

Co₃O₄/介孔分子筛催化剂对苯催化完全氧化的研究

段明华^{1,2} 牟真² 李进军² 解强^{1*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘要 分别以介孔分子筛 MCM-41、MCM-48、SBA-15 为载体,采用等体积浸渍法制备了氧化钴/介孔分子筛催化剂,利用 N₂ 吸附、X 射线衍射、程序升温还原等技术对催化剂进行了表征,考察了 Co₃O₄ 的负载量及载体的孔结构对催化剂完全催化氧化苯的性能的影响。结果表明,Co₃O₄ 的负载量为 20% 时,催化剂的催化活性最好;载体的孔径和催化剂的可还原性能是影响催化活性的主要因素,催化剂活性顺序为 Co₃O₄/SBA-15 > Co₃O₄/MCM-41 > Co₃O₄/MCM-48。

关键词 介孔分子筛 Co₃O₄ VOCs 催化氧化 孔径

中图分类号 X511 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)08-1087-05

Complete catalytic oxidation of benzene on Co₃O₄ catalysts supported on mesoporous molecular sieves

Duan Minghua^{1,2} Mu Zhen² Li Jinjun² Xie Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083;
2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Co₃O₄ catalysts supported on various mesoporous molecular sieves, including MCM-41, MCM-48 and SBA-15, were prepared by incipient wetness impregnation method, and these catalysts were characterized by Nitrogen adsorption-desorption, XRD and TPR techniques. Then the influences of cobalt loading and mesoporous molecular sieves on the catalytic activity of catalysts in the complete oxidation of benzene were investigated. The results show that the activity of the catalyst with 20% Co₃O₄ loading was the best. Besides, the pore diameter of the supports and the reducibility of the catalysts play a key role, and the activity of the cobalt catalysts on different supports is in the following order: Co₃O₄/SBA-15 > Co₃O₄/MCM-41 > Co₃O₄/MCM-48.

Key words mesoporous molecular sieves; Co₃O₄; VOCs; catalytic oxidation; pore diameter

工业源排放挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是破坏生态环境质量的重要污染物,催化氧化是消除工业源 VOCs 排放的有效技术之一^[1]。在实践中,负载型催化剂被广泛用于 VOCs 的催化氧化,其中最常用到的载体是沸石^[2~4]和 Al₂O₃^[5~7]。但沸石和 Al₂O₃ 载体往往具有孔径小,不利于活性组分在内表面的分散等缺点。Mobil 公司的研究人员^[8]报道了 M41S 系列氧化硅介孔分子筛的合成,由于该类材料比表面积大、孔径分布均一且具有较大的孔径(2~50 nm)等优点,近年来,成了国际学术界的研究热点,主要是关于在吸附和精细化工催化方面的应用,也有少量用于 VOCs 催化氧化方面的报道。例如: Xia Q. H. 等^[9]对比研究了 Pt/MCM-41 和 Pt/ZSM-5 催化剂对芳香族化合物的催化氧化性能,发现前者活性优于后者。Li W.

B. 等^[10]也发现了类似的规律。另一方面,也有研究表明,介孔分子筛催化剂催化性能明显优于传统 Al₂O₃ 催化剂^[11]。

虽然以往的研究表明介孔分子筛催化剂在 VOCs 催化氧化方面表现出一定的优势,但对分子筛的孔结构属性与催化活性之间的关系的研究较少,因此,本研究以典型介孔分子筛 MCM-41、SBA-15 和 MCM-48 为载体,采用等体积浸渍法制备了一系列 Co 基催化剂,通过 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附和程序升温还原 (TPR) 等技术对催化剂的结构进行表征,并对其催化氧化性能进行测试,着重研究了

收稿日期:2007-12-03; 修订日期:2008-01-29

作者简介:段明华(1982~),男,硕士研究生,主要从事环境催化材料方向的研究。E-mail: mark. d@163. com

* 通讯联系人

不同孔结构的介孔分子筛载体与其负载的催化剂活性之间的关系。

1 实验部分

1.1 材料的制备

MCM-41: 2.70 g NaOH 溶于 150 mL H₂O 中, 在搅拌下加入 30 mL 正硅酸乙酯 (TEOS) 和 31.80 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 然后再往溶胶液里加入 1.49 g NaF, 使溶胶中各物质的摩尔比为 1SiO₂: 0.25Na₂O: 0.65CTAB: 62H₂O: 0.30NaF。继续搅拌 30 min 后, 转入反应釜中, 于 110 °C 下晶化 10 h。产物经过滤、洗涤后于 100 °C 下烘干 24 h, 在马弗炉中 550 °C 焙烧 6 h, 得到介孔分子筛 MCM-41。

MCM-48: 22.40 g CTAB 溶于 150 g H₂O 中, 加入 2.91 g NaOH, 再加入 TEOS, 使溶胶中物质比为 1SiO₂: 0.48NaOH: 0.40CTAB: 48H₂O, 继续搅拌 30 min 后, 转入反应釜中, 于 110 °C 下晶化 48 h, 产物经过滤、洗涤后于 100 °C 下烘干 24 h。在马弗炉中 550 °C 焙烧 6 h, 得到介孔分子筛 MCM-48。

SBA-15: 配制 400 mL pH 为 0 的 HCl 溶液, 再加入 0.125 g NH₄F 与 10 g 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), 室温溶解, 然后加入 23 mL TEOS, 搅拌 2 h, 35 °C 陈化 24 h 后, 移入反应釜中, 100 °C 晶化 48 h。产物经过滤、洗涤后于 100 °C 下烘干 24 h。在马弗炉中 550 °C 焙烧 6 h, 得到介孔分子筛 SBA-15。

催化剂的制备: 采用等体积浸渍法, 按照 Co₃O₄ 与载体的质量比, 将适量 Co(NO₃)₃·6H₂O 溶于一定量无水乙醇中制成盐溶液, 分别浸渍到一定量的 MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 上。60 °C 干燥 24 h, 550 °C 下焙烧 6 h, 制得催化剂。

1.2 催化剂的表征

N₂ 吸附采用 NOVA-1200 高速气体吸附仪测定; X 射线衍射 (XRD) 采用 Siemens D5005 粉末衍射仪测定, 采用铜靶作为光源, 光源波长 $\lambda = 0.1540560$ nm。程序升温还原 (TPR) 测试在自建装置上进行, 检测器为 Varian Model 3700 气相色谱仪配备的热导检测器, 记录数据采用 N2000 色谱工作站。样品用量 30 mg, 还原气体组成: 8% H₂ + 92% N₂, 流量: 40 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 由室温升至 900 °C。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂评价在固定床石英管反应器中进行, 反

应器内径为 6 mm, 催化剂经压片后, 筛成 40 ~ 60 目, 每次用量为 300 mg, 空速约 20 000 h⁻¹, 以苯为代表污染物, 苯蒸气浓度约 1 000 g/m³。出口气浓度由在线气相色谱仪检测 (北京分析仪器厂 SQ-206, FID, PEG6000 填充柱)。评价温度从 120 ~ 450 °C, 空白实验表明, 在此温度范围内苯的非催化热氧化可以忽略。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的孔结构

催化剂的孔结构数据如表 1 所示。可以看出, MCM-41 和 MCM-48 具有很大的比表面积 (>1 100 m²/g), 孔径约 3.5 nm 左右, SBA-15 的比表面积相对较小 (约 640 m²/g), 但孔径比较大 (9.4 nm)。负载氧化钴后, 介孔分子筛的比表面积和孔体积都有一定下降。当氧化钴的负载量较低时, 平均孔径减小, 这是因为氧化钴进入孔道所致。但随着氧化钴负载量的进一步增加, 平均孔径也会增加, 可能是因为过量的氧化钴堆积在外表面形成了较多的堆积孔。当 Co₃O₄ 负载量为 20% 时, MCM-41 的比表面积损失了 50.18%, 而 MCM-48 和 SBA-15 只分别损失了 32.39% 和 27.16%。这可能是由于它们的孔结构的差异所引起的。MCM-41 是二维结构, 孔径较小, 负载过程中容易造成孔道堵塞, 使得 N₂ 探针分子难以接触到内部表面积, 测得的比表面积损失大。MCM-48 虽然孔径也较小, 但孔道具有三维相通的结构, 因而内部表面积不容易被封堵。SBA-15 的孔径比较大, 孔道不易被堵塞, 因而比表面积损失小。

表 1 催化剂的孔结构参数

Table 1 Textural properties of catalysts

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
MCM-41	1 286	1.12	3.46
MCM-48	1 194	0.90	3.67
SBA-15	642.1	1.27	9.39
5% Co ₃ O ₄ /MCM-41	785.4	0.64	3.24
10% Co ₃ O ₄ /MCM-41	705.6	0.57	3.35
20% Co ₃ O ₄ /MCM-41	640.6	0.55	3.43
35% Co ₃ O ₄ /MCM-41	603.2	0.52	3.43
50% Co ₃ O ₄ /MCM-41	556.2	0.50	3.46
20% Co ₃ O ₄ /MCM-48	807.2	0.74	3.04
20% Co ₃ O ₄ /SBA-15	467.6	0.63	5.13

2.2 催化剂的 XRD 表征

图 1 给出了介孔分子筛的小角 XRD 谱图,从图 1 中可以看出,MCM-41 具有典型的二维六方结构,MCM-48 具有三维立方结构,SBA-15 具有典型二维六方结构,与文献[12~14]中报道的一致。

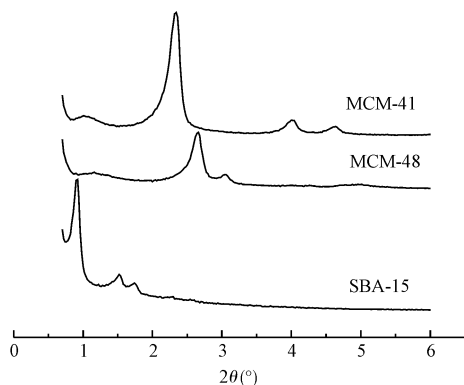
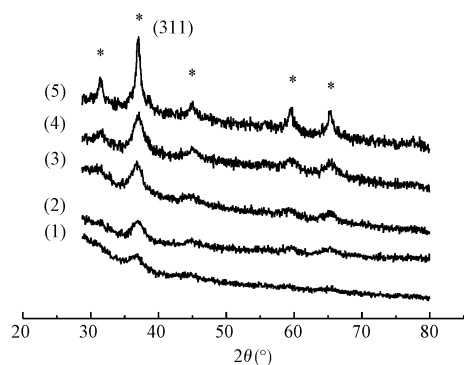


图 1 MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD profiles of MCM-41, MCM-48 and SBA-15

图 2 给出了在 MCM-41 上负载不同含量氧化钴的 XRD 谱图。物相分析表明氧化钴的物相为立方尖晶石相 Co₃O₄^[15]。当负载量为 5% 和 10% 时,除了(311) 衍射峰外,其他峰均不明显,表明分散比较均匀。但随着 Co₃O₄ 含量的增加,其对应的各个衍射峰逐渐增强,说明晶粒逐渐增大,分散度变差。根据 Scherrer 方程计算得到的 Co₃O₄ 晶粒大小分别是 (1)4.25 nm; (2)5.04 nm; (3)5.44 nm; (4)6.12; (5)10.06 nm。

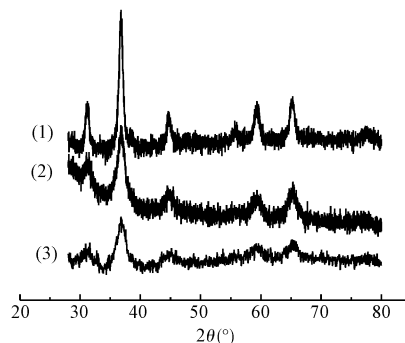


(1)5% Co₃O₄/MCM-41; (2)10% Co₃O₄/MCM-41;
(3)20% Co₃O₄/MCM-41; (4)35% Co₃O₄/MCM-41;
(5) 50% Co₃O₄/MCM-41

图 2 MCM-41 上不同负载量 Co₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD profiles of MCM-41 supported Co₃O₄ catalysts with various loading

图 3 给出了不同载体负载 20% 的 Co₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图。可以看出,Co₃O₄ 在 MCM-41 和 MCM-48 载体上的衍射峰比在 SBA-15 载体上的衍射峰弱,表明在前两种载体上的 Co₃O₄ 的晶粒相对小。与 SBA-15 相比,MCM-41 和 MCM-48 具有相对大的比表面积,有利于晶粒沉积在氧化硅孔结构的表面,而且,MCM-41 和 MCM-48 的孔径比较小,限制了孔道内 Co₃O₄ 晶粒的长大。



(1) 20% Co₃O₄/SBA-15; (2) 20% Co₃O₄/MCM-48;
(3) 20% Co₃O₄/MCM-41

图 3 不同载体负载 20% Co₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD profiles of Co₃O₄ catalysts with a loading of 20% on various supports

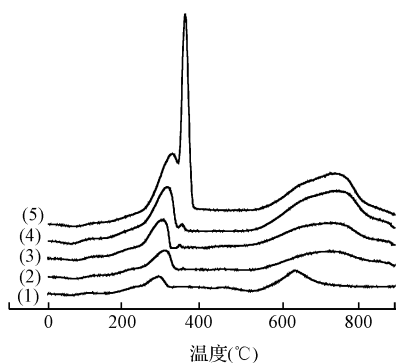
2.3 TPR 表征结果

图 4 给出了负载型氧化钴催化剂的 H₂-TPR 谱图。氧化钴的还原通常可以分成两个阶段^[16,17],即在低温段具有一定粒度的晶态 Co₃O₄ 的还原和在高温段与载体强相互作用的表面氧化钴物种的还原。其中,Co₃O₄ 的负载量为 20% 时,还原峰温度最低。

图 5 是不同载体负载 20% Co₃O₄ 催化剂的 H₂-TPR 谱图,可以看出 Co₃O₄/SBA-15 催化剂的还原峰面积集中在 500 °C 以下,600~800 °C 的还原峰面积比较小,表明大多数氧化钴物种在较低温度被还原。相比之下,Co₃O₄/MCM-41 和 Co₃O₄/MCM-48 在第二阶段的还原峰面积较大,而且还原过程延伸到较高的温度,说明这两个催化剂的活性组分与载体存在较强的相互作用^[16,17]。

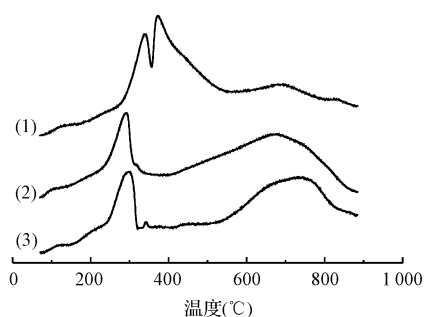
3 催化剂的性能

图 6 为 Co₃O₄/MCM-41 催化剂催化氧化苯的转化率曲线。苯的起燃温度、完全转化温度列于表 2 中。由图 6 和表 2 的结果可知,当 Co₃O₄ 的负载量从 5% 增加到 20%,催化活性显著增强,但是当负载



(1) 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$; (2) 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$;
(3) 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$; (4) 35% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$;
(5) 50% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$

图4 不同 Co_3O_4 含量在 MCM-41 上的 H_2 -TPR 图
Fig. 4 H_2 -TPR profiles of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$ catalysts



(1) 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$; (2) 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-48}$;
(3) 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$

图5 不同载体负载 20% Co_3O_4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Fig. 5 H_2 -TPR profiles of Co_3O_4 catalysts
with 20% loading on various supports

量进一步增加到 35% 和 50%, 活性有所下降。其中, 当 Co_3O_4 负载量为 20% 时, 在 300 °C 时能达到 50% 以上的转化率, 在 340 °C 时, 转化率为 99.55%。当负载量超过 35% 时, 因为负载量增加, 导致孔的严重堵塞, Co_3O_4 在外表面团聚, 晶粒增大, 造成分散度下降, 导致活性没有显著增加。这一点从前面的孔隙度和物相分析都能体现出来。对于 MCM-41, Co_3O_4 的负载量为 20% 时的活性最好, 从图 3 中可以看出, 负载量为 20% 时, 还原峰温度较低, 可还原性好可能是其活性好的一个原因。

图 7 给出了 20% Co_3O_4 在不同载体上对苯的催化完全氧化的转化率曲线。可以看出, 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 表现出最好的活性, 可以在 330 °C

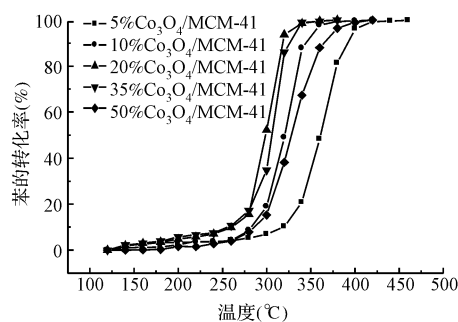


图6 MCM-41 负载不同 Co_3O_4 含量催化剂
对苯催化氧化性能

Fig. 6 Benzene oxidation activities of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$ catalysts

表2 转化率达到 50% 和 99% 的反应温度
Table 2 Reaction temperature for achieving
50% and 99% conversion

催化剂	50% 转化率温度 (°C)	100% 转化率温度 (°C)
5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	361	418
10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	321	375
20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	298	345
35% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	305	345
50% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	330	400

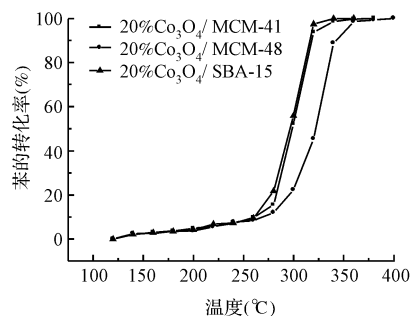


图7 不同载体负载 20% Co_3O_4 对苯催化氧化性能
Fig. 7 Benzene oxidation activities of Co_3O_4
catalysts with a loading of 20% on various support

以下实现苯的催化完全氧化。20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 和 20% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-48}$ 的活性较差, 在 350 °C 时的转化率分别只有 81.7% 和 57.3%。在这里, 仅用活性组分的分散度状况很难解释催化剂之间的活性差别。例如, XRD 分析结果表明, SBA-15 分散度最差, 但其活性最好。造成活性差别的原因主要有两方面: 一方面, 如表 1 所示, Co_3O_4 (20%)/SBA-15 催化剂具有最大的孔径, 有利于反应物分子扩散到

孔道内的活性位;另一方面,TPR 实验表明,Co₃O₄ (20%)/SBA-15 的可还原性最好,而 MCM-41 和 MCM-48 载体上氧化钴物种的可还原性比较弱,具有较多的与载体强相互作用的氧化钴物种,而这些物种的氧化活性较差^[17],因而导致后 2 种催化剂的活性相对差。

4 结 论

活性组分的含量、可还原性能以及分散程度是介孔分子筛负载性 Co₃O₄ 催化剂活性的因素。比较 SBA-15、MCM-41 和 MCM-48 不同载体,比表面积越大越有利于 Co₃O₄ 在载体表面上的分散。催化剂的孔径和活性组分的可还原性决定了催化剂的活性,SBA-15 具有较大的孔径,而且其负载的氧化钴显示了较好的可还原性能,因而具有最好的活性。

参 考 文 献

- [1] Spivey J. J. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1987**, 26(11): 2165 ~ 2180
- [2] Chatterjee S., Greene H. L. Oxidative catalysis of chlorinated hydrocarbons by metal-loaded acid catalysts. *Journal of Catalysis*, **1991**, 130(1): 76 ~ 85
- [3] González-Velasco J. R., López-Fonseca R. L., Aramzabal A. I., *et al.* Evaluation of H-type zeolites in the destructive oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 24(3 ~ 4): 233 ~ 242
- [4] López-Fonseca R., Gutiérrez-Ortiz J. I., Gutiérrez-Ortiz M. A. R., *et al.* Dealuminated Y zeolites for destruction of chlorinated volatile organic compounds. *Journal of Catalysis*, **2002**, 209(1): 145 ~ 150
- [5] Paulis M., Gandia L. M., Gil A. Influence of the surface adsorption-desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 26(1): 37 ~ 46
- [6] Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X. E. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, 13(3 ~ 4): 175 ~ 184
- [7] Cordi E. M., Falconer J. F. Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 151(1): 179 ~ 191
- [8] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. C., *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **1992**, 359: 710 ~ 712
- [9] Xia Q. H., Hidajat K., Kawi S. Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials. *Catalysis Today*, **2001**, (68): 255 ~ 262
- [10] Li W. B., Zhuang M., Xiao T. C., *et al.* MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of toluene at low temperatures. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110(43): 21568 ~ 21571
- [11] Li J. J., Xu X. Y., Hao Z. P., *et al.* Mesoporous silica supported cobalt oxide catalysts for catalytic removal of benzene. *Journal of Porous Materials*, **2007**, 15: 163 ~ 169
- [12] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, **1992**, 114(27): 10834 ~ 10843
- [13] Wang S. G., Wu D., Sun Y. H. Synthesis of MCM-48 under high pressure. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2001**, 17(7): 659 ~ 661
- [14] Zhao D. Y., Feng J. L., Huo Q. S., *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, **1998**, (279): 548 ~ 552
- [15] 邵建军,张平,唐幸福. 制备方法及焙烧温度对 Co₃O₄/CeO₂ 催化剂上 CO 低温氧化反应的影响. *催化学报*, **2007**, 28(2): 163 ~ 169
- [16] Zhang J. L., Chen J. G., Ren J., *et al.* Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of cobased catalysts for fischer-tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243(1): 121 ~ 133
- [17] Ji L., Lin J., Zeng H. C. Metal-support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: A comparative study on reactivity of support. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(8): 1783 ~ 1790