

钴负载 MCM-41 分子筛催化臭氧氧化水中氯代苯甲酸^{*}

曾俊喻 邴吉帅 蓝冰燕 廖高祖 张秋云 李旭凯 李来胜^{**}

(华南师范大学, 广州, 510006)

摘 要 通过水热法合成介孔分子筛 MCM-41, 采用等体积浸渍法制备了 Co 负载 MCM-41 分子筛催化剂 (Co/MCM-41). 小角 X-射线粉末衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)、N₂ 吸附-脱附等温线及透射电镜 (TEM) 等对催化剂的成分、结构的表征结果显示, Co/MCM-41 保持了纯硅 MCM-41 有序的介孔结构, 钴元素以钴氧化物形式存在, 比表面达到 772 m²·g⁻¹. 将 Co/MCM-41 分子筛用于催化臭氧氧化水中对氯苯甲酸 (*p*-CBA) 的研究, 结果表明, 在优化条件下 (2% 负载量和 25 °C 反应温度), 催化剂的加入显著改善了 TOC 去除率, 达到 84.6%, 是单独臭氧氧化的 1.6 倍.

关键词 催化臭氧氧化, MCM-41, 钴.

非均相催化臭氧氧化过程是近年发展起来的一种高级氧化技术 (AOTs), 它利用反应过程中产生的大量强氧化性自由基 (羟基自由基) 来氧化分解水中的有机物从而达到水质净化的目的. 常用的催化剂主要有以下几种: (1) 金属氧化物, 如 MnO_x、FeOOH、TiO₂、CoO_x、TiO₂ 等^[1-3]; (2) 金属氧化物负载在 Al₂O₃、CeO₂、活性炭等材料上^[4-9]. 然而, 金属氧化物载体通常比表面有限; 活性炭虽然有较大比表面, 但是容易被臭氧氧化. 以 MCM-41 为代表的介孔分子筛具有稳定的 SiO₂ 结构及较高的比表面积^[10], 在化工催化等领域得到研究者的关注, 但在催化臭氧氧化方面的关注尚少.

本研究以对氯苯甲酸 (*p*-CBA) 为目标物, 对水热法制备钴负载 MCM-41 分子筛用于臭氧氧化过程的催化活性进行评估.

1 实验部分

1.1 催化剂合成

以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂、九水合硅酸钠为硅源, 在强碱性条件下合成介孔分子筛 MCM-41. 具体方法为: 称取 24.42 g Na₂SiO₃·9H₂O 置于 250 mL 烧杯中, 加入 73 mL 去离子水, 35 °C 恒温搅拌直至硅酸钠完全溶解. 量取一定量 2 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 缓慢加入上述的溶液中, 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, 然后将所得溶胶转入 200 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 145 °C 水热晶化 48 h. 所得白色固体经洗涤至中性后, 在鼓风干燥箱中 80 °C 干燥 8 h, 转入马弗炉中以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率、在空气气氛下 550 °C 焙烧 5 h, 得到 MCM-41 介孔分子筛.

利用等体积浸渍法, 以 MCM-41 为载体, Co(NO₃)₂·6H₂O 为钴源制备 Co/MCM-41. 将载体 MCM-41 在 80 °C 下真空干燥 10 h. 取一定量载体, 浸入经负载量计算 (1%、2%、3%) 的硝酸钴溶液中, 超声分散 90 min 后于 80 °C 干燥, 用马弗炉在 550 °C 煅烧 3 h (升温速率为 2 °C·min⁻¹), 得到 Co/MCM-41 粉末. 直接把 Co(NO₃)₂·6H₂O 按上述煅烧步骤处理, 得到 CoO_x 样品.

本实验所用药品均为分析纯, 由上海国药化学试剂有限公司生产.

1.2 催化剂的表征

X-射线粉末衍射 (XRD) 在 D-MAX 2200 VPC (Rigaku, Japan) 型衍射仪上测定 (Cu 靶 Kα 射线, λ =

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@senu.edu.cn

0.15418 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,小角扫描范围 1.0°—8.0°,扫描速度 1°·min⁻¹). 分子筛的 N₂ 等温吸附-脱附曲线在 ASAP-2020(Micromeritics) 物理吸附仪上进行,用以测定比表面积. 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 JEM2010 型透射电镜仪上测定,电子加速电压 120 kV.

1.3 实验方法

实验用反应器为玻璃柱,内径 60 mm,高 700 mm. 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) 布气进入反应器,取 10 mg·L⁻¹ 的 *p*-CBA 溶液 1.3 L 倒入反应器中,加入催化剂,调节臭氧量为 100 mg·h⁻¹,气流量为 1.2 L·min⁻¹,利用节能恒温槽控制反应温度,定时取样分析,尾气用 Na₂S₂O₃ 溶液吸收.

1.4 分析方法

水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤后,采用总有机碳(TOC) 分析仪(日本 Shimadzu, TOC-Vwp, Japan) 测定其 TOC. 对氯苯甲酸浓度的测定采用高效液相色谱仪(日本 Shimadzu, LC-10AT vp 型), C18 柱,紫外检测器检测波长 236 nm,流动相为 70% 甲醇与 30% 水混合液,流速为 1 mL·min⁻¹,柱温 40 ℃.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD) 谱图

从图 1 可以看出,在 MCM-41 与 Co/MCM-41 样品的谱图中,低衍射角处(2θ = 2. 0° 左右) 存在较强的衍射峰(d100),较高衍射角处(2θ = 3. 0°—5. 0°) 的两个衍射峰强度较弱(d110、d200). 它们的存在标志着晶胞为六方形^[10]. 随着钴的加入,衍射峰强度下降,说明 MCM-41 的有序性由于 Co 的加入有所降低.

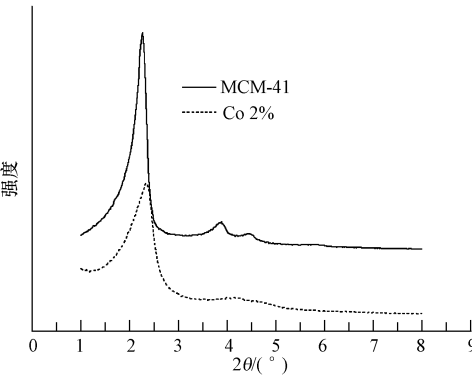


图 1 MCM-41 及 Co/MCM-41 的小角 XRD 谱图

Fig. 1 The low angle XRD patterns of MCM-41 and Co/MCM-41

2.1.2 孔径分布和比表面

图 2 是 MCM-41 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线(Co1%, Co2% 分别对应 1% 和 2% 的钴负载). 从图 2 可见,样品的吸附曲线为典型的 IV 型吸附曲线,在 N₂ 相对压力 0.25—0.4 之间出现突跃,表明 N₂ 分子在均匀介孔内发生了毛细管凝聚作用,使吸附量迅速增加. 说明 Co/MCM-41 孔径分布狭窄,比表面积大;在 N₂ 相对压力大于 0.9 再次出现突跃,是由毛细管凝聚作用所引起的. 样品的比表面积、平均孔径、孔容见表 1,随着钴负载量的提高,催化剂的平均孔径变窄,孔容下降,说明负载钴使试样的介孔分子筛的有序性降低,并对孔道造成一定程度的堵塞.

2.1.3 高分辨透射电镜分析

图 3 所示为纯硅 MCM-41 图像,在平行于孔道的方向可以明显观察到特征六方形孔道,在垂直于孔道的方向也可以看到相互平行的直通孔道,这与 XRD 的表征结果是吻合的.

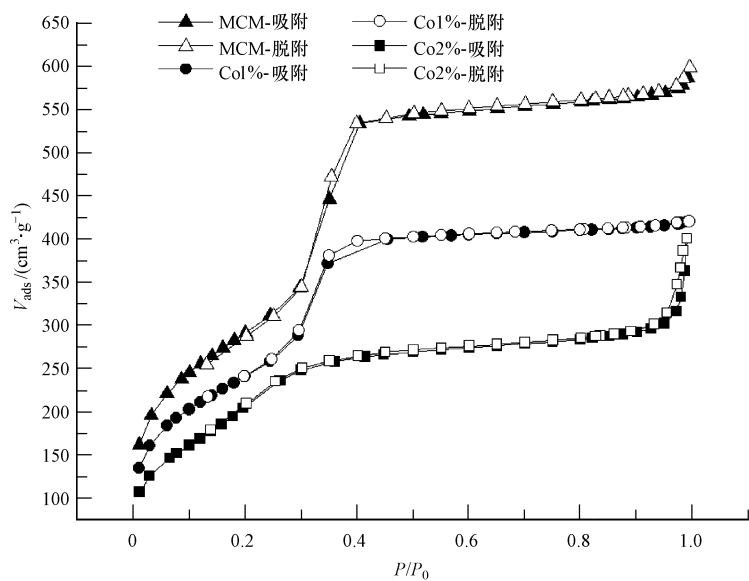


图 2 MCM-41 和 Co/MCM-41 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 2 The N₂ adsorption-desorption isotherms of MCM-41 and Co/MCM-41

表 1 MCM-41 和 Co/MCM-41 的比表面积、孔径、孔容

Table 1 Surface area, pore diameter and pore volume of MCM-41 and Co/MCM-41

	$S/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
MCM-41	1061.0123	3.35274	0.8893
Co-MCM-41 (1%)	875.7208	2.95198	0.6467
Co/MCM-41 (2%)	771.552	2.5416	0.4902

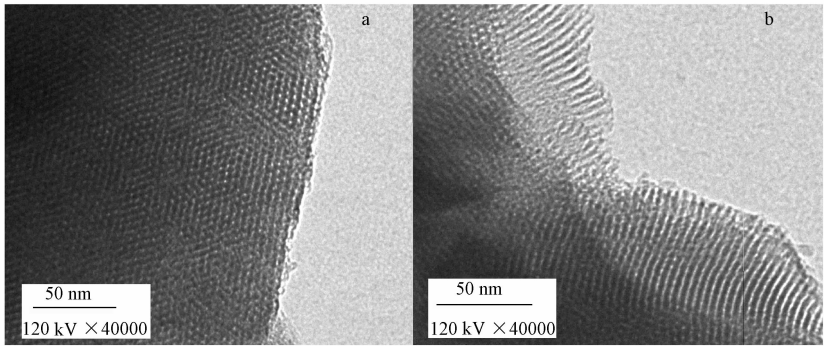


图 3 MCM-41 的 TEM 照片

(a. 平行于孔道的方向;b. 垂直于孔道的方向)

Fig. 3 TEM micrograph of the MCM-41 sample

(a. parallel to the porouschannel; b. perpendicular to the porouschannel)

2.1.4 紫外可见漫反射光谱分析

采用 UV-Vis 光谱对样品中 Co 的配位状态进行了表征. 由图 4 可见,样品在 410 nm 和 708 nm 附近出现两个紫外可见吸收峰,且吸收谱带较宽,与 CoO_x (小图)的吸收峰相近,可归属为 CoO_x 中八面体场配位原子的配体-金属电荷转移跃迁^[11]. 这说明负载的钴主要以钴氧化物的形态存在于分子筛上.

2.2 催化剂活性组分含量的影响

由图 5 可见,*p*-CBA 被迅速降解,反应 15 min 内可以被完全去除. 与单独臭氧氧化反应相比,催化剂的加入对 *p*-CBA 去除率影响不大,但是对 TOC 的去除影响显著 (图 5). 反应 60 min 后,单独臭氧对 TOC 去除率为 51.5%,而负载钴之后 TOC 去除率明显提高,且随着 Co 负载量增加呈现先增大后减小的趋

势,在 2% 时达到最大值 84.6%,而 1% 与 3% 负载量的 TOC 去除率则分别为 79.4% 和 81.3%。尽管煅烧制备的钴氧化物也有接近 80% 的矿化效果,但反应速度明显低于 Co/MCM-41 分子筛。同时,分子筛对目标物的吸附效果并不显著,仅为 5% 左右。

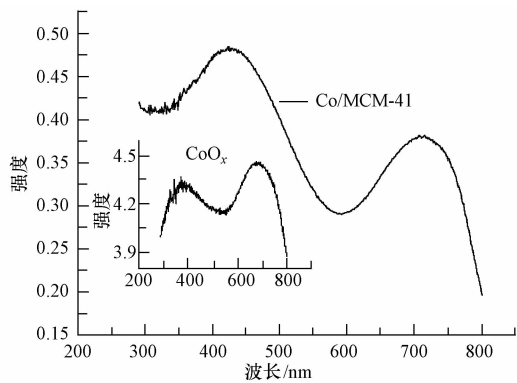


图 4 Co/MCM-41 及 CoO_x 的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 4 The UV-Vis DRS patterns of Co/MCM-41 and CoO_x

在催化臭氧氧化反应体系中,位于 Co/MCM-41 表面的活性金属位点能促进臭氧分子发生分解反应,生成氧化能力更强的自由基(如HO·),从而增强体系的氧化能力,提高污染物的去除效率。提高 Co 负载量的同时也增加了催化剂表面的活性位点,从而在催化臭氧氧化过程中提高HO· 产量,提高 *p*-CBA 与 TOC 去除率,在负载量为 2% 时达到最佳效果。然而,Co 负载量过大将造成催化剂部分孔道阻塞^[12],降低催化剂的孔容及比表面积(表 1),从而影响催化活性,导致 *p*-CBA 和 TOC 去除率下降。因此,后续实验中以 2% 的负载量作为代表。

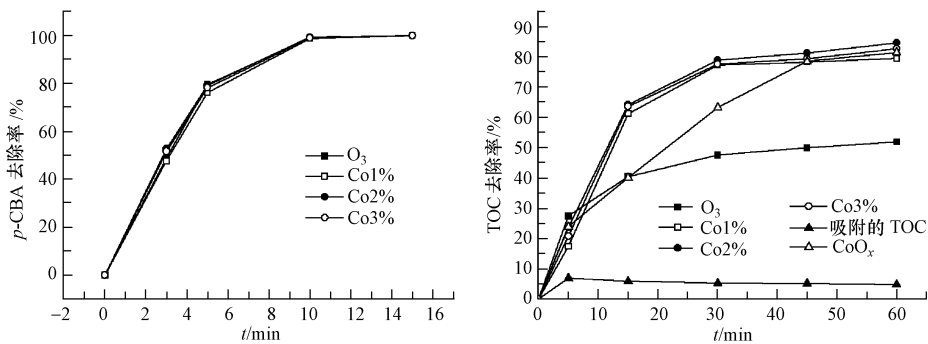


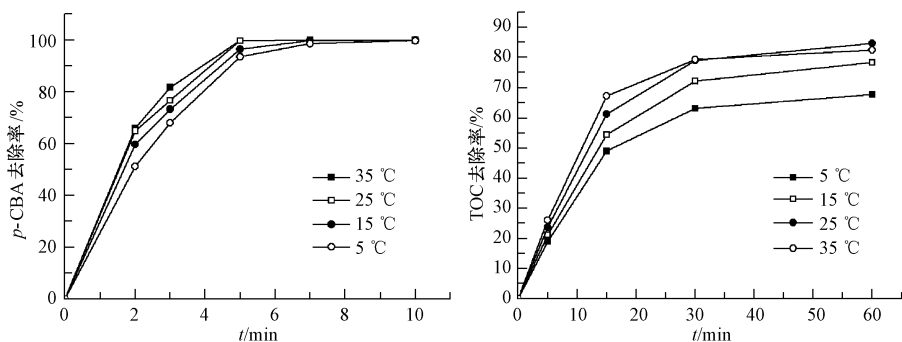
图 5 钴负载量对 *p*-CBA 和 TOC 去除率的影响

Fig. 5 Influence of cobalt content on *p*-CBA and TOC removal

2.3 温度对催化效果的影响

Co/MCM-41/O₃过程是属于气、液、固三相体系,反应温度是影响氧化能力的重要因素之一。实验对比了不同温度下,*p*-CBA 和 TOC 的去除率。

由图 6 可见,温度对 *p*-CBA 的去除影响不大,但对 TOC 去除影响较显著,反应前 30 min,TOC 去除率随着温度升高而增加;60 min 后 TOC 的去除率在 25 ℃ 下达到最高(84.6%),在 5 ℃、15 ℃ 及 35 ℃ 时则分别为 67.7%、72.3% 和 82.4%。温度对反应造成影响的原因主要有两个方面:一是温度升高有利于降低反应的活化能,从而提高化学反应速率;另一方面,温度升高会导致臭氧在水中的溶解度降低^[13],从而降低HO· 产量,使 TOC 去除率有所下降。实验结果表明,当反应温度为 25 ℃ 时,各方面的作用可达到较好的平衡,从而使体系达到较好的矿化效率。

图6 反应温度对 *p*-CBA 和 TOC 去除率的影响Fig.6 Influence of reaction temperature on *p*-CBA and TOC removal

3 结论

采用水热合成法合成的钴负载介孔分子筛具有六方排列的有序孔道结构和较高的比表面积,并保持了 MCM-41 的微观结构,但是材料的比表面积、孔径及孔容均有所下降. 与单独臭氧相比,Co/MCM-41 分子筛催化剂的加入显著增加了水中对氯苯甲酸的矿化效率. 当钴的负载量为 2% 时,Co/MCM-41 具有最佳的催化活性. 25℃ 时 *p*-CBA 的矿化效果最好.

参 考 文 献

- [1] Carbajo M, Rivas F J, Beltran F J, et al. Effects of different catalysts on the ozonation of pyruvic acid in water[J]. Ozone-Science & Engineering, 2006, 28 (4): 229-235
- [2] Sui M H, Sheng L, Lu K X, et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 96 (1/2): 94-100
- [3] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-Influence of radical scavengers[J]. Water Research, 2000, 34 (15): 3822-3828
- [4] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 99 (1/2): 27-42
- [5] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 89 (3/4): 326-334
- [6] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, 83 (3/4): 256-264
- [7] Zhao L, Sun Z Z, Ma J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (11): 4157-4163
- [8] Ma J, Sui M H, Zhang T, et al. Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39 (5): 779-786
- [9] Liu Z Q, Ma J, Cui Y H. Carbon nanotube supported platinum catalysts for the ozonation of oxalic acid in aqueous solutions[J]. Carbon, 2008, 46 (6): 890-897
- [10] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. M41S: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114: 10834-10843
- [11] Verberckmoes A A, Weckhuysen B M, Schoonheydt R A, Spectroscopy and coordination chemistry of cobalt in molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22 (1/3): 165-178
- [12] Li L, Ye W, Zhang Q, et al. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170 (1): 411-416
- [13] Kawamura F. Investigation of ozone. I. The solubility of ozone in water and in dilute sulfuric acid[J]. J Chem Soc, Japan Pure Chem Sect, 1932, 53: 783-787

Catalytic ozonation of chlorobenzoic acid over cobalt oxide supported on MCM-41 mesoporous molecular sieves

ZENG Junyu BING Jishuai LAN Bingyan LIAO Gaozu ZHANG Qiuyun
LI Xukai LI Laisheng*

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

ABSTRACT

MCM-41 mesoporous molecular sieve was synthesized by a hydrothermal method and Co/MCM-41 was prepared by an incipient wetness impregnation method. The materials were characterized by a low angle X-ray powder diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (UV-DRS), N₂ adsorption-desorption 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 surface area of 772 m²·g⁻¹, Cobalt ions mainly exist as cobalt oxide clusters distributed on the surface of molecular sieve. In this study, Co/MCM-41 mesoporous molecular sieve was used for catalytic ozonation of *p*-CBA. The results showed that under the optimal condition (2% cobalt load and 25 °C), the mineralization of *p*-CBA increased to 84.6% in the presence of catalyst, which is 1.6 times that of ozone alone at the reaction time of 60 min.

Keywords: catalytic ozonation, MCM-41, cobalt.

AB SCIEX 推出常规主力机型 AB SCIEX TripleTOF™ 4600, 扩展 TripleTOF 家族

2012 年 5 月 7 日, AB SCIEX 宣布推出 AB SCIEX TripleTOF 4600 高分辨质谱仪, 将 TripleTOF 技术开创性的功能用于常规分析的主力平台. TripleTOF 系统是目前一个具有同时定性定量分析的高分辨质谱平台, 它将高分辨能力, 高灵敏度和高扫描速度整合在一起, 每个样品都可以采集到可靠的高分辨准确质量数质谱信息. AB SCIEX 公司今天在北京召开的 AOHUPO 会议上发布了该款仪器.

日益复杂的疾病研究, 药物研发成本上升, 越来越多的食品安全危机等推动了世界范围内的实验室对高扫描速度, 高分辨准确质量数质谱技术的需求. TripleTOF 4600 在高通量发现蛋白质组学, 食品安全分析, 药物代谢物分析及早期 ADME 分析等各个领域都有广泛应用. 该系统是对 AB SCIEX 公司高端 TripleTOF 5600 质谱系统的补充, 5600 系统在 2010 年推出后在全球质谱界内一直得到广泛采用.

最新的 TripleTOF 4600 系统结合了快速的采集速率和智能化采集策略, 为科学家进行复杂样品的常规全面分析, 提供一个数据可靠、定性准确的高分辨质谱主力仪器平台. TripleTOF 4600 系统完全传承了 5600 系统的核心技术, 如高扫描速度, 高灵敏度以及专业的相关应用软件等, 现在所有实验室均可以通过高分辨准确质量数据进行定量和定性分析. TripleTOF 4600 系统作为 TripleTOF 系列最新成员, 秉承了 TripleTOF 5600 系统的特性, 其优质的平台非常适合最具挑战性和全面性的蛋白质组学及药物开发需求.

为了支持 TripleTOF 系列仪器的推出, AB SCIEX 也同时推出了最新的加速实验室集成包. 该方案包不仅包括质谱系统, 同时还包括标准品、软件、培训、验证服务以及液相系统 (Eksigent ekspert UHPLC 系统). 最新的方法包包括药物代谢研究, 食品安全分析, 脂类分析, 蛋白定量等方法, 可以简化 TripleTOF 技术的应用, 适合以前没有使用过 tripleTOF 仪器的实验室或计划对老仪器进行更新换代的实验室.