[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201205173

www.whxb.pku.edu.cn

Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ 中掺杂 M (M=Mn, Y) 对乙酸乙酯燃烧催化剂 MnO_x/Ce_{0.50-z}Zr_{0.50-z}M_{2z}O_y/Al₂O₃ 性能的影响

曹红岩 王健礼 闫生辉 刘志敏 龚茂初 陈耀强*

(四川大学化学学院, 教育部绿色化学与技术重点实验室, 成都 610064)

摘要: 考察了乙酸乙酯催化燃烧时, 铈锆固溶体中掺杂 M (M=Mn, Y) 对催化剂 MnO_x/Ce_{0.50-z}Zr_{0.50-z}M_{2z}O_y/Al₂O₃ 活性的影响. 结果表明: Mn 的掺杂明显增加了储氧材料的储氧量(OSC), Y 的掺杂明显降低了催化剂的还原温度; Mn 和 Y 的同时掺杂兼具 Mn 掺杂和 Y 掺杂的优点. 催化剂 MnO_x/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O_y/Al₂O₃ 性能最佳, 乙酸乙酯完全转化温度为 513 K, 且 $T_{10\%}$ 和 $T_{100\%}$ 间隔的温度范围最窄, 可适用于较大初始浓度变化范围和较高空速(GHSV) 条件下的乙酸乙酯净化. H₂ 程序升温还原(H₂-TPR) 和 X 射线衍射(XRD) 测试显示, MnO_x/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O_y/Al₂O₃ 具有较低的还原温度和较大的还原峰面积; Mn 和 Y 进入铈锆固溶体的晶格, 改善了其织构性能, 促进了锰氧化物在载体表面的分散.

关键词: 催化燃烧; 挥发性有机化合物; 乙酸乙酯; MnO_x; 铈锆固溶体; 掺杂

中图分类号: O643

Effect of Doping M (M=Mn, Y) into Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ on the Properties of MnO_x/Ce_{0.50-z}Zr_{0.50-z}M_{2z}O_y/Al₂O₃ for Catalytic Combustion of Ethyl Acetate

CAO Hong-Yan WANG Jian-Li YAN Sheng-Hui LIU Zhi-Min
GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang*

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: The effect of doping M (M=Mn and/or Y) into ceria-zirconia solid solutions on the activity of MnO_x/Ce_{0.50-z}Zr_{0.50-z}M_{2z}O_y/Al₂O₃ for catalytic combustion of ethyl acetate has been investigated. It is found that doping of Mn increases greatly the oxygen storage capacity (OSC) of the oxygen-storage materials (OSMs); doping of Y decreases obviously the reduction temperature of the catalysts; the doping of both Mn and Y combines the advantages of doping of Mn and Y. MnO_x/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O_y/Al₂O₃ has the best catalytic performance. The complete conversion temperature of ethyl acetate over the catalyst is 513 K, and the temperature difference between $T_{10\%}$ and $T_{100\%}$ is the smallest. This catalyst can be applied to the abatement of ethyl acetate over wider ranges of initial concentration and higher gas hourly space velocity (GHSV). Results of H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) indicate that MnO_x/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O_y/Al₂O₃ has lower reduction temperature and larger peak area. Results of X-ray diffraction (XRD) analyses reveal that Mn and Y both enter the lattice of ceria-zirconia solid solutions, which improves the textural properties and significantly promotes the MnO_x dispersion on the support surface.

Key Words: Catalytic combustion; Volatile organic compounds; Ethyl acetate; MnO_x; Ceria-zirconia solid solution; Doping

Received: April 27, 2012; Revised: May 16, 2012; Published on Web: May 17, 2012.

*Corresponding author. Email: nic7501@scu.edu.cn; Tel: +86-28-85418451.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773090, 20803049).

国家自然科学基金(20773090, 20803049)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

挥发性有机化合物(VOCs)造成的空气污染严重危害人类的健康和生命,人们越来越关注VOCs^{1,2}的处理问题,在处理VOCs的众多技术中,催化燃烧是很有发展前景的一种技术。³⁻⁵

在催化燃烧中,最核心的问题是催化剂。按活性组分不同,催化剂可以分为三种,贵金属催化剂(主要是Pt、Pd)、金属氧化物催化剂、贵金属和金属氧化物的复合催化剂。一般来说,贵金属催化剂活性好,但是容易中毒,且价格昂贵。而金属氧化物催化剂价廉易得,稳定性相对较好,在某些情况下活性可与贵金属催化剂的性能相比。因此,金属氧化物催化剂引起了很多研究者的兴趣。一些过渡金属氧化物,如钴、铬、铜、镍、锰等的氧化物的研究已有报道。⁶⁻⁸其中锰的氧化物在VOCs催化燃烧中显示出较高的活性,引起了研究者的特别关注。⁹

对于催化剂载体,除了高比表面积的氧化铝,铈基材料也备受关注。基于氧化铈的固溶体,在近几年得到了广泛的研究,例如 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 等。¹⁰⁻²¹在这些固溶体中, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 热稳定性好,氧化还原性能优异,储氧量(OSC)大,因此对铈锆固溶体的报道最多。研究发现,在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中添加某些金属元素对氧化还原性能和储氧性能都有促进作用,^{18,19}而且可能改变晶体结构以利于催化反应的进行。^{17,20}

本文研究了乙酸乙酯在负载型催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中掺杂Mn和/或Y制备的相应负载型催化剂上的催化燃烧。用XRD, H_2 -TPR, OSC和 N_2 吸附-脱附对催化剂进行了表征,考察了掺杂元素、乙酸乙酯初始浓度、空速(GHSV)对乙酸乙酯催化燃烧性能的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

$\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.50-z}\text{Zr}_{0.50-z}\text{M}_2\text{O}_y$ (M=Mn, Y)由共沉淀法制备。以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,成都露澄化工试剂厂)和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (化学纯,北京精求化工厂)为沉淀剂,与计量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (化学纯,四川乐山市五通桥东风化工厂)、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ (化学纯,江苏宜兴新兴铝业公司)、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,重庆东方试剂厂)和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (化学纯,山东淄博市博山吉利浮选剂厂)水溶液进行沉淀。沉淀经过滤、洗涤、干燥后在马

弗炉中873 K条件下焙烧4 h,得到储氧材料(OSMs): $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_y$ 、 $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y$ 、 $\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y$, 分别标记为CZ、CZM、CZY、CZMY。

催化剂粉末由两部分组成,负载锰氧化物的氧化铝(X)和负载锰氧化物的储氧材料 $\text{Ce}_{0.50-z}\text{Zr}_{0.50-z}\text{M}_2\text{O}_y$ (P)。X由以下步骤制得:用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍氧化铝(化学纯,湖南长岭催化剂厂),将浸渍好的氧化铝383 K干燥2 h,773 K焙烧2 h。P由以下步骤制得:用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍储氧材料,将浸渍好的储氧材料383 K干燥2 h,773 K焙烧2 h。将X和P以1:2的质量比混合后,加入适量水磨浆,将浆液负载在堇青石蜂窝陶瓷载体(孔密度为62 pore·cm⁻²,江苏宜兴非金属材料化工厂)上,383 K干燥2 h,773 K焙烧2 h即得锰氧化物整体式催化剂。催化剂的负载量180 g·L⁻¹。催化剂粉末 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别记为A、B、C、D。负载到蜂窝陶瓷载体上对应的整体式催化剂分别记为SA、SB、SC、SD。活性测试时用的是整体式催化剂,表征时均用催化剂粉末(称为催化剂)。

2.2 表征

N_2 吸附-脱附用Autosorb-ZXF-06(西北化工研究院)自动吸附仪进行测试。比表面用Brunauer-Emmet-Teller (BET)法测得。样品测试前,经573 K活化1.5 h,然后在77.3 K进行测试。

储氧量(OSC)用带有热导检测器(TCD)的气相色谱仪(GC-2000,上海计算技术研究所)测试。催化剂(200 mg)装填在U型石英管中,在 H_2 气氛中823 K预处理45 min,然后冷却到473 K。在测试过程中,温度保持在473 K。 O_2 脉冲进样。OSC由氧气的消耗量计算而得。

H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)在持续流动设备中进行。催化剂(100 mg)装填在U型石英管中,在 N_2 气氛中873 K预处理1 h,然后冷却到室温。然后通入 H_2 ,温度从室温升到1073 K,升温速率是10 K·min⁻¹,TCD检测。

XRD在DX-1000 XRD (丹东浩元仪器有限公司)上进行。石墨单色器,激发源Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm),管电压45 kV,管电流25 mA,扫描范围10°-90°,步长0.03°。

2.3 活性测试

活性测试在固定床反应器上进行。装置如图1

所示. 将一路空气通入装有乙酸乙酯的三颈瓶中, 将乙酸乙酯蒸汽带出. 三颈瓶置于冰水浴中. 另外一路空气接在三颈瓶出口侧, 用来稀释乙酸乙酯蒸汽. 反应系统由一个 30 cm 长的管式炉和直径 10.7 mm 的石英反应管组成, 石英管置于管式炉的中心, 整体式催化剂装填在石英管长度的二分之一位置. 温度由程温仪控制. 所有的气路保持在 393 K, 以防止乙酸乙酯在壁上的凝聚. 气相产物由带有火焰离子化检测器(FID)和 Porapak T 色谱柱的气相色谱仪(GC-2000, 上海计算技术研究所)进行在线检测.

3 结果和讨论

3.1 结构性能和储氧性能

表 1 为储氧材料(OSMs)的比表面积和储氧量. 文献^{18,19,22}表明, 即使掺杂很少量的元素也能增加储氧材料的表面积. 由表 1 数据可知, 当掺杂 Y 时, 比表面增加到 $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 CeO_2 - ZrO_2 固溶体中掺杂 Y 能极大地增加其比表面积. 掺杂 Mn 使储氧材料的比表面增加到 $98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 掺杂 Mn 和 Y 使储氧材料的比表面增加到 $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 很明显, 随着 Mn 和/或 Y 的掺杂, 均导致储氧材料的比表面增加, 织构性能得到改善.

CeO_2 通过 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原对在适当的条件下具有储氧/释放性能.^{19,23-25} ZrO_2 进入到 CeO_2 晶格可以提高储氧/释放性能和催化性能.²⁶ 当掺杂某些金属元素时, 增加了氧空穴, 因此增强了铈基氧化物的还原性能和储氧/释放性能.^{18,19} 如表 1 所示, 本文制备的储氧材料的储氧量从大到小的顺序为: $\text{CZM} > \text{CZMY} > \text{CZ} > \text{CZY}$. CZY 的储氧量与 CZ 几乎相同. 但 CZY 的 Ce 含量小于 CZ, Y_2O_3 不具有储氧性能, 原因可能是 CZY 具有较高的比表面积, 更利

表 1 储氧材料的比表面积(S_{BET})和储氧量(OSC)

Table 1 Specific surface area (S_{BET}) and oxygen storage capacity (OSC) of the oxygen-storage materials

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	OSC/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
CZ	88	464.2
CZM	98	763.8
CZY	105	445.3
CZMY	103	596.7

CZ: $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$; CZM: $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$; CZY: $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_2$; CZMY: $\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_2$

于储氧性能的提高.²⁷ CZM 和 CZMY 的储氧量分别是 763.8 和 $596.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著大于 CZ 的储氧量, 这表明在 CeO_2 - ZrO_2 固溶体中掺杂 Mn 能明显增加储氧材料的储氧能力. 同时掺杂 Mn 和 Y 的 CZMY 既具有较大的比表面积又具有高的储氧能力, 这些性能的改善有利于提高催化剂的反应性能.

3.2 H_2 -TPR 测试

由于催化剂中含有 Mn 和 Ce, 可能发生的氧化还原对为 Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{2+} 和 Ce^{4+} - Ce^{3+} . 锰氧化物的还原过程主要包括两步:^{8,28,29} (i) 还原反应 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, 实际上是以 Mn_2O_3 作为中间产物的两步还原过程;^{8,30} (ii) 在更高温度时, 进行 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 还原反应. MnO_2 和 Mn_2O_3 的共存已经得到了确认.³¹ Mn_3O_4 尖晶石相是主要的锰氧化物相, 只有很少的一部分是 MnO_2 和 Mn_2O_3 相.³² 因此, 含 Mn 的催化剂一般会有两个明显的还原峰, 分别在 650 和 720 K 左右.^{3,5} 铈基固溶体的还原峰, 在 720–870 K 之间的, 归属于表面铈和次表面铈的还原; 大于 1270 K 以上的, 归属于体相铈的还原.^{16,18,19} 本文的 H_2 -TPR 如图 2 所示, 所有催化剂的第一个还原峰 P1 出现在 650 K 左右, 可以归属于锰氧化物还原过程的第一步; 后面的一个还原峰 P2 出现在 720 K 左右, 可以归属于锰氧化物还原过程的第二步和表面

图 1 乙酸乙酯催化燃烧的装置图

Fig.1 Experimental set-up used for the catalytic combustion of ethyl acetate

(1) air cylinder; (2) rotameter; (3) control valve; (4) switch valve; (5) thermometer; (6) temperature controlling system; (7) reactor; (8) gas chromatograph with a flame ionization detector (FID); (9) bubbling bottle containing saturated ethyl acetate

图2 不同催化剂(A-D)的 H_2 -TPR图Fig.2 H_2 -TPR profiles of different catalysts (A-D)

A: $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; B: $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; C: $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; D: $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

和次表面铈的还原峰, 未明显观测到体相铈的还原峰。

四个催化剂的 H_2 -TPR的结果表明, 和催化剂A相比, 掺杂Mn的催化剂B的还原峰温度升高, 还原峰面积增大; Y掺杂的催化剂C的还原峰温度明显降低, 还原峰面积与A相比变化不明显; 同时掺杂Mn和Y的催化剂D的还原峰温度降低, 同时还原峰面积增大, 兼具Mn和Y掺杂的作用。结合储氧量测定结果, Mn的掺杂使储氧量明显增加, 与还原峰的面积增加相一致, 表明Mn的掺杂主要是提高储氧量, 产生更多的可还原物种, 但同时使还原温度有所提高, 还原性能与A相比有所降低。Y的掺杂则是明显降低还原温度, 表明Y的掺杂增加氧的移动性, 提高还原性能。Mn和Y的同时掺杂在提高还原性能的同时增加样品的储氧量, 既保留了Mn掺杂增加储氧量, Y掺杂降低还原温度的优点, 又克服了Mn掺杂使还原温度升高的缺点, 有可能得到更好的催化活性。

3.3 XRD分析

储氧材料和催化剂的XRD谱图见图3和图4。储氧材料的所有样品的峰均为面心立方(fcc)萤石结构的 CeO_2 (JCPDs No. 34-0394)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面衍射峰, 没有检测到单独的 ZrO_2 、 MnO_x 和 Y_2O_3 物相。表明掺杂的Mn, Y和Mn-Y进入到 CeO_2 - ZrO_2 固溶体的晶格, 没有改变 CeO_2 - ZrO_2 固溶体的结构。

催化剂的XRD衍射峰归属于 CeO_2 - ZrO_2 固溶体(PDC38-1436)和氧化铝(PDC 21-0010)。催化剂A、

图3 储氧材料(OSMs)的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of oxygen-storage materials (OSMs)

CZ: $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$; CZY: $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3$; CZM: $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$; CZMY: $\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3$

B、C、D的晶粒尺寸分别为0.5315、0.5264、0.5342和0.5298 nm。据文献报道, Mn^{2+} 的离子半径比 Ce^{4+} (0.094 nm)小, 掺杂Mn导致晶粒尺寸的减小; 而 Y^{3+} (0.110 nm)的离子半径比 Ce^{4+} 的大, 掺杂Y导致晶粒尺寸的增加,³³ 本文的结果与文献相一致。进一步表明了 Mn^{2+} 和 Y^{3+} 进入了晶格, 形成了取代型固溶体。

由图4可以看出, A、B、C都有锰氧化物峰的出现, 而D没有检测到锰氧化物, 说明锰氧化物在载体上高度分散, 虽然在低浓度下锰氧化物有可能低于检测限。表明Mn和Y的同时掺杂极大地改善了锰氧化物在催化剂载体上的分散, 而活性组分的高度分散有利于催化剂活性的提高。

3.4 催化剂活性

3.4.1 不同掺杂催化剂的活性

不同掺杂催化剂对乙酸乙酯催化氧化性能是

图4 催化剂(A-D)的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of catalysts (A-D)

图5 不同催化剂的活性

Fig.5 Activity of different catalysts

GHSV=20000 h⁻¹, 1% (V/V) ethyl acetate;SA: MnO₃/Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₃/Al₂O₃; SB: MnO₃/Ce_{0.45}Zr_{0.45}Mn_{0.10}O₃/Al₂O₃; SC: MnO₃/Ce_{0.45}Zr_{0.45}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃; SD: MnO₃/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃

在乙酸乙酯浓度为1%(乙酸乙酯在空气中的体积分数), 空速20000 h⁻¹条件下测定的, 结果如图5所示. 产物只有CO₂, 表明氧化进行完全. 由图5可以看出, 当CeO₂-ZrO₂固溶体中掺杂Mn和/或Y时, 催化剂的活性明显增加. 所有催化剂中, SD对乙酸乙酯的活性最好, 在460 K时, SD的乙酸乙酯转化率为10%; 而在513 K时即达到完全转化, 比文献³⁴报道的可相比条件下乙酸乙酯的催化活性要高得多(文献在空速10000 h⁻¹条件下, 乙酸乙酯的完全转化温度是553 K). 四个催化剂的催化活性从高到低的顺序为SD>SC>SB>SA. SA、SB、SC和SD的ΔT (T_{100%}-T_{10%})分别为66 K (563-497 K)、50 K (543-493 K)、58 K (533-475 K)和53 K (513-460 K), 表明起燃后在较小的温度区间内即可达到乙酸乙酯的完全转化, 催化剂均具有良好的温度特性. 与SA相比, SB活性的提高是因为掺杂Mn使储氧量增大, 具有更多的可还原物种, 表明可还原物种的增加能有效提高催化活性. SC的活性的提高是因为掺杂Y使样品的还原温度明显降低, 还原性能提高, 表明提高还原性能可明显提高催化活性. 储氧量测定结果表明, 掺杂Y的SC的储氧量比添加Mn的SB低得多, 也比不添加Mn的SA稍低, 但SC的催化活性明显高于SB, 表明掺杂Y的SC以降低催化剂还原温度的方式比掺杂Mn的SB以增加可还原物种数量的方式更能有效地提高催化活性, 这一现象为本文所揭示. 同时添加Mn和Y的SD的储氧量没有单独添加Mn的SB高, 还原温度也没有单独添加Y的

SC低, 但催化剂活性明显高于SB和SC, 表明SD是集合了SB由于Mn的掺杂增加储氧量和SC由于Y的掺杂降低还原温度明显提高催化活性的优点, 从而导致SD具有最好的催化活性.

3.4.2 乙酸乙酯初始浓度对催化剂活性的影响

不同初始浓度下, MnO₃/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃对乙酸乙酯的催化燃烧活性如图6所示. 在乙酸乙酯初始体积分数为0.4%、1%和2%时, 完全转化温度分别为543、513和503 K, ΔT分别为58 K (543-485 K)、53 K (513-460 K)、68 K (503-435 K). 随着乙酸乙酯初始浓度的增加, 起燃温度和完全转化温度移向低温, 表明催化活性随乙酸乙酯浓度的增加而增加, 符合催化反应规律, 其它的研究者也观察到类似的现象.³⁵ 上述结果表明, 乙酸乙酯浓度在较大范围内变化时, 本文的催化剂可以保持较好的活性.

3.4.3 空速对催化剂活性的影响

不同空速下乙酸乙酯在 MnO₃/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃上的转化率如图7所示. 在空速为10000、20000、30000和40000 h⁻¹条件下, 乙酸乙酯都可以达到100%的转化率. 在10000-30000 h⁻¹范围内, 催化剂活性没有显著变化. 但当空速增加到40000 h⁻¹时, 催化剂的活性剧烈下降, 乙酸乙酯的完全转化温度升高为563 K. 高空速下催化剂活性降低, 这种现象已被其他研究者观察到.³⁵⁻³⁷ 原因是随着空速增加反应物与催化剂的接触时间减少, 导致转化率降

图6 乙酸乙酯初始体积分数(φ₀)不同时整体式催化剂 MnO₃/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃的活性Fig.6 Activity of supported catalyst MnO₃/Ce_{0.40}Zr_{0.40}Mn_{0.10}Y_{0.10}O₃/Al₂O₃ at different initial volume fraction of ethyl acetate (φ₀)GHSV=20000 h⁻¹, air is the carrier gas.

图7 不同空速下负载型催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性
Fig.7 Activity of supported catalyst $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ with different GHSV's
1%(V/V) ethyl acetate, air is the carrier gas.

低。上述结果表明本文的催化剂具有较好的空速特性,可以在较高的空速范围内使用。

4 结论

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中Mn的掺杂使储氧量增大,Y的掺杂使还原温度降低。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中同时掺杂Mn和Y在增加储氧量的同时降低还原温度。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中掺杂Mn和/或Y,掺杂元素进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体,同时提高材料的织构性能。

当 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中掺杂Mn和/或Y时,催化剂的活性大幅增加。其中 $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Y}_{0.10}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性最好,乙酸乙酯完全转化温度仅为513 K。而且可适用于较高的空速范围和较宽的VOCs浓度范围。

References

- (1) Wang, J. L.; Cao, H. Y.; Zhong, J. B.; Gong, M. C.; Yan, S. H.; Liu, Z. M.; Shen, M.; Chen, Y. Q. *J. Rare Earths* **2007**, *25*, 111. doi: 10.1016/S1002-0721(07)60055-6
- (2) Gervasini, A.; Pirola, C.; Ragaini, V. *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *38*, 17. doi: 10.1016/S0926-3373(02)00013-9
- (3) Álvarez-Galván, M. C.; Peña O'Shea, V. A.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L. *Catal. Commun.* **2003**, *4* (5), 223. doi: 10.1016/S1566-7367(03)00037-2
- (4) Li, W. B.; Gong, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 885. [黎维彬, 龚浩. 物理化学学报, **2010**, *26*, 885.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100436
- (5) Álvarez-Galván, M. C.; Pawelec, B.; Peña O'Shea, V. A.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, *51* (2), 83. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.01.024
- (6) Aissat, A.; Siffert, S.; Courcot, D.; Cousin, R.; Aboukais, A. C. R. *Chimie* **2010**, *13*, 515. doi: 10.1016/j.crci.2010.03.027
- (7) Papaefthimiou, P.; Ioannides, T.; Verykios, X. E. *Appl. Catal. B: Environ.* **1997**, *13*, 175. doi: 10.1016/S0926-3373(96)00103-8
- (8) Gandía, L. M.; Vicente, M. A.; Gil, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *38*, 295. doi: 10.1016/S0926-3373(02)00058-9
- (9) Baldi, M.; Finocchio, E.; Milella, F.; Busca, G. *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, *16*, 43.
- (10) Cao, H. Y.; Song, W. C.; Gong, M. C.; Wang, J. L.; Yan, S. H.; Liu, Z. M.; Chen, Y. Q. *J. Natur. Gas Chem.* **2009**, *18* (1), 83. doi: 10.1016/S1003-9953(08)60088-2
- (11) Zhu, L. Y.; Yu, G.; Qin, W. W.; Wang, X. Q.; Xu, D. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *492*, 456. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.139
- (12) Bensalem, A.; Bozon-Verduraz, F.; Delamar, M.; Bugli, G. *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *121*, 81.
- (13) Bukaemskiy, A. A.; Barrier, D.; Modolo, G. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *485*, 783. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.090
- (14) Yan, S. H.; Wang, J. L.; Zhong, J. B.; Chen, Y. Q.; Liu, Z. M.; Cao, H. Y.; Gong, M. C. *J. Rare Earths* **2008**, *26* (6), 841. doi: 10.1016/S1002-0721(09)60018-1
- (15) Singh, P.; Hegde, M. S. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3248. doi: 10.1016/j.jssc.2008.08.018
- (16) Bozo, C.; Guilhaume, N.; Garbowski, E.; Primet, M. *Catal. Today* **2000**, *59*, 33. doi: 10.1016/S0920-5861(00)00270-4
- (17) Maschio, S.; Aneggi, E.; Trovarelli, A.; Sereno, V. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 1327.
- (18) He, H.; Dai, H. X.; Au, C. T. *Catal. Today* **2004**, *90*, 245. doi: 10.1016/j.cattod.2004.04.033
- (19) He, H.; Dai, H. X.; Ng, L. H.; Wong, K. W.; Au, C. T. *J. Catal.* **2002**, *206*, 1. doi: 10.3321/j.issn:1000-5870.2002.06.002
- (20) Guo, J. X.; Wu, D. D.; Zhang, L.; Gong, M. C.; Zhao, M.; Chen, Y. Q. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *460*, 485.
- (21) Wang, J. L.; Zhong, J. B.; Gong, M. C.; Liu, Z. M.; Zhao, M.; Chen, Y. Q. *J. Rare Earths* **2006**, *24*, 633. doi: 10.1016/S1002-0721(06)60177-4
- (22) Li, M.; Liu, Z. G.; Hu, Y. H.; Wang, M. T.; Li, H. Q. *J. Rare Earths* **2008**, *26*, 357. doi: 10.1016/S1002-0721(08)60095-2
- (23) Mattos, L. V.; Noronha, F. B. *J. Power Sources* **2005**, *145*, 10. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.12.034
- (24) Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00510-0
- (25) Yao, M. H.; Baird, R. J.; Kunz, F. W.; Hoost, T. E. *J. Catal.* **1997**, *166*, 67. doi: 10.1006/jcat.1997.1504
- (26) Yang, Y. X.; Xu, X. L.; Sun, K. P. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 140. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.010
- (27) Wu, X. D.; Liang, Q.; Jun, J.; Weng, D.; Xie, Z.; Wei, S. Q. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 636. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.016
- (28) Morales, M. R.; Barbero, B. P.; Cadús, L. E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *67*, 229. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.05.006

- (29) Kapteijn, F.; Vanlangeveld, A. D.; Moulijn, J. A.; Andreini, A.; Vuurman, M. A.; Turek, A. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1994**, *150*, 94. doi: 10.1006/jcat.1994.1325
- (30) Carnö, J.; Ferrandon, M.; Björnbom, E.; Järas, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *155*, 265. doi: 10.1016/S0926-860X(97)80129-9
- (31) Arzamendi, G.; Peña O'Shea, V. A.; Álvarez-Galván, M. C.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L.; Gandía, L. M. *J. Catal.* **2009**, *261*, 50. doi: 10.1016/j.jcat.2008.11.001
- (32) Peña O'Shea, V. A.; Álvarez-Galván, M. C.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *57*, 191. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.001
- (33) Terribile, D.; Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Primavera, A.; Dolcetti, G. *Catal. Today* **1999**, *47*, 133. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00292-2
- (34) Ma, Y.; Chen, M.; Song, C.; Zheng, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1132. [马莹, 陈敏, 宋萃, 郑小明, 物理化学学报, **2008**, *24*, 1132.] doi: 10.1016/S1872-1508(08)60047-9
- (35) Wang, C. H.; Lin, S. S.; Chen, C. L.; Weng, H. S. *Chemosphere* **2006**, *64*, 503. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.11.023
- (36) Tanilmis, T.; Atalay, S.; Alpay, H. E.; Atalay, F. S. *J. Hazard. Mater. B* **2002**, *90*, 157. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00337-5
- (37) Zhang, C. B.; He, H.; Tanaka, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 37. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.010