

# 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的制备及其甲苯脱除性能研究

陈伟<sup>1</sup>, 王鹏飞<sup>1,2\*</sup>

(1. 上海绿强新材料有限公司, 上海 201806;

2. 上海化工研究院有限公司, 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062)

**摘要:**以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂、 $\text{NH}_4\text{F}$ 为矿化剂,运用水热晶化法制备厚度为10~100 nm的纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛,考察TPAOH/ $\text{SiO}_2$ 摩尔比、晶化温度对纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛制备的影响,并对其甲苯动态吸附性能进行评价。结果表明,晶化温度为90℃时,随着TPAOH/ $\text{SiO}_2$ 摩尔比的增加,纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛的尺寸与厚度减小,孔容与平均孔径增大。TPAOH/ $\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.35时,晶化温度的升高不影响纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛的形貌、结晶度与孔结构。相比市售高硅ZSM-5分子筛,厚度10~20 nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为305的纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛对甲苯的动态穿透吸附容量增加约22.5%、饱和吸附容量增加约26.8%,且吸附曲线符合Yoon-Nelson模型。经20次重复再生后,该纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛的甲苯吸附容量衰减低于0.5%,展现出良好的再生使用性能。

**关键词:**水热晶化;纳米薄片状高硅ZSM-5分子筛;甲苯;吸附;重复再生

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0163-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.029

## Preparation of nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite and study on its performance for toluene removal

CHEN Wei<sup>1</sup>, WANG Peng-fei<sup>1,2\*</sup>

(1. Shanghai Luqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201806, China;

2. State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and Performance Materials, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

**Abstract:** High silica nano flake-like ZSM-5 zeolite with a thickness of 10–100 nm are successfully prepared through hydrothermal crystallization method with tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as template and  $\text{NH}_4\text{F}$  as mineralizing agent. The influences of TPAOH/ $\text{SiO}_2$  molar ratio and crystallization temperature on the preparation of nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite are studied, and its dynamic adsorption performance for toluene is evaluated. The results indicate that under 90℃, with the increasing TPAOH/ $\text{SiO}_2$  molar ratio, the size and thickness of the nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite prepared decreases while the total pore volume and average pore size increase. The morphology, crystallinity and pore structure of the prepared nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite are not affected by increasing hydrothermal crystallization temperature when TPAOH/ $\text{SiO}_2$  molar ratio is 0.35. Compared with commercial high silica ZSM-5 zeolite, the dynamic penetration adsorption capacity and saturation adsorption capacity of toluene by the as-prepared nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite with a thickness of 10–20 nm and a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 305 increase by about 22.5% and 26.8%, respectively, and the adsorption curves accord with Yoon-Nelson model. After the as-prepared nano flake-like high silica ZSM-5 zeolite has experienced 20 times of regeneration, its adsorption capacity for toluene only attenuates less than 0.5%, showing a good regeneration performance.

**Key words:** hydrothermal crystallization; nano flake-like high silica ZSM-5 zeolites; toluene; adsorption; regeneration

甲苯作为一种广泛应用的挥发性有机物(VOCs),对人体健康产生巨大的危害,需要进行排放控制<sup>[1-8]</sup>。目前,常用的VOCs去除方法为分子筛吸附法,选用的吸附剂为硅铝比约300的ZSM-5分子筛。然而,现有的高硅ZSM-5分子筛的VOCs吸附容量偏低,急需制备VOCs吸附容量更高的ZSM-5分子筛吸附剂。

影响ZSM-5分子筛的吸附或催化性能除了与其比表面积、孔容以及孔道表面性质有关,还与其传质路径息息相关<sup>[9-16]</sup>。对于ZSM-5分子筛而言,其孔道体系由**b**轴方向孔径为0.56 nm×0.53 nm的直孔道和**a**轴方向孔径为0.55 nm×0.51 nm的之字形孔道组成。在两种类型的孔道中,分子从**b**轴方向通过时的传质路径最短、扩散势垒最小。因此,若

收稿日期:2023-07-27;修回日期:2024-03-01

基金项目:上海市青年科技启明星计划项目(21QB1403600)

作者简介:陈伟(1989-),男,硕士,高级工程师,研究方向为大气污染治理用分子筛等多孔材料吸附剂的研究与开发, charrycehen@sina.cn;王鹏飞(1969-),男,博士,教授级高工,研究方向为分子筛等多孔材料吸附剂及催化剂的产业化应用,通讯联系人, wpf@sh-lq.com。

能制备得纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛,将极有可能得到 VOCs 吸附容量更高的 ZSM-5 分子筛吸附剂。然而,迄今为止,并没有纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛制备及其在 VOCs 治理领域的研究报道。

笔者以 TPAOH 为模板剂、 $\text{NH}_4\text{F}$  为矿化剂的水热晶化法制备纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛,研究了 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比、水热晶化温度对纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛晶型、形貌及孔道结构的影响。此外,以市售高硅 ZSM-5 分子筛产品为对照组、甲苯为 VOCs,采用动态评价装置研究并比较了纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯吸附性能的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

市售高硅 ZSM-5 分子筛(H 型、硅铝比约 300,工业级),复榆(张家港)新材料科技有限公司生产;TPAOH(质量分数为 25%,AR)、正硅酸四乙酯(纯度 $\geq 98.5\%$ ,分析纯)、 $\text{NH}_4\text{F}$ (纯度 $\geq 96.0\%$ ,分析纯)、拟薄水铝石( $\text{AlOOH}$  $\geq 99.0\%$ ,AR)、甲苯(纯度 $\geq 99\%$ ,分析纯),国药集团上海化学试剂公司生产;甲苯标气( $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,其余为氮气),上海神开气体有限公司生产。

SU3500 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;ASAP 2020M 全自动物理吸附仪,美国麦克仪器公司生产;S2 puman 型能量色散型 X 射线荧光光谱仪,德国布鲁克公司生产;GC 2060 型气相色谱仪,上海锐敏仪器有限公司生产。

### 1.2 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的制备

按照摩尔比(0.1~0.35) TPAOH: $\text{SiO}_2$ :0.003 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :0.8  $\text{NH}_4\text{F}$ :30 $\text{H}_2\text{O}$  配制晶化液,以 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.1 为例,首先,称取 51.26 g TPAOH、148.75 g  $\text{H}_2\text{O}$  和 133.28 g TEOS 混合均匀得到透明溶液,再称取 0.226 g 拟薄水铝石加入到该透明溶液中,搅拌 1 h 后将上述混合溶液升温至 90℃ 连续回流搅拌 12 h。然后,加入 18.67 g  $\text{NH}_4\text{F}$  和 153.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,90℃ 下继续搅拌 12 h,即可得到晶化液。最后,将晶化液转移至反应釜中并置于均相反应器中,于 20 r/min 下 90℃ 水热晶化 72 h,即可得到纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛。

在确定优化的 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比后,改变水热晶化温度为 90~170℃,重复上述步骤继续纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的制备。

### 1.3 材料理化性质表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观测纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛样品的形貌,测试条件:操作电压为 2 kV,工作距离为 5~10 mm,放大倍数为 10 000 和 50 000。

利用 X 射线衍射仪(XRD)分析纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛样品的晶型变化,测试条件:Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA, Ni 滤波,扫描步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速率  $6(^\circ)/\text{min}$ ,扫描范围  $3\sim 80^\circ$ 。

利用全自动物理吸附仪测试纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛样品的氮气等温吸附-脱附曲线。测试步骤为:称取 0.2~0.3 g 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛样品于石英管中,然后以氮气为载体,350℃ 下脱气 4 h。

利用 S2 puman 能量色散型 X 射线荧光光谱仪测试纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛样品的骨架硅铝比,具体测试条件:利用硼酸模具将样品压片,测试氮气压力为 0.2 MPa。

### 1.4 动态甲苯吸附性能评价

参考文献[17]中所述的方法进行动态甲苯评价装置的搭建,如图 1 所示。动态测试中,活化条件为 200℃ 热空气吹扫 2 h,入口甲苯质量浓度为  $300\sim 700 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,空速为  $16\ 500 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,分子筛装填量 2.3 g,吸附温度 25℃,相对湿度 70%。经 ZSM-5 分子筛样品净化后的尾气经过气相色谱检测甲苯含量。以出口甲苯浓度达到入口浓度的 5% 和 95% 分别作为穿透点和吸附饱和点。甲苯穿透吸附容量通过吸附曲线积分计算得出,计算公式如下:

$$q_b = [(F \times C_0) / (60 \times m)] \times [t_b - \int_0^{t_b} (C_t / C_0) dt] \quad (1)$$

其中: $q_b$  为穿透吸附容量,mg/g; $F$  为气体总流速, mL/h; $C_0$  为入口原料气中甲苯的初始质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; $t_b$  为穿透吸附时间, min; $C_t$  为吸附  $t$  min 后出口尾气中甲苯的质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; $m$  为样品的质量, g。

甲苯饱和吸附容量 (mg/g) 通过称重法进行计算,计算式如下:

$$q_s = [(m_2 - m_1) \times 1\ 000] / m_1 \quad (2)$$

其中: $q_s$  为饱和吸附容量, mg/g; $m_1$  为分子筛样品的质量, g; $m_2$  为甲苯吸附饱和后样品的质量, g。

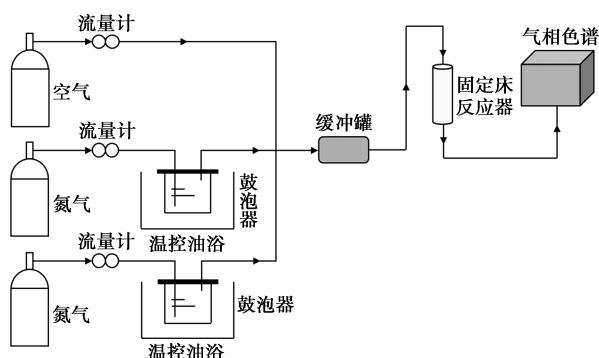


图 1 动态甲苯吸附性能评价示意图

为描述甲苯在 ZSM-5 分子筛内的吸附行为,使用 Yoon-Nelson 模型对 ZSM-5 分子筛的动态甲苯吸附曲线进行拟合, Yoon-Nelson 模型形式如下<sup>[18-20]</sup>:

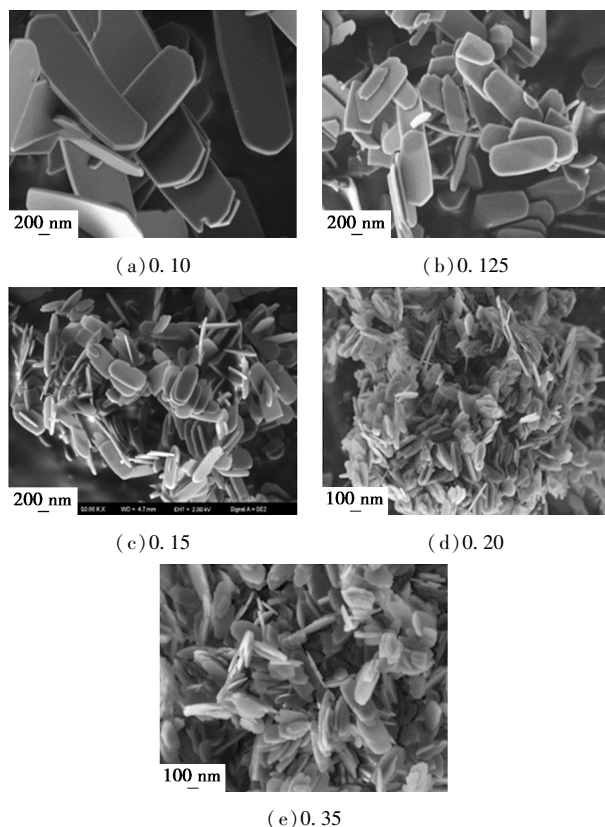
$$c_t/c_0 = 1 / \{1 + \exp[\kappa(\tau_0 - t)]\} \quad (3)$$

其中:  $\kappa$  为速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\tau_0$  为 50% 穿透的时间,  $\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

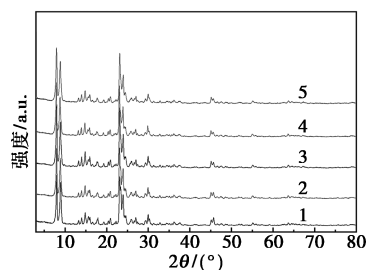
### 2.1 晶体结构与形貌

水热晶化温度为  $90^\circ\text{C}$  时,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图片如图 2 所示。由图 2 可知,随着 TPAOH/

图 2 不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

$\text{SiO}_2$  摩尔比的增加,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的尺寸与厚度逐渐减小。TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.1 时,制备得到了形貌规整、表面光滑且无孪晶的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛,其厚度为  $95 \sim 100 \text{ nm}$ 。TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.125 时,制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛表面依旧光滑,但厚度减小至  $60 \sim 70 \text{ nm}$ 。继续增加 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比至 0.15 时,该纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛厚度为  $35 \sim 45 \text{ nm}$ 。当 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.20 和 0.35 时,制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的厚度进一步减小,其厚度分别为  $20 \sim 30 \text{ nm}$  和  $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。

水热晶化温度为  $90^\circ\text{C}$  时,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的薄片状高硅 ZSM-5 分子筛与 MFI 型分子筛的峰型高度吻合,均为纯相的 ZSM-5 分子筛。此外,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛间的 XRD 谱图没有展现出明显的差异,均具备良好的结晶度。采用 XRF 分析可知,TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.1、0.125、0.15、0.20 和 0.35 时,制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比分别为 321、318、308、298 和 305。



1—0.1TPAOH; 2—0.125TPAOH; 3—0.15TPAOH;  
4—0.20TPAOH; 5—0.35TPAOH

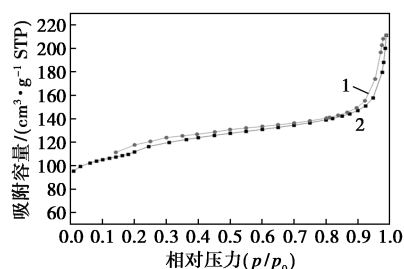
图 3 不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

水热晶化温度为  $90^\circ\text{C}$  时,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线结果如表 1 所示。由表 1 可知,不同 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比下水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的比表面积没有明显的变化,但随着 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比的增加,制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的微孔比表面积由  $83.5 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $213.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容由  $0.203 \text{ cm}^3/\text{g}$  增加至  $0.338 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,微孔孔容由  $0.045 \text{ cm}^3/\text{g}$  增加至  $0.113 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径由  $2.23 \text{ nm}$  增

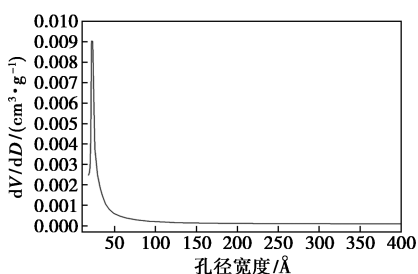
加至 3.70 nm。较高的孔容和较大的孔径有利于纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛获得更高的 VOCs 吸附容量。TPAOH/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.35 时制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线如图 4 所示。从图 4(a)可知,该纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线为典型的 I 型等温线<sup>[21-23]</sup>,表明存在丰富的微孔结构。此外,在  $p/p_0$  为 0.8~1.0 高分压段出现了明显的迟滞环,证实了大量堆积孔的存在,与表 1 结果一致。由图 4(b)可知,该纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的孔径绝大部分分布在 5.0 nm 以下。

表 1 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线结果

TPAOH/SiO <sub>2</sub> 摩尔比	0.10	0.125	0.15	0.20	0.35
$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	365.5	363.1	354.8	357.8	364.7
$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	83.5	150.9	175.2	184.7	213.8
$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.203	0.222	0.242	0.281	0.338
$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.045	0.075	0.089	0.092	0.113
$D/nm$	2.23	2.44	2.83	3.15	3.70



1—吸附;2—脱附  
(a) 氮气等温吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

图 4 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

在 TPAOH/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.35 下,进一步研究水热晶化温度(90~170℃)对纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛制备的影响,SEM 表征结果如图 5 所示,氮气等温吸附-脱附曲线结果如表 2 所示。分析可知,当水热晶化温度由 90℃ 升高至 170℃ 时,制

备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的形貌与尺寸以及孔道结构没有发生明显改变,其厚度均集中在 10~20 nm。以 170℃ 水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的结晶度 100% 计,水热晶化温度为 90、110、130℃ 和 150℃ 制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的相对结晶度分别为 98.1%、98.6%、99.2% 和 100.6%。结果表明,不同水热晶化温度制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛具备相似的结晶度。

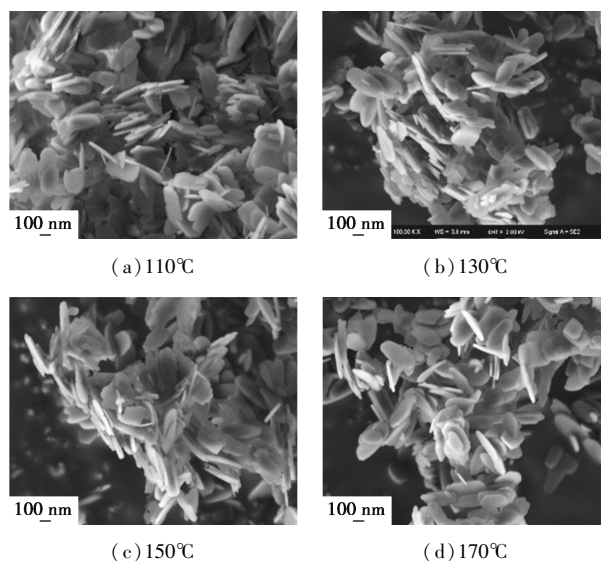


图 5 不同水热晶化温度制备得到的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图片

表 2 不同水热晶化温度制备得到的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线结果

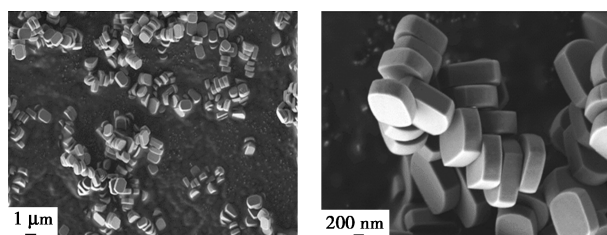
温度/℃	110	130	150	170
$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	359.6	368.4	360.5	362.7
$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	209.5	212.2	208.4	214.7
$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.341	0.334	0.327	0.345
$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.118	0.109	0.116	0.124
$D/nm$	3.58	3.64	3.75	3.68

综上所述,TPAOH/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.35 时,制备纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的水热晶化温度可选为 90℃。

## 2.2 动态甲苯吸附性能评价

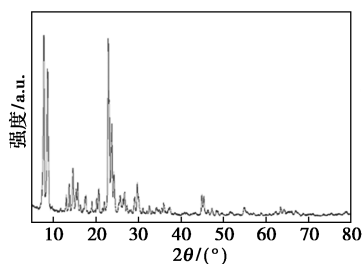
以 TPAOH/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.35、90℃ 水热晶化制备的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛为实验组,以市售高硅 ZSM-5 分子筛为对照组,研究并比较了 2 种高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯动态吸附性能。市售高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图、XRD 谱图、氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布如图 6 所示。由图 6(a)~

图 6(c)可知,该市售高硅 ZSM-5 分子筛具备完整的 MFI 晶型结构和较高的结晶度,且呈现出大小均一的棺状形貌,其  $a$  轴宽度约 750 nm、 $b$  轴厚度约 350 nm、 $c$  轴长度约 900 nm。进一步由图 6(d)和图 6(e)可知,该市售高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线同样为典型的 I 型等温线<sup>[21-23]</sup>,具备丰富的微孔结构,其孔径分布在 5.0 nm 以下且分布集中。不同于纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛,该市售高硅 ZSM-5 分子筛在  $p/p_0$  为 0.8~1.0 高分压段没有检测到明显的迟滞环。由表 3 可知,该市

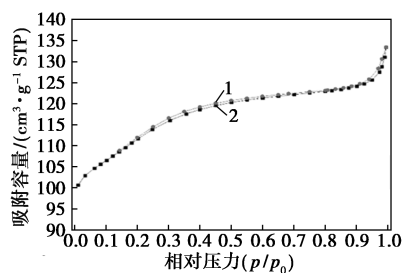


(a) 低倍 SEM

(b) 高倍 SEM

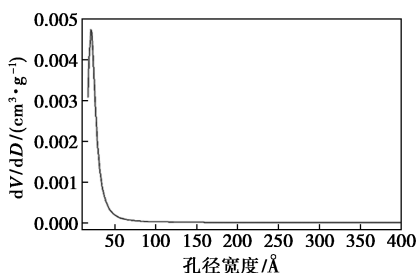


(c) XRD



1—吸附;2—脱附

(d) 氮气等温吸附-脱附曲线



(e) 孔径分布曲线

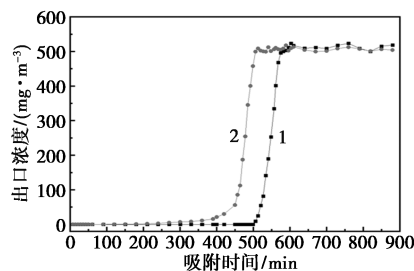
图 6 市售高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图片、XRD 谱图、氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

表 3 市售高硅 ZSM-5 分子筛的氮气等温吸附-脱附曲线结果

样品	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mic}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mic}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D/nm$
市售高硅 ZSM-5 分子筛	346.9	233.3	0.206	0.123	2.38

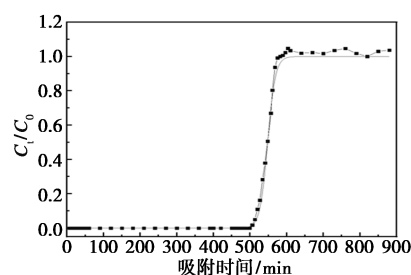
售高硅 ZSM-5 分子筛的比表面积为  $346.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔比表面积为  $233.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容为  $0.206 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,微孔孔容为  $0.123 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径为 2.3 nm,其比表面积、微孔比表面积、总孔容以及平均孔径大小均低于纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛。经 XRF 分析,该市售高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 313,与纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比接近。

在甲苯初始质量浓度为  $500 \text{ mg}/\text{m}^3$  下,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛的动态吸附曲线和 Yoon-Nelson 拟合曲线如图 7 所

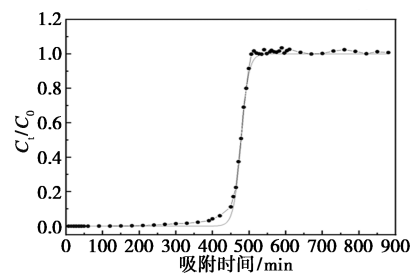


1—纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛;2—市售高硅 ZSM-5 分子筛

(a) 动态吸附曲线



(b) 纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛 Yoon-Nelson 拟合曲线



(c) 市售高硅 ZSM-5 分子筛 Yoon-Nelson 拟合曲线

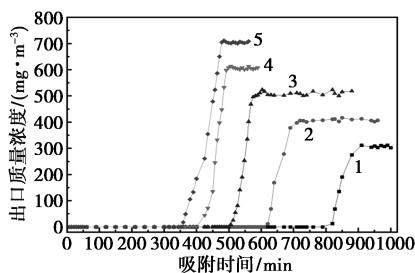
图 7 2 种分子筛对甲苯的动态吸附曲线及 Yoon-Nelson 拟合曲线

示,相关数据见表 4。由图 7(a)可以看出,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛比市售高硅 ZSM-5 分子筛具备更长的穿透时间。由表 4 可知,纳米薄片状 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的穿透吸附容量和饱和吸附容量分别为 71.2 mg/g、85.6 mg/g 和 58.1 mg/g、67.5 mg/g。相比于市售高硅 ZSM-5 分子筛,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的穿透吸附容量和饱和吸附容量分别增加约 22.5% 和 26.8%。使用 Yoon-Nelson 模型对甲苯动态吸附曲线进行拟合,结果如图 7(b) 和图 7(c) 所示,二者的相关系数均高于 0.99。由表 4 可知,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛和市售高硅 ZSM-5 分子筛吸附甲苯的速率常数分别为  $0.094\ 1\ \text{min}^{-1}$  和  $0.096\ 4\ \text{min}^{-1}$ ,说明 2 种高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的脱除速率相近。

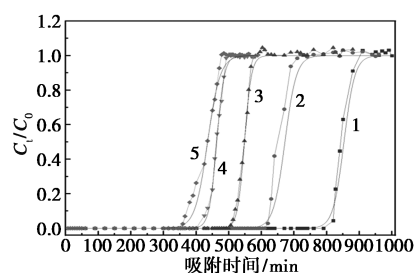
表 4 2 种分子筛对甲苯的动态吸附容量结果和 Yoon-Nelson 拟合结果

样品	$t_b/\text{min}$	$q_b/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_s/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\kappa/\text{min}^{-1}$	$\tau_0/\text{min}$	$R^2$
纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛	515.8	71.2	85.6	0.0941	548.0	0.997
市售高硅 ZSM-5 分子筛	420.9	58.1	67.8	0.0964	478.0	0.993

不同初始质量浓度下纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的动态吸附曲线和 Yoon-Nelson 拟合曲线如图 8 所示,相关数据见表 5。分析可知,随着入口甲苯质量浓度的增加,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的穿透吸附容量先缓慢增加后基本不变,但饱和吸附容量缓慢增加。结合穿透吸附容量和饱和吸附容量数据可以看出,中等质量浓度下纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的穿透吸附容量在  $69.0\sim 71.0\ \text{mg/g}$ ,饱和吸附容量在  $84.0\sim 87.0\ \text{mg/g}$ 。进一步由 Yoon-Nelson 拟合结果可知,不同入口甲苯质量浓度下纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的动态吸附曲线较好地符合 Yoon-Nelson 模型,其相关系数均在 0.98 以上。



(a) 动态吸附曲线



(b) Yoon-Nelson 拟合曲线

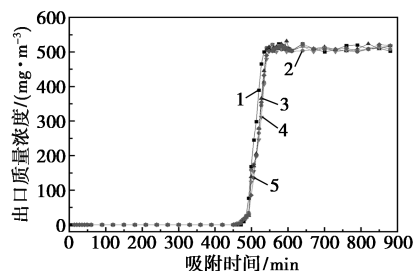
1—302.4 mg/m<sup>3</sup>; 2—403.3 mg/m<sup>3</sup>; 3—500.4 mg/m<sup>3</sup>;  
4—606.7 mg/m<sup>3</sup>; 5—701.2 mg/m<sup>3</sup>

图 8 不同初始质量浓度下纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的动态吸附曲线及 Yoon-Nelson 拟合曲线

表 5 不同初始质量浓度下纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的动态吸附容量及 Yoon-Nelson 拟合结果

甲苯质量浓度/ (mg·m <sup>-3</sup> )	$t_b/\text{min}$	$q_b/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_s/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\kappa/\text{min}^{-1}$	$\tau_0/\text{min}$	$R^2$
302.4	827.7	69.1	84.1	0.0522	853.0	0.993
403.3	630.6	70.1	84.9	0.0865	672.0	0.998
500.4	515.8	71.2	85.6	0.0941	548.0	0.997
606.7	423.9	71.0	86.4	0.0570	463.0	0.985
701.2	365.7	70.8	86.9	0.0602	424.0	0.991

采用温度为 200℃ 的新鲜空气对吸附饱和甲苯后的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛进行热吹扫,随后对其再生性能进行测试,结果见图 9。从图 9 中可以看出,再生不同次数后的穿透吸附曲线与新鲜剂的吸附曲线相近,表明纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛具备良好的重复使用性能。再生 20 次后,其对甲苯的穿透吸附容量和饱和吸附容量分别为  $71.0\ \text{mg/g}$  和  $85.2\ \text{mg/g}$ 。无明显降低,具有很好工业应用前景。



1—新鲜剂; 2—再生 5 次; 3—再生 10 次; 4—再生 15 次;  
5—再生 20 次

图 9 再生次数对纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯动态吸附性能的影响

综上所述,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛比市售高硅 ZSM-5 分子筛更适合于吸附法治理 VOCs。

### 3 结论

(1) 采用 TPAOH 为模板剂、 $\text{NH}_4\text{F}$  为矿化剂的水热晶化法成功得到了厚度为 10~100 nm 的纯相、高结晶度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比约 300 的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛。水热晶化温度为 90℃ 时,随着 TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比的增加,纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的尺寸与厚度逐渐减小,但微孔比表面积、总孔容、微孔孔容以及平均孔径逐渐增大。TPAOH/ $\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.35 时,升高水热晶化温度没有改变纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛的形貌、结晶度与孔结构。

(2) 厚度为 10~20 nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 305 的纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛比市售高硅 ZSM-5 分子筛具备更高的甲苯动态吸附容量,且其穿透曲线拟合结果符合 Yoon-Nelson 模型。

(3) 在中等浓度范围内,随着入口甲苯质量浓度的增加,该纳米薄片状高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的穿透吸附容量先缓慢增加后基本不变,但饱和吸附容量缓慢增加,其对甲苯的穿透吸附容量在 69.0~71.0 mg/g,并具备良好的再生性能。

### 参考文献

- [1] 黄海凤,戎文娟,顾义勇,等.ZSM-5 沸石分子筛吸附-脱附 VOCs 的性能研究[J].环境科学学报,2014,30(14):3144-3151.
- [2] Wu S H, Wang Y Q, Sun C, et al. Novel preparation of binder-free Y/ZSM-5 zeolite composites for VOCs adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129172.
- [3] Zhu L L, Shen D K, Luo K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102-122165.
- [4] Chen D H, Jiang Z Y, Jia Y S, et al. Silicalite-1 zeolites for toluene sorption: Effects of the particle size and intracrystalline mesopores[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 356: 11296.
- [5] 黄海凤,褚翔,卢哈锋,等.两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究[J].中国环境科学,2010,30(4):442-447.
- [6] Hicham Z T, Marie H M, Héctor V, et al. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination[J]. Journal of Environmental Science, 2016, 41: 59-68.
- [7] Li X, Zhang L, Yang Z, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116213.
- [8] Huang S S, Deng W, Zhang L, et al. Adsorptive properties in toluene removal over hierarchical zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 302: 110204.
- [9] Müller S, Liu Y, Vishnuvarthan M, et al. Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins[J]. Journal of Catalysis, 2015, 325: 48-59.
- [10] Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216: 298-312.
- [11] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97: 2373-2420.
- [12] Choi M, Na K, Kim J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, 461: 246-249.
- [13] Serrano D P, Aguado J, Morales G, et al. Molecular and meso- and macroscopic properties of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite prepared by seed silanization[J]. Chemical of Materials, 2009, 21: 641-654.
- [14] Tao Y, Kanoh H, Abrams L, et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications[J]. Chemical Reviews, 2006, 106: 896-910.
- [15] Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, et al. Templating mesoporous zeolites[J]. Chemical of Materials, 2008, 20: 946-960.
- [16] Dai C, Zhang A, Liu M, et al. Hollow ZSM-5 with silicon-rich surface, double shells, and functionalized interior with metallic nanoparticles and carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 7479-7487.
- [17] 黄海凤,殷操,褚翔,等.孔径调变对 MCM-41 分子筛吸附 VOCs 性能的影响[J].环境科学学报,2012,32(1):123-128.
- [18] 李智,王建英,王勇,等. NaY 沸石分子筛在 VOCs 处理中的应用[J].环境工程学报,2020,14(8):2211-2221.
- [19] 高宇翔. VOCs 在活性炭固定床上的吸附动力学[D].广州:华南理工大学,2012.
- [20] 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.
- [21] 周彦妮. ZSM-5 分子筛骨架铝分布及其孔结构性质的调变[D].北京:中国石油大学,2020.
- [22] Koekkoek A J J, Kim W, Degirmenci V, et al. Catalytic performance of sheet-like Fe/ZSM-5 zeolites for the selective oxidation of benzene with nitrous oxide[J]. Journal of Catalysis, 2013, 299: 81-89.
- [23] 张雅飞,朱鹏,张雄福气,等.空壳型 ZSM-5 分子筛用于苯-乙醇烷基化制乙苯的研究[J].现代化工,2023,43(1):185-197. ■