

# 氧化物载体对 Ni-V 催化剂催化燃烧二氯甲烷的影响

黄海凤<sup>1</sup>,张细雄<sup>1</sup>,豆 闯<sup>1</sup>,蒋孝佳<sup>1</sup>,卢晗锋<sup>2\*</sup> (1.浙江工业大学环境学院,浙江 杭州 310014; 2.浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

**摘要:**以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 3 种氧化物为载体,通过溶胶凝胶法制备以 Ni-V 双金属氧化物为活性组分催化剂,在固定床反应器上研究了催化剂的二氯甲烷(DCM)催化燃烧性能.并通过 XRD、BET、FTIR-Pyridine 和 H<sub>2</sub>-TPR 表征分析催化剂的物理化学特性,结果表明催化剂的氧化还原性能与酸性存在一定的协同能力促进 DCM 的催化氧化.10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面大量的酸性位点和强氧化性使得催化剂在催化燃烧 DCM 时拥有较好的活性,其中 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 252 °C 时就有 90%的转化率,但其在低温时易产生含氯有机副产物的 CH<sub>3</sub>Cl,并且 50h 连续稳定性测试发现其有失活现象,而 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂达到 90%转化率时温度为 274 °C,且其在 DCM 降解中并没有 CH<sub>3</sub>Cl 的产生,稳定性测试中也没有失活现象发生,这可能是与其拥有更多中强度 B 酸以及较强氧化还原能力有关.

**关键词:** 氧化物载体; Ni-V 金属氧化物; 酸性位点; 催化燃烧

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)11-3273-07

**Influence of oxide support to the Ni-V catalysts in the catalytic oxidation of dichloromethane.** HUANG Hai-feng<sup>1</sup>, ZHANG Xi-xiong<sup>1</sup>, DOU Kang<sup>1</sup>, JIANG Xiao-jia<sup>1</sup>, LU Han-feng<sup>2\*</sup> (1.Environmental College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2.Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2016,36(11): 3273~3279

**Abstract:** Ni-V/M(M= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) catalyst were prepared by sol-gel method, and the effects of different acidic materials on the catalytic performance for DCM destruction were evaluated. The physical-chemical properties of the catalysts were characterized by XRD, BET, FTIR-Pyridine and H<sub>2</sub>-TPR. It was found that activity for catalytic combustion of DCM was related to the synergy between acidic role and oxidation. 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> catalysts that possess larger surface acidity and strong oxidizing ability exhibit preferable catalytic activity. Especially the former catalyst, whose T<sub>90</sub>(temperature when 90% DCM conversion was obtained) at only 252 °C, but a certain amount of CH<sub>3</sub>Cl was detected at low temperature. And obvious decrease in the catalyst performance was seen during the 50h stability test. 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> catalyst exhibit a good activity that the T<sub>90</sub> was 274 °C, no CH<sub>3</sub>Cl was detected in the DCM destruction as well as any obvious decrease was seen during the stability test, this may owing to the larger moderate strong acidic sites and strong oxidizing ability of the catalyst.

**Key words:** oxide support; Ni-V metal oxides; acid sites; catalytic oxidation

含氯挥发性有机化合物 CVOCs(Chlorinated Volatile Organic Compounds)因其急性毒性以及强大的生物累积性,是一种有害的污染物<sup>[1]</sup>.在环境保护越来越受重视的今天,氯化烃比如 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DCM),CHCl=CCl<sub>2</sub>(TCE),CHCl<sub>2</sub>-CHCl<sub>2</sub>(DCE)的安全处理就显得极为重要<sup>[2-3]</sup>,催化燃烧是目前控制 CVOCs 的有效手段之一<sup>[4-5]</sup>,它可以有效转化 CVOCs,二次污染少,启动能耗低.在目前报道的 CVOCs 催化燃烧催化剂中,研究最多的催化剂为贵金属催化剂<sup>[6-7]</sup>,过渡金属催化

剂<sup>[8-12]</sup>以及分子筛催化剂<sup>[5]</sup>.

二氯甲烷(DCM)是一种典型的含氯有机污染物,很容易吸附在催化剂表面的羟基基团上形成活性中间体并最终转变为二氧化碳<sup>[13-14]</sup>,一般认为催化剂催化降解 DCM 活性主要与催化剂酸

收稿日期: 2016-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(21506194);浙江省自然科学基金(Y16B070025)和高等学校博士学科点专项科研基金(20133317110004)

\* 责任作者, 教授, luhf@zjut.edu.cn

性与氧化能力之间的协同作用有关<sup>[15-16]</sup>.在 CVOC 的催化氧化中,C-Cl 键在催化剂表面羟基上发生断裂,所以固体酸类及各种酸性的分子筛对于 CVOC 的催化燃烧具有较高的低温活性<sup>[17-18]</sup>.根据文献报道<sup>[19-21]</sup>,TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HZSM-5 等载体具有提高催化剂的机械强度以及热稳定性等作用,载体的酸性中心能够吸附并活化反应物分子,且在实际应用中通过减少活性组分的用量来降低催化剂成本.Taralunga 等<sup>[22]</sup>考察了以 HFAU<sub>5</sub>,SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体负载 Pt 催化剂对 PhCl<sub>2</sub> 的催化氧化性能影响.研究表明,随着载体酸性增加,在一定程度上有利于增强载体与 Pt 之间相互作用,从而提高对 PhCl<sub>2</sub> 的催化降解性能.Wang 等<sup>[11]</sup>认为在 CVOC 降解过程中,Cl 物种会强烈吸附在活性位上,阻隔了反应物的接近,导致催化剂失活.并且催化剂表面较多的 L 酸和 B 酸位点有利于氯苯的吸附和脱氯作用的进行,使催化剂在处理氯苯时具有较好的活性<sup>[23]</sup>.Bertinchamps 等<sup>[24]</sup>研究了 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 负载 V、Cr、Mn、W、Zr 等金属氧化物催化剂上苯和氯苯的催化燃烧性能.结果表明 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中掺杂 WO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub> 后增加催化剂的强 B 酸中心量,而 B 酸中心的存在对提高 CVOCs 催化燃烧活性和产物的选择性起着关键性作用.Yang 等<sup>[25]</sup>采用浸渍法制备了 CeO<sub>2</sub> 或(和)Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 HZSM-5 沸石分子筛催化剂并探究其对 DCE、DCM 和 TCE 的深度氧化过程.认为催化剂的酸性和氧化还原性能在深度氧化 CVOCs 中起着重要的作用,并且发现合适的强酸与弱酸比也是提高催化剂催化氧化 CVOCs 的原因.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为活性组分被广泛应用于 CVOCs 催化剂研究<sup>[4,6]</sup>,其对所有 CVOCs 均具有优异的催化活性及稳定性<sup>[12,26]</sup>,NiO 以其具有很好的氧化脱氢性能而被广泛应用于烷烃的氧化脱氢制烯烃中<sup>[27]</sup>.为了利用各个金属氧化物的特性,通常会制备双金属氧化物来提高催化剂的性能<sup>[6,24]</sup>.本课题组前期研究<sup>[12,23]</sup>发现,以 TiO<sub>2</sub> 为载体制备的双金属氧化物催化剂对氯苯和二氯甲烷均具有很好的催化活性,且以金属 V 和 Ni

组成的 V-Ni/TiO<sub>2</sub> 较其他双金属催化剂表现出最佳的性能.在此论文中,选取 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 ZrO<sub>2</sub> 3 种酸性载体制备以 Ni、V 双金属氧化物为活性组分的复合催化剂,考察催化剂对 DCM 的催化活性及选择性,并采用 XRD、BET、FTIR-pyridine 以及 H<sub>2</sub>-TPR 表征手段探讨载体与活性组分之间的相互作用以及载体的酸性对活性的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂制备

1.1.1 载体的制备 ZrO<sub>2</sub>: 将一定量的 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 溶解于去离子水中,在室温和连续搅拌的条件下往其中逐滴加入氨水调节 pH 至 9~10,继续搅拌 3h,静置老化 5h,后将沉淀抽滤并洗涤 3 次,在 110 °C 下干燥 12h,最后在 500 °C 下于马弗炉中焙烧 4h,得到 ZrO<sub>2</sub> 载体. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 将一定量的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶解于去离子水中,在室温和连续搅拌的条件下,将 100mL Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液逐滴反滴加到 400mL 氨水溶液(浓度为 2.5wt%)中,滴加完毕后将另外 100mL 氨水溶液(浓度为 2.5wt%)顺滴加入上述所得悬浊液中并重复上述操作(滴加 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液、加入氨水溶液)数次,直至 pH = 9~11,继续搅拌 3h,接着静置老化 5h,最后得到 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀悬浊液.将沉淀悬浊液抽滤并用去离子水清洗 3 次,110 °C 干燥 12h,500 °C 焙烧 4h,得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体. TiO<sub>2</sub>: 在 60 °C 水浴条件下,将一定量的 TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶解于 50mL 去离子水中,过滤,再将一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O/CTAB 物质的量比为 12:1)溶解于 50mL 去离子水中,剧烈搅拌下将 TiOSO<sub>4</sub> 溶液加入至 CTAB 溶液中,搅拌均匀后转入 120mL 晶化反应釜中,于 110 °C 下反应 24h 后抽滤,用水和无水乙醇洗涤沉淀数次,再于 110 °C 烘干,500 °C 焙烧 4h 得到 TiO<sub>2</sub> 载体.

1.1.2 活性组分的负载将负载量为载体 10% 的偏钒酸铵和硝酸镍(其中 Ni/V 物质的量比为 1:1)加入到去离子水后,置于 70 °C 水浴中,在溶解后的透明澄清溶液中加入上述制备好的载体搅拌,混合均匀后加入金属阳离子 2 倍物质的量的柠

柠檬酸和 10% 柠檬酸质量的聚乙二醇,70 ℃ 水浴加热搅拌直至出现凝胶,110 ℃ 烘干 12h,并在空气气氛下以 3 ℃/min 升温速率升至 500 ℃ 维持 4h,得到催化剂 10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub>、10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10%Ni-V/TiO<sub>2</sub>。

## 1.2 催化剂表征

X 射线衍射(X-ray Diffraction,XRD)采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定.采用 Cu-K $\alpha$  辐射源( $\lambda=0.154056\text{nm}$ ),在电压 40kV,电流 30mA 的条件下进行测试;比表面积测试采用 Micromeritics ASAP2010 物理吸附仪,吸附测定之前,样品于 250 ℃ 下真空脱气 5h,在 -196 ℃ 下氮气吸附-脱附.样品的比表面积采用 BET 法计算;吡啶吸附红外表征(FTIR-pyridine)使用 Vertex 70 红外光谱仪,样品先于 250 ℃ N<sub>2</sub> 吹扫 30min 脱附水汽后降温至 30 ℃,注入吡啶 5 $\mu\text{mL}$ ,恒温吸附 30min,将原位池温度先后升至 200 ℃ 和 250 ℃ 恒温脱附 30min 后,分别进行红外摄谱.Brønsted(B)酸性位点和 Lewis(L)酸性位点的数量分别由在 1537 $\text{cm}^{-1}$  和 1446 $\text{cm}^{-1}$  出现峰的峰面积拟合计算决定的<sup>[24,28]</sup>;氢程序升温还原(H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction,H<sub>2</sub>-TPR)测试采用 FINE SORB-3010E 型程序升温化学吸附仪,样品称取 100mg,先在高纯 Ar 中加热到 200 ℃ 预处理 1h,再降温至 60 ℃,通 10% H<sub>2</sub>/Ar,以 10 ℃/min 速率升温至 900 ℃,热导检测器测量消耗掉的 H<sub>2</sub>(柱温恒定 60 ℃),记录电信号。

## 1.3 催化剂活性评价

以二氯甲烷为实验研究对象,采用鼓泡法将二氯甲烷与一定量的空气混合,进入反应器中进行催化燃烧反应.催化燃烧测试在常压固定床反应器中进行,反应管内部直径 6mm,所用催化剂质量为 200mg,石英砂质量为 1800mg,石英管填充方式为石英砂/催化剂/石英砂夹心结构,并用石英棉封堵两端.二氯甲烷发生器置于冰水混合物(0 ℃)中,通过调节鼓泡气和稀释气的流量,控制二氯甲烷的进气浓度为 3788 $\text{mg}/\text{m}^3$ ,反应空速(GHSV)为 15000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ .反应尾气采用气相色谱仪 GC-9790(FID)(分流比 10:1)以及 VERTEX70FT-IR 红外光谱分析仪(扫描时间为

32scans,分辨率为 2.5 $\text{cm}^{-1}$ )在线监测含氯有机物以及 CO、CO<sub>2</sub> 的含量,以 0.0125N NaOH 溶液吸收反应出口出的尾气.吸收液中的 HCl 浓度通过离子色谱测定,Cl<sub>2</sub> 的浓度通过化学滴定方法测定,指示剂为 N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐(DPD)<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性评价结果

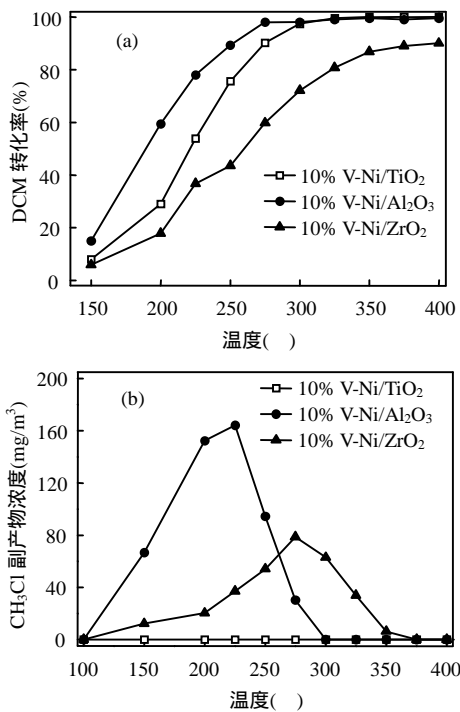


图 1 10% -V-Ni/M 催化剂上 DCM 的催化降解性能  
Fig.1 The catalyst performance of DCM degradation over 10% V-Ni/M catalysts

DCM 浓度为 3788 $\text{mg}/\text{m}^3$ ,空速为 15000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

图 1 给出了 10%Ni-V/M(M=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>)催化剂上 DCM 转化率曲线.如图 1 所示,3 种载体负载 Ni-V 活性组分后催化剂显示出较大差异的活性,活性顺序为 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>10%Ni-V/TiO<sub>2</sub>>10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 负载 Ni-V 活性组分后都表现出较好的催化活性,T<sub>90</sub>(DCM 达到 90% 的转化率时温度)均低于 275 ℃,特别是 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其 T<sub>90</sub> 只有

252,而单组分的氧化铝对 DCM 的催化活性是较低的,这表明活性组分与载体之间存在某种协同的催化作用,促进了负载催化剂的催化氧化活性.图 1(b)给出了各催化剂上 DCM 降解过程中唯一的副产物  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的浓度曲线.需要强调的是,10%Ni-V/ $\text{TiO}_2$  催化剂在 DCM 降解过程中并没有产生气相色谱可检测出来的有机副产物  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,而活性最好的 10%Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂产

生了一定量的  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .这可能与载体的性质有关,载体的酸性越强, $\text{CH}_3\text{Cl}$  的生成量越大.HCl 和  $\text{Cl}_2$  是 DCM 和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  完全降解的最终含氯产物,我们对在稳定工况下测得了 HCl 的选择性进行了对比(表 1).10%Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对 HCl 的选择性只有 69%,并且通过反应管进出口氯元素的平衡计算,显现出一定量的氯损耗,意味着催化剂表面存在一定量的氯物种沉积.

表 1 催化剂物理性质及 HCl 选择性

Table 1 Selectivity to HCl, physical properties of the catalysts

样品	$T_{50}$ ( )	$T_{90}$ ( )	$S_{\text{HCl}}^*(\%)$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{pore}}(\text{nm})$	Average crystallite size( $\text{\AA}$ )
ZrO <sub>2</sub>	/	/	/	36.80	0.07	7.91	121
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	/	346.98	0.61	6.60	56
TiO <sub>2</sub>	/	/	/	76.72	0.27	14.14	114
10%Ni-V/ZrO <sub>2</sub>	260	400	77	27.08	0.06	9.40	130
10%Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189	252	69	290.34	0.47	7.01	56
10%Ni-V/TiO <sub>2</sub>	221	274	81	57.83	0.25	17.57	148
Aged10%Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	/	271.10	0.43	7.12	/

注:\*是指HCl的选择性是指所有有机物完全降解时(其中10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub>在400 时)尾气检测出的HCl量与理论产生HCl量的比值.

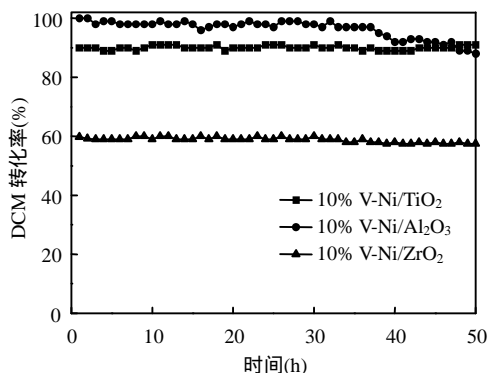


图 2 275 时不同催化剂上 DCM 催化燃烧稳定性测试

Fig.2 DCM conversion with time on stream over as-prepared catalysts at 275

DCM 浓度为  $3788\text{mg}/\text{m}^3$ ,空速为  $15000\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

催化燃烧催化剂的稳定性是衡量该催化体系的最重要的指标之一,为此考察了在 275 时 3 种催化剂上 DCM 催化燃烧的使用寿命,进行 50h 的稳定性测试.由图 2 可见,在连续测试时间内 3 种催化剂都展现出较好的稳定性,特别是对于 10%Ni-V/ $\text{TiO}_2$  催化剂,在 50h 内依旧维持在 90% 左右的活性,没有观察到失活现象.10%Ni-

V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在很长时间内都能维持 97% 以上的催化活性,但在 38h 之后可观察明显的失活现象.这种现象在 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化降解 DCM 时也有被发现<sup>[6,13]</sup>,可能是由于 DCM 分解时产生的氯物种堆积在催化剂表面占据活性位点导致活化 DCM 分子的活性位氯化从而使催化剂活性有所下降.并且对比 10%Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  新鲜催化剂和反应 50h 后催化剂的比表面积(表 1)发现  $S_{\text{BET}}$  降低了 6% 左右,这可能是由于在高温下生成的 HCl 破坏了氧化铝载体<sup>[29]</sup>,使比表面积减少,继而使得表面上的酸性位点也相应的减少从而也可能导致催化剂活性下降.

## 2.2 催化剂表征

2.2.1 XRD 图 3 是不同载体负载 Ni-V 双金属氧化物催化剂的 XRD 谱图.图 3 中 a 和 b 曲线是载体  $\text{TiO}_2$  及其负载 Ni-V 活性组分后催化剂的 XRD 图,其在  $25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $53.89^\circ$  和  $55.1^\circ$  处均有明显的衍射峰,归属于锐钛矿  $\text{TiO}_2$  特征峰(PDF#21-1272);图 3 中 c 和 d 曲线是载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及其负载 Ni-V 活性组分后催化剂的 XRD 图,其在  $2\theta=36.9^\circ$ 、 $45.9^\circ$ 、 $66.8^\circ$  出现衍射峰,可归属于

类尖晶石结构的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF#29-0063); 图 3 中 e 和 f 曲线是载体  $\text{ZrO}_2$  及其负载 Ni-V 活性组分后催化剂的 XRD 图, 其在  $2\theta=24^\circ$ 、 $28.1^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $34.1^\circ$  和  $35.2^\circ$  出现衍射峰归属于单斜相  $\text{ZrO}_2$  的特征峰 (PDF#89-9066)。从图 3 中我们可以看到, 3 种载体负载活性组分之后催化剂的晶相并没有发生明显变化, 均保持原载体的晶相而未出现其他氧化物的衍射峰, 说明了 Ni-V 活性组分在载体表面得到了很好的分散。并且负载之后 XRD 谱图中衍射峰并没有明显的宽化, 说明负载前后晶粒尺寸也并没有太大差异, 这也基本符合通过 Scherrer 方程计算的晶粒尺寸得出的结论 (表 1)。

表 1 为催化剂及其载体的结构特性表。由表 1 可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体及其催化剂具有最大的比表面积,  $\text{TiO}_2$  其次,  $\text{ZrO}_2$  最小。较大的比表面积可能使其具有更多的表面酸性位点, 从而使其活性更好。我

们发现, 当载体负载活性组分后, 催化剂比表面积均出现下降, 而孔径均变大, 说明活性组分负载后部分颗粒变大, 导致堆积孔径变大, 孔体积下降。

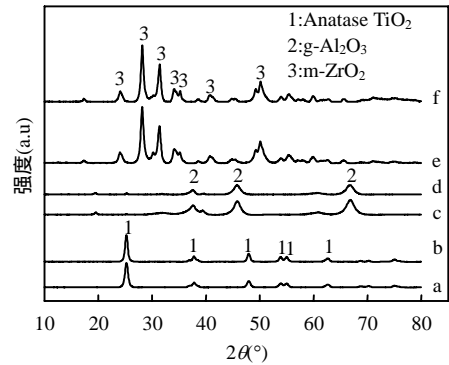


图 3 不同催化剂及载体的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of catalysts with different supports

a:  $\text{TiO}_2$ ; b: 10% Ni-V/ $\text{TiO}_2$ ; c:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; d: 10% Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e:  $\text{ZrO}_2$ ; f: 10% Ni-V/ $\text{ZrO}_2$

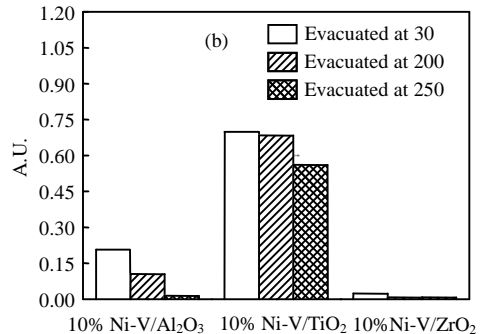
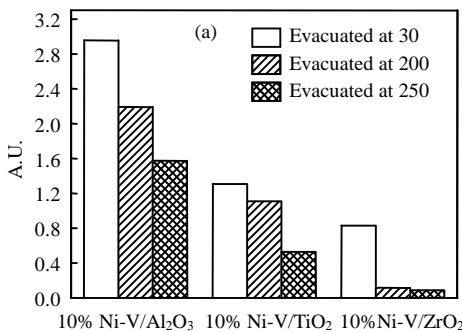


图 4 吡啶吸附红外检测的酸性位点数量

Fig.4 Amount of acid sites detected by FTIR-pyridine on the Ni-V series catalysts

a: Lewis sites; b: Brønsted sites

2.2.2 FTIR-pyridine 如前所述, 催化剂的酸度对于 CVOC 在催化剂表面的吸附具有重要的作用, 酸性有利于 C-Cl 键的活化。吡啶吸附红外光谱法用来测定催化剂表面的酸性性质及酸量, 在 30、200、250 排空气体时测得的光谱分别对应于催化剂表面的总酸量、中强度酸以及强酸量<sup>[24]</sup>。如图 4(a) 和 4(b) 所示, 其分别显示了 Ni-V 系列催化剂 L 酸以及 B 酸的量。从图 4 中我们可以明显看到, 10% Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有最多的总酸量, 并且主要为 L 酸; 10% Ni-V/ $\text{TiO}_2$  催化剂的酸量其次, 且其既具有一定量的 L 酸,

还具有中强度 B 酸; 而 10% Ni-V/ $\text{ZrO}_2$  的酸量最少, 且在温度为 200 时吸附在 L 酸位上的吡啶明显减少, 说明其 L 酸主要为弱酸。10% Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 10% Ni-V/ $\text{ZrO}_2$  催化剂表面几乎没有 B 酸位点可能是由于活性组分在载体表面单层分散且以不生成 B 酸位点的结构存在或者活性组分在载体表面形成了微晶粒结构<sup>[30-31]</sup>。在脱卤反应中, 酸性位点能有效的吸附 CVOC, 中强度酸位活性是最好的。拥有较多中强度酸 (包括 B 酸和 L 酸) 的 10% Ni-V/ $\text{TiO}_2$  和 10% Ni-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  活性更好, 可认为 L 酸和 B 酸位点对

DCM 氧化降解来说都是重要的活性位.而 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有三种催化剂中最多的总酸量以及中强度酸量,这与三种催化剂的活性也是一致的.据文献中报道<sup>[10,13-14]</sup>,弱酸中心有利于二氯甲烷分解过程中间产物甲醛的吸附和积累,以及甲氧基物种的形成,从而生成副产物 CH<sub>3</sub>Cl;并且从图中看到,10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面有较多的弱酸性位点,这可能是其低温时 CH<sub>3</sub>Cl 产生量较多的原因之一.

**2.2.3 H<sub>2</sub>-TPR** 为考察催化剂的氧化还原能力,通过 H<sub>2</sub>-TPR 实验对催化剂进行了表征,结果如图 5 所示.3 种催化剂在低温时都显现出了两个部分重叠的还原峰,α 峰和 β 峰.TiO<sub>2</sub> 载体在温度高于 540 °C 时才可能被还原<sup>[26]</sup>,而单纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 载体在低温实验范围内都没有出现任何还原峰.因此,在较低温度的两个还原峰可分别归属为表面高度分散的 NiO 物种以及 V<sup>5+</sup>物种的还原<sup>[32]</sup>.而对于 10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub> 催化剂,在 271 °C 和 304 °C 出现了的两个肩峰归属为表面 NiO 物种以及体相 NiO 物种的还原<sup>[33]</sup>.作者发现,随着催化剂表面酸性增加,表面 V<sup>5+</sup>物种还原峰向低温移动,特别是对于酸性强度远高于 10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub> 的 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂,V<sup>5+</sup>物种还原峰的温度明显降低,而酸强度略高的 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原峰温度最低,表明酸性越强,在一定程度上能够促进催化剂表面活性氧物种流动性,从而提高催化剂上 DCM 催化降解性能,这与活性评价的结果是一致的.此外,催化剂表面酸性强弱也影响其表面 NiO 以及 V<sup>5+</sup>物种含量,可以看出,10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有最低还原峰温度,但 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 具有最大还原峰面积,表明三种催化剂中 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂 V<sup>5+</sup>和表面 NiO 物种的含量最高,且其氧化还原性能较强.通常认为,催化剂的氧化还原性与其催化氧化活性相对应的,而 10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 DCM 的氧化活性要高于 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂,这表明在 DCM 的氧化反应体系中催化剂的酸性与氧化还原性之间是存在一定的协同催化作用,从而促进 DCM 深度氧化,这与文献中结论是一致的<sup>[15-16]</sup>.

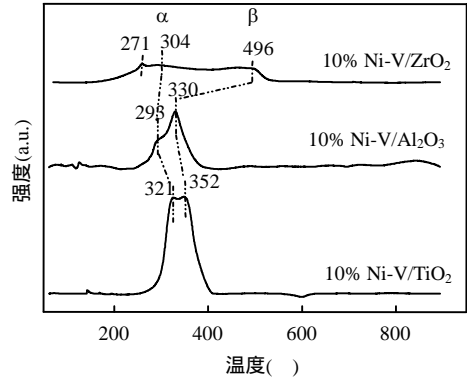


图 5 Ni-V 系列催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR profiles of as-prepared Ni-V series

### 3 结论

**3.1** 通过溶胶凝胶法制备了 Ni-V/M(M=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>)催化剂,分析了载体的不同对 Ni-V 催化剂催化燃烧 DCM 的影响.结果表明,催化剂中的酸性位与氧化活性位之间存在协同催化作用,催化剂表面酸性质(强度和数目)对催化活性有重要的影响.

**3.2** 10%Ni-V/ZrO<sub>2</sub> 催化剂表面酸性位主要以弱 L 酸形式存在,并且氧化还原性能较差,使其活性最差;10%Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面较多弱酸以及氯元素沉积使其在 DCM 降解中有 CH<sub>3</sub>Cl 产生和失活现象的发生.

**3.3** 10%Ni-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有较好的活性和 HCl 选择性且在 DCM 降解中并没有含氯有机副产物 CH<sub>3</sub>Cl 的产生,稳定性测试中也并没有失活现象,这可能是与催化剂拥有更多中强度 B 酸、更多的 V<sup>5+</sup>物种以及酸性位与 Ni-V 活性组分之间的协同作用有关.

#### 参考文献:

- [1] 阙家伟,李兵,李林,等.含氯挥发性有机化合物催化燃烧催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2016,35(2):499-505.
- [2] 杨俊晨,王琨,黄雨坤,等.污水处理厂芳香烃和氯化烃逸散速率研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(3):433-439.
- [3] 莫梓伟,陆思华,李悦,等.北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分分析 [J]. 中国环境科学, 2015,35(2):374-380.
- [4] 周瑛,卢晗锋,陈银飞,等. LaBO<sub>3</sub> 钙钛矿催化剂的 VOCs 催化燃烧特性 [J]. 中国环境科学, 2012,32(10):1772-1777.
- [5] 李辉,屈钦,刘善堂.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的制备及氯苯

- 催化燃烧的性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2011,29(4):428-432.
- [6] Wang Y, Liu H H, Lu J Q, et al. Remarkable enhancement of dichloromethane oxidation overpotassium-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2014,311:314-324.
- [7] Pitkäaho S, Nevanperä T, Matejova L, et al. Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013,138-139:33-42.
- [8] Cao S, Wang H Q, Yu F X, et al. Catalyst performance and mechanism of catalytic combustion of dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) over Ce doped TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016,463:233-241.
- [9] Dai Q G, Yin L L, Lu G Z, et al. Catalytic total oxidation of 1,2-dichloroethane over VO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts: Further insights via isotopic tracer techniques [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,182:598-610.
- [10] Wang Y, Jia A P, Lu J Q, et al. Highly active spinel type CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for dichloromethane oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015,165:477-486.
- [11] Wang X Y, Ran L, Dai Q G, et al. Removal of Cl adsorbed on Mn-Ce-La solid solution catalysts during CVOC combustion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014,426:324-332.
- [12] Zhang X H, Lu H F, Huang H F. Catalytic low-temperature combustion of dichloromethane over V-Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. RSC Advances, 2015, 5:79192-79199.
- [13] Maupin I, Pinard L, Mijoin J, et al. Bifunctional mechanism of dichloromethane oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disproportionation over alumina and oxidation over platinum [J]. Journal of Catalysis, 2012,291:104-109.
- [14] Van den brink R W, Mulder P, Louw R, et al. Catalytic Oxidation of Dichloromethane on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Combined Flow and Infrared Spectroscopic study [J]. Journal of Catalysis, 1998,180:153-160.
- [15] López-fonseca R, Rivas B D, Gutiérrez-ortiz J I, et al. Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003,41:31-42.
- [16] Chintawar P S, Greene H L. Decomposition characteristics of chlorinated ethylenes on metal loaded zeolite Y and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997,13:81-92.
- [17] Lopez-fonseca R, Aranzabal A, Gutierrez-ortiz J I. Comparative study of the oxidative decomposition of trichloroethylene over H-type zeolites under dry and humid conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001,30(3/4):303-313.
- [18] Huang Q Q, Xue X M, Zhou R X, et al. Influence of interaction between CeO<sub>2</sub> and USY on the catalytic performance of CeO<sub>2</sub>-USY catalysts for deep oxidation of 1,2-dichloroethane [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010,331(1/2):130-136.
- [19] 朱洪法. 催化剂载体的选择 [J]. 化学通报, 1986,4:25-29.
- [20] 潘 华, 建艳飞, 郭玉慧, 等. 丙烷催化还原脱硝中硫中毒 Cu-Ir/H-ZSM-5 催化剂的再生 [J]. 中国环境科学, 2016,36(5):1360-1365.
- [21] 唐 海, 徐建平, 安 东, 等. TiO<sub>2</sub>/ZSM-5<sub>m</sub> 光催化耦合过硫酸盐降解焦化尾水的研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(11):3325-3332.
- [22] Taralunga M, Mijoin J, Magnoux P. Catalytic destruction of chlorinated POPs—Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pt/HFAU catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(3/4):163-171.
- [23] 黄海凤, 宁星杰, 卢晗锋, 等. V-M/TiO<sub>2</sub> (M=Cu, Cr, Ce, Mn, Mo) 催化燃烧含氯有机废气 [J]. 中国环境科学, 2014,34(9): 2179-2185.
- [24] Bertinchamps F, Gregoire C, Gaigneaux E M. Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics Part II: Influence of the nature and addition protocol of secondary phases to VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006,66:10-22.
- [25] Yang P, Xue X M, Zhou R X, et al. Enhanced catalytic activity and stability of Ce doping on Cr supported HZSM-5 catalysts for deep oxidation of chlorinated volatile organic compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,234:203-210.
- [26] Wu M, Dai Q G, Wang X Y, et al. Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Catalysis Communications, 2012,18:72-75.
- [27] 贺茂云, 肖 波, 胡智泉, 等. 镍基催化剂的制备及其对垃圾气氧化产氢的催化活性 [J]. 中国环境科学, 2009,29(2):391-396.
- [28] 刘 巧, 陈杨达, 吴军良, 等. 两种放电模式降解甲苯的原位红外研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(12):3612-3619.
- [29] 王明玺, 刘善堂. 催化燃烧法脱除含氯挥发性有机化合物研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2015,32(3):38-45.
- [30] Martinez-Huerta M V, Gao X, Bafiares M A, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity [J]. Catal. Today., 2006,118:279.
- [31] 胡晓燕, 李春义, 杨朝合. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化活化正庚烷催化裂解反应的影响 [J]. 物理化学学报, 2011,27(9):2209.
- [32] Vislovskiy V P, Shamilov N T, Sardary A M, et al. Oxidative conversion of isobutane to isobutene over V-Sb-Ni oxide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2003,250:143-150.
- [33] Aristizabal B, Gonzalez C A, Barrio I, et al. Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004,222:189-198.

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 教授, 主要从事大气污染控制研究, 发表学术论文 60 余篇。