

分子筛吸附脱除 2-甲基四氢呋喃中水的研究

霍宇辰, 靳岩, 张茜, 王晓东*, 黄伟

(太原理工大学煤科学与技术教育部与山西省共建重点实验室, 山西太原 030024)

摘要:为实现 2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)循环利用, 采用一系列吸附剂(3A、4A 和 5A 分子筛)对 2-MeTHF 脱水进行研究。考察了分子筛种类、投入量对脱水效果的影响; 研究了该过程的热力学和动力学; 并通过固定床吸附实验测得其穿透曲线。结果表明, 水分去除率随吸附剂投料量的增加而升高, 且 3A 和 5A 分子筛的性能较好, 其投料量均为 500 g/L 时, 水分去除率达到 99.8% 和 99.7%。脱附实验表明, 2 种分子筛的吸水量远高于 2-MeTHF, 因此这 2 种分子筛在 2-MeTHF 的脱水中有很高的应用价值。用 Yoon-nelson 模型和 Thomas 模型对 5A 和 3A 在固定床上的吸附数据进行拟合, 得到的所有 R^2 均大于 0.999, 表明 2 种模型均可描述 2 种分子筛在固定床上对水的吸附行为。

关键词:分子筛; 吸附; 热力学; 动力学; 穿透曲线

中图分类号: O6332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0134-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.027

Study on removing water from 2-methyltetrahydrofuran by molecular sieves adsorption

HUO Yu-chen, JIN Yan, ZHANG Xi, WANG Xiao-dong*, HUANG Wei

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to realize the recycling of 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF), a series of adsorbents (3A, 4A and 5A molecular sieves) are employed to study the dehydration of 2-MeTHF. The impact of the type and dosage of molecular sieves on dehydration effect is studied in detail. Thermodynamics and dynamics of this process are studied. The breakthrough curve is measured via fixed bed adsorption experiment. Results show that the dehydration efficiency increases with the increasing adsorbent dosage. The 5A and 3A molecular sieves show more efficient. Dehydration efficiencies are as high as 99.7% and 99.8% when the dosages of 5A and 3A molecular sieves increase to $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Results from desorption experiments show that water adsorption capacities of both 5A and 3A molecular sieves are much higher than that of 2-MeTHF, representing high application value in the dehydration of 2-MeTHF. Yoon-nelson model and Thomas model are utilized to fit the adsorption data of 5A and 3A on a fixed bed, all the obtained R^2 are greater than 0.999, showing that both models can describe well the adsorption behavior of two molecular sieves on the fixed bed.

Key words: molecular sieves; adsorption; thermodynamics; kinetics; break-through curve

2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)为重要的绿色溶剂和中间体, 广泛应用于农业、电子、制药等工业领域^[1-3]。与常用的有机溶剂四氢呋喃(THF)相比, 2-MeTHF 挥发性低、对酸碱稳定性高^[4]、在水中溶解度低、毒性低^[5]、高生物可降解性和更易回收^[6]。2-MeTHF 与水形成共沸物(沸点为 71℃), 使用普通精馏等传统分离方法难于脱去 2-MeTHF 中的水, 且萃取精馏、共沸精馏等能耗高, 易产生有毒副产物。吸附法不仅绿色环保, 且分离效率较高、能耗低。

目前有机物脱除水的常用吸附剂有 MFI 型分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛和 A 型分子筛等^[7-9]。Liang 等^[10]采用 4A 分子筛脱除四氢呋喃溶液中的水, 可将该体系中的水的质量分数降到

22 390 $\mu\text{g/g}$; Angel 等^[11]采用 3A 分子筛对乙醇溶液中的水进行吸附脱除, 使其含水质量分数降至 1 000 $\mu\text{g/g}$ 。3A、4A 和 5A 分子筛的有效孔径分别为 0.3、0.4、0.5 nm^[12,13], 水分子的动力学直径为 0.27 nm, 而 2-MeTHF 的动力学直径大于 THF 的 0.61 nm^[14], 这 3 种 A 型分子筛的孔径介于水分子和 2-MeTHF 的动力学直径之间, 有利于其选择性吸附水分子。

笔者考察 3A、4A 和 5A 分子筛及其投料量对 2-MeTHF 脱水性能的影响, 通过静态试验研究了该过程的热力学和动力学, 通过脱附实验考察了分子筛对水和 2-MeTHF 的吸附量, 并通过固定床吸附实验获得了该过程的穿透曲线。

收稿日期: 2020-04-23; 修回日期: 2021-01-11

基金项目: 2014 年度山西省煤基重点科技攻关项目(MH2014-10); 山西省回国留学人员科研资助项目(2017-047)

作者简介: 霍宇辰(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为膜材料的制备与应用, 245284422@qq.com; 王晓东(1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向为分子筛膜的制备及应用, 通讯联系人, wangxiaodong@tytu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验原料

3A分子筛、4A分子筛、5A分子筛(平均粒径为400 nm,造粒后大小为40~60目)、2-MeTHF(纯度99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

1.2 实验装置

恒温水浴摇床(WHY-2型),上海凌科实业发展有限公司生产;恒温水浴锅(HH-2型),北京科伟永兴仪器有限公司生产;蠕动泵(BT100K型),保定创锐泵业有限公司生产;微量水分仪(SCKF102型),山东盛康电气有限公司生产。

1.3 不同投料量的吸附实验

分别量取50 mL质量分数为35 950 $\mu\text{g/g}$ (除了静态吸附实验外皆选用该质量分数的溶液作为原料液)的2-MeTHF溶液注入100 mL锥形瓶中,再向其中加入粉末状吸附剂(0.3~0.7 g)或颗粒状吸附剂(1~25 g),放入水浴摇床中于25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡5 h后取样,利用微量水分仪对2-MeTHF溶液中的水质量分数进行分析。用分子筛的除水率表示分子筛吸附效果,除水率的计算式为:

$$\text{除水率} = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

1.4 静态吸附实验

分别量取50 mL不同含水质量分数(5 000~30 000 $\mu\text{g/g}$)的2-MeTHF溶液注入100 mL锥形瓶中,称取20 g吸附剂置于其中,放入水浴锅中于25 $^{\circ}\text{C}$ 静置72 h后取样,对2-MeTHF溶液中的水质量分数进行分析,获得等温吸附数据,分别使用Langmuir方程^[15]、Freundlich方程^[16]、Langmuir-Freundlich方程(L-F方程)^[17]对等温吸附数据进行吸附热力学拟合。分子筛对水的吸附量(q)的计算式为:

$$q_t = [V(c_0 - c_1)]/m \quad (2)$$

1.5 吸附动力学实验

量取100 mL含水质量分数为35 950 $\mu\text{g/g}$ 的2-MeTHF溶液注入250 mL锥形瓶中,称取40 g的吸附剂置于其中,将锥形瓶口密封,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以150 r/min的振荡速度进行振荡。每隔2~5 min取样进行水质量分数分析,以1 h内水质量分数不再变化为吸附终点,获得吸附动力学实验数据。采用准一级动力学和准二级动力学模型拟合数据^[18-19]。

1.6 分子筛脱附实验

用电子天平称取40 g在含水质量分数为35 950 $\mu\text{g/g}$ 的2-MeTHF溶液中吸附饱和后的吸附剂,用去离子水洗涤2次,以洗去分子筛表面附着的

2-MeTHF。将经过洗涤后的分子筛放入锥形瓶中并注入100 mL去离子水。将锥形瓶密封好,放入设定温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,静置3 d后,检测锥形瓶中溶液的含水质量分数并记录,更换新的去离子水重复上一步,直至锥形瓶中溶液的含水质量分数不再变化。

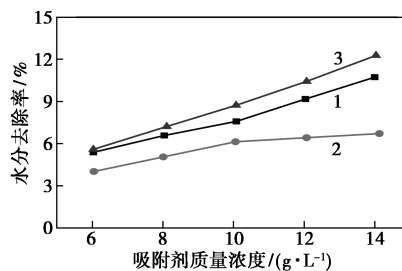
1.7 固定床动态吸附实验

内径3 cm、有效高度14 cm的玻璃管内装入一定量的吸附剂。原料液由蠕动泵从床层下部压入,流速稳定在5 mL/min,每10 min在出口处取样,检测出口处产品的含水质量分数,并获得穿透曲线。对所得的穿透曲线数据用Yoon-Nelson模型和Thomas模型进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂质量浓度对吸附性能的影响

粉末状吸附剂质量浓度对水分去除率的影响如图1所示。由图1中可以看出,随着吸附剂质量浓度的增加,水分去除率不断升高。5A分子筛的吸附性能最佳,4A最差。当质量浓度为14 g/L时,5A和3A分子筛的水分去除率仅为12.3%和10.7%。而继续增大吸附剂质量浓度,粉末状吸附剂难于与液体分离,因此在接下来的实验中,将吸附效果较好的5A和3A分子筛造粒,并增大其质量浓度。

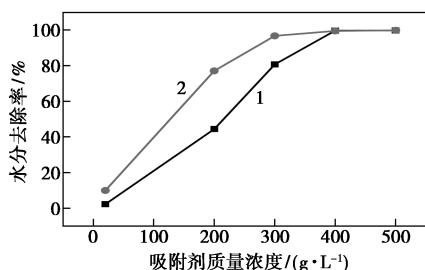


1—3A;2—4A;3—5A

图1 粉末状吸附剂质量浓度对粉末状分子筛水分去除率的影响

颗粒状吸附剂质量浓度对水分去除率的影响如图2所示。由图2中可以看出,随着颗粒状吸附剂质量浓度的增加,水分去除率不断升高。作为溶剂,2-MeTHF溶液含水质量分数标准为不大于3 000 $\mu\text{g/g}$ 。质量浓度较低时,5A分子筛的吸附性能较好。5A分子筛质量浓度为280 g/L时,吸附后溶液中质量分数为2 607 $\mu\text{g/g}$,达到应用标准;3A分子筛需投入360 g/L方可达到应用标准,吸附后溶液中含水质量分数为2 860 $\mu\text{g/g}$ 。质量浓度增加到400 g/L,3A和5A分子筛的水分去除率几乎相

等,分别为 99.4% 和 99.6%,此时含水量降低至 200 μg/g 与 130 μg/g。质量浓度增加到 500 g/L, 3A 和 5A 分子筛的水分去除率基本不变,其值分别为 99.7%和 99.8%,此时溶液水质量分数为 107 μg/g 和 72 μg/g。



1—3A;2—5A

图 2 颗粒状吸附剂质量浓度对颗粒状分子筛水分去除率的影响

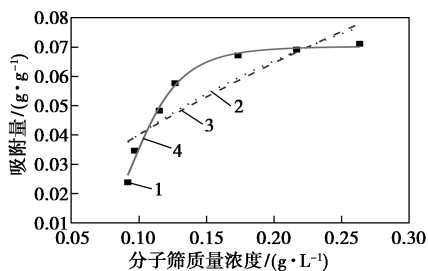
2.2 吸附等温线

5A 分子筛和 3A 分子筛的等温吸附数据及其 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Langmuir-Freundlich 方程(L-F 方程)的拟合曲线分别如图 3 和图 4 所示,对应的拟合参数如表 1 所示。3 种拟合方程分别为:

$$q = q_m [(k_1 c) / (1 + k_1 c)] \quad (3)$$

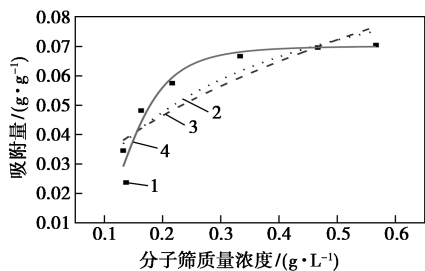
$$q = K_F c^{1/n_1} \quad (4)$$

$$q = q_m [k_2 c^{n_2} / (1 + k_2 c^{n_2})] \quad (5)$$



1—实验曲线;2—Langmuir;3—Freundlich;4—Langmuir-Freundlich

图 3 5A 分子筛的 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 方程拟合曲线



1—实验曲线;2—Langmuir;3—Freundlich;4—Langmuir-Freundlich

图 4 3A 分子筛的 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 拟合曲线

表 1 吸附剂的动力学模型拟合参数

模型	参数值	5A	3A
Langmuir	R^2	0.758	0.785
	$q_m / (g \cdot g^{-1})$	0.163	0.106
	$K_L / (L \cdot g^{-1})$	3.130	3.912
Freundlich	R^2	0.724	0.721
	$K_F / (L \cdot g^{-1})$	1.490	2.122
	n_1	0.182	0.096
Langmuir-Freundlich	R^2	0.987	0.916
	$q_m / (g \cdot g^{-1})$	0.071	0.070
	$K_{L-F} / (L \cdot g^{-1})$	1.069×10^6	3.230×10^3
	n_2	6.039	4.167

由图 3、图 4 中可以看出,2 种分子筛均符合 L 型吸附等温线,说明两者对水的吸附作用强于对 2-MeTHF 的吸附作用。5A 与 3A 分子筛等温吸附数据与 L-F 方程相关系数 R^2 分别为 0.987 和 0.916,而 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的 R^2 分别为 0.758(5A)、0.785(3A)和 0.724(5A)、0.721(3A)。说明该过程能够在分子筛的均匀表面或非均匀表面进行。

L-F 方程式中的 n_2 是吸附强度常数,表示吸附力的大小, n_2 的值越大,说明吸附力越大^[20]。由表 1 中可以看出,5A 分子筛的 n_2 值为 6.039,大于 3A 分子筛的 n_2 值 4.167,二者明显高于文献[21-22]中的报道值 0.33~1.573,表明水在 2 种分子筛上的吸附力很大,这也是 5A 分子筛吸附分离效果优于 3A 分子筛的原因之一。

2.3 吸附动力学

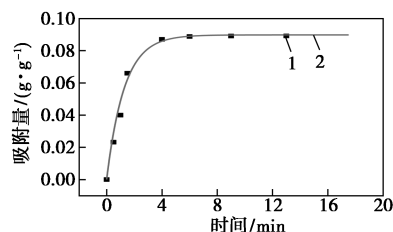
5A 分子筛和 3A 分子筛的吸附动力学数据及其动力学模型拟合曲线分别如图 5 和图 6 所示,其动力学模型拟合参数如表 2 所示。

准一级模型:

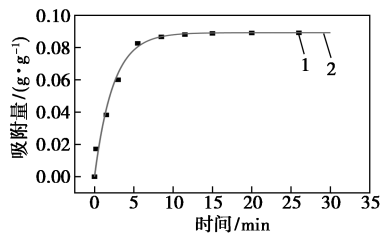
$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

准二级模型:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$



(a)5A

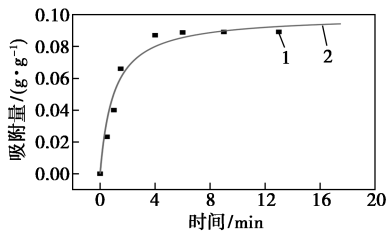


(b)3A

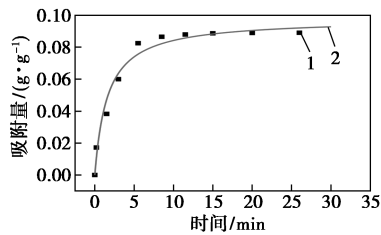
1—实验值;2—模型

图5 吸附剂的准一级动力学模型拟合曲线

(质量浓度为 400 g/L)



(a)5A



(b)3A

1—实验值;2—模型

图6 吸附剂的准二级动力学模型拟合曲线

(质量浓度为 400 g/L)

表2 吸附剂的动力学模型拟合参数

序号	参数	5A	3A
1	$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.7836	0.4228
	$q/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.0898	0.0892
	R^2	0.9930	0.9878
2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	10.2966	6.3636
	$q/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.0995	0.0978
	R^2	0.9681	0.9775

根据准一级动力学模型的拟合数据,5A 和 3A 分子筛的相关系数 R^2 分别为 0.993 0 和 0.987 8,略高于其准二级动力学模型的 R^2 (0.968 1 和 0.977 5),但相差并不大。而 5A 和 3A 分子筛的准一级动力学模型拟合出的理论饱和吸附量 q 分别为 0.089 8 g/g 和 0.089 2 g/g,该值与实验测定值 q (0.089 1 g/g 和 0.089 21 g/g)吻合度高,2 种分子筛的准二级动力学

模型拟合获得的 q 分别为 0.099 5 g/g 和 0.097 8 g/g,与实验测定值吻合度较低。因此,2 种分子筛的吸附过程由准一级动力学模型描述更为准确,吸附过程中物理吸附起主导作用。

2.4 分子筛脱附

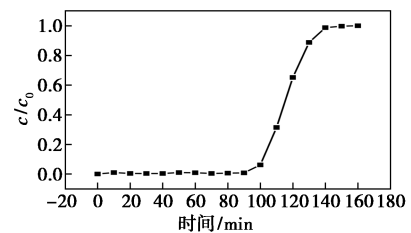
5A 和 3A 分子筛对 2-MeTHF 水溶液吸附之后再脱附,得出吸附量数据如表 3 所示。由表 3 可以看出,5A 脱附的水质量分数为 89.148 mg/g,而脱附的 2-MeTHF 的质量分数为 7.500 mg/g;3A 脱附的水的质量分数为 89.091 mg/g,脱附的 2-MeTHF 的质量分数为 3.750 mg/g,2 种分子筛脱附的水的质量分数均远远高于脱附的 2-MeTHF 量。脱附数据表明,2 种分子筛适合应用于 2-MeTHF 的脱水过程。

表3 5A 和 3A 分子筛对水和 2-MeTHF 吸附量

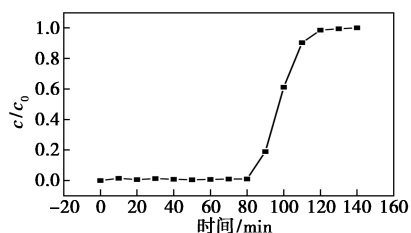
分子筛	$q_{2-\text{MeTHF}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\text{水}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
5A	7.500	89.148
3A	3.750	89.091

2.5 固定床动态穿透曲线

在穿透曲线中,出口处流体相的体积分数开始明显升高时,对应的 c/c_0 点称为床层的穿透点,一般规定出口流体中吸附质的体积分数达到进口流体中吸附质体积分数的 5%。2-MeTHF 溶液的初始含水质量分数为 35 950 $\mu\text{g/g}$,流速为 5 mL/min,停留时间为 30 min,在不同的取样时间点得到 2-MeTHF 流出样中的水分质量分数,绘制 $t \sim c/c_0$ 关系曲线,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,5A 和 3A 分子筛的穿透时间分别为 100 min 和 110 min。2 种分



(a)5A



(b)3A

图7 5A 和 3A 分子筛的穿透曲线

分子筛在未穿透阶段流出液的含水质量分数约为 250 $\mu\text{g/g}$ 和 280 $\mu\text{g/g}$, 均满足 2-MeTHF 作为有机溶剂时要求的水质量分数。吸附穿透后, 2 种分子筛的流出液的含水质量分数逐渐上升直至达到原料液中的含水质量分数, 到达吸附的穿透阶段, 此时分子筛失去吸附分离能力。

利用 Yoon-Nelson 模型和 Thomas 模型对得到的动态穿透曲线数据进行拟合, 2 种模型分别如式 (8) 和式 (9) 所示。根据式 (8), 以 c/c_0 对时间 t 作图, 可以得到 Yoon-Nelson 拟合曲线, 速率常数 K_{YN} 和出料浓度 (达到原料液浓度的 50%) 的时间 τ 由拟合曲线得出, 利用所得的参数 τ 根据式 (10) 计算可得到理论饱和吸附量 $q_{e-\text{YN}}$ 。根据式 (9), 以 c/c_0 对时间 t 作图, 可以得到 Thomas 拟合曲线, 根据拟合曲线可以得到速率常数 K 和理论饱和吸附量 q_e , 具体参数如表 4 所示。

$$c_t/c_0 = 1/(1 + e^{[K_{\text{YN}}(\tau-t)])} \quad (8)$$

$$c_t/c_0 = 1/(1 + e^{[Kq_e(m/V) - Kc_0t]}) \quad (9)$$

$$q_{e-\text{YN}} = c_0 V \tau / m \quad (10)$$

由表 4 中可以看到, 5A 和 3A 分子筛的固定床吸附数据与 2 种模型的拟合度都很高, 其相关系数均超过了 0.999。2 种拟合得到的理论饱和吸附量均极为相近, 且 5A 分子筛的理论饱和吸附量大于 3A 分子筛, 这与之前实验得到的 5A 分子筛的吸附效果优于 3A 分子筛相吻合。当 $c/c_0 = 0.5$ 时, 5A 和 3A 分子筛通过 Yoon-Nelson 模型的拟合参数计算得到的理论时间 t_{cal} 和由实验测得的实际时间 t_{exp} 之间的相对误差 E 分别为 0.8% 和 0.9%。说明 Yoon-Nelson 模型和 Thomas 模型可以很好地描述 5A 和 3A 分子筛在固定床中吸附 2-MeTHF 中水的过程。

表 4 吸附剂的 Yoon-Nelson 和 Thomas 模型拟合参数

模型	参数	5A	3A
Yoon-Nelson	$K_{\text{YN}}/(\text{min}^{-1})$	0.152	0.191
	τ/min	116	98
	$q_{e-\text{YN}}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.315	0.261
	R^2	0.999	0.999
	$t_{\text{cal}}/\text{min}$	116	98
	$t_{\text{exp}}/\text{min}$	115	97
	$E/\%$	0.9	1.0
Thomas	$K/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	5.814	7.310
	$q_e/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.315	0.260
	R^2	0.999	0.999

3 结论

(1) 5A 分子筛质量浓度为 280 g/L 时, 可使 2-MeTHF 溶液含水质量分数降低至 2 607 $\mu\text{g/g}$, 达到 2-MeTHF 的使用标准 ($\leq 3\ 000\ \mu\text{g/g}$); 3A 分子筛则需质量浓度 360 g/L 才能达到使用标准, 吸附后溶液中含水质量分数为 2 860 $\mu\text{g/g}$ 。当 3A 和 5A 分子筛质量浓度为 500 g/L 时, 溶液水质量分数为 107 $\mu\text{g/g}$ 和 72 $\mu\text{g/g}$, 水分去除率为 99.7% 和 99.8%。

(2) 采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Langmuir-Freundlich 方程对溶液中的微量水分在分子筛上的平衡吸附数据进行拟合。Langmuir-Freundlich 方程相关性最佳, 其相关系数 R^2 分别为 0.987 (5A) 和 0.916 (3A), 说明 2 种吸附剂的均匀表面或非均匀表面均可吸附水。

(3) 3A 和 5A 分子筛对水的吸附动力学数据对准一级动力学模型拟合相关性最佳, 其相关系数 R^2 分别为 0.993 0 和 0.987 8, 而且其理论饱和吸附量更接近于实验测定值。此吸附过程由准一级动力学模型描述更为准确。

(4) 5A 和 3A 分子筛在 2-MeTHF 溶液中吸附之后的脱附数据表明, 2 种分子筛对水的吸附量均远大于对 2-MeTHF 的吸附量。

(5) 由固定床动态穿透曲线发现 5A 和 3A 分子筛的穿透时间分别为 100 min 和 110 min, 可分别将 2-MeTHF 中的微量水脱除至 230 $\mu\text{g/g}$ 和 180 $\mu\text{g/g}$ 以下。并使用 Yoon-Nelson 模型和 Thomas 模型对 2 种分子筛的动态吸附数据进行拟合, 相关度均超过 0.999, 表明这 2 种模型均可以很好地描述分子筛在固定床中对水的吸附行为。

参考文献

- [1] Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(12): 2655-2668.
- [2] Yan K, Wu G, Lafleur T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 663-676.
- [3] Zengjie L I, Zhu M, Chen X, et al. Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(1): 54-58.
- [4] Smolen M, Kedziorek M, Grela K. 2-Methyltetrahydrofuran: Sustainable solvent for ruthenium-catalyzed olefin metathesis[J]. Catalysis Communications, 2014, 44: 80-84.

- [5] Antonucci V, Coleman J, Ferry J B, *et al.* Toxicological assessment of 2-methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether in support of their use in pharmaceutical chemical process development [J]. *Organic Process Research & Development*, 2011, 15 (4): 939–941.
- [6] Bisz E, Szostak M. 2-Methyltetrahydrofuran: A green solvent for iron-catalyzed cross-coupling reactions [J]. *Chemsuschem*, 2018, 11 (8): 1290–1294.
- [7] Casas A, Ramos M J, Perez A. Adsorption equilibrium and kinetics of methyl acetate/methanol and methyl acetate/water mixtures on zeolite 5A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 337–342.
- [8] Zhang K, Lively R P, Noel J, *et al.* Adsorption of water and ethanol in MFI-type zeolites [J]. *Langmuir*, 2012, 28 (23): 8664–8673.
- [9] Ivanova E, Kostova M A, Koumanova B. Kinetics of water and alcohol vapors adsorption on natural zeolite [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5 (6): 869–881.
- [10] Liang H, Gao H, Kong, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of tetrahydrofuran+water solution mixture on zeolite 4A [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, 51 (1): 119–122.
- [11] Carton A, Gonzalez G, La Torre A I D, *et al.* Separation of ethanol-water mixtures using 3A molecular sieve [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 39 (2): 125–132.
- [12] Sun H, Shen B, Liu J. N-Paraffins adsorption with 5A zeolites; The effect of binder on adsorption equilibria [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 64 (1): 135–139.
- [13] Llanostrepto M, Mosquera M A. Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 283 (1): 73–88.
- [14] Xu P J, Tang Y Y, Zhang G J, *et al.* Molecular dynamics simulation of organic solvents based on the coarse-grained model [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27 (8): 1839–1846.
- [15] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40 (9): 1361–1403.
- [16] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell; Batch and fixed bed studies [J]. *Desalination*, 2008, 225 (13): 13–28.
- [17] Gabruš E, Nastaj J, Tabero P, *et al.* Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering-water desorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 232–242.
- [18] Ho Y, Mckay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. *Water Research*, 2000, 34 (3): 735–742.
- [19] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136 (3): 681–689.
- [20] Ho Y, Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70 (2): 115–124.
- [21] Jeppu G P, Clement T P, Barnett M O, *et al.* A modified batch reactor system to study equilibrium-reactive transport problems [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 129: 2–9.
- [22] Turiel E, Perezconde C, Martinesteban A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm [J]. *Analyst*, 2003, 128 (2): 137–141. ■
-
- (上接第 133 页)
- [6] 杨桂花, 王吉德, 徐世美, 等. 炔醛法合成 1,4-丁炔二醇催化剂研究进展 [J]. *材料导报*, 2014, 28 (19): 68–74.
- [7] 杜建强, 邓少亮, 孙继光, 等. 合成 1,4-丁炔二醇的孔雀石催化剂研究 [J]. *辽宁化工*, 2016, 45: 677–678.
- [8] 郑艳, 孙自瑾, 王永钊, 等. CuO-Bi₂O₃/SiO₂-MgO 催化剂的制备及炔化性能 [J]. *分子催化*, 2012, (3): 233–238.
- [9] 王志鹏, 牛珠珠, 班丽君, 等. 不同晶相 TiO₂ 负载 Cu₂O 催化甲醛乙炔化反应 [J]. *高等学校化学学报*, 40 (2): 334–341.
- [10] Li H T, Ban L J, Niu Z Z, *et al.* Application of Cu_xO-Fe_yO_z Nanocatalysts in Ethynylation of Formaldehyde [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1301–1316.
- [11] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, *et al.* Ethynylation of formaldehyde over CuO/SiO₂ catalysts modified by Mg species; Effects of the existential states of Mg species [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1137–1158.
- [12] Yang G H, Yu Y M, Tahir M U, *et al.* Promotion effect of Bi species in Cu/Bi/MCM-41 catalysts for 1,4-butanediol synthesis by ethynylation of formaldehyde [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127 (1): 42–436.
- [13] Liu P, He H P, Wei G L, *et al.* An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation; Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship [J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 101–110.
- [14] Toshtay K, Auezov A B. Hydrogenation of vegetable oils over a palladium catalyst supported on activated diatomite [J]. *Catalysis in Industry*, 2020, 12: 7–15.
- [15] Guo S F, Shi L. Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2013, 212: 137–141.
- [16] Du X Q, Huang J W, Feng Y Y, *et al.* Flower-like 3D CuO microsphere acting as photocatalytic water oxidation catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37: 123–134.
- [17] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, *et al.* Ethynylation of formaldehyde over binary Cu-based catalysts; Study on synergistic effect between Cu⁺ species and acid/base sites [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1038–1054.
- [18] Sun Z M, Bai C H, Zheng S L, *et al.* A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 458: 103–110.
- [19] Yue C J, Yao S S, Gu L P. Diatomite-entrapped hydrosulfate catalysts for the efficient nitration of toluene with nitric acid [J]. *Journal of Porous Material*, 2015, 22: 455–464.
- [20] Santos S C G, Machado S W M, Garrido Pedrosa A M, *et al.* Development of micro-mesoporous composite material of the ZSM-12/MCM-41 type for the CO₂ adsorption [J]. *Journal of Porous Material*, 2015, 22: 1145–1151. ■