

# 1,2-环氧丙烷调控四元复合金属氧化物催化剂的制备及 CVOCs 催化性能研究

王桂林<sup>1</sup>, 陈英文<sup>2\*</sup>

(1. 中国石化集团资产管理有限公司扬子石化分公司水厂, 江苏 南京 210048;  
2. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 利用助凝剂 1,2-环氧丙烷(PO)对  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂进行设计与优化, 考察了 PO 对催化剂性能的影响。结果表明, 催化剂制备的最优参数为 PO 添加质量为 7.5 g, 老化时间为 24 h, 老化温度为 60°C, 焙烧温度为 500°C。以二氯甲烷为处理对象, 在 40 h 的测试时间中, 整体转化率始终维持在 80% 以上, 且尾气的  $\text{CO}_2$  选择性下降幅度较小, 依然具备较强的深度催化氧化能力。

**关键词:** 含氯挥发性有机废气; 催化氧化; 1,2-环氧丙烷;  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0194-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.035

## Preparation of 1,2-propylene oxide regulated quaternary composite metal oxide catalysts and study on their catalytic performance for CVOCs

WANG Gui-lin<sup>1</sup>, CHEN Ying-wen<sup>2\*</sup>

(1. Water Plant of Yangzi Petrochemical Branch Company, Sinopec Group Asset Management Co., Ltd., Nanjing 210048, China; 2. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:**  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  catalyst is designed and optimized by using 1,2-propylene oxide (PO) coagulant aid, and the influence of PO on the performance of the catalyst is studied. Results show that the optimal parameters for catalyst preparation are as follows: the dosage of PO is 7.5 g, the aging time is 24 h, the aging temperature is 60°C, and the calcination temperature is 500°C. Taking dichloromethane as the treatment object, during the 40-hour test period, the overall conversion rate always maintains above 80%, and the selectivity of  $\text{CO}_2$  in the tail gas declines a little, showing that the catalyst still possesses a relatively strong ability for deep catalytic oxidation.

**Key words:** chlorine-containing volatile organic compounds waste gas; catalytic oxidation; 1,2-propylene oxide;  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  catalyst

含氯挥发性有机化合物(CVOCs)主要包含二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯和氯苯等<sup>[3]</sup>, 在工业生产中应用广泛, 而未经处理的大量 CVOCs 直接排放会对环境和人类健康造成巨大威胁。催化燃烧法因去除效率高、反应彻底等优势成为了 CVOCs 最有前景的处理技术。催化氧化法的核心是催化剂, 开发出高效稳定的催化剂对于 CVOCs 的治理具有重要意义。

活性组分种类、负载量、催化剂制备工艺等因素对催化剂催化活性都具有重要的影响, Zhu 等<sup>[1]</sup>通过一步水热法合成  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ /还原氧化石墨烯复合气凝胶并用于低温还原  $\text{NO}_x$ ,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ /RGA 具有最大的比表面积, 从而显示出最高的催化活性, 220°C 时对  $\text{NO}_x$  的转化率可达 99%。Arapova 等<sup>[2]</sup>通过溶剂热法制备了一系列  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25-x}(\text{Nb}, \text{Ti})_x\text{O}_{2-8}$  催化剂, 5%  $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_2$  催化剂

在 700°C 下具有最高的催化活性, Ti 和 Nb 的添加会增强氧空位并略微增加表面酸度。Moon 等<sup>[3]</sup>制备了 Ni-Ce-Ti 三元盘状催化剂, 并将其应用于低温二氧化碳甲烷化过程, 该催化剂在最优条件下可达 82% 的转化率。

笔者利用助凝剂 1,2-环氧丙烷(PO)调控  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的设计与优化, 以二氯甲烷(DCM)为探针, 考察 PO 添加质量、老化时间、老化温度和焙烧温度对  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂性能的影响, 并结合表征技术和活性测试, 探究最优条件下催化剂结构与催化活性的相互关系。

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂的制备

称取适量  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1.61 g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和 4.34 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于乙醇-水溶液

收稿日期: 2024-06-04; 修回日期: 2025-01-06

作者简介: 王桂林(1975-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为污水处理, wanggl.yzsh@sinopec.com; 陈英文(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为生物环境, 通讯联系人, ywchen@njtech.edu.cn。

中(体积比为 1:1)得到 A 溶液。取 6.80 g 钛酸四丁酯溶于无水乙醇中,加入 1 g 乙酸后得到 B 溶液。将 A 溶液加入至 B 溶液搅拌后加入不同质量 PO (5、7.5、10、12.5 g) 得到凝胶。将凝胶加入无水乙醇中并置于水浴锅(50~80℃)进行老化(12、24、36、48 h),将老化后的凝胶 80℃ 烘干后于马弗炉中(400、500、600、700℃)焙烧 4 h,得到 PO 调控的  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂。

## 1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价装置由 DCM 发生装置、催化反应系统以及气相测试系统组成。其中催化剂质量为 0.3 g、DCM 混合气体积分数为 1 000  $\mu\text{L/L}$ 、停留时间为 30 min、总流量为 100 mL/min、气体空速(GHSV)为 20 000 mL/(h·g),采用 SE-54 毛细管柱及 FID 检测器分析其峰面积变化,并利用 TCD 检测产物  $\text{CO}_2$  的浓度变化。

反应中 DCM 转化率计算式为:

$$C_{\text{DCM}} = [(DCM_{\text{in}} - DCM_{\text{out}})/DCM_{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_{\text{DCM}}$ 为 DCM 转化率; $DCM_{\text{in}}$ 为 DCM 进口浓度; $DCM_{\text{out}}$ :DCM 出口浓度。

反应中副产物( $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ )产率计算式为:

$$C_{\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z} = C_{(\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z)_{\text{out}}}/C_{\text{DCM}_{\text{in}}} \quad (2)$$

$$C_{(\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z)_{\text{out}}} = C_{\text{DCM}_{\text{in}}} - C_{\text{DCM}_{\text{out}}} - C_{\text{CO}_2-\text{CO}} \quad (3)$$

式中: $C_{\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z}$ 为副产物产率; $C_{(\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z)_{\text{out}}}$ 为出口处副产物含碳量; $C_{\text{DCM}_{\text{in}}}$ 为进口处 DCM 含碳量; $C_{\text{DCM}_{\text{out}}}$ 为出口处 DCM 含碳量; $C_{\text{CO}_2-\text{CO}}$ 为出口处  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  中含碳量。

反应中  $\text{CO}_2$  产率计算式为:

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}/C_{\text{DCM}} \quad (4)$$

式中: $C_{\text{CO}_2}$ 为  $\text{CO}_2$  中含碳量; $C_{\text{DCM}}$ 为 DCM 含碳量。

## 1.3 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的晶型结构。利用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂形貌;利用比表面积分析仪(BET)测定催化剂的比表面积、孔容和孔径;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂中元素价态变化。利用氢气程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)和氨气程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)分析催化剂还原性能和表面性质。

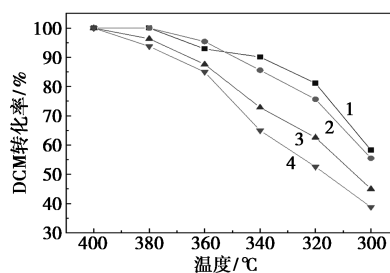
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同制备参数对催化剂活性的影响

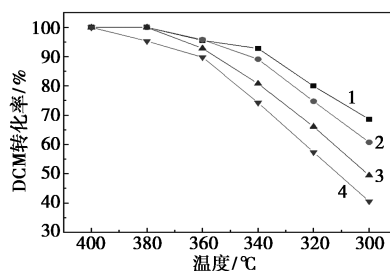
#### 2.1.1 1,2-环氧丙烷质量对催化剂活性的影响

不同 PO 添加质量制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着

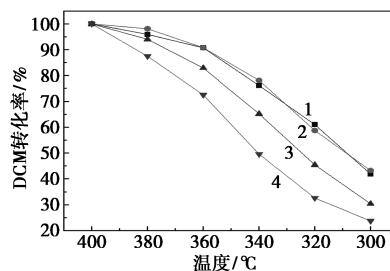
PO 添加质量的增加, $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的催化活性先上升后下降。当 PO 添加质量为 7.5 g 时所得  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂具有最好的催化性能,在测试温度为 340℃ 时,依然对 DCM 保持着 90% 以上的去除率。这是由于当 PO 添加质量较低时,凝胶速度较慢,成胶的结构松散,过渡金属元素间结合不够紧密而在烘干和焙烧过程中结构坍塌,导致其催化性能下降;PO 添加质量过高时,凝胶过程过短,金属间无法充分交联形成网状结构,协同作用下导致其催化性能较差。



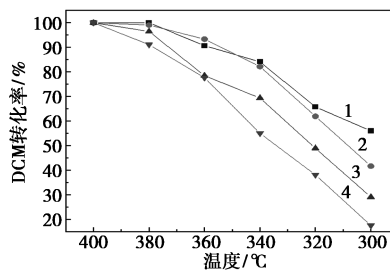
(a) 5 g PO



(b) 7.5 g PO



(c) 10 g PO



(d) 12.5 g PO

1— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 2— $\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$ ;  
3— $\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 4— $\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$

图 1 不同 PO 添加质量制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试结果

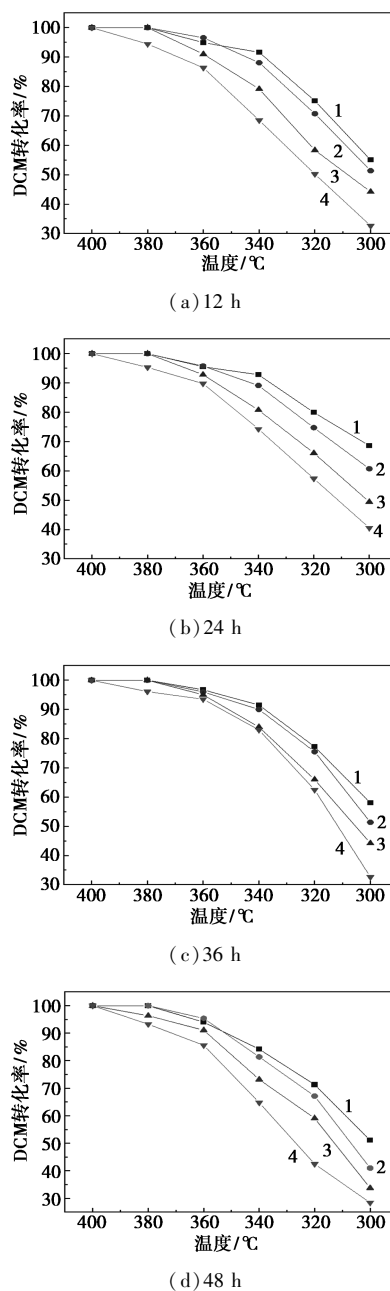
不同 PO 添加质量制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂在  $340^\circ\text{C}$  的产物分布如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当 PO 添加质量较低时,尾气中的副产物较多,这是由于催化剂在制备过程中结构坍塌严重,酸性位点无法充分暴露导致;而 PO 添加质量过高时,过快的凝胶过程导致 Cu 与 Ti、Ce 间无法快速交联,产物中存在大量无定型铜附着在催化剂的表面,覆盖部分酸性中心而使催化活性下降。

表 1 不同 PO 添加质量制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂  $340^\circ\text{C}$  的产物分布表

$m(\text{PO})/\text{g}$	催化剂	产物占比/%			
		DCM	CO	$\text{CO}_2$	副产物
5.0	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	9.90	1.74	71.00	17.37
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	14.42	2.21	59.37	24.00
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	27.18	0.53	54.67	17.62
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	35.04	0.61	50.87	13.48
7.5	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	7.21	3.40	79.51	9.87
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	10.88	5.20	75.11	8.81
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	19.23	2.15	63.11	15.51
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	25.73	4.04	67.80	2.42
10.0	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	23.88	1.62	63.34	11.17
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	21.88	9.75	56.26	12.12
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	34.83	4.75	48.51	11.90
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	50.42	1.97	34.38	13.23
12.5	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	15.88	11.16	51.84	21.13
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	17.83	9.72	49.31	23.14
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	30.63	6.17	46.33	16.88
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	45.00	5.06	32.42	17.53

### 2.1.2 老化时间对催化剂活性的影响

不同老化时间制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试结果如图 2 所示,从图 2 中可以看出,当老化时间为 24 h 时,所得催化剂具有最优异的催化性能,在测试温度为  $340^\circ\text{C}$  时,依然对 DCM 保持着 90% 以上的去除率。这是由于老化时间较短时,凝胶的结构不够牢固,在后续干燥焙烧过程中凝胶结构坍塌导致颗粒团聚,而老化时间过长则会使催化剂中部分 Cu 等非骨架元素随着老化液的更换而流失,最终导致催化剂的活性组分含量下降。不同老化时间制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂  $340^\circ\text{C}$  的产物分布如表 2 所示。从表 2 中可以看出,老化时间为 24 h 时副产物量最低,这与催化剂活性测试结果一致。



1— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 2— $\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$ ;  
3— $\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 4— $\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$

图 2 不同老化时间制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试图

表 2 不同老化时间制备  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂  $340^\circ\text{C}$  的产物分布表

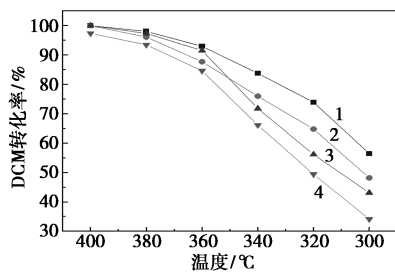
$t/\text{h}$	催化剂	产物占比/%			
		DCM	CO	$\text{CO}_2$	副产物
12	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	8.40	5.05	80.36	6.19
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	11.92	5.38	73.75	8.96
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	20.84	5.57	63.02	10.58
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	31.50	6.30	54.25	7.96

续表

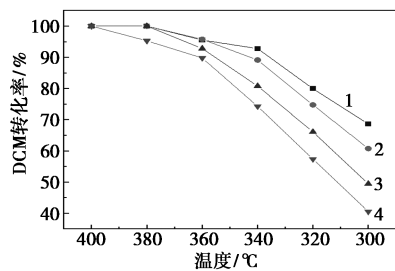
t/h	催化剂	产物占比/%			
		DCM	CO	CO <sub>2</sub>	副产物
24	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	7.21	3.40	79.51	9.87
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	10.88	5.20	75.11	8.81
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	19.23	2.15	63.11	15.51
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	25.73	4.04	67.80	2.42
36	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	8.50	2.62	71.26	17.62
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	10.00	2.59	71.30	16.11
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	16.00	3.02	67.60	13.39
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	17.00	4.01	66.17	12.82
48	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	15.80	2.44	65.73	16.03
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	18.60	1.53	54.95	24.92
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	26.80	0.92	49.67	22.61
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	35.20	0.81	45.19	18.80

2.1.3 老化温度对催化剂活性的影响

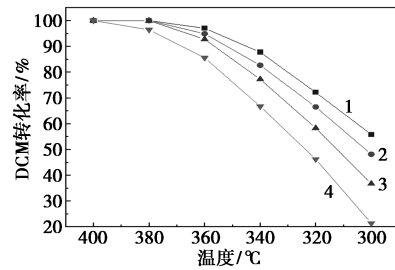
不同老化温度制备 Cu<sub>a</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub> 催化剂的活性测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,老化温度为 60℃ 时所得 Cu<sub>a</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub> 催化剂具有最优异的催化性能。这是由于在相同量的助凝剂作用下,温度会影响凝胶的速度,随着温度的升高,凝胶速度加快,较高的老化温度会使凝胶速度过快而结构不均,且在 24 h 的老化过程中,温度过高会使凝胶在毛细管力作用下破裂<sup>[4]</sup>,结构受到破坏,从而表现出老化温度过高时,催化剂活性下降。不同老化温度制备 Cu<sub>a</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub> 催化剂 340℃ 的产物分布如表 3 所示。



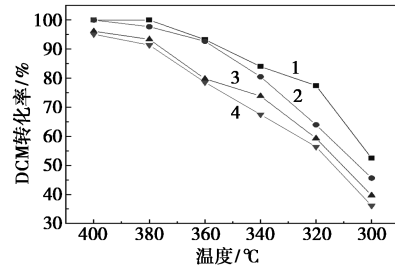
(a) 50℃



(b) 60℃



(c) 70℃



(d) 80℃

1—Cu<sub>0.001</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub>; 2—Cu<sub>0.002</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub>; 3—Cu<sub>0.003</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub>; 4—Cu<sub>0.004</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub>

图 3 不同老化温度制备 Cu<sub>a</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub> 催化剂的活性测试图

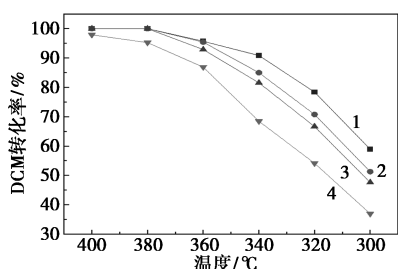
表 3 不同老化温度制备 Cu<sub>a</sub>ZrCeTiO<sub>x</sub> 催化剂 340℃ 的产物分布表

老化温度/℃	催化剂	产物占比/%			
		DCM	CO	CO <sub>2</sub>	副产物
50	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	16.24	1.32	75.01	7.43
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	24.03	0.80	64.47	10.69
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	28.21	1.15	59.29	11.35
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	33.88	0.91	53.10	12.12
60	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	7.21	3.40	79.51	9.87
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	10.88	5.20	75.11	8.81
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	19.23	2.15	63.11	15.51
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	25.73	4.04	67.80	2.42
70	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	12.24	1.23	70.97	15.56
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	17.35	1.13	60.29	21.24
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	22.76	1.32	58.18	17.74
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	33.29	1.54	45.68	19.50
80	Cu <sub>0.001</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	16.00	1.59	53.36	29.04
	Cu <sub>0.002</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	19.51	0.56	45.52	34.41
	Cu <sub>0.003</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	26.15	0.89	38.82	34.13
	Cu <sub>0.004</sub> ZrCeTiO <sub>x</sub>	32.49	1.70	28.61	37.20

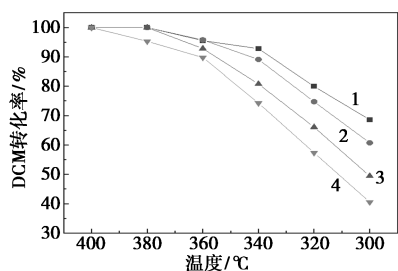
从表 3 中可以看出,340℃ 的产物测试实验也显示出了相同的结果。

2. 1. 4 焙烧温度对催化剂活性的影响

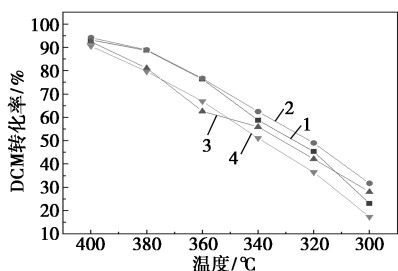
不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试和  $340^\circ\text{C}$  的产物分布情况如图 4 和表 4 所示。从图 4 和表 4 中可以看出,当焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$  时,催化剂具有最优的催化性能和最低的副产物量。原因是温度较低时,纳米颗粒间相互交叠,催化剂比表面积较低,表面氧含量较低;焙烧温度过高时,催化剂的微观结构被破坏,酸性位点的分布改变,导致其催化活性下降。



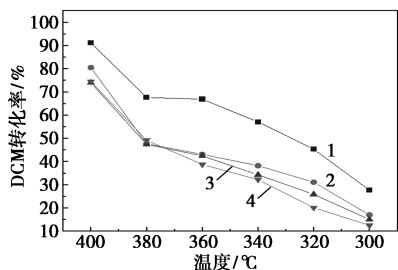
(a)  $400^\circ\text{C}$



(b)  $500^\circ\text{C}$



(c)  $600^\circ\text{C}$



(d)  $700^\circ\text{C}$

1— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 2— $\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$ ;  
3— $\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$ ; 4— $\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$

图 4 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的活性测试图

表 4 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_x\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂  $340^\circ\text{C}$  的产物分布表

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	催化剂	产物占比/%			
		DCM	CO	$\text{CO}_2$	副产物
400	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	9.15	6.23	63.79	20.83
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	15.00	5.51	52.30	27.18
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	18.44	5.01	51.71	24.83
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	31.54	4.66	37.88	25.91
500	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	7.21	3.40	79.51	9.87
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	10.88	5.20	75.11	8.81
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	19.23	2.15	63.11	15.51
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	25.73	4.04	67.80	2.42
600	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	41.24	0.73	33.26	24.77
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	37.52	0.86	33.44	28.17
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	44.08	0.28	27.57	28.07
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	48.91	0.73	27.38	22.97
700	$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$	42.92	1.64	51.05	4.40
	$\text{Cu}_{0.002}\text{ZrCeTiO}_x$	61.81	1.82	30.53	5.85
	$\text{Cu}_{0.003}\text{ZrCeTiO}_x$	65.74	1.12	28.75	4.40
	$\text{Cu}_{0.004}\text{ZrCeTiO}_x$	67.79	0.99	27.59	3.62

2. 2 最优工艺制备下催化剂活性及表征测试

2. 2. 1 催化剂活性测试

最优制备工艺参数下制得的  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂在  $340^\circ\text{C}$  稳定性测试结果以及尾气产物分布图分别如图 5 和表 5 所示。由图 5 中可以看出,在长达 40 h 的测试时间中, $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  基本保持较高的催化活性,整体转化率始终维持在 80% 以上,表现出较好的稳定性。从表 5 中可以看出,经过 40 h 稳定性测试后,尾气的  $\text{CO}_2$  选择性相较最初下降幅度较小, $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  依然具备较强的深度催化氧化能力,这是由于催化剂稳定的三维结构中 Cu 的充分分散。Cu 具备较强的氯亲和性和抗氯中毒性,可避免催化剂活性组分大量接触反应过程中生成的 HCl 等。

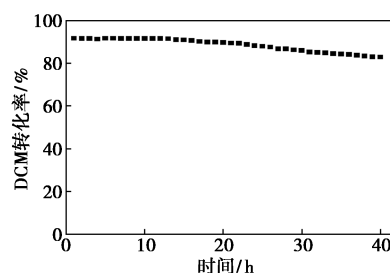


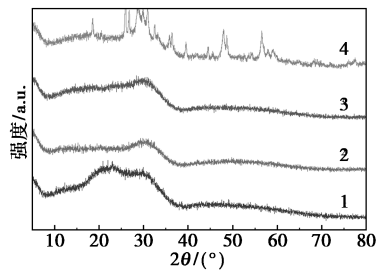
图 5  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的稳定性

表 5  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂产物分布表

反应时间/h	产物占比/%			
	DCM	CO	CO <sub>2</sub>	副产物
4	7.21	3.40	79.51	9.87
8	7.60	3.45	79.43	9.52
12	7.29	3.43	79.10	10.18
16	7.35	3.30	78.90	10.45
20	8.28	3.45	78.37	9.91
24	9.13	3.43	77.55	9.89
28	10.72	3.30	76.77	9.21
32	12.17	3.45	75.64	8.73
36	13.83	3.43	73.17	9.58
40	14.78	3.30	72.39	9.53

### 2.2.2 XRD 分析

不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的 XRD 图谱如图 6 所示。从图 6 可知,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  与  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C}$  催化剂具有典型的立方萤石型  $\text{CeO}_2$  衍射峰, 同时锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰不明显, 推测其以无定型形式存在且具有  $\text{Ce-O-Ti}$  结构, 颗粒尺寸较小; 而  $\text{CuO}$  衍射峰未出现, 推测其与立方萤石型  $\text{CeO}_2$  形成  $\text{Cu-O-Ce}$  结构<sup>[5]</sup>;  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰也未出现, 推测其与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  形成  $\text{Zr-O-Ti}$  结构<sup>[6]</sup>, 进一步降低  $\text{TiO}_2$  的衍射峰。根据  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$  催化剂的衍射峰可知, 该催化剂具有  $\text{Cu-O-Ce}$  结构, 有利于催化反应的进行, 但  $\text{TiO}_2$  的衍射峰明显, 说明较低的焙烧温度不利于  $\text{Zr-O-Ti}$  与  $\text{Ce-O-Ti}$  的形成。而  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$  催化剂具有明显的立方萤石型  $\text{CeO}_2$  与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰, 说明较高的焙烧温度会抑制金属固溶体的形成, 不利于金属间的协同作用。

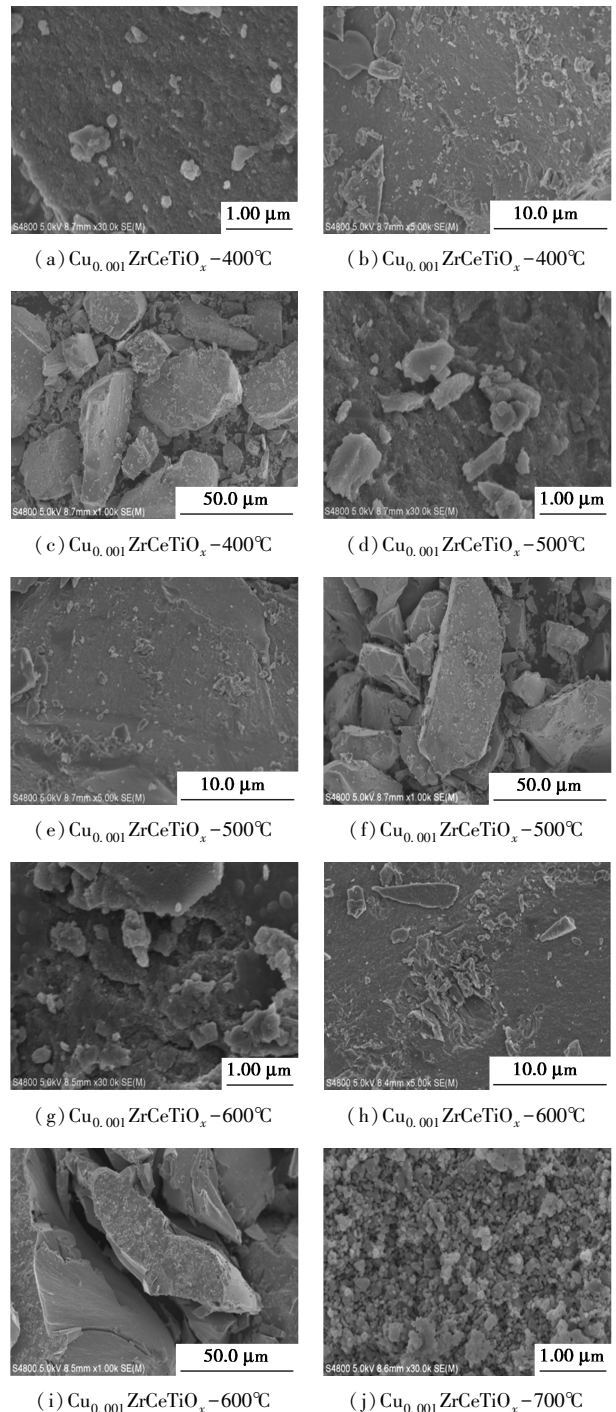


1— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$ ; 2— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$ ;  
3— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C}$ ; 4— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$

图 6 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的 XRD 图谱

### 2.2.3 SEM 和 BET 表征

不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的扫描电镜图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$  催化剂发生团聚现象, 颗粒尺寸显著大于其余催化剂, 颗粒团聚使催化剂的比表面积减小, 不利于其催化活性。  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$ 、 $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  和  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C}$  催化剂由纳米小球排列而成, 具有较小的颗粒尺寸, 其比表面积相对较大, 有助于酸性位点的暴露且可与 DCM 充分接触, 促进催化反应的进行。但相较于



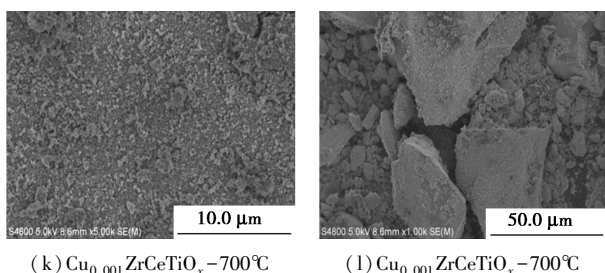


图 7 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的扫描电镜图

$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 500^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 400^\circ\text{C}$  与  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 600^\circ\text{C}$  催化剂表面出现的较大颗粒状物质为无定型铜,不利于催化剂的催化活性。

不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的孔容、孔径分布图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 400^\circ\text{C}$ 、 $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 500^\circ\text{C}$  和  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 600^\circ\text{C}$  催化剂表现为 IUPAC 分类中的 II 型, H4 型滞后环, 而  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 700^\circ\text{C}$  催化剂则为 IUPAC 分类中的 III 型, H3 型滞后环。不同样品的 BET 比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔隙体积 ( $V_p$ )、平均孔径 ( $D_p$ ) 如表 6 所示。从表 6 可知, 4 种催化剂的孔径分布在 2~50 nm, 均为介孔材料, 但  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 700^\circ\text{C}$  催化剂颗粒尺寸显著较大, 在焙烧过程中发生了团聚现象。各催化剂的比表面积大小为  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 500^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 400^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 600^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 700^\circ\text{C}$ ,

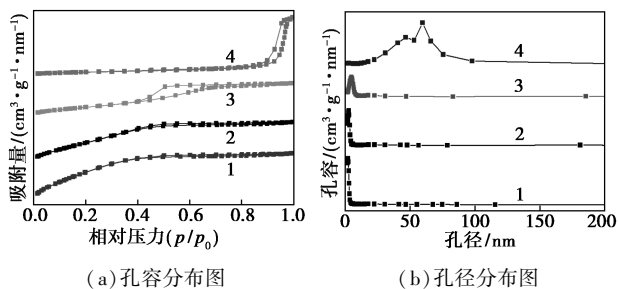


图 8 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的孔容、孔径分布图

表 6 不同样品的 BET 比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔隙体积 ( $V_p$ )、平均孔径 ( $D_p$ )

催化剂	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p / \text{nm}$
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 400^\circ\text{C}$	106.142	0.072	2.728
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 500^\circ\text{C}$	126.813	0.083	2.607
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 600^\circ\text{C}$	77.573	0.067	3.434
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 700^\circ\text{C}$	18.843	0.103	21.911

与活性测试结果一致,说明比表面积是影响该催化剂催化活性的主要因素之一。

### 2.2.4 $\text{H}_2$ -TPR 和 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

催化材料中金属之间的强相互作用会推动样品的还原温度向高温区移动<sup>[7]</sup>,而焙烧温度能显著影响金属间作用力强弱,因此通过  $\text{H}_2$ -TPR 测试分析各样品的还原性能具有重要意义。不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 测试结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,在 140~220 $^\circ\text{C}$  的区间内,各催化剂具有明显的尖峰,属于无定型铜还原的吸收峰;在 230~280 $^\circ\text{C}$  区间内的吸收峰则对应结晶铜。在结晶铜的吸收峰中,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x - 500^\circ\text{C}$  催化剂的中心点温度较高,说明 Cu 与 Ce 等金属之间具有较强的相互作用,结合催化剂活性测试可知,较强的协同作用有利于 DCM 的催化氧化。结果表明,多元复合金属催化剂中,各金属可在金属间强作用力的影响下生成 M-O-N 结构,形成金属固溶体并产生协同作用,有利于提高催化剂性能。

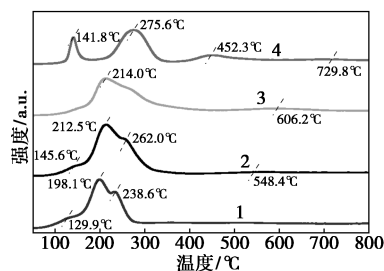


图 9 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 测试结果

不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图如图 10 所示。不同类型催化剂的氨气消耗量以及酸含量分布如表 7 所示。

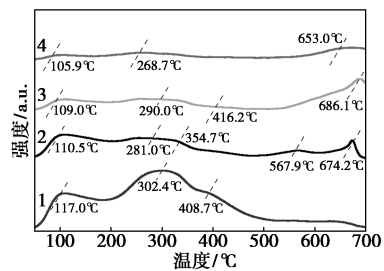


图 10 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱

表 7 不同类型催化剂的氢气消耗量以及酸含量分布

催化剂	氢气消耗/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	酸含量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$	1.6816	1.7545
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$	2.0887	0.7677
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C}$	3.1689	0.3180
$\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$	2.4567	0.1645

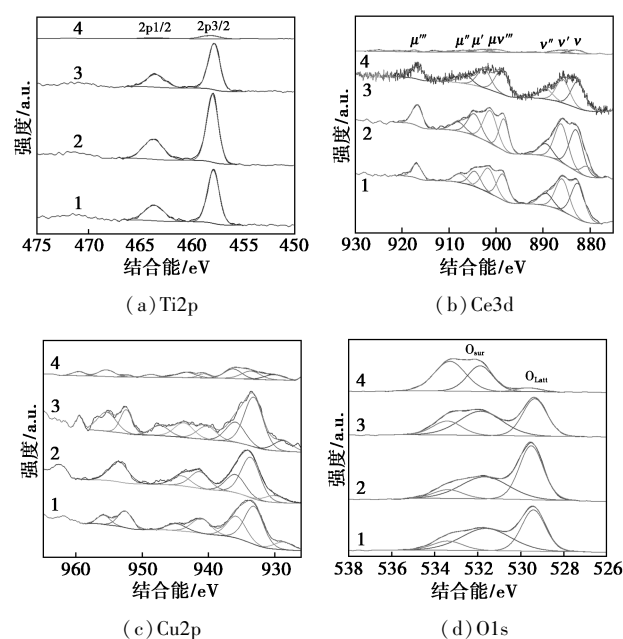
从图 10 中可以看出,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$  催化剂中主要是弱酸性位点, 几乎不含强酸性位点, 而  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  催化剂含有较多的弱酸性位点和强酸性位点, 整体较均衡。由表 2 可知, 总酸量的大小为  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C} > \text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$ , 说明较合理的弱酸性位点和中强酸性位点的分布有利于催化反应的进行<sup>[8]</sup>。  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  催化剂相较于  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$  催化剂具有更多的强酸性位点, 在催化氧化 DCM 过程中, 有利于 DCM 中 C—Cl 键与 C—C 键的断裂, 表现出更优的催化性能。

### 2.2.5 XPS 分析

利用 XPS 对催化剂的表面元素组成及价态进行分析, 结果如图 11 所示。从图 11(a) 中可以看出, Ti2p 的光电子峰中 Ti2p<sub>1/2</sub> 和 Ti2p<sub>3/2</sub> 自旋轨道的结合能分别集中在 464.2 eV 和 458.4 eV, 对应锐钛矿型中的 Ti(IV), 随着焙烧温度的提高, 峰面积先上升后下降, 在焙烧温度为 500℃ 时达到最大, 说明催化剂中 Ti 与其他元素间存在强相互作用, M—O—N 金属固溶体含量较高, 提高了催化剂性能。从图 11(b) 中可以看出, Ce3d 核心能级谱中,  $\mu$  和  $\nu$  分别对应 Ce3d<sub>3/2</sub> 和 Ce3d<sub>5/2</sub> 自旋轨道。 $\mu'$  和  $\nu'$  属于 Ce<sup>3+</sup> 特征峰, 而  $\mu''$ 、 $\mu'''$ 、 $\nu''$ 、 $\nu'''$  属于 Ce<sup>4+</sup> 特征峰, 说明催化剂中 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 共存, Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 价态变化有利于催化剂表面氧的流动, 促进催化氧化过程的进行。在焙烧温度为 500℃ 时峰面积达到最大, 说明催化剂中 Ce 与其他元素间存在强相互作用, M—O—N 金属固溶体含量较高, 提高了催化剂的催化性能。  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  催化剂具有最高的 Ce<sup>4+</sup> 含量, 通常情况下的 Ce<sup>4+</sup> 含量越高, 催化效果越好。

从图 11(c) 中可以看出, Cu2p 核心能级谱中结合能在 952.5 eV 和 932.4 eV 处的峰对应 Cu(II)<sup>[9]</sup>, 说明催化剂中的 Cu 主要以 Cu<sup>2+</sup> 的形式存在。  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  催化剂中的吸收峰分

裂较少, 说明该催化剂中 Cu<sup>+</sup> 的含量相对最低<sup>[10]</sup>, 对 CO 具有更好的催化性能。从图 11(d) 中可以看出, O1s 核心能级谱中结合能在 529.0~531.0 eV 之间的峰对应于晶格氧 (O<sup>2-</sup>), 记为 O<sub>lat</sub>; 结合能在 531.0~534.0 eV 之间的峰对应于表面吸附态氧, 记为 O<sub>sur</sub>, 如吸附氧物种 (O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 O<sup>-</sup>)、羟基 (OH<sup>-</sup>)、碳酸盐物种 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 羟基氧、表面吸附的氧分子等。随着焙烧温度的提高, 催化剂中的总氧含量先上升后下降, 在焙烧温度为 500℃ 时达到最大。表征结果表明,  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$  催化剂具有最高的催化氧化能力, 表现出优异的深度催化氧化性能。



1— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-400^\circ\text{C}$ ; 2— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-500^\circ\text{C}$ ;  
3— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-600^\circ\text{C}$ ; 4— $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x-700^\circ\text{C}$

图 11 不同焙烧温度制备  $\text{Cu}_{0.001}\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的 XPS 图谱

### 3 结论

针对  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化剂的制备过程, 以 DCM 为降解对象, 分析助凝剂 1,2-环氧丙烷的添加量、凝胶老化时间、老化温度及催化剂焙烧温度等参数对  $\text{Cu}_a\text{ZrCeTiO}_x$  催化性能的影响, 优化催化剂的制备工艺参数, 并通过表征分析催化剂结构与催化性能之间的关系。研究发现, 催化剂的最佳制备工艺为: PO 添加质量为 7.5 g、老化时间为 24 h、老化温度为 60℃、焙烧温度为 500℃, 此时催化剂对 DCM 的转化率最高, 副产物产率最低, 稳定性最佳, 对 DCM 具有较强的深度催化氧化能力。

(下转第 207 页)

- Influence of alumina-boron composition and method of preparation on catalysts properties [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(11):1758-1765.
- [3] Yu C L, Xu H Y. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation [J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 78(2):249-252.
- [4] 孔德忠. 国内裂解乙烯碳九脱硫技术研究进展 [J]. *中外能源*, 2021, 26(8):67-71.
- [5] 路茜. 液化石油气中硫醚类化合物脱除技术研究进展 [J]. *山西化工*, 2022, 42(3):56-57.
- [6] 高靖. 石油炼制废脱硫加氢催化剂的资源化技术研究 [D]. 济南: 山东大学, 2023.
- [7] Ribeiro S, Barbosa A D S, Gomes A C, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101 [J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 116:350-357.
- [8] Zeng X Y, Lin C H, Ren Q G, *et al.* Boosting oxidative desulfurization from liquid fuels with CuO-MgO assisted by MgMoO<sub>4</sub> co-catalyst [J]. *Fuel*, 2024, 360:14.
- [9] Qi R, Wang Y, Chen J, *et al.* Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag<sub>2</sub>O-filled PDMS membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 57(1):170-175.
- [10] 卜欣立, 刘书志, 张会欣, 等. FCC 汽油化学吸附脱硫剂及其应用 [J]. *应用化学*, 2008, (6):706-709.
- [11] 岳增川, 张朝辉, 张璇. 活性白土的制备参数优化与活化机理研究 [J]. *辽宁师专学报(自然科学版)*, 2018, 20(2):95-100.
- [12] 白晶, 赫丽杰, 卢杨, 等. 改性硅藻土的表征及对甲基橙的吸附性能研究 [J]. *非金属矿*, 2023, 46(5):81-85.
- [13] 李明哲, 高林辉, 李晨, 等. 响应曲面法优化广西田东活性白土制备工艺研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(10):3605-3616.
- [14] 张婕, 刘芸飞, 郭月聪. 硅藻土改性及其吸附性能的研究 [J]. *辽宁化工*, 2022, 51(7):893-897.
- [15] Silva T L, Ronix A, Pezoti O, *et al.* Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R [J]. *Chem Eng J*, 2016, 303:467-476.
- [16] 马帅. 纳米级膨润土的改性制备及其性能研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022.
- [17] Lu H, Luan M, Zhang J. Transport of Cr(VI) through clay liners containing activated carbon or acid-activated bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(1):0-105.
- [18] 杨洪云, 赵毛微, 王中平. 柴油碱洗-络合萃取脱硫工艺 [J]. *抚顺石油学院学报*, 2003, (1):45-48.
- [19] Bordoloi A, Vinu A, Halligudi S B. One-step synthesis of SBA-15 containing tungsten oxide nanoclusters: A chemoselective catalyst for oxidation of sulfides to sulfoxides under ambient conditions [J]. *Chem Commun*, 2007, (45):4806-4808.
- [20] 裴菲, 刘龙刚, 景晗羲, 等. Cu 改性膨润土的合成及其热催化性能 [J]. *化工科技*, 2022, 30(5):39-43, 53.
- [21] 岑对对. 活性白土的制备及其对油溶性色素的吸附行为研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [22] Bardakçi B, Bahçeli S. Adsorption of n-propyl mercaptan on Pb/LTA zeolites [J]. *Prot Met Phys Chem Surf*, 2013, 49(4):455-459. ■

(上接第 201 页)

### 参考文献

- [1] Zhu K, Yan W, Liu S, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite aerogels for low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508:145024.
- [2] Arapova M, Smal E, Bepalko Y, *et al.* Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts-the effect of Ti and Nb dopants [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(79):39236-39250.
- [3] Moon D H, Chung W J, Chang S W, *et al.* Fabrication and characterization of Ni-Ce-Zr ternary disk-shaped catalyst and its application for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation [J]. *Fuel*, 2020, 260:116260.
- [4] 武晨浩, 李昆锋, 李肖华, 等. 二氧化硅气凝胶常压干燥工艺的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(2):837-847.
- [5] Sun W, Shao S, Pan J, *et al.* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> catalytic oxidation over Ce-Ti-Zr mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 629:118420.
- [6] Pirzada B M, Mir N A, Qutub N, *et al.* Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite heterostructures [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 193:137-145.
- [7] Mei J, Yuan G, Bai J, *et al.* One-pot synthesis of bimetallic catalyst loaded on alumina aerogel as green heterogeneous catalyst: Efficiency, stability, and mechanism [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 101:41-49.
- [8] Li M, Mo J, Gu X, *et al.* Acid modified carrier on catalytic oxidation of dichloromethane over CeO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(10):1564-1572.
- [9] Yao X, Zhang L, Li L, *et al.* Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of CuO/Ti<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150/151:315-329.
- [10] Wang X, Shi Y, Li S, *et al.* Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220:234-250. ■