

文章编号: 1003-9015(2004)02-0152-06

VOCs 催化燃烧催化剂 Mn/g-Al₂O₃ 和 CuMn/g-Al₂O₃ 的性能研究

黄海凤¹, 陈银飞², 唐伟¹, 卢晗锋²

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院; 2. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 用浸渍法制备了两种负载型的 Mn/g-Al₂O₃ 和 Cu-Mn/g-Al₂O₃ 复合氧化物催化剂, 同时用共沉淀法制备了 Cu-Mn-O 复合氧化物催化剂。以气相色谱为检测手段, 用常压气体流动评价装置考察了这三种催化剂对苯、甲苯、二甲苯等挥发性有机化合物 VOCs 的催化燃烧性能。发现负载型的催化剂转化率达到 99% 时的反应温度比非负载型的降低 30~40℃, 其中 Cu-Mn/g-Al₂O₃ 催化剂具有更好的低温活性, 催化燃烧反应的速率明显提高。负载型催化剂表面的活性组分以高度分散状态存在和催化剂高的比表面积是性能好的主要原因。

关键词: VOCs; 催化燃烧; Cu-Mn 复合氧化物; g-Al₂O₃ 载体; 负载型催化剂

中图分类号: O643.36; X74; TQ426.64; TQ038.4 **文献标识码:** A

1 前言

挥发性有机化合物简称 VOCs(Volatile Organic Compounds), 是指在常温下饱和蒸气压大于 70Pa、常压下沸点在 260℃ 以内的有机化合物^[1], 其主要产生于化工和石化工艺废气, 石油、化工产品储罐气, 印刷和油漆生产废气, 萃取废气, 木材干馏废气及制药厂废气等^[2]。这些易挥发性有机废气(VOCs)污染环境, 危害人体健康, 必须进行净化处理。

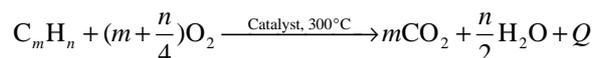
VOCs 的处理技术主要是焚烧, 焚烧处理的方式有直接燃烧和催化燃烧两种。催化燃烧法去除 VOCs 效率高, 操作简单, 是一种安全有效的方法。

目前国内外催化燃烧法所用的催化剂主要有以下几个系列: 贵金属型催化剂, 由贵金属制成, 如 Pt、Pd、Rh 等, 此类催化剂催化活性好, 但价格昂贵, 来源短缺, 推广应用受到限制; 过渡金属氧化物型催化剂, 有铜、锰、铬等的金属氧化物, 这类催化剂价格较低, 但其活性亦低, 需加以改进以提高活性; 复合氧化物催化剂, 如 Cu-Mn、Cu-Co 等^[3], 该类催化剂在一定条件下, 可以达到贵金属催化剂的催化效果, 且容易得到, 是催化领域研究的热点, 许多高性能的复合氧化物催化剂正在研究开发^[4~6]。

前人对 Cu-Mn 复合氧化物催化燃烧的性能有所研究^[7]。本文采用 g-Al₂O₃ 负载 Mn 或 Cu-Mn 作为催化剂, 研究了其催化燃烧的性能。发现负载型催化剂比单一的 Mn 或 Cu-Mn 催化剂有更好的性能, 是一种应用前景良好的燃烧催化剂。

2 催化燃烧的机理^[1]

催化燃烧是借助催化剂使 VOCs 在较低的起燃温度下进行无焰燃烧分解为二氧化碳和水蒸气, 并放出大量热量, 用化学式表示如下:



3 实验部分

3.1 催化剂制备

用浸渍法制备负载型 Cu-Mn 催化剂样品。首先将 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O、Mn(NO₃)₂ 按 Cu-Mn 原子比为

收稿日期: 2003-11-06; 修订日期: 2004-02-08。

基金项目: 浙江省自然科学基金资助(202086)。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 浙江工业大学副教授。 通讯联系人: 黄海凤, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn

1:2 制成盐溶液,加入 g-Al₂O₃ 氧化铝浸渍,在一定的搅拌速度下加热至 70 蒸去水分,105 下干燥 12 h,500 下焙烧 5 h,得到催化剂 CuMn/g-Al₂O₃。Mn/g-Al₂O₃ 的制备同上。两个催化剂负载量为 20%(wt)。

为了进行比较,采用共沉淀法制备 Cu-Mn 催化剂样品。首先将 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Mn(NO₃)₂ 按 Cu-Mn 原子比为 1:2 制成盐溶液,采用氨水作为沉淀剂,在一定的搅拌速度下滴入反应溶液中,调节溶液的 pH 值为 12,老化 24 h,过滤,洗涤,在 80 下干燥 2 h,在 620 下焙烧 6 h,得到催化剂 CuMn 复合氧化物催化剂。

以上三种催化剂分别命名为 CuMn/g-Al₂O₃、Mn/g-Al₂O₃ 和 Cu-Mn-O,在图中分别以 CuMnA、MnA、CuMnO 来表示。

3.2 实验流程

催化剂的活性测试试验装置采如图 1 所示,反应温度测量用热电偶,催化剂装填量为 4mL,粒径过筛为 0.8~1.2mm,出口气体用在线气相色谱分析。

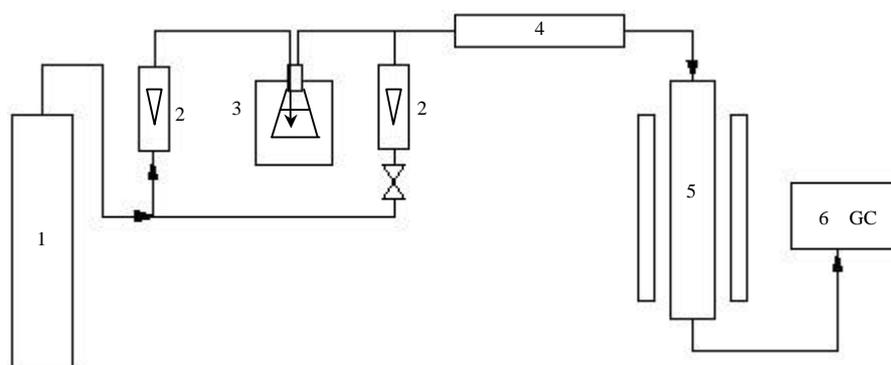


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

1. air 2. flow meter 3. VOCs saturator in regulated bath 4. preheater 5. electric resistance furnace with controller 6. gas chromatograph(GC)

4 结果与讨论

4.1 催化剂的活性研究

4.1.1 燃烧温度对转化率的影响

在空气流量为 120mL·min⁻¹,用甲苯为催化燃烧有机物,催化剂的装填量为 4mL,空速为 2.0s⁻¹,进反应器的甲苯浓度为 0.1%,燃烧反应温度对甲苯转化率的影响见图 2。由图可知,CuMn/g-Al₂O₃ 催化剂对甲苯的催化燃烧有着很好的活性。在催化剂床层温度为 245 时,甲苯的转化率达到 99%以上,在此温度以上能一直保持 99%以上的转化率。在 180 时,能达到 50%以上的转化率,在 170 就有一定活性。

与 CuMn/g-Al₂O₃ 催化剂不同,Cu-Mn-O 催化剂,在其它条件相同的情况下,得出的转化率曲线不同。要达到 99%的转化率,则 Cu-Mn-O 催化剂床层必须升至 285 以上。其反应温度需比 CuMn/g-Al₂O₃ 催化剂高出 40 左右。

同时考察了 Mn/g-Al₂O₃ 催化剂的性能。由图 2 可见,在炉温 255 时,甲苯的转化率为 99%以上,比 Cu-Mn-O 催化剂的床层温度低 30,催化剂同样具有好的低温活性,在 250 以上测试,甲苯的转化率达到 99%以上,并基本保持不变。

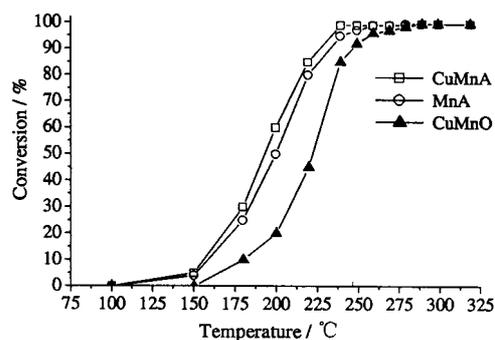


图 2 不同温度下的转化率

Fig.2 Conversion at difference temperature

4.1.2 催化燃烧反应速率的比较

为了进一步观测三种催化剂对催化燃烧反应速率的影响, 本文采用提高空速的方法进行活性测试, 反应温度为 275°C , 结果如图 3 所示。随着空速的提高, 反应转化率由低到高, 略有上升, 再快速下降。这是因为在较低空速下反应时, 由于催化燃烧为强放热反应, 提高空速后床层反应温度有所提高, 导致反应速率提高, 故曲线上升; 在更高的空速下, 由于移热速率增加, 使床层的反应温度趋于一致, 此时的转化率即能代表反应速率。从图 3

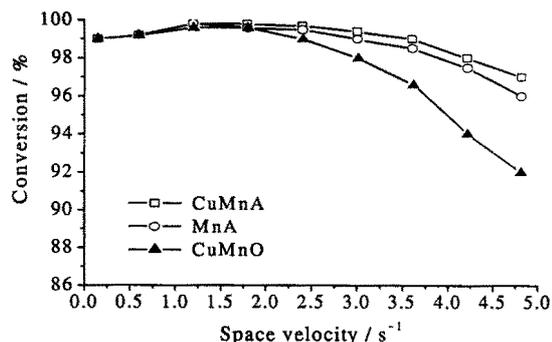


图 3 不同流速下的转化率

Fig.3 Conversion at different flow rate

可知, $\text{CuMn/g-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的反应速率明显高于 Cu-Mn-O 催化剂。反应速率的排序为 $\text{CuMn/g-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3 > \text{Cu-Mn-O}$ 。但是从总体来说, 三种材料对甲苯的转化率均保持在一个很高的水平上。证明 CuMn 系列催化剂对甲苯在较宽的空速范围内($0.15 \sim 3.0 \text{ s}^{-1}$)都具有很好的催化燃烧性能。

4.1.3 对不同有机物的转化率

在空气流量为 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 催化剂装填量为 4 mL , 对苯、甲苯、二甲苯(被称为三苯)气体进行了实验, 进反应器的浓度均为 0.1% , 转化率分别达到 50% 和 99% 时所需温度列于表 1。可以看出, $\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 较显著地降低了反应温度, 与 Cu-Mn-O 催化剂相比, 在同样的反应条件下对甲苯和二甲苯下降 $35 \sim 43^{\circ}\text{C}$, 对苯下降 $25 \sim 35^{\circ}\text{C}$, 说明催化剂具有更好的低温活性。

表 1 转化率达到 50% 和 99% 的反应温度

Table 1 The reaction temperature for achieving 50% and 99% conversion

Organic compounds	Temperature of 50% conversion / $^{\circ}\text{C}$			Temperature of 99% conversion / $^{\circ}\text{C}$		
	$\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$	Cu-Mn-O	$\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$	Cu-Mn-O
Benzene	250	260	285	280	285	305
Toluene	190	195	230	245	250	285
Xylene	200	206	243	260	276	295
50% benzene and 50% toluene	200	205	240	250	255	290

4.2 XRD 表征

对 $\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 4 所示。由图(a)、(b)可知, 在 $2\theta = 32.9^{\circ}$ 、 55.3° 、 23.2° 附近有一强衍射峰, 证明了样品中有锰的氧化物存在。由图(a)可知, 氧化铜衍射峰较弱, 可以推测在该催化剂中铜大多以分散状态存在, 这也可能是该催化剂活性高于其他催化剂的原因之一。

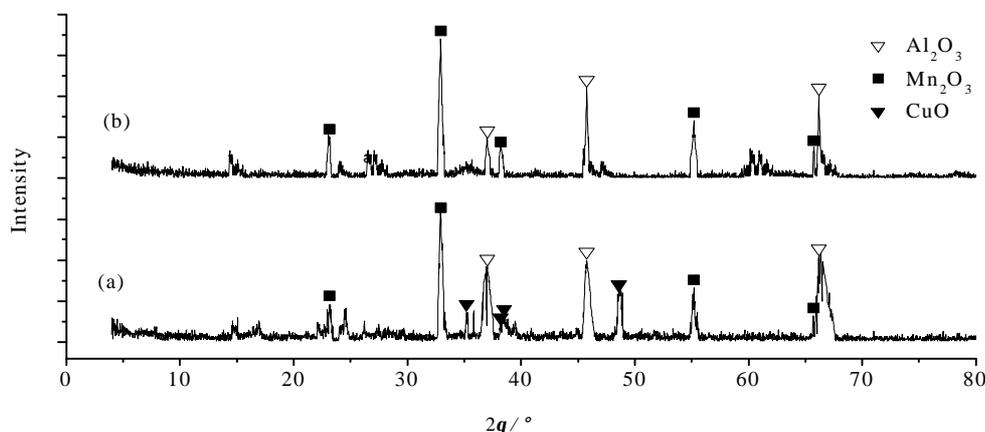


图 4 $\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品 XRD 衍射谱图

Fig.4 XRD profiles of the $\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (a): $\text{Cu-Mn/g-Al}_2\text{O}_3$ (b): $\text{Mn/g-Al}_2\text{O}_3$

4.3 BET 表征

由美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 物理吸附仪测得催化剂的比表面如表 2 所示, 负载型催化剂的比表面积基本相当, 均远大于非负载型催化剂 Cu-Mn-O 的比表面积。这也可能是该催化剂活性高于其他催化剂的另一原因。

表 2 催化剂的比表面积
Table 2 BET specific surface area of catalysts

Catalyst	Cu-Mn/g-Al ₂ O ₃	Mn/g-Al ₂ O ₃	Cu-Mn-O
Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	154	145	38.218

5 结果与讨论

(1) 两种负载型催化剂 Cu-Mn/g-Al₂O₃ 和 Mn/g-Al₂O₃ 有较大的比表面积, 能够增加催化剂的活性, 降低燃烧反应的起燃温度; 用高空速的实验条件证明了 Cu-Mn/g-Al₂O₃ 催化材料具有更高的催化氧化反应速率。

(2) 在对苯、甲苯、二甲苯及混合物 VOCs 催化燃烧实验结果表明, Cu-Mn/g-Al₂O₃、Mn/g-Al₂O₃ 负载型催化剂对多种 VOCs 均能降低转化率达到 99% 时的反应温度。

(3) 在 Cu-Mn/g-Al₂O₃ 和 Mn/g-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 衍射图谱中见到氧化锰, 氧化铜的衍射峰较弱, 推测 Cu 以高度分散状态存在。实验测定表明: 它们的比表面积远大于非负载型催化剂。

参考文献:

- [1] Spivey J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987 (26): 2165-2171.
- [2] LU Jun(卢军). Catalytic combustion of volatile organic compounds (挥发性有机废气的催化治理) [J]. *Noble Metal (贵金属)*, 2002, 23(2): 2-5.
- [3] Aube V B, Belkouch J, Momceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst-influence of mixture [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43: 175-186.
- [4] Lucio Forni, Rossetti I. Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38: 29-37.
- [5] Gand L M, Vicente M A, Gil A. Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38: 295-307.
- [6] Spinicci R, Faticanti M, Marini P, Rossi S D, Porta P. Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskites towards VOCs combustion [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 197: 147-155.
- [7] SU Jun(束骏), HU Shan-liang(吴善良), WANG Reng(汪仁). The mechanism of catalytic combustion towards toluene on CuMn complex oxide(铜锰氧化物催化甲苯燃烧的作用机理) [J]. *Journal of catalysis(催化学报)*, 1989, 10(3): 244-249.

Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Mn/g-Al₂O₃ and CuMn/g-Al₂O₃ Catalysts

HUANG Hai-feng¹, CHEN Yin-fei², TANG Wei¹, LU Han-feng²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology; 2. College of Chemical and Material Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Mn/g-Al₂O₃ and CuMn/g-Al₂O₃ supported catalysts and a Cu-Mn complex oxide catalyst were prepared by impregnation and coprecipitation, respectively. Their reactivity in the catalytic combustion of volatile organic compounds (benzene, toluene and xylene) was tested with the aid of Gas Phase Chromatograph. It was found that two supported catalysts had a higher activity and the reaction rate of the catalytic combustion in low temperature increased obviously. The reaction temperature of supported catalysts at which the conversion achieved 99% was lower than that of the non-supported catalyst by 30 to 40°C. It appears reasonable to suggest that the dispersion of active particles and their high specific surface area play a key role in the catalytic combustion of volatile organic compounds.

Key words: VOCs; catalytic combustion; Cu-Mn complex oxide; g-Al₂O₃ supporter; supported catalyst