

Mn_xCo_y/ATP 催化剂的制备及其 催化氧化对二甲苯性能研究

梁黎明¹, 孟杰², 刘经纬², 吴凤芹¹, 姚超^{1*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 江苏南京 210048)

摘要:以提纯后的凹凸棒土为载体, 采用超声浸渍法在其表面负载锰钴氧化物, 制备锰、钴质量比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1 和 5:1 的 Mn_xCo_y/ATP 催化剂, 利用 XRD、SEM、TEM、H₂-TPR 等对催化剂物化性质进行表征, 考察了催化剂对二甲苯的催化氧化性能的影响。结果表明, 当锰、钴质量比为 1:1、空速为 10 000 h⁻¹、对二甲苯质量浓度为 4 000 mg/m³ 时, 8% Mn₁Co₁/ATP 催化剂的催化氧化性能最高, 其 T₁₀ = 195℃、T₅₀ = 268℃、T₉₀ = 345℃。

关键词:凹凸棒土; 锰钴氧化物; 催化氧化; 对二甲苯

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0151-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.030

Preparation of Mn_xCo_y/ATP catalysts and study on their catalytic performance for oxidation of para-xylene

LIANG Li-ming¹, MENG Jie², LIU Jing-wei², WU Feng-qin¹, YAO Chao^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Nanjing Research Institute, Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: Taking the purified attapulgite clay (ATP) as the support, Mn_xCo_y/ATP catalysts with different ratios of manganese and cobalt are prepared by means of ultrasonic impregnation method. Structure and property of the catalysts are characterized through XRD, SEM, TEM and H₂-TPR. The performance of the catalysts in oxidation of para-xylene is investigated. It is shown that the 8% Mn₁Co₁/ATP catalyst exhibits the best performance when the mass ratio of manganese to cobalt is 1:1, the concentrations of para-xylene is 4 000 mg·m⁻³, and the space velocity is 10 000 h⁻¹. The 8% Mn₁Co₁/ATP can reduce T₁₀, T₅₀, and T₉₀ of para-xylene to 195℃, 268℃, and 345℃, respectively.

Key words: attapulgite; manganese cobalt oxides; catalytic oxidation; para-xylene

挥发性有机化合物 (VOCs) 作为工业废气中重要的组成部分, 对环境和人类健康造成严重危害^[1-3], 对二甲苯是工业尾气中常见的排放物之一, 吸入过量的对二甲苯对人体神经系统、中枢系统会造成严重的破坏。

常见的 VOCs 治理技术包括吸附、吸收、冷凝、膜分离、光催化、生物降解、直接燃烧、催化氧化等^[4-6]。其中, 催化氧化法是在催化剂存在的条件下, 以较低的温度将 VOCs 完全转化为二氧化碳和水的废气治理技术, 是目前应用较广、治理效果较好的废气治理方法^[7]。催化氧化技术的核心催化剂一般由载体、活性组分和催化剂助剂三部分组成^[8-10], 其中, 活性组分直接影响催化剂催化氧化性能, 优良的载体可以提升活性组分分散性, 提高催化

剂的催化氧化效率、抗烧结能力以及水热稳定性^[11-12]。Cai 等^[13]通过共沉淀法制备了一系列 Co/Mn 纳米尖晶石结构催化剂, 用于催化氧化脱除 1,2-二氯苯。研究发现, Co 与 Mn 摩尔比为 9 时催化剂活性最高, 空速 15 000 h⁻¹ 下 T₉₀ 为 347℃。Assebban 等^[14]通过化学气相沉积 (CVD) 法成功将 Co₃O₄ 沉积在天然白土蜂窝整体式催化剂表面, 并研究了其对乙炔和丙烯的催化氧化性能。研究发现, 与堇青石相比, 以天然白土为载体, 催化剂催化氧化活性更高。催化氧化乙炔和丙烯的 T₉₀ 分别为 306℃ 和 339℃。

天然矿物材料具有独特的晶体结构、较大的比表面积, 是催化氧化催化剂的优良载体, 同时非贵金属因其价格较低、抗中毒性能优异, 越来越受到科研

收稿日期: 2021-09-14; 修回日期: 2022-07-07

基金项目: 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室自主研究课题 (ZZZD201803); 江苏省重点研发计划 (BE2018649)

作者简介: 梁黎明 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事吸附和催化材料的研究, 1422570030@qq.com; 姚超 (1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型化工吸附、催化材料和纳米矿物材料的研究, 通讯联系人, yaochao420@163.com。

人员的关注^[15]。基于此,以天然矿物为载体、非贵金属元素为活性组分,构建价格低廉、催化性能优异的催化氧化催化剂逐渐成为研究的热点。凹凸棒土又称坡缕石、坡缕缟石,是一种层链状含水富镁铝的硅酸盐天然多孔矿物^[16],具有较高的比表面积以及特殊的纳米棒状结构,表现出良好的胶体性能和粘结性能,是催化氧化催化剂的优良载体。钴、锰氧化物作为常见的非贵金属氧化物,具有多变的晶体结构、价态以及突出的氧化还原性能,在催化领域应用广泛^[17-18]。

笔者选用凹凸棒土为载体,通过超声浸渍法合成了一系列锰钴负载型催化剂,利用 XRD、SEM、TEM、 H_2 -TPR 等对催化剂物化性质进行了表征,考察了催化剂对二甲苯的催化氧化性能及锰、钴负载量对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 原料

凹凸棒土黏土(简写 ATP)、 TiO_2 ,江苏盱眙江苏纳欧新材料有限公司生产; Al_2O_3 ,浙江温州精晶氧化铝有限公司生产;硝酸锰溶液(质量分数为 50%)、六水硝酸钴、对二甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将硝酸锰和硝酸钴按不同质量比溶于 100 mL 去离子水中,加入 10 g 纯化后的凹凸棒土黏土,超声 30 min 后将溶液置于 90℃ 下搅拌至形成溶胶。随后,置于 110℃ 烘箱中干燥 12 h,将干燥后的样品置于马弗炉中,在 550℃ (升温速率 3℃/min)、空气气氛下煅烧 3 h,得到所需的催化剂 $X\% Mn_xCo_y/ATP$,其中 $X\%$ 为元素总负载量; $x:y$ 为锰、钴元素的质量比。

1.3 催化剂的表征

利用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer,日本岛津公司生产,D/max 2500 PC)分析催化剂的晶体结构。利用场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope SUPRA55,德国 Zeiss 生产;Hitachi S4800,日本日立生产)观察催化剂的微观形貌。利用日本 JEOL 公司生产的 JEOL-794 型透射电子显微镜观察催化剂的微观结构。利用日本 MicrotracBEL 公司生产的 TP-5080 型化学气体吸附仪对催化剂的还原性能进行测试。

1.4 催化剂的活性测试

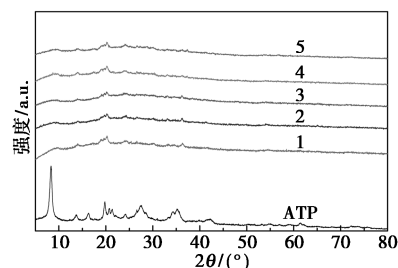
对二甲苯催化氧化活性评价在固定床反应器上

进行,将 1 g 催化剂(40~60 目)和 5 g 石英砂(40~60 目)混合均匀,置于石英管(内径 26 mm)中,以石英棉为衬垫防止催化剂滑落。催化剂的反应温度由位于反应器中段的 K 型热电偶测量。对二甲苯由高纯空气常温鼓泡产生,高纯空气为载气,通过调节鼓泡气体和载气的流量来控制对二甲苯质量浓度和空速,对二甲苯质量浓度为 4 000 mg/m^3 、空速为 10 000 h^{-1} 。通过 Agilent 7890A 气相色谱仪在线分析产物有机物浓度。以对二甲苯转化 10%、50% 和 99% 所对应的温度(T_{10} 、 T_{50} 和 T_{99})评价催化剂的催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯化 ATP 和所制催化剂样品的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在 $2\theta = 8.4^\circ$ 处出现 1 个高强度的衍射峰,对应 ATP 的(110)晶面,说明凹凸棒土结晶度较好。在 2θ 为 13.82、20.81、26.34° 处出现较强的衍射峰,归属于 ATP 的(200)、(121)、(130)晶面。XRD 谱图中均未观察到锰钴氧化物的明显衍射峰,表明锰钴氧化物较好地分散于 ATP 表面。

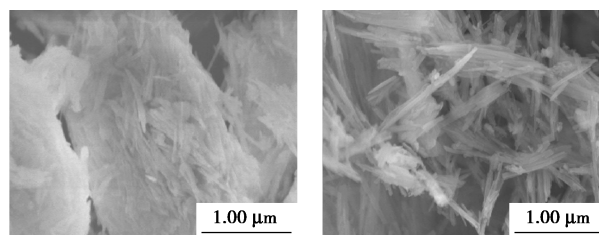


1—ATP;2—8% Mn_1Co_1/ATP ;3—8% Mn_2Co_1/ATP ;
4—8% Mn_3Co_1/ATP ;5—8% Mn_4Co_1/ATP ;6—8% Mn_5Co_1/ATP

图 1 ATP 和 8% Mn_xCo_y/ATP 的 XRD 图

2.2 SEM 分析

ATP 和 8% Mn_1Co_1/ATP 的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,未负载的 ATP 呈短棒状形貌,无序堆叠成团块状结构,分散度较差。由



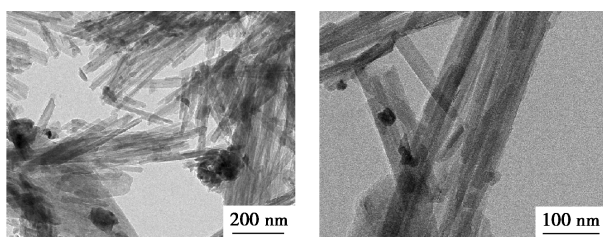
(a) ATP (b) 8% Mn_1Co_1/ATP

图 2 ATP 和 8% Mn_1Co_1/ATP 的 SEM 图

2(b)中可以看出,随着锰钴复合氧化物的成功负载,ATP的短棒状结构未被破坏,锰钴氧化物均匀地分布在ATP表面,同时,团块状结构消失,说明分散度有较大提升。

2.3 TEM分析

催化剂8% Mn_1Co_1/ATP 的TEM图如图3所示。由图3中可以看出,短棒状凹凸棒土上分散着许多锰钴氧化物颗粒,呈不规则的颗粒状,有一定的团聚现象,氧化物颗粒整体上分散度较好。由图3(b)中可以看出,部分棒状凹凸棒土结构表面未负载氧化物颗粒。



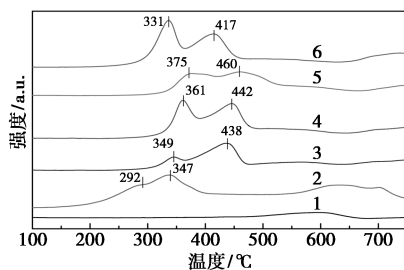
(a) 200 nm的TEM图

(b) 100 nm的TEM图

图3 催化剂8% Mn_1Co_1/ATP 的TEM图

2.4 H_2 程序升温还原(H_2-TPR)

凹凸棒土和不同负载比例催化剂的 H_2-TPR 图谱如图4所示。由图4中可以看出,ATP中没有明显的特征峰,说明其几乎没有还原性。 Mn_xCo_y/ATP 催化剂在300~400℃出现的峰归属于 $Mn_xCo_yO_4$ 被还原成 Mn_2O_3 和 Co_3O_4 ^[19];在400~500℃出现的峰归属于 Co_3O_4 和 Mn_2O_3 被还原为 CoO 和 MnO ^[20]。当锰、钴元素质量比为1:1时,样品的还原温度分别为292℃和347℃,相对于其他锰、钴元素质量比催化剂的还原峰温度明显降低^[21],还原性能最佳。



1—ATP; 2—8% Mn_1Co_1/ATP ; 3—8% Mn_2Co_1/ATP ;

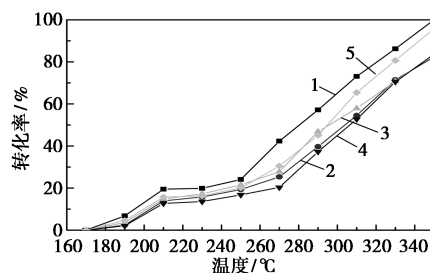
4—8% Mn_3Co_1/ATP ; 5—8% Mn_4Co_1/ATP ; 6—8% Mn_5Co_1/ATP

图4 ATP和8% Mn_xCo_y/ATP 的 H_2-TPR 图

2.5 催化剂的评价

以对二甲苯质量浓度为4000 mg/m^3 的废气为评价对象,在空速为10000 h^{-1} 时,考察活性组分负载比例对催化剂催化活性的影响,结果如图5所示,

催化剂的 T_{10} (起燃温度)、 T_{50} (半完全转化温度)和 T_{99} (完全转化温度)如表1所示。从图5、表1中可以看出,催化剂对二甲苯催化氧化均具有较好的活性,这是由于锰钴氧化物能够较好地分散在凹凸棒土载体上,不同锰、钴元素质量比催化剂的活性为:8% $Mn_1Co_1/ATP > 8\% Mn_5Co_1/ATP > 8\% Mn_3Co_1/ATP > 8\% Mn_4Co_1/ATP > 8\% Mn_2Co_1/ATP$,其中8% Mn_1Co_1/ATP 表现出最佳的催化氧化性能, $T_{10} = 195^\circ C$ 、 $T_{50} = 268^\circ C$ 、 $T_{99} = 345^\circ C$ 。



1—8% Mn_1Co_1/ATP ; 2—8% Mn_2Co_1/ATP ;

3—8% Mn_3Co_1/ATP ; 4—8% Mn_4Co_1/ATP ; 5—8% Mn_5Co_1/ATP

图5 不同负载比对催化剂活性的影响

表1 不同负载比催化剂的 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{99}

催化剂	$T_{10}/^\circ C$	$T_{50}/^\circ C$	$T_{99}/^\circ C$
8% Mn_4Co_1/ATP	203	307	>350
8% Mn_2Co_1/ATP	201	303	>350
8% Mn_3Co_1/ATP	203	298	>350
8% Mn_5Co_1/ATP	199	295	>350
8% Mn_1Co_1/ATP	195	268	345

3 结论

以提纯后的凹凸棒土为载体,采用超声浸渍法在其表面负载锰钴复合氧化物,制备出不同锰钴比例的8% Mn_xCo_y/ATP 催化剂,利用XRD、SEM、TEM、 H_2-TPR 等对催化剂的形貌结构、氧化还原性能等物化性质进行了表征。同时以对二甲苯为气氛进行催化氧化脱除实验,考察了锰钴负载比例对催化剂催化氧化性能的影响。结果表明,锰钴氧化物能够较分散地负载在凹凸棒土表面,同时催化剂保留了凹凸棒土的短棒状形貌,当锰、钴元素质量比为1:1时,8% Mn_1Co_1/ATP 催化剂的还原温度分别为292℃和347℃,还原性能最佳。在空速为10000 h^{-1} 、对二甲苯质量浓度为4000 mg/m^3 条件下,8% Mn_1Co_1/ATP 催化剂催化氧化性能最高,其 $T_{10} = 195^\circ C$ 、 $T_{50} = 268^\circ C$ 、 $T_{99} = 345^\circ C$ 。

参考文献

- [1] 潘静, 颜萍. 锰基复合金属氧化物催化氧化 VOCs 的研究进展 [J]. 四川化工, 2018, 21(3): 20-22.
- [2] 周晓东, 杨堯尧, 张龙, 等. CoMnO_x/ZSM-5 催化剂制备及其甲苯催化氧化性能 [J]. 工业催化, 2020, 259(4): 100-107.
- [3] 武宁, 杨忠凯, 李玉, 等. 挥发性有机物治理技术研究进展 [J]. 现代化工, 2020, (2): 17-22.
- [4] 刘照, 程丽军, 胡鑫, 等. 钴基催化剂催化燃烧 VOCs 的研究进展 [J]. 现代化工, 2020, (7): 36-39.
- [5] Tian Z Y, Ngamou P, Vannier V, *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 117-118: 125-134.
- [6] Zhang X L, Ye J H, Yuan, *et al.* Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzeneoxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 566: 104-112.
- [7] Hu J, Li W B, Liu R F. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs [J]. Catalysis Today, 2018, 347: 147-153.
- [8] 宋磊. 负载型凹凸棒土催化剂催化氧化挥发性有机污染物 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [9] Mo S, Li S, Li W, *et al.* Excellent low temperature performance for total benzene oxidation over mesoporous CoMnAl composited oxides from hydrotalcites [J]. Journal of Materials Chemistry, A, 2016, 4(21): 8113-8122.
- [10] Zhao Q, Zheng Y, Song C, *et al.* Novel monolithic catalysts derived from insituedeoration of Co₃O₄ and hierarchical Co₃O₄@ MnO_x on Ni foam for VOC oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 265: 118552.
- [11] Guo Y L, Wen M C, Li G Y, *et al.* Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447.
- [12] Li Q, Odoom-Wubah T, Zhou Y, *et al.* Coral-like CoMnO_x as a highly active catalyst for benzene catalytic oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 2882-2890.
- [13] Cai Ting, Huang Hao, Deng Wei, *et al.* Catalytic combustion of 1, 2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts [J]. Appl Catal, B, 2015, 166: 393-405.
- [14] Assebban M, Tian Zhenyu, El Kasmi A, *et al.* Catalytic complete oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide [J]. Chem Eng J, 2015, 262(43): 1252-1259.
- [15] 李磊, 李烽, 王龙延, 等. VOCs 催化氧化的非贵金属催化剂研究进展 [J]. 化工环保, 2018, 38(1): 25-32.
- [16] 谢晶晶, 陈天虎, 刘海波, 等. 苏皖地区凹凸棒土黏土的特征和应用发展方向 [J]. 硅酸盐学报, 2018, 350(5): 746-754.
- [17] 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.
- [18] Guo M, Li K, Liu L, *et al.* Manganese-based multi-oxide derived from spent ternary lithium-ions batteries as high-efficient catalyst for VOCs oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120905.
- [19] Tang W, Li W, Li D, *et al.* Synergistic effects in porous Mn-Co mixed oxide nanorods enhance catalytic deep oxidation of benzene [J]. Catalysis Letters, 2014, 144(11): 1900-1910.
- [20] Guan Y, Shen H, Guo X, *et al.* Structured hierarchical Mn-Co mixed oxides supported on silicalite-1 foam catalyst for catalytic combustion-ScienceDirect [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(9): 2319-2327.
- [21] Todorova S, Blin J L, Naydenov A, *et al.* Co-Mn oxides supported on hierarchical macro-mesoporous silica for CO and VOCs oxidation [J]. Catalysis Today, 2020, 28(9): 2319-2327. ■
- [13] Hosseinpour M, Fatemi S, Ahmadi S J. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide nanocatalyst [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 110: 75-82.
- [14] Nie L, Wang J, Tan Q. In-situ preparation of macro/mesoporous NiO/LaNiO₃ perovskite composite with enhanced methane combustion performance [J]. Catalysis Communications, 2017, 97: 1-4.
- [15] Bukur D B, Silvester L, Fischer N, *et al.* On the use of an in situ magnetometer to study redox and sintering properties of NiO based oxygen carrier materials for chemical looping steam methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18093-18102.
- [16] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(17): 5911-5919.
- [17] Wang D, Li Y, Jin L, *et al.* Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 117944.
- [18] Wang D, Jin L, Li Y, *et al.* Upgrading of heavy oil with chemical looping partial oxidation over M²⁺ doped Fe₂O₃ [J]. Energy & Fuels, 2018, 33(1): 257-265.
- [19] Zhang Y, Williams P T. Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic-steam reforming of waste tyres [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 490-501.
- [20] Yao D, Yang H, Chen H, *et al.* Co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for pyrolysis-catalytic steam reforming of waste plastics [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 565-577.
- [21] 郑小刚, 宋玉春, 李江华, 等. CH₄/CO₂ 催化重整镍基催化剂的研究进展 [J]. 现代化工, 2017, 37(3): 72-75.
- [22] Fekhar B, Gombor L, Miskolczi N. Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)₂ containing catalysts [J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(5): 1270-1283. ■

(上接第 150 页)