

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021121106

吴宇昊, 张健, 龙超. 浸渍液溶剂对负载型 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 结构及其催化氧化甲苯性能的影响[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1533-1542.

WU Yuhao, ZHANG Jian, LONG Chao. Influence of impregnation solvent on structure and catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1533-1542.

浸渍液溶剂对负载型 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 结构及其催化氧化甲苯性能的影响*

吴宇昊 张健 龙超**

(南京大学环境学院污染物控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

摘要 以 MCM-41 为载体, 用水、乙醇和乙二醇作为浸渍液溶剂制备了 3 种负载型催化剂 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$, 采用 XRD、TEM、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和 XPS 等对催化剂进行了表征, 探究了浸渍液溶剂(水、乙醇、乙二醇)对 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 的结构及催化氧化甲苯性能的影响. 结果表明, 乙二醇作浸渍液溶剂可提高锰氧化物的分散度、氧化还原性和表面吸附氧的含量. 因而, 在相同的质量空速下 ($\text{WHSV} = 50000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 相比于水溶液浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ ($T_{90} = 289 \text{ }^\circ\text{C}$) 和乙醇溶液浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ ($T_{90} = 277 \text{ }^\circ\text{C}$), 乙二醇共浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 具有最强的催化活性 ($T_{90} = 268 \text{ }^\circ\text{C}$); 20 h 的稳定性评价实验结果表明, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 具有较好的稳定性.

关键词 挥发性有机物, MCM-41, 浸渍液溶剂, 催化氧化.

Influence of impregnation solvent on structure and catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

WU Yuhao ZHANG Jian LONG Chao**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Three $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method using water, ethanol and ethylene glycol as solvents, and were marked as $\text{MnO}_x/\text{M-W}$, $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$, and $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$, respectively. The influence of the impregnation solvents on the properties of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ was studied by XRD, TEM, H_2 -TPR, O_2 -TPD and XPS. Moreover, the catalytic oxidation of toluene on three $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ catalysts was investigated. The results showed that the ethylene glycol as impregnation solvent could improve the dispersion and redox properties of manganese oxides as well as the amount of surface adsorbed oxygen species on MCM-41. Under the same WHSV ($50000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), the $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ exhibited the best catalytic activity ($T_{90} = 268 \text{ }^\circ\text{C}$) compared to $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ ($T_{90} = 289 \text{ }^\circ\text{C}$) and $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ ($T_{90} = 277 \text{ }^\circ\text{C}$). In addition, a 20 h stability test showed that $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ had good catalytic stability.

Keywords VOCs, MCM-41, solvents of impregnation solution, catalytic oxidation.

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类备受关注的气态污染物,严重危害着环境和人体健康^[1]. 催化燃烧法是目前最常用的 VOCs 治理技术之一,具有去除效率高、运行费用低、二次

2021年12月11日收稿(Received: December 11, 2021).

* 国家自然科学基金(51878338)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51878338).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 025-89680380, E-mail: clong@nju.edu.cn

污染少等优点. 贵金属具有优异的催化氧化 VOCs 的活性^[2], 但价格昂贵、稳定性较差, 因此研究者们将目光转向非贵金属. 其中, 过渡金属锰价态丰富, 氧传递性好, 在 VOCs 催化燃烧领域具有良好的应用前景^[3-5]. Jung 等^[6]发现, 煅烧温度会影响 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面吸附氧的比例, 相比于 500 °C 和 700 °C, 900 °C 下煅烧制备的 $\text{Mn}/\text{Al}(900)$ 的表面吸附氧比例最高, 催化氧化甲苯的活性也最强 ($T_{90}\approx 325$ °C, $\text{WHSV} = 30000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); Huang 等^[7]探究了负载量对 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化氧化甲苯活性的影响, 发现锰负载量为 10% 的 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 活性最佳 ($T_{90}=267$ °C, $\text{WHSV} = 15000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); 本课题组^[8]发现, 增大载体孔径可提升 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化氧化甲苯的活性, 以孔径 4.64 nm 的 MCM-41 制备的 $\text{MnO}_x/\text{M3}$ 活性最高 ($T_{90}=335$ °C, $\text{WHSV} = 50000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

相比于传统的水溶液浸渍法, 合适地改变浸渍液溶剂可以改善催化剂性能. Tian 等^[9-10]和 Xie 等^[11]分别用乙醇浸渍法和乙二醇辅助浸渍法将镍负载于介孔分子筛孔道内, 大大提高了镍的分散度, 从而改善了催化剂活性和稳定性. 但是, 关于浸渍液溶剂对负载型锰基催化剂的结构及催化氧化 VOCs 性能的影响研究较少.

本文以 MCM-41 为载体, 采用等体积浸渍法制备负载型催化剂 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$, 探究浸渍液溶剂 (水、乙醇和乙二醇) 对 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 的结构及其催化氧化甲苯的性能的影响, 并借助 XRD、TEM、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 和 XPS 等表征手段, 探讨催化剂的构效关系.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂的制备

1.1.1 载体 MCM-41 的制备

将 4.3735 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶于 40 mL 纯水中, 再加入 10 mL 四甲基氢氧化铵溶液 (TMAOH, 25%), 然后在剧烈搅拌下缓慢加入 6 g 二氧化硅 (Aerosil 200). 室温下搅拌 0.5 h 后, 将混合物倒入带有聚四氟乙烯内胆的反应釜中, 150 °C 下水热反应 166 h; 之后取出产物, 过滤、洗涤, 80 °C 下干燥 12 h, 最后以 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 550 °C, 煅烧 6 h.

1.1.2 催化剂 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 的制备

水溶液或乙醇溶液浸渍法: 将 0.7232 g 硝酸锰溶液 (50%) 溶于 2.5 mL 纯水或乙醇中, 然后逐滴滴入 1 g MCM-41 中, MCM-41 已事先在 120 °C 下真空干燥了 4 h; 将混合物在室温下静置 12 h 后移入烘箱, 100 °C 干燥 12 h, 最后以 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 400 °C, 煅烧 6 h. 催化剂记作 $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 或 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$.

乙二醇共浸渍法: 将 0.7232 g 硝酸锰溶液 (50%) 和 0.1254 g 乙二醇 (Mn^{2+} 与乙二醇的物质的量比为 1:1) 溶于 2.5 mL 纯水中, 然后逐滴滴入 1 g MCM-41 中, MCM-41 已事先在 120 °C 下真空干燥了 4 h, 将混合物在室温下静置 12 h 后, 移入烘箱, 100 °C 干燥 12 h, 最后以 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 400 °C, 煅烧 6 h. 此催化剂记作 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD): 在德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪上进行. 射线源为 Cu K α ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA). 小角度 XRD 扫描范围为 $2\theta=1^\circ\text{--}6^\circ$, 步长 0.01° , 步速 $0.3 \text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$. 广角 XRD 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\text{--}80^\circ$, 步长 0.02° , 步速 $0.1 \text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$.

氮气吸附-脱附: 在美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 物理吸附仪上进行. 测试前样品先在 200 °C 下真空脱气 4 h, 在 77 K 恒温下进行测试. 分别采用 BET 法和 BJH 法计算样品的比表面积和孔径.

透射电子显微镜 (TEM): 在日本 JEOL 公司的 JEM 2100plus 型透射电子显微镜上进行. 取少量样品置于乙醇中, 超声分散后滴加在铜网上, 烘干后放入仪器进行观测.

氢气程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$): 在标准型化学吸附仪 Vdsorb-91i 上进行: 首先称取 80 mg 催化剂置于 U 型石英管内, 通入氮气 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300 °C, 持续吹扫 1 h; 待温度降至室温后, 将气氛切换为 H_2/Ar (5%, $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 的, 然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升至 700 °C. 信号值由热导池 (TCD) 检测器记录.

氧气程序升温脱附 ($\text{O}_2\text{-TPD}$): 在标准型化学吸附仪 Vdsorb-91i 上进行: 首先称取 80 mg 催化剂置

于 U 型石英管内, 通入氮气($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 持续吹扫 1 h; 待温度降至室温后, 将气氛切换为的 O_2/He (5%, $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 并持续通入 2 h; 然后再将气氛改为氮气($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 继续吹扫 0.5 h; 最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$. 信号值由热导池(TCD)检测器记录.

X 射线光电子能谱(XPS): 测试机型为 PHI 5000, 用 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1486.8 \text{ eV}$)作为激发光源, 所得能谱经 $\text{C } 1s=284.6 \text{ eV}$ 进行校准, 谱图使用 MultiPak 软件进行分峰拟合.

傅里叶变换红外光谱(FTIR): 测试机型为美国 Perkin-Elmer 公司的 Frontier 红外光谱仪, 测试参数为: 扫描范围为 $650\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次.

原位红外(in situ DRIFTS): 用来检测催化剂表面吸附物质的变化, 原位反应池型号为美国 Harrick Scientific 公司的 DRK-4. 测试步骤为: 将粉末状催化剂填入原位反应池后, 通入氮气($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 持续吹扫 1 h; 待温度降至室温后, 采集背景值, 然后升至反应温度, 气氛切换为甲苯反应气($3700 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $79\%\text{N}_2+21\%\text{O}_2$, $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 持续反应 1 h, 每 10 min 采 1 次样, 测试参数与 FTIR 一致.

原子吸收光谱(AAS): 测试机型为 Thermo Fisher 公司的 iCE 3500 型原子吸收光谱仪. 催化剂经消解、稀释、定容后, 进入仪器进行检测.

1.3 催化剂的性能评价

催化剂活性评价在固定床石英反应器(内径 6 mm)中进行, 活性评价装置流程如图 1 所示. 测试条件为: 总气量 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($79\%\text{N}_2+21\%\text{O}_2$), $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下, 氮气鼓泡法制得甲苯浓度为 $3700 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 催化剂用量为 0.12 g (40—60 目), 质量空速为 $50000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 体积空速为 21200 h^{-1} .

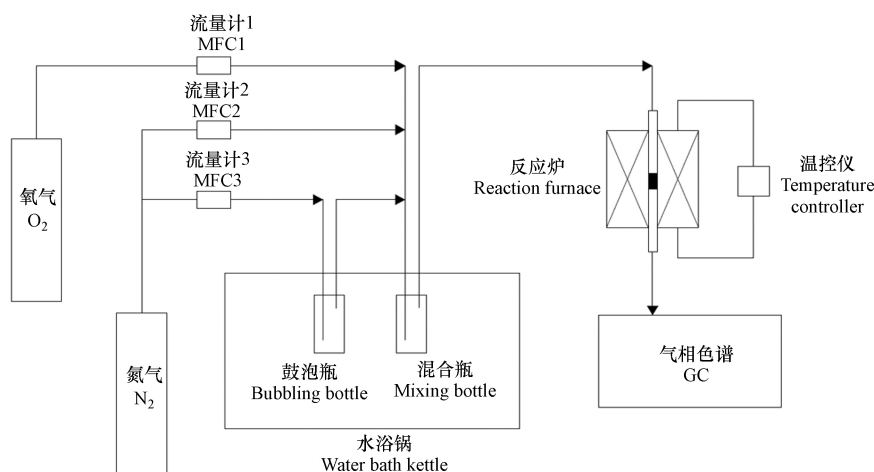


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setting

反应器出口气体由自动进样器注入气相色谱(GC9890, 俊齐仪器设备(上海)有限公司)分析其成分及浓度, 气相色谱分析条件为: 毛细管柱型号: SE-54; 填充柱型号: TDX-01; 柱箱温度: $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样器温度: $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 甲烷转化炉温度: $350 \text{ }^\circ\text{C}$; FID 检测器温度: $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

甲苯转化率 X 由式(1)计算.

$$X = \frac{T_{\text{in}} - T_{\text{out}}}{T_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, T_{in} 为进口甲苯浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), T_{out} 为出口甲苯浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD

图 2 为 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的 XRD 谱图. 如图 2(a)所示, 3 种催化剂中, 载体 MCM-41 的

(100)、(110)和(200)晶面衍射峰在小角度 XRD 谱图上清晰可见,表明催化剂具有良好的有序介孔结构;3种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的广角 XRD 谱图如图 2(b)所示, $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ 在 $2\theta=57^\circ$ 处出现了 Mn_2O_3 的衍射峰,在 $2\theta=36^\circ$ 和 43° 处出现了 MnO_2 的衍射峰^[12],而 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 上没有出现明显的锰氧化物特征衍射峰,表明 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 上的锰氧化物粒径较小,高度分散^[13].

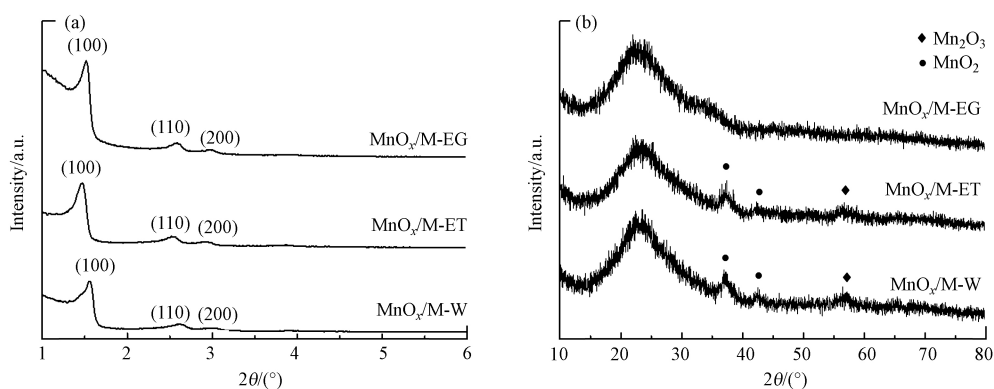


图 2 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的小角(a)和广角 XRD 谱图(b)

Fig.2 XRD patterns of three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ at low angles (a) and wide angles (b)

2.1.2 氮气吸附-脱附

图 3(a)为 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的氮气吸附-脱附等温线,3 种催化剂的等温线都为 IV 型,具有 H1 型迟滞环,表明催化剂具有介孔结构;如图 3(b)所示,3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的孔径分布窄,表明负载锰氧化物后,载体结构依然高度有序,这与小角 XRD 结果一致.3 种催化剂的孔结构参数如表 1 所示,相比于载体 MCM-41,负载锰氧化物后,3 种催化剂的比表面积、孔容和平均孔径皆有所减少;其中, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的孔容和平均孔径分别为 $0.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 4.35 nm ,均为 3 种催化剂中最低,可能是由于更多的小粒径锰氧化物颗粒进入载体孔道. $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ 中的锰组分则主要负载于 MCM-41 外表面,并在制备过程中逐渐聚集,最终形成较大的锰氧化物颗粒,广角 XRD 结果可以印证这一点.

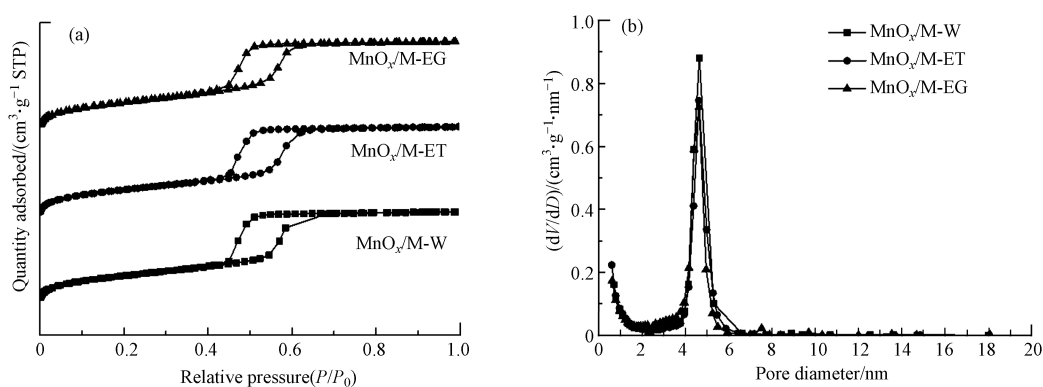


图 3 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的氮气吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

表 1 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore structure properties of three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

样品 Sample	负载量 Mn content	BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ BET surface area	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter
MCM-41	—	745.9	0.92	4.64
$\text{MnO}_x/\text{M-W}$	9.63%	609.6	0.73	4.57
$\text{MnO}_x/\text{M-ET}$	9.16%	606.4	0.72	4.61
$\text{MnO}_x/\text{M-EG}$	9.29%	624.5	0.71	4.35

2.1.3 TEM

图 4 为 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的 TEM 图. 3 种催化剂中, 载体 MCM-41 的有序介孔结构清晰可见, 这与小角 XRD 结果一致. $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ 上可见不少较大粒径的锰氧化物颗粒, 而 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 中的锰氧化物颗粒较小, 粒度均一, 分散度高. 此结果与广角 XRD 结果一致, 表明乙二醇共浸渍法可改善锰氧化物在 MCM-41 上的分散性.

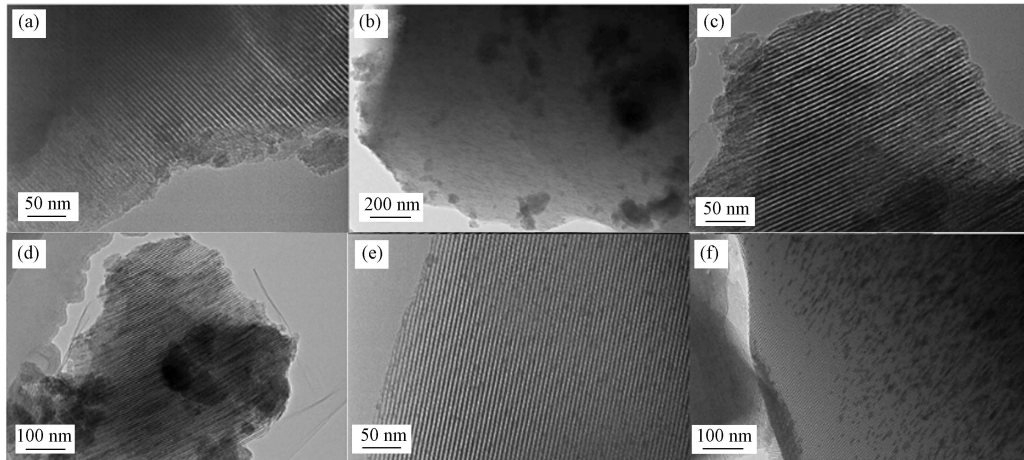


图 4 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的 TEM 图
 $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ (a, b)、 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ (c, d) 和 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ (e, f)

Fig.4 TEM images of three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-4}$

MCM-41 表面含有丰富的硅羟基, 硅羟基主要有孤立的硅羟基、偕羟基和氢键相连的硅羟基 3 种^[14], 金属前体物与由氢键连接的硅羟基作用往往会形成较大的金属颗粒, 而与孤立的硅羟基作用可形成较小的金属颗粒^[15]. Lv 等^[16] 利用傅里叶变换红外吸收光谱对比了经过乙二醇预处理和未经过乙二醇预处理的 SiO_2 的表面性质, 发现经过预处理的 SiO_2 表面上由氢键连接的硅羟基含量下降, 因此制备的 Ni/SiO_2 中金属分散度更高. 与水溶液和乙醇溶液浸渍法相比, 乙二醇共浸渍法干燥过程中浓缩液的较低表面张力和较高黏度, 可有效避免锰前体的重新分布和附聚, 使得煅烧后的锰氧化物高度分散, 并呈窄粒度分布^[17].

2.1.4 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD

3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 结果如图 5 所示. $\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ 的 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 谱图极为相似, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的则明显不同, 说明乙二醇显著改变了锰氧化物的还原性质和表面氧化物性质.

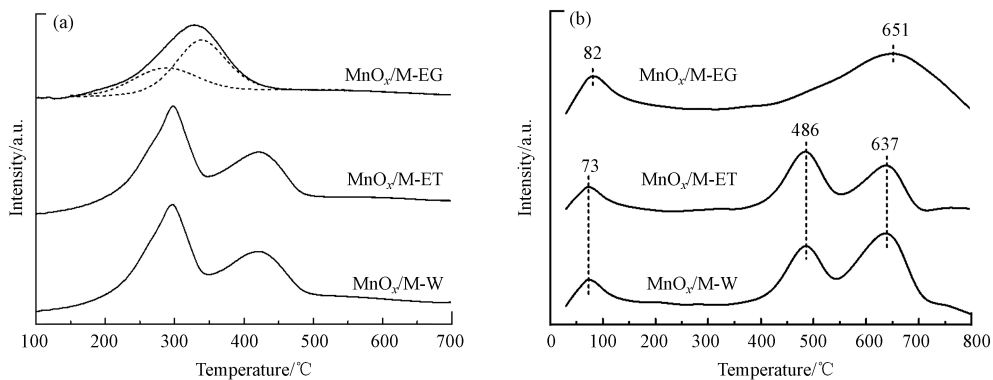


图 5 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂的 H_2 -TPR(a) 和 O_2 -TPD(b) 图

Fig.5 H_2 -TPR(a) and O_2 -TPD(b) profiles of three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

$\text{MnO}_x/\text{M-W}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{M-ET}$ 在 297 °C 处出现了归属 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 的还原峰, 在 421 °C 处出现了归属 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的还原峰^[18-19]. $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的谱图中只出现了一个还原峰, 但通过分峰拟合发现, 此峰是由分别位于 286 °C 处和 339 °C 处的还原峰叠加形成, 前者代表 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 还原过程, 后者代表 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow$

Mn²⁺还原过程. 如表 2 所示, MnO_x/M-EG 的还原峰温度低于 MnO_x/M-W 和 MnO_x/M-ET, 表明具有最强的氧化还原性. MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 的总耗 H₂ 量分别为 1.14、1.11、0.76 mmol·g⁻¹, 表明 MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 中锰元素平均氧化态依次下降.

表 2 3 种 MnO_x/MCM-41 催化剂的 H₂-TPR 表征结果

Table 2 H₂-TPR results of three kinds of MnO_x/MCM-41

样品 Sample	还原温度/℃ Reduction temperature		耗H ₂ 量/(mmol·g ⁻¹) H ₂ consumption			O _{ads} /O _{lat}
	峰 I Peak I	峰 II Peak II	峰 I Peak I	峰 II Peak II	总量 Total	
	MnO _x /M-W	297	421	0.80	0.34	
MnO _x /M-ET	297	421	0.69	0.36	1.05	0.21
MnO _x /M-EG	286	339	0.26	0.50	0.76	0.25

MnO_x/M-W 和 MnO_x/M-ET 在 73 °C 处出现吸附氧的脱附峰, 在 486 °C 处和 637 °C 处出现晶格氧的脱附峰. Mn/M3-EG 的谱图中只出现了两个脱附峰, 分别为 82 °C 处的吸附氧脱附峰和 651 °C 处晶格氧的脱附峰^[20]. 如表 2 所示, MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 的吸附氧与晶格氧比例 (O_{ads}/O_{lat}) 分别为 0.18、0.21 和 0.25, 表明 MnO_x/M-EG 中吸附氧比例最高.

2.1.5 XPS

3 种 MnO_x/MCM-41 催化剂的 Mn 2p_{3/2} 谱图如图 6(a) 所示, 结合能在 641.6 eV 附近和 643.5 eV 附近的分峰分别归属 Mn³⁺和 Mn⁴⁺^[21]. 如表 3 所示, MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 中 Mn³⁺含量分别为 39.7%、46.2% 和 50.8%, MnO_x/M-EG 中的 Mn³⁺含量最高. 浸渍液中加入的乙二醇改变了 MCM-41 的表面性质, 增加了孤立硅羟基的含量, 进而增强了金属-载体相互作用, 锰组分与 MCM-41 间的电子转移使得 MnO_x/M-EG 表面生成了更多的 Mn³⁺, 这与 H₂-TPR 分析结果一致.

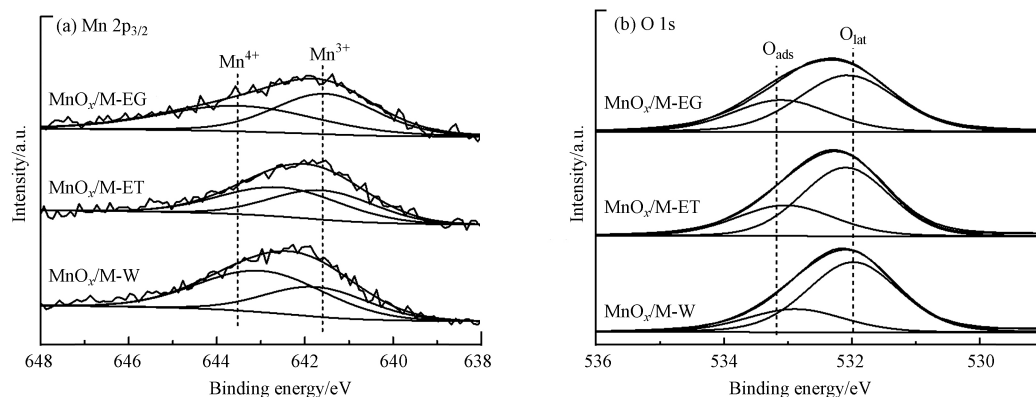


图 6 3 种 MnO_x/MCM-41 催化剂的 Mn 2p_{3/2} 谱图(a)和 O1s 谱图(b)

Fig.6 Mn 2p_{3/2} (a) and O1s spectra (b) of three kinds of MnO_x/MCM-41

表 3 3 种 MnO_x/MCM-41 催化剂的 XPS 结果

Table 3 XPS results of three kinds of MnO_x/MCM-41

样品 Sample	Mn ³⁺ /%	Mn ⁴⁺ /%	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	O _{ads} /%	O _{lat} /%	O _{ads} /O _{lat}
MnO _x /M-W	39.7	60.3	0.66	25.9	74.1	0.35
MnO _x /M-ET	46.2	53.8	0.86	34.1	65.9	0.52
MnO _x /M-EG	50.8	49.2	1.03	35.8	64.2	0.56

图 6(b) 为 MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 的 O 1s 谱图, 结合能在 532 eV 和 533.2 eV 附近的分峰分别归属晶格氧 (O_{lat}) 和吸附氧 (O_{ads})^[22]. 如表 3 所示, MnO_x/M-W、MnO_x/M-ET 和 MnO_x/M-EG 的吸附氧含量分别为 25.9%、34.1% 和 35.8%, 依次上升, 此结果与 O₂-TPD 分析结果一致.

根据电中性原则, Mn³⁺可作为氧空位 (V_O) 存在的依据, 原理如下^[20]:



吸附氧通常易于吸附在氧空位处, 因此锰氧化物中的 Mn^{3+} 含量与吸附氧含量存在对应关系, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的 Mn^{3+} 含量与吸附氧含量均为 3 种催化剂中最高, 这与文献报道一致^[23].

2.2 催化剂的性能评价

2.2.1 活性评价

图 7 为甲苯在 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂上的降解特性曲线. 采用不同浸渍液溶剂制备的催化剂的活性存在明显差异. 如表 4 所示, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为 233 °C、255 °C 和 268 °C, 皆为 3 种 MnO_x/M 催化剂中最低, 表明 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的活性最强.

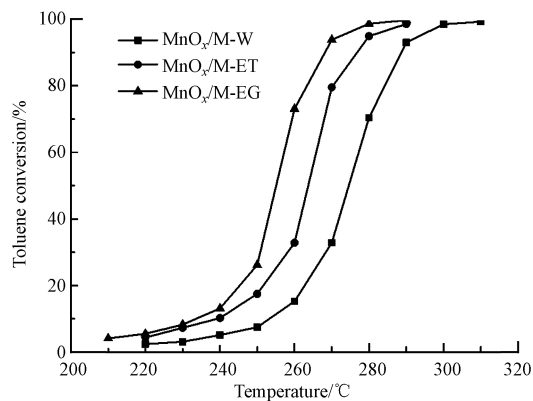


图 7 甲苯在 3 种 $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ 催化剂上降解率与温度关系曲线

Fig.7 Toluene conversion on three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

表 4 3 种 $\text{MnO}_x/\text{M CM-41}$ 催化剂催化氧化甲苯的活性

Table 4 The catalytic activity for toluene combustion over three kinds of $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$

样品 Sample	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$
$\text{MnO}_x/\text{M-W}$	253	275	289
$\text{MnO}_x/\text{M-ET}$	240	264	277
$\text{MnO}_x/\text{M-EG}$	233	255	268

3 种催化剂活性顺序为: $\text{MnO}_x/\text{M-EG} > \text{MnO}_x/\text{M-ET} > \text{MnO}_x/\text{M-W}$, 这与上述催化剂表征结果相一致. XRD 和 TEM 结果表明, 乙二醇共浸渍法大大提高了锰氧化物的分散度, 这能为反应提供更多活性位点. H_2 -TPR 结果表明乙二醇共浸渍法能提升 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的氧化还原性. O_2 -TPD 和 XPS 结果表明, 乙二醇使得 Mn^{3+} 含量和吸附氧含量增加. 综上, 乙二醇共浸渍法能改变 MCM-41 的表面性质, 提高锰前体物与载体的相互作用, 改善锰氧化物的分散性和氧化还原性, 提升 Mn^{3+} 含量和吸附氧含量, 因此, 增强了 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的活性.

2.2.2 稳定性评价

在甲苯浓度 $3700 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、质量空速为 $50000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、体积空速为 21200 h^{-1} 和反应温度 $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 测试了 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 的催化活性. 结果如图 8 所示, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 在 20 h 内的催化活性总体保持平稳.

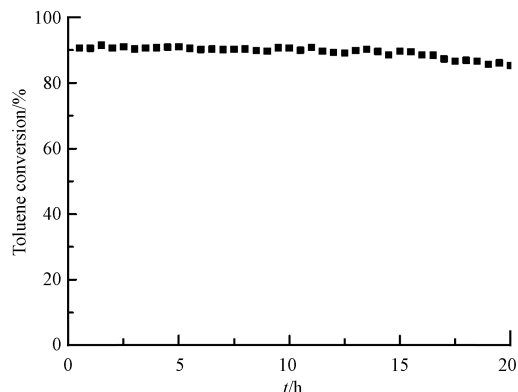


图 8 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的稳定性测试

Fig.8 Stability test for catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$

2.3 催化氧化甲苯反应机理

2.3.1 甲苯降解的原位红外分析

为探究甲苯在 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 上的降解反应过程,进行了 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化氧化甲苯反应的原位红外实验,结果如图 9 所示. 1448 cm^{-1} 、 1495 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处为苯环骨架振动峰; 3070 cm^{-1} 处为苯甲基 $\nu(\text{CH})$ 的振动峰^[24],表明甲苯在催化剂表面的被吸附活化; 1417 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处分别为羧酸盐 $\nu(\text{COOH})$ 的非对称和对称振动峰,是苯甲酸的特征峰^[25]. 随着反应时间的延长,各振动峰逐渐增强并最终达到平衡,表明 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 具有稳定的催化氧化甲苯的活性,与稳定性实验结果一致.

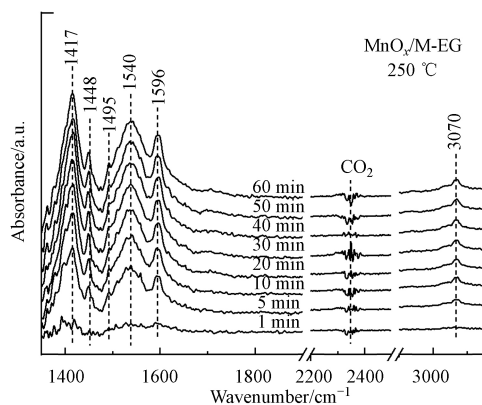


图 9 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的原位红外谱图

Fig.9 In situ DRIFTS spectra of catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ at $250\text{ }^\circ\text{C}$

2.3.2 气相产物分析

图 10 为 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化氧化甲苯时反应尾气的红外谱图.除了 CO_2 的振动峰外, 2882 cm^{-1} 和 2937 cm^{-1} 处为亚甲基中对称 $\nu(\text{CH})$ 的振动峰; 3038 cm^{-1} 和 3070 cm^{-1} 处为苯甲基的振动峰,表明甲苯被催化剂活化. 1076 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 处的振动峰属于苯甲醇,这是甲苯被初步氧化的产物. 1640 cm^{-1} 和 1703 cm^{-1} 处的振动峰属于苯甲醛^[26],这是苯甲醇被氧化的产物. 1357 、 1369 、 1421 、 1455 cm^{-1} 处为 $\nu(\text{COO})$ 的振动峰^[27], 1500 cm^{-1} 和 1608 cm^{-1} 处的振动峰可鉴定出苯甲酸,苯甲酸是苯甲醛被氧化的产物. 1435 、 1525 、 1752 、 1795 cm^{-1} 处的振动峰属于马来酸,马来酸为一种长链有机物,可能是苯环的开环产物.

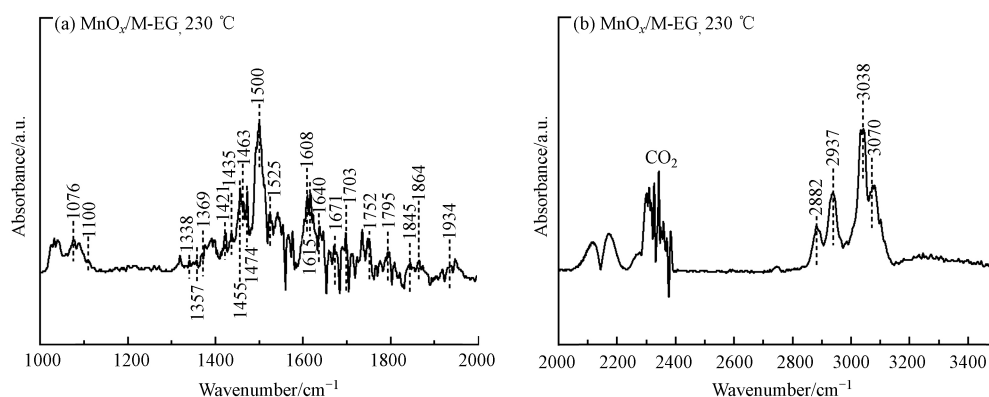
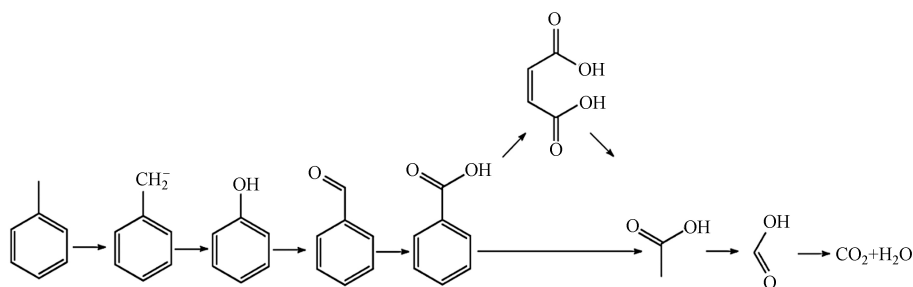


图 10 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯反应尾气红外谱图

Fig.10 FTIR spectra of tail gas of toluene catalytic oxidation over $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$

2.3.3 甲苯降解途径

原位红外和气相红外检测到的苯甲基、苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸等苯系物,为甲苯降解的中间产物;反应尾气中存在的马来酸极有可能是苯环断裂产生的,甲酸盐可能是甲基与苯环脱离的产物或者苯环被破坏的产物.据此,推测甲苯在 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 上可能的降解途径如图 11 所示,甲苯先被活化脱氢,形成苯甲基,被吸附于催化剂表面.然后苯甲基被氧化为苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸.随后苯环被破坏,苯甲酸裂解为马来酸、羧酸和甲酸等物质,最后被完全氧化为水和二氧化碳.

图 11 甲苯在 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 表面的降解途径Fig.11 Plausible reaction pathway of toluene degradation over $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$

3 结论(Conclusion)

相比于水溶液和乙醇溶液浸渍法,采用乙二醇共浸渍法可改善 MCM-41 的表面性质,增强锰组分与载体之间的相互作用,从而提高锰氧化物的分散度、氧化还原性、 Mn^{3+} 含量和吸附氧含量.因此, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的活性最强($T_{90}=268\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=50000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).此外,采用乙二醇共浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 还具有较好的稳定性,20 h 内的催化活性保持稳定.

红外结果表明, $\text{MnO}_x/\text{M-EG}$ 催化氧化甲苯的反应途径为:甲苯先被活化脱氢,形成苯甲基,被吸附于催化剂表面.然后苯甲基被氧化为苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸.随后苯环被破坏,苯甲酸裂解为马来酸、羧酸和甲酸等物质,最后被完全氧化为水和二氧化碳.

参考文献 (References)

- [1] 冯爱虎,于洋,于云,等.沸石分子筛及其负载型催化剂去除VOCs研究进展 [J]. *化学学报*, 2018, 76(10): 757-773.
FENG A H, YU Y, YU Y, et al. Recent progress in the removal of volatile organic compounds by zeolite and its supported catalysts [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(10): 757-773(in Chinese).
- [2] 陈丹,田树梅,石静,等.多孔氧化硅负载银催化剂催化消除VOCs的研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3145-3152.
CHEN D, TIAN S M, SHI J, et al. Research progress in catalytic elimination of VOCs by porous SiO_2 supported silver catalysts [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3145-3152(in Chinese).
- [3] HUANG N, QU Z P, DONG C, et al. Superior performance of $\alpha/\beta\text{-MnO}_2$ for the toluene oxidation: Active interface and oxygen vacancy [J]. *Applied Catalysis A:General*, 2018, 560: 195-205.
- [4] 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 H F, XU Q Q, CHEN X, et al. Catalytic combustion of VOCs by integral Mn-based mixed metal oxide [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1583-1590(in Chinese).
- [5] PENG Y X, ZHANG L, CHEN L, et al. Catalytic performance for toluene abatement over Al-rich Beta zeolite supported manganese oxides [J]. *Catalysis Today*, 2017, 297: 182-187.
- [6] JUNG S C, PARK Y K, JUNG H Y, et al. Effects of calcination and support on supported manganese catalysts for the catalytic oxidation of toluene as a model of VOCs [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(1): 185-199.
- [7] HUANG H, ZHANG C H, WANG L, et al. Promotional effect of HZSM-5 on the catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(12): 4260-4270.
- [8] 吴宇昊,张健,龙超. MCM-41孔径对负载 MnO_x 催化氧化甲苯性能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(4): 373-382.
WU Y H, ZHANG J, LONG C, Influence of pore size of MCM-41 on catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(4): 373-382 (in Chinese)
- [9] TIAN J Q, LI H C, ZENG X, et al. Facile immobilization of Ni nanoparticles into mesoporous MCM-41 channels for efficient methane dry reforming [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1395-1404.
- [10] 田井清. 甲烷干重整催化剂的设计及其在工业尾气转化中的应用研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
TIAN J Q. Design of methane dry reforming catalysts and its application in industrial tail gas conversion [D]. Shanghai: East China Normal University, 2020(in Chinese).
- [11] XIE T, SHI L Y, ZHANG J P, et al. Immobilizing Ni nanoparticles to mesoporous silica with size and location control via a polyol-assisted route for coking- and sintering-resistant dry reforming of methane [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(55): 7250-7253.
- [12] WANG L, ZHANG C H, HUANG H, et al. Catalytic oxidation of toluene over active MnO_x catalyst prepared via an alkali-promoted redox precipitation method [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 118(2): 605-619.

- [13] ZHANG C H, HUANG H, LI G Q, et al. Zeolitic acidity as a promoter for the catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 374-381.
- [14] van der MEER J, BARDEZ-GIBOIRE I, MERCIER C, et al. Mechanism of metal oxide nanoparticle loading in SBA-15 by the double solvent technique [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(8): 3507-3515.
- [15] QU Z P, HUANG W X, ZHOU S T, et al. Enhancement of the catalytic performance of supported-metal catalysts by pretreatment of the support [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234(1): 33-36.
- [16] LV X Y, CHEN J F, TAN Y S, et al. A highly dispersed nickel supported catalyst for dry reforming of methane [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 20: 6-11.
- [17] QIU S B, ZHANG Q, LV W, et al. Simply packaging Ni nanoparticles inside SBA-15 channels by co-impregnation for dry reforming of methane [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(39): 24551-24560.
- [18] XU H M, QU Z, ZHAO S J, et al. Different crystal-forms of one-dimensional MnO_2 nanomaterials for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 86-93.
- [19] 乔彤, 刘长红, 柳志刚, 等. 载体平衡离子对 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化 NH_3 -SCR性能影响 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(7): 3176-3183.
QIAO T, LIU C H, LIU Z G, et al. The effect of equilibrium ion on the NH_3 -SCR performance of $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ catalysts [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(7): 3176-3183 (in Chinese).
- [20] JIA J B, ZHANG P Y, CHEN L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 189: 210-218.
- [21] CHENG G, YU L, HE B B, et al. Catalytic combustion of dimethyl ether over α - MnO_2 nanostructures with different morphologies [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 409: 223-231.
- [22] SHAO Q, DONG H, ZHANG J, et al. Manganese supported on controlled dealumination Y-zeolite for ozone catalytic oxidation of low concentration toluene at low temperature [J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129604.
- [23] ZHANG X J, ZHAO H, SONG Z X, et al. Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493: 9-17.
- [24] MO S P, ZHANG Q, LI J Q, et al. Highly efficient mesoporous MnO_2 catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-Vacancy defect engineering and involved intermediates using *in situ* DRIFTS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118464.
- [25] WANG F, DENG J, IMPENG S, et al. Unraveling the effects of the coordination number of Mn over α - MnO_2 catalysts for toluene oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125192.
- [26] YANG W H, SU Z A, XU Z H, et al. Comparative study of α -, β -, γ - and δ - MnO_2 on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118150.
- [27] ZHANG Q, MO S P, LI J Q, et al. *In situ* DRIFT spectroscopy insights into the reaction mechanism of CO and toluene co-oxidation over Pt-based catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(17): 4538-4551.