

Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂 对甲苯的催化降解性能研究

杨玉玲¹,周家斌^{1*},陈东²,刘速¹

(1.西南石油大学化学化工学院,四川成都610500;
2.四川省生态环境科学研究院,四川成都610041)

摘要:以蜂窝状堇青石为载体,采用聚乙烯醇(PVA)溶液辅助涂覆法制备Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂,利用XRD、N₂吸附-脱附、SEM等方法对催化剂结构和性质进行表征。通过气相色谱分析催化剂对甲苯降解效果,考察了Pd的质量分数、堇青石煅烧时间及浆料涂覆次数对催化降解甲苯性能的影响。结果表明,ZSM-5分子筛具有较大比表面积,能有效负载Pd,在粘结剂的作用下与堇青石载体有效结合;制备的5%Pd/ZSM-5/堇青石对甲苯的催化降解效果最好,T₅₀和T₉₀分别为275℃和313℃;堇青石焙烧时间4h的催化效果最好;负载5%Pd质量分数的分子筛对堇青石涂覆6次时性能最优,制备的Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂显示出良好的催化氧化甲苯活性。

关键词:堇青石蜂窝陶瓷;Pd/ZSM-5分子筛;催化氧化;甲苯

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0169-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.035

Study on catalytic performance of Pd/ZSM-5/cordierite monolithic catalyst for degradation of toluene

YANG Yu-ling¹, ZHOU Jia-bin^{1*}, CHEN Dong², LIU Su¹

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2.Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Pd/ZSM-5/cordierite monolithic catalyst is prepared with honeycomb cordierite as carrier via PVA solution assisted coating method. The structure and properties of the catalyst are characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption and SEM. The performance of the catalyst for toluene degradation is investigated by means of gas chromatography. Effects of mass fraction of Pd, calcination time of cordierite and times of slurry coating on degradation of toluene over the catalyst are studied. Results show that ZSM-5 molecular sieve has a large specific surface area to load effectively Pd and bond with cordierite carrier under the action of binder. The prepared 5%Pd/ZSM-5/cordierite catalyst has the optimal catalytic activity for degradation of toluene. T₅₀ and T₉₀ are 275℃ and 313℃, respectively. It is shown that the catalyst has the best catalytic performance if cordierite has been calcined for 4 h. The catalyst with the optimal performance can be obtained if cordierite has been coated by ZSM-5 molecular sieve loaded with 5% Pd for 6 times. The prepared Pd/ZSM-5/cordierite monolithic catalyst shows a favorable catalytic activity for oxidation of toluene.

Key words: cordierite honeycomb ceramics; Pd/ZSM-5 molecular sieve; catalytic oxidation; toluene

挥发性有机污染物(VOCs)容易与空气中的氮氧化物发生光化学反应,导致近地面臭氧浓度增高;VOCs也会通过反应形成大气细粒子,影响大气环境质量,危害人体健康^[1]。VOCs污染控制技术主要包括热力燃烧法、等离子体法、光催化法、热催化氧化法等^[2-3],其中热催化氧化法被认为是治理VOCs最有效的技术之一,研发高效催化剂是提升该技术核心竞争力的关键。与传统颗粒状催化剂相比,整体式催化剂的床层压降低、传质效率高,在工业上应用广泛,能有效提高催化效率。

整体式催化剂一般由载体、涂层和活性组分组成^[4]。整体式载体具有规整的通道,涂层被负载在通道的内壁上,而活性组分则分布在涂层上^[5]。堇青石陶瓷载体因具有机械强度高、热膨胀系数低、热稳定性好的特点,是最常用的催化剂载体之一^[6]。由于堇青石材料表面光滑、比表面积较小,为了将活性组分与堇青石陶瓷载体结合牢固,通常需要在载体表面涂覆高比表面积的涂层^[7-8]。ZSM-5分子筛作涂层具有热稳定性、憎水性、比表面积大等优良特性,其均匀分布的微孔可以提高活性组分在分子筛

收稿日期:2020-08-19;修回日期:2021-05-06

基金项目:四川省科技厅重大科技专项(2019YFS0495)

作者简介:杨玉玲(1996-),女,硕士研究生,研究方向为热催化氧化VOCs,1724404687@qq.com;周家斌(1972-),男,博士后,教授,研究方向为环境材料与污染控制,通讯联系人,jbzhou@swpu.edu.cn。

中的分散度和利用率^[9]。整体式载体涂覆涂层后,还需嵌入活性组分。负载型 Pd 材料的研究最为广泛^[10-11],这是因为其具有较好的低温活性^[12-13]。笔者探究了 Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷整体式催化剂的制备方法,考察了堇青石煅烧时间、浆料涂覆次数对整体式催化剂活性的影响,并探究了不同负载量的 Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂对甲苯的催化降解活性。

1 试验材料与试剂

1.1 仪器与试剂

LD5100-1 电子天平;WGL-45B 电热鼓风干燥箱;美国 Bruker-D8 Advance 单晶衍射仪;Ankersmid 公司 BelSorp max 比表面积分析仪;德国蔡司 Merlin Compact 超高分辨率场发射扫描电镜;GC2014C 岛津气相色谱仪。

ZSM-5 分子筛 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 300$ 、堇青石载体 ($\phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)、硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 、65% 浓硝酸、聚乙烯醇 (PVA)、柠檬酸、聚乙二醇,均为分析纯。

1.2 实验方法

预处理:ZSM-5 分子筛于 500℃ 焙烧 4 h;将堇青石载体 ($\phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) 置于 10% 硝酸超声浸渍 12 h,蒸馏水洗至中性,干燥后在 500℃ 焙烧 4 h。

等体积浸渍法制备 Pd/ZSM-5:取一定量硝酸钯溶于纯水中,搅拌均匀后加入一定量 ZSM-5 分子筛,陈化 5 h,于 120℃ 烘箱中干燥 12 h,取出研磨至粉末,置于马弗炉中 550℃ 焙烧 4 h。

涂覆法制备 Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷整体式催化剂:取一定量聚乙烯醇 (PVA)、柠檬酸、聚乙二醇溶于纯水中,80℃ 搅拌 30 min,加入 5% Pd/ZSM-5,搅拌均匀后加入堇青石,浸渍 30 min,吹出孔内多余液体,100℃ 烘箱中干燥 2 h,重复负载 6 次后于马弗炉中 500℃ 焙烧 4 h。

1.3 性能评价

催化剂评价装置如图 1 所示,该装置由甲苯发

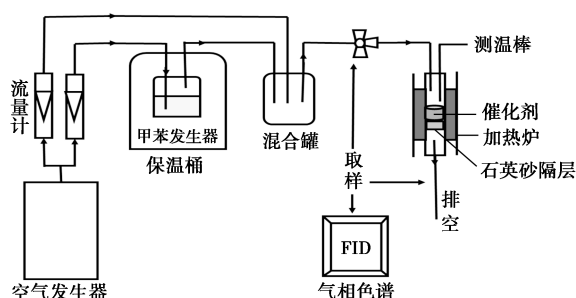


图 1 整体式催化剂催化燃烧评价装置

生器、加热炉和石英管反应器组成。

反应气体混合物的成分包含甲苯和空气,通过置于 0℃ 冰水浴中的鼓泡瓶生成,操作条件如表 1 所示。通过配备火焰离子化检测器 (FID) 和热导率检测器 (TCD) 的气相色谱仪 (GC-2014, 岛津) 在特定温度下对反应物和产物进行定量分析。根据以下方程式计算甲苯转化率 η :

$$\eta = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

式中: C_0 和 C 分别代表甲苯的入口和出口浓度。

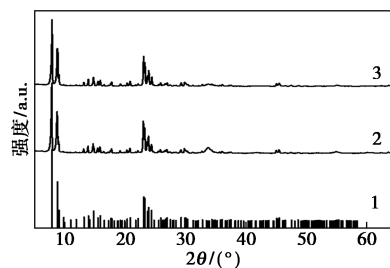
表 1 催化剂评价装置的操作条件

操作条件	数值
堇青石规格/mm	$\phi 15 \times 20$
甲苯质量分数/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1000
反应温度/K	423~773
气体总流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	570
石英管总长度(中心长度)/cm	50(30)
石英管内径/mm	16

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

不同质量分数的 Pd/ZSM-5 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,ZSM-5 分子筛典型的 5 个衍射峰分别在 7.9、8.8、23.1、23.7、24.4°,并且呈现 MFI 结构的典型特征峰^[14],且分别对应 101、200、501、151、133 晶面,说明 ZSM-5 分子筛有完整的晶型及高纯度。同时 2θ 为 29.3、33.5、33.8、54.8° 处出现 PdO (PDF 85-0624) 的特征衍射峰,但图中未见 Pd 的特征峰,推测活性组分以 PdO 形式存在,或因为 Pd 质量分数较小,分散均匀,信号峰较弱,而分子筛的特征峰强度太大,覆盖了其衍射峰。比较 5% Pd/ZSM-5 和 2% Pd/ZSM-5 催化剂的 XRD 图谱可知,由于 2% Pd/ZSM-5 中 Pd 质量



1—ZSM-5;2—5% Pd/ZSM-5;3—2% Pd/ZSM-5

图 2 5% Pd/ZSM-5 和 2% Pd/ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

分数较小, PdO 的特征峰较弱, 同时随着 Pd 质量分数的增加样品结晶度增加。

2.2 N₂ 吸附-脱附表征结果

ZSM-5 分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3 所示。由图 3 可知, 在相对压力较低时, 曲线偏向于 Y 轴, 由于微孔较多, 产生微孔内的强吸附势, 说明分子筛材料与 N₂ 有较强的作用力, 属于 I 型吸附-脱附等温线。在 p/p_0 大于 0.9 的高压段时, 吸附脱附曲线没有完全重合, 表明存在 H₄ 型滞后环, 微弱的滞后现象表明分子筛粒子大小不均匀, 同时存在局部粒子堆砌的现象。

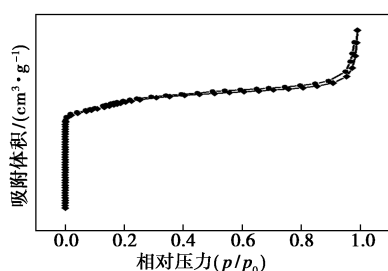


图 3 ZSM-5 的 N₂ 吸附-脱附等温线

通过 BET 测得 ZSM-5 分子筛的结构参数可知, ZSM-5 分子筛比表面积较大 (332.22 m²/g), 能有效提高反应物和产物的传质效率, 使得活性组分在其表面的分散度提高, 孔容为 0.2663 cm³/g, 孔径分布图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 孔分布集中, 具有较小的孔径, 孔径分布大多集中在 0.5104 nm。

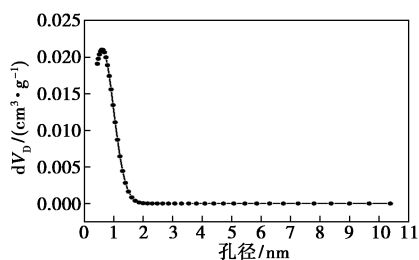
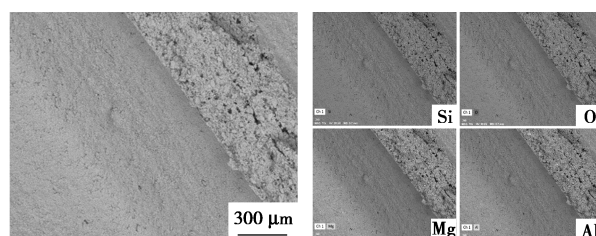


图 4 ZSM-5 分子筛孔隙大小分布图

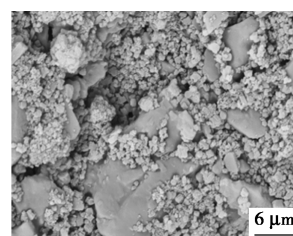
2.3 SEM 表征结果

空白堇青石、5% Pd-ZSM-5/堇青石的 SEM 图及空白堇青石的 EDS 元素图如图 5 所示。由图 5 (a) 中可以看出, 堇青石经稀硝酸处理后产生不均匀的孔道和小颗粒, 其表面粗糙程度增加, 孔隙率增大, 但表面结构分布均匀。未负载活性组分的堇青石载体经酸处理后比表面积增加, 能有效支撑 ZSM-5 分子筛, 有利于分子筛和活性组分的附着。由图 5 (b) 中可以看出, 活性物质呈颗粒状均匀负载

于堇青石载体上。为研究堇青石表面元素的组成和分布, 进行了 EDS 映射图像。由图 5 中可以看出, 堇青石载体主要由 Si、Al、Mg、O 等组成。堇青石中 Si 的质量分数为 20.36%; Al 的质量分数为 11.02%; Mg 的质量分数为 14.64%; O 的质量分数为 53.98%。



(a) 空白堇青石

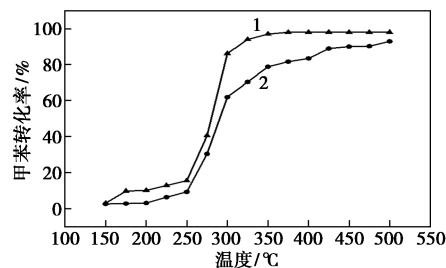


(b) 5% Pd-ZSM-5/堇青石

图 5 空白堇青石的 SEM 图及 EDS 元素图、5% Pd-ZSM-5/堇青石的 SEM 图

2.4 Pd 的质量分数对催化剂活性的影响

通过控制 Pd(NO₃)₂ 的加入量, 分别制备了不同质量分数 Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷催化剂, 其催化效果如图 6 所示。由图 6 可知, 2% Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 475℃, 5% Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 313℃, 将 Pd/ZSM-5 分子筛涂覆于堇青石蜂窝陶瓷时因搅拌可导致 Pd 分散于溶液中, 浆料中活性组分的残留, 使得真正负载于堇青石上 Pd 的质量分数很低, 故增加 Pd 在分子筛的质量分数有助于增加 Pd 堇青石的负载量。



1—5% Pd/ZSM-5; 2—2% Pd/ZSM-5

图 6 不同质量分数的 Pd/ZSM-5/堇青石催化剂的催化效果

2.5 堇青石煅烧时间对催化剂活性的影响

将 5% Pd/ZSM-5 分子筛涂覆于堇青石蜂窝陶瓷上制备 5% Pd/ZSM-5/蜂窝陶瓷,重复负载 6 次后在马弗炉中 500℃ 分别焙烧 1、2、4、8 h,催化效果如图 7 所示。由图 7 可知,当焙烧时间为 4 h 时催化效果最佳,其 T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 324℃,当焙烧时间太短时,活性组分不能充分进入堇青石孔道,焙烧时间太长使得粘结剂性能降低,涂层易脱落,使得堇青石蜂窝陶瓷机械强度降低。

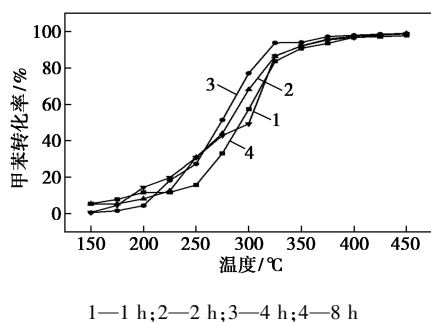


图 7 5% Pd/ZSM-5/堇青石不同焙烧时间对比

2.6 浆料涂覆次数对催化剂活性的影响

浆料涂覆次数对催化活性的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出,对 5% Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂进行 3、6、9 次涂覆,在粘结剂的辅助下 ZSM-5 分子筛迅速粘结在堇青石表面。涂覆量随着涂覆次数的增加而增加,但随着次数的增加,涂覆量增加缓慢并低于前期负载量。第 3 次涂覆时涂覆率为 3.20%,理论 Pd 负载量为 0.001 6 g;当涂覆第 6 次时增量趋于平缓,涂覆率达到 4.62%,理论 Pd 负载量为 0.002 3 g;第 9 次的涂覆率为 3.79%,理论 Pd 负载量为 0.001 9 g,涂覆量反而下降。这是因为堇青石载体具有稳定的孔结构、表面积等物理性质,通过粘结剂涂覆在堇青石表面的 ZSM-5 分子筛达到饱和,因此涂覆率随着涂覆次数趋于稳定,若堇青石表面的涂层已经饱和后继续涂覆,分子筛涂层不仅会堵塞孔道还会相互粘结使粘结强度降低,

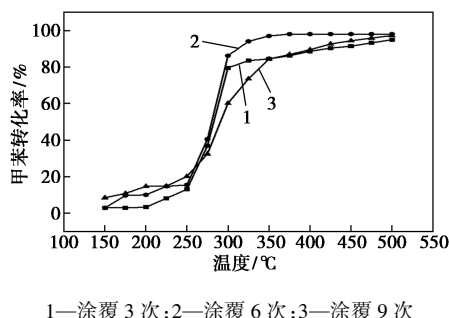


图 8 涂覆次数对涂覆效果的影响

当甲苯气流快速通过堇青石孔道,其表面涂层易脱落。涂覆次数影响着涂层负载量,负载量增加使得 ZSM-5 分子筛增加,能有效吸附环境中的甲苯,增加活性物质与甲苯的接触,同时活性物质的增加能加快甲苯的降解,从而影响整体式催化剂的催化活性。通过分析确定蜂窝体涂覆第 6 次可以达到最大涂覆率,其 T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 313℃。

2.7 催化机理讨论

目前负载型 Pd 基催化剂的价态仍存在着争议, Demoulin 等^[15] 研究发现氧化态 ($\text{PdO}/\text{Pd}^{2+}$) 是催化氧化的活性位点。He 等^[16] 和 Padilla 等^[17] 研究表明,混合态 Pd/PdO_x ($0 < x \leq 1$) 利于活性物质 Pd 在载体表面分散,对催化氧化起关键性作用。根据 Eley-Rideal 机理及 Langmuir-Hinshelwood 理论推测^[18], Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂催化氧化甲苯的催化机理为氧活化催化机理^[19],其反应机理图如图 9 所示,催化剂表面吸附的 O_2 解离形成活性 O^{2-} 离子,金属态 Pd^0 失去电子形成 $\text{PdO}(\text{Pd}^{2+})$, O^{2-} 离子与 Pd^{2+} 离子结合形成 Pd—O 键;同时甲苯中的 C 和 H 与晶格氧 O^{2-} 相结合生成 CO_2 和 H_2O , 而 Pd^{2+} 被甲苯还原成 Pd^0 。

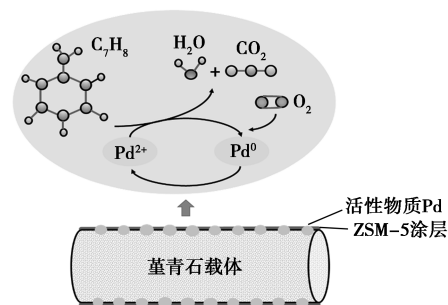


图 9 Pd/ZSM-5/堇青石催化氧化甲苯的反应机理

3 结论

(1) 5% Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂催化性能最优, T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 313℃, 而 2% Pd/ZSM-5/堇青石催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 275℃ 和 475℃。

(2) 催化剂焙烧时间影响粘结剂粘结性能以及载体的机械强度,焙烧时间对催化剂活性影响顺序如下:焙烧 4 h > 焙烧 2 h > 焙烧 1 h > 焙烧 8 h。

(3) 涂层涂覆次数影响堇青石载体表面负载量,涂覆 6 次催化剂负载量最大且活性最优,涂覆次数过多会使堇青石孔道堵塞,分子筛也会在堇青石

表面结块脱落,从而降低催化活性。

(4)表征结果表明,ZSM-5分子筛作为涂层拥有较大比表面积,将活性组分与堇青石载体有效结合,活性组分均匀分散,有效提高了物质间的传质效率,使得制备出的Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂能有效催化氧化甲苯,具有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Qu J F, Chen D Y, Li N J, *et al.* Construction of Pd-Modified NiCoO_x hollow nanospheres with surface hydroxyls and oxygen vacancies for highly enhanced catalytic toluene oxidation activity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(28): 10581-10587.
- [2] Han W L, Dong F, Zhao H J, *et al.* Exploring the influence of Pd species valence state and chemisorbed oxygen concentration on the catalytic oxidation performance of toluene[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2019, 23(2): 110-125.
- [3] Muhammad S K, Shaikh A R, Mohammad M H, *et al.* Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review[J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.
- [4] Xiao C, Yang Y, Meng D, *et al.* Stable and active monolithic palladium catalyst for catalytic oxidation of methane using nanozeolite silicalite-1 coating cordierite[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 531: 197-202.
- [5] Vesna T, Franjo J. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 311: 112-121.
- [6] 汪红.用于NO氧化的高硅ZSM-5改性及其整体催化剂的原位合成[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [7] 张腾.TS-1催化环己酮氨肟化反应的研究[D].天津:天津大学,2015.
- [8] Cimino S, Landi G, Lisi L, *et al.* Rh-La (Mn, Co)O₃ monolithic catalysts for the combustion of methane under fuel-rich conditions[J]. Catalysis Today, 2006, 117(4): 454-461.
- [9] 那金丹.ZSM-5/MCM-41复合材料的合成及其催化裂解性能研究[D].天津:天津大学,2013.
- [10] Masui T, Imadzu H, Matsuyama N, *et al.* Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/gamma-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 1106-1109.
- [11] Bychkov V Y, Tyulenin Y P, Gorenberg A Y, *et al.* Evolution of Pd catalyst structure and activity during catalytic oxidation of methane and ethane[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 485: 1-9.
- [12] Barakat T, Rooke J, Cousin R, *et al.* Investigation of the elimination of VOC mixtures over a Pd-loaded V-doped TiO₂ support[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38: 2066-2074.
- [13] He C, Zhang F, Yue L, *et al.* Nanometric palladium confined in mesoporous silica as efficient catalysts for toluene oxidation at low temperature[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 111: 46-57.
- [14] He J Q, Chen D Y, Li N J, *et al.* Controlled fabrication of mesoporous ZSM-5 zeolite-supported PdCu alloy nanoparticles for complete oxidation of toluene[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 265: 118560.
- [15] Demoulin O, Rupprechter G, Seunier I, *et al.* Investigation of parameters influencing the activation of a Pd/gamma-alumina catalyst during methane combustion[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20454-20462.
- [16] He C, Li P, Cheng J, *et al.* Synthesis and characterization of Pd/ZSM-5/MCM-48 biporous catalysts with superior activity for benzene oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 382(2): 167-175.
- [17] Padilla J M, Del Angel G, Navarrete J, *et al.* Improved Pd/gamma-Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion[J]. Catalysis Today, 2008, 133-135: 541-547.
- [18] García J R, Bidabehere C M, Sedran U. Diffusion controlled LHHW kinetics. Simultaneous determination of chemical kinetic and equilibrium adsorption constants by using the Weisz-Prater approach[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 172: 444-452.
- [19] Saqlain M A, Hussain A, Siddiq M, *et al.* A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 519: 27-33. ■
- [5] 史志强,赵东,封严,等.甲基丙烯酸丁酯接枝改性纤维素纤维的制备与吸附性能研究[J].化工新型材料,2016,44(5): 196-199.
- [6] 常刚,魏晓奕,李积华,等.甘蔗渣纤维素的改性研究进展[J].广东化工,2015,42(12): 122-123.
- [7] 劳超,杨晓光,李一,等.甘蔗渣纤维素的改性及应用进展[J].广州化学,2017,42(2): 71-76.
- [8] 陆平,王晓丽,彭士涛,等.高吸油材料的研究进展[J].现代化工,2019,39(4): 22-26.
- [9] 徐德增,刘智超,赵婷,等.离子液体中均相制备纤维素/AM/BMA接枝共聚物的研究[J].化工新型材料,2013,41(2): 73-75.
- [10] 刘传富,张爱萍,李维英,等.均相体系中纤维素化学改性研究概述[J].中国科学:化学,2012,42(5): 591-605.
- [11] Richard P Swatloski, Scott K Spear, John D Holbrey, *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [12] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, *et al.* Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 17-25.
- [13] Guo J X, Zhang D Y, Liu C B. A theoretical investigation of the interactions between cellulose and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 2010; 9(3): 611-624.
- [14] 石锦志,李状,廖兵,等.离子液体[bmim]Cl对甘蔗渣中纤维素的溶解与再生[J].化工进展,2010,29(11): 2183-2197.
- [15] Wei X Y, Wang Q H, Li J H, *et al.* Homogeneous grafting of bagasse cellulose in ionic liquid[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235: 2371-2374.
- [16] 李婷婷.离子液体均相介质中合成功能性纤维素材料[D].包头:内蒙古科技大学,2015:44-50.
- [17] 王林风,程远超.硝酸乙醇法测定纤维素含量[J].化学研究,2011,22(4): 52-55. ■

(上接第168页)