

# 组分含量对 $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}/\text{Y}$ 常温催化 臭氧氧化甲苯性能的影响

黄金花<sup>1,2,3</sup>, 杨丙星<sup>1,2,3</sup>, 叶丽萍<sup>1,2,3\*</sup>

(1.聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室,上海200062; 2.上海化工研究院有限公司,上海200062; 3.上海市聚烯烃催化技术重点实验室,上海200062)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备  $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}/\text{Y}$  催化剂,考察组分质量分数对常温催化臭氧氧化甲苯性能的影响。利用 X 射线衍射、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、氢气程序升温还原、甲苯吸附等分析方法对催化剂结构进行表征,以甲苯转化率维持在 95% 以上的时间 ( $t_{95}$ ) 为指标对催化性能进行评价。结果表明,当活性组分  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO}$  总负载量为 10% 且  $\text{MnO}_2$  与  $\text{CuO}$  质量比为 3:2 时,6%  $\text{MnO}_2$ -4%  $\text{CuO}/\text{Y}$  催化剂具有相对较高的比表面积和孔容积及较好的甲苯吸附性能, $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO}$  之间存在相互作用,形成固溶体,促进氧化还原性能的提高。因此,在常温催化臭氧氧化甲苯反应中,6%  $\text{MnO}_2$ -4%  $\text{CuO}/\text{Y}$  催化剂表现出较高的反应活性, $t_{95}$  为 260 min, $\text{CO}_x$  选择性为 85.4%, $\text{CO}_2$  与  $\text{CO}$  摩尔比为 5.36。

**关键词:**  $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}$ ; 常温; 臭氧; 甲苯; Y 分子筛

**中图分类号:** O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)08-0129-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.027

## Influence of component content on performance of $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}/\text{Y}$ in catalytic ozonation of toluene at room temperature

HUANG Jin-hua<sup>1,2,3</sup>, YANG Bing-xing<sup>1,2,3</sup>, YE Li-ping<sup>1,2,3\*</sup>

(1.State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and Performance Materials, Shanghai 200062, China; 2.Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 3.Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

**Abstract:**  $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}/\text{Y}$  catalysts are prepared by incipient-wetness impregnation method with Y molecular sieve as the carrier. The influences of the contents of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO}$  on the performance of the catalysts in catalytic ozonation of toluene at room temperature are investigated. XRD, BET,  $\text{H}_2$ -TPR and toluene adsorption techniques are employed to characterize the catalysts structure. The time ( $t_{95}$ ) when toluene conversion rate is maintained above 95% is used as index to evaluate the performance of catalyst. Results reveal that 6%  $\text{MnO}_2$ -4%  $\text{CuO}/\text{Y}$  catalyst shows a larger surface area and pore volume, a better toluene adsorption performance when the mass ratio of  $\text{MnO}_2$ : $\text{CuO}$  is 3:2 and the total loading amount of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO}$  is 10%. There exists an interaction between  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO}$ , causing the formation of Mn-O-Cu solid solution, which improves the reduction property of 6%  $\text{MnO}_2$ -4%  $\text{CuO}/\text{Y}$  catalyst. Thus, 6%  $\text{MnO}_2$ -4%  $\text{CuO}/\text{Y}$  catalyst exhibits a high catalytic activity in ozonation of toluene at room temperature, showing that  $t_{95}$  is 260 min,  $\text{CO}_x$  selectivity is 85.4% and the molar ratio of  $\text{CO}_2$ : $\text{CO}$  is 5.36.

**Key words:**  $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}$ ; room temperature; ozone; toluene; Y molecular sieve

挥发性有机物(VOCs)是PM<sub>2.5</sub>和臭氧形成的重要前驱物,VOCs污染是当前面临的主要大气污染问题之一<sup>[1]</sup>。我国VOCs年排放量达到3000多万t,其中,工业源VOCs具有排放强度大、处理难度高、组分复杂等特点,是VOCs的主要来源<sup>[2]</sup>。VOCs一般具有刺激性气味,具有致畸致癌性,对人体健康造成极大的伤害<sup>[3]</sup>。在常规的VOCs治理技术中<sup>[4-6]</sup>,臭氧催化氧化技术在温和的条件下能高效处理VOCs,节省能量,并且能防止催化剂在高温下因烧结而失活<sup>[7]</sup>。

由催化臭氧氧化机理可知,臭氧的催化分解是臭氧催化氧化VOCs极为重要的第一步<sup>[8-9]</sup>,因此,催化剂的催化臭氧分解性能与其在催化臭氧氧化VOCs反应中的性能一致<sup>[7,10]</sup>。常见的催化臭氧氧化催化剂活性组分主要包括贵金属(铂、钯、铑等)和过渡金属(Mn、Co、Cu、Fe、Ni等)氧化物,贵金属价格昂贵且储量有限,限制了其在工业方面的应用<sup>[11-12]</sup>。在过渡金属氧化物中,锰氧化物的催化活性较好,也是目前研究较多的活性金属组分<sup>[13-15]</sup>。与单一组分锰氧化物催化剂相比,复合型催化剂

收稿日期:2019-11-07;修回日期:2020-06-09

基金项目:2018上海市人才发展资金资助项目(2018019)

作者简介:黄金花(1987-),女,硕士,高级工程师,主要从事催化净化新材料的研发,huangjinhua15@163.com;叶丽萍(1981-),女,博士,高级工程师,主要从事催化净化新材料的研发,通讯联系人,yelp\_by@126.com。

(Mn-Cu、Mn-Ni、Mn-Fe、Mn-Co 等) 具有更好的分散度, 表现出更高的反应活性和稳定性<sup>[16-18]</sup>。

本课题组通过对活性组分研究发现, 以  $\text{MnO}_2$  为主活性组分、CuO 为第 2 活性组分的 5%  $\text{MnO}_2$ -5% CuO/Y 催化剂具有较好的常温催化臭氧氧化甲苯反应性能<sup>[10]</sup>。为了进一步提高催化剂活性, 促进甲苯深度降解转化为  $\text{CO}_2$ , 提高产物中  $\text{CO}_2$  选择性, 笔者从活性组分负载量以及  $\text{MnO}_2$  与 CuO 质量比两个方面进行研究, 进而对催化剂进行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

条型 Y 分子筛, 氢型, 天津南化催化剂有限公司生产; 六水硝酸铜、50% 硝酸锰溶液, AR, 上海强顺化学试剂有限公司生产; 实验用水均为自制去离子水。

Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司生产; V-Sorb 2800TP 比表面积及孔径分布测试仪, 北京金埃谱科技有限公司生产; FineSorb-3010C 全自动化学吸附仪, 浙江泛泰仪器有限公司生产; ASAP 2020 Plus HD88 蒸汽吸附仪, 美国 Micromeritics 公司生产。

### 1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂, 具体步骤参考文献[10]: 测量载体的吸水量, 配制一定浓度的硝酸锰和硝酸铜的混合盐溶液, 浸渍到载体上, 静置晾干后, 在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 再经  $400^\circ\text{C}$  焙烧 6 h, 即可得到  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂。

### 1.3 催化剂表征

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 通过 X 射线衍射仪获得, 使用  $\text{Cu K}_\alpha$  射线, 扫描范围为  $5\sim 80^\circ$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 连续扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ 。比表面积及孔径分布、氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 及甲苯吸附实验分别在 V-Sorb 2800TP 型物理吸附仪、FineSorb-3010D 型全自动化学吸附仪、ASAP 2020 Plus HD88 仪器上进行测试, 测试方法见文献[10]。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在  $\Phi 16\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 800\text{ mm}$  不锈钢管制成的固定床反应器上进行, 称取 0.5 g 催化剂, 与等体积的石英砂混合均匀后进行装填。甲苯初始体积分数为  $500\text{ mL}/\text{m}^3$ , 臭氧体积分数为  $5\ 000\text{ mL}/\text{m}^3$ , 体积空速为  $18\ 000\text{ h}^{-1}$ , 反应温度为常温。反应产物采用气相色谱 GC 2060 进行分析。以

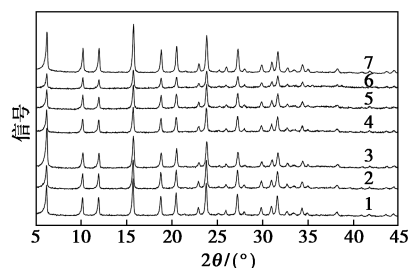
甲苯转化率维持在 95% 以上的时间 ( $t_{95}$ ) 作为催化剂的活性评价指标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同质量分数 $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂对常温催化臭氧氧化甲苯性能的影响

#### 2.1.1 XRD 分析

不同质量分数  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可见,  $2\theta$  为  $6.3$ 、 $10.3$ 、 $12.1$ 、 $15.9$ 、 $19.0$ 、 $20.7$ 、 $24.0$ 、 $27.5$ 、 $31.9^\circ$  的衍射峰归属于 Y 分子筛的特征衍射峰 (PDF-45-0112)。与 Y 分子筛的 XRD 谱图对比, 随着  $\text{MnO}_2$  和 CuO 质量分数分别由 2% 增加至 10% 时,  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂上仍然没有检测到活性组分的特征衍射峰, 表明活性组分在 Y 分子筛载体表面高度分散。



1—2%  $\text{MnO}_2$ -2% CuO/Y; 2—4%  $\text{MnO}_2$ -4% CuO/Y;  
3—5%  $\text{MnO}_2$ -5% CuO/Y; 4—6%  $\text{MnO}_2$ -6% CuO/Y;  
5—8%  $\text{MnO}_2$ -8% CuO/Y; 6—10%  $\text{MnO}_2$ -10% CuO/Y; 7—Y

图 1 不同质量分数  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂 XRD 谱图

#### 2.1.2 BET 分析结果

不同质量分数  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂的物化性质如表 1 所示。由表 1 可得, 与 Y 分子筛载体相比, 当负载上  $\text{MnO}_2$  和 CuO 活性组分后,  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂的比表面积和孔容积呈现减小的趋势, 这是由于金属氧化物在载体表面聚集导致部分孔道堵塞。随着  $\text{MnO}_2$  和 CuO 质量分数分别由 2% 增加至

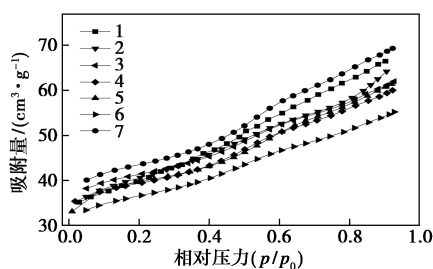
表 1 不同质量分数  $\text{MnO}_2$ -CuO/Y 催化剂的物化性质

样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Y	611.0	0.463
2% $\text{MnO}_2$ -2% CuO/Y	585.1	0.455
4% $\text{MnO}_2$ -4% CuO/Y	562.0	0.443
5% $\text{MnO}_2$ -5% CuO/Y	536.3	0.435
6% $\text{MnO}_2$ -6% CuO/Y	515.2	0.431
8% $\text{MnO}_2$ -8% CuO/Y	498.0	0.419
10% $\text{MnO}_2$ -10% CuO/Y	481.7	0.404

10%时,比表面积和孔容积分别由 585.1 m<sup>2</sup>/g、0.455 cm<sup>3</sup>/g 减小至 481.7 m<sup>2</sup>/g、0.404 cm<sup>3</sup>/g。

### 2.1.3 甲苯吸附结果

不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的甲苯吸附曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着相对压力  $p/p_0$  的增加,催化剂对甲苯的吸附性能显著增加。与 Y 分子筛载体相比, MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂对甲苯的吸附性能均存在不同程度的降低。由 BET 结果可知, Y 分子筛载体表面负载金属氧化物会导致比表面积和孔容积减小,进而降低其对甲苯的吸附性能。在相同  $p/p_0$  的条件下,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数的增加,催化剂对甲苯吸附性能逐渐降低。结合 BET 结果可知,较大的比表面积和孔容积有利于甲苯吸附性能的提高,随着活性组分质量分数的增加,比表面积和孔容积逐渐减小,进而导致甲苯吸附性能的降低。

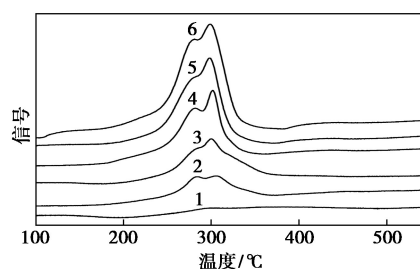


1—2% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 6—10% MnO<sub>2</sub>-10% CuO/Y; 7—Y

图 2 不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂上  
甲苯吸附曲线

### 2.1.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果

不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 3 所示。由图 3 可见,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数的增加,催化剂的还原峰面积明显增加,这是由 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 还原所消耗的 H<sub>2</sub> 量增加引起<sup>[2]</sup>;另一方面,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数的增加,还原峰先往低温方向移动,表明活性组分质量分数的增加有助于催化剂氧化还原性能的提高,但当 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数分别达到 5% 以上时,还原峰温度又往高温方向移动,这是由于高质量分数的活性组分在载体表面聚集长大,降低分散度,导致催化剂还原性能降低<sup>[19]</sup>。当 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数均为 5%,即活性组分总质量分数为 10%时,5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y 催化剂还原峰温度相对较低,具有相对较好的氧化还原性能。

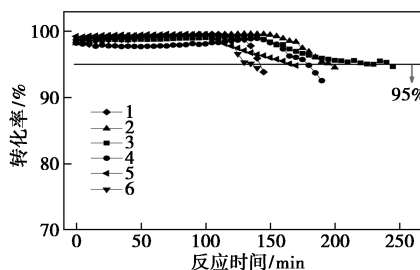


1—2% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 6—10% MnO<sub>2</sub>-10% CuO/Y

图 3 不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的  
H<sub>2</sub>-TPR 谱图

### 2.1.5 催化臭氧氧化活性测试

不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的常温催化臭氧氧化甲苯性能如图 4 和表 2 所示。由图 4 和表 2 可以看出,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数的增加,  $t_{95}$  呈现先增加后减小的趋势,当 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数分别为 5% 时,5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y 催化剂具有相对较高的催化臭氧氧化甲苯性能,  $t_{95}$  为 240 min,产物中 CO<sub>x</sub> 选择性为 80.6%,CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比为 4.97。



1—2% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 6—10% MnO<sub>2</sub>-10% CuO/Y

图 4 不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂  
常温催化臭氧氧化甲苯性能

表 2 不同质量分数 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂常温催化  
臭氧氧化甲苯性能

样品	$t_{95}/$ min	$S_{CO_2}/$ %	$S_{CO}/$ %	$n(CO_2) :$ $n(CO)$	$S_{(CO+CO_2)}/$ %
2% MnO <sub>2</sub> -2% CuO/Y	140	48.6	14.7	3.31	63.3
4% MnO <sub>2</sub> -4% CuO/Y	200	58.9	13.2	4.45	72.1
5% MnO <sub>2</sub> -5% CuO/Y	240	67.1	13.5	4.97	80.6
6% MnO <sub>2</sub> -6% CuO/Y	180	64.2	13.0	4.96	77.2
8% MnO <sub>2</sub> -8% CuO/Y	170	62.0	13.6	4.57	75.6
10% MnO <sub>2</sub> -10% CuO/Y	140	61.0	14.2	4.29	75.2

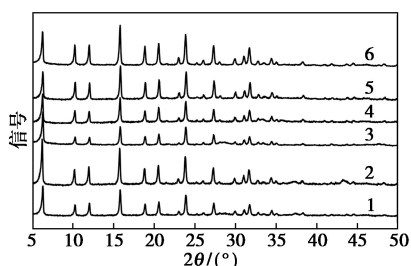
结合上述表征和评价结果可以得出,5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y 催化剂较好的氧化还原性能有利于催化臭氧氧化甲苯反应的进行,促进甲苯断键深度氧化转化为 CO<sub>x</sub>,进而提高产物中 CO<sub>x</sub> 选择性和 CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比。

### 2.2 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂对常温催化臭氧氧化甲苯性能的影响

由上述实验结果可以发现,5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y 催化剂具有较优的催化臭氧氧化甲苯活性,因此,将活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 总质量分数设置为 10%。为了进一步提高催化剂的稳定性和产物中 CO<sub>2</sub> 选择性,综合考虑催化剂活性、产物中 CO<sub>x</sub> 选择性及 CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比等因素,对活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量比进行优化。

#### 2.2.1 XRD 分析

不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可见,与 Y 分子筛的 XRD 谱图对比,不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂上没有检测到活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 的特征衍射峰,表明活性组分在 Y 分子筛表面高度分散。



1—2% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y; 6—Y

图 5 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂 XRD 谱图

#### 2.2.2 BET 分析

不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的物化性质如表 3 所示。由表 3 可以看出,当活性组分总质量分数为 10%时,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量比的增加,比表面积和孔容积呈逐渐增加的趋势,这是

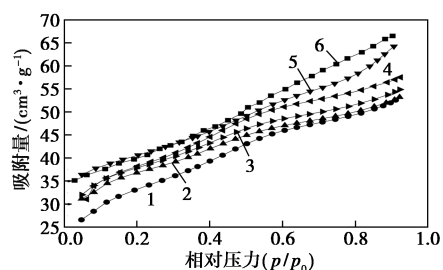
表 3 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的物化性质

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
2% MnO <sub>2</sub> -8% CuO/Y	499.6	0.419
4% MnO <sub>2</sub> -6% CuO/Y	520.9	0.426
5% MnO <sub>2</sub> -5% CuO/Y	536.3	0.435
6% MnO <sub>2</sub> -4% CuO/Y	538.2	0.437
8% MnO <sub>2</sub> -2% CuO/Y	544.6	0.440

由于 10% MnO<sub>2</sub>/Y 催化剂的比表面积和孔容积显著大于 10% CuO/Y<sup>[10]</sup>。通过对比发现,当 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比达到 1:1 以上时, MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的比表面积和孔容积相对较大。

#### 2.2.3 甲苯吸附结果

不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的甲苯吸附曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着相对压力  $p/p_0$  的增加, MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂对甲苯的吸附性能显著增加。在相同  $p/p_0$  的条件下,当活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 总质量分数为 10%时,随着 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比的增加,催化剂对甲苯吸附性能逐渐提高。结合 BET 分析结果可得,较大的比表面积和孔容积有利于甲苯吸附性能的提高,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量比的增加,比表面积和孔容积逐渐增加,进而导致甲苯吸附性能的提高。

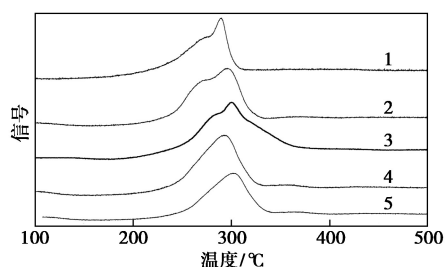


1—2% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y; 6—Y

图 6 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂上甲苯吸附曲线

#### 2.2.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 7 所示。由图 7 可见,随着活性组分 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比的增加,催化剂还原峰往高温方向略有漂移,这是由于 CuO 还原温度比 MnO<sub>2</sub> 低<sup>[2]</sup>,因此,随着部分 CuO 组分被 MnO<sub>2</sub> 替代,导致催化剂还原温度增加;另一方面,当活性组分 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比小于 3:2 时,催化剂上出现 2 个还原峰,而当 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比增加至 3:2 时,谱图上只出现 1 个还原峰,表明 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 之间存在强相互作用,形成固溶体<sup>[20]</sup>,然而,随着 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比的进一步增加,催化剂还原峰往高温方向移动<sup>[21]</sup>。因此,当 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比为 3:2 时,6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y 催化剂中活性组分 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 相互作用形成固溶体,促进了催化剂还原,具有相对较好的氧化还原性能。

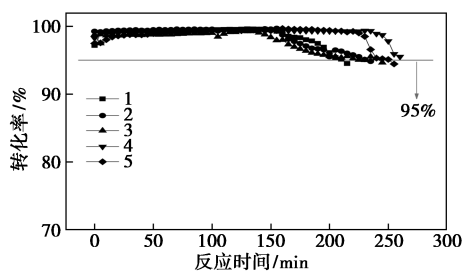


1—2% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y

图7 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

### 2.2.5 催化臭氧氧化活性测试

不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂的常温催化臭氧氧化甲苯性能如图8和表4所示。由图8和表4可以看出,在 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂中活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 总质量分数为 10% 的条件下,随着 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比的增加,催化剂催化臭氧氧化甲苯活性  $t_{95}$ 、CO<sub>x</sub> 选择性以及产物中 CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比均呈现先增加后减小的趋势,当 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比为 3:2 时,6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y 催化剂具有相对较优的催化臭氧氧化甲苯活性, $t_{95}$  为 260 min, CO<sub>x</sub> 选择性为 85.4%, CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比为 5.36。



1—2% MnO<sub>2</sub>-8% CuO/Y; 2—4% MnO<sub>2</sub>-6% CuO/Y;  
3—5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y; 4—6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y;  
5—8% MnO<sub>2</sub>-2% CuO/Y

图8 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂常温催化臭氧氧化甲苯性能

表4 不同质量比 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂常温催化臭氧氧化甲苯性能

样品	$t_{95}$	$S_{CO_2}$	$S_{CO}$	$n(CO_2)$	$S_{(CO+CO_2)}$
	min	%	%	$n(CO)$	%
2% MnO <sub>2</sub> -8% CuO/Y	210	55.9	14.3	3.90	70.2
4% MnO <sub>2</sub> -6% CuO/Y	230	62.5	13.8	4.52	76.3
5% MnO <sub>2</sub> -5% CuO/Y	240	67.1	13.5	4.97	80.6
6% MnO <sub>2</sub> -4% CuO/Y	260	72.0	13.4	5.36	85.4
8% MnO <sub>2</sub> -2% CuO/Y	250	69.2	13.5	5.12	82.7

## 3 结论

采用等体积浸渍法制备 MnO<sub>2</sub>-CuO/Y 催化剂,考察活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 质量分数对催化剂结构及常温催化臭氧氧化甲苯反应性能的影响,结合催化剂表征和活性评价测试,得出如下结论:

(1) 当活性组分 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比为 1:1 时,随着负载量的增加,活性组分在载体表面聚集长大,导致比表面积和孔容积逐渐减小,进而降低甲苯吸附性能。当 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 总质量分数为 10% 时,5% MnO<sub>2</sub>-5% CuO/Y 催化剂具有相对较好的氧化还原性能,进而有助于催化臭氧氧化甲苯反应活性的提高。

(2) 当活性组分 MnO<sub>2</sub> 和 CuO 总质量分数为 10% 时,随着 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比的增加,催化剂比表面积和孔容积有所增加,进而提高催化剂对甲苯的吸附性能。当 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 质量比增加至 3:2 时,活性组分 MnO<sub>2</sub> 与 CuO 相互作用形成固溶体,促进了催化剂氧化还原性能的提高,因此,6% MnO<sub>2</sub>-4% CuO/Y 催化剂具有相对较优的催化臭氧氧化甲苯活性, $t_{95}$  为 260 min, CO<sub>x</sub> 选择性为 85.4%, CO<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比为 5.36。

## 参考文献

- [1] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456: 127-136.
- [2] 龙丽萍. 常温下过渡金属氧化物催化剂上催化臭氧氧化甲苯反应研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 6.
- [3] Jia C, Batterman S, Godwin C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (9): 2083-2100.
- [4] Vergara Fernandez Albeno. Elimination of hydrophobic volatile organic compounds in fungal biofilters: Reducing start-up time using different carbon sources [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108 (4): 758-765.
- [5] Khan F I, Ghoshal A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13 (6): 527-545.
- [6] 沈迪新, 胡成南. 挥发性有机化合物污染的净化技术 [J]. *科技纵横*, 2002, 12: 30-32.
- [7] 肖海麟. 铂铈双组分催化剂协同臭氧催化氧化甲苯的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 9.
- [8] Konova P, Stoyanova M, Naydenov A, *et al.* Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2006, 298: 109-114.

(下转第 138 页)

可重复应用,工程应用前景好。

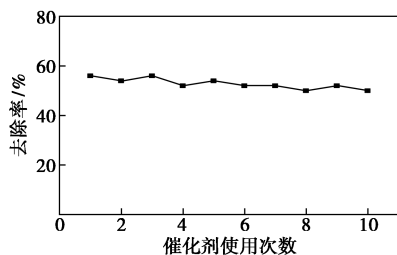


图 9 陶粒催化剂的稳定性

### 3 结论

(1)以钢渣、粉煤灰、黏土、剩余活性污泥和过渡金属盐类为原料,利用固相混合法制备得到催化性能良好的陶粒催化剂,实现了污泥的资源化、高值化利用。

(2)Mn-TiO<sub>2</sub> 双活性组分质量分数为 8%、焙烧温度为 1 110℃、废水初始 pH 为 7.12、臭氧投加量为 5.81 mg/min、催化剂质量浓度为 20 g/L 时,陶粒催化剂对焦化废水的处理效果最佳,废水的 COD 从 100.08 mg/L 降至 44.12 mg/L,去除率高达 55.92%。

(3)陶粒催化剂重复使用 10 次,废水的 COD 去除率仍保持在 50% 以上,催化剂结构稳定,活性无明显衰减,满足工业应用要求,具有很好的应用前景。

### 参考文献

[1] 王丽娜,张垒,段爱民,等.焦化废水深度处理及回用技术研究

(上接第 133 页)

[9] Radhakrishnan R, Oyama S T. Ozone decomposition over manganese oxide supported on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: A kinetic study using in situ laser raman spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199: 282-290.

[10] 黄金花,叶丽萍,罗勇. MO<sub>x</sub>/Y 催化剂常温催化臭氧氧化甲苯的性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(6): 1132-1137.

[11] Zhang C, He H. A comparative study of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3-4): 345-350.

[12] Kim H S, Kim T W, Koh H L, et al. Complete Benzene Oxidation over Pt-Pd Bimetal Catalyst Supported on  $\gamma$ -alumina: Influence of Pt-Pd Ratio on the Catalytic Activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2): 125-131.

[13] Einaga H, Maeda N, Nagai Y. Comparison of catalytic properties of supported metal oxides for benzene oxidation using ozone[J]. *Catalyst Science Technology*, 2015, 5: 3147-3158.

[14] 王美艳,朱天乐,樊星.低浓度苯系物在室温下的 MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 O<sub>3</sub> 氧化[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(8): 806-810.

进展[J]. *武钢技术*, 2012, 50(1): 48-51.

[2] 何灿,刘鲤粽,何文丽,等.臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(5): 53-58.

[3] 吴晴,刘金泉,王凯,等.高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2015(11): 25-29.

[4] 高祯,吴昌永,周岳溪,等.臭氧预氧化对石化污水厂二级出水水质的作用[J]. *化工学报*, 2013, 64(9): 3390-3395.

[5] 邓凤霞,邱珊,岳秀丽,等.非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2015, 49(3): 555-563.

[6] Dachipally P, Jonnalagadda S B. Kinetics of ozone-initiated oxidation of textile dye, Amaranth in aqueous systems[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2011, 46(8): 887-897.

[7] 白小霞,杨庆,丁昀,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 263-268.

[8] 杨茂成.铈系催化剂的制备及其催化臭氧氧化性能研究[D].北京:中国矿业大学,2016.

[9] Jerry J W, Masten S J. Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: Applications to synthetic and real swine manure slurry[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1 152-1513.

[10] Sun Qiangqiang, Li Laisheng, Yan Huihua, et al. Influence of the surface hydroxyl groups of MnO<sub>x</sub>/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 348-356.

[11] 杨德敏,王兵,袁建梅.臭氧氧化降解水中苯酚的效能及动力学[J]. *石油学报(石油加工)*, 2012(4): 683-690.

[12] Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 175-181. ■

[15] 龙丽萍,赵建国,杨利嫻,等.常温下 MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. *催化学报*, 2011, 32(6): 904-916.

[16] Einaga H, Futamura S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(2): 304-312.

[17] Dhandapani B, Oyama S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11: 129-166.

[18] Radhakrishnan R, Oyama S T. Ozone decomposition over manganese oxide supported on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: A kinetic study using in situ laser Raman spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2): 282-290.

[19] 司马聪.臭氧低温催化氧化低浓度甲苯的研究[D].北京:北京化工大学,2015:6.

[20] 谭旭,陈晓蓉,朱明,等. Mn 含量对 Cu-Mn-Al 催化丙二醇单甲醚脱氢的影响[J]. *精细化工*, 2019, 36(1): 82-87.

[21] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, et al. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(2): 271-278. ■