

文章编号: 1006-3080(2020)04-0495-07

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20190329002

## 氧化锰包覆沸石分子筛的制备及其对甲苯的催化氧化

丁飞扬, 薛源, 张玲, 李春忠

(华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室,  
上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海 200237)

**摘要:**利用高锰酸钾与硝酸锰在溶液中的氧化还原反应, 采用一步法合成了氧化锰包覆沸石分子筛复合材料。通过引入介孔模板剂, 控制反应温度、浓度来调控氧化锰的结构与性质。结果表明: 氧化锰呈现出层状多孔结构; 反应温度与浓度不仅可以改变氧化锰的形貌, 还会影响复合材料的比表面积以及氧化锰中晶格氧与吸附氧、 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比。最佳条件下制备的氧化锰包覆分子筛催化剂在 256 °C 下, 对甲苯( $0.26 \text{ g/m}^3$ )的转化率超过 90%。

**关键词:**氧化还原; 氧化锰; 沸石分子筛; 甲苯; 催化

**中图分类号:**X701

**文献标志码:**A

挥发性有机化合物 (VOCs) 包括苯系物、烷烃、烯烃等, 会引起身体的不适和疾病<sup>[1-6]</sup>。催化氧化、冷凝、吸附等是常见的控制 VOCs 释放的方法<sup>[7-9]</sup>。催化氧化的关键问题是制备经济、高效的 VOCs 催化剂, 过渡金属氧化物如  $MnO_x$ 、 $CuO$ 、 $CeO_2$  等成为最佳催化剂的选择<sup>[10-12]</sup>。其中  $MnO_x$  由于毒性低、吸附氧能力高、还原能力强而被广泛研究与应用<sup>[13-15]</sup>。

通过向氧化锰中引入其他过渡金属离子, 如 Fe、Cu、Ce 等<sup>[16-18]</sup>, 使合金中各组分均匀分布, 可以破坏原有氧化锰的晶体结构以及完整性, 形成更多的晶体缺陷, 从而提高催化剂的催化活性。Chen 等<sup>[19]</sup>使高锰酸钾与双氧水反应, 在生成氧化锰的同时消耗溶液中的  $H^+$ , 导致溶液中的  $Fe^{3+}$  由于 pH 上升而发生水解反应, 使锰与铁共沉淀, 从而得到两相分布均匀的催化剂合金, 催化性能相较于单组分的催化剂有较大提升。负载型与包覆型氧化锰催化剂可以通过提高其活性位点的分散与暴露程度来提高催化性能<sup>[20]</sup>, 载体的引入也可以大大减少催化剂本身的用量。Wang 等<sup>[21]</sup>采用传统的浸渍法将氧化锰负载在 HZSM-5 分子筛上, 结果显示, 10%(质量分数) $MnO_x$ /

HZSM-5 具有最佳的催化活性, 在 267 °C 下对甲苯 ( $3 \text{ g/m}^3$ ) 的转化率达到 90%。在催化体系中, HZSM-5 除了提供大的比表面积来分散氧化锰外, 同时也提供大量酸性中心, 因而与氧化锰的还原性有较好的协同效应。

本文在介孔模板剂的辅助下, 通过溶液中  $Mn^{7+}$  与  $Mn^{2+}$  的氧化还原反应, 使氧化锰均匀包覆在沸石分子筛的表面并且呈现出疏松多孔的层状结构。这样的结构不会导致沸石分子筛的孔洞被完全堵塞, 沸石分子筛提供的大的比表面积可以有效地吸附甲苯, 提高分子筛表面氧化锰催化剂与甲苯碰撞的概率, 从而促进氧化锰对甲苯的催化氧化。通过控制反应的温度与浓度, 调控氧化锰的形态、晶格氧与吸附氧的物质的量之比、 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比, 在最佳条件下制备的氧化锰包覆沸石分子筛催化剂在 256 °C 下, 对甲苯 ( $0.26 \text{ g/m}^3$ ) 的转化率达到 90%, 气体空速为  $45\ 000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。相较于传统的将氧化锰负载在分子筛上的浸渍法, 本文方法更为简单高效, 生成的氧化锰的结构可控, 且在高含量氧化锰下不会导致比表面积减少过多, 有利于提高催化剂对甲苯的催化性能。

收稿日期: 2019-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(51673063, 21878092, 1838003, 91834301)

作者简介: 丁飞扬(1993—), 男, 江苏常州人, 硕士生, 主要研究方向为 VOC 催化氧化。E-mail: Feiyang\_ding@163.com

通信联系人: 张玲, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn; 李春忠, E-mail: czli@ecust.edu.cn

引用本文: 丁飞扬, 薛源, 张玲, 等. 氧化锰包覆沸石分子筛的制备及其对甲苯的催化氧化[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(4): 495-501.

**Citation:** DING Feiyang, XUE Yuan, ZHANG Ling, *et al.* Preparation of Manganese Oxide Coating Zeolite Molecular Sieve Catalyst and Its Catalytic Oxidation for Toluene[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(4): 495-501.

## 1 材料与方法

### 1.1 氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的制备

在溶液中通过氧化还原沉淀法制备氧化锰包覆沸石分子筛催化剂。将 2 g 沸石分子筛(13X 型)悬浮在含有 0.2 g 三嵌段介孔模板剂(P123)的 100 mL 水溶液中,于 90 °C 下搅拌 1 h 以形成均匀的白色悬浮液。待悬浮液冷却至室温,加入 0.2 g 四水合硝酸锰,分别在冰水浴、室温和沸水浴下边搅拌边向溶液中滴加 0.01 mol/L 的高锰酸钾溶液,直到过量。将所得沉淀物过滤并用去离子水和无水乙醇洗涤数次,过滤的产物在 100 °C 下于烘箱中干燥 2 h。最后,将产物置于马弗炉中在 500 °C 下煅烧 2 h。在冰水浴、室温和沸水浴中制备的样品分别命名为 Mn/Z-I-2, Mn/Z-R-2, Mn/Z-B-2。在冰水浴下分别向悬浮液中加入 0.1、0.3 g 和 0.5 g 四水合硝酸锰,经过上述一系列处理后,制得的样品分别被命名为 Mn/Z-I-1, Mn/Z-I-3, Mn/Z-I-5。实验所用高锰酸钾、四水合硝酸锰、P123 均为分析纯,购买自 Sigma-aldrich 公司。

### 1.2 表征与测试

氧化锰包覆沸石分子筛催化剂在 77 K 下的 N<sub>2</sub> 吸附曲线采用 Micromeritics ASAP-2020 物理吸附仪器(Micromeritics 公司)测得,采用扫描电子显微镜(SEM, S4800 型,日立公司)观察催化剂的表面形貌,X 射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi 型,赛默飞世尔公司)分析催化剂的表面元素。

催化实验采用传统固定床反应器(直径 6 mm)模型,将 200 mg 样品放入石英管的中心,床层厚度约

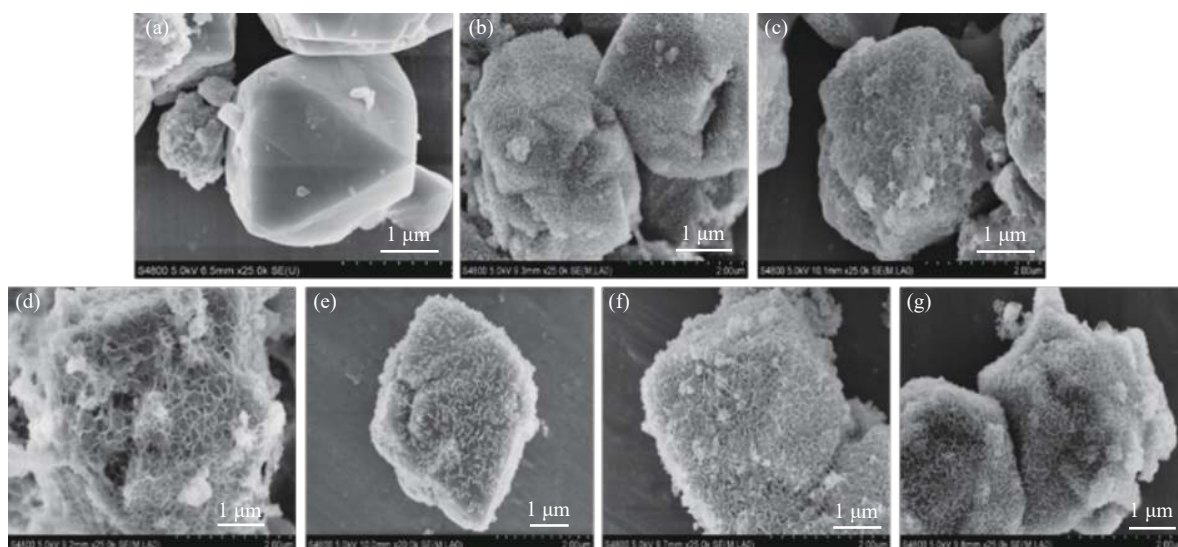
2~3 mm。在催化实验前,N<sub>2</sub> 在 100 °C 下以 100 mL/min 的速度流过样品 1 h 以除去吸附水。调节高纯空气(氧气、氮气体积分数分别为 20% 和 80%)与 VOCs 发生器产生的甲苯蒸气的体积比,通过质量流量计控制甲苯质量浓度为 0.26 g/m<sup>3</sup>,流速 150 mL/min,气体空速(GHSV)为 45 000 mL/(g·h),出口气体连接到配有火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)的气相色谱仪(Agilent7890B 型),用于检测出口的甲苯以及 CO<sub>2</sub> 的浓度。甲苯被催化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,没有任何其他副产物。管式炉的程序温度从 175 °C 加热到 295 °C,加热速率为 1.5 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的结构表征

图 1 所示为氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的 SEM 图像。可以看出,未经任何处理的纯沸石分子筛表面非常光滑(图 1(a)),而从图 1(b)~(d)可以看出,氧化锰均匀地包覆在沸石分子筛表面,冰水浴条件下获得的氧化锰层相对于沸水浴下制备的样品结构更致密,这是由于在不同温度的溶液中 P123 的形态不同所致,P123 的分子链在较高温度下会更加舒展<sup>[22]</sup>。对比图 1(b)、(e)、(f)、(g)可以看出,沸石表面包覆的氧化锰含量越高,氧化锰层越致密。

图 2(a) 所示为在不同温度下制备的氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的氮气吸附-解吸等温线。可以看出,4 个样品的吸附容量均在低压区域快速增加,这是由于沸石分子筛表面存在大量的微孔。样品的



a—Zeolite molecular sieve; b—Mn/Z-I-2; c—Mn/Z-R-2; d—Mn/Z-B-2; e—Mn/Z-I-1; f—Mn/Z-I-3; g—Mn/Z-I-5

图 1 催化剂样品的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM images of catalyst samples

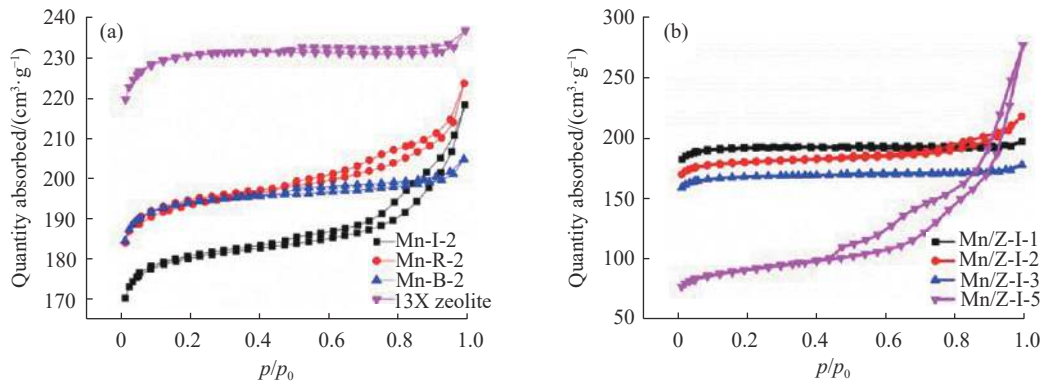


图 2 氮气吸附-解吸等温线: (a) 不同温度下制备的催化剂与沸石分子筛; (b) 氧化锰不同包覆量的催化剂

Fig. 2 N<sub>2</sub> Isothermal adsorption and desorption curves: (a) Catalysts prepared at different temperatures and zeolite molecular sieve; (b) Catalysts with different manganese oxide supporting contents

BET(Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积, BJH(Barett-Joyner -Halenda) 平均孔径, t 点法微孔体积均列于表 1 中。在沸石分子筛表面包覆氧化锰后, 所有催化剂样品均出现了比表面积下降、平均孔径扩大的现象, 因为表面上的氧化锰会在一定程度上阻塞沸石的孔隙。相对于沸水浴与室温下制备的样品, 冰水浴条件下制备的样品由于氧化锰层更致密而导致比表面积略有下降, 但氧化锰自身是多孔的层状结构, 因此样品仍然保持了较大的比表面积(超过 500 m<sup>2</sup>/g), 更有利于对甲苯的吸附与催化。

表 1 催化剂样品与沸石分子筛的比表面积与孔径

Table 1 Special surface area and pore size of all catalyst samples and zeolite molecular sieve

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$D_{BJH}/nm$	Porosity/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
13X zeolite	693.12	3.82	0.34
Mn/Z-I-2	532.26	8.81	0.26
Mn/Z-R-2	563.79	6.00	0.26
Mn/Z-B-2	577.02	6.52	0.27
Mn/Z-I-1	588.18	6.27	0.29
Mn/Z-I-3	507.33	7.75	0.26
Mn/Z-I-5	283.01	20.71	0.10

图 2(b) 所示为氧化锰包覆量不同时样品的氮气吸附-解吸曲线。由图可知, 除 Mn/Z-I-5 外, 其他 3 个样品均符合 I 型等温线。Mn/Z-I-5 样品符合 IV 型等温线, 吸附主要发生在介孔和大孔中, 可以观察到明显的滞后环, Mn/Z-I-5 的平均孔径达到 20.71 nm。这是由于氧化锰包覆量过高会导致大量的多孔层状氧化锰堆积在沸石分子筛表面, 因而堵塞了其微孔及介孔所致。总的来说, 在沸石表面上包覆更多的氧化锰将导致更低的比表面积和更大的 BJH 平均孔径。但利用介孔模板剂 P123 制备的氧化锰具有大量

的介孔, 使氧化锰包覆沸石分子筛催化剂样品具有相对高的比表面积, 特别是当氧化锰包覆量相对低的情况下更是如此。

图 3(a) 示出了在不同温度下制备的氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的 XPS O 1s 谱图, 表 2 中列出了不同氧组分的分布。催化剂样品中有 4 种不同的氧组分, 沸石分子筛表面晶格氧 (O<sub>latt</sub>) 的结合能 (E<sub>B</sub>) 约为 531.7 eV, 表面吸附氧 (O<sub>ad</sub>) 的结合能约为 532.6 eV。在催化剂中, 氧化锰的 O<sub>ad</sub> 结合能约为 532.0 eV, O<sub>latt</sub> 的结合能约为 529.9 eV<sup>[23-24]</sup>。根据 Marss-van-Krevelen 热催化氧化机理, 在氧化锰中, O<sub>latt</sub> 与 O<sub>ad</sub> 物质的量之比比较高时有利于 VOCs 催化<sup>[19]</sup>。与在沸水浴和室温下制备的催化剂相比, 在冰水浴中制备的催化剂表现出最高的 O<sub>latt</sub> 浓度。如图 3(b) 所示, 当氧化锰包覆量增加时, 沸石分子筛中的氧的总峰强度下降, 而氧化锰中氧的总峰强度上升, 因为较高的氧化锰包覆量导致沸石表面被覆盖得更完全, 与随着氧化锰包覆量的提高催化剂比表面积降低的现象相吻合。由表 2 可知, O<sub>latt</sub> 与 O<sub>ad</sub> 物质的量之比随着氧化锰包覆量的增加而呈上升趋势。

图 3(c) 和图 3(d) 示出了催化剂的 XPS Mn 2p 谱图。结合能为 643.6、642.5 eV 和 640.9 eV 的峰分别为 Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup><sup>[25]</sup>。Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>的物质的量之比列于表 2 中, 在不同温度下制备的样品显示出不同的 Mn<sup>3+</sup>与 Mn<sup>4+</sup>的物质的量之比。不同样品的 Mn<sup>3+</sup>与 Mn<sup>4+</sup>物质的量之比由高到低的顺序为: Mn/Z-I-2(0.74)>Mn/Z-R-2(0.69)>Mn/Z-B-2(0.67), 因为较高的制备温度有利于形成 Mn<sup>4+</sup>。所有样品都显示出了相对较弱的 Mn<sup>2+</sup>峰, 这可归因于溶液中 Mn<sup>2+</sup>和沸石分子筛中的阳离子之间存在少量的离子交换。对于氧化锰包覆沸石分子筛催化剂而言, 较高的氧化锰包覆量会导致较低的 Mn<sup>3+</sup>与 Mn<sup>4+</sup>的物质的量之比。相关报道表明<sup>[19, 26-28]</sup>, Mn<sup>3+</sup>的含量高会导致更多的氧

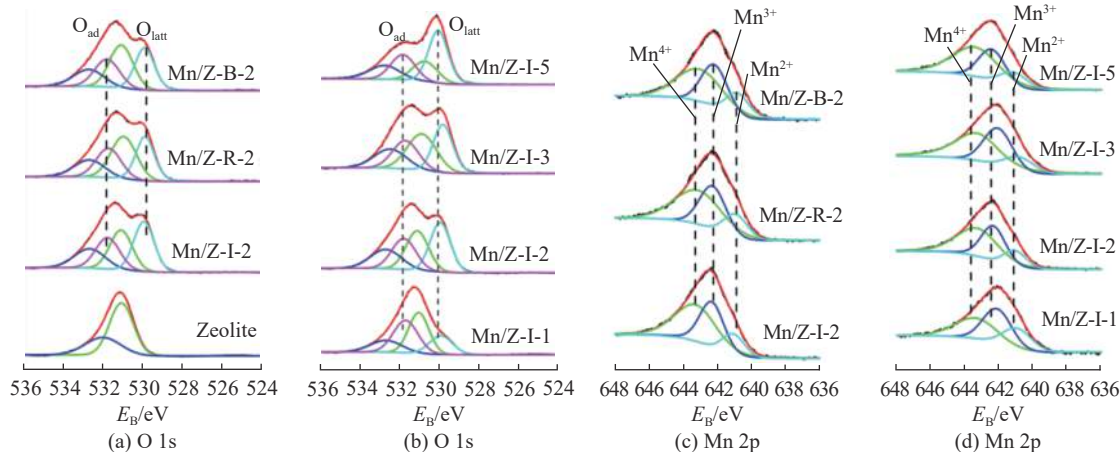


图 3 催化剂的 XPS 谱图: 不同温度下制备的催化剂与沸石分子筛的 O 1s 谱(a)和 Mn 2p 谱(c); 不同氧化锰包覆量催化剂的 O 1s 谱(b)和 Mn 2p 谱(d)

Fig. 3 XPS patterns of the different catalysts:(a) O 1s and (c) Mn 2p of catalysts prepared at different temperatures and zeolite molecular sieve ; (b) O 1s and (d) Mn 2p of catalysts prepared with different manganese oxide coating content

表 2 催化剂样品的元素组成

Table 2 Element composition of catalyst samples

Samples	w(Mn)/%	$n(\text{O}_{\text{latt}}) : n(\text{O}_{\text{ad}})$	$n(\text{Mn}^{3+}) : n(\text{Mn}^{4+})$
Mn/Z-I-2	14.92	1.33	0.74
Mn/Z-R-2	14.85	1.21	0.69
Mn/Z-B-2	14.88	1.25	0.67
Mn/Z-I-1	8.05	0.67	1.03
Mn/Z-I-3	17.84	1.37	0.70
Mn/Z-I-5	22.98	1.78	0.56

空位, 有利于 VOCs 的催化氧化。因此氧化锰中  $\text{O}_{\text{latt}}$  与  $\text{O}_{\text{ad}}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  物质的量之比是催化性能的重要影响因素。

## 2.2 氧化锰包覆沸石分子筛催化剂的 VOCs 催化性能表征

图 4 示出了氧化锰包覆沸石分子筛催化剂对甲苯的催化性能。从图 4(a) 可以看出, 在不同温度下

制备的催化剂表现出相似的趋势。甲苯在 175 °C 时尚未被催化, 随着温度的升高, Mn/Z-I-2 表现出比 Mn/Z-R-2 和 Mn/Z-B-2 更好的催化性能。在 262 °C 时, Mn/Z-I-2 催化下甲苯转化率超过 90%。Mn/Z-R-2 和 Mn/Z-B-2 催化下甲苯转化率为 90% 时的温度分别为 278 °C 和 272 °C。尽管 Mn/Z-I-2 的比表面积在三者中最低, 但它仍然保持了相对高的比表面积 (大于 500  $\text{m}^2/\text{g}$ )。结合 2.1 节的分析, Mn/Z-I-2 中  $\text{O}_{\text{latt}}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  的含量更高, 因此, Mn/Z-I-2 表现出最好的催化性能。

图 4(b) 所示为在冰浴下制备的不同包覆量的氧化锰催化剂对甲苯的催化性能, 可以看出, Mn/Z-I-3 相对于其他样品表现出明显的优势。虽然 Mn/Z-I-1 具有最大的比表面积和最大的  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  的物质的量之比, 但  $\text{O}_{\text{latt}}$  与  $\text{O}_{\text{ad}}$  的物质的量之比却最低, 同时, 氧化锰低的包覆量会导致 Mn/Z-I-1 暴露的活性位点数量较少, 因此 Mn/Z-I-1 催化甲苯转化率为 90% 时需要的温度最高。Mn/Z-I-5 的比表面积出现断崖式

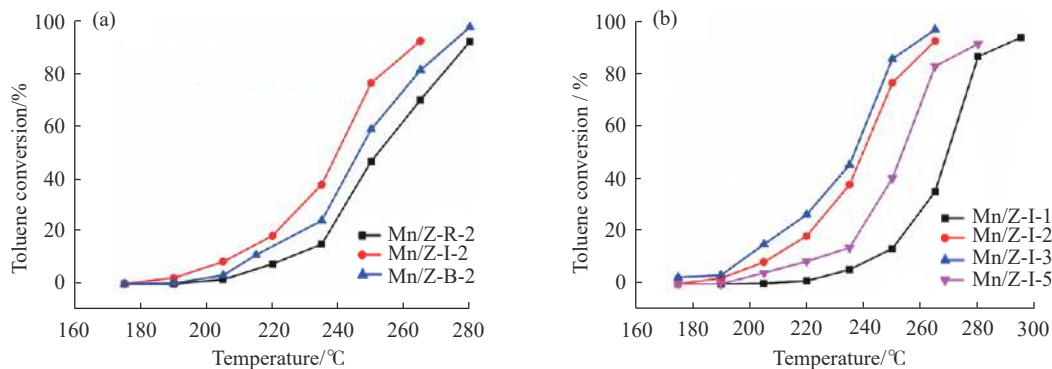


图 4 甲苯转化率: (a) 不同温度下制备的催化剂; (b) 冰浴下制备的不同包覆量的催化剂

Fig. 4 Toluene conversion: (a) Catalysts prepared at different temperatures; (b) Catalysts prepared under ice water bath with different coating contents

下降(表1),这不利于VOCs的吸附与催化,并且 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比最低(表2),导致其催化性能比Mn/Z-I-2和Mn/Z-I-3更差。

Mn/Z-I-2和Mn/Z-I-3具有接近的BET比表面积和 $O_{latt}$ 与 $O_{ad}$ 、 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比,但Mn/Z-I-3氧化锰包覆量更高,可以提供更多的催化活性位点。结果显示,甲苯转化率为90%时需要的催化剂温度从低到高分别为Mn/Z-I-3(256℃)、Mn/Z-I-2(262℃)、Mn/Z-I-5(278℃)、Mn/Z-I-1(287℃),其中Mn/Z-I-3表现出最好的催化性能。综上所述,影响催化性能的因素有4个: $O_{latt}$ 与 $O_{ad}$ 、 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比、包覆量和比表面积。

图5所示为Mn/Z-I-3在不同GHSV下催化剂对甲苯的催化性能。通常情况下GHSV的提高会导致甲苯在催化剂表面停留时间较短而无法被催化,从而使催化剂的催化性能急剧下降。因此,提高催化剂与甲苯的接触概率可以提高材料在高GHSV下的催化性能。从图中可以看出,Mn/Z-I-3在GHSV为90 000 mL/(g·h)时的催化性能相较于45 000 mL/(g·h)时略有下降,但仍然保持了较高的催化活性,在262℃下甲苯的转化率超过了90%,这得益于沸石分子筛提供了大量介孔与微孔,可以在高GHSV下对甲苯进行有效的吸附与富集,从而提高催化剂与甲苯接触的概率。当GHSV提高至非常高(如135 000 mL/(g·h))时,催化效率才出现了较为明显的下降。总的来说,多孔层状氧化锰包覆沸石分子筛的结构可以实现催化剂在较高GHSV下对甲苯的高效催化。

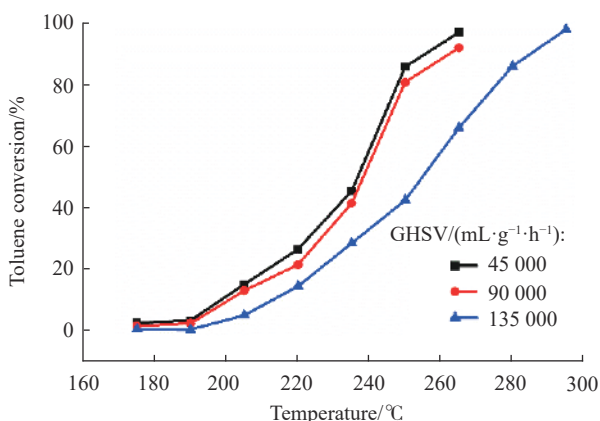


图5 不同气体空速下催化剂对甲苯的催化

Fig. 5 Catalyst for toluene at different GHSV

### 3 结论

- (1) 采用溶液氧化还原反应,并借助介孔模板剂P123,一步法制备了氧化锰包覆沸石分子筛催化剂。
- (2) 制备的氧化锰具有多孔层状结构,均匀包覆

在沸石分子筛表面。

(3) 复合材料的比表面积、包覆量、氧化锰中 $O_{latt}$ 与 $O_{ad}$ 、 $Mn^{3+}$ 与 $Mn^{4+}$ 的物质的量之比共同影响材料最终的催化性能,可以通过反应温度与浓度来调控这4个影响因素。

(4) 在冰浴下制备的氧化锰中有更多的 $O_{latt}$ 与 $Mn^{3+}$ ,并且在适当的包覆量下保持了较大的比表面积(大于500 m<sup>2</sup>/g)。将沸石分子筛比表面积大的吸附特性和氧化锰催化活性高的特点有效结合,在最优条件(256℃、GHSV为45 000 mL/(g·h))下制备的催化剂对0.26 g/m<sup>3</sup>甲苯的转化率超过90%,同时,该催化剂在GHSV为90 000 mL/(g·h)时依然保持了较好的催化活性。

### 参考文献:

- [1] THEVENET F, DEBONO O, RIZK M, *et al.* VOC uptakes on gypsum boards: Sorption performances and impact on indoor air quality[J]. *Building & Environment*, 2018, 137: 138-146.
- [2] COHEN M A, RYAN P B, YANAGISAWA Y, *et al.* The validation of a passive sampler for indoor and outdoor concentrations of volatile organic compounds[J]. *Air Repair*, 1990, 40(7): 993-997.
- [3] KIM Y M, STUART H A, HARRISON R M. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 35(6): 997-1004.
- [4] KIM S. The reduction of formaldehyde and VOCs emission from wood-based flooring by green adhesive using cashew nut shell liquid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(13): 919-922.
- [5] LIU Y, ZHU X. Measurement of formaldehyde and VOCs emissions from wood-based panels with nanomaterial-added melamine-impregnated paper[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 66: 132-137.
- [6] CHIA W T, CHANG T C, CHYOW S C, *et al.* Study on the indoor volatile organic compound treatment and performance assessment with TiO<sub>2</sub>/MCM-41 and TiO<sub>2</sub>/quartz photoreactor under ultraviolet irradiation[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2008, 58(10): 1266-1273.
- [7] PAPAETHIMIOU P, IOANNIDES T, VERYKIOS X E. VOC removal: Investigation of ethylacetate oxidation over supported Pt catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1999, 54(1): 81-92.
- [8] KIM K J, KANG C S, YOU Y J, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated

- carbons[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3): 223-228.
- [9] DUNN R F, EL-HALWAGI M M. Optimal design of multicomponent VOC condensation systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1994, 38: 187-206.
- [10] EINAGA H, FUTAMURA S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn ion-exchanged zeolites[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 8(3): 557-560.
- [11] MONTINI T, MELCHIONNA M, MONAI M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(10): 5987-6041.
- [12] KONSOLAKIS M, SÓNIA A C C, TAVARES P B, *et al.* Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>δ</sub> mixed oxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 512-521.
- [13] BONINGARI T, PANAGIOTIS G S. Nickel-doped Mn/TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic evaluation and characterizations[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 74-83.
- [14] JIAN Y, FENG G, WANG Y, *et al.* Sulfur poisoning resistant mesoporous Mn-base catalyst for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95: 160-168.
- [15] ARSHADI M, GHIACI M, RAHMANIAN A, *et al.* Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide in supercritical carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119/120: 81-90.
- [16] BHANDARY N, INGOLE P P, BASU S. Electrosynthesis of Mn-Fe oxide nanopetals on carbon paper as bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(6): 3165-3171.
- [17] VERHOEVEN J D, CHUEH S C, GIBSON E D. Strength and conductivity of *in situ* Cu-Fe alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(5): 1748-1752.
- [18] QUAN X, YANG W, CUI S, *et al.* Sulfur resistance of Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(3): 171846.
- [19] CHEN J, CHEN X, XU W, *et al.* Hydrolysis driving redox reaction to synthesize Mn-Fe binary oxides as highly active catalysts for the removal of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 281-293.
- [20] EINAGA H, MAEDA N, YAMAMOTO S, *et al.* Catalytic properties of copper-manganese mixed oxides supported on SiO<sub>2</sub> for benzene oxidation with ozone[J]. *Catalysis Today*, 2015, 245: 22-27.
- [21] WANG L, ZHANG H P, YAN Y, *et al.* Total oxidation of isopropanol over manganese oxide modified ZSM-5 zeolite membrane catalysts[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(37): 29482-29490.
- [22] JIANG H, SUN T, LI C, *et al.* Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes with enhanced supercapacitive performances[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 2751-2756.
- [23] BAI B Y, LI J H, HAO J M. 1D-MnO<sub>2</sub>, 2D-MnO<sub>2</sub> and 3D-MnO<sub>2</sub> for low-temperature oxidation of ethanol[J]. *Applied Catalysis: B. Environmental*, 2015, 164: 241-250.
- [24] ZHANG J H, LI Y B, WANG L, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 2305-2313.
- [25] TIAN Z Y, PATRICK H T N, VANNIER V, *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides[J]. *Applied Catalysis: B. Environmental*, 2012, 117/118: 125-134.
- [26] DELIMARIS D, IOANNIDES T. VOC oxidation over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method[J]. *Applied Catalysis: B. Environmental*, 2009, 84: 303-312.
- [27] BALDI M, FINOCCHIO E, MILELLA F, *et al.* Catalytic combustion of C<sub>3</sub> hydrocarbons and oxygenates over Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Applied Catalysis: B. Environmental*, 1998, 16: 43-51.
- [28] LIN Y U, SUN M, JIAN Y U, *et al.* Synthesis and characterization of manganese oxide octahedral molecular sieve and its catalytic performance for DME combustion[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(11): 1127-1132.

## Preparation of Manganese Oxide Coating Zeolite Molecular Sieve Catalyst and Its Catalytic Oxidation for Toluene

DING Feiyang, XUE Yuan, ZHANG Ling, LI Chunzhong

(School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Volatile organic compounds (VOCs), which include benzene, toluene and xylene, are harmful to both human health and the environment. It is important to control and reduce the release of VOCs. Transition-metal oxides have been widely studied due to their low cost and relative high activity for catalyzing VOCs. In this work, manganese oxide was used to coat zeolite molecular sieve, producing the composite by a one-step redox reaction between potassium permanganate and manganese nitrate. By introducing a template agent, the reaction temperature and concentration are optimized to modulate the structure and properties of manganese oxide, producing a layered porous structure that sets free the pore of the zeolite molecular sieve thoroughly. The large special surface area of zeolite molecular sieve facilitates the adsorption of VOCs and the manganese oxide coating promotes the catalytic oxidation of VOCs. The results show that the use of different reaction temperature and catalyst concentration leads to the changes of the morphology of manganese oxide, the specific surface area of the composite, the mole ratio of lattice oxygen to adsorbed oxygen, and the mole ratio of  $Mn^{3+}$  to  $Mn^{4+}$  in manganese oxide catalyst. The special surface area of the composite, coating amount, the mole ratio of lattice oxygen to adsorbed oxygen and  $Mn^{3+}$  to  $Mn^{4+}$  together impact the catalytic performance of the composite. An appropriate amount of manganese oxide coated molecular sieve catalyst prepared under ice bath shows the best catalytic performance for toluene ( $0.26 \text{ g/m}^3$ ), which the toluene conversion reaches above 90% at  $256 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** redox; manganese oxide; zeolite molecular sieve; toluene; catalytic