Ce-MCM-41 分子筛用于臭氧氧化对氯苯甲酸的活性评价*

邴吉帅 曾俊喻 廖高祖 李旭凯 蓝冰燕 张秋云 李来胜**

(华南师范大学化学与环境学院,广州,510006)

摘 要 通过水热法合成了铈掺杂 MCM-41(Ce-MCM-41)介孔分子筛,并将其用于臭氧氧化水中对氯苯甲酸 (*p*-CBA).小角 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附(BET)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、透射电镜 (TEM)表征结果表明,铈成功进入 MCM-41 分子筛骨架,以正四面体形式存在,且 Ce-MCM-41 保持了纯硅 MCM-41 有序的介孔结构,具有较高的比表面积;铈的掺杂显著提高 MCM-41 催化臭氧氧化对氯苯甲酸的活 性,反应 60 min 后,TOC 去除率由 MCM-41 的 63%提高到 86% (Si/Ce = 60),而单独臭氧氧化仅为 52%;铈的 溶出仅为 0.085 mg·L⁻¹,较同样负载量的铈负载 Ce/MCM-41 的溶出(0.44 mg·L⁻¹)有较大减少.催化剂重复使 用 3 次后仍保持较高的活性,这表明 Ce-MCM-41 具有较好的活性和稳定性,是一种有前景的臭氧氧化催化剂. **关键词** Ce-MCM-41, 臭氧氧化, 对氯苯甲酸.

上世纪 90 年代 Mobil 公司首次合成了具有规整孔道结构的 M41S 系列介孔分子筛^[1],其中,最具代 表性的 MCM-41 具有有序排列的孔道结构、规则的一维介孔尺寸,骨架中 Si/Me(金属元素)可在较大范 围内调节,且具有高比表面积、高吸附性能等特点^[2-5],可作为催化材料、载体材料和吸附剂等.但 MCM-41 介孔分子筛及其改性的催化剂主要用于化工行业,如在烷烃异构化反应、烷基化反应、芳香族化合物 及其衍生物的氧化反应中表现出良好的选择性和催化性能^[6-8].在环境科学领域,由于纯硅 MCM-41 介 孔分子筛表面结构规整,几乎没有催化活性^[9],主要用来吸附重金属和有机物^[10-12];在催化臭氧氧化方面的应用较少^[13].

本文以对氯苯甲酸作为模型化合物,探讨水热法合成的 Ce-MCM-41 介孔分子筛用于臭氧氧化水中 有机污染物的可行性.

1 实验部分

1.1 实验材料

九水硅酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、对氯苯甲酸(上海国药集团化学试剂有限公司),硝酸铈(天 津科密欧化学试剂有限公司),浓硫酸(上海申翔化学试剂有限公司),叔丁醇(天津大茂化学试剂厂), 均为分析纯;去离子水.

1.2 催化剂的制备

准确称量 28.42 g NaSiO₃ · 9H₂O 和一定量 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 混合加入 85 mL 去离子水中,搅拌溶 解后,取一定量 2 mol·L⁻¹的 H₂SO₄缓慢加入上述溶液中直到出现明显的溶胶,调节 pH 值为 11,继续搅 拌 30 min;称取 7.28 g 十六烷基三甲基溴化铵溶于 25 mL 去离子水中,加入上述溶液,再继续搅拌 30 min,将所得原产物转入 200 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜,于 145 ℃水热晶化 48 h. 待冷却到室 温,产物经过滤、洗涤、干燥,于 550 ℃焙烧 5 h 得到 Ce-MCM-41 分子筛. MCM-41 纯硅分子筛的合成与 Ce-MCM-41分子筛的合成类似,不加入硝酸铈.

铈负载 MCM-41 分子筛的制备采用等体积浸渍的方法. 将 MCM-41 分子筛在 80 ℃条件下真空干燥 12 h 后,浸渍于一定浓度的硝酸铈溶液中(铈负载量 = 铈的理论掺杂量)超声 90 min,取出后于 80 ℃ 烘干,再在 550 ℃焙烧 5 h 得到 Ce/MCM-41 分子筛.

²⁰¹¹年9月21日收稿.

^{*}国家自然科学基金(20977036)资助.

^{* *} 通讯联系人, Tel:020-39310185; E-mail:llsh@scnu.edu.cn

1.3 催化剂的表征

样品的小角($2\theta = 1^{\circ}$ —8°) XRD 在 D-MAX 2200 VPC(Rigaku, Japan)型衍射仪上测定(Cu 靶, K $\alpha_1 = 0.15405$ nm, 电压 40 kV, 电流 50 mA); N₂吸附-脱附等温线在 ASAP-2020(Micromeritics)物理吸 附仪上进行; 紫外-可见漫反射光谱采用 UV-3150(Shimadzu)型紫外可见分光光度计, 扫描波长范围为 200—800 nm; TEM 在 JEM-2100(JEOL)型透射电镜上测定, 加速电压为 120 kV.

1.4 实验装置与分析方法

实验用内径 60 mm,高 700 mm 玻璃反应器. 称取 1.3 g 催化剂置于装有 1.3 L 浓度为 10 mg·L⁻¹ *p*-CBA(pH = 4.5)溶液的反应器中. 臭氧由 DHX-SS-03C 型臭氧发生器(哈尔滨久久电化学工程技术有 限公司)产生,气源为氧气,臭氧混合气体经多孔砂板(位于反应器底部)进入反应器,臭氧浓度为 1.39 mg·L⁻¹,气体的流速为 1.2 L·min⁻¹,尾气用 5% 的 Na₂S₂O₃溶液吸收. 由智能恒温槽(SDC-6,宁波 新生生物科技股份有限公司)控制反应的温度为 25 ℃. 催化剂稳定性实验条件与上述操作方法一致,使 用后的催化剂回收,烘干后重新使用. 所有试样均用 0.45 μm 滤膜过滤.

p-CBA 的浓度用高效液相色谱仪(Shimadzu,LC10A HPLC)进行分析,紫外检测器的波长为236 nm, 色谱柱为5U C18 柱(250 mm × 4.6 mm),流动相甲醇和水的比例为7:3(流速为1.0 mL·min⁻¹).TOC 用 Shimadzu TOC 5000 进行测定.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD、BET 表征

图 1 是不同样品的小角 XRD 图. 从图 1 可见,样品在 2.2°(100)出现了较强的衍射峰,以及在 3.8°(110)和 4.4°(200)出现了两个较弱的衍射峰,这说明 Ce-MCM-41 分子筛保持了纯硅 MCM-41 分子筛有序 的介孔结构;但衍射峰的强度有所降低,说明铈掺杂进入 MCM-41 分子筛骨架引起材料的有序性降低;且 随着掺杂量的增大,衍射峰的强度逐渐降低,当硅铈比为 20 时,衍射峰已经不明显,说明过量的铈掺杂引 起了分子筛结构坍塌,六方孔道结构破坏. 另外,从表 1 可以看出,Ce-MCM-41 分子筛的比表面和孔容减 小,孔径、d₁₀₀和晶胞参数 a。有所增大,这是由于 Ce⁴⁺ 的尺寸比 Si⁴⁺ 的要大,当铈掺杂进入 MCM-41 分子筛 骨架引起晶胞参数增大;其它金属掺杂进入 MCM-41 分子筛骨架也会出现类似的现象^[14-16].



图1 样品小角 X 线衍射图

Fig. 1 The low angle XRD pattern of MCM-41 samples with different Ce doping levels

表1 MCM-41 和 Ce-MCM-41 的晶胞参数,表面积,孔径和孔容

Table 1	. Cell parame	eter, surface are	ea, pore diam	eter and pore volume of	MCM-41 and Ce	e-MCM-41
样品	硅铈比	d_{100}	a_0^{a}	比表面 / (m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
MCM-41	—	3.80	4.39	954.67	3.66	0.87
Ce-MCM-41	80	3.81	4.40	920.61	3.70	0.85
Ce-MCM-41	60	3.84	4.43	852.46	3.83	0.81
Ce-MCM-41	40	4.03	4.65	743.20	4.12	0.76
Ce-MCM-41	20	4.18	4.83	497.50	4.94	0.61

a: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

2.1.2 TEM 表征

图 2 为 MCM-41 和 Ce-MCM-41(Si/Ce = 60)TEM 照片. 由图 2 可见,所有样品都具有一维的长程 有序的六方孔道结构,有利于有机物分子接近催化剂表面的活性位点. 另外,Ce-MCM-41 分子筛表面没 有发现铈的氧化物颗粒存在,说明铈已经进入 MCM-41 分子筛骨架^[17].

2.1.3 UV-Vis DRS 表征

紫外可见漫反射技术广泛用于研究催化剂表面过渡金属离子及其配合物的结构、氧化状态、配位对称性等^[18].图3为MCM-41和不同硅铈比Ce-MCM-41分子筛的紫外可见漫反射光谱图,可见MCM-41分子筛在250—450 nm几乎没有吸收,Ce-MCM-41分子筛在272 nm处有一个最大的吸收峰,且随着铈掺杂量从硅铈比为80增大到硅铈比为20,吸收峰的强度逐渐增大,而CeO₂在272 nm和345 nm出现两个吸收峰.由于配体与金属之间的电子转移主要取决于以金属为中心的配体的对称程度.电子由氧传递到铈,以四面体结构存在的铈比六面体结构存在的铈需要更高的能量.所以,272 nm处对应的是以正四面体结构存在的铈,而345 nm处对应的是以六面体结构存在的铈^[16].Ce-MCM-41分子筛在250—450 nm只有一个吸收峰(272 nm),说明铈主要以正四面体结构存在于MCM-41分子筛骨架中.



图 2 MCM-41 (a) 和 Ce-MCM-41 (b) (Si/Ce = 60)催化剂 TEM 照片 Fig. 2 TEM images of MCM-41 (a) and Ce-MCM-41 (b) (Si/Ce = 60)



图 3 MCM-41 和 Ce-MCM-41 的 紫外可见漫反射光谱图 Fig. 3 UV-Vis diffuse reflection spectra of MCM-41 and Ce-MCM-41

2.2 Ce-MCM-41 分子筛用于臭氧氧化 p-CBA 的活性评价

图 4 显示各种不同工艺去除水中 *p*-CBA 和 TOC 的比较. 由图 4 可见,与单独臭氧氧化过程相比, MCM-41、铈负载 Ce/MCM-41、铈掺杂 Ce-MCM-41(Si/Ce = 60)的加入对 *p*-CBA 去除增加有限,但能够 较大提高 TOC 去除率. Ce-MCM-41/O₃过程对 TOC 去除率最为有效,反应 60 min 后, TOC 去除率达到 86%; Ce/MCM-41/O₃和 MCM-41/O₃过程的 TOC 去除率分别为 82% 和 63%,而单独臭氧仅为 52%.



图 4 各种工艺对 p-CBA 和 TOC 的去除率 Fig. 4 Curves of p-CBA and TOC removal rate by different processes

MCM-41 的加入比单独臭氧对 TOC 去除率提高(11%),主要是由于其对 TOC 的吸附(11%)引起的,说明 MCM-41 无催化活性. Ce/MCM-41/O₃和 Ce-MCM-41/O₃(铈的理论含量相同)比单独臭氧氧化

655

过程对 *p*-CBA 的矿化率分别提高 30% 和 34%, 而对 TOC 的吸附仅为 7% 和 4%, 说明 Ce/MCM-41, Ce-MCM-41和臭氧联合过程都有明显的协同作用, 通过对 MCM-41 改性能够明显提高 *p*-CBA 的矿化率, Ce-MCM-41 比 Ce/MCM-41 具有更高的催化活性.

表 2 显示 Ce/MCM-41 与 Ce-MCM-41 催化臭氧氧化 *p*-CBA 过程中铈的溶出情况(铈的理论含量相同). 由表 2 可知,反应 60 min 后,Ce/MCM-41/O₃过程铈的溶出量(0.44 mg·L⁻¹)是 Ce-MCM-41/O₃过程(0.085 mg·L⁻¹)的 5 倍多. 可见,通过铈掺杂方法能够有效减少铈的溶出,这是由于 Ce 进入 MCM-41 分子筛骨架.

表 2 Ce/MCM-41 与 Ce-MCM-41 催化臭氧氧化 p-CBA 过程中铈的溶出

Table 2 The leaching of cerium by $Ce/MCM-41/O_3$ and $Ce-MCM-41/O_3$				
催化剂	Ce 浓度/(mg·L ⁻¹)			
Ce/MCM-41	0.44			
Ce-MCM-41	0.085			

2.3 Ce-MCM-41 的活性与稳定性

图 5 为 Ce-MCM-41 催化剂活性与稳定性实验. 由图 5 可知,催化剂重复使用 3 次后,*p*-CBA 转化率 几乎不变,TOC 去除率重复两次后就基本稳定,仅下降 5%. 这说明 Ce-MCM-41 催化剂具有很好的活性 和稳定性.



图 5 Ce-MCM-41 催化臭氧氧化 *p*-CBA 的活性与稳定性 Fig. 5 The stability and activity of the Ce-MCM-41 in the ozonation of *p*-CBA

3 结论

通过水热法制备 Ce-MCM-41 分子筛并对其进行表征,结果表明,Ce-MCM-41 分子筛具有较大的比表面积,铈以正四面体形式存在于 MCM-41 分子筛骨架中.Ce-MCM-41 分子筛用于臭氧氧化水中 *p*-CBA 时,表现出良好的催化活性和稳定性,且活性组分铈的溶出较负载型催化剂(Ce/MCM-41)有很大程度的减少(Ce 的理论含量相同).因此,Ce-MCM-41 是一种有前景的臭氧氧化水中有机污染物的催化剂.

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism
 [J]. Nature, 1992, 359:710-712
- [2] Zhang A J, Li Z H, Li Z C, et al. Effects of different Ti-doping methods on the structure of pure-silica MCM-41 mesoporous materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254:6298-6304
- [3] Kong Y, Jiang S Y, Wang J, et al. Synthesis and characterization of Cu-Ti-MCM41[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 86: 191-197
- [4] Wang G J, Wang Y R, Liu Y W, et al. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin[J]. Applied Clay Science, 2009, 44:185-188
- [5] Parida K M, Dash Suresh K. Adsorption of Cu²⁺ on spherical Fe-MCM-41 and its application for oxidation of adamantine [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179:642-649

657

- [6] Eswaramoorthi I, Sundaramurthy V, Lingappan N. Hydroisomerisation of C₆-C₇ n-alkanes over Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 71:109-115
- [7] Pârvulescu V, Anastasescu C, Su B L. Bimetallic Ru-(Cr, Ni, or Cu) and La-(Co or Mn) incorporated MCM-41 molecular sieves as catalysts for oxidation of aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 211:143-148
- [8] Vinu A, Nandhini K. U. Murugesan V, et al. Mesoporous FeAlMCM-41: an improved catalyst for the vapor phase tert-butylation of phenol
 [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265:1-10
- [9] Zhan W C, Guo Y L, Wang Y Q, et al. Synthesis of lanthanum-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for the oxidation of styrene[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111:12103-12110
- [10] Ma J, Qin Q D, Liu K. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315:80-86
- [11] Sepehrian H, Fasihi J, Khayatzadeh Mahani M. Adsorption behavior studies of picric acid on mesoporous MCM-41[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48:6772-6775
- [12] Benhamou A, Baudu M, Derriche Z, et al. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171:1001-1008
- [13] Sui M H, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides (MnO_x/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water
 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106:195-203
- [14] Zhao Q, Xu Y H, Li Y H, et al. Effect of the Si/Ce molar ratio on the textural properties of rare earth element cerium incorporated mesoporous molecular sieves obtained room temperature[J]. Applied Surface Science, 2009, 255:9425-9429
- [15] Boutros M, Launay F, Nowicki A, et al. Reduced forms of Rh (III) containing MCM-41 silicas as hydrogenation catalysts for arene derivatives [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 259:91-98
- [16] Zhan W C, Lu G Z, Guo Y L, et al. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26:59-65
- [17] Dai Q G, Wang X Y, Chen G P, et al. Direct synthesis of cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100:268-275
- [18] 王幸宜,催化剂表征[M].上海:华东理工大学出版社,2008:169-177

Synthesis of cerium-doped MCM-41 for ozonation of *p*-chlorobenzoic acid

BING Jishuai ZENG Junyu LIAO Gaozu LI Xukai LAN Bingyan

ZHANG Qiuyun LI Laisheng*

(School of Chemistry & Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT

Cerium-doped MCM-41 (Ce-MCM-41) was prepared by a hydrothermal method and its catalytic activity for ozonation of *p*-chlorobenzoic acid (*p*-CBA) in aqueous solution was studied. Ce-MCM-41 was characterized by low angle X-ray powder diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption (BET), ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum (UV-Vis DRS) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the material retained a highly ordered mesopore structure of pure silica MCM-41 and had a high surface area. Cerium was incorporated into the framework of MCM-41, locating at tetrahedrally coordinated sites. Ce-MCM-41 significantly improved the effect of ozone oxidation. After 60 min reaction time, TOC removal rate was 63% with MCM-41, 86% with Ce-MCM-41 (Si/Ce = 60), while only 52% with O₃ alone. Besides, Ce-MCM-41 had much less cerium leaching (0.085 mg \cdot L⁻¹) compared with that of Ce/MCM-41 (0.44 mg \cdot L⁻¹). After being used for three times, TOC removal rate decreased only by 5%, while *p*-CBA removal rate kept nearly constant. Ce-MCM-41 is a promising catalyst for ozonation process.

Keywords: Ce-MCM-41, catalytic ozonation, p-chlorobenzoic acid.