2.4 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.取 1 g 分子筛样品装入吸附床层,在 150 °C 下用空气脱附 2 h,除去分子筛中的水汽和少量有机物;通过调节 2 路气的流量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:

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

式中  $q$  为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量 ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $F$  为气体总流速 ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $C_i$  为吸附  $i$  分钟后出口 VOCs 浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $C_0$  为 VOCs 入口气体浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $W$  为吸附剂的填装量 ( $\text{g}$ );  $t$  为吸附时间 ( $\text{min}$ );  $t_s$  为吸附平衡时间 ( $\text{min}$ ).

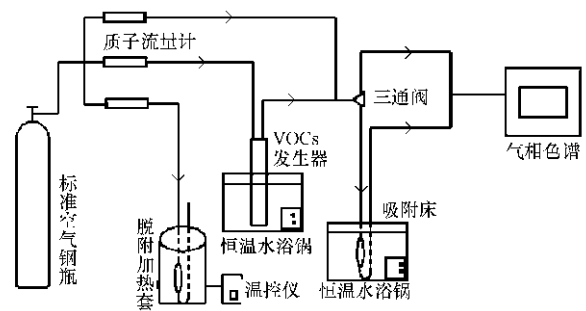


图 1 吸附实验装置

Fig. 1 Experimental setup of adsorption system

## 3 结果(Results)

### 3.1 介孔分子筛结构性质表征

图 2 给出了所合成样品的小角 XRD 衍射谱图,从图中可知,所合成的样品在  $2\theta$  为  $2^\circ$  左右均有 1 个强衍射峰,对应着材料的 (100) 特征峰(徐如人等, 2004),该特征峰的出现,表明所合成的 MCM-41 样品均具有规则的六方孔道结构.同时,当以八烷基三甲基溴化铵为模板剂时,所合成的 8-MCM-41 特征衍射峰强度明显降低,介孔分子筛结构有序度变差,表现在 (100) 特征峰宽化,当使用碳数更低的有机溴化铵作模板时,不能合成出具有规整结构的介孔分子筛(Beck *et al.*, 1994).

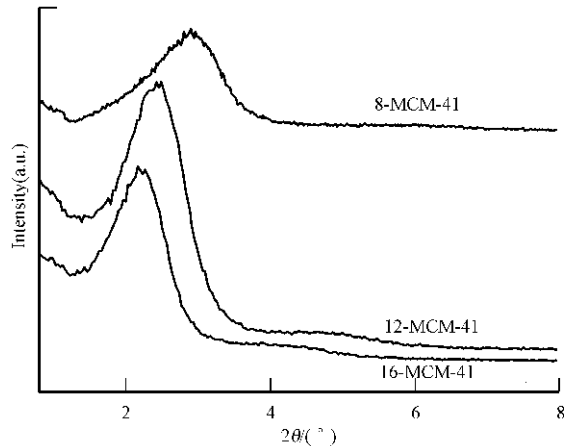


图2 MCM-41 样品的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of MCM-41 samples

表 1 给出了 MCM-41 样品的衍射常数和晶胞参数. 从表 1 可以看出, 随着所用模板剂碳链长度的缩短, 样品的衍射峰逐渐向大角度移动, 样品的晶面间距  $d_{100}$  逐渐缩小, 从 4.3919 nm 减小到 2.9134 nm, 孔径从 4.1 nm 减小到 2.4 nm.

表 1 MCM-41 样品的衍射常数和晶胞参数  
Table 1 XRD parameter of MCM-41 samples

样品	$d_{100}/\text{nm}$	$a_0/\text{nm}$	$D/\text{nm}$
8-MCM-41	2.9134	3.3641	2.4
12-MCM-41	3.6537	4.2189	3.2
16-MCM-41	4.3919	5.0713	4.1

注:  $a_0$  为晶胞参数  $a_0 = 2 d_{100} / 3^{1/2}$ ;  $D$  为平均孔径,  $D = a_0 - 1$  根据 Michael 等(1997) 所用公式计算.

表 2 分别给出了样品的结构性质. 由表 2 可知, MCM-41 样品均具有较大的比表面积和孔容, 与文献中活性炭相比 (Kim *et al.*, 2006), 3 种 MCM-41 的孔容均大于活性炭 (活性炭孔容为  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  左右), 且随着模板剂碳链的增加, 样品孔容也逐渐增大. 值得注意的是, 8-MCM-41 除有大部分中孔外, 还存在大约 30% 的微孔. 根据文献 (Michael *et al.*, 1997; Beck *et al.*, 1992) 可知, 分子筛结构中的空腔实际上就是初始生长过程中胶束所在的位置, 所形成的介孔孔径主要是由表面活性剂所形成的胶束大小决定的. 模板剂碳链越长, 胶束的直径越大, 形成的介孔孔径越大. 而 8-MCM-41 中的微孔在形成过程中部分微孔孔壁坍塌可形成介孔结构, 从而导致比表面积的减小. 同时, 由表 1 计算结果可知, 随着模板剂碳链增长, 孔径由 2.4 nm 扩大为 4.1 nm.

表 2 MCM-41 样品的结构性质

Table 2 Structural characteristics of MCM-41 samples

样品	比表面积 $/( \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} )$	微孔表面积 $/( \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} )$	孔容 $/( \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} )$	微孔孔容 $/( \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} )$
8-MCM-41	678	330	0.45	0.14
12-MCM-41	974	0	0.58	0
16-MCM-41	885	0	0.86	0

3 种 MCM-41 样品的孔径分布如图 3 所示, 从图中可以看出, 12-MCM-41 和 16-MCM-41 的孔径集中在 3 nm 左右, 而 8-MCM-41 在 4 nm 左右的介孔范围内存在较为宽泛的孔径分布, 这部分介孔是在微孔形成过程中孔壁坍塌所形成的. 结合表 2 中 3 种样品的结构性质数据可以发现, 只有 8-MCM-41 存在微孔区域, 介孔和微孔两种孔道结构共存导致其最终平均孔径要小于其他两种 MCM-41 样品, 这和表 1 的分析结论相一致.

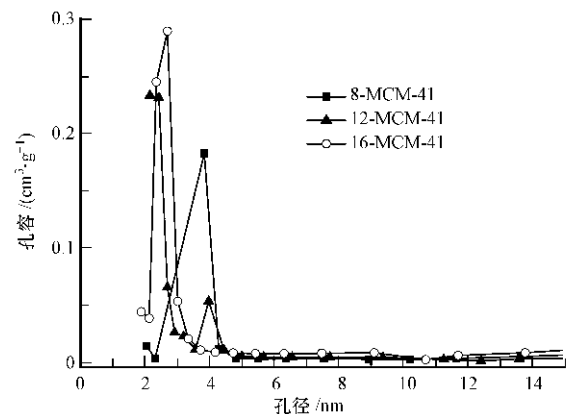


图 3 MCM-41 样品的孔径分布

Fig.3 Pore size distributions of MCM-41 samples

结构表征及分析结果表明, 通过改变模板剂的碳链长度可以成功地调变 MCM-41 分子筛的孔径大小, 使其孔径集中在 2~4 nm.

### 3.2 MCM-41 分子筛动态吸附 VOCs

3.2.1 VOCs 吸附穿透曲线 由图 4 可知, 随着分子筛孔径的减小, 分子筛样品的吸附曲线逐渐后移, 显示出更好的吸附性能, 其对 VOCs 的吸附性能如表 3 所示. 在同样条件下, 低浓度甲苯、邻二甲苯在 8-MCM-41 单位面积上所吸附分子个数分别为  $0.65$ 、 $1.84 \text{ 个} \cdot \text{nm}^{-2}$ , 相应的饱和吸附量分别为  $64.7$ 、 $211.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相比 16-MCM-41 吸附量提高了近 3 倍; 对均三甲苯的吸附, 8-MCM-41 和 12-MCM-41 单位面积吸附的分子个数相比 16-MCM-41 也提高了 2 倍左右. 这说明通过减小分子筛孔径, 增

强孔壁叠加作用力,使分子筛对低浓度有机废气的吸附容量得到了很大提高.尤其是 8-MCM-41 分子筛 相比其它两种分子筛,其具有较多的微孔结构,微孔中存在明显的吸附增强效应,对低相对压力下的吸附质分子就具有相当强的捕捉能力(辛勤等, 2009),这种微孔填充对低浓度 VOCs 的吸附非常有利.

随 VOCs 动力学直径增大(甲苯 < 邻二甲苯 < 均三甲苯),孔壁对 VOCs 分子的叠加作用增强

(Kosuge *et al.*, 2007),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.如表 3 所示,16-MCM-41 和 12-MCM-41 表面对均三甲苯的吸附量较邻二甲苯的吸附量分别提高了 2 倍和 3 倍,均呈现出吸附量大幅上升的趋势;而 8-MCM-41 对均三甲苯的吸附量较邻二甲苯仅增加了 5%,这表明均三甲苯在 2.4 nm 的孔道内存在较大的扩散阻力.

当出口气体浓度达到入口气体浓度的 5% 时被认为穿透,从表 3 可知 8-MCM-41 对甲苯和二甲苯

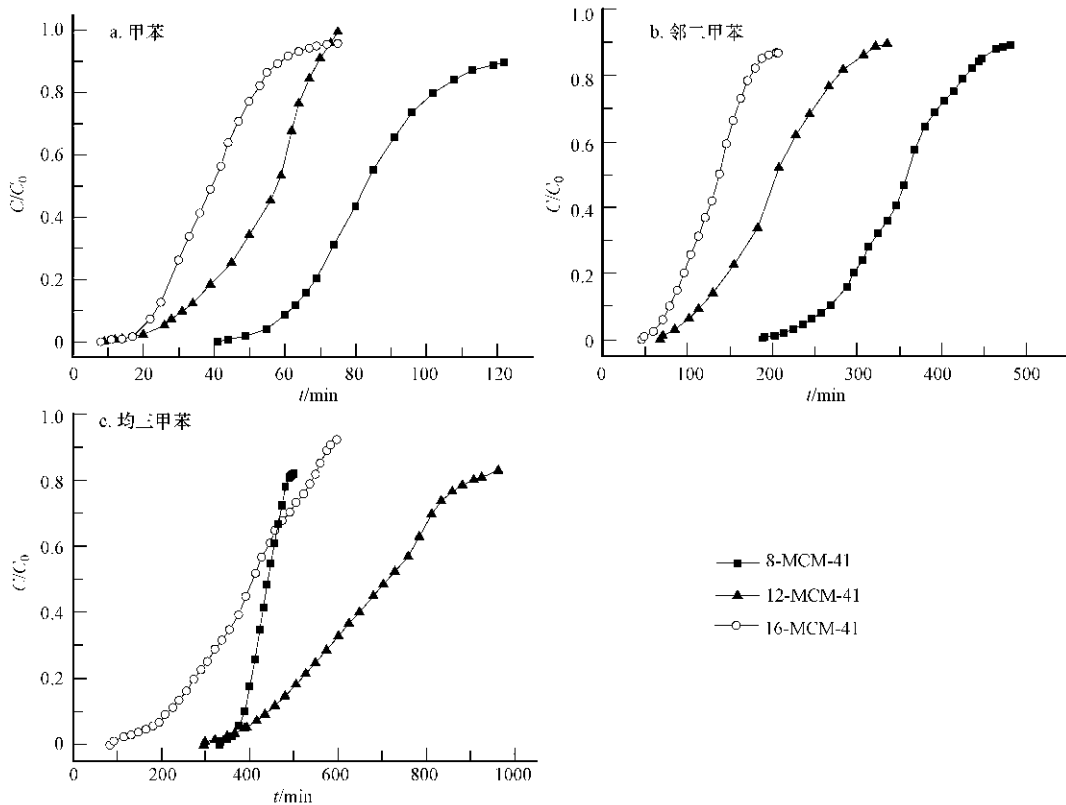


图 4 介孔分子筛在不同 VOCs 下的吸附穿透曲线(空速  $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Fig. 4 Breakthrough curves of different VOCs on mesoporous molecular sieves( GHSV:  $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

表 3 介孔分子筛对不同 VOCs 的吸附性能

Table 3 Adsorption properties of different VOCs on mesoporous molecular sieves

VOCs	分子筛	吸附量 $/( \text{mg}\cdot\text{g}^{-1} )$	单位面积吸附量 $/( \text{mg}\cdot\text{m}^{-2} )$	单位面积吸附分子 个数/ $( \text{个}\cdot\text{nm}^{-2} )$	穿透吸附量 $/( \text{mg}\cdot\text{g}^{-1} )$	吸附饱和 时间/min
甲苯	8-MCM-41	64.7	0.095	0.65	43.9	120
	12-MCM-41	36.9	0.038	0.26	15.2	78
	16-MCM-41	23.4	0.026	0.18	11.4	65
邻二甲苯	8-MCM-41	211.5	0.312	1.84	144.3	460
	12-MCM-41	122.0	0.125	0.74	60.6	345
	16-MCM-41	75.7	0.086	0.50	39.7	180
均三甲苯	8-MCM-41	221.9	0.327	1.70	191.4	480
	12-MCM-41	361.3	0.371	1.93	219.5	950
	16-MCM-41	148.3	0.168	0.87	106.6	597

注: 空速为  $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

的穿透吸附量为  $43.9$  和  $144.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是另外两种分子筛的  $3 \sim 4$  倍; 对三甲苯的穿透吸附量与  $12\text{-MCM-41}$  相当, 但从图 4c 可明显看出  $8\text{-MCM-41}$  的吸附穿透曲线相比其它分子筛更陡, 吸附速率更快, 更有利于吸附过程。

甲苯吸附穿透曲线分析说明孔径减小, 分子筛穿透吸附量和吸附速率都得到了有效提高, 更有利于其在工业上吸附低浓度有机化合物的应用。

**3.2.2 VOCs 吸附等温线** 根据 VOCs 浓度和分压的转换, 图 5 分别给出了分子筛样品对 3 种不同 VOCs(甲苯、邻二甲苯、均三甲苯) 的吸附等温线。由图 5a 可知  $8\text{-MCM-41}$  对甲苯为典型的单分子层吸附, 在低分压阶段, 随着分压增大, 分子筛单位面积上所吸附的甲苯分子个数逐渐增多, 当  $p/p_0 > 0.004$  时, 单位面积上所吸附的甲苯分子数基本不变, 这说明甲苯分子在分子筛孔壁上的单分子层吸附已逐渐达到饱和。 $8\text{-MCM-41}$  对邻二甲苯和均三甲苯的吸附, 也有相同的规律, 具体如图 5b、5c 所示, 单位面积所吸附的 VOCs 分子个数基本一致, 导致其

最终的饱和吸附容量都维持在  $0.22 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  左右。所不同的是, 随着 VOCs 动力学直径增大, 孔壁作用力增强, 使得分子筛达到吸附饱和时所对应的分压逐渐减小。

相较  $8\text{-MCM-41}$  而言, 具有较大孔径的  $12\text{-MCM-41}$  和  $16\text{-MCM-41}$  对甲苯的吸附等温线均为 IV 型。从图 5a 可见, 在低分压阶段为单分子层吸附, 随分压升高, 单位面积上所吸附的分子个数急剧增多, 出现了多分子层吸附或毛细凝聚现象, 导致其吸附量急剧上升。对邻二甲苯的吸附呈现相同的规律, 假设邻二甲苯为单分子层吸附, 则理论上其单位面积吸附的最大值为  $2.3 \text{ 个}\cdot\text{nm}^{-2}$ , 但图 5b 所示, 单位面积所吸附的邻二甲苯分子个数远超过其单分子层吸附的最大值。说明对邻二甲苯也存在多层吸附, 但  $12\text{-MCM-41}$  单位面积所吸附的甲苯和邻二甲苯分子数都低于  $16\text{-MCM-41}$ , 二者比表面积基本一致, 这说明随着多层吸附的进行, 孔径小的  $12\text{-MCM-41}$  所产生的位阻效应更明显, 分子的扩散阻力更强。

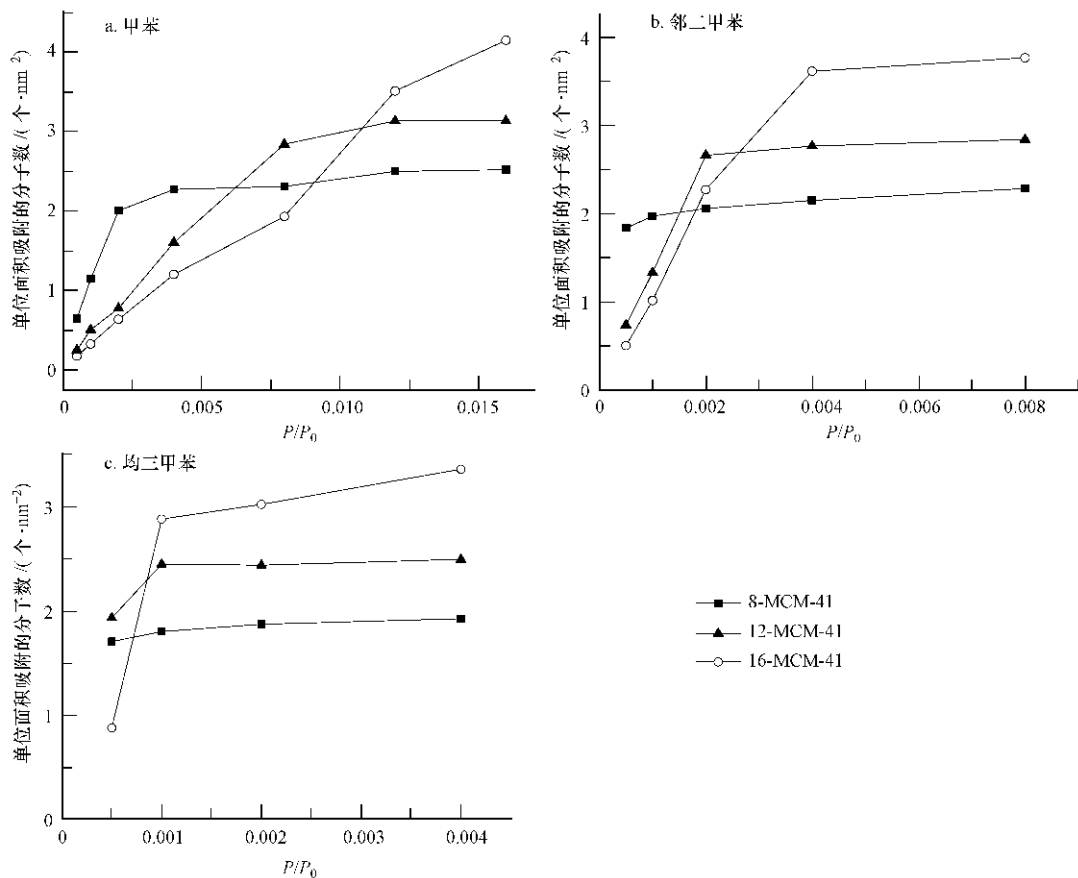


图 5 介孔分子筛动态吸附 VOCs 的等温线(空速  $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig. 5 Isotherms of VOCs dynamic adsorption on mesoporous molecular sieves (GHSV:  $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

随着 VOCs 动力学直径的进一步增大,12-MCM-41 对均三甲苯的吸附开始呈现单分子层吸附特征,而 16-MCM-41 对均三甲苯的吸附等温线仍呈现出多层吸附的规律,具体如图 5c 所示.两种分子筛的区别在于孔径,12-MCM-41 孔径相对较小,这说明均三甲苯分子在孔道内产生扩散效应,只能在孔道表面进行单分子层吸附,但其单位面积所吸附的均三甲苯分子个数相比 8-MCM-41 有明显提高,这是因为 8-MCM-41 含有部分微孔,均三甲苯分子以微孔填充的形式吸附于孔道内部,使扩散阻力增大.

#### 4 结论(Conclusions)

1) 采用不同碳链长度的单一季铵盐型阳离子表面活性剂作为模板剂,成功合成一系列具有不同孔径的 MCM-41 分子筛.分子筛孔径、孔容均随着碳链长度的减小而减小,当碳原子数减小为 8 时,分子筛出现微孔结构.

2) 当 MCM-41 孔径减小,其对低浓度甲苯、邻二甲苯的吸附量大幅上升,均三甲苯产生较大的扩散效应,导致其吸附量增加不明显.同时 8-MCM-41 穿透吸附量和吸附速率都得到了有效提高,更有利于其吸附低浓度有机化合物,具有良好的工业应用前景.

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):

Beck J S, Vartuli J C, Roce W J *et al.* 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *J Am Chem Soc*, 114(27): 10834-10843

Beck J S, Vartuli J C, Kennedy G J, *et al.* 1994. Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves [J]. *Chem Mater* 6(10): 1816-1821

岑超平, 陈定盛, 蓝如辉, 等. 2007. 吸收法脱除甲苯废气的实验研究 [J]. *环境工程* 25(6): 40-42

Gen C P, Chen D S, Lan R H, *et al.* 2007. Experimental study on treatment of waste gas containing toluene by absorption [J]. *Environmental Engineering* 25(6): 40-42 (in Chinese)

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

Huang H F, Chu X, Lu H F *et al.* 2010. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on two kinds of mesoporous molecular sieves [J]. *China Environmental Science* 30(4): 442-447 (in Chinese)

Kim H, Jaffe P R. 2007. Spatial distribution and physiological state of bacteria in a sand column experiment during the biodegradation of toluene [J]. *Water Research* 41(10): 2089-2100

Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, *et al.* 2007. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance [J]. *Langmuir* 23(6): 3095-3102

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

卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 等. 2008. Au 改性  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂的催化燃烧性能 [J]. *化工学报* 59(4): 892-897

Lu H F, Huang H F, Liu H Y, *et al.* 2008. Catalytic combustion performance of Au doping  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  perovskites [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 59(4): 892-897 (in Chinese)

刘雷, 张高勇, 董晋湘. 2004. 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* 20(1): 65-69

Liu L, Zhang G Y, Dong J X. 2004. Effects of different templating agent on the structure of silica MCM-41 mesoporous molecular sieves [J]. *Acta Phys-Chim Sin* 20(1): 65-69 (in Chinese)

Michael G, Iris L, Klaus K. 1997. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41 [J]. *Advanced Materials* 9(3): 254-256

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

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

王德举, 刘仲能, 李学礼, 等. 2008. 介孔沸石材料 [J]. *化学进展* 20(5): 637-643

Wang D J, Liu Z N, Li X L, *et al.* 2008. Mesoporous zeolite materials [J]. *Progress in Chemistry* 20(5): 637-643 (in Chinese)

谢兰英, Lingai Luo, 李忠. 2006. VOCs 在 MAC 上吸附等温线的测定与拟合 [J]. *化工学报* 57(6): 1357-1363

Xie L Y, Luo L G, Li Z. 2006. Measurement and simulation of adsorption isotherms of VOCs on MAC [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering* 57(6): 1357-1363 (in Chinese)

辛勤, 罗孟飞. 2009. 现代催化研究方法 [M]. 北京: 科学出版社. 5-7

Xin Q, Luo M F. 2009. *Modern Catalytic Research Methods* [M]. Beijing: Science Press. 5-7 (in Chinese)

徐如人, 庞文琴. 2004. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社. 567-570

Xu R R, Pang W Q. 2004. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials* [M]. Beijing: Science Press. 567-570 (in Chinese)

Yuan Z Y, Zhou W Z. 2001. A novel morphology of mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. *Chemical Physics Letters*, 333(6): 427-431

张波, 慎炼, 周春晖, 等. 2001. 全硅 MCM-41 中孔分子筛的合成 [J]. *高校化学工程学报*, 15(1): 29-34

Zhang B, Shen L, Zhou C H, *et al.* 2001. Synthesis of silica mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 15(1): 29-34 (in Chinese)

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

Zhou C H, Lu H F, Zeng L *et al.* 2009. Relative performance of zeolites and activated carbon in gaseous phase adsorption and desorption of toluene [J]. *Environmental Pollution and Control*, 31(4): 38-41 (in Chinese)