

核壳结构块体的构筑及催化氯苯燃烧性能

刁振恒^{1,2}, 李 昊², 国 文², 郑鹏飞², 王 斌², 吉洪轮²,
田亚杰³, 孙 德², 李 莉¹

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 化学学院, 长春 130012;

2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012;

3. 河南大学能源科学与技术学院, 郑州 450046)

摘要 基于同轴3D打印策略, 构筑了以HZSM-5分子筛(Z5)为外壳活性位点, 铈锰负载HZSM-5(CM/Z5), Silicalite-1或ZrO₂为内核活性位点的核壳结构块体催化剂. 探究了载体种类对块体催化氯苯燃烧性能的影响机理, 解析了核壳结构在氯苯燃烧过程中的作用机制. 与HZSM-5和Silicalite-1载体相比, ZrO₂载体更有利于氧空位形成, 但HZSM-5载体的Brønsted酸位与铈锰组分的氧空位协同作用大幅提高了氯苯转化率和HCl选择性. HZSM-5外壳作为脱氯中心, 限制了氯组分在铈锰氧化物表面的沉积, 减缓了催化剂氯中毒, 提高了催化剂的稳定性. 以HZSM-5为内核载体构筑的CM/Z5@Z5块体因壳层脱氯、内核中酸性位与氧空位协同脱氯-深度氧化的串联催化过程, 呈现出良好的催化活性、稳定性及HCl和CO₂选择性, 其催化氯苯转化的T₅₀(转化率达50%时的反应温度)和T₉₀(转化率达90%时的反应温度)分别低至206和294 °C.

关键词 同轴3D打印; HZSM-5分子筛; 铈锰氧化物; 催化氯苯燃烧; 核壳块体催化剂

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240394

Fabrication of Core-shell Structured Monoliths and Their Catalytic Performance for Chlorobenzene Combustion

DIAO Zhenheng^{1,2}, LI Hao², GUO Wen², ZHENG Pengfei², WANG Bin²,
JI Honglun², TIAN Yajie^{3*}, SUN De², LI Li^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

3. School of Energy Science and Technology, Henan University, Zhengzhou 450046, China)

Abstract Core-shell structured monolith catalysts with HZSM-5 (Z5) zeolite as the active sites of the shell and Ce-Mn species doped HZSM-5 (CM/Z5), Silicalite-1 or ZrO₂ as the active sites of the core were fabricated by coaxial 3D printing. The influencing mechanism of the carrier kind on the catalytic performance of chlorobenzene combustion, as well as the function mechanism of the core-shell structure during the catalytic process, were both

收稿日期: 2024-08-19. 网络首发日期: 2024-10-08.

联系人简介: 李 莉, 女, 博士, 高级工程师, 主要从事分子筛催化剂合成方面的研究. E-mail: lili_jlu@jlu.edu.cn

田亚杰, 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色化学工程方面的研究. E-mail: yjtian@henu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22008012, 22008055)、吉林省教育厅科学基金项目(批准号: JJKH20231127KH)和吉林大学实验技术项目(批准号: SYXM2024a002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22008012, 22008055), the Scientific Research Project of the Education Department of Jilin Province, China (No. JJKH20231127KH) and the Project on Experimental Technique of Jilin University, China (No. SYXM2024a002).

investigated. Compared with HZSM-5 and Silicalite-1, ZrO_2 as the carrier benefited the formation of oxygen vacancies in catalysts. But HZSM-5 as the carrier could enhance chlorobenzene conversion and HCl selectivity, due to the synergistic effect between Brønsted acid sites in HZSM-5 carrier and oxygen vacancies in Ce-Mn species. The HZSM-5 shell exhibited excellent performance in the dechlorination process, which limited the deposition of chlorine (Cl) specie on the surface of Ce-Mn oxides, retarded the Cl poisoning of the catalyst and thus enhanced the catalyst stability. The CM/Z5@Z5 monolith prepared with HZSM-5 as the carrier exhibited excellent catalytic activity, stability, and selectivities to HCl and CO_2 , with the T_{50} and T_{90} of chlorobenzene conversion of 206 and 294 °C, respectively. This is due to the tandem process of dechlorination by the HZSM-5 shell and the dechlorination-deep oxidation by the synergistic effect between Brønsted acid sites and oxygen vacancies.

Keywords Coaxial 3D printing; HZSM-5 zeolite; Ce-Mn oxide; Catalytic chlorobenzene combustion; Core-shell monolith catalyst

氯化挥发性有机化合物(CVOCs), 如氯苯(CB)、二氯甲烷和二氯乙烯等, 被广泛用作溶剂、涂料及农药, 其排放会对生态环境及人体健康产生巨大危害^[1,2]. 由于CVOCs具有高稳定性、剧毒性和生物积累性, 急需开发高效、环保的CVOCs去除方法. 目前, CVOCs的去除方法主要包括吸附法、直接燃烧法及催化燃烧法^[2]. 其中, 催化燃烧法因能耗低、去除效率高、二次污染少, 被认为是最有前景的CVOCs去除技术^[3,4].

贵金属催化剂是CVOCs燃烧的高活性催化剂, 但昂贵的成本极大限制了其工业化应用^[5]. Cr_2O_3 和 V_2O_5 具有强氧化性和C—Cl键断裂活性, 在CVOCs催化燃烧过程中展现出优异的催化效率^[6,7]. 然而, 钒和铬化合物对人体健康和生态环境危害巨大. CeO_2 具有丰富的氧空位, 有助于CVOCs的催化燃烧, 但C—Cl在 CeO_2 表面断裂会形成游离的氯组分覆盖在 CeO_2 活性位点上, 造成失活^[8]. Wu等^[9]发现Mn可提高 MnO_x-CeO_2 混合氧化物催化CB燃烧反应的催化寿命. Wang等^[10]亦发现Mn组分的掺杂可促进Cl从 CeO_2 表面脱附. 尽管如此, MnO_x-CeO_2 复合氧化物的抗氯中毒性能仍需进一步提高. 此外, 在高反应温度下, 金属氧化物催化剂上发生的Deacon反应不可避免地会造成二次污染.

通过酸性位脱氯结合铈锰组分的深度氧化, 形成串级催化过程, 可有效提高催化CVOCs燃烧活性, 并延缓催化剂失活^[11]. Fei等^[12]发现核壳结构 $Co_3O_4@ZSM-5$ 在催化二氯甲烷燃烧过程中呈现了高活性和稳定性, 在此过程中, C—Cl首先在ZSM-5分子筛的Brønsted酸位(B酸位)上发生脱氯, 随后在 Co_3O_4 表面发生深度氧化, 形成 CO_2 和 H_2O . Dai等^[13]也指出三明治结构 $CeO_2@HZSM-5$ 的HZSM-5外壳通过脱氯有效避免了 CeO_2 氯中毒. Wei等^[14,15]报道了同轴3D打印构筑核壳结构分子筛块体的方法, 并发现相较于颗粒状或传统蜂窝块体催化剂, 核壳结构块体呈现了较高的催化脱硝活性和稳定性. 由此可见, 以同轴3D打印策略一步构筑HZSM-5分子筛为壳层、 MnO_x-CeO_2 为内核的核壳结构块体有望成为工业CVOCs治理的理想催化剂. 但目前3D打印策略还未应用于CVOCs燃烧催化剂的构筑. 此外, 为促进金属组分的分散、提高催化活性, 金属组分往往负载于分子筛、二氧化钛、二氧化锆、氧化铝等载体上^[16-18]. Chen等^[17]将Mn组分负载于 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 和 ZrO_2 表面, 用于催化CB燃烧, 发现 Mn/Al_2O_3 显示出最高的催化活性. Zhang等^[19]指出HZSM-5分子筛载体的硅铝比直接影响一氯甲烷催化燃烧性能, 其催化活性和 CO_2 选择性随硅铝比降低而升高. Ying等^[5]以HZSM-5, Al_2O_3 和 TiO_2 负载Ru, 用于催化二氯甲烷燃烧, 其中, Ru/TiO_2 因Lewis酸对二氯甲烷的强吸附作用, 呈现出较高的催化转化率. 由此可见, 载体性质是影响金属组分催化CVOCs燃烧性能的重要因素. 然而, 目前尚无关于核壳结构催化剂中内核载体性质对催化CVOCs燃烧性能影响的报道, 尤其是对分子筛壳层脱氯后, 内核载体性质对反应物和中间产物的催化过程机制尚不明确.

本文基于同轴3D打印策略, 一步构筑了以HZSM-5分子筛为壳层活性位点, 以负载铈锰氧化物的HZSM-5分子筛、Silicalite-1分子筛或 ZrO_2 为内核活性位点的核壳结构蜂窝状块体催化剂, 并用于催化氯苯燃烧. 探究了载体种类和核壳结构对催化剂结构性质、金属状态、酸性质及催化氯苯燃烧性能的影响机制.

1 实验部分

1.1 试剂

HZSM-5 分子筛($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=113$)和 Silicalite-1 分子筛购自上海复旭分子筛有限公司; ZrO_2 (纯度 99.9%)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、羟丙基甲基纤维素(HPMC, I型)和硅溶胶(SiO_2 质量分数 30%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)购自天津市光复精细化工有限公司; 埃洛石纳米管(HNTs, 95%)购自郑州金阳光陶瓷有限公司; 氯苯标准气体(氯苯浓度 4.6 g/m^3 , 以空气为平衡气)购自大连大特气体有限公司.

1.2 催化剂的制备

将 HZSM-5 分子筛、HPMC、HNTs 和硅溶胶按质量比 60.22:1.47:0.37:37.94 混合在一定量去离子水中, 研磨均匀, 作为壳层浆料墨水. 将 HZSM-5 载体、HPMC、HNTs、硅溶胶、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比 47.14:1.41:0.35:36.42:6.79:7.89 混合在一定量去离子水中. 随后, 在红外灯照射下蒸发水分, 并不断研磨, 使浆料达到符合打印的流变性能, 作为内核浆料墨水. 将上述浆料转移至自制的配有同轴针头(内核针头内径 0.85 mm、外层针头内径 1.2 mm)的 3D 打印机进料系统中, 并完成室温下的逐层打印. 将块体冷冻干燥后, 于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, 命名为 CM/Z5@Z5. 为考察载体种类影响, 将内核载体 HZSM-5 分子筛分别更换为 Silicalite-1 分子筛和 ZrO_2 , 在相同制备工艺下获得的块体分别命名为 CM/S1@Z5 和 CM/Zr@Z5.

为表征核壳结构块体中外壳与内核的结构性质, 将内核浆料直接转移至配有内径为 1.2 mm 针头的打印机中, 打印块体经相同条件干燥、焙烧, 根据载体种类(HZSM-5, Silicalite-1, ZrO_2)分别命名为 CM/Z5、CM/S1 和 CM/Zr. 此外, 将壳层浆料打印后, 在相同条件干燥和焙烧, 研磨成粉末后命名为 S-Z5.

1.3 催化剂的表征

通过 JSM-7800F 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司)表征催化剂块体的断面形貌. 以 Rigaku D-max 2500V/PC 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 工作电压 40 kV)表征催化剂物相. 以 ASAP-2020 型表面积与孔分析仪(美国 Micromeritics 公司)进行氮气吸附-脱附实验, 表征催化剂孔结构性质, 以 BET 法计算比表面积(S_{BET}), 以 t -plot 法计算外比表面积(S_{exter})和微孔体积(V_{micro}), 并根据 $p/p_0=0.99$ 处的氮气吸附量计算总孔容(V_t). 以 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Scientific 公司, $\text{Al K}\alpha$ 射线, $h\nu=1486.6 \text{ eV}$, 工作电压 15 kV, 工作电流 10.8 mA)表征元素状态. 在 Vertex 70 型红外光谱仪(美国 Bruker 公司)上进行吡啶吸附红外(Py-IR)和原位反应红外(*in situ* FTIR)表征. 样品吸附吡啶后分别在 150 和 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱附, 采集谱图, 记录总酸和强酸分布. 原位反应红外表征则是将氯苯标准气体持续通入装有样品的原位透射池中, 在一定反应温度下采集谱图. 利用 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM, 荷兰 FEI 公司)表征催化剂微观形貌. 利用 AGS-X 型电子万能材料试验机(日本 Shimadzu 公司)表征块体抗压强度. 利用 Optima 3300 DV 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP, 美国 Perkin Elmer 公司)表征催化剂的化学组成.

1.4 催化剂的性能评价

催化 CB 燃烧性能评价在配有内径为 6 mm 石英管的连续流动固定床微反应器中进行. 首先, 将直径为 6 mm 的圆柱形催化剂块体(0.5 g)装入石英管中部; 随后, 通入原料气(总流速为 100 mL/min , CB 浓度为 4.6 g/m^3); 最后, 在不同温度和反应时间分析反应管出口气体组成. 采用配有 DB-624 毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 3 \text{ } \mu\text{m}$, 美国安捷伦公司)的气相色谱仪(SP2100, 北京北分瑞利公司)分析尾气中 CB 的浓度. 采用配有 Porapak-Q 毛细管柱($3 \text{ m} \times 1/8$, 60~80 目, 浙江福立公司)的气相色谱仪(GC9720 Plus, 浙江福立公司)对尾气中 CO_2 进行定量测定. 为分析 Cl_2 和 HCl 的选择性, 在实验过程中采用 NaOH 溶液吸收尾气, 随后用氯离子选择电极测定氯离子浓度, 通过硫酸亚铁铵化学滴定法测定 Cl_2 浓度. CB 转化率(X_{CB})、 CO_2 收率(Y_{CO_2})、 Cl_2 收率(Y_{Cl_2})、HCl 收率(Y_{HCl})、 CO_2 选择性(S_{CO_2})、 Cl_2 选择性(S_{Cl_2})和 HCl 选

择性(S_{HCl})的计算见本文支持信息.

2 结果与讨论

2.1 催化剂块体的形貌、抗压强度与物相结构

由图1(A)~(F)的数码照片可以看出, CM/Z5, CM/Zr 和 CM/S1 块体均呈棕灰色, 而同轴打印块体 (CM/Z5@Z5, CM/Zr@Z5 和 CM/S1@Z5) 则均呈白色, 与 HZSM-5 分子筛颜色一致, 说明 S-Z5 成功包覆在块体外层. 如图1(G)~(I)所示, CM/Z5@Z5、CM/S1@Z5 和 CM/Zr@Z5 均显示壳层厚度约为 $33\ \mu\text{m}$, 内核直径约为 $880\ \mu\text{m}$ 的核壳结构. 从核壳结构块体壳层与内核界面的放大图[图1(J)~(L)]可以看出, CM/Z5@Z5 界面两侧颗粒形貌没有明显差异, 颗粒均呈现准六方形貌. 而 CM/Zr@Z5 和 CM/S1@Z5 界面内侧则分别呈无定形形貌和片状颗粒形貌. 这进一步证明了核壳结构块体的成功构筑. 由于块体催化剂在使用过程中会长时间受到温度、压力和应力变化的影响, 因此, 良好的机械强度是其工业化应用的前提. 如图S1(见本文支持信息)所示, 块体形变量为 5% 时, CM/Z5@Z5, CM/S1@Z5 和 CM/Zr@Z5 的抗压强度均高于 $1.15\ \text{MPa}$, 说明三者均具有良好的机械强度^[15].

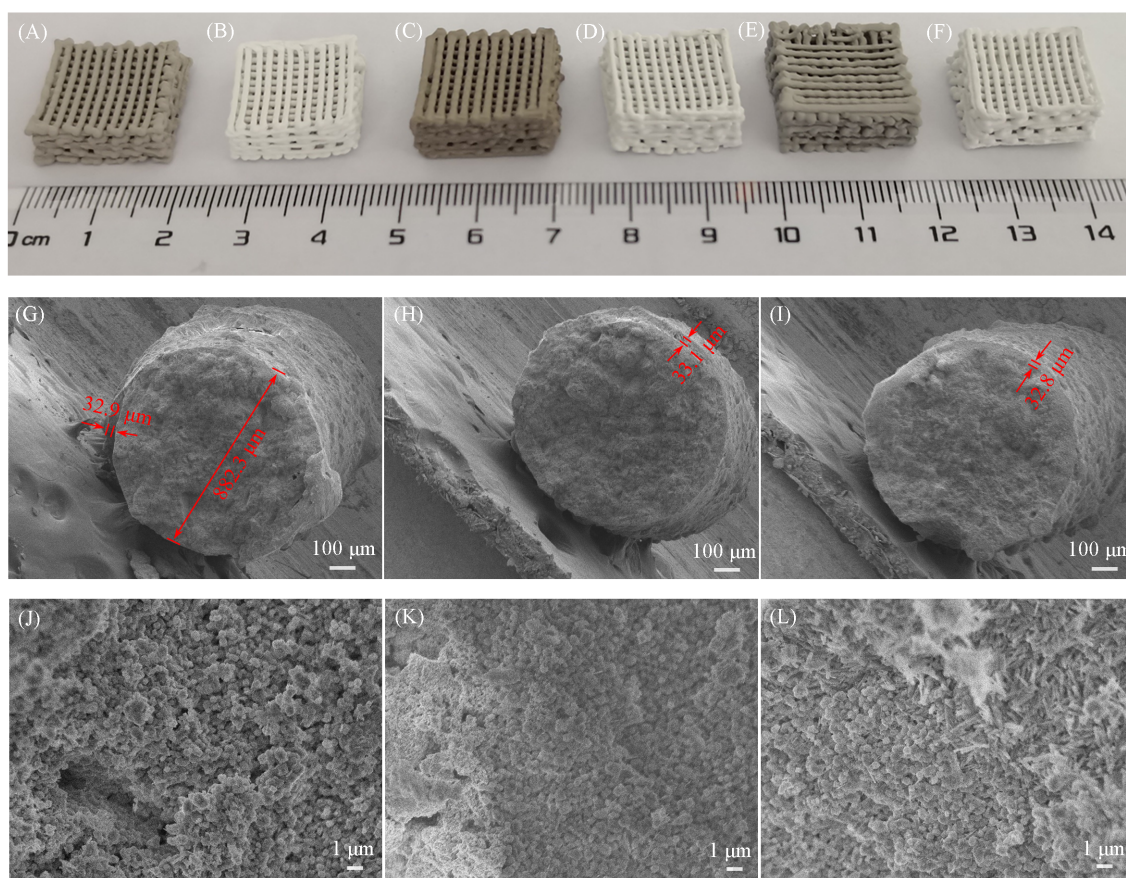


Fig. 1 Digital photographs of CM/Z5(A), CM/Z5@Z5(B), CM/Zr(C), CM/Zr@Z5(D), CM/S1(E), CM/S1@Z5(F) and cross-view SEM images of CM/Z5@Z5(G, J), CM/Zr@Z5(H, K) and CM/S1@Z5(I, L)

为进一步了解壳层和内核的结构差异, 采用 TEM 表征了 S-Z5, CM/Z5, CM/S1 和 CM/Zr 的微观形貌. 如图 2 所示, S-Z5 和 CM/Z5 中 HZSM-5 分子筛主要呈准六方形貌. 与 S-Z5 相比, CM/Z5 颗粒内可明显观察到平均粒径为 $26\ \text{nm}$ 的纳米颗粒. CM/S1 中 Silicalite-1 分子筛呈现棺材板形貌, 平均粒径为 $87\ \text{nm}$ 的铈锰组分分布在分子筛表面, 说明 HZSM-5 更利于铈锰组分的分散. CM/Zr 则由无定形颗粒组成.

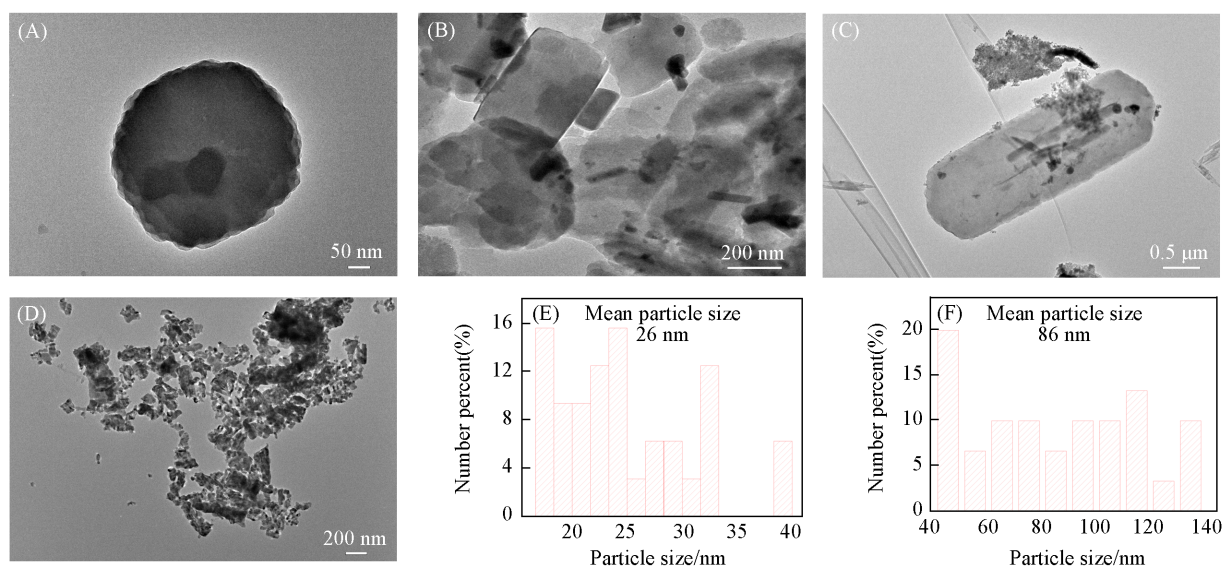


Fig. 2 TEM images of S-Z5(A), CM/Z5(B), CM/S1(C) and CM/Zr(D) and particle size distribution of metal species in CM/Z5(E) and CM/S1(F)

XRD结果[图3(A)]显示, S-Z5, CM/Z5和CM/S1均显示典型的MFI拓扑结构,且未出现铈锰氧化物的特征峰. CM/Zr则在 $2\theta=33^\circ\sim 35^\circ$ 与 $49^\circ\sim 51^\circ$ 出现典型的 ZrO_2 单斜晶相衍射峰^[20],同时在 $2\theta=28.5^\circ$ 和 33° 处出现氧化铈的特征峰^[8],说明铈锰组分在 ZrO_2 载体上分散性较差. 如图3(B)和(C)所示, S-Z5, CM/Z5和CM/S1均显示I型吸附曲线,且在介孔范围内没有孔径分布峰,证明其为微孔结构. CM/Zr则显示IV型吸附曲线,且在2~20 nm范围表出现介孔孔径分布峰,这可能是由无定形组分团聚形成的介孔孔道所致. 此外, S-Z5, CM/Z5和CM/S1均显示高 S_{BET} 和 V_{micro} ,而CM/Zr的 S_{BET} 仅为 $44\text{ m}^2/\text{g}$,这说明低比表面积限制了铈锰组分的分散.

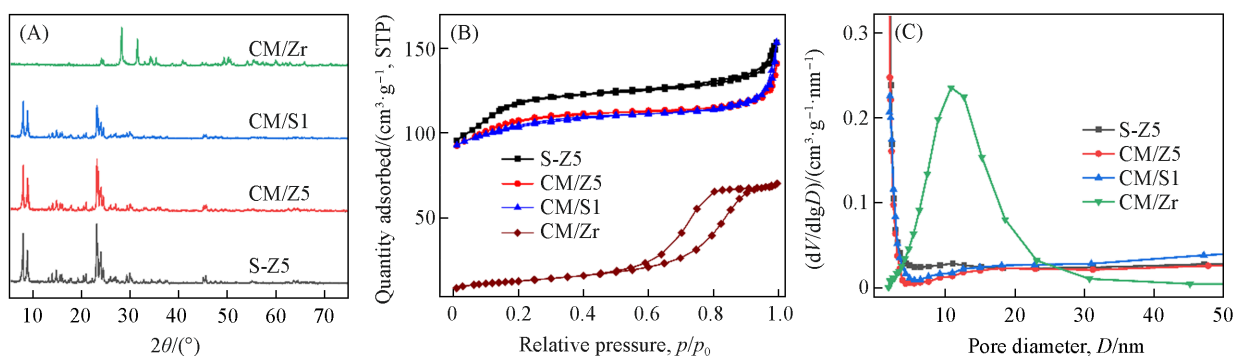


Fig. 3 XRD patterns(A), N_2 adsorption-desorption isotherms(B) and pore size distribution derived from the adsorption branch(C) of catalysts

2.2 催化剂的酸性与元素状态

催化剂的酸性质是影响其催化CVOCs燃烧性能的关键因素之一. 为表征催化剂的酸量和酸分布, 本文分别在150和300 $^\circ\text{C}$ 采集了催化剂的Py-IR谱图(图4), 分别对应催化剂的总酸和强酸性质. 催化剂在1448, 1490和1545 cm^{-1} 处出现3个明显的吸收峰, 其中1448和1545 cm^{-1} 处的峰分别对应着吡啶在L酸位和B酸位上的红外吸收峰^[21]. 根据峰面积计算了催化剂的L酸量和B酸量^[22], 结果如表1所示. CM/Z5的总L酸量、总B酸量和强B酸量均明显低于S-Z5, 但其强L酸量略高于S-Z5, 这可能是铈锰组分占据了部分B酸位点, 并提供强L酸所致^[23]. CM/S1和CM/Zr的总酸量较CM/Z5大幅下降, 且二者主要显示L酸性质. CM/S1和CM/Zr显示出相近的铝、铈、锰组分含量(如本文支持信息表S1所示), 但CM/Zr的L酸量明显高于CM/S1, 这可能是由于Silicalite-1分子筛不具有酸性, 而 ZrO_2 则显示L酸性^[24], 且能促进铈锰组分中L酸的形成^[25]. 此外, CM/S1和CM/Zr均显示微量的B酸位点, 这可能是由块体中少量的埃洛石提供的.

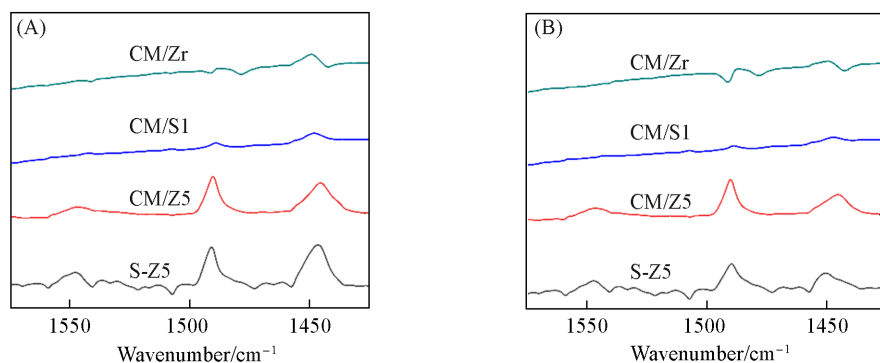


Fig. 4 Py-IR spectra of the catalysts at 150 °C(A) and 300 °C(B)

Table 1 Porosity, acidity and element states of the catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{I}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Acid density ^a /($\mu\text{mol py} \cdot \text{g}^{-1}$)					$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$	V_{o}
					T	T _L	T _B	S _L	S _B			
S-Z5	406	30	0.238	0.173	237	128	109	57	98	/	/	/
CM/Z5	367	133	0.218	0.108	167	102	65	66	66	0.21	0.88	0.17
CM/S1	354	112	0.238	0.113	26	23	3	14	3	0.18	0.79	0.09
CM/Zr	44	41	0.108	0.001	36	33	3	19	1	0.27	0.97	0.52

* T, S, B and L represent total, strong, Brønsted and Lewis acid sites, respectively.

采用XPS光谱表征了催化剂中Ce, Mn, O元素的状态. 在 Ce_{3d} XPS谱图[图5(A)]中, v' 和 u' 标记的峰归属于 Ce^{3+} , v , u , v'' , u'' , v''' 和 u''' 标记的峰与 Ce^{4+} 相关^[26]. 通过 $(v'+u')/(v+u+v''+u''+v''' +u''')$ 积分面积和的比值计算 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 比例, 发现其按如下顺序递减: $\text{CM/Zr} > \text{CM/Z5} > \text{CM/S1}$. 这说明 ZrO_2 促进了低价Ce的形成. 在 Mn_{2p} XPS谱图[图5(B)]中, 641.2, 642.8和645.1 eV处分别为 Mn^{3+} , Mn^{4+} 及Mn组分卫星峰^[27]. 催化剂 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 含量比大小顺序与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 含量比一致, 这可能是催化剂表面发生了 $\text{Mn}^{3+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$ 反应, ZrO_2 载体则促进了这一反应的进行. 在 O_{1s} XPS谱图[图5(C)]中, 529.9, 531和532.8~533 eV处的峰分别归属于晶格氧(O_{I})、吸附氧(O_{II})和分子筛骨架氧(O_{Z})^[28]. 根据 $\text{O}_{\text{II}}/(\text{O}_{\text{I}} + \text{O}_{\text{II}} + \text{O}_{\text{Z}})$ 积分面积的比值计算了氧空位(V_{o})浓度^[29], V_{o} 浓度顺序与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 含量比一致, 说明低价Ce促进氧空位的形成.

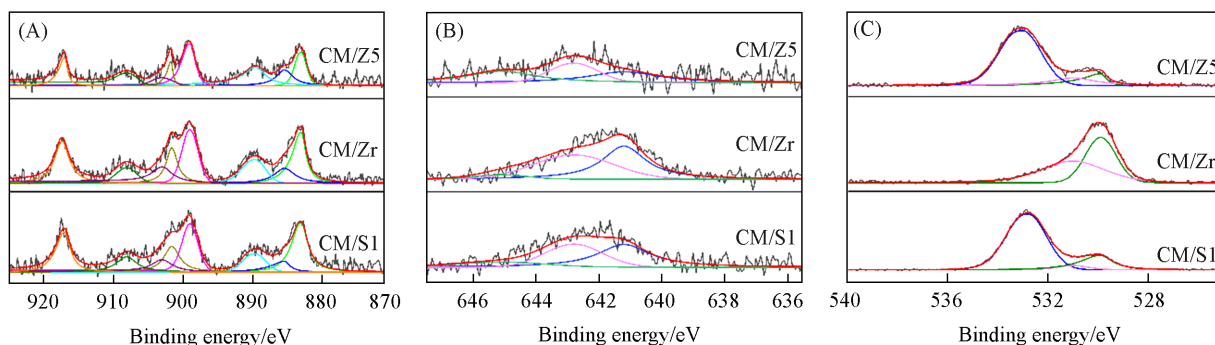


Fig. 5 Ce_{3d} (A), Mn_{2p} (B) and O_{1s} (C) XPS spectra of catalysts

2.3 催化性能

据文献[12, 23, 30]报道, HZSM-5分子筛催化CVOCS燃烧的活性大幅低于金属氧化物. 因此, 核壳结构块体中S-Z5壳层的存在可能会降低块体的催化活性. 然而, CM/Z5@Z5 和 CM/Zr@Z5 的催化活性分别与 CM/Z5 和 CM/Zr 相近[图6(A)], 这说明在 CM/Z5 和 CM/Zr 块体表面包覆HZSM-5分子筛薄壳层对活性影响不大. 通常, 催化剂氧空位浓度是决定CVOCS燃烧活性的关键因素^[31]. 然而, CM/Z5@Z5 催化CB燃烧转化的 T_{50} (转化率达50%时的反应温度)和 T_{90} (转化率达50%时的反应温度)分别为206和294 °C, 明显低于 CM/Zr@Z5 , 可能是因为 CM/Z5 内核较高的比表面积促进了CB的扩散, 从而提高了催

化活性. CM/S1 的比表面积与 CM/Z5 相近, 但 CM/S1@Z5 显示出最低的催化活性. 这说明 CM/Z5@Z5 较高的活性是因为 CM/Z5 中大量的 B 酸位点与氧空位协同作用, 促进了反应的进行. 如图 6(B) 所示, 随着反应的进行, CM/Z5 和 CM/Zr 催化 CB 燃烧的转化率快速下降, 尤其是 30 h 后, CM/Zr 的活性下降至 75%, 这可能是 Cl 造成铈锰组分失活所致. 核壳结构块体则呈现出良好的稳定性, 可归因于 S-Z5 壳层的脱氯作用避免了铈锰组分的快速失活.

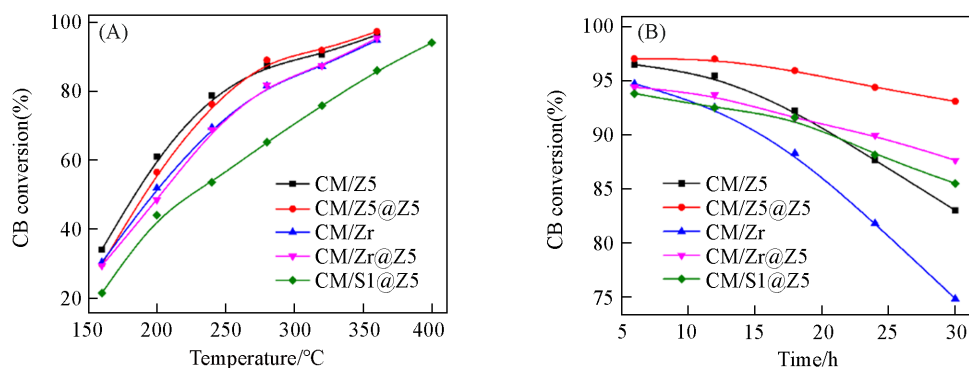


Fig. 6 Light-off curves of CB catalytic combustion(A) and durability test(B) over the catalysts

图 7 示出了 CM/Z5, CM/Zr, CM/Z5@Z5 和 CM/Zr@Z5 催化 CB 燃烧产物的选择性和收率. 通常, CO_2 作为深度氧化产物, 其选择性主要随氧空位浓度递增^[12], 然而 4 种催化剂的 CO_2 选择性和收率相差不大, 这可能是因为 CB 在 B 酸位点脱氯后, 产生的中间产物可快速在金属位点发生深度氧化, 从而弥补了氧空位浓度不足的问题. Fei 等^[32]考察了 Co_2O_3 @HZSM-5 催化二氯甲烷燃烧的性能, 同样发现在 Co_2O_3 表面封装 HZSM-5 壳层大幅提高了 CO_2 选择性和收率. 此外, 中间产物在氧空位的深度氧化可加速 CB 脱氯, 形成正反馈, 从而提高催化转化率.

CM/Z5@Z5 和 CM/Zr@Z5 的 HCl 选择性明显高于 CM/Z5 和 CM/Zr, 而 Cl_2 选择性则相反, 这说明核壳结构块体中的 S-Z5 壳层能够有效脱氯, 抑制了氯气的形成. CM/Z5 的 HCl 选择性高于 CM/Zr, 归因于 CM/Z5 中 B 酸位点的脱氯性能, 这与催化剂稳定性结果一致, 证明了催化剂失活的主要原因是氯中毒. 由此可见, 核壳结构块体的 S-Z5 壳层主要发挥脱氯作用, 而未反应的 CB 和中间产物进入 CM/Z5 内核后, 在酸位点的协同脱氯-深度氧化作用下, 最终生成 HCl, CO_2 和 H_2O 等主要产物.

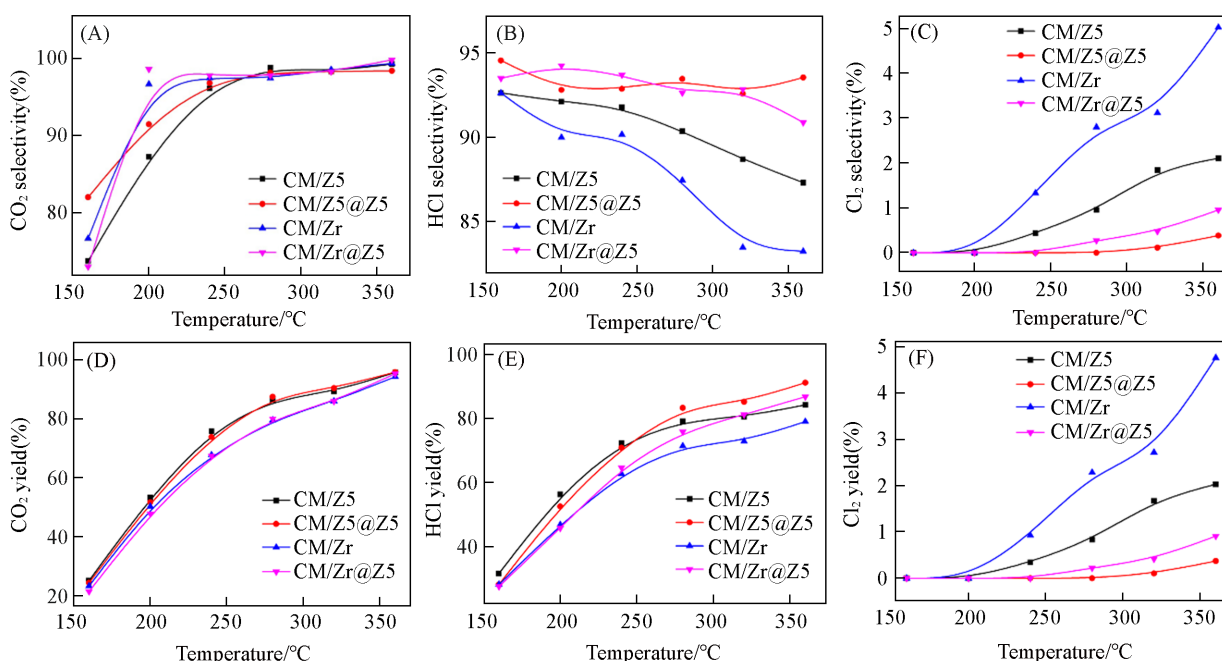


Fig. 7 The selectivities(A—C) and yields(B—D) of CO_2 (A, D), HCl(B, E) and Cl_2 (C, F) of CB catalytic combustion

为进一步证明块体壳层和内核的B酸位点对氯苯催化燃烧的作用机制,在各催化剂 T_{50} 反应温度下采集了其催化氯苯燃烧的原位红外谱图(见本文支持信息图S2)。据文献[33,34]报道,1446,1478和1583 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于催化剂表面吸附态氯苯的C=C振动,1482,1540和1623 cm^{-1} 处的吸收峰可分别归属于氯苯酚基团、表面羧酸盐和氯化环己二烯酮型物种的振动。所有催化剂样品均显示吸附态氯苯的C=C振动峰和表面羧酸盐振动峰。相较于CM/Zr, CM/Zr@Z5, CM/Z5和CM/Z5@Z5均呈现明显的氯苯酚基团振动峰,这归因于HZSM-5中B酸位点对氯苯的吸附和活化。此外,催化剂中氯化环己二烯酮型物种的振动峰强度大小顺序为CM/Zr>CM/Z5>CM/Zr@Z5>CM/Z5@Z5,这与催化剂的HCl选择性和稳定性顺序相反,进一步证明了壳层与内核的B酸位点对催化氯苯脱氯、形成HCl和减缓催化剂氯中毒的积极作用。

3 结 论

通过同轴3D打印策略,以HZSM-5分子筛为外壳活性位点,铈锰组分负载的HZSM-5, Silicalite-1或ZrO₂为内核活性位点,构筑了壳层厚度约为33 μm ,内核直径约为880 μm 的核壳结构块体催化剂。考察了载体种类对块体结构性质和催化氯苯燃烧性能的影响。结果表明,与HZSM-5和Silicalite-1载体相比,ZrO₂载体的比表面积较小,但更有利于铈锰组分中氧空位的形成。HZSM-5负载铈锰组分则通过B酸位与氧空位协同作用,呈现较高的氯苯燃烧转化率和HCl选择性。同时,解析了核壳结构在氯苯燃烧过程中的作用机制。HZSM-5外壳可通过脱氯限制氯组分在铈锰氧化物表面的沉积,减缓催化剂氯中毒,提高催化剂稳定性。以HZSM-5为内核载体构筑的CM/Z5@Z5块体因壳层脱氯、内核中酸性位与氧空位协同脱氯-深度氧化,呈现了良好的催化活性、稳定性及HCl和CO₂选择性。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240394>。

参 考 文 献

- [1] Lin F., Xiang L., Zhang Z., Li N., Yan B., He C., Hao Z., Chen G., *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **2020**, 52(3), 1—45
- [2] Li X., Chen Y., Chen Z., Guo H., Yang S., Ma X., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 296, 121364
- [3] Su Y., Fu K., Pang C., Zheng Y., Song C., Ji N., Ma D., Lu X., Liu C., Han R., Liu Q., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(14), 9854—9871
- [4] Wu S. N., Zhu P. F., Shi H. Q., Li N., Hu Z. X., Chen S. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(12), 3731—3737(吴帅妮, 朱鹏飞, 石怀启, 李娜, 胡朝霞, 陈守文. 高等学校化学学报, **2021**, 42(12), 3731—3737)
- [5] Ying Q., Liu Y., Li H., Zhang Y., Wu Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 605, 537—546
- [6] Yang P., Meng Z., Yang S., Shi Z., Zhou R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 393, 75—83
- [7] Zhang X., Pei Z., Ning, X., Lu H., Huang H., *RSC Adv.*, **2015**, 5(96), 79192—79199
- [8] Dai Q. G., Wang X. Y., Lu G. Z., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, 81(3), 192—202
- [9] Wu L., He F., Luo J., Liu S., *RSC Adv.*, **2017**, 7(43), 26952—26959
- [10] Wang X. Y., Kang Q., Li D., *Catal. Commun.*, **2008**, 9(13), 2158—2162
- [11] Lin F., Zhang Z., Li N., Yan B., He C., Hao Z., Chen G., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 404, 126534
- [12] Fei X., Cao S., Ouyang W., Wen Y., Wang H., Wu Z., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 387, 123411
- [13] Dai Q., Wang W., Wang X., Lu G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, 203, 31—42
- [14] Wei Y., Wang S., Chen M., Han J., Yang G., Wang Q., Di J., Li H., Wu W., Yu J., *Adv. Mater.*, **2023**, 36(17), 2302912
- [15] Wei Y., Chen M., Ren X., Wang Q., Han J., Wu W., Yang X., Wang S., Yu J., *CCS Chem.*, **2021**, 4(5), 1836—1847
- [16] El Assal Z., Ojala S., Pitkääho S., Pirault-Roy L., Darif B., Comparot J., Bensitel M., Keiski, R., Brahmi R., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 313, 1010—1022
- [17] Chen G., Wang Z., Lin F., Zhang Z., Yu H., Yan B., Wang Z., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 391, 122218
- [18] Zhang X., Dai L., Liu Y., Deng J., Jing L., Wang Z., Pei W., Yu X., Wang J., Dai H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 285, 119804
- [19] Zhang R., Zhang B., Shi Z., Liu N., Chen B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, 398, 223—230
- [20] Pinheiro Araújo T., Morales-Vidal J., Zou T., Agrachev M., Verstraeten S., Willi P., Grass R., Jeschke G., Mitchell S., López N., Pérez-Ramírez J., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(14), 2204122
- [21] Rong D., Zhang J., Li H., Guo W., Sun D., Diao Z., *Fuel*, **2023**, 342, 127822
- [22] Emeis C. A., *J. Catal.*, **1993**, 141(2), 347—354
- [23] Weng X., Sun P., Long Y., Meng Q., Wu Z., *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(14), 8057—8066

- [24] Zhang J., Liu Y., Yang S., Wei J., He L., Peng L., Tang X., Ni Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(14), 5584—5594
- [25] Regalado Vera C. Y., Manavi N., Zhou Z., Wang L., Diao W., Karakalos S., Liu B., Stowers K. J., Zhou M., Luo H., Ding D., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 426, 131767
- [26] Wang Y., Deng W., Wang Y., Guo L., Ishihara T., *Mol. Catal.*, **2018**, 459, 61—70
- [27] Kan J., Deng L., Li B., Huang Q., Zhu S., Shen S., Chen Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2017**, 530, 21—29
- [28] Guo W., Lin Y., Chen S., Diao Z., *ChemistrySelect*, **2022**, 7(29), 202200441
- [29] Song Z., Wang B., Yang W., Chen T., Ma C., Sun L., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 386, 123883
- [30] Sun P., Wang W., Dai X., Weng X., Wu Z., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 198, 389—397
- [31] Wang L., Li Y., Liu J., Tian Z., Jing Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 277, 119505
- [32] Fei X., Ouyang W., Gu Z., Cao S., Wang H., Weng X., Wu Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 413, 125327
- [33] Wang W. L., *Catalytic Oxidation Process of Chlorobenzenes over Manganese-based Oxide Catalysts and the Inhibition of By-products*, Zhejiang University, Hangzhou, **2019**(王望龙. 锰基金属氧化物催化氧化氯苯类有机物的反应过程与副产物控制研究, 杭州: 浙江大学, **2019**)
- [34] Hu Z., Chen J., Yan D., Li Y., Jia H., Lu C., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 551, 149453

(Ed.: N, K, M)