

# 双金属气凝胶催化剂协同臭氧催化氧化甲苯的性能研究

刘晨阳,高宁,范梦婕,陈英文\*

(南京工业大学生物与制药工程学院,江苏南京211816)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备了锰铁、锰铜、锰铈、锰钴双金属气凝胶催化剂用于协同臭氧催化氧化甲苯。研究发现,4种催化剂中  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  具有最优的催化活性。进一步研究了不同锰钴比、锰钴负载量、甲苯和臭氧浓度比、反应温度对催化效果的影响。结果表明,在锰钴比为1:0.5、锰钴负载量为5%、甲苯与臭氧浓度比为1:11、温度为75°C的条件下, $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在连续运行10 h的活性测试中,表现出优异且稳定的甲苯降解效果,该催化剂为协同臭氧催化氧化甲苯提供了一种新的高效应用方案。

**关键词:**过渡金属氧化物;气凝胶催化剂;甲苯降解;臭氧催化氧化;臭氧降解

**中图分类号:**X701

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)10-0169-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.027

## Study on performance of bimetallic aerogel catalyst cooperating with ozone for catalytic oxidation of toluene

LIU Chen-yang, GAO Ning, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen\*

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** Mn-Fe, Mn-Cu, Mn-Ce and Mn-Co bimetallic aerogel catalysts are prepared via sol-gel method, and used to cooperate with ozone to catalyze oxidation of toluene. Mn-Co bimetallic aerogel catalyst is found to have the optimal catalytic activity among the four catalysts. Furthermore, the influences of manganese-cobalt ratio, manganese-cobalt loading amount, concentration ratio of toluene to ozone, and reaction temperature on the catalytic effect are studied. The results show that this catalyst exhibits excellent and stable toluene degradation in the activity test under the conditions that the ratio of Mn to Co is 1:0.5, the total loading amount of Mn and Co is 5%, the ratio of toluene to ozone is 1:11, temperature is 75°C, and continuous operation lasts for 10. This catalyst provides a new efficient application scheme for the synergistic ozone catalytic oxidation of toluene.

**Key words:** transition metal oxide; aerogel catalyst; toluene degradation; ozone-catalyzed oxidation; ozone degradation

挥发性有机化合物(VOCs)是指在常温下易挥发的有机化合物,通常具有低沸点、易挥发等特点<sup>[1]</sup>,如苯、甲醛等<sup>[2]</sup>,广泛存在于日常生活中,如工业溶剂、涂料等。长期处于高浓度VOCs环境中会对人体健康产生严重危害<sup>[3-4]</sup>。

目前,VOCs处理方法有很多种,包括吸附法、催化氧化法、催化臭氧化法、生物法等。其中,催化臭氧化法结合了催化氧化和臭氧氧化的优点,对多种VOCs具有良好适应性。催化臭氧化法的机理是反应底物首先扩散到催化剂的内外表面,并被催化剂表面基团吸附;同时臭氧分子与催化剂上的活性金属反应生成活性氧物种,它们与反应底物进行初步反应生成碳化合物中间体<sup>[5]</sup>;随后,活性氧物种与中间产物进一步反应,使反应底物彻底分解成二

氧化碳和水等小分子物质。

目前用于催化氧化的催化剂种类较多,常见的浸渍法制备的催化剂经常出现活性组分分布不均匀、活性组分流失、孔道堵塞等问题,这些问题限制了催化剂在常温状态下的催化活性。采用溶胶-凝胶法合成的气凝胶材料具有低密度、高孔隙率以及大比表面积等优点,在催化氧化领域得到广泛的应用。Yao等<sup>[6]</sup>制备出 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 三元气凝胶催化剂,可激发 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化剂产生大量羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),有效抑制了中间产物对催化剂表面活性位点的覆盖,提升了催化剂在催化氧化过程中的稳定性。

常见的催化剂活性组分主要包括贵金属和过渡金属氧化物,锰作为最常用的过渡金属,在催化氧化

收稿日期:2025-02-08;修回日期:2025-08-19

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFB3810802)

作者简介:刘晨阳(1999-),男,硕士生,研究方向为VOCs处理催化材料,404142624@qq.com;陈英文(1978-),男,博士,教授,研究方向为资源环境治理和污染物高效降解等,通讯联系人,ywchen@njtech.edu.cn。

中表现出高活性、高稳定性的优点。Qin 等<sup>[7]</sup>采用浸渍法制备了 Fe-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,在 300℃ 时甲苯转化率和 CO<sub>2</sub> 矿化率均达到 95% 以上,性能明显优于单金属催化剂,表明催化剂中的 Fe 和 Mn 存在协同效应。Liu 等<sup>[8]</sup>将 Cu<sub>2</sub>O 和 MnO<sub>2</sub> 共同研磨制备得到 CuO/MnO<sub>2</sub> 催化剂,Cu 和 Mn 的协同作用使得 Mn-O 键被削弱,形成了更多的氧空位,进而提高了催化剂的催化活性。

本研究主要采用溶胶-凝胶法制备 MnYO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y=Fe、Cu、Ce、Co) 负载型双金属气凝胶催化剂,通过测试系统评价 4 种催化剂协同臭氧对甲苯的降解性能,并对金属种类、锰钴摩尔比、锰钴负载量、甲苯臭氧浓度比以及温度的影响进行探究。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

首先称取一定量的六水合氯化钴和四水合乙酸锰溶于蒸馏水中记为溶液 A,然后称取对应量的六水合氯化铝溶于无水乙醇中记为溶液 B,将溶液 B 倒入溶液 A 中充分搅拌 30 min,待溶液搅拌至透明的溶胶后,加入对应量的 1,2-环氧丙烷,等待凝胶,凝胶完成后加入 20 mL 乙醇,密封放入 55℃ 水浴锅中老化 24 h,老化完后加入异丙醇置换,重复 2 次,然后对样品进行梯度干燥,最后放入 550℃ 马弗炉中煅烧 5 h 得到 MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。其他不同金属 (Fe、Cu、Ce) 的催化剂按照相同流程制备,所得样品分别命名为 MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.2 催化剂表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、表面积分析仪 (BET)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、氧气程序升温脱附 (O<sub>2</sub>-TPD) 对催化剂的理化性质进行表征测试。

### 1.3 催化剂活性评价系统搭建

催化剂活性评价系统主要由混合气体模拟系统、催化系统和分析系统组成,如图 1。

### 1.4 催化活性评价

利用气相色谱仪对不同浓度的甲苯标准气体进行标定,获取 130 ppm 甲苯对应峰面积。开启催化系统,固定气体总流量为 1.5 L/min,通过优化质量流量计示数,调节所需甲苯 (130 ppm) 及臭氧浓度,待系统稳定后,向催化系统填充 2 mL 所需评价的催化剂 (16~25 目),开始评价催化剂样品性能。

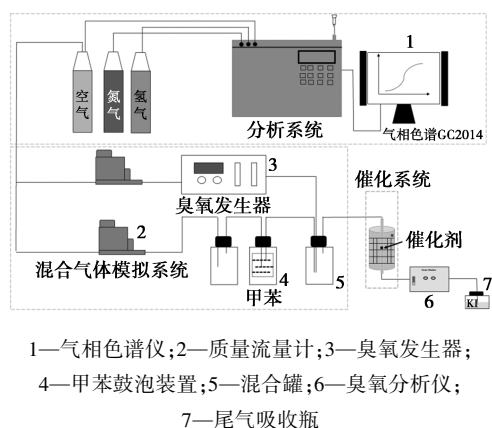


图 1 催化剂活性评价系统示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征结果

#### 2.1.1 XRD 分析

利用 XRD 分析催化剂的晶体结构,如图 2 所示。由图 2 可知,负载不同金属的催化剂可以观察到 36°、47° 和 66° 处的衍射峰,这些峰与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰相同。另外并没有发现较为明显的 Co、Ce、Cu、Fe 金属特征峰或其他相关衍射峰,可能是因为活性组分在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上以非常小的晶粒存在并且分散良好<sup>[9]</sup>。

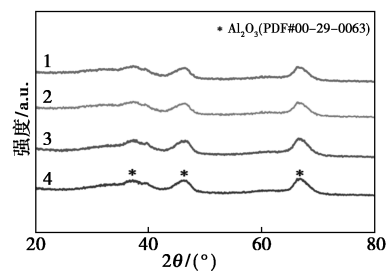


图 2 4 种催化剂 XRD 图

#### 2.1.2 SEM 分析

利用 SEM 对 4 种催化剂在不同尺寸下进行表征,如图 3。可以发现,MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有多孔结构而且孔径较大;MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面较为平坦,且皆为紧密小孔;MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面较为粗糙,孔径略大,有颗粒状物质覆于表面。通过对 MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同尺寸下扫描电镜图进行分析,发现材料分散均匀,并未出现大块状形貌。放大尺寸后发现其呈现出连丝状的蓬松形态,活性组分分散性更高。对 MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行能量分散色谱分析,结

果如图 4,可以发现金属 Mn 和 Co 成功负载,并且均

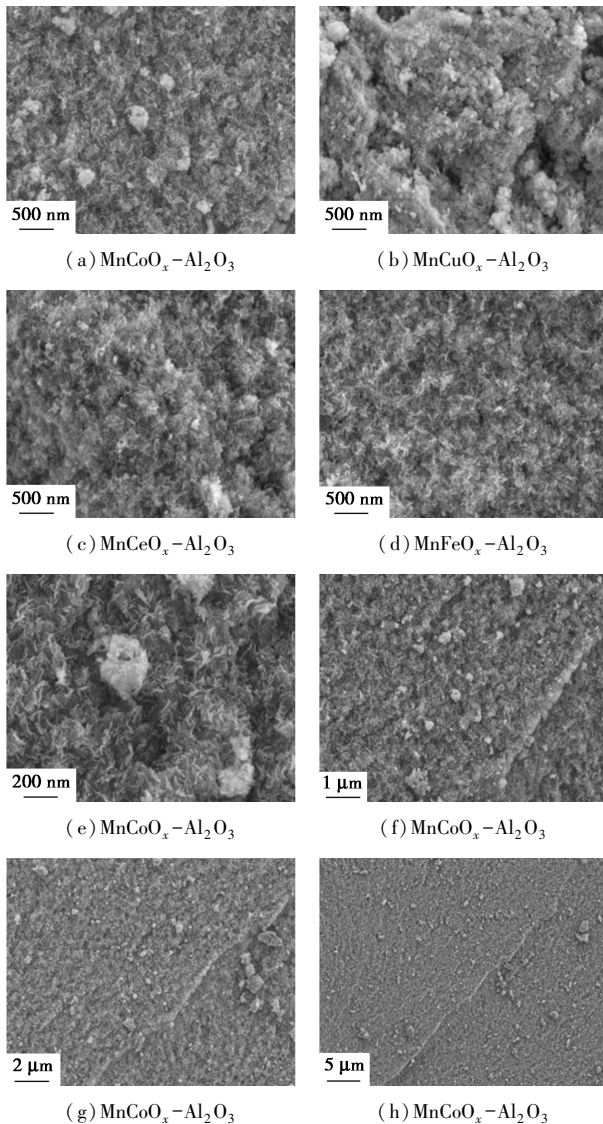


图 3 4 种催化剂扫描电镜图

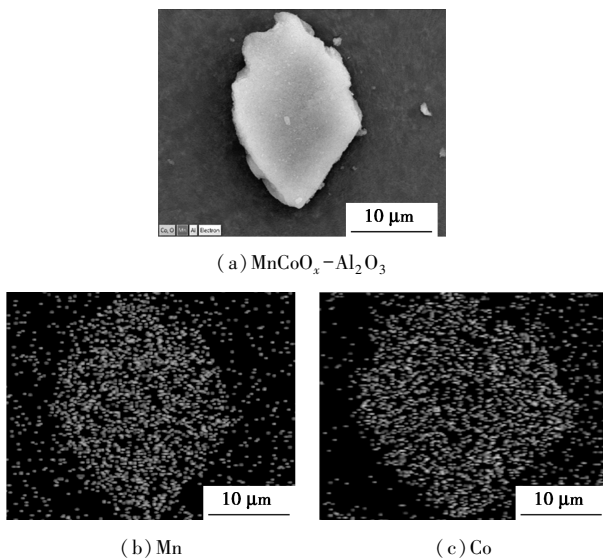
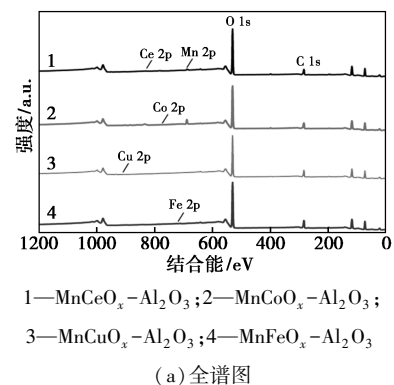


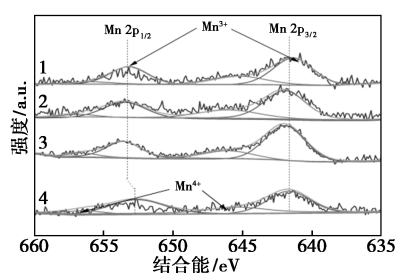
图 4  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  及 Mn、Co 能量分散色谱

匀地分散在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上,表明催化剂的成功合成。

### 2.1.3 XPS 分析

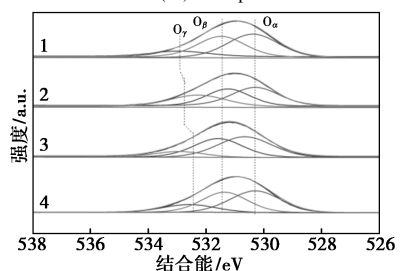
对 4 种催化剂进行 XPS 分析,如图 5。由图 5 (b)可以发现 Mn 2p 双峰,642.1 eV 峰和 653.2 eV 峰分别归属于 Mn  $2p_{3/2}$  和 Mn  $2p_{1/2}$ <sup>[10]</sup>,说明锰是以三价和四价混合形式存在于各样品中。641.7~641.9 eV 峰和 652.9~653.4 eV 峰归属于 Mn  $2p_{3/2}$  和 Mn  $2p_{1/2}$  2 个自旋状态下的  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>[11]</sup>。此外,646.0~646.3 eV 和 655.8~656.3 eV 处的峰则归属于  $\text{Mn}^{4+}$ <sup>[12]</sup>。由图 5(c)可以看出,结合能在 529.8~530.3 eV 出现的峰归属于晶格氧物种 ( $\text{O}^{2-}$ , 记为  $\text{O}_\alpha$ );结合能在 531.3~531.7 eV 出现的分裂峰归属于表面吸附氧物种 ( $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}^-$ , 记为  $\text{O}_\beta$ );结合能在 532.4~532.9 eV 出现的分裂峰归属于吸附的水分子和羟基 ( $-\text{OH}$ )<sup>[13]</sup>, 记为  $\text{O}_\gamma$ 。由图可以看出,  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  拥有更多的  $\text{O}_\beta + \text{O}_\gamma/\text{O}$  含量,结合其催化活性结果得出,在整个反应过程中  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面氧分子和活性氧浓度均发挥着重要作用。由图 5(d)可以看出,结合能在 781.7 eV 和 797.4 eV 处存在 Co 2p 的 2 个自旋轨道双重谱峰,其归属于 Co  $2p_{3/2}$  和 Co  $2p_{1/2}$ 。结合能在 787.5 eV 和 802.9 eV 处存在 2 个摇摆卫星峰。其中,结合能在 780.9 eV 和 796.5 eV 归属于 Co  $2p_{3/2}$  和 Co  $2p_{1/2}$  的  $\text{Co}^{3+}$ ;结合能在 782.4 eV 和 798.5 eV 的峰归属于 Co  $2p_{3/2}$  和 Co  $2p_{1/2}$  的  $\text{Co}^{2+}$ ,说明  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  同时存在于  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  中<sup>[14]</sup>。研究表明<sup>[15]</sup>,氧空位是低温催化的关键因素,有助于催化活性的提升,较高的  $\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$  比值有利于氧空位的形成。通过计算得出 4 种催化剂中  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$  比值最高,同时强还原性的钴离子掺入  $\text{MnO}_2$  晶格内部,使金属锰周围的电子云密度提高,导致锰和氧的化学键键能被削弱, Mn—O 键更容易断开,产生了更多的氧空位,这与  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂优异的催化活性结果相对应。





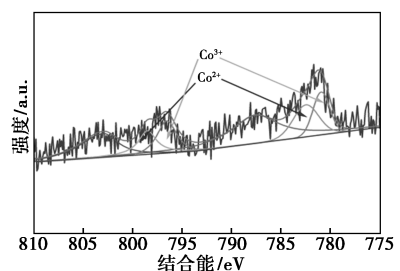
1—MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(b) Mn 2p



1—MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(c) O 1s

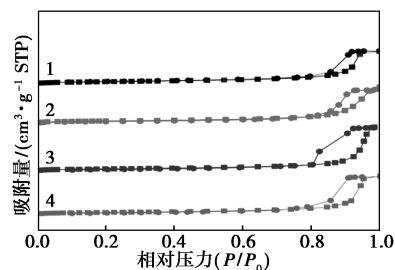


(d) Co 2p

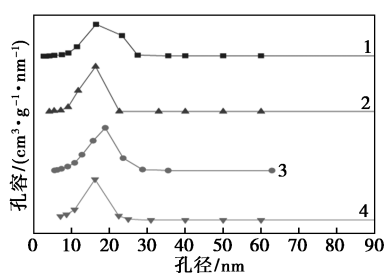
图 5 4 种催化剂的 XPS 分析图谱

### 2.1.4 BET 分析

探究了比表面积、孔径、孔容对 4 种催化剂活性的影响,结果如图 6、表 1 所示,可以发现 4 种催化剂均属于介孔结构。图 6(a) 展现出所测催化剂样品的吸附-脱附均表现为 IV 型曲线。图 6(b) 可以看出,这些催化剂的孔径分布范围较宽,其中 MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的孔径结构相对较大,与其 SEM 图相对应。由表 1 可知,MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比另外 3 种催化剂具有更大的比表面积,结合 MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最



(a) N<sub>2</sub>-吸脱附曲线



(b) 孔径分布图

1—MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 6 催化剂的 N<sub>2</sub>-吸脱附曲线和孔径分布图

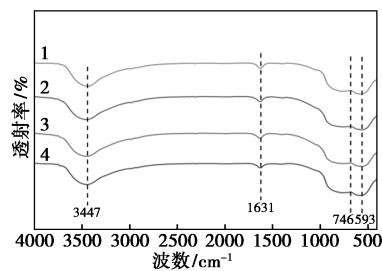
表 1 气凝胶催化剂的 BET 比表面积 (S<sub>BET</sub>)、  
孔隙体积 (V<sub>p</sub>) 和平均孔径 (D<sub>p</sub>)

催化剂	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> /nm
MnCeO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	292.03	1.30	17.31
MnCoO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	295.08	1.41	19.67
MnCuO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	251.70	1.75	27.00
MnFeO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258.49	1.30	14.45

佳催化活性,说明比表面积和孔径是影响催化剂催化活性的重要因素。

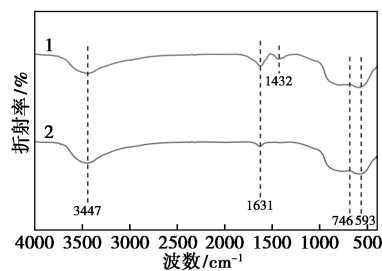
### 2.1.5 红外光谱分析

图 7 展示了 MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应前后变化,吸收波长在 3 447 cm<sup>-1</sup> 处出现较宽的透射峰,被认为是水分子中羟基基团和氢键基团的伸缩



1—MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—MnFeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—MnCuO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—MnCeO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(a) 4 种催化剂反应前 FT-IR 图谱



1—反应前; 2—反应后

(b) MnCoO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应前后 FT-IR 图谱

图 7 催化剂的 FT-IR 图谱

振动峰,较宽的峰型是由于 H 存在所导致的。波数在  $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$  处是苯环的对称伸缩振动峰,在  $746\ \text{cm}^{-1}$  左右对应的是苯环中 C—H 对称面弯曲振动<sup>[16]</sup>,反应后的样品在波数  $1\ 432\ \text{cm}^{-1}$  处存在一个新特征峰,表明催化剂表面形成了新的特殊基团(—COOH)<sup>[17]</sup>,该伸缩振动峰是—OH 弯曲振动和 O—C—C 对称伸缩振动的合频,在  $593\ \text{cm}^{-1}$  左右处是样品中 Mn—O 伸缩振动峰<sup>[18]</sup>,表明反应后的  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  上有中间产物羧酸和芳香酸的存在<sup>[3]</sup>。

### 2.1.6 氧气程序升温脱附分析

在之前 XPS 表征分析的基础上,进一步采用  $\text{O}_2\text{-TPD}$  表征测试  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中氧的迁移率,由图 8 可见  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $274^\circ\text{C}$  处出现高脱附峰,归属于氧分子阴离子 ( $\text{O}_2^-$ ) 与氧阴离子 ( $\text{O}^-$ ) 的脱附,但是温度条件变化后并没有出现其他的峰型,表明该催化剂表面具有更多的  $\text{O}_2^-$  和  $\text{O}^-$ ,并且该材料  $400^\circ\text{C}$  以下氧气脱附量达  $0.431\ 9\ \text{mmol/g}$ ,表明活性氧具有优异的催化作用。

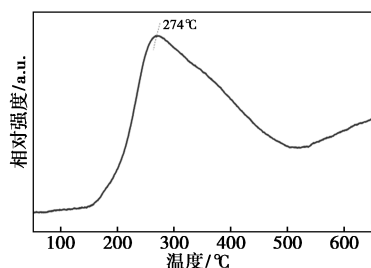


图 8  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{O}_2\text{-TPD}$  图谱

### 2.1.7 氢气程序升温还原分析

为探究各催化剂的氧化还原性能,对其进行了  $\text{H}_2\text{-TPR}$  表征,如图 9 所示。 $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂还原峰的位置均处于高温区,可能因为  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  取代了 Co 离子在八面体上面的位置,促使 Co—O—Mn 的形成,导致了催化剂还原性降低,在  $419^\circ\text{C}$  和  $535^\circ\text{C}$  出现的还原峰分别归属于  $\text{Co}^{3+}$  还原成  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  还原成 Co,在  $680\sim 750^\circ\text{C}$  之间出现 2 个重叠的还原峰,对应的是  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  先还原成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,最后还原成 MnO 的过程,催化剂之所以存在高温还原峰,有可能是活性组分与载体间强相互作用导致的, $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$  消耗水平可达到  $0.13\ \text{mmol/g}$ ,结合测试结果和相关报道<sup>[17]</sup>分析, $\text{H}_2$  消耗量低的材料表面存在更多的氧空位,这是促进臭氧氧化的重要活性位点。与 XPS 结果对应, $\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})$  比值更高的催化剂对应着更丰富的氧空位,这可能是该催化剂表现优异的因素之一。

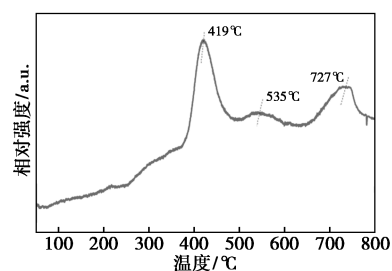
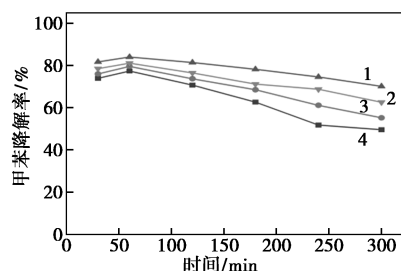


图 9  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  图谱

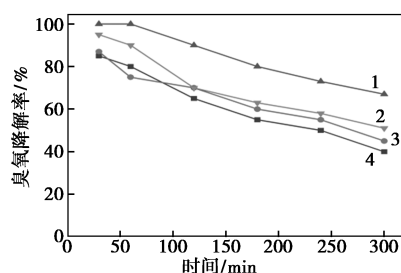
## 2.2 影响因素

### 2.2.1 不同掺杂金属对催化剂活性的影响

在  $\text{MnYO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 Mn 与 Y 之比为 1:0.5、甲苯与臭氧比为 1:7、活性组分(双金属)负载量为 5%、温度为  $25^\circ\text{C}$  的条件下,不同金属(Y)对催化剂催化活性的影响如图 10 所示,可以发现  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂无论在降解甲苯还是分解臭氧方面,都优于另外 3 种催化剂。其中在催化降解甲苯方面,4 种催化剂催化活性排序为: $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnCeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnCuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnFeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由图 10 可知,300 min 内甲苯降解效率最高达到 84.1%,臭氧分解率最高则达到 100%。



(a) 甲苯降解率



(b) 臭氧分解率

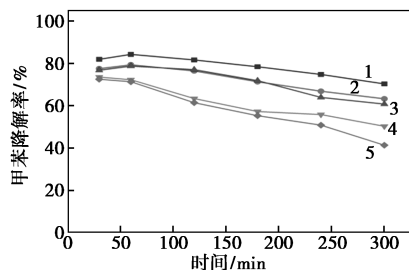
1— $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{MnCeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
3— $\text{MnCuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4— $\text{MnFeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 10 4 种催化剂对甲苯催化氧化活性测试

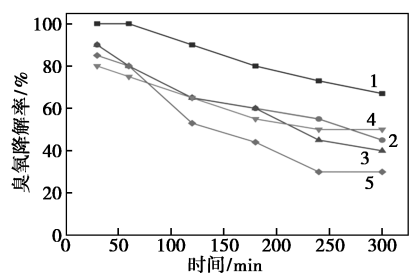
### 2.2.2 锰钴比对 $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性的影响

通过改变钴元素加入量,制备了锰钴摩尔比分别为 1:0.5、1:0.8、1:1、1:1.2 和 1:1.5 的  $\text{MnCoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂。如图 11 所示,锰钴比为 1:0.5 的催化剂具有最优的催化性能。随着锰钴摩尔比下降

(钴含量增大), 催化剂活性下降, 催化活性顺序为  $Mn-Co(1:0.5) > Mn-Co(1:1.2) > Mn-Co(1:0.8) > Mn-Co(1:1) > Mn-Co(1:1.5)$ 。



(a) 甲苯降解



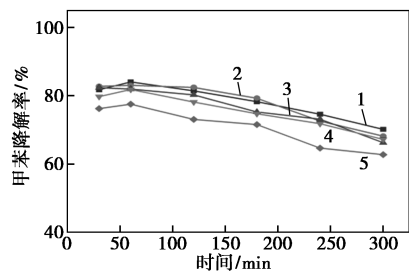
(b) 臭氧分解

1— $Mn/Co=1:0.5$ ; 2— $Mn/Co=1:0.8$ ; 3— $Mn/Co=1:1$ ;  
4— $Mn/Co=1:1.2$ ; 5— $Mn/Co=1:1.5$

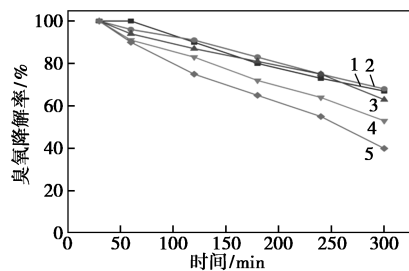
图 11 不同锰钴比对  $MnCoO_x-Al_2O_3$  催化活性的影响

### 2.2.3 金属负载量对 $MnCoO_x-Al_2O_3$ 催化活性的影响

如图 12 所示,  $MnCoO_x-Al_2O_3$  催化剂中金属



(a) 甲苯降解率



(b) 臭氧分解率

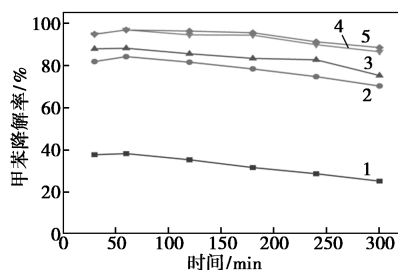
1—5%; 2—10%; 3—15%; 4—20%; 5—25%

图 12 金属负载量对  $MnCoO_x-Al_2O_3$  催化活性的影响

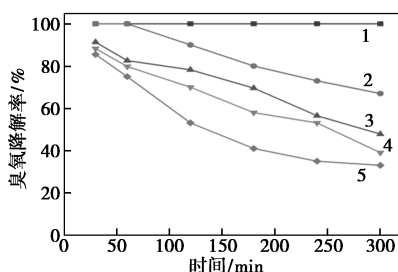
( $Mn+Co$ ) 负载量为 5%~15% 时臭氧分解率下降不明显, 随着金属负载量从 15% 升至 25% 时臭氧分解率快速下降, 但是金属负载量的升高并没有影响催化剂对甲苯的降解。推测金属负载量升高会造成载体孔道结构堵塞, 阻碍臭氧与催化剂结合, 使催化剂失活速率加快<sup>[19]</sup>。

### 2.2.4 甲苯臭氧比对 $MnCoO_x-Al_2O_3$ 催化活性的影响

如图 13 所示, 当臭氧与甲苯之比从 1:1 增大至 11:1 时, 甲苯降解率随着臭氧浓度增大而升高, 推测臭氧投入量加大则臭氧分解产生的活性氧物种也增多, 但臭氧与甲苯比例进一步增大至 14:1 时甲苯降解率升高不明显, 推测催化剂的协同催化效果已经达到极限, 无法使臭氧分解成更多的活性氧物种。



(a) 甲苯降解率



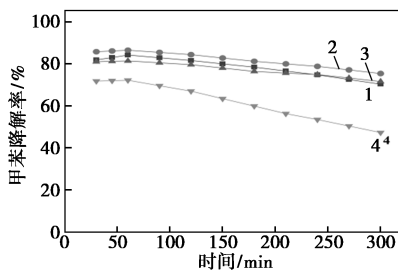
(b) 臭氧分解率

1—1:1; 2—7:1; 3—9:1; 4—11:1; 5—14:1

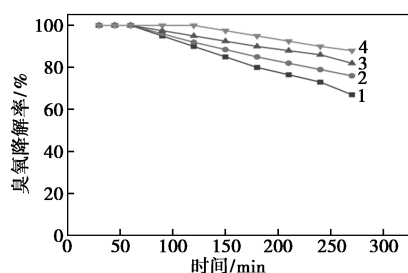
图 13 臭氧/甲苯比对  $MnCoO_x-Al_2O_3$  催化剂催化活性的影响

### 2.2.5 反应温度对催化剂催化活性的影响

温度是影响臭氧分解生成活性氧物种的关键因素。如图 14 所示, 温度从 75℃ 升至 100℃ 时, 甲苯



(a) 甲苯降解率



(b) 臭氧分解率

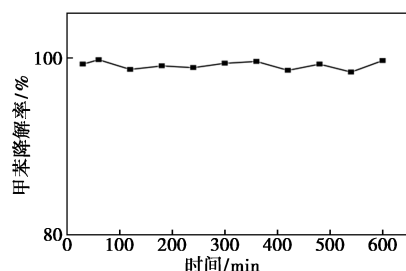
1—25℃;2—50℃;3—75℃;4—100℃

图 14 温度对催化剂催化活性影响

降解率快速下降;然而随着温度的不断升高,臭氧分解率却不断攀升,推测温度过高会使臭氧发生自分解,但并没有产生相应的活性氧物种,反而降低了甲苯降解率。

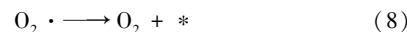
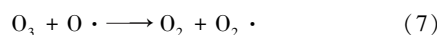
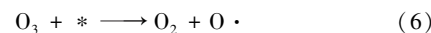
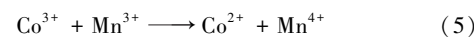
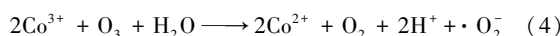
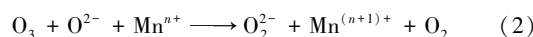
### 2.2.6 催化剂稳定性测试

考察了  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的稳定性,如图 15。在最适反应温度为 75℃、臭氧/甲苯比为 11:1 的条件下,进行 10 h 的稳定性测试。发现在此条件下,甲苯降解率并未出现大幅度降低,10 h 内甲苯降解率均可以维持在 99.5% 以上。

图 15  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂 10 h 稳定性测试

## 3 机理分析

根据上述反应结果并结合相关表征,提出协同臭氧催化降解甲苯的机理。在催化臭氧氧化降解甲苯的进程中,臭氧分解(即活性氧物种的形成)是影响甲苯降解率和  $\text{CO}_2$  选择性的关键因素<sup>[20]</sup>。甲苯结构上  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$  的键能最低,最容易被氧化,因此认为甲苯首先被氧化成苯甲醇<sup>[18]</sup>,与上述 FT-IR 结果一致,并根据存在 O—H 的伸缩吸收峰,推测苯甲醇中甲基上的—OH 断裂后形成  $\cdot\text{OH}$ 。同时基于谱图中出现的羧基伸缩振动峰可以推测,苯甲醇氧化形成苯甲醛,进一步氧化为苯甲酸<sup>[21]</sup>,最后活性氧物种将其彻底氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,具体反应过程如下(\*为催化剂表面活性位点)。



## 4 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 4 种负载双金属活性组分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶催化剂,分别为  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnFeO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCuO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCeO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并用于臭氧协同催化体系降解甲苯。

(1) 相比于其他 3 种催化剂,  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  表现出最好的催化活性,常温状态下 5 h 内甲苯降解率最高达到 84.1%,臭氧分解率最高可达 100%。

(2)  $\text{MnCoO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在锰钴比为 1:0.5、锰钴负载量为 5%、甲苯/臭氧比为 1:11、温度为 75℃ 时,10 h 内催化降解甲苯效率可以稳定维持在 99.5% 以上。

## 参考文献

- [1] Liu L, Liu J, Guo M. One-pot synthesis of dual-phase manganese dioxide for toluene removal: Effect of crystal phase blending level on oxygen species and activity [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107448.
- [2] Li X, Zhang J, Zhang Y, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based catalysts: Recent trends and challenges [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108638.
- [3] Cao J, Wu F, Wen M, et al. Adsorption mechanism of typical VOCs on pristine and Al-modified  $\text{MnO}_2$  monolayer [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148164.
- [4] Liu C. Analysis on the treatment of VOC pollution hazards [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 791(1): 012201.
- [5] Miller C J, Runge-Morris M, Cassidy-Bushrow A E, et al. A review of volatile organic compound contamination in post-industrial urban centers: Reproductive health implications using a detroit lens [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(23): 8755.
- [6] Yao T, Qi Y, Mei Y, et al. One-step preparation of reduced graphene oxide aerogel loaded with mesoporous copper ferrite nanocubes: A highly efficient catalyst in microwave-assisted Fenton reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120712.
- [7] Qin L, Huang X, Zhao B, et al. Iron oxide as a promoter for toluene catalytic oxidation over Fe-Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(3): 802–814.
- [8] Liu W, Xiang W, Chen X, et al. A novel strategy to adjust the oxygen vacancy of  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  catalysts toward the catalytic oxidation of toluene [J]. *Fuel*, 2022, 312: 122975.

(下转第 180 页)

率基本不变,分别为 65.4% 和 65.5%,表明滤液中不存在活性组分,即 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 DEG 液相脱氢制备 PDO 反应中具有一定的结构稳定性。

#### 4 结论

本文采用尿素辅助沉淀法制备了系列 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂,并采用单一变量法优化了其催化 DEG 液相脱氢制备 PDO 的温度、压力、溶剂等反应条件,得出以下结论。

(1) Cu 质量分数为 18.2% 的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有最佳的 DEG 脱氢制备 PDO 性能,且此催化剂在 DEG 液相脱氢反应中未发现活性组分流失。

(2) 以 1,4-二氧六环为反应溶剂,在 DEG 浓度为 1 mol/L、反应温度为 250℃、H<sub>2</sub> 压力为 0.1 MPa、反应时间 4 h 的条件下,DEG 的转化率和 PDO 的选择性可分别达到 94.4% 和 99.0%。

#### 参考文献

- [1] Zhang W, Tian G Q, Wu G, *et al.* Ultrafast and selective recycling of poly(*p*-dioxanone) to monomers by using Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as solvents/catalysts[J]. *Green Chem*, 2023, 25(14): 5517-5525.
- [2] 贾挺挺,陈思琪,郭敏杰.聚对二氧环己酮的应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(11): 1751-1756.
- [3] 赵琳,蔺军平,杜恒锐,等.聚对二氧环己酮材料在外科领域中的应用[J]. *中国普外基础与临床杂志*, 2019, 26(10): 1265-1268.
- [4] 孙帅,赵树春,邢易,等.合成对二氧环己酮[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(3): 181-184.
- [5] 杨科珂,王玉忠.一种新型可循环利用的生物降解高分子材料 PPDO[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(8): 25-35.
- [6] Cai M L, Wang X Z, Chen Y Q, *et al.* Oxidative lactonization of diethylene glycol to high-value-added product 1,4-dioxan-2-one promoted by a highly efficacious and selective catalyst ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Mol Catal*, 2020, 480: 110643.
- [7] Mcnamee R W, Blair C M. Process for the production of 2-*p*-dioxanone: US 2142033 [P]. 1938-12-27.
- [8] Forschner T C. Process for preparing para-dioxanones: US 5310945 [P]. 1994-05-10.
- [9] 王玉忠,周茜,郑长义,等.一种用于制备对二氧环己酮的催化剂: CN 1325162C [P]. 2007-07-11.
- [10] Guo K, Wang W M, Ye Y C, *et al.* Dehydrogenation of diethylene glycol to para-dioxanone over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: Effect of structural and surface properties[J]. *Catalyst*, 2024, 14: 20.
- [11] 孙中华,吴中,刘经纬,等. Al 改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化二甘醇脱氢制备对二氧环己酮的研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(9): 175-180.
- [12] 钱俊峰,何天赐,孙中华,等.一种制备对二氧环己酮的催化剂及其制备对二氧环己酮的方法: CN 112473675A [P]. 2021-03-12.
- [13] Kim K J, Kim C U, Cheon Y H. Purification of *p*-dioxanone from mixture: KR 1020040033122 [P]. 2007-10-17.
- [14] 李伟杰,康金灿,张传明,等. 铝改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化 3-羟基丙酸甲酯选择性加氢[J]. *化工进展*, 2024, 43(3): 1328-1341.
- [15] 李正萍,史明豪,李楠,等. Cu/SiO<sub>2</sub> 复合材料体系的构建及其高效催化醇类脱氢性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 191-197. ■
- [9] Todorova S, Kolev H, Holgado J P, *et al.* Complete *n*-hexane oxidation over supported Mn-Co catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1/2): 46-54.
- [10] Cai T, Huang H, Deng W, *et al.* Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166: 393-405.
- [11] Wang F, Dai H, Deng J, *et al.* Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [12] Zhang X, Ye J, Yuan J, *et al.* Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzene oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 566: 104-112.
- [13] Liu Y, Zhang P. Catalytic decomposition of gaseous ozone over todorokite-type manganese dioxides at room temperature: Effects of cerium modification [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 530: 102-110.
- [14] Lv Y, Wang L, Liu X, *et al.* Degradation kinetics of aromatic VOCs polluted wastewater by functional bacteria at laboratory scale [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 19053.
- [15] Liu B, Ji J, Zhang B, *et al.* Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126847.
- [16] Li J, Na H, Zeng X, *et al.* In situ DRIFTS investigation for the oxidation of toluene by ozone over Mn/HZSM-5, Ag/HZSM-5 and Mn-Ag/HZSM-5 catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 690-696.
- [17] 龙丽萍,赵建国,杨利娟,等. 常温下 MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. *催化学报*, 2011, 32(6): 904-916.
- [18] Cao R, Li L, Zhang P. Macroporous MnO<sub>2</sub>-based aerogel crosslinked with cellulose nanofibers for efficient ozone removal under humid condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 407: 124793.
- [19] Shao J, Lin F, Wang Z, *et al.* Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts: Effect of support property and SO<sub>2</sub>/water vapor addition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [20] Li W, Gibbs G V, Oyama S T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. I. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(35): 9041-9046.
- [21] Zhang F, Shang X, Chen H, *et al.* Significant impact of coal combustion on VOCs emissions in winter in a North China rural site [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137617. ■

(上接第 175 页)