

焙烧温度对纳米 CeO_2 性能的影响^①

谢红梅¹, 李永强¹, 李珏旋¹, 张维熙¹,
赵 聪¹, 焦昭杰², 周桂林^{1,2}, 张贤明²

1. 重庆工商大学 环境与资源学院 材料科学与工程系/催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067
2. 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067

摘要: 采用水热法制备纳米 CeO_2 催化剂, 以酯类含氧挥发性有机化合物(OVOCs)催化燃烧反应为探针反应, 结合 XRD、 O_2 -TPD 和 H_2 -TPR 表征, 考察了焙烧温度对纳米 CeO_2 催化剂性能的影响. 研究表明, CeO_2 -500 催化剂具有明显优于 CeO_2 -450 和 CeO_2 -550 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧活性, 在反应温度为 195 $^{\circ}\text{C}$ 时, 乙酸乙酯的转化率高达 95.7%. 纳米 CeO_2 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧活性与其氧脱附性能和可还原性能具有正相关性, 其催化燃烧活性从大到小的顺序为: CeO_2 -500, CeO_2 -550, CeO_2 -450, 即 CeO_2 -500 催化剂具有优越的 OVOCs 催化燃烧活性.

关键词: 纳米 CeO_2 催化剂; 焙烧温度; 含氧挥发性有机化合物; 乙酸乙酯; 催化燃烧

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)03-0128-06

含氧挥发性有机化合物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs), 如, 醇、醛、酮和酯类化合物等, 是大气中挥发性有机化合物重要的组成部分. OVOCs 作为二次有机气溶胶的前体物, 是光化学反应的中间产物, 其有毒有害性对人类的健康造成了严重威胁^[1-2]. 大部分 OVOCs 具有较高的反应活性, 可直接参与光化学反应, 产生毒性更强的二次污染物. 因此, 对 OVOCs 的控制和治理是极具挑战性的工作^[1]. 在众多的 OVOCs 中, 乙酸乙酯作为一种重要的有机化工原料和工业溶剂, 被广泛应用于工业和石油化工生产过程中, 如: 涂料、粘合剂、乙基纤维素、人造革、油毡着色剂、人造纤维和香料等. 然而, 在相关化工生产过程中, 乙酸乙酯的大量排放对生态环境和人类健康会造成严重危害. 催化燃烧技术因具有起燃温度低、处理效率高和无二次污染等优点, 在 OVOCs 净化处理过程中显示出了极强的竞争力, 而受到广泛关注.

用于催化燃烧的催化剂可分为贵金属催化剂和非贵金属氧化物催化剂两大类. 非贵金属氧化物催化剂价格低廉且资源丰富, 已逐渐取代了贵金属催化剂而成为研究热点. CeO_2 因其独特的储放氧性能和氧空穴高温快速扩散能力, 而被作为催化剂、助剂或载体, 在催化领域得到了广泛的研究, 如将其用于 CO 、甲苯和乙醇的催化氧化^[3-5]. 催化剂的制备条件, 尤其是焙烧温度对其物理化学性质, 如结构、颗粒尺寸、晶相

① 收稿日期: 2016-05-30

基金项目: 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心(重庆工商大学)“新技术新产品开发”开放课题资助(fykf201507); 重庆市基础与前沿研究计划项目资助(cstc2015jcyjA20015).

作者简介: 谢红梅(1977-), 女, 四川广安人, 硕士, 助理研究员, 主要从事环境催化技术等研究.

通信作者: 周桂林, 教授, 硕士研究生导师.

结构、表面组成和氧化状态等有着较大的影响,而这些性质在很大程度上决定了催化剂的性能^[6-10]. Jung 等人^[11]通过考察焙烧温度对 Ce 基氧化物催化剂性能的影响,发现催化剂的形貌和化学性质明显受焙烧温度的影响.许多金属氧化物对热处理的温度都较为敏感,高的焙烧温度会导致催化剂中活性相发生聚集和烧结,致使催化剂活性大幅度降低,在合适的温度下焙烧能有效地实现催化剂的活化^[12-15].因此,在催化剂制备的过程中,焙烧温度的考察对获得高活性的催化剂显得尤为重要.

本文研究了焙烧温度对水热法制得的纳米 CeO₂ 催化剂性能的影响,采用 X 射线衍射(XRD)、O₂ 程序升温脱附(O₂-TPD)和 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)对其性能进行研究,通过酯类 OVOCs 催化燃烧研究 CeO₂ 催化剂的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用水热法制备纳米 CeO₂ 催化剂时,首先称取 8.0 g NaOH 于聚四氟乙烯釜中,用蒸馏水充分溶解,制成 A 溶液.再称取 0.868 g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 充分溶解,制成 B 溶液.将 A 溶液缓慢加入到 B 溶液中,不断搅拌使其充分反应后,置于恒温反应箱,在 100 °C 下进行水热晶化反应 24 h.晶化反应完成后,冷却至室温,水洗至中性.最后将沉淀物隔夜烘干,分别在 450,500,550 °C 条件下焙烧 3 h,即制得纳米 CeO₂ 催化剂样品,分别记为 CeO₂-450,CeO₂-500,CeO₂-550.

1.2 催化剂表征

XRD 分析采用日本岛津公司生产的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪,Cu Kα,λ=0.154 18 nm,Ni 滤波,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描速率为 5°/min,扫描范围为 20~80°,扫描步长为 0.02°.

O₂-程序升温脱附(O₂-TPD)研究:将 100 mg 催化剂装入 U 型石英反应管中,He 气体流速控制在 25 mL/min,待记录基线平稳后,以 10 °C/min 的速率由室温升温至设定温度,TCD 检测氧脱附量并记录 TPD 谱图.

H₂-程序升温还原(H₂-TPR)研究:将 30 mg 催化剂装入 U 型石英反应管中,以氢气体积分数 5.0% 的 H₂-Ar 混合气作为还原气,还原气体流速控制在 25 mL/min,待记录基线平稳后,以 10 °C/min 的速率由室温升温至设定温度,TCD 检测还原过程中耗氢量并记录 TPR 谱图.

1.3 催化剂活性评价

乙酸乙酯催化燃烧活性评价在微型固定床反应器上进行.称取 50 mg 催化剂装入固定床反应器恒温段,热电偶传感器置于催化剂床层中间,通过程序升温控制仪控制催化剂床层温度.在催化剂床层温度到达设定温度后,切入乙酸乙酯体积分数 1.0% 的混合空气,并控制空气流速为 66 000 mL/(g · h),反应前后混合气体中 OVOCs 酯含量由配有 FID 检测器的气相色谱在线检测.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

根据图 1 所示,制得的 CeO₂-450,CeO₂-500 和 CeO₂-550 催化剂均在 2θ=28.6°,33.1°,47.6°,56.4°,59.2°,69.5°,76.8°,79.2°处形成了高强度的 XRD 特征衍射峰,且没有其他衍射峰形成,这可归因于具有立方萤石型结构 CeO₂ 的特征衍射峰.由此表明,焙烧温度的变化并未改变 CeO₂ 的晶相结构,且没有新的物相生成.随着焙烧温度的升高,CeO₂ 的特征衍射峰强度不断增强.XRD 衍射峰的强弱和宽化程度,与相应物相的结晶度和晶粒尺寸密切相关.催化剂物相结晶度越高,相应 XRD 衍射峰越强;晶粒尺寸越小,相应 XRD 衍射峰越宽.由此可知,焙烧温度的升高提高了纳米 CeO₂ 的结晶度和晶粒尺寸,这不利于催化剂中活性中心的形成,从而影响催化性能.

2.2 O₂-TPD 研究

采用 O₂-TPD 研究 CeO₂-450, CeO₂-500 和 CeO₂-550 催化剂的氧脱附和氧储存性能, 其结果见图 2. 根据图 2 所示, CeO₂-450 催化剂的 O₂-TPD 曲线在 120 °C 处形成高强度的氧脱附峰. CeO₂-500 催化剂的氧脱附峰温与 CeO₂-450 催化剂虽然相近, 但峰面积明显增大. CeO₂-550 催化剂的氧脱附峰温向高温方向发生偏移, 并 135 °C 处形成了高强度的氧脱附峰.

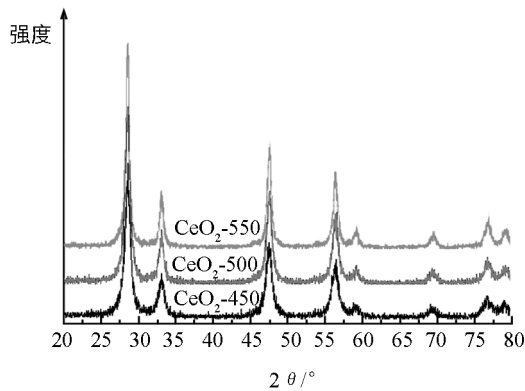


图 1 CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图

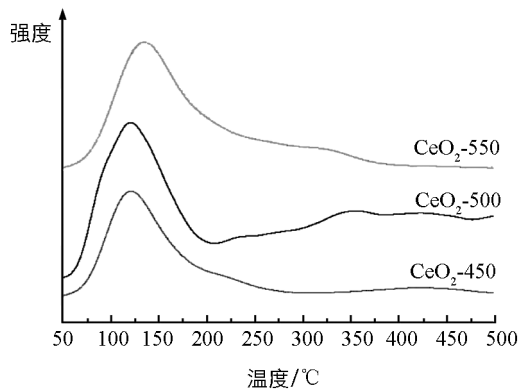


图 2 CeO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱图

脱附氧物种从低温到高温依次可分为: 物理吸附氧(O₂(ad))、表面化学吸附氧(O²⁻/O₂²⁻(ad))和晶格氧(O(lat))的脱附. 晶格氧较难脱附, 其脱附温度高于 500 °C, 且物理吸附氧在 O₂-TPD 测试前经 He 气吹扫去除. 因此, 图 2 中形成高强度的氧脱附峰, 可归属于 CeO₂ 催化剂表面化学吸附氧(O²⁻/O₂²⁻(ad))的脱附. 催化剂的氧脱附峰温越低、氧脱附峰面积越大, 表明相应的 CeO₂ 催化剂的氧脱附性能和储氧性能越高. 由此可知, 制得的 CeO₂ 催化剂的氧脱附性能和储氧性能, 从高到低的顺序为: CeO₂-500, CeO₂-450, CeO₂-550. 结合 XRD 表征结果可知, 随着焙烧温度的升高, 提高了 CeO₂ 催化剂结晶度, 形成完整的晶相结构, 不利于催化剂表面氧物种的形成和脱附; 然而, 低的焙烧温度不利于 CeO₂ 催化剂的活化, 在其表面不能形成足够活性氧物种. 因此, 合适的焙烧温度对 CeO₂ 催化剂发挥高的储氧性能和氧脱附性能有着重要的作用, 这能为催化氧化或燃烧反应提供有利的条件.

2.3 H₂-TPR 研究

采用 H₂-TPR 技术, 对 CeO₂-450, CeO₂-500 和 CeO₂-550 催化剂的可还原性能进行研究, 其 H₂-TPR 谱图见图 3. 由图 3 可知, CeO₂-450 催化剂在 525 °C 左右形成了高强度的还原耗氢峰, CeO₂-500 催化剂的 H₂-TPR 还原峰强度明显比 CeO₂-450 催化剂强. 随着焙烧温度的进一步升高, 制得的 CeO₂-550 催化剂的还原耗氢峰温明显向高温发生偏移, 于 535 °C 形成高强度的还原耗氢峰, 但峰强度较弱.

催化剂中可还原物种的可还原性能和含量, 可由 H₂-TPR 还原峰温和峰面积大小进行判断. 通常, 可还原性能高的物种在低温下即可被还原, 且可还原物种的含量越高, 对应的还原峰面积越大. 由此可知, 所制得的 CeO₂ 催化剂的可还原性能, 从高到低的顺序为: CeO₂-500, CeO₂-450, CeO₂-550. 由此表明, CeO₂-500 催化剂能为催化氧化或燃烧反应提供更多的活性氧物种, 这与 O₂-TPD 所的结果相一致. 结合 XRD 表征结果, 焙烧温度的升高, 促进了 CeO₂ 晶粒尺寸的增大, 在高的焙烧温度下(550 °C), 催化剂容易发生团聚和烧结现象, 从而抑制了催化剂中 CeO₂ 物种的还原. 在低的焙烧温度下(450 °C), 催化剂未能得到充分的活化而降低了可还原性能. 由此可见, 焙烧温度对 CeO₂ 催化剂可还原性能有着较大的影响, 在 500 °C 下焙烧制得的 CeO₂ 催化剂表现出更优越的可还原性能, 即该催化剂能为催化燃烧反应提供更多的活性氧物种.

2.4 乙酸乙酯催化燃烧活性评价

CeO₂-450, CeO₂-500 和 CeO₂-550 催化剂上乙酸乙酯催化燃烧的转化率与反应温度的关系见图 4. 由图

4 可知, 焙烧温度对 CeO_2 催化剂的催化活性有着明显的影响. 在焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时制得的 CeO_2 -500 催化剂表现出最佳的乙酸乙酯催化燃烧活性; 在反应温度为 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 乙酸乙酯的转化率高达 95.7% . 随着反应温度的升高, 乙酸乙酯的转化率一直维持着较高的水平, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 乙酸乙酯的转化率已超过 97.8% , 此时可将空气中的乙酸乙酯体积分数降到 220×10^{-6} 以下. CeO_2 -450 催化剂在反应温度为 $205\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 乙酸乙酯的转化率为 90.1% . CeO_2 -550 催化剂对乙酸乙酯的催化燃烧活性最低, 其起燃温度比 CeO_2 -500 催化剂高出 $15\text{ }^\circ\text{C}$. 即, 所制得的 CeO_2 催化剂对乙酸乙酯催化燃烧活性从小到大的顺序为: CeO_2 -550, CeO_2 -450, CeO_2 -500.

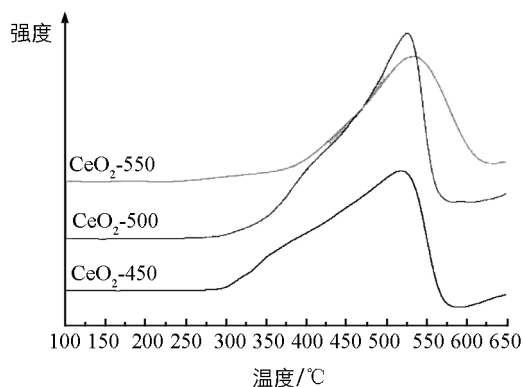


图 3 CeO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

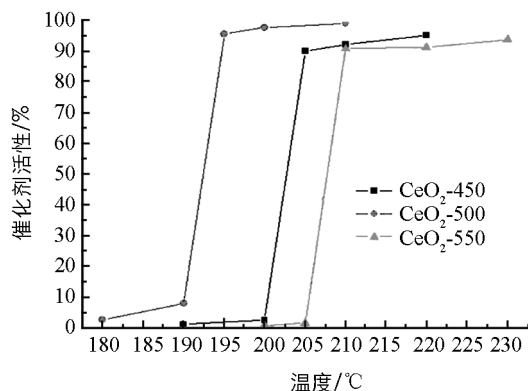


图 4 焙烧温度对 CeO_2 催化剂活性的影响

结合 O_2 -TPD 和 H_2 -TPR 研究结果可知, 所制得的 CeO_2 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧活性与其储氧性能、氧脱附性能和可还原性能具有正相关性. CeO_2 -500 催化剂具有高的氧脱附性能、储氧性能和可还原性能, 有助于催化剂在相应的反应温度下为乙酸乙酯燃烧反应提供充足的活性氧物种, 且也有助于活性氧物种在催化剂表面迁移、脱附, 进而促进了乙酸乙酯分子在 CeO_2 催化剂表面的燃烧反应. XRD 研究结果证实, 过高的焙烧温度会导致 CeO_2 晶相由高分散态向聚集态转变, 晶粒尺寸增大, 造成催化剂表面活性中心数量减少, 从而大幅度降低了催化活性, 此外, 低的焙烧温度不利于 CeO_2 理想晶型和结构的形成, 也不利于催化剂的活化^[16]. 因此, CeO_2 -450 催化剂表现出差的乙酸乙酯催化燃烧活性.

2.5 OVOCs 的催化燃烧活性评价

将 CeO_2 -500 催化剂分别用于乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯催化燃烧, 考察 CeO_2 -500 催化剂上 OVOCs 的催化燃烧性能. OVOCs 催化燃烧转化率与反应温度的关系见图 5. 由图 5 可知, 乙酸乙酯在 CeO_2 -500 催化剂上催化燃烧活性最高, 在 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 时乙酸乙酯的转化率高达 95.7% 以上. 乙酸丙酯在 CeO_2 -500 催化剂上催化燃烧活性相对较差, 其起燃温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$, 此时乙酸丙酯的转化率为 90.1% . 在这 3 种 OVOCs 中, CeO_2 -500 催化剂对乙酸甲酯的催化燃烧活性最差, 即使反应温度升高至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 乙酸甲酯的催化燃烧转化率也仅为 60% 左右, 且随着反应温度的升高, 其转化率始终保持着较低的水平. 即, CeO_2 -500 催化剂上乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯的催化燃烧活性从低到高的顺序为乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸乙酯.

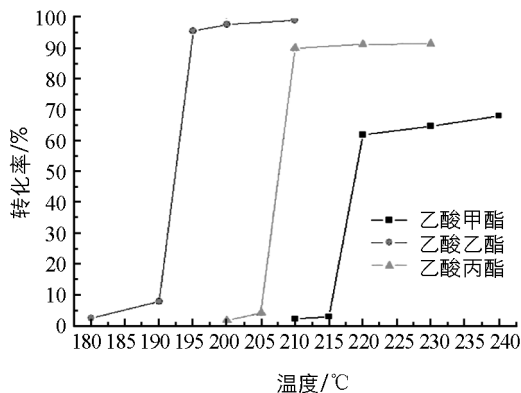


图 5 反应温度与 OVOCs 催化燃烧转化率的关系

乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯在 CeO_2 -500 催化剂上表现出不同的催化燃烧活性, 归因于三者自身性质和结构的不同. 研究表明, VOCs 分子极性越大, 其离子化能力越强, 越容易在催化剂表面吸附和活化, 表现出高的催化燃烧活性^[17]. 乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯的极性从小到大顺序为:

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯。乙酸甲酯的极性最小,故乙酸甲酯分子在 CeO₂-500 催化剂表面更难吸附和活化,从而导致乙酸甲酯表现出差的可燃性。同时,乙酸丙酯的分子尺寸明显大于乙酸乙酯,反应分子大的尺寸使其在催化剂上吸附和迁移扩散能力越弱。因此,乙酸丙酯在 CeO₂-500 催化剂上表现出差的可燃性。

3 结 论

焙烧温度对纳米 CeO₂ 催化剂的物理化学性质,以及催化燃烧性能有重要的影响。在不同焙烧温度条件下,制得的纳米 CeO₂ 催化剂的乙酸乙酯催化燃烧活性与其储氧性能、氧脱附性能和可还原性能具有正相关性。由于乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯分子受到自身分子极性和分子尺寸的影响,它们在 CeO₂-500 催化剂上表现出不同的催化燃烧活性,其催化燃烧活性从高到低的顺序为:乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸甲酯。在 500 °C 下焙烧制得的 CeO₂-500 催化剂表现出高的 OVOCs 催化活性,将是一种具有良好应用前景的酯类 VOCs 催化消除材料。

参考文献:

- [1] 陆思华,李晓华,刘莹,等. 大气中挥发性含氧有机物研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(10): 112—114.
- [2] 李晓华,陆思华,邵敏. 大气中含氧挥发性有机物(OVOCs)的测量技术 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, 42(4): 548—554.
- [3] 李娟,塔娜,李勇,等. 纳米尺度 CeO₂ 在多相催化反应中的形貌效应 [J]. 催化学报, 2008, 29(9): 823—830.
- [4] ZHOU Guilin, GUI Baoguo, XIE Hongmei, et al. Influence of CeO₂ Morphology on the Catalytic Oxidation of Ethanol in Air [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1): 160—165.
- [5] 何丽芳,廖银念,陈礼敏,等. 纳米 CeO₂ 催化氧化甲苯的形貌效应研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2412—2421.
- [6] ZHANG Zhaoyan, ZHU Quanjing, DING Jing, et al. Effect of Calcination Temperature of the Support and the Catalyst of WO₃/SnO₂ on the Catalytic Oxidation of 1, 2-Benzenedimethanol by H₂O₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 482: 171—178.
- [7] BOUKHA Z, FITIAN L, LÓPE-HARO M, et al. Influence of the Calcination Temperature on the Nano-Structural Properties, Surface Basicity, and Catalytic Behavior of Alumina-Supported Lanthana Samples [J]. Journal of Catalysis, 2010, 272(1): 121—130.
- [8] CHEN Chen, CAO Junjie, CARGNELLOB M, et al. High-Temperature Calcination Improves the Catalytic Properties of Alumina-Supported Pd@ceria Prepared by Self Assembly [J]. Journal of Catalysis, 2013, 306: 109—115.
- [9] WANG Jihui, DONG Xuesong, WANG Yujie, et al. Effect of the Calcination Temperature on the Performance of a Ce-MoOx Catalyst in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia [J]. Catalysis Today, 2015, 245: 10—15.
- [10] DAORATTANACHAI P, KHEMTHONG P, VIRIYA-EMPIKUL N, et al. Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance of Alkaline Earth Phosphates in Hydrolysis/Dehydration of Glucose and Cellulose [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 278: 92—98.
- [11] GAO Zhiming, ZHOU Ming, DENG H, et al. Selective Oxidation of CO Over CuO-CeO₂ Catalyst: Effect of Calcination Temperature [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, 21(5): 513—518.
- [12] JIN M, KIM J W, KIM J M, et al. Effect of Calcination Temperature on the Oxidation of Benzene with Ozone at Low Temperature Over Mesoporous α -Mn₂O₃ [J]. Powder Technology, 2011, 214(3): 458—462.
- [13] HUANG T J, YU T C, CHANG S H. Effect of Calcination Atmosphere on CuO/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Carbon Monoxide Oxidation [J]. Applied Catalysis, 1989, 52(1): 157—163.
- [14] OH S W, BANG H J, BAE Y C, et al. Effect of Calcination Temperature on Morphology, Crystallinity and Electrochemical Properties of Nano-Crystalline Metal Oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) Prepared Via Ultrasonic Spray Pyrolysis [J]. J Power Sources, 2007, 173(1): 502—509.

- [15] DJINOVIC P, BATISTA J, PINTAR A. Calcination Temperature and CuO Loading Dependence on CuO-CeO₂ Catalyst Activity for Water-Gas Shift Reaction [J]. Appl Catal A, 2008, 347(1): 23—33.
- [16] 张 卿, 何振亮, 林性貽, 等. 焙烧温度对 Au/CeO₂-La₂O₃ 催化剂水煤气变换性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 556—561.
- [17] 宋剑飞. 活性炭吸附 VOCs 及其构效关系研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.

Effects of Calcination Temperature on the Performance of CeO₂ Catalysts

XIE Hong-mei¹, LI Yong-qiang¹, LI Jue-xuan¹, ZHANG Wei-xi¹,
ZHAO Cong¹, JIAO Zhao-jie², ZHOU Gui-lin^{1,2}, ZHANG Xian-ming²

1. Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Functional Organic Molecules, Department of Materials Science and Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;
2. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: CeO₂ catalysts were prepared with the hydrothermal method. The catalytic combustion reaction of OVOCs was used as a probe reaction. The prepared CeO₂ catalysts were characterized by XRD, O₂-TPD and H₂-TPR. Their catalytic performance in oxygenated volatile organic compound (OVOC) combustion was investigated. The results showed that the synthesized CeO₂-500 catalyst had a significantly better ethyl acetate catalytic combustion activity than that of the CeO₂-450 or CeO₂-550 catalyst. The ethyl acetate catalytic combustion conversion on CeO₂-500 was as high as 95.7% at 195 °C. The catalytic combustion activity of ethyl acetate of the CeO₂ catalysts was shown to be closely related to their performance of oxygen desorption and reducibility, following the order of CeO₂-500 > CeO₂-450 > CeO₂-550.

Key words: nano-CeO₂ catalyst; calcination temperature; oxygenated volatile organic compound; ethyl acetate; catalytic combustion

责任编辑 潘春燕

