



# 酸/碱/盐改性增强分子筛对苯乙烯的吸脱附性能

李瑞洁<sup>1</sup>, 邓毅强<sup>2</sup>, 纪宇飞<sup>1</sup>, 罗颖鸿<sup>1</sup>, 赵彩悦<sup>1</sup>, 叶代启<sup>1,3</sup>, 吴军良<sup>1,3</sup>✉

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 长兴电子(苏州)有限公司, 苏州 215151; 3. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006

**摘要** 苯乙烯由于易在吸附材料上发生聚合导致采用吸附法处理时难以脱附, 如何实现苯乙烯的有效脱附是当前挥发性有机物(VOCs)污染治理领域公认的技术难题。采用一种高硅分子筛作为吸附剂, 研究了硝酸、乙酸钠和硫酸钠3种溶液改性对分子筛吸脱附苯乙烯性能的影响。结果表明, 改性后的分子筛有效减少了苯乙烯在吸脱附过程中的聚合行为, 脱附性能得到明显提升, 硫酸钠、乙酸钠、硝酸的最佳改性浓度分别为1、0.05和1 mol·L<sup>-1</sup>。0.05 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONa改性的样品表现出最优的苯乙烯吸脱附性能, 将脱附率由80%提高至90%, 吸附量可达122 mg·g<sup>-1</sup>, 且经过10次吸脱附循环后仍可维持初始吸附量的85%以上。样品的表征结果表明分子筛的酸性位点会加剧苯乙烯的聚合, 硝酸和乙酸钠改性后样品的酸性位点减少、酸性强度降低, 因此, 苯乙烯的聚合程度降低, 脱附性能提高; 硫酸钠改性样品酸性位点的减少和孔道限域效应的增强共同促进了脱附性能的提高。

**关键词** 苯乙烯; 聚合; 分子筛; 改性; 吸脱附

苯乙烯是一种具有毒性和致癌性的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs), 也是一种典型的恶臭污染物。人造石、橡胶、热塑性塑料、树脂等工业生产过程均会排放大量的苯乙烯废气, 其高效治理对于保护人体健康和保障大气环境质量具有重要作用<sup>[1-3]</sup>。

吸附法具有效率高、能耗低、操作简单等优点, 是目前 VOCs 治理最常用的技术手段<sup>[4]</sup>。然而, 苯乙烯是一种容易发生自聚合的物质, 在吸脱附过程中, 苯乙烯会在吸附剂内部发生聚合, 形成的聚合物堵塞吸附剂且难以脱附, 吸附剂的再生问题一直未能很好的解决<sup>[5-7]</sup>。例如, 谷世美等<sup>[8]</sup>研究发现活性炭在吸脱附苯乙烯等反应性 VOCs 的过程中, 脱附后的活性炭吸附性能大幅降低。MATUSIK 等<sup>[9]</sup>研究蒙脱石对苯乙烯的吸脱附过程中发现了苯乙烯的聚合现象, 并表明苯乙烯的聚合会导致脱附效率的降低。此外, 有研究<sup>[10-13]</sup>表明, 苯乙烯的聚合受温度、引发剂及催化剂的影响, 高温、存在引发剂和催化剂的情况会加剧苯乙烯的聚合。HOU 等<sup>[6]</sup>证实了吸附在二氧化硅中的苯乙烯在温度达到140 °C时会发生热聚合, 而接枝了C-Cl的介孔二氧化硅常温下即能引发苯乙烯的聚合, 并且聚合程度随着吸附温度的升高而增加。因此, 在吸附法净化苯乙烯体系中主要影响苯乙烯聚合的因素是温度及吸附剂所提供的物理化学环境。分子筛作为一种 VOCs 吸附领域中常用的吸附剂<sup>[14]</sup>, 其良好的耐热稳定性及理化性质可调性使其有望成为可实现苯乙烯有效脱附的吸附剂。然而, 目前有关分子筛对苯乙烯的吸附研究较少且主要集中在吸附容量研究, 对于脱附过程及循环吸脱附未见报道<sup>[2]</sup>。本工作前期开展了不同类型分子筛吸脱附苯乙烯的性能研究, 结果表明一种高硅分子筛表现出较好的苯乙烯吸脱附性能, 因此, 选择此高硅分子筛为研究对象并通过优化脱附条件及后改性进一步提高其对苯乙烯的吸脱附性能。

RAMOS 等<sup>[12]</sup>的研究表明, 分子筛可用于催化苯乙烯聚合反应, 并且苯乙烯聚合反应的引发与分子筛的酸性位点有关。因此, 考虑通过后改性的方法调整高硅分子筛的酸性位点, 以减少苯乙烯的聚合, 进一步提高分子筛的脱附性能。酸碱处理是修饰分子筛表面酸性特征的常用方法, 例如李明晓等<sup>[15]</sup>采用硝酸改性分子筛, 发现硝酸可有效脱除分子筛中骨架和非骨架的铝, 降低分子筛的酸强度。碱处理是另一常见的分子筛改

收稿日期: 2024-03-22; 录用日期: 2024-06-04

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2023A1515010193); 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101500)

第一作者: 李瑞洁(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为大气污染与控制, [202121048979@mail.scut.edu.cn](mailto:202121048979@mail.scut.edu.cn) ✉通信作者: 吴军良(1977—), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境吸附与催化材料等, [ppjl@scut.edu.cn](mailto:ppjl@scut.edu.cn)

性方法，能在一定程度上调节分子筛的酸性特征。对于高硅铝比的分子筛，强碱性的氢氧化钠容易破坏分子筛的骨架结构，造成孔道的坍塌<sup>[16]</sup>。研究者采用弱碱性的盐溶液改性取得了更好的效果，例如李君华等<sup>[17]</sup>采用柠檬酸钠和乙酸钠对分子筛改性，结果表明，改性后分子筛的酸强度和酸量均有所降低。此外，分子筛中的阳离子亦是影响其对 VOCs 吸脱附性能的重要因素。阳离子的存在能够占据一定的空间，影响分子筛的孔径<sup>[18]</sup>。通过金属盐溶液改性，可以将不同类型的阳离子引入分子筛体系<sup>[19]</sup>。然而，目前关于酸碱盐改性对分子筛吸脱附苯乙烯的影响均尚未明确。

基于此，本研究选择高硅分子筛用于苯乙烯吸脱附研究，并考察不同浓度的硝酸、乙酸钠、硫酸钠溶液，即酸、碱、盐 3 种不同的改性方法对分子筛吸脱附苯乙烯及苯乙烯聚合行为的影响，以期为苯乙烯的高效吸附材料开发提供参考，解决吸附过程中苯乙烯易聚合问题和吸附剂难再生问题。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

分子筛为购自天津南化催化剂有限公司的 S 型高硅分子筛。硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 和乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 来自上海市阿拉丁生化科技股份有限公司；硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 来自成都市科隆化学品有限公司，所有药品均为分析纯。实验用水为去离子水。

### 1.2 改性方法

分别制备不同浓度的  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，取适量的分子筛加入到所制备的改性溶液中，在一定温度的水浴条件下搅拌处理特定的时间后，洗涤、离心后得到固体样品，放入烘箱中过夜干燥，最后在空气气氛中以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘烧 2 h 得到改性样品。将未改性的分子筛记为分子筛 S，不同方法改性样品分别标记为(浓度)改性液-S。其中，改性所用的  $\text{HNO}_3$  溶液浓度分别为 0.5、1.0、2.0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，搅拌时间为 3 h； $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液浓度分别为 0.05、0.1、1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，搅拌 5 h； $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浓度分别为 0.5、1.0、2.0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，充分搅拌 1 h，并重复 2 次。

### 1.3 实验表征

采用 PANATICAL 公司生产的 Zetium 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析分子筛的元素组成。在 Micromeritics ASAP 2460 比表面和孔径分布测定仪上进行材料的  $\text{N}_2$  吸脱附测试，Brunauer-Emmett-Teller(BET) 法计算比表面积，通过 t-plot 法分析材料的微孔孔体积，采用 DFT 模型分析材料的孔径分布。采用 Hiden HPR-20 质谱仪进行材料的氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 测试，具体操作为取 50 mg 样品放入石英管中，在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度下， $\text{N}_2$  预处理 1 h 并降至常温后，通入质量浓度为  $2266\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  混合气 3 h，切换  $\text{N}_2$  气氛吹扫至基线平稳，开始程序升温脱附， $\text{NH}_3$  信号经质谱仪检测。苯乙烯程序升温脱附 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ -TPD) 实验通过气相色谱仪 (GC-9860 型，上海凡伟) 完成，将 50 mg 经过  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  脱气预处理后的样品放入石英管中，室温下吸附苯乙烯 ( $464\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 至饱和，经过 1 h  $\text{N}_2$  常温吹扫，开始以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，苯乙烯浓度由气相色谱仪检测。

### 1.4 性能测试

使用自制的固定床反应器评价样品对苯乙烯的动态吸脱附性能，实验流程见图 1。将 50 mg 分子筛样品 (40~60 目) 装填入石英管，并置于  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温箱内，通入流量为  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，质量浓度为  $464\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  苯乙烯气体进行动态吸附。当吸附达到饱和后，切换为  $\text{N}_2$  气氛，流量为  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，并通过反应炉对石英管加热至  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  进行动态热脱附，石英管出口的浓度由气相色谱仪检测。分子筛对苯乙烯的动态吸附量  $Q_{\text{ad}}$  和动态脱附量  $Q_{\text{de}}$  根据式 (1) 和式 (2) 计算，脱附效率为  $Q_{\text{de}}/Q_{\text{ad}}$ 。

$$Q_{\text{ad}} = \frac{10^{-6}FC_0}{m} \left[ t_s - \int_0^{t_s} \frac{C}{C_0} dt \right] \quad (1)$$

$$Q_{\text{de}} = \frac{10^{-6}F}{m} \left[ \int_0^{t_s} C dt \right] \quad (2)$$

式中： $Q_{\text{ad}}$  和  $Q_{\text{de}}$  分别为吸附量和脱附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $F$  为气体流量， $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ； $m$  为样品的质量， $\text{g}$ ； $C$  和

$C_0$  分别为石英管出口苯乙烯和初始苯乙烯的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $t_s$  为吸附或者脱附进行的时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳脱附工艺条件探索

为了得到苯乙烯脱附的最佳条件, 考察了不同的脱附温度(100、120、150、180 °C), 升温速率(2、5、10 °C·min<sup>-1</sup>)以及脱附方式对苯乙烯脱附效率的影响。图2(a)为分子筛S的吸附穿透曲线, 相应的苯乙烯吸附量为128 mg·g<sup>-1</sup>。图2(b)~(d)为不同脱附条件下苯乙烯的脱附曲线, 对脱附曲线进行积分计算得到的脱附量汇总在表1中。由表1可知, 当脱附温度由100 °C增加到120 °C时, 脱附效率有明显提升, 再升高至150 °C和180 °C时, 脱附效率先下降再升高, 但均略微低于120 °C时。结合苯乙烯易聚合特性推测, 温度的升高会加剧苯乙烯的聚合, 形成更多难以脱附的聚苯乙烯, 因此, 导致150 °C时脱附效率降低<sup>[13, 20]</sup>。但当脱附温度进一步升高至180 °C时, 苯乙烯聚合加剧的同时也促进了聚苯乙烯发生更多的分解<sup>[21-23]</sup>。如图2(b)所示, 在180 °C时脱附曲线中125~150 min处的小脱附峰对应更高脱附温度下聚苯乙烯的分解, 因此, 脱附效率有所提高, 但仍略低于120 °C。由表1中还可看出, 在脱附温度在120 °C时, 随着升温速率的增大, 脱附量均呈现先增大后减小的趋势, 推测是由于升温速率过快使体系温

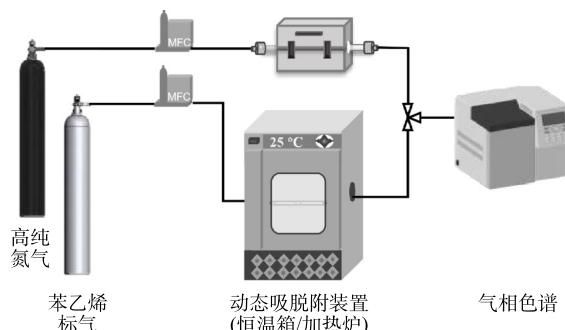


图1 分子筛吸脱附苯乙烯实验流程示意图

Fig. 1 The flow diagram of styrene adsorption and desorption on zeolites

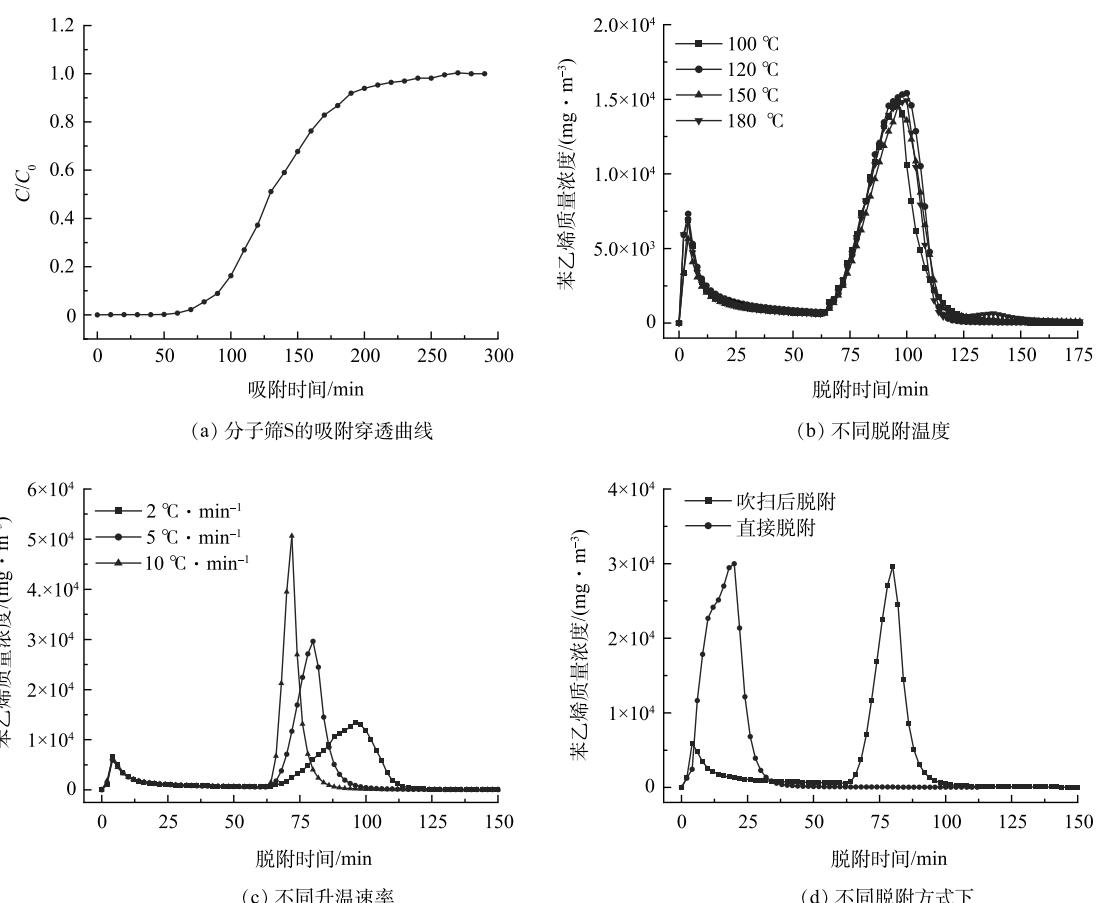


图2 分子筛S对苯乙烯吸附穿透曲线及不同脱附条件下的脱附曲线

Fig. 2 The styrene adsorption breakthrough curve and desorption curves of zeolite S at different operation conditions

表1 分子筛S在不同脱附条件下对苯乙烯的脱附量及脱附效率

Table 1 The styrene desorption capacity and efficiency on zeolite S at different conditions

脱附温度/°C	升温速率/(°C·min <sup>-1</sup> )	脱附方式	脱附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	脱附率/%
100	2	吹扫后脱附	87	128	68
120	2	吹扫后脱附	94	128	73
150	2	吹扫后脱附	88	128	69
180	2	吹扫后脱附	92	128	72
120	2	吹扫后脱附	94	128	73
120	5	吹扫后脱附	102	128	79
120	10	吹扫后脱附	98	128	77
120	5	直接脱附	103	128	80

度快速升高，导致苯乙烯的聚合加剧从而不利于脱附，升温速率为5°C·min<sup>-1</sup>时，脱附效率最高。对苯乙烯的脱附条件进一步优化，对比了分子筛S直接升温脱附和先常温吹扫1 h再升温脱附2种条件下苯乙烯的脱附效率。由表1可知，直接脱附具有更优异的脱附效果，脱附效率为80%。因此，苯乙烯脱附的最佳工艺条件为：分子筛S吸附饱和后在N<sub>2</sub>吹扫的条件下，以5°C·min<sup>-1</sup>的速率直接升温至120°C进行脱附。后续脱附实验均采用上述中确定的最佳脱附条件。

## 2.2 改性分子筛动态吸脱附苯乙烯性能对比

由2.1可知，分子筛S对苯乙烯的吸附量为128 mg·g<sup>-1</sup>，最佳脱附条件下其对苯乙烯的脱附效率为80%。将本研究中分子筛S对苯乙烯的吸脱附性能与其他相关研究进行了对比<sup>[2, 24]</sup>，结果如表2所示。由表2可知，分子筛S对苯乙烯表现出良好的吸脱附性能。为进一步提高分子筛S的脱附效率，进行了如下3种方法的改性。

1) 硝酸改性。对不同浓度的硝酸溶液改性后的分子筛S进行苯乙烯动态吸脱附性能测试，结果如图3所示。由图3可以看出，0.5 HNO<sub>3</sub>-S和1 HNO<sub>3</sub>-S对苯乙烯的吸附性能与分子筛S相差不大，2 HNO<sub>3</sub>-S的吸附量有所减少。改性样品的脱附效率随着硝酸溶液浓度的增大先升高后降低，整体差异不大，表明硝酸改性分子筛S对苯乙烯脱

表2 本研究中分子筛S对苯乙烯吸脱附效果与文献研究结果对比

Table 2 Comparison of the adsorption and desorption performance of styrene on zeolites between this study and literature results

分子筛(Si/Al摩尔比)	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	脱附率/%	参考文献
Y(120)	91.6	3.23	[24]
Y(100)	86.7	3.29	[24]
ZSM-5(400)	30.3	51.5	[24]
ZSM-5(800)	31.4	38.9	[24]
分子筛13X	84.9	/	[2]
分子筛S	128	80	本研究

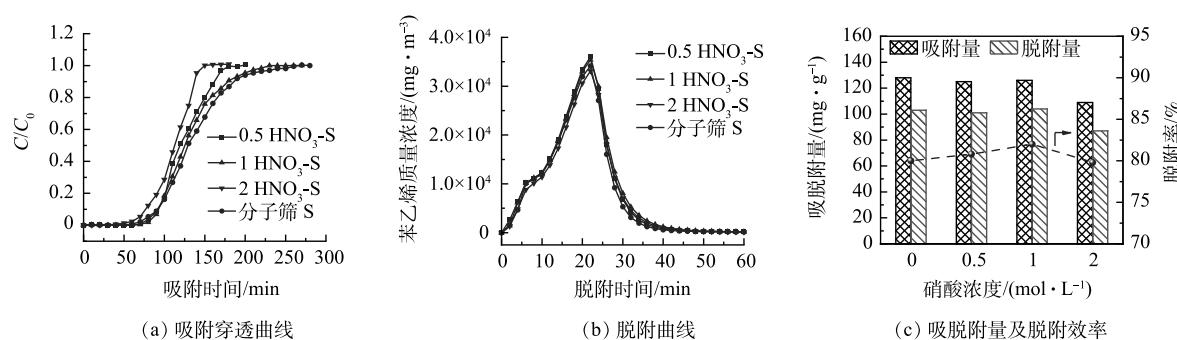


图3 硝酸改性前后分子筛S对苯乙烯吸附穿透曲线、脱附曲线及动态吸脱附量和脱附效率

Fig. 3 Absorption breakthrough curves, desorption curves and dynamic styrene absorption capacity and desorption rate on zeolite S before and after modified by nitric acid

附性能的提高不明显。 $1\text{ HNO}_3\text{-S}$  的吸附量为  $123\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 脱附效率最高为 82%, 比原样仅提高了 2%。

2) 乙酸钠改性。不同浓度乙酸钠溶液改性前后分子筛 S 对苯乙烯的吸脱附性能如图 4 所示。由图 4 可知, 不同改性样品的动态吸附量均随着乙酸钠溶液的浓度增大而减小, 并且小于分子筛 S。脱附效率由高到低的顺序为  $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S} > 0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S} > 1\text{ CH}_3\text{COONa-S} >$  分子筛 S, 改性后脱附效率最高为 92%。由此可见, 乙酸钠溶液改性可以明显提高分子筛 S 的脱附性能, 有利于吸附剂的再生。经乙酸钠改性的 3 个样品中,  $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S}$  脱附效率(90%)比  $0.1\text{ CH}_3\text{COONa-S}$  低 2%, 但其吸附量可达  $122\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于  $0.1\text{ CH}_3\text{COONa-S}$ 。因此, 综合考虑分子筛的吸脱附性能, 性能较佳的改性样品为  $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S}$ 。

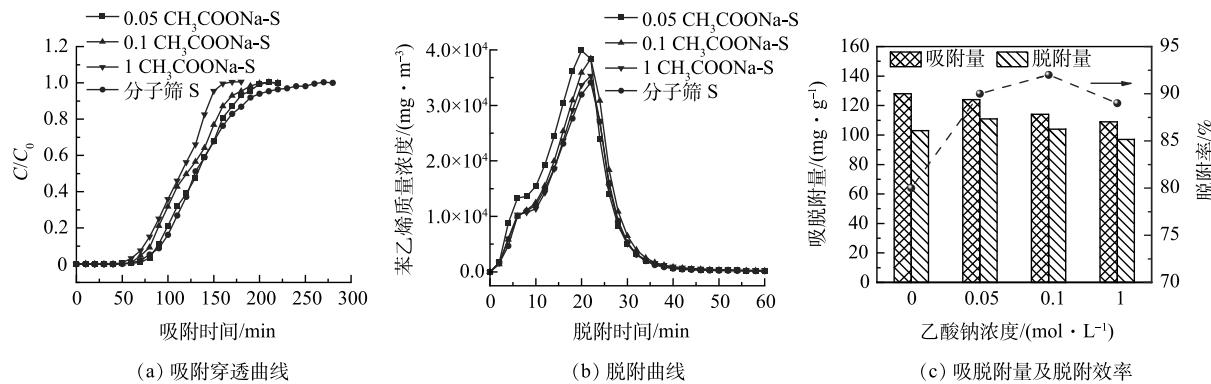


图 4 乙酸钠改性前后分子筛 S 对苯乙烯吸附穿透曲线、脱附曲线及动态吸脱附量和脱附效率

Fig. 4 Absorption breakthrough curves, desorption curves and dynamic styrene absorption capacity and desorption rate on zeolite S before and after modified by sodium acetate

3) 硫酸钠改性。图 5 反映了不同浓度硫酸钠溶液改性分子筛 S 的苯乙烯吸脱附性能。其中, 图 5(a) 为分子筛对苯乙烯的吸附穿透曲线。可以看出, 随着硫酸钠溶液浓度增大, 改性样品的吸附性能有所下降。图 5(b) 为分子筛对苯乙烯的脱附曲线。由图 5(b) 可知, 改性后的样品脱附曲线均高于改性前, 表明改性后样品的脱附性能有所改善。图 5(c) 为吸附量、脱附量及脱附效率的变化情况。可见, 脱附效率随着硫酸钠溶液浓度的增大而逐渐升高, 最高为  $2\text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$ (91%), 说明硫酸钠溶液改性也可提升分子筛对苯乙烯的脱附性能。 $1\text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$  的动态吸附量为  $122\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与未改性分子筛 S( $128\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )相比变化不大, 脱附效率提高至 88%;  $2\text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$  虽然脱附效率更高, 但吸附量显著下降。综合比较, 苯乙烯吸脱附性能最优的硫酸钠改性样品为  $1\text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$ 。

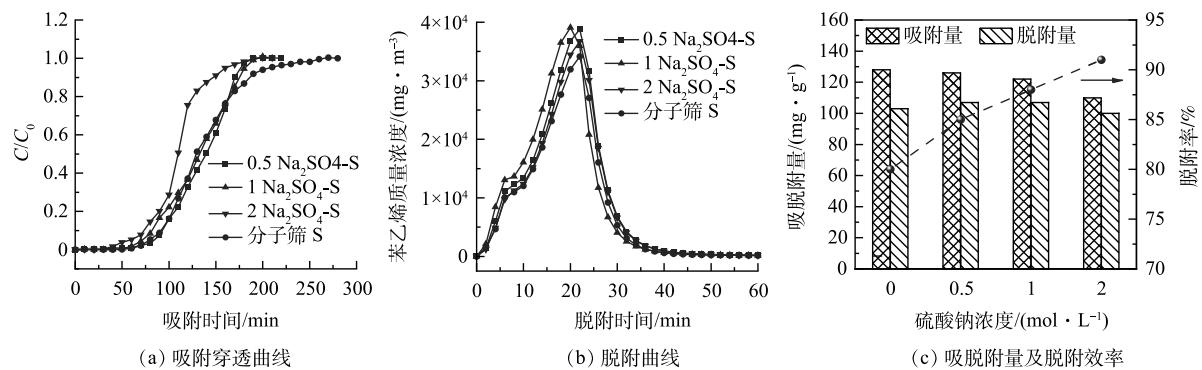


图 5 硫酸钠改性前后分子筛 S 对苯乙烯吸附穿透曲线、脱附曲线及动态吸脱附量和脱附效率

Fig. 5 Absorption breakthrough curves, desorption curves and dynamic styrene absorption capacity and desorption rate on zeolite S before and after modified by sodium sulfate

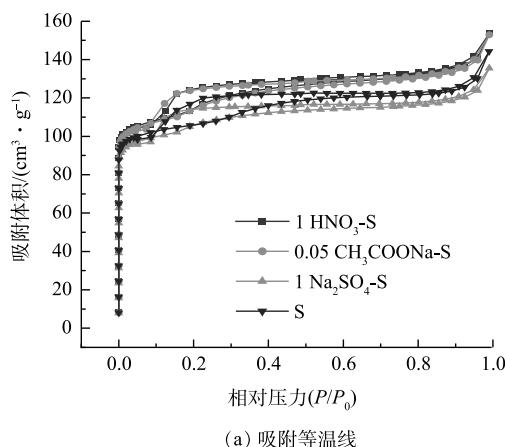
4) 循环性能测试。由以上结果可知, 经 3 种改性方法得到的最优改性材料分别为  $1\text{ HNO}_3\text{-S}$ 、 $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S}$  和  $1\text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$ 。综合考虑苯乙烯的吸脱附性能, 选择性能最好的改性样品  $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S}$  进行循环性能测试, 以考察改性样品的再生能力, 结果如图 6 所示。可见,  $0.05\text{ CH}_3\text{COONa-S}$  表现出优异

的再生能力，经过10次吸脱附循环的样品动态吸附量仍可达到 $104 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，维持在初始吸附量的85%以上。

### 2.3 改性分子筛表征分析

1) XRF分析。使用XRF对分子筛原样以及3个最优改性样品进行了成分分析，得到各组分的质量百分比，结果如表3所示。在高硅分子筛S中检测到了少量的铝，97%以上成分为 $\text{SiO}_2$ 。与分子筛S相比，由于硝酸改性脱除了分子筛内非骨架的铝，样品1 HNO<sub>3</sub>-S中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的百分含量略微减少， $\text{SiO}_2$ 略有增加。样品0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S中 $\text{SiO}_2$ 和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的百分含量均有略微的下降。这可能是由于乙酸钠溶液浓度较低，优先脱除了分子筛内非骨架的硅和铝<sup>[17,25]</sup>，使得分子筛S的硅和铝的含量都有所下降。经过硫酸钠改性的分子筛样品中 $\text{SiO}_2$ 与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量没有明显的变化，但检测出较高比例的Na<sub>2</sub>O。这表明硫酸钠溶液中的Na<sup>+</sup>与分子筛中的阳离子发生了离子交换<sup>[26]</sup>。从表3中还可看出，酸碱改性后，分子筛S中硅铝的摩尔比均有不同程度的提高，盐改性后分子筛S的硅铝摩尔比则没有明显变化，但盐改性可通过离子交换引入金属阳离子。

2) N<sub>2</sub>吸脱附分析。通过N<sub>2</sub>吸脱附测试可得到改性前后分子筛样品的比表面积及孔容，结果如图7和表4所示。由图7(a)中可看出，改性后的分子筛N<sub>2</sub>吸脱附曲线有些微变化。由图7(b)的孔径分布可以看出，改性前后的分子筛均含有0.58 nm和0.67 nm 2处微孔，并且硝酸、乙酸钠改性的分子筛孔径结构没有发生明显的变化，硫酸钠改性的分子筛0.58 nm处的微孔有明显增多。表4中的结果表明样品1 HNO<sub>3</sub>-S与0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S总孔容略微增大，这可能是由酸、碱改性后分子筛骨架外的硅和铝的脱除造成的<sup>[25, 27-30]</sup>。相反，1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-S总孔容和微孔孔容表现出略微减少。BEERDSEN等<sup>[31]</sup>研究表明，孔径较小的ZSM-5分子筛上增多的Na<sup>+</sup>数量会占据分子筛内直孔道和正弦孔道的交叉位点，从而导致分子筛的有效吸附孔容减小。类似地，CUI等<sup>[32]</sup>采用不同金属阳离子改性的ZSM-5分子筛用于吸脱附甲苯的研究结果也证明Na<sup>+</sup>数量的增多会减小分子筛的孔径，并降低分子筛的孔容。由此推断本研究中1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-S分子筛的总孔容的降低和0.58 nm的微孔孔径占比增多可能是部分Na<sup>+</sup>占据了微孔孔道导致的。



(a) 吸附等温线

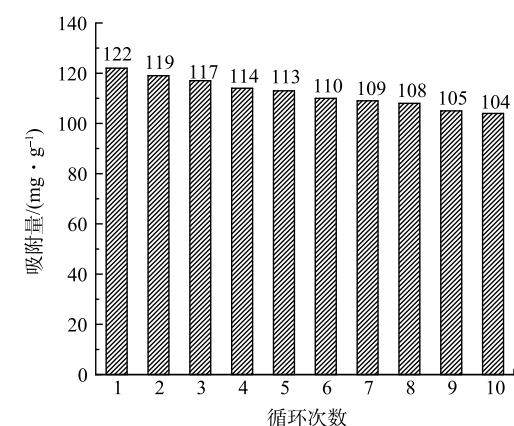
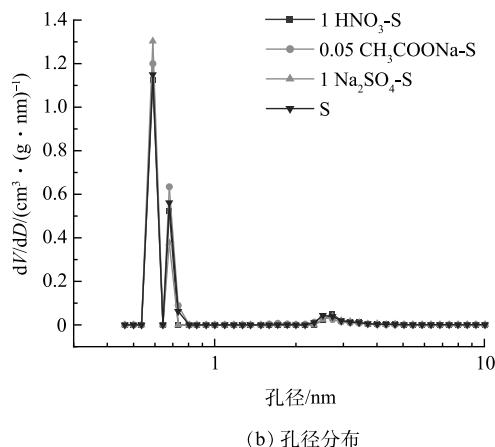
图6 0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S样品苯乙烯循环吸附性能Fig. 6 The recycling adsorption of styrene by 0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S sample

表3 分子筛改性前后XRF分析结果

Table 3 The XRF analysis of zeolite S before and after modification

样品	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Na <sub>2</sub> O/%	Si/Al 摩尔比
分子筛S	99.573	0.149	—	568
1 HNO <sub>3</sub> -S	99.753	0.103	—	823
0.05 CH <sub>3</sub> COONa-S	98.255	0.096	0.065	870
1 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -S	97.541	0.145	1.442	571

由图7(b)的孔径分布可以看出，改性前后的分子筛均含有0.58 nm和0.67 nm 2处微孔，并且硝酸、乙酸钠改性的分子筛0.58 nm处的微孔有明显增多。表4中的结果表明样品1 HNO<sub>3</sub>-S与0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S总孔容略微增大，这可能是由酸、碱改性后分子筛骨架外的硅和铝的脱除造成的<sup>[25, 27-30]</sup>。相反，1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-S总孔容和微孔孔容表现出略微减少。BEERDSEN等<sup>[31]</sup>研究表明，孔径较小的ZSM-5分子筛上增多的Na<sup>+</sup>数量会占据分子筛内直孔道和正弦孔道的交叉位点，从而导致分子筛的有效吸附孔容减小。类似地，CUI等<sup>[32]</sup>采用不同金属阳离子改性的ZSM-5分子筛用于吸脱附甲苯的研究结果也证明Na<sup>+</sup>数量的增多会减小分子筛的孔径，并降低分子筛的孔容。由此推断本研究中1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-S分子筛的总孔容的降低和0.58 nm的微孔孔径占比增多可能是部分Na<sup>+</sup>占据了微孔孔道导致的。

图7 分子筛改性前后N<sub>2</sub>吸脱附曲线和孔径分布图Fig. 7 The N<sub>2</sub> adsorption and desorption curves and pore size distributions of zeolite S before and after modification

DEROUANE 等<sup>[33]</sup>采用动力学模型计算吸附过程中分子与分子筛之间的相互作用力, 发现分子在与之紧密贴合的孔道中进行扩散时拥有较高的迁移率, 表现出滑动扩散模式。YUAN 等<sup>[34]</sup>利用分子筛限域效应成功实现了长链烷烃在分子筛中的“悬浮”超快扩散。此外, JI 等<sup>[35]</sup>的研究表明 1,2,4-三甲基苯在全硅 MFI 分子筛孔道的限域效应下呈现单向一维扩散。VAN 等<sup>[36]</sup>的研究发现全氟辛磺酸 ( $1.3 \text{ nm} \times 0.65 \text{ nm} \times 0.65 \text{ nm}$ ) 在 BEA 分子筛 (0.60 nm 的直通孔和 1.26 nm 的交叉孔) 中为单行紧密排布。分子筛 S 的微孔孔径略大于苯乙烯分子的动力学直径, 因此, 苯乙烯分子在孔道中应该是单行排布, 表现出孔道的限域效应。经过硫酸钠改性的 1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S 分子筛由于孔径的进一步减小可能增强了这种限域效应, 表现出了超快扩散模式, 减少了分子之间的碰撞概率, 从而减少了苯乙烯的聚合, 有利于更高效的脱附, 表现为更高的脱附效率。因此, 硫酸钠改性后样品 0.58 nm 处微孔孔径占比的增加促进了苯乙烯脱附效率的提高。经乙酸钠和硝酸改性的样品, 没有观察到孔径的显著变化, 这说明孔道结构的变化可能不是影响样品 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 和 1  $\text{HNO}_3$ -S 脱附性能提升的主要原因。

3) 酸性特征分析。为考察使用不同方法改性分子筛的酸性特征变化, 对 3 个最优样品及分子筛 S 进行  $\text{NH}_3$ -TPD 测试, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 4 个样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线均只含有 100 °C 处的单峰, 应归属于分子筛的弱酸中心<sup>[37]</sup>, 表明改性前后的分子筛均只含有少量的弱酸。观察分子筛的脱附峰发现, 脱附峰高度从大到小呈现出以下顺序: S>1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S>1  $\text{HNO}_3$ -S>0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S。此外, 与未改性前相比, 1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S 的脱附峰对应的温度未发生变化, 1  $\text{HNO}_3$ -S 和 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 向更低的温度转移。由此表明改性后的 1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S 酸量减少, 酸强度没有发生明显变化, 但 1  $\text{HNO}_3$ -S 和 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 样品的酸强度和酸量均有所降低, 且 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 降低的最为显著。分子筛的弱酸中心主要来自于晶格缺陷、非骨架铝和无定形硅羟基 ( $\text{Si}-\text{OH}$ )<sup>[16,29]</sup>。结合改性后分子筛的硅铝比分析发现, 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 具有最高的硅铝比, 说明碱性乙酸钠可能更好地脱除了分子筛 S 中的无定形硅、铝物种, 分子筛酸性位点减少更加显著, 因此, 酸性强度和酸量最低<sup>[30,38]</sup>。样品 1  $\text{HNO}_3$ -S 由于硝酸可以脱除部分非骨架铝, 从而在一定程度上减少了酸量<sup>[39-41]</sup>。硫酸钠无法在分子筛中起到脱硅铝的作用, 但可以与  $\text{H}^+$ 发生交换从而降低分子筛的酸量。但是在离子交换过程中交换不完全, 因此样品 1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S 仍保留有较多的酸性位点。

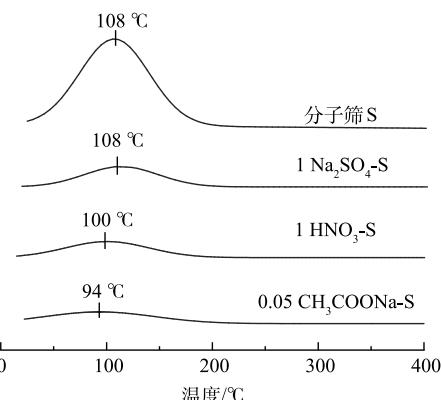
改性前后样品脱附性能的顺序为 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S>1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S>1  $\text{HNO}_3$ -S>S, 酸量最低的 0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S 中苯乙烯的聚合程度最低。正如上文所提到的, 这可能是由于分子筛的酸性位点会促进苯乙烯的聚合而不利于脱附, 因此, 当分子筛的酸性位点减少时, 能够在最大程度上减少苯乙烯聚合行为的发生, 从而提高了脱附性能<sup>[11-12]</sup>。样品 1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S 与 1  $\text{HNO}_3$ -S 相比保留了更多的酸性位点, 但可能由于其微孔孔径的减小增强了分子筛孔道的限域效应, 进一步减少了苯乙烯的聚合, 因此, 表现出更好的脱附性能。

4)  $\text{C}_8\text{H}_8$ -TPD 分析。图 9 为分子筛 S 及 3 个最优改性样品的  $\text{C}_8\text{H}_8$ -TPD 图。由图 9 可知, 分子筛 S 的  $\text{C}_8\text{H}_8$ -TPD 曲线包含 108 °C 和 200 °C 2 个脱附峰。较低温度的脱附峰应归属于弱吸附的苯乙烯的脱附, 结合苯乙烯易聚合的特性分析, 较高温度处的脱附峰可能源于少量苯乙烯聚合物的分解<sup>[21,42]</sup>。观察低温脱附峰发现, 改性前后样品低温脱附峰对应温度从高到低的顺序为: S=1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S>1  $\text{HNO}_3$ -S>0.05  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S,

表 4 分子筛改性前后样品的比表面积及孔结构参数

Table 4 Specific surface area and pore structure parameters of zeolite S before and after modification

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
分子筛 S	410	251	0.202	0.102
1 $\text{HNO}_3$ -S	413	261	0.205	0.103
0.05 $\text{CH}_3\text{COONa}$ -S	414	257	0.204	0.105
1 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -S	408	245	0.200	0.092

图 8 分子筛改性前后  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图Fig. 8 The  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of zeolite S before and after modification

与酸强度的变化规律一致，说明苯乙烯与分子筛之间的相互作用随着酸强度的降低而减弱，吸附的苯乙烯更容易被脱附<sup>[26,43]</sup>。这与改性后分子筛具有更高的脱附效率结果相符合，并解释了改性后样品吸附量略微下降的原因。由图9中还可看出，脱附性能较好的样品0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S和1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-S的C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-TPD曲线中高温脱附峰消失，表明吸附在分子筛表面的苯乙烯没有发生聚合。这说明乙酸钠改性和硫酸钠改性防止了苯乙烯聚合的发生，有利于苯乙烯的脱附及分子筛吸附剂的再生利用。而样品1 HNO<sub>3</sub>-S的C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-TPD曲线仍出现了高温脱附峰，这和与另外2种改性样品相比其具有较低的脱附效率结果一致，但与分子筛S相比，其峰面积与峰强度均略有减少，说明硝酸改性也可一定程度上减少苯乙烯的聚合，但效果差于前两种改性方法。

### 3 结论

- 1) 采用商业高硅分子筛S进行的苯乙烯吸脱附研究，探究了不同脱附条件下分子筛S对苯乙烯的脱附效率，最高可达到80%，对应的最佳脱附工艺条件为以5°C·min<sup>-1</sup>的速率直接升温至120°C，脱附1 h。
- 2) 经硝酸、乙酸钠、硫酸钠3种方法改性后分子筛对苯乙烯的吸脱附性能结果表明，改性后的分子筛进一步减少了苯乙烯的聚合，脱附性能均有不同程度的提高。综合吸脱附性能最佳的为样品0.05 CH<sub>3</sub>COONa-S，苯乙烯的动态吸附量为122 mg·g<sup>-1</sup>，脱附效率可达90%，再生循环测试10次后吸附量仍可维持初始吸附量的85%以上。
- 3) 改性样品的表征分析得到，酸性位点的减少对防止吸脱附过程中苯乙烯的聚合发挥关键作用。硝酸改性和乙酸钠改性样品脱附性能的提高主要归因于酸性位点的减少；硫酸钠改性样品孔道限域效应的增强和酸性位点的减少共同促进了其脱附性能的提高。

### 参考文献

- [1] ZHOU D, CHEN P, WANG C, et al. Intermediate-sized molecular sieving of styrene from larger and smaller analogues[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(9): 994-998.
- [2] 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.
- [3] 沙昊雷, 寿佳晨, 谢国建, 等. 生物滴滤净化气态苯乙烯的微电解强化实验研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2216-2222.
- [4] YANG C, MIAO G, PI Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [5] TANADA S, BOKI K, TAKAHASHI H, et al. Adsorption of styrene on activated carbon and regeneration of spent activated Carbon[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1980, 28(12): 3681-3685.
- [6] HOU S, HUANG Z, ZHU T, et al. Adsorption removal of styrene on C-Cl grafted silica gel adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2023, 315: 137679.
- [7] GAO Z, LIU J, WANG Y, et al. Novel methodologies for addressing regeneration challenges in styrene-saturated activated carbon for styrene removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126749.
- [8] 谷世美, 张连秀, 王喜芹, 等. VOCs治理中的活性炭: 作用、难题及“绿岛”模式[J]. 中国环保产业, 2023(11): 62-68.
- [9] MATUSIK J, KOTEJA A, MAZIARZ P, et al. Styrene removal by surfactant-modified smectite group minerals: Efficiency and factors affecting adsorption/desorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 130848.
- [10] LIANG X, JIANG H, FANG J, et al. Thermal analysis of the styrene bulk polymerization and characterization of polystyrene initiated by two methods[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(4): 432-443.
- [11] HASSAN A, MOUSA M, ABDEL M, et al. Surface and catalytic characteristics of thermally and chemically activated bentonite catalysts used in the polymerization of styrene[J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 53(2): 175-185.
- [12] RAMOS M, VITAL J, SILVA F, et al. Polymerisation of styrene using Y, USY and  $\beta$  zeolites as catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 51(1): 117-119.
- [13] ALSHARAEH H, IBRAHIM Y M, EL S. Direct evidence for the gas phase thermal polymerization of styrene. Determination of the initiation mechanism and structures of the early oligomers by ion mobility[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(17): 6164-6165.
- [14] PÉREZ E, VALENCIA S, REY F. Zeolites in adsorption processes: state of the art and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(24): 17647-17695.
- [15] 李明晓, 贾进许, 孙晓艳, 等. 水热处理和硝酸处理对改性Y分子筛性能的影响[J]. 石油化工, 2014, 43(4): 412-419.
- [16] 魏民, 孔飞飞, 丁越野, 等. 碱处理法制备微介孔ZSM-5及其加氢脱硫性能的研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(10): 61-66.

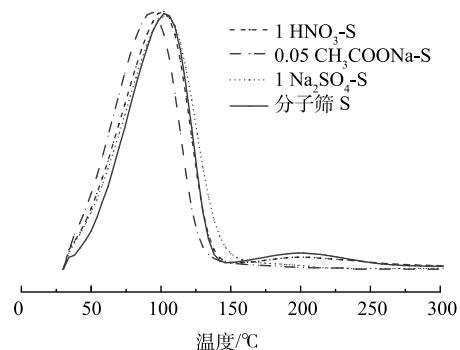


图9 改性前后分子筛S的C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-TPD谱图

Fig. 9 The C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-TPD profiles of zeolite S before and after modification

- [17] 李君华, 谢锦印, 张丹, 等. 碱改性 ZSM-5 分子筛及其甲醇芳构化性能[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(3): 338-345.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] BENGOUGH W I, PARK G B. The thermal polymerization of styrene at temperatures up to 250°[J]. *European Polymer Journal*, 1978, 14(11): 889-894.
- [21] SUN H, PAN Y, GUAN J, et al. Thermal decomposition behaviors and dust explosion characteristics of nano-polystyrene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 135(4): 2359-2366.
- [22] 林华影, 张伟, 张琼, 等. 气相色谱-质谱法分析聚苯乙烯加热分解产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(9): 1964-1966.
- [23] KIMUKAI H, KODERA Y, KOIZUMI K, et al. Low temperature decomposition of polystyrene[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(15): 5100.
- [24] 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.
- [25] LI J, XIE J, ZHANG D, et al. Effect of alkali modification to ZSM-5 zeolite on the aromatization of methanol[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 339-346.
- [26] YOSHIMOTO R, HARA K, OKUMURA K, et al. Analysis of toluene adsorption on Na-form zeolite with a temperature-programmed desorption method[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(3): 1474-1479.
- [27] WANG C, LENG S, GUO H, et al. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498.
- [28] RODRÍGUEZ A, LLOPIS J, MARTÍNEZ C, et al. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 267: 35-42.
- [29] 何志伟, 袁程远, 杜晓辉, 等. 酸/碱处理对HZSM-5分子筛结构及性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2015, 33(2): 103-107.
- [30] SONG Y, FENG Y, LIU F, et al. Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 310(1): 130-137.
- [31] BEERDSEN E, SMIT B, CALERO S. The influence of non-framework sodium cations on the adsorption of alkanes in MFI- and MOR-type zeolites[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(41): 10659-10667.
- [32] CUI Y, LI Z, SU W, et al. Influence of alkaline modification on different adsorption behavior between ZSM-5 and LSX zeolite for toluene[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2020, 18(12): 20200105.
- [33] DEROUANE G, ANDRE J, LUCAS A. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 110(1): 58-73.
- [34] YUAN J, GAO M, LIU Z, et al. Hyperloop-like diffusion of long-chain molecules under confinement[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1735.
- [35] JI Y, LIU Z, ZHAO Z, et al. Untangling framework confinements: A dynamical study on bulky aromatic molecules in MFI Zeolites[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(24): 15288-15297.
- [36] VAN M, KRAJNC A, VOORSPOELS S, et al. Highly selective removal of perfluorinated contaminants by adsorption on all - silica zeolite Beta[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(33): 14086-14090.
- [37] FU W, YIN C, FENG Y, et al. Synergistic catalysis of the Brønsted acid and highly dispersed Cu on the mesoporous Beta zeolite in the intermolecular aminoazidation of styrene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 609: 117907.
- [38] 牛成, 赵洋, 钱程, 等. 碱处理改性 ZSM-5 分子筛孔结构对 VOCs 吸附性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2024, 40(1): 37-45.
- [39] MATIAS P, LOPEZ J, AYRAULT P, et al. Effect of dealumination by acid treatment of a HMCM-22 zeolite on the acidity and activity of the pore systems[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 365(2): 207-213.
- [40] 吕仁庆, 王秋英, 项寿鹤. 碱性水蒸气处理对ZSM-5沸石酸性质及孔结构的影响[J]. 催化学报, 2002(5): 421-424.
- [41] 张丹, 张晓丹, 刘仁杰, 等. ZSM-35分子筛的合成与有机酸脱铝改性[J]. 化工科技, 2023, 31(5): 1-9.
- [42] ALAJBEG A, ŠTIPAK B. Thermal decomposition of polystyrene foam under controlled atmosphere and temperature conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1985, 7(4): 283-306.
- [43] YANG H, MA C, LI Y, et al. Synthesis, characterization and evaluations of the Ag/ZSM-5 for ethylene oxidation at room temperature: Investigating the effect of water and deactivation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 808-818.

(责任编辑:曲娜)

## Enhancement of styrene adsorption and desorption performance on zeolite by acid, alkali and salt modification

LI Ruijie<sup>1</sup>, DENG Yiqiang<sup>2</sup>, JI Yufei<sup>1</sup>, LUO Yinghong<sup>1</sup>, ZHAO Caiyue<sup>1</sup>, YE Daiqi<sup>1,3</sup>, WU Junliang<sup>1,3,\*</sup>

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Changxing Electronics (Suzhou) Co. Ltd., Suzhou 215151, China; 3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Technology and Equipment, Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: [ppjl@scut.edu.cn](mailto:ppjl@scut.edu.cn)

**Abstract** Desorption of styrene during adsorption processes is a big challenge due to its tendency to polymerize on adsorbent materials, how to realize the effective desorption of styrene is a well-recognized issue in the field of volatile organic compounds (VOCs) pollution control. In this study, a kind of high silicon zeolite was used to explore the effect of different modifications with nitric acid, sodium acetate, and sodium sulfate on its performance of styrene adsorption and desorption. The results indicated the polymerization behavior of styrene in the process of absorption and desorption on the modified zeolite were effectively reduced and the desorption performance for all samples increased significantly. The optimal concentrations for sodium sulfate, sodium acetate, and nitric acid modifications were 1, 0.05 and 1 mol·L<sup>-1</sup>, respectively. The zeolite modified with 0.05 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONa exhibited the best styrene desorption performance with an increase in desorption rate from 80% to 90%, and the absorption capacity could reach 122 mg·g<sup>-1</sup>, and over 85% of its initial adsorption capacity could be maintained even after ten cycles. Characterization of the samples revealed that the acidic sites of zeolites could intensify the polymerization of styrene. Zeolites modified by nitric acid and sodium acetate showed the decrease in acidic strength and reduction of acidic sites, thus, the polymerization of styrene decreased and the desorption performance increased. For zeolites modified by sodium sulfate, both the enhancement of the pore confinement and the reduction in acidic sites promote the desorption of styrene.

**Keywords** styrene; polymerization; zeolite; modification; adsorption and desorption