



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202308090

中图分类号 X511

文献标识码 A

黄思宁, 卜龙利, 任帅康, 等. CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH 催化剂的制备及微波催化燃烧 VOCs 性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(12): 4076-4087. [HUANG Sining, BO Longli, REN Shuaikang, et al. Preparation and performance of CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH catalyst in microwave catalytic combustion of VOCs[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(12): 4076-4087.]

CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH 催化剂的制备及微波催化燃烧 VOCs 性能

黄思宁¹, 卜龙利^{1,2,3,✉}, 任帅康¹, 赵思蕊¹, 罗梦垚¹, 刘楠¹, 王嘉乐¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055; 3. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

摘要 针对整体式催化剂载体比表面积小和涂层脱落等问题, 采用聚乙二醇 200 (PEG200) 为粘结剂在蜂窝堇青石 (CH) 载体表面涂覆氧化铝 (Al₂O₃) 涂层, 等体积浸渍法制备 CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH 催化剂, 微波催化燃烧 VOCs 以考察其催化性能。结果显示, 当酸铝比 ($n_{H^+}/n_{Al^{3+}}$) 为 0.262 5、 m_{PEG200}/m_{AlOOH} 为 1.5 时, PEG200 与 AlOOH 以氢键连接得到分散度高的铝溶胶, 涂覆煅烧后 PEG 的造孔效应改善了载体形貌, 为活性组分的负载提供了更多附着位点。在甲苯初始质量浓度 1 000 mg·m⁻³ 和处理气量 0.12 m³·h⁻¹ 的实验条件下, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂降解甲苯的 T_{90} 为 200 °C, 比 CuMnCeO_x/CH 和 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(0.0)/CH 催化剂分别降低了 62 °C 和 53 °C。SEM、BET 和 XRD 等表征发现, 片状 γ -Al₂O₃ 涂层增大了载体比表面积和孔容, 活性粒子更均匀地分布于催化剂表面, 为 VOCs 氧化提供更多的有效活性位点; 过渡金属氧化物表面丰富的活性位点和 Cu⁺/Cu²⁺ 与 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 间价态转化产生的氧空穴提高了催化剂的催化活性和 VOCs 的矿化效果。该研究结果可为高活性催化剂的制备及其微波催化燃烧 VOCs 技术应用提供参考。

关键词 氧化铝涂层; 聚乙二醇; CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH 催化剂; 微波催化燃烧; 挥发性有机物

大规模工业发展排放出的大量挥发性有机化合物 (VOCs)^[1] 是形成臭氧和二次有机气溶胶的重要前驱体, 会造成雾霾、光化学烟雾等大气污染^[2]。部分 VOCs 具有刺激性和毒性^[3], 对人体器官和神经系统会造成严重危害。因此, 为落实工业 VOCs 污染减排, 挥发性有机物综合整治工程被列为“十四五”期间我国节能减排综合工作的重点工程^[4]。

催化燃烧是利用催化剂的活化作用在较低温度下将有机物彻底氧化分解的一项高级氧化技术^[5], 其中微波与吸波型催化剂相结合的微波催化燃烧技术因微波热点效应而具有 VOCs 矿化效率高的优点^[6]。因此, 该技术与电加热的结合将成为高效处理工业 VOCs 废气的一项新技术。催化剂是催化燃烧技术的核心。目前, 整体式蜂窝状催化剂因具有机械强度高、气流阻力小和传热传质效率高等优点, 被广泛应用于实际工业 VOCs 废气的催化燃烧。整体式催化剂一般由载体、涂层和活性组分 3 部分构成, 堇青石蜂窝体 (CH) 是目前最常用的催化剂载体, 其价廉、耐高温且结构稳定; 多组分过渡金属氧化物具有催化活性高、抗氯中毒能力强和价格远低于贵金属等优点, 是当前活性组分研究的一大热点。CH 负载 CuMnCeO_x 的整体式催化剂已被课题组证实具有良好的 VOCs 微波催化燃烧活性^[7]。催化剂涂层一般为 TiO₂、CeO₂ 和 γ -Al₂O₃ 等金属氧化物^[8], 起承载和分散活性组分颗粒的作用, 涂层的表面积大小及其与载体结合的牢固度是影响催化剂性能的重要因素。 γ -Al₂O₃ 具有比表面积大和多孔的特性, 是整体式催化剂中最为广泛应用的涂层材料^[9]; 溶胶凝胶法可在低温下制备纳米级均匀高活性 γ -Al₂O₃ 薄膜, 可控易行, 对其理化性质、表面形貌、晶体结构、稳

收稿日期: 2023-08-23; 录用日期: 2023-10-31

第一作者: 黄思宁 (1998—), 女, 硕士研究生, 2192321260@qq.com; ✉通信作者: 卜龙利 (1973—), 男, 博士, 副教授, bolongli@xauat.edu.cn

定性、抗中毒性和助催化作用等方面做了大量研究工作^[10]; 适用于载体的活性涂层, 但制备过程较为繁琐且易发生团聚, 原材料昂贵, 不易实现工业化生产^[11]。目前, 添加粘结剂以提高涂层附着力及均匀性是涂层制备中亟待解决的问题。聚乙二醇 200 (PEG200) 是一种常用的有机粘合剂, 其多羟基结构对铝溶胶分子具有分散性和粘结性, PEG200 粘性和交联作用适中, 对涂层的均匀性和结合性有良好的作用。田久英等^[12]发现在溶胶中添加小分子量的 PEG 所制备的溶胶粒径小、涂层均匀、附着牢固且比表面积大, 然而有机粘合剂在涂层中的作用机理及对催化剂结构与催化活性的影响尚有待进一步探究。

本研究在堇青石载体表面涂覆牢固的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层, 以 PEG200 为粘合剂来优化铝溶胶制备参数, 探究 PEG200 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层中的作用机理及对 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 催化剂结构和催化性能的影响, 以期为高性能催化剂的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

堇青石蜂窝体 (100 mm×100 mm×50 mm), 沧州合程环保设备有限公司; 硝酸 (65%~68%), 广东光华科技股份有限公司; 硝酸锰 (50%)、硝酸铜、聚乙二醇 200, 天津市大茂化学试剂厂; 硝酸铈, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 低钠型拟薄水铝石, 德州市晶火技术玻璃有限公司; 甲苯, 国药控股陕西有限责任公司; 丙酮、乙酸乙酯, 天津天力化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备与表征

溶胶凝胶法制备铝溶胶: 量取 7.5 g 拟薄水铝石和定量硝酸溶于 80 mL 纯水中, 60 °C 下磁力搅拌 1 h, 搅拌过程中滴加 PEG200 得到前驱体溶液, 老化 72 h 后形成稳定的氧化铝前驱体溶胶。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 制备: 10% 硝酸溶液浸泡切割后的堇青石载体 ($\Phi 26\text{ mm}\times 50\text{ mm}$) 10 h 后水洗至中性, 以此去除堇青石表面的金属杂质及浮灰; 烘干后的 CH 载体浸入稳定的氧化铝前驱体溶胶内, 超声浸渍 30 min 后取出, 吹掉表面多余的溶胶以防止堵塞孔道; 干燥箱内 80 °C 过夜烘干, 马弗炉内 650 °C 下焙烧 4 h, 自然降温后即可获得 Al_2O_3 薄膜涂层; 试验中采用多次循环浸渍-煅烧法使氧化铝涂层的涂覆量达到 CH 的 5% (质量分数), 从而获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体。

$\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 制备: 称取质量比为 3.25%:3.25%:1% (相比于 CH 载体) 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 的纯水中, 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体多次浸渍-烘干直到活性组分前驱液被全部吸收, 在 450 °C 下焙烧 5 h, 自然冷却后得到整体式 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 催化剂。

采用热重红外联用仪 (Tensor ii 型, 德国布鲁克) 分析溶胶组分中 PEG200 热分解过程; 使用 Zeta 电位仪 (ZS90 型, 英国马尔文) 和黏度仪 (LVDV 型, 美国 Brookfield) 测量铝溶胶的电位、粒度和黏度; 通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6510LV 型, 日本电子) 及场发射透射电镜 (TEM, Talos F200i 型, 美国赛默飞) 观察催化剂形貌和活性颗粒的大小与分布和材料内部缺陷。使用比表面积及孔径分析仪 (BET, V-sorb2800p 型, 北京金埃谱) 测定催化剂的比表面积、孔结构参数与孔径分布; 通过 X 射线衍射仪 (XRD, D8ADVANCE, 德国布鲁克) 测定活性组分的晶体组成与晶粒大小; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, TSFE 250Xi 型, 美国赛默飞世尔) 测定催化剂的表面元素价态分布。

1.3 实验装置与研究方法

微波催化燃烧 VOCs 实验在常压下进行, 由配气、催化燃烧和尾气吸收 3 个阶段组成。实验装置见图 1。在配气阶段, 空气在气体流量计的控制下由气泵鼓入, 通过变色硅胶柱干燥和活性炭柱吸附去除有机质后进入三颈烧瓶, 液态甲苯 (或甲苯、丙酮及乙酸乙酯混合液) 通过微量注射泵注入三颈烧瓶内被加热气化, 随即被空气带出进入缓冲混合瓶。在催化燃烧阶段中, 固定床反应器由上下叠放的 2 块催化剂放置于石英管中组成, 垂直安装于微波单模腔通道中, 石英管上端插入热电偶探针实时监测床层温度并经温度显示仪给出, 石英管的上下端连接管处分别设置进、出气取样口, 利用气相色谱仪测定催化燃烧前后 VOCs 的质量浓度变化; 单模微波合成仪发射功率可调的微波, 经波导管单方向传输作用于固定床反应器, 反射波被水循环冷却系统吸收; 缓冲瓶中混合好的 VOCs 从石英管下端进入高温的固定床反应器, VOCs 在催化剂表面发生氧化反应, 燃烧后的气体从上端进入气体缓冲瓶。在尾气吸收阶段, 处理后的 VOCs 由缓冲瓶进入 NaOH 碱液吸收瓶以吸收残余微量 VOCs, 然后通过通风橱高空排出。

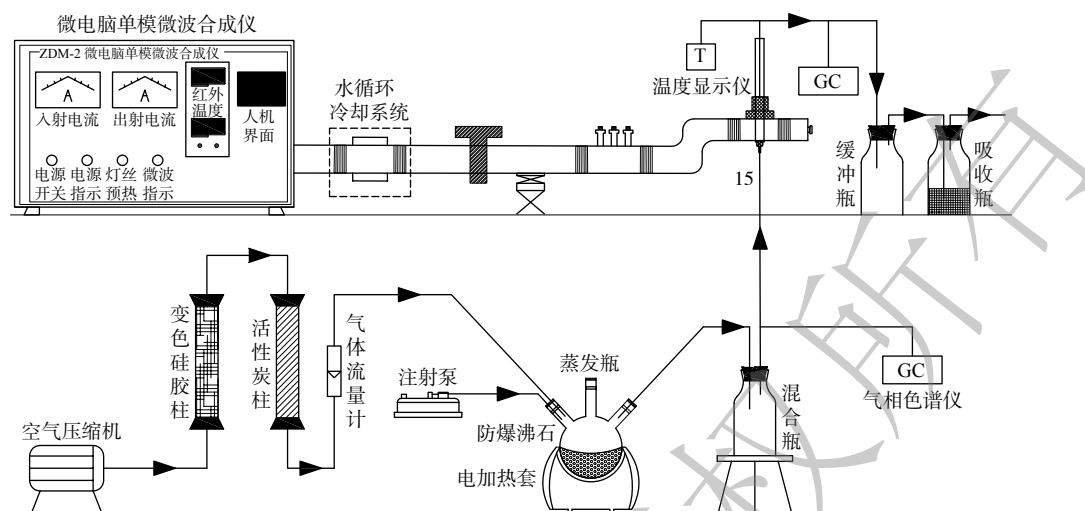


图 1 微波催化燃烧 VOCs 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device for microwave catalytic combustion of VOCs

通过测试 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 浸渍超声 30 min 前后的质量变化来计算涂层的脱落率, 通过测试 AlOOH 溶胶的 Zeta 电位、粒径和黏度及涂层涂覆率和脱落率来确定拟薄水铝石和 PEG200 的最佳添加量。在微波辐照下, 测试 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 和 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 等催化剂在不同床层温度下对 VOCs 的去除效率, 以此考察催化剂活性; 恒定床层温度 (225 $^\circ\text{C}$) 下, 分别考察甲苯气体不同流量 (0.12、0.18 和 0.24 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)、不同初始质量浓度 (1 000、1 250 和 1 500 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 及三组分 VOCs 混合气体 (各组分初始质量浓度均为 1 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 的微波催化燃烧去除与矿化效果; 考察 10 个连续周期 (20 h) 内微波催化燃烧甲苯实验的稳定性。实施 3 组平行实验, 文中数据为平均值并绘制误差棒, 以减小实验误差的影响。

1.4 分析方法

利用安捷伦气相色谱仪 (FID 检测器) 对 VOCs 质量浓度进行定量测试。气体进样量为 300 μL , 检测条件: 进样口加热器温度为 190 $^\circ\text{C}$, 检测器温度 300 $^\circ\text{C}$, 分流比 50:1, 以氮气为载气, 压力 8 2737.084 Pa (12 Psi)。测量单组分甲苯时柱箱初始温度设定为 100 $^\circ\text{C}$, 以 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 180 $^\circ\text{C}$ 后保持 3 min, 单次样品检测时间为 7 min; 测定 3 组分混合 VOCs 时柱箱初始温度为 120 $^\circ\text{C}$, 然后以 6 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^\circ\text{C}$ 并保存 1 min, 样品检测时间为 11 min; 外标法计算甲苯或三组分中各污染物质量浓度, 以此分析 VOCs 的去除效率。实验中利用傅里叶变化红外光谱仪 (TGS 检测器) 测试反应前后气体中二氧化碳质量浓度, 测试时设定 300 cm^{-1} 中红外波段, 分辨率为 0.5 cm^{-1} , 测定温度 165 $^\circ\text{C}$, 单次测试时长为 15 s。

涂层涂覆率的计算公式为式 (1)。

$$Q_1 = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q_1 为氧化铝涂层的涂覆率; A_0 和 A_1 分别为载体和浸渍溶胶煅烧后载体的质量, g。

涂层脱落率计算公式为式 (2)。

$$Q_2 = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_2 为氧化铝涂层的脱落率; A_2 为水中超声 30 min, 烘干后载体的质量, g。

VOCs 去除率计算公式为式 (3)。

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为催化剂对 VOCs 的去除率; C_0 和 C 分别为反应器进气口和出气口污染物质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

甲苯矿化率计算公式为式 (4)。

$$R = \frac{(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) \times 92}{7 \times 44 \times P_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为催化剂对甲苯的矿化率; P_{in} 和 P_{out} 为进口气体和出口气体的二氧化碳质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; P_0 为进口气体的甲苯质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铝溶胶制备试验研究

酸铝比 ($n_{\text{H}^+}/n_{\text{Al}^{3+}}$) 和 PEG200 添加量 X ($X = m_{\text{PEG200}}/m_{\text{AlOOH}}$) 的变化对铝溶胶的存在形式、溶胶状态和粒径大小有显著的影响^[13-14]。根据图 2(a) 所示, 黏度和酸铝比呈正比关系, Zeta 电位值随酸铝比的增加先增大后减小。当酸铝比较小时, 溶胶出现分层现象而没有均匀分散, 黏度和 Zeta 电位较小; 当酸铝比高达 0.337 5 时, 溶胶的流动性和均匀性变差, 此时黏度值为 60.2 cP, Zeta 电位下降至 48.9 mV; 当酸铝比为 0.262 5 时, 黏度值为 14.7 cP, Zeta 电位达到最大值 115 mV, 此时该溶胶体系最为稳定。如图 2(b) 所示, 随着 PEG200 添加量的增加, 即图例括号中数值的增大, 溶胶粒径先减小再增大; 在 AlOOH/PEG(1.5) 条件下, 溶胶粒径最小, 0.409 μm 以下的颗粒占比 77.84%, 比 AlOOH 提高了 8.06%, 这说明添加 PEG200 后可使得溶胶粒子的颗粒尺寸变小和更好地分散; 然而随着 PEG200 添加量继续增大, 譬如 AlOOH/PEG(2.0) 胶体中粒径小于 0.409 μm 的占比仅剩 50%。分析认为冗余的 PEG200 分子的粘结作用会使得颗粒团聚, 从而导致体系中颗粒尺寸的增大。

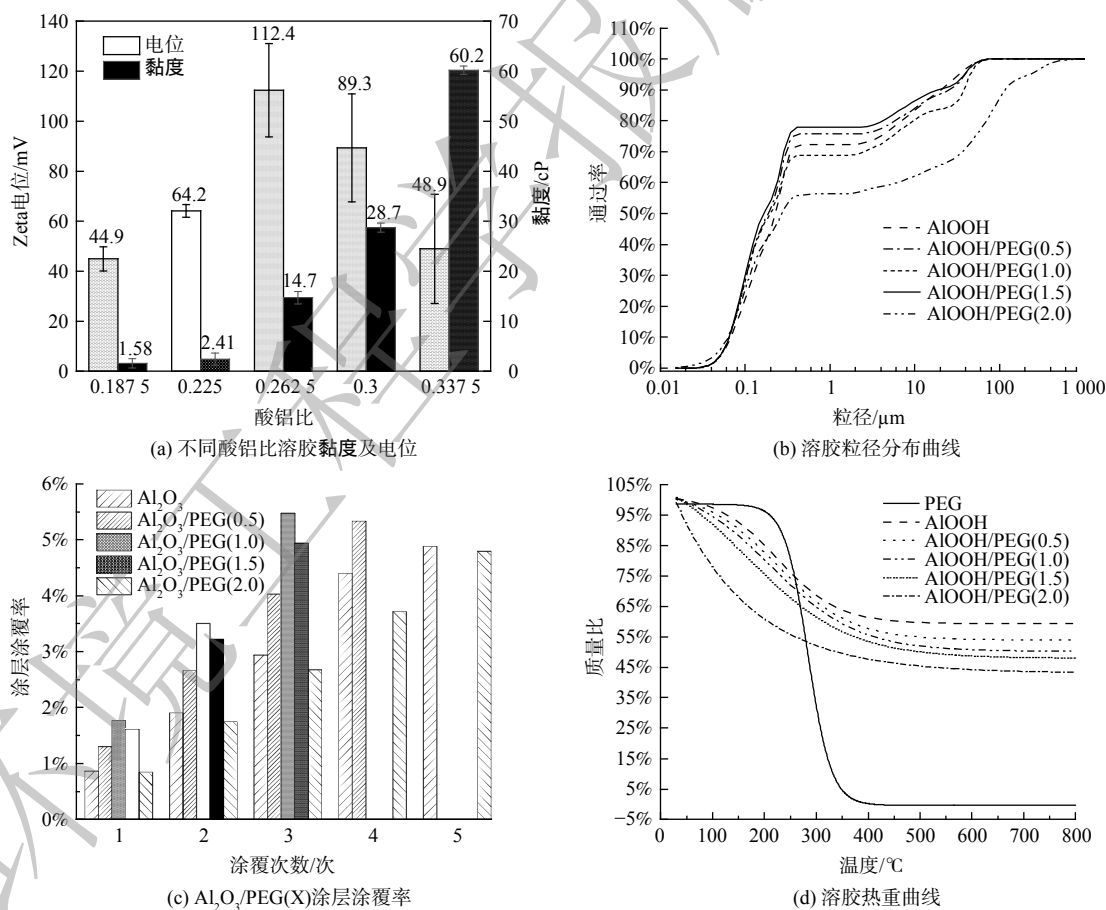


图 2 铝溶胶化学性能及涂覆情况

Fig. 2 Chemical properties and coating of aluminum sols

图 2(c) 给出了不同 PEG200 添加量下涂覆次数与涂层涂覆率之间的关系。Al₂O₃/PEG(1.0)、Al₂O₃/PEG(1.5)、Al₂O₃/PEG(0.5)、Al₂O₃ 和 Al₂O₃/PEG(2.0) 依次呈现出由好到差的涂覆效果; 随着涂敷次数

的增加, 涂层涂覆率呈现增加趋势。在最佳 PEG200 投加量 $X=1.5$ 时, 3 次循环涂覆可实现载体质量 5% 的有效涂覆率, 相较于单独的 Al_2O_3 涂覆量提升明显。分析认为是由于 PEG 分子吸附在 AlOOH 粒子表面, 并且通过氢键将氧乙烯基与铝溶胶表面的羟基连接, 使溶胶胶粒之间的交联作用增强, 溶胶的黏性和分散性增加, 从而增强了涂层的可涂覆性^[12]。将焙烧后的涂层载体浸渍水中超声 30 min 后烘干称重计算其涂层脱落率时发现, 随着 PEG 添加量的增大 (0~2.0), 脱落率数据依次为: 5.69%、0.66%、0.49%、0.27% 和 0.60%, $X=1.5$ 的涂层脱落率最小。这证实了氧化铝本身与载体之间结合力较弱, 加入 PEG200 后黏度增大而有利于溶胶在载体表面上的粘附, 使得涂层结合力增强。

图 2(d) 给出了 PEG 及 $\text{AlOOH}/\text{PEG}(X)$ 的热重分析 (TGA) 曲线。在 180 °C 以下主要是样品表面水分蒸发导致质量损失, PEG200 在 200 °C 时开始热解, 并且在 380 °C 时完全热解。单独铝溶胶热解后的质量损失约为 38%, 而随着铝溶胶体系内 PEG200 质量浓度增加, 溶胶的质量损耗也逐渐增大, 在 $\text{AlOOH}/\text{PEG}(2.0)$ 时损失达到最大值 51%。研究表明, X 值较小时, PEG200 存在于 AlOOH 粒子之间抑制溶胶团聚^[15], 进而在煅烧过程中大部分 PEG 热分解后使得氧化铝粒子均匀分散在堇青石表面, 为下一步活性组分的负载提供更多的附着位点。然而, 当 X 值过大时, PEG 残余导致了涂层质量更大程度的损耗, 进而不利于体系的稳定性。

铝溶胶制备实验表明: 在酸铝比 0.262 5 和 $\text{PEG}(1.5)$ 最优添加条件下, 溶胶粒径小且电位大, 此时溶胶处于稳定状态; 3 次循环涂覆可完成质量分数 5% 的涂层涂覆率; 焙烧后在堇青石表面生成了牢固且均匀涂覆的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层。

2.2 催化剂表征

1) SEM-EDS/TEM。图 3 为载体和催化剂的表面形貌及活性组分分布状况。CH 载体呈现紧密的层状结构而不利于活性组分的分散负载^[16]。然而, 在涂覆 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后 (图 3(b)~(f) 所示) 形成了一层不均匀的片状结构涂层; 当 PEG200 添加量不足时, 溶胶粘结作用较弱而覆盖在 CH 表面, 焙烧后出现龟裂现象; 但过多的添加会由于去 PEG 化影响较大而造成涂层表面形成较大的裂缝, 从而对催化剂的活性产生负面作用;

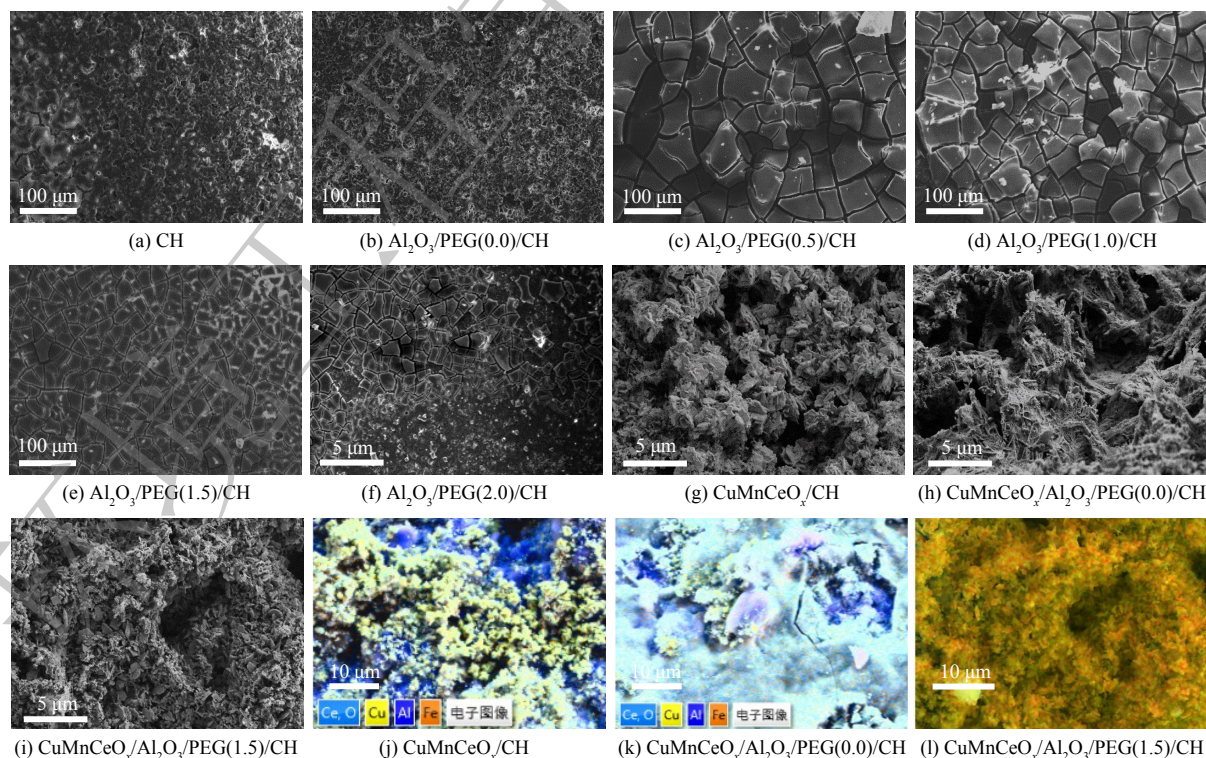


图 3 载体与催化剂 SEM-EDS 图像

Fig. 3 SEM-EDS images of the carriers and different catalysts

图 3(e) 显示的 Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 表面涂层涂覆均匀且改善了由于 PEG 热解导致的裂缝问题, 再次证实 PEG200 添加的最优值为 X=1.5。图 3(g)~(j) 表明 CuMnCeO_x/CH 催化剂表面活性组分颗粒的粒径较大且活性组分 Cu、Ce 等分布不均匀。Al₂O₃ 涂层有效提高了活性组分的分散性而使得活性颗粒尺寸减小(图 3(h)), 但活性组分的分布仍然存在不均匀性(图 3(k))。图 3(i)~(l) 给出了最优 PEG200 添加量下的 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂表面形貌和活性组分分布, 这表明催化剂表面具有均匀致密的孔洞结构。结合图 4 中 2 种催化剂分别展示出 130~40 nm 和 60~10 nm 的颗粒尺寸, 图 4(a) 显示活性组分团聚在载体上, 图 4(b) 图像中清晰可见均匀涂覆的 Al₂O₃ 涂层, 且活性组分颗粒分散在材料表面, 没有团聚。CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂中活性组分颗粒粒径小且分布更加均匀, 不同活性组分之间充分复合而均匀地分布于催化剂表面。

2) BET。表 1 给出了不同 PEG200 添加量下载体及催化剂的比表面积和孔径参数。CH 载体的比表面积及总孔体积均较小, 故不利用活性组分的负载。Al₂O₃ 粉末的比表面积为 140.71 m²·g⁻¹, 在添加 PEG 后 Al₂O₃/PEG(1.5) 粉末的比表面积增大至 219.05 m²·g⁻¹, 为前者的 1.5 倍, PEG 作用显著。因此, 在 γ-Al₂O₃ 和 PEG200 共同作用下, Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 的比表面积 5.25 m²·g⁻¹ 值明显大于 CH 的 0.83 m²·g⁻¹, 其平均孔径及总孔体积都明显增大, 这与 Al₂O₃/PEG(1.5) 涂层在 CH 表面生成微孔和介孔的新孔道有关。CuMnCeO_x 活性颗粒的负载也能显著增加催化剂的比表面积, CuMnCeO_x/CH-1 催化剂 7.83 m²·g⁻¹ 的比表面积是 CH 载体的近 10 倍, 这与活性颗粒强的吸附性能有关, 但其对平均孔径和总孔体积的增大效果不如 Al₂O₃/PEG(1.5) 涂层的增效作用。相较于 CuMnCeO_x/CH-1 催化剂, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH-1 催化剂的比表面积、平均孔径和总孔体积进一步增大。分析认为, 比表面积的增加是涂层和活性组分的共同作用, 涂层对平均孔径和总孔体积的增大效果强于活性组分。进一步证实了 PEG200 热分解的造孔作用及涂层对活性组分颗粒的分散作用。甲苯微波催化燃烧试验后催化剂 CuMnCeO_x/CH-2 和 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH-2 的比表面积、平均孔径和总孔体积与新催化剂相比均有一定程度的下降, 推测与持续高温反应下催化剂结构的稳定化和微波热点效应诱使叠加或连接的活性组分颗粒之间互相团聚有关^[17-18]。CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂展现出较大的比表面积和丰富的孔结构, 从而有利于 VOCs 分子的吸附和与活性颗粒的接触, 进而促进 VOCs 的催化燃烧降解, 提高了催化剂活性。

3) XRD。图 5 展示了 Al₂O₃、Al₂O₃/PEG(1.5) 粉末及 CuMnCeO_x/CH、CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(0.0)/CH 和 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂表面活性组分的晶型和晶体构成。图 5(a) 表明 γ-Al₂O₃ 特征峰型对应的 (013)、(220)、(231) 和 (040) 4 个不同晶面, 纯 Al₂O₃ 粉末的晶型峰较小, 推测 γ-Al₂O₃ 晶体中部分以无定形态存在; Al₂O₃/PEG(1.5) 的晶体衍射峰强度明显增大, 这表明加入 PEG200 后 γ-Al₂O₃ 晶体的晶粒尺寸增大且结晶度良好, PEG200 的添加有利于 γ-Al₂O₃ 晶体的形成与生长。图 5(b) 中 3 种催化剂表面均检测到 Mn₂O、CuO、MnO、CeO₂、Ce₂O₃ 和 CuMn₂O₄ 氧化物等晶体, Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的存在表明催化剂表面具有

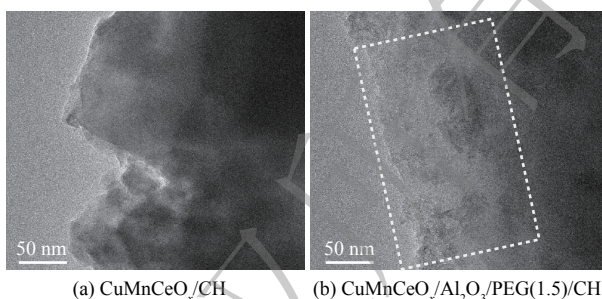


图 4 催化剂 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of the different catalysts

表 1 不同载体及催化剂的比表面积和孔径参数

Table 1 Specific surface area and pore size parameters of different carriers and catalysts

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CH	0.83	8.28	0.000 6
Al ₂ O ₃	140.71	4.04	0.215 0
Al ₂ O ₃ /PEG(1.5)	219.05	6.46	0.522 5
Al ₂ O ₃ /PEG(0.0)/CH	4.39	45.39	0.047 3
Al ₂ O ₃ /PEG(1.5)/CH	5.25	50.23	0.122 7
CuMnCeO _x /CH-1	7.83	16.74	0.047 5
CuMnCeO _x /CH-2	5.40	14.68	0.024 3
CuMnCeO _x /Al ₂ O ₃ /PEG(1.5)/CH-1	10.12	46.34	0.218 5
CuMnCeO _x /Al ₂ O ₃ /PEG(1.5)/CH-2	9.89	44.25	0.198 7

注: CuMnCeO_x/CH-1、CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH-1 是新催化剂, CuMnCeO_x/CH-2、CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH-2 是反应后催化剂。

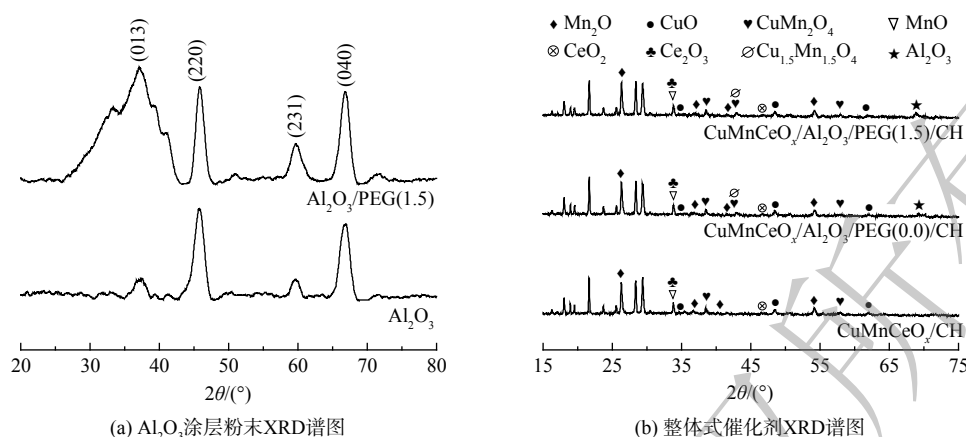


图 5 涂层及催化剂 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of the coating and catalysts

丰富的氧空位而有利于表面晶格氧的传递^[19], 同时高活性 CuMn_2O_4 尖晶石的存在则可有效促进 VOCs 的矿化反应^[20]。另外, $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(0.0)/\text{CH}$ 和 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂表面还检测到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石的特征峰, 并且发现金属氧化物晶体特征峰的强度增大了。这表明氧化铝涂层会影响过渡金属氧化物的结晶度而使晶体含量增多, 铝原子可增加氧原子的电负性而促进 CuMnCeO_x 活性组分之间的电荷传递^[21]; $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石中 Cu 和 Mn 间存在着电子传递^[22], 从而展现出良好的氧化还原能力^[23], 可有效增强催化剂降解 VOCs 的活性。

4) XPS。通过 XPS 对 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 和 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂表征, 检测元素价态光谱如图 6 所示。图 6(a) 在 930~935 eV 和 950~955 eV 内存在 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 轨道, 催化剂中 Cu 以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形式存在。图 6(b) 表明, $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ 主峰对应的结合能为 642.2 eV 和 653.7 eV。其中, $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 拟合为表示 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的 (641.9±0.3) eV、(642.4±0.2) eV 和 (643.9±0.3) eV 3 个分峰, 2 种催化剂表面 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 占比分别 38.8%、34.4%、26.9% 和 38.3%、9.2%、52.4%。 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂 Mn^{4+} 质量浓度高, Mn^{4+} 与 Cu^+ 发生氧化还原反应伴随更多的氧空位的产生, 有利于表面吸附氧的转化, 促进催化燃烧 VOCs 反应的进行。图 6(c) 显示了催化剂 Ce3d 的 8 个光谱峰属于 $\text{Ce}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{Ce}3\text{d}_{5/2}$ 能级, V' (884.6eV) 和 U' (904.7eV) 属于 Ce^{3+} 离子的特征峰, 其他特征峰处属于 Ce^{4+} ^[24]。这表明 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 共存于催化剂表面, 且主要以 Ce^{4+} 形式存。 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂表面的 Ce^{3+}/Ce 值大, 表明表面氧空位的产生, 为氧分子的吸附及活化提供位点, 促进表面活性氧的生成^[25]。图 6(d) 中催化剂 O1s 谱图拟合分解为晶格氧 (O_{latt}) 和表面吸附氧 (O_{ads}), $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂表面 $\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}$ 值较高, 丰富的晶格氧增强催化剂低温下催化活性, 与催化剂性能测试结果保持一致。

2.3 催化剂吸波及活性研究

1) 催化剂吸波性能分析。在 70 W 微波功率照射下, 所测试的 CH、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体和催化剂吸波升温曲线如图 7 所示。CH 载体几乎不吸波, 微波照射下由室温仅增加到 28 °C; 添加 Al_2O_3 涂层和 PEG 后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(0.0)/\text{CH}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 在微波照射 20 min 后温度升高至 36 °C 和 40 °C 并趋于稳定, 这表明氧化铝粒子具有较弱的吸波性^[26], PEG 的造孔作用也能略微增加 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 的吸波能力。然而, 6 种负载 CuMnCeO_x 活性组分后的整体式催化剂在微波照射下的升温效果明显 (图 7(b)), 微波照射 30min 后催化剂表面温度升高至 250~285 °C。催化剂吸波升温由高到低依次为: $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(0.0)/\text{CH}$ > $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ > $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.0)/\text{CH}$ > $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(0.5)/\text{CH}$ > $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(2.0)/\text{CH}$ > $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 。分析认为, 铜锰铈及其金属氧化物为主要吸波物质^[27], 另外活性颗粒尺寸大小及其分散程度也会对其吸波性能产生影响。与 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 催化剂相比, $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂的吸波升温能力提高了 32 °C。在微波照射 30min 后其表面温度达到 284 °C, 推测认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和 PEG200 造孔效应共同作用下活性组分的分散性得到了有效提高, 从而使得活性颗粒尺寸变

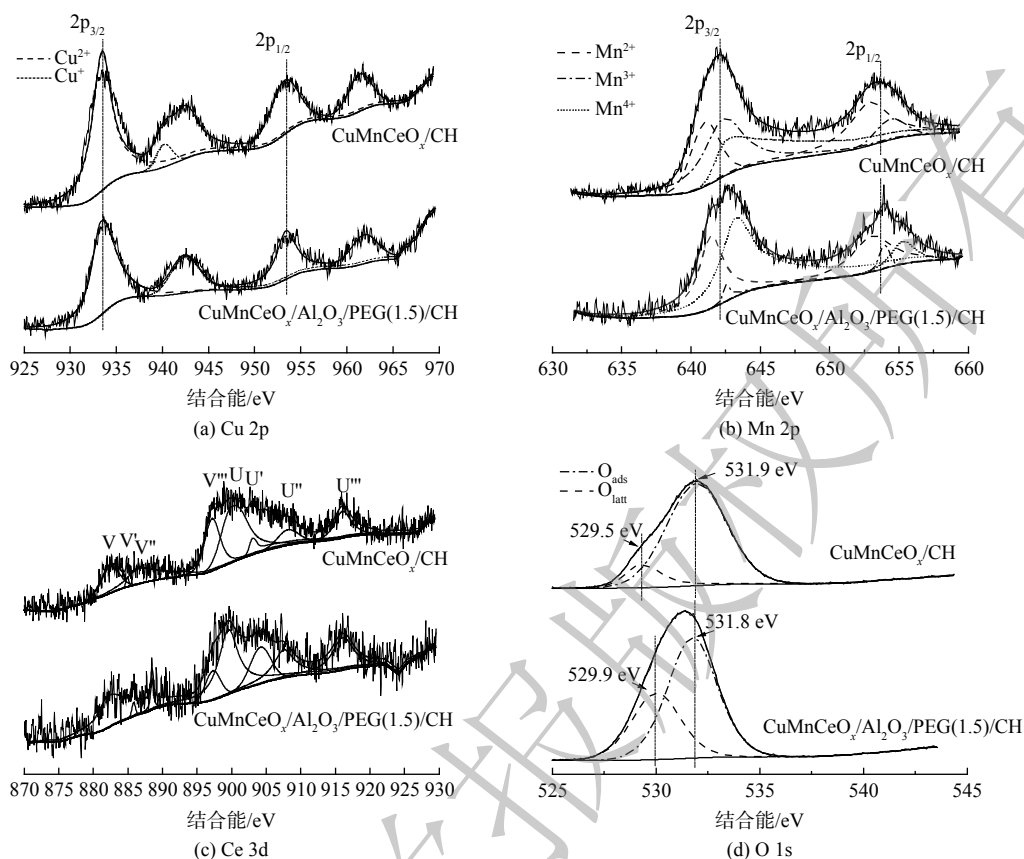


图 6 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 与 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of the $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 与 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ catalysts

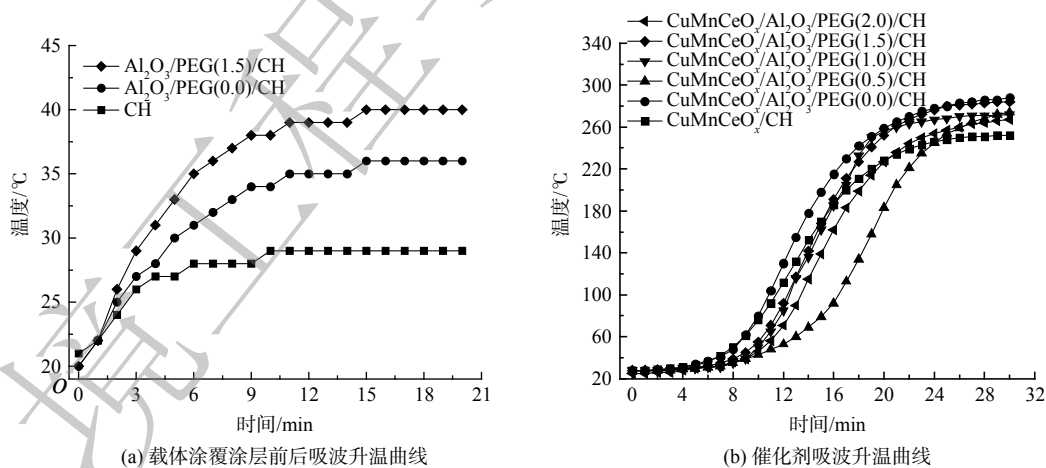


图 7 载体及催化剂的吸波升温曲线

Fig. 7 The temperature-rising curves of the carriers and catalysts under microwave irradiation

小而微波热点增多, 催化剂的吸波性能也随之得以提升。

2) 催化剂活性。在甲苯初始质量浓度为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、进气流量为 $0.12\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的实验条件下, 催化剂对甲苯的去除效率随床层温度的变化曲线如图 8(a) 所示。6 种催化剂均能完全降解甲苯, 其 T_{90} (甲苯去除效率为 90% 时的催化剂表面温度) 分别为: 200、212、217、220、253 和 262 $^{\circ}\text{C}$ 。与 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 催化剂相比, $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 催化剂对甲苯表现出更高的催化活性, $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂的活性最高, 在 225 $^{\circ}\text{C}$ 下即可实现对甲苯的 100% 去除。刘翻艳^[28] 以不同铝源制备 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$ 催化

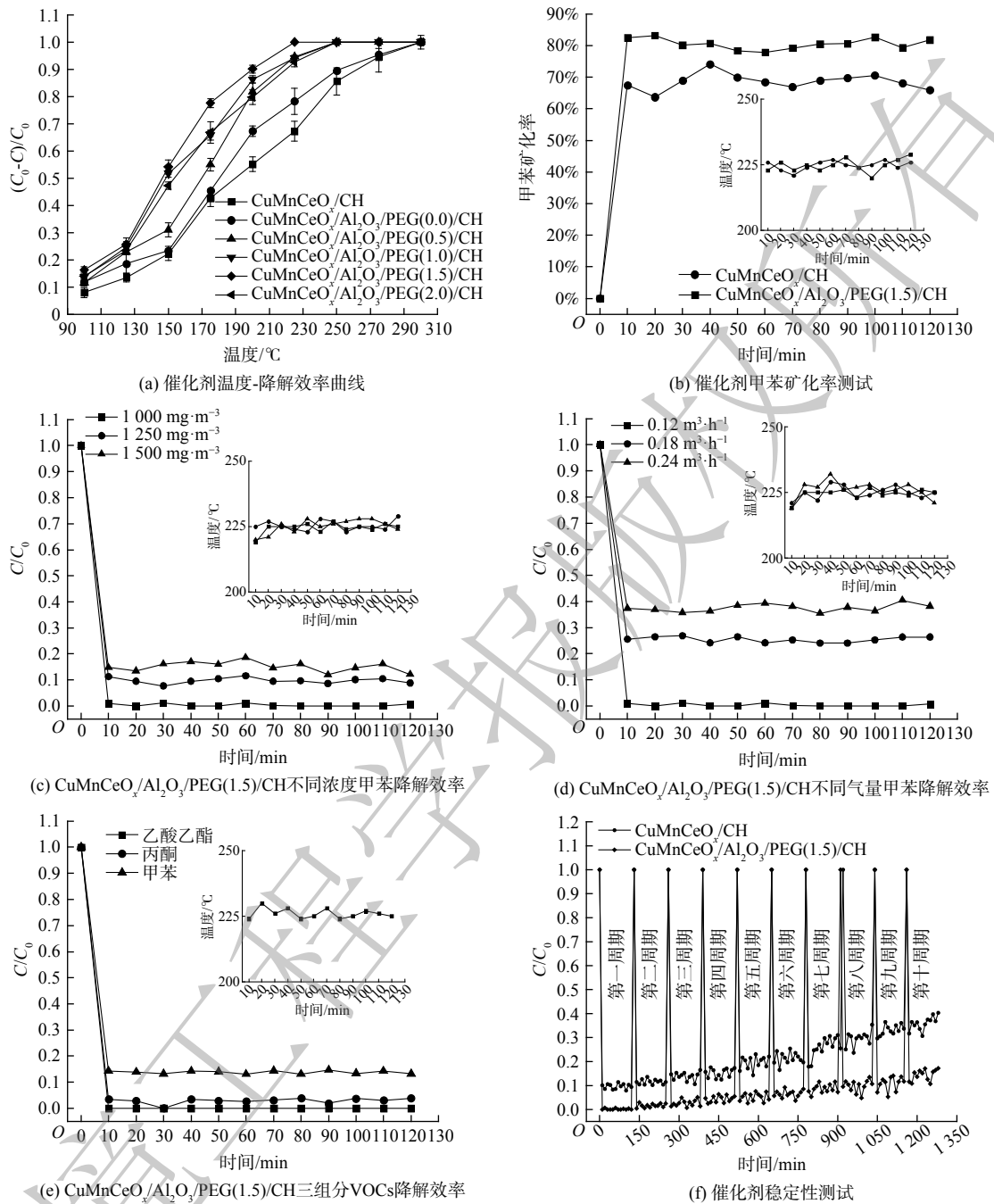


图8 催化剂活性和稳定性测试曲线

Fig. 8 Tests on catalytic activity and stability of the catalysts

剂, 当床层温度 485~503 °C 时对甲苯转化率为 90%, 550 °C 时才能达到完全去除; 并发现以拟薄水铝石为原料制备的催化剂活性最好。结合表 1 和图 3 可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和 PEG200 能增大载体比表面积和孔体积, 提高活性颗粒的分散度, 从而增加甲苯与活性颗粒的接触机会, 提高了催化剂对甲苯的去除效率。然而, 当 PEG 添加不足或过量时出现的涂层裂缝会导致活性位点减少, 从而降低催化剂活性。由于 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 催化剂在床层温度 225 °C 下可完全降解甲苯, 故定量分析了床层温度 225 °C 左右时 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 和 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 两种催化剂微波催化燃烧甲苯的矿化情况 (图 8(b))。该床层温度下 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}(1.5)/\text{CH}$ 对初始质量浓度 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 甲苯气体的矿化率约为 80%, 高于 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 催化剂的 70%, 又一次证实了前者的催化活性高于后者和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层对催化剂活性的

提高作用;在此温度下,甲苯已在 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂表面被完全降解,但仍残留少量的中间产物,可通过提高床层温度使这部分中间产物被彻底地氧化分解掉。

图 8(c) 与图 8(d) 为当床温 225 °C (该温度下初始质量浓度 1 000 mg·m⁻³、进气流量 0.12 m³·h⁻¹ 的甲苯气体可被完全降解) 时, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂对不同初始质量浓度和不同气量下甲苯的催化活性。随着甲苯初始质量浓度增大,催化剂对甲苯的去除效率降低,由 1 000 mg·m⁻³ 时的 100% 降至 1 500 mg·m⁻³ 时的 85%; 同样地,随着处理气量的增大,催化剂对甲苯的去除效率也下降了,由 0.18 m³·h⁻¹ 时的 75% 下降至 0.24 m³·h⁻¹ 时的 62%。分析认为,催化剂表面活性位点一定,增大甲苯质量浓度会降低污染物与催化剂活性位点之间的接触概率,进而导致甲苯去除效率的降低。气体流量的增加意味着污染物在催化剂表面的停留时间缩短,即甲苯与活性颗粒接触时间不足,进而导致其降解效率的降低。另外,气量增大导致气体带出的热量增加,从而引起床层温度的波动加剧,同样不利于甲苯的氧化降解。比较图 8(c) 与图 8(d) 可知,气体流量变化对催化剂活性的影响大于初始质量浓度变化对催化剂活性的影响。

图 8(e) 为在进气流量 0.12 m³·h⁻¹、床层温度 225 °C 实验条件下, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 对三组分 VOCs 混合气体(甲苯、丙酮及乙酸乙酯,各组分初始质量浓度均为 1 000 mg·m⁻³) 的催化活性。2 种催化剂对三组分 VOCs 的去除效率由高到低依次为: 乙酸乙酯(100%) > 丙酮(97%) > 甲苯(86%)。苯环断裂所需能量为 530 kJ·mol⁻¹, 而丙酮的甲基和乙酸乙酯的 C—O 键断裂则分别需要 413 kJ·mol⁻¹ 和 335 kJ·mol⁻¹ 的能量^[29-30], 故甲苯难以降解、丙酮次之而乙酸乙酯最易氧化分解。与单一组分相比较,当 VOCs 总质量浓度增加时(即添加其他 2 种 VOCs), 催化剂对甲苯的去除效率也有所下降。这表明在催化剂填充量一定时,多组分污染物对催化剂表面的活性氧存在竞争关系,同时有更多的副产物产生而侵占活性位点,进而导致目标污染物与活性颗粒的接触机会减少; 另外,乙酸乙酯、丙酮等含氧有机物更易被催化剂吸附活化^[31], 多组分之间的干扰抑制效应使不易吸附活化的污染物去除效率进一步降低^[32]。图 8(f) 测试了床层温度 225 °C、进气流量 0.12 m³·h⁻¹、甲苯初始质量浓度 1 000 mg·m⁻³ 实验条件下 CuMnCeO_x/CH 和 CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 两种催化剂连续 10 个实验周期内对甲苯的催化活性。CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂在前 3 个实验周期内对甲苯的催化燃烧效率保持在 97%, 随后缓慢下降。在连续 10 个周期结束后,其对甲苯的去除效率仍保持在 85%, 具有良好的催化活性。然而, CuMnCeO_x/CH 催化剂在连续 10 个周期结束后对甲苯的去除效率下降至 70%。TAO^[22] 制备 CuMnCeO_x/CHC-16 催化剂在经过连续 14 h 作用后对甲苯的去除率从 99% 逐渐下降到 80%。因此, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂对甲苯的催化活性高且稳定性良好。催化剂活性的下降一方面与高温条件下结构的稳定化有关, 另一方面甲苯矿化生成的水蒸气与 VOCs 竞争吸附于催化剂表面的活性位处^[33], 部分活性位点被水蒸气覆盖, 从而导致甲苯与活性位点的接触几率降低而影响其去除效率。表 1 中数据表明, 在微波均匀加热下, CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH 催化剂实验后仍具有较大比表面积和稳定孔径与总孔体积。这表明 γ-Al₂O₃ 涂层和 PEG200 共同作用下活性粒子高度分散在催化剂表面, 从而保证了催化剂活性的长期稳定。

2.4 降解机理

通过上述的催化剂表征与活性测试, CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH 催化剂表面甲苯的微波催化燃烧降解机理如图 9 所示。首先, 柱状的 CH 蜂窝载体经 HNO₃ 预处理后会将 CH 中部分的 Mg²⁺、Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 离子溶出而留下缺陷位; 其次, 预处理后的 CH 放入 PEG 粘结的铝溶胶内超声浸渍时, 其酸性条件会进一步使 CH 表面的 Mg²⁺、Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 离子等溶出, AlOOH 粒子在烘干煅烧后生成了 γ-Al₂O₃ 粒子, 而 PEG 在煅烧时热分解掉而留下大量空隙, 从而增大了 Al₂O₃ 涂层的比表面积与总孔体积; 再次, 通过浸渍法在 Al₂O₃/CH 载体表面负载上 CuMnCeO_x 活性组分颗粒, 这些活性组分离子均匀分布在 γ-Al₂O₃ 涂层表面, 微波照射下活性颗粒因具有吸波性能而形成高温热点, 这些热点处的温度远高于催化剂床层的平均温度; 最后, 甲苯分子在催化剂表面与活化的氧分子反应而被彻底氧化为 CO₂ 和 H₂O 后脱附排空。催化剂表面发生着 Cu⁺+Mn⁴⁺ ↔ Mn²⁺/Mn³⁺+Cu²⁺ 的氧化还原反应^[6], 存在着丰富的晶格氧。同时, 因 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的转化会形成氧空位^[22], 气体中的氧分子在氧空位处被吸附活化, 形成一个活性氧消耗和再生的循环, VOCs 的降解符合 MvK 机理^[34]。

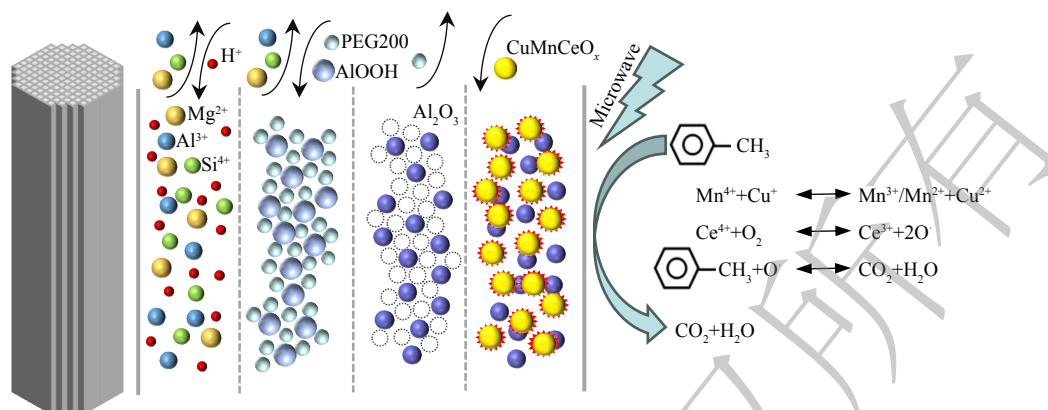


图9 甲苯的微波催化燃烧降解机理

Fig. 9 Degradation mechanism of toluene by microwave catalytic combustion

3 结论

1) CH表面溶胶法制备 Al_2O_3 涂层时添加PEG200可有效增大涂层的比表面积和总孔体积,最优PEG200添加量下铝溶胶粒径减小而分散均匀, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层无裂缝而脱落率显著降低; Al_2O_3 涂层和PEG200的造孔效应使得活性颗粒更均匀地分散在载体表面,提高了金属氧化物晶体及活性更高的尖晶石类晶体的含量。

2) 与 $\text{CuMnCeO}_x/\text{CH}$ 催化剂相比, $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 催化剂比表面积、平均孔径和孔容增大,其对甲苯的降解、矿化和稳定性效果均优于前者,体现出涂层对催化剂活性的促进作用。 $\text{CuMnCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 催化剂对三组分VOCs展现出良好的微波催化燃烧活性,其降解效果排序为乙酸乙酯>丙酮>甲苯,分析认为与其各自的键能大小有关。

3) CH载体表面碱性金属离子的酸溶出为铝溶胶粒子向内迁移及氧化铝涂层的牢固涂覆提供了先决条件,促进了活性组分颗粒在催化剂表面的均匀分布。Cu、Mn、Ce间的电子迁移促进了分子氧的活化,微波热点效应强力提高了催化剂对甲苯的去除和矿化活性。

参考文献

- [1] ZENG X T, TONG Y F, CUI L, et al. Population-production-pollution nexus based air pollution management model for alleviating the atmospheric crisis in Beijing, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197: 507-521.
- [2] 孙豆,王云刚,戴艳俊,等.挥发性有机物治理现状及处理技术分析[J]. *动力工程学报*, 2023, 43(5): 641-654.
- [3] 王博磊,钟和香,张晶,等.陶瓷基整体式催化剂催化燃烧挥发性有机物的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(14): 124-132.
- [4] 国务院关于印发“十四五”节能减排综合工作方案的通知[R/OL]. (2022-01-24)[2023-08-23]中国政府网.https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202201/20220124_968089.shtml.
- [5] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117-134.
- [6] 陈瑾,卜龙利,张丹庆,等.微波催化燃烧印刷包装VOCs废气的矿化途径与降解机理[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(11): 5104-5113.
- [7] BO L L, SUN S Y. Microwave-assisted catalytic oxidation of gaseous toluene with a Cu-Mn-Ce/cordierite honeycomb catalyst[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019, 13(2): 385-392.
- [8] RODRIGUES C P, SILVA V T, SCHMAL M. Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(13): 1697-1701.
- [9] 牟维琦.挥发性有机物催化燃烧整体式催化剂研究与中试方案设计[D].北京:北京化工大学,2010.
- [10] 安琴.陶瓷蜂窝载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的技术途径研究[D].北京:北京理工大学,2000.
- [11] 闫慧忠,孔繁清,赵增祺,等.溶胶凝胶法制备金属基 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性涂层的研究[J]. *中国稀土学报*, 2002(S2): 88-91.
- [12] 田久英,卢菊生,吴宏.添加剂聚乙二醇对堇青石蜂窝陶瓷载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层性能的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(1): 167-170.
- [13] 殷宁,张湘泰,陆成龙,等.硝酸对溶胶-凝胶法制备AlOOH胶粒粒度的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(9): 3105-3113.
- [14] 魏士龙,闵敬丽,井良霄.浅谈氧化铝溶胶制备中溶胶黏度的变化[J]. *中国新技术新产品*, 2022, 46(6): 66-68.
- [15] YANG W L, XU J L, NIU L, et al. Dispersion stability of nano-Sb₂O₃ particles modified with polyethylene glycol[J]. *Particulate Science and Technology*, 2018, 36(7): 844-849.
- [16] 梁文俊,李庆磊,任思达.酸预处理对整体式催化剂载体性能的影响研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(12): 5237-5245.
- [17] 张佳瑾,李建伟,朱吉钦,等.助剂对Cu-Mn复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2011, 32(8): 1380-1386.
- [18] WANG X X, ZHANG B Q, YU M X, et al. Enhanced microwave absorption capacity of hierarchical structural MnO₂@NiMoO₄ composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(43): 36484-36490.

- [19] 刘鹏. 多孔矿物负载型/过渡金属复合型锰氧化物热催化氧化挥发性有机物的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [20] 胡旭睿, 郭斌, 王欣. 碳化硅负载 Cu-Mn-CeO_x 催化剂的制备及其微波场中诱导甲苯氧化分解[J]. 现代化工, 2018, 38(3): 133-137.
- [21] SUBEDI K N, PRASAI K, KOZICKI M N, et al. Structural origins of electronic conduction in amorphous copper-doped alumina[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(6): 065605.
- [22] TAO W Y, BO L L, LI M X, et al. Preparation, characterization and activity of CuMnCeO_x/CHC catalyst in microwave catalytic combustion of toluene[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(12): 3795-3806.
- [23] MURUGAN B, RAMASWAMY A V, SRINIVAS D, et al. Nature of manganese species in Ce_{1-x}Mn_xO_{2.8} solid solutions synthesized by the solution combustion route[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(15): 3983-3993.
- [24] ZUO S F, YANG P, WANG X Q. Efficient and environmentally friendly synthesis of AlFe-PILC-supported MnCe catalysts for benzene combustion[J]. *ACS omega*, 2017, 2(8): 5179-5186.
- [25] CHEN J, CHEN X, YAN D X, et al. A facile strategy of enhancing interaction between cerium and manganese oxides for catalytic removal of gaseous organic contaminants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 396-407.
- [26] 汪旭文. 聚合物基复合材料导热吸波性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [27] 张婷婷, 卜龙利, 宁轲, 等. 催化剂载体的优化及微波催化燃烧甲苯特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3468-3479.
- [28] 刘翻艳. 堇青石表面改性对 Pd 基整体式催化剂结构和性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [29] GANDHE A R, REBELLO J S, FIGUEIREDO J L, et al. Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 72(1/2): 129-135.
- [30] MO J H, ZHANG Y P, XU Q J, et al. Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 89(3/4): 570-576.
- [31] 李涛. VOCs 催化燃烧催化剂的制备及反应系统研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [32] 陈嘉文, 孟庆洁, 翁小乐, 等. 多组分 VOCs 催化燃烧反应特征研究进展[J]. 能源环境保护, 2022, 36(6): 1-10.
- [33] SHAO J M, LIN F W, WANG Z H, et al. Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts: Effect of support property and SO₂/water vapor addition[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [34] LEE J E, OK Y S, TSANG D. C. W, et al. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137405.

(责任编辑: 靳炜)

Preparation and performance of CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH catalyst in microwave catalytic combustion of VOCs

HUANG Sining¹, BO Longli^{1,2,3,*}, REN Shuaikang¹, ZHAO Sirui¹, LUO Mengyao¹, LIU Nan¹, WANG Jiale¹

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, China;
3. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

Abstract To solve the problems of small specific surface area and coating detachment for the carrier of monolithic catalyst, polyethylene glycol-200 (PEG200) was selected as a binder to prepare alumina (Al₂O₃) coating onto the surface of cordierite honeycomb (CH) carrier. Subsequently, CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH catalyst was prepared by an equivalent-volume impregnation method, and its activity was checked by microwave catalytic combustion of VOCs. Results showed that PEG200 and AlOOH were connected by hydrogen bond to form aluminum sol with high dispersion under conditions of 0.262 5 of acid aluminum ratio ($n_{H^+}/n_{Al^{3+}}$) and 1.5 of m_{PEG200}/m_{AlOOH} , and the carrier morphology was improved by the pore-forming effect of PEG after coating and calcinations, which provided more attachment sites for the load of active components. Under experimental conditions of gas flow rate at 0.12 m³·h⁻¹ and initial concentration of toluene at 1 000 mg·m⁻³, the T₉₀ of CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(1.5)/CH catalyst for toluene degradation was 200 °C, which lessened by 62 °C and 53 °C while compared with CuMnCeO_x/CH catalyst and CuMnCeO_x/Al₂O₃/PEG(0.0)/CH catalyst, respectively. Based on characterization of SEM, BET and XRD, it was revealed that plate-like γ-Al₂O₃ coating increased the specific surface area and pore volume of the carrier, which promoted more uniform distribution of active particles on the catalyst surface and provided more effective active sites for VOCs oxidation. The abundant active sites on transition metal oxides' surface along with oxygen vacancies that generated by valence transformation between Cu⁺/Cu²⁺ and Mn²⁺/Mn⁴⁺, enhanced effectively catalytic activity of the catalyst and mineralization performance of VOCs. The study provides a theoretical base on the preparation of high-performance catalyst and the application of microwave catalytic combustion technology for VOCs treatment.

Keywords γ-Al₂O₃ coating; polyethylene glycol; CuMnCeO_x/Al₂O₃/CH catalyst; microwave catalytic combustion; VOCs