

高热稳定性 Cu-Mn-O 催化燃烧催化剂的制备

张燕, 卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 陈银飞*

(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: 采用共沉淀法制备 Cu-Mn-O 前驱体, 以水洗和醇洗的方式去除杂质, 在空气气氛下干燥焙烧获得催化剂. 用 BET、XRD、SEM 对此催化剂的比表面积、晶相结构以及颗粒形貌进行了表征, 并以甲苯催化燃烧为探针反应考察了催化剂的性能. 结果表明, 在 500 °C 焙烧, Cu-Mn-O 催化剂的比表面积可以达到 67.9 m²/g, 颗粒尺寸在 100 nm 左右并高度分散. 与水洗样品相比, 醇洗样品的活性相 CuMn₂O₄ 热稳定性得到较大提高, 经 700 °C 焙烧的 Cu-Mn-O 上甲苯完全燃烧温度降低了 60 °C; 800 °C 焙烧后, 甲苯完全燃烧温度降低了约 50 °C.

关键词: Cu-Mn-O; 乙醇洗涤; 催化燃烧; 甲苯; VOCs

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

工业生产过程排放的可挥发性有机废气(VOCs)是造成大气污染的重要因素之一, 催化燃烧法是去除 VOCs 最有效的方法之一^[1~3]. 与传统的热氧化法相比, 催化燃烧法脱除效率高, 反应温度低, 低能耗, 同时避免了氮氧化物等二次污染物的生成, 是一种环境友好的催化净化技术^[4]. 作为燃烧催化剂, 目前应用最广的是 Pt、Pd 贵金属催化剂(占催化燃烧催化剂用量的 75%)^[5]. 虽然贵金属催化剂有催化活性高、寿命长等优点^[6], 但因价格昂贵, 抗毒性及耐热性差, 限制了其更广泛的应用^[7~8].

研究发现部分非贵金属氧化物催化剂活性可与贵金属相当, 同时具有更好的抗卤、抗硫性, 且价格低廉^[9~10]. 铜与锰的氧化物是关注较多的非贵金属催化剂之一, 在一定条件下可以达到贵金属催化剂的催化性能^[5,11]. 但是铜锰复合氧化物催化剂最大的缺点是热稳定性差, 一般在 700 °C 高温处理后便会导致烧结失活, 因此如何提高热稳定性是当前铜锰催化剂实际应用所要解决的关键问题. 本文采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-O 催化剂前驱体, 考察了水洗和醇洗的方式对 Cu-Mn 催化剂热稳定性的影响, 分析了提高 Cu-Mn 催化剂热稳定性的关键因素.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共沉淀方法制备 Cu-Mn-O 催化剂. 金属硝

酸盐溶液的总浓度为 0.5 mol/L, 其中 Cu²⁺ 和 Mn²⁺ 的摩尔比为 2:1, 沉淀剂选用 0.25 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液^[12]. 硝酸盐溶液滴加到碱液中, 控制滴加速率为每秒 1 滴, 终点 pH 值为 9.0. 得到的悬浮液继续搅拌 1 h, 老化 24 h 后抽滤, 滤饼用去离子水打浆洗涤至无杂质离子存在, 再用无水乙醇打浆洗涤除去水分. 110 °C 下干燥 10 h, 一定温度下焙烧 3 h.

1.2 催化剂表征

样品比表面积在 Micromeritics ASAP2010C 型吸附仪上测定, 样品先在 250 °C 脱水预处理 5 h; 样品的晶相结构在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波, CuK α 辐射源)上测定, 管电压为 45 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围 2 θ = 10 ~ 80°, 步长为 0.04°/s; 晶体的形貌由日本 Hitachi 的 JSM-6301F 型场发射扫描电镜表征, 加速电压 15 kV, 放大倍数为 25000.

1.3 催化剂活性测试

甲苯氧化反应在常压气固相反应装置上进行, 反应管内径为 9 mm, 催化剂用量 0.5 g, 并用 1.0 g 石英砂稀释. 甲苯蒸汽发生器置于冰水混合物(0 °C)中, 甲苯进料浓度为 0.88 vol.%, 反应空速(WHSV)控制在 20 000 h⁻¹, 反应尾气经 Agilent 6 890 N 色谱气动阀直接进样在线分析, 填充柱内担体为硅藻土, 固定液为 DNP, TCD 检测器. 空白试验表明, 当反应温度小于 450 °C 时甲苯转化率小

收稿日期: 2008-03-18; 修回日期: 2008-07-16.

基金项目: 浙江省科技厅重大专项(项目编号 2007C13042).

作者简介: 张燕(1984-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, 陈银飞, 电话: 0571-88320622, Email: yfchen@zjut.edu.cn.

于 3%.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 BET 在制备过程中, 将仅以去离子水洗
涤制得的样品记为 CuMn-A, 先水洗后醇洗制得的
样品记为 CuMn-B.

表 1 示出了所得样品的制备参数和比表面积, 从
表中可以看出, 500 ℃焙烧后, 水洗样品比表面积为

29.1 m²/g, 与文献^[5]中给出的数据(21.7 m²/g)接近,
而醇洗样品比表面积迅速增大, 达到 67.9 m²/g.
700 ℃焙烧后, 水洗与醇洗样品的比表面积均急剧下
降, 其中 CuMn-A-700 的比表面积下降了将近 91%,
CuMn-B-700 下降了 87%, 但 CuMn-B-700 的比表面积
(8.8 m²/g)高于 CuMn-A(2.7 m²/g). 800 ℃焙烧后,
比表面积继续下降, 醇洗样品 CuMn-B-800 比表面积
(2.4 m²/g) 仍然 高于 水洗 样品 CuMn-A-800
(1.6 m²/g).

表 1 催化剂制备参数和比表面积

Table1 The preparation parameters and specific surface area of catalysts

Catalysts	Washing way	Calcination atmosphere	Calcination temperature (℃)	Surface area (m ² /g)
CuMn-A-500	Water-washing	Air	500	29.1
CuMn-A-700	Water-washing	Air	700	2.7
CuMn-A-800	Water-washing	Air	800	1.6
CuMn-B-500	Ethanol-washing	Air	500	67.9
CuMn-B-700	Ethanol-washing	Air	700	8.8
CuMn-B-800	Ethanol-washing	Air	800	2.4

2.1.2 XRD 图 1 是两种方法制备的催化剂在 500
℃、700 ℃及 800 ℃焙烧后的 XRD 图. 从图 1 可以看
出, 500 ℃焙烧后, 两种催化剂均主要由 CuMn₂O₄ 晶
相以及少量的 CuO 晶相构成, 且峰高、峰强度相差
不大. 700 ℃和 800 ℃焙烧后, 晶相未发生变化, 但
信号增强, 峰形变得尖锐, 说明晶粒变大, 比表面积
也急剧下降(见表 1), 这也是高温焙烧后催化剂活性

下降的原因. 同时, 两种催化剂表现出较大的差异.
700 ℃焙烧后, 水洗样品中 CuMn₂O₄ 晶粒急剧增大,
而醇洗样品中 CuMn₂O₄ 晶粒变化不大. 800 ℃焙烧
后, 水洗样品中 CuMn₂O₄ 晶相峰仍较醇洗样品尖锐,
说明醇洗可使 CuMn₂O₄ 晶粒变小. 由此可以推断, 乙
醇洗涤虽然不改变物质的晶相, 但可以提高样品主
晶相 CuMn₂O₄ 的抗烧结能力.

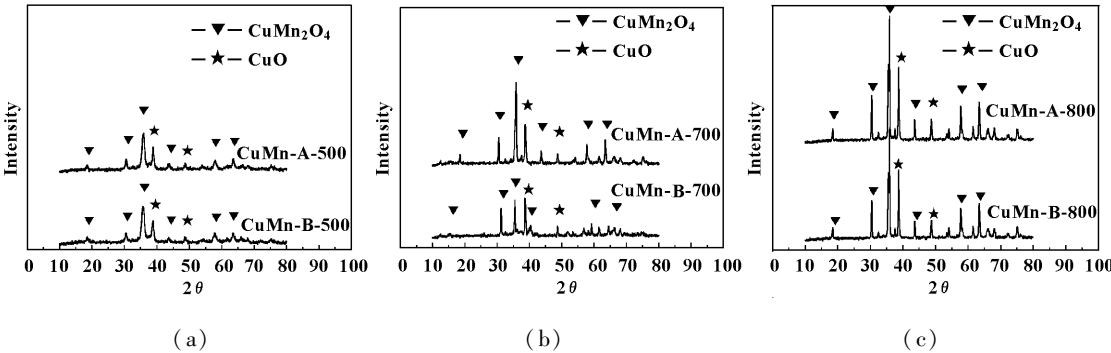


图 1 不同温度焙烧后催化剂的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns of catalysts after calcinations at different temperature

(a) 500 ℃ (b) 700 ℃ (c) 800 ℃

2.1.3 SEM 图 2 给出了两种方法制备的催化剂
在 700℃ 及 800℃ 焙烧后的扫描电镜 (SEM) 图. 从
图中可见, 仅水洗制得的催化剂颗粒较大且团聚现
象明显, 先水洗后醇洗得到的催化剂颗粒明显较小
且分散, 这与 XRD 表征结果一致, 以无水乙醇洗涤
可以有效阻止颗粒的聚集长大, 减轻团聚程度^[13].

其中的原因可能是: 先水洗后用乙醇洗涤沉淀, 乙
醇替代了颗粒表面吸附的水分, 使相邻颗粒表面羟
基和残存水分子之间通过氢键产生的桥联作用减
弱, 从而减轻了颗粒间的团聚. 同时乙醇降低了颗
粒间的表面张力, 使颗粒聚集的拉力减小, 导致颗
粒较分散且比表面积增加.

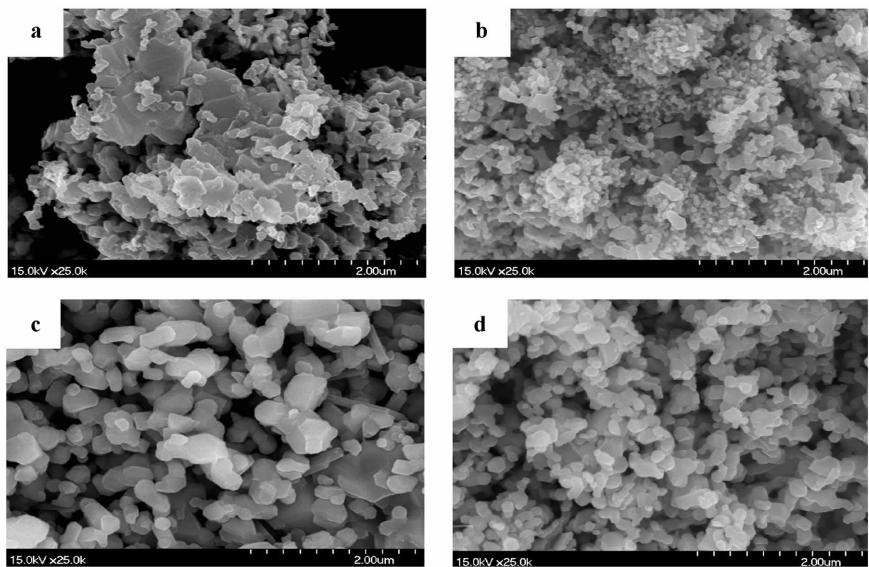


图 2 样品的扫描电镜(SEM)图
Fig.2 The SEM patterns of samples

(a) CuMn-A-700 (b) CuMn-B-700 (c) CuMn-A-800 (d) CuMn-B-800

2.2 催化剂对甲苯的催化燃烧活性

图 3 给出了两种方法制备的 Cu-Mn-O 催化剂前驱体在 500 ℃、700 ℃ 和 800 ℃ 焙烧后对甲苯的催化燃烧活性. 定义甲苯转化率达到 10% 的温度为起燃温度, 达到 99% 的温度为完全燃烧温度. 由图可知, CuMn-B-500 的起燃温度和完全燃烧温度分别为 190 ℃ 和 220 ℃, 比 CuMn-A-500 催化剂起燃温度(200 ℃)和完全燃烧温度(230 ℃)均下降了约 10 ℃, 两者的催化活性相差不大. 而两种方法制备

的前驱体经 700 ℃ 焙烧后的活性表现出较大的差异. 甲苯在 CuMn-A-700 催化剂上 230 ℃ 起燃, 340 ℃ 完全燃烧, 在 CuMn-B-700 催化剂上 230 ℃ 起燃, 280 ℃ 就可以完全转化, 完全燃烧温度降低了 60 ℃. 800 ℃ 焙烧后, 催化剂烧结导致活性继续下降, 但醇洗样品 CuMn-B-800 活性仍明显优于水洗样品 CuMn-A-800, 甲苯完全燃烧温度降低了 50 ℃. 由此可见, 与仅水洗相比, 采用先水洗再醇洗程序制得的催化剂热稳定性得到较大的提高.

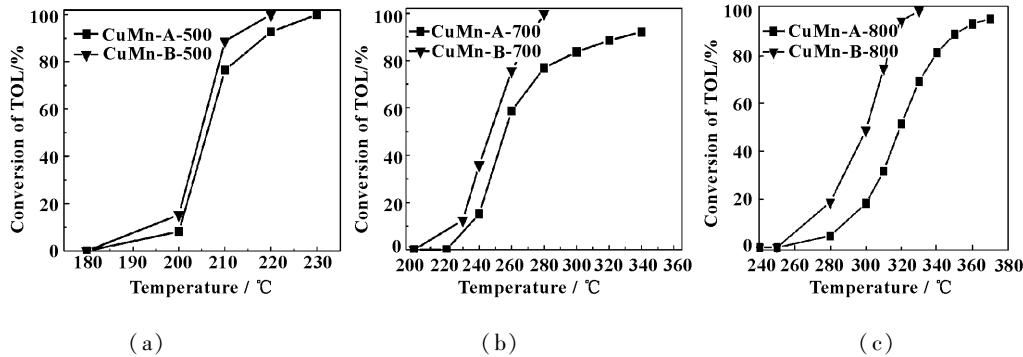


图 3 不同温度焙烧后样品对甲苯的催化活性

Fig.3 The catalytic activity of catalysts after calcinations at different temperature for toluene
(a) 500 ℃ (b) 700 ℃ (c) 800 ℃

结合催化剂的 BET 结果, 500 ℃ 焙烧的两种催化剂比表面积相差较大(分别为 29.1 m²/g 和 67.9 m²/g), 但催化活性相差不大. 而经 700 ℃ 及 800 ℃ 焙烧后, 两种催化剂比表面积虽比较接近(分别为 2.7 m²/g 和 8.8 m²/g, 1.6 m²/g 和 2.4 m²/g),

但催化活性却出现较大差异. 由此表明比表面积不是造成二者活性差异的主要原因. 而根据图 2 的 XRD 结果, 乙醇洗涤使得催化剂活性相 CuMn₂O₄ 的晶粒变小, 分散度增加, 并且减轻了其颗粒间的团聚, 从而可能导致了催化剂活性的提高.

3 结 论

采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-O 催化剂前驱体, 以醇洗的方式去除杂质和水分, 在空气气氛下干燥焙烧. 用乙醇洗涤沉淀, 可改善纳米颗粒的分散性, 使颗粒不易团聚. 与只经水洗的催化剂相比, 700 °C 焙烧后, 醇洗催化剂对甲苯的完全燃烧温度降低了 60 °C, 800 °C 焙烧后, 甲苯的完全燃烧温度仍然降低了 50 °C. CuMn_2O_4 为 Cu-Mn-O 催化剂的活性相, 其晶粒度大小直接影响催化剂催化活性.

参考文献:

- [1] Pereira K K, Hegedus L L. *Catal. Rev.* [J], 1984, **26**: 503 ~ 523
- [2] Li W B, Zhuang M, Xiao T C, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 21 568 ~ 21 571
- [3] Ruben L F, Jose I, Gutierrez-Ortiz, *et al.* *Appl Catal B: Environmental* [J], 2003, **45**: 13 ~ 21
- [4] Xu Quan-ri(许全瑞), Shen Mei-qing(沈美庆), Wang Jun(王 军). *J. Chin Rare Earth* (中国稀土学报) [J], 2003, **21**: 22 ~ 25
- [5] Morales M R, Barbero B P, Cadus L E. *Appl Catal B: Environmental* [J], 2006, **67**: 229 ~ 236
- [6] Takeguchi T, Aoyama S, Ueda J, *et al.* *Topics In Catal* [J], 2003, **23**: 159 ~ 162
- [7] Wei Shi-min(尉士民), Du Fang-lin(杜芳林), Zhang Zhi-kun(张志琨). *Industrial Catalysis*(工业催化) [J], 2003, **11**(1): 31 ~ 36
- [8] Bi Yu-shui(毕玉水), Lv Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol Catal (China)*(分子催化) [J], 2003, **17**(4): 313 ~ 320
- [9] a. Li W B, Chu W B, Zhuang M, *et al.* *Catal Today* [J], 2004, 93 ~ 95: 205 ~ 209
b. Yang Yu-xia(杨玉霞), Xu Xian-lun(徐贤伦), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), *et al.* *J. Mol Catal (China)*(分子催化) [J], 2006, **20**(2): 182 ~ 187
- [10] Zhang Xiao-hong(张晓红), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Dai Ying-ying(戴莹莹), *et al.* *J. Mol Catal (China)*(分子催化) [J], 2007, **21**(1): 75 ~ 78
- [11] Shu Jun(束 骏), Wu Shan-liang(吴善良), Wang Ren(汪 仁). *Chin J. Catal*(催化学报) [J], 1989, **10**(3): 244 ~ 249
- [12] Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, *et al.* *Catal Today* [J], 2007, **119**: 321 ~ 326
- [13] Liu Na(刘 娜), Du Xia-ru(杜霞茹), Yuan Zhong-shan(袁中山), *et al.* *J. Chin Rare Earth*(中国稀土学报) [J], 2005, **23**: 26 ~ 30

Preparation of the High Thermal Stable Cu-Mn-O Catalysts for VOCs Catalytic Combustion

ZHANG Yan, LU Han-feng, HUANG Hai-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei *

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Cu-Mn-O catalyst precursors were prepared through co-precipitation method, washed by water or ethanol to remove impurities, dried and calcined in air. The samples were characterized by BET, XRD and SEM, and their catalytic activity were discussed using toluene catalytic combustion as the probe reaction. The results showed that the specific surface area of Cu-Mn-O catalysts calcined at 500 °C could reach 67.9 m²/g. The particles were about 100 nm and well-dispersed. The XRD showed that CuMn_2O_4 was the active phase of Cu-Mn-O catalysts. Compared with the water-washed samples, the ethanol-washed samples calcined at 700 °C and 800 °C showed high thermal stability, and the total combustion temperature of toluene declined nearly 60 °C and 50 °C respectively.

Key words: Cu-Mn-O; ethanol washing; catalytic combustion; toluene; VOCs