

过渡金属负载 Al-SBA-16 分子筛催化剂的制备、表征及性能研究

孟杰^{1*}, 刘经纬¹, 朱伟¹, 汪洋¹, 管国锋²

(1. 中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 江苏南京 210048;
2. 南京工业大学, 江苏南京 210008)

摘要:以凹凸棒土为原料制备 Al-SBA-16 分子筛, 分别负载 Mn 和 Co 制备 Mn/Al-SBA-16、Co/Al-SBA-16 催化剂, 考察其对甲苯、乙酸甲酯、乙醇的催化燃烧性能。结果表明, 随着 Mn 或 Co 负载量的增加, 催化剂的比表面积和孔容逐渐减小。当 Mn 或 Co 元素质量分数为 8% 时, 催化剂性能最佳; 当甲苯、乙酸甲酯、乙醇质量分数分别为 2 000、10 000、6 000 $\mu\text{g/g}$ 及空速为 20 000 h^{-1} 时, 8% Mn/Al-SBA-16 和 8% Co/Al-SBA-16 能够分别将甲苯的 T_{90} 降低至 340 $^{\circ}\text{C}$ 和 343 $^{\circ}\text{C}$, 将乙酸甲酯的 T_{90} 降低至 313 $^{\circ}\text{C}$ 和 320 $^{\circ}\text{C}$, 将乙醇的 T_{90} 降低至 236 $^{\circ}\text{C}$ 和 222 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词:凹凸棒土; 分子筛; 甲苯; 乙酸甲酯; 乙醇; 催化燃烧

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0219-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.041

Preparation, characterization and oxidation performance of transition metal supported Al-SBA-16 catalysts

MENG Jie^{1*}, LIU Jing-wei¹, ZHU Wei¹, WANG Yang¹, GUAN Guo-feng²

(1. Nanjing Research Institute, Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China;
2. Nanjing Tech University, Nanjing 210008, China)

Abstract: A series of Mn/Al-SBA-16 and Co/Al-SBA-16 catalysts are prepared from attapulgite, and used to catalyze the combustion of toluene, methyl acetate and ethanol. It is found that with the increasing content of Mn or Co, both specific surface area and pore volume of the catalyst decrease gradually. The catalyst exhibits the best performance when the loading content of Mn or Co reaches 8 wt.%. As the concentrations of toluene, ethanol and methyl acetate are 2 000, 6 000 and 10 000 ppm, and the space velocity is 20 000 h^{-1} , the T_{90} of toluene, ethanol and methyl acetate can be reduced to 340 $^{\circ}\text{C}$, 236 $^{\circ}\text{C}$ and 313 $^{\circ}\text{C}$, respectively by 8% Mn/Al-SBA-16, which can be reduced to 343 $^{\circ}\text{C}$, 222 $^{\circ}\text{C}$ and 320 $^{\circ}\text{C}$, respectively by 8% Co/Al-SBA-16 catalyst.

Key words: attapulgite; molecular sieve; toluene; methyl acetate; ethanol; catalytic combustion

挥发性有机化合物 (VOCs) 是造成大气污染的主要成分, VOCs 治理可分为回收和销毁两类。回收技术如吸附、吸收等^[1]。销毁技术包括生物降解、催化燃烧、光催化等^[2]。催化燃烧法是工业中应用比较广泛的 VOCs 治理方法^[3-4], 其核心是催化剂, 催化剂主要由活性组分与载体两部分组成。贵金属催化剂研究较早, 但贵金属存在价格高昂、易中毒等缺陷, 而过渡金属催化剂价格较低、抗中毒性能较好, 近年来, 已逐渐成为催化燃烧领域研究热点^[5-6]。载体对催化剂活性和稳定性同样有重要的影响, 目前应用较多的载体有氧化铝、氧化硅、分子筛等^[7-8]。

SBA 系列有序介孔分子筛因为具有较厚的孔壁, 具备了较好的水热稳定, 是催化剂的优良载

体^[9], SBA-16 是具有三维介孔笼状结构的分子筛, 具有良好的孔道连通性, 这种特殊的结构能够加快反应物和产物的传输与分离。Zhang 等^[10]采用浸渍法制备了高表面积 (504 ~ 835 m^2/g) 的 $\text{MnO}_x/\text{SBA-16}$ 催化剂, 考察了其催化燃烧甲苯的性能。结果表明, $\text{MnO}_x/\text{SBA-16}$ 催化剂活性优于普通 MnO_2 催化剂, 在反应温度 380 $^{\circ}\text{C}$ 、空速为 20 000 h^{-1} 时, 甲苯消耗率为 204.5 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。 $\text{MnO}_x/\text{SBA-16}$ 活性的提升得益于较高的比表面积以及锰氧化物在 SBA-16 表面的高度分散。近年来, 以廉价的无机硅取代有机硅制备有序介孔分子筛已成为现阶段一个热点方向。Li 等^[11]以粉煤灰为硅源, 采用碱熔-水热法制备了 SBA-15 介孔分子筛, 并进行了氨基功能化改性, 考察了其在水溶液中铅离子的吸附

收稿日期: 2022-01-26; 修回日期: 2022-05-12

作者简介: 孟杰 (1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为化学工程与工艺, 通讯联系人, mengjie.yzsh@sinopec.com。

性能。该材料对于铅离子的吸附性能优异,对于 Pb^{2+} 质量浓度为 100 mg/L 的水溶液,在 30℃ 下吸附 60 min 后, Pb^{2+} 去除率大于 98%,且材料制备成本较低,因此具有较高的实际应用价值。

凹凸棒土(ATP)中含有丰富的硅氧基团,具有与多孔分子筛相同的硅氧骨架,是制备硅基分子筛的优良材料。同时,根据产地的不同,凹凸棒土骨架结构中除了富含镁铝离子,也含铁、锰、钠、钾等多种金属离子,通过适当的预处理,可以对凹凸棒土进行结构改造,制备具有多种功能特性的分子筛^[12]。

笔者从凹凸棒土的活化与结构改造出发,利用凹凸棒土的结构特性与元素组成,以原位晶化的方式制备 Al-SBA-16 有序介孔硅铝分子筛;针对特定的 VOCs 优选过渡金属元素对分子筛进行修饰,通过复合材料的结构与性能表征和催化燃烧性能测试,考察了分子筛的表面性质和孔道结构、过渡金属负载量和负载方式对催化燃烧活性的影响。

1 实验部分

1.1 原料

凹凸棒土,粒径为 300 目,江苏盱眙生产;聚乙二醇 4000,广东光华生产;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),永华化学生产;盐酸、无水乙醇,上海凌峰生产;氢氧化钠,西陇科学生产;50%硝酸锰溶液、甲苯、六水合硝酸钴、乙酸甲酯,国药集团生产。

1.2 M/Al-SBA-16 催化剂的制备

1.2.1 分子筛的制备

首先称取凹凸棒土与盐酸水溶液并在 40℃ 下搅拌 4 h。抽滤洗涤至中性,干燥后在行星球磨机中球磨 2 h 得到酸化凹凸棒土。随后,采用氢氧化钠与酸化凹凸棒土在 600℃ 下熔融,再以去离子水稀释获得硅铝源。称取一定量的 P123 与 F127(P123 与 F127 质量比为 1:5)于烧杯中,加入 137 mL (2 mol/L)的盐酸水溶液,在室温下搅拌 1 h。随后加入 230 mL 硅铝源,并用 2 mol/L 盐酸调节溶液 pH,将上述混合溶液于 37℃ 水浴下搅拌 20 h。随后在 100℃ 下水热反应 36 h。将所得样品抽滤洗涤至中性,于 80℃ 干燥 24 h。干燥后样品经研磨后置于马弗炉中于 550℃ 下焙烧 5 h 得有序介孔分子筛 Al-SBA-16。

1.2.2 催化剂制备

采用超声辅助浸渍制备过渡金属负载的 Al-SBA-16 催化剂。首先配制 0.1 mol/L 的硝酸锰或

硝酸钴水溶液,取制备的 Al-SBA-16 分子筛与一定量的硝酸锰、硝酸钴水溶液混合并加入去离子水至混合溶液总体积为 50 mL,超声浸渍 30 min,超声频率为 28 kHz,超声功率为 300 W/m²,超声温度为 20℃,将超声浸渍的混合溶液置于 80℃ 水浴下搅拌蒸干,随后在 100℃ 干燥 24 h,干燥样品经研磨后置于马弗炉中,在 550℃ 焙烧 5 h,制得 Mn、Co 元素质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用荷兰 Philips X'pert MPD ProX 射线衍射仪采集样品的 XRD 图谱。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 吸附仪采集样品的 N₂ 吸附-脱附曲线。利用日本 JEOL 公司生产的 JEOL-794 型透射电子显微镜采集样品的微观结构 TEM 图。

1.4 催化剂的性能测试

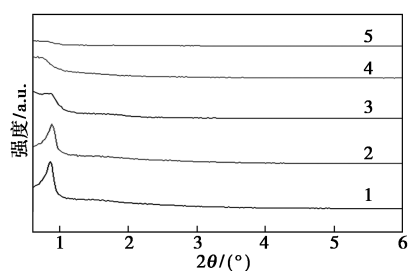
采用程序升温氧化技术(TPO)对催化剂的活性进行测试,催化剂粒径为 40~60 目,催化剂质量为 100 mg,混合 300 mg 石英砂(40~60 目)用石英棉装填并固定在石英管中。空速为 20 000 h⁻¹,原料气甲苯体积分数为 2 000 μL/L,乙醇体积分数为 6 000 μL/L,乙酸甲酯质量分数为 10 000 μg/g。测试过程中,升温速率为 2℃/min,根据气相色谱测定出催化氧化反应前后 VOCs 的峰面积,采用面积归一法计算 VOCs 的转化率。

2 结果与讨论

2.1 M/Al-SBA-16 催化剂的表征

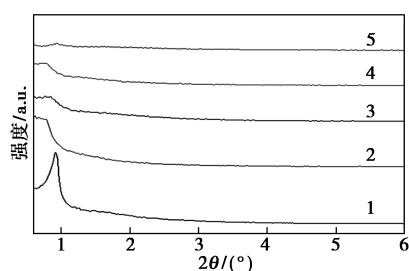
2.1.1 XRD 分析

不同 Mn、Co 质量分数的 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,催化剂在衍射角 2θ 为 0.5~1° 范围内出现归属于 Al-SBA-16 分子筛的(110)晶面的衍射峰,随着负载量的提升,衍射峰的强度逐渐减弱,说明催化剂的孔道规整度与有序性降低,随着负载量的提升,Mn、Co 物种在分子筛孔道以及表面的团聚破坏了分子筛的结构。Mn 引入后,在 Mn/Al-SBA-16 中逐渐出现了 α -MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的衍射峰;而 Co/Al-SBA-16 的衍射峰出现在 2θ 分别为 31.3、36.9、45.1、59.4° 和 65.4° 处,分别归属为尖晶石相 Co₃O₄ 的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。随着 Mn 或 Co 负载量的增加,对应 MnO₂、Mn₂O₃ 和 Co₃O₄ 衍射峰的强度逐渐增加。



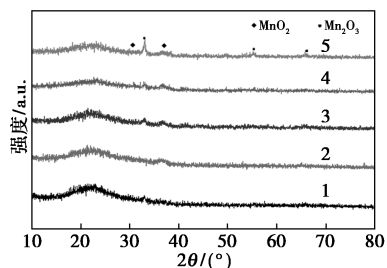
1—2% Mn/Al-SBA-16; 2—4% Mn/Al-SBA-16;
3—6% Mn/Al-SBA-16; 4—8% Mn/Al-SBA-16;
5—10% Mn/Al-SBA-16

(a) Mn/Al-SBA-16 小角 XRD



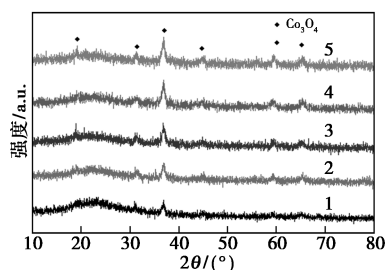
1—2% Co/Al-SBA-16; 2—4% Co/Al-SBA-16;
3—6% Co/Al-SBA-16; 4—8% Co/Al-SBA-16;
5—10% Co/Al-SBA-16

(b) Co/Al-SBA-16 小角 XRD



1—2% Mn/Al-SBA-16; 2—4% Mn/Al-SBA-16;
3—6% Mn/Al-SBA-16; 4—8% Mn/Al-SBA-16;
5—10% Mn/Al-SBA-16

(c) Mn/Al-SBA-16 广角 XRD



1—2% Co/Al-SBA-16; 2—4% Co/Al-SBA-16;
3—6% Co/Al-SBA-16; 4—8% Co/Al-SBA-16;
5—10% Co/Al-SBA-16

(d) Co/Al-SBA-16 广角 XRD

图1 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 的 XRD 图谱

2.1.2 N₂ 吸附-脱附分析

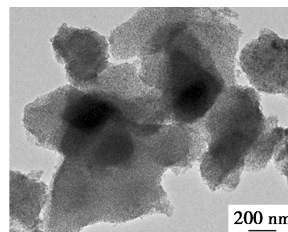
Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 的孔结构性性质如表 1 所示。由表 1 中可以看出,负载 Mn 或 Co 后,催化剂的孔径分布随着负载量的增加呈下降趋势,同时,随着 Mn 或 Co 负载量的增加,催化剂的比表面积和孔容逐渐降低,比表面积分别从 581 m²/g 降至 352 m²/g (10% Mn/Al-SBA-16) 和 263 m²/g (10% Co/Al-SBA-16),孔容分别从 0.771 cm³/g 降至 0.452 cm³/g (10% Mn/Al-SBA-16) 和 0.360 cm³/g (10% Co/Al-SBA-16)。

表 1 Al-SBA-16、Mn/SBA-16 和 Co/SBA-16 的孔结构性性质

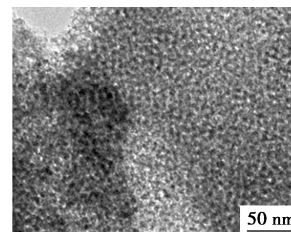
Catalyst samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/ Å	孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)
Al-SBA-16	581	55.3	0.771
2% Mn/Al-SBA-16	548	48.2	0.681
4% Mn/Al-SBA-16	491	47.0	0.648
6% Mn/Al-SBA-16	458	45.2	0.563
8% Mn/Al-SBA-16	425	43.9	0.502
10% Mn/Al-SBA-16	352	43.2	0.452
2% Co/Al-SBA-16	541	47.8	0.674
4% Co/Al-SBA-16	425	45.2	0.543
6% Co/Al-SBA-16	413	43.1	0.494
8% Co/Al-SBA-16	352	42.2	0.379
10% Co/Al-SBA-16	263	38.4	0.360

2.1.3 TEM 分析

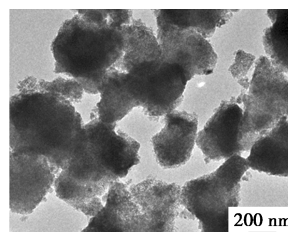
Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 的 TEM 图如图 2 所示。由图 2(a)~图 2(f)中可以看出,Mn 或少量 Co 引入后并未破坏分子筛的基本孔道结构,催化剂仍表现为有序孔道结构。部分孔道的中



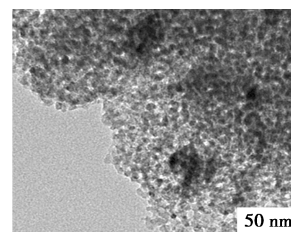
(a) 2% Mn/Al-SBA-16



(b) 2% Mn/Al-SBA-16



(c) 8% Mn/Al-SBA-16



(d) 8% Mn/Al-SBA-16

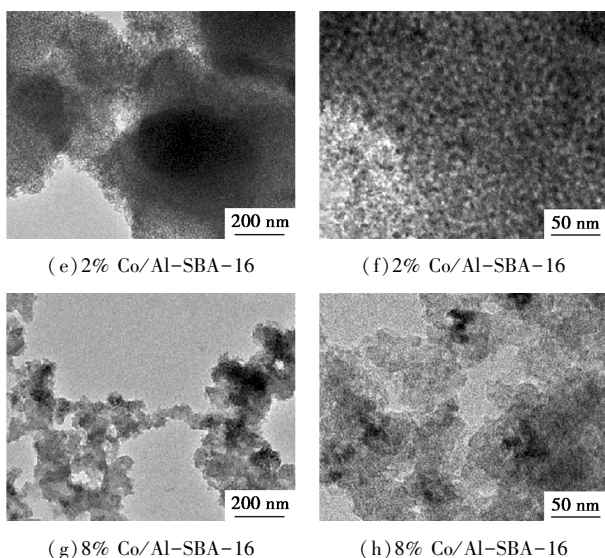
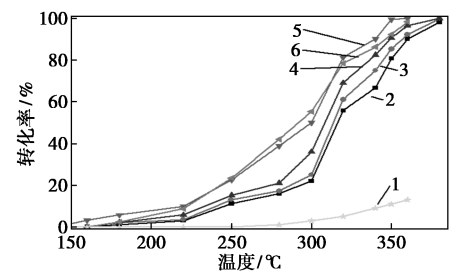


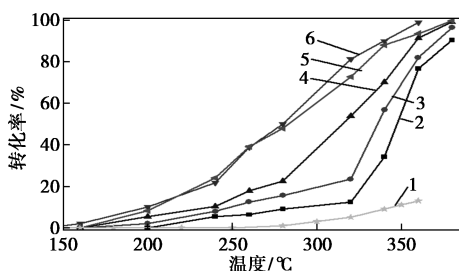
图 2 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 的 TEM 图
心呈现灰黑色,说明 Mn 或 Co 已经成功进入分子筛的孔道中。从图 2(g) 和图 2(h) 中可以看出,过量 Co 的负载会破坏分子筛的孔结构,导致其比表面积下降,与 N₂ 吸附-脱附表征结果一致。

2.2 催化剂的性能评价

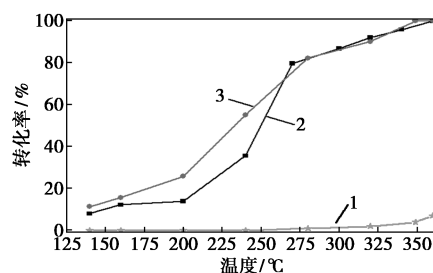
以甲苯、乙酸甲酯、乙醇为评价对象,体积分数分别为 2 000、10 000、6 000 μL/L,空速为 20 000 h⁻¹,评价了 Al-SBA-16 负载锰或钴的催化燃烧活性,结果如图 3 所示。



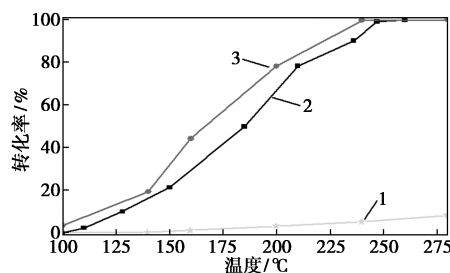
1—Al-SBA-16;2—2% Mn/Al-SBA-16;
3—4% Mn/Al-SBA-16;4—6% Mn/Al-SBA-16;
5—8% Mn/Al-SBA-16;6—10% Mn/Al-SBA-16;
(a) Mn/Al-SBA-16 催化燃烧甲苯活性



1—Al-SBA-16;2—2% Co/Al-SBA-16;
3—4% Co/Al-SBA-16;4—6% Co/Al-SBA-16;
5—8% Co/Al-SBA-16;6—10% Co/Al-SBA-16
(b) Co/Al-SBA-16 催化燃烧甲苯活性



1—Al-SBA-16;2—8% Mn/Al-SBA-16;
3—8% Co/Al-SBA-16
(c) 样品的乙酸甲酯催化燃烧活性



1—Al-SBA-16;2—8% Mn/Al-SBA-16;
3—8% Co/Al-SBA-16
(d) 样品的乙醇催化燃烧活性

图 3 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 的活性测试图

由图 3(a)、图 3(b) 中可以看出,2 种催化剂均能在 400℃ 以下实现甲苯的完全转化,主要得益于 Al-SBA-16 分子筛较大的比表面积和适宜的孔径,有利于甲苯分子在孔道内扩散,促进催化反应的进行。随着 Mn 或 Co 质量分数的增加,催化剂的活性逐渐提高,当 Mn 或 Co 元素质量分数达到 8% 时,催化剂的活性最佳,8% Mn/Al-SBA-16 能够将甲苯的 T₉₀ 降低至 340℃,8% Co/Al-SBA-16 能够将甲苯的 T₉₀ 降低至 343℃。进一步增大 Mn 或 Co 质量分数时,催化剂的性能出现下降。这是由于 Mn 或 Co 的质量分数过大,堵塞了催化剂的孔道结构,导致催化剂活性的下降。进一步考察了 8% Mn/Al-SBA-16 和 8% Co/Al-SBA-16 催化燃烧乙酸甲酯和乙醇的性能,结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示。由图 3(c) 和图 3(d) 中可以看出,8% Mn/Al-SBA-16 能分别将乙酸甲酯和乙醇的 T₉₀ 降低至 313℃ 和 236℃,8% Co/Al-SBA-16 能分别将乙酸甲酯和乙醇的 T₉₀ 降低至 320℃ 和 222℃。

3 结论

以 Al-SBA-16 分子筛为载体,采用超声辅助浸渍将 Mn 或 Co 负载于分子筛表面与孔道中,制备出

一系列 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 催化剂。利用 XRD、N₂ 吸附-脱附、TEM 等对催化剂的物化性质进行表征。以甲苯、乙酸甲酯、乙醇为催化燃烧对象,考察 Mn 或 Co 质量分数对催化活性的影响,研究发现,较低元素质量分数的 Mn 或 Co 引入对分子筛的孔结构没有造成破坏, Mn 引入后主要以 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的形式负载在分子筛的孔道中,而 Co 主要以 Co₃O₄ 的形式存在。当 Mn 或 Co 的元素质量分数为 8% 时,催化剂的性能最佳。甲苯体积分数为 2 000 μL/L、乙酸甲酯体积分数为 10 000 μL/L、乙醇体积分数为 6 000 μL/L、处理空速为 20 000 h⁻¹ 时,8% Mn/Al-SBA-16 和 8% Co/Al-SBA-16 能够分别将甲苯的 T₉₀ 降低至 340℃ 和 343℃,将乙酸甲酯的 T₉₀ 降低至 313℃ 和 320℃,将乙醇的 T₉₀ 降低至 236℃ 和 222℃。

参考文献

- [1] 田洁,刘宝友.VOCs 治理技术分析 & 研究进展[J].现代化工,2020,40(4):30-35.
- [2] 牛茜,李兵,徐校良,等.催化燃烧法处理挥发性有机化合物研究进展[J].现代化工,2013(11):19-23.
- [3] Boycheva S,Zgureva D,Vaclavikova M,et al.Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation[J].Journal of Hazardous Materials,2019,361:374-382.
- [4] Qiao P,Xu S,Zhang D,et al.Sub-10 nm Au-Pt-Pd alloy trimetallic nanoparticles with a high oxidation-resistant property as efficient and durable VOC oxidation catalysts [J]. Chemical Communications,2014,50(79):11713-11716.
- [5] Zuo S, Sun X, Lv N, et al. Rare earth-modified kaolin/NaY-supported Pd-Pt bimetallic catalyst for the catalytic combustion of benzene[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6(15):11988-11996.
- [6] Li S, Wang H, Li W, et al. Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor[J].Applied Catalysis B: Environmental,2015,166-167:260-269.
- [7] Rooke J C, Barakat T, Finol M F, et al. Influence of hierarchically porous niobium doped TiO₂ supports in the total catalytic oxidation of model VOCs over noble metal nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2013,142-143:149-160.
- [8] Zhang X, Zhang F, Chan K Y, et al. The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support[J].Materials Letters,2004,58(22-23):2872-2877.
- [9] 马晶,强亮生,薛娟琴.改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展[J].现代化工,2012,32(1):9-13.
- [10] Zhang Y, Zhang L, Deng J, et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of MnO_x/SBA-16 for toluene oxidation[J].Materials Science and Energy Engineering,2015,5:154-167.
- [11] Li G, Wang B D, Sun Q, et al. Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2017,252:405-115.
- [12] Bing G, Lin X, Yuan Z. Natural clay attapulgite as the raw material for synthesis of Al/Ti/Mg-containing mesoporous silicates with cubic, 3D hexagonal, and lamellar mesostructures [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,2018,85(3):638-646. ■
- [13] Yan X, Liu B, Huang J, et al. Dual template preparation of MFI zeolites with tuning catalytic properties in alkylation of mesitylene with benzyl alcohol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(8):2924-2932.
- [14] Wang S, Tian R, He B, et al. The success of dual-functional templating for synthesizing hierarchical analcime zeolite [J]. Applied Organometallic Chemistry,2019,33:1-4.
- [15] Niu X, Li X, Yuan G, et al. Hollow hierarchical silicalite-1 zeolite encapsulated PtNi bimetal for selective hydroconversion of methyl stearate into aviation fuel range alkanes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(18):8601-8611.
- [16] Wang Y, Huang H, Baxter N C, et al. Guaiacol hydrodeoxygenation over Pd catalyst with mesoporous ZSM-5 support synthesized by solid-state crystallization [J]. Catalysis Today,2020,358:60-67.
- [17] Li H, He S, Ma K, et al. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether; Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5 [J]. Applied Catalysis A: General,2013,450:152-159. ■
- [18] Szczyglewska P, Feliczak-Guzik A, Nowak I. A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2020,293:109771.
- [19] Yan P, Mensah J, Adesina A, et al. Highly-dispersed Ni on BEA catalyst prepared by ion-exchange-deposition-precipitation for improved hydrodeoxygenation activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2020,267:118690.
- [20] Chen L, Li H, Fu J, et al. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst [J]. Catalysis Today,2016,259:266-276.
- [21] Li X, Niu X, Wang Q. Study on hydrodeoxygenation performance of hierarchical Pt-Ni/ZSM-5 for lignin derivatives [J]. CIESC Journal,2021,72(5):2626-2637.
- [22] Li X, Niu X, Zhu S, et al. Highly selective hydrodeoxygenation of dibenzofuran into bicyclohexane over hierarchical Pt/ZSM-5 catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2021,60(7):2838-2848.

(上接第 218 页)