

## 载铂多级孔 ZSM-5 分子筛用于邻二甲苯的 “吸附-催化燃烧”循环脱除

陈孟秋, 王 钰, 杨登尧, 邬红娟, 郭利民

(华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074)

**摘 要:** 首先利用 F127 作为软模板, 采用蒸汽辅助晶化法合成具有一定介孔结构的多级孔 ZSM-5 分子筛, 然后采用等体积浸渍法负载铂, 成功制备了载铂的多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂。利用 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附等温线(N<sub>2</sub> isotherm)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对制备的催化剂进行了表征, 并将催化剂用于邻二甲苯的吸附和催化燃烧反应, 最后考察了催化剂“吸附-催化燃烧”循环脱除邻二甲苯的性能。结果表明, 与传统 ZSM-5 分子筛相比, 多级孔 ZSM-5 分子筛结晶度略有下降, 但是介孔度和孔体积明显提升。介孔结构与微孔结构并存, 极大提升了多级孔 ZSM-5 分子筛对邻二甲苯的吸附能力, 其饱和吸附量达到了传统 ZSM-5 分子筛的约 8 倍。此外, 介孔结构的存在提高了铂的分散度, 使得载铂多级孔 ZSM-5 分子筛具有最佳的催化燃烧邻二甲苯性能, 三次“吸附-催化燃烧”循环使用后的吸附容量依然基本保持不变, 并且在催化燃烧过程中无二次污染物生成, 具有较高的吸附容量和循环使用稳定性。

**关 键 词:** 负载铂催化剂; 多级孔分子筛; 挥发性有机物; 吸附; 催化燃烧

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Pt Supported Hierarchical ZSM-5 Zeolite as Adsorbent/Catalytic Combustion Catalyst for *o*-xylene Elimination

CHEN Meng-Qiu, WANG Yu, YANG Deng-Yao, WU Hong-Juan, GUO Li-Min

(School of Environmental Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Pt/hierarchical ZSM-5 zeolites were successfully synthesized by the steam-assisted crystallization and subsequent wetness impregnation method. Structural features were characterized by XRD, N<sub>2</sub> isotherm, SEM, and TEM. Its catalytic behaviors for *o*-xylene storage at room temperature, and catalytic combustion of stored *o*-xylene at elevated temperatures were evaluated. It was found that crystallinity of the product underwent a reducing tendency after introduction of mesostructure, but the mesoporosity and pore volume were remarkably increased. Compared with Pt/conventional ZSM-5 zeolite, the *o*-xylene adsorption capacity of Pt/hierarchical HZSM-5 was around 8 times as that of the counterpart without mesostructure. Moreover, the Pt dispersion was improved due to mesoporosity. The highly dispersed Pt nanoparticles were beneficial for catalytic combustion of *o*-xylene. Furthermore, Pt/hierarchical ZSM-5 showed the efficient bi-functional performance during adsorption/catalytic combustion cycling process for *o*-xylene. Carbon balance was kept for three cycles without secondary pollutants, showing higher adsorption capacity and better reusing stability.

收稿日期: 2018-04-08; 收到修改稿日期: 2018-06-04

基金项目: 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题(SKL201707SIC); 中国博士后科学基金(2016M602303)

Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure (SKL201707SIC); China Postdoctoral Science Foundation (2016M602303)

作者简介: 陈孟秋(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: mqchen@hust.edu.cn

通讯作者: 邬红娟, 教授. E-mail: hongjuanwu@hust.edu.cn; 郭利民, 教授. E-mail: lmguo@hust.edu.cn

**Key words:** Pt-based catalysts; hierarchical zeolites; VOCs; adsorption; catalytic combustion

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)主要来源于石化行业的废气排放,产品储罐气、家具行业生产及萃取废气、包装印刷业的工艺过程废气等<sup>[1]</sup>。这些易挥发性有机废气对生态环境和人体健康产生了巨大危害<sup>[2]</sup>,急需治理。

在众多治理方法中,“沸石浓缩-蓄热燃烧”技术是一种安全有效的方法<sup>[3]</sup>。该方法首先将包含 VOCs 的有机废气通过沸石浓缩转轮,将 VOCs 富集在沸石中,待吸附饱和后,再将富集的 VOCs 通过热脱附的方式脱除,并引入到蓄热燃烧炉中进行高温焚烧或催化燃烧,最后排出达标的尾气,完成 VOCs 的净化。该技术处理效率高,无二次污染,是一种极具潜力的 VOCs 治理技术。但是该技术存在操作较为繁琐的问题,且 VOCs 脱附和焚烧过程能耗较高,不利于实际推广和应用。

目前,研究者们开发出一种新型的“存储-氧化”循环技术<sup>[4]</sup>,即通过一种同时具有吸附和催化氧化功能的催化新材料,在室温下首先将 VOCs 存储在催化剂上,存储饱和后再对催化剂进行原位处理,使存储的 VOCs 完全氧化,且无二次污染,并且催化剂得以原位再生。原位处理可以采用多种方式,包括升温、等离子放电或臭氧氧化等。该技术有利于解决 VOCs 与空气中其他组分的竞争吸附问题,也可以解决吸附材料的原位再生问题,并且能够大幅降低能耗,对空气中其他污染物的治理具有重要借鉴意义。

在众多材料中,具有规整的孔道结构,孔径在 0.5 nm 左右的 ZSM-5 分子筛通常作为吸附材料及催化剂载体<sup>[5-8]</sup>,但是对于分子较大的 VOCs (如二甲苯或三甲苯,动力学直径分别为 0.68 和 0.86 nm),传统 ZSM-5 较小的微孔孔道则不利于 VOCs 分子的吸附,因此集合介孔与微孔优点的多级微/介孔 ZSM-5 分子筛应运而生<sup>[9]</sup>。利用微孔沸石晶体稳定性和酸性方面的优势,并集合介孔结构对于较大分子的吸附能力,实现对全尺寸 VOCs 分子的吸附<sup>[10]</sup>。此外,通过负载铂赋予分子筛催化燃烧性能,使得该材料成为既可以在室温吸附 VOCs 分子,又能原位催化燃烧 VOCs 并再生的催化新材料。

综上,邻二甲苯是典型的 VOCs,本研究以其为研究对象,考察了载铂多级孔 ZSM-5 分子筛对邻二甲苯的吸附和催化燃烧性能及其“吸附-催化燃烧”循环性能。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

F127 购自 Sigma 试剂公司;正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵、异丙醇铝、氢氧化钠等均购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。传统 ZSM-5 分子筛购买自南开大学分子筛厂。介孔三氧化二铝的制备参照文献<sup>[11]</sup>。

### 1.2 制备方法

载铂多级孔 ZSM-5 分子筛的制备过程如下:先将 3.2 g F127 加入 36 g 去离子水中,并持续搅拌至溶液澄清,然后将 0.25 g 异丙醇铝和 10.4 g 正硅酸乙酯(TEOS)先后加入上述溶液中剧烈搅拌数小时后,逐滴加入 4.1 g 四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH),继续搅拌至固化形成凝胶。整个搅拌过程在 40 °C 下进行。所得凝胶先在 60 °C 下干燥约 8 h,然后在 80 °C 下干燥 12 h 至固定干凝胶的重量不改变。再将上述干燥后的干凝胶在 160 °C 用蒸汽辅助法晶化处理 18 h。产物经过洗涤和过滤后,100 °C 下过夜干燥。最后在 600 °C 煅烧 10 h 去除有机模板,获得多级孔 ZSM-5 分子筛。

随后称取一定量的多级孔分子筛、传统分子筛及介孔三氧化二铝载体,将氯铂酸水溶液等体积浸渍在载体中,其中铂的理论负载量均为 1wt%,在室温下浸渍 12 h 后,在烘箱中 120 °C 干燥过夜,将制得的样品在空气中以 10 °C/min 的速度升温至 500 °C 并保温 4 h,自然冷却后,压片、粉碎、过筛备用。催化剂分别命名为 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 及 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.3 活性测试

实验所用气体为高纯 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> (纯度 > 99.999%)。邻二甲苯气体通过氮气携带邻二甲苯溶液产生。反应器入口气体的邻二甲苯浓度测定如下:先将入口气体通过一个装有 CuMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[12]</sup>的转化炉(400 °C),其中邻二甲苯完全转化为 CO<sub>2</sub>,再经红外气体分析仪(S710, Sick-Maihak, 德国)在线检测 CO<sub>2</sub> 浓度得出。实验所需的各路气体流量均由质量流量计调节和控制。吸附和催化燃烧反应时反应气氛为: 250×10<sup>-6</sup> 邻二甲苯/21% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 气体流量为 50 mL/min。在循环测试中,含有邻二甲苯的混合气体首先在室温通过催化剂,此时邻二甲苯首先吸附在催化剂上,经一段时间后检测出口邻二甲苯浓度为入口浓度的 10%时,

在模拟空气条件下(21% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 流量为 100 mL/min) 以 10 °C/min 的升温速率将催化剂升温到 300 °C, 经过很短时间催化剂即得到再生。反应器出口气体中 CO、CO<sub>2</sub> 浓度通过红外气体分析仪在线检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与孔结构分析

图 1 为 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 在入射角  $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$  之间出现了 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰 (PDF#44-0003)<sup>[13]</sup>, 两种 ZSM-5 分子筛在此处的衍射峰基本相同, 但是多级孔分子筛的峰强度较弱, 峰有所展宽, 这是在纳米材料合成中经常出现的现象, 一般说明材料的晶粒尺寸明显减小, 结晶度相应下降, 其长程有序性受到一定影响。在 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上可以观察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 表明合成的介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶度良好。而在 Pt/ZSM-5、Pt/mZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的谱图中, 可以观察到入射角  $2\theta = 39.5^\circ$  归属于 Pt(111)晶面的特征衍射峰 (PDF#88-2343), 表明在三种负载 Pt 载体上均形成了金属态 Pt 纳米颗粒, 但是 Pt 的峰强度有所差异, 这可能与不同价态的 Pt 有关。

图 2 为制备的三种催化剂的氮气吸附脱附等温曲线。根据 IUPAC 分类标准, Pt/mZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有典型的 IV 型等温线和 H1 型

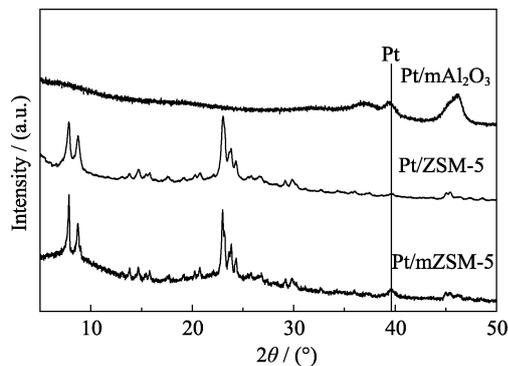


图 1 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Pt/mZSM-5, Pt/ZSM-5 and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

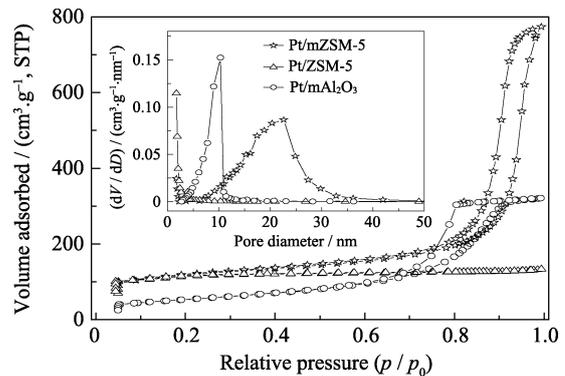


图 2 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的氮气吸附等温线(插图为孔径分布曲线)

Fig. 2 Nitrogen isotherms of Pt/mZSM-5, Pt/ZSM-5 and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with inset showing the corresponding pore size distribution curves

滞后环, 并在较高的相对压力下 ( $p/p_0 = 0.80 \sim 0.95$ ) 产生毛细凝聚, 表明样品具有较大的介孔孔径<sup>[14]</sup>, 这可从图 2 的插图以及表 1 的孔结构参数中得到证实, 其平均孔径分别达到 19.7 和 8.5 nm。而与之形成对比的是, 载铂的传统分子筛催化剂 Pt/ZSM-5 在相对压力  $p/p_0 > 0.1$  时, 氮气的吸附增加量几乎可以忽略, 表明其结构中缺失介孔及更大孔。但是传统分子筛与多级孔分子筛均在  $p/p_0 < 0.1$  下具有尖锐的突跳, 表明它们有相似的微孔性质, 而这是介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料所不具备的。为了进一步分析上述三种催化剂的差异, 将其结构参数列于表 1, 可以看出多级孔的 Pt/mZSM-5 与传统 Pt/ZSM-5 催化剂具有相似的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) 和微孔孔容 ( $V_{\text{micro}}$ ), 但是前者的总孔容量 ( $V_{\text{pore}}$ ) 和外比表面积 ( $S_{\text{external}}$ ) 却远大于后者, 进一步证明多级孔 Pt/mZSM-5 催化剂中存在介孔结构。

### 2.2 电镜表征分析

图 3 给出了 Pt/mZSM-5(A, B)、Pt/ZSM-5(C) 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(D) 催化剂的 SEM 照片。从图 3(A) 中可以看出, 多级孔的 Pt/mZSM-5 催化剂具有球状或近球状的微观结构, 微球的直径约为 1  $\mu\text{m}$ , 并且表面较为粗糙。更高倍数的 SEM 照片 (图 3(B)) 表明介孔 ZSM-5 分子筛表面实则具有类似于海绵的泡沫状介孔结构, 这与用有机硅作为造孔剂所得产物的结构

表 1 催化剂的比表面积及孔结构参数

Table 1 Textural properties of the as-synthesized catalysts

| Catalyst                           | $S_{\text{BET}}^{\text{a}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $S_{\text{external}}^{\text{b}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $S_{\text{micro}}^{\text{c}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{micro}}^{\text{d}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{pore}}^{\text{e}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | $D_{\text{pore}}^{\text{f}}/(\text{nm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$ |
|------------------------------------|--|---|--|---|--|--|
| Pt/mZSM-5                          | 383  | 254   | 129  | 0.07  | 1.19   | 19.7   |
| Pt/ZSM-5                           | 361  | 170   | 191  | 0.11  | 0.21   | 2.2  |
| Pt/mAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 191  | 189   | 2  | /   | 0.50   | 8.5  |

a-e: Calculated by BET, t-Plot and BJH methods, respectively; f: Average pore size

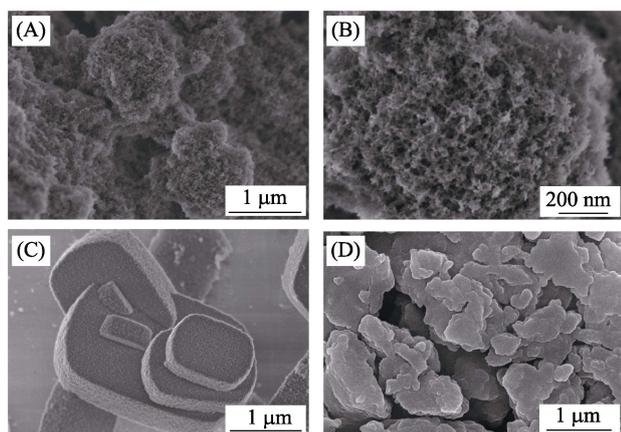


图 3 Pt/mZSM-5 (A, B), Pt/ZSM-5 (C)和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D)催化剂的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Pt/mZSM-5 (A, B), Pt/ZSM-5 (C) and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) catalysts

较为相似,也间接表明 Pt/mZSM-5 催化剂结构中介孔孔道的形成并不是通过所用嵌段共聚物(F127)自组装形成的,而是以嵌段共聚物作为一种支撑模板,抵抗在分子筛结晶过程中所产生的应力,并保持所占据的介观空间,煅烧后其留下的空间即形成海绵状的介孔结构<sup>[15]</sup>。从图 3(C)可以看出,传统 ZSM-5 分子筛载体的晶粒非常规整,近似椭圆片状,晶粒尺寸在 1~2 μm。而介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(图 3(D))的形貌不规则,晶粒尺寸约为 0.2~2.0 μm。

图 4 所示的透射电镜照片(TEM)进一步证实了多级孔 Pt/mZSM-5 样品中存在海绵状介孔结构,从图 4(A)中可以看出,所制备的多级孔 ZSM-5 分子筛贯穿有介孔结构,在微观上说明介孔/微孔多级结构的存在,而具有该结构的球状颗粒遍布整个样品,为该样品的代表性特征,所以可以称该样品为多级孔 ZSM-5 分子筛。与之相反,传统 ZSM-5 分子筛则为块状结构(图 4(B)),观察不到介孔结构。而介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中(图 4(C))Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要为纳米棒状结构,棒长度约为 50 nm,大量的纳米棒结构堆积而成介

孔结构,这与多级孔 ZSM-5 分子筛形成的介孔结构有着本质的区别。

此外,从图 4 可见,虽然三种样品的铂负载量均为 1wt%,但是三种样品上铂的分散度差别较大,形成的金属颗粒大小也不尽相同。其中, Pt/mZSM-5 上铂的平均粒径约为 3 nm, Pt/ZSM-5 上铂的聚集较为明显,平均粒径增长到约 8 nm,而 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上铂的平均粒径约为 7 nm,这可能是由于三种载体的外比表面积差距较大。由于 ZSM-5 分子筛的孔道约为 0.5 nm,铂金属粒子难以进入孔道,绝大部分负载在载体的外表面上,因此外比表面积较大的多级孔 Pt/mZSM-5 催化剂上铂的分散最佳,形成的粒径最小,而传统分子筛外比表面积小,铂的分布集中,在焙烧后严重聚集,形成的颗粒尺寸较大。而贵金属粒子的催化活性存在尺寸效应<sup>[16]</sup>,通常尺寸较小的粒子催化活性好,因而多级孔 ZSM-5 分子筛在负载贵金属时优势最为明显,在催化反应中具有良好的应用前景。

XRD 结果表明 Pt 在不同载体上均形成了零价铂纳米颗粒,但是含量可能有区别,为了进一步验证该结论,同时考察 Pt 物种的价态与催化氧化能力的关系,图 5 比较了三种催化剂的 Pt 4f XPS 谱图,从中可以看出,三种催化剂的 Pt 4f<sub>7/2</sub> 出峰位置在 71.8 和 73.0 eV 附近,分别归属于金属态 Pt<sup>0</sup> 和氧化态 Pt<sup>2+</sup> 的特征峰<sup>[17]</sup>,此外,在 75.6 eV 附近还观察到归属于 Al 2p 的特征峰<sup>[4,10]</sup>。研究计算不同价态 Pt 的比例,得出 Pt/ZSM-5、Pt/mZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>0</sup>+Pt<sup>2+</sup> 比例分别为 28%、65%和 100%,表明 Pt/ZSM-5 催化剂中氧化铂或氢氧化铂的含量较高。相反地, Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Pt 只能观察到归属于金属态 Pt<sup>0</sup> 的特征峰。上述结果表明,载体的孔道结构和表面组分对 Pt 的价态有一定影响,在沸石中引入介孔结构后, Pt<sup>2+</sup> 的比例降低,表明介孔结构在某种程度上与 Pt 发生了相互作用<sup>[18]</sup>,促进了 Pt

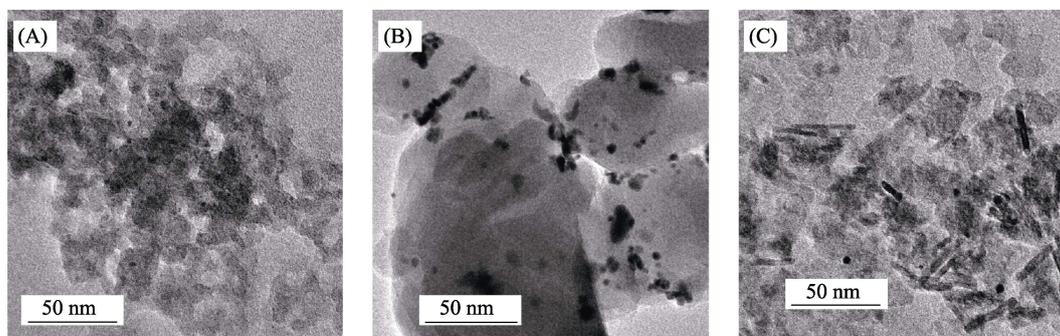


图 4 Pt/mZSM-5 (A)、Pt/ZSM-5 (B)和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C)催化剂的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Pt/mZSM-5 (A), Pt/ZSM-5 (B) and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts

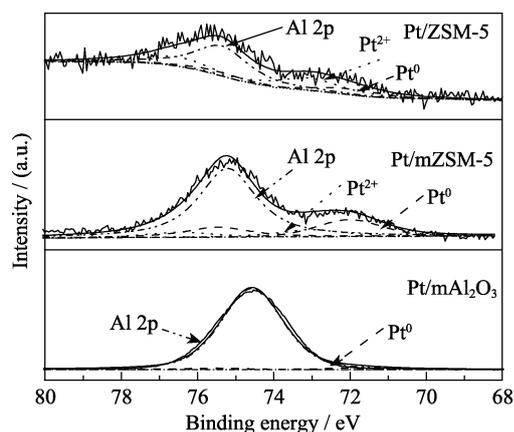


图 5 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Pt 4f XPS 谱图

Fig. 5 Pt 4f XPS spectra of Pt/mZSM-5, Pt/ZSM-5 and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

的还原, 使 Pt/mZSM-5 催化剂上金属态 Pt<sup>0</sup> 的含量显著增加。

### 2.3 催化性能分析

图 6(A)给出了 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上邻二甲苯存储能力, 从图 6(A)可以看出, Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的邻二甲苯吸附量仅为 50 μmol/g, 尽管介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有一定的介孔结构,

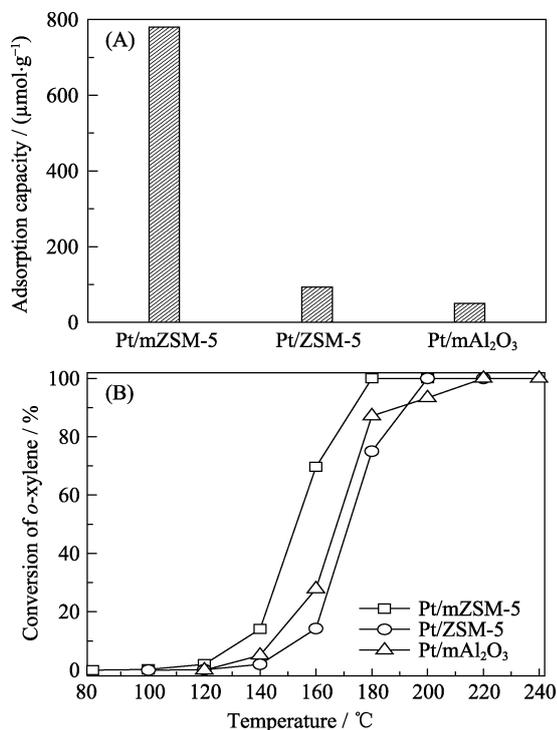


图 6 (A) Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的邻二甲苯存储能力; (B) Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的邻二甲苯催化燃烧性能

Fig. 6 (A) Comparison of *o*-xylene adsorption capacity of Pt/mZSM-5, Pt/ZSM-5 and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; (B) Catalytic combustion of *o*-xylene to CO<sub>2</sub> over Pt/mZSM-5, Pt/ZSM-5 and Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

但是 VOCs 分子通常吸附在沸石分子筛的 B 酸位上<sup>[19]</sup>, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面缺乏 B 酸位, 无法有效地吸附邻二甲苯。Pt/ZSM-5 催化剂上的邻二甲苯存储量同样较低, 约为 93 μmol/g, 这主要是由于邻二甲苯的分子动力学直径大于分子筛的微孔孔径, 使得邻二甲苯无法有效吸附在传统分子筛的孔道内。Pt/mZSM-5 的邻二甲苯存储量在三种样品中最高, 达到 780 μmol/g, 约为传统分子筛的 8 倍。这是由于铂高度分散在多级孔 ZSM-5 分子筛的外表面上, 不会影响到邻二甲苯的吸附。与此同时, 多级孔分子筛上大量介孔孔道的存在有利于邻二甲苯进入分子筛的孔道内部进行扩散及吸附, 从而达到提高邻二甲苯吸附量的目的。

图 6(B)给出了 Pt/mZSM-5、Pt/ZSM-5 和 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的邻二甲苯催化燃烧性能。三种催化剂的催化活性顺序与吸附能力相一致,  $T_{100}$  的顺序为 Pt/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pt/ZSM-5>Pt/mZSM-5, 其中 Pt/mZSM-5 催化剂的活性最好, 可以在 180 °C 完全催化分解邻二甲苯。由表征结果可知, 颗粒较大的铂金属颗粒不利于化学吸附反应物分子, 因而催化活性较低, 而多级孔 ZSM-5 分子筛上铂的颗粒较小、分散度较高, 存在大量低配位的 Pt 纳米粒子, 易于捕捉邻二甲苯污染物分子进行催化燃烧反应。值得注意的是, 在催化燃烧邻二甲苯的过程中, Pt 纳米粒子负载量及 Pt 分散度起到至关重要的作用, 而载体本身仅起到辅助作用, 尽管多级孔 ZSM 分子筛中引入了大量的介孔结构, 使得甲苯的存储量比传统分子筛提高了约 8 倍, 但其介孔结构对于催化燃烧邻二甲苯过程的作用仅仅是有助于反应物分子的吸附和传质过程。

图 7 在 Pt/mZSM-5 催化剂上考察了三次循环的“吸附-催化燃烧”脱除邻二甲苯的活性。在吸附阶段,

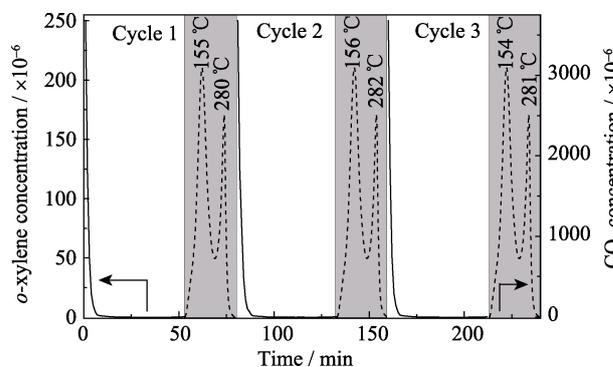


图 7 Pt/mZSM-5 催化剂上三次“吸附-催化燃烧”脱除邻二甲苯过程中, 二氧化碳和邻二甲苯浓度随时间变化曲线

Fig. 7 Concentration change of CO<sub>2</sub> and *o*-xylene with time during three consecutive cycling process over Pt/mZSM-5 catalyst

总流量为 50 mL/min 的包含邻二甲苯的模拟空气流经催化剂床层, 存储时间约为 50 min, 存储过程中没有邻二甲苯的逸出。氧化阶段实验过程如下, 存储邻二甲苯后的 Pt/mZSM-5 催化剂在 100 mL/min 的模拟空气下程序升温氧化, 升温速率为 10 °C/min, 温度升至 300 °C 后停止升温, 整个升温过程约为 27 min。从图 7 可以看出, 随着温度升高, 催化剂的氧化能力提高, 在 155 和 280 °C 左右分别有两个 CO<sub>2</sub> 的生成峰, 表明在该温度下存储的邻二甲苯被氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 其中, 155 °C 左右的脱附峰归属于吸附在载体介孔孔道中的邻二甲苯的脱附, 280 °C 左右的脱附峰归属于吸附在载体微孔孔道中的邻二甲苯的脱附, 两种不同吸附位的邻二甲苯脱附后, 直接在 Pt 活性位的作用下, 原位被氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 并不是以邻二甲苯分子的形式脱附。当所有的邻二甲苯完全脱附并原位氧化后, 催化剂得以原位再生。在线检测结果表明, 没有产生 CO 等副产物。而三次循环的碳平衡都可以达到 97% 以上。上述结果表明, Pt/mZSM-5 催化剂在“吸附-催化燃烧”脱除邻二甲苯的循环过程中展现出良好的稳定性。

### 3 结论

本研究首先以 F127 为软模板, 基于蒸汽辅助法合成出具有介/微多级孔结构的 ZSM-5 分子筛, 再利用等体积浸渍法将铂以高度分散的形式负载到分子筛载体, 从而成功制备出载铂多级孔 ZSM-5 分子筛。基于这种新型的材料, 研究了其对邻二甲苯的吸附能力、催化燃烧性能及“吸附-催化燃烧”脱除邻二甲苯的活性。实验结果表明, 多级孔结构的形成提高了铂的分散度, 有利于提高邻二甲苯的催化燃烧性能, 同时介孔结构的形成显著提升了邻二甲苯的吸附能力。此外, 载铂多级孔 ZSM-5 分子筛在“吸附-催化燃烧”脱除邻二甲苯循环过程中表现出较好的稳定性, 且无二次污染物产生, 具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] WANG Y, YANG D, LI S, *et al.* Ru/hierarchical HZSM-5 zeolite as efficient bi-functional adsorbent/catalyst for bulky aromatic VOCs elimination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **258**: 17–25.
- [2] GROUP I W. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. International Agency for Research on Cancer, 2006.
- [3] GUILLEMOT M, MIJOIN J, MIGNARD S, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75(3/4)**: 249–255.
- [4] WANG Y, YAO S, CROCKER M, *et al.* An energy-efficient catalytic process for the tandem removal of formaldehyde and benzene by metal/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5(11)**: 4968–4972.
- [5] LI HONG-JI, ZHOU XIAO-DE, ZHANG JIAN-MIN, *et al.* CTAB on synthesis and pore structure of hierarchical zeolite. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(6)**: 629–634.
- [6] WANG XIAO-LEI, ZHANG YU-TING, GAO BING, *et al.* Preparation and characterization of NaA zeolite membranes on inner-surface of four-channel ceramic hollow fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(3)**: 339–344.
- [7] SUN LI-LI, YAN KAI, LUO WEN, *et al.* Hollow ZSM-5 zeolite microspheres with improved adsorption and catalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(8)**: 834–840.
- [8] LI JIAN-HUA, YANG DONG-HUA, LÜ AI-NING, *et al.* Synthesis and characterization of ZSM-5/EU-1 composite zeolite with core-shell structure by one step. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(5)**: 492–498.
- [9] HARTMANN M, MACHOKE A G, SCHWIEGER W. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(12)**: 3313–3330.
- [10] WANG Y, DAI C, CHEN B, *et al.* Nanoscale HZSM-5 supported PtAg bimetallic catalysts for simultaneous removal of formaldehyde and benzene. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 616–626.
- [11] BAI P, WU P, YAN Z, *et al.* Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an environmentally friendly and efficient aldol reaction catalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19(11)**: 1554–1563.
- [12] WANG Y, GUO L, CHEN M, *et al.* CoMn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanosheets with molecular-scale homogeneity: an excellent catalyst for toluene combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8(2)**: 459–471.
- [13] WANG Y, MA J, REN F, *et al.* Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for larger molecule reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **240**: 22–30.
- [14] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M, *et al.* Effect of the organic moiety nature on the synthesis of hierarchical ZSM-5 from silanized protozeolitic units. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18(35)**: 4210–4218.
- [15] ZHOU J, HUA Z, LIU Z, *et al.* Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties. *ACS Catalysis*, 2011, **1(4)**: 287–291.
- [16] CHEN C, CHEN F, ZHANG L, *et al.* Importance of platinum particle size for complete oxidation of toluene over Pt/ZSM-5 catalysts. *Chemical Communications*, 2015, **51(27)**: 5936–5938.
- [17] DAUSCHER A, HILAIRE L, LE NORMAND F, *et al.* Characterization by XPS and XAS of supported Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Surface and Interface Analysis*, 1990, **16(1–12)**: 341–346.
- [18] CHEN L, MA D, ZHANG Z, *et al.* Synergistic effect of a carbon black supported PtAg non-alloy bimetal nanocatalyst for CO preferential oxidation in excess hydrogen. *ChemCatChem*, 2012, **4(12)**: 1960–1967.
- [19] WENG X, SUN P, LONG Y, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts: a study with practical implications. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51(14)**: 8057–8066.