



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204053 中图分类号 X511 文献标识码 A

黄坚, 李先锋, 谢军, 等. 离子交换法改性的 NaY 分子筛对吸附含硫 VOCs 的性能提升[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3335-3345.
[HUANG Jian, LI Xianfeng, XIE Jun, et al. Improvement of the adsorption performance of sulfur-containing VOCs by NaY zeolite modified by ion exchange method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3335-3345.]

离子交换法改性的 NaY 分子筛对吸附含硫 VOCs 的性能提升

黄坚¹, 李先锋², 谢军², 陈瑶姬¹, 邓丽萍¹, 李超群², 徐文青^{2,✉}

1. 浙江天地环保科技股份有限公司, 杭州 310013; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

摘要 为解决分子筛在含湿条件下对小分子含硫 VOCs 吸附性能差的问题, 并实现高效捕集, 采用液相离子交换法选取不同金属离子 (Ag、Cu、Mg、Zn、Ce、Ca 等) 对 NaY 和 USY-3 分子筛进行改性, 以二甲基硫醚 (DMS) 作为模型物, 考察 2 种改性分子筛对高湿度含硫 VOCs 脱除效果, 进而优选性能优异的改性分子筛, 再通过多组分 VOCs 竞争吸附实验来模拟实际应用效果。结果表明, NaY 和 USY-3 分子筛改性后均可保持结构稳定, NaY 型分子筛较 USY-3 分子筛具有更高的离子交换容量, 改性后吸附性能提升更明显, CuY、AgY 分子筛的 DMS 吸附性能优异 (CuY 的穿透吸附量为 $203 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, AgY 的穿透吸附量为 $132 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。然而, 仅有 Ag 离子交换可提高 NaY 分子筛的抗水性, 在 1.5% 水蒸气存在时, DMS 穿透吸附量最高可达 $99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 5 次循环再生后吸附容量仍在 90%。在对二甲苯 (PX) 存在时, 分子筛对 2 种 VOCs 的吸附量均高于 $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 DMS 具有绝对的竞争吸附优势。本研究表明 AgY 分子筛具有优异的抗水性和吸附选择性, 可为其在含湿条件下对 VOCs 中小分子硫化物的吸附净化应用提供参考。

关键词 挥发性有机物 (VOCs); Y 型分子筛; 吸脱附; 离子交换

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物, 因此, 成为影响大气环境的主要污染物及防控防治的重点^[1-2]。焦化行业是重要的 VOCs 排放源, 其排放呈现点位多、成分复杂、浓度不一的特征, 且往往混杂多种类型污染物, 治理较为困难。以焦化废水 VOCs 排放为代表, 其来源覆盖焦化生产所有用水环节, 通过无组织形式逸散的 VOCs 废气浓度低、含湿量高、成分复杂, 往往存在含硫的硫醇、硫醚等小分子 VOCs 组分^[3]。针对焦化行业复杂的 VOCs 排放体系, 吸附浓缩+后处理的组合工艺逐渐成为主流技术之一。在常见吸附剂中, 分子筛具备比表面积大、孔道结构均一、孔容高、热稳定性好等优点, 已成为现阶段工业 VOCs 吸附浓缩处理领域的研究热点^[4-7]。

目前, 有关分子筛吸附 VOCs 的报道集中于合成方法、吸附机理和控制吸附过程的关键因素等方面。现有研究表明, 分子筛孔道尺寸与 VOCs 分子大小接近时具有较好的吸附性能^[8], Y 型分子筛的孔隙结构适合苯系物的吸附净化^[9], 但 Y 型分子筛硅铝比低, 亲水性强, 在废气湿度较高时水分子具有竞争吸附作用, 对有机物的吸附能力较低^[10-12]。而常规高硅分子筛 (如 USY 分子筛)

收稿日期: 2022-04-08; 录用日期: 2022-07-15

基金项目: 企业合作项目-焦化行业挥发性有机废气燃烧控制技术与装备开发 (ZNKJ-2020-164);

第一作者: 黄坚 (1968—), 男, 大学本科, 中级工程师, 653800672@qq.com; ✉通信作者: 徐文青 (1983—), 女, 博士, 研究员, wqxu@ipe.ac.cn; #与第一作者同等贡献

抗水性能强,但由于孔道尺寸大,吸附脱除小分子含硫 VOCs 效率不高。因此,从工业适用性出发,含湿条件下分子筛对小分子含硫 VOCs (如硫醇、硫醚等)的吸附性能仍有待提高。

对分子筛进行离子交换改性后,通过金属离子与含硫 VOCs 中 S 原子的相互作用,可提高吸附材料对含硫 VOCs 的吸附性能。改性分子筛常见应用于石油化工生产的燃料油和重烃液相中含硫化化合物的脱除^[13-15]。交换离子可通过 π 络合吸附或 S-M 机理作用吸附硫化物分子^[16-18],从而对含硫化化合物进行脱除。而对分子筛在管道天然气吸附脱硫的应用研究表明,不同交换离子对分子筛脱硫性能的影响不同,部分离子交换分子筛能显著提升气相有机硫的脱除性能^[19-22]。但目前对于分子筛吸附脱除气相含硫 VOCs 的研究相对较少,且水分对于气相含硫 VOCs 吸附的影响尚无报道。而实际上焦化 VOCs 废气往往含有一定湿度,且组分复杂,主要含有苯、甲苯、二甲苯等苯系物和硫醇、硫醚等含硫有机物。

基于此,本研究选取不同金属离子 (Ag、Cu、Mg、Zn、Ce、Ca 等),采用液相离子交换法对 NaY 和 USY-3 分子筛进行改性,并以二甲基硫醚 (DMS) 和对二甲苯 (PX) 分别作为小分子含硫 VOCs 和普通 VOCs 模型物,考察改性分子筛在对含硫 VOCs 的吸脱附性能及循环再生性能,并研究多组份 VOCs 的竞争吸附,以探究其在含湿条件下吸附含硫 VOCs 的应用可能性。

1 材料与方法

1.1 实验原料

1) 材料。沸石分子筛包括 NaY 分子筛 (卓然环保科技 (大连) 有限公司) 和 USY-3 分子筛 (卓然环保科技 (大连) 有限公司) 2 种。其他材料有高纯 N_2 、高纯 O_2 、二甲基硫醚 (DMS)、对二甲苯 (PX)。

2) 试剂。氢氧化钠 (NaOH, 98%, AR) 和硝酸铜 ($Cu(NO_3)_2$, 99.99%) 购于上海麦克林生化科技有限公司。四基氢氧化铵 ($C_{12}H_{29}NO$, 50% in H_2O)、硝酸银 ($AgNO_3$, 99.8%, AR)、乙酸镁 ($C_4H_6O_4Mg$, 99.99%)、六水合硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%, AR)、六水合硝酸铈 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.95%)、二水合硝酸钙 ($Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 99%, AR) 均购于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

1.2 改性 Y 型分子筛制备方法 (离子交换法)

采用液相离子交换法对分子筛进行改性,制备离子交换分子筛。以硝酸铜溶液处理 NaY 分子筛为例:取一定量分子筛,加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液中 (每克分子筛加 20 mL 溶液),在 80°C 水浴条件下持续搅拌交换 24 h。然后用去离子水洗涤、过滤,并在 110°C 下干燥 12 h。干燥产物在 500°C 煅烧 4 h 获得样品,所得材料记为 CuY。同理,Ag、Mg、Zn、Ce、Ca 交换样品依次记为 AgY、MgY、ZnY、CeY、CaY; USY-3 分子筛交换样品记为 xUSY-3 (x 为交换离子)。

1.3 分子筛吸附剂表征方法

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO MPD, PANalytical) 对分子筛的晶体结构进行表征,分子筛的孔径分布信息采用物理吸附仪 (Autosorb iQ, Quanta Chrome) 进行表征。采用 X 射线荧光光谱仪 (ZSX 100e, Rigaku)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 5300DV, PerkinElmer) 对分子筛 Si/Al 比进行分析测定。采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250, Thermo) 对分子筛元素价态进行分析。采用扫描电镜 (S-4800 Hitachi, Japan) 和透射电镜 (Tecnai G2 F20, FEI) 对分子筛的微观形貌进行分析。

1.4 实验过程及分析方法

1) 分子筛吸附性能测定实验方法。采用固定床—气相色谱评价装置测定分子筛吸附性能,实验装置如图 1 所示。

吸附过程中将 100 mg 吸附剂 (40-60 目) 装入石英反应管 (内径 4 mm) 中,在 300°C N_2 气氛下预处理 1 h,以去除水和其他吸附杂质。吸附实验在 35°C 下进行, N_2 、 O_2 、VOCs 为钢瓶气, H_2O 采

用注射泵和加热炉发生, 并通过 N_2 吹入气体管路, 采用质量流量计对各路气体进行精确控制和调节 (控制精度满足设定值的 $\pm 0.35\%$), 气体组成 (体积分数) 为: $0.005\% \text{ VOC} + 20\% \text{ O}_2 + N_2$ (平衡气), 保持通入气体总流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 体系中需通入水蒸气时, 体积分数为 1.5% 。用气相色谱仪 (GC7890A, Agilent) 和定量气体分析仪 (Hiden QGA, 北京英格海德分析技术有限公司) 在线检测出口 VOCs 质量浓度, 获得穿透吸附曲线。吸附剂的 VOCs 吸附容量计算如下:

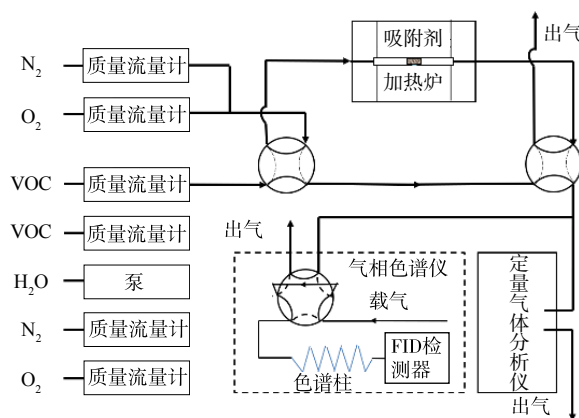


图 1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental devices

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-6}}{m} \left(t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_t}{C_0} dt \right) \quad (1)$$

式中: q 为分子筛的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; F 为气体流速, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; m 为吸附剂用量, g ; t 为吸附时间, min ; C_0 为入口 VOCs 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_t 为吸附 $t \text{ min}$ 后出口 VOCs 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; t_s 为 C_t 达到某一特定值所需的时间, min 。特定地, 当 C_t 降至 C_0 的 10% 时, 定义此时达到穿透吸附; 当 C_t 稳定且等于 C_0 时, 定义此时达到饱和吸附。

2) 分子筛 VOCs 脱附及分子筛循环再生性能实验。分子筛样品用量取 $5 \sim 10 \text{ mg}$, 分别在 N_2 气氛和 $N_2 + O_2$ 气氛下 (气体总流量均为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 需要通入 O_2 时, 设定其体积分数为 20%), 对 VOCs 吸附饱和的吸附剂进行程序升温脱附 ($30 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 获得 TG 曲线, 以 TG 一阶导绘制样品的 DTG 曲线, 评价吸附剂脱附性能。此外, 在固定床反应器中对 VOCs 吸附饱和的分子筛进行程序升温脱附 ($0 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 通过质谱在线检测分析吸附剂热脱附产物。同时, 为探究吸附剂的循环再生吸附性能, 对 VOCs 吸附饱和吸附剂在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气吹扫下热再生, 对吸附剂进行多次吸附再生循环实验。通过气相色谱在线检测计算每次再生吸附量, 以评价分子筛吸附的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 离子交换分子筛结构特性表征

1) 孔结构形貌表征。取 $50 \sim 100 \text{ mg}$ 待测粉末样品置于脱气管中, 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 3 h , 然后在 $-186 \text{ }^\circ\text{C}$ (87 K) 条件下进行 Ar 吸附/脱附测试。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法由吸附等温线计算样品总比表面积 (V_{total})。通过 t-plot 法计算样品的微孔表面积 (S_{micro}) 和微孔体积 (V_{micro}), S_{total} 减去 S_{micro} 是介孔表面积 (S_{meso})。样品的总孔体积 (V_{pore}) 和介孔体积 (V_{meso}) 通过脱附等温线使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法测定。测试结果如表 1 所示。经离子交换后, 所有改性 NaY、USY-3 分子筛的 Si/Al 均未发生明显变化, 但总比表面积、孔体积均减小, 分子筛微孔面积及体积明显降低, 尤其是 AgY 分子 (微孔面积 $806.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $550.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 AgUSY-3 (微孔面积由 $731.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $611.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。这说明离子交换改性在一定程度上对微孔结构造成破坏。

2) XRD 表征。离子交换改性前后分子筛的 XRD 结果如图 2 所示。USY-3 及 NaY 分子筛特征峰对应的 (111)、(220)、(311)、(331)、(533)、(642) 等特征晶面, 均可归属于 FAU 型分子筛的典型晶体衍射峰^[23-25]。不同离子交换后, USY-3 分子筛 (图 2(a)) 特征峰的强度变化较小, 这说明分子筛的结晶度及晶体结构稳定性基本未发生太大变化。除 AgY 分子筛外, 不同离子交换的 NaY 分子

表 1 离子交换改性前后分子筛结构参数

Table 1 Textural parameters for the zeolite before and after ion exchange modification

分子筛样品种类	$S_{total}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{meso}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Si/Al比	
							XRF	ICP
NaY	856.6	806.1	50.5	0.41	0.32	0.09	3.4	2.7
CuY	851.7	802.8	48.9	0.36	0.27	0.09	3.4	2.7
AgY	603.4	550.8	52.6	0.31	0.20	0.11	3.7	2.7
MgY	754.3	703.2	51.1	0.37	0.27	0.10	3.5	2.8
ZnY	719.9	674.2	45.7	0.33	0.25	0.08	3.4	2.8
CaY	745.8	702.4	43.4	0.37	0.29	0.08	3.1	2.7
CeY	718.2	669.6	48.6	0.35	0.27	0.08	3.3	2.7
USY-3	879.3	731.6	147.7	0.61	0.34	0.27	25.5	20.5
CuUSY-3	807.8	652.8	155.9	0.52	0.24	0.28	25.4	20.0
AgUSY-3	767.4	611.7	155.7	0.51	0.24	0.27	26.2	20.8
MgUSY-3	678.8	494.6	183.9	0.51	0.18	0.33	25.8	20.6
ZnUSY-3	809.2	660.7	148.5	0.51	0.24	0.27	24.9	20.6
CaUSY-3	794.1	643.4	150.7	0.52	0.24	0.28	25.4	20.0
CeUSY-3	766.2	599.6	166.6	0.57	0.23	0.34	25.7	21.2

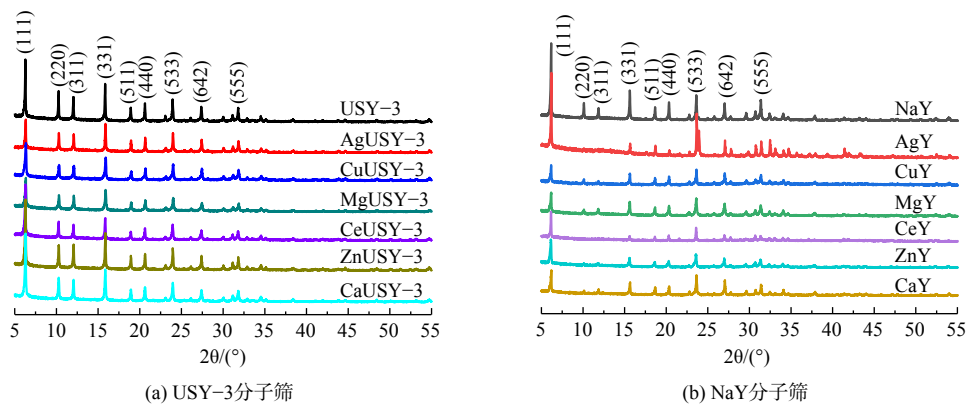


图 2 分子筛离子交换前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the zeolites before and after the ion exchange modification

筛特征峰强度均有稍微下降 (图 2(b))。这说明离子交换在一定程度上降低了结晶度, 这可能是由于 NaY 分子筛离子交换容量大于 USY-3 分子筛, 其离子交换程度大, 对晶体结构影响更大, 但其晶体结构仍保持稳定。

3) XPS 表征。Cu、Ag 离子交换的分子筛 XPS 分析如图 3 所示。由 Cu 2p 图可知, CuUSY-3 及 CuY 在结合能 933.4 eV 和 934.9 eV 的峰为 Cu 2p_{3/2} 的特征峰, 对应表现出二价 Cu²⁺ 的特性。特别地, 分子筛中一价 Cu⁺ 的 XPS 峰结合能为 932~933 eV, 无任何震动, 配位的 Cu²⁺ 则为 933~936 eV^[26]。由 Ag 3d 图可知, 在 AgUSY-3 及 AgY 结合能为 369.6 eV 和 369.7 eV 处检测出 Ag 3d 特征峰^[27]。这表明 Ag 元素均以一价 Ag⁺ 离子存在于离子交换分子筛中。

4) 微观形貌表征。离子交换分子筛的 SEM 图及 EDS 剖面如图 4 所示。改性前后 USY-3 和 NaY 分子筛均呈规则正八面体形状, 其晶体结构完整, 这与 XRD 表征结果一致。离子交换后分子

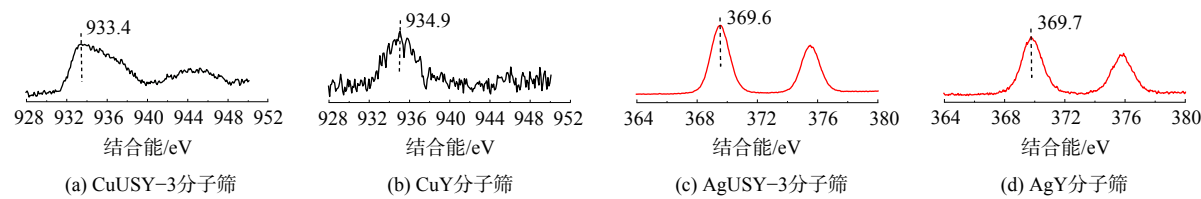


图 3 离子交换分子筛的 XPS 图
Fig. 3 XPS images of ion exchange zeolites

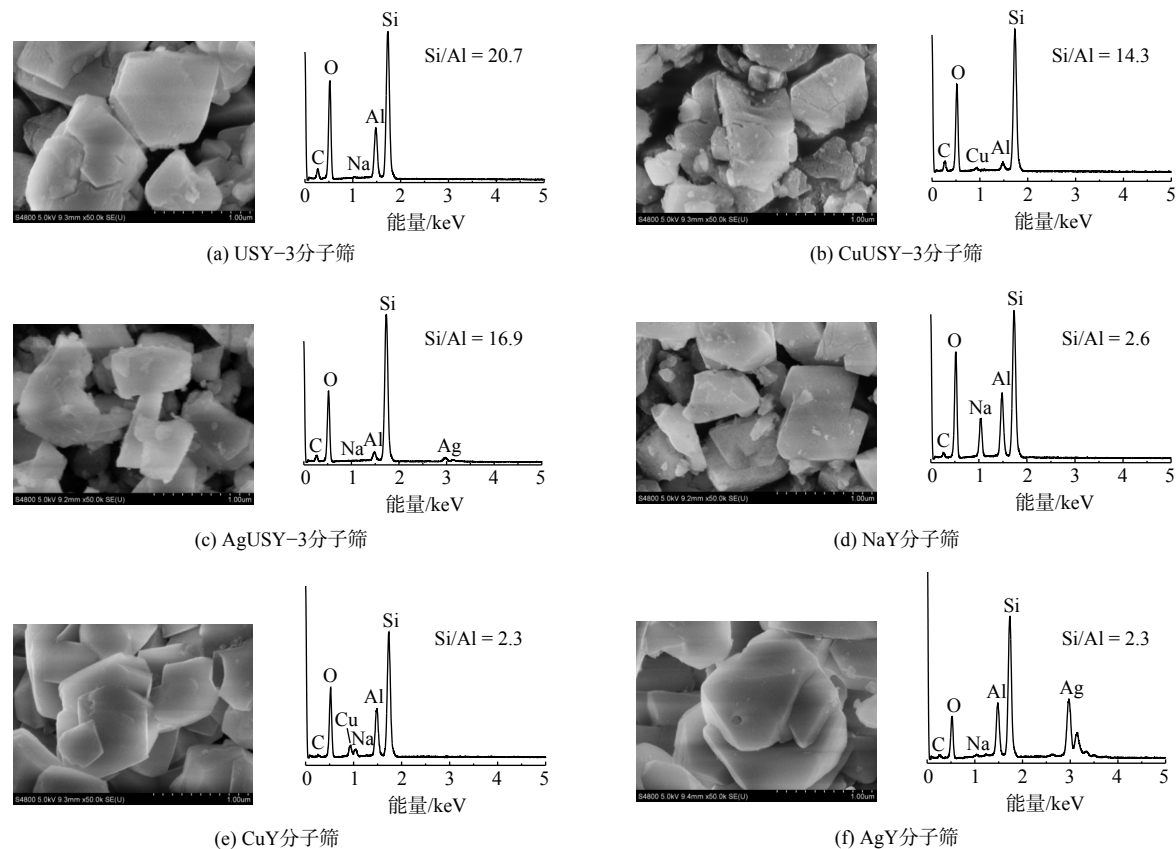


图 4 离子交换分子筛的 SEM 图像和 EDS 剖面
Fig. 4 SEM images and EDS profiles of the zeolites

筛 EDS 剖面 (图 4(b)、(c)、(e)、(f)) 出现了 Cu、Ag 的能量峰，且 CuY、AgY 分子筛信号较 CuUSY-3、AgUSY-3 强，说明 NaY 分子筛的离子交换量更大。

5) 离子交换分子筛的组成表征。如表 2 所示，经过离子交换改性，Cu²⁺和 Ag⁺均被引入 USY-3 和 NaY 分子筛骨架中，但 NaY 比 USY-3 分子筛的离子交换度高，这说明 NaY 具有更高的离子交换容量。此外，与 Cu²⁺相比，更多的 Ag⁺离子交换到分子筛上。如 AgY 分子筛中 Ag⁺离子摩尔含量达 8.89%，离子交换度为 87.8%，

表 2 离子交换改性前后分子筛结构组成
Table 2 Structural composition of molecular sieves before and after ion-exchanged modification

分子筛 样品种类	化学组成	离子 交换量/%	离子 交换度/%
USY-3	Na _{0.004} Al _{0.116} Si _{2.404} O _{7.476}	—	—
CuUSY-3	Na _{0.053} Cu _{0.036} Al _{0.175} Si _{2.498} O _{7.239}	0.36	41.4
AgUSY-3	Na _{0.001} Ag _{0.105} Al _{0.159} Si _{2.690} O _{7.045}	1.05	66.1
NaY	Na _{0.652} Al _{0.825} Si _{2.175} O _{6.348}	—	—
CuY	Na _{0.293} Cu _{0.269} Al _{1.035} Si _{2.375} O _{6.028}	2.69	51.9
AgY	Na _{0.070} Ag _{0.889} Al _{1.013} Si _{2.366} O _{5.661}	8.89	87.8

CuY 分子筛中 Cu^{2+} 离子摩尔含量和离子交换度分别为 2.69% 及 51.9%。

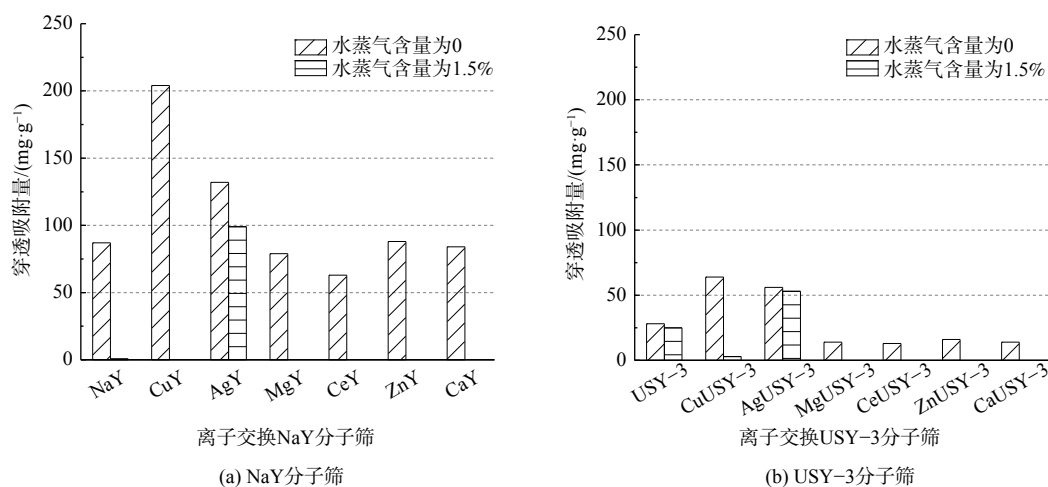
$$IE_{\text{Ag}} = 1 \times X_{\text{Ag}} / X_{\text{Al}} \times 100\% \quad (2)$$

$$IE_{\text{Cu}} = 2 \times X_{\text{Cu}} / X_{\text{Al}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： IE_{Ag} 为 Ag 离子交换度，%； X_{Ag} 为 Ag 的摩尔分数，%； X_{Al} 为 Al 的摩尔分数， IE_{Cu} 为 Cu 离子交换度，%； X_{Cu} 为 Cu 的摩尔分数，%。

2.2 离子交换改性分子筛的吸附性能

固定吸附温度 35 °C，分子筛用量 100 mg，通入总流量为 100 mL·min⁻¹ 的混合气 (体积分数)：0.005% VOC (0.005% DMS)+20% O₂+N₂ (平衡气)。通过固定床吸附实验得出 Y 型分子筛的 DMS 穿透吸附量如图 5 所示。在无水蒸气存在时，Y 型分子筛 DMS 吸附能力比较结果为 NaY>USY-3 分子筛。Cu、Ag 离子交换改性后，NaY 及 USY-3 分子筛的 DMS 穿透吸附量大幅提升，其中 Cu-Y 及 CuUSY-3 分子筛的 DMS 穿透吸附量均提高了约 130% (CuY 穿透吸附量为 203 mg·g⁻¹，CuUSY-3 穿透吸附量为 64 mg·g⁻¹)。其他离子交换分子筛的吸附性能均下降，这可能与分子筛改性后微孔面积下降有关 (表 1)。Cu、Ag 离子交换分子筛的微孔面积降低，但 DMS 吸附性能提高。这说明 Cu、Ag 离子可与 DMS 进行配位络合，将对 DMS 的物理吸附转变为化学吸附，结合更加牢固，从而提升吸附性能。CuUSY-3、AgUSY-3 分子筛的 DMS 穿透吸附量 (64 mg·g⁻¹、56 mg·g⁻¹) 较 CuY、AgY 分子筛 (203 mg·g⁻¹、132 mg·g⁻¹) 更低。结合分子筛组成结果分析认为，这是由于 NaY 较 USY-3 分子筛离子交换容量高，Cu、Ag 离子占比高，可为 DMS 提供更多吸附位点。



注：反应条件为0.005%DMS+20%O₂+N₂，水蒸气含量为0/1.5%，温度为35 °C。

图5 离子交换前后分子筛二甲基硫醚穿透吸附量对比

Fig. 5 Comparison of penetration adsorption capacities of dimethyl thioether before and after the ion exchange

当体系中通入 1.5% 的水蒸气时，CuUSY-3 及 CuY 分子筛的 DMS 吸附量几乎为 0，而 AgY、AgUSY-3 分子筛可保持较高的 DMS 吸附性能 (AgY 的穿透吸附量为 99 mg·g⁻¹，AgUSY-3 的穿透吸附量为 53 mg·g⁻¹)。这说明 Ag 离子交换可提高分子筛的 DMS 吸附性能，同时削弱水的竞争吸附影响。这与人研究报道的结果一致，Ag 离子的存在可避免 H₂O 与分子筛的相互作用，抑制 H₂O 的竞争吸附效应^[19]。

2.3 离子交换分子筛的脱附性能

AgY、CuY 分子筛不同脱附气氛下的脱附 TG 曲线如图 6 所示。其中，30~500 °C 内的失重归因于吸附在分子筛中 DMS 的解吸。由图 6(a) 可知，当 AgY 分子筛吸附饱和后，在 N₂、N₂+O₂ 两种

气氛下脱附失重速率几乎相同, 但 N_2 脱附较 N_2+O_2 脱附失重略早达到平衡, 分子筛失重百分比分别为 N_2 脱附的 13.5% 及 N_2+O_2 脱附的 16.0%, 这基本对应吸附 DMS 在分子筛上的质量占比 (11.7%)。对比图 6(b), CuY 分子筛不同气氛脱附失重曲线几乎保持一致, 失重速率及最终失重百分比基本相同, 保持在约 22.0%, 对应吸附 DMS 在分子筛上的质量占比 (17.6%)。此外, CuY 分子筛较 AgY 分子筛脱附曲线斜率更大, 且更早达到平衡, 这表明 DMS 在 CuY 分子筛中更易脱附。

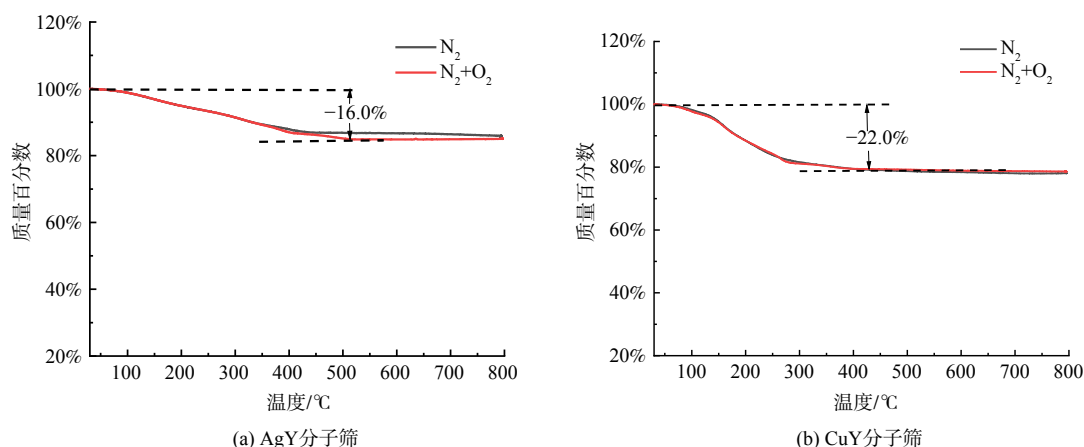


图 6 离子交换分子筛二甲基硫醚吸附饱和的脱附 TG 曲线

Fig. 6 Desorption TG curves for the ion exchange zeolites after saturated adsorption of dimethyl sulfide

离子交换分子筛脱附产物结果如图 7 所示。在 N_2 及 N_2+O_2 脱附气氛下 (图 7(a)), AgY 分子筛的 DMS 脱附曲线均在 150、350 °C 左右有两个明显脱附峰, 说明在这两个温度范围内吸附的 DMS 脱附速率最快。温度继续升高, 曲线逐渐下降趋于平缓, DMS 的解吸在 450 °C 后才逐渐完成, 与 TG 曲线结果一致。此外, 体系中还检测到部分 H_2O 的信号 (约 200 °C), 说明程序升温过程中有 H_2O 从分子筛中解吸 (可能与低硅分子筛亲水, 且配气中不可避免的含有微量 H_2O 有关)。应特别注意, 在 N_2+O_2 气氛下, AgY 分子筛在 TPD 过程中峰强度较弱, 这可能是由于 DMS 分解为 H_2S 和 C_2H_4 [28], 但由于浓度较低, 没有检测到明显信号。CuY 分子筛脱附时 (图 7(b)), DMS 均只有一个主要的脱附峰 (200 °C 左右), 且相对 AgY 分子筛而言, DMS 解吸信号下降得更早更快, 在 400 °C 后逐渐解吸完全。这说明 DMS 在 CuY 分子筛上解吸更加容易。此外, 在 N_2 与 N_2+O_2 的气氛下, 脱附产物会存在差别。在 N_2 脱附条件下, 脱附产物中仅有 DMS 和 H_2O , 而在 N_2+O_2 气氛下同时还检测出了 CO_2 及 SO_2 的信号。这说明通入 O_2 后, 吸附的 DMS 在脱附过程中发生反应, 产

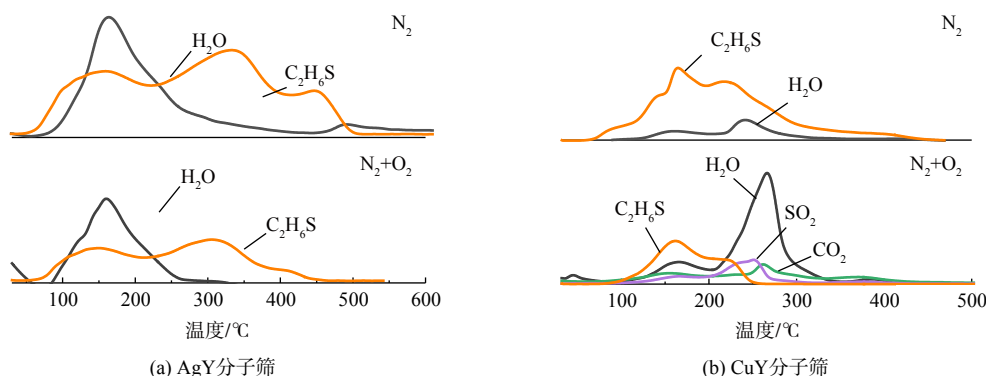


图 7 不同再生气氛下分子筛的脱附产物

Fig. 7 Desorption products for dimethyl sulfide adsorption on zeolites under different desorption atmosphere.

生 CO_2 及 SO_2 等产物。

2.4 离子交换分子筛的吸附再生性能

以 DMS 为模型物, 对吸附饱和的 AgY 及 CuY 分子筛进行循环动态吸脱附实验。脱附在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下通入 N_2+O_2 的气氛下进行吹扫热再生。如图 8 所示, 经 5 次循环再生后, CuY 分子筛环 DMS 穿透吸附性能可稳定维持在 97% 以上, 具备良好的热稳定性和再生性能。与 CuY 分子筛相比, AgY 分子筛对 DMS 络合吸附作用更强, 吸附分子更难从 AgY 分子筛中脱除, 所以热脱附并不彻底。AgY 分子筛 ($133\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 再生一次穿透吸附量降低 21% ($105\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 可能归因于活性 Ag 物种形貌分布在热再生过程中产生了某些变化, 但经 5 次循环再生后, 穿透吸附性能又逐渐恢复至约 90% ($122\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。这说明 AgY 分子筛可恢复并保持稳定吸附。

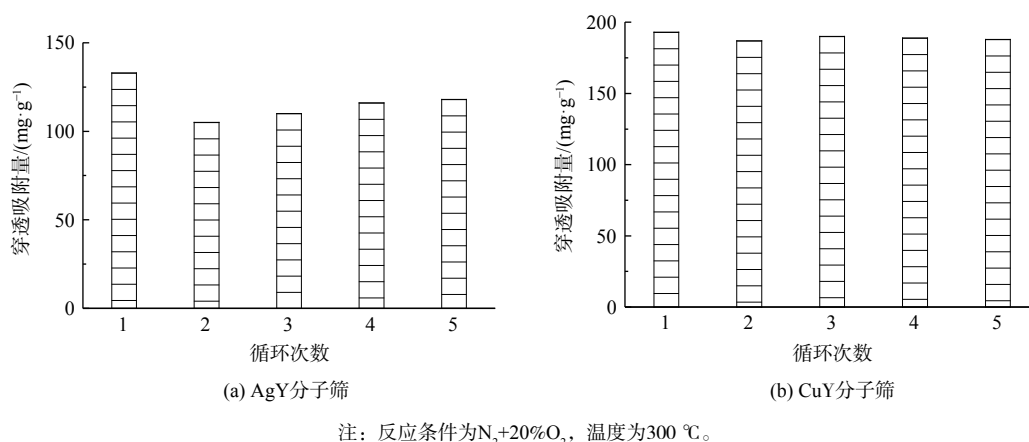


图 8 离子交换分子筛再生循环穿透吸附量

Fig. 8 Regeneration cycle penetration adsorption capacity of ion exchange molecular sieve

2.5 离子交换分子筛的双组分 VOCs 吸附性能

NaY 分子筛对双组分 (体积分数) VOCs ($0.005\%\text{PX}+0.005\%\text{DMS}$) 的吸附穿透如图 9 所示。无水蒸气存在时下, PX 穿透慢 (约 730 min), DMS 穿透快 (约 430 min), 且吸附 470 min 后 DMS 的 $C/C_0>1.0$, 直至 PX 吸附饱和才逐渐趋于平衡。这说明 NaY 分子筛对 PX 吸附能力远优于 DMS, PX 对分子筛吸附位点的竞争力更强, 且穿透后部分吸附的 DMS 逐渐被 PX 取代。这主要归因于与

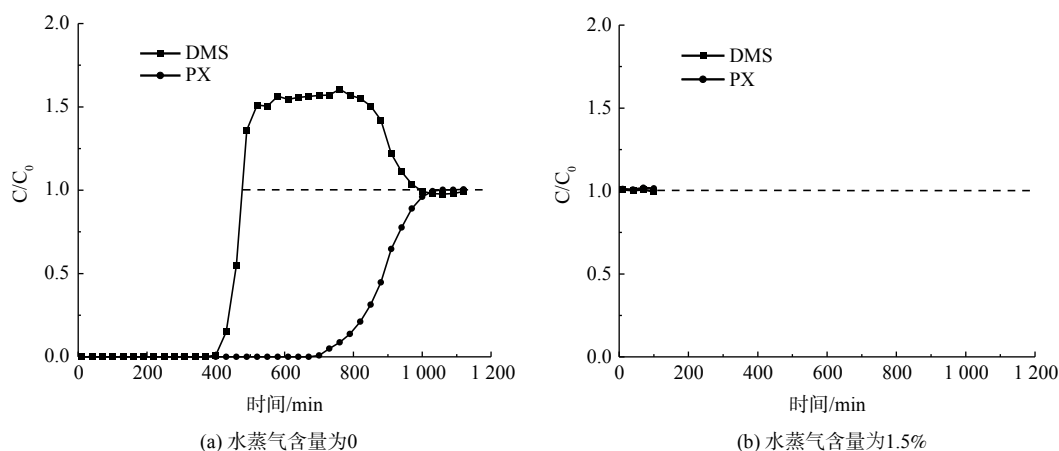


图 9 NaY 分子筛二甲基硫醚/对二甲苯竞争吸附穿透曲线

Fig. 9 Competitive adsorption penetration curve of dimethyl sulfide and p-xylene on NaY zeolite

较 DMS 相比, PX 的分子大小更接近分子筛孔道尺寸, 故更易被吸附。而当存在 1.5% 水蒸气时, NaY 分子筛对 PX 和 DMS 吸附能力均为 0, 吸附曲线均迅速穿透。这说明 H₂O 在分子筛上的竞争吸附能力最强, 可优先 VOCs 占据吸附位点。

AgY 分子筛对 PX、DMS 的混合体系的竞争吸附穿透曲线如图 10 所示。无水蒸气存在时, PX 比 DMS 提前 300 min 穿透, 在吸附 460 min 后 PX 的 $C/C_0>1.0$, 直至 DMS 吸附饱和才趋于平衡。这说明混合气氛下, AgY 分子筛具有优异的 DMS 吸附性能, DMS 比 PX 具有竞争吸附优势, 可优先占据吸附位点。而当 1.5% 水蒸气存在时, 由于 DMS 及 H₂O 的竞争吸附, PX 的附性能更差, 穿透时间缩短 (约 145 min)。而 DMS 穿透时间依然可维持在 600 min 以后, 吸附性能受 H₂O 影响较小。这可能是由于 DMS 小分子在微孔 AgY 分子筛内部快速扩散, 与 Ag 离子络合形成 Ag—S 键, 从而被优先吸附抑制 H₂O 的竞争吸附^[19]。

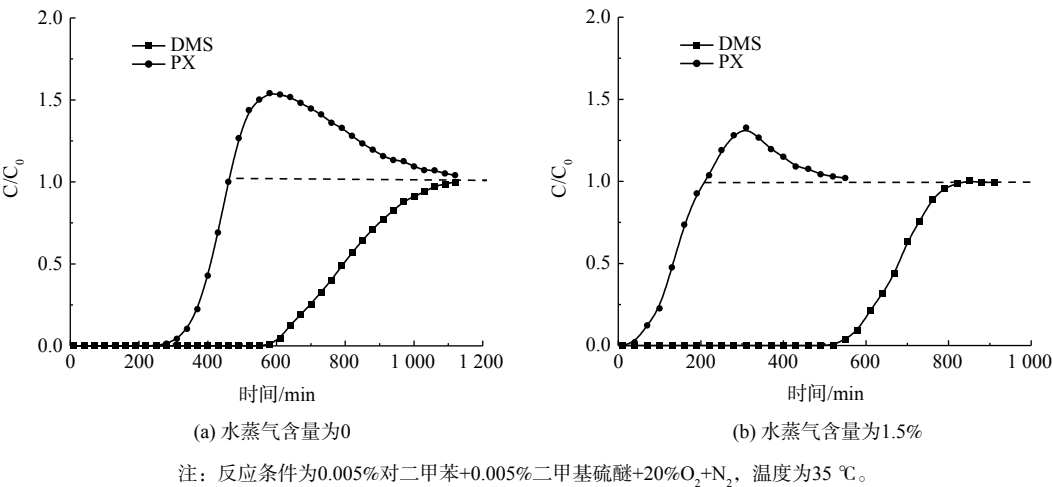


图 10 AgY 分子筛二甲基硫醚/对二甲苯竞争吸附穿透曲线
Fig. 10 Competitive adsorption penetration curve of dimethyl sulfide and p-xylene on AgY zeolite

AgY 分子筛对 VOCs (PX、DMS) 的竞争吸附穿透吸附量总结如表 3 所示。无水蒸气存在时, NaY 分子筛仅能有效吸附 PX, 对 DMS 的吸附量相对较低。AgY 分子筛总 VOCs 吸附量略低, 但能同时吸附两种 VOCs, 且吸附量均高于 80 mg·g⁻¹。而当 1.5% 水蒸气存在时, NaY 分子筛对 VOCs 的吸附能力为 0, 而 AgY 分子筛对 VOCs 总吸附量保持在 96 mg·g⁻¹, 且对 DMS 具有绝对的竞争吸附优势。结果表明, Ag 离子交换改性可提高 NaY 分子筛的抗水性, 将其使用范围拓宽至含湿条件, 同时可提高对 DMS 等小分子硫化物的吸附选择性。

3 结论

1) Cu 及 Ag 离子交换分子筛的 DMS 吸附量显著提升。无水蒸气存在时, CuY 分子筛的 DMS 穿透吸附量最高 (203 mg·g⁻¹), 穿透吸附量提升 130%。1.5% 水蒸气存在时, 只有 Ag 离子能抑制 H₂O 的竞争吸附, AgY 分子筛的 DMS 穿透吸附量最高 (99 mg·g⁻¹)。两种分子筛多次循环再生后吸附容量无明显下降。

表 3 离子交换改性分子筛对 PX 和 DMS 的穿透吸附量
Table 3 Penetration adsorption capacity of PX and DMS on ion-exchange modified molecular sieves

分子筛	水蒸气含量	VOCs 穿透 吸附量/(mg·g ⁻¹)	DMS 穿透 吸附量/(mg·g ⁻¹)	PX 穿透 吸附量/(mg·g ⁻¹)
NaY	0	241	59	182
AgY	0	169	88	81
NaY	1.5%	0	0	0
AgY	1.5%	96	81	15

2) 分子筛 DMS 吸附性能的提升主要受 Cu、Ag 离子交换容量的影响, Cu、Ag 离子交换分子筛的微孔面积降低, 物理吸附性能减弱。然而, Cu、Ag 离子可与 DMS 进行配位络合, 化学吸附增强, 从而提升吸附性能。NaY 较 USY-3 分子筛具有更高的离子交换容量, 可为 DMS 提供更多吸附位点, 故其改性后吸附性能更优。

3) AgY 分子筛可同时吸附 PX、DMS 两种 VOCs, 且具有较好地抗水性和循环再生性能, 可用于含湿条件下 VOCs 中小分子硫化物的吸附净化。

参考文献

- [1] 苟志萌, 李照海, 何娇, 等. 大风量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 283-288.
- [2] 党小庆, 王琪, 曹利, 等. 吸附法净化工业 VOCs 的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(11): 3479-3492.
- [3] 李晓宁. 煤化工企业污水处理异味治理工艺方案设计[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [4] 刘星园, 张永锋, 肖凯, 等. 分子筛材料在 VOCs 吸附中的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 41(5): 2504-2510.
- [5] LI X, ZHANG L, YANG Z, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.
- [6] 李照海, 羌宁, 刘涛, 等. 活性炭和沸石分子筛处理非稳定排放 VOCs 气体的性能比较[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2933-2939.
- [7] 梁欣欣, 卜龙利, 刘嘉栋, 等. 分子筛负载型吸附剂对典型 VOCs 的吸附行为特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3152-3160.
- [8] SHEN X, DU X, YANG D, et al. Influence of physical structures and chemical modification on VOCs adsorption characteristics of molecular sieves[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106729.
- [9] 李智, 王建英, 王勇, 等. NaY 沸石分子筛在 VOCs 处理中的应用[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 2211-2221.
- [10] 吴琼, 栾志强, 崔振, 等. Y 型蜂窝分子筛疏水改性及对二甲苯吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(06): 1495-1498.
- [11] 周瑛, 卢哈锋, 王稚真, 等. VOCs 和水在 Y 型分子筛表面的竞争吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1653-1657.
- [12] 姚露露, 周燕芳, 郭珊珊, 等. Y 型与 ZSM-5 型分子筛吸附 VOCs 性能的对比[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 182-189.
- [13] 赵亚伟, 沈本贤, 孙辉, 等. 过渡金属改性 Y 型分子筛吸附脱除低碳烃中二甲基二硫醚[J]. *化工进展*, 2017, 36(6): 2190-2196.
- [14] 周广林, 蒋晓阳, 周红军. 吸附法脱除液化石油气中的二甲基二硫醚[J]. *现代化工*, 2014, 34(1): 72-74.
- [15] 吕梦颖, 李芹, 王晓胜, 等. 改性 ZSM-5 分子筛吸附脱除甲基叔丁基醚中的二甲基二硫醚[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2018, 43(3): 15-19.
- [16] SONG H, CUI X H, SONG H L, et al. Characteristic and adsorption desulfurization performance of Ag-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(37): 14552-14557.
- [17] RUI J, LIU F, WANG R, et al. Adsorptive desulfurization of model gasoline by using different Zn sources exchanged NaY zeolites[J]. *Molecules*, 2017, 22(2): 305.
- [18] 陈晓陆, 张朋, 高爽, 等. 改性 Y 型分子筛对硫化物吸附脱除规律的研究进展[J]. *山东化工*, 2018, 47(18): 45-47.
- [19] SATOKAWA S, KOBAYASHI Y, FUJIKI H. Adsorptive removal of dimethylsulfide and t-butylmercaptan from pipeline natural gas fuel on Ag zeolites under ambient conditions[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 56(1-2): 51-56.
- [20] DEZHI Y, HUAN H, XUAN M, et al. Adsorption-desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148-149: 377-386.
- [21] LIDAN L, JIE Z, CHONGPIN H, et al. Adsorptive separation of dimethyl disulfide from liquefied petroleum gas by different zeolites and selectivity study via FT-IR[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125: 247-255.
- [22] CHEN X, SHEN B, SUN H, et al. Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 227-236.
- [23] DEGHANI M, TADJARODI A. Formation and characterization of zeolite Y-platinum nanoparticles by rapid method of ultrasonic irradiation and investigation of its electrochemical property[J]. *Journal of Nanostructures*, 2020, 10(3): 486-496.
- [24] MENG B, REN S, LI Z, et al. Intra-crystalline mesoporous zeolite [Al, Zr]-Y for catalytic cracking[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 9293-9302.
- [25] MENG F, DING Y, MENG W, et al. Modification of molecular sieves USY and their application in the alkylation reaction of benzene with cyclohexene[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(29): 8935-8941.
- [26] KAREN M G-R, BETHZAELY F-R, FÉLIX R R, et al. A hierarchical porous carbon - Mn⁺ FAU (Mn⁺=Ni²⁺ or Cu²⁺) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 200: 225-234.

- [27] SONG H, CUI X H, SONG H L, et al. Characteristic and adsorption desulfurization performance of Ag-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 53(37): 14552-14557.
- [28] LEE D, KO E Y, LEE H C, et al. Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) using Na-Y and AgNa-Y zeolites for fuel cell applications[J]. Applied Catalysis A General, 2008, 334(1/2): 129-136.

(责任编辑: 靳炜)

Improvement of the adsorption performance of sulfur-containing VOCs by NaY zeolite modified by ion exchange method

HUANG Jian¹, LI Xianfeng², XIE Jun², CHEN Yaoji¹, DENG Liping¹, LI Chaoqun², XU Wenqing^{2,*}

1. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd, Hangzhou 310013, China; 2. Research Center for Process Pollution Control, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author, E-mail: wqxu@ipe.ac.cn

Abstract In order to solve the problem of poor adsorption performance of zeolites for small sulfur-containing VOCs under wet conditions and achieve efficient capture, different metal ions (Ag, Cu, Mg, Zn, Ce, Ca, etc.) were selected to modify NaY and USY-3 zeolites by liquid phase ion exchange method. The sulfur-containing VOCs adsorption performance of modified zeolites under aqueous conditions was investigated by using Dimethyl sulfide (DMS) as a model. Furthermore, the ion-modified molecular sieves with excellent performance were used in multi-component VOCs competitive adsorption experiments to test their performance under actual industrial conditions. The results showed that both NaY and USY-3 molecular sieves could maintain structural stability after modification. Compared with USY-3 zeolites, NaY zeolites had higher ion exchange capacity, and the adsorption performance was improved significantly after ion exchange modification. CuY and AgY molecular sieves had excellent DMS adsorption performance (the penetration adsorption of CuY was $203 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and that of AgY was $132 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). However, only Ag ion exchange improved the water-resistance of NaY molecular sieves. The maximum DMS penetration adsorption capacity of AgY zeolites was $99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in the presence of 1.5% water vapor, and the adsorption capacity decreased by no more than 10% after 5 cycles of regeneration. In the presence of para-xylene (PX), the adsorption capacity of PX and DMS was higher than $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and DMS had an absolute competitive adsorption advantage. The experimental data showed that AgY molecular sieves had excellent water resistance and adsorption selectivity, and could provide reference to for its application in the adsorption and purification of small molecular sulfides in VOCs under wet conditions.

Keywords volatile organic compounds(VOCs); Y zeolite; adsorption and desorption; ion-exchanged