

MCM-41 介孔分子筛水热结构稳定性 对介质阻挡放电脱除甲苯的影响

于 欣¹ 刘洪波¹ 孔令江²

(1 天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072 2 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京, 100083)

摘 要 采用介质阻挡放电 (DBD) 和 MCM-41 介孔分子筛结合脱除甲苯, 考察了 MCM-41 介孔分子筛水热结构稳定性与甲苯脱除的关系. XRD 表征显示, 通过水热合成制备的纯硅 MCM-41 (Si-MCM-41) 和含铝 MCM-41 (Al-MCM-41) 介孔分子筛都具有典型的六方介孔结构, 结晶度良好. 水热结构稳定性实验显示纯硅 MCM-41 介孔分子筛的结构最稳定, 结晶保留度最高, 而含铝 MCM-41 介孔分子筛则随铝含量的上升结构稳定性下降. 介质阻挡放电脱除甲苯实验结果显示, 甲苯转化率与 MCM-41 介孔分子筛水热结构的稳定性保持一致, 纯硅 MCM-41 介孔分子筛脱除甲苯的效率最高.

关键词 MCM-41 介孔分子筛, 介质阻挡放电, 甲苯.

介质阻挡放电 (DBD) 技术是产生低温等离子体较为理想的方法, 也是最早得到应用的放电方法之一^[1]. 但低温等离子体技术被用在选择性去除低浓度、有毒有害气体污染物时, 处理成本仍然较高^[2]. 低温等离子体技术与催化技术相结合具有能耗低、投资少、处理效率高、不产生二次污染等优点而备受人们关注. 分子筛与等离子体联用, 具有较好的性能. Ogata 等人^[3-4]提出采用等离子体与分子筛结合可以增加反应物停留时间, 有效利用输入能量. Song 等人^[5]在丙烷去除试验中, 以 5A 分子筛作为催化剂与等离子体联用, 其去除率达到 83%, 而不加催化剂条件下, 只有 17% 的丙烷转化. MCM-41 是 1992 年由 Mobil 公司开发的一种新型介孔分子筛, 具有孔径大 (1.2 nm—10 nm), 比表面积高 (约 700—1500 m²·g⁻¹), 孔容大 (> 0.6 cm³·g⁻¹), 吸附容量优越 (在 50 Torr 与 298 K 条件下对苯 64 wt % 的吸附容量), 内表面硅羟基群丰富 (约 40%—60%) 的特点^[6].

本实验采用介质阻挡放电产生低温等离子体, 并与 MCM-41 介孔分子筛催化剂相结合, 考察甲苯反应活性及其与 MCM-41 介孔分子筛水热结构稳定性的关系.

1 实验部分

1.1 MCM-41 介孔分子筛的制备和表征

纯硅 MCM-41 介孔分子筛和含铝 MCM-41 介孔分子筛都采用水热合成法制备^[7]. 以十六烷基三甲基溴化氨 (CTAB) 为模板剂, 氢氧化钠为碱源, 含二氧化硅 25% 的工业硅溶胶为硅源, 投料摩尔比为 SiO₂: CTAB: NaOH: H₂O = 1: 0.25: 0.5: 100 (含铝 MCM-41 根据铝含量不同, 添加适量的偏铝酸钠溶液), 然后装入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内, 于 100℃ 下晶化 168 h, 过滤、洗涤、干燥, 得到纯硅和含铝 MCM-41 介孔分子筛原粉. 将分子筛原粉在马弗炉中以 2℃·min⁻¹ 的速率升温至 540℃, 煅烧 8 h, 制得纯硅 MCM-41 (SM) 和不同铝含量的含铝 MCM-41 介孔分子筛 (AM). 含铝样品硅铝比分别为 40 (AM 40), 20 (AM 20) 和 10 (AM 10).

MCM-41 介孔分子筛的物相结构通过 DMax-2500 型 X 射线衍射分析 (日本理学公司, XRD) 来确定, CuK α (λ = 1.5418 Å); 管电流: 100 mA; 管电压: 40 kV; 衍射仪角度转动速度: 4°·min⁻¹; 时间常数: T_c = 2; 扫描范围: 1.5°—60°; 最低强度: 100 cps.

MCM-41 介孔分子筛的水热结构稳定性通过以下方法测定和计算, 将适量分子筛放入 80℃ 的去离子水中剧烈搅拌 12 h, 然后过滤、烘干, XRD 表征确定它们的结晶保留度. 结晶保留度定义为水热处理后样品的 XRD 主衍射峰强度与未经处理的纯硅 MCM-41 介孔分子筛主衍射峰强度的比值.

1.2 介质阻挡放电实验

DBD 反应器由石英玻璃制成, 管内径 9.0mm, 外径 12.5mm, 管长 200.0mm, 金属棒直径 6.0mm, 交流电源为工作频率 50Hz 高压电源, 升压范围为 0—12kV.

将氮气和氧气按照 4:1 混合作为模拟气体, 以流速 $250\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流经含水容器以增加湿度 (采用不加湿条件时, 模拟气体不流经含水容器), 从氮气钢瓶中以小流量氮气 (流速 $1.6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 吹脱置于 25℃ 水浴中的甲苯 (甲苯初始浓度 $780\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$). 两路气体混合后进入 DBD 反应器, 等离子放电在金属棒与铝箔之间产生. 混合气依次流经反应器内的等离子放电区以及催化剂层, 催化氧化之后由 DBD 反应器底部流出, 用气相色谱 (Agilent 6890) 进行在线分析.

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 介孔分子筛的表征

图 1(A) 是水热合成法制备的各个样品焙烧后的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 纯硅 MCM-41 介孔分子筛在 $2\theta=2.1^\circ$ 有一清晰尖锐的主衍射峰, 对应 MCM-41 的 (100) 晶面, 后面三个较弱的衍射峰分别对应 MCM-41 的 (110)、(200) 和 (210) 晶面. 对于含铝 MCM-41 介孔分子筛, 在相同位置也有一主衍射峰, 对应 MCM-41 的 (100) 晶面, 这一结果与文献报道的 MCM-41 介孔分子筛的 XRD 谱图一致^[8], 证明合成的都是具有六方晶相的 MCM-41 介孔分子筛. 各个样品主衍射峰的强度相差不大, 说明纯硅样品和含铝样品结晶度都较好, 铝的加入对分子筛结晶度没有产生不良影响. 良好的结晶度保证了各个样品都具有大比表面积, 大孔容, 优异的吸附容量, 以及丰富的内表面羟基群.

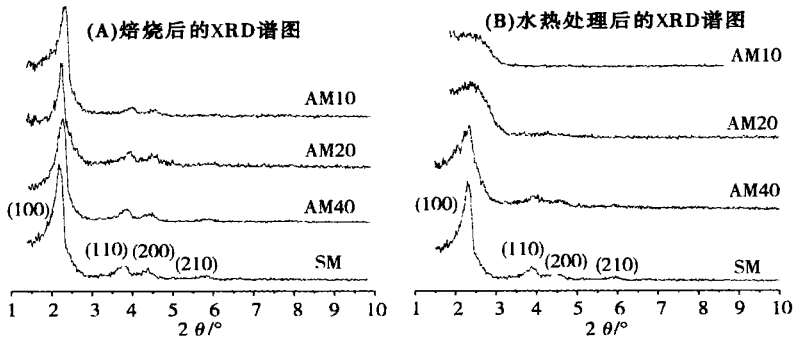


图 1 不同铝含量的 MCM-41 介孔分子筛的 XRD 谱图

Fig 1 The XRD patterns of MCM-41 samples with different Al content

经过水热处理后, 样品的 XRD 谱图见图 1(B). 从图中可以看出, 经过 12h、80℃ 的水热处理, 各个样品的结晶度都有所下降, 这主要是由于 MCM-41 介孔分子筛的孔壁是由无定形结构的氧化硅或氧化硅/氧化铝复合物组成, 在高温含水条件下, 处于无定形态的晶壁会部分发生崩塌, 从而导致结晶度的下降. 进一步比较还会发现, 在所有经过水热处理的样品中, 纯硅样品的晶型保持比较完整; 而含铝样品结晶度损失较多, 并且随着样品中铝含量的增加, 这种损失更加明显, 对于铝含量最大的 AM10 号样品, 在 $2\theta\approx 2.0^\circ$ 附近只有一低矮宽化的衍射峰. 各个样品的结晶保留度分别为: SM: 81.80%, AM40 72.31%, AM20 51.02%, AM10 27.73%. 各个 MCM-41 催化剂水热结构稳定性顺序为: SM>AM40>AM20>AM10. 随着结晶度的损失, 必然引起 MCM-41 介孔分子筛比表面积下降, 孔容减少, 吸附能力降低, 内部羟基群损失.

2.2 湿度对 DBD 放电去除甲苯的影响

图 2 为反应气体湿度与 DBD 降解甲苯之间的关系. 在无催化剂, 放电电压为 12kV 时, 反应气体湿度增大, 甲苯降解率随之升高, 湿度为 1.2%—1.7% 时, 降解率达到最大, 之后湿度增加, 甲苯降解率反而下降. 其原因是等离子体产生过程中伴随有臭氧生成, 在水存在条件下, 臭氧发生分解,

形成具有强氧化性的自由基,加速了甲苯的氧化.当湿度继续增加,水分子会吸附电晕场中的电子,形成移动缓慢的负离子,减少了参加形成电子雪崩的有效电子的数目,减弱放电电流,以致高能量的电子减少,活性粒子减少,使得降解脱离效率降低.

图 3 为等离子体催化结合降解甲苯转化率与反应体系湿度的关系.从图中可以看到,采用 SM 催化剂,气体能量密度为 $960\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$,放电电压为 12kV 时,在不加湿的条件下,甲苯转化率仅为 46.2% ,而在加湿的条件下,相同的催化剂和能量密度下,甲苯转化率达到 87% ,转化率提高了 40.8% ,由此可见,催化剂的加入显著提高了甲苯的降解率.

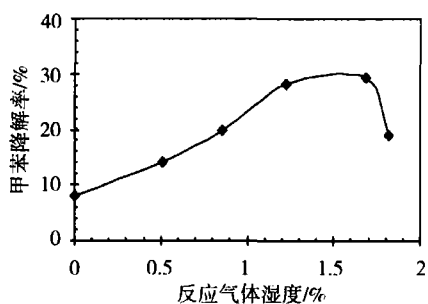


图 2 甲苯降解率与反应气体湿度关系

气体流量: $251.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
甲苯初始浓度: $780\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 2 Toluene conversion with gas humidity

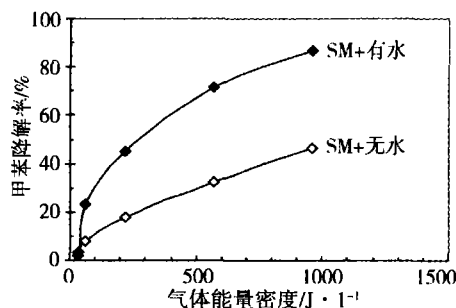


图 3 含水和无水条件下甲苯降解率随气体能量密度的变化

气体流量: $251.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
甲苯初始浓度: $780\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水: 1.69%

Fig. 3 Toluene conversion with energy injections

2.3 MCM-41 介孔分子筛对甲苯转化率的影响

反应体系中不加催化剂和添加不同 MCM-41 催化剂后,加湿条件下甲苯转化率随气体能量密度的变化(图 4).从图 4 可以看出,不加催化剂时,甲苯转化率较低,添加不同催化剂后,甲苯转化率均有不同程度的提高.这主要是加入 MCM-41 介孔分子筛以后,活化了反应物,降低了反应的活化能,另外,分子筛所具有的大比表面积和高孔容,增加了甲苯的停留时间,提高了能量的利用效率.

从图 4 还可以看出,添加不同催化剂后,甲苯转化率的增加幅度不同,随着催化剂中铝含量的减少,甲苯转化率上升,纯硅催化剂最高,各个催化剂活性的顺序为: $\text{SM} > \text{AM}40 > \text{AM}20 > \text{AM}10$.考虑到各个催化剂水热结构稳定性也呈现出同一顺序,可以认为由于反应是在加湿条件下进行,甲苯转化产物中也含有水,这样催化剂的水热结构稳定性就显得十分重要,稳定性较好的催化剂能在反应中保持较高的结晶度,保持较大的比表面积和孔容,以及较多的内表面活性羟基群,从而表现出较高的甲苯转化活性;反之则甲苯转化活性较低.

2.4 MCM-41 介孔分子筛对产物 CO_2 选择性的影响

通过添加催化剂不仅能够提高甲苯的转化率,还能提高产物中 CO_2 的选择性,实验结果见图 5

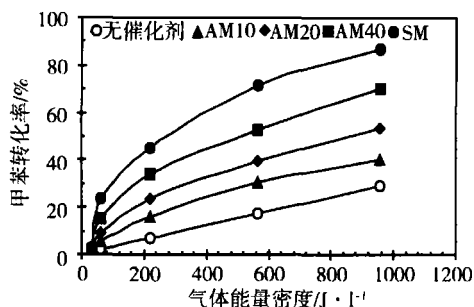


图 4 不同催化剂作用下甲苯转化率随气体能量密度的变化

气体流量: $251.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,

甲苯初始浓度: $780\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水: 1.69%

Fig. 4 Toluene conversion with different catalysts

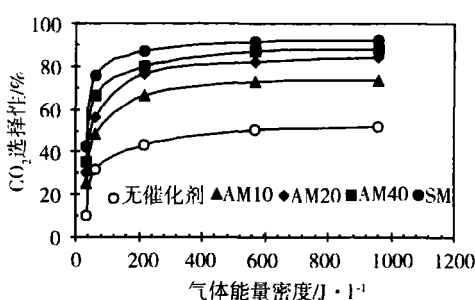


图 5 不同催化剂作用下 CO_2 选择性随气体能量密度的变化

气体流量: $251.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,

甲苯初始浓度: $780\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水: 1.69%

Fig. 5 Selectivity of CO_2 with different catalysts

由图 5可见, 见添加催化剂前后, 产物中 CO_2 的选择性都随着气体能量密度的增加而上升, 这是由于气体能量密度的增加提高了等离子体的浓度, 促进甲苯的深度氧化; 不加催化剂时, 在放电电压为 12kV 时, CO_2 的选择性只有 52.1%, 添加催化剂后, 同一电压下 CO_2 的选择性都有一定的提高, 其顺序为: $\text{SM} > \text{AM} 40 > \text{AM} 20 > \text{AM} 10$. 这主要是由于分子筛催化剂内表面丰富的羟基群在等离子体产生过程中被转化为 $\text{OH}\cdot$ 自由基, 产生了强氧化作用, 增大了完全氧化产物 CO_2 的选择性.

3 结论

采用介质阻挡放电和 MCM-41 介孔分子筛相结合的方法进行脱除甲苯, 实验结果显示: (1) 纯硅 MCM-41 和硅铝比为 10 的含铝 MCM-41 介孔分子筛都具有典型的六方介孔结构, 结晶度良好; (2) 纯硅 MCM-41 介孔分子筛水热结构稳定性最好, 结晶保留度最高, 其它含铝 MCM-41 介孔分子筛则随铝含量上升水热结构稳定性下降; (3) 在加湿条件下能显著提高甲苯的转化率; 添加 MCM-41 介孔分子筛能够增加甲苯转化率和产物 CO_2 的选择性, 各个催化剂对甲苯转化率和产物 CO_2 的选择性提高顺序与催化剂的水热结构稳定性顺序相一致, 均为: $\text{SM} > \text{AM} 40 > \text{AM} 20 > \text{AM} 10$

参 考 文 献

- [1] Evans D, Plasma Remediation of Trichloroethylene in Silent Discharge Plasma *Journal of Applied Physics*, 1993, **74** (9): 5378—5386
- [2] Veramannen L L K, Berezin A A, Lox F et al., Non-Thermal Plasma Techniques for the Reduction of Volatile Organic Compounds in Air Streams: a Critical Review. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1997, **2** (2): 312—329
- [3] Ogata A, Yamanouchi K, Mizuno K et al., Oxidation of Dilute Benzene in an Atmospheric Pressure Plasma Reactor at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1999, **19** (3): 383—394
- [4] Ogata A, Ito D, Mizuno K et al., Removal of Dilute Benzene Using Zeolite-Hybrid Plasma Process. Proceedings of the 1999 IEEE-IAS Conference, Phoenix, AZ, 3—7 October 1999, 1483—1488
- [5] Song Y H, Kim S J, Choi K et al., Effects of Adsorption and Temperature on a Nonthermal Plasma Process for Removing VOCs. *Journal of Electrostatics*, 2002, **55** (2): 189—201
- [6] Selvam P, Bhatia S K, Somwanee C G, Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, **40** (15): 3237—3261
- [7] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al., A Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal American Chemical Society*, 1992, **114** (27): 10834—10843
- [8] Capitelli M, Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. in: Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Vol 31, Berlin Springer-Verlag, 2000

THE EFFECTS OF HYDROTHERMAL STABILIZATION OF MCM-41 ON PLASMA-CATALYSIS PROCESS FOR REMOVING TOLUENE

YU X in¹ LIU Hong-bo¹ KONG Ling-jiang²

(1) School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072, China

2) Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec Corp., Beijing 100083, China)

ABSTRACT

The effects of hydrothermal stabilization of MCM-41 on decomposition of toluene using a dielectric barrier discharge (DBD) were investigated. XRD results indicate that both pure silicon MCM-41 and Al-containing MCM-41 have a typical hexagonal structure and high crystallinity. Hydrothermal treatments show that pure silicon MCM-41 possesses the best stability and crystallinity. The hydrothermal stabilization of Al-containing MCM-41 is in order of $\text{AM} 40 > \text{AM} 20 > \text{AM} 10$. Hydrothermal stabilization enhances the conversion of toluene; SM performed best of all synthetic MCM-41.

Keywords MCM-41, DBD, toluene