

文章编号:1006-396X(2021)05-0001-08

投稿网址: <http://journal.lnpu.edu.cn>

Mn-Zr 复合氧化物负载贵金属催化剂的氯乙烯 催化燃烧性能

方 田, 高奕吟, 王思雨, 王 丽, 郭 耘, 郭杨龙

(华东理工大学 化学与分子工程学院工业催化所, 上海 200237)

摘 要: 以共沉淀法制备了 Mn-Zr 复合氧化物, 通过浸渍法引入贵金属(Ru、Pd、Pt), 考察了贵金属对于氯乙烯催化燃烧反应性能的影响; 并对催化剂的结构和化学状态, 氧化还原性能和酸性能, 表面酸类型的分布特征进行表征。研究发现, 贵金属主要以氧化态的形式存在于催化剂表面, 贵金属的引入促进了复合氧化物的还原, 从而提高了催化剂的氧化还原性能, 同时也提高了催化剂表面酸的总量、改变了表面 Brønsted 酸和 Lewis 酸中心的分布。贵金属引入后, 促进了反应性能的提高, 使得氯乙烯全转化温度向低温偏移; 不同贵金属对于反应促进的效果不同, 其中 Ru 的引入, 对于反应的促进效果高于 Pd 和 Pt 的引入。Ru/MZ ($\text{Ru}/\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$) 催化剂上氯乙烯转化 50% 和 90% 的温度(t_{50} 、 t_{90})分别为 206、243 °C, 比纯复合氧化物催化剂的相应温度向低温偏移 69、71 °C。贵金属引入后也改变了有机含氯副产物的分布并降低了其浓度, Ru/MZ 催化剂在 t_{90} 时的含氯副产物总体积分数为 5.7 $\mu\text{L}/\text{L}$, 比 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 在相同转化率下的有机氯代副产物体积分数低 70%。

关键词: 氯乙烯; 催化燃烧; 贵金属; Mn-Zr 氧化物; 含氯副产物

中图分类号: TQ139.2 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1006-396X.2021.05.001

Reaseching on Supported Noble Metals over Mn-Zr Composite Oxides for the Catalytic Combustion of Vinyl Chloride

Fang Tian, Gao Yiyin, Wang Siyu, Wang Li, Guo Yun, Guo Yanglong

(Research Institute of Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The Mn-Zr composite oxides were prepared by co-precipitation, loading with noble metals(Ru, Pd, Pt) on the surfaces by a following impregnation method. The effects of noble metals on catalytic combustion of vinyl chloride (VC) were further investigated. The structure and chemical state, the oxidation-reduction ability and acidity, the distribution of acid over the noble metal loading catalysts were studied. Noble metals exist in the form of oxidation state on catalyst surface to promote the reduction of Mn-Zr composite oxides and improve the redox ability of the catalysts. In addition, noble metals not only increased total acid amount but also changed the distribution of Brønsted and Lewis acid centers on catalyst surface. Therefore, the noble metal made the completely VC conversion temperature shift to lower temperature. However, the activities of noble metals for catalytic combustion of VC varied with the kind of noble metal. Among them, Ru had the more positively activity enhancement than that of Pd and Pt. The catalytic temperatures were 206 and 243 °C, when the VC conversion over Ru/MZ($\text{Ru}/\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$) reached to 50% (t_{50}) and 90% (t_{90}), respectively, which were 69 and 71 °C lower than that using Mn-Zr composite oxide. Meanwhile, the loading of noble metals also changed the composition of chlorinated by-products and reduced their concentration. The total concentration of chlorinated by-products over Ru/MZ catalyst was only 5.7 $\mu\text{L}/\text{L}$ with 90% VC conversion rate, which was 70% lower than MZ composite oxide at the same conversion rate.

Keywords: Vinyl chloride; Catalytic combustion; Noble metal; Mn-Zr oxides; Chlorinated by-products

收稿日期:2021-04-23 修回日期:2021-10-05

基金项目:国家自然科学基金(21976057);上海市科委“科技创新行动计划”(19DZ1208000)。

作者简介:方田(1996-),男,硕士研究生,从事催化剂材料设计与制备方面研究;E-mail:fangtiandou@foxmail.com。

通信联系人:王丽(1973-),女,博士,副教授,从事催化剂材料设计与制备方面研究;E-mail:wangli@ecust.edu.cn。

氯代挥发性有机化合物(CVOCs)作为常用的有机合成原料、半成品以及溶剂,被广泛应用于工业生产中^[1]。在聚氯乙烯(PVC)的工业生产过程中,会释放出大量含有低浓度氯乙烯(VC)的混合气体,这不仅会严重污染大气环境,造成全球变暖,而且会危害人体健康,导致致畸、致癌和致突变的“三致效应”发生。目前,催化燃烧可有效消除 CVOCs,将其转化为 H_2O 、 CO_2 、 HCl 和 Cl_2 ^[2]。

氧化锰具有多种不同的氧化物形式,因而具有良好的氧化还原性能,展现出良好的低温氧化性能,在催化氧化中有着广泛的应用^[3]。氧化锰用于 CVOCs 的催化燃烧反应时,由于其全转化温度高,催化剂容易发生相变,如 Mn_2O_3 在温度超过 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时就会逐渐转化为 Mn_3O_4 ,为了提高 Mn 基催化剂的热稳定性,可以引入具有优异稳定性的氧化物^[4]。B.H.Zhao 等^[5]将 ZrO_2 加入到 Mn_2O_3 中后,可以提升催化剂的水热稳定性, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 水热老化 12 h 后仍保持 Mn_2O_3 。J.B.Jia 等^[6]在 $\alpha\text{-}MnO_2$ 中引入 ZrO_2 后,可以提升催化剂的热稳定性,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定性评价 12 h 后, MnO_2 仍然以 α 相存在。

催化氧化 CVOCs 过程中,首先发生 C—Cl 键的解离,从而生成解离的 Cl 物种和含碳碎片(C_xH_{y+1})^[7]。解离的 Cl 物种如果不及被移除催化剂表面,使其在活性中心上累积,会导致催化剂化学状态发生变化^[8]。解离的 Cl 物种可以通过 HCl 或者 Cl_2 的形式脱除,如 Q.G.Dai 等^[9]在 CeO_2 中引入酸性氧化物 VO_x 来提供丰富的 B 酸性位,使 CeO_2 活性位上的氯物种以 HCl 形式释放,避免了其在活性中心上的累积。C.Wang 等^[10]在 Co_3O_4 中引入贵金属 Ru,使吸附在活性中心上的活性氯物种在较低的温度下转化为 Cl_2 ,脱离催化剂表面。

由于 Cl 物种的沉积导致催化剂的氧化还原性能降低,从而不利于解离后的含碳碎片的进一步氧化^[11]。为了进一步促进其氧化,可以引入具有断裂 C—C 或者 C—H 键性能的金属。研究表明,Pt 和 Pd 具有较强的断裂 C—C 和 C—H 键的能力^[12],能够加速含碳碎片的氧化,防止其进一步被氯化;Ru 不仅能快速断裂 C—C 键^[13],而且还具有优异的迪肯反应活性,将吸附在活性位上的 Cl 物种以 Cl_2 形式脱出催化剂表面^[14]。Q.G.Dai 等^[15]发现 1% Ru- CeO_2 催化剂在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 可达到 98% 以上的氯苯转化率,稳定性评价 82 h 过程中催化剂未出现失活。

本文通过共沉淀法制备了不同比例的 Mn-Zr 复合氧化物,在此基础上通过浸渍法引入贵金属(Ru、Pd 和 Pt),以氯乙烯为模型反应分子,考察了贵金属

对氯乙烯催化燃烧反应性能的影响;并通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)、氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)和吡啶红外(Py-FT-IR)等表征技术对催化剂的结构、化学状态、氧化还原性以及酸的种类和数量进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂

氨水、硝酸锰、硝酸氧锆(AR,阿拉丁试剂有限公司);硝酸钼、氯化钨、氯铂酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

质谱仪(HPR-20,英国海德仪器有限公司);气相色谱仪(A61,常州磐诺仪器有限公司);TP-5080 氢气程序升温还原装置(天津市鹏翔科技有限公司);红外光谱仪(Nicolet 6700,美国赛默飞世尔科技)。

1.3 催化剂的制备

将氨水滴加到 8.1 mL 质量分数 50% 硝酸锰和 6.94 g 硝酸氧锆的 60 mL 混合水溶液中,直至溶液的 $pH=11$,搅拌后得到沉淀,将其用去离子水洗涤到中性后,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 得到 Mn/Zr 物质的量比为 7:3 的 $Mn_{0.7}Zr_{0.3}O_x$ 复合氧化物。使用相同的方法制备 MnO_2 、 $Mn_{0.5}Zr_{0.5}O_x$ 、 $Mn_{0.4}Zr_{0.6}O_x$ 、 $Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_x$ 和 ZrO_2 。称取适量的 $RuCl_3$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 和 H_2PtCl_6 溶液,通过等体积浸渍的方法负载到 $Mn_{0.7}Zr_{0.3}O_x$ 复合氧化物上,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后分别得到 Ru/MZ、Pd/MZ 和 Pt/MZ 催化剂。

1.4 催化剂表征

1.4.1 X 射线衍射(XRD) Bruke D8Power X-ray Diffraction 型 X 射线衍射仪所用的人射光为 Cu $K\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.015\ 41\text{ nm}$, Ni 单色器,管电压和管电流分别保持在 40 kV 和 40 mA,扫描速度 $6(^\circ)/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

1.4.2 X 射线光电子能谱(XPS) 采用 ESCAL-AB 250Xi 型电子能谱仪检测样品中各元素的原子价态,激发光源为单色 Al $K\alpha$ ($E=1\ 486.6\text{ eV}$),功率为 150 W。以 C 1s 的结合能标准值 284.8 eV 为能量参考。

1.4.3 氢气程序升温还原(H_2 -TPR) 主要步骤:在 U 型石英反应管中放置 50 mg 样品,然后通入 H_2/N_2 混合气,先在室温下稳定基线,接着以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,通过热导检测器(TCD)监测反应管出口 H_2 的浓度变化,样品的 H_2

消耗量通过CuO还原谱图进行校正计算。

1.4.4 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD) 称取50 mg催化剂放置于U形石英反应管中,以10℃/min的升温速率从室温升高到400℃,并保持1 h,升温过程中用Ar气吹扫,然后降温至90℃后将Ar气切换成NH₃/Ar混合气体吸附1 h,待基线稳定后,以10℃/min的升温速率从90℃升高到400℃,采用热导检测器(TCD)检测反应管出口NH₃的浓度变化。

1.4.5 吡啶红外(Py-FT-IR) 在红外光谱仪上进行吡啶吸附红外实验。样品在500℃真空环境中进行预处理,冷却至室温后,将吡啶通入样品池中保持1 h,然后在Ar(50 mL/min)气氛中吹扫2 h。最后,将样品以10℃/min的加热速率从室温加热至110℃,稳定后采集红外信号。

1.4.6 Cl₂选择性 通过NaOH吸收尾气,用N,N-二乙基对苯二胺(DPD)-硫酸亚铁铵(FAS)滴定法测定副产物中Cl₂的体积分数。

1.5 催化剂活性评价

采用固定床微型反应器评价催化剂活性和选择性。实验过程中,将通过质量流量计控制一定流速的氯乙烯气体通过内径为6 mm的石英反应管,在常压下进行活性和选择性的测试。测试中氯乙烯体积分数为1 000 μL/L, N₂作为平衡气,气体总流量为60 mL/min,质量空速为15 000 mL/(g·h),催化剂加入质量为0.24 g。催化剂评价过程采用程序升温方式,测试前先在30℃保持40 min,保持整个反应管路的气体混合均匀;接着每隔20℃进行程序升温,在每个温度点保持40 min,达到催化剂的稳定状态后进行色谱取样分析。

2 结果与讨论

2.1 活性测试和产物分析

2.1.1 Mn_yZr_{1-y}O_x对氯乙烯催化燃烧的影响 复合氧化物Mn_yZr_{1-y}O_x对氯乙烯催化燃烧反应性能的曲线见图1。由图1可见,MnO₂的转化率随时间变化曲线为经典的“S”型曲线,氯乙烯可在380℃实现全转化。随着Zr的引入,在反应温度低于250℃时,其低温性能有了明显提升;此外,在200~300℃的活性曲线出现“拐点”现象。这是由于解离的Cl物种在活性位点上积累所致^[16]。由于温度效应有利于沉积在表面的Cl物种脱除,从而表现出随着温度升高反应性能增加。其中,Mn_{0.7}Zr_{0.3}O_x具有最佳的反应性能,其氯乙烯转化率为50%和90%所对应的温度 t_{50} 和 t_{90} 分别为270、313℃,比MnO₂向低温偏移了23、12℃。

2.1.2 贵金属对催化燃烧性能的影响 在上述

实验的基础上,分别引入贵金属Ru、Pd和Pt,考察贵金属的种类对氯乙烯催化燃烧的影响,结果见图2。由图2可见,引入贵金属后,氯乙烯的转化温度向低温偏移,表明贵金属的引入促进了氯乙烯的催化燃烧。与Pd和Pt相比,Ru引入后的促进作用更为显著,其中Ru/MZ催化剂的 t_{50} 和 t_{90} 分别为206、243℃。虽然Pt/MZ的低温反应性能低于Mn_{0.7}-Zr_{0.3}O_x,但是其 t_{50} 和 t_{90} 仍然向低温偏移了25、31℃。

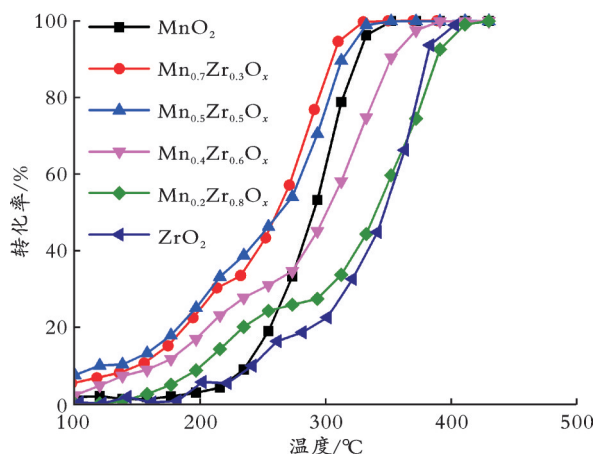


图1 Mn_yZr_{1-y}O_x(y=0、0.2、0.4、0.5、0.7、1.0)催化剂对氯乙烯的催化燃烧活性

Fig.1 The activity curves of Mn_yZr_{1-y}O_x(y=0,0.2,0.4,0.5,0.7, 1.0) catalysts for vinyl chloride

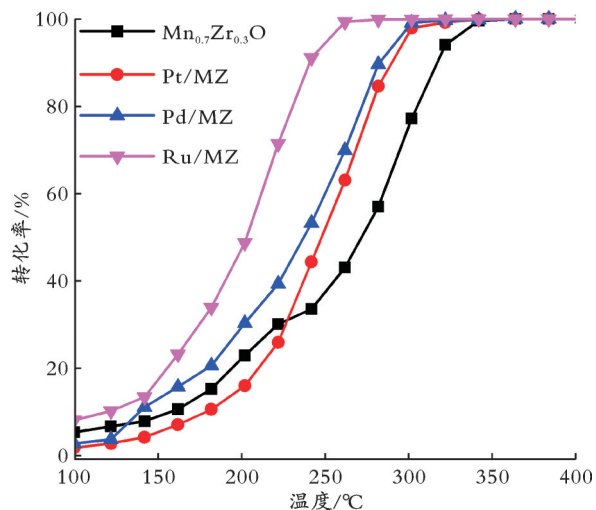


图2 负载贵金属催化剂上氯乙烯催化燃烧活性曲线

Fig.2 The activity curves of supported noble metals catalysts for VC catalytic combustion

2.1.3 副产物的分析 反应过程中,通过色谱对反应的副产物进行了分析,不同贵金属对副产物的种类影响不同,结果见图3。Mn_{0.7}Zr_{0.3}O_x上副产物主要有CH₂Cl₂、E-CHCl=CHCl、CHCl=CCl₂和CH₂ClCHCl₂。除了上述有机含氯副产物外,Pt的引入还导致了CCl₂=CCl₂的生成。Pd引入后,虽然导致了CCl₂=CCl₂的生成,但是未检测到CH₂

ClCHCl_2 。Ru 的引入对于有机副产物的影响显著, 其有机含氯副产物除了 CH_2Cl_2 、 $\text{E}-\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 和 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ 外, 还检测到 CHCl_3 、 CCl_4 。但在相同的转化率条件下(80%), 比较副产物的体积分数

发现: $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 上有机氯物种总体积分数为 24.5 $\mu\text{L/L}$, 贵金属的引入促使有机含氯物种的总体积分数降低, 顺序是: $\text{Pt/MZ}(12.3 \mu\text{L/L}) < \text{Pd/MZ}(6.3 \mu\text{L/L}) < \text{Ru/MZ}(5.1 \mu\text{L/L})$ 。

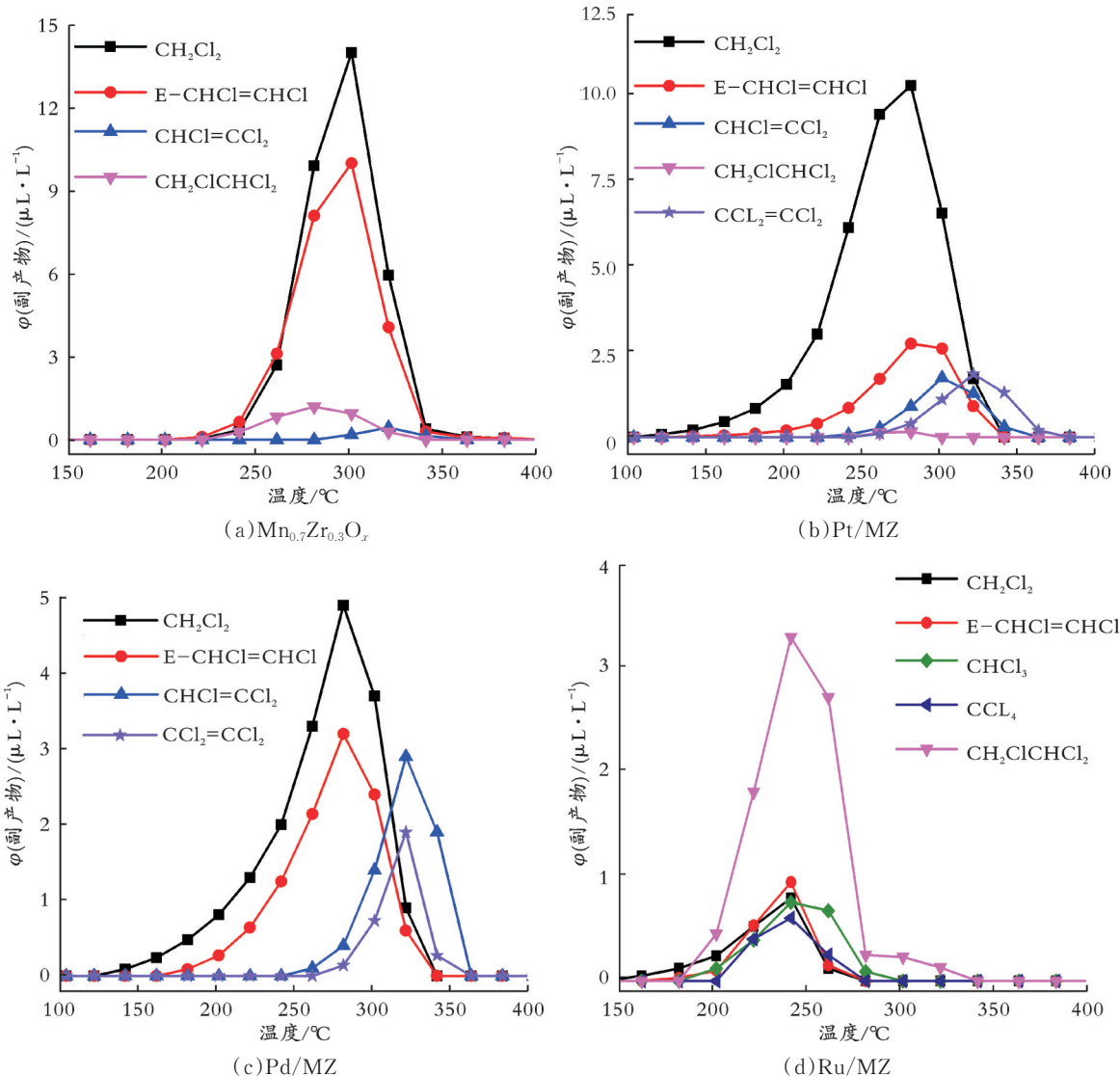


图3 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 、Pt/MZ、Pd/MZ 和 Ru/MZ 副产物体积分数与温度的关系

Fig. 3 The concentration of chloric by-products over $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$, Pt/MZ, Pd/MZ and Ru/MZ

2.1.4 Cl_2 选择性 通过 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)-硫酸亚铁铵(FAS)滴定法对尾气中的 Cl_2 进行了标定^[17], 结果见图4。由图4可见, 随着反应温度升高, Cl_2 的生成量明显增加。 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 时的选择性只有 5.0%; Pt 和 Pd 加入后促进了 Cl_2 的选择性, 350 $^{\circ}\text{C}$ 分别达到了 9.3% 和 17.0%。Ru 的引入, 使 Cl_2 的选择性在 350 $^{\circ}\text{C}$ 达到了 22.0%, 并且 Cl_2 的初始生成温度向低温偏移, 这与 Ru 具有优异的迪肯反应活性密切相关, 可快速将解离的 Cl 物种氧化成 Cl_2 脱出催化剂表面^[18]。

2.2 催化剂表征

2.2.1 N_2 吸附-脱附和催化剂组成 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$

复合氧化物及其负载贵金属催化剂的比表面积由 N_2 吸附-脱附实验测得, 结果见表1。由表1可见, $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的比表面积为 131.6 m^2/g , Ru、Pd 和 Pt 对比表面积的影响不显著。通过 ICP-AES 测得了 Ru、Pd 和 Pt 的负载量分别为 0.9%、1.2% 和 1.1%。

2.2.2 XRD 表征 复合氧化物催化剂的 XRD 表征结果见图5。由图5可见, 贵金属 Pd 和 Pt 的引入, 与 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 相比, 其 XRD 谱图未发生明显变化; 而 Ru 的引入, 在 18.1°、28.2° 和 33.0° 出现了特征衍射峰, 可归属于 Mn_3O_4 、 t-ZrO_2 和 Mn_2O_3 , 这是由于 Ru 与载体之间的强相互作用所致^[19]。此外, 未检测到与 Ru、Pd 和 Pt 的特征衍射峰, 表明 Ru、Pd 和 Pt

在 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 表面上为高分散的状态,或者是其负载量低于 XRD 检测限。

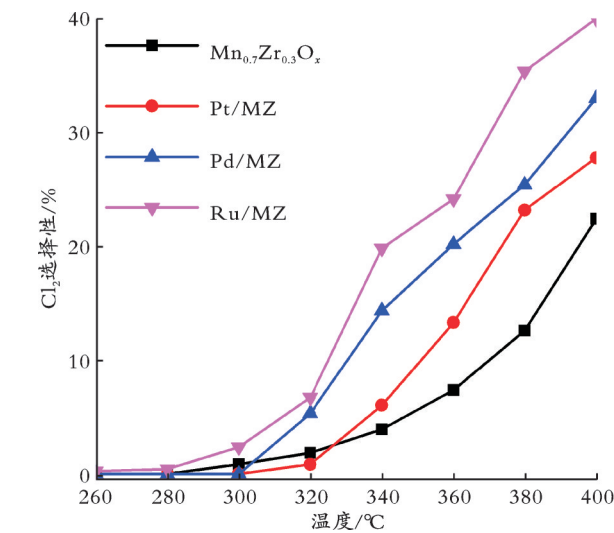


图 4 负载贵金属催化剂的 Cl_2 选择性

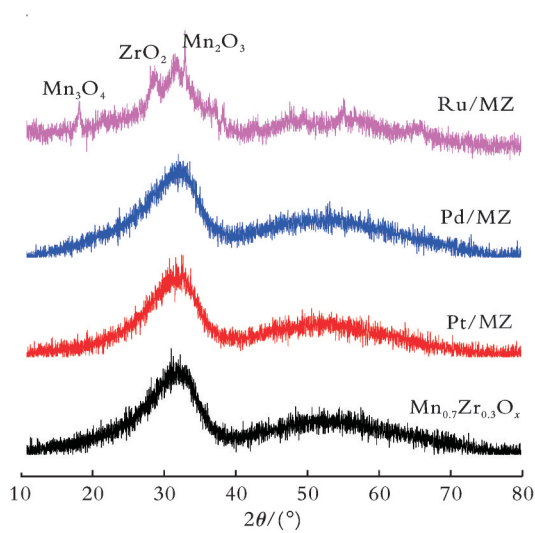


图 5 负载贵金属催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 The Cl_2 selectivity of supported noble metals catalysts Fig. 5 XRD patterns of supported noble metals catalysts

表 1 负载贵金属催化剂的比表面积、耗氢量、酸量以及 XPS 数据

Table 1 The physical structure parameters and the data of H_2 consumption, acid amount and XPS of supported precious metal catalysts

催化剂	比表面积 ^a ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	耗氢量 ^b / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	酸量 ^c /($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		L 酸量/B 酸量 ^d	表面原子浓度比 ^e		
			中强酸	总酸量		$\text{M}^{n+}/\text{M}_{\text{total}}^e$	$\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha^e$	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{total}}^e$
$\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$	131.6	2.38	0.35	0.39	37.0	—	1.04	0.27
Ru/MZ	145.3	3.36	0.40	0.57	12.9	0.47	1.36	0.39
Pd/MZ	121.8	2.80	0.34	0.50	21.7	1.00	1.21	0.33
Pt/MZ	111.2	3.18	0.39	0.49	25.0	0.73	1.13	0.30

注:a根据 N_2 吸脱附曲线计算;b根据 H_2 -TPR 曲线计算;c根据 NH_3 -TPD 曲线计算;d根据 Py-FT-IR 光谱结果计算;e根据 XPS 结果的峰面积计算,其中 $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}_{\text{total}}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{\text{total}}$ 、 $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}_{\text{total}}$ 表面原子浓度比分别为 0.47,1.00,0.73。

2.2.3 XPS 谱图 复合氧化物以及负载的贵金属催化剂的 XPS 测试结果见图 6。在图 6 基础上,将其进行分峰处理计算得到的不同价态贵金属的表面原子浓度比见表 1。

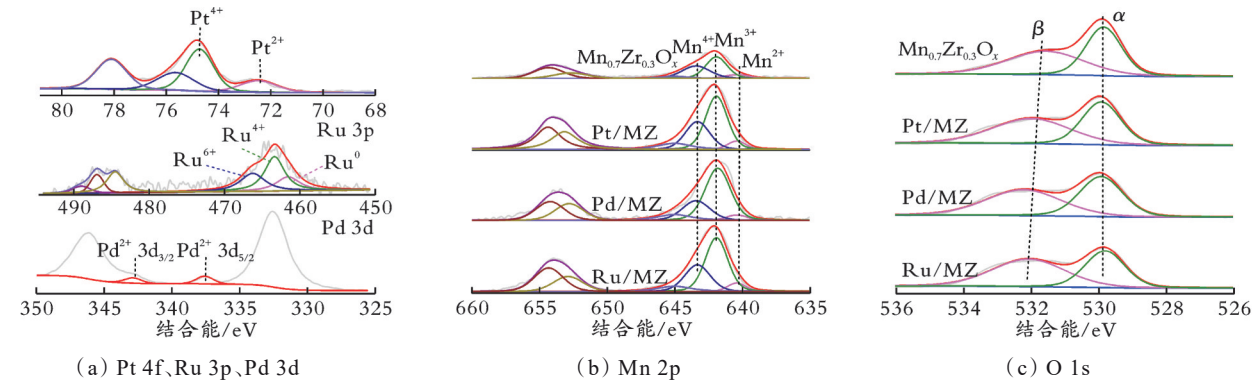


图 6 负载贵金属催化剂的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of supported noble metals catalysts

图 6(a)为 Pt 4f、Ru 3p 和 Pd 3d 的 XPS 谱图。结合能在 72.3 eV 和 74.5 eV 的特征峰分别归属于 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} ^[20],结合能位于 337.7 eV 为 Pd^{2+} 3d_{5/2} 轨道^[21]。由图 6(a)可知,Pt 和 Pd 在催化剂表面上都是以氧化态的形式存在,其中 Pt 主要是 Pt^{4+} 的形式存在,而 Pd 以 Pd^{2+} 的形式存在。对于 Ru 而言,除了

检测到氧化态的 Ru (463.4、466.3 eV) 外, 还可观察到金属态 Ru 的存在 (位于 461.6 eV)^[22], 其中 $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}_{\text{total}}$ 表面原子浓度比为 0.47。

图 6(b) 为 Mn 2p 的 XPS 谱图。Mn 2p_{3/2} 结合能位于 640.4、641.9、643.5 eV 的物种分别归属于 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。由图 6(b) 可知, 催化剂表面同时存在 3 种状态的 Mn 物种: Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 对特征峰进行积分处理, 发现 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ 表面原子浓度比为 0.27, 贵金属的引入, 有效促进了催化剂表面 Mn^{4+} 比例增加; 研究认为, Mn^{4+} 比例上升有利于催化剂中氧空穴的形成, 而氧空穴能够促进氯乙烯氧化反应的进行^[4]。Ru 的引入对表面 Mn^{4+} 具有显著的促进作用, 该催化剂中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ 表面原子浓度比为 0.39, 比 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 提高了 44%。

图 6(c) 为 O 1s 的 XPS 谱图, 将结合能位于 530 eV 归属于晶格氧 (O^{2-}), 标记为 α 峰, 将结合能位于 532 eV 归属于表面吸附氧 (O^{2-} , O^- , O_2^-) 或含氧物种 (OH^- , CO_3^{2-}), 标记为 β 峰^[23]。贵金属加入后 β 峰的结合能向高结合能偏移, 这是由贵金属的加入改变了催化剂表面吸附氧物种所致, 即 O 物种的配位环境发生变化, 这和 G. Wang 等^[24] 的结论一致。不同贵金属对 $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ 表面原子浓度比促进顺序为 $\text{Ru}/\text{MZ} > \text{Pd}/\text{MZ} > \text{Pt}/\text{MZ}$, 其对于催化剂 $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ 表面原子浓度比影响规律与表面 Mn^{4+} 影响规律一致。

2.2.4 H_2 -TPR 表征 为了进一步考察贵金属的引入对催化剂氧化还原性能的影响, 进行了 H_2 -TPR 表征, 并以 CuO 为参比, 根据峰面积计算相应耗氢量, 结果见图 7 和表 1。

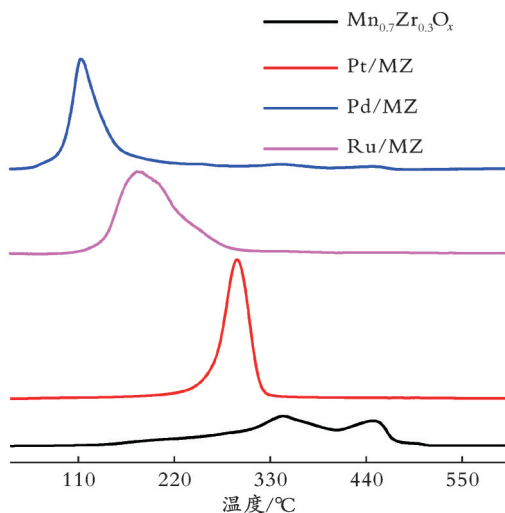


图 7 负载贵金属催化剂 H_2 -TPR 谱图

Fig. 7 H_2 -TPR profiles of supported noble metals catalysts

由图 7 可见, $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 催化剂分别在 150~350 °C 和 350~450 °C 出现两个还原峰, 分别归属为 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的还原^[25]。由表 1 可知, 对还原峰进行

积分换算后可得 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的耗氢量为 2.38 mmol/g。随着贵金属的引入, 在还原温度低于 300 °C 观察到强还原峰。通过计算贵金属理论负载量的耗氢量 (Ru、Pd、Pt 分别为 0.18、0.11、0.11 mmol/g), 发现该还原峰的耗氢量远高于贵金属所需要消耗的 H_2 量; 因此将这个还原峰归属为贵金属与复合氧化物的共还原^[26], 这与贵金属存在所产生的 H 溢流现象有关^[27]。贵金属与复合氧化物之间的相互作用不同, 导致其低温共还原峰的温度差别显著。Pd/MZ 和 Ru/MZ 还原峰温度低于 200 °C, 而 Pt/MZ 的共还原峰高于 200 °C。通过对耗氢量的计算发现, Ru/MZ 催化剂的耗氢量高达 3.36 mmol/g, 比 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的耗氢量提高了 41%。

2.2.5 NH_3 -TPD 表征 为了探究催化剂的酸性对反应的影响, 进行 NH_3 -TPD 表征, 结果见图 8。

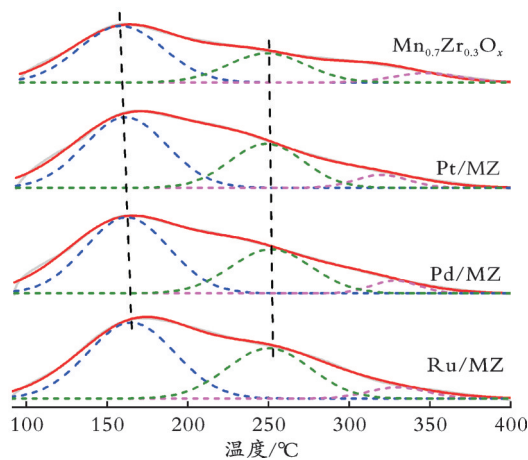


图 8 负载贵金属催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 8 NH_3 -TPD profiles of supported noble metals catalysts

催化剂表面的酸强度不同, 导致吸附氨的脱附温度也不相同; 随着酸强度增加, NH_3 的脱附温度也随着增加。根据文献^[28], 将脱附温度低于 200 °C、200~300 °C 和 300~400 °C 分别归属于弱酸、中强酸和强酸上 NH_3 脱附。贵金属加入后, 弱酸和中强酸位点上的 NH_3 脱附峰略向高温偏移。根据 NH_3 脱附峰面积计算催化剂表面酸量, 结果见表 1。 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的总酸量为 0.39 mmol/g, 贵金属的引入使催化剂表面酸量增加, 增加程度与贵金属的种类密切相关。Pt 和 Pd 的引入, 对于催化剂表面酸量的增加相差不显著; 但是 Ru 引入后显著增加催化剂表面总酸量。Ru/MZ 催化剂上总酸量为 0.57 mmol/g, 比 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 表面的酸量 (0.39 mmol/g) 增加 46%。根据表 1 结果, 发现贵金属的引入, 有效提高催化剂表面中强酸的数量, 结合氯乙烯催化燃烧反应的活性以及反应区间, 认为催化剂表面中强

酸的增加更有利于提高催化剂的反应性能。

2.2.6 Py-FT-IR 表征 吡啶红外吸附可获得催化剂表面 Brønsted 酸和 Lewis 酸的分布,样品的吡啶吸附红外光谱见图9。根据文献[29]所述,波数在 $1\ 610$ 、 $1\ 446\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰归属于吡啶分子在 Lewis 酸(L 酸)位点上的吸附; $1\ 640$ 、 $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰归属于吡啶在 Brønsted 酸(B 酸)位点上的吸附。根据吡啶吸附红外峰的峰面积计算了催化剂表面 L 酸酸量/B 酸酸量的比值,结果见表1。

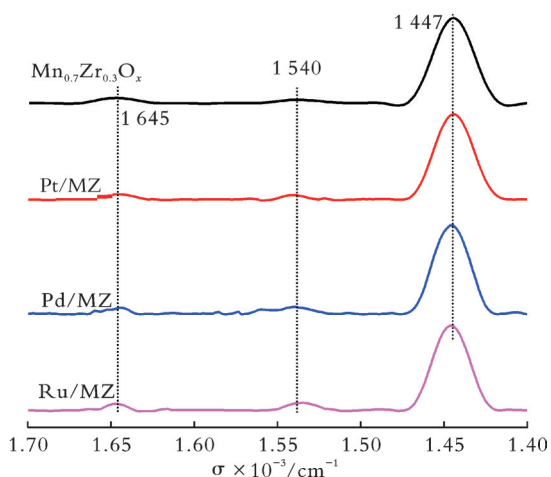


图9 负载贵金属催化剂的吡啶吸附红外谱图

Fig.9 Py-FT-IR spectra of supported noble metals catalysts

由图9可知, $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 在 $1\ 447\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的吡啶吸附峰,而在 $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 处的吸附峰很弱,通过对峰面积计算可知,表面 L 酸酸量/B 酸酸量为 37,表明 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 表面主要以 L 酸为主。贵金属加入后, $1\ 540$ 、 $1\ 447\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰的峰强度增强,说明贵金属的引入有效促进了催化剂表面 B 酸和 L

酸的增加。通过计算催化剂表面 L 酸酸量/B 酸酸量的比值,发现贵金属引入后不仅增加了催化剂表面总酸量,也改变了催化剂表面酸类型的分布特征。贵金属的引入,使催化剂表面 B 酸酸量增加,其中 Ru 的引入对 B 酸酸量增加的促进效果最为显著;与 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 催化剂相比,Ru/MZ 催化剂的 L 酸酸量/B 酸酸量的比值仅为 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的 1/3。结合氯乙烯催化燃烧的活性数据和含氯有机副产物分布,可知 B 酸酸量的增加能有效提高催化剂的低温反应性能,降低反应副产物的体积分数。

3 结 论

以共沉淀法制备了 $\text{Mn}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_x$ 复合氧化物,其中 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 具有较高的脱除氯乙烯的性能;在此基础上通过浸渍的方法引入贵金属(Ru、Pd 和 Pt),考察了其对氯乙烯催化燃烧性能的影响。贵金属的引入,不仅显著促进了氯乙烯的催化燃烧,也改变了反应产物中有机含氯副产物的分布并降低了其体积分数。不同贵金属对于反应的促进效果不同,其中 Ru 的引入促进效果最为显著,其 t_{50} 、 t_{90} 分别为 206 、 $243\text{ }^\circ\text{C}$,比复合氧化物向低温偏移 69 、 $71\text{ }^\circ\text{C}$,其有机含氯副产物体积分数最低,这与 Ru 促进了半-迪肯反应活性的提升密切相关。贵金属在催化剂表面上主要以氧化态的形式存在;与复合氧化物的共还原使还原峰向低温偏移,耗氢量也显著提高,从而有利于表面氧物种的活化。此外,贵金属的引入增加了催化剂表面的总酸量,并改变了表面 B 酸和 L 酸的分布;其中 Ru 显著促进了催化剂表面 B 酸酸量所占比例增加,提升氯乙烯低温反应性能的同时减少了含氯副产物的生成。

参 考 文 献

- [1] Huang B B, Lei C, Wei C H, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies[J]. Environment International, 2014, 71: 118-138.
- [2] Dai C H, Zhou Y Y, Peng H, et al. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 62: 106-119.
- [3] 汤清虎,刘婷婷,吴成明,等. Mn-Zr-O 催化剂的制备及其催化苯甲醇氧化反应的活性[J]. 石油化工, 2012, 41(11): 1253-1257.
Tang Q H, Liu T T, Wu C M, et al. Preparation of Mn-Zr-O catalyst and its catalytic application in benzyl alcohol oxidation [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(11): 1253-1257.
- [4] Zhang C H, Wang C, Hua W C, et al. Relationship between catalytic deactivation and physicochemical properties of LaMnO_3 perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 186: 173-183.
- [5] Zhao B H, Ran R, Wu X D, et al. Comparative study of Mn/TiO₂ and Mn/ZrO₂ catalysts for NO oxidation[J]. Catalysis Communications, 2014, 56: 36-40.
- [6] Jia J B, Ran R, Guo R Q, et al. ZrO₂-supported α -MnO₂: Improving low-temperature activity and stability for catalytic oxidation of methane[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(3): 296-300.

- [7] Jong V D, Cieplik M K, Reints W A, et al. A mechanistic study on the catalytic combustion of benzene and chlorobenzene[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(2): 355-365.
- [8] Dai Y, Wang X Y, Dai Q G, et al. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 141-149.
- [9] Dai Q G, Wu J Y, Deng W, et al. Comparative studies of P/CeO_2 and Ru/CeO_2 catalysts for catalytic combustion of dichloromethane: From effects of H_2O to distribution of chlorinated by-products[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 9-18.
- [10] Wang C, Zhang C H, Hua W C, et al. Low-temperature catalytic oxidation of vinyl chloride over Ru modified Co_3O_4 catalysts [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(101): 99577-99585.
- [11] Wang L, Wang C, Xie H K, et al. Catalytic combustion of vinyl chloride over Sr doped LaMnO_3 [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 190-195.
- [12] Freyschlag C G, Madix R J. Precious metal magic: Catalytic wizardry[J]. *Materials Today*, 2011, 14(4): 134-142.
- [13] Zhao J, Xi W, Tu C, et al. Catalytic oxidation of chlorinated VOCs over $\text{Ru/Ti}_x\text{Sn}_{1-x}$ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118237-118251.
- [14] Dai Q G, Bai S X, Wang X Y, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts: Mechanism study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 580-588.
- [15] Dai Q G, Bai S X, Wang Z Y, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 64-75.
- [16] Hua W C, Zhang C H, Guo Y L, et al. An efficient $\text{Sn}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_x$ composite oxide catalyst for catalytic combustion of vinyl chloride emissions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117748-117757.
- [17] Gu Y F, Shao S J, Sun W, et al. The oxidation of chlorinated organic compounds over W-modified Pt/CeO_2 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 380: 375-386.
- [18] Teschner D, Farra R, Yao L, et al. An integrated approach to Deacon chemistry on RuO_2 -based catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 285(1): 273-284.
- [19] Zhang A C, Zhang Z H, Lu H, et al. Effect of promotion with Ru addition on the activity and SO_2 resistance of MnO_x - TiO_2 adsorbent for Hg^0 removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(11): 2930-2939.
- [20] Liao W M, Fang X X, Cen B H, et al. Deep oxidation of propane over WO_3 -promoted Pt/BN catalysts: The critical role of $\text{Pt} - \text{WO}_3$ interface[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118858-118868.
- [21] Murata K, Kosuge D, Ohyama J, et al. Exploiting metal - support interactions to tune the redox properties of supported Pd catalysts for methane combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 10(2): 1381-1387.
- [22] Singh P, Hegde M S. $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.05, 0.10$): A new high oxygen storage material and Pt, Pd-free three-way catalyst [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(14): 3337-3345.
- [23] Machocki A, Ioannides T, Stasinska B, et al. Manganese - lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(2): 282-296.
- [24] Wang G, Wang Y, Qin L B, et al. Efficient and stable degradation of chlorobenzene over a porous iron - manganese oxide supported ruthenium catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(21): 7203-7216.
- [25] 丁天朋, 赵伟, 孟明, 等. $\text{CuMn}_2\text{TiO}_6$ 催化剂的制备及其甲烷催化燃烧性能[J]. *石油化工*, 2015, 44(12): 1518-1523.
Ding T P, Zhao W, Meng M, et al. Preparation of $\text{CuMn}_2\text{TiO}_6$ and its activities in catalytic combustion of methane[J]. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(12): 1518-1523.
- [26] Wang G, Wang Y, Qin L B, et al. Efficient and stable degradation of chlorobenzene over a porous iron - manganese oxide supported ruthenium catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(21): 7203-7216.
- [27] Kim H D, Park H J, Kim T W, et al. Hydrogen production through the aqueous phase reforming of ethylene glycol over supported Pt-based bimetallic catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8310-8317.
- [28] 袁灿, 刘绍英, 姚洁, 等. $\text{Co}_3\text{CrO}_7/\text{HZSM}-5$ 催化剂催化氧化低浓度氯乙烯[J]. *石油化工*, 2019, 48(2): 95-102.
Yuan C, Liu S Y, Yao J, et al. Catalytic oxidation of low concentration vinyl chloride over $\text{Co}_3\text{CrO}_7/\text{HZSM}-5$ catalysts[J]. *Petrochemical Technology*, 2019, 48(2): 95-102.
- [29] Wang X C, Yu J C, Liu P, et al. Probing of photocatalytic surface sites on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2006, 179(3): 339-347.