

文章编号: 0253-2409(2013)12-4525-07

Cu - V - O 氧化物催化燃烧甲苯的活性和抗硫性

黄海凤¹, 孔娴鹂¹, 吴婷婷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 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备一系列不同 Cu/V 比例的 Cu - V - O 催化剂, 利用 XRD、BET、H₂-TPR 等手段对催化剂进行了表征, 并考察其催化燃烧甲苯的活性和抗硫性。结果表明, 适量的 Cu 掺杂会提高催化剂比表面积, 而且 Cu - V 可以形成 Cu₃V₂O₈ 晶型结构, 使 V₂O₅ 晶格氧活动增加, 提高催化剂氧化-还原能力。其中, Cu_{0.15}V_{0.85} 催化剂表现出最佳的活性和抗硫性; 通过 TiO₂ 负载可以进一步提高催化剂对甲苯的催化燃烧活性和抗硫性。

关键词: Cu/V; 甲苯; 催化燃烧; 抗硫性; TiO₂ 负载

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Activity and sulfur resistance of Cu - V - O oxide catalysts for toluene combustion

HUANG Hai-feng¹, KONG Xian-xian¹, WU Ting-ting¹, LU Han-feng²

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

Abstract: A series of Cu - V - O oxide catalysts with different Cu - V molar ratios were prepared by the sol-gel method. The catalysts were characterized by means of XRD, BET and H₂-TPR. The catalytic activity and sulfur resistance for toluene combustion were tested. The results indicated that Cu₃V₂O₈ crystal structure was formed in the catalyst, which improved the lattice oxygen in the structure of Cu-doped catalysts and increased the surface area, leading to better re-dox-ability of the catalysts. The Cu_{0.15}V_{0.85} catalyst showed the best activity and sulfur resistance. The loading of TiO₂ can significantly improve the catalytic combustion activity and sulfur resistance of the mixed oxide catalysts.

Key words: Cu/V; toluene; catalytic combustion; sulfur resistance; TiO₂-loaded

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]。催化燃烧法被认为是消除 VOCs 最有效的方法之一,该技术的核心是高效催化剂的开发^[2-4]。在实际工业处理中,VOCs 气体含有硫化物,这些物质的存在会引起催化剂中毒,破坏催化剂的活性组分,从而降低催化剂的催化活性^[5,6]。负载型贵金属催化剂一直以来被认为是消除 VOCs 污染最有效的催化剂之一^[7,8],它具有起燃温度低、活性高、易回收等优点,但因其存在资源稀缺、价格昂贵、抗毒性差等缺点,限制了其更广泛的应用^[9-11]。近年来,V₂O₅/TiO₂ 催化剂在处理 NO_x 和 CVOCs 的研究中得到广泛的关注^[12-16]。通过前期的研究发现^[17-19],V₂O₅/TiO₂ 催化剂是一种低成本、化学性能稳定的催化剂,但同时存在反应速率低、低温催化活性差等问题。

通过对 Cu-Mn 催化剂体系的研究发现^[20,21],Cu-Mn 复合氧化物比单组分催化剂有更高的活性,掺杂适量的 CuO 会使 CeO₂、MnO_x 等催化剂催化氧化能力提高。另外,研究结果也发现,适量 Cu 的加

入对于促进晶格氧的活化、起燃温度的降低和活性组分的分散,以及提高催化剂耐热性等均有良好的作用^[22]。基于这一思路,本实验通过在 VO_x 催化剂中掺杂少量 Cu 的方式,提高催化剂对芳烃类 VOCs 的吸附活化能力。同时,也希望掺杂的 Cu 离子进入到 V-O 氧化物晶相的晶格,从而增加氧化物催化剂的缺陷位,提高氧传输能力。

实验通过溶胶-凝胶法制备了不同 Cu/V 比例的 Cu - V - O 催化剂,通过浸渍法制备了不同负载量的 Cu - V/TiO₂ 催化剂,并考察了负载量对甲苯的催化燃烧活性和抗硫性的影响。采用 XRD、BET、H₂-TPR 等手段对催化剂进行表征,分析和讨论了催化剂结构和性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

图 1 为实验装置示意图。采用溶胶-凝胶法制备 Cu_xV_{1-x}(x=0、0.15、0.5、0.85、1) 催化剂。按一定比例将硝酸铜、偏钒酸氨配成混合溶液,加入与金

收稿日期: 2013-04-12; 修回日期: 2013-08-01。

联系作者: 卢晗锋, E-mail: luhf@zjut.edu.cn。

属离子等物质的量的柠檬酸,搅拌溶解,然后放入70℃水浴中搅拌,缓慢蒸发水分,直到溶液成为凝胶。凝胶在110℃干燥10h,然后在450℃条件下焙烧3h,碾碎后得到粉末状成品催化剂。

负载型 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ (负载量分别为1%、5%、10%、50%) 催化剂采用浸渍法制备。以硝酸铜、偏钒酸氨为原料,配制成 Cu/V 物质的量比为 0.15:0.85 的混合溶液,然后加入适量的二氧化钛粉末载体均匀混合,在70℃水浴中用旋转蒸发器将水分蒸干得固体样品。样品在110℃下干燥10h,450℃下焙烧3h制得催化剂,催化剂标记为 $x\text{-Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$, x 表示负载量(%)。

1.2 催化剂的表征

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 (Ni 滤波、Cu $K\alpha$ 源)。管电压 40 kV,管电流 50 mA, $10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。

BET (Specific Surface Area) 测试采用 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪,吸附测定之前,样品于 250℃ 下真空脱气 3 h,在液氮温度 (-196°C) 进行氮气吸附-脱附。

H_2 -TPR 实验在 FINESORB-3010 程序升温化学吸附仪上进行,催化剂用量为 0.1 g,石英反应管置于 He 气氛中 400℃ 下吹扫 2 h,之后降至 50℃,再通入 H_2 (Ar 32 mL/min, H_2 8 mL/min),并以 10 K/min 升温至 900℃,尾气采用 TCD 检测信号,TCD 温度 60℃。

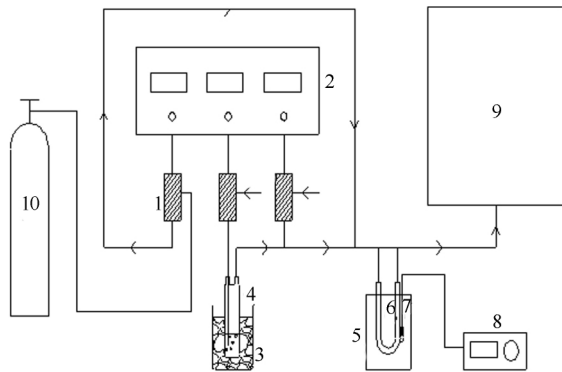


图1 实验装置示意图

Figure 1 Flow chart of the experimental apparatus

- 1: mass flow controller; 2: mass flow controller;
3: ice-water bath; 4: saturator; 5: furnace; 6: reactor;
7: thermocouple; 8: temperature controller;
9: gas chromatography; 10: gas cylinder (air)

1.3 催化剂的活性评价

甲苯催化燃烧测试在常压连续流动气固反应装

置上进行。反应管内径 6 mm,催化剂用量为 0.15 g,并用 1.5 g 石英砂稀释。有机气体发生器置于冰水混合物 (0°C) 中,甲苯进料浓度 $8000\text{ mg}/\text{m}^3$,反应空速 (GHSV) 控制在 $50000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,反应气氛为甲苯-空气混合气。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱仪六通阀直接进样在线检测,采用 HP5 型毛细管柱, FID 检测器。空白实验显示 400℃ 时甲苯转化率小于 3%。

2 结果与讨论

2.1 Cu-V-O 催化剂的活性评价

图 2 为不同 Cu/V 比催化剂对甲苯的催化燃烧性能。由图 2 可知,催化燃烧甲苯的活性次序为 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85} > \text{Cu}_{0.85}\text{V}_{0.15} > \text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5} > \text{CuO}_x > \text{VO}_x$, 相比于单一金属氧化物, Cu-V-O 催化剂的催化性能都有所提高。 VO_x 催化剂在 400℃ 才开始起燃 (转化率为 50% 的反应温度), 完全燃烧温度 (转化率大于 99% 的反应温度) 则要大于 500℃。掺杂少量 Cu 后, $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 在 300℃ 就起燃, 360℃ 就能完全燃烧, 这说明掺杂少量 Cu 后, Cu-V-O 催化剂的低温催化活性得到提高。

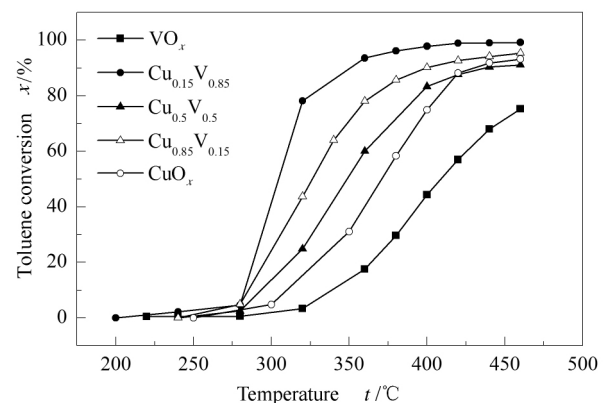


图2 不同 Cu/V 比催化剂的甲苯燃烧曲线

Figure 2 Light-off curves of toluene catalytic combustion on Cu-V-O oxide catalysts
toluene = $8000\text{ mg}/\text{m}^3$; WHSV = $50000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

2.2 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性评价

前期研究发现^[23],用 TiO_2 作载体的催化剂具有低温活性好、热稳定性佳、抗中毒性强等特点,且 TiO_2 对硫化物有较好的吸附性能,本身拥有良好的脱硫活性^[24]。为进一步提高 Cu-V-O 催化剂的催化活性和抗硫性,实验选用比表面积 $80 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 的 TiO_2 粉末作为载体,制备了 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂 (负载量分别为 1%、5%、10%、50%、100%),其中,100% 负载量即为纯 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化

剂。图 3 为经过 450 °C 焙烧,不同负载量的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂的甲苯催化燃烧活性。

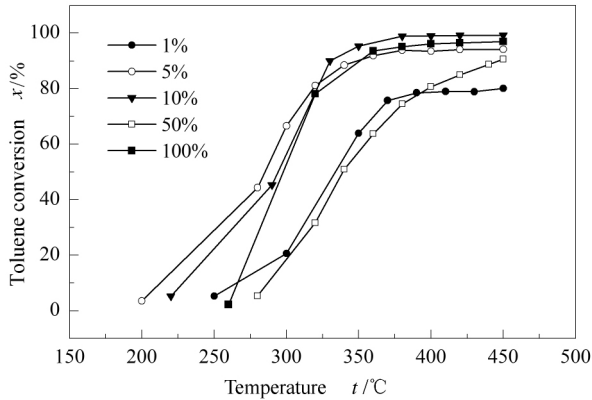


图 3 不同负载量 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂的甲苯燃烧曲线
Figure 3 Light-off curves of toluene catalytic combustion on different loading $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ catalysts
toluene = 8 000 mg/m³; WHSV = 50 000 mL·g⁻¹·h⁻¹

由图 3 可知,在负载型 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂中,5%和10%的负载量对甲苯的催化活性有所提高,其中,10%为最佳负载量。10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂对甲苯的完全燃烧温度为 350 °C,相比于纯 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 降低了 10 °C。1%和50%的负载量对甲苯催化活性并没有提高,其中,1% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 活性最差,这可能是因为活性组分没有完全覆盖形成有催化活性的单分子层,活性中心较少,导致反应气氛的吸附量减少,进而影响甲苯反应速率和活性。50% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂活性也出现明显下降,这可能是因为氧化物大量的形成堵塞了催化剂的微孔道或者载体发生改变,最终造成催化剂活性下降。因此,在该催化反应中是铜钒和载体 TiO_2 共同作用参与催化反应过程,其中,10%为最佳负载量,载体 TiO_2 的加入,能提高 Cu-V-O 催化剂对甲苯的催化活性。

2.3 Cu-V-O 催化剂的表征

2.3.1 XRD 表征

图 4 为不同 Cu/V 比的 Cu-V-O 催化剂、纯 V_2O_5 和 CuO 催化剂的 XRD 谱图。由图 4 可知, Cu-V-O 催化剂的 XRD 谱图中出现了新的 Cu-V 晶相结构,在 $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ 催化剂中以 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 晶相结构存在,在 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂中以 V_2O_5 和 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 两种晶相结构存在。然而,在 Cu-V-O 催化剂中都未发现 CuO 的衍射峰,这可能是因为掺杂的少量 Cu 与 V 相互作用,掺杂的 Cu 离子高度分散在 Cu-V 新晶相结构体相中或进入 V_2O_5 晶格而导致。

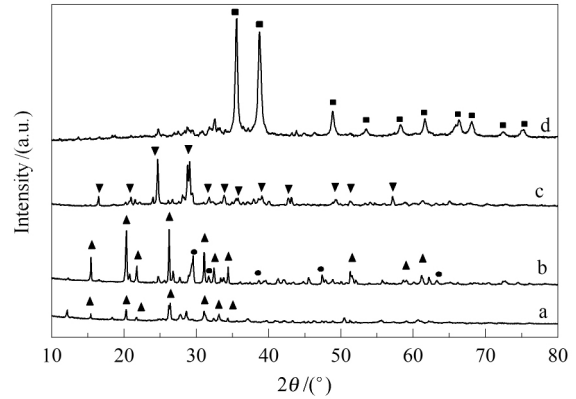


图 4 不同 Cu/V 比催化剂的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of Cu-V-O oxide catalysts
a: VO_x ; b: $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$; c: $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5}$; d: CuO_x
▼: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; ●: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$; ■: CuO ; ▲: V_2O_5

2.3.2 BET 表征

图 5 为不同 Cu/V 比催化剂的比表面积,由图 5 可知,掺杂 Cu 之后 Cu-V-O 催化剂的比表面积比单一金属氧化物催化剂 (CuO_x 和 VO_x) 都要高。纯 VO_x 的比表面积为 1.7 m²/g、 CuO_x 为 1.8 m²/g,其中, $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂的比表面积最大,可达 7.5 m²/g,较 CuO_x 、 VO_x 催化剂提高了约 6 m²/g。

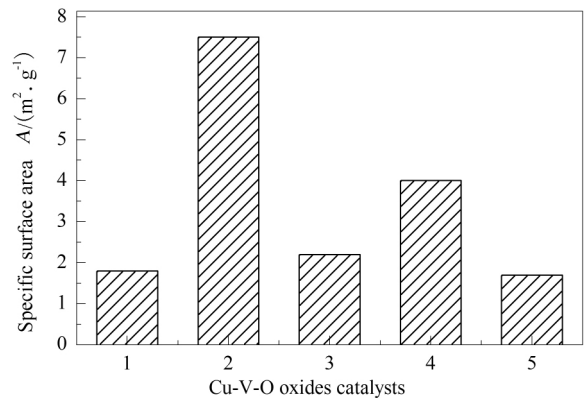


图 5 不同 Cu/V 比催化剂的比表面积

Figure 5 Specific surface areas of Cu-V-O oxide catalysts

1: CuO_x ; 2: $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$;
3: $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5}$; 4: $\text{Cu}_{0.85}\text{V}_{0.15}$; 5: VO_x

这表明, Cu 的掺杂能提高催化剂的分散性,从而增加催化剂的比表面积。另外,根据 XRD 谱图显示,只有在 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂中出现 V_2O_5 和 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 两种晶型结构,这对于催化剂的比表面积的增加有很大的促进作用,在 Luz 等^[25]的研究中,也发现了类似的规律。因此, $\text{Cu}:\text{V}=0.15:0.85$ 为最优量比例。最优量铜氧化物的添加,通过 Cu-V 之间的协同作用,使得催化剂的比表面积增加,进而使得 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂表面吸附气体分子能力增

强,有利于甲苯催化燃烧,从而提高该催化剂的低温活性。

2.3.3 H_2 -TPR 表征

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^[26]。图6为各种催化剂的 H_2 -TPR 谱图。纯 CuO_x 催化剂只在低温 220 °C 处出现单一还原峰,归属为 CuO 还原成 Cu ^[27,28]。 VO_x 有两个还原峰,第一个还原峰可归属为 V_2O_5 还原成 V_6O_{13} ,第二个还原峰出现在 690 °C 处,归属为 V_6O_{13} 还原成 V_2O_4 ^[29,30]。由图6可知,相比于 VO_x , $Cu-V-O$ 催化剂的还原峰位置都向低温处发生了不同程度的平移,且随着 Cu 组分含量增高,平移的程度增大。这表明掺杂的 Cu 与 V 之间存在相互作用, Cu 的掺入使得催化剂的氧化-还原性得到一定程度的提高,这种现象文献^[20,21]也有报道,适量 Cu 的加入可以促进晶格氧的活化。

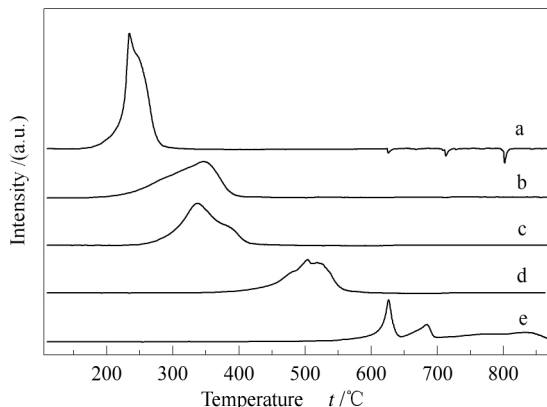


图6 不同 Cu/V 比催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 6 H_2 -TPR patterns of $Cu-V-O$ oxide catalysts (450 °C)

a: CuO_x ; b: $Cu_{0.85}V_{0.15}$; c: $Cu_{0.5}V_{0.5}$; d: $Cu_{0.15}V_{0.85}$; e: VO_x

2.4 抗硫性测试

温度为 350 °C, SO_2 浓度 30 mg/m^3 时, $Cu-V-O$ 催化剂对催化燃烧含硫甲苯的情况见图7。 $Cu-V-O$ 催化剂对含硫甲苯的转化率根据 Cu/V 比呈现一定规律,其中, $Cu_{0.5}V_{0.5}$ 、 $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 、 VO_x 催化剂的抗硫性较好,甲苯的转化率基本不变,而 $Cu_{0.85}V_{0.15}$ 和 CuO_x 催化剂随着反应时间的延长,甲苯转化率均出现明显的下降。

不同 Cu/V 比催化剂通过 XRD 表征分析,均出现铜钒晶相,含有 CuO 、 $Cu_2V_2O_7$ 、 $Cu_3V_2O_8$ 等三种晶型。抗硫性的好坏与 $Cu-V$ 催化剂形成的晶型种类有关, $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 催化剂在 SO_2 存在时仍保持活

性的主要原因是形成了 $Cu_3V_2O_8$ 晶型结构。鲁文质等^[31]研究发现铜钒复合催化剂中, $Cu_3V_2O_8$ 独特晶型的形成明显增强了催化剂的抗硫性能。

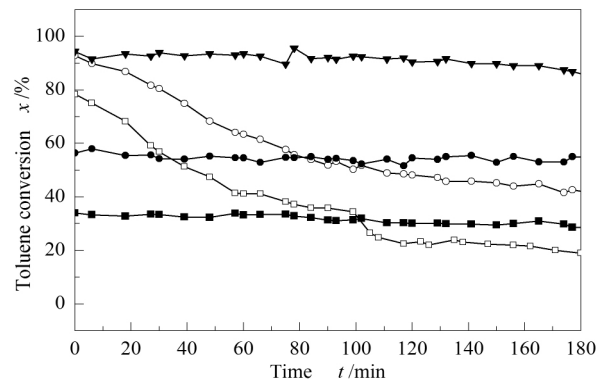


图7 不同 Cu/V 比催化剂对含 SO_2 甲苯燃烧性能测试

Figure 7 Catalytic activities of $Cu-V-O$

oxide catalysts on stream of sulfur-containing toluene

$SO_2 = 30 mg/m^3$; toluene = 8 000 mg/m^3

WHSV = 50 000 $mL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$; $t = 350 °C$

□: CuO_x ; ○: $Cu_{0.85}V_{0.15}$;

●: $Cu_{0.5}V_{0.5}$; ▼: $Cu_{0.15}V_{0.85}$; ■: VO_x

对催化剂 $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 在 SO_2 作用 3 h 前后的 XRD 分析见图8。由图8可知, $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 催化剂的晶相结构没有发生变化,29°、32°、48°、63° 处的 $Cu_3V_2O_8$ 衍射峰仍然存在,且没有新的衍射峰生成,也就是说, SO_2 的存在并没有破坏 $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 催化剂的晶体结构。由此可知, $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 催化剂拥有较强的抗硫性,在 SO_2 存在的情况下,仍能保持良好的催化活性,这与催化剂 $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 的抗硫性测试结果相一致。

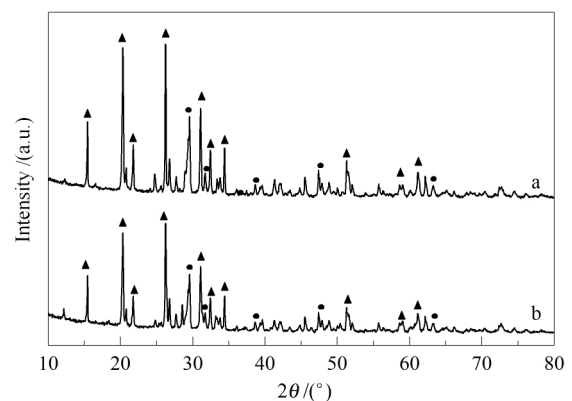


图8 $Cu_{0.15}V_{0.85}$ 催化剂 SO_2 作用前后的 XRD 谱图

Figure 8 XRD patterns of $Cu-V-O$

oxide catalysts before and after reaction

a: $Cu_{0.15}V_{0.85}$ catalyst before reaction;

b: $Cu_{0.15}V_{0.85}$ catalyst after reaction

▲: V_2O_5 ; ●: $Cu_3V_2O_8$

图 9 为不同负载量 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂催化燃烧含硫甲苯的抗硫性, 温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, SO_2 浓度 $30\text{ mg}/\text{m}^3$ 。由图 9 可知, 负载型 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性曲线稳定, 转化率基本保持不变, 而纯的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂在 SO_2 作用 2 h 后, 慢慢开始失活, 转化率下降约 10%, 这就说明负载型 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性比 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂要好, TiO_2 载体能很好地提高催化剂的稳定性。同时, 由于 TiO_2 载体本身拥有较强的抗硫性, 能有效吸附 SO_2 , 使得铜钒催化剂中的活性组分不易与 SO_2 反应, 从而起到了一个良好的抗硫作用。

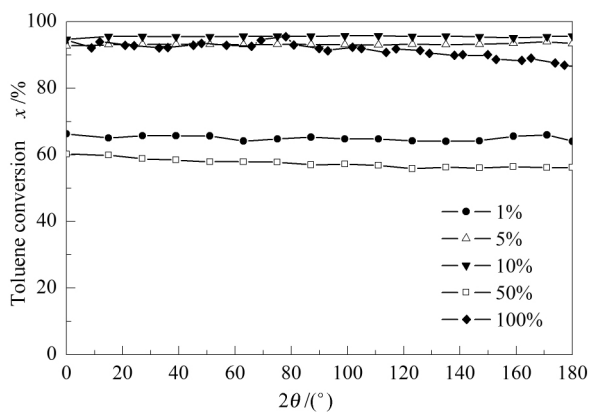


图 9 不同负载量 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂对含 SO_2 甲苯的燃烧性能测试

Figure 9 Catalytic activities of different loading $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ catalysts on stream of sulfur-containing toluene $\text{SO}_2 = 30\text{ mg}/\text{m}^3$; toluene = $8\ 000\text{ mg}/\text{m}^3$; WHSV = $50\ 000\text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; temperature = $350\text{ }^\circ\text{C}$

反应温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, SO_2 进口浓度分别为 30 、 90 、 180 、 $300\text{ mg}/\text{m}^3$ 的条件下, 负载量为 10% 的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂催化燃烧甲苯的稳定性见图 10。由图 10 可知, 负载量 10% 的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂拥有较强的抗硫性, SO_2 浓度从 $30\text{ mg}/\text{m}^3$ 提高到 $300\text{ mg}/\text{m}^3$ 时 3.5 h 后甲苯的转化率仍能维持在 84% 以上。实验发现, 随着 SO_2 通气时间的延长, 甲苯的转化率呈现出不同程度的下降, SO_2 浓度越大, 下降程度越大。这也说明了 SO_2 的浓度越高, 越容易与催化剂的活性组分结合, 从而抑制催化剂的催化活性。

图 11 为反应温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 负载量为 10% 的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 SO_2 浓度为 $30\text{ mg}/\text{m}^3$ 的催化燃烧甲苯的稳定性。由图 11 可以看出, 该催化剂表现出较好的活性、抗硫性及稳定性, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 对甲苯完全燃烧, 并且在 50 h 之内反应活性基本保持不变。

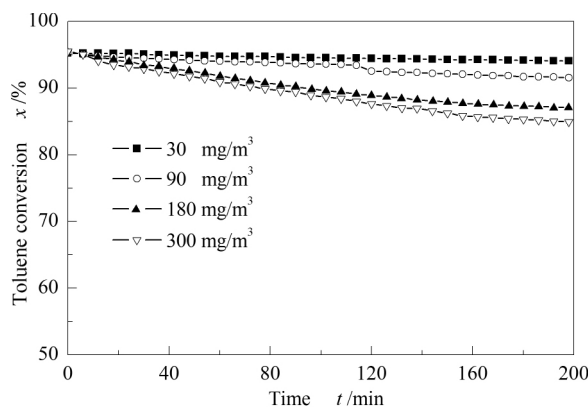


图 10 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂在不同 SO_2 浓度下的催化燃烧甲苯稳定性

Figure 10 Stability of 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ catalysts at different SO_2 concentrations toluene = $8\ 000\text{ mg}/\text{m}^3$; WHSV = $50\ 000\text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; temperature = $350\text{ }^\circ\text{C}$

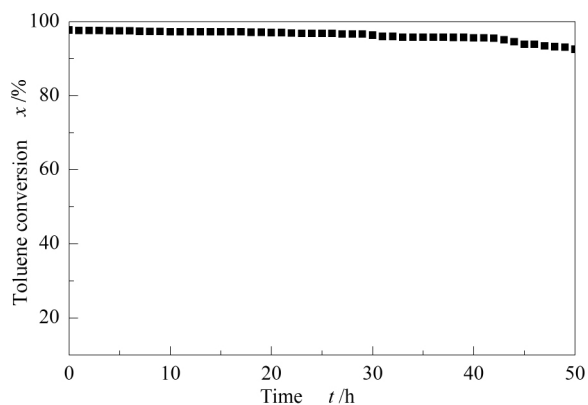


图 11 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂处理含硫甲苯的稳定性

Figure 11 Stability of 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ catalysts on stream of sulfur-containing toluene $\text{SO}_2 = 30\text{ mg}/\text{m}^3$; toluene = $8\ 000\text{ mg}/\text{m}^3$; WHSV = $50\ 000\text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; temperature = $350\text{ }^\circ\text{C}$

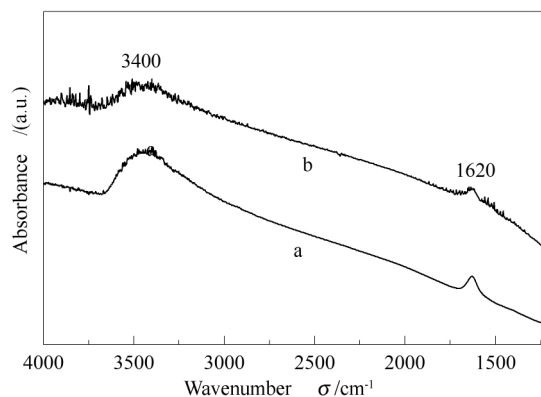


图 12 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂 SO_2 作用前后的红外光谱图

Figure 12 FT-IR spectra of 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ catalysts before and after reaction a: 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ before reaction; b: 10% $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ after reaction

催化剂 $10\% \text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 在 SO_2 作用 50 h 前后的红外光谱图见图 12。由图 12 可知, 催化剂在抗硫性测试前后并没有发生明显变化, 也没有检测到硫酸根的存在。这就说明在 SO_2 存在条件下, 催化剂表面并未受到影响, 也没有在催化剂表面生成硫酸盐而影响其催化活性, 该催化剂具有良好的抗硫性。

3 结论

以溶胶-凝胶法制备 $\text{Cu}-\text{V}-\text{O}$ 催化剂, 实验结果表明, 适量的 Cu 掺杂会活化晶格氧, 并使比表面积增加, 提高了催化剂的氧化-还原能力。其中, $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化燃烧甲苯的活性和抗硫性最佳, 催化

剂主要活性组分为 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。

采用浸渍法制备的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂中, 10% 铜负载量表现出最好的活性和稳定性。负载型 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂比纯 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$ 催化剂呈现更好的抗硫性, 在低浓度 SO_2 存在情况下不易失活。

对不同硫浓度测试, SO_2 浓度越大, 甲苯转化率下降趋势越明显。负载量 10% 的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂可承受 $300 \text{ mg}/\text{m}^3$ 浓度的 SO_2 冲击。 SO_2 浓度为 $30 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的情况下, 负载量为 10% 的 $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}/\text{TiO}_2$ 催化剂能于 350°C 对甲苯实现完全燃烧, 并且在 50 h 之内, 活性基本保持不变。

参考文献

- [1] QU Z P, BU Y B, QIN Y, WANG Y, FU Q. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **132-133**: 353-362.
- [2] AZALIM S, BRAHMI R, AGUNAOU M, BEURAIN A, GIRAUDON J M, LAMONIER J F. Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation[J]. Chem Eng J, 2013, **223**: 536-546.
- [3] MAUPIN I, PINARD L, MIJOIN J, MAGNOUX P. Bifunctional mechanism of dichloromethane oxidation over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: CH_2Cl_2 disproportionation over alumina and oxidation over platinum[J]. J Catal, 2012, **291**: 104-109.
- [4] 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): 947-952. (YU Hong-min, LU Han-feng, CHEN Yin-fei. Influence of doped Pt on catalytic combustion performance of Cu-Mn-Ce oxide catalysts[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, **62**(4): 947-952.)
- [5] 吴婷婷, 卢晗锋, 黄海凤. 钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的硫中毒机制及中毒催化剂的再生研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(9): 54-57. (WU Ting-ting, LU Han-feng, HUANG Hai-Feng. Research on the poisoning mechanism of perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst by SO_2 and poisoned catalyst regeneration[J]. Environmental Pollution and Control, 2011, **33**(9): 54-57.)
- [6] 王锐刚, 张传义, 张雁秋. 利用活性炭纤维吸附废水中 CCl_4 的试验研究[J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2008, **28**(1): 12-15. (WANG Rui-gang, ZHANG Chuan-yi, ZHANG Yan-qiu. Experimental study on adsorption of carbon tetrachloride in wastewater on activated carbon fiber[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science, 2008, **28**(1): 12-15.)
- [7] JIN L Y, HE M, LU J Q, LUOM F, GAO L B, HE J. Palladium catalysts supported on novel $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}$ washcoats for toluene catalytic combustion[J]. J Rare Earth, 2008, **26**(4): 614.
- [8] SAQER S M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Catalytic activity of supported platinum and metal oxide catalysts for toluene oxidation[J]. Top Catal, 2009, **52**(5): 517-527.
- [9] LU H F, ZUOU Y, HAN W F, HUANG H F, CHEN Y F. High thermal stability of ceria-based mixed oxide catalysts supported on ZrO_2 for toluene combustion[J]. Catal Sci Technol, 2013, **3**(6): 1480-1484.
- [10] 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]. J Rare Earth, 2011, **29**(9): 855-860.
- [11] QJALA S, LASSI U, HARKONEN M, MAUNULA T, SILVONEN R, KEISKI R L. Durability of VOC catalysts in solvent emission oxidation[J]. Chem Eng J, 2006, **120**(1): 11-16.
- [12] 唐富顺, 庄柯, 杨芳, 杨利利, 许波连, 邱金恒, 范以宁. 负载型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表面分散状态和性质对氨选择性催化还原 NO 性能的影响[J]. 催化学报, 2012, **33**(6): 933-940. (TANG Fu-shun, ZHUANG Ke, YANG Fang, YANG Li-li, XU Bo-lian, QIU Jin-heng, FAN Yi-ning. Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, **33**(6): 933-940.)
- [13] 陈志航, 晏萍, 唐志雄, 岑超平, 陈定盛, 方平, 罗建中. $\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 催化剂中低温选择性催化 NO_x 还原研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(4): 469-474. (CHEN Zhi-hang, YAN Ping, TANG Zhi-xiong, CEN Chao-ping, CHEN Ding-sheng, FANG Ping, LUO Jian-zhong. Selective catalytic reduction of NO_x on $\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuO}/\text{TiO}_2$ catalyst at middle-low temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(4): 469-474.)
- [14] BERTINCHAMPS F, TREINEN M, ELOY P, DOS SANTOS A M, MESTDAGH M M, GAIGNEAUX E M. Understanding the activation mechanism induced by NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **70**(1/4): 360-369.
- [15] 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 $\text{VO}_x/$

- TiO₂ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **66**(1/2): 10-22.
- [16] DAI Y, WANG X Y, DAI Q G, LI D. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **111-112**: 141-149.
- [17] 黄海凤, 朱冰春, 卢晗锋. 气相催化氧化法烟酸的绿色合成研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2004, **18**(3): 334-338.
(HUANG Hai-feng, ZHU Bin-chun, LU Han-feng. Study on green synthesis of nicotinic acid by gas-phase catalytic oxidation [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2004, **18**(3): 334-338.)
- [18] 黄昌斌. 矾磷复合氧化物为催化剂氨氧化 3-甲基吡啶制烟腈的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2000.
(HUANG Chang-bin. Vanadium phosphorus composite oxide catalyst for ammonia oxidation 3-picoline to 3-cyanopyridine [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2000.)
- [19] 袁伟杰, 卢晗锋, 张波, 陈银飞. 铬掺杂对 V₂O₅/TiO₂ 催化氧化 3-甲基吡啶合成烟酸性能的影响 [J]. *分子催化*, 2011, **25**(4): 322-327.
(YUAN Wei-jie, LU Han-feng, ZHANG Bo, CHEN Yin-fei. Influence of Cr doping on catalytic and oxidation performance of 3-picoline to nicotinic acid on V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2011, **25**(4): 322-327.)
- [20] 邓丽杰, 陈平, 楼辉, 郑小明. 铜掺杂 Mn-Ce-O 固溶体催化剂用于甲醛催化燃烧的性能研究 [J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2011, **38**(4): 424-427.
(DENG Li-jie, CHEN Ping, LOU Hui, ZHENG Xiao-ming. Catalytic combustion of formaldehyde over Cu-doped Mn-Ce-O solid solution catalysts [J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2011, **38**(4): 424-427.)
- [21] 邓丽杰. Cu 掺杂的 Mn-Ce-O 固溶体催化剂用于甲醛催化燃烧的性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
(DENG Li-jie. Catalytic combustion of formaldehyde over Cu-doped Mn-Ce-O solid solution catalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.)
- [22] SPECORHIA S, FINOCCHIO E, BUSCA G, SARACORO G, SPECCHIA V. Effect of S-compounds on Pd over LaMnO₃, 2ZrO₂ and CeO₂·2ZrO₂ catalysts for CH₄ combustion [J]. *Catal Today*, 2009, **143**(1/2): 86-93.
- [23] 姚杰, 仲兆平, 赵金笑. 不同方式合成纳米 TiO₂ 载体在 SCR 脱硝催化剂制备中的应用 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2012, **42**(4): 685-690.
(YAO Jie, ZHONG Zhao-ping, ZHAO Jin-xiao. Nano-TiO₂ prepared from different ways and application in SCR DeNO_x catalyst [J]. *Journal of Southeast University (Science Edition)*, 2012, **42**(4): 685-690.)
- [24] 宋华, 于洪坤, 武显春, 郭云涛. TiO₂-Al₂O₃ 载体的制备及 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上的同时加氢脱硫和加氢脱氮反应 [J]. *催化学报*, 2010, **31**(4): 447-453.
(SONG Hua, YU Hong-kun, WU Xian-chun, GUO Yun-tao. Preparation of TiO₂-Al₂O₃ support and simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation over Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(4): 447-453.)
- [25] LUZ A P, JOAO M S, FERNANDO R R, MARIA F R. Catalytic oxidation of volatile organic compounds with a new precursor type copper vanadate [J]. *Catal Today*, 2008, **133-135**: 502-508.
- [26] SANCIER K M, AOSHIMA A, WISE H. Charge transfer during redox of bismuth molybdate catalysts [J]. *J Catal*, 1974, **34**(2): 257-266.
- [27] ANTUNES A P, SILVA J M, RIBEIRO M F, RIBEIRO F R, MAGNOUX P, GUISET M. 30-P-23-Total oxidation of volatile organic compounds-catalytic oxidation of toluene over CuY zeolites [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **135**: 325.
- [28] DELAHAY G, ENSUQUE E, COQ B, FIGUERAS F. Selective catalytic reduction of nitric oxide by *n*-decane on Cu/sulfated-zirconia catalysts in oxygen rich atmosphere: Effect of sulfur and copper contents [J]. *J Catal*, 1998, **175**(1): 7-15.
- [29] ISRAEL E W, CHEN Y S, JEHNG J M, BRIAND L, TANAKA T. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides [J]. *Catal Today*, 2003, **78**(1/4): 13-24.
- [30] NGUYEN L D, LORIDANT S, LAUNAY H, PIGAMO A, DUBOIS J L, MILLET J M. Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism [J]. *J Catal*, 2006, **237**(1): 38-48.
- [31] 鲁文质, 饶薇薇, 肖文德, 李平, 卢冠中. 铜钒复合氧化物的 NO 催化氧化活性和抗硫性 [J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2001, **22**(2): 172-174.
(LU Wen-zhi, RAO Wei-wei, XIAO Wen-de, LI Ping, LU Guan-zhong. Activity and sulfur-resistant behavior of Cu-V compound oxide catalyst for NO oxidation [J]. *Journal of Ningxia University: Natural Science Edition*, 2001, **22**(2): 172-174.)