

微波催化燃烧气态甲苯特性及床层温度分布

贺利娜¹, 卜龙利^{1,2,3*}, 都琳¹, 宁轲¹, 刘嘉栋^{1,2,3} (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2.教育部西北水资源与环境生态重点实验室, 陕西 西安 710055; 3.陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用浸渍法制备 Cu-Mn-Ce/堇青石蜂窝催化剂, 于微波催化燃烧装置中考察其对甲苯废气的催化活性与稳定性, 并对固定床温度进行了测试分析。研究表明, 微波加热下床层温度分布均匀, 甲苯的最佳反应温度在 230~270℃ 之间。当停留时间大于 9.7s 且床层温度高于 270℃ 时, 甲苯的降解率大于 90%。铜锰铈单金属氧化物及其复合氧化物尖晶石是主要的活性组分, 甲苯在其表面上进行准一级反应而被催化氧化。高温对催化剂结构有影响, 但重复性试验证实了催化剂的高活性和良好的稳定性。本文为微波催化燃烧技术治理 VOCs 废气的中试研究及下一步的实际应用提供了理论支持。

关键词: 微波加热; 催化燃烧; 甲苯; 反应动力学; 表征

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)08-3242-07

Microwave catalytic combustion of gaseous toluene and distribution of bed temperature. HE Li-na¹, BO Long-li^{1,2,3*}, DU Lin¹, NING Ke¹, LIU Jia-dong^{1,2,3} (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, China; 3.Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2019,39(8): 3242~3248

Abstract: In this study, Cu-Mn-Ce/cordierite honeycomb catalyst was prepared by an impregnation method and applied to catalyze gaseous toluene degradation through a fixed bed reactor under microwave heating. Catalyst activity and stability, and bed temperature were investigated simultaneously. It showed that bed temperature of cross section was nearly uniform under microwave irradiation and the optimal reaction temperature for toluene oxidation was between 230℃ and 270℃. The removal efficiency of toluene was higher than 90% when reaction retention time was more than 9.7seconds and bed temperature was higher than 270℃ concurrently. Monometallic oxides of copper, manganese and cerium and their composite oxides had spinel structures and were main active components. Toluene was oxidized on the surface of the active components that followed by pseudo-first order reaction. Cu-Mn-Ce/cordierite honeycomb catalyst had both high catalytic activity and good stability after eight-time repetitive tests although high temperature had a negative effect on the structure. The research work provides a theoretical support for the pilot-scale test and further practical application of microwave catalytic combustion technology in treating VOCs exhaust.

Key words: microwave heating; catalytic combustion; toluene; reaction kinetic; characterization

多数挥发性有机化合物(VOCs)会破坏人的呼吸、视觉及生殖系统,有致畸、致癌、致突变甚至致死的危害^[1-4]。此外 VOCs 是 O₃ 和二次有机气溶胶的重要前体物,可生成光化学烟雾、加剧灰霾天气^[5-8]。2016 年国家对于污染较为严重的省市以及重点行业推行 VOCs 排放总量控制以及排污收费制度^[9],因此 VOCs 治理已成为大气污染急需解决的一个难题。目前市场上 VOCs 处理技术主要有吸附法^[10]、吸收法^[11-12]、蓄热式热力氧化技术(RTO)^[13]和催化燃烧技术^[14]等。催化燃烧因具有操作简单、起燃温度低、矿化率高、二次污染少和适用范围广等优点而被认为是处理小气量、浓度变化范围大且无回收利用价值 VOCs 废气的一种有效技术,具有广阔的工业应用前景。当前催化燃烧装置多采用电加热来维持催

化剂床层温度,但电加热存在升降温慢、加热不均匀及催化剂易烧结等缺点;微波加热具有快速升降温、体加热与选择性加热等优点,因此用微波加热代替传统电加热将是一项创新性的改革。而今多家研究单位均开展了这方面的实验室研究工作^[15-20],微波的热点效应^[16]、低能耗^[17]、功率自控^[18]和高矿化率^[16]等特性得到了证实;与电加热相比,同等处理效果下微波加热所需的床层温度会更低^[21-22]。在此基础上,个别院校进行了中试装置的研发测试以求能尽快应用于市场^[17]。

过渡金属氧化物具有吸波、廉价易得和不易中

收稿日期: 2019-01-24

基金项目: 陕西省自然科学基金(2009JM7004)

* 责任作者, 副教授, bolongli@xauat.edu.cn

毒等优点^[23],研究证明 Cu-Mn-Zr 复合催化剂对乙酸乙酯有良好的催化活性且矿化率很高^[24].卜龙利课题组应用改装微波炉和 Cu-Mn-Ce/分子筛及 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂催化燃烧 VOCs 气体,均取得良好的降解效果^[20,25].与粉末、颗粒态催化剂相比,蜂窝状催化剂具有阻力低、机械强度高、耐高温及成本低等优点而适于工业化应用,目前市面上最常见的 VOCs 催化剂载体是堇青石蜂窝陶瓷.本文在前期研究基础上,设计加工了更大腔体和两台微波源独立自控可调的微波催化燃烧装置来处理更大气量的 VOCs 废气.以蜂窝状堇青石为载体制备铜锰铈负载型催化剂,以甲苯为研究对象考察催化剂活性影响因素、动力学及其稳定性,并对床层温度的分布进行测试分析,以此验证催化剂活性和技术的适用性,为进一步中试装置研发和商业化应用提供坚实可靠的理论研究基础.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

20 目堇青石, 100×100×100mm, 江阴华阴陶瓷机电科技有限公司;7 目堇青石, 150×150×150mm, 南京柯瑞特种陶瓷有限公司.甲苯,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;无水乙醇、硝酸铜,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;50%硝酸锰,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硝酸铈,分析纯,上海山浦化工有限公司.

1.2 催化剂制备与表征

堇青石蜂窝载体先于 5%硝酸溶液浸泡 24h,然后用去离子水洗至中性以去除杂质和浮灰,增加活性组分附着位点^[26-27].吸水率测试基础上等体积浸渍法制备催化剂:酸洗烘干后的载体浸渍于铜、锰、铈质量比 3:3:1 的硝酸铜、硝酸锰和硝酸铈混合溶液中,完全吸附后自然蒸干并于烘箱中烘至恒重,马弗炉内 500℃下煅烧 5h,自然冷却至室温后即可得 Cu-Mn-Ce/堇青石蜂窝催化剂^[28].

催化剂表面形貌、活性组分粒径及分布情况通过扫描电子显微镜(SEM,JSM-6 510LV 型,日本电子)予以观察,比表面积采用比表面积测试仪(BET, V-sorb 2800P 型,北京金埃谱公司)进行检测,物相组成及晶粒大小由 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX-2400 型,日本理学)测试分析.

1.3 实验装置与方法

本实验装置流程如图 1 所示,主要由固定床反应器、微波发生器、气体发生装置、测温系统和尾气吸收装置组成.固定床反应器长×宽×高=720×320×320mm,左右两侧各连接一台功率为 1.0kW 的微波发生器;反应器底部左侧为进气口、顶部右侧为出气口,进、出气口管直径均为 30mm;蜂窝催化剂装填在腔体中间,催化剂与腔壁之间用保温棉填充,起到密封和保温的作用;催化剂堆砌 3 排,20 目(27 块)及 7 目(12 块)2 种催化剂床层体积分别为 27 和 40L;反应器顶部开孔,将 K 型热电偶探针插入床层不同位置的催化剂内部进行测温,以此分析床层催化剂表面温度的分布情况;反应后尾气依次通过有机溶剂和碱液来吸收残留的有机物和生成的 CO₂,净化后的尾气室外排空.

实验时空气流经硅胶柱和活性炭柱以去除水分和有机物,通过气体流量计控制其流量;液态甲苯通过微量进样器以恒定速度连续均匀地注入载气中并在蒸发瓶中气化,缓冲瓶内混合均匀后进入固定床反应器进行催化燃烧;反应前后的气体通过采样口取样测试,燃烧尾气净化后排空.实验考察了不同进气浓度、不同进气量下甲苯的微波辅助催化燃烧效果,考察了催化剂的稳定性,测试分析床层温度分布并对甲苯降解的动力学进行分析.

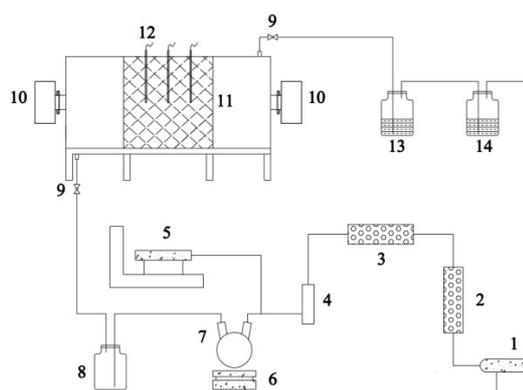


图 1 实验装置流程示意

Fig.1 Flow diagram of experimental apparatus

1.空气泵;2.硅胶柱;3.炭吸附柱;4.气体流量计;5.微量进样器;6.电炉;7.蒸发瓶;8.缓冲瓶;9.采样口;10.微波发生器;11.固定床反应器;12.K 型热电偶探针;13.有机溶剂吸收瓶;14.碱液吸收瓶

1.4 分析方法

实验过程中甲苯废气浓度由气相色谱仪

(Agilent 6890N)测定,检测器为火焰离子检测器(FID).气相检测条件为^[29]:柱箱初始温度 100℃,20℃/min 的速率升至 180℃后保留 3min,进样口和检测器温度分别为 190和 300℃;载气为氮气,进样量 300μL,分流进样模式,分流比为 50:1.实验过程中会定时对设备进、出气口甲苯浓度进行取样测定以计算气态甲苯的降解率,每个条件实验均进行了两次以上重复实验,发现结果基本无明显差异,最终选择一组实验数据进行处理分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM 为观察催化剂表面形貌及活性组分大小与分布情况,实验对 7 目堇青石载体、新制备催化剂及实验后低温区和高温区的催化剂进行了 SEM 表征,结果如图 2 所示.从图 2(a)可以看出,酸洗后的堇青石载体表面干净、凹凸不平且具有很多的微孔和孔隙,有利于活性组分的附着及甲苯分子的吸附.新制备的催化剂(图 2(b))表面可明显看到负载的活性组分颗粒,其大小不一且不均匀分布,存在明显的团聚和微米尺寸的活性颗粒,判断应是铜锰铈的金属氧化物.等体积浸渍法可保证金属盐溶液完全吸附于载体内孔及表面,因此活性组分由外及里的附着在载体体内,从而保证催化剂内外表面可同时进行催化燃烧反应.活性颗粒的团聚归因于载体表面微孔的不均匀分布及催化剂制备时的高温煅烧.图 2(c)(低温区)和图 2(d)(高温区)是催化剂重复使用 63h 后的扫描电镜图,可以看出此时催化剂载体的微孔数量有所下降且孔径变大,活性颗粒尺寸变大且有团聚现象,但仍然大小不一的分布在催化剂的内外孔道中,高温区的变化更为显著.载体孔径的变化会影响催化剂的比表面积,进而影响吸附能力;同时活性颗粒的团聚也会减少活性位点,从而影响催化活性.分析认为,床层温度及微波热点效应是造成载体结构变化和活性颗粒团聚的主要原因,但温度又是催化燃烧的必要条件,温度对催化剂结构的影响不可避免.因此开发低温高活性催化剂一直是科研人员的目标,可减轻温度对催化剂的不利影响,从而延长催化剂的使用寿命.

2.1.2 BET 实验对堇青石载体及使用前后的催化剂进行了 BET 检测,以此分析孔隙变化和物理吸

附能力.由图 3 可知,堇青石载体与负载后新催化剂的吸附脱附等温线为第Ⅲ类等温线, P/P_0 在 0.8~1.0 范围内有一个 c 类回滞环,说明催化剂存在介孔结构^[30].堇青石载体本身比表面积很小(0.925m²/g),几乎无吸附能力,这与其硅铝镁氧化物型矿石结构有关;负载了 CuMnCeO_x 的新催化剂比表面积为 3.03m²/g,增大了 3 倍多,而连续使用后的催化剂比表面积又有所下降,且高温区(1.47m²/g)要比低温区(1.84m²/g)下降更多.分析认为,催化剂制备时的煅烧和活性组分负载增加了其比表面积,但高温下的重复使用则减少了微孔数量并使孔隙变大,从而导致比表面积出现相应降低,这与图 2 的 SEM 照片结果一致.由于催化剂比表面积很小,其物理吸附性能差,因此对污染物降解的影响不大;污染物主要是通过活性位点的接触而被催化燃烧,所以催化剂孔径和比表面积的变化应对其催化效率影响不大.

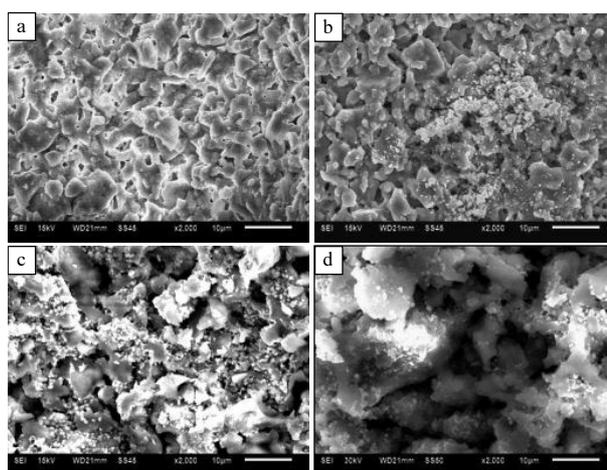


图2 催化剂 SEM 照片

Fig.2 SEM images of cordierite carrier and catalysts

a.堇青石载体;b.新催化剂;c.低温区催化剂;d.高温区催化剂

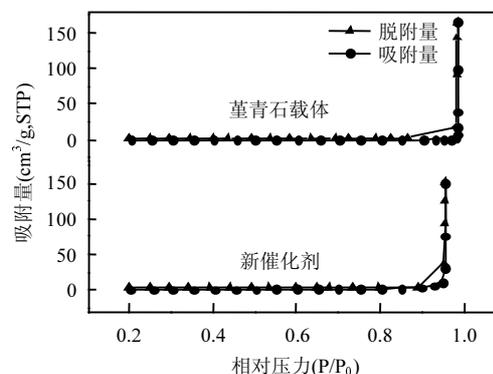


图3 堇青石载体及催化剂吸附脱附等温线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms

2.1.3 XRD 如图 4 所示,3 个样品的 XRD 谱图均存在堇青石的特征峰(JCPDS13-0297),说明活性组分的负载并未破坏载体的晶体结构(高温区与低温区催化剂的 XRD 谱图一致);但活性组分的负载减弱了载体特征峰的强度,这与活性组分附着在其表面有关.活性组分负载后的 XRD 谱图中出现了 CuO (JCPDS48-1548)、MnO₂ (JCPDS 44-0142)、Mn₃O₄ (JCPDS24-0734)、CeO₂ (JCPDS44-1001)、Ce₂O₃ (JCPDS23-1048)、CuMnO₂ (JCPDS50-0860)和 Ce(Mn_{0.257}Cu_{0.743})₆ (JCPDS72-2485)等多种尖晶石活性物质的峰,峰强度减弱说明活性物质分散度高且多以无定形态存在,这更有利于污染物的接触氧化.研究表明,锰的存在能促进还原态铜的生成,而且不同价态金属氧化物间的电子转移有利于活性自由基的生成,从而促进甲苯的氧化降解^[20];另外,铜锰铈复合金属氧化物 CuMnO₂ 及 Ce(Mn_{0.257}Cu_{0.743})₆ 的催化活性比单组分金属氧化物更高、稳定性也更强^[31].可见,这些金属氧化物及其复合物是催化燃烧污染物的关键活性物质.

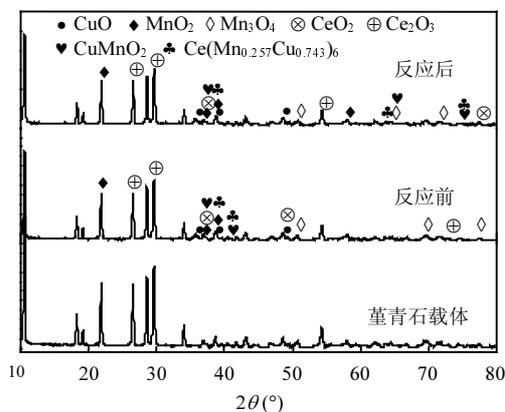


图 4 堇青石载体及反应前后催化剂的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of cordierite carrier and catalysts

2.2 催化剂活性测试

2.2.1 进气浓度条件试验 微波功率 2kW、3 排催化剂床层、进气量 17m³/h 下 20 目催化剂(空床停留时间 5.7s)和 7 目催化剂(空床停留时间 8.5s)对不同进气浓度甲苯气体的降解效率和床层温度变化情况如图 5 所示.20 目催化剂(图 5(a))对 3 种低浓度甲苯气体的降解效率基本相同,100min 后稳定在 80%,此时的床层温度最高为 270~300℃,浓度变化对甲苯的降解效率几乎无影响,说明此气量下催化剂有能力完全降解 1000mg/m³ 以内的甲苯废气.实验初始阶段浓度的急

剧升降与床层温度升高、催化剂吸附脱附与降解之间的平衡有关(催化剂量大及进气浓度低时低温吸附以及高温脱附影响明显的缘故),可以看出此条件下催化剂对甲苯的吸附脱附平衡时间在 5~15min 内.图 5(b)考察了 7 目催化剂对中低浓度下甲苯的降解效率,发现进气浓度从 1000mg/m³ 增大至 4000mg/m³ 时甲苯的降解率会稍有下降但影响不大,150min 后降解率稳定在 90%以上;稳态时催化剂的床层温度随进气浓度的增大而略有升高,保持在 250~270℃之间.分析认为,当甲苯进气浓度升高时,甲苯催化燃烧所放出的热量也较多,从而导致床层温度有些许升高.由图 5 可知,无论哪种催化剂,当进气量与进气浓度保持不变时,甲苯的燃烧效率均随着床层温度的升高而增大,表明温度是甲苯氧化降解的先决条件.对比 1000mg/m³ 进气浓度下 20 目催化剂和 7 目催化剂的实验效果,发现稳态时两者床层平均温度基本相同,但 7 目催化剂对甲苯的去除率为 93%,高于 20 目催化剂的 84%.由此证明床层停留时间(按空床停留时间计)是影响污染物降解的一个重要因素,停留时间越长越有利于污染物的氧化降解.

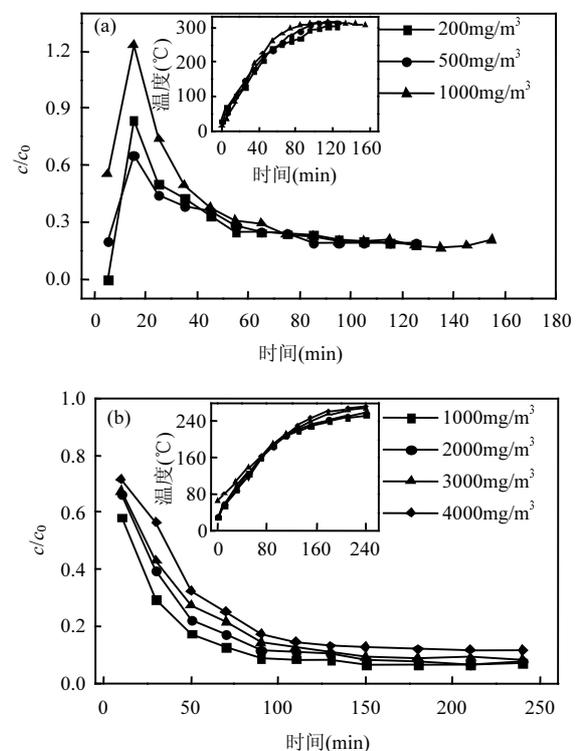


图 5 不同进气浓度对甲苯催化燃烧效率的影响
Fig.5 Catalytic oxidation of toluene under different inlet concentration

a.20 目催化剂,空床停留时间 5.7s;b.7 目催化剂,空床停留时间 8.5s

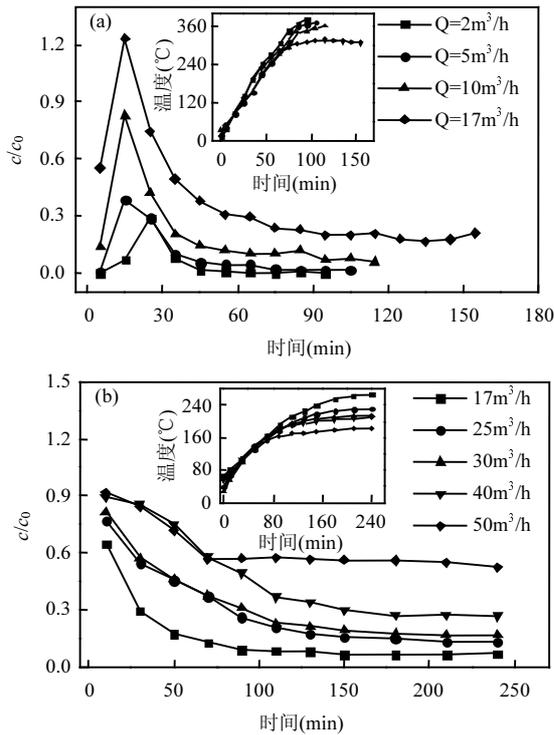


图6 不同进气量对催化剂燃烧降解甲苯效率的影响
Fig.6 Catalytic oxidation of toluene under different intake gas volume

a.20目催化剂,进气浓度 1000mg/m³;b.7目催化剂,进气浓度 3000mg/m³

2.2.2 进气量条件试验 固定催化剂用量(3排催化剂)与微波功率(2kW)条件下,实验考察了不同气量对催化剂活性的影响,结果如图6所示.对20目催化剂而言(图6(a)),当进气浓度保持 1000mg/m³不变时,随着进气量的增大,甲苯床层停留时间(亦即空床停留时间)减少,其降解率也由100%下降至84%,同时床层平均温度也相应地有所下降.由于不同气量下催化剂床层温度均达到了 300℃以上,此时温度不再是限制甲苯燃烧的主要因素,造成甲苯降解率下降的原因应为床层停留时间,这再次证明了床层停留时间是影响甲苯降解的重要因素.7目催化剂(图6(b))在进气浓度 3000mg/m³下随着进气量的增大,其对甲苯的降解率由93%(17m³/h)下降至43%(50m³/h),相应的床层平均温度也由267℃下降至183℃.在没有进出口气体热交换器条件下,气量的增大意味着更多的热量被带走,从而降低了反应温度;当床层温度接近或低于甲苯的起燃温度时,其降解率必然下降.因此实际工程中,催化燃烧装置前应安装热交换器,通过出口高温气体来预热入口气体,从而保证有效的床层反应温度.另一个影响因素就是床层停留时间的下降,由17m³/h的8.5s降至50m³/h的2.9s.温度和停留时间的

双重影响导致了甲苯降解率的下降.由图6可知,当床层温度 270℃、空床停留时间 9.7s 以上时,甲苯的降解率可达到 90%以上.

2.3 床层温度分布

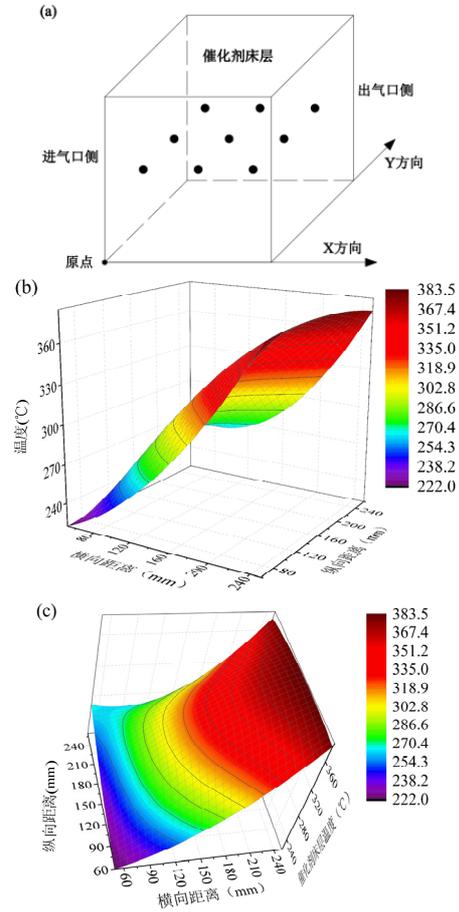


图7 催化剂床层温度分布
Fig.7 Distribution of bed temperature
a.测温点位置;b.X轴剖面温度分布;c.Y轴剖面温度分布

实验对20目催化剂在进气量 17m³/h、空床停留时间 5.7s 和进气浓度 1000mg/m³条件下的床层温度进行了测量分析,结果见图7.图7(a)为催化剂床层9个测温点的位置示意图,图7(b)及7(c)为X轴和Y轴方向剖面的三维温度分布图.由图可知,床层温度从进气端向出气端方向呈递增升高的趋势,而与气流垂直方向的截面上温度分布则是中间稍高而两侧偏低.分析认为,室温进气降低了进气端的床层温度,随着进气温度的升高,床层温度也逐渐升高;截面两侧温度的偏低则是散热所致,不锈钢腔体是热的良导体,尽管在催化剂和腔体之间夹了一层保温棉,但仍然有热量会从腔体散出.与电加热的热传导方式不同,微波加热是体加热,微波通过蜂窝孔道和微

孔进入催化剂内部,加热具有吸波性能的活性组分和堇青石载体,进而以热传导的方式加热整个床层和反应气体.微波的这种体加热使得床层温度分布均匀,不会出现局部过热而使催化剂烧结,从而有效延长催化剂寿命,图 7 剖面温度的均匀分布也证实了微波加热的这一优点.另外,微波的选择性加热使得吸波性能更强的活性组分表面温度高于载体,而有利于污染物在催化剂表面被氧化降解.

2.4 反应动力学

为研究 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂对甲苯催化燃烧速率,对其反应动力学进行了拟合^[32].

选取 20 目催化剂在进气量 $17\text{m}^3/\text{h}$ 、 250°C 床层温度下不同进气浓度的实验数据进行反应速率计算,得到拟合方程为:

$$y=0.9492x-15.369(R^2=0.9995) \quad (1)$$

所以本研究中微波催化燃烧甲苯废气的反应级数 a 为 0.9492,甲苯氧化反应动力学方程为. Abdullah 等^[33]证实了苯的催化氧化为拟一级反应,本实验甲苯的催化燃烧反应也接近于一级反应.

根据 Arrhenius 方程来计算甲苯催化燃烧动力学方程,进气量 $17\text{m}^3/\text{h}$ 、空速 630h^{-1} 条件下,以不同床层温度的甲苯转化率值计算反应速率,得到数学模型:

$$y=-8864.3x-21.306(R^2=0.992) \quad (2)$$

通过计算可得到 Cu-Mn-Ce/堇青石蜂窝催化剂微波催化燃烧甲苯的动力学方程为:

$$r_A = 1.5 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-8864.3}{RT}\right) \quad (3)$$

2.5 稳定性试验

对 2 种催化剂分别进行了 8 次重复性实验,结果如图 8 所示.

20 目催化剂在 $17\text{m}^3/\text{h}$ 进气量和 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 进气浓度下随着试验次数的增加,其对甲苯的降解率有所下降,但变化不明显;7 目催化剂在 $17\text{m}^3/\text{h}$ 进气量和 $3000\text{mg}/\text{m}^3$ 进气浓度条件下经 8 次重复性实验后,对甲苯的降解率基本不变,说明催化剂的催化活性没有减弱.催化燃烧的高温会影响催化剂结构(如图 2 所示)并降低比表面积(见表 1),进而影响催化剂活性,但从实验结果可知此影响较为微弱.另外,堇青石载体良好的耐高温性能、微波功率连续可调以保持合适的床层反应温度、床层温度分布的均匀性等均可保证催化剂活性的稳定,有效延长其使用寿命.

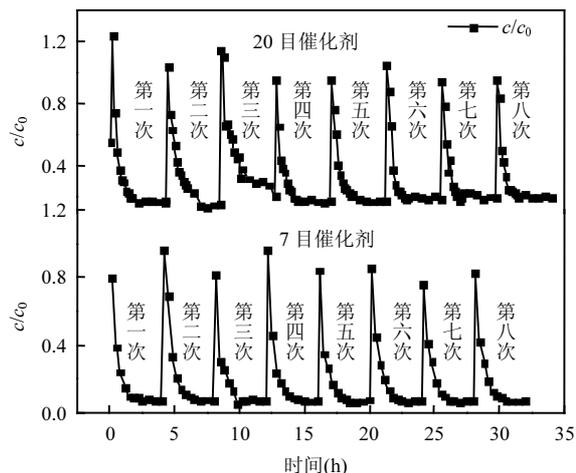


图 8 催化剂重复性试验

Fig.8 The replication experiment of catalyst

3 结论

3.1 Cu-Mn-Ce/堇青石蜂窝催化剂可高效微波催化燃烧中低浓度的甲苯废气.7 目催化剂在微波功率 2kW 、床层温度 215°C 和空床停留时间 3.4s 条件下对气量 $30\text{m}^3/\text{h}$ 、进气浓度 $3000\text{mg}/\text{m}^3$ 甲苯废气的降解率为 87% .

3.2 温度是催化燃烧的先决条件,而床层停留时间则是影响甲苯去除效率的重要因素.微波选择性加热和体加热特性使催化剂床层均匀受热,但室温进气和腔体散热使床层温度从进气口向出气口方向呈递升高、腔体中间温度也略高于两侧,因此添加换热器和加强保温措施则可有效提高催化燃烧效率.

3.3 高温下催化剂结构受到一定程度的影响,但堇青石载体良好的耐高温性能和多种活性组分的共存使得催化剂在多次使用中保持高活性,其稳定性良好.

3.4 甲苯分子在 Cu-Mn-Ce/堇青石催化剂表面发生准一级反应而被催化氧化.

参考文献:

- [1] Zhu X D, Liu Y. Characterization and risk assessment of exposure to volatile organic compounds in apartment buildings in harbin, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2014,92(1):96-102.
- [2] Ojala S, Pitkääho S, Laitinen T, et al. Catalysis in VOC abatement [J]. Topics in Catalysis, 2011,54(16-18):1224.
- [3] 李凤苏.苯及苯系物对作业人员健康状况的影响 [J]. 职业与健康, 2008,(17):1760-1762.
Li F S. Influence on health status of workers exposed to benzene [J]. Occupation and Health, 2008,(17):1760-1762.
- [4] 刘含笑,徐贝佳,酆建国,等.挥发性有机物(VOCs)的测定方法 [J]. 电力科技与环保, 2017,33(6):1-5.
Liu H X, Xu B J, Li J G, et al. The test method of Volatile Organic Compounds (VOCs) [J]. Electricity Power Technology and

- Environmental Protection, 2017,33(6):1-5.
- [5] 杨秀竹.对挥发性有机废气治理技术的研究 [J]. 环境科学与管理, 2016,41(9):96-100.
Yang X Z. Treatment technology for volatile organic waste gas [J]. Environmental Science and Management, 2016,41(9):96-100.
- [6] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. Science, 2009,326(59):1525-1529.
- [7] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. Nature, 2014,514(7521):218.
- [8] Utembe S R, Watson L A, Shallcross D E, et al. A common representative intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. part 3: Development of a secondary organic aerosol module [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(12):1982-1990.
- [9] 张嘉妮,陈小方,梁小明,等.“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析 [J]. 环境科学, 2018,39(8):3544-3551.
Zhang J N, Chen X F, Liang X M, et al. Scenario analyses of the volatile organic compound emission allowance and allocation in the 13th Five-Year Period [J]. Environmental Science, 2018,39(8):3544-3551.
- [10] Zhang X, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,338:102-123.
- [11] Qi M, Wu X, Zhang F, et al. Paraffin oil emulsions for the absorption of toluene gas [J]. Chemical Engineering & Technology, 2016,39(8):1438-1444.
- [12] Salar-García M J, Ortiz-Martínez V M, Hernández-Fernández F J, et al. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs): A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,321:484-499.
- [13] 马元想,陈年连.利用蓄热式燃烧炉处理焦油加工废气 [J]. 燃料与化工, 2018,49(2):51-53+58.
Ma Y X, Chen N L. Treatment of coal tar processing waste gas with regenerative combustion furnace [J]. Fuel & Chemical Processes, 2018, 49(2):51-53+58.
- [14] 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.
- [15] 张悦,刘志英,李溪,等.添加铈对 Cu-Co-O 催化剂催化燃烧 VOCs 性能影响 [J]. 中国环境科学, 2017,37(6):2087-2091.
Zhang Y, Liu Z Y, Li X, et al. Effect of Ce on the activity of Cu-Co-O catalyst in catalytic combustion of VOCs [J]. China Environmental Science, 2017,37(6):2087-2091.
- [16] Yi H H, Yang Z Y, Tang X L, et al. Promotion of low temperature oxidation of toluene vapor derived from the combination of microwave radiation and nano-size Co_3O_4 [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,333:554-563.
- [17] 胡旭睿.微波催化燃烧 VOCs 催化剂制备及性能研究 [D]. 石家庄:河北科技大学, 2016.
Hu X R. Preparation and performance study of catalytic combustion catalyst to VOCs under for microwave irradiation [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2016.
- [18] 姚泽.微波加热 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化去除甲苯和臭氧的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
Yao Z. Study of catalytic removal of toluene and ozone by alpha-manganese dioxide microwave-heating mode [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [19] 吕丽,庞杰,宋华,等.微波协同霍加拉特剂催化氧化苯的影响因素 [J]. 环境工程学报, 2014,8(6):2492-2496.
Lv L, Pang J, Song H, et al. Influencing factors of benzene catalytic oxidation by hopcalite catalyst cooperated with microwave irradiation [J]. Journal Of Environmental Engineering Technology, 2014,8(6): 2492-2496.
- [20] 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, 2018.https://doi.org/10.1007/s11705-018-1738-3.
- [21] Dobosz J, Zawadzki M. Total oxidation of lean propane over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ using microwaves as an energy source [J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2015,114(1):157-172.
- [22] 卜龙利,刘海楠,王晓晖,等.不同加热方式下催化氧化甲苯的性能研究 [J]. 环境化学, 2013,32(8):1524-1531.
Bo L L, Liu H N, Wang X H, et al. Study on the catalytic oxidation of toluene under different heating modes [J]. Environmental Chemistry, 2013,32(8):1524-1531.
- [23] 吴波.铜锰铈氧化物 VOCs 催化燃烧催化剂的制备与性能研究 [D]. 成都:西南交通大学, 2017.
Wu B. Based on catalytic combustion properties of catalyst copper manganese cerium oxide [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [24] 张菊茹,李济吾.Cu-Mn-Zr 复合催化剂制备及其催化氧化乙酸乙酯性能 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):2927-2933.
Zhang J R, Li J W. Preparation of Cu-Mn-Zr composite catalyst and performance for catalytic oxidation of ethyl acetate [J]. China Environmental Science, 2018,38(8):2927-2933.
- [25] 张钰彩,卜龙利,王晓晖,等.微波加热下苯的催化氧化性能研究 [J]. 环境科学, 2012,33(8):2759-2765.
Zhang Y C, Bo L L, Wang X H, et al. Study on catalytic oxidation of benzene by microwave heating [J]. Environmental Science, 2012,33(8):2759-2765.
- [26] 李海英,周勇,王学海,等.酸处理条件对蜂窝状堇青石性能的影响 [J]. 材料导报, 2013,27(14):134-137.
Li H Y, Zhou Y, Wang X H, et al. Influence of different acid pretreatment condition on the function of cordierite honeycomb [J]. Materials Review, 2013,27(14):134-137.
- [27] 刘艳春,王兆春,曾令可,等.堇青石蜂窝陶瓷的表面改性 [J]. 分析测试学报, 2014,33(9):1044-1049.
Liu Y C, Wang Z C, Zeng L K, et al. Surface modification of cordierite honeycomb ceramics [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014,33(9): 1044-1049.
- [28] 王宽岭,王学海,刘忠生.Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /堇青石催化剂低温 NH_3 -SCR 脱硝性能研究 [J]. 当代化工, 2015,44(9):2057-2060.
Wang K L, Wang X H, Liu Z S. Low-temperature NH_3 -SCR denitrification performance of Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /Cordierite monolithic [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015,44(9):2057-2060.
- [29] 廖建波.挥发性有机物微波辅助催化氧化性能试验研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2011.
Liao J B. Study on performance microwave-assisted catalytic oxidation of volatile organic compound [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [30] 卜龙利,杨力,孙剑宇,等.双组分 VOCs 的催化氧化及动力学分析 [J]. 环境科学, 2014,35(9):3302-3308.
Bo L L, Yang L, Sun J Y, et al. Catalytic oxidation of two-component VOCs and kinetic analysis [J]. Environmental Science, 2014,35(9):3302-3308.
- [31] He C, Yu Y K, Shi J W, et al. Mesoporous Cu-Mn-Ce-O composites with homogeneous bulk composition for chlorobenzene removal: catalytic performance and microactivation course [J]. Materials Chemistry and Physics, 2015,157:87-100.
- [32] 李鹏.新型 CuMn/TiO₂ 苯类催化燃烧催化剂的研制及活性研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2007.
Li P. Catalytic combustion of toluene over copper-manganese catalysts supported on titanium dioxide [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2007.
- [33] Abdullah A Z, Abu Bakar M Z, Bhatia S. A kinetic study of catalytic combustion of ethyl acetate and benzene in air stream over Cr-ZSM-5catalyst [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003,42(42):6059-6067.

作者简介:贺利娜(1993-),女,河南焦作人,硕士研究生,主要研究方向为微波催化燃烧 VOCs 控制技术。