

CeMn/ γ -Al₂O₃ 催化剂制备及催化降解乙酸乙酯性能

孙哲恺, 张智宏*, 杜晓刚

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以硝酸铈和硝酸锰为原料、NaOH 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了 Ce₁Mn₃ 前驱体粉末, 将其与纳米氧化铝胶干粉通过混捏煅烧制备了复合金属氧化物催化剂 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ (x 为 Ce₁Mn₃ 前驱体粉末质量, 分别为 1、3、5、7、9 g, 原料总质量 10 g)。采用 XRD、BET 和 SEM 对 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 进行了表征, 通过固定床反应器考察其对气态低含量乙酸乙酯(体积分数 0.1%)的催化降解性能, 并探究了水蒸气对反应的影响和 48 h 催化稳定性。结果表明, γ -Al₂O₃ 的引入并没有改变 Ce₁Mn₃ 物相。与 Ce₁Mn₃ 相比, Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 的比表面积增大(由 38.55 m²/g 增至 60.03~204.79 m²/g), 介孔数量明显增加。Ce₁Mn₃ 氧化物结合在 γ -Al₂O₃ 表面, 暴露出的 Ce₁Mn₃ 氧化物颗粒更加细小且分散。制备的 Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ 催化活性最高, 在空速(GHSV)15000 mL/(g·h) 条件下, 乙酸乙酯降解率达到 90% 时的温度 (T_{90}) 为 164.5 °C。载体 γ -Al₂O₃ 和水蒸气的引入均有利于乙酸乙酯在低温下 (<120 °C) 的降解, 促进中间体乙酸和乙醇生成, 导致最终 T_{90} 降低。在 180 °C、48 h、不含水蒸气的反应条件下, Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ 催化剂能始终保持 99% 以上的乙酸乙酯降解率。

关键词: 共沉淀法; 混捏技术; γ -Al₂O₃; 催化氧化; 乙酸乙酯; 环境保护

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1359-07

Preparation of CeMn/ γ -Al₂O₃ catalyst and its catalytic performance on ethyl acetate degradation

SUN Zhekai, ZHANG Zhihong*, DU Xiaogang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: The composite metal oxide catalysts Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ (x is the mass of Ce₁Mn₃ precursor powder, $x=1, 3, 5, 7$ and 9 g, and total raw material mass is 10 g) were prepared from mixing and calcination of nano alumina gel powder and Ce₁Mn₃ precursor, which was synthesized by co-precipitation method using cerium nitrate and manganese nitrate as raw materials, with NaOH as precipitant, and characterized by XRD, BET and SEM. The catalytic degradation performance of Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ on gaseous low content ethyl acetate (volume fraction 0.1%) was evaluated in a fixed bed reactor, while the effect of water vapour on the reaction and the 48 h catalytic stability were analyzed. The results showed that the introduction of γ -Al₂O₃ did not change the Ce₁Mn₃ phase. Compared with those of Ce₁Mn₃, the specific surface area of Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ increased from 38.55 m²/g to 60.03~204.79 m²/g, and the number of mesopores significantly increased. Ce₁Mn₃ oxide was bound to the surface of γ -Al₂O₃, and the exposed Ce₁Mn₃ oxide particles were smaller and more dispersed. The Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ obtained showed the highest catalytic activity. Under a space velocity (GHSV) of 15000 mL/(g·h), the degradation rate of ethyl acetate reached 90% at 164.5 °C (T_{90}). The introduction of carrier γ -Al₂O₃ and water vapor were beneficial to the degradation of ethyl acetate at low temperature (<120 °C), promoting the generation of degradation intermediates acetic acid and ethanol, resulting in a decrease in the final T_{90} . Under the conditions of 180 °C, 48 h and without water vapour, the Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ could consistently maintain a degradation rate of over 99% for ethyl acetate.

Key words: co-precipitation method; mixing and kneading technology; γ -Al₂O₃; catalytic oxidation; ethyl acetate; environmental protection

近年来,挥发性有机化合物(VOCs)的治理在环境污染治理中变得愈加重要^[1]。乙酸乙酯常用于橡胶、印刷和分析测试行业,是一种极好的工业溶剂。但乙酸乙酯具有极强的挥发性、扩散性以及难降解的特点,成为环境治理中一个重要难题^[2]。催化燃烧法^[3]是一种有效的乙酸乙酯治理方法,具有高效率、低能耗和可再生等优点。与其他 VOCs 相比,乙酸乙酯的降解更容易受到外界因素(如温度、湿度和酸碱性等)的影响,并且此过程中需要重视中间产物对催化性能的影响。目前,低温催化剂主要包括过渡金属多氧化物、高活性贵金属材料和多孔复合材料。锰基^[4]和铈基^[5]催化剂作为低温催化剂,比其他过渡金属催化剂具有更丰富的氧空位和酸性位点,比较适合用于催化降解乙酸乙酯。

催化剂活性物质的分散性、孔结构的分布和催化剂表面性质对乙酸乙酯的降解有重要影响。LI 等^[6]采用共沉淀法制备的 CeMnO_x 催化剂在空速 10000 mL/(g·h)条件下,降解体积分数 0.1%的乙酸乙酯,208 °C时降解率达到 90%。陈韩等^[7]采用球磨法制备了一系列负载型 Cu 基催化剂,经乙酸乙酯降解实验测试对比发现, Al_2O_3 为载体的催化剂比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为载体的催化剂具有更高的催化活性。这可能是由于, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 容易导致 Cu^{2+} 与 Al^{3+} 形成活性较低的 Cu-Al 尖晶石相,使催化剂表面 CuO 数量减少,导致催化剂活性下降,而 Al_2O_3 可以避免上述问题。MA 等^[8]分别以 Al_2O_3 和 ZnO 为载体,通过浸渍法负载 Pd 制备了负载型催化剂 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Pd/ZnO ,将其用于乙酸乙酯的催化氧化。结果发现, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比表面积更高,对 Pd 的分散性更高; Al_2O_3 表面总酸度 ($\text{Al}-\text{OH}$) 更高,可以促进乙醇的形成和 C—C 键的断裂,其在空速 50000 mL/(g·h)条件下,降解体积分数 0.1%的乙酸乙酯,280 °C时降解率达到 90%。李奔等^[9]通过共沉淀法制备了 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,将其用于乙酸乙酯催化加氢制乙醇。结果发现,乙酸乙酯的加氢反应受金属微晶尺寸和表面酸度的影响,由于 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面酸度较大,可以促进乙酸乙酯加氢反应,并大幅降低加氢反应活化能。由此可见, Al_2O_3 在催化剂中可以起到增加比表面积、提供酸性表面的作用,以其为载体的催化剂,可以发挥活性组分与催化载体的协同降解作用^[10],因此性能更好,也更适用于工业应用。

本文拟以硝酸铈、硝酸锰为原料,NaOH 为沉淀剂,采用共沉淀法制备 Ce_1Mn_3 前驱体,通过与纳米氧化铝胶干粉混捏煅烧得到 $\text{Ce}_1\text{Mn}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合金属氧化物催化剂 $\text{Ce}_1\text{Mn}_3\text{-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1, 3, 5, 7, 9$ g),并通过 XRD、BET 和 SEM 表征催化剂微

观形貌及孔隙结构,测试其催化工业生产环境中低含量气态乙酸乙酯氧化反应性能,探究其结构与催化活性之间的构效关系,并对催化剂耐水性和寿命进行评价。以期能为性能优异的催化降解乙酸乙酯催化剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铈、硝酸锰、氢氧化钠、硝酸(质量分数 65%~68%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纳米氧化铝胶干粉 [AlOOH , 白色粉末,比表面积为 (250 ± 10) m^2/g],德州市晶火技术玻璃有限公司;去离子水,自制。

D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司集团;Kubo X1000 比表面积及孔径分析仪(BET),北京彼奥德电子技术有限公司;GC9790I 型气相色谱分析仪(GC),浙江福立分析仪器股份有限公司;GCMS-QP2020NX 型气质联用仪(GC-MS),日本岛津株式会社。

1.2 催化剂制备

将适量硝酸铈和硝酸锰按照 $n(\text{Ce}) : n(\text{Mn}) = 1 : 3$ 加入到去离子水中,配成 200 mL 浓度分别为 0.1 和 0.3 mol/L 的硝酸铈和硝酸锰混合溶液,用 100 mL 浓度为 2 mol/L NaOH 溶液作沉淀剂。沉淀完全后,静置老化 24 h,用去离子水洗涤至滤液呈中性,抽滤,于 100 °C 干燥 12 h,随后将完全干燥的滤饼粉碎,得到棕黑色 Ce_1Mn_3 前驱体粉末。

首先将 Ce_1Mn_3 前驱体粉末与纳米氧化铝胶干粉(总质量为 10 g)分别按质量比 1 : 9、3 : 7、5 : 5、7 : 3、9 : 1 进行混合,混合均匀后加入 14 mL 质量分数 5%的稀硝酸进行混捏成型,然后通过挤条得到柱状颗粒催化剂,晾干,最后经 500 °C 马弗炉煅烧 4 h,破碎后,取 20~40 目催化剂颗粒,记为 $\text{Ce}_1\text{Mn}_3\text{-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中, x 为 Ce_1Mn_3 前驱体粉末质量(g),取值为 1、3、5、7、9。

1.3 催化剂表征

XRD 测试:靶材 Cu,功率 4 kW, K_α 射线 $\lambda=0.1541$ nm,扫描步长 0.02° ,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。SEM 测试:加速电压 0.02~30 kV,工作电流 4 pA~20 nA。BET 测试:样品前处理条件为 160 °C 脱气 5 h,样品比表面积和介孔分布由 Brunner-Emmet-Teller 多层吸附理论和 Barrett-Joyner-Halenda 理论计算得到。

1.4 催化活性测定

$\text{Ce}_1\text{Mn}_3\text{-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化降解气态低含量乙酸乙

酯 (体积分数 0.1%, 相当于质量浓度 3933 mg/m³, 其余 99.9%为空气) 的活性测试在常压固定床反应器上进行 (图 1)。固定床反应管为内径 7 mm 的石英玻璃管, 通过外置微型管式炉调节反应温度, 催化剂填充量为 0.2 g, 乙酸乙酯废气通过鼓泡法产生, 空速 (GHSV) 为 15000 mL/(g·h)。根据公式 (1) 计算乙酸乙酯降解率 (η , %)

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

式中: φ_{in} 和 φ_{out} 分别为微型管式炉进口处和出口处的乙酸乙酯质量浓度, mg/m³, 均采用 GC 配备氢火焰离子化检测器 (FID) 进行分析, 根据乙酸乙酯气相峰面积与乙酸乙酯质量浓度标准曲线拟合方程 $Y=1.484X+403.67, R^2=0.999$ (Y 为气相峰面积, mV·s; X 为乙酸乙酯质量浓度, mg/m³), 得到进出口乙酸乙酯相应质量浓度。

根据出口气体中副产物乙醇峰面积和保留时间, 结合乙醇标准曲线方程 $Y=2.147X+244.68, R^2=0.997$ (Y 为气相峰面积, mV·s; X 为乙醇质量浓度, mg/m³), 计算得到乙醇相应质量浓度。

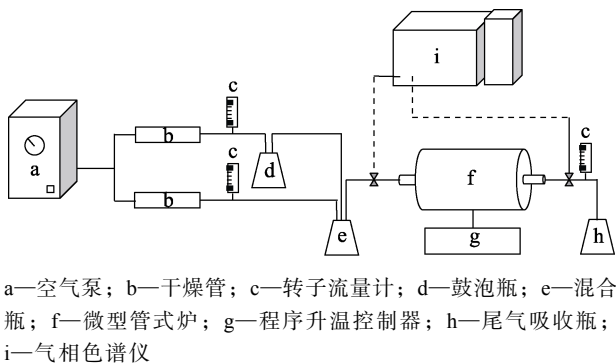


图 1 催化剂活性测试装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of catalyst activity testing device

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

2.1.1 XRD

图 2 为 Ce₁Mn₃ 和 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 谱图。

从图 2 可以看出, 催化剂 Ce₁Mn₃₋₉/ γ -Al₂O₃、Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ 和 Ce₁Mn₃₋₅/ γ -Al₂O₃ 中, 在 $2\theta=18.01^\circ, 28.91^\circ, 31.00^\circ, 32.38^\circ, 36.08^\circ, 38.09^\circ, 44.41^\circ, 50.84^\circ, 58.50^\circ, 59.91^\circ$ 和 64.61° 检测到 Mn₃O₄ 物相 (JCPDS No. 80-0382), 且特征峰清晰, 结晶度较好; 在 $2\theta=28.94^\circ, 33.50^\circ, 47.88^\circ$ 和 56.80° 检测到属于 CeO₂ 物相的特征峰, 相较于 $2\theta=28.55^\circ, 33.08^\circ, 47.48^\circ$ 和 56.34° 的 CeO₂ 物相 (JCPDS No. 43-1002) 的特征峰向右偏移了 $0.4^\circ\sim 0.5^\circ$, 这是因为, Mn²⁺和 Mn³⁺的离子半径小于 Ce²⁺, 当 Mn²⁺和 Mn³⁺

进入 Ce²⁺晶格中, 会导致 Ce²⁺的晶格常数降低, 因此衍射角向较高值偏移^[11]。随着 Ce₁Mn₃₋₃/ γ -Al₂O₃ 和 Ce₁Mn₃₋₁/ γ -Al₂O₃ 中 Ce₁Mn₃ 前驱体比例的减少, CeO₂ 和 Mn₃O₄ 峰强减弱, 但其半峰宽不变, 说明机械混捏对催化剂物相形成没有影响。同时, 在 $2\theta=36.28^\circ, 39.93^\circ, 45.78^\circ, 66.34^\circ$ 附近的衍射峰对应 γ -Al₂O₃ 的 (311)、(222)、(400)、(440) 晶面^[12-13], 表明 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 中铝氧化物以 γ -Al₂O₃ 物相存在。

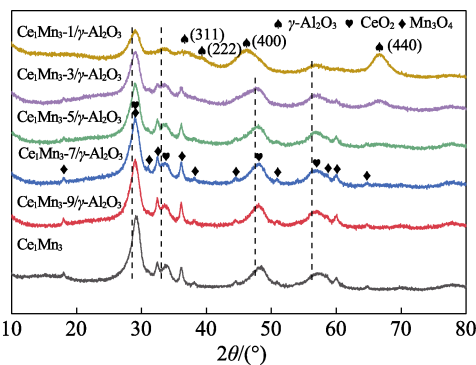


图 2 Ce₁Mn₃ 和 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of Ce₁Mn₃ and Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃

2.1.2 BET

图 3 为 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线, 物性参数见表 1。

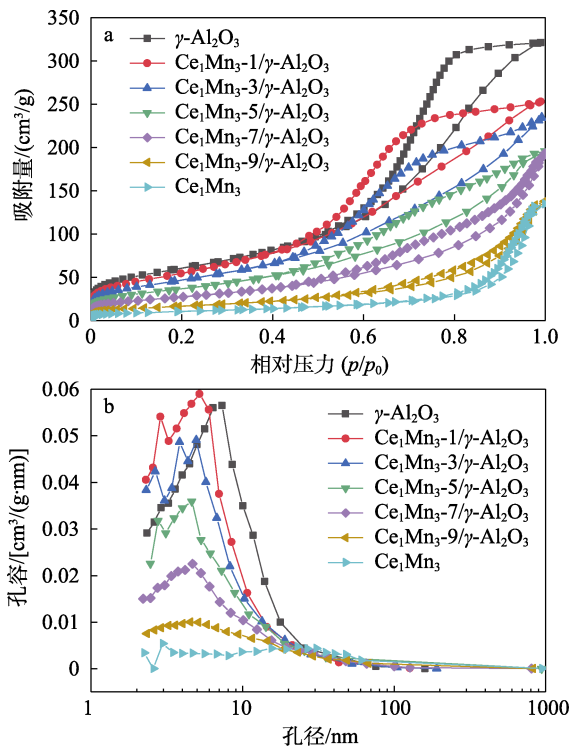


图 3 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption (a) and pore size distribution (b) curves of Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃

从图 3a 可以看出, 根据 IPUAC 分类, Ce_1Mn_3 、 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温线均为典型的 IV 型等温线。 Ce_1Mn_3 出现 H1 型滞后环, 表现为孔径分布较为均匀的圆柱状介孔材料; $\gamma-Al_2O_3$ 与 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 在 $0.4 \leq p/p_0 \leq 1.0$ 内出现 H3 型滞后环, 这是由于 N_2 在孔道中发生毛细凝聚, 且在较高相对压力时没有吸附限值, 说明 $\gamma-Al_2O_3$ 为孔径较宽的狭缝孔结构。从图 3b 可以看出, $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 孔径均主要分布在 2~30 nm, 这得益于 $\gamma-Al_2O_3$ 丰富的介孔结构, 随着铝胶干粉质量的增加, $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 分布在 2~10 nm 的介孔数量明显增加。

表 1 催化剂的比表面积、总孔体积和平均孔径
Table 1 Specific surface area, total pore volume, and average pore radius of catalysts

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	$S_{BJH}/(m^2/g)$	$V_p/(cm^3/g)$	D_p/nm
$\gamma-Al_2O_3$	218.81	304.11	0.54	7.16
$Ce_1Mn_{3-1}/\gamma-Al_2O_3$	204.79	303.35	0.39	7.64
$Ce_1Mn_{3-3}/\gamma-Al_2O_3$	173.20	245.23	0.36	8.36
$Ce_1Mn_{3-5}/\gamma-Al_2O_3$	134.79	185.17	0.30	9.00
$Ce_1Mn_{3-7}/\gamma-Al_2O_3$	99.43	133.26	0.30	12.00
$Ce_1Mn_{3-9}/\gamma-Al_2O_3$	60.03	75.75	0.21	14.20
Ce_1Mn_3	38.55	46.65	0.19	19.96

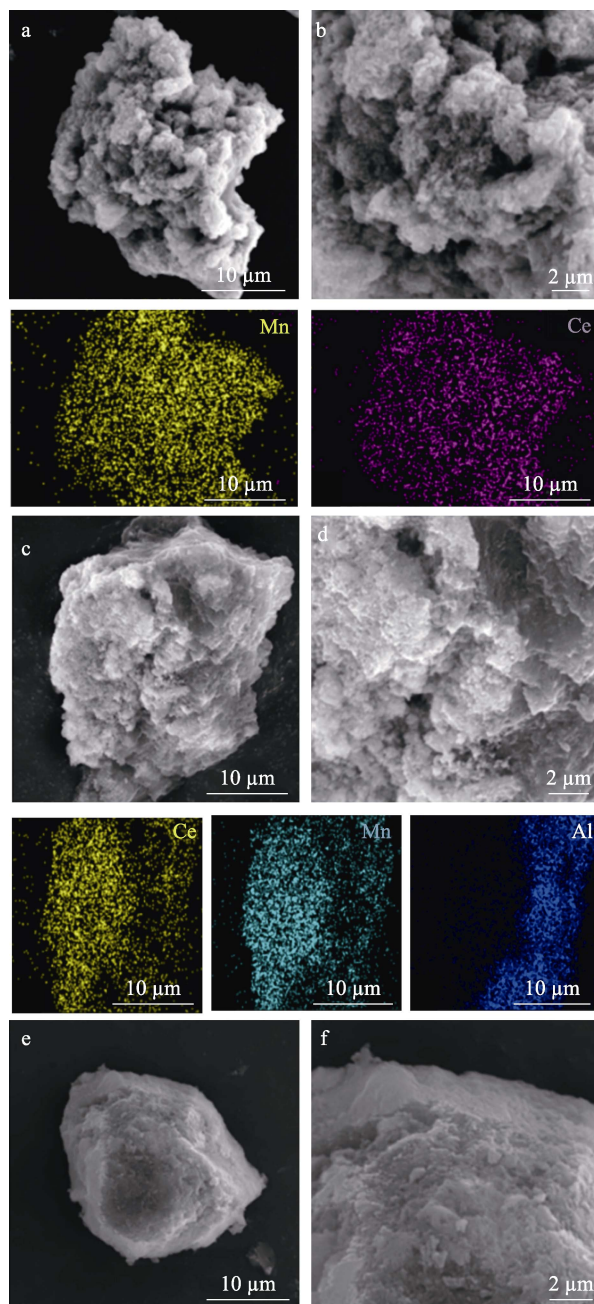
注: S_{BET} 为比表面积; S_{BJH} 为介孔比表面积; V_p 为总孔体积; D_p 为平均孔径。

从表 1 可以看出, 相较于共沉淀法制备的 Ce_1Mn_3 前驱体粉末, 加入 $\gamma-Al_2O_3$ 后的 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 比表面积 (S_{BET}) 大幅增加, 由 $38.55 m^2/g$ 增加至 $60.03 \sim 204.79 m^2/g$, 催化剂平均孔径 (D_p) 由 $19.96 nm$ 减小到 $7.64 \sim 14.20 nm$ 。 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 的 S_{BET} 和介孔数量的增加, 可以促进乙酸乙酯在催化剂内部扩散, 加快传质, 利于乙酸乙酯及其反应中间体在催化剂表面吸附和催化位点转移。

2.1.3 SEM 和 EDS

图 4 为 Ce_1Mn_3 和 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 的 SEM 图和 EDS 图。

从图 4 可以看出, Ce_1Mn_3 结构呈现不规则颗粒团聚结构, 表面存在大量凹陷, Ce 和 Mn 元素在其表面均匀分布, 分散性良好 (图 4a、b)。 $Ce_1Mn_{3-7}/\gamma-Al_2O_3$ 一侧的 Ce_1Mn_3 分布较少, 且 $\gamma-Al_2O_3$ 形成大量褶皱样貌 (图 4c、d); 而另一侧 Ce_1Mn_3 分布于 $\gamma-Al_2O_3$ 颗粒表面, 分布平整且凹陷减少, 暴露出的 Ce-Mn 颗粒样貌更加细小且粗糙。 $Ce_1Mn_{3-1}/\gamma-Al_2O_3$ 呈块状颗粒形貌, 且表面平整光滑, 仅有少量颗粒状的 Ce_1Mn_3 分散在其表面 (图 4e、f)。



a、b— Ce_1Mn_3 ; c、d— $Ce_1Mn_{3-7}/\gamma-Al_2O_3$; e、f— $Ce_1Mn_{3-1}/\gamma-Al_2O_3$
图 4 Ce_1Mn_3 和 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 的 SEM 图和 EDS 图
Fig. 4 SEM and EDS images of Ce_1Mn_3 and $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$

2.2 催化剂活性测试结果分析

在乙酸乙酯质量浓度为 $3933 mg/m^3$ 、空速为 $15000 mL/(g \cdot h)$ 条件下, 进行 $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 催化降解乙酸乙酯活性测试, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 以降解 90% 乙酸乙酯时的温度 (T_{90}) 为催化剂活性评价标准, $Ce_1Mn_{3-x}/\gamma-Al_2O_3$ 的活性从高到低排序为 $Ce_1Mn_{3-7}/\gamma-Al_2O_3$ ($164.5^\circ C$) > $Ce_1Mn_{3-9}/\gamma-Al_2O_3$ ($173.4^\circ C$) > $Ce_1Mn_{3-5}/\gamma-Al_2O_3$ ($177.1^\circ C$) > $Ce_1Mn_{3-3}/\gamma-Al_2O_3$ ($192.6^\circ C$) > $Ce_1Mn_{3-1}/\gamma-Al_2O_3$ ($237.8^\circ C$)。对比 Ce_1Mn_3 ,

Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 催化乙酸乙酯降解活性具有一定提升。这是因为, 混捏法形成的 γ -Al₂O₃ 提高了催化剂的比表面积, 且提供了更加丰富的介孔, 增加了气体扩散速率, 有利于乙酸乙酯吸附及中间产物从水解位点向氧化位点转移。值得注意的是, Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 催化乙酸乙酯降解曲线在 40~100 °C 先升高后下降, 结合乙醇质量浓度变化 (图 5b), Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 在相同反应温度下所产生的乙醇质量浓度要明显高于 Ce₁Mn₃。这可能是因为, γ -Al₂O₃ 是酸性催化载体, 表面具有配位不饱和的 Al³⁺ 以及丰富的 -OH 位点^[14], 能提升乙酸乙酯吸附后的水解反应, 生成较多的乙醇和乙酸中间体。然而, 未能被及时氧化的乙醇和乙醛又会占据水解位点而导致催化剂在 60~100 °C 时乙酸乙酯降解率的下降。其中, Ce₁Mn₃₋₁/ γ -Al₂O₃ 在反应温度 >120 °C 后对乙酸乙酯降解率呈先下降后上升趋势, 这是因为, 催化剂制备中 Ce₁Mn₃ 前驱体添加比例较少, 导致乙酸乙酯及其中间体氧化过程受阻。采用载体 γ -Al₂O₃ 单独降解乙酸乙酯时, 降解率在 20%~40%, 且在反应温度 >150 °C 后, 乙醇质量浓度仍较高, 这也说明乙酸乙酯在 γ -Al₂O₃ 表面主要发生水解反应。

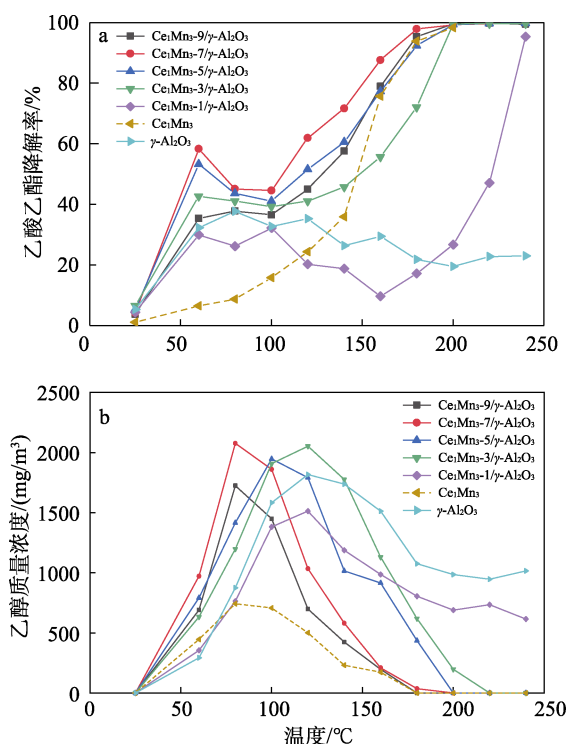


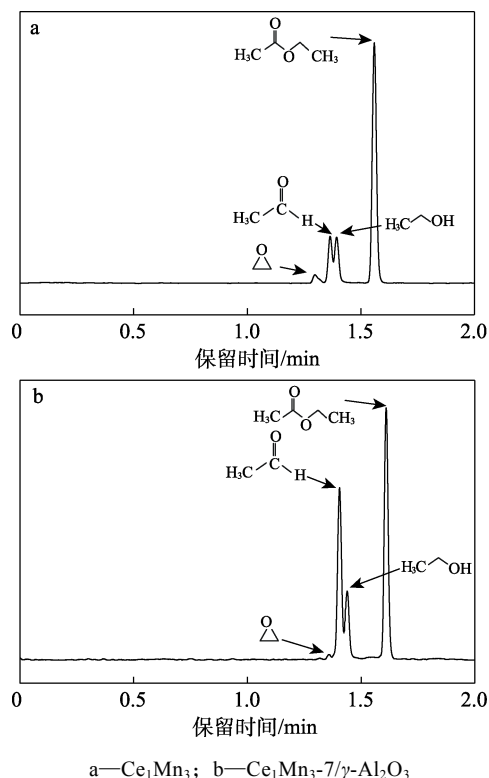
图 5 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯的降解率 (a) 和乙醇质量浓度 (b) 随温度的变化

Fig. 5 Degradation rate of ethyl acetate (a) and mass fraction of ethanol (b) catalyzed by Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ with temperature

2.3 催化机理分析

在乙酸乙酯体积分数 0.1%、空速为 15000 mL/(g·h)、

反应温度为 100 °C 的条件下, 乙酸乙酯降解过程中间产物的 GC-MS 分析结果如图 6 所示。



a—Ce₁Mn₃; b—Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃

图 6 反应中间产物的 GC 谱图

Fig. 6 GC spectra of intermediate products

通常来说, 乙酸乙酯的催化氧化遵循马尔斯-范克雷维伦 (MvK) 机制^[14], 即反应过程为反应物与氧化催化剂晶格氧离子反应。从图 6 可以看出, 在相同条件下, 以 Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ 为催化剂 (图 6b), 中间产物乙醇和乙醛含量要高于以 Ce₁Mn₃ 为催化剂 (图 6a), 而环氧乙烷含量更少。由此推测乙酸乙酯降解机理如图 7 所示。在氧化活性位点丰富的 Ce₁Mn₃ 上, 主要发生步骤 B, 乙酸乙酯被氧化成乙酸乙烯酯, 后被分解成乙酸和乙烯, 乙烯大部分再次被氧化成乙醛, 少部分形成环氧乙烷; 而在 Ce₁Mn_{3-x}/ γ -Al₂O₃ 上, 反应步骤 A 和 B 同时存在, 而 γ -Al₂O₃ 的加入会使乙酸乙酯水解步骤 A 明显增强, 乙酸乙酯被羟基水解成乙酸和乙醇, 乙醇在 Ce₁Mn₃ 活性位点上氧化为乙醛。最终形成的乙酸被氧化为 CO₂ 和 H₂O。

2.4 水蒸气对催化剂活性影响分析

在乙酸乙酯体积分数 0.1%、空速为 15000 mL/(g·h) 的条件下, 除去干燥管, 接入鼓泡瓶 (装水), 测定引入水蒸气对 Ce₁Mn₃₋₇/ γ -Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯的影响, 结果见图 8。

VOCs 中通常含有一定量水蒸气, 其存在会对催化剂的性能产生影响^[15]。从图 8 可以看出, 当反应气氛中引入质量分数 1.5% (20 °C, 相对湿度

60%)的水蒸气后,在 60~100 °C时乙酸乙酯降解率对比干燥条件下增加。这是因为, H₂O 的存在可以提供更多的羟基自由基,有助于乙酸乙酯水解反应的进行。而当反应气氛中水蒸气质量分数增加至 2.5% (20 °C, 相对湿度 100%) 时,乙酸乙酯在 60~100 °C时的降解率进一步上升。这可能是因为,一方面,乙酸乙酯的水解作用仍然在增强;另一方面,在催化温度较低且湿度较高时,催化剂表面吸附水分子接近液态,对于反应气氛中的乙酸乙酯或中间产物(乙醇和乙醛)有一定溶解作用。当催化温度升高至 120 °C以上, Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化降

解水蒸气质量分数 1.5%的乙酸乙酯的 T₉₀= 159.2 °C,比不含水蒸气的乙酸乙酯 T₉₀(164.5 °C)降低了约 5 °C。而当水蒸气质量分数增加至 2.5%后, Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 对乙酸乙酯降解率下降, T₉₀ 提高至 176.2 °C。结果表明,少量水蒸气的存在不仅促进了乙酸乙酯的水解,也为氧化步骤提供更多小羟基自由基,降低氧化所需活化能;而在较高的反应温度(>120 °C)下,水蒸气呈现气态,过多的水分子会与乙酸乙酯分子竞争吸附催化剂活性位点,阻碍乙酸乙酯与催化剂活性位点结合,导致其降解率下降^[16]。

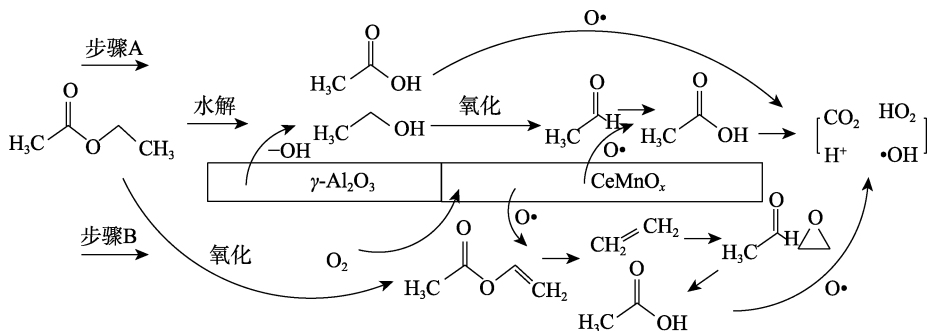


图 7 乙酸乙酯降解机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of mechanism of ethyl acetate degradation

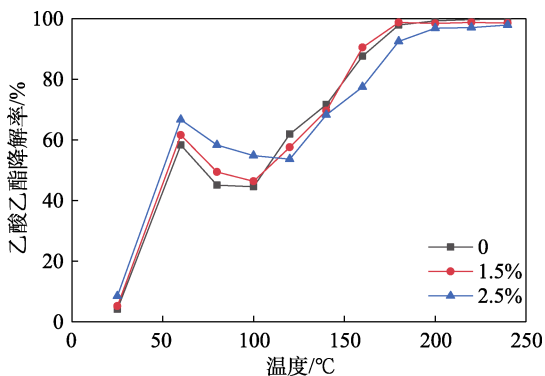


图 8 水蒸气对 Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化乙酸乙酯降解反应的影响

Fig. 8 Effect of water vapour on degradation of ethyl acetate catalyzed by Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃

2.5 催化剂稳定性分析

在乙酸乙酯体积分数 0.1%、空速为 15000 mL/(g·h)、反应温度为 180 °C 的条件下, Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯稳定性测试结果见图 9。

从图 9 可以看出,在 180 °C、48 h 不含水蒸气的反应气氛测试中, Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯保持 99% 以上的降解率。当测试期间 (6~12 h) 引入质量分数 2.5% (20 °C, 相对湿度 100%) 的水蒸气,导致乙酸乙酯降解率由 99% 降低至 97% 左右。当撤除水蒸气 4 h 后,乙酸乙酯降解率恢复至 99% 以上。表明 Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 具有一定的催化稳定性。

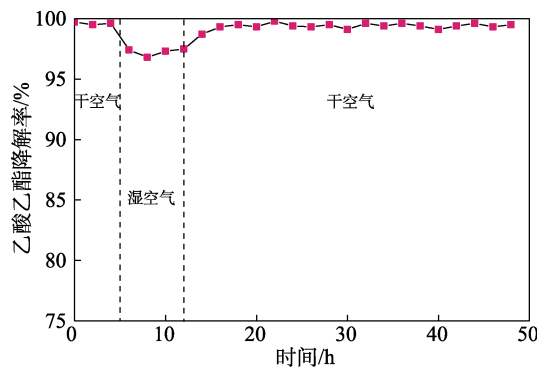


图 9 Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯的稳定性
Fig. 9 Stability of Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ catalytic degradation of ethyl acetate

3 结论

本文采用共沉淀法及混捏技术制备了负载型 Ce₁Mn_{3-x/γ}-Al₂O₃ 金属氧化物催化剂,考察其对气态低质量浓度乙酸乙酯的催化降解活性。

(1) 当 Ce₁Mn₃ 前驱体粉末与氧化铝溶胶干粉混捏质量比为 7 : 3 时,制备的 Ce₁Mn_{3-7/γ}-Al₂O₃ 催化降解乙酸乙酯的活性最高, T₉₀=164.5 °C。

(2) γ-Al₂O₃ 载体提高了 Ce₁Mn_{3-x/γ}-Al₂O₃ 催化剂比表面积 (S_{BET}=60.03~204.79 m²/g),增加了 2~10 nm 介孔数量,减小了孔径 (D_p=7.64~14.20 nm),有利于乙酸乙酯扩散。

(3) γ -Al₂O₃ 的存在以及少量水蒸气的引入, 促进了乙酸乙酯初步降解为乙酸和乙醇中间体, Ce₁Mn₃ 的分散及催化剂平整表面也有利于反应中间体向氧化活性中心转移, 进一步降解为 CO₂ 和 H₂O, 最终实现乙酸乙酯的高效降解和良好的使用寿命。

参考文献:

- [1] WANG H L, SUN S M, NIE L, *et al.* A review of whole-process control of industrial volatile organic compounds in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 123: 127-139.
- [2] HE C (何焱), CHENG J (程杰), HAO Z P (郝郑平). Research progress and application in catalytic control of volatile organic compounds[J]. *China Environmental Protection Industry (中国环保产业)*, 2023, 11: 38-44.
- [3] HUANG H B, XU Y, FENG Q Y, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2649-2669.
- [4] SUI C, ZENG S P, MA X Y, *et al.* Research progress of catalytic oxidation of volatile organic compounds over Mn-based catalysts—A review[J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2023, 43(1): 1-12.
- [5] YANG P, YANG S S, SHI Z N, *et al.* Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO₂-based transition metal mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 227-235.
- [6] LI X S, WANG J L, LIAO C W, *et al.* Catalytic combustion of ethyl acetate over CeMnO_x and CeMnZrO_x compounds synthesized by coprecipitation method[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(6): 623-628.
- [7] CHEN H (陈韩), YE Y H (叶雨航), WANG Q (王晴), *et al.* The study of Cu-based catalysts by ball-milling for ethyl acetate catalytic combustion[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition) (浙江大学学报: 理学版)*, 2023, 50(4): 472-482.
- [8] MA M D, YANG R, HE C, *et al.* Pd-based catalysts promoted by hierarchical porous Al₂O₃ and ZnO microsphere supports/coatings for ethyl acetate highly active and stable destruction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123281.
- [9] LI B (李奔), ZHOU B (周贝), LI S H (李思汉), *et al.* A self-assembled Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst with low loading for catalytic oxidation of toluene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(9): 1555-1561.
- [10] LU Z P, YIN H B, WANG A L, *et al.* Hydrogenation of ethyl acetate to ethanol over Cu/ZnO/MO_x (MO_x=SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₂) catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 37: 208-215.
- [11] DELIMARIS D, IOANNIDES T. VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 303-312.
- [12] PRINS R. On the structure of γ -Al₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 392: 336-346.
- [13] SAMAIN L, JAWORSKI A, EDEN M, *et al.* Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 217: 1-8.
- [14] TANG H P, WU S L, DING L, *et al.* Catalytic oxidation and mixed oxidation of ethyl acetate: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 343(6): 126980.
- [15] LI X, WANG L J, XIA Q B, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 14(1): 15-19.
- [16] XIA D R, ZHANG Z H. Study on catalytic degradation of toluene by copper manganese composite oxide[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2023, 42(6): e14226.
- [17] MORENO D, OMOSEBI A, JEON B W, *et al.* Electrochemical CO₂ conversion to formic acid using engineered enzymatic catalysts in a batch reactor[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 70: 102441.
- [18] SONG H, CHOI O, PANDEY A, *et al.* Simultaneous production of methane and acetate by thermophilic mixed culture from carbon dioxide in bioelectrochemical system[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 474-479.
- [19] CHU N, LIANG Q J, ZHANG W, *et al.* Waste C1 gases as alternatives to pure CO₂ improved the microbial electrosynthesis of C4 and C6 carboxylates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(23): 8773-8782.
- [20] WU R R, LI F, CUI X Y, *et al.* Enzymatic electrosynthesis of glycine from CO₂ and NH₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(14): e202218387.
- [21] LIM R J, XIE M S, SK M A, *et al.* A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2014, 233: 169-180.
- [22] TAN T W (谭天伟), CHEN B Q (陈必强), ZHANG H L (张会丽), *et al.* Accelerate promotion of green bio-manufacturing to help achieve "carbon neutrality"[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(3): 1137-1141.
- [23] LIU Z H, WANG K, CHEN Y, *et al.* Third-generation biorefineries as the means to produce fuels and chemicals from CO₂[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 274-288.
- [24] YANG W H, JING L Y, WANG T, *et al.* Multi-level porous layered biochar modified cobalt-iron composite as a reusable synergistic activator of peroxymonosulfate for enhanced tetracycline degradation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 132: 104209.
- [25] LIN G C (林冠超). Adsorption mechanism of LDHs modified biochar bioretention tank for compound antibiotics[D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2022.
- [26] LUO Y D, HAN Y, HUA Y, *et al.* Step scheme nickel-aluminium layered double hydroxides/biochar heterostructure photocatalyst for synergistic adsorption and photodegradation of tetracycline[J]. *Chemosphere*, 2022, 309(2): 136802.
- [27] WU L, JIN T, LI D, *et al.* Heterogeneous activation of permonosulfate by biochar supporting CuCoFe layered double hydroxide for rapid degradation of phenanthrene[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110718.
- [28] LARTEY-YOUNG G, MA L M. Optimization, equilibrium, adsorption behaviour of Cu/Zn/Fe LDH and LDHBC composites towards atrazine reclamation in an aqueous environment[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133526.
- [29] FAN X L, CAO Q Q, MENG F Y, *et al.* A Fenton-like system of biochar loading Fe-Al layered double hydroxides (FeAl-LDH@BC)/H₂O₂ for phenol removal[J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128992.