第13卷 第1期 环 境 化 学 Vol.13, No.1
1994年 1月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY January 1994

铜锰钴复合氧化物催化剂对环己烷或苯深度氧化的催化活性

尹 玲 王淑梅 胡克源

(中国科学院生态环境研究中心，北京，100085)

摘 要

本文应用了研究相图与床层温差评价催化活性的方法，研究了在催化深度氧化环己烷或苯的反应中，铜、锰、钴三元氧化物催化剂体系的组成与催化活性的关系．用反应物在催化剂上起燃温度的等温图，描绘出该体系氧化物催化剂对环己烷或苯的催化氧化活性的分布．所得结果指导了用于净化苯系物废气所需催化剂的研制．

关键词：铜、锰、钴复合氧化物催化剂，催化活性，环己烷，苯．

催化燃烧是一种消除有机废气污染的有效方法，催化剂是催化燃烧技术的关键之一．贵金属铂、钯催化剂的活性高，寿命长，适应性广，故多为工业化国家的环保技术所采用．但铂、钯等贵金属价格昂贵，又多依赖进口，在我国推广使用有一定困难．因此，多致力于开发贱金属氧化物催化剂．本课题组曾研制了氧化碳氢含氧衍生物有高活性的贱金属氧化物催化剂[1,2]，但对饱和烃与芳烃的催化氧化活性欠佳．本文应用类似研究多元体系相图的方法，将催化活性作为体系性质因变量，系统地考察了铜、锰、钴三元氧化物催化剂体系的组成对其在深度氧化环己烷或苯的催化反应活性的影响，根据实验结果，绘制了三元氧化物体系的组成——催化活性分布图．

实 验 部 分

1．催化剂的制备

催化剂的制备采用室温共沉淀法，90℃老化3h，滤去母液，并用蒸馏水洗净沉淀物．90℃干燥后粉碎、压制成型，于560℃焙烧6h得到催化剂，再经破碎、筛分出2—3mm的颗粒做为样品备用．

2．催化剂的活性评价

（1）原料气是用空气将给定恒温挥发器中的环己烷或苯的饱和蒸气带出，再经空气稀释到所需浓度后进入反应器．

反应器为微型积分反应器，由直径20mm的石英管制成，内插直径8mm热电偶套管，在反应器恒温区填装5ml催化剂，层高20mm．由带控温系统的管式炉加热．反

应气流空速6000h^{-1}．反应气中环己烷或苯的浓度分别为体积的0.7%或0.38%．

（2）采用床层温差热谱法，测定有机物（环己烷或苯）在催化床上的起燃温度，评价催化剂的活性[1]．其原理是将差热分析的两对热电偶分别置于催化床入口和出口，测定进气温度（T）和催化床出口与入口的温差，即床层温差（ΔT），记录床层温差热谱线．反应气通过催化床时，如未产生明显氧化反应，床层无明显温差；但当温度升至足以使催化氧化有机物的反应激烈进行时，释放出的热量猛增，使催化床的温度沿床层迅速升高，床层热谱图上的温差曲线出现转折．与转折点相应的催化床进口温度，即为所考察有机物在催化剂上的起燃温度．对同一种有机物，在不同的催化剂上催化氧化的起燃温度不同，催化活性越高，起燃温度就越低．测定起燃温度的同时，分析该温度下反应气中总有机碳的去除率约为40%．用床层温差热谱法得到的催化活性变化规律，与测定反应气中有机物去除率所得结果完全一致．

结　果　与　讨　论

按图1中各点的组成，制备不同原子比率的铜、锰、钴氧化物催化剂．它们的催化活性评价结果列于表1．表中氧化物组成用相应金属元素的符号表示，元素符号的下角标表示氧化物中金属元素的原子配比；$T_{环起}$和$T_{苯起}$分别表示环已烷和苯在氧化物催化剂上催化深度氧化的起燃温度．

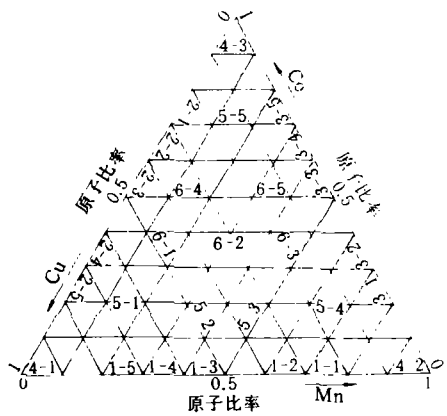

图1　铜锰钴氧化物催化剂在三元体系原子组成图中的分布

（图中标号为催化剂编号）

Fig.1 The distribution of points representing catalyts composition in the atomic *composition diagram of three components system* of Cu,Mn,Co oxides

1．二元氧化物催化剂的组成与催化活性的关系

图2给出了铜-锰、钴-锰、钴-铜二元氧化物催化剂，在催化深度氧化环已烷或苯的反应中，组成与催化活性的关系．图中还给出了单一铜、锰、钴氧化物对环已烷或苯深度氧化的催化活性．

（1）在环已烷或苯的催化深度氧化反应中，二元组成的氧化物催化活性均高于单一组成的氧化物催化剂．在这两个反应中，单一组成氧化物的催化活性顺序是：氧化锰＞氧化钴＞氧化铜；相应的起燃温度为：$T_{环起}$177℃，199℃，235℃；$T_{苯起}$177℃，191℃，221℃．氧化物中加入第二组分能使催化剂的活性提高，二元氧化物体系的催化活性顺序是：铜-锰体系＞钴-锰体系＞钴-铜体系．

（2）在环已烷的深度氧化反应中，二元组成的氧化物体系都有一个催化活性最高的组成．铜-锰体系的催化剂随Mn:Cu原子比由0:1到1:1有相当大幅度的变化；环已烷在催化剂作用下，起燃温度从235℃降至143℃，具最高催化活性的组成是Mn:Cu原子比

表 1 铜、锰、钴氧化物催化剂的活性评价

Table 1 Activity evaluation of Cu,Mn,Co oxides catalysts

催化剂编号	组成与原子配比	$T_{环起}$(℃)	$T_{苯起}$(℃)	催化剂编号	组成与原子配比	$T_{环起}$(℃)	$T_{苯起}$(℃)
1-1	$Cu_1:Mn_3$	165	148	3-5	$Co_3:Mn_1$	155	172
1-2	$Cu_1:Mn_2$	158	141	4-1	Cu	235	221
1-3	$Cu_1:Mn_1$	143	128	4-2	Mn	179	177
1-4	$Cu_2:Mn_1$	155	135	4-3	Co	199	191
1-5	$Cu_3:Mn_1$	162	141	5-1	$Cu_4:Mn_1:Co_1$	191	170
2-1	$Cu_1:Co_3$	155	179	5-2	$Cu_3:Mn_2:Co_1$	177	167
2-2	$Cu_1:Co_2$	162	179	5-3	$Cu_2:Mn_3:Co_1$	175	145
2-3	$Cu_1:Co_1$	179	192	5-4	$Cu_1:Mn_4:Co_1$	172	155
2-4	$Cu_2:Co_1$	184	182	5-5	$Cu_{0.5}:Mn_{3.4}:Co_{2.1}$	150	155
2-5	$Cu_3:Co_5$	184	182	6-1	$Cu_{1.5}:Mn_{3.5}:Co_1$	172	158
3-1	$Co_1:Mn_3$	172	160	6-2	$Cu_1:Mn_1:Co_1$	172	160
3-2	$Co_1:Mn_2$	172	172	6-3	$Cu_{3.5}:Mn_{1.5}:Co_1$	172	153
3-3	$Co_1:Mn_1$	162	184	6-4	$Cu_{3.7}:Mn_{0.3}:Co_1$	165	145
3-4	$Co_2:Mn_1$	155	170	6-5	$Cu_{3.3}:Mn_{3.7}:Co_1$	165	150

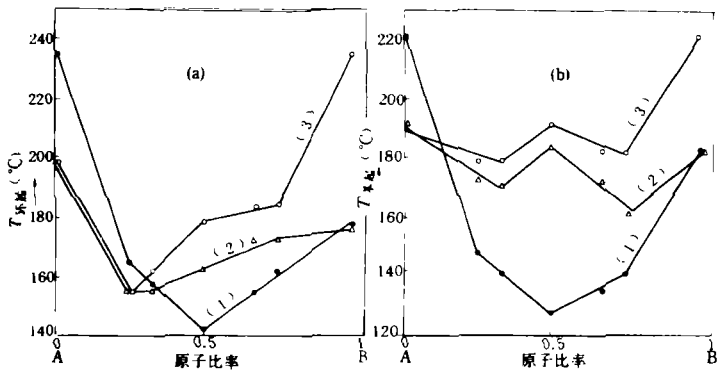

图 2 二元复合氧化物催化剂组成与活性的关系

a. 环己烷, b. 苯

(1) Cu-Mn体系: A_{Cu}, B_{Mn}; (2) Co-Mn体系: A_{Co}, B_{Mn}; (3) Cu-Co体系: A_{Co}, B_{Cu}

Fig. 2 Dependence of catalyst activity for cyclohexane or benzene deep oxidation on the composition of two components catalysts system of Cu,Mn,Co oxides

为1:1。含钴的二元组成体系，最高活性的催化组成在高钴区内，二元组成Co:Mn或Co:Cu的原子比约为3:1。在相应催化剂存在时，环己烷的起燃温度为155℃。

(3) 在苯的催化深度氧化反应中，Cu-Mn二元组成的氧化物体系，Cu:Mn为1:1的催化剂，催化活性最高，苯的起燃温度为128℃。这一组成的催化剂，对环己烷与苯都具最高的催化活性。含钴的二元氧化物体系，组成对催化活性的影响趋势不同于环己烷的催化深度氧化反应，每个含钴的二元体系都分别具有两个较高的催化活性组成，其Co:Mn或Co:Cu的原子比都是2:1和3:1。

2. 铜、锰、钴三元复合氧化物催化剂组成与催化活性的关系

将反应物环己烷或苯在铜、锰、钴三元复合氧化物催化剂作用下的起燃温度与催化

剂组成，投影在Cu-Mn-$T_{环起}$或Cu-Mn-$T_{苯起}$面上，得到等钴含量时，不同铜、锰、钴三元复合氧化物组成与催化活性的关系（图 3）.

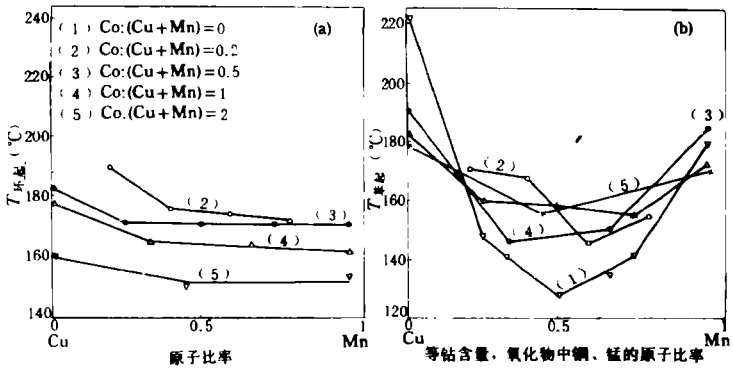

图 3　三元复合氧化物催化剂组成与活性的关系

a. 环己烷，b. 苯

Co:(Cu+Mn)分别为：(1)0,(2)0.2,(3)0.5,(4)1,(5)2(原子比)

Fig. 3　Dependence of catalytic activity for cyclohexane or benzene deep oxidation on the composition of three components system of Cu,Mn,Co oxides

（1）在环己烷催化深度氧化反应中，铜、锰、钴三元复合氧化物的催化活性随钴含量增加而提高（图3 a）. 当钴与铜-锰总量原子比[Co:(Cu + Mn)]由0.2增加到 2 时，环己烷的起燃温度降低了20—25℃. 另外，对比图4 a 的结果，还可以看出，当Co:(Cu + Mn) 由0.2降到0时，随钴含量的减少，催化活性也提高，环己烷的起燃温度最低可为143℃. 固定三元复合氧化物中钴的含量，考察铜、锰含量变化对催化活性的影响，其活性随着氧化物中Mn:Cu＞0.67的比率，三元复合氧化物的催化活性不受铜锰含量的影响趋于稳定.

（2）图3 b给出的苯催化深度氧化的起燃温度在Cu-Mn-$T_{苯起}$面上的投影，由于在苯的深度氧化反应中铜、锰、钴三种金属原子的交互作用对催化活性影响较大，不易明显地从图中看出三元氧化物体系的组成对催化活性影响的规律和趋势，但通过图 4 b苯起燃等温线仍可知它们内在的关系和规律.

（3）用以上同样的方法，对两种不同的反应物分别作出三元复合氧化物催化剂的组成与环己烷或苯起燃温度在Co-Cu-$T_{环起}$和Co-Mn-$T_{环起}$或Co-Cu-$T_{苯起}$和 Co-Mn-$T_{苯起}$面上的投影图，从这些投影图上用内插法找出具有相同起燃温度的催化剂的不同组成，在Cu-Mn-Co图上将各等起燃温度的组成点连接起来，得到铜-锰-钴三元复合氧化物体系的催化剂，在环己烷或苯催化深度氧化反应中的活性分布，描绘出铜、锰、钴三元复合氧化物的组成与催化活性的关系（图 4）.

图4 a 的结果表明：单一氧化物的催化活性最低，相应催化深度氧化环己烷的起燃温度最高. 当单一氧化物中加入第二组分，催化活性提高，在每个二元氧化物体系中都有一个氧化环己烷的最高催化活性的组成. 而二元体系中掺杂第三组成后，也可使催化活性提高. 在图4 a 上，当组成点由顶端向体系内移动时，催化活性迅速提高. 在这个三

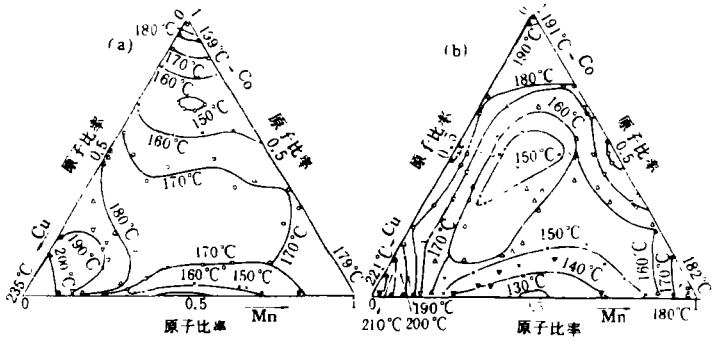

图 4 催化活性在三元体系氧化物中的分布
a. 环己烷, b. 苯

Fig. 4 The distribution of iso-ignition-temperature lines of cyclohexane or benzene in the composition diagram of three components system of Cu,Mn,Co oxides

元氧化物体系中，存在着两个高活性区。一个是低钴含量时，铜、锰原子比相近的二元和三元组成的氧化物区，这个区内环己烷的起燃温度在150℃以下。另一个高活性区在含钴量约70%，铜、锰原子比相近的三元氧化物区，环己烷的起燃温度150℃内。

（4）对于苯的催化深度氧化，图4b表明在铜、锰、钴三元体系中有两个高活性组成区域，它们在Co:(Cu+Mn)原子比约为1、且Cu:Mn为0.25—4，以及低钴区Cu:Mn为0.25—4的范围内，这两个组成区域内环己烷的起燃温度低于150℃。最高活性组成在原子比Cu:Mn接近1的低钴含量向无钴过渡的区域内，在该区内的铜、锰、钴氧化物上。苯的催化深度氧化起燃温度不超过130℃。在高铜、高锰和高钴组成的氧化物上，苯的催化深度氧化起燃温度都在170℃以上，属于相对低活性区。

（5）铜、锰、钴三元氧化物组成的催化活性分布图，为催化剂的研制提供了依据，按原子组成Cu:Mn:Co为1.5:2.5:1的配方制备的催化剂，环己烷或苯催化深度氧化的起燃温度分别为177℃和158℃，与从活性分布图中得到的结果（环己烷在170—180℃，苯在150—160℃范围内）相同。在这一组成与催化活性研究的基础上，进一步改善铜、锰、钴三元氧化物的催化性能，在治理塑料印刷工业甲苯废气治理中得以应用。

参 考 文 献

〔1〕王建国，尹玲，王淑梅等，1985. 锰-碱金属复合氧化物催化剂，环境化学，4(2)：7—13
〔2〕尹玲，张秋波，李忠等，1986. 湿式催化氧化有机废水铜锰铁氧化物催化剂的研制. 环境科学，7(3)：9

1992年6月29日收到。

STUDY ON THE CATALYTIC OXIDATION OF CYCLOHEXANE OR BENZENE OVER THE COMPLEX CATALYSTS OF COPPER MANGANESE COBALT OXIDES

Yin Ling　　*Wang Shumei*　　*Hu Keyuan*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The dependence of catalytic activity on the composition of Cu, Mn, Co oxides catalyst, in deep oxidation of cyclohexane or benzene, were investigated by the method usually applied to phase diagram study. The ignition temperature of reactant over the catalyst was measured by a modified differential thermal analysis within the catalyst bed. The correlation of the catalyst activity and its composition was described as iso-ignition-temperature lines, projected on the composition diagram of the three components Cu, Mn, Co oxides system. The activity-composition diagram guided the preparation of required catalyst for purifing waste gases containing benzene analogues.

Keywords: Cu. Mn. Co complex oxides catalysts, catalytic activity, cyclohexane, benzene.