



移动扫码阅读

王大道, 杨雪芹, 马子晴, 等. 烟气 VOCs 净化催化剂中毒机制研究进展 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 68–80.

WANG Dadao, YANG Xueqin, MA Ziqing, et al. Research progress on the poisoning mechanism of flue gas VOCs purification catalysts [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 68–80.

# 烟气 VOCs 净化催化剂中毒机制研究进展

王大道<sup>1</sup>, 杨雪芹<sup>1,\*</sup>, 马子晴<sup>1</sup>, 朱秀红<sup>1</sup>, 茹广欣<sup>1</sup>,

郭郁葱<sup>3</sup>, 于晓琳<sup>2,\*</sup>, 葛茂发<sup>3</sup>

(1. 河南农业大学林学院, 河南 郑州 450046; 2. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083;  
3. 中国科学院化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 在工业环境中, 烟气组分复杂, 催化剂常因烟气杂质而中毒失活, 严重制约其在实际应用中的效果。综述了挥发性有机物(VOCs)催化氧化机理、烟气杂质对 VOCs 净化催化剂的毒害作用以及新型抗中毒催化剂的构筑, 旨在探讨缓解催化剂中毒的方法。在氧化机理方面, 催化氧化可分为 Marse-van Krevelen、Langmuir-Hinshelwooch 和 Eley-Rideal 3 种模型。在催化剂毒害机制方面, 工业烟气中存在的水汽、SO<sub>2</sub>、含硫/含氯 VOCs 及其催化中间产物等与目标反应物竞争吸附, 占据催化剂的活性位点或与其发生化学反应, 降低催化剂的活性, 甚至造成催化剂的中毒失活。为了构筑抗毒催化剂, 可以通过改性催化剂载体、修饰催化剂表面、引入保护剂/抑制剂和构建双金属催化剂等策略, 以提高催化剂的抗中毒性能。通过研究烟气 VOCs 净化催化剂中毒机制, 并探讨有效的解决方案, 有助于开发实用型高性能催化剂, 为工业烟气治理提供理论指导, 从而促进工业烟气高效治理。

**关键词:** 工业烟气; VOCs; 催化剂; 氧化机理; 中毒机制

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0068-13

## Research progress on the poisoning mechanism of flue gas VOCs purification catalysts

WANG Dadao<sup>1</sup>, YANG Xueqin<sup>1,\*</sup>, MA Ziqing<sup>1</sup>, ZHU Xiuhong<sup>1</sup>, RU Guangxin<sup>1</sup>,  
GUO Yucong<sup>3</sup>, YU Xiaolin<sup>2,\*</sup>, GE Maofa<sup>3</sup>

(1. College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450046, China; 2. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** In the industrial environment, the composition of flue gas is complex, and impurities in flue gas can lead to catalyst poisoning and deactivation, which severely restricts their application in practice. This paper reviews the catalytic oxidation mechanism of VOCs, the poisoning effect of flue gas impurities on VOCs purification catalysts, and the construction of novel anti-poisoning catalysts. Furthermore, methods to alleviate catalyst poisoning are discussed. In terms of the oxidation mechanism, there are three catalytic oxidation models: Marse-van Krevelen, Langmuir-Hinshelwooch,

收稿日期: 2024-04-20

修回日期: 2024-06-20

接受日期: 2024-06-24

DOI: 10.20078/j.eep.20240702

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22006032, 42175133); 河南省科技攻关资助项目(222102320022)

作者简介: 王大道(2000—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境催化。E-mail: dadao8531@163.com

通讯作者: 杨雪芹(1990—), 女, 河南周口人, 讲师, 主要研究方向为大气污染控制、生物质资源化利用。E-mail: yangxueqin@henau.edu.cn

于晓琳(1982—), 男, 山东威海人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制、环境催化。E-mail: yuxl@ustb.edu.cn

and Eley-Rideal. Regarding the poisoning mechanism of catalysts, water vapor,  $\text{SO}_2$ , sulfur/chlorine-containing VOCs, and their catalytic intermediates in industrial flue gas compete with the target reactants for adsorption sites. This competition occupies or reacts with the active sites of the catalyst, thus reducing its activity and even causing catalyst poisoning and inactivation. To construct anti-poisoning catalysts, the anti-poisoning performance of catalysts was improved by modifying catalyst supports, embellishing catalyst surfaces, introducing protectants/inhibitors, and constructing bimetallic catalysts. Based on the poisoning mechanism of VOCs purification catalysts in flue gas, the discussion and analysis of effective strategies will facilitate developing practical high-performance catalysts, provide theoretical guidance for industrial flue gas treatment, and promote the efficient removal of industrial flue gas.

**Keywords:** Industrial flue gas; VOCs; Catalysts; Oxidation mechanism; Poisoning mechanism

## 0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是熔点低于室温且沸点在  $50\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$  的有机化合物。根据化学结构, VOCs 可分为烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、醇类、醛类、酮类、酯类、卤代烃和含硫/含氮化合物等<sup>[1-2]</sup>。高活性 VOCs 可以通过复杂的光化学反应生成二次有机气溶胶、臭氧、过氧乙酰硝酸酯等二次污染物, 在不利的气象条件下易于诱发城市灰霾和光化学烟雾, 为区域性大气复合污染的重要前兆之一<sup>[3-5]</sup>。此外, VOCs 还会通过大气沉降、土壤吸附等途径进入水体和土壤, 对生态环境造成长期危害。据生态环境部发布的《生态环境统计年报》, 近 3 年我国工业源 VOCs 年均排放量高达 206.8 万 t, 占全国排放量 35%。因此, 工业源 VOCs 成为我国“十四五”生态环境的重点工作之一, 减排工业 VOCs 为主要的发力点。工业烟气中的 VOCs 来源广泛, 包括石油化工、涂料制造、印刷、制药等多个行业。这些行业在生产过程中排放大量含有 VOCs 的废气。因此, 国家相继出台了《石油化学工业污染物排放标准》《“十四五”节能减排综合工作方案》《重点行业挥发性有机物综合治理方案》等相关政策, 大力推动工业烟气 VOCs 治理工作。

工业烟气 VOCs 治理中, 催化氧化技术作为一种高效环保的方法得到了广泛应用。催化氧化法是在合适的催化剂作用下, 将 VOCs 转化为无害或低毒性的物质, 从而实现废气的高效净化<sup>[6-8]</sup>。然而, 在实际工业环境中, 催化技术面临着诸多挑战。工业烟气 VOCs 具有排放量大、排放源多、组分复杂、分布广等特点<sup>[9-11]</sup>。如工业喷涂和印刷行业排放的 VOCs 浓度波动大, 湿度高; 石油和化

工行业 VOCs 排放速率稳定, 但种类多样且通常含有杂原子, 对催化剂的稳定性和活性提出了更高要求<sup>[12]</sup>。此外, 催化剂在使用过程中容易受到烟气中水汽、二氧化硫<sup>[13]</sup>、碱金属<sup>[14-15]</sup>、杂原子 VOCs<sup>[13, 16]</sup> 及其副产物<sup>[17]</sup> 等物质的毒害作用。目前催化剂中毒的机制可以分为两类: 一类是毒性物质覆盖在催化剂活性位表面、堵塞催化剂的传输孔道或高温造成催化剂烧结引起的物理中毒; 另一类是毒物与催化剂活性中心之间发生化学反应, 形成无活性的物种而导致化学中毒<sup>[18-19]</sup>。如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  易与活性物种反应形成金属氧化物, 造成活性位点流失或活性位被覆盖, 而 VOCs 不完全燃烧产生的  $\text{CO}$ 、氧化反应形成的  $\text{H}_2\text{O}$  或中间产物易与 VOCs 竞争性吸附在催化剂表面, 导致催化效率降低甚至失活, 进一步增加了治理难度<sup>[16, 20-21]</sup>。

本文综述了 VOCs 催化机理、工业烟气 VOCs 净化催化剂受水汽、 $\text{SO}_2$ 、含硫/含氯 VOCs 等的影响以及新型高抗毒性能催化剂的构筑工作, 探究催化剂的毒害机制, 通过讨论分析催化剂载体改性、表面修饰、保护剂/抑制剂引入和双金属催化剂构筑等策略, 提高催化剂抗中毒性能, 为高效降解 VOCs 催化剂的设计提供一定理论支持。

## 1 VOCs 在催化反应中的作用机理

催化氧化是通过异相催化反应将 VOCs 氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子产物。目前, 催化氧化机理主要分为 3 种。

(1) Marse-van Krevelen(MvK)模型。该模型主要是催化剂上被吸附的 VOCs 与晶格氧物种之间的反应, 而非气相氧。该催化反应通常分为两步: 第一步, VOCs 通过与催化剂表面活性位点间的相互作用吸附在催化剂的表面, 并与催化剂表

面的晶格氧物种反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子物质;第二步,在反应过程中被消耗的表面晶格氧物种,很快由催化剂表面吸附的活性氧补充,从而维持其催化活性<sup>[22-23]</sup>。CHOUDHARY 等发现丙烷和甲基乙基酮在 Cr 掺杂  $\text{ZrO}_2$  催化剂上的降解遵循 MvK 模型<sup>[24]</sup>。TERLECKI BARICEVIC 等研究了正己烷和甲苯在 0.12% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上氧化的动力学,采用 MvK 型速率表达式计算反应速率常数,发现其化学吸附活化能随 Pt 晶粒尺寸的增大而减小,而表面反应的活化能与 Pt 晶粒大小无关<sup>[25]</sup>。

(2) Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型。该模型认为被吸附的 VOCs 和被吸附的氧物种之间发生反应,即催化剂吸附 VOCs 和  $\text{O}_2$  后,再发生氧化还原反应。VOCs 和氧吸附在同一活性位点上称为单点位 L-H 模型,而吸附在不同活性位点上称为双点位 L-H 模型<sup>[26-28]</sup>。HOSSEINI 等研究了钨和金纳米颗粒在介孔  $\text{TiO}_2$  上对甲苯和丙烯的催化氧化性能,发现在氧化过程中  $\text{O}_2$  和 VOCs 在催化剂表面存在竞争吸附,氧化反应遵循 L-H 机制,此外,在甲苯和丙烯混合气体的催化测试中,发现 VOCs 之间同样存在竞争吸附,也属于 L-H 机理<sup>[29]</sup>。DANCIU 等基于甲基异丁基酮在 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上燃烧的动力学模型,发现甲基异丁基酮在商业 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上属于 L-H 模型<sup>[30]</sup>。

(3) Eley-Rideal (E-R) 模型。该模型认为吸附态的活性氧物种和气相态的 VOCs 在催化剂表面上发生反应,活性氧物种和 VOCs 反应后,生成产物从催化剂表面脱附<sup>[31-32]</sup>。BOZGA 等在进行环辛烷和邻二甲苯的单组分和混合组分催化燃烧中

发现,邻二甲苯的存在对环辛烷燃烧起抑制作用,其中,邻二甲苯的燃烧机制为 L-H 模型,环辛烷的催化燃烧则属于 E-R 机制<sup>[33]</sup>。

VOCs 氧化机理主要取决于 VOCs 的种类和催化剂的特性<sup>[2]</sup>。通常认为 VOCs 的催化氧化符合上述模型的其中一种。如 MvK 模型已被广泛应用于烃类在金属氧化物催化剂上的氧化反应,L-H 模型更符合 2 种反应物在催化剂上的竞争吸附<sup>[34-35]</sup>。因此,探究催化剂反应机理对处理工业烟气复杂类型的 VOCs 至关重要。

## 2 工业烟气组分对催化剂的毒害机制

在实际工作环境中,工业烟气组分复杂,通常含有水汽、 $\text{SO}_2$ 、含硫有机物、含卤素有机物、多种 VOCs 等<sup>[36-37]</sup>。在催化反应过程中,这些组分可能会覆盖催化剂的活性位点,造成催化剂暂时失活,该种失活可以通过酸洗、水洗、高温等手段进行恢复。此外,烟气中复杂组分还可能与催化剂活性位点发生反应,形成无活性的化合物,从而阻碍目标反应物的吸附和活化,导致催化剂永久性失活<sup>[20]</sup>。如工业烟气中一定浓度的  $\text{SO}_2$  导致金属活性位硫酸化,造成催化剂活性组分流失,此外还会形成硫酸盐等覆盖催化活性位点<sup>[38]</sup>;在氯化烃氧化过程中,氧化铈破坏 C—Cl 键产生的游离 Cl·能覆盖活性位点,从而导致催化剂失活<sup>[39-40]</sup>。此外,在含氯有机物氧化中,产生的 HCl 和  $\text{Cl}_2$  会与催化剂表面的活性位点强烈结合,导致催化剂快速失活<sup>[41-42]</sup>。表 1 汇总了文献中催化剂中毒失活的相关信息。

表 1 催化剂中毒机制的文献汇总

Table 1 Literature summary of the mechanisms of catalyst poisoning

催化剂	VOCs	毒性物质	中毒机制	年份
Ag/沸石 <sup>[43]</sup>	乙烯	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ 与酸性位点发生反应,使酸性位点消失	2018
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_x$ <sup>[44]</sup>	丙酮	$\text{H}_2\text{O}$	水蒸气占据催化剂的活性位点	2020
$\text{Cu}1\text{V}6$ <sup>[45]</sup>	甲苯	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$ 与活性金属氧化物反应生成非活性金属硫酸盐	2015
$\text{Cu-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ <sup>[46]</sup>	二甲基二硫醚	硫化物	硫集中在氧化物载体上,形成硫酸盐,影响金属与载体的相互作用	2019
$\text{La}/\text{ZSM-5}$ <sup>[3]</sup>	甲基硫醇和乙基硫醇混合气	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	反应体系的中间产物 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ 生成的焦炭和硫会覆盖 ZSM-5 的酸活性位点或阻断 ZSM-5 的孔隙通道	2023
$\text{H}_x\text{PO}_4/\text{RuO}_x\text{-CeO}_2$ <sup>[47]</sup>	二氯甲烷	多氯化物	活性金属氯化物流失,且产生的多氯副产物覆盖活性位点	2021
$\text{Ru}/\text{TiO}_2$ <sup>[48]</sup>	氯苯	HCl	HCl 吸附在氧空位和活性位点上	2019
$\text{NaX}$ 沸石 <sup>[49]</sup>	异丙醇和邻二甲苯混合气	邻二甲苯	邻二甲苯吸附在碱性 NaX 沸石超笼附近,阻碍异丙醇进入孔内的活性位点	2010
$\text{Pt}_{1.9\text{nm}}/\text{TiO}_2$ <sup>[50]</sup>	甲苯和丙酮混合气	甲苯和丙酮	混合气中 $\text{Pt}_{1.9\text{nm}}/\text{TiO}_2$ 对甲苯和丙酮的吸附能力降低	2020



## 2.1 水汽的影响

烟气中的水蒸气会覆盖并阻断催化剂的活性位点,从而使催化剂失活,导致 VOCs 的释放<sup>[51]</sup>。YANG 等发现干燥气氛下的乙烯氧化反应机理与潮湿气氛下的反应机理不同。如图 1 所示, H<sub>2</sub>O 吸附在 Brønsted 酸位上生成羟基自由基,导致可用 Brønsted 酸位消失,从而使 Ag/沸石催化剂暂时失活<sup>[43]</sup>。此外,在低温催化中水蒸气不利于反应

平衡的转移,导致催化氧化 VOCs 的效率降低。ZHAO 等在丙酮气流中引入 5.5% 和 10.0% 水蒸气,考察水蒸气在不同反应温度下对催化剂催化性能的影响。在低温(165 °C)时,水蒸气的引入抑制了丙酮在 Co<sup>3+</sup>活性位点上的氧化,不利于中间体转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O;在高温(210 °C)时,水蒸气对丙酮转化几乎无影响<sup>[44]</sup>。

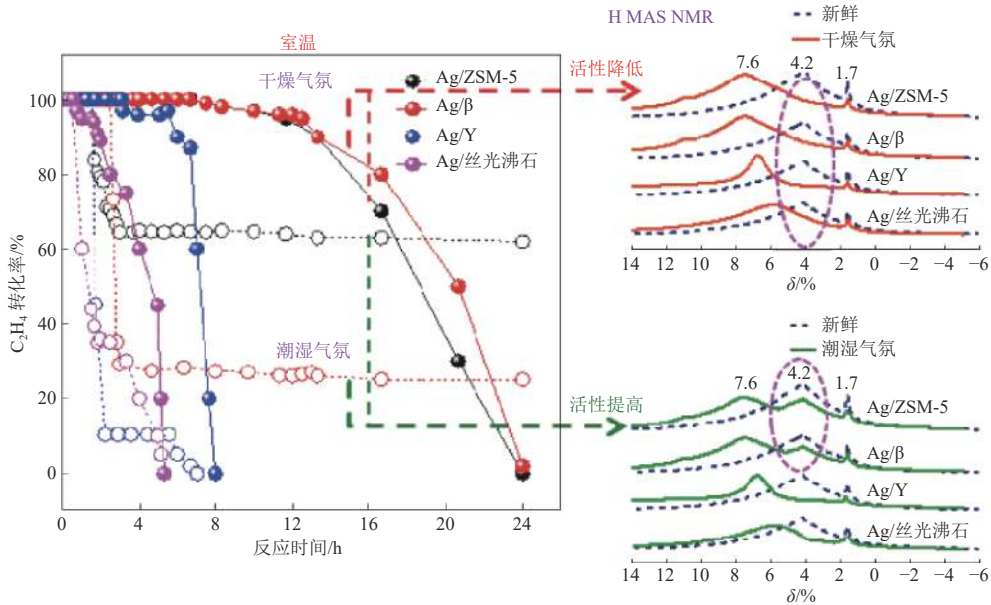


图 1 在干燥和潮湿气氛下催化剂的室温降解活性图和 Brønsted 酸位点的变化<sup>[43]</sup>

Fig. 1 Activity diagram of the catalyst in dry and humid atmosphere at room temperature and the change of Brønsted acid sites<sup>[43]</sup>

## 2.2 硫化物的影响

工业生产排放的尾气中通常含有一些 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、硫醇等物质,这些含硫化合物在催化反应过程中,可能会与反应物竞争活性位点,造成短暂失活,甚至和主活性物种发生反应,造成不可逆的化学失活(图 2)<sup>[52]</sup>。在工业排放的废气中,SO<sub>2</sub> 是一种常见的含硫物质,据统计,近 5 年工业源 SO<sub>2</sub> 排放量占全国的 82.2%。在催化氧化 VOCs 过程中,SO<sub>2</sub> 可以通过与活性金属氧化物反应生成非活性金属硫酸盐,在催化剂表面形成屏蔽效应,从而阻断活性位点使催化剂失活<sup>[53-54]</sup>。例如,ZHANG 等在甲苯催化过程中通入 SO<sub>2</sub>,发现催化活性下降,归因于表面活性的 CuO<sub>x</sub> 转化为非活性的 CuSO<sub>4</sub><sup>[45]</sup>。含硫有机物,如噻吩、硫醇和硫醚等,作为一种有毒、恶臭的污染物,即使浓度很低,也会严重威胁人体健康和生态环境。在对其进行催化降解时,含硫化合物可能会与催化剂活性位点紧密结合,

形成稳定的表面金属硫化物,阻碍反应物在表面上的吸附,也可以集中在氧化物催化剂的载体上,形成硫酸铝和含氧硫酸盐等,从而影响金属-载体间的相互作用<sup>[46]</sup>。此外,含硫有机物催化过程中产生的中间体也会诱导催化剂中毒失活。TIAN

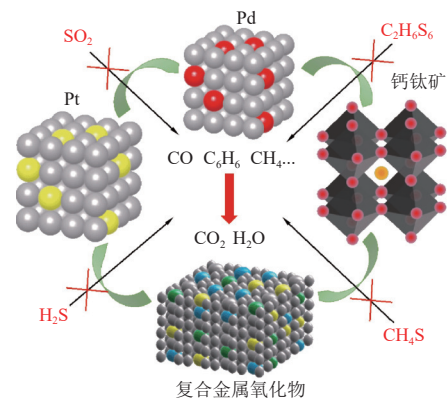


图 2 不同催化剂对硫化物的催化转化<sup>[52]</sup>

Fig. 2 Catalytic conversion of sulfide by different catalysts<sup>[52]</sup>

等证明了在催化降解  $\text{CH}_3\text{SH}$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  双组分体系中, La/ZSM-5 样品的快速失活是由于  $\text{CH}_3\text{SH}$  生成了中间产物  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , 从而更易生成沉积的硫和焦炭, 进而覆盖催化剂表面, 降低催化剂的活性<sup>[55]</sup>。

### 2.3 卤素的影响

含卤素 VOCs 主要包括卤代芳香烃类、碳原子数较少的卤代烷烃类和卤代烯烃类。含卤素 VOCs 不仅是重要的温室气体, 也是导致平流层臭氧消耗的重要物质<sup>[56]</sup>。在工业生产中含氯挥发性有机物(Chlorine-containing Volatile Organic Compounds, CVOCs)是最常见的含卤素 VOCs, 区别于传统的 VOCs, CVOCs 通常具有更高的生物毒性和化学稳定性, 降解难度更高<sup>[57]</sup>。在催化氧化过程

中, CVOCs 很难完全转化为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{HCl}$  等小分子产物, 往往会伴随  $\text{CO}$ 、 $\text{Cl}_2$  和二噁英等副产物的生成(图 3(a)), 具有巨大的潜在风险<sup>[58-59]</sup>。因此, 需要选择合适的催化剂对含氯有机物进行催化降解。金属氯化是造成催化剂中毒的关键诱因, 主要通过孔道堵塞、占据活性位点、活性金属流失等使催化剂失活<sup>[37, 60]</sup>。在 CVOCs 氧化过程中, 催化剂中氯化的活性金属可以作为 Lewis 酸, 诱导多氯副产物的形成, 导致催化剂因氯中毒而失活<sup>[47]</sup>。LIU 等探究了氯苯在 Pd、Pt、Ru、Rh 等贵金属催化剂上的催化氧化反应机理, 如图 3(b)所示, 多氯苯在催化反应过程中生成的  $\text{HCl}$  会被吸附在氧空位和活性位点上, 造成催化剂性能的降低<sup>[48]</sup>。

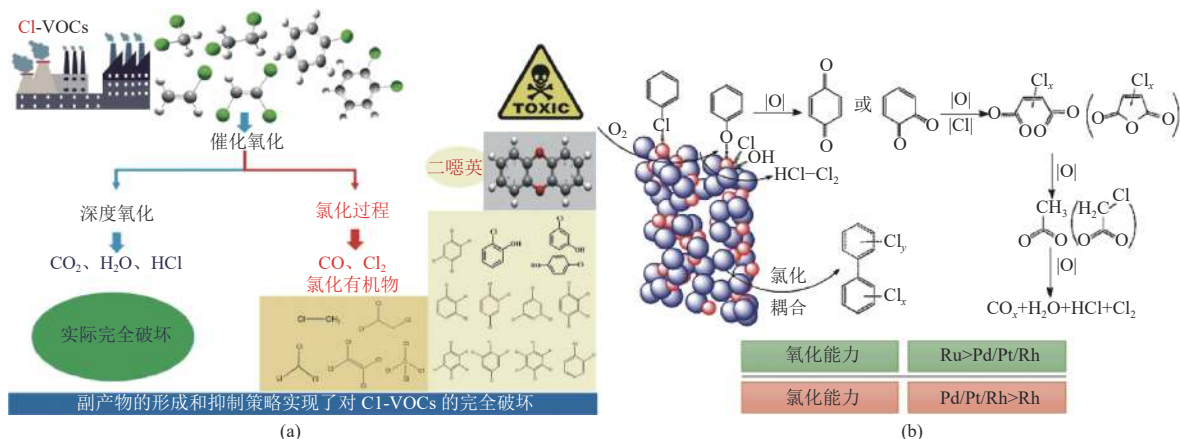


图 3 (a) CVOCs 催化降解的终产物与副产物<sup>[58]</sup>, (b) 氯苯在贵金属催化剂上的降解机理<sup>[48]</sup>

Fig. 3 (a) CVOCs catalytic degradation of final products and byproducts<sup>[58]</sup>. (b) Chlorobenzene degradation mechanism over noble metal catalyst<sup>[48]</sup>

### 2.4 混合 VOCs 的影响

工业烟气通常含有如甲苯、丙酮、乙烯等多组分 VOCs, 在反应过程中不同的 VOCs 在催化剂表面活性位点存在竞争吸附, 从而表现出明显的抑制作用<sup>[61]</sup>。BEAUCHET 等发现在异丙醇和邻二甲苯混合气的催化氧化反应中, 芳香族挥发性有机物吸附在碱式 NaX 沸石超笼孔附近, 这将阻碍异丙醇进入孔内的活性位点, 从而导致异丙醇反应生成中间产物丙烯, 而非转化为丙酮和  $\text{CO}_2$ , 导致邻二甲苯对异丙醇氧化的单向抑制作用<sup>[49]</sup>。WANG 等报道在对甲苯和丙酮混合气体的催化降解中存在苯、邻二甲苯、对二甲苯、苯甲醛、马来酸酐、衣康酸酐和乙酸几种中间体, 发现甲苯和丙酮的共存并不会改变催化机理, 均遵循单个甲

苯或丙酮的氧化路径, 二者的相互抑制作用归因于  $\text{Pt/TiO}_2$  对甲苯和丙酮的吸附能力下降<sup>[50]</sup>。

## 3 高效抗毒催化剂的构筑

针对不同中毒机制, 可以采用相应策略提升催化剂的抗毒性/耐毒性。如通过表面改性、结构优化和构筑复合载体等方法改性载体表面特性, 以促进活性元素在载体表面的分散, 并防止或延缓活性相在高温下的聚集<sup>[62-64]</sup>。根据特定目的, 为催化剂添加合适的助剂, 使催化剂具有良好的分散性、更强的酸性、优异的氧迁移能力等<sup>[20, 65-66]</sup>。这些改性策略可以显著增加催化剂的活性位点和提升内在活性, 从而提高催化活性、选择性、稳定性和抗中毒性, 相关信息汇总见表 2。

表 2 构筑高抗毒催化剂的文献汇总

Table 2 Summary of the literature for constructing high toxicity resistance catalysts

催化剂	降解VOCs	抗毒策略	效果变化
Pt-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[67]</sup>	二甲二硫醚	载体改性	酸性SiO <sub>2</sub> 的引入导致Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 较难与硫的氧化物反应生成硫酸盐,从而减弱了SO <sub>2</sub> 对催化剂的影响,使CO <sub>2</sub> 转化率由69%提升到98%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /RuO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> <sup>[47]</sup>	二氯甲烷	表面修饰	磷酸盐的表面改性显著提高了催化剂耐久性、选择性和热稳定性
NiO/CeO <sub>2</sub> -S <sup>[68]</sup>	氯苯	表面修饰	表面硫酸化的催化剂有效地阻碍解离的Cl占据催化剂的活性位点,并促进了氯苯氧化的CO <sub>2</sub> 选择性
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /RuCeO <sub>x</sub> <sup>[69]</sup>	二氯甲烷	引入抑制剂	磷酸氧阴离子的掺杂抑制了Ru/CeO <sub>2</sub> 催化剂上多氯副产物的形成。富电子的氧阴离子可以将氯自由基和Cl <sub>2</sub> 从活性位点快速去除
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <sup>[70]</sup>	苯	引入保护剂	引入的保护剂具有更低的SO <sub>2</sub> 吸附能,更易吸附SO <sub>2</sub> ,有效地保护活性位点免受SO <sub>2</sub> 的侵蚀,使催化剂的转化率可以提升到100%
Ce/MCM-41 <sup>[71]</sup>	甲基硫醇	尺寸调控	将CeO <sub>2</sub> 纳米颗粒转变为团簇,使活性中心从表面活性物种改为强酸位点,促进CH <sub>3</sub> SH转化,避免了硫化物的积累
Pd-Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和Pd-Pt/MgO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[72]</sup>	丙酮	构筑双金属体系	Pt和Pd之间的电子调制降低了Pd-Pt活性组分对SO <sub>2</sub> 的吸附性能,使Pd-Pt活性组分难以与SO <sub>x</sub> 反应形成硫酸钨物种

### 3.1 载体的改性

在负载型催化剂中,载体对活性组分不仅起着分散稳定的作用,而且还通过与活性金属相互作用来影响催化性能。因此,可以通过载体改性改变催化剂表面酸性,从而提高负载型催化剂的抗硫性<sup>[73]</sup>。DARIF等利用酸性SiO<sub>2</sub>改性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的方法,将其应用到二甲二硫化物的催化氧化中,发现SiO<sub>2</sub>均匀地沉积分布在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面。由于酸性SiO<sub>2</sub>的引入,导致Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>较难与硫的氧化物反应生成硫酸盐,从而减弱了SO<sub>2</sub>对催化剂的影响<sup>[67]</sup>。此外,也可以通过调节金属与载体之间的相互作用将催化剂的缺陷点位向贵金属偏移来提高催化剂的抗毒性能。WANG等通过酸刻蚀在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面制造了更多缺陷位点,然后通过沉淀法在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>上负载低含量Au,制备了Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂<sup>[68]</sup>。缺陷位点在锚定贵金属Au的同时产生较强的金属-载体相互作用,电子从缺陷位点向贵金属Au偏移,提升了Au位点活化水汽产生活性羟基的能力<sup>[74]</sup>。TAN等通过调控Pt催化剂在Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>载体上的煅烧温度,构建了具有不同强度Pt-CeO<sub>2</sub>相互作用的Pt单原子。煅烧温度升高导致PtO<sub>x</sub>与表面Ce<sup>3+</sup>反应,并且Pt单原子向Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>表面晶格迁移,从而使催化剂表面具有较高浓度的Ce<sup>3+</sup>物种/氧空位和更强的Pt-CeO<sub>2</sub>相互作用,致使在进料气中引入SO<sub>2</sub>后,其表面形成的硫酸盐可以作为额外的酸位,反而促进C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的活化<sup>[75]</sup>。

### 3.2 催化剂表面修饰

通过对催化剂的表面进行修饰,改变催化剂表面的化学性质,增加催化剂表面的活性位点数目,不仅可以提高催化剂对VOCs的吸附和转化能力,还能增强催化剂对有毒物质的抵抗性,是一种有效提高催化剂抗中毒性能的策略。DAI等采用金属掺杂和表面磷酸盐对CeO<sub>2</sub>催化剂进行协同改性,其中,金属掺杂增加了CeO<sub>2</sub>的氧化还原能力和缺陷位点的数量,抑制脱氯副产物的生成;而非金属磷酸盐引入Brønsted酸位提高了HCl选择性,抑制了多氯副产物的形成(图4(a))<sup>[76]</sup>,同时可以提高CeO<sub>2</sub>基催化剂的耐久性、选择性和热稳定性(图4(b))<sup>[47]</sup>。WANG等对镍改性氧化铈催化剂进行表面硫化,发现硫酸盐与金属离子的相互作用可以增强Ni<sup>2+</sup>的Lewis酸度,提高表面氧空位浓度,从而促进了氯苯氧化的转化和CO<sub>2</sub>的选择性生成,能够高效去除含氯有机物<sup>[68]</sup>。XIAO等通过制备Ni掺杂的Pt/Ni-CeO<sub>2</sub>催化剂,诱导催化剂从本体到表面产生丰富的氧空位,利于氧分子的活化和晶格氧迁移能力的提升,从而提高甲苯催化氧化反应活性。此外,热驱动Ni到催化剂表面,形成了Pt-NiO界面结构,有效调控了Pt的电子和化学性质,从而抑制水汽和SO<sub>2</sub>的吸附,使催化剂具有良好的抗毒性能<sup>[77]</sup>。CHEN等选择在CeO<sub>2</sub>纳米棒表面修饰了不同含量的硅钨杂多酸,形成一种多酸盐(POMs)“防化服”。如图4(c)(d)所示,硅钨杂多酸的表面功能化显著降低了氯



苯向 CeO<sub>2</sub> 转化的活化能和 CO<sub>2</sub> 生成的活化能，而 POMs 的表面覆盖，抑制了含 Cl 物种与 CeO<sub>2</sub>

反应生成氯酸盐，既提高了材料的催化性能又增强了抗氯毒化作用的能力<sup>[76]</sup>。

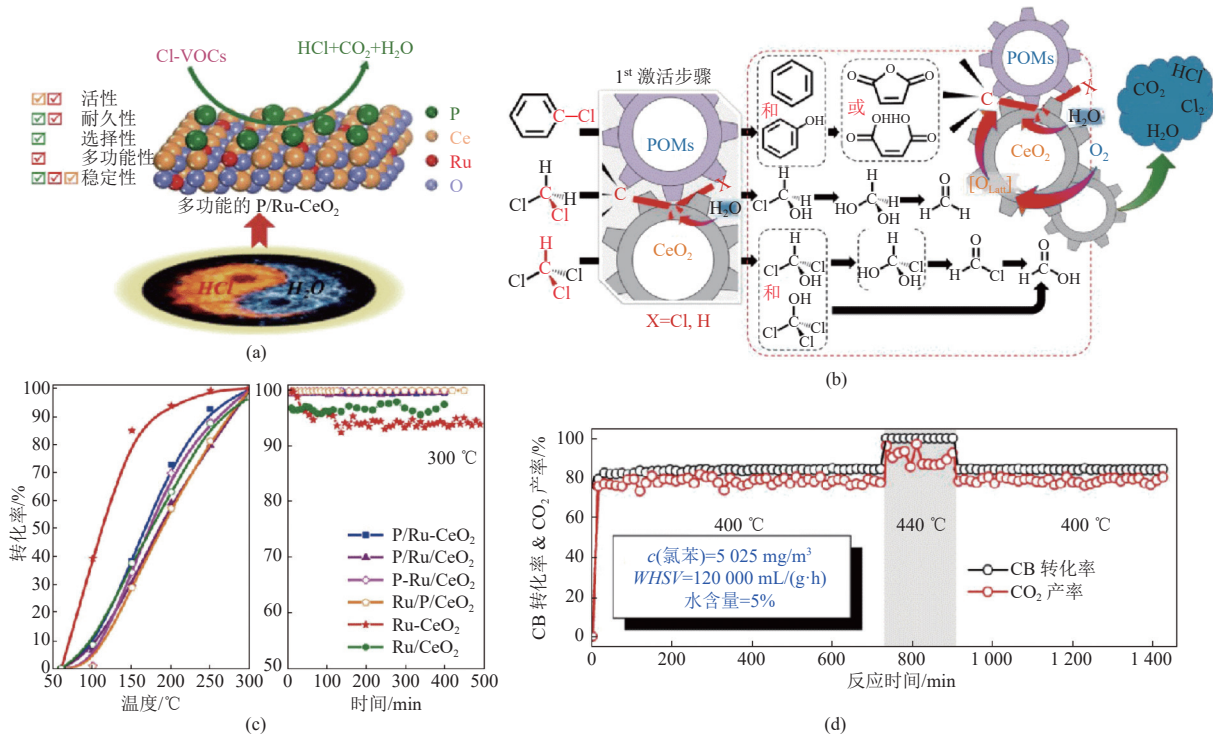


图 4 (a) 金属掺杂和表面磷酸盐改性协同设计的 H<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/Ru<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的耐氯催化, (b) POMs 功能化 CeO<sub>2</sub> 催化氧化 CVOCs 的途径示意图, (c) 金属掺杂 CeO<sub>2</sub> 催化剂在 300 °C 下对 DCM 氧化的催化活性和耐久性<sup>[47]</sup>, (d) 催化氧化氯苯的长期稳定性试验<sup>[76]</sup>

Fig. 4 (a) Chlorine resistance of H<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/Ru<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts co-designed by metal doping and surface phosphate modification. (b) Schematic diagram of the pathway for the catalytic oxidation of CVOCs by POMs-functionalized CeO<sub>2</sub>. (c) Catalytic activity and durability of metal-doped CeO<sub>2</sub> catalysts for DCM oxidation at 300 °C<sup>[47]</sup>. (d) Long-term stability test for the catalytic oxidation of chlorobenzene<sup>[76]</sup>

### 3.3 引入抑制剂或保护剂

引入特定的抑制剂或保护剂是构筑抗中毒催化剂的常见方法。这些物质能够吸附在催化剂表面或与有毒物质发生反应,阻碍其与催化剂活性位点接触,从而保护催化剂免受毒害。SHEN 等制备了磷酸氧阴离子掺杂 CeO<sub>2</sub> 纳米片,将高度分散的 CePO<sub>4</sub> 嵌入到块状 CeO<sub>2</sub> 中,磷酸盐的电子云从 Ce<sup>3+/4+</sup> 向 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 偏移,提高了 CeO<sub>2</sub> 的酸强度,磷酸氧阴离子的掺杂抑制了 Ru/CeO<sub>2</sub> 催化剂上多氯副产物的形成。此外,富电子的氧阴离子可以从活性位点快速去除氯自由基和 Cl<sub>2</sub>,从而得到优异的抗硫性催化剂(图 5(a))<sup>[69]</sup>。HAN 等通过构筑钴锰复合金属氧化物催化剂,在 Ni 泡沫上构建 MnO<sub>x</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面,以表面的氧化锰界面为牺牲位点优先捕获 SO<sub>2</sub>(图 5(b)),使得金属硫酸盐物质优先在表面 Mn 位点而不是 Co 位点上形成,延缓

了 Co-Mn 界面活性位点的中毒,从而保护了内部的 MnO<sub>x</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面活性位不被硫毒害(图 5(c)(d)),增加了催化剂的抗硫性<sup>[78]</sup>。HAN 等通过原位生长的方式将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子限域封装到了 3DOMM-SiO<sub>2</sub> 纳米反应器的孔道中。相比于 Co-Si 催化剂, SiO<sub>2</sub> 纳米反应器具有更低的 SO<sub>2</sub> 吸附能,因此 SO<sub>2</sub> 在 Co—O—Si 键上不易吸附,更易吸附在 SiO<sub>2</sub> 上。这说明 SiO<sub>2</sub> 纳米反应器可以有效地保护活性位点免受 SO<sub>2</sub> 的侵蚀,提升催化剂对 SO<sub>2</sub> 的耐受性<sup>[70]</sup>。同样地,CHEN 等利用氧化物与贵金属间的强相互作用,在氧气气氛下构建了 TiO<sub>2</sub> 富氧包裹层,采用有机涂层包覆 TiO<sub>2</sub>,在较低温度下制备了具有非传统氧饱和 TiO<sub>2</sub> 包裹层的氧化物/金属逆催化剂。饱和氧覆盖层的 Ti 位作为低温 CO 氧化的非金属活性位,将 SO<sub>2</sub> 吸附从金属 d 轨道到 SO<sub>2</sub> 的 π\* 反键轨道转变为更弱的

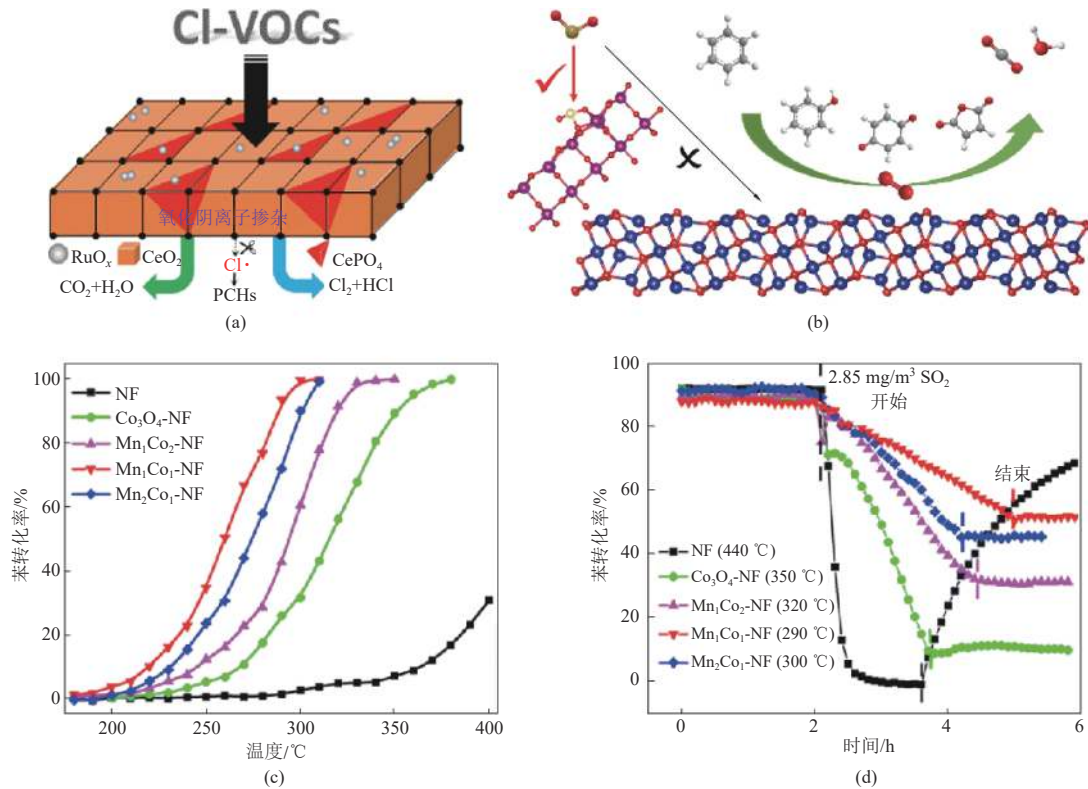


图 5 (a)阴离子掺杂下 Ru/CeO<sub>2</sub> 催化剂上的二氯甲烷的催化机制<sup>[69]</sup>, (b)Mn<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-NF 催化剂降解苯氧化机理, (c)不同 Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-NF 催化剂对 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 转化率的影响, (d)不同 Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-NF 催化剂上 SO<sub>2</sub> 对 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 转化的影响<sup>[78]</sup>

Fig. 5 (a) Catalytic mechanism of dichloromethane on Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts with anion doping<sup>[69]</sup>. (b) Oxidation mechanism of Mn<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-NF catalysts for degradation of benzene. (c) Influence of different Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-NF catalysts on C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> conversion. (d) Influence of SO<sub>2</sub> on C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> conversion on different Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>-NF catalysts<sup>[78]</sup>

Ti-S  $\sigma$  键, 从而具有优异的反应性和稳定性, 兼具氧化与抗硫的功能<sup>[79]</sup>。

### 3.4 催化剂的尺寸调控

通过设计不同结构的催化剂并控制尺寸, 可以制备出具有高缺陷结构、高吸附选择性、多酸性位点以及良好氧迁移率的催化剂, 是提高催化剂抗中毒性能的有效方法。FENG 等通过不同的方法制备了单原子 Pt(Pt<sub>1</sub>/CC) 和颗粒 Pt(PtNPs/CC) 催化剂, 由于 PtNPs/CC 催化剂难以完全氧化其过量吸附的庚烷, 导致庚烷及中间产物逐渐积聚在 PtNPs 活性位点上, 使催化剂活性降低。然而 Pt<sub>1</sub>/CC 催化剂由于其独特的配位不饱和位点和电子结构, 表现出适当的庚烷吸附能力和较强的供电子能力, 有利于氧的活化, 加速了庚烷的完全氧化, 提高了催化剂抗中毒的能力<sup>[80]</sup>。CAO 等通过调控 CeO<sub>2</sub> 颗粒尺寸有效调节活性中心的性质, 将 CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒转变为团簇, 使活性中心从表面活性物种转化为强酸位点。CH<sub>3</sub>SH 的大部分硫元素通过这些强酸位点转化为 H<sub>2</sub>S 和 CS<sub>2</sub>, 避免了硫化物/硫单质在催化剂上的过度积累, 使催化剂

具有一定程度的抗硫中毒能力<sup>[71]</sup>。

### 3.5 构筑双金属体系

通过合理设计双金属催化剂, 可以提高催化活性和选择性, 同时降低对特定毒物的敏感性, 实现对不同 VOCs 组分的同时催化转化, 减少中毒的风险, 从而有效提升催化剂的抗毒性能。GAO 等构建了双金属 Pt<sub>3</sub>Sn(e)/CeO<sub>2</sub> 催化剂, 发现电负性 Pt 上产生的大量表面吸附氧可以低温解离 C—Cl 键, 同时启动子位点 (Sn—O) 具有酸位的功能, 在双功能催化剂上为 Cl 形成 HCl 提供足够的质子, 通过去除 Cl 和减少多氯副产物来维持 Pt 的反应活性, 比常规 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂具有更强的抗氯活性。因此该双金属催化剂在氧化过程中具有较好的耐氯中毒性能<sup>[81]</sup>。LIN 等制备了一系列介孔二氧化硅负载的双金属 Ce/Al 催化剂, 并对丙酮进行催化氧化, 丙酮的催化氧化主要受表面氧化还原性能和催化剂酸度的影响, 通过在二氧化硅中引入 Ce 可以增强酸度, 而产生的额外 Brønsted 和 Lewis 酸位点可以较大地提高催化剂的抗毒性<sup>[82]</sup>。YANG 等制备了 Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双贵



金属催化剂,发现 Pd 和 Pt 之间的电子调制效应会增加 Pd 周围的电子云密度,降低 Pd-Pt 活性组

分对二氧化硫的吸附性能,使其具有良好的抗二氧化硫中毒性能(图 6)<sup>[72]</sup>。

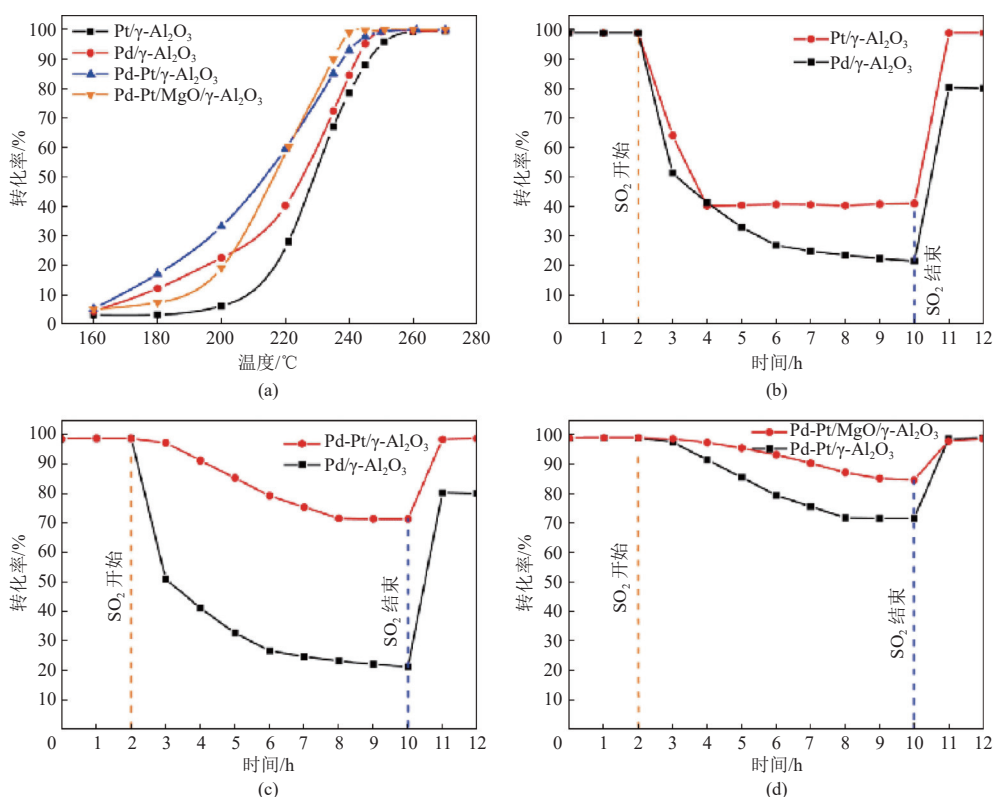


图 6 (a)甲苯催化燃烧催化剂的活性及(b,c,d)二氧化硫对甲苯催化燃烧的影响<sup>[72]</sup>

Fig. 6 (a) Catalytic combustion of toluene catalyst activity and (b, c, d) the effect of sulfur dioxide on catalytic combustion of toluene<sup>[72]</sup>

#### 4 总结与展望

工业烟气组分复杂,烟气中的杂质严重制约 VOCs 净化催化剂在实际环境中的应用。本文综述了水汽、SO<sub>2</sub>、含硫/含氯有机物及混合 VOCs 等对催化剂的毒害机制,发现烟气中的毒害组分通过占据催化剂的活性位,降低催化剂的催化活性,或与催化剂的主要活性组分发生化学反应,导致催化剂中毒失活。针对催化剂的毒害作用机制,通过改性催化剂载体、修饰催化剂表面、引入保护剂/抑制剂和构建双金属催化剂等策略,分析提高催化剂的活性和抗毒性能的机制。然而催化剂抗毒性能仍有待提高,需要开发更加高效、稳定的催化剂以满足实际应用需求。此外,催化反应工艺的优化也需要进一步探索和完善。

随着废气治理技术的不断发展,VOCs 对催化剂的毒害作用研究将受到更多关注。未来的研究方向可能包括以下几个方面:一是深入研究 VOCs 中复杂组分对催化剂的毒害机制,揭示其内

在规律和影响因素;二是探索新型制备技术和改性方法,开发具有高抗毒性能的催化剂,提高其在烟气环境下的稳定性和寿命;三是研究中毒失活催化剂的再生技术。通常失活的催化剂包含 60%~70% 体积的基本活性,这部分催化剂并没有在运行过程中失活;真正失活的部分只占总体积的 30%~40%,即有效活性。原则上有效活性部分可通过再生完全恢复,甚至可以通过活性负载工艺使催化剂活性超过初始值。因此,失活催化剂的循环再生利用,是未来工业烟气治理的重要组成部分。

#### 参考文献 (References):

- [1] 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.
- [2] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117-134.

- [3] LIU Ying, SHAO Min, FU Linlin, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [4] COLMAN LERNER J E, SANCHEZ E Y, SAMBETH J E, et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 440-447.
- [5] HEALD C L, KROLL J H. The fuel of atmospheric chemistry: Toward a complete description of reactive organic carbon[J]. *Science Advances*, 2020, 6(6): eaay8967.
- [6] HU Zong, QIU Song, YOU Yang, et al. Hydrothermal synthesis of NiCeO<sub>x</sub> nanosheets and its application to the total oxidation of propane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 110-120.
- [7] CARABINEIRO S A C, CHEN X, MARTYNYUK O, et al. Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 244: 103-114.
- [8] HUANG Haibao, XU Ying, FENG Qiuyu, et al. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2649-2669.
- [9] SUN W, SHAO M, GRANIER C, et al. Long-term trends of anthropogenic SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, and NMVOCs emissions in China[J]. *Earth's Future*, 2018, 6(8): 1112-1133.
- [10] ZHENG Chenghang, SHEN Jiali, ZHANG Yongxin, et al. Quantitative assessment of industrial VOC emissions in China: Historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 150: 116-125.
- [11] QIU Kaiqiong, YANG Lixian, LIN Junmin, et al. Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980–2010[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 86: 102-112.
- [12] 王海林, 张国宁, 聂磊, 等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3462-3468. WANG Hailin, ZHANG Guoning, NEI Lei, et al. Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCs) in China[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3462-3468.
- [13] QU Wei, TANG Zhuoyun, WEN Hailin, et al. Electron transfer trade-offs in MOF-derived cobalt-embedded nitrogen-doped carbon nanotubes boost catalytic ozonation for gaseous sulfur-containing VOC elimination[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 692-705.
- [14] FU Hailu, LIN Jilei, CAO Shuang, et al. Enhancing the anti-K poisoning performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for toluene oxidation by modifying MnO<sub>x</sub>[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107095.
- [15] 黄文佐. 钠改性铜基分子筛催化氧化挥发性有机物的稳定性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 11-13. HUANG Wenzuo. Stability study on catalytic oxidation of VOCs over sodium modified copper-based zeolites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 11-13.
- [16] LIU Hao, LI Xian, DAI Qiguang, 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.
- [17] CAO Lixin, GAO Zi, SUIB S L, et al. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: Studies of deactivation and regeneration[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 196(2): 253-261.
- [18] LI Chunli, ZHAO Yaxin, SONG Hui, et al. A review on recent advances in catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(8): 2069-2082.
- [19] 李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术 [J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4129-4138. LI Xiang, LI Junhua, HE Xu, et al. Poisoning mechanism and regeneration process of the denitration catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(12): 4129-4138.
- [20] DU Cuicui, LU Shengyong, WANG Qiuling, et al. A review on catalytic oxidation of chloroaromatics from flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 519-544.
- [21] 霍浩森, 臧文丽, 国洁, 等. 催化氧化 VOCs 催化剂中毒机制研究进展 [J]. *化工环保*, 2024, 44(2): 166-171. HUO Haomiao, ZANG Wenli, GUO Jie, et al. Research progress on poisoning mechanism of catalysts for VOCs catalytic oxidation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2024, 44(2): 166-171.
- [22] YANG Cuiting, MIAO Guang, PI Yunhong, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [23] HURUM D C, AGRIOS A G, GRAY K A, et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(19): 4545-4549.
- [24] CHOUDHARY V R, DESHMUKH G M. Kinetics of the complete combustion of dilute propane and methyl ethyl ketone over Cr-doped ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(6): 1575-1581.
- [25] RADIC N, GRBIC B, TERLECK BARICEVIC A. Kinetics of deep oxidation of *n*-hexane and toluene over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50(3): 153-159.
- [26] DONG Fang, HAN Weigao, GUO Yan, et al. CeCoO<sub>x</sub>-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.
- [27] HEYNDERICKX M P, THYBAUT J W, POELMAN H, et al. Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1-2): 26-38.
- [28] EVERAERT K, BAEYENS J. Catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1-3): 113-139.
- [29] HOSSEINI M, BARAKAT T, COUSIN R, et al. Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 218-224.
- [30] BANU I, BERCARU G, BOZGA G, et al. Kinetic study of methyl isobutyl ketone combustion over a commercial Pt/alumina catalyst[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(4): 758-766.
- [31] LEE J E, OK Y S, TSANG D C W, et al. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137405.
- [32] BEHAR S, GÓMEZ MENDOZA N A, GÓMEZ GARCÍA M Á, et al. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared *via* an alginate route[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 203-210.
- [33] 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 and Design*, 2015, 102: 399-406.
- [34] ORDÓÑEZ 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 γ-alumina catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38(2): 139-149.
- [35] RUIZ PUIGDOLLERS A, SCHLEXER P, TOSONI S, et al. Increasing oxide reducibility: The role of metal/oxide interfaces in the formation of oxygen vacancies[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6493-6513.
- [36] LIN Fawei, XIANG Li, ZHANG Zhiman, et al. Comprehensive review on catalytic degradation of Cl-VOCs under the practical application conditions[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(3): 311-355.
- [37] QUIROZ TORRES J, ROYER S, BELLAT J P, et al. Formaldehyde: Catalytic oxidation as a promising soft way of elimination[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(4): 578-592.
- [38] CHANG Huazhen, CHEN Xiaoyin, LI Junhua, et al. Improvement of activity and SO<sub>2</sub> tolerance of Sn-modified MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5294-5301.
- [39] DAI Qiguang, HUANG Hao, ZHU Yu, et al. Catalysis oxidation of 1, 2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117: 360-368.
- [40] SUN Pengfei, WANG Wanglong, DAI Xiaoxia, et al. Mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts under dry and humid conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 389-397.
- [41] DAI Qiguang, ZHANG Zhiyong, YAN Jiaorong, et al. Phosphate-functionalized CeO<sub>2</sub> nanosheets for efficient catalytic oxidation of dichloromethane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13430-13437.
- [42] LI Hongfeng, LU Guanzhong, DAI Qiguang, et al. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO<sub>2</sub> microspheres[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 475-483.
- [43] YANG Hongling, MA Chunyan, ZHANG Xin, et al. Understanding the active sites of Ag/zeolites and deactivation mechanism of ethylene catalytic oxidation at room temperature[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 1248-1258.
- [44] ZHAO Qian, LIU Qingling, ZHENG Yanfei, et al. Enhanced catalytic performance for volatile organic compound oxidation over *in situ* growth of MnO<sub>x</sub> on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125532.
- [45] ZHANG Xinhua, PEI Zhiying, WU Tingting, et al. A mechanistic study of the sulfur tolerance of Cu-V mixed oxides in toluene catalytic combustion[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 116(2): 467-478.
- [46] GAO Junan, GAO Song, WEI Jun, et al. Catalytic combustion of dimethyl disulfide on bimetallic supported catalysts prepared by the wet-impregnation method[J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 994.
- [47] DAI Qiguang, SHEN Kai, DENG Wei, et al. HCl-tolerant H<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/RuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for extremely efficient catalytic elimination of chlorinated VOCs[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(6): 4007-4016.
- [48] LIU Xiaolong, CHEN Li, ZHU Tingyu, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over noble metals (Pd, Pt, Ru, Rh) and the distributions of polychlorinated by-products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 90-98.
- [49] 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.
- [50] WANG Zhiwei, MA Peijie, ZHENG Kun, et al. Size effect, mutual inhibition and oxidation mechanism of the catalytic removal of a toluene and acetone mixture over TiO<sub>2</sub> nanosheet-supported Pt nanocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 274: 118963.



- [51] CHEN Yingjian, YAO Kening, ZHANG Xiao, et al. Siloxane-modified MnO<sub>x</sub> catalyst for oxidation of coal-related *o*-xylene in presence of water vapor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129109.
- [52] 耿俊, 柯权力, 周文茜, 等. 催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(5): 564-575.  
GENG Jun, KE Quanli, ZHOU Wenxi, et al. Research progress in the sulfur resistance of catalytic combustion catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(5): 564-575.
- [53] PEI Wenbo, YANG Kuan, DENG Jiguang, et al. SO<sub>2</sub> tolerant mesoporous iron oxide supported bimetallic single atom catalyst for methanol removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 335: 122888.
- [54] KROCHER O, WIDMER M, ELSENER M, et al. Adsorption and desorption of SO<sub>x</sub> on diesel oxidation catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(22): 9847-9857.
- [55] TIAN Rui, LU Jichang, XU Zhizhi, et al. Unraveling the synergistic reaction and the deactivation mechanism for the catalytic degradation of double components of sulfur-containing VOCs over ZSM-5-based materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1443-1455.
- [56] LI Shuangde, WANG Dongdong, WU Xiaofeng, et al. Recent advance on VOCs oxidation over layered double hydroxides derived mixed metal oxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 550-560.
- [57] ALONSO F, BELETSKAYA I P, YUS M. Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4009-4091.
- [58] LIN Fawei, ZHANG Zhiman, LI Na, et al. How to achieve complete elimination of Cl-VOCs: A critical review on byproducts formation and inhibition strategies during catalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126534.
- [59] XIE Baocheng, WEI Zijian, DING Min, et al. Enhanced Ru-O-Ce interaction by solid solution structure of Ru-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for efficient catalytic combustion of vinyl chloride[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 350: 123926.
- [60] SU Yun, FU Kaixuan, 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.
- [61] PAN Tingting, DENG Hua, LU Yuqin, et al. Synergistic catalytic oxidation of typical volatile organic compound mixtures on Mn-based catalysts: Significant promotion effect and reaction mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(2): 1123-1133.
- [62] HABER J, MACHEJ T, CZEPE T. The phenomenon of wetting at solid/solid interface[J]. *Surface Science*, 1985, 151(1): 301-310.
- [63] MACHEJ T, HABER J, TUREK A M, et al. Monolayer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by different methods[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 70(1): 115-128.
- [64] LEYRER J, MARGRAF R, TAGLAUER E, et al. Solid-solid wetting and formation of monolayers in supported oxide systems[J]. *Surface Science*, 1988, 201(3): 603-623.
- [65] YANG Yang, HUANG Jun, WANG Siwen, et al. Catalytic removal of gaseous unintentional POPs on manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 568-578.
- [66] YANG Yang, HUANG Jun, ZHANG Shuzhen, et al. Catalytic removal of gaseous HCBz on Cu doped OMS: Effect of Cu location on catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150: 167-178.
- [67] DARIF B, OJALA S, PIRAULT ROY L, et al. Study on the catalytic oxidation of DMDS over Pt-Cu catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlSi<sub>20</sub> and SiO<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 24-33.
- [68] WANG Xinwei, JIANG Weiyu, YIN Rongqiang, et al. The role of surface sulfation in mediating the acidity and oxidation ability of nickel modified ceria catalyst for the catalytic elimination of chlorinated organics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 251-259.
- [69] SHEN Kai, GAO Biao, XIA Hangqi, et al. Oxy-anionic doping: A new strategy for improving selectivity of Ru/CeO<sub>2</sub> with synergetic versatility and thermal stability for catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8854-8863.
- [70] HAN Weigao, WU Shilin, DONG Fang, et al. A confined growth strategy to construct 3DOM SiO<sub>2</sub> nanoreactor *in situ* embedded Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles catalyst for the catalytic combustion of VOCs: Superior H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> resistance[J]. *Nano Research*, 2024, 17(1): 207-220.
- [71] CAO Xiaohua, LU Jichang, ZHENG Xiangqian, et al. Regulation of the reaction pathway to design the high sulfur/coke-tolerant Ce-based catalysts for decomposing sulfur-containing VOCs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132473.
- [72] YANG Yu, WANG Gang, GE Sida, et al. Study on anti-sulfur dioxide poisoning of palladium-based catalyst for toluene catalytic combustion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(9): 6329-6340.
- [73] DEBECKER D P, DELAIGLE R, HUNG P C, et al. Evaluation of PCDD/F oxidation catalysts: Confronting studies on model molecules with tests on PCDD/F-containing gas stream[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(9): 1337-1342.
- [74] WANG Chunying, LI Jie, WANG Jingyi, et al. Au nanoparticle/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts *via* acid etching for formaldehyde oxidation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(2): 2000-2009.

- [75] TAN Wei, XIE Shaohua, CAI Yandi, et al. Surface lattice-embedded Pt single-atom catalyst on ceria-zirconia with superior catalytic performance for propane oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(33): 12501-12512.
- [76] CHEN Jin, XU Wenjian, JIANG Mingzhu, et al. Polyoxometallate functionalizing CeO<sub>2</sub> via redox-etching precipitation to synergistically catalyze oxidation of gaseous chlorinated pollutants: From lab to practice[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119263.
- [77] XIAO Menglan, HAN Dawei, YANG Xueqin, et al. Ni-doping-induced oxygen vacancy in Pt-CeO<sub>2</sub> catalyst for toluene oxidation: Enhanced catalytic activity, water-resistance, and SO<sub>2</sub> tolerance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122173.
- [78] HAN Dawei, XIAO Menglan, WEI Yuechang, et al. Enhanced sulfur resistance by constructing MnO<sub>x</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface on Ni foam in the removal of benzene[J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(1): 284-294.
- [79] CHEN Jingkun, SU Yuetan, MENG Qingjie, et al. Palladium encapsulated by an oxygen-saturated TiO<sub>2</sub> overlayer for low-temperature SO<sub>2</sub>-tolerant catalysis during CO oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202310191.
- [80] FENG Ying, WANG Zhiwei, HUA Mengwei, et al. Differences between atomically-dispersed and particulate Pt supported catalysts on synergistic photothermocatalytic oxidation of VOCs from cooking oil fumes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123116.
- [81] GAO Ruyi, ZHANG Manchen, LIU Yuxi, 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.
- [82] LIN Liangyi, BAI H. Salt-templated synthesis of Ce/Al catalysts supported on mesoporous silica for acetone oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148: 366-376.