

Study on the Catalytic Oxidation of Toluene by Mn-Based Supported Catalysts

Zhongyu Yang, Hua Pan*, Yiping Mao, Shengkang Wang, Dingsheng Zhang, Li Wang

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: 280825541@qq.com, *panhua.7@163.com

Received: Jun. 17th, 2019; accepted: Jul. 1st, 2019; published: Jul. 8th, 2019

Abstract

CeO₂ and TiO₂ supports were synthesized by sol-gel method, Mn/CeO₂ and Mn/TiO₂ catalysts were prepared by impregnation method. The catalytic behaviors of Mn/CeO₂ and Mn/TiO₂ for oxidation of toluene were investigated by catalytic activity evaluation and catalyst characterization. The results show that the activities of catalysts decrease in order of Mn/CeO₂ > Mn/TiO₂ > TiO₂ > CeO₂. Mn/CeO₂ catalyst has the lowest light-off temperature (T₅₀ = 180°C); the conversion of toluene can reach 80% at 215°C. The activity of Mn/CeO₂, Mn/TiO₂ and other catalysts is related to the physical and chemical structure and the active component of the catalyst. Compared with Mn/TiO₂, Mn/CeO₂ has higher pore volume and specific surface area compared with Mn/CeO₂. The active component of both Mn/CeO₂ and Mn/TiO₂ is Mn₃O₄. Compared with Mn/TiO₂, Mn/CeO₂ catalyst has a higher concentration of Mn²⁺ and O_{surf}.

Keywords

Toluene, Catalytic Oxidation, Mn-Based Supported Catalysts

负载型Mn基催化剂催化氧化甲苯的研究

杨仲余, 潘 华*, 毛益萍, 王晟康, 张鼎盛, 王 莉

浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州
Email: 280825541@qq.com, *panhua.7@163.com

收稿日期: 2019年6月17日; 录用日期: 2019年7月1日; 发布日期: 2019年7月8日

摘 要

采用溶胶-凝胶法制备了CeO₂和TiO₂载体, 通过浸渍法制备了Mn/CeO₂和Mn/TiO₂催化剂, 通过催化活
*通讯作者。

文章引用: 杨仲余, 潘华, 毛益萍, 王晟康, 张鼎盛, 王莉. 负载型 Mn 基催化剂催化氧化甲苯的研究[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(4): 305-312. DOI: 10.12677/hjct.2019.94043

性评价和催化表征等方法考察了Mn/CeO₂和Mn/TiO₂等催化剂氧化甲苯的催化行为。研究表明：催化剂活性为Mn/CeO₂ > Mn/TiO₂ > TiO₂ > CeO₂。Mn/CeO₂催化剂具有最低的起燃温度(T₅₀ = 180℃)，其在215℃下甲苯的转化效率可稳定在80%。Mn/CeO₂和Mn/TiO₂等催化剂的活性与催化剂的物化结构、催化剂的活性组分有关。相较于Mn/TiO₂，Mn/CeO₂具有较大的孔体积和比表面积。Mn/CeO₂和Mn/TiO₂催化剂的活性组分皆主要为Mn₃O₄。相较于Mn/TiO₂，Mn/CeO₂催化剂表面具有较高含量的Mn²⁺和表面氧(O_{surf})。

关键词

甲苯，催化氧化，锰基催化剂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 前言

VOCs (volatile organic compounds)为挥发性有机化合物，根据WTO定义，VOCs是指在常压下，沸点在50℃~260℃的各类有机化合物。VOCs的排放源主要有两个方面包括自然源排放[1]，以及由机动车、喷涂和工业过程等溶剂的使用和燃烧等人为造成的有机污染物排放[2]。通常VOCs处理方法可分为两大类：一类是所谓非破坏性技术即回收法，一般通过改变一定工艺过程中温度、压力等物理条件使VOCs富集分离，此类方法包括活性炭吸附法、溶液吸收法、冷凝法及膜分离等常见技术；另一类是所谓破坏性技术，即通过化学或生物的技术使VOCs转化为二氧化碳、水以及氯化氢等无毒或毒性小的无机物，此类方法包括直接燃烧、催化燃烧、生物降解、等离子体氧化、光催化氧化法等常见技术[3]。而催化燃烧可以在远低于直接燃烧温度条件下处理低浓度的VOCs气体，具有净化效率高、无二次污染、能耗低的特点[4]。

目前负载型过渡金属催化剂成为国内外研究的热点。如MO_x (M = Cr、Mn、Fe、Cu)等过渡金属催化剂的活性较高[5]，尤其是Mn/ZrO₂ [6]和Cr/γ-Al₂O₃ [7]基催化剂的活性较佳，但现有研究多集中在某个负载型过渡金属催化剂的催化氧化行为研究，缺乏不同载体对于负载型过渡金属催化剂催化氧化VOCs的比较研究。

本研究比较了Mn/TiO₂和Mn/CeO₂催化剂对于甲苯的催化氧化行为。通过催化表征等手段分析了催化剂的活性与催化剂活性的构效关系。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

2.1.1. CeO₂和Mn/CeO₂催化剂制备

利用磁力搅拌将1.39 g硝酸铈(国药集团化学试剂有限公司，纯度 ≥ 99%)和0.75 g NH₄HCO₃ (国药集团化学试剂有限公司，纯度 ≥ 99%)分别溶于200 mL的去离子水中，待其完全溶解后，将NH₄HCO₃溶液迅速倒入Ce(NO₃)₃溶液中，然后搅拌0.5 h，在25℃下静置15 h，过滤并用去离子水洗涤后，在80℃下干燥12 h，样品在马弗炉中以10℃/min的升温速率从室温升温到450℃，并在450℃下煅烧4 h得到CeO₂。

将得到的CeO₂浸渍于适量的Mn(NO₃)₂ (国药集团化学试剂有限公司，纯度 ≥ 99%)水溶液中，室温

下磁力搅拌 12 h 后, 在 60℃ 下干燥 12 h, 最后在 450℃ 下煅烧 4 h。制备出 5% Mn/CeO₂ 催化剂。

2.1.2. TiO₂ 和 MnTiO₂ 催化剂制备

在 40℃ 下, Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%) 乙醇(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%) 溶液加入 H₂O 后溶液缓慢凝胶。在 110℃ 下凝胶干燥一个晚上, 然后在 500℃ 下煅烧 4 h 得到 TiO₂。

利用 Mn(NO₃)₂ 和草酸(C₂O₄H₂) (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%) 水溶液以 1:2 的摩尔比初始润湿性。制备出 5% 过渡金属氧化物的负载量的催化剂(负载物为 TiO₂)。硝酸盐浸渍后, 磁力搅拌 12 h, 再在 60℃ 下干燥一夜, 然后在 450℃ 空气中煅烧 4 h 制备出 5% Mn/TiO₂ 催化剂。

2.2. 催化表征

采用美国麦克公司 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度(-196℃)下采用氮气吸附法来测定样品孔结构的数据。样品测定前在 200℃ 下抽真空 14 h。

XRD 衍射用阶梯扫描的方式, 在 Rigaku D/MaxIII B 全自动 X 射线粉末衍射仪上采集, Cu/Kα 辐射源, 功率 40 kV × 40 mA, 衍射束置石墨单色器除去 Kβ 辐射, 入射波长为 0.15405 nm, 阶宽 0.02°, 2θ 为 5°~80°, 每步计数时间 4 s。

采用 X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectrometer, XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例, 仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System, 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 259 W, 真空优于 1.33 × 10⁻⁶ Pa。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV)。以 C1s = 284.8 eV 为基准进行结合能校正。

2.3. 催化剂活性评价

将催化剂粉末进行压片筛分, 选取 40~60 目大小的颗粒。称取 0.3 g 装入内径为 6 mm 的石英玻璃反应管。模拟气的组分为 φ(C₇H₈) = 5 × 10⁻⁴、φ(O₂) = 20%、N₂ 为载气, 气体流量为 100 mL/min, 催化反应温度为 150℃~400℃。甲苯的浓度采用气相色谱仪(FID 检测器, 捷岛 GC1620)测量, 操作条件为柱温 100℃、检测器温度 150℃。

3. 结果与讨论

3.1. 催化活性

相对于单纯的 TiO₂ 和 CeO₂ 金属氧化物催化剂, Mn/CeO₂ 和 Mn/TiO₂ 催化剂活性明显提高。如图 1 所示, 比较了上述 4 种催化氧化甲苯的活性。在这 4 种催化剂中, 甲苯转化率均随着温度的上升而升高。4 种催化剂的催化活性由小到大为: CeO₂ < TiO₂ < Mn/TiO₂ < Mn/CeO₂。其中 Mn/CeO₂ 具有最高的催化活性, 其 T₅₀、T₈₀ 和 T₉₀ 分别为 180℃、215℃ 和 220℃; Mn/TiO₂ 具有较好的催化活性, 其 T₅₀、T₈₀ 和 T₉₀ 分别为 195℃、240℃ 和 250℃; TiO₂ 次之, 而 CeO₂ 则基本无催化活性, 在 400℃ 时的甲苯转化率仅为 6.1%。

3.2. 构效关系

表 1 比较了 4 种催化剂的比表面积和孔体积。当 CeO₂ 和 TiO₂ 负载 Mn 后, 催化剂的比表面积和孔体积均有明显减小。其中 Mn/TiO₂ 比表面积相对于 TiO₂ 降低了 51.34 m²/g, 下降了 65.79%, 而 Mn/CeO₂ 比表面积相对于 CeO₂ 降低了 17.13 m²/g, 下降了 33.30%, 表明 Mn 在 CeO₂ 载体上分布更均匀。结合催化活性 Mn/CeO₂ > Mn/TiO₂, 得到催化剂的活性与催化剂的物化结构(比表面和孔体积)有一定的正相关性。

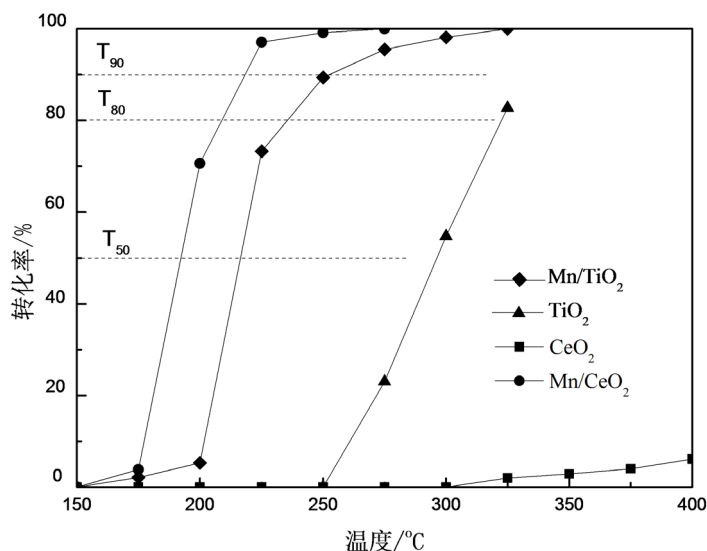


Figure 1. Comparison of catalytic activities of four catalysts

图 1. 4 种催化剂的催化活性比较

Table 1. Specific surface area and pore volume of catalysts

表 1. 催化剂的比表面积和孔体积

催化剂	Mn/CeO ₂	Mn/TiO ₂	CeO ₂	TiO ₂
比表面积(m ² /g)	34.30	26.70	51.43	78.04
孔体积(cm ³ /g)	0.18	0.13	0.20	0.14

图 2 为 4 种催化剂的 XRD 谱图。根据 PDF 卡片(PDF#80-0382), Mn/CeO₂ 催化剂中 Mn 主要以 Mn₃O₄ 晶型存在, 其主要的衍射峰 $2\theta = 28.9^\circ$ 的晶面为(112)、 $2\theta = 34.4^\circ$ 的晶面为(103)和 $2\theta = 36.1^\circ$ 的晶面为(211)。根据 PDF 卡片(PDF#80-0382), Mn/TiO₂ 催化剂中 Mn 也主要以 Mn₃O₄ 晶型存在, 其主要的衍射峰 $2\theta = 28.9^\circ$ 的晶面为(112)、 $2\theta = 32.5^\circ$ 的晶面为(103)和 $2\theta = 36.1^\circ$ 的晶面为(211)。CeO₂ 催化剂中的 Ce 均以 CeO₂ (PDF#34-0394)的形式存在, 衍射峰的出现位置均相同, 主要衍射峰 $2\theta = 28.6^\circ$ 的晶面为(111)、 $2\theta = 47.5^\circ$ 的晶面为(200)和 $2\theta = 56.1^\circ$ 的晶面为(311)。Mn/CeO₂ 催化剂中 Ce 主要以 CeO₂ (PDF#34-0394)的形式存在, 其衍射峰 $2\theta = 47.5^\circ$ 的晶面为(200)、 $2\theta = 56.1^\circ$ 的晶面为(311)和 $2\theta = 75.1^\circ$ 的晶面为(331)。TiO₂ 催化剂中 Ti 主要以 TiO₂ (PDF#73-1764)的形式存在, 其衍射峰 $2\theta = 25.4^\circ$ 的晶面为(101)、 $2\theta = 37.9^\circ$ 的晶面为(004)、 $2\theta = 48.2^\circ$ 的晶面为(200)、 $2\theta = 54.1^\circ$ 的晶面为(105)和 $2\theta = 55.2^\circ$ 的晶面为(211)。Mn/TiO₂ 催化剂中 Ti 主要以(TiO₂, PDF#73-1764)的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 54.1^\circ$ 的晶面为(105)。催化剂中活性组分的不同是造成催化剂活性差异的原因之一, Mn₃O₄ 是 Mn/CeO₂ 和 Mn/TiO₂ 催化剂的主要活性组分, 其具有很高的催化氧化 VOCs 的能力[8]。

通过 XPS 进一步分析了 4 种催化剂表面 Mn、Ce、Ti 和 O 的物种形态。图 3 为 4 种催化剂的 O1s 的谱图。催化剂表面氧物种包括晶格氧(O_{latt})、表面氧(O_{surf})、吸附氧(O_{ads}), 其结合能分别为 528.9~529.3 eV、531.4~531.7 eV、532.4 eV [9] [10]。晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})被认为是活性氧物种, 会对于催化剂的活性起重要作用[8] [11]。从图 3 中可见, CeO₂ 催化剂表面含有晶格氧(O_{latt})、表面氧(O_{surf})、吸附氧(O_{ads}), 而 Mn/CeO₂、Mn/TiO₂ 和 TiO₂ 催化剂表面均只含有晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})。4 种催化剂的 O1s 分析结果见表 2。由表 2 可知, 4 种催化剂表面 O_{latt}/O_{surf} 的比值依次为 TiO₂ > Mn/TiO₂ > Mn/CeO₂ > CeO₂。结合催化活性结果, 合适的 O_{latt}/O_{surf} 比值(3.8 左右)可能是 Mn/CeO₂ 催化剂具有高活性的原因之一。

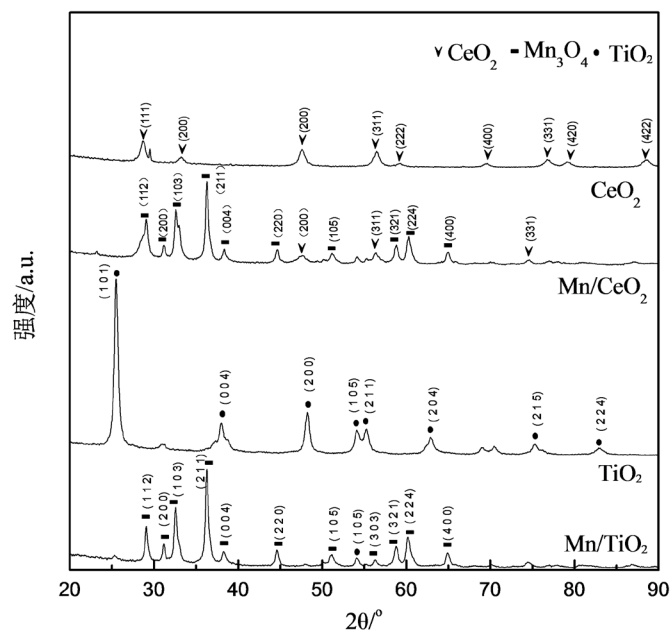


Figure 2. XRD spectra of four catalysts
图 2. 4 种催化剂的 XRD 谱图

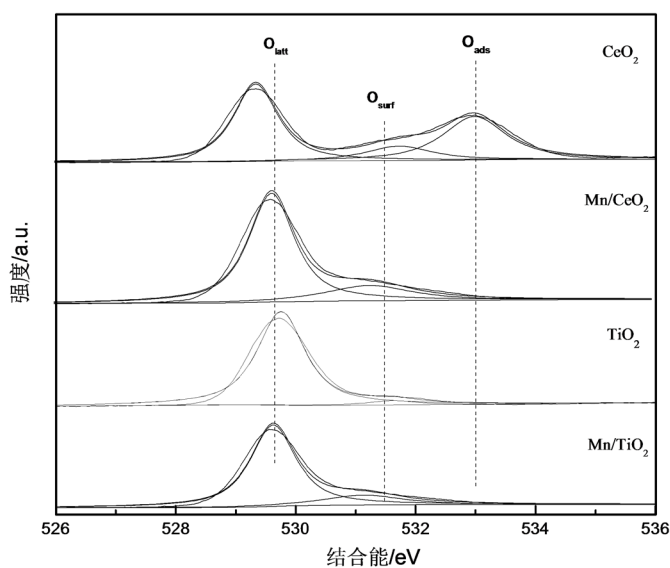


Figure 3. O1s spectra of four catalysts
图 3. 4 种催化剂的 O1s 谱图

Table 2. XPS results of O1s
表 2. O1s 的 XPS 结果

催化剂	结合能(eV)			O_{latt}/O_{surf}
	O_{latt}	O_{surf}	O_{ads}	
Mn/CeO ₂	529.6	531.3	\	3.8
Mn/TiO ₂	529.6	531.1	\	4.7
CeO ₂	529.3	531.7	533.0	3.4
TiO ₂	529.7	531.6	\	21.7

图4为Mn/CeO₂、CeO₂催化剂上Ce3d的谱图。2种催化剂均存在3对高束缚能偶极子(u'''/v'''), (u''/v'')和(u'/v')。(u'''/v''')可归因于Ce(IV)的3d⁹4f⁰O2p⁶形式, (u''/v'')归因于Ce(IV)的3d⁹4f¹O2p⁵形式, (u'/v')则归属于Ce(IV)的3d⁹4f²O2p⁴形式[9]。因此2种催化剂表面的Ce均以Ce⁴⁺的形式存在。

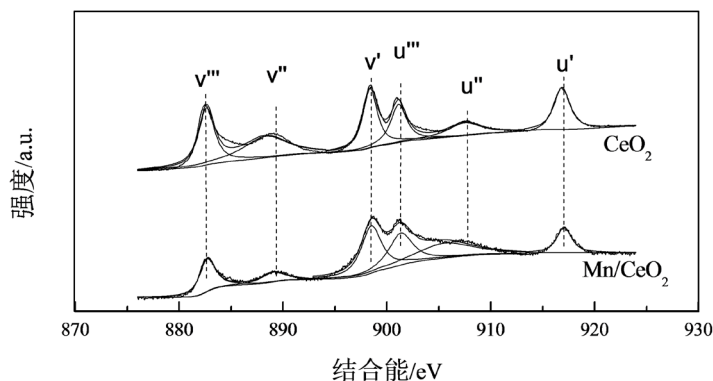


Figure 4. Ce3d spectra of Mn/CeO₂, CeO₂ catalysts

图4. Mn/CeO₂、CeO₂催化剂的Ce3d谱图

图5为Mn/TiO₂和TiO₂催化剂上Ti2P的谱图。Ti²⁺、Ti³⁺和Ti⁴⁺对应的结合能分别为455.50, 456.50和458.5 eV [12]。

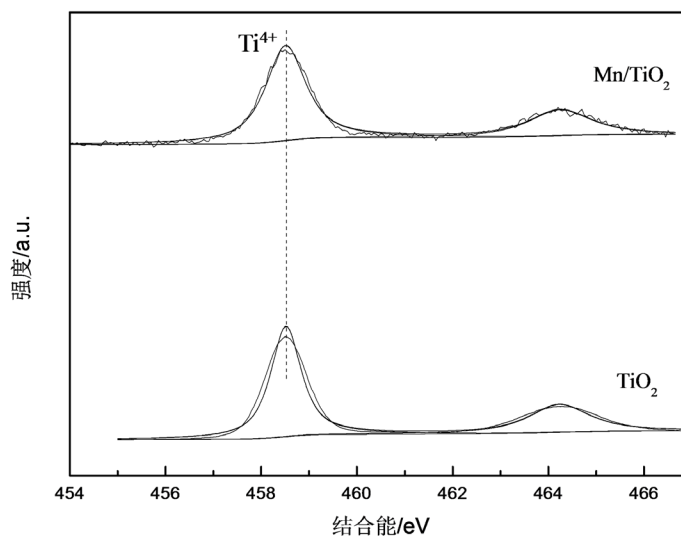


Figure 5. Ti2p spectra of Mn/TiO₂, TiO₂ catalysts

图5. Mn/TiO₂、TiO₂催化剂的Ti2p谱图

图6为Mn/CeO₂和Mn/TiO₂的2p谱图。从图6的Mn2p_{3/2}的谱图可知, Mn/CeO₂催化剂表面上Mn以Mn²⁺、Mn³⁺和Mn⁴⁺的形式存在[8], 三种形态的比值为Mn²⁺:Mn³⁺:Mn⁴⁺ = 36:34:30 (见表3)。而从Mn/TiO₂催化剂表面上可以看出Mn也以Mn²⁺、Mn³⁺和Mn⁴⁺的形式存在, 则三种形态的比值为Mn²⁺:Mn³⁺:Mn⁴⁺ = 29:34:37 (见表3)。由Mn/CeO₂催化剂和Mn/TiO₂催化剂的三种形态比值可知, Mn/CeO₂催化剂中Mn²⁺的含量比Mn/TiO₂催化剂中Mn²⁺的含量更高, 而Mn/CeO₂催化剂中Mn⁴⁺含量低于Mn/TiO₂催化剂中Mn⁴⁺的含量。结合催化活性, 得到决定催化剂活性的主要因素是催化剂中活性组分的活性差异, Mn²⁺较Mn⁴⁺具有更强的催化活性, 故Mn/CeO₂较Mn/TiO₂具有更强的催化活性。

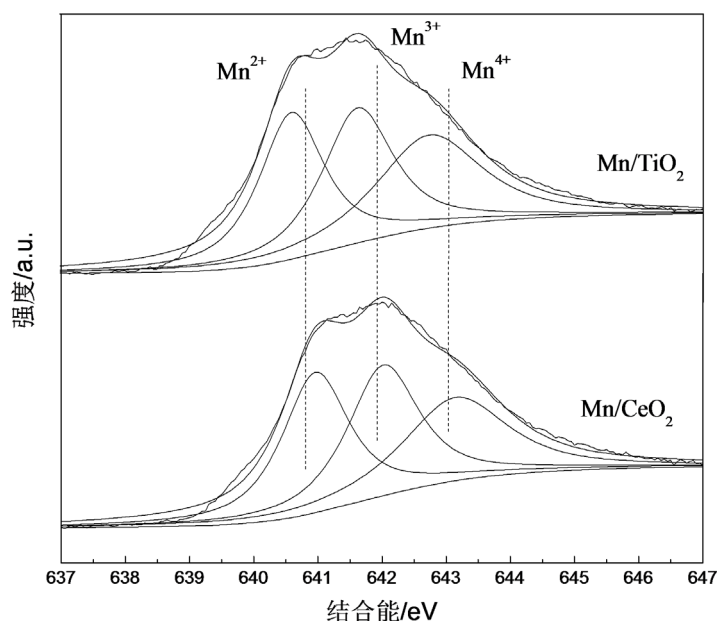


Figure 6. XPS spectra of Mn_{2p_{3/2}}
图 6. Mn_{2p_{3/2}} 谱图

Table 3. XPS results of transition metals
表 3. 过渡金属元素的 XPS 结果

催化剂	Mn/CeO ₂			Mn/TiO ₂		
表面形态	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺
结合能(eV)	640.7	641.7	642.8	640.6	641.7	642.8
比值	Mn ²⁺ :Mn ³⁺ :Mn ⁴⁺ = 36:34:30			Mn ²⁺ :Mn ³⁺ :Mn ⁴⁺ = 29:34:37		

4. 结论

4 种催化剂活性为 Mn/CeO₂ > Mn/TiO₂ > TiO₂ > CeO₂。Mn/CeO₂ 具有最强的催化活性, 其 T₅₀ = 180℃、T₈₀ = 215℃ 和 T₉₀ = 220℃。Mn/TiO₂ 次之, 其 T₅₀、T₈₀ 和 T₉₀ 分别为 195℃、240℃ 和 250℃。Mn/CeO₂ 催化剂的比表面积为 34.30 m²/g, 孔体积为 0.18 cm³/g, 相较于 Mn/TiO₂, Mn/CeO₂ 具有较大的比表面积和孔体积, 能够增大与甲苯的接触面积, 提高催化剂活性。Mn/CeO₂ 催化剂中的活性组分为 Mn₃O₄, 其表面氧物种为晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})。Mn/CeO₂ 和 Mn/TiO₂ 催化剂的活性组分皆主要为 Mn₃O₄。相较于 Mn/TiO₂, Mn/CeO₂ 催化剂表面具有较高含量的 Mn²⁺ 和 O_{surf}。

项目基金

浙江省自然科学基金资助项目(LY19E080023); 浙江树人大学中青年学术团队项目(XKJ0516205); 浙江树人大学科研启动基金资助项目(KXJ0517102); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201811842020)。

参考文献

- [1] Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., *et al.* (2014) Concentrations and Fluxes of Isoprene and Oxygenated VOCs at a French Mediterranean Oak Forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 10085-10102. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10085-2014>
- [2] Klimont, Z., Streets, D.G., Gupta, S., *et al.* (2002) Anthropogenic Emissions of Non-Methane Volatile Organic Com-

- pounds in China. *Atmospheric Environment*, **36**, 1309-1322. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00529-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00529-5)
- [3] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. 物理化学学报, 2010, 26(4): 885-894.
- [4] Li, W.B., Chu, W.B., Zhuang, M. and Hua, J. (2004) Catalytic Oxidation of Toluene on Mn-Containing Mixed Oxides Prepared in Reverse Microemulsions. *Catalysis Today*, **93-95**, 205-209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.042>
- [5] Bertinchamps, F., Grégoire, C. and Gaigneaux, E.M. (2006) Systematic Investigation of Supported Transition Metal Oxide-Based Formulations for the Catalytic Oxidative Elimination of (Chloro)-Aromatics: Part II: Influence of the Nature and Addition Protocol of Secondary Phases to VO_x/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **66**, 10-22. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.012>
- [6] Choudhary, V.R., Uphade, B.S. and Pataskar, S.G. (2002) Low Temperature Complete Combustion of Dilute Methane over Mn-Doped ZrO₂ Catalysts: Factors Influencing the Reactivity of Lattice Oxygen and Methane Combustion Activity of the Catalyst. *Applied Catalysis A*, **227**, 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00925-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00925-5)
- [7] 邢涛, 邵芸, 王家宏, 等. Cr/γ-Al₂O₃ 对乙酸乙酯的催化燃烧[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 818-822.
- [8] Pan, H., Jian, Y., Chen, C., et al. (2017) Sphere-Shaped Mn₃O₄ Catalyst with Remarkable Low-Temperature Activity for Methyl-Ethyl-Ketone Combustion. *Environmental Science & Technology*, **51**, 6288-6297. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00136>
- [9] He, C., Yu, Y.K., Shi, J.W., et al. (2015) Mesoporous Cu-Mn-Ce-O Composites with Homogeneous Bulk Composition for Chlorobenzene Removal: Catalytic Performance and Micro Activation Course. *Materials Chemistry and Physics*, **157**, 87-100. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.020>
- [10] He, C., Liu, X.H., Shi, J.W., et al. (2015) Anionic Starch-Induced Cu-Based Composite with Flake-Like Mesoporous Structure for Gas-Phase Propionaldehyde Efficient Removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, **454**, 221-222. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.021>
- [11] Liu, Y.X., Dai, H.X., Deng, J.G., et al. (2014) Mesoporous Co₃O₄-Supported Gold Nanocatalysts: Highly Active for the Oxidation of Carbon Monoxide, Benzene, Toluene, and o-Xylene. *Journal of Catalysis*, **309**, 408-418. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.019>
- [12] 刘洪喜, 蒋业华, 詹兆麟, 等. PIIIID 复合强化处理轴承钢表面 TiN 膜层的 XPS 表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2585-2589.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询; 或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/> 顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjct@hanspub.org