

CoSAPO-34 分子筛的合成、表征及其光催化脱氮性能

罗五魁^{*1} 陈 峰¹ 颜桂炆¹ 白云山²

(¹ 宁德师范学院化学系, 福建省特色生物化工材料重点实验室, 宁德 352100)

(² 陕西师范大学化学与化工学院, 西安 710062)

摘要: 利用水热合成法, 以三乙烯四胺(TETA)为模板剂, 正硅酸乙酯、磷酸、氢氧化铝及乙酸钴为原料, 合成了 CoSAPO-34 分子筛。通过扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、热重(TG)、N₂ 吸附-脱附及紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等方法对合成的分子筛进行表征。以吡啶-正辛烷体系为模拟油品对分子筛催化剂的脱氮效果进行评价, 考察了样品的用量、光催化时间及循环催化次数对其脱氮性能的影响。结果表明: 当合成原料的物质的量之比为 $n_{P_2O_5}:n_{Al_2O_3}:n_{SiO_2}:n_{Co}:n_{TETA}=1:0.82:0.26:0.81:2.05$, 在 200 °C 晶化 24 h, 合成得到粒径约为 50 μm、仍保持了 SAPO-34 分子筛的骨架结构、形貌为立方体的 CoSAPO-34 分子筛, 而且该分子筛具有较好的热稳定性。在 500 W 氙灯光照条件下反应 150 min, 样品对质量分数为 100 μg·g⁻¹ 模拟油品的脱除率可达 70%, 循环 3 次光催化脱氮活性基本保持不变。

关键词: CoSAPO-34; 分子筛; 合成; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)08-1411-05

DOI: 10.11862/CJIC.2017.160

Synthesis Characterization and Photocatalysis Denitrification Properties of CoSAPO-34 Molecular Sieve

LUO Wu-Kui^{*1} CHEN Feng¹ YAN Gui-Yang¹ BAI Yun-Shan²

(¹ Fujian Province Key Laboratory of Featured Materials in Biochemical Industry,

Department of Chemistry, Ningde Normal University, Ningde, Fujian 352100, China)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The CoSAPO-34 molecular sieve was synthesized by hydrothermal synthesis method with triethylenetetramine (TETA) as template and phosphate acid, tetraethyl orthosilicate, manganese acetate and aluminum hydroxide as raw material. The synthetic molecular sieve was characterized by scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG), N₂ adsorption-desorption and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) methods and the photocatalytic denitrification propertise of the synthetic molecular sieve was evaluated. The influences of the amount of sample and the time of light irradiation were investigated. The results show that when the raw material ratio is $n_{P_2O_5}:n_{Al_2O_3}:n_{SiO_2}:n_{Co}:n_{TETA}=1:0.82:0.26:0.81:2.05$, crystallization temperature is 200 °C, crystallization time 24 h, the synthesized CoSAPO-34 molecular sieve is dodecahedron with about 50 μm in diameter, and the CoSAPO-34 molecular sieves show good crystallinity and still remain structure of SAPO-34 with good thermal stability. The photocatalytic degradation ratio reaches to 70% when under the irradiation of 500 W Xe lamp for 150 min. The photocatalytic denitrification activity of the sample is almost unchanged for 3 cycles.

Keywords: CoSAPO-34; molecular sieve; synthesis; photocatalysis

收稿日期: 2017-02-22。收修改稿日期: 2017-05-25。

国家自然科学基金(No.21473096)、福建省教育厅中青年项目(No.JAT160536)、宁德市科技局项目(No.20140163)和宁德师范学院科研项目(No.FJKL-FMBI201607、No.2016Q47)资助。

*通信联系人。E-mail: luowukui222@163.com

SAPO-34 分子筛是 SAPO 系列分子筛中的一员,因其独特的孔道结构和酸性特征,在甲醇制烯烃反应中显示出了很高的低碳烯烃选择性^[1-3]。将杂原子引入到 SAPO-34 分子筛的骨架中,有效地改变了分子筛的酸中心、孔道结构及表面酸性,得到兼具孔道择形性和催化活性的材料,表现出较好的选择性和较高的催化活性,在催化领域有广泛的应用。武鹏等^[4]考察了贫燃条件下 Pt/SAPO-34 分子筛催化剂低温选择催化还原 H₂-SCR 消除 NO 的催化性能,其活性高于相同金属负载量的 Pt/SiO₂ 和 Pt/ZSM-5。陈锋等^[5]合成了 MnSAPO-34 分子筛,其具有较好的 SCR 活性。Piubello 等^[6]采用 Cu-SAPO-34 分子筛考察了将 NH₃ 催化还原为 N₂ 的催化性能。Aghaei 等^[7]采用高温合成了纳米 Ce-SAPO-34 分子筛催化剂,并考察了其甲醇制烯烃反应中催化活性。将杂原子引入到 SAPO-34 分子筛的骨架中得到 MeSAPO-34 分子筛,杂原子有 B、Ce、Cu、Co、Cr、Mn、Mg、Pt、Ni、Ga、Zn、Fe、Ti 及 La 等^[8-14]。

光催化技术具有反应条件温和、效率较高、能耗低及没有二次污染等特点,因此分子筛或分子筛作为载体在光催化方面也有了很大的发展,如 Ti-MCM-41^[15]、Au/TS-1^[16]、Cu-BiVO₄/MCM-41^[17]及 ZSM-5^[18]等光催化剂的合成应用。光催化技术在有机物降解和油品脱硫等方面的应用已经很成熟,但在油品脱氮方面报道还不是很多^[19-20]。目前国内外对油品中氮化物的脱除越来越重视,因此光催化油品脱氮技术具有重要的研究价值和应用前景。

本文采用水热合成法,以 TETA 为模板剂合成 CoSAPO-34 分子筛,利用 XRD、SEM、TG 等研究方法对合成的分子筛进行表征,并考察了合成分子筛光催化脱氮性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸,质量分数为 85%,西陇化工有限公司;氢氧化铝,分析纯,天津福晨化学试剂有限公司;正硅酸乙酯,分析纯,天津福晨化学试剂有限公司;三乙烯四胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸钴,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;吡啶,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正辛烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

美国 FEI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM);德国 Bruker AXS 公司 D8 X 射线衍射仪

(XRD, Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ 、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描区间 5°~35°);德国耐驰公司 STA409 PC 型同步热分析仪(TG, 实验温度从 25~1 000 °C);日本岛津公司 SHIMADZU UV-2700 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, 以 BaSO₄ 为参比);北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1810 型紫外可见分光光度计;美国麦克仪器公司 ASAP 2020 型物理吸附仪。

1.2 CoSAPO-34 分子筛的制备

室温条件下,在烧杯中将磷酸与适量去离子水混合,再依次加入正硅酸乙酯、乙酸钴及氢氧化铝,搅拌均匀后加入 TETA,所用原料的物质的量配比为 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Co}}:n_{\text{TETA}}=1:0.82:0.26:0.81:2.05$,调节合成液的 pH 值,最后装入到有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中,加热晶化 1 d,待晶化完成后,取出反应釜将产物洗涤干净并干燥,可得到 CoSAPO-34 分子筛原粉,将分子筛原粉置于 550 °C 马弗炉中恒温 10 h,除去模板剂 TETA,得到焙烧后的 CoSAPO-34 分子筛。

1.3 催化剂活性评价

光催化实验在 500 W 氙灯照射下进行,分别称取 0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.25 g CoSAPO-34 分子筛样品加入到 50 mL 质量分数为 0.01% 的吡啶的正辛烷溶液中,暗态平衡 30 min 后开灯辐照样品,每隔 30 min 取样一次,离心取上层液,用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度,以吡啶的降解率来评价样品的催化活性。

2 结果与讨论

2.1 晶化温度对 CoSAPO-34 合成的影响

图 1 是在不同温度合成 CoSAPO-34 的 XRD 图。将合成液 pH 值调至 9.0,考察晶化温度为 160、180 和 200 °C 时对样品合成的影响。可以看出 2θ 在 9.5°、12.7°、13.9°、15.9° 及 17.9° 出现了 SAPO-34 的特征峰,而且在 25.0° 和 25.6° 以及 30.8° 和 31.2° 出现了 SAPO-34 分子筛的双峰特征峰,说明合成的样品保持了 SAPO-34 分子筛的骨架结构,且合成样品的结晶度比较高,见图 b、c。而在 160 °C 时合成的样品, 2θ 在 7.4° 出现了 SAPO-5 分子筛的特征衍射峰,合成样品中含有 SAPO-5 相,见图 a。

图 2 是在不同温度合成样品的 SEM 照片,在 180 和 200 °C 合成样品的晶体形貌如图 a、b,粒径约为 50 μm 。而在 160 °C 合成样品的 SEM 照片如图

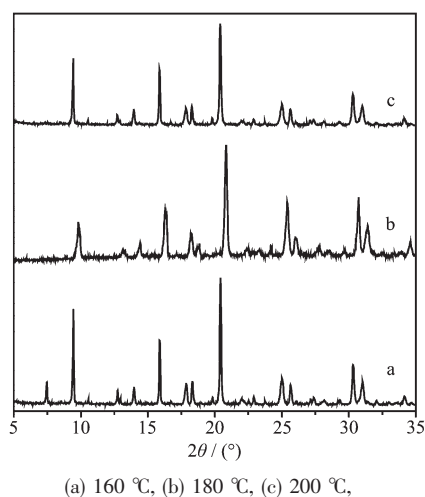


图 1 不同温度下合成的CoSAPO-34 分子筛的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of CoSAPO-34 molecular sieves prepared at different temperatures

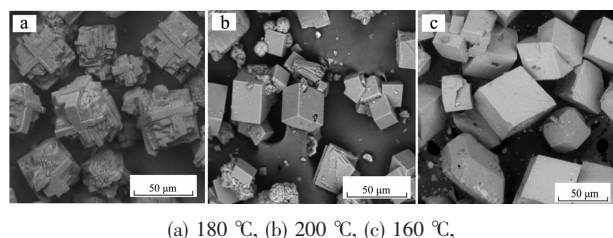


图 2 不同温度下合成的CoSAPO-34 分子筛的 SEM 图
Fig.2 SEM images of CoSAPO-34 molecular sieves prepared at different temperatures

c,从图中可以看出,形貌出现多面体,可能是伴生的 SAPO-5 分子筛,与 XRD 分析结果相一致。

2.2 pH 值对 CoSAPO-34 合成的影响

图 3 是在不同 pH 值合成 CoSAPO-34 的 XRD

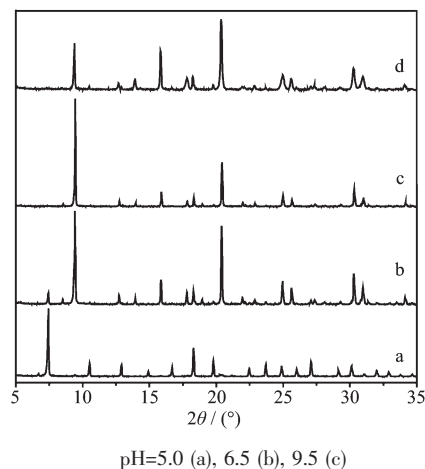


图 3 不同 pH 值下合成的 CoSAPO-34 分子筛的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of CoSAPO-34 molecular sieves prepared at different pH values

图。实验晶化温度为 200 °C,考察 pH 值为 5.0、6.5、9.0 和 9.5 时对合成样品的影响。从图中可以看出,当 pH 值为 9.0、9.5 时,合成样品的 XRD 图中出现了 SAPO-34 分子筛的特征峰,见图 c、d;当 pH=6.5 时,合成样品的 XRD 图中 2θ 在 7.4° 出现了衍射峰,说明有 SAPO-5 伴生晶体生成,见图 b;而当 pH=5.0 时,合成的样品应该是 SAPO-5 或 CoSAPO-5 分子筛,见图 a。

图 4 是不同 pH 值时合成样品的 SEM 照片,当 pH 值为 9.0~9.5 时,合成样品的晶体形貌见图 a;当 pH 值为 6.5 时,合成样品的晶体形貌为立方体,但出现了多面体的杂晶,可能是 CoSAPO-5 或 SAPO-5,见图 b;当 pH 值为 5.0 时,晶体形貌为不规则的十二面体,见图 c。

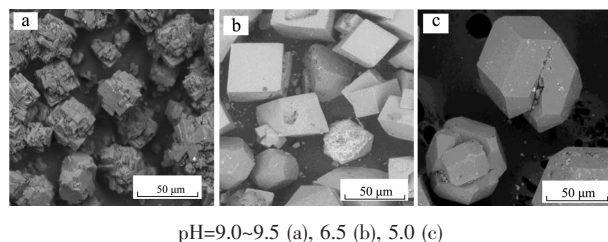


图 4 不同 pH 值下合成的 CoSAPO-34 分子筛的 SEM 图
Fig.4 SEM images of CoSAPO-34 molecular sieves prepared at different pH values

制备体系的 pH 及晶化温度改变后,导致了 TETA 所形成的胶束形貌发生了改变,影响了晶体在晶化初期沿着平行和垂直于分子筛孔道方向的生长,从而改变了分子筛的形貌。

2.3 TG 分析

图 5 是合成 CoSAPO-34 的 DSC-TG 曲线图,通过曲线图可知:在 80~170 °C 失重约为 4%,是由分子筛孔道中吸附的水分子所引起;在 200~350 °C 失重 8%,是由填充在分子筛孔道中的模板剂脱附所

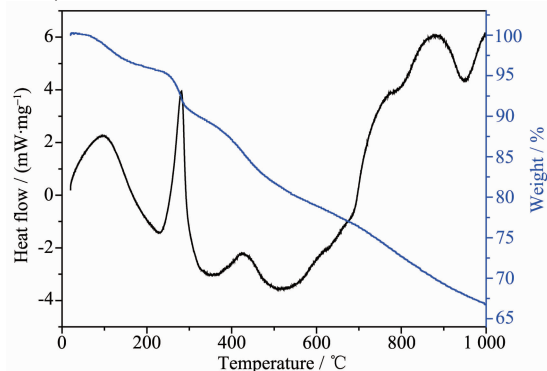


图 5 CoSAPO-34 分子筛的 DSC-TG 图
Fig.5 DSC-TG curve of CoSAPO-34 molecular sieves

引起;在 380~550 °C 失重 10%,是由平衡分子筛骨架电荷的模板剂脱附所引起。当 Co^{2+} 取代 Al^{3+} 后,为平衡分子筛骨架中产生的负电荷,应该有部分的 TETA 发生质子化,高温放热峰的强弱反映钴原子进入分子筛骨架的程度,从图中可以看出,高温时的放热峰比较明显,说明大多数的 Co^{2+} 进入了分子

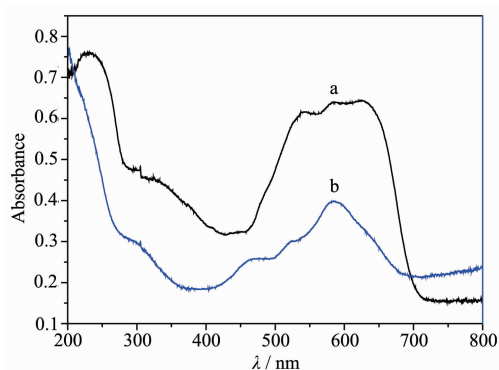


图 6 CoSAPO-34 分子筛原粉 (a) 和焙烧后 (b) 的 UV-Vis DRS 图

Fig.6 UV-Vis DRS spectra of the as-synthesized (a) and calcined (b) CoSAPO-34 molecular sieve

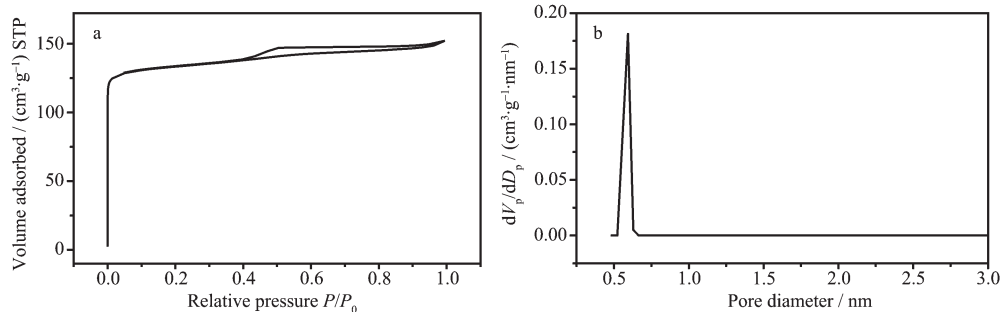


图 7 CoSAPO-34 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution of the CoSAPO-34 (b)

2.6 CoSAPO-34 用量对光催化脱氮的影响

图 8 是 CoSAPO-34 不同用量与脱除率之间的曲线图。由图可以看出,在 200 °C 晶化 24 h, pH 值为 9.0 的条件下合成样品。当 CoSAPO-34 的加入量为 0.2 g、催化 150 min 时,光催化性能达到最佳,对质量分数为 0.01% 的吡啶的正辛烷溶液中吡啶脱除率达到了 70%。一方面随着催化剂用量的增加,可能是催化剂颗粒发生光散射,降低了光的吸收效率,另一方面可能是催化剂用量过多时会在反应液中发生团聚现象,从而使催化剂的活性数目有所降低,从而影响了催化效果,使样品对吡啶的脱除率降低。

筛骨架。

2.4 UV-Vis DRS 分析

图 6 是 CoSAPO-34 分子筛原粉及焙烧后样品的 UV-Vis DRS 图。CoSAPO-34 分子筛原粉在 541、585 和 626 nm 处出现了一个对应于四配位高自旋 $\text{Co}^{2+}(d)$ 中 d 电子的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 跃迁的三重吸收峰,这与文献报道的 543、583、625 nm 一致^[21]。而在 480 nm 处对应于六配位 Co^{2+} 离子吸收峰很弱,说明大多数的 Co^{2+} 进入了分子筛骨架,与 TG 分析结果一致。

2.5 N_2 吸附-脱附分析

图 7a 是 CoSAPO-34 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线,由图可知其为 I 类等温线,可能由于样品的孔道尺寸比较均匀,出现了 H4 型迟滞环。在相对压力小于 0.1 时有明显的突跃,表明合成的 CoSAPO-34 为微孔分子筛。图 7b 是 CoSAPO-34 分子筛的孔径分布图,样品在小于 1 nm 的范围内有尖锐的孔径分布峰,其孔径为 0.58 nm,比表面积为 $630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

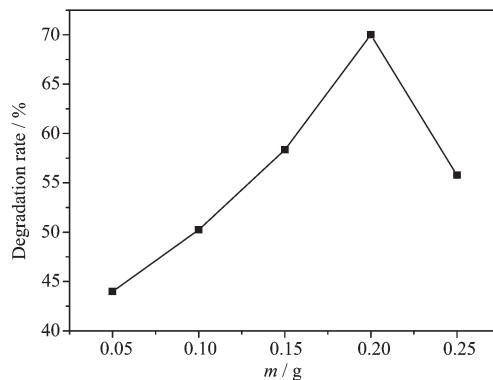
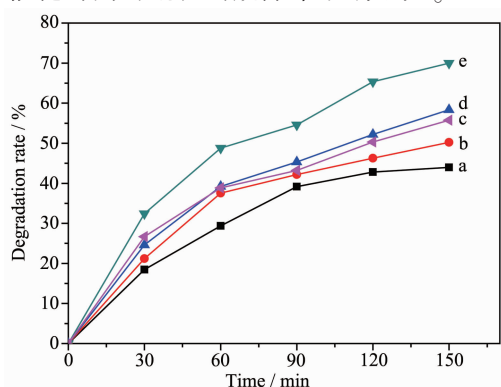


图 8 CoSAPO-34 分子筛不同加入量对吡啶的脱除率图
Fig.8 Effect of different dosage of CoSAPO-34 catalyst on the degradation rate of pyridine

2.7 CoSAPO-34 催化时间对光催化脱氮的影响

图 9 是 CoSAPO-34 光催化时间与脱除率之间的曲线图。将 0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.25 g CoSAPO-34 分子筛样品分别加入到模拟油品中,经光照后发现随着光催化时间的延长,模拟油品中吡啶的脱除率逐渐增大,但当光催化时间达到 90 min 后,延长光催化时间对吡啶的脱除率影响不大。



Xenon lamp: 500 W; (a) $m_{\text{CoSAPO-34}}=0.05$ g; (b) $m_{\text{CoSAPO-34}}=0.1$ g; (c) $m_{\text{CoSAPO-34}}=0.15$ g; (d) $m_{\text{CoSAPO-34}}=0.25$ g; (e) $m_{\text{CoSAPO-34}}=0.2$ g

图 9 光照时间对吡啶脱除率的影响

Fig.9 Effect of illumination time on the degradation rate of pyridine

2.8 CoSAPO-34 循环脱氮性能

图 10 是 $m_{\text{CoSAPO-34}}$ 为 0.2 g 的样品循环 3 次光催化脱氮性能图,可见样品经历 3 次光催化脱氮后,其脱氮性能基本没有改变,具有较好的稳定性。

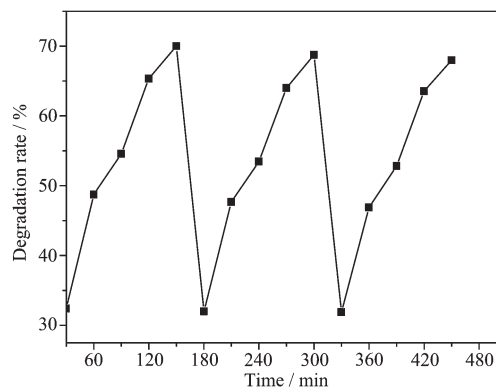


图 10 催化剂循环 3 次的脱氮率图

Fig.10 Degradation performance of catalysts for 3 cycles

3 结 论

通过水热合成法,以 TETA 为模板剂,在 200 °C 晶化 24 h,合成得到 CoSAPO-34 分子筛,且保持了 SAPO-34 分子筛的 CHA 骨架结构,其孔径为 0.58 nm,比表面积为 630 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品具有较好的热稳定

性,结晶度较好且纯度较高。在 500 W 氙灯光照条件下,样品对 50 mL 质量分数为 0.01% 的模拟油品中吡啶的脱除率达到 70%,循环 3 次光催化脱氮活性基本保持不变,具有较好的光催化性能。

参考文献:

- [1] BAI Ya-Dong(白亚东), ZHENG Jia-Jun(郑家军), FAN Bin-Bin(范彬彬). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(8):1505-1510
- [2] Wang C, Yang M, Zhang W N, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(53): 47864-47872
- [3] Zhang L, Huang Y N. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(45):25945-25957
- [4] WU Peng(武鹏), LIU Yun-Xia(刘运霞), ZHANG Fu-Xiang(章福祥), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2008**,**29**(2):191-196
- [5] CHEN Feng(陈锋), HUANG Bi-Chun(黄碧纯), YANG Yin-Xin(杨颖欣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(12):2375-2385
- [6] Piubello F, Jangjou Y, Nova I, et al. *Catal. Lett.*, **2016**,**146**: 1552-1561
- [7] Aghaei E, Haghighi M. *J. Porous Mater.*, **2015**,**22**:187-200
- [8] Zhang D Z, Wei Y X, Xu L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**116**(3):684-692
- [9] Guan X X, Zhang F X, Wu G J, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60** (26):3141-3144
- [10] LI Tian(李涓), MA Jing-Shu(马婧舒), LIU Qian(刘茜). *Chin. Rare Earths*(稀土), **2011**,**32**(4):46-49
- [11] Zhang Y Y, Chen L, Li Y F, et al. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2015**,**115**:691-701
- [12] Rahmani F F, Haghighi M. *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**,**33** (9):2555-2566
- [13] Aghamohammadi S, Haghighi M. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**264**: 359-375
- [14] Rajić N, Kaučič V, Stojaković D. *Zeolites*, **1990**,**10**(3):169-173
- [15] Pugazhenthiran N, Sathishkuma P, Maruthamuthu P, et al. *J. Porous Mater.*, **2013**,**20**:489-499
- [16] Nguyen V H, Chan H Y, Wu J C S. *J. Chem. Sci.*, **2013**,**125** (4):859-867
- [17] Xing Y L, Wang J X, Chen L, et al. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **2016**,**27**:8633-8640
- [18] YAN Gui-Yang(颜桂炀), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**,**25**(5):942-944
- [19] CHEN Yin(陈颖), XING Chen(邢宸), JI Sheng-Lun(姬生伦), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(6):1277-1285
- [20] Wang H, Xie C X, Yu S T, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**237** (1):286-290
- [21] Gao Q M, Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**27**(1):75-86