

催化燃烧甲苯反应中催化剂硫中毒过程及机理研究进展

金泽韬, 宁韩棋, 蒋百顺, 左树锋*

(绍兴文理学院 化学化工学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 排放量大, 来源广泛且种类繁多。催化燃烧法作为最高效的治理技术之一, 其技术核心“催化剂”备受关注。然而, 当 VOCs 中含有微量或痕量的硫物种时, 会使催化剂硫中毒, 导致其活性和寿命大幅度降低。因此, 如何提高催化剂的耐硫性, 研究催化降解 VOCs 过程中的硫中毒过程及机理, 对于开发性能优异的催化剂至关重要。用于 VOCs 催化降解的催化剂主要以 γ - Al_2O_3 、Beta 分子筛和柱撑黏土为载体, 以过渡金属氧化物及贵金属为反应活性中心。通过原位硫酸铵热分解法引入定量的硫物种, 得到了一系列不同硫中毒程度的催化剂。利用甲苯催化燃烧作为探针反应, 研究了硫中毒前后催化剂的孔结构、氧化性、酸性等变化。结合活性组分的永久性硫中毒, 明确了催化剂结构与催化燃烧 VOCs 性能之间的构效关系, 深入理解了硫中毒过程及机理。通过总结近年来本课题组在该领域的研究成果, 希望能够对构筑高性能催化燃烧含硫 VOCs 催化剂的研发有所启发, 为实现复杂反应体系的工业化应用提供理论和技术基础。

关键词: 催化燃烧; 甲苯; 硫中毒; 负载型催化剂; 硫中毒机理

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research progress on catalyst sulfur poisoning process and mechanism in catalytic combustion of toluene reaction

JIN Zetao, NING Hanqi, JIANG Baishun, ZUO Shufeng*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are characterized by large emissions, a wide range of sources, and various types. Catalytic combustion, as one of the most efficient treatment technologies, has attracted much attention for its core technology, "the catalyst". However, even a trace amount of sulfur species containing VOCs can poison catalysts, resulting in a significant loss of its catalytic activity and lifetime. Therefore, it is crucial to improve the sulfur tolerance of the catalyst and study the sulfur poisoning process and deactivation mechanism during the catalytic degradation of VOCs. Understanding the sulfur poisoning process is key to develop catalysts with excellent catalytic performance for VOCs degradation. In this paper, the catalysts used for the catalytic degradation of VOCs mainly involve γ - Al_2O_3 , Beta zeolite, and pillared clay as carriers, along with transition metal oxides and precious metals as reaction active centers. Quantitative sulfur species are introduced into various fresh catalysts through in-situ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thermal decomposition, resulting in a series of catalysts with varying degrees of sulfur poisoning. The changes in the structure, redox, acidity, and other properties of the catalyst before and after sulfur poisoning are studied using the catalytic oxidation of toluene as a

收稿日期: 2024-05-01

修回日期: 2024-06-22

DOI: 10.20078/j.eep.20240703

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577094); 浙江省科技厅公益性项目(LGG19B070003)

作者简介: 金泽韬(2000—), 男, 浙江丽水人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境催化。E-mail: 2744899917@qq.com

通讯作者: 左树锋(1980—), 男, 河北邢台人, 教授, 主要研究方向为环境催化。E-mail: sfzuo@usx.edu.cn

probe reaction. By combining this with the sulfur poisoning of the active sites, the structure-activity relationship between the catalyst structure and the catalytic performance for VOCs degradation is clarified, providing a deep understanding of the sulfur poisoning mechanism of the catalyst. By summarizing our recent research achievements in this paper, we hope to promote the development of high-performance catalysts for sulfur-containing VOCs catalytic combustion and provide a theoretical and technical basis for achieving the industrial application of catalysts under complex reaction systems.

Keywords: Catalytic combustion; Toluene; Sulfur poisoning; Supported catalyst; Sulfur poisoning mechanism

0 引言

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是指在室温下饱和蒸汽压超过 133.3 Pa 或者沸点低于 260 °C 的有机物,是大气污染物的重要组成部分,是形成臭氧和细颗粒物的前体物,对环境存在深远影响。随着产业结构的转型升级,大气污染作为环境污染的重要组成部分,受到了越来越广泛的关注。VOCs 治理技术包括吸收、吸附、冷凝、膜分离、光催化降解、生物降解、热焚烧和催化燃烧等多种方法。针对 VOCs 排放体量小、环保成本低的项目,催化燃烧技术是广泛应用的治理技术之一,其主要优势在于运行成本较低且无二次污染。该技术的核心是高效催化剂^[1-3],要求其在催化燃烧 VOCs 过程中不仅需要具备优异的催化活性,而且在反应环境比较苛刻(如 VOCs 组分复杂、难降解,催化剂易中毒等)情况下,具有良好的稳定性和耐久性^[3-5]。

目前,国内外针对 VOCs 催化燃烧催化剂的研发经历了 3 个发展阶段:(1) 针对常规 VOCs(不含杂原子的碳氢化合物)催化剂的研发,已经取得阶段性胜利,部分催化剂实现了工业化应用,反应机理及催化剂的耐久性机制也比较清晰。(2) 针对含氮、含氯等非常规 VOCs 催化剂的研发,虽未实现工业化应用,但研究成果丰硕,上述催化剂中毒机理的研究也取得了实质性突破。(3) 复杂体系或模拟真实反应条件下的广谱催化剂的研发。在实际工业废气中,VOCs 的组成往往非常复杂,除了含有常规的 VOCs 组分外还会含有少量或者痕量的硫物种(VOCs Containing Trace Sulfur Species, VOCs-TS)。这些硫物种会导致催化剂硫中毒,使催化剂的活性永久性降低、寿命大幅度缩短^[6]。因此针对复杂体系下广谱催化剂的研发,尤其是针对 VOCs-TS 催化燃烧催化剂的开发具有非常重要的现实意义。

研究表明,在催化燃烧 VOCs-TS 反应过程中,因硫中毒而导致催化剂失活主要有以下 4 种:(1) 含硫化合物与催化剂的活性位紧密结合,在表面形成稳定的金属硫化物,阻止了反应物在催化剂表面进一步吸附^[7];(2) 硫物种集中在载体上形成硫酸盐,对活性组分及载体产生屏蔽效应^[7-10];(3) 当原料气流中存在水蒸气时,吸附在催化剂表面的硫化物不仅会增加吸附水的量,而且会导致水的解吸温度升高,氧化反应难以进行^[11],使催化剂的失活会更加明显;(4) SO₂ 的存在会降低催化剂的比表面积,从而导致催化剂部分失活。如 La_{1-x}Ce_xCo₃ 催化剂在连续反应 40 h 后,含硫物种与催化剂反应生成硫酸盐使其比表面积大大降低,比表面积降低与催化剂失活呈正相关^[12]。大多含硫挥发性有机物 (Sulfur-Containing Volatile Organic Compounds, SVOCs) 具有还原性,其比常规 VOCs 更容易被氧化,生成 SO₂/SO₃,在此反应体系下需要解决的问题仍是含硫物种导致催化剂中毒。

本文主要总结了近年来关于催化燃烧甲苯反应中催化剂硫中毒过程及机理的研究成果。围绕常见的负载型过渡金属氧化物及贵金属催化剂在催化燃烧甲苯过程中硫中毒导致的失活现象,进行深入的研究和探讨,并针对未来抗硫催化剂的研发方向提出了建议。

1 硫中毒方法

为了更好地研究催化剂硫中毒的机理和过程,通常会用以下 3 种策略实施:第一种是通过直接催化燃烧 SVOCs(如甲硫醇、甲硫醚等)研究硫中毒对催化剂的活性以及理化性质的影响^[13]。利用该方法研究硫中毒对催化剂影响的研究众多,且已经取得了一定的进展。如 HE 等^[14]利用微波辅助的溶胶-凝胶法快速合成了 CeO₂ 纳米颗粒,并用于甲硫醇的催化燃烧。通过此方法合成

的 CeO₂ 催化剂具有更多的氧空位和更大的比表面积,有利于甲硫醇的氧化分解。然而在反应一段时间后,催化剂的活性明显下降,这是由于在反应过程中硫物种和 CeO₂ 结合生成了硫化铈 (Ce₂S₃),并且硫物种在催化剂上形成化学吸附,影响后续反应的进行。其中,Ce₂S₃ 的形成是催化剂在硫中毒后活性快速下降的主要原因。总体而言,直接催化燃烧 SVOCs 的方法虽然能够研究硫中毒对催化剂的影响,但和实际应用中的硫中毒过程不符。工业废气中的 VOCs 组分非常复杂,通常以常规 VOCs 为主,并不存在以 SVOCs 作为单一组分的污染物,且 SVOCs 比常规 VOCs 更容易被氧化为 SO₂/SO₃。基于上述原因,作者认为研究硫中毒过程及机理,仍应该以 VOCs 中含有微量硫物种对催化剂性能的影响为主。

第二种是在催化燃烧 VOCs 反应过程中脉冲 SO₂ 气体,即在反应气体中引入 SO₂,研究其对催化剂性能和理化性能的影响。DARIF 等^[15] 利用气体流动反应装置(100 mg/L SO₂、10% (体积分数) H₂O、10% (体积分数) 空气、N₂ 平衡)对催化剂进行加速失活,研究了 1% Pt/Al₂O₃ 在二甲基二硫醚 (DMDS) 催化燃烧反应中的硫中毒失活。该研究硫中毒的方法与催化剂实际反应中的硫中毒过程较为接近,但 SO₂ 和 VOCs 组分之间的竞争吸附导致无法对催化剂的硫中毒程度进行精准的定量,且硫中毒过程需要消耗大量时间,无法快速得到硫中毒对催化剂结构及性能影响的数据,对于硫中毒失活机理的研究带来较多的干扰因素。

第三种是利用某种特定手段在催化剂中引入

定量的硫物种,通过预处理的方法使催化剂硫中毒;之后再对比中毒前后催化剂在 VOCs 催化燃烧反应中的活性变化,并通过多种表征手段分析硫中毒对催化剂理化性质的影响^[12]。该方法可快速且定量地形成硫物种,精确研究硫中毒程度对催化剂活性和理化性质的影响,利于快速地构建催化剂构效关系,是研究催化剂硫中毒过程及机理的一种有效手段。

2 催化剂制备方法及硫中毒方案

本文的催化剂均采用等体积浸渍法制备,具体制备步骤如下:首先将载体材料在 200 °C 下预处理 30 min 以除去表面吸附的水,然后压片、研磨、过筛取 40~60 目的载体备用。按比例取定量的载体浸渍于相应的溶液中 12 h。然后将浸渍液在电热套中加热烘干,最后置于马弗炉中 500 °C 焙烧 2 h 制得催化剂。

催化剂硫中毒采用第三种策略,通过硫酸铵在催化剂表面的原位热分解模拟催化剂的硫中毒过程^[16]。首先将制得的催化剂置于不同浓度的硫酸铵溶液中浸渍过夜,然后将浸渍后的催化剂置于烘箱中烘干。最后,将催化剂放入马弗炉中以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C 并保持 2 h,制得不同程度硫中毒的催化剂。

3 硫物种对催化剂性能影响的研究进展

本部分汇总了 γ -Al₂O₃、Beta-zeolite、AlNi-PILC 等载体负载不同过渡金属氧化物和 Pd 催化剂的硫中毒前后催化燃烧甲苯的活性(表 1)。

表 1 硫中毒前后甲苯催化燃烧活性

Table 1 Catalytic activity of toluene catalytic combustion before and after sulfur poisoning

催化剂	金属负载量/%	新鲜催化剂完全转化温度/°C	硫中毒程度/%	中毒后完全转化温度/°C
MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	10.0	330	1.6	420
MnO ₂ /AlNi-PILC	10.0	335	1.6	445
MnO ₂ /Beta-zeolite	10.0	330	1.6	390
Co/ γ -Al ₂ O ₃	10.0	330	1.6	400
Co/5Mg@ γ -Al ₂ O ₃	10.0	310	1.6	340
Co/LaMg(2:1)@ γ -Al ₂ O ₃	10.0	280	1.6	290
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0.3	210	4.0	250
Pd/Beta-zeolite	0.3	210	4.0	240
Pd/7.5Ce-Beta-zeolite	0.3	190	4.0	210

3.1 Mn 基催化剂

Mn 基催化剂由于具有形貌多样、晶体结构丰富和催化活性高等特点成为目前研究较为广泛的

过渡金属氧化物催化剂之一^[17-19]。在催化燃烧 VOCs 反应中,MnO₂ 是常见的具有高催化活性的 Mn 基催化剂,可以媲美贵金属催化剂。因此,作

为贵金属催化剂的替代品得到广泛关注。

WANG 等^[16]先通过湿法浸渍制备了 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,再利用硫酸铵原位热分解制备了不同硫中毒程度的催化剂(以下催化剂硫中毒均采用此方案)。未中毒的催化剂 T_{100} (甲苯完全转化的温度)为 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 。在添加质量分数为 0.1% 微量硫物种($\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3-0.1\text{S}$)的情况下,催化剂的 T_{100} 上升了 $20\text{ }^\circ\text{C}$,而 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3-1.6\text{S}$ 的 T_{100} 则上升了 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。经研究发现硫中毒之后催化剂中开始出现 Mn^{2+} ,并且随着中毒程度的加深而不断增加。同时,催化剂中 Mn^{4+} 的含量也随着中毒程度加深而不断减少。结果表明, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性下降是硫物种与 MnO_2 结合生成 MnSO_4 导致。因此,如果采用具有更高比表面积和孔结构更加丰富的载体捕捉硫物种,从而保护催化剂的活性组分,有望提升催化剂的耐硫中毒能力。

WANG 等^[20]采用具有丰富孔结构的 AlNi-PILC 作为载体,合成 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ 催化剂。 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ 可在 $335\text{ }^\circ\text{C}$ 实现甲苯的完全催化降解。在仅添加质量分数为 0.1% 硫物种的情况下,催化剂的 T_{100} 上升了 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}-1.6\text{S}$ 的 T_{100} 则上升了 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。该结果与预想的不同,硫中毒导致催化剂失活的现象更加严重。经研究发现硫中毒过程中,进入催化剂中的硫物种不仅会和催化剂中的活性组分结合,同时也会和 AlNi-PILC 相结合。对于一些抗硫腐蚀能力弱的载体而言,硫中毒甚至会导致其结构的坍塌,进一步影响催化剂的活性及抗硫中毒能力。

因此,若使催化剂具备更强的抗硫中毒能力,必须找到一种具有强耐硫腐蚀性能的载体材料。作者采用具有三维十二元环结构的 Beta 分子筛作为载体,合成 $\text{MnO}_2/\text{Beta-zeolite}$ 催化剂用于甲苯的催化燃烧。未中毒的催化剂可在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 实现甲苯的完全催化燃烧,具有较高的催化活性。在发生硫中毒后,催化剂的活性发生了一定程度的降低,并且随着硫中毒程度的增加而不断降低。其中 $\text{MnO}_2/\text{Beta-zeolite}-1.6\text{S}$ 的 T_{100} 较未中毒催化剂上升了 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。对比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlNi-PILC ,Beta 分子筛是一种更优异的抗硫中毒载体。

3.2 Co 基催化剂

Co_3O_4 由于独特的变价组合和配位结构使其具有较高催化燃烧 VOCs 性能。目前, Co_3O_4 已被应用于各种 VOCs 的催化燃烧反应中。其中负载型钴基催化剂具有更大的比表面积和孔体积,能

更好地吸附活化 VOCs,提高 Co_3O_4 活性物种的分散度,进一步提高催化燃烧性能。因此,负载型钴基催化剂也得到了广泛关注和研究。

JIANG 等^[21]通过湿法浸渍制备 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并制备了不同硫中毒程度的催化剂。新鲜催化剂 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 完全转化甲苯。在硫中毒之后,催化剂催化降解甲苯的完全转化温度随中毒程度的加深而非线性地上升, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3-1.6\text{S}$ 的 T_{100} 升高至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。经研究发现,硫中毒后发挥主要催化作用的活性组份 Co^{3+} 不断被消耗变成 Co^{2+} ,尽管焙烧过程中产生的 CoAl_2O_4 更易吸附硫物种,但该过程仍然损失了部分 Co_3O_4 。因此,选择在原有的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上添加 MgO 替代 CoAl_2O_4 的吸收、固定硫物种的功能;同时在一定程度上减少 Co_3O_4 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应形成的 CoAl_2O_4 ,从而提高催化剂的耐硫性能。

3.3 Pd 基催化剂

负载型 Pd 基催化剂凭借其优异的活性、高选择性及良好的稳定性,成为催化燃烧 VOCs 最有效的催化剂之一。然而,Pd 基催化剂易发生中毒,从而导致活性下降。因此,研究 Pd 基催化剂的硫中毒机理,并提出改进方案,具有理论和应用价值。

XIE 等^[22]制备了 $0.3\%\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂并使之硫中毒。新鲜的 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现出较高的催化活性, T_{100} 为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $4\text{S-Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的活性最低, T_{100} 为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。经研究发现,催化燃烧甲苯是在 Pd^0 和 Pd^{2+} 的配合下实现的。催化剂失活的主要原因是 Pd^0 活性位点被硫物种占据,形成无活性的 PdSO_4 物种。

XIE 等^[23]又采用 Beta 分子筛为载体,制备了高耐硫性能 $\text{Pd}/\text{Beta-zeolite}$ 催化剂。 $\text{Pd}/\text{Beta-zeolite}$ 的 T_{100} 为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,随着催化剂硫中毒程度的加深,活性逐渐降低, $4\text{S-Pd}/\text{Beta-zeolite}$ 的 T_{100} 升高到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 。上述结果表明,分子筛载体虽然在一定程度上保护了活性 Pd 物种,仍有少量 Pd 物种生成了 PdSO_4 ,导致催化剂的活性严重下降。

因此,掺杂 CeO_2 来改善载体的性能,使其保持结构稳定的同时还能吸附更多的硫物种,从而达到保护主要活性 Pd 物种的目的,同时又可提升催化剂的氧化性能。 $\text{Pd}/7.5\text{Ce-Beta-zeolite}$ 具有优异的活性及耐硫性能,在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下就可以完全催化燃烧甲苯, 4% (质量分数)硫中毒后其 T_{100} 仅上升了 $20\text{ }^\circ\text{C}$,硫中毒后其仍具有较高的催化燃烧

甲苯的活性。

4 硫中毒机理研究

4.1 硫中毒对载体的影响

γ - Al_2O_3 是一种使用最广泛的催化剂载体,因其拥有高热稳定性、大比表面积和孔体积也被称为“活性氧化铝”。

硫中毒前后 MnO_2/γ - Al_2O_3 、 Co/γ - Al_2O_3 和 Pd/γ - Al_2O_3 催化剂的晶相结构、孔结构和表面形貌并未发生明显变化,这得益于载体结构的稳定性。硫物种虽然不会直接对载体结构产生明显影响,但会与部分载体发生反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或影响载体和活性组分的相互作用。例如 MnO_2 和 γ - Al_2O_3 之间形成了 Mn-O-Al 的强相互作用,使未中毒的催化剂具有大量的强酸位点。然而硫中毒之后,生成的硫酸盐破坏了原有的 Mn-O-Al 结构,使得强酸位点不断减少,抑制了甲苯在催化剂表面的吸附和活化,并且随着硫中毒的程度加深,生成的硫酸盐堵塞部分孔道结构。

图1为在 MnO_2/γ - Al_2O_3 催化剂中,由于引入的硫物种与 MnO_2 结合生成了硫酸锰,中毒之后 MnO_2 的粒径随着中毒程度的加深而不断增加, MnO_2/γ - Al_2O_3 -1.6S 中的 MnO_2 (包含部分硫酸锰) 粒径最大,约为 100 nm。并且硫酸锰的生成还会破坏 MnO_2 在载体上原有的分布,使 MnO_2 易发生团聚。

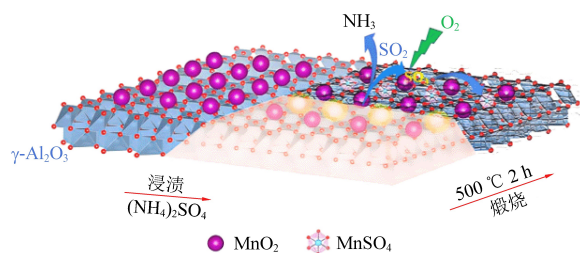


图1 硫酸铵浸渍模拟催化剂硫中毒机理示意图

Fig. 1 Mechanism of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ impregnation catalyst simulating sulfur poisoning

柱撑黏土材料因为具有比表面积大、孔结构丰富、热稳定性强的特点,被认为是一种具有工业化应用前景的载体材料^[24-27]。虽然催化剂在硫中毒之后结构发生了坍塌,但正是因为载体材料对硫物种的吸附,保护了催化剂中的活性组分,使得催化剂具有了一定的耐硫中毒能力。另外,以 AlNi-PILC 作为载体负载 MnO_2 之后依然能够保持土层的完整,形貌也没有发生大的变化。在未中毒的 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ 催化剂中发现大量的强

酸位点,这些强酸位点促进了甲苯在催化剂表面的吸附和活化,对催化剂的活性起到了重要的促进作用。

如图2所示在 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ 催化剂中引入的硫物种会和黏土层状结构中的铝氧八面体结合,破坏原有的“三明治”结构,导致黏土层状结构的坍塌。催化剂中毒之后,比表面积进一步降低,同时硫酸盐的生成破坏了活性组分和载体之间的强相互作用,导致催化剂上的强酸位点也大量减少,影响催化剂对甲苯的吸附活化能力,导致催化降解甲苯活性下降。

Beta 分子筛具有特殊的三维十二元环拓扑结构,属于高硅介孔沸石,在工业上被广泛应用。其 SiO_2 骨架无法硫酸化,具有较强的耐硫腐蚀性能,而同时骨架中的 Al_2O_3 对硫物种具有一定的捕捉能力,可以有效保护催化剂的活性组分,是一种理想的耐硫载体。Beta 分子筛具备超强的结构稳定性,事实证明了 Beta 分子筛负载的 MnO_2 和 Pd 催化剂具有较强的结构稳定性和耐硫侵蚀能力,硫物种进入催化剂后并不能破坏 Beta 分子筛的孔道结构,催化剂在硫中毒后仅因为硫酸盐堵塞孔道而出现比表面积和孔体积下降,但仍能维持较大的比表面积和孔体积,这为提高催化剂耐硫性能提供了较好的基础。

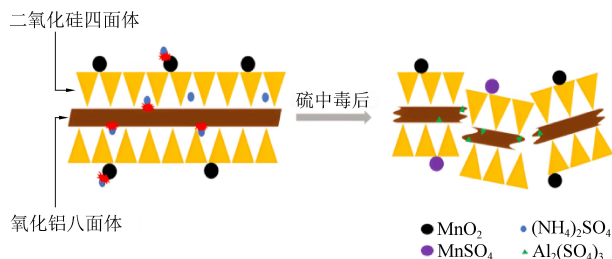


图2 $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ 结构坍塌示意图

Fig. 2 Collapse process of $\text{MnO}_2/\text{AlNi-PILC}$ catalyst

4.2 载体的改性

JIANG 等^[28]通过 MgO 改性 γ - Al_2O_3 载体,制备了 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma$ - Al_2O_3 , T_{100} 为 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 。与 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma$ - Al_2O_3 相比,在质量分数 1.6% 定量硫中毒条件下, T_{100} 仅提高了 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据上述研究发现通过添加 MgO 改性 γ - Al_2O_3 , 一方面减少了 Co 与 Al 的强相互作用形成的 CoAl_2O_4 , 另一方面 MgO 结合了大部分的硫物种形成 MgSO_4 , 大大减缓了催化剂的失活。然而,由于大量 MgSO_4 的存在影响了 Co_3O_4 的晶格氧活性,催化活性仍有下降。

本课题组又通过 MgO 和 La_2O_3 协同改性 γ - Al_2O_3 , 希望实现催化剂在具有高耐硫性能的同时

兼具高催化活性。与 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 T_{100} 从 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 。在引入质量分数 1.6% 硫物种后, $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 T_{100} 较新鲜催化剂仅上升了 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是由于 MgO 吸收了大部分的硫物种, La_2O_3 提供高活性晶格氧。同时 La_2O_3 可以锚定 MgO 及后续生成的 MgSO_4 , 使之远离 Co_3O_4 , 从而实现了催化活性和耐硫性的双提升。

经 MgO 改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提高了 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性, 其中 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化甲苯性能最优。这是由于 MgO 削弱了 Co 和 Al 之间的强相互作用, 钴相从 Co-Al 型相互作用转变为 Mg-Al 型相互作用^[29], 减少了非活性 CoAl_2O_4 的产生。除此之外, MgO 导致晶格畸变, 从而可以在载体上产生缺陷位^[30], 有利于催化剂催化燃烧甲苯。与新鲜催化剂 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, 在质量分数 1.6% 定量硫中毒条件下, 其 T_{100} 仅提高 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是由于 MgO 吸收固定硫物种生成 MgSO_4 , 保护了 Co_3O_4 。催化剂良好的抗硫性能主要归因于 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 异质界面的存在。催化剂中毒之后催化性能仍有一定下降, 并不是因为 Co_3O_4 的损失, 而是 MgSO_4 引起的载体孔道堵塞和 Co_3O_4 晶格氧活性下降。

与 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/5\text{Mg}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于 La_2O_3 充足的晶格氧和优秀的储放氧性能, 催化活性得到显著提高。如图 3 所示, $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中由于 La_2O_3 和 MgO 均能吸收硫物种, 并与之结合形成硫酸盐, 使得催化剂中强酸量明显增加, 有效地减弱了硫中毒对催化燃烧甲苯活性带来的负面影响。在引入质量分数 1.6% 硫物种后, T_{100} 仅上升 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于 La_2O_3 和 MgO 共同浸渍负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 分散性较好, 并且 La_2O_3 含量较多, 使得 MgO 被 La_2O_3 锚定。一方面, La_2O_3 和 MgO 吸收硫物种后, 在催化剂表面生成了均匀分散的 MgSO_4 和 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, 减少了硫酸盐对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构的影响; 另一方面, La_2O_3 对 MgSO_4 的锚定效应减少了与活性物种 Co_3O_4 的接触, 保护了 Co_3O_4 的晶格氧活性, 因此, $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有良好的催化燃烧性能及耐硫稳定性。

如图 4 所示, 在 Beta 分子筛中存在的 Al_2O_3 缺陷位可以吸附大量硫物种, 减少了活性物种与硫物种接触的机会, 从而对活性组分起到了保护

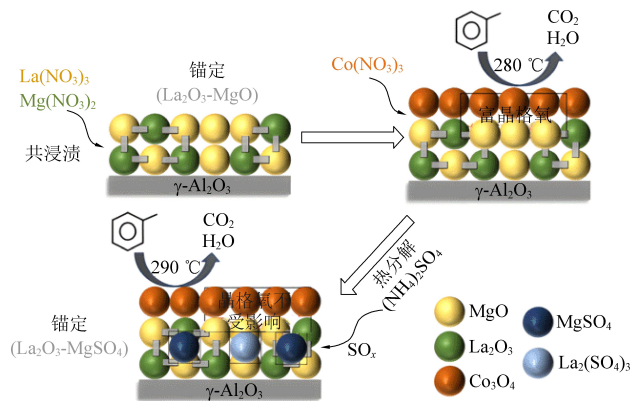


图 3 $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂硫中毒过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of sulfur poisoning process of catalyst $\text{Co}/\text{LaMg}(2:1)@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

作用^[31-32], 提高了催化剂的耐硫中毒能力。Beta 分子筛晶相结构在硫中毒后未发生明显变化, 催化剂仍能保持较大的比表面积, 但破坏了部分介孔结构。在抗硫中毒方面, CeO_2 起到了关键作用, 大部分硫物种与 CeO_2 反应生成 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, 从而在很大程度上保护了 Pd 活性物种。Pd/7.5Ce-Beta-zeolite 具有更好的耐硫腐蚀性和更高的耐硫性能, 保护了更多的 Pd^0 活性位点, 更适合在含微量硫的体系中高效催化燃烧 VOCs。

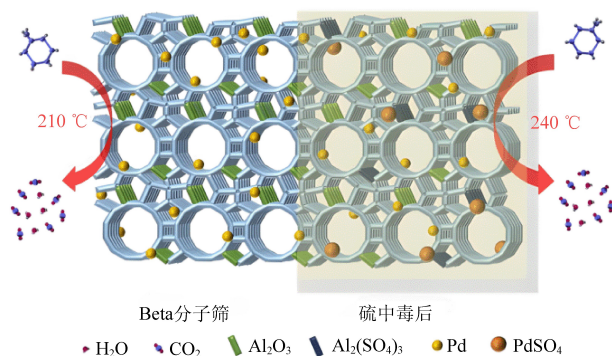


图 4 Pd/Beta zeolite 催化剂硫中毒过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Pd/Beta zeolite catalyst sulfur poisoning process

4.3 活性位及酸性位点的影响

大量文献报道指出锰基催化剂的催化活性与 Mn^{4+} 的含量密切相关, 含量越多的 Mn^{4+} 可以为催化剂提供 stronger 的催化燃烧性能, 进而提升催化剂的催化活性^[33-34]。因此可以认为硫中毒后催化剂中 Mn^{4+} 含量的减少是催化剂活性下降的主要原因。在 Mn 基的 3 种催化剂中, 未中毒的催化剂中只存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 并没有 Mn^{2+} 。然而催化剂发生硫中毒之后, 发现了 Mn^{2+} , 并且 Mn^{2+} 的含量随着中毒程度的加深而不断增加, 这是由于 Mn^{4+} 和硫物种结合生成无活性的硫酸盐, 该物质是催化

剂失活的主要原因^[35]。中毒后生成的硫酸盐经过长时间的反应依然难以消除,导致催化剂的活性发生不可逆的下降。在未中毒的各种催化剂中都可发现大量的强酸位点,这些强酸位点促进了甲苯在催化剂表面的吸附和活化,对催化剂的活性起到了重要的促进作用。然而,随着催化剂中毒程度的加深,催化剂中强酸位点的数量不断减少,这也是中毒后活性下降的原因之一。

对于 Co 基催化剂而言,Co₃O₄和 γ -Al₂O₃在焙烧下生成了新的 CoAl₂O₄相^[36]。除了 Co₃O₄活性中心与硫物种的结合外, γ -Al₂O₃和框架外的 CoAl₂O₄也吸附了部分硫物种并形成了硫酸盐,这是强酸中心增加的主要原因。强酸中心的增加有利于催化剂对甲苯的吸附和活化^[37],抵消了部分硫中毒对催化剂催化甲苯性能的影响。

Pd 基催化剂上有 2 种活性位点: Pd⁰和 Pd²⁺^[38-39],其中 Pd²⁺的活性位点受到晶格氧的保护,因此相对稳定。由于催化剂的中毒发生在空气气氛中,Pd⁰在 O₂的参与下生成 PdO 中间体。该中间体比 Pd²⁺更活跃并且更容易被硫物种捕获。硫物种主要聚集在 Pd⁰的活性位点上生成 PdSO₄,导致催化剂活性下降。同时,硫酸盐物种的不断生成导致催化剂微环境和酸性位点的变化,硫物种逐渐开始迁移到载体上并与铝元素结合。随着中毒的不断深入,大量的硫物质不断在 Pd⁰活性位点上积累,直至 Pd⁰活性位点全部结合生成无活性的 PdSO₄。然后催化剂的硫中毒达到平衡状态,大量的硫物种溢出到氧化铝载体的表面,被 Al 路易斯位点捕获,反应生成硫酸铝,导致催化剂迅速失活。

5 结 论

本文概述了含硫物种对催化燃烧甲苯性能的影响,探讨了催化剂硫中毒过程及机理。首先,介绍了硫酸铵原位热分解法使催化剂快速、定量地引入硫物种。催化剂活性降低主要由生成的硫酸盐导致,同时催化剂孔结构、酸性位点、晶格氧的变化也影响了催化甲苯的性能。选择合适的载体或改性载体能提高催化剂的活性及耐硫性能。

尽管通过载体或牺牲剂吸附硫物种可以部分保护催化剂的活性组分,但当催化剂吸附饱和,其便迅速失活。目前基于耐硫理念制备的催化剂只能在一定程度上减缓催化剂中毒的过程,尚未开发出一种在催化剂完全中毒之后能重生催化剂的

方法。因此,需设计一种对 SO₂具有排斥效应的催化剂,或通过改性手段使催化剂在吸附大量硫物种后仍能保持或提高活性,实现真正意义上的抗硫中毒,从而有效应对 VOCs 污染源中存在硫物种使催化剂中毒的情况。

参考文献 (References):

- [1] LIU Guozhu, TIAN Yajie, ZHANG Bofeng, et al. Catalytic combustion of VOC on sandwich-structured Pt@ZSM-5 nanosheets prepared by controllable intercalation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 568-576.
- [2] DONG Fang, HAN Weigao, GUO Yan, et al. CeCoO_x-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126948.
- [3] SANTOS V P, PEREIRA M F R, ÓRFÃO J J M, et al. Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2-3): 1236-1240.
- [4] WANG Zhiwei, YANG Huanggen, LIU Rui, et al. Probing toluene catalytic removal mechanism over supported Pt nano- and single-atom-catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122258.
- [5] 戴启广, 王幸宜. 含氯挥发性有机物废气在 CeO₂基催化剂上的低温催化燃烧净化: 从高活性到高稳定性再到高选择性[J]. 工业催化, 2020, 28(4): 1-15.
DAI Qiguang, WANG Xingyi. Low-temperature catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds over CeO₂-based catalysts: From high activity to high stability and high selectivity[J]. Industrial Catalysis, 2020, 28(4): 1-15.
- [6] HE Chi, CHENG Jie, ZHANG Xin, 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.
- [7] FERRANDON M, CARNÖ J, JÄRÅS S, et al. Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 180(1-2): 141-151.
- [8] NEYESTANAKI A K, KLINGSTEDT F, SALMI T, et al. Deactivation of postcombustion catalysts, a review[J]. Fuel, 2004, 83(4-5): 395-408.
- [9] CABELLO GALISTEO F, MARISCAL R, LÓPEZ GRANADOS M, et al. Reactivation of sulphated Pt/Al₂O₃ catalysts by reductive treatment in the simultaneous oxidation of CO and C₃H₆[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(3-4): 272-281.
- [10] 曹利, 曹爽, 黄学敏, 等. 钙钛矿型催化剂 La_{0.8}M_{0.2}CoO₃ (M = Sr, Ce, Ba, Ca)催化燃烧 VOCs 的活性与抗硫性研究[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1539-1545.
CAO Li, CAO Shuang, HUANG Xuemin, et al. Activity and

- SO₂-poisoning resistance of La_{0.8}M_{0.2}CoO₃ (M=Sr, Ce, Ba, Ca) perovskite catalysts for vocs catalytic combustion[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9): 1539-1545.
- [11] VELINOVA R, TODOROVA S, DRENCHIEV B, et al. Complex study of the activity, stability and sulfur resistance of Pd/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ system as monolithic catalyst for abatement of methane [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 865-876.
- [13] HE Dedong, HAO Husheng, CHEN Dingkai, et al. Effects of rare-earth (Nd, Er and Y) doping on catalytic performance of HZSM-5 zeolite catalysts for methyl mercaptan (CH₃SH) decomposition[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 533: 66-74.
- [15] DARIF B, OJALA S, KÄRKKÄINEN M, et al. Study on sulfur deactivation of catalysts for DMDS oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 653-665.
- [16] WANG Zhuo, XIE Kaiyuan, ZHENG Jie, et al. Studies of sulfur poisoning process *via* ammonium sulfate on MnO₂/γ-Al₂O₃ catalyst for catalytic combustion of toluene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298: 120595.
- [17] ZENG J, XIE H, LIU Z, et al. Oxygen vacancy induced MnO₂ catalysts for efficient toluene catalytic oxidation[J]. Catalysis Science Technology, 2021, 11(20): 6708-6723.
- [18] PAN Tingting, DENG Hua, KANG Shunyu, et al. Facile homogeneous precipitation method to prepare MnO₂ with high performance in catalytic oxidation of ethyl acetate[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129246.
- [19] MO Shengpeng, ZHANG Qi, LI Jiaqi, et al. Highly efficient mesoporous MnO₂ catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-Vacancy defect engineering and involved intermediates using *in situ* DRIFTS[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118464.
- [20] JIANG Baishun, XIE Kaiyuan, WANG Zhuo, et al. Study on the mechanism of sulfur poisoning in toluene catalyzed by Co₃O₄/γ-Al₂O₃ sulfur tolerant catalyst containing spinel structure[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110518.
- [21] XIE Kaiyuan, WANG Zhuo, JIANG Baishun, et al. Synthesis of quantitative sulfur-poisoned Pd/γ-Al₂O₃ and its deactivation mechanism for catalytic combustion of toluene [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 639: 118641.
- [22] XIE Kaiyuan, JIANG Baishun, WANG Zhuo, et al. Study on the performance and sulfur tolerance mechanism of Pd/beta zeolite in catalytic combustion of toluene[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 4543-4553.
- [23] CHEN Zhu, LI Jingrong, CHENG Zhen, et al. Well-defined and highly stable AlNi composite pillared clay supported PdO_x nanocrystal catalysts for catalytic combustion of benzene [J]. Applied Clay Science, 2018, 163: 227-234.
- [24] DING Menglin, ZUO Shufeng, QI Chenze. Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption[J]. Applied Clay Science, 2015, 115: 9-16.
- [25] GALEANO L A, BRAVO P F, LUNA C D, et al. Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111: 527-535.
- [26] LI Jingrong, HU Maocong, ZUO Shufeng, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on pillared interlayered clay (PILC)-based catalysts[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 20: 93-98.
- [27] JIANG Baishun, NING Hanqi, XIE Kaiyuan, et al. Sulfur-tolerant mechanism in catalytic combustion of toluene over Co/5Mg-γ-Al₂O₃ catalyst: Dual functions of MgO[J]. Applied Catalysis A: General, 2024, 670: 119554.
- [28] CHOYA A, DE RIVAS B, GONZÁLEZ VELASCO J R, et al. On the beneficial effect of MgO promoter on the performance of Co₃O₄/Al₂O₃ catalysts for combustion of dilute methane [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 582: 117099.
- [29] CHEN Kai, KIM S, RAJENDIRAN R, et al. Enhancing ORR/OER active sites through lattice distortion of Fe-enriched FeNi₃ intermetallic nanoparticles doped N-doped carbon for high-performance rechargeable Zn-air battery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 977-990.
- [30] MOWERY D L, MCCORMICK R L. Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: The effect of water on sulfate poisoning[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(4): 287-297.
- [31] LYU Xuelong, CAI Songcai, CHEN Jin, et al. Tuning the degradation activity and pathways of chlorinated organic pollutants over CeO₂ catalyst with acid sites: Synergistic effect of Lewis and Brønsted acid sites[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(13): 4581-4595.
- [32] POZAN G S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalysts for toluene combustion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221: 124-130.
- [33] WANG Lei, ZHANG Chuanhui, HUANG He, et al. Catalytic oxidation of toluene over active MnO_x catalyst prepared *via* an alkali-promoted redox precipitation method[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2016, 118(2): 605-619.
- [34] SHAO Jiaming, LIN Fawei, WANG Zhihua, et al. Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts: Effect of support property and SO₂/water vapor addition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118662.
- [35] CHOYA A, DE RIVAS B, GONZÁLEZ VELASCO J R, et al. Oxidation of lean methane over cobalt catalysts supported on ceria/alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 591: 117381.
- [36] WEN Meng, DONG Fang, TANG Zhicheng, et al. *In situ* confined encapsulation strategy for construction of Co₃O₄@SiO₂ catalyst for the efficient elimination of toluene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 322: 111156.
- [37] LOVIĆ J D, ELEZOVIĆ N R, JOVIĆ B M, et al. Electrode-

posited AgPd alloy coatings as efficient catalysts for the ethanol oxidation reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(39): 18498–18508.

[38] FONTES E H, RAMOS C E D, NANDENHA J, et al. Struc-

tural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(2): 937–951.