

## VOCs 在吸附剂上吸附性能的热力学研究

岳旭<sup>1,2</sup>, 王胜<sup>1,\*</sup>, 高杨<sup>1</sup>, 刘旭<sup>1</sup>, 李德意<sup>1</sup>, 王建成<sup>3</sup>, 郝兵元<sup>2</sup>, 王树东<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023;

2. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用色谱法与热重(TG)法, 测量了正己烷、甲苯和乙酸乙酯在活性炭、5A、NaY、13X、ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$ 、300)、H $\beta$  以及 MCM-41 等吸附剂上不同温度下的吸脱附行为, 并基于反相气相色谱法测得的数据, 计算了其吸附热力学参数  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ , 分析了上述 VOCs 分子与吸附剂之间的作用机制, 并借助 FT-IR 验证了吸附质在分子筛表面的吸附机制。结果表明, 上述吸附过程存在物理吸附和化学吸附两种方式, 其中, 物理吸附的作用力大小与吸附剂的孔径分布和分子直径相关, 而化学吸附的作用力大小依赖于分子筛硅铝比和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$  等阳离子及吸附质分子的偶极矩, 且强的化学吸附使得部分吸附质分子的脱附温度高于 200 °C。

**关键词:** 脱附温度; VOCs; 反相气相色谱法; 吸附热力学

中图分类号: O657.71; X511

文献标识码: A

## Thermodynamics analysis on the adsorption behaviors of VOCs on various adsorbents

YUE Xu<sup>1,2</sup>, WANG Sheng<sup>1,\*</sup>, GAO Yang<sup>1</sup>, LIU Xu<sup>1</sup>, LI De-yi<sup>1</sup>,  
WANG Jian-cheng<sup>3</sup>, HAO Bing-yuan<sup>2</sup>, WANG Shu-dong<sup>1</sup>

(1. *Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;*

2. *College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

3. *Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)*

**Abstract:** The adsorption and desorption behaviors of *n*-hexane, toluene and ethyl acetate on activated carbon, 5A, NaY, 13X, ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$ , 300), H $\beta$  and MCM-41 at different temperatures were investigated by chromatography method and thermogravimetry (TG). And the adsorption thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$ ) were calculated based on the results obtained by inverse gas chromatography, by which, the interactions between adsorbent and VOC molecules were elucidated. In addition, the adsorption mechanisms of VOC molecules on molecular sieves were confirmed based on FT-IR results. There are two modes of spontaneous adsorption involving physical and chemical adsorptions. The physical adsorption strength is dependent on the pore size distribution of the adsorbent and the molecular diameter of the adsorbate, while the chemical adsorption strength is associated with the Si/Al ratio of the molecular sieve, the cations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ , and the dipole moment of the adsorbate molecules. Meanwhile, the presence of strong chemical adsorption makes desorption temperature up to 200 °C.

**Key words:** desorption temperature; VOCs; inverse gas chromatography; adsorption thermodynamics

挥发性有机物(VOCs)是影响大气环境的主要污染物之一,其和 $\text{NO}_x$ 在光热条件下发生光化学反应会诱发臭氧污染;此外,部分VOCs还具有生物毒性,其排放对人类和环境产生严重危害,从而引起人们的极大关注。世界各国针对VOCs的排放和治理出台了严格的法律法规<sup>[1]</sup>,如中国的“十三五”挥

发性有机物污染防治工作方案》等。就VOCs末端治理技术而言,根据VOCs浓度和气量的差异,又可以分为物理回收和化学降解两大类<sup>[2]</sup>。针对无组织大风量、低浓多组分混合VOCs而言,吸附浓缩-催化/热力燃烧组合是最经济有效的处理技术之一,吸附浓缩能有效降低后续VOCs净化的操作负荷,

Received: 2020-01-13; Revised: 2020-05-22

\* Corresponding author. Tel: 0411-84379332, E-mail: wangsheng@dicp.ac.cn.

The project was supported by The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFC0204302), National Natural Science Foundation of China (21676267) and Dalian Institute of Chemical Physics (DICP I201937).

国家重点研发计划(2016YFC0204302), 国家自然科学基金(21676267)和中国科学院大连化学物理研究所创新研究基金项目(DICP I201937)资助

而高效吸附剂的开发是关键<sup>[3]</sup>。吸附剂的循环再生性能决定着工艺的安全和技术经济性,根据《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》,热空气再生吸附剂时,分子筛的再生温度宜低于200℃,活性炭的再生温度宜低于120℃。如果能够开发具有低脱附温度的吸附剂,有助于提升过程安全性和能效。实验除选取活性炭外,还选择了孔径大小、硅铝比、阳离子种类等方面存在明显差异的七种商业常见分子筛吸附剂,前期研究发现微孔/介孔、硅铝比、配位阳离子H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>对不同VOCs的吸附容量与脱附温度存在显著的差异<sup>[4]</sup>。本研究拟通过色谱法及热重法进一步研究不同吸附剂对VOCs的吸脱附性能,并基于反相气相色谱法,对吸附质分子与吸附剂表面的吸附热力学参数(吸附热、 $\Delta G$ 、Gibbs自由能等)进行定量分析,揭示出内在的作用机制<sup>[5]</sup>,为高效吸附剂的开发应用提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),甲苯(色谱纯,天津市大茂化学试剂厂),乙酸乙酯(色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司)。

13X分子筛,NaY分子筛,5A分子筛,H $\beta$ 分子筛,ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=27,300)分子筛(球状,南开大学催化剂厂),MCM-41(全硅型)介孔分子筛(天津凯特新材料科技有限公司),活性炭(中国科学院大连化学物理研究所)。

BS124S电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),7890A气相色谱(TCD检测器,美国Agilent Technologies公司),STA 449F 3型同步热分析仪(德国NETZSCH公司),Autosorb-iQ2型物理吸附仪,NOVA2200e型自动比表面积和孔隙度分析仪(美国Quantachrome公司),Nicolet 6700型红外光谱仪(美国Thermo Scientific)。

### 1.2 吸附剂表征

利用同步热分析仪测定吸附剂动态饱和和吸附VOCs后最大脱附量对应温度,操作气氛为氩气,气体流量40 mL/min。称取吸附饱和后的样品15 mg置于刚玉坩埚内,分子筛以2℃/min的升温速率由30℃升温至300℃,活性炭以1℃/min的升温速率由30℃升温至120℃。

利用物理吸附仪测定吸附剂的微孔结构,自动比表面积和孔隙度分析仪上测定吸附剂的介孔结构。在测试前,将样品置于300℃下真空脱气处理

4 h(活性炭置于180℃下)。样品在液氩(用于微孔吸附剂)或液氮(用于介孔吸附剂)温度下进行氩气或N<sub>2</sub>吸附-脱附实验。孔径分布采用非定域密度泛函(NLDFT)方法得到。

利用红外光谱仪测定吸附剂对VOCs的吸附方式。测试前,将样品和干燥的KBr按一定质量比快速混合、研磨均匀,压片后置于透射池内进行表征。分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描32次,扫描4000-400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3 实验步骤

脱附实验:取置于VOCs质量浓度1600 mg/m<sup>3</sup>、载气空速16000 h<sup>-1</sup>、温度25℃、常压下吸附饱和后的60-80目吸附剂1 mL,装入 $\Phi$ 6优质色谱柱管(内壁钝化处理)中,用石英棉将吸附剂两端塞紧后,安装至气相色谱仪柱箱内连续测量脱附信号。脱附过程中载气为高纯氢气(99.999%,大连大特气体有限公司),载气空速为8000 h<sup>-1</sup>,在25℃保持5 min后,以2℃/min(活性炭为1℃/min)的升温速率程序升温至300℃(活性炭为120℃),维持4 h。

吸附热测量:取质量分别为0.2 g活性炭、0.4 g介孔MCM-41分子筛、0.5 g的5A、13X、NaY、ZSM-5(27,300)、H $\beta$ 分子筛(均为60-80目)放入色谱柱管中,用玻璃棉堵塞两端,安装至色谱仪中。实验前进行活化处理以去除杂质,活性炭与分子筛活化温度分别为200、400℃。载气为高纯氢气,流量为30 mL/min,待柱温至设定值并基线平稳后,为保证保留时间不受吸附质注射体积的影响,即此方法在无限稀释区中执行,使用微量注射器(上海高鸽工贸有限公司)进样0.2  $\mu$ L,重复三次,取保留时间平均值。此外,为进一步确保吸附剂表面的VOCs分子覆盖率接近零,分子间的相互作用力可以忽略,热力学函数完全由吸附剂和吸附质间的作用力决定,吸附热测量实验在较高的温度下进行。活性炭测量温度分别为70、80、90、100、110℃,其余吸附剂测量温度分别为220、230、240、250、260℃。

### 1.4 吸附热计算

根据吸附剂晶体结构和性质的差异,分别采用如下两种方法计算吸附热。

第一种方法:具有晶体结构的分子筛通过亨利常数计算吸附热<sup>[6]</sup>:

$$\mu = \frac{V_{\text{volumn}}}{Q_T} \left[ 1 - \frac{m_{\text{pellets}}}{V_{\text{column}} \rho_c} + \frac{m_{\text{pellets}}}{V_{\text{column}}} RTK' \right] + \frac{V_d}{Q_T} \quad (1)$$

亨利常数K'可以转化为无量纲常数K:

$$K = K' \rho_c RT \quad (2)$$

吸附热由van't Hoff计算得到:

$$K = K_0 e^{\frac{\Delta U}{RT}} \quad (3)$$

其中

$$\Delta U = \Delta H + RT \quad (4)$$

式中,  $\mu$  为保留时间, s;  $V_{\text{column}}$  为填充体积,  $\text{m}^3$ ;  $V_d$  为 VOCs 发生器和检测器之间的死体积,  $\text{m}^3$ ;  $Q_T$  为载气的总体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $m_{\text{pellets}}$  为吸附剂的填充质量, kg;  $T$  为床层温度, K;  $R$  为理想气体常数,  $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $\rho_c$  为由理想晶体模型计算得到的晶体密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $K'$  为亨利常数,  $\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{Pa})$ ;  $K_0$  为指前因子;  $\Delta U$  为吸附能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  $\Delta H$  为等量吸附热,  $\text{J}/\text{mol}$ 。

吸附过程中的吸附熵  $\Delta S$ ,  $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  [7]:

$$\Delta S = R \ln K_0 \quad (5)$$

吸附过程中的 Gibbs 自由能  $\Delta G$ ,  $\text{J}/\text{mol}$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

第二种方法, 具有不规则六边形碳层网状结构的活性炭 (AC) 与介于无定型无机多孔材料和具有晶体结构无机多孔材料间的有序介孔分子筛 MCM-41, 则通过比保留体积计算吸附热 [8]:

$$V_g = Fj \frac{(t_R - t_d)}{m} \left( \frac{p_0 - p_w}{p_w} \right) \left( \frac{T}{T_a} \right) \quad (7)$$

式中,  $j$  为 James-martin 压力校正因子:

$$j = \frac{3}{2} \left[ \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right] \quad (8)$$

在相对较低的表面覆盖率下, 吸附热  $\Delta H$  为  $\ln V_g$  对  $1/T$  的斜率:

$$\Delta H = -R \frac{\partial(\ln V_g)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (9)$$

式中,  $V_g$  为比保留体积,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $F$  为载气的体积流量,  $\text{M}^3/\text{s}$ ;  $t_R$  为保留时间, min;  $t_d$  为死时间, min;  $m$  为吸附剂的填充质量, g;  $T$  为床层温度, K;  $T_a$  为环境温度, 本文中为色谱进样口温度, K;  $p_i$  为柱入口压力, Pa;  $p_0$  为柱出口压力, Pa;  $p_w$  为  $T_a$  温度下水的饱和蒸气压, Pa。

吸附过程中的 Gibbs 自由能  $\Delta G$ ,  $\text{J}/\text{mol}$  [8,9]:

$$\Delta G = -RT \ln \left[ \frac{p_0 V_g}{\pi_0 S l} \right] \quad (10)$$

式中,  $\pi_0$  为吸附质气体在 De Boer 标准状态下的扩散压力, 取  $338 \mu\text{N}/\text{m}$ 。式中,  $S$  为吸附剂的比表面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

吸附过程中的吸附熵  $\Delta S$ ,  $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (11)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂孔道结构

当吸附质分子靠近吸附剂表面时, 固体表面与吸附质分子间发生相互作用, 而当分子位于两个表面间时 (狭缝孔) 产生势能叠加, 叠加的程度取决于吸附质分子与孔尺寸的相对大小。对于圆柱或球型孔, 势能更大。因此, 吸附剂的孔道结构对吸附性能具有显著的影响。图 1 为吸附剂的孔径分布。由图 1 可知, 13X、ZSM-5(27)、ZSM-5(300)、NaY、5A 都属于微孔分子筛 (孔径小于 2 nm), H $\beta$  与 AC 既有微孔, 亦有介孔 (孔径介于 2–50 nm) 结构, 而 MCM-41 以介孔结构为主。

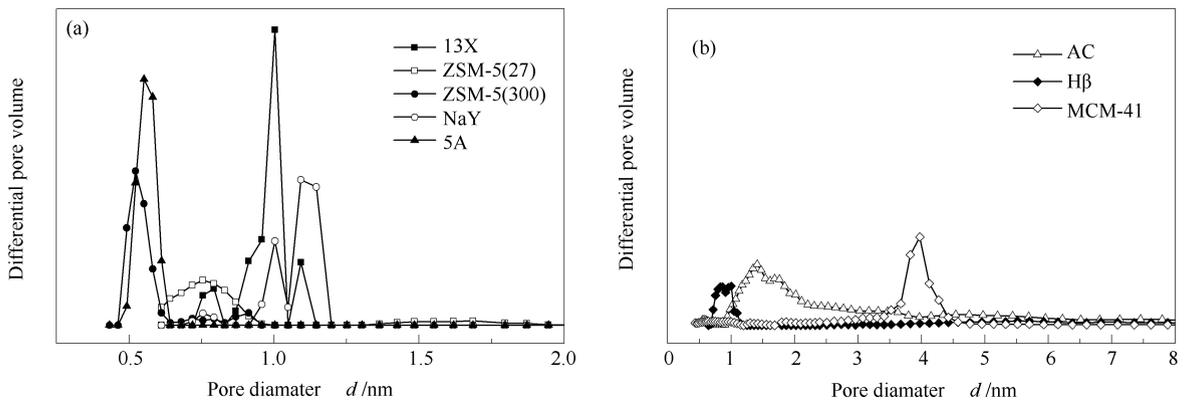


图 1 吸附剂的孔径分布

Figure 1 Pore size distribution of adsorbents

对于孔形状, 活性炭以裂缝形孔为主, 很少或没有圆柱形和球形孔。分子筛因其三维骨架结构往往

具有多维孔体系, 孔形状复杂, 多接近于圆柱形。而 MCM-41 则具有“蜂窝状”多孔结构, 孔道相互平

行,横截面呈六方排列,孔道形状接近圆柱孔或六角形孔。

## 2.2 脱附温度

相同脱附条件下,脱附温度一定程度上可以反映吸附分子与吸附剂间相互作用的强弱,脱附所需温度越高,作用力则越强。图2为VOCs在不同吸附剂上饱和吸附后的脱附曲线。由图2可以看出部分曲线有多个脱附峰存在,这与吸附剂的结构及吸附分子特性有关。吸附位点不同,对吸附质分子的作用力就可能不同,从而造成不同吸附位点吸附的分子脱附所需温度存在差异<sup>[10]</sup>。当吸附质分子尺寸小于吸附剂孔径时,如正己烷,其脱附峰数量与孔分布相对应;而当吸附质分子尺寸比较大时,如乙酸

乙酯和甲苯分子,分子不易进入到部分孔道,则较少出现多峰现象,但乙酸乙酯在13X、NaY、ZSM-5(300)、H $\beta$ ,及甲苯在H $\beta$ 、MCM-41上的脱附曲线也同样出现多峰现象,说明孔径大小对吸附强弱的影响是非常显著的。此外,甲苯或乙酸乙酯在13X和NaY上的脱附温度都高于200℃,而正己烷的脱附温度低于150℃,说明这两种吸附剂对甲苯和乙酸乙酯具有较强的吸附作用,而其余吸附剂对三种吸附质的脱附温度都低于200℃,而且脱附峰较窄,说明脱附速率较快,吸附作用较弱。AC和MCM-41介孔分子筛对三种吸附质脱附温度基本相同,说明两者对同一种VOCs的吸附作用相近。

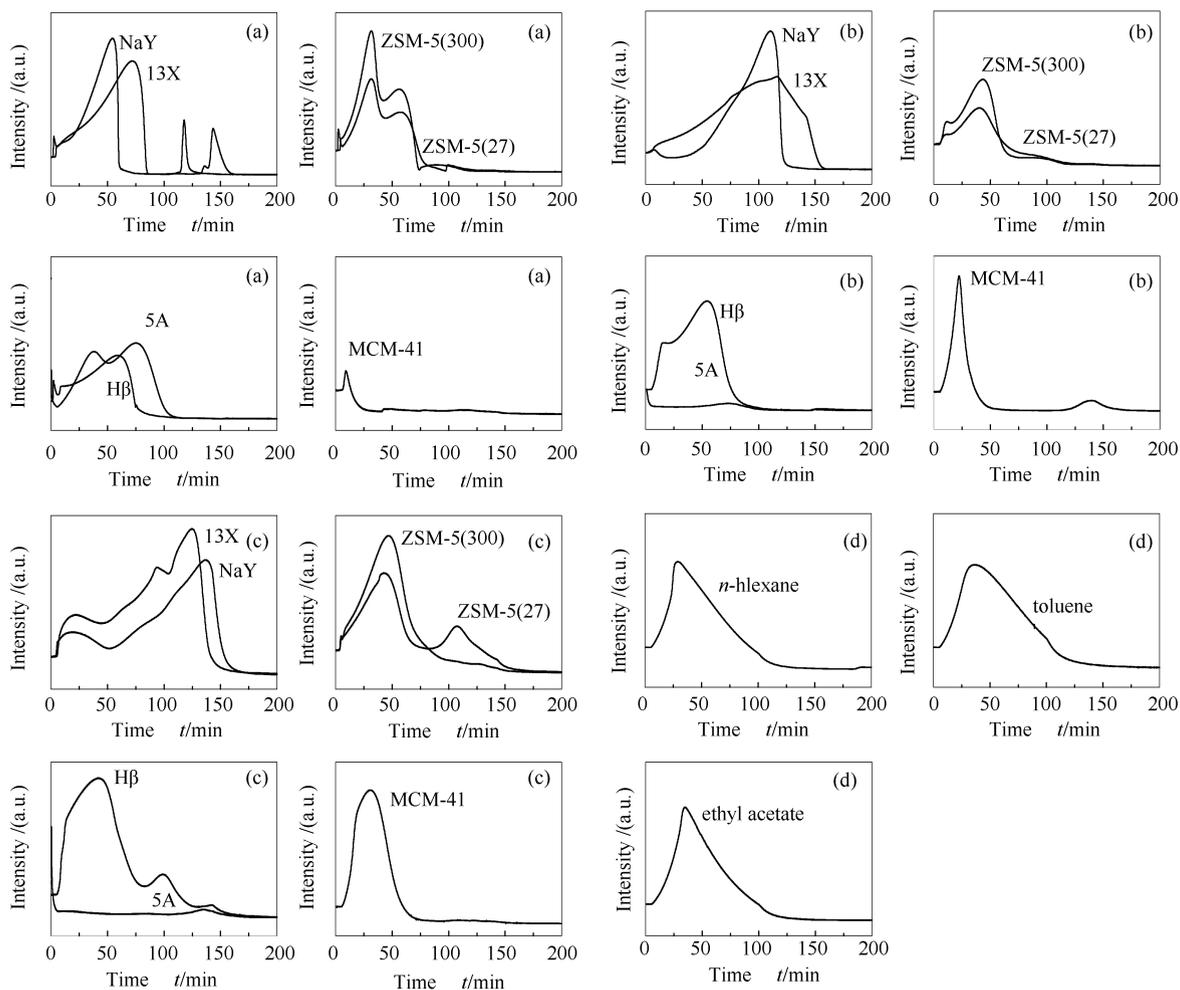


图2 饱和吸附VOCs后吸附剂的脱附曲线

Figure 2 Desorption curves of VOCs on adsorbents

(a): *n*-hexane; (b): toluene; (c): ethyl acetate; (d): AC adsorbent

此外,通过热重分析表征也进一步验证了不同情况下的脱附温度,见图3。DTG结果与色谱法相比较,脱附峰的数量相同,但是所对应脱附温度略

有提高,可能是由于色谱法实验使用的空速较大,高的传质推动力加快了吸附质分子从吸附剂上脱附。

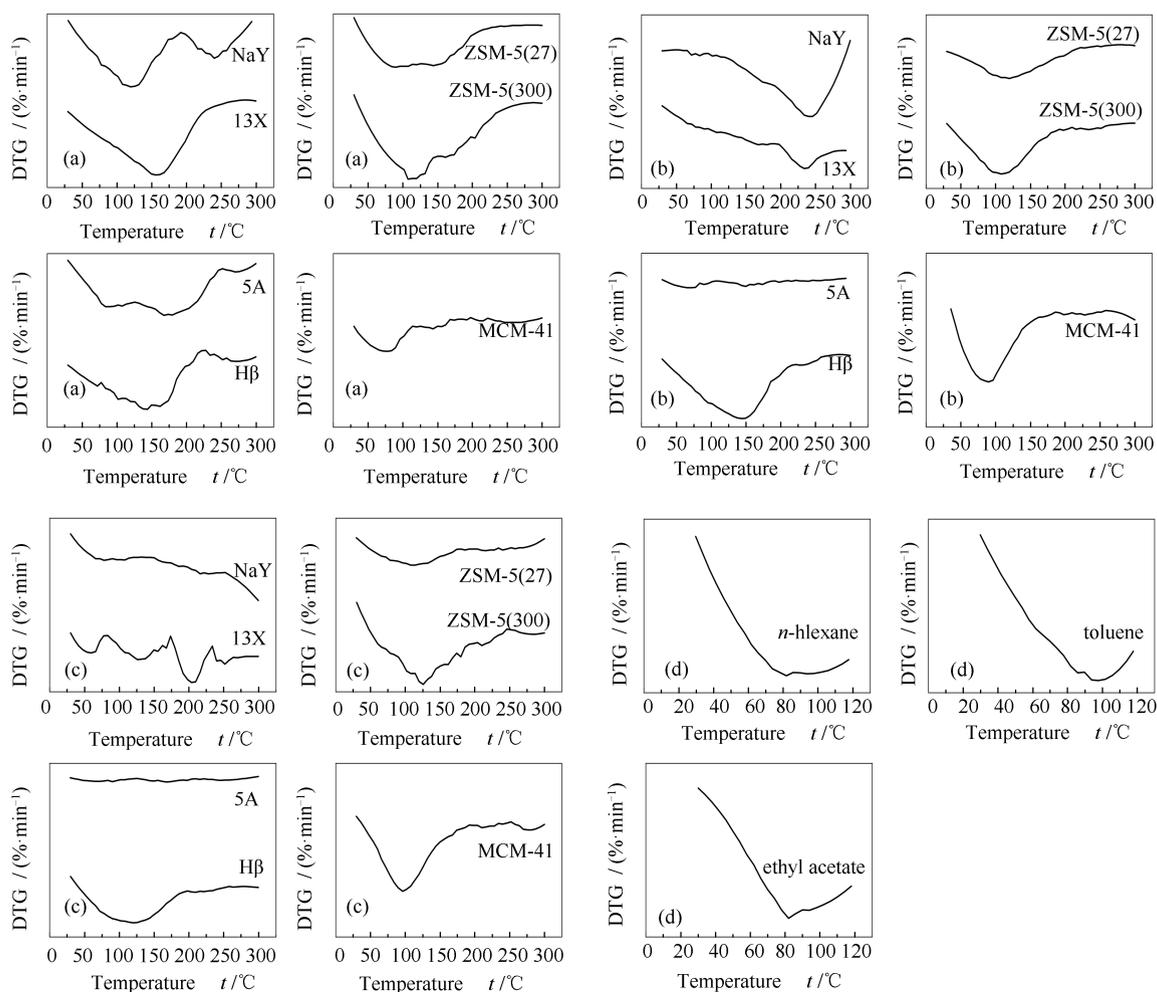


图 3 吸附剂对 VOCs 饱和吸附后的 DTG 曲线

Figure 3 DTG curves of VOCs on adsorbents

(a): *n*-hexane; (b): toluene; (c): ethyl acetate; (d): AC adsorbent

### 2.3 反相气相色谱法数据处理与分析

反相气相色谱法可以精准地测量吸附剂对特定 VOCs 吸附过程的吸附热,从而反映气固相间作用力的大小。图 4 与图 5 为 VOCs 在不同吸附剂上温度与亨利常数的自然对数  $\ln K$  或比保留体积的自然对数  $\ln V_g$  之间的关系,显然,两者皆与温度成线性关系。通过拟合,所有拟合直线的相关系数  $r^2 > 0.99$ 。

由图 4 可知,亨利常数总会随着温度的升高而减小。而对于吸附剂,亨利常数会随着吸附质的改变而改变,如乙酸乙酯和甲苯在 NaY 分子筛上的亨利常数大于正己烷,说明 NaY 对前两者的选择性更强;而对于 13X 分子筛,三种吸附质的亨利常数几乎相同且都相对较大,说明 13X 对三者都具有较高的选择性。

由图 5 可知, MCM-41 对三种吸附质的拟合直线斜率大致相同,说明吸附行为几乎相同, MCM-41

对三种吸附质没有特殊吸附选择性。而活性炭对乙酸乙酯的吸附不同于其他两种吸附质,这可能是由于活性炭表面大量存在的官能团所致。

由三种 VOCs 在不同吸附剂上低覆盖率情况下的吸附热(表 1)可见, VOCs 的吸附是一个放热过程。而且,具有较大偶极矩的乙酸乙酯在吸附剂上的吸附热一般要大于正己烷和甲苯,特别是在结构内有相对强的电场分布的吸附剂上吸附热更高,表明存在强的吸附作用和高的脱附温度,此结果与色谱法或热重分析仪的实验结果一致。甲苯在 ZSM-5(27) 分子筛上高的吸附热可能是由于甲苯  $\pi$  电子的作用;此外, ZSM-5(27) 分子筛具有接近甲苯分子动力学直径的孔径,孔内分子存在势能叠加作用;而在 NaY、13X 上由于较多的  $\text{Na}^+$  起到了 L 酸的作用,与甲苯分子间存在  $\pi$  键络合作用,导致分子筛对甲苯有高的吸附热<sup>[11,12]</sup>。5A 分子筛中的  $\text{Ca}^{2+}$  因其具有更多的电子会产生较强的电场,但由于甲

苯和乙酸乙酯分子难以进入孔道,吸附以表面物理吸附为主,所以甲苯和乙酸乙酯分子在5A上的吸附热小于可进入孔道内且具有势能叠加的正己烷分子。对ZSM-5(300)而言,甲苯和乙酸乙酯分子可

以进入部分具有较大尺寸的孔,所以偶极矩更大的乙酸乙酯的吸附热大于甲苯的吸附热,但是根据其孔径分布可知,大部分的孔尺寸小于甲苯和乙酸乙酯分子直径,故仍以表面物理吸附为主。

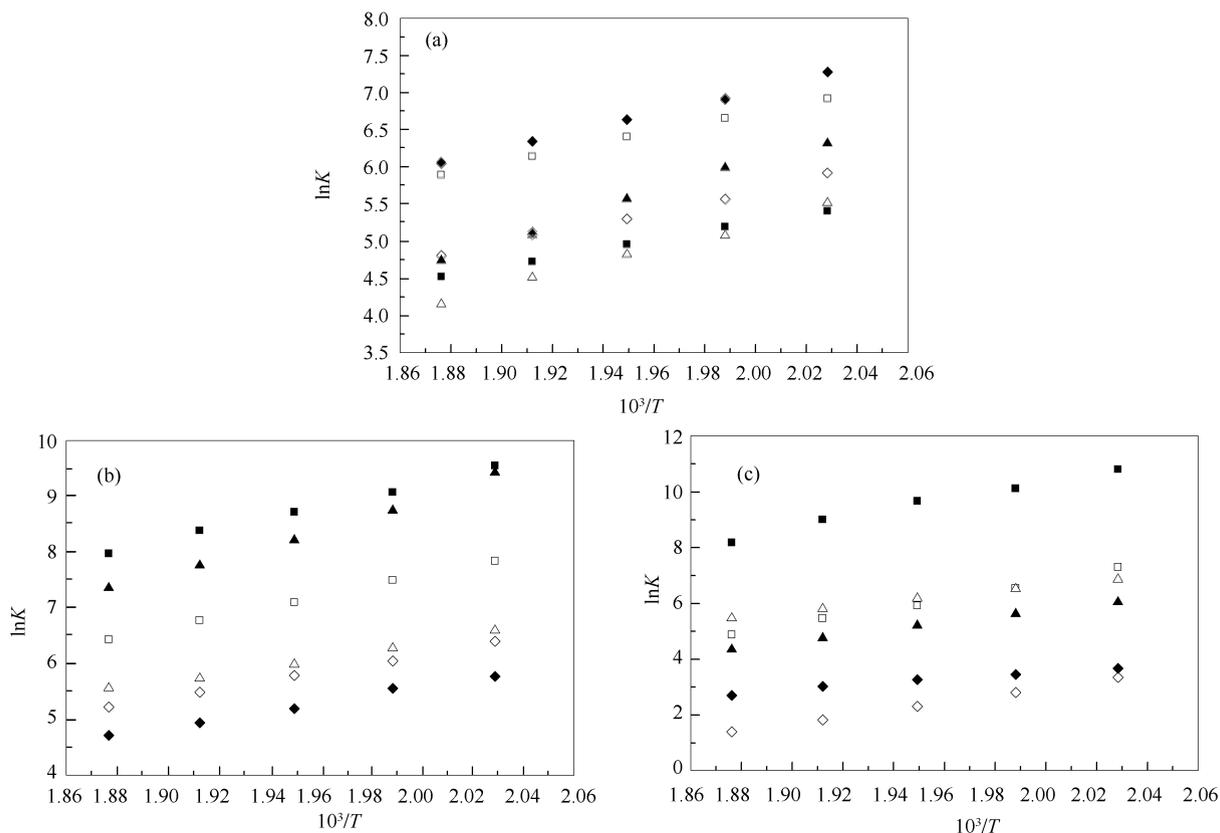


图4 温度与亨利常数自然对数  $\ln K$  的关系

Figure 4 Plot of  $\ln K$  vs  $1/T$  for the adsorption of VOCs on adsorbents  
 (a): *n*-hexane; (b): toluene; (c): ethyl acetate  
 ■: NaY; □: 13X; ▲: ZSM-5(27);  
 △: ZSM-5(300); ◆: 5A; ◇: H $\beta$

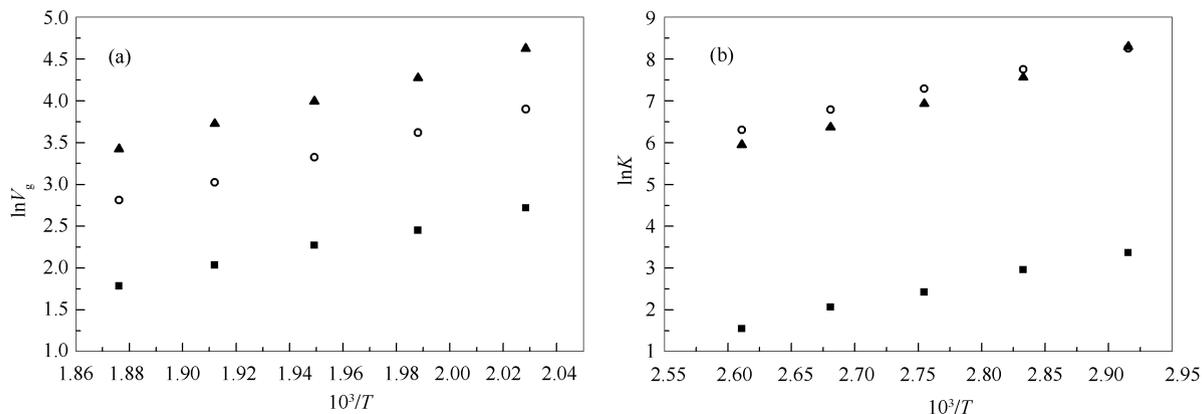


图5 温度与比保留体积自然对数  $\ln V_g$  的关系

Figure 5 Plot of  $\ln V_g$  vs  $1/T$  for the adsorption of VOCs on adsorbents  
 (a): MCM-41; (b): AC  
 ■: *n*-hexane; ○: toluene; ▲: ethyl acetate

表1 VOCs在吸附剂上的吸附热

Table 1 Adsorption heat for typical VOCs on different adsorbents\*

Adsorbent	$-\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	<i>n</i> -hexane	toluene	ethyl acetate
13X	51.54	73.24	125.39
NaY	44.65	79.61	134.72
5A	62.48	55.34	47.29
H $\beta$	54.96	59.57	99.42
ZSM-5(27)	84.24	107.92	88.92
ZSM-5(300)	67.38	53.01	72.23
MCM-41	51.55	60.80	65.00
AC	49.33	53.14	64.48

\*: adsorption heat obtained at  $t = 90\text{ }^\circ\text{C}$  for AC and at  $t = 240\text{ }^\circ\text{C}$  for other adsorbents

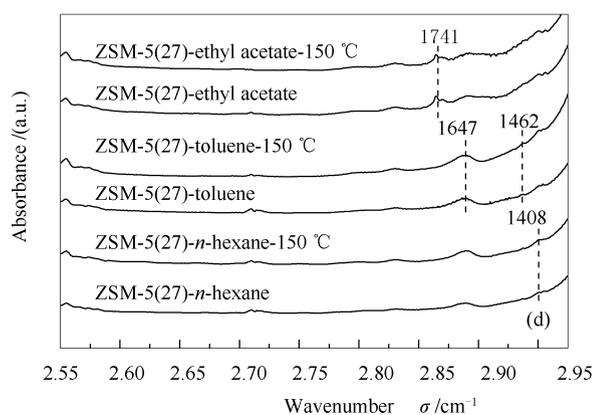
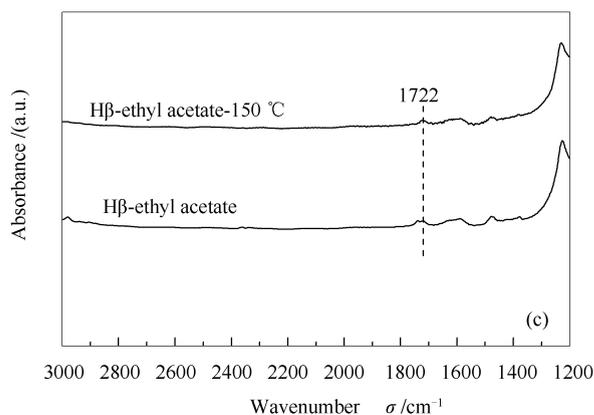
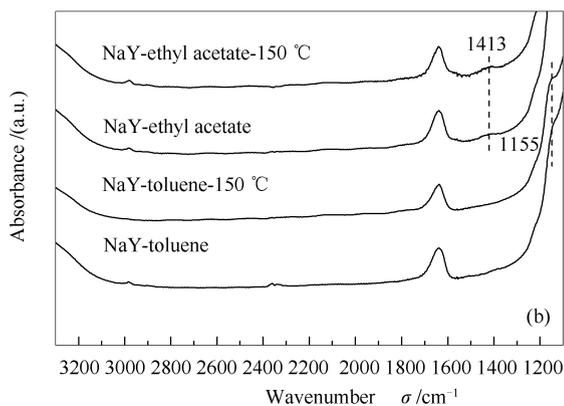
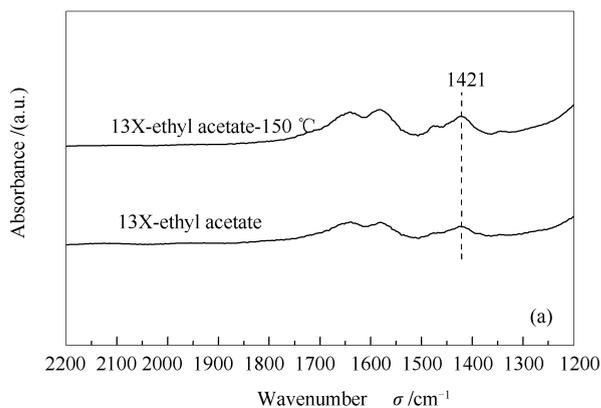


图6 VOCs在分子筛上的吸附FT-IR谱图

Figure 6 FT-IR spectra of VOCs adsorbed on zeolites

结果表明,经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 加热脱附后,部分吸收峰增强,如图6中乙酸乙酯在H $\beta$ 和ZSM-5(27)上的吸附,1730 $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰有明显的增加,此处为乙酸乙酯C=O伸缩振动吸收峰;在13X、NaY上的吸附,无明显的乙酸乙酯特征峰,但是分别在1421、1413 $\text{cm}^{-1}$ (羧酸C-O伸缩振动吸收峰)处的吸收峰都有明显的增加,说明乙酸乙酯在FAU分子筛上吸附发生了分解,同时表明乙酸乙酯在吸附剂

活性炭和MCM-41分子筛对三种VOCs吸附质的吸附热( $-\Delta H$ )都小于84 $\text{kJ/mol}$ <sup>[13]</sup>,以物理吸附为主。对所研究分子筛而言,硅铝比存在如下关系:MCM-41>ZSM-5(300)>ZSM-5(27)>H $\beta$ >NaY>13X>5A,而其对乙酸乙酯分子的吸附热也基本满足这一顺序,这是因为分子筛表面阳离子和吸附中心随着硅铝比降低而增加,以及结构中氧负原子的增多所致<sup>[14]</sup>,可见分子筛类吸附剂的硅铝比对具有较大偶极矩的分子吸附具有重要影响。

为进一步确定化学吸附的存在,对上述吸附热大于或接近84 $\text{kJ/mol}$ 的饱和吸附样品以及其在Ar气氛、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、8000 $\text{h}^{-1}$ 空速下脱附4h后的样品进行FT-IR表征,结果见图6。

上的吸附方式存在化学吸附。而正己烷在ZSM-5(27)的吸附,脱附后的红外谱图仅在1408 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰略有增强,1408 $\text{cm}^{-1}$ 波数为烷烃甲基上的C-H伸缩振动吸收峰,说明分子筛对正己烷的吸附过程,吸附热大于84 $\text{kJ/mol}$ 可能是由于势能叠加。甲苯在ZSM-5(27)上的吸附,1674、1462 $\text{cm}^{-1}$ (均为苯环的骨架伸缩振动吸收峰)处的吸收峰都有明显的增加;在NaY上的吸附热尽管小于84 $\text{kJ/mol}$ ,但

是在  $1155\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰依然略有增强,  $1155\text{ cm}^{-1}$  波数为苯环上的 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 说明一定程度上还存在化学吸附。

吸附熵变与吸附质分子在吸附剂表面上的排列方式有关, 存在的排列方式越统一, 则熵变的绝对值越大。由表 2 可知, 吸附剂对三种吸附质的  $\Delta S$  都为负数, 说明吸附过程中吸附质分子更加有序。

表 2 VOCs 在吸附剂上的吸附熵

Table 2 Adsorption entropy for typical VOCs on different adsorbents\*

Adsorbent	$-\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^*$		
	<i>n</i> -hexane	toluene	ethyl acetate
13X	55.55	91.91	202.83
NaY	54.20	91.08	191.84
5A	76.64	74.53	75.45
H $\beta$	73.30	78.08	184.79
ZSM-5(27)	128.88	152.15	140.90
ZSM-5(300)	102.02	63.98	100.37
MCM-41	92.05	101.31	103.97
AC	130.13	100.19	134.45

\*: adsorption entropy obtained at  $t=90\text{ }^\circ\text{C}$  for AC and at  $t=240\text{ }^\circ\text{C}$  for other adsorbents

由熵变可以推断一般情况下乙酸乙酯分子在吸附剂表面上的排列方式比其他两种吸附质分子更为复杂。熵变受孔道维数、吸附剂-吸附质间作用力以及吸附质分子的对称性等多种因素影响。相对于具有二维、三维吸附孔道的吸附剂, 具有平行二维孔道的 MCM-41, 熵变较大, 如正己烷在 MCM-41 上吸附的熵变大于 5A、13X、NaY、H $\beta$  等, 但 ZSM-5 分子筛的小孔道接近于正己烷分子直径, 吸附势能大, 孔道内分子运动方式单一, 最终导致熵变大于 MCM-41。而乙酸乙酯在分子筛上的吸附具有较大的熵变是由于强的吸附作用力所致。此外, 苯分子因其具有良好的对称性, 其熵变通常也大于其他吸附质, 如甲苯和间二甲苯。

吸附自由能  $\Delta G$  的正负能反映吸附行为的自发性, 而其绝对值的大小可以表明吸附趋势的大小。表 3 计算了吸附剂对三种吸附质吸附过程的吉布斯

自由能, 可以看到, 即使在高温下, 吸附过程也是自发的。MCM-41 对六种吸附质的  $\Delta G$  绝对值随着分子直径依次增大, 由此得出, 当吸附剂孔道尺寸大于吸附质分子直径时, 分子直径越大, 越容易吸附。结合前文脱附温度的研究结果, 发现一般情况下脱附所需温度越高, 自由能  $\Delta G$  的绝对值越大, 如乙酸乙酯在 NaY 与 13X 分子筛上的吸附。另外, 通过比较不同吸附剂间的热力学参数, 可以发现  $\Delta G$  的大小依赖于分子筛硅铝比、作用力大小、吸附容量等多个参数的协同作用。

表 3 VOCs 在吸附剂上的吉布斯自由能

Table 3 Adsorption Gibbs free energy for typical VOCs on different adsorbents

Adsorbent	$-\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	<i>n</i> -hexane	toluene	ethyl acetate
13X	23.04	26.09	21.34
NaY	16.84	32.89	36.31
5A	23.16	17.11	8.58
H $\beta$	17.35	19.52	4.62
ZSM-5(27)	18.12	29.87	16.64
ZSM-5(300)	15.04	20.19	20.74
MCM-41	4.33	8.83	11.67
AC	2.09	16.77	15.67

\*: Gibbs free energy of adsorption obtained at  $t=90\text{ }^\circ\text{C}$  for AC and at  $t=240\text{ }^\circ\text{C}$  for other adsorbents

### 3 结论

系统研究了典型的三种 VOCs (甲苯、正己烷和乙酸乙酯) 在微孔、介孔分子筛和活性炭表面的脱附行为, 通过吸附剂脱附温度和吸附性能的热力学研究, 阐明 VOCs 在吸附剂表面的物理吸附和化学吸附共存的吸附模式, 化学吸附相对于物理吸附更加具有选择性。吸附剂孔道结构、分子筛的硅铝比、阳离子以及吸附质的物理性质等因素都会影响吸附质-吸附剂间的相互作用力。通过脱附温度和吸附热能够定性定量描述这种相互作用力的强弱; 亨利常数能够衡量吸附的选择性; 吸附熵变一定程度上反应了吸附质在吸附剂表面上排列方式的复杂性。相关研究结论为吸附剂改性和应用提供了依据。

### 参考文献

- [1] 李长英, 陈明功, 盛楠, 刘启飞, 胡祖和, 方敏, 张涛. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 917-925. (LI Chang-ying, CHEN Ming-gong, SHENG Nan, LIU Qi-fei, HU Zu-he, FANG Min, ZHANG Tao. The characteristics and development of volatile organic compounds treatment technology[J]. Chem Ind Eng Prog, 2016, 35(3): 917-925.)
- [2] 薛梦婷, 李勇. VOCs 在分子筛上吸附性能的研究进展[J]. 无机盐工业, 2019, 51(5): 12-16. (XUE Meng-ting, LI Yong. Research progress on adsorption properties of volatile organic compounds on molecular sieves[J]. Inorg Chem Ind, 2019, 51(5): 12-16.)
- [3] 孙健, 戴维杰, 肖伟豪, 郭春梅, 孔繁鑫, 陈进富. 挥发性有机物吸附材料研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(7): 58-62. (SUN Jian, DAI Wei-jie, XIAO Wei-hao, GUO Chun-mei, KONG Fan-xin, CHEN Jin-fu. Research progress of absorption material for

volatile organic compounds[J]. Mod Chem Ind, 2017, **37**(7): 58–62.)

- [4] 岳旭, 王胜, 刘旭, 李德意, 王树东, 王建成, 郝兵元. 吸附剂动态吸-脱附挥发性有机废气性能研究[J]. 燃料化学学报, 2020, **48**(1): 120–128.  
(YUE Xu, WANG Sheng, LIU Xu, LI De-yi, WANG Shu-dong, WANG Jian-cheng, HAO Bing-yuan. Insights on dynamics adsorption/desorption of volatile organic compounds on different adsorbents[J]. J Fuel Chem Technol, 2020, **48**(1): 120–128.)
- [5] ASKIN A, INEL O G. Evaluation of the heat of adsorption of some *n*-alkanes on alumina and zeolite by inverse gas chromatography[J]. Sep Sci Technol, 2001, **36**(3): 381–397.
- [6] CANET X, GILLES F, SU B L, DE WEIRELD G, FRERE M, MOUGIN P. Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various faujasites in the Henry domain. 2. Composition effect in X and Y zeolites[J]. J Chem Eng Data, 2007, **52**(6): 2127–2137.
- [7] RUTHVEN D M, KAUL B K. Adsorption of aromatic-hydrocarbons in nax zeolite .1. Equilibrium[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, **32**(9): 2047–2052.
- [8] DIAZ E, ORDONEZ S, VEGA A, COCA J. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography[J]. J Chromatogr A, 2004, **1049**(1/2): 139–146.
- [9] MILONJIC S K. Surface properties of metal ions modified silicas[J]. Colloid Surf A, 1999, **149**(1/3): 461–466.
- [10] SERRANO D P, CALLEJA G, BOTAS J A, GUTIERREZ F J. Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1, ZSM-5, TS-1 and Beta zeolites by TPD techniques[J]. Sep Purif Technol, 2007, **54**(1): 1–9.
- [11] ANGELL C L, HOWELL M V. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules; III. Aromatic hydrocarbons[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, **28**(2): 279–287.
- [12] WANG L, SUN B, YANG F H, YANG R T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by  $\pi$ -complexation and carbon adsorbents [J]. Chem Eng Sci, 2012, **73**: 208–217.
- [13] IRA N. LEVINE. Physical Chemistry[M]. 6th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2008: 570–575.
- [14] CANET X, NOKERMAN J, FRERE M. Determination of the Henry constant for zeolite-VOC systems using massic and chromatographic adsorption data[J]. Adsorption, 2005, **11**(1): 213–216.