



移动扫码阅读

陈嘉文,孟庆洁,翁小乐,等.多组分 VOCs 催化燃烧反应特征研究进展[J].能源环境保护, 2022, 36(6): 1-10.

CHEN Jiawen, MENG Qingjie, WENG Xiaole, et al. Research progress on reaction characteristics of catalytic combustion of multi-component VOCs[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(6): 1-10.

多组分 VOCs 催化燃烧反应特征研究进展

陈嘉文¹, 孟庆洁^{1,2,*}, 翁小乐^{1,*}, 吴忠标¹

(1. 浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058; 2. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:为实现工业有机废气的高效净化,探索了多组分 VOCs 催化燃烧过程的反应机制及催化剂构-效关系,整理了多组分 VOCs 催化燃烧的研究进展,总结了不同组分 VOCs 在催化剂上的“混合反应”特征,分析了影响其催化反应过程的主要因素,提出了多组分 VOCs 催化剂的设计思路,展望了多组分 VOCs 催化控制的研究方向。分析表明:多组分 VOCs 间的“混合效应”受 VOCs 的性质、催化剂的性质、反应温度、反应产物等因素的影响,通常表现为单向干扰、相互干扰及相互独立 3 种形式,通过 VOCs 分子间(或其与活性氧化物种间)的竞争吸附、加速产物脱附等过程显著影响多组分 VOCs 的催化燃烧反应行为。

关键词:挥发性有机物;催化燃烧;多组分反应;反应机制;影响因素

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0001-10

Research progress on reaction characteristics of catalytic combustion of multi-component VOCs

CHEN Jiawen¹, MENG Qingjie^{1,2,*}, WENG Xiaole^{1,*}, WU Zhongbiao¹

(1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to achieve efficient purification of industrial organic waste gas, the reaction mechanism of the catalytic combustion process of multi-component VOCs and the structure-activity relationship of the catalyst were explored. The research progress of catalytic combustion of multi-component VOCs was summarized. The "mixed reaction" characteristics of different components of VOCs on catalysts were summarized. The main factors affecting the catalytic reaction process were analyzed. The design approach of multi-component VOCs catalyst was proposed, and the research direction of multi-component VOCs catalytic control was looked forward. The analysis shows that the "mixing effects" among multi-component VOCs are influenced by the properties of VOCs and catalysts, reaction temperature, reaction products and other factors. Generally, "mixing effects" are observed in three forms of one-way interference, mutual interference and mutual independence. The catalytic reaction behavior of multi-component VOCs was significantly affected by the competitive adsorption among VOCs (or between VOC molecules and reactive oxygen species) and accelerated desorption of products.

Key Words: Volatile organic compounds; Catalytic combustion; Multi-component reaction; Reaction mechanism; Influencing factors

收稿日期:2022-10-18;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金(21906087,21922607);中央高校基本科研业务费专项资金(226-2022-00150)

第一作者简介:陈嘉文(1998—),女,湖南株洲人,硕士研究生在读,主要研究方向为多组分 VOCs 催化氧化。E-mail:22014078@zju.edu.cn

通讯作者简介:孟庆洁(1990—),女,河南商丘人,博士,讲师,主要研究方向为大气污染控制。E-mail:mengqingjie@nbu.edu.cn

翁小乐(1982—),男,福建福清人,博士,教授,主要研究方向为大气污染控制与环境催化。E-mail:xlweng@zju.edu.cn

0 引言

近年来,我国大气污染的区域性复合型特征凸显,以雾霾和大气氧化性增强为代表的环境问题日益突出,细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和臭氧(O_3)污染逐渐成为制约我国空气优良天数指标改善的主要因素。“十四五”我国大气污染防治总体工作计划指出^[1],加强 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制是实现生态环境根本好转的必由之路。挥发性有机物(VOCs)是形成 O_3 和二次气溶胶的重要前体物^[2],针对VOCs的高效防控是实现我国 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制的必要手段^[3]。

我国人为源VOCs的产生和排放主要分为工业源、交通源和生活源,其中工业源排放占比超过50%^[4],主要包括石油炼制、煤炭加工与转化等VOCs原料的提纯精制过程,油类(燃油、溶剂等)的储存、运输和销售过程,涂料、医药、农药等制造业以VOCs为原料的生产过程,以及涂装、粘合、工业清洗等加工业VOCs产品的使用过程^[5]。目前常用的VOCs控制技术有吸附法、冷凝法、热力焚烧法、催化燃烧法等,其中吸附法多用于处理低浓度且具有回收价值的VOCs,冷凝法和热力焚烧法适用于高浓度VOCs,而催化燃烧法因其能耗低、投资小、二次污染少等特点被广泛应用于低浓度、低热值VOCs的治理^[6]。然而,现有的VOCs催化燃烧研究通常以单组分VOCs为处理对象,设计优化催化剂、探索催化氧化反应机理,但对于多组分VOCs间相互影响研究较少,更缺乏多组分反应的微观机制分析与普适性规律的探索与总结。

事实上,实际排放的工业有机废气往往是由多种VOCs混合气体组成,VOCs浓度低,波动范围大。通常,VOCs按元素组成可分为脂肪烃、芳香烃、氯代烃、烃类含氧衍生物等。各行业排放的VOCs种类和浓度不尽相同,往往表现出一定的行业特征。如石油炼制过程主要排放烷烃、烯烃、芳香烃类VOCs,并伴有低含量的醚类或酮类物质^[7-8];制药行业以发酵类和化学合成类药物为代表,因其操作工艺中涉及提取、精制过程需要使用大量有机溶剂,VOCs的产生和排放量较大,以乙醇、乙酸丁酯、丙酮等含氧VOCs为主,伴有二氯甲烷、二氯甲苯等含氯VOCs(CVOCs)和以苯、甲苯为代表的芳香烃^[9-10];染料加工过程中产生的VOCs种类复杂,以酮类和芳香烃为主^[11]。即便是同一行业,不同生产单位、不同工艺或生产环节

有组织排放的VOCs种类和相对浓度差异也相当明显^[12],这种波动的工况条件将显著影响VOCs催化燃烧反应过程及催化装置的稳定运行。因此,研究探索多组分VOCs催化燃烧过程的反应机制及催化剂构-效关系对工业有机废气高效净化具有重要的指导意义。

本文通过整理国内外多组分VOCs催化燃烧的相关研究,总结了多组分VOCs催化燃烧过程的反应特征,探讨了多组分VOCs催化反应行为及其与单一VOCs的反应差异,分析了多组分VOCs相互间作用规律及影响因素,以期工业催化剂优化设计及工业有机废气高效治理提供思路。

1 多组分VOCs相互作用规律

多组分VOCs催化反应过程本质上与单组分反应类似,即反应底物吸附于催化剂表面发生一系列电子转移,并最终被氧化生成 CO_2 、 H_2O 等产物并从催化剂表面脱附。受VOCs种类、浓度、催化剂类型等因素的影响,参与催化反应的各底物间、反应底物与催化剂间的相互作用,往往表现出一定的“混合效应”。这种相互作用可具体分为单向干扰、相互干扰及相互独立。相关文献中多组分VOCs催化燃烧的作用规律总结如图1所示。

1.1 单向干扰

单向干扰是指在多组分VOCs催化氧化中,某一组分的存在可显著抑制或促进其他组分的反应活性,但自身活性几乎不受影响,其中较为常见的是单向抑制效应。

陶飞^[13]的研究表明,苯的引入会降低氯苯在 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 催化剂上的氧化性,该抑制作用甚至超过 H_2O 对氯苯氧化的影响。Ordóñez等^[14]研究了 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上苯、甲苯和正己烷3种VOCs两两混合时的催化反应,发现芳香烃对正己烷表现出明显的单向抑制作用。类似地,在 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,Banu等^[15]发现邻二甲苯严重抑制了环辛烷的氧化,且该抑制效应随邻二甲苯浓度的增加而增强,但环辛烷的存在并未影响邻二甲苯的氧化。此外,当双组分烷烃共同氧化时,若二者的反应性差异较大,则混合物中反应性较强的烷烃的催化活性基本不变,但另一组分的活性会显著降低。如甲烷和丙烷共同氧化时,甲烷氧化会被明显抑制,而反应性更强的丙烷的氧化几乎不受影响^[16]。

当共存体系中伴有CVOCs时,类似的抑制作

污染物1 污染物2	苯	氯苯	正己烷	甲苯	邻二甲苯	环辛烷	甲烷	丙烷	三氯乙烯	丁醇	乙酸乙酯	乙醇	间二甲苯	二甲基甲酰胺	二氯甲烷	甲基乙基酮	乙酸丁酯	丙酮	异丙醇	氯仿	异己烷	甲基异丁基酮	对二甲苯	四氯化碳	1,2-二氯乙烷
苯			0	- +						-															-
氯苯	-																								
正己烷	-			-																					
甲苯	-		0	-				-	-	- 0	+					+	0		-		0	0			
邻二甲苯						0			-										0			0			
环辛烷					-																				
甲烷								-																	
丙烷				-			0																		
三氯乙烯																									
丁醇																									
乙酸乙酯				-								-	-			+	0	0	0						
乙醇												-													
间二甲苯											+									0					
二甲基甲酰胺																									
二氯甲烷															+										
甲基乙基酮				+	-					- 0										0					
乙酸丁酯										0															
丙酮				-						+															
异丙醇					-																				
氯仿				-									-												
异己烷				-																					
甲基异丁基酮					-																				
对二甲苯						-																			
四氯化碳			+	-	+																				
1,2-二氯乙烷				-						+															
污染物1对 污染物2的影响						+	促进作用			-	抑制作用					0	无影响								

图 1 多组分 VOCs 催化燃烧的相互作用规律总结

Fig.1 Summary of the law of interaction between catalytic combustion of multi-component VOCs

用也常出现,如 Pt 基催化剂在 CVOCs 存在的条件下易发生氯中毒而失活,进而影响其他共存 VOCs 的氧化,但这种抑制作用往往与催化剂本身的性质密不可分。Dong 等^[17]发现(如图 2 所示),低浓度三氯乙烯(TCE)的加入会导致催化剂对甲苯的氧化活性显著下降,但该活性抑制程度在不同催化剂上存在一定差异,且掺杂适当的金属组分可有效削弱这种抑制效应。

需注意的是,当两种 VOCs 组分间产生强烈的单向抑制时会出现完全抑制现象,即某组分被优先氧化,待其完全反应后另一组分才开始被氧化。如 Papaefthimiou 等在^[18]研究 Pt 和 Pd 两种负载型氧化铝催化剂催化燃烧苯-丁醇双组分时发现,只要反应体系中还有未反应完的丁醇,苯的氧化就无法进行;一旦丁醇被完全消耗,苯的氧化会迅速恢复到单组分反应时的状态。甲苯和乙酸乙酯(EA)在 Pt-Al₂O₃ 催化剂上的氧化也有类似现象,即甲苯在与 EA 的竞争吸附中占据绝对优势,当甲苯转化率达到 100% 后 EA 才开始被氧化^[19]。

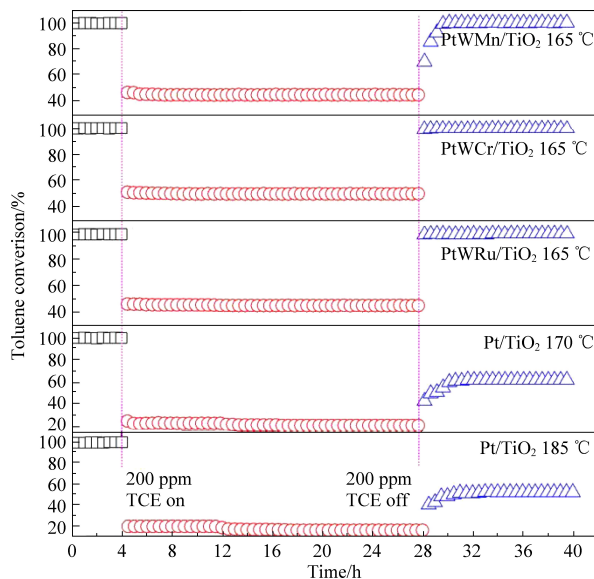


图 2 不同催化剂上 TCE 对甲苯氧化活性的影响
(SV=40 000 mL/(g·h))^[17]

Fig.2 Effects of TCE on the catalytic activity for toluene oxidation at SV=40 000 mL/(g·h)^[17]

单向促进指一种组分的加入可提高其他 VOCs 分子的氧化活性,且其在多组分催化反应中

的氧化活性并未被改变。如在隐钾锰矿催化剂上,乙醇处于高转化率时可微弱促进甲苯的氧化,且该促进效应随乙醇浓度的增加而增强^[20]。在 Xia 等^[21]研究的间二甲苯-EA 二元体系中,EA 的加入可有效促进间二甲苯的氧化,其自身氧化过程不发生改变。在以 Al_2O_3 为载体的催化剂中,二甲基酰胺的加入也可促进二氯甲烷的氧化^[22]。

1.2 相互干扰

相互干扰是指多组分 VOCs 催化反应中,各组分的活性都与其单独反应时不同,这种现象在多组分 VOCs 氧化的“混合效应”中发生频次最高,一般表现为双向抑制。Santos 等^[20]发现,在隐钾锰矿催化剂上,甲苯与 EA、EA 与乙醇均会产生双向抑制作用,且 EA 受到的抑制作用更为显著。在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载铜、锰或铈的二元混合催化剂上,甲苯和丙烷的催化氧化总体表现为双向抑制作用,其抑制程度取决于催化剂的性质。其中,Ce 基催化剂上的双向抑制最为明显,而在 Cu-Mn 催化剂上丙烷的氧化几乎不受抑制。该差异主要是丙烷与甲苯在各催化剂上的吸附性不同所致^[23]。

少数情况下,相互干扰会表现为双向促进或一方被促进另一方被抑制。如在 La 基钙钛矿催化剂上,当低浓度甲苯和甲基乙基酮 (MEK) 以适当的浓度比例共存时,二者的催化燃烧呈现双向促进作用^[24];在 Au-Pd/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管催化剂上,EA 与间二甲苯共同氧化时,EA 可促进间二甲苯的氧化,但 EA 的反应被抑制^[21]。

1.3 相互独立

在多数情况下,多组分 VOCs 共同氧化时易产生干扰效应,其中以抑制作用为主,少数表现出促进作用。然而,多元 VOCs 反应体系中的各组分也存在互不影响的情况,但较为少见。Soares 等^[25]在隐钾锰矿催化剂的相关研究中发现,当 EA 和乙酸丁酯以等比例共存时,混合 VOCs 的氧化效率与其单独反应时类似,表明二者间相互影响较小。

2 影响因素

与单一组分催化反应原理类似,多组分 VOCs 的催化氧化同样涉及反应物吸脱附、催化剂构效影响和反应路径变化 3 个重要部分。因此,影响多组分 VOCs“混合效应”可主要通过上述 3 个方面来阐释。

吸附是气固相反应的重要过程,通常 VOCs

吸附性能越好则氧化活性越佳,而反应组分和催化剂的性质很大程度上决定了各组分 VOCs 在催化剂上的吸附性能。VOCs 各组分间的竞争吸附、其与活性氧物种的竞争吸附等行为可显著影响多组分 VOCs 催化氧化的过程与行为。多组分 VOCs 的反应过程由于体系组成复杂,往往存在不同的反应阶段,涉及反应热、反应终(副)产物、其他组分(如水蒸气)、氢供体等的变化,反应体系热能提升、表面氯脱除等过程也会显著影响多组分 VOCs 的氧化反应过程(如图 3 所示)。

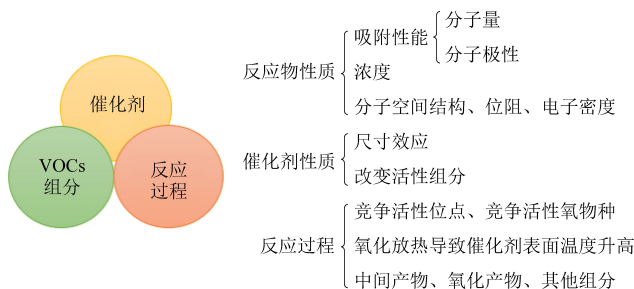


图 3 多组分 VOCs 催化燃烧影响因素

Fig.3 Factors affecting the catalytic combustion of multi-component VOCs

2.1 反应物的影响

2.1.1 VOCs 的结构和性质

VOCs 的结构和性质是决定其在催化剂表面吸附性能的内在因素。Kim 等^[26]在锰基催化剂的相关研究中发现,甲苯和苯的氧化在二者共存时表现为相互抑制,且甲苯对苯的抑制作用更为显著,作者将该现象归因于甲苯在二元混合体系中比苯更易吸附于活性位点。Wang 等^[27]利用多组分 VOCs 吸脱附实验分析了甲苯在 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上抑制正己烷氧化的原因,发现甲苯的脱附量高于正己烷,具有更强的吸附性,故其对正己烷的抑制作用主要源于二者在催化剂表面的竞争吸附。Pina 等^[28]借助原位 DRIFT 研究发现,在 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,甲苯可单向抑制与其共存的 MEK 的氧化,且甲苯浓度越高该抑制作用越明显,其原因是甲苯会与 MEK 竞争吸附于 Pt 活性位点。除上述苯系物外,Schick^[16]认为,烷烃混合物中丙烷对甲烷的单向抑制作用也同样源于两种烷烃的竞争吸附,而丙烷在较低反应温度下吸附性更强。

Irusta 等^[24]发现,在镧基钙钛矿催化剂上甲苯与 MEK 间呈现双向促进作用。其中,甲苯对 MEK 氧化的促进作用与其浓度无关,而 MEK 对甲苯的促进作用则与其浓度相关,即甲苯转化率

较其单独氧化时的提高程度随混合体系中 MEK 浓度的升高而增大。作者发现,甲苯与 MEK 同时参与反应可以显著增强二者在催化剂表面的吸附,尤其是甲苯的吸附代替了部分 MEK 在还原性位点上的吸附,从而增加了 MEK 在氧化位点上的吸附,促进了 MEK 的氧化。

具体而言,VOCs 分子的极性是影响吸附行为的重要影响因素之一。Xia 等^[21]指出,极性分子在 Au-Pd/ α -MnO₂ 催化剂上更易被吸附,含羰基的极性分子 EA 和丙酮均具有较强的吸附性,故当二者共存时未出现由竞争吸附导致的抑制作用,甚至 EA 会略微促进丙酮的氧化。俞丹青等^[29]指出,苯的氧化之所以会受到甲苯的显著抑制,是因为甲苯的甲基侧链增强了分子极性,使其更易被吸附于催化剂表面,在与苯共存时可占据更多的吸附位点。Wang 等^[30]发现,由于丙酮比甲苯的极性更强,更易被吸附于催化剂表面,二者的竞争吸附导致多组分反应活性下降,但二者的共存并不影响各自的活化与氧化路径。

反应组分的空间构型和电子密度也同样会影响 VOCs 的吸附过程。Beauchet 等^[31]的研究表明,NaX 分子筛上邻二甲苯对异丙醇的催化氧化具有单向抑制作用,主要是由于邻二甲苯优先吸附在 NaX 超笼的孔附近,限制了异丙醇进入超笼中,从而抑制了异丙醇的吸附与活化。尤其在含水条件下,邻二甲苯的吸附性更强,其抑制作用更明显(如图 4)。类似地,在 Pt/Mn/B(陶瓷)催化剂上甲苯、间二甲苯均可抑制氯仿的氧化,这也是由于芳香族化合物的空间效应阻止了氯仿在催化剂表面的吸附所致^[32];而 MEK 中对氯仿的单向抑制作用则主要因其氧原子易与催化剂中的金属原子键合而更易吸附,从而阻止了氯仿在活性位点 Mnⁿ⁺ 上的吸附^[32]。Feng 等^[33]同样发现,在 Pt-Cu/Mn 上甲苯对异己烷氧化的抑制作用主要源于甲苯的高电子密度使其更易被吸附于催化剂的活性位点,而异己烷对甲苯的影响很小。在 Pt/HFAU 催化剂上,作者也将邻二甲苯单向抑制甲基异丁基酮的现象归因于双甲基侧链的存在提高了邻二甲苯苯环上 π 电子密度,使其更有利于在金属活性位上吸附^[34]。

除上述多组分 VOCs 间由于结构和性质差异所造成的竞争吸附外,多元 VOCs 混合反应也会发生 VOCs 分子与活性氧化物种间的竞争吸附。Burgos 等^[35]通过程序升温吸脱附实验发现,尽管



注: α 超笼结构中的球体代表 Na⁺

图 4 有水条件下(50 ℃)异丙醇和邻二甲苯在 NaX 沸石催化剂超笼结构中的分子吸附模型^[31]

Fig.4 Molecular model of o-xylene and isopropanol adsorption in a supercage of NaX zeolite in presence of water at 50 ℃^[31]

异丙醇在 Pt/Al₂O₃/Al 上的吸附性依次高于 MEK 和甲苯,但其氧化过程在甲苯-MEK-异丙醇三元混合物中被显著抑制,表明 VOCs 对吸附位点的竞争并非导致该“混合效应”的主要原因。从反应机理的角度分析,遵循 E-R 反应机理的 MEK 与甲苯对遵循 L-H 机理的异丙醇的抑制作用主要源于 VOCs 与活性氧化物种间的竞争吸附。类似地,对于环辛烷-邻二甲苯混合体系在 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的氧化反应,环辛烷所受的抑制作用主要源于 VOCs 分子与 Pt 上吸附的氧原子的竞争。双甲基侧链结构使得邻二甲苯被强烈吸附在 Pt 表面,进而抑制了氧分子的吸附;由于邻二甲苯与环辛烷的反应机理涉及相同的反应位点,且邻二甲苯在催化剂上的吸附性更强,因此,只有当邻二甲苯被大量消耗后,环辛烷才能参与反应^[15]。

2.1.2 各组分 VOCs 的相对浓度

一般而言,当存在竞争吸附时,多组分 VOCs 反应中受抑制的组分,其抑制效应会随共存 VOCs 的相对浓度的增加而增强,如 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上邻二甲苯对环辛烷的单向抑制^[15]。类似地,当组分中受抑制组分的相对浓度升高时,其被抑制效应也会有所削弱甚至消失。如 Dryakhlov 等^[36]发现,当环辛烷、正戊烷、对二甲苯三者共存时,环辛烷显著抑制了对二甲苯的氧化,但随着对二甲苯浓度的升高,该抑制效应逐渐消失。不同的是,Antonella 等^[37]在研究 Mn 基或 Cu-Cr 基催化剂上富氢烃类物质正己烷与甲苯对 CCl₄ 氧化影响时发现,低温(150~250 ℃,高温下因转化率高低区别不

明显)条件下极少量烃的引入能够为 CCl_4 脱氯形成 HCl 过程提供氢质子,从而增强 CCl_4 的转化,但当烃类物质的浓度增加时反而会降低 CCl_4 的转化率。可见,多组分 VOCs 相对浓度变化所造成的影响不仅与其在催化表面的竞争吸附相关,也与其反应产物相关。

2.2 催化剂的影响

2.2.1 催化剂的载体、活性组分和氧化/酸性位点平衡

催化剂的组成、结构和反应性能之间的关系(即构-效关系)是催化基础研究的重点。即便是对于相同的混合反应物体系,其在不同的催化剂上的相互作用也可能完全不同。韩高端的研究表明^[38],对于 MEK 与 EA 的混合体系,在 $\text{Pt}-\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,MEK 的氧化被抑制,而 EA 的转化则被促进;但在 $\text{Mn}-\text{Ce}-\text{Zr}$ 催化剂上,二者的活性与各组分单独氧化时并无明显差异。类似地,在 TiMnCe 催化剂上发生竞争吸附的甲苯-苯二元体系,在 PdY 催化剂上的表现却完全相反,即一定量强吸附性甲苯的加入却促进了苯的转化。这可能是因为甲苯的电离能(8.82 eV)低于苯(9.24 eV),体系中的甲苯有利于将催化剂中 $\text{Pd}(\text{II})$ 转化为活性相 $\text{Pd}(\text{O})$ 团簇,进而提高了苯的氧化效率^[39]。

Zhang 等^[40] 的研究表明,1,2-二氯乙烷(DCE)的引入会引起苯在 Pt 基催化剂上的氧化活性降低,且该抑制作用主要归因于 DCE 与苯在催化剂表面的竞争吸附,但在不同的催化剂上表现出的抑制程度有所差异。在 $\text{PtW}/\text{Al}_2\text{O}_3-2$ 及 $\text{PtMo}/\text{Al}_2\text{O}_3-2$ 上,DCE 对苯氧化产生的抑制作用明显弱于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,这主要是因为 W 或 Mo 的掺杂可提高活性组分金属 Pt 的稳定性,从而减弱含氯 VOCs 引入体系后导致的催化剂氯中毒。相似的实验结果在 TCE-甲苯混合反应体系中也有报道^[17]。研究者发现,适当的金属组分掺杂可有效削弱 TCE 对 Pt 催化剂的毒化作用,从而保持甲苯的氧化活性。在 Gao 等^[41] 的研究中, $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{CeO}_2$ 和 $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{E})/\text{CeO}_2$ (E 表示盐酸刻蚀)上 TCE 对邻二甲苯氧化的抑制作用明显小于 Pt/CeO_2 (其吸附机理如图 5 所示),且 $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{E})/\text{CeO}_2$ 上 TCE 引起的部分失活是可逆的。 $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{E})/\text{CeO}_2$ 上邻二甲苯的氧化表现出优异的稳定性和耐 TCE 性,主要归因于催化剂中高电负性的 Pt 为 VOCs 吸附和氧化提供了活性位点,而相邻的 $\text{Sn}-\text{O}$ 结构富含 Brønsted 酸(B 酸)和 Lewis 酸(L 酸),促进了含氯 VOCs 与 H 质子结合脱氯,从而维持了 Pt 的氧化活性。

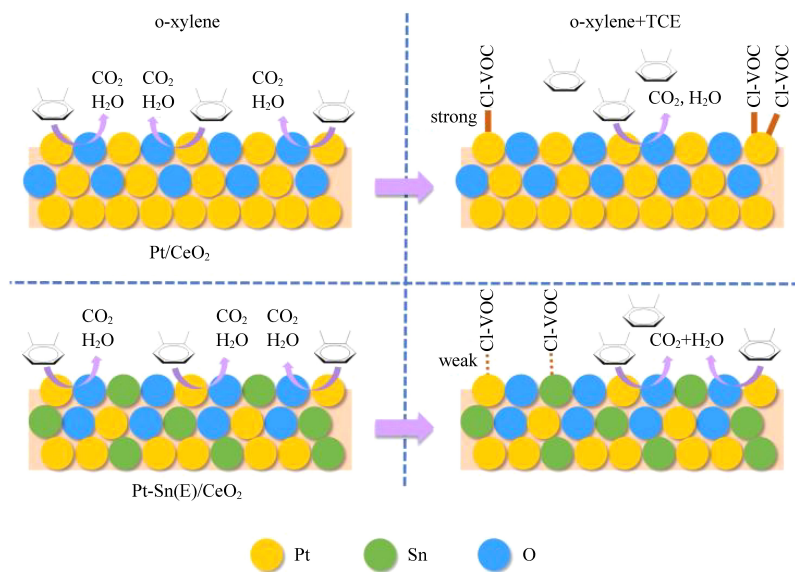


图 5 邻二甲苯和 TCE 在 Pt/CeO_2 和 $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{E})/\text{CeO}_2$ 催化剂上的吸附机理^[41]

Fig.5 Mechanisms of o-xylene and TCE adsorption on Pt/CeO_2 and $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{E})/\text{CeO}_2$ catalysts^[41]

Yu 等^[42] 对磷钨酸改性后的 Ru/TiO_2 对 1,2-DCE 或 1,2-DCE + 甲苯的氧化进行了研究(如图 6 所示),发现 B 酸位的增加能够提高 1,2-DCE 在催化剂上的吸附能力,并抑制 Cl_2 的形

成;HPW 的引入极大地促进了甲苯的吸附,且对 1,2-DCE + 甲苯的双组分氧化中 1,2-DCE 的吸附没有影响,但过量吸附的甲苯会覆盖催化剂的活性位点,使混合反应中 1,2-DCE 的转化率下降。

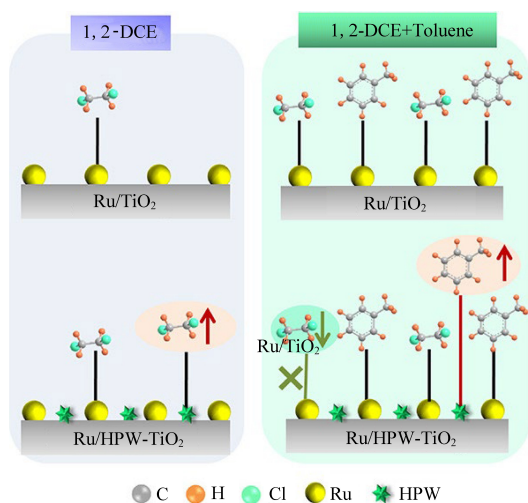


图6 1,2-DCE 和甲苯在 Ru/TiO₂和

Ru/HPW-TiO₂上的吸附模型^[42]

Fig.6 Adsorption models of 1,2-DCE and toluene on Ru/TiO₂ and Ru/HPW-TiO₂^[42]

2.2.2 催化剂活性组分的结构尺寸

催化剂活性相的尺寸同样会影响多组分 VOCs 的反应过程。Wang 等人^[30]研究了甲苯-丙酮二元混合物在不同 Pt 粒径负载的 TiO₂ 纳米片上的反应,发现双组分反应的抑制作用主要源于其在催化剂上的竞争吸附,且 Pt 尺寸小的催化剂上该抑制效应更弱。Grbic 等^[43]研究了正己烷和甲苯在两种不同 Pt 粒径负载氧化铝催化剂上的反应,均观察到双向抑制效应,并认为该抑制作用主要源于二者在同一活性位点上的竞争吸附。通过吸附常数比计算,作者发现,在小尺寸 Pt 催化剂上正己烷的吸附性比甲苯强,而在大尺寸 Pt 催化剂上则相反。上述吸附行为差异主要源于 VOCs 电子和空间结构的不同。具有更高电子密度的甲苯更易吸附于大尺寸 Pt 表面,而在小尺寸 Pt 催化剂上,甲苯因受空间位阻作用难以吸附。

2.2.3 多组分 VOCs 催化剂的优化设计

根据上述催化剂构-效关系分析,适当地对催化剂的成分、结构进行调控和设计,可实现更高效的催化效用。例如,通过载体、金属掺杂等方式调节催化剂表面酸性位点、利用活性相尺寸效应等以控制不同 VOCs 在其上的吸附能力,或制备具有择形效应的催化剂以选择性地控制目标 VOCs 与催化位点的结合,可削弱 VOCs 分子间竞争吸附对多相催化反应造成的负面影响。此外,由于不同 VOCs 催化反应吸附-活性中心的可能存在差异,基于实际烟气条件对单组份优选催化剂进

行组合优化,或构建多活性中心催化剂,也可有效提升催化剂对多组分 VOCs 的催化性能。如张杨飞等^[44]在甲苯-EA 体系的催化燃烧中发现,当双组分 VOCs 的组成比例与对应单组份优选催化剂混合比例一致时,该组合催化剂的催化效率最高;Sanz 等^[45]考察发现,甲苯和 EA 的氧化分别发生在 Pt 位点和锰氧化物位点上,因此同时具备双活性中心的 Pt/OMS-2 催化剂在甲苯-EA 双组分催化燃烧中性能最佳。

2.3 反应过程的影响

2.3.1 反应放热导致催化剂表面温度升高

多组分 VOCs 在催化剂上的氧化反应通常存在先后顺序,优先反应的 VOCs 氧化放热易导致催化剂表面的局部温度升高,从而促进其他组分 VOCs 的氧化。在 Xia 等^[21]研究的间二甲苯-EA 二元体系中,由于 EA 更易于吸附在催化剂表面而优先反应,其完全氧化放热导致催化剂表面温度升高,间接促进了间二甲苯的氧化。氯仿在与其他组分(MEK 或甲苯或二甲苯)共存时,其氧化易受到显著的单向抑制,但在四元组分 VOCs 氧化中,氯仿的氧化活性甚至高于其单独反应时。造成这一现象的原因可能同样是其他组分 VOCs 氧化放热所导致的催化剂局部反应温度升高^[32]。在类似的烃类-氯代烃混合体系中,烃类对氯代烃的单向促进作用也可能归因于烃类优先氧化引起的催化剂表面温度升高,其通过热能或水分含量的增加,促进催化剂表面氯的脱除,进而加速氯代烃的氧化。该促进作用通常取决于非氯代有机物被氧化的难易程度,一般情况下按照含氧有机物>烯烃>芳香烃>烷烃的顺序依次降低^[46-47]。

王丽间^[48]比较了不同装填方式的 MnCe_{0.125}/cord 和 CrMn_{0.25}/Al₂O₃ 组合催化剂对 EA-二氯乙烷混合体系的催化性能,发现采用氧化 EA 优势的催化剂 MnCe_{0.125}/cord 首先填放、氧化二氯乙烷优势的催化剂 CrMn_{0.25}/Al₂O₃ 后填入方式,双组分 VOCs 的催化燃烧温度 T₉₀ 有一定降低,可能是由于该填充方式使得 EA 优先氧化放热,提高了床层温度,从而促进了双组分 VOCs 的氧化。

2.3.2 水蒸气或反应终(副)产物的影响

反应气氛中水蒸气在大多数情况下是非氯代烃 VOCs 催化氧化的抑制剂。在有水条件下,苯-EA 混合体系中,苯的氧化过程受到抑制,而 EA 在酸性位点上的水解或分解会被促进,但发生在

金属氧化位点上的深度氧化过程则受到抑制,使得 EA 的出口浓度有所降低,但中间产物浓度升高^[19]。

混合 VOCs 各组分的氧化产物也可能是影响其催化反应的重要因素。Aguero 等^[49]观察到在 Mn/Al₂O₃ 催化剂上 EA 单独反应时的氧化活性大于甲苯,且在甲苯开始转化前 EA 已被完全氧化。理论上,当二者共存时,甲苯的转化率不会受到 EA 的影响,但事实上,EA 的存在却抑制了甲苯的氧化。作者认为该抑制作用可能是进料 VOCs 总浓度较高造成的,其中 EA 完全燃烧生成的 CO₂ 和 H₂O 是甲苯催化氧化被抑制的重要原因。对于氯代烃而言,混合物料中的烃类氧化所产生的 H₂O 往往可加速其表面的氯以 HCl 的形式脱除,抑制多氯产物和 Cl₂ 的产生^[47]。然而,即便是同样能够起供氢作用的富氢 VOCs,其结构不同也会对反应过程造成影响。如对比引入相同氢含量的甲苯和正己烷对 CCl₄ 的影响可以发现,甲苯的促进效果更佳,这是因为甲苯的 C—H 键强度低于饱和直链烃,更易断裂形成 H₂O 供氢^[37]。

此外,王丽间^[48]研究发现,EA 的加入促进了二氯乙烷的转化,但该促进效应并非由 EA 反应产生的 H₂O 带来的,而是与富氢的 EA 在反应过程中产生的活泼氢有关。后者一方面可促使二氯乙烷的反应平衡正向移动,另一方面能有效防止催化剂上的活性组分流失。在 NaX 分子筛催化剂上,研究者也发现邻二甲苯的引入可抑制异丙醇的氧化。异丙醇氧化中间产物丙烯的含量增加,表明邻二甲苯占据了异丙醇及丙烯的深度氧化活性位点,该中间产物的累积进一步抑制了异丙醇向丙烯的转化,从而抑制了异丙醇的完全氧化^[31]。

3 结论与展望

多组分 VOCs 间的“混合效应”显著影响了催化燃烧过程的反应物吸附与氧化,具体表现为 VOCs 分子间及其与活性氧化物种间的竞争吸附,导致多组分反应活性改变,催化剂局部反应温度升高,反应中间物种累积等。多组分 VOCs 共存时的相互作用特征通常表现出单向干扰、相互干扰或相互独立等多种形式,其反应行为受 VOCs 性质、结构和相对浓度,催化剂组成和活性相尺寸等因素影响显著。相比于单组分 VOCs 的催化燃烧反应,多组分 VOCs 的反应更为复杂,对催化剂的

设计要求更高。然而,现有针对多组分 VOCs 催化燃烧的研究多集中于“混合效应”的特征总结和表观层面反应机制解析,缺乏从分子、原子等微观角度对反应过程中底物和催化剂变化进行探索。因此,亟需通过原位 XPS、Raman 等现场表征手段对多组分 VOCs 在催化剂表面吸附/反应位点变化、分子断键/成键过程以及催化剂构-效关系深入探析,为实际工业有机废气催化燃烧催化剂的设计与优化提供理论指导。

关于多组分 VOCs 催化燃烧的未来研究展望:

(1) 工业废气中的 VOCs 种类、相对浓度与行业类型、产品成分及生产工艺等因素息息相关,明确不同企业、不同工段的排放特征,确定多组分 VOCs 催化燃烧的混合效应,以获得重点行业多组分 VOCs 催化燃烧的反应规律,对指导实际工业废气多组分 VOCs 高效催化治理具有重要意义。

(2) 为满足实际应用需求,未来应致力于广谱型催化剂的研发,明确多组分 VOCs 在不同催化剂上的反应规律,并基于现有催化剂配方与实际进口 VOCs 组成,调整工业催化剂配方与活性相结构,从而构建出多活性中心的高效多组分 VOCs 催化剂体系。

(3) 实际工业废气中除含有多组分 VOCs 外,还富含水汽与其他杂质。在多组分 VOCs 催化燃烧研究中仍需深入探索废气中其他杂质的干扰机制,以提高催化剂在复杂反应条件下的适用性及使用寿命。

参考文献

- [1] 中华人民共和国中央人民政府. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [EB/OL]. (2021-03-13) [2022-09-10]. http://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm.
- [2] 李浩. 二氯甲烷高效催化氧化及催化剂抗氯中毒性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 1-2.
- [3] 王君悦. 长三角地区 O₃ 和 PM_{2.5} 污染协同控制研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2022: 1-2.
- [4] 叶代启, 刘锐源, 田俊泰. 我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究 [J]. 环境保护, 2020, 48 (15): 23-26.
- YE Daiqi, LIU Ruiyuan, TIAN Juntao. Trends of volatile organic compounds emissions and research on policy in China [J]. Environmental Protection, 2020, 48 (15): 23-26.
- [5] 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 等. 中国工业源挥发性有机物排放清单 [J]. 环境科学, 2020, 41 (11): 4767-4775.
- LIANG Xiaoming, SUN Xibo, XU Jiantie, et al. Industrial vol-

- atile organic compounds (VOCs) emission inventory in China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (11): 4767-4775.
- [6] LIU H, LI X, DAI Q, et al. Catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds over Mn-Ti composite oxides catalysts: Elucidating the influence of surface acidity [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 282: 119577.
- [7] 吕兆丰, 魏巍, 杨干, 等. 某石油炼制企业 VOCs 排放源强反演研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (10): 2958-2963.
- LV Zhaofeng, WEI Wei, YANG Gan, et al. Inversion research in VOCs source emission of a petroleum refinery [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (10): 2958-2963.
- [8] 吴亚君, 胡君, 张鹤丰, 等. 兰州市典型企业 VOCs 排放特征及反应活性分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32 (5): 802-812.
- WU Yajun, HU Jun, ZHANG Hefeng, et al. Characteristics and chemical reactivity of fugitive volatile organic compounds from typical industries in Lanzhou City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32 (5): 802-812.
- [9] 徐志荣, 王浙明, 许明珠, 等. 浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2013, 34 (5): 1864-1870.
- XU Zhirong, WANG Zheming, XU Mingzhu, et al. Health risk assessment and ozone formation potential of volatile organic compounds from pharmaceutical industry in Zhejiang Province [J]. *Environmental Science*, 2013, 34 (5): 1864-1870.
- [10] 竹涛, 吕怡蓉, 边文璟, 等. 抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 [J]. *环境科学*, 2019, 40 (12): 5250-5257.
- ZHU Tao, LV Yirong, BIAN Wenjing, et al. VOCs emission inventory and impact range -simulation of antibiotic enterprises [J]. *Environmental Science*, 2019, 40 (12): 5250-5257.
- [11] 徐志荣, 王鹏, 王浙明, 等. 典型染整企业定型机废气排放特征及潜在环境危害浅析 [J]. *环境科学*, 2014, 35 (3): 847-852.
- XU Zhirong, WANG Peng, WANG Zheming, et al. Study on the emission characteristics and potential environment hazards of the heat-setting machine of the typical dyeing and finishing enterprise [J]. *Environmental Science*, 2014, 35 (3): 847-852.
- [12] 邵奔欣. 典型行业挥发性有机物排放特征及减排潜力研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 28-39.
- [13] 陶飞. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 复合氧化物的形貌调控合成及其对 CVOs 催化性能的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 45-46.
- [14] ORDONEZ S, BELLO L, SASTRE H, et al. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on gamma-alumina catalyst [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2002, 38 (2): 139-149.
- [15] BANU I, MANTA C M, BERCARU G, et al. Combustion kinetics of cyclooctane and its binary mixture with o-xylene over a Pt/ γ -alumina catalyst [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 102: 399-406.
- [16] SCHICK L, GONZALEZ-ALFARO V, GARCIA A, et al. Supported iridium catalysts for the total oxidation of short chain alkanes and their mixtures: Influence of the support [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 127999.
- [17] DONG T T, LIU K, GAO R Y, et al. Enhanced performance of supported ternary metal catalysts for the oxidation of toluene in the presence of trichloroethylene [J]. *Catalysts*, 2022, 12 (5): 541.
- [18] PAPAETHIMIOU P, IOANNIDES T, VERYKIOS X E. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1997, 13 (3-4): 175-184.
- [19] PAPAETHIMIOU P, IOANNIDES T, VERYKIOS X E. Performance of doped Pt/ TiO_2 (W^{6+}) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998, 15 (1-2): 75-92.
- [20] SANTOS V P, PEREIRA M F R, ORFAO 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.
- [21] XIA Y S, XIA L, LIU Y X, et al. Concurrent catalytic removal of typical volatile organic compound mixtures over Au-Pd/ $\alpha\text{-MnO}_2$ nanotubes [J]. *Journal of Environment Sciences*, 2018, 64: 276-288.
- [22] PITKAAHO S, OJALA S, MAUNULA T, et al. Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 102 (3-4): 395-403.
- [23] SAQER S M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on gamma- Al_2O_3 [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 103 (3-4): 275-286.
- [24] IRUSTA S, PINA M P, MENENDEZ M, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds over La-based perovskites [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179 (2): 400-412.
- [25] SOARES O S G P, ORFAO J J M, FIGUEIREDO J L, et al. Oxidation of mixtures of ethyl acetate and butyl acetate over cryptomelane and the effect of water vapor [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 35 (5): 1324-1329.
- [26] KIM S C, SHIM W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 98 (3-4): 180-185.
- [27] WANG C H. Al_2O_3 -supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene [J]. *Chemosphere*, 2004, 55 (1): 11-17.
- [28] PINA M P, IRUSTA S, MENENDEZ M, et al. Combustion of volatile organic compounds over platinum-based catalytic membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36 (11): 4557-4566.
- [29] 俞丹青. 钛基催化剂催化氧化苯系物有机废气的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 74-77.

- [30] WANG Z, MA P, ZHENG K, et al. Size effect, mutual inhibition and oxidation mechanism of the catalytic removal of a toluene and acetone mixture over TiO₂ nanosheet-supported Pt nanocatalysts [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 274: 118963.
- [31] BEAUCHET R, MIJOIN J, BATONNEAU-GENER I, et al. Catalytic oxidation of VOCs on NaX zeolite: Mixture effect with isopropanol and o-xylene [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 100 (1-2): 91-96.
- [32] COLMAN LERNER J E, PELUSO M A, PORTA A, et al. Catalytic removal of a mixture of volatile organic compounds present in indoor air at various work sites over Pt, MnO_x and Pt/MnO_x supported monoliths [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2015, 114 (2): 395-407.
- [33] FENG Y, WEI L, WANG Z, et al. Boosting catalytic stability for VOCs removal by constructing PtCu alloy structure with superior oxygen activation behavior [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129612.
- [34] TSOU J, MAGNOUX P, GUINET M, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compound oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2005, 57 (2): 117-123.
- [35] BURGOS N, PAULIS M A, MIRARI ANTUXUSTEGI M, et al. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2002, 38 (4): 251-258.
- [36] DRYAKHLOV AS, KALINKINA L I, BESKOV V S, et al. Kinetics of individual and joint hydrocarbon oxidation [J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr, Division of Chemical Science, 1982, 31 (4): 757-764.
- [37] GERVASINI A, PIROLA C, RAGAINI V. Destruction of carbon tetrachloride in the presence of hydrogen-supplying compounds with ionisation and catalytic oxidation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2002, 38 (1): 17-28.
- [38] 韩高瑞. 合成革后整理挥发性有机物催化燃烧技术研究与工程设计 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 41-42.
- [39] BECKER L, FÖRSTER H. Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 1998, 17 (1-2): 43-49.
- [40] ZHANG K Y, DAI L Y, LIU Y X, et al. Insights into the active sites of chlorine-resistant Pt-based bimetallic catalysts for benzene oxidation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 279: 119372.
- [41] GAO R Y, ZHANG M C, LIU Y X, et al. Engineering platinum catalysts via a site-isolation strategy with enhanced chlorine resistance for the elimination of multicomponent VOCs [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (13): 9672-9682.
- [42] YU X, DENG J, LIU Y, et al. Enhanced water resistance and catalytic performance of Ru/TiO₂ by regulating bronsted acid and oxygen vacancy for the oxidative removal of 1, 2-dichloroethane and toluene [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (16): 11739-11749.
- [43] GRBIC B, RADIC N, TERLECKI-BARICEVIC A. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts-oxidation of mixture [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2004, 50 (3): 161-166.
- [44] 张岳飞. 过渡金属负载催化剂催化燃烧甲苯、乙酸乙酯双组分 VOCs 的性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 26-34.
- [45] SANZ O, DELGADO J J, NAVARRO P, et al. VOCs combustion catalysed by platinum supported on manganese octahedral molecular sieves [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2011, 110: 231-237.
- [46] WINDAWI H, ZHANG Z C. Catalytic destruction of halogenated admixture with air toxins and the effect of VOCs [J]. Catalysis Today, 1996, 30 (1-3): 99-105.
- [47] GONZÁLEZ-VELASCO J R, ARANZABAL A, LÓPEZ-FONSECA R, et al. Enhancement of the catalytic oxidation of hydrogen-lean chlorinated VOCs in the presence of hydrogen-supplying compounds [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2000, 24 (1): 33-43.
- [48] 王丽娟. 过渡金属负载催化剂催化燃烧双组分 VOCs 的性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 38-46.
- [49] AGUERO F N, BARBERO B P, GAMBARO L, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO_x/Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 91 (1-2): 108-112.