

# V-M/TiO<sub>2</sub>(M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo)催化燃烧含氯有机废气

黄海凤<sup>1</sup>, 宁星杰<sup>1</sup>, 蒋孝佳<sup>1</sup>, 顾蕾<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>2\*</sup> (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 TiO<sub>2</sub> 为载体, 采用浸渍法制备 V-M/TiO<sub>2</sub>(M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo) 双金属氧化物催化剂, 考察其催化燃烧氯苯、二氯甲烷等含氯有机废气(CVOCs) 的性能, 并通过 XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 对催化剂进行了表征。结果表明, V-Mo/TiO<sub>2</sub> 催化剂比表面积最大, 催化剂表面活性组分的高分散性和良好的酸性分布使得 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 能够在 260°C 将氯苯完全转化为 CO<sub>2</sub> 和 HCl。而 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 则具有丰富的活性氧, 可显著提高催化剂深度氧化二氯甲烷的能力, 在 380 °C 时二氯甲烷即可完全燃烧, 并且对 CO<sub>2</sub> 有着很高的选择性。

**关键词:** 含氯有机废气(CVOCs); V-M/TiO<sub>2</sub> 双金属催化剂; 催化燃烧

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2014)09-2179-07

## Catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds over V-M/TiO<sub>2</sub> (M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo) catalysts.

HUANG Hai-feng<sup>1</sup>, NING Xing-jie<sup>1</sup>, JIANG Xiao-jia<sup>1</sup>, GU Lei<sup>1</sup>, LU Han-feng<sup>2\*</sup> (1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2014, 34(9): 2179~2185

**Abstract** A series of V-M/TiO<sub>2</sub> (M= Cu, Cr, Ce, Mn, Mo) catalysts were prepared by impregnation method. The catalytic activity of chlorinated volatile organic compounds(CVOCs), such as chlorobenzene(CB)、dichloromethane(DCM) over V-M/TiO<sub>2</sub> were investigated. The physical-chemical properties of the catalysts were also investigated by XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD. It was found that the V-Mo/TiO<sub>2</sub> catalyst could completely combustion oxidation of chlorobenzene into CO<sub>2</sub> and HCl at 260 °C, which was related to the biggest BET surface and highly dispersed of surface acidity; Moreover, the V-Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst showed a high activity and good selectivity for catalytic combustion of dichloromethane (DCM), with a 100% conversion obtained at 380 °C. This performance was attributed to a large amount of active surface oxygen, which could enhance the ability of deep oxidation of dichloromethane.

**Key words** : chlorinated organic compounds (CVOCs); V-M/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts; catalytic combustion

含氯有机废气(CVOCs)广泛存在于机械、石油化工、制药、涂料装饰业等生产过程中,其排放对大气环境和人类健康会造成严重危害<sup>[1-2]</sup>。常见的 CVOCs 处理方法有直接燃烧法、光催化法<sup>[3-4]</sup>、溶剂吸收法、催化燃烧法<sup>[5]</sup>等。其中,催化燃烧法在处理 CVOCs 时具有起燃温度较低、能耗小、便于工业化应用及有效避免二噁英等剧毒物质产生的优点,被认为是治理 CVOCs 的有效方法之一<sup>[6-9]</sup>。氯苯和二氯甲烷是工业上常见的含氯有机废气, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在处理氯苯、二氯苯等芳烃类 CVOCs 时显示良好的催化活性和抗氯中毒能力,但对 CO<sub>2</sub> 选择性不高,在催化燃烧

过程中易产生大量的 CO<sup>[10]</sup>。此外, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 很难在低温条件下将二氯甲烷、二氯乙烷等较稳定的烷烃类氯化物完全转化,并且燃烧过程中容易生成一氯甲烷、甲醛等有害的中间产物,造成二次污染。含氯有机废气的催化燃烧中,不仅要求催化剂有着较高活性和稳定性,还需避免 CO、一氯甲烷等有害中间物质的大量产生。为此,研究者通常采用制备双金属氧化物催化剂来提高 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2014-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(21107096); 浙江省重大科技专项(2013C03021)

\* 责任作者, 教授, luhf@ziut.edu.cn

的催化性能<sup>[11]</sup>.

据文献报道<sup>[12-14]</sup>,CrO<sub>x</sub> 具有催化活性高、选择性高的优点,能够将二氯甲烷等烷烃类氯化物转化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HCl,副产物较少;MnO<sub>x</sub> 有着较好的活性氧迁移能力<sup>[5,15]</sup>,Mn 和 Zr 的混合氧化物种可以促使二氯乙烷、三氯乙烯的起燃温度向低温偏移,促进 CO 向 CO<sub>2</sub> 的转化<sup>[16]</sup>;CeO<sub>2</sub> 具有良好储放氧能力和催化活性,据报道<sup>[17]</sup>,在 MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中添加适量 Ce 可提高催化剂对甲苯的氧化活性.此外,Casagrande 等<sup>[18]</sup>报道,在 SCR 脱硝中,Mo 氧化物掺杂的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂增强了活性组分与载体之间的相互作用,增加催化剂表面酸量,并且抑制锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 向金红石相转变,进而提高了催化剂的脱硝性能.Huang 等<sup>[19]</sup>研究发现,CeO<sub>2</sub>-USY 催化剂中,添加一定量 Cu 氧化物可以增加催化剂表面强酸中心的数目,促进二氯乙烷(DCE)的深度氧化.

目前,V-Mo/TiO<sub>2</sub>、V-W/TiO<sub>2</sub>、V-Cu/TiO<sub>2</sub> 等双金属催化剂在 SCR 脱硝中已得到广泛应用,但 V 与 Mn、Mo 等制成双金属催化剂来处理 CVOCs 的研究报道并不是很多,且很少有研究者采用 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 来处理二氯甲烷.基于以上分析,本文尝试以 TiO<sub>2</sub> 为载体,采用浸渍法制备了一系列 V-M/TiO<sub>2</sub>(M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo)双金属氧化物催化剂,考察催化剂对氯苯和二氯甲烷的催化活性和产物选择性,并借助 XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 等表征手段,对双金属氧化物催化剂的催化燃烧机制进行了探讨.

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备一系列 V-M/TiO<sub>2</sub>(M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo)双金属氧化物催化剂.以 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 催化剂为例,取一定量的催化剂前驱体 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 于烧杯中,加入 100mL 去离子水,60 搅拌溶解,再向溶液中加入 2g TiO<sub>2</sub> 载体,磁力搅拌 20min,置于旋转蒸发仪中于 70 水浴蒸干,在 110 干燥 12h,置于马弗炉于 500 焙烧 5h,得到所需的 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 催化剂.

催化剂活性组分理论负载量为 10wt%,V 与 M 的质量比约为 1:2(通过物质的量折算).采用上述相同方法制备 V-Cu/TiO<sub>2</sub>、V-Ce/TiO<sub>2</sub>、V-Mn/TiO<sub>2</sub>、V-Mo/TiO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,其中 Cu、Ce、Mn、Mo 的前驱体分别为 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 H<sub>32</sub>Mo<sub>7</sub>N<sub>6</sub>O<sub>28</sub>.

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂的氯苯、二氯甲烷活性测试在固定床反应器中进行.反应管内径为 10mm,催化剂用量为 0.2g,用 0.8g 石英砂稀释.有机气体发生器置于冰水混合物(0 )中,通过调节质量流量计上鼓泡气和稀释气流量(鼓泡气和稀释气均为空气),控制氯苯和二氯甲烷的进料浓度为 5000mg/m<sup>3</sup>,反应空速(GHSV)为 15000mL/(g·h),氯苯、二氯甲烷转化率采用 GC9790 型气相色谱仪分析.

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD,X-ray Diffraction)测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪,Ni 滤波,Cu 靶,Ka 辐射源,管电压为 40kV,管电流为 50mA.

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 3h,在 -196 下 N<sub>2</sub> 吸附-脱附.样品的比表面积采用 BET 法计算.

氢程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR,H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction)测试采用 FINE SORB-3010E 型程序升温化学吸附仪.称取样品 200mg,先在高纯 Ar 中加热到 200 预处理 1h,再降至 50 ,通 10%H<sub>2</sub>/Ar,以 10 /min 速率升温至 800 ,热导检测器测量消耗的 H<sub>2</sub>(柱温恒定 60 ),记录电信号.

氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD,NH<sub>3</sub>-temperature programmed desorption)测试采用 FINE SORB-3010E 型程序升温化学吸附仪.称取样品 200mg,先在高纯 He 中加热到 500 并预处理 1h,再降至 50 ,通 NH<sub>3</sub> 吸附 1h 后,用高纯 He 恒温吹扫 1h,最后以 10 /min 速率升温至 800 ,热导检测器测量脱附的 NH<sub>3</sub>(柱温恒定 60 ),记录电信号.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征分析

结果如图 1 所示 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在  $2\theta=25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $53.89^\circ$  和  $55.1^\circ$  处有明显的衍射峰,归属于锐钛矿的 TiO<sub>2</sub> 特征峰;V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相则在  $20.3^\circ$ 、 $26.1^\circ$  处出现其衍射特征峰.Ce、Mn、Mo 等元素分别与 V 共同负载在 TiO<sub>2</sub> 载体上时,催化剂上  $25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$  等处的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰的位置和强度没有发生明显的变化,说明 V-Ce/TiO<sub>2</sub>、V-Mn/TiO<sub>2</sub> 等催化剂上 TiO<sub>2</sub> 的结构没有遭到破坏;XRD 图谱中没有被检测到 CeO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化物的晶相,只是在  $2\theta=24.03^\circ$ 、 $21.5^\circ$  等处出现了微弱的 CeVO<sub>4</sub>、MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化物的衍射峰,表明 Ce、Mn、V 等活性物种在载体表面呈无定型态或分散度较高.上述实验现象说明 Ce、Mo、Mn 等元素与 V 之间的相互作用在一定程度上能够抑制 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相的形成以及晶相在载体表面的聚集,有利于 V 活性组分的分散<sup>[20]</sup>.对于 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂,TiO<sub>2</sub> 在  $25.3^\circ$ 、 $48.1^\circ$  处的特征峰变的窄而尖锐,并且在  $27.4^\circ$ 、 $36.1^\circ$  处出现了金红石型的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰,说明 Cr、Cu 与 V 的共同作用在一定程度上改变了 TiO<sub>2</sub> 的结构,导致锐钛矿的 TiO<sub>2</sub> 向金红石型转变.此外,在  $36.1^\circ$ 、 $39.2^\circ$  处检测到了 CrO<sub>3</sub> 的特征峰<sup>[13]</sup>,并且 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相在  $20.3^\circ$  处的特征峰变的明显,说明在 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 中,活性组分主要以单一的氧化物形式存在,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相容易在催化剂表面发生团聚现象.

如表 1 所示,相比于纯 TiO<sub>2</sub> 载体,负载活性组分后,催化剂的比表面积和孔容呈减小趋势,这可能是由氧化物在催化剂表面沉积导致,此外锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 转变为金红石型也会降低催化剂的比表面积<sup>[21-22]</sup>.V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 比表面积最小,这可能与大量 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>3</sub> 晶相在催化剂表面聚集以及部分金红石型 TiO<sub>2</sub> 的形成有关.V-Mn/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 的比表面积分别为  $67.01\text{m}^2/\text{g}$  和  $40.28\text{m}^2/\text{g}$ ,相对于 TiO<sub>2</sub> 载体,比表面积损失较少,结合之前的 XRD 表征,说明 Mn、Mo 与 V 共同负载 TiO<sub>2</sub> 上在一定程度上抑制 V

物种在催化剂表面的聚集和 TiO<sub>2</sub> 载体晶型的转变,提高活性组分在载体表面的分散度.

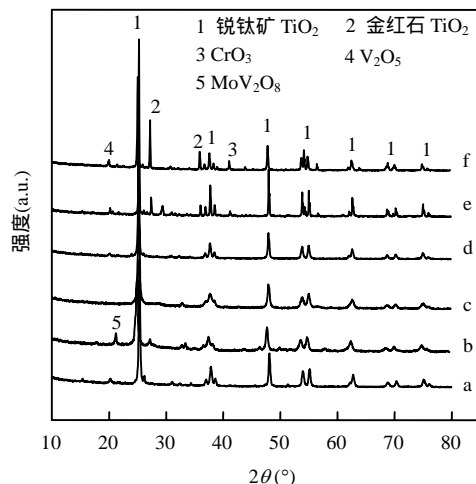


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patters of the catalysts

a: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>;b: V-Mo/TiO<sub>2</sub>;c: V-Mn/TiO<sub>2</sub>;d: V-Ce/TiO<sub>2</sub>;  
e: V-Cu/TiO<sub>2</sub>;f: V-Cr/TiO<sub>2</sub>

表 1 催化剂的物理化学性质

Table 1 The physical and chemical properties of catalysts

样品名	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔体积 (cm <sup>3</sup> /g)	平均晶粒 尺寸(nm)	耗氧量 (μmol/g)
TiO <sub>2</sub>	100.13	0.54	17.84	/
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	27.01	0.17	27.67	1877
V-Ce/TiO <sub>2</sub>	15.46	0.13	33.02	2143
V-Cr/TiO <sub>2</sub>	10.69	0.09	34.29	1923
V-Cu/TiO <sub>2</sub>	11.70	0.11	35.15	1937
V-Mn/TiO <sub>2</sub>	67.01	0.35	20.38	2233
V-Mo/TiO <sub>2</sub>	40.28	0.21	20.58	1989

注:“/”表示不存在还原峰

### 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征分析

在含氯有机废气的催化燃烧中,一般来说,催化剂的氧化性能越强,越有利于有机物的降解.为此,我们对双金属氧化物催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 表征,结果如图 2 所示.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 530 左右出现一个宽的还原峰,可归属为 V<sup>5+</sup>物种的还原<sup>[23]</sup>.V-Cr/TiO<sub>2</sub>、V-Ce/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 都显示单一的还原峰,V-Cr/TiO<sub>2</sub> 中氧化物还原峰温度向高温偏移,说明 Cr 的存在抑制了 V 氧化物的还原;而 Ce、Cu 与 V 的之间的相互作用则提

高了催化剂的氧化还原性,使得催化剂的起始还原温度向低温偏移.V-Mn/TiO<sub>2</sub>和V-Mo/TiO<sub>2</sub>催化剂在300~550之间出现2个明显的还原峰,低温还原峰分别归属于Mn<sup>4+</sup>[24]和Mo<sup>6+</sup>的还原[25],V<sup>5+</sup>的还原温度降低到了475和510,表明Mn、Mo与V之间的相互作用促进了钒氧化物的还原,有利于催化剂表面活性氧的转移.各催化剂的耗氢量如表1所示,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂耗氢量为1877μmol/g,Ce、Mn等金属与V共同负载于TiO<sub>2</sub>上后,耗氢量明显增加.V-Mo/TiO<sub>2</sub>催化剂中,Mo和V氧化物的耗氢量分别为1141和1265μmol/g,而在V-Mn/TiO<sub>2</sub>中,H<sub>2</sub>消耗量达到了2233μmol/g,催化剂在350和475处还原峰耗氢量分别为1209μmol/g和1024μmol/g,活性氧数量有了大幅度提升,可为CVOCs的氧化提供更多的活性氧.

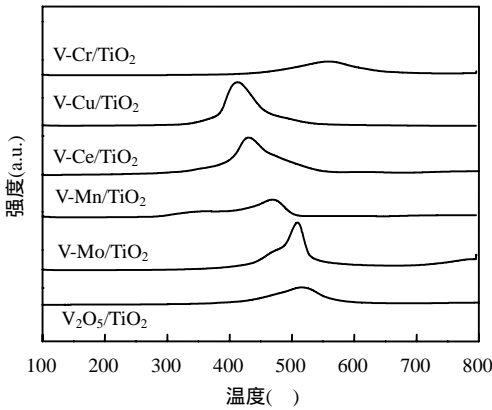


图2 催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图

Fig.2 H<sub>2</sub>-TPR patterns of the catalysts

### 2.3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征分析

含氯有机废气的催化燃烧中,氯苯、二氯甲烷等首先吸附在催化剂表面的L酸或者Brønsted酸性位上发生脱氯作用,然后在表面活性氧和晶格氧的作用下进一步氧化成CO<sub>2</sub>、HCl<sup>[14,26]</sup>,催化剂表面酸性分布对催化剂活性有一定的影响.如图3所示,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在160左右出现一个宽的脱附峰,可认为是催化剂表面对NH<sub>3</sub>物理吸附的结果,670左右出现的单一脱附峰,归属于吸附在L酸位上的NH<sub>3</sub>脱

附结果<sup>[27]</sup>,较大的峰面积说明V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂上存在较多的L酸.对于V-Ce/TiO<sub>2</sub>、V-Cr/TiO<sub>2</sub>和V-Mn/TiO<sub>2</sub>催化剂在160左右的脱附峰变弱甚至消失,只是在650~700这一温度段出现一个L酸的脱附峰,并且脱附温度有所偏移,催化剂表面L酸量减少,这可能是由金属氧化物将酸性位覆盖导致.V-Cu/TiO<sub>2</sub>在650左右两边各出现一个小的肩峰,说明Cu的引入影响了催化剂上L酸分布.V-Mo/TiO<sub>2</sub>催化剂TPD谱图中出现3个脱附峰,相比于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在430形成一个新的脱附峰,可认为是吸附在催化剂表面Brønsted酸性位上NH<sub>3</sub>脱附的结果,说明Mo与V或者V-Mo与TiO<sub>2</sub>之间的相互作用在一定程度上促进了Brønsted酸的形成,有利于CVOCs在催化剂表面的吸附和脱氯反应的进行.

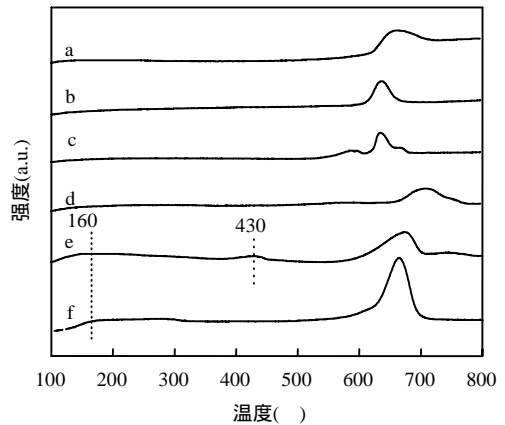


图3 催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD谱图

Fig.3 NH<sub>3</sub>-TPD patterns of the catalysts

a: V-Ce/TiO<sub>2</sub>; b: V-Cr/TiO<sub>2</sub>; c: V-Cu/TiO<sub>2</sub>; d: V-Mn/TiO<sub>2</sub>; e: V-Mo/TiO<sub>2</sub>; f: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

### 2.4 催化剂的活性评价

由图4可见,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>在低温段处理氯苯的活性较差,200只有32%左右的转化率.当温度继续升高时,其催化活性迅速提高,T<sub>90</sub>约为325.V-Ce/TiO<sub>2</sub>处理氯苯的燃烧曲线与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>大致相同,说明Ce与V的共同负载对催化剂处理氯苯的性能影响不大.V-Mn/TiO<sub>2</sub>处理氯苯时,其低温活性有一定的提升,200氯苯转化率为30.4%,但随着温度继续升高,氯苯的转化率

缓慢增加.双金属 Mo 与 V 共同负载于 TiO<sub>2</sub> 上后, 催化剂处理氯苯的活性有着明显的提升, 200 时氯苯的转化率为 45.3%,  $T_{90}$  约为 260°C, 相比于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, 转化温度下降了 65 左右, 说明 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 对氯苯有着很好的处理效果, 相比于目前文献报道的 MnCe、Ru/TiO<sub>2</sub> 等催化剂, 活性并没有太大的差异. 而 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 处理氯苯的活性反而弱于单金属的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 尤其是 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 氯苯在 200 时转化率只有 18.8%, 当温度升高到 350 时, 也只有 50% 左右的氯苯被转化.

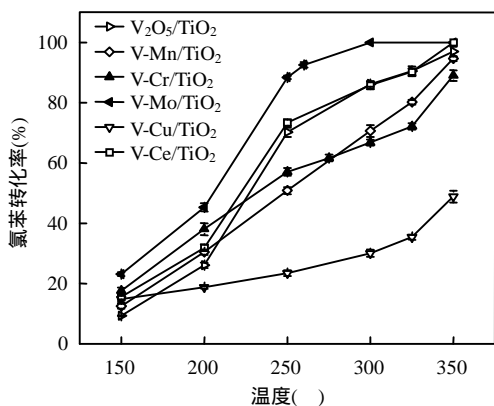


图4 催化剂对氯苯转化率的影响

Fig.4 The conversion of chlorobenzene over different catalysts

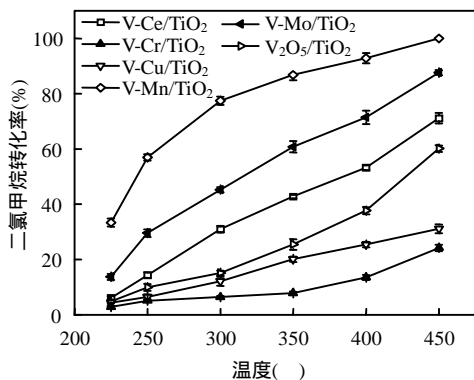


图5 催化剂对二氯甲烷转化率的影响

Fig.5 The conversion of dichloromethane over different catalysts

化燃烧中容易产生更难降解的 CH<sub>3</sub>Cl、CHCl<sub>3</sub> 等中间产物, 因此二氯甲烷比氯苯更难降解<sup>[28-29]</sup>. 本实验中各催化剂处理二氯甲烷的燃烧曲线如图 5 所示, 与氯苯相比, 催化剂的起燃温度均向高温偏移. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 在处理二氯甲烷时拥有一定的活性, 450 时二氯甲烷的转化率约为 60%. Mn、Ce、Mo 分别与 V 共同作用在 TiO<sub>2</sub> 上后, 催化剂催化燃烧二氯甲烷的活性有明显的提升, 300°C 时, 二氯甲烷在 V-Mn/TiO<sub>2</sub>、V-Ce/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 的转化率分别为 77.4%, 37.2% 和 41%. V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在处理二氯甲烷时拥有最佳的催化性能,  $T_{90}$  约为 380 . 目前文献报道的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等催化剂完全转化 DCM 的温度在 350 左右, 活性较好, 但是贵金属容易发生氯中毒而导致催化剂失活, 而 Cr 是重毒物质, 需避免使用, 在相同的测试条件下, 本论文制备的 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化活性与贵金属和铬系催化剂相差不多, 并且其抗氯中毒能力强, 对环境毒害作用较小, 是一种环境友好型催化剂. 对于 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub>, 催化剂催化燃烧二氯甲烷的活性反而呈下降趋势, 450 时, 二氯甲烷的转化率分别为 24.1%, 31.1%, 活性较差.

据文献 [30] 报道, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 在催化燃烧 CVOCs 的过程中, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相和金红石 TiO<sub>2</sub> 的形成不利于催化反应的进行. 由 XRD 分析可知, Cr、Cu 与 V 共同负载在 TiO<sub>2</sub> 上时, Cr、V 等活性元素主要以 CrO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 单一氧化物形式团聚于催化剂表面, 分散性较差, 并且有一定量的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 转化为金红石相, 导致催化剂比表面积大量减小, 进而影响了催化剂表面氧化物的还原和酸性分布, 导致 V-Cr/TiO<sub>2</sub> 和 V-Cu/TiO<sub>2</sub> 在处理氯苯、二氯甲烷时活性较差. 对于 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 活性元素主要以混合氧化物的形式高度分散于催化剂表面, 一定程度上抑制了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相的形成和 TiO<sub>2</sub> 晶型的转变, 催化剂比表面积损失较小. 在 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 双金属催化剂中, 活性组分高度分散于催化剂表面, V 与 Mo 之间的相互作用促进了钒氧化物的还原以及 Brønsted 酸的生成, 催化剂表面较多的 L 酸和 Brønsted 酸位点有利于氯苯的吸附和脱氯作用

二氯甲烷属于烷烃类氯化物, 相比于氯苯, 断裂其 C-Cl、C-H 键需要更多的能量, 并且在催

的进行,使得 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 在处理氯苯时拥有较好的活性.而 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂拥有良好的比表面积,Mn 与 V 之间的强相互作用使得 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的还原温度向低温偏移,促进了催化剂表面活性氧的转移,为二氯甲烷的深度氧化提供了大量活性氧,增强了催化剂的氧化性能,进而提高了催化剂催化燃烧二氯甲烷的性能.

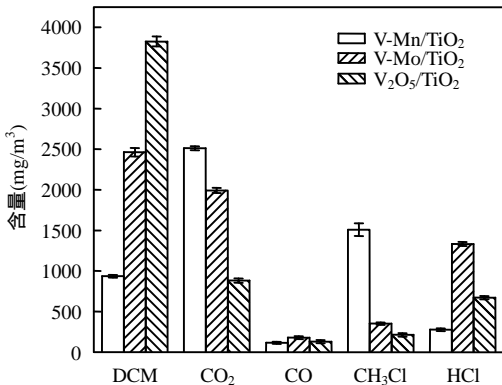


图6 催化剂对 CO<sub>2</sub>、HCl、CO、CH<sub>3</sub>Cl 等产物的选择性  
Fig.6 The selectivity towards CO<sub>2</sub>、HCl、CO、CH<sub>3</sub>Cl over V-Mn/TiO<sub>2</sub>、V-Mo/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts  
二氯甲烷浓度为 5000mg/m<sup>3</sup>,反应温度 350 °C,空速为 15000mL/(g·h)

含氯挥发性有机化合物的催化燃烧中,催化剂不仅要具有较高的催化活性和稳定性,还需对 CO<sub>2</sub> 和 HCl 有着较高的选择性.与氯苯相比,二氯甲烷在催化燃烧中容易产生 CH<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>Cl、CHCl<sub>3</sub> 等中间产物,易造成二次污染.为此,测试了 V-Mn/TiO<sub>2</sub>、V-Mo/TiO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化燃烧二氯甲烷时的产物分布情况,实验条件为 DCM 浓度 5000mg/m<sup>3</sup>,空速 15000mL/(g·h),反应温度 350 °C,测试结果如图 6 所示.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 处理二氯甲烷时活性较差,350 °C 时催化燃烧的产物为 CO、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>Cl,产生大量二次污染,几乎没有 HCl 的形成.V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化燃烧二氯甲烷的主要产物为 CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>Cl,CO 和 HCl 的含量约为 125 和 280mg/m<sup>3</sup>.V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面存在大量的活性氧,能够将 CO 深度氧化为 CO<sub>2</sub>,使得催化剂对 CO<sub>2</sub> 有着较好的选择性,但是其不能进一步脱去 CH<sub>3</sub>Cl 上的氯元素,导致 HCl 生成量较少.而 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面存在较多的酸性位,有利

于脱氯反应的进行,将氯元素以 HCl 的形式从催化剂表面转移出去,使得催化剂对 HCl 有着较好的选择性,350 °C 时 HCl 的生成量约为 1500mg/m<sup>3</sup>,明显高于 V-Mn/TiO<sub>2</sub>.

## 4 结论

4.1 V-Mn/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 催化剂活性组分主要以混合氧化物的形式高度分散在催化剂表面,比表面积损失较少;Mo 与 V 之间的相互作用使得催化剂表面形成一定量的 Brønsted 酸性位点,有利于 CVOCs 在催化剂表面的吸附和脱氯反应的进行,提高了 V-Mo/TiO<sub>2</sub> 催化燃烧氯苯的活性,且对 HCl 的选择性较好;V-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂存在大量的活性氧,氧化性能较强,在催化燃烧二氯甲烷时拥有最佳的活性,并且对 CO<sub>2</sub> 选择性高.

4.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Cr、Cu 的引入导致部分锐钛矿的 TiO<sub>2</sub> 向金红石型转变,活性元素主要以 CrO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等晶相存在,很大程度上减小了催化剂的比表面积和酸量,并且抑制了 V 氧化物物种的还原,导致催化剂处理氯苯和二氯甲烷的活性下降.

## 参考文献:

- [1] Davy C. Legislation with respect to dioxins in the workplace[J]. Environment International, 2004,30,(2):219-233.
- [2] Quaß U, Fermann M, Bröker G. The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results [J]. Chemosphere, 2004,54(9):1319-1327.
- [3] 刘 鸿,成少安,张鉴清,等.无水条件下气相三氯乙烯的光催化降解研究 [J]. 中国环境科学, 1998,18(2):144-147.
- [4] 李 佳,傅平丰,张彭义,等.纳米 Au/TiO<sub>2</sub> 薄膜真空紫外光催化降解甲醛 [J]. 中国环境科学, 2010,30(11):1441-1445.
- [5] Zhang C, Hua W, Wang C, et al. The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO<sub>3</sub> catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013,(134/135):310-315.
- [6] 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.
- [7] Dai Q, Bai S, Wang J, et al. The effect of TiO<sub>2</sub>doping on catalytic performances of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts during catalytic combustion of chlorobenzene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013,(142/143):222-233.
- [8] Maghsoodi S, Towfighi J, Khodadadi A, et al. The effects of

- excess manganese in nano-size lanthanum manganite perovskite on enhancement of trichloroethylene oxidation activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,(215/216):827-837.
- [9] Chen Q Y, Li N, Luo M F, et al. Catalytic oxidation of dichloromethane over Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012,127:159-166.
- [10] Graham J L, Almquist C B, Kumar S, et al. An investigation of nanostructured vanadia/titania catalysts for the oxidation of monochlorobenzene [J]. *Catalysis Today*, 2003,88(1/2):73-82.
- [11] Bertinchamps F, Grégoire C, Gaigneaux E M. Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006,66:10-22.
- [12] Hu R, Jin P, Luo M F, et al. Characterization of CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dichloromethane oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2011,175:598-602.
- [13] Huang Q Q, Meng Z H, Zhou R X, et al. The effect of synergy between Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> and USY zeolite on the catalytic performance and durability of chromium and cerium modified USY catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012,(115/116):179-189.
- [14] Yang P, Meng Z H, 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.
- [15] Dai Y, Wang X Y, Dai Q, et al. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnOx catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012,(111/112):141-149.
- [16] Gutierrez J, Rivas B, Martin S, et al. Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons [J]. *Chemosphere*, 2007,68:1004-1012.
- [17] 黄学敏,曹利,杨全. MnxCe<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及其催化甲苯的燃烧性能 [J]. *环境工程学报*, 2012,34(12):03-06.
- [18] Casagrande L, Lietti L, Nova I, et al. SCR of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts: reactivity and redox behavior [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999,22(1):63-77.
- [19] Huang Q Q, Xue X M, Zhou R X. Catalytic behavior and durability of CeO<sub>2</sub> or/and CuO modified USY zeolite catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011,344(1/2):74-82.
- [20] 秦昆,刘善堂. 钨对 VOx/TiO<sub>2</sub> 催化燃烧氯苯的作用 [J]. *工业催化*, 2012,20(6):0015-0019.
- [21] 许波连,范以宁,刘浏,等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面钒物种的分散状态和催化性能 [J]. *中国科学*, 2002,3203(2):35-0242.
- [22] Wang C, Yang S, Chang H, et al. Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>: Acidity, surface species and catalytic activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225:520-527.
- [23] Wu M, Dai Q G, Wang X Y. Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VOx/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2012,18:72-75.
- [24] Wang X Y, Qian K, Dai Q G, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnOx-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009,86(3/4):166-175.
- [25] Zhang D H, Li X J, Xu L Y, et al. Investigations into the C<sub>4</sub>olefin metathesis over Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effects of support nature and pretreatment conditions on the product distribution [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014,472:92-100.
- [26] Pinard L, Mijoin J, Ayrault P, et al. On the mechanism of the catalytic destruction of dichloromethane over Pt zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005,51(1):1-8.
- [27] Albonetti B, Mengou J, Scirè S, et al. The role of acidity in the decomposition of 1,2-dichlorobenzene over TiO<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 341(1/2):18-25.
- [28] Dai Q G, Bai S X, Wang X Y, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012,126:64-75.
- [29] 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.
- [30] Gannoun C, Delaigle R, Eloy P, et al. Sol-gel derived V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> mesoporous materials as catalysts for the total oxidation of chlorobenzene [J]. *Catalysis Communications*, 2011,15(1):1-5.
- 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,发表论文 50 余篇。