

苯催化燃烧反应 Cu-Mn-Ce-Zr-O 催化剂催化活性的研究

余凤江 张丽丹

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 用共沉淀法合成了铜-锰-铈-锆复合氧化物系列催化剂,用常压气体流动评价装置考查了其对于苯蒸气的催化活性,并根据穿透曲线、XRD衍射对催化剂表面性质进行了分析。结果表明:CeO₂和ZrO₂对以铜、锰氧化物催化剂的催化活性有促进作用。

关键词: 苯; CuO; MnO₂; CeO₂; ZrO₂

中图分类号: O643.361

引言

工业生产过程中产生的易挥发性有机废气(VOC)危害人体健康,必须进行净化处理。催化燃烧法去除VOC,效率高,操作简单,是一种有效的方法。纵观国内外,对催化燃烧法去除VOC所使用的催化剂见报道有以下几个系列:贵金属型催化剂,主要有Pt、Pd、Rh等^[1],此类催化剂催化活性好,但价格昂贵。过渡金属氧化物型催化剂,有铜、锰、铬等的金属氧化物^[2],这类催化剂价格较低,但是此类催化剂活性较低,需加以改进以提高活性。我国盛产稀土,有文献报道,稀土具有较好的储氧功能^[3]。根据这一特性推测:在Cu-Mn复合氧化物催化剂中选择性地加入氧化铈能够提高催化剂的催化活性。因此,笔者研制了铜、锰、铈、锆不同组成的系列复合金属氧化物催化剂,并取得了一定进展。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法合成催化剂样品。首先将反应原料(CeO₂, Zr(OH)₄, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂)按一定配比制成盐溶液,采用氨水作为沉淀剂,在一定的搅拌速度下滴入反应溶液中,调节溶液的pH值为12,老化24 h,过滤,洗涤,在90℃下干燥2 h,在一定温度 t 下焙烧6 h,得到催化剂。

1.2 常压气体流动法测定催化剂对苯蒸气的催化燃烧活性

采用文献[4]中所述的实验装置进行催化剂活性表征。由空气带出苯蒸气在混合器中与空气混合,配成初始浓度为 c_0 的反应物气体,反应物在由程序升温控制温度的反应器内进行催化燃烧反应,同时记录反应温度并检测尾气浓度,当反应气浓度转化率达到50%时,反应体系的温度称为起燃温度,记为 t_1 。当反应气转化率达到95%时,反应体系的温度称为完全燃烧温度,记为 t_2 。此时关闭加热系统,利用反应物自燃所放出的热来维持系统反应温度,并开始记录时间。当尾气浓度与初始浓度相等时,这段时间称为自燃时间。用这三个指标对催化剂的燃烧性能进行对比评价。反应物入口质量浓度为33.1 g/m³,流速为60 mL/min。尾气浓度由日立163型气相色谱(FID)进行检测。

1.3 吸附性能实验

在常温常压下,用颗粒均匀的样品填充固定床反应器,以初始浓度为 c_0 、流速为 v 的反应物通过催化剂床层,记录尾气中反应物浓度随时间的变化规律,当尾气中反应物浓度达到 c_0 时,这段时间称为穿透时间。以催化剂穿透时间评价催化剂的吸附性能。

1.4 XRD实验

利用日本理学X射线衍射仪D/MAX-RB, Cu_{Kα}辐射源,12 kW转靶,分析电压40 kV,150 mA进行XRD测试。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能分析

各样品的穿透曲线如图 1 所示:

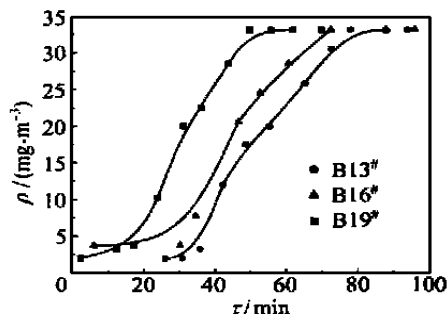


图 1 穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curve

由图 1 表明,13# 样品的穿透时间最长,16# 样品次之,19# 样品最短。13# 催化剂含有氧化铈和氧化锆,16# 催化剂含有氧化铈,可以看出氧化铈和氧化锆的加入改变了催化剂的表面吸附性能,提高了穿透时间。

2.2 活性结果

将合成的一系列催化剂,用常压气体流动评价方法对其进行了评价,得出了几种主要活性指标,结果如表 1。

表 1 不同组成的催化剂起燃温度、完全燃烧温度及自燃时间

Table 1 Burning temperature and self-burning time of catalysts with different compositions

编号	组成	$t_1/$	$t_2/$	自燃时间/h
13#	Cu-Mn-Ce-Zr	170	182	9
16#	Cu-Mn-Ce	186	190	3
19#	Cu-Mn	200	210	1

由表 1 可看出:铜、锰复合氧化物催化剂具有一定的催化活性,但自燃时间较短。在添加氧化铈后,由于氧化铈具有储氧功能,加入后增加了催化剂的吸附氧量,使起燃温度和自燃温度降低,使催化活性均比单纯的过渡金属氧化物催化剂要高。加入氧化锆,由于氧化锆能够增大催化剂的活性组分的分散度,从而延长催化剂的自燃时间。

2.3 XRD 结果分析

对样品进行 XRD 表征,结果如图 2、3、4 所示。从三个图中都可以发现在 $2\theta = 36.4^\circ$ ($d = 2.52$) 附近有一最强衍射峰,其次在 $2\theta = 63.64^\circ$ ($d = 1.47$)、

$2\theta = 57.96^\circ$ ($d = 1.60$) 等有次强衍射峰。查阅标准图谱知: CuMn_2O_4 尖晶石的衍射峰符合以上特征,证明三个样品中均含有 CuMn_2O_4 尖晶石。同时可看出 CuMn_2O_4 尖晶石衍射峰强度由 13#、16#、19# 依次递减,说明 CuMn_2O_4 尖晶石含量依次减少。之所以出现上述结果,原因是 CeO_2 的存在有利于使 CuO 、 MnO_2 生成 CuMn_2O_4 尖晶石。由图 2,在 $2\theta = 28.84^\circ$ ($d = 3.16$) 附近有一强衍射峰,证明了 13# 样品中有 Ce-Zr 氧化物固熔体相存在。结果表明 Ce-Zr 氧化物固熔体较单纯的 CeO_2 更能促进 CuMn_2O_4 尖晶石的形成^[5]。 CuMn_2O_4 尖晶石含量多有利于延长催化剂的自燃时间和增加催化剂的饱和吸附量,也即穿透时间长,催化剂活性越高。

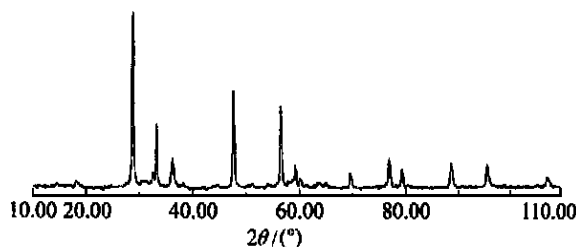


图 2 13# 样 XRD 衍射谱图

Fig. 2 XRD spectrum of 13# catalyst

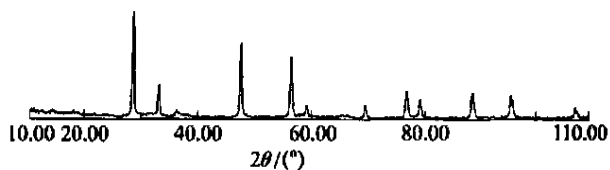


图 3 16# 样 XRD 衍射谱图

Fig. 3 XRD spectrum of 16# catalyst

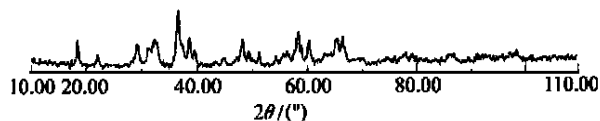


图 4 19# 样 XRD 衍射谱图

Fig. 4 XRD spectrum of 19# catalyst

3 结论

(1) 在铜锰氧化物中加入氧化铈, CeO_2 有储氧功能,能够增加催化剂的储氧量,降低燃烧反应的起燃温度和自燃温度。

(2) ZrO_2 的加入与 CeO_2 的协同作用能够增加

(下转第 72 页)

- In: IEEE international conference on Intelligent Processing Systems. Beijing: sponsored by the IEEE Industrial Electronics Society, 1997. 1327 ~ 1331
- [2] Champagnat R, Estebah P, Pingabld H, et al. Petri net based modeling of hybrid systems. Computers In Industry, 1998, 36: 139 ~ 146
- [3] 袁崇义. Petri 网原理. 北京: 电子工业出版社, 1998
- [4] 大卫·R, 奥兰·H. 佩特利网和逻辑控制器图形表示工具 (GRAFACET). 黄建文, 赵不赓译. 北京: 机械工业出版社, 1996
- [5] 谢东, 韩曾晋. 基于混合 Petri 网的一类混合系统的动态分析. 控制与决策, 1997, 12(5): 542 ~ 547
- [6] 孙增圻. 智能控制理论与技术. 北京: 清华大学出版社, 1997
- [7] Klune M, Krebs V, Lunze J, et al. Qualitative modeling based on rules, Petri nets, and differential equations. Mathematics and Computers in Simulation, 1995, 39: 485 ~ 489
- [8] 何贤会, 高春华, 王慧, 等. 连续过程调度监控的混合 Petri 网建模研究. 信息与控制, 1999, 28(增刊): 10 ~ 14

Modeling based on hybrid Petri net for chemical processes

ZHAO Li-xiong LI Hong-guang

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Regard to the discrete events during the continuous chemical process, a new method of using hybrid Petri net was proposed in this paper. As the mathematical model of the continuous process became more complicated and the objective required more accuracy, the paper introduced hybrid Petri net combining into ANN, and then gave an actual example for detailed analyzing miscellany performances of continuous and discrete events.

Key words: discrete process; continuous process; hybrid Petri net; ANN

(上接第 68 页)

催化剂的自然时间。

(3) CeO_2 及 Ce-Zr 氧化物固熔体均能促进 CuMn_2O_4 尖晶石结构的形成, 提高催化剂催化活性。

参 考 文 献

- [1] 李时遥, 李淑莲. 2 种催化剂在甲苯燃烧反应中的催化性能. 环境科学, 1997, 18(1): 45 ~ 47
- [2] 王建国, 伊玲. 锰-碱金属复合氧化物催化剂. 环境化学, 1985, 4(2): 7 ~ 13
- [3] 邹兴, 卢惠民, 方克明. 变价稀土氧化物对催化剂性能的影响. 稀土, 2000, 21(2): 16 ~ 18
- [4] 束骏, 吴善良, 汪仁. 铜锰氧化物催化甲苯燃烧的作用机理. 催化学报, 1989, 10(3): 244 ~ 249
- [5] 肖莉, 林培琰, 杨志柏, 等. Ce-Zr 固熔体的纯度及其在三效催化剂中的作用. 分子催化, 2000, 14(2): 81 ~ 86

Catalytic oxidation of benzene on Cu-Mn-Ce-Zr-O catalyst

YU Feng-jiang ZHANG Li-dan

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of Cu-Mn-Ce-Zr catalysts were prepared by co-precipitation in this study. The activities of catalysts for the moval effect of benzene were evaluated by a normal pressure gas flowing instrument. According to the breakthrough curve and XRD spectrum, the surface characteristics of catalysts were analysed. The result shows that CeO_2 and ZrO_2 can improve the catalytic activities of Cu-Mn-O catalysts.

Key words: benzene; copper oxide; manganese dioxide; cerium dioxide; zirconium dioxide