

DOI: 10.1016/S1872-5813(22)60010-0

TiO₂ 负载 V-W 复合双金属催化剂氯苯催化燃烧性能研究

邢德风¹, 王 胜^{2*}, 王建成¹, 潘大海³, 宋学顶⁴

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院大连化学物理研究所
清洁能源国家实验室, 辽宁 大连 116023; 3. 太原理工大学 化学化工学院 能源化学与催化技术研究中心, 山西 太原 030024;
4. 上海环境卫生工程设计院有限公司, 上海 200232)

摘 要: 本研究采用等体积浸渍法制备了一系列 TiO₂ 负载 V-W 双金属氧化物催化剂, 考察了 V/W 比例对于氯苯催化燃烧活性和 HCl 选择性的影响。结果表明, 适量 W 的掺杂 (5V5W-Ti 和 3V7W-Ti) 提高了氯苯催化燃烧活性和 HCl 选择性。结合 BET、XRD、XPS、H₂-TPR、NH₃-TPD 和 Py-FTIR 等表征, 说明其高的活性是由于其高活性组分分散度和丰富的催化剂表面吸附氧; 适量 W 的掺杂显著增强了催化剂表面酸性, 尤其是强酸和 Brønsted 酸, 从而提高了产物中 HCl 的选择性。
关键词: 氯苯; 催化燃烧; 双金属催化剂; HCl 选择性

中图分类号: X511

文献标识码: A

Study on catalytic combustion of chlorobenzene over TiO₂-supported V-W composite bimetallic catalysts

XING De-feng¹, WANG Sheng^{2*}, WANG Jian-cheng¹, PAN Da-hai³, SONG Xue-ding⁴

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. Research Centre of Energy Chemical & Catalytic Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
4. Shanghai Environmental Sanitation Engineering Design Institute Company Limited, Shanghai 200232, China)

Abstract: A series of TiO₂-supported V-W bimetallic catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method. The effects of V/W ratios on the catalytic combustion performance for chlorobenzene were investigated. The results showed that proper W doping (5V5W-Ti and 3V7W-Ti) improved the catalytic combustion activity of chlorobenzene and the selectivity of HCl. In combination with BET, XRD, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD and Py-FTIR characterizations, it indicated that higher activity for chlorobenzene oxidation was attributed to the high dispersion of the active species and the abundant surface adsorbed oxygen. In addition, moderate doping of W significantly enhanced the surface acidity of catalysts, especially strong acids and Brønsted acids, and thus improved the selectivity to HCl in the products.

Key words: chlorobenzene; catalytic combustion; bimetallic catalysts; selectivity to HCl

含氯 VOCs (CVOCs) 毒性强, 难降解, 易形成多氯副产物 (如多氯苯、二噁英等)^[1], 其排放会严重危害生态环境和人类健康。目前, CVOCs 处理技术主要包括回收技术和销毁技术, 其中, 销毁技术主要用于处理低浓 CVOCs, 将其转化为 H₂O、CO₂、HCl 及 Cl₂。催化燃烧作为销毁技术之一, 由于其低的起燃温度和二次污染物排放浓度, 高的热效率而被广泛应用和研究^[2]。

但具有高活性和稳定性 CVOCs 燃烧催化剂的开发极具挑战。为此, 人们进行了大量的研究^[3-9], 但在相关研究中, 对于燃烧产物选择性的研究相

对较少。事实上, 含氯产物 (HCl、Cl₂、多氯副产物) 的选择性也是该催化剂能否工业应用的关键, 特别是氯苯 (CB) 等含苯环类 CVOCs, 亟需规避燃烧过程中二噁英和多氯联苯的生成。研究表明, 和金属氧化物催化剂相比, 负载贵金属催化剂具有更高的 CB 催化燃烧活性和 CO₂ 选择性。但贵金属催化剂价格高昂, 而且易与氯代烃类有机物反应生成金属氯化物或氯氧化物, 导致催化剂贵金属流失而失活^[3,4]。为此, 部分学者认为金属氧化物催化剂是 CVOCs 催化氧化的首选, 其中, V₂O₅/TiO₂^[5,6]、V₂O₅-WO₃/TiO₂^[7] 和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂^[8] 被广

Received: 2022-02-26; Revised: 2022-03-24

* Corresponding author. E-mail: wangsheng@dicp.ac.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (U20A20132).

国家自然科学基金重点项目 (U20A20132) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

泛研究应用于 CVOCs 的催化氧化。黄海凤等^[8]采用浸渍法制备了一系列 V-M/TiO₂ (M = Cu、Cr、Ce、Mn、Mo) 双金属氧化物催化剂并考察了其催化燃烧 CVOCs 的性能, 发现 V-Mo/TiO₂ 催化氧化 CB 的活性最高, 且 HCl 的选择性较高。可能是由于其表面酸性位点的数量较多, 有利于表面解离的氯物种以 HCl 的形式从催化剂表面移除。也有研究表明, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂上 B (Brønsted) 酸位的存在显著提高了 *o*-DCB 的催化燃烧活性, 但也导致氯代部分氧化产物的形成如二氯马来酸酐; 相反, L (Lewis) 酸能促进中间产物的进一步氧化, 有效规避了副产物的形成^[9]。此外, 表面羟基与 Cl 物种间的 H 键作用也是影响含 Cl 物种燃烧产物 (HCl/Cl₂) 选择性的的重要因素^[10,11]。有研究者向 Pt/HFAU 催化氧化氯苯的反应体系中通入 H₂O, 催化剂表面的 PtOCl₂ 在 H₂O 的作用下转变为 PtO₂ 和 HCl, 从而抑制了副产物二氯苯的生成^[12]。水的加入增加了表面羟基自由基, 有助 HCl 的生成^[13], 而且能够加速 HCl 的脱附^[12]。

由上可见, 催化剂表面酸性及酸量、氧化还原性能都会影响 CVOCs 催化氧化活性和选择性, 但两者间的构效关系还有待进一步阐明。为此, 本文系统地研究了 $xV(10-x)W/TiO_2$ ($x = 1, 3, 5, 9$ 和 10) 双金属氧化物催化剂的氯苯催化燃烧活性和 HCl 选择性。探究了 W 的掺杂对催化剂的活性组分分散度、氧化还原能力和表面酸性等的调变, 构建了催化剂理化性能与 CB 催化活性和 HCl 选择性之间的构效关系, 揭示了氯苯催化氧化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备了一系列 $x\%V(10-x)\%W/TiO_2$ ($x = 1, 3, 5, 9$ 和 10) 催化剂, 其中, 锐钛矿型 α -TiO₂ 载体通过纳米 TiO₂ 粉末 500 °C 焙烧 2 h, 压片、粉碎、成型得到 40–60 目颗粒, 测得 α -TiO₂ 饱和吸水率为 0.93 g/mL。将一定量偏钒酸铵 (NH₄VO₃) 以物质的量比 1:2 配比与草酸混合置于烧杯中, 加入适量去离子水, 使用磁力搅拌器加热搅拌直至三者完全溶解, 停止加热继续搅拌 30 min, 形成透明溶液 A。将一定量的偏钨酸铵 (H₂₈N₆O₄₁W₁₂) 溶于去离子水中, 得到溶液 B。根据各活性组分的负载量, 将所需浓度的溶液 A 和 B 按照一定比例均匀混合, 进行催化剂等体积浸渍, 浸渍后静置 1 h, 在 80 °C 下干燥 2 h, 置于马弗炉于 500 °C 焙烧 2 h, 得到 $x\%V(10-x)\%W/TiO_2$ 催化剂。催化剂

活性组分理论负载量均为 10%。催化剂分别记为 $xV(10-x)W-Ti$ ($x = 1, 3, 5, 9$ 和 10)。

1.2 催化剂的表征

比表面积及孔结构测试采用 Quantachrome 公司的 NOVA 2200e 型物理吸附仪。测试前, 样品在 150 °C 的真空条件下预处理 4 h, 随后在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附实验。比表面积由 BET 法计算得到, 孔结构与孔容数据由 BJH 计算得到。

X 射线衍射 (XRD, X-ray diffraction) 实验采用荷兰 Philips 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行样品物相测定。激发光源为 Cu K α 射线 ($\lambda = 0.1542$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描 $2\theta = 10^\circ$ – 90° 。由 MDI JADE6 软件对测试结果进行分析。

氢气程序升温还原 (H₂-TPR, H₂-temperature programmed reduction) 测试在美国 Quantachrome 公司的 ChemBET Pulsar 型化学吸附仪上进行。每次分析取 150 mg 样品置于 U 型石英反应管中, 首先, 将样品在 200 °C 下用 Ar 吹扫 1 h, 除去样品表面水分和杂质; 冷却至室温后, 将气路切换为 10% 的 H₂/Ar 混合气, 待基线稳定后, 以 10 °C/min 升温至 700 °C, 检测 TCD 信号值随温度的变化。

氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD, NH₃-temperature-programmed desorption) 在美国 Quantachrome 公司的 ChemBET Pulsar 型化学吸附仪上进行试验。首先, 称取 150 mg 样品置于 U 型石英反应管中, 在 250 °C He 气氛下处理 1 h, 然后降至 30 °C, 之后切换成 10 % NH₃/He 混合气, 吹扫 60 min 后, 切换回 He 吹扫 60 min, 调整 TCD 基线稳定, 以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C。

吡啶吸附傅里叶变换红外光谱 (Py-FTIR) 测量在 Tensor 27 分析仪上进行。样品在 10⁻² Pa 的真空条件下, 573 K 预处理 60 min。然后在室温下将吡啶蒸汽通入样品池 20 min, 使样品吸附吡啶至饱和。接着, 将温度升至 423 K 抽真空 60 min。最后降至室温进行酸量测定记录红外光谱, 收集的光谱分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 32 次。

X 射线光电子能谱在美国 Thermo Scientific K-Alpha 仪器上进行。采用 Al K α 为激发源, 能量为 1486.6 eV。仪器基压: 2×10^{-8} Pa, 工作压强: $(0.8-3) \times 10^{-6}$ Pa, 以表面污染 C 1s = 284.8 eV 作为内标, 校正样品表面的荷电效应。

1.3 催化剂评价

催化剂性能评价在石英管固定床反应器中进

行,反应器的尺寸为 $\Phi 6\times 350$ mm, 催化剂装填量为 1 mL, 催化剂下方采用石英棉支撑, 催化剂床层置于反应器恒温区域。反应管采用管式炉加热, 反应温度由热电偶和温度控制仪进行控制。通过质量流量计精确控制 N₂ 和 O₂ 流量, 并向反应体系中通入一定质量浓度的氯苯, 氯苯储罐温度设置为 30 ℃。其中, 氯苯的质量浓度为 100 μg/mL, 气体体积空速(GHSV, gaseous hourly space velocity) 为 20000 h⁻¹。之后, 通过三通阀将混合气体切换到固定床反应器中进行反应, 反应前后氯苯和氯化氢的质量浓度均采用美国 Thermo Scientific 公司 Nicolet IS20 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行在线检测分析。为了防止氯苯在反应管路中冷凝和吸附, 所有管路均使用加热带加热保温, 温度设置为 80 ℃。

氯苯的转化率计算公式为:

$$x=\frac{C_{in}-C_{out}}{C_{in}}\times 100\%$$

(1)

氯化氢的生成率计算公式为:

$$Y=\frac{H_{out}}{C_{in}}\times 100\%$$

(2)

式中, x 为氯苯转化率, Y 为氯化氢生成率, C_{in} 和 C_{out} 分别为进口反应气和出口反应气中氯苯的质量浓度, H_{out} 为出口反应气中氯化氢的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

对上述催化剂的比表面积进行测试, 结果如表 1 所示。 α -TiO₂ 载体的比表面积为 89.73 m²/g, 负载活性组分后, 催化剂的比表面积均有降低, 可能是由于活性组分 V 在孔道内聚集所致; 而 W 的加入能够提高活性组分在表面的分散度, 减弱 V 对孔道的堵塞作用, 在一定程度上会提高催化剂表面对反应物分子的吸附, 有助于氯苯的催化燃烧。

表 1 $xV(10-x)W-Ti$ 催化剂的比表面积和孔容
Table 1 Specific surface area and pore volume of $xV(10-x)W-Ti$ catalysts ($x=1, 3, 5, 9$ and 10)

Sample	$S_{BET}/(m^2\cdot g^{-1})$	Pore volume/ $(mL\cdot g^{-1})$
$\alpha-TiO_2$	89.73	0.26
10V-Ti	33.04	0.18
9V1W-Ti	54.71	0.16
5V5W-Ti	50.35	0.20
3V7W-Ti	51.96	0.22
1V9W-Ti	69.81	0.23

由 XRD 谱图(图 1)可以看出, 经 500 ℃ 焙烧后, 载体仍以锐钛矿型 TiO₂(α -TiO₂) 为主(JCPDS PDF#84-1285)^[14,15]。对于 10V-Ti 催化剂, 除 α -TiO₂ 外, 还出现了 V₂O₅ 的特征衍射峰(JCPDS PDF#86-2248), 说明活性组分在载体表面发生团聚, 也正是由于团聚的 V₂O₅ 颗粒堵塞了催化剂表面孔道, 造成 10V-Ti 比表面积较小, 降低了其催化活性。在掺杂了 1% W 后, 1V9W-Ti 催化剂上仍有 V₂O₅ 的特征峰, 但峰强度有所减弱。随着 W 掺杂比例的增加, V₂O₅ 的特征峰消失, 说明 W 的掺杂能够提高活性组分在载体表面的分散度。

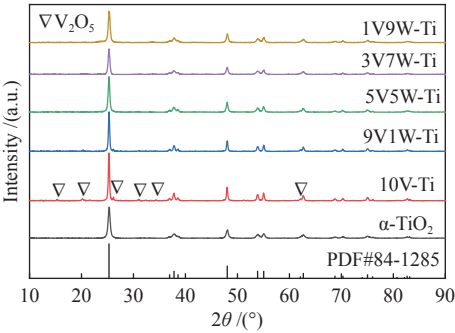


图 1 $xV(10-x)W-Ti$ 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of $xV(10-x)W-Ti$ catalysts ($x=1, 3, 5, 9$ and 10)

在催化剂的 H₂-TPR 谱图(图 2)中, 催化剂的主要还原峰为 V₂O₅ 物种^[15]。V 含量较高的催化剂(10V-Ti 和 9V1W-Ti)还原峰温度最高, 在 540 ℃ 左右; 而随着 W 的掺杂, 还原峰温度逐渐向低温方向移动, 表明样品的还原能力明显增强。当 W 掺杂量超过 5% 后, 随着 W 进一步加入, H₂ 还原峰温度并没有明显的降低, 说明适量 W 的掺杂有助于提高催化剂的氧化还原性能。

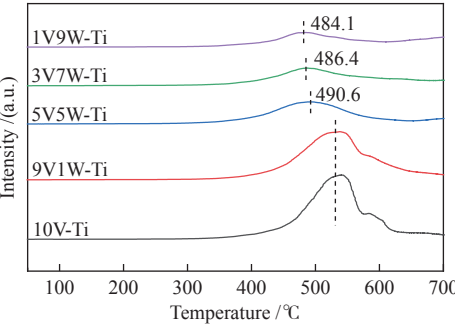


图 2 $xV(10-x)W-Ti$ 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 2 H₂-TPR profiles of $xV(10-x)W-Ti$ catalysts ($x=1, 3, 5, 9$ and 10)

在氯苯的催化氧化反应中, 催化剂的表面酸性对氯苯的吸脱附和产物选择性具有重要的作

用^[16-18]。为此,通过 NH_3 -TPD 研究了催化剂表面酸性(图 3),按照脱附峰的温度将表面酸性位分为弱酸(100–200 °C)、中强酸(200–350 °C)、强酸(350–500 °C)^[19]。结果表明,9V1W-Ti 催化剂表面酸量较低,可能是由于 V 在载体表面团聚,而 W 含量又相对较低;随着 W 掺杂比例的增高,催化剂表面酸量增加,其中,5V5W-Ti 和 3V7W-Ti 催化剂表面酸量最多。由拟合结果可以看出,强酸量随着金属 W 的加入先增高后降低,5V5W-Ti 催化剂表面强酸位点数量最多。

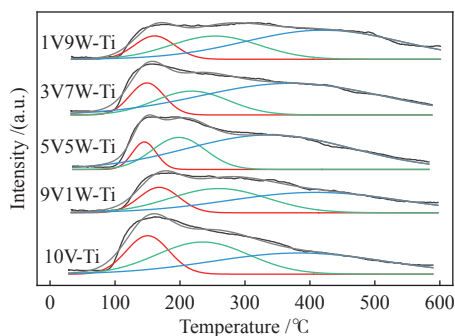


图 3 $x\text{V}(10-x)\text{W-Ti}$ 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 3 NH_3 -TPD profiles of $x\text{V}(10-x)\text{W-Ti}$ catalysts ($x=1, 3, 5, 9$ and 10)

为了阐明不同 V/W 比例催化剂催化氧化活性和 HCl 选择性的差异,结合催化剂评价结果对

10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 催化剂进行了吡啶吸附红外研究,结果如图 4 和表 2 所示。由图 4 可以看出,与 10V-Ti 催化剂相比,金属 W 的掺杂增加了催化剂表面酸量,该结果与 NH_3 -TPD 结果一致;此外,W 的掺杂也改变了催化剂表面的 B 酸和 L 酸分布。从表 2 中可以看出,5V5W-Ti 催化剂表面总酸量最多,且 L 酸量最多。1V9W-Ti 催化剂的 B 酸量最多,略高于 5V5W-Ti 催化剂,但其 L 酸量较低,仅为 28.29 $\mu\text{mol/g}$ 。10V-Ti 催化表面仅存在 14.26 $\mu\text{mol/g}$ B 酸量,同时其总酸量也最低。吸附红外的测试结果表明,5% W 的加入,同时增加了催化剂表面的 L 酸和 B 酸位点,有利于提高催化性能。

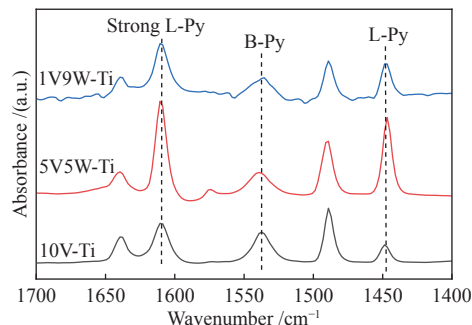


图 4 10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 催化剂的 Py-FTIR 谱图

Figure 4 Py-FTIR profiles of 10V-Ti, 5V5W-Ti and 1V9W-Ti catalysts

表 2 10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 催化剂的酸量

Table 2 Acid amount of 10V-Ti, 5V5W-Ti and 1V9W-Ti catalysts

Sample	B acid/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	L acid/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Total acidity/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
1V9W-Ti	51.03	28.29	79.32
5V5W-Ti	50.83	61.21	112.03
10V-Ti	14.26	59.37	73.63

在催化氧化反应中,催化剂表面元素价态和氧物种都会影响催化氧化性能,因此,对 10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 三个样品进行了 XPS 表征,结果如图 5 和表 3 所示。从图 5(a)中可以看出,结合能在 464.7 eV($\text{Ti } 2p_{1/2}$)和 458.9 eV($\text{Ti } 2p_{3/2}$)的峰归属为锐钛矿 TiO_2 的特征峰^[20],而且特征峰未发生偏移,说明 W 的掺杂对于载体 TiO_2 的晶相结构没有产生影响。如图 5(b) V 2p XPS 谱图所示,催化剂表面钒物种主要以 +5 和 +4 价两种形式存在^[21],结合能在 517.3 和 516.3 eV 的峰分别对应 V_2O_5 的 V^{5+} 物种和 V_2O_4 的 V^{4+} 物种^[22]。对于 10V-Ti 催化剂, $\text{V}^{5+}/(\text{V}^{5+}+\text{V}^{4+})$ 的比值为 0.64。掺杂 5% W 后,该

比值增加为 0.73,而掺杂 9% W 后比值降低为 0.65。该结果说明适当比例的 W 掺杂能够提高催化剂表面 V^{5+} 的含量。图 5(c) W 4f XPS 谱图中,1V9W-Ti 和 5V5W-Ti 催化剂的 W 4f 的结合能没有明显区别,35.7 和 39.8 eV 处的峰均对应于 WO_3 的 W^{6+} 物种^[23-25]。如图 5(d) O 1s XPS 谱图所示,结合能在 530.1 eV 的峰归属于晶格氧(O_a)的峰^[26],结合能在 531.4 eV 附近的峰对应于表面吸附氧(O_b)的特征峰^[24],而在 532.9 eV 左右出现的峰则归属于化学吸附在催化剂表面的 $-\text{OH}$ 、 H_2O 或碳酸盐物种(O_c)的峰^[27,28]。10V-Ti 催化剂 $\text{O}_b/(\text{O}_a+\text{O}_b+\text{O}_c)$ 的比值为 0.12,5V5W-Ti 催化剂的比值最高(0.16)。

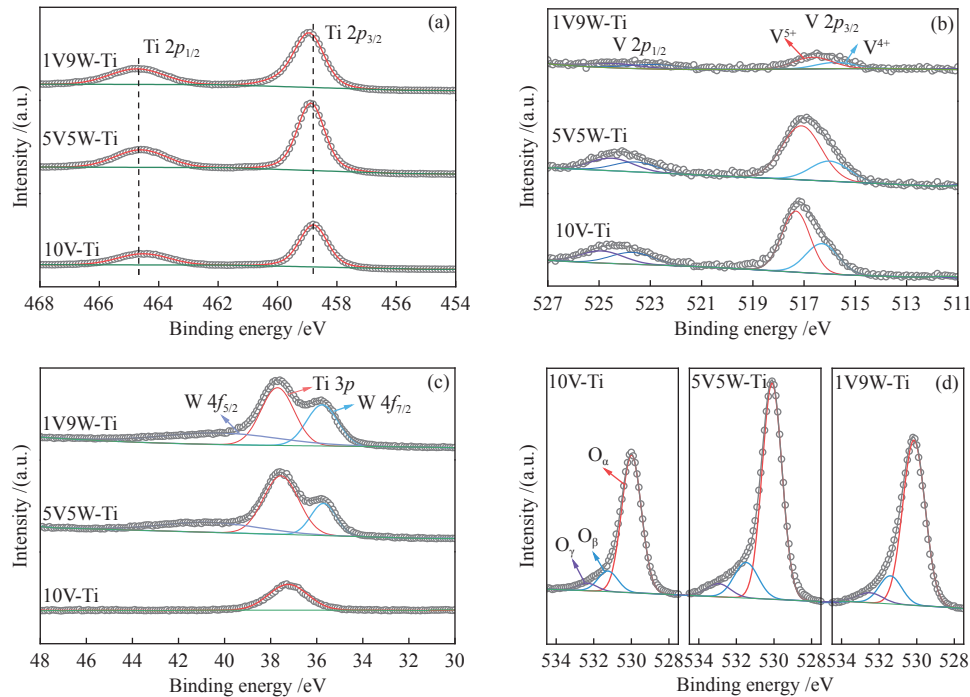


图 5 10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 催化剂的(a) Ti 2p, (b) V 2p, (c) W 4f和(d) O 1s 轨道的 XPS 谱图
Figure 5 XPS spectra of (a) Ti 2p, (b) V 2p, (c) W 4f and (d) O 1s for 10V-Ti, 5V5W-Ti and 1V9W-Ti catalysts

表 3 10V-Ti、5V5W-Ti 和 1V9W-Ti 催化剂表面元素价态及不同氧物种含量

Table 3 Surface elemental valence states and oxygen species content of 10V-Ti, 5V5W-Ti and 1V9W-Ti catalysts			
Sample	$\text{V}^{5+}/(\text{V}^{5+}+\text{V}^{4+})$	$\text{O}_\beta/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta+\text{O}_\gamma)$	$\text{O}_\gamma/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta+\text{O}_\gamma)$
1V9W-Ti	0.65	0.14	0.06
5V5W-Ti	0.73	0.16	0.06
10V-Ti	0.64	0.12	0.05

2.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价结果如图 6 所示, 10V-Ti 催化剂的催化活性较差, 200 $^{\circ}\text{C}$ 时仅有 28% 的转化率, 氯苯完全转化温度在 260 $^{\circ}\text{C}$ 左右。W 的掺杂, 明显提高了氯苯催化燃烧性能。其中, 5V5W-Ti 的催化活性最高, 在 215 $^{\circ}\text{C}$ 左右实现氯苯完全转化。根据氯苯 90% 转化率时的反应温度 (t_{90}), CB 催化氧化的活性顺序为: 5V5W-Ti > 3V7W-Ti > 1V9W-Ti > 9V1W-Ti > 10V-Ti。金属 W 的掺杂也会影响 HCl 的选择性, 而且随着掺杂比例的增加, HCl 选择性提高, 1V9W-Ti 催化剂的选择性最高, 即使在较高的温度范围内仍保持高的 HCl 选择性。

为了进一步验证催化剂催化氧化 CB 的活性和稳定性, 选取表面 B 酸性最弱的 10V-Ti 催化剂, 在高 CB 质量浓度下考察了其催化活性和稳定性。由于弱的 B 酸性不利于生成的氯中间物种移除。从图 7(a) 可以看出, 高质量浓度 CB 一定程度上抑制了催化反应活性, 转化温度向高温方向

移动。在 300 和 325 $^{\circ}\text{C}$ 下, 由催化剂的稳定性曲线 (图 7(b)) 可以看出, 10V-Ti 亦具有高的稳定性。而当 W 掺杂后, 增加了表面 B 酸性和氯移除能力, 能进一步提高催化剂的稳定性^[29,30]。

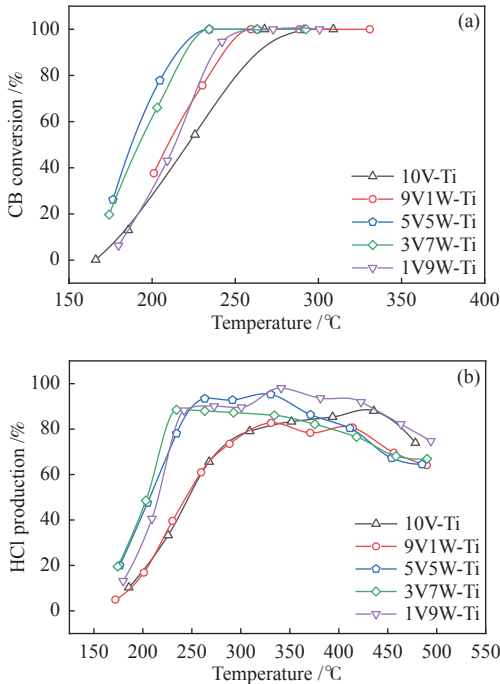


图 6 $x\text{V}(10-x)\text{W-Ti}$ 催化剂对(a)CB 转化率和 (b)HCl 生成率的影响
Figure 6 Effect of $x\text{V}(10-x)\text{W-Ti}$ catalysts on (a) CB conversion and (b) HCl production
($x=1, 3, 5, 9$ and 10; GHSV=20000 h^{-1} , CB=100 $\mu\text{g/mL}$)

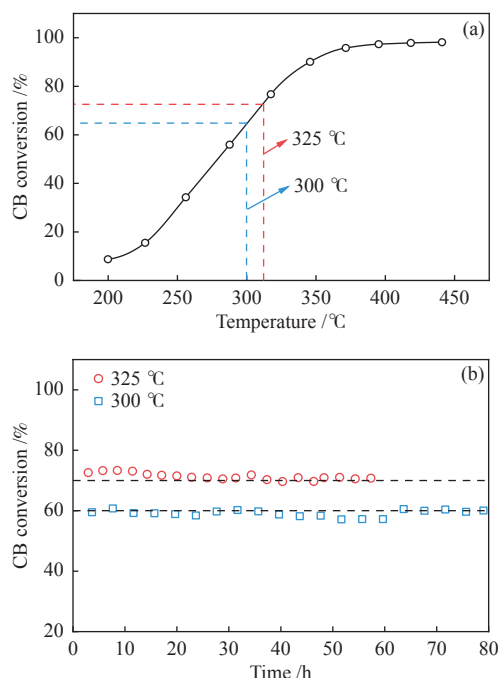


图 7 (a) 10V-Ti 催化剂的氯苯催化氧化活性曲线; (b) 分别在 300 和 325 °C 下对 10V-Ti 催化剂进行长期稳定性实验

Figure 7 (a) Activity curve of chlorobenzene catalytic oxidation of 10V-Ti catalyst; (b) long-term stability of 10V-Ti catalyst at 300 and 325 °C, respectively (GHSV=20000 h⁻¹, CB=1000 μg/mL)

2.3 讨论

W 的掺杂能够改善 V 的聚集, 提高催化剂表面钒的分散度, 催化剂维持高的比表面积。适量 W 的掺杂, 导致更多的 V 以 V⁵⁺形式存在, 丰富了表面氧缺陷, 提高了催化剂表面吸附氧含量和氧物种迁移能力, 从而提高了其氯苯催化氧化活性。因此, 5V5W-Ti 催化剂表现出高的氯苯催化燃烧活性。此外, 催化剂表面酸量和酸性也会影响氯苯催化氧化活性和 HCl 的选择性。L 酸主要作为 C-C 键断裂的活性位点, 其能够促进脱氯中

间体的深度氧化^[9]; 而 B 酸的作用则是提供 H 质子, 使得催化剂表面解离出的 Cl 物种以 HCl 的形式脱附, 并通过亲核取代反应使氯苯转化为苯酚类物质, 促进开环反应的进行^[31]。5V5W-Ti 总酸量最多, 而且 L 酸量也最多, 有利于 C-C 键的断裂和氯苯的深度氧化^[32], 具有最高的氯苯催化活性; 而高的 B 酸量, 能加速含氯物种以 HCl 的形式移除, HCl 选择性较高。10V-Ti 催化剂尽管具有丰富的 L 酸, 强的 C-C 键活化能力, 但其表面氧空位数量较少, 催化氧化氯苯的活性差; 其表面弱的 B 酸以及活性组分的团聚抑制了氯物种的移除, 所以 HCl 选择性较低。而 1V9W-Ti 催化剂表面 B 酸位点最多, 具有强的氯物种移除能力, 但 C-C 键断裂能力较弱, 催化活性不高。通过对比其氯苯催化氧化活性和 HCl 的生成率可以看出, 在一定的酸量下, B 酸对氯苯催化燃烧性能的影响更加显著。

3 结论

本实验研究了 xV(10-x)W-Ti (x = 1、3、5、9 和 10) 催化剂的催化燃烧氯苯性能。结果表明, W 的加入, 增加了 10V-Ti 催化剂的比表面积和孔容, 提高了活性组分 V 的分散度, 提高了氯苯催化燃烧性能和脱氯行为。适量 W 的掺杂, 提高了催化剂表面吸附氧含量, 催化剂的氧化还原能力增强。通过 W 的掺杂, 也能调变催化剂表面酸性和酸量, 促进氯苯的解离和表面 Cl 物种的脱附。5V5W-Ti 催化剂具有最高的氯苯催化燃烧活性和 HCl 选择性。结合表征结果表明, 5V5W-Ti 其优良的催化性能, 源于高的总酸量以及适中的 L 酸和 B 酸量。高的总酸量 (特别是强酸量) 和 L 酸量, 有利于 C-C 键的断裂和氯苯的深度氧化; 高的 B 酸量, 能加速氯物种以 HCl 形式移除。

参考文献

- [1] DELAIGLE R, DEBECKER D P, BERTINCHAMPS F, GAIGNEAUX E M. Revisiting the behaviour of vanadia-based catalysts in the abatement of (chloro)-aromatic pollutants: Towards an integrated understanding [J]. *Top Catal*, 2009, **52**: 501–516.
- [2] 关丽萍. 工业源 VOCs 排放特征及控制思路分析 [J]. *现代化工*, 2018, **38**(10): 20–22.
(GUAN Li-ping. Emission characteristics and control ideas of VOCs from industrial source [J]. *Mod Chem Ind*, 2018, **38**(10): 20–22.)
- [3] BRINK R, KRZAN M, FEIJEN-JEURISSEN M, LOUW R, MULDER P. The role of the support and dispersion in the catalytic combustion of chlorobenzene on noble metal based catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, **24**(3): 255–264.
- [4] ARANZABAL A. The reaction pathway and kinetic mechanism of the catalytic oxidation of gaseous lean TCE on Pd/alumina catalysts [J]. *J Catal*, 2003, **214**(1): 130–135.
- [5] WANG J, WANG X, LIU X, ZHU T, GUO Y, QI H. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts: The effects of chlorine substituents [J]. *Catal Today*, 2015, **241**: 92–99.
- [6] GANNOUN C, DELAIGLE R, ELOY P, DEBECKER D P, GHORBEL A, GAIGNEAUX, E M. Sol-gel derived V₂O₅-TiO₂ mesoporous materials as catalysts for the total oxidation of chlorobenzene [J]. *Catal Commun*, 2011, **15**(1): 1–5.
- [7] LU S, ZHAO R, LEE C W, GULLETT B K, ZHAO Y X. Decomposition of trace chlorobenzene over V₂O₅-WO₃/TiO₂-based catalysts in simulated flue gas [J]. *Int J Environ Pollut*, 2017, **61**(3/4): 314.
- [8] 黄海风, 宁星杰, 蒋孝佳, 顾蕾, 卢哈锋. V-M/TiO₂ (M = Cu, Cr, Ce, Mn, Mo) 催化燃烧含氯有机废气 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(9):

2179–2185.

(HUANG Hai-feng, NING Xing-jie, JIANG Xiao-jia, GU Lei, LU Han-feng. Catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds over V-M/TiO₂(M = Cu, Cr, Ce, Mn, Mo) catalysts[J]. China Environ Sci, 2014, **34**(9): 2179–2185.)

- [9] ALBONETTI S, BLASIOLI S, BONELLI R, MENGOU J E, SCIRÈ S, TRIFIRÒ F. The role of acidity in the decomposition of 1, 2-dichlorobenzene over TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **341**(1-2): 18–25.
- [10] BERTINCHAMPS F, ATTIANESE A, MESTDAGH M M, GAIGNEAUX E M. Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene[J]. Catal Today, 2006, **112**(1/4): 165–168.
- [11] SINQUIN G, PETIT C, LIBS S, HINDERMANN J P, KIENNE MANN A. Catalytic destruction of chlorinated C₂ compounds on a LaMnO_{3+δ} perovskite catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **32**(1): 37–47.
- [12] TARALUNGA M, MIJOIN J, MAGNOUX P. Catalytic destruction of chlorinated POPs—Catalytic oxidation of chlorobenzene over PtHFAU catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **60**(3/4): 163–171.
- [13] CEN W, LIU Y, WU Z, LIU J, WANG H, WENG X. Cl species transformation on CeO₂(111) surface and its effects on CVOCs catalytic abatement: A first-principles investigation[J]. J Phys Chem C, 2014, **118**(13): 6758–6766.
- [14] CHIN S, PARK E, KIM M, BAE G N, JURNG J. Effect of the support material (TiO₂) synthesis conditions in chemical vapor condensation on the catalytic oxidation for 1, 2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂[J]. Powder Technol, 2012, **217**(2): 388–393.
- [15] WU M, UNG K C, DAI Q, WANG X. Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VO_x/TiO₂ catalysts[J]. Catal Commun, 2012, **18**: 72–75.
- [16] CAO S, WANG H, YU F, SHI M, CHEN S, WENG X, LIU Y, WU Z. Catalyst performance and mechanism of catalytic combustion of dichloromethane (CH₂Cl₂) over Ce doped TiO₂[J]. J Colloid Interf Sci, 2016, **463**: 233–241.
- [17] YAZAWA Y, YOSHIDA H, TAKAGI N, KOMAI S I, SATSUMA A, HATTORI T. Acid strength of support materials as a factor controlling oxidation state of palladium catalyst for propane combustion[J]. J Catal, 1999, **187**: 15–23.
- [18] YAZAWA Y, YOSHIDA H, TAKAGI N, KOMAI S I, SATSUMA A, HATTORI T. Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, **19**: 261–266.
- [19] ZHOU W, ZHANG Q, ZHOU Y, WEI Q, DU L, DING S, JIANG S, ZHANG Y. Effects of Ga- and P-modified USY-based NiMoS catalysts on ultra-deep hydrodesulfurization for FCC diesels[J]. Catal Today, 2018, **305**: 171–181.
- [20] JIANG Y, GAO X, ZHANG Y, WU W, SONG H, LUO Z, CEN K. Effects of PbCl₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over vanadia-based catalysts[J]. J Hazard Mater, 2014, **274**: 270–278.
- [21] LAI J K, WACHS I E. A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. ACS Catal, 2018, **8**: 6537–6551.
- [22] ODENBRAND, INGEMAR, C U. CaSO₄ deactivated V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst for a diesel power plant. Characterization and simulation of the kinetics of the SCR reactions[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, **234**: 365–377.
- [23] LI P, ZHAO X, JIA C J, SUN H, SUN L, CHENG X, LIU L, FAN W. ZnWO₄/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: The case of interface lattice and energy level match[J]. J Mater Chem A, 2013, **1**(10): 3421–3429.
- [24] XU H, CAO Y, XIE J, HU J, LI Y, JIA D. A construction of Ag-modified raspberry-like AgCl/Ag₂WO₄ with excellent visible-light photocatalytic property and stability[J]. Mater Res Bull, 2018, **102**: 342–352.
- [25] CAMPOSECO R, CASTILLO S, MUGICA V, MEJÍA-CENTENO I, MARÍN J. Role of V₂O₅-WO₃/H₂Ti₃O₇-nanotube-model catalysts in the enhancement of the catalytic activity for the SCR-NH₃ process[J]. Chem Eng J, 2014, **242**: 313–320.
- [26] XU X, LI L, HUANG J, JIN H, FANG X, LIU W, ZHANG N, WANG H, WANG X. Engineering Ni³⁺ cations in NiO lattice at the atomic level by Li⁺ doping: The Roles of Ni³⁺ and oxygen species for CO oxidation[J]. ACS Catal, 2018, **8**: 8033–8045.
- [27] LIMA T M, DE MACEDO V, SILVA D S A, CASTELBLANCO W N, PEREIRA C A, RONCOLATTO R E, GAWANDE M B, ZBOŘIL R, VARMA R S, URQUIETA-GONZÁLEZ E A. Molybdenum-promoted cobalt supported on SBA-15: Steam and sulfur dioxide stable catalyst for CO oxidation[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **277**: 119248.
- [28] ZHANG C, WANG C, ZHAN W, GUO Y, GUO Y, LU G, BAYLET A, GIROIR-FENDLER A. Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **129**: 509–516.
- [29] YANG Y, HUANG J, WANG S, DENG S, WANG B, YU G. Catalytic removal of gaseous unintentional POPs on manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **142–143**: 568–578.
- [30] YANG Y, ZHANG S, WANG S, ZHANG K, WANG H, HUANG J, DENG S, WANG B, WANG Y, YU G. Ball milling synthesized MnO_x as highly active catalyst for gaseous POPs removal: Significance of mechanochemically induced oxygen vacancies[J]. Environ Sci Technol, 2015, **49**: 4473–4480.
- [31] HUANG X, PENG Y, LIU X, LI K, DENG Y, LI J. The promotional effect of MoO₃ doped V₂O₅/TiO₂ for chlorobenzene oxidation[J]. Catal Commun, 2015, **69**: 161–164.
- [32] CHOI J S, YOUN H K, KWAK B H, WANG Q, YANG K S, CHUNG J S. Preparation and characterization of TiO₂-masked Fe₃O₄ nano particles for enhancing catalytic combustion of 1, 2-dichlorobenzene and incineration of polymer wastes[J]. Appl Catal B: Environ, 2009, **91**: 210–216.