

文章编号: 0253-2409(2017)11-1401-08

溶胶凝胶法由细菌纤维素制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 复合氧化物及其低温催化降解甲苯性能

杨青¹, 郝庆兰¹, 闫宁娜¹, 赵若竹¹, 赵晨晨¹, 张庆¹, 豆宝娟^{1*}, 宾峰²

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457;

2. 中国科学院力学研究所 高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以绿色廉价的天然椰果细菌纤维素(BC)为造孔剂,采用溶胶凝胶法制备了 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 复合氧化物催化剂,通过 TG/DTG、 N_2 低温物理吸附脱附、XRD、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和 Raman 等手段对催化剂进行了表征,并对其在固定床上挥发性有机物(VOCs)降解的催化性能进行了研究。结果表明,利用 BC 精细的纤维网状结构和亲水性能与活性金属盐溶液形成凝胶,可有效制备介孔结构的复合氧化物催化剂。制备过程中,凝胶形式和成胶温度对催化剂降解甲苯的活性有较大影响;采用醇凝胶形式在 70 °C 时制备的 ACCZ-70 催化剂完全降解甲苯的温度为 205 °C,明显低于已有文献报道的催化剂,这主要归因于该催化剂具有良好的低温还原性和高达 0.81 的氧空穴浓度。而采用水凝胶制备的催化剂降解甲苯时,在 120–140 °C 存在吸附现象。

关键词: 细菌纤维素; 溶胶凝胶; 复合氧化物催化剂; VOCs

中图分类号: TQ426.83

文献标识码: A

Preparation of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ composite by bacterial cellulose promoted sol-gel method and its catalytic performance in the toluene degradation at low temperature

YANG Qing¹, HAO Qing-lan¹, YAN Ning-na¹, ZHAO Ruo-zhu¹, ZHAO Chen-chen¹,
ZHANG Qing¹, DOU Bao-juan^{1*}, BIN Feng²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Mesoporous $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ composite was prepared by a simple sol-gel method with environmentally benign bacterial cellulose (BC) as a pore former and characterized by TG/DTG, N_2 adsorption-desorption, XRD, H_2 -TPR, O_2 -TPD and Raman; its catalytic activity in the degradation of toluene at low temperature was investigated in a fixed-reactor. The results indicated that BC with ultra fine three-dimensional networks and excellent compatibility is beneficial to the formation of gel with nitrate solution, to prepare the mesoporous catalyst. The catalyst performance of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ composite is significantly affected by the gel-form and gelling temperature during the preparation process. Over the ACCZ-70 catalyst prepared by alcohol gelling at 70 °C, the temperature for a complete degradation of toluene (T_{100}) reaches 205 °C, much lower than those reported in open literature; the excellent activity of ACCZ-70 is ascribed to its high reducibility at low temperature and high concentration of oxygen vacancies (0.81). In addition, adsorption phenomenon was observed in the range of 120–140 °C during the toluene degradation over WCCZ catalysts prepared by water gelling.

Key words: bacterial cellulose; sol-gel; multiple oxide catalysts; VOCs

排放量逐年增加的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs)来源广泛,复杂多变,不仅会导致灰霾的产生和臭氧地表浓度升高等一系列环境问题,而且会直接危害人体健康^[1]。降低催化脱除 VOCs 的起燃温度和完全降解温度,兼顾低能耗和高净化效果,是催化氧化 VOCs 末端控制技术的发展方向^[2]。溶胶凝胶法可在较低温度

和简单操作条件下制备出具有发达孔道结构和高比表面积的催化剂,有利于反应物的扩散、吸附和活化^[3–6],而制备过程的凝胶形式(醇凝胶或水凝胶)和造孔剂对催化剂活性有重要影响。Tang 等^[7]用乙醇作溶剂,草酸为造孔剂制备的介孔 Mn–Ce 复合氧化物催化剂完全降解甲苯(150 mg/m³)的温度为 245 °C。Zhang 等^[8]采用乙醇溶剂和乙酸造孔剂在

Received: 2017-06-23; Revised: 2017-08-23.

* Corresponding author. Tel: (022) 60601278, E-mail: bjdou@tust.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21307088).

国家自然科学基金青年科学基金(21307088)资助

Mn-Ce 中添加 CuO 制备出了 Mn-Ce-Cu 复合氧化物催化剂,其完全降解邻二甲苯的温度为 277 °C。而 Lu 等^[9]采用水凝胶制备的 CuMnCeO_x 催化剂其完全降解甲苯(180 mg/m³) 的温度为 220 °C。

细菌纤维素(bacterial cellulose, BC) 是细菌分泌到细胞外独立的丝状纤维,具有多孔性、亲水性、生物相容性^[10] 和较大的比表面积^[11]。BC 改性后可用于催化剂的载体或模板剂^[12-16],也可将 BC 作为碳前驱体与金属氧化物形成复合材料^[17],但不做任何化学处理直接用做溶胶凝胶法制备催化剂的造孔剂文献报道还极少。

本研究在课题组前期研究积累的基础上^[18,19],采用溶胶凝胶法,以天然椰果 BC 为造孔剂,考察凝胶形式对 Cu-Ce-Zr 金属氧化物结构及催化降解甲苯性能的影响,获得了环境友好型高效低温脱除 VOCs 的催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

细菌纤维素的预处理:将适量天然椰果细菌纤维素在疏解机(T-100,广东)中疏解至 20 000 r 后,将疏解后的黏稠状液体在 35 MPa 下于均质机(NS1001L 意大利)中均质五次,最后将混合液在 9 500 r/min 下离心 9 min(TGL-16M 湖南),所得沉淀物即为实验所需的细菌纤维素造孔剂。

催化剂的制备:将一定量物质的量比(Cu:Ce:Zr=4:3:1)的硝酸铜(AR)、硝酸铈(AR)和硝酸锆(AR)溶解于 100 mL 醇或水中,在搅拌状态下将 15 g 固液比为 3% 的细菌纤维素在 50 °C 下加入到上述溶液中,加热搅拌至设定温度后继续搅拌至形成凝胶。凝胶在室温下老化 48 h,在 105 °C 下干燥 12 h 后,在马弗炉里于 550 °C 下焙烧 2 h 即得实验用 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x 催化剂。催化剂制备的相关参数见表 1。

表 1 不同 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x 催化剂的制备参数

Table 1 Preparation parameters of the different

CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x catalysts

Catalyst	Gel form	Gel temperature t/°C
WCCZ-70	water gel	70
ACCZ-70	alcohol gel	70
WCCZ-80	water gel	80
ACCZ-80	alcohol gel	80

1.2 催化剂的表征

热重及差热分析(TG/DTG)采用德国耐驰公

司生产的 STA499F5 的同步热分析仪分析,催化剂的装填量为 10 mg,在 N₂ 气氛中以 10 °C/min 的升温速率升温至 700 °C 进行检测。催化剂的组织性质由 ASAP 2420 物理吸附仪测定,样品在 150 °C 下真空脱气处理 12 h 后,进行低温(-196 °C) N₂ 吸附-脱附实验,分别采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算比表面积和孔径分布。X 射线衍射(XRD):由 DX-2700 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶作为衍射源(λ=0.154 1 nm),扫描步长 0.06°。采用日本 HORIBA Lab RAM HR Evolution 激光共聚焦显微拉曼光谱仪进行拉曼表征。催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)使用 PCA-140 化学吸附仪测定。100 mg 催化剂经 Ar 预处理后,用 5% H₂/Ar(50 mL/min) 还原,以 10 °C/min 的升温速率由室温升温至 800 °C 进行 TCD 检测。O₂-TPD 在相同的化学吸附仪上进行测定。200 mg 在 O₂ 气氛下(30 mL/min) 以 20 °C/min 升至 550 °C 吹扫 30 min,降至室温后切换 Ar 气氛(50 mL/min),以 10 °C/min 速率升至 1 000 °C 进行 TCD 检测。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在固定床反应器中进行,实验评价装置示意图见图 1。

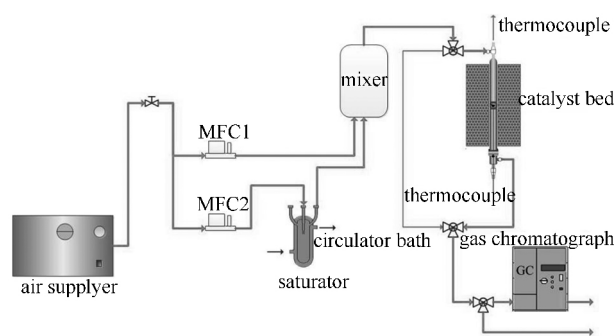


图 1 催化剂的固定床评价装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of apparatus for catalyst evaluation

实验用 VOCs 目标物甲苯(AR)液体加入饱和蒸汽发生器中,通过控制水浴温度来保证产生稳定的 VOCs 蒸汽,调节夹带气路的流量与直接进入混气罐的空气流量数值,以控制 VOCs 浓度为 225 mg/m³,空速为 24 000 h⁻¹。从混气罐混合均匀的甲苯蒸汽进入固定床反应器与催化剂反应,催化剂装填量为 0.8 g(20-30 目),反应后的尾气进入 GC 2014 气相色谱仪(日本岛津)进行在线分析,用

FID 检测尾气中 VOCs 的浓度, TCD 检测尾气中 CO_2 的浓度。

1.4 产物分析

催化剂的活性用 VOCs 的转化率表示, 计算公式见式(1):

$$x = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 x 为 VOCs 的转化率, c_{in} 、 c_{out} 分别为反应器 VOCs 的进口、出口浓度, mg/m^3 。

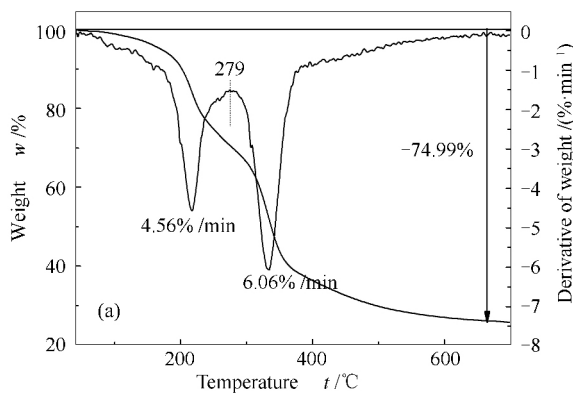
催化剂的 CO_2 选择性根据式(2)计算:

$$s_c = \frac{c_1}{x \times c_{in} \times n} \times 100\% \quad (2)$$

式中 s_c 为 CO_2 的选择性, c_1 为尾气中 CO_2 的浓度, mg/m^3 , n 为 VOCs 的碳原子数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征



2.1.1 催化剂的热稳定性

N_2 气氛下 BC 造孔剂的 TG/DTG 曲线和催化剂的 TG 曲线见图 2。由图 2(a) 可知, BC 的 DTG 曲线有两个失重峰, 在其 TG 曲线上均有对应的失重。低于 279 °C 的失重, 为逐渐脱除 BC 中的自由水以及部分结合水的峰^[20], 失重率为 35%, 对应的 DTG 失重速率峰的温度为 215 °C, 最大热失重速率为 4.56%/min; 高于 279 °C 的失重率约为 30%, 对应的 DTG 失重速率峰的温度为 332 °C, 是 BC 的热分解峰^[20], 最大热失重速率为 6.06%/min。BC 失水阶段的失重速率比分解阶段的失重速率小, 说明 BC 脱除自由水和结合水的过程相对较为缓和。由图 2(b) 可知, 不同催化剂样品在 240 °C 之前都有一定程度的失重, 而且水凝胶制备催化剂的失重大于醇凝胶制备催化剂的失重, 说明采用水凝胶形式制备的催化剂中含湿量略大。

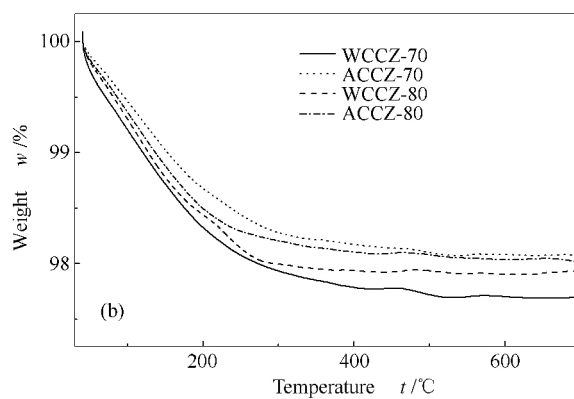


图 2 细菌纤维素的 TG 和 DTG 曲线及 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 TG 曲线
Figure 2 TG/DTG curves of BC (a) and TG curves of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts (b)

2.1.2 催化剂的织构性质与晶体结构

图 3(a) 和图 3(b) 分别是不同 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$

催化剂的 N_2 低温物理吸附-脱附等温曲线和孔径分布图, 对应的织构性质见表 2。

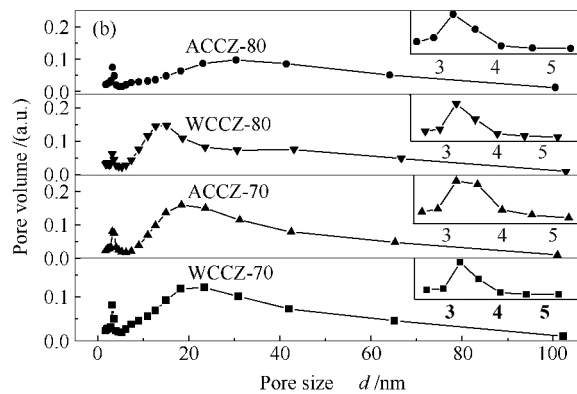
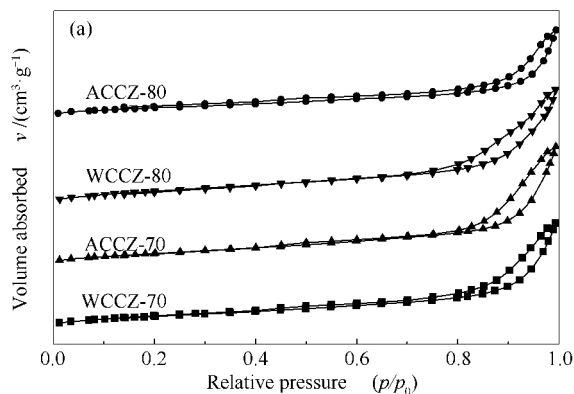


图 3 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 N_2 物理吸附-脱附等温曲线和孔径分布
Figure 3 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

由图 3(a) 可知,所有催化剂均具有 IV 型等温曲线特性,且在相对压力 $p/p_0 = 0.5-1.0$ 处具有滞后环,表明催化剂均存在介孔结构^[21]。由图 3(b) 可知,催化剂中存在不同尺寸的介孔结构。WCCZ-70 和 ACCZ-70 催化剂的孔径分布大致相同,WCCZ-80 和 ACCZ-80 催化剂的孔径分布差异较大。

表 2 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的比表面积、总孔容和平均孔径

Table 2 A_{BET} , v_p and d_p of different $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_p / nm
WCCZ-70	33.3	0.11	10.3
ACCZ-70	38.1	0.13	10.7
WCCZ-80	42.7	0.12	9.7
ACCZ-80	24.1	0.09	10.8

由表 2 可知,凝胶温度为 80 °C 的 WCCZ-80 和 ACCZ-80 催化剂比表面积差别较大,而 WCCZ-70 和 ACCZ-70 催化剂的比表面积大致相同,这是因为在催化剂制备过程中,醇溶剂在 80 °C 时处于沸腾状态,溶剂蒸发速率较快,伴随着溶剂的快速蒸发,溶液中的气含率降低,导致形成醇凝胶后,凝胶中的溶剂含量及气体含量均较少,所以导致醇溶胶 ACCZ-80 催化剂的比表面积较小;而在 70 °C 下制备 WCCZ-70 和 ACCZ-70 催化剂时,其形成凝胶的过程无溶剂沸腾现象发生,溶胶凝胶均在相对温和的条件下形成,其中的溶剂含量和气含量差别不大,从而导致在 70 °C 时水凝胶和醇溶胶制备的催化剂的孔径分布和比表面积差异不大。本研究利用细菌纤维素做造孔剂制备的 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的比表面积与文献报道^[8, 21] 的化学造孔剂制备的催化剂比表面积相差不多。

图 4 为 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 谱图。由图 4 可以看出,催化剂在 35.9° 和 39.1° 出现了两个微弱的 CuO 特征衍射峰,表明有 CuO 团聚现象发生。而在 28.5° 出现了明显的 CeO_2 萤石结构特征衍射峰^[22],说明催化剂均保持了 CeO_2 萤石结构,但与纯 CeO_2 相比,衍射峰变弱变宽,除 WCCZ-70 催化剂外,其他三个催化剂的 CeO_2 特征衍射峰均向高角度偏移,计算后发现催化剂中 CeO_2 晶格参数 (0.539 nm) 亦发生了改变,比纯 CeO_2 (0.541 2 nm) 的小,这是因为离子半径小于 Ce^{4+} (0.101 nm) 的 Zr^{4+} (0.074 nm) 和/或 Cu^{2+} (0.073 nm) 部分取代了 Ce^{4+} ,使 CeO_2 的晶格发生扭曲,这种晶格扭曲现象可

使催化剂产生更多的氧空位,增强吸附氧物种的能力,从而在反应中能够提供更多的活性氧物种,有利于催化剂活性的提高^[23]。

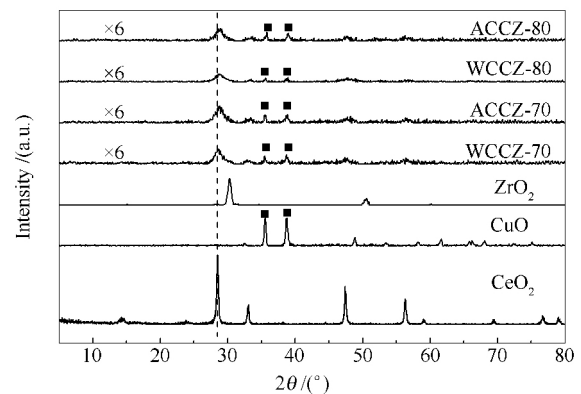


图 4 不同 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 谱图
Figure 4 XRD patterns of different $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

2.1.3 催化剂的氧物种与氧空位浓度

图 5 为催化剂的 O_2 -TPD 谱图。由图 5 可知,不同催化剂的 O_2 -TPD 谱图基本相同,计算得到催化剂对 O_2 的总脱附量即储氧量约为 10 $\mu\text{mol/g}$,谱图拟合后可分为三个 O_2 的脱附峰,300-400 °C 出现的 α 峰代表催化剂化学吸附氧 (O^-) 的脱附峰 (约 1.5 $\mu\text{mol/g}$); 850 °C 的 β 峰和 920 °C 的 γ 峰为催化剂晶格氧 (O^{2-}) 的脱附峰 (约 8.5 $\mu\text{mol/g}$),其中 β 峰为表面晶格氧, γ 峰为体相晶格氧的脱附峰^[24]。与其他催化剂相比,ACCZ-70 催化剂的 O_2 脱附峰向低温偏移,说明催化剂中 CuO 与 CeO_2 的相互作用较强,这种强的相互作用会使 CeO_2 的晶格发生扭曲,从而产生更多的氧空位。

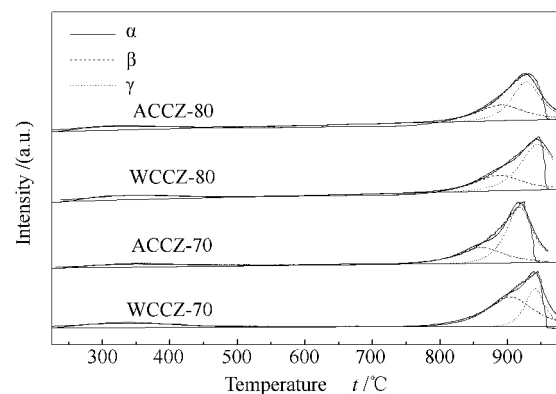


图 5 不同 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图
Figure 5 O_2 -TPD profiles of different $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

催化剂的 Raman 谱图及氧空位浓度见图 6。由图 6 (a) 可知, 催化剂的 Raman 谱图均可拟合分为四个峰, 其中 297 cm^{-1} 处是 CuO 的 Raman 峰^[25], 452 cm^{-1} 处的峰归属于 Ce^{4+} 周围氧原子的三重 F_{2g} 振动^[25], 而 600 cm^{-1} 出现的宽峰可能归因于形成 Ce^{3+} 而产生的氧空位 O_v ^[26], 1190 cm^{-1} 处的峰归属于 CeO_2 主要的 A_{1g} 不对称振动。由图 6 (b) 的氧空位浓度(氧空位 O_v 的峰面积与不对称振动峰 F_{2g} 的

峰面积之比^[27]) 可知, 不同凝胶形式制备的催化剂的氧空位浓度是不同的。氧空位在部分 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 过程中生成, ACCZ-70 催化剂的氧空位浓度最高, 达到了 0.81。催化剂的氧空位浓度越高, 其储氧/释氧及 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 价态之间转化能力越强, 有利于加速表面电子转移, 促进催化氧化反应的进行, 提高催化剂的活性^[22]。

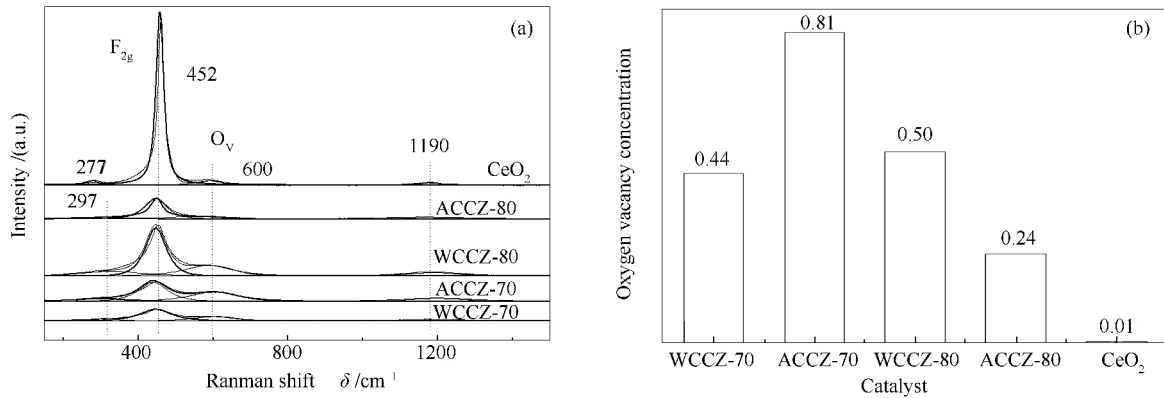


图 6 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 Raman 谱图及氧空位浓度

Figure 6 Raman spectra (a) and oxygen vacancy concentration (b) of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

2.1.4 催化剂的还原性

催化剂的 H_2 -TPR 表征结果见图 7 和表 3。

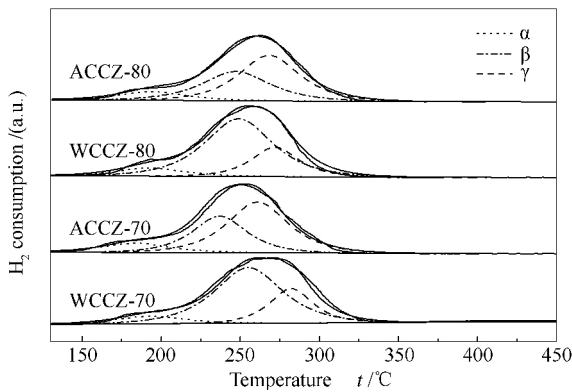


图 7 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 7 H_2 -TPR profiles of different $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

由图 7 可知, 催化剂的还原峰可分为 α 、 β 和 γ 三个峰, $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的 α 还原峰为与 CeO_2 有强作用力的 Cu^{2+} 的还原峰; $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ 的两个峰归属于体相 CuO 的还原^[25]。与纯 CuO 的还原峰(约 $300\text{ }^\circ\text{C}$)^[22] 相比, 所有催化剂的还原峰均向低温偏移, 说明 CeO_2 与 CuO 的强协同作用提高了催化剂表面活性物种的流动性, 加速了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 及 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 不同价态之间的氧化还原循环过程, 从而

增强了催化剂的低温还原性。 ACCZ-70 催化剂的还原峰温度最低, 表明 CeO_2 与 CuO 的强协同作用较强, 这一结果与前述催化剂的 O_2 -TPD 表征相一致。由表 3 催化剂的耗氢量可知, 催化剂制备的凝胶形式对催化剂还原时的耗氢量影响不明显。

表 3 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂氢气消耗量
Table 3 H_2 consumptions of different $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ catalysts

Catalyst	H_2 consumption / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			total
	α	β	γ	
WCCZ-70	13.0	95.0	37.6	145.6
ACCZ-70	16.0	50.0	78.0	144.0
WCCZ-80	14.0	98.6	35.1	147.7
ACCZ-80	15.0	50.0	70.0	135.0

2.2 催化剂的评价

2.2.1 催化剂的活性与 CO_2 选择性

甲苯在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂上降解符合 Langmuir-Hinshelwood^[2] 模型。图 8 (a) 给出了 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化脱除甲苯的转化率, 由图 8 (a) 可知, 凝胶形式对催化剂活性具有显著影响, 醇凝胶制备的催化剂的活性和 CO_2 选择性均随温度的升高而增加; 而水凝胶制备催化剂的活性随温度的升高则呈现了先升高后降低, 然后又升高的变化趋势, 但

CO₂选择性的变化趋势与醇凝胶制备的催化剂一致。由图8(b)可知,四种催化剂催化降解甲苯的最终产物均为CO₂,并没有副产物的产生。通过醇凝胶制备的ACCZ-70和ACCZ-80对甲苯的起活温度 t_{10} (转化率达到10%的温度)分别为147和151℃,相差不大;但ACCZ-70对甲苯的完全转化温度 t_{100} 为205℃,比ACCZ-80低20℃。结合前述的表征

结果可知,较强的CeO₂与CuO的协同作用和高达0.81的氧空位浓度是ACCZ-70催化剂具有最好活性的主要原因。强的CeO₂与CuO的协同作用使ACCZ-70催化剂具有较好的低温还原性,高的氧空位浓度有利于催化剂吸附氧物种,从而形成更多活性氧,提高了催化剂的活性^[22]。

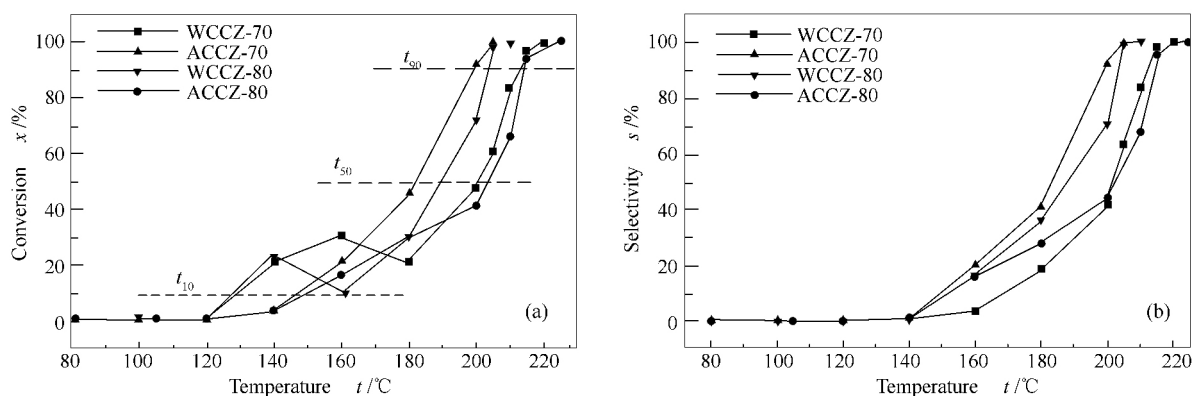


图8 不同CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x催化剂降解甲苯的转化率和CO₂选择性

Figure 8 Catalytic activity and CO₂ selectivity of different CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x catalysts for toluene degradation

实验中采用水凝胶形式制备的WCCZ-70和WCCZ-80催化剂活性在120℃后呈现出先升高后降低然后再升高的变化趋势,这可能与催化剂在反应过程中存在的吸附现象^[28]有关。

研究中选用重复制备的WCCZ-80催化剂(fresh和fresh-2)通过多次重复降解甲苯实验以确定制备的催化剂可能存在的吸附现象,结果见图9。

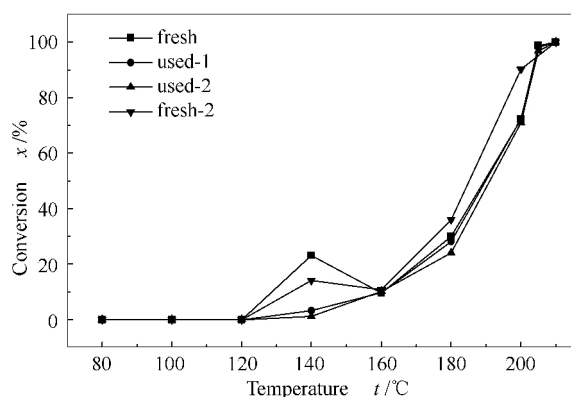


图9 WCCZ-80催化剂重复降解甲苯的活性

Figure 9 Repeated activities of WCCZ-80 catalysts for toluene degradation

由图9两组首次使用的fresh和fresh-2催化剂分别在相同条件下进行甲苯催化降解实验结果可知,首次使用的新鲜催化剂在120℃左右均出现了转化率突然上升,然后又降低的现象,具体表现为催

化剂在120℃后转化率明显升高,在140℃达到最高点后降低,继续升温至160℃,催化剂活性行为恢复正常,即转化率随温度的升高而上升直到甲苯降解完全。由图9使用后的fresh催化剂进行的第二次(used-1)和第三次(used-2)重复降解甲苯实验结果可知,催化剂在120-160℃的活性没有出现异常,其活性随温度的升高而上升,直至甲苯降解完全。

结合前述的热重表征结果可知,通过水凝胶制备的WCCZ催化剂具有较大的失重率,而BC脱除自由水和结合水的过程较为缓和,从而导致WCCZ催化剂在快速升温的焙烧过程中水分没有及时脱除,被包裹在催化剂颗粒内部。采用细菌纤维素制备的CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x催化剂可能发生的吸附过程为,当反应温度升高到120℃时,被包裹在催化剂内部的水分逐渐汽化出来,形成新的孔道,打破开始时对甲苯的吸附-脱附平衡,导致催化剂的转化率曲线出现了突然上升现象,当催化剂内部的水分完全排出,催化剂再次达到吸附饱和,吸附-脱附达到平衡,转化率曲线恢复正常。这种吸附现象伴随着催化剂的反应过程。后续的重复评价过程中,催化剂在第一次评价过程中已脱除包裹在催化剂内部的水分,催化剂重复使用时不会产生新的孔道,所以催化剂的活性随温度的升高而增加,没有出现异常升高现象。水凝胶催化剂在降解甲苯过程存在的吸附现

象 本课题组还在进一步研究中。

2.2.2 催化剂的稳定性

研究中对 WCCZ-80 和 ACCZ-70 催化剂在其完全降解甲苯的温度 (t_{100} 分别为 210 和 205 °C) 下进行了 100 h 的稳定性实验, 两种催化剂均没有失活现象发生, 具体见图 10。

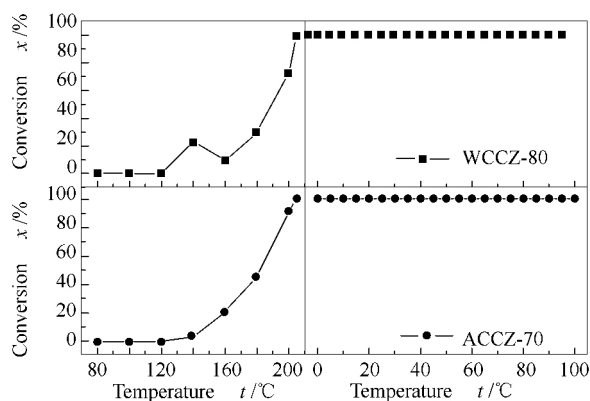


图 10 WCCZ-80 和 ACCZ-70 催化降解甲苯的稳定性
Figure 10 Stability of WCCZ-80 and ACCZ-70 catalysts for toluene degradation

说明溶胶凝胶法用细菌纤维素做造孔剂制备的

参考文献

- [1] ZHONG Z M, SHA Q E, ZHENG J Y, YUAN Z B, GAO Z J, OU J M, ZHENG Z Y, LI C, HUANG Z J. Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China[J]. *Sci Total Environ*, 2017, **583**(1): 19–28.
- [2] ZHANG Z X, ZHENG J, SHANGGUAN W F. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review [J]. *Catal Today*, 2016, **264**(15): 270–278.
- [3] KAMIMURA Y, SHIMOMUR M, ENDO A. Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, **436**(15): 52–62.
- [4] YE L Q, ZHANG Y L, SONG C C, LI Y Y, JIANG B. A simple sol-gel method to prepare superhydrophilic silica coatings[J]. *Mater Lett*, 2017, **188**(1): 316–318.
- [5] MIN J E, LEE Y J, PARK H G, ZHANG C D, JUN K W. Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **26**(25): 375–383.
- [6] MARCELLO R D, EDUARDO H M N, WANDER L V. Use of a design-of-experiments approach for preparing ceria-zirconia-alumina samples by sol-gel process[J]. *Ceram Int*, 2016, **42**(8): 9488–9495.
- [7] TANG W X, WU X F, LIU G, LI S D, LI D Y, LI W H, CHEN Y F. Preparation of hierarchical layer-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs[J]. *J Rare Earth*, 2015, **33**(1): 62–69.
- [8] ZHANG X, WU D F. Ceramic monolith supported Mn-Ce-M ternary mixed-oxide (M = Cu, Ni or Co) catalyst for VOCs catalytic oxidation [J]. *Ceram Int*, 2016, **42**(15): 16563–16570.
- [9] LU H F, KONG X X, HUANG H F, ZHOU Y, CHEN Y F. Cu-Mn-Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene[J]. *J Environ Sci*, 2015, **32**(1): 102–107.
- [10] MANMEET S D, JEFFREY M C. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, **144**(25): 447–453.
- [11] WANG J Q, LU X K, NG P F, LEE K I, FEI B, XIN J H, WU J Y. Polyethylenimine coated bacterial cellulose nanofiber membrane and application as adsorbent and catalyst[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2015, **440**(15): 32–38.
- [12] ZHANG D Y, QI L M. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes [J]. *Chem Commun*, 2005, **21**: 2735–2737.
- [13] ZHANG T, ZHENG Y D, LIU S M, YUE L N, GAO Y, YAO Y. Bacterial cellulose membrane supported three-dimensionally dispersed silver nanoparticles used as membrane electrode for oxygen reduction reaction in phosphate buffered saline[J]. *J Electroanal Chem*, 2015, **750**(1): 43–48.
- [14] ZHOU P P, WANG H H, YANG J Z, TANG J, SUN D P, TANG W H. Bacteria cellulose nanofibers supported palladium(0) nanocomposite and its catalysis evaluation in heck reaction[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(16): 5743–5748.
- [15] YANG J Z, TANG W H, LIU X L, CHAO C, LIU J G, SUN D P. Bacterial cellulose-assisted hydrothermal synthesis and catalytic

$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂具有较好的低温活性和稳定性, 催化剂的稳定性与 ZrO_2 在一定程度上可以提高催化剂的热稳定性有关^[29]。

3 结 论

采用天然椰果细菌纤维素作为溶胶凝胶法造孔剂制备的 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 复合金属氧化物催化剂, 在甲苯的催化氧化过程中表现出了较好的活性、较高的 CO_2 选择性和稳定性。但催化剂制备过程中凝胶形式(醇凝胶和水凝胶)、凝胶形成温度对催化剂的结构和催化氧化 VOCs 性能具有明显影响。 CeO_2 与 CuO 的协同作用可使催化剂具有较好的低温还原性, 高的氧空位浓度可以提高了催化剂的活性。采用醇凝胶形式在 70 °C 时制备的 ACCZ-70 催化剂具有较强的 CeO_2 与 CuO 的协同作用和高达 0.81 的氧空位浓度, 其降解甲苯的起活温度 t_{10} 和完全转化温度 t_{100} 分别为 147 和 205 °C, 且在降解过程中没有副产物生成。采用水凝胶制备的催化剂在降解甲苯时, 在 120–140 °C 存在吸附现象, 须做进一步深入研究。

- performance of La_2CuO_4 nanofiber for methanol steam reforming [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(25): 10813–10818.
- [16] LIU S S, YAN W N, CAO X C, ZHOU Z F, YANG R Z. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber-supported CoFe_2O_4 as efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(11): 5351–5360.
- [17] FORESTI M L, VÁZQUEZ A, BOURY B. Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and Composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, **157**(10): 447–467.
- [18] LI S M, HAO Q L, ZHAO R Z, LIU D L, DUAN H Z, DOU B J. Highly efficient catalytic removal of ethyl acetate over Ce/Zr promoted copper/ZSM-5 catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2016, **285**(1): 536–543.
- [19] DOU B J, LI S M, LIU D L, ZHAO R Z, LIU J G, HAO Q L, BIN F. Catalytic oxidation of ethyl acetate and toluene over Cu-Ce-Zr supported ZSM-5/ TiO_2 catalysts [J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(59): 53852–53859.
- [20] WANG Y L, ZHANG S N, MAI Y W, WAN Y Z, LIM S H, HE F, HUANG Y. Preparation and Thermo-Mechanical Characterization of Hydroxyapatite/Bacterial Cellulose Nanocomposites [J]. *Nanotech Precis Eng*, 2009, **7**(2): 95–101.
- [21] ZHANG Q L, XU L S, NING P, GU J J, GUAN Q Q. Surface characterization studies of $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **317**: 955–961.
- [22] ZHOU G L, LAN H, GAO T T, XIE H M. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2014, **246**(15): 53–63.
- [23] ZHANG Y W, WEN J, WANG J, PAN D C, SHEN M Q, LU Y F. Synthesis of monodisperse $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanocrystals and the size-dependent enhancement of their properties [J]. *Nano Res*, 2011, **4**(5): 494–504.
- [24] CAI T, HUANG H, DENG W, DAI Q G, LIU W, WANG X Y. Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co_3O_4 catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **166-167**: 393–405.
- [25] HE C, YU Y K, YUE L, QIAO N L, LI J J, SHEN Q, YU W J, CHEN J S, HAO Z P. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO_x catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **147**: 156–166.
- [26] RIVAS B, LÓPEZ-FONSECA R, GUTIÉRREZ-ORTIZ M Á, GUTIÉRREZ-ORTIZ J I. Combustion of chlorinated VOCs using K-CeZrO₄ catalysts [J]. *Catal Today*, 2011, **176**(1): 470–473.
- [27] YANG P, YANG S S, SHI Z N, MENG Z H, ZHOU R X. Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO_2 -based transition metal mixed oxide catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **162**: 227–235.
- [28] LIAO Y N, FU M L, CHEN L M, WU J L, HUANG B C, YE D Q. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides [J]. *Catal Today*, 2013, **216**(1): 200–228.
- [29] LU H F, ZHOU Y, HAN W F, HUANG H F, CHEN Y F. Promoting effect of ZrO_2 carrier on activity and thermal stability of CeO_2 -based [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **464**: 101–108.