



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901081

中图分类号 X511

文献标识码 A

于原浩, 杜琦, 李二强, 等. 酸碱、高温改性 13X 分子筛及其对苯乙烯的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2198-2208.
YU Yuanhao, DU Qi, LI Erqiang, et al. Acid, alkali and high temperature modified 13X molecular sieve and its adsorption of styrene[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2198-2208.

酸碱、高温改性 13X 分子筛及其对苯乙烯的吸附

于原浩, 杜琦, 李二强, 闫升, 张有贤*

兰州大学资源环境学院, 兰州 730000

第一作者: 于原浩 (1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 有机废气污染防治技术。E-mail: yuyh16@lzu.edu.cn

*通信作者: 张有贤 (1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染防治技术。E-mail: zhangyx@lzu.edu.cn

摘要 针对原样 13X 分子筛吸附速率和吸附容量低的问题, 通过碱溶液 (NaOH, NH₃) 和酸溶液 (CH₃COOH, HCl) 对 13X 分子筛进行浸渍改性, 并对酸改性后的分子筛进行高温二次处理, 考察了试剂种类、试剂浓度、浸渍时间、焙烧温度、焙烧时间 5 个因素对分子筛吸附性能的影响, 并采用 SEM 和 BET 进行了表征。结果表明: 最佳改性条件是盐酸浓度 6.0 mol·L⁻¹、浸渍时间 24 h、焙烧温度 450 °C、焙烧时间 6 h; 在最佳条件下制备的改性分子筛极大提高了对苯乙烯的吸附速率和吸附容量; 改性后的分子筛对苯乙烯的动态吸附更符合准 2 级动力学模型, R² 均大于 0.98; SEM 表征结果说明改性后分子筛表面孔隙率明显增加; BET 比表面积分析结果表明酸改性可使分子筛各类孔面积增加, 而高温改性会使 BET 比表面积和中孔面积增加, 微孔面积降低; 相关分析结果显示, 改性分子筛对苯乙烯动态饱和吸附量与 BET 比表面积和中孔面积均呈显著正相关。

关键词 13X 分子筛; 改性; 吸附; 苯乙烯

苯乙烯作为一种重要的化工原料单体, 广泛应用于制药、染料、合成橡胶、ABS 树脂、不饱和和聚酯树脂等行业。从苯乙烯进口量来看, 中国从 2009 年至今保持着苯乙烯进口第一大国。至 2015 年底, 中国苯乙烯产能约 $785.4 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 但仍处于产不足销状态^[1]。大量苯乙烯的生产和消耗, 会危害人体健康, 增加大气和水体污染的风险^[2-4]。基于此, 各国对含苯乙烯废气的治理也越发关注, 并出台了一系列政策, 旨在控制苯乙烯的排放^[5-8]。吸附法治理有机废气是一种常见的手段, 目前研究较多的吸附材料有活性炭、活性炭纤维、树脂、污泥、沸石分子筛等^[9]。其中, 活性炭和树脂材料虽然孔隙发达, 对有机物吸附量高, 但再生的安全问题一直未能很好解决。因此, 国家环境保护总局 2008 年颁发的《国家鼓励发展的环境保护技术目录》强调: 为解决含碳吸附材料再生过程的着火问题, 采用分子筛作为吸附浓缩-催化燃烧净化技术的吸附材料。

目前, 有关分子筛材料的研究主要集中在吸附分离水中 Pb、Cr 等重金属^[10-11]、分离油品里的含硫化合物^[12-13]以及吸附甲苯、醚类等有机物方面^[13-14]; 有关分子筛对苯乙烯吸附的实验研究主要集中在催化氧化^[15]和催化聚合方面, 但催化氧化常常产生二次污染物, 如环氧苯乙烷^[16]、甲醛^[17]等。因此, 仅依靠催化氧化不能保证对含苯乙烯废气进行彻底治理, 推广分子筛在吸附浓缩-催化燃烧技术上的应用仍具有现实意义。

收稿日期: 2019-01-11; 录用日期: 2019-05-22

基金项目: 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金 (lzujbky-2017-it103)

市场原样 13X 分子筛价格低廉, 孔径较大, 但孔隙率和吸附容量较低。多项研究表明, 通过酸碱、高温改性分子筛可以增加孔隙率, 进而提高分子筛的吸附性能^[18-21]。本研究采用不同酸碱对 13X 分子筛进行改性, 从吸附速率和吸附容量方面比较不同试剂对 13X 分子筛吸附苯乙烯蒸气的能力, 然后用高温对筛选后的分子筛进行二次改性, 确定改性分子筛吸附苯乙烯的最佳改性条件。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

1.1.1 实验材料与试剂

13X 分子筛 (粒度 4~6 mm), 氢氧化钠 (NaOH)、氨水 (NH₃·H₂O)、盐酸 (HCl)、冰乙酸 (C₂H₄O₂)、苯乙烯 (C₈H₈) 均为分析纯。

1.1.2 实验仪器与设备

落地恒温振荡器 (HZQ-211C, 上海一恒科学仪器有限公司)、无音无油空压机 (WWK-1, 天津市天分分析仪器厂)、电子天平 (ME104E/02, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司)、扫描电镜 (LYRA3 FIB-SEM, 捷克 TESCAN), 比表面积分析仪 (ASAP 2020, 美国 Micromeritics)。

1.2 实验方法

1.2.1 分子筛酸、碱改性处理

选用 NaOH^[18]、NH₃^[20]、CH₃COOH、HCl^[22] 做改性液 (浓度均为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 mol·L⁻¹), 改性后分子筛分别标记为 Na(浓度)-13X、N(浓度)-13X、CH(浓度)-13X、H(浓度)-13X, 未改性的分子筛记为 13X。具体操作方法: 取称分子筛 (10±0.050 0) g, 浸渍到 50 mL 溶液中, 在室温 (约 15 °C)、120 r·min⁻¹ 的条件下反应 12 h, 然后用蒸馏水清洗至中性, 放入 105 °C 烘箱中干燥 4 h, 冷却后放入干燥器备用。

1.2.2 分子筛二次改性处理

选用盐酸改性分子筛 H6-13X 进行二次改性处理。分别称取 (10±0.050 0) g 经 6 mol·L⁻¹ 盐酸改性后, 在温度分别为 200、300、400、500、600 °C 下焙烧 6 h, 焙烧结束, 待分子筛自然冷却后取出, 使用蒸馏水清洗 3 次, 放入 105 °C 烘箱中干燥 4 h 后取出, 标记为 HW(温度)-13X, 置于干燥器中备用。

1.2.3 分子筛吸附性能测试

进行实验时, 将称量好的分子筛分别放置于自制分子筛固定吸附管 A、B 中。首先打开水浴锅, 设定水浴锅温度为 40 °C。由空压机产生的空气经干燥净化分成 2 路: 一路气体向苯乙烯储瓶中吹入, 调节空气进气阀流量计读数至 50 mL·min⁻¹, 促使苯乙烯气体从储瓶中挥发出来, 进入吸附管 A; 另一路气体直接通入吸附管 B。然后每间隔 30 min 称量分子筛吸附管 A 和 B 的质量, 当吸附管质量变化稳定时, 即认为玻璃管内的分子筛达到吸附平衡。根据称量前后吸附管质量的变化^[21, 23-24], 得到分子筛对苯乙烯蒸气的饱和吸附量, 实验流程见图 1。

$$Q_t = \frac{m_{tA} - m_{0A}}{m_{sA}} - \frac{m_{tB} - m_{0B}}{m_{sB}} \quad (1)$$

式中: Q_t 为分子筛对有机物饱和吸附量, mg·g⁻¹; m_{sA} 、 m_{sB} 为吸附前分子筛 A、B 质量, g; m_{0A} 、 m_{0B} 为吸附前分子筛和吸附管 A、B 总重量, g; m_{tA} 、 m_{tB} 为吸附后分子筛和吸附管 A、B 总重量, g。

2 结果与讨论

2.1 改性试剂对 13X 分子筛吸附效果的影响

2.1.1 氢氧化钠改性 13X 分子筛

图 2(a) 表明, 在实验条件下, 改性后动态吸附量稳定时间为 8~12 h; 与改性前相比, 氢氧化钠改性后的分子筛对苯乙烯吸附量均有增加, 且改性分子筛对苯乙烯的吸附速率也明显提高。结

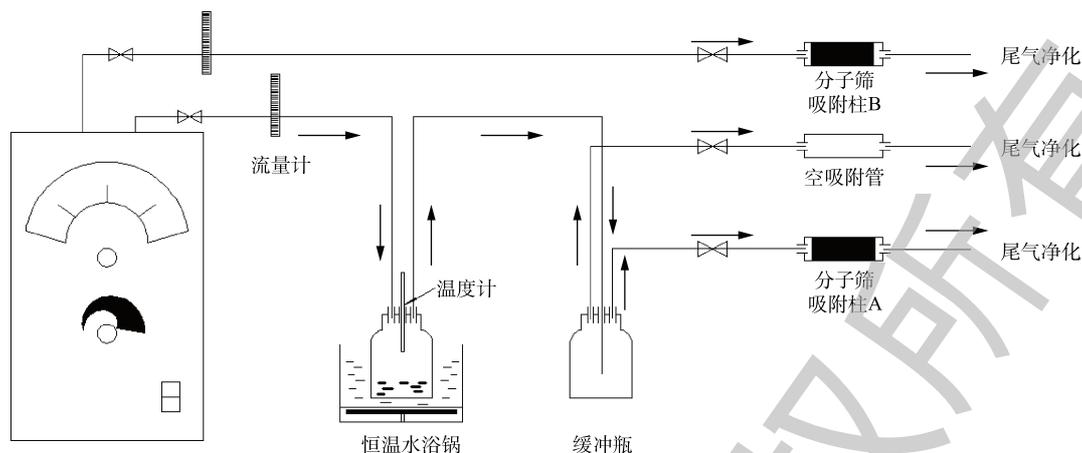


图1 分子筛吸附苯乙烯蒸气实验流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of molecular sieve adsorption styrene vapor experiment

合图2(b)可知,在浸渍时间相同的条件下,随着碱浓度的增加,改性分子筛吸附量先增加后降低。出现这种现象的原因是,随着碱浓度的增加,分子筛表面以及孔道沉积的硅铝酸盐杂质被除去^[18],疏通了分子筛孔道结构,缩短了苯乙烯进入分子筛内部通道的时间,提高了苯乙烯的吸附速率;但氢氧化钠为强碱,改性速度和深度不易控制^[19],若碱浓度过高,会脱除大量的骨架铝,从而破坏孔道,导致对苯乙烯的吸附量降低。

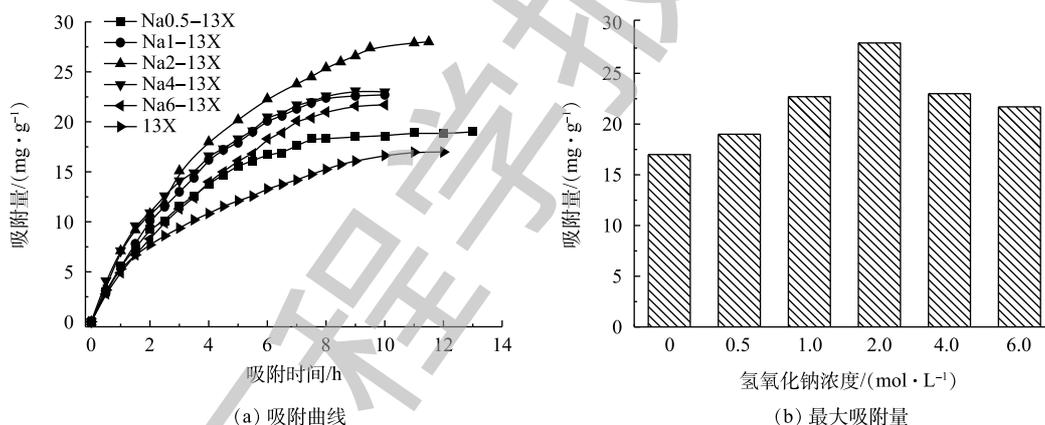


图2 氢氧化钠改性分子筛对苯乙烯的吸附实验

Fig. 2 Adsorption experiment of styrene on modified molecular sieve with sodium hydroxide

2.1.2 氨水改性13X分子筛

图3(a)表明,不同氨水浓度改性的分子筛在相应实验条件下,动态吸附量稳定的时间相差较大。与未改性的13X分子筛相比,浓度为4.0 mol·L⁻¹氨水改性13X分子筛对苯乙烯的吸附量和吸附速率提高明显,达到吸附饱和的时间从10 h缩短到6 h。结合图3(b)可知,在浸渍时间相同的条件下,随着氨水浓度的增加,改性分子筛吸附量先增加后降低。可能的原因是:随着氨水浓度的增加,分子筛表面以及孔道沉积的非骨架硅、铝物种被除去,疏通了分子筛孔道结构,提高了苯乙烯的吸附速率;但氨水浓度过高会使微孔和介孔之间的晶体壁被溶解^[20],导致孔道塌陷,从而降低对苯乙烯的吸附量。

2.1.3 乙酸改性13X分子筛

图4表明,在浸渍时间相同的条件下,随着乙酸浓度的增加,改性分子筛吸附量先增加后降

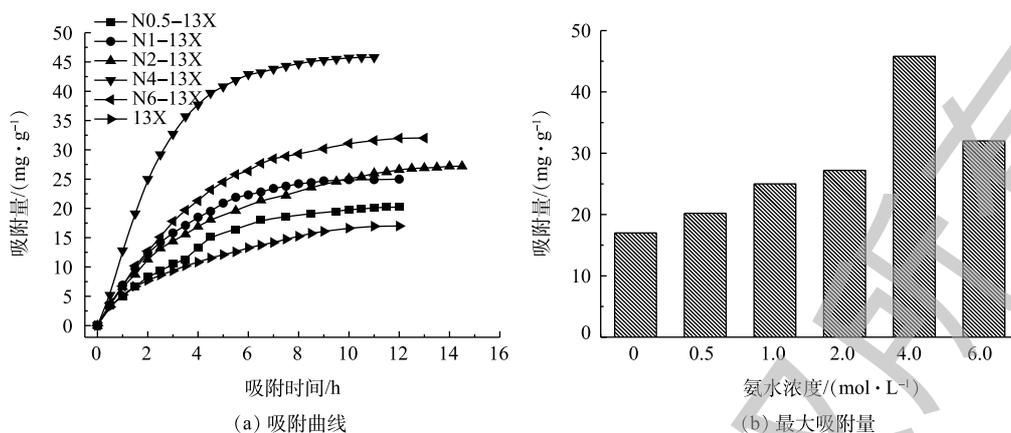


图3 氨水改性分子筛对苯乙烯的吸附实验图

Fig. 3 Adsorption experiment of styrene on modified molecular sieve with ammonia

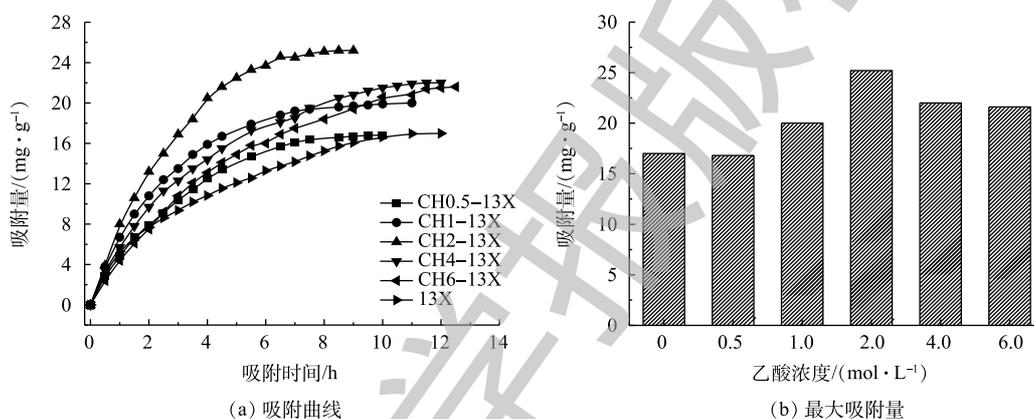


图4 乙酸改性分子筛对苯乙烯的吸附实验图

Fig. 4 Adsorption experiment of styrene on modified molecular sieve with acetic acid

低；低浓度的乙酸改性分子筛对苯乙烯吸附量促进效果不明显，但可以增加对苯乙烯的吸附速率；采用浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸溶液浸渍 12 h 改性 13X 分子筛，对苯乙烯吸附效果最好。可能的原因是：乙酸作为弱酸，一方面低浓度可脱除孔道的杂质铝盐，疏通分子筛孔道结构，增加分子筛对苯乙烯的吸附量，提高苯乙烯的吸附速率；另一方面，会在表面生成大量的羧酸官能团，堵塞分子筛孔道^[25]。本实验结果证明，低浓度乙酸对 13X 分子筛改性表现为疏通孔道，提高吸附效率；高浓度乙酸表现为侵蚀孔道，生成大量羧酸，降低对苯乙烯的动态吸附量。

2.1.4 盐酸改性 13X 分子筛

图 5 表明，与未改性的 13X 分子筛相比，在浸渍时间相同的条件下，随着盐酸浓度的增加，改性分子筛吸附量逐渐增加，但吸附速率表现为先增加后下降；采用浓度为 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸渍 12 h 后的改性 13X 分子筛，对苯乙烯吸附效果最佳，动态吸附容量可以达到 $57.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可能的原因是：盐酸作为强酸，低浓度可脱除大量堵塞孔道的非骨架铝盐、硅盐，增加分子筛对苯乙烯的吸附量；高浓度盐酸会侵蚀分子筛骨架铝，导致孔道塌陷^[22]。

2.1.5 各浓度的试剂改性分子筛

由图 6 可以看出，乙酸改性 13X 分子筛对苯乙烯的吸附效果最差，其次是氢氧化钠改性 13X 分子筛；当氨水浓度增加到 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，改性效果优于盐酸改性；当氨水浓度增加到 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

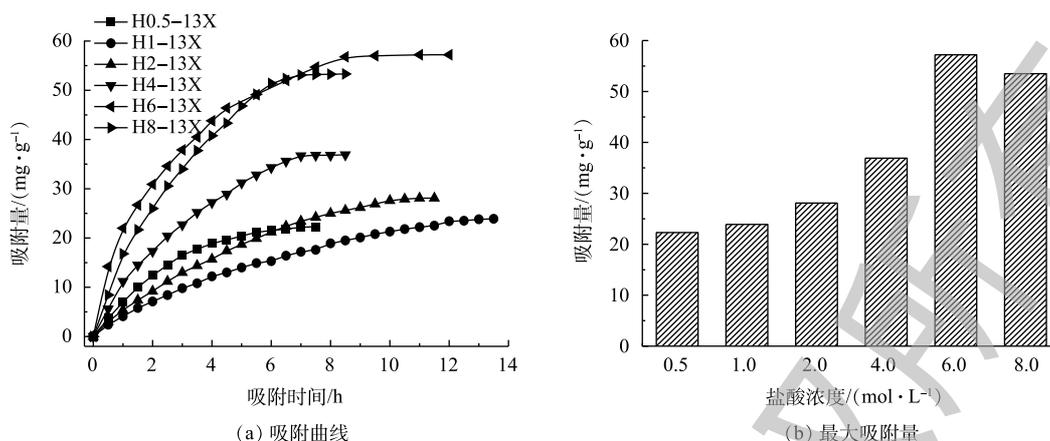


图5 盐酸改性分子筛对苯乙烯的吸附实验图

Fig. 5 Adsorption experiment of styrene on modified molecular sieve by hydrochloric acid

时, 氨水改性的分子筛对苯乙烯的吸附效果下降, 而盐酸改性的分子筛对苯乙烯吸附量继续增加, 并明显高于氨水改性分子筛。因此, 在以苯乙烯动态吸附量大小作为 13X 分子筛改性试剂的筛选实验中, 可选择 $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸作为最佳试剂浓度。

2.2 浸渍时间对 13X 分子筛吸附效果的影响

由图 7 可以看出, 随着盐酸浸渍时间的增加, 盐酸改性的 13X 分子筛对苯乙烯的吸附效果逐渐提高, 且整体呈现增速加快或吸附量增加的趋势, 浸渍 24 h 的分子筛对苯乙烯的动态吸附效果最佳, 动态吸附量最大达到 $65.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

但随着浸渍时间的增加, 改性分子筛吸附效果提高不明显。因此, 选择盐酸浸渍时间 24 h 作为最佳浸渍时间。

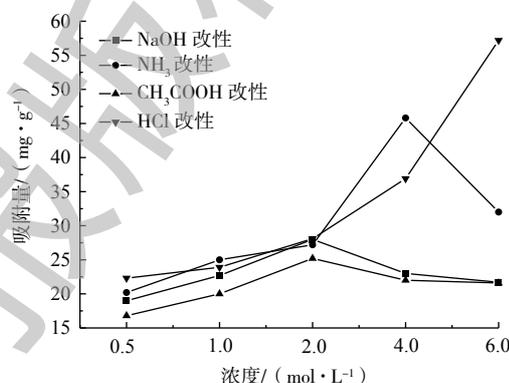


图6 动态饱和和吸附量随改性试剂浓度的变化

Fig. 6 Change of dynamic saturated adsorption amount with the concentration of modified reagent

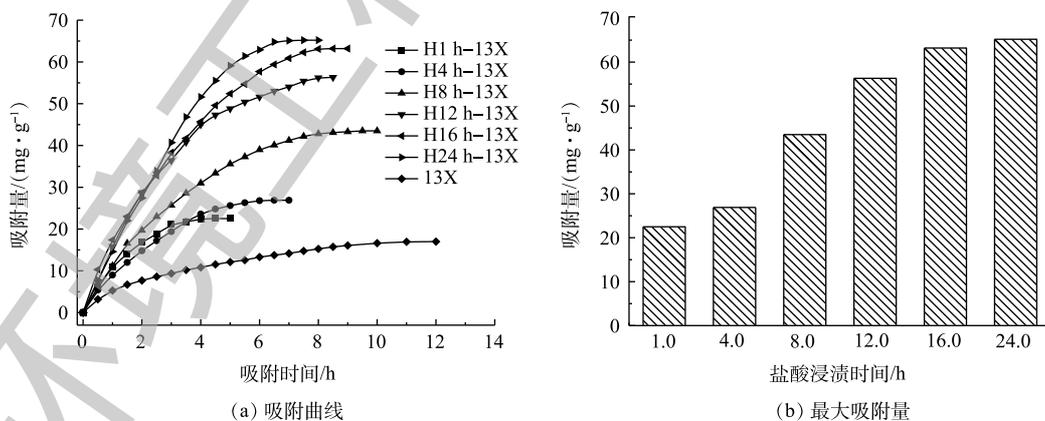


图7 盐酸浸渍时间改性分子筛对苯乙烯的吸附实验

Fig. 7 Adsorption of styrene by modified molecular sieve with different impregnation times of hydrochloric acid

2.3 焙烧温度对 13X 分子筛吸附效果的影响

通过图 8(a) 可以看出, 在前期筛选的盐酸浓度 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸渍时间 24 h 条件下制备的分子

筛, 随着焙烧温度的增加, 苯乙烯吸附量呈先增加后降低的趋势, 在焙烧温度 400 °C 时吸附速率达到最大。由图 8(b) 可知, 在焙烧温度 500 °C 下, 改性分子筛对苯乙烯吸附量最大, 吸附量为 $77.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较盐酸改性分子筛提高了 19.1%。综合考虑吸附速率和吸附量的变化趋势, 推测改性温度 450 °C 为分子筛最佳焙烧温度。由于分子筛的主要成分是硅铝酸盐, 在通常情况下, 低温 (温度低于 400 °C) 焙烧可脱除非骨架铝, 清空堵塞的孔道; 当温度高于 400 °C 时, 会破坏分子筛的骨架铝, 随着温度的增加 (温度高于 550 °C), 脱铝程度加剧^[26], 会使得分子筛孔隙分布以大孔为主, 孔容降低, 进而降低对苯乙烯的吸附量。

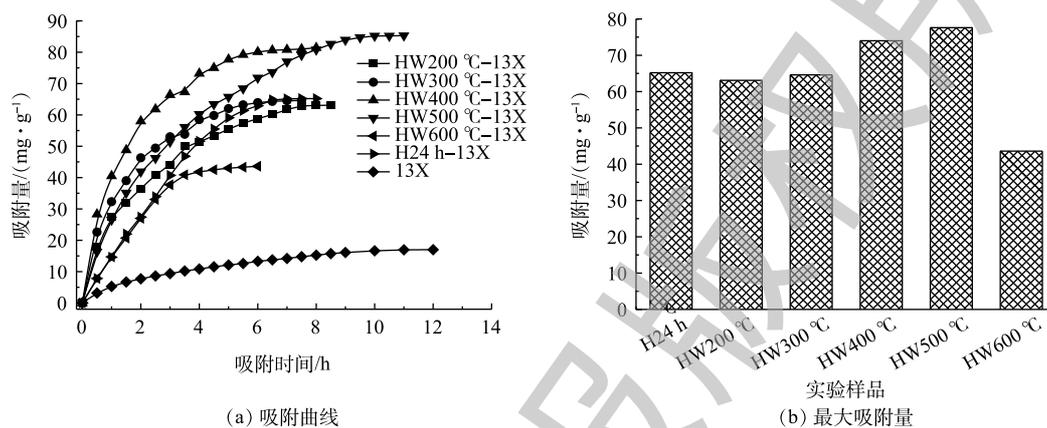


图 8 焙烧温度改性分子筛对苯乙烯的吸附实验图

Fig. 8 Adsorption of styrene by modified molecular sieves at different calcination temperatures

2.4 焙烧时间对 13X 分子筛吸附效果的影响

如图 9 所示, 在盐酸浓度 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸渍时间 24 h、焙烧温度 450 °C、焙烧时间 6 h 条件下, 改性的 13X 分子筛对苯乙烯动态吸附量最大, 达到 $84.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 高于焙烧温度 500 °C 下改性的 13X 分子筛, 与 2.3 节最佳焙烧温度为 450 °C 的结论一致。在 450 °C 条件下, 随着焙烧时间的增加, 改性分子筛对苯乙烯吸附效果呈现先增加后降低的现象。这可能是焙烧时间过长, 破坏了原本丰富的孔道结构, 使孔容降低, 进而减少了对苯乙烯的动态吸附量。

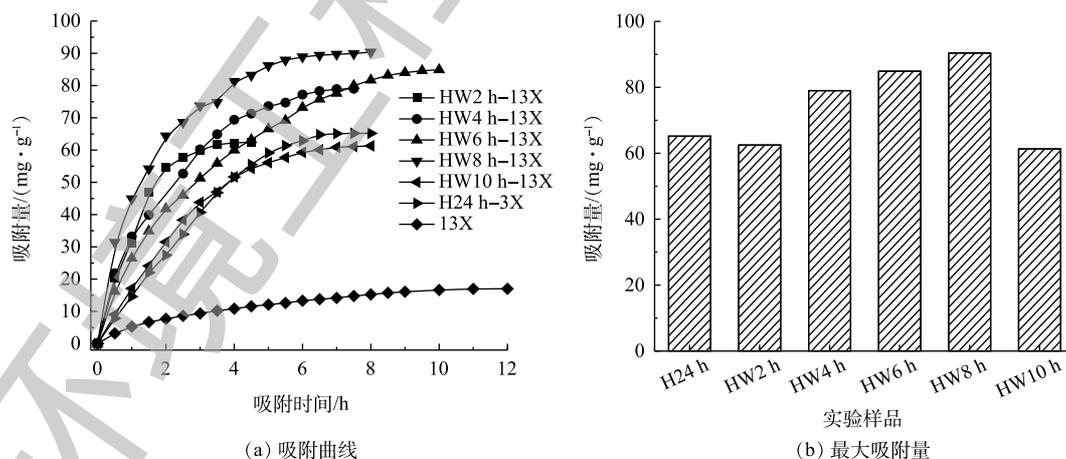


图 9 焙烧时间改性分子筛对苯乙烯的吸附实验

Fig. 9 Adsorption of styrene by modified molecular sieve at different calcination times

2.5 吸附动力学

通过准 1 级和准 2 级反应动力学模型对改性分子筛吸附苯乙烯过程^[27]进行拟合, 拟合方程见

式(2)和式(3)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (3)$$

式中： q_e 为分子筛吸附苯乙烯达到饱和的吸附量； q_t 为分子筛吸附苯乙烯 t 时间的吸附量； k_1 和 k_2 分别为准1级和准2级吸附动力学方程的速率常数。拟合结果如图10和图11所示。

由准1级和准2级的反应动力学模型拟合结果发现，准1级反应动力学模型不足以描述苯乙烯在改性分子筛上的吸附。苯乙烯在改性分子筛上的吸附过程与准2级反应动力学模型拟合结果更好，可决系数 R^2 均高于0.98，说明改性分子筛内部扩散不是影响苯乙烯吸附结果的主要控速步骤，化学吸附可能是限制吸附速率的主要因素。

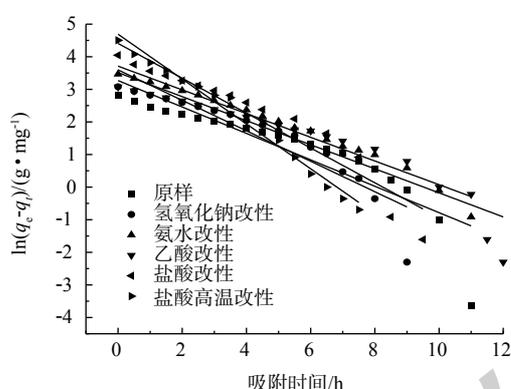


图10 改性分子筛吸附苯乙烯的准1级反应动力学拟合

Fig. 10 Pseudo-first-order kinetic model of styrene adsorption on four modified molecular sieves

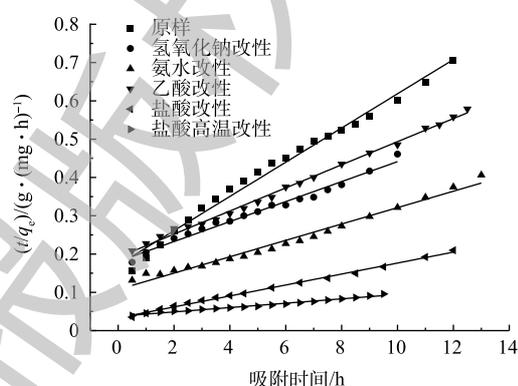


图11 改性分子筛吸附苯乙烯的准2级反应动力学拟合

Fig. 11 Pseudo-second-order kinetic model of styrene adsorption on four modified molecular sieves

2.6 表观形貌分析

为了观察分子筛改性前后样品的微观形貌，对3种样品进行了SEM表征，表征结果如图12所示。由图12(a)可知，原样13X分子筛是由均匀的形状规则的集聚体组成，晶粒大小基本一致，尺寸约为 $5\ \mu\text{m}$ ，有少量的无定型凝胶物质^[28]，在 $50\ \mu\text{m}$ 电镜扫描下，表面孔隙不明显。图12(b)和图12(c)是经过改性后的分子筛，由此可见，经过改性的分子筛表面变得粗糙多孔，孔隙率明显增加。这可能是由于分子筛表面的硅铝酸盐被溶解，形成了大量的孔径约 $2\ \mu\text{m}$ 的大孔。

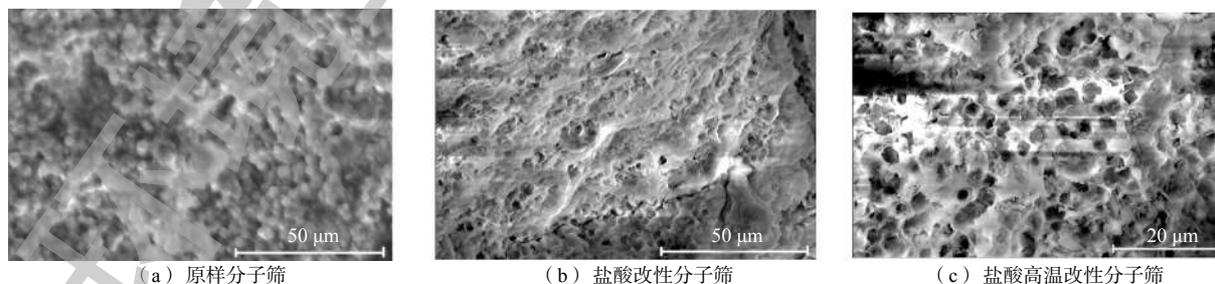


图12 3种分子筛样品的SEM分析

Fig. 12 SEM images of three kinds of molecular sieves sample

2.7 BET 分析

2.7.1 分子筛物性表征结果

本实验选择了 8 种分子筛材料进行 BET 表征，分别是原样分子筛、氢氧化钠改性(浓度 $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、氨水改性(浓度 $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、乙酸改性(浓度 $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、盐酸改性分子筛(盐酸浓度 $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 3 种盐酸高温改性分子筛，实验结果如图 13 所示。由图 13(a)可知，改性后的分子筛对氮气的吸附脱附曲线与改性前差别明显，从吸附效果来看，盐酸改性>原样>氨水改性>乙酸改性>氢氧化钠改性。由图 13(b)可知，温度改性后分子筛对氮气的吸附效果为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 样品> $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 样品= $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 样品>原样，对照 6 种吸附等温曲线基本类型，发现 3 种样品的吸附等温曲线与 II 型更吻合，说明吸附过程为多分子层吸附。当相对压力 $0.4 < p/p_0 < 1.0$ 时，出现了明显的回滞环，并且盐酸改性和高温改性后的分子筛回滞环明显大于改性前分子筛。出现回滞环说明所表征样品内存在晶内介孔，且改性后分子筛内介孔数量明显多于改性前。

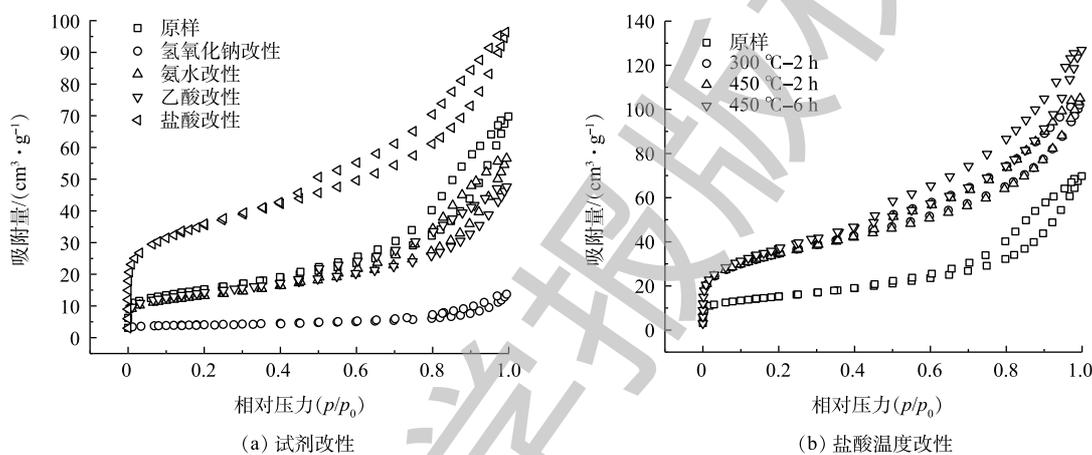


图 13 分子筛的 N_2 吸附脱附曲线

Fig. 13 N_2 adsorption and desorption curve of three kinds of molecular sieves

2.7.2 苯乙烯吸附量与孔面积的相关分析

由图 14(a)、图 14(b)和表 1 可知，与未改性分子筛相比，盐酸 ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 改性后分子筛 BET 比表面积变大，中孔面积增加、微孔面积降低；氢氧化钠 ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和氨水 ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 改性后导致分子筛 BET 比表面积降低，中孔面积降低、微孔面积增加。这导致碱改性后的分子筛对苯乙烯的吸附量低于盐酸改性后的分子筛。但是，氨水改性后的分子筛对苯乙烯的吸附量高于原样分子筛，说明孔隙结构不是影响吸附结果的唯一因素，表面官能团对苯乙烯的吸附也有促进作用^[29-30]。 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ -2 h 改性的分子筛与 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ -2 h 改性的分子筛孔隙结构相比，微孔面积增加，中孔面积和 BET 面积减小，说明 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下改性 2 h 会破坏原来的中孔、大孔结果，增加新生的微孔结构。对照 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ -6 h 下的改性分子筛的孔隙分布，可以看出，高温焙烧时间对分子筛孔结构的形成影响很大。盐酸改性和二次改性对分子筛孔的性质改变程度不同。与未改性分子筛相比，盐酸改性对分子筛的各类孔的分布均有提高，且提高明显，可能的原因是盐酸脱除了分子筛孔隙和表面的硅铝酸盐^[31]。在盐酸改性基础上进行高温改性，总比表面积增加微弱，降低了微孔孔容增加了中孔孔容。这说明高温可使孔隙扩张，使微孔扩张成中孔，进而使总比表面积和总孔容增加。利用 SPSS 22.0 软件进行苯乙烯动态饱和吸附量与不同孔径的比表面积相关分析，根据分析结果作图 14(c)。由图 14(c)可知，苯乙烯在分子筛上的动态饱和吸附量与不同孔径比表面积的相关性显著不同：分子筛对苯乙烯吸附量与 BET 比表面积和中孔面积均呈显著相关，相关系数 $r > 0.900 (P < 0.05)$ ；分子筛对苯乙烯吸附量与微孔面积的相关性不显著，相关系数 $r = 0.323 (P > 0.05)$ 。

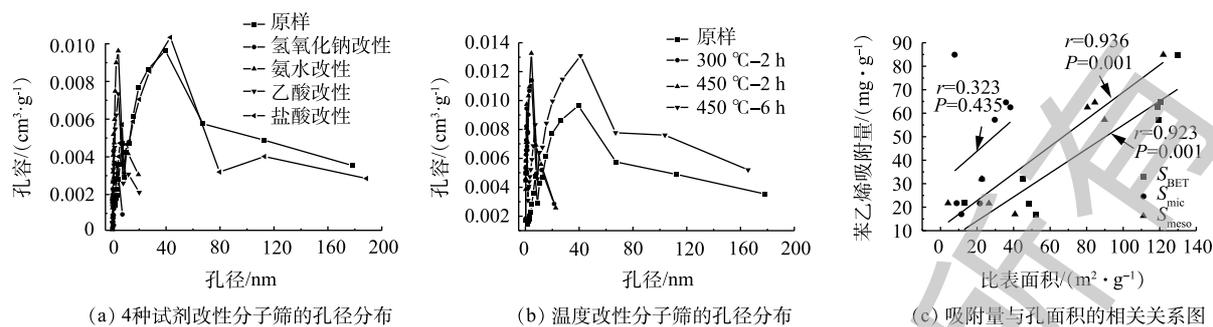


图14 BET 表面积分析

Fig. 14 BET surface area analysis

表1 分子筛孔面积和孔容分布

Table 1 Molecular sieve pore area and pore volume distribution

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
原样	52.17	11.43	40.75	0.108 0	0.005 7
氢氧化钠改性	12.97	8.83	4.14	0.021 2	0.003 9
氨水改性	45.24	22.70	22.54	0.087 5	0.007 2
乙酸改性	48.10	21.58	26.52	0.073 6	0.006 6
盐酸改性	119.49	29.68	89.81	0.149 2	0.015 66
300 °C-2 h	120.32	35.85	84.47	0.157 7	0.005 22
450 °C-2 h	118.64	38.22	80.42	0.162 4	0.007 14
450 °C-6 h	129.74	7.75	121.98	0.196 4	0.003 73

3 结论

1) 4种试剂(NaOH, NH_3 , CH_3COOH , HCl)浸渍法改性13X分子筛后,对苯乙烯在分子筛上的吸附速率和吸附容量均有不同程度的提高,与未改性分子筛相比(达到吸附饱和的时间为12 h,动态饱和吸附量为 $17.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),H6-13X样品吸附饱和时间为8 h,动态饱和吸附量为 $57.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。据此确定的最佳改性条件是:盐酸浓度 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸渍时间12 h。

2) 在盐酸试剂改性的基础上,进行了高温改性。据此确定改性的最佳条件是:盐酸浓度 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸渍时间24 h、焙烧温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间6 h。在最佳条件下制备的分子筛吸附苯乙烯达到饱和的时间为6 h,动态饱和吸附量为 $84.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 采用准1级和准2级动力学模型,对原样分子筛和4种试剂改性后的分子筛吸附苯乙烯结果进行了拟合,发现改性前后的分子筛更符合准2级动力学吸附模型,可决系数 $R^2 > 0.900$ 。

4) 通过SEM电镜表征和BET比表面积分析,发现改性后分子筛的孔隙率和孔面积明显增加,但两者改变途径不同:盐酸改性有利于增加各类孔的分布,而高温改性,可使微孔扩张成中孔。孔面积与苯乙烯吸附量的相关分析结果说明,苯乙烯吸附量与分子筛BET比表面积和中孔面积均显著相关。

参考文献

- [1] 邹林,刘小峯,陈红. 2014—2015年国内外不饱和聚酯树脂工业进展[J]. 热固性树脂, 2016, 31(2): 63-70.
- [2] NIAZ K, HASSAN F I, MABQOOL F, et al. Effect of styrene exposure on plasma parameters, molecular mechanisms and gene expression in rat model islet cells[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 54: 62-73.

- [3] CAMPO P, VENET T, THOMAS A, et al. Neuropharmacological and cochleotoxic effects of styrene[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2014, 44: 113-120.
- [4] ANDERSEN M E, CRUZAN G, BLACK M B, et al. Strain-related differences in mouse lung gene expression over a two-year period of inhalation exposure to styrene: Relevance to human risk assessment[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2018, 96: 153-166.
- [5] CLARKE G M, MILLMAN A F. Styrene in the UK GRP industry[J]. *Composites*, 1978, 4(9): 237-242.
- [6] GROENESTIJN J W V, HESSELINK P G M. Biotechniques for air pollution control[J]. *Biodegradation*, 1993, 4: 283-301.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 恶臭污染物排放标准: GB 14554-1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 合成树脂工业污染物排放标准: GB 31572-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9] 王帆, 邹兵, 朱胜杰, 等. 苯系物吸附材料的研究进展及发展趋势[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(5): 80-90.
- [10] LI G, WANG B, SUN Q, et al. Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 252: 105-115.
- [11] 方向青, 李雅, 张琰, 等. Ti-MCM-41分子筛对Cr(VI)的吸附性能[J]. *化工环保*, 2017, 37(4): 427-432.
- [12] 张家栋, 祖运, 秦玉才, 等. Al改性MCM-41选择性吸附脱硫机制的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2017, 48(8): 51-57.
- [13] 薛鸿霏, 廖俊杰, 刘洋, 等. 孔结构和表面酸性对多种分子筛吸附脱硫性能的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2017, 48(4): 551-556.
- [14] 俞云锋. 改性13X分子筛对甲苯的吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [15] SITHAMBARAM S, XU L, CHEN C, et al. Manganese octahedral molecular sieve catalysts for selective styrene oxide ring opening[J]. *Catalysis Today*, 2009, 140(3/4): 162-168.
- [16] ZHAO J, ZHANG Y, ZHANG S, et al. Synthesis and characterization of Mn-silicalite-1 by the hydrothermal conversion of Mn-magadiite under the neutral condition and its catalytic performance on selective oxidation of styrene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 268: 16-24.
- [17] XU J, ZHANG Q, GUO F, et al. Effects of the crystallization time on the mesoporous structure, texture, morphology and styrene oxidation performances of V-MCM-41[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 1058-1063.
- [18] BJØRGEN, Morten, JOENSEN, et al. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345(1): 43-50.
- [19] 陈文文, 向雪雯, 刘冬梅, 等. 碱处理工艺对HZSM-5分子筛孔结构及其噻吩烷基化反应能力的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1373-1382.
- [20] 吕江江, 黄星亮, 赵蕾蕾, 等. 酸碱处理对ZSM-5分子筛物化性质和反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(6): 732-737.
- [21] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3670-3678.
- [22] SUN H, PENG P, WANG Y, et al. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication-dealumination[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(6): 1-13.

- [23] 刘建伟, 马文林, 王敏, 等. 真菌生物滤池净化苯乙烯废气的研究[J]. *环境工程*, 2010, 28(5): 66-69.
- [24] 宋剑飞. 活性炭吸附VOCs及其构效关系研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [25] 叶晓丹, 潘雁红, 黄宛真, 等. 竹基活性炭表面改性及电化学性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(22): 44-48.
- [26] 高秀枝, 刘冬云, 徐广通, 等. Y分子筛焙烧脱铝影响因素的考察[J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(4): 8-13.
- [27] YAN J, HUANG Y, MIAO Y E, et al. Polydopamine-coated electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 730-739.
- [28] ROCHA J, KLINOWSKI J, ADAMS J M. Solid-state NMR elucidation of the role of mineralizers in the thermal stability and phase transformations of kaolinite[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(11): 3009-3018.
- [29] 李立清, 梁鑫, 石瑞, 等. 酸改性活性炭对甲苯、甲醇的吸附性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(3): 970-979.
- [30] 陈玉莲, 吴秋芳, 孔凡滔. 酸碱改性活性炭对甲苯的吸附性能研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(2): 91-95.
- [31] 何志伟, 高雄厚, 袁程远, 等. 介-微孔HZSM-5分子筛的制备及其性能评价[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(5): 1048-1056.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Acid, alkali and high temperature modified 13X molecular sieve and its adsorption of styrene

YU Yuanhao, DU Qi, LI Erqiang, YAN Sheng, ZHANG Youxian*

College of Earth and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author, E-mail: zhangyx@lzu.edu.cn

Abstract In order to improve the adsorption rate and adsorption capacity of 13-X molecular sieves, it was modified by basic solutions (NaOH, NH_3) and acidic solutions (CH_3COOH , HCl), and the acid modified molecular sieves were further treated by high temperature. The effects of reagents, concentration, immersion time, calcination temperature and calcination time on the adsorption performances of the modified molecular sieves towards styrene were investigated. SEM and BET were used to characterize the molecular sieves as well. Results indicated that the adsorption rate and adsorption capacity of styrene by the modified 13-X molecular sieves were significantly improved under the optimum modification conditions as follows: hydrochloric acid concentration of $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, immersion time of 24 h, calcination temperature of $450 \text{ }^\circ\text{C}$, and calcination time of 6 h. And the kinetic process of styrene onto the modified molecular sieves could be fitted by pseudo-second-order kinetic model with R^2 larger than 0.98. SEM images indicated that the surface porosity of molecular sieves was significantly elevated after the modification. BET analysis showed that acid modification could improve the specific surface area, micropore and mesopore areas of molecular sieves, while high temperature modification could improve the specific surface area and mesopore area but reduce the micropore area. Correlation analysis indicated that the dynamic saturated adsorption capacity of styrene onto the modified molecular sieves had a good positive correlation with the BET specific surface area and mesopore area.

Keywords 13-X molecular sieves; modification; adsorption; styrene