

# 复合酸掺杂的聚苯胺对 Cr(VI) 的吸附性能\*

徐 惠,张宝骞,陈 泳,翟 钧,张俊龙,吴军霞

(兰州理工大学 石油化工学院,兰州 730050)

**摘 要:** 采用原位聚合法合成了盐酸与对甲基苯磺酸(TSA)共掺杂的聚苯胺,研究了不同比例复合酸掺杂对聚苯胺的微观形貌和对水中重金属 Cr(VI) 吸附性能的影响。通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)对掺杂态聚苯胺进行了研究与表征,考查了影响吸附容量的主要因素(pH 值、吸附时间、温度、溶液浓度)。研究结果表明,室温下对甲苯磺酸和盐酸的摩尔比为 9:1 时,掺杂态的聚苯胺形成了较疏松、规则的纳米棒状结构,其对 Cr(VI) 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和二级动力学模型,在 50 °C、溶液 pH 值为 2 时,最大吸附容量为 413.22 mg/g。

**关键词:** 聚苯胺;复合酸;吸附;Cr(VI)

中图分类号: TB332

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.22.010

## 1 引 言

聚苯胺(polyaniline, PANI)是一种新型导电高分子材料,分子中含有大量的氨基和亚胺基功能基团,它们对重金属离子具有良好的络合作用<sup>[1]</sup>。这些胺基及亚胺基还具有还原性,可以与一些氧化电位较高的重金属离子发生氧化还原反应吸附<sup>[2]</sup>,同时 PANI 类吸附剂对 Pb<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 等重金属离子具有离子交换功能<sup>[3]</sup>,而且 PANI 具有很好的耐溶剂性能,使其能够广泛适应于各种复杂的吸附环境。因此, PANI 作为一种高效重金属离子的吸附剂正在成为研究的热点<sup>[4]</sup>,但有关聚苯胺的掺杂酸种类及微观形貌对重金属离子吸附性能的影响则很少涉及。本文采用盐酸与对甲基苯磺酸(TSA)共掺杂原位聚合法制备了不同形貌的 PANI 纳米材料吸附剂,研究了在不同溶液 pH 值、吸附时间、温度、溶液初始浓度的条件下对 Cr(VI) 的吸附性能的影响,并得出了聚苯胺对 Cr(VI) 吸附的等温模型与动力学模型。

## 2 实 验

### 2.1 主要原料

苯胺:分析纯,天津市化学试剂六厂,二次蒸馏后使用;盐酸:分析纯,白银市化学试剂厂;对甲苯磺酸(TSA):分析纯,天津市凯信化学工业有限公司;重铬

酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>):分析纯,西安市化学试剂厂;过硫酸铵:分析纯,烟台市双双化工有限公司;二苯碳酰二肼(C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O):分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;无水乙醇:分析纯,安徽安特食品股份有限公司。

### 2.2 聚苯胺的合成与表征

取二次蒸馏过的苯胺 3 mL,溶解在 100 mL 浓度为 0.5 mol/L 复合酸溶液中;另将 3 g 过硫酸铵溶于 100 mL 相同浓度的复合酸溶液中,然后将其缓慢滴加到苯胺酸性溶液中,充分搅拌 3 h 后,之后静置 10 h。产物经抽滤,并用乙醇和去离子水清洗至水无色,在 50 °C 干燥箱内干燥得墨绿色聚苯胺粉末。

### 2.3 测试与表征

用傅立叶红外光谱仪(FT-IR, NEXQS670 型,美国 Nicolet 公司),KBr 压片法测定样品 FT-IR 谱图;场发射扫描电镜(SEM, JSM-6701 型,日本电子光学公司)观察样品形貌;分光光度计(7230G 分光光度计,上海精密科学仪器有限公司)测试 Cr(VI) 的浓度。

### 2.4 吸附实验

于三口烧瓶中加入 100 mL 配置好的 Cr(VI) 溶液和一定质量的聚苯胺,在一定温度和搅拌速度下进行吸附一定时间后,经抽滤,取滤液,用分光光度法测定溶液中 Cr(VI) 吸附容量  $q$  和吸附率  $R$ ,计算式如下

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻聚苯胺吸附铬的量(mg/g);  $C_0$  为 Cr(VI) 溶液初始浓度(mg/L);  $C_t$  为  $t$  时刻 Cr(VI) 溶液的浓度(mg/L);  $V$  为溶液的体积(L);  $m$  为聚苯胺的质量(g)。

当吸附达平衡时,  $C_t$  等于平衡浓度  $C_e$ ,  $q_t$  等于平衡吸附容量  $q_e$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同酸掺杂聚苯胺的结构表征

#### 3.1.1 SEM 分析

图 1 为不同酸掺杂聚苯胺的 SEM 图。从图 1 可

\* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51062011)

收到初稿日期:2014-03-24

收到修改稿日期:2014-08-28

通讯作者:徐 惠, E-mail: xuhui@lut.cn

作者简介:徐 惠 (1966-),女,甘肃武威人,教授,博士,主要从事纳米复合材料研究。

可以看出不同酸掺杂的聚苯胺,其形貌是有明显差别的,图 1(a)为盐酸掺杂的聚苯胺,其形貌为颗粒结构,团聚比较严重,图 1(b)为复合酸(TSA 与盐酸按摩尔比 5:5 混合)掺杂的聚苯胺,可以看出有不规则的棒状结构出现,团聚较严重,图 1(c)为复合酸(TSA 与盐酸按摩尔比 9:1 混合)掺杂的聚苯胺,其形貌为疏松、规则的棒状结构,且粒径均匀,图 1(d)为对甲苯磺酸掺杂的聚苯胺,其结构为纤维状结构且团聚严重。由此

可看出,复合酸掺杂可以很好地改善聚苯胺的微观形貌<sup>[5]</sup>。因为复合酸掺杂过程中一方面无机酸 HCl 能充足保证为苯胺的聚合过程中提供所需的酸性环境<sup>[6]</sup>;另一方面有机酸 TSA 中的有机磺酸对阴离子比无机对阴离子体积大,进入聚苯胺分子主链后,会使聚合物的链更加伸展,形成更大的链间距,降低聚苯胺间的相互作用<sup>[7]</sup>。

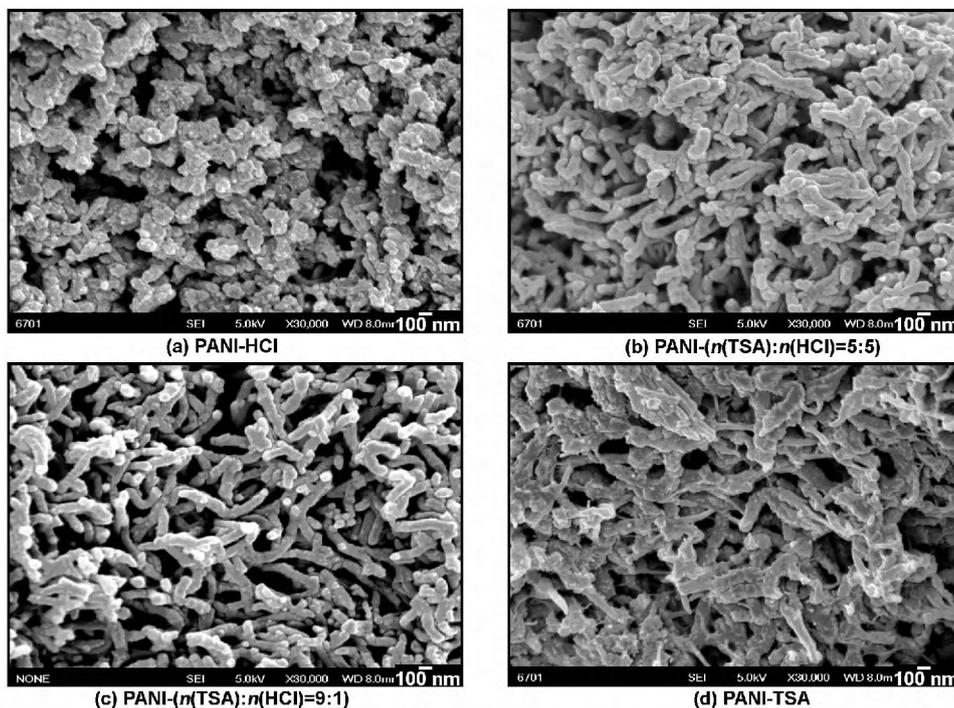


图 1 不同酸掺杂聚苯胺的 SEM 图

Fig 1 SEM images of PANI doped with different acids

### 3.1.2 红外光谱分析

图 2 分别为 PANI-TSA、PANI-( $n(\text{TSA}) : n(\text{HCl}) = 9 : 1$ )、PANI-HCl 的红外光谱图。

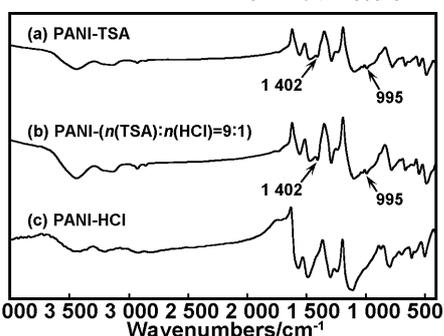


图 2 不同酸掺杂聚苯胺 FT-IR 光谱图

Fig 2 FT-IR spectra of PANI doped with different

从图 2 可见,1554  $\text{cm}^{-1}$  处为醌式结构  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}(\text{Q}$  醌环)的特征吸收振动峰,1471  $\text{cm}^{-1}$  处为苯式结构  $\text{N}-\text{B}-\text{N}(\text{B}$  苯环)的特征吸收振动峰,这两个吸收峰的强度比可以反映聚苯胺的氧化程度,表征醌式结构的峰越大,分子链的氧化程度越高<sup>[8]</sup>。1288 和 1236  $\text{cm}^{-1}$  处分别为苯醌、苯式结构中  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动特征吸收峰,1099 和 782  $\text{cm}^{-1}$  处分别为二取代苯的  $\text{C}-\text{H}$  键面内、面外弯曲振动特征吸收峰。对甲

苯磺酸的掺杂,引入了苯环和磺酸基团,从图 2(a)和 (b)看出,复合酸掺杂和单纯 TSA 掺杂的聚苯胺都出现了两个新峰,分别为 1402  $\text{cm}^{-1}$  是掺杂的苯环的特征吸收振动峰,995  $\text{cm}^{-1}$  是磺酸基团中  $\text{S}=\text{O}$  的伸缩振动特征吸收峰<sup>[9]</sup>,说明对甲苯磺酸掺杂到聚苯胺中。

### 3.2 影响聚苯胺吸附 Cr(VI)性能的因素

#### 3.2.1 复合酸不同摩尔比掺杂聚苯胺对 Cr(VI)吸附容量的影响

表 1 为复合酸不同摩尔比掺杂聚苯胺对 Cr(VI)的吸附容量的影响,结果表明,对甲苯磺酸比盐酸掺杂的 PANI 的吸附效果好,PANI 对 Cr(VI)的吸附容量随着 TSA 的量增加而不断增大,当复合酸(TSA : HCl)摩尔比为 9 : 1 时,吸附容量达到最大,为 166.29 mg/g。原因可能是盐酸掺杂聚苯胺主要提供聚合反应所需的酸性环境<sup>[6]</sup>;而对甲苯磺酸的加入使聚苯胺链更加伸展,形成更大的链间距<sup>[7]</sup>,对微观形貌产生一定影响,所以两者按一定比例混合后吸附效果可进一步提高。因此在后续的实验中,将对复合酸(TSA : HCl)摩尔比为 9 : 1 时,掺杂聚苯胺的吸附性能进行深入研究。

表1 PANI合成的复合酸体系配方

Table 1 Composition of the multiple acids systems

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$n(\text{TSA})/n(\text{HCL})$	单纯 HCL	1:9	2:8	3:7	5:5	7:3	8:2	9:1	单纯 TSA
$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	87.11	119.04	141.96	142.94	153.01	158.05	159.51	166.29	135.47

### 3.2.2 聚苯胺的用量对 Cr(VI) 吸附性能的影响

在 pH 值为 2 的条件下,考察聚苯胺用量对 Cr(VI) 吸附容量和吸附率的影响,如图 3 所示,当聚苯胺用量为 0.025 g 时,吸附率为 58.11%,吸附容量可达到 230.87 mg/g;当聚苯胺用量为 0.3 g 时,吸附率为 99.48%,溶液中的 Cr(VI) 基本被去除,吸附容量为 33.05 mg/g。随着聚苯胺用量的增加,吸附位点的数量随之增加,因此对 Cr(VI) 的吸附率不断增加,而平衡吸附容量不断减小。

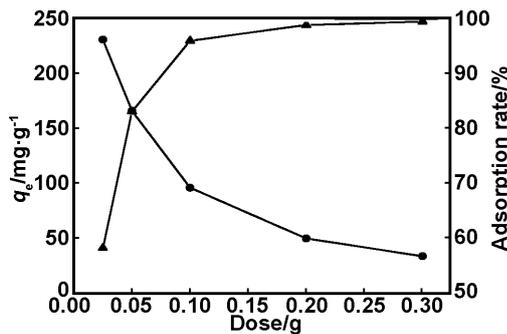


图3 聚苯胺用量对 Cr(VI) 吸附性能的影响

Fig 3 Effect of dose of PANI on adsorption of Cr(VI) acids

### 3.2.3 溶液 pH 值对 Cr(VI) 吸附容量的影响

0.05 g 的聚苯胺,在不同的 pH 值溶液中吸附 Cr(VI) 60 min 的结果表明,随溶液 pH 值逐渐增大,Cr(VI) 吸附容量呈下降趋势。溶液在酸性条件下,Cr(VI) 主要以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  两种阴离子形式存在,当 pH 值  $> 8$  时,则主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  形式存在<sup>[10]</sup>,聚苯胺主链上掺杂态的阴离子易与  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  发生离子交换<sup>[11]</sup>,在酸性环境下掺杂态的聚苯胺可以很好地吸附这两种阴离子,当 pH 值为 2 时,吸附率为

表2 吸附动力学模型参数和相关系数

Table 2 Adsorption kinetic models parameters and correlation coefficient

Initial concent /mg · L <sup>-1</sup>	experiment $q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	pseudo-first-order model		pseudo-second-order model			
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_2/\times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$
100	97.37	0.02255	7.13	0.8609	0.01641	97.56	0.9999

### 3.2.5 Cr(VI) 初始浓度对吸附过程的影响及等温吸附模型

实验分别取一系列 100 mL 不同初始浓度的 Cr(VI) 溶液(50~500 mg/L),将 pH 值调节为 2,加入 0.1 g 聚苯胺分别在 308,318 和 328 K 下搅拌吸附 4 h 后过滤,测定出吸附后 Cr(VI) 平衡浓度和吸附量之间的关系。结果表明,随着 Cr(VI) 初始浓度的增加,吸附后平衡浓度和平衡吸附量均增加。这种上升趋势在浓度较低时较明显,随着浓度增加平衡吸附量的增加

84.77%,吸附容量达到 166.21 mg/g。随着 pH 值的升高,聚苯胺中质子化的官能团氨基( $-\text{NH}-$ )会失去  $\text{H}^+$  而带负电,与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  发生静电排斥,导致吸附效果明显下降。

### 3.2.4 吸附时间对 Cr(VI) 吸附率的影响及动力学模型

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,将 pH 值调节为 2,加入 0.1 g 聚苯胺进行吸附实验,考察吸附时间对 Cr(VI) 吸附效果的影响。如图 4 所示,当吸附时间为 1 min 时,聚苯胺对 Cr(VI) 吸附率为 85.67%,20 min 后吸附率为 94.05%,3 h 后吸附达到平衡。说明 PANI 具有吸附速率高的特点。

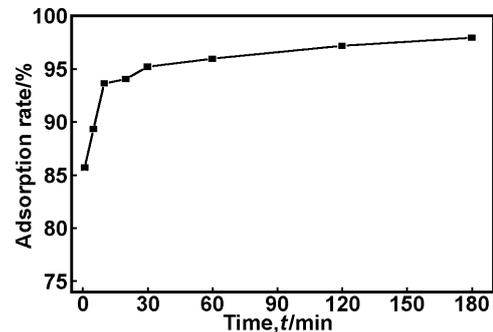


图4 吸附时间对 Cr(VI) 吸附率的影响

Fig 4 Effect of the adsorption time on adsorption of Cr(VI)

分别用准一级动力学方程和准二级动力学方程对图 4 中数据进行动力学拟合。由表 2 可知,准二级动力学方程  $R^2 = 0.9999$ 。说明聚苯胺对 Cr(VI) 的吸附更符合准二级动力学模型,准二级模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,因此,聚苯胺对 Cr(VI) 的吸附反应过程属于化学吸附反应过程。

量变小,曲线逐渐变得平坦。同时升高温度有利于复合材料对 Cr(VI) 的吸附,但温度对吸附的影响并不明显。

将等温吸附实验数据分别按 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行拟合。结果如表 3 所示:Langmuir 方程  $R^2$  均大于 0.99,说明聚苯胺对 Cr(VI) 更符合 Langmuir 等温吸附,其吸附属于单分子层吸附。单层饱和吸附量  $q_{\text{max}}$  随着温度的升高,逐渐增大,吸附平衡常数(b)随温度升高呈上升趋势,说明吸附过程是一个

吸热过程。由该模型可知在 328 K 时,聚苯胺对 Cr(VI)的最大吸附容量可达到 413.22 mg/g,与刘德

丽<sup>[12]</sup>等制备的聚苯胺对 Cr(VI)最大吸附容量相比,有了明显提高。

表 3 吸附等温式模型参数和相关系数

Table 3 Adsorption isotherm models parameters and correlation coefficient

T/K	Regression equation for Langmuir isotherms			Regression equation for Freundlich isotherms		
	$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
308	377.36	0.4330	0.99592	143.3079	4.3103	0.89013
318	383.14	0.70540	0.99708	157.5107	4.7441	0.80503
328	413.22	2.14159	0.99947	197.5832	4.7642	0.66867

### 3.3 吸附机理分析

图 5 为复合酸掺杂聚苯胺吸附前后的红外光谱图,吸附后,1585  $\text{cm}^{-1}$  处醌式结构  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q 醌环)的特征吸收振动峰明显增强,而 1502  $\text{cm}^{-1}$  处苯式结构  $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ (B 苯环)的特征吸收振动峰明显减弱,吸附前醌环振动的吸收峰与苯环振动的吸收峰的强度比值小于 1,而吸附后两者比值明显大于 1。说明聚苯胺中的氨基起到了还原作用,把 Cr(VI)还原成 Cr(III),同时吸附后多处峰发生了不同程度的偏移,表明 Cr(VI)已经吸附到聚苯胺上。而 1402 和 995  $\text{cm}^{-1}$  处分别为掺杂的苯环的特征吸收振动峰和磺酸基团中  $\text{S}=\text{O}$  的伸缩振动特征吸收峰,吸附后都消失了,这也说明引入的磺酸基团通过离子交换作用<sup>[11]</sup>与溶液中的  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  发生离子交换。

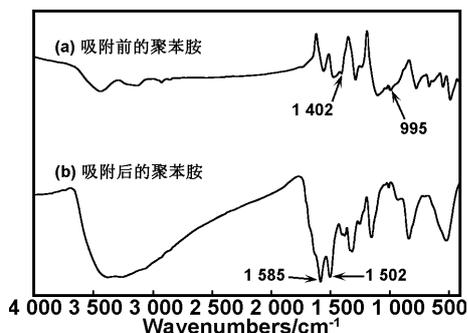


图 5 聚苯胺对 Cr(VI)吸附前后的 FT-IR 光谱图

Fig 5 FT-IR spectra of PANI and saturated adsorbed PANI on adsorption of Cr(VI)

从吸附前后红外光谱的比较,说明复合酸掺杂聚苯胺的吸附机理包括两方面:一是聚苯胺中氨基具有还原性,与 Cr(VI)发生氧化还原反应吸附;二是聚苯胺主链掺杂的阴离子与 Cr(VI)进行离子交换作用。

### 3.4 再生实验

吸附后的复合材料加入 1 mol/L 的盐酸磁力搅拌 4 h,抽滤烘干后,对 100 mg/L Cr(VI)进行吸附实验,第一次吸附后吸附容量为 184.36 mg/g,经过 5 次反复吸附洗涤和烘干,吸附容量仍可达到 165.48 mg/g。

## 4 结 论

采用原位聚合法合成了盐酸与对甲基苯磺酸(TSA)共掺杂的聚苯胺,研究结果表明,对甲基苯磺酸和盐酸的摩尔比为 9:1 时,掺杂态的聚苯胺具有疏松、

较规则的纳米棒状结构,对水中重金属离子 Cr(VI)具有较高的吸附容量和吸附率。对 Cr(VI)的吸附是氧化还原吸附和离子交换吸附共同作用的结果。复合酸掺杂的聚苯胺对 Cr(VI)的吸附基本符合 Langmuir 等温吸附方程和二级动力学方程式,随着温度升高吸附量增加,单分子层最大吸附量为 413.22 mg/g。复合酸掺杂的 PANI 的再生性能良好,可以重复使用。

### 参考文献:

- [1] Huang M R, Peng Q Y, Li X G. Rapid and effective adsorption of lead ions on fine poly(phenylenediamine) microparticles[J]. Chemistry A European Journal, 2006, 12: 4341-4350.
- [2] Li X G, Liu R, Huang M R. Facile synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diamionaphthalene copolymers [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 5411-5419.
- [3] Lee C W, See Y H, Lee S H. A soluble polyaniline substituted with t-BOC; conducting patterns and doping[J]. Macromolecules, 2004, 37: 4070-4074.
- [4] Li X G, Dou Q, Huang M R. Highly effective sorption of heavy metal ions on polyaniline and its composites[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20: 227-232.
- [5] Liu Y F, Li Z P, Zhang H N, et al. The effect of doping ion on the capacitance behavior of electropolymerized-PANI[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(1): 153.
- [6] Huang H, Zhou J Y, Xu J Q, et al. Synthesis and properties of conducting polyaniline doped with compound organic/inorganic acids[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23: 984-986.
- [7] Wang L, Gao E F, Yang X G, et al. Synthesis and properties of polyaniline nanofibers doped with mixed acid[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(2): 308.
- [8] Zhang L M, Xie Y N, Zhan Z L, et al. Synthesis and characterization of polyaniline and its gas sensitivity study [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2007, 25(2): 13-15.
- [9] Lu Q F, Huang M R, Li X G. Synthesis and heavy-metal ion sorption of pure sulfophenylene-nylen- nedianine copolymer nanoparticles with intrinsic conductivity and stability [J]. Chemistry A European Journal, 2007, 13: 60009-6018.
- [10] Ansari R, Fahim N K. Application of polypyrrole coated

- on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solutions[J]. *Reactive & Function Polymers*, 2007, 67(4): 367-374.
- [11] Hu J, Chen C L, Zhu X X, et al. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 1542-1550.
- [12] Lin D L, Sun D Z. Adsorption properties of polyaniline for Cr(VI) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(11): 2554.

## Adsorption properties of polyaniline doped with mixed acids for Cr(VI)

XU Hui, ZHANG Bao-qian, CHEN Yong, ZHAI Jun, ZHANG Jun-long, WU Jun-xia

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The polyaniline co-doped with hydrochloric acid (HCl) and p-toluenesulfonic acid (TSA) was prepared by in-situ polymerization method. The properties of the synthesized polyaniline were studied and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR). The effects of various experimental conditions such as pH, time, temperature and initial metal ion concentration were studied. The results show that, at the room temperature, the mol concentration ratio of TSA to HCl was 9 : 1, the morphology of the synthesized doped polyaniline was loose nanorods. Isotherm data fits well to the Langmuir model and second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity for Cr(VI) was 413.22 mg/g at pH 2 and 50 °C.

**Key words:** polyaniline; the mixed acids; adsorption; Cr(VI)

(上接第 22045 页)

## Effect of FeO<sub>x</sub> on the performance of Mn-Ti complex oxide catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene

YI Quan-ru, ZHAO Pei, LIU Shan-tang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

**Abstract:** In this study, a series of MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> and FeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared using a sol-gel method and were investigated for the catalytic combustion of chlorobenzene (CB). The result revealed that FeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts exhibited a relatively higher catalytic activity than that of MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. Moreover, a remarkably higher stability was detected for the FeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> samples compared with Mn-Ti catalysts, indicating that the stability of MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> samples could be enhanced by the addition of Fe. The synthesized catalysts were characterized using H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), brunauer-emmett-teller (BET) surface measurement, and X-ray diffraction (XRD). Characterization of the catalysts revealed that the appropriate addition of FeO<sub>x</sub> to the MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts would increase the specific surface area of the catalysts, which promotes the dispersion of Mn species over the TiO<sub>2</sub> supports. In addition, the introduction of Mn also increases the amount of active oxygen species on the catalyst surface and lattice oxygen, which would in turn significantly enhance the oxidation abilities of catalysts. All of above reasons account for the higher catalytic activity and stabilities of FeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts.

**Key words:** sol-gel method; FeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst; chlorobenzene; catalytic oxidation