

粉煤灰负载钴氧化物催化剂的制备 及其甲苯催化燃烧性能

刘树森^{1,2*}, 任 军², 严祥辉³, 陶力格¹, 侯泽健¹

(1. 锡林郭勒职业学院褐煤粉煤灰工程技术研究院, 内蒙古 锡林浩特 026000;
2. 太原理工大学煤化工研究所, 山西 太原 030024;
3. 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘要:以热电厂固废粉煤灰为载体,通过固态研磨和高温处理实现钴氧化物的负载,制备得到 CoO_x/FA 催化剂,该催化剂在甲苯催化燃烧反应中表现出较好的活性。以酸和盐处理后的粉煤灰进行对比,通过对催化剂甲苯催化燃烧性能测试和 XRD、氮气吸脱附、H₂-TPR、O₂-TPD、SEM 等分析方法的表征,初步建立了 CoO_x/FA 在甲苯催化燃烧反应中的构效关系。结果表明,粉煤灰结构对所负载 CoO_x 的活性影响显著,弱相互作用的 CoO_x 是反应的活性位,适当的氧气吸附能力是催化剂活性的基础。

关键词:粉煤灰;催化剂;催化燃烧;构效关系;甲苯;VOCs

中图分类号:TQ534;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0139-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.031

Preparation of fly ash supported cobalt oxide catalyst and its catalytic performance in combustion of toluene

LIU Shu-sen^{1,2*}, REN Jun², YAN Xiang-hui³, TAO Li-ge¹, HOU Ze-jian¹

(1. Lignite Fly Ash Institute of Engineering & Technology, Xilingol Vocational College, Xilinhot 026000, China;
2. Research Institute of Coal Chemical, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3. College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Fly ash (FA), a solid waste generated in thermal power plant, is used as the catalyst support for the preparation of CoO_x/FA catalyst via the solid grinding method and high temperature treatment. The prepared CoO_x/FA exhibits good activity in the catalytic combustion of toluene. Fly ash treated by acid and salt are used as comparative supports. The catalytic performance of CoO_x/FA is tested through catalytic combustion of toluene. The catalysts are characterized by XRD, nitrogen adsorption and desorption test, H₂-TPR, O₂-TPD and SEM. The structure-property relationship for CoO_x/FA in catalytic combustion of toluene is established. The conclusion is that fly ash structure has a significant effect on the activity of the supported CoO_x, CoO_x with weak interaction is the active site of the reaction, and the proper oxygen adsorption capacity is the basis of the catalyst activity.

Key words: fly ash; catalyst; catalytic combustion; structure-property relationship; toluene; VOCs

粉煤灰是热电厂的主要固体废弃物,堆存不仅造成环境污染,而且是对土地资源的浪费^[1]。目前,我国粉煤灰的利用主要集中在墙体材料、筑路工程、回填等领域^[2],附加值低,亟需开发新型、高值化的使用技术。挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是造成大气污染的重要来源物^[3],对自然环境与人类健康都有很大危害^[4]。如能以粉煤灰为基础开发高效的 VOCs 治理技术,将可提高粉煤灰附加值,解决粉煤灰与 VOCs 的污染

问题,同时带来可观的经济效益和巨大社会效益。

VOCs 的治理技术中以催化燃烧最具应用前景^[5],而甲苯常作为探针分子用于 VOCs 催化燃烧催化剂的性能评价。在甲苯催化燃烧反应中, MnO_x^[6]、CoO_x^[7]、CuO_x 等^[8]均体现了较好的活性,且多种金属复合也会对催化剂活性带来显著的调变作用^[9],甲苯完全转化温度可接近甚至低于 300℃。过渡金属氧化物可以成为高活性 VOCs 催化燃烧催化剂的活性组分,而其载体的选择也因此变得更为

收稿日期:2018-07-06;修回日期:2019-01-09

基金项目:2018 年度内蒙古自治区人才开发基金(内人社办发[2018]201 号);锡林郭勒职业学院重点科研课题(ZD2017-06);北方民族大学重点科研项目(2015KJ20)

作者简介:刘树森(1982-),男,理学博士,讲师,研究方向为环境催化、多相催化和煤化工,通讯联系人,liushusen@tsinghua.org.cn。

重要^[10]。以粉煤灰材料为载体的催化剂虽然未用于 VOCs 催化燃烧的研究,但在其他反应中已有报道。李伟峰等^[11]研究发现,酸化后的粉煤灰负载的 Cu 催化剂在催化印染废水氧化中表现出了较好的效果。袁森卉等^[12]研究发现,以粉煤灰为载体负载的 NiO、CuO、Fe₂O₃ 在臭氧氧化亚甲基蓝的研究中具有优异的催化性能。施云芬等^[13]报道了以粉煤灰与膨润土混合载体负载的钒氧化物 V₂O₅/FA-BT 在 SCR 法脱硝反应中具有很好的低温脱硝效果,且乙酸酸化会优化催化剂的性能。这些研究为粉煤灰及其所负载金属氧化物催化剂进行结构与性能调变提供了理论基础与技术参考。

1 材料与试剂

粉煤灰取自于内蒙古锡林郭勒盟热电厂,组成: SiO₂ 质量分数为 60.3%, Al₂O₃ 质量分数为 21.8%, CaO 质量分数为 7.8%, FeO_x 质量分数为 3.6% 等^[14]。Co(NO₃)₂·6H₂O, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产;盐酸, GR, 天津北联精细化学品开发有限公司生产;硝酸, GR, 国药集团化学试剂有限公司生产;碳酸钠, GR, 天津市化学试剂研究所有限公司生产;硝酸钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产;甲苯, AR, 天津市申泰化学试剂有限公司生产。

(上接第 138 页)

使产品熔化排除、收集产品称量计算,收率为 61.75%。通过气相色谱检测产品纯度为 99.07%。熔融结晶法分离提纯邻碘苯胺操作简单、无需添加溶剂、产品纯度较高,是一个绿色的结晶工艺。

参考文献

- [1] Larock R C, Kuo M Y. Palladium-catalyzed synthesis of quinolines from allylic alcohols and *o*-iodoaniline [J]. *Tetrahedron Letters*, 1991, 32(5): 569-572.
- [2] Kabalka G W, Wang L, Nambodiri V, et al. Rapid microwave-enhanced, solventless Sonogashira coupling reaction on alumina [J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41(27): 5151-5154.
- [3] Deng H, Li Z, Ke F, et al. Cu-catalyzed three-component synthesis of substituted benzothiazoles in water [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(16): 4840-4843.
- [4] 谭文. 邻卤苯胺与芳香腈环化反应合成苯丙咪唑衍生物及其应用研究 [D]. 成都: 四川师范大学, 2014.
- [5] Alonso D A, Nájera C, Pacheco M C. Oxime-derived palladium complexes as very efficient catalysts for the heck-mizorokireaction [J].

2 实验方法

2.1 粉煤灰活化处理

为了更好地建立催化剂结构及其催化性能之间的关系,除采用粉煤灰原灰 FA 为载体,也参考文献 [15-16],采用无机酸和盐为活化剂制备 4 个活化粉煤灰样品为载体进行对比。考虑到碱处理过程耗水量大,且废碱液会带来二次污染,因此未使用常用的碱活化处理技术。盐酸活化粉煤灰 (HCFA) 的制备:将 1 g FA 加入 0.15 mol/L 盐酸溶液中,于水浴恒温振荡器 (SHA-CA, 常州朗越仪器制造有限公司生产) 中 80℃ 振摇 4 h,之后将溶剂蒸干,所得固体置于马弗炉中,于 750℃ 恒温处理 1 h,所得样品研磨标记为 HCFA,待用。硝酸活化粉煤灰 (HNFA) 采用同样方法进行制备。

碳酸钠活化粉煤灰 (SCFA) 的制备:将 1 g FA 与 0.4 g Na₂CO₃ 混合研磨,置于马弗炉 (YX-MFL 7300, 长沙友欣仪器制造有限公司生产) 中 750℃ 恒温焙烧 1 h,得到 SCFA。硝酸钠活化粉煤灰 (SNFA) 也采用同样方法进行制备。

2.2 催化剂制备

催化剂以工业应用为最终目标,CoO_x 催化剂采用机械混合法制备。CoO_x/FA 的制备:将 0.46 g 六水合硝酸钴与 1gFA 混合研磨,所得混合物用刚玉

Advanced Synthesis & Catalysis, 2002, 344(2): 172-183.

- [6] Xu K, Zhu J, Li T. Measurement and correlation of dissolution equilibrium of *o*-iodoaniline and *p*-iodoaniline in pure solvents [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(1): 217-224.
- [7] 史成玲, 刘秀杰, 孟杰, 等. 邻碘和邻溴苯胺的合成 [J]. *天津理工大学学报*, 2010, 26(6): 60-62.
- [8] 朱静, 李天祥, 张耀, 等. 一种邻碘苯胺的制备方法: CN, 106542958A [P]. 2017-3-29.
- [9] 孙少文, 杨光军, 丁建生, 等. 熔融结晶工艺开发 [J]. *化学工程*, 2008, 36(12): 18-20.
- [10] 李士雨, 秦文军. 熔融结晶技术用于制备高纯对二氯苯 [J]. *化工装备技术*, 1994, (4): 1-4.
- [11] Wynn Nicholas P. Separate organics by melt crystallization [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1992, 88(3): 52-60.
- [12] Wellingshoff G, Wintermantel K. Melt crystallization theoretical premises and technical limitations [J]. *International Chemical Engineering*, 1994, 34(1): 17-27.
- [13] Berry David A, Ng Ka M. Synthesis of crystallization-distillation hybrid separation process [J]. *AIChE*, 1997, 43(7): 1751-1762.
- [14] 许奎, 朱静, 刘博文, 等. 邻碘苯胺与对碘苯胺固液相图测定及数据关联 [J]. *化学工程*, 2018, 46(1): 43-45. ■

坩埚盛放,在马弗炉中于 450℃ 焙烧 4 h,得到 10CoO_x/FA 催化剂,10 表示 CoO_x 在催化剂中的质量分数为 10%。

2.3 催化性能测试

催化剂性能评价在自制的固定床上进行。甲苯盛装于冰水浴恒温的洗气瓶中,由空气带入反应器,反应后气体由装有 TDX-01 填充柱(连接甲烷转化炉)及 HF-1 毛细管柱的气相色谱仪(HF-GC-7820,北京中科惠分仪器有限公司生产)进行分离,由 FID 进行定量。评价过程:称取所制备催化剂 50 mg,由 1.0 g 石英砂稀释,置于内径为 10 mm 的石英反应管中,调整空气流速,控制甲苯质量浓度为 4 110 mg/m³,空速为 10 000 h⁻¹,反应温度区间从 100~500℃,通过甲苯的质量浓度变化对催化剂活性进行评价。利用连有甲烷化炉的 FID 检测器对产物进行检测,结果表明,甲苯催化燃烧中含碳产物只有 CO₂,因此,不再对产物选择性和原料的氧化深度进行讨论。

2.4 表征

XRD 测试在 X'Pert3 Powder(荷兰帕纳科)X 射线粉末衍射仪上进行,射线波长为 0.154 059 80 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 5~85°,步长为 0.02°,计时为 0.50 s。

SEM 照片在蔡司 EVOMA 10 扫描电镜上获取,测试前样品用 Pt 片喷金处理。

利用氮气吸附测定样品的比表面积与孔道结构信息,测试在 Micromeritics ASAP 2010 C 上进行,测定温度为-196℃。

利用 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)考察样品的还原性能,实验在自建的实验装置上进行,信号采用热导检测器(TCD)进行检测。测定过程为:称取 100 mg 样品放入 U 形石英管中,在流动 Ar 气(40 mL/min)中于 200℃ 预处理 30 min。预处理结束后在流动 Ar 中将样品降至室温,然后将 Ar 切换为 5% H₂/Ar(40 mL/min),基线稳定后,以 10℃/min 的升温速率升温至 800℃,在 800℃ 下恒温直至无还原信号产生。在还原气通过样品床层进入 TCD 之前,首先经乙醇/干冰冷阱(约-60℃)冷却去除测试中产生的水以及其他低沸点物质。

O₂-TPD 分析在 Cat-Lab 型化学吸附仪(BEL-A, Japan)上进行,采用 GAM 200 型质谱仪(Inprocess Instruments)对 O₂ 信号进行检测。测试过程:取 50 mg 样品置于 U 型样品管中,接入测试气路,在 40 mL/min 的流动 Ar 中,于 200℃ 预处理

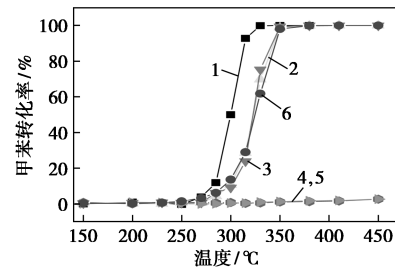
1 h,之后将样品温度降至 50℃,切换至体积分数为 20.0%的 O₂/Ar,吸附至饱和(1 h)。吸附完成后,改用 Ar 吹扫至基线稳定(40 mL/min,30 min),开始 TPD 程序,以 10℃/min 升至 800℃,在 800℃ 下恒温直至无脱附信号。以 m/z=32 作为 O₂ 的检测信号。

3 结果与分析

3.1 反应性能

仪器空白以及仅装填载体的空白的反应在 500℃ 下甲苯转化率均低于 3%,表明所用装置与载体在测试条件下均不具备甲苯催化燃烧性能。

粉煤灰(FA)及无机酸、盐活化的粉煤灰负载的 CoO_x 催化剂在甲苯催化燃烧中的起燃曲线如图 1 所示。甲苯转化率为 10%、50% 和 90% 时的温度 T₁₀、T₅₀ 和 T₉₀ 如表 1 所示。由图 1 中可以看出,FA 负载的 CoO_x 性能最佳,盐酸和硝酸改性粉煤灰负载的 CoO_x 性能与 CoO_x/FA 相近但稍差,而碳酸钠和硝酸钠处理后的粉煤灰在负载 CoO_x 之后几乎不具备催化甲苯氧化的能力。



1—10CoO_x/FA; 2—10CoO_x/HCFa; 3—10CoO_x/HNFa;
4—10CoO_x/SCFa; 5—10CoO_x/SNFa; 6—10CoO_x/750FA

图 1 粉煤灰与活化粉煤灰所负载 CoO_x 催化剂的甲苯催化燃烧起燃曲线

表 1 不同催化剂在甲苯催化燃烧反应中的 T₁₀、T₅₀ 与 T₉₀

催化剂	T ₁₀ /℃	T ₅₀ /℃	T ₉₀ /℃
10CoO _x /FA	285	300	314
10CoO _x /HCFa	298	323	344
10CoO _x /HNFa	301	322	342
10CoO _x /SNFa	—	—	—
10CoO _x /SCFa	—	—	—

通过以上数据可以看出,虽然在甲苯催化燃烧中 FA 自身没有催化能力,但经过简单的机械混合、焙烧负载后的 10CoO_x/FA 在该反应中体现出较好的催化性能,表明催化剂的活性主要由 CoO_x 提供。而明显地,催化剂活性对于载体结构也有较强依赖,

因为在经过盐(Na_2CO_3 或 NaNO_3) 处理后, SCFA 与 SNFA 负载后的 CoO_x 几乎不能催化甲苯完全氧化。当然, 因为 HCFA 与 HNFA 的处理温度为 450°C , 而 SCFA 与 SNFA 的处理温度为 750°C , 所以高温处理对载体结构的影响也是影响其所负载 CoO_x 活性的原因。

因此, 直接对 FA 进行了高温处理(750°C , 1 h) 并制备了 $10\text{CoO}_x/750\text{FA}$ 的样品, 反应结果显示, $10\text{CoO}_x/750\text{FA}$ 的甲苯催化燃烧性能接近 $10\text{CoO}_x/\text{FA}$, 对 FA 进行高温处理对所负载 CoO_x 的催化性能的影响程度较小。为了清晰粉煤灰催化剂的构效关系, 以 FA、HCFA 和 SCFA 等 3 种载体和所负载的 CoO_x 为典型样品, 采用多种表征方式对其物理化学结构进行了分析测定。

3.2 XRD 分析

载体和催化剂样品的 XRD 测试结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, FA 中主要的晶相结构为 SiO_2 (JCPDS 99-0088) 和信号较弱的 Fe_2O_3 (JCPDS 85-0987) 与莫来石 (JCPDS 89-2644), 经过盐酸处理和热处理的 HCFA 与 750FA 中, 晶相结构几乎未发生变化。而经碳酸钠处理 SCFA 的 XRD 衍射图则明显区别于以上 3 个样品, 经分析, SCFA 中除 FA 所存在的晶相外, 新产生了硅铝酸钠相 (JCPDS 76-2386)、钙铁复合氧化物 (JCPDS 74-1860) 和 Nepheline (霞石, JCPDS 74-0387) 等物相。表明经过盐酸

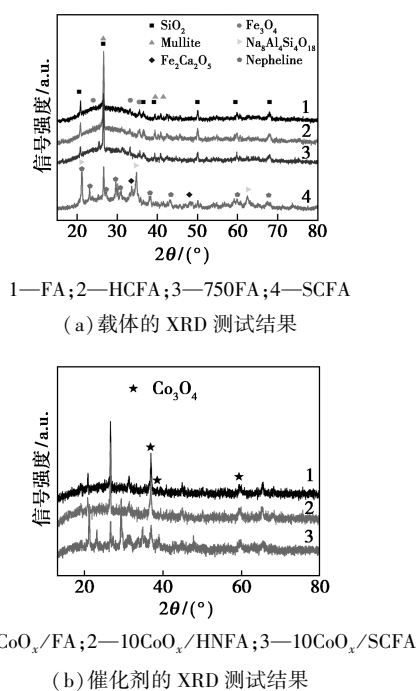


图 2 粉煤灰与活化粉煤灰及其负载 CoO_x 样品的 XRD 测试结果

或简单的高温热处理, 并未对 FA 的化学结构造成明显改变, 而碳酸钠混合热处理后, 原有的化学结构被部分破坏, Si、Al、Ca、Fe 等形成了新的化合物。负载了 CoO_x 之后样品的 XRD 测试结果显示 [如图 2(b) 所示], 以 FA 和 HCFA 负载的 CoO_x 催化剂上, 在 36.85° 、 38.54° 、 59.35° 等处出现归属于 Co_3O_4 (JCPDS 42-1467) 的信号, 而 SCFA 负载了 CoO_x 后, 除增加了 Co_3O_4 信号外, 其中 33.5° 归属于钙铁氧化物和 30.9° 处归属于硅铝酸钠的信号几乎消失。表明经盐处理后形成的物相并不稳定, 在 CoO_x 的负载过程中或受热或与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 反应转化成了其他结构。

3.3 SEM 分析

FA、HCFA 和 SCFA 及所负载 CoO_x 催化剂的 SEM 测试结果如图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b) 可以看出, FA 呈光滑的球状颗粒, 直径在 $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$, CoO_x 的负载并未改变 FA 的基础形貌, CoO_x 均匀分布在 FA 颗粒外表面。与之相比, 盐酸处理后得到的 HCFA 形貌与 FA 类似, 但表面光洁程度被破坏, 出现了一些表面坑洞。由图 3(c)、图 3(d) 可以看出, 虽然 HCFA 中部分颗粒集中在一起, 但并未形成

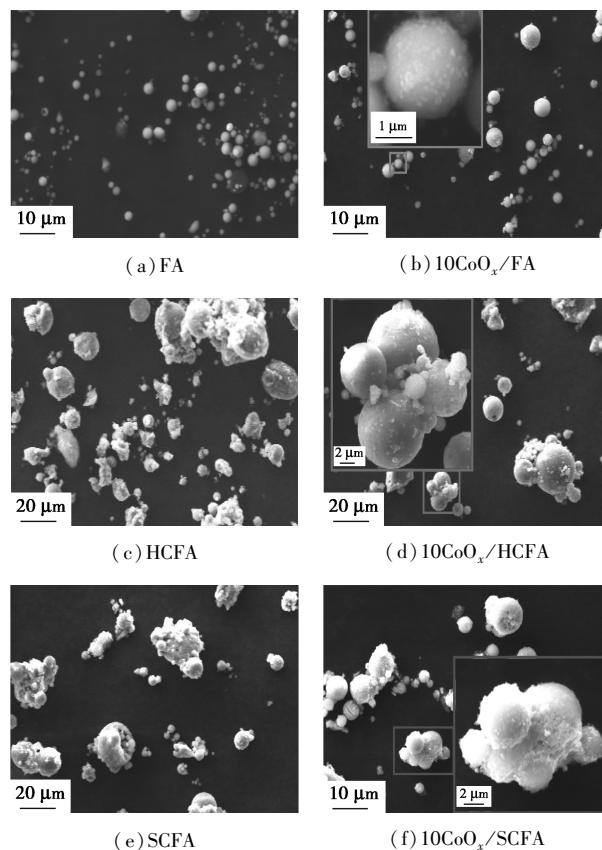


图 3 FA、HCFA 和 SCFA 及所负载 CoO_x 催化剂的 SEM 图

统一结构,仍有明确的颗粒边缘,负载后的 CoO_x 相对均匀地分布在外表面。与前两者相比,SCFA 中颗粒结团现象比较明显,而负载 CoO_x 之后的 SEM 照片中清晰显示颗粒之间已经形成了相对固定的结构,呈现出颗粒长大的现象, CoO_x 的分布也变得不均匀。

分析 SEM 照片可以看出,SCFA 中颗粒发生聚集长大是 CoO_x 分布不均匀的原因。结合 XRD 分析的结果,形貌的变化与物相的变化紧密相关,新产生的硅铝酸钠和钙铁氧化物等起到了“粘合剂”的作用,使得颗粒聚集。

3.4 N_2 吸脱附分析

利用 N_2 吸脱附对载体和催化剂样品的结构性性质进行测试,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,FA 的比表面积和孔容较小,而 SEM 也显示 FA 颗粒几乎是近球形的实心颗粒,并无内部孔道结构。测试结果同时表明,虽然不同处理条件下的载体及其催化剂比表面积均在 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下,但盐酸处理后的 HCFA 比表面积明显高于 FA,SCFA 的比表面积甚至低于 FA。结合 SEM 分析结果,碳酸钠处理过程使得部分 FA 颗粒聚集,因此比表面积有所降低,而酸处理使得 FA 颗粒表面变得粗糙,形成了坑洞,因此其比表面积有所增大。孔容数据的变化与比表面积数据的变化趋势一致,这样的变化与以上所认为的盐酸处理使粉煤灰表面产生了孔洞、碳酸钠处理使粉煤灰颗粒聚集相吻合。

表 2 载体与催化剂样品的结构性性质

样品	比表面积 ^① / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容 ^② / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 ^③ / nm
FA	0.7770	0.00864	4.8531
HCFA	2.1902	0.02326	5.4366
SCFA	0.6551	0.00722	5.8838
$10\text{CoO}_x/\text{FA}$	1.3730	0.01453	5.3795
$10\text{CoO}_x/\text{HCFA}$	2.2687	0.02477	5.7979
$10\text{CoO}_x/\text{SCFA}$	0.9459	0.00899	6.2961

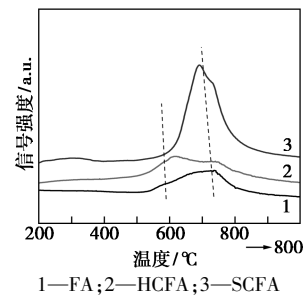
注:①采用 BET 算法得到的样品比表面积;②、③采用 BJH 脱附端数据计算得到。

在负载 CoO_x 后,比表面积均有所增大,结合 SEM 分析结果,在呈近球形粉煤灰颗粒上负载 CoO_x 之后,表面变得粗糙,布满了尺寸相近的 CoO_x 颗粒,因此比表面积有所增加,孔容也随颗粒孔隙的增加而增大。3 种载体负载 CoO_x 后比表面积的变化幅度为:FA>SCFA>HCFA,可见 CoO_x 颗粒在光洁

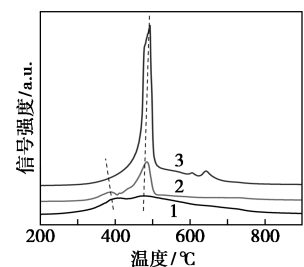
FA 表面分布后对其表面结构的影响较大,而 SCFA 因颗粒团聚所以受到的影响次之,HCFA 则因表面已经不再光洁, CoO_x 很可能优先分散在有坑洞的位置上,因此负载过程对材料比表面积的影响较小。

3.5 H_2 -TPR 分析

利用 H_2 -TPR 对载体和催化剂样品的表面还原性能进行测试,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,FA 在 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间有 2 个耗氢峰,分别在 600°C 和 700°C 附近,以后者面积居大。这是由于 FA 所含金属氧化物及残存碳的还原信号,从 HCFA 的还原信号可以看出,经过酸处理后,低温信号占比增大,这是由于酸处理导致 FA 颗粒表面出现坑洞,降低了还原温度。而经过盐处理后的 SCFA 在 700°C 附近出现了较强的还原信号,结合 XRD 测试结果,这是硅铝酸钠和钙铁复合氧化物的还原信号。



(a) 载体的 H_2 -TPR 测试结果



(b) 催化剂的 H_2 -TPR 测试结果

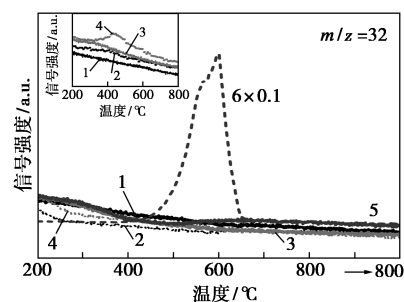
图 4 载体与催化剂样品的 H_2 -TPR 测试结果

负载 CoO_x 之后, CoO_x 还原信号明显,载体自身的还原信号已难以分辨。 CoO_x 还原信号主要出现在 400°C 和 500°C 附近。 CoO_x 的还原过程主要包含 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 两个过程,常见的还原温度在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间^[17-18]。结合 SEM 照片的分析, 500°C 左右的还原信号是由于载体有较强相互作用的 CoO_x 贡献。因酸处理所产生的坑洞, CoO_x 与 HCFA 的相互作用明显强于与 FA 的相互作用,而 SCFA 表面结构更为复杂,与 CoO_x 的相互作用也更

强,因此在 H_2 -TPR 测试中 $10CoO_x/SCFA$ 上几乎看不到 $400^\circ C$ 之前的还原信号,仅在 $500^\circ C$ 附近有较强的还原峰。结合 3 个催化剂在甲苯催化燃烧反应中的性能可知,与载体有强相互作用的 CoO_x 物种活性较差。

3.6 O_2 -TPO 分析

载体和催化剂样品的 O_2 -TPD 测试结果如图 5 所示,以 m/z 32 为 O_2 的信号。由图 5 可以看出,载体在测试条件下都不具备氧气吸附能力,在负载 CoO_x 之后,3 种催化剂均表现出一定的氧气吸附性能,FA 和 HCFA 负载的 CoO_x 均在 $400^\circ C$ 附近产生了 1 个氧气脱附信号,这可能是催化剂具有甲苯催化燃烧活性的基础。而 $10CoO_x/SCFA$ 则表现出了更强的氧气吸附性能,在 $600^\circ C$ 附近有 1 个强的氧气脱附峰,这已经接近甚至超过了本文进行甲苯催化燃烧性能评价的温度上限,相当于氧气毒化了活性位,使催化剂几乎失去活性。



1—FA; 2— $10CoO_x/FA$; 3—HCFA;
4— $10CoO_x/HCFA$; 5—SCFA; 6— $10CoO_x/SCFA$

图 5 载体与催化剂样品的 O_2 -TPD 测试结果

4 结论

以粉煤灰为载体,采用简单的固相研磨法制备了 CoO_x/FA 催化剂,经活性评价发现,该催化剂在甲苯催化燃烧反应中有较好的活性。结构表征表明,光洁的颗粒表面是 CoO_x 颗粒的理想分散场所,适中的 CoO_x 与载体相互作用和氧气吸附能力是良好催化性能的基础。酸处理后因表面产生坑洞, CoO_x 与载体相互作用增强,催化性能有所降低;碳酸钠处理后的 FA 化学结构发生变化,颗粒团聚,与 CoO_x 相互作用较强,对氧气有强吸附,难以催化氧化反应的进行。

以硅铝氧化物为主的粉煤灰具有成为催化剂载体的潜能,但其结构对催化活性的影响十分显著,需要进一步研究和设计。

致谢:感谢清华大学徐柏庆教授课题组董笑博士在

H_2 -TPR 与 O_2 -TPD 测试中给予的帮助。

参考文献

- [1] 胡靖国.我国粉煤灰产多用少亟待开发[N].经济参考报,2015-09-28.
- [2] 姜立萍,黄磊.粉煤灰的综合利用现状及发展趋势[J].煤化工,2015,43(2):63-68.
- [3] De Rivas B, Lopez-Fonseca R, Jimenez-Gonzalez C, et al. Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co_3O_4 for gas-phase chlorinated VOC abatement[J]. J Catal, 2011, 281: 88-97.
- [4] Niu H, Mo Z W, Shao M, et al. Screening the emission sources of volatile organic compounds (VOCs) in China by multi-effects evaluation[J]. Front Environ Sci Eng, 2016, 10: 1-11.
- [5] Tomatis M, Xu H H, He J, et al. Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: A review[J]. J Chem, 2016, 2016: 1-15.
- [6] Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 98: 180-185.
- [7] Jiang S J, Song S Q. Enhancing the performance of $Co_3O_4/CNTs$ for the catalytic combustion of toluene by tuning the surface structures of CNTs[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, 140-141: 1-8.
- [8] Larsson P O, Andersson A, Wallenberg L R, et al. Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide[J]. J Catal, 1996, 163: 279-293.
- [9] Giroir-Fendler A, Alves-Fortunato M, Richard M, et al. Synthesis of oxide supported $LaMnO_3$ perovskites to enhance yields in toluene combustion[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 180: 29-37.
- [10] 刘树森,王迪,陶力格. $g-C_3N_4$ 在 VOCs 催化燃烧催化剂开发中的应用前景[J]. 工业催化, 2018, 26(4): 1-5.
- [11] 李伟峰,祝社民,陈祥,等.载铜粉煤灰催化氧化处理印染废水的研究[J].矿产综合利用,2007,(5):16-19.
- [12] 袁森卉,刘勇健.粉煤灰基催化臭氧处理亚甲基蓝催化剂的制备[J].环境科学与技术,2012,35(3):104-107.
- [13] 施云芬,陈媛,张益维,等.粉煤灰负载钒氧化物低温 SCR 催化剂脱硝性能研究[J].东北电力大学学报,2015,35(3):59-63.
- [14] 石建萍,周筱,丁海萍.锡盟地区粉煤灰物理性质及化学成分分析[J].化工管理,2017,(8):161-162.
- [15] 朱洪涛.改性粉煤灰处理含铬废水的试验研究[J].粉煤灰综合利用,2007,(1):28-29.
- [16] 杨柳,刘航,杨玉峰,等.粉煤灰在含砷水处理中的应用研究进展[J].水处理技术,2018,44(2):15-19.
- [17] Li H, Wang Y, Wang S, et al. Promotional effect of Mo addition on $CoO_x/Ti-Ce$ catalyst for oxidation removal of elemental mercury in flue gas[J]. Fuel, 2018, 224: 424-433.
- [18] Arango-Diaz A, Cecilia J A, Marrero-Jerez J, et al. Freeze-dried $Co_3O_4-CeO_2$ catalysts for the preferential oxidation of CO with the presence of CO_2 and H_2O in the feed[J]. Ceram Int, 2016, 42(6): 7462-7474. ■