

钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 催化燃烧 VOCs 的活性与抗硫性研究*

曹利** 曹爽 黄学敏 杨全

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055)

摘要 用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 4种钙钛矿型复合氧化物催化剂. 甲苯催化燃烧活性测试表明, 4种催化剂均具有很好的催化活性, 转化率达到90%时反应温度都在340℃以下, 比 LaCoO_3 下降20℃—70℃, 催化性能依次为: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$. 抗 SO_2 性能测试结果表明, 4种催化剂都具有一定的抗硫性能, $\Delta T_{50\%}$ 在60℃以内, 大小依次为: $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$. 通过 XRD、XPS 和 SEM 等表征可知经含硫气体作用后中毒的催化剂钙钛矿结构有所破坏, 表面均不同程度地生成了金属硫酸盐、硫化物等新物质, 在催化剂表面形成屏蔽效应致使催化剂失活.

关键词 VOCs, 钙钛矿复合氧化物, 催化燃烧, 抗硫性.

钙钛矿复合氧化物因其特定的晶体结构对有机物燃烧反应具有较高的催化活性和热稳定性, 因而其在催化领域中的应用成为人们研究的热点^[1-2].

简单的钙钛矿型氧化物(如 LaCoO_3) 的深度氧化活性不高, 与纯的 B 位元素氧化物相近^[3]. A 位被其它的离子部分取代时, 不影响钙钛矿型氧化物的基本晶格结构, 但由于部分取代后对比表面积、B 位阳离子的氧化状态、氧空位的量和密度有所改变, 进而有利于催化剂催化活性的提高^[4-5]. 近些年, 关于 A 位取代对 VOCs 催化性能的影响研究多在 B 位为 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 下进行, 以 A 位离子 La 被 Ce、Sr 进行部分取代为主^[6-9]. Mathieu-Deremince V^[6] 等对样品进行 XRD 和 XPS 表征分析, 发现四价离子 Ce^{4+} 的引入, 虽然使 B 位 Mn 离子氧化态下降, 但比表面积有所增加, 且催化剂表面产生阳离子缺位, 从而增加了催化剂的表面活性位. 同时 Ce 以 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 两种离子形式存在, 具有高储存-释放氧功能, 增强了催化剂表面 B 位离子的氧化-还原性能, 使其变得更易被还原. Rousseau S^[8] 等人研究发现 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 中二价 Sr 离子引入, 大大增加了氧空位量, 使催化剂能在更低的温度下活化吸附更多的氧, 有利于苯类物在更低的温度下被完全氧化.

目前关于原料气中 SO_2 的存在对钙钛矿复合氧化物催化剂活性影响的研究不多^[10-12]. Zhu Yongfa^[10] 等将钙钛矿型催化剂 LaCoO_3 放在 400℃—800℃(间隔 100℃) 的温度下分别通入 1% 的 SO_2 气体 0.5 h、1 h、3 h、5 h 和 9 h, 结果表明, 随着通入 SO_2 气体时间的增加, 催化剂的钙钛矿结构被破坏, 催化剂表面不同程度地形成了 La、Co 的金属氧化物及硫酸盐, 主要有 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 和 CoO , 作用时间越长, 形成的硫酸盐越多; 且当温度达到 700℃ 时, 经过长达 2 h 的反应, 金属硫酸盐的形成和分解达到一定平衡. 沈柳青^[11] 等对 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ 3 种钙钛矿型催化剂的抗硫性进行研究, 在通入 SO_2 的条件下, 3 种催化剂对甲苯的催化燃烧效率均有下降, 且下降速度随着 SO_2 浓度的增大而加快; 在通入 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 的条件下, $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂和 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对甲苯的催化燃烧效率逐渐下降, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂未发生中毒失活.

本文考察了钙钛矿复合氧化物中 A 位部分取代对甲苯催化燃烧活性的影响及原料气中 SO_2 对 A 位部分取代的钙钛矿催化剂催化燃烧甲苯活性的影响, 并结合催化剂表征结果对 SO_2 对催化剂性能的影响机理进行了分析.

2011 年 1 月 11 日收稿.

* 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(200807030007)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13572989298; E-mail: caoli@xauat.edu.cn

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备钙钛矿型催化剂样品. 首先将 La:M:Co (M 为 Sr、Ce、Ba 和 Ca) 的原子比为 0.8:0.2:1 的上述硝酸盐溶解在烧杯中制成溶液, 加入适量络合剂柠檬酸, 80 °C 下成胶, 120 °C 干胶, 400 °C 焙烧 2 h, 700 °C 焙烧 6 h, 压片、筛分制得成品催化剂.

1.2 催化剂的表征

XRD 表征在日本理学 D/MAX-2400 型 X-RAY 粉末衍射仪上 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 衍射仪角转动速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $3^\circ-90^\circ$) 进行, 操作条件为 $46 \text{ kV} \cdot 100 \text{ mA}$. BET 测试用美国康塔公司的 NOVA4000 型高速自动比表面积与孔隙仪进行分析. 采用日本日立公司 S-570 扫描电子显微镜观察催化剂的显微结构. X 射线光电子能谱 (XPS) 采用美国 PHI 公司的 PHI5300 型测试仪分析, 激发源为 Mg 靶, 功率 250 W, 电压 13 kV, 以沾污碳的 C1s 的结合能 284.6 eV 作为能量参考, 消除物理因素引起的物理位移.

1.3 催化剂活性测试

催化剂的活性测试在常压条件下的连续固定床层内进行. 以等体积石英砂稀释的催化剂装入反应管中部, 前后端用 2 mm 厚的石英棉支撑. 甲苯浓度约为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 空速为 7200 h^{-1} . 定义使甲苯达到 50% 转化率时的催化床层温度为 $T_{50\%}$, 使甲苯达到 90% 转化率时的催化床层温度为 $T_{90\%}$.

1.4 催化剂抗硫性测试

在进行含硫 VOCs 抗毒性实验时, 首先将催化剂样品放入通有含高浓度 (约为 $2500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) SO_2 的反应器, 在 600 °C 下预处理 2 h, 再通入含低浓度 (约为 $200 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) SO_2 的甲苯原料气, 并进行活性测试. 该实验装置与运行参数同活性测试实验装置一致.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 所示为催化剂样品 XRD 结构表征分析. 与 XRD 谱库中的标准谱图对比显示, A 位离子被 Sr、Ce、Ba 和 Ca 部分取代时, 在 XRD 谱图上均出现了各自钙钛矿晶相结构的特征衍射峰, 表明形成了钙钛矿结构. 而 Sr 部分取代时, 除具有 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 钙钛矿结构的衍射峰外, 还有少量 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 Co_3O_4 衍射峰, 说明在本实验条件下有杂相生成. 当 Ce 部分取代时, 除具有 LaCoO_3 钙钛矿结构的衍射峰外, 还有少量 CeO_2 和 Co_3O_4 衍射峰存在. 崔梅生^[13] 等人由实验发现随着 Ce 掺杂量增加, LaCoO_3 衍射峰的强度减弱, 而 CeO_2 和 Co_3O_4 物相的衍射峰则增强. 以上分析表明, Ce^{4+} 离子掺杂后并不能形成化学计量比的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 钙钛矿相, 而可能形成了镧不足的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_y\varphi_{x-y}\text{CoO}_3$ (φ 是 A 位离子空位) 钙钛矿相以及 CeO_2 和 Co_3O_4 相的混合体系^[14].

图 2 是钙钛矿型氧化物的 SEM 照片 ($\times 2500$). 可见 A 位部分取代的离子不同, 得到的钙钛矿型氧化物表面颗粒形貌和孔道结构也有所变化. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 催化材料表面含有十分丰富的类似蜂窝状的孔道结构, 这是由于该发泡制备方法中添加了有机络合剂柠檬酸, 可增加催化剂与反应物的接触面积, 有利于催化反应的进行. 样品孔道形成原因: 一方面是在制备过程中发泡形成的蓬松多孔结构; 另一方面是在焙烧阶段柠檬酸被燃烧而留下较多的孔道结构. $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 颗粒间紧密连接为片状, 颗粒间的间隙少, 分散性相对较上两种差. $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 样品表面虽然也呈蜂窝状, 但孔径大, 比表面积小, 不利于反应物与催化剂接触.

由 NOVA4000 型高速自动比表面积与孔隙仪测得 LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 5 种催化剂的比表面分别为 $11.75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $21.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $14.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $18.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $19.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

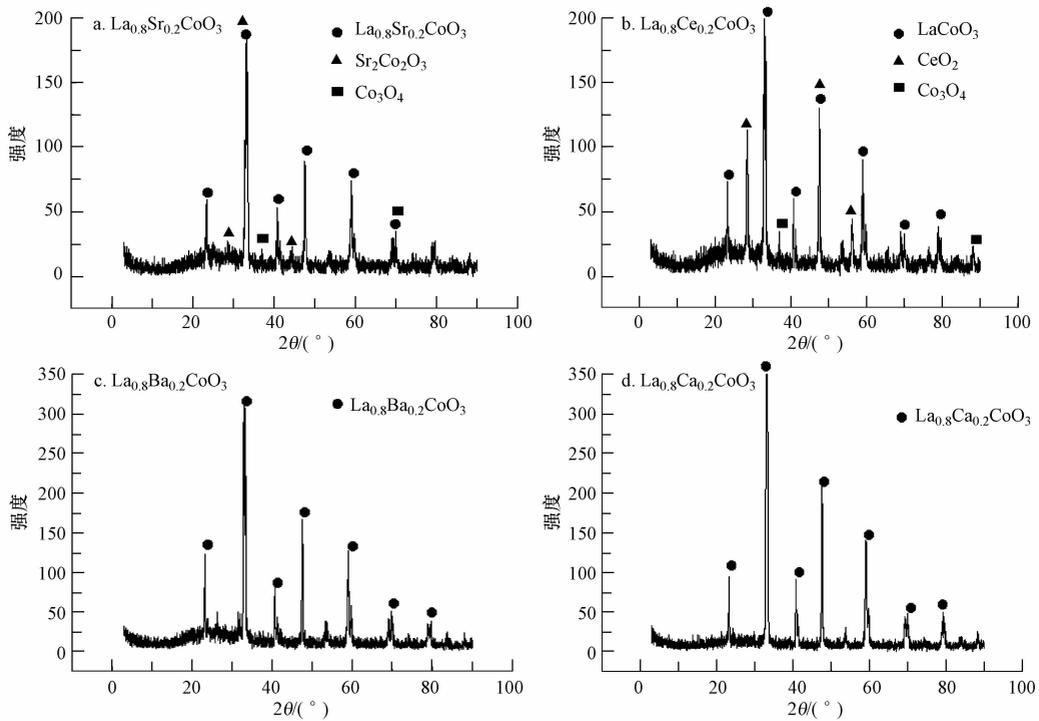


图1 钙钛矿型催化剂样品 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of perovskite catalysts

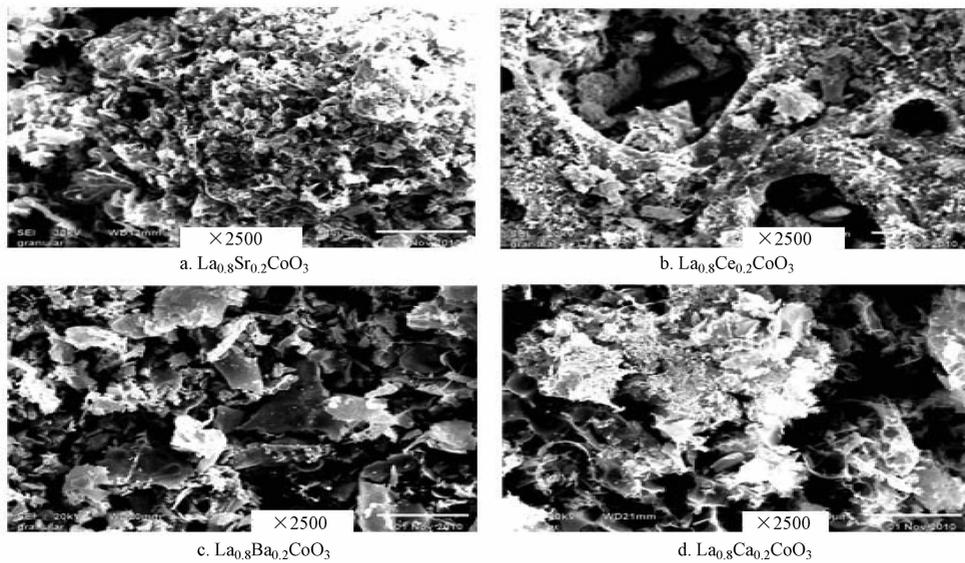


图2 钙钛矿型催化剂样品 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of perovskite catalysts

2.2 催化剂活性研究

图3给出了钙钛矿型催化剂样品的甲苯催化氧化转化率随反应温度变化的结果. 由图3可见, 相比于简单的钙钛矿型氧化物 LaCoO_3 (其起燃温度大于 $200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{50\%}$ 约为 $295\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{90\%}$ 约为 $358\text{ }^\circ\text{C}$), A 位被其它的离子部分取代后, 对甲苯的催化燃烧活性有所提高, 起燃温度都小于 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 在反应温度为 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 甲苯的转化率达到 90% 以上. 这是因为 A 位被其它的离子部分取代时, 比表面积增大, B 位阳离子的氧化状态发生改变, 氧空位的量和密度有所增加, 进而提高催化剂的催化活性.

如图3所示, 当甲苯的转化率达到 50% , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 4 种催化剂催化燃烧时反应温度分别约为 $241\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $258\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $282\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $269\text{ }^\circ\text{C}$; 当 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 对甲苯的转化率达到90%,而 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 达到90%转化率时需升温到318℃、337℃和324℃.由此可见,4种催化剂对甲苯的催化活性依次为: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$.除Ce外,其它3种部分取代的催化剂的催化活性与其比表面积和SEM所照晶粒形状和分散度情况相符.而 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 虽然孔径大,比表面积小,但 Ce^{4+} 取代 La^{3+} 后,由于Ce没有完全进入晶格,形成A位离子空位缺陷的钙钛矿相结构,增加了可迁移的晶格氧浓度.同时形成的 CeO_2 杂相导致较多正离子(A位)空位、 Co^{2+} 或者氧空穴产生,有助于提高催化活性^[15].而且 Co_3O_4 本身也是一种氧化活性较高的氧化物.因此 Ce^{4+} 离子掺杂后形成的混合体系具有很高的催化活性.

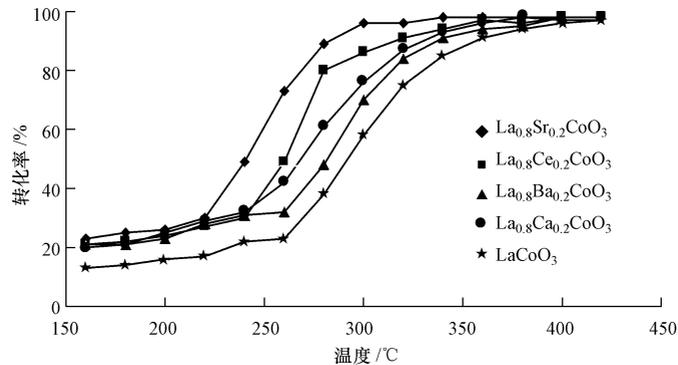


图3 钙钛矿型催化剂样品对甲苯的转化率

Fig. 3 Conversion of toluene on perovskite catalysts

2.3 催化剂抗硫性研究

图4为4种催化剂在 SO_2 存在下对甲苯的转化率.以 $\Delta T_{50\%}$ ($\Delta T_{50\%}$ 表示在转化率为50%时通入 SO_2 的催化剂升到的温度与未通入 SO_2 的催化剂升到的温度之差)来考察4种催化剂材料抗 SO_2 性能. $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的抗硫性能最好,当转化率为50%时, $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的 $\Delta T_{50\%}$ 只有15℃,其次为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\Delta T_{50\%}$ 为25℃左右,而 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 则分别下降了约40℃和60℃左右.因此抗 SO_2 性能依次为 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$.

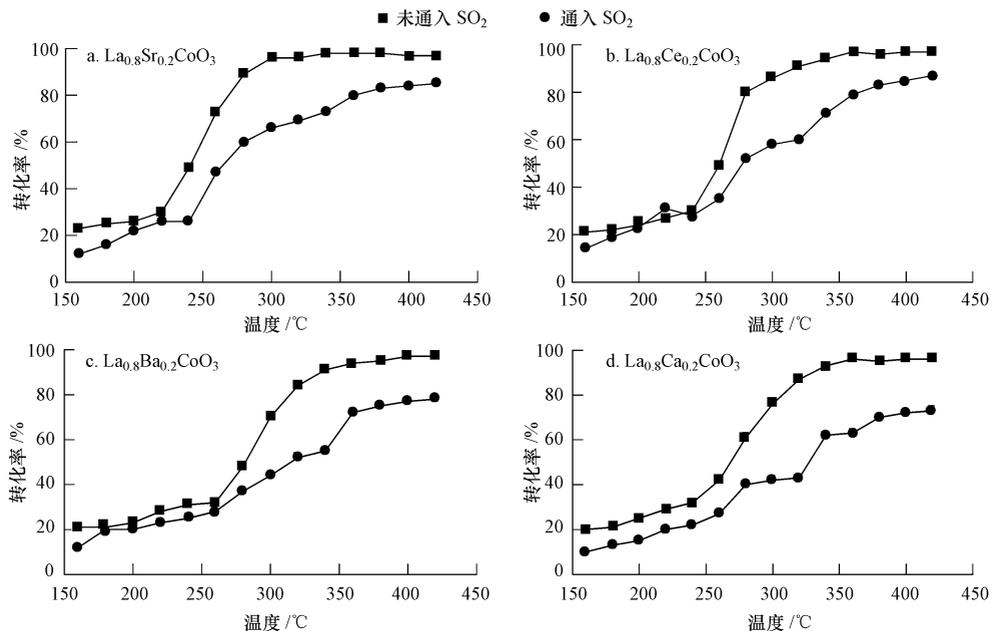


图4 钙钛矿型催化剂样品抗 SO_2 性能

Fig. 4 Resistance to SO_2 of perovskite catalysts

Alifanti M 等^[16]认为催化剂中毒原因是由于 S 元素在高温下与 4 种催化剂中的金属离子结合形成金属硫酸盐或硫化物等物质致使催化剂失活. 从图 5 上可看出, 经 SO_2 作用后的 4 种催化剂钙钛矿结构均有所破坏, 表面不同程度出现了其各自金属硫酸盐、硫化物晶相等新物质衍射峰, 但各自的钙钛矿主衍射峰仍是主要的峰形, 说明 4 种催化剂都具有一定的抗硫性能. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 上出现了较强 SrS、 LaCoS_3 衍射峰; $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 上除了有 $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ 外, 还有 La_2O_3 的衍射峰, 可能是 La 离子从钙钛矿中游离出来与空气中的氧形成氧化物, 但这两种新物质的衍射强度都很弱, 说明表面晶体破坏不是很严重; $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 上除了钙钛矿主峰外, S 单质的衍射峰也比较明显, 而且与未中毒 XRD 图谱相比, 其在 2θ 为 20° 左右有一个较明显的弥散鼓包, 说明其钙钛矿结晶体可能遭到破坏, 生成了一些非晶体物质. 而在中毒后 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的 XRD 图谱中没有发现新物质的峰, 与未中毒 XRD 图谱相比, 其在 2θ 为 20° 左右也有一个微凸起的弥散的鼓包, 但很小, 说明其表面结构破坏程度不及其它 3 种催化剂, 这可能是使 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 具有较高抗硫性能的重要原因之一.

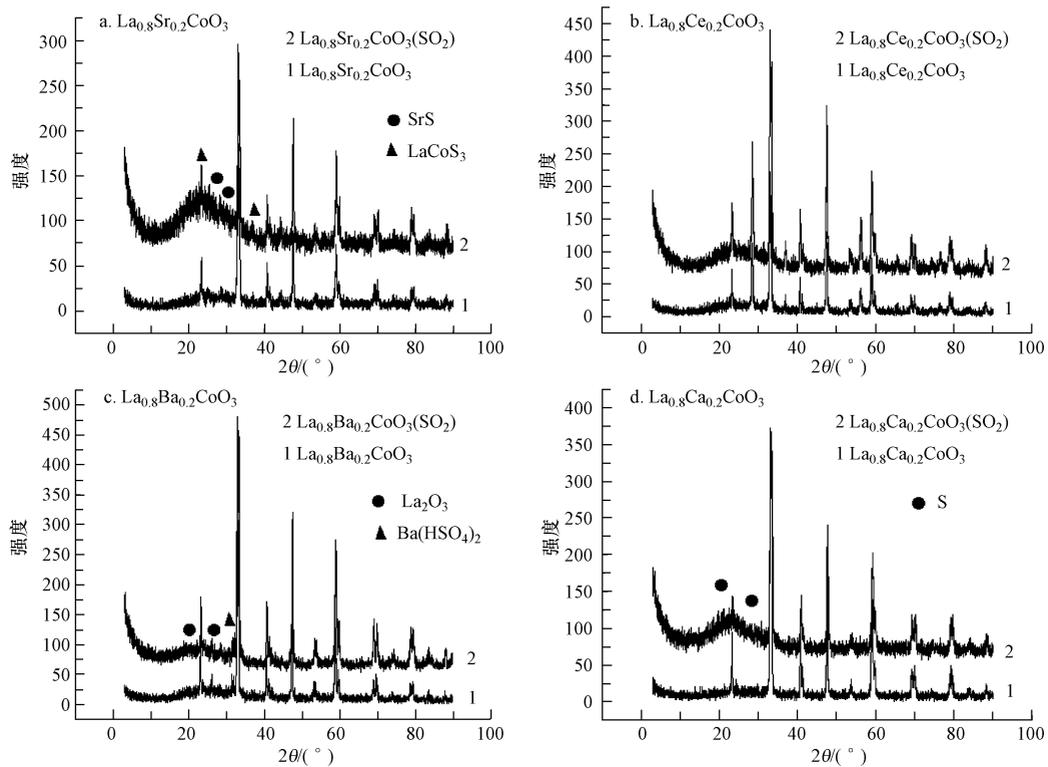


图 5 4 种催化剂中毒前后的 XRD 表征

Fig. 5 XRD patterns of the four catalysts before and after poisoning

图 6 为 SO_2 作用后 4 种中毒催化剂表面的 S2p 高分辨 XPS 谱图. S2p 在结合能为 163.8 eV、164.05 eV 和 168.12 eV 左右的峰分别为 S^{2-} 、S、 SO_4^{2-} 的特征峰. 由图 6 可看出, 在 SO_2 作用后, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 图谱中有硫化物的特征峰, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 图谱中有硫酸根的特征峰, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 图谱中有硫单质的特征峰, 这与 XRD 表征结果一致. 但除此之外, 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 图谱中都发现了一个结合能为 168 eV 左右的峰, 根据其位置判断是硫酸盐的峰, 说明原料气中 SO_2 在高温作用下与催化剂中的金属元素生成了硫酸盐. 但这些新物质在 XRD 中没有检测到, 这是因为无定形态或该物质很少时用 XRD 可能检测不到.

对中毒后的 4 种催化剂进行 BET 分析, 比表面积均有所减小, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 4 种催化剂的比表面积分别为 $12.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $10.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $9.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 对照未中毒前的比表面积, 可看出 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 比表面积下降最少, 其余依次为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$, 符合活性下降趋势, 说明比表面积大小对活性的高低具有一定的影响.

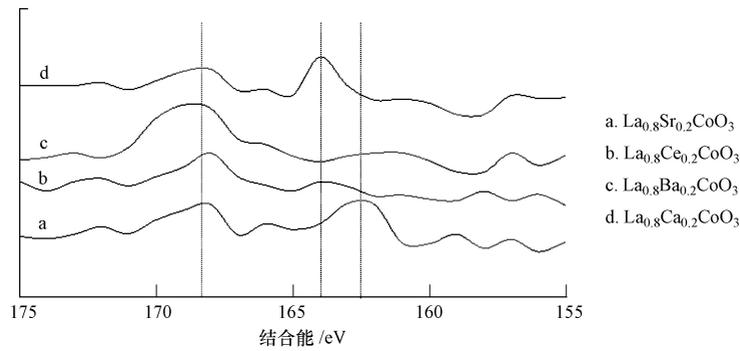


图 6 SO_2 作用后 4 种中毒催化剂表面的 S2p 高分辨 XPS 谱图

Fig. 6 S2p high resolution XPS spectra of SO_2 poisoned catalysts

由图 7 可看出,中毒后的 4 种催化剂表面形成一层致密的涂层,说明至少催化剂表面的结构已经基本遭到破坏,出现新的物质,形成屏蔽效应,致使催化剂失活. 这与 XRD 和 XPS 所得结果一致.

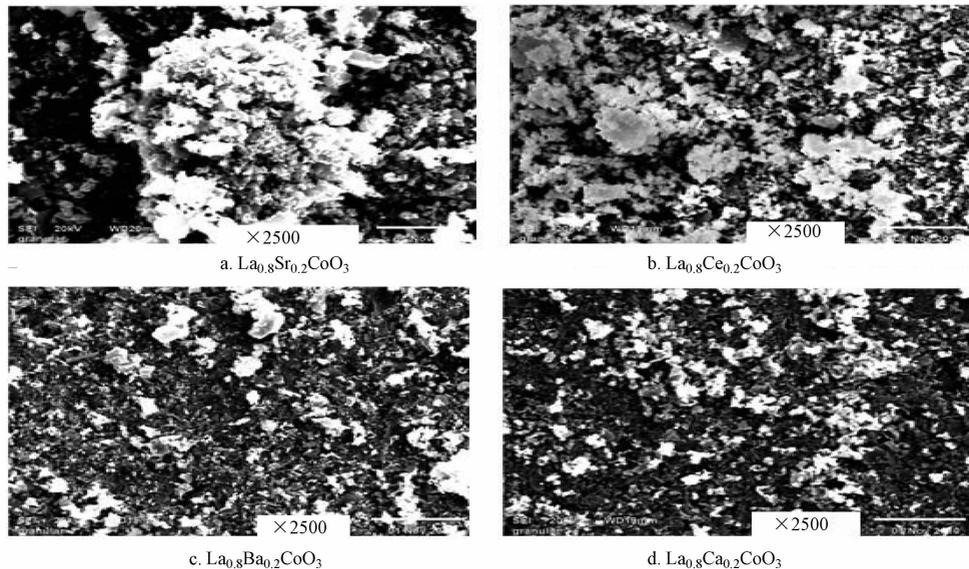


图 7 4 种催化剂中毒后的 SEM 表征

Fig. 7 SEM photographs of the four catalysts after poisoning

3 结论

(1) 相比于简单的钙钛矿型氧化物 LaCoO_3 , A 位分别被 Sr、Ce、Ba、Ca 离子部分取代所制得的催化剂仍保持钙钛矿结构,比表面积有所增大,催化活性得到提高,起燃温度均小于 $160\text{ }^\circ\text{C}$,在反应温度为 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,转化率达到 90% 以上. 4 种催化剂催化性能依次为: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$.

(2) 抗硫测试表明, $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 4 种催化剂均具有一定的抗硫性能,其大小依次为: $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\Delta T_{50\%}$ 分别为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.

(3) 通过 XRD、XPS、SEM、BET 表征可知,经含硫气体作用后中毒的催化剂比表面积下降,钙钛矿结构有所破坏,表面均不同程度地生成了金属硫酸盐、硫化物等新物质,在催化剂表面形成屏蔽效应致使催化剂失活.

参 考 文 献

- [1] Misono M. Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(3/4):285-291
- [2] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1/2):81-87
- [3] Yamazoe N, Teraoka Y. Oxidation catalysis of perovskites-relationships to bulk structure and composition[J]. *Catalysis Today*, 1990, 8(2):175-199
- [4] Ciambellia P, Ciminob S, De Rossc S, et al. AFeO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29(4):239-250
- [5] Baiker A, Marti P E, Keusch P, et al. Influence of the A-site cation in ACoO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Gd}$) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146(1):268-276
- [6] Mathieu-Deremince V, Nagy J B, Verbist J J. Structure and catalytic activity of mixed oxides of perovskite structure [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995, 96:393-404
- [7] 谢云龙, 李小年, 王作仁, 等. 堇青石负载 La-Mn-O 复合氧化物催化剂的甲苯催化燃烧性能[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24:19-23
- [8] Rousseau S, Lorient S, Delichere P, et al. $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskites prepared by sol-gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3/4):438-447
- [9] 牛建荣. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) 纳米粒子制备及其对乙酸乙酯和甲苯氧化反应的催化性能研究[D]. 北京:北京工业大学硕士学位论文, 2006
- [10] Zhu Yongfa, Tana Ruiqin, Feng Jie, et al. The reaction and poisoning mechanism of SO_2 and perovskite LaCoO_3 film model catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209(1/2):71-77
- [11] 沈柳青. 钙钛矿型催化剂催化燃烧 VOCs 的活性、抗毒性和稳定性研究[D]. 浙江:浙江工业大学硕士学位论文, 2008
- [12] Wang H, Zhu Y F, Tan R Q, et al. Study on the poisoning mechanism of sulfur dioxide for perovskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ model catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 82:199-204
- [13] 崔梅生, 李明来, 张顺利, 等. 钙钛矿催化材料 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ 的制备、表征及甲烷燃烧催化性质[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9):1580-1584
- [14] BULGANG, 梁淑惠, 滕飞, 等. Ce 掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 催化剂的结构和催化氧化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(2):205-210
- [15] Auer R, Alifanti M, Delmon B, et al. Catalytic combustion of methane in the presence of organic and inorganic compounds over $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(4):311-318
- [16] Alifanti M, Auer A, Kirchnerova J, et al. Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskite oxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41(1/2):71-81

ACTIVITY AND SO_2 -POISONING RESISTANCE OF $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) PEROVSKITE CATALYSTS FOR VOCS CATALYTIC COMBUSTION

CAO Li CAO Shuang HUANG Xuemin YANG Quan

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China)

ABSTRACT

Four perovskite catalysts $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) were prepared by sol-gel method using citric acid as the complexing agent. Results showed that the four catalysts had good catalytic activities, the $T_{90\%}$ of which were all under $340\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ — $70\text{ }^\circ\text{C}$ lower than LaCoO_3 . The catalytic performance indicated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$. Sulfur resistance testing demonstrated that all the catalysts had certain resistance to SO_2 , the $\Delta T_{50\%}$ of which were all under $60\text{ }^\circ\text{C}$, and decreased in the order of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$. Using XRD, XPS and SEM, it was found that the catalysts were poisoned in the presence of SO_2 , and the perovskite structure was destroyed. Some new phases formed, such as sulphate and sulphide, which led to the blockade of the surface and deactivation of the catalysts.

Keywords: VOCs, perovskite catalyst, catalytic combustion, sulfur resistance.