

Catalytic Combustion Performance of Ethyl Acetate with Copper-Cobalt Composite Oxide Catalysts

Feng Xing¹, Wenya Chen¹, Shuyuan Wang², Mengfei Luo^{1*}

¹Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan Shanxi

Email: xingf239@163.com, * mengfeiluo@zjnu.cn

Received: Mar. 1st, 2015; accepted: Mar. 12th, 2015; published: Mar. 19th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A series of Cu-Co catalysts with different Cu-Co mass ratios were prepared via coating method with the cordierite honeycomb ceramic as the carrier, and the catalytic combustion performance of ethyl acetate is tested. The highest activity ($T_{99} = 250^{\circ}\text{C}$) occurred at mole ratio of 1:2 for Cu:Co (1Cu2Co). The catalysts were further characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and temperature-programmed reduction (H₂-TPR) technologies. The results showed that the main reasons of higher activity of 1Cu2Co catalysts can be attributed to the enhanced reducibility, higher surface area (170 m²/g), and smaller crystal size of CuO and CoO_x.

Keywords

Cordierite, Ethyl Acetate, Copper-Cobalt Composite Oxide, Catalytic Oxidation

整体式铜钴复合氧化物催化剂的乙酸乙酯催化燃烧性能

邢 丰¹, 陈文亚¹, 王树元², 罗孟飞^{1*}

*通讯作者。

¹浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

²中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西 太原

Email: xingf239@163.com, mengfeiluo@zjnu.cn

收稿日期: 2015年3月1日; 录用日期: 2015年3月12日; 发布日期: 2015年3月19日

摘要

以堇青石蜂窝陶瓷为载体, 采用涂覆法制备了一系列不同摩尔比的Cu-Co复合氧化物催化剂并测试了催化剂的乙酸乙酯催化燃烧性能。当Cu与Co摩尔比为1:2时, 该催化剂(1Cu2Co)具有较高的乙酸乙酯催化活性($T_{99} = 250^{\circ}\text{C}$)。运用X射线衍射(XRD), 程序升温还原(H_2 -TPR), 物理吸附(BET)等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 较高的比表面积($170 \text{ m}^2/\text{g}$), 较小的CuO和 CoO_x 晶粒以及较强的还原性能为1Cu2Co催化剂高活性的主要原因。

关键词

堇青石, 乙酸乙酯, Cu-Co复合氧化物, 催化燃烧

1. 引言

挥发性有机化合物(VOCs)是危害人类健康的大气污染物之一[1] [2]。当今已经有多种处理 VOCs 气体的方法, 燃烧法、吸附法、冷凝法等。目前应用较为广泛且高效的催化燃烧法属于环境友好型的一种治理方法。催化燃烧法的核心是催化剂的活性组分, 当今工业应用最广泛的是 Pd、Pt 等贵金属[3]-[5]。贵金属催化剂对净化 VOCs 气体的效果十分明显, 但由于价格昂贵并且稀缺使得在工业化应用方面也受到了很大的限制。因此研究新型非贵金属催化剂来替代贵金属催化剂已成为一个必然的趋势。已有研究表明, 在过渡金属中 Cu、Co、Mn 等非贵金属对含氧类 VOCs 废气具有较高的催化活性。

郭健光[6]等人分别将硝酸铜、硝酸铬、硝酸镍等浸渍沉积在氧化铝载体上, 比较了 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙酮、甲苯的催化性能。发现 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的甲苯、丙酮的催化效果优于 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。黄海凤[7]等人对稀土掺杂的 Cu-Mn 复合氧化物进行 VOCs 催化氧化性能的研究, 结果表明, 加入二氧化铈的 Cu-Mn-Ce 催化剂相比于 Cu-Mn 催化剂在 T_{99} 时反应温度降低了 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 而且在低温时具有较好的活性。Marion 等人[8]研究发现, 与惰性载体上的 CuO 相比, 分散在 Al_2O_3 载体上的 CuO 对甲烷燃烧具有更高的活性。CuO 的负载量对于 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的 CuO 晶相结构有着重大影响, 较低的负载量使得 CuO 更容易分散且易形成离子型氧化物。高温下的老化实验结果表明, 催化剂活性降低的主要原因为 CuO 与载体发生反应进而减少了活性组分的含量。目前, 非贵金属催化剂对于 VOCs 的催化效果在一定程度上不如贵金属效果明显, 且经过高温焙烧的非贵金属整体式催化剂热稳定性需进一步提高。为此, 开展非贵金属催化剂的研究并提高非贵金属催化剂性能具有重要的应用价值。

本文以堇青石蜂窝陶瓷为载体, 以 CuO、 Co_3O_4 为基本原料, 采用涂覆法制备了一系列不同质量比的 Cu-Co 复合氧化物催化剂, 考察了 Cu 与 Co 的不同质量比对乙酸乙酯催化燃烧性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

以 CuO、 Co_3O_4 为基本原料, 按照一定的摩尔比(Cu 与 Co 的摩尔比分别为 1:5, 1:2, 2:1, 5:1)加入

定量铝胶配制成混合浆液, 采用浸渍法将堇青石蜂窝陶瓷载体浸渍在配制的浆液中, 吹扫载体孔道内多余浆液, 浸渍前后称重, 使每次催化剂涂在载体上的量基本一致, 涂好的蜂窝陶瓷经 120℃干燥 1 h 后于 480℃焙烧 1 h。重复上述过程, 进行二次涂覆催化剂。实验制备的催化剂分为堇青石整体式催化剂与粉体催化剂两种, 剩余的浆液用于制备粉体催化剂。两种催化剂分别于 500℃、800℃和 900℃焙烧 4 h。所制得的粉体催化剂分别记为 Co_3O_4 , 1Cu5Co, 1Cu2Co, 2Cu1Co, 5Cu1Co, CuO; 堇青石蜂窝陶瓷载体负载催化剂分别记为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CH}$, 1Cu5Co/CH, 1Cu2Co/CH, 2Cu1Co/CH, 5Cu1Co/CH, CuO/CH。

2.2. 催化剂表征

样品比表面积测定采用美国 Quanta chrome 公司的 Autosorb-1 物理吸附分析仪, 以高纯 N_2 作为吸附气体, 样品于 300℃预处理 4 h。

X 射线衍射采用荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型全自动 X 射线衍射仪。X 光源为 Cu $K\alpha$ 射线, 工作电压为 40 KV, 电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

程序升温还原(H_2 -TPR)实验在常温固定床反应器中进行, 取 50 mg 样品置于石英管中, 通入 $\text{H}_2(5\%)-\text{N}_2(95\%)$ 的混合气, 气体流速为 $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 热导池(TCD)检测还原过程 H_2 浓度的变化。

2.3. 催化剂活性评价

以乙酸乙酯氧化为模型反应评价催化剂的性能, 在固定床($\Phi = 22 \text{ mm}$)反应装置上进行。将尺寸为 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的 Cu-Co 催化剂切割成两个高 40 mm, 直径 21 mm 的圆柱体, 乙酸乙酯由一定流速的空气带入到反应炉中进行反应, 乙酸乙酯的浓度为 $4 \text{ g}/\text{m}^3$, 空速 $15,000 \text{ h}^{-1}$, 反应物和产物采用 ShimadzuGC-14C 型气相色谱分析。根据反应前后乙酸乙酯的色谱峰面积计算反应转化率。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的 XRD 分析

图 1 为不同摩尔比的 Cu-Co 粉体催化剂 XRD 图谱。从图中可看出, 500℃焙烧过的单组份粉体 Cu 催化剂上可观察到 CuO ($2\theta = 35.5^\circ, 38.8^\circ, 48.7^\circ, 61.7^\circ, 66.2^\circ, 68.1^\circ$)特征衍射峰, 其强度随着 Cu 含量的减少呈现减弱的趋势, 当 Cu 的含量小于 16.6%时, 图谱上基本看不出 CuO 的衍射峰, 这可能是催化剂上 Cu 含量低或者是 CuO 高度分散的所导致的。单组份粉体 Co 催化剂上出现强度相对较弱的 Co_3O_4 ($2\theta = 19.0^\circ, 31.2^\circ, 36.9^\circ, 44.8^\circ, 59.4^\circ, 65.4^\circ$)特征衍射峰, 其峰强度随着 Co 含量的减少而降低, 而 500℃焙烧过的样品中并没有明显的尖晶石型 CuCo_2O_4 物种特征峰的出现, 表示 500℃焙烧不会发生固相反应生成 CuCo_2O_4 尖晶石型。

表 1 为粉体催化剂的比表面积和晶粒尺寸。从表 1 可以看出, CuO、 Co_3O_4 的比表面积较小, 分别为 97、101 m^2/g 。在复合氧化物催化剂中, 1Cu2Co 催化剂的比表面积最大, 为 170 m^2/g 。晶粒尺寸数据表明, 双组份催化剂中 CuO 的颗粒大小没有明显的变化, 而 CoO_x 的颗粒尺寸明显减小到 20.2 m^2/g 。因此, 双组份催化剂比表面积较大可能是因为形成了尺寸较小的 CuO_x 和 CoO_x 颗粒。

3.2. 催化剂的乙酸酯催化燃烧性能

通过涂覆法制备的 Cu-Co/CH 催化剂, 在固定反应床进行乙酸酯的活性测试, 其结果如图 2 所示。经 500℃焙烧的单一 Cu 组分整体式催化剂活性低于双组份整体式催化剂的活性。对于 CuO 催化剂, 当乙酸酯转化率为 99%时所需反应温度为 290℃。随着 Cu 含量降低(Co 含量的增加), 催化剂的活性明显

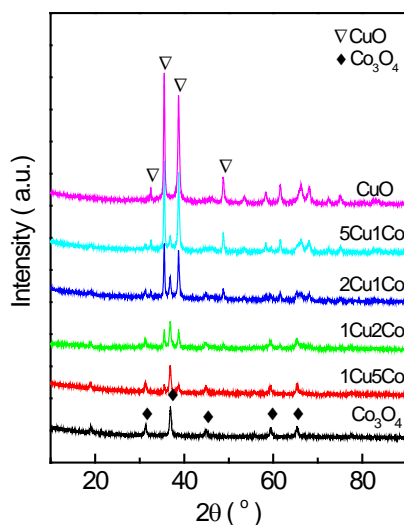


Figure 1. XRD profiles of Cu-Co catalysts

图 1. Cu-Co 催化剂的 XRD 图谱

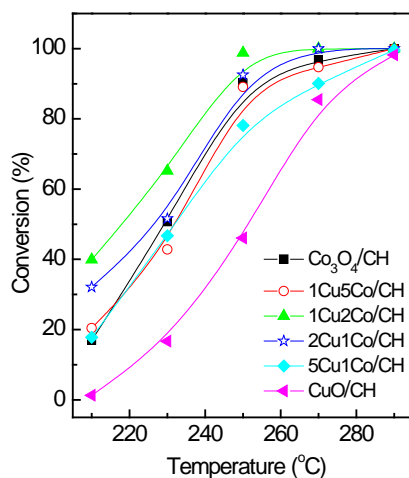


Figure 2. Catalytic performance of Cu-Co catalysts for ethyl acetate oxidation

图 2. Cu-Co 催化剂的乙酸乙酯氧化活性

Table 1. Surface areas and crystal size of Cu-Co catalysts

表 1. Cu-Co 催化剂的比表面积及晶粒尺寸

Samples	BET (m ² /g)		Craystal size (nm)	
	500°C	900°C	CuO	Co ₃ O ₄
Co ₃ O ₄	101	0.9	-	32.5
1Cu5Co	119	2.5	31.3	27.6
1Cu2Co	170	6.9	20.5	20.2
2Cu1Co	145	4.1	27.4	22.9
5Cu1Co	112	1.1	31.8	25.1
CuO	97	1.2	33.2	-

提高, 当 Cu-Co 摩尔比为 1:2 时, 催化效催化剂的活性最高($T_{100} = 250^{\circ}\text{C}$)。进一步增加 Co 的含量, 催化剂的活性下降。进一步分析表明, Cu-Co 质量比对乙酸乙酯的影响较大, 当 Cu 与 Co 的摩尔比为 1:2 时,

该催化剂具有较高的乙酸酯催化反应活性。结合 XRD 和 BET 测试结果可知, 当 Cu:Co = 1:2 时, 催化剂具有较高的比表面积($170 \text{ m}^2/\text{g}$)及较小的 CuO 和 Co_3O_4 的尺寸(分别为 20.5, 20.7 nm)。由此可见, 催化剂的比表面积及 CuO、 Co_3O_4 颗粒尺寸对催化剂的催化反应性能具有较大的影响。

3.3. 催化剂的还原性能

图 3 为催化剂的 H_2 -TPR 图谱。从图中可以看出, 单组份 Cu 催化剂在 260°C 处的还原峰可归属为 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原; 单组份 Co_3O_4 在 310°C 、 370°C 出现的两个还原峰可以归属为 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的分步还原[9]。由此可见, 与 CoO_x 相比, CuO 更容易还原。在双组分催化剂体系中出现了 α 、 β 、 γ 三个还原峰, 其还原峰位置明显向低温方向移动。其中 1Cu2Co 型催化剂的还原峰温度分别为 211°C , 257°C , 355°C , 其中 α 峰归属为 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原。峰面积与耗氢量计算结果表明, β 峰归属为部分 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原与 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的分步还原的重叠, 而 γ 峰归属为 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的分步还原。5Cu1Co 催化剂在 257°C 出现的还原峰可归属为 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原和 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的分步还原相互重叠。TPR 结果表明, Cu 和 Co 之间的相互作用促进了 Co 的还原[10], 少量 CuO 的添加使得还原峰逐渐向低温方向移动。随着 Cu 含量的进一步增加, 还原峰又向高温方向移动。适量 CuO 的添加可促进催化剂的还原性能进而促进催化剂的催化活性。

3.4. 焙烧温度对催化剂性能的影响

图 4 为 1Cu2Co-500、1Cu2Co-800 和 1Cu2Co-900 催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出, 经 1Cu2Co-800 和 1Cu2Co-900 催化剂中生成了尖晶石类 CoAl_2O_4 和 CuAl_2O_4 物质表明 CuO 和 Co_3O_4 分别与 Al_2O_3 在高温条件下发生发生了固相反应。同时, 与 1Cu2Co-500 相比, 衍射峰的峰宽变窄, 强度明显增大。这表明, 高温焙烧下催化剂上颗粒团聚, 尺寸变大。

图 5 为 1Cu2Co-500、1Cu2Co-800 和 1Cu2Co-900 催化剂的乙酸酯反应活能。从图中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂活性显著降低(T_{100} 分别为 265°C , 300°C , 345°C)。结合表 1 可知, 经过 900°C 焙烧的催化剂的比表面积下降较为明显。1Cu2Co-900 催化剂的比表面积由 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到了 $6.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在高温条件下, 金属颗粒烧结形成尺寸较大的团聚以及发生的固相反应会导致催化剂比表面积减少、改变了物质结构进而降低催化剂的活性。

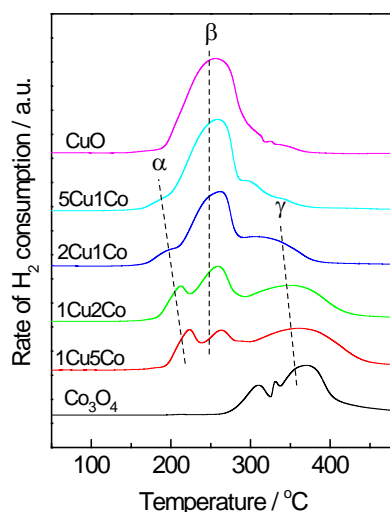


Figure 3. TPR profiles of Cu-Co catalysts

图 3. Cu-Co 催化剂的 TPR 图谱

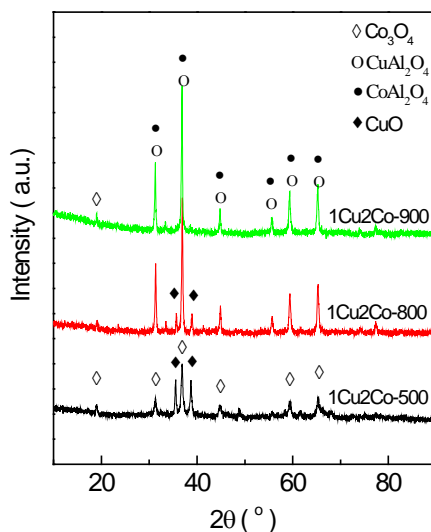


Figure 4. XRD patterns of 1Cu2Co-500, 1Cu2Co-800, 1Cu2Co-900 catalysts
图 4. 1Cu2Co-500, 1Cu2Co-800, 1Cu2Co-900 催化剂的 XRD 图谱

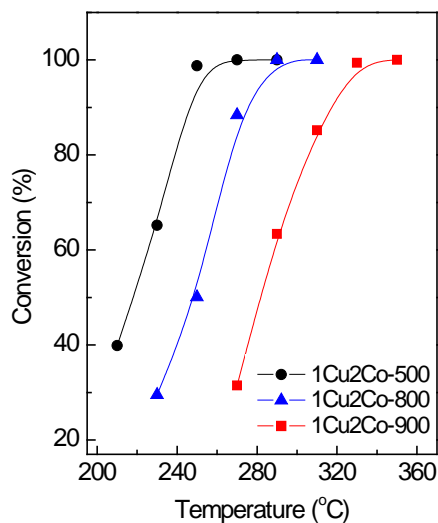


Figure 5. Catalytic performance of 1Cu2Co-500, 1Cu2Co-800, 1Cu2Co-900 catalysts
图 5. 1Cu2Co-500, 1Cu2Co-800, 1Cu2Co-900 催化剂反应活性

4. 结论

采用了一种较为环保经济的方法制备的整体式蜂窝陶瓷负载 Cu-Co 催化剂对乙酸乙酯具有较好的催化燃烧性能。Cu-Co 双组份催化剂催化活性高于相应的单组份催化剂,且 Cu-Co 质量比为 1:2 时可在 250°C 达到完全氧化,不同焙烧温度下的 Cu-Co 催化剂热稳定性较好。

参考文献 (References)

- [1] 李国文 (1998) 挥发性有机废气(VOCs)的污染控制技术. *西安建筑科技大学学报*, **4**, 399-402.
- [2] Spivey, J.J. (1987) Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **26**, 2165-2171.
- [3] Urashima, K. and Chang, J.S. (2000) Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases

by non-thermal plasma technology. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **7**, 602-614.

- [4] 朱乐天 (2002) 室内空气污染控制. 化学工业出版社, 北京.
- [5] Koichi, E. and Hiromichi, A. (2001) Low temperature oxidation of methane over Pd-based Catalysts-effect of support oxide on the combustion activity. *Applied Catalysis*, 359-367.
- [6] 郭建光, 李忠, 奚红霞, 等 (2004) 催化燃烧 VOCs 的三种过渡金属催化剂的活性比较. *华南理工大学学报(自然科学版)*, **5**, 56-59.
- [7] 黄海凤, 唐伟 (2004) Cu-Mn 复合氧化物及稀土助剂对 VOCs 催化燃烧性能的研究. *浙江工业大学学报*, **4**, 407-411.
- [8] Marion, M.C., Garbowski, E. and Primet, M. (1991) Catalytic properties of copper oxide supported on zinc aluminate in methane combustion. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87**, 1795-1800.
- [9] Radwan, N.R.E., Mokhtar, M. and El-Shobaky, G.A. (2003) Surface and catalytic properties of CuO and Co₃O₄ solids as influenced by treatment with Co²⁺ and Cu²⁺ species. *Applied Catalysis A*, **241**, 77.
- [10] Tien-Thao, N., Zahedi-Niaki, M.H., Alamdari, H. and Kaliaguine, S. (2007) Effect of alkali additives over nanocrystalline Co-Cu-based perovskites as catalysts for higher-alcohol synthesis *Journal of Catalysis*, **245**, 348.