

王晶晶,夏良辉,武雅妮,等.MFI 分子筛限域 Ru 催化剂的制备及其丙烷催化燃烧性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):58-65.

Wang J J, Xia L H, Wu Y N, et al. Synthesis of Ru confined in MFI zeolites catalyst and its study on the catalytic combustion performance of propane [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):58-65.

MFI 分子筛限域 Ru 催化剂的制备及其丙烷催化燃烧性能

王晶晶¹,夏良辉¹,武雅妮¹,刘昱洁¹,徐赫¹,刘起源¹,刘基丞¹,建艳飞^{1**},何焜^{1,2*} (1.西安交通大学能源与动力工程学院,动力工程多相流国家重点实验室,陕西 西安 710049; 2.挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室,北京 101408)

摘要: 采用原位合成法、浸渍法和沉积沉淀法制备 Ru 与 MFI 分子筛结合的 3 种催化剂,用于丙烷(C₃H₈)的催化氧化活性研究.结果显示,通过原位合成法将 Ru 限域在 MFI 分子筛孔道内时,Ru@MFI 催化剂展现出最佳的低温 C₃H₈ 氧化活性,在 270°C 时达到 90% 转化率,并表现出卓越的高温热稳定性和抗水性.通过 XRD、N₂ 吸脱附、HAADF-STEM 以及 CO-TPD 等表征技术发现,限域在 MFI 分子筛孔道内部的 Ru 具有最小的粒径和最高的分散度,增加了活性 Ru 位点的数量.拉曼和 H₂-TPR 表征结果表明,孔道内的 Ru 与 MFI 之间相互作用导致电荷重新分布,增强了还原性能.因此,Ru@MFI 催化剂呈现出最优的 C₃H₈ 氧化活性.此外,MFI 孔道的几何限制作用在高温焙烧过程中维持 Ru 的稳定性和分散度,有效避免了 Ru 的聚集,进一步确保了催化剂的高温热稳定性.

关键词: 分子筛限域贵金属; Ru@MFI; 丙烷催化氧化; 活性位点分散度; 高温热稳定性

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)01-0058-08

Synthesis of Ru confined in MFI zeolites catalyst and its study on the catalytic combustion performance of propane. WANG Jing-jing^{1*}, XIA Liang-hui¹, WU Ya-ni¹, LIU Yu-jie¹, XU He¹, LIU Qi-yuan¹, LIU Ji-chen¹, JIAN Yan-fei^{1**}, HE Chi^{1,2*} (1.State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2.National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, Beijing 101408, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 58~65

Abstract: Three Ru-based catalysts were synthesized using in-situ synthesis, impregnation, and deposition-precipitation methods in combination with MFI zeolites to investigate their catalytic oxidation activity toward propane (C₃H₈). The catalyst synthesized via the in-situ method, denoted as Ru@MFI, exhibited the highest low-temperature oxidation activity, achieving a 90% conversion rate at 270°C, along with remarkable thermal stability at high temperatures and hydrophobicity. Characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), and temperature-programmed desorption of CO (CO-TPD), revealed that Ru confined within the MFI zeolite channels possessed the smallest particle size and highest dispersion, thereby increasing the number of active Ru sites. Further characterization using Raman spectroscopy and hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) indicated that interactions between Ru and the MFI framework led to a redistribution of charge around Ru or oxygen, enhancing the reduction capabilities. Consequently, the Ru@MFI catalyst demonstrated superior propane oxidation activity. Additionally, the geometric confinement within the MFI channels maintained the stability and dispersion of Ru species during high-temperature calcination, effectively preventing Ru aggregation and further ensuring the catalyst's high-temperature thermal stability.

Key words: MFI confined noble metals; Ru@MFI; propane catalytic oxidation; dispersion of active sites; high-temperature thermal stability

丙烷(C₃H₈)作为一种典型的低碳挥发性有机物(VOCs),在大气中具有较长的存留时间和较高的环境浓度,是地表臭氧和对流层光化学污染的重要前体^[1-4].这些特性使 C₃H₈ 在全球气候变化、空气质量甚至公共健康方面产生了显著的影响^[5].C₃H₈ 的环境浓度不仅受到自然源如陆地和海洋的渗漏、地热和火山活动等的影响,同时也受到人为活动如交通

运输、工业生产和能源消耗的影响^[2,6].根据历史数据,尽管 20 世纪末全球对化石燃料的依赖减少导致 C₃H₈ 浓度有所下降,但自 2010 年以来,全球石油和天

收稿日期: 2024-06-07

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4101500);国家自然科学基金资助项目(22276145,21922606)

* 责任作者,教授,chi_he@xjtu.edu.cn; ** 助理教授, jyf0676@xjtu.edu.cn

然气产业的扩张已使这一趋势逆转, C_3H_8 排放再次上升^[6]. 然而, C_3H_8 分子中的强 C-H 键赋予其较高的热稳定性和化学稳定性, 使得其比长链的碳氢化合物更难以降解, 因此是 VOCs 研究的重点和难点. 催化燃烧法由于其低能耗且无二次污染物的特点, 已成为当前末端处理 C_3H_8 的主流技术^[3,7]. 鉴于此, 开发高效且低能耗的 C_3H_8 催化氧化技术是大气污染控制领域面临的关键挑战和研究焦点.

贵金属基催化剂由于其在 VOCs 氧化反应中表现出的卓越催化性能而受到广泛关注^[8]. 然而, 传统的非均相催化剂通常采用将贵金属负载在载体表面的方法, 这些贵金属在高温反应条件下容易通过奥斯特瓦尔德成熟过程聚集, 从而影响催化剂的活性和长期稳定性^[9]. 为克服这一限制, 采用分子筛封装贵金属 (metal@zeolite) 可以有效防止贵金属烧结和浸出, 显著提高氧化反应的活性和稳定性^[10]. Silicalite-1 是一种纯硅质 MFI 型微孔分子筛, 因其在吸收轻烷烃方面的卓越能力而被广泛应用^[11]. 值得注意的是, 尽管利用配体-金属前驱体的稳定策略成功地在 MFI 分子筛中封装了小粒径的 Pt、Pd 和 Rh 物种, 但这些贵金属基催化剂在商业应用中常面临因贵金属丰度低和成本高的挑战^[10,12-14]. 因此, 探索具有高活性和稳定性的低成本替代品, 仍是实现 C_3H_8 高效氧化的关键挑战.

Ru, 作为 Pt/Pd/Rh 的低成本替代品, 因其在低碳烷烃氧化中展现出显著活性而引起广泛关注, 其成本仅为 Pt 的 1/3^[15]. 然而, 尽管 Ru 在低温下具有优越的 C_3H_8 燃烧性能, 但在高温下极易发生氧化失活^[16-17]. 因此, 本文采用金属-配体保护的原位封装法将 Ru 限域在 MFI 分子筛中的催化剂, 并通过与不同浸渍法制备的负载型催化剂进行比较, 结合 X 射线衍射 (XRD), 氮气 (N_2) 吸脱附分析, 透射电子显微镜 (TEM), 一氧化碳程序升温解吸 (CO-TPD), 拉曼和氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 等多种物理化学表征, 系统地探讨了 MFI 封装与负载 Ru 催化剂在 C_3H_8 氧化反应中的性能差异. 通过这些研究, 旨在揭示分子筛封装技术在提高催化剂性能方面的潜在优势, 也对解决丙烷等低碳烷烃污染问题提供了新的思路和方法, 并为未来的催化剂设计提供了有价值的指导.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

采用配体保护的原位水热合成法制备 Ru@MFI 催化剂. 具体步骤如下: 将 24.36g TPAOH (40wt.%) 与 60.13mL 去离子水混合, 然后将 24.72g TEOS 加入上述溶液中, 所得溶液于室温下搅拌 6h 至原料呈透明状. 然后加入 4.313×10^{-4} mol $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液和 0.9mL 乙二胺, 搅拌 3h 后将该溶液转移到聚四氟乙烯 (PTFE) 材质的高压反应釜 (方氟隆, 200mL), 密封后置于 170℃ 烘箱中晶化 96h. 反应结束后迅速冷却降温, 用蒸馏水和丙酮过滤洗涤至 pH=7, 所得固体置于 80℃ 的烘箱中干燥过夜. 然后于 560℃ (2℃/min 的升温速率) 马弗炉中煅烧 8h, 得到 Ru@MFI 催化剂.

采用浸渍法制备 Ru/MFI-IM 催化剂. 首先, 将 2.5g Ru/MFI 加入 25mL 的 H_2O 中, 然后加入 1.48×10^{-4} mol $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液. 上述溶液搅拌 3h 后进行与 Ru@MFI 相同的干燥和煅烧过程, 得到 Ru/MFI-IM 催化剂.

采用沉积沉淀法制备 Ru/MFI-DP 催化剂. 首先, 将 2.5g Ru/MFI 加入 25mL 的 H_2O 中, 然后缓慢加入 1mol/L NaOH 使溶液的 pH 值调整为 9, 再加入 1.48×10^{-4} mol $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液. 上述溶液搅拌 3h 后进行与 Ru@MFI 相同的干燥和煅烧过程, 得到 Ru/MFI-DP 催化剂.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射谱图 (XRD) 采用德国 Bruker D8Advance 衍射仪进行测试. 测试条件: Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 $2\theta = 6^\circ \sim 80^\circ$. Ru 含量组成采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES, Agilent, USA) 测定. 采用气体吸附分析仪 (Builder SSA-6000) 测定氮气吸附和解吸等温线. 利用配备超高亮度场发射电子枪和洛伦兹透镜的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (Talos-F200X), 在 200kV 加速电压下, 观察 Ru 物种在的色散和相应的元素映射. 采用英国 Renishaw 拉曼光谱仪对催化剂的分子结构进行分析, 激光波长为 532nm.

采用配备热导率检测器 (TCD) 的化学吸附仪 (PCA-1200, 北京比奥德) 进行 CO-TPD, H_2 -TPR 测试, 以表征 Ru 的分散度和氧化还原性. CO-TPD 的具

体测试步骤如下:首先,将 50mg 样品置于 U 型石英管中,通入 5% H_2/Ar 混合气,升温至 400℃ 还原 2h 后用高纯 N_2 气吹扫 30min. 然后降至室温并切换成 5% CO/N_2 混合气吸附 1h 随后在 N_2 气氛中以 10℃/min 的升温速率从室温升温至 500℃ 进行程序升温脱附,同时利用 TCD 记录信号变化,得到 $CO-TPD$ 谱图. H_2-TPR 的具体测试步骤如下:首先,将 50mg 样品置于 U 型石英管中,在 Ar 气氛中以 10℃/min 的升温速率升温至 300℃,保持 1h 以除去水分和杂质气体后降至室温,随后在 10% H_2/Ar 气氛中从室温升温至 800℃,同时利用 TCD 记录信号变化,得到 H_2-TPR 谱图.

1.3 活性测试

C_3H_8 氧化活性和 CO_2 收率通过连续流的石英床反应器(内径 10mm)评价,具体步骤如下:将 0.30g 样品(40~60 目)装入管式反应器,通入流速为 100mL/min 的混合气(0.1% C_3H_8/N_2 和 21% O_2/N_2),气体重量空速(WHSV)为 20000mL/(g·h).待稳定后,

以 2℃/min 的升温速率,在 100~600℃ 的温度范围内,每个温度点下稳定 30min. 使用配备有氢火焰电离检测器(FID)和 TCD 的双通道在线气相色谱(GC-9890E, 中国灵华)来监测出口处的 C_3H_8 和 CO_2 的浓度. 为保证数据的可靠性,所报告的结果为五次分析的平均值,其中 C_3H_8 浓度的精确度可达 0.2%; CO_2 产率的精确度可达 1%. C_3H_8 转化率和 CO_2 产率的计算公式为:

$$X_{C_3H_8}(\%) = \frac{[C_3H_8]_{inlet} - [C_3H_8]_{outlet}}{[C_3H_8]_{inlet}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]_{outlet}}{3[CO_2]_{inlet}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $[C_3H_8]_{inlet}$ 和 $[C_3H_8]_{outlet}$ 分别为反应器进口和出口处的 C_3H_8 浓度; $[CO_2]_{inlet}$ 和 $[CO_2]_{outlet}$ 分别为反应器进口处和出口处的 CO_2 浓度.

2 结果与讨论

2.1 C_3H_8 氧化性能分析

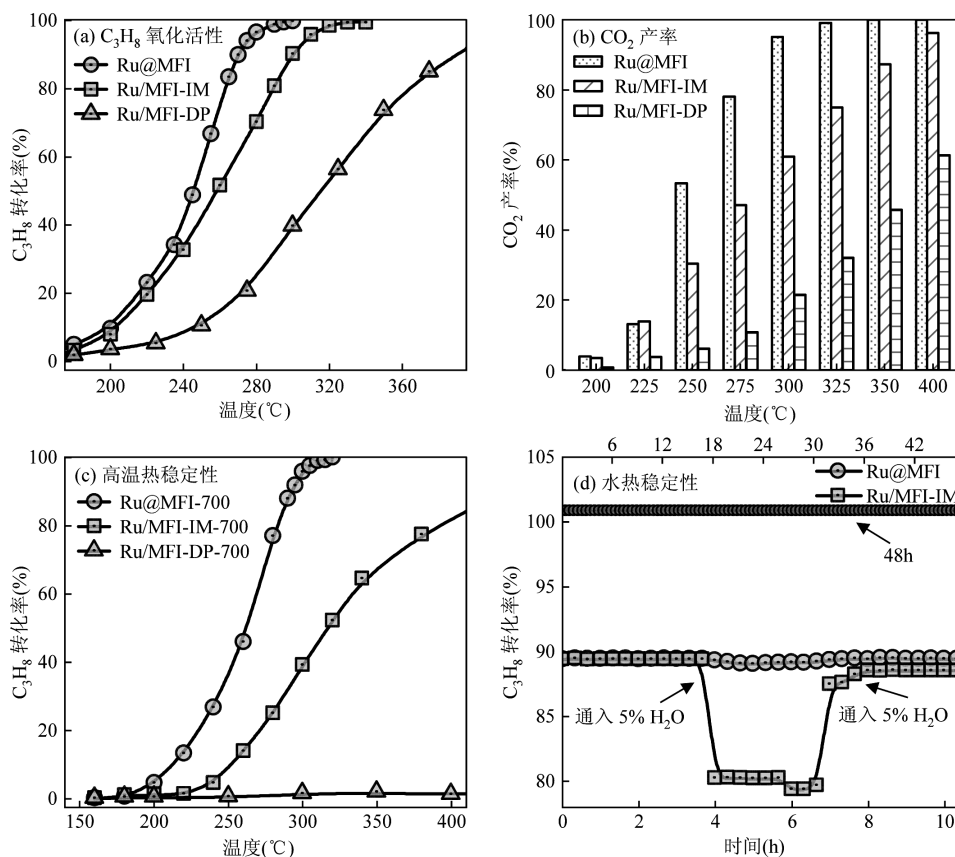


图 1 催化剂的性能测试

Fig.1 Performance test of catalysts

如图 1(a)和表 1 展示了新鲜催化剂在 C_3H_8 氧化

反应中的性能. T_{50} , T_{90} 和 T_{100} 分别表示 C_3H_8 转化率

达到 50%,90%和 100%时的反应温度.研究表明,将 Ru 限域在 MFI 分子筛中的催化剂比直接负载在 MFI 表面的催化剂,表现出更优异的 C_3H_8 氧化活性.具体而言,Ru@MFI 催化剂的 T_{50} 比 Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 分别降低了 13 和 71°C.随着温度的增加,3 类催化剂 C_3H_8 转化率的差异更加显著: Ru@MFI 催化剂在 270°C 时达到 T_{90} ,远优于 Ru/MFI-IM(300°C)和 Ru/MFI-DP (390°C)催化剂; Ru@MFI 催化剂在 300°C 时达到 T_{100} ,较 Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 催化剂分别高出 40°C 和 200°C.此外,如图 1(b)所示, CO_2 产率的变化趋势与 C_3H_8 转化率一致,即 Ru@MFI>Ru/MFI-IM> Ru/MFI-DP.

表 1 新鲜催化剂与高温焙烧后催化剂的 C_3H_8 氧化的 T_{50},T_{90} 及 T_{100}

Table 1 $T_{50}, T_{90},$ and T_{100} for C_3H_8 oxidation over fresh and high-temperature calcined catalysts

催化剂	新鲜			700°C 高温		
	T_{50}	T_{90}	T_{100}	T_{50}	T_{90}	T_{100}
Ru@MFI	245	270	300	262	293	320
Ru/MFI-IM	258	300	340	316	445	590
Ru/MFI-DP	316	390	500	>500	-	-

稳定性和耐久性评估催化剂在实际应用中性能的关键标准^[18-20].因此,本文探讨了催化剂的高温热稳定性和抗水性,结果如图 1(c)和 1(d)所示.考虑到工业应用的实际需求和分子筛的再生能力,本文将 3 种催化剂在 700°C 于空气气氛中处理了 6h,以评估其高温热稳定性,处理后的催化剂分别命名为 Ru@MFI-700,Ru/MFI-IM-700 和 Ru/MFI-DP-700.图 1c 的研究结果表明,与新鲜催化剂相比,3 种催化剂在 700°C 高温处理后, C_3H_8 转化率的 T_{50},T_{90} 和 T_{100} 温度均有所增加.具体来说,Ru@MFI-700 的 T_{50},T_{90} 和 T_{100} 温度分别略微增加了 17°C,23°C 和 20°C;相比之下,Ru/MFI-IM-700 的对应温度则分别显著增加了 58°C,145°C 和 250°C;而 Ru/MFI-DP-700 催化剂在同等条件下几乎完全失活.此外,在 T_{89} 下稳定 3h 后,向 Ru@MFI 和 Ru/MFI-IM 催化剂中引入 5% 的水蒸气(H_2O)时,Ru/MFI-IM 催化剂的 C_3H_8 转化率从 89%下降到 80%,且在切断 H_2O 后,转化率未能恢复到初始值.相反,无论 H_2O 通入或者切断,Ru@MFI 催化剂的 C_3H_8 转换率几乎未变.此外,我们在 T_{100} 下对 Ru@MFI 催化剂进行了 48h 的长时

间稳定性测试, C_3H_8 转换率也未发生改变.以上结果表明 Ru@MFI 催化剂展现出卓越的高温热稳定性和水热稳定性.

2.2 催化剂的物化表征

2.2.1 XRD

所有催化剂的 X 射线衍射(XRD)谱图(图 2)在 $2\theta=7.93^\circ,8.82^\circ$ 和 23.07° 处显示出 MFI (JCPDS no.1)的典型衍射峰^[11,21].结果表明无论是原位封装还是负载 Ru 物种,载体 MFI 分子筛的晶体结构均保持完整并未受到破坏.此外,由于 Ru 的负载量较低,在所有催化剂的 XRD 衍射谱图中均未检测到金属 Ru(JCPDS#89-4903)或 RuO_2 (JCPD#70-2662)的衍射峰.

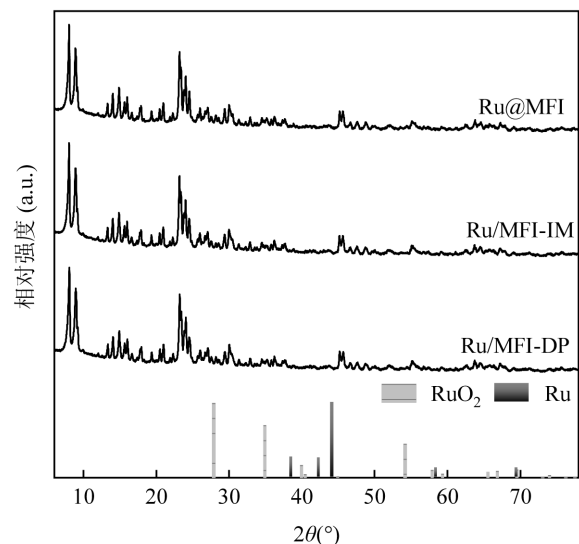


图 2 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of catalysts

2.2.2 N_2 吸脱附

如图 3 所示,3 种催化剂在低相对压力下均表现出氮气吸附量的迅速增加,并随后逐渐趋于饱和.在接近 $P/P_0=1$ 时,吸附量略有增加,这表明存在少量较大的孔隙或微量介孔.然而,总体而言,3 种催化剂的吸附特性仍主要由微孔结构主导,符合典型 I 型等温线的特征^[22].表 1 展示了 3 种催化剂的具体结构性质.Ru@MFI 催化剂具有最高的比表面积 $399.32m^2/g$,而 Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 的比表面积相对较低,分别为 $340.05m^2/g$ 和 $329.74m^2/g$.这一对比表明,Ru 的封装并不会降低催化剂的总体可用表面积,而 Ru 的负载会导致可访问表面积的减少.以往的研究表明广泛的访问表面通常有利于催化反应中的物质吸附和反应过程^[23-24].总孔容在 3

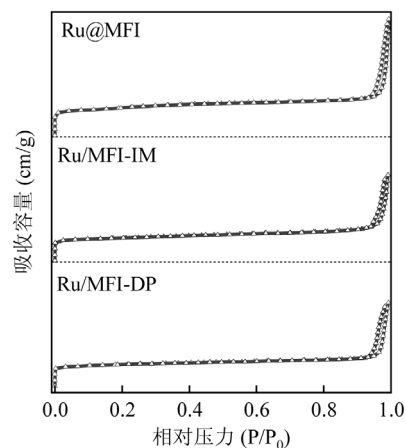
种样品中相对接近,但主要差异体现在微孔体积上:Ru@MFI 显示出较高的微孔体积($0.662\text{cm}^3/\text{g}$), Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 的微孔体积较低,分别为 $0.495\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.484\text{cm}^3/\text{g}$.这种差异可能源于 Ru 的不同分布方式:原位封装 Ru 可以实现更均匀的分布,而直接负载 Ru 则可能导致部分孔隙被占据.这种非均匀分布在小分子催化反应中可能限制了催化剂的效率.

表 2 催化剂的结构性质

Table 2 Structural properties of catalysts

催化剂	比表面积 (m^2/g) ^a	微孔面积 (m^2/g) ^b	总孔容 (cm^3/g) ^b	微孔孔容 (cm^3/g) ^b	Ru 含量 (wt%) ^c
Ru@MFI	399.32	157.08	0.662	0.182	0.60
Ru/MFI-IM	340.05	183.33	0.495	0.157	0.59
Ru/MFI-DP	329.74	177.36	0.484	0.152	0.60

注: a为基于吸附等温线的线性部分,BET方程计算的总表面积;b采用 t-plot法计算微孔面积,总孔容和微孔孔容;c ICP测定的Ru浓度;

图 3 催化剂的 N_2 吸脱附曲线Fig.3 N_2 adsorption and desorption curve of catalysts

2.3 TEM

通过透射电子显微镜(TEM)技术,对 3 种催化剂进行了详细的微观形貌和 Ru 分布以及其粒径对催化性能影响的分析.

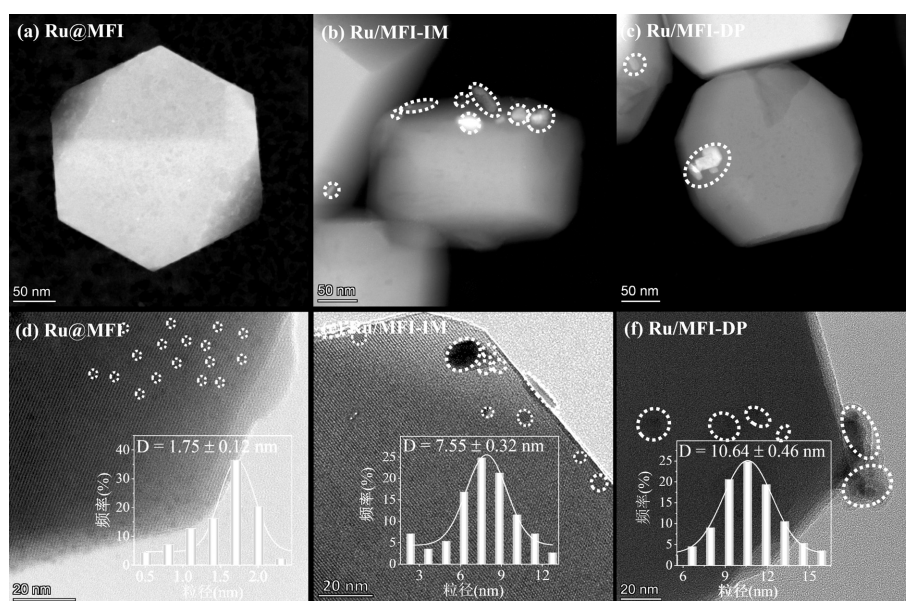


图 4 (a-c)高角环形暗场扫描透射(HAADF-STEM)图像和(d-f)高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像

Fig.4 (a-c) High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images and (d-f) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images

如图 4(a)~(c)所示,3 种催化剂都展示出六边形结构的形貌,这表明无论是负载还是封装,MFI 分子筛都保持了相对良好的晶体完整性和结构均一性.此外,Ru@MFI 催化剂的表面相对干净,表明大部分 Ru 已成功封装于 MFI 分子筛的内部.相比之下,Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 催化剂表面则明显显示出不同程度的 Ru 聚集.值得注意的是,如图 4(d)~(f),

Ru@MFI 催化剂中的 Ru 粒径较小,约 1.75nm ,并且粒径分布较窄,表明 Ru 在 MFI 分子筛内部呈高度分散的状态.而 Ru/MFI-IM 催化剂中的 Ru 物种平均粒径增至 7.55nm ,显示出更大的尺寸和更宽的分布,Ru/MFI-DP 催化剂则展现出最大的 Ru 物种平均粒径约 10.64nm ,进一步揭示了在这类催化剂中 Ru 物种的生长和聚集现象更为明显.先前的研究已经证

明,较小的粒径有助于提高会提高催化剂与反应物之间的相互作用,使得催化过程中的氢转移和氧化还原反应更为迅速和高效^[25-26].

小粒径的金属有助于增加活性位点数量和提高表面活性,从而显著提升催化剂的效率^[27-28].因此,Ru@MFI 催化剂中,小粒径的 Ru 物种是具有高 C₃H₈ 氧化活性的原因之一.此外,由于分子筛孔道的几何限制,位于分子筛内部的 Ru 物种在高温焙烧过程中能够维持稳定的粒径,避免了 Ru 聚集现象.因此,Ru@MFI 催化剂在 C₃H₈ 氧化中表现出了优异的高温热稳定性.

2.4 CO-TPD

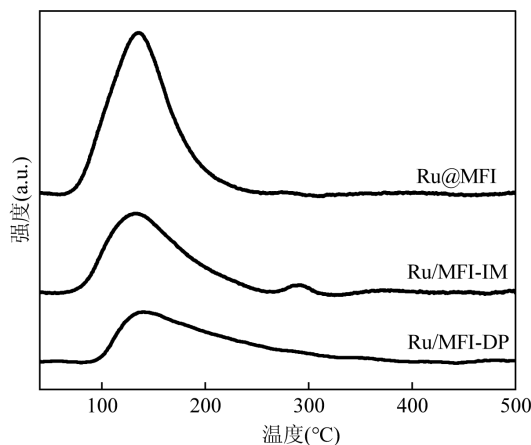


图5 催化剂的CO脱附曲线
Fig.5 CO desorption curve of catalysts

CO-TPD(一氧化碳程序升温解吸)分析进一步评估了3种催化剂中Ru的分散度.如图5所示,Ru@MFI 催化剂的CO-TPD 曲线显示出一个集中且尖锐的峰,位于约200°C,表明该催化剂的Ru位点均一且粒子尺寸小.相比之下,Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 的CO-TPD 曲线呈现更平坦且宽散的峰,位于略低的温度(约175°C),表明Ru粒子较大,分布不均或者聚集,从而导致活性位点的不同程度暴露.3种催化剂中Ru粒径的结果进一步印证了TEM 电镜的结果.进一步的定量分析结果表明,Ru@MFI 催化剂中Ru的分散度为34.16%,显著高于Ru/MFI-IM 的20.78%和Ru/MFI-DP 的14.44%,这表明原位封装的Ru具有更高分散度.高分散度意味着更多的Ru原子暴露,使得更多的C₃H₈和O₂分子能够在催化剂表面得到有效吸附和激活,从而提高Ru@MFI 催化剂在C₃H₈氧化反应中的活性.此外,

高分散度催化剂在高温氧化条件下表现出更好的表面金属原子稳定性,不易发生团聚或烧结现象,因此,Ru@MFI 催化剂表现出卓越的高温热稳定性.

2.5 拉曼

进一步通过拉曼光谱图研究催化剂的结构如图6所示,在288~472cm⁻¹和787~833cm⁻¹的波数范围内,3种催化剂均显示出MFI分子筛中5元、6元和10元环的典型Si-O-Si弯曲振动或伸缩振动^[29-30].相比其他2种负载型催化剂,Ru@MFI 催化剂的Si-O-Si 振动峰强度最弱.这表明较多的Ru物种被封装在MFI分子筛的孔道内部,增强了Ru与MFI之间的相互作用,从而影响了分子筛骨架上Si和O原子的电荷分布^[31-32].这种电子重新分配可能改变了拉曼活性区域的振动模式,进而影响了MFI分子筛的整体振动强度.此外,在513~520cm⁻¹和631~640cm⁻¹波数范围内,观察到Ru-O键的E_g模式弯曲振动和A_{1g}模式对称伸缩振动^[33-34].值得注意的是,相比其他两种负载型催化剂,Ru@MFI 催化剂的Ru-O键呈现显著的红移.这表明Ru与MFI之间相互作用可能改变Ru或O周围电荷的重新分布.

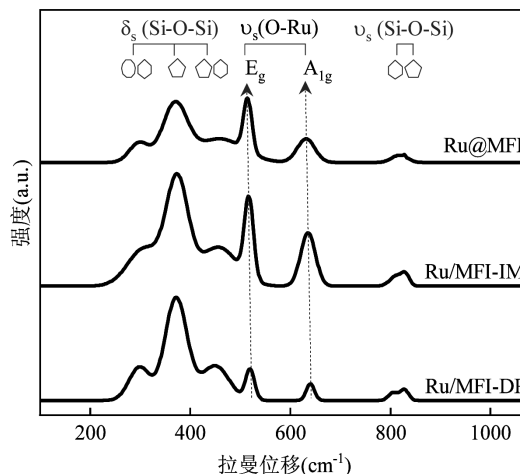


图6 催化剂的拉曼光谱
Fig.6 Raman spectra of catalysts

2.6 H₂-TPR

为研究催化剂的氧化还原性,对3种不同催化剂进行了H₂-TPR(氢气程序升温还原)分析.一般认为,MFI分子筛不易被H₂还原且无明显还原峰,因此,图中的H₂还原峰可以归属于Ru物种的还原.如图7所示,Ru@MFI 显示出最低的还原峰位于139°C,Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 的还原峰分别出现在更

高温 163°C 和 194°C, 这表明 Ru@MFI 催化剂中的 Ru 氧化物具有最好的还原性。较低的还原温度通常指示出催化剂具备更优越的氧化还原特性, 这一特征与电子在催化反应中的传递能力紧密相关。在 VOCs 氧化过程中, 催化剂需要从 VOCs 分子接受氢原子, 并在反应过程中将这些氢原子转移至其他分子或气体^[35]。这一系列反应涉及到氧化还原过程, 催化剂的活性位点必须能在氧化态与还原态之间有效转换^[36]。因此, 出色的氧化还原性能可以使 Ru@MFI 催化剂更有效地参与 C₃H₈ 活化反应。

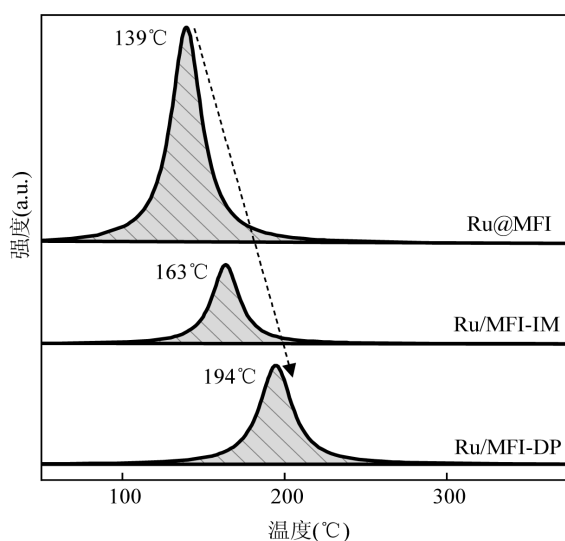


图7 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig.7 H₂-TPR spectra of catalysts

3 结论

3.1 Ru 物种在分子筛中的位置可显著影响催化剂的 C₃H₈ 氧化活性。限域型催化剂 Ru@MFI 表现出最优异的低温 C₃H₈ 氧化活性, 其 T₉₀ 由负载型 Ru/MFI-IM 和 Ru/MFI-DP 催化剂的 300°C 和 390°C 降至 270°C。Ru@MFI 催化剂同时表现出最卓越的高温热稳定性, 与新鲜催化剂相比, 700°C 焙烧后的 Ru@MFI-700 催化剂的 T₉₀ 仅上升了 23°C, 而 Ru/MFI-700 催化剂显著上升了 145°C。

3.2 Ru 物种的粒径大小和分散度可显著影响催化剂的 C₃H₈ 氧化活性。限域型催化剂 Ru@MFI 中的 Ru 仅有 1.75nm, 分散度为 34.16%, 远优于负载型催化剂中的 Ru 粒径和分散度。Ru@MFI 催化剂中小粒径和高分散的 Ru 物种是其具有优良低温高活性和

高温热稳定性的重要原因。

3.3 限域型催化剂 Ru@MFI 中 Ru 与 MFI 分子筛的相互作用可调节 Ru 周围电荷的重新分布, 使得其 Ru 氧化物具有最好的还原性, 从而使 Ru@MFI 催化剂更有效地参与 C₃H₈ 氧化反应。

参考文献:

- [1] 李凌波, 宫超, 程梦婷, 等. 红外掩日遥感监测炼油厂非甲烷烷烃排放通量 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(7):3046-3057.
Li L B, Gong C, Cheng M T, et al. Measurement of emission fluxes of total non-methane alkanes from refineries using solar occultation flux remote sensing technique [J]. China Environmental Science, 2022, 42(7):3046-3057.
- [2] Pozzer A, Pollmann J, Taraborrelli D, et al. Observed and simulated global distribution and budget of atmospheric C₂-C₅ alkanes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(9):4403-4422.
- [3] 张烁, 吴卫红, 杨洋, 等. 老化对钴钼基催化剂催化氧化丙烷的影响 [J]. 中国环境科学, 2021, 41(2):614-621.
Zhang S, Wu W H, Yang Y, et al. Effect of aging on propane catalytic oxidation over Co-Ce catalyst [J]. China Environmental Science, 2021, 41(2):614-621.
- [4] He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7):4471-4568.
- [5] Hodnebrog Ø, Dalsøren S B, Myhre G. Lifetimes, direct and indirect radiative forcing, and global warming potentials of ethane (C₂H₆), propane (C₃H₈), and butane (C₄H₁₀) [J]. Atmospheric Science Letters, 2018, 19(2):e804.
- [6] Helmig D, Rossabi S, Hueber J, et al. Reversal of global atmospheric ethane and propane trends largely due to US oil and natural gas production [J]. Nature Geoscience, 2016, 9(7):490-495.
- [7] 唐铨, 郭杨龙, 詹望成, 等. 用于丙烷催化燃烧的 Pd_xPt_y-ZSM-5/Cordierite 整体式催化剂 [J]. 化工学报, 2019, 70(3):944-950.
Tang Q, Guo Y L, Zhan W C, et al. Catalytic combustion of propane over PdxPty-ZSM-5/Cordierite monolithic catalyst [J]. CIESC Journal, 2019, 70(3):944-950.
- [8] Xia L, Jian Y, Liu Q, et al. Boosted light alkane deep oxidation via metal bond length modulation-Induced C-C Bond Preferential Activation [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(7):3472-3482.
- [9] Wang L, Wang L, Meng X, et al. New Strategies for the Preparation of Sinter-Resistant Metal-Nanoparticle-Based Catalysts [J]. Advanced Materials, 2019, 31(50):1901905.
- [10] 彭洪根, 谢小强, 贺天瑶, 等. 分子筛封装型催化材料净化 VOCs 研究进展 [J]. 南昌大学学报(工科版), 2023, 45(3):205-215.
Peng H G, Xie X Q, He T Y, et al. Advances in molecular sieve encapsulated catalytic materials for the purification of VOCs [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2023, 45(3):205-215.
- [11] 付晓玥, 冯静, 周越, 等. silicalite-1 分子筛载体在丙烷脱氢中的应用 [J]. 石油化工, 2023, 52(8):1047-1053.

- Fu X Y, Feng J, Zhou Y, et al. Application of silicalite-1zeolite support in propane dehydrogenation [J]. *Petrochemical Technology*, 2023, 52(8):1047-1053.
- [12] 高明洋, 龚忠苗, 翁雪霏, 等. MFI 分子筛限域空间内 Pd 催化剂上甲烷燃烧(英文) [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(10):1689-1699. Gao M Y, Gong Z M, Weng X F, et al. Methane combustion over palladium catalyst within the confined space of MFI zeolite [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(10):1689-1699.
- [13] 许晓安, 唐学, 邓相洋, 等. 一步水热法制备封装限域 Pt@H-ZSM-5 及其催化丙烷脱氢 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1):254-262. Xu X A, Tang X, Deng X Y, et al. One-step hydrothermal preparation of encapsulated Pt@H-ZSM-5 and its performance for propylene [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(01):254-262.
- [14] Sun Q, Wang N, Zhang T, et al. Zeolite-encaged single-atom Rhodium catalysts: highly-efficient hydrogen generation and shape-selective tandem hydrogenation of nitroarenes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(51):18570-18576.
- [15] Hu Z, Wang Z, Guo Y, et al. Total oxidation of propane over a Ru/CeO₂ catalyst at low temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16):9531-9541.
- [16] Okal J, Zawadzki M. Influence of catalyst pretreatments on propane oxidation over Ru/ γ -Al₂O₃ [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 132(1/2): 225-34.
- [17] Wu J Y, Chen B, Yan J R, et al. Ultra-active Ru supported on CeO₂ nanosheets for catalytic combustion of propane: experimental insights into interfacial active sites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438:135501.
- [18] 金晓东, 曾利辉, 苏雅文, 等. 催化燃烧催化剂的水热稳定性研究进展 [J]. *现代化工*, 2023, 43(S2):48-52. Jin X D, Zeng L H, Su Y W, et al. Research progress on hydrothermal stability of catalysts for catalytic combustion [J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(S2):48-52.
- [19] 曹敏, 毛玉娇, 王倩倩, 等. 金属催化剂烧结机制及抗烧结策略 [J]. *化工进展*, 2023, 42(2):744-755. Cao M, Mao Y J, Wang Q Q, et al. Sintering mechanism and sintering-resistant strategies for metal-based catalyst [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(2):744-755.
- [20] 李恒宇, 李继威, 熊海峰. 金属纳米催化剂的高温烧结及其抑制机理 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2020, 59(5):702-712. Li H Y, Li J W, Xiong H F. Sintering and its inhibition mechanism of metal nanocatalysts under high temperature [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2020, 59(5):702-712.
- [21] 乔彤, 刘长红, 柳志刚, 等. 载体平衡离子对 MnOx/ZSM-5 催化 NH₃-SCR 性能影响 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(7):3176-3183. Qiao T, Liu C H, Liu Z G, et al. The effect of equilibrium ion on the NH₃-SCR performance of MnOx/ZSM-5 catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 41(7):3176-3183.
- [22] 冀钟, 赵彦玲, 陈雨濛, 等. ZSM-5 分子筛对典型涂装 VOCs 的吸附性能及机理研究 [J]. *化工学报*, 2024, 75(6):2332-2343. Ji Z, Zhao Y L, Chen Y M, et al. Adsorption performance and mechanism of ZSM-5 molecular sieves on typical coating VOCs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 75(6):2332-2343.
- [23] Winter L R, Ashford B, Hong J, et al. Identifying surface reaction intermediates in plasma catalytic ammonia synthesis [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24):14763-74.
- [24] Motagamwala A H, Dumesic J A. Microkinetic modeling: A tool for rational catalyst design [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(2):1049-1076.
- [25] Yang H, Li G, Jiang G, et al. Heterogeneous selective oxidation over supported metal catalysts: from nanoparticles to single atoms [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325:122384.
- [26] Garcia G, Arriola E, Chen WH, et al. A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability [J]. *Energy*, 2021, 217:119384.
- [27] Huang J, Jiang Y, An T, et al. Increasing the active sites and intrinsic activity of transition metal chalcogenide electrocatalysts for enhanced water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 25465-25498.
- [28] Mohd Adli N, Shan W, Hwang S, et al. Engineering atomically dispersed FeN₄ active sites for CO₂ electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2):1022-1032.
- [29] Liu H, Kaya H, Lin Y T, et al. Vibrational spectroscopy analysis of silica and silicate glass networks [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(4):2355-2384.
- [30] Liu H, Hahn S H, Ren M, et al. Searching for correlations between vibrational spectral features and structural parameters of silicate glass network [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(6): 3575-3589.
- [31] Dubray F, Dib E, Medeiros-Costa I, et al. The challenge of silanol species characterization in zeolites [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(6):1125-1133.
- [32] Luo S, Wang T, Qi L, et al. Titrating controlled defects into Si-LTA zeolite crystals using multiple organic structure-directing agents [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(4):1789-1799.
- [33] Safari M, Haghtalab A, Roghabadi F A. Tuning the strong metal support interaction of the Fischer-Tropsch synthesis silica-coated cobalt-based nano-catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 65:348-361.
- [34] Dani S, Arya A, Sharma H, et al. Structural and electronic properties of double perovskite ruthenates; A₂GdRuO₆ (where A = Ba, Sr) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 913:165177.
- [35] 王晓亮. 双金属催化剂还原性能研究 [J]. *工业催化*, 2023, 31(9): 56-59. Wang X L. Investigation on reduction performance of bimetallic catalyst [J]. *Industrial Catalysis*, 2023, 31(9):56-59.
- [36] Chu P, Wang S, Zhang Y, et al. Component regulation in novel La-Co-O-C composite catalyst for boosted redox reactions and enhanced thermal stability in methane combustion [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126:459-469.

致谢: 本论文的实验数据由西安交通大学能源部与动力工程学院环境材料与污染防治技术中心、西安交通大学分析测试共享中心协助完成, 在此表示感谢。

作者简介: 王晶晶(1993-), 女, 甘肃定西人, 西安交通大学博士研究生, 主要从事挥发性有机污染物降解和分子筛封装贵金属研究. ijwang@stu.xjtu.edu.cn.