

# 碳化硅负载 Cu-Mn-CeO<sub>x</sub> 催化剂的制备及其微波场中诱导甲苯氧化分解

胡旭睿, 郭斌\*, 王欣

(河北科技大学环境工程学院, 河北 石家庄 050000)

**摘要:**利用溶胶-凝胶法制备的碳化硅基 Cu-Mn-CeO<sub>x</sub> 复合催化剂处理甲苯,并在微波场中分析其性能。结果表明,碳化硅具有良好的吸波性能,负载后的催化剂活性组分紧紧附着在碳化硅载体的表面。针对不同的进气浓度和流量,催化剂在微波场下显示出比常规加热方法更高的催化性能,在 280℃ 就能去除 90% 以上的甲苯。由催化剂的微观分析表征可以看出,催化剂活性组分以铜锰尖晶石以及立方晶相的二氧化铈为主;催化剂活性单元及有机气体分子在微波场中高频震动,强化了其氧化过程,并减少了催化剂堵塞失活现象,可以大大延长催化剂的使用寿命。

**关键词:**催化氧化;微波加热;碳化硅;甲苯;抗积碳

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0133-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.029

## Preparation of Cu-Mn-CeO<sub>x</sub> catalyst supported by silicon carbide and its catalytic oxygenolysis of toluene in microwave field

HU Xu-rui, GUO Bin\*, WANG Xin

(School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** SiC supported Cu-Mn-CeO<sub>x</sub> composite catalyst is prepared by sol-gel method and is used to process toluene and its performance is analyzed in the microwave field. The results indicate that silicon carbide has a good wave-absorbing property. The active components of supported catalyst tightly adhere to the surface of silicon carbide carrier. Given different inlet concentration and flow rate of gas, the catalyst shows better catalytic performance in the microwave field compared with that in the conventional heating method, and can remove more than 90% of toluene at 280℃. It can be found from the microscopic analysis of the catalyst that the active components of the catalyst are dominated by Cu-Mn spinel and ceria with cubic crystal phase. The active units of catalyst and organic gas molecules vibrate at high frequency in the microwave field, which intensifies the oxidation process and reduces the phenomena of plugging and inactivation of catalyst, greatly extending the service life of the catalyst.

**Key words:** catalytic oxidation; microwave heating; silicon carbide; toluene; anti-carbon deposition

近年来挥发性有机物(VOCs)污染逐渐受到人们关注。一些 VOCs 不仅会破坏臭氧层,还会造成光化学烟雾,对环境造成严重的破坏;同时还会影响人的呼吸系统和神经系统,对人类的健康造成极大的威胁;还是雾霾形成的前驱物<sup>[1-4]</sup>。针对 VOCs 的处理技术有很多,目前国内外工业 VOCs 处理以氧化焚烧技术的应用较为广泛<sup>[5]</sup>。热力燃烧法的缺点主要是能耗较高,并且一次投资较高,占地面积也较大<sup>[6]</sup>。催化燃烧法由于其对 VOCs 具有较高的处理效率,产生较少的二次污染物成为目前研究的热点<sup>[7-8]</sup>。但是传统的加热方式存在催化剂受热不均

以及升温降温过程缓慢等特点,制约了催化剂的催化燃烧活性以及 VOCs 的处理效果<sup>[9]</sup>。

微波技术近年来逐渐开始在环保领域显示出独特的优越性<sup>[10]</sup>。微波加热具有升温速率快、加热均匀等优点<sup>[11]</sup>,因此已经成功地应用于环境治理的各个领域,并且有着良好的应用前景<sup>[12-15]</sup>。如何将催化氧化技术和微波加热的特点相结合,成为微波辅助催化氧化技术应用的关键。

碳化硅是良好的微波吸波材料<sup>[16]</sup>,因此,笔者以环状碳化硅为载体,负载铜、锰、铈过渡金属元素为活性组分,以典型的 VOCs 甲苯为目标污染物,考

收稿日期:2017-11-14

基金项目:河北省科技支撑计划项目(16273708D)

作者简介:胡旭睿(1992-),男,硕士研究生,研究方向为大气污染控制,328306101@qq.com;郭斌(1960-),男,博士,教授,主要从事大气污染控制、固体废物控制研究等,通讯联系人,gbn69@163.com。

察催化剂在微波场下的催化氧化活性,同时与普通加热条件下催化性能进行对比。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

试剂:甲苯、无水乙醇、硝酸铜、硝酸锰、硝酸铈,均为分析纯;钛酸丁酯,化学纯;环状碳化硅为某公司生产产品。

仪器:HZ-210 型电子天平;DHG-9146A 电热恒温风干燥箱;KQ-250E 超声波清洗器;7820A 型气相色谱仪,安捷伦公司生产;DTG60-H 差热-热重仪,日本岛津生产;S-4800-1 型扫描电子显微镜,日本日立生产;D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 生产;微波装置,自制。

### 1.2 催化剂制备

硝酸铜、硝酸锰、硝酸铈以适当的比例加入适量蒸馏水获得透明溶液(金属离子浓度为 1.0 mol/L),并加入柠檬酸使之与其浓度相同,搅拌 0.5 h 以保证其充分溶解。将处理过的碳化硅浸在这种黏性溶液中超声 1 h。取出碳化硅并将其放入电热恒温风干燥箱中进行烘干。然后将其在 550℃ 的条件下煅烧 3 h。重复负载过程以达到一定的负载量。

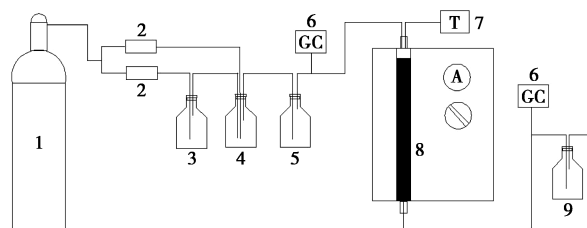
### 1.3 催化剂的表征

XRD 采用日本 D/MAX-2500 型粉末衍射仪进行分析;SEM 分析采用日本 S-4800-1 型扫描电子显微镜;TG/DTA 分析采用日本岛津 DTG-60H 差热-热重仪。

### 1.4 实验装置与方法

甲苯催化燃烧的评价反应在常压固定床反应器上进行,流程如图 1 所示。将制备好的催化剂(床

层高度为 100 mm)放入用石英棉作承托层的石英管( $\Phi 40$  mm),石英管垂直插入微波发生装置,催化剂床层温度由热电偶监测并通过电流调控微波功率(约 400 W)而自动调节。实验过程中,钢瓶气(合成空气)作为气体发生装置,通过转子流量计调节流量,鼓吹液体甲苯,以携带甲苯气体;同时还为催化氧化提供所需的氧气量。混合后的反应气体经过缓冲瓶缓冲后,由反应器上口进入反应器中,通过微波辐射催化剂床层时发生反应,尾气经过碱液吸收后排空。反应前后的物质通过气相色谱定量检测分析。



1—合成空气;2—流量计;3—甲苯;4—混合气瓶;5—缓冲瓶;  
6—气相色谱;7—热电偶;8—微波加热装置;9—尾气吸收

图 1 微波场中甲苯催化氧化性能评价装置

## 2 结果

### 2.1 催化剂表征

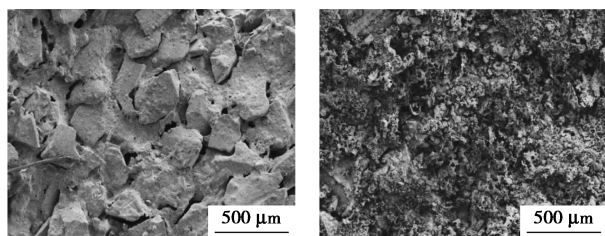
#### 2.1.1 催化剂 SEM 分析

对碳化硅负载前后的表面形貌进行测试,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,表面为晶状颗粒并有凹槽,是由碳化硅颗粒粘结焙烧造成。由图 2(b)可以看出,原有碳化硅的凹槽被覆盖,形成了有一定孔隙结构的活性组分的涂层,增加了碳化硅载体的比表面积。

(上接第 132 页)

- [7] Sinha A, Darunte L A, Jones C W, *et al.* Systems design and economic analysis of direct air capture of CO<sub>2</sub> through temperature vacuum swing adsorption using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg-2(dobpdc) MOF adsorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 750-764.
- [8] Zhao D, Yuan D, Zhou H C. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1: 222-234.
- [9] Wang Y, Zhang Y, Jiang Z, *et al.* Controlled fabrication and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production of Au@CdS/MIL-101 heterostructure [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 185: 307-314.
- [10] Khan N A, Jung S H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of pi-complexation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 198-213.

- [11] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309: 2040-2042.
- [12] Kecheng Wang X L L, Dawei Feng, Jian Li, *et al.* Pyrazolate-based porphyrinic metal-organic framework with extraordinary base-resistance [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2016, 138: 914-919.
- [13] De Toni M, Jonchiere R, Pullumbi P, *et al.* Fuchs. How can a hydrophobic MOF be water-unstable? Insight into the hydration mechanism of IRMOFs [J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13: 3497-3503.
- [14] Huang L, Wang H, Chen J, *et al.* Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2003, 58: 105-114.
- [15] Kang I J, Khan N A, Haque E, *et al.* Chemical and thermal stability of isotypic metal-organic frameworks: Effect of metal ions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 6437-6442. ■



(a) 碳化硅载体 (b) 碳化硅负载 Cu-Mn-CeO<sub>3</sub>

图2 碳化硅负载催化剂涂层的 SEM 图

### 2.1.2 催化剂 XRD 分析

对催化剂进行了 XRD 表征,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,催化剂的 XRD 谱图中主要为碳化硅的特征峰,没有铜、锰、铈氧化物以及其复合氧化物的特征峰。由于碳化硅质量分数较高,活性组分的质量分数较少,活性组分的质量分数低于检测下限;并且碳化硅晶型的衍射峰较强,掩盖了活性组分的衍射峰。因此对不同温度焙烧的活性组分进行了 XRD 测试。

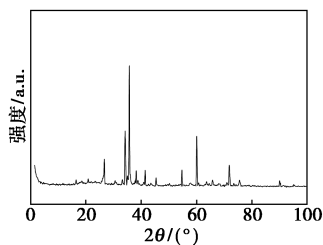
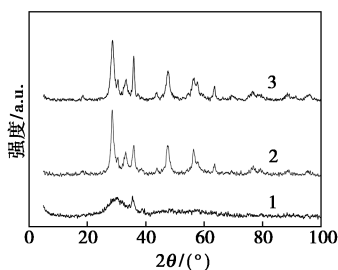


图3 碳化硅基催化剂的 XRD 图

不同温度焙烧的铜锰铈复合氧化物的 XRD 图谱如图 4 所示。根据图谱的比对发现,活性组分存在铜锰尖晶石 (PDF#34-1400) 以及氧化铈 (PDF #34-0394) 的衍射峰,在图谱中没有发现明显的含有铜和锰的单一金属氧化物。这是由于形成的单一氧化物量较少或者以高分散的无定型态存在。铜锰尖晶石能够提高催化剂的催化性能<sup>[17]</sup>,而氧化铈则能够提高催化剂的储氧能力,提高催化剂的性能<sup>[18]</sup>。



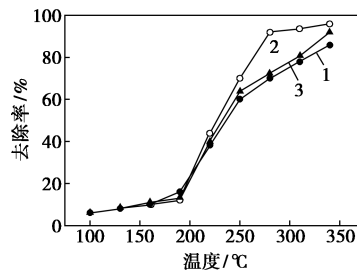
1—400℃;2—550℃;3—700℃

图4 不同温度焙烧的铜锰铈复合氧化物的 XRD 图谱

## 2.2 催化剂催化活性研究

### 2.2.1 焙烧温度对催化活性的影响

在进气质量分数为 2 812 μg/g,进气空速为 2 800 h<sup>-1</sup>的条件下,对不同温度焙烧的催化剂进行微波场下活性测试,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,550℃焙烧的催化剂催化活性最高,在 280℃就能去除 90%以上的甲苯。由于温度过高会导致活性组分烧结,温度过低则无法形成稳定的晶相<sup>[19]</sup>,因此焙烧温度选定为 550℃。



1—400℃;2—550℃;3—700℃

图5 焙烧温度对催化活性的影响

### 2.2.2 涂覆次数对催化活性的影响

碳化硅经过溶胶涂覆、干燥、焙烧后催化剂的增重情况如表 1 所示。催化剂的增重率为:

$$\Delta W/\% = [(W_{\text{after}} - W_{\text{before}}) / W_{\text{before}}] \times 100\% \quad (1)$$

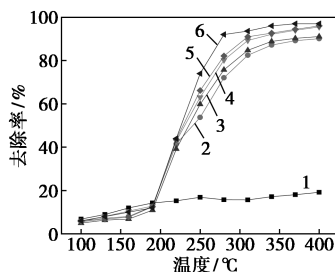
式中:  $W_{\text{before}}$  和  $W_{\text{after}}$  分别是负载前和负载后的质量。

由表 1 可以看出,催化剂的负载量随着浸渍次数的增加基本上呈线性增加,在浸渍 1 h 后焙烧的负载方式下,负载 5 次后催化剂增重约 8%。但是随着负载次数的增加,单次的负载量也逐渐降低。

表1 负载次数与负载量关系

负载次数/次	1	2	3	4	5
负载量/%	2.2	3.7	5.2	6.5	8.0

在进气质量分数为 2 812 μg/g、空速为 2 800 h<sup>-1</sup>条件下对不同负载次数的催化剂在微波场下进行了活性测试,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,空白



1—空白碳化硅;2—1次负载;3—2次负载;4—3次负载;5—4次负载;6—5次负载

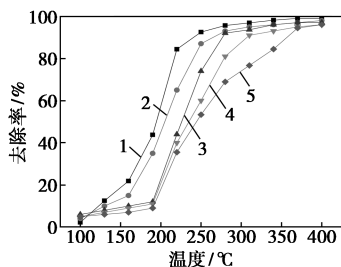
图6 负载次数对甲苯去除率的影响

碳化硅随着温度的升高,甲苯去除率并没有明显升高。随着负载次数的增加,催化剂的催化氧化活性逐渐提高。在负载 5 次后,催化剂在 280℃ 就可以将 90% 的甲苯去除。因为负载次数过少会导致活性组分负载较少,负载次数过多制备时间会过长,因此,将负载次数定为 5 次。

2.2.3 反应运行参数对催化活性的影响

考察了不同甲苯进气浓度以及不同空速下催化剂在微波场中的催化氧化活性。

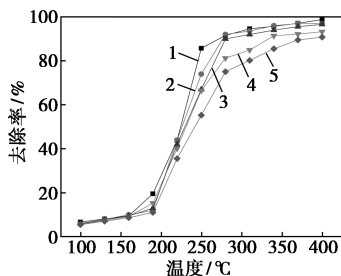
在空速为 2 800 h<sup>-1</sup> 的条件下考察甲苯进样质量分数对甲苯降解率的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,虽然随着甲苯质量分数的升高,催化剂的催化活性有所下降。但在进气质量分数为 5 733 μg/g 条件下,催化剂在 310℃ 对甲苯的去除率仍能保持在 90% 以上。与卜龙利等<sup>[20]</sup>的研究相比,催化剂的活性组分占比更少,转化的温度更低,表现出良好的催化性能。



1—1 600 μg/g; 2—2 812 μg/g; 3—4 200 μg/g; 4—5 733 μg/g; 5—7 224 μg/g

图 7 甲苯进样质量分数对甲苯去除率的影响

在甲苯进气质量分数为 4 000 μg/g 的条件下考察空速对甲苯降解率的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着进气空速的提高,催化剂的催化活性有所下降;在 5 600 h<sup>-1</sup> 条件下,甲苯的去除效率有明显的降低,但是在 340℃ 去除率仍然能够达到 90% 以上,说明催化剂在微波场下的催化性能良好,具有一定的工业应用前景。

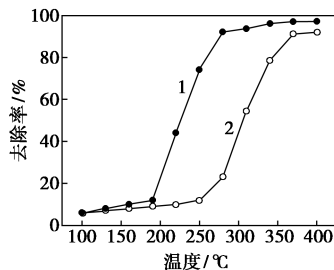


1—1 700 h<sup>-1</sup>; 2—2 800 h<sup>-1</sup>; 3—4 200 h<sup>-1</sup>; 4—5 600 h<sup>-1</sup>; 5—8 000 h<sup>-1</sup>

图 8 进气空速对甲苯去除率的影响

2.2.4 加热方式对催化剂的影响

不同加热方式下甲苯在不同温度下的去除率如图 9 所示。由图 9 可以看出,微波加热比普通的管式炉加热具有更低的起燃温度。这是由于微波加热在一定程度上激发了催化剂,使催化剂的催化活性升高<sup>[21]</sup>;并且甲苯为极性分子,在微波场下能够促进分子键之间的振动和断裂,从而促进了催化氧化<sup>[22]</sup>。同时,与常规的电加热相比,微波加热耗电量更低<sup>[23]</sup>。

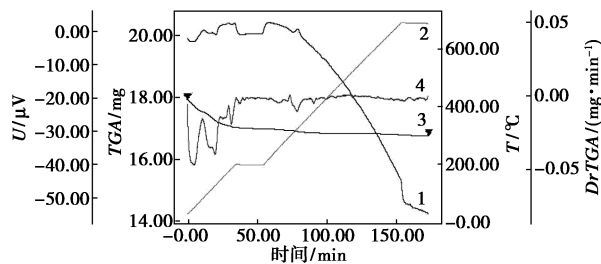


1—微波加热; 2—管式炉加热

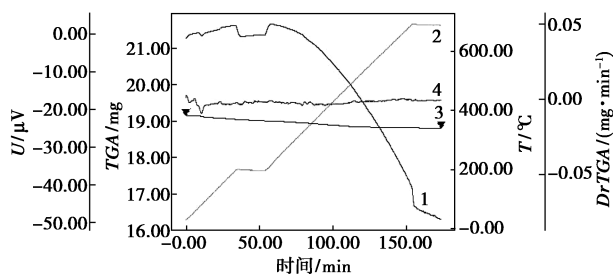
图 9 加热方式对甲苯的去除率的影响

2.2.5 催化剂 TGA 分析

对微波场以及管式炉加热条件下催化氧化后的催化剂进行了热重分析,结果如图 10 所示。由图 10 可以看出,200℃ 之前主要为水分蒸发以及有机物脱附的阶段。管式炉条件下催化剂在 300℃ 处有 1 个明显的失重峰,推断为在催化剂上的积碳在空气气氛下于 300℃ 氧化,这与郭春垒等研究结果



(a) 管式炉催化



(b) 微波场

1—差热; 2—温度; 3—重量变化; 4—重量变化的一阶微分

图 10 管式炉及微波场催化后催化剂热重图

相近<sup>[24]</sup>。而相比较而言,微波场条件下催化实验后的催化剂只在 200℃ 前有 1 个明显的失重峰。因此,在微波场下催化剂更不容易产生积碳,更容易保证催化活性。

### 3 结论

(1) 通过溶胶-凝胶法制备了碳化硅基 Cu-Mn-CeO<sub>x</sub> 催化剂,催化剂活性组分在碳化硅表面附着牢固,并且催化剂在微波场中升温速率很快。

(2) 催化剂在微波场下对甲苯具有较好的催化氧化性能,在负载 5 次活性组分以后,在进气质量分数为 2 812 μg/g,进气空速为 2 800 h<sup>-1</sup> 的条件下,280℃ 下可以将 90% 以上的甲苯去除。在一定的质量分数和空速范围内,催化剂仍然保持较高的处理效率。

(3) 通过对比普通管式炉加热方式,微波场下催化剂在相同的条件下对甲苯具有更高的去除效率,并且起燃温度也更低。管式炉加热的条件下会导致催化剂产生积碳,而在微波场的辐射下催化剂不易产生积碳。微波场的选择性加热的特点相比管式炉加热,使得催化剂的活性更高,有替代电加热应用在催化氧化领域当中的潜力。

### 参考文献

- [1] 李雷,李红,王学中,等.广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J].环境科学,2013,34(12):4558-4564.
- [2] Wei W, Lv Z, Yang G, *et al.* VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China[J]. Environ Pollut, 2016, 218: 681-688.
- [3] Mirzaei A, Leonardi S G, Neri G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15119-15141.
- [4] Zhang X, Gao B, Creamer A E, *et al.* Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. J Hazard Mater, 2017, 338: 102-123.
- [5] 席劲瑛,武俊良,王灿.工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J].中国环境科学,2012,32(11):1955-1960.
- [6] 王海林,王俊慧,祝春蕾,等.包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选[J].环境科学,2014,35(7):2503-2507.
- [7] Qu F, Zhu L, Yang K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH) [J]. J

Hazard Mater, 2009, 170(1): 7-12.

- [8] 梁克民,王惠文.催化燃烧消除有毒和污染气体[J].化工进展,2002,21(7):514-517.
- [9] 王晓晖.碳化硅协同分子筛负载型催化剂微波辅助催化氧化 VOCs 性能试验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2013.
- [10] Ocakoglu K, Mansour S A, Yildirimcan S, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods [J]. Spectrochim Acta A, 2015, 148: 362.
- [11] 丁正新,王绪绪,付贤智,等.微波辐射对 TiO<sub>2</sub> 制备及其光催化氧化乙醛性能的影响[J].无机化学学报,2005,21(8):1175-1180.
- [12] Wei Z S, Zeng G H, Xie Z R, *et al.* Microwave catalytic NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal using FeCu/zeolite as catalyst [J]. Fuel, 2011, 90(4): 1599-1603.
- [13] Lucas-torres C, Lorente A, Cabañas B, *et al.* Microwave heating for the catalytic conversion of melon rind waste into biofuel precursors [J]. J Clean Prod, 2016, 138(1): 59-69.
- [14] Pellerá F M, Gidarakos E. Microwave pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 352-365.
- [15] 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,(8):1524-1531.
- [16] 万立国,田禹,张丽君,等.碳化硅辅助微波热解污泥反应条件优化研究[J].环境科学与技术,2011,34(5):148-151.
- [17] Peng L I, Tong Z, Huang Y. Catalytic combustion of toluene over copper-manganese catalysts supported on titanium dioxide [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(3): 468-475.
- [18] 乔南利.过渡元素掺杂 CeO<sub>2</sub> 催化剂对甲苯催化性能的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012.
- [19] 李俊.VOCs 净化用铜锰复合氧化物催化剂的研究[D].广州:广东工业大学,2012.
- [20] 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,(9):3302-3308.
- [21] Bo L L, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Microwave assisted catalytic oxidation of *p*-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1201-1206.
- [22] 黄卡玛,刘永清,唐敬贤,等.电磁波对化学反应的非热作用及其在电磁生物非热效应机理研究中的意义[J].微波学报,1996,(2):126-132.
- [23] 杨洲,段洁利.微波干燥及其发展[J].粮油加工与食品机械,2000,(3):5-6.
- [24] 郭春垒,方向晨,贾立明,等.分子筛催化剂积炭失活行为探讨[J].工业催化,2011,19(12):15-20. ■