

# 极性 VOCs 组分在硅胶上的 吸脱附性质研究

刘纪江<sup>1</sup>, 隋红<sup>1,2,3</sup>, 王泽利<sup>1</sup>, 李鑫钢<sup>1,2,3</sup>, 何林<sup>1,3\*</sup>

(1.天津大学化工学院,天津 300072; 2.精馏技术国家工程研究中心,  
天津 300072; 3.天津化学化工协同创新中心,天津 300072)

**摘要:**以丙酮和乙酸乙酯为例,运用吸附处理工艺进行极性挥发性有机物(VOCs)组分在硅胶上的吸脱附研究。通过氮气吸脱附等温线测试发现,所用3种硅胶中1#硅胶具有最大的比表面积(766 m<sup>2</sup>/g),明显优于2#硅胶(513 m<sup>2</sup>/g)和3#硅胶(380 m<sup>2</sup>/g)。1#硅胶同时具有微孔和介孔结构,而2#和3#硅胶只具有介孔结构。通过丙酮和乙酸乙酯在3种硅胶上的吸脱附对比实验发现,在相同操作条件下,1#硅胶保持出口气体达标时间是2#和3#硅胶的2~5倍,1#硅胶最大的饱和吸附量是2#和3#硅胶的1.5倍左右。对应的脱附过程,1#硅胶的脱附气体浓度提浓2.5倍以上,而2#和3#硅胶未检测到明显的气体提浓。选择1#硅胶进行丙酮和乙酸乙酯的吸附处理是可行且合适的。

**关键词:**硅胶;吸附和脱附;极性VOCs;丙酮;乙酸乙酯

中图分类号:O647.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0181-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.040

## Adsorption and desorption properties of polar VOCs on silica gel

LIU Ji-jiang<sup>1</sup>, SUI Hong<sup>1,2,3</sup>, WANG Ze-li<sup>1</sup>, LI Xin-gang<sup>1,2,3</sup>, HE Lin<sup>1,3\*</sup>

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China;

3.Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The adsorption and desorption of polar volatile organic compounds (VOCs) on silica gel are carried out by vacuum swing adsorption with acetone and ethyl acetate as examples. The nitrogen adsorption and desorption isotherm test shows that 1# silica gel has the largest specific surface area (766 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) among the three kinds of silica gel (1#, 2# and 3#), which is larger than 2# silica gel (513 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) and 3# silica gel (380 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Both 2# silica gel and 3# silica gel have mesoporous structure only, 1# silica gel has micropore and mesoporous structures both. Through the adsorption and desorption experiments of acetone and ethyl acetate on the three kinds of silica gel, it is found that under the same operating conditions, the time of keeping export gas up to the standard for 1# silica gel is 2-5 times that for 2# silica gel and 3# silica gel, and the maximum saturated adsorption capacity of 1# silica gel is about 1.5 times as much as 2# silica gel and 3# silica gel. For the desorption process, the desorption gas concentration from 1# silica gel increases more than 2.5 times compared with the initial concentration of the adsorption process, while the desorption gas of 2# silica gel and 3# silica gel is not concentrated obviously. It is feasible and suitable for selecting 1# silica gel to adsorb and remove acetone and ethyl acetate.

**Key words:** silica gel; adsorption and desorption; polar VOCs; acetone; ethyl acetate

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)一般定义为室温25℃下蒸气压大于0.5 kPa的有机物,包括烷烃、烯烃、芳香族化合物、酮类、酯类等诸多有机化合物<sup>[1]</sup>。许多VOCs对人体是有害的,导致感觉刺激症状<sup>[2]</sup>、严重的呼吸系统疾病甚至致癌等健康威胁<sup>[3-4]</sup>。特别是丙酮和乙酸乙酯2种典型的极性VOCs,广泛应用于油漆涂料工业和制药生产等领域<sup>[5]</sup>,其在生产和使用中容易向空气中

散发VOCs而对健康造成威胁。因此,从废气中脱除挥发性有机物变得越来越重要和紧迫。

在过去的几十年间,生物降解<sup>[6]</sup>、催化氧化<sup>[7]</sup>、冷凝<sup>[8]</sup>、吸收<sup>[9]</sup>、吸附<sup>[10]</sup>等治理VOCs的技术相继被提出。其中,吸附技术凭借其去除效率高、易于操作等优势,被认为是一种治理VOCs的有效方法。吸附技术已用于很多关于VOCs处理的研究,包括丁烷<sup>[11]</sup>、丙烯<sup>[12]</sup>、二氯甲烷<sup>[13]</sup>、乙醇<sup>[14]</sup>、丁

收稿日期:2018-04-11;修回日期:2018-10-08

作者简介:刘纪江(1992-),男,硕士研究生,研究方向为VOCs治理等,liu1508063906@tju.edu.cn;何林(1987-),男,博士,助理教授,研究方向为非常规石油分离、有机污染土壤修复、VOCs治理等,通讯联系人,linhe@tju.edu.cn。

酮<sup>[15]</sup>等。

据笔者课题组的前期研究<sup>[16-17]</sup>, 硅胶吸附剂可以有效地吸附处理尾气中的芳香烃(甲苯、二甲苯)。然而, 根据相关文献和报道, 使用硅胶吸附处理尾气中极性酮类和酯类 VOCs 组分的研究未见报道。因此, 笔者以丙酮和乙酸乙酯为例, 研究了极性 VOCs 组分在硅胶上的吸脱附性质。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

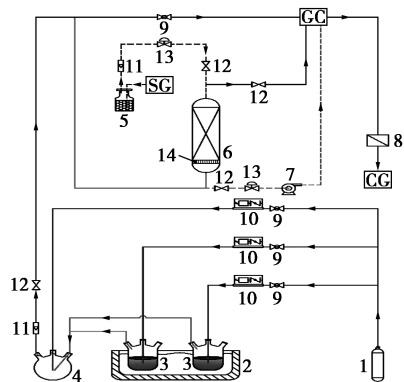
所用硅胶为定制的 2~4 mm 的球形颗粒, 根据孔径不同依次称为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 硅胶; 丙酮、乙酸乙酯, 均为分析纯, 天津市江天化工技术有限公司生产; 氮气, 纯度 99.999%, 天津市东祥特种气体有限责任公司生产。

### 1.2 硅胶的表征

硅胶的比表面积、孔容积和孔径等通过氮气吸附和脱附等温线测定, 该测试在麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司完成, 所用仪器 Micromeritics ASAP 2460。比表面积、孔容积和孔径等通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算<sup>[18]</sup>, 孔径分布曲线按照吸附数据使用非局部密度泛函理论 (nonlocal density functional theory, NLDFT) 模型进行计算<sup>[19]</sup>。

### 1.3 吸附和脱附实验装置

吸附和脱附实验装置如图 1 所示。其中, 吸附过程为图中实线部分, 脱附过程为图中虚线部分。



1—氮气钢瓶; 2—低温恒温箱; 3—VOCs 发生器; 4—混合室;  
5—干燥器; 6—吸附柱; 7—真空泵; 8—废气处理罐; 9—球阀;  
10—质量流量计; 11—流量计; 12—电磁阀; 13—针阀;  
14—砂芯滤板; GC—气相色谱; SG—气提气体; CG—清洁气体

图 1 吸附和脱附实验装置

实验中使用的气相色谱购于上海天美科学仪器

有限公司, 型号为 GC7900。色谱柱温度为 80℃, 检测器温度为 150℃, 注射器温度为 130℃, 高纯氮气为保护气, 氢气为燃料气。实验中用到的吸附柱规格为  $\Phi 15 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ , 高径比  $H/D=5:1$ 。吸附和脱附过程中吸附柱质量通过电子分析天平(德国赛多利斯公司生产, 型号 BT125D)测量。吸附和脱附过程在常温、常压下进行。

### 1.4 吸附和脱附实验操作条件

3 种硅胶吸附剂的吸脱附实验操作条件如表 1 所示。

表 1 吸附剂的吸脱附实验条件

操作参数	数值	操作参数	数值
吸附柱高径比	5:1	脱附压力/kPa	5
进料气体流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.75	脱附温度/℃	25
初始体积分数/( $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ )	8000	气提气体流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.2

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氮气吸附脱附等温线

氮气分别在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 硅胶上的吸附和脱附等温线如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, 当相对压力 ( $p/p_0$ ) 从 0 增加到 0.2 时, 氮气在 1<sup>#</sup> 硅胶上的吸附量从 0 cm<sup>3</sup>/g 快速地增加到 200 cm<sup>3</sup>/g, 表明 1<sup>#</sup> 硅胶中存在微孔结构。随着相对压力 ( $p/p_0$ ) 的继续增大, 氮气在 1<sup>#</sup> 硅胶上的吸附量缓慢增加直至趋于稳定而不再增加, 即硅胶中的孔道已被吸附质氮气填满而达到吸附饱和。同时, 在相对压力 ( $p/p_0$ ) 的中部区域出现脱附等温线与吸附等温线的轻微分离情况, 即滞后现象。而图 2(b) 和图 2(c) 中并未出现类似于图 2(a) 中在相对压力 ( $p/p_0$ ) 很低时吸附量陡增的现象, 暗示着 2<sup>#</sup> 硅胶和 3<sup>#</sup> 硅胶中不存在微孔结构或者其中的微孔结构几乎可以忽略。但是, 在相对压力 ( $p/p_0$ ) 的中后部区域出现明显的滞后现象, 表明 2<sup>#</sup> 硅胶和 3<sup>#</sup> 硅胶中应该存在着较多的介孔结构。滞后现象由 Cosway Pierce 第 1 次提出, 并用毛细凝聚进行解释<sup>[20]</sup>。滞后现象的产生与温度无关, 是由于硅胶中介孔结构的存在<sup>[21]</sup>。

3 种硅胶的相关物理性质如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 3 种吸附剂中, 1<sup>#</sup> 硅胶具有最大的比表面积 (766 m<sup>2</sup>/g), 对于吸附质在吸附剂表面上的吸附过程非常有利。3<sup>#</sup> 硅胶具有最大的平均孔径, 有利于脱附过程的进行。

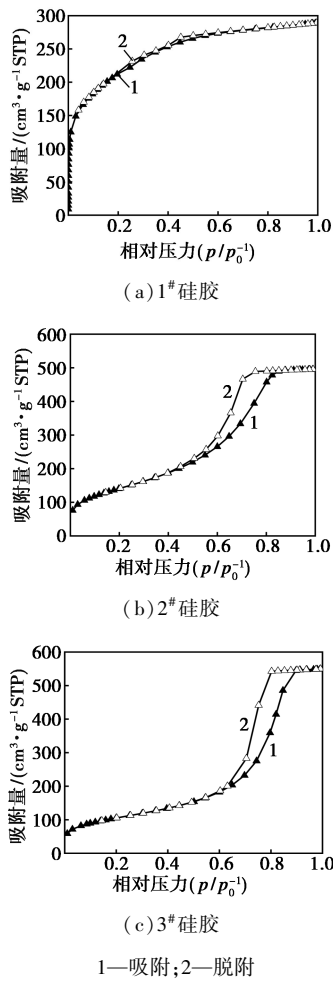


图2 氮气在3种硅胶上的吸附和脱附等温线

表2 实验所用硅胶的物理性质

吸附剂	BET 比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔容积/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
1#硅胶	766	0.44	2.2
2#硅胶	513	0.77	4.9
3#硅胶	380	0.85	7.0

### 2.2 硅胶孔径分布

3种硅胶的孔径分布如图3所示。从图3(a)中可以看出,1 nm附近有3个峰、3 nm附近有1个峰,表明1#硅胶存在大量的介于1~3 nm的孔径,这也与表2中得到的其平均孔径2.2 nm相符合。孔径分布图表明,1#硅胶含有微孔(0~2 nm)和介孔(2~50 nm)结构,曲线积分后得到其微孔和介孔结构基本上各占50%,并且主要集中在0~10 nm这个范围内,没有大孔(>50 nm)出现。从图3(b)和图3(c)中可以看出,均仅出现了1个峰,分别在5 nm

和7 nm附近处,而且几乎没有检测到微孔和大孔,这也与表2中得到的2#和3#硅胶的平均孔径相符合。孔径分布图进一步表明,2#和3#硅胶均含有大量介孔,且集中于2~10 nm。

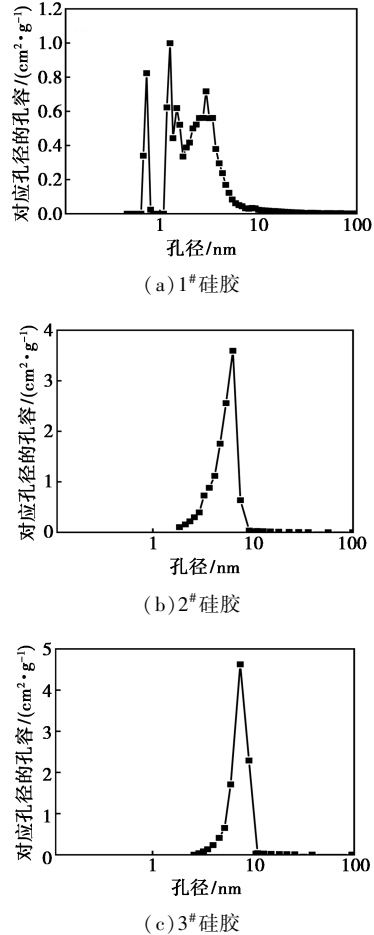
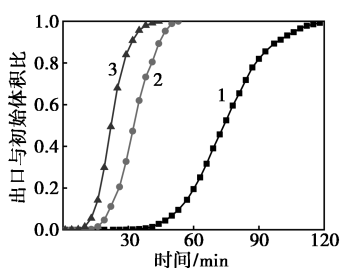


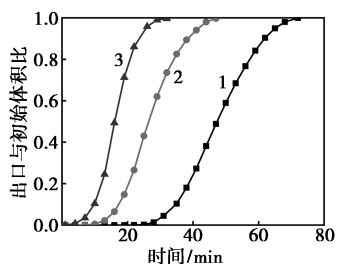
图3 3种硅胶的孔径分布

### 2.3 硅胶吸附和脱附对比

丙酮和乙酸乙酯在3种硅胶上的穿透曲线如图4所示。参考《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)中的规定:废气中丙酮排放限值  $100 \text{ mg/m}^3$ , 约为  $38 \mu\text{L/L}$ 。国家标准中未有乙酸乙酯的排放限值,其穿透时间按照出口体积分数达到初始体积分数的1%计(即为  $80 \mu\text{L/L}$ )。从图4(a)可以看到,丙酮在硅胶吸附剂床层的穿透时间依次为35(1#硅胶)、13(2#硅胶)、7 min(3#硅胶)。即在相同的条件下,1#硅胶是维持出口达标时间最长的。通过穿透曲线对浓度进行积分,可以得到各个吸附剂的饱和吸附量。对于乙酸乙酯也可以得到类似的结果。丙酮和乙酸乙酯在3种硅胶上的吸附穿透时间、饱和时间和饱和吸附量如表3所示。



(a) 丙酮



(b) 乙酸乙酯

1—1#硅胶;2—2#硅胶;3—3#硅胶

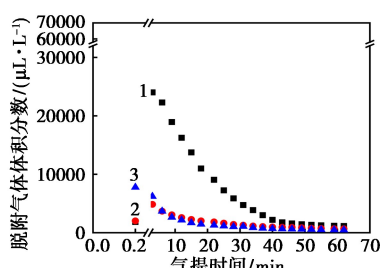
图 4 丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的穿透曲线

表 3 丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的吸附穿透时间、饱和时间和饱和吸附量

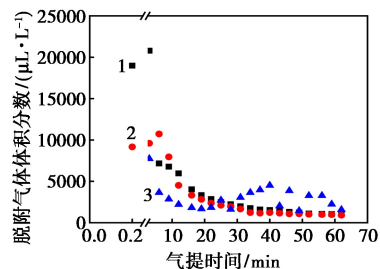
吸附剂	丙酮			乙酸乙酯		
	穿透时间/min	饱和时间/min	吸附量/(g·g <sup>-1</sup> )	穿透时间/min	饱和时间/min	吸附量/(g·g <sup>-1</sup> )
1#硅胶	35	118	0.1189	25	72	0.2541
2#硅胶	13	53	0.0860	10	47	0.2193
3#硅胶	7	44	0.0579	7	32	0.1424

丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的脱附气体体积分数随脱附时间的变化曲线如图 5 所示。3 种吸附剂对应的脱附率和最大脱附气体体积分数如表 4 所示。从表 4 中可以看出,1#硅胶的丙酮和乙酸乙酯的最大脱附气体体积分数分别是其对应初始体积分数的 2.79 倍和 2.60 倍,即 1#硅胶可以实现脱附过程的提浓。由于 2#硅胶和 3#硅胶中含有更多的介孔结构,其脱附率明显高于相同脱附条件下的 1#硅胶。但是由于 2#硅胶和 3#硅胶在吸附过程中的吸附量相对较少,导致其难以实现明显的提浓效果。

综合考虑丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的吸附和脱附情况,选择 1#硅胶进行丙酮和乙酸乙酯的吸附处理比较合适。



(a) 丙酮



(b) 乙酸乙酯

1—1#硅胶;2—2#硅胶;3—3#硅胶

图 5 丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的脱附气体体积分数

表 4 丙酮和乙酸乙酯在 3 种硅胶上的最大脱附气体体积分数和脱附率

吸附剂	丙酮		乙酸乙酯	
	最大脱附气体体积分数/(μL·L <sup>-1</sup> )	脱附率/%	最大脱附气体体积分数/(μL·L <sup>-1</sup> )	脱附率/%
1#硅胶	22281	68.84	20788	67.16
2#硅胶	4847	80.83	10725	80.58
3#硅胶	7772	95.66	7740	81.13

### 3 结论

依次进行 3 种硅胶吸附剂的氮气吸脱附等温线测试及丙酮和乙酸乙酯的吸脱附实验,可得以下结论:

(1) 3 种硅胶吸附剂中,1#硅胶具有最大的比表面积(766 m<sup>2</sup>/g),明显优于 2#硅胶(513 m<sup>2</sup>/g)和 3#硅胶(380 m<sup>2</sup>/g)。

(2) 相比于 2#和 3#硅胶只具有介孔结构,1#硅胶同时具有微孔和介孔结构。

(3) 丙酮和乙酸乙酯的吸附实验表明,在相同操作条件下,1#硅胶保持出口气体达标时间是 2#和 3#硅胶的 2~5 倍,1#硅胶最大的饱和吸附量是 2#和 3#硅胶的 1.5 倍左右。相应地,脱附过程中 1#硅胶上的脱附气体体积分数提浓 2.5 倍以上(相比于吸

附过程的初始体积分数),而 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>硅胶未检测到明显的气体提浓。

(4)综合 3 种硅胶的物理性质和相应的吸脱附实验结果,选择 1<sup>#</sup>硅胶进行丙酮和乙酸乙酯的吸附处理比较合适。

### 参考文献

- [1] Dobre T, Părvulescu O C, Iavorschi G, *et al.* Volatile organic compounds removal from gas streams by adsorption onto activated carbon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(9):3622-3628.
- [2] Wolkoff P, Wilkins C K, Clausen P A, *et al.* Organic compounds in office environments-sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry[J]. *Indoor Air*, 2006, 16(1):7-19.
- [3] Saldarriaga J F, Aguado R, Morales G E. Assessment of VOC emissions from municipal solid waste composting[J]. *Environmental Engineering Science*, 2014, 31(6):300-307.
- [4] Bernstein J A, Alexis N, Bacchus H, *et al.* The health effects of non-industrial indoor air pollution[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, 121(3):585-591.
- [5] Stout R L. Solvents in today's coatings[J]. *Applied Polymer Science*; 21st Century, 2000:527-543.
- [6] Alonso C, Suidan M T, Kim B R, *et al.* Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter; Biomass accumulation study[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(20):3118-3123.
- [7] Blasin-Aubé V, Belkouch J, Monceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  perovskite catalyst-influence of mixture[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43(2):175-186.
- [8] Gupta V K, Verma N. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(14):2679-2696.
- [9] Chen Y S, Liu H S. Adsorption of VOCs in a rotating packed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(6):1583-1588.
- [10] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon[J]. *Carbon*, 2001, 39(4):523-534.
- [11] Liu Y, Holland C E, Ritter J A. Solvent vapor recovery by pressure swing adsorption. II. experimental periodic performance of the butane-activated carbon system[J]. *Separation Science and Technology*, 1998, 33(16):2431-2463.
- [12] Grande C A, Rodrigues A E. Propane/propylene separation by pressure swing adsorption using zeolite 4A[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(23):8815-8829.
- [13] Ramalingam S G, Saussac J, Pré P, *et al.* Hazardous dichloromethane recovery in combined temperature and vacuum pressure swing adsorption process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198:95-102.
- [14] Simo M, Brown C J, Hlavacek V. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2008, 32(7):1635-1649.
- [15] Namba S, Aikawa M, Takeuchi K, *et al.* Pressure swing adsorption of butanone on silica MCM-41[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 129:757-764.
- [16] Sui H, Liu H, An P, *et al.* Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74:218-224.
- [17] Sui H, An P, Li X, *et al.* Removal and recovery of o-xylene by silica gel using vacuum swing adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316:232-242.
- [18] Joyner L G, Barrett E P, Skold R. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. II. comparison between nitrogen isotherm and mercury porosimeter methods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7):3155-3158.
- [19] Ravikovitch P I, Neimark A V. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures[J]. *Langmuir*, 2002, 18(5):1550-1560.
- [20] Pierce C, Smith R N. The adsorption-desorption hysteresis in relation to capillarity of adsorbents[J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1950, 54(6):784-794.
- [21] Thommes M, Smarsly B, Groenewolt M, *et al.* Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas[J]. *Langmuir*, 2006, 22(2):756-764. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。