

负载型催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 去除甲苯

亓丽丽^{1,3}, 姚杰^{2,3}, 尤宏^{1,3}

- (1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090;
2. 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090;
3. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, yaojiejie@hotmail.com)

摘要: 为了考察铈掺杂对金属氧化物催化剂催化燃烧处理有机废气的影 响, 采用蜂窝状 TiO_2 丝网作为催化燃烧催化剂的载体, 以 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 作为活性组分, 用浸渍法负载制备出催化燃烧催化剂, 考察了活性组分负载量及配比、焙烧温度、焙烧时间对催化剂降解甲苯的影响. 实验确定了催化剂的最佳制备工艺: Mn 的负载量(质量分数)约为 15%, Mn 与 Ce 物质的量比为 3:1, 催化剂的焙烧温度为 500 °C, 焙烧时间为 5 h. 结果表明: 与催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 相比, 掺杂 Ce 后的催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 对甲苯催化燃烧的起燃温度和完全转化温度均有明显降低, 催化剂表面燃烧物颗粒的粒径有所减小, 分散均匀, 更有利于甲苯的降解处理.

关键词: 负载型催化剂; 催化燃烧; 甲苯

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0990-05

Structured catalyst $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ for toluene removal

QI Li-li^{1,3}, YAO Jie^{2,3}, YOU Hong^{1,3}

- (1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, yaojiejie@hotmail.com)

Abstract: In this paper, the effect of Ce-doping of metal oxidation on the removal of volatile organic compounds was studied. The combustion catalysts $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ were prepared with MnO_x and $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ as active components by impregnation method on porous TiO_2 films. The active group of distribution ratio and loading, calcination temperature, and calcination time were investigated on toluene removal. The preparation process of catalyst was the loading amount of Mn about 15 wt%, and the ratio of Mn to Ce 3:1 at the calcination temperature of 500 °C for 5 h. Experimental results show that compared with $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$, the ignition and complete conversion temperatures on $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst are significantly lowered, the size of oxide particles on the surface of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst is reduced and they disperse evenly.

Key words: structured catalysts; catalytic combustion; toluene

目前,在催化燃烧催化剂的研究中,催化剂包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂,其中,发展最快的催化剂是非贵金属中的过渡金属及其氧化物. 贵金属作为催化剂具有其他金属不可比拟的优越性,但缺乏稳定性^[1]. 贵金属不但容易中毒,而且在较高温度下易烧结,并且价格昂贵,限制了

其普遍应用. 过渡金属氧化物型催化剂,有铜、锰、铁、钴、镍、锌等的金属氧化物,这类催化剂价格较低,其活性不高,需加以改进以提高活性^[2];复合氧化物催化剂,如 Cu-Mn, Mn-Ce 等,该类催化剂在一定的条件下,可以达到贵金属催化剂的催化效果,且容易得到,是催化领域研究的热点. 稀土氧化物是较好的助催化剂组分,在催化剂中起分散剂的作用,增进催化剂的热稳定性和抗烧结能力,还可以提高此类催化剂的储氧能力,使催化

收稿日期: 2010-03-01.

作者简介: 亓丽丽(1981—),女,博士研究生;

尤宏(1961—),男,教授,博士生导师.

剂储氧量增加,活性提高^[3].

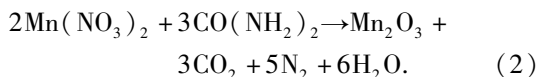
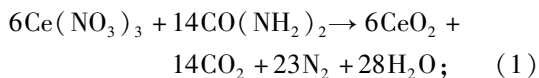
本文采用过渡金属 Mn 作为催化剂的活性组分,掺杂具有良好的催化活性、稳定性强的稀土氧化物 CeO_2 ,讨论负载型催化剂对甲苯的去除效果,并采用多种表征技术对催化剂的体相和表面进行了测试.根据表征结果及对甲苯降解的活性测试结果,对催化剂的活性及其结构的关系进行探讨.

1 实验

1.1 催化剂制备

用蜂窝状 TiO_2 丝网作为催化燃烧催化剂载体,以 MnO_x 、 CeO_2 作为活性组分,用浸渍法负载催化剂.

采用尿素硝酸盐燃烧法^[4]制备活性组分浸渍液:



将硝酸锰、硝酸铈与尿素按锰、铈与尿素物质的量比为 6:2:23 进行混合,将混合溶液于 80 ℃ 下磁力搅拌,在搅拌的过程中缓慢滴加 0.1 mL/L 柠檬酸,得到乳状铈锰溶胶.将蜂窝状 TiO_2 载体浸入 100 mL 铈锰溶胶中,2 h 后取出,于室温下干燥,最后在马弗炉以 2 ℃/min 的升温速度升至 500 ℃,保温 5 h,降至室温,即制得催化剂.

1.2 催化装置

催化燃烧反应体系的建立,能够有效地激发催化燃烧催化剂的活性,提高催化剂的效率^[5].实验装置如图 1 所示.装置由气体发生及混合装置、催化氧化反应装置、尾气吸收装置 3 部分组成.其中反应器采用管式反应器,该管式反应器为一瓷管,管的长度是 440 mm,内径为 22 mm,距进气口 220 mm 处设置催化剂床层.

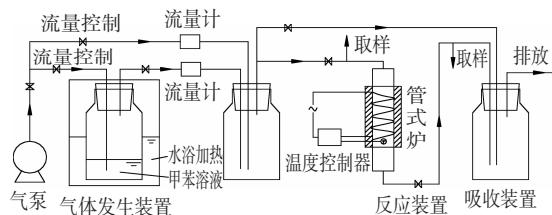


图1 实验装置简图

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析催化剂晶型结构,仪器为日本理学电机株式会社 D/max- γ B 型

旋转阳极 X 射线衍射仪;采用 Hitachi S-4700 型扫描电镜 (SEM) 观察催化剂表观形貌,加液氮进行 EDX 能谱测试.

2 结果与讨论

2.1 活性组分 Mn 的负载量对催化剂催化活性的影响

以 TiO_2 丝网作为负载催化剂活性组分的载体,将不同 MnO_x 负载量时 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂和无负载的 TiO_2 金属丝网载体在同样的条件下进行动态测试.反应器在管式炉中加热,分别在 100 ~ 400 ℃ 之间每隔一定时间在反应器进出口取样,结果如图 2 所示.

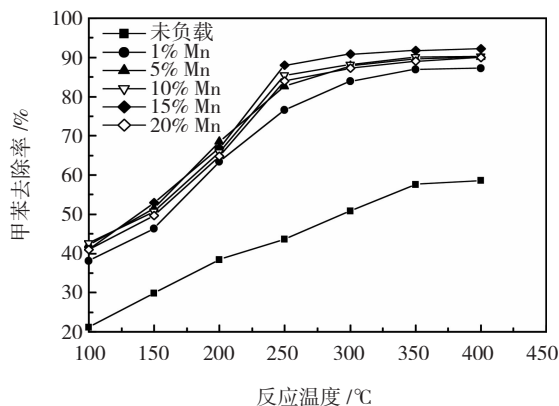


图2 不同 MnO_x 的负载量(质量分数)对催化剂活性的影响

从图中可以看出,无负载的 TiO_2 载体对甲苯的去除率很低,随温度升高,活性上升缓慢,在 400 ℃ 时对甲苯的去除率只能达到 58.7%. 负载 MnO_x 的催化剂的催化活性明显提高,温度 200 ℃ 时,甲苯去除率就超过 60%. 这说明,催化剂的活性与 MnO_x 的负载量相关.随着 MnO_x 负载量的增加,催化剂的活性逐渐增加,起燃温度降低.当 Mn 的负载量(质量分数)达到 15% 时,起燃温度最低,而活性最大,温度为 300 ℃ 时,甲苯去除率达到 90% 以上. Mn 的负载量继续增加,催化剂的催化活性变化不大,甚至呈现下降趋势.这是由于载体上负载了过多的 MnO_x ,阻塞了活性通道,导致活性部位数量的减少^[6],因此,甲苯的去除率有所下降.

2.2 活性组分配比对催化剂催化活性的影响

以微弧氧化法制备的 TiO_2 金属丝网作为负载催化剂活性组分的载体,固定 Mn 的负载量(质量分数)为 15%,改变 Mn 和 Ce 的物质的量配比, $x(\text{Mn}):x(\text{Ce})$ 分别为 1:2,1:1,2:1,3:1,4:1. 测试催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的活性,并在同样的条件下测试对甲苯的去除率.结果如图 3 所示.

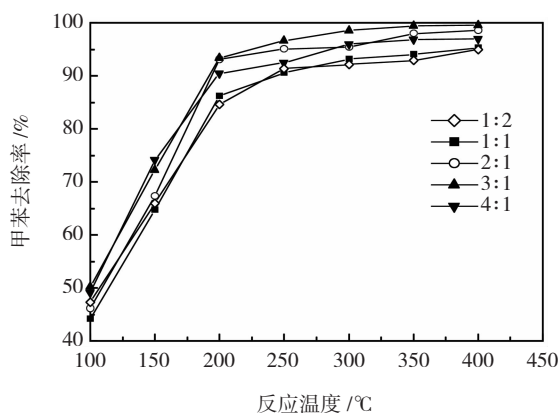


图 3 Mn 和 Ce 的不同物质的量比对催化剂活性的影响

对比图 2 和图 3 中各温度下的去除率可以看出, 添加了 Ce 后的负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性均比未添加 Ce 的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性高. 负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂对甲苯催化燃烧的起燃温度和完全燃烧温度均有明显的降低, 在 300 ~ 400 °C 的温度范围内各催化剂对甲苯的去除效果较好, 去除率均在 90% 以上. 当 Mn 与 Ce 的物质的量比为 1:2 时, 甲苯的去除效果最差; 当 Mn 与 Ce 的物质的量比为 3:1 时, 负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂催化活性最高, 200 °C 时甲苯的去除率为 93.4%, 300 °C 时甲苯的去除率达到 98.5%. 这是由于 CeO_2 具有特殊的储氧和放氧能力, 它的添加提高了 Mn 的分散度和载体的热稳定性, 对催化反应有促进作用^[7]. 另外, Ce 和 Mn 的协同作用也在很大程度上促进了负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的催化性能.

2.3 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

载体负载活性组分后, 需要焙烧使催化剂活性组分进行热分解, 除去化学结合水和挥发性杂质, 保留预期的化学成分. 焙烧使催化剂具有一定的晶形、粒度、空隙结构, 且在一定程度上增加催化剂的比表面积, 并能增强催化剂的机械强度. 由于热分解过程一般为放热反应, 因此, 提高温度有利于分解反应进行; 但焙烧温度过高, 会发生烧结, 使表面积下降, 从而降低催化性能^[8]. 以微弧氧化法制备的 TiO_2 金属丝网作为整体型催化剂的载体, 固定 Mn 的负载量 (质量分数) 为 15%, $x(\text{Mn}): x(\text{Ce}) = 3:1$. 将浸渍活性组分后的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂分别在 400、500、600、700 °C 下焙烧, 测试焙烧后各催化剂的活性, 并同样条件下测试对甲苯的去除率. 结果见图 4. 可以看出, 焙烧温度为 500 °C 时, 甲苯的去除率为最高.

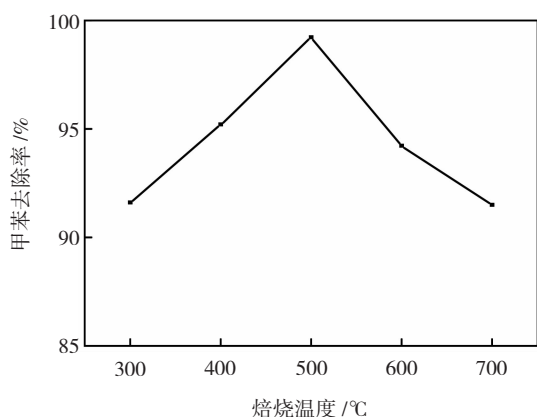


图 4 焙烧温度对催化剂活性的影响

2.4 焙烧时间对催化剂催化性能的影响

焙烧时间对催化剂催化性能有着很大的影响. 焙烧时间太短, 化合物热解不完全, 催化剂的晶体不成熟. 焙烧时间过长, 易导致表面烧结, 影响催化剂的活性^[9]. 将浸渍活性组分后的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体在 500 °C 下分别焙烧 3、4、5、6、7 h, 测试焙烧后各 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性, 并在同样的条件下测试对甲苯的去除率. 实验结果如图 5 所示. 焙烧时间对催化剂的活性有一定影响. 当焙烧时间达到 5 h 时, 催化活性最大, 可达 99.2%, 缩短或延长焙烧时间, 催化剂活性下降.

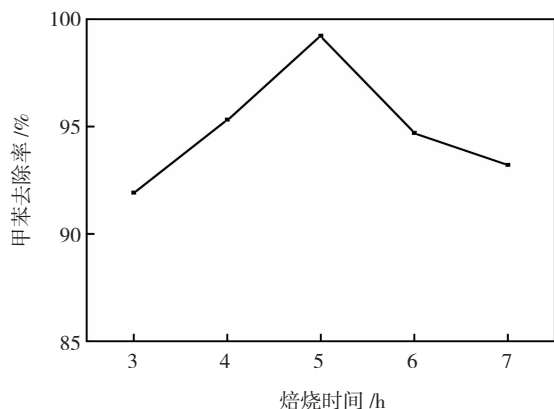


图 5 焙烧时间对催化剂活性的影响

2.5 催化剂表征

2.5.1 催化剂结构分析

将催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 进行 X 射线衍射分析, 其结果见图 6. 由图中可以看出, 在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的 XRD 的谱图上, 衍射角为 33°、38.5°以及 56.5°附近位置存在 MnO_x 特征衍射峰. 掺杂铈后, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的 XRD 谱图上 MnO_x 特征衍射峰有变小趋于消失的迹象. MnO_x 特征衍射峰的变小或消失的现象说明, 铈的掺杂有利

于提高表面 MnO_x 的分散性和稳定性^[10]. 在处理有机废气时, 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 将提供更大的接触面积, 有利于有机物的去除.

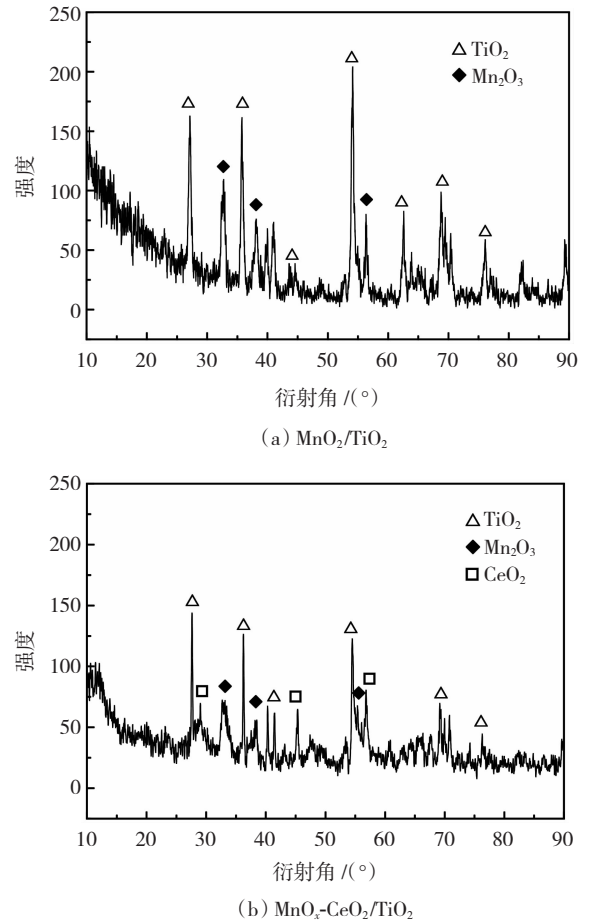


图 6 不同催化剂 XRD 谱图

2.5.2 催化剂比表面积分析

测试催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 比表面积分别为 1.763 4、2.563 4 m^2/g . 测试结果表明, 掺杂后的催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 比表面积较未掺杂的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 大, 是由于掺杂后氧化物的粒径有所减小, 分散较为均匀, 比表面积相对有所增大. 对催化剂来说, 较大的比表面可以增强对反应物的表面吸附, 为催化反应提供更多的反应空间, 从而提高 VOCs 的去除率. 一般来说, 高比表面积与高活性是相一致的^[11].

2.5.3 催化剂表面形貌分析

对催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 进行扫描电镜分析 (SEM). 测试结果如图 7 所示.

与 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 相比, 掺杂后的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂表面氧化物粒径有所减小, 分散较为均匀, 面积有所增大. 这说明, 铈的掺杂有效改善了催化剂表面状态, 有利于提高催化剂的催化活性^[12]. 这也进一步验证了比表面积对 2 种催化剂的测试结果.

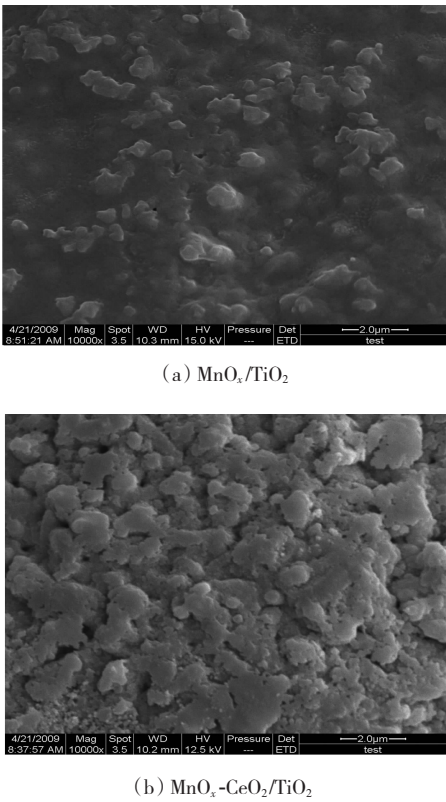


图 7 不同催化剂 SEM 照片

2.5.4 催化剂组成分析

对催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 与 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 进行能量弥散 X 射线能谱 (EDX) 分析 (见图 8), 以

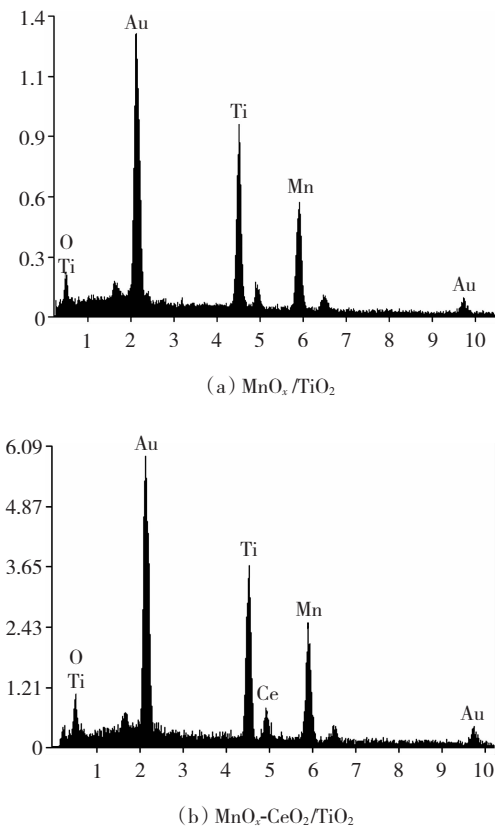


图 8 不同催化剂 EDX 能谱图

确定催化剂中各种元素的具体含量. 能谱分析表明, 催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的 Mn 负载量(质量分数)仅为 10.66%, 而掺杂 Ce 后的催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的 Mn 负载量(质量分数)约为 16.57%, 负载量有所增加. 这说明由于 Ce 的掺杂, 可以提高 Mn 的负载量^[13].

3 结 论

1) 对比 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 两种催化剂, 掺杂 Ce 后的催化剂降解甲苯性能更好. Ce 的掺杂提高了催化剂表面 MnO_x 的分散性和稳定性, 有效改善了催化剂表面状态, 使得催化剂表面颗粒粒径减小, 分散均匀, 有利于提高催化剂的催化活性.

2) Ce 和 Mn 的协同作用促进了负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的催化性能, 对甲苯催化燃烧的起燃温度和完全燃烧温度均有影响. 当 Mn 的负载量(质量分数)为 15%, Mn 与 Ce 物质的量比为 3:1, 催化剂焙烧温度为 500 °C, 焙烧时间为 5 h 时, 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 对甲苯催化燃烧的起燃温度和完全转化温度较催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 有明显的降低, 对甲苯去除率可达 99.5%.

参考文献:

- [1] TAKEGUCHI T, AOYAMA S, UEDA J, *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 23: 159–162.
- [2] LI W B, WANG J X, GONG H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1/2): 81–87.
- [3] 刘武灿, 卢春山, 马磊, 等. 负载双组分过渡金属氮化物催化剂的研究 [J]. *石油化工*, 2004, 33: 390.
- [4] DIMITRIOS D, THEOPHILOS I. VOC oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts prepared by a combustion method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 303–312.

- [5] 李娜, 尤宏, 姚杰, 等. 负载型催化剂的催化性能及其结构关系 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39(12): 1873–1877.
- [6] AGUERO F N, SCIAN A, BARBERO B P, *et al.* Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: influence of the support, the precursor and the manganese loading [J]. *Catalysis Today*, 2008, 133–135: 493–501.
- [7] WANG X Y, KANG Q, LI D. Catalytic combustion of chlorobenzene over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(3/4): 166–175.
- [8] RIDA K, BENABBAS A, BOUREMMAD F, *et al.* Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 327(2): 173–179.
- [9] BOSOMOIU M, BOZGA G, BERGER D, *et al.* Studies on combustion catalytic activity of some pure and doped lanthanum cobaltites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3/4): 758–765.
- [10] MARTINS R C, QUINTA-FERREIRA R M. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(1/2): 268–277.
- [11] SHI L M, CHU W, QU F F, *et al.* Catalytic performance for methane combustion of supported Mn-Ce mixed oxides [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(6): 836–840.
- [12] CHEN H Y, SAYARI A, ADNOT A, *et al.* Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 32(3): 195–204.
- [13] ABECASSIS-WOLFOVISH M, LANDAU M V, BRENNER A, *et al.* Low-temperature combustion of 2,4,6-trichlorophenol in catalytic wet oxidation with nanocasted Mn-Ce-oxide catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2): 201–213.

(编辑 魏希柱)