

13X@SiO₂ 合成及其甲苯吸附性能

马晓森, 张丽晨, 刘砚超, 汪全华, 郑家军, 李瑞丰

(太原理工大学 化学化工学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

摘要: 常见的吸附剂如 13X 等的硅铝比较低, 具有较强的亲水性, 但水和有机挥发份(VOCs)之间的竞争吸附, 常常会影响吸附剂对 VOCs 实际脱除效果。本研究利用 CTABr 为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 对 13X 进行表面修饰, 制备了以 13X 为核, 介孔硅为壳的核壳复合材料 13X@SiO₂, 并以甲苯作为探针分子在穿透实验装置对改性前后沸石分别进行干/湿条件下的吸附性能测试。结果表明: 在干燥条件下, 13X@SiO₂-2.6 样品(制备中添加了 2.6 mL 正硅酸乙酯)相比 13X 原样的吸附量提升了 18%左右。在 30%和 50%相对湿度下, 13X@SiO₂ 的最优吸附容量分别提高了约 53%和 90%; 循环再生实验表明 13X@SiO₂-2.6 样品经 2 次再生后仍保持初始样品 90%的甲苯吸附量。

关键词: 核壳结构; 复合材料; 疏水改性; 有机物挥发性; 吸附

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

13X@SiO₂: Synthesis and Toluene Adsorption

MA Xiaosen, ZHANG Lichen, LIU Yanchao, WANG Quanhua, ZHENG Jiajun, LI Ruifeng

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In practice, adsorbents such as 13X have strong hydrophilicity due to their low Si/Al ratio, whose competitive adsorption between vapour and volatile organic compounds (VOCs) often impairs the actual removal effect of VOCs on the adsorbents. Here, 13X was modified using CTABr as a templating agent and tetraethoxysilane (TEOS) as a silica source. Based on this modified 13X, a core-shell composites with 13X core and a mesoporous silica shell, named as 13X@SiO₂, was therefore synthesized. Its adsorption performance was tested by using toluene as a probe molecule under different humidity conditions on a penetration experimental device, compared with that of the pristine 13X. The results show that the adsorption capacity of sample 13X@SiO₂-2.6 (2.6 mL TEOS added in the preparation) was about 18% higher than that of 13X original sample under dry conditions. At 30% and 50% relative humidity, the optimum adsorption capacity of 13X@SiO₂ was increased by about 53% and 90%, respectively. In order to test the stability and reusability of the adsorbents, twice regeneration of sample 13X@SiO₂-2.6, treated for 2 h *in situ* desorption at 350 °C, were performed, and the result showed that the regenerated sample 13X@SiO₂-2.6 still retained 90% of the original toluene adsorption capacity.

Key words: core-shell structure; composite material; hydrophobic modification; volatile organic compounds; adsorption

收稿日期: 2022-08-01; 收到修改稿日期: 2022-11-02; 网络出版日期: 2022-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(U19B2003); 中国石油化工股份有限公司(121014-2)

National Natural Science Foundation of China (U19B2003); China Petroleum & Chemical Corporation (121014-2)

作者简介: 马晓森(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 294945674@qq.com

MA Xiaosen (1998-), male, Master candidate. E-mail: 294945674@qq.com

通信作者: 郑家军, 教授. E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn

ZHENG Jiajun, professor. E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn

挥发性有机化合物(VOCs)^[1-2]会造成环境污染并严重危害人类健康,其中,甲苯在电子、化工、印刷等行业中被广泛用作溶剂或原材料,是导致白血病甚至致癌的诱因之一^[3]。吸附剂通过物理吸附脱除环境中甲苯因其成本低、操作简单而被广泛研究^[4-6]。沸石分子筛如 5A 和 13X,以其优良的吸附容量、价格低廉而被广泛用作吸附剂^[7]。例如 13X 对 CO₂/N₂ 的选择性高,是通过变压吸附(PSA)从干燥烟气中捕集 CO₂ 最理想的吸附剂之一^[8]。由于硅铝比低,13X 具有较强的亲水性,当有水蒸气存在时,13X 会失去对 CO₂ 的吸附能力^[9]。因此,改善材料表面的亲-疏水性对 13X 等吸附剂有效脱除 VOCs 具有理论和现实意义。

沸石表面的疏水改性方法较多,可以通过接枝疏水官能团、后处理提高沸石的硅铝比等措施来提高沸石表面疏水性^[10-12]。近年来,通过在沸石表面涂覆一层介孔硅或高(纯)硅沸石^[13-20]来改善沸石的表面特性引起了广泛关注。王强等^[14-15]制备了 ZSM-5/SBA-15 层状结构复合材料,在外表面沉积一层介孔硅,使 ZSM-5 沸石的疏水性能得到显著提高。龙超等^[16]制备了 NaY@Meso-SiO₂ 核壳复合材料并详细研究了其在潮湿条件下对低浓度 VOCs 的吸附能力。东北大学杜涛^[18]和墨尔本大学 Webley^[19]等分别制备了 13X@SiO₂,并利用氯化三甲基硅烷(TMCS)对制备的核壳结构复合物进行表面硅烷化改性,进一步提高材料的表面疏水性。表面硅烷化后的样品对 CO₂ 的吸附明显提升,对水的吸附却受到显著抑制^[18]。

硅烷偶联剂在高温下易于流失,利用硅烷偶联剂对沸石表面改性,在高温条件下使用会降低表面疏水效果;利用高硅沸石包覆低硅沸石对低硅沸石表面改性,但微孔孔道延长,又会限制客体分子扩散。为了提高吸附剂在潮湿环境下对 VOCs 的吸附能力,本研究利用正硅酸乙酯在碱性条件下水解,在 13X 沸石表面包裹一层介孔硅层,得到以 13X 为核,介孔二氧化硅为壳的核壳复合材料。壳层为介孔纯硅材料,在提高吸附剂表面疏水性的同时,壳层的介孔结构还为客体分子传输提供了快速通道。研究还利用甲苯作为探针分子,研究改性后的 13X@SiO₂ 复合材料在不同湿度条件下对 VOCs 脱除性能。

1 实验方法

1.1 试剂

13X(江西鑫陶科技股份有限公司, BET 表面积

320 m²/g, 工业品);氨水、正硅酸乙酯、十六烷基三甲基溴化铵(天津市科密欧化学试剂有限公司);异丙醇(成都市科隆化学品有限公司)。

1.2 13X@SiO₂ 制备方法

13X@SiO₂ 制备: 先将 8 g 的 13X 置于 320 mL 去离子水中搅拌 10 min, 随后超声分散 25 min, 待 13X 分子筛分散均匀, 向上述混合体系中依次加入 3.2 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTABr)、200 mL 异丙醇和 3.2 mL 氨水, 搅拌 10 min 后加入适量正硅酸乙酯(TEOS), 置于 45 °C 水浴锅中恒温搅拌 4 h, 然后过滤并用蒸馏水冲洗至中性, 再置于 90 °C 烘箱中干燥 24 h。最后将干燥样品置于马弗炉中 550 °C 焙烧 6 h, 得到样品标记为 13X@SiO₂-v(v 代表加入的正硅酸乙酯的体积, mL)。

1.3 表征

采用日本岛津 Shimadzu 生产的 XRD-6000 型衍射仪测试 X 射线衍射(XRD)图谱, Cu K α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA。采用美国 Quantachrome 仪器公司生产的 QUADRASORB SI 型吸附仪, 在 -196 °C 下获得 N₂ 吸附-脱附等温线, 根据 BET 公式计算样品比表面积(S_{BET}), 采用 t-plot 法测定微孔体积(V_{micro})和外表面积(S_{ext}), 利用 DFT 模型(吸附分支)得到中孔体积(V_{meso})和孔径分布图。采用日本岛津 FTIR-8400 光谱仪分析样品的 FT-IR 光谱。采用日本 Hitachi S4800 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的晶体尺寸和形貌, 并采用 SEM-EDS 分析样品表面元素组成。利用日本电子株式会社生产的透射电镜(TEM)JEM-2100F 仪分析样品的核壳结构。利用德国 KRUSS 公司生产的 DSA100 液滴形状分析仪观察水接触角。

1.4 吸附性能测试

甲苯的吸附穿透实验装置如图 S1 示意。原料气为 1000 $\mu\text{L/L}$ 的甲苯与高纯氮的两组分标准气, 出口处的甲苯残留气体浓度用气相色谱仪检测(氢火焰(FID)、HP-PoralPLOT/Q 色谱柱), 六通阀自动进样, 进样频率为每次 4 min。实验前, 将 0.2 g 380~830 μm (20~40 目)的样品放入反应器中, 50 mL/min 氮气流进行吹扫并升温至 200 °C, 维持 2 h。活化结束后, 降温至 40 °C, 停止吹扫, 通入甲苯标准气测定样品的吸附突破曲线。由不同类型饱和盐溶液控制甲苯标气的相对湿度^[21]。通过积分穿透曲线计算甲苯的平衡吸附容量, 公式如下:

$$q_e = \frac{F \times C_0 \times 10^{-6}}{m} \times \left(t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_t}{C_0} dt \right) \quad (1)$$

其中, $q_e(\text{mg/g})$ 是甲苯的吸附容量, $C_0(\text{mg/m}^3)$ 和 $C_t(\text{mg/m}^3)$ 分别代表进气和出气浓度, $m(\text{g})$ 和 $t_s(\text{min})$ 分别为吸附剂的质量和吸附时间, $F(\text{L/min})$ 是气体流量^[22]。

2 结果与讨论

图 1 为样品的 XRD 图谱。由图 1(A) 可见, $2\theta=6.32^\circ, 10.24^\circ, 11.96^\circ, 15.72^\circ, 18.74^\circ$ 以及 20.38° 处的衍射峰归属于 FAU 拓扑结构的特征衍射峰。随着正硅酸乙酯加入量增大, $2\theta=6.32^\circ, 10.24^\circ, 11.96^\circ, 15.72^\circ$ 和 18.74° 处的衍射峰强度明显降低, 这是由沉积二氧化硅后样品中 13X 相对含量减少造成。图 1(B) 为样品的低角度衍射图谱, $2\theta=2.5^\circ$ 左右的衍射峰归属于有序介孔 MCM-41 的特征衍射峰^[23], 表明正硅酸乙酯水解后在模板剂 CTA^+ 作用下在 13X 表面形成了 MCM-41 结构。

图 2 为 13X 及 13X@SiO₂- v 的 SEM 照片。从图 2(A) 中可以看出, 13X 原样具有“孪生”的八面沸石的形状, 晶体颗粒尺寸约为 2~3 μm , 表面粗糙。

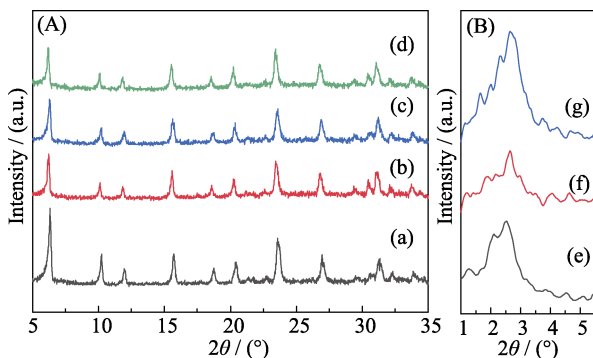


图 1 样品(a)13X、(b, e)13X@SiO₂-2.2、(c, f)13X@SiO₂-2.6 和(d, g)13X@SiO₂-3.5 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples of (a) 13X, (b, e) 13X@SiO₂-2.2, (c, f) 13X@SiO₂-2.6, and (d, g) 13X@SiO₂-3.5 (A) Large angle XRD patterns; (B) Small angle XRD patterns

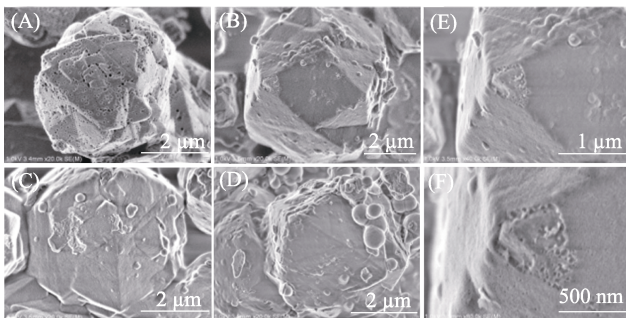


图 2 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the samples

(A) 13X; (B, E, F) 13X@SiO₂-2.2; (C) 13X@SiO₂-2.6; (D) 13X@SiO₂-3.5

13X@SiO₂- v 的外表面较为光滑, 且晶粒尺寸随正硅酸乙酯用量增大而明显增加, 这是由 13X 外表面沉积了一层二氧化硅(即 MCM-41 壳层)导致。图 2 还表明随正硅酸乙酯用量增大, 除 13X 外表面由粗糙变得光滑外, 样品中还出现了游离的球状小颗粒, 这归因于过量二氧化硅形成的硅微球。且随着正硅酸乙酯用量增大, 硅微球的粒径逐渐增大, 说明 13X 外表面的 MCM-41 层的厚度不能无限增厚。图 2(E, F) 为样品 13X@SiO₂-2.2 晶粒表层局部破损的 SEM 照片, 可以看见破损处壳层厚度大约为 50 nm。由图 S2 样品 EDS 分析结果可见, 13X、13X@SiO₂-2.2、13X@SiO₂-2.6 和 13X@SiO₂-3.5 样品的 Si/Al 分别为 1.10, 1.20, 1.45 和 1.45, 进一步表明正硅酸乙酯水解后在 13X 表面沉积了一层介孔二氧化硅。

图 3 为样品 13X@SiO₂-2.2 和 13X@SiO₂-2.6 透射电镜照片, 显示出所制备样品具有典型的核壳结构。图 3(A, B) 显示样品 13X@SiO₂-2.2 的 MCM-41 壳层厚度大约为 50~60 nm, 图 3(E) 显示复合材料壳层结构局部不连续(红圈所示)。从图 3(C, D) 可以看见少量直径约为 150 nm 硅微球, 壳层的厚度约为 60~65 nm, 较 13X@SiO₂-2.2 稍厚。

前述分析结果表明合成的 13X@SiO₂ 具有典型的核壳结构。由于沸石表面富铝, 具有较多的铝氧四面体结构单元, 通过 CTA^+ 阳离子与沸石表面的铝氧四面体 $[\text{AlO}_2]^-$ 作用, 可以对 13X 沸石表面电荷实现修饰改性。TEOS 水解形成的带负电荷的低聚硅酸盐物种可以与沸石表面的 CTA^+ 阳离子产生静电作用并沉积在 13X 沸石表面^[24]。然后, 水解形成的低聚硅酸盐物种中的羟基与 13X 沸石表面的羟基进一步缩合^[18-19] 构成 13X@SiO₂ 界面。吸附在 13X 表面的 CTA^+ 阳离子胶束进一步诱导硅源在 13X 表面有序生长, 并促进 MCM-41 壳的形成。

图 S3 为样品的氮气吸附脱附等温线和对应的 DFT 模型孔径分布图。13X 具有典型的“Ⅰ”型等温线, 对应孔径分布曲线无明显的介孔结构, 表明 13X 为纯微孔沸石。沉积二氧化硅样品的等温线为“Ⅰ+Ⅳ”

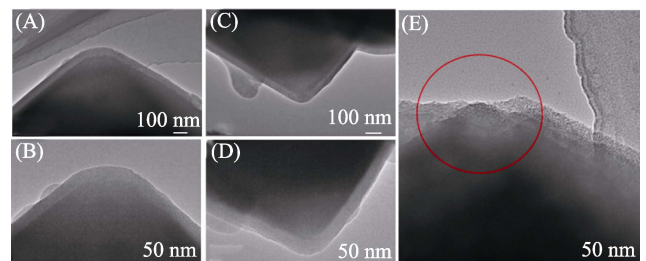


图 3 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the samples

(A, B, E) 13X@SiO₂-2.2; (C, D) 13X@SiO₂-2.6

型等温线。随着二氧化硅沉积量增大, 样品 13X@SiO₂-v 在 $p/p_0=0.25\sim 0.45$ 和 $p/p_0=0.45\sim 1.0$ 分别出现滞后环, 且在 $p/p_0=0.25\sim 0.45$ 范围内, 样品的 N₂ 吸附量迅速增加, 这归因于 13X 表面沉积 MCM-41 壳层的影响。表 1 为四个样品的氮气吸附脱附数据, 尽管 13X 样品的比表面较小, 但研究介孔二氧化硅沉积对 13X 吸附性能尤其是湿 VOCs 条件下的竞争吸附性能还是有可比性的。与 13X 原样相比, 随着正硅酸乙酯加入量增大, 13X@SiO₂-v 系列复合分子筛的比表面积和外表面积呈逐渐增大趋势, 而微孔面积和微孔容积逐渐减小。从图 S3(B) 孔径分布曲线可以看出, 13X@SiO₂-v 系列样品中存在均匀的 3~5 nm 介孔结构。

图 S4 为 13X@SiO₂-v 与 13X 沸石的红外光谱图。由图可见 13X 沸石在 3450 cm⁻¹ 附近处的红外吸收峰归属于 Si-OH 的伸缩振动吸收峰, 457、681 和 981 cm⁻¹ 处的红外吸收峰归属于 13X 沸石内部的

铝氧四面体和硅氧四面体的振动峰。图 S4 还表明经 MCM-41 包裹后, 样品的 Si-OH 伸缩振动吸收峰向低波数偏移至 3447 cm⁻¹ 处, 这是由材料的疏水性增加, 与水的结合变弱引起^[25]。水接触角大小可以直接反映材料外表面的疏水性强弱。如图 S5 所示, 水滴在 13X 沸石表面没有凝结, 因为水一接触 13X 表面就被吸附, 说明 13X 具有很强的亲水性。13X@SiO₂-v 系列核壳复合材料对水滴没有立即吸收, 虽然核壳材料表面水接触角都小于 90°^[12,14,16,22], 但表面水滴均表现出一定程度的凝聚。上述结果说明, 与 13X 沸石相比, 13X@SiO₂-v 系列核壳复合材料的疏水性得到一定程度的提高, 其中 13X@SiO₂-2.6 的水接触角最大, 达到 17.8°, 13X@SiO₂-2.2 和 13X@SiO₂-3.5 的相近但比 13X@SiO₂-2.6 接触角小。

当吸附质中不含水蒸气时, 对甲苯吸附穿透曲线和累积吸附量图如图 4 和图 S6 所示, 纯介孔二氧化硅的突破时间为 44 min, 饱和吸附量为 163 mg/g,

表 1 样品的比表面积及孔结构参数
Table 1 Textural properties of the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
13X	314	14	299	0.11	0.02
13X@SiO ₂ -2.2	324	95	229	0.09	0.07
13X@SiO ₂ -2.6	337	130	207	0.08	0.09
13X@SiO ₂ -3.5	444	259	184	0.07	0.18

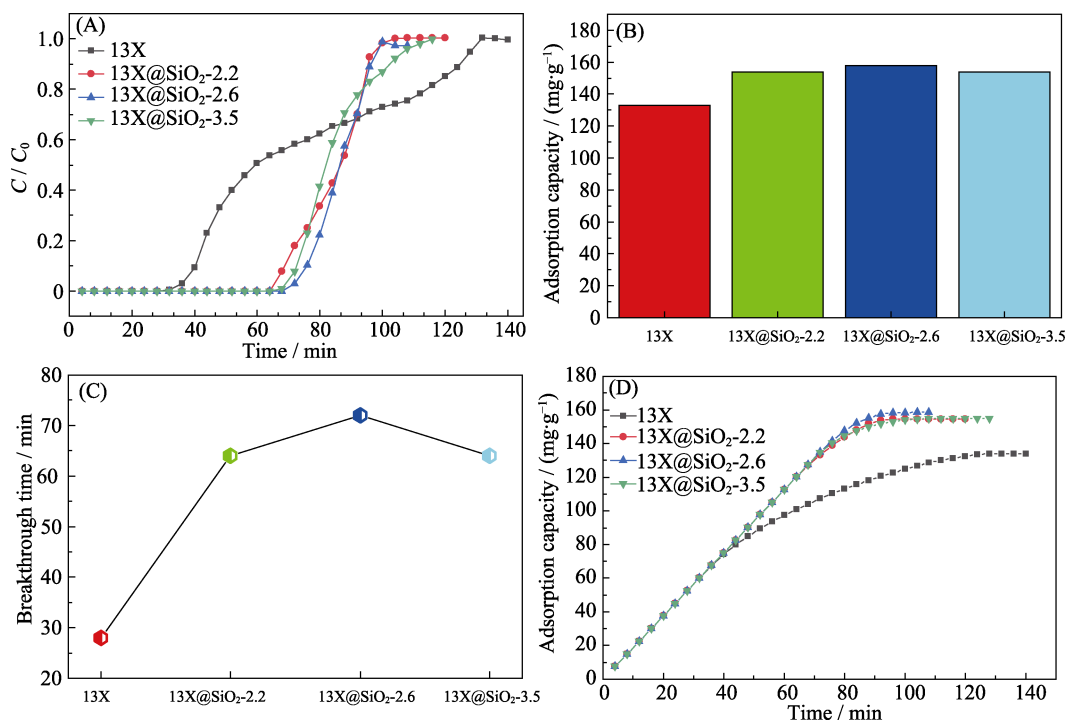


图 4 干条件下不同吸附剂对甲苯的吸附实验

Fig. 4 Adsorption of toluene on the different adsorbents under dry condition

(A) Adsorption breakthrough curves; (B) Saturated adsorption capacity; (C) Comparison of the breakthrough times; (D) Cumulative adsorption capacity of different adsorbents

优于干条件下 13X 的饱和吸附量(134 mg/g); 13X@SiO₂-v比13X原样具有更长的穿透时间(尾气中探测到明显吸附质时间)和更多甲苯的吸附量。图 4(B, D)表明 13X@SiO₂-2.2、13X@SiO₂-2.6、13X@SiO₂-3.5 的饱和吸附容量分别为 154、159 和 155 mg/g, 比 13X(134 mg/g)分别提高了 16%、18%、15.8%, 这归因于壳层的影响, 即增加的吸附量应该是壳层增加和 13X 减少共同作用的结果。从突破时间来看, 甲苯在上述三个样品的突破时间分别为 64、72、64 min, 远比 13X 的(28 min)大(如图 4(C)), 表明在相同环境下复合材料比 13X 对甲苯具有更好的去除效果。对 13X@SiO₂-v 核壳样品而言, 其比表面积和外比表面积的提升, 增大了吸附剂与甲苯之间的范德华作用力^[26]。

在 30%相对湿度下, 所有样品的甲苯吸附量显著下降, 穿透时间显著缩短, 这归因于混合气体中的水分子与甲苯竞争吸附剂中的吸附位, 降低了对甲苯的吸附量。对比图 4(B)和图 5(B)可见, 与核/壳复合样品相比, 达到吸附平衡时 13X 对苯的吸附量下降更加明显。13X 由于硅/铝比小、表面亲水的特性, 造成在水汽-甲苯对吸附位的竞争过程中, 甲苯处于劣势。与干条件相比, 在 30%相对湿度下, 13X 沸石对甲苯吸附量下降了 79%; 由图 5(B)还可知, 30%相对湿度环境下, 13X、13X@SiO₂-2.2、

13X@SiO₂-2.6、13X@SiO₂-3.5 对甲苯的吸附容量分别为 28、34、43 和 35 mg/g, 其中 13X@SiO₂-2.2 和 13X@SiO₂-2.6 比 13X 分别提高 21%和 53%。三个复合样品中 13X@SiO₂-2.6 的饱和吸附量最高, 这是因为它具有最好的表面疏水特性(图 S5)。

图 5(A)归一化的吸附穿透曲线和图 5(D)累积吸附量分别与图 4(A, D)的对应结果很不相同, 归因于水汽和甲苯之间的竞争吸附^[27-28]。例如样品 13X@SiO₂-2.2 的穿透曲线意味着尾气检测到残余甲苯浓度在 24 min 之内为零, 表明混合气体中甲苯被完全吸附。达到穿透时间 24 min 以后, 甲苯浓度先升高并在 40 min 达到 $C/C_0=1$, 表明吸附达到饱和。在 40~50 min 时间范围, 尾气中甲苯浓度逐渐高于进样浓度, 对应于吸附的甲苯被水汽替换的过程。在 50~60 min 时间范围, 尾气中甲苯浓度逐渐下降并维持在 $C/C_0=1$, 对应于甲苯再次吸附并达到吸附动态平衡的过程。

50%相对湿度条件(图 6)与 30%相对湿度条件具有相似的吸附结果。13X、13X@SiO₂-2.2、13X@SiO₂-2.6 和 13X@SiO₂-3.5 的达峰时间分别为 20、24、28、20 min, 三个核壳样品对甲苯的吸附容量分别为 38、40 和 32 mg/g, 分别比 13X(21 mg/g)对甲苯的吸附量提高了 80%, 90%和 52%。上述结果表明, 包裹 SiO₂ 层改善了沸石的疏水性, 在湿度更高的极

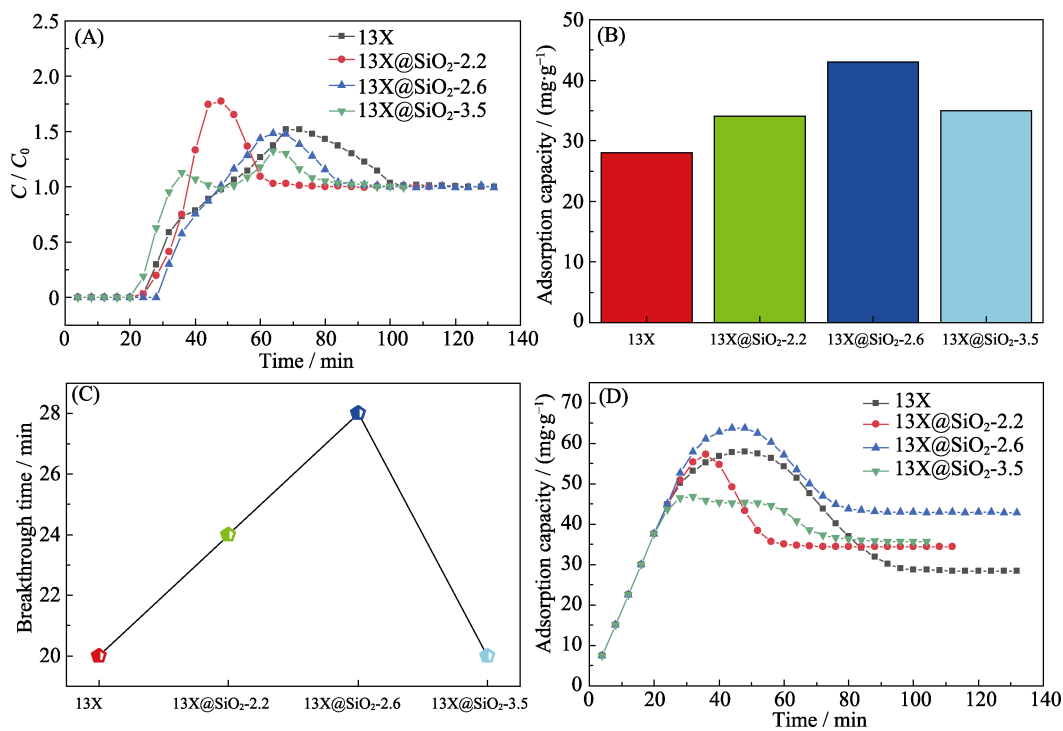


图 5 不同吸附剂在相对湿度 30%条件下对甲苯的吸附实验

Fig. 5 Adsorption of toluene on the different adsorbents under 30% relative humid conditions
(A) Adsorption breakthrough curves; (B) Saturated adsorption capacity; (C) Comparison of the breakthrough time;
(D) Cumulative adsorption capacities of different adsorbents of toluene

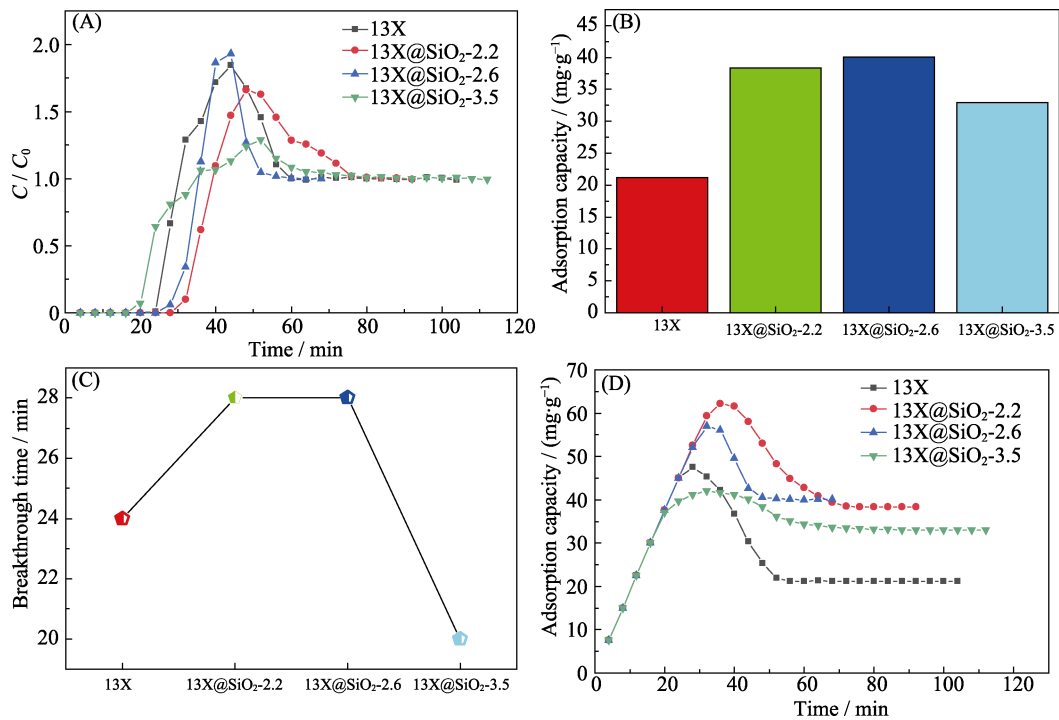


图 6 不同吸附剂在相对湿度 50%条件下对甲苯的吸附实验

Fig. 6 Adsorption of toluene on the different adsorbents under 50% relative humid conditions
(A) Adsorption breakthrough curves; (B) Saturated adsorption capacity; (C) Comparison of the breakthrough time;
(D) Cumulative adsorption capacity of different adsorbents of toluene

端条件下,壳层 SiO₂ 也起到更优异的疏水作用,说明壳层 SiO₂ 减少了对水分子的吸附,增加了对甲苯的亲合力,提高了对甲苯的吸附能力。

为研究样品的再生性,在 50%相对湿度下选取 13X 和 13X@SiO₂-2.6 两个样品进行了循环再生实验,如图 S7 所示。13X 和 13X@SiO₂-2.6 经过 3 次循环,甲苯的饱和和吸附量均有不同程度下降,归因于 13X 的硅铝比低,热稳定性较差,在每次高温加热解吸再生过程中 13X 孔道结构都会由于高温而发生微弱损失^[29-30],从而导致再生后样品饱和和吸附量产生微弱下降。13X@SiO₂-2.6 经 2 次再生后仍保持 90%的初始甲苯吸附量。

3 结论

通过控制正硅酸乙酯的水解在 13X 表面沉积了一层介孔二氧化硅,并得到了具有核壳结构的 13X@SiO₂ 复合分子筛:

1) 在干条件下 13X@SiO₂-v 复合物比 13X 具有更长的穿透时间和更多甲苯的吸附量,其中 13X@SiO₂-2.6 比 13X 沸石对甲苯吸附量提高了 18%;

2) 在 30%相对湿度下,所有样品的甲苯吸附量和穿透时间都显著下降,归因于混合气体中水分子

和甲苯之间的竞争吸附,从而降低对甲苯的吸附量,其中 13X@SiO₂-2.2 和 13X@SiO₂-2.6 分别比 13X 沸石提高 21%和 53%;

3) 在 50%相对湿度条件下,13X@SiO₂-2.2、13X@SiO₂-2.6 和 13X@SiO₂-3.5 对甲苯的吸附容量分别为 38、40 和 32 mg/g,分别比 13X(21 mg/g)对甲苯的吸附量提高了 80%、90%和 52%。

4) 包裹 SiO₂ 层改善了沸石的疏水性,在湿度更高的极端条件下,壳层 SiO₂ 也起到了更优异的疏水作用,减少了对水分子的吸附,增加了对甲苯的亲合力,从而提高了对甲苯的吸附能力。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220449> 查看。

参考文献:

- [1] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—a review. *Atmospheric Environment*, 2016, **140**: 117.
- [2] LI W B, WANG J X, GONG H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 2009, **148(1/2)**: 81.
- [3] DENG H, PAN T T, ZHANG Y, et al. Adsorptive removal of toluene and dichloromethane from humid exhaust on MFI, BEA and FAU zeolites: an experimental and theoretical study. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **394**: 124986.

- [4] ZHANG X D, LV X T, SHI X Y, *et al.* Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **539**: 152.
- [5] BAEK S, KIM J, IHM S. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today*, 2004, **93-95**: 575.
- [6] BENKHEDDA J, JAUBERT J N, BARTH D, *et al.* Experimental and modeled results describing the adsorption of toluene onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, **45(4)**: 650.
- [7] KARKA S, KODUKULA S, NANDURY S V, *et al.* Polyethylenimine-modified zeolite 13X for CO₂ capture: adsorption and kinetic studies. *ACS OMEGA*, 2019, **4(15)**: 16441.
- [8] HARLICK P J E, TEZEL F H. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **76(1/2/3)**: 71.
- [9] SHEN C M, WOREK W M. Cosorption characteristics of solid adsorbents. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 1994, **37(14)**: 2123.
- [10] LIU S, PENG Y, CHEN J J, *et al.* Engineering surface functional groups on mesoporous silica: towards a humidity-resistant hydrophobic adsorbent. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(28)**: 13769.
- [11] GUILLEMOT M, MIJOIN J, MIGNARD S, *et al.* Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **111(1/2/3)**: 334.
- [12] YIN T, MENG X, JIN L P, *et al.* Prepared hydrophobic Y zeolite for adsorbing toluene in humid environment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **305**: 110327.
- [13] JIA L X, SUN X Y, YE X Q, *et al.* Core-shell composites of USY@mesosilica: synthesis and application in cracking heavy molecules with high liquid yield. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **176**: 16-24.
- [14] LI R N, XUE T S, LI Z, *et al.* Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 124861.
- [15] LI R N, CHONG S J, ALTAJF N, *et al.* Synthesis of ZSM-5/siliceous zeolite composites for improvement of hydrophobic adsorption of volatile organic compounds. *Frontiers in Chemistry*, 2019, **7**: 505.
- [16] LIU H J, WEI K Y, LONG C. Enhancing adsorption capacities of low-concentration VOCs under humid conditions using NaY@meso-SiO₂ core-shell composite. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **442**: 136108.
- [17] MIYAMOTO M, ONO S, KUSUKAMI K, *et al.* High water tolerance of a core-shell-structured Zeolite for CO₂ adsorptive separation under wet conditions. *ChemSusChem*, 2018, **11(11)**: 1756.
- [18] LIU L Y, DU T, FANG X, *et al.* Preparation of hydrophobic zeolite 13X@SiO₂ and their adsorption properties of CO₂ and H₂O. *Advanced Materials Research*, 2014, **1053**: 311.
- [19] LIU L Y, SINGH R, LI G, *et al.* Synthesis of hydrophobic zeolite X@SiO₂ core-shell composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133(2/3)**: 1144.
- [20] LI R N, XUE T S, BINGRE R, *et al.* Microporous zeolite@vertically aligned Mg-Al layered double hydroxide core@shell structures with improved hydrophobicity and toluene adsorption capacity under wet conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(41)**: 34834.
- [21] YI H, LI Z Y, REN C Q. Introduction to the standard relative humidity table for saturated salt solutions (international recommendation). The 7th National Conference on Humidity and Moisture and the 5th Conference on Gas-Humidity Sensitivity, Huhehaote, 1998: 70-72.
- [22] LU S, LIU Q, HAN R, *et al.* Core-shell structured Y zeolite/hydrophobic organic polymer with improved toluene adsorption capacity under dry and wet conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **409**: 128194.
- [23] LUO X, GUO J, CHANG P, *et al.* ZSM-5@MCM-41 composite porous materials with a core-shell structure: Adjustment of mesoporous orientation basing on interfacial electrostatic interactions and their application in selective aromatics transport. *Separation and Purification Technology*, 2020, **239**: 116516.
- [24] XIA H J, WANG J, CHEN G, *et al.* One-pot synthesis of SiO₂@SiO₂ core-shell microspheres with controllable mesopore size as a new stationary phase for fast HPLC separation of alkyl benzenes and β -agonists. *Microchimica Acta*, 2019, **186(2)**: 125.
- [25] 罗智恒. 疏水性 13X 沸石的制备及其在 H₂O/CO₂ 吸附分离中的应用研究. 沈阳: 东北大学硕士学位论文, 2017.
- [26] VELLINGIRI K, KUMAR P, DEEP A, *et al.* Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **307**: 1116.
- [27] KRAUS M, TROMMLER U, HOLZER F, *et al.* Competing adsorption of toluene and water on various zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **351**: 356.
- [28] LEE K M, KIM N S, NUMAN M, *et al.* Post synthetic modification of zeolite internal surface for sustainable capture of volatile organic compounds under humid conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(45)**: 53925.
- [29] JACOBS J H, DEERING C E, LESAGE K L, *et al.* Rapid cycling thermal swing adsorption apparatus: commissioning and data analyses for water adsorption of zeolites 4A and 13X over 2000 cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **60(19)**: 7487.
- [30] FISCHER F, LUTZ W, BUHL J C, *et al.* Insights into the hydrothermal stability of zeolite 13X. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **262**: 258

补充材料:

13X@SiO₂ 合成及其甲苯吸附性能

马晓森, 张丽晨, 刘砚超, 汪全华, 郑家军, 李瑞丰

(太原理工大学 化学化工学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

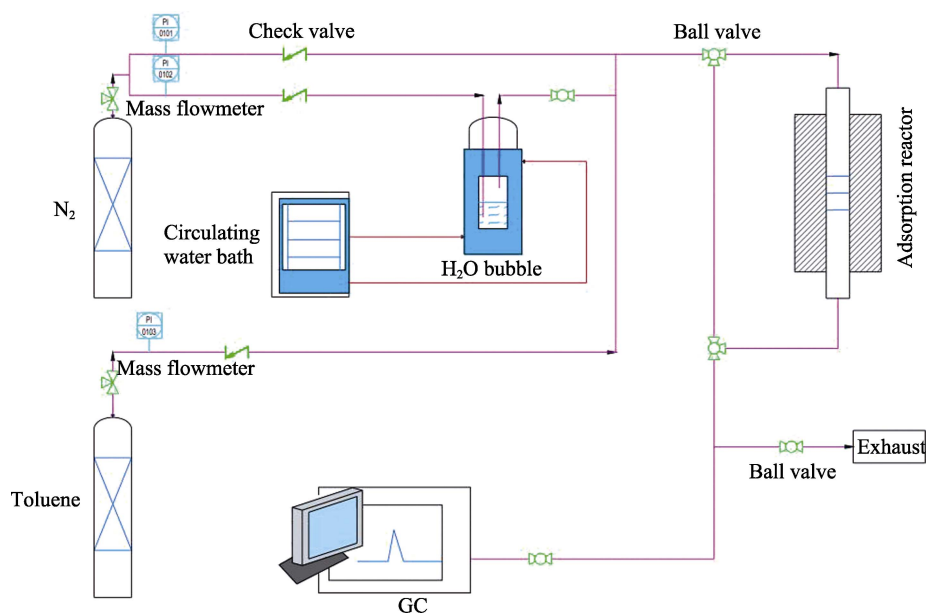


图 S1 穿透实验装置

Fig. S1 Diagram of the penetration experimental apparatus

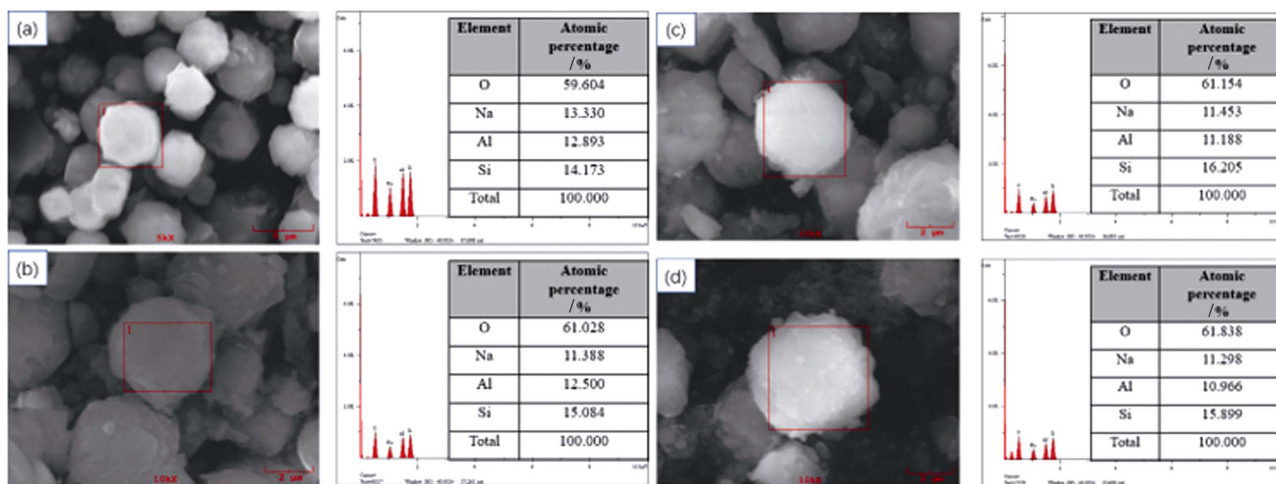


图 S2 样品的扫描电镜照片及相应的 EDS 结果

Fig. S2 SEM images and the corresponding EDS results of samples (A) 13X; (B) 13X@SiO₂-2.2; (C) 13X@SiO₂-2.6; (D) 13X@SiO₂-3.5

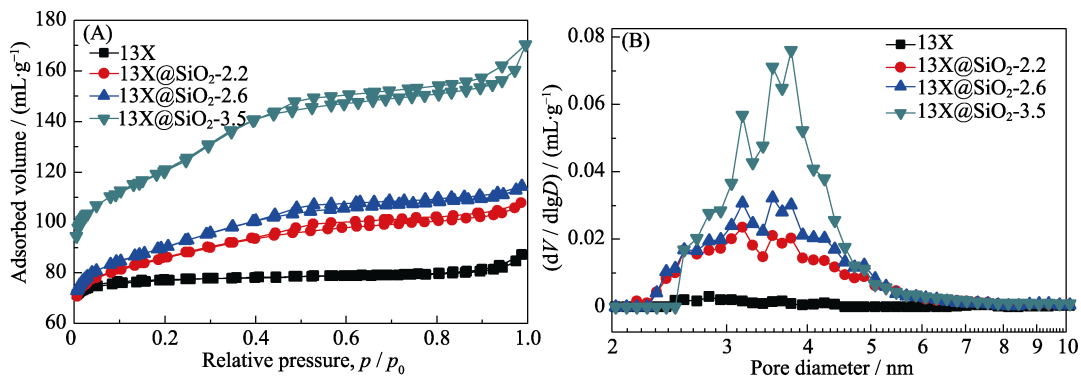


图 S3 样品的(A)氮气吸附脱附等温曲线与(B)DFT 模型孔径分布图
 Fig. S3 (A) Nitrogen adsorption-desorption isothermal curves and (B) the corresponding pore size distributions decided by a DFT model of samples

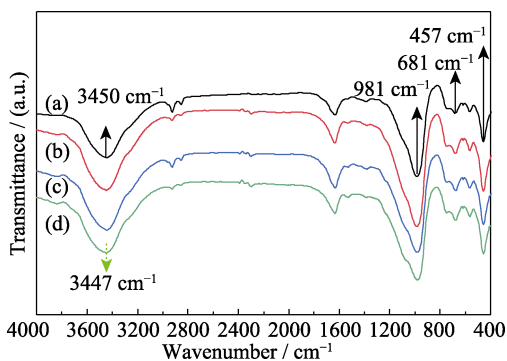


图 S4 样品的红外光谱
 Fig. S4 FT-IR spectra of the sample
 (a) 13X; (b) 13X@SiO₂-2.2; (C) 13X@SiO₂-2.6; (D) 13X@SiO₂-3.5

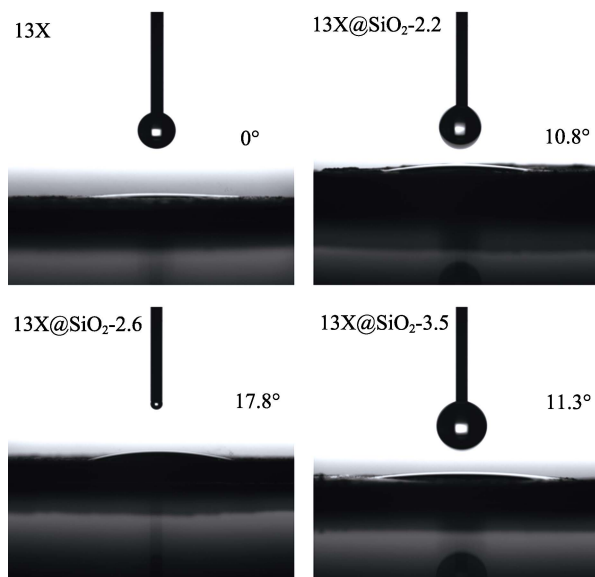


图 S5 不同改性沸石的水接触角测量照片
 Fig. S5 Images of water droplets on the surfaces of different samples

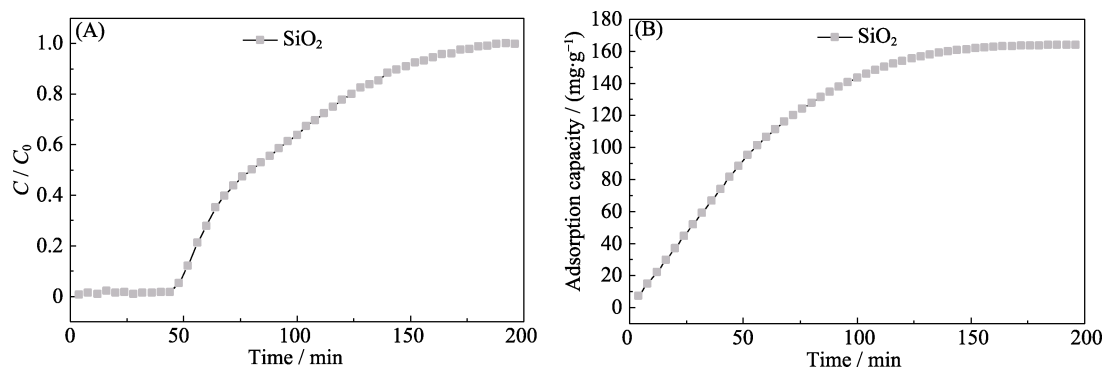
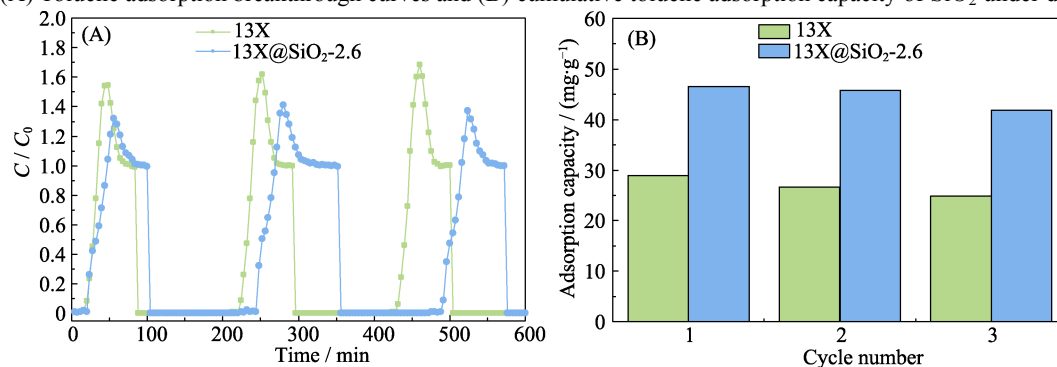
图 S6 SiO₂ 在干条件下对甲苯的(A)吸附穿透曲线和(B)累积吸附量Fig. S6 (A) Toluene adsorption breakthrough curves and (B) cumulative toluene adsorption capacity of SiO₂ under dry condition图 S7 50% RH 下, 13X 和 13X@SiO₂-2.6 的(A)三次吸附-脱附循环吸附穿透曲线与(B)饱和吸附量变化曲线

Fig. S7 (A) Adsorption of toluene on different adsorbents with triple adsorption-desorption cycle. Adsorption penetration curve and (B) saturated adsorption capacity under 50% relative humid conditions

测试条件: 实验前, 将 0.2 g 20~40 目的样品放入反应器中, 50 mL/min 氮气流进行吹扫并升温至 200 °C, 维持 2 h。活化结束后, 降温至 38 °C, 停止吹扫。通入甲苯标准气测定样品的吸附突破曲线、饱和吸附量; 首次吸附完成后, 氮气(50 mL/min)进

行吹扫并原位升温至 350 °C, 恒温 2 h。待活化结束自然降至 38 °C 时, 停止吹扫并进行第二次甲苯吸附; 待吸附饱和后, 再次原位升温至 350 °C, 恒温 2 h, 期间氮气(50 mL/min)进行吹扫。待活化结束自然降至 38 °C 时, 停止吹扫并进行第三次甲苯吸附。