



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202104061 中图分类号 X701 文献标识码 A

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. [YAO Lulu, ZHOU Yanfang, GUO Shanshan, et al. Comparison of VOCs adsorption performance between Y and ZSM-5 zeolite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(1): 182-189.]

## Y 型与 ZSM-5 型分子筛吸附 VOCs 性能的对比

姚露露<sup>1</sup>, 周燕芳<sup>1</sup>, 郭珊珊<sup>1</sup>, 皇甫晨阳<sup>1</sup>, 马莹莹<sup>1</sup>, 刘昶帆<sup>1</sup>, 余子睿<sup>1</sup>, 陈金胜<sup>2</sup>, 金科<sup>3</sup>, 姜亨坡<sup>4</sup>, 王何灵<sup>5</sup>, 赵伟荣<sup>1,✉</sup>

1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 浙江省环境科技有限公司, 杭州 311121; 3. 江苏安琪尔废气净化有限公司, 无锡 214200; 4. 中策橡胶(安吉)有限公司, 湖州 313300; 5. 丽水经济技术开发区投资创业服务中心, 丽水 323010

**摘要** 从疏水性较好的分子筛中筛选出 2 类吸附性能优良的分子筛, 通过实验考察其对 VOCs 的吸附量、脱附量、吸附穿透曲线、脱附活化能等, 评价其对 VOCs 的吸附脱附性能; 评估了所选分子筛经多次吸附再生后的性能稳定性, 建立了一套分子筛工业应用性能指标体系。结果表明: Y 型分子筛性能优于 ZSM-5 型分子筛; 同种分子筛比表面积及孔径越大, 单位质量能吸附的 VOCs 量越多; 在甲苯/乙酸丁酯的竞争吸附体系中, Y 型分子筛及 ZSM-5 型对甲苯的吸附量较单组分情况下分别下降了 50.1%、40.1%, 而对乙酸丁酯的吸附量分别增加了 189%、102%; 甲苯在 Y 型分子筛上的脱附活化能为  $76.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 在 ZSM-5 分子筛上的脱附活化能为  $64.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Y 型分子筛和 ZSM-5 型分子筛均具有较好的循环使用性, 吸附性能稳定; Yoon-Nelson 模型能较好地拟合分子筛吸附穿透曲线, 拟合系数在 0.97 以上。

**关键词** Y 型分子筛; ZSM-5 型分子筛; VOCs; 吸附/脱附; 工业应用

近年来, VOCs 由于具有高危害性而成为学者们关注的热点<sup>[1-2]</sup>。目前, 沸石浓缩转轮、转筒是实现 VOCs 吸附的较先进设备, 而沸石分子筛是支撑其有效运行的关键<sup>[3]</sup>。分子筛种类繁多, 主要有丝光沸石、A 型、Y 型及 ZSM-5 型等。根据分子筛对水的亲和程度, 又可分为亲水性分子筛和疏水性分子筛 2 大类。前者常用于气体的除湿; 后者可用于 VOCs 的吸附, 且疏水性越强, 吸附效果越好<sup>[4-5]</sup>。

国内外对分子筛的研究主要集中于探讨 VOCs 种类、相对湿度、吸附温度等因素对分子筛吸附性能的影响<sup>[4,6-8]</sup>, 以及对分子筛脱附方式、脱附温度等方面进行分析<sup>[9-10]</sup>, 而鲜有报道从分子筛的工业适用性出发, 针对其应用性能指标进行综合评价。因此, 本研究利用初步筛选出的 2 类疏水性分子筛, 研究其对常见 VOCs 的吸附脱附性能指标及吸附动力学, 以期对分子筛的选择及应用提供参考。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

沸石分子筛: 国产 Y 型分子筛 A1(硅铝比 120)、A2(硅铝比 100); 国产 ZSM-5 型分子筛 B1(硅

收稿日期: 2021-04-11; 录用日期: 2021-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778564); 浙江省重点研发计划(2019C03113)

第一作者: 姚露露(1997—), 女, 硕士研究生, [yll150688@163.com](mailto:yll150688@163.com); ✉通信作者: 赵伟荣(1972—), 男, 博士, 副教授, [wzhaoh@vip.163.com](mailto:wzhaoh@vip.163.com)

铝比 400)、B2(硅铝比 800)。

有机溶剂及气体: 甲苯、乙酸丁酯、异丙醇、环己酮、苯乙烯(均为分析纯); 高纯氮气、高纯氦气、标准空气、高纯氢气。

仪器: 比表面积分析仪(3H-2000PS2 型吸附仪, 中国贝士德), 化学程序升温吸附仪(VDSorb-91i, 中国 Vodo), 气相色谱仪(GC-9790, 中国福立)。

## 1.2 比表面积及孔容测定

正式测定前, 样品先在 200 °C 下脱气 3 h。样品比表面积计算采用 Brunauer-Emmet-Teller(BET)方法, 微孔孔容计算采用 t-plot 方法<sup>[11]</sup>, 总孔容计算采用 Barret-Joyner-Halenda(BJH)方法。

## 1.3 单组分 VOCs 静态吸附脱附实验

实验参照《分子筛静态水吸附测定方法》(GB 6287-1986)中的方法<sup>[12]</sup>。称取适量分子筛于称量瓶中, 质量记为  $m_1$ , 再将盛有分子筛的称量瓶放入底部装有污染物的干燥罐中, 恒温静置 24 h 后取出, 质量记为  $m_2$ 。静态吸附量的计算方法见式(1)。

$$q_{\text{静态}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中:  $q_{\text{静态}}$  为静态吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $m_1$  为恒温静置前分子筛及称量瓶的质量, g;  $m_2$  为恒温静置后分子筛及称量瓶的质量, g。

## 1.4 VOCs 动态吸附脱附实验

单组分 VOCs 吸附实验在化学程序升温吸附仪上进行。VOCs 气体通过鼓泡法产生, 通过调节流量及鼓泡温度进行浓度控制。样品在 40 °C 下吸附饱和, 经吹扫后进行热脱附。VOCs 通过热导检测器(TCD)检测, 并得到相应的吸附脱附曲线。气体浓度通过气相色谱仪测定。指定出口浓度与入口浓度之比为 0.1 时为吸附穿透, 此时分子筛吸附的 VOCs 量记为  $q_{\text{穿透}}$ , 吸附穿透时间记为  $t_{\text{穿透}}$ ; 分子筛吸附平衡时吸附的 VOCs 量记为  $q_{\text{平衡}}$ , 吸附平衡时间记为  $t_{\text{平衡}}$ ; 分子筛脱附得到的 VOCs 量记为  $q_{\text{脱附}}$ 。

多组分竞争吸附实验装置见图 1。以乙酸丁酯/甲苯作为竞争吸附体系, VOCs 通过鼓泡法产生, 与空气混合后进入管式吸附炉, 进出口气体浓度由气相色谱仪测定。

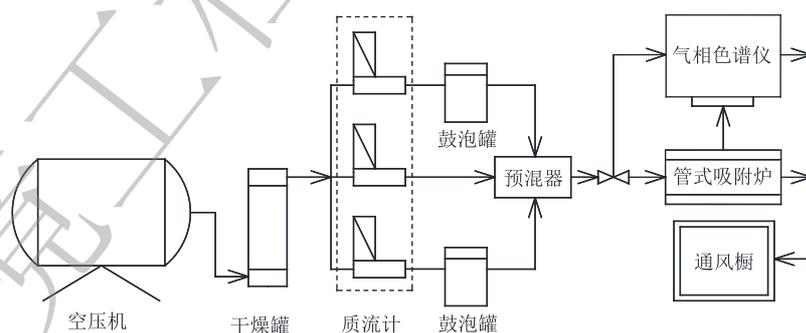


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

## 1.5 VOCs 脱附活化能测定

分子筛吸附饱和并吹扫后, 温度从 40 °C 升至 350 °C, 升温速率分别为 5、10、15 和 20 °C·min<sup>-1</sup>。分子筛对污染物的脱附活化能<sup>[13]</sup>通过式(2)计算得到。

$$\ln\left(\frac{R \cdot T_p^2}{\beta_H}\right) = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{E_d}{k_0}\right) \quad (2)$$

式中： $E_d$ 为脱附活化能， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\beta_H$ 为脱附升温速率， $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ； $k_0$ 为脱附速率， $\text{min}^{-1}$ ； $R$ 为气体常数； $T_p$ 为脱附峰的峰值温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积及孔容测定结果

图2为样品的氮气吸附脱附等温线。结合图2对样品的比表面积及孔容进行了计算，结果见表1。由表1可知，4种分子筛A1、A2、B1、B2的比表面积分别为646、564、364、375  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图2可知，Y型分子筛样品的吸附等温线为IV型吸附曲线，低压段吸附量迅速上升，表明其存在微孔；在相对压力( $p/p_0$ )为0.4~0.9时，出现H4型回滞环，表明其存在介孔<sup>[14]</sup>。ZSM-5型样品的吸附等温线为I型吸附曲线，不存在回滞环，为典型的微孔结构<sup>[15]</sup>，且吸附曲线和脱附曲线基本重合，说明其孔道结构较为规则<sup>[16]</sup>。

### 2.2 分子筛对VOCs的吸附及脱附特性

选择工业VOCs废气中常见的甲苯、乙酸丁酯、异丙醇、环己酮、苯乙烯作为污染物探针，针对若干个工业应用性能指标进行了分子筛单组分VOCs静态吸附及动态吸附脱附实验，同时考察分子筛对水的静态吸附能力。结果见表2。可以看出，4种分子筛都具有较好的疏水性及VOCs吸附性能，且Y型分子筛的综合吸附能力优于ZSM-5型分子筛。前者对于苯乙烯等易在孔道内聚合、难吸附的物质<sup>[17]</sup>具有较好的吸附效果，但动态脱附性能不佳。结合BET测试结果可知，分子筛的比表面积和孔容越大，越有利于对污染物的吸附。对同类分子筛，随着硅铝比的提高，对污染物的吸附量也相应增加。分子筛对VOCs的吸附是色散力和静电力的共同作用结果，因此，除分子筛本身的性质外，VOCs的物性(如分子的大小、极性、蒸气压等)也会影响分子筛的吸附效果<sup>[18-19]</sup>。由于大量吸附在分子筛表面的VOCs在吹扫时被带出，因而表现脱附量远小于吸附量<sup>[20]</sup>。因此，选取吸附性能较好的A1、B2分别代表Y型和ZSM-5型分子筛作进一步分析。

### 2.3 多组分污染物的竞争吸附

涂装行业废气是工业VOCs的重要来源之一，其具有风量、浓度低的特点<sup>[21]</sup>，常利用沸石分子筛转轮作为废气处理的浓缩装置。为评估分子筛对涂装行业废气的吸附效果，选取该类废气中含量较大的甲苯和乙酸丁酯作为目标污染物，构建多组分竞争吸附体系，污染物质量浓度设定为350  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。实验吸附穿透曲线如图3所示。可以看出，甲苯与乙酸丁酯在分子筛上存在竞争吸附和共吸附<sup>[22-23]</sup>。吸附初期主要表现为2种组分的共吸附，随着吸附的进行，甲苯吸附穿透曲线出现“驼峰”，吸附作用较强的乙酸丁酯开始置换吸附作用较弱的甲苯<sup>[24-25]</sup>，导致出现穿透曲线出口浓度高于入口浓度的现象。经计算，在多组分竞争吸附过程中，A1、B2分子筛对甲苯的平衡吸附量分别为48.2、40.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，较单组分吸附情况下分别减少了50.1%、40.1%；对乙酸丁酯的平衡吸附

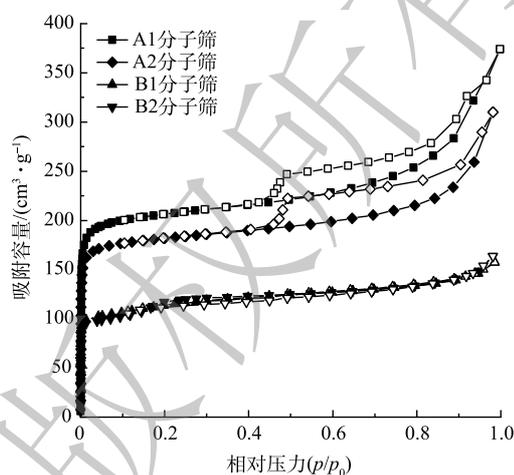


图2 分子筛样品的氮气吸附脱附等温线

Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of zeolites

表1 分子筛样品结构性质  
Table 1 Structural characteristics of zeolites

分子筛	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	总孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
A1	646	0.273	0.578
A2	564	0.244	0.480
B1	364	0.111	0.243
B2	375	0.168	0.253

表 2 分子筛吸附、脱附参数  
Table 2 Adsorption and desorption parameters of zeolites

分子筛	污染物	静态吸附 $q_{\text{静态}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	动态吸附、脱附					
			$t_{\text{穿透}}/\text{s}$	$q_{\text{穿透}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_{\text{平衡}}/\text{s}$	$q_{\text{平衡}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\text{脱附}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\text{脱附}}/q_{\text{吸附}}$
A1	甲苯	360.9	239.0	69.90	650.0	96.50	34.80	36.10%
	乙酸丁酯	351.9	790.0	45.90	1 318	63.30	34.50	54.50%
	异丙醇	321.4	128.0	14.30	1 061	58.30	16.70	28.60%
	环己酮	906.0	2 543	105.0	4 877	132.0	57.20	43.30%
	苯乙烯	1 621	2 119	54.30	6 557	91.60	2.960	3.230%
	水	63.30						
A2	甲苯	345.7	282.0	72.80	650.0	99.50	32.40	32.60%
	乙酸丁酯	341.7	630.0	39.20	1 322	62.00	33.50	54.00%
	异丙醇	310.8	104.0	11.20	1 103	56.20	17.40	31.00%
	环己酮	896.0	2 227	83.20	4 453	125.0	58.40	46.70%
	苯乙烯	1 310	2 074	48.40	5 917	86.70	2.850	3.290%
	水	62.50						
B1	甲苯	133.8	155.0	45.00	330.0	55.70	13.80	24.80%
	乙酸丁酯	174.0	522.0	30.40	731.0	38.00	12.30	32.40%
	异丙醇	103.7	230.0	30.20	501.0	40.40	16.30	40.30%
	环己酮	81.70	1 448	45.50	2 235	54.30	32.00	58.90%
	苯乙烯	159.6	702.0	17.40	1 464	30.30	15.60	51.50%
	水	21.10						
B2	甲苯	145.6	198.0	52.80	395.0	66.80	16.70	25.00%
	乙酸丁酯	181.0	503.0	32.40	820.0	47.50	11.60	24.40%
	异丙醇	110.3	238.0	27.40	424.0	35.60	13.50	37.90%
	环己酮	100.8	1 142	44.10	2 904	59.20	33.50	56.60%
	苯乙烯	180.6	701.0	20.30	1 592	31.40	12.20	38.90%
	水	14.67						

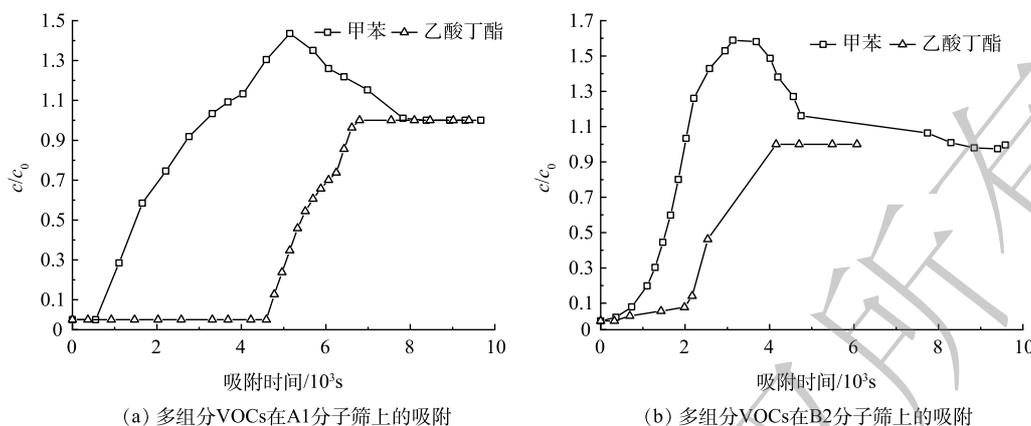
量分别为 183、95.9  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 较单组分吸附情况下分别增加了 189%、102%。这说明, 极性较强的组分在竞争吸附中更具优势, 从而吸附时平衡点后移, 吸附量增加; 而极性较弱的组分吸附时平衡点前移, 吸附量减小<sup>[26]</sup>。

#### 2.4 分子筛脱附活化能的测定

脱附效果是决定吸附剂可再生性能的重要因素<sup>[27]</sup>。图 4 为甲苯在 A1、B2 分子筛上的 TPD 曲线。由图 4 可看出, 2 种分子筛的脱附曲线上均只有 1 个脱附峰, 这表明甲苯在分子筛上只存在 1 种吸附位点<sup>[28-29]</sup>。在不同升温速率下, A1 分子筛的脱附峰值温度为 106.0 ~ 127.0  $^{\circ}\text{C}$ , B2 分子筛的脱附峰值温度为 99.9 ~ 123.0  $^{\circ}\text{C}$ ; 当温度超过 250  $^{\circ}\text{C}$  时, 甲苯在 2 个样品上均脱附完全。经计算, 甲苯在 A1 分子筛的脱附活化能为 76.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 在 B2 分子筛的脱附活化能为 64.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此结果与分子筛吸附结果相对应, 说明甲苯与 A1 分子筛之间存在更大的相互作用力, 脱附时难度更大<sup>[30-31]</sup>。

#### 2.5 分子筛的重复使用性能

吸附、脱附稳定性是评价吸附剂的重要指标之一, 图 5 为 2 种分子筛对甲苯经 5 次吸附、脱附

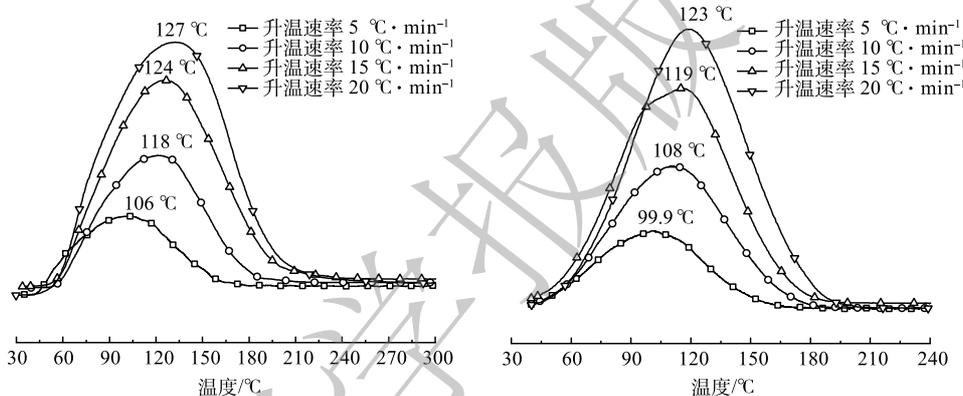


(a) 多组分VOCs在A1分子筛上的吸附

(b) 多组分VOCs在B2分子筛上的吸附

图3 多组分VOCs在不同分子筛上的竞争吸附

Fig. 3 Competitive adsorption of mixed VOCs on different zeolites

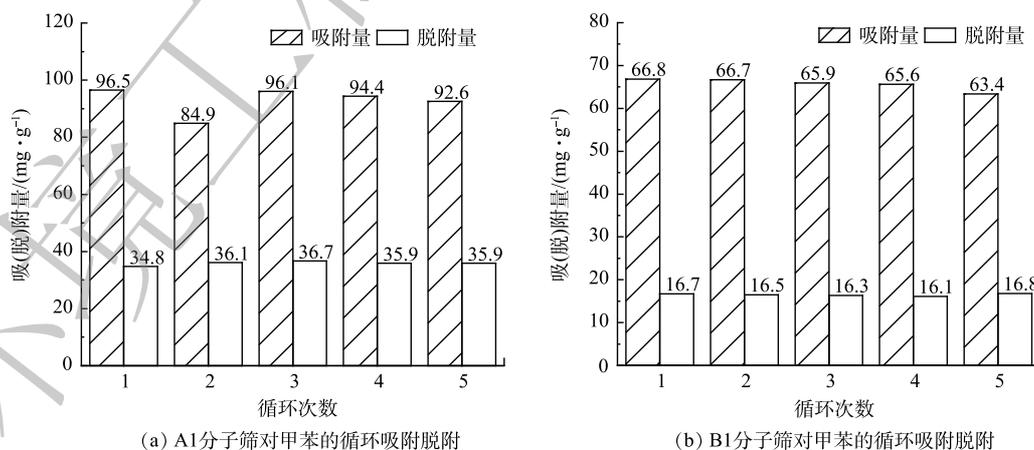


(a) 甲苯在A1分子筛上的脱附TPD曲线

(b) 甲苯在B2分子筛上的脱附TPD曲线

图4 甲苯在不同分子筛上的TPD曲线

Fig. 4 TPD curves of methyl benzene on different zeolites



(a) A1分子筛对甲苯的循环吸附脱附

(b) B1分子筛对甲苯的循环吸附脱附

图5 不同分子筛对甲苯的循环吸附脱附

Fig. 5 Cyclic adsorption-desorption of different zeolites toward methyl benzene

后的动态吸附量、脱附量。为排除设备管路内残留 VOCs 对脱附量测定结果的影响，脱附前需用常温洁净氮气对系统进行吹扫。而吹扫过程会带出较多吸附在分子筛表面且与分子筛结合力较弱

的有机物, 因此, 表观脱附量远小于吸附量。由图 5 可知, 5 次吸附-脱附循环后, A1 分子筛的吸附量下降了 4%, B2 分子筛的吸附量下降了 5%, 而两者的脱附量则基本未发生变化。这说明 2 种分子筛热稳定性能良好<sup>[32]</sup>, 对甲苯的吸附能力稳定。

### 2.6 VOCs 吸附动力学分析

为描述吸附质在吸附剂内的吸附行为及规律, 学者提出了多种吸附模型。其中, YOON 等<sup>[33]</sup>提出的 Yoon-Nelson 吸附模型对于 S 型穿透曲线具有较好的符合度<sup>[18]</sup>, 该模型计算式如式 (3) 所示。

$$t = \tau + \frac{1}{k'} \ln \frac{c}{c_0 - c} \quad (3)$$

式中:  $k'$  为速率常数,  $s^{-1}$ ;  $\tau$  为 50% 穿透的时间, s;  $c_0$ 、 $c$  分别为污染物的进出口质量浓度,  $mg \cdot m^{-3}$ 。

以  $\ln \frac{c}{c_0 - c}$  对  $t$  作图, 并进行线性回归, 结果如图 6(a) 和图 6(b) 所示。可以看出, 实验结果与拟合结果拟合较好, 可决系数在 0.97 以上。

根据得到的拟合直线的斜率和截距求出  $k'$  和  $\tau$ , 再代入式 (3) 后, 变形得式 (4)。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + e^{-k'(t-\tau)}} \quad (4)$$

根据式 (4) 作图得到拟合的穿透吸附曲线, 将拟合结果与实验结果对比, 结果见图 6(c) 和图 6(d)。可以看出, 两者具有较高的吻合度。因此, Yoon-Nelson 吸附模型能较好地模拟分子筛对 VOCs 物质的吸附情况, 可预测吸附出口浓度随时间的变化规律及吸附过程的相关参数。

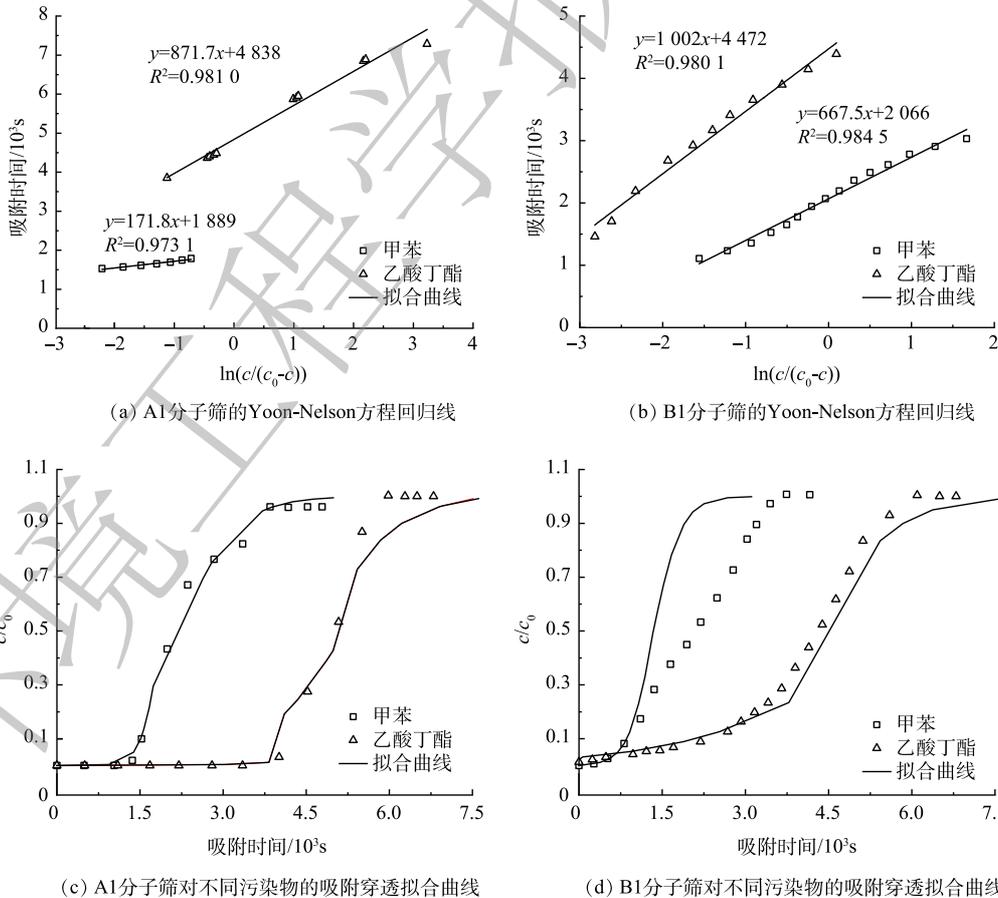


图 6 不同分子筛的 Yoon-Nelson 方程回归线及吸附穿透拟合曲线

Fig. 6 Regression line and simulated adsorption breakthrough curve of Yoon-Nelson equation of different zeolites

### 3 结论

1) Y型和ZSM-5分子筛均具有较好的VOCs吸附能力,且前者的性能优于后者。在本研究中,对同种分子筛而言,VOCs吸附性能与分子筛孔容、比表面积、硅铝比呈正相关关系。

2) Y型分子筛较适合于吸附含甲苯、环己酮、苯乙烯的废气,但对苯乙烯的脱附性能不佳;而ZSM-5分子筛适合于吸附含甲苯、环己酮的废气。

3) 在甲苯/乙酸丁酯的多组分竞争吸附体系中,由于竞争吸附作用导致甲苯穿透曲线出现了明显的“驼峰”。其中,Y型和ZSM-5分子筛对甲苯的吸附量较单组分吸附情况分别下降了50.1%、40.1%,而对乙酸丁酯的吸附量分别增加了189%、102%。

4) 甲苯脱附曲线表明,甲苯在A1及B2分子筛上均只有一个吸附位点;经计算,甲苯在A1分子筛的脱附活化能为 $76.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,在B2分子筛的脱附活化能为 $64.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5) ZSM-5型及Y型分子筛对甲苯均具有较好的重复使用性能,5次吸附-脱附循环后吸附量下降幅度在4%~5%。

6) Yoon-Nelson吸附模型能较好地模拟分子筛对VOCs的吸附情况, $R^2$ 大于0.97。

### 参考文献

- [1] ZHU Y, TILGNER A, HOFFMANN E H, et al. Multiphase MCM-CAPRAM modeling of the formation and processing of secondary aerosol constituents observed during the Mt. Tai summer campaign in 2014[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(11): 6725-6747.
- [2] YANG H H, GUPTA S K, DHITAL N B, et al. Comparative investigation of coal- and oil-fired boilers based on emission factors, ozone and secondary organic aerosol formation potentials of VOCs[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 92(6): 245-255.
- [3] 王旭, 吴玉帅, 杨欣, 等. 沸石分子筛用于VOCs吸附脱除的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2813-2826.
- [4] BHATIA S, ABULLAH A Z, CHENG T W. Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 73-81.
- [5] 吕双春, 葛云丽, 赵倩, 等. 高硅分子筛的合成及其在VOCs吸附去除领域的应用[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1492-1505.
- [6] DAI J Q, ZHAO C, HU X M. One-pot synthesis of meso-microporous ZSM-5 and their excellent performance in VOCs adsorption/desorption [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 96(1): 78-87.
- [7] LI M, LI Y W, LI W. Synthesis and application of Cu-BTC@ZSM-5 composites as effective adsorbents for removal of toluene gas under moist ambience: Kinetics, thermodynamics, and mechanism studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(6): 6052-6065.
- [8] 杜娟, 栾志强, 解强, 等. 蜂窝状ZSM-5型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4706-4711.
- [9] 任超, 高君安, 潘利鹏, 等. 典型挥发性有机物在疏水Y分子筛上的吸/脱附研究[J]. *煤化工*, 2020, 48(4): 19-23.
- [10] JEONGJUN L, JIHYUN J, JAEHYUK I, et al. Quantitative analysis of adsorption and desorption of volatile organic compounds on reusable zeolite filters using gas chromatography[J]. *Plos One*, 2020, 15(1): e0227430.
- [11] 曹宇, 陈标华, 张润铎. SBA-15介孔分子筛负载型过渡金属催化燃烧脱除乙腈废气[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(12): 2849-2855.
- [12] 化学工业部上海化工研究院. 分子筛静态水吸附测定方法: GB 6287-1986[S]. 北京: 中国标准出版社, 1986.
- [13] LI X, CHEN X, LI Z. Adsorption equilibrium and desorption activation energy of water vapor on activated carbon modified by an oxidation and reduction treatment[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(9): 3164-3469.
- [14] 张小雷. La改性多级孔HZSM-5在线催化提质生物油试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [15] 王达锐. ZSM-5分子筛孔道和结构多级化的方法及其催化性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [16] 卢哈锋, 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[J]. *高校化学工程学报*, 2012, 26(2): 338-343.
- [17] ZHAO F, SUN X, LU R, et al. Adsorption of methanol, methanal, toluene, ethylbenzene, and styrene in zeolites: A grand canonical monte carlo simulation study[J]. *NRC Research Press*, 2017, 95(12): 1241-1247.
- [18] 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.
- [19] 黄海凤, 戎文娟, 顾勇义, 等. ZSM-5沸石分子筛吸附-脱附VOCs的性能研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3144-3151.
- [20] SERRANO D P, CALLEJA G, BOTAS J A, et al. Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(22): 7010-7018.
- [21] 张亚刚, 孙亮, 李晶. 涂装车间有机废气治理研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2019, 22(3): 47-49.

- [22] 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.
- [23] 魏国平. 毫米级多孔碳珠的制备、活化及对挥发性有机物的高效去除[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [24] AZAMBRE B, WESTERMANN A, FINQUENEISEL G, et al. Adsorption and desorption of a model hydrocarbon mixture over HY zeolite under dry and wet conditions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119(1): 315-331.
- [25] KRAUS M, TROMMLER U, HOLZER F A. Competing adsorption of toluene and water on various zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 356-363.
- [26] 余岩松, 吴柳彦, 刘慧娟, 等. 双组分VOCs在吸附树脂上的吸附穿透特性[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 1982-1990.
- [27] 冷星月, 胡彩虹, 王炜月, 等. 低浓度挥发性有机物吸附浓缩材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(S2): 336-345.
- [28] WANG X, MA C, XIAO J A. Benzene/toluene/water vapor adsorption and selectivity of novel C-PDA adsorbents with high uptakes of benzene and toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 970-978.
- [29] MILOJEVIC-RAKIC M, DONDUR V, DAMJANOVIC-VASILIC L, et al. The accessibility of sites active in the dissociative adsorption of aromatic hydrocarbons in FeZSM-5 zeolite[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2018, 123(1): 231-246.
- [30] 高君安, 王伟, 张傑, 等. 用于高湿度废气中甲苯吸附净化的疏水型ZSM-5分子筛的合成及其吸附性能研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(1): 337-343.
- [31] 黄海凤, 褚翔, 卢哈锋, 等. 两种介孔分子筛动态吸附VOCs的研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4): 442-447.
- [32] 刘亚敏, 彭蕾, 苏凤英, 等. 多孔胺基化氧化石墨烯基材料对CO<sub>2</sub>的吸附性能研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 2016-2024.
- [33] YOON Y H, NELSON J H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life[J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1984, 45(8): 509-516.
- (责任编辑: 靳炜, 郑晓梅)

## Comparison of VOCs adsorption performance between Y and ZSM-5 zeolite

YAO Lulu<sup>1</sup>, ZHOU Yanfang<sup>1</sup>, GUO Shanshan<sup>1</sup>, HUANGFU Chenyang<sup>1</sup>, MA Yingying<sup>1</sup>, LIU Yifan<sup>1</sup>, YU Zirui<sup>1</sup>, CHEN Jinsheng<sup>2</sup>, JIN Ke<sup>3</sup>, JIANG Hengpo<sup>4</sup>, WANG Heling<sup>5</sup>, ZHAO Weirong<sup>1\*</sup>

1. College of Environment and Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Environmental Technology Co. Ltd., Hangzhou 311121, China; 3. Jiangsu Angel Exhaust Gas Purification Co. Ltd., Wuxi 214200, China; 4. Zhongce Rubber (An Ji) Co. Ltd., Huzhou 313300, China; 5. Investment and Entrepreneurship Service Center of Lishui Economic and Technological Development Zone, Lishui 323010, China

\*Corresponding author, E-mail: wrzhao@vip.163.com

**Abstract** Two kinds of zeolites with good absorbability and excellent hydrophobicity were selected as adsorbents. The experiments were conducted to study their adsorption capacity, desorption capacity, adsorption breakout curve, desorption activation energy, etc.. The adsorption and desorption properties for volatile organic compounds (VOCs) and the stability after reuse were evaluated, then a set of zeolites industrial application evaluation index system was established. The results indicate that the Y zeolites were superior to ZSM-5 zeolites in adsorption performance. The larger the specific surface area and pore size of zeolite were, the more VOCs could be adsorbed. In the competitive adsorption system of toluene/butyl acetate, the adsorption capacity of toluene decreased by 50.1% and 40.1%, respectively, and the adsorption capacity of butyl acetate increased by 189% and 102%, respectively, comparing with that of single component adsorption system. The activation energy of toluene desorption on Y zeolite and ZSM-5 were 76.7 kJ·mol<sup>-1</sup> and 64.7 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. Both Y zeolites and ZSM-5 zeolites had a good recycling performance. Yoon-Nelson model could fit the adsorption penetration curve well, and the fitting coefficient was above 0.97.

**Keywords** zeolite Y; zeolite ZSM-5; VOCs; adsorption/desorption; industrial application