



任思达, 潘文, 梁文俊, 等. Mn-Ce 复合金属氧化物催化氧化甲苯性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(8): 2615-2623. [REN Sida, PAN Wen, LIANG Wenjun, et al. Catalytic oxidation of toluene over Mn-Ce composite metal oxide catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(8): 2615-2623.]

Mn-Ce 复合金属氧化物催化氧化甲苯性能

任思达^{1, 2, 3}, 潘文^{1, 2}, 梁文俊³, 闫贺¹, 赵锦¹, 李劲松^{1, 2}

1. 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043; 2. 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验室, 北京 100041; 3. 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京工业大学, 北京 100124

摘要 通过等体积浸渍法制备了一系列 Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并考察不同 CeO₂ 负载量对 MnO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化氧化甲苯性能的影响。利用 XRD、N₂ 吸脱附曲线、TEM、H₂-TPR、XPS 和 O₂-TPD 等方法表征催化剂比表面积、表面形貌及氧化还原性能。结果表明, CeO₂ 的负载一定程度上降低了 MnO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积, 且催化剂仍保持介孔结构。CeO₂ 的存在增加了催化剂表面的化学吸附氧含量, 其良好的储放氧能力促进了 Mn³⁺向 Mn⁴⁺的转化; Mn 和 Ce 之间存在较强的协同作用, 与 MnO₂ 相邻的 CeO₂ 更容易打开 Ce—O 键释放活性氧, 加速氧化还原进程, Mn_{0.6}Ce_{0.4}/ γ -Al₂O₃ 催化剂 T₁₀ 和 T₉₀ 与 MnO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比分别降低 20 和 40 ℃。本研究可为 VOCs 催化氧化技术中低成本金属催化剂的开发提供参考。

关键词 催化氧化; MnO₂; CeO₂; 甲苯; 协同作用

甲苯是重要的化工原料, 也是一种常见的 VOCs 污染物, 广泛来源于石油化工、涂装印染等行业, 对呼吸道、神经、心脑血管具有较强的毒害作用, 亟需得到治理^[1-3]。在众多 VOCs 去除技术中, 催化氧化法以净化效率高、无二次污染等优点受到广泛关注^[4], 该技术核心为催化剂的开发。常见 VOCs 催化剂分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂^[5-6]。常见贵金属催化剂有 Pd^[7]、Pt^[8]、Ru^[9] 等, 但贵金属催化剂往往价格较高, 同时在高温时易烧结, 极大影响了贵金属催化剂应用效果。因此, 价格低廉的过渡金属氧化物催化剂受到更多关注。彭新宇等^[10]以 ZSM-5 为载体采用浸渍法制备了一系列 Cu、Mn、Fe、Ti 等过渡金属氧化物催化剂, 发现负载量为 5% (质量分数) 的 Cu/ZSM-5 表现出优异的甲苯催化活性, 在空速 24 000 h⁻¹ 下 T₉₀ 为 250 ℃。YUE 等^[11]以高锰酸钾、乙酸锰、硝酸锰、氯化锰和硫酸锰为前驱体制备了 MnO₂ 催化剂, 发现以高锰酸钾制备的 MnO₂ 催化剂具有最高的活性, 300 ℃ 即可将甲苯完全转化, 这与高比表面积、高氧空位浓度和吸附氧含量有关。ZHANG 等^[12]通过酸处理对 MnO_x 催化剂进行改性, 结果表明低浓度酸处理可提高 Mn⁴⁺ 浓度, 通过酸浸使得 Mn³⁺发生歧化形成空位缺陷, 提高催化剂表面活性氧迁移率, 进而提高催化剂活性。但过渡金属氧化物催化剂完全催化氧化 VOCs 温度较高, 低温活性较贵金属催化剂还有较大距离, 故可通过添加助剂以提高过渡金属氧化物催化剂低温活性。稀土元素 Ce 因其独特的 4f 层电子结构被越来越多用作催化剂助剂。LI 等^[13]通过氧化还原沉淀法制备了 Ce-Mn 固溶体催化剂, 相较于 MnO₂, Ce₁Mn₃ 催化剂在空速 60 000 mL·(h·g)⁻¹, 180 ℃ 时即可将 12 321 mL·(h·g)⁻¹ 的甲苯完全氧化, 这主要得益于 Ce₁Mn₃ 催化剂具有大量的 Ce³⁺、Mn³⁺ 和表面吸附氧。杨玉玲等^[14]采用草酸沉淀法同样合成了 Ce₁Mn₃ 固溶体催化剂, 结果表明 Ce 的加入不但增加了 CeMn 氧化物表

收稿日期: 2023-03-06; 录用日期: 2023-05-23

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0204300); 北京市自然科学基金资助项目 (8162009)

第一作者: 任思达 (1991—), 男, 博士, 工程师, rensida628@163.com; 通信作者: 梁文俊 (1978—), 男, 博士, 教授, liangwenjun1978@hotmail.com

面氧空位浓度，而且提高了活性氧物种在催化剂表面的流动性，Ce-Mn间的协同作用提高了催化剂的低温活性。LUO等^[15]将MnO₂纳米颗粒包裹在Ce-Mn固溶体球中制备Ce₁Mn₂催化剂，发现封装结构有利于提高催化剂比表面积及活性氧迁移率，将MnO₂和CeO₂间的协同作用最大化。GENG等^[16]采用沉淀法制备Mn_xCe₁O_x催化剂，在70℃时对苯酚具有88.1%的TOC转化率，这表明高Mn⁴⁺浓度有利于苯酚的吸附与氧化，Mn³⁺浓度高则有利于氧的活化，而Ce的引入优化了Mn⁴⁺/Mn³⁺的比例，从而提高了催化剂活性。因此，过渡金属与稀土元素Ce的比例是影响催化剂活性的重要因素。

本研究通过浸渍法合成了Mn-Ce/γ-Al₂O₃催化剂，考察不同负载量及Mn/Ce摩尔比对催化剂催化氧化甲苯活性的影响，通过XRD、BET、TEM、H₂-TPR、O₂-TPD和XPS表征手段考察CeO₂的引入对MnO₂催化剂形貌特征及催化活性的影响，以期阐明Ce对MnO_x体系催化剂的作用机制。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按摩尔比将一定体积的0.1 mol·L⁻¹ Ce(NO₃)₃溶液和Mn(NO₃)₂溶液溶于去离子水中；超声分散1 h，然后加入γ-Al₂O₃粉末；在60℃水浴中继续超声搅拌3 h至粘稠状；之后在110℃下干燥4 h；于550℃下焙烧3 h后，研磨至20~40目备用。

1.2 催化剂表征

采用德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪对催化剂样品进行结构分析。采用Cu Ka辐射源(35 kV, 35 mA)，扫描速度为5°·min⁻¹，扫描步长为0.02°，扫描范围为5°~80°。采用日本JEM-2100型高分辨透射电镜(HRTEM)在200 kV加速电压下测量催化剂样品的微观形貌特征和金属氧化物晶面分布。

采用美国Micromeritics ASAP 2050型物理吸附仪对催化剂孔道结构分析。测试前，样品先在90℃下预处理1 h，再以10 °C·min⁻¹升温速率加热至240 °C，并保持2 h，自然冷却至室温后进行测试。以高纯氮气为动力源，采用低温氮气物理吸附法进行测试，分别以Brunauer-Emmet-Teller(BET)法和Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算催化剂样品的比表面积和孔容孔径。

采用美国Micromeritics Auto Chem II 2920型化学吸附仪对催化剂进行程序升温还原(H₂-TPR)测试。100 mg样品在空气气氛下以10 °C·min⁻¹升温速率加热至300 °C，保持1 h后，用氦气吹扫冷却至室温，在通入10%H₂/He进行催化剂还原测试，并以10 °C·min⁻¹升温速率由室温升温至850 °C，TCD信号检测。氧气程序升温脱附(O₂-TPD)通过使用相同的装置进行。样品(0.1g)在300 °C下用氦气处理1 h，冷却至室温后，将20%O₂/He气体通入1 h。待O₂吸附饱和后，用He吹扫1 h，去除物理吸附的O₂。然后将样品在He气氛下，从50 °C加热至900 °C，加热速率10 °C·min⁻¹。

采用美国Thermo Scientific Esca Lab 250XI型X射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂样品金属元素及表面氧物种价态进行分析，以Al Ka为离子源，C 1s=284.8 eV结合能进行校正，测定了催化剂样品中Mn 2p、Ce 3d、Al 2p、O1s和C1s的XPS光谱。

1.3 催化剂活性评价

采用自制常压固定床反应器对催化剂甲苯催化活性进行测评，并假设反应器的空气泄漏率为零。将4mL催化剂置于反应器的恒温区，不进行任何预处理，热电偶置于催化剂床的顶部，反应器温度由温度控制器控制，加热速率为5 °C·min⁻¹。在标准大气压下，使用清洁空气作为载气(即O₂体积分数为21%，N₂体积分数为79%)，通过吹扫甲苯发生器瓶产生甲苯饱和蒸汽，获得质量浓度为3 000 mg·m⁻³的甲苯废气，总流量为2 L min⁻¹，空速为30 000 h⁻¹。为消除甲苯吸附对催化剂催化效果的影响，将催化剂的床温升至120 °C并保持1 h，以确保反应器入口和出口的甲苯质量浓度相同，然后测试活性。通过Agilent GC7890A气相色谱法测定反应器出口和入口的甲苯质量浓度。T₁₀、T₅₀和T₉₀用于表示催化剂的催化效率分别为10%、50%和90%的温度。催化剂的催化效率如式(1)计算。

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

式中: η 表示催化剂催化效率, %; C_{in} 表示反应器入口气体甲苯质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_{out} 表示反应器出口气体甲苯质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成对催化剂催化氧化甲苯活性影响

2.1.1 Mn/Ce (摩尔比) 对催化剂催化氧化甲苯活性影响

图1为不同Mn/Ce(摩尔比)对催化剂催化氧化甲苯活性的影响及局部放大图。图1(a)表明,当活性组分含量固定时,催化剂对甲苯的催化活性随Ce浓度的升高呈现先增大后降低的趋势,当Mn/Ce为3:2时,即Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂具有最高的甲苯催化活性,其T₁₀、T₅₀和T₉₀分别为162 °C、180 °C和220 °C,较MnO₂/γ-Al₂O₃分别降低20 °C、30 °C和40 °C。图1(b)表明,添加Ce可显著提高MnO₂/γ-Al₂O₃催化剂的低温活性,在180 °C时其活性大小为Mn_{0.4}Ce_{0.6}(38%)>Mn_{0.6}Ce_{0.4}(35%)>Mn_{0.8}Ce_{0.2}(15%)>Mn_{0.2}Ce_{0.8}(13%)>MnO₂(0.9%),Mn_{0.4}Ce_{0.6}与Mn_{0.6}Ce_{0.4}的低温活性相差不大,但在200 °C后,Mn_{0.6}Ce_{0.4}的催化活性最高,在240 °C即可将甲苯完全催化氧化。这表明Ce的添加可显著提高MnO₂对甲苯的催化活性。本研究所制备的Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃优催化剂与其他Mn-Ce催化剂性能对比如表1所示。

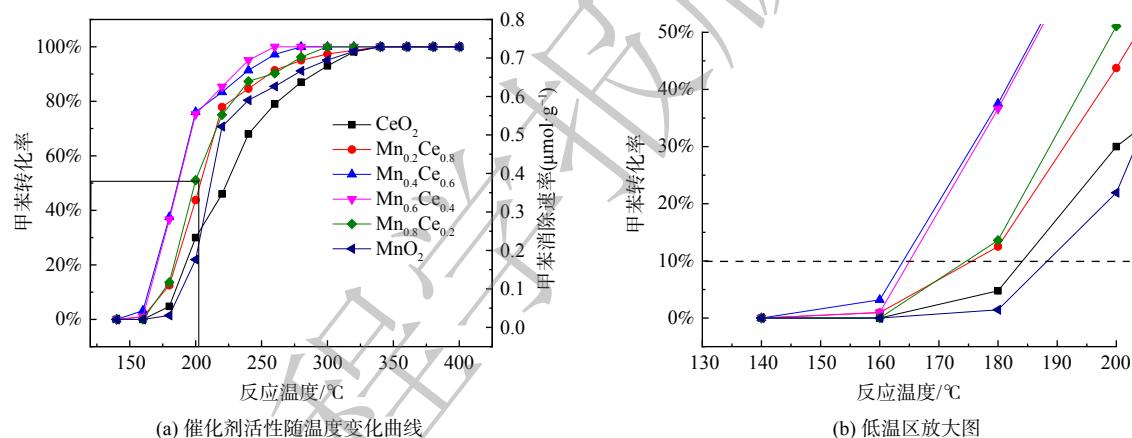


图1 Mn/Ce摩尔比对催化剂催化氧化甲苯性能影响

Fig. 1 Effect of Mn/Ce molar ratios on the catalytic performance of toluene oxidation

表1 Mn-Ce催化剂对甲苯催化氧化性能
Table 1 Catalytic oxidation of toluene by Mn-Ce catalysts

催化剂	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	甲苯质量浓度/(mg·m ⁻³)	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	文献来源
Mn _{0.6} Ce _{0.4} /γ-Al ₂ O ₃	180	220	3 000	60 000	本研究
Ce ₁ Mn ₂	230	245	4 107	60 000	[15]
Ce/Mn-1/8	230	270	4 107	20 000	[31]
20Ce ₁ Mn ₁ ZSM-5	180	215	2 054	36 000	[29]
Mn-Ce-HL	225	260	4 107	60 000	[40]
MnCe-OH	222	237	4 107	36 000	[44]

2.1.2 活性组分含量对催化剂活性影响

图2为Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂不同活性组分含量对催化剂催化氧化甲苯活性的影响。催化活性随着活性组分浓度升高呈现先增大后降低的趋势,20%为最优负载含量。由于过渡金属氧化物催化活性较贵金属较差,故活性组分含量较少时,催化剂表面的活性位点不足以将污染物分子快速反

应, 而活性组分含量过高时, 则可能造成催化剂表面活性位点覆盖, 并造成催化剂孔道堵塞, 影响污染物分子在催化剂表面的吸附, 进而影响了催化活性^[17-18]。

2.2 表征分析

为探究稀土元素 Ce 的引入与 Mn 基催化剂催化氧化甲苯性能提高的原因, 对 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了详细表征, 包括晶相结构 (XRD)、孔结构 (BET)、颗粒形貌 (TEM)、还原性能 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 及表面元素组成、化学态及表面氧物种 (XPS、 $\text{O}_2\text{-TPD}$) 的分析。

2.2.1 结构分析

$\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图谱如图 3 所示。2 个样品在 $20.4^\circ, 32.2^\circ, 37.1^\circ, 39.8^\circ, 45.7^\circ$ 和 66.9° 观察到的衍射峰分别对应于具有立方尖晶石结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS PDF # 10-0425)。在 $32.9^\circ, 38.2^\circ, 55.1^\circ$ 和 65.7° 观察到 Mn_2O_3 的衍射峰 (PDF#71-0635), 在 $28.7^\circ, 56.6^\circ$ 和 72.2° 观察到 MnO_2 的衍射峰 (PDF#82-2169), 表明催化剂同时存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 有利于化学吸附氧的形成, 促进甲苯催化^[19-20]。对于 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 $27.3^\circ, 34.4^\circ, 51.6^\circ, 57.3^\circ$ 和 59.1° 处观察到衍射峰归属于具有立方萤石结构的 CeO_2 (JCPDS PDF # 44-1001), CeO_2 具有较强的储放氧能力, 与 Mn^{3+} 共同作用可促进甲苯氧化还原反应进程^[21]。

图 4 (a) 表明, Mn-Ce 催化剂均表现出 IV 型吸脱附曲线和 H3 型滞后环, 并且在相对压力为 0.6~0.7 的 (P/P_0) 处闭合, 为介孔材料^[22-23], 其比表面积、孔容和孔径分别在 $140\sim161 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.49\sim0.61 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.5\sim10.9 \text{ nm}$ (表 2)。图 4 (b) 表明, Mn-Ce 催化剂的孔径主要分布在 50 nm 以下, 处于

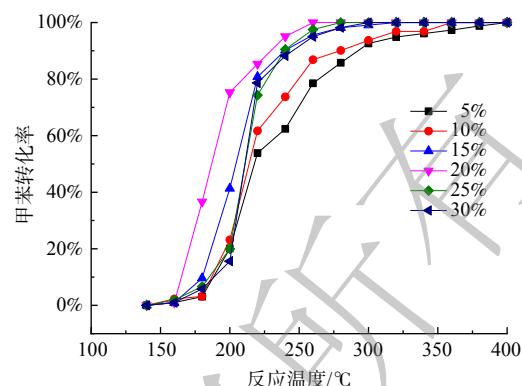


图 2 活性组分含量对催化剂催化氧化甲苯活性影响
Fig. 2 Effect of active components content on the catalytic performance of toluene oxidation

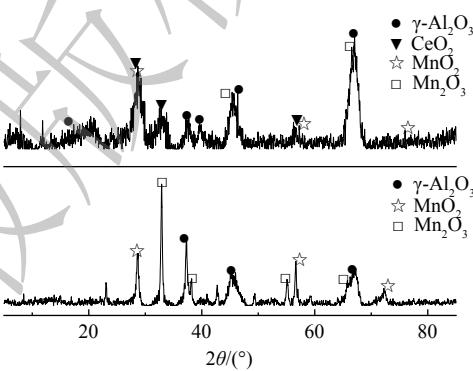
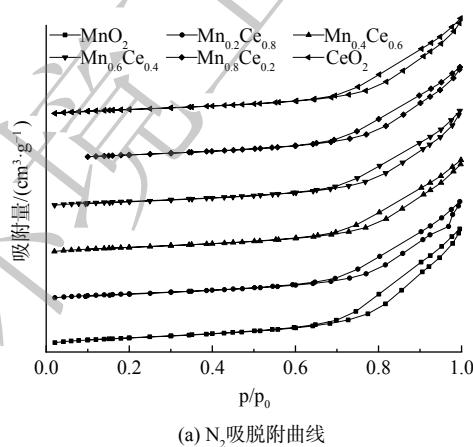


图 3 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ XRD 曲线
Fig. 3 XRD curves of $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



(a) N_2 吸脱附曲线

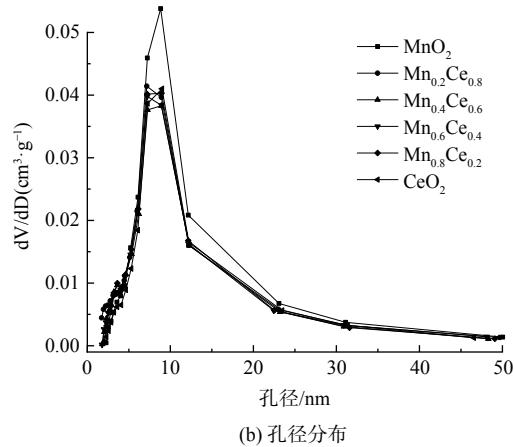


图 4 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 BET 测试图

Fig. 4 BET test diagram of $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

表2 催化剂织构性质和元素组成
Table 2 Textural and structural properties and chemical composition of catalyst

催化剂	孔道结构参数			表面元素摩尔比		
	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	O _{ads} /O _{latt}
MnO ₂	151.43	0.61	10.9	0.49	—	0.55
Mn _{0.6} Ce _{0.4}	146.68	0.49	10.5	0.39	2.32	1.74

介孔范围,以6~10nm的孔为主,这表明Ce的添加会在一定程度上降低催化剂的比表面积和,但孔径变化较小^[24-25]。

图5为MnO₂/γ-Al₂O₃和Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂的TEM图。添加Ce后,MnO_x颗粒粒径有所降低,在Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂的HRTEM图(图5(f))上出MnO₂(110)晶面外,还观察到Mn₂O₃的(222)晶面与CeO₂的(004)晶面,其晶格间距分别为0.40 nm、0.27 nm和0.26 nm,与XRD测试结果相符。这表明Mn和Ce元素成功负载到γ-Al₂O₃载体上,且负载Ce后,MnO_x暴露出更多的Mn³⁺。Mn³⁺的存在促进化学吸附氧的形成,进而促进Mn³⁺向Mn⁴⁺的转化,提高催化剂对甲苯的催化氧化性能^[26-27]。

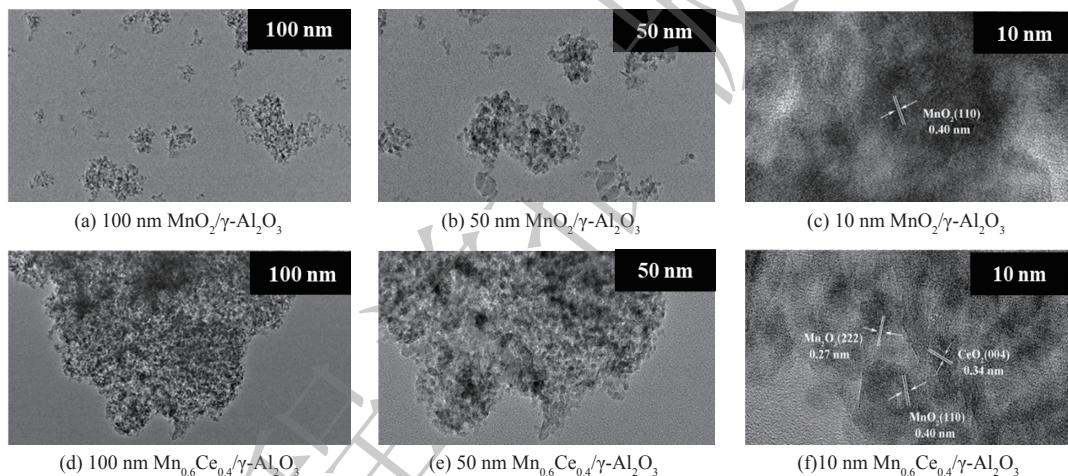


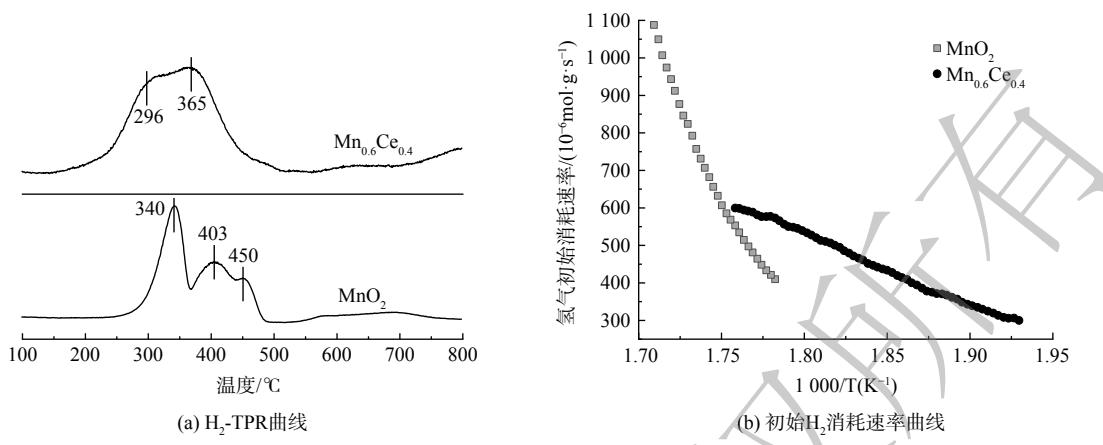
图5 MnO₂/γ-Al₂O₃催化剂和Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂的TEM图

Fig. 5 TEM images of MnO₂/γ-Al₂O₃ and Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃

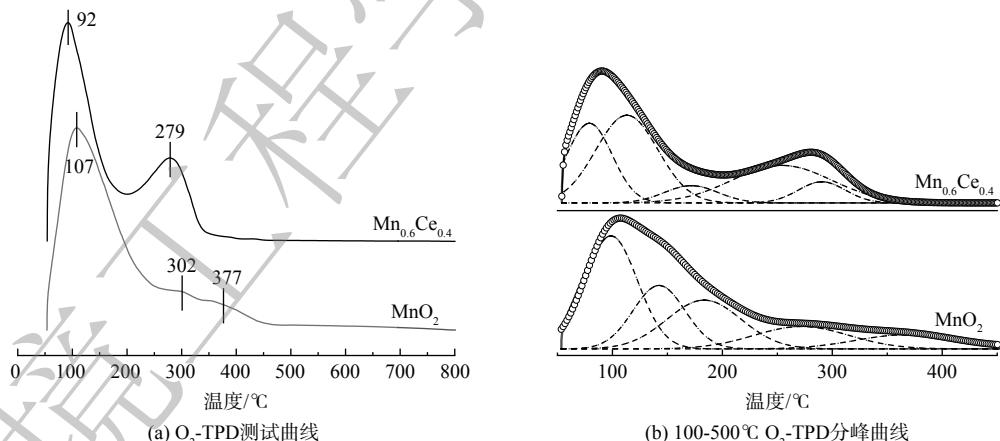
2.2.2 氧化还原性能分析

图6为MnO₂/γ-Al₂O₃和Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂的H₂-TPR曲线图。图6(a)表明出,MnO₂/γ-Al₂O₃催化剂在340 °C,403 °C和450 °C处出现3个还原峰,分别对应Mn⁴⁺向Mn³⁺^[28]、Mn³⁺向Mn²⁺^[6]和Mn²⁺向Mn⁰^[29]的还原及表面化学吸附氧的移除。Mn_{0.6}Ce_{0.4}/γ-Al₂O₃催化剂在296 °C和365 °C处出现一个强且宽的峰,还原峰向低温区偏移近50 °C。这表明Ce与Mn之间可能存在较强的金属间相互作用^[30-31],得益于CeO₂的存在为催化剂表面引入了更多的氧空位,有利于化学吸附氧的形成,并增强了催化剂表面氧的析出,进而促进Mn³⁺向Mn⁴⁺的转化,加强了催化剂催化氧化甲苯性能^[32-33]。为了更好地比较样品的低温还原性,计算了初始H₂消耗速率^[34-35],结果如图6(b)所示。与不含CeO₂的催化剂相比,Mn-Ce催化剂具有更强的低温还原性。将具有萤石结构的CeO₂负载到MnO₂/γ-Al₂O₃催化剂体系中,不仅由于Ce³⁺的存在而产生了许多表面氧空位,而且还诱导了MnO₂和CeO₂之间的相互作用^[36],使得与MnO₂相邻的Ce-O键更容易断裂^[37],激活了CeO₂的表面氧和晶格氧,促进了氧空位的形成,并增强了表面氧的吸附^[38]。此外,催化剂的表面反应速率和催化活性也得到了提高。

采用O₂-TPD技术对Mn-Ce催化剂进行表面氧物种分析,结果如图7(a)所示。2种催化剂在100 °C

图 6 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 测试Fig. 6 $\text{H}_2\text{-TPR}$ test of $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

左右出现均出现1个强峰,这主要是物理吸附氧的脱附造成的^[39]。100 °C后, MnO_2 的脱附峰强度缓慢下降,至302 °C和377 °C时出现2个较弱氧脱附峰;而 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$ 的脱附氧在200 °C后开始增高,并在279 °C出现氧的脱附峰。这表明Ce的引入提高了催化剂表面化学吸附氧的含量^[40-41],且 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$ 的氧脱附量($35.62 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)大于 MnO_2 的氧脱附量($27.93 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),如表3所示。这表明Ce的引入提高了催化剂表面化学吸附氧含量,促进了氧的吸附与析出。由于VOCs催化反应多发生于500 °C之前,因此对 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 曲线进行峰峰拟合分析,如图7(b)所示。在200~300 °C内 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$ 有3个拟合峰,而 MnO_2 只有1个相对较弱的拟合峰,再一次证明了 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$ 催化剂由于表面具有更多的化学吸附氧,且活性氧在较低温度下即可与析出参与催化反应,甲苯催化活性远高于 MnO_2 催化剂,这与实验结果相吻合。

图 7 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 测试结果Fig. 7 $\text{O}_2\text{-TPD}$ profiles for $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表3 催化剂活性、 H_2 消耗量和 O_2 脱附量Table 3 Reaction activity, H_2 consumption and O_2 desorption

催化剂	反应温度 / (°C)			氢气消耗量/(mmol·g ⁻¹)			氧气脱附量/(mmol·g ⁻¹)
	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	峰1+峰2	峰3+峰4	总量	
MnO_2	186	210	260	0.32	0.19	0.52	27.93
$\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$	162	180	220	1.12	1.61	2.73	35.62

2.2.3 表面元素组成及化学态分析

图8为 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种催化剂的Mn 2p、O 1s和Ce 3d的XPS光谱。图8(a)为Mn 2p的XPS测试谱图,结合能位于644.9 eV和655.4 eV归属于 Mn^{4+} 物种,结合能位于642.1 eV和653.5 eV归属于 Mn^{3+} 物种。这表明催化剂表面存在多种氧化态的 MnO_x 物种,在添加Ce元素后,Mn 2p的结合能发生明显的正向偏移。这是由于 CeO_2 具有较强的储氧能力,因此会吸引与之相邻的 Mn_2O_3 中的晶格氧,造成 Mn^{3+} 失去带负电的氧原子造成Mn 2p结合能正向偏移。这表明催化剂更容易释放电子,不但有利于表面氧物种的吸附与释放,更能促进甲苯分子氧化^[17,42]。如表2所示, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 摩尔比分别为0.49和0.39。这表明催化剂表面形成更多 Mn^{3+} 物种,有利于催化剂表面氧空穴的形成^[43-44],这与其他表征结果相吻合。如图8(b)所示,在530.6 eV处的特征峰属于表面晶格氧(O_{latt}),另一个在531.4 eV处的特征峰则可归因于表面吸附氧种类(O_{ads})的贡献^[12,45-46]。 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ (摩尔比)分别为0.55和1.74(如表2所示)。这表明负载Ce后催化剂表面产生更多的吸附氧,有利于活性氧物种(O^{2-} , O_2^{2-} 或 O^- 等)从 CeO_2 附近向 MnO_x 活性位点附近转移,提高催化剂活性^[27,47],这从H₂-TPR结果已得到印证。催化剂 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的Ce 3d轨道XPS测试光谱如图8(c)所示。前4个分别位于882.5 eV(U1),885.9 eV(U2),889.1 eV(U3)和898.4 eV(U4)的峰可归属于Ce 3d_{5/2}轨道特征峰,而后4个位于901.1 eV(V1),903.7 eV(V2),907.2 eV(V3)和916.9 eV(V4)的峰则可归属于Ce 3d_{3/2}轨道特征峰^[48-50]。此外,Ce 3d光谱中885.9 eV(U2)和901.1 eV(V1)处特征峰归因于 Ce^{3+} 物种的贡献,其他特征峰则归因于 Ce^{4+} 物种的贡献^[8,51],其表面 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (摩尔比)为2.32。正是由于 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 同时存在,提高了催化剂表面吸附氧及氧空位含量,强化了催化剂催化活性,从而提高了甲苯转化率。

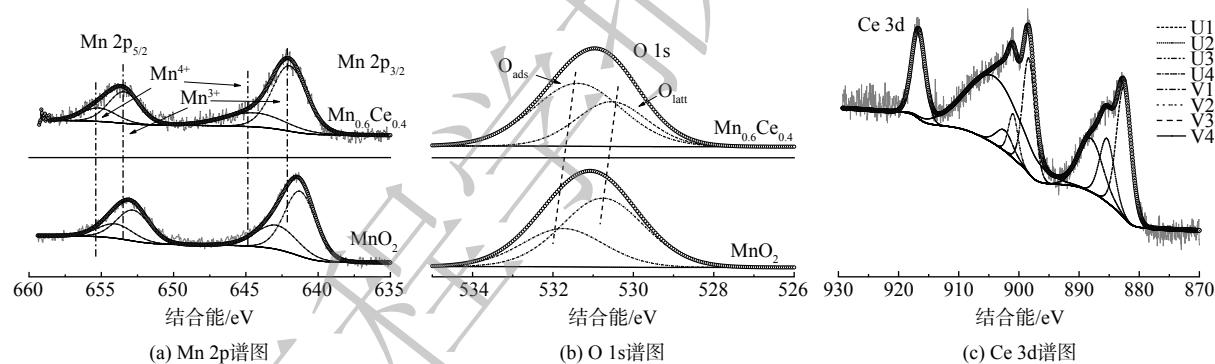


图8 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3 结论

1)通过浸渍在 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上负载 CeO_2 可有效地提高催化剂对甲苯的催化活性。特别是在低温区域,与单一金属氧化物催化剂 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,双金属氧化物催化剂 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 T_{10} 和 T_{90} 分别降低20 °C和40 °C。2) CeO_2 添加到 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后,催化剂孔道结构未发生显著变化,保持介孔结构不变,而催化剂表面存在的 Ce^{3+} ,增加了催化剂表面活性氧物种和氧空位数量,在 Ce^{3+} 向 Ce^{4+} 的转化过程中,为 O_2 和 MnO_2 提供了电子。这不仅加速了活性氧物种的形成,而且加速了 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 的转化,促进了甲苯分子的吸附与活化反应,最终提高了甲苯催化氧化反应活性。

参 考 文 献

- [1] GAO G Q, LIAO Y, LI W W, et al. Active surface RuO species originating from size-driving self-dispersion process for toluene catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136127.
- [2] IAMAIL A, LI M Y, ZAHID M, et al. Effect of strong interaction between Co and Ce oxides in $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ oxides on its catalytic

- oxidation of toluene[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 502: 111356.
- [3] WANG J, WANG P, YOSHIDA A, et al. Mn-Co oxide decorated on Cu nanowires as efficient catalysts for catalytic oxidation of toluene[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2020, 3: 36-45.
- [4] LIN Y, SUN J, LI S J, et al. An Efficient Pt/Ce_yCo_{1-y}O_x Composite Metal Oxide for Catalytic Oxidation of Toluene[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(11): 3206-3213.
- [5] ZHANG X J, ZHAO J G, SONG Z X, et al. Cooperative Effect of the Ce-Co-Ox for the Catalytic Oxidation of Toluene[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4: 8902-8909.
- [6] LI Y F, XIAO L J, LIU F Y, et al. Core-shell structure Ag@Pd nanoparticles supported on layered MnO₂ substrate as toluene oxidation catalyst[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21: 28.
- [7] REN S D, LIANG W J, LI Q L, et al. Effect of Pd/Ce loading on the performance of Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts for toluene abatement[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126382.
- [8] HOU Z Y, ZHOU X Y, LIN T, et al. The promotion effect of tungsten on monolith Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ catalysts for the catalytic oxidation of toluene[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 5719-5726.
- [9] 梁文俊, 朱玉雪, 石秀娟, 等. Ce掺杂对Ru/TiO₂催化氯苯性能的影响[J]. 化工学报, 2020, 71(8): 3585-3593.
- [10] 彭新宇, 刘丽君, 沈伯雄, 等. M-ZSM-5(M=Cu、Mn、Fe、Ce、Ti)催化氧化甲苯性能研究[J]. 燃料化学学报, 2023, 51(6): 1-11.
- [11] LYU Y, LI C, DU X Y, et al. Catalytic oxidation of toluene over MnO₂ catalysts with different Mn(II) precursors and the study of reaction pathway[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116610.
- [12] YANG X Q, YU X L, LIN M Y, et al. Enhancement effect of acid treatment on Mn₂O₃ catalyst for toluene oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 254-261.
- [13] LI X L, NIU Y F, ZHANG C W, et al. Catalytic combustion of toluene over broccoli-shaped Ce_yMn₃O_x solid solution[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(19): 4223-4236.
- [14] 杨玉玲, 周家斌, 张天磊, 等. CeMn氧化物催化剂的制备及其对甲苯的催化降解性能[J]. 化工环保, 2021, 41(2): 223-228.
- [15] LUO Y J, LIN D F, ZHENG Y B, et al. MnO₂ nanoparticles encapsulated in spheres of Ce-Mn solid solution: Efficient catalyst and good water tolerance for low-temperature toluene oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144481.
- [16] GENG L L, CHEN B B, YANG J H, et al. Synergistic effect between Mn and Ce for active and stable catalytic wet air oxidation of phenol over MnCeO_x[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2020, 604: 117774.
- [17] SHU Y, XU Y, HUANG H, et al. Catalytic oxidation of VOCs over Mn/TiO₂/activated carbon under 185nm VUV irradiation[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 550-558.
- [18] LI N, CHENG J, XING X, et al. Hydrotalcite-derived Pd/Co₃Mn_xAl_{1-x}O mixed oxides as efficient catalysts for complete oxidation of toluene[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 382-388.
- [19] YAOSI M, YANG C H, LI X, et al. Clean synthesis of RGO/Mn₃O₄ nanocomposite with well-dispersed Pd nanoparticles as a high-performance catalyst for hydroquinone oxidation[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2019, 552: 72-83.
- [20] ZHENG Y, ZHOU J, ZENG X, et al. Template and interfacial reaction engaged synthesis of CeMnO_x hollow nanospheres and their performance for toluene oxidation[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(40): 25898-25905.
- [21] HUANG Z Z, ZHAO J, SONG Z, et al. Controllable construction of Ce-Mn-O_x with tunable oxygen vacancies and active species for toluene catalytic combustion[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, e5958.
- [22] PEI J, PENG B, LIN H, et al. Single-Atom Ru on Al₂O₃ for highly active and selective 1, 2-Dichloroethane catalytic degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(45): 53683-53690.
- [23] WANG T, YANG S, SUN K, et al. Preparation of Pt/beta zeolite-Al₂O₃/cordierite monolith for automobile exhaust purification[J]. *Ceramics International*, 2011, 37: 621-626.
- [24] ZHANG C, CHU W, CHEN F, et al. Effects of cerium precursors on surface properties of mesoporous CeMnO catalysts for toluene combustion[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(1): 6.
- [25] XIAO M, YANG X, PENG Y, et al. Confining shell-sandwiched Ag clusters in MnO₂-CeO₂ hollow spheres to boost activity and stability of toluene combustion[J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 7042-7051.
- [26] TIAN M, JIANG Z, CHEN C, et al. Engineering Ru/MnCo₃O_x for 1, 2-Dichloroethane benign destruction by strengthening C-Cl cleavage and chlorine desorption: Decisive role of H₂O and reaction mechanism[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(15): 8776-8792.
- [27] LIU H, LI X, DAI Q, et al. Catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds over Mn-Ti composite oxides catalysts: Elucidating the influence of surface acidity[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 282: 119377.
- [28] ZHANG C, HUANG H, LI G, et al. Zeolitic acidity as a promoter for the catalytic oxidation of toluene over MnO/HZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 374-381.
- [29] XIAO J, WANG M, WANG Y, et al. Rational design of Bimetal Mn-Ce nanosheets anchored on porous nano-sized ZSM-5 zeolite for adsorption-enhanced catalytic oxidation of toluene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(50): 18382-18389.
- [30] CHEN J, CHEN X, CHEN X, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x-based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 224: 825-835.
- [31] WAN J, TAO F, SHI Y, et al. Designed preparation of nano rod shaped CeO₂-MnO catalysts with different Ce/Mn ratios and its highly efficient catalytic performance for chlorobenzene complete oxidation: New insights into structure -activity correlations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133788.
- [32] 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.
- [33] CAO L, HUANG X, FENG Y. Preparation of CuMnOx Composite Oxide Catalyst Doped with CeO₂ and Its Catalytic Performance for Toluene[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology*. (Natural Science Edition), 2010, 42(5): 729-733.
- [34] DAI H, BELL A T, IGLESIAS E. Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221: 491-499.
- [35] XUE L, ZHANG C, HE H, et al. Catalytic decomposition of N₂O over CeO₂ promoted Co₃O₄ spinel catalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2007, 75: 167-174.
- [36] 李安明, 卫广程, 郝乔慧, 等. Mn含量对CeO₂-ZrO₂-MnO_x氧化剂甲苯氧化净化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(2): 231-239.
- [37] CAO Y, ZHANG C, XU D, et al. Low-temperature oxidation of toluene over MnO_x-CeO₂ nanorod composites with high sinter resistance: Dual effect of synergistic interaction on hydrocarbon adsorption and oxygen activation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(38): 15273-15286.
- [38] VAYSSILOV G N, LYKHACH Y, MIGANI A, et al. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 310-315.
- [39] AZALIM S, FRANCO M, BRAHMI R, et al. Removal of oxygenated

- volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1/2/3): 422-427.
- [40] 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.
- [41] ZHANG X J, ZHAO J G, SONG Z X, et al. The catalytic oxidation performance of toluene over the Ce-Mn-O_x catalysts: Effect of synthetic routes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 562: 170-181.
- [42] ZHOU C X, ZHANG H L, ZHANG Z, et al. Improved reactivity for toluene oxidation on MnO_x/CeO₂-ZrO₂ catalyst by the synthesis of cubic-tetragonal interfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148188.
- [43] YE Z P, GIRAUDON J M, DE GEYTER N, et al. The design of MnO_x based catalyst in post-plasma catalysis configuration for toluene abatement[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 91.
- [44] LI L, ZHANG C Y, YAN J L, et al. Distinctive Bimetallic Oxides for Enhanced Catalytic Toluene Combustion: Insights into the Tunable Fabrication of Mn-Ce Hollow Structure[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(10): 2872-2879.
- [45] PENG Y X, ZHANG L, JIANG Y W, et al. Fe-ZSM-5 supported palladium nanoparticles as an efficient catalyst for toluene abatement[J]. *Catalysis Today*, 2019, 332: 195-200.
- [46] WU M D, CHEN S Y, SOOMRO A, et al. Investigation of synergistic effects and high performance of La-Co composite oxides for toluene catalytic oxidation at low temperature[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 12123-12135.
- [47] YANG M, SHEN G L, WANG Q, et al. Roles of oxygen vacancies of CeO₂ and Mn-Doped CeO₂ with the same morphology in benzene catalytic oxidation[J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 15.
- [48] FENG Z T, ZHANG M Y, REN Q M, et al. Design of 3-dimensionally self-assembled CeO₂ hierarchical nanosphere as high efficiency catalysts for toluene oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 18-25.
- [49] PENG R S, LI S J, SUN X B, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 462-470.
- [50] SHE W, QI T Q, CUI M X, et al. High Catalytic Performance of a CeO₂-Supported Ni Catalyst for Hydrogenation of Nitroarenes, Fabricated via Coordination-Assisted Strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17): 14698-14707.
- [51] LIU W, WANG S N, CUI R Y, et al. Enhancement of catalytic combustion of toluene over CuMnO_x hollow spheres prepared by oxidation method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111370.

(责任编辑:靳炜)

Catalytic oxidation of toluene over Mn-Ce composite metal oxide catalyst

REN Sida^{1,2,3}, PAN Wen^{1,2}, LIANG Wenjun^{3,*}, YAN He¹, ZHAO Jin¹, LI Jinsong^{1,2}

1. Research Institute of Technology of Shougang Group Co., Ltd., Beijing 100043, China; 2. Beijing key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron & steel Production Technology, Beijing 100043, China; 3. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

*Corresponding author, E-mail: liangwenj1978@hotmail.com

Abstract A series of Mn-Ce/γ-Al₂O₃ catalysts were prepared by the method of equal volume impregnation, and the effect of different CeO₂ loading on the catalytic oxidation performance of MnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts was investigated. The specific surface area, surface morphology and oxidation-reduction performance of the catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption curve, TEM, H₂-TPR, XPS and O₂-TPD. The results showed that CeO₂ loading reduced the specific surface area of MnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts to some extent, and the catalysts still maintained mesoporous structure. The presence of CeO₂ increased the chemical adsorption oxygen content on the surface of the catalyst, and its good oxygen storage capacity promoted the transformation of Mn³⁺ to Mn⁴⁺. There was a strong synergistic effect between Mn and Ce, and the CeO₂ adjacent to MnO_x was more likely to break the Ce-O bond to release active oxygen and accelerate the oxidation-reduction process. Compared with MnO₂/γ-Al₂O₃ catalyst, T₁₀ and T₉₀ of Mn0.6Ce0.4/γ-Al₂O₃ catalyst reduced 20 and 40 °C, respectively.

Keywords catalytic oxidation; MnO₂; CeO₂; toluene; synergistic effect