

负载型 Cu-Mn-Ce 催化剂燃烧 VOCs 反应的载体效应

黄海凤¹, 凌 玮¹, 金丽丽¹, 王庐云¹, 卢晗锋^{2*}

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以 MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 和 ZrO₂ 为载体, 采用浸渍法制备了负载型 Cu-Mn-Ce (CMC) 三元复合氧化物催化剂, 并用 TG, XRD, BET 和 H₂-TPR 对催化剂进行了表征, 以甲苯和丙酮催化燃烧为模型反应, 考察了该催化剂的催化活性。结果表明, 纯 CMC 催化剂的钵基固溶体结构表现出优良的催化活性, 当 CMC 负载在 SiO₂ 和 Al₂O₃ 上后, 其大比表面积和表面羟基均不利于 CMC 活性固溶体结构的形成, 另外 Mn, Cu 等过渡金属与 MgO 载体发生相互作用而破坏了 CMC 的活性结构。TiO₂ 和 ZrO₂ 则较好地保持了 CMC 活性固溶体的结构, 并显著提高了 CMC 催化剂的高温热稳定性。

关键词: Cu-Mn-Ce; 催化燃烧; 有机废气; 载体效应; 热稳定性; 稀土

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2012)03-0295-06

挥发性有机化合物 (VOCs) 是危害人类健康的大气污染物之一^[1]。对 VOCs 的处理方法很多, 有焚烧法、吸附法、冷凝法、脉冲电晕法等^[2,3], 而催化燃烧法是最节能、高效和环境友好的 VOCs 治理方法^[4,5]。催化燃烧工艺的核心是催化剂, Cu-Mn-Ce (CMC) 三元复合氧化物催化剂已被证明是高效的燃烧催化剂, 其低温活性与贵金属 Pd 相当, 并且对含氧类的 VOCs 具有独特的高活性^[6-8]。但是非负载型的 CMC 催化剂本身热稳定性差, 催化剂成型后强度不高, 在实际工业应用中受到很大的限制。因此燃烧催化剂的主要活性组分需要负载在一定的载体上, 使其具有整体结构和高通量, 并提高热稳定性和强度。但不同载体的物理化学性能差别很大, 载体的酸碱性、比表面积、孔结构、孔分布等都会影响表面活性组分的催化性能。

为了解不同载体对 CMC 三元复合氧化物催化剂的影响, 论文采用浸渍法制备了一系列不同载体 (MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 和 ZrO₂) 的负载型 CMC 催化剂, 以甲苯和丙酮催化燃烧为模型反应, 考察了负载型 CMC 催化剂的催化性能和热稳定性, 并通过表征揭示载体对 CMC 催化剂的作用规律。

1 实验

1.1 催化剂的制备

1.1.1 载体的制备 催化剂载体采用共沉淀法制备^[9-12], 分别以 MgCl₂, AlCl₃, TiOSO₄, Zr(NO₃)₄·5H₂O 为原料, 配制成浓度为 0.3 mol·L⁻¹ 的水溶液, 用 5.0% (质量分数) 的氨水溶液滴定。控制滴定结束后溶液 pH 为 11。得到的悬浊液继续搅拌 3 h, 老化 5 h 后抽滤, 滤饼用去离子水打浆洗涤, 直至无 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 离子存在。所得样品在 110 °C 干燥 10 h, 500 °C 焙烧 5 h, 制得最终的载体 MgO, Al₂O₃, TiO₂ 和 ZrO₂。将 28% 的硅溶胶在磁力搅拌器上连续加热搅拌, 待溶液成粘稠状, 在 110 °C 干燥 10 h, 500 °C 焙烧 5 h 制得硅胶 (SiO₂) 载体。

1.1.2 催化剂的制备 负载型催化剂采用浸渍法制备, 以 Cu, Mn, Ce 的金属硝酸盐为原料, 按 Cu/Mn/Ce 摩尔比为 1:1:3, 配制成一定浓度的混合溶液, 然后分别投入适量粉末状的 MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 和 ZrO₂ 载体。在 60 °C 水浴中用旋转蒸发器将水分蒸干, 所得样品在 110 °C 干燥 5 h, 500 °C 焙烧 3 h, 制得负载量为 10% 的负载型 Cu-

收稿日期: 2011-12-30; 修订日期: 2012-02-29

基金项目: 国家自然科学基金 (21107096); 浙江省科技重大专项 (2007C13042) 资助

作者简介: 黄海凤 (1954-), 女, 学士, 教授; 研究方向: 大气污染控制

* 通讯联系人 (E-mail: luhf@zjut.edu.cn)

Mn-Ce 复合氧化物催化剂, 分别标号为 CMC/MgO, CMC/Al₂O₃, CMC/SiO₂, CMC/TiO₂ 和 CMC/ZrO₂。

1.2 催化剂表征

TG(Thermogravimetric Analysis) 分析采用德国 NETZSCH-STA409PC 热重分析, 以氩气为保护气, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 从 30 °C 升至 700 °C。

XRD(X-ray diffraction) 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG X'TRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪。试验条件: Ni 滤波, Cu K α 源, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 扫描范围: 10° ~ 80°。

BET 测试采用 Micromeritics ASAP2010 物理吸附仪, 吸附测定之前, 样品于 250 °C 下真空脱气 3 h, 在液氮温度(-196 °C) 进行氮气吸附-脱附。样品的比表面积采用 BET 法计算。

H₂-TPR 在 FINESORB-3010 程序升温化学吸附仪上进行, 无载体的纯 CMC 用量为 0.05 g, 负载型催化剂用量为 0.2 g, 石英反应管置于 Ar 气氛中 200 °C 下吹扫 2 h, 之后降至 50 °C, 再通入 5% H₂, 并以 10 K·min⁻¹ 升温至 900 °C, 尾气采用 TCD 检测信号, TCD 温度 60 °C。

1.3 活性评价

催化燃烧测试在常压连续流动式反应装置上进行(图 1)。反应管内径 10 mm, 负载型催化剂用量为 0.5 g, 并用 2 g 石英砂稀释。有机气体发生器置于冰水混合物(0 °C) 中, 通过调节质量流量计上鼓泡气和稀释气流量, 控制甲苯(或丙酮) 的进料浓度为 0.5% (体积分数), 反应空速(GHSV) 控制在 20000 ml·g⁻¹·h⁻¹, 反应气氛为甲苯(或丙酮) 与空气的混合气。反应尾气用安捷伦 6890 N 气相色谱

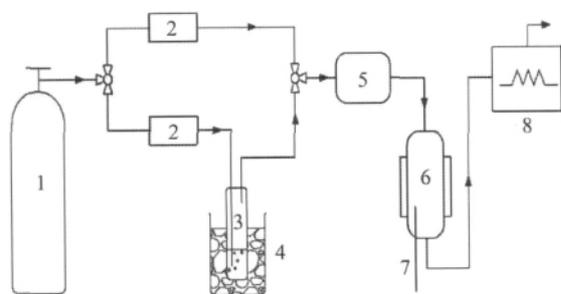


图 1 催化燃烧反应装置

Fig. 1 Apparatus for catalytic combustion of VOCs

1 - Gas cylinder (air); 2 - Mass flow controller; 3 - Saturator; 4 - Ice-water bath; 5 - Mixing chamber; 6 - Reactor; 7 - Thermocouple; 8 - Gas chromatography

谱进行在线监测, 选用 FID 氢火焰离子检测器检测, 色谱柱为 Agilent 19091J-413, 在各温度点下待气相色谱中峰面积稳定后再记录数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂前体 DTG 分析

选取各催化剂的前驱体为样品, 得到 DTG 结果如图 2 所示。无载体的纯 CMC 样品 DTG 曲线在 180 ~ 250 °C, 250 ~ 320 °C 之间有物质分解或损失, 在 226 和 277 °C 处分解速率最大。前者归属于 Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂ 的热分解, 后者为 Ce(NO₃)₃ 的热分解^[13], 根据我们前期的研究发现^[8], 分解后的 CuO 和 MnO_x 与 CeO₂ 在热作用下形成了具有萤石立方相结构的 CeO₂ 固溶体。与纯 CMC 样品相比, CMC/MgO 样品的起始分解温度有向高温移动的趋势, 在 362 °C 处分解速率最大。由文献[13]可知, Mg(NO₃)₂ 热分解温度在 450 °C 左右, 而 CMC/MgO 样品 DTG 曲线在 287 ~ 420 °C 出现单一失重峰, 说明 Mg²⁺ 与 NO₃⁻ 产生化学作用形成了 Mg(NO₃)₂, 导致 CMC/MgO 样品热分解温度向高温移动。

相反, CMC/ZrO₂, CMC/SiO₂ 和 CMC/Al₂O₃ 样品中硝酸盐的起始分解温度有向低温移动的趋势。CMC/ZrO₂ 中 ZrO₂ 载体化学稳定性较高, 表面硝酸盐热分解温度与无载体的纯 CMC 样品分解温度范围较接近。CMC/SiO₂ 中 SiO₂ 载体是比表面积较大的惰性氧化物, 活性组分在载体表面高度分散从而降低了其热分解的温度。对于 CMC/Al₂O₃ 样品, Al₂O₃ 在制备、干燥等过程中容易吸附溶液

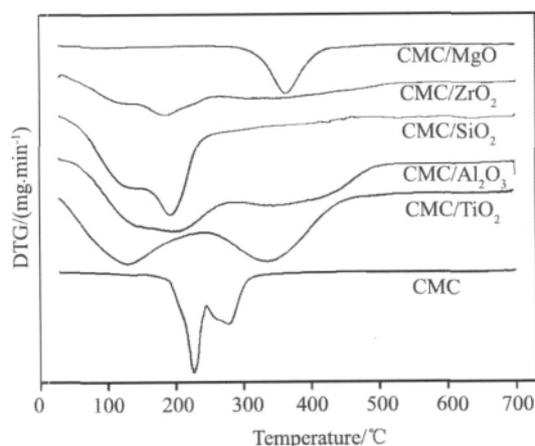


图 2 前驱体的 DTG 曲线图

Fig. 2 DTG curve of the precursor

和空气中的水分,导致其表面形成稳定的 OH^- 配位状态^[14],这些 OH^- 可能与活性组分作用而在载体表面形成少量的铜、锰和铈的氢氧化物,同时两性氧化物 Al_2O_3 载体本身极易与 NO_3^- 离子反应生成 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,由文献[13]可知, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 约在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解,而铜和锰的氢氧化物约在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 就会分解,氢氧化铈沉淀的分解温度较高,因此 $\text{CMC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品 DTG 前体分解温度降低,并且分解温度范围宽。

CMC/TiO_2 样品的 DTG 曲线出现两个明显的失重段, $30\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 失重段为催化剂吸附的表面水分挥发引起, $150\sim 445\text{ }^\circ\text{C}$ 失重段为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的热分解,这同样与无载体的纯 CMC 样品上硝酸盐的分解温度范围接近。

2.2 催化剂结构性质

对焙烧后催化剂样品进行了 XRD 表征,结果见图 3,各催化剂的比表面积见表 1。

从图 3 可知,无载体的纯 CMC 催化剂表现为单一的 CeO_2 立方晶型固溶体结构,即 Cu 和 Mn 离子进入 CeO_2 晶格,形成了铈基固溶体结构。负载型 CMC 催化剂除载体外没有出现相关活性组分的

晶相。由表 1 可知,采用的 5 种载体的比表面积均大于 $90\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,尤其是 SiO_2 载体的比表面积可达 $495.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,大比表面积的载体使得催化剂的活性组分在其表面得以高度分散^[15~17]。另外,在 CMC/MgO 和 $\text{CMC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图中,还检测到微弱的 Mg_6MnO_8 物种的衍射峰($2\theta = 47.2^\circ$, PDF 19-0766)和 CuAlO_2 物种的衍射峰($2\theta = 37.8^\circ$, PDF 09-0185),表明少量 Mn, Cu 等过渡金属可与载体 MgO 和 Al_2O_3 发生强相互作用,形成新的晶相结构。

2.3 H_2 -TPR 分析

在氧化反应所遵循的 redox 机理中,催化剂表面氧和晶格氧的活动性直接关系到氧化反应的进行速率和方向,而这种活动性主要与催化剂的被还原能力关联^[18]。图 4 给出了各种催化剂的 H_2 -TPR 曲线。由图可知,纯 CMC 催化剂只在低温 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现单一还原峰,这表明催化剂中并不存在单一的 Cu, Mn 相态,而是 Cu, Mn 进入 CeO_2 晶格中形成了固溶体。与文献[19]中纯 CeO_2 催化剂比较,其还原温度下降了近 $300\text{ }^\circ\text{C}$,形成固溶体后晶相结构中出现大量的氧空位,造成晶格缺陷,从而使晶相中晶格氧的活性增加。

当 CMC 活性组分负载在不同载体上后, CMC/ZrO_2 样品在 $179\text{ }^\circ\text{C}$ 出现单一还原峰, CMC/MgO 和 CMC/TiO_2 样品出现两个还原峰,而在高比表面积载体的作用下, $\text{CMC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CMC/SiO_2 样品则在 231 和 $258\text{ }^\circ\text{C}$ 出现宽还原峰。从金属的活泼性分析可知, ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 和 TiO_2 在低温下均不能被 H_2 所还原,因此还原峰均是由催化剂表面的 CMC 引起的。 CMC/ZrO_2 样品还原温度与纯 CMC

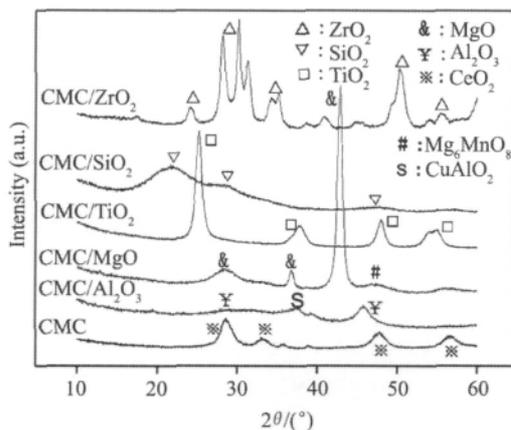


图 3 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples

表 1 载体的比表面积

Table 1 Surface specific areas of supporter

Samples	BET surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CMC/MgO	91.7
$\text{CMC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	235.3
CMC/SiO_2	495.4
CMC/TiO_2	102.6
CMC/ZrO_2	98.5

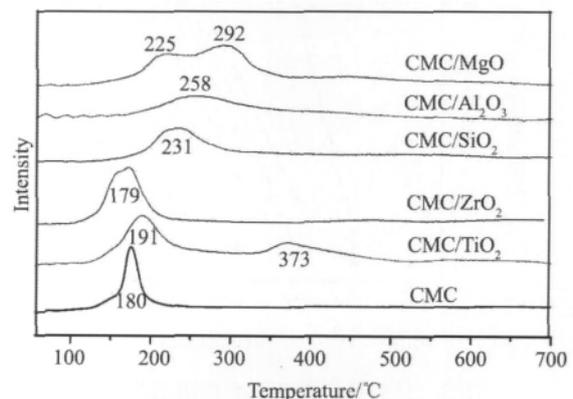


图 4 样品的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 4 H_2 -TPR patterns of samples

样品还原温度基本一致,可见在 ZrO_2 载体上 CMC 主要以固溶体形式存在。其他负载型催化剂还原温度明显的有向高温移动的趋势,这表明载体除使 CMC 在表面高度分散外,同时与催化剂发生了较为明显的相互作用,使其晶格氧的活动性减弱。其中这种作用力最弱的催化剂为 CMC/ TiO_2 ,其出现的两个还原峰位置分别为 191 和 373 $^{\circ}C$,低温还原峰耗氧量要远大于高温还原峰,并且低温还原峰与非负载型 CMC 催化剂还原温度基本一致,表明 TiO_2 载体并没有对 CMC 固溶体结构产生较大的影响。

CMC/ MgO 样品在 225 和 292 $^{\circ}C$ 出现两个还原峰肩峰,前者可归属于 CuO 的还原峰,后者归属于 MnO_2 和 CeO_2 的还原峰^[20],表明 MgO 载体上活性组分是以氧化物的形式存在,并没有形成固溶体结构。这与 DTG 和 XRD 分析结果一致。与 CMC/ MgO 比较,CMC/ Al_2O_3 和 CMC/ SiO_2 样品中 CuO , MnO_2 和 CeO_2 的还原峰温度相差不大,这主要是由载体高比表面积引起的。结合 DTG 分析,CMC/ Al_2O_3 和 CMC/ SiO_2 是由于活性组分硝酸盐热分解后的氧化物 CuO , MnO_2 与 CeO_2 高度分散,难以在表面形成 CeO_2 固溶体结构。根据出现低温还原峰的先后,负载型催化剂晶格氧活动性的性能大小顺序为: CMC/ ZrO_2 \geq CMC/ TiO_2 $>$ CMC/ MgO $>$ CMC/ SiO_2 $>$ CMC/ Al_2O_3 。

2.4 载体对催化剂活性和热稳定性影响

图 5 给出了不同载体负载的 CMC 样品对甲苯、丙酮的催化燃烧活性,由图 5(a) 可知,在相同的反应空速下负载型样品所含的催化剂活性组分

量少,导致负载型样品的活性有不同程度的下降。比较不同载体的负载型催化剂可知,CMC/ TiO_2 样品对甲苯的催化燃烧活性最好,280 $^{\circ}C$ 时甲苯转化率达到 95%,而在相同的温度下 CMC/ Al_2O_3 样品对甲苯的转化率只有 18%。根据表征结果可知, TiO_2 和 ZrO_2 载体对 CMC 活性固溶体结构的影响不大,而固溶体结构会产生大量的氧缺位,增加氧负离子的流动性,可大大提高催化剂储存氧和释放氧的能力,增强催化剂的氧化还原性能,因此表现出较好的催化活性。载体 MgO 中的 Mg^{2+} 与催化剂前驱体中 NO_3^- 产生化学作用,不利于活性组分硝酸盐在热作用下形成 CMC 活性固溶体结构,同时少量 Mn , Cu 等过渡金属与 MgO 载体发生强相互作用生成了 Mg_6MnO_8 新物种,破坏了固溶体结构,这都不利于 CMC/ MgO 样品的催化活性。而在载体 SiO_2 和 Al_2O_3 上前驱体硝酸盐热分解后形成了高度分散的 CuO , MnO_2 和 CeO_2 ,由于 Cu , Mn 等具有可变价的特性,如 Cu^{2+} 能被还原为 Cu^+ ,这些不同价态的元素因电荷补偿使晶格中产生离子缺陷,同时 Cu , Mn 等氧化物本身也都是催化剂,因此也具有一定的催化燃烧活性,但其储存氧和释放氧的能力较弱,催化剂的氧化还原性弱于 CMC 固溶体,因此催化燃烧活性较低。另外,少量金属离子与 Al_2O_3 表面 OH^- 作用,也不利于热作用下固溶体的形成。不同载体负载的样品的活性次序为: CMC/ TiO_2 $>$ CMC/ ZrO_2 $>$ CMC/ MgO $>$ CMC/ SiO_2 $>$ CMC/ Al_2O_3 ,这与催化剂表面晶格氧活动性能的大小顺序基本一致。

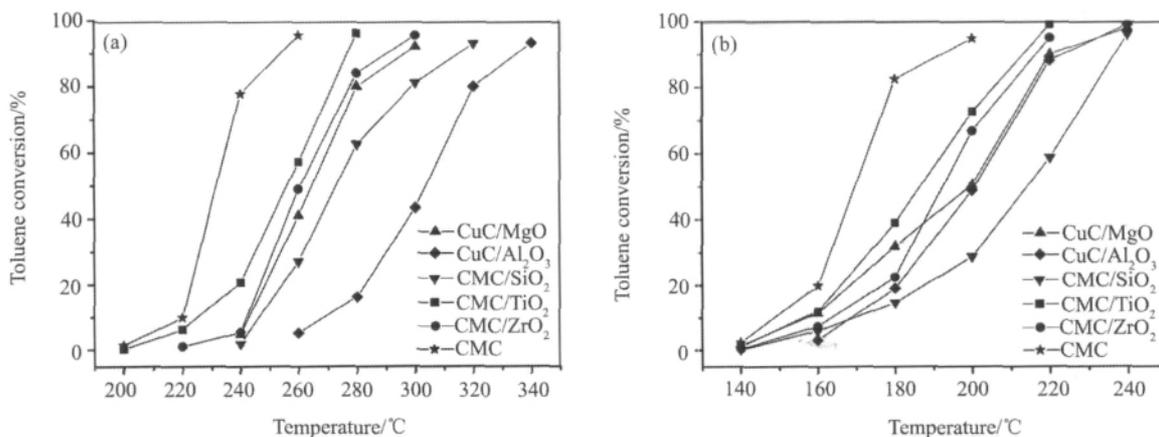


图 5 低温焙烧催化剂表面甲苯 (a)、丙酮 (b) 燃烧曲线 (VOCs 0.5% (vol), GHSV = 20000 $ml \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)

Fig. 5 Catalytic activities of catalysts calcined at low temperature toward toluene (a), acetone combustion (b)

比较图 5 (a) 与 (b) 可知, 丙酮比甲苯更易在 CMC 催化剂上催化燃烧, CMC 催化剂对含氧类的 VOCs 具有独特的高活性^[6]。与催化燃烧甲苯比较, 总体活性次序没有较大的变化, CMC/TiO₂ 催化剂活性表现最好, 220 °C 时丙酮转化率达到 95% 以上, CMC/MgO, CMC/Al₂O₃ 和 CMC/SiO₂ 样品的丙酮完全转化温度相差不大, 均在 240 °C 左右。

图 6 给出了经高温 800 °C 焙烧后催化剂的甲苯催化燃烧活性。从图中可知, 甲苯起燃温度和完全燃烧温度明显升高, CMC/TiO₂ 样品完全燃烧温度比无载体的纯 CMC 样品降低了约 30 °C。CMC/ZrO₂ 样品即使在 800 °C 焙烧后, 甲苯完全燃烧温度与 500 °C 焙烧的样品接近, 仍具有较高的活性, 这可能与 ZrO₂ 是空穴型半导体, 空穴处的化学吸附氧容易移动有关^[21]。由此可见在 ZrO₂ 和 TiO₂ 载体上, CMC 催化剂的高温热稳定性得到了显著提高。

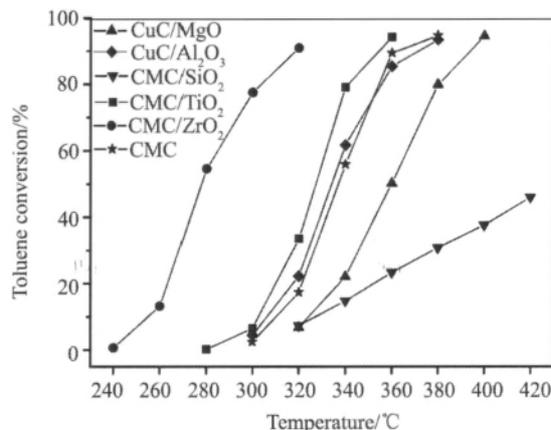


图 6 高温焙烧催化剂表面甲苯燃烧曲线

Fig. 6 Catalytic activities of catalysts calcined at high temperature toward toluene combustion

(VOCs 0.5% (vol), GHSV = 20000 ml·g⁻¹·h⁻¹)

3 结 论

负载型 CMC 催化剂的催化燃烧活性表现出典型的载体效应, 载体除了使活性组分 CMC 在表面高度分散外, 还会影响 CMC 活性固溶体结构的形成。SiO₂ 和 Al₂O₃ 的高比表面积及表面羟基都不利于 CMC 活性固溶体的形成, 并且少量 Mn, Cu 等过渡金属与 MgO 发生强相互作用形成了 Mg₆MnO₈ 新物种, 破坏了 CMC 的活性结构。ZrO₂ 和 TiO₂ 则较好地保持了 CMC 活性固溶体的结构, 并且显著

提高了 CMC 催化剂的高温热稳定性。

参考文献:

- [1] Taylor S H, Heneghan C S, Hutchings G J, Hudson I D. The activity and mechanism of uranium oxide catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds [J]. *Catalysis Today*, 2000, 59: 249.
- [2] Kim H, Jaffe P R. Spatial distribution and physiological state of bacteria in a sand column experiment during the biodegradation of toluene [J]. *Water Research*, 2007, 41(10): 2089.
- [3] 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.
- [4] McCarty J G, Gusman M, Lowe D M, Hildenbrand D L, Lau K N. Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47: 5.
- [5] 张 燕, 卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 陈银飞. 高热稳定性 Cu-Mn-O 催化燃烧催化剂的制备 [J]. *分子催化*, 2008, 22(6): 503.
Zhang Y, Lu H F, Huang H F, Liu H Y, Chen Y F. Preparation of the high thermal stable Cu-Mn-O catalysts for VOCs catalytic combustion [J]. *Journal of Molecular Catalysis (in Chin.)*, 2008, 22(6): 503.
- [6] Lu H F, Zhou Y, Huang H F, Zhang B, Chen Y F. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(9): 855.
- [7] 余鸿敏, 卢晗锋, 陈银飞. Pt 掺杂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化燃烧性能的影响 [J]. *化工学报*, 2011, 62(4): 947.
Yu H M, Lu H F, Chen Y F. Influence of doped Pt on catalytic combustion performance of Cu-Mn-Ce oxide catalysts [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2011, 62(4): 947.
- [8] 卢晗锋. 低温催化燃烧 VOCs 的复合氧化物催化剂活性、稳定性及整体化研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
Lu H F. Preparation, characterization and catalytic activity of mixed oxide catalysts towards VOCs combustion [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [9] 张 近. 超细粉体氧化镁的合成 [J]. *化学工程*, 1999, 27(2): 34.
Zhang J. Synthesis of MgO UFP by direct precipitation method [J]. *Chemical Engineering*, 1999, 27(2): 34.
- [10] Yoshitery Y, Nobuyuki T, Atsushi S, Tsunehiro T. The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233: 103.
- [11] 林元华, 张中太, 黄淑兰, 李晋林. 纳米金红石型 TiO₂ 粉

- 体的制备及其表征 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(6): 853.
- Lin Y H, Zhang Z T, Huang S L, Li J L. Preparation of nano-meter rutile TiO₂ powder and its characteristics [J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(6): 853.
- [12] 魏俊梅, 徐柏庆, 李晋鲁, 程振兴, 王亚权, 朱起明. CO₂重整 CH₄ 纳米 ZrO₂ 负载 Ni 催化剂的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 92.
- Wei J M, Xu B Q, Li J L, Cheng Z X, Wang Y Q, Zhu Q M. CO₂ reforming of CH₄ over Ni supported on nano-ZrO₂ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(1): 92.
- [13] Shanmugam Y, Lin F Y, Chang T H, Yeh C T. Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 1044.
- [14] 朱洪法. 催化剂载体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 132.
- Zhu H F. Catalyst Carrier [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980. 132.
- [15] 李鹏, 童志权, 黄妍, 张俊丰. 新型 CuMn/TiO₂ 苯类催化燃烧催化剂的研制及活性实验 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 468.
- Li P, Tong Z Q, Huang Y, Zhang J F. Catalytic combustion of toluene over copper-manganese catalysts supported on titanium dioxide [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(3): 468.
- [16] Nohman K H. Precursor-support interactions in silica-supported manganese oxide catalysts [J]. Monatshefte für Chemie, 2004, 135(3): 269.
- [17] Trawczyński J, Bielik B, Mista W. Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 55(4): 277.
- [18] Sancier K M, Aoshima A, Wise H. Charge transfer during redox of bismuth molybdate catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1974, 34(2): 257.
- [19] Arena F, Trunfio G, Negro J, Fazio B. Basic evidence of the molecular dispersion of MnCeOx catalysts synthesized via a novel "redox-precipitation" route [J]. Chem. Mater., 2007, 19(9): 2269.
- [20] 张志强, 贺站锋, 王娟芸, 王奂祎, 李吉花, 蒋毅, 陈君和, 张小霞. ZrO₂ 对 CuMn₂/Al-Ti 整体式催化剂催化苯燃烧反应性能的影响 [J]. 催化学报, 2010, 31(7): 793.
- Zhang Z Q, He Z F, Wang J Y, Wang H Y, Li J H, Jiang Y, Chen J H, Zhang X X. Effect of ZrO₂ addition on the properties of CuMn₂/Al-Ti monolithic catalysts for benzene catalytic combustion [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7): 793.
- [21] Attila W, Claude D, Daniel D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, 225: 259.

Support Effect on Catalytic Activity of VOCs Combustion Over Supported Cu-Mn-Ce Catalysts

Huang Haifeng¹, Ling Wei¹, Jin Lili¹, Wang Luyun¹, Lu Hanfeng^{2*} (1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Cu-Mn-Ce (CMC) ternary composite oxides supported on MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ were prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by TG, XRD, BET and H₂-TPR. The catalytic activity of the catalysts was investigated by combustions of toluene and acetone. It was found that the Ce-based solid solution of pure CMC catalyst exhibited excellent catalytic activity. Whereas, when the

Key words: Cu-Mn-Ce; catalytic combustion; VOCs; support effect; thermal stability; rare earths

CMC was supported on SiO₂ and Al₂O₃, the high surface area and the hydroxyl were adverse to the formation of CMC solid solution. Moreover the strong interaction between Mn, Cu and MgO destroyed the structure of the CMC solid solution. However TiO₂ and ZrO₂ could maintain the CMC solid solution better, and the thermal stability of the CMC catalyst had been improved greatly.