

过渡金属低温催化挥发性有机物(VOCs)性能研究进展

李一林, 汪黎东, 刘 鹏

华北电力大学, 河北 保定
Email: 1257478501@qq.com

收稿日期: 2021年3月25日; 录用日期: 2021年4月29日; 发布日期: 2021年5月7日

摘 要

近年来, 国际社会对挥发性有机物(VOCs)的排放标准越来越严格, 其处理方法是空气污染控制领域的关键问题。在众多挥发性有机物处理技术中, 低温催化氧化挥发性有机物以其高效率和经济适用性而被广泛认可。该技术的突破点在于低燃点、高活性、稳定性和低成本的催化剂的研发。本文介绍了三种性能优异的过渡金属催化剂, 凭借其较低的成本和出色的稳定性为过渡金属氧化物催化氧化反应的低温催化设计提供新思路, 并为挥发性有机物催化氧化技术的工业应用提供理论借鉴。

关键词

过渡金属催化剂, 挥发性有机物, 低温催化氧化, 高热稳定性

Research Progress on the Performance of Transition Metal Catalyzed Volatile Organic Compounds (VOCs) at Low Temperature

Yilin Li, Lidong Wang, Peng Liu

North China Electric Power University, Baoding Hebei
Email: 1257478501@qq.com

Received: Mar. 25th, 2021; accepted: Apr. 29th, 2021; published: May 7th, 2021

Abstract

In recent years, the international community's emission standards for VOCs have become more

and more stringent, and their treatment methods are a key issue in the field of air pollution control. Among many volatile organic compounds treatment technologies, low-temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds is widely recognized for its high efficiency and economic applicability. The breakthrough point of this technology lies in the research and development of catalysts with low ignition point, high activity, stability and low cost. This article introduces three transition metal catalysts with excellent performance. With their lower cost and excellent stability, they provide new ideas for the design of low-temperature catalysts for the catalytic oxidation of transition metal oxides and provide industrial applications for the catalytic oxidation of volatile organic compounds.

Keywords

Transition Metal Catalyst, Volatile Organic Compounds, Low Temperature Catalytic Oxidation, High Thermal Stability

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

现代科学技术的发展和應用以及化学物质的广泛使用已导致挥发性有机化合物(VOCs)的扩散。挥发性有机化合物作为空气污染物,在与烟雾相关的臭氧和光化学氧化剂的形成中扮演着重要角色[1]。VOCs是有机化合物,在室温下以蒸汽形式存在于空气中。它对神经系统极为有害,甚至可能导致癌症。近年来,国际社会对VOCs的排放标准越来越严格,其处理方法是空气污染控制领域的关键问题[2]。2015年,我国从事VOCs治理的环保企业有140余家,但2020年时已经有了1000余家,去除VOCs的方法有很多,例如吸附,热燃烧,催化燃烧和使用生物膜[3] [4] [5]。在这些去除技术中,催化燃烧由于其高效、低温和低成本而成为去除VOCs的有前途的方法之一[6] [7]。过渡金属氧化物的催化剂与贵金属相比最大的应用优势是成本低廉,通过优异的制备技术在一些VOCs催化氧化反应中的表现甚至更为优异,例如稀土元素、Ce、Mn、Co、Cu等,以其强大的抗毒性和低成本而著称[8] [9],过渡金属催化剂因其较低的成本和出色的稳定性而引起了广泛的关注[10]。

2. 过渡金属氧化物催化性能

最近一段时间,尝试探索用过渡金属氧化物材料代替贵金属催化剂来催化氧化VOCs的研究长期占据环境催化领域的热点地位,其中Co、Mn、Cr、V、Ce、Zr等过渡金属氧化物对VOCs的催化氧化都具有比较不错的活性,甚至某些催化剂的催化活性比肩部分类型的贵金属催化剂。过渡金属(主要以氧化物的形式)既可作为催化剂,也可作为助催化剂添加到主催化剂中去,提高各种环保催化剂的催化活性、稳定性以及抗中毒能力[11] [12]。其中储氧能力最强的 Co_3O_4 , CeO_2 和钙钛矿型催化剂具有广泛的研究价值。与传统的单一金属氧化物催化剂相比,负载型金属氧化物通过金属离子间的取代在催化剂表面产生固溶体,优异的结构组成促进了晶格氧流动性,提升了催化剂氧化还原性能。因此,选择多组分的过渡金属复合氧化物作为活性组分,相对于单一组分过渡金属氧化物催化材料,往往可以获得更高的活性组分分散度,从而表现出更高的催化剂活性和更好的稳定性。

2.1. 钴基金属氧化物

金属氧化物材料中, Co_3O_4 微观结构丰富, 可通过对其合成条件的有机调控构建不同维数的微观结构形态、优化暴露晶面类型, 以使其适应多种催化反应, 催化性能良好。申文杰课题组通过合成高占比(110)晶面的 Co_3O_4 纳米棒实现了低温 -77°C 时 CO 的完全氧化, 其人所在课题组通过构建 Co_3O_4 材料的三维花状结构, 增强了气相反应物分子的有效传输路径, 优化了 Co_3O_4 材料的甲苯催化氧化能力[13]; 邱介山课题组通过研究微观形貌特性对 Co_3O_4 棒状结构材料由于其沿(110)晶面方向生长而明显提高了 Co^{3+} 物种在材料表面的分布, 有利于材料催化性能的显著提高[14]。

在 VOCs 研究领域, 研究人员普遍认为提高 Co 基材料中 Co^{3+} 物种比例能够增强材料的氧化还原能力, 利于 VOCs 在材料表面的吸附和活化, 有利于材料低温催化反应性能的提高[15]。通常 Co 的引入可以提高了表面氧和本体氧在催化剂上的迁移率, 负载界面的接触引起的相互协同作用可以增强催化剂的氧化还原性能, 并提供出色的挥发性有机物低温催化燃烧性能。因此, 设计和制备掺杂的负载型催化材料的关键原则是研究基于高活性氧化还原位点的界面。

2.2. 铈基金属氧化物

针对 VOCs 复合污染物的催化氧化反应, CeO_2 材料因其独特的氧化还原性能、良好的储放氧能力及在 VOCs 单体污染物脱除中良好的低温催化性能[16], 预期将在复合污染物协同脱除反应中具有良好的应用前景。在多种过渡金属元素的选择中, 铈基催化剂可催化 VOCs 污染物, 尤其是苯基污染物, 因为它们具有多种形态, 多种尺寸, 强大的储氧能力和氧释放能力。氧化已被广泛使用。同时, 由于 CeO_2 的多形性和大小的可变性, 它也为协调去除复杂污染物提供了可能性。暴露于不同纳米结构和尺寸的 CeO_2 具有不同的晶面, 这会影响其存储氧气的能力和催化氧化效率[17]。Mai 等人[18]首先观察到纳米棒和纳米立方比纳米多面体二氧化铈具有更高的 OSC, OSC 与纳米状二氧化铈中可还原性更强的{100}和{110}平面的暴露有关。当前已知的晶面对催化性能的影响是{110}和{100}晶面 CeO_2 纳米棒在通过选择性催化还原 NO_x 的氯苯催化氧化中变得更加突出。在氢氧化氢和高温烟灰的催化燃烧中, {111}晶体 CeO_2 纳米立方体更为突出。

通过控制变量的方法制备不同尺寸, 不同形貌, 不同表面结构金属氧化物催化剂可细化研究催化剂在催化氧化反应中存在的一些问题与反应机理。 CeO_2 凭借其独特的电子结构和尺寸形貌的多样化可以作为一种优异的储氧能力载体, 各种研究表明, 具有高催化燃烧性能的 CeO_2 催化剂依赖于高表面积和多面形态带来的更多氧空位, 具有某些暴露面的 CeO_2 的结构为研究不同催化剂之间的协同效应提供了理想的工具和支架上的组件, 选择具有高活性形态和尺寸的 CeO_2 作为复合过渡金属催化剂前体往往是高活性 VOCs 催化剂制备和使用的关键。

2.3. 钙钛矿型金属氧化物

作为过渡金属氧化物之一, 钙钛矿型氧化物是 VOCs 催化剂的常见选择。钙钛矿型氧化物存在于通式 ABO_3 中, 其中 A 是配位为 12 倍的较大阳离子(A 位), B 是配位是氧的 6 倍较小阳离子(B 位)阴离子[19]。但是, 钙钛矿催化剂由于不能令人满意的低温催化氧化性能和低表面积而在控制 VOC 的排放方面受到工业应用的限制[20]。改善钙钛矿类催化剂性能的常用方法是替代 A 或 B 位阳离子。离子在 A 或 B 位被阳离子取代会改变其组成并影响金属阳离子的化合价态, 但不改变其结构。例如, Álvarez-Galván 等人研究了在 La 过渡金属(Cr, Co, Ni, Mn)钙钛矿上燃烧甲基酮, LaMnO_3 催化剂表现出最佳的催化性能, 并在 297°C 时实现了甲基酮的完全转化[21]。Zhang 等人研究了 Sr, Mg 和 Ce 的 A-位取代对 LaMnO_3 催化剂氧化氯乙烯排放的催化性能的影响, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在 213°C 的 T90 下表现出对 VOCs 氧化的最佳催化性

能[22]。改善催化性能的另一种常见策略是将 MO_x (金属氧化物)负载在 ABO_3 上, 其中钙钛矿不仅可以用作活性组分, 而且还可以用作载体[23]。张晓明团队探索了一种 $\text{MgO}/\text{LaCoO}_3$ 催化剂的合成路线, 该路线上 MgO 高度分散并且该催化剂对 VOCs 的氧化表现出良好的性能[24]。

由于钙钛矿 A 位和 B 位离子皆可被半径相近的其它金属离子部分取代而保持其晶体结构基本不变, 通过替代 A 或 B 位阳离子或将 MO_x (金属氧化物)负载在 ABO_3 上的方法来改善催化剂性能, 形成具有晶格缺陷或不同价态 B 位离子的催化材料, 这就为改善催化性能提供了灵活的组成设计机制。

3. 总结

在近年来 VOCs 催化氧化研究的基础上, 几种类型的贵金属对挥发性有机化合物进行低温催化氧化的研究已经取得了进展。过渡金属共掺杂负载型催化剂的研发技术仍处于起步阶段, 迫切需要我们开发一种新型的负载型负载催化剂材料技术, 并研究以低温为代表的低温催化燃烧过程和反应机理。通过本文介绍的钴基、钕基以及钙钛矿类化合物研究过渡金属氧化物的多样性合成, 优化催化材料的氧空位分布及构型, 提高氧存储性能及对挥发性有机物的低温催化氧化性能。同时, 建立改性材料微观结构特性与其催化性能间的构效关系。为过渡金属氧化物催化氧化反应的低温催化剂设计提供新思路, 并为挥发性有机物催化氧化技术的工业应用提供理论借鉴。

致 谢

在此, 谨向帮助过我的老师和同学们表示诚挚的谢意。并向在百忙中抽出时间对本文进行评审并提出宝贵意见的各位专家表示衷心感谢!

参考文献

- [1] Gu, D., Guenther, A.B., Shilling, J.E., Yu, H., Huang, M., Zhao, C., Yang, Q., Martin, S.T., Artaxo, P. and Kim, S. (2017) Airborne Observations Reveal Elevational Gradient in Tropical Forest Isoprene Emissions. *Nature Communications*, **8**, Article ID: 15541. <https://doi.org/10.1038/ncomms15541>
- [2] Fogel, S., Doronkin, D.E., Gabriellson, P. and Dahl, S. (2012) Optimisation of Ag Loading and Alumina Characteristics to Give Sulphur-Tolerant $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for H_2 -Assisted NH_3 -SCR of NO_x . *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 457-464. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.014>
- [3] Gupta, V.K. and Verma, N. (2002) Removal of Volatile Organic Compounds by Cryogenic Condensation Followed by Adsorption. *Chemical Engineering Science*, **57**, 2679-2696. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00158-6)
- [4] Luo, J., Zhang, Q., Huang, A. and Suib, S.L. (2000) Total Oxidation of Volatile Organic Compounds with Hydrophobic Cryptomelane-Type Octahedral Molecular Sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 209-217. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00221-8)
- [5] Chang, H., Chen, X., Li, J., Ma, L., Wang, C. and Liu, C. (2013) Improvement of Activity and SO_2 Tolerance of Sn-Modified MnO_x - CeO_2 Catalysts for NH_3 -SCR at Low Temperatures. *Environmental Science & Technology*, **47**, 5294-5301. <https://doi.org/10.1021/es304732h>
- [6] Idakiev, V., Tabakova, T., Tenchev, K., Yuan, Z.Y., Ren, T.Z. and Su, B.L. (2012) Gold Catalysts Supported on Ceria-Modified Mesoporous Zirconia for Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *Journal of Porous Materials*, **19**, 15-20. <https://doi.org/10.1007/s10934-010-9441-x>
- [7] Kim, P.S., Kim, M.K., Cho, B.K., Nam, I.-S. and Oh, S.H. (2013) Effect of H_2 on deNO_x Performance of HC-SCR over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Morphological, Chemical, and Kinetic Changes. *Journal of Catalysis*, **301**, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.026>
- [8] Fan, L.P., Chen, M., Zhang, Y., Zhou, R. and Zheng, X. (2007) Synthesis and Characterization of New Material— $\text{La}/\text{Zr}/\text{MMT}$ Employed in Acetone Oxidation. *Chinese Journal of Chemistry*, **25**, 666-669. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790124>
- [9] Shi, J. (2013) On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts. *Chemical Reviews*, **113**, 2139-2181. <https://doi.org/10.1021/cr300275z>
- [10] Picasso, G., Quintilla, A., Pina, M.P. and Herguido, J. (2003) Total Combustion of Methyl-Ethyl Ketone over Fe_2O_3

- Based Catalytic Membrane Reactors. *Applied Catalysis B Environmental*, **46**, 133-143. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00219-4)
- [11] Zhao, Y., Zhang, X., Zhai, J., He, J., Jiang, L., Liu, Z., Nishimoto, S., Murakami, T., Fujishima, A. and Zhu, D. (2008) Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchically Micro-/Nano-Porous TiO₂ Films. *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 24-29. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.035>
- [12] Si, W., Wang, Y., Zhao, S., Hu, F.Y. and Li, J. (2016) A Facile Method for *in Situ* Preparation of the MnO₂/LaMnO₃ Catalyst for the Removal of Toluene. *Environmental Science & Technology*, **50**, 4572-4578. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06255>
- [13] Xie, X., Li, Y., Liu, Z.Q., Haruta, M. and Shen, W. (2009) Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co₃O₄ Nanorods. *Nature*, **458**, 746-749. <https://doi.org/10.1038/nature07877>
- [14] Meng, B., Zhao, Z., Wang, X., Liang, J. and Qiu, J. (2013) Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia over Co₃O₄ Nanocrystals with Different Shapes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **129**, 491-500. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.040>
- [15] Liotta, L.F. (2010) Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds on Supported Noble Metals. *Applied Catalysis B Environmental*, **100**, 403-412. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023>
- [16] Hu, F., Chen, J., Peng, Y., Song, H., Li, K. and Li, J. (2018) Novel Nanowire Self-Assembled Hierarchical CeO₂ Microspheres for Low Temperature Toluene Catalytic Combustion. *Chemical Engineering Journal*, **331**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.110>
- [17] Zhang, D., Du, X., Shi, L. and Gao, R. (2012) Shape-Controlled Synthesis and Catalytic Application of Ceria Nanomaterials. *Dalton Transactions*, **41**, 14455-14475. <https://doi.org/10.1039/c2dt31759a>
- [18] Mai, H.X., Sun, L.D., Zhang, Y.W., Si, R., Feng, W., Zhang, H., Liu, H. and Yan, C.H. (2005) Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 24380-24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>
- [19] Yoon, D.Y., Lim, E., Kim, Y.J., Kim, J.H., Ryu, T., Lee, S., Cho, B.K., Nam, I., Choung, J.W. and Yoo, S. (2014) NO Oxidation Activity of Ag-Doped Perovskite Catalysts. *Journal of Catalysis*, **319**, 182-193. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.007>
- [20] Tseng, T., Chu, H. and Hsu, H. (2003) Characterization of γ -Alumina-Supported Manganese Oxide as an Incineration Catalyst for Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, **37**, 171-176. <https://doi.org/10.1021/es0255960>
- [21] Alvarezgalvan, M.C., Vad, O., Arzamendi, G., Pawelec, B., Gandia, L.M. and Jlg, F. (2009) Methyl Ethyl Ketone Combustion over La-Transition Metal (Cr, Co, Ni, Mn) Perovskites. *Applied Catalysis B Environmental*, **92**, 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.006>
- [22] Zhang, C., Hua, W., Wang, C., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G., Baylet, A. and Giroir-Fendler, A. (2013) The Effect of A-Site Substitution by Sr, Mg and Ce on the Catalytic Performance of LaMnO₃ Catalysts for the Oxidation of Vinyl Chloride Emission. *Applied Catalysis B Environmental*, **134-135**, 310-315. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.031>
- [23] Liu, Y., Dai, H., Deng, J., Du, Y., Li, X., Zhao, Z., Yuan, W., Gao, B., Yang, H. and Guo, G. (2013) *In Situ* Poly(Methyl Methacrylate)-Templating Generation and Excellent Catalytic Performance of MnO_x/3DOM LaMnO₃ for the Combustion of Toluene and Methanol. *Applied Catalysis B Environmental*, **140-141**, 493-505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.051>
- [24] Zhang, X.-M., Deng, Y.-Q., Tian, P., Shang, H.-H., Xu, J. and Han, Y.-F. (2016) Dynamic Active Sites over Binary Oxide Catalysts: *In Situ*/Operando Spectroscopic Study of Low-Temperature CO Oxidation over MnO_x-CeO₂ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **191**, 179-191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.030>