Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 3

文章编号: 0253-9837(2010)03-0335-08

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.90903

研究论文: 335~342

Cu-Co/SBA-15催化剂的结构特征及其催化甲苯燃烧性能

赵福真¹,曾鹏晖^{1,2},张广宏³,季生福¹,李成岳¹ ¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京100029 ²中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京102200 ³宁夏师范学院化工系,宁夏固原756000

摘要: 以介孔 SBA-15 分子筛为载体,用等体积共浸渍法制备了不同 Cu/Co 比和不同 Cu-Co 含量的 Cu-Co/SBA-15 催化剂,采用 N₂吸附-脱附、高分辨透射电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和程序升温还原等手段对催化剂进行了表征,并在微型固定床反应器上评价了催化剂催化甲苯燃烧性能.结果表明,所有催化剂仍具有 SBA-15 分子筛的介孔结构, Cu 含量较低时催化剂中存在 Cu-Co-O 固溶体, Cu 含量较高时会形成 CuO. 催化剂表面的 Co 对甲苯催化燃烧有重要的作用,催化剂中的 Cu 可以降低 Co 的还原温度,从而有利于催化剂活性的提高.40%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15 催化剂具有最高的活性,在 285 °C 时可完全催化燃烧消除甲苯.

关键词: 甲苯; 催化燃烧; 铜; 钻; SBA-15分子筛 中图分类号: O643 文献标识码: A

Structure and Catalytic Performance of Cu-Co/SBA-15 Catalyst for Toluene Combustion

ZHAO Fuzhen¹, ZENG Penghui^{1,2}, ZHANG Guanghong³, JI Shengfu^{1,*}, LI Chengyue¹

¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China ²State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China ³Department of Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan 756000, Ningxia, China

Abstract: A series of Cu-Co/SBA-15 catalyst samples with different Cu/Co ratios and Cu-Co contents were prepared by co-impregnation. The structure of the catalyst samples was characterized by N_2 adsorption-desorption, high resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed reduction. The catalytic performance of the catalyst for toluene combustion was evaluated in a fixed-bed microreactor. The results indicated that the mesoporous structure of SBA-15 zeolite was maintained in all the catalyst samples. There were the Cu-Co-O solid solution phase in the samples with low Cu content and the CuO phase in the samples with high Cu content. The Co on the catalyst surface played an important role in toluene combustion. The Cu could decrease the reduction temperature of Co species and promote the catalyst activity. Among all the catalyst samples, 40% (Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15 had the highest catalytic activity for toluene combustion, and toluene could be completely combusted at 285 °C. **Key words:** toluene; catalytic combustion; copper; cobalt; SBA-15 zeolite

一些工业催化反应过程中排放的低浓度芳烃等 挥发性有机物 (VOCs)是主要的大气污染物,它们可 以形成光化学烟雾,使人体发生病变^[1],很多国家都 已制定了严格的环境法规控制 VOCs 的排放.催化 燃烧具有起燃温度低、适用范围广、处理效率高和 无二次污染等优点,成为目前较好的 VOCs 消除方 法之一^[2]. 用于 VOCs 中芳烃催化燃烧的催化剂主 要有负载型贵金属和金属氧化物等. 金属氧化物催 化剂低温活性虽然不如贵金属催化剂, 但它们价格 低廉, 具有很好的应用前景, 因而引起人们极大的兴 趣. Antunes 等^[3]发现 Cu-NaHY 分子筛催化剂具有 较高的甲苯催化燃烧活性, 当 Cu 负载量为 5% 时,

收稿日期: 2009-09-16.

联系人: 季生福. Tel/Fax: (010)64419619; E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn

基金来源:国家自然科学基金(20473009); 宁夏自然科学基金(NC09207).

在 350°C 时甲苯即可完全氧化为 CO₂ 和 H₂O. Kovanda 等^[4]研究表明,甲苯催化燃烧活性随着催 化剂中可还原 Cu 物种的增加而升高. Lu 等^[5]将过 渡金属 Cu, Co, Ni 和 Fe 负载到活性炭上制得的催 化剂用于 VOCs 的催化燃烧,结果表明单金属 Cu 和 Co 都具有较好的催化燃烧性能.

近年来, MCM-41 和 SBA-15 等介孔分子筛由 于具有较大的比表面积和孔径, 有利于催化活性组 分的分散和反应物的扩散, 在一些催化反应中表现 出很好的催化性能, 因而引起人们的广泛关注^[6-8]. Li 等^[9]研究了 MCM-41 负载的 Cu-Mn 催化剂上甲 苯的催化燃烧, 发现载体独特的介孔结构使得催化 剂表现出较高的活性. 而对甲苯催化燃烧具有较高 活性的介孔 SBA-15 分子筛负载的 Cu-Co 催化剂尚 未见报道. 因此, 本文以 SBA-15 为载体, 用等体积 共浸渍法制备了一系列不同 Cu/Co 摩尔比和 Cu-Co 含量的 Cu-Co/SBA-15 催化剂, 在常压连续流动固 定床反应器上评价了催化剂的甲苯催化燃烧性能, 考察了催化活性组分 Cu 和 Co 的摩尔比及其含量 与催化反应性能的关系, 并对催化剂结构进行了深 入研究, 以期对 VOCs 的催化燃烧提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照文献[10]的方法制备介孔 SBA-15 分子筛. 将 4g 三嵌段表面活性剂 P123 (Aldrich, EO₂₀PO₇₀-EO₂₀, *M*_a = 5800) 溶于 90 ml 去离子水中,加入一定 量的 HCl (分析纯) 和正硅酸乙酯 (分析纯),在 40 ℃ 下剧烈搅拌 22 h, 然后将混合液转移到 Teflon 瓶中, 在 100 ℃ 晶化 24 h, 过滤、洗涤和干燥后,在 550 ℃ 焙烧 6 h 以除去模板剂,即制得 SBA-15 分子筛.

采用等体积共浸渍法制备 Cu-Co/SBA-15 催化 剂.取一定量的 SBA-15 分子筛浸渍于计算量的硝 酸铜 (分析纯)和硝酸钴 (分析纯) 混合溶液中,室温 下干燥过夜,120 °C 干燥 3 h,500 °C 焙烧 4 h,即制 得 Cu-Co/SBA-15 催化剂.本文制得了 Cu-Co 含量 为 10%~50% 的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15 和 Cu-Co 含量 为 40%,不同 Cu/Co 摩尔比的 40%(Cu_xCo_{1-x})/ SBA-15 (x = 0~1)两个系列催化剂.

为了考察催化剂的热稳定性,将 Cu-Co 含量为 40%, x = 0.2, 0.25 和 0.8 的 Cu_xCo_{1-x}/SBA-15 三个样

品再经 120 °C 干燥 3 h, 800 °C 焙烧 2 h, 即得 40% (Cu_xCo_{1-x})/SBA-15-800 催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品的 N₂吸附-脱附实验在 Quadrasorb SI 型 吸附仪上进行,样品预先在 350 ℃ 真空处理 5 h. 样 品的比表面积采用 BET 方程计算, 孔体积和孔径分 布采用 BJH 法计算. 高分辨透射电镜 (HRTEM) 观 测在日本 JEOL 公司 JEM-3010 型透射电镜上进行, 加速电压 300 kV. 采用 Brucker D8 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的物相, Cu K_a 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°~90°. X 射线光电 子能谱 (XPS) 测试在 ESCALAB 250 型 (Thermo Electron Co.) X 射线光电子能谱仪上进行, Al Ka为 激发源,通过能为 50 eV, 各个物种的结合能值以 C 1s的 285.0 eV 为校正值. 催化剂表面各原子浓度由 各个元素峰面积乘以其校正因子,然后归一法得到. 程序升温还原 (TPR) 测试在 TPD/R/O 1100 型 (Thermo Electron Co.) 上进行, TCD 检测器. 0.02 g 催化剂预先在 20 ml/min 的 10%O2-90%He 混合气 中于 300 ℃ 预处理 30 min, 然后在 N2 吹扫下冷却 至室温,再切换为 20 ml/min 的 5%H₂-95%N₂ 混合 气, 以 5 ℃/min 的速率升至 600 ℃ 进行 TPR 分析.

1.3 催化剂的评价

催化剂催化甲苯燃烧反应活性评价在微型固定 床石英反应器中进行,反应器内径为6mm.称取粒 径为40~60目的催化剂0.2g装入反应器中部,催化 剂床层上下分别填加小颗粒的石英砂,以减少死体 积.采用空气鼓泡法将甲苯引入反应器,即在反应 温度下,将干燥的空气通过甲苯溶液,并保持甲苯体 积分数为0.1%,反应气空速为34L/(g·h).反应尾气 用北京东西分析仪器有限公司GC-4000A型气相色 谱仪在线分析,FID 检测器,从而可以测得不同反应 温度下的甲苯转化率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构性质

图 1 和图 2 分别是不同 Cu-Co 负载量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15 催化剂和不同 Cu/Co 比的 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 催化剂的 N₂吸附-脱附等温 线和孔径分布. 由图可见,所有样品均表现出 IV 型 吸附等温线,并且具有 H1 型迟滞环. 这说明浸渍





Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of $Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15$ catalyst samples with different Cu-Co contents.

Cu 和 Co 后并未改变 SBA-15 的介孔结构^[10]. 在较高的相对压力 (0.6~0.8) 下, SBA-15 具有 H1 型迟滞环,表明其圆柱形孔道中发生了快速毛细凝聚,迟滞环变形的位置和程度说明了介孔孔径范围和孔径分





Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of SBA-15 and $40\%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15$ catalyst samples with different Cu/Co ratios.

布^[11]. 当负载 Cu 和 Co 后, 迟滞环变得扁平说明孔 径的有序性和规整性降低, 表明 Cu 和 Co 的负载对 SBA-15 的介孔结构有所影响.

表 1 列出了 SBA-15 及 Cu-Co/SBA-15 催化剂

表1 SBA-15及Cu-Co/SBA-15催化剂的组成和织构参数

Table 1 Composition and textural properties of SBA-15 and Cu-Co/SBA-15 catalyst								
Sample	<i>n</i> (Cu)/ <i>n</i> (Cu+Co)	$A_{\rm BET}/({\rm m}^2/{\rm g})$	$V_{\rm p}/({\rm cm}^3/{\rm g})$	$D_{\rm BJH}/{\rm nm}$	<i>d</i> ₃₁₁ /nm			
SBA-15	—	599	0.99	8.8	_			
10%(Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	0.24	507	0.60	7.3	0.24383			
20%(Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	0.24	444	0.55	7.3	0.24395			
30%(Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	0.24	381	0.47	8.0	0.24370			
40%(Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	0.24	297	0.37	8.0	0.24395			
50%(Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	0.24	233	0.30	8.0	0.24370			
40%Cu/SBA-15	1.00	354	0.48	8.0				
40%(Cu _{0.8} Co _{0.2})/SBA-15	0.79	296	0.40	8.0	0.24459			
40%(Cu _{0.75} Co _{0.25})/SBA-15	0.74	279	0.39	8.0	0.24421			
40%(Cu _{0.5} Co _{0.5})/SBA-15	0.48	270	0.37	8.0	0.24396			
40%(Cu _{0.2} Co _{0.8})/SBA-15	0.19	288	0.36	8.0	0.24383			
40%Co/SBA-15	0.00	329	0.39	8.0	0.24358			

的组成和织构参数. 由表可以看出, SBA-15 的比表 面积为 599 m²/g, 孔体积为 0.99 cm³/g, 最可几孔径 为 8.8 nm. 负载活性组分后, 催化剂比表面积、孔体 积和孔径都有所减小. 对于不同 Cu-Co 含量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15 系列催化剂, 比表面积和孔体积 都随着 Cu-Co 含量的增加而逐渐减小, 但孔径基本 保持不变. 而 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 系列催化剂的 比表面积和孔体积随 Cu/Co 比变化的趋势不明显.

2.2 催化剂的形貌

图 3 为部分催化剂的 HRTEM 照片. 由图可见, 当电子束垂直于孔道主轴时催化剂呈条纹状结构 (图(a), (b) 和 (e)), 黑色条纹是分子筛孔壁, 而颜色 较浅部分是分子筛孔道. 当电子束平行于圆柱形孔 道主轴时, 可以看到催化剂呈六角形的多孔结构 (图 (c) 和 (d)). 由图还可以看出, 所有催化剂都具有规 则有序的孔道, 说明载体 SBA-15 的介孔结构未被 破坏. 另外, Cu-Co/SBA-15 样品孔壁厚度约为 4 nm, 与载体 SBA-15 的接近.

2.3 催化剂的物相分析

图 4 为不同 Cu-Co 含量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15 催化剂的 XRD 谱. 由图可以看出, 载体 SBA-15 在 2θ=0.5°~2°范围内出现 3 个衍射峰, 分别对应于 SBA-15 的 (100), (110) 以及 (200) 晶面. 当负载 Cu-Co 后, (100) 晶面衍射峰强度有所减弱, 且向高



图 4 不同 Cu-Co 含量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15 催化剂的 XRD谱

Fig. 4. XRD patterns of $Cu_{0.25}Co_{0.75}$ /SBA-15 catalysts with different Cu-Co contents.

角度方向移动,同时(110)和(200)晶面的衍射峰强度减弱.随着Cu-Co含量的增加,SBA-15的特征衍射峰强度逐渐减弱.这表明Cu-Co的负载对SBA-15结构有所影响.

由图 4 可以看出,各 Cu-Co/SBA-15 催化剂只 在 2*θ*=19.0°, 31.2°, 36.8°, 44.7°, 59.2°和 65.2°处出 现衍射峰,且随着 Cu-Co 含量的增加逐渐增强,这 些峰与 Cu-Co-O 固溶体的特征衍射峰相一致,表明 催化剂中形成了 Cu-Co-O 固溶体.



图 3 不同 Cu-Co/SBA-15 催化剂样品的 HRTEM 照片

Fig. 3. HRTEM images of different Cu-Co/SBA-15 catalyst samples. (a) $10\%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15$; (b) $40\%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15$; (c) $50\%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15$; (d) 40%(Cu/SBA-15; (e) 40%(Cu/SBA-15; (e) 40%(Cu/SBA-15; (f) 40%(Cu/SBA-15

339

图 5 为不同 Cu/Co 比的 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 样品的 XRD 谱.由图可见,当 x = 0,即 40%Co/ SBA-15 催化剂上可观察到 Co₃O₄ (2 θ = 19.0°, 31.2°, 36.9°, 44.8°, 59.4°和 65.4°, JCPDS 42-1467)的特征 衍射峰.随着 x 值的增加,该特征峰有微小的位移. 以最强特征峰 2 θ = 36.9°处为例,当 x = 0时, 2 θ = 36.9°, d_{311} = 0.243 58 nm (见表 1);当 x = 0.2时, 2 θ = 36.8°, d_{311} = 0.243 83 nm;当 x = 0.8时, 2 θ = 36.7°, d_{311} = 0.244 59 nm.可见, d_{311} 偏移最大.当 Cu-Co-O 固溶体形成时,由于 Cu²⁺的半径 (0.062 nm)稍大 于 Co³⁺的半径 (0.052 nm),所以 Cu-Co-O 固溶体的 特征衍射峰稍向低角度发生位移.由图 5 还可以看 出,当 Cu 含量增加到一定程度 ($x \ge 0.5$)时,在 2 θ = 35.5°, 38.8°, 48.7°, 61.7°, 66.2°和 68.1°处出现有 CuO 的特征衍射峰^[12].

Li 等^[13]等发现, 用共沉淀法制备的 CuO-Co₃O₄ 催化剂上形成的 Cu-Co-O 固溶体与 Co₃O₄ 相比, 其



图 5 SBA-15 及 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 系列催化剂样品的 XRD 谱和局部放大谱

Fig. 5. XRD patterns (a) and the magnified patterns (b) of SBA-15 and $40\%(Cu_xCo_{1,x})/SBA-15$ catalysts.

*d*₃₁₁ 值有约有 0.001 nm 的位移. Radwan 等^[14]和 Cesar 等^[15]的研究也表明, Cu 和 Co 可以形成 Cu-Co-O 固溶体. 因此, Cu_xCo_{1-x}/SBA-15 催化剂有 Cu-Co-O 固溶体形成, 有利于改善催化剂的性能.

2.4 催化剂的 XPS 结果

图 6 为不同 Cu/Co 比的40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 催化剂的 Co 2p 和 Cu 2p 谱. 由图 6(a) 可见, 各催 化剂上都有两个主峰, 即 780 eV 附近的 Co 2p_{3/2} 和 795 eV 附近的 Co 2p_{1/2}. 但是, 因为 Co²⁺和 Co³⁺ 具 有相近的结合能, 所以要区分 Co 的价态需要考虑 伴峰的信息. 一般认为, Co²⁺ 化合物具有明显的伴 峰且位置一般比 Co 2p_{3/2} 主峰高 5~6 eV, 而 Co³⁺ 化 合物的伴峰非常微弱并且其位置比主峰高 10~11 eV^[16,17]. 由图 6(a) 可见, 在 785~786 eV 之间有明显 的伴峰, 而 790~791 eV 之间有微弱的伴峰, 由此可 见, Co²⁺和 Co³⁺共存于催化剂表面.

由图 6 (b) 可见, 各催化剂上 Cu 2p3/2 结合能为



图 6 不同 Cu/Co 比的 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 催化剂样品 的 XPS 谱

Fig. 6. XPS spectra of 40% (Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 catalyst samples with different Cu/Co ratios.

933.4 eV, 并出现伴峰, 因此可以认为 Cu 主要以 Cu²⁺形式存在^[18,19].

表 2 给出了催化剂表面元素 XPS 分析结果. 可以看出,对于不同 Cu-Co 含量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/ SBA-15 催化剂,其表面 Si 和 O 元素的电子结合能 及含量变化不大,而表面 Cu 元素的含量随催化剂 中 Cu-Co 负载量的增加而逐渐升高.对于 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 催化剂,其表面 Co 含量在 *x* = 0.25 时最大.

2.5 催化剂对甲苯燃烧反应的催化活性

图 7 为不同 Cu-Co/SBA-15 催化剂上甲苯转化 率随反应温度的变化曲线.由图 7(a)可以看出,当 Cu-Co含量从 10% 增加到 20%时,甲苯转化率明显 升高,继续增加 Cu-Co含量至 40%时,甲苯转化率 变化不大,而当 Cu-Co含量达 50%时,甲苯转化率 反而下降.由此可见,40%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15 催 化剂的活性最高,甲苯转化率为10%时反应温度为 208 ℃,至285 ℃时甲苯可完全转化.

图 7(b) 为 40%Cu_xCo_{1-x}/SBA-15 催化剂上甲苯 转化率随温度变化曲线.可以看出,只含有 Cu 或 Co 的催化剂,相同的甲苯转化率时所需的温度都比 较高,如 40%Co/SBA-15 催化剂上甲苯转化率为 10% 时的反应温度 (T_{10}) 为 259 °C,甲苯转化率为 90% 时的反应温度 (T_{90}) 为 346 °C;而 40%Cu/ SBA-15 催化剂的 T_{10} 和 T_{90} 分别为 243 和 291 °C. 对于含有 Cu-Co 的催化剂,相同甲苯转化率的反应 温度却比较低,40%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15 的催化剂 活性最高.结合 XRD 表征结果可知,当 x \geq 0.5 时, 出现 CuO 的衍射峰.由此可见,CuO 的存在降低了 催化剂的活性.

表 2 催化剂样品的 XPS 结果 Table 2 XPS results of the prepared catalyst samples

Sample	$E_{\rm b}/{ m eV}$			Atomic composition (%)				Cu/Co	
	Cu 2p _{3/2}	Co 2 <i>p</i> _{3/2}	Si 2p	O 1 <i>s</i>	Cu 2p _{3/2}	Co 2 <i>p</i> _{3/2}	Si 2 <i>p</i>	O 1 <i>s</i>	ratio
10% (Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	932.9	780.5	101.4	531.1	0.38	0.99	33.29	65.33	0.38
20% (Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	932.9	780.0	101.3	531.9	0.48	0.94	30.35	68.23	0.51
$30\%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15$	932.8	779.5	101.3	531.1	0.63	1.53	30.78	67.07	0.41
40% (Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	933.4	780.2	101.3	531.1	1.03	2.10	29.10	67.78	049
50% (Cu _{0.25} Co _{0.75})/SBA-15	933.8	780.0	101.1	531.2	1.00	1.73	32.98	64.29	0.57
40%Cu/SBA-15	933.1	0	101.4	531.0	1.70	0	34.96	63.34	_
40%(Cu _{0.8} Co _{0.2})/SBA-15	933.7	780.4	101.5	531.3	1.32	1.16	32.46	65.06	1.14
40% (Cu _{0.75} Co _{0.25})/SBA-15	932.9	780.4	101.5	531.2	1.25	0.83	29.11	68.81	1.51
40%(Cu _{0.5} Co _{0.5})/SBA-15	933.3	780.6	101.5	531.2	1.04	1.13	32.97	64.86	0.92
40%(Cu _{0.2} Co _{0.8})/SBA-15	933.2	780.5	101.8	531.4	0.62	1.06	31.75	66.58	0.58
40%Co/SBA-15	0	780.1	101.6	531.4	0	1.55	33.68	64.77	0





Fig. 7. Variation of toluene conversion with reaction temperature over different catalysts. (a) $Cu_{0.25}Co_{0.75}/SBA-15$ catalysts with different Cu-Co contents; (b) 40% ($Cu_xCo_{1.x}$)/SBA-15 catalysts with different Cu/Co ratios; (c) 40% ($Cu_xCo_{1.x}$)/SBA-15 catalysts calcined at 800 °C. Reaction conditions: φ_0 (toluene) = 0.1%, in air, GHSV = 34 L/(g-h), catalyst 0.2 g.

图 7(c) 为 800 ℃ 焙烧的 40%(Cu_x-Co_{1-x})/SBA-分别为 220 和 2 00 催化剂上甲苯转化率随温度变化曲线.由图 原,后者为 Co³⁺⁻ ,高温 (800 °C) 和低温 (500 °C) 焙烧的催化剂 低说明 Cu 和 C

15-800 催化剂上甲苯转化率随温度变化曲线. 由图 可知, 高温 (800 °C) 和低温 (500 °C) 焙烧的催化剂 对甲苯催化燃烧活性顺序相同, 均为 *x* = 0.25 > *x* = 0.2 > *x* = 0.8. 只是相同甲苯转化率下反应温度有所 升高, 对于 40%(Cu_{0.25}Co_{0.75})/SBA-15 催化剂, 500 °C 焙烧后, 甲苯在 285 °C 完全转化, 而 800 °C 焙烧后, 则甲苯在 340 °C 完全转化. 相同甲苯转化率下温度 相差仅 55 °C, 表明 40%(Cu_xCo_{1-x})/SBA-15 催化剂具 有良好的热稳定性.

2.6 催化剂的氧化还原性能

图 8 为不同 Cu-Co/SBA-15 催化剂样品的 H₂-TPR 谱. 由图 8(a) 可以看到,各催化剂在 181 和 248 °C 附近存在两个还原峰. 研究表明, Cu 物种比 Co 物种较容易还原^[20]. 因此,可以将 181 °C 处的肩 峰归属为 Cu²⁺→Cu⁰ 的还原, 248 °C 处的还原峰可 以归属为 Co³⁺→Co²⁺→Co⁰二步还原峰的重合^[21,22].

由图 8(b) 可见, 当 x = 0 时, 催化剂于 314 和 341 °C 处有两个还原峰, 可以归属为 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow$ Co^{0} 的分步还原^[14]. 但随着 Cu 的加入, 还原峰温度 逐渐降低. 当 x = 0.2 时, 催化剂的两个还原峰温度





分别为 220 和 270 °C,前者归属为 Cu²⁺→Cu⁰ 的还 原,后者为 Co³⁺→Co²⁺→Co⁰ 的还原. 还原温度的降 低说明 Cu 和 Co 之间的相互作用促进了 Co 的还 原^[23]. 当 x 从 0.25 增加到 0.8 时,催化剂只在 265 °C 附近出现一个单峰,归属为 Cu²⁺→Cu⁰ 的还原和 Co³⁺→Co²⁺→Co⁰ 的还原峰的相互重叠. 当 x = 1,即 40%Cu/SBA-15,催化剂只在 265 °C 附近出现一个 还原峰,可以归属为 CuO 颗粒的还原^[24,25],这与 XRD 结果一致.

3 结论

以介孔 SBA-15 分子筛为载体,采用等体积共 浸渍法制备了不同 Cu/Co 比的 40%(Cu_xCo_{1-x})/ SBA-15 (x = 0~1)和不同 Cu-Co 含量的 Cu_{0.25}Co_{0.75}/ SBA-15 两个系列催化剂.催化剂的结构研究表明, 负载 Cu 和 Co 后,样品仍然具有 SBA-15 的介孔结 构,但其比表面积、孔体积和孔径都有所下降.催化 剂中 Cu 含量较低时存在 Cu-Co-O 固溶体, Cu 含量 较高时会形成 CuO 物相,催化剂表面的 Co 对甲苯 催化燃烧有重要的促进作用,而催化剂中的 Cu 可 降低 Co 的还原温度,从而提高催化剂活性.当 Cu:Co 为 0.25:0.75,和 Cu-Co 含量为 40%时, Cu-Co/SBA-15 催化剂活性最高,甲苯在 285 °C 即 可完全转化.

参考文献

- 1 Kim S C, Shim W G. J Hazard Mater, 2008, 154: 310
- 2 张庆豹,赵雷洪,滕波涛,谢云龙,岳雷.催化学报 (Zhang Q B, Zhao L H, Teng B T, Xie Y L, Yue L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 373
- 3 Antunes A P, Ribeiro M F, Silva J M, Ribeiro F R, Magnoux P, Guisnet M. *Appl Catal B*, 2001, **33**: 149
- 4 Kovanda F, Jirátová K, Rymeš J, Koloušek D. *Appl Clay* Sci, 2001, **18**: 71
- 5 Lu C Y, Wey M Y, Chen L I. Appl Catal A, 2007, 325: 163
- 6 Fornes V, Lopez C, Lopez H H, Martínez A. Appl Catal A, 2003, 249: 345
- 7 Nava R, Pawelec B, Morales J, Ortega R A, Fierro J L G. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 118: 189
- 8 Kumar M S, Chen D, Holmen A, Walmsley J C. Catal Today, 2009, 142: 17
- 9 Li W B, Zhuang M, Xiao T C, Green M L H. J Phys Chem B, 2006, 110: 21568
- 10 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. Science, 1998, 279: 548

- 11 Rayo P, Rana M S, Ramirez J, Ancheyta J, Aguilar-Elguezabal A. *Catal Today*, 2008, **130**: 283
- 12 Tang X L, Zhang B C, Li Y, Xu Y D, Xin Q, Shen W J. *Catal Today*, 2004, 93-95: 191
- 13 Li G H, Dai L Z, Lu D S, Peng S Y. J Solid State Chem, 1990, 89: 167
- 14 Radwan N R E, Mokhtar M, El-Shobaky G A. Appl Catal A, 2003, 241: 77
- 15 Cesar D V, Perez C A, Salim V M M, Schmal M. Appl Catal A, 1999, **176**: 205
- 16 Khassin A A, Yurieva T M, Kaichev V V, Bukhtiyarov V I, Budneva A A, Paukshtis E A, Parmon V N. J Mol Catal A, 2001, **175**: 189
- 17 Wen Y X, Zhang Ch B, He H, Yu Y B, Teraoka Y. Catal Today, 2007, 126: 400

- 18 Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H. Appl Catal B, 2005, 56: 87
- 19 Zhu P F, Li J, Zuo Sh F, Zhou R X. Appl Surf Sci, 2008, 255: 2903
- Zou Zh Q , Meng M, Zha Y Q. J Alloys Compd, 2009, 470:
 96
- 21 Tien-Thao N, Zahedi-Niaki M H, Alamdari H, Kaliaguine S. J Catal, 2007, 245: 348
- 22 Kang M, Song M W, Lee C H. Appl Catal A, 2003, 251: 143
- 23 Tien-Thao N, Alamdari H, Zahedi-Niaki M H, Kaliaguine S. Appl Catal A, 2006, 311: 204
- 24 Aguila G, Gracia F, Araya P. Appl Catal A, 2008, 343: 16
- 25 Liu Zh, Amiridis M D, ChenY. J Phys Chem B, 2005, 109: 1251

第六届国际环境催化大会(ICEC6, 2010)

2010年9月12~15日 北京 中国科学院生态环境研究中心主办

第六届国际环境催化大会(6th International Conference on Environmental Catalysis, ICEC6)将于2010年9月12~15日 在北京召开.国际环境催化大会是环境催化领域的高学术水平会议,具有很高的国际知名度.该大会于1995年在意大利 比萨首次举行,随后分别于1998年在美国迈阿密、2001年在日本东京、2005年在德国海德堡、2008年在英国贝尔法斯 特举行,已举办了5届,在环境催化领域产生了很大影响,促进了各国研究者之间的合作与交流.在全球气候变化、环境污 染和能源危机等问题引起广泛关注的背景下,本届大会由中国科学院生态环境研究中心负责主办.中国科学院大连化学 物理研究所李灿院士担任大会主席,中国科学院生态环境研究中心贺泓研究员担任大会组委会共同主席.

本届大会将继承前几届大会的传统,展示近年来环境催化领域在科学和工程上所取得的最新研究进展,推进全球环境催化科学的交流及其在环境保护和发展新能源方面的应用,并为学术界和工业界研究者提供交流和学习的平台.大会将邀请国内外著名学者和专家就环境催化领域的研究和应用前沿进展做精彩报告,详细信息请见会议网站www.icec2010.org或通过电子邮件与我们联系(info@icec2010.org).大会组委会诚挚邀请国内外环境催化领域的专家、学者、技术人员和相关企业参加本届大会.

1. 征文范围

1) 机动车尾气催化净化最新研究进展; 2) 用于空气和水质净化的催化科学和技术; 3) 可持续洁净能源转化过程中的催化科学和技术; 4) 温室气体的催化消除; 5) 涉及绿色化学的催化过程.

2. 征文要求

论文符合主题范围,且未在国内外学术期刊上正式发表.论文详细摘要以A4纸不超过1页为宜.来稿经审阅后将编入会议论文集.部分优秀稿件经审稿后可选择在Catalysis Today和《催化学报》上发表.

欢迎登陆会议主网页(www.icec2010.org)投稿、注册和查看会议筹备进展情况.

3. 重要日期

论文投稿截止
优惠注册截止
酒店预订截止

4. 联系方式

会议咨询热线: 010-62174061, 62180141 会议网址: www.icec2010.org 秘书处: 北京市海淀区中关村南大街1号,友谊宾馆苏园写字楼15-303,中国国际科技会议中心,邮编100873 传真: 010-62180141/2 E-mail: info@icec2010.org 报名办法:请登录 www.icec2010.org 进行网上注册

(第六届国际环境催化大会组委会)