

Mn-Co 尖晶石催化氧化乙酸乙酯

侯祎苗^{1,2}, 刘 郡^{1,2}, 任爱玲^{1,2}, 赵文霞^{1,2}, 王 欣^{1,2}, 张 硕^{1,2*}

(1. 河北科技大学 环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 挥发性有机物与恶臭污染防治技术国家地方联合工程研究中心 河北 石家庄 050018)

摘要: 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 和 Na_2CO_3 为原料, 采用共沉淀法制备了 Mn/Co 不同物质的量比的 Mn-Co 尖晶石催化剂, 利用 XRD、BET、TEM、XPS、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 对其进行了表征, 并评价了其催化氧化乙酸乙酯的性能。结果表明, Mn/Co 物质的量比的变化可影响尖晶石活性位的数量, 当 $n(\text{Mn}) : n(\text{Co}) = 1 : 1$ 时, 制得的 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ ($2 \leq x \leq 3$) 具有最多的活性位数量, 催化活性最佳 [乙酸乙酯转化率为 50% 时的温度 (T_{50}) 为 151 °C、乙酸乙酯转化率为 90% 时的温度 (T_{90}) 为 164 °C, 表观活化能 (E_a) 为 120.2 kJ/mol], 这与尖晶石催化剂表面的氧空位 (OV) 含量、 Mn^{4+} 及 Co^{2+} 浓度直接相关。催化剂表面 OV 与金属阳离子电子交换 ($\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+}$) 的协同作用构筑了高效的 OV- Mn^{4+} - O^{2-} - Co^{2+} 活性位。

关键词: 活性位; Mn-Co 尖晶石; 氧空位; 乙酸乙酯; 催化氧化; 催化技术

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1197-08

Mn-Co spinel catalyzing oxidation of ethyl acetate

HOU Yimiao^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, REN Ailing^{1,2}, ZHAO Wenxia^{1,2}, WANG Xin^{1,2}, ZHANG Shuo^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. National Local Joint Engineering Research Center of Volatile Organic Compounds & Odorous Pollution Control Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China)

Abstract: Mn-Co spinel catalysts with different Mn/Co molar ratios were prepared by coprecipitation method using $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 and Na_2CO_3 as raw materials and characterized by XRD, BET, TEM, XPS, H_2 -TPR and O_2 -TPD. The catalytic oxidation of ethyl acetate by the catalysts was evaluated. The results showed that the change of Mn/Co molar ratio could change the active sites of spinel catalysts. When Mn/Co molar ratio was 1 : 1, the prepared $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ ($2 \leq x \leq 3$) had the most active sites and exhibited the best catalytic activity [Temperatures at 50% and 90% conversion of ethyl acetate (T_{50} and T_{90}) were 151 and 164 °C, respectively. And the activation energy (E_a) was 120.2 kJ/mol], which was directly related to the oxygen vacancy (OV) content, Mn^{4+} and Co^{2+} concentration on the surface of catalysts. The synergistic effects of OV and metal cation electron exchange ($\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+}$) on the catalyst surface constructed OV- Mn^{4+} - O^{2-} - Co^{2+} efficient active sites.

Key words: active sites; Mn-Co spinel; oxygen vacancy; ethyl acetate; catalytic oxidation; catalysis technology

近年来, 中国挥发性有机物 (VOCs) 的排放对环境及人体健康的危害日趋严重, 为此, 十三届全国人大四次会议提出“十四五期间 VOCs 排放总量下降 10%”的要求。含氧挥发性有机物 (OVOCs)

是一类重要的 VOCs, 也是京津冀区域臭氧污染的重要前体物^[1-2], 所以研究 OVOCs 的末端控制技术和材料尤为重要。

目前, 工业上 OVOCs 的末端去除方法主要有

收稿日期: 2021-11-12; 定用日期: 2022-03-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211151

基金项目: 国家自然科学基金 (51804096); 河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2021065)

作者简介: 侯祎苗 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: hym13323240854@163.com。联系人: 张 硕 (1986—), 女, 讲师, E-mail: zhangsure23@163.com。

吸收法、吸附法和燃烧法等。其中,吸收法较为成熟,但废溶剂易形成二次污染^[3],运行费用高;吸附法操作简单,但是前处理气体要求严格(具有较低的湿度和含尘量),污染物气体湿度和含尘量难以控制^[4];直接燃烧法效率高,但是完全氧化时温度过高(>650 °C),可能还会产生二噁英等物质^[5]。催化燃烧法具有高效、低能耗、无二次污染等特点^[6-7],此技术逐渐应用到 OVOCs 的去除。OVOCs 种类繁多。其中,典型化工产品乙酸乙酯用途广泛,其作为较好的工业溶剂和原料,可应用于纤维、树脂、橡胶、药物、染料等生产过程,但是有异味,对人体有刺激性^[8],所以需制备性能良好的催化剂去除乙酸乙酯。近些年来,研究催化剂的重点是活性组分的选择,采用贵金属去除乙酸乙酯可以提高活性,但是增加了成本,且催化剂易烧结^[9-11];非贵金属以价廉易得的优势逐渐替代贵金属,但是制备过程复杂^[12-13],且乙酸乙酯不同浓度、不同流量下的催化剂 T_{90} 普遍大于 200 °C^[10-13],活性还有待提升。提高非贵金属催化剂的活性成为研究重点。文献表明,具有尖晶石结构(AB_2O_4)的过渡金属催化剂具有明显优势^[14-16]。一方面是由于过渡金属氧化还原性能较强;另一方面是由于过渡金属具有金属-氧四面体和金属-氧八面体层间组成的可控结构,进而可影响氧气分子 O—O 键的活化。Mn 价态多变,具有很强的储氧性能,深度反应氧化能力较强。SOARES 等^[17]制备了锰氧化物尖晶石型催化剂,发现其高活性与 Mn 物种的平均氧化价态(AOS)增加相关。 Co_3O_4 被认为是最有前途的金属催化剂之一,在某些 VOCs(丙烷、甲苯)的氧化反应中,其活性与贵金属催化剂相当^[18-19]。DONG 等^[16]采用凝胶法制备了 Mn-Co 复合催化剂(包括尖晶石型和混合型),与其他结构相比,具有尖晶石结构的催化剂有较高的氧物种迁移率,这是因为该结构上氧空位(OV)可加速氧物种的循环,可以利用尖晶石结构优势制备非贵金属催化剂氧化乙酸乙酯。但是文献中只关注甲苯氧化反应过程氧空位的作用,没有考虑到金属价态变化与氧空位的协同贡献,也没有考察不同金属物质的量比对活性与晶型的影响。

本研究采用简单易行的共沉淀法制备不同物质的量比的 Mn-Co 尖晶石型催化剂,并用于乙酸乙酯氧化反应,通过 TEM、XPS、 H_2 -TPR、XRD、 O_2 -TPD 及 BET 等技术对催化材料物化结构进行了表征,同时结合活性评价及反应动力学研究,探究了 Mn-Co 尖晶石结构在乙酸乙酯氧化反应中的有效活性中心和反应机理,为高活性 Mn-Co 尖晶石氧化乙酸乙酯的应用提供了重要理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$KMnO_4$, AR, 北京化工厂; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (质量分数为 99.0%)、 $Mn(NO_3)_2$ 溶液(质量分数为 50%)、无水 Na_2CO_3 (质量分数为 99.8%), 化学纯, 天津永晟精细化工有限公司; 合成空气(体积分数为 99.9%, O_2 体积分数为 21%+ N_2 体积分数为 79%)、乙酸乙酯标准气体(体积分数 0.5%乙酸乙酯, 余气为 N_2), 石家庄市西三教实用气体有限公司。

D/MAX-2500 X 射线多晶衍射分析仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; NOVA 2000e 系列全自动比表面积和孔径分布仪, 美国 Quantachrome 公司; Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS), 英国 Kratos 公司; AUTO CHEM 2920 型程序升温化学吸附仪(TPR), 美国 Micromeritics 公司; PCA-1000 型化学吸附仪(TPR), 中国北京彼奥德有限公司; GSD 350 Omnistar 型质谱仪, 德国 Pfeiffer Vacuum 公司; GC 4000A 型气相色谱仪, 北京东西分析仪器有限公司; FW-4A 压片机, 中国天津天光光学仪器有限公司。

1.2 制备

共沉淀法制备催化剂的具体步骤: 分别配制 0.4 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液、0.6 mol/L 的 $Co(NO_3)_2$ 溶液、0.6 mol/L 的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液和 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液备用。

取适量的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液、 $KMnO_4$ 溶液和 $Co(NO_3)_2$ 溶液在烧瓶中混合。其中, $n(KMnO_4) : n[Mn(NO_3)_2] = 1.5 : 1.0$, $n(Mn) : n(Co) = x : y$ (物质的量比分别为 1 : 0、5 : 1、3 : 1、1 : 1、1 : 3、1 : 5、0 : 1)。然后在环境条件下, 逐滴加入 Na_2CO_3 溶液, 至 pH=9~11, 加热 60 °C, 混合搅拌 3 h。搅拌停止后, 静置冷却, 抽滤, 用去离子水洗涤, 形成滤饼。将滤饼置于干燥箱中(100 °C, 5 h); 之后放入马弗炉中, 500 °C 焙烧 3 h, 制得 7 种催化剂, 所得的样品经压片后, 再用研钵捣碎, 过筛(20~40 目)备用。单纯金属氧化物分别用 MnO_2 、 Co_3O_4 表示, $n(Mn) : n(Co) = 5 : 1$ 、3 : 1、1 : 1、1 : 3、1 : 5 的复合金属氧化物分别命名为 $Mn_xCo_{1-x}O_x$ ($7 \leq x \leq 9$)、 $Mn_3Co_{1-x}O_x$ ($5 \leq x \leq 6$)、 $Mn_1Co_{1-x}O_x$ ($2 \leq x \leq 3$)、 $Mn_1Co_3O_x$ ($5 \leq x \leq 6$)、 $Mn_1Co_5O_x$ ($7 \leq x \leq 9$)。

1.3 结构表征与活性测试

1.3.1 表征

XRD 测定条件: 以 Cu 为辐射源, 电流 150 mA, 电压 18 kV, 扫描范围为 10°~90°, 步宽为 0.02°。采用全自动比表面积和孔径分布仪对催化剂的比

表面积、孔容、孔径分布等物理特性进行测试。采用透射电子显微镜进行 TEM 测试; 采用 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试, 其中 Al K α (1486.6 eV) 辐射作为 X 射线的激发源, 以 C 1s (284.6 eV) 为基准对 X 射线光电子能谱仪进行校正。

通过程序升温化学吸附仪测试催化剂的还原峰。将样品置于反应管中, 以 10 °C/min 从室温升至 300 °C, 然后降温冷却至 50 °C, 用 30 mL/min 的 Ar 气流持续吹扫; 然后在 30 mL/min 的体积分数 5% H₂/Ar 气流下从 50 °C 升至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 仪器检测信号反映出 H₂ 含量的变化, 以此表征催化剂的还原峰。

通过质谱仪与加热装置联用测试催化剂对乙酸乙酯的吸附-脱附性质。先将样品 Mn₁Co₁O_x 置于 150 mL/min 的 O₂ 气流中 300 °C 预处理活化 1 h, 室温下, 持续 30 min 向反应管内通入 150 mL/min 的乙酸乙酯稀释气 [采用流量为 20 mL/min 的乙酸乙酯标准气 (体积分数为 0.05%) 和流量为 180 mL/min 空气稀释, 稀释后乙酸乙酯的质量浓度为 3.9 mg/L]; 接着用 150 mL/min 的 Ar 气流先吹扫 10 min, 然后从室温升至 400 °C, 升温速率为 5 °C/min, 此过程用质谱仪监测吸附-脱附的乙酸乙酯、CO₂ 及可能产生的副产物的浓度变化。

通过程序升温化学吸附仪测试催化剂的 O₂ 脱附峰。将样品置于反应管中, 预处理时以 10 °C/min 从室温升至 300 °C, 然后降温冷却至 50 °C, 保持 30 min, 期间 30 mL/min 的 He 气流持续吹扫; 然后, 气流切换成体积分数 5% O₂/He 气流, 流量为 30 mL/min, 温度保持在 50 °C 吸附 60 min, 之后用 30 mL/min 的 He 气流吹扫 30 min, 然后从 50 °C 升至 800 °C, 升温速率 10 °C/min, 期间测得 TCD 检测器脱附出来的 O₂ 浓度信号。

1.3.2 催化剂的活性测试

测试条件: 催化燃烧乙酸乙酯的实验装置是采用质量流量计控制通入整个系统的气体流量。采用合成空气和乙酸乙酯标准气体模拟污染物气流, 该气流的总流量为 200 mL/min, 乙酸乙酯质量浓度为 3.9 mg/L。将催化剂固定于内径为 4 mm 的石英管中, 催化剂用量 0.1 g, 空速为 35000 h⁻¹。气体通入气相色谱仪进行定量分析。乙酸乙酯转化率和 CO₂ 选择

性的计算公式分别如下所示。

$$X_{EA} / \% = \frac{\rho_{EA}^{in} - \rho_{EA}^{out}}{\rho_{EA}^{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{CO_2} / \% = \frac{\rho_{CO_2}}{4 \times (\rho_{EA}^{in} - \rho_{EA}^{out})} \times 100 \quad (2)$$

式中: X_{EA} 为乙酸乙酯转化率, %; ρ_{EA}^{in} 、 ρ_{EA}^{out} 分别为催化剂床层入口和出口的乙酸乙酯质量浓度, mg/L; S_{CO_2} 为 CO₂ 选择性, %; ρ_{CO_2} 为催化剂床层出口的 CO₂ 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为催化剂的 XRD 谱图。表 1 是催化剂的比表面积和孔容、孔径数据。Mn-Co 复合氧化物催化剂在 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ 内有明显尖晶石结构特征峰, 符合标准卡片 (JCPDS Card no. 18-0410)。其中, 位于 $2\theta=19^\circ$ 、 31° 、 37° 、 45° 、 59° 和 65° 处的特征峰分别归属于 Mn-Co 尖晶石结构的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面。值得一提的是, 随着 Mn 含量的增加, Mn-Co 复合氧化物催化剂的晶型从尖晶石型向 “Mn-Co 尖晶石+Co₃O₄+MnO₂” 的复合型转化。从图 1 可以看出, Mn-Co 复合氧化物催化剂比单纯 Co₃O₄ 催化剂的峰形相对更宽, 当 Mn/Co 物质的量为 1:1 时, 这种趋势更加明显, 根据谢乐公式^[20]计算, Mn₁Co₁O_x 具有最小晶粒尺寸, 仅为 12.4 nm (表 1)。

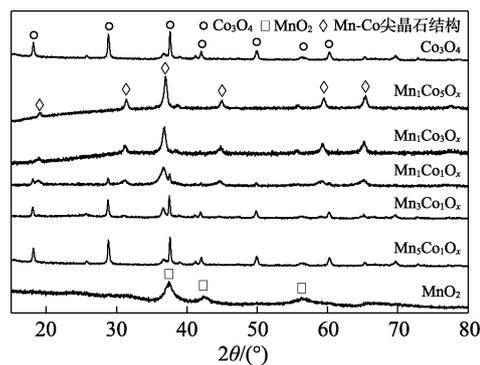


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

表 1 催化剂的物理化学特征

Table 1 Physicochemical characteristics of catalysts

催化剂	Co ₃ O ₄	Mn ₁ Co ₅ O _x	Mn ₁ Co ₃ O _x	Mn ₁ Co ₁ O _x	Mn ₃ Co ₁ O _x	Mn ₅ Co ₁ O _x	MnO ₂
BET 比表面积/(m ² /g)	13.2	58.1	57.0	68.1	61.3	33.8	33.5
孔体积/(cm ³ /g)	0.1	0.12	0.15	0.15	0.09	0.05	0.1
晶粒尺寸 ^① /nm	36.8	17.9	16.9	12.4	25.3	31.9	22.3

①通过 XRD 谱图, 用谢乐公式计算的尖晶石晶粒尺寸。

2.2 BET 表征

图 2 为催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图。由图 2 可知，催化剂孔径分布在 3~14 nm 范围内，有利于乙酸乙酯进入，乙酸乙酯分子长度为 0.46 nm^[21]，MnO₂ 和 Co₃O₄ 孔道分布不太均匀，复合氧化物催化剂孔道结构类似，孔径分布状况相近，相对均匀。由表 1 可知，与 MnO₂、Co₃O₄ 相比，Mn-Co 复合氧化物催化剂结构上具有一定优势，且当 Mn/Co 物质的量比为 1 时，催化剂呈现出较大的比表面积，这可以为氧化反应提供更多吸附与反应的活性位点，进而提高反应活性。

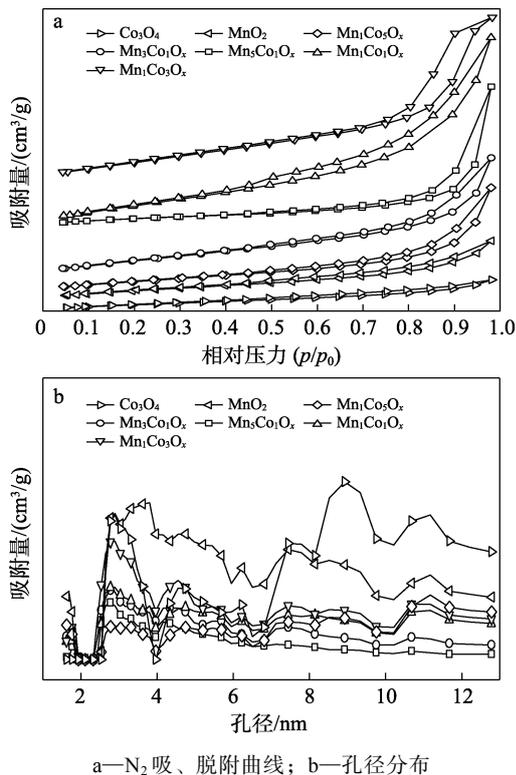
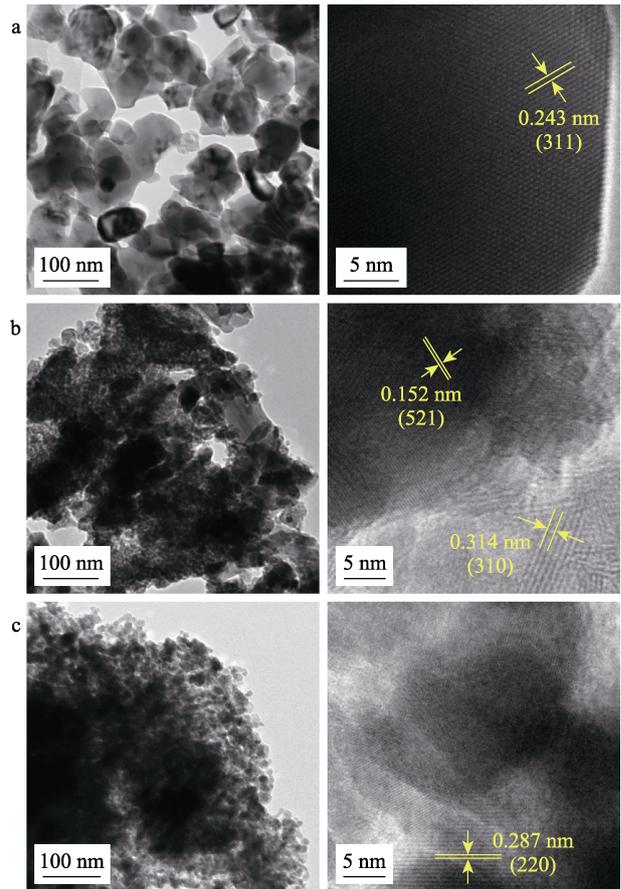


图 2 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of catalysts

2.3 TEM 表征

图 3 是 MnO₂、Co₃O₄ 和 Mn₁Co₁O_x 催化剂的 TEM 图。如图 3 所示，Co₃O₄ 主要为球形结构，部分颗粒表现出规则的六边形结构；MnO₂ 既有棒状结构，也有层状结构，符合文献描述^[22]；而 Mn₁Co₁O_x 为分布均匀的球形结构，3 种催化剂均可见清晰的晶格条纹。对 TEM 结果进行分析，Co₃O₄ 的晶格间距为 0.243 nm，对应 Co₃O₄ (311) 晶面；MnO₂ 的晶格间距为 0.314 和 0.152 nm，分别对应 MnO₂ 的 (310) 和 (521) 晶面；Mn₁Co₁O_x 催化剂的晶格间距为 0.287 nm，对应 Mn-Co 尖晶石 (220) 晶面。通过比较三者的 TEM 结果发现，Mn₁Co₁O_x 催化剂具有较小的颗粒尺寸，并且属于尖晶石结构，这与 XRD 结果一致。



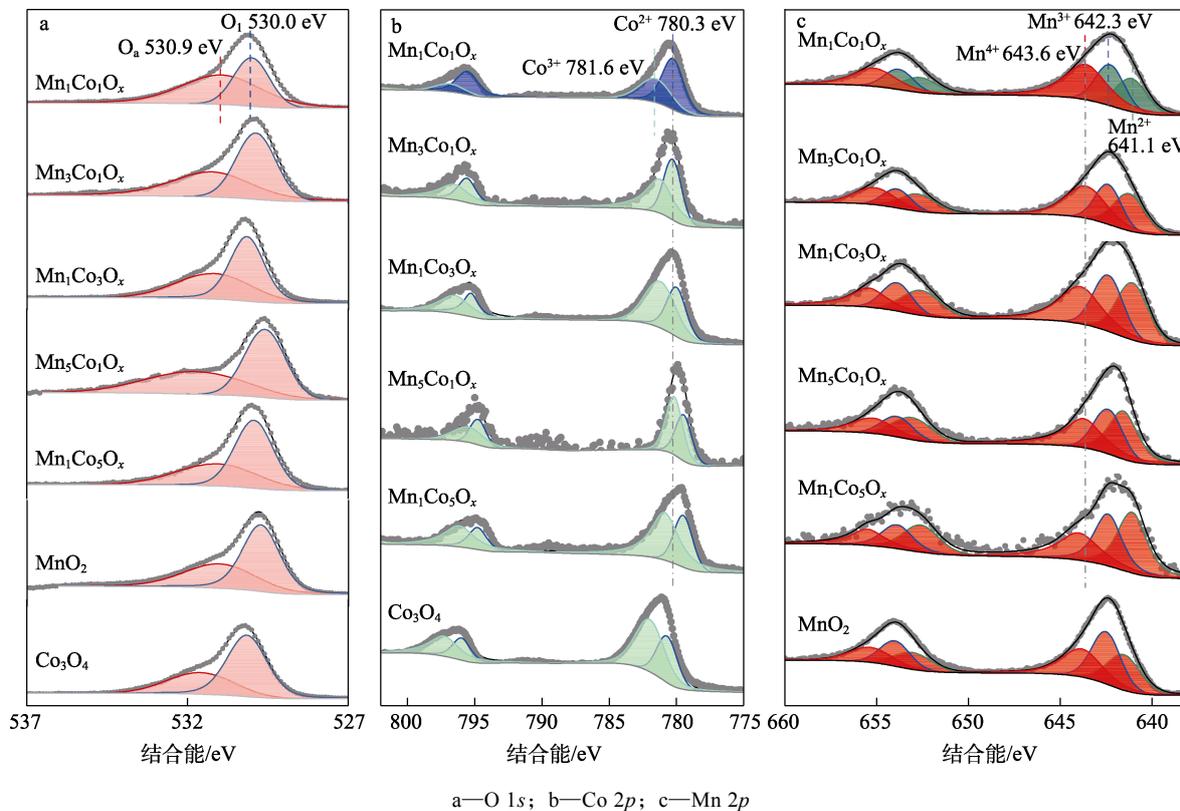
a—Co₃O₄；b—MnO₂；c—Mn₁Co₁O_x
图 3 Co₃O₄、MnO₂ 和 Mn₁Co₁O_x 的 TEM 图
Fig. 3 TEM images of Co₃O₄, MnO₂ and Mn₁Co₁O_x

2.4 XPS 表征

为了确定催化剂表面金属阳离子的价态与组成，对催化剂的 Co 2p 和 Mn 2p 谱图进行了分峰拟合，结果见图 4。表 2 为催化剂 XPS 拟合的分析结果。如图 4b 所示，对催化剂的 Co 2p_{3/2} 特征峰处理得到了 2 个主峰，结合能越高对应的价态越高。以 Mn₁Co₁O_x 催化剂为例，如图 4b 所示，电子结合能为 781.6 和 780.3 eV 的 Co 2p_{3/2} 峰分别为 Co³⁺ 和 Co²⁺；由图 4c 可知，对于 Mn 2p_{3/2}，Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的结合能分别为 641.1、642.3 和 643.6 eV。同理，对其他催化剂的金属元素的 XPS 进行分峰，结果如图 4 所示。通过对 Mn 2p 和 Co 2p 谱图峰面积进行分析得到表面 Mn⁴⁺ 和 Co²⁺ 的含量（表 2），在所有样品中，Mn₁Co₁O_x 催化剂表面 Co²⁺ 和 Mn⁴⁺ 的摩尔分数均为最高，分别为 61% 和 47%。另外，对 Mn₁Co₁O_x 催化剂的 O 1s 谱图进行分析，位于 530.0 和 530.9 eV 的 O 1s_{1/2} 分别归属为晶格氧（O_l）和吸附氧（O_a），O_a 主要以 O₂⁻ 和 O⁻ 形式存在，氧气吸附在氧空位形成表面 O_a，其含量越多表明催化剂表面氧空位含量相对越多（表 2）。与 Co₃O₄ 相比，随着催化剂中 Mn 含量增加，催化剂表面 Co²⁺ 和 Mn⁴⁺ 含量

均先增加后降低, 另外, Mn/Co 物质的量比为 1 时, Mn 物种中的 $Mn^{4+} 2p_{3/2}$ 向低结合能明显偏移, 说明更容易失去电子, $Co^{2+} 2p_{3/2}$ 向高结合能明显偏移, Mn-Co 催化剂催化氧化乙酸乙酯的核心是金属价态

变化的循环, 其过程为 $Co^{2+}+Mn^{4+} \leftrightarrow Co^{3+}+Mn^{3+}$, 其中 Co^{2+} 和 Mn^{4+} 形成 $Mn^{4+}-O^{2-}-Co^{2+}$ 氧化还原电子对, 电子的迁移会加快氧物种在 Mn-Co 催化剂上的迁移速率, 使催化活性提高^[23]。



a—O 1s; b—Co 2p; c—Mn 2p

图 4 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of catalysts

表 2 催化剂 XPS 分析结果
Table 2 XPS analysis of catalysts

催化剂	$\frac{n(O_a)}{n(O_1 + O_a)}$	$\frac{n(Mn^{4+})}{n(Mn^{2+} + Mn^{3+} + Mn^{4+})}/\%$	$\frac{n(Co^{2+})}{n(Co^{3+} + Co^{2+})}/\%$
Co ₃ O ₄	35%	—	36
Mn ₁ Co ₅ O _x	40%	29	34
Mn ₁ Co ₃ O _x	43%	36	41
Mn ₁ Co ₁ O _x	60%	47	61
Mn ₃ Co ₁ O _x	48%	40	44
Mn ₅ Co ₁ O _x	45%	35	43
MnO ₂	40%	33	—

注: —代表无数据。

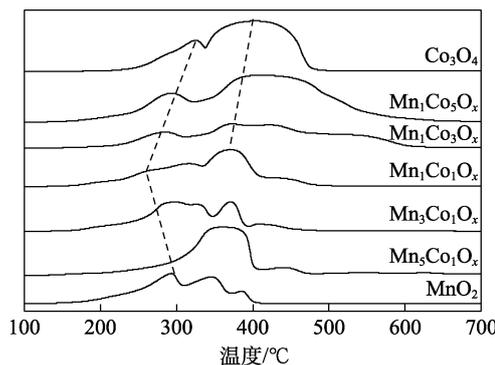


图 5 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 5 H₂-TPR spectra of catalysts

2.5 H₂-TPR 表征

图 5 为 Mn-Co 催化剂的 H₂-TPR 谱图。图 5 中, Mn₁Co₁O_x 出现 3 个还原峰, 274 °C 的还原峰对应 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} ; 314 °C 的还原峰对应 Mn^{3+} 还原成 Mn^{2+} 。370 °C 的还原峰对应 Co^{2+} 的还原。与单一金属氧化物 MnO₂ 相比, Mn₁Co₁O_x 尖晶石结构中 Mn^{4+} 的还原峰明显移动到较低的温度, 说明 Mn₁Co₁O_x 具有最高的氧化性^[16]。

2.6 O₂-TPD 表征

图 6 为 Mn₁Co₁O_x、MnO₂ 和 Co₃O₄ 催化剂的 O₂-TPD 谱图。催化剂在不同温度下脱附氧物种包括表面氧和晶格氧, 表面氧在低温 (<400 °C) 下脱附, 晶格氧在较高温度 (>400 °C) 下脱附^[14], 并且金属氧化物催化氧化反应遵从 Mars Van Krevelen 机理^[24-25], 晶格氧也参与氧化反应。如图 6 所示, Mn₁Co₁O_x 催化剂比单纯金属氧化物较早出现脱附

峰,在脱附过程中可以在温度较低 (<400 °C) 时检测到信号,推测是由于 $Mn_1Co_1O_x$ 吸附氧较早脱离出来,这意味着更多的氧气可以很容易地从催化剂表面释放出来。随着温度的升高,当温度大于 400 °C 时,催化剂的晶格氧逐渐转移释放出来, $Mn_1Co_1O_x$ 在高温段出峰仍然较早,这说明 $Mn_1Co_1O_x$ 催化剂具有较好的氧移动性。

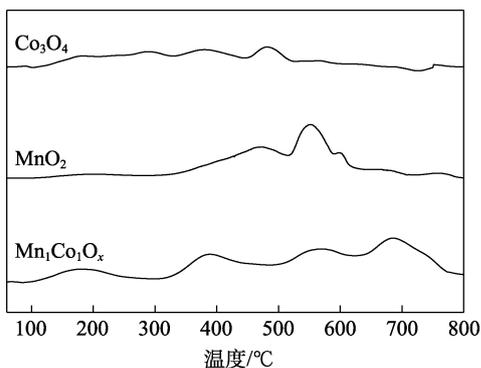
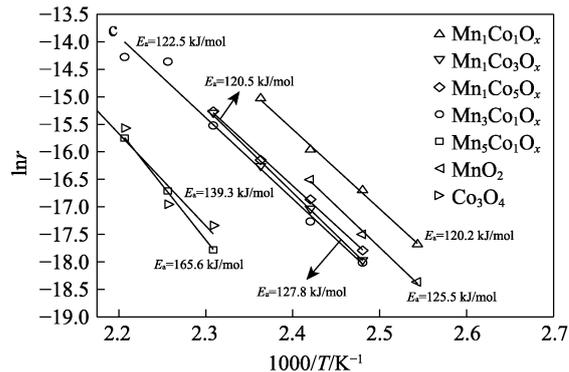
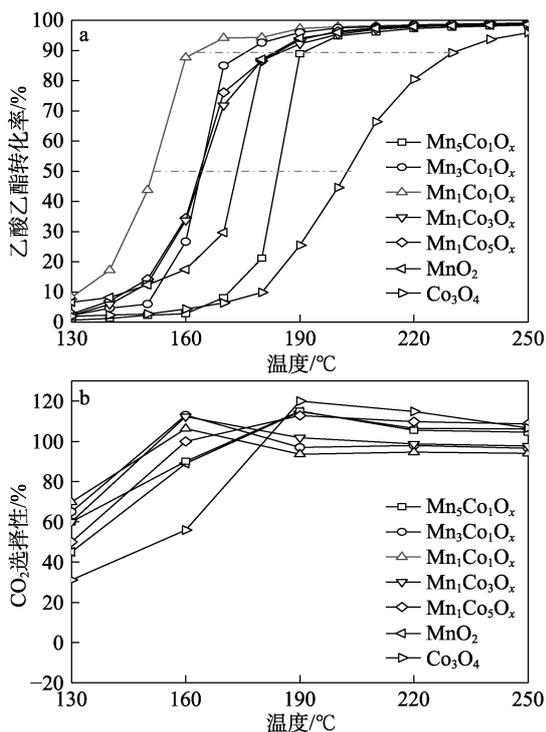


图 6 催化剂的 O₂-TPD 谱图
Fig. 6 O₂-TPD profiles of catalysts

2.7 活性测试

图 7 为催化剂的活性测试图。图 7a 为 Mn-Co 催化剂的乙酸乙酯转化率-温度曲线,以 T₅₀ 和 T₉₀ 评价催化剂的活性,结果见表 3。

如图 7a 所示,催化剂去除乙酸乙酯的效果依次为 $Mn_1Co_1O_x > Mn_3Co_1O_x \approx Mn_1Co_3O_x \approx Mn_1Co_5O_x \approx MnO_2 > Mn_5Co_1O_x > Co_3O_4$ 。当 Mn-Co 催化剂 ($Mn_1Co_1O_x$ 、 $Mn_3Co_1O_x$ 和 $Mn_1Co_3O_x$) 的乙酸乙酯转化率 > 35% 时,CO₂ 选择性约为 100% (图 7b)。



a—乙酸乙酯转化率; b—CO₂ 选择性; c—反应动力学曲线
图 7 催化剂催化氧化乙酸乙酯的活性测试
Fig. 7 Activity test of catalysts for catalytic oxidation of ethyl acetate

催化剂反应动力学结果如图 7c (r 为反应速率常数) 和表 3 所示,拟合曲线的斜率即为反应的表观活化能 (E_a) (图 7c)。

由表 3 可以看出, $Mn_1Co_1O_x$ 、 $Mn_3Co_1O_x$ 、 $Mn_1Co_3O_x$ 和 $Mn_1Co_5O_x$ 的表观活化能相近,其中 $Mn_1Co_3O_x$ 的表观活化能最低,仅为 120.2 kJ/mol,另外,在 7 种催化剂中, $Mn_1Co_1O_x$ 的 T₅₀ 和 T₉₀ 均最低,分别为 151、164 °C;根据活性测试的结果发现, $Mn_1Co_1O_x$ 尖晶石催化剂性能最优。乙酸乙酯与催化剂催化氧化反应高活性的原因为氧空位与“ $Mn^{4+}-O^{2-}-Co^{2+}$ ”电子对的协同效应,该效应促进氧物种在催化剂表面的迁移过程,共筑了高效 Mn-Co 尖晶石的活性位 ($OV-Mn^{4+}-O^{2-}-Co^{2+}$),而 $Mn_1Co_1O_x$ 尖晶石催化剂具有最多的活性位点,所以其催化性能最佳。

表 3 催化剂的催化性能数据
Table 3 Catalytic performances of catalysts

催化剂	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C	表观活化能/(kJ/mol)
$Mn_1Co_1O_x$	151	164	120.2
$Mn_3Co_1O_x$	162	177	122.5
$Mn_1Co_5O_x$	162	185	120.5
$Mn_1Co_3O_x$	162	186	127.8
MnO_2	174	184	125.5
$Mn_5Co_1O_x$	182	192	165.6
Co_3O_4	202	230	139.3

2.8 EA-TPD 表征

图 8 为 $Mn_1Co_1O_x$ 催化剂的乙酸乙酯程序升温脱附 (EA-TPD) 曲线。如图 8 所示,当温度分别达到 110、162、200 和 238 °C 时有 CO₂ 生成,EA-TPD 实验表明,乙酸乙酯吸附在催化剂表面并快速转化为活性中间产物 (如乙酸盐和乙醛等),在整个程序升温脱附过程没有检测到乙酸乙酯的信号,只有 CO₂ 生成,CO₂ 来自 $Mn_1Co_1O_x$ 表面吸附态乙酸乙酯与活性氧 (包括表面吸附氧和晶格氧) 发生反应,说明

$\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 具有较高的催化氧化活性。

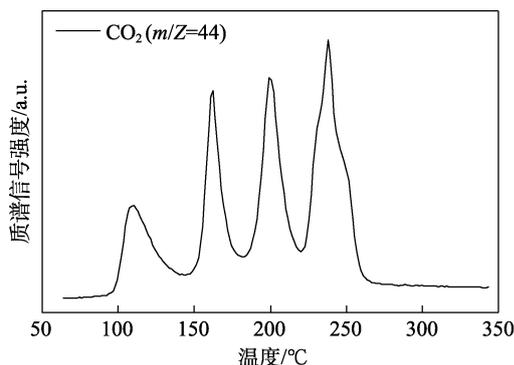
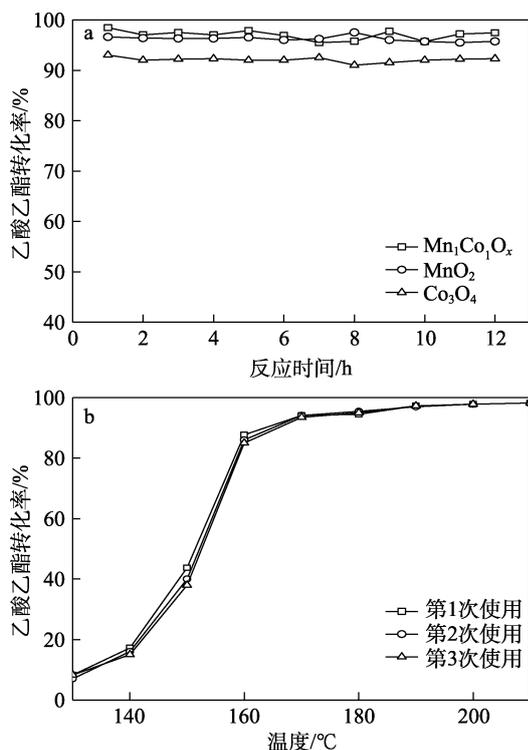


图8 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 的乙酸乙酯程序升温脱附曲线
Fig. 8 Ethyl acetate-TPD curve of $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$

2.9 稳定性和循环性测定

图9为 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 、 MnO_2 和 Co_3O_4 催化剂的稳定性和 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 的循环利用性测试结果。



乙酸乙酯质量浓度 3.9 mg/L; 催化剂 0.1 g, 空速为 35000 h^{-1}

图9 催化剂的稳定性 (a) 和循环利用性 (b)

Fig. 9 Stability (a) and cycling performance (b) of catalysts

图9a 的反应温度为 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 。结果表明, 催化剂稳定性表现相差不大, 且没有明显下降趋势, 该尖晶石型催化剂比较稳定, 其中, Co_3O_4 催化剂的转化率一直低于 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 和 MnO_2 , Co_3O_4 催化剂去除乙酸乙酯效果较差, 这也符合活性测试的结果 (图7)。 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 的循环利用测试结果如图9b所示, 相同的条件下做3次循环实验, 后2次所用催化剂均为前一次使用后再生的催化剂, 再生方法是

管式炉原位再生, 在管式炉中使用的催化剂不移动, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化 1 h, 然后将催化剂再重新进行乙酸乙酯的氧化反应, 发现去除效率的变化很小。以上结果说明, $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 催化剂具有较好的稳定性和可重复利用性。

2.10 反应机理

催化燃烧法处理乙酸乙酯时, 乙酸乙酯分子与活性氧接触发生能量传递, 使反应物乙酸乙酯被活化, 催化剂为反应物的氧化提供吸附和活性位点^[26-27], 减少反应过程中不良副产物的形成, 最终转化为 CO_2 和 H_2O 。Mn-Co 催化剂催化氧化乙酸乙酯总体过程为: 催化剂表面化学键 Mn—O 键、Co—O 键、Mn—O—Co 键等将乙酸乙酯吸附到表面, 然后随着温度的升高, 吸附态的乙酸乙酯与氧分子逐渐被活化, 在催化剂表面发生氧化反应生成 CO_2 和 H_2O 。 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 尖晶石具有最优的性能, 从微观角度分析, 金属氧化物催化氧化反应遵从 Mars Van Krevelen 机理, 即 Mn-Co 尖晶石骨架的晶格氧参与氧化反应。Mn-Co 催化剂催化氧化乙酸乙酯的核心是金属价态变化的循环, 其过程为 $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$, 其中 Co^{2+} 和 Mn^{4+} 形成 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 氧化还原电子对, 这种电子的转移会加快氧物种在 Mn-Co 催化剂上的迁移速率, 使催化活性提高^[23]。同时, 高温金属运动中肖特基缺陷 (氧空位) 会导致周期性晶体骨架附近金属-氧键的不对称扭曲或拉长, 尖晶石结构的四面体和八面体的结构优势会大大加快催化剂中氧物种的迁移速率^[28]。 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 的 EA-TPD 实验表明, 乙酸乙酯吸附在催化剂表面并快速转化为活性中间产物 (如乙酸盐和乙醛等), 在整个程序升温脱附过程中没有乙酸乙酯的脱附, 只有 CO_2 生成, 再次证明 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 催化氧化活性较高。氧空位与 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 电子对的协同效应促进氧物种在催化剂表面的迁移过程, 共筑了高效 Mn-Co 尖晶石的活性位 ($\text{OV}-\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$), 而 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 尖晶石催化剂具有最多的活性位点, 所以其催化性能最优。催化剂的活性位点如图10所示。

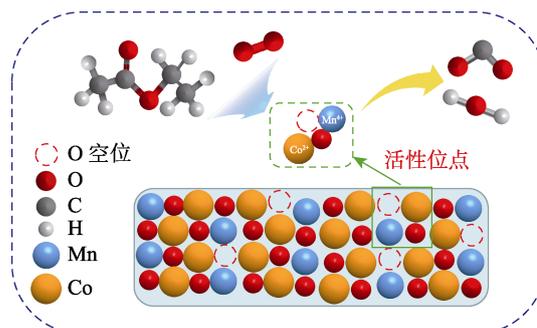


图10 Mn-Co 尖晶石催化剂的活性位点
Fig. 10 Active site of Mn-Co spinel catalysts

3 结论

考察了 Mn/Co 不同物质的量比的 Mn-Co 催化剂催化氧化乙酸乙酯的性能, 催化剂表征结果和活性测试数据表明, Mn/Co 物质的量比显著影响催化剂的晶体结构、表面物化性质、微观结构及氧化还原性, 进而影响催化剂的活性。乙酸乙酯转化率和反应动力学等数据表明, Mn-Co 复合催化剂表现出比 MnO_2 、 Co_3O_4 更好的催化活性, 其中 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 尖晶石催化剂的催化活性与各项表征结果均表现优异; XRD 表征说明, Mn-Co 复合催化剂具有尖晶石结构, 其中 $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 尖晶石结构含量相对较多, 尖晶石结构有利于物种的迁移; 另外, $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 具有较小的晶粒尺寸 (12.4 nm) 和较大的比表面积 ($68.1 \text{ m}^2/\text{g}$), 这可以为氧化反应提供更多吸附与反应的活性位点, 进而提高反应活性; $\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_x$ 催化剂具有最高表面 O_a , Co^{2+} 和 Mn^{4+} 的摩尔分数分别为 61% 和 47%, 这会促进其与乙酸乙酯的氧化反应。综合来看, Mn-Co 催化剂利用尖晶石的结构优势, 通过氧空位与氧化还原电子对的协同效应, 实现了“OV-Mn⁴⁺-O²⁻-Co²⁺”高效活性位的构筑。

下一步工作将通过调节制备过程中的不同参数调控催化剂的活性位数量及空间结构位置, 确立表面结构与活性间的构效关系; 可将该活性组分负载到分子筛等载体上制备整体式催化剂, 调节工况参数使得催化剂具有工业化应用前景。

参考文献:

- [1] XIA S Y, WANG C, ZHU B, *et al.* Long-term observations of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in an urban atmosphere in southern China, 2014-2019[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116301.
- [2] HUANG X F, ZHANG B, XIA S Y, *et al.* Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114152.
- [3] ZHANG W L (张文林), SUN T F (孙腾飞), YAN J W (闫佳伟), *et al.* Adsorption performance of ionic liquids-water complex adsorbent for VOCs[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2019, 35(6): 1077-1086.
- [4] PEI Y, QIN J X, WANG J, *et al.* Fe-based metal organic framework derivative with enhanced Lewis acidity and hierarchical pores for excellent adsorption of oxygenated volatile organic compounds[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 790: 148132.
- [5] YANG C T, MIAO G, PI Y H, *et al.* Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [6] EVERAERT K, BAEYENS J. Catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B109: 113-139.
- [7] 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.
- [8] ZHU X B, ZHANG S, YANG Y, *et al.* Enhanced performance for plasma-catalytic oxidation of ethyl acetate over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 97-105.
- [9] BASTOS S S T, CARABINEIRO S A C, ÓRFÃO J J M, *et al.* Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold[J]. *Catalysis Today*, 2012, 180: 148-154.
- [10] LIU X L, HAN Q Z, SHI W B, *et al.* Catalytic oxidation of ethyl acetate over Ru-Cu bimetallic catalysts: Further insights into reaction mechanism *via in situ* FTIR and DFT studies[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 482-492.
- [11] QIN Y, LIU X L, ZHU T L, *et al.* Catalytic oxidation of ethyl acetate over silver catalysts supported on CeO_2 with different morphologies[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 229(2): 32-38.
- [12] JIANG Y W, GAO J H, ZHANG Q, *et al.* Enhanced oxygen vacancies to improve ethyl acetate oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst derived from MOF template[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371(3): 78-87.
- [13] ZHANG Y, WANG M, KANG S Y, *et al.* Investigation of suitable precursors for manganese oxide catalysts in ethyl acetate oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 17-26.
- [14] MORALES M R, BARBERO B P, CADÚS L E. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1177-1186.
- [15] GAO F Y, CHU C, ZHU W J, *et al.* High-efficiency catalytic oxidation of nitric oxide over spherical Mn-Co spinel catalyst at low temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 548-556.
- [16] DONG C, QU Z P, QIN Y, *et al.* Revealing the highly catalytic performance of spinel CoMn_2O_4 for toluene oxidation: Involvement and replenishment of oxygen species using *in situ* designed-TP techniques[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6698-6710.
- [17] SOARES O S G P, ROCHA R P, ÓRFÃO J J M, *et al.* Ethyl and butyl acetate oxidation over manganese oxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 27-36.
- [18] TANG W X, XIAO W, WANG S B, *et al.* Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co_3O_4 nanocrystal aggregates through chemical leaching: A comparative study with Pt and Pd based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 585-595.
- [19] MO S P, ZHANG Q, SUN Y H, *et al.* Gaseous CO and toluene co-oxidation over monolithic core-shell Co_3O_4 -based hetero-structured catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 16197-16210.
- [20] XU K J (许珂敬). *Powder engineering*[M]. Beijing: China University of Petroleum Press(中国石油大学出版社), 2010: 238.
- [21] CHEN J D (陈建东), XU W C (许伟城), WU J L (吴军良), *et al.* Synthesis of metal-organic framework ZIF-8/polydivinylbenzene nanohybrid composite and its adsorption property of VOCs[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2017, 37(5): 1877-1883.
- [22] PAN T T, DENG H, KANG S Y, *et al.* Facile homogeneous precipitation method to prepare MnO_2 with high performance in catalytic oxidation of ethyl acetate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129246.
- [23] GAO F Y, TANG X L, YI H H, *et al.* Improvement of activity, selectivity and H_2O & SO_2 -tolerance of micro-mesoporous CrMn_2O_4 spinel catalyst for low-temperature NH_3 -SCR of NO_x [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 411-424.
- [24] KWON S, DESHLAHRA P, IGLESIA E. Dioxygen activation routes in Mars Van Krevelen redox cycles catalyzed by metal oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364: 228-247.
- [25] FUJITA T, MASANORI H, TAKASHI T, *et al.* Correlation between catalytic activity of supported gold catalysts for carbon monoxide oxidation and metal-oxygen binding energy of the support metal oxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(10): 1651-1655.
- [26] JIANG F, WANG S S, LIU B, *et al.* Insights into the influence of CeO_2 crystal facet on CO_2 hydrogenation to methanol over Pd/ CeO_2 catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11493-11509.
- [27] VARGA G, SÁPI A, VARGA T, *et al.* Ambient pressure CO_2 hydrogenation over a cobalt/manganese-oxide nanostructured interface: A combined *in situ* and *ex situ* study[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 386: 70-80.
- [28] ZHU W J (朱文娟), GAO F Y (高凤雨), TANG X L (唐晓龙), *et al.* Spinel catalysts: Preparation technology and applications in catalytic purification of gaseous pollutants[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(2): 03044-03055.