



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003046

中图分类号 X701

文献标识码 A

张婷婷, 卜龙利, 宁轲, 等. 催化剂载体的优化及微波催化燃烧甲苯特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3468-3479.

ZHANG Tingting, BO Longli, NING Ke, et al. Catalyst carriers optimization and characteristics of microwave catalytic combustion of toluene[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3468-3479.

催化剂载体的优化及微波催化燃烧甲苯特性

张婷婷¹, 卜龙利^{1,2,3,*}, 宁轲¹, 刘双¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 教育部西北水资源与环境生态重点实验室, 西安 710055

3. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

第一作者: 张婷婷(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制。E-mail: 1592182287@qq.com

*通信作者: 卜龙利(1973—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 大气污染控制。E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

摘要 为提高催化剂活性、增强催化剂稳定性, 以蜂窝状堇青石、莫来石和碳纤维锆铬刚玉 3 种载体为研究对象, 采用浸渍法制备了 Cu-Mn-Ce 负载型催化剂; 在微波催化燃烧甲苯性能测试和催化剂表征的基础上, 对载体及其负载催化剂进行了综合评价, 以期为微波催化燃烧 VOCs 技术的应用寻找性能良好的催化剂载体。结果表明: Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的催化活性与稳定性最好, Cu-Mn-Ce/莫来石次之, Cu-Mn-Ce/堇青石最差; 在微波功率 50 W、床层高度 100 mm、进气量为 $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 和进气浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的参数条件下, 3 种优化制备的催化剂对甲苯的降解率分别为 98%、98% 和 90%。Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的优化制备条件为质量分数 4.50% 活性组分负载量、450 °C 焙烧温度和 4~5 h 焙烧时间, 良好的吸波性能、一定的吸附能力、最多尖晶石活性组分的存在、碳纤维的协同作用以及刚玉载体良好的耐高温性是其高催化活性的保障。高温对催化剂的孔隙结构有显著影响; 减小其比表面积和孔容, 可导致活性组分颗粒在催化剂表面团聚, 但却有利于活性组分晶体的生成, 从而有助于污染物降解。Cu-Mn-Ce/堇青石的催化活性受活性组分负载量和焙烧时间的影响显著, 虽然其对甲苯的降解效果较差, 但低廉的价格使其具有一定的市场应用潜力。3 种催化剂最佳制备条件的研究可为高性能吸波型催化剂的制备提供参考。

关键词 微波催化燃烧; 甲苯; 载体比选; 催化活性; 表征

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 包括苯系物、烷烃、醇类、醛类、酮类和酯类等, 主要来源于包装印刷、喷漆、橡胶、制鞋和石油化工等行业的废气排放以及汽车尾气和室内装修挥发等, VOCs 对大气造成污染的同时也危害人类健康^[1]。当前我国 VOCs 废气处置主要集中在末端治理, 治理方法包括吸收法^[2]、吸附法^[3]、蓄热式热力氧化 (RTO)^[4] 和催化燃烧 (RCO)^[5] 等。吸收法与吸附法仅是物理转移了 VOCs, 还需要对吸收液和吸附剂进行二次处理; RTO 技术因污染物被彻底氧化而具有高净化效率, 但一次性成本投入大且运作费用高; 催化燃烧技术因设备简单易控、燃烧温度低和二次污染少等优点而适合于小气量、中高浓度且无回收利用价值的 VOCs 废气处理^[6-7], 在工业 VOCs 废气治理中具有明显的竞争优势^[8]。传统催化燃烧装置多采用电加热或添加燃料来维持催化剂床层温度, 但电加热存在升降温缓慢、加热不均匀及加热棒

收稿日期: 2020-03-09; 录用日期: 2020-04-21

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究基金资助项目 (2009JM7004)

易腐蚀等缺点。微波加热则无需加热棒类材料，它通过独立隔绝的微波装置将微波能直接传送到催化剂，在其表面实现电磁能向热能的转换，具有靶向加热、升降温迅速和加热均匀等特点；而且微波装置自动化控制程度高，微波功率连续可调^[9]。因此，利用微波加热代替电加热应用于 VOCs 的催化燃烧引起了众多学者的关注。许多研究^[10-13]证实了微波催化燃烧 VOCs 时具有热点效应、能耗低、功率可控和矿化率高等特点。与传统电加热相比，微波加热所需的床层温度更低^[14]，能耗仅为电加热的 1/2^[15]。

在微波催化燃烧技术中，由非贵金属 (Cu、Mn、Co 等) 和稀土元素 (Ce、La 等) 复合而成的金属氧化物不仅价格低廉、抗中毒能力强，而且具有良好的吸波性能，可形成高温热点，从而有助于污染物的氧化降解^[16]。因此，该类催化活性组分的研究更受关注并具有良好的应用前景^[17-18]。本课题组将 Cu-Mn-Ce 复合金属氧化物负载于颗粒态分子筛^[19] 和蜂窝状堇青石^[15] 上开展微波催化燃烧甲苯的特性研究，验证了 Cu-Mn-Ce 复合氧化物对甲苯具有良好的催化氧化活性。与粉末、颗粒态催化剂相比，蜂窝状催化剂因床层阻力小、机械强度高、耐高温以及不易变形等优点而适用于工业 VOCs 废气的治理。目前，市场上应用广泛的是蜂窝状堇青石载体，然而堇青石载体较差的吸附性和极差的吸波性限制着高活性吸波型催化剂的制备。因此，有必要对蜂窝状催化剂载体进行比选研究，以此推动微波催化燃烧技术的向前发展和早日市场应用，目前关于这方面的研究还鲜有报道。

本研究选取蜂窝状堇青石 ($MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、莫来石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 和碳纤维锆铬刚玉 (3% 碳) 3 种载体为研究对象，采用等体积浸渍法负载 Cu-Mn-Ce 活性组分制备催化剂；选取典型 VOCs——甲苯为目标污染物，开展催化剂制备条件优化及微波催化燃烧甲苯的稳定性实验研究，并在催化剂表征及物性的测试基础上，对载体及催化剂进行综合评价，以期为高性能吸波型催化剂的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料与试剂包括：蜂窝状堇青石、碳纤维锆铬刚玉，尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm，购自萍乡市华耀环保化工填料有限公司；蜂窝状莫来石，尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm，购自江西国瓷环保科技有限公司；甲苯，分析纯，购自天津市科密欧化学试剂开发中心；硝酸铜，分析纯，购自天津大茂化学试剂厂；50% 硝酸锰，分析纯，购自成都联合化工医药有限责任公司；硝酸铈，分析纯，购自上海山浦化工有限公司；其他分析纯级化学试剂，均购自国内试剂厂。

1.2 催化剂的制备与表征

3 种蜂窝状载体首先浸渍于 5% 稀硝酸溶液中 24 h，然后用去离子水洗至中性以清除杂质和浮灰，同时增加载体表面积和活性组分的附着位点^[20-21]；在测试载体的吸水率时，根据吸水率配制载体所需要吸附的金属盐溶液质量，然后将酸洗烘干后的载体置于特定比例 (表 1) 混合的金属盐溶液中进行等体积浸渍，即将载体一侧先浸入盐溶液中浸渍，吸收完全后，再将载体另一侧浸入，载体上下倒置多次，以使载体每处均匀地吸收浸渍液；浸渍液被完全吸收后，将载体自然晾干，然后在烘箱温度 90 ℃ 的条件下，过夜烘干；烘干后的样品置于马弗炉内给定温度下，焙烧数小时，自然冷却后，即得负

表 1 催化剂制备条件

Table 1 Variable of conditions in the process of catalyst preparation

$m(\text{Cu}):m(\text{Mn}):m(\text{Ce})$	Cu 负载量/%	焙烧温度/℃	焙烧时间/h
3:3:1	1.25	400	3
3:3:1	2.50	450	4
3:3:1	3.25	500	5
3:3:1	4.50	550	6
3:3:1	5.00	—	—

载型蜂窝催化剂^[22]。活性组分负载量、焙烧温度与焙烧时间3因素变化见表1,其中 $m(\text{Cu}):m(\text{Mn}):m(\text{Ce})$ 值为课题组前期研究成果^[23]。

催化剂表面形貌、活性组分粒径及分布情况通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6510LV型, 日本电子)进行观察;比表面积及孔容、孔径采用比表面积测试仪(BET, V-sorb2800P型, 北京金埃谱公司)进行检测;催化剂晶体组成及种类由X射线衍射仪(XRD, D/MAX-2400型, 日本理学)测试分析。

1.3 实验装置与方法

实验装置流程如图1所示,主要由气体发生装置、微波单模腔发生装置(ZDM-2, 南京汇研微波系统工程有限)、固定床反应器、测温仪器和尾气吸收装置组成。微波单模腔装置由功率源、环行器隔离保护装置、微波检波及驻波调节系统、单模谐振腔和终端调谐波导系统等组合而成,微波通过耦合激励形成单一分布模式,然后通过矩形波导管传输,在谐振腔内形成一个高功率密度的稳定微波场。固定床反应器主体是长360 mm、内径32 mm和底端装有多孔筛板的石英管,将100 mm高的圆柱状蜂窝催化剂装入石英管中即组成固定床反应器。实验时,固定床反应器垂直插入单模谐振腔体中,k-型铠装热电偶探针由反应器顶部插入床层,温控仪示数表示催化剂表面温度变化;空气经干燥柱(变色硅胶)和活性炭柱分别吸附水分及有机物后,由气体流量计定量控制,随后携带微量进样器均匀注入的液态甲苯进入蒸发瓶中汽化;空气和气态甲苯在缓冲瓶中混合均匀后,进入固定床反应器进行微波催化燃烧反应,反应前、后的甲苯气体通过采样口取样,以测试其浓度变化,尾气先后经有机溶剂与碱液吸收后排空。

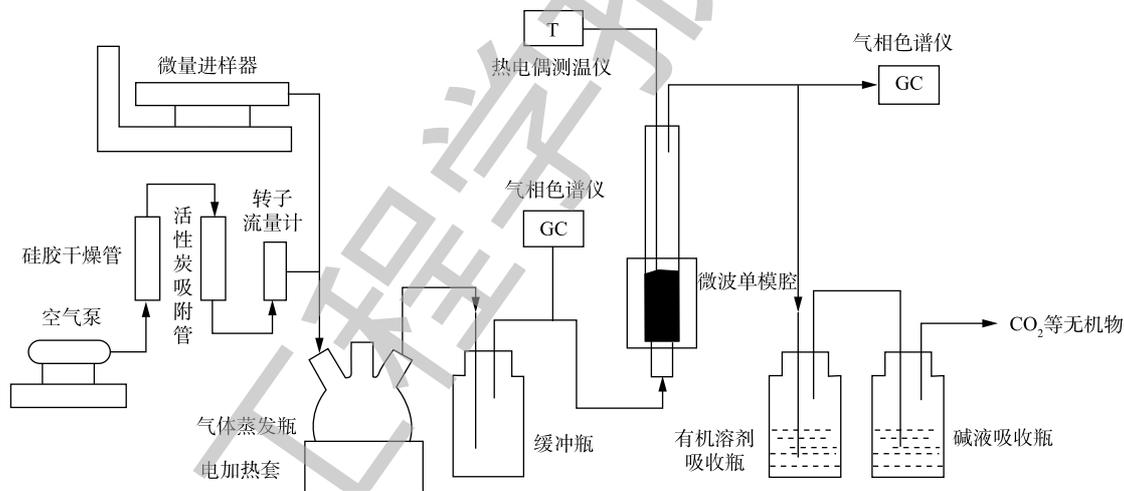


图1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus

针对3种不同的载体,实验探究了活性组分的负载量(以Cu计,质量分数为1.25%、2.50%、3.25%、4.50%和5.00%)、焙烧温度(400、450、500和550℃)和焙烧时间(3、4、5和6h)变化对催化剂活性的影响。在各自最优制备条件下,通过6次重复性实验,考察3种催化剂的稳定性,在物性测试基础上,对载体和催化剂进行综合评价。

1.4 分析方法

实验过程中的甲苯气体浓度由气相色谱仪(Agilent 6890N)测定,使用火焰离子检测器(FID)。气相色谱检测条件^[24]为:柱箱初始温度100℃,以每分钟20℃的速率升温至180℃后,平衡3min,进样口温度190℃,检测器温度300℃;载气为氮气,进样量为300 μL,选择分流进样模式,其分流比为50:1。为保证实验数据的准确性,本研究进行了多次重复性实验以排除实验误差,所得数

据为多次实验的平均数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

本研究对 3 种蜂窝陶瓷载体及其 Cu-Mn-Ce 负载型催化剂在微波场中 (微波功率 100 W) 的升温速率进行了测试, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 3 种载体的吸波性能均很差, 而碳纤维锆铬刚玉的吸波能力略好于堇青石和莫来石, 主要是因为吸波材料碳纤维 (3%) 的存在。3 种催化剂的吸波升温速率明显大于各自载体的升温速率, 证明负载的 Cu-Mn-Ce 活性组分具有良好的吸波性, 显著增加了催化剂的吸波性能。3 种催化剂吸波升温的强弱顺序为 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉 > Cu-Mn-Ce/莫来石 > Cu-Mn-Ce/堇青石, 这是因为 3 种载体表现出不同的吸波性能, 在活性组分吸波的同时, 载体也有一定的吸波作用。另外, Cu-Mn-Ce 活性组分良好的吸波性能还可在催化剂表面形成局部的高温热点, 从而有利于甲苯的催化燃烧降解。

实验对 3 种载体、新制备的催化剂和稳定性实验后催化剂的表面形貌及活性组分分布分别进行了 SEM 表征观察, 结果见图 3。由图 3(a)、图 3(d)、图 3(g) 可见, 3 种蜂窝载体均由片状颗粒压制而成, 表面凹凸不平且存在微孔和缝隙, 这与蜂窝载体的制备工艺有关。载体的凹凸处和缝隙有利于活性组分的附着, 而微孔结构则保证其具有一定的吸水率而有利于活性组分的浸渍法负载。新制备的 3 种催化剂 (3(b)、图 3(e)、图 3(h)) 表面可以看到更大更明显的孔隙结构和不均匀的活性组分分布, 这可能与催化剂在制备过程中的高温焙烧和载体的孔隙结构相关。Cu-Mn-Ce/堇青石的活性组分以颗粒态分布在载体表面, 但 Cu-Mn-Ce/莫来石和 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉表面则明显地观察到微米级的棒状活性组分颗粒, 这些颗粒密集地分布在缝隙和微孔周围。不同的形貌差异与不均匀的活性组分分布虽然与 SEM 表征时所选截面的不同有关, 但证实了载体表面颗粒和棒状活性组分的存在与不均匀分布。在微波催化燃烧甲苯稳定性实验后 (6 次重复性活性实验), 催化剂 (3(c)、图 3(f)、图 3(i)) 表面孔隙更加明显且尺寸变大, 活性组分颗粒团聚而直径增大。另外, Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉表面还观察到了明显的烧结现象和由此引起的微孔数量减少与大孔尺寸增加。因此, SEM 表征证实了催化剂表面的活性组分颗粒的不均匀分布, 证实微波催化燃烧反应会对催化剂的微孔结构造成影响并引起活性组分颗粒的团聚和尺寸变大。上述结果表明, 一段时间的高温反应后, 催化剂结构趋于稳定, 催化剂活性受结构变化的影响将会变小。

为分析催化剂结构变化对其吸附性能的影响, 对新催化剂、使用后催化剂的比表面积、孔容和孔径变化进行了 BET 测试, 结果如表 2 和图 4 所示。

由表 2 和图 4 可知, 3 种催化剂使用前后的比表面积、孔容和平均孔径均发生了明显的变化。新催化剂的比表面积由大到小依次为 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉 > Cu-Mn-Ce/莫来石 > Cu-Mn-Ce/堇青石, 比表面积与吸附能力呈正相关关系, 有利于污染物的吸附与降解。催化燃烧反应后, 催化剂比表面积急剧减少 (见表 2), 证明其吸附能力显著降低。使用后, 催化剂吸附量的减少 (图 4) 也

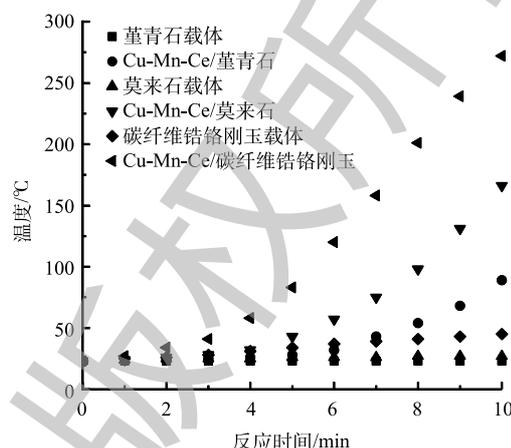


图 2 微波场中载体与催化剂升温曲线

Fig. 2 Temperature-rising curves of the carriers and catalysts under microwave irradiation

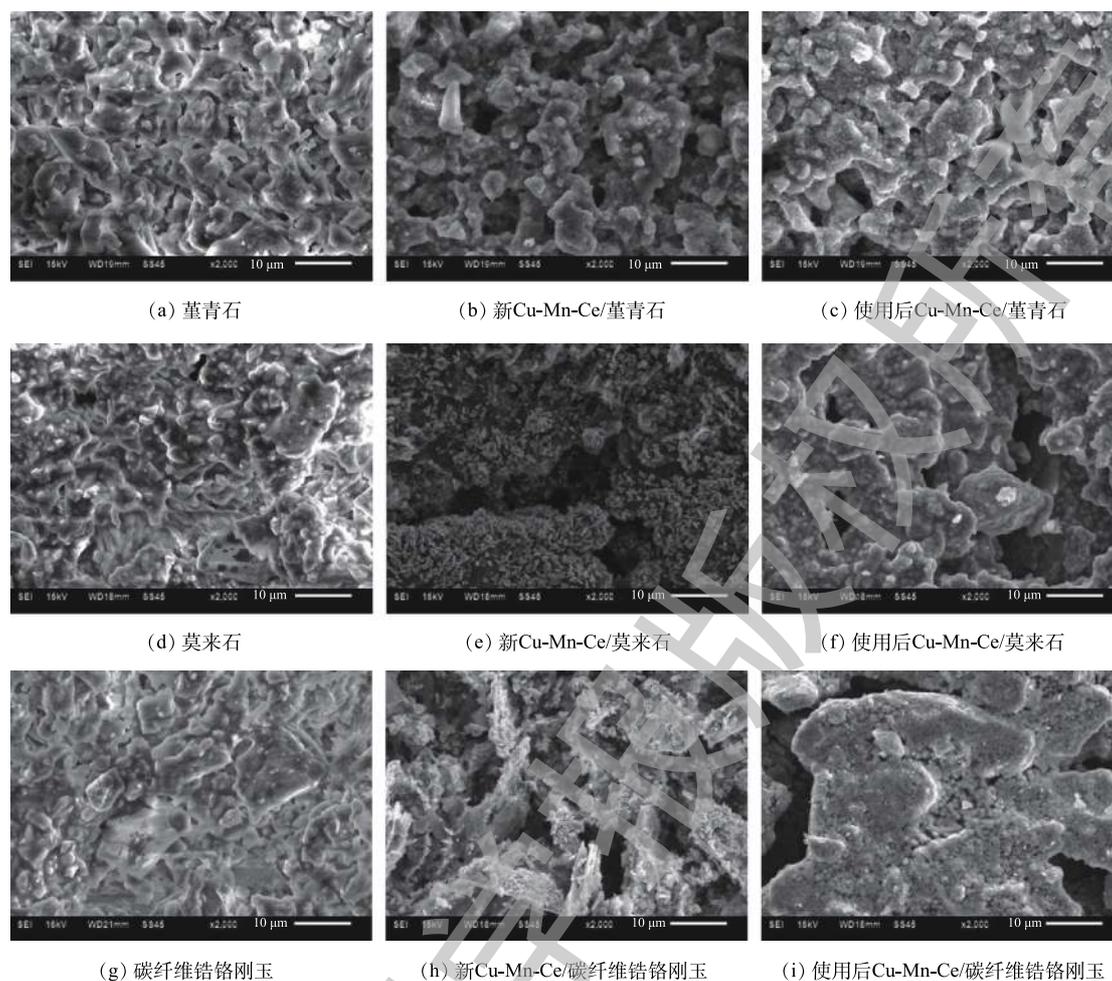


图3 蜂窝载体及催化剂 SEM 照片

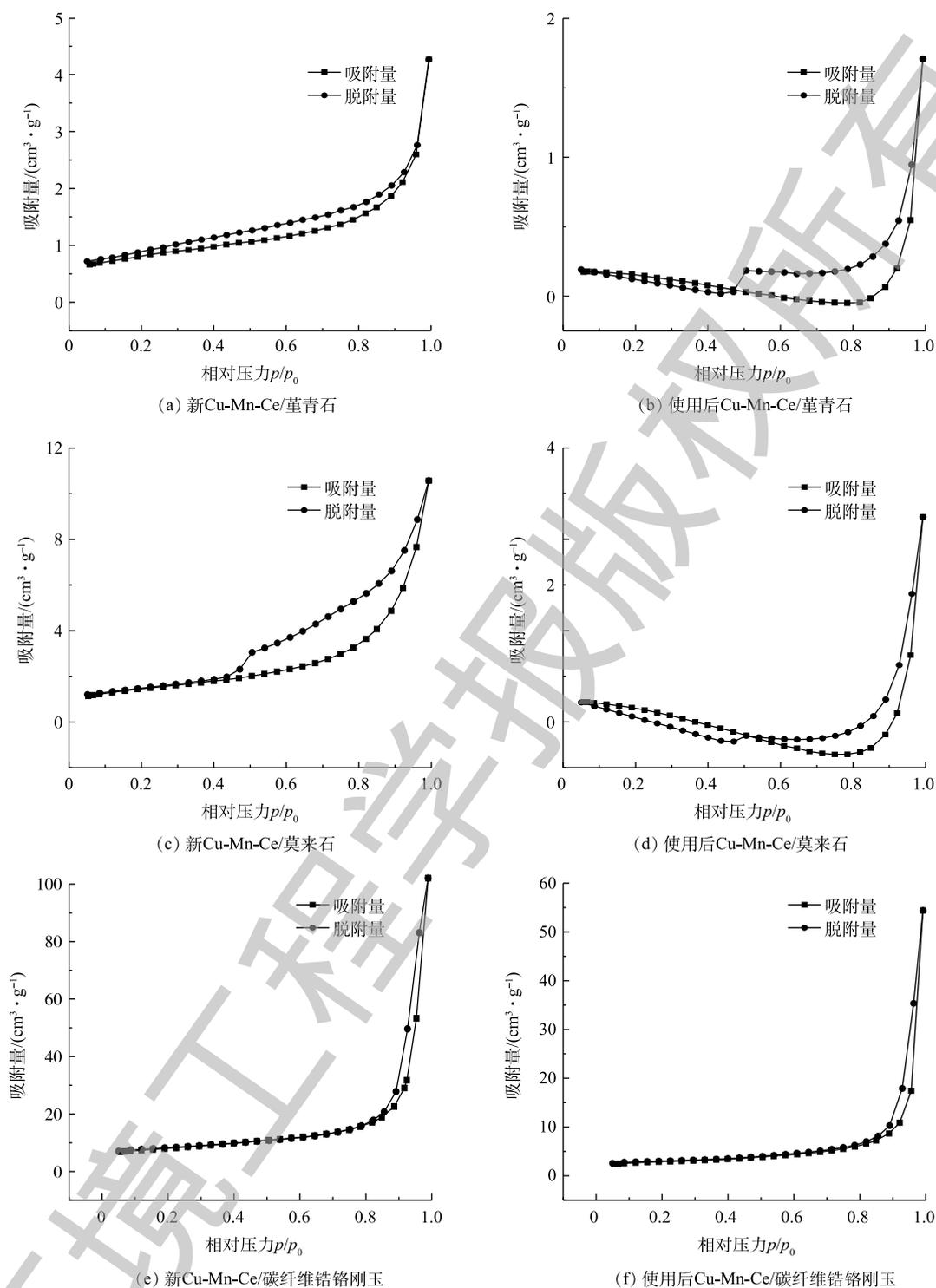
Fig. 3 SEM images of honeycomb carriers and catalysts

表2 3种催化剂比表面积和孔参数的变化

Table 2 Variation of specific surface area and pore parameters of three catalysts

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
新Cu-Mn-Ce/堇青石	2.799	0.004	5.076
使用后Cu-Mn-Ce/堇青石	0.369	0.001	5.462
新Cu-Mn-Ce/莫来石	5.036	0.011	8.646
使用后Cu-Mn-Ce/莫来石	0.483	0.001	10.780
新Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉	27.200	0.076	11.120
使用后Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉	9.602	0.020	8.235

证明了吸附能力的下降。相比较而言, Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉燃烧反应后的比表面积为 $9.602 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其仍具有较高的吸附能力, 从而促进 VOCs 的氧化降解。催化燃烧反应后, 3 种催化剂的孔容下降明显, 表明高温反应减少了微孔而使孔体积下降, 这与 SEM 表征结果是一致的。3 种催化剂的平均孔径数值表明催化剂的孔隙以中孔为主, 图 4 的回滞环证实了中孔的存在。催化燃烧反应后, Cu-Mn-Ce/堇青石与 Cu-Mn-Ce/莫来石 2 种催化剂的平均孔径增大进一步证实了微孔的塌陷与融合, 这与比表面积与孔容的减少是一致的。Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂平均孔径的下

图 4 催化剂 N_2 吸附-脱附等温线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of the catalysts

降原因可能与载体中碳纤维的高温氧化损失有关，图 3(i) 中催化剂表面观察到了许多微孔和烧蚀凹陷，图 4 中使用后催化剂未出现大的回滞环表明孔隙变化不明显，而碳纤维的氧化损失则会引起催化剂吸附能力的下降。

实验中对使用前、后催化剂表面活性组分的晶体结构及组成通过 XRD 进行了表征，相应谱图

见图5。由图5可见, Cu-Mn-Ce/堇青石表面出现了CuO(JCPDS45-0937)、MnO₂(JCPDS39-0375)、CeO₂(JCPDS34-0394)和Mn₃O₄(JCPDS39-1218)4种晶体特征峰, 稳定性实验后, 这些特征峰依然存在, 表明高温反应对氧化物晶体影响不大, 晶体活性组分依然在VOCs降解中起关键的催化作用。Cu-Mn-Ce/莫来石表面出现了CuO(JCPDS45-0937)、CeO₂(JCPDS33-0334)、Mn₃O₄(JCPDS13-0162)和CuMnO₂(JCPDS50-0860)4种晶体特征峰, 而使用后的催化剂增加了CeCu₆(JCPDS05-0660)双金属特征峰, 说明高温条件下金属氧化物间发生了晶化反应^[25], 进一步验证了活性组分团聚的可能性。Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉XRD谱图中出现了7种不同类型的尖晶石活性组分峰, 分别为CuO(JCPDS45-0937)、MnO₂(JCPDS39-0375)、CeO₂(JCPDS33-0334)、Mn₃O₄(JCPDS13-0162)、CuMn₂O₄(JCPDS34-1400)、CeCu₆(JCPDS05-0660)和C(JCPDS26-1083), 催化剂使用后, 7种峰依然存在而变化不大。尖晶石活性组分数量越繁多, 催化剂活性越强。据报道, CuMn₂O₄尖晶石的存在有利于污染物的深度氧化^[26], 能够提供对深度氧化具有重要作用的表面过剩氧^[27]; 表面过剩氧越多, 越有利于甲苯的与矿化^[28-29]。有研究^[30]发现, 碳纤维锆铬刚玉载体中的碳具有吸附作用, 对甲苯的催化氧化可起到一定的协同作用。

2.2 催化剂活性实验

1) 活性组分负载量的优化。依据表1给定的铜锰铈质量比, 考察不同活性组分负载量(以Cu计)下3种催化剂微波催化燃烧甲苯的活性变化(催化剂焙烧温度500℃, 焙烧时间4h), 实验条件为: 微波功率50W, 床层高度100mm, 进气量0.12m³·h⁻¹, 进气浓度1000mg·m⁻³。实验结果如图6所示。

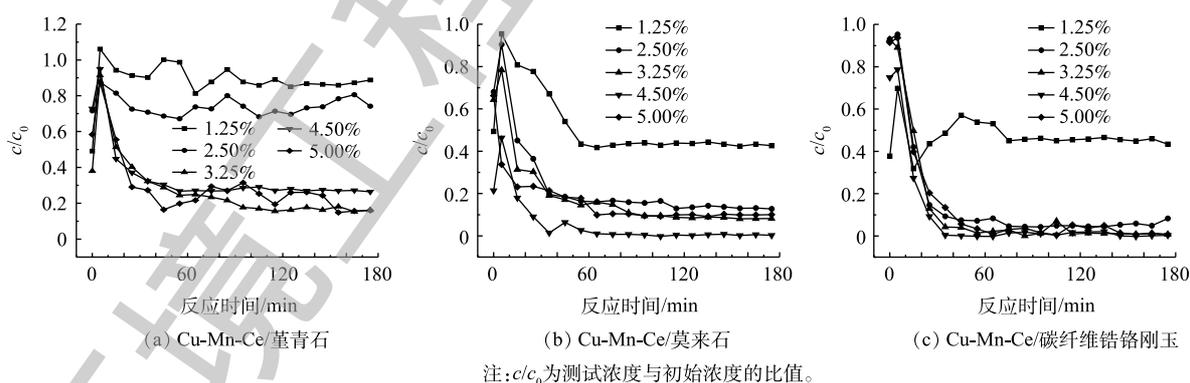


图6 活性组分负载量变化对催化剂活性的影响

Fig. 6 Effect of loaded amounts of active components on catalytic activity

由图6可知, 3种催化剂在实验初始阶段均出现 c/c_0 先上升而后急剧下降的现象, 这与催化剂低温吸附、然后升温后的脱附与降解有关。可以看出, 催化剂吸附-脱附对甲苯降解效率的影响在实验开始10min后就已经消除了。一般而言, 负载量少时, 活性位点不足, 催化剂活性低; 负载活性组分过多, 活性组分颗粒堆积, 其活性反而会下降^[31]。Cu-Mn-Ce/堇青石(图6(a))的催化活性

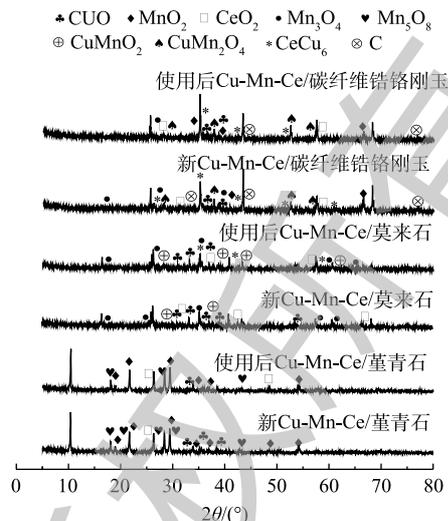


图5 催化剂XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the catalysts

随负载量的增加而增大，负载量为 3.25%~5.00% 时催化活性最高；相比较而言，负载量 3.25% 的活性优于 4.50% 和 5.00%，此时甲苯降解效率达 80% 以上。因此，本研究中 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂的最佳负载量为 3.25%。Cu-Mn-Ce/莫来石催化剂 (图 6(b)) 的活性随负载量的增加而增加，负载量 4.50% 时催化剂活性最高，甲苯降解效率达到 98% 以上；负载量进一步增加至 5.00% 时，催化剂对甲苯的降解效率下降为 90% 左右。因此，Cu-Mn-Ce/莫来石催化剂的最佳负载量为 4.50%。Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂 (图 6(c)) 的活性优于 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂和 Cu-Mn-Ce/莫来石催化剂，负载量 3.25%~5.00% 对甲苯的降解效率均能达到 98% 以上。考虑到经济性和活性颗粒堵塞载体孔道的影响，选用 4.50% 的负载量为 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂的最佳负载量。

2) 焙烧温度的优化。给定铜锰铈质量比下，Cu-Mn-Ce/堇青石、Cu-Mn-Ce/莫来石和 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉分别按 3.25%、4.50% 和 4.50% 负载量进行浸渍，然后在马弗炉中，在温度分别为 400、450、500 和 550 °C 时焙烧 4 h 制成。在上述实验条件下开展微波催化燃烧甲苯实验，以考察不同焙烧温度对催化剂活性的影响，结果如图 7 所示。

由图 7 可知，400~550 °C 的焙烧温度变化对催化剂活性影响不大，3 种催化剂均可有效催化燃烧甲苯废气。焙烧温度偏低，不利于活性组分形成晶体结构；焙烧温度偏高，则会影响载体结构和导致活性组分产生团聚，不利于活性位点的分散。Cu-Mn-Ce/堇青石 (图 7(a)) 焙烧温度为 450 °C 时活性最好，Cu-Mn-Ce/莫来石 (图 7(b)) 的最佳焙烧温度为 400 °C；Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂 (图 7(c)) 在 450 °C 和 500 °C 焙烧温度下对甲苯的催化效率均能达到 98%，考虑到过高的温度会改变载体结构而影响催化活性，所以确定 450 °C 为 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂的最佳焙烧温度。

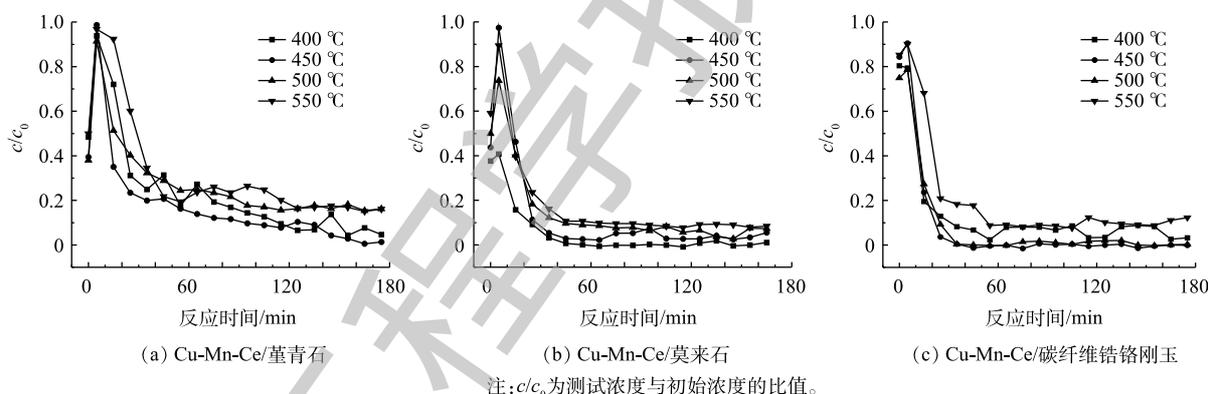


图 7 焙烧温度变化催化剂活性的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperature on catalytic activity

3) 焙烧时间的优化。在各自最佳负载量和最佳焙烧温度下，考察了不同焙烧时间对 3 种催化剂活性的影响，实验条件同上，实验结果见图 8。

由图 8 可见，焙烧时间对 Cu-Mn-Ce/堇青石 (图 8(a)) 和 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉 (图 8(c)) 2 种催化剂的活性影响显著，对 Cu-Mn-Ce/莫来石 (图 8(b)) 催化剂的活性影响不大。一般而言，焙烧时间短，金属氧化物晶体和复合金属氧化物尖晶石的生成会受到条件限制，催化剂活性偏低；焙烧时间过长，不仅耗能而且活性颗粒易团聚，减少了活性位点数的同时也限制了活性组分的分散，从而导致催化活性降低。图 8(a) 显示 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂的最佳焙烧时间为 4~5 h；图 8(b) 显示 Cu-Mn-Ce/莫来石催化剂的最佳焙烧时间为 4~6 h，焙烧时间影响小的原因是莫来石本身是一种耐火材料，较高的熔点和抗热震性能使得长时间高温下其强度衰减较小；Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂 (图 8(c)) 在焙烧时间 4 或 5 h 时的甲苯去除效率均达到 98% 以上，所以其最佳焙烧时间为 4~5 h。

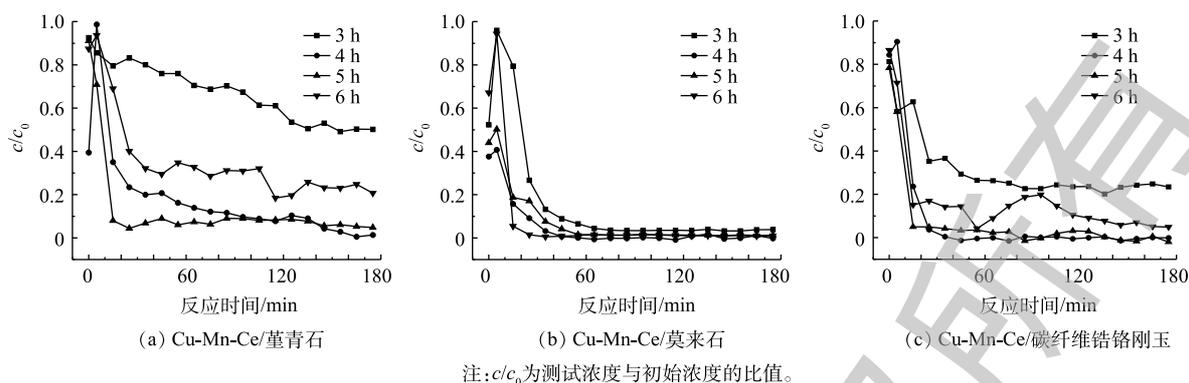


图8 焙烧时间对催化剂活性的影响

Fig. 8 Effect of calcination time on catalytic activity

2.3 稳定性实验

对最优条件下制备的3种催化剂分别进行了6次重复性实验(每次实验时间为210 min),以考察催化剂活性的稳定性,实验条件为:微波功率50 W,床层高度100 mm,甲苯废气进气量 $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,进气浓度 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。实验结果如图9所示。

由图9(a)可见,随着实验次数的增加,Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂的活性在缓慢下降,6次实验后甲苯的降解率由92%降为80%。Cu-Mn-Ce/莫来石催化剂(图9(b))在前5次实验中活性稳定,第6次实验时甲苯去除率有所下降,但最终仍达到了98%。Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉催化剂(图9(c))在6次重复性实验中活性保持稳定,甲苯降解率保持不变而维持在98%以上。因此,3种催化剂活性的稳定性顺序为Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉>Cu-Mn-Ce/莫来石>Cu-Mn-Ce/堇青石。由前面的催化剂表征可知,催化燃烧时的高温会导致催化剂结构发生改变(图3)并降低比表面积(见表2),从而减弱催化剂物理吸附能力,降低对污染物降解效果;但催化剂表面的活性组分晶体却不受高温影响,甚至还会生成新的双金属晶体(图5)而有助于污染物的催化降解。图9的稳定性实验结果证实,甲苯的去除以在活性组分表面的氧化降解为主,化学吸附作用可能大于物理吸附;结构变化对Cu-Mn-Ce/堇青石活性有一定影响,对Cu-Mn-Ce/莫来石和Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉活性的影响较为微弱,这也与莫来石和碳纤维锆铬刚玉的耐温性能优于堇青石的耐温性能有关。

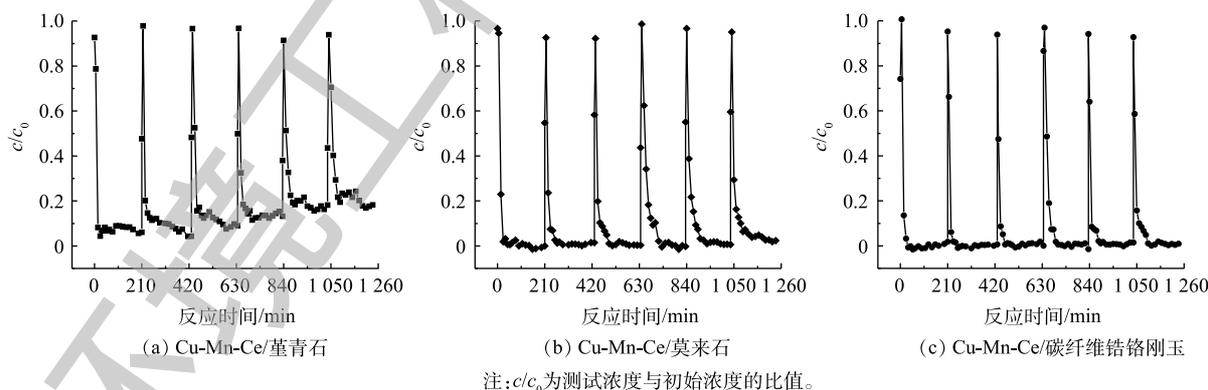


图9 催化剂稳定性实验

Fig. 9 Stability test of three catalysts

2.4 综合性分析

对堇青石、莫来石和碳纤维锆铬刚玉3种载体的物理性能、零售价以及负载催化剂的最佳制备条件和质量损失率等数据进行统计(表3),以对载体及催化剂进行综合性评价。

表 3 载体及催化剂综合性能表

Table 3 Comprehensive characteristics of the carriers and catalysts

催化剂	吸水率/%	耐受温度/°C	价格/(元·块 ⁻¹)	吸波性	吸附性	最佳负载量/%	最佳焙烧温度/°C	最佳焙烧时间/h	质量损失率/%
堇青石	24~29	1 250	30	极差	—	—	—	—	—
莫来石	17~19	1 350	50	极差	—	—	—	—	—
碳纤维锆铬刚玉	18~21	1 550	50	差	—	—	—	—	—
Cu-Mn-Ce/堇青石	—	—	—	中	极差	3.25	450	4~5	4.11
Cu-Mn-Ce/莫来石	—	—	—	良	差	4.5	400	4~6	4.42
Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉	—	—	—	优	中	4.5	450	4~5	1.63

由表 3 可知, 3 种载体均具有一定的吸水率且相差甚微, 表明浸渍法制备催化剂是可行的。堇青石载体最便宜, 几乎不吸波, 具有良好的耐高温性, 尽管其耐受温度是 3 种载体中最低的。莫来石与碳纤维锆铬刚玉价格相同而高于堇青石, 其耐温性更好, 但 2 种载体的吸波性依然很差, 碳纤维锆铬刚玉则因 3% 碳的存在而吸波性略好。3 种催化剂的吸波性大幅度好于载体, 可有效将电磁能转化为热能且形成局部高温热点, 从而有利于污染物降解, 三者之中 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的吸波性能最好。Cu-Mn-Ce/堇青石的最佳活性组分负载量小于另外 2 种催化剂, 成本最低, 但经验证, 其催化活性也最差。Cu-Mn-Ce/堇青石和 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的最佳制备条件几乎相同, 两者对甲苯的催化燃烧效率也相近, 但 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的稳定性好于 Cu-Mn-Ce/堇青石。实验前后催化剂的称重表明, Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的质量损失率最小, 在实际应用中, 可以节约 40%~70% 的材料, 并可延长催化剂的使用寿命, 有效提高污染物的催化燃烧效率^[32]。

3 结论

1) 蜂窝状堇青石、莫来石和碳纤维锆铬刚玉载体具有较差的吸波性能, 但负载的吸波性 Cu-Mn-Ce 活性组分显著增强了催化剂的吸波能力; 浸渍法负载的 Cu-Mn-Ce 活性颗粒不均匀地分布在载体表面, 催化燃烧时的高温引起载体中孔尺寸变大、活性颗粒团聚、比表面积和孔容显著减小。

2) Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉、Cu-Mn-Ce/莫来石、Cu-Mn-Ce/堇青石表面分别检测出 7、5、4 种尖晶石类活性物质, 且晶体活性组分种类越多, 催化剂活性越高; 高温反应不会对晶型产生影响, 反而有利于新晶体活性物质的生成。

3) 活性组分负载量的变化对 3 种催化剂的活性影响显著, 焙烧时间的长短对 Cu-Mn-Ce/堇青石和 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的催化活性有明显影响, 焙烧温度变化对 3 种催化剂活性的影响最小; 最佳制备条件下, 3 种催化剂均可有效微波催化燃烧甲苯气体, 其催化活性和稳定性顺序为 Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉 > Cu-Mn-Ce/莫来石 > Cu-Mn-Ce/堇青石。

4) Cu-Mn-Ce/碳纤维锆铬刚玉的催化性能最高且质量损失率最小, Cu-Mn-Ce/堇青石的催化活性较差, 但其经济成本最低, 故在降低制造成本的基础上, 可以选择蜂窝状碳纤维锆铬刚玉为吸波型催化剂载体。

参考文献

- [1] 孔文杰, 凌志斌. 沸石转轮吸附-热空气脱附催化燃烧在 VOCs 治理方面的应用[J]. 绿色环保建材, 2019(1): 34.
- [2] QI M, WU X, ZHANG F, et al. Paraffin oil emulsions for the absorption of toluene gas[J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, 39(8): 1438-1444.

- [3] ZHANG X, GAO B, CREAMER A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338(15): 102-123.
- [4] 马元想, 陈年连. 利用蓄热式燃烧炉处理焦油加工废气[J]. *燃料与化工*, 2018, 49(2): 51-53.
- [5] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117-134.
- [6] 李援. 石化行业挥发性有机物污染治理技术探讨[J]. *炼油技术与工程*, 2018, 48(7): 1-4.
- [7] LIU X L, WANG J, ZENG J L, et al. Catalytic oxidation of toluene over a porous Co_3O_4 -supported ruthenium catalyst[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(64): 52066-52071.
- [8] 单文澜. 负载型金属氧化物催化剂上甲苯和二氯甲烷的催化氧化性能[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [9] 杨子鸣, 王伯林, 沈平, 等. 微波空气加热技术在化工催化剂活化中的应用[J]. *电力需求侧管理*, 2007, 9(4): 37-38.
- [10] YI H, YANG Z, TANG X, et al. Promotion of low temperature oxidation of toluene vapor derived from the combination of microwave radiation and nano-size Co_3O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 554-563.
- [11] 姚泽. 微波加热 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化去除甲苯和臭氧的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [12] 吕丽, 庞杰, 宋华, 等. 微波协同霍加拉特剂催化氧化苯的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2492-2496.
- [13] 修艺. 大型娱乐项目建设阶段挥发性有机物排放特征及控制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [14] DOBOSZ J, ZAWADZKI M. Total oxidation of lean propane over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ using microwaves as an energy source[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2015, 114(1): 157-172.
- [15] BO L L, SUN S Y. Microwave-assisted catalytic oxidation of gaseous toluene with a Cu-Mn-Ce/cordierite honeycomb catalyst[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019, 13(2): 385-392.
- [16] 吴波. 铜锰铈氧化物VOCs催化燃烧催化剂的制备与性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [17] 赵福真, 曾鹏晖, 张广宏, 等. Cu-Co/SBA-15催化剂的结构特征及其催化甲苯燃烧性能[J]. *催化学报*, 2010, 31(3): 335-342.
- [18] FERRETTI F, RIBEIRO A P, ALEGRIA E C B D A, et al. Synergistic catalytic action of vanadia-titania composites towards the microwave-assisted benzoin oxidation[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3198-3203.
- [19] 虎雪姣, 卜龙利, 梁欣欣, 等. Cu-Mn-Ce/分子筛催化剂吸附甲苯后的微波原位再生及床层温度分布探究[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 3086-3093.
- [20] 李海英, 周勇, 王学海, 等. 酸处理条件对蜂窝状堇青石性能的影响[J]. *材料导报*, 2013, 27(14): 137-140.
- [21] 刘艳春, 王兆春, 曾令可, 等. 堇青石蜂窝陶瓷的表面改性[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(9): 1044-1049.
- [22] 王宽岭, 王学海, 刘忠生. Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /堇青石催化剂低温 NH_3 -SCR脱硝性能研究[J]. *当代化工*, 2015, 44(9): 2057-2060.
- [23] 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 等. 微波加热下苯的催化氧化性能研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 229-235.
- [24] 贺利娜, 卜龙利, 都琳, 等. 微波催化燃烧气态甲苯特性及床层温度分布[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3242-3248.
- [25] HE C, YU Y, SHI J, et al. Mesoporous Cu-Mn-Ce-O composites with homogeneous bulk composition for chlorobenzene removal: Catalytic performance and microactivation course[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 157: 87-100.
- [26] 李玮, 黄丽丽, 翟友存, 等. 新型Cu-Mn/ TiO_2 和Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 甲醛催化氧化催化剂的研制及活性[J]. *化工进展*, 2015, 34(1): 127-132.

- [27] 肖瑞, 秦瑞香, 刘世成, 等. 整体式蜂窝陶瓷负载Cu-Mn尖晶石催化VOCs反应研究[J]. *山东化工*, 2019, 48(15): 12-14.
- [28] 朱海瀛. 催化剂成分对低温等离子体降解吸附态甲苯的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [29] 胡旭睿, 郭斌, 王欣. 碳化硅负载Cu-Mn-CeO_x催化剂的制备及其微波场中诱导甲苯氧化分解[J]. *现代化工*, 2018, 38(3): 133-137.
- [30] 雷娟, 王爽, 李晋平. 甲苯催化氧化催化剂的研究进展[J]. *太原理工大学学报*, 2019, 50(4): 430-436.
- [31] 凌海志. CuMnO_x/TiO₂-Al₂O₃催化剂对VOCs催化燃烧性能的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
- [32] 张云, 郑化安, 苏艳敏, 等. 蜂窝陶瓷蓄热材料的研究现状[J]. *广州化工*, 2014, 42(21): 15-17.

(本文编辑: 郑晓梅)

Catalyst carriers optimization and characteristics of microwave catalytic combustion of toluene

ZHANG Tingting¹, BO Longli^{1,2,3,*}, NING Ke¹, LIU Shuang¹

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, China

3. Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

Abstract The selection of catalyst carriers is critical to improve the activity and stability of catalyst. In this study, three carriers of honeycomb cordierite, mullite, and carbon fiber zirconium chromium corundum were taken as research targets to prepare Cu-Mn-Ce supported catalysts by impregnation method. The carriers and catalysts were evaluated completely based on relative characterizations and microwave catalytic combustion of toluene in order to look for the carrier with good performance in the application of microwave catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs). The study showed that Cu-Mn-Ce/carbon fiber zirconium chromium corundum had the best catalytic activity and stability, then Cu-Mn-Ce/mullite followed and Cu-Mn-Ce/cordierite was the poorest one. At microwave power of 50 W, 100 mm catalyst height, airflow of 0.12 m³·h⁻¹ and initial concentration of 1 000 mg·m⁻³, the degradation efficiencies of toluene by three catalysts that prepared under optimal parameters were 98%, 98% and 90%, respectively. The optimal preparation parameters of Cu-Mn-Ce/carbon fiber zirconium chromium corundum were following: active components loading amounts of 4.50%, calcination temperature of 450 °C and calcination time of 4~5 h, and its excellent catalytic capacity was due to good microwave-absorbing property, some adsorption capacity, most spinel active components, synergistic effect of carbon fiber and super thermal resistance ability of the carrier. High temperature had a great effect on the mesopore structure of the catalyst, the reduction of the specific surface area and pore volume could lead to the agglomeration of active particles on the surface of the catalyst, but it was conducive to new crystal yield of active components and the degradation of the pollutants. Loaded amounts of active components and calcination time had obvious effect on catalytic activity of Cu-Mn-Ce/cordierite, this catalyst had the poorest activity for toluene degradation, while its lowest preparation cost could imply a potential of market application. The study on the optimal preparation conditions of three catalysts provides reference for the preparation of high-performance catalyst with strong microwave-absorbing capacity in the future.

Keywords microwave catalytic combustion; toluene; carrier selection; catalytic activity; characterization