

载体改性对负载氧化铜催化剂催化性能的影响

杨玉霞, 徐贤伦

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:采用分步浸渍法制备了系列 CeO₂、ZrO₂ 等氧化物改性 TiO₂ 载体, 并负载了氧化铜催化剂, 并对其乙酸乙酯催化燃烧活性进行了评价, 对催化剂进行了表征。结果表明 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物的添加有效提高了 CuO 在 TiO₂ 载体表面的分散度, 明显提高了催化剂活性, 并且有效抑制了反应过程中乙醛、乙醇等副产物的生成。负载 CuO 催化剂上乙酸乙酯可在约 280℃ 达到完全转化, 完全转化时 CO₂ 的选择性达到 100%, 反应过程中乙醛副产物的最大摩尔生成量不超过 5%。

关键词:催化燃烧; 乙酸乙酯; 氧化铜; 浸渍法

中图分类号: 0643.36; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0032-03

Performance of high efficient copper oxide supported catalyst for ethyl acetate catalytic combustion

YANG Yu-xia, XU Xian-lun

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: CuO/TiO₂ catalysts added CeO₂ and/or ZrO₂ were prepared by impregnation, the catalytic combustion of ethyl acetate on catalysts has also been measured, and the structural and properties of various catalysts were characterized. The results showed that the addition of certain CeO₂ and ZrO₂ to TiO₂ highly enhanced the dispersion of CuO phase, improving the catalytic activity as well as efficiently suppressing of the formation of aldehyde during the combustion. Ethyl acetate can completely decompose at about 280℃ with 100% of carbon dioxide selectivity. The max amount of aldehyde is less than 5% (molar ratio) in the outlet gas stream.

Key words: catalytic combustion; ethyl acetate; copper oxide; impregnation

我国酒精厂、合成氨厂、石化厂和炼油厂等排放出大量的 CO₂, 其中大多都有不同浓度的乙酸乙酯、乙醇等有机物, 若能用催化燃烧法将其除去, 则可以回收尾气制备高纯 CO₂^[1]。催化燃烧用于脱除 CO₂ 中的可燃性物质人们早有研究, 但迄今为止对 CO₂ 中有机物催化燃烧脱除的报道并不多见, 而应用催化燃烧法脱除尾气中杂质制备高纯 CO₂, 不但可防止 CO₂ 大量排放, 同时也可联产高纯 CO₂。目前 Pd、Pt 等贵金属催化剂能在 220~320℃^[2] 温度内有效消除大部分有机物, 但乙酸乙酯等一些含氧有机物在不完全燃烧过程中不可避免地生成较多醇、醛等副产物, 而且贵金属催化剂价格昂贵、易中毒, 近年来人们对非贵金属氧化物催化剂进行了大量的研究, 认为非贵金属氧化物催化剂有望替代贵金属催化剂, 成为催化燃烧消除有机废气的核心催化剂^[3]。

一氧化碳和甲苯在 CuO/TiO₂ 催化剂上催化燃烧时 CuO 会加速 TiO₂ 的烧结^[4], 而 CeO₂ 改性的 CuO/TiO₂ 催化剂上乙酸乙酯可在 250℃ 被完全消除, 但乙醇和乙醛副产物的生成量较大(乙醛最大生成摩尔分数达 11% 以上)^[5]。目前 CeO₂ 和 ZrO₂ 双组分改性 CuO/TiO₂ 体系的研究还未见报道, 笔者试图通过添加 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物对载体 TiO₂ 进行改性, 以提高 CuO/TiO₂ 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧性能, 结果显示乙酸乙酯燃烧过程中只有少量乙醛副产物(最大生成摩尔分数小于 5%)而无其他副产物生成。

1 实验部分

1.1 载体和催化剂的制备

载体制备:按比例称取适量 Ce 和 Zr 的硝酸盐, 用去离子水配制成一定量的溶液, 将成品 TiO₂ 加入

收稿日期: 2005-10-01

作者简介: 杨玉霞(1977-), 女, 博士生; 徐贤伦(1943-), 男, 研究员, 博士生导师, 从事催化化学的基础研究和应用研究, 通讯联系人, 0931-4968217。

此溶液,室温搅拌 12 h,然后在 100℃干燥 10 h,干燥后的固体物在马弗炉中 500℃焙烧 4 h,然后筛分成 60~30 目待用。

催化剂的制备:也采用浸渍法制备,将一定量的硝酸铜溶于适量的去离子水,用以上载体浸渍此溶液,其中 CuO 的负载量(质量分数)为 10%,并同上法制得催化剂。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 X 射线衍射(XRD)分析在 D/Max-2400 Rigaku X-射线粉末衍射仪上进行,Cu K_α 辐射,λ = 0.15418 nm;催化剂的形貌分析用日本 JEOL 设备仪器公司生产的 JEM-200CX 透射电镜(TEM);催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)分析在 PHI550 电子能谱仪上进行,以 Al K_α (hν = 1486.60 eV)为激发光源;催化剂样品经研磨、压片后进行测试。能谱测试室温度为室温,压力小于 3.0 × 10⁻⁷ Pa。所有结合能数据以 C(1 s)的结合能 285.0 eV 为基准进行校正,误差不超过 0.2 eV。

1.3 催化剂的活性评价

乙酸乙酯催化燃烧活性的测试在常压固定床反应器中进行,反应管内径为 6 mm,催化剂用量 0.5 mL,气体空速为 10 000 h⁻¹。反应气中乙酸乙酯摩尔分数为 0.6%,平衡气用空气,有机产物的分析在

GC MiNi3 型气相色谱仪上进行,采用聚乙二醇(PEG)柱,火焰离子化检测器(FID)检测,柱温 80℃;CO₂ 的分析在 GC8800 色谱仪上进行,热导检测器(TCD)检测,碳分子筛柱,柱温 130℃。以碳平衡计算乙酸乙酯转化率和产物分布。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性分析

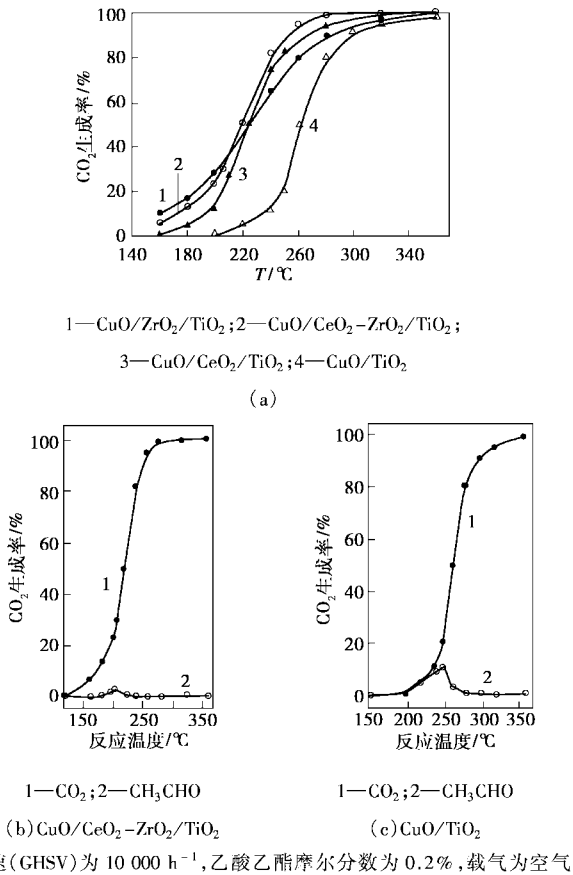
由图 1 可见,在经改性的载体上 CuO 对乙酸乙酯的催化活性有明显的增加,而 CeO₂-ZrO₂ 双组分改性的载体对活性的改善效果最为突出,乙酸乙酯可以在 280℃达到完全转化,并且 CO₂ 的选择性也达到 100%。同样由图中乙醛和 CO₂ 生成量的比较可以看出,双组分改性的负载 CuO 催化剂上乙酸乙酯的完全转化程度大大提高,其中副产物乙醛在 200℃左右最大值也不超过 5%。CeO₂-ZrO₂ 对载体的这种改性作用可归因于其储氧能力的提高以及晶格氧传递能力的增加^[6]。结合 XRD 和 TEM 结果,可以认为经 CeO₂-ZrO₂ 改性后 CuO 在载体的表面易于分散,从而有效提高了催化剂的活性。由此可见,通过载体改性提高 CuO/TiO₂ 催化剂的催化性能是一种行之有效的方法。

(上接第 31 页)

NO 的形式析出;空气过剩系数为 1.6 左右,为较理想的燃烧区间;HCN 在热解气氛条件下会大量产生;RDF 的混入需要更高的空气量,RDF 比煤难燃烧。

参考文献

- [1] 李晓东,陆胜勇,徐旭,等.中国部分城市生活垃圾热值的分析[J].中国环境科学,2001,21(2):156-160.
- [2] 赵明举,孙红杰,赵不凋.煤与垃圾衍生燃料的混烧技术[J].现代化工,2003,23(8):50-53.
- [3] Chang Y H, Chen W C, Chang N B. Comparative evaluation of RDF and MSW incineration [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 58(1/2/3):33-45.
- [4] Piao G, Aono S, Kondoh M, et al. Combustion test of refuse derived fuel in a fluidized bed[J]. Waste Management, 2000, 20(5/6):443-447.
- [5] 郭小汾.垃圾衍生燃料(RDF)洁净燃烧技术的基础性研究[D].太原:太原理工大学,2000.
- [6] 赵明举,孙红杰,赵不凋.煤与垃圾衍生燃料的混烧技术展望[J].化工进展,2003,22(11):1143-1146.
- [7] 旭光,杨家林,严建华,等.煤与生活垃圾流化床混烧试验研究[J].煤炭学报,2000,25(2):186-189.
- [8] 蒋旭光,李琦,李香排,等.燃煤过程中钙基及镁基吸收剂对 HCl 吸收作用的试验研究[J].煤炭学报,2003,28(6):626-630.
- [9] 董长青,金保升,仲兆平,等.城市生活垃圾(MSW)与煤混烧过程中气体污染物的排放[J].热能动力工程,2001,16(6):587-596.
- [10] 吕清刚,那永洁,包绍麟,等.城市垃圾与煤在 CFBC 试验台上的混烧试验[J].工程热物理学报,2003,24(2):347-350.
- [11] 车得福,刘艳华,徐通模,等.城市垃圾与高硫煤混烧排放特性的模拟[J].燃烧科学与技术,2002,8(3):207-210.
- [12] 胡建杭,王华,何方,等.城市生活垃圾与煤混烧灰渣的熔融特性及成分分析[J].环境科学学报,2003,23(4):540-545.
- [13] 董长青,金保升,兰计香,等.城市生活垃圾(MSW)与煤混烧过程中气体污染物的排放[J].环境科学学报,2002,22(2):183-187.
- [14] Xie K C, Zhao M J. Cofiring of coal and refuse-derived fuel in a new type of internally circulating fluidized bed system[J]. Energy Sources, 2003, 25(11):1073-1081. ■



空速(GHSV)为 10 000 h⁻¹, 乙酸乙酯摩尔分数为 0.2%, 载气为空气

图 1 催化剂催化性能与反应温度的关系

2.2 催化剂表征

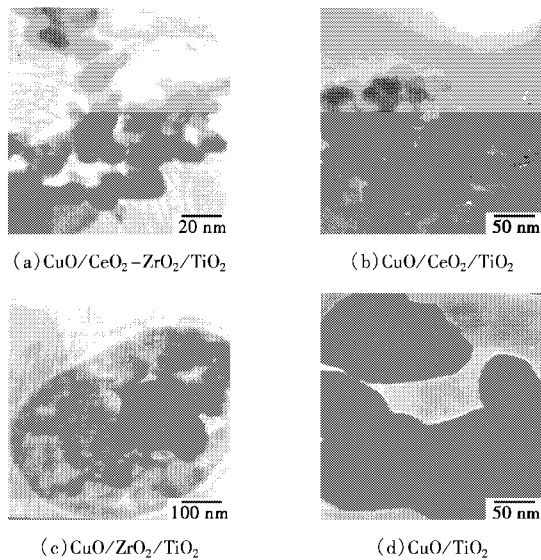


图 2 催化剂的 TEM 图

为了研究催化剂结构并试图探讨结构与活性的关系,对催化剂做了 XRD 物相分析以及 XPS 表征。由 XRD 衍射峰特征可知,所有催化剂载体表面均存在 CuO 晶相,而 CeO₂ 及其 CeO₂-ZrO₂ 混合物改性的

TiO₂ 载体表面存在萤石结构的 CeO₂ 物相,但在含 Zr 催化剂上并无 ZrO₂ 的任何物相,可能是离子半径小的 Zr⁴⁺ (86 pm) 进入 Ce⁴⁺ (109 pm) 的晶格形成了 CeO₂-ZrO₂ 固溶体^[7-8] (催化剂的 XRD 图未列出)。结合表 1 中由谢乐方程计算所得粒径结果,可看出 ZrO₂ 的添加对 CeO₂ 相和 CuO 相的高度分散起到积极的作用,由图 2 催化剂的 TEM 图也可以说明这一点。而 CeO₂ 和 ZrO₂ 双组分改性的 TiO₂ 上负载 CuO 催化剂的活性最好,因此 ZrO₂ 的作用不可忽视,对于这一问题笔者正在做进一步研究。表 1 中元素结合能的变化,以及 CuO/CeO₂-ZrO₂/TiO₂ 催化剂表面 Cu 和 Ti 原子浓度比的增加说明 CuO 在载体表面的富集,这可能是催化剂活性高的主要原因之一。

表 1 催化剂的 XPS 和 XRD 结果

催化剂	结合能/eV		表面 Cu/ Ti 原子 分率	I _{CuO} / I _{TiO₂}	d _{CeO₂} / nm	d _{CuO} / nm	
	O1s	Ti2p					
CuO/TiO ₂	529	458	933	0.37	0.08	—	581.89
CuO/CeO ₂ /TiO ₂	530	458	934	0.52	0.08	43.11	172.94
CuO/CeO ₂ - ZrO ₂ /TiO ₂	529	457	933	0.94	0.10	17.78	35.60
CuO/ZrO ₂ /TiO ₂	531	458	933	0.98	0.08	—	579.69

注: I_{CuO}/I_{TiO₂} 为 XRD 谱图上 CuO 和 TiO₂ 的强度比; d 为根据谢乐方程计算得到的粒径大小。

可见通过对载体改性,明显提高了 CuO/TiO₂ 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧活性,并有效抑制了反应过程中副产物的生成,有效解决了一般氧化物催化剂存在的完全氧化选择性低的问题,CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物改性的 CuO/TiO₂ 催化剂有望达到工业应用的目的。

3 结语

从载体改性入手,有效提高了乙酸乙酯催化燃烧用 CuO/TiO₂ 催化剂的催化性能。首次采用 CeO₂-ZrO₂ 固溶体改性的 TiO₂ 为载体,制备了负载 CuO 催化剂。此催化剂对乙酸乙酯催化燃烧具有较高的活性,并且抑制了反应过程中大量副产物的生成,解决了复合氧化物催化剂上含氧有机物催化燃烧副产物多这一难题。

(感谢在催化剂评价工作中给予帮助的孙鲲鹏博士、丘彦明博士以及高兰云老师)

(下转第 36 页)

温催化性能的固体酸催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 复合催化剂的制备

采用物理混合法制备 CO₂ 加氢合成二甲醚的复合催化剂。取 70% (质量分数, 下同) 的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂 (南京催化剂厂) 和质量分数为 30% 的固体酸放入研钵中仔细研磨, 使二者充分混合后, 压片成型, 破碎过筛备用。制备的复合催化剂记作 M/A 的形式, M 表示甲醇合成催化剂, A 表示固体酸。

1.1.2 固体酸催化剂的制备

H 型沸石催化剂的制备: 对 Na 型沸石分子筛原粉进行 NH₄⁺ 交换, 具体步骤如为不同硅铝比的 Na-ZSM-5、Na-Y、Na-Mordenite (钠型丝光沸石), 经 1 mol/L 的硝酸铵水溶液于 90℃ 交换 2 h, 液固比为 10 mL/g, 然后过滤、洗涤, 于 120℃ 干燥过夜, 而后 550℃ 焙烧 4 h, 即得到 H 型沸石催化剂。

SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备: 质量比 70:30 的 SiO₂-Al₂O₃ 按溶胶-凝胶法制备。将一定量的硝酸铝配成乙醇溶液, 将适量的正硅酸四乙酯、水和催化剂硝酸加到硝酸铝的醇溶液中, 在 70℃ 搅拌, 形成凝胶后在室温下静置 1 天, 于 100℃ 下干燥过夜, 随后在空气中于 500℃ 焙烧 5 h。

负载型杂多酸催化剂的制备: 40% (质量分数, 下同) SiW/SiO₂, 40% PW/SiO₂ 和 40% SiW/Al₂O₃ 按等量浸渍法制备。将一定量的杂多酸溶于去离子水中, 加入 SiO₂ 或 Al₂O₃, 浸渍 6 h 后在 120℃ 干燥过夜, 放入马弗炉中 300℃ 焙烧 2 h, 即制得负载型杂多酸催化剂。

(上接第 34 页)

参考文献

- [1] 陈小伟, 张俊香, 宫润娥. 高纯 CO₂ 制备的研究——催化燃烧法脱除 CO₂ 中微量甲烷、乙烷[J]. 低温与特气, 1999(4): 32-36.
- [2] Sawyer J E, Abraham M A. Reaction pathways during the oxidation of ethyl acetate on a platinum/alumina catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(9): 2084-2089.
- [3] Lin P Y, Skoglundh M, Lowendahl L, et al. Catalytic purification of car exhaust over cobalt-and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium[J]. Appl Catal B: Envir, 1995, 6(3): 237-254.
- [4] Larsson P O, Andersson A, Wallenberg L R. Combustion of CO and toluene; Characterisation of copper oxide supported on titania and activity

1.2 催化剂的表征方法

催化剂晶相结构在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 上测定, 使用 Ni 过滤的 Cu K_α 射线, 波长 0.15406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ = 5° ~ 80°; 在色谱仪改装的仪器上进行 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR), 催化剂用量 50 mg, 还原气为 10% (体积分数) H₂/N₂ 混合气, 还原气流量 50 mL/min, 还原温度 100 ~ 600℃, 升温速率 10℃/min, 热导检测器 (TCD) 检测耗氢量; 在色谱仪改装的仪器上进行 NH₃ 的程序升温脱附 (NH₃-TPD), 催化剂用量 100 mg, 在 20 mL/min He 吹扫下升温至 500℃, 恒温 1 h。在 He 气氛中降至 100℃ 后, 吸附 NH₃ 至饱和, 随后切换成 He 吹扫至色谱信号稳定后程序升温进行 NH₃ 脱附。He 流量 50 mL/min, 脱附温度 100 ~ 600℃, 升温速率 20℃/min, TCD 检测 NH₃ 脱附量; 用蒽醌、对氯硝基苯作为指示剂粗略测定固体催化剂表面酸强度。

1.3 催化剂活性评价

CO₂ 加氢合成二甲醚在中压固定床反应器中进行, 催化剂装填量 1.5 g, 粒度 20 ~ 40 目, 反应管内径为 12 mm。反应前催化剂用纯氢还原, H₂ 流量 100 mL/min, 还原温度 280℃ 并恒温 1 h。加氢过程的反应条件如下: 230 ~ 280℃、3.0 MPa、V(H₂): V(CO₂) 为 4.0、气体时空速度 (GHSV) 为 3 200 h⁻¹。反应产物在线分析, 利用校正面积归一化法计算 CO₂ 转化率和二甲醚选择性等。

2 结果与讨论

2.1 固体酸对催化性能的影响

不同固体酸对 CO₂ 加氢合成二甲醚反应性能的影响见表 1。

comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide [J]. J Catal, 1996, 163(2): 279-293.

- [5] Larsson P-O, Andersson A. Complete oxidation of CO, ethanol, and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania [J]. J Catal, 1998, 179(1): 72-89.
- [6] Dong F, Suda A, Tanabe T, et al. Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂ [J]. Catal Today, 2004, 93/94/95: 827-832.
- [7] Diagne C, Idriss H, Kiennemann A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts [J]. Catal Commun, 2002, 3(12): 565-571.
- [8] Pengpanich S, Meeyoo V, Rirksomboon T, et al. Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis [J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 234(1/2): 221-233. ■