

# 形貌对高硅 ZSM-5 分子筛疏水性及甲苯吸附性能的影响

汪莹莹<sup>1</sup>, 朱 怡<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:** 以硅铝比 ( $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量之比) 为 300 的 ZSM-5 分子筛为晶种、乙酸铵为调控剂, 制备了具有不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛。考察了乙酸铵加入量对高硅 ZSM-5 分子筛的晶粒形貌和疏水性的影响, 采用 XRD、SEM、XRF、 $\text{N}_2$  吸附-脱附和水接触角测试仪对其进行了表征。采用静态吸附和动态吸附评价装置, 探究了晶粒形貌对 ZSM-5 分子筛的疏水性及甲苯吸附性能的影响。结果表明, 乙酸铵加入量分别为  $\text{SiO}_2$  物质的量的 0、5% 和 10% 时, 分别得到棺形、六角板状和杆状形貌的高硅 ZSM-5 分子筛, 其中, 杆状形貌的高硅 ZSM-5 分子筛 (ZSM-5-0.1) 的疏水性最强, 疏水指数达到 8.36, 水接触角为  $35.05^\circ$ ; 其水蒸气和甲苯吸附量受相对湿度影响最小, 在相对湿度 50%、80% 和 100% 的条件下, 其动态水蒸气饱和吸附量分别为 0.66%、0.92% 和 1.15%; 在相对湿度 80%、体积空速为  $10000 \text{ h}^{-1}$  的条件下, ZSM-5-0.1 对质量浓度 4000 和  $2000 \text{ mg/m}^3$  的甲苯穿透吸附量 (0.053 和  $0.051 \text{ g/g}$ ) 基本相当, 甲苯的扩散速率受水蒸气影响最小, 其扩散速率常数分别为  $0.145$  和  $0.133 \text{ min}^{-1}$ , 吸附过程均符合 Y-N 模型。

**关键词:** 形貌; 高硅 ZSM-5 分子筛; 疏水性; 吸附净化技术; 甲苯; 功能材料

中图分类号: TQ170.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1257-08

## Effect of morphology on hydrophobicity and toluene adsorption of high-silica ZSM-5 zeolites

WANG Yingying<sup>1</sup>, ZHU Yi<sup>1</sup>, WANG Pengfei<sup>1,2\*</sup>

(1. Shanghai Lvqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201806, China; 2. State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and High Performance Materials, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

**Abstract:** High-silica ZSM-5 zeolites with different morphologies were synthesized using ZSM-5 zeolites with silicon to aluminum ratio (the mole ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) of 300 as seed crystal and ammonium acetate as regulator. The influence of ammonium acetate addition amount on morphologies and hydrophobicity of high-silica ZSM-5 zeolites were analyzed via XRD, SEM, XRF,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption and water contact angle instrument. The effect of morphologies on hydrophobicity and toluene adsorption performance of ZSM-5 zeolites were evaluated with static and dynamic adsorption experimental device. The results showed that, when the addition amount of ammonium acetate was 0, 5% and 10% of amount of substance of  $\text{SiO}_2$ , high-silica ZSM-5 zeolites with coffin-shaped, hexagonal-plate and rod-shaped morphology could be obtained, respectively, with the high-silica ZSM-5 zeolites with rod-shaped morphology (ZSM-5-0.1) displaying the strongest hydrophobicity with a hydrophobic index of 8.36 and a water contact angle of  $35.05^\circ$ . The water vapor and toluene adsorption of ZSM-5-0.1 were the least affected by relative humidity, under relative humidity of 50%, 80% and 100%, the dynamic saturated

adsorption capacity of water vapor was 0.66%, 0.92% and 1.15%, respectively. In addition, under relative humidity of 80%, gaseous hourly space velocity of  $10000 \text{ h}^{-1}$ , the breakthrough adsorption capacity of ZSM-5-0.1 for toluene at mass concentrations of 4000 and  $2000 \text{ mg/m}^3$  was basically equivalent (0.053 and  $0.051 \text{ g/g}$ ), and the diffusion rate of toluene in ZSM-5-0.1 was the least affected by water vapor, and its diffusion rate constants were  $0.145$  and  $0.133 \text{ min}^{-1}$ , respectively. The adsorption process conformed to the Y-N model.

**Key words:** morphology; high-silica ZSM-5 zeolites; hydrophobicity; adsorption and purification technology; toluene; functional materials

可挥发性有机废气 (VOCs) 已经成为目前最主要的大气污染物之一<sup>[1-3]</sup>。吸附法是常用的 VOCs 净化方法之一<sup>[4-6]</sup>, 其常用的吸附剂为活性炭和沸石分子筛。其中, 活性炭在吸附过程中易燃, 脱附再生困难, 易产生危险废弃物; 而沸石分子筛具有比表面积高、水热稳定性好、安全环保等优点, 更适合作为 VOCs 的净化材料。然而, VOCs 一般湿度较大, 水与 VOCs 会在吸附剂表面或内部形成竞争吸附, 从而影响吸附剂的性能。因此, 研究分子筛吸附剂的疏水性具有重要意义。

ZSM-5 型分子筛于 1972 年由 Mobil 公司开发, 拥有孔径为  $0.54 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$  的十元环直孔道及孔径为  $0.51 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$  的十元环正弦孔道, 其硅铝比  $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$  可在富铝至全硅的较大范围内改变, 并且孔道结构特殊、水热稳定性高、疏水性强, 被广泛用于 VOCs 净化处理领域<sup>[7-9]</sup>。目前, 关于 ZSM-5 分子筛疏水性的改进研究较多集中在提高骨架硅铝比<sup>[7,10-11]</sup>及表面疏水改性<sup>[12-16]</sup>等方面, 而分子筛的形貌对其吸附、催化、分离性能也有重要影响<sup>[17-25]</sup>。LI 等<sup>[17]</sup>合成了不同形貌的 ZSM-5 分子筛, 研究表明, 甲醇制烯烃反应中使用类雪花状形貌的 ZSM-5 分子筛为催化剂时具有最优的选择性。姚小强<sup>[19]</sup>制备了椭圆形和薄板形的 ZSM-5 分子筛, 结果发现, 椭圆形 ZSM-5 分子筛对丙烷吸附作用最强, 甲醇在薄板形 ZSM-5 分子筛上的扩散系数最大。SHI 等<sup>[23]</sup>研究了球形、片状、板状及面条状形貌的 ZSM-5 分子筛催化制备 C4 烯烃的催化活性, 结果发现, 片状结构的 ZSM-5 分子筛表现出最优的催化性能。目前, 研究形貌对分子筛性能影响多集中在催化领域, 而对分子筛疏水性的影响鲜见报道。

本文拟通过在合成体系中加入乙酸铵来调控获得不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛, 并以水、甲苯为探针分子对其进行静态、动态吸附性能测试, 考察形貌对高硅 ZSM-5 分子筛疏水性和甲苯吸附性的影响。以期为 VOCs 的吸附净化提供疏水性强、性能稳定, 并能够适应多变环境的工业分子筛材料。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

ZSM-5-300 分子筛 (硅铝比为 300), 上海复榆新材料有限公司。

硅溶胶 ( $\text{SiO}_2$ , 质量分数 25%)、十八水硫酸铝 (质量分数 99.0%)、氢氧化钠 (质量分数 96.0%)、四丙基溴化铵 (TPABr, 质量分数 99.5%)、乙酸铵 ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 质量分数 98.0%)、甲苯 (质量分数 99.5%), 国药集团化学试剂有限公司。

Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; MERLIN Compact 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; ASAP 2020 型比表面与孔隙度分析仪, 美国 Micromeritics 公司; S2 Puma 型能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (XRF), 德国 Bruker 公司; JY-82C 视频接触角测定仪, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司; GC 2060 型气相色谱仪 (GC), 上海锐敏仪器有限公司。

### 1.2 制备方法

按照  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NaOH}) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.002 : 0.1 : 0.2 : 50$ , 将  $0.42 \text{ g}$  ( $0.01 \text{ mol}$ ) 氢氧化钠溶于  $72.0 \text{ g}$  ( $4.0 \text{ mol}$ ) 去离子水中, 待溶解完全后分别加入  $5.35 \text{ g}$  ( $0.02 \text{ mol}$ ) TPABr 和  $0.13 \text{ g}$  ( $0.0002 \text{ mol}$ ) 硫酸铝, 搅拌至完全溶解后加入  $24.0 \text{ g}$  ( $0.1 \text{ mol SiO}_2 + 1.0 \text{ mol H}_2\text{O}$ ) 硅溶胶, 连续搅拌至形成均匀的凝胶, 然后加入  $0.30 \text{ g}$  ZSM-5-300 分子筛作为晶种 (占凝胶体系中  $\text{SiO}_2$  质量的 5%, 下同), 搅拌至晶种均匀分散。最后, 根据  $n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0.1 : 1$ , 在凝胶体系中加入  $0.78 \text{ g}$  ( $0.01 \text{ mol}$ ) 乙酸铵搅拌至溶解, 在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  下陈化  $5 \text{ h}$ , 得到凝胶液。

将所得的凝胶液移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下动态晶化  $4 \text{ h}$ , 然后升温至  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , 动态晶化  $24 \text{ h}$ 。晶化结束后, 经离心过滤 ( $3000 \text{ r/min}$ ,  $3 \text{ min}$ )、洗涤 (去离子水洗)、烘干 ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $12 \text{ h}$ ), 并在  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧  $5 \text{ h}$  去除模板剂, 得到高硅 ZSM-5 分子筛, 记为 ZSM-

5-0.1。

根据上述步骤, 仅调整  $n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0 : 1, 0.05 : 1, 0.2 : 1$ , 将制备得到的高硅 ZSM-5 分子筛分别记为 ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.2。

### 1.3 结构表征

XRD 测试: Cu 靶,  $K_\alpha$  射线, 工作管电压 40 kV, 工作管电流 40 mA, 扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $5^\circ \sim 60^\circ$ 。SEM 测试: 操作电压 2 kV, 工作距离 5~10 mm。XRF 测试: 氦气气氛, 压力 0.2 MPa。比表面积与孔隙度测试: 样品经  $350^\circ\text{C}$  脱气处理 4 h, 测试温度 77 K。水接触角测试: 测量范围  $0^\circ \sim 180^\circ$ , 角度测量误差  $\pm 0.5^\circ$ , 水滴体积  $16 \mu\text{L}$ 。

### 1.4 静态吸附评价

参照 GB/T 6287—2021《分子筛静态水吸附测定方法》, 分别测量静态水吸附量 ( $S_w$ , %) 和静态甲苯吸附量 ( $S_T$ , %)。根据公式 (1) 计算分子筛的疏水指数 ( $H_n$ )<sup>[11]</sup>, 其值表示疏水性, 数值越大表示疏水性越强。

$$H_n = S_T/S_w \quad (1)$$

### 1.5 动态吸附评价实验

分子筛动态吸附容量评价装置示意图如图 1 所示。

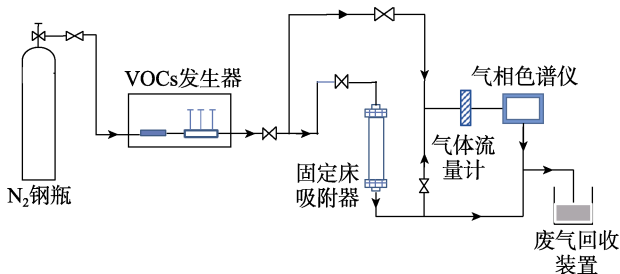


图 1 甲苯动态吸附测试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of setup for dynamic adsorption of toluene

分子筛样品经压片破碎后筛分出 20~30 目的颗粒状样品, 经  $550^\circ\text{C}$  焙烧活化 3 h。取 2.0 g (约 4.0 mL) 活化后的颗粒状样品装入到固定床吸附器中。以  $\text{N}_2$  为载气, 通过调节 VOCs 发生器中微量注射器的甲苯和去离子水的进样量, 配制出特定甲苯质量浓度和相对湿度的混合气体, 配制好的气体经固定床吸附器进行吸附。动态吸附测试在环境温度为  $25^\circ\text{C}$  的条件下进行, 保持体积空速为  $10000 \text{ h}^{-1}$ 。

由气相色谱仪检测分析尾气中甲苯的质量浓度, 当出口处甲苯质量浓度达到入口处甲苯质量浓度的 5% 时, 即认为达到穿透吸附容量; 当出口处甲苯质量浓度达到入口处甲苯质量浓度的 100% 时, 则认为达到饱和吸附容量。分子筛动态甲苯吸附容量

根据公式 (2) 计算。

$$q = \frac{F \times \rho_0 \times 10^{-9}}{m} \left( t_s - \int_0^{t_s} \frac{\rho_i}{\rho_0} dt \right) \quad (2)$$

式中:  $q$  为分子筛动态甲苯吸附容量, g/g;  $F$  为载气流速, mL/min;  $\rho_0$  为入口处甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $\rho_i$  为吸附  $i$  时 (min) 出口处甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $m$  为分子筛样品质量, g;  $t$  为吸附时间, min;  $t_s$  为吸附饱和时间, min。

进行水蒸气吸附实验时, 每隔 30 min 取出吸附管擦净后称重, 当两次吸附管的质量差  $\leq 1 \text{ mg}$  时, 则认为达到水蒸气饱和和吸附容量。根据公式 (3) 计算水蒸气饱和吸附量 ( $Q$ , %)

$$Q/\% = (m_s - m)/m \times 100 \quad (3)$$

式中:  $m_s$  为分子筛样品吸附水蒸气饱和后的质量, g;  $m$  为分子筛样品质量, g。

为深入研究甲苯的动态吸附过程, 使用 Yoon-Nelson (Y-N) 模型<sup>[26]</sup>对穿透曲线进行拟合, 其表达式如式 (4) 所示。

$$\frac{\rho_t}{\rho_0} = \frac{1}{1 + \exp[\kappa(\tau - t)]} \quad (4)$$

式中:  $\rho_0$  为入口处甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $\rho_t$  为吸附时间  $t$  (min) 时出口处甲苯质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $\kappa$  为扩散速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\tau$  为穿透率为 50% (即出口处甲苯质量浓度达到入口处甲苯质量浓度的 50%) 时所需时间, min;  $t$  为吸附时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

图 2 为高硅 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。

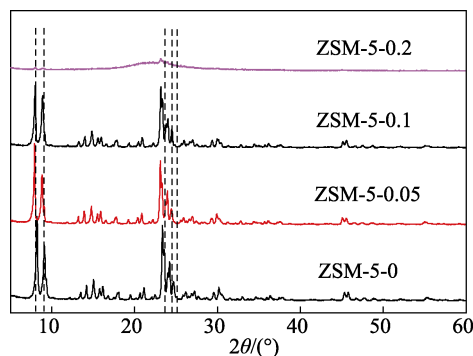


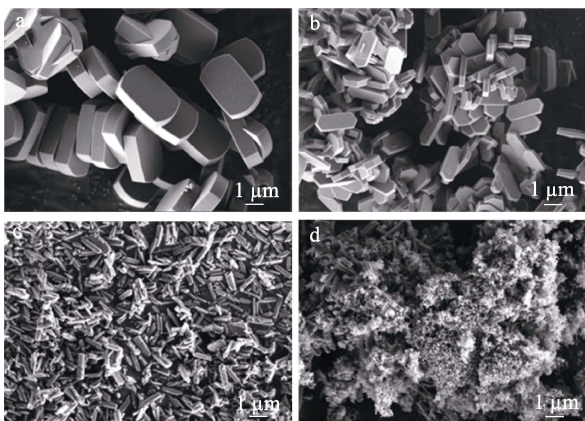
图 2 高硅 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of high-silica ZSM-5 zeolites

从图 2 可以看出, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.1 在  $2\theta = 8.0^\circ, 9.1^\circ, 23.3^\circ, 24.2^\circ$  和  $24.8^\circ$  处均出现了 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰<sup>[11,27]</sup>。未加入和加入少量乙酸铵制备的 ZSM-5-0 和 ZSM-5-0.05 均保持高结晶度, 当乙酸铵加入量提高到

$n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0.1 : 1$  时, ZSM-5-0.1 的结晶度出现轻微下降。这是因为, 乙酸钠的加入降低了凝胶体系的碱度和原料的溶解度, 进而降低了反应凝胶中的硅铝物种含量, 因此, ZSM-5-0.1 的结晶度下降<sup>[28]</sup>。当继续提高乙酸钠加入量到  $n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0.2 : 1$  时, ZSM-5-0.2 的 ZSM-5 特征衍射峰明显降低, 基本无晶化。这是因为, 过量乙酸钠的加入导致体系碱度降低至无法满足硅铝原料的溶解, 凝胶液中没有足够的硅铝物种进行成核和生长。

图 3 为高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图。



a—ZSM-5-0; b—ZSM-5-0.05; c—ZSM-5-0.1; d—ZSM-5-0.2

图 3 高硅 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of high-silica ZSM-5 zeolites

从图 3 可以看出, 未加入乙酸钠制备的 ZSM-5-0 晶粒完整且表面光滑, 晶粒尺寸分布均匀, 呈现出尺寸约为  $2.83 \mu\text{m}$ (长) $\times 1.80 \mu\text{m}$ (宽) $\times 0.63 \mu\text{m}$ (厚)的棺形形貌(图 3a); 随着乙酸钠的加入, ZSM-5-0.05 晶粒形貌发生变化, 呈现出尺寸约为  $2.01 \mu\text{m} \times 0.66 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$  的六角板状形貌, 晶粒形貌完整、表面光滑且尺寸均一(图 3b); 当乙酸钠加入量提高到  $n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0.1 : 1$  时制备的 ZSM-5-0.1 晶粒形貌开始出现残缺, 且晶粒大小分布不均匀, 呈现出尺寸约  $1.2 \mu\text{m} \times 0.22 \mu\text{m} \times 0.10 \mu\text{m}$  的杆状形貌(图 3c)。可以看出, 随着乙酸钠加入量的增加, 制备得到的分子筛形貌逐渐变得狭长, 当  $n(\text{CH}_3\text{COONH}_4) : n(\text{SiO}_2) = 0.2 : 1$  时, 制备的 ZSM-5-0.2 基本为没有晶化的无定形颗粒(图 3d)。这是因为, 分子筛的形貌受晶化体系碱度的影响, 由于乙酸钠的加入, 体系中的碱度下降, 硅源和铝源的溶解度降低, 影响了硅酸根、铝酸根以及硅铝酸根的结构和分布状态, 从而影响了分子筛的最终形貌<sup>[28]</sup>。

图 4 为高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。表 1 为高硅 ZSM-5 分子筛的比

表面积和孔容数据。

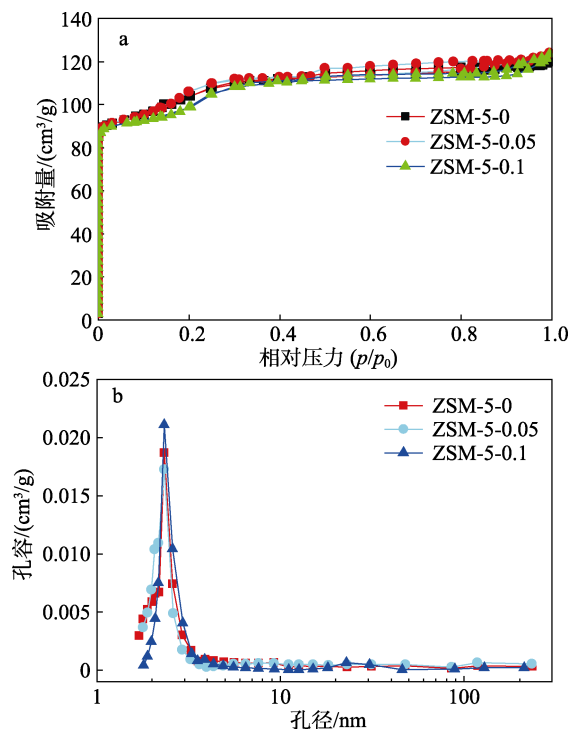


图 4 高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of high-silica ZSM-5 zeolites

表 1 不同形貌高硅 ZSM-5 分子筛的结构性质

Table 1 Structure characteristics of high-silica ZSM-5 zeolites with different morphologies

样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3/\text{g})$
ZSM-5-0	330.17	147.81	0.185	0.11
ZSM-5-0.05	337.51	143.15	0.191	0.10
ZSM-5-0.1	335.79	154.52	0.190	0.11

注:  $S_{\text{BET}}$  为 BET 比表面积;  $S_{\text{micro}}$  为微孔比表面积;  $V_{\text{total}}$  为总孔容;  $V_{\text{micro}}$  为微孔孔容。

从图 4a 可以看出, 具有不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线均表现为典型的 I 型等温线。从图 4b 可以看出, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.1 的孔径分布单一且集中, 说明其均为孔径分布集中的微孔材料<sup>[28]</sup>。结合表 1 可知, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.1 的孔结构数据差异较小, 其中, 比表面积集中在  $330.17 \sim 337.51 \text{ m}^2/\text{g}$ , 微孔表面积集中在  $143.15 \sim 154.52 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容及微孔孔容分别为  $0.185 \sim 0.191$  和  $0.10 \sim 0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 说明 3 种具有不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛的孔结构性性质相似。

图 5 为高硅 ZSM-5 分子筛的水接触角测试照片。从图 5 可以看出, 棺形形貌的 ZSM-5-0 的水接触角为  $13.53^\circ$ ; 六角板状的 ZSM-5-0.05 的水接触角

增大为  $21.87^\circ$ , 疏水性增加; 杆状形貌的 ZSM-5-0.1 水接触角增大至  $35.05^\circ$ , 其疏水性增加最明显。结果表明, 通过改变分子筛的形貌可以提高分子筛的疏水性, 分子筛晶粒越狭长, 即晶粒长宽比 (表 2) 越大, 其疏水性越强。

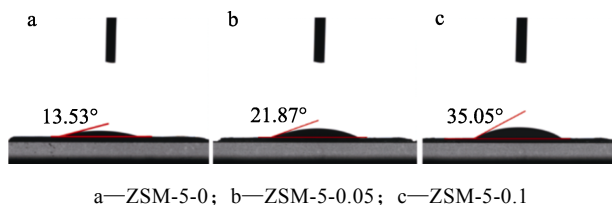


图 5 高硅 ZSM-5 分子筛的水接触角

Fig. 5 Water contact angle of high-silica ZSM-5 zeolites

## 2.2 静态吸附性能评价

表 2 为高硅 ZSM-5 分子筛的物性参数和静态饱和吸附数据。

表 2 高硅 ZSM-5 分子筛的物性参数和静态吸附数据  
Table 2 Physical parameters and static adsorption data of high-silica ZSM-5 zeolites

样品	硅铝比	晶粒形貌	晶粒长宽比	$S_w/\%$	$S_T/\%$	$H_n$
ZSM-5-0	369	棺形	1.6	3.15	13.87	4.40
ZSM-5-0.05	345	六角板状	3.0	2.16	13.60	6.30
ZSM-5-0.1	357	杆状	5.5	1.68	14.05	8.36

从表 2 可以看出, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.1 具有相近的骨架硅铝比 (345~369), 其静态水饱和吸附量随着分子筛晶粒长宽比的增加而降低, 即 ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 及 ZSM-5-0.1 晶粒长宽比分别为 1.6、3.0、5.5, 棺形形貌的 ZSM-5-0、六角板状形貌的 ZSM-5-0.05 和杆状形貌的 ZSM-5-0.1 的静态水饱和吸附量分别为 3.15%、2.16%和 1.68%, 而甲苯的静态饱和吸附量基本保持不变。这是因为, 静态条件下水和甲苯的单组分饱和吸附不存在竞争吸附, 仅单独研究分子筛形貌分别对静态水和甲苯吸附的影响, 并引入疏水指数来判断分子筛的疏水性。因甲苯的分子直径 (0.60 nm) 与 ZSM-5 分子筛的孔道尺寸相当时, 在高硅分子筛中主要被吸附在微孔孔道内<sup>[8]</sup>, 且高硅分子筛因自身的亲油属性使其对甲苯的吸附量较高, 因此, 分子筛形貌对甲苯的饱和和吸附量影响较小, 但对静态水的饱和吸附量影响较大, 因此, 随着晶粒长宽比的增加, 高硅 ZSM-5 分子筛的疏水指数 (4.40~8.36) 逐渐提高, 表明高硅 ZSM-5 分子筛的疏水性增强。可见, 分子筛的形貌, 即晶粒的长宽比对高硅 ZSM-5 分子筛的疏水性具有较大的影响。

## 2.3 动态吸附性能评价

### 2.3.1 水蒸气动态吸附

图 6 为高硅 ZSM-5 分子筛在不同相对湿度条件下的动态水蒸气饱和吸附容量。

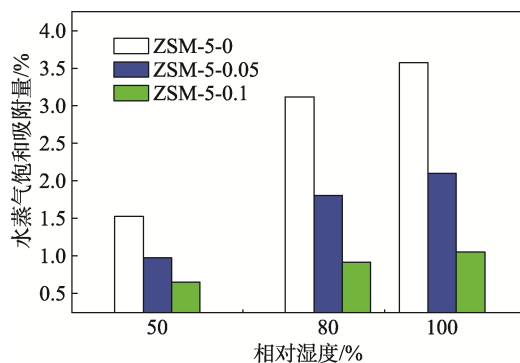


图 6 高硅 ZSM-5 分子筛在不同相对湿度条件下的动态水蒸气饱和吸附量

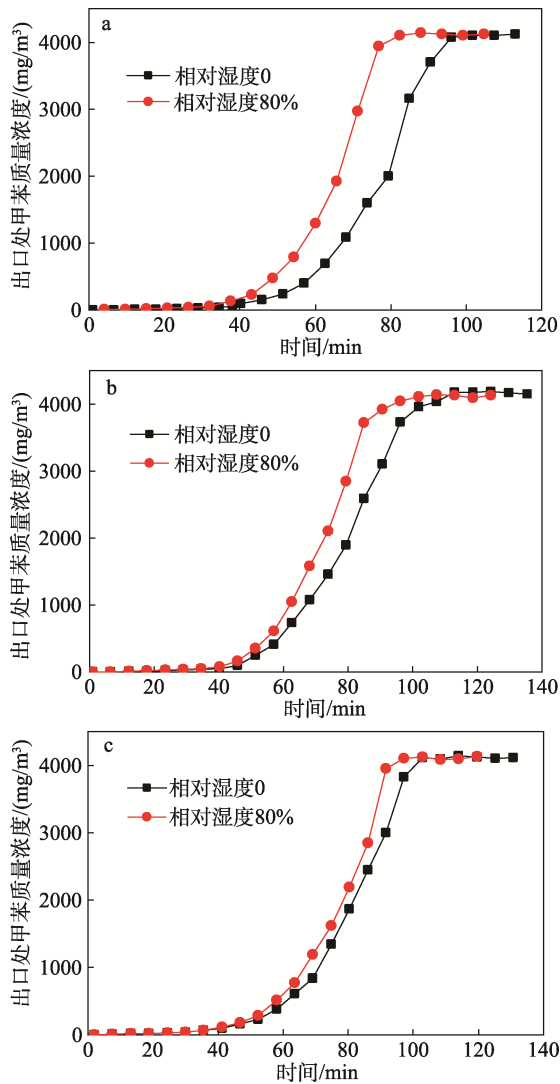
Fig. 6 Dynamic water vapor saturation adsorption capacity of high-silica ZSM-5 zeolites with different morphologies under different relative humidity

从图 6 可以看出, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.1 的水蒸气饱和吸附量均随着相对湿度 (50%、80%和 100%) 的增加而增加, 其中, 增幅由高到低分别为棺形形貌的 ZSM-5-0、六角板状形貌的 ZSM-5-0.05 和杆状形貌的 ZSM-5-0.1, 说明杆状形貌的 ZSM-5-0.1 对水蒸气的吸附量受湿度的影响最小, 疏水性最强, 其在相对湿度 50%、80%和 100%条件下动态水蒸气饱和吸附量分别为 0.66%、0.92%和 1.15%。

### 2.3.2 甲苯动态吸附

图 7 为不同相对湿度下的高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯吸附穿透曲线。表 3 为高硅分子筛在不同相对湿度下的甲苯动态吸附性能数据。

工业 VOCs 的吸附净化均为动态过程, 且包含一定的水气, 因此, 包含相对湿度的动态吸附评价数据对工业应用更具实际意义。从图 7 可以看出, 当入口处甲苯质量浓度为  $4000 \text{ mg/m}^3$ 、体积空速为  $10000 \text{ h}^{-1}$  时, 在相对湿度 0 和 80%的条件下, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 和 ZSM-5-0.1 均随着吸附时间的延长, 吸附柱被逐渐穿透, 且穿透后尾气中甲苯的质量浓度迅速上升, 当吸附柱吸附饱和后, 尾气中甲苯质量浓度基本达到入口处甲苯质量浓度。而在相对湿度 80%的条件下, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 和 ZSM-5-0.1 的甲苯吸附量均出现下降, 这是因为, 在吸附过程中出现了甲苯与水分子的共吸附现象<sup>[8]</sup>。相比杆状形貌的 ZSM-5-0.1, 棺形形貌的 ZSM-5-0 与六角板状形貌的 ZSM-5-0.05 的吸附穿透曲线受相对湿度的影响较为明显。



a—ZSM-5-0; b—ZSM-5-0.05; c—ZSM-5-0.1

图 7 高硅 ZSM-5 分子筛在不同相对湿度条件下对甲苯的吸附穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curves of high-silica ZSM-5 zeolites for adsorption of toluene under different relative humidity conditions

表 3 高硅 ZSM-5 分子筛在不同相对湿度下的甲苯动态吸附性能

Table 3 Dynamic adsorption properties of high-silica ZSM-5 zeolites for toluene under different relative humidity

样品	相对湿度为 0			相对湿度为 80%		
	穿透时间/min	穿透吸附量/(g/g)	饱和吸附量/(g/g)	穿透时间/min	穿透吸附量/(g/g)	饱和吸附量/(g/g)
ZSM-5-0	51	0.055	0.078	43	0.042	0.066
ZSM-5-0.05	51	0.053	0.078	45	0.048	0.072
ZSM-5-0.1	54	0.057	0.079	50	0.053	0.075

从表 3 可以看出, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 及 ZSM-5-0.1 在相对湿度 0 的条件下的穿透时间 (51~54 min)、穿透吸附量 (0.053~0.057 g/g) 及饱

和吸附量 (0.078~0.079 g/g) 基本相当。这是因为, 当不存在水蒸气时, 吸附过程为甲苯的单组分吸附, 不存在竞争吸附, 主要影响因素为分子筛的硅铝比和微孔体积, 而 ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 及 ZSM-5-0.1 具有基本相当的微孔体积和硅铝比 (表 1、表 2), 因此, 3 种样品对甲苯的吸附性能相差不大。但在相对湿度 80% 的条件下, ZSM-5-0 的甲苯吸附量受相对湿度的影响最大, 其穿透吸附容量和饱和吸附容量分别由干气条件下的 0.055 和 0.078 g/g 下降到 0.042 和 0.066 g/g。而 ZSM-5-0.1 在相对湿度 0 和 80% 条件下对甲苯的吸附量变化最小, 其穿透吸附量分别为 0.057 和 0.053 g/g, 饱和吸附量分别为 0.079 和 0.075 g/g。因此, 杆状形貌的 ZSM-5-0.1 表现出最优的疏水性能。

图 8 为高硅 ZSM-5 分子筛在相对湿度 80% 时, 不同入口甲苯质量浓度下的动态吸附性能, 相关数据列于表 4。

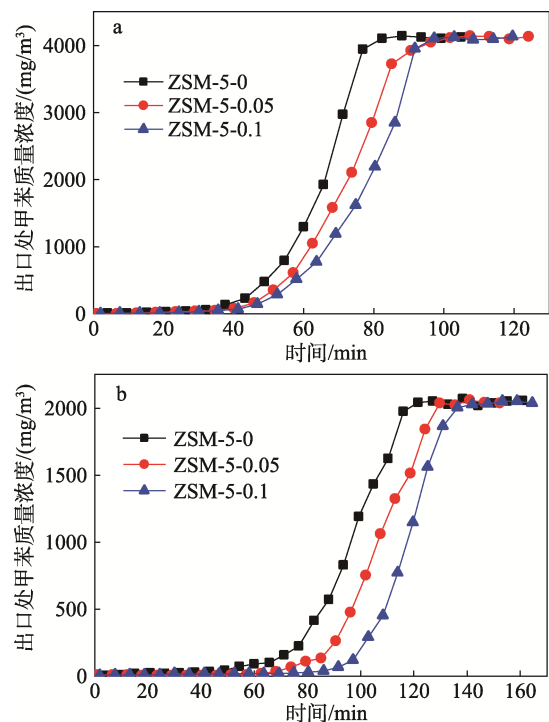


图 8 高硅 ZSM-5 分子筛在甲苯质量浓度为 4000 mg/m<sup>3</sup> (a) 和 2000 mg/m<sup>3</sup> (b) 的吸附穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough curves of high-silica ZSM-5 zeolites for adsorption of toluene with mass concentrations of 4000 mg/m<sup>3</sup> (a) and 2000 mg/m<sup>3</sup> (b)

从图 8 可以看出, 在 4000 和 2000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯质量浓度下, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 和 ZSM-5-0.1 的穿透曲线相似, 但在 2000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯质量浓度下, 它们的穿透时间及吸附饱和时间延长, 且差别明显增加, 此时, 棺形形貌的 ZSM-5-0、六角板状的 ZSM-5-0.05 和杆状形貌的 ZSM-5-0.1 的穿透时间

分别延长至 66、78 和 95 min, 但甲苯的穿透吸附量均出现下降, 分别为 0.035、0.044 和 0.051 g/g; 而与甲苯相反, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 和 ZSM-5-0.1 的水吸附量均出现增加, 分别增至 0.029、0.013、0.006 g/g (表 4)。相较于 4000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯质量浓度, 2000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯质量浓度条件下棺形形貌的 ZSM-5-0、六角板状的 ZSM-5-0.05 和杆状形貌的 ZSM-5-0.1 的甲苯穿透吸附量分别下降了 16.67%、8.33%和 3.78%, 水吸附量分别增长了 164%、117%和 50%。表明在相同相对湿度条件下, 随着甲苯质

量浓度的降低, 高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯穿透吸附量和水吸附量间的差异性增加, 其中杆状形貌 ZSM-5-0.1 分子筛的甲苯吸附量下降最少, 对质量浓度 4000 和 2000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯穿透吸附量基本相当, 且水吸附量增加最少, 其强疏水性表现得更加明显。这是因为, 在相对湿度 80%条件下, 甲苯与水存在竞争吸附, 随着甲苯质量浓度的降低, 甲苯与水的竞争吸附加剧, 水会占据更多的原甲苯吸附位点, 而强疏水性的分子筛仍会优先吸附极性较小的甲苯分子<sup>[8,11,29]</sup>。

表 4 高硅 ZSM-5 分子筛在不同甲苯质量浓度条件下的动态吸附性能

Table 4 Dynamic adsorption properties of high-silica ZSM-5 zeolites for adsorption of toluene with different mass concentrations

样品	甲苯质量浓度为 4000 mg/m <sup>3</sup>				甲苯质量浓度为 2000 mg/m <sup>3</sup>			
	穿透时间 /min	穿透吸附量 /(g/g)	饱和吸附量 /(g/g)	水吸附量 /(g/g)	穿透时间 /min	穿透吸附量 /(g/g)	饱和吸附量 /(g/g)	水吸附量 /(g/g)
ZSM-5-0	43	0.042	0.066	0.011	66	0.035	0.052	0.029
ZSM-5-0.05	45	0.048	0.072	0.006	78	0.044	0.065	0.013
ZSM-5-0.1	50	0.053	0.075	0.004	95	0.051	0.071	0.006

综上所述, 通过对不同形貌高硅 ZSM-5 分子筛在不同相对湿度和甲苯质量浓度条件下的吸附性能对比发现, 随着分子筛形貌的变化, 即晶粒长宽比的增加, 其疏水性逐渐增强, 对甲苯的吸附量受甲苯质量浓度和相对湿度的影响最小。因此, 具有高晶粒长宽比、杆状形貌的高硅 ZSM-5 分子筛更适用于高相对湿度、低浓度甲苯的吸附。

图 9 为利用 Y-N 模型拟合高硅 ZSM-5 分子筛对甲苯的吸附穿透曲线 (相对湿度 80%) 的结果, 表 5 为具体拟合参数。

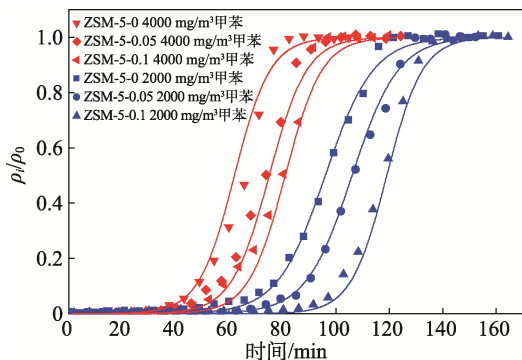


图 9 高硅 ZSM-5 分子筛对不同质量浓度甲苯的拟合穿透曲线

Fig. 9 Fitted breakthrough curves of high-silica ZSM-5 zeolites for adsorption of toluene with different mass concentrations

从图 9 和表 5 可以看出, 甲苯的动态吸附评价结果与 Y-N 模型吻合好, 相关系数 (R<sup>2</sup>) 均>0.98。相较于甲苯质量浓度为 4000 mg/m<sup>3</sup>, 在甲苯质量浓

度为 2000 mg/m<sup>3</sup> 条件下, ZSM-5-0、ZSM-5-0.05 和 ZSM-5-0.1 的传质扩散速率常数均出现下降, 降幅由高到低分别为棺形的 ZSM-5-0、六角板状的 ZSM-5-0.05、杆状的 ZSM-5-0.1, 说明水气存在会影响甲苯在分子筛孔道中的扩散, 但杆状的 ZSM-5-0.1 对甲苯的吸附受水蒸气影响最小, 其对质量浓度为 4000 和 2000 mg/m<sup>3</sup> 的甲苯的扩散速率常数分别为 0.145 和 0.133 min<sup>-1</sup>。

表 5 高硅 ZSM-5 分子筛对不同质量浓度甲苯的 Y-N 模型拟合参数

Table 5 Parameters of Y-N model of high-silica ZSM-5 zeolites for adsorption of toluene with different mass concentrations

样品	质量浓度为 4000 mg/m <sup>3</sup>			质量浓度为 2000 mg/m <sup>3</sup>		
	τ/min	κ/min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	τ/min	κ/min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
ZSM-5-0	64	0.149	0.992	99	0.113	0.991
ZSM-5-0.05	75	0.142	0.992	106	0.116	0.997
ZSM-5-0.1	81	0.145	0.985	116	0.133	0.994

### 3 结论

通过调节乙酸铵的加入量, 制备出棺形、六角板状和杆状形貌的高硅 ZSM-5 分子筛。

(1) 随着乙酸铵加入量的增加, 高硅 ZSM-5 分子筛的形貌逐渐变得狭长。当 n(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) : n(SiO<sub>2</sub>) = 0.1 : 1 时, 制备的 ZSM-5-0.1 呈现杆状形貌, 尺寸为 1.2 μm × 0.22 μm × 0.10 μm。

(2) 随着晶粒形貌变得狭长, 高硅 ZSM-5 分子

筛的疏水性明显增强。杆状形貌的 ZSM-5-0.1 的疏水性最强, 疏水指数达到 8.36, 水接触角为  $35.05^\circ$ , 在相对湿度 50%、80% 和 100% 条件下动态水蒸气饱和和吸附量分别为 0.66%、0.92% 和 1.15%。

(3) 不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛的甲苯吸附量均受相对湿度增大的影响出现下降, 其中杆状形貌的 ZSM-5-0.1 甲苯吸附量变化最小。在相对湿度 80% 时, 其穿透吸附量、饱和吸附量和水吸附量分别为 0.053、0.075 和 0.004 g/g。

(4) 在相对湿度 80% 时, 不同形貌的高硅 ZSM-5 分子筛对质量浓度  $2000 \text{ mg/m}^3$  甲苯吸附性能均出现下降, 且性能差异较甲苯质量浓度  $4000 \text{ mg/m}^3$  时明显增加, 其中杆状形貌的 ZSM-5-0.1 对甲苯吸附量的降幅最小, 其穿透吸附量、饱和吸附量和水吸附量分别为 0.051、0.071 和 0.006 g/g。

(5) 在相对湿度 80% 时, 高硅 ZSM-5 分子筛对质量浓度 4000 和  $2000 \text{ mg/m}^3$  甲苯的动态吸附过程均符合 Y-N 模型, 且杆状形貌 ZSM-5-0.1 中甲苯的扩散速率受水蒸气影响最小, 其扩散速率常数分别为  $0.145$  和  $0.133 \text{ min}^{-1}$ 。

本文研究表明, 杆状形貌的高硅 ZSM-5 分子筛在高相对湿度、低浓度的工业 VOCs 吸附净化工艺中具有更好的应用前景。

#### 参考文献:

- 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: 122102-122128.
- WANG Y (王琰), LIU H (刘欢), LIU Z X (刘子欣), *et al.* Synthesis and VOCs adsorption performance of pitch-based hyper-cross-linked polymers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 87-92.
- LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, *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: 1-16.
- DAS D, GAUR V, VERMA N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2949-2962.
- XUE M T (薛梦婷), LI Y (李勇). Research progress on adsorption properties of volatile organic compounds on molecular sieves[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐化工)*, 2019, 51(5): 12-16.
- HUANG L (黄丽). Synthesis of new porous materials and the application in volatile organic compounds adsorption[D]. Changzhou: Changzhou University (常州大学), 2021.
- LYU S C (吕双春), GE Y L (葛云丽), ZHAO Q (赵倩), *et al.* Synthesis of high silica molecular sieves and their application in VOCs adsorption removal[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2017, 36(7): 1492-1505.
- HUANG H F (黄海凤), RONG W J (戎文娟), GU Y Y (顾红义), *et al.* Adsorption and desorption of VOCs on the ZSM-5 zeolite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2014, 34(12): 3144-3151.
- FENG Y C (冯勇超), YU Q J (于庆君), YI H H (易红宏), *et al.* Research progress of MFI-type zeolites in the filed of VOCs removal[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(9): 17089-17098.
- LUO X M (罗晓鸣), LI S A (李善安). The synthesis of silicalite and the high  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio ZSM-5 zeolites[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 1986, 2(2): 97-103.
- GAO J A (高君安), WANG W (王伟), ZHANG J (张傑), *et al.* Study on synthesis and adsorption performance of hydrophobic ZSM-5 zeolites for removal of toluene in high-humidity exhaust gas[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(1): 337-343.
- LI C L (李承龙), LIU C L (刘才林), YANG H J (杨海君), *et al.* Study on hydrophobic silylation modification of high silica molecular sieve ZSM-5[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2013, 25(2): 236-239.
- FU M L (付名利), HE W Y (何文宇), LI Y X (李艳霞), *et al.* A hydrophobically modified ZSM-5 molecular sieve and its preparation method and application: CN112390270A[P]. 2021-02-23.
- ZUO Q (左欠). Preparation and adsorption and catalytic properties of hydrophobic ZSM-5 zeolites[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2021.
- WANG X Q (王喜芹), LI K (李凯), LUAN Z Q (栾志强), *et al.* Research on  $\text{CO}_2$  adsorption characteristics of hydrophobic ZSM-5 adsorbent[J]. *Chinese Space Science and Technology (中国空间科学技术)*, 2012, 32(2): 17-21.
- HE W Y (何文宇), WANG J (王婧), LI Y X (李艳霞), *et al.* Optimized preparation of hydrophobically modified ZSM-5 and its adsorption performance for VOCs under high humidity condition[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2022, 42(3): 373-383.
- LI J, LIU S Y, ZHANG H K, *et al.* Synthesis and characterization of an unusual snowflake-shaped ZSM-5 zeolite with high catalytic performance in the methanol to olefin reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(2): 308-315.
- GUAN D D (管冬冬), CUI M Z (崔美子), LIU X H (刘新辉), *et al.* Characteristics of ZSM-5 molecular sieves with different grain morphology and their catalytic performance for toluene disproportionation reaction[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2017, 25(3): 31-35.
- YAO X Q (姚小强). Synthesis of ZSM-5 with controllable morphologies and their adsorption/desorption studies[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2013.
- HUANG S Y (黄世勇), REN Y H (任育宏), HUANG S S (黄尚顺), *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolites with different morphology and the catalytic performance for methanol to gasoline (MTG) reaction[J]. *Journal of Guangxi University (Nat Sci Ed) (广西大学学报: 自然科学版)*, 2020, 45(2): 414-420.
- WANG F (王峰), JIA X L (贾鑫龙), HU J X (胡津仙), *et al.* Characteristics and catalytic performance of ZSM-5 zeolites with different crystal size and morphology[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China) (分子催化)*, 2003, 17(2): 140-145.
- SHI J (史静), ZHAO G L (赵国良), TENG J W (滕加伟). Synthesis of ZSM-5 zeolite with different morphologies and their properties for olefin cracking reaction[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2020, 28(5): 51-55.
- SHI J, ZHAO G L, TENG J W, *et al.* Morphology control of ZSM-5 zeolites and their application in cracking reaction of C4 olefin[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 11: 5-9.
- JI X F (吉向飞), ZHAO J J (赵娇娇), AN Z Z (安转转), *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolite with different morphology and their catalytic performance in methanol to propylene reactions[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2015, 43(6): 747-753.
- LI W Q (李晚秋), LI Y F (李玉峰), LIU B (刘冰), *et al.* Effect of morphology and size of ZSM-5 zeolites on catalytic cracking of hexane to propylene[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering (低碳化学与化工)*, 2022, 47(4): 113-119.
- KANG S Y, MA J Z, WU Q M, *et al.* Adsorptive removal of dichloromethane vapor on FAU and MFI zeolites: Si/Al ratio effect and mechanism[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2018, 63(6): 2211-2218.
- MA W (马文), XU S Y (徐森元), DONG Z X (董正鑫), *et al.* Influence of silica source on synthesis of ZSM-5 molecular sieves from kaolin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 924-928.
- XU R R (徐如人). Molecular sieve and porous material chemistry [M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2004.
- LI R N (李仁娜). Micro-structure and surface hydrophilicity/hydrophobicity modification of zeolite-based composites for toluene adsorption[D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2020.