

铬-铈氧化物的催化活性和 掺碱(土)元素的影响

单绍纯 陈少伟 伏羲路

(近代化学系)

摘 要

研究了 Cr-Ce 二元氧化物催化剂对甲苯完全氧化的性能,以及掺碱(土)金属元素对其活性的影响. 实验表明, $\frac{\text{Cr}}{\text{Cr} + \text{Ce}}$ (原子比)在 0.5—0.7 时,催化剂有最佳活性. 碱(土)金属元素的掺入,改善了 Cr-Ce 体系对甲苯完全氧化反应的活性,并随掺入元素的碱性增大而提高. 其中以钾的掺入效果最优. 钾含量的增加,氧化活性随之提高,在 $\frac{\text{K}}{\text{Cr} + \text{Ce}}$ (原子比)=0.05—0.10 时最佳. 再增大钾的含量,无益于催化剂活性的改善.

关键词: 氧化物催化剂, 甲苯氧化, 催化活性

中图法分类号: O643.361

1 前言

用稀土或其他非贵金属(复合)氧化物取代净化工业有机废气的贵金属催化剂具有重要的理论意义和实用价值^[1]. 本文作者曾以甲苯为工业有机废气模拟气,初步研究探讨了稀土与第四周期过渡金属二元氧化物催化剂对甲苯完全氧化性能的规律,得到了 Cr-Ce 体系具有最佳的氧化活性. 并发现,含铈二元过渡金属氧化物催化剂有类似单组份过渡金属氧化物的活性变化规律,又具有更好的氧化反应活性. 不过这种高的活性不能得以保持,在中等转化率时出现负温度效应. 即反应温度上升,甲苯的转化率反而下降的现象. 本文进一步选择最佳的 Cr-Ce 组份比例,并通过掺碱(土)金属元素来提高对甲苯完全氧化的稳定活性.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

将硝酸铬、亚硝酸铈配制成所需计量的混合溶液,等量浸渍于 γ - Al_2O_3 载体(抚顺石油三厂产),经烘干得 A 系列样品的前驱体. 然后经 350°C 分解、 800°C 焙烧制得 A 系列样品. 它们的铬、铈比例列于表 1.

表 1 A 系列样品的铬铈比

样品号	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Cr : Ce (原子比)	1 : 0	0.7 : 0.3	0.5 : 0.5	0.3 : 0.7	0 : 1

以 A₃ 为空白样品,按所需钾含量的氢氧化钾溶液等量浸渍于 A₃ 样品,即为 B 系列样品的前驱体. 然后再经烘干、 600°C 焙烧制得 B 系列样品. B 系列样品中的钾含量列于表 2.

表 2 B 系列样品的钾含量

样品号	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
$\frac{\text{K}}{\text{Cr}+\text{Ce}}$ (原子比)	0	0.05	0.10	0.20	0.40

以 A₃ 为空白样品,按碱(土)元素含量为 $\frac{\text{M}}{\text{Cr}+\text{Ce}}$ (原子比) = 0.10 的碱溶液或碱土硝酸盐溶液等量浸渍于 A₃ 样品得 C 系列样品前驱体,然后经烘干、 600°C 焙烧制得 C 系列样品(表 3).

表 3 C 系列样品的不同掺加元素

样品号	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
掺入元素	—	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba

2.2 活性评价

甲苯完全氧化活性的测定是在微型连续反应器中进行. 甲苯反应气自配,甲苯含量为 0.1%,其余为空气. 催化剂装量为 200mg,空速为 9000h^{-1} . 反应气、尾气用上海分析仪器厂的 102G 气相色谱仪分析,用氢焰检测器检测. 以测定尾气中甲苯残留量,计算出各相应温度下的转化率. 除个别样品发现少量中间氧化物外,一般均只有甲苯峰.

2.3 催化剂前驱体的差热分析

在上海天平仪器厂产的 CDR-1 型差动热分析仪上进行. 量程为 $\pm 100\mu\text{V}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,前驱体装量为 40mg.

催化剂的晶体结构分析是在日本理学电机 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪上进行. $\text{CuK}\alpha$ 线, Ni 片滤波.

3 结果与讨论

3.1 不同 Cr-Ce 组份比例对氧化活性的影响

A 系列样品的甲苯氧化活性对反应温度的曲线示于图 1. 由图可见, 单组份 Cr 的 A₁ 样品对甲苯氧化活性较差; 单组份 Ce 的 A₅ 样品的氧化活性更差; 在反应温度高至 400℃ 时也只有 80% 左右的转化率. 其余二元组份的样品, 其氧化活性都优于单组份 Cr 或 Ce 的样品. 由图 2 可见, 最佳活性样品的 $\frac{Cr}{Cr+Ce}$ (原子比) 在 0.5—0.7 之间. 在 80% 转化率时, 反应温度比纯 Cr 样品低 20℃ 左右; 比纯 Ce 样品低 70℃ 左右. 由此可以认为, 在 Cr-Ce 二元氧化物催化剂中, Cr 组份是作为主催化剂而 Ce 组份是起助剂的作用.

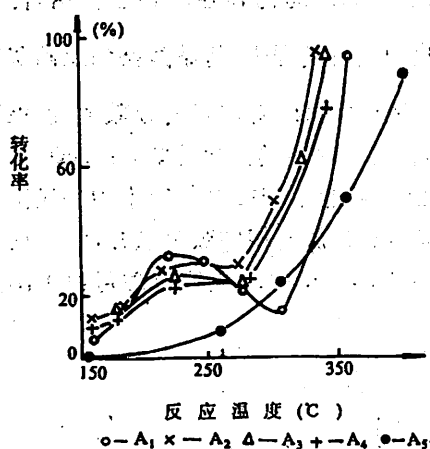


图 1 A 系列样品活性曲线

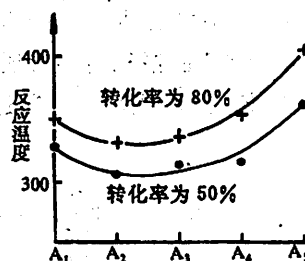


图 2 相同转化率下, 反应温度随 Cr-Ce 比的变化

图 3b-e 为 A₁—A₅ 样品的前驱体 DTA 谱线. 在每条谱线的 100℃ 左右处都有一脱水的吸热峰存在. 在 240℃ 左右, A₅ 样品上未出现差热峰, 但在 A₄—A₁ 样品上出现吸热峰, 并逐渐增大. 也就是说, 240℃ 的吸热峰是随着硝酸铬的出现而出现, 并随其含量的增加而增大. 在 415℃ 左右, A₁ 样品上不出现差热峰, 而 A₂—A₅ 样品上出现吸热峰, 并按 A₂—A₅ 顺序逐渐增大. 即随着样品中的亚硝酸铈的出现而出现, 也随其含量增高而增大. 因此可以认为, 240℃ 和 415℃ 的两个吸热峰分别为硝酸铬和亚硝酸铈的分解峰. 除上述三个吸热峰外, 所有样品升温至 750℃ 都未出现其他放热峰或吸热峰. 这说明样品分解成 Cr 和 Ce 的氧化物后, 未有晶相转变或固相反应等其他热化学物理过程的发生. 从 XRD 实验结果(图 4a)也可以看出, 谱图上仅出现 Cr₂O₃ 和 CeO₂ 及 γ-Al₂O₃ 的弥散衍射峰. 说明以本实验的制备方法得到的 Cr-Ce/γ-Al₂O₃ 催化剂没有发生固相反应生成复合氧化物或盐类, 仅各自以自身较稳定的氧化物, 以高分散的微晶状态存在.

结合前述的不同 Cr-Ce 样品的氧化活性,可以认为,在 A 系列样品中,Cr、Ce 二组份虽未结

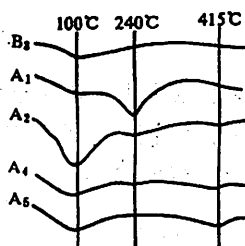


图 3 各样品前驱体的差热谱

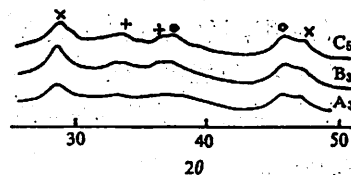
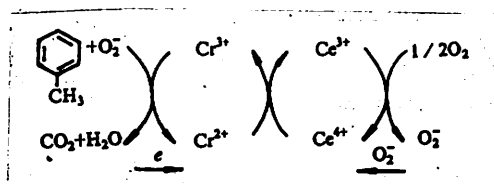


图 4 催化剂样品 X 射线衍射谱

x CeO₂ + Cr₂O₃ o γ-MnO₂

合成复合氧化物等形式,以独立的氧化物状态存在,但是它们之间仍存在着相互作用,使得 $\frac{Cr}{Cr + Ce}$ 在 0.5-0.7 时具有对甲苯氧化最佳活性. 在催化剂制备过程中,将硝酸铬和亚硝酸铈混合溶液等量地浸渍于氧化铝载体上,让 Cr、Ce 能得到充分地混合,有较好的分散度,以保证 Cr 和 Ce 之间的协同作用有一合适的空间位形. Cr₂O₃ 具有较高的烃类活化性能,而 CeO₂ 具有较强的储氧、促进晶格氧活动的性能^[2]. 在甲苯氧化过程中,可能甲苯被 Cr³⁺ 吸附中心吸附并被活化氧化,而 Ce⁴⁺ 使晶格氧转移将还原了的铬氧化,铈本身又从气相中吸附氧并活化,使得氧缺位又得以补充. 从而使反应不断进行. 这样的 Mars-Van, Krevelen 反应机理可由下图示意描述.



3.2 掺钾对铬-铈催化剂活性的影响

B 系列样品的甲苯氧化活性对反应温度的曲线示于图 5. 由图可知,掺入不同含钾量的催化剂,其氧化性能都有不同程度地改善. 图 6 为在甲苯氧化活性分别为 50%、80% 时的反应温度对钾含量的曲线. 由图可见,起初甲苯的氧化活性随着钾含量的增加而明显提高. 当钾含量在 0.05-0.10 时活性最佳. 与未掺入钾的比较,在 50%、80% 转化率时,反应温度都降低了 50℃ 左右. M. Misono 等人对有机物催化氧化的研究认为,催化剂的碱性对其氧化活性起到重要作用. 张岳等人研究了碱金属对氧化锰催化剂活性的影响^[3],得到的结果是钾的掺入抑制了氧化锰对烃类氧化的活性,认为是生成活性较差的锰酸盐所致. 我们的结果是适量钾的掺入能够较大地提高 Cr-Ce 体系样品的甲苯氧化活性. 这可能由于钾的存在有利于电子传递,从而促进 Cr-Ce 体系中甲苯氧化的 Mars-Van Krevelen 机制的进行. 同时钾的存在没有影响 Cr、Ce 氧化物的晶体结构. 在 XRD 谱图上仍显示为 Cr₂O₃ 和 CeO₂ 晶相. 而对于氧化锰催化剂, K/Mn (原子比) 在 0.08 时就产生了抑制烃类氧化的 KMn₈O₁₆ 晶相. 在 0.12 时 KMn₈O₁₆ 变

为主要晶相^[3]。值得注意的是所有掺钾的 Cr-Ce 样品均使反应的“负温度效应”现象消失。

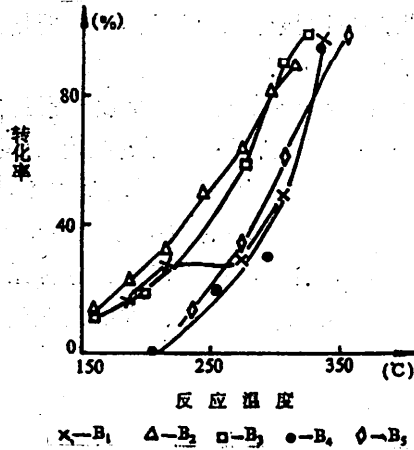


图 5 B 系列样品活性曲线

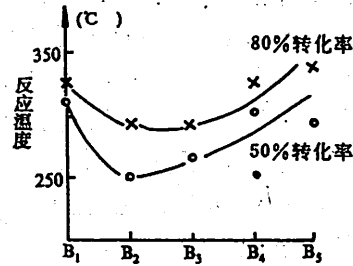


图 6 相同转化率时反应温度随钾含量的变化

3.3 掺碱(土)金属对铬-铈催化剂活性的影响

C 系列样品的甲苯氧化活性与反应温度关系曲线示于图 7。由图可见,碱(土)元素的掺入都可不同程度地改善 Cr-Ce 体系的氧化活性。其中以掺钾的效果最佳。将掺碱(土)元素样品的氧化活性与碱(土)元素样品的第一电离势关联示于图 8。可以发现,随着掺入元素的碱性增强,即第一电离势的降低,它们的氧化活性提高,并基本上接近线性增加。

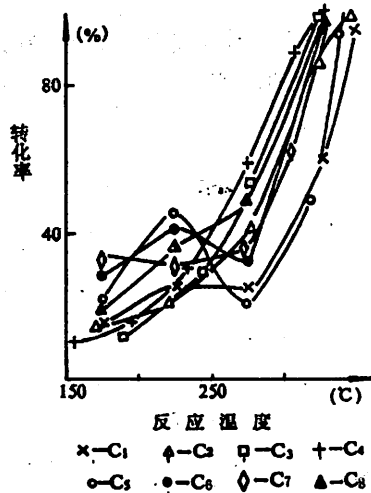


图 7 C 系列样品活性曲线

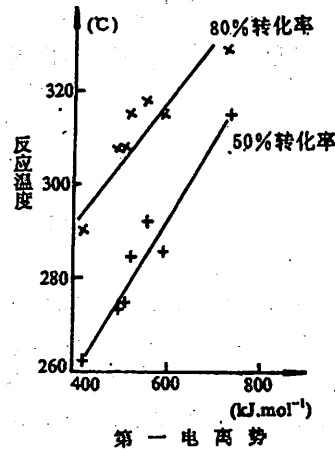


图 8 掺碱(土)样品的催化活性和碱(土)元素第一电离势的关系

在图 3a 中 B₃ 前驱体的 DTA 谱线上,除了 100℃左右的脱水峰外,无其他吸热放热峰存在。在图 4b 中 B₃ 样品的 XRD 谱线上,只有 Cr₂O₃, CeO₂ 和 γ-Al₂O₃ 的谱峰。其他掺碱(土)元素

样品的结果均与 B₃ 类似(例如图 4c 的 C₅ 样品)。这说明掺入的碱(土)元素未与 Cr-Ce 体系样品发生明显的热化学物理过程和晶体结构的改变。其原因很可能是由于掺入的碱(土)元素含量较低,对催化剂的作用不强烈,未对催化剂的整个体相产生明显作用,仅仅作用于催化剂的表相。因此,DTA 和 XRD 难以检测到碱(土)金属元素对表相的影响。

在甲苯完全氧化反应中,Cr-Ce 体系样品的氧化活性随着加入的碱(土)金属元素的碱性增加而增大,可能是较强的碱性元素更有利于促进电子的转移,有利于对苯环的吸附、活化^[4],从而有利于加快甲苯的氧化。由 B 系列样品的氧化活性比较可知,钾的掺入量增加过多,反而对氧化活性的改善不明显。其原因可能是过多的钾元素掩盖了适中的酸中心,使 Mars-Van Krevelen 机制不易进行。也可能与 Cr、Ce 等生成活性较差的化合物。对于碱(土)金属元素的掺入从而改善 Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性的原因,以及在某些情况下将反应活性的负温度效应消除等,均有待于进一步深入研究。

4 结论

(1) Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的甲苯氧化反应活性优于单组份的 Cr 或 Ce 氧化物催化剂。其中尤以 $\frac{\text{Cr}}{\text{Cr} + \text{Ce}}$ (原子比) = 0.5 - 0.7 时活性最佳。

(2) 钾的掺入改善了 Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂对甲苯氧化的反应活性,其中以 $\frac{\text{K}}{\text{Cr} + \text{Ce}}$ (原子比) = 0.05 - 0.10 时效果最显著。

(3) 不同碱(土)金属元素的掺入均能对 Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂的甲苯氧化活性有所改善。氧化活性的提高与碱(土)金属元素的碱性成正变关系,即按 Mg、Ca、Sr、Li、Ba、Na、K 的碱性递增而增高。

(4) Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂中,Cr、Ce 之间存在协同作用,但未形成复合物,仍以各自的稳定的氧化物存在。碱(土)元素的掺入,也未显示出对其晶体结构的改变。

参 考 文 献

- [1] 山添昇,寺冈靖刚,触媒, 25(1983),No. 3,196.
- [2] Misono, M. et al., J. Catal. 88(1986),221.
- [3] 张岳、茅世林、胡克源,环境化学,5(1986),No. 1, 1.
- [4] 千载虎、王恒煜、许昌风,石油化工,16(1987),No. 3,264.

Effect of Alikali(Alikali Earth) Doping on the Catalytic Activity of Cr-Ce/ γ -Al₂O₃ in the Oxidation of Toluene

Shan Shaochun Cheng shaowei Fu Yilu

(Department of Modern Chemistry)

Abstract

The activity for the complete oxidation of toluene on Cr₂O₃-CeO₂/ γ -Al₂O₃ binary oxide catalyst and the effect of alkali or alkali-earth elements doping on the catalyst have been studied. It is shown that the sample with the composition of Cr : (Cr+Ce) (atomic ratio) = 0.5—0.7 possesses relatively higher activity than any others; the behaviors of Cr-Ce oxide catalyst for the oxidation of toluene are improved with alkali or alkali-earth elements doping, and the stronger the basicity, the higher the activity. The sample with the highest activity is one with the composition of K : (Cr+Ce) (atomic ratio) = 0.05—0.1.

Key words: oxide catalysts, toluene oxidation, catalytic activity