

Recent Progress in Catalytic Materials for Catalytic Combustion of Chlorinated Volatile Organic Compounds[#]

Xuehua Yang¹, Aidong Tang^{1*}, Xianwei Li²

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha

²Institute of Environment and Resource, Baosteel Co., Ltd., Shanghai

Email: tangaidong@126.com

Received: Mar. 14th, 2011; revised: Apr. 15th, 2011; accepted: Apr. 20th, 2011.

Abstract: The research progress in the catalytic combustion of Cl-VOCs (Chlorinated Volatile Organic Compounds) is reviewed. In this review, the effects of the active species, catalyst support, water vapor and coking on the catalytic combustion reaction were summarized. The research related to noble metal catalysts mainly focuses on developing new supports and dual noble catalysts. The research on non-noble metal catalysts concentrate on the development of transition metal mixed oxide, perovskites and spinel catalysts; The chlorination of active species is regarded as an important reason for catalyst deactivation. Besides, the effects of water vapor and coking deactivation on the catalytic combustion process are discussed with considering the practical application. This review will be helpful in choosing an appropriate catalyst and the optimal reaction conditions for the removal of Cl-VOCs by catalytic combustion with high activity and high stability.

Keywords: Catalyst; Noble metal; Metal oxide; Chlorinated Volatile Organic Compounds; Deactivation

催化燃烧 Cl-VOCs 催化材料的研究进展[#]

杨学华¹, 唐爱东^{1*}, 李咸伟²

¹中南大学化学化工学院, 长沙

²宝钢股份研究院环境与资源研究所, 上海

Email: tangaidong@126.com

收稿日期: 2011年3月14日; 修回日期: 2011年4月15日; 录用日期: 2011年4月20日

摘要: 从催化剂活性组分、催化剂载体、催化剂失活三个方面, 对近年来催化燃烧含氯挥发性有机物(Cl-VOCs)催化剂的研究进行了总结。贵金属催化剂用于降解 Cl-VOCs 的研究主要集中在选择有效载体和合成双组份贵金属催化剂, 非贵金属催化剂的研究则主要着重于合成高活性过渡金属复合氧化物、钙钛矿和尖晶石等催化剂; 催化燃烧 Cl-VOCs 时氯与活性物质生成的氯化物被认为是导致催化剂失活的重要原因, 实际应用中水蒸气、积碳等对催化降解 Cl-VOCs 的反应活性也有很大影响。本文将作为 Cl-VOCs 污染物催化燃烧时催化剂的合理选择及催化反应条件的优化控制提供一定参考。

关键词: 催化剂; 贵金属; 金属氧化物; 含氯挥发性有机物; 失活

1. 引言

含氯挥发性有机物(Chlorinated Volatile Organic

Compounds, Cl-VOCs)由于毒性高、反应惰性和容易使催化剂中毒而成为挥发性有机物中最难处理的一类有机化合物^[1], 是污染物处理研究中的难点。现在常用的 Cl-VOCs 处理方法有吸收法^[2]、吸附法^[3], 生物降

[#]基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2008BAC32B05)

解法^[4]、直接燃烧法^[5]、催化燃烧^[6]法等。对气态高浓度 CI-VOCs 可以采用吸收法、吸附法将其回收利用,对中等浓度无法回收利用的 CI-VOCs 则采用直接燃烧法将其燃烧分解,而对气态低浓度 CI-VOCs 则采用催化燃烧法更加经济实用,催化燃烧由于其转化温度低和无二次污染等特点而受到更多的重视,具有广阔的发展前景。本文对近十年来国内外催化燃烧降解 CI-VOCs 的主要成果进行分析,并对催化剂活性组分、载体效应、催化剂失活等问题的最新研究进展进行综述。

2. 催化剂活性组分

催化剂主要由活性组分、助剂、载体等组成,其中催化剂活性组分、颗粒大小、催化剂载体对催化活性和使用寿命有很大影响^[7]。用于催化燃烧降解 CI-VOCs 的催化剂活性组分可分为贵金属和过渡金属氧化物两大类,贵金属催化剂具有催化燃烧温度低、活性高且具有一定抗硫性等特点,可以有效降解 CI-VOCs,但活性组分在反应中容易挥发和烧结,且活性组分容易与氯反应而导致中毒,对 CI-VOCs 的催化燃烧效果不理想,此外贵金属因价格昂贵、资源短缺,这也限制了贵金属催化剂的工业应用;过渡金属氧化物按晶形可分为钙钛矿型、尖晶石型及复合氧化物型催化剂,过渡金属氧化物催化剂因资源丰富,价格相对较低,并具有较好的催化性能以及具有一定的抗氯中毒能力,在催化燃烧 CI-VOCs 上具有很好的应用前景。

2.1. 贵金属催化剂

催化燃烧降解 CI-VOCs 时使用的贵金属催化剂一

般为负载型催化剂,贵金属中的 Pt、Pd 和 Rh 对 H-H、C-H、C-Cl、C-O 等键具有较高的活化能力,所以贵金属催化剂一般选取 Pt、Pd 和 Rh 作为催化剂的活性组分,表 1 是近年来部分负载型贵金属催化剂降解 CI-VOCs 的最新研究结果。

关于贵金属催化剂的研究主要是通过提高贵金属在载体表面的分散性和改善催化剂的酸性来提高负载催化剂的催化降解活性。Taralunga 等^[8]选择 Al₂O₃、SiO₂ 和 HFAU5 分子筛作载体制备 Pt 负载型催化剂,制成的催化剂中 Pt/HFAU5 对氯苯(CB)的降解活性比其他两种更高,不同载体与 Pt 相互作用不同导致催化剂活性不同。李鹏等^[11]采用共沉淀法制备了一系列含 Pd 类水滑石层状材料,类水滑基体为 M₃Al-HT(M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn),基体中使用不同的二价金属元素,催化剂表现出不同的催化性能,其中 Pd/Co₃Al-HT 催化剂表现出最高的 CB 催化燃烧活性,283℃时就能使 CB 完全降解;Pd 和水滑石复合氧化物之间存在协同作用,Pd 的引入促进了复合氧化物的还原,从而影响氧化物的氧化还原性能。Giraudon 等^[9]制备了一系列 Pd 负载于不同钙钛矿型金属氧化物的催化剂,CB 转化率为: Pd/LaMnO₃(243℃) > Pd/LaFeO₃(270℃) > Pd/Al₂O₃(348℃) > Pd/LaCoO₃(360℃) > Pd/LaNiO₃(408℃),在 320℃~500℃此类催化剂可对 CB 完全降解,但在此温度容易导致大量多氯苯生成。Scirè 等^[10]制备了系列 Pt/沸石分子筛催化剂,研究其对 CB 的催化燃烧性能,Pt/沸石分子筛催化剂活性与载体中 SiO₂/Al₂O₃ 比例有关,其比值越低,催化剂的反应活性越高。Van den Brink 等^[13]制备了 Pt/γ-Al₂O₃,发现在反应气氛中加入

Table 1. Typical noble metal catalysis for catalytic combustion of CI-VOCs in recent literature

表 1. 近期文献中用于催化燃烧 CI-VOCs 的典型贵金属催化剂

催化剂	CI-VOCs 浓度	CI-VOCs 转化温度 (°C)	参考文献	发表时间
Pt/HFAU(5)	CB (667 ppm)	350(97.5%)	[8]	2005
Pd/LaFeO ₃	CB(1000 ppm)	270(50%)	[9]	2008
Pt/H-ZSM5	CB(2000 ppm)	350(50%)	[10]	2003
Pd/Co ₃ Al-HT	CB(0.03%)	283(100%)	[11]	2009
Pt/P-MCM-41	TCE(1000 μL·L ⁻¹)	475(90%)	[12]	2008
Pt/γ-Al ₂ O ₃	CB(1000 ppm)	450(100%)	[13]	2000

2-丁烯后可明显改善催化剂活性, 可使 CB 完全转化温度由 450℃降至 250℃; 他们认为, 加入的 2-丁烯促进了催化剂表面吸附氯的脱除, 且 2-丁烯在催化反应时产生的水和热量也促进了 CB 降解反应的进行, 从而加快 CB 的转化。对于负载型贵金属催化剂, 一般是选择合适的载体, 并用适当的方法将贵金属负载于载体上来改善活性组分在载体上的分散性和抗氯中毒能力。

贵金属催化剂催化燃烧降解分子量较大的 Cl-VOCs 时, 通常要经过多个氧化步骤才能完全打开分子并最终转化为 CO₂ 和 H₂O, 这个过程中往往伴随着氯传递反应, 导致分子量更大的 Cl-VOCs 生成^[1]。降解产物中生成的含氯副产物(PhCl_x)主要决定于催化剂活性组分负载量和催化剂载体的种类。Scirè 等^[10]制备了 Pt/分子筛负载型催化剂, 发现催化剂降解 CB 时产物有 PhCl_x 生成, 其含量与作为载体的分子筛的孔径大小有关, 小孔径的沸石分子筛可以阻止 PhCl_x 的进一步氯化。Taralunga 等^[8]发现 Pt/HFAU5 催化降解 CB 时, 催化产物中有 PhCl_x 生成, 其中副产物 PhCl₂ 的生成主要由催化剂中 Pt 的含量和 Pt 的电子状态决定, Pt 负载量为 0.6% 时, Pt/HFAU 降解 CB 时副产物只有 PhCl₂, 生成的 PhCl₂ 主要存在于催化降解时减少的 Pt⁰ 颗粒的位置上。总之, 贵金属在载体表面的分散性与载体的性质对催化剂催化燃烧性能影响很大。

2.2. 过渡金属氧化物催化剂

相对于贵金属, 过渡金属氧化物资源丰富, 价格低廉, 催化燃烧 Cl-VOCs 时具有一定的抗氯中毒能力, 在环境催化领域有很好的发展前景。从文献报道来看, 金属氧化物催化剂中 Mn、Cu、V、Ce、Cr、Zr、Fe、Ti、Ni 等金属的氧化物对 Cl-VOCs 的降解具有较高的活性, 其中有些催化剂其活性甚至超过了贵金属催化剂。关于金属氧化物催化剂的研究集中于制备多金属氧化物复合型催化剂和负载型金属氧化物催化剂两方面, 通过催化剂活性组分间及活性组分与载体间的协同作用来提高催化剂的催化燃烧性能。表 2 是近年来部分负载型过渡金属氧化物催化剂降解 Cl-VOCs 的最新研究结果。

近年来, CeO_x 因其优异的储氧能力及较高的氧流动性, 具有良好的催化降解性能, 成为催化燃烧 Cl-VOCs 研究中的热点。由于 CeO_x 催化剂在催化燃烧 Cl-VOCs 时因其对 Cl₂ 和 HCl 的强烈吸附, 催化剂常在催化反应进行数小时后就导致反应活性的急剧下降。对于 CeO_x 催化剂, 如何提高其抗氯中毒能力是研究重点。Dai 等^[14]制备了 CeO_x 催化剂, 催化剂经 550℃ 煅烧后, 在 205℃ 对三氯乙烯(TCE)的降解率可达到 90%, 但 20 h 后催化剂活性迅速降至 60%; 他们发现, CeO_x 催化剂中毒是因为产物中的 Cl₂ 和 HCl 被吸附在催化剂表面, 导致催化剂反应活性中心减少。对于

Table 2. Typical non-noble metal catalysis for catalytic combustion of Cl-VOCs in recent literature

表 2. 近期文献中用于催化燃烧 Cl-VOCs 的典型过渡金属氧化物催化剂

催化剂	Cl-VOCs 浓度	Cl-VOCs 转化温度 (°C)	参考文献	发表时间
CeO ₂	TCE(1000 μL·L ⁻¹)	205 (90%)	[14]	2008
MnO _x -CeO ₂	CB(1000 μL·L ⁻¹)	254 (100%)	[15]	2009
Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	DCE(1000 ppm)	380 (90%)	[16]	2011
CeO ₂ /ZSM-5	DCE(1000 ppm)	300 (100%)	[17]	2009
Mn _{0.4} Zr _{0.6} O ₂	DCB (1000 μL·L ⁻¹)	450 (100%)	[18]	2007
Cr _{1.0} Cu _{0.5} /SiCl ₄ -Z	DCM(2500 ppm)	400 (100%)	[19]	2006
TiO ₂ -V ₂ O ₅ -WO ₃	DCB(1500 mg/m ³)	300 (90%)	[20]	2003
Cr/MCM-48	TCE(60000 ppm)	350 (100%)	[21]	1998
H-ZSM-5	DCA(1000 ppm)	300 (91%)	[22]	2009

CeO_x 催化剂, 一般是通过掺杂和选择合适的载体来提高催化剂的抗氯中毒能力及催化活性。Wang 等^[15]采用溶胶-凝胶法制备了 MnO_x-CeO₂ 混合氧化物催化剂, 发现高 Mn/Ce 比的锰铈混合氧化物催化剂对 CB 具有较高催化反应活性, MnO₂/CeO₂ 摩尔比为 0.86 时, 在 350℃ 下 16 h 内对 CB 的降解率一直保持在 100% 左右; 他们认为高 Mn/Ce 比的 MnO_x-CeO₂ 混合氧化物具有更多表面活性氧和更好的脱除催化剂表面吸附氯能力。Li 等^[6]制备出花状介孔 MnO₂/CeO₂, 发现其组成与形貌对低温催化燃烧三氯乙烯有明显的影 响, 当 Mn/(Ce + Mn) 为 0.21 时具有最好的催化活性, 转化率为 50% 时的催化温度仅为 87℃, 表现出优异的催化活性与高稳定性, 具有很好的应用前景。de Rivas 等^[24]研究了 Ce_xZr (x = 0.15, 0.5, 0.68, 0.8) 对 1, 2-二氯乙烷(DCA)和二氯乙烯(DCE)的催化降解效果, 发现 ZrO_x 的加入可以明显提高催化效果, 这可能是 Zr 与 Ce 的结合促进了 Ce⁴⁺ 的还原能力, 提高催化剂晶格氧流动性和增加了催化剂酸位。除掺杂外, 还可通过选择合适的载体提高 CeO_x 催化剂催化活性和稳定性。黄琴琴等^[17]选择 SiO₂、Al₂O₃ 和 ZSM-5 分子筛为载体, 用浸渍法制备负载型 CeO₂ 催化剂, 各催化剂对 DCA 的催化活性为: CeO₂/ZSM-5 < CeO₂/Al₂O₃ < CeO₂/SiO₂, 不同载体与 CeO₂ 之间发生的相互作用不同, 导致各负载型催化活性有所差异, 催化降解三氯乙烯时, 负载型 CeO₂ 催化剂与单纯的载体相比, 负载型催化剂具有更好的深度氧化能力, 催化过程中更有利于脱氯和脱氢。龚浩等^[25]采用溶胶-凝胶法, 制备了担载 TiO₂ 和 CeTiO_x 复合氧化物涂层的堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂, 在 400℃ 时, 对 DCA 的催化降解率分别为 93.1% 和 98.5%, CeO_x 与 TiO_x 之间的协同作用使 CeTiO_x 复合氧化物催化剂具有较好的反应活性。

近年来, 有关 Mn 基复合氧化物催化燃烧 Cl-VOCs 的报道也十分活跃。Mn 基复合氧化物具有较好的抗氯中毒能力, 催化剂中各组分的有效组合及活性组分的分散性对催化剂的活性有很大影响。Farhana 等^[26]采用浸渍法制备出 MnO₂/Al₂O₃ 负载型催化剂, 催化剂对 1, 2 二氯苯(DCB)有较好反应活性, 催化剂活性随 MnO₂ 负载量的增加而提高, 但负载量大于 0.5% 后, MnO₂ 含量的增加导致催化剂活性急剧下降, 他们认为, MnO₂/Al₂O₃ 催化剂的高活性源于

MnO₂ 在载体上的高度分散, 当 MnO₂ 负载量过大会导致活性组分分散不均匀, 催化剂表面活性位点减少。Gutierrez-Ortiz 等^[18]用共沉淀法制备了 Mn-Zr 混合氧化物催化剂, 研究其对 DCA 和 TCE 的催化燃烧效果, Mn 负载量摩尔比为 0.4 时, DCA 的完全转化温度为 450℃, 催化剂活性源于表面酸位的增加和表面活性氧流动性的提升。Hinh Vu 等^[27]制备了 MnCuO_x/TiO₂ (负载量 Mn + Cu = 5 wt%) 负载型催化剂, CB 的完全转化温度为 350℃, 连续反应 5 天, 催化剂活性没有发生任何变化; 但在较低温度(300℃)时, 催化剂活性在最初 5 h 内由 100% 降至 75%, 产物中的 Cl₂ 和 HCl 与活性组分反应形成 MnCuO_{x-a}Cl_{2a}/TiO₂ 是导致催化剂活性下降的原因, 反应温度较高时 MnCuO_{x-a}Cl_{2a}/TiO₂ 则发生脱氯, 恢复催化剂活性。

除 Ce, Mn 外, 人们还研究了许多其他金属氧化物如 Cr、V、Ti、Fe 等金属的氧化物对 Cl-VOCs 的催化燃烧性能。在这些金属氧化物中, CrO_x 及 Cr 负载型催化剂对 Cl-VOCs 显示出较高的催化活性。Kawi 等^[21]制备了 Cr/MCM-48, 催化剂对 TCE 完全转化温度为 350℃, 在 72 h 内催化剂活性保持不变, 催化剂有较高的比表面积、高吸附容量和高催化活性, 表明此催化剂可以作为吸附/催化双功能催化系统, 在更低温度下降解较低浓度 Cl-VOCs。Yim 等^[28]制备了 CrO_x/TiO₂ 和 CrO_x/Al₂O₃ 催化剂, CrO_x 负载量为 12.5wt% 为最佳配比, 且 CrO_x/TiO₂ 具有更高反应活性, 350℃ 下能使六氯乙烯(PCE)完全降解; 在湿气氛下, CrO_x/TiO₂ 对 PCE 的催化降解活性比 CrO_x/Al₂O₃ 要高得多, 这是因为 CrO_x/TiO₂ 催化剂具有疏水性, 避免了反应时因水分的竞争吸附而导致的催化剂活性下降。CrO_x 催化剂降解 Cl-VOCs 活性较高, 但反应时催化剂很容易与 Cl 反应形成挥发性的金属氯化物或氯氧化物, 活性组分发生流失而引起催化剂活性下降。Chintawar 等^[29]报道了 Cr 交换的 ZSM-5 对 TCE 的催化氧化活性, 在温度大于 300℃ 时可达 95% 以上的转化率, 但是 Cr 基催化剂的活性均随反应的进行而逐步下降。Ahmad 等^[19]制备了一系列 Cr、Cu 负载于 H-ZSM-5 的催化剂, 他们发现载体 H-ZSM-5 经 SiCl₄ 处理后, 催化反应时水可以作为水解剂和供氢剂, 促进催化反应的进行和减少反应中副产物的生成。催化燃烧 Cl-VOCs 时, W-V-Ti 复合氧化物催化剂显示出

优异的催化性能, WO_x 的掺入还使催化剂具有良好的抗 SO_2 中毒能力^[30], 其缺点是催化剂中的 V 具有较强的毒性。吴西宁等^[20]使用 $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ 催化剂在温度为 $300^\circ C$ 和气体空速为 7000 h^{-1} 的反应条件下, DCB 降解率大于 90%; 合成的 $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ 催化活性高、起燃温度低, 且催化剂活性十分稳定, 经连续使用 600 h 后催化剂活性无任何下降。Roland 等^[37]研究了商用催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 对 PCDDs (多氯二苯并二噁英) 和 PCDFs (多氯二苯并呋喃) 的降解, 催化剂显示出良好的降解性能, 在 $200^\circ C$ 下 PCDDs/PCDFs 的转化率达到 98%, 并发现该催化剂对 Cl-VOCs 进行催化降解时, 催化活性随 Cl-VOCs 中氯含量的增加而降低; 他们认为这是由于 Cl 的吸电子效应使目标物的氧化还原电位升高, 但对于易挥发的单环芳香氯代烃, 其挥发性降低引起 Cl 取代反应活性增强 (能更久地在催化剂表面停留), 弥补了因 Cl-VOCs 氧化还原电位增加而引起的催化剂活性下降, 从而促进催化反应的进行。

钙钛矿型催化剂因其具有结构缺陷和更多的氧空位, 可以提升催化剂的稳定性和催化活性, 在催化燃烧 Cl-VOCs 领域具有较高的应用价值。沈柳倩等^[31]采用共沉淀法制备了钙钛矿型 $La_{0.8}Cu_{0.2}MnO_3$ 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 催化剂, 在反应温度为 $420^\circ C$ 时, 200 h 连续反应二氯甲烷的转化率一直保持在 96% 以上, 说明两种催化剂都具有良好抗氯中毒能力, 钙钛矿型催化剂可以有效提高催化剂的稳定性。对于 Cl-VOCs 的净化处理, 吸附/催化双功能催化系统的研发也受到人们的关注。Guillemot 等^[32]研究了 HFAU(17)-Pt/FAU 吸附/催化双功能催化系统对四氯乙烯的催化降解效果, 催化系统分为吸附和催化两个部分, 低温下 Cl-VOCs 先被吸附于吸附剂表面, 吸附饱和后升高温度使 Cl-VOCs 解吸, 进入催化部分, 实现对 Cl-VOCs 的转化; 由于吸附段温度较低, 且其对污染物的聚集可明显减少催化阶段反应时间, 因此双功能催化系统可以有效降低催化反应能耗, 在工业处理低浓度 Cl-VOCs 上具有较高的工业应用价值。

3. 催化剂载体

工业催化中, 对于气-固反应一般会选择合适的载体来负载活性组分。载体可促进活性组分的分散、增加催化剂稳定性和反应活性, 从而提高催化剂催化

效率。催化燃烧 Cl-VOCs 是典型的气-固相反应, 载体的疏水性、酸性与孔特性等方面差异常常引起催化反应过程发生变化, 从而影响催化剂催化性能。

常见催化剂载体有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及分子筛等大比表面积多孔材料。通常认为载体是惰性的, 但是有些载体具有一定的催化活性, 某些甚至可以单独作为反应的催化剂。分子筛因具有独特孔隙结构, 对 Cl-VOCs 具有较好的吸附能力, 对其进行预处理后可以明显改善其催化燃烧性能。Lopez-Fonseca 等^[33]研究了系列酸性分子筛 (H-Y, H-ZSM-5 和 H-MOR) 的催化燃烧性能, 发现催化剂具有很好的催化燃烧活性, H-ZSM-5 在 $350^\circ C$ 可使 1, 2-二氯乙烷完全降解, H 型分子筛表面高密度的布朗斯特酸位使催化剂表现出良好的催化性能。Aranzabal 等^[22]发现使用质子化分子筛催化剂降解 DCA 时, 中间产物氯乙烯的聚合容易导致催化剂表面结焦, 掩盖了分子筛表面酸位和堵塞其孔隙结构, 这是导致催化剂发生钝化的重要原因。分子筛的酸位在催化反应中起着重要作用, 催化时 Cl-VOCs 先吸附于分子筛的 B 酸中心上, 然后与氧进行反应。积碳的出现会掩盖催化剂表面酸位, 因此酸性分子筛催化剂需要解决的问题是减少反应时因中间产物聚合产生的积碳。

对于负载型催化剂, 由于各种载体的酸性、疏水性、比表面积以及载体与活性组分之间的作用都有所差异, 催化剂的活性也有所不同。Huang 等^[34]研究了 CeO_2-USY 、 CeO_2 及 USY 超稳沸石分子筛对 DCE 的催化性能, 其转化率为 90% 时的反应温度 ($T_{90\%}$) 分别为: $CeO_2-USY(1:8)(245^\circ C) > CeO_2-USY(1:1)(255^\circ C) > CeO_2-USY(8:1)(273^\circ C) > USY(310^\circ C) > CeO_2(334^\circ C)$; CeO_2 负载于 USY 后催化剂活性升高, 且催化剂中 CeO_2 与 USY 比例越高, 催化剂活性越低, 这是因为 CeO_2 与 USY 间的协同作用促进催化反应的进行, CeO_2 的增多影响其在载体上高度分散, 减少了反应物与活性组分之间的接触。Krishnamoorthy 等^[35]研究了不同负载型金属氧化物催化剂 (CrO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 负载于 TiO_2 和 Al_2O_3) 对 DCB 的催化燃烧效果, 发现除 Co_3O_4 外, 其他催化剂以 TiO_2 为载体时催化剂活性比 Al_2O_3 为载体时更高, TiO_2 中 Ti^{4+} 位点对 CB 有较强的亲和力^[36], 促进反应物在催化剂表面的吸附, 这被认为是 TiO_2 为载体时催化剂活性更

高的原因。载体酸性强弱常会引起催化剂与反应物之间亲和力的不同, 从而对催化剂催化活性产生影响。

Li 等^[12]制备了 Pt/P-MCM-41 催化剂研究对 TCE 的降解性能, 发现载体经磷酸预处理后, 显著提升了催化剂酸位数目和酸强度, 催化剂中 Si/P 为 50% 时, T90% 为 475°C, 与未经酸化的催化剂相比其转化温度下降了 200°C。Yim 等^[28]发现在湿气氛下, 与 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 对 PCE 和 PCDDs/PCDFs 显示出更好的催化燃烧性能, TiO_2 比 Al_2O_3 具有更好疏水性, 这使 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 在催化反应中更能抵御因水的竞争吸附而导致催化活性下降。总之, 金属氧化物及其与载体的相互作用对催化燃烧性能产生重要的影响。

4. 结论与展望

综上所述, 贵金属、过渡金属氧化物催化剂用于 Cl-VOCs 的处理各有其优缺点。贵金属催化反应活性很高, 但容易与产物中的氯发生化学反应而中毒, 研究主要集中在选择合适的载体来提高催化剂抗氯中毒性能; 过渡金属氧化物催化剂具有较高的催化活性, 是催化燃烧降解 Cl-VOCs 领域中的研究热点, 此类催化剂中 CeO_x 和 CrO_x 在催化燃烧 Cl-VOCs 时显示出很好的活性, 但反应时活性组分容易发生氯化 and 流失, 一般通过掺杂形成金属复合氧化物和选择合适的载体来提高催化剂稳定性; 对于一定的催化材料, 催化剂的组成与物相、活性组分的颗粒大小、活性组分在载体上的分散程度以及载体的性质等都对应催化剂活性和稳定性产生很大影响; 催化剂表面氯的吸附和积碳的生成是导致催化活性下降的重要原因, 提高催化剂抗氯中毒和抗结焦性能是催化燃烧 Cl-VOCs 领域迫切需要解决的问题。

参考文献 (References)

[1] W. B. Li, J. X. Wang, and H. Gong. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 2009, 148(1-2): 81-87.

[2] D. Yu, X. Wang, and D. Li, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-La-O mixed oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1-3): 132-139.

[3] J. Pires, A. Carvalho, M. B. de Carvalho. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 43(3): 277-287.

[4] S. H. Streger, C. W. Condee, and A. P. Togna, et al. Degradation of hydrohalocarbons and brominated compounds by methane and propane-oxidizing bacteria. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(24): 4477-4482.

[5] S. Pitkääho, S. Ojala, and T. Maunula, et al. Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 395-403.

[6] H. Li, G. Lu, and Q. Dai, et al. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO_2 microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 475-483.

[7] 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, 26(04): 885-894.

[8] M. Taralunga, J. Mijoin, and P. Magnoux. Catalytic destruction of chlorinated POPs-Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pt/HFAU catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60(3-4): 163-171.

[9] J. M. Giraudon, A. Elhachimi, and G. Leclercq. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pd/perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1-2): 251-261.

[10] S. Scire, MinicòS, C. Crisafulli. Pt catalysts supported on H-type zeolites for the catalytic combustion of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(2): 117-125.

[11] 李鹏, 何焱, 程杰等. 含钡类水滑石衍生复合氧化物 $\text{Pd}/\text{M}_3\text{AlO}(\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})$ 催化剂上氯苯的催化氧化[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(11): 2279-2284.

[12] D. Li, Y. Zheng, and X. Y. Wang. Effect of phosphoric acid on catalytic combustion of trichloroethylene over Pt/P-MCM-41. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 340(1): 33-41.

[13] R. W. van den Brink, R. Louw, and P. Mulder. Increased combustion rate of chlorobenzene on Pt/ γ - Al_2O_3 in binary mixtures with hydrocarbons and with carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25(4): 229-237.

[14] Q. G. Dai, X. Y. Wang, and G. Z. Lu. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008, 81(3-4): 192-202.

[15] X. Y. Wang, Q. Kang, D. Li. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x - CeO_2 mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(3-4): 166-175.

[16] B. de Rivas, R. López-Fonseca, et al. Impact of induced chlorine-poisoning on the catalytic behaviour of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ in the gas-phase oxidation of chlorinated VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104(3-4): 373-381.

[17] 黄琴琴, 周仁贤. 负载型 CeO_2 催化剂催化降解 Cl-VOCs 性能的研究[A]. 第六届全国环境催化与环境材料学术会议论文集[C], 中国四川成都, 2009.

[18] J. I. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas, and R. López-Fonseca, et al. Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons. *Chemosphere*, 2007, 68(6): 1004-1012.

[19] A. Z. Abdullah, M. Z. Abu Bakar, and S. Bhatia. Combustion of chlorinated volatile organic compounds (VOCs) using bimetallic chromium-copper supported on modified H-ZSM-5 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 129(1-3): 39-49.

[20] 吴西宁, 庞菊玲, 曹武轩等. 催化氧化法分解邻二氯苯[J]. *工业催化*, 2003(11): 45-48.

[21] S. Kawi, M. Te. MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation. *Catalysis Today*, 1998, 44(1-4): 101-109.

[22] A. Aranzabal, J. A. Gonzalez-Marcos, and M. Romero-Sa'ez, et al. Stability of protonic zeolites in the catalytic oxidation of chlorinated VOCs (1, 2-dichloroethane). *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 88(3-4): 533-541.

[23] F. Bertinchamps, C. Groire, and E. M. Gaigneaux. Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(1-2): 1-9.

[24] B. De Rivas, R. Lopez-Fonseca, and C. Sampedro, et al. Cata-

- lytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 90(3-4): 545-555.
- [25] 龚浩, 黎维彬. 1, 2-二氯乙烷在担载铈钨复合氧化物的蜂窝陶瓷催化剂上的催化燃烧: 催化活性组分颗粒大小对转化率的影响[A]. 颗粒学前沿问题研讨会——暨第九届全国颗粒制备与处理研讨会论文集[C], 中国山东威海, 2009.
- [26] F. S. Saleh, M. M. Rahman. Oxidative destruction of o-DCB on supported manganese oxide catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 1574-1577.
- [27] V. H. Vu, J. Belkouch, and A. Ould-Dris, et al. Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 758-765.
- [28] S. D. Yim, D. J. Koh, and In-Sik Nam. A pilot plant study for catalytic decomposition of PCDDs/PCDFs over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, 2002, 75(1-4): 269-276.
- [29] R. Rachapudi, P. S. Chintawar, and H. L. Greene. Aging and structure activity characteristics of CR-ZSM-5 catalysts during exposure to chlorinated VOCs. *Journal of Catalysis*, 1999, 185(1): 58-72.
- [30] J. Jones, J. R. H. Ross. The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases. *Catalysis Today*, 1997, 35(1-2): 97-105.
- [31] 沈柳倩, 翁芳蕾, 袁鹏军等. 钙钛矿型催化剂对 VOCs 催化燃烧的抗毒性和稳定性研究[J]. *分子催化*, 2008, 22(04): 320-324.
- [32] M. Guillemot, J. Mijoin, and S. Mignard, et al. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3-4): 249-255.
- [33] R. López-Fonseca, et al. Performance of zeolites and product selectivity in the gas-phase oxidation of 1, 2-dichloroethane. *Catalysis Today*, 2000, 62(4): 367-377.
- [34] Q. Huang, X. Xue, R. Zhou. Decomposition of 1, 2-dichloroethane over CeO₂ modified USY zeolite catalysts: Effect of acidity and redox property on the catalytic behavior. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 694-700.
- [35] S. Krishnamoorthy, J. A. Rivas, and M. D. Amiridis. Catalytic Oxidation of 1, 2-Dichlorobenzene over Supported Transition Metal Oxides. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 264-272.
- [36] A. Khaleel, A. Al-Nayli. Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1-2): 176-184.
- [37] R. Weber, T. Sakurai, and Hagenmaier. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, Chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20(4): 249-256.