

碱改性 HZSM-5 的表征 及其对乙烯乙烷吸附性能研究

刘 星, 费德君, 党亚固, 王佳杰, 张 欢, 罗仕忠, 杨景昌

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 将碱改性 HZSM-5 沸石负载活性组分 AgNO_3 的吸附剂应用于乙烯乙烷吸附分离。通过 N_2 吸附-脱附、傅里叶红外 (FI-IR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)、吸附等温线等, 对改性前后吸附剂孔道、晶体结构、外观形貌、元素含量变化、活性组分的最佳单层分散量和乙烯乙烷吸附分离性能进行了研究。结果表明, 经过 0.4 mol/L NaOH 处理的改性样品的平均孔径可达 5.5 nm 。改性吸附剂负载活性组分 AgNO_3 的最佳单层分散量为 33.3% , 25°C 、 0.5 MPa 时其对乙烯乙烷混合组分吸附平衡的分离系数可达 2.78 , 对变压吸附 (PSA) 具有很好的分离应用前景。

关键词: HZSM-5 沸石; AgNO_3 ; 碱改性; 乙烯乙烷; 吸附剂; 吸附分离

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0108-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.026

Characterization of alkali-modified HZSM-5 adsorbent for ethylene/ethane adsorptive separation

LIU Xing, FEI De-jun, DANG Ya-gu, WANG Jia-jie, ZHANG Huan,
LUO Shi-zhong, YANG Jing-chang

(Chemical Engineering Department, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The HZSM-5 zeolite adsorbent modified by sodium hydroxide and loaded with the active ingredient AgNO_3 is applied to ethylene/ethane adsorptive separation for the first time. The original and modified samples are characterized by N_2 adsorption-desorption, Fourier transform infrared (FI-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) and adsorption isotherms. The effects of pore structure, crystal structure, surface morphology, elementary changes, the optimal amount of monolayer dispersion of active ingredient of the resultant HZSM-5 zeolite adsorbent on the ethylene/ethane adsorption separation properties are investigated in detail. The results show that the average pore diameter of the modified sample treated with $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ can reach 5.5 nm . The optimum dispersion threshold of the active ingredient AgNO_3 is 33.3% . Ethylene/ethane adsorption separation equilibrium factor is 2.78 for the modified sample, which has a promising separation application for pressure swing adsorption (PSA).

Key words: HZSM-5 zeolite; AgNO_3 ; modified by sodium hydroxide; ethylene/ethane; adsorbent; adsorptive separation

乙烯是世界上产量最大的化学产品之一, 在国民经济中占有重要的地位。炼厂干气主要来自原油二次加工, 主要含有氢气、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等大量轻质烃类, 传统的炼厂干气处理方式是将作为燃料燃烧, 既浪费了大量的能源, 同时也污染了环境^[1-2]。如果能够将这部分乙烯分离提纯和有效利用, 将会带来巨大的经济效益。乙烯和乙烷的物化性质非常接近, 常用的吸附剂如活性炭、硅胶、未改性分子筛等对 C_2H_4 的选择性都不高, 难以直接进行分离。 π 络合吸附分离技术作为一种新型分离方法, 引起了研究者的广泛关注^[3], 在降低能耗和成本方面具有很大潜力。可利用乙烯分子和过渡金属 Ag^+ 形成 π 络合物特点将 Ag^+ 负载于合适的载体上, 制备出对乙烯具有高选择性的吸附剂, 实现乙烯、乙烷的分离。

吸附剂是吸附分离法的核心^[4]。HZSM-5 沸石分子筛具有均匀的微孔结构, 由于其规整的分子筛结构和良好的水热稳定性, 可作为乙烯、乙烷分离的吸附剂载体, 但是由于其平均孔径较小, 活性组分难以进入孔道, 在其表面难以形成有效的单层分散, 使得乙烯、乙烷的有效吸附分离无法实现。碱改性分子筛可形成二次介孔孔道^[5-6], 笔者利用 NaOH 溶液对 HZSM-5 沸石分子筛进行扩孔改性, 然后负载活性组分 AgNO_3 制备 π 络合吸附剂, 用来分离乙烯和乙烷。为了进一步探究碱处理对于分子筛结构和乙烯、乙烷吸附分离性能的影响, 设计了 HZSM-5 沸石分子筛经不同浓度的 NaOH 溶液处理, 然后负载 AgNO_3 制成吸附剂, 研究了改性前后样品的孔径和比表面积变化, 测定了改性后负载活性组分的吸附剂对乙烯、乙烷的吸附等温线, 预测了乙烯、乙烷

混合气平衡吸附的分离系数,为改性 GHZSM-5 实现乙烯、乙烷 PSA 分离提供参考依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: HZSM-5 分子筛(大连分子筛厂生产); 氢氧化钠、硝酸银均为分析纯,购自成都市科龙化工试剂厂; 气体 C_2H_4 (99.9%)、 C_2H_6 (99.9%)、He (99.9%)、Ar (99.9%) 均购自成都东风气体有限公司。

仪器: BET 比表面测定与孔径分布仪, Tristar II 3020 型, 美国 Micromeritics 公司生产; 扫描电子显微镜(SEM), JSM-7500F 型, 日本电子株式会社生产; 傅里叶变换红外光谱仪(FI-IR), Spectrum TwoL1600300 型, Perkin Elmer 公司生产; X 射线衍射仪, DX-1000 CSC 型, 丹东方圆仪器有限公司生产; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES), ICAP6000 型, Thermofisher 公司生产。

乙烯、乙烷的吸附等温线采用累积法在自制的吸附装置上进行, 装置流程如图 1 所示。测试温度为 25℃, 测试压力范围为 0.07~0.75 MPa。

光浸渍 3 h, 65℃ 真空干燥 2 h 后转入程控管式炉中, 200℃ 通 Ar 焙烧 4 h 后得到吸附剂。

1.3 理论模型

1.3.1 纯组分吸附等温线模型

对乙烯、乙烷等温吸附数据以不同吸附等温线模型进行拟合, 发现 Langmuir-Freundlich 模型适用于乙烷的等温吸附, 其扩展模型适用于乙烯的等温吸附, 其表达式为:

乙烷:

$$q = q_{p1} b_{p1} P^{1/n} / (1 + b_{p1} P^{1/n}) \quad (1)$$

乙烯:

$$q = q_{p2} b_{p2} P^{1/n} / (1 + b_{p2} P^{1/n}) + (q_c/2s) \ln \{ [1 + b_c P \exp(s)] / [1 + b_c P \exp(-s)] \} \quad (2)$$

其中, p 为吸附质的吸附平衡压力; q 为吸附质在平衡压力 p 下的吸附量; q_p 为吸附质极限吸附量, 单位均为 mL/g (STP); b_p 、 b_c 分别为与吸附剂间的作用力和吸附质与络合吸附剂的络合吸附作用力, 单位均为 MPa^{-1} ; n 、 s 分别表示吸附质与吸附剂表面的非均匀性和吸附质与吸附剂化学吸附活性位的非均匀性。

1.3.2 二元混合组分吸附平衡模型

二元吸附平衡模型可为吸附剂的工业应用提供基础数据和依据。根据理想溶液吸附理论, 可得到混合气的吸附等温线方程:

乙烷:

$$q_{C_2H_6} = q_{p1} b_{p1} P_{C_2H_6}^{1/n} / (1 + b_{p1} P_{C_2H_6}^{1/n} + b_{p2} P_{C_2H_4}^{1/n}) \quad (3)$$

乙烯:

$$q_{C_2H_4} = q_{p2} b_{p2} P_{C_2H_4}^{1/n} / (1 + b_{p1} P_{C_2H_6}^{1/n} + b_{p2} P_{C_2H_4}^{1/n}) + (q_c/2s) \ln [(1 + b_c P_{C_2H_4} e^s) / (1 + b_c P_{C_2H_4} e^{-s})] \quad (4)$$

式(3)、式(4)中所有参数都是纯组分吸附平衡方程的参数, 可以完全采用纯组分的吸附平衡参数来预测混合组分的吸附平衡。评价吸附剂 PSA 参数中的吸附分离系数为^[7]:

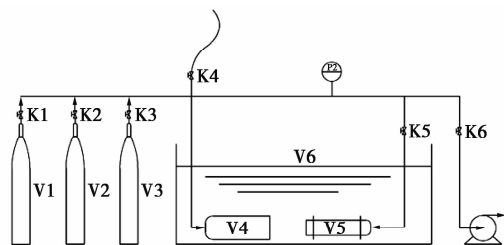
$$\alpha_{2,1} = (x_2/x_1) / (y_2/y_1) = (q_2/q_1) / (p_2/p_1) \quad (5)$$

其中: x 、 y 分别为吸附质在吸附剂表面和对应的气相中的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 改性前后样品的结构表征

不同浓度 NaOH 改性样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, 0.2、0.4、0.6 mol/L NaOH 处理的分子筛特征衍射峰均存在, 说明 3 种浓度改性样品均存在完整骨架结构的分子筛晶体, 由衍射峰面积和强度可知, NaOH 改性后的样品结晶度有所下



V1—氦气; V2—乙烯; V3—乙烷; V4—参比槽; V5—吸附槽;
K1—氦气阀; K2—乙烯阀; K3—乙烷阀; K4—放空阀;
K5—吸附槽阀; K6—真空阀

图 1 吸附装置

1.2 样品制备

1.2.1 HZSM-5 分子筛的碱处理改性

将 HZSM-5 原粉在程序控温马弗炉中 550℃ 焙烧 5 h, 然后取 5 g 分别与 150 mL 0.2、0.4、0.6 mol/L 的 NaOH 溶液在连接回流冷凝器三颈瓶中 50℃ 水浴混合, 恒定速率磁力搅拌处理 1 h, 处理 3 次, 每次处理结束后用大量去离子水洗涤至中性。过滤出的样品滤饼在真空干燥箱中 100℃ 干燥 1 h, 后转入程序升温马弗炉中 550℃ 焙烧 5 h。

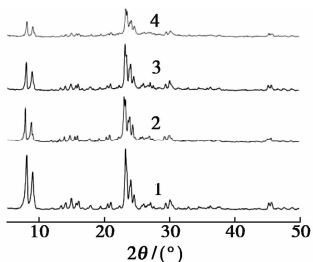
1.2.2 吸附剂载体活性组分的负载

分别取 1 g HZSM-5 分子筛原粉和最佳改性效果的样品, 等体积浸渍负载 0.25~0.60 g $AgNO_3$, 避

降,说明改性样品已有部分为非结晶态。随着 NaOH 浓度的增大,分子筛的硅铝摩尔比逐渐减小,晶胞参数变化不大,0.4 mol/L NaOH 处理后的样品的相对结晶度最高可达 75.69%。改性后的样品的结构参数如表 1 所示。

表 1 不同浓度 NaOH 改性处理样品的结构参数

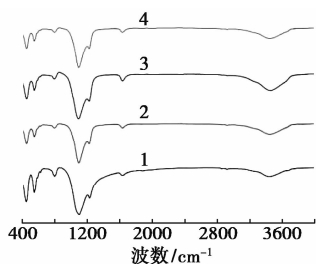
氢氧化钠浓度/ (mol·L ⁻¹)	硅铝 摩尔比	晶胞参数 a ₀ /nm	相对结晶 度/%
0	54.75	1.99	100
0.2	33.43	2.01	73.66
0.4	25.25	1.94	75.69
0.6	23.35	2.00	65.05



1—0 mol/L NaOH; 2—0.2 mol/L NaOH;
3—0.4 mol/L NaOH; 4—0.6 mol/L NaOH

图 2 不同浓度 NaOH 改性样品的 XRD 图

不同浓度 NaOH 改性处理样品的红外谱图如图 3 所示。由图 3 可知,经过 0.2、0.4、0.6 mol/L NaOH 溶液处理 3 次后的样品在 1 250、1 078、789、557、461 cm⁻¹附近均具有 ZSM-5 分子筛的特征 IR 吸收,可见样品的骨架结构没有发生破坏^[8]。3 400 cm⁻¹处为 Si—OH 的红外衍射峰,经 0.4 mol/L NaOH 处理后的样品在此处峰面积最大,这是由于分子筛在碱处理的过程中,骨架中的 4 个硅氧键断开被羟基取代后形成硅羟基窝,如图 4 所示。在脱除骨架中硅的同时,碱处理也会脱除晶体间隙的非晶态的硅和铝,非晶态的铝会再次回到骨架中,如图 5



1—0 mol/L NaOH; 2—0.2 mol/L NaOH;
3—0.4 mol/L NaOH; 4—0.6 mol/L NaOH

图 3 不同浓度 NaOH 改性处理样品的红外谱图

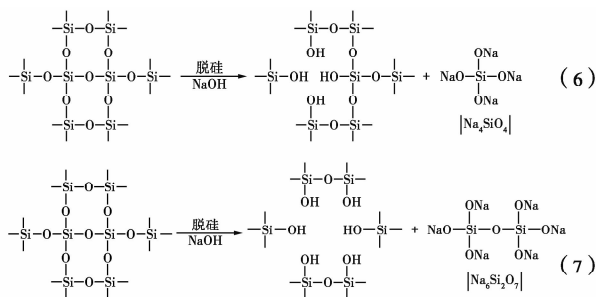


图 4 HZSM-5 碱处理的脱硅机理^[9]

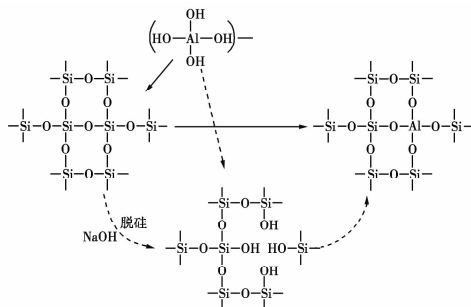
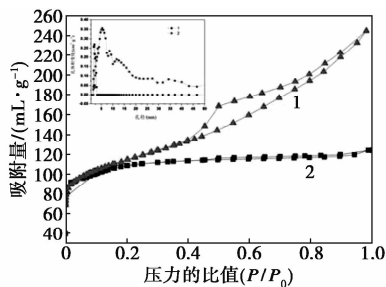


图 5 HZSM-5 碱处理的补铝机理^[9]

所示,而使骨架结构中的 Si—OH 含量有一定的降低^[9],所以用 0.2、0.4、0.6 mol/L NaOH 处理后就出现了羟基含量先增大后有一定减少。0.4 mol/L NaOH 处理改性分子筛的硅铝摩尔比较小,脱硅量较多,形成的羟基窝较多,说明形成的二次介孔越多。综合以上因素,0.4 mol/L NaOH 处理改性效果较好,并记为 GHZSM-5(Z)。

2.2 GHZSM-5(Z) 和 HZSM-5 原粉的 BET 表征

样品在 77 K 时的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布如图 6 所示。



1—HZSM-5; 2—GHZSM-5(Z)

图 6 样品的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布(插图)

从图 6 可以看出,改性后样品 GHZSM-5(Z) 比改性前样品的 N₂ 最大吸附量明显增大。二者在大约 p/p₀ = 0.05 处出现了拐点,拐点表示单层吸附向多层吸附转变。p/p₀ 在 0.05 ~ 0.4 范围为多层吸附区域。p/p₀ 为 0.4 ~ 1.0 时,改性 GHZSM-5(Z) 分子筛回滞环的面积大于 HZSM-5 原粉,回滞环一般

出现在介孔材料的 N_2 的吸脱附曲线图中,因此,改性后 GHZSM-5(Z) 出现了介孔^[10],平均孔径主要集中在 5.5 nm 左右,这在 DFT 法计算得到的孔径分布曲线中也可体现。改性前后 HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 的全吸附参数如表 2 所示。由表 2 可以看出,总比表面积、总孔体积在扩孔后均增大,微孔比表面积和微孔孔体积均减小,说明形成了大量分布均匀的介孔孔道。可见改性后样品的扩孔达到了很好的效果。

表 2 改性前后 HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 的全吸附参数

样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{microporous}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{total}/$ ($mL \cdot g^{-1}$)	$V_{mesoporous}/$ ($mL \cdot g^{-1}$)	$D_{average}/$ nm
HZSM-5	353.56	194.69	0.1829	0.0848	0.58
GHZSM-5(Z)	399.08	165.63	0.3788	0.3042	5.50

2.3 GHZSM-5(Z) 和 HZSM-5 原粉的 SEM 表征

不同放大倍数的 HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 的 SEM 图如图 7 所示。从图 7(a)、图 7(b) 中可以看出, HZSM-5 结构比较规整、均一,晶型结构明显。从图 7(c)、图 7(d) 中可以看出,碱处理改性后的 GHZSM-5(Z) 分子筛样品的形貌有一定的破坏^[11-13],但晶体结构基本保存较好。

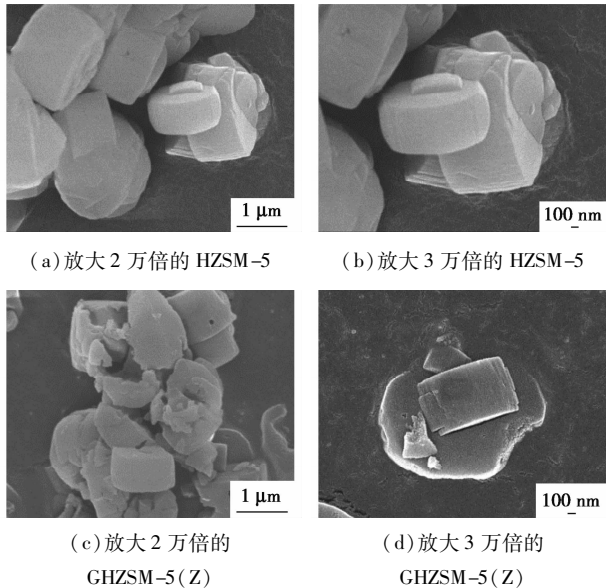


图 7 放大不同倍数的 HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 的 SEM 图

2.4 不同吸附剂对乙烯乙烷的吸附等温线

2.4.1 HZSM-5 分子筛原粉的吸附等温线

未改性 HZSM-5 分子筛对乙烯、乙烷的吸附等温线如图 8 所示,模型拟合参数如表 3 所示。

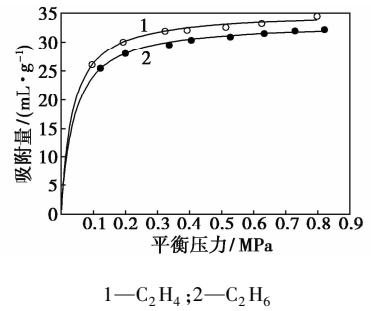


图 8 HZSM-5 原粉在 298 K 时的乙烯乙烷吸附等温线

HZSM-5 分子筛在 25℃、0.7 MPa 下对乙烯最大吸附量为 33 mL/g,乙烷的吸附量为 32 mL/g。乙烯/乙烷在 25℃、0.5 MPa 时的分离系数仅为 1.06,可见分子筛原粉对乙烯、乙烷基本没有分离效果。

2.4.2 GHZSM-5(Z) 样品活性组分最佳分散量

GHZSM-5(Z) 负载不同质量分数的 $AgNO_3$ 制得的吸附剂对乙烯、乙烷的吸附等温线如图 9 所示,拟合参数如表 4 所示。由于 Ag^+ 与乙烯的 π 络合吸附作用,使得吸附剂对于乙烯的吸附量大幅增加。由图 9(a)、图 9(b)、图 9(c) 可以看出,随着 $AgNO_3$ 质量分数的增大,乙烯的吸附量逐渐增大,当 $AgNO_3$ 质量分数为 33.3% 时达到最大。GHZSM-5(Z) 负载不同质量分数的 $AgNO_3$ 的吸附剂的 XRD 图如图 10 所示。由图 10 可以看出,当 $AgNO_3$ 质量分数低于 28.6% 时,样品图中均未出现 $AgNO_3$ 晶体的衍射峰, $AgNO_3$ 质量分数为 33.3% 时,样品出现了极其

表 3 图 8 中 HZSM-5 原粉的 L-F 方程拟合参数

$w(AgNO_3)/$ %	吸附质	q_p	b_p	n	q_c	b_c	s	r^2
0	C_2H_6	36.522	8.324	1.664	—	—	—	0.9997
	C_2H_4	38.969	8.324	1.664	—	—	—	0.9992
33.3	C_2H_6	32.385	5.843	2.180	—	—	—	0.9995
	C_2H_4	32.659	5.843	2.180	8.769	5.345	4.614	0.9981

表 4 图 9 中负载不同量的 $AgNO_3$ 的 GHZSM-5(Z) 的 L-F 方程拟合参数

$w(AgNO_3)$ %	吸附质	q_p	b_p	n	q_c	b_c	s	r^2
20.0	C_2H_6	29.676	1.469	2.106	—	—	—	0.9910
	C_2H_4	29.343	1.469	2.106	32.998	7.988	6.998	0.9962
28.6	C_2H_6	32.689	1.486	1.975	—	—	—	0.9949
	C_2H_4	27.811	1.486	1.975	32.586	4.586	6.958	0.9901
33.3	C_2H_6	34.957	1.202	2.775	—	—	—	0.9976
	C_2H_4	38.734	1.202	2.775	33.439	5.366	7.000	0.9959
37.5	C_2H_6	27.073	1.089	1.942	—	—	—	0.9956
	C_2H_4	20.496	1.089	1.942	34.889	3.569	6.989	0.9960

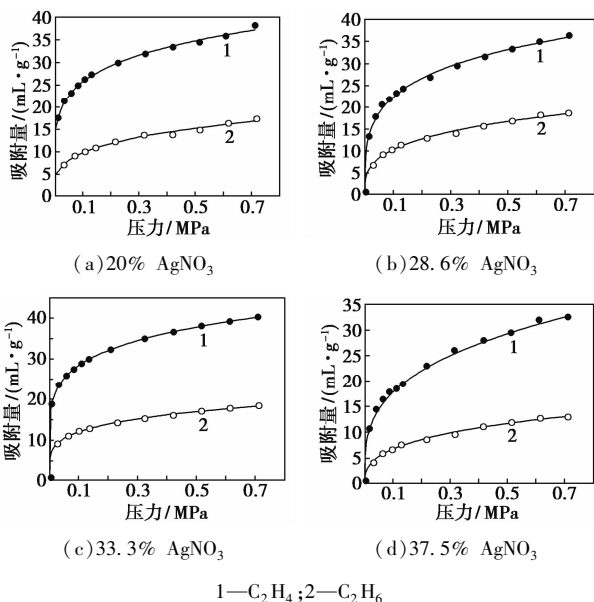
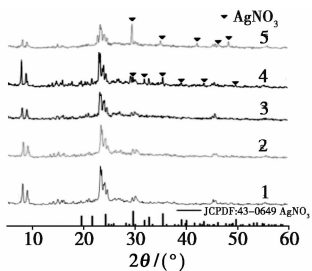


图 9 负载不同量的 AgNO_3 的 GHZSM-5(Z) 在 298 K 的乙烯/乙烷吸附等温线



1—0% AgNO_3 ; 2—20% AgNO_3 ; 3—28.6% AgNO_3 ; 4—33.3% AgNO_3 ; 5—37.5% AgNO_3

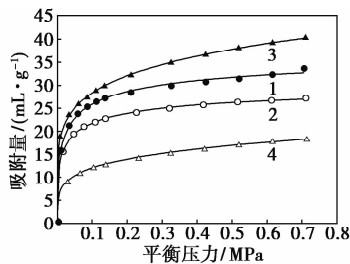
图 10 负载不同质量分数的 AgNO_3 的 GHZSM-5(Z) 的 XRD 图

微弱的 AgNO_3 的晶体的衍射峰。而当 AgNO_3 的质量分数为 37.5% 时, AgNO_3 晶体的衍射峰已经很明显, 说明此时 AgNO_3 在分子筛载体上已经出现了晶体聚集, 因此, GHZSM-5(Z) 样品负载活性组分 AgNO_3 的最佳单层质量分数为 33.3%^[14]。

2.4.3 改性前后吸附剂的分离效果对比

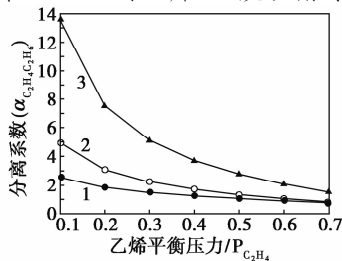
HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 负载 33.3% AgNO_3 的吸附剂对乙烯、乙烷的吸附等温线如图 11 所示, 拟合参数如表 3、表 4 所示。HZSM-5 分子筛样品在 25℃、0.70 MPa 时, 乙烯的吸附量为 32.66 mL/g, 而含质量分数为 33.3% AgNO_3 的 GHZSM-5(Z) 对乙烯的吸附量可达 40.14 mL/g, 碱处理改性后样品的乙烯最大吸附量相比未改性样品增大了 22.9%。HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 负载 33.3% AgNO_3 的吸附剂对乙烯、乙烷混合气的吸附分离系数如图 12 所示。由图 12 可知, 改性后的吸附剂在 25℃、

0.5 MPa 时对乙烯、乙烷混合组分的吸附分离系数为 2.78, 改性前为 1.37, 增大了 103%。由此可见, 改性后吸附剂对乙烯、乙烷的吸附分离性能大大提高, 分离系数大于 2, 对 PSA 分离具有很好的分离应用前景^[15]。



1—HZSM-5- C_2H_4 ; 2—HZSM-5- C_2H_6 ; 3—HZSM-5(Z)- C_2H_4 ; 4—HZSM-5(Z)- C_2H_6

图 11 HZSM-5 和 GHZSM-5(Z) 的样品在 298 K 的乙烯/乙烷吸附等温线



1—HZSM-5; 2—0.333 AgNO_3 -HZSM-5; 3—0.333 AgNO_3 -HZSM-5(Z)

图 12 不同样品在 298 K 时的乙烯乙烷吸附分离系数

3 结论

(1) 采用 0.4 mol/L NaOH 溶液处理后得到的 GHZSM-5(Z) 分子筛样品载体扩孔平均孔径达 5.5 nm, 改性后分子筛的晶体结构没有被破坏, 分子形貌保存较好。

(2) 改性后 GHZSM-5(Z) 负载活性组分 AgNO_3 的最佳单层分散质量分数是 33.3%, 在 25℃、0.70 MPa 时, 该吸附剂对乙烯的最大吸附量为 40.14 mL/g, 0.5 MPa 时乙烯、乙烷混合气体的分离系数可达 2.78, 对 PSA 分离具有较大的分离优势和工业应用前景。

参考文献

[1] Liu H, Mu L, Wang B, et al. Separation of ethylene from refinery dry gas via forming hydrate in w/o dispersion system[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 116:342-350.

橡胶助剂厂,将废水调节至不同的 pH,静置 20 h,用布氏漏斗抽滤,滤液(以下简称上样液)备用。

1.2.2 分析方法

树脂吸附实验主要采用重铬酸钾法测量废水 COD 来考察影响吸附效果因素的最佳工艺条件^[10]。而树脂脱附实验中,所选脱附剂中有有机物,再使用测量 COD 的方法不可行。所以采用测量其中叔丁胺的质量分数来考察影响树脂脱附性能的最优工艺条件,采用高效液相色谱法(HPLC)测定叔丁胺质量分数。

1.2.3 树脂静态吸附实验

精确称取 4 种树脂 1.5 g 置于 4 个相同的 250 mL 锥形瓶中,分别加入相同体积的废水(废水 COD 均为 13 880 mg/g)。在相同温度条件下(25℃),于恒温振荡器中以 180 r/min 的速度振荡 10 h 后取样分析废水中 COD 值,从而研究不同吸附树脂对该废水的吸附效果,进而挑选出本实验合适的吸附树脂。用类似的办法探讨温度和废水 pH 对 H103 型树脂吸附效果的影响,从而确定该树脂吸附的最佳温度和最佳 pH。

1.2.4 树脂动态吸附及脱附实验

将不同 pH 的上样液在相同温度下以一定的流速通过装有 30 mL(湿体积)吸附树脂的玻璃柱(Φ14 mm×160 mm),测定吸附流出液各级分的 COD 值,直至达到泄露点(流出液 COD 值≤300 mg/L)。然后根据所得数据作出树脂的动态吸附曲线,从而

确定树脂吸附的最优工艺条件。

吸附树脂在最佳工艺条件下吸附达到泄露点以后,对其进行脱附实验,并测定脱附流出液各级叔丁胺质量分数,选出合适的脱附剂及其用量,以及脱附流速与温度。作出树脂的动态脱附曲线,从而找出树脂脱附的最优工艺条件。

1.2.5 叔丁胺回收实验

将所得脱附流出液蒸馏,收集其中的叔丁胺,并由 HPLC 测定叔丁胺的质量分数,计算回收率。

1.2.6 树脂稳定性实验

在最佳工艺条件下进行连续 9 次吸附-脱附实验,研究 H103 型树脂的稳定性。

2 实验结果与讨论

2.1 树脂静态吸附实验结果

2.1.1 吸附树脂的选择

不同吸附树脂(GDX-104 型吸附树脂、H103 型吸附树脂、D101 型吸附树脂、AB-8 型吸附树脂)在相同条件下(树脂为 1.5 g,温度为 25℃,废水 COD 为 13 880 mg/g)的吸附结果如表 1 所示。从表 1 中可以得知,对于促进剂 NS 废水,H103 型吸附树脂的吸附效果最好,而且效果显著,故选用 H103 型吸附树脂来处理该废水。

表 1 不同树脂对废水中 COD 的静态吸附效果

树脂种类	GDX-104	H103	D101	AB-8
静态吸附量/(mg·g ⁻¹)	31	85	58	52

(上接第 112 页)

[2] 王永飞,华贲,李亚军. 炼厂干气的综合利用研究[J]. 现代化工,2008,28(2):69-74.

[3] Aguado S, Bergeret G, Daniel C, et al. Absolute molecular sieve separation of ethylene/ethane mixtures with silver zeolite A[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36):14635-7.

[4] 梅华,胡成刚,刘晓勤,等. 乙烯-乙烷分离吸附剂的研究进展[J]. 南京化工大学学报:自然科学版,2000,22(2):74-78.

[5] 卢信清,许春慧,张富民,等. 碱处理制备介孔-微孔沸石分子筛的影响因素及其应用研究进展[J]. 化工进展,2014,33(08):2038-2043.

[6] 刘冬梅,翟玉春,马健,等. 碱改性 ZSM-5 分子筛及脱硫性能的研究[J]. 中国稀土学报,2015,33(1):39-47.

[7] 杨祖保. 吸附剂原理与技术[M]. 马丽萍译. 北京:高等教育出版社,2010:36-39.

[8] 石冈,林秀英,范煜,等. ZSM-5 分子筛的脱硅改性及加氢改性性能[J]. 燃料化学学报,2013,41(5):589-600.

[9] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the

MTG reactions[J]. Fuel, 2014, 116:529-537.

[10] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(22):2121.

[11] Mei C, Wen P, Liu Z, et al. Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2008, 258(1):243-249.

[12] 李聆昕,刘昊然,杨龙龙,等. Ga/ZSM-5 催化剂上乙醇芳构化研究[J]. 当代化工,2015,(2):240-242.

[13] Zhao L, Gao J, Xu C, et al. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and light olefin production by heavy oil cracking[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(3):414-420.

[14] 谢有畅,唐有祺. 氧化物和盐类在分子筛内外表面及孔穴中的自发分散及其应用[J]. 北京大学学报:自然科学版,1998,(2/3):302-308.

[15] 胡涛,丁杰杰,刘飞,等. 硅烷偶联剂改性凹凸棒黏土用于乙烯/乙烷分离的性能研究[J]. 天然气化工,2012,37(3):14-17. ■