

# CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的制备及其 催化氧化对二甲苯的研究

汪志<sup>1</sup>, 孟杰<sup>2</sup>, 刘经纬<sup>2</sup>, 吴凤芹<sup>1</sup>, 姚超<sup>1\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.中国石化扬子石油化工有限公司研究院, 江苏南京 211500)

**摘要:**采用氨水沉淀法合成了铜铈氧化物催化剂,在固定床反应器中考察了 Cu-Ce 摩尔比、煅烧温度对铜铈氧化物催化剂催化降解对二甲苯效果的影响。通过 XRD、SEM、H<sub>2</sub>-TPR 表征了催化剂的理化性质。结果表明, Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 催化剂具有分布均匀的纳米颗粒和孔道结构,形成 Cu-Ce 固溶体,拥有最优的低温还原性。Cu-Ce 摩尔比为 1:3、煅烧温度为 550℃ 下制备的催化剂 Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550,在空速为 15 000 h<sup>-1</sup>、对二甲苯质量浓度为 2 400 mg/m<sup>3</sup> 条件下,表现出最优的催化性能。

**关键词:** CuCe 氧化物; 沉淀法; 对二甲苯; 催化氧化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0127-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.024

## Preparation of CuCeO<sub>x</sub> catalyst and study on its use in catalytic oxidation of p-xylene

WANG zhi<sup>1</sup>, MENG Jie<sup>2</sup>, LIU Jing-wei<sup>2</sup>, WU Feng-qin<sup>1</sup>, YAO Chao<sup>1\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Research Institute of Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 211500, China)

**Abstract:** Copper-cerium oxides catalyst is synthesized via ammonia precipitation method. The influences of different Cu-Ce molar ratios and calcination temperatures on the catalytic effect of CuCe oxide catalyst for degradation of xylene are evaluated in a fixed-bed reactor. The physicochemical properties of the catalyst are characterized by means of XRD, SEM and H<sub>2</sub>-TPR. It is indicated that Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 catalyst has a uniform distribution of nanoparticles and pore structure, forms a Cu-Ce solid solution, and has the best low-temperature reducibility. The catalyst prepared at a Cu-Ce molar ratio of 1:3 and a calcination temperature of 550℃ exhibits the best catalytic performance when the space velocity is 15 000 h<sup>-1</sup> and the concentration of p-xylene is 2 400 mg·m<sup>-3</sup>.

**Key words:** CuCe oxide; precipitation method; para-xylene; catalytic oxidation

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是指沸点在 50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过 133.3 Pa 的易挥发有机化合物<sup>[1]</sup>。VOCs 种类繁多、来源广泛,主要由化工、工业涂装、石化和印刷等行业排放<sup>[2]</sup>。对二甲苯作为一种典型的 VOCs,对人体和环境危害巨大。目前对二甲苯的脱除技术主要有吸附法、生物降解法、等离子体法、催化燃烧法等。其中由于催化燃烧法不产生副产物、效率高、操作温度和成本低等优点具有广阔的应用前景。在催化燃烧法中,催化剂主要分为贵金属催化剂、非贵金属催化剂等。相比于贵金属催化剂,非贵金属氧化物催化剂凭借价格低廉、易制备和抗中毒等方面的优势而受到广泛地关注。铜基催化剂拥有较高的催化降解能力,但单铜催化剂耐热强度较低,使用时间

过长或操作温度过高都会造成铜的晶体长大使催化剂失去活性。为了提高铜基催化剂的催化性能,可以通过添加不同的助剂来提高催化剂表面活性的分散度、机械强度及其耐热性,其中铈被认为是优秀的助剂,有利于增强催化剂的稳定性<sup>[3-4]</sup>。目前国内外对 CuCe 氧化物催化剂的研究主要集中在制备方法和不同探针反应物催化氧化中。甘等<sup>[5]</sup>采用柠檬酸水热法制得铜铈催化剂,结果发现铜铈复合金属催化剂可以大幅度提升低温等离子体对甲苯的脱除效率,降低初始浓度、气体流速和升高电压可以提高甲苯脱除效率。Liu 等<sup>[6]</sup>采用溶胶-凝胶方法制备了 CuO-CeO<sub>2</sub> 氧化物催化剂,考察了其对 CO 的催化氧化性能,结果发现其中螯合法效果最优,CO 转化率可达 99.6%。Li 等<sup>[7]</sup>以 KIT-6 为硬模

收稿日期: 2022-08-18; 修回日期: 2023-05-03

基金项目: 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室自主研究课题 (ZZZD201803); 江苏省重点研发计划 (BE2018649)

作者简介: 汪志 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事催化和吸附材料的研究, 1509154667@qq.com; 姚超 (1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型化工吸附、催化材料和纳米矿物材料的研究, 通讯联系人, yaochao420@163.com。

板,采用纳米复制技术合成了具有不同孔隙的三维 Cu-Ce-O<sub>x</sub> 催化剂,考察了对 CO 的催化氧化性能,结果发现 Ce<sup>3+</sup>、Cu<sup>+</sup> 和化学吸附氧浓度对获得较高的催化性能具有促进作用。但 CuCe 氧化物催化剂在处理对二甲苯方面的研究还尚未报道。

笔者采用与上述方法不同的共沉淀法制备出 CuCe 分散度高、催化效果好的 CuCe 氧化物催化剂,以对二甲苯为探针反应物,考察影响 CuCe 氧化物催化剂活性的因素,并为在工业化中降解对二甲苯提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

三水硝酸铜,南京化学试剂生产;六水硝酸铈,阿拉丁生产;氨水(25%~28%),亚盛化工生产;对二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

将摩尔比为 1:3 的硝酸铜与硝酸铈溶解在一定量的去离子水中配成 0.1 mol/L 的混合溶液,然后将该混合液搅拌 30 min 后滴加氨水至 pH 等于 10,陈化 12 h 后抽滤,用去离子水和无水乙醇洗涤数次;随后,置于 110℃ 烘箱中干燥 12 h,将干燥的样品置于马弗炉中,以 3℃/min 程序升温到 350℃,在 350℃ 下恒温煅烧 3 h,制得 Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-350 氧化物催化剂。按照上述实验条件,分别在 450、550、650℃ 和 750℃ 下煅烧 3 h,制得 Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-450、Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550、Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-650 和 Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-750℃ 氧化物催化剂。按照上述条件,在 Cu/Ce 摩尔比分别为 1:1、1:2、2:1 和 3:1 下于 550℃ 煅烧 3 h,分别制得 Cu<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>-550、Cu<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>-550、Cu<sub>2</sub>Ce<sub>1</sub>-550 和 Cu<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>-550 氧化物催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

利用 X 射线衍射仪(D/max 2500 PC,日本岛津公司生产)分析所制备催化剂的晶体结构。利用场发射扫描电子显微镜(SUPRA55 型,德国 Zeiss 公司生产)观察所制备催化剂的微观形貌。利用日本 MicrotracBEL 公司生产的 TP-5080 型化学气体吸附仪对催化剂的还原性能进行测试。

### 1.4 催化剂的活性测试

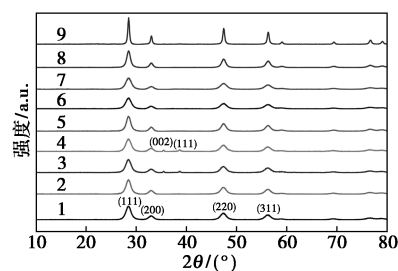
在固定床上使用程序升温催化氧化技术对催化剂进行活性测试。将 1 g 催化剂(40~60 目)和 5 g 石英砂(40~60 目)混合均匀并置于石英管中,用石英棉为衬垫固定催化剂。催化剂的反应温度由位于反应器中段的 K 型热电偶测量。对二甲苯由空气

常温鼓泡产生,对二甲苯质量浓度为 2 400 mg/m<sup>3</sup>、空速为 15 000 h<sup>-1</sup>。通过 Agilent 7890A 气相色谱仪在线分析产物浓度。以对二甲苯转化 50% 和 90% 所对应的温度(T<sub>50</sub>和 T<sub>90</sub>)评价催化剂的催化活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 表征

不同 Cu、Ce 摩尔比和不同煅烧温度的 CuCeO<sub>x</sub> 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>-550; 2—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>-550; 3—Cu<sub>2</sub>Ce<sub>1</sub>-550;  
4—Cu<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>-550; 5—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550; 6—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-350;  
7—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-450; 8—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-650; 9—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-750

图 1 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的 XRD 谱图

由图 1 可知,在衍射角 2θ 分别为 28.54° (111)、33.07° (200)、47.48° (220)、56.34° (311)、59.09° (222)、69.41° (400)、76.70° (331)、79.07° (420) 处形成了衍射峰,并且与具有萤石结构、立方晶型的 CeO<sub>2</sub> 晶相(JCPDS 43-1002)衍射峰相符。在衍射角 2θ 分别为 35.50° (002)、38.73° 处形成了较弱的衍射峰,与 CuO 晶相(JCPDS 80-1917)衍射峰相符。当 Cu 含量较低时,仅出现了 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰,未检测到 CuO 的衍射峰,这是由于 CuO 以高度分散的形式均匀地分散在 CeO<sub>2</sub> 的表面,以至于未能被检测到<sup>[8]</sup>,或者是小粒径的 Cu<sup>2+</sup> (0.079 nm) 进入到大粒径 Ce<sup>4+</sup> (0.092 nm) 的晶格中,部分取代 Ce<sup>4+</sup> 形成 Cu-Ce 固溶体<sup>[9]</sup>。随着 Cu 含量的增加,CuCeO<sub>x</sub> 催化剂不仅只有 CeO<sub>2</sub> 衍射峰还出现 CuO 衍射峰,这是由于 CeO<sub>2</sub> 晶格已达到饱和状态<sup>[10]</sup>,过量的 Cu 会以 CuO 的形式存在于 CeO<sub>2</sub> 表面覆盖其孔道,从而导致催化剂活性降低。通过与 CeO<sub>2</sub> 标准卡片(JCPDS 43-1002)相比发现,所有催化剂的衍射峰均一定程度地往左偏移,这恰好证明了小粒径的 Cu<sup>2+</sup> 进入到大粒径 Ce<sup>4+</sup> 中形成 Cu-Ce 固溶体<sup>[11]</sup>。固溶体的形成能促进 CuO 与 CeO<sub>2</sub> 之间产生较强的相互协同作用,能有效削弱 Cu—O 与 Ce—O 键,从而促进化学键在反应中断裂形成高活性物

种,提高了催化剂的储氧性能和催化活性<sup>[12-13]</sup>。CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的 CeO<sub>2</sub> 衍射峰并不随着煅烧温度的不同而发生衍射峰的偏移,说明 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂具有高温稳定性。当煅烧温度较低时,CeO<sub>2</sub> 特征衍射峰的峰形较宽、强度较弱,说明在低温煅烧下形成的 CeO<sub>2</sub> 晶粒小、结晶度差,随着煅烧温度的升高,CeO<sub>2</sub> 峰形变窄、强度变强,说明 CeO<sub>2</sub> 晶粒增大、结晶度变好<sup>[14]</sup>。

## 2.2 催化剂的 SEM 表征

CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的 SEM 图如图 2 所示。

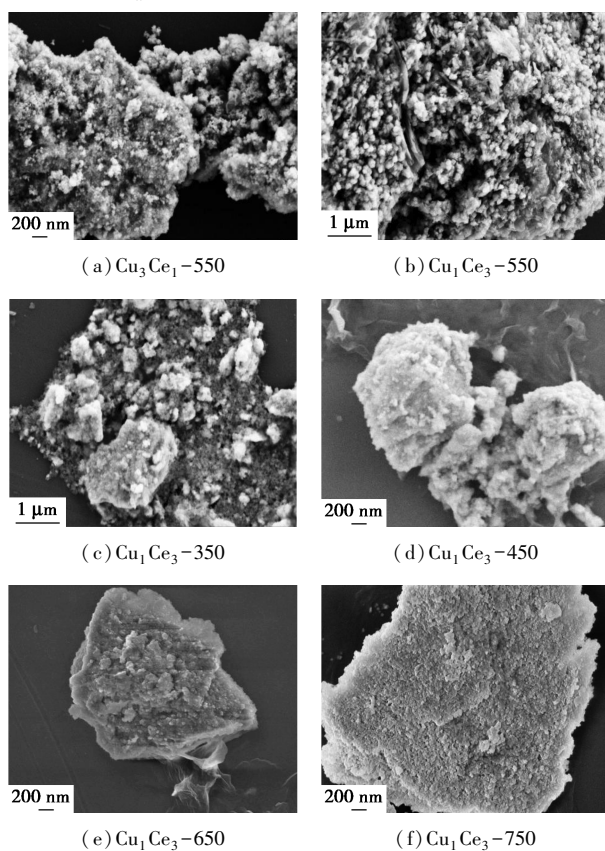


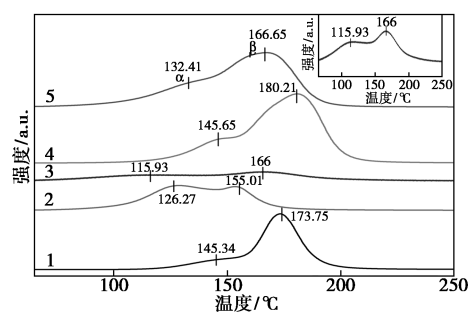
图 2 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的 SEM 谱图

由图 2 可知,不同条件下制备的 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂表现出不同的表面结构和均匀度不同的纳米颗粒。Cu<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>-550 催化剂表面形成了大量 CuO 纳米颗粒,且伴有一定的团聚现象,随着 Cu 含量的增加,团聚现象更为严重,这是因为过量的 Cu 没有进入 CeO<sub>2</sub> 晶体内,而是把 CeO<sub>2</sub> 包裹住。此外随着 Ce 含量的增加,CuO 纳米颗粒均匀地分布在 CeO<sub>2</sub> 上并形成一定的孔道结构,这是因为 Ce 的增加,可以容纳更多的 Cu<sup>+</sup> 进入其晶体中,形成 Cu-Ce 固溶体。这与图 1 的 XRD 表征分析一致。Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 催化剂表面形成了大量的纳米颗粒,且纳米颗粒和孔道分布比较一致,表明 Cu-Ce 产生协同效应<sup>[15]</sup>。当

煅烧温度较低时,催化剂表面纳米颗粒团聚且无孔结构,这是因为煅烧温度较低时,没有将前驱体氢氧化物完全转化为氧化物;而随着煅烧温度的升高,催化剂表面的纳米颗粒变成小片状结构密集地堆叠在一起,孔道减少,这是因为较高的煅烧温度使催化剂的纳米颗粒发生坍塌,堵住孔道。

## 2.3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征

利用 H<sub>2</sub>-TPR 对 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂进行还原性表征,结果如图 3 所示。



1—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>-550; 2—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>-550; 3—Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550;  
4—Cu<sub>2</sub>Ce<sub>1</sub>-550; 5—Cu<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>-550

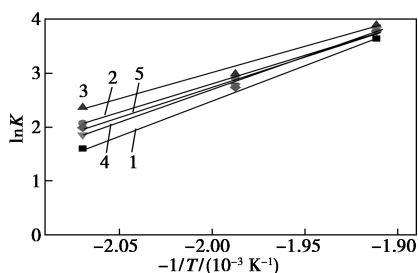
图 3 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

从图 3 中可以看出,纯相 CuO 和 CeO<sub>2</sub> 分别在 375°C 和 550°C 处有还原峰<sup>[16]</sup>。CuCeO<sub>x</sub> 还原峰均在 100~190°C 范围内,表明催化剂中 CeO<sub>2</sub> 和 CuO 发生协同效应,促进了铜物种的还原,致使还原峰向低温方向偏移。催化剂在低温处的 α 还原峰归因于高度分散的 CuO 物种和 CuO 与 CeO<sub>2</sub> 之间的相互协同作用<sup>[17]</sup>,高温处的 β 还原峰归因于催化剂中与 CeO<sub>2</sub> 有强相互作用的 CuO 和团聚后形成的较大颗粒的 CuO 的还原而形成<sup>[14-18]</sup>。不同摩尔比制备的 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的还原峰位置不同,随着 Cu 含量的增加,还原峰的位置向高温偏移且峰形变宽,还原性降低,表明分散在 CeO<sub>2</sub> 表面上的 CuO 物种含量增大,出现团聚现象。这与 XRD 和 SEM 表征峰形变宽并出现团聚现象一致。另外,随着 Ce 含量的增加,还原峰的位置向低温方向偏移,还原性提高,表明 CeO<sub>2</sub> 在 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂中起主导作用,但随着 Ce 含量的增加,还原峰强度逐渐变弱,这归因于 Cu<sup>2+</sup> 离子以小团簇或大块 CuO 的形式存在,在氧化还原过程中被 CeO<sub>2</sub> 包裹,导致 CuO 和 CeO<sub>2</sub> 很难被还原。此外,Cu<sup>2+</sup> 离子进入 CeO<sub>2</sub> 晶体中形成 CuCe 固溶体,固溶体中的 Cu<sup>2+</sup> 没有完全被还原<sup>[19]</sup>。催化剂 CuCeO<sub>x</sub> 的 α 还原峰与 β 还原峰的温度位置遵循以下顺序: Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 < Cu<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>-550 < Cu<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>-550 <

$\text{Cu}_3\text{Ce}_1-550 < \text{Cu}_2\text{Ce}_1-550$ 。与其他摩尔比催化剂相比,  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  催化剂的还原峰在  $115.93^\circ\text{C}$  低温区间内, 表明  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  催化剂的还原性最佳, 这与 XRD 表征得到的  $\text{CuCe}$  固溶体有关, 固溶体可以提高还原性。

### 2.4 催化降解对二甲苯反应活化能的分析

反应动力学试验可以进一步考察不同摩尔比的  $\text{CuCeO}_x$  催化剂产生不同催化活性的原因。不同摩尔比的  $\text{CuCeO}_x$  催化剂的阿伦尼乌斯拟合曲线如图 4 所示, 活化能和指前因子  $A$  数据如表 1 所示。由图 4 可知, 不同摩尔比的催化剂进行对二甲苯分解反应的活化能顺序为:  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550 < \text{Cu}_1\text{Ce}_2-550 < \text{Cu}_3\text{Ce}_1-550 < \text{Cu}_2\text{Ce}_1-550 < \text{Cu}_1\text{Ce}_1-550$ 。反应活化能越低, 代表着分解反应越容易进行, 催化活性会更优, 这与图 5 催化降解活性数据相符。  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  催化剂的反应活化能最低, 因此其催化活性最优。所以, 采用  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  催化剂进行进一步研究。



1— $\text{Cu}_1\text{Ce}_1-550$ ; 2— $\text{Cu}_1\text{Ce}_2-550$ ; 3— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$ ;  
4— $\text{Cu}_2\text{Ce}_1-550$ ; 5— $\text{Cu}_3\text{Ce}_1-550$

图 4 不同摩尔比的  $\text{CuCeO}_x$  催化剂分解对二甲苯活化能图

表 1 不同摩尔比的  $\text{CuCeO}_x$  催化剂降解对二甲苯的活化能和指前因子

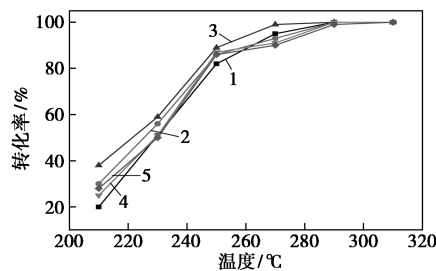
催化剂	活化能 $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A / (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{Cu}_1\text{Ce}_1-550$	107.27	$2.0 \times 10^{12}$
$\text{Cu}_1\text{Ce}_2-550$	89.58	$3.8 \times 10^{10}$
$\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$	80.15	$4.6 \times 10^9$
$\text{Cu}_2\text{Ce}_1-550$	102.79	$8.0 \times 10^{11}$
$\text{Cu}_3\text{Ce}_1-550$	93.74	$9.4 \times 10^{10}$

### 2.5 催化剂性能评价

#### 2.5.1 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$ 不同摩尔比对催化剂活性的影响

在空速为  $15\,000\text{ h}^{-1}$ 、对二甲苯质量浓度为  $2\,400\text{ mg/m}^3$  条件下, 考察不同摩尔比  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$  的催化剂对对二甲苯转化率的影响, 结果如图 5 所示, 催化剂的  $T_{50}$  (半完全转化温度) 和  $T_{99}$  (完全转化温

度) 如表 2 所示, 其中  $T_{50}$  和  $T_{99}$  温度越低代表催化效率越高。由图 5 可知, 不同摩尔比的  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$  的催化剂分别表现出不同的催化活性, 各不同摩尔比的  $\text{CuCeO}_x$  的催化剂活性顺序依次为:  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550 > \text{Cu}_1\text{Ce}_1-550 > \text{Cu}_1\text{Ce}_2-550 > \text{Cu}_2\text{Ce}_1-550 > \text{Cu}_3\text{Ce}_1-550$ 。其中催化剂  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3$  表现出最优的催化活性, 由表 2 可知,  $T_{50} = 218^\circ\text{C}$ 、 $T_{99} = 270^\circ\text{C}$ 。根据实验结果, 采用催化剂  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  进行进一步实验研究。



1— $\text{Cu}_1\text{Ce}_1-550$ ; 2— $\text{Cu}_1\text{Ce}_2-550$ ; 3— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$ ;  
4— $\text{Cu}_2\text{Ce}_1-550$ ; 5— $\text{Cu}_3\text{Ce}_1-550$

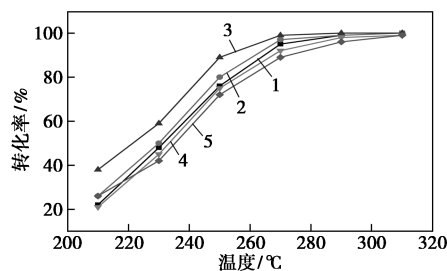
图 5 不同摩尔比  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$  催化剂对催化活性的影响

表 2 不同摩尔比  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$  催化剂的  $T_{50}$  和  $T_{99}$

催化剂	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_{99} / ^\circ\text{C}$
$\text{Cu}_1\text{Ce}_1-550$	229	282
$\text{Cu}_1\text{Ce}_2-550$	225	288
$\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$	218	270
$\text{Cu}_2\text{Ce}_1-550$	228	290
$\text{Cu}_3\text{Ce}_1-550$	230	293

#### 2.5.2 不同煅烧温度对催化剂活性的影响

对催化活性最优的  $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$  催化剂, 在空速为  $15\,000\text{ h}^{-1}$ 、对二甲苯质量浓度为  $2\,400\text{ mg/m}^3$  条件下, 考察了不同煅烧温度的催化剂对对二甲苯转化率的影响, 结果如图 6 所示。不同煅烧温度催化剂的  $T_{50}$  和  $T_{99}$  如表 3 所示。



1— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-350$ ; 2— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-450$ ; 3— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-550$ ;  
4— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-650$ ; 5— $\text{Cu}_1\text{Ce}_3-750$

图 6 不同煅烧温度对催化剂活性的影响

表 3 不同煅烧温度催化剂的  $T_{50}$  和  $T_{99}$ 

催化剂	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{99}/^{\circ}\text{C}$
Cu <sub>1</sub> Ce <sub>3</sub> -350	233	285
Cu <sub>1</sub> Ce <sub>3</sub> -450	230	276
Cu <sub>1</sub> Ce <sub>3</sub> -550	218	270
Cu <sub>1</sub> Ce <sub>3</sub> -650	240	292
Cu <sub>1</sub> Ce <sub>3</sub> -750	244	305

由图 6、表 3 可知,在 210℃ 时,不同煅烧温度下的二甲苯转化率已产生差异,而在 290℃ 时二甲苯降解率均大致相同。煅烧温度为 550℃ 的催化剂的催化活性较优,在 230℃ 时二甲苯的降解率已到达 50%,在 270℃ 时二甲苯降解率达到 99%。而对于其他的煅烧温度催化剂而言,二甲苯降解率达到 50% 和 99% 的温度都要高。因此,550℃ 是 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂的最佳煅烧温度。各不同煅烧温度的催化剂活性顺序依次为: Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-450 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-350 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-650 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-750。

### 3 结论

采用氨水沉淀法制备了一系列不同摩尔比的 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂。利用 XRD、SEM、H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂的物化性质进行表征。以对二甲苯为探针反应物,考察不同摩尔比和煅烧温度对催化活性的影响。研究表明,随着 Cu 含量的增加,过量的 Cu 会出现团聚现象,以 CuO 的形式存在于 CeO<sub>2</sub> 表面,堵住其孔道;而随着 Ce 的增加,Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 催化剂具有分布均一的纳米颗粒和孔道结构,形成 Cu-Ce 固溶体,拥有最优的低温还原性,在空速为 15 000 h<sup>-1</sup>、对二甲苯质量浓度为 2 400 mg/m<sup>3</sup> 条件下,Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 催化剂表现出最优的催化性能,其  $T_{50} = 218^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{99} = 270^{\circ}\text{C}$ ,表明催化剂的催化活性与孔道分布、固溶体结构、低温还原性有关。不同摩尔比的 CuCeO<sub>x</sub> 催化剂表现出不同的催化活性,其催化氧化对二甲苯的活性顺序为: Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>-550 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>-550 > Cu<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>-550 > Cu<sub>2</sub>Ce<sub>1</sub>-550 > Cu<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>-550。

### 参考文献

[1] 沈迪新,胡成南.挥发性有机化合物污染的净化技术[J].中国环保产业,2002,12:3-6.  
 [2] 孟杰,刘经纬,朱伟,等.过渡金属负载 Al-SBA-16 分子筛催化剂的制备、表征及性能研究[J].现代化工,2022,42(7):219-223.  
 [3] Abdullah W, Bakar W, Ali R, et al. Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: Physicochemical and mechanistic studies[J]. Journal of Cleaner Produc-

tion, 2017, 162: 1455-1464.

- [4] 刘经纬,陈力,管国锋.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlSi304 丝网整体式催化剂的制备及催化燃烧碳烟性能研究[J].现代化工,2020,40(11):173-177.  
 [5] 甘蓉丽,罗光前,许洋,等.低温等离子体协同铜铈催化剂脱除甲苯[J].化工进展,2018,37(9):3416-3423.  
 [6] Liu Z, Zhou R, Zheng X, et al. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2007, 267(1-2): 137-142.  
 [7] Li L, Han W, Tang Z, et al. Hard-template synthesis of three-dimensional mesoporous Cu-Ce based catalysts with tunable architectures and their application in the CO catalytic oxidation [J]. RSC Advances, 2016, 6(69): 64247-64257.  
 [8] Saqer S M, Kondarides D I, Vverykios X E, et al. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Applied Catalysis B, 2011, 103(3-4): 275-286.  
 [9] Delimaris D, Ioannides T, et al. VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 89(1-2): 295-302.  
 [10] Jiang X, Lu G, Zhou R, et al. Studies of pore structure temperature-programmed reduction performance and micro-structure of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Applied Surface Science, 2001, 173(3-4): 208-220.  
 [11] He C, Yu Y, Chen C, et al. Facile preparation of 3D ordered mesoporous CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> with notably enhanced efficiency for the low temperature oxidation of heteroatom-containing volatile organic compounds [J]. RSC Advances, 2013, 3(42): 19639-19656.  
 [12] Liu Z, He C, Chen B, et al. CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalyst for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in the presence of oxygen-ScienceDirect [J]. Catalysis Today, 2017, 297: 78-83.  
 [13] 柯义虎,王学李,景云,等.介孔 CuO-CeO<sub>2</sub> 复合氧化物负载 Au 催化剂在催化氧化甘油的应用: CN201911163823.5 [P]. 2020-03-10.  
 [14] 焦昭杰,陈立功,柳云骥,等. CuCe 氧化物催化剂的制备及 CWPO 降解双酚 A 废水研究 [J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1646-1656.  
 [15] He C, Yu Y, Yue L, et al. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO<sub>x</sub> catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 147: 156-166.  
 [16] Kurian M. Cerium oxide based materials for water treatment-a review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104439.  
 [17] Sumrunnonsak S, Chanlek N, Pimpha N, et al. Improved CeCuO<sub>x</sub> catalysts for toluene oxidation prepared by aqueous cationic surfactant precipitation method [J]. Materials Chemistry & Physics, 2018, 216: 143-152.  
 [18] Zhou G, Lan H, Song R, et al. Effects of preparation method on CeCu oxide catalyst performance [J]. RSC Advances, 2014, 4: 50840-50850.  
 [19] Khemthong P, Photai P, Grisdanurak N, et al. Structural properties of CuO/TiO<sub>2</sub> nanorod in relation to their catalytic activity for simultaneous hydrogen production under solar light [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(36): 15992-16001.  
 [20] Song B, Li C, Du X, et al. Superior performance of Cu-Ce binary oxides for toluene catalytic oxidation: Cu-Ce synergistic effect and reaction pathways [J]. Fuel, 2021, 306: 121654. ■