

科研与开发

掺杂 Mn 的 Ce-Cu-K/Y 催化剂制备及对甲苯燃烧的催化性能研究

陈 献¹, 凌玉辉¹, 汤吉海¹, 崔咪芬¹, 乔 旭^{1,2}

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:在氯化氢氧化 Ce-Cu-K/Y 催化剂研究基础上,以氯化氢废气中所含甲苯深度氧化燃烧为目标,通过掺杂 Mn 和改变 K 含量,采用浸渍法制备了 $Mn_x/K_y/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂,考察了不同 Mn 及 K 元素含量对甲苯深度氧化燃烧性能的影响,研究了反应前后催化剂的结构变化。结果显示掺入 Mn 元素并改变 K 含量可显著提高甲苯的转化率,当 $x=y=0.6$ 时催化剂的活性达到最大。反应过程中 K 元素形成的 K_2O 及 KMn_8O_{16} 两种过渡态物种促进了氧化过程的电子转移,并有向催化剂表面迁移聚集的特征;反应后 Y 分子筛的孔结构没有发生改变。

关键词:深度氧化燃烧;分子筛;甲苯;Mn;Ce-Cu-K/Y 催化剂

中图分类号:TQ133.3;TQ124.4;TQ110.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0032-03

Preparation of Mn-doped Ce-Cu-K/Y catalyst and its catalytic performance in toluene combustion

CHEN Xian¹, LING Yu-hui¹, TANG Ji-hai¹, CUI Mi-fen¹, QIAO Xu^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: $Mn_x/K_y/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ based on hydrogen chloride oxidation catalyst of Ce-Cu-K/Y are prepared by impregnation for combustion of toluene which is contained in hydrogen chloride waste gas and the effect of different content of Mn and K on combustion property of toluene are investigated. And the structural changes in fresh and used catalysts are also studied. The results show that conversion of toluene can be significantly enhanced by Mn-doping and changing potassium content in the catalyst, and the maximum catalytic activity is achieved at $x=y=0.6$. Two transition state species of potassium element, K_2O and KMn_8O_{16} , formed in reaction facilitate the electron transfer in oxidation process and have the characteristics of migrating to catalyst surface. The pore structure of Y zeolite is unchanged after the reaction.

Key words: deep oxidative combustion; molecular sieve; toluene; manganese; Ce-Cu-K/Y catalyst

目前我国每年副产的氯化氢废气超过 500 万 t, 其出路问题已成为制约涉氯行业发展的瓶颈, 将氯化氢氧化制氯是实现氯资源循环利用的核心技术之一。陈献等^[1]曾制备了 $Ce_{0.5}Cu_{1.0}K_{0.9}/Y$ 分子筛催化剂, 该催化剂在氯化氢氧化制氯反应中表现出较高的活性, 但对氯化氢废气中的有机杂质较敏感, 易因结焦而失活, 只能在采用吸附剂吸附氯化氢废气中的有机杂质后再进行氧化制氯, 由此产生的饱和后的吸附剂在进行再生处理时既消耗能源, 也极易造成二次污染。深度氧化燃烧法是具有良好应用前景的去除有机杂质的方法^[2]。目前国内外开发的有机杂质深度氧化燃烧催化剂主要有贵金属^[3-4]、非贵金属复合氧化物^[5-7]以及少量负载有过渡金属

氧化物的分子筛^[8]催化剂。笔者曾将氯化氢氧化催化剂 $Ce_{0.5}Cu_{1.0}K_{0.9}/Y$ 用于甲苯的深度氧化燃烧, 结果发现在 400℃ 时甲苯的转化率仅 56.4%。Mn 对有机物深度氧化燃烧具有良好催化作用, 本文在氯化氢催化氧化制氯催化剂 $Ce_{0.5}Cu_{1.0}K_{0.9}/Y$ 研究的基础上, 掺入 Mn 元素对其进行改性, 同时考察 Mn、K 含量变化对有机杂质深度氧化能力的影响, 对催化剂反应前后的晶相结构等进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂, 方法见文献[1]。以铜为计量基准, 通过改变 Mn/Cu 摩尔比, 得到系列

收稿日期: 2010-03-29

基金项目: 国家“863”计划重点资助项目(2009AA03Z504); 江苏省基础研究计划(自然科学基金)资助项目(BK2008521)

作者简介: 陈献(1975-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事废弃资源回收利用研究; 乔旭(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事绿色化工技术开发与研究, 通讯联系人, 025-83172298, qct@njut.edu.cn。

$\text{Mn}_x/\text{K}_{0.9}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$ 催化剂。通过实验确定最佳的 x 值,然后通过调节 K/Cu 摩尔比,得到 $\text{K}_y/\text{Mn}_x/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$ 催化剂。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 使用德国 Bruker 公司 D8 Advance 衍射仪检测;环境扫描电镜 (ESEM) 使用荷兰 FEI 公司 Quanta-200 型;比表面分析 (BET) 用 Bel Japan 公司 BelsorpII 比表面测定仪;TGA 在北京光学仪器厂 WCT-1 型热重分析仪上测定。

1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在固定床管式反应器中进行,催化剂用量为 2.5 mL,反应管内径 24 mm,热电偶套管外径为 5 mm。甲苯由微量进样泵 (2ZB-1L10,北京卫星制造厂) 进样,进样速率为 2 mL/h。纯氧为氧化剂,总气体流速 500 mL/min,空速 12 000/h。产物采用 SP-502 型气相色谱仪进行在线分析,TCD 检测器,碳分子筛填充柱用来分离 O_2 、CO 和 CO_2 。甲苯深度氧化燃烧的产物是 CO_2 和 H_2O ,由生成的 CO_2 量计算甲苯转化率,作为催化剂的活性评价参数。

2 结果与讨论

2.1 Mn 和 K 含量的影响

图 1 为 Mn 含量对催化剂活性的影响。与不添加锰元素的催化剂相比,Mn 元素的掺入对甲苯的深度氧化燃烧能力具有显著的促进作用。当 Mn/Cu 摩尔比为 0.6 时,催化剂活性达到最大,在 400℃ 时甲苯的转化率为 86.6%;但当 Mn 含量进一步提

高,催化活性反而会下降。这可能是锰含量增多后,覆盖了部分活性中心,致使催化剂活性下降。

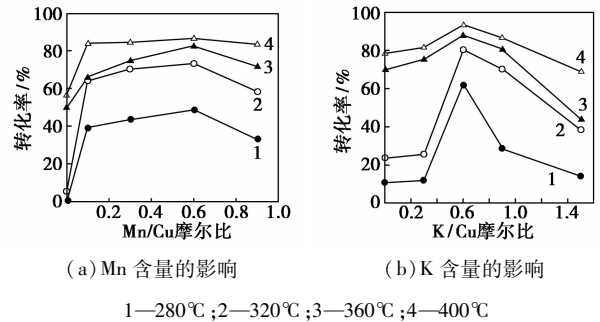


图 1 Mn 和 K 含量对催化剂活性的影响

K 元素具有调节电子转移能力的功能,能增强催化剂的还原性和对挥发性有机物 (VOCs) 的催化活性^[9]。从图 1 中看出,K 元素对催化剂活性的影响也比较明显。随着催化剂中 K 元素含量的增加,甲苯的深度氧化燃烧能力也提高,当 K/Cu 摩尔比为 0.6 时,催化剂的活性达到最大,在 400℃ 时甲苯的转化率为 93.44%;进一步增加 K 元素的含量,则会降低催化剂的活性。

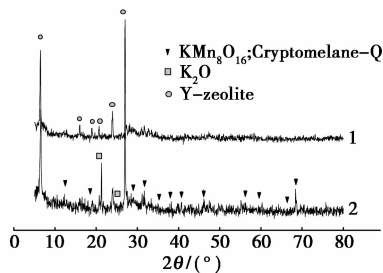
按文献[8-10]的方法制备比较催化剂,在本文实验条件下将所制备的 $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$ 催化剂与文献[8-10]中的催化剂进行了性能比较,在 400℃ 时 $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$ 的活性与文献[8]报道的催化剂活性较为接近,明显高于文献[9-10]中的催化剂活性。但在 $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$ 催化剂中 Mn、Cu 等活性组分含量仅为文献[8]报道的无载体催化剂活性组分含量的 1/3。本文制备的催化剂表现出的较高催化活性,与 K 元素

(上接第 31 页)

- [17] Jalil R A, Zhang Y. Biocompatibility of silica coated NaYF_4 upconversion fluorescent nanocrystals [J]. *Biomaterials*, 2008, 29 (30): 4122-4128.
- [18] Yi G S, Chow G M. Water-soluble $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Er} (\text{Tm})/\text{NaYF}_4$ polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem Mater*, 2007, 19 (3): 341-343.
- [19] Wang L Y, Yan R X, Huo Z Y, et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44 (37): 6054-6057.
- [20] Chen Z G, Chen H L, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (10): 3023-3029.
- [21] Corstjens P, Zuiderwijk M, Brink A, et al. Use of up-converting phosphor reporters in lateral-flow assays to detect specific nucleic acid sequences: A rapid, sensitive DNA test to identify human papillomavirus type 16 infection [J]. *Clin Chem*, 2001, 47 (10): 1885-1893.
- [22] Corstjens P, Zuiderwijk M, Nilsson M, et al. Lateral-flow and up-converting phosphor reporters to detect single-stranded nucleic acids in a sandwich-hybridization assay [J]. *Anal Biochem*, 2003, 312 (2): 191-200.
- [23] Zhang P, Rogelj S, Nguyen K, et al. Design of a highly sensitive and specific nucleotide sensor based on photon upconverting particles [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (38): 12410-12411.
- [24] Lim S F, Riehn R, Ryu W S, et al. In vivo and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in caenorhabditis elegans [J]. *Nano Lett*, 2006, 6 (2): 169-174.
- [25] Xiong L Q, Chen Z G, Yu M X, et al. Synthesis, characterization, and in vivo targeted imaging of amine-functionalized rare-earth up-converting nanophosphors [J]. *Biomaterials*, 2009, 30 (29): 5592-5600.
- [26] Chen Z G, Zhang L S, Sun Y G, et al. 980-nm Laser-driven photovoltaic cells based on rare-earth up-converting phosphors for biomedical applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19 (23): 3815-3820. ■

的电子转移调节功能和 Y 分子筛载体的分散作用有密切联系。

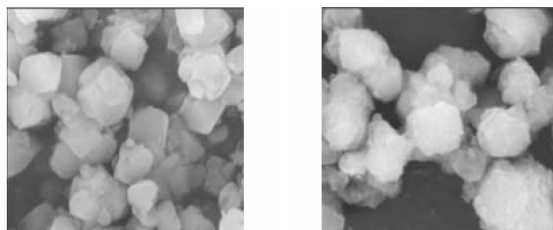
2.2 反应前后催化剂的表征



1—新制催化剂;2—反应后的催化剂

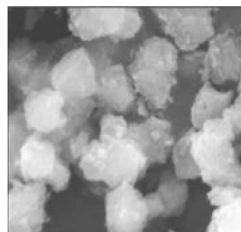
图 2 反应前后催化剂的 XRD 谱图

图 2 为 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂在反应前后的 XRD 谱图。反应前后分子筛骨架的特征衍射峰基本没有发生变化, Y 分子筛具有足够的稳定性。反应前的催化剂中没有发现活性组分的晶相衍射峰, 但在反应后分子筛中出现了 K_2O 及 KMn_8O_{16} [10] 的晶相衍射峰, 这 2 种物质应该是作为活性过渡态形式存在于催化剂表面, 该种过渡态物种促进了氧化过程中电子转移过程, 同时也说明在较高反应温度及水汽存在的条件下, 活性组分存在向催化剂表面迁移聚集的特征。



(a) Y 分子筛

(b) 反应前

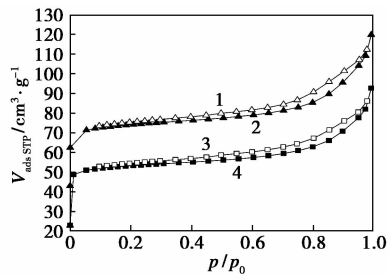


(c) 反应后

图 3 反应前后 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 的 SEM 照片

图 3 为 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂在反应前后的表面形貌图。在 Y 分子筛上负载有 K、Mn、Ce、Cu 元素后, 催化剂样品颗粒的形态与图 3(a) 的 Y 分子筛粒子基本相同, 引入元素并没有破坏分子筛的结构。从图 3(c) 可见, 反应后的催化剂颗粒表面产生了一些晶粒, 这些晶粒应为 XRD 中检测到的

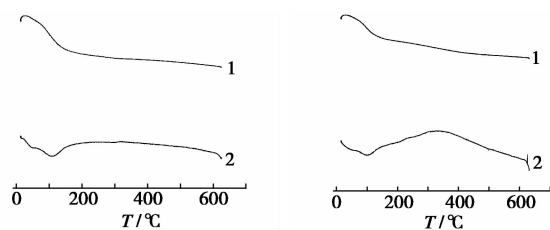
活性组分过渡态物种, 其中可能也存在一些催化剂表面的积炭(见热重分析)。



1—脱附, 新制; 2—吸附, 新制; 3—脱附, 反应后; 4—吸附, 反应后

图 4 催化剂使用前后的 N_2 等温吸附-脱附曲线

图 4 为 77 K 下 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂在反应前后的 N_2 等温吸附-脱附图。使用后的催化剂仍具有分子筛的毛细吸附特征, 说明在实验条件下分子筛载体的结构没有发生明显变化, 具有较好稳定性。



(a) 新制 (b) 反应后
1—失质量曲线; 2—放热曲线

图 5 $K_{0.6}/Mn_{0.6}Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂反应前后的热重分析曲线

图 5 为 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂使用前后的热重分析曲线。使用前后催化剂失重都比较微弱, 说明催化剂热稳定性较好。在使用前后 $K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y$ 催化剂的失重曲线上, 100℃ 左右出现一失重峰, 这是催化剂上物理吸附的水分挥发导致的, 对应于放热曲线在 100℃ 左右出现一个吸热峰。与新鲜催化剂相比, 在使用后的催化剂放热曲线上, 350℃ 左右出现了一个较明显的放热峰, 这具有碳燃烧的特征, 应是催化剂表面的积炭燃烧所致, 但此时催化剂失重却不明显, 说明催化剂上仅有极微量的积炭, 催化剂对甲苯深度氧化燃烧具有较高的 CO_2 选择性。

3 结语

在 400℃、空速 12 000/h 条件下在制备的 (下转第 36 页)

99%以上)、无水乙醇(纯度99.5%以上)等,工业品。层析硅胶 GF₂₅₄薄板(涤纶片基,台州市路桥四甲生化材料厂),在254 nm下观察或碘熏显色。薄层色谱展开剂为V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1。

杭州仪表电机厂 JHS-1 型电子恒速搅拌机、上海市安亭电子仪器厂 ZF-2 型三用紫外仪、核磁共振谱仪(Bruker ARX-500NMR)(¹H-NMR)。大连依利特 p230 + uv230 高效液相色谱仪(HPLC):色谱柱 Shimadzu VP-ODS 250 × 4.6 × 10,流动相为乙腈/水/三氟乙酸体积比 700:300:1,波长 210 nm。熔点采用北京泰克仪器有限公司 XT-4 双目显微熔点测定仪测定,温度计未校正。

2.2 实验步骤

以邻苯氧甲基苯酚(**1a**)的合成为例:在干燥洁净的500 mL三口烧瓶中加入38.0 g(0.2508 mol)邻氰基氯苄、35.2 g(0.2536 mol)无水碳酸钾、21.4 g(0.2277 mol)熔化的苯酚和100 mL DMF,装上电动搅拌、温度计和回流冷凝管,搅拌加热至130℃,在130~140℃保温6 h,薄层色谱显示原料苯酚已消失,停止加热。冷却至60℃以下,良好搅拌下将反应液慢慢倾入800 mL冷水中,析出小颗粒固体产物,次日抽滤,水洗数次,于60℃烘至恒重,得浅褐色固体粗品47.2 g,产率99.2%,熔点61.5~63.5℃,HPLC质量分数99.6%,薄层色谱(TLC)显示1个斑点。乙醇/水重结晶得白色晶体,熔点62.0~63.5℃(文献值62~64℃^[3])。¹H-NMR

(CDCl₃), δ:5.27(s, 2H, CH₂); 7.00(m, 3H); 7.32(m, 2H); 7.42(m, 1H); 7.62(m, 1H); 7.69(m, 2H)。

相似条件下合成了**1b**、**1c**、**1d**、**1e**、**1f**,数据如下:

1b,浅褐色固体,产率99.3%,熔点66.5~67.5℃,HPLC质量分数99.3%。乙醇/水重结晶得白色晶体,熔点62.0~63.5℃。¹H-NMR(CDCl₃), δ:2.31(s, 3H, CH₃); 5.26(s, 2H, CH₂); 6.91(m, 2H); 7.15(m, 2H); 7.44(m, 1H); 7.63(m, 1H); 7.70(m, 2H)。

1c,浅褐色固体,产率99.3%,熔点45.5~47.5℃,HPLC质量分数99.3%。乙醇/水重结晶得白色晶体,熔点47.0~48.5℃。¹H-NMR(CDCl₃), δ:2.34(s, 3H, CH₃); 5.25(s, 2H, CH₂); 6.81(m, 3H); 7.19(m, 1H); 7.42(m, 1H); 7.61(m, 1H); 7.69(s, 1H); 7.70(m, 1H)。

1d,浅褐色固体,产率99.8%,熔点74.5~76.5℃,HPLC质量分数99.2%。乙醇/水重结晶得白色针状晶体,熔点75.5~77.0℃。¹H-NMR(CDCl₃), δ:1.30(s, 9H, =C(CH₃)₃); 5.25(s, 2H, CH₂); 6.94(m, 2H); 7.32(m, 2H); 7.42(m, 1H); 7.62(m, 1H); 7.69(m, 2H)。

1e,浅褐色固体,产率99.0%,熔点67.0~69.0℃,HPLC质量分数99.3%。乙醇/水重结晶得白色细小晶体,熔点68.0~69.5℃。¹H-NMR(CDCl₃),

(上接第34页)

K_{0.6}/Mn_{0.6}/Ce_{0.5}Cu_{1.0}/Y 催化剂上甲苯的转化率可以达到93.44%。对反应前后催化剂的表征结果表明,反应过程中K元素形成的过渡态物种促进了氧化过程的电子转移,有利于甲苯深度氧化燃烧;Y分子筛载体具有较好的热稳定性;在使用后的催化剂上,除了物理吸附的水分以外,还存在微量的反应中生成的积炭。

参考文献

- [1] 陈献,乔旭,汤吉海,等. 稀土-Cu-K/Y分子筛催化剂的制备与性能研究[J]. 高校化学工程学报,2008,22(1):118-121.
- [2] 杜娟,成文,范庆伟. 催化燃烧技术研究进展及其应用[J]. 节能,2006(2):37-39.
- [3] Bedia J, Rosas J M, Rodriguez-Mirasol J, et al. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalyst for toluene oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010,94(1/2):8-18.

- [4] Kim K J, Boo S L, Ahn H G. Preparation and characterization of the bimetallic Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ catalyst: Influence of Pt-Au molar ratio on the catalytic activity for toluene oxidation [J]. Journal Industrial and Engineering Chemistry, 2009,15(1):92-97.
- [5] Zimowska M, Michalik Z A, Janik R, et al. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. Catalysis Today, 2007,119:321-326.
- [6] 黄海凤,唐伟. CuMn复合氧化物及稀土助剂对VOCs催化燃烧性能的研究[J]. 浙江工业大学学报,2004,32(4):408-410.
- [7] 唐伟,胡晓东,宣逸安. 掺铈的铜锰钴复合氧化物催化剂对甲苯催化燃烧的性能研究[J]. 能源环境保护,2005,19(1):35-37.
- [8] Popova M, Szegedi A, Cherkezova-Zheleva Z, et al. Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,168(1):226-232.
- [9] Chen M, Zheng X M. The effect of K and Al over NiCo₂O₄ catalyst on its character and catalytic oxidation of VOCs [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004,221(1):77-80.
- [10] 王继武,李东升,王文亮,等. 纳米KMn₈O₁₆粉体的室温固相合成表征[J]. 化学研究与应用,2004,16(5):682-684. ■