

# 复合金属氧化物催化剂用于二氯甲烷 催化燃烧的性能研究

顾玉林<sup>1,2</sup>, 赵世芳<sup>2</sup>, 徐贤伦<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 OSSO 国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用浸渍法制备了一系列 CuCrZrAl 复合金属氧化物催化剂并用于二氯甲烷的催化燃烧反应, 研究比较了催化剂的活性、选择性以及稳定性, 发现经过 ZrO<sub>2</sub> 改性的氧化铝载体制得的催化剂具有更好的稳定性, 更高的选择性, 无大量副产物生成。解释了 CuCr 或 Cr 在 ZrO<sub>2</sub> 改性的载体上表现出来的优良性能的原因。

**关键词:** 复合金属氧化物; 催化剂; 二氯甲烷; 催化燃烧; ZrO<sub>2</sub>

**中图分类号:** O643.36; TQ426

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2010)10-0059-04

## Study on mixed metal oxide catalysts for catalytic combustion of dichloromethane

GU Yu-lin<sup>1,2</sup>, ZHAO Shi-fang<sup>2</sup>, XU Xian-lun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A series of CuCrZrAl mixed metal oxide catalysts is prepared by impregnation method and used for catalytic combustion of dichloromethane. The activity, selectivity and stability of the catalysts are inspected. The results show that the catalyst prepared by alumina carrier modified by ZrO<sub>2</sub> exhibits better stability, higher selectivity and has few by-product. The cause of qualified characteristics exhibited on CuCr or Cr supported on alumina carrier is explained.

**Key words:** mixed metal oxide; catalyst; dichloromethane; catalytic combustion; ZrO<sub>2</sub>

二氯甲烷(DCM)是一种较为常见的含氯有机废气,广泛应用于有机溶剂等化工产品中,在有毒废气排放中占有相当大的比重。DCM 具有很强的毒性,会破坏人体中枢神经,而且会对臭氧层造成破坏<sup>[1]</sup>。由于用传统的燃烧法处理含氯有机废气需要温度高达 1 200℃,所以必须采用吸附、催化燃烧等方法减少能耗以提高效率。催化燃烧法是减少有毒废气排放比较理想的方法之一,但是所采用的催化剂大多为贵金属催化剂,贵金属价格昂贵且催化剂容易中毒,还会产生一些新的有毒副产物<sup>[2-4]</sup>。近年来,科研工作者研究发现过渡金属氧化物催化剂具有媲美贵金属催化剂的性能,且价格便宜,有望成为贵金属催化剂的替代品,成为催化燃烧消除有机废气的主要催化剂。笔者以浸渍法制备了一系列复合金属氧化物催化剂并应用于 DCM 催化燃烧研究,发现 ZrO<sub>2</sub> 改性的氧化铝载体负载的 Cu-Cr 催化剂具有良好稳定性及选择性,生成的副产物非常少,在较低温度下即可实现全转化。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

称取一定量的 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,溶于适量的蒸

馏水配成水溶液,将商业氧化铝载体浸入上述溶液中,85℃下温和搅拌至水分完全挥发,然后在 120℃下烘干 12 h,500℃下焙烧 4 h,最后得到 ZrO<sub>2</sub> 改性的氧化铝载体,记作 ZrA。ZrO<sub>2</sub> 的负载量为 20% (质量分数)。

取一定量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,溶于适量的蒸馏水配成水溶液,再将经 ZrO<sub>2</sub> 改性过和未改性的氧化铝载体分别浸渍于上述溶液中,85℃下温和搅拌至水分完全挥发,120℃干燥 12 h,500℃焙烧 4 h,得到 Cu-Cr/Zr-Al 和 Cu-Cr/Al 催化剂。破碎,筛分成 30~50 目备用,分别记作 CuCrZrA 和 CuCrA。CuO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的负载量均为 5% (质量分数)。

为了比较,同以上步骤,分别配制含有 Cu、Cr 离子的水溶液,制备 Cu-Zr-Al 和 Cr-Zr-Al 体系催化剂,分别记作 CuZrA 和 CrZrA。CuO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量均为 5% (质量分数)。

### 1.2 催化剂活性稳定性评价

催化剂的 DCM 催化燃烧活性测试在常压固定床反应器中进行,反应管为内径  $\Phi$  6 mm 的石英管,催化剂用量为 0.5 g,反应气中 DCM 体积分数约为 1%,空气为载气,空速为 8 000 h<sup>-1</sup>。产物分析在

收稿日期:2010-06-06

作者简介:顾玉林(1973-),男,博士生;徐贤伦(1943-),男,研究员,博士生导师,主要从事多相催化研究,通讯联系人,0931-4968217,xlxu@

lzb.ac.cn。

GC 9560 型气相色谱仪上进行,有机产物采用 FFAP 毛细管柱,FID 检测,柱温 80℃;CO<sub>2</sub> 的分析采用填充柱,FID 检测,柱温 80℃,转化炉温度 360℃。以碳平衡计算二氯甲烷转化率和产物分布。尾气中 HCl 采用乳浊法比色分析。

### 1.3 催化剂的表征

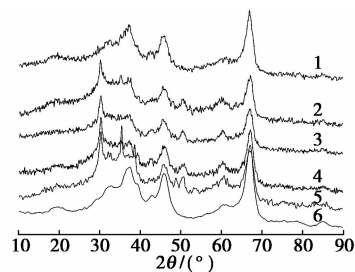
催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)在 D/Max-2400Rigaku 衍射仪上进行,采用 Cu 靶。X 射线光电子能谱分析(XPS)是在 PHI550 电子能谱仪上进行,以 Mg K<sub>α</sub> ( $h\nu = 1\,253.6\text{ eV}$ ) 为激发光源。形貌分析在 JSM-5600LV/KEVEX Sigma 扫描电子显微镜(SEM)上进行。程序升温还原测试(TPR)在自制装置上进行,称样 50 mg 在干燥空气气流下(空气流速为 15 mL/min)500℃处理 60 min,自然冷却至室温,切换为还原气(含氢气体积分数 5% 的氩气)进行程序升温还原,升温范围为 20~600℃,还原气流速为 10 mL/min,升温速率为 10℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征分析

催化剂 XRD 表征结果见图 1。在 ZrA、CuZrA、CrZrA、CuCrZrA 中,2θ = 30°、35°、50° 处有明显的衍射峰,说明 ZrO<sub>2</sub> 在 ZrA 载体中呈现出四方晶相,这也说明氧化铝载体由于 Zr 的引入而产生明显的晶形变化。在加入 Cu、Cr 等活性组分后催化剂仍然显示出 ZrO<sub>2</sub> 四方晶相,但是峰型已经大大减弱,这表明 CuCr 与 Zr 之间具有明显的相互作用,从而减

弱了 Zr 的特征峰。CuO 的衍射峰出现在 2θ = 35.4° 和 38.6° 处,在 CuZrA 中这 2 处的衍射峰窄而尖锐,而添加 Cr 后,此处的峰型明显变小并变宽,说明 Cr 的加入使得 CuO 粒径减小,获得了更高的分散度。由于 Cu 和 Al 之间存在固体间相互作用,在 CuZrA 样品中还可能存在其他复杂氧化物如 CuAlO<sub>4</sub>。



1—CuCrA;2—CuCrZrA;3—CrZrA;4—ZrA;5—CuZrA;6—A

图1 催化剂的 XRD 谱图

XPS 对催化剂表面组成、元素价态等信息的表征结果见图 2 和表 1。在 Zr 改性载体中 Zr 的结合能为 182.4 eV,属于 Zr<sup>4+</sup> 的特征峰。加入 Cu、Cr 后,结合能有少许降低,大约降低了 0.5 eV。说明 Zr 与 Cu、Cr 等金属组分之间具有相互作用,使其产生了结合能的位移。Cr 的价态一般呈 Cr<sup>3+</sup>,然而在 Zr 改性并加入 Cu 后发现 Cr2p3/2 的结合能向高位位移了约 1.5 eV,并且峰型也发生了变化,这表明其价态已产生了变化,Cr 可能是以 Cr<sup>6+</sup> 的高价态存在的<sup>[5-6]</sup>。从 O1s 的结合能变化可以得出相同结论。而高价态的 Cr 被认为在二氯甲烷催化燃烧反应中具有相当高的活性<sup>[7]</sup>。Cu2p3/2 结合能为

(上接第 58 页)

## 3 结语

①废纸脱墨实验的最佳工艺条件为: $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.5\%$ ,  $w(\text{NaOH}) = 3.0\%$ ,  $w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 2.5\%$ ,  $w(\text{自制脱墨剂}) = 0.3\%$  (以上比例均相对于绝干浆),碎浆时间 20 min,浆浓 10%,温度 60℃;②为控制成本,脱墨剂加入量一般为 0.3%,但是应考虑降低脱墨剂用量时,残余油墨浓度的升高对纸浆质量的负面影响;③经对比实验,验证自制脱墨剂 C 的脱墨效果优于目前市面上销售的 3 种脱墨剂,是一种针对混合废纸脱墨的新型高效脱墨剂,值得进一步研究与开发。

### 参考文献

[1] 巨云利,蔡文忠,王庆梅.关于科学使用废纸的问题[J].中华纸

业,2007(5):25-27.

[2] 谢来苏,詹怀宇.制浆原理与工程[M].北京:中国轻工业出版社,2006.

[3] 周立国,刘伟.多组分表面活性剂在废纸脱墨中的应用[J].中国造纸,2001(3):7-10.

[4] 杜俊琪,董月梅,张淑荣,等.活性氧消毒剂制备技术及空气消毒效果的研究[J].北京化工大学学报,2003,30(6):14-17.

[5] 屈维均.制浆造纸实验[M].北京:中国轻工业出版社,1990.

[6] Kaya M, Oz D. Waste paper de-inking by froth flotation[J]. Proceedings of the XIX IMPC,2000,22(8):15-18.

[7] Dorris G M, Nguyen N. Flotation of model inks; Part II. Flexo ink dispersions without fibers[J]. J Pulp Paper Science, 1995, 21(2): 55-62.

[8] Ben Y, Pelton R, Dorris G M. Retention and displacement of flexographic ink in a fibrous mat during thickening and displacement washing[J]. J Pulp Paper Science, 1996, 22(11):411-419.

[9] 王瑞,陈荣煜,张学铭,等.水性油墨粒子沉积及其抑制作用的研究[J].陕西科技大学学报,2009,27(4):43-47. ■

933.3 eV,应归属为  $\text{Cu}^{2+}$  的峰值<sup>[8-9]</sup>,由于在 CuZrA 样品中,Cu 的含量最高,所以其 Cu2p 的峰强度比添加 Cr 后的含 Cu 样品的强度约高 2 倍。添加 Cr 后的 2 种催化剂样品中  $\text{Cu}^{2+}$  的结合能都向高处移动了 0.9 ~ 1.2 eV;而从表 1 中看到在 CrZrA 催化剂中加入 Cu 以后,Cr2p 的结合能也有向高处位移的现象,这表明两者之间存在金属间相互作用,致使第三方的电子结合能向低处偏移。这一点从表 1 的数据中可看出。改性载体 ZrA 在负载了活性组分之后,Zr3d 和 O1s 的电子结合能均是向低处位移的,其中 Zr3d 减小了 0.3 ~ 0.5 eV,O1s 的结合能则降低了 0.2 ~ 0.6 eV。虽然 Zr 在氧化铝上的负载量是活性组分负载量的 4 倍,但通过表 1 却发现表面的 Zr/Al 原子数比值很小,这可能是由于  $\text{ZrO}_2$  进入到氧化铝孔道所致。 $\text{ZrO}_2$  进入到氧化铝空隙间,氧化铝发生固体间相互作用,从而改善了氧化铝载体的性质,表现为  $\text{ZrO}_2$  改性后的催化剂稳定性提高。

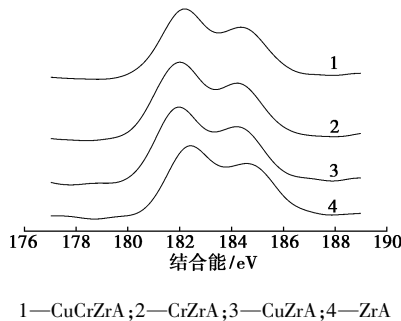


图 2 催化剂的 XPS 谱图 (Zr3d5)

表 1 XPS 分析数据

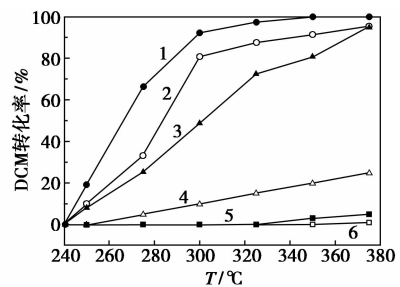
催化剂	结合能/eV				Cu/A 原子 数比	Cr/A 原子 数比	Zr/A 原子 数比
	Zr3d5/2	Cr2p3/2	Cu2p3/2	O1s			
ZrA	182.4	—	—	531.5	—	—	0.12
CrZrA	182.0	577.5	—	531.0	—	0.33	0.15
CuZrA	181.9	—	933.3	531.1	0.23	—	0.11
CuCrZrA	182.2	579.0	934.6	531.2	0.17	0.21	0.13
CuCrA	—	578.1	934.7	531.0	0.48	0.58	—

由 BET 比表面积分析数据可以看到:Zr 改性的氧化铝载体比表面积有所下降(由 173.7  $\text{m}^2/\text{g}$  下降至 147.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ),但从催化剂活性数据来看,对催化燃烧 DCM 并无太大影响。几种催化剂样品中负载 Cu、Cr 金属组分后 CuCrA 的比表面积最大(136.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ),所以活性组分的分散度最高。经  $\text{ZrO}_2$  改性的催化剂孔径略有增大,孔体积减小;未经  $\text{ZrO}_2$  改性的 CuCrA 孔径大小未发生改变,孔体积有所下降。在 Zr 改性且负载活性组分的样品中,比表面

积、孔径和孔体积均相差不大,而对于 Zr 未改性的催化剂和 Zr 改性后的  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品来讲,它们的孔结构、物理性质则基本差别不大。

## 2.2 催化剂催化燃烧 DCM 的性能研究

图 3 是 DCM 在不同的催化剂样品上的催化燃烧转化率图。从图 3 中可以看到,DCM 在 CrZrA 催化剂上的反应转化率最高;但 DCM 在该催化剂上燃烧反应后的选择性差,生成的  $\text{CO}_2$  较少,并且容易产生较多有毒副产物一氯甲烷和三氯甲烷。虽然在相同温度下 DCM 在 CuCrA 催化剂上转化率较低,但其选择性却远高于 CrZrA 催化剂,且生成的副产物很少,只有在 300℃之前有少量副产物生成,随着温度升高达到全转化温度后则检测不到其他副产物的生成,这表明添加 Cu 之后,有助于 DCM 的深度氧化。至于 Zr 改性的 CuCrZrA 催化剂,可以看到其催化 DCM 深度氧化的全转化温度和  $\text{CO}_2$  的产率与 CrZrA 催化剂几乎相当,但副产物的生成情况要比该催化剂好,只在反应开始有少量的  $\text{CH}_3\text{Cl}$  生成,在达到 DCM 的全转化温度后, $\text{CH}_3\text{Cl}$  也随之消失,且再无其他副产物出现。



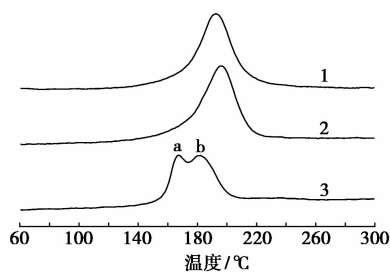
1—CrZrA;2—CuCrA;3—CuCrZrA;4—CuZrA;5—ZrA;6—A

图 3 催化剂的活性数据

为了考察催化剂的稳定性,对催化剂的寿命进行了实验,经过 Zr 改性的 CuCrZrA 双组分催化剂,其稳定性比未经 Zr 改性的要好,经过 75 h 的反应后,DCM 的转化率基本不变且无太多副产物生成,而在未改性的催化剂上,活性明显不稳定,反应 40 h 后开始失活,DCM 转化率下降。这个实验结果充分说明  $\text{ZrO}_2$  改性的重要性,添加  $\text{ZrO}_2$  后,氧化铝载体的酸性增强<sup>[10]</sup>,使得催化剂的稳定性增强,活性得到长时间维持。

通过分析催化剂的 TPR 结果(图 4),可以看到在不含 Cr 的 CuZrA 样品中有 2 个峰,在含 Cr 的另外 2 个样品中只看到 1 个峰。根据文献[11-12]报道的结果可知,2 个峰均为氧化铜的还原峰( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ),a 峰是载体表面高度分散的 CuO 粒

子的峰, b 峰所处温度高, 是属于体相的 CuO 峰。2 种不同状态的 CuO 还原温度相差不大, 只有 15℃ 左右。添加 Cr 以后, 还原峰的位置向高温方向移动, 说明 Cr 与 Cu 之间存在较强的相互作用, 使得还原温度升高。应该注意的是加入 Cr 以后, 原来的 2 个峰成了 1 个峰, 这不应该归结为此时只有一种状态的 CuO, 高分散态或体相 CuO。由 XRD 分析结果可知, 在 CuCrZrA 和 CuCrA 的 XRD 衍射图中, 几乎没有发现很高很尖锐的氧化铜衍射峰, 即没有太多体相 CuO 晶粒; 而且它们的还原温度原本就差别不大, 2 个峰间距很小, 由于加入 Cr 之后作用力增强, 还原温度升高, 很容易使得原来的 2 个峰合并为 1 个峰。



1—CuCrA; 2—CuCrZrA; 3—CuZrA

图4 催化剂的 TPR 表征结果

### 3 结语

ZrO<sub>2</sub> 改性后的氧化铝载体具有更好的稳定性, 负载在改性后载体上的 CuCrZrA 催化剂催化活性与不含 Zr 的样品相差基本不大, 但它具有良好的热稳定性。XRD 和 XPS 的分析结果表明, Cu、Cr 活性组分高度分散在载体上; Cr 不仅以 Cr<sup>3+</sup> 的形式存在于催化剂中, 同时还有少部分 Cr<sup>6+</sup> 存在, 从而提高了二氯甲烷燃烧的转化率。从催化剂 BET 比表面积结果来看, 氧化铝经 ZrO<sub>2</sub> 改性后比表面积有所下降, 但对其负载活性组分后的影响不大。TPR 结果表明 Cr 与 Cu 之间存在较强相互作用, 使其还原

温度升高。

### 参考文献

- [1] Rubén L F, José G O, Jose L A, *et al.* Gas-phase catalytic combustion of chlorinated VOC binary mixtures [J]. *Appl Catal B*, 2003, 45: 13–21.
- [2] Miranda B, Díaz E, Ordóñez S, *et al.* Performance of alumina-supported noble metal catalysts for the combustion of trichloroethene at dry and wet conditions [J]. *Appl Catal B*, 2006, 64: 262–271.
- [3] Pinard L, Mijoin J, Magnoux P, *et al.* Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt zeolite catalysts I—mechanism of dichloromethane transformation over PtNaY catalysts [J]. *J Catal*, 2003, 215: 234–244.
- [4] Wang L F, Sakurai M, Kameyama H. Catalytic oxidation of dichloromethane and toluene over platinum alumina catalyst [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154: 390–395.
- [5] Moriceau P, Grzybowska B, Gengembre L, *et al.* Oxidative dehydrogenation of isobutane on Cr-Ce-O oxide: II. Physical characterizations and determination of the chromium active species [J]. *Appl Catal A*, 2000, 199: 73–82.
- [6] Allen G C, Tucker P M. Multiplet splitting of X-ray photoelectron lines of chromium complexes—the effect of covalency on the 2p core level spin-orbit separation [J]. *Inorg Chim Acta*, 1976, 16: 41–45.
- [7] 张立庆, 姜玄珍, 吴亦平. 二氯甲烷在 CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的催化氧化 [J]. *高校化学工程学报*, 1995, 3(9): 293–297.
- [8] Gao W L, Chen J X, Guan X X, *et al.* Catalytic reduction of nitrite ions in drinking water over Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst [J]. *Catal Today*, 2004, 93/94/95: 333–339.
- [9] Batista J, Pintar A, Mandrino D, *et al.* XPS and TPR examinations of  $\gamma$ -alumina supported Pd-Cu catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2001, 206: 113–124.
- [10] Guo Y, Lu G Z, Zhang Z G, *et al.* Effects of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties on the catalytic activity of Pd catalysts for methane combustion and CO oxidation [J]. *Catal Today*, 2007, 126: 441–448.
- [11] Wang C H, Lin S S, Chen C L, *et al.* Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 503–509.
- [12] Wang C H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene [J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 11–17. ■

### 阿克苏诺贝尔在华布局汽车涂料市场

阿克苏诺贝尔近日宣布收购常州市福莱姆汽车涂料有限公司, 此举将进一步壮大其在中国汽车修补漆市场的实力。这笔收购的具体财务资料未有披露。

福莱姆汽车涂料有限公司是中国最大的汽车修补漆供应商之一, 也是增长迅速的中端市场上的领军企业, 业界估计中端市场的规模在 2015 年将增加 1 倍。福莱姆汽车涂料有限公司总部位于江苏省, 其业务为研发、生产、销售并分销汽车涂料, 主要面向汽车修补漆。

在签署此项收购协议的几周前, 阿克苏诺贝尔首席执行官魏思瀚 (Hans Wijers) 在 2010 上海世博会上宣布公司力争到 2015 年把在华收入翻一番, 即达到 30 亿美元的目标。

阿克苏诺贝尔汽车修补漆亚太区管理董事凯斯·鲍尔 (Keith Power) 表示: “这是一项绝佳的交易, 福莱姆的运营情况非常出色, 这将有助我们在中国市场上最具发展潜力的领域大展拳脚。我们的强大全球实力, 配合福莱姆对本地市场的了解、产品阵容及技术水平, 将可打造备受瞩目的战略优势, 令我们大幅超越市场增长水平”。

阿克苏诺贝尔汽车修补漆业务部在中国的业务主要以高端以及商用车修补漆市场为主, 其汽车修补漆品牌包括“新劲” (Sikkens)、“莱顺” (Lesonal) 和“妙龙” (Miluz)。中端汽车修补漆市场潜力诱人, 通过收购福莱姆汽车涂料有限公司, 阿克苏诺贝尔将有机会成为这块市场的龙头企业。(刘仲)