

Cr/ γ -Al₂O₃对乙酸乙酯的催化燃烧*

邢 涛 邵 芸 王家宏 刘凤玲 李丽媛 许昭怡 郑寿荣**

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 使用浸渍法制备不同负载量的 Cr/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 研究乙酸乙酯的催化燃烧. BET, XRD 结果表明, Cr 在 γ -Al₂O₃ 上负载存在分散阈值效应, 负载量在阈值以下时呈单层分散形式, 在超过阈值时 Cr 形成结晶, 实验测得单层分散阈值与理论计算一致. Raman 结果表明 Cr 在单层分散时为 Cr⁶⁺, 而在非单层分散时为 Cr₂O₃. 催化乙酸乙酯燃烧的活性研究显示, 阈值效应对催化活性有显著影响: 催化活性在单层分散阈值时最好, 此时活化能最高, 指前因子最大.

关键词 VOC, Cr/ γ -Al₂O₃, 催化燃烧, 单层分散, 活化能.

乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 是典型的挥发性有机污染物 (VOCs), EA 的氧化活性很低, 与苯、丁醇相比可达到两个数量级^[1]. 因而, 研究 EA 的催化氧化对于 VOCs 的去除有指导意义.

催化燃烧技术燃烧温度低, 节省能源, 能够完全燃烧污染物, 不易产生氮氧化物、氯化物等有害副产物^[2]. 用于 VOCs 催化燃烧的催化剂主要有贵金属型催化剂, 过渡金属氧化物型催化剂以及其它组合型催化剂. 贵金属型催化剂主要为 Pt, Pd, Au, Rh 负载催化剂, 其具有较高的催化活性和选择性, 但是容易中毒. 过渡金属氧化物中以 Cr, Mn, V, Co 和 Cu 催化活性最好. 与贵金属催化剂相比, 它们的活性较低, 但是过渡金属氧化物不宜中毒且更加经济^[3-5].

本文所选 Cr/ γ -Al₂O₃ 催化剂体系简单, 有利于进行机理性研究. 研究不同负载量 Cr/ γ -Al₂O₃ 催化剂对乙酸乙酯的催化氧化, 旨在为使用更加经济的催化剂处理 VOCs 污染提供技术支撑.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验中采用浸渍法制备催化剂. 将市售氧化铝在 600℃ 下灼烧 3h 得到 γ -Al₂O₃. 再将不同质量的 γ -Al₂O₃ 加入到一定量的 Cr(NO₃)₃ 溶液中以制备不同负载量 (1.7%, 5.1%, 8.5%, 11.9%, 13.6%) 的催化剂. 水浴加热并搅拌上述混合物直至蒸干. 将所得粉末以及 Cr(NO₃)₃ 在 600℃ 下灼烧 3h 得到一系列 Cr/ γ -Al₂O₃ 催化剂 (分别以 Cr1, Cr2, Cr3, Cr4, Cr5, Cr6 表示).

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积测试是在 ASAP2020 型比表面积与孔径分析仪 (美国 Micromeritics 公司) 上测定.

将市售 Al₂O₃ 在 1200℃ 下灼烧 4h 制得 α -Al₂O₃ 备用^[6]. 将 α -Al₂O₃ 与各样品以质量比 1:9 混合, 并将所得混合物在研钵中研磨使其混合均匀. 所得样品做 XRD 分析.

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析使用日本理学 Rigaku 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪, Cu K α 1, λ = 1.54056 Å, 扫描速度为 0.5—5°·min⁻¹, 40kV, 40mA.

催化剂的拉曼 (Raman) 光谱分析使用 JY HR800 型激光拉曼光谱仪 (法国 JY 公司).

1.3 催化剂的活性测定

取 0.3g 样品压片, 经过 20—40 目过筛后装在内径为 6mm 的不锈钢反应管中, 进行乙酸乙酯燃烧的催化活性测试. 背景气为氮氧混合气 (氮气和氧气纯度均为 99.99%), 其中 O₂ 体积百分含量取 30%, 以保证实验在富氧条件下进行. 背景气流速为 100mL·min⁻¹, 由质量流量计控制. 乙酸乙酯

2008 年 12 月 5 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (40402022), 国家科技支撑计划项目 (2006BA02A15) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 025-83595831, E-mail: szheng@nju.edu.cn

使用注射泵(兰格 TJ-1A 型)和微量进样针(Hamilton100 μ l进样针)进样,污染物浓度为 1000 $\text{mL} \cdot \text{m}^{-1}$, 污染物的摩尔流率 F 为 $2.42 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$. 气体连续流过催化剂床层,最后在 GC(北分 3420A 色谱仪, AT-WAX 毛细色谱柱)中检测反应尾气. 活性测量过程中,每隔 50 $^{\circ}\text{C}$ 检测一次反应尾气. 活化能测量过程中,在 250—450 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,每隔 30 $^{\circ}\text{C}$ 检测一次反应尾气.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积

BET方法测得的样品比表面积见表 1. 从表 1可以看出,随着负载量的增加比表面积逐渐减小.

表 1 催化剂的比表面积								
Table 1 Surface area of the catalysts								
	Al_2O_3	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	Cr6	Cr_2O_3
Cr/W %	0	1.7	5.1	8.5	10.2	11.9	13.6	100
BET $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	116.36	96.27	89.80	83.44	79.41	72.34	68.21	1.90

2.2 单层分散理论阈值的计算

谢有畅的密置单层模型^[7]: 在此模型中 O^{2-} 形成密置单层, Cr^{6+} 在 O^{2-} 所形成的空隙中, Cr_2O_3 所占的面积,相当于氧离子 O^{2-} 密置层中三个氧离子 O^{2-} 所占的面积(包括空隙所占的面积). 氧离子半径取 Pauling 半径 1.40 $\text{\AA}$ 就可得到一个 Cr_2O_3 分子所占的面积为 $2.04 \times 10^{-19} \text{m}^2$. 实际测得 Al_2O_3 的 Langmuir 表面积为 $199 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 则 Cr 在 Al_2O_3 上的理论单层分散量可由式(1)计算.

$$W_1\% = S_a / S_{\text{Cr}} \cdot N_a \cdot M \cdot 100$$

(1)

式中, S_a 为 Al_2O_3 比表面 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), S_{Cr} 为 Cr_2O_3 分子所占的面积 (m^2), M 为 Cr 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), N_a 为阿伏加德罗常数 (mol^{-1}).

陈懿的嵌入模型^[8]是通过原子的分散能力来确定单层分散阈值的. Cr^{6+} 的分散能力为 4.5—5.3 nm^{-2} , 则 Cr 在 Al_2O_3 上的理论单层分散量可由式(2)计算.

$$W_1\% = D \cdot S_a / N_a \cdot M \cdot 100$$

(2)

式中, S_a 为 Al_2O_3 比表面 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), D 为 Cr^{6+} 的分散能力(取 5 nm^{-2}), M 为 Cr 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), N_a 为阿伏加德罗常数 (mol^{-1}).

密置单层模型计算的 Cr 在 Al_2O_3 上的单层分散阈值为 8.43%, 嵌入模型计算的 Cr 在 Al_2O_3 上的单层分散阈值为 8.59%.

2.3 催化剂的 X 射线衍射

对催化剂进行了 XRD 研究,结果如图 1所示. 结果表明, Cr 负载量不同时,其在载体表面分散形态也不同. 催化剂 Cr1, Cr2 没有 Cr_2O_3 晶体衍射峰, Cr3 开始出现 Cr_2O_3 晶体衍射峰,但强度很小,随着负载量的进一步增加 Cr_2O_3 晶体衍射峰也越来越大. 谱图结果呈现出明显的单层分散特征.

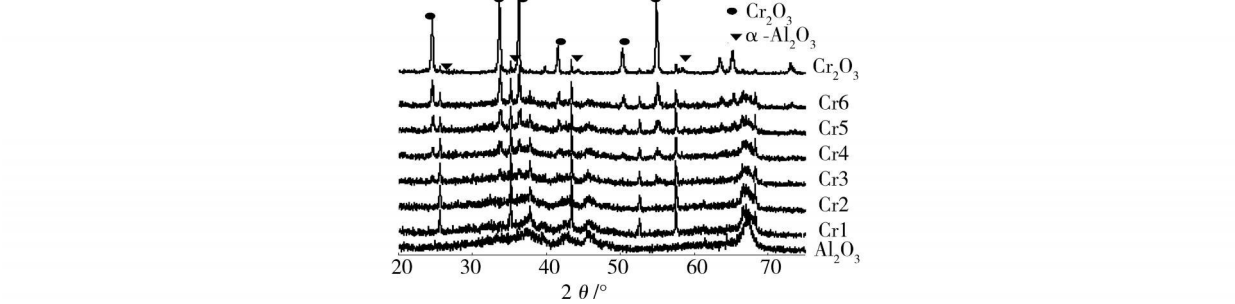


图 1 掺杂 10% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 各负载量催化剂的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of 10% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ containing catalysts with different loading

最强 Cr_2O_3 晶体衍射峰强度 $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰强度 $I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ 之比对 Cr 负载量做图 (见图 2), 所得直线与 x 轴的交点即为 Cr 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上单层分散的阈值^[9], 其结果为 8.47%。此结果与两种模型计算所得的单层分散阈值 (8.43% 和 8.59%) 相一致。

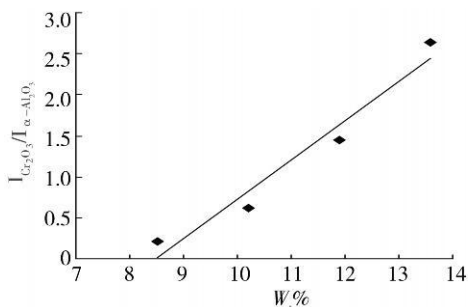


图 2 $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} / I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ 与 Cr 负载量的关系图

Fig 2 Plot of XRD peak intensity ratio $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} / I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ versus the Cr loading

2.4 催化剂的活性测试

不同负载量催化剂的活性测试如图 3 所示, 随着负载量的变化催化剂的活性有明显变化, 但在不同阶段有着不同的变化规律。在 Cr 负载量低于 8.5% 时, 催化剂的活性随着负载量的增加而增加; 在负载量高于 8.5% 时, 活性随负载量的增加呈下降趋势, 但变化不显著。以催化反应的起燃温度 T_{50} 和完全转化温度 T_{90} 对负载量做图 (见图 4), 可以明显地看到倒火山型曲线, 与先前的 XRD 结果相结合, 可得到如下结论: Cr 负载量为 8.5% 即在单层分散阈值附近时的催化剂活性最好。分散状态不同影响活性与负载量的变化规律, 在单层分散状态时, 催化剂活性随 Cr 负载量的增加而增加; 而在非单层分散状态时, 催化剂活性随负载量增加活性有下降趋势, 但变化不明显。

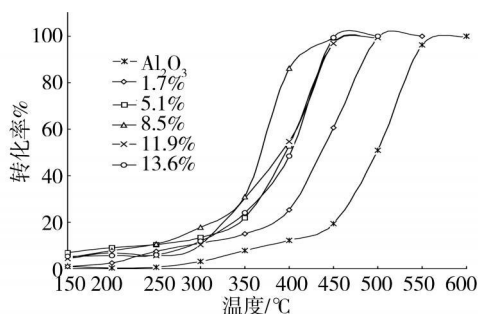


图 3 不同负载量 Cr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化乙酸乙酯燃烧的转化率

Fig 3 Conversions of EA combustion catalyzed by Cr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

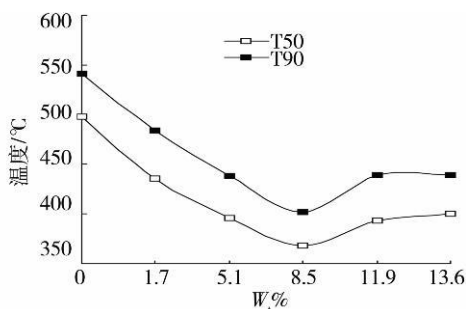


图 4 不同负载量 Cr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性

Fig 4 Catalytic activity of Cr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different Cr loadings

根据阿伦尼乌斯方程, 以 $\ln r$ 对 $1/T$ 做图, 所得直线的斜率与气体常数 R 相乘即为活化能, $1/T = 0$ 时的截距为指前因子^[10]。反应速率常数 r 由下式计算:

$$r = FX/W \quad (3)$$

式中, F 为乙酸乙酯的摩尔流率 ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$), X 为转化率 (%), W 为催化剂中 Cr 的质量 (g)。

计算得各催化剂活化能 (E_a) 和指前因子 (A) 的结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 单层分散时活化能随负载量的增加而增大, 在单层分散阈值附近达到最大, 随后在非单层分散时呈下降趋势。相同的变化趋势在指前因子上也可以发现。

2.5 催化剂的 Raman 表征

为研究分散状态不同影响活性变化规律的原因, 实验中对不同负载量的催化剂做了激光拉曼表征, 图谱如图 6 所示。850 cm^{-1} 以及 990 cm^{-1} 处的肩峰是 Cr^{6+} 的信号峰, 而 550 cm^{-1} 处的信号峰为 Cr_2O_3 晶体峰^[11]。通过观察不同负载量的催化剂拉曼图谱可以发现, Cr^{6+} 的信号峰随着负载量的增加逐渐减小。当 Cr 负载量达到 13.6% 时, 850 cm^{-1} 处的信号峰几乎消失, 只有 990 cm^{-1} 处的肩峰仍然存

在, 但信号强度也很小. 反观 550cm⁻¹处的 C₂O₃晶体峰, 在 Cr负载量为 1. 7%和 5. 1%时并未出现. 直到负载量达到 8. 5%时才出现了 C₂O₃晶体峰, 并且随着负载量的进一步增大峰信号强度也在进一步增大. 以上结果与单层分散现象相吻合. 在单层分散状态时 Cr以 Cr⁶⁺的状态分散于载体表面, 当 Cr负载量超过单层分散阈值处于非单层分散状态时, Cr以 C₂O₃晶体形式存在于载体表面. 正是由于 Cr在单层分散和非单层分散时的形态不同, 才导致了催化反应活性与活化能随负载量增加呈火山型的变化规律.

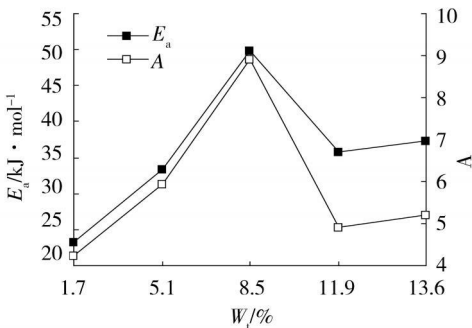


图 5 Cr/Y-A l₂O₃的反应活化能(E_a)和指前因子(A)

Fig 5 Activation energy and preexponential factor of Cr/Y-A l₂O₃

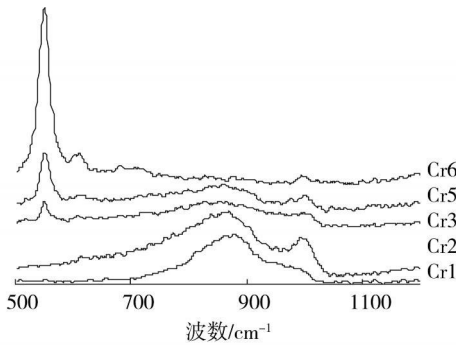


图 6 催化剂的拉曼光谱图

Fig 6 Raman spectra of the catalysts

3 结论

使用浸渍法制备了不同负载量的 Cr/Y-A l₂O₃的催化剂, 研究了不同负载量对催化反应活性及活化能的影响, 并利用 XRD 和 Raman 等手段对催化剂的结构进行了表征, 结果显示, Cr在 Y-A l₂O₃上的分散具有单层分散阈值效应, 在 8. 5%附近达到阈值. 这种单层分散效应对 Cr的形态有显著影响, 单层分散时 Cr以六价形式存在, 而在非单层分散时 Cr则以 C₂O₃晶体形式存在. 这种结果进一步影响了催化剂的活性, Cr的负载量在单层分散阈值以下时, 催化活性随负载量增加而增加, 超过分散阈值以后, 催化活性有下降趋势但随负载量变化缓慢.

参 考 文 献

[1] RotterH, LandauM V, CarreraM et al., High Surface Area Chromia Aerogel Efficient Catalyst and Catalyst Support for Ethylacetate Combustion [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2004, **47** (2) : 111—126

[2] Spivey J J Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987, **26** (11) : 2165—2180

[3] Papaefthimiou P, Ioannides T, Vaykios X E, Combustion of Nonhalogenated Volatile Organic Compounds over Group VIII Metal Catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13** (3—4) : 175—184

[4] Larsson P O, Andersson A, Oxides of Copper Ceria Promoted Copper Manganese and Copper Manganese on Al₂O₃ for the Combustion of CO, Ethyl Acetate and Ethanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **24** (3—4) : 175—192

[5] Pradier C M, Rodrigues F, Marcus P et al., Supported Chromia Catalysts for Oxidation of Organic Compounds——The State of Chromia Phase and Catalytic Performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **27** (2) : 73—85

[6] 高连弟等, 八种晶型氧化铝的研制与鉴别 [J]. *化学世界*, 1994, **35** (7) : 346—350

[7] 刘英骏, 谢有畅, X射线衍射法测定 MoO₃在 Y-A l₂O₃表面的单层分散量 [J]. *催化学报*, 1982, **3** (4) : 262—267

[8] Chen Y, Zhang L F, Surface Interaction Model of Gamma-Alumina-Supported Metal Oxides [J]. *Catalysis Letters*, 1992, **12** (1—3) : 51—62

[9] 潘晓民, 谢有畅, X射线相定量法测单层分散阈值 [J]. *大学化学*, 2001, **16** (3) : 36—39

[10] Garetto T F, Rincon E, Apesteguia C R, Deep Oxidation of Propane on Pt supported Catalysts Drastic Turnover Rate Enhancement Using Zeolite Supports [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48** (3) : 167—174

[11] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A, Alkane Dehydrogenation over Supported Chromium Oxide Catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, **51** (2) : 223—232

CATALYTIC COMBUSTION OF ETHYL ACETATE
OVER Cr/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS

XING Tao SHAO Yun WANG Jia-hong LIU Feng-lin
LI Li-yuan XU Zhao-yi ZHENG Shou-rong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

Cr/ γ -Al₂O₃ catalysts with different loadings were prepared by the impregnation method and were used for catalytic ethyl acetate combustion. Dispersion threshold were observed using BET and XRD when chromium was supported on γ -Al₂O₃. Below threshold Cr was dispersed in monolayer state. Above threshold Cr crystals were found. The monolayer dispersion threshold of Cr/ γ -Al₂O₃ estimated from experimental data is in good agreement with the results calculated from the model. Raman results show that Cr⁶⁺ appears in monolayer dispersion and Cr₂O₃ appears when chromium loading is above the monolayer dispersion threshold. Catalytic activity is the highest at the monolayer dispersion threshold and the highest activation energy and pre-exponential factor are also obtained.

Keywords VOC, Cr/ γ -Al₂O₃, catalytic combustion, monolayer dispersion, activation energy

沃特世 (Waters) 公司助力中国履约 《斯德哥尔摩公约》

持久性有机污染物 (POPs) 是一类具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和高生物毒性的特殊污染物。二噁英是 POPs 中的一种，也是最具代表性的有毒化学污染物。中国政府高度重视持久性有机污染物削减、淘汰和控制工作。2001 年，我国政府在 92 个国家和区域经济一体化组织签署了公约，该公约于 2004 年 11 月 11 日在我国正式生效。中国积极开展履约工作，国家环境保护部、发展改革委、农业部等多个部委近日专门发出了公告，禁止在我国境内生产、流通、使用和进出口滴滴涕、氯丹、灭蚊灵及六氯代苯。滴滴涕、氯丹、灭蚊灵和六氯代苯都是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》规定限期淘汰的持久性有机污染物。

POPs 减排已经成为国际话题，加入《斯德哥尔摩公约》后，为了实现减排目标，各国相继开展研究。由于 POPs 具有长距离迁移的特性，环境介质中 POPs 采样与前处理非常复杂。POPs 的检测给分析仪器带来了新的挑战，要求仪器具有更完善的谱库，为快速筛查大量的 POPs 提供条件，同时要具备更强的对未知化合物的探查能力。POPs 之一的二噁英是公认毒性最大、最不易消除的，要求仪器具有更高的灵敏度，能分析痕量。二噁英的仪器最重要的就是长期稳定性，环境评价需要长期监测，保证数据不失真。从世界各国拥有的二噁英分析检测仪器情况来看，中国的仪器市场前景非常广阔。作为目前世界上可以生产针对二噁英的检测仪器几家公司之一，沃特世公司的技术创新和实验室解决方案在一系列相关领域均处于领先地位，包括分离科技、实验室信息管理、质谱和热量分析等，为客户提供长久的运作平台。沃特世公司提供一整套从产品、技术、耗材到服务上的解决方案，解决了越来越多的用户在一般甚至是特定应用需求下的众多问题。

沃特世公司长期以来都非常重视与中国环保领域科研机构的合作。2006 年中国疾病预防控制中心，北京市疾病预防控制中心和中国科学院生态环境研究中心与沃特世公司的全面合作，长期与全球同步获得技术和解决方案的最新进展，并在食品安全管理方面与国际法规保持一致。为了解决食品、水和土壤中二噁英和持久性有机污染物这类严重问题，2007 年中国国家环保局选择与沃特世公司合作，为协助建立二噁英实验室和监测网而共同努力。