



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105068 中图分类号 X701.7 文献标识码 A

李钰冰, 陶婉毅, 刘铭哲, 等. 载体碱蚀对  $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石微波催化燃烧甲苯性能的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 173-181. [LI Yubing, TAO Wanyi, LIU Mingzhe, et al. Effect of carrier alkali erosion on microwave catalytic combustion of toluene with  $\text{CuMnCeO}_x$ /cordierite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(1): 173-181.]

## 载体碱蚀对 $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石微波催化燃烧甲苯性能的影响

李钰冰<sup>1</sup>, 陶婉毅<sup>1</sup>, 刘铭哲<sup>1</sup>, 卜龙利<sup>1,2,3,✉</sup>

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

**摘要** 催化剂比表面积的增加可以为活性组分颗粒提供大量的附着位点, 从而显著提高其催化活性。使用  $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液对蜂窝状堇青石进行碱蚀以增加其比表面积, 采用等体积浸渍法制备了  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂, 考察了碱蚀对催化剂微波催化燃烧甲苯性能的影响, 并对碱蚀前后催化剂进行了 BET、SEM、TEM 和 XRD 表征。结果表明, 在进气量  $0.12 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 、甲苯初始质量浓度  $1000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  和催化剂床层温度  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  的参数条件下,  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂对甲苯的去除率为 97%, 高出未碱蚀催化剂 14%; 经过 5 个周期 (每周期 120 min) 的连续运行, 碱蚀催化剂对甲苯的去除率稳定在 92%~93%, 证实碱蚀催化剂具有高的催化活性和良好的稳定性。表征结果显示, 碱蚀后堇青石载体的比表面积从  $0.779 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  增加至  $4.054 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 活性颗粒以更小的尺寸均匀分布在催化剂表面, 活性组分晶相更加多样性且出现 Mn-Ce 固溶体与  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  尖晶石。上述表征结果显示, 载体碱蚀对催化剂活性的提高起到了重要作用。本研究可为应用于工业 VOCs 废气催化燃烧的高性能催化剂制备提供参考。

**关键词** 碱处理; 堇青石;  $\text{CuMnCeO}_x$ ; 甲苯; 微波催化燃烧; 表征

废气中的挥发性有机物 (VOCs) 是  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{O}_3$  的主要前驱体, 许多 VOCs 对人体感官有刺激作用且具有一定的毒性, 有些甚至会产生致癌、致畸、致突变的“三致”效应, 对人体健康和生态环境产生极大的危害<sup>[1-3]</sup>。催化燃烧技术是环保部认定的工业 VOCs 废气高效净化技术之一, VOCs 在  $200\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  的催化剂表面无焰氧化而被彻底矿化成二氧化碳和水, 具有净化效率高和二次污染小的优点<sup>[4-5]</sup>。催化燃烧装置多采用电加热来使废气升温, 但其存在能耗大、加热缓慢与升温缓慢等问题。

微波加热具有选择性, 仅对吸波型催化剂快速加热且能耗低; 微波辐照下, 低温 VOCs 废气在高温催化剂表面进行氧化反应, 同时微波的“热点效应”及偶极极化作用也有利于 VOCs 的燃烧降解<sup>[6-7]</sup>。因此, 微波加热可代替电加热应用于 VOCs 的催化燃烧<sup>[8]</sup>。微波催化燃烧技术的核心之一是高性能催化剂的研制。张婷婷等<sup>[9]</sup>和 BO 等<sup>[10]</sup>已经证实,  $\text{CuMnCeO}_x$  活性组分显著增强了催化剂的吸波能力, 并具有优秀的 VOCs 催化活性。目前, 蜂窝状堇青石载体广泛应用于石油、化工、涂料涂装和印刷包装等工业有机废气的净化, 但堇青石载体的比表面积太小 ( $<1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 从而对催化

收稿日期: 2021-05-13; 录用日期: 2021-09-22

第一作者: 李钰冰 (1999—), 女, 本科生, [liyubing122704@163.com](mailto:liyubing122704@163.com); ✉通信作者: 卜龙利 (1973—), 男, 博士, 教授, [bolongli@xauat.edu.cn](mailto:bolongli@xauat.edu.cn)

剂的活性与稳定性造成不利影响<sup>[11]</sup>。田建民等<sup>[12]</sup>通过实验证实,草酸酸蚀可以显著增加堇青石的比表面积且保证较强的机械强度;白佳海等<sup>[13-14]</sup>也证实,硝酸酸蚀可以显著增加堇青石的气孔数量。除了酸蚀,王学海等<sup>[15]</sup>的研究表明,碱处理对蜂窝状堇青石表面形貌影响很大,可以在一定程度上使其比表面积提高。然而,目前将碱蚀改性载体应用于工业 VOCs 废气催化燃烧治理的报道还不多见。

综上所述,本研究采用 NaOH 溶液对蜂窝状堇青石载体进行碱蚀,以期增加其比表面积,以  $\text{CuMnCeO}_x$  为活性组分,采用等体积浸渍法制备  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂;以典型 VOCs 甲苯为目标污染物,在微波催化燃烧工艺中考察碱蚀前后催化剂的活性及稳定性,并对催化剂进行相关的表征测试。本研究可为高性能催化剂的制备及其应用于工业 VOCs 废气催化燃烧提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

蜂窝状堇青石(主要成分  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ),为长 150 mm,宽 150 mm,高 150 mm 的正方体;硝酸铜水合物 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铈(III)六水合物 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锰(50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ )、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) 和硅溶胶均为分析纯。

### 1.2 催化剂制备与表征

将整体式堇青石载体分割为直径 28 mm、长 150 mm 的圆柱体,使用超声清洗仪清洗载体表面浮灰,然后将其浸没于  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液中,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  油浴加热 16 h,取出后水洗至中性并在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下过夜烘干。以  $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Ce}=3:3:1$  的质量比称取一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  试剂,加入一定量硅溶胶,配制活性组分浸渍液,将碱蚀后的堇青石载体置于浸渍液中,超声振荡并连续翻转,以便于载体将浸渍液完全吸收,过夜烘干后,于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧 5 h,自然冷却后即可完成  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂的制备<sup>[16]</sup>。在相同工艺条件下,采用未碱蚀堇青石制备  $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石催化剂。

本研究采用 JSM-6510LV 扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社)观察催化剂表面形貌、活性颗粒大小与分布;使用 V-sorb2800 比表面积测试仪(BET,北京金埃普科技有限公司)测定催化剂的比表面积与孔体积;通过 D/MAX-2400 X 射线衍射仪(XRD,日本理学株式会社)测试催化剂晶体结构。

### 1.3 实验方法

实验装置包括配气系统、微波源系统、净化系统 3 部分(图 1)。由空气泵将空气送入配气系统后,通过变色硅胶将水分去除,再通过活性炭柱将有机污染物质去除。液态甲苯被注射泵推入蒸发瓶中,汽化后,随空气一起进入缓冲瓶,经充分混合后进入净化系统,进入净化系统前对甲苯的初始浓度进行取样检测;微波源系统发射微波对催化剂床层进行加热,气态甲苯在高温的催化剂表面被氧化降解,同时在出气口处对尾气进行采集并分析甲苯的浓度变化;净化系统配备有机溶剂吸收瓶和碱液吸收瓶,依次对燃烧尾气进行吸收净化后排空<sup>[17]</sup>。

实验中,首先测试了微波场中碱蚀前后催化剂的吸波性能,随后在给定参数条件下考察了催化剂微波催化燃烧甲苯的活性与稳定性,分析碱蚀对催化剂催化燃烧甲苯效率的影响,并对载体碱蚀及微波催化燃烧甲苯的机理进行了推测;在 SEM、BET、XRD 表征基础上,分析碱蚀对催化剂表面形貌、活性颗粒分布及活性组晶相等的影响,以期从催化剂结构的变化解释其活性变化的原因。

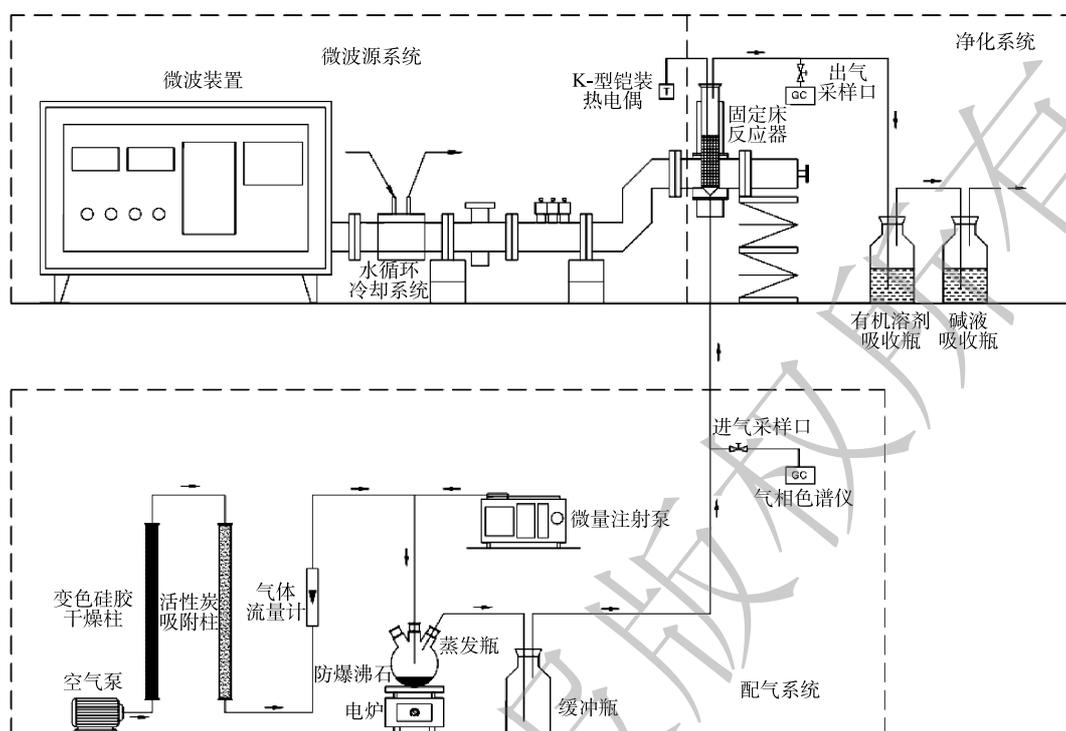


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

#### 1.4 分析方法

载体吸水率与失重率的测量，方法见式 (1) 和式 (2)。

$$\eta_{\text{水}} = \frac{(m_1 - m)}{m} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{w}} = \frac{(m - m_2)}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $\eta_{\text{水}}$ 为吸水率； $\eta_{\text{w}}$ 为失重率； $m$ 为堇青石质量； $m_1$ 为吸水后堇青石质量； $m_2$ 为碱蚀后堇青石质量。

本研究使用配备火焰离子检测器 (FID) 的 Agilent-6890N 气相色谱仪对甲苯进行定量分析，检测条件：载气为氮气，进样量 300  $\mu\text{L}$ ，进样口采用 EPC 分流模式，分流比为 50:1。加热器温度设定值 190  $^{\circ}\text{C}$ ，检测器设置温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ，柱箱初始温度 100  $^{\circ}\text{C}$ ，以 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至 180  $^{\circ}\text{C}$  后保持 3 min，每个样品的检测时间为 7 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 SEM 与 TEM

分别对碱蚀前后的堇青石载体以及 CuMnCeO<sub>x</sub>/堇青石、CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂进行了 SEM 表征，结果见图 2。由图 2 (a) 可以看出，未经处理的堇青石表面呈层状结构且较为平整，缝隙和微孔可见，但孔隙尺寸较小且数量少。这与蜂窝载体材料的制备工艺有关。经过 NaOH 刻蚀后的堇青石表面形成大量孔洞 (图 2 (b))，这有利于活性组分在其表面更加分散地附着。图 2 (c) 为 CuMnCeO<sub>x</sub>/堇青石催化剂表面形貌，活性组分以较大的颗粒密集地分布在载体表面，其平均粒径为 5.5  $\mu\text{m}$ 。CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂 (图 2 (d)) 表面出现丰富的网状结构且存在大量孔隙，活性

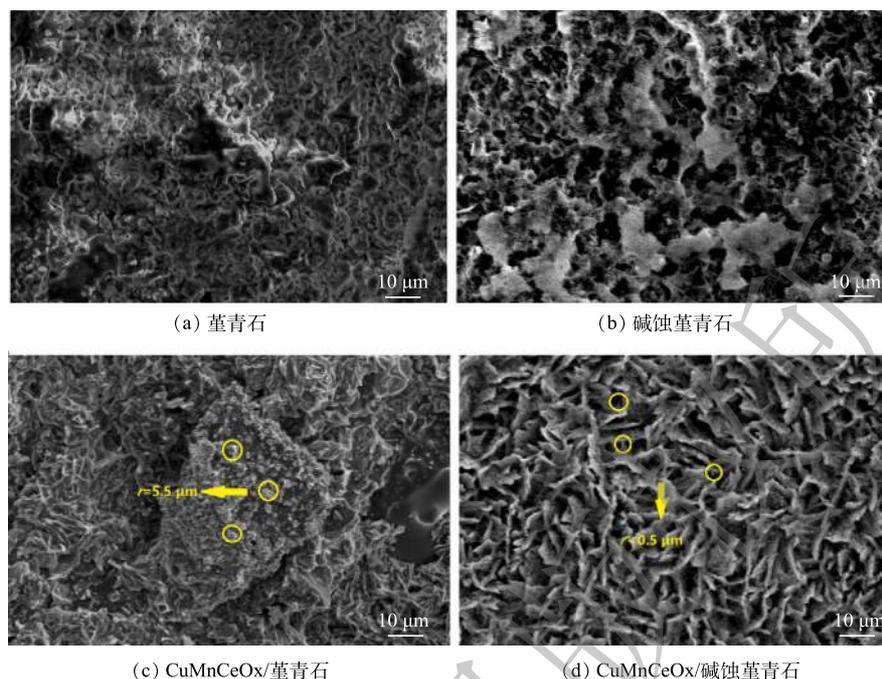


图2 载体和催化剂的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the carriers and catalysts

颗粒更均匀地分散在孔道表面且其平均粒径小于  $0.5 \mu\text{m}$ ，从而可有效减缓其在高温反应下的烧结；同时，丰富的网状孔隙结构也更有利于污染物的吸附，可增大 VOCs 与催化剂的接触反应时间，从而提高 VOCs 在催化剂表面的传质及反应效率<sup>[18-19]</sup>。

图3为碱蚀前后堇青石载体的TEM表征结果。由图3(a)可看出，原始载体表面平整且密实；经碱蚀后，堇青石载体表面出现凹槽(图3(b))，Si、Al元素的溶出使其表面粗糙度增加，从而有利于催化剂活性组分的吸附与分散。

### 2.1.2 BET

为分析碱蚀对催化剂结构的改变，分别对2种载体以及2种催化剂的比表面积、孔容和平均孔径进行了BET测试，结果如表1所示。一般而言，较大比表面积的催化剂会具有较高的吸附能力和催化活性<sup>[20]</sup>。由表1可看出，堇青石载体的比表面积很小，只有  $0.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，显示其吸附能力极弱；经  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  碱蚀处理后，载体的比表面积增大至  $4.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。比表面积的增大与碱液处理后堇青石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等氧化物被溶出有关，碱蚀形成了更多的介孔结构<sup>[21-22]</sup>。由于活性组分中Ce和Mn的氧化物本身具有较大的比表面积，因此，在负载活性组分后，2种催化剂的比表面积均有不同程度的增加；另外，催化剂在焙烧制备时其残留杂质的燃烧逸散也可增大其比表面积<sup>[23]</sup>。虽然活性颗粒以填充或镶嵌的方式均匀分布在碱蚀堇青石载体表面丰富的孔道中，但  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀催化剂仍保持较大的平均孔径 ( $>30 \text{ nm}$ )，这使得动力学尺寸为  $0.6 \text{ nm}$  左右的甲苯分子可以轻易地进入催化剂孔道内，并充分地与其孔道表面的活性颗粒接触进行催化燃烧反应<sup>[24]</sup>。

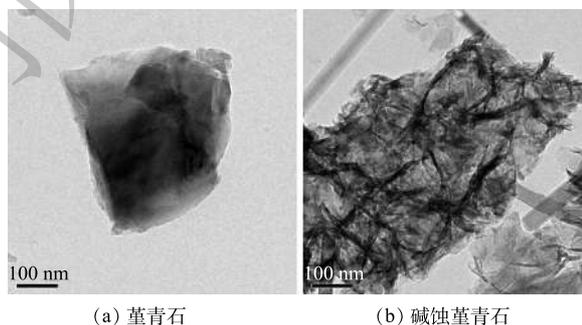


图3 载体的TEM照片

Fig. 3 TEM images of the carriers

由图 4 可看出, 相较于未碱蚀堇青石, 碱蚀后堇青石载体的吸附量有明显的提升; 同时, CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂的吸附量也明显高于 CuMnCeO<sub>x</sub>/堇青石催化剂。CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂的吸附脱附等温线属于第 III 类等温曲线, 出现 H3 型滞后环, 这证实了碱蚀后催化剂中丰富的介孔结构。

### 2.1.3 XRD

由图 5 可看出, 催化剂表面存在大量铜锰铈的单金属氧化物、复合金属氧化物、复合金属固溶晶体及尖晶石类活性物质。2 种催化剂

表 1 载体与催化剂比表面积和孔结构参数

Table 1 Variation of specific surface area and pore parameters of carriers and catalysts

催化剂	BET比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	吸水率/%	失重率/%
堇青石载体	0.78	0.11	40.87	25.3	-
碱蚀堇青石载体	4.05	0.14	33.50	32.9	12.7
CuMnCeO <sub>x</sub> /碱蚀堇青石	6.26	0.22	33.95	-	-
CuMnCeO <sub>x</sub> /堇青石	4.37	0.11	35.03	-	-

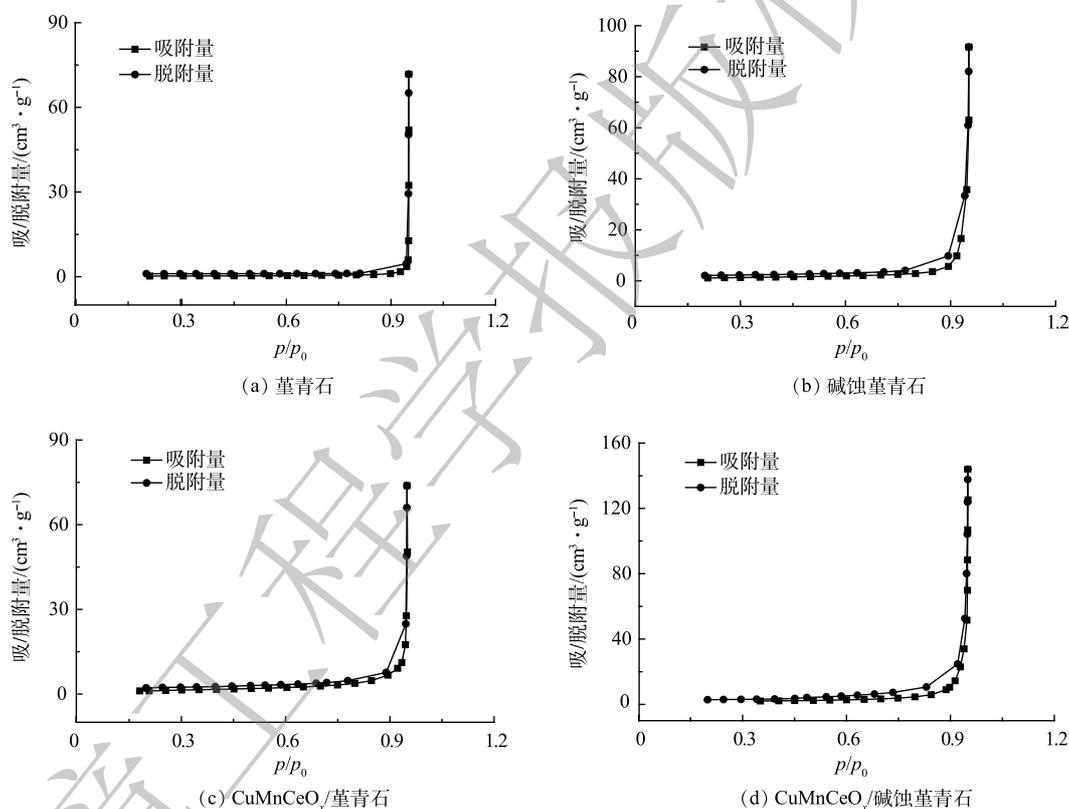


图 4 载体与催化剂吸附-脱附等温线

Fig. 4 Adsorption-Desorption isotherms of the carriers and catalysts

的活性组分晶体特征峰大体一致, 活性物质如 CuO、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、CuMn<sub>4</sub>、Cu<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub>、Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 和 Ce(Mn<sub>0.257</sub>Cu<sub>0.743</sub>)<sub>6</sub> 等晶体特征峰被检测出, 这些活性组分晶体在 VOCs 降解中起到了关键的催化作用, 而且晶体数量越多, 催化剂活性就会越强<sup>[25]</sup>。碱蚀处理后, 由于活性颗粒尺寸更小, 因而其在载体表面上分布更均匀, 催化剂表面活性物质晶体种类因而有所增多, 生成了丰富的 Mn-Ce 固溶体和铜锰尖晶石, 而 Mn-Ce 固溶体具有比单一氧化物 (MnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>) 更优秀的催化活性<sup>[26-27]</sup>。同时, Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的存在, 可以产生更丰富的活性氧物种, 从而加强氧的传输效率, 保证了催化剂较高的活性<sup>[28]</sup>。

2.2 催化剂活性实验

2.2.1 吸波性能测试

本研究将  $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石、 $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂及其对应的载体置于功率150 W的微波场中进行吸波升温速率测试，结果如图6所示。不吸波的堇青石载体负载上具有良好吸波性能的  $\text{CuMnCeO}_x$  活性组分后，可迅速将微波能转化为热能，从而使催化剂快速升温<sup>[26]</sup>。此外， $\text{CuMnCeO}_x$ 可在催化剂表面形成局部高温热点，这有利于甲苯的催化燃烧降解<sup>[9,29-30]</sup>。与  $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石催化剂相比， $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石的吸波升温速率略有降低。这可能是由于：碱蚀增加了催化剂中孔隙的数量与尺寸，而通畅的孔径通道有利于催化剂的散热，同时使得  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂的热传导速率有所下降<sup>[31]</sup>。

2.2.2 催化甲苯的活性

在进气量  $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，甲苯进气质量浓度  $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  和催化剂床层温度  $(180 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$  的参数条件下，考察了2种催化剂对甲苯催化降解的效果(图7)。由图7可看出， $\text{CuMnCeO}_x$ /堇青石与  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂对甲苯的去除率分别为78%~81%和95%~99%，载体的碱蚀将催化剂的活性提高了14%。根据表征结果，碱蚀增大了堇青石载体的比表面积，使得活性组分更加分散地附着在载体表面，从而为甲苯的催化燃烧反应提供了更多的活性位点。另外，丰富的尖晶石活性组分的存在也加速了催化剂表面活性物种的迁移速率，从而提高了  $\text{CuMnCeO}_x$ /碱蚀堇青石催化剂的催化活性<sup>[6]</sup>。

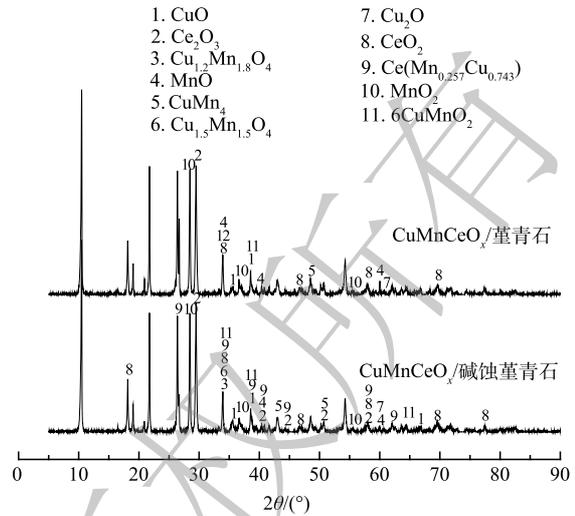


图5 催化剂XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the catalysts

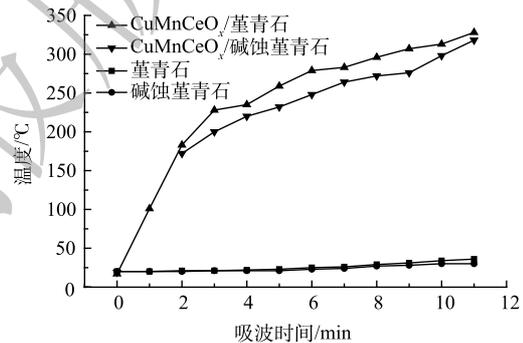
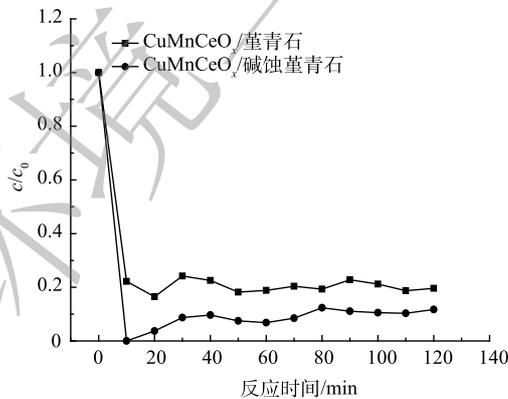
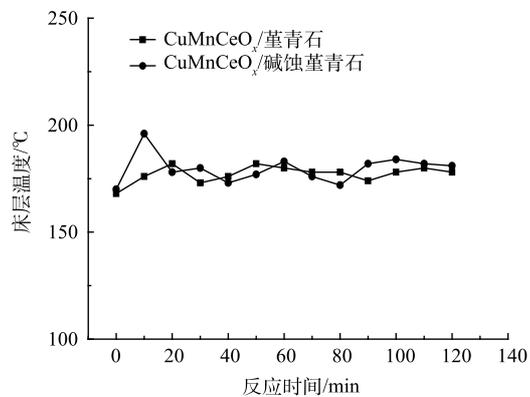


图6 载体及催化剂的吸波升温曲线

Fig. 6 Temperature-rising curves of carriers and catalysts under microwave irradiation



(a) 催化剂对甲苯的催化降解率



(b) 催化剂的升温曲线

图7 2种催化剂对甲苯的催化降解

Fig. 7 Catalytic degradation of toluene by two catalysts

### 2.2.3 稳定性实验

为验证 CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂的稳定性，在与第 2.2.2 节相同的实验条件下对其进行了 5 个周期的重复性实验 (每周期 120 min)，结果如图 8 所示。可以看出，随着实验次数的增加，CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石对甲苯的降解率略有下降，由最初的 97% 最终稳定维持在 92%~93%。其原因是，碱蚀可使催化剂比表面积增加、活性颗粒高度分散；同时，CeO<sub>2</sub> 晶相优异的储氧与释氧功能在甲苯微波催化燃烧反应中提供了大量的氧空位，从而保证了催化剂在多次循环使用下的高活性与良好的稳定性<sup>[32]</sup>。CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂催化活性的波动可能与高温反应下活性颗粒尺寸变大和少量团聚现象有关<sup>[33]</sup>，然而，活性颗粒尺寸的变化对 CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂的稳定性影响微弱，催化剂中大量的活性位点使其仍然保持高的催化活性与稳定性。

### 2.3 碱蚀与催化燃烧机理

在实验研究的基础上，对堇青石载体的碱蚀与催化剂表面甲苯的微波催化燃烧机理进行了推测，结果如图 9 所示。结合载体的 SEM 表征结果可发现，经过 NaOH 溶液的刻蚀，堇青石表面的酸性氧化物 SiO<sub>2</sub> 与两性氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被部分溶出，进而留下大量孔洞，表面也变得粗糙；碱蚀堇青石较大的比表面积为 CuMnCeO<sub>x</sub> 活性组分提供了大量可附着的位点，催化剂的 SEM 表征结果显示，活性颗粒高度分散在载体表面，从而在催化剂表面形成了丰富的催化燃烧活性位点；微波照射下，CuMnCeO<sub>x</sub> 活性组分可在催化剂表面形成局部高温热点，甲苯分子在高温的活性位点处发生

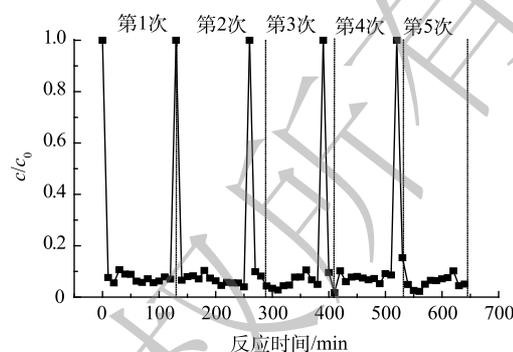


图 8 CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂的稳定性测试

Fig. 8 Stability test of CuMnCeO<sub>x</sub>/alkali-etched cordierite catalyst

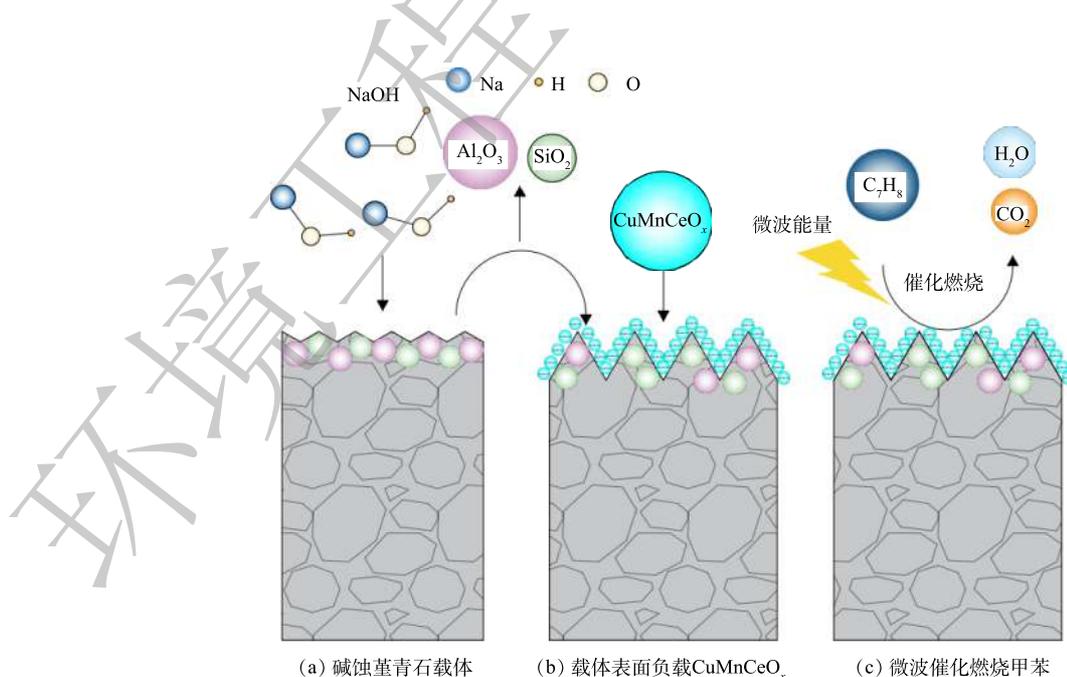


图 9 载体碱蚀与微波催化燃烧甲苯机理

Fig. 9 Mechanism of carrier alkali erosion and microwave catalytic combustion of toluene

催化燃烧反应而最终矿化为二氧化碳和水。

### 3 结论

1) 蜂窝状堇青石载体的碱蚀可以显著提高其比表面积,使得载体表面粗糙且孔隙增多;CuMnCeO<sub>x</sub>/堇青石催化剂表面活性颗粒平均半径为5.5 μm,而CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂表面活性颗粒高度分散且平均粒径小于0.5 μm;XRD表征结果显示,碱蚀后催化剂表面出现了丰富的CuMnCeO<sub>x</sub>尖晶石物种,从而有效保证了该催化剂的高活性。

2) 相同实验条件下,CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂对甲苯的去除率为95%~99%,而CuMnCeO<sub>x</sub>/堇青石仅为78%~81%,载体碱蚀明显增强了催化剂活性;在共计600 min的稳定性实验中,CuMnCeO<sub>x</sub>/碱蚀堇青石催化剂对甲苯的去除率稳定在92%以上,体现了该催化剂的高活性与良好的稳定性。

3) 载体碱蚀与微波催化燃烧甲苯的机理为:NaOH溶液将堇青石表面的部分SiO<sub>2</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶出,从而增加了载体表面的孔隙而使其拥有更大的比表面积;CuMnCeO<sub>x</sub>活性组分颗粒以更小的尺寸均匀分布在载体表面,进而形成更多的活性位点;在微波照射下,大量的活性位点增加了甲苯与活性氧的接触概率,从而提高了甲苯的燃烧效率。

### 参考文献

- [1] 叶代启,刘锐源,田俊泰.我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究[J].环境保护,2020,48(15):23-26.
- [2] 黎焕珍.关于工业VOC的危害分析及治理技术探讨[J].环境与发展,2019,31(2):65-66.
- [3] 赵琳,张英锋,李荣焕,等.VOC的危害及回收与处理技术[J].化学教育,2015,36(16):1-6.
- [4] 徐少娟,林建翔,韩竞一,等.挥发性有机物催化燃烧技术研究进展[J].广州化工,2021,49(3):14-16.
- [5] 钱一凡,李丹毓,雷熊.工业源VOCs防治技术浅析[J].环境保护与循环经济,2021,41(2):23-26.
- [6] 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.
- [7] 白永珍,尚小标,刘美红,等.微波加热用透波材料的研究进展[J].化工进展:1-14[2021-11-15].<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0142>.
- [8] 石鑫杰,朱佳欢,李洁君,等.微波加热技术在催化反应中的应用[J].化学工程师,2019,33(4):69-72.
- [9] 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.
- [10] 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 & Engineering, 2019, 13(2): 8.
- [11] 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.
- [12] 田建民,白雪,李健,等.载体预处理对CuO-CeO<sub>2</sub>/堇青石催化剂性能的影响[J].内蒙古工业大学学报(自然科学版),2006,25(3):210-214.
- [13] 白佳海,郭露村.酸处理对堇青石蜂窝陶瓷性能的影响[J].中国陶瓷工业,2005(1):1-4.
- [14] 白佳海.堇青石蜂窝陶瓷的研究[D].南京:南京工业大学,2004.
- [15] 王学海,周勇,李海英.碱处理对堇青石蜂窝陶瓷性能的影响[J].材料导报,2014,28(4):126-129.
- [16] 刘双,卜龙利,宁珂,等.整体式分子筛基催化剂制备及其微波催化燃烧VOCs[J].中国环境科学,2020,40(11):4688-4696.
- [17] 卜龙利,张钰彩,王晓晖,等.微波辅助催化氧化苯高性能催化剂实验研究[J].燃料化学学报,2012,40(7):878-885.
- [18] 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.
- [19] LU H F, ZHOU Y, HUANG H F, et al. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(9): 855-860.
- [20] 姚泽.微波加热α-MnO<sub>2</sub>催化去除甲苯和臭氧的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [21] 赵金双,娄晓荣,王婧,等.堇青石载体预处理对蜂窝状催化剂的影响[J].煤炭转化,2014,37(1):92-96.
- [22] 凌海志. CuMnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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.
- [23] 胡旭睿,郭斌,王欣.碳化硅负载Cu-Mn-CeO<sub>2</sub>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.
- [24] 宁珂.蜂窝状堇青石基催化剂负载牢固度提高及微波催化燃烧VOCs特性研究[D].西安:西安建筑科技大学,2020.
- [25] DIMITAR Y D, ELITSA N K, KRASIMIR I I. Influence of catalyst composition on CO and VOCS oxidation over Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Ecology & Safety, 2014, 8(1): 504-510.
- [26] 宁珂,卜龙利,刘双,等.整体式催化剂活性组分负载策略及微波催化燃烧甲苯特性[J].燃料化学学报,2020,48(9):1140-1152.
- [27] 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.
- [28] VU V H, BELKOUCH J, OULD-DRIS A, et al. Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 758-765.
- [29] 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): 2759-2765.
- [30] 卜龙利, 刘海楠, 王晓晖, 等. 不同加热方式下催化氧化甲苯的性能研究[J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1524-1531.
- [31] 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.
- [32] 张婷婷. 蜂窝催化剂载体优选及微波催化燃烧甲苯特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [33] 卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 等. 双组分VOCs的催化氧化及动力学分析[J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3302-3308.

(责任编辑: 靳炜, 郑晓梅)

## Effect of carrier alkali erosion on microwave catalytic combustion of toluene with CuMnCeO<sub>x</sub>/cordierite

LI Yubing<sup>1</sup>, TAO Wanyi<sup>1</sup>, LIU Mingzhe<sup>1</sup>, BO Longli<sup>1,2,3,\*</sup>

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 increase of specific surface area can provide more adhesive sites for active particles on the surface of catalyst and then increase the corresponding catalytic activity significantly. In this study, 2.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH solution was used to etch honeycomb cordierite carrier and increase its specific area firstly, and then CuMnCeO<sub>x</sub>/alkali-etched cordierite catalyst was prepared by incipient-wetness impregnation method. The effects of alkali etching on the performance of the catalyst were investigated through microwave catalytic combustion of toluene, and the catalysts before and after alkali erosion were characterized by BET, SEM, TEM and XRD, respectively. The results showed that CuMnCeO<sub>x</sub>/alkali-etched cordierite catalyst had a removal efficiency of 97% for toluene under the conditions of an air intake of 0.12 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, toluene initial concentration of 1 000 mg·m<sup>-3</sup> and catalyst bed temperature of 180 °C, which was 14% higher than that of CuMnCeO<sub>x</sub>/cordierite catalyst without alkali erosion. After 5 times cycles (120 min per cycle), the removal rate of toluene maintained at 92%~93%, which confirmed CuMnCeO<sub>x</sub>/alkali-etched catalyst had a high catalytic activity and good stability in experiment. The characterization results indicated that the specific surface area of the cordierite carrier increased from 0.779 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> to 4.054 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, and the active particles with smaller sizes could be uniformly distributed on the catalyst surface after alkali erosion. Moreover, the crystal active components were more diverse and Mn-Ce solid and Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> crystal phase occurred on the catalyst surface. It is speculated that these characterization results by alkali etching act as a major role in improving catalytic activity of CuMnCeO<sub>x</sub>/alkali-etched cordierite catalyst. This study can provide a reference for the preparation of high performance catalysts applied to the catalytic combustion of industrial VOCs exhaust gases.

**Keywords** alkali treatment; cordierite; CuMnCeO<sub>x</sub>; toluene; microwave catalytic combustion; characterization