

贵金属(Pt、Pd 和 Ru)基催化剂在含氯挥发性有机物催化降解中的研究进展

杨沁, 徐晗, 赵亚若, 田明姣, 何焱*

(西安交通大学 能源与动力工程学院 环境科学与工程系, 陕西 西安 710049)

摘要:含氯挥发性有机物(Chlorine-containing volatile organic compounds, CVOCs)由于存在来源广泛、生物/环境毒性高、易使催化剂 Cl 中毒失活等问题,是当前 VOCs 控制领域的研究重点和难点。催化降解技术由于具有能耗低、效率高、二次污染少等显著优点被认为是最有效可行的消除 CVOCs 排放的方法之一。其中,催化剂是该项技术的关键。目前, CVOCs 催化降解催化剂主要以 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 等单一或复合金属氧化物为载体,以 Pt、Pd、Ru 等为反应活性中心。在 CVOCs 氧化反应中,贵金属在低温下易与 Cl 作用,覆盖/惰化活性位,导致催化剂低温活性下降。常用的提升负载型贵金属催化剂 CVOCs 催化性能的方式有金属助剂掺杂、活性中心状态优化、载体性质调控、反应条件调节等。本文综述了贵金属(Pt、Pd 和 Ru)基催化剂在 CVOCs 催化氧化中的研究进展,主要集中于过渡金属引入、载体本征性质调变、反应条件调节等在 CVOCs 转化效率及催化剂性能改善中的作用。此外,对 CVOCs 催化净化催化剂的发展方向提出了展望。

关键词: 贵金属催化剂; 催化降解; CVOCs; 载体属性; 协同效应

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research progresses of noble metal(Pt, Pd, and Ru)-based catalysts for catalytic decomposition of chlorine-containing volatile organic compounds

YANG Qin, XU Han, ZHAO Yaruo, TIAN Mingjiao, HE Chi*

(Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Chlorine-containing volatile organic compounds (CVOCs) have become a focus and difficulty in the field of catalytic combustion of VOCs due to their extensive sources, high biological/environmental toxicity, and easy inactivation of catalyst via Cl poisoning. Catalytic decomposition is considered to be one of the most effective and feasible methods to reduce emissions of CVOCs due to its significant advantages of low energy consumption, high efficiency and less secondary pollution. Catalysts are the key to this technology. At present, the catalytic degradation catalysts of CVOCs mainly use single or complex metal oxides such as Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CeO_2 and Pt, Pd, Ru, etc. as the reactivity center. In the oxidation reaction of CVOCs, the noble metal is easy to interact with Cl at low temperature, covering/inerting the active site, and resulting in a decrease in the low-temperature activity of the catalyst. Commonly used methods to improve the catalytic performance of supported precious metal catalysts include metal additive doping, active center state optimization, carrier property regulation, reaction condition adjustment, etc. In this review, we briefly review the research progress of noble metal (Pt, Pd, and Ru)-based catalysts in the catalytic oxidation of CVOCs, including doping transition metals, changing the intrinsic properties of supports, and adjusting reaction conditions to improve

收稿日期: 2022-12-20

DOI: 10.20078/j.eep.20230214

基金项目: 国家自然科学基金(22276145, 21922606); 国家重点研发计划课题(2022YFB4101501)

作者简介: 杨沁(2000—), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生在读, 主要研究方向为 CVOCs 催化净化。E-mail: qin_young@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 何焱(1982—), 男, 安徽安庆人, 博士, 教授, 主要研究方向为大气污染控制化学。E-mail: chi_he@xjtu.edu.cn

catalytic efficiency and performance. In addition to this, the future perspectives toward the development of CVOC purification catalysts are put forward.

Keywords: Noble metal – based catalysts; Catalytic decomposition; CVOCs; Support property; Synergy effect

0 引言

含氯挥发性有机物(CVOCs)普遍有较高的毒性和致癌、致畸作用,是一类严重威胁人类和生物健康、破坏自然生态环境的污染物^[1]。CVOCs治理技术通常包括直接焚烧、水蒸气重整、催化加氢脱氯、光催化氧化、催化降解等。其中,催化降解法由于具有能耗低、效率高、二次污染少等显著优点被认为是最有效可行的 CVOCs 脱除方法之一^[2]。Pt、Ru、Pd 等贵金属基催化剂尽管成本较高,但其在低温条件下对碳氢化合物分子具有较高的活化能力,在 VOCs 催化氧化领域得到了广泛的研究和应用^[3-6]。在 CVOCs 氧化反应中,贵金属在低温下易与 Cl 作用,覆盖/惰化活性位,导致催化剂低温活性下降^[7-9]。这一不足使贵金属催化剂在 CVOCs 降解中的应用受到较大限制。因此,开发具有高效和优异抗氯性的贵金属催化剂对工业 CVOCs 减排控制至关重要。

目前, CVOCs 催化降解催化剂主要以 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 等单一或复合金属氧化物为载体,以 Pt、Pd、Ru 等为反应活性中心^[10]。负载型贵金属催化剂的催化性能受到许多因素的制约和影响,如活性中心属性(负载量、颗粒尺寸、分散度等)及其与其他金属助剂/载体的相互作用。常用的提升负载型贵金属催化剂 CVOCs 催化性能的方式有金属助剂掺杂、活性中心状态优化、载体性质调控、反应条件调节等^[11]。

1 Pt 基催化剂

在贵金属基催化剂中,Pt 基催化剂具有优异的低温可还原性能,对各种非卤代 VOCs 表现出优异的催化性能,已成功实现商业化推广应用^[3-6]。然而,在 CVOCs 的催化氧化过程中,有机碳骨架的氯化会产生大量的多氯代副产物^[7-9],且 Pt 基催化剂容易遭受氯攻击和碳沉积导致严重失活,因此开发具有良好活性和抗氯能力的 Pt 基催化剂对于有效控制 CVOCs 排放具有重要意义。针对 Pt 基催化剂易失活、生成多氯副产物等问题,研究者往往通过金属改性、载体性质调控、Pt

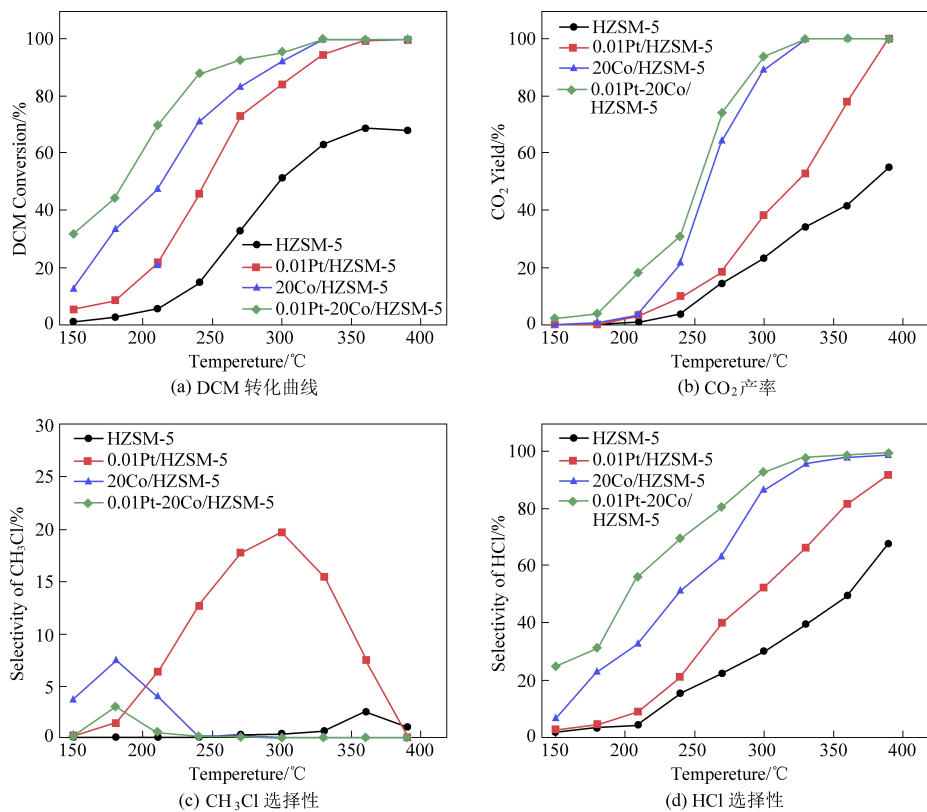
化学状态优化等方法加以改进,使其催化性得到了较大提升。

1.1 金属间协同作用

负载型双金属催化剂通常表现出较单组分催化剂更加优异的催化性能,体现出独特的金属协同作用^[3, 10-11]。单一 Pt 负载型催化剂可以增强原始载体的活性和多功能性,但同时会促进多氯代副产物和 Cl_2 的生成,通过添加另一种金属修饰的方法可以有效抑制多氯代副产物的产生,提高催化剂的耐久性^[12]。

Su 等^[13]人合成了 Pt-Co/HZSM-5 三元催化剂用于催化降解二氯甲烷(DCM),在仅添加微量 Pt(质量分数 0.01%)的情况下,90% DCM 的催化降解温度(T_{90})为 249 °C,比 0.01Pt/HZSM-5 和 20Co/HZSM-5 催化剂分别低 67 °C 和 42 °C。研究发现,由于 Co(以 Co_3O_4 的形式存在)对 Pt 原子的有效锚定实现了 Pt 的单原子分散,高分散 Pt 中心增加了 Co_3O_4 表面氧空位的比例,不仅使 0.01Pt-Co/HZSM-5 催化剂具有较好的反应活性,其主要脱氯副产物(CH_3Cl)的最大选择性也在 180 °C 时由 7.5%降低至 3.1%(图 1)。

Wang 等^[14]采用改进的共浸渍法制备了系列不同 Pt/Ru 比的 $\text{Pt}_x\text{Ru}_y/\text{m-HZ}$ 催化剂,Pt 和 Ru 纳米粒子以 Pt-O-Ru 结构高度分散在多级孔 HZSM-5 载体上,这种结构提高了催化剂的氧化还原性和酸性,从而使得催化剂具有较高的抗 Cl 能力及更好的氯苯(CB)催化活性。 $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}/\text{m-HZ}$ 催化剂上 50% CB 的催化降解温度(T_{50})仅为 234 °C,远低于 $\text{Pt}_1/\text{m-HZ}$ 和 $\text{Ru}_1/\text{m-HZ}$ 催化剂($T_{50} \approx 300$ °C)。基于原位红外(*in situ* DRIFTS)结果,研究者提出了 $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}/\text{m-HZ}$ 催化剂上 CB 的氧化脱除强化机理:(1)增强 CB 在 HZSM-5 多级微介孔骨架上的吸附能力;(2)通过亲核取代将 CB 中的 Cl 提取至 Brønsted 酸位,形成 HCl 和酚盐;(3)氧化还原能力和酸性的协同,实现了 HCl 的低温脱除;(4)表面活性物种对酚盐的攻击形成短链烃类;(5)短链烃深度氧化为最终产物(CO_x 、HCl 和 H_2O)。相应地,催化剂的氧化还原行为、酸性以及提供的表面氧参与了 Pt-O-Ru 界



(反应条件:600 ppm DCM,干燥空气,GHSV = 15 000 mL/(g · h))

图1 HZSM-5、0.01Pt/HZSM-5、20Co/HZSM-5 和 0.01Pt-20Co/HZSM-5 的 DCM 催化降解性能^[13]

Fig. 1 Catalytic oxidation of DCM over HZSM-5, 0.01 Pt/HZSM-5, 20Co/HZSM-5 and 0.01 Pt-20Co/HZSM-5^[13]

面的协同作用,从而起到促进 CB 氧化的作用。

Shi 等^[15]的研究表明,适量 Cr 物种的掺杂可以促进 Pt 和 Cr 物种之间的强相互作用,有利于形成更多的 Cr^{6+} 物种和酸性位点,强氧化位点 (Cr^{6+}/Pt 物种)和酸性位点的协同作用有利于 1,2-二氯乙烷 (DCE) 的脱氯以及中间产物和副产物的深度氧化。其中 10% Cr-Pt/ZSM-5 催化剂的 T_{90} 低至 255 °C,在 DCE 的降解过程中只能观察到 CO_2 的产生,并且具有良好的稳定性,在 50 h 的连续反应中催化剂上 DCE 转化率仅从 95% 略微下降到 89%。但过量的金属引入也有可能破坏载体结构或引发活性物种团聚,导致催化性能降低。

1.2 载体的影响与作用

在 CVOCs 催化氧化中,载体属性在负载型 Pt 催化剂的催化性能及其稳定性中起着关键作用,其影响主要取决于载体的本征性质和 Pt 的存在形式^[16]。一般来说,催化剂的载体可分为两类^[17]:一种是活性载体,其本身对 CVOCs 的氧化具有一定的催化活性,如 CeO_2 、 Co_3O_4 、 MnO_x 等^[18-19];另一种是惰性载体,如 C、 CaCO_3 等,通常为活性组分的均匀分散提供表面和孔结构,但其

本身对 CVOCs 的消除没有催化活性^[20-22]。目前的研究致力于合成具有适当物化属性的载体,以改善 Pt 在 CVOCs 氧化过程中易发生氯中毒、积碳等问题。

纳米结构多孔材料由于具有高的比表面积和丰富的孔隙,常被用作催化剂载体以分散活性中心,如 He 等^[23]制备了纳米结构介孔 CuO-MnO-CeO 催化剂用以探究其在 CB 降解中的催化行为及协同作用。此外,纯纳米结构的铬也用作贵金属和过渡金属氧化物氧化催化剂的催化活性载体,得益于铂颗粒所在的铬表面区域发生了协同作用,该催化剂 DCE 和 CB 的催化氧化中表现出优异的性能^[24]。0.5% (质量分数) Pt 的引入使 CrOOH 催化剂在 320 °C 脱除 DCE 的比速率常数提高了 2.5 倍 (从 $2.1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 到 $5.3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$),将 50% 和 90% DCE 转化所需温度降低了 20 °C。0.5% Pt/CrOOH 催化剂上,氯苯在 380 °C 实现了完全氧化, CO_2 选择性 > 95%,而负载型 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在完全氧化氯苯时 CO_2 选择性仅为 90%;与 CrOOH 和 15% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,0.5% Pt/CrOOH 催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别降低

了 20 °C 和 40 °C。

由金属间化合物纳米晶构建的具有原子尺度金属/氧化物界面的双功能催化剂具有优异的抗氯中毒能力^[25]。Shi 等^[26]采用乙二醇还原法制备了系列 Pt 纳米颗粒尺寸可控的 Pt/CeO₂-TiO₂ 催化剂用于 CVOCs 低温去除,发现 Pt 粒径减小增强了 PtO_x物种与 CeO₂-TiO₂复合氧化物的金属-载体相互作用。得益于 Pt 纳米颗粒尺寸效应及其与载体间的作用,Pt/CeO₂-TiO₂催化剂在 DCE 催化转化中表现出优异的催化活性和反应稳定性。值得注意的是,Pt/CeTi-9 催化剂对苯和 DCE 的降解均表现出优异的催化活性,T₉₀ 分别只有 154 °C 和 288 °C,远低于文献报道的大多数催化剂,并且在 DCE 催化降解中,C₂H₃Cl 是唯一副产物。

载体表面酸性和氧化还原性也密切影响着催化剂的催化性能,有利于 CVOCs 的化学吸附和氧化物种活化^[27]。例如,SnO₂上的 Brønsted 酸位可以为 HCl 的生成提供充足的质子,有利于消除吸附在催化剂表面的 Cl 物种^[25]。具有高酸性和较强还原能力的 Pt/Al₂O₃已被报道对 DCM 氧化具有活性,在 420 °C 下 DCM 转化率为 100%、HCl 产率为 92%^[28]。另一项工作中,在 Pt/γ-Al₂O₃上实现了 440 °C 下氯苯的完全氧化^[7]。然而,负载型 Pt 催化剂易因碳物种的沉积和氯中毒导致失活^[29]:一方面,碳和氯物种的沉积可以覆盖 DCM 分解的活性位点;另一方面,氯物种的吸附导致 Pt 物种失活。为了进一步提高 CVOCs 催化降解中 Pt 催化剂的 HCl 或 Cl₂活性和选择性,需要考虑 Pt 和载体的化学状态。

CeO₂具有丰富的氧空位和可逆 Ce³⁺/Ce⁴⁺变价能力,它不仅可以作为贵金属的载体,还可以作为吸附和活化物种的关键活性位点^[30-31]。凭借其独特的物理化学性质,CeO₂在 CVOCs 的氧化反应中得到了广泛研究^[32-33]。当 Pt 分散在 CeO₂上时,Pt 将与 CeO₂发生电子相互作用,促进催化反应进行。Pt-CeO₂之间的强相互作用可以促进中间产物的深度氧化、抑制碳沉积,从而提高催化剂降解 CVOCs 的耐久性^[26,34]。Zhang 等^[35]通过控制 CeO₂的形貌,利用 Pt 与 CeO₂之间的相互作用来调节 Pt 的化学态,进而影响氯乙烯 (VC) 燃烧的催化性能 (图 2)。Pt/CeO₂八面体催化剂被证实由于 Pt 和 CeO₂之间的弱相互作用形成了 PtO₂从而具有较强的 VC 吸附和断裂 C-Cl 键的

能力。在 VC 燃烧中,CeO₂-R 的表现优于 CeO₂-C 和 CeO₂-O;50% 的 VC 在 CeO₂-R 上的转化率为 400 °C,在 CeO₂-O 上的转化率为 30% (图 2);负载 Pt 显著促进了 VC 分解,尤其是 CeO₂-O (T₉₀ = 280 °C)。

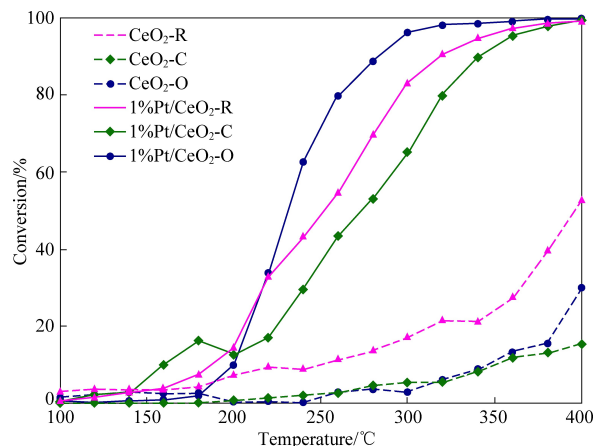


图 2 CeO₂和 Pt/CeO₂上 VC 的催化转化曲线^[35]

Fig. 2 The profiles of VC conversion over CeO₂ and Pt/CeO₂^[35]

1.3 其他因素

除载体种类之外,催化反应条件,如 CVOCs 的种类和浓度、气体流速、催化剂用量及空速等对 CVOCs 催化降解也有重要影响^[36]。催化剂的选择性高度依赖于 VOCs 的种类。例如,贵金属负载型催化剂通常对脂肪烃、含氧 VOCs 和芳香烃的燃烧具有优异的催化活性和稳定性,但这些催化剂不适合催化氧化含 Cl⁻和 S⁻的 VOCs,主要原因是 Cl⁻、S⁻导致催化剂中毒^[37-38]。研究表明,甲苯、正己烷、乙酮、丙酮等 VOCs 的存在可以提高 Pt-Pd 基催化剂上三氯乙烯 (TCE) 和三氯甲烷 (TCM) 的转化率^[39]。

CVOCs 中一些无机组分的加入也会对催化剂的催化效果产生影响。如臭氧的加入可以提高 Pt/Al₂O₃上 1,2-二氯乙烷的转化率^[36]。而水蒸气的存在可以显著提高 Pt/Al₂O₃催化三氯乙烯 (TCE)、四氯乙烯 (PCE)过程中对 HCl 的选择性,提升了 TCE 和 PCE 的低温 (400 °C 以下) 氧化速率^[40-41]。以水作为供氢反应物,可以显著提高催化剂对 HCl 的选择性,7 500 ppm 的水使 Pt/Al₂O₃的 HCl 产率从 37.5% 增加到 58.9%。

2 Pd 基催化剂

用于 CVOCs 氧化的 Pd 基催化剂的活性组分主要由过渡金属氧化物 (CoO_x、VO_x、CrO_x 和

MnO_x)和贵金属(Pt、Ru和Pd)组成,通常负载在氧化铝、沸石和二氧化铈等载体上。尽管过渡金属氧化物成本低廉,但由于形成易挥发金属氧氯化物,造成活性相的流失,故而其应用受到限制。与金属氧化物相比,贵金属表现出更高的抗挥发性和催化活性。在众多关于贵金属催化剂中,负载Pd催化剂凭借其优异的高活性和热稳定性,得到广泛研究^[42]。

氧化铝负载Pt、Pd催化剂在催化氧化三氯乙烯(TCE)反应中,Pd/Al₂O₃的T₅₀为400℃,而Pt/Al₂O₃的T₅₀为435℃,Pd/Al₂O₃表现出更优异的催化活性^[43]。在高于400℃时,Deacon反应(HCl+O₂⇌H₂O+Cl₂)促进了Cl₂的形成。Pd比Pt更倾向于产生氯气,且Pd基催化剂在催化CVOCs过程中,易产生大量多氯代有机副产物。如常用商业催化剂(Pd/γ-Al₂O₃、Pd/ZSM-5和Pd/SiO₂)

催化氧化1,2-二氯苯(1,2-DCB),在氧化过程中,均能检测到大量的三氯苯、四氯苯和五氯苯等多氯代有机副产物。反应过程中Pd的氯化程度可能是形成多氯有机副产物的原因,主要是由于活性氧与氯化钯反应生成次氯酸盐物种,该物种可以通过亲电取代继续与吸附的氯酚物种反应(图2),形成多氯有机副产物^[44]。研究者进一步探究了Pd/ZSM-5(25)催化剂上不同氧气和水含量对1,2-二氯苯(1,2-DCB)催化氧化的影响,发现降低氧气含量和增加水含量均可以导致1,2-DCB催化活性的提高,同时多氯代有机副产物的数量和种类会减少。更重要的是,在厌氧条件下,当以水为唯一氧化剂时,Pd/ZSM-5(25)催化剂上1,2-DCB完全催化降解的温度与好氧条件相同为500℃,并且副产物只有氯苯和1,3-二氯苯^[45]。

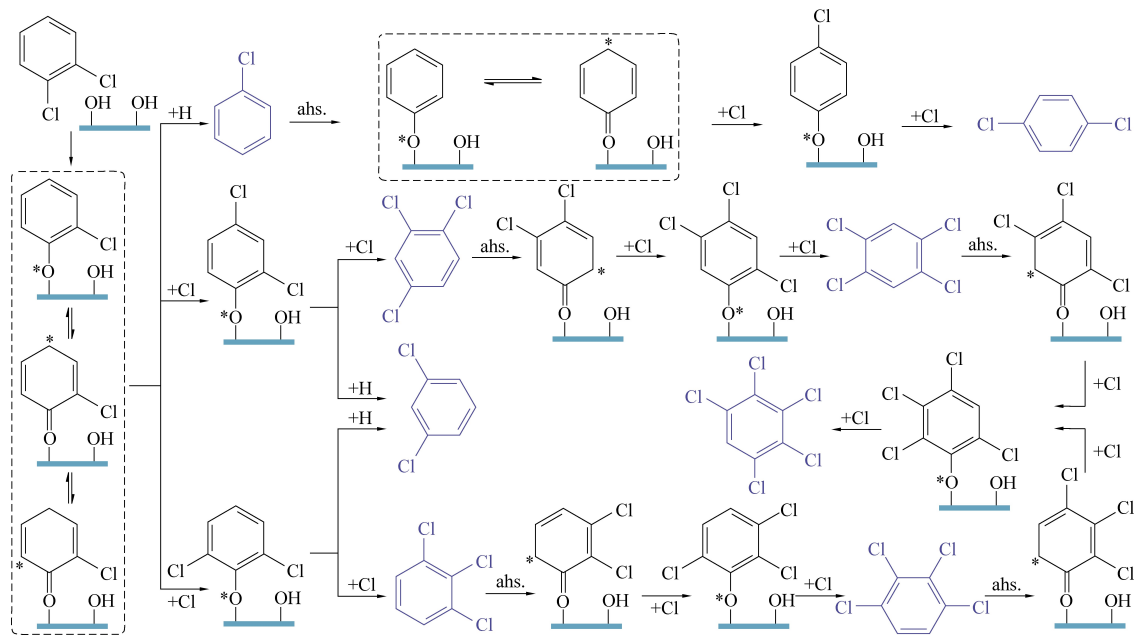


图3 多氯代有机副产物的形成机理^[44]

Fig. 3 Proposed mechanism for the formation of polychlorinated organic by-products^[44]

目前,烧结、氯吸附和碳沉积是导致Pd催化剂失活的主要原因,可以通过改变载体的性质来提高催化剂的催化性能和稳定性。如通过使用氧化铝、沸石、氧化铈、ZrO₂、TiO₂等作为载体来分散Pd物种并产生新的相互作用以达到增强其活性、选择性和稳定性的目的^[41,46-48]。有研究者比较了不同La基钙钛矿LaBO₃(B=Co、Mn、Fe、Ni)负载的预还原钯催化剂在空气中对氯苯全氧化的催化性能,结果表明Pd/LaFeO₃在氧化氯苯和耐氯性中表现出最佳的综合性能^[49]。此外,0.93Ru2.87Pd/

3DOM CeO₂催化剂得益于RuPd纳米粒子与3DOM CeO₂之间形成紧密的纳米界面^[50],具有优异的吸附氧量、低温还原性以及TCE吸附活化能力。催化剂上路易斯酸位点越强,产生的有机副产物就越少^[48],因为其表面酸中心可以作为卤代烃的有效化学吸附中心。有研究合成了羟基磷灰石(HAP)用以负载Pd并应用于DCE氧化反应,得益于HAP适度的酸度及其与Pd活性相的相互作用,在反应过程中没有生成中间产物氯乙烯^[42]。

3 Ru 基催化剂

与 Pt 和 Pd 相比, Ru 基催化剂的研究相对较少。近年来, Ru 基催化剂因其在烷烃、芳香烃尤其是卤代 VOCs 的催化氧化中表现出优异的催化性能而备受关注^[52-54]。在 CVOCs 氧化反应中, Ru 催化剂产生的多氯代副产物明显少于 Pd 和 Pt 基材料^[29, 55-56]。Ru 催化剂上通过 Deacon 反应^[55, 57]可以高效地将氯物种从催化剂表面去除, 但 Cl₂通过亲电取代与有机骨架反应, 仍会有少量多氯代副产物生成。因此, 研究者通过掺杂其他金属、改变载体种类状态、引入水蒸气等方式来提高 Ru 基催化剂的催化性能。

3.1 金属间协同作用

在以往的研究中, Ru 的负载量在 1% ~ 5% (质量分数) 之间^[35, 54, 57]。考虑到该催化剂工业应用的成本, 人们希望在尽量减少贵金属使用的同时保证催化剂的高活性、选择性和稳定性。在催化剂中添加其他金属氧化物来提高其综合性能是目前的研究热点, CeO₂由于其独特的晶体结构、丰富的氧空位和优异的储氧能力受到了广泛的关注^[57-58]。密度泛函理论 (DFT) 计算证实, 当氧化铈掺杂其他过渡金属 (Cu、Mn、Fe、Ni) 或贵金属 (Pd、Pt、Ru) 时, 氧空位形成能会降低, 更容易从掺杂剂和氧化铈^[59-60]中释放氧气。

在 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂催化降解 CB 中, CeO₂ 与 Ru 物种相互作用形成 Ru-O-Ce, 促进电子转移, 提高表面氧的迁移率, 从而形成价态更高的 RuO_x^[61]。与 0.4Ru/TiO₂ 催化剂相比, 0.4Ru-1.0Ce/TiO₂ 催化剂的 T₁₀ 和 T₉₀ 分别降低了 50 °C 和 60 °C。在 170 °C 时, 0.4Ru/TiO₂ 催化剂的反应速率从 1.21 × 10⁻⁸ mol/min · m² 提高到 10.45 × 10⁻⁸ mol/min · m², 优于 2.0Ru/TiO₂ 催化剂。Ce 的引入提高了 CO_x 产率和对无机氯 (HCl 和 Cl₂) 的选择性, 阻止了催化剂产生更多的氯代副产物, 降低了二噁英的产生几率。

RuO₂ 的负载通过丰富表面氧物种可以极大地增强催化剂的氧化还原性能, 促进深度氧化过程, 提高了产物对 CO₂ 的选择性; V₂O₅ 的负载可以提升 TiO₂ 的酸性, 有利于 DCM 的吸附和 C-Cl 键的断裂, 从而提高其低温催化活性。因此, 将氧化中心 (RuO₂) 与酸中心 (V₂O₅) 耦合的 RuO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化剂在 DCM 分解中具有良好的应用前景^[62]。研究表明, 钒的加入可以促进 DCM 向 CO

的转化而不是 CH₃Cl, RuO₂ 负载在 TiO₂ 上可以增强 CO 向 CO₂ 的深度氧化。

Huang 等^[63] 制备了 Cr 改性的 RuO₂/TiO₂ 催化剂, 并用于 1,2-DCE 降解。Cr₂O₃ 和 RuO₂/TiO₂ 的协同作用增强了表面 Ru 的暴露, 产生了丰富的可还原 Cr⁶⁺ 和 Ru⁴⁺ 物种和化学吸附氧, 显著提高了催化剂的 1,2-DCE 降解活性和 CO₂/HCl 选择性。Cr₂O₃ 负载后的 RuCrTi 催化剂的初始还原温度由 RuTi 催化剂的 145 °C 降低为 128 °C。研究发现, 1,2-DCE 主要在 RuO₂/Cr₂O₃/TiO₂ 的 Lewis 酸位 (LAS) 上活化, 发生 C-Cl 键断裂; 同时, C-C 断裂伴随着脱 HCl 和氯化反应, Cr₂O₃ 的存在大大提高了 RuO₂/TiO₂ 的 LAS 浓度和氧化还原能力, 加速了 1,2-DCE 的深度破坏, 抑制了 CH₂Cl₂、C₂HCl₃ 和 CHCl₃ 的生成 (图 4)。

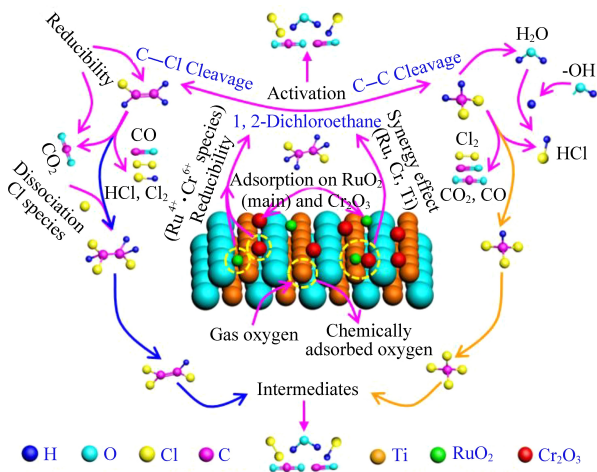


图 4 Cr 改性的 RuO₂/TiO₂ 催化剂对 1,2-二氯乙烷的降解机理^[63]

Fig. 4 Proposed 1,2-dichloroethane destruction mechanism over Cr-modified RuO₂/TiO₂ catalyst^[63]

Mn、Sn、W 等过渡金属的掺杂同样可以诱导 Ru 负载的催化剂产生丰富的活性氧物种, 提升氧化还原能力、氧迁移率和表面酸性, 从而提高对 CVOC 的反应性能^[64-66]。Hu 等^[63] 采用等体积浸渍法制备了 Ru-Mn/TiO₂ 催化剂用于 CB 的催化氧化。其中 0.8% Ru-10% Mn/TiO₂ 催化剂在 250 °C 时 CB 转化率为 99%, CO₂ 产率在 300 °C 时为 95%。Ru 物种提高了 Mn⁴⁺ 和 Ru⁴⁺ 的浓度, 降低了 H₂ 还原温度, 有利于提高催化剂的氧化还原性能, 而 Ru/Mn 界面处 Ru 和 Mn 物种之间的相互作用促进了氧空位和表面活性氧物种的形成, 进而增强了催化活性。

3.2 载体的影响与作用

Ru 在催化氧化 CVOCs 的过程中可发生

Deacon 反应,促进材料表面的氯物种快速脱附,加速 CVOCs 在过渡金属氧化物上的氧化。Ru/Al₂O₃、Ru/Co₃O₄和 Ru/CeO₂对 1,2-二氯乙烷、二氯苯和氯苯的氧化具有较高的稳定活性^[55,67-68]。然而,反应产生的 Cl₂并不是一种环境友好的产物,而且催化氧化过程中 Cl₂在催化剂表面的强吸附容易导致催化剂的失活,氯原子可以阻塞催化活性位点,从而使催化剂因中毒失效。因此,从催化剂表面去除氯物种是关键步骤。通常 Cl 的解离与吸附发生在 Lewis 酸性位点上,而来自 Bronsted 酸的质子可以促进 Cl 以 HCl 的形式脱除。因此,如果能结合 Ru 与 Cl 物种稳定的氧化活性以及载体较强的 Bronsted 和 Lewis 酸性,就可以获得对 CVOCs 具有高催化活性和高 HCl 选择性的催化剂。

Wang 等^[69]报道了在 MCF 表面生长纳米结构的 Co₃(PO₄)₂(记为 CoPO)的异质结构 CoPO-MCF 介孔杂化材料的合成路径。介孔载体提供了大的比表面积,较强的酸性和还原性,在此基础上,引入 Ru 前驱体制得的 Ru/CoPO-MCF 催化剂在低温转化氯乙烯(VC)中表现出优异的催化性能。研究发现由于纳米磷酸钴具有的独特性质,CoPO-MCF 载体与钌物种的相互作用比纯 MCF 或块状 CoPO 更强。这些 CoPO 纳米相生长在二氧化硅表面上,形成独特的互穿异质结构。Ru 物种在这些 CoPO 纳米相上的负载可以通过 Ru 载体相互作用的异质性诱导。此外,由于 Ru 物种与 CoPO-MCF 载体之间的相互作用,1% Ru/CoPO-MCF 催化剂氧化还原能力得到增强。其次,CoPO-MCF 载体比其他载体具有更强的酸性,当反应温度不足以将 VC 完全氧化为 CO₂、H₂O 和 HCl 时,它可以有效抑制 Cl 物种的吸附和氯化副产物的产生。这些原因使得 1% Ru/CoPO-MCF 对 VC 氧化的催化活性要比 1% Ru/MCF 和 1% Ru/CoPO 更好($T_{50} = 278\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{90} = 313\text{ }^{\circ}\text{C}$)。当反应温度升高至 400 °C 时,1% Ru/CoPO-MCF 几乎完全氧化了 CHCl₃,而 1% Ru/MCF 仍有 1 ppm 的 CHCl₃ 产生,且副产物 CH₂Cl₂ 的量远低于 1% Ru-MCF。

Ying 等^[70]采用引入固体超强酸硫酸钛的载体硫酸化改性 Ru/Ti 催化剂用于 DCM 的催化净化,在 275 °C 时 DCM 转化率即接近 100%。而采用磷酸盐(HPW)改性后的 Ru/TiO₂ 催化剂除了表现出良好的 1,2-DCE 催化性能外,还具有优异的耐水性^[71]。Ru/SO₄₂₋-Ti_xSn_{1-x} 催化剂结合了 Ti⁴⁺

和 Sn⁴⁺ 离子促进的酸性和 Ru 促进的氧化还原活性,在二氯甲烷催化氧化过程中表现出了优异的催化活性且在 90% 转化率下,CO₂ 和 HCl 的选择性均在 90% 以上^[72]。采用碱水热法合成的多孔级 ZSM-5 分子筛,引入 Ru 物种后形成的 RuO_x/HZ5-nd 催化剂具有较大的比表面积、较强的低温还原性以及表面酸性,表现出极佳的 VC 氧化活性^[73]。

研究表明, RuCrTi^[63]、Ru/Pi-CeO₂^[74]、Ru/3DOM SnO₂^[75] 均能长期高效降解 CVOCs,适应不同的水汽环境。然而催化剂的实际应用环境往往比较复杂,烟气中通常含有多种重金属,包括铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)等,这些重金属会沉积在催化剂表面,从而导致催化剂性能明显下降^[76-78]。载体不仅在一定程度上能提高 Ru 的低温可还原性能和催化活性,同时可有效地提升其抗重金属中毒能力。Lv 等^[79]系统地研究了 CVOCs 氧化过程中 Pb 中毒对不同 Ru 基催化剂活性的影响(图 5)。结果表明载体(CeO₂或 TiO₂)上的氧空位可以捕获 Pb 并将其牢牢锁定在晶格中,表现出强捕获效应;此外,稳定的 Ru-O-M (M=Ce 和或 W)键的形成削弱了活性 Ru 位点与 Pb 之间的亲和力,保证了 Pb 优先沉积在氧空位处。在上述因素的协同作用下,Ru/CeO₂和 RuW/TiO₂ 催化剂中 Ru 位点的本征活性(以强酸性为主)得以保留,保证了 C-Cl 键的高效解离和 CB 的氧化。

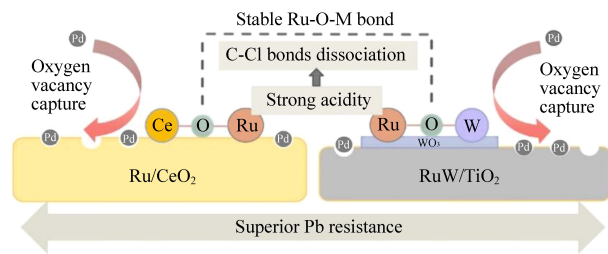


图 5 Ru/CeO₂和 RuW/TiO₂催化剂的抗铅机理示意图^[79]
Fig. 5 Schematic illustration for Pb resistant mechanism of Ru/CeO₂ and RuW/TiO₂ catalysts^[79]

贵金属颗粒的分散程度同样是决定其催化性能的关键。因此,设计改性贵金属催化剂去除 CVOCs 的一个思路就是如何改善活性组分与载体之间的分散性,载体与活性组分之间的相互作用也可以改善催化剂的催化性能^[60]。Zhang 等^[80]比较了多孔载体(Al₂O₃、MgO、微孔 HZSM-5)对双金属 RuCo 纳米颗粒(NPs)催化氧化 1,2-DCE

性能的影响。RuCo/HZSM-5 具有较强的氧化还原能力、适宜的酸性、良好的 1,2-DCE 吸附能力、高度分散的 RuCo NPs 以及 RuCo NPs 与 HZSM-5 之间较强的相互作用,表现出最佳的抗 Cl 性能和催化活性。与之类似,研究者开发了不同 Ru 前驱体活性位点调控的 $\text{RuO}_x/\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 催化剂,以二氯甲烷为模型分子,活性测试结果表明,使用 Ru 胶体优化 Ru 前驱体显著提高了催化剂的活性(当 Ru 负载量为 1%时, T_{90} 降低了约 $90\text{ }^\circ\text{C}$)^[81]。研究发现,由于活性物种分散度的提高(Ru 团簇尺寸从 3~4 nm 减小到约 1.3 nm)以及活性物种与载体之间相互作用的增强,不仅使得 TOF 值提高了近一倍,提高了活性组分的利用效率,同时也增强了催化剂的整体氧化性能。

3.3 其他因素

水在 CVOCs 的氧化过程中起着重要的作用,通常归因于以下三点:(1)由于清洗作用,氯和碳物种得到有效去除^[82]。因为催化剂比氯物种容易吸附更多的 OH,所以水产生的 H^+ 优先与催化剂表面的 Cl^- 结合形成 HCl ^[83];(2)碱性 OH 的增加是由于从水中吸附了更多的 O 原子^[84],这可以促进 OH 与 1,2-DCE 分子中 Cl 原子的相互作用,并且 OH 有利于氧气在 MO_x 催化剂上的吸附和转移^[85];(3)在水存在的条件下,Deacon 过程容易发生逆反应,提高了 HCl 的选择性^[86]。

一般来说,水的引入往往会导致反应活性的降低,这是由于水和氧气或反应物分子在活性中心的竞争吸附造成的。也有研究者提出水的引入减少了中强酸的量,特别是 Brønsted 酸位点的量^[87]。研究发现,在 Ru/ WO_3 和 Ru/ TiO_2 催化剂催化氧化 1,2-DCE 的过程中,水蒸气的引入产生的 OOH 物种会转化为更多的活性氧(O^{2-} 和 O^-)物种,水直接促进了氯乙烯向 CH_3COOH 的转化;此外,水可以部分吸附在 Ru/ WO_3 样品表面的羟基上,为 1,2-DCE 分子提供吸附位点^[88]。

Ru 基催化剂在潮湿条件下可以显著促进氯物种的脱附,有效抑制有害多氯副产物的生成^[81]。 H_2O 的引入可以阻断部分反应途径,抑制 C_2Cl_4 的生成^[87],促进 Cl 与羟基的交换反应,从而有利于 HCl 的生成,并通过 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \rightarrow \text{醇} \rightarrow \text{醛} \rightarrow \text{羧酸}$ 的反应过程减少其他氯物种或 Cl_2 的生成^[89]。

4 总结与展望

根据 VOCs 的特性来合理设计开发催化剂是

实现其工业规模应用的重要方向。实现 CVOCs 高效降解的催化剂应具有出色的氧化还原能力以提高 CO_2 选择性,同时含有丰富的表面酸位点以抑制多氯代副产物的形成,进而提高 HCl 选择性和抗 Cl 中毒能力。本文综述了铂族金属(Pt、Pd 和 Ru)催化降解 CVOCs 的研究进展,总结和比较了不同增强催化性能的技术手段,如与其他金属协同、载体性质调变、水蒸气引入等;阐述了反应 CO_2 选择性和副产物的生成可以通过选择合适的催化剂或反应条件(温度、湿度和气体组分)进行优化,为 CVOCs 催化降解高效催化剂的设计提供了参考。贵金属负载型催化剂具有优异的活性和稳定性,但同时也存在成本高、易氯中毒、易因碳沉积而失活等问题,阻碍其实际工业应用。尽管目前已经有了大量针对不同种类 CVOCs 催化降解的研究,但高效去除 CVOCs 仍然存在一些挑战。开发具有成本效益的催化剂并最大限度地利用金属活性位点是非常必要的。新兴的单原子催化剂是一种可能的解决方案,亟待进行深入的环境应用研究。此外,多氯副产物的抑制和催化剂耐水性的提高也需进一步探究。此外,目前大多数研究致力于将 CVOCs 完全氧化为 H_2O 、 CO_2 和 HCl,这种方法虽然可以避免 CVOCs 对环境的毒害作用,但同时也会造成一定的资源浪费。将 CVOCs 选择性催化氧化,使目标产物资源化利用成为近年来新的研究方向。

参考文献(References):

- [1] Su Yun, FuKaixuan, Pang Caihong, et al. Recent advances of chlorinated volatile organic compounds' oxidation catalyzed by multiple catalysts: Reasonable adjustment of acidity and redox properties[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(14): 9854-9871.
- [2] Li Xinyang, ChenYifeng, Chen Zhao, et al. The recent progress on gaseous chlorinated aromatics removal for environmental applications[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296: 121364.
- [3] XIE S, LIU Y, DENG J, et al. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au - Pd/3DOM Mn_2O_3 for the oxidation of methane and o-xylene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 221-232.
- [4] LIOTTA L F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(3-4): 403-412.
- [5] HE C, JIANG Z, MA M, et al. Understanding the promotional effect of Mn_2O_3 on micro-/mesoporous hybrid silica nanocubic-supported Pt catalysts for the low-temperature destruction of

- methyl ethyl ketone; An experimental and theoretical study[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5): 4213-4229.
- [6] JIANG Z, HE C, DUMMER N F, et al. Insight into the efficient oxidation of methyl-ethyl-ketone over hierarchically micro-mesostructured Pt/K-(Al) SiO₂ nanorod catalysts: Structure-activity relationships and mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 226: 220-233.
- [7] VAN DEN BRINK R W, LOUW R, MULDER P. Formation of polychlorinated benzenes during the catalytic combustion of chlorobenzene using a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 1998, 16(3): 219-226.
- [8] SCIRÈ S. Pt catalysts supported on H-type zeolites for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 45(2): 117-125.
- [9] ARANZABAL A, GONZÁLEZ-MARCOS J A, AYASTUY J L, et al. Kinetics of Pd/alumina catalysed 1,2-dichloroethane gas-phase oxidation[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(11): 3564-3576.
- [10] LIANG Y, LIU Y, DENG J, et al. Coupled palladium-tungsten bimetallic nanosheets/TiO₂ hybrids with enhanced catalytic activity and stability for the oxidative removal of benzene[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 5926-5935.
- [11] ADAMSKA K, OKAL J, TYLUS W. Stable bimetallic Ru-Mo/Al₂O₃ catalysts for the light alkane combustion: Effect of the Mo addition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 246: 180-194.
- [12] CHEN G, CAI Y, ZHANG H, et al. Pt and Mo Co-decorated MnO₂ nanorods with superior resistance to H₂O, sintering, and HCl for catalytic oxidation of chlorobenzene[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(20): 14204-14214.
- [13] SU Y, FU K, ZHENG Y, et al. Catalytic oxidation of dichloromethane over Pt-Co/HZSM-5 catalyst: Synergistic effect of single-atom Pt, Co₃O₄, and HZSM-5[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 288: 119980.
- [14] WANG Y, CHEN Y, ZHANG L, et al. Total catalytic oxidation of chlorinated aromatics over bimetallic Pt-Ru supported on hierarchical HZSM-5 zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 308: 110538.
- [15] SHI Y, WANG J, WANG Y, et al. Synergistic effect in bimetal Cr-Pt/ZSM-5 catalysts with high activity for CVOCs low-temperature removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107629.
- [16] WANG Y, ARANDIYAN H, SCOTT J, et al. Recent advances in ordered meso/macroporous metal oxides for heterogeneous catalysis: A review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 8825-8846.
- [17] YANG M, LIU J, LEE S, et al. A common single-site Pt(II)-O(OH)_x-species stabilized by sodium on "active" and "inert" supports catalyzes the water-gas shift reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(10): 3470-3473.
- [18] LUO Y, ZUO J, FENG X, et al. Good interaction between well dispersed Pt and LaCoO₃ nanorods achieved rapid Co³⁺/Co²⁺ redox cycle for total propane oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 395-403.
- [19] DENG J, HE S, XIE S, et al. Ultralow loading of silver nanoparticles on Mn₂O₃ nanowires derived with molten salts: A high-efficiency catalyst for the oxidative removal of toluene[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(18): 11089-11095.
- [20] DENG H, KANG S, WANG C, et al. Palladium supported on low-surface-area fiber-based materials for catalytic oxidation of volatile organic compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 361-369.
- [21] BEDIA J, ROSAS J M, RODRÍGUEZ-MIRASOL J, et al. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94(1-2): 8-18.
- [22] LAI Y T, CHEN T C, LAN Y K, et al. Pt/SBA-15 as a highly efficient catalyst for catalytic toluene oxidation[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(11): 3824-3836.
- [23] Chi He, Yanke Yu, Qun Shen, et al. Catalytic behavior and synergistic effect of nanostructured mesoporous CuO-MnO_x-CeO₂ catalysts for chlorobenzene destruction[J]. Applied Surface Science, 2014, 297: 59-69.
- [24] Rotter H, Landau M V, Herskowitz M. Combustion of chlorinated VOC on nanostructured chromia aerogel as catalyst and catalyst support[J]. Environmental science & technology, 2005, 39(17): 6845-6850.
- [25] GAO R, ZHANG M, LIU Y, 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.
- [26] SHI Y, WANG J, ZHOU R. Pt-support interaction and nanoparticle size effect in Pt/CeO₂-TiO₂ catalysts for low temperature VOCs removal[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129127.
- [27] 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.
- [28] PITKAAHO S, NEVANPERA T, MATEJOVA L, et al. Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 138: 33-42.
- [29] CAO S, FEI X, WEN Y, et al. Bimodal mesoporous TiO₂ supported Pt, Pd and Ru catalysts and their catalytic performance and deactivation mechanism for catalytic combustion of Dichloromethane (CH₂Cl₂)[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 550: 20-27.
- [30] DAI Q, WANG X, LU G. Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over ceriumoxide[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1645-1649.
- [31] YANG P, YANG S, SHI Z, et al. Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO₂-based transition metal mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162:

- [32] XIE S, WANG Z, TAN W, et al. Highly active and stable palladium catalysts on novel ceria - alumina supports for efficient oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (11): 7624–7633.
- [33] DAI Q, SHEN K, DENG W, et al. HCl-tolerant $H_xPO_4/RuO_x - CeO_2$ catalysts for extremely efficient catalytic elimination of chlorinated VOCs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 4007–4016.
- [34] SHI Y, LI Z, WANG J, et al. Synergistic effect of Pt/Ce and USY zeolite in Pt-based catalysts with high activity for VOCs degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119936.
- [35] ZHANG Q, LIU J, WANG C, et al. Vinyl chloride catalytic combustion on Pt/CeO₂: Tuning Pt chemical state to promote Cl removing[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135861.
- [36] He C, Cheng J, Zhang X, 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.
- [37] YANG C, MIAO G, PI Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128–1153.
- [38] MUSIALIK-PIOTROWSKA A. Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane (TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2007, 119(1–4): 301–304.
- [39] YUAN M H, CHANG CC, CHANG C Y, et al. Ozone-catalytic oxidation for gaseous 1,2-dichloroethane in air over Pt/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53: 52–57.
- [40] 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.
- [41] PITKÄÄHO S, MATEJOVA L, OJALA S, et al. Oxidation of perchloroethylene—Activity and selectivity of Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113–114: 150–159.
- [42] BOUKHA Z, GONZÁLEZ-PRIOR J, DE RIVAS B, et al. Pd supported catalyst for gas - phase 1, 2 - dichloroethane abatement: Efficiency and high selectivity towards oxygenated products[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57: 77–88.
- [43] GONZÁLEZ-VELASCO J R, ARANZABAL A, GUTIÉRREZ-ORTIZ J I, et al. Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19(3–4): 189–197.
- [44] LI N, CHENG J, XING X, et al. Distribution and formation mechanisms of polychlorinated organic by-products upon the catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene with palladium-loaded catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122412.
- [45] LI N, XING X, CHENG J, et al. Influence of oxygen and water content on the formation of polychlorinated organic by-products from catalytic degradation of 1,2-dichlorobenzene over a Pd/ZSM-5 catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123952.
- [46] LÓPEZ-FONSECA R, GUTIÉRREZ-ORTIZ J I, GONZÁLEZ-VELASCO J R. Catalytic combustion of chlorinated hydrocarbons over H-BETA and PdO/H-BETA zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 271(1–2): 39–46.
- [47] LAMONIER J F, NGUYEN T B, FRANCO M, et al. Influence of the meso-macroporous ZrO₂-TiO₂ calcination temperature on the pre-reduced Pd/ZrO₂-TiO₂(1/1) performances in chlorobenzene total oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 566–570.
- [48] MICHALIK-ZYM A, DULA R, DURACZY SKA D, et al. Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr- or [Ti,Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174–175: 293–307.
- [49] GIRAUDON J M, ELHACHIMI A, LECLERCQ G. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pd/perovskites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1–2): 251–261.
- [50] ZHANG X, DAI L, LIU Y, et al. 3DOM CeO₂-supported Ru_yM (M = Au, Pd, Pt) alloy nanoparticles with improved catalytic activity and chlorine-tolerance in trichloroethylene oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(11): 3755–3770.
- [51] OKAL J, ZAWADZKI M. Catalytic combustion of butane on Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(1–2): 22–32.
- [52] AOUAD S, ABI-AAD E, ABOUKAÏS A. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3–4): 249–256.
- [53] MITSUI T, TSUTSUI K, MATSUI T, et al. Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(1–2): 56–63.
- [54] DAI Q, BAI S, WANG X, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts: Mechanism study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 580–588.
- [55] HUANG H, DAI Q, WANG X. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158–159: 96–105.
- [56] RAN L, QIN Z, WANG Z, et al. Catalytic decomposition of CH₂Cl₂ over supported Ru catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 5–8.

- [57] HU Z, WANG Z, GUO Y, et al. Total oxidation of propane over a Ru/CeO₂ catalyst at low temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9531–9541.
- [58] DU C, LU S, WANG Q, et al. A review on catalytic oxidation of chloroaromatics from flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 519–544.
- [59] SU Z, YANG W, WANG C, et al. Roles of oxygen vacancies in the bulk and surface of CeO₂ for toluene catalytic combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12684–12692.
- [60] GUPTA A, WAGHMARE U V, HEGDE M S. Correlation of oxygen storage capacity and structural distortion in transition-metal-, noble-metal-, and rare-earth-ion-substituted CeO₂ from first principles calculation[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(18): 5184–5198.
- [61] LIANG W, ZHU Y, REN S, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene at low temperature over Ru–Ce/TiO₂: High activity and high selectivity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 623: 118257.
- [62] YANG Y, LI H, ZHANG S, et al. Different reactive behaviours of dichloromethane over anatase TiO₂ supported RuO₂ and V₂O₅[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 349–357.
- [63] HUANG Y, TIAN M, JIANG Z, et al. Inserting Cr₂O₃ dramatically promotes RuO₂/TiO₂ catalyst for low-temperature 1, 2-dichloroethane deep destruction: Catalytic performance and synergy mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 121002.
- [64] ZHENG C, LI H, YANG Y, et al. Promotional effects of ruthenium oxide on catalytic oxidation of dichloromethane over the tungsten-titanium binary oxides catalyst[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(4): 6461–6471.
- [65] FU Y, ZHANG Y, XIN Q, et al. Non-thermal plasma-modified Ru–Sn–Ti catalyst for chlorinated volatile organic compound degradation[J]. *Catalysts*, 2020, 10(12): 1456.
- [66] HU D, LI W, YIN K, et al. Promoting effect of Ru-doped Mn/TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of chlorobenzene[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(22): 10820–10828.
- [67] LAO Y, ZHU N, JIANG X, et al. Effect of Ru on the activity of Co₃O₄ catalysts for chlorinated aromatics oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(18): 4797–4811.
- [68] GU Y, JIANG X, SUN W, et al. 1,2-Dichloroethane deep oxidation over bifunctional Ru/Ce_xAl_y catalysts[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(8): 8460–8470.
- [69] WANG C, TIAN C, GUO Y, et al. Ruthenium oxides supported on heterostructured CoPO–MCF materials for catalytic oxidation of vinyl chloride emissions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 290–296.
- [70] YING Q, LIU Y, WANG N, et al. The superior performance of dichloromethane oxidation over Ru doped sulfated TiO₂ catalysts: Synergistic effects of Ru dispersion and acidity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 145971.
- [71] YU X, DENG J, LIU Y, et al. Enhanced water resistance and catalytic performance of Ru/TiO₂ by regulating Brønsted acid and oxygen vacancy for the oxidative removal of 1,2-dichloroethane and toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11739–11749.
- [72] ZHAO J, TU C, SUN W, et al. The catalytic combustion of CH₂Cl₂ over SO₄²⁻-Ti_xSn_{1-x} modified with Ru[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(3): 742–756.
- [73] WANG S, ZHANG H, WANG M, et al. Micro-meso hierarchical ZSM-5 zeolite supported RuO nanoparticles for activity enhancement of catalytic vinyl chloride oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154906.
- [74] SHEN K, GAO B, XIA H, et al. Oxy-anionic doping: A new strategy for improving selectivity of Ru/CeO₂ with synergetic versatility and thermal stability for catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8854–8863.
- [75] YU X, DAI L, DENG J, et al. Catalytic performance and intermediates identification of trichloroethylene deep oxidation over Ru/3DOM SnO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400: 310–324.
- [76] WANG P, YAN L, GU Y, et al. Poisoning-resistant NO_x reduction in the presence of alkaline and heavy metals over H-SAPO-34-supported Ce-promoted Cu-based catalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6396–6405.
- [77] JIANG S, LI T, ZHENG J, et al. Unveiling the remarkable arsenic resistance origin of alumina promoted cerium-tungsten catalysts for NH₃-SCR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(22): 14740–14749.
- [78] SHEN Z, LIU X, IMPENG S, et al. Alkali and heavy metal-copointing resistant catalytic reduction of NO_x via liberating Lewis Acid sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 5141–5149.
- [79] LV X, JIANG M, CHEN J, et al. Unveiling the lead resistance mechanism and interface regulation strategy of Ru-based catalyst during chlorinated VOCs oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121592.
- [80] ZHANG X, DAI L, LIU Y, et al. Effect of support nature on catalytic activity of the bimetallic RuCo nanoparticles for the oxidative removal of 1,2-dichloroethane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119804.
- [81] YANG Y, ZHENG Z, KONG M, et al. The study on the active site regulated RuO_x/Sn_{0.2}Ti_{0.8}O₂ catalysts with different Ru precursors for the catalytic oxidation of dichloromethane[J]. *Catalysts*, 2021, 11(11): 1306.
- [82] HETRICK C E, PATCAS F, AMIRIDIS M D. Effect of water on the oxidation of dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3–4): 622–628.
- [83] DAI Y, WANG X, DAI Q, et al. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111–112: 141–149.

- [84] DAI Q, BAI S, LI H, et al. Catalytic total oxidation of 1,2-dichloroethane over highly dispersed vanadia supported on CeO₂ nanobelts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168–169: 141–155.
- [85] MA C, YANG C, WANG B, et al. Effects of H₂O on HCHO and CO oxidation at room-temperature catalyzed by MCo₂O₄ (M=Mn, Ce and Cu) materials[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 76–85.
- [86] DAI Q, WANG X, LU G. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(3–4): 192–202.
- [87] BERTINCHAMPS F, ATTIANESE A, MESTDAGH MM, et al. Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene [J]. *Catalysis Today*, 2006, 112(1–4): 165–168.
- [88] SHEN K, GAO B, XIA H, et al. Oxy-anionic doping: A new strategy for improving selectivity of Ru/CeO₂ with synergetic versatility and thermal stability for catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8854–8863.
- [89] YU X, DAI L, PENG Y, et al. High selectivity to HCl for the catalytic removal of 1,2-Dichloroethane over RuP/3DOM WO_x: Insights into the effects of P-doping and H₂O introduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(21): 14906–14916.