

Study on Catalytic Combustion of Toluene on Co-Based Catalysts

Shengkang Wang, Hua Pan*, Yiping Mao, Zhongyu Yang, Dingsheng Zhang, Yu Mei

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: *panhua.7@163.com, 1079454021@qq.com

Received: Jun. 14th, 2019; accepted: Jun. 28th, 2019; published: Jul. 4th, 2019

Abstract

Co/CeO₂ and Co/TiO₂ catalysts were prepared by impregnation method. The catalytic behavior of Co/CeO₂ and Co/TiO₂ catalysts for catalytic combustion of toluene was investigated. It shows that the activity of Co/CeO₂ catalyst is higher than that of Co/TiO₂ catalyst. Co/CeO₂ catalyst has a lower light-off temperature ($T_{50} = 210^{\circ}\text{C}$), while the conversion of toluene can be stabilized at 80% at 225^oC on Co/CeO₂. Co/CeO₂ has a larger specific surface area, which increases the contact area of the reactants with the catalyst, resulting in the higher activity of the catalyst. The active component in the Co/CeO₂ and Co/TiO₂ catalysts is Co₃O₄. The higher content of O_{surf} and Co₃O₄ on the surface of Co/CeO₂ catalyst may be the main reason for the higher activity of Co/CeO₂ catalyst.

Keywords

Cobalt, Catalytic Combustion, Toluene

Co基催化剂上甲苯催化燃烧的研究

王晟康, 潘 华*, 毛益萍, 杨仲余, 张鼎盛, 梅 瑜

浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州
Email: *panhua.7@163.com, 1079454021@qq.com

收稿日期: 2019年6月14日; 录用日期: 2019年6月28日; 发布日期: 2019年7月4日

摘 要

采用浸渍法制备了Co/CeO₂和Co/TiO₂催化剂, 考察了Co/CeO₂和Co/TiO₂催化剂催化燃烧甲苯的催化行为。研究表明: Co/CeO₂催化剂活性高于Co/TiO₂催化剂活性。Co/CeO₂催化剂具有较低的起燃温度(T_{50}

*通讯作者。

= 210°C), 同时其在225°C下甲苯的转化效率可稳定在80%。Co/CeO₂具有更大的比表面积, 可增加反应物与催化剂的接触面积, 提高催化剂活性。Co/CeO₂和Co/TiO₂催化剂中活性组分主要为Co₃O₄。Co/CeO₂催化剂表面含有较高含量的O_{surf}和Co₃O₄可能是Co/CeO₂催化剂具有更高活性的原因。

关键词

钴, 催化燃烧, 甲苯

Copyright © 2019 by author(s) 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

1. 前言

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)包括芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醇、醛、酯以及亚硝酸酯等, 种类十分复杂[1]。1989年, 世界卫生组织(WHO)对VOCs的定义是沸点在50~260°C之间的挥发性有机化合物的总称, 其严重污染大气, 危害人类健康[2] [3] [4]。甲苯也是典型的VOCs, 极易挥发, 并且参与光化合反应, 在很大程度上促进了光化学烟雾的形成[5], 也会污染土壤和地下水[6], 因此甲苯是大气污染治理的重点之一[7]。

与其他方法相比, 催化氧化消除VOCs能够在较低温度进行, 为目前最有应用前景的VOCs消除方法之一, 其关键在于研发高性能的催化剂[8]。目前常见的催化剂为贵金属催化剂和负载型过渡金属催化剂, 但贵金属活性相分散度低、高温易发生挥发流失或团聚烧结等问题, 同时贵金属价格昂贵限制了其广泛应用[9]。过渡金属催化剂价格低廉且具有较高的催化活性受到学者的广泛关注[10] [11] [12], 但过渡金属催化剂的活化温度较高限制了其应用。Co₃O₄对甲苯具有催化燃烧活性, 特别是Co₃O₄表现出良好的催化活性和选择性[13] [14]。

所以本研究以甲苯为研究对象, 比较了2种以Co基催化剂催化燃烧甲苯的催化性能。通过催化表征分析了Co基催化剂的活性与催化剂活性的构效关系。

2. 实验

2.1. 催化剂的制备

利用磁力搅拌将1.39 g 硝酸铈和0.75 g 分别溶于200 mL的去离子水中, 待其完全溶解后, 将NH₄HCO₃溶液迅速倒入Ce(NO₃)₃溶液中, 然后搅拌0.5 h, 在25°C下静置15 h, 过滤并用去离子水洗涤后, 在80°C下干燥, 并在450°C下煅烧4 h得到CeO₂。将得到的CeO₂浸渍于适量的CoNO₃水溶液中, 室温下磁力搅拌12 h后, 在60°C下干燥12 h, 最后在450°C下煅烧4 h。制备出5%Co/CeO₂催化剂。

在40°C下Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄乙醇溶液加入H₂O后溶液缓慢凝胶。在110°C下凝胶干燥一个晚上, 然后在500°C下煅烧4 h得到TiO₂。利用CoNO₃和草酸(C₂O₄H₂)水溶液以1:2的摩尔比初始润湿性。硝酸盐浸渍后, 磁力搅拌12 h, 再在60°C下干燥一夜, 然后在450°C空气中煅烧4 h。制备出5%Co/TiO₂催化剂。

2.2. 催化表征

采用美国麦克公司ASAP2020物理吸附仪, 在液氮温度(-196°C)下采用氮气吸附法来测定样品孔结构的数据。样品测定前在200°C下抽真空14 h。

XRD 衍射用阶梯扫描的方式,在 Rigaku D/MaxIII B 全自动 X 射线粉末衍射仪上采集, Cu/K α 辐射源, 功率 40 kV \times 40 mA, 衍射束置石墨单色器除去 K β 辐射, 入射波长为 0.15405 nm, 阶宽 0.02 $^\circ$, 2θ 为 5 $^\circ$ ~80 $^\circ$, 每步计数时间 4 s。

采用 XPS 分析样品表面的各元素相对含量比例, 仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System, 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 259 W, 真空优于 1.33×10^{-6} Pa。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV)。以 C1S = 284.8 eV 为基准进行结合能校正, 采用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合。

2.3. 催化剂的活性评价

将催化剂粉末进行压片筛分, 选取 40~60 目的催化剂颗粒。称取催化剂颗粒 0.3 g 装入内径为 6 mm 的石英玻璃反应管。模拟气的组分为 $\varphi(\text{C}_7\text{H}_8) = 5 \times 10^{-4}$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 20\%$, N_2 为载气, 气体流量为 100 mL/min, 催化反应温度为 150 $^\circ\text{C}$ ~400 $^\circ\text{C}$ 。甲苯的浓度采用气相色谱(氢火焰检测器)测量。

3. 结果与讨论

3.1. 催化活性

图 1 比较了 Co 基催化剂催化燃烧甲苯的活性。在 2 种催化剂上, 甲苯转化率均随温度升高而上升。这 2 种催化剂的活性 $\text{Co}/\text{CeO}_2 > \text{Co}/\text{TiO}_2$ 。 Co/CeO_2 具有更高的活性, 其 T_{50} 、 T_{80} 和 T_{90} 分别为 210 $^\circ\text{C}$ 、225 $^\circ\text{C}$ 和 230 $^\circ\text{C}$, 在 300 $^\circ\text{C}$ 时甲苯转化率达到 100%。 Co/TiO_2 具有较低的活性, 其 T_{50} 和 T_{90} 分别为 230 $^\circ\text{C}$ 、250 $^\circ\text{C}$ 在 325 $^\circ\text{C}$ 时甲苯转化率达到 100%。

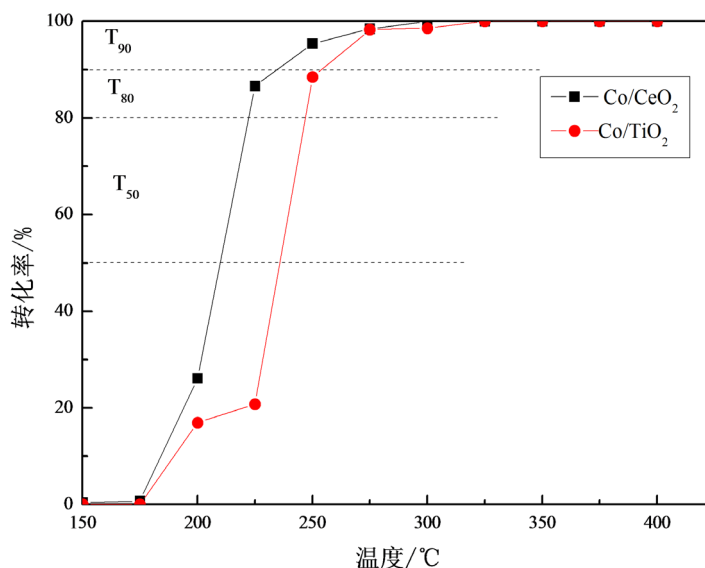


Figure 1. Comparison of activity of Co-based catalysts

图 1. Co 基催化剂的活性比较

3.2. 构-效关系

表 1 比较了 2 种催化剂的比表面积和孔体积。Co 基催化剂的比表面积和孔体积的大小为 $\text{Co}/\text{CeO}_2 > \text{Co}/\text{TiO}_2$ 。结合催化活性结果, 得到催化剂的活性与催化剂的比表面有一定的正相关性, 催化活性最好的

Co/CeO₂ 具有更大的比表面积。

Table 1. Specific surface area and pore volume of two catalysts
表 1. 2 种催化剂的比表面积和孔体积

| 催化剂 | Co/TiO ₂ | Co/CeO ₂ |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| 比表面积(m ² /g) | 13.35 | 21.07 |
| 孔体积(cm ³ /g) | 0.07 | 0.07 |

图 2 为 2 种催化剂的 XRD 谱图。Co/CeO₂ 催化剂中的 Ce 以 CeO₂ (PDF#34-0394) 的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 28.6^\circ$ 的晶面为(111)和 $2\theta = 47.5^\circ$ 的晶面为(220)。Co/TiO₂ 中的 Ti 以 TiO₂ (PDF#72-0021) 的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 25.5^\circ$ 的晶面为(110)。通过 PDF 卡片(PDF#74-1656), Co/TiO₂ 催化剂中 Co 主要以 Co₃O₄ 晶型存在, 主要衍射峰 $2\theta = 31.3^\circ$ 、 $2\theta = 36.9^\circ$ 和 $2\theta = 65.4^\circ$ 的晶面分别为(220)、(311)和(440)。通过 PDF 卡片(PDF#42-1467), Co/CeO₂ 催化剂中的 Co 主要以 Co₃O₄ 晶型存在, 主要衍射峰 $2\theta = 31.3^\circ$ 的晶面为(220)和 $2\theta = 36.9^\circ$ 的晶面为(311)。

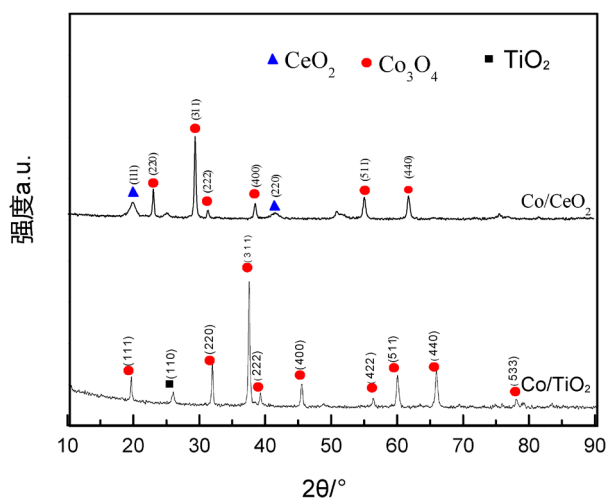


Figure 2. XRD spectra of two catalysts
图 2. 2 种催化剂的 XRD 谱图

通过 XPS 进一步分析了 2 种催化剂表面 O 和 Co 的物种形态。图 3 为 2 种催化剂的 O1s 的谱图。催化剂表面氧物种包括晶格氧(O_{latt})、表面氧(O_{surf})、吸附氧(O_{ads}), 其结合能分别为 528.9~529.3 eV、531.4~531.7 eV、532.4 eV [15] [16]。晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})被认为是活性氧物种, 会对于催化剂的活性起重要作用[11] [17]。从图中可见, Co/TiO₂、Co/CeO₂ 催化剂表面均含有晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})。2 种催化剂的 O1s 分析结果见表 2。由表 2 可知, 2 种催化剂表面 O_{latt}/O_{surf} 的比值依次为 Co/TiO₂ > Co/CeO₂。结合催化活性结果, Co/CeO₂ 催化剂表面含有较高含量的 O_{surf} 可能是 Co/CeO₂ 催化剂具有更高活性的原因之一。

由图 4 的 Co₂p 谱图可见, Co/CeO₂ 和 Co/TiO₂ 催化剂均存在携上峰现象, 说明其表面不含 Co [18]。Co/CeO₂ 催化剂中 Co_{2p3/2} 的结合能为 779.6 eV, Co_{2p1/2} 的结合能为 794.6 eV, Co_{2p3/2} 和 Co_{2p1/2} 的峰间距 15.0 eV, 表明 Co/CeO₂ 催化剂表面以 Co₃O₄ 的形式存在[18]。Co/TiO₂ 催化剂中 Co_{2p3/2} 的结合能为 780.0 eV,

$\text{Co}_{2p_{1/2}}$ 的结合能为 795.2 eV, $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ 的峰间距为 15.2 eV, 表明 Co/TiO_2 催化剂表面以 Co_3O_4 为主, 但存在部分 CoO [18]。因 Co_3O_4 较 CoO 具有更高的催化氧化活性故 Co/CeO_2 催化活性高于 Co/TiO_2 。

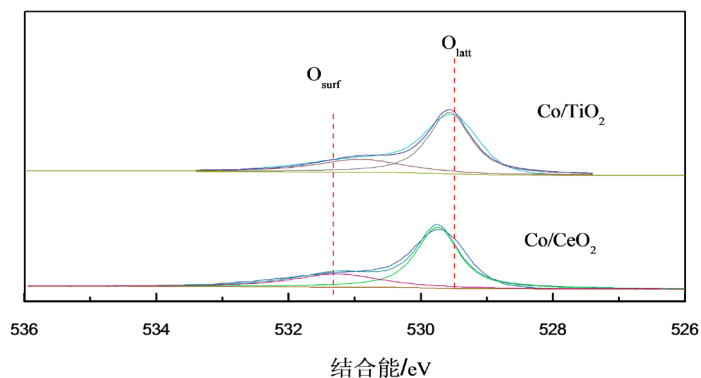


Figure 3. O1s spectra of two catalysts

图 3. 2 种催化剂的 O1s 谱图

Table 2. XPS parameters and experimental data list of O1s

表 2. O1s 的 XPS 参数及实验数据列表

| 催化剂 | 结合能(eV) | | $\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}_{\text{surf}}$ |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---|
| | O_{latt} | O_{surf} | |
| Co/TiO_2 | 529.4 | 530.9 | 2.3 |
| Co/CeO_2 | 529.8 | 531.3 | 2.2 |

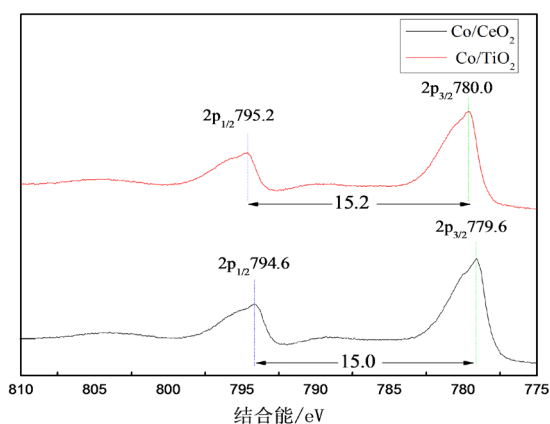


Figure 4. XPS spectra of Co

图 4. Co 的 XPS 谱图

4. 结论

Co/CeO_2 催化剂比 Co/TiO_2 催化剂具有更高的催化燃烧活性。其中 Co/CeO_2 催化剂的 T_{50} 、 T_{80} 和 T_{90} 分别为 210°C 、 225°C 和 230°C , 在 300°C 时甲苯转化率达到 100%。 Co/CeO_2 具有更大的比表面积 ($21.07 \text{ m}^2/\text{g}$)。 Co/TiO_2 的比表面积为 $13.35 \text{ m}^2/\text{g}$, 较大的比表面积能够增大与反应气体的接触面积, 提高催化剂活性。 Co/CeO_2 催化剂表面 $\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}_{\text{surf}}$ 的比值大于 Co/TiO_2 催化剂表面 $\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}_{\text{surf}}$ 的比值, Co/CeO_2 催化剂表面含有较高含量的 O_{surf} 可能是 Co/CeO_2 催化剂具有更高活性的原因之一。 Co/CeO_2 催化剂表面以 Co_3O_4 的形式

存在, 而 Co/TiO₂ 催化剂表面以 Co₃O₄ 为主, 但存在部分 CoO。故 Co/CeO₂ 催化剂具有更高活性的原因可能是其具有较大的比表面积和其表面含有较高含量的 O_{surf} 和 Co₃O₄。

项目基金

浙江省自然科学基金资助项目(LY19E080023); 浙江树人大学中青年学术团队项目(XKJ0516205); 浙江树人大学科研启动基金资助项目(KXJ0517102); 国家级大学生创新创业训练计划项目(JXJ0518105)。

参考文献

- [1] 杨利娟. 我国工业源 VOCs 排放时空分布特征与控制策略研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [2] Zuo, S.F., Liu, F., Tong, J., *et al.* (2013) Complete Oxidation of Benzene with Cobalt Oxide and Ceria Using Mesoporous Support SBA-16. *Applied Catalysis A: General*, **467**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.056>
- [3] 张玉娟, 邓积光, 张磊, 等. Fe-SBA-15 和 FeOx/SBA-15 的制备及其对甲苯氧化的催化性能[J]. 科学通报, 2014, 59(26): 2595-2603.
- [4] 王祥云, 谭念华, 俞钟敏, 等. 混合气体中挥发性有机物的回收技术[J]. 石油化工, 2003, 32(S): 745-747.
- [5] 范亚维, 周启星. BTEX 的环境行为与生态毒理[J]. 生态学杂志, 2008, 27(4): 632-638.
- [6] Wolicka, D., Suszek, A., Borkowski, A. and Bielecka, A. (2009) Application of Aerobic Microorganisms in Bioremediation *in Situ* of Soil Contaminated by Petroleum Products. *Bioresource Technology*, **100**, 3221-3227. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.020>
- [7] Jo, M.S., Rene, E.R., Kim, S.-H. and Park, H.-S. (2008) Removal of BTEX Compounds by Industrial Sludge Microbes in Batch Systems: Statistical Analysis of Main and Interaction Effects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **24**, 73-78. <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9441-4>
- [8] Liotta, L.F., Ousmane, M., Carlo, G.D., *et al.* (2008) Total Oxidation of Propene at Low Temperature over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxides: Role of Surface Oxygen Vacancies and Bulk Oxygen Mobility in the Catalytic Activity. *Applied Catalysis A: General*, **347**, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.038>
- [9] 田鹏辉, 丁淼, 赵芷訢, 等. CuO-CeO₂/HZSM-5 催化剂催化燃烧甲苯性能及动力学研究[J]. 山东化工, 2017, 46(19): 32-34.
- [10] Gandhe, A.R., Rebello, J.S., Figueiredo, J.L. and Fernandes, J.B. (2007) Manganese Oxide OMS-2 as an Effective Catalyst for Total Oxidation of Ethyl Acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, **72**, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.017>
- [11] Pan, H., Jian, Y., Chen, C., *et al.* (2017) Sphere-Shaped Mn₃O₄ Catalyst with Remarkable Low-Temperature Activity for Methyl-Ethyl-Ketone Combustion. *Environmental Science & Technology*, **51**, 6288-6297. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00136>
- [12] Escobar, G.P., Beroy, A.Q., Pina Iritia, M.P. and Herguido Huerta, J. (2004) Kinetic Study of the Combustion of Methyl-Ethyl Ketone over α -Hematite Catalyst. *Chemical Engineering Journal*, **102**, 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.09.006>
- [13] Grisel, R.J.H. and Nieuwenhuys, B.E. (2001) A Comparative Study of the Oxidation of CO and CH₄ over Au/MO_x/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Today*, **64**, 69-81. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00510-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00510-1)
- [14] Szegedi, A., Popova, M. and Minchev, C. (2009) Catalytic Activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 Materials in Toluene Oxidation. *Journal of Materials Science*, **44**, 6710-6716. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3600-y>
- [15] He, C., Yu, Y.K., Shi, J.W., *et al.* (2015) Mesoporous Cu-Mn-Ce-O Composites with Homogeneous Bulk Composition for Chlorobenzene Removal: Catalytic Performance and Micro Activation Course. *Materials Chemistry and Physics*, **157**, 87-100. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.020>
- [16] He, C., Yu, Y.K., Shi, J.W., *et al.* (2015) Anionic Starch-Induced Cu-Based Composite with Flake-Like Mesoporous Structure for Gas-Phase Propanal Efficient Removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, **454**, 221-222. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.021>
- [17] Liu, Y.X., Dai, H.X., Deng, J.G., *et al.* (2014) Mesoporous Co₃O₄-Supported Gold Nanocatalysts: Highly Active for the Oxidation of Carbon Monoxide, Benzene, Toluene, and *o*-Xylene. *Journal of Catalysis*, **309**, 408-418. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.019>
- [18] 任丽丽. 担载型分子筛催化剂上 CH₄ 选择还原 NO 反应的研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2003.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org