

技术进展

低浓度一氧化氮吸附剂研究进展

陈绍云, 张永春, 郭新闻

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 吸附法是一种有效脱除低浓度 NO_x 的方法。而低浓度 NO 脱除难度较大, 是 NO_x 吸附脱除工艺中的最大难题。综述了无氧和有氧 2 种条件下 NO 吸附剂的吸附性能、机理及脱附情况, 指出了 NO 吸附剂的研究现状及存在问题, 并阐明了今后的研究方向。

关键词: 一氧化氮; 二氧化氮; 吸附; 氧化

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)12-0015-04

Advances in development of adsorbents for low-concentration nitric oxide

CHEN Shao-yun, ZHANG Yong-chun, GUO Xin-wen

(State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The adsorptive removal of low concentration of NO_x is an effective method for environmental protection. The low concentration of NO is difficult to remove, and this becomes an obstacle for the adsorptive removal process. NO adsorbents are reviewed in terms of NO adsorption ability, adsorption mechanisms and desorption both in the presence and absence of O_2 . The difficulties in adsorbents development and the research direction are also elucidated.

Key words: nitric oxide; nitrogen dioxide; adsorption; oxidation

随着工业化进程加快, 化石能源消耗急剧增加, 氮氧化物 (NO_x , $x = 1$ 或 2) 的排放对环境造成的污染日益严重, 主要体现为酸雨、光化学烟雾和臭氧层空洞^[1]。这些 NO_x 主要来源于烟道气和机动车尾气, 其中 NO 体积分数大于 90%。 NO_x 最主要的脱除方法是利用氨气或烃类作为还原剂在一定温度下进行选择性催化还原 (SCR), 该法广泛应用于热电厂等各类高浓度 NO_x 排放源。但是, 随着人们对环境中污染气体排放的要求越来越高, 催化法由于催化转化温度高和转化效率低 ($< 80\%$)^[1], 不太适合直接应用于低浓度 NO_x 的脱除; 而且, 在回收制备高纯 N_2 、 H_2 和 CO_2 ^[2] 等气体时, 对 NO_x 的浓度也有严格限制, 需要将 NO_x 浓度脱到极低值。所以选择性吸附富集-脱附 (变压或变温吸附) 或吸附存储-催化 (NSR)^[3] 是固定源和移动源低浓度 NO_x 脱除的最佳选择; 其中, NO_x 的选择性吸附为重点研究对象, 而由于其中 NO 为主要组分, 因此, 主要目标是开发脱除 NO 的高效吸附剂。

NO 在常温、常压下是一种超临界气体 ($T_c = 180 \text{ K}$), 所以单纯利用传统的多孔材料 (活性炭、硅

胶、沸石、活性氧化铝) 很难通过物理吸附脱除^[4]。但是, 和大多数分子不同的是, NO 分子的 π 反键轨道上被一个孤电子占据, 可以通过单电子的转移成为配体分子与吸附剂进行配位吸附; 另外, 在氧气存在条件下, NO 通过催化剂作用容易在短时间内氧化成 NO_2 , NO_2 (沸点 294 K) 很容易在多孔材料上吸附, 并且容易和金属或者金属氧化物发生反应生成硝酸盐或者亚硝酸盐。本文综述了近 20 年来低浓度 NO 吸附剂的研究报道, 对 NO 在无氧和有氧条件下的吸附和脱附进行了总结和分析, 并介绍了笔者所在实验室的研究工作, 以期能为开发高效的 NO 吸附剂的应用提供出路。

1 无氧条件下的 NO 吸附剂

1.1 二聚吸附剂

由于 NO 的超临界性, 无法利用微孔材料直接将 NO 吸附存储。但是, Kaneko 等^[5-6] 发现, 在室温下, 用 $6 \sim 50 \text{ kPa}$ 的 NO 在活性炭纤维 (ACF) 上吸附时, NO 能够在其孔道中二聚成 $(\text{NO})_2$, 而且在 ACF 上负载 FeOOH 后, 能够协同 ACF 的微孔促进二聚

收稿日期: 2008-08-04

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0268)

作者简介: 陈绍云 (1981-), 男, 博士生, 0411-88993607, chen.shaoyun@yahoo.com.cn; 郭新闻 (1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色催化方面的研究, 通讯联系人, 0411-88993990, guoxw@dlut.edu.cn。

反应发生,该现象被称为化学辅助孔凝聚作用。NO 以 $(\text{NO})_2$ 的形式被大量吸附储存于活性炭纤维丰富的微孔中,但是,吸附量随着 NO 分压的降低迅速下降。吸附剂通过加热脱附,在 350 ~ 650 K 时,吸附质仍以 NO 分子形式释放出来,同时也生成大量副产气体 N_2 和 CO_2 ,这缘于活性炭纤维和吸附的 NO 在加热脱附过程中与活性炭纤维发生了反应($\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$)。

1.2 取代吸附剂

杂多酸是一种具有特殊结构的酸催化材料,具有取代功能的二级结构是通过 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 连接 4 个 Keggin 结构形成,其中的水分子可以被 NO 取代,形成新的二级结构。Yang 和 Chen^[7-8]详细报道了 NO (0.1%) 在杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 上的活化吸附;150℃ 时可以固定 70% 的 NO,当温度急剧升高至 450℃ 时,NO 没有直接脱附,而是发生了分解反应,吸附的 NO 有 68.3% 被分解成 N_2 和 O_2 ,NO 的分解速率随着加热速率的提高而加快。

1.3 配位吸附剂

NO 与 CO 分子不同的是其 π 反键轨道上有一个孤电子,因此 NO 在过渡金属离子上配位吸附时,需要进行电子转移,吸附态要比 CO 复杂得多。Zhang 等^[9-11]报道了离子交换 ZSM-5 上 NO 的可逆和不可逆吸附,其中 Cu-ZSM-5 的可逆吸附能力最强;在温度为 273 K、NO 体积分数为 0.0997% 时,总吸附量达 25.7 mg/g。NO 在 Cu-ZSM-5 上的吸附态很复杂,有 NO^+ 、 NO_2^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- ,其中 NO^+ 绝大部分是可逆的,通过惰性气体吹扫就能脱附;其他吸附态都是不可逆吸附,需加热才能脱附,脱附温度范围很宽,温度达到 663 K 时还有大量 NO 脱附;而且脱附产物也很复杂,有 NO、 NO_2 、 N_2O 和 O_2 。

Drouet 等^[12]报道了利用非计量铜镍水锰矿吸附脱除 NO(0.09%),在该种吸附剂上,NO 也存在可逆和不可逆 2 种吸附形式,NO 在化合物中各种离子上的吸附强度大小为: $\text{Ni}_n^+ - \text{NO} > \text{Mn}_n^+ - \text{NO} > \text{Cu}_n^+ - \text{NO}$;NO 可逆/不可逆比随着 Cu 含量的增加而提高。程序升温脱附(TPD)实验表明,在 50 ~ 200℃ 脱附过程中,吸附的 NO 有 10% ~ 30% 被分解为 N_2O 和 O_2 ,其他脱附物种主要是 NO。

Claudino 等^[13]报道了 NO(0.05% ~ 5.00%) 在水蒸气活化的泥煤基活性炭上的吸附穿透性能,NO 和活性炭上的含氧官能团发生反应生成吸附态的 NO_2 。因此,NO 的吸附量与活性炭的含氧官能团量和比表面相关,NO 体积分数为 0.05% ~ 5.00% 时,

饱和吸附量和活性炭的浓度呈线性关系。

Spasova 等^[14]报道了利用沉淀法制备不同负载量的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 NO (0.12%) 的吸附脱除性能,发现 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $\text{MnOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 NO 的吸附能力强,相同条件下能够将 NO 完全脱除,其中 4% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 NO 的吸附性能较佳,但是吸附量有限(5.4 mg/g)。通过表征发现,吸附剂中 Mn 的负载量对其价态有影响,其中含有较多量的 Mn^{3+} 对 NO 吸附起到关键作用;当以 13℃/min 的加热速率加热吸附剂 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,在 300℃ 内 NO 完全脱附。

吸附剂的结构也会影响同种过渡金属离子对 NO 的配位吸附。Xiao 等^[15]报道了以铜为吸附中心的金属-有机骨架结构材料 HKUST-1 在低温(196 K)和室温下(298 K)对 NO 的吸附,实验表明 HKUST-1 尤其适合在低温下吸附,在 196 K、2.5 kPa 时 NO 吸附量就能达到 90 mg/g,但是在室温下吸附量急剧下降,不足 15 mg/g,说明 NO 在骨架铜上的配位吸附强度比较弱,极易受温度的影响,这个规律与 NO 在 Cu-ZSM-5(23.3)上的吸附规律一致。从红外测试结果得知,NO 在 HKUST-1 上的吸附主要是可逆吸附,吸附态主要是 NO 分子和 NO^+ ,没有发现不可逆吸附态 NO_2^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等物种。

以上在无氧条件下各种吸附剂中,配位吸附对 NO 的吸附脱除效果最好。但是,当 NO 体积分数很低时($< 0.04\%$),NO 的吸附量急剧下降,用 Cu-ZSM-5(23.3)吸附氦气中体积分数为 0.015% 的 NO 时,总吸附量只有 4.4 mg/g,而且脱附时产物比较复杂。虽然 NO 的氧化产物 NO_2 很容易被吸附,但是 NO 浓度越低就越难以被氧化成 NO_2 ^[16],因此需要高效的氧化催化剂在一定量氧气存在时,迅速将 NO 氧化成 NO_2 并存储下来。

2 有氧条件下的 NO 吸附剂

2.1 低温吸附剂

低温下 NO 很容易被氧化,但是生成的 NO_2 不容易储存或者反应,因此要求 NO 吸附剂既有较好的氧化活性,又具有较高的比表面积和孔容积。

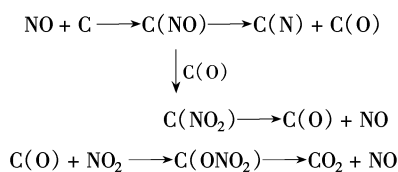
Mochida 等^[16]最早在固定床上研究了低体积分数 NO(0.04%) 在不同氧气体积分数(1% ~ 15%)和湿度条件(相对湿度 0% ~ 100%)下,不同活化前驱体制备得到的高比表面积活性炭纤维上的氧化转化,发现 NO 的氧化转化率随着湿度的增加及温度的升高而降低,随着氧气浓度的增加而提高;其中湿

度对 NO 的氧化影响最大,而用沥青制备得到的活性炭纤维对 NO 的氧化能力最强(高达 82%),并且受水汽的影响程度最小;但是,氧化生成的 NO₂ 和未转化的 NO 分别只有不到 70% 和 58% 吸附在活性炭纤维上,出口剩余气体通过 KOH 碱溶液消除。

碳纳米管(CNTs)是一种新型管状碳材料。25℃ 下,Long 等^[17]利用热重仪研究了 NO(0.1%) 和 O₂(5%) 在 CNTs 上的吸附,实验结果表明,吸附过程中在 CNTs 上产生了大量的硝酸盐、少量吸附态 NO₂ 和二聚物(NO)₂,并且这些物种都是不可逆的,不能通过 He 气直接吹扫脱附;用热重仪测得的 NO_x 的吸附量达到 78 mg/g。在程序升温脱附时主要脱附组分为 NO 和 NO₂ 以及一些 O₂,另外还有一些利用质谱无法确定的气体(很可能是 N₂O 或者 CO₂)。

过渡金属氧化物由于其价态多变性,具有很好的氧化性能。Huang 等^[18]研究了 NO(0.02% ~ 0.05%) 和体积分数为 10% 的 O₂ 在一系列 Fe-Mn 基混合氧化物上的氧化吸附情况,结果表明,室温下 NO 和 O₂ 在金属氧化物表面发生了高效的氧化反应,其中 Fe-Mn-Ti 氧化物对体积分数为 0.05% 的 NO 的氧化转化率达到 76%,NO 吸附量达到 23.4 mg/g,NO 吸附量随着吸附剂表面的增加而迅速提高,杂质气体 CO₂ 和 SO₂ 一定程度上影响了其吸附量,水汽虽然能急剧降低吸附剂的氧化吸附能力,但影响是可逆的,不会对吸附剂造成永久失活。通过原位红外表征发现,向吸附剂引入 NO 和 O₂ 混合气体时,表面的吸附态为 NO、NO₂、亚硝酸盐和硝酸盐;在程序升温脱附时的脱附产物为 NO 和 NO₂,没有发现 N₂ 和 N₂O,只是在 230℃ 左右有少量 O₂ 脱附。

最近,López 等^[19]报道了 NO(0.05%) 和 O₂(5%) 在活性炭(AC)及 Cu 改性活性炭上的氧化吸附,30℃ 时,NO 在 AC 和经过硝酸铜改性的 AC 上可以完全脱除 NO,通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征发现 NO 氧化吸附后,活性炭表面主要以 Pyridine-N-oxide、NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 物种存在;吸附剂在 400℃ 左右可以完全脱附,产物主要是 NO 和 CO₂,AC 被大量消耗。



低温条件下有利于 NO₂ 的生成,生成的 NO₂ 很容易和金属或者金属氧化物反应生成硝酸盐,其中

Fe-Mn-Ti 是很好的氧化吸附剂。但是在一些碳材料上也能生成硝酸和亚硝酸盐,如 CNTs 和 AC,只是再生温度过高会引起较严重的损耗。

2.2 高温吸附剂

高温条件下反应机理和低温时不同,NO 无法生成(NO)₂ 二聚体,因此人们把注意力都集中在金属复合氧化物上,目的在于让氧化和储存同步进行。

Tabata 等^[20]利用程序升温吸附的方法测定了 NO(0.005%) 和 O₂(8%) 在超导体 YBa₂Cu₃O_y 上的吸附脱附情况,在 300℃ 时 NO 被大量吸附,超过 400℃ 时 NO 开始脱附,500℃ 时大量脱附;他们指出高温时吸附增加可能是由于吸附剂的晶格氧脱附,从而为 NO_x 的存储增加了容量。

Arai 等^[21]报道了 Ba-Cu-O 混合氧化物对 NO/NO₂ 在 200℃ 的氧化吸附,X 射线衍射(XRD)结果发现吸附时生成了 Ba(NO₃)₂/CuO,氧气氛围中加热至 500℃ 以上脱附产生大量的 NO_x;但是当吸附剂暴露于 8% CO₂ 中时,吸附剂中因生成了 BaCO₃ 而失去活性。

Eguchi 等^[22]开发了一种 Mn-Zr 混合氧化物,该吸附剂的特点在于 CO₂ 不会导致其氧化吸附 NO 的活性下降;在 200 ~ 300℃ 温度范围内,0.09% NO 和 10% O₂ 可以完全被氧化吸附,吸附剂表面吸附物种预计为硝酸盐或者亚硝酸盐;吸附剂在 400℃ 时开始脱附 NO_x,温度超过 500℃ 时吸附剂不再发生吸附和脱附。

Li 等^[23]利用热重分析仪研究了 Ce-CuO/TiO₂ 在 200℃ 和 300℃ 对 NO(0.1%) + 4.0% O₂ 氧化吸附,并和 Mn-Zr 混合氧化物进行了对比,相同条件下前者的起始吸附速率和吸附量都要大于后者;30 min 内吸附量为 4.5 mg/g,CeO₂ 的加入和温度的降低(200℃)都能提高吸附量;13% CO₂ 降低了吸附剂初始吸附速率但是提高了吸附容量,水汽能和 NO 共吸附在吸附剂上,SO₂ 不影响 NO 的吸附速率但是降低了吸附剂对 NO 的容量;吸附剂在 450℃ 时迅速脱出 NO_x,没有发现其他杂质气体。

高温下吸附剂中含有的晶格氧对于氧化存储 NO 起到关键作用,MnO_x 和 CeO₂ 都是很好的储氧材料。Machida 等^[24]研究了按不同比例合成的 Mn-Ce 混合氧化物在较低温度下(< 150℃)对 NO(0.08%) + O₂(0%、2% 和 10%) 的氧化吸附情况,实验结果显示,2 种氧化物相互协同对 NO 的氧化吸附具有促进作用,当 0.33 ≤ 混合比 ≤ 1 时,Mn 主要以 Mn₃O₄ 的

形式存在,而且对 NO_x 的吸附量最高;原位红外光谱结果表明,在吸附剂表面生成了硝酸盐和亚硝酸盐,并且以不同的形式存在(单齿或双齿);当吸附剂被加热至 500°C 时, NO_x 完全脱附。

除了复合金属氧化物外,最近 Klose 等^[25]发现,温度在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 时,利用油棕榈壳制备的活性炭在 10% 相对湿度和 6% O_2 条件下氧化吸附 NO ($0.04\% \sim 0.12\%$),NO 在该活性炭上表现出很强的吸附,主要吸附物种为强吸附的 NO、 NO_2 和 $(\text{NO})_2$,这些物种在 400°C 可以完全脱附。

笔者所在课题组在利用过渡金属离子改性分子筛脱除 NO 方面做了大量工作^[26-27],目的是无氧条件下脱除 N_2 和 CO_2 中的低浓度 NO ($< 0.02\%$);发现 Co-ZSM-5(25) 吸附性能最佳,但吸附量很低 ($< 0.07 \text{ mg/g}$);因此,提高低浓度 NO 的吸附量和有氧条件下脱除 NO 该成为实验室今后的重点研究方向。

3 问题与展望

吸附法是目前控制低浓度 NO 排放的有效方法,还可以和选择性催化还原法联合使用,提高 SCR 的催化效率;但是由于 NO_x 排放气源中组分复杂,工业上还没有确立合适的 NO_x 吸附剂。随着人们环境保护意识的加强,对 NO_x 排放要求也会越来越高;而且,对于不同应用场合,吸附剂性能要求不同,特别是回收烟道气中有益组分时,在一定标准下,需要将其脱除至 10^{-6} 以下。今后对于 NO 的吸附剂的研究主要可以分为两大方向:

(1) 常温、常压、无氧条件下 Cu-ZSM-5 对 NO 表现出最佳的配位吸附性能,但在更低浓度的 NO 时,由于分子筛比表面积有限,NO 吸附量较低;有氧条件下,NO 在 Fe-Mn-Ti 复合氧化物上的氧化吸附性能最佳,但其原子利用率和比表面还有提高的潜力。

(2) 高温时,NO 的氧化吸附机理不同于室温下,NO 只能靠吸附剂上的晶格氧将其氧化成 NO_2 ,然后存储在吸附剂中,但是吸附量很有限;活性炭虽然吸附量较佳,但是由于 NO_x 的强氧化性质,高温脱附时还有很大的安全问题,因此提高复合氧化物载体的比表面积是高温下 NO 吸附剂的重点。

参考文献

[1] 杨飏. 氮氧化物减排技术与烟气脱硝工程[M]. 北京: 冶金工业

出版社,2007:1-9.

- [2] 王树江,杨骥. 尿素水溶液还原法去除氮氧化物精制二氧化碳[J]. 高等学校化学学报,2004,25(9):1730-1732.
- [3] Monticelli O, Loenders R, Jacobs P A, *et al.* NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals[J]. Appl Catal B: Environ, 1999, 21: 215-220.
- [4] Kaneko K. Control of supercritical gases with solid nanospace-environmental aspects[J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 120: 635-657.
- [5] Kaneko K. Anomalous micropore filling of NO on a-FeOOH-dispersed activated carbon fibers[J]. Langmuir, 1987, 3(3): 357-363.
- [6] Kaneko K. Enhancement of NO dimerization by micropore fields of activated carbon fibers[J]. Langmuir, 1989, 5: 960-965.
- [7] Yang R T, Chen N. A new approach to decomposition of nitric oxide using sorbent/catalyst without reducing gas: Use of heteropoly compounds[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 825-831.
- [8] Yang R T, Chen N. Activation of nitric oxide by heteropoly compounds: Structure of nitric oxide linkages in Tungstophosphoric acid with Keggin units[J]. J Catal, 1995, 157: 76-86.
- [9] Zhang W X, Yahiro H, Mizuno N, *et al.* Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption[J]. Langmuir, 1993, 9: 2331-2343.
- [10] 张文祥,贾明君,吴通好,等. 金属离子交换分子筛的 NO 吸附性能[J]. 高等学校化学学报,1997,18(12):1999-2003.
- [11] 张文祥,贾明君,于剑锋,等. 银离子交换分子筛上一氧化氮的吸附性能[J]. 催化学报,1998,19(2):184-186.
- [12] Drouet C, Alphonse P, Fierro J L G, *et al.* Adsorption of nitric oxide and temperature programmed desorption on nonstoichiometric nickel-copper manganites[J]. Appl Surf Sci, 2001, 174: 289-295.
- [13] Claudino A, Soares J L, Moreira R F P M, *et al.* Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures[J]. Carbon, 2004, 42: 1483-1490.
- [14] Spasova I, Nikolov P, Mehandjiev D. Adsorption of NO on alumina-supported oxides and oxide-hydroxides of manganese[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 290: 343-349.
- [15] Xiao B, Wheatley P S, Zhao X B, *et al.* High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 1203-1209.
- [16] Mochida I, Kisamori S, Hironaka M, *et al.* Oxidation of NO into NO_2 over active carbon fibers[J]. Energy & Fuels, 1994, 8: 1341-1344.
- [17] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 4288-4291.
- [18] Huang H Y, Yang R T. Removal of NO by reversible adsorption on Fe-Mn based transition metal oxides[J]. Langmuir, 2001, 17: 4997-5003.
- [19] López D, Buitrago R, Sepúlveda-Escribano A, *et al.* Low-temperature catalytic adsorption of NO on activated carbon[J]. Langmuir, 2007, 23: 12131-12137.
- [20] Tabata K, Fukuda H, Kohiki S, *et al.* Uptake of NO gas by $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J]. Chem Lett, 1988, 17(5): 799-802.
- [21] Arai H, Machida M. Removal of NO_x through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites[J]. Catal Today, 1994, 22(1): 97-109.

(下转第 20 页)

领域,可以将渗透汽化高分子膜分为优先透水膜、优先透有机物膜和有机混合物分离膜。海藻酸钠基渗透汽化膜主要用于有机物脱水、水中微量有机物的脱除和有机物/有机物的分离,但是单一的海藻酸钠无法用于制备高性能的渗透汽化膜,常需要引入一些措施对海藻酸钠进行改性,如交联、共混、接枝、杂化等。

1.1 纯海藻酸钠交联膜

海藻酸钠是一种水溶性的天然聚多糖,需要对其进行交联改性才能获得单一海藻酸钠的良好渗透汽化性能。常用的交联剂有戊二醛、金属离子、1,2-环己二胺等。Huang 等^[8]以金属离子为交联剂制备了海藻酸钠均质膜,用于异丙醇脱水,比较了不同金属离子交联的渗透汽化膜的分离性能,结果发现以 Ca^{2+} 为交联剂的渗透汽化膜具有最高的渗透通量和分离因子。Yeom 等^[9]以戊二醛为交联剂制备了海藻酸钠渗透汽化膜,用于乙醇脱水,戊二醛交联海藻酸钠的结构如图 1 所示。对于 70%~90% 的乙醇/水混合物体系,操作温度在 40~80℃ 时,该膜的渗透通量和分离因子变化幅度分别为 60~1 000 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 450~2 600。

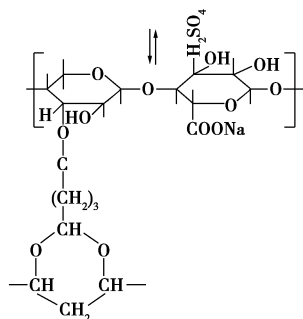


图 1 戊二醛交联海藻酸钠结构图

1.2 共混膜

Kalyani 等^[10]用海藻酸钠和羟乙基纤维素为材料,以磷酸为交联剂得到复合膜,用于分离叔丁醇/水混合物,并提出了更高的渗透压力将导致渗透通量和选择性下降的理论,对叔丁醇/水共沸物的渗透

通量达到 0.2 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,选择性为 323.7。Kim 等^[11]用海藻酸钠聚阴离子和壳聚糖聚阳离子共混制备了聚离子络合物复合膜,该膜对甲基叔丁基醚/甲醇混合物分离呈现优良的分性能。Kanti 等^[12]也以海藻酸钠和脱乙酰度为 84% 的壳聚糖为材料制备了共混膜,用于质量分数为 95% 的乙醇脱水,膜的渗透通量和分离因子分别为 0.22 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、436。Toti 等^[13]以聚乙烯醇、聚乙二醇改性具有不同黏度梯度的海藻酸钠得到渗透汽化膜,结果发现与高黏度的海藻酸钠渗透汽化膜相比,低黏度的膜具有更好的分离性能,对于含 5% 聚乙烯醇(PVA)的海藻酸钠共混膜对异丙醇/水混合物的分离具有很高的分离因子,达到 3 591。同时,他们还制备了聚丙烯酰胺接枝瓜尔豆胶聚合物,将得到的聚合物与海藻酸钠共混得到渗透汽化膜,用于异丙醇脱水,结果发现膜的通量并不随共混物中接枝聚合物含量的增加而增加^[14]。国内的 Yang 等^[15]制备了海藻酸钠/纤维素共混渗透汽化膜,并用 Ca^{2+} 进行了交联以抑制溶胀,当交联剂 CaCl_2 质量分数为 5% 时,共混膜的机械强度比纯海藻酸钠膜高 12 倍,而且具有更好的渗透汽化性能。

笔者课题组^[16]也采用海藻酸钠和聚乙烯醇共混制备了中空纤维渗透汽化膜,从中空纤维渗透汽化膜的电镜照片看,共混膜的复合层厚度为 1.8 μm ,用该膜对甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等醇类进行了脱水实验研究,结果发现,随着料液组成中醇含量的不断增加,膜的总通量不断减小。当料液中醇质量分数为 90% 时,在相同操作条件下,膜的总通量依次为:甲醇 > 正丁醇 > 异丙醇 > 叔丁醇 > 乙醇。在甲醇、异丙醇、叔丁醇的脱水实验中,渗透液中的水含量随着料液中醇含量的增加而下降。在乙醇渗透汽化脱水实验中,透过液中水含量先增加后减小。与其他醇脱水的渗透汽化过程相比,在正丁醇渗透汽化脱水实验中有一个反常现象,即随料液组成中正丁醇的含量不断增高,透过液中水的含量不断升高。

(上接第 18 页)

- [22] Eguchi K, Watabe M, Ogata S, *et al.* Reversible sorption of nitrogen oxides in Mn-Zr oxide[J]. *J Catal*, 1996, 158: 420-426.
- [23] Li W B, Yang R T. Selective adsorption of NO_x from hot combustion gases by Ce-Doped CuO/TiO_2 [J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11: 428-432.
- [24] Machida M, Uto M, Kurogi D, *et al.* MnO_x - CeO_2 binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperatures: Sorptive removal of NO_x

[J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 3158-3164.

- [25] Kloese W, Rincón S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour[J]. *Fuel*, 2007, 86: 203-209.
- [26] 薛全民,张永春,宋伟杰. 钴离子改性的 Y 型分子筛对低浓度 NO 吸附性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(3): 254-259.
- [27] 张永春,薛全民,谭大志. 钴离子改性的 ZSM-5 对低浓度 NO 吸附性能研究[J]. *大连理工大学学报*, 2005, 45(4): 487-491. ■