

## 常温下 $MnO_2/Al_2O_3$ 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应

龙丽萍 1,2, 赵建国 1,2, 杨利娟 1,2, 付名利 1,2, 吴军良 1,2, 黄碧纯 1,2, 叶代启 1,2,\*

1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006; 2 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东广州 510006

LONG Liping<sup>1,2</sup>, ZHAO Jianguo<sup>1,2</sup>, YANG Lixian<sup>1,2</sup>, FU Mingli<sup>1,2</sup>, WU Junliang<sup>1,2</sup>, HUANG Bichun<sup>1,2</sup>, YE Daiqi<sup>1,2,\*</sup>

1College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2Key Laboratory of Ministry of Education for Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (674KB) [HTML](#) (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

**摘要** 采用浸渍法制备了  $Al_2O_3$  负载的 5 种过渡金属氧化物催化剂, 考察了它们在常温下催化臭氧氧化甲苯的性能, 并运用程序升温还原、程序升温氧化、 $N_2$  吸附-脱附和 X 射线光电子能谱对催化剂进行了表征. 结果表明,  $NiO/Al_2O_3$ ,  $CoO/Al_2O_3$  和  $MnO_2/Al_2O_3$  催化剂上活性氧中心数量较少, 臭氧与甲苯转化率较高; 而  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  和  $CuO/Al_2O_3$  催化剂上则相反. 催化降解臭氧效率较高的催化剂上甲苯转化率也较高, 在本文实验条件下,  $CO_2$  产率低于 30%. 当甲苯浓度为  $666\text{ mg}/m^3$ ,  $O_3$  浓度从  $193\text{ mg}/m^3$  提高至  $965\text{ mg}/m^3$  时, 甲苯转化率从 15.2% 提高至 46.7%, 并且使反应后催化剂表面产物和晶格氧含量增加. 原位漫反射红外光谱研究发现, 反应过程中生成了含  $COO^-$ ,  $C=O$  和  $C-O$  官能团的物质,  $O_3$  浓度的提高加速了  $COO^-$  向  $C=O$  与  $C-O$  的转化, 前者在 573 K  $O_2$  气氛下几乎不发生反应, 而后者在 373 K 开始分解. 基于此, 提出了常温下臭氧催化氧化甲苯的反应机理.

**关键词:** 三氧化二铝 过渡金属氧化物 甲苯 臭氧 室温 原位漫反射红外光谱

**Abstract:** Five kinds of transition metal oxides supported on alumina and prepared by wetness impregnation were evaluated for the catalytic ozonation of toluene at room temperature and characterized by temperature-programmed reduction, temperature-programmed oxidation,  $N_2$  adsorption-desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalysts with a lower reduction temperature and less  $H_2$  consumption showed a higher efficiency for ozone and toluene decomposition, such as  $NiO/Al_2O_3$ ,  $CoO/Al_2O_3$ , and  $MnO_2/Al_2O_3$ , while lower efficiency were observed on  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  and  $CuO/Al_2O_3$ . Toluene decomposition efficiency was obviously dependent on ozone. Because of the low ozone to toluene concentration ratio, a  $CO_2$  yield of less than 30% was obtained. At a toluene concentration of  $666\text{ mg}/m^3$  and an ozone concentration between 193 and  $965\text{ mg}/m^3$ , toluene conversion was found to vary from 15.2% to 46.7%. Additionally, we observed an increase in oxidation products and lattice oxygen on the catalyst surface. A preliminary investigation into the reaction pathway was undertaken by in situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. With regards to the formation of  $COO^-$ ,  $C=O$ , and  $C-O$  groups the high ozone concentration accelerated the transformation from  $COO^-$  to  $C=O$  and  $C-O$ . The substance containing  $COO^-$  remained unchanged at 573 K, while the substances containing  $C=O$  and  $C-O$  underwent oxidation at higher than 373 K. A possible reaction pathway is proposed based on these findings.

**Keywords:** alumina, transition metal oxide, toluene, ozone, room temperature, in situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy

收稿日期: 2010-11-19; 出版日期: 2011-04-25

引用本文:  
龙丽萍, 赵建国, 杨利娟等. 常温下  $MnO_2/Al_2O_3$  催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. 催化学报, 2011, V32(6): 904-916

LONG Li-Ping, ZHAO Jian-Guo, YANG Li-Xian etc. Room Temperature Catalytic Ozonation of Toluene over  $MnO_2/Al_2O_3$ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, V32(6): 904-916

链接本文:

[http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067\(10\)60216-1](http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(10)60216-1) 或 <http://www.chxb.cn/CN/Y2011/V32/I6/904>

- [1] urme J V, Duwulf J, Leys C, Langenhove H V. Appl Catal B, 2008, 78: 324 
- [2] hen H L, Lee H M, Chen S H, Chang M B, Yu S J, Li S N. Environ Sci Technol, 2009, 43: 2216 
- [3] uo Y F, Ye D Q, Chen K F, He J C, Chen W L. J Mol Catal A, 2006, 245: 93 
- [4] 绣娟, 叶代启, 黄海保. 环境工程学报 (Guan X J, Ye D Q, Huang H B. Chin J Environ Eng), 2008, 2: 977
- [5] arrige J, Vervisch P. Appl Catal B, 2009, 90: 74 

### Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

### 作者相关文章

- ▶ 龙丽萍
- ▶ 赵建国
- ▶ 杨利娟
- ▶ 付名利
- ▶ 吴军良
- ▶ 黄碧纯
- ▶ 叶代启

- [6] 炯, 杨利娟, 龙丽萍, 冯发达, 付名利, 吴军良, 黄碧纯, 叶代启. 环境工程学报 (Huang J, Yang L X, Long L P, Feng F D, Fu M L, Wu J L, Huang B Ch, Ye D Q. Chin J Environ Eng), 2010, 4: 1373
- [7] aydenov A, Mehandjiev D. Appl Catal A, 1993, 97: 17. 
- [8] yama S T, Li W, Zhang W M. Stud Surf Sci Catal, 1999, 121: 105 
- [9] adhakrishnan R, Oyama S T. J Catal, 2001, 199: 282 
- [10] 杨俊鹏, 史文晶, 施建伟, 上官文峰. 分子催化 (Yang J P, Shi W J, Shi J W, Shangguan W F. J Mol Catal (China)), 2009, 23: 334
- [11] Wang H C, Liang H S, Chang M B. J Hazard Mater, 2011, 186: 1781 
- [12] Wang H C, Chang S H, Hung P C, Hwang J F, Chang M B. Chemosphere, 2008, 71: 388 
- [13] Wang H C, Chang S H, Hung P C, Hwang J F, Chang M B. J Hazard Mater, 2009, 164: 1452 
- [14] Sekiguchi K, Sanada A, Sakamoto K. Catal Commun, 2003, 4: 247
- [15] Yu K P, Lee W M. Appl Catal B, 2007, 75: 29 
- [16] Kim S C. J Hazard Mater, 2002, 91: 285 
- [17] Dhandapani B, Oyama S T. Appl Catal B, 1997, 11: 129 
- [18] 余全伟, 赵明, 刘志敏, 张晓玉, 郑灵敏, 陈耀强, 龚茂初. 催化学报 (Yu Q W, Zhao M, Liu Zh M, Zhang X Y, Zheng L M, Chen Y Q, Gong M Ch. Chin J Catal), 2009, 30: 1 
- [19] 张竞杰, 张彭义, 张博, 王军伟. 催化学报 (Zhang J J, Zhang P Y, Zhang B, Wang J W. Chin J Catal), 2008, 29: 335
- [20] 张博, 张彭义, 史蕊, 王化军. 催化学报 (Zhang B, Zhang P Y, Shi R, Wang H J. Chin J Catal), 2009, 30: 235
- [21] Reed C, Lee Y K, Oyama S T. J Phys Chem B, 2006, 110: 4207 
- [22] Chao C Y H, Kwong C W, Hui K S. J Hazard Mater, 2007, 143: 118 
- [23] Kwong C W, Chao C Y H, Hui K S, Wan M P. Atmos En-viron, 2008, 42: 2300 
- [24] Kwong C W, Chao C Y H, Hui K S, Wan M P. Environ Sci Technol, 2008, 42: 8504 
- [25] Mehandjiev D, Cheshkova K, Naydenov A, Georgesku V. React Kinet Catal Lett, 2002, 76: 287 
- [26] Koningsberger D C. Jpn J Appl Phys, 1993, 32: 877
- [27] Einaga H, Teraoka Y, Ogat A. Catal Today, doi: 10.1016/j.cattod.2010.10.067
- [28] Einaga H, Futamura S. J Catal, 2004, 227: 304 
- [29] 王美艳, 朱天乐, 樊星. 中国环境科学 (Wang M Y, Zhu T L, Fan X. China Environ Sci), 2009, 29: 806
- [30] Einaga H, Futamura S. Appl Catal B, 2005, 60: 49 
- [31] Einaga H, Futanura S. Catal Commun, 2007, 8: 557 
- [32] Li W, Gibbs G V, Oyama S T. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9041 
- [33] Imamura S, Ikebata M, Ito T, Ogita T. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 217 
- [34] 陈树伟, 闫晓亮, 陈佳琪, 马静红, 李瑞丰. 催化学报 (Chen Sh W, Yan X L, Chen J Q, Ma J H, Li R F. Chin J Catal), 2010, 31: 1107 
- [35] 胡焱, 李慧, 赵伟, 吴巧巧, 韩毓旺. 现代化工 (Hu Y, Li H, Zhao W, Wu Q Q, Han Y W. Mod Chem Ind), 2010, 30: 39
- [36] 段洪敏, 葛庆杰, 张微, 徐恒泳. 催化学报 (Duan H M, Ge Q J, Zhang W, Xu H Y. Chin J Catal), 2009, 30: 901
- [37] 邓存. 分子催化 (Deng C. J Mol Catal (China)), 2008, 22: 449
- [38] 章青, 王会芳, 孙果宋, 黄科林, 方维平, 杨意泉. 催化学报 (Zhang Q, Wang H F, Sun G J, Huang K L, Fang W P, Yang Y Q. Chin J Catal), 2009, 30: 555
- [39] 徐铭遥, 陈晓, 夏启斌, 李忠. 功能材料 (Xu M Y, Chen X, Xia Q B, Li Zh. J Funct Mater), 2010, 41: 1083
- [40] Radhakrishnan R, Oyama S T, Chen J G, Asakura K. J Phys Chem B, 2001, 105: 4245 
- [41] Konova P, Stoyanova M, Naydenov A, Christoskova St, Mehandjiev D. Appl Catal A, 2006, 298: 109 
- [42] Maira A J, Coronado J M, Augugliaro V, Yeung K L, Conesa J C, Soria J. J Catal, 2001, 202: 413 
- [43] Besselmann S, Löffler E, Muhler M. J Mol Catal A, 2000, 162: 401 
- [44] 中西香尔, P.H.索罗曼. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社 (Nakanabi K, Solomon P H. Infrared Adsorbtion Spectroscopy. Beijing: Sci Press), 1984. 18, 30
- [45] Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Appli-cations. Wiltshire: Wiley & Sons, 2004. 77
- [46] Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Hoboken: Wiley & Sons, 2005. 87 

- [1] 赵德志, 丁天英, 李小松, 刘景林, 石川, 朱爱民. 室温  $\text{MnO}_x$  上  $\text{O}_3$  氧化脱除空气中甲醛[J]. 催化学报, 2012,33(3): 396-401
- [2] 刘春, 韩娜, 袁浩, 何晓宇, 金子林. 乙二醇中钌催化无配体的室温 Suzuki 反应[J]. 催化学报, 2011,32(7): 1204-1207
- [3] 潘浩, 周丽娜, 朱艺, 彭娜, 龚茂初, 陈耀强. 尿素水解法制备降解地表臭氧的  $\text{Pd-MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂[J]. 催化学报, 2011,32(6): 1040-1045
- [4] 胡胜华, 薛明伟, 陈慧, 孙寅璐, 沈俭一. 高载量、高活性  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的制备及其芳环加氢催化反应研究[J]. 催化学报, 2011,32(6): 917-925
- [5] 袁金芳, 李健生, 王放, 孙秀云, 沈锦优, 韩卫清, 王连军. 短孔道  $\text{Cu-Mn/Zr-Ce-SBA-15}$  催化剂的制备及其催化甲苯燃烧性能[J]. 催化学报, 2011,32(6): 1069-1075
- [6] 赵福真<sup>1,2</sup>, 张广宏<sup>3</sup>, 曾鹏辉<sup>1</sup>, 杨肖<sup>1</sup>, 季生福<sup>1</sup>.  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石整体式催化剂的制备及其催化甲苯燃烧性能[J]. 催化学报, 2011,32(5): 821-826
- [7] 宋磊, 陈天虎, 李云霞, 刘海波, 孔德军, 陈冬. 凹凸棒石负载的  $\text{Cu-Mn-Ce}$  催化剂上甲苯氧化反应性能[J]. 催化学报, 2011,32(4): 652-656
- [8] 张泽凯, 梁一微, 任倩茹, 刘华彦, 陈银飞. 高负载量  $\text{LaMnO}_x/\text{SBA-15}$  的制备及其催化甲苯燃烧性能[J]. 催化学报, 2011,32(2): 250-257
- [9] 赵福真; 曾鹏辉; 张广宏; 季生福; 李成岳.  $\text{Cu-Co/SBA-15}$  催化剂的结构特征及其催化甲苯燃烧性能[J]. 催化学报, 2010,31(3): 335-342
- [10] 何运兵; 纪红兵. 温和条件下甲醛在  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  上催化氧化反应的原位漫反射红外光谱研究[J]. 催化学报, 2010,31(2): 171-175
- [11] 岳宝华; 孔令华; 汪学广; 鲁雄刚; 丁伟中.  $\text{Ni}/\text{MgAl}(\text{O})$  催化剂上高温焦炉煤气中焦油组分的催化转化[J]. 催化学报, 2010,31(2): 218-224
- [12] 尉继英, 范桂芳, 江锋, 张振中, 张兰.  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂存贮失活环境因素及机理分析[J]. 催化学报, 2010,31(12): 1489-1495
- [13] 刘宁, 刘春, 金子林. 醋酸钌催化甲苯中无配体的 Suzuki 反应[J]. 催化学报, 2010,31(11): 1316-1320
- [14] 施培超<sup>1</sup>, 陈天虎<sup>1</sup>, 张先龙<sup>2</sup>, 陈冬<sup>1</sup>, 宋磊<sup>1</sup>, 李金虎<sup>1</sup>. 生物质焦油组分甲苯在镍/凹凸棒石上的二氧化碳催化重整[J]. 催化学报, 2010,31(10): 1281-1285
- [15] 孔德金; 刘志成; 房鼎业. 外延生长法合成择形功能的核壳  $\text{ZSM-5}/\text{Silicalite-1}$  分子筛[J]. 催化学报, 2009,30(9): 885-890