

# Fe<sup>3+</sup> 负载介孔丝光沸石吸附脱除二氯甲烷废气的研究

王心愿<sup>1</sup>, 张佳<sup>1,2</sup>, 王鹏飞<sup>1,2</sup>, 余金鹏<sup>1,2\*</sup>

(1.上海化工研究院有限公司,上海200062; 2.上海绿强新材料有限公司,上海201806)

**摘要:**用 NaOH、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 对丝光沸石依次进行改性,连续改性不会破坏丝光沸石拓扑结构。先碱后酸的改性方式可以提升丝光沸石的比表面积、孔容和引入介孔,使比表面积从 255 m<sup>2</sup>/g 增加到 356 m<sup>2</sup>/g,孔容从 0.135 cm<sup>3</sup>/g 提升到 0.249 cm<sup>3</sup>/g,对二氯甲烷废气吸附穿透容量从 45 mg/g 提升到 148 mg/g。继续在丝光沸石上负载 Fe<sup>3+</sup>,孔容随着负载铁质量分数的增加而下降,对二氯甲烷废气吸附穿透容量与负载铁质量分数呈现倒“U”关系,负载 0.98% 的铁时吸附穿透容量达到 163 mg/g。原位漫反射傅里叶变换红外测试结果表明,二氯甲烷分子与丝光沸石之间作用较弱,主要是被孔道捕获;而负载的 Fe<sup>3+</sup> 会与氯原子相互作用而吸附二氯甲烷分子。

**关键词:**丝光沸石;二氯甲烷;改性;吸附;金属离子

**中图分类号:**TQ127.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)S2-0159-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.031

## Adsorptive removal of dichloromethane exhaust on Fe<sup>3+</sup> loaded mesopore mordenite

WANG Xin-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Jia<sup>1,2</sup>, WANG Peng-fei<sup>1,2</sup>, YU Jin-peng<sup>1,2\*</sup>

(1.Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China;  
2.Shanghai Luqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201806, China)

**Abstract:** Mordenite is successively modified by NaOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, which does not destroy the topology structure of mordenite. Such a modification operation can help mordenite to increase its specific surface area and pore volume, and generate mesopore. After the modification, the specific surface area of mordenite rises from 255 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> to 356 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, the pore volume increases from 0.135 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> to 0.249 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, the breakthrough adsorption capacity for dichloromethane exhaust increases from 45 mg·g<sup>-1</sup> to 148 mg·g<sup>-1</sup>. If the modified mordenite is continuously loaded with Fe<sup>3+</sup>, the pore volume decreases with the increasing loading content of Fe<sup>3+</sup>. The relation between the breakthrough adsorption capacity for dichloromethane exhaust and the loading content of iron inverts a “U”, and the breakthrough adsorption capacity reaches 163 mg·g<sup>-1</sup> when the loading content of iron is 0.98%. The in situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy result indicates that the dichloromethane molecules weakly interact with mordenite, and the molecules are mainly hunted by pores; the loaded Fe<sup>3+</sup> interact with chlorine to adsorb dichloromethane molecules.

**Key words:** mordenite; dichloromethane; modification; adsorption; metal iron

二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)是一种应用广泛的低沸点有机溶剂,是含氯挥发性有机物主要来源之一,具有较高的毒性和致癌性<sup>[1]</sup>。目前去除二氯甲烷的方法主要有富集回收和销毁降解<sup>[2-3]</sup>。吸附法是富集回收二氯甲烷的常用方法,具有高效、低成本、操作方便等特点<sup>[4]</sup>,其核心问题是选择合适的吸附剂。二氯甲烷常用吸附剂有活性炭<sup>[5]</sup>、大孔树脂<sup>[6]</sup>、分子筛<sup>[7]</sup>等,其中分子筛类吸附剂具有热稳定性高、易于再生等优点<sup>[8]</sup>,但是多数分子筛合成需要模板剂,成本较高,煅烧模板剂对环境有污染。

丝光沸石可以采用全无机体系合成,其合成简

单<sup>[9]</sup>、成本低,也是天然沸石主要成分<sup>[10]</sup>。但是丝光沸石孔道结构特殊<sup>[11]</sup>,在VOCs吸附上应用较少,常用于吸附分离CO<sub>2</sub>等小分子<sup>[12]</sup>。因为二氯甲烷分子大小与二氧化碳分子相近<sup>[12-13]</sup>,所以用来作为丝光沸石吸附VOCs的探测分子。但是丝光沸石作为吸附剂需要提升其吸附性能。通常采用碱改性可以使沸石产生介孔结构,优化孔道结构<sup>[14-15]</sup>;酸改性可清理孔道使得更多微孔暴露<sup>[16-17]</sup>;还可以在沸石上负载金属离子<sup>[18]</sup>。但是这些改性方式对于丝光沸石吸附VOCs性能提升的影响研究较少。

笔者通过碱、酸依次浸泡的方式制备出介孔丝

收稿日期:2023-03-17;修回日期:2023-06-15

基金项目:上海市2021年度“科技创新行动计划”启明星(B类)(21QB1403600)

作者简介:王心愿(1991-),男,硕士生,研究方向为分子筛合成和应用,csuwx17@163.com;余金鹏(1984-),男,博士,高级工程师,研究方向为污水处理、废气处理和催化剂载体合成与应用,通讯联系人,freeyujinpeng@126.com。

光沸石,再将铁离子负载到介孔丝光沸石上,研究改性后丝光沸石的物性和性能变化,结合原位漫反射傅里叶变换红外光谱仪测试丝光沸石吸附二氯甲烷后价键变化,为后续对作为吸附剂的沸石改性提供理论依据。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

碱性硅溶胶,工业纯, $w(\text{SiO}_2) = 25.8\%$ ,上海硅缘科技有限公司生产;偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ ),化学纯, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)\% \geq 41\%$ ,上海展云化工有限公司生产;氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),均为分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司生产;草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),均为分析纯,国药试剂有限公司生产;硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ,化学纯,江苏强盛功能化学股份有限公司生产。

### 1.2 仪器

D/MAX 2500/PC X 射线粉末衍射仪(XRD),日本理学公司生产;ASAP 2020 物理吸附仪,美国麦克仪器公司生产;S2 PUMA 荧光射线光谱仪(XRF),德国布鲁克有限公司生产;iZ10 傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔有限公司生产;VOCs 发生器,苏州阿洛斯环境发生器有限公司生产;GC2060 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 丝光沸石的合成与改性

将一定量的  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{NaOH}$  混合溶解于去离子水中,强烈搅拌下逐滴加入碱性硅溶胶,待碱性硅溶胶滴加完成继续搅拌 1 h,加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  继续搅拌 1 h,最终浆液物质的量比为  $20\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.5\text{Na}_2\text{O} : 300\text{H}_2\text{O} : 0.6\text{NH}_4\text{Cl}$ 。然后将浆液转移到均相反应釜中,在  $170^\circ\text{C}$  下边转动边反应 66 h。过滤、洗涤、干燥、 $550^\circ\text{C}$  煅烧 4 h,得到丝光沸石(MOR-P)。MOR-P 粉末用  $1.0 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液浸泡,过滤分离干燥后再使用  $0.3 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液浸泡,过滤分离干燥,  $550^\circ\text{C}$  煅烧,得到介孔丝光沸石粉末(MOR-meso)<sup>[19]</sup>。

取一定量的 MOR-meso 粉末,分别浸泡  $0.001$ 、 $0.003 \text{ mol/L}$  和  $0.005 \text{ mol/L}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液一段时间,  $60^\circ\text{C}$  搅拌 2 h;离心分离、干燥、 $550^\circ\text{C}$  煅烧 4 h,得到样品 MOR-Fe- $x$  ( $x$  代表  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度)。

### 2.2 沸石成分和结构分析

利用 XRD 分析沸石的晶型,测试条件:  $\text{CuK}_\alpha$  射

线,电压为  $40 \text{ kV}$ ,电流为  $40 \text{ mA}$ ,测定晶相扫描范围  $2\theta$  为  $5 \sim 40^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ 。

利用 XRF 测定沸石的成分,取  $1 \text{ g}$  样品均匀铺在直径  $40 \text{ mm}$ 、厚度  $6 \mu\text{m}$  的透明 Mylar 膜为底的圆形样品盒中,采用 SMART-Oxide 模式,在氦气氛围下测试元素组成,并计算硅铝摩尔比  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。

$$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{[w(\text{SiO}_2) \times 102]/[w(\text{Al}_2\text{O}_3) \times 60]}{\quad} \quad (1)$$

利用 ASAP 2020 物理吸附仪测定沸石的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线。取  $50 \sim 100 \text{ mg}$  待测样品并置于脱气管中,在  $350^\circ\text{C}$  下真空脱气 4 h,然后在液氮温度下进行  $\text{N}_2$  吸附/脱附。使用 BET 法计算比表面积,通过 t-plot 法计算孔径和孔容。

### 2.3 吸附性能测试

自制的动态吸附测试装置如图 1 所示,在  $25^\circ\text{C}$  环境温度下进行测试。将  $1000 \text{ mg}$  的  $20 \sim 40$  目吸附剂置于固定床中,固定床长  $100 \text{ mm}$ 、内径  $5 \text{ mm}$ 。 $\text{N}_2$  为载气,部分氮气流经 VOCs 发生器,与 VOCs 发生器中气化的二氯甲烷混合后形成含有二氯甲烷的混合气体。混合气体通过固定床后,由气相色谱仪测试尾气中二氯甲烷的浓度  $c_o$ 。

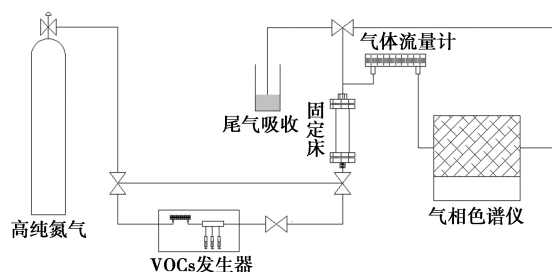


图 1 动态吸附测试示意图

动态吸附测试中,载气流速  $F$  为  $0.63 \text{ L/min}$ ,固定床入口二氯甲烷体积分数为  $1000 \mu\text{L/L}$ ,质量浓度  $c_i$  为  $3794 \text{ mg/m}^3$ 。当出口质量浓度  $c_o$  达到入口质量浓度  $c_i$  的  $10\%$  时,即为穿透点;出口质量浓度  $c_o$  达到入口质量浓度  $c_i$  的  $90\%$  时,即认为达到饱和状态。饱和吸附量  $q_c$  与穿透吸附量  $q_b$  计算式分别为:

$$q_c = (Fc_i/W) \times \int_0^{t_c} (1 - c_o/c_i) dt \quad (2)$$

$$q_b = (Fc_i/W) \times \int_0^{t_b} (1 - c_o/c_i) dt \quad (3)$$

其中:  $q_c$ 、 $q_b$  分别为饱和吸附量与穿透吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $W$  为吸附剂质量,  $\text{g}$ ;  $t_c$  为吸附达到饱和所用时间,  $\text{min}$ ;  $t_b$  为吸附达到穿透点所用时间,  $\text{min}$ 。

## 2.4 吸附机制分析

为了进一步探究沸石吸附二氯甲烷过程,利用原位漫反射傅里叶变换红外光谱仪监控吸附过程。测试前,先将石英砂放置原位漫反射仓中间的凹槽,加热至 200℃并抽真空,10 min 后停止加热通入二氯甲烷废气,采集二氯甲烷原位漫反射傅里叶红外光谱图;再将沸石样品放置在原位漫反射仓中间的凹槽中,通入 N<sub>2</sub> 吹扫并升温至 200℃抽真空,持续活化 1 h,降温至 25℃,关闭抽真空。待温度下降至室温后,先用高分辨率的 MCT/A 探测器采集背景光谱和空白样光谱,然后将 N<sub>2</sub> 切换成含二氯甲烷的废气,开始采集吸附过程的光谱。所有测试的光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,累积扫描 32 次。

## 3 结果与讨论

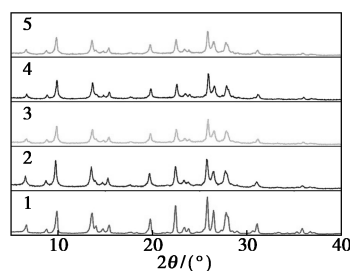
### 3.1 丝光沸石的成分和结构

利用 XRF 测试改性前后样品元素成分,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,合成的沸石 MOR-P 硅铝摩尔比为 15,而依次经过 NaOH 溶液浸泡和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液浸泡后得到的 MOR-meso 的硅铝摩尔比提升到 23,说明先碱改性后酸改性从丝光沸石上脱除了 Al 原子。将 MOR-meso 浸泡在 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中可以看出,随着 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液的浓度增加,负载到丝光沸石上的铁的质量分数增加,丝光沸石负载 Fe<sup>3+</sup>后,颜色由白色变成淡红色。因为 Fe<sup>3+</sup> 水解,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液呈酸性,会在负载的同时脱除丝光沸石中的 Al 原子,使得丝光沸石的硅铝摩尔比增加,疏水能力增强。

表 1 丝光沸石和改性丝光沸石元素成分

样品	w(SiO <sub>2</sub> )/ %	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ %	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ %	其他	硅铝 摩尔比
MOR-P	88.72	9.79	0	1.49	15
MOR-meso	90.56	6.56	0	1.88	23
MOR-Fe-0.001	91.69	6.03	0.71	1.57	26
MOR-Fe-0.003	92.16	5.31	0.98	1.55	30
MOR-Fe-0.005	91.59	5.13	1.73	1.55	30

丝光沸石和改性丝光沸石的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 2θ 为 0~40°之间所有的衍射峰都归属于丝光沸石拓扑结构,未发现杂峰,说明 0.001~0.005 mol/L 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液进行离子交换时未产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀。而改性后沸石峰强度不如 MOR-P,说明改性破坏了沸石的结晶度。



1—MOR-P;2—MOR-meso;3—MOR-Fe-0.001;  
4—MOR-Fe-0.003;5—MOR-Fe-0.005

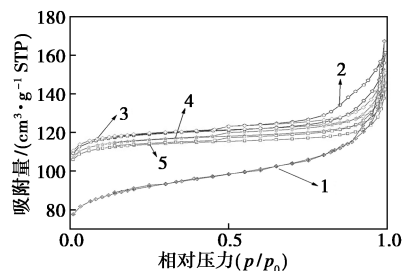
图 2 丝光沸石和改性丝光沸石 XRD 图谱

改性丝光沸石 N<sub>2</sub> 吸脱附测试结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,先碱后酸改性后的 MOR-meso 样品的比表面积比 MOR-P 提升了 101 m<sup>2</sup>/g,孔径从 0.135 cm<sup>3</sup>/g 增加到 0.249 cm<sup>3</sup>/g,而且微孔孔径、介孔与大孔孔径均增加。MOR-meso 负载 Fe<sup>3+</sup>后,MOR-Fe-0.001 样品因为酸疏通孔道,暴露出更多微孔,造成微孔孔径增加,比表面积增加;但是 MOR-meso 介孔孔径随着负载铁质量分数的增加逐步下降,说明 Fe<sup>3+</sup> 的交换更加容易在介孔和大孔区域发生,堵塞部分孔道,造成介孔和大孔孔径减少。

表 2 丝光沸石和改性丝光沸石的孔特性数据

样品	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔径/ Å	总孔径/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	微孔 孔径/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔和大孔 孔径/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
MOR-P	255	25.80	0.135	0.121	0.014
MOR-meso	356	28.00	0.249	0.163	0.086
MOR-Fe-0.001	365	26.00	0.233	0.166	0.067
MOR-Fe-0.003	347	26.02	0.226	0.161	0.065
MOR-Fe-0.005	340	25.80	0.220	0.161	0.059

丝光沸石 N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,MOR-P 是 I 型和 IV 型 2 种等温线



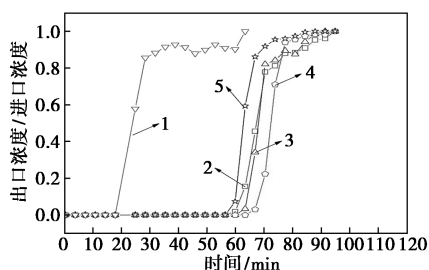
1—MOR-P;2—MOR-meso;3—MOR-Fe-0.001;  
4—MOR-Fe-0.003;5—MOR-Fe-0.005

图 3 丝光沸石和改性丝光沸石 XRD 的  
N<sub>2</sub> 吸脱附等温线

特征,在  $p/p_0$  为 0.9~1 区域有滞后环,这是因为合成的丝光沸石尺寸较小,堆积产生中大孔。MOR-meso 和负载  $Fe^{3+}$  的丝光沸石的  $N_2$  吸脱附等温线体现 I 型和 IV 型 2 种等温线的特征,有滞后环,表现出介孔材料的特性。

### 3.2 二氯甲烷吸附穿透测试

控制流速为 0.63 L/min,含有二氯甲烷体积分数为 1 000  $\mu$ L/L、质量分数为 3 793 mg/g 的废气通过装填沸石样品的自制固定床。丝光沸石和改性丝光沸石吸附二氯甲烷穿透测试曲线如图 4 所示,曲线呈现“S”,二氯甲烷穿透之后迅速达到饱和。相关数据如表 3 所示。



1—MOR-P; 2—MOR-meso; 3—MOR-Fe-0.001;  
4—MOR-Fe-0.003; 5—MOR-Fe-0.005

图 4 丝光沸石和改性丝光沸石吸附二氯甲烷穿透测试曲线

表 3 丝光沸石和改性丝光沸石吸附二氯甲烷穿透测试数据

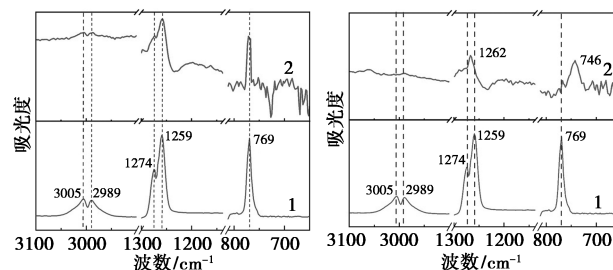
样品	$t_b$ /min	$q_b$ /( $mg \cdot g^{-1}$ )	$t_c$ /min	$q_c$ /( $mg \cdot g^{-1}$ )
MOR-P	19	45	30	60
MOR-meso	62	148	82	167
MOR-Fe-0.001	64	153	83	170
MOR-Fe-0.003	68	163	74	173
MOR-Fe-0.005	60	136	68	157

从表 3 可知,穿透时间  $t_b$  大小为: MOR-Fe-0.003>MOR-Fe-0.001>MOR-meso>MOR-Fe-0.005>MOR-P,饱和吸附容量  $q_c$  的大小为: MOR-Fe-0.003>MOR-Fe-0.001>MOR-meso>MOR-Fe-0.005>MOR-P。从图 4 中可以看出, MOR-P 经过碱改性、酸改性之后,吸附容量提升明显,吸附穿透容量从 45 mg/g 提升到 148 mg/g,提升了 228%; MOR-meso 负载  $Fe^{3+}$  之后吸附容量提升,吸附穿透容量从 148 mg/g 提升到 163 mg/g,提升近 10%。因此,重构沸石孔道和疏通孔道是提升沸石吸附容量最有效的方案;改进的沸石负载金属离子也可以提升沸石吸附容量。

MOP-meso 的吸附性能优于 MOR-Fe-0.005, 应该是因为 MOR-meso 的比表面积和孔容大于 MOR-Fe-0.005,多出的比表面积和孔容吸附了更多二氯甲烷。MOR-Fe-0.003 比表面积和孔容比 MOR-meso 差,但是穿透吸附容量和饱和吸附容量更高,说明丝光沸石负载  $Fe^{3+}$  有助于沸石吸附二氯甲烷。

### 3.3 吸附机制

铁离子可以促进沸石吸附二氯甲烷,但是其原因不明确。夏启斌等<sup>[5]</sup>认为可以用“软硬酸碱理论”中“硬亲硬”的理论解释此问题,但是该理论无法解释更硬的  $Mg^{2+}$  负载后吸附能力不如负载  $Fe^{3+}$  的活性炭,因此该理论存在一定的缺陷。因此,在原位漫反射傅里叶变换红外光谱测试的帮助下,研究负载  $Fe^{3+}$  的丝光沸石吸附二氯甲烷的过程。将含有二氯甲烷废气依次通入到含有 MOR-P 和 MOR-Fe-0.003 的红外漫反射仓内,原位漫反射傅里叶变化红外光谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 4 000~650  $cm^{-1}$  的范围中有 5 个特征峰,分别位于 769、1 259、1 274、2 989、3 005  $cm^{-1}$  处。其中 769  $cm^{-1}$  的峰归属于 C—Cl 键的伸缩振动,1 259、1 274  $cm^{-1}$  处的峰归属于 H 原子的摇摆振动,2 989、3 005  $cm^{-1}$  的峰归属于 C—H 键的伸缩振动<sup>[20]</sup>。从图 5(a)中可以看出,在 MOR-P 吸附二氯甲烷后,光谱测试二氯甲烷峰无位移,说明丝光沸石与二氯甲烷分子并无相互作用,二氯甲烷分子主要是被丝光沸石孔道捕获。从图 5(b)中可以看出,在 MOR-Fe-0.003 吸附后,归属 C—Cl 的 769  $cm^{-1}$  处峰发生了红移,从 769  $cm^{-1}$  移动到 746  $cm^{-1}$ ,应该是 Cl 与  $Fe^{3+}$  发生配位作用造成 C—Cl 键变长,伸缩振动减弱,即  $Fe^{3+}$  可以活化 C—Cl<sup>[21-23]</sup>。而吸附二氯甲烷之后的沸石的颜色也由淡红色变成淡黄色。因为负载  $Fe^{3+}$  的丝光



1—MOR-P; 2—气态二氯甲烷  
(a) MOR-P  
1—MOR-Fe-0.003; 2—气态二氯甲烷  
(b) MOR-Fe-0.003

图 5 MOR-P、MOR-Fe-0.003 吸附气相二氯甲烷的原位漫反射傅里叶变换红外光谱

沸石通过  $\text{Fe}^{3+}$  与二氯甲烷中 Cl 原子相互作用吸附部分二氯甲烷,从而提升了沸石的二氯甲烷吸附容量。

#### 4 结论

(1) 对丝光沸石粉末进行先 NaOH 改性后  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  改性,再进行铁离子负载,不会造成丝光沸石拓扑结构被破坏,而且可以提升丝光沸石硅铝摩尔比,提升丝光沸石的疏水性。

(2) 在二氯甲烷吸附穿透测试中,丝光沸石 MOR-P 的吸附穿透容量为 45 mg/g,而经过改性的样品 MOR-meso 的吸附穿透容量为 148 mg/g,在 MOR-meso 负载  $\text{Fe}^{3+}$  后吸附穿透容量进一步提升到 163 mg/g。说明通过对沸石进行后处理制备多级孔道、清理孔道和负载适量的金属离子能够提升丝光沸石对于小分子 VOCs 的吸附能力。

(3) 原位漫反射傅里叶变换红外光谱测试结果表明,丝光沸石 MOR-P 吸附二氯甲烷时,二氯甲烷与丝光沸石孔壁之间无相互作用,二氯甲烷分子主要被丝光沸石孔道捕获,因此吸附性能与孔容大小密切相关;改性丝光沸石负载  $\text{Fe}^{3+}$  的 MOR-Fe-0.003 吸附二氯甲烷后, $\text{Fe}^{3+}$  会与 Cl 原子相互作用,捕获部分二氯甲烷,但是过多  $\text{Fe}^{3+}$  会造成比表面积和孔容减少,会降低孔道捕获二氯甲烷分子。实验数据说明,负载 0.98% 铁的 MOR-meso 对二氯甲烷吸附穿透容量提升最明显。

#### 参考文献

- [1] Lei Shuangying, Guo Sijia, Sun Xiaolong, *et al.* Capture and dissociation of dichloromethane on Fe, Ni, Pd and Pt decorated phosphorene [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143533.
- [2] Zhang Xueyang, Gao Bin, Creamer Anne Elise, *et al.* Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials; A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 102–123.
- [3] 刘媛,孔雪鹏,张玥,等.浅析二氯甲烷废气净化处理技术[J]. *应用化工*, 2021, 50(5): 1409–1413.
- [4] 党小庆,王琪,曹利,等.吸附法净化工业 VOCs 的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(11): 3479–3492.
- [5] 夏启斌,黄思思,肖利民,等.金属离子改性活性炭对二氯甲烷/三氯甲烷吸附性能的影响[J]. *功能材料*, 2009, 40(11): 1911–1914.
- [6] 周天潇.大孔树脂吸附法处理二氯甲烷废气研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [7] Kang Shunyu, Ma Jinzhu, Wu Qinning, *et al.* Adsorptive removal of dichloromethane vapor on FAU and MFI zeolites; Si/Al ratio effect and mechanism [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(6): 2211–2218.
- [8] 刘星园,张永锋,肖凯,等.分子筛材料在 VOCs 吸附中的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 41(5): 1–9.
- [9] 戴崑.粉煤灰酸法提取氧化铝硅渣水热合成丝光沸石[J]. *化工管理*, 2020, 554(11): 189–190.
- [10] Skwab D, Jsa C, Am A, *et al.* Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced  $\text{CO}_2$  adsorption capacity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 294.
- [11] Meier Wμ. The crystal structure of mordenite (ptilolite) [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1961, 115(1–6): 439–450.
- [12] Zhou Y, Zhang J, Wang L, *et al.* Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving [J]. *Science*, 2021, 373(6552): 315–320.
- [13] Tian Fengming, Zhang Xinghua, Chen Yunlin. Amino-functionalized metal-organic framework for adsorption and separation of dichloromethane and trichloromethane [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(68): 63895–63904.
- [14] Groen Johan C, Sano Tsuneji, Mouljin Jacob A, *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 21–27.
- [15] Li X, Prins R, Bokhoven Jav. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262(2): 257–265.
- [16] Lee Kyong-Hwan, Ha Baik-Hyon. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 23(3): 211–219.
- [17] 顺沁华,周日新,吴锁川.脱铝丝光沸石吸附性质的研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 1982, (1): 1–6.
- [18] 朱子俊.金属改性沸石分子筛的甲苯吸附性能研究[D].昆明:昆明贵金属研究所,2019.
- [19] Groen Johan C, Mouljin Jacob A, Pérez-Ramírez Javier. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealuminum [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 87(2): 153–161.
- [20] Maupin I, Pinar L, Mijoin J, *et al.* Bifunctional mechanism of dichloromethane oxidation over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  disproportionation over alumina and oxidation over platinum [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 291: 104–109.
- [21] Gartia Yashraj, Pulla Sharon, Ramidi Punnamchandrar, *et al.* A novel iron complex for cross-coupling reactions of multiple C–Cl bonds in polychlorinated solvents with grignard reagents [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(11): 1397–1404.
- [22] Kruglova N V, Freidlina R Kh. Reaction of  $\gamma, \gamma$ -dichloroallyl acetate with addends reacting at the C–H and C–Cl bonds [J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 1989, 38(5): 999–1003.
- [23] Shi Yujie, Li Min, Hu Qingping, *et al.* C–Cl bond activation of ortho-chlorinated imine with iron complexes in low oxidation states [J]. *Organometallics*, 2009, 28(7): 2206–2210. ■