

撤稿声明

撤稿文章名: 天然赤铁矿负载 Mn_2O_3 复合催化剂的制备及其表征
作者: 朱一
通讯作者邮箱: 296708896@qq.com

期刊名: 环境保护前沿 (AEP)
年份: 2020
卷数: 10
期数: 3
页码 (从X页到X页): 325-331
DOI (to PDF): <https://doi.org/10.12677/AEP.2020.103037>
文章ID: 1750712
文章页面: <https://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=35534>
撤稿日期: 2020-05-25

撤稿原因 (可多选):

- 所有作者
 部分作者:
 编辑收到通知来自于
 出版商
 科研机构:
 读者:
 其他:
撤稿生效日期: 2019-11-21

撤稿类型 (可多选):

- 结果不实
 实验错误
 数据不一致
 分析错误
 内容有失偏颇
 其他:
 结果不可再得
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突
 不符合道德
 欺诈
 编造数据
 虚假出版
 其他:
 抄袭
 自我抄袭
 重复抄袭
 重复发表 *
 侵权
 其他法律相关:
 编辑错误
 操作错误
 无效评审
 决策错误
 其他:
 其他原因

出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.
 完全无效.

作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题
 学术不端
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

历史

作者回应:

是, 日期: yyyy-mm-dd

否

信息改正:

是, 日期: yyyy-mm-dd

否

说明:

“天然赤铁矿负载 Mn₂O₃ 复合催化剂的制备及其表征”一文刊登在 2020 年 6 月出版的《环境保护前沿》2020 年第 10 卷第 3 期第 325-331 页上。因文章内容有失偏颇, 作者主动要求撤稿。根据国际出版流程, 编委会现决定撤除此稿件, 保留原出版出处:

朱一.天然赤铁矿负载 Mn₂O₃ 复合催化剂的制备及其表征[J]. 环境保护前沿, 2020, 10(3): 325-331.

<https://doi.org/10.12677/AEP.2020.103037>

所有作者签名:



Preparation and Characterization of Natural Hematite Supported Mn_2O_3 Composite Catalyst

Yi Zhu

School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui
Email: 296708896@qq.com

Received: Apr. 19th, 2020; accepted: May 6th, 2020; published: May 13th, 2020

Abstract

Natural hematite supported Mn_2O_3 composite catalyst was prepared by impregnation method. The physical and chemical properties of the catalyst were characterized by means of XRD and BET. The effects of different Mn/Fe mass ratios and calcination temperatures on the catalytic oxidation of benzene were investigated. The results showed that when the mass ratio of Mn/Fe was 15% and the calcination temperature was 500°C (air atmosphere), the catalyst showed good catalytic oxidation activity. Under the conditions of the initial concentration of benzene of 1000 mg/m³ and the air speed of 40,000 h⁻¹, the conversion rate of benzene at 380°C was 51.6%, and the conversion rate of benzene at 430°C was 99.65%, and it could be stable for more than 60 h.

Keywords

Natural Hematite, α - Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Catalytic Oxidation, Benzene

天然赤铁矿负载 Mn_2O_3 复合催化剂的制备及其表征

朱一

合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥
Email: 296708896@qq.com

收稿日期: 2020年4月19日; 录用日期: 2020年5月6日; 发布日期: 2020年5月13日

摘要

以天然赤铁矿为载体, 采用浸渍法制备了天然赤铁矿负载 Mn_2O_3 复合催化剂, 用XRD (X射线衍射仪)、

BET (比表面积分析仪)等手段对催化剂理化性质进行表征,考察了不同Mn/Fe质量比以及煅烧温度对催化氧化苯性能的影响,并研究了催化剂的稳定性。结果表明,当Mn/Fe质量比为15%、煅烧温度为500℃(空气氛围)时,催化剂表现出良好的催化氧化活性,苯初始浓度为1000 mg/m³及空速为40,000 h⁻¹条件下,380℃时苯的转化率为51.6%,430℃时苯的转化率可达99.65%,且能够稳定60 h以上。

关键词

天然赤铁矿, α -Fe₂O₃, Mn₂O₃, 催化氧化, 苯

Copyright © 2020 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

挥发性有机污染物(VOCs)是一类主要的空气污染物,大多来自于工业生产和人类活动,对人体健康有着显著的危害,并引发一系列的环境问题[1]。苯作为一种典型的VOCs类污染物,尤其不易被降解,主要来源于工业生产、家具制造和化石燃料燃烧[2],对人体有着显著的危害,长期暴露在含苯环境中会引起头痛、咳嗽、癌症等一系列严重的健康问题[3]。因此,研发一种经济有效的技术对其进行处理很有必要。

VOCs处理方法主要为直接燃烧法和催化氧化法,用传统的直接燃烧法去除VOCs,不仅需要达到较高的温度,还容易产生大量的有毒副产物。而催化氧化法由于催化剂的作用大幅地降低了VOCs消除的温度,加上催化剂的吸附和富集作用,提高了消除VOCs的效率,且基本上无二次污染的生成,主要产物为二氧化碳和水[4]。催化剂的选择对于催化氧化尤为重要[5]。国内外关于催化氧化法处理VOCs常用的催化剂有贵金属和非贵金属两大类。贵金属催化剂表现出催化活性高、耐高温等优点,几乎所有的贵金属都用来制备催化剂,但其高成本以及可能产生有毒副产物的缺点很大程度限制了贵金属催化剂的实际应用[6]。近年来金属氧化物因其价格低廉且具有特殊的结构和性质常被用作催化剂,特别是过渡金属氧化物受到了广泛关注。

锰氧化物如Mn₂O₃是一类重要的过渡金属氧化物材料,在吸附电极材料以及催化领域有着广泛的应用,特别是在碳氢化合物的催化氧化中表现出良好的活性,也被认为是环保材料。Chen [7]等进一步证明了Mn-Fe复合催化剂的催化活性明显高于单一催化剂。载体的选择也很重要。赤铁矿是一种广泛存在与地壳中的矿物材料,具有价格低廉、含量丰富、化学活性高等优点,通过高温煅烧可得到高比表面积的微孔-介孔材料(α -Fe₂O₃),在催化载体应用方面具有很大的潜力[8]。

本研究采用低廉的赤铁矿为载体,采用浸渍法制备了Mn₂O₃/ α -Fe₂O₃复合催化剂催化氧化苯,探究条件改变对催化剂催化氧化性能的影响,并优化出一种新型的催化氧化催化剂。

2. 实验部分

2.1. 材料与方法

天然赤铁矿采自湖北恩施;硝酸锰购于天津市光复科技发展有限公司;氨水购于国药集团化学试剂有限公司;所有其他试剂均为分析纯,均可直接使用,无需进一步提纯。

2.2. 催化剂制备

采用浸渍法制备Mn₂O₃/ α -Fe₂O₃催化剂。取适量的硝酸锰溶解于去离子水中,将其与干燥的赤铁矿粉

末混合,加入氨水调节 pH 至 10,磁力搅拌 2 h 后在室温下陈化过夜,放于烘箱 105℃干燥 6 h。将烘干样品放置于马弗炉中不同温度煅烧 3 h。待样品冷却至室温后,将样品破碎过筛成 20~30 目颗粒,即可得到不同摩尔比和不同煅烧温度的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂。催化剂用 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{a})/\text{NH}(\text{b})$ 方式命名,其中 a 代表 Mn/Fe 摩尔比, b 代表空气氛围的不同煅烧温度。

2.3. 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)使用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定, Cu K α 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 2°/min,扫描范围 $2\theta = 20^\circ\sim 80^\circ$ 。

催化剂的 BET 比表面积、孔体积和孔径采用美国 Quantachrome NOVA 3000e 型比表面积分析仪测定。

2.4. 催化剂活性评价

催化剂的活性测试在自制且连续流动的固定床反应装置中进行,将 0.3 g 催化剂装进内径为 8 mm 的石英玻璃管中,苯经混合空气吹扫带至反应器反应,用气相色谱(FID 检测器)测定尾气出口处残留苯浓度。苯的进口浓度为 1000 mg/m^3 ,反应空速(GHSV)为 48000 h^{-1} 。催化氧化苯的活性在催化反应达到温度点 20 min 后测定,保证催化氧化苯的转化率在各测试温度点下达到稳定。

催化剂活性通过苯转化率(β)来衡量,计算公式:

$$\beta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 、 C_t 分别代表苯的进口、出口浓度 CO_2 浓度,单位 mg/m^3 。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂活性测试

3.1.1. 最优催化剂选择

图 1(a)为赤铁矿、 Mn_2O_3 及不同负载量 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{NH}$ (500℃)复合催化剂催化氧化苯的转化率。随着 Mn 比例的增加,催化剂活性先升后降,当复合催化剂中 Mn/Fe 质量比为 15%时,催化剂活性最佳。随着 Mn 比例继续增加,催化剂活性明显降低,这是由于引入过多的 Mn 元素会堵塞赤铁矿表面孔道,不利于催化氧化反应的进行[9]。

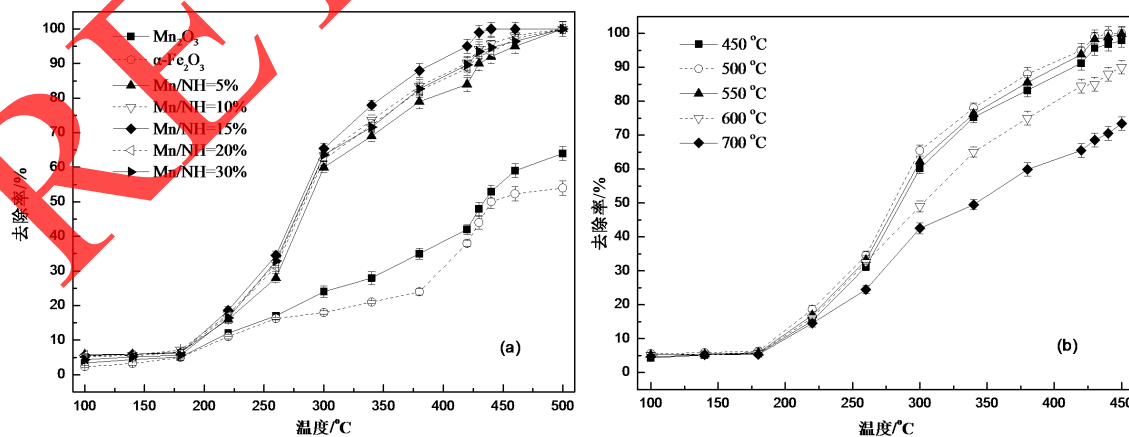


Figure 1. Activity diagram of catalytic oxidation of benzene with (a) Different mass ratios of Mn/Fe and (b) Calcination temperatures

图 1. (a) 不同 Mn/Fe 质量比; (b) 不同煅烧温度的复合催化剂催化氧化苯的活性图

制备不用煅烧温度、Mn/Fe 质量比为 15% 的复合催化剂催化氧化苯, 结果如图 1(b) 所示。当煅烧温度为 500℃ 时, 催化剂活性最高, 且 430℃ 时苯的转化率可达到 100% (图 1(b))。进一步提高催化剂的煅烧温度, 催化剂的活性呈下降的趋势, 可能与催化剂比表面积减少有关[10]。

不同质量比、不同煅烧温度下的苯去除率, 见图 1。

当 Mn/Fe 质量比为 15%, 煅烧温度为 500℃ 时所制备的复合催化剂(即 $\text{Mn}_2\text{O}_3(15\%)/\text{NH}(500^\circ\text{C})$) 为最优催化剂, 该催化剂催化氧化苯的效果最佳。当反应温度达到 380℃ 和 450℃ 时, $\text{Mn}_2\text{O}_3(15\%)/\text{NH}(500^\circ\text{C})$ 复合催化剂催化效率能分别达到 50% 和 90% 以上。

3.1.2. 不同空速下催化剂活性测试

空速(GHSV)是催化氧化实验运行中的一个重要参数。图 2(a) 是在 20,000 h^{-1} 、40,000 h^{-1} 、60,000 h^{-1} 和 80,000 h^{-1} 空速条件下测得的 $\text{Mn}_2\text{O}_3(15\%)/\text{NH}(500^\circ\text{C})$ 复合催化剂催化氧化 1000 mg/m^3 苯的效率随温度变化曲线。当温度达到 420℃ 时, 不同空速条件下的催化氧化效率均大于 78%。空速越低, 催化剂效率提升越明显, 这是由于空速较低时, 通过单位体积催化剂上的反应物体积流量较小, 接触时间变长。相反, 空速变大时, 反应物与催化剂接触时间变短, 气体和催化剂外表面之间的传质速率变慢, 对外扩散过程受到限制, 使不同温度下的催化氧化效率都降低[11]。

不同空速条件下的苯去除率, 见图 2。

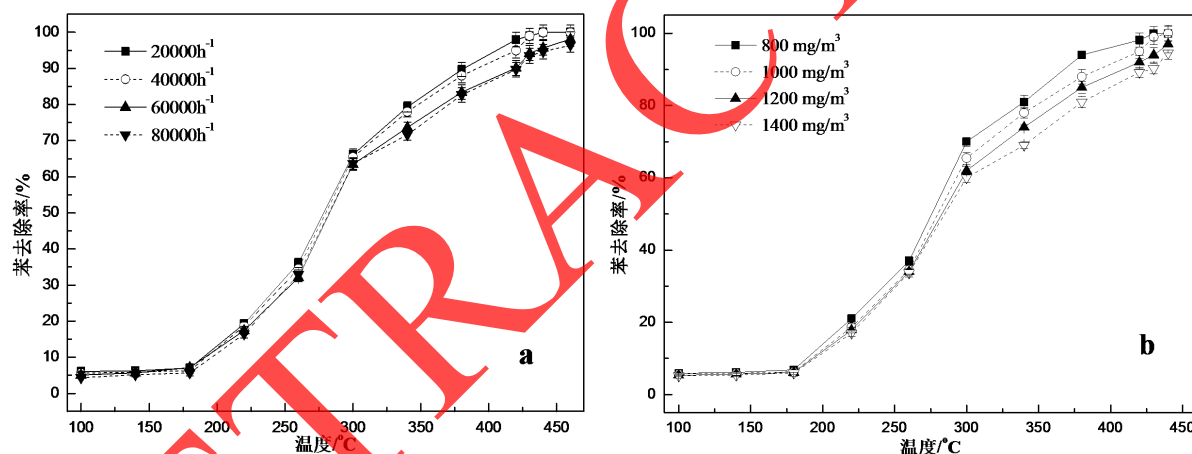


Figure 2. (a) Catalytic oxidation efficiency of benzene at different airspeed; (b) Different initial concentration
图 2. (a) 不同空速; (b) 不同初始浓度苯的催化氧化效率

3.1.3. 不同初始浓度下催化剂活性测试

苯的初始浓度对催化氧化的效率有一定的影响, 随着初始浓度的增加, 催化剂催化氧化效率降低。当苯初始浓度从 800 mg/m^3 增加到 1400 mg/m^3 时, 430℃ 反应温度下催化氧化效率从 98% 降低至 82% (如图 2(b) 所示)。这是由于催化剂表面的活性位点数量一定, 苯浓度升高导致活性位点不足[12]。

3.2. 催化剂表征

3.2.1. XRD

图 3(a) 为煅烧温度为 530℃ 时, 纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、纯 Mn_2O_3 以及不同 Mn/Fe 质量比的复合催化剂的 XRD 谱图。由图可知, Mn_2O_3 的峰型尖锐, 强度较大, 表明其结晶度较好, 各衍射峰位置在 $2\theta = 32.6^\circ$ 、 35.6° 、 38.7° 、 48.8° 、 61.58° 和 68.1° 与 JCPDS24-0508 标准卡片相匹配, 说明其为三氧化二锰结构[13]。500℃ 煅烧后的赤铁矿和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{NH}$ 均具有明显的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰(JCPDS 89-2810), 表面 Mn_2O_3 的引入没有

对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶相结构造成影响。三氧化二锰的峰强随着 Mn 含量的增加而增强，且随着 Mn_2O_3 含量的增加， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰的强度逐渐减弱。从 XRD 图谱中还可以观察到，不同质量比的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂中氧化铜衍射峰的强度极弱，表明其高度分散于赤铁矿表面，有利铜铁于复合催化剂催化性能的提高[14]。

图 3(b) 是不同煅烧温度下制备的催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出， Mn_2O_3 衍射峰的峰强随着煅烧温度的升高而增强，且峰宽变窄，说明结晶度更好。但结晶度过高会导致 Mn_2O_3 表面缺陷降低，反而不利于催化剂催化活性的提高[15]。这同时解释了图 1 中气态苯的降解率没有随着催化剂煅烧温度的升高而一直增加。

不同制备条件下的 XRD 图谱，见图 3

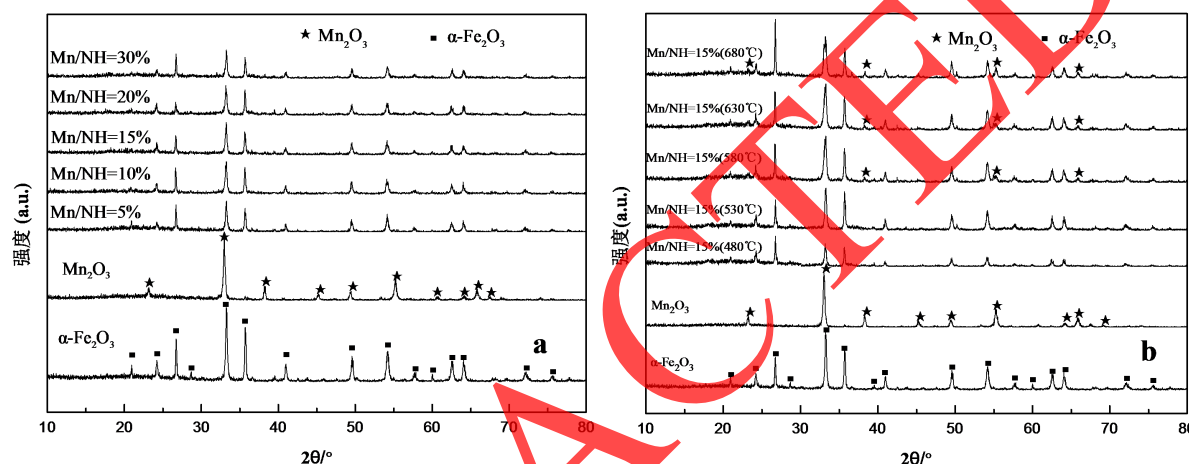


Figure 3. XRD patterns of the samples with different Mn/Fe mass ratios (a) and different calcining temperatures (b)
图 3. (a) 不同 Mn/Fe 质量比；(b) 不同煅烧温度制备的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱

3.2.2. BET

通过比表面积分析仪测定的催化剂比表面积、孔结构等结果如表 1 所示。负载 Mn 后，复合催化剂的比表面积增加，除此之外，相比纯针铁矿，复合催化剂的孔容明显增大，平均孔径也有明显的减少。这是由于 Mn 的引入，使得 Mn 间距变大，表明活性组分的引入能够改变催化剂的结构，增加催化剂的催化氧化活性[16]。

对催化剂进行结构分析，见表 1。

Table 1. Specific surface area, pore volume and pore size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mn_2O_3 and $\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
表 1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面积、孔容和孔径数值

催化剂	比表面积(m^2/g)	孔容($\times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$)	平均孔径(nm)
Mn_2O_3	12.03	3.28	6.98
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24.87	5.32	9.45
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	27.54	6.89	8.84

3.3. 催化剂可重用性和稳定性测试

为研究最优催化剂的可重复性，采用最优催化剂在 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下催化氧化苯，如此循环重用三次，结果如图 4(a) 所示。活性在三个循环内并未有明显的变化，当温度达到 480°C 时催化氧化效率均可以达到

98%以上。图 4(b)显示最优催化剂在 480°C 反应温度下催化氧化苯效率曲线。当催化剂催化效率降低至 60% 以下, 认为催化剂是失去活性, 经过 60 h 反应, 催化剂活性并没有产生显著变化, 催化效率均在 98% 以上。综合以上结果表明, 本研究中所用的最优催化剂($\text{Mn}_2\text{O}_3(15\%)/\text{NH}(500^\circ\text{C})$)具有较优的稳定性。

催化剂的稳定性结果, 见图 4。

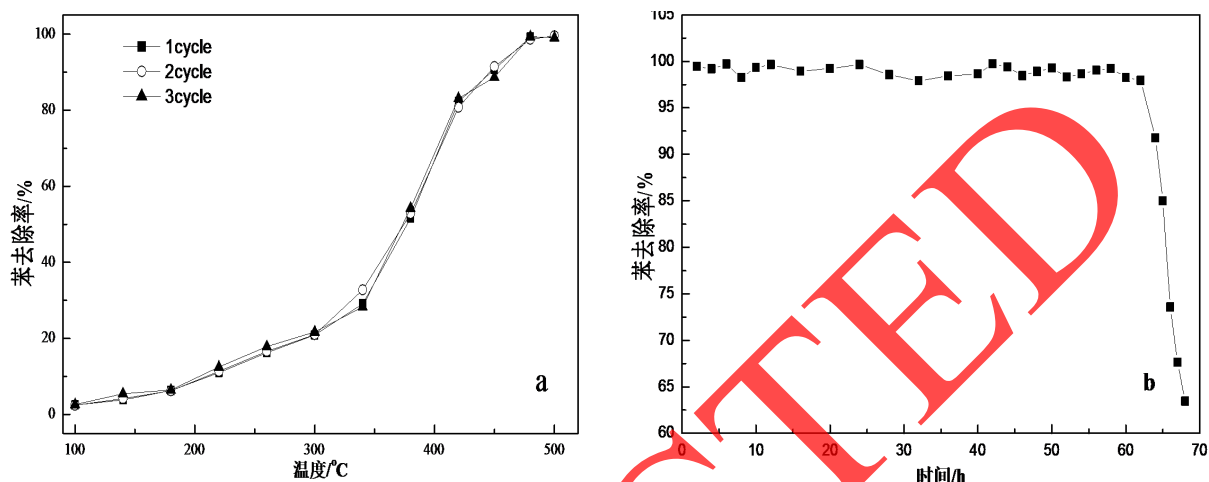


Figure 4. Catalytic oxidation of benzene cycle stability test of (a) composite catalyst (b) catalytic oxidation of benzene stability test at 480°C

图 4. 复合催化剂(a) 催化氧化苯循环稳定性测试(b) 480°C 下催化氧化苯稳定性测试

4. 结论

本文使用浸渍法制备赤铁矿负载 Mn_2O_3 复合催化剂, 探讨了不同 Mn/Fe 质量比及催化剂不同煅烧温度对其催化氧化苯的性能的影响。本实验制备的复合催化剂具有较大的比表面积, 有利于其催化性能的提高。当催化剂 Mn/Fe 质量比为 15%, 500°C 空气氛围下煅烧 3 h 时, 具有良好的催化氧化性能, 380°C 时苯的转化率为 51.6%, 430°C 时可达 99.65%, 且催化剂稳定性较好, 能够重复使用 3 次且在 430°C 温度下稳定 60 h, 在实际应用中具有很大的潜力。

参考文献

- [1] Liu, G. and Zheng, M. (2013) Perspective on the Inclusion of Polychlorinated Naphthalenes as a Candidate POP in Annex C of the Stockholm Convention. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8093-8094. <https://doi.org/10.1021/es402602k>
- [2] Everaert, K. and Baeyens, J. (2004) Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **109**, 113-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019>
- [3] Li, W.B., Wang, J.X. and Gong, H. (2009) Catalytic Combustion of VOCs on Non-Noble Metal Catalysts. *Catalysis Today*, **148**, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- [4] Piumetti, M., Fino, D. and Russo, N. (2015) Mesoporous Manganese Oxides Prepared by Solution Combustion Synthesis as Catalysts for the Total Oxidation of VOCs. *Applied Catalysis B Environmental*, **163**, 277-287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.012>
- [5] Wang, X., Zuo, J., Luo, Y., et al. (2016) New Route to $\text{CeO}_2/\text{LaCoO}_3$, with High Oxygen Mobility for Total Benzene Oxidation. *Applied Surface Science*, **396**, 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.033>
- [6] Yamashita, T. and Hayes, P. (2008) Analysis of XPS Spectra of Fe^{2+} , and Fe^{3+} , Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*, **254**, 2441-2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>
- [7] Gong, Z., Wu, W., Zhao, Z., et al. (2018) Combination of Catalytic Combustion and Catalytic Denitration on Semi-Coke with Fe_2O_3 , and CeO_2 . *Catalysis Today*, **318**, 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.073>

- [8] Schmieg, S.J. and Belton, D.N. (1995) Effect of Hydrothermal Aging on Oxygen Storage/Release and Activity in a Commercial Automotive Catalyst. *Applied Catalysis B Environmental*, **6**, 127-144. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00011-9](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00011-9)
- [9] Li, J.H., *et al.* (2011) Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over CeO-WO Catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **32**, 836-841. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60195-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60195-7)
- [10] Li, B., Chen, Y., Li, L., *et al.* (2016) Reaction Kinetics and Mechanism of Benzene Combustion over the NiMnO₃/CeO₂/Cordierite Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **415**, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.023>
- [11] Wu, Y.H., Dong, L.H. and Li, B. (2018) Effect of Iron on Physicochemical Properties: Enhanced Catalytic Performance for Novel Fe₂O₃ Modified CuO/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ in Low Temperature CO Oxidation. *Molecular Catalysis*, **456**, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.07.005>
- [12] Gao, W., Zhang, Z., Li, J., *et al.* (2015) Surface Engineering on CeO₂ Nanorods by Chemical Redox Etching and Their Enhanced Catalytic Activity for CO Oxidation. *Nanoscale*, **7**, 11686-11691. <https://doi.org/10.1039/C5NR01846C>
- [13] 宋灿, 易全瑞, 李经纬, 刘善堂. 不同形貌 Mn₂O₃ 的制备及其催化氧化氯苯性能的研究[J]. 功能材料, 2014(13): 13050-13055.
- [14] Senobari, S. and Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2018) A p-n Junction NiO-CdS Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic. *Journal of Molecular Liquids*, **257**, 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.096>
- [15] 戴韵, 李俊华, 彭悦, 唐幸福. MnO₂ 的晶相结构和表面性质对低温 NH₃-SCR 反应的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28(7): 1771-1776.
- [16] Ma, X., Sun, H., Hong, H., *et al.* (2007) Competitive Reaction during Decomposition of Hexachlorobenzene over Ultrafine Ca-Fe Composite Oxide Catalyst. *Catalysis Letters*, **119**, 142-147. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9211-9>