

高比表面积介孔 Cr_2O_3 制备及高效催化氧化去除甲苯

刘 晶 夏云生* 包德才 曾 凌
(渤海大学化学系, 锦州 121013)

摘要: 采用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作金属源, 葡萄糖作模板剂, 通过葡萄糖辅助固态热分解法制备得到高比表面积的虫孔状介孔 Cr_2O_3 , 采用 XRD、TEM、TPR 和 N_2 吸脱附技术表征其物理化学性质, 并考察了介孔 Cr_2O_3 上催化氧化去除甲苯的性能。结果表明, 经过 500 $^\circ\text{C}$ 灼烧处理的 $m\text{-Cr-5}$ 催化剂比表面积高达 $162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 6.2 nm, 且具有优良的低温还原性和多价态铬物种并存, 使其催化氧化去除甲苯的活性最好。

关键词: 介孔材料; 过渡金属氧化物; 热分解法; 挥发性有机物消除

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)02-0353-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.035

Mesoporous Cr_2O_3 with High Surface Area: Preparation and Catalytic Activity Performance for Toluene Combustion

LIU Jing XIA Yun-Sheng* BAO De-Cai ZENG Ling
(Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China)

Abstract: High specific surface area worm-like mesoporous chromium oxides were fabricated using the glucose-assisted thermal decomposition approach with chromium nitrate as the metal source. The physicochemical properties of the materials were characterized by XRD, TEM, TPR and N_2 adsorption-desorption techniques, and the catalytic activity was evaluated for the oxidation of the toluene. The $m\text{-Cr-5}$ catalyst via 500 $^\circ\text{C}$ calcination process exhibits the highest specific surface area of $162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the average pore size of 6.2 nm, and the excellent low temperature reducibility and multiple oxidation-state chromium species coexistence. Compared to the bulk chromium oxide, the factors such as low temperature reducibility, high-surface area, and multiple oxidation-state chromium species coexistence are responsible for the excellent catalytic performance of $m\text{-Cr-5}$ in toluene combustion.

Key words: mesoporous materials; transition-metal oxide; thermal decomposition method; volatile organic compounds removal

0 引 言

挥发性有机物(VOC)危害人体健康, 污染大气环境, 必须进行净化处理, 催化氧化法是一种效率高、操作简单、有效去除 VOC 的方法之一^[1-2]。将过渡金属氧化物用作催化氧化去除 VOC 催化剂的活性组分, 价格低廉^[1], 一些催化剂的活性甚至超过了贵金

属催化剂^[3]。因此, 寻找在低温条件下, 高效去除 VOC 的金属氧化物催化剂得到广泛关注^[3-4]。

具有晶态孔壁结构的介孔过渡金属氧化物, 其比表面积大, 热稳定性好、具有优良的电和光学特性, 同时也具有优异的催化性能^[5-7]。如介孔氧化铬在吸附、催化、电极材料等领域^[5-9]的应用已很广泛。但是, 氧化铬具有复杂的晶相, 在晶化过程中容易引起

收稿日期: 2013-08-15。收修改稿日期: 2013-11-06。

国家自然科学基金(No.21076026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiayunsheng@126.com ; 会员登记号: S06N2073M1111。

骨架的塌陷,使得介孔氧化铬的制备存在一定的困难。合成介孔 Cr_2O_3 纳米粒子的方法目前主要有软模板法^[5]、溶胶凝胶法^[6]和硬模板法^[7]。Li 等^[5]采用柠檬酸辅助固态热分解法制备得到了比表面积为 $160\sim 210\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的介孔 Cr_2O_3 纳米粒子;Sinha 等^[6]采用表面活性剂作软模板,通过蒸发诱导过程制备得到比表面积为 $96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的介孔 Cr_2O_3 纳米粒子,并考察了催化氧化去除甲苯和乙醛的性能。

近年来,我们小组采用超声辅助模板法^[8]和无溶剂热法^[9]制备了介孔 Cr_2O_3 纳米粒子,并评价了催化氧化去除典型 VOC 的性能。本文采用葡萄糖辅助分解法制备了高比表面积的介孔 Cr_2O_3 催化剂,并系统研究了其结构与催化氧化去除甲苯的构效关系。

1 实验部分

1.1 试剂和设备

硝酸铬(AR,北京化学试剂公司);无水乙醇(AR,北京化工厂);葡萄糖(AR,国药集团化学试剂有限公司);氧气(北京普莱克斯气体有限公司);氦气(北京普莱克斯气体有限公司);氩气(北京普莱克斯气体有限公司);氮气(北京普莱克斯气体有限公司);氢气(北京普莱克斯气体有限公司);Agilent 6890N 气相色谱仪(安捷伦公司);EMS-8A 型数显恒温磁力搅拌器(天津市欧诺仪器仪表有限公司);去离子水自制。

1.2 催化剂的制备

取 10 mmol 葡萄糖溶解在 20 mL 去离子水中, 2 mmol 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 10 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后,将两个溶液混合均匀,放置在瓷舟中,置于烘箱内,从室温开始,以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5 h 。自然冷却至室温后,取出样品,并用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次,将所得样品再移至马弗炉中,以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至目标温度灼烧,并保持 5 h 。自然冷却后,得的深绿色粉末,即介孔 Cr_2O_3 样品,用 $m\text{-Cr-6}$ 、 $m\text{-Cr-5}$ 、 $m\text{-Cr-4}$ 和 $m\text{-Cr-3}$ 分别表示灼烧温度为 600 、 500 、 400 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品。

作对比用,再取 2 mmol 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 10 mL 去离子水中,重复上述制备过程,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧,并保持 5 h 。自然冷却后,得的深绿色粉末,即体相 Cr_2O_3 样品,记为 $b\text{-Cr-5}$ 。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)技术测定催化剂的晶相结构,

实验中所用 XRD 仪器为 Bruker/AXS D8 Advance X 射线衍射仪,工作条件为:Cu $K\alpha$ 辐射源($\lambda=0.154\text{ 06 nm}$),电压 40 kV ,电流 40 mA ,扫描速度 $3.5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,所得 XRD 图与 PDF 标准卡片相对照。

透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和几何结构。实验中所用的 TEM 仪器为日本电子株式会社生产的 JEM-2010 型电子显微镜,点分辨率为 0.19 nm ,最大加速电压 200 kV 。

用 N_2 吸附-脱附技术测定样品的比表面积和孔结构。在 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型比表面和孔结构测定仪上进行,分别使用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算催化剂的比表面积和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法计算催化剂的孔径分布和孔容。

用程序升温还原(TPR)测定样品的还原性能,先将样品在氩气中吹扫,再在 $5\%\text{H}_2\text{-}95\%\text{Ar}$ 混合气氛中升温,记录实验结果。采用 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 型化学吸附仪测定催化剂的还原性能。用 $\text{CuO}(99.995\%)$ 标样的还原峰面积对应的氢气消耗量来标定催化剂的耗氢量。

1.3 催化剂的活性评价

催化氧化去除 VOC 的活性评价选用甲苯为探针反应,评价催化剂的催化活性。采用石英管固定床微反应器,内径为 4 mm 。将 $40\sim 60$ 目催化剂 0.15 和 0.3 g 石英砂混匀后固定在反应器中部。反应混合气($\text{VOC}+\text{O}_2+\text{N}_2$)的总流量为 $33.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,甲苯的浓度为 $1\text{ 000 mg}\cdot\text{L}^{-1}$,甲苯与氧气的物质的量的比为 $1:400$,空速为 $20\text{ 000 mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。色谱条件是:采用 Carboxen-1000 不锈钢填充柱(柱长 3 m ,内径 2 mm)分离永久性气体,TCD 检测器,检测电流为 100 mA ,不分流进样;用 DB-624 毛细柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 1.40\text{ }\mu\text{m}$)分离 VOC 气体,FID 检测器,分流比为 $30:1$ 。载气(氦气)流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,汽化室温度、柱温、检测器温度分别为 190 、 180 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

所制备的 $m\text{-Cr-6}$ 、 $m\text{-Cr-5}$ 、 $m\text{-Cr-4}$ 和 $m\text{-Cr-3}$ 样品的广角 XRD 图如图 1(A)所示,各个衍射峰的晶面参数标于图中,对比 XRD 标准图库,所制得的系列氧化铬催化剂样品的图与 PDF No.84-1616 标准图吻合,是斜方六角形晶相结构。对比图中各个图可有,随着灼烧温度的增高,各衍射峰的相对强度逐渐

增加,当灼烧温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时($m\text{-Cr-4}$),各衍射峰已经清晰可见,当灼烧温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时($m\text{-Cr-6}$),衍射峰的相对强度最大,其峰宽度却最小,说明在高温热处理时,氧化铬粒子有一定聚集^[12-13]。

图 1(B)列出的是 $m\text{-Cr-6}$ 、 $m\text{-Cr-5}$ 、 $m\text{-Cr-4}$ 和 $m\text{-Cr-3}$ 样品的低角 XRD 图。图中各个曲线上都观察到

明显的衍射峰,只是在 $2\theta=1^\circ\sim 2^\circ$ 附近有一个不同程度的宽峰。 $m\text{-Cr-5}$ 样品的宽峰最明显, $m\text{-Cr-3}$ 样品的宽峰最弱,这说明在制备得到的氧化铬系列催化剂样品中存在不同程度的介孔结构且样品的粒子较小,以 $m\text{-Cr-5}$ 样品的介孔最为发达^[14]。Wang 等^[15]报道的蠕虫孔状介孔硅材料也有类似的低角衍射图。

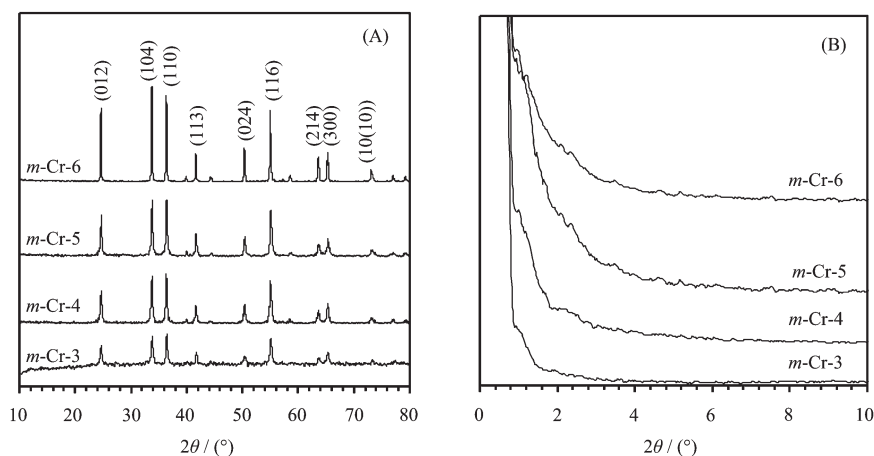


图 1 介孔 Cr_2O_3 催化剂的(A)广角和(B)低角 XRD 图

Fig.1 (A) Wide-angle and (B) low-angle XRD patterns of mesoporous Cr_2O_3 catalysts

2.2 孔结构

图 2 是 $m\text{-Cr-5}$ 样品的 TEM 照片。从图 2(A)和 2(B)中可以看出,在 $m\text{-Cr-5}$ 上具有发达的蠕虫状孔结构,这与低角 XRD(图 1(B))的结果一致。从图 2(B)中估测,孔径大约为 $4\sim 10\text{ nm}$,孔壁的厚度大约为 $6\sim 12\text{ nm}$ 。在高倍 TEM 照片(图 2(B)插图)上可以清晰看到衍射条纹,晶面间距为 0.27 nm ,与氧化铬 JCPDS No. 84-1616 的(104)的晶面间距十分接近(0.266 nm)。可见 $m\text{-Cr-5}$ 催化剂样品具有很好的孔结构且

孔壁是高度晶化的。这与广角 XRD(图 1(A))的结果一致。

$m\text{-Cr-5}$ 的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线如图 3 所示,吸-脱附等温线是类 IV 型,相对压力在 $0.4\sim 0.9$ 间出现滞后环,表明样品中有介孔出现^[5]。这种非标准型的介孔吸-脱附等温线也有相似的报道^[7,13]。各个催化剂样品的织构信息见表 1,从表中数据可看出,所得介孔氧化铬的比表面积随着灼烧温度的提高先增大后降低,其中以 $m\text{-Cr-5}$ 的比表面积

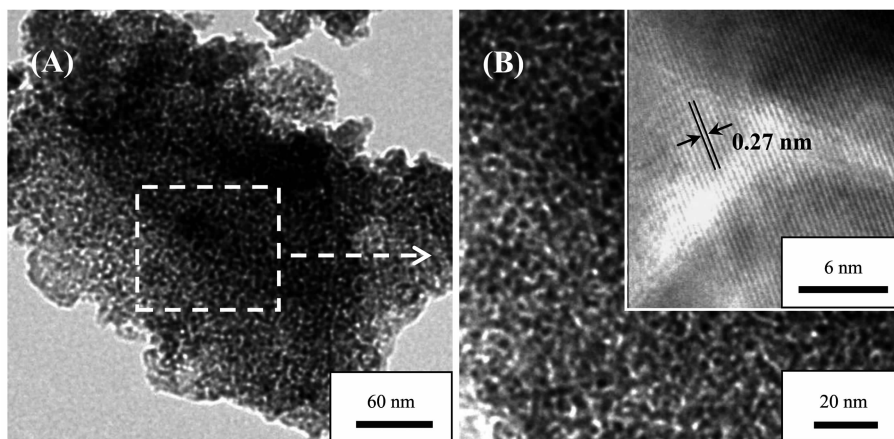


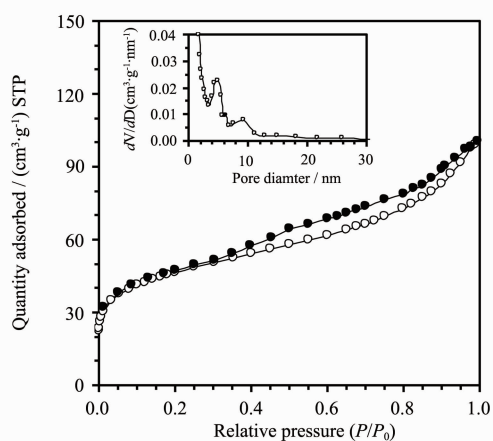
图 2 $m\text{-Cr-5}$ 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of $m\text{-Cr-5}$

表 1 样品的结构参数

Table 1 Textural properties of the chromia catalysts

Sample	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	Pore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
<i>m</i> -Cr-3	125	5.4	0.17
<i>m</i> -Cr-4	150	6.7	0.19
<i>m</i> -Cr-5	162	6.2	0.23
<i>m</i> -Cr-6	138	5.9	0.21
<i>b</i> -Cr-5	13	—	—

图 3 *m*-Cr-5 的氮气吸-脱附曲线和孔径分布图Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the *m*-Cr-5

最大,达到 $162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远远大于文献报道的结果^[7]。*m*-Cr-5 的孔径分布曲线(图 3 插图)呈现双峰,在 4.8 和 9.2 nm 处出现 2 个最大值,其平均孔径为 6.2 nm。

2.3 还原性能

图 4 是该系催化剂样品的 H_2 -TPR 图,各个还原峰的峰值温度标于图上。高温区段的还原峰位于 $430 \sim 460 \text{ }^\circ\text{C}$,属于 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ 的还原过程;中温区段的还原峰位于 $300 \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$,属于 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的还原过程^[16-17];而低温区段的还原峰位于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近,该还原峰可能是 Cr^{5+} 物种出现所导致的^[18]。经过对各个催化剂还原过程的定量计算可知,*b*-Cr-5 在 328 和 $456 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现 2 个还原峰,其 H_2 消耗量分别为 0.76 和 $6.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;对于 *m*-Cr-3 其 2 个还原峰出现在 244 和 $431 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,对应的 H_2 消耗量分别为 4.56 和 $5.32 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;而在 *m*-Cr-4 和 *m*-Cr-5 上分别出现 3 个还原峰即在 $189, 360, 459 \text{ }^\circ\text{C}$ 处和 $193, 361, 455 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,其对应的 H_2 消耗量分别对应为 $1.52, 8.36, 6.84$ 和 $1.91, 7.98, 9.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;样品 *m*-Cr-6 在 263 和 $437 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的还原峰对应的 H_2 消耗量分别为 3.83 和

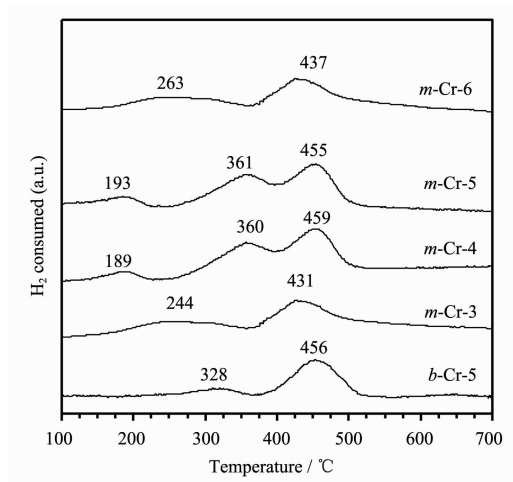
图 4 各样品的 H_2 -TPR 曲线

Fig.4 TPR profiles of all catalysts

$9.37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从理论上讲,仅仅发生 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ 还原过程的 H_2 消耗量为 $20.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,仅仅发生 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ 还原过程的耗 H_2 量为 $6.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。我们发现,所制备的介孔氧化铬系列催化剂的耗 H_2 量在 $9.88 \sim 19.01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,可以判断该催化剂中是多价态铬物种同时并存。

2.4 催化活性评价

图 5 是催化氧化去除甲苯的转化率图,随着反应温度的升高,甲苯氧化的转化率逐渐升高。在低温区,曲线的斜率较小,转化率升高的缓慢,而随着反应的温度升高,曲线的斜率变大,转化率升高明显加快。*m*-Cr-3, *m*-Cr-4, *m*-Cr-5 和 *m*-Cr-6 催化剂上甲苯的转化率要明显优于 *b*-Cr-5 催化剂。且催化活性的排列顺序为: $m\text{-Cr-5} > m\text{-Cr-4} > m\text{-Cr-6} > m\text{-Cr-3} > b\text{-Cr-5}$ 。这与其比表面积大小的顺序一致。

空白实验显示在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 未检测到其完全氧化的产物,在氧化铬催化剂上发生的甲苯的氧化反应是完全氧化,产物为 CO_2 和 H_2O ,这可以通过测量“碳”在反应前后的总量来证实,碳平衡率大约在 99.5% 。

表 2 各催化剂上的催化氧化性能比较

Table 2 Catalytic performance of *b*-Cr-5 and as-prepared mesoporous chromia

Catalysts	Toluene oxidation activity / $^{\circ}\text{C}$		
	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
<i>m</i> -Cr-6	121	190	257
<i>m</i> -Cr-5	108	175	240
<i>m</i> -Cr-4	117	180	248
<i>m</i> -Cr-3	130	195	270
<i>b</i> -Cr-5	160	265	—

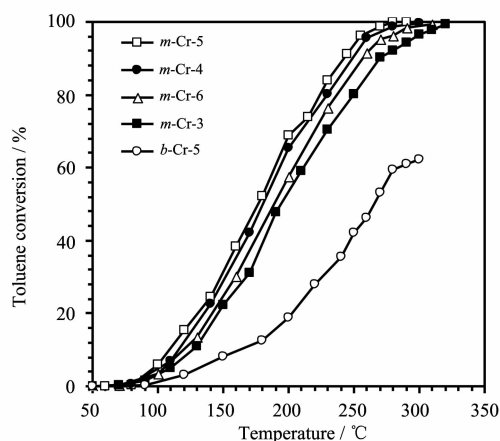


图 5 各催化剂上甲苯氧化转化率与温度关系图

Fig.5 Toluene conversion as a function of reaction temperature over catalysts for toluene oxidation under the conditions of toluene concentration =1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, toluene/ O_2 molar ratio=1/400, and space velocity=20 000 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

图中可以看出在比表面积最大和低温还原性最好的 *m*-Cr-5 催化剂上,氧化甲苯的反应活性最好,在 280 $^{\circ}\text{C}$ 转化完全。为了便于直观比较催化剂的催化活性,将各个催化剂上达到 10%,50% 和 90% 转化率时的温度($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$)列于表 2 中。

对于甲苯氧化去除的研究多采用金属氧化物催化剂或贵金属催化剂,例如, Sinha 等^[6]报道在介孔氧化铬催化剂上,空速为 30 000 h^{-1} 时,甲苯完全氧化转化率达到 100% 时的反应温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右,作者认为多价态的铬物种共存是影响催化剂催化活性的主要因素之一。而 Wang 等^[7]也分析了氧化铬催化剂催化氧化去除甲苯的原因,认为比表面积、孔结构和高价态铬的存在是影响其活性的主要原因。对于负载型催化剂,其颗粒尺寸、活性组分的分散度、载体的表面性质等直接影响催化剂活性,如 Pan 等^[19]发现改性后的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂提高了活性组分

在载体上的分散度及其还原能力,同时降低了晶体颗粒的尺寸,从而提高了该催化剂的活性。Okumura 等^[20]则认为载体表面的酸性影响贵金属 Pd 负载型催化剂催化氧化甲苯的性能。介孔氧化铬催化剂除具有自身的体相性质之外,还可以显著提高材料的比表面积,改善材料性质,进而提高催化活性,表 2 中的数据清楚的看到,各个催化剂上达到一定 VOC 转化率时所对应的反应温度。*m*-Cr-5 催化剂上甲苯氧化的转化率达 50% 和 90% 时的反应所需温度分别是 175 和 240 $^{\circ}\text{C}$,温度最低活性最好,这与其比表面积大、低温还原性好和多价态铬物种共存有直接关系。

3 结 论

采用葡萄糖辅助分解法制备了高比表面积虫孔状介孔 Cr_2O_3 催化剂,经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧处理的 *m*-Cr-5 催化剂平均孔径为 6.2 nm,比表面积高达 162 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,有利于多价态铬物种的充分分散,且具有优良的低温还原性能,因而具有最好的催化氧化去除甲苯的活性。

参考文献:

- [1] Bai G M, Dai H X, Deng J G, et al. *Appl. Catal. A*, **2013**, **450**:42-49
- [2] PAN Hong-Yan(潘红艳), ZHANG Yu(张煜), LIN Qian(林倩), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog. (化工进展)*, **2011**, **30**(8): 1726-1748
- [3] Yim S D, Koh D J, Nam I S. *Catal. Today*, **2002**, **75**(1/2/3/4): 269-276
- [4] Lin H K, Wang C B, Chiu H C, et al. *Catal. Lett.*, **2003**, **86**: 63-68
- [5] Li L, Yan Z F, Lu G Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(1):178-183
- [6] Sinha A K, Suzuki K. *Appl. Catal. B*, **2007**, **70**:417-422

- [7]Wang Y G, Yuan X H, Liu X H, et al. *Solid State Sci.*, **2008**,**10**:1117-1123
- [8] Zhu W Z, Deevi S C. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**,**348**:227-243
- [9]Singh G P, Ram S. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2010**,**322**:1484-1487
- [10]Xia Y S, Dai H X, Zhang L, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**100**:229-237
- [11]Xia Y S, Dai H X, Jiang H Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**(21):8355-8360
- [12]Wan L J, Shi K Y, Tian X Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:735-740
- [13]Li L, Zhu Z H, Wang S B, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2009**,**304**:71-76
- [14]Wang G Z, Zhang L, Deng J G, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2007**,**50**(1):1-6
- [15]Wang W Q, Wang J G, Sun P C, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**:711-714
- [16]Grzybowska B, Sloczyński J, Grabowski R, et al. *J. Catal.*, **1998**,**178**:687-700
- [17]Storaro L, Ganzerla R, Lenarda M, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1997**,**115**:329-338
- [18]Ilicva LI, Andreeva DH. *Thermochim Acta*, **1995**,**265**:223-231
- [19]Pan H Y, Li Z, Xia Q B, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**(8):1166-1169
- [20]Okumura K, Kobayashi T, Tanaka H, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**44**:325-331