

# Cu-Mn-O制备条件对其催化燃烧甲苯性能的影响<sup>\*</sup>

卢晗锋 黄海凤 刘华彦 陈银飞<sup>#</sup> 刘化章

(浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,浙江 杭州 310014)

**摘要** 以甲苯催化燃烧为模型反应,考察了Cu-Mn-O催化剂共沉淀制备方法中沉淀剂、滴加方式和焙烧温度对其催化活性的影响。结果表明,以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为沉淀剂、反滴(金属离子溶液滴加到碱液)、500℃焙烧所制得的催化剂具有较高的活性,其甲苯完全燃烧(甲苯转化率98%以上)温度为220℃。多晶粉末衍射(XRD)和比表面积(BET)表征发现,在Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>晶相中掺杂少量的CuO晶相可以有效地提高催化剂活性,催化剂的比表面积(BET)越大,活性越高。

**关键词** Cu-Mn-O 制备条件 催化燃烧 甲苯 VOCs

**Effect of Cu-Mn-O preparation conditions on catalytic combustion of toluene** Lu Hanfeng, Huang Haifeng, Liu Huayan, Chen Yinfei, Liu Huazhang. (State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014)

**Abstract:** The catalytic combustion of toluene by Cu-Mn-O was investigated to show the effects of catalyst preparation conditions such as precipitant, the titration procedure, and calcination temperature. The results indicated that the catalyst prepared by using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as precipitant, reverse-titration (the addition of aqueous of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to the basic solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), and calcination at 500℃ exhibited highest activities. The toluene could be completely removed on the catalyst near 220℃. By XRD and BET characterization of catalysts, it was found that a small amount of CuO in the active phase of Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> could promote catalytic performance. The catalyst with greater surface area exhibited higher activity.

**Keywords:** Cu-Mn-O; preparation conditions; catalytic combustion; toluene; VOCs

工业企业和汽车排放的可挥发性有机废气(VOCs)是大气主要污染物之一,它不仅会造成大气的光化学污染,而且毒性大,严重影响人体健康<sup>[1,2]</sup>。相对于热焚烧处理技术,低温催化燃烧法是一种对环境友好、能耗低、效率高的有机废气治理技术<sup>[3,4]</sup>。此技术的关键问题是开发低成本、高活性的催化剂。贵金属催化剂(Pt、Pd)凭借其良好的低温活性<sup>[5]159,[6]</sup>占据了大部分的市场份额,但其面临严峻的高成本问题。目前,研究发现金属氧化物催化剂活性不比贵金属差,且具有更好的抗卤、抗硫性,最重要的是它的低成本优势<sup>[7]205,[8]</sup>。

Cu-Mn-O混合氧化物被认为是活性相对较高、甚至优于贵金属的催化燃烧催化剂<sup>[9],[10]230</sup>。但Cu-Mn-O是结构敏感型催化剂,其活性与催化剂晶相、比表面积(BET)、颗粒尺寸密切相关,因此不同的制备方法(如固相法、共沉淀法、反向微乳液法)对催化剂的催化性能产生直接的影响<sup>[7]207,[11]</sup>。笔者以甲苯催化燃烧为模型反应,重点考察了共沉淀法中沉淀剂、滴加方式和焙烧温度对催化剂活性的影

响,并联系催化剂晶相结构、BET,讨论了催化剂结构和活性的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备Cu-Mn-O催化剂。金属离子溶液的摩尔浓度为0.5 mol/L,其中Cu<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的摩尔比为2:1,沉淀剂是0.25 mol/L的NaOH或Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液。采用顺滴和反滴方式进行滴定沉淀(顺滴为碱液滴加到金属离子溶液;反滴为金属离子溶液滴加到碱液),控制滴加速率为1滴/s,最终pH为8.0。得到的悬浮液继续搅拌1h,老化20h后抽滤,滤饼用去离子水打浆洗涤,直至无Na<sup>+</sup>存在,110℃下干燥10h,在一定温度(500、600、700℃)下焙烧3h制得催化剂。所得催化剂按照制备参数命名(见表1)。

### 1.2 催化剂表征

样品的晶相结构在ARL SCINTAG X'TRA型

第一作者,卢晗锋,男,1977年生,博士研究生,讲师,研究方向为催化新材料及催化反应工程。<sup>#</sup>通讯作者。

<sup>\*</sup>浙江省科技厅重大专项(No.2007C13042)。

表 1 催化剂制备参数和结构性质测定结果

Table 1 The preparation parameters and texture properties of catalysts

Cu-Mn-O 催化剂	制备参数			测定结果	
	沉淀剂	滴加方式	焙烧温度 / °C	平均晶粒度 / nm	BET / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
CuMn-500	NaOH	顺滴	500	79.92	23.7
CuMn-A-500	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	顺滴	500	58.08	25.4
CuMn-B-500	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	反滴	500	49.14	29.1
CuMn-B-600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	反滴	600	96.76	16.3
CuMn-B-700	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	反滴	700	127.80	2.7

X 射线衍射仪(Ni 滤波, CuKα 辐射源)上测定, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ 为 10°~80°, 步长为 0.04°/s, 采用 Scherrer 公式(见式(1))计算其平均晶粒度; 样品 BET 和孔体积采用 Micro-meritics ASAP2010C 型吸附仪测定, 样品先在 250 °C 脱水预处理 5 h。

$$d = \frac{k\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

式中:  $d$  为平均晶粒度, nm;  $k$  为简化数值, rad, 此时  $k=0.89$  rad;  $\theta$  为衍射角, °;  $B(2\theta)$  为特征多晶粉末衍射(XRD)衍射峰的半峰宽, rad;  $\lambda$  为 X 射线的波长, 此时  $\lambda=0.1542$  nm。

### 1.3 催化剂活性测试

图 1 为甲苯催化燃烧反应装置, 反应器中的不锈钢反应管内径为 9 mm, 催化剂用量 0.1 g, 并用 1 g 石英砂稀释。有机废气发生器置于冰水混合物(0 °C)中, 甲苯进料为 0.5% (体积分数), 反应空速 (WHSV) 在 40 000 mL/(g · h), 催化燃烧反应尾气经 Agilent 6890N 色谱气调阀进样在线分析, 直接得到甲苯转化率, 填充柱内担体为硅藻土, 固定液为邻苯二甲酸二壬酯(DNP), 色谱检测器为热导检测器(TCD), 热电偶测得对应甲苯转化率下的反应温度。空白试验表明, 当反应温度小于 450 °C 时甲苯转化率小于 3%。这表明不锈钢反应管没有催化活性, 不产生干扰。

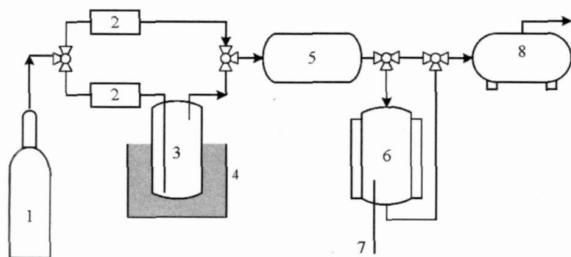


图 1 甲苯催化燃烧反应装置

Fig. 1 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs  
1-空气钢瓶; 2-质量流量计; 3-有机废气发生器; 4-冰水浴; 5-混合预热室; 6-反应器; 7-热电偶; 8-TCD

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 沉淀剂影响

不同沉淀剂对Cu-Mn-O催化剂活性影响见图 2。由图 2 可知, CuMn-A-500 具有更高的活性, 起燃温度(甲苯转化率为 10%)和完全燃烧温度(甲苯转化率 98%以上)分别为 220、250 °C, 比CuMn-500 起燃温度(250 °C)和完全燃烧温度(280 °C)均下降约 30 °C。

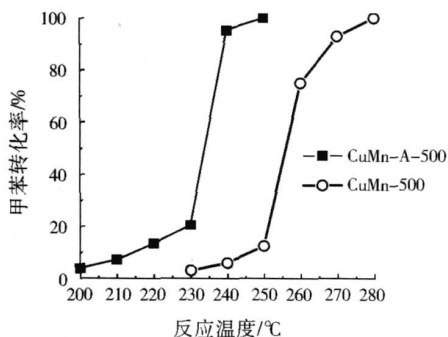


图 2 沉淀剂对Cu-Mn-O催化剂活性影响

Fig. 2 Effect of precipitator on the activity of catalysts

通过 BET 和 XRD 表征, 探究了CuMn-A-500 和 CuMn-500 活性差异的原因。从表 1 可知, CuMn-A-500 和 CuMn-500 的 BET 相差不大, 不可能是造成催化剂活性差异的主要原因。从图 3 可知, CuMn-A-500 和 CuMn-500 主要晶相均为 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (根据 JCP-DS 700260 卡片, 2θ 为 18.59°、30.60°、36.05°、37.71°、43.82°、57.99°、63.70°), 但是 CuMn-A-500 除有 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 晶相外, 还出现了少量的 CuO 晶相(根据 JCPDS 410254 卡片, 2θ 为 35.54°、39.05°、48.88°)。这表明在 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 晶相中存在少量的 CuO, 可以提高催化活性。MORALES 等<sup>[10]232</sup> 对 Cu-Mn-O 催化剂的程序升温氢气还原(TPR)研究认为, Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 表面氧的活性比单独 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面氧的活性强, 因此以 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 为活性相的催化剂具有更高的低温活性。ZIMOWSKA 等<sup>[12]</sup> 认为, Cu-Mn-O 催化剂表面 CuO 含量越高, 对甲苯

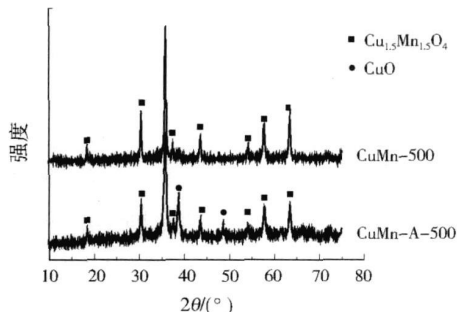


图 3 不同沉淀剂制备的Cu-Mn-O催化剂 XRD 谱图

Fig. 3 Effect of precipitator on the XRD patterns of catalysts

的吸附能力越强。因此,在  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的摩尔比为 2 : 1 的  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂上,  $\text{CuO}$  主要起吸附和活化甲苯的作用,  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  则充当供氧角色,两者相互配合,可以更有效地提高催化剂活性。

### 2.2 滴加方式影响

不同滴加方式对  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂活性影响见图 4。由图 4 可知,与  $\text{CuMn-A-500}$  (起燃温度为  $220\text{ }^\circ\text{C}$  和完全燃烧温度为  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) 相比,  $\text{CuMn-B-500}$  表现更优异的活性,其起燃温度和完全燃烧温度只有  $200$ 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ ,这与贵金属  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  活性相当<sup>[5]161</sup>。

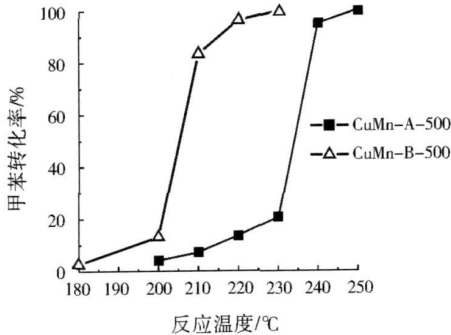


图 4 滴加方式对  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂活性影响  
Fig. 4 Effect of the titration procedure on the activity of catalysts

通过对  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂 XRD 表征 (见图 5) 发现,顺滴和反滴制备的  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂晶相相同。从表 1 看,  $\text{CuMn-B-500}$  的 BET 和平均晶粒度分别为  $29.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $49.14\text{ nm}$ ,而  $\text{CuMn-A-500}$  的 BET 和平均晶粒度则分别为  $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $58.08\text{ nm}$ ,正是这两者的差异造成了催化剂活性的变化。

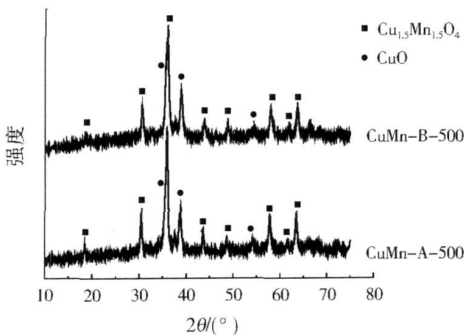


图 5 不同滴加方式制备的  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂 XRD 谱图  
Fig. 5 Effect of the titration procedure on the XRD patterns of catalysts

### 2.3 焙烧温度影响

焙烧温度 ( $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) 对催化剂活性影响见图 6。由图 6 可知,与  $\text{CuMn-B-500}$  相比,  $\text{CuMn-B-600}$  甲苯完全燃烧温度上升了  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,而  $\text{CuMn-B-700}$  的活性急剧下降,在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  时甲苯转化率只有  $46\%$ 。

从表 1 可见,随焙烧温度升高,催化剂平均晶粒度从  $49.14\text{ nm}$  增加到  $127.8\text{ nm}$ ;更明显的是 BET

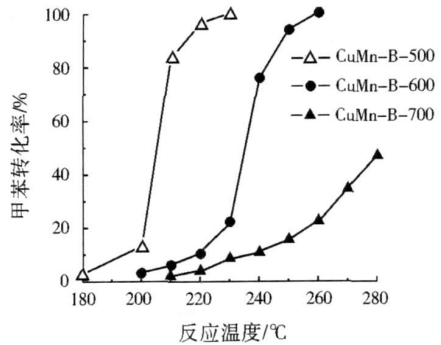


图 6 焙烧温度对  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂活性影响  
Fig. 6 Effect of calcinations temperature on activity of catalysts

也从  $29.1\text{ m}^2/\text{g}$  减小到  $2.7\text{ m}^2/\text{g}$ ,催化剂被严重烧结。这是由于随焙烧温度升高,虽然催化剂晶相没有变化,但衍射峰强度变强 (见图 7),说明催化剂结晶度提高,从而导致 BET 下降。从以上表征可知,  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂活性与其 BET 紧密相关, BET 越大意味着催化剂活性越高。

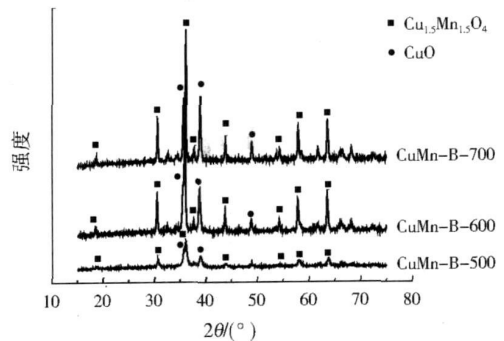


图 7 不同焙烧温度的催化剂 XRD 谱图  
Fig. 7 Effect of calcinations temperature on the XRD patterns of catalysts

## 3 结论

(1) 沉淀剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、反滴、焙烧温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$  所制备的  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂具有最高活性,在  $40\ 000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$  空速下,其甲苯起燃温度只有  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,完全燃烧温度为  $220\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 制备得到的  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  晶相是催化剂活性位,在  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  晶相掺杂少量的  $\text{CuO}$  能更有效提高催化剂活性。

(3)  $\text{Cu-Mn-O}$  催化剂的 BET 与其活性紧密相关, BET 越大,活性越高。

## 参考文献

- [1] 吴永文,李忠,奚红霞,等. VOCs 污染控制技术与吸附材料[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 88-95.
- [2] 王承智,胡筱敏,石荣,等. 等离子体技术应用于气相污染物治理综述[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 205-209.

(下转第 37 页)

的降解过程恢复了稻草基质的吸附能力, 稻草基质得到了再生。但其对孔雀绿的最大吸附量从 31.89 mg/g 下降到 23.75 mg/g, 最大再生率为 74.45%, 说明再生后的稻草基质发生了部分改变, 从而影响了其吸附性能。在吸附结晶紫的稻草基质中, 再生后稻草基质对染料的吸附呈先上升后下降的趋势, 与其脱色率(见图 2)不对应。可见, 吸附了不同染料的稻草基质的再生能力不同, 尽管大部分结晶紫已经被脱色降解, 但是稻草基质的再生能力并不强, 再生后稻草基质对结晶紫的最大吸附量为 22.96 mg/g(稻草对结晶紫的最大吸附量为 52.98 mg/g), 最大再生率为 43.34%。说明染料降解的过程中, 染料结构不同, 其稻草基质的再生性能有所差别。同时, 再生后稻草基质结构或成分的改变也可能影响其再生性能。

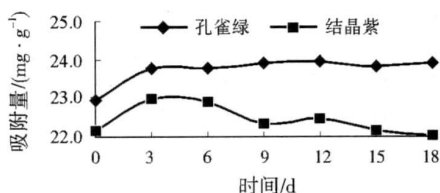


图 7 再生后的稻草基质对染料的吸附

Fig. 7 Adsorptive capacities of the regenerated rice straw samples for the dyes

### 3 结论

(1) 结合稻草-白腐菌联合处理孔雀绿和结晶紫研究, 认为采用吸附-降解-再生的工艺是可行的, 在开放体系下该联合工艺能有效地吸附染料。

(2) 稻草对孔雀绿和结晶紫有较好的吸附作用。对于一定浓度的染料而言, 在较小的生物量、较小的稻草粒径、合适的转速以及碱性条件下, 更有利于稻草对孔雀绿和结晶紫的吸附。

(3) 在开放体系下, 白腐菌能在吸附染料的稻草上生长, 同时也能将染料降解, 这是共降解的过程。白腐菌对于染料的降解与其分泌的漆酶和锰过氧化物酶的酶活力无直接联系。

(4) 再生后的稻草基质可以对染料进行吸附。吸附不同染料的稻草基质的再生能力不同。吸附孔雀绿和结晶紫的稻草基质最大再生率分别可达到 74.45% 和 43.34%。

### 参考文献

[1] MCMULLAN G, MEEHAN C. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2001, 56(1): 81-87.  
 [2] 张宇, 辛宝平, 徐文国. 一种染料母液废水的吸附脱色研究[J].

化工环保, 2004, 24(S1): 60-62.

[3] 侯文俊, 余健. 印染废水处理技术的研究新进展[J]. 化工环保, 2004, 24(S1): 105-107.  
 [4] 李凤亭, 陆雪非, 张冰如. 印染废水脱色方法[J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 12-14.  
 [5] 宋光涛. 染料废水的脱色处理[J]. 水处理技术, 1989, 15(4): 243-245.  
 [6] MOUSU N, FORCHIASSIN F. Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran-*Fomes sclerodermeus* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(4).  
 [7] 金敏, 李君文. 白腐菌处理染料废水的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 3(4): 54-58.  
 [8] 龙良俊. 白腐菌对染料废水脱色及降解的研究进展[J]. 重庆工商大学学报: 自然科学版, 2006, 23(1): 25-28.  
 [9] HAKALAA T K, LUNDELLA T, GALKINA S, et al. Manganese peroxidases, laccases and oxalic acid from the selective white-rot fungus *Physisporinus rivulosus* grown on spruce wood chips [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(7): 1476-1483.  
 [10] STEFFEN K T, HOFRICHTER M, HATAKKA A. Mineralisation of <sup>14</sup>C-labelled synthetic lignin and ligninolytic enzyme activities of litter-decomposing basidiomycetous fungi [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2000, 54(6): 819-825.  
 [11] 张晓昱, 杜甫佑, 王宏勋, 等. 不同木质纤维素素基上白腐菌降解特性的研究[J]. 微生物学杂志, 2004, 24(6): 4-7.  
 [12] 谭国民, 柳荣展, 李群, 等. 白腐菌对染料废水脱色及降解的研究[J]. 中国造纸学报, 2003, 18(1): 127-130.

责任编辑: 赵多 (修改稿收到日期: 2007-10-10)

(上接第 28 页)

[3] TERRIBILE D, TROVARELLI A, LEITENBURG C, et al. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions[J]. Catalysis Today, 1999, 47(1/7): 133-140.  
 [4] 欧海峰, 林金画. 活性炭纤维吸附-催化燃烧装置处理有机废气[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(2): 85-87.  
 [5] TAKEGUCHI T, AOYAMA S, UEDA J, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts[J]. Topics in Catal., 2003, 23(1/4).  
 [6] MALDONADO-HODAR F J, MORENO-CASTILLA C, PEREZ-CADENAS A F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 54(4): 217-224.  
 [7] LI Weibing, CHU Weiban, ZHUANG Ming, et al. Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions[J]. Catalysis Today, 2004, 93(2).  
 [8] KIM S C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 91(1/3): 285-299.  
 [9] 黄海凤, 陈银飞, 唐伟, 等. VOCs 催化燃烧催化剂 Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuMn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 152-155.  
 [10] MORALES M R, BARBERO B P, CADUS L E. Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(3/4).  
 [11] 李大光, 李海霞, 李铁虎, 等. 固相化学反应法制备纳米铜锰复合氧化物[J]. 精细化工, 2005, 22(3): 181-184.  
 [12] ZIMOWSKA M, MICHALIK-ZYM A, JANIK R, et al. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides[J]. Catalysis Today, 2007, 119(1/4): 321-326.

责任编辑: 黄菁 (修改稿收到日期: 2008-01-04)