

技术进展

介孔分子筛在挥发性有机化合物 吸附中的研究进展

陈云琳, 祖志楠, 魏琳, 张宝平

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

摘要:挥发性有机化合物(VOCs)是破坏生态环境质量的重要污染物,近年来发现介孔分子筛对VOCs有较好的吸附效果。综述了近年来介孔分子筛在VOCs吸附中的研究进展,详细讨论了VOCs在介孔分子筛吸附剂上的吸附过程,并对以后介孔分子筛吸附剂的研究提出了建议。

关键词:介孔分子筛;吸附;挥发性有机化合物

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0013-04

Advance in adsorption of volatile organic compounds on mesoporous molecular sieves

CHEN Yun-lin, ZU Zhi-nan, WEI Lin, ZHANG Bao-ping

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are key pollutant for destroying the ecological environment. It is recently discovered that the mesoporous molecular sieves has better results for adsorption of VOCs. The recent progress in the application of the mesoporous molecular sieves in purifying adsorption of VOCs is reviewed. The adsorption process of VOCs on the mesoporous molecular sieves is discussed in detail. Finally, the future research on mesoporous molecular sieves is proposed.

Key words: mesoporous molecular sieves; adsorption; volatile organic compounds

VOCs是有毒、有害的废气,它释放在空气中不仅会造成环境污染,而且人体若长期接触或吸入将对神经系统及造血功能带来危害,甚至引发癌变或死亡。目前,VOCs净化方法主要有吸附技术、吸收技术、直接燃烧法、催化燃烧技术、生物净化技术、电晕法和低温等离子体净化技术等^[1]。其中吸附法因其设备简单、操作成本低、可回收等优点而成为处理VOCs的有效技术之一。

吸附法处理VOCs的关键是吸附剂的选择。吸附剂的种类主要有活性炭、金属氧化物、微生物、离子交换树脂、硅胶和介孔分子筛等。介孔分子筛具有高度有序排列的孔道结构、孔径在2~50 nm且尺寸可调、大比表面积、高疏水性、大孔体积及吸附容量、热稳定性好、孔道表面具有易于修饰的硅羟基等特点,因此介孔分子筛被成功地应用在吸附VOCs、重金属离子及放射性核素等环境治理领域。本文中简述了介孔分子筛的结构特点及分类,介绍了介孔分子筛在VOCs吸附方面的研究进展。

1 介孔分子筛

自1992年Mobil公司的研究人员^[2]报道了

M41S系列氧化硅介孔分子筛的首次合成以来,目前,介孔分子筛已成为国际化学、环境及材料学领域的研究热点,从合成方法、改性修饰及表征手段等方面均有较深入的研究,使其在吸附、催化、分离、传感及环境功能材料等领域具有广泛的用途。最早研究的介孔分子筛是MCM系列的硅基介孔分子筛^[2-4],包括3种结构:六方相的MCM-41、立方相的MCM-48和层状结构的MCM-50;除此之外,还有改性的不同结构的硅基介孔分子筛^[5-6],包括SBA-n、MSU、HMS等;然后是非硅基的介孔分子筛,主要包括过渡金属氧化物^[7]和磷酸盐^[8]等。硅基介孔分子筛的合成需要表面活性剂、水、硅源、酸或碱等几种物质,如果进行掺杂或组配时,则还需其他物质源。非硅基介孔分子筛的合成可以通过金属离子掺杂改性介孔硅基分子筛制备。介孔分子筛制备的方法主要有溶胶-凝胶法、水热合成法、微波合成法、相转变法、沉淀法和非水体系合成法。介孔分子筛的合成机理较为复杂,目前,基于建立模型的前提不同(如表面活性剂浓度不同),提出的机理有液晶模板机理^[9]、棒状自组装机理^[10]、电荷匹配机理^[11]、层状折皱模型^[12]和协同作用机理^[13]。介孔

分子筛具有长程有序、可调的中孔孔径、孔隙率高、比表面积大、较好的热稳定性、表面富含不饱和基团、易于掺杂其他组分的无定型骨架组成及颗粒形状具有多样性等结构特点,可以通过 XRD、TEM、低温 N_2 吸附实验、SEM 和红外光谱分析等常用手段对其表征。

近年来的研究表明,硅基介孔分子筛结构中晶格缺陷少,表面酸中心浓度低且酸性很弱,反应活性低,直接使用硅基介孔分子筛吸附剂不能较好地发挥对 VOCs 的吸附净化作用。通过对硅基介孔分子筛进行杂原子取代、有机-无机嫁接及固载活性组分等技术手段,使其具有强酸中心或氧化还原中心,从而获得较高的反应活性,提高其吸附性能。

2 介孔分子筛吸附 VOCs

工业生产和日常生活的周围环境中含有多种挥发性有机物,VOCs 的成分复杂,主要是非甲烷烃化合物、芳烃类、卤代烃、醛、酮和其他一些含杂原子(氧、硫)的挥发性有机物,相当一部分 VOCs 有毒且有恶臭气味,有些 VOCs 化学活性强,易形成光化学烟雾,卤代烃类可破坏臭氧层,引起温室效应等全球性环境问题,去除空气中的可挥发性有机物、净化人类生存环境具有十分重要的研究意义。选用净化 VOCs 方法时,应选用费用低、耗能少、无二次污染的方法,研究发现吸附法是一种处理 VOCs 的较好方法^[14]。虽然微孔材料活性炭和沸石分子筛是目前常用的吸附剂^[15-16],其孔道结构对小分子 VOCs 具有良好的吸附性能,但一些大分子 VOCs 无法进入内部孔道,吸附效果差;另外微孔材料孔道狭窄,吸附 VOCs 后脱附再生困难,其脱附温度通常高于 250℃^[1],且再生过程中,吸附的有机物易结焦和积炭,造成孔道堵塞,致使吸附剂失效。研究发现介孔分子筛对 VOCs 具有较好的吸附效果。

硅基介孔分子筛主要是用表面活性剂为模板剂合成的,其无机壁墙由无定型结构组成。该类分子筛不仅具有介孔孔径均匀可调、孔体积大的特点,而且在控制介孔结构的同时还可以对其宏观形貌进行调控,使 VOCs 在介孔分子筛中有较大的吸附量。Hung 等^[17]研究了介孔分子筛 HZSM-5、有序介孔 SiO_2 分子筛(MSPs)和 Si-MCM-41 对丙酮气体的吸附性能,研究表明,MSPs 和 Si-MCM-41 对丙酮的吸附能力均强于 HZSM-5 型介孔分子筛,因 MSPs 的孔体积是 Si-MCM-41 的 3 倍,从而使 MSPs 对丙酮气体的吸附效果更好,对吸附相同的丙酮气体量,

MSPs 所需的分压较低,可见 MSPs 对丙酮气体具有很好的吸附能力。

Zhao 等^[18]研究了 MCM-41 和 Silicate-1、Y 型沸石及活性炭对苯、四氯化碳和正己烷气体的吸附与脱附性能,结果表明,MCM-41 的吸附曲线是 VI 型,当 VOCs 的分压逐渐升高时,MCM-41 由于具有较大的孔体积,所以对 VOCs 的吸附量大于沸石和活性炭;随着 VOCs 分压的降低,MCM-41 的吸附优势减弱,然而,在实际工业环境中,VOCs 的分压通常很低,为了使 MCM-41 更好地应用到实际工业生产中,可以对 MCM-41 的孔口进行适当的修饰,使孔径缩小至微孔范围,相应的吸附曲线由 VI 型变为 I 型,而不影响吸附量。程序升温脱附(TPD)研究表明,MCM-41 的脱附温度在 50 ~ 60℃,且脱附速度快;相比之下,微孔吸附剂 Silicate-1、Y 型沸石及活性炭的脱附温度出现在 100 ~ 120℃,而且脱附的速度较慢。这对于需要提供能量进行脱附再生的吸附剂而言,可以节省再生所需的能量,进而降低再生循环的成本。所以 MCM-41 对高浓度 VOCs 具有良好的吸附效果,对于低浓度 VOCs 的吸附可以通过控制修饰 MCM-41 的介孔口径达到更好的吸附。Wu 等^[19]用 MCM-41 吸附脱除空气样品中的 VOCs,发现 MCM-41 对 C_8-12 的化合物具有很好的吸附能力,且吸附量随着介孔分子筛的含量线性增长,其脱附性能与碳分子筛相比,MCM-41 的脱附温度是 150℃,而碳分子筛的脱附温度是 300℃。

Serrano 等^[20]应用 TDP 技术研究了甲苯气体和异戊烷气体在 MCM-41 和 SBA-15 上的吸附效果,通过考察脱附量和脱附温度的影响,发现对于不同的 MCM-41 和 SBA-15,甲苯的 TDP 曲线中只出现 1 个峰,说明甲苯分子在介孔分子筛孔道表面的吸附只存在 1 种作用方式,而异丙苯的 TDP 曲线出现了 2 个峰,说明异戊烷分子在介孔分子筛吸附剂表面吸附有 2 种作用方式。结果表明,不仅甲苯和异丙苯可以在 MCM-41 和 SBA-15 表面吸附,而且水也能在 MCM-41 和 SBA-15 表面上吸附,其中 MCM-41 对水的吸附量很大,因此,MCM-41 不适用于含有水蒸气的 VOCs 处理净化。相比于 MCM-41,SBA-15 对水的吸附量小,同时对甲苯气体和异丙苯气体的吸附量也较小,这也许是与 SBA-15 的孔道结构及形貌有关,因为介孔分子筛的孔道结构及宏观形貌直接影响吸附质分子在吸附剂中的扩散,SBA-15 的孔径主要分布在 6 nm 左右,远大于 MCM-41,并且孔径分布较宽,另外,SBA-15 除有

大部分中孔外,还存在大约 10% 的微孔孔容。

Kosuge 等^[21]对纤维状 SBA-15 和棒状 SBA-15 吸附甲苯气体和苯气体的动力学吸附性能进行了比较研究,结果表明,纤维状 SBA-15 比棒状 SBA-15 有更好的动力学吸附性能和脱附性能。纤维状 SBA-15 由长的一维介孔孔道和微孔颗粒链接而成,这就导致有大量微孔存在,提供了大量的表面积,从而使其吸附能力增强。TDP 研究发现,甲苯和苯分子的脱附温度在 150℃,远低于活性炭和 Y 沸石上吸附的 VOCs 分子的脱附温度 300℃。虽然,同一种材料 SBA-15,当分子筛孔道和形貌结构发生变化时,其吸附和脱附性能将有所改变,尤其将介孔和微孔结构复合作用时,SBA-15 的吸附和脱附性能将大大提高。

金炜阳等^[22]以聚乙二醇-聚丙三醇-聚乙二醇为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,在不同晶化温度下制备了比表面积和晶化不同的 SBA-15 介孔分子筛,用穿透曲线和程序升温脱附考察了分子筛对甲苯气体和乙酸乙酯气体的吸脱附性能。实验结果表明,甲苯 80℃ 晶化所得样品中的脱附量大于 100℃ 和 135℃ 晶化所得分子筛;乙酸乙酯的脱附量虽然随着晶化温度升高而减少,但在 80℃ 晶化的样品和在 100℃ 和 135℃ 晶化所得分子筛的脱附量差别小于甲苯。通过比较程序升温脱附量最大时的温度和有机物的沸点,当 $\Delta t = t_{\max} - t_{\text{Org}}$,若 $\Delta t > 0$,则表示分子筛“亲”有机物,难脱附; $\Delta t < 0$,则分子筛“憎”有机气体,易脱附。温度 80℃ 时得到的样品,其甲苯的 $\Delta t = -14^\circ\text{C}$,乙酸乙酯的 $\Delta t = 28^\circ\text{C}$,说明分子筛呈现亲乙酸乙酯和憎甲苯的性能。由穿透时间和对应的有机气体浓度计算,可知在 80℃ 晶化的样品,每克分子筛对甲苯和乙酸乙酯的吸附量分别是 0.08 g 和 0.21 g,结果与“憎、亲”性的规律相一致。说明通过改变晶化温度,可以调节分子筛中的介孔和微孔比率,进而导致分子筛比表面积的改变,甲苯吸附量和分子筛中微孔含量相关,而乙酸乙酯则和分子筛的比表面积相关。

黄海风等^[23]采用模板剂法制备了硅基介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15,并以甲苯气体、二甲苯气体和三甲苯气体为吸附对象,考察了介孔分子筛动态吸附 VOCs 的性能。结果表明,增加分子尺寸和浓度,降低床层温度可大幅提高介孔分子筛吸附性能,SBA-15 由于介孔壁上的微孔结构适合吸附低浓度、小分子 VOCs,MCM-41 由于没有微孔结构,且孔径小,更适合吸附高浓度、大分子 VOCs。TDP 脱

附实验表明,随 VOCs 分子质量的增加,脱附温度逐渐升高,这是因为随分子质量的增加,分子动力学直径增大,VOCs 分子与分子筛之间的孔壁叠加作用力更大,吸附键能更强,VOCs 在介孔分子筛上的脱附从 50℃ 左右开始,到 150℃ 左右脱附完全,明显低于微孔分子筛和活性炭的脱附温度 300℃。

Lee 等^[24]研究了 MCM-41 和 MCM-48 对三氯乙烯气体的吸附性能,根据实验结果,发现用 Langmuir 和 Sip 混合模型能很好模拟三氯乙烯分子在硅基介孔分子筛上的吸附过程。在 Langmuir + Sips 和 Inhomogeneous Dubinin-Astakov 混合吸附动力学模型的基础上,用自制合成的介孔分子筛 MCM-48 对 8 种 VOCs 的吸附性动力学进行了实验研究^[25],研究结果表明,MCM-48 对极性有机化合物的亲和力高于非极性有机化合物,吸附行程、电离能和有机分子的偶极矩是影响 MCM-48 对 VOCs 吸附的主要因素。因此,利用 MCM-48 可以实现对有机化合物较好地选择性吸附。

在实际应用中,仅仅依靠硅基介孔分子筛的性能还远远不能满足要求,因此研究者将化学修饰引入介孔分子筛材料的功能化过程中。由于介孔分子筛具有通道空间或纳米笼的周期性和拓扑学的完美性,利用化学修饰手段可以大大改善介孔分子筛的性能,形成优异的功能化介孔分子筛材料。在硅基介孔分子筛上负载不同的金属离子或将无机杂原子和有机基团接枝到介孔分子筛内外表面,可以得到较高的反应活性,提高其吸附性能。Basaldella 等^[26]在介孔分子筛 SBA-15 上负载了不同含量的 AgNO_3 ,发现在 100℃ 时具有最高活性,并且获得了丙烯吸附分离曲线;同时他们还发现负载 Ag 后能选择性地吸附丙烯丙烷混合气中的丙烯,脱附后丙烯纯度可达 99%^[27]。Wu 等^[28]在 MCM-41 的 3 nm 六方形有序介孔中复合形成了聚苯胺单纤维,使苯胺气相分子能够很好地吸附在真空干燥后的 MCM-41 介孔孔道中。李慧云等^[29]利用合成后嫁接的方法将无机杂原子和有机基团接枝到介孔分子筛内外表面,在保持基体完整介孔结构的基础上使分子筛的表面性质发生了变化,即亲水性减弱,疏水性增加,提高了介孔分子筛的水热稳定性,且对甲苯气体的吸附能力显著增强。Zhao 等^[30]采用后合成嫁接法合成了不同硅铝摩尔比的 Methyl-MCM-41 官能化材料,并用于 VOCs 的吸附实验与竞争吸附实验。当偶联上甲基官能团后,与未偶联上的硅基介孔材料相比,其对水的静态吸附量大大降低,与疏水硅

微孔分子筛相当,表明 MCM-41 介孔分子筛的表面性质得到了改善。官能团化后的介孔材料在高湿度条件下去除 VOCs 方面有重要的意义。

总之,介孔分子筛由于具有高比表面积和相对较大的孔容与孔径,而且介孔孔壁上有丰富的表面硅羟基,可以与许多无机、有机化合物进行反应,较方便地实现其孔道功能化,能调变其结构、孔道特征和表面性质,因而可以作为优良的吸附剂用于吸附去除大气中挥发性有机污染物。特别是对介孔分子筛进行化学修饰后,可以大大改善介孔分子筛的性能,形成优异的功能化介孔分子筛,由于其疏水性能好,可以用于湿度下吸附去除有害的 VOCs 气体。另外,介孔/微孔复合型分子筛由于分子筛孔道和形貌结构发生变化,其吸附和脱附性能大大提高,十分有利于吸附 VOCs。

3 结语

介孔分子筛是无毒、环境友好的去除 VOCs 的无机材料或者无机-有机复合材料,是一种高效的净化吸附剂。目前,已被广泛用于对 VOCs 的吸附,以净化生产过程中产生的尾气、废气。被吸附的 VOCs 常由多种有机化合物组成,吸附 VOCs 的实际过程十分复杂,不同类型的介孔分子筛对 VOCs 的吸附效果不同,这就要求对介孔分子筛进行化学修饰和改性,提高对 VOCs 的去除效果。虽然化学修饰改性后的介孔分子筛对 VOCs 的去除效果显著增加,但选择性不高仍是其主要缺陷,今后开展提高介孔分子筛的吸附选择性研究是非常必要的。

虽然有大量的有关介孔分子筛吸附 VOCs 的研究报道,但有关吸附剂再生的研究很少,实际吸附净化过程中吸附剂的再生是关键的因素,根据脱附温度可以得到吸附质 VOCs 和吸附剂之间相互作用的强弱,如果 VOCs 与介孔分子筛之间吸附结合力太大,一旦结合就不易脱附,占据了孔内空间,引起孔道堵塞,不利于 VOCs 的吸附脱除,不适宜作 VOCs 的吸附剂。因此,测定不同 VOCs 在介孔分子筛表面上的脱附温度对于制备并选择合适的介孔分子筛吸附剂具有重要的实际意义。

参考文献

[1] 周春何,卢晗锋,曾立,等.沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比[J].环境污染与防治,2009,31(4):38-41.
[2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J C, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism

[J]. Nature, 1992, 359: 710-712.
[3] Beck J S, Vartul J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834-10843.
[4] Yang P, Zhao D, Margolese D I. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystal line frame works [J]. Nature, 1998, 396: 152-155.
[5] Abdullah A Z, Sulaiman N S, Kamaruddin Luan Z A H, *et al.* Biocatalytic esterification of citronellol with lauric acid by immobilized lipase on aminopropyl-grafted mesoporous SBA-15 [J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(2/3): 263-270.
[6] Wu Xiaowei, Qiu Huibin, Che Shunai. Controlling the pitch length of helical mesoporous silica (HMS) [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 20(3): 294-303.
[7] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials [J]. Nature, 1994, 378: 317-321.
[8] Kimura T, Sugahara Y, Kuaroda K. Synthesis of mesoporous alumino phosphates and their adsorption properties [J]. Microporous and mesoporous material, 1998, 22: 115-126.
[9] Huo Q, Margolese D, Stucky G D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays [J]. Chem Mater, 1996(8): 1147-1160.
[10] Lin W, Pang W Q, Wei C P. Synthesis and characterization of H-form aluminosilicate MCM-41 in a novel alkali-metal free media [J]. Chem J Chinese Universities, 1999, 20(10): 1495-1498.
[11] Monnier A, Schuth F, Huo Q S. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures [J]. Science, 1993, 261(5126): 1299-1303.
[12] Inagaki S, Koiwai A, Suzuki N. Syntheses of highly ordered mesoporous materials, FSM-16, Derived from kanamite [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1996, 69(5): 1449-1457.
[13] Stucky G D, Huo Q S, Firouzi A, *et al.* Progress in zeolite and microporous materials [J]. Studies in Surface Sci Catal, 1997, 105: 23-28.
[14] Nikolajsen K, Kiwi Minsker L, Renken A. Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(7): 562-568.
[15] Wu C, Chung T, Yang T C K, *et al.* Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 893-898.
[16] Kim K J, Kang C S, You Y J, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. Catalysis Today, 2006, 111(3/4): 223-228.
[17] Hung Chinte, Bai Hsuning, Karthik Mani. Ordered mesoporous silica particles and Si-MCM-41 for the adsorption of acetone: A comparative study [J]. Separation and Purification technology, 2009, 64(3): 265-272.

材料的研究中。21 世纪开始,随着密胺树脂微球的应用范围越来越广,美国、中国、韩国等也开始重视相关专利的申请与保护。

2 应用研究

2.1 制备中空微囊

模板法是制备聚合物中空微球的常用方法。MF 乳胶粒表面带有正电荷,可以吸附负电荷电解质,在酸性条件下 MF 微球分解为低聚物,通过聚电解质层微孔渗透出来,离心即得聚电解质微囊^[4]。此外,还可以制备无机纳米空心微球。以 MF 微球为模板制得均一的 Y_2O_3 空心微球,在药物运载等领域有潜在应用^[5]。

利用层层沉积、自组装的方法,也可以制得 MF 与其他聚合物复合的中空微球。利用该法制备的密胺树脂-聚苯乙烯(MF-PS)复合微球^[6]在药物输送领域等有较好应用前景。

2.2 相变储热微胶囊

相变材料(PCM)是指具有热能储存和调节控制功能的物质。由于其储能密度大等优点,被用于太阳能利用、建筑节能、纤维调温等领域。近年来,微胶囊包裹相变储能材料得到广泛研究,囊壁为相变材料提供了焓变场所,并起到密封作用,改善了相变材料的加工性能^[7]。密胺树脂是一种优良的微胶囊壁材,具有较高的拉伸强度和压缩强度、较强的耐酸碱性及良好的密封性。

用 MF 树脂包覆,制备相变微胶囊材料的芯材

有多种,正烷烃、芳香烃类等研究最多。石蜡是包含直链烷烃、异构烷烃、环烷烃的混合物,是一种综合性能优异的 PCM。使用石蜡与驼脂为芯材,可以制备出可用于纺织业中具有保暖功效的 PCM^[8];通过在石蜡芯材中添加聚合物纳米粒子而降低 PCM 的热传导性,可以有效提高微胶囊材料的热稳定性^[9]。醇类由于升温时氢键能的释放,也可被用于研究制备相变材料。

除了芯材的多样化发展,探索最佳包覆条件、提高材料性能也是近来研究热点之一。Sgraja 等^[10]通过研究发现,调节搅拌速率可以控制包覆壳厚。控制 MF 预聚物的反应条件,也可以优化产物。如采用向甲醛水溶液中分 3 次添加三聚氰胺反应,同时控制搅拌速度,可以将产物游离甲醛含量控制在 67.1 mg/kg ^[11];调节反应原料 M/F 浓度比为 1:8,芯材与臂浓度比为 2,可以得到六羟甲基化三聚氰胺树脂包覆的 PCM,该材料热稳定性可达 100°C ,化学稳定性也得到提高了^[12];用间苯二酚对 MF 进行改性并使用阴离子型乳化剂,也可以改善其热性能,并提高包覆率到 92% 左右^[13]。

2.3 自修复材料微胶囊

聚合物复合材料的自修复是指产生裂纹后,通过材料内部化学物质的释放使裂纹愈合,达到愈合裂纹和防止裂纹产生的目的。自修复过程通过含有愈合剂的微胶囊与聚合物基体中具有催化活性的化学物质催化反应完成。在目前的研究中,脲醛树脂及密胺树脂微胶囊是最常用的囊体材料。

(上接第 16 页)

- [18] Zhao X S, Lu G Q. VOC Removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon [J]. *Energy Fuels*, 1998, 12: 1051 - 1054.
- [19] Wu T M, Wu G R, Kao H M, *et al.* Using mesoporous silica MCM-41 for in-line enrichment of atmospheric volatile organic compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1105: 168 - 175.
- [20] Serrano D P, Calleja G, Botas J A, *et al.* Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 7010 - 7018.
- [21] Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, *et al.* Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance [J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3095 - 3102.
- [22] 金炜阳, 王月娟, 王雪俐, 等. 分子筛 SBA-15 对有机气体的吸附-脱附性能 [J]. *工业催化*, 17(11): 12 - 17.
- [23] 黄海风, 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.
- [24] Lee J W, Shim W G, Moon H. Adsorption equilibrium and kinetics

for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48 [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2004, 73: 109 - 119.

- [25] Shim W G, Lee J W, Moon H. Heterogeneous adsorption characteristics of volatile organic compounds (VOCs) on MCM-48 [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 3693 - 3719.
- [26] Basaldella E I, Vazquez P G, Firpo N F. Synthesis of Ag/SBA-15 as adsorbent for propane/propylene separation [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 158(2): 1081 - 1088.
- [27] Grande C A, Firpo N, Basaldella E, *et al.* Propane/propene separation by SBA-15 and 1T-complexed Ag-SBA-15 [J]. *Adsorption*, 2005, 11: 775 - 780.
- [28] Wu C G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host [J]. *Science*, 1994, 264: 1757 - 1759.
- [29] 李惠云, 华伟明, 何其戈, 等. KIT-1 介孔分子筛的化学修饰及吸附性能 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 1093 - 1098.
- [30] Zhao X S, Lu G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 1556 - 1561. ■