

锰基氧化物催化燃烧甲苯的研究进展

陈美娟¹, 赵婧涵¹, 王 薇², 杨彤曦¹, 黄 宇^{2*}

1. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院, 西安 710049

2. 中国科学院地球环境研究所 气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

摘 要: 甲苯是最具代表的挥发性有机物 (VOCs) 之一, 是 PM_{2.5} 和臭氧的前驱体, 对人体呼吸系统和中枢神经系统有一定的损害, 甲苯的去除可以有效地减轻大气环境污染问题和对人体健康的影响。锰基氧化物催化燃烧具有成本低、效率高、稳定性强和氧化还原性能良好等优点, 成为治理甲苯的热点。用于甲苯去除的锰基催化剂的种类主要有单一锰氧化物、复合锰氧化物、负载型锰氧化物、钙钛矿型锰氧化物和整体锰氧化物五种。本文以甲苯催化氧化为目标, 综述了以上五种锰基催化剂的性能和反应机理受催化剂种类、晶型、形貌、掺杂、负载等的影响, 并对该领域未来的研究方向做出了展望。

关键词: 锰基氧化物; 甲苯; 催化燃烧

Research progress on catalytic combustion of toluene with manganese-based oxides

CHEN Meijuan¹, ZHAO Jinghan¹, WANG Wei², YANG Tongxi¹, HUANG Yu^{2*}

1. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

Abstract: Background, aim, and scope Toluene, as one of the most prevalent volatile organic compounds (VOCs), plays a significant role as a precursor to PM_{2.5} and ozone formation. Manganese oxide catalytic combustion has gained significant attention in toluene remediation due to its low cost, high efficiency, strong stability, and excellent oxidation-reduction performance. There are five main types of manganese oxide catalysts commonly used for toluene removal: single manganese oxides, Mn-based composite oxides, perovskite manganese oxides, supported Mn oxide and Mn-based monoliths. In this study, focusing on catalytic oxidation of toluene, we provide a comprehensive review of the performance and reaction mechanisms of these five manganese-based catalysts, considering the influence of catalyst type, crystal structure, morphology, compositing, and loading. **Materials and methods** This study provides a comprehensive review of the research progress on five manganese-based

收稿日期: 2022-02-08; 录用日期: 2022-05-16; 网络出版: 2022-05-31

Received Date: 2022-02-08; Accepted Date: 2022-05-16; Online first: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41877481); 中国科学院地球环境研究所大气化学与物理重点实验室开放基金 (KLACP2002); 退化与未利用土地整理工程重点实验室开放基金 (SZDJ2019-15); “中国科学院青年交叉团队”项目

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41877481); Open Fund of Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, CAS (KLACP2002); Open Fund of Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering (SZDJ2019-15); CAS Youth Interdisciplinary Team

通信作者: 黄 宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn

引用格式: 陈美娟, 赵婧涵, 王 薇, 等. 2023. 锰基氧化物催化燃烧甲苯的研究进展 [J]. 地球环境学报, 14(3): 297–304.

Citation: Chen M J, Zhao J H, Wang W, et al. 2023. Research progress on catalytic combustion of toluene with manganese-based oxides [J]. *Journal of Earth Environment*, 14(3): 297–304.

catalysts used for the catalytic combustion of toluene. It also gives an outlook on future research directions in this field. **Results** This study highlights the influence of crystal structure, morphology, valence state, composite composition, and carrier material. Particularly, the use of Mn-based composite oxides, which involve combining manganese oxides with other metal oxides like cerium oxide, copper oxide, cobalt oxide, among others, offers a synergistic combination of the advantages exhibited by both manganese oxide and the respective metal oxides. These composites demonstrate a remarkable ability to significantly lower combustion temperatures, presenting promising prospects for industrial applications. **Discussion** The performance of manganese oxides in catalytic combustion of toluene can be enhanced through optimization of the preparation method, incorporation with other metal oxides, and loading onto a suitable carrier. These approaches facilitate the generation of highly valent manganese ions, alteration of morphology, increase in oxygen vacancy and adsorbed oxygen, and increase in the specific surface area. As a result, electron transfer and redox capacity in the catalyst are accelerated, leading to improved toluene degradation performance. The oxidation of toluene by manganese oxides follows the MVK mechanism, but there is still controversy regarding the detailed steps. **Conclusions** Manganese oxides have significant advantages as catalysts for toluene catalytic combustion, and are considered one of the most promising catalysts for future applications. **Recommendations and perspectives** (1) Further research is needed to explore the inherent connection between the catalyst's physicochemical properties and its performance in toluene oxidation. (2) In Mn-based monoliths' study, the integration of manganese oxides with environmentally friendly and low-cost carriers is emerging as a significant trend in industrial development. (3) In-depth investigations into the reaction mechanisms of toluene combustion. Furthermore, it is essential to improve the catalyst's resistance to poisoning and find effective solutions for catalyst regeneration.

Key words: manganese oxide; toluene; catalytic combustion

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 的排放是造成大气污染的重要原因之一。具有毒性和恶臭特性的甲苯 (C_7H_8) 是一类最具代表性的 VOCs, 对人体危害极大, 甲苯主要来源于石油和化工行业, 已被列入我国优先控制处理的污染物名单 (Huang et al., 2015)。目前, 常用的甲苯治理方法有生物降解法 (Malhautier et al., 2014)、吸附吸收法 (Li et al., 2011)、等离子催化法 (Thevenet et al., 2014)、光催化氧化法 (Héquet et al., 2018)、热催化燃烧法 (Wang et al., 2016) 等。其中, 热催化燃烧法可以在较低温度下将甲苯氧化为绿色无毒的 CO_2 和 H_2O , 具有低能耗、高效、环境友好等优点, 因而得到了广泛的应用。

热催化燃烧甲苯的催化剂主要分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。贵金属催化剂主要以金、铂、银、钨、钼、铈、铈为活性中心, 具有优良的低温活性。但是, 贵金属催化剂成本高、易烧结、易中毒, 严重制约其工业及商业应用。因此, 许多研究致力于寻找其替代品。以锰、钨、钼、镍、铜等过渡金属氧化物为主的催

化剂, 具有成本低廉、稳定性强等优点, 是一类非常有前景的 VOCs 催化剂 (Liu et al., 2013)。其中, 由于 Mn 元素地壳丰度高、经济易得、环境友好, 且其氧化物具有多价态、多结构的特点, 经改性后活性可媲美贵金属催化剂, 因此锰氧化物 (MnO_x) 被视为具有应用前景的催化剂之一 (Liu et al., 2020)。

锰氧化物催化燃烧甲苯的过程主要适用于 Mars-van Krevelen (MVK) 机理, 该机理主要由反应步骤和补充步骤组成。在反应步骤中, 甲苯首先吸附在催化剂表面, 并与相邻的表面氧物种反应被转化; 随即发生补充步骤, 被还原的表面氧物种被空气中的氧分子再氧化或体相的氧原子转移到表面从而实现快速再生。评价催化剂活性最常用的参数是 T_{90} , 即甲苯降解率为 90% 时的反应温度, 该温度越低, 活性越好。此外, 也有部分研究采用 T_{50} (甲苯 50% 的氧化) 和 T_{100} (甲苯完全氧化) 来评价催化剂活性, 表 1 总结了不同类型锰基催化剂催化燃烧甲苯的反应条件和催化效率。由于甲苯热催化燃烧过程主要是依靠电子间的转移进行, 因此催化剂的氧化能力是影响

催化活性的主要因素 (Chen et al., 2017), 通常会通过吸附氧与晶格氧的比值 $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ 、氧空位浓度、高价锰离子的含量 Mn^{4+}/Mn^{3+} 等指标来解释

催化剂的活性变化。除此之外, 催化剂的晶型、形貌、制备方法、比表面积等也会对催化活性造成一定的影响。

表1 锰基催化剂催化燃烧甲苯及其反应条件
Tab. 1 Catalytic removal of toluene of Mn-based catalysts and their reaction conditions

催化剂 Catalyst	反应条件 Reaction conditions	催化效率 Catalytic efficiency	参考文献 Reference
δ -MnO ₂	3755 mg·m ⁻³ 甲苯, 21% O ₂ , 6×10 ⁴ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 3755 mg·m ⁻³ toluene, 21% O ₂ , 6×10 ⁴ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	T ₉₀ =240℃	Yang et al. (2020)
Mn _{0.6} Ce _{0.4} O ₂	1878 mg·m ⁻³ 甲苯, 20% O ₂ , 2.25×10 ⁴ h ⁻¹ 1878 mg·m ⁻³ toluene, 20% O ₂ , 2.25×10 ⁴ h ⁻¹	T ₁₀₀ =210℃	Du et al. (2018)
Cu ₁ Mn ₁ O	3755 mg·m ⁻³ 甲苯, 20% O ₂ , 6×10 ⁴ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 3755 mg·m ⁻³ toluene, 20% O ₂ , 6×10 ⁴ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	T ₉₀ =214℃	Hu et al. (2018)
Mn ₂ Co ₁	3755 mg·m ⁻³ 甲苯, 20% O ₂ , 6×10 ⁴ cm ³ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 3755 mg·m ⁻³ toluene, 20% O ₂ , 6×10 ⁴ cm ³ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	T ₁₀₀ =238℃	Wang et al. (2021)
MnO ₂ /LaMnO ₃	7510 mg·m ⁻³ 甲苯, 20% O ₂ , 1.2×10 ⁵ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 7510 mg·m ⁻³ toluene, 20% O ₂ , 1.2×10 ⁵ mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	T ₁₀₀ =290℃	Si et al. (2016)
MnO _x -CeO ₂ /粉末沸石 MnO _x -CeO ₂ /powder zeolite	376 mg·m ⁻³ 甲苯, 20% O ₂ , 1.5×10 ⁴ h ⁻¹ 376 mg·m ⁻³ toluene, 20% O ₂ , 1.5×10 ⁴ h ⁻¹	T ₉₉ =275℃	Wang et al. (2020)

在甲苯催化燃烧中, 锰基氧化物通常以单一锰氧化物、复合锰氧化物、钙钛矿型锰氧化物、负载型锰氧化物和整体锰氧化物五种类型出现, 本文对这五种类型分别总结其催化燃烧甲苯的研究进展, 并对未来研究方向进行了展望。

1 单一锰氧化物

单一锰氧化物的活性与催化剂的组成、价态、制备方法、形貌和晶型都有关系。锰氧化物中的锰离子具有 +2, +3, +4 多重价态, Kim and Shim (2010) 的研究发现 MnO_x 在甲苯催化燃烧性能依照 Mn₃O₄>Mn₂O₃>MnO₂ 的顺序, 主要是因为 Mn₃O₄ 中氧移动性强, 有利于催化剂中氧物种的补充与再生。Zeng et al. (2019) 制备的 MnO₂ 中, Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比值越小, 催化燃烧甲苯的活性越好, 因为低价态的 Mn³⁺ 含量更多, Mn-O 键变得更长更弱, 表面氧物种更容易参与到催化燃烧反应, 此外, Mn³⁺ 含量越多, 样品中氧空位含量越大, 提高催化活性。不同晶型 MnO_x 对甲苯的催化活性有差异, Yang et al. (2020) 比较 MnO₂ 的甲苯转化率, 发现 δ -MnO₂> α -MnO₂> β -MnO₂, 主要原因是 δ -MnO₂ 具有较大的表面吸附氧浓度。MnO_x 形貌影响催化活性, 廖银念等 (2018) 采用水热法制备了棒状、花球、八面体和颗粒状 MnO_x 催化剂, 降解甲苯的催化活性顺序为棒状>八面体>

颗粒>花球, 在 4 种形貌的 MnO_x 中, 棒状的比表面积最大, 暴露出的活性位点最多, 催化活性最高。Liao et al. (2017) 通过对比实心/空心 MnO_x 降解甲苯发现, 空心多面体氧化锰的吸附氧浓度高于实心多面体氧化锰, 表现出优异的催化活性。

2 复合锰氧化物

在甲苯的催化燃烧过程中, 通过两种或多种金属氧化物之间的协同作用, 形成的复合金属氧化物的催化效率通常高于单一锰氧化物。目前, 用于和锰氧化物复合的通常是铈、铜、钴元素。外源金属氧化物的复合将促进各金属间的电子转移, 产生丰富的氧空位并提高氧迁移能力, 从而增强催化活性。

2.1 锰-铈 (Mn-Ce) 复合氧化物

铈具有 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 两种稳定的氧化态, 可以通过氧化还原反应实现储氧和释氧过程, 进而提高催化剂的氧迁移率, 常作为催化剂的活性组分或助剂。有研究表明, 有铈参与的复合催化剂具有更大的比表面积和更好的低温还原性 (Chen et al., 2001; Bastos et al., 2012; de Rivas et al., 2013)。Wang et al. (2018) 研究了 Mn-Ce 复合氧化物的不同形貌对催化活性的影响, 发现 Mn-Ce 纳米片的甲苯氧化活性比纳米颗粒和纳米棒更好, 这是因为 Mn-Ce 纳米片表面的吸附氧

含量和氧空位多,提高了表面晶格氧迁移率,加速了甲苯上 C—H 键的断裂。Sun et al. (2020) 发现由于锰铈之间的强相互作用,可加快锰物种的氧化还原作用,提升氧物种的迁移率。Li et al. (2017) 开发了一种简单的自蔓延燃烧技术来制备 Mn-Ce 氧化物,将氧化铈纳米颗粒高度分散于 δ -MnO₂ 上,提高了甲苯氧化的活性和稳定性,在 318℃ 实现 3755 mg·m⁻³ 甲苯的 100% 转化。Luo et al. (2020) 采用胶体碳球牺牲模板制备了 CeO₂ 包覆的 MnO₂ 纳米颗粒,Ce 和 Mn 之间的协同作用提升了还原性,使催化剂中生成了更多的 Mn³⁺ 活性位点和表面晶格氧,从而促进了 C—H 键的活化。Du et al. (2018) 发现催化剂的活性随锰、铈的摩尔比发生变化,当 Ce : Mn = 2 : 3 时,催化剂比表面积最高、还原性和氧迁移率最强,催化性能最好。杨玉玲等 (2021) 采用草酸沉淀法合成了 Mn-Ce 氧化物催化剂,在固定床反应器中考察了 Ce : Mn 摩尔比对降解甲苯效果的影响,发现 Mn-Ce 氧化物降解甲苯的活性大小顺序为: Ce : Mn = 1 : 3 > Ce : Mn = 1 : 2 > Ce : Mn = 1 : 1 > MnO_x, 当 Ce : Mn 摩尔比为 1 : 3 时, T₉₀ 比单一 MnO_x 下降了近 40℃,这是因为 Mn-Ce 复合氧化物比纯 MnO_x 表面氧空位浓度高,有利于将更多的氧分子转化为表面吸附氧物种,加快氧物种在催化剂内部及表面的流动传输,提高降解甲苯的活性。

2.2 锰 - 铜 (Mn-Cu) 复合氧化物

锰 - 铜复合氧化物中存在氧化还原反应: $\text{Mn}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{+}$, 可以引起铜和锰之间的电子转移,降低反应所需活化能;也可以产生丰富的氧空位,提高催化剂的活性。Kim et al. (2014) 研究证实,在锰铜复合催化剂降解甲苯的过程中,甲苯芳香环上的大 π 键容易与 Cu²⁺ 络合, Cu²⁺ 的 d 电子反馈至芳香环上的反键 π 键,使芳香环活化,降低催化反应的活化能,因此在较低的温度就能使苯环发生裂解。Hu et al. (2018) 的研究表明, Mn-Cu 氧化物的复合有助于提高氧空位浓度,增强氧化还原能力,从而提高催化活性。Ye et al. (2018) 制备 Mn-Cu 复合氧化物,其氧化甲苯活性优于单一氧化物,因为 Cu 和 Mn 的复合引起催化剂向无定形态转变,表面有更多的缺陷产生氧空位,增加表面活性氧物种。在该研究中, Mn-Cu 复合氧化物的表面氧物种比单一 MnO_x 增

加了 5%, T₉₀ 下降了 15℃。该研究还对比了催化剂的制备方法对活性的影响,通过对比氧化还原沉淀法和共沉淀法,发现氧化还原沉淀法得到的 Mn-Cu 复合氧化物比表面积最大、表面氧物种最丰富,对甲苯催化性能最优。Zimowska et al. (2007) 在不同 pH 条件下制备了 Mn-Cu 复合氧化物,发现 pH=9 时制得的催化剂比表面积最大,活性最佳。顾欧昀等 (2016) 通过调变 Cu : Mn 摩尔比制备了一系列锰铜复合氧化物,发现反应活性随 Cu : Mn 摩尔比呈现先升高后降低的火山状趋势,当催化剂 Cu : Mn 摩尔比为 1 : 4 时,比表面积最大,催化性能最好。

2.3 锰 - 钴 (Mn-Co) 复合氧化物

锰钴氧化物中的 Co—O 键强度较弱,易于断裂,有利于活性氧物种的形成以及氧迁移率的提高。Dong et al. (2019) 利用草酸溶胶 - 凝胶法合成了纳米花状尖晶石 Mn-Co 复合氧化物 Co₃O₄/MnO_x, 与单一金属氧化物 Co₃O₄ 和 MnO_x 相比,复合氧化物的活性氧物种含量增加, T₉₀ 比单一 MnO_x 降低了 10℃。Luo et al. (2018) 采用金属有机框架材料 MOF 作为前驱体制备了具有纳米立方体形貌的 Mn-Co 复合氧化物,纳米立方体的形貌比无规则形貌提供更多暴露在外的活性位点,提升催化活性。Castaño et al. (2015) 研究发现: Mn-Co 复合氧化物中晶格氧、吸附氧的共同参与作用远高于单一的氧化物,提高了氧迁移率,促进甲苯的氧化。Wang et al. (2021) 采用琼脂 - 凝胶法制备了一系列 Mn : Co 摩尔比不同的复合氧化物,发现 Mn : Co 摩尔比为 2 : 1 时,催化剂比表面积高、其大量的 Co³⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 物种、丰富的吸附氧物种、丰富的晶格缺陷能赋予催化剂高的甲苯催化活性。

3 钙钛矿型锰氧化物

钙钛矿型锰氧化物是一种具有稳定结构的优良催化剂,用通式 AMnO₃ 来表示, A 位离子通常为 Ce、Sr、La、Sm 等稀土、碱土离子等。(Alifanti et al., 2007; Deng et al et al., 2009; Lin et al., 2017)。胡静等 (2022) 采用溶胶 - 凝胶法制备了具有良好稳定性的 SmMnO₃ 钙钛矿型催化剂,在 350℃ 下连续反应 30 h 仍能保持 95% 的甲苯转化率。Du et al. (2013) 发现催化剂形貌对性能有一定影响,二维层状钙钛矿 LaMnO₃ 比纳米颗粒有更好的活性和稳定性,因为二维层状结构的 LaMnO₃

具有丰富而稳定的晶格氧物种。除改变形貌外,对钙钛矿的A位掺杂也是改善催化活性的有效途径,欧金树(2018)采用溶胶凝胶法将Ce掺入LaMnO₃中得到A位掺杂的La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃,该催化剂具有优异的甲苯催化活性,T₉₀比LaMnO₃降低了80℃,这是因为Ce掺杂引起金属价态变化,为了保持体系的电中性,会导致Mn离子的氧化状态增加,产生氧空位,提高催化活性。A位掺杂后催化剂的性能也受形貌的影响,如Arandiyani et al. (2013)以聚甲基丙烯酸微球为模板制备出三维大孔La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃,比表面积是体相La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃的近20倍,催化活性显著提升。锰位的掺杂也是改良钙钛矿型锰基催化剂的有效方法,欧金树(2018)以La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃为基体,用Cu取代部分Mn元素生成La_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.225}Mn_{0.775}O₃,Cu的掺入使Mn⁴⁺/Mn³⁺增至1.09,O_{ads}/O_{latt}增至1.40,此外,随着Cu的掺入,晶格氧的迁移率也变高,T₉₀下降到239℃。Ali Hosseini et al. (2013)利用Co取代部分Mn后,制备出LaCo_xMn_{1-x}O₃催化剂,其中锰和钴的协同作用调节了氧的吸附和释放性能,使催化剂降解甲苯的T₉₀降低了超过100℃。此外,酸处理也是提升催化活性的有效途径,Si et al. (2016)用稀硝酸处理LaMnO₃催化剂,提升催化剂氧物种含量和晶格氧流动性,降低了甲苯催化燃烧温度。

4 负载型锰氧化物

催化燃烧是一种典型的气固相反应,反应通常发生在催化剂表面。将催化剂负载在具有大比表面积的载体,不仅可以分散活性组分,防止活性中心金属的聚集和烧结,使催化剂暴露更多的活性位点,增大甲苯与催化剂反应几率,还可以改变催化活性、稳定性等。甲苯催化燃烧中常用的催化剂载体有TiO₂、MgO、SiO₂、γ-Al₂O₃、金属有机框架化合物、分子筛等。钟少涛等(2021)采用水热法制备二维片状的TiO₂作为载体,并使用浸渍法制备了Mn-Co复合氧化物/TiO₂,发现TiO₂的二维片状结构有助于活性组分的分散,提高催化剂比表面积,并且Ti与Mn、Co之间形成强烈的相互作用,有利于更多高价态Mn离子和氧空位的形成,增强对甲苯的氧化能力。Wang et al. (2020)将Mn-Ce复合氧化物MnO_x-CeO₂负载于沸石,发现沸石种类对活性有较大影响,采用粉末沸石作为载体时催化甲苯的T₉₀比蜂窝沸石

低了50℃,因为粉末沸石高的比表面积和孔结构,使其能负载更多的MnO_x-CeO₂催化剂。解豪杰(2020)将α-MnO₂负载到新型多孔金属有机框架化合物HKUST-1后,在250℃时甲苯降解率比无负载的α-MnO₂提升了16%。周晓东等(2020)将Mn-Co复合氧化物负载于多级孔沸石分子筛ZSM-5上,发现催化剂与ZSM-5载体间的协同效应促使产生丰富的吸附氧物种,负载催化剂在280℃将甲苯完全氧化。

5 整体锰基催化剂

粉体催化剂在实际应用中会有压降大的缺点,用比表面积大、较好的传热传质性能、较低的床层压降和装卸方便等优点的整体材料做催化剂的载体有望解决上述问题。整体式催化剂常用商业化材料作为载体,例如蜂窝蓄热陶瓷、堇青石、刚玉、碳化硅、莫来石等。该类成型材料孔道多且均匀规则,压力降小,特别适用于高空速、反应速度快的催化燃烧反应。Morales et al. (2017)利用浸渍法将铜锰复合氧化物负载到了蜂窝陶瓷上,发现其具有非常好的机械稳定性,适合于工业应用。Bo and Sun (2013)将锰铜复合氧化物负载到堇青石上制备了整体式催化剂,发现当负载6.7%的活性组分时,仅在200℃就可以将甲苯完全降解,比普通锰基催化剂降低60℃以上。Lu et al. (2011)也发现负载铜锰铈复合氧化物的整体式催化剂的催化活性甚至优于普遍应用的商用贵金属催化剂Pd/Al₂O₃,具有很好的工业应用前景。

6 展望

锰基氧化物作为过渡金属氧化物中最具代表性的材料之一,由于其多价态、稳定性高、成本低、对环境友好等优点,在甲苯催化燃烧方面有着非常大的优势,是未来最具应用前景的催化剂之一。对于锰氧化物催化剂,通过调控晶型、形貌、掺杂、改变制备方法是提升催化剂活性的有效方法,此外,常将锰氧化物与Ce、Cu、Co的氧化物复合,或将锰氧化物负载于高比表面积的载体上来改善性能。但是,目前关于催化活性位点如何活化甲苯和中间产物的机理尚存在争议,催化剂的晶型、形貌、掺杂元素的种类和浓度、载体的影响规律还不够明晰,氧空位在甲苯氧化中的作用机制看法还不一致,且相关研究目前仍多处于

实验室研究阶段, 较少考虑实际废气中共存 VOCs 及水蒸气等对催化剂的影响。未来的研究方向可关注以下几个方面: (1) 进一步研究锰基催化剂的构效关系和协同效应, 理清催化剂理化性质与甲苯氧化性能之间的内在联系, 完善 MVK 机理; (2) 整体式催化剂是工业化发展趋势, 重心可以放在将锰基催化剂与环境友好、成本较低的天然性载体结合上; (3) 深入研究锰基催化剂催化燃烧甲苯以及其他 VOCs 混合气体的反应机理, 提升催化剂的抗中毒性能以及解决再生等问题。

参考文献

- 顾欧昀, 廖永涛, 陈锐杰, 等. 2016. 铜锰复合氧化物催化剂上甲苯的催化燃烧 [J]. *化工学报*, 67(7): 2832–2840. [Gu O Y, Liao Y T, Chen R J, et al. 2016. Catalytic combustion of toluene over Cu-Mn mixed oxide catalyst [J]. *CIESC Journal*, 67(7): 2832–2840.]
- 胡静, 周家斌, 刘丹, 等. 2022. SmMnO₃ 钙钛矿型氧化物的制备及其催化氧化甲苯性能 [J]. *化工环保*, 42(2): 219–224. [Hu J, Zhou J B, Liu D, et al. 2022. Preparation of SmMnO₃ perovskite oxide and catalytic oxidation of toluene [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 42(2): 219–224.]
- 解豪杰. 2020. HKUST-1 负载 α -MnO₂ 催化降解甲苯气体的研究 [D]. 上海: 华东理工大学. [Xie H J. 2020. Research on catalytic degradation of toluene via α -MnO₂ anchored to HKUST-1 [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology.]
- 廖银念, 张璇, 牛文浩, 等. 2018. 不同形貌氧化锰催化降解甲苯的性能研究 [J]. *环境工程*, 36(1): 62–66. [Liao Y N, Zhang X, Niu W H, et al. 2018. Catalytic decomposition of toluene by Manganese oxides with different morphologies [J]. *Environmental Engineering*, 36(1): 62–66.]
- 欧金树. 2018. 低温等离子体协同钙钛矿催化剂降解甲苯的实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学. [Ou J S. 2018. An experimental study on the removal of toluene by perovskite catalysts combined with non-thermal plasma [D]. Chongqing: Chongqing University.]
- 杨玉玲, 周家斌, 张天磊, 等. 2021. CeMn 氧化物催化剂的制备及其对甲苯的催化降解性能 [J]. *化工环保*, 41(2): 223–228. [Yang Y L, Zhou J B, Zhang T L, et al. 2021. Preparation of cerium-Manganese oxide catalysts and their catalytic activities to toluene degradation [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 41(2): 223–228.]
- 钟少涛, 陈定盛, 卢龙, 等. 2021. Mn-Co/二维 TiO₂ 催化剂对甲苯的催化氧化性能 [J]. *南昌大学学报(理科版)*, 45(2): 156–162. [Zhong S T, Chen D S, Lu L, et al. 2021. Catalytic performance of Mn-Co/two-dimensional TiO₂ catalyst for toluene [J]. *Journal of Nanchang University (Natural Science)*, 45(2): 156–162.]
- 周晓东, 杨堯尧, 张龙, 等. 2020. CoMnO_x/ZSM-5 催化剂制备及其甲苯催化氧化性能 [J]. *工业催化*, 28(4): 95–102. [Zhou X D, Yang D Y, Zhang L, et al. 2020. Preparation of CoMnO_x/ZSM-5 catalysts and their properties for catalytic oxidation of toluene [J]. *Industrial Catalysis*, 28(4): 95–102.]
- Ali Hosseini S, Salari D, Niaei A, et al. 2013. Physical-chemical property and activity evaluation of LaB_{0.5}Co_{0.5}O₃ (B=Cr, Mn, Cu) and LaMn_xCo_{1-x}O₃ (x=0.1, 0.25, 0.5) nano perovskites in VOC combustion [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6): 1903–1909.
- Alifanti M, Florea M, Părvulescu V I. 2007. Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1/2/3/4): 400–405.
- Arandiyani H, Dai H X, Deng J G, et al. 2013. Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ with high surface areas: active catalysts for the combustion of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 307: 327–339.
- Bastos S S T, Carabineiro S A C, Órfão J J M, et al. 2012. Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated Manganese and cerium oxides loaded with gold [J]. *Catalysis Today*, 180(1): 148–154.
- Bo L, Sun S. 2013. Microwave-assisted catalytic oxidation of gaseous toluene with a Cu-Mn-Ce mixed oxides for VOC catalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 223: 536–546.
- Castaño M H, Molina R, Moreno S. 2015. Cooperative effect of the Co-Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: influence of the synthesis method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 492: 48–59.
- Chen H Y, Sayari A, Adnot A, et al. 2001. Composition—activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(3): 195–204.
- Chen J, Chen X, Xu W J, et al. 2017. Hydrolysis driving redox

- reaction to synthesize Mn-Fe binary oxides as highly active catalysts for the removal of toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 330: 281–293.
- de Rivas B, Sampedro C, García-Real M, et al. 2013. Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129: 225–235.
- Deng J G, Zhang L, Dai H X, et al. 2009. In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO₃/SBA-15 catalysts: high activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 352(1/2): 43–49.
- Dong C, Qu Z P, Qin Y, et al. 2019. Revealing the highly catalytic performance of spinel CoMn₂O₄ for toluene oxidation: involvement and replenishment of oxygen species using in situ designed-TP techniques [J]. *ACS Catalysis*, 9(8): 6698–6710.
- Du J P, Qu Z P, Dong C, et al. 2018. Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach [J]. *Applied Surface Science*, 433: 1025–1035.
- Du X R, Zou G J, Zhang Y, et al. 2013. A novel strategy for low-temperature synthesis of Ruddlesden-Popper type layered perovskite La₃Mn₂O_{7+δ} for methane combustion [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(29): 8411–8416.
- Héquet V, Raillard C, Debono O, et al. 2018. Photocatalytic oxidation of VOCs at ppb level using a closed-loop reactor: the mixture effect [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226: 473–486.
- Hu J, Li W B, Liu R F. 2018. Highly efficient copper-doped Manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs [J]. *Catalysis Today*, 314: 147–153.
- Huang H B, Xu Y, Feng Q Y, et al. 2015. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review [J]. *Catalysis Science & Technology*, 5(5): 2649–2669.
- Kim S C, Park Y K, Nah J W. 2014. Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported Manganese oxide for the complete oxidation of toluene [J]. *Powder Technology*, 266: 292–298.
- Kim S C, Shim W G. 2010. Catalytic combustion of VOCs over a series of Manganese oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3/4): 180–185.
- Li L M, Jing F L, Yan J L, et al. 2017. Highly effective self-propagating synthesis of CeO₂-doped MnO₂ catalysts for toluene catalytic combustion [J]. *Catalysis Today*, 297: 167–172.
- Li L, Liu S Q, Liu J X. 2011. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2): 683–690.
- Liao Y N, Zhang X, Peng R S, et al. 2017. Catalytic properties of Manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal [J]. *Applied Surface Science*, 405: 20–28.
- Lin K Y A, Chen Y C, Lin T, et al. 2017. Lanthanum cobaltite perovskite supported on zirconia as an efficient heterogeneous catalyst for activating Oxone in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497: 325–332.
- Liu W, Xu H M, Liao Y, et al. 2020. Co-doped ZnS with large adsorption capacity for recovering Hg⁰ from non-ferrous metal smelting gas as a co-benefit of electrostatic demisters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(16): 20469–20477.
- Liu Y X, Dai H X, Deng J G, et al. 2013. In situ poly(methyl methacrylate)-templating generation and excellent catalytic performance of MnO_x/3DOM LaMnO₃ for the combustion of toluene and methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140/141: 493–505.
- Lu H F, Zhou Y, Huang H F, et al. 2011. In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 29(9): 855–860.
- Luo Y J, Lin D F, Zheng Y B, et al. 2020. MnO₂ nanoparticles encapsulated in spheres of Ce-Mn solid solution: efficient catalyst and good water tolerance for low-temperature toluene oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 504: 144481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144481.
- Luo Y J, Zheng Y B, Zuo J C, et al. 2018. Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal-organic frameworks for total toluene oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 349: 119–127.
- Malhautier L, Quijano G, Avezac M, et al. 2014. Kinetic characterization of toluene biodegradation by *Rhodococcus erythropolis*: towards a rationale for microflora enhancement in bioreactors devoted to air treatment [J].

- Chemical Engineering Journal*, 247: 199–204.
- Morales M R, Yeste M P, Vidal H, et al. 2017. Insights on the combustion mechanism of ethanol and *n*-hexane in honeycomb monolithic type catalysts: influence of the amount and nature of Mn-Cu mixed oxide [J]. *Fuel*, 208: 637–646.
- Si W Z, Wang Y, Zhao S, et al. 2016. A facile method for in situ preparation of the MnO₂/LaMnO₃ catalyst for the removal of toluene [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(8): 4572–4578.
- Sun H, Yu X L, Ma X Y, et al. 2020. MnO_x-CeO₂ catalyst derived from metal-organic frameworks for toluene oxidation [J]. *Catalysis Today*, 355: 580–586.
- Thevenet F, Sivachandiran L, Guaitella O, et al. 2014. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(22): 224011. DOI: 10.1088/0022-3727/47/22/224011.
- Wang K L, Liu X Z, Tu S H, et al. 2020. Catalytic oxidation of toluene over Manganese and cerium complex oxide supported on zeolite [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 1676(1): 012064. DOI: 10.1088/1742-6596/1676/1/012064.
- Wang P F, Wang J, An X W, et al. 2021. Generation of abundant defects in Mn-Co mixed oxides by a facile agar-gel method for highly efficient catalysis of total toluene oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282: 119560. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119560.
- Wang Y Q, Xue Y F, Zhao C C, et al. 2016. Catalytic combustion of toluene with La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ supported on CeO₂ with different morphologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 300: 300–305.
- Wang Y, Deng W, Wang Y F, et al. 2018. A comparative study of the catalytic oxidation of chlorobenzene and toluene over Ce-Mn oxides [J]. *Molecular Catalysis*, 459: 61–70.
- Yang W H, Su Z A, Xu Z H, et al. 2020. Comparative study of α -, β -, γ - and δ -MnO₂ on toluene oxidation: oxygen vacancies and reaction intermediates [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260: 118150. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118150.
- Ye Z, Giraudon J M, Nuns N, et al. 2018. Influence of the preparation method on the activity of copper-Manganese oxides for toluene total oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223: 154–166.
- Zeng X H, Cheng G, Liu Q, et al. 2019. Novel ordered mesoporous γ -MnO₂ catalyst for high-performance catalytic oxidation of toluene and o-xylene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31): 13926–13934.
- Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, et al. 2007. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. *Catalysis Today*, 119(1/2/3/4): 321–326.