

钴基催化剂的合成以及其催化氧化工业废气中 VOCs 的应用

何加钦

扬州工业职业技术学院, 化学工程学院, 江苏 扬州 225127

摘要: 钴基催化剂因其高效的氧化还原性能、低成本及良好的催化活性, 已成为工业废气处理中挥发性有机物 (VOCs) 催化氧化的潜力材料。本文系统综述了钴基催化剂的合成方法、结构优化与其在 VOCs 催化氧化中的应用效果, 重点分析了催化剂的活性、稳定性以及应用中面临的挑战。研究表明, 通过调控钴基催化剂的合成工艺与结构, 可显著提高其对 VOCs 的催化活性, 尤其是在复杂环境条件下的性能。尽管如此, 钴基催化剂在实际工业应用中仍然面临着稳定性、抗毒性和长期使用中的耐久性等问题。文章最后展望了钴基催化剂在绿色催化技术中的应用前景, 并提出了未来研究的重点方向。

关键词: 钴基催化剂; 挥发性有机物; 催化氧化; 稳定性; 合成方法

Synthesis of Cobalt-Based Catalysts and Their Application in the Catalytic Oxidation of VOCs in Industrial Waste Gas

He, Jiaqin

School of Chemical Engineering, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou, Jiangsu, 225127, China

Abstract: Cobalt-based catalysts have become potential materials for the catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) in industrial waste gas treatment due to their high redox performance, low cost, and good catalytic activity. This paper systematically reviews the synthesis methods, structural optimization, and application effects of cobalt-based catalysts in the catalytic oxidation of VOCs, with a focus on analyzing the activity, stability of the catalysts, and the challenges faced in their application. Research shows that by regulating the synthesis process and structure of cobalt-based catalysts, their catalytic activity for VOCs can be significantly improved, especially their performance under complex environmental conditions. Nevertheless, cobalt-based catalysts still face problems such as stability, toxicity resistance, and durability in long-term use in actual industrial applications. Finally, the paper prospects the application prospects of cobalt-based catalysts in green catalytic technology and proposes key research directions for the future.

Keywords: Cobalt-based catalyst; Volatile organic compounds; Catalytic oxidation; Stability; Synthesis method

DOI: 10.62639/sspis17.20250204

引言

随着工业化进程的加快, 挥发性有机物 (VOCs) 成为空气污染的重要组成部分, 给环境和人体健康带来了巨大威胁。VOCs 的处理技术一直是环境科学研究的热点, 催化氧化法作为一种高效的废气处理技术, 已得到广泛应用。在众多催化材料中, 钴基催化剂凭借其较高的催化活性、较低的成本以及较为稳定的性能, 逐渐成为处理 VOCs 的优选材料。钴基催化剂的优异性能主要依赖于其合成方法、催化剂的结构优化以及活性中心的调控。然而, 尽管钴基催化剂在实验室条件下表现出优异的催化性能, 实际应用中仍面临稳定性不足、抗中毒性差等问题。因此, 如何通过合成技术和结构优化提高钴基催化剂的性能, 仍是当前研究的关键问题。

一、钴基催化剂的合成与结构优化

(一) 合成方法概述

钴基催化剂的性能与其合成方法紧密相关,

催化剂的合成不仅决定了其形态、粒径、比表面积, 还直接影响催化反应的效率和稳定性。为满足不同工业需求, 研究者采用了多种合成方法, 其中水热法、浸渍法、微波法和 MOF 衍生法是常见的几种方法。水热法通过调节温度、压力和反应时间, 精确控制催化剂的晶型、孔径分布和晶粒大小, 优化催化性能。尤其在钴基催化剂的合成中, 水热法能有效提高催化剂的比表面积和活性位点分布, 从而提升催化效率。微波辅助合成法因其加热迅速、均匀的特点, 能够在较短时间内合成高比表面积和优异活性的钴基催化剂。此外, 微波加热还促进反应物的分散, 增加活性位点的形成, 进一步提高催化性能。MOF 衍生法通过高温煅烧钴基金属有机框架材料, 得到具有高比表面积、丰富孔隙和氧空位的催化剂。MOF 材料因其可调性强, 通过配位金属和选择有机配体, 为催化剂提供丰富的孔隙和活性位点, 显著提升催化活性, 尤其在处理复杂废气时表现突出。

(二) 结构优化与活性提升

钴基催化剂的催化性能不仅仅取决于合成方法, 还与其微观结构密切相关。通过结构优化,

(稿件编号: IS-25-4-1018)

作者简介: 何加钦 (1995-), 男, 汉, 江苏扬州人, 苏州大学材料与化学化工学部 2020 级博士研究生, 扬州工业职业技术学院讲师, 主要研究方向为微纳材料在环境治理中的应用。

可以有效提升催化剂的活性, 尤其是在低温条件下的 VOCs 氧化过程中。

一种常见的结构优化方式是通过掺杂过渡金属元素来调控钴基催化剂的电子结构。掺铈、铜等金属元素能够改变钴的氧化态, 增强 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的循环效率, 从而提高催化剂的氧化还原活性。例如, 研究表明, 铈掺杂的钴基催化剂具有更高的氧空位密度, 这些氧空位能够加速 O_2 的吸附和活化过程, 从而提升对低温 VOCs 的催化氧化活性。

氧空位的引入是提升钴基催化剂活性的重要手段之一。氧空位能够提供更多的活性位点, 促进氧物种 (如 O_2^- 和 O^{2-}) 的生成与迁移, 进而加速 VOCs 的氧化反应。在催化过程中, 氧空位不仅能够增强氧化反应的速率, 还能够提升催化剂在高温环境下的稳定性。

催化剂的载体选择同样对其性能发挥着至关重要的作用。介孔材料, 特别是介孔氧化硅 (如 SBA-15、MCM-41 等), 因其较大的比表面积和均匀的孔径分布, 在钴基催化剂中被广泛应用。介孔载体能够为钴基催化剂提供更大的反应界面, 增强其分散性, 并减少钴金属粒子的聚集, 提升催化剂的稳定性和使用寿命。研究表明, 使用介孔载体的钴基催化剂在催化 VOCs 氧化时表现出了优异的反应性能和较长的稳定性。

二、钴基催化剂在 VOCs 催化氧化中的应用

(一) VOCs 催化氧化机制

钴基催化剂在挥发性有机物 (VOCs) 催化氧化中的作用机制主要涉及两种典型的催化路径: Mars-van Krevelen 机制和 Langmuir-Hinshelwood 机制。这两种机制的核心差异在于氧物种的来源及其与反应物的交互方式。

在 Mars-van Krevelen 机制中, 催化剂表面的氧物种 (如晶格氧) 与 VOCs 分子反应, 氧化 VOCs 并生成相应的中间产物。反应过程中, 钴基催化剂表面的氧物种被消耗, 随后通过气相氧气的补充恢复催化剂表面的氧物种。该机制特别适用于低温催化氧化反应, 其优点在于通过钴氧化物提供的氧空位来促进氧的吸附和活化, 从而提高氧化反应的速率。

而在 Langmuir-Hinshelwood 机制中, VOCs 分子首先在催化剂表面吸附, 形成吸附态分子。这些吸附的 VOCs 与催化剂表面上的活性氧物种 (如 O_2^-) 发生反应, 最终实现氧化过程。这一机制通常在高温条件下较为有效, 因为在较高温度下, VOCs 分子与活性氧物种的接触几率大大提高, 从而加速了氧化反应。

钴基催化剂的优异性能主要来源于其能够在低温下提供丰富的氧空位, 促进氧气的吸附和活化, 这一点对于 VOCs 的低温催化氧化尤为关键。尤其在氧化丙烷、甲苯等 VOCs 时, 钴基催化剂能在较低的温度下实现较高的转化率, 从而表现出优异的催化性能。

(二) 性能表现

钴基催化剂在处理多种 VOCs 时展现出显著的催化性能, 尤其在低温条件下的催化效果尤为

突出。以甲苯为例, 研究表明, 钴基催化剂在甲苯催化氧化中的 T_{90} (90% 转化温度) 可低至 220°C 。这一温度比许多常见催化剂的表现要低, 从而显著提高了催化反应的能量效率。

在掺杂铈的钴基催化剂中, 掺入的铈元素能够增强 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的循环, 促进催化剂表面氧物种的活化, 使得催化剂在较低温度下仍能保持较高的反应活性。这一改性不仅降低了反应所需的温度, 还提升了对甲苯氧化的催化效率。

除了甲苯外, 钴基催化剂在丙烷氧化中的表现同样令人瞩目。通过掺入铜等过渡金属元素, 钴基催化剂在低温下对丙烷的催化氧化效果得到了显著提升。铜的加入增强了钴催化剂的氧化还原能力, 并促进了氧物种的活化, 从而在较低温度下实现了更高的转化率。

(三) 应用环境的挑战

尽管钴基催化剂在实验室条件下表现出色, 但在实际工业应用中, 催化剂仍面临一系列挑战。高湿度、低温及其他复杂环境因素会显著影响催化剂的稳定性和催化效率, 尤其是在处理含水蒸气或高硫污染物的废气时, 钴基催化剂容易发生中毒或失活。

水蒸气对催化剂的影响尤为突出, 水蒸气不仅会与催化剂表面的氧物种竞争, 导致氧物种的活性降低, 还可能引起催化剂表面结构的改变, 从而降低催化效率。同样, 废气中存在的硫化物也会对催化剂的表面造成中毒, 进一步影响其催化性能。研究表明, 硫化物能够与催化剂表面的金属离子形成稳定的金属硫化物, 导致催化剂活性位点的丧失, 从而显著降低催化剂的反应活性。

为了克服这些挑战, 当前的研究重点之一是提高钴基催化剂的耐湿性和耐硫性能。通过引入抗中毒的改性技术, 如采用复合金属、优化催化剂的表面结构等方式, 可以有效提高催化剂在复杂环境中的稳定性。此外, 发展新的催化剂设计和合成方法, 如开发更具抗污染性的载体材料或通过掺杂提升催化剂的抗水抗硫能力, 是未来研究的重要方向。

三、钴基催化剂的工业应用与挑战

(一) 工业化应用

随着环保要求的不断提高, 钴基催化剂作为一种高效、低成本的催化材料, 已逐渐在挥发性有机物 (VOCs) 催化氧化领域得到了广泛应用。钴基催化剂在多个工业领域的废气治理中展现了优异的性能, 特别是在石化、化工、涂料等行业中, 它们成为了应对复杂废气排放的重要材料。随着全球范围内空气污染标准的日益严格, 许多企业开始采用钴基催化剂处理工业废气, 尤其是在有机挥发物的治理过程中。

在石化和化工行业中, VOCs 的排放问题一直是空气污染的主要来源之一。钴基催化剂因其较低的反应温度和较高的转化率, 尤其在低温氧化反应中表现突出, 成为这些行业废气治理的理想选择。涂料行业, 特别是高 VOC 排放的涂料生产环节, 也广泛采用钴基催化剂来处理生产过程中释放的有机溶剂。

钴基催化剂的工业化应用不仅限于上述领域, 它还被应用于汽车尾气治理、垃圾焚烧厂的有害气体净化等场合。在这些应用中, 钴基催化剂通过较低的启动温度和较长的使用寿命, 展现出卓越的性能, 成为工业废气处理的重要组成部分。尤其是在处理复杂废气时, 钴基催化剂能够保持较高的催化效率, 为工业环境保护提供了有效的技术支持。

(二) 持续改进的策略

尽管钴基催化剂在 VOCs 催化氧化中表现出色, 但在实际工业应用中仍面临许多挑战, 主要表现在其稳定性和抗中毒性方面。高湿度、硫化物、氮氧化物等复杂污染物的存在, 可能导致钴基催化剂的失活。因此, 提高催化剂的耐久性和稳定性, 特别是在复杂环境下的稳定性, 成为当前研究的重点方向。

为了解决这些问题, 研究者们提出了多种改进策略。首先, 通过掺杂其他金属元素, 如钨、铜、锰等, 能够有效提升钴基催化剂的抗中毒性和稳定性。金属掺杂不仅能够增强催化剂的氧化还原性能, 还能提高其在高温、高湿等恶劣条件下的稳定性。例如, 掺杂钨的钴基催化剂因其增强的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 循环和氧空位形成, 在处理高温或含硫废气时具有更好的抗中毒性能。

改进催化剂的表面结构也是提升其性能的有效途径。通过优化催化剂的表面特性, 可以显著增加活性位点的分布, 提高催化剂的活性。例如, 研究发现, 通过调整催化剂的孔径分布或采用介孔材料作为载体, 可以有效提升催化剂的比表面积, 增强其对 VOCs 的吸附和氧化能力。

优化催化剂的合成工艺也是提高其性能的关键。通过采用先进的合成技术, 如微波辅助合成法或 MOF 衍生法, 能够获得具有高比表面积、均匀分布的催化活性位点的钴基催化剂。这些新型催化剂不仅具有较高的催化活性, 还能在复杂废气中展现出较强的抗水、抗硫能力。

四、未来研究趋势

(一) 新型催化剂的探索

随着科学技术的不断进步, 钴基催化剂的研发正朝着更加高效和可持续的方向发展。新型催化剂的探索, 特别是合成技术的创新, 已成为未来研究的关键方向。微波辅助合成技术是一种新兴的催化剂合成方法, 通过微波加热能够大幅缩短反应时间, 并且保证反应的均匀性和高效性。这一技术能够有效提高钴基催化剂的比表面积和活性位点的均匀分布, 从而显著提升催化效果。

此外, 3D 打印技术的应用也为催化剂的设计和制造带来了新的可能性。通过 3D 打印技术, 可以设计出具有特定孔隙结构和优良的气流分布的催化剂, 这不仅能提升催化剂的反应效率, 还能够在工业化应用中降低成本, 优化催化反应的操作条件。随着这些新技术的不断发展, 未来的钴基催化剂将更加灵活、可定制, 并能在更广泛的催化反应中展现出优异的性能。

(二) 催化机理的深入研究

在未来的研究中, 深入理解钴基催化剂的催

化机理将是提升催化性能的关键。尽管目前已知钴基催化剂的催化作用主要通过氧物种的活化与表面反应完成, 但对于具体的反应路径、活性物种的生成与迁移等方面的研究仍然存在较大的未知空间。

尤其是钴基催化剂在低温催化氧化 VOCs 时的反应机理, 仍需进一步探索。通过表征手段如 XPS、FTIR 等技术, 可以更清晰地揭示催化剂表面反应物的吸附特性、活性物种的生成与转化过程。这些研究将有助于深入理解氧化反应中的关键步骤, 如氧空位的作用、氧物种的激活及其与 VOCs 分子的相互作用, 从而为催化剂的优化设计提供理论依据。

(三) 绿色催化技术的发展

随着全球环境问题的日益严峻, 绿色催化技术的研发与应用已成为可持续发展的重要组成部分。钴基催化剂作为一种低成本、环保性强的催化材料, 其绿色特性使其在未来的环境保护领域具有广泛的应用前景。特别是在废气治理、能源节约以及资源回收等领域, 钴基催化剂的应用潜力仍有待进一步挖掘。

钴基催化剂的低温催化特性使其在废气治理中尤为突出。传统的催化剂往往需要高温环境才能启动反应, 而钴基催化剂则能够在较低的温度下实现高效的 VOCs 氧化, 从而降低能源消耗并减少环境污染。此外, 钴基催化剂具有较强的耐高温、耐腐蚀等性能, 使其在处理复杂废气和恶劣工况下依然能够维持稳定的催化活性。

随着对环境友好型技术需求的增加, 钴基催化剂不仅能用于废气治理, 还可在绿色能源领域发挥作用, 如催化 CO_2 还原、氢气生产等。通过开发更加环保的催化剂和催化过程, 钴基催化剂将在促进可持续发展、保护环境方面发挥更大作用。

五、结束语

钴基催化剂作为一种具有广泛应用潜力的催化材料, 在 VOCs 催化氧化中展现出显著的优势。其低成本、高效性以及良好的催化稳定性, 使其成为工业废气治理中的理想选择。尽管目前仍面临催化剂稳定性、抗中毒性等挑战, 但随着合成技术的不断进步和催化机理研究的深入, 钴基催化剂的应用前景愈加广阔。未来的研究应更加注重基础理论与实际应用的紧密结合, 推动钴基催化剂在绿色催化领域的广泛应用, 为环境保护和可持续发展贡献力量。

参考文献:

- [1] 李晶, 张春乐, 史宇亮等. Co-MOFs 衍生的钴基化合物催化氧化典型 VOCs 研究进展 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2024.
- [2] 游子娟, 谭服鼎, 陈积源等. 尖晶石和钙钛矿型钴氧化物催化燃烧挥发性有机物的研究进展 [J]. 环境工程, 2023.
- [3] 雷娟. Co-MOF 为前驱体制备的钴基金属氧化物及其甲苯催化氧化性能研究 [D]. 太原理工大学, 2021.
- [4] 黎刚刚, 郝郑平. 锰钴复合氧化物上丙烷低温催化氧化研究. 第二十五届大气污染防治技术研讨会论文集, 2021.