

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017101307

黄海凤, 徐琴琪, 陈晓, 等. 整体式 Mn 基复合金属氧化物催化燃烧 VOCs 性能研究[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1583-1590.

HUANG Haifeng, XU Qinqi, CHEN Xiao, et al. Catalytic combustion of VOCs by integral Mn-based mixed metal oxide [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1583-1590.

## 整体式 Mn 基复合金属氧化物催化燃烧 VOCs 性能研究\*

黄海凤<sup>1</sup> 徐琴琪<sup>1</sup> 陈晓<sup>1</sup> 邱文娟<sup>1</sup> 卢晗锋<sup>2\*\*</sup>

(1. 浙江工业大学 环境学院, 杭州, 310014; 2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州, 310014)

**摘 要** 以堇青石为载体, 采用浸渍法制备 Mn-M/Cordierite (cord) (M = Co, Ce, La, Cu, Ni) 复合金属氧化物催化剂, 考察其催化燃烧甲苯的性能, 并通过 SEM、XRD 和 H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行表征, 结果表明, MnO<sub>x</sub> 和 CoO<sub>x</sub> 之间具有相互作用, MnCo 催化剂具有最高的甲苯催化活性, T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 分别为 243 °C 和 259 °C. 改变 Mn 和 Co 的比例, 发现当 Mn:Co = 2:3 时, Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 催化剂具有最高的甲苯和乙酸乙酯的催化性能, T<sub>90</sub> 分别为 252 °C 和 238 °C.

**关键词** VOCs, Mn 基复合金属, 催化燃烧.

## Catalytic combustion of VOCs by integral Mn-based mixed metal oxide

HUANG Haifeng<sup>1</sup> XU Qinqi<sup>1</sup> CHEN Xiao<sup>1</sup> QIU Wenjuan<sup>1</sup> LU Hanfeng<sup>2\*\*</sup>

(1. College of the Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China;

2. College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China)

**Abstract:** Mn-M/Cord (M = Co, Ce, La, Cu, Ni) mixed oxide catalysts were prepared by impregnation method with cordierite as a carrier, to investigate the performance of the catalytic combustion of toluene. The catalyst were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The results showed that interaction existed between MnO<sub>x</sub> and CoO<sub>x</sub>, and MnCo catalyst had the best catalytic activity for toluene oxidation. T<sub>50</sub> and T<sub>90</sub> were 243 °C and 259 °C, respectively. When the Mn:Co = 2:3 ratio was varied, it was found that Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> catalyst had the highest catalytic activity for toluene and ethyl acetate, and T<sub>90</sub> was 252 °C and 238 °C, respectively.

**Keywords:** VOCs, Mn-based mixed metal oxide, catalytic combustion.

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指在常温下饱和蒸气压大于 70 Pa, 常压下沸点在 260 °C 以内的有机化合物, 是危害人类健康的大气污染物之一<sup>[1]</sup>. 催化燃烧法被认为是消除 VOCs 最有效的方法之一, 该技术的核心是催化剂的开发<sup>[2-3]</sup>. 贵金属催化剂被认为是目前消除 VOCs 污染最有效的催化剂之一<sup>[4]</sup>, 但存在资源短缺、价格高昂及抗毒性较差等问题. 近些年来, 复合金属氧化物因其价格低廉、较好的催化活性等特点受到了广泛的关注<sup>[5-7]</sup>.

Mn 的氧化物是良好的催化剂, Piumetti 等<sup>[8]</sup> 对 3 种介孔氧化锰催化剂进行了 VOCs 的总氧化性能

2017 年 10 月 13 日收稿 (Received: October 13, 2017).

\* 国家自然科学基金 (21506194, 21676255), 浙江省自然科学基金 (Y16B070025) 和浙江省重大科技专项 (2017C33106, 2017C03007) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21506194, 21676255), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Y16B070025) and the Commission of Science and Technology of Zhejiang Province (2017C33106, 2017C03007).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13989881725, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13989881725, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

测试,结果发现  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  催化剂具有最高量的亲电子氧.据文献报道<sup>[9-11]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  是作为苯和甲苯催化氧化的重要活性组分, Wang 等<sup>[12]</sup> 以 SBA-15 作为模板剂制备介孔  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  催化剂,结果表明  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  具有良好的苯催化性能,较高的表面 Mn 浓度以及更多的表面活性氧物种有助于苯的催化氧化. Mn 的复合氧化物也是近些年来人们研究的对象,但是前期并没有在同一平台进行统一评价.本实验在工业应用的基础上采用堇青石作为载体,并选取近几年文献报道<sup>[13-17]</sup> 中活性最好的几种 Mn 基催化剂进行统一评价,筛选出较适合应用于工业上的催化剂.

实验通过浸渍法制备了 Mn-M/Cord (M = Co, Ce, La, Cu, Ni) 催化剂,并以甲苯催化燃烧为模型考察了催化剂的催化性能.采用浸渍法制备了不同 Mn/Co 比例的 MnCo/Cord 催化剂,以甲苯和乙酸乙酯催化燃烧为反应模型,考察了不同 MnCo 比例的催化剂的催化性能.采用 SEM, XRD,  $\text{H}_2$ -TPR 等手段对催化剂进行表征,分析和讨论了催化剂结构和性能之间的关系.

## 1 实验部分( Experimental section)

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 载体的处理

将空白堇青石(  $\phi 15 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ) 用去离子水清洗,再放入超声波清洗器处理 30 min, 110 °C 干燥 10 h.

#### 1.1.2 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备,分别以  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,按照催化剂摩尔比配制成总浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合溶液,然后将空白堇青石投入混合溶液中浸渍吸附 30 min,之后取出堇青石吹去表面和孔道内的残余浆液,放入烘箱中 110 °C 下干燥 10 h,在 500 °C 下焙烧 5 h,然后再重复浸渍 1 次,干燥,焙烧,制得整体式 Mn-M 催化剂,分别标记为 MnCo, MnCe, MnLa, MnCu, MnNi.

### 1.2 催化剂的表征

Scanning Electron Microscope( SEM) 表征采用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型场发射扫描电镜观察催化剂的表观形貌,场发射电压 15.0 kV.测试前进行喷金处理.

XRD 分析采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪进行检测.测试采用 Ni 滤波, Cu 靶产生的  $\text{K}\alpha$  射线(  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ) 激发样品产生衍射,工作电压为 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围为  $10^\circ - 80^\circ$ ,扫描速度为每秒  $0.02^\circ$ .

$\text{H}_2$ -TPR 实验在衢州泛泰生产的 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行.催化剂装量为 0.1 g, CuO 作为标样.首先在 Ar 气氛下 200 °C 预处理 2 h,冷却至 50 °C,然后通入 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  的还原气,催化剂在 50 °C 下吹扫 60 min,再以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至 900 °C,最后又通过 Ar 气吹扫降温,其中载气流速均为  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .热导检测器( TCD) 检测, TCD 池温度为 60 °C, TCD 电流为 60 mA.

$\text{CO}_2$  选择性分析采用美国 MKS Cirrus2 质谱仪进行检测.

在 KQ5200E 型超声波清洗器( 昆山市超声仪器有限公司生产) 中测试复合氧化物在堇青石表面的黏结强度.将整体催化剂浸入到装有去离子水中的烧杯中,常温、40 khz 下超声振荡处理 30 min 后, 110 °C 烘干、称重,计算重量损失程度,以表征催化剂的牢固度.按公式( 1) 计算活性组分脱落率  $\Delta w$ :

$$\Delta w = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \quad (1)$$

式中  $m_0$ : 为空白堇青石的质量( g);  $m_1$ : 为整体催化剂超声处理前的质量( g);  $m_2$ : 为整体催化剂超声处理之后的质量( g).

按公式( 2) 计算总负载量  $w_1$ :

$$w_1 = (m_3 - m_0) / m_3 \quad (2)$$

式中  $m_0$ : 为空白堇青石的质量( g);  $m_3$ : 为整体催化剂负载后的质量( g).

### 1.3 活性评价

催化剂的活性评价在常压连续流动气固反应装置上进行( 如图 1),反应管内部直径为 20 mm.有机气体发生器置于冰水浴中,以确保为 0 °C 有机物蒸汽压.有机气体通过空气带出,并采用质量流量计

(D07-7) 调节两路气流量来控制进入反应管的有机物浓度和空速. 进入反应管的有机物浓度为  $8214 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 催化剂空速为  $5000 \text{ h}^{-1}$ . 反应尾气采用捷岛 GC1620 色谱仪直接进样在线分析, FID 检测器, 监控出口有机物浓度.

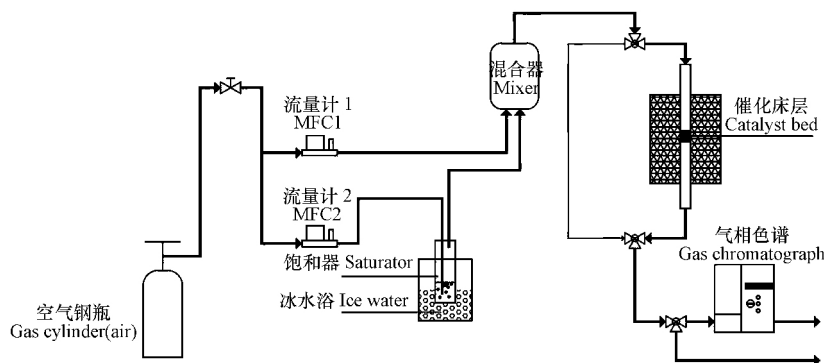


图 1 VOCs 催化燃烧反应装置  
Fig.1 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 Mn-M/Cord( M=Co、Ce、La、Cu、Ni) 催化剂

#### 2.1.1 SEM 表征

图 2 是空白堇青石以及 MnCo 催化剂的 SEM 谱图, 从图 2a 和 2b 中可以看出, 未负载活性组分的堇青石在体表面比较粗糙, 存在  $1-5 \mu\text{m}$  左右不规则的孔隙结构, 这说明即使在堇青石表面不添加涂层, 堇青石本身也可以较好的吸附浸渍液, 使得活性组分较好的吸附分散在堇青石表面. 而从图 2c 中可以发现, 负载活性组分的载体表面比未负载的光滑, 图 2d 也很明显的看出活性组分很好的负载在载体表面.

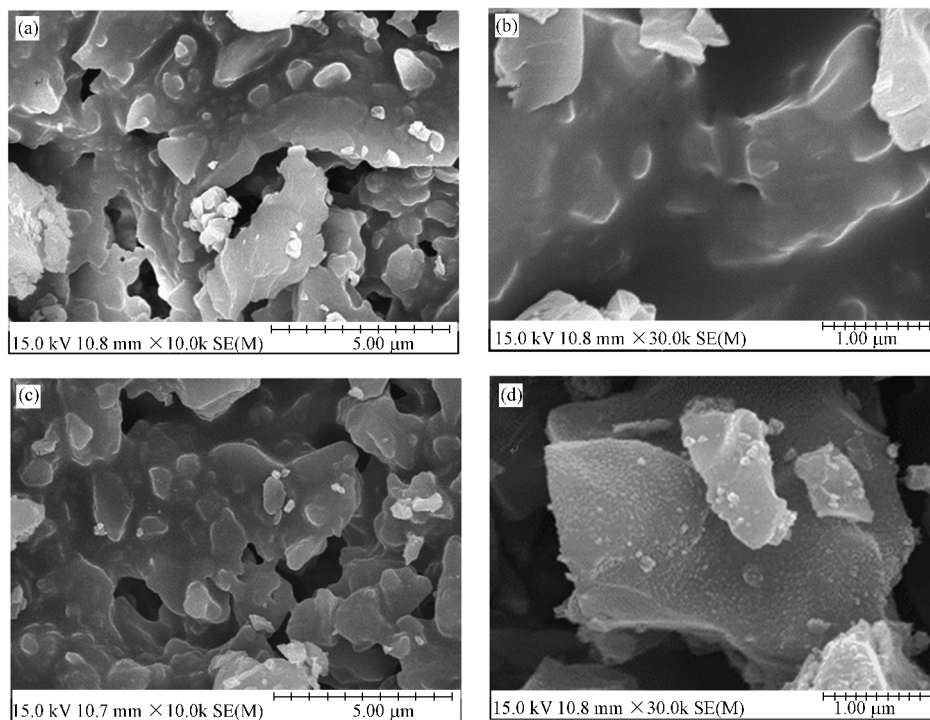


图 2 空白堇青石及 MnCo 堇青石催化剂 SEM 图  
( a b. 500 °C 焙烧后的空白样; c d. MnCo 催化剂)

Fig.2 SEM images of cordierite and MnCo catalyst  
( a b. cordierite calcined at 500 °C; c d. MnCo catalyst)

### 2.1.2 XRD 表征

为去除堇青石衍射峰的影响,将活性组分制备成粉末,并进行了 XRD 表征,结果如图 3 所示. MnCo 催化剂在  $2\theta = 18.3^\circ, 29.3^\circ, 36.5^\circ, 50.7^\circ, 54.5^\circ$  处出现了  $(\text{Co}, \text{Mn}) (\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$  衍射峰,说明 MnCo 催化剂具有尖晶石结构<sup>[18]</sup>. MnCe 催化剂只有单一  $\text{CeO}_2$  立方晶型固溶体结构 ( $2\theta = 28.5^\circ, 33.0^\circ, 47.4^\circ, 56.2^\circ$  和  $76.7^\circ$ ),即锰离子进入  $\text{CeO}_2$  晶格,形成了铈基固溶体结构<sup>[19]</sup>. MnLa 催化剂以  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  两种晶相结构存在,说明 MnLa 无定形结构. MnNi 催化剂在  $2\theta = 24.5^\circ, 33.6^\circ, 36.5^\circ, 50.4^\circ$  和  $54.9^\circ$  出现了  $\text{NiMnO}_3$  衍射峰,说明催化剂具有菱方相的钙钛矿结构<sup>[17]</sup>. MnCu 催化剂在  $2\theta = 23.0^\circ, 33.0^\circ, 38.3^\circ, 49.5^\circ, 55.3^\circ$  和  $66.0^\circ$  出现了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  一种晶相结构,说明铜离子进入  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  晶格<sup>[20]</sup>.

### 2.1.3 $\text{H}_2$ -TPR 表征

在氧化反应所遵循的 redox 机理中,催化剂表面氧和晶格氧的活动性直接关系到氧化反应的进行速率和方向,而这种活动性主要与催化剂的被还原能力相关联<sup>[21]</sup>. 图 4 为 Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 的谱图, MnCo 在  $310^\circ\text{C}, 362^\circ\text{C}, 626^\circ\text{C}$  下显示 3 个强还原峰,  $310^\circ\text{C}$  和  $362^\circ\text{C}$  的峰可归为  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$  转化为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转化为  $\text{CoO}$ ,  $626^\circ\text{C}$  的还原峰可归为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  转化为  $\text{MnO}$  和  $\text{CoO}$  转化为  $\text{Co}$ <sup>[22]</sup>. MnCe 催化剂在  $377^\circ\text{C}, 481^\circ\text{C}$  下有两个还原峰,可归为  $\text{MnO}_x$  物种被还原成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ce}^{3+}$  转化为  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>[23]</sup>. MnLa 催化剂在  $436^\circ\text{C}$  下有一个还原峰. MnCu 在  $353^\circ\text{C}$  处有一个宽的还原峰,可能是 Mn 与 Cu 同时存在时,信号比较难分离<sup>[24]</sup>. MnNi 催化剂在  $302^\circ\text{C}, 460^\circ\text{C}$  下有两个还原峰,可能是 Ni 的掺杂使得还原峰向低温方向移动<sup>[25]</sup>.

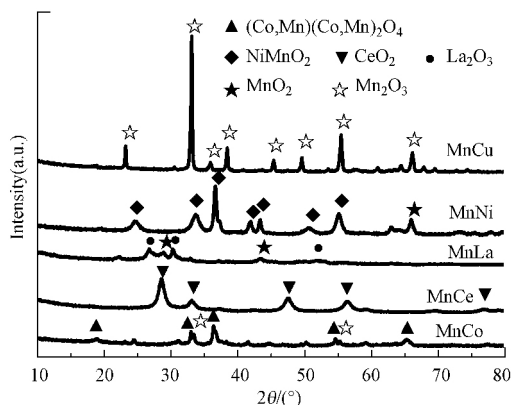


图 3 Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) catalyst

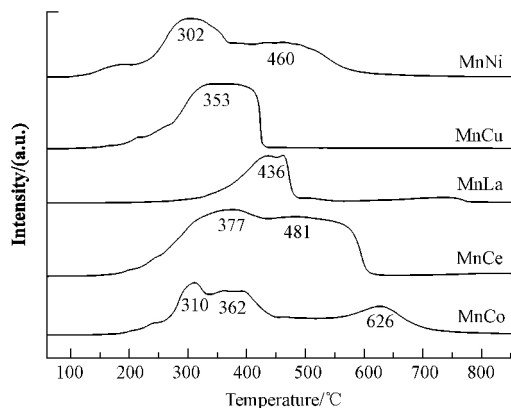


图 4 Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Fig.4  $\text{H}_2$ -TPR curves of Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) catalyst

### 2.1.4 催化剂活性评价

图 5 显示了 Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂对甲苯的催化燃烧活性. 从图 5 中可知,在相同反应空速下, MnCo 催化剂具有最高的甲苯催化燃烧活性,  $T_{50}$  和  $T_{90}$  分别为  $243^\circ\text{C}$  和  $259^\circ\text{C}$ , 催化剂活性顺序:  $\text{MnCo} > \text{MnCu} > \text{MnNi} > \text{MnLa} > \text{MnCe}$ . 根据 XRD 表征分析  $(\text{Co}, \text{Mn}) (\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$  尖晶石结构有利于 MnCo 氧化物产生强相互作用,从而产生更多的氧空位,在  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  之间有利于形成气相氧的循环,增强催化剂的氧化还原性能,因此表现出较好的催化活性. 从 SEM 图中也可以明显的看出 MnCo 活性组分较好的负载在堇青石表面,而  $\text{H}_2$ -TPR 也表明了 MnCo 催化剂具有较强的低温还原性能. 表 1 中显示,所有催化剂的涂层脱落率均小于 1%,说明活性组分

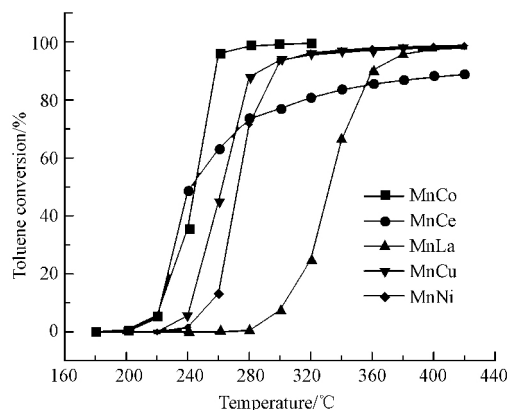


图 5 Mn-M/Cord ( $M = \text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂的甲苯燃烧曲线

Fig.5 Light-off curves of toluene combustion over Mn-M/Cord catalyst (toluene =  $8214 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; GHSV =  $5000 \text{ h}^{-1}$ )

牢固的负载在堇青石载体上.

## 2.2 不同 MnCo 比催化剂

### 2.2.1 催化剂活性评价

改变 Mn/Co 比,对 MnCo 催化剂进行甲苯和乙酸乙酯的催化燃烧活性测试,结果如图 6 所示,对于甲苯催化性能来说,随着 Mn 含量的减少,Co 含量的增加,各催化剂的  $T_{90}$  相差不大,但是当 Mn 减少至一定程度, Mn:Co=1:4 时,催化剂  $T_{90}$  比  $Mn_2Co_3$  催化剂升高了 26 °C.对于乙酸乙酯而言,  $Mn_2Co_3$  催化剂也表现出了最佳的催化性能.当 Mn:Co=2:3 时,催化剂具有最高的甲苯和乙酸乙酯催化活性,  $T_{90}$  分别是 252 °C 和 238 °C.比较甲苯和乙酸乙酯的催化性能发现, MnCo 催化剂对乙酸乙酯更容易催化燃烧.

表 1 Mn-M/Cord ( $M=Co, Ce, La, Cu, Ni$ ) 催化剂的比例、总负载量、 $T_{50}$ 、 $T_{90}$  和脱落率

Table 1 Elements ratio, total loading capacity,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  and loss rate for Mn-M/Cord samples

样品名 Samples	Mn:M (molar ratio)	总负载量 Total Loading Capacity/%	$T_{50}/^{\circ}C$	$T_{90}/^{\circ}C$	脱落率 Loss Rate/%
MnCo	3:2	2.96	243	259	0.466
MnCe	3:2	4.50	252	420	0.256
MnLa	1:1	4.72	332	360	0.583
MnCu	6:1	2.62	262	294	0.547
MnNi	1:1	3.11	272	296	0.199

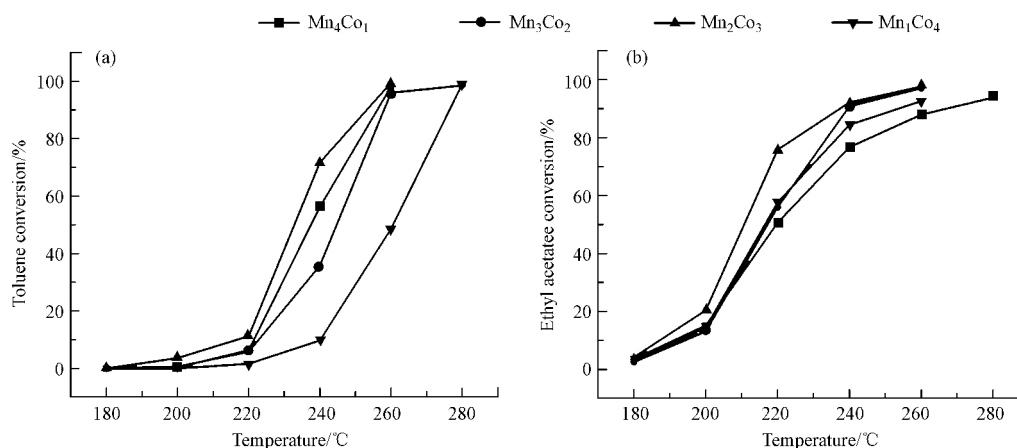


图 6 不同 MnCo 比催化剂甲苯和乙酸乙酯催化燃烧曲线

(a. 甲苯; b. 乙酸乙酯)

Fig.6 Light-off curves of toluene and ethyl acetate combustion over different MnCo proportional catalyst

(a. toluene; b. ethyl acetate) (toluene = 8214 mg·m<sup>-3</sup>; ethyl acetate = 8214 mg·m<sup>-3</sup>; GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>)

### 2.2.2 XRD 表征

将催化剂研磨成粉进行 XRD 分析,结果如图 7 所示,改变 Mn/Co 比,催化剂的晶相结构没有发生变化, 18.3°、29.3°、36.5°、50.7°、54.5° 处均出现 (Co, Mn) (Co, Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 衍射峰,所有催化剂具有尖晶石结构<sup>[18]</sup>,说明 MnCo 比例的改变对催化剂的晶相结构没有影响.由于 Co 和 Mn 具有相似的离子半径和相同的价态,有助于 MnCo 尖晶石结构的生成.而且当 Mn:Co=2:3 时,催化剂的衍射峰强度和峰宽都是最大,也从侧面证明了  $Mn_2Co_3$  具有最好的催化活性.

### 2.2.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

为考察催化剂的氧化还原能力,通过 H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行分析,结果如图 8 所示, MnCo 比例催化剂均显示 3 个强还原峰,小于 450 °C 的峰可归为  $MnO_2/Mn_2O_3$  转化为  $Mn_3O_4$  和  $Co_3O_4$  转化为  $CoO$ ,大于 500 °C 的还原峰可归为  $Mn_3O_4$  转化为  $MnO$  和  $CoO$  转化为  $Co$ <sup>[22]</sup>.当 Mn:Co=2:3 时,  $Mn_2Co_3$  催化剂的第一个和第二个还原峰均向低温方向移动,而且从图 6 中也可以看出  $Mn_2Co_3$  具有最高的甲苯和乙酸乙酯催化活性,也表明了当 Mn:Co=2:3 时, Mn 和 Co 之间相互作用较强,有利于甲苯和乙酸乙酯的催化氧化<sup>[26]</sup>.

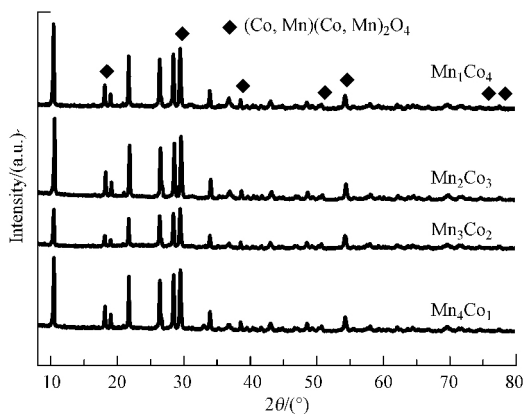
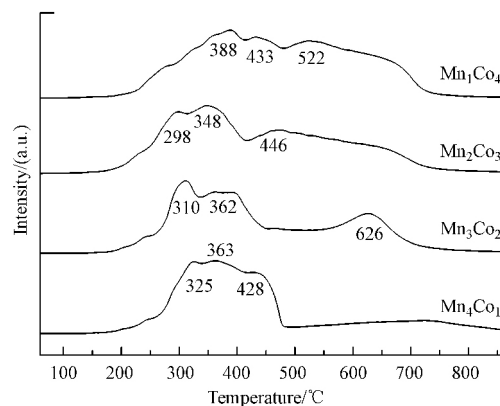


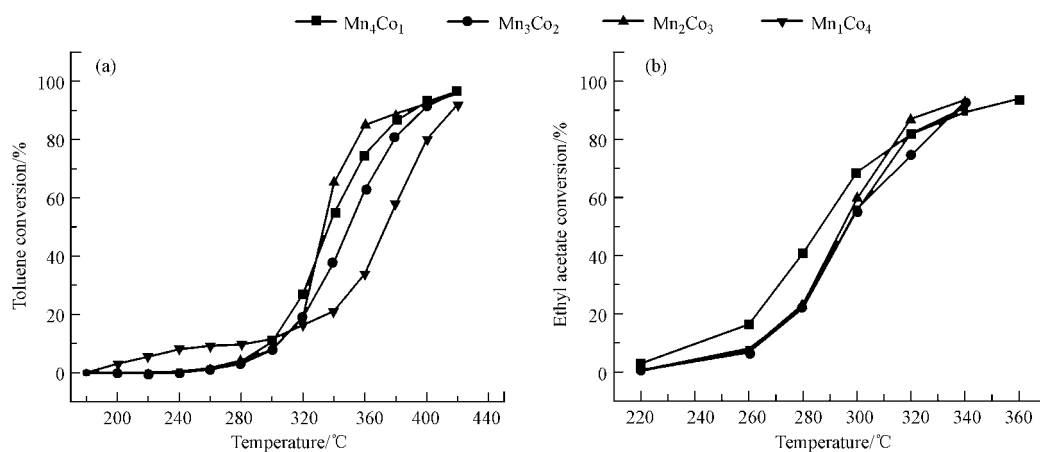
图7 不同 MnCo 比催化剂的 XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of MnCo catalysts with different Mn:Co ratios

图8 不同 MnCo 比催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图Fig.8 H<sub>2</sub>-TPR patterns of MnCo catalysts with different Mn:Co ratios

### 2.2.4 热稳定性评价

将催化剂 800 °C 焙烧老化后进行甲苯和乙酸乙酯的活性测试,结果如图 9 所示, Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 催化剂活性有所降低,  $T_{90}$  分别是 388 °C、330 °C。在 800 °C 老化之后, 催化剂的甲苯活性顺序与未老化之前一致, 而乙酸乙酯的催化性能测试发现, 在催化剂 800 °C 老化之后, Mn/Co 比的改变对催化剂活性没有太大影响。

图9 800 °C 焙烧之后, 不同 MnCo 比催化剂的甲苯和乙酸乙酯催化燃烧曲线  
(a. 甲苯; b. 乙酸乙酯)Fig.9 Toluene and ethyl acetate combustion over MnCo catalyst different Mn:Co ratios after calcined at 800 °C  
(a. toluene; b. ethyl acetate) (toluene = 8214 mg·m<sup>-3</sup>; ethyl acetate = 8214 mg·m<sup>-3</sup>; GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>)

### 2.2.5 CO<sub>2</sub> 选择性

CO<sub>2</sub> 选择性是评价催化剂催化燃烧性能的一个重要指标, 因此对 Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 催化剂进行了甲苯和乙酸乙酯的 CO<sub>2</sub> 选择性评价, 采用了小型质谱 (MKS Cirrus2) 对反应尾气进行了在线跟踪分析。由图 10 (a) 可知, 在 16 min 左右催化剂从常温迅速加热至 280 °C 时, 甲苯浓度迅速下降, CO<sub>2</sub> 浓度迅速上升, 1 min 左右之后, 所有物质浓度均到达一个稳定值, 甲苯的信号值接近于 0, 产物只有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。而图 10 (b) 是 Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 催化剂的乙酸乙酯 CO<sub>2</sub> 选择性评价, 由图可知, 在 17 min 左右催化剂从常温迅速加热至 260 °C 时, 乙酸乙酯浓度迅速下降, CO<sub>2</sub> 浓度迅速上升, 1 min 之后, 所有物质浓度均到达一个稳定值, 乙酸乙酯的信号值接近于 0, 产物只有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。从 (a) 和 (b) 图可知, Mn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> 催化剂具有较高的甲苯和乙酸乙酯的 CO<sub>2</sub> 选择性。

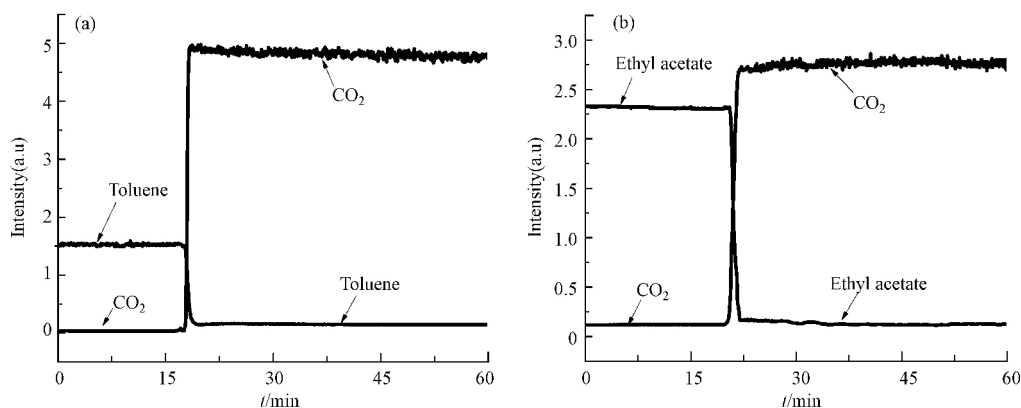


图 10  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂的甲苯和乙酸乙酯的  $\text{CO}_2$  选择性

( a. 甲苯,  $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ ; b. 乙酸乙酯,  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig.10 The  $\text{CO}_2$  selectivity of toluene and ethyl acetate over  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  catalyst

( a. toluene,  $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ ; b. ethyl acetate,  $T=260\text{ }^\circ\text{C}$ ; toluene =  $8214\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ethyl acetate =  $8214\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; GHSV =  $5000\text{ h}^{-1}$ )

### 2.2.6 稳定性评价

催化剂的稳定性是衡量该催化剂的另一个重要指标,为此考察了在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  时催化剂的甲苯催化燃烧使用寿命,选择最好的催化剂  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  进行了 50 h 的稳定性测试.由图 11 可见,在连续测试时间内催化剂表现出了较好的稳定性,依旧维持在 99% 左右的活性,没有观察到失活现象.

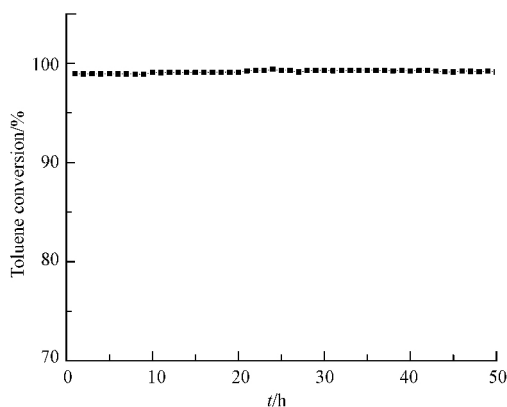


图 11  $280\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂甲苯催化燃烧稳定性测试

Fig.11 Stability test of  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  catalyst for toluene conversion at  $280\text{ }^\circ\text{C}$

(  $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu_{\text{toluene}}=8214\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; GHSV =  $5000\text{ h}^{-1}$ )

## 3 结论( Conclusion)

(1) 以浸渍法制备的  $\text{Mn}-M/\text{Cord}$  ( $M=\text{Co}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 催化剂,结果表明  $\text{MnCo}$  催化剂具有较好的甲苯催化性能,  $T_{50}$  和  $T_{90}$  分别为  $243\text{ }^\circ\text{C}$  和  $259\text{ }^\circ\text{C}$ , 催化剂活性顺序:  $\text{MnCo} > \text{MnCu} > \text{MnNi} > \text{MnLa} > \text{MnCe}$ . XRD 图显示,  $\text{MnCo}$  催化剂具有  $(\text{Co}, \text{Mn})(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$  尖晶石结构,而  $\text{H}_2$ -TPR 也表明了  $\text{MnCo}$  催化剂具有较强的低温还原性能.所有催化剂的脱落率均小于 1%,说明活性组分牢固的负载在堇青石载体上.

(2) 改变  $\text{MnCo}$  比例,发现 Mn 和 Co 之间存在相互作用,当  $\text{Mn}:\text{Co}=2:3$  时,  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂的还原峰向低温方向移动,而且催化剂具有最高的甲苯和乙酸乙酯催化活性.将催化剂  $800\text{ }^\circ\text{C}$  老化之后发现,  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂仍然具有最高的甲苯和乙酸乙酯催化活性.

(3) 对  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂进行甲苯和乙酸乙酯的  $\text{CO}_2$  选择性评价,将温度分别迅速地常温升至  $280\text{ }^\circ\text{C}$  和  $260\text{ }^\circ\text{C}$  时,甲苯和乙酸乙酯浓度迅速下降,  $\text{CO}_2$  浓度迅速升高,甲苯和乙酸乙酯的信号值接近

于 0, 产物只有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 表明催化剂具有较高的甲苯和乙酸乙酯  $\text{CO}_2$  选择性.

(4) 对  $\text{Mn}_2\text{Co}_3$  催化剂进行稳定性评价, 发现在  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ h}$  的反应过程中, 催化剂活性均保持 99% 左右的转化率, 表明催化剂具有较好的稳定性, 适合于工业上的应用.

#### 参考文献(References)

- [1] 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.
- [2] ZHANG X, Wu D. Ceramic monolith supported Mn-Ce-M ternary mixed-oxide (M=Cu, Ni or Co) catalyst for VOCs catalytic oxidation [J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16563-16570.
- [3] AZALIM S, BRAHMI R, AGUNAOU M, et al. Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 536-546.
- [4] XIA Y, XIA L, LIU Y, et al. Concurrent catalytic removal of typical volatile organic compound mixtures over Au-Pd/ $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , nanotubes [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 64(2): 276-288.
- [5] WANG Z, SHEN G, LI J, et al. Catalytic removal of benzene over  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  composite oxides prepared by hydrothermal method [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 138-139: 253-259.
- [6] NAIR M M, YEN H, KLEITZ F. ChemInform abstract: nanocast mesoporous mixed metal oxides for catalytic applications [J]. Cheminform, 2015, 45(38): 641-655.
- [7] 曹利, 曹爽, 黄学敏, 等. 钙钛矿型催化剂  $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$  (M=Sr, Ce, Ba, Ca) 催化燃烧 VOCs 的活性与抗硫性研究 [J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1539-1545.  
CAO L, CAO S, HUANG X, et al. Activity and  $\text{SO}_2$ -poisoning resistance of  $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$  (M=Sr, Ce, Ba, Ca) perovskite catalysts for VOCs catalytic combustion [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9): 1539-1545 (in Chinese).
- [8] PIUMETTI M, FINO D, RUSSO N. Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 163: 277-287.
- [9] LIOTTA L F, WU H, PANTALEO G, et al. ChemInform abstract:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Nanocrystals and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MO}_x$ , binary oxides for CO,  $\text{CH}_4$ , and VOC oxidation at low temperatures: A review [J]. Cheminform, 2013, 3(12): 3085-3102.
- [10] SANG C K, WANG G S. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 98(3): 180-185.
- [11] LIU Y, DAI H, DENG J, et al. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene [J]. Journal of Catalysis, 2014, 309: 408-418.
- [12] WANG X, ZHAO W, WU X, et al. Total Oxidation of Benzene over  $\text{ACo}_2\text{O}_4$  (A=Cu, Ni and Mn) Catalysts: in situ DRIFTS Account for Understanding the Reaction Mechanism [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1198-1205.
- [13] ZHOU G, HE X, LIU S, et al. Phenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide catalyst [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 932-941.
- [14] LI H, QI G, TANA, et al. Low-temperature oxidation of ethanol over a  $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$ , mixed oxide [J]. Applied Catalysis B, 2011, 103(1): 54-61.
- [15] 周瑛, 卢晗锋, 刘灿, 等. 结构型  $\text{LaMnO}_3$  钙钛矿催化剂的催化燃烧活性和热稳定性 [J]. 化工学报, 2011, 62(7): 1885-1891.  
ZHOU Y, LU HF, LIU C, et al. Activity and thermal stability of  $\text{LaMnO}_3$  monolithic catalysts for catalytic combustion of toluene [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62(7): 1885-1891 (in Chinese).
- [16] BEHAR S, GONZALEZ P, AGULHON P, et al. New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts [J]. Catalysis Today, 2012, 189(1): 35-41.
- [17] 邓磊, 李兵, 阚家伟, 等. 载体涂层对负载型  $\text{NiMnO}_3$  钙钛矿催化剂催化燃烧 VOCs 性能的影响 [J]. 化工进展, 2017, 36(1): 210-215.  
DENG L, LI B, KAN JW, et al. Effect of support coating on the catalytic performance of supported  $\text{NiMnO}_3$  perovskite catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 210-215 (in Chinese).
- [18] TANG W, WU X, LI S, et al. Porous Mn-Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs [J]. Catalysis Communications, 2014, 56(5): 134-138.
- [19] TANG W X, WU X F, LIU G, et al. Preparation of hierarchical layer-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(1): 62-69.
- [20] LU H F, ZHOU Y, HUANG H, et al. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(9): 855-860.
- [21] SANCER K M, AOSHIMA A, WISE H. Charge transfer during redox of bismuth molybdate catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1974, 34(2): 257-266.
- [22] WU M, ZHAN W, GUO Y, et al. An effective Mn-Co mixed oxide catalyst for the solvent-free selective oxidation of cyclohexane with molecular oxygen [J]. Applied Catalysis A General, 2016, 523: 97-106.
- [23] ZHANG X M, DENG Y Q, TIAN P, et al. Dynamic active sites over binary oxide catalysts: In situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$ , catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 191: 179-191.
- [24] MORALES M R, BARBERO B P, LOPEZ T, et al. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO and ZrO for ethanol total oxidation [J]. Fuel, 2009, 88(11): 2122-2129.
- [25] MORALES M R, BARBERO B P, CADUS L E. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 74(1-2): 1-10.
- [26] QU Z, GAO K, FU Q, et al. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over nanocrystal-like Mn-Co oxides prepared by two-step hydrothermal method [J]. Catalysis Communications, 2014, 52(1): 31-35.