

负载型钌催化剂 Ru/ZSM-5 低温催化氧化甲苯的研究

张金瑶, 王祖武*, 余琬冰, 王兰蕙

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430079)

摘要:以 ZSM-5 分子筛为载体, 采用浸渍法制备了钌基催化剂 Ru/ZSM-5, 研究了催化剂在不同浓度及空速条件下对甲苯的催化氧化性能, 探讨了催化剂的稳定性及其对 CO₂ 的选择性。结果表明, 催化剂具有良好的稳定性及 CO₂ 选择性, 空速和浓度增大会使催化剂的催化活性降低。实验条件下, Ru/ZSM-5 催化氧化甲苯的最低 T₉₀ 值为 161℃, 并且催化剂在较大的空速范围内对甲苯具有优越的低温催化氧化性能。

关键词:钌; ZSM-5; 挥发性有机化合物; 甲苯; 催化氧化

中图分类号: TE991.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0172-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.036

Study on supported Ru/ZSM-5 catalyst for low-temperature catalytic oxidation of toluene

ZHANG Jin-yao, WANG Zu-wu*, YU Wan-bing, WANG Lan-hui

(School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Ru/ZSM-5, a ruthenium-based catalyst, is prepared by impregnation method with ZSM-5 molecular sieve as support. Its properties in catalytic oxidation of toluene is studied at different concentrations and at different space velocity. Its stability and selectivity to CO₂ are discussed. It is indicated that the catalyst has a good stability and an excellent selectivity for CO₂, and higher space velocity and concentration will reduce the catalytic activity of the catalyst. Under experimental conditions, the lowest T₉₀ value of catalytic oxidation of toluene over Ru/ZSM-5 is 161℃, and the catalyst shows superior catalytic oxidation performance to toluene at low temperature in a large space velocity range.

Key words: ruthenium; ZSM-5; volatile organic compounds; toluene; catalytic oxidation

挥发性有机物(VOCs)大多具有毒害作用, 威胁人类健康并引发严重的环境问题^[1-4]。目前, 我国 VOCs 污染现状不容忽视, VOCs 的控制工作迫在眉睫^[5-7]。在众多 VOCs 处理方法中, 催化氧化法是目前工业处理中最为高效的处理方法, 在 VOCs 治理方面具有广阔的应用前景和市场空间^[8-9]。该方法具有净化效率高、能耗低、无二次污染、适用范围广等优点, 能够有效降低处理挥发性有机废气的燃烧温度, 达到以远低于直接燃烧的温度来处理 VOCs 废气的效果, 大大减少了运行成本^[10-11]。

寻找高活性和高稳定性的催化剂是挥发性有机化合物催化燃烧研究的核心^[12]。常见的催化剂有贵金属和过渡金属氧化物催化剂^[13-14]。负载型贵金属催化剂对如甲苯等常见 VOCs 的催化能力远比过渡金属氧化物优秀^[15-16]。沸石分子筛是一类具

有丰富微孔结构、较大比表面积、优异热稳定性和较多酸性位点的优良的催化剂载体材料^[17]。贵金属钌(Ru)常见于液相的有机催化过程, 如烯烃复分解反应(Chauvin, Grubbs 和 Schrock 由于在 Ru 催化剂对于烯烃复分解反应机理方面的研究获得 2005 年诺贝尔化学奖)^[18-20]。贵金属钌(Ru)基催化剂在催化氧化处理 VOCs 方面发展较晚。近些年的研究表明, Ru 与 Au、Pt、Pd 的催化活性没有太大差别, 但价格却便宜很多^[21]。有报道中指出, Ru 贵金属在催化乙酸乙酯、丁烷、丙烯等 VOCs 方面的活性较高, 产物基本为 CO₂ 和 H₂O^[22-23]。Okal 等^[24]采用 2 种制备方法和 2 种金属盐前体(含氯和不含氯)合成 Ru/CeO₂ 催化剂, 并对其在丙烷、正丁烷和异丁烷混合燃烧中的催化性能进行了评价, VOC 的反应活性顺序(异丁烷>正丁烷>丙烷)表明丙烷是最难

收稿日期: 2020-05-25; 修回日期: 2021-02-02

基金项目: 武汉市科技局基础研究项目(2019020702011357)

作者简介: 张金瑶(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制工程, zhangjinyayao@163.com; 王祖武(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为大气污染控制理论与技术, 通讯联系人, zwwang@whu.edu.cn。

氧化的。Mitsui 等^[22]比较了 Ru 负载到 CeO₂、SnO₂、ZrO₂ 等金属氧化物中对甲苯的催化性能,结果发现 Ru/CeO₂ 催化剂催化效果最好,可在 250℃ 左右完全氧化甲苯。Zhao 等^[25]以 Ru/Ti_xSn_{1-x} 为催化剂用于二氯甲烷(DCM)和氯苯(CB)的催化氧化,发现在 240℃ 氧化 DCM 和 275℃ 氧化 CB 时,Ru/Ti_xSn_{1-x} 催化剂表现出较高的活性。

因沸石分子筛负载 Ru 催化剂具有分子筛和贵金属的双重优势^[26]。笔者将贵金属 Ru 负载在 ZSM-5 沸石分子筛上,采用浸渍法制备出负载型 Ru 催化剂,并将其用于催化氧化甲苯,研究了 Ru/ZSM-5 催化剂的物理特性和对甲苯的催化氧化性能,探究了甲苯在 Ru/ZSM-5 上的反应过程,为低温催化氧化甲苯的研究提供一种思路。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

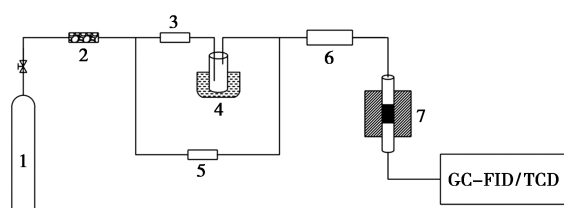
室温下将一定量的经 300℃ 焙烧 2 h 的 ZSM-5 分子筛与 Ru(NO)(NO₃)₃ 浸渍液混合搅拌均匀后旋转蒸发,随后置于 110℃ 的烘箱中干燥,研磨后再经马弗炉高温焙烧。最终制得负载型钌催化剂 Ru_{x-y}/ZSM-5,其中,x 为 Ru 的质量分数,%;y 为焙烧温度。

1.2 催化剂的表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, MiniFlex300/600, Cu 靶 Kα, 40 kV, 120 mA)测定催化剂的晶体结构。利用高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM, 200 kV)观察催化剂颗粒的大小和分布。利用 Titan G2 60-300 电子显微镜安装的 1 台 X 射线能谱仪表征样品的元素分布(STEM-EDS mapping)。利用 BELSORP-mini 多站全自动比表面和孔隙度测定仪测定样品的比表面积和孔径分布。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价系统如图 1 所示。反应体系为



1—空气;2—干燥器;3—气体流量计 1;4—冰水浴甲苯发生器;
5—气体流量计 2;6—气体混合器;7—反应炉

图 1 催化剂活性评价系统

常压下的固定床装置,通过配有 FID 和 TCD 检测器的气相色谱(GC-FID/TCD)分别检测反应前后甲苯的浓度及尾气中的 CO、CO₂。催化剂的活性用甲苯转化率达到 90% 时所需要的最低温度 T₉₀ 表示。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构参数

ZSM-5 分子筛和 Ru/ZSM-5 催化剂的物理结构参数如表 1 所示。

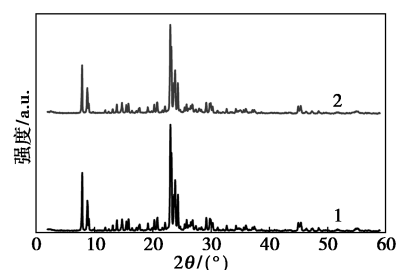
表 1 ZSM-5 和 Ru/ZSM-5 的物理结构参数

样品名称	w(Ru)/%	BET 表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
ZSM-5	—	531.44	0.2394
Ru/ZSM-5	1.25(1.26 ^①)	395.68	0.1780

注:①理论负载量。

从表 1 中可以看出,Ru/ZSM-5 催化剂的实际负载量略小于其理论负载量,理论值与实际值的微小差异是由于催化剂制备过程中旋转蒸发步骤不均匀浸渍引起。与空白分子筛相比,负载 Ru 之后样品的比表面积和孔体积均有降低,这是由于部分 Ru 粒子进入了分子筛孔道内部。

ZSM-5 分子筛和 Ru/ZSM-5 催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。



1—ZSM-5;2—Ru/ZSM-5

图 2 ZSM-5 和 Ru/ZSM-5 催化剂的 XRD 图谱

由图 2 可知,ZSM-5 和 Ru/ZSM-5 的晶相结构几近相同,说明分子筛的骨架结构在浸渍、焙烧和还原后依然稳定。而 Ru/ZSM-5 中没有出现 Ru 相关的特征衍射峰,这是由于贵金属 Ru 的负载量很小并且高度分散在具有较大比表面积分子筛表面。

Ru/ZSM-5 催化剂的相关 HAADF-STEM 图像如图 3 所示。

由图 3 中可以看出,由于 ZSM-5 分子筛为典型的硅质材料,因此出现了大量的硅元素。因分子筛上 Ru 的负载量很少,所以 Ru 元素的分布比较稀

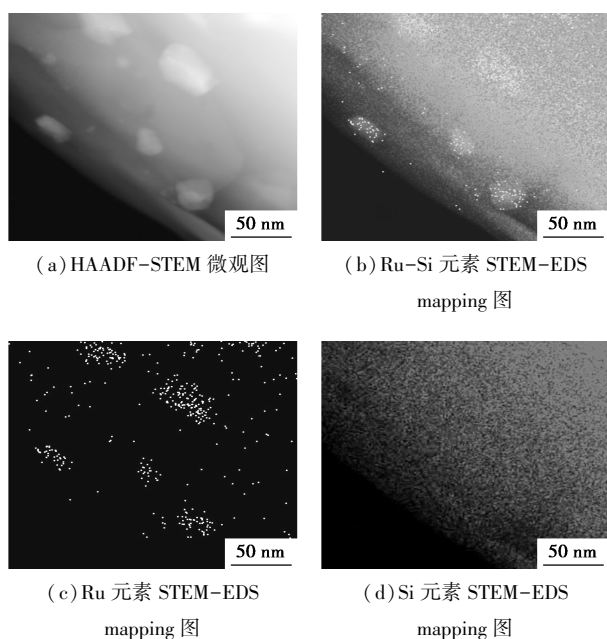


图 3 Ru/ZSM-5 催化剂的 HAADF-STEM 图

疏。通过 HAADF-STEM 图像和 STEM-EDS mapping 图像的对比发现,亮斑的位置与 Ru 元素所在的位置相重合,证明分子筛上负载的 Ru 元素分布在亮斑的位置。

2.2 催化剂对甲苯的催化氧化性能

2.2.1 质量分数对甲苯催化氧化的影响

甲苯质量分数对催化剂催化氧化甲苯活性的影响如图 4 所示。

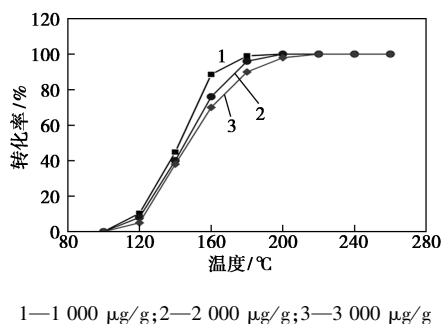


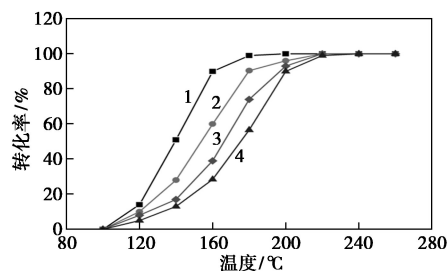
图 4 不同甲苯质量分数下 Ru/ZSM-5 催化氧化甲苯的研究

由图 4 中可以看出,在 1 000~3 000 $\mu\text{g/g}$ 的甲苯质量分数变化区间内,催化剂催化甲苯燃烧的活性会随甲苯质量分数的升高而略微降低, T_{90} 由 161 $^{\circ}\text{C}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。同时,甲苯质量分数从 2 000 $\mu\text{g/g}$ 升至 3 000 $\mu\text{g/g}$ 和甲苯质量分数从 1 000 $\mu\text{g/g}$ 升至 2 000 $\mu\text{g/g}$ 的活性曲线相比变化幅度较小,这是由于在该反应条件下,催化剂中的活性位点已逐渐被完全占据。当进口甲苯质量分数达到 3 000 $\mu\text{g/g}$

时,催化剂也可以在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下催化氧化 90% 的甲苯,这对于工业 VOCs 来说已经是相对较低的温度了,说明 Ru/ZSM-5 催化剂在低温催化氧化甲苯方面性能优异

2.2.2 空速对甲苯催化氧化的影响

空速对催化剂催化氧化甲苯活性的影响如图 5 所示。



1—60 000 mL/(g·h); 2—72 000 mL/(g·h); 3—84 000 mL/(g·h); 4—96 000 mL/(g·h)

图 5 不同空速条件下 Ru/ZSM-5 催化氧化甲苯的研究

由图 5 可知,空速增大对 Ru/ZSM-5 的催化活性产生了负影响。特别是反应温度在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,空速的改变对催化剂催化氧化甲苯的效果影响较大。原因为空速较高时限制了甲苯气体在催化剂床层中的停留时间,此时甲苯没有充分得到氧化降低了催化活性。当空速(GHSV)为 60 000 mL/(g·h)、甲苯质量分数为 1 000 $\mu\text{g/g}$ 时,Ru/ZSM-5 的 T_{90} 值仅为 161 $^{\circ}\text{C}$,而在 GHSV 为 72 000、84 000 mL/(g·h) 和 96 000 mL/(g·h) 时, T_{90} 分别为 180、195 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$,表明 Ru/ZSM-5 催化剂在较宽的空速范围内具有较高的催化活性,能够以较低的温度去除甲苯。

2.2.3 催化剂稳定性和 CO_2 选择性

在 180 $^{\circ}\text{C}$ 、空速为 60 000 mL/(g·h)、甲苯质量分数为 1 000 $\mu\text{g/g}$ 的条件下进行活性稳定性和 CO_2 选择性实验,结果如图 6 所示。

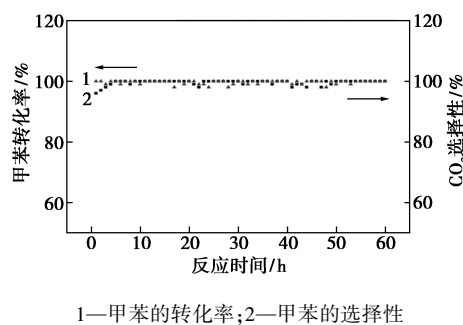
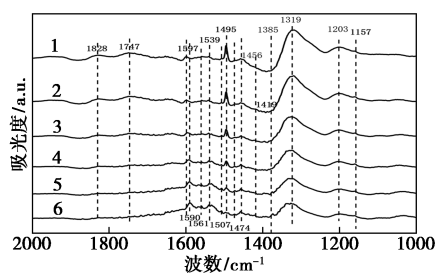


图 6 Ru/ZSM-5 对甲苯氧化的稳定性和 CO_2 的选择性实验

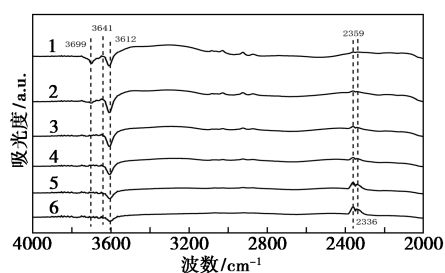
由图6中可以看出,在60 h的反应测试中,该催化剂对于甲苯的催化活性一直维持在较高水平,说明该催化剂稳定性良好。不仅如此,反应过程中未检测到CO或其他有机小分子化合物,反应产物仅为CO₂和H₂O,说明该催化剂对于CO₂的选择性良好,且能够一直维持较好水平,具有良好的稳定性和选择性。

2.3 催化剂催化氧化甲苯的反应过程

在O₂存在的条件下,Ru/ZSM-5在程序升温表面反应过程中采集的原位红外光谱图如图7所示。



(a) 1 000~2 000 波段红外光谱



(b) 2 000~4 000 波段红外光谱

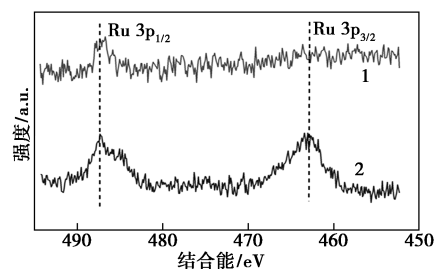
1—100℃甲苯采集30 min;2—100℃甲苯采集1 h;
3—120℃甲苯采集1 h;4—140℃甲苯采集1 h;
5—160℃甲苯采集1 h;6—180℃甲苯采集1 h

图7 Ru/ZSM-5 催化剂降解甲苯的原位红外分析光谱

由图7可知,通入反应气之后,在1 495 cm⁻¹及1 597 cm⁻¹出现C=C伸缩振动峰,这是甲苯的特征峰,随着温度的不断升高,这2处的峰强度不断降低,在180℃时已基本观察不到,说明随着反应的进行,目标污染物甲苯已基本彻底分解成小分子物质。此外,在1 385 cm⁻¹处出现了1个倒峰,说明甲苯由于吸附于Ru/ZSM-5催化剂表面的酸性位点而大量消耗。另外,1 419 cm⁻¹(COO⁻对称伸缩振动)及1 560 cm⁻¹(COO⁻不对称伸缩振动)出现了代表醋酸盐物种的峰。与此同时,在1 507 cm⁻¹及1 539 cm⁻¹处出现2个较微弱的峰,对应的是苯酸盐和羧酸盐的振动峰。表征水(1 590 cm⁻¹)的特征峰随着温度的升高不断增强,说明甲苯在Ru/ZSM-5催化剂作

用下被彻底分解产生了水。1 828 cm⁻¹及1 747 cm⁻¹出现的峰说明甲苯分解产生了醛类物质,随着温度的不断升高,醛类的峰不断减弱。2 356 cm⁻¹处的特征峰是CO₂的峰,其强度随着温度升高不断增强,说明随着温度升高,Ru/ZSM-5催化剂对CO₂的选择性也在升高。3 699 cm⁻¹和3 612 cm⁻¹的振动峰表明羟基在催化剂表面被消耗。3 641 cm⁻¹处的振动峰主要是分子筛ZSM-5表面的羟基参与到甲苯的吸附过程中导致。综上所述,甲苯在Ru/ZSM-5催化剂上的反应过程为:甲苯→苯甲醛→苯甲酸→长链酸类→小分子酸类→二氧化碳和水。

Ru/ZSM-5催化剂反应前后的XPS谱图如图8所示。Ru/ZSM-5催化剂反应前后的XPS结果如表2所示。由图8、表2中可以看出,对于Ru/ZSM-5催化剂,反应后Ru⁰的质量分数降低,Ru⁴⁺的质量分数增加,说明随着反应的进行,催化剂上的Ru⁰逐渐氧化转变成成为RuO₂。



1—Ru/ZSM-5(反应前);2—Ru/ZSM-5(反应后)

图8 Ru/ZSM-5 催化剂反应前后的XPS图谱

表2 Ru/ZSM-5 催化剂反应前后的XPS结果

催化剂	Ru物种	峰面积		Ru ⁰ /Ru ⁴⁺ 峰比
		Ru3p _{3/2}	Ru3p _{1/2}	
Ru/ZSM-5(反应前)	Ru ⁴⁺	1799	427	0.68
	Ru ⁰	613	896	
Ru/ZSM-5(反应后)	Ru ⁴⁺	53	314	0.25
	Ru ⁰	47	46	

3 结论

(1) Ru/ZSM-5催化剂转化90%甲苯的温度可低至161℃,并可在较大的空速范围内和较高的甲苯质量分数条件下实现对甲苯的低温高效转化。

(2) 空速和甲苯质量分数增大对Ru/ZSM-5的催化活性产生了负影响,催化剂具有良好的稳定性及CO₂选择性,说明Ru/ZSM-5催化剂在低温高效

稳定催化 VOC 方面的潜力巨大。

(3) 甲苯在 Ru/ZSM-5 催化剂上的反应过程为: 甲苯→苯甲醛→苯甲酸→长链酸类→小分子酸类→二氧化碳和水。随着反应的进行, Ru/ZSM-5 催化剂上的 Ru⁰ 逐渐氧化转变成为 RuO₂。

参考文献

- [1] Rumchev K. Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children [J]. *Thorax*, 2004, 59(9): 746-751.
- [2] Guo H, Lee S C, Chan L Y, *et al.* Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments [J]. *Environmental Research*, 2004, 94(1): 57-66.
- [3] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88(1): 25-35.
- [4] 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.
- [5] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(29): 6873-6883.
- [6] Wang H L, Nie L, Li J, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(7): 724-730.
- [7] Wei W, Cheng S Y, Li G H, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 358-366.
- [8] 陈玉香, 林建华, 巫黎庶, 等. WSH-1 催化燃烧催化剂在炼油厂污水场废气治理中的应用 [J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(2): 45-48.
- [9] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展 [J]. *物理化学学报*, 2010(4): 101-110.
- [10] 王静. 负载型贵金属催化剂的制备及对邻二甲苯深度催化氧化的研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2008.
- [11] Quiroz T J, Royer Sébastien, Bellat J P, *et al.* Formaldehyde: Catalytic oxidation as a promising soft way of elimination [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(4): 578-592.
- [12] 杨黄根. 多孔氧化物负载贵金属催化剂的可控制备及其对一氧化碳和甲苯氧化的催化性能研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [13] Liotta L F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(3-4): 403-412.
- [14] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1-2): 81-87.
- [15] Garetto T F. Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2001, 32(1-2): 83-94.
- [16] Salvador Ordóñez, Bello L, Sastre H, *et al.* Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on gamma-alumina catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38(2): 139-149.
- [17] Zhang L, Peng Y X, Zhang J, *et al.* Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 800-809.
- [18] Chauvin Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture) [J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 45(23): 3740-3747.
- [19] Grubbs R H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture) [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(23): 3760-3765.
- [20] Richard R, Schrock. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture 2005) [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(1-2): 41-53.
- [21] Dai Q G, Bai S X, Wang J W, *et al.* The effect of TiO₂ doping on catalytic performances of Ru/CeO₂ catalysts during catalytic combustion of chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142-143: 222-233.
- [22] Mitsui T, Tsutsui K, Matsui T, *et al.* Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(1-2): 56-63.
- [23] Okal J, Zawadzki M. Catalytic combustion of butane on Ru/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 89(1-2): 22-32.
- [24] Okal J, Zawadzki M, Kraszkiewicz P, *et al.* Ru/CeO₂ catalysts for combustion of mixture of light hydrocarbons: Effect of preparation method and metal salt precursors [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 549: 161-169.
- [25] Zhao J, Xi W J, Tu C S, *et al.* Catalytic oxidation of chlorinated VOCs over Ru/Ti_xSn_{1-x} catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 1-14.
- [26] Aranzabal A, Manuel Romero-Sáez, Elizundia U, *et al.* Deactivation of H-zeolites during catalytic oxidation of trichloroethylene [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 296: 165-174. ■