

## Zr 柱撑蒙脱土上负载稀土铈及铜铈催化剂的制备与表征

范利萍<sup>1</sup> 陈敏<sup>\*1</sup> 邵杰<sup>2</sup> 周仁贤<sup>1</sup> 郑小明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 浙江大学催化研究所西溪校区, 杭州 310028)

(<sup>2</sup> 浙江教育学院化学系, 杭州 310012)

关键词: Ce; Cu-Ce 共助; VOCs; 催化氧化; 锆柱撑蒙脱土

中图分类号: O643.32\*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0748-05

### Preparation and Characterization of Zr Pillared Montmorillonite Supported Ce and Cu-Ce Catalysts

FAN Li-Ping<sup>1</sup> CHEN Min<sup>\*1</sup> SHAO Jie<sup>2</sup> ZHOU Ren-Xian<sup>1</sup> ZHENG Xiao-Ming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Catalysis, Zhejiang University, Xixi Campus, Hangzhou 310028)

(<sup>2</sup>Zhejiang Education Institute Department of Chemistry, Hangzhou 310012)

**Abstract:** The Zr-pillared montmorillonite supported Ce and Cu-Ce catalysts were prepared by impregnation method. The performance of the catalysts was evaluated via the catalytic oxidation of volatile organic compounds (acetone, ethyl acetate, and toluene). The results showed that after supporting with Ce and Cu-Ce, the catalysts had a better reducibility. Moreover, the surface areas of the samples were increased. In addition, it was found that the Zr-pillared montmorillonite supported Cu-Ce catalysts had a higher activity and the reaction temperature decreased by 150~200 °C compared with the sample without Cu-Ce modification.

**Key words:** Ce; Cu-Ce; VOCs; catalyst oxidation; Zr-pillared montmorillonite

挥发性有机化合物(VOCs),是一类严重影响环境及人体健康的污染物<sup>[1,2]</sup>。如何有效地消除 VOCs,已经成为一个非常令人关注的课题。目前 VOCs 的处理技术主要有吸附<sup>[3]</sup>、吸收冷凝<sup>[4]</sup>、膜分离<sup>[5]</sup>、光催化降解<sup>[6]</sup>、生物降解<sup>[7]</sup>、等离子体技术<sup>[8,9]</sup>和催化燃烧<sup>[10-12]</sup>等方法。其中催化燃烧法由于效果好,无二次污染等特点,受到了广泛的关注。已有大量文献报道了贵金属催化剂 (Pd, Pt, Rh 等) 对 VOCs 的处理具有活性高、耐热性能好、催化剂使用寿命长等优点<sup>[13-15]</sup>。但由于价格、资源等因素,其推广应用受到了限制。在报道的 VOCs 净化催化剂中,一般往往集中于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,其他还有 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 及 ZrO<sub>2</sub> 等<sup>[16-18]</sup>。交联蒙脱土(CLM),作为一种多孔新型功能材

料,其资源丰富,在环境保护、催化领域等应用广泛。特别是 CLM 较大的比表面积和孔径、良好的吸附性能等独特的特点而受到关注,被用作催化剂的载体。近年来已有大量文献报导了稀土具有良好的助催化性能<sup>[19,20]</sup>和储氧性能<sup>[21]</sup>,多数研究发现将镧、铈、镨等稀土元素作为助剂或添加剂与贵金属或过渡金属组合使用,可以有效地提高催化剂的活性、耐久性和高温稳定性<sup>[22-25]</sup>。更有大量文献报导 CeO<sub>2</sub> 是 CuO 催化剂的优良助剂<sup>[26-28]</sup>。但有关蒙脱土上引入稀土元素及稀土元素-过渡金属双组分元素进行催化新材料的制备并用于 VOCs 氧化方面的研究却鲜有报导。因此,开发稀土及过渡金属型蒙脱土催化新材料并将其用于催化消除 VOCs,具有一定的参考意义。

收稿日期:2006-12-13。收修改稿日期:2007-02-25。

国家“973”(No.2004CB719504)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: chenmin@zju.edu.cn; Tel: +86-571-88273283

第一作者:范利萍,女,25岁,硕士研究生;研究方向:催化新材料的制备。

本工作在经 Zr 柱撑的蒙脱土上,通过负载稀土铈及铜铈制成催化剂,对丙酮、乙酸乙酯、甲苯三种典型的 VOCs 进行催化消除实验。结果表明经稀土负载的 Zr 柱撑的蒙脱土催化剂上,催化活性有了明显的改善。引入过渡金属元素铜后,在 Cu-Ce 双组分催化剂上对丙酮、乙酸乙酯、甲苯的完全氧化活性有了更进一步的提高。并利用 TPR、BET 等技术对催化剂的还原性能及孔结构进行了表征,探讨了稀土铈及铜铈共助效应对 VOCs 催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用  $ZrOCl_2$  为原料,配制  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Zr 溶液,在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌 4 h,经室温老化后得到聚合羟基 Zr 离子溶液,即 Zr 交联剂,待用。然后在磁力搅拌条件下,将 Zr 交联剂缓慢滴入到质量浓度为 1% 的蒙脱土(河南信阳,交换容量  $80 \sim 100 \text{ meq}/100 \text{ g}$ ,以 Raw-MMT 表示)悬浊液中,于  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下经连续搅拌 2 h、老化 3 h 抽滤后,得到前驱体。然后用去离子水多次洗涤至无氯离子,经烘干后于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  空气氛下焙烧,研磨,最后经  $80 \sim 100$  目( $177 \sim 149 \text{ } \mu\text{m}$ )过筛,得到 Zr 交联蒙脱土载体(以 Zr/MMT 表示)。

采用浸渍法,以  $w_{\text{Ce}}=3\%, 7\%, 9\%, 18\%$  的比例分别称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及 Zr/MMT,经常温浸渍 3 h,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥后于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  空气氛条件下焙烧,制备得到铈系列催化剂。

分别以  $w_{\text{Cu}}=1\%, 3\%, 6\%, 9\%, 11\%, w_{\text{Ce}}=9\%$  的比例计算称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 Zr/MMT,经常温浸渍 3 h,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥后于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  空气氛条件下焙烧,制备得到铜铈双组分系列催化剂。经催化活性评价,筛选出催化活性最佳的  $6\% \text{ Cu}-9\% \text{ Ce}/\text{Zr}/\text{MMT}$  催化剂(以 Cu-Ce/Zr/MMT 表示)和  $9\% \text{ Ce}/\text{Zr}/\text{MMT}$ (以 Ce/Zr/MMT 表示)进行进一步实验。

### 1.2 催化剂的活性评价和表征

催化剂活性测定在天津先权仪器有限公司生产的催化剂评价装置(WFS-3010)上进行,在控制空速为  $10000 \text{ h}^{-1}$  的条件下,反应器进出口中 VOCs 的浓度采用 GC-8 型岛津气相色谱(FID)检测,色谱工作条件:OV101 不锈钢填充柱 ( $1/8''$ ),汽化室温度  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,柱温  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 。以 VOCs 转化率为 98% 时的温度作为催化剂活性评价的标志(用  $T_{98}$  来表示)。样品对 VOCs 燃烧所需反应温度越低,表明其氧化活性越高。

还原性能( $\text{H}_2$ -TPR)实验在自行改装的反应器上进行,采用内径为  $7 \text{ mm}$  的石英反应管,样品装量  $50 \text{ mg}$ ,于  $5\% \text{ H}_2-95\% \text{ N}_2$  气氛中升温至一定温度(升温速率  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),用热导检测器(TCD)检测升温过程中  $\text{H}_2$  浓度的变化。(控制柱温  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,汽化室  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热导温度  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,桥电流  $70 \text{ mA}$ )。

比表面积(BET)测定在 OMNISORP-100CX 自动吸附仪上进行,在液氮温度( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ )下吸附,室温脱附,用 BET 公式计算比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性评价

图 1、2、3 分别为在 Zr/MMT, Ce/Zr/MMT, Cu-Ce/Zr/MMT 催化剂上对丙酮、乙酸乙酯和甲苯的反应活性比较情况(Raw-MMT 对 VOCs 基本无催化活性,未在图中绘出)。从图中可以看出,Zr/MMT 催化剂对丙酮、乙酸乙酯、甲苯的  $T_{98}$  均在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  左右;添加稀土后的 Ce/Zr/MMT 催化剂上,3 种 VOCs 的  $T_{98}$  明显下降,分别为  $250, 280, 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,表明 Ce 的引入使 Zr/MMT 的催化活性有了明显改善。为了对照,进行了负载单组分  $6\% \text{ Cu}$  的催化剂(以 Cu/Zr/MMT 表示)的活性考察,发现其上对 3 种 VOCs 的活性较 Ce/Zr/MMT 催化剂差;对丙酮、乙酸乙酯、甲苯的  $T_{98}$  分别为  $300, 300, 380 \text{ }^\circ\text{C}$ (图略)。相比较,铜铈共助后的催化剂具有更高的催化活性:Cu-Ce/Zr/MMT 催化剂上 3 种 VOCs 的催化氧化情况表明,丙酮在  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乙酸乙酯在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、甲苯在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  可以达到完全燃烧,催化活性均高于单组分 Ce、Cu 负载的样品。同时实验中还选取和制备了采用 Zr/MMT 负载  $0.1\% \text{ Pd}$  的催化剂,并进行了对比实验,结果表明:各反应物达到完全转化的温度分别为  $280, 320$  及  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,其催

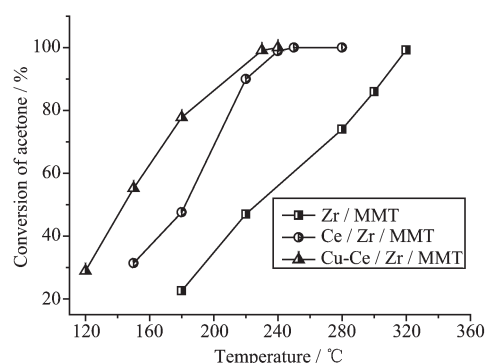


图 1 反应温度对丙酮的催化氧化转化率的影响  
Fig.1 Temperature dependence on acetone conversion over three catalysts

活化性逊色于 Cu-Ce/Zr/MMT 催化剂。由此我们认为:Cu-Ce 双组分催化剂在不含贵金属的情况下仍然表现出较好的催化活性,这可能与稀土元素和过渡金属的共助有关,由于 Cu-Ce 两者之间的协同作用,使催化剂的性能得到改善。这一实验结果支持了 Martínez-Arias 等<sup>[29]</sup>提出的 CuO-CeO<sub>2</sub> 的相互作用能提高氧化活性是由于在两种金属的接触面上容易产生氧空穴而形成活性中心的结论。

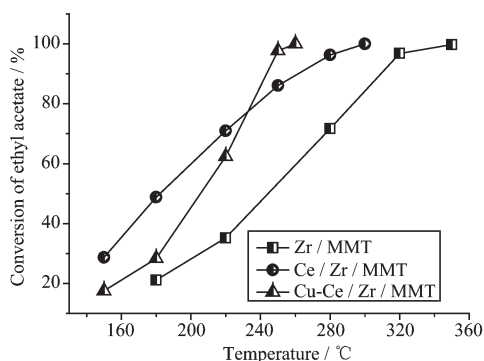


图 2 反应温度对乙酸乙酯的催化氧化转化率的影响

Fig.2 Temperature dependence on ethyl acetate conversion over three catalysts

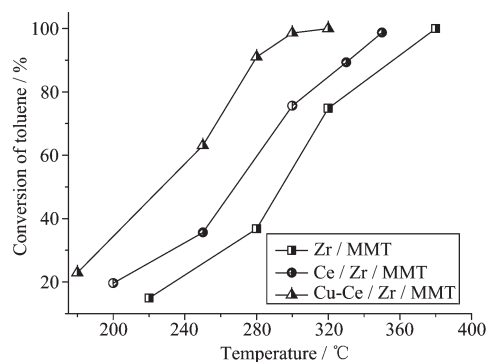


图 3 反应温度对甲苯的催化氧化转化率的影响

Fig.3 Temperature dependence on toluene conversion over three catalysts

此外,在我们考察的不同系列催化剂上,都出现了同样的趋势:各催化剂对 3 种 VOCs 的氧化难易程度为:丙酮>乙酸乙酯>甲苯,这可能与 3 种 VOCs 分子的结构特点有关。丙酮具有羰基而乙酸乙酯具有酯基,分子均呈极性,其中丙酮的极性最大,乙酸乙酯次之,甲苯最小,而极性越强越易于被吸附在催化剂活性中心上,使其更容易被氧化<sup>[30]</sup>。

## 2.2 还原性能

图 4 为各样品的 TPR 图。由图 4 可以看出,在实验的温度范围内,Zr/MMT 及 Ce/Zr/MMT 样品上分别在 665、558 °C 的较高温度下出现了 1 个还原峰

( $\alpha$  峰),这可能与 MMT 本身的结构有关。相比之下,Ce/Zr/MMT 在低温没有出现明显的还原峰,而 Cu-Ce/Zr/MMT 样品上除了 550 °C 区间的高温还原峰外,在~300、~215 °C 峰位出现了  $\beta$ 、 $\gamma$  2 个还原峰。何迈等<sup>[31]</sup>通过原位 XRD 和 TPR 实验,把  $\beta$  峰归属为表面非晶相 CuO 的还原, $\gamma$  峰归属为表层晶相 CuO 的还原。比较 Ce/Zr/MMT 和 Cu-Ce/Zr/MMT 催化剂的还原峰情况可以发现,其  $\beta$ 、 $\gamma$  峰的峰温均低于 Cu/Zr/MMT 催化剂的还原峰温度(350 °C),这表明稀土 CeO<sub>2</sub> 的添加促进了铜的还原,使铜的还原温度降低,与文献<sup>[32]</sup>所报导的结论一致,即稀土元素 CeO<sub>2</sub> 的添加会促进铜的分散和还原,对铜粒度的变小有利。Martínez-Arias 等<sup>[29]</sup>认为 Ce 的添加能提高 CuO 催化剂中 Cu<sup>2+</sup> 的还原能力,且还原能力顺序为:CeO<sub>2</sub> 上高分散的 Cu<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup>>CuO 簇。

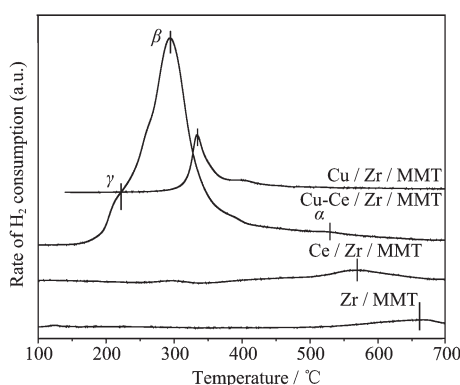


图 4 Zr-MMT, Ce/Zr/MMT, Cu-Ce/Zr/MMT 及单组 Cu/Zr/MMT 样品的 TPR 图

Fig.4 TPR profiles of Zr-MMT, Ce/Zr/MMT, Cu-Ce/Zr/MMT and Cu/Zr/MMT samples

## 2.3 比表面积及吸附等温线

表 1 给出了各样品的比表面积测定结果。从表中数据可见 Raw-MMT 经 Zr 柱撑以后,比表面积增加至原来的 1.7 倍,达到了柱撑的效果。而以 Zr/MMT 为载体负载得到的 Ce/Zr/MMT 样品,其比表面积较载体本身相比较有所下降,这可能是由于稀土元素 Ce 已进入 Zr/MMT 的层间,堵塞了一部分孔道所致,还有待于我们进一步实验证实。Cu-Ce 双组分催化剂的比表面积也有了一定程度的降低,由柱撑后的 128 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 降低为 71 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,我们推测这与 TPR 结果显示的 Cu、Ce 已分散到载体表面的结果有关。从图 5 各样品的吸附等温线来看,Zr/MMT、Ce/Zr/MMT、Cu-Ce/Zr/MMT 样品的吸脱附曲线都呈现标准的 IV 型,但它们的吸附容量不同。其中以 Zr/

表1 各样品焙烧后的比表面积值

Table 1 BET Surface area of the samples after calcination

Sample	Raw-MMT	Zr/MMT	Ce/Zr/MMT	Cu-Ce/Zr/MMT
Surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	75	128	91	71

MMT的最大,Ce/Zr/MMT其次,Cu-Ce/Zr/MMT最小,与BET比表面的结果相吻合。图5表明Cu-Ce双组分催化剂上,突跃的陡峭程度远远低于载体Zr/MMT,说明样品经Cu-Ce负载后,其孔径分布的均一程度下降,这表明稀土元素Ce进入到Zr/MMT层间,引起孔径分布的不均匀。相比较,在负载稀土Ce和Cu-Ce后的催化剂上,开环位置都有了一些变化。分别为:Zr/MMT的开环位置在0.450( $P/P_0$ ),Ce/Zr/MMT的 $P/P_0$ 为0.462,Cu-Ce/Zr/MMT样品的 $P/P_0$ 在0.473。

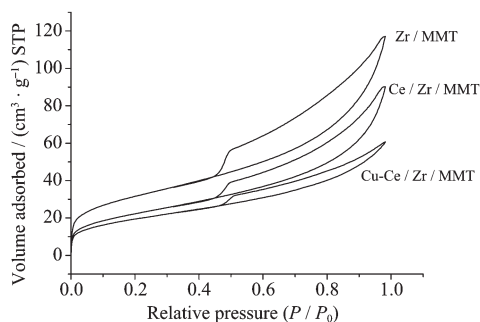


图5 Zr/MMT、Ce/Zr/MM、Cu-Ce/Zr/MMT样品的吸附等温线

Fig.5  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of Zr/MMT, Ce/Zr/MM, Cu-Ce/Zr/MMT samples

### 3 结论

通过在Zr交联蒙脱土上负载Ce和Cu-Ce活性组分,制备得到Ce/Zr/MMT和Cu-Ce/Zr/MMT催化剂,用于催化氧化丙酮、乙酸乙酯、甲苯,研究表明:

(1) Ce/Zr/MMT和Cu-Ce/Zr/MMT催化剂上,对3种VOCs催化燃烧性能都有了明显提高,催化氧化能力分别为:丙酮>乙酸乙酯>甲苯。相比较,双组分催化剂Cu-Ce/Zr/MMT对丙酮、乙酸乙酯、甲苯的催化氧化能力更高,3种物质的 $T_{98}$ 分别为230、250、300℃。

(2) TPR结果表明在Cu-Ce双组分催化剂上,Ce的添加对Cu-Ce/Zr/MMT催化剂中Cu的还原有利。

(3) BET测定结果表明Raw-MMT经Zr柱撑以后,比表面积增加至原土的1.7倍,在Ce和Cu-Ce双组分催化剂上其孔结构,比表面积均有改变。

### 参考文献:

- [1] Godwin A A. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Berlin Heidelberg: Springer, **2004**,4(part F):1~35
- [2] Moretti E C, Practical Solutions for Reducing Volatile Organic Compounds and Hazardous Air Pollutants. *Center for Waste Reduction Technologies of the American Institute of Chemical Engineers*. New York, **2001**.
- [3] Huang H, Haghightat F, Blondeau P. *Indoor Air*, **2006**,**16**(3): 236~247
- [4] Heymes F, Manno D P, Charbit F, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**,**61**(15):5094~5106
- [5] Cai Z, Kim D, Sorial G A. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, **2006**,**6**(1~2):57~69
- [6] WANG Yue-Juan (王红娟), LI Zhong (李忠). *Xiandai Huagong (Modern Chemical Industry)*, **2002**,**22**(2):56~60
- [7] Sasaki M. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2006**,**70**(5):247~250
- [8] Chang J S. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2001**,**2**:571~576
- [9] Yan K, Heesch E J M, Pemen A J M, et al. *J. Electrostat.*, **2001**,**51**~**52**:218~224
- [10] Musialik-Piotrowska A, Mendyka B. *Catal. Today*, **2004**,**90** (1~2):139~144
- [11] Gaur V, Sharma A, Verma N. *Carbon*, **2005**,**43**(15):3041~3053
- [12] Scirè S, Minicò S, Crisafulli C, et al. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2003**,**40**(1):43~49
- [13] Luo M F, Yuan X X, Zheng X M. *Appl. Catal. A: General*, **1998**,**175**:121~129
- [14] Centi G. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**,**173**:287~312
- [15] Minicò S, Scirè S, Crosafulli C, et al. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2001**,**34**:277~285
- [16] Gandía L M, Vicente M A, Gil A. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2002**,**38**:295~307
- [17] Bouchenafa-Sab N, Issaadi R, Grange P. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**259**(1):9~15
- [18] Gil A, Vicente M A, Korili S A. *J. Catal.*, **2005**,**229**(1):119~126
- [19] XIAO Li (肖莉), LIN Pei-Yan (林培琰), YANG Zhi-Bo (杨志柏), et al. *Fenzi Cuihua (Chinese Journal of Molecular Catalysts)*, **2000**,**14**(2):81~86
- [20] Aneggi E, Leitenburg C D, Dolcetti G, et al. *Catal. Today*, **2006**,**114**:40~47

- [21]Trovarelli A. *Comments Inorg. Chem.*, **1999**,**20**:263~266
- [22]Centeno M A, Paulis M, Montes M, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2002**,**234**:65~78
- [23]Auer R, Alifanti M, Delmon B, et al. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2002**,**39**:311~318
- [24]Zhou R, Cao Y, Yan S R, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, **236**:103~111
- [25]Monte R D, Fornasiero P, Kašar J, et al. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2000,**24**:157~167
- [26]Park J W, Jeong J H, Yoon W L, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**274**(1~2):25~32
- [27]Larsson P O, Andersson A. *J. Catal.*, **1998**,**179**(1):72~89
- [28]Wei L, Maria F S. *J. Catal.*, **1995**,**153**(2):317~330
- [29]Martínez-Arias A, Fernández-García M, Soria J, et al. *J. Catal.*, **1999**,**182**(2):367~377
- [30]Centeno M A. *Appl. Catal. A: General*, **2002**,**234**:65~78
- [31]HE Mai(何迈), FANG Ping(方萍), LUO Meng-Fei(罗孟飞). *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2005**,**23**(6):675~678
- [32]ZHANG Xin-Rong(张新荣), SHI Peng-Fei(史鹏飞). *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2003**,**19**(1): 85~89