

# 基于原位红外技术的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 催化剂低温催化甲苯研究

李一林, 汪黎东, 刘 鹏

华北电力大学, 河北 保定  
Email: 1257478501@qq.com

收稿日期: 2021年4月2日; 录用日期: 2021年5月5日; 发布日期: 2021年5月12日

## 摘 要

利用原位红外表征技术研究了高效自组装双金属 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合催化剂低温催化燃烧甲苯的机理与反应路线。表征显示, 甲苯低温催化燃烧的关键是甲苯氧化的中间产物低级羧酸盐进一步氧化为碳酸盐。催化性能的促进作用主要归因于Co和Ce活性位点之间的相互作用引起的C-H键的活化, 氧迁移率的提高和中间产物的快速转移。并通过原位红外大致推断出了反应过程: 吸附态甲苯 $\rightarrow$ 苯甲醛 $\rightarrow$ 苯甲酸 $\rightarrow$ 高级脂肪酸 $\rightarrow$ 小分子羧酸 $\rightarrow$ 碳酸盐物质( $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ )。

## 关键词

甲苯催化燃烧, 原位红外技术, 钴钕复合氧化物, 甲苯反应路径

# Study on Low-Temperature Catalysis of Toluene with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Catalyst Based on *In-Situ* DRIFT Technology

Yilin Li, Lidong Wang, Peng Liu

North China Electric Power University, Baoding Hebei  
Email: 1257478501@qq.com

Received: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2021; accepted: May 5<sup>th</sup>, 2021; published: May 12<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

*In situ* DRIFT characterization technology was used to analyze the mechanism and reaction route

文章引用: 李一林, 汪黎东, 刘鹏. 基于原位红外技术的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  催化剂低温催化甲苯研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(3): 141-146. DOI: 10.12677/hjct.2021.113020

of high-efficiency self-assembled bimetallic  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  composite catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene. Characterization indicates that the key to low-temperature catalytic combustion of toluene is the further oxidation of the intermediate products of toluene oxidation to carbonates. The promotion of catalytic performance is mainly attributed to the activation of the C-H bond caused by the interaction between the active sites of Co and Ce, the improvement of oxygen mobility and the rapid transfer of intermediate products. The reaction process was roughly deduced by *in-situ* infrared: adsorbed toluene  $\rightarrow$  benzaldehyde  $\rightarrow$  benzoic acid  $\rightarrow$  higher fatty acid  $\rightarrow$  small molecule carboxylic acid  $\rightarrow$  carbonate material ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ).

## Keywords

Catalytic Combustion of Toluene, *In-Situ* DRIFTS Technology, Co-Ce Composite Oxide, Toluene Reaction Path

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 由于工业原因排放的挥发性有机化合物(VOCs)产生了光化学烟雾、臭氧空洞和烟雾等一系列环境问题[1] [2], 从而引起了人们的广泛关注。与其他消除 VOCs 的技术相比, 催化氧化方法由于其去除效率高, 能耗低且几乎没有有害副产物成为最有效的途径之一[3] [4]。贵金属催化剂(Pt、Au、Pd 等)通常在低温( $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ )下对 VOCs 的氧化具有很高的效率, 但是高成本、烧结风险和容易中毒限制了它们的广泛应用[5]。过渡金属氧化物催化剂, 尤其是铈基催化剂, 由于其出色的氧化还原性能和储氧能力, 可能是甲苯低温氧化的最有希望的贵金属替代方法[6] [7]。从原子和分子水平建立甲苯催化氧化的结构-性质关系对于 Ce 基催化剂的进一步开发可能是至关重要的。近年来, 通过原位红外技术来研究反应的中间产物从而解析反应路径逐渐成为催化研究的重点关注技术[8], 本文通过研究  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  和纯  $\text{CeO}_2$  两种催化剂的原位漫反射红外光谱(*In-situ* DRIFT), 阐明了氧空位对反应物吸附、迁移和传输的影响, 并提出了甲苯在催化剂表面的总体反应路径。

## 2. 实验内容

原位红外实验在配备有 DRIFTS 反应池(Harrick)和 MCT 检测器(64 次扫描)的傅立叶变换红外光谱仪(BRUKER INVENIOS)上进行。在进行原位 DRIFT 实验之前, 将  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  两种催化剂分别在 DRIFT 反应池中于  $300^\circ\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  以  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速预处理 1 h。为了研究甲苯氧化反应中催化剂表面吸附的物质, 将反应气体( $1000\text{ ppm}$  甲苯 +  $20\% \text{ O}_2$  +  $80\% \text{ N}_2$ ,  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )引入反应池中进行催化剂的预处理, 并在  $20^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  和  $240^\circ\text{C}$  的温度下记录光谱。对于在不同温度下的反应, 在相应温度下收集光谱的背景。为了研究表面吸附的甲苯与  $\text{O}_2$  的反应, 首先将甲苯气体与预处理过的催化剂一起在  $180^\circ\text{C}$  下引入反应池中, 以达到吸附饱和。用  $\text{N}_2$  ( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )吹扫催化剂以除去物理吸附的甲苯后, 引入  $20\text{ vol}\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ , 并记录不同反应时间的光谱。

## 3. 表征结果

### 3.1. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合催化剂原位红外表征

图 1 显示了在  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  催化剂上甲苯催化氧化过程的红外光谱随温度的变化。从图中可以看出,

在 160℃ 下, 引入甲苯和 20% 的氧气后, 甲苯苯环的 C=C 拉伸峰出现在宽度为 1489~1500 cm<sup>-1</sup> 的范围内 [9]。苯甲醛的醛基峰出现在 1507 cm<sup>-1</sup> 处, 表明在此温度下甲苯已被氧化为苯甲醛。当温度达到 170℃ 时, 甲苯芳香环的 C=C 拉伸峰变窄和变弱 [10]。在 1660~1720 cm<sup>-1</sup> 处出现的宽范围弱峰是苯甲醛或苯甲酸的 C=O 拉伸振动峰, 在 1432 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是马来酸盐物质, 1542 cm<sup>-1</sup> 处是反对称拉伸相对长的碳链羧酸盐的峰 [11] [12] [13]。因此, 在反应过程中可能产生苯甲酸, 然后分解。当温度升至 180℃ 时, 1432 cm<sup>-1</sup> 处的峰消失, 而在 1542 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰显著增加, 表明马来酸盐物质分解形成脂肪族羧酸盐。甲基在 1358 cm<sup>-1</sup> 和 1371 cm<sup>-1</sup> 处的变形峰的增强也可以证实这一观点。1523 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于小分子碳酸盐的振荡峰 [14], 这是反应终产物形成的体现。该物质的强度随着温度的升高而增加, 并且相应的峰变得越来越大, 表明该反应进一步增强并逐渐完成。1544 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度随温度的升高而增加, 表明长碳链羧酸盐进一步被氧化生成小分子羧酸盐。苯甲醛在 1507 cm<sup>-1</sup> 处的峰变化规律与 1589 cm<sup>-1</sup> 处的峰相似。当温度升至 200℃ 时, 苯甲醛峰基本消失, 这表明苯甲醛被用作反应中间体, 并且随着反应过程中温度的升高被进一步深度氧化 [15]。2360 cm<sup>-1</sup> 处的峰与 CO<sub>2</sub> 的峰相对应, 并且该峰随温度的升高而增加, 表明脂肪族羧酸盐最终被完全氧化为二氧化碳和水。在 180℃ 下有足够的气态氧的条件下, 吸附峰的位置和强度发生了显著变化, 表明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 表面上丰富的活性氧足以使吸附的甲苯充分反应。

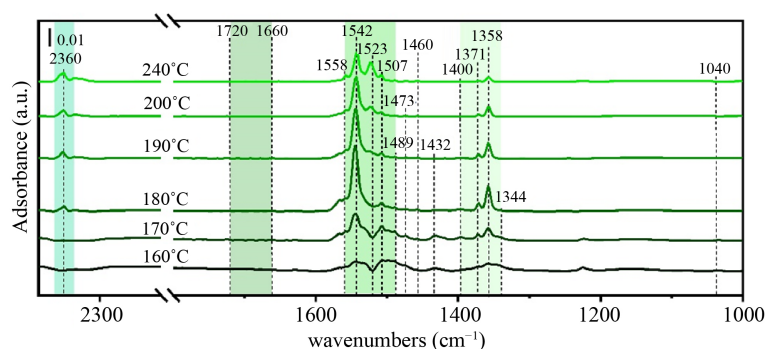


Figure 1. *In-situ* DRIFT reaction diagram of toluene on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst  
图 1. 甲苯在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂上的原位红外反应图

### 3.2. 纯纳米 CeO<sub>2</sub> 催化剂原位红外表征

图 2 显示了 CeO<sub>2</sub> 在甲苯催化中的性能, 马来酸盐物质在 1356 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰较弱, 乙酸或甲酸等低羧酸盐物质在 1542 cm<sup>-1</sup> 和 1558 cm<sup>-1</sup> 处的振荡峰表明 CeO<sub>2</sub> 在甲苯上的催化性能在低温下不完善 [15]。随着温度继续升高到 200℃, 中间产物显著增加。尽管在 1400 cm<sup>-1</sup> 处逐渐减弱的振荡峰是完全氧化产物的二齿碳酸盐的振荡峰信号, 并且相应的 CO<sub>2</sub> 出现在 2360 cm<sup>-1</sup> 处 [16] [17]。该峰表明甲苯在 160℃~200℃ 下有少量反应, 但大部分吸附的甲苯仍残留, 中间产物如苯甲醛, 羧酸盐和少量马来酸盐也难以进一步深度氧化。随着温度不断升高, 甲苯才逐渐被完全氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。结合 CeO<sub>2</sub> 催化剂在甲苯催化氧化中的较低活性, 可以判断出低级羧酸盐进一步氧化为碳酸盐是甲苯催化氧化的关键步骤。

### 3.3. 甲苯低温催化燃烧反应路径

从甲苯氧化过程中表面基团的变化, 我们可以大致推断出甲苯的氧化反应过程。氧化反应如图 3 所示, 首先, 气态甲苯被吸附在催化剂的表面上, 并且甲苯中的甲基被活性氧侵蚀, 并且首先在较低的温度下生成部分氧化产物, 例如苯甲醛和苯甲酸。大量羧酸信号的存在和与苯环相对应的振荡峰信号可以间接推断出苯甲酸产物的形成。苯甲醛被进一步氧化以生成苯甲酸。随着反应温度的持续升高, 苯甲酸

的开环反应将生成高级脂肪酸，而高级脂肪酸的断链反应将生成小分子羧酸，例如甲酸或乙酸，它们会进一步被完全氧化为碳酸盐物质，最后分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  [18] [19]。

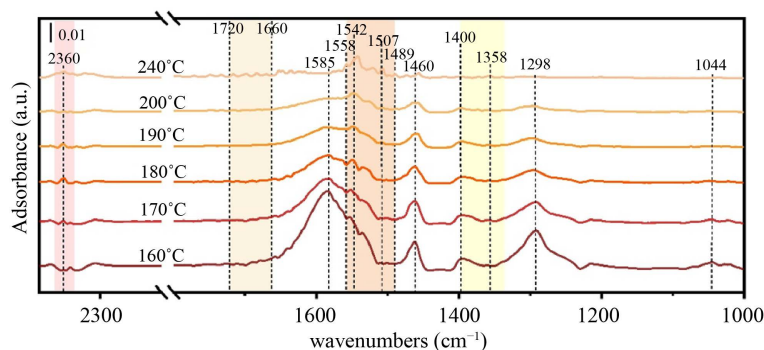


Figure 2. In-situ DRIFT reaction diagram of toluene on  $\text{CeO}_2$  catalyst

图 2. 甲苯在  $\text{CeO}_2$  催化剂上的原位红外反应图

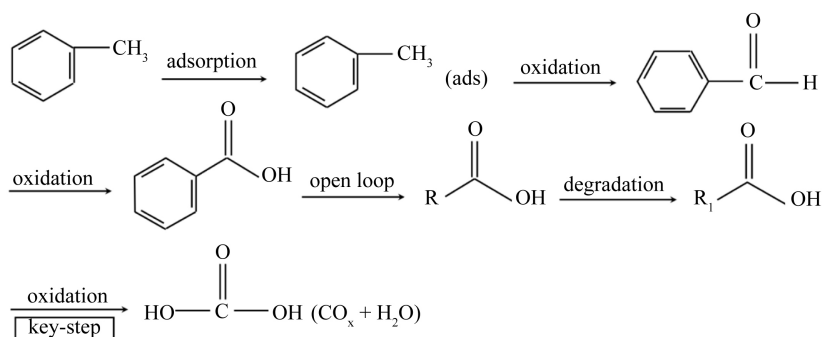


Figure 3. Reaction path diagram of toluene low-temperature catalytic combustion

图 3. 甲苯低温催化反应路径图

在催化剂活性较高的情况下，更可能引发小分子羧酸的完全氧化，并且通常不会引起中间产物如羧酸的积累[20] [21]。在具有较低活性的催化剂上，通常难以发生小分子羧酸的进一步降解。在  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  的表征图中，羧酸盐可在贫氧条件下进一步氧化为碳酸盐，随着吸附时间的延长，表面羟基的吸附峰逐渐增大。这是因为随着吸附物质的解吸，催化剂表面上的羟基被释放，并且催化剂表面上的活性位也被释放，这与催化剂活性的提高密切相关[22] [23]。

#### 4. 总结

从两种催化剂催化甲苯氧化反应的反应过程的比较来看，甲苯氧化反应的过程是相同的。不同之处在于， $\text{CeO}_2$  将甲苯氧化为部分氧化产物所需的温度更高( $T_{90} = 220^\circ\text{C}$ )， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  在低温下具有更好的氧化还原性能( $T_{90} = 192^\circ\text{C}$ )。 $\text{CeO}_2$  甲苯的吸附容量和活性氧反应性不高，物理上吸附的甲苯很多，并且在氧化过程中形成的中间产物难以进一步氧化。丰富的氧空位和表面吸附的氧物种赋予  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  样品较强的氧化还原能力，即使在没有气相氧的情况下也能将甲苯活化为各种中间体。在甲苯氧化过程中，由表面氧空位形成的表面吸附氧物种持续参与中间体进一步氧化为短链羧酸和碳酸盐的过程。同时，大量的氧空位促进了晶格氧物种的迁移，这也是加速甲苯燃烧的有效氧化剂。相比之下， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  具有更大的甲苯吸附能力，更强的表面氧活性，并且甲苯的深度氧化更容易，并且也有利于吸附的甲苯的降解。

原位红外表征证明, 引入适量的 Co 可以生产出具有出色活性的 CeO<sub>2</sub> 催化剂。低级羧酸盐进一步氧化为碳酸盐是甲苯催化氧化的关键步骤。在 180℃ 没有氧气的情况下, 部分甲苯在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 表面上的大量活性氧的作用下已完全分解。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 的优异性能归因于 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 之间的相互作用, 增强的氧迁移速率, 导致界面处氧空位浓度的增加以及氧化钴的氧化还原行为的改善, 极大地适应了甲苯催化氧化的低温分解行为。这些结果为设计适合于甲苯催化氧化的低温催化剂, 使用经济高效且对环境友好的过渡金属催化减少 VOCs 提供了新的思路。

## 致 谢

在此, 谨向帮助过我的老师和同学们表示诚挚的谢意。并向在百忙中抽出时间对本文进行评审并提出宝贵意见的各位专家表示衷心感谢!

## 参考文献

- [1] Zhang, J., Xiao, J., Chen, X., Liang, X., Fan, L. and Ye, D. (2018) Allowance and Allocation of Industrial Volatile Organic Compounds Emission in China for Year 2020 and 2030. *Journal of Environmental Sciences*, **69**, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.10.003>
- [2] Bari, M.A. and Kindzierski, W.B. (2018) Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: Sources and Screening Health Risk Assessment. *Science of the Total Environment*, **631-632**, 627-640. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023>
- [3] Feron, V., Arts, J. and van Bladeren, P. (1992) Volatile Organic Compounds in Indoor Air: Toxicology and Strategy for Further Research. *Atmospheric Pollution Research*, **134**, 18-25.
- [4] Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Odabasi, M., Elbir, T. and Bayram, A. (2014) Spatial and Seasonal Variation and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Heavily Industrialized Region. *Atmospheric Environment*, **98**, 168-178. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.048>
- [5] Wang, S. and Hao, J. (2012) Air Quality Management in China: Issues, Challenges, and Options. *Journal of Environmental Sciences*, **24**, 2-13. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60724-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60724-9)
- [6] Héqueta, V., Raillard, C., Debono, O., Thévenet, F., Locoge, N. and Le Coq, L. (2018) Photocatalytic Oxidation of VOCs at PPB Level Using a Closed-Loop Reactor: The Mixture Effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 473-486. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.041>
- [7] Aunan, K., Berntsen, T.K. and Seip, H.M. (2000) Surface Ozone in China and Its Possible Impact on Agricultural Crop Yields. *Ambio*, **29**, 294-301. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.6.294>
- [8] Durme, J.V., Dewulf, J., Sysmans, W., Leys, C. and Langenhove, H.V. (2007) Abatement and Degradation Pathways of Toluene in Indoor Air by Positive Corona Discharge. *Chemosphere*, **68**, 1821-1829. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.053>
- [9] Chen, L., Tang, J., Song, L., Chen, P., He, J., Au, C. and Yin, S. (2019) Heterogeneous Photocatalysis for Selective Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, **242**, 379-388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.025>
- [10] Ma, C.Y., Wang, D.H., Xue, W.J., Dou, B.J., Wang, H.L. and Hao, Z.P. (2011) Investigation of Formaldehyde Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts at Room Temperature: Effective Removal and Determination of Reaction Mechanism. *Environmental Science & Technology*, **45**, 3628-3634. <https://doi.org/10.1021/es104146v>
- [11] Zhu, Y., Jain, N. and Hudait, M. (2014) X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis and Band Offset Determination of CeO<sub>2</sub> Deposited on Epitaxial (100), (110), and (111) Ge. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **32**, Article ID: 011217. <https://doi.org/10.1116/1.4862160>
- [12] Anandan, C. and Bera, P. (2013) XPS Studies on the Interaction of CeO<sub>2</sub> with Silicon in Magnetron Sputtered CeO<sub>2</sub> Thin Films on Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Substrates. *Applied Surface Science*, **283**, 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.104>
- [13] Kibis, L.S., et al. (2017) Redox and Catalytic Properties of Rh<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> Solid Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 26925-26938. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09983>
- [14] Nassiri, H., Lee, K.E., Hu, Y., Hayes, R.E., Scott, R.W. and Semagina, N. (2017) Water Shifts PdO-Catalyzed Lean Methane Combustion to Pt-Catalyzed Rich Combustion in Pd-Pt Catalysts: *In Situ* X-Ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, **352**, 649-656. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.008>

- [15] Hu, F., Chen, J., Peng, Y., Song, H., Li, K. and Li, J. (2018) Novel Nanowire Self-Assembled Hierarchical CeO<sub>2</sub> Microspheres for Low Temperature Toluene Catalytic Combustion. *Chemical Engineering Journal*, **331**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.110>
- [16] Xie, S., Dai, H., Deng, J., Liu, Y., Yang, H., Jiang, Y., Tan, W., Ao, A. and Guo, G. (2013) Au/3DOM Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Highly Active Nanocatalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Toluene. *Nanoscale*, **5**, 11207-11219. <https://doi.org/10.1039/c3nr04126c>
- [17] Saqer, S.M., Kondarides, D.I. and Verykios, X.E. (2011) Catalytic Oxidation of Toluene over Binary Mixtures of Copper, Manganese and Cerium Oxides Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**, 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.001>
- [18] Nie, L., Mei, D., Xiong, H., Peng, B., Ren, Z., Hernandez, X.I.P., Andrew, D., Wang, M., Engelhard, H.M., Kovarik, L., Datye, A.K. and Wang, Y. (2017) Activation of Surface Lattice Oxygen in Single-Atom Pt/CeO<sub>2</sub> for Low-Temperature CO Oxidation. *Science*, **358**, 1419-1423. <https://doi.org/10.1126/science.aao2109>
- [19] Wang, Y., Guo, L., Chen, M. and Shi, C. (2018) CoMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Nanosheets with Molecular-Scale Homogeneity: An Excellent Catalyst for Toluene Combustion. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 459-471. <https://doi.org/10.1039/C7CY01867C>
- [20] Wang, C., Gu, X.K., Yan, H., Lin, Y., Li, J., Liu, D., Li, W.X. and Lu, J. (2016) Random Step Maneuver Algorithm with Normally Distributed Starting Times. *ACS Catalysis*, **7**, 887-891. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02685>
- [21] Zhang, H., Sui, S., Zheng, X., Cao, R. and Zhang, P. (2019) One-Pot Synthesis of Atomically Dispersed Pt on MnO<sub>2</sub> for Efficient Catalytic Decomposition of Toluene at Low Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **257**, Article ID: 117878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117878>
- [22] Dong, C., Qu, Z., Qin, Y., Fu, Q., Sun, H. and Duan, X. (2019) Revealing the Highly Catalytic Performance of Spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Toluene Oxidation: Involvement and Replenishment of Oxygen Species Using *In Situ* Designed-TP Techniques. *ACS Catalysis*, **9**, 6698-6710. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01324>
- [23] Zhao, S., Hu, F.Y. and Li, J.H. (2016) Hierarchical Core-Shell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @Pd-CoAlO Microspheres for Low-Temperature toluene Combustion. *ACS Catalysis*, **6**, 3433-3441. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00144>