

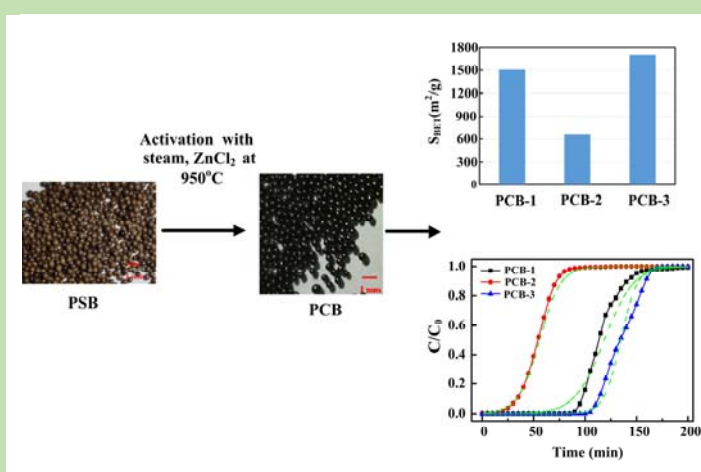
Polymer-based spherical active carbon and its VOCs adsorption performance for fluidized bed application

Yuan CHANG^{1,2}, Jiale ZHENG^{1,2}, Lin DU^{1,2*}, Songgeng LI^{1,2}, Wenli SONG^{1,2*}

1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are the most common air pollutants emitted from chemical, petrochemical and allied industries. Adsorption is one of the most effective methods of controlling VOCs emission. Fluidized bed adsorption/desorption process is proposed for handling large flows of contaminated gaseous streams. The expected advantages are continuous processing, the ability to treat large flows under moderate pressure drop, the possibility to handle dusty gases, good mass and heat transfer between fluid and particles. For fluidized bed adsorption



process the adsorbents are subject to strong attrition and conventional active carbons particles are not suitable. A perfectly spherical activated carbon with strong attrition resistance and good VOC adsorption ability is developed for fluidized bed application. Polystyrene beads were used as precursor to make polymer-based active carbon (PCB) adsorbent through different activation methods, including steam activation, $ZnCl_2$ activation and synergistic activation with both steam and $ZnCl_2$. The active carbon adsorbent with synergistic activation presented high specific surface area ($1702.49 m^2/g$) than that from other activation process. The measurement of static adsorption capacity of PCB with dimethylbenzene, acetone, ethyl acetate and hexane for different PSB adsorbents are conducted and presented. In the research of dynamic adsorption, a fixed bed reactor was used to explore the ethyl acetate adsorption behavior on PCB adsorbents and the mass transfer zone length was obtained. Yoon–Nelson model was used to describe the adsorption behavior of ethyl acetate on adsorbents and model parameters are compared for different active carbon adsorbents. The particle size distribution of PCB adsorbents is between $0.208\sim0.832 mm$, with the averaged particle diameter of $0.495 mm$. The PCB adsorbents had good abrasion resistance with attrition index less than 0.1% and that is suitable for fluidized bed application.

Key words: polystyrene resin; active carbon beads; pore structure; adsorption; volatile organic compounds

收稿: 2017-12-11, 修回: 2018-02-26, 网络发表: 2018-08-31, Received: 2017-12-11, Revised: 2018-02-26, Published online: 2018-08-31

基金项目: 多相复杂系统国家重点实验室自主研究课题(编号: MPCs-2017-A-06)

作者简介: 常远(1992-), 男, 河南省鹤壁市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 通讯联系人, 宋文立, E-mail: wlsong@ipe.ac.cn; 都林, E-mail: ldu@ipe.ac.cn.

引用格式: 常远, 郑家乐, 都林, 等. 流化床用树脂基球形活性炭及其 VOCs 吸附性能. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1112-1118.

Chang Y, Zheng J L, Du L, et al. Polymer-based spherical active carbon and its VOCs adsorption performance for fluidized bed application (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 1112-1118, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217418.

流化床用树脂基球形活性炭及其 VOCs 吸附性能

常远^{1,2}, 郑家乐^{1,2}, 都林^{1,2*}, 李松庚^{1,2}, 宋文立^{1,2*}

1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要:以聚苯乙烯树脂为原料, 采用水蒸气活化、氯化锌活化及水蒸气-氯化锌协同活化方法制备了 3 种流化床用树脂基球形活性炭, 采用固定床反应器考察了活性炭对乙酸乙酯的动态吸附行为, 对比了其传质区长度, 并利用 Yoon-Nelson 模型对实验数据进行了拟合. 结果表明, 3 种活性炭的摩擦磨损指数均小于 0.1%, 耐磨性能出色, 物理、化学协同活化活性炭比表面积高达 1702.49 m²/g, 对二甲苯的静态吸附容量达 0.86 g/g.

关键词:聚苯乙烯树脂; 球形活性炭; 孔结构; 吸附; 挥发性有机物

中图分类号: X51; TQ424.1

文章编码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-1112-07

1 前言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是石油、化工、涂装、印染等行业排放的最常见的空气污染物^[1], 种类繁多, 包括醇类、醛类、酯类、芳烃、卤代烃等. VOCs 能造成严重的光化学污染, 危害人体健康, 破坏生态环境. 目前, 控制 VOCs 污染排放的方法主要有冷凝、膜分离、氧化分解及吸附分离等^[2-4], 其中吸附分离技术具有净化效率高、工艺成熟、运行成本低、易推广使用的优点, 已成为大气污染控制研究的热点^[5-9]. 流化床反应器可采用较高的气体流速实现吸附/再生连续操作, 是处理大风量工业废气的发展方向^[10]. 流化床吸附分离工艺的核心是高性能吸附剂, 吸附剂需具备高耐磨强度、高球形度及出色的吸附性能^[11].

活性炭具有较高的比表面积和孔隙率, 常用作吸附分离工艺中的吸附剂^[12], 按原材料不同主要分为煤质活性炭、木质活性炭、沥青基活性炭及高分子基活性炭, 其中前三者的机械强度较低^[13], 一般要经过成型工艺才能得到球形活性炭, 表面粗糙、耐磨性能差, 不适用流化床反应器; 高分子基球形活性炭具有比表面积高、表面光滑、吸附量大、耐磨性能优异等特点^[14], 作为吸附剂能满足流化床反应器的需求.

国内工流化床专用吸附剂依赖进口, 成本较高. 针对以上问题, 本研究以聚苯乙烯树脂为原料, 通过不同活化工艺制备了高耐磨强度、大比表面积、高吸附容量的球形活性炭, 通过吸附实验考察了活性炭孔结构对其吸附性能的影响. 相比进口流化床用活性炭, 本研究所得树脂基球形活性炭具有成本低、制备工艺简单等优点, 且 VOCs 吸附性能优于市售活性炭, 具有大规模工业应用的潜力.

2 实验

2.1 材料与试剂

H103 球形聚苯乙烯树脂天津浩聚树脂科技有限公司), 进口流化床用球形活性炭(Beads of Active Carbon, BAC), 国产煤质球形活性炭(Coal-based Active Carbon, CAC), 二甲苯、乙酸乙酯、丙酮、正己烷、氯化锌和盐酸均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司).

2.2 实验设备与分析仪器

聚苯乙烯树脂的碳化和活化过程在立式碳化炉中进行, 装置如图 1 所示. 样品置于石英管中, 碳化时通入氮气作保护气, 活化反应使用的水蒸气由自制的蒸汽发生器产生, 由氮气搭载进入碳化炉. 采用 Autosorb IQ XR 型物理吸附仪(美国康塔公司)测定活性炭的比表面积和孔结构.

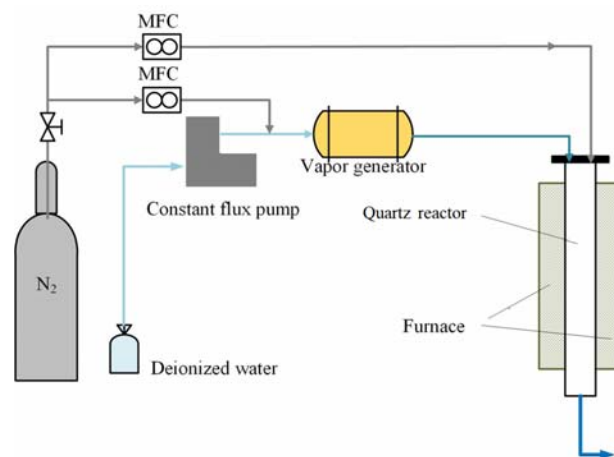


图 1 立式碳化炉装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of vertical carbonizing furnace

动态吸附实验在固定床吸附装置(图 2)中进行, 包括固定床(自制)、有机气体发生装置(自制)及挥发性有

机物(VOCs)检测仪. 固定床由内径 22 mm、壁厚 1.5 mm、高 500 mm 的钛钢构成, 设有水套夹层, 能使温度稳定在所需值(误差 ± 0.05 K); 有机气体发生装置温度控制在 (423 ± 0.1) K, 通过调节平流泵(天津市兰博实验仪器设备有限公司)的流量和质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司)的开度控制气体浓度. 用 PV6001-VOCS-P10000 型手持式气体检测仪(湖南日科有限公司)测定 VOCs 气体浓度, 活性炭粒度由 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)测定, 用 KC-3 型数显式颗粒强度测定仪(泰州市格瑞特分析仪器有限公司)分析活性炭的压碎强度.

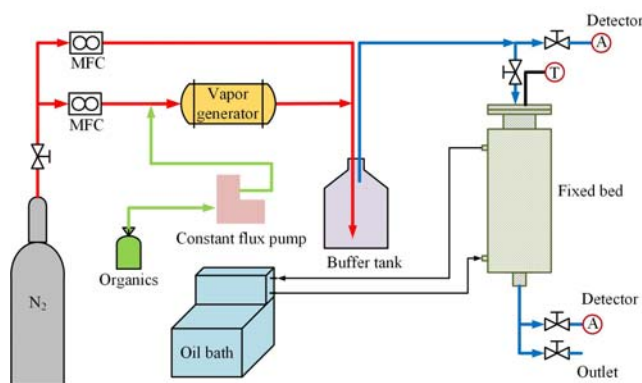


图 2 固定床吸附装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of fixed bed adsorption apparatus

2.3 实验方法

2.3.1 树脂基球形活性炭的制备

水蒸气活化活性炭的制备: 原料球状聚苯乙烯树脂在 150 °C 鼓风干燥箱中干燥 8 h, 去除水分及其它易挥发杂质, 称取 8.0 g 放入立式碳化炉的石英管中, 氮气吹扫 30 min, 在流量为 200 mL/min(标况)的氮气保护下以 10 °C/min 的速率升温至 950 °C, 打开蒸汽发生器通入水蒸气进行活化反应, 水蒸气流量为 150 mL/min(标况), 活化 60 min, 得水蒸气活化活性炭, 记为 PCB-1.

ZnCl₂ 活化活性炭的制备: 将 8.0 g 烘干的聚苯乙烯树脂浸渍于 28.5wt% ZnCl₂ 溶液中, 常温搅拌浸渍 2 h, 沥干水分后转移至碳化炉石英管中, 氮气吹扫 30 min, 在氮气保护下以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 停留 30 min. 反应结束后, 分别用 1 mol/L HCl 和去离子水将样品洗涤至中性且 pH 不再变化, 放入 105 °C 的鼓风干燥箱中干燥 6 h, 得 ZnCl₂ 活化活性炭, 记为 PCB-2.

水蒸气/ZnCl₂ 协同活化活性炭的制备: 将 PCB-2 用水蒸气活化, 得协同活化活性炭, 记为 PCB-3.

2.3.2 活性炭孔结构表征

测定孔结构前, 样品在 250 °C 真空条件下脱气 12 h. 样品比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计

算, 相对压力为 0.05~0.20; 微孔比表面积、孔体积采用 V-t plot 方法计算; 总孔容由相对压力 $p/p_0=0.99$ 下的吸附量计算, 孔径分布曲线由非定域密度函数理论 (NLDFT) 得到.

2.3.3 吸附性能测试

进行吸附性能测试前, 所有样品均在鼓风干燥箱中 105 °C 下处理 8 h, 除去孔道中吸附的杂质.

静态吸附性能实验在室温下于干燥器中进行, 干燥器中盛有足量有机试剂以保证 VOCs 浓度. 称取吸附剂 m_1 g 置于干燥器中直至质量不再变化, 称量吸附饱和后的吸附剂质量 m_2 (g), 计算吸附容量 Q (g/g). 为减小实验误差, 实验在相同条件下重复 3 次.

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

动态吸附性能测试在固定床反应器中进行. 将吸附剂置于固定床中, 高度为 4 cm, 控制油浴使床层温度稳定在 298 K, 通入浓度 700×10^{-6} (vol) 的乙酸乙酯气体, 流量为 10 L/min, 用 VOCs 检测仪记录 VOCs 浓度随时间的变化.

2.3.4 活性炭强度测试

压碎强度按 GB3780.16-1983《炭黑单个粒子压碎强度的测定》测定. 由于磨损指数的测定没有国家标准, 按美国材料与试验协会标准 ASTM D5757-11《Standard Test Method for Determination of Attrition of FCC Catalysts by Air Jets》测定.

3 结果与讨论

3.1 活性炭表观形貌及强度

如图 3 所示, 不同活化方法所制树脂基球形活性炭的表观形貌无明显区别, 均为有光泽黑色球形颗粒.



图 3 活性炭样品的光学照片

Fig.3 Image of active carbon samples

由激光粒度仪测定的活性炭粒径分布如图 4 所示, 粒径为 0.208~0.832 mm, 平均粒径为 0.495 mm.

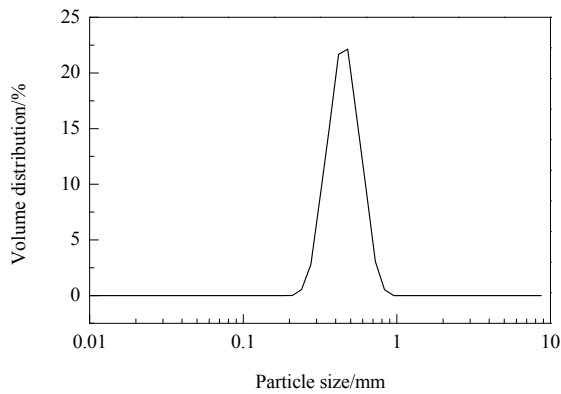


图 4 PCB 样品的粒度分布
Fig.4 Particle distribution of PCB samples

活性炭的颗粒强度和耐磨性能是决定其能否用于流化床反应器的重要因素. 表 1 对所制样品和进口流化床用活性炭 BAC、国产煤质活性炭 CAC 的压碎强度和摩擦磨损强度进行了对比. 可以看出, 3 种树脂基球形活性炭的平均颗粒压碎强度分别达到了 21、19 和 18 N/颗, 明显高于 BAC 和 CAC. 与水蒸气活化的 PCB-1 和 ZnCl₂ 活化的 PCB-2 相比, 协同活化的 PCB-3 压碎强度较低, 可能是由于强烈的活化反应对内部的侵蚀很严重, 导致强度下降. 持续流化 5 h, PCB 和 BAC 的磨损率均小于 0.1%, 而煤质活性炭 CAC 的磨损率约为 1.5%, 表明 PCB 样品具有出色的耐磨性能. 流化时间延长至一周时, PCB 样品的磨损率仍小于 0.1%, 表明该活性炭足以耐受长时间高强度的摩擦与碰撞, 满足流化床反应器的要求.

表 1 活性炭的强度参数

Table 1 Strength parameters of active carbon

Sample	PCB-1	PCB-2	PCB-3	BAC	CAC
Crush strength/(N/particle)	21±2	19±2	18±3	12±2	6±2
Attrition rate/%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	≈1.5

3.2 活性炭孔结构表征

活性炭的孔结构可通过氮气吸/脱附等温线和孔径分布表征. PCB 样品在液氮温度下的氮气吸/脱附等温线如图 5 所示. 可以看出, 3 个样品的吸附等温线均为 II 型, 脱附等温线由 II 型和 IV 型组成, 且均拥有 H4 型回滞环, 这是微孔-介孔材料的典型特征. 在微孔填充阶段, PCB-1 和 PCB-3 对氮气分子的吸附容量均很高, PCB-2 较低, 表明 PCB-1 和 PCB-3 含大量微孔结构而 PCB-2 含微孔结构较少. 多分子层吸附多发生于介孔结构中, 在多分子层吸附阶段, 所有样品的吸附等温线均线性缓慢上升, PCB-2 和 PCB-3 比 PCB-1 上升更明显, 表明 PCB-2 和 PCB-3 中的介孔结构比 PCB-1 多. 同样, PCB-2 和 PCB-3 在中压区的回滞环更明显, 表明二者介孔结构较丰富. 在毛细管凝聚阶段, 所有样品均未形成

平台, 表明吸附还未达饱和.

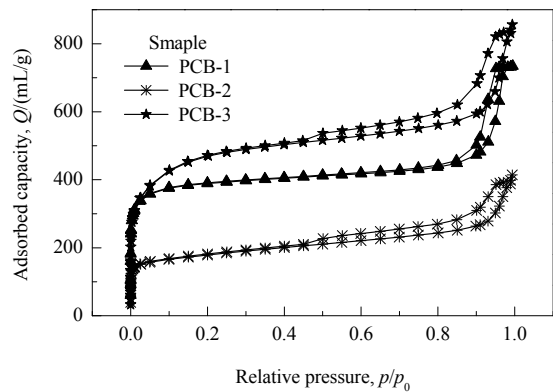


图 5 PCB 样品的氮气吸附-脱附等温线
Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of PCB

PCB 的孔径分布曲线如图 6 所示. 可以看出, PCB-1 在小于 2 nm 的微孔范围内出现很强的峰, 在 2~10 nm 的介孔区较平缓且接近 0, 表明该样品存在大量微孔且分布较宽, 并存在少量介孔结构; PCB-2 比 PCB-1 的介孔结构更多, 但微孔少; PCB-3 结合了两者的特点, 具有明显的微孔-介孔多级孔结构, 可能是由于在水蒸气活化过程中, 水蒸气由氮气搭载从聚苯乙烯树脂颗粒外部向内部扩散, 在高温下与颗粒表面的 C 原子发生以下反应^[15,16]:



水蒸气在扩散的同时发生反应, 树脂颗粒内部发生了均匀反应得到较小的孔道结构. ZnCl₂ 活化前进行了浸渍, 所以树脂颗粒内部均匀分布着 ZnCl₂ 分子, 温度高于 600 °C 时, ZnCl₂ 开始气化, 从颗粒内部向外扩散, 有利于 ZnCl₂ 与碳原子充分反应形成较大的孔道结构. 综上所述, 在 PCB 制备过程中, 水蒸气活化有利于形成发

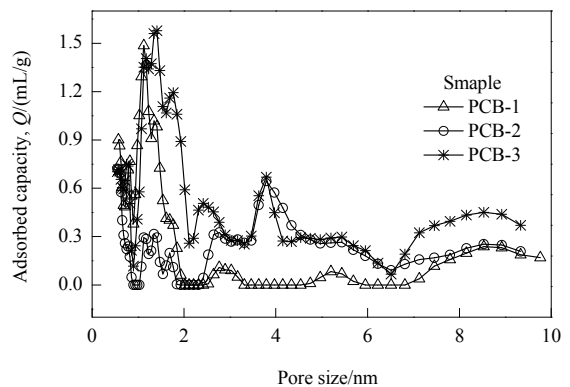


图 6 PCB 样品的孔径分布
Fig.6 Pore size distribution of PCB samples

达的微孔结构, ZnCl_2 活化则有利于形成介孔结构.

表 2 为活性炭的孔结构参数, 可知物理化学协同活化过程中, 活化剂与碳源发生高强度长时间的活化反

应, 将活性炭的比表面积由单一 ZnCl_2 活化的 $658.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高至 $1702.49 \text{ m}^2/\text{g}$.

表 2 活性炭的孔结构参数

Table 2 Structural parameters of PCB samples

Sample	Specific surface area/(m^2/g)	Microporous specific surface area/(m^2/g)	Mesoporous specific surface area/(m^2/g)	Total pore volume/(cm^3/g)	Microporous volume/(cm^3/g)	Average pore diameter/nm
PCB-1	1506.32	1388.06	118.26	1.14	0.56	3.0
PCB-2	658.10	474.42	183.68	0.64	0.21	3.9
PCB-3	1702.49	1474.25	228.24	1.33	0.65	3.1
BAC	1080.00	904.93	175.07	1.04	0.37	3.9

3.3 静态吸附性能

选取芳烃、酯类、酮类及链烃为代表性 VOCs, 选择二甲苯、丙酮、乙酸乙酯和正己烷进行吸附实验, 不同吸附剂的吸附容量如图 7 所示. 可以看出, 二甲苯的吸附量随活化强度增强而增加, 活化时间最长、活化最充分的 PCB-3 吸附容量最高, 为 0.86 g/g , 远高于进口流化床专用球形活性炭 BAC 的 0.47 g/g ; 其它 3 种 VOCs 的静态吸附量变化趋势与二甲苯一致, 且 $\text{PCB-3} > \text{PCB-1} > \text{PCB-2}$, 除活化程度较低的 PCB-2 外, 另 2 种活性炭的吸附量均高于 BAC, 与吸附剂的微孔比表面积和微孔孔容的变化(表 2)一致, 表明化学性质类似的材料, 微孔结构增加有利于提高其吸附能力. 3 种树脂基球形活性炭对二甲苯的吸附量均高于其它 VOCs 气体, 可能是因为活性炭中含大量芳烃, 密集的 π 电子云与二甲苯中的电子发生 π - π 相互作用, 从而提高了对芳烃类气体的吸附能力.

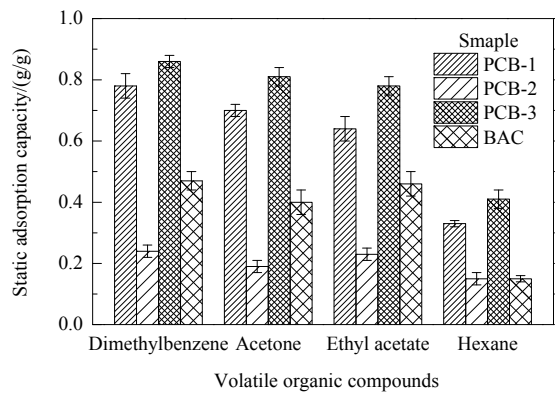


图 7 活性炭的静态吸附容量

Fig.7 Static adsorption capacity of active carbon

3.4 动态吸附性能

吸附剂的动态吸附性能可用穿透曲线评价. PCB 样品在 25°C 下(吸附剂床层高度 4 cm , 表观气速 0.438 m/s)对 $700 \times 10^{-6}(\text{vol})$ 乙酸乙酯的穿透曲线如图 8 所示. 平衡吸附量按 Hu 等^[17]的方法计算, 结果见表 3. 可以看出, PCB-1、PCB-2 和 PCB-3 的穿透时间(出口浓度达到入口

浓度 5%的时间)分别为 93, 32 和 108 min. PCB-1 和 PCB-3 的穿透时间远高于 PCB-2, 这是由于二者丰富的微孔结构提供了巨大的比表面积, 大大提高了 VOCs 分子在吸附剂孔道中扩散时与吸附点位接触的机率, 使其可在长时间内保持吸附活性而不被穿透. PCB-3 的动态吸附量最高, 达 0.29 g/g , 是 PCB-2 的 2.07 倍, 表明 PCB-3 的动态吸附性能最佳.

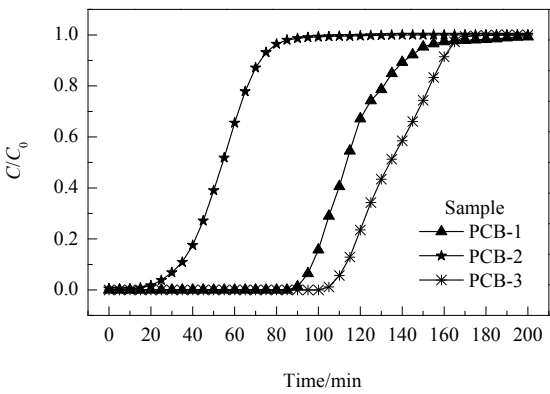


图 8 PCB 样品的吸附穿透曲线

Fig.8 Breakthrough curves of PCB samples

表 3 PCB 样品的动态吸附性能

Table 3 Dynamic adsorption capacities of PCB samples

Sample	Breakthrough time, t_b/min	Equilibrium adsorption time, t_e/min	Equilibrium adsorption capacity/(g/g)
PCB-1	93	149	0.38
PCB-2	32	77	0.18
PCB-3	108	163	0.45

PCB 样品的传质区长度可用下式计算:

$$L/L_0=(t_e-t_b)/t_e, \tag{4}$$

式中, L 为传质区长度(cm), L_0 为吸附剂床层高度(cm), t_e 和 t_b 分别为平衡和穿透时间(min).

3 种材料的传质区长度分别为 1.50 , 2.34 和 1.35 cm . 传质区长度越短, 表明相同时间内 VOCs 气体分子在吸附剂床层中扩散的距离越近, 吸附剂对 VOCs 气体分子的吸附能力越强. PCB-3 的传质区长度最短, 表明其动

态吸附性能优异。

为进一步研究吸附剂的动态吸附性能，同时更好地掌握气体出口浓度的变化，从而对工程应用进行理论指导，预测穿透曲线很有必要。本研究采用 Yoon–Nelson 模型拟合 PCB 样品吸附乙酸乙酯的穿透曲线。该模型基于活性炭的吸附穿透模型，拟合时所需参数较少，无需考虑吸附质、吸附剂及固定床等性质参数，简化了计算过程^[18,19]。一般表达式如下：

$$\ln[C/(C_0-C)]=k_{YN}t-k_{YN}\tau,$$

(5)

式中， C_0 、 C 分别为固定床入口和出口浓度(mg/m^3)， k_{YN} 为 Yoon–Nelson 速率常数(min^{-1})， t 为固定床操作时间(min)， τ 为 $C/C_0=50\%$ 时的穿透时间(min)^[20]。

3 个样品的 Yoon–Nelson 模型拟合结果见表 4 和图 9。从表可以看出， R^2 均大于 0.9。且图中实验所得穿透曲线与模型预测曲线较吻合，表明 Yoon–Nelson 模型可较好地描述 PCB 对乙酸乙酯气体的吸附行为，较准确地预测不同浓度、不同表观气速下乙酸乙酯在 PCB 样品上的吸附穿透曲线，为工程应用提供指导。

表 4 Yoon–Nelson 模型拟合结果

Table 4 Yoon–Nelson model fitting results

Sample	Rate constant, k_{YN}/min^{-1}	Model parameter, $k_{YN}\tau$	Determination coefficient, R^2
PCB-1	0.07166	8.505	0.9080
PCB-2	0.09948	5.558	0.9799
PCB-3	0.1260	16.97	0.9534

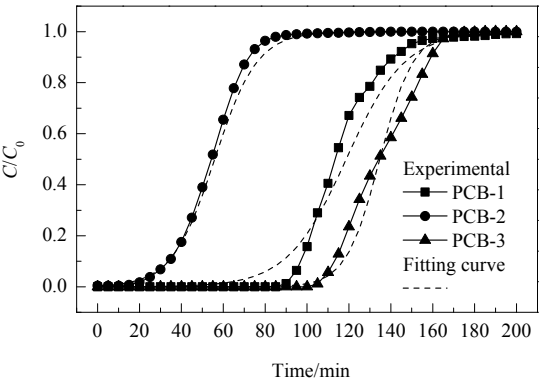


图 9 PCB 吸附穿透实验曲线及模型预测曲线
Fig.9 Breakthrough curves of experimental and model prediction of PCB samples

4 结 论

制备了用于流化床吸附工艺的聚苯乙烯树脂基球形活性炭，表征了其孔结构并考察了其对挥发性有机物的吸附性能，得到以下结论：

(1) 水蒸气活化、 ZnCl_2 活化和二者共同活化所得活

性炭的摩擦磨损指数均小于 0.1%，耐磨性能好，可满足流化床的使用条件。

(2) 协同活化活性炭的比表面积最大，为 $1\,702.49\,\text{m}^2/\text{g}$ ，对二甲苯的吸附容量达 $0.86\,\text{g}/\text{g}$ ，动态吸附性能良好。

(3) Yoon–Nelson 模型能很好地描述乙酸乙酯在 PCB 样品上的吸附行为，较准确地预测不同浓度、不同表观风速下乙酸乙酯在聚苯乙烯树脂基活性炭上的吸附穿透曲线，为工程应用提供指导。

参考文献

[1] Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review [J]. Biotechnol. Adv., 2001, 19(1): 35–63.

[2] Valenciano R, Aylon E, Izquierdo M T. A critical short review of equilibrium and kinetic adsorption models for VOCs breakthrough curves modelling [J]. Adsorpt. Sci. Technol., 2015, 33(10): 851–869.

[3] Xiao Y, Wan M, Jenkins K J, et al. Using activated carbon to reduce the volatile organic compounds from bituminous materials [J]. J. Mater. Civil. Eng., 2017, 29(10): 040171661–040171668.

[4] Del Curto B, Tarsini P, Cigada A. Development of a photocatalytic filter to control indoor air quality [J]. J. Appl. Biomater. Func., 2016, 14(4): E496–E501.

[5] Das D, Gaur V, Verma N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber [J]. Carbon, 2004, 42(14): 2949–2962.

[6] Indarto A, Yang D R, Azhari C H, et al. Advanced VOCs decomposition method by gliding arc plasma [J]. Chem. Eng. J., 2007, 131(1/3): 337–341.

[7] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts [J]. Catal. Today, 2009, 148(1/2): 81–87.

[8] Mo J H, Zhang Y P, Xu Q J, et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review [J]. Atmos. Environ., 2009, 43(14): 2229–2246.

[9] Mohan N, Kannan G K, Upendra S, et al. Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 168(2/3): 777–781.

[10] 宋文立. 挥发性有机物的循环流化床吸附净化 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2003: 1–4.

[11] Song W L. Volatile organic compounds emission control by circulating fluidized bed adsorption [D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2003: 1–4.

[12] Song W L, Tondeur D, Luo L G, et al. VOC adsorption in circulating gas fluidized bed [J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2005, 11: 853–858.

[13] Manjare S D, Ghoshal A K. Studies on adsorption of ethyl acetate vapor on activated carbon [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(19): 6563–6569.

[14] Qi J W, Li J S, Li Y, et al. Synthesis of porous carbon beads with controllable pore structure for volatile organic compounds removal [J]. Chem. Eng. J., 2017, 307(Suppl.C): 989–998.

[15] 朱由余, 陈明鸣, 杨斌, 等. 沥青树脂基复合球形活性炭的制备及研究 [J]. 材料导报, 2015, 29(10): 39–42.

[16] Zhu Y Y, Chen M M, Yang B, et al. Study on preparation and properties of pitch/resin-based composite spherical activated

- carbon [J]. *Materials Review*, 2015, 29(10): 39–42.
- [15] 张本银, 刘运权, 叶跃元. 活性炭制备及其活化机理研究进展 [J]. *现代化工*, 2014, 34(3): 34–35.
Zhang B B, Liu Y Q, Ye Y Y. Progress in preparation of activated carbon and its activation mechanism [J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(3): 34–35.
- [16] 司崇殿, 郭庆杰. 活性炭活化机理与再生研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2008, 14(5): 48–50.
Si C D, Guo Q J. Progress research on activation mechanism and regeneration of activated carbon [J]. *China Powder Science and Technology*, 2008, 14(5): 48–50.
- [17] Hu Q, Li J J, Hao Z P, et al. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, 149(1/3): 281–288.
- [18] 梅磊, 贺璐, 范垂钢, 等. 活性炭对低浓度萘的吸附性能 [J]. *过程工程学报*, 2014, 14(2): 253–257.
Mei L, He L, Fan C G, et al. Adsorption of naphthalene at low concentration on activated carbon [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2014, 14(2): 253–257.
- [19] Yoon Y H, Nelson J H. Application of gas-adsorption kinetics: 1. a theoretical-model for respirator cartridge service life [J]. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, 45(8): 509–516.
- [20] 顾霖, 贾李娟, 吴柳彦, 等. 超高交联树脂吸附乙酸乙酯蒸汽的动态穿透特性 [J]. *离子交换与吸附*, 2016, 32(3): 193–201.
Gu L, Jia L J, Wu L Y, et al. Dynamic characteristics of ethyl acetate adsorbed on hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2016, 32(3): 193–201.