



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904050

中图分类号 X511

文献标识码 A

赵海楠, 王健, 刘国才, 等. 氧化还原共沉淀法制备的二元锰氧化物催化剂催化氧化苯的效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 701-708.

ZHAO Hainan, WANG Jian, LIU Guocai, et al. Effect of catalytic oxidation of benzene over binary manganese oxide catalysts prepared by redox co-precipitation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 701-708.

## 氧化还原共沉淀法制备的二元锰氧化物催化剂催化氧化苯的效果

赵海楠<sup>1,2</sup>, 王健<sup>2</sup>, 刘国才<sup>2</sup>, 徐文青<sup>2,3</sup>, 宋健斐<sup>1,\*</sup>, 朱廷钰<sup>2,3</sup>

1. 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249

2. 中国科学院过程工程研究所, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

3. 中国科学院城市环境研究所, 区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021

第一作者: 赵海楠(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: VOCs 催化氧化。E-mail: hnzhaoh@ipe.ac.cn

\*通信作者: 宋健斐(1979—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 气固/液分离技术及装备。E-mail: songjf@cup.edu.cn

**摘要** 通过氧化还原共沉淀法和共沉淀法制备了锰铈复合氧化物催化剂, 用于苯的催化氧化, 并结合一系列表征手段研究了催化剂的构效关系。结果表明, 相对于共沉淀法, 通过氧化还原共沉淀法制备的锰铈复合氧化物催化剂具有较大的孔径和比表面积, 较好的低温还原性, 拥有更好的苯催化氧化性能。之后采用氧化还原共沉淀法制备了不同金属元素 (Co、Cu 和 Sn) 掺杂改性的锰氧化物催化剂, 并对苯进行催化氧化评价, 发现不同元素 (Co、Cu、Ce 和 Sn) 掺杂均能提高锰氧化物催化剂的催化氧化活性, 其中 Ce、Sn 掺杂之后得到的催化剂的催化氧化性能最佳, 而对于不同催化体系, 催化剂的氧化还原性与催化活性能之间没有必然联系。

**关键词** 氧化还原共沉淀法; 二元锰氧化物催化剂; 苯; 催化氧化

催化氧化技术是目前去除挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 最有效的方法之一, 其核心在于催化剂的研发。根据催化剂中活性组分不同, 一般将其分为贵金属催化剂 (如 Pd、Pt、Au、Ru 等)<sup>[1-4]</sup> 和非贵金属催化剂 (Cu、Mn、Co、Ce、Ni 等)<sup>[5-11]</sup>。贵金属催化剂由于具有良好的低温催化活性和选择性, 使得部分贵金属催化剂 (Pd 和 Pt) 已实现了工业化应用。但在实际工业应用中, 贵金属催化剂存在价格昂贵、活性组分易挥发和易中毒失活等问题, 因此在一定程度上限制了其推广应用<sup>[12]</sup>。非贵金属催化剂主要指过渡金属氧化物及其混合物, 由于价格低廉、资源丰富, 同时具有良好的氧化还原性能等优点, 近年来受到越来越多的关注, 被认为是贵金属催化剂的良好替代品<sup>[12]</sup>。

单一锰氧化物催化剂 (如  $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  和  $MnO_2$ ) 在 VOCs 的催化氧化中表现出良好的活性, 但其催化氧化性能受到催化剂的比表面积、 $Mn^{4+}$  含量、表面氧物种及催化剂的氧化还原性等诸多因素的影响<sup>[13-16]</sup>。与贵金属催化剂的催化氧化性能相比, 单一金属氧化物的性能难以满足要求, 因此, 近年来, 许多科研工作者都在探索提高其催化氧化性能的方法。其中, 过渡金属元素掺杂改

收稿日期: 2019-04-08; 录用日期: 2019-08-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51708540); 中国科学院重点部署项目 (ZDRW-ZS-2017-6-2)

性形成混合金属氧化物催化剂的研究最为广泛,如 Mn-Ce、Mn-Co、Mn-Cu 等的催化氧化性能相对于单一氧化物催化剂均能得到提高<sup>[12]</sup>。然而,这些二元复合氧化物催化剂通常是通过物理混合、共沉淀、浸渍等方法制备的,这些方法可能受到元素扩散速率和金属前驱体沉淀速率的影响,从而易形成非均相催化剂<sup>[17-19]</sup>。为了避免形成非均相催化剂,ARENA 等<sup>[20-21]</sup>首次报道了采用氧化还原共沉淀法制备“分子”级别高分散态 Mn-Ce 复合氧化物催化剂,其对于邻二甲苯的催化氧化性能优异,表明金属元素混合均匀的高分散态催化剂有助于提高其催化氧化性能。

本研究采用氧化还原共沉淀法制备 Mn-Ce 二元复合氧化物催化剂,考察其对苯的催化氧化性能,并与共沉淀法制备的 Mn-Ce 催化剂及单一金属氧化物 ( $Mn_2O_3$  和  $CeO_2$ ) 进行对比,结合催化剂的多种表征结果,建立了催化剂的结构-活性关系(构效关系);在此基础上,研究了氧化还原共沉淀法制备的其他二元复合锰氧化物催化剂 (Mn-Co、Mn-Cu 和 Mn-Sn) 对苯的催化氧化性能,发现 Ce 和 Sn 掺杂锰氧化物催化剂性能最好。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

硝酸锰溶液、氢氧化钠、七水合硝酸钴、六水合硝酸铈、硝酸铜(均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,分析纯);30%过氧化氢、高锰酸钾(均购于北京化工厂,分析纯);无水四氯化锡(购于山东西亚化学工业有限公司,分析纯)。

### 1.2 催化剂制备方法

采用氧化还原共沉淀法和共沉淀法,通过掺杂不同元素(Cu、Ce、Co 和 Sn),在相同的焙烧温度下(500 °C),合成了二元锰氧化物催化剂。氧化还原共沉淀法的制备过程如下:将  $KMnO_4$  (6 g, 38 mmol) 和  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (5.5 g, 12.7 mmol) 溶解于 400 mL 去离子水中,并用 400 mL 去离子水稀释 30% 的过氧化氢溶液 (19.45 g)。将稀释后的过氧化氢溶液逐滴滴加到  $KMnO_4$  和  $Ce(NO_3)_3$  的混合溶液中,并剧烈搅拌,此过程中伴随着沉淀产生。过氧化氢溶液滴加完成后,继续搅拌 0.5 h,之后静置老化 4 h,再用去离子水过滤和洗涤,并于 100 °C 下过夜干燥,得到深棕色粉末,之后放入马弗炉中,于 500 °C 焙烧 4 h(升温速率 5 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>)。得到的锰铈氧化物催化剂记为 OP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>,其中 Mn/Ce 的化学计量摩尔比为 3:1。同理,采用  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  和  $SnCl_4$  制备锰钴、锰铜和锰锡复合氧化物,分别记为 OP-Mn<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>、OP-Mn<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub> 和 OP-Mn<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub>,其中 Mn/Co、Mn/Cu 和 Mn/Sn 的化学计量摩尔比分别为 2:1、2:1 和 4:1。在 OP-Mn<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub> 制备的过程中,须用稀盐酸将  $KMnO_4$  和  $SnCl_4$  的混合溶液的 pH 调至 1.0。共沉淀法的制备过程如下:将  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (17.4 g, 40 mmol) 和  $Mn(NO_3)_2$  (42.9 g, 120 mmol) 溶解于 400 mL 去离子水中,并将 NaOH (15 g, 376 mmol) 溶解于 400 mL 去离子水中。将 NaOH 溶液逐滴滴加到  $Mn(NO_3)_2$  和  $Ce(NO_3)_3$  的混合溶液中,并剧烈搅拌,此过程中伴随着沉淀的产生。后续制备过程与 OP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub> 的一致。焙烧后得到的锰铈氧化物催化剂记为 CP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>,其中 Mn/Ce 的化学计量摩尔比为 3:1。同理, $Mn_2O_3$  制备时  $Mn(NO_3)_2$  质量为 28.632 g (80 mmol), NaOH 质量为 7.04 g (176 mmol);  $CeO_2$  制备时  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  质量为 17.4 g (40 mmol), NaOH 质量为 5.44 g (136 mmol)。

### 1.3 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/Max-RA),以步长为 0.02°、步时为 8 s 的条件,测量得到样品的 X 射线衍射图谱。采用物理吸附仪 (Autosorb-IQ-MP, Quantachrome),在 -198 °C (77 K) 条件下,进行 N<sub>2</sub> 吸附/脱附实验,来表征样品的多孔结构。利用 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 场发射电子显微镜,进行透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HR-TEM) 图像测试,程序升温还原 (TPR) 实验在 ChemBET Pulsar TPR 型化学吸附仪上进行。

### 1.4 催化剂评价

催化剂评价装置主要由气体管路、固定床反应器、流量控制系统和气体检测系统等 4 部分组

成, 在实验过程中, 使用质量流量计实现对各路气体的精确控制。采用外径为 6 mm, 内径为 4 mm 的石英管作为催化反应器, 反应器由电阻炉进行加热, 并通过 K 型热电偶监测反应器内温度。实验气路中各气路流量通过质量流量计进行控制, 所有气体均为标准气体。混合气体的总流量为  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 其中  $\text{O}_2$  的体积分数为 20%, 苯的浓度为  $3\ 482.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。苯为由  $\text{N}_2$  稀释且低于其饱和蒸气压的标准钢瓶气体, 其浓度很低, 通过调节流量计的阀门开度, 设置不同浓度的苯。实验条件下反应气流中苯的分压远小于苯的饱和蒸气压, 苯并不会在气路中发生冷凝, 为了减少气路对苯的吸附, 实验中对管路进行了加热, 总体温度保证在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 苯的吸附量很少。在实验过程中, 催化剂的装填量为  $200 \text{ mg}$ , 粒径为  $250\sim 425 \mu\text{m}$ (40~60 目), 所对应的质量空速 (WHSV) 为  $30\ 000 \text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。因实验所用高纯气纯度很高, 可以基本排除  $\text{CO}_2$  对催化反应的干扰。此外, 实验室也采用一定浓度的  $\text{CO}_2$ , 测试了其对于催化过程的影响, 从测试结果来看,  $\text{CO}_2$  对于催化过程基本无影响。

首先, 将催化剂置于石英筛板上, 使催化床的温度升高至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在此条件下, 使苯的浓度达到稳定状态; 之后, 以  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度梯度, 每个温度点稳定在  $55 \text{ min}$  的条件下, 从  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  升温至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  进行催化活性评价。在催化剂的条件下进行空白运行, 实验结果显示: 苯的浓度基本无变化, 表明既没有发生催化反应, 也没有发生气相均相反应; 催化实验过程中没有观察到副产物的生成, 且催化剂床层进出口可以实现碳平衡。反应物和产物 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ) 通过气相色谱仪 (GC 2010 Plus, Shimadzu) 进行在线监测和分析。反应物的转化率通过式 (1) 计算。

$$x = (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) / C_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $x$  为转化率;  $C_{\text{in}}$  和  $C_{\text{out}}$  为苯的入口和出口浓度。

$\text{CO}_2$  的选择性通过式 (2) 计算。

$$S(\text{CO}_2) = C(\text{CO}_2) / [C(\text{CO}_2) + C(\text{CO})] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $S(\text{CO}_2)$  为  $\text{CO}_2$  的选择性;  $C(\text{CO}_2)$  和  $C(\text{CO})$  为出口  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化还原共沉淀法和共沉淀法制备的 $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ 的催化活性的比较

氧化还原共沉淀法和共沉淀法制备得到的 OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ 、CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。对于纯铈氧化物, 其在  $2\theta=28.5^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.3^\circ$ 、 $59.1^\circ$ 、 $69.4^\circ$ 、 $76.7^\circ$ 、 $79.1^\circ$  和  $88.4^\circ$  出现的强峰全部归属于  $\text{CeO}_2$  晶型 (PDF 03-065-2975), 而纯锰氧化物在  $2\theta=23.1^\circ$ 、 $32.9^\circ$ 、 $38.1^\circ$ 、 $49.2^\circ$ 、 $55.0^\circ$  和  $65.6^\circ$  出现的衍射峰则归属于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (PDF 01-078-0390)。从 CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  的 XRD 谱图上可以观察到  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的特征峰, 但出峰位置略有偏移, 表明  $\text{MnO}_x$  与  $\text{CeO}_y$  之间存在着强烈的相互作用。但采用氧化还原共沉淀法制备的 OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  的 XRD 谱图中并未观察到明显的衍射峰, 说明催化剂的晶粒较小或具有非定型结构。

样品的  $\text{N}_2$  吸附/脱附实验结果如表 1 所示。可以看出, 单一的锰氧化物和铈氧化物比表面积分别为  $31.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $61.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 而 CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  和 OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  的比表面积分别为  $63.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $105.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 明显高于单一金属氧化物。同时, 采用氧化还原共沉淀法制备的 OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  的平均孔径 ( $12.4 \text{ nm}$ ) 大于共沉淀法制备的 CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$  ( $9.6 \text{ nm}$ ),

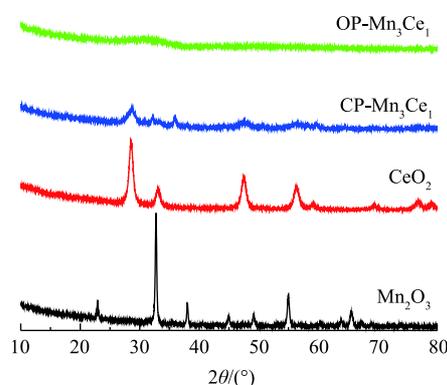


图 1 OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ 、CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the OP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ , CP- $\text{Mn}_3\text{Ce}_1$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  catalysts

这主要是由于氧化还原反应过程中  $O_2$  的大量释放抑制了小颗粒的团聚。

为了研究  $OP-Mn_3Ce_1$ 、 $CP-Mn_3Ce_1$ 、 $CeO_2$  和  $Mn_2O_3$  的氧化还原性,对催化剂进行了  $H_2$ -TPR 实验,结果如图 2 所示。在  $349\text{ }^\circ\text{C}$  和  $453\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Mn_2O_3$  谱图有 2 个明显的还原峰,对应于  $Mn_2O_3$  还原为  $Mn_3O_4$  及  $Mn_3O_4$  还原为  $MnO$  的过程。然而,在  $CeO_2$  谱图中,并未发现明显的还原峰,可能是由于采用  $NaOH$  作为沉淀剂得到的  $CeO_2$  晶格缺陷较少所致,类似的现象已有相关报道<sup>[22-23]</sup>。相对于单一氧化物催化剂,  $OP-Mn_3Ce_1$  和  $CP-Mn_3Ce_1$  催化剂的谱图中均出现 2 个明显的还原峰,且对应的温度均低于  $Mn_2O_3$  的还原峰,表明  $Ce$  掺杂可以提高锰氧化物催化剂的还原性。而  $OP-Mn_3Ce_1$  谱图在  $100\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  时对应的峰面积相对于  $CP-Mn_3Ce_1$  要大很多,表明  $OP-Mn_3Ce_1$  的活性氧较多。这说明采用氧化还原共沉淀制备的二元锰氧化物催化剂,不同过渡金属之间掺杂更为均匀,相互作用更强,显著提高了催化剂的氧化还原能力。

为进一步研究各元素在  $OP-Mn_3Ce_1$  催化剂表面的分布特性,对其进行了 HAADF-STEM 和 STEM-EDS mapping 表征。图 3 为  $OP-Mn_3Ce_1$  的高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜图及  $Mn$ 、 $Ce$  元素的分布,可以看出,  $Mn$  元素和  $Ce$  元素均匀分布,证实了采用氧化还原共沉淀法可以有效形成高分散态  $Mn-Ce$  复合氧化物催化剂。

$OP-Mn_3Ce_1$ 、 $CP-Mn_3Ce_1$ 、 $Mn_2O_3$  和  $CeO_2$  催化剂对苯的催化氧化性能评价结果如图 4 所示。由图 4 可知,所有复合锰氧化物催化剂 ( $OP-Mn_3Ce_1$  和  $CP-Mn_3Ce_1$ ) 的活性均高于单一金属氧化物 ( $Mn_2O_3$  和  $CeO_2$ ),其中  $OP-Mn_3Ce_1$  的催化氧化活性最高,而  $CeO_2$  的活性最差。随着温度的升高,

表 1  $OP-Mn_3Ce_1$ 、 $CP-Mn_3Ce_1$ 、 $Mn_2O_3$  和  $CeO_2$  催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of  $OP-Mn_3Ce_1$ ,  $CP-Mn_3Ce_1$ ,  $Mn_2O_3$  and  $CeO_2$  catalysts

样品	比表面积/ ( $m^2\cdot g^{-1}$ )	总孔容/ ( $cm^3\cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
$OP-Mn_3Ce_1$	105.6	0.31	12.4
$CP-Mn_3Ce_1$	63.6	1.57	9.6
$Mn_2O_3$	31.6	0.24	30.8
$CeO_2$	61.8	2.07	6.5

注:比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算;总孔容和平均孔径通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法得到。

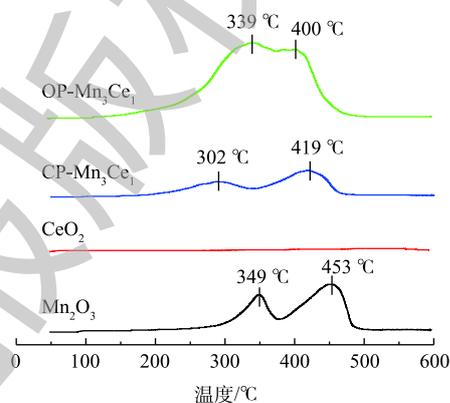


图 2  $OP-Mn_3Ce_1$ 、 $CP-Mn_3Ce_1$ 、 $Mn_2O_3$  和  $CeO_2$  催化剂的  $H_2$ -TPR 谱图

Fig. 2  $H_2$ -TPR patterns of the  $OP-Mn_3Ce_1$ ,  $CP-Mn_3Ce_1$ ,  $Mn_2O_3$  and  $CeO_2$  catalysts

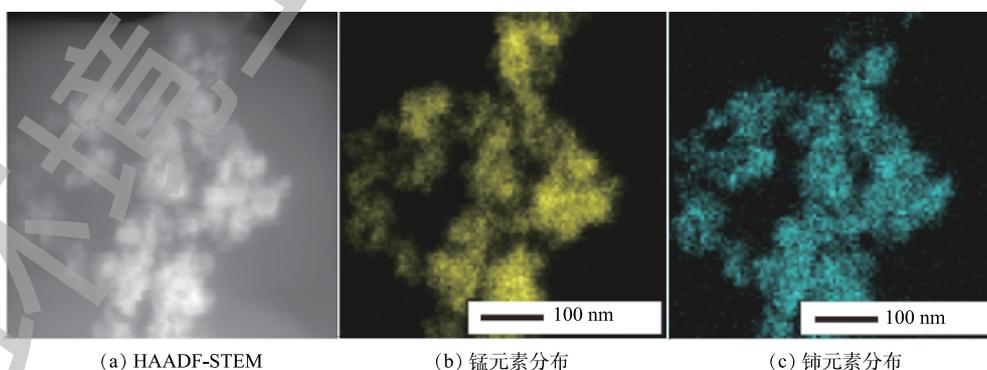


图 3  $OP-Mn_3Ce_1$  的 STEM 和元素分布图

Fig. 3 STEM and element mapping images of  $OP-Mn_3Ce_1$

苯在  $\text{CeO}_2$  上的转化率甚至出现了下降, 这可能与  $\text{CeO}_2$  表面活性物种逐渐耗尽却无法有效补充有关, 与  $\text{H}_2$ -TPR 表征结果一致。产物 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ) 通过气相色谱仪进行在线监测和分析, 结果表明,  $\text{CO}_2$  的选择性均为 100%, 且无其他副产物。总之, 采用氧化还原共沉淀法制备的  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  催化剂具有较大的孔径和比表面积, 晶体缺陷多, 低温还原性好, 对苯具有良好的催化氧化性能。由图 4 可知,  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{CP-Mn}_3\text{Ce}_1$  在 250 °C 下实现了苯的完全转化。

## 2.2 氧化还原共沉淀法制备的不同锰氧化物催化剂的催化活性比较

图 5 为氧化还原共沉淀法制备的  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  的 XRD 谱图。由此可知, 对于  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$  催化剂, 其在  $2\theta=36.7^\circ$  出现的强峰归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶型 (PDF 01-080-1534), 而  $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$  催化剂在  $2\theta=30.5^\circ$ 、 $35.9^\circ$ 、 $43.7^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $55.4^\circ$ 、 $57.8^\circ$  和  $63.5^\circ$  出现的衍射峰全部归属于  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  晶型 (PDF 01-070-0260), 表明采用氧化还原共沉淀法掺杂 Co、Cu 2 种元素, 焙烧 500 °C 的条件下会有其他晶相析出。 $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  的 XRD 谱图上并未观察到明显的衍射峰, 说明催化剂中 2 种过渡金属元素混合较为均匀。

图 6 为氧化还原共沉淀法制备的  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  的  $\text{H}_2$ -TPR 结果。由此可知, 所有二元复合锰氧化物催化剂的谱图中均出现 2 个明显的还原峰。Cu、Co 掺杂时,  $\text{H}_2$ -TPR 中 2 个还原峰的出峰位置分别为 243、365 °C 和 273、399 °C; 而 Ce、Sn 掺杂时, 2 个还原峰的出峰位置分别为 339、400 °C 和 331、425 °C, 相比单一金属氧化物  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (349、453 °C), 4 种元素掺杂时均能使还原峰向低温区移动, 其中 Cu、Co 的效果最佳。

氧化还原共沉淀制备的二元复合锰氧化物催化剂对苯的催化氧化性能评价结果如图 7 所示。由此可知, 二元复合锰氧化物催化剂的活性顺序为  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1 \approx \text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1 > \text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1 > \text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ 。产物 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ) 通过气相色谱仪进行在线监测和分析, 发现  $\text{CO}_2$  的选择性均为 100%, 且无其他副产物。与单一金属氧化物  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  相比, 不同金属元素 (Co、Cu、Ce、Sn)

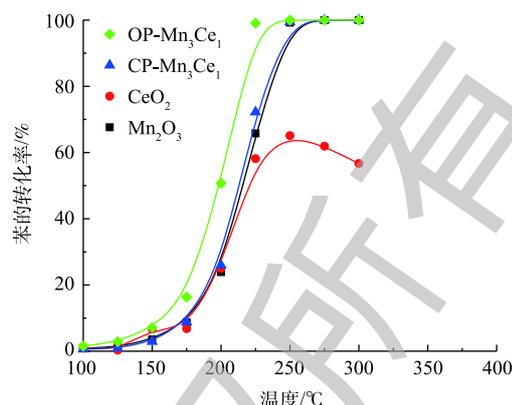


图 4 不同温度下催化剂  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$ 、 $\text{CP-Mn}_3\text{Ce}_1$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  对苯的降解效率

Fig. 4 Degradation efficiency of benzene by catalysts  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$ ,  $\text{CP-Mn}_3\text{Ce}_1$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  at different temperatures

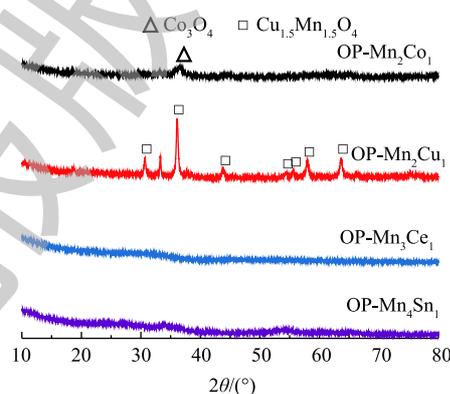


图 5  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  催化剂的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ ,  $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ ,  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  and  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  catalysts

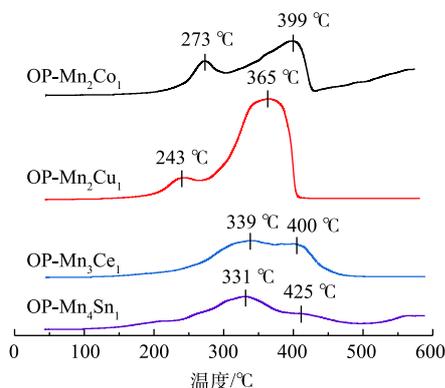


图 6  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ 、 $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  和  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Fig. 6  $\text{H}_2$ -TPR patterns of the  $\text{OP-Mn}_2\text{Co}_1$ ,  $\text{OP-Mn}_2\text{Cu}_1$ ,  $\text{OP-Mn}_3\text{Ce}_1$  and  $\text{OP-Mn}_4\text{Sn}_1$  catalysts

掺杂均能增强锰基催化剂的活性，其中 Sn、Ce 掺杂的效果最佳。可见，对于不同催化体系，催化剂的氧化还原性与催化性能之间没有必然联系。OP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub> 和 OP-Mn<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub> 催化剂的性能最好，可能与 Ce 和 Sn 可以与 Mn 形成更好的固溶体结构有关，不同过渡金属元素之间的相互作用更强。

### 3 结论

1) 经 Ce 掺杂后，2 种方法制备的锰铈氧化物催化剂均可以提高单一锰催化剂的还原性与苯的催化氧化活性，但相对于共沉淀法而言，通过氧化还原共沉淀法制备的锰铈催化剂有较好的还原性与苯的催化氧化性能，并且具有较大的孔径和比表面积。

2) 通过氧化还原共沉淀法制备了不同元素 (Co、Cu、Ce、Sn) 掺杂的锰氧化物催化剂，并进行苯的催化氧化评价；XRD 数据显示，Co 和 Cu 2 种元素掺杂的锰催化剂，在焙烧 500 °C 的条件下，会有其他晶相析出，而 Ce 和 Sn 2 种元素掺杂的锰催化剂的 XRD 谱图上并未观察到明显的衍射峰，说明催化剂中 2 种过渡金属元素混合较为均匀。

3) 苯的催化研究表明，相比于单一锰氧化物 (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，4 种元素掺杂时的还原峰均向低温区移动，并且均能提高 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化氧化活性，其中 Ce、Sn 掺杂的锰氧化物催化剂的催化氧化性能最佳；而对于不同催化体系，催化剂的氧化还原性与催化性能之间没有必然联系。

### 参考文献

- [1] JUNG S C, PARK Y K, PARK H R, et al. Catalytic performance of supported Pd catalyst prepared with different palladium precursors for catalytic combustion of BTH[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(2): 1208-1212.
- [2] LAO Y J, ZHU N X, JIANG X X, et al. Effect of Ru on the activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for chlorinated aromatics oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(18): 4797-4811.
- [3] LIU G Z, TIAN Y J, ZHANG B F, et al. Catalytic combustion of VOC on sandwich-structured Pt@ZSM-5 nanosheets prepared by controllable intercalation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 568-576.
- [4] ZHANG W P, LI G Y, LIU H L, et al. Micro/nano-bubble assisted synthesis of Au/TiO<sub>2</sub>@CNTs composite photocatalyst for photocatalytic degradation of gaseous styrene and its enhanced catalytic mechanism[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(3): 948-958.
- [5] KIM S C, SHIM W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3/4): 180-185.

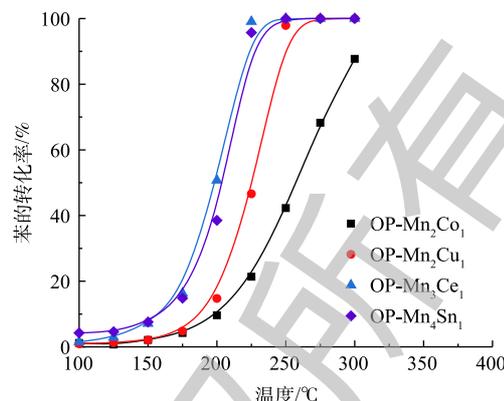


图7 不同温度下催化剂 OP-Mn<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>、OP-Mn<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>、OP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub> 和 OP-Mn<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub> 对苯的降解效率

Fig. 7 Degradation efficiency of benzene by catalysts OP-Mn<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>, OP-Mn<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>, OP-Mn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub> and OP-Mn<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub> at different temperatures

- [6] SUN Y G, LI N, XING X, et al. Catalytic oxidation performances of typical oxygenated volatile organic compounds (acetone and acetaldehyde) over MAIO (M = Mn, Co, Ni, Fe) hydrotalcite-derived oxides[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 389-397.
- [7] BAI G M, DAI H X, DENG J G, et al. Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires and nanorods: Highly active catalysts for the combustion of toluene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 450: 42-49.
- [8] DE RIVAS B, SAMPEDRO C, RAMOS-FERNANDEZ E V, et al. Influence of the synthesis route on the catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane over  $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM5}$  catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 456: 96-104.
- [9] FEI Z Y, LU P, FENG X Z, et al. Geometrical effect of  $\text{CuO}$  nanostructures on catalytic benzene combustion[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(8): 1705-1710.
- [10] CHEN J, CHEN X, CHEN X, et al. Homogeneous introduction of  $\text{CeO}_2$  into  $\text{MnO}_2$ -based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 825-835.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] SANTOS V P, PEREIRA M F R, ORFAO J J M, et al. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 353-363.
- [14] HOU J T, LI Y Z, LIU L L, et al. Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 23(1): 6736-6741.
- [15] WANG J L, LI J E, JIANG C J, et al. The effect of manganese vacancy in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on room-temperature oxidation of formaldehyde in air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 147-155.
- [16] CHEN J, CHEN X, XU Z, et al. Syntheses of hierarchical  $\text{MnO}_2$  via  $\text{H}_2\text{O}_2$  selectively reducing  $\text{KMnO}_4$  for catalytic combustion of toluene[J]. *Chemistry Select*, 2016, 13(1): 4052-4056.
- [17] BALDI M, ESCRIBANO V S, AMORES J M G, et al. Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17(3): 175-182.
- [18] 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.
- [19] DURAN F G, BARBERO B P, CADUS L E, et al. Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic

- compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92(1/2): 194-201.
- [20] ARENA F, TRUNFIO G, NEGRO J, et al. Basic evidence of the molecular dispersion of  $\text{MnCeO}_x$  catalysts synthesized via a novel "redox-precipitation" route[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(9): 2269-2276.
- [21] ARENA F, TRUNFIO G, NEGRO J, et al. Synthesis of highly dispersed  $\text{MnCeO}_x$  catalysts via a novel "redox-precipitation" route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(3): 539-545.
- [22] WANG X Y, KANG Q, LI D. Catalytic combustion of chlorobenzene over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(3/4): 166-175.
- [23] DAI Q G, WANG X Y, LU G Z. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(3/4): 192-202.

(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

## Effect of catalytic oxidation of benzene over binary manganese oxide catalysts prepared by redox co-precipitation

ZHAO Hainan<sup>1,2</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, LIU Guocai<sup>2</sup>, XU Wenqing<sup>2,3</sup>, SONG Jianfei<sup>1,\*</sup>, ZHU Tingyu<sup>2,3</sup>

1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

\*Corresponding author, E-mail: songjf@cup.edu.cn

**Abstract** Manganese-cerium composite oxide catalysts and manganic oxide catalysts were prepared by redox co-precipitation and co-precipitation firstly, and their catalytic performance for benzene oxidation was investigated. The structure-activity relationship of these catalysts was studied by a series of characterizing methods. The results showed that the catalysts prepared by redox co-precipitation had larger pore size, specific surface area, more excellent low-temperature reducibility and catalytic-oxidation performance than those prepared by co-precipitation. Then, a variety of manganic oxide catalysts doped with different metallic elements (Co, Cu, Ce, Sn) were prepared by redox co-precipitation method, and their catalytic-oxidation properties towards benzene were evaluated. The results showed that the catalytic-oxidation properties were improved for the manganic oxide catalysts doped with these elements, and the best improvement was Ce or Sn-doped catalyst. For different catalyst systems, there was no necessary relation between oxidation reduction and catalytic activity.

**Keywords** redox co-precipitation method; binary manganese oxide catalysts; benzene; catalytic oxidation