

# VOCs 催化燃烧整体式催化剂及涂层材料研究进展

包鹏飞<sup>1,2</sup>, 周小纳<sup>3</sup>, 韩维亮<sup>2</sup>, 张继义<sup>1\*</sup>, 唐志诚<sup>2\*</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 精细石油化工中间体国家工程研究中心, 甘肃 兰州 730000; 3. 内蒙古希捷环保科技有限公司, 内蒙古自治区 包头 014030)

**摘要:** 催化燃烧法是当前处理 VOCs 最具有发展前景的技术之一, 其技术的关键在于催化剂。整体式催化剂具有优异的传质、良好的热稳定性、高比表面积、床层压降低、催化效率高、机械性能好、易于装卸和维修等特点, 是目前实现工业 VOCs 治理最理想的催化剂。我们概述了用于 VOCs 催化燃烧反应的整体式催化剂及其涂层材料的研究现状, 并展望了未来的发展趋势。

**关键词:** 催化燃烧; VOCs; 整体式催化剂; 涂层材料

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.03.007

挥发性有机物 (VOCs)、二氧化硫 (SO<sub>2</sub>)、氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 和粉尘是重要的大气污染物, 也是细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 和臭氧 (O<sub>3</sub>) 的主要前体物<sup>[1]</sup>。目前, SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和粉尘的控制已取得明显进展, 但 VOCs 的排放仍在成加重趋势, 这引起了国内外专家的高度关注<sup>[2]</sup>。VOCs 的来源主要有工业源、移动源和农业源等<sup>[3]</sup>。研究表明, 工业源排放的 VOCs 是环境中 VOCs 污染的主要来源, 占 VOCs 排放总量的 50% 以上。因此, 解决好工业源 VOCs 污染问题是实现区域性大气复合污染治理的关键。2019 年, 生态环境部颁布的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》明确了石化、化工等重点行业 VOCs 综合治理任务; 2020 年, 生态环境部颁布的《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》中指出, 把 VOCs 治理攻坚作为打赢蓝天保卫战收官的重要任务; “十四五”再次提及要加快挥发性有机物排放的综合整治, 制定了挥发性有机物排放总量下降 10% 以上等相关目标<sup>[4-5]</sup>。总的来说, 在我国挥发性有机化合物 (VOCs) 治理问题已经成为大气污染防治的关键领域。

目前, 工业上处理 VOCs 的方法包括吸附法、燃烧法、生物法、催化燃烧法等<sup>[6]</sup>。其中, 催化燃烧法能在相对较低的温度下将 VOCs 转化为无害的

CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[7]</sup>, 是当前最优的 VOCs 处理方法之一。制备高效催化剂是催化燃烧技术的关键。VOCs 催化燃烧催化剂通常可分为贵金属和非贵金属两类<sup>[8-9]</sup>; 又依据形态可分为颗粒状和整体式催化剂<sup>[10]</sup>。相较于传统颗粒状催化剂, 整体式催化剂具有良好的传质、较高的热稳定性、大的比表面积、床层压降低、易于装卸和维修的特点在工业中被广泛应用<sup>[11-13]</sup>。我们概述了用于 VOCs 催化燃烧反应的整体式催化剂及其涂层材料的研究现状, 并对未来趋势进行了展望。

## 1 整体式催化剂

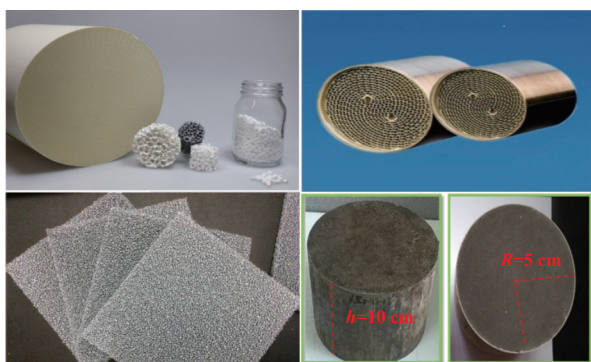
VOCs 催化燃烧整体式催化剂由活性组分、载体和涂层材料构成。在整体式催化剂中, 活性组分是至关重要的, 通常被负载在第二载体 (即涂层材料) 上。催化剂的基本骨架是载体, 其决定了催化剂的宏观形态和传质传热能力等特性。均匀涂覆在载体孔道表面的物质是涂层材料, 其可以分散和稳定活性组分, 增大活性组分的有效催化面积; 其次, 涂层材料与载体和活性组分的相互作用, 可以提高活性组分与载体的牢固度, 是连接载体和活性组分的枢纽。整体式催化剂主要分为贵金属和非贵金属两类<sup>[14]</sup>, 各种整体式催化剂及其载体, 如图 1 所示。

收稿日期: 2024-02-05; 修回日期: 2024-03-11.

基金项目: 甘肃省重点研发计划 (23YFFA0012); 甘肃省自然科学基金项目 (23JRRA638, 23JRRA622); 陇原青年创新创业人才 (个人) 项目; 兰州市科技计划项目 (2023-3-35) (Key Research and Development Program of Gansu Province (23YFFA0012); Province Natural Science Foundation of GanSu (23JRRA638, 23JRRA622); Longyuan Youth Innovation and Entrepreneurship Talent (Individual) Project; Science and Technology Program of Lanzhou City (2023-3-35)).

作者简介: 包鹏飞 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境催化。E-mail: bpf\_620@163.com (Bao Peng-fei (1996-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of environmental catalysis. E-mail: bpf\_620@163.com).

\* 通信联系人, E-mail: zhangjiyi@lut.edu.cn; tangzhicheng@licp.cas.cn.

图1 各种整体式催化剂及其载体<sup>[14]</sup>Fig.1 Various monolithic catalysts and supports<sup>[14]</sup>

### 1.1 贵金属整体式催化剂研究进展

在催化燃烧领域, 贵金属催化剂是早期应用的催化剂之一, 具有卓越的催化活性. 常见的贵金属活性组分有 Pt、Pd、Rh、Au、Ru 等. 但贵金属活性组分昂贵, 且高温易烧结. 为了克服上述问题, 通常将其负载到高比表面积的涂层材料上以提高其分散度, 从而改善贵金属的稳定性、降低其用量、节省成本. Zhu 等<sup>[15]</sup> 利用浸渍法在堇青石蜂窝陶瓷上涂覆 CuMnCe 和 CeY, 再加入 Pt 作为活性组分, 制备了 Pt/CuMnCe/堇青石蜂窝陶瓷和 Pt/CeY/堇青石蜂窝陶瓷两种整体式催化剂. 与 Pt/CeY/堇青石蜂窝陶瓷、CuMnCe/堇青石蜂窝陶瓷和 CeY/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂相比, Pt/CuMnCe/堇青石蜂窝陶瓷对甲苯、乙酸乙酯和正己烷均具有优异的催化燃烧性能,  $T_{90}$  分别为 216、200 和 260 °C. 通过催化剂性能和表征分析可知: Pt/CuMnCe/堇青石蜂窝陶瓷催化剂上活性组分 Pt/PtO 和 CuMnCe 能产生较好的协同作用, 不仅能促进催化剂的氧化还原性能, 提高氧的迁移率, 还能增强 VOCs 分子的吸附和活化, 从而使得 Pt/CuMnCe/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂展现出优异的 VOCs 催化燃烧性能和稳定性.

Long 等<sup>[16]</sup> 采用浸渍法制备了一系列 Ru 修饰的  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  催化剂, 并将其用于 VOCs 催化燃烧反应, 研究表明: Ru/SnCe-(5.8) 催化剂具有优异的耐水和耐 HCl 性能, 并对三氯乙烯、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯及其混合物等具有普适性. 将上述最优 Ru/SnCe-(5.8) 粉末式催化剂涂覆在堇青石蜂窝陶瓷上制备整体式催化剂, 其在 300 °C 能使含氯 VOCs 完全氧化, 且废气中几乎没有检测到二噁英, 这表明催化剂具有良好的选择性和稳定性.

Feng 等<sup>[17]</sup> 采用有机模板复制法制备了 Fe 掺杂泡沫陶瓷 (Fe-CFs), 并利用化学气相沉积 (CVD) 技术在其上修饰碳纳米管, 最后通过浸渍法制备了

Pd/CNTs@Fe-CFs 整体式催化剂. 研究结果显示, 经过 CNT 修饰后, Fe-CFs 更有利于 Pd 活性组分的分散, 增加了催化剂中的 Pd 活性位点, 提高了 Pd/CNTs@Fe-CFs 的催化活性.

### 1.2 非贵金属整体式催化剂研究进展

非贵金属催化剂活性组分具有原料丰富、价格低廉和耐用等优势, 有望替代贵金属活性组分. 尤其是过渡金属元素, 如 Mn、Cu、Co、Ni 等, 其拥有多种价态, 易发生氧化还原反应, 是优秀的 VOCs 催化燃烧催化剂活性组分<sup>[18]</sup>.

#### 1.2.1 Mn 基催化剂

Ma 等<sup>[19]</sup> 使用涂覆法将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  涂层材料涂覆到堇青石蜂窝陶瓷 (COR) 上, 通过浸渍法制备了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{COR}$  负载多种过渡金属氧化物整体式催化剂 (M/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{COR}$ , M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), 并将其用于乙酸乙酯 (EA) 的催化燃烧反应中. 结果表明, 以 Mn 为活性组分制备的 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{COR}$  整体式催化剂具有丰富的活性物种, 这使得 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{COR}$  表现出良好的活性、稳定性和耐水性. Qin 等<sup>[20]</sup> 采用沉淀法合成了棒状、三角形、纤维状 Mn/SBA-15 催化剂, 并考察了 Mn/SBA-15 催化剂形貌结构对甲苯催化燃烧性能的影响. 研究表明, 载体的形态对催化剂理化性质有较大影响, 尤其是负载到纤维状 SBA-15 的 Mn 基催化剂, 其具有较多活性位点和大量的表面晶格氧, 从而加快了甲苯催化氧化反应的进行. Mo 等<sup>[21]</sup> 利用共沉淀法合成了一系列新型锰基氧化物催化剂, 将其用于甲苯的催化氧化反应. 结果表明,  $\text{MnO}_x\text{-ET}$  催化剂具有较好的片状结构, 从而使得其具有丰富氧空位缺陷、 $\text{Mn}^{4+}$  物种以及高储氧性能, 从而加快了甲苯催化燃烧反应的进行, 其  $T_{10}$ 、 $T_{50}$  和  $T_{90}$  均低于其他锰基氧化物催化剂.

#### 1.2.2 Cu 基催化剂

Hu 等<sup>[22]</sup> 通过水热法制备了不同 Cu/Mn 摩尔比的 Cu 掺杂的氧化锰纳米棒催化剂, 将其用于 VOCs 催化燃烧反应. 结果表明, 在 Cu/Mn=1 时制备的  $\text{Cu}_1\text{Mn}_1\text{-500}$  催化剂具有更高的氧空位, 大的比表面积, 有利于催化剂的活性位点的暴露和氧化还原能力的提高, 从而提高催化剂的催化活性, 见图 2. He 等<sup>[23]</sup> 采用共浸渍法制备了  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  改性蜂窝玻璃纤维负载 CuO-CeO<sub>2</sub> 整体式催化剂, 并将其应用于乙酸乙酯、异丙醇和甲苯等 VOCs 催化燃烧反应. 结果表明, 在共沉淀法的作用下 CuO 物种进入 CeO<sub>2</sub> 晶格中, 形成 CeCu 氧化物固溶体; 整体式催化剂的理化性质受到 Ce/Cu 摩尔比的影响, Ce/Cu

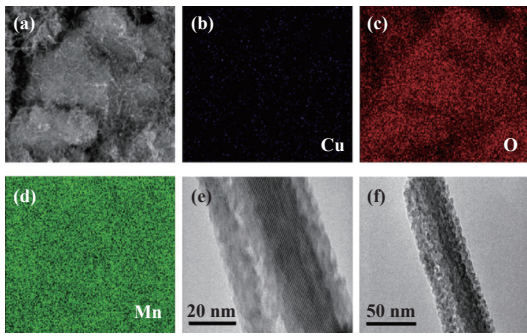


图 2  $\text{Cu}_1\text{Mn}_1\text{O}-500$  的 SEM, EDS 元素映射和 HRTEM 图<sup>[22]</sup>  
Fig.2 SEM, EDS elemental mapping and HRTEM images of  $\text{Cu}_1\text{Mn}_1\text{O}-500$ <sup>[22]</sup>

摩尔比为 3.0 的整体式催化剂具有更多活性氧和卓越的氧化还原性, 因此催化剂具有卓越的 VOCs 催化燃烧活性. Pan 等<sup>[24]</sup> 通过水热法制备了铜修饰的层状和隧道状的  $\text{Cu-Mn-}i$  ( $i=4, 7, 10$ ) 催化剂, 并将其应用于甲苯的催化燃烧反应. 结果表明, 3 种  $\text{Cu-Mn-}4$ 、 $\text{Cu-Mn-}7$ 、 $\text{Cu-Mn-}10$  催化剂均具有较高的甲苯催化燃烧活性. 更重要的是, 相比于层状催化剂, 在酸性条件下制备的隧道结构  $\text{Cu-Mn-}4$  催化剂由于其特殊的结构促进氧化还原循环, 提高催化剂的催化性能 ( $T_{90}=169\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和耐水性.

### 1.2.3 Co 基催化剂

Song 等<sup>[25]</sup> 采用水热法在泡沫镍上生长  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x$ , 探究了整体催化剂对丙酮催化燃烧性能的影响. 结果表明,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NF-}10$  催化剂具有

较好的丙酮催化氧化活性 ( $T_{50}=179\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{90}=193\text{ }^\circ\text{C}$ ). 此外, 采用二次水热法制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x\text{-NF}$  催化剂, 由于 Mn 的掺入促进了  $\text{Co}^{2+}$  的氧化, 使得催化剂具有丰富的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  物种, 从而提高催化剂的催化性能,  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x\text{-NF}$  上丙酮转化的  $T_{50}$  和  $T_{90}$  分别为  $165$  和  $177\text{ }^\circ\text{C}$ , 且该催化剂对乙酸乙酯和甲苯的催化氧化活性具有通用性. Zeng 等<sup>[26]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了一系列微-介孔  $\text{CoCeO}_x$  催化剂, 并将其用于丙烷催化燃烧反应中. 结果表明, 与纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和纯  $\text{CeO}_2$  催化剂对比,  $\text{Co}_1\text{Ce}_1$  催化剂的展示出更高的催化活性 ( $T_{50}=217\text{ }^\circ\text{C}$ ), 并且具有良好的稳定性和耐水性, 这主要是由于 Co 和 Ce 之间形成固溶体, 提高催化剂比表面积、降低晶粒尺寸、提高氧空位浓度和氧化还原性所致.

3D 打印技术作为最新的前沿技术, 通过电脑软件控制, 实现对催化剂的精确打印和实时改性, 从而创造多样化的催化剂, 不仅延长了催化剂的使用寿命, 还提高了资源利用率. Xi 等<sup>[27]</sup> 采用 3D 打印技术成功制备了具有有序大孔-介孔结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  整体式催化剂 (如图 3 所示), 并在甲苯催化燃烧反应中应用. 研究表明, 通过 3D 打印技术制备的整体式催化剂具有优异的抗压性, 且在载体中构建的有序大孔-中孔结构有利于反应物、中间体和产物的扩散和吸附; 另一方面, 作者通过 3D 打印技术设计整体式催化剂可以提供更多的活性  $\text{Co}^{\delta+}$  物种、丰富的酸位点和活性氧物种, 上述因素有利于提高

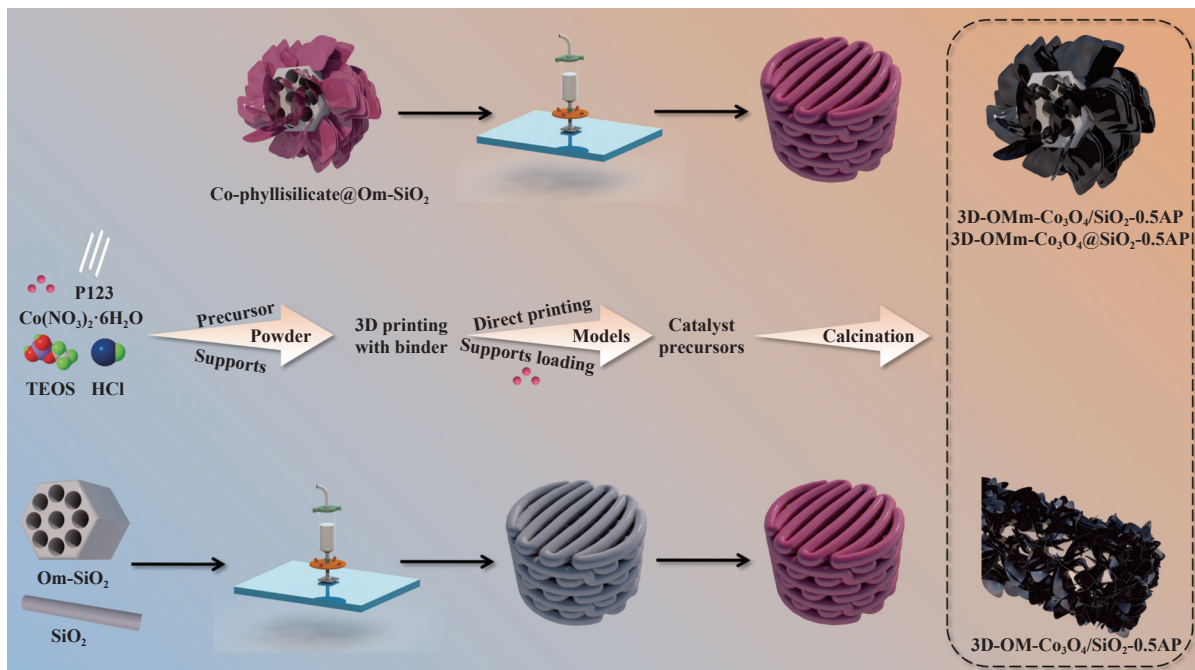


图 3  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  催化剂的制备示意图<sup>[27]</sup>

Fig.3 Preparation schematic diagram of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  catalyst<sup>[27]</sup>

甲苯的催化燃烧性能;此外, 3D-OMm-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-0.5AP 催化剂还具有卓越的催化活性、良好的稳定性和耐水性. Yao 等<sup>[28]</sup>通过 3D 打印技术制备具有丰富有序介孔结构的整体式催化剂载体材料, 并利用限域封装策略将活性 Co-MOFs 物种锚定整体式催化剂载体孔道结构中. 结果表明: 具有有序介孔结构的整体式 SiO<sub>2</sub>-S 载体具有大的比表面积, 有利于 Co 活性物种的分散; 限域的方式能够使活性组分形成稳定的结构, 提高了催化剂的稳定性. 因此, OM-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-S 整体式催化剂展现出优异催化活性 (T<sub>90</sub>=236 °C)、良好抗水性和热稳定性.

#### 1.2.4 Ni 基催化剂

Sun 等<sup>[29]</sup>采用水热和浸渍结合法制备 LaBO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂 (B=Mn, Co, Ni), 并将其用于邻二甲苯催化燃烧反应中, 研究表明: 与 LaMnO<sub>3.15</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料呈现出由多个纳米线组装而成的三

维分层空心微球结构, 这使得 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂具有高表面积、较大的储氧量, 从而导致 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂展现更高的 VOCs 催化燃烧性能. Yang 等<sup>[30]</sup>采用乙二醇 (EG) 还原策略制备了 M(M=Co, Cu, Ni) 金属掺杂的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂, 将其应用于甲苯催化燃烧反应. 结果表明, Ni-MnO<sub>2</sub> 催化剂上 Mn 和 Ni 之间的协同效应有利于甲苯的吸附和氧化, 从而使得催化剂在甲苯催化燃烧中表现出优异的催化性能 (T<sub>90</sub>=199 °C), 如图 4 所示. Ye 等<sup>[31]</sup>通过预掺入法制备了 xNi/OMS-2 (x=1, 3, 5, 10; x%, 质量分数) 催化剂, 并考察其对 CO、乙酸乙酯和甲苯的催化氧化活性. 结果显示, Ni 的引入对 OMS-2 的物理化学性能产生了显著影响, 当 x=5 时, 5Ni/OMS-2 上 Ni 与 OMS-2 之间具有较强的相互作用, 导致催化剂具有较高的 Mn<sup>3+</sup>和 O<sub>ads</sub> 浓度, 从而赋予催化剂更高的 CO、乙酸乙酯和甲苯的催化氧化活性.

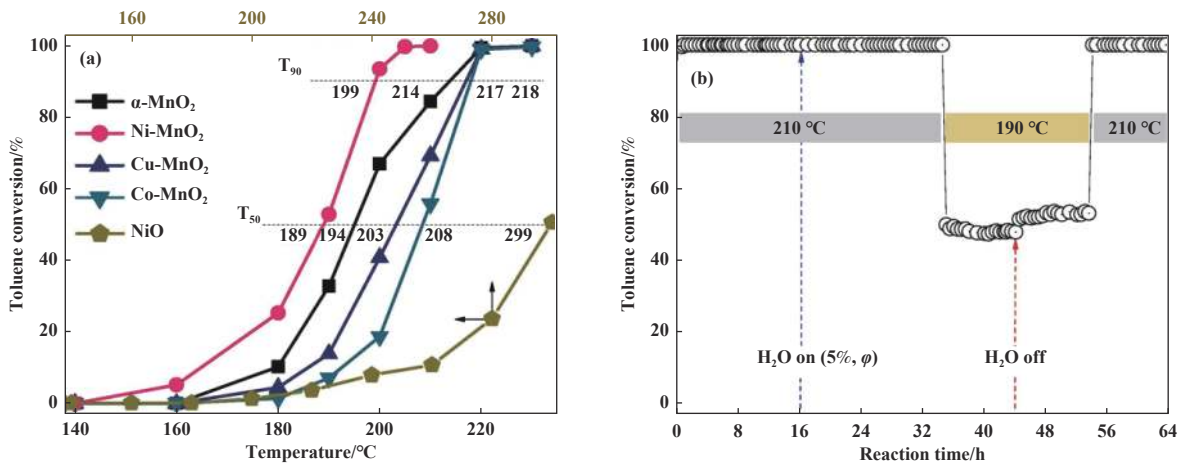


图 4 (a) M-MnO<sub>2</sub> 催化剂上甲苯的催化燃烧活性图; (b) 在 190 和 210 °C 条件下稳定性试验<sup>[30]</sup>

Fig. 4 (a) Catalytic combustion activity diagrams of toluene on M-MnO<sub>2</sub> catalyst; (b) Stability test at 190 and 210 °C<sup>[30]</sup>

## 2 整体式催化剂涂层材料的制备方法

影响整体式催化剂活性的主要因素有活性组分担载量、粒径尺度和分散度. 目前工业上常见的方法是浸渍法, 其制备工艺简单, 操作方便, 负载均匀. 但由于整体式催化剂载体比表面积过小, 无法有效负载活性组分. 因此工业上需要先将涂层材料涂覆到整体式催化剂载体上, 再浸渍活性组分制备整体式催化剂; 或者先将活性组分浸渍到涂层材料制备粉末式催化剂, 再通过涂覆的方式制备整体式催化剂. 无论上述通过哪种方式制备整体式催化剂, 涂层材料的性质都是整体式催化剂活性和稳定性的重要影响因素. 涂层材料的功能是增大载体的比表面积

并增强与活性组分的附着力, 防止在反应中脱落. 常用的涂层包括  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、分子筛等, 其中  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最为常见. 整体式催化剂涂层材料通常采用浸渍法、溶胶-凝胶法、沉淀法等制备, 制备方法的选择也会影响催化剂性能.

### 2.1 浸渍法

浸渍法是催化剂涂层材料最常用的制备方法, 其灵活性使其在要求高负载量和均匀分布的催化剂设计中广泛应用. Dai 等<sup>[32]</sup>采用超声辅助浸渍法制备了一系列 CuMnCe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂, 并将其应用于甲苯催化燃烧反应中. 结果表明: Ce 的掺入, 不仅提高 CuMnCe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/堇青石整体式催化剂上氧空位的含量和氧物种的迁移率,

而且提高了催化剂的低温氧化还原性,从而有效地提高了  $\text{CuMnCe}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂的催化性能,  $T_{50}$  为 244 °C,  $T_{90}$  为 263 °C. Zhao 等<sup>[33]</sup> 采用超声辅助浸渍法制备了一系列 Co-Mn/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂, 将其用于甲苯、乙酸乙酯 (EA) 及其混合物催化燃烧反应. 实验结果表明, 加入 Mn 元素后, Mn 成功进入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶格, 形成

稳定的固溶体结构, 使得催化剂具有高的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  活性物种含量、良好的低温氧化还原性以及丰富的表面吸附氧, 从而显著提高  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基整体式催化剂的催化活性. 在甲苯和乙酸乙酯催化燃烧反应中,  $\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_x$ /堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂展示出卓越的催化性能 (如图 5 所示),  $T_{50}$  分别为 155 和 204 °C,  $T_{90}$  分别为 171 和 217 °C.

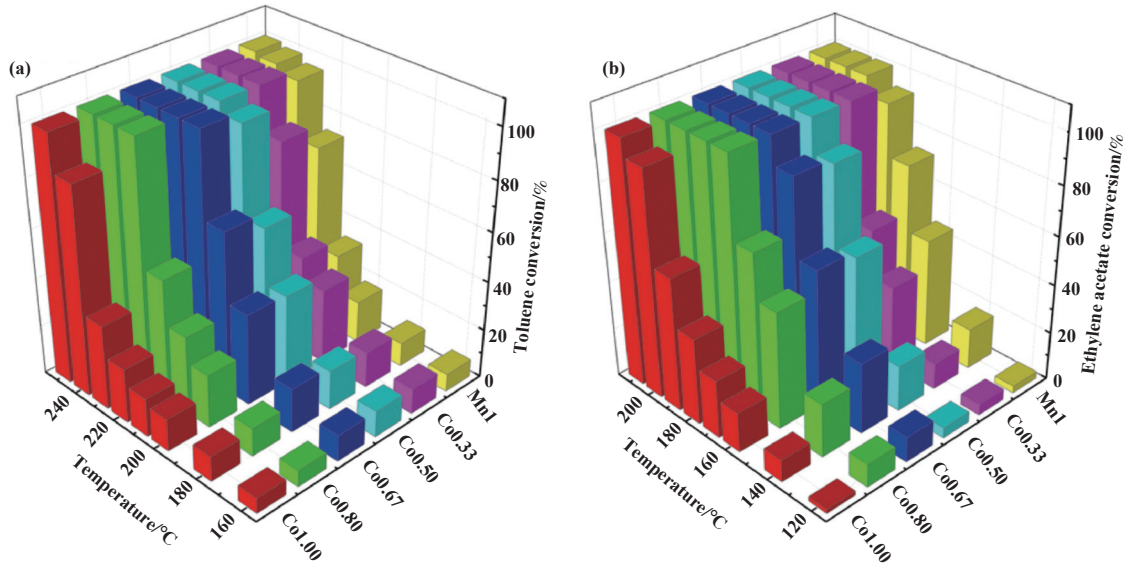


图 5  $\text{Co}_a\text{Mn}_{1-a}\text{O}_x$ /堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂上甲苯 (a) 和乙酸乙酯 (b) 催化燃烧活性图<sup>[33]</sup>

Fig.5 Catalytic oxidation activities of toluene (a) and ethyl acetate (b) on monolithic  $\text{Co}_a\text{Mn}_{1-a}\text{O}_x$  catalysts<sup>[33]</sup>

## 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法也是常见制备催化剂涂层材料的方法. Zhou 等<sup>[34]</sup> 采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了一系列 Co-CeO<sub>x</sub> 粉末催化剂, 并将其涂覆到堇青石蜂窝陶瓷上, 结果表明: CeO<sub>2</sub> 的引入, 可以引导  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和 CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒之间形成密切的相互作用, 从而协同促进氧空位的形成, 提高活性氧的迁移率, 进而提高催化燃烧性能.

Lin 等<sup>[35]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备钴掺杂有序介孔氧化铝 (Co-OMA- $\gamma$ ), 并将 Pd 负载在 Co-OMA- $\gamma$  上制备 Pd/Co-OMA-6 催化剂, 结果表明: Co 的掺入改变了催化剂表面酸碱性, 从而有利于甲烷的吸附; 其次, Co 的掺入使得催化剂具有丰富的表面活性物种, 这有利于稳定 PdO 相, 也促进了钨物种的再氧化, 因此催化剂具有良好的催化燃烧活性、稳定性和抗水稳定性.

## 2.3 沉淀法

沉淀法是一种操作相对简单, 工艺条件易于控制, 制备成本低的催化剂涂层材料制备方法, 在工业生产中得以广泛应用. Cui 等<sup>[36]</sup> 采用共沉淀法制备了  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  涂层材料, 系统地研究了焙烧

过程对  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  涂层材料及其衍生 Pd 基催化剂催化性能的影响, 结果表明: 涂层材料前驱体中的水分在焙烧过程中使得铈-锆固溶体具有高孔体积和良好的热稳定性, 从而提高了催化剂的活性和抗老化性能. Li 等<sup>[37]</sup> 采用共沉淀法制备掺杂不同含量 (0.5%、1%、3%、5%) NiO 的  $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$  (CZ) 涂层材料, 研究了 Ni 含量对 Pd/CZ 催化剂结构和催化性能的作用趋势. 结果表明: Ni 的引入大大提高了 CZ 的比表面积, 减小了 CZ 的晶粒尺寸, 提升了催化剂的氧化还原性能, 从而增强了 Pd/CZ 催化剂的活性, 即使是在 1 000 °C 老化后, Pd/CZNi (3%) 催化剂仍然展现出卓越的催化活性. Wang 等<sup>[38]</sup> 采用共沉淀法制备一系列 Ce/Zr 比不同的  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  涂层材料, 并通过等体积浸渍法将 Ag 负载在  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  涂层材料, 研究了催化剂在甲苯催化燃烧方面的性能, 研究发现, Ag 和  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  之间的强相互作用提升了催化剂的氧化还原性能, 促进了氧空位的形成, 其中, Ce : Zr 为 1 : 1 的  $\text{Ag}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  催化剂表现出较好的催化性能,  $T_{90}$ =240 °C (如图 6 所示). Xiao 等<sup>[39]</sup> 采用共沉淀法制备一系列稀土 La 改性尖晶石型 Cu-Mn 氧化物粉末式催化剂, 将其涂

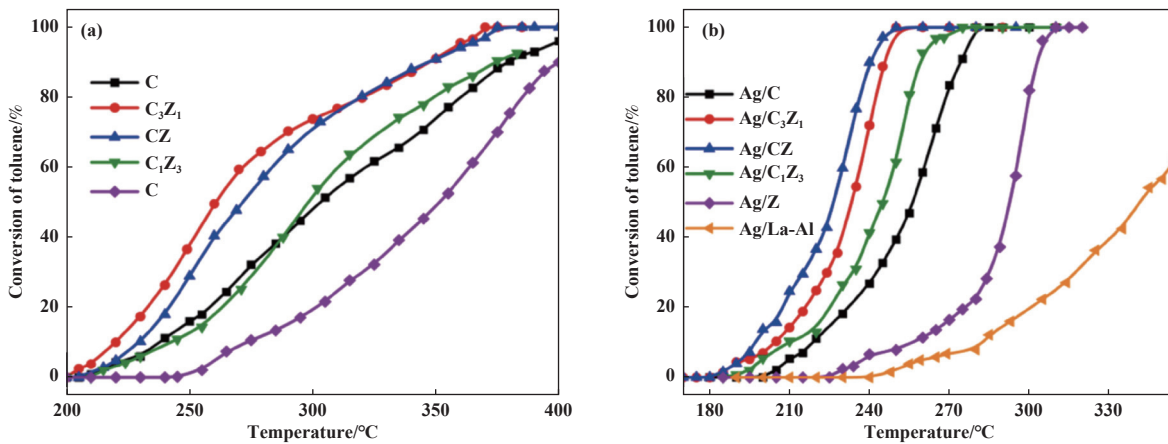


图 6  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (a) 和  $Ag/Ce_xZr_{1-x}O_2$  (b) 催化剂上甲苯催化燃烧活性图<sup>[38]</sup>

Fig.6 (a) Conversions of toluene over the  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (a) and  $Ag/Ce_xZr_{1-x}O_2$  (b) catalysts<sup>[38]</sup>

覆到蜂窝陶瓷载体上, 研究 La 掺杂和不同沉淀剂类型对整体式催化剂性能的作用, 结果表明: 以  $(NH_4)_2CO_3$  为沉淀剂, Cu-Mn-La/堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂具有高比表面积、适中的孔径、优异的氧化还原性能、更多的氧空位等优点, 其展现出优异的催化性能 ( $T_{90}=230\text{ }^\circ\text{C}$ ).

2.4 其他方法

除了上述方法, 采用氧化还原法、电沉积等方式也可以制备整体式催化剂涂层材料, 但其距离实现工业应用还有很长的路要走. Zheng 等<sup>[40]</sup> 采用氧化还原法在泡沫 Cu 上原位生长  $Cu(OH)_2$  纳米棒, 并以其为模板制备 CuCe-MOFs/泡沫镍前驱体材料, 最后通过焙烧得到  $nCoCu-R$  ( $n$  代表 Co 的添加量) 整体式催化剂. 与在泡沫铜 (CF) 上直接负载 MOFs

制备的  $12CoCu$  催化剂相比,  $12CoCu-R$  具有卓越的丙酮催化燃烧反应活性和稳定性, 这主要是由于  $12CoCu-R$  催化剂上 Co 和 Cu 之间的界面相互作用促进了 Co—O 键的断裂, 形成了更多的氧空位, 这有利于氧分子的活化.

Wang 等<sup>[41]</sup> 用电沉积法制备了泡沫镍负载锰氧化物催化剂. 结果表明, 电沉积法制备的  $Mn_{18.2}-NF$  整体式催化剂在电磁加热 (EMIH) 条件下展现出优异的甲苯催化燃烧活性 ( $T_{90}=185\text{ }^\circ\text{C}$ ), 通过分析表征可知, EMIH 促进了气态氧的活化, 进一步加速了反应中间体的转化, 从而使得催化剂在较低温度下具有更好的甲苯催化燃烧性能.

综上, 我们对全文进行了不同涂层材料制备方法 & 催化剂上 VOCs 催化燃烧活性的总结, 如表 1 所示.

表 1 不同涂层材料制备方法的特点及催化剂上 VOCs 催化燃烧活性

Preparation method	Method characteristics	Catalyst	VOCs	$T_{50}, T_{90}, T_{100}$ / $^\circ\text{C}$	Ref.
Impregnation	Simple process, easy operation, low cost	Pt/CuMnCe/cordierite	Toluene	$T_{90}=216$	[15]
		Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /COR	Ethyl acetate	$T_{90}=238$	[19]
		Co-Mn/cordierite	Toluene	$T_{90}=171$	[33]
Sol-gel	Mild but time-consuming synthesis conditions, high cost	CoCeO <sub>x</sub>	Propane	$T_{50}=217$	[26]
		Co-CeO <sub>x</sub>	Toluene	$T_{90}=275$	[34]
		Pd/Co-OMA-6	CH <sub>4</sub>	$T_{100}=550$	[35]
Precipitation	Simple operation, easy process control, low cost	$Ce_{0.35}Zr_{0.55}La_{0.05}Pr_{0.05}O_2$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$T_{90}=309$	[36]
		Ag/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	Toluene	$T_{90}=240$	[38]
		Cu-Mn-La/cordierite	Ethyl acetate	$T_{90}=239$	[39]
		3D-OMm-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.5AP	Toluene	$T_{90}=289$	[27]
Others	-	OM-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -S	Toluene	$T_{90}=236$	[28]
		Mn <sub>18.2</sub> -NF	Toluene	$T_{90}=185$	[41]

### 3 展望

在 VOCs 催化燃烧催化剂领域中,整体式催化剂拥有热稳定性好、高比表面积、催化效率高等特点,是当前实现工业 VOCs 治理最理想的催化剂.整体式催化剂中,催化剂的核心部分为活性组分;涂层材料的比表面积越大,在反应过程中不易脱落,对附着和分散活性组分、提高催化剂的性能就越有利.尽管 VOCs 整体式催化剂研究已经取得一定进展,但国内目前制备的 VOCs 整体式催化剂仅用于乙酸乙酯、苯、甲苯等易反应的 VOCs 消除,对于低碳烷烃类 VOCs、多组分 VOCs 以及含有大量水汽、硫化物、氮化物等有毒、有害气体 VOCs 的治理仍是一个难题.未来的研究应深入挖掘和开发新型催化剂制备工艺,将其应用于复杂工况下的 VOCs 催化燃烧反应中,并解决催化剂的使用寿命以及再生循环问题.同时,利用先进技术如 3D 打印技术等,开发一种涂覆工艺简单、低成本、高活性、高稳定性、环境友好的整体式催化剂也是将来整体式催化剂的发展方向.

#### 参考文献:

- [1] a. Huang H, Xu Y, Feng Q, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**: 2649–2669.  
b. Zhang Ying (张迎), Zhu Wen-jie (朱文杰), Fu Te (富特), *et al.* Research progress of Ce-based catalysts in catalytic combustion control of volatile organic compounds (铈基催化剂在挥发性有机物催化燃烧治理中的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 58–70.  
c. Liu Yu-feng (刘玉凤), Zhou Ying (周瑛), Lu Mei (卢梅), *et al.* Preparation of noble metal single-atom catalyst and its applications in catalytic oxidation reaction of CO and VOCs (贵金属单原子催化剂的制备及其在 CO、VOCs 完全氧化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(1): 81–97.
- [2] Chen X, Li J, Wang Y, *et al.* Preparation of nickel-foam-supported Pd/NiO monolithic catalyst and construction of novel electric heating reactor for catalytic combustion of VOCs[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2020, **607**: 117839.
- [3] Tomatis M, Xu H, He J, *et al.* Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: A review[J]. *J Chem*, 2016, **2016**: 8324826.
- [4] Yang C, Miao G, Pi Y, *et al.* Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. *Chem Eng J*, 2019, **370**: 1128–1153.
- [5] Zhang L, Xue L, Lin B, *et al.* Noble metal single-atom catalysts for the catalytic oxidation of volatile organic compounds[J]. *ChemSusChem*, 2022, **15**: e202102494.
- [6] Liu R, Wu H, Shi J, *et al.* Recent progress on catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**: 6945–6991.
- [7] 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]. *Chem Rev*, 2019, **119**: 4471–4568.
- [8] Wang P, Wang L, Zhao Y, *et al.* Progress in degradation of volatile organic compounds by catalytic oxidation: A review based on the kinds of active components of catalysts[J]. *Water Air Soil Poll*, 2024, **235**: 7.
- [9] Zeng J, Xie H, Liu Z, *et al.* Oxygen vacancy induced MnO<sub>2</sub> catalysts for efficient toluene catalytic oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**: 6708–6723.
- [10] Fu K, Su Y, Zheng Y, *et al.* Novel monolithic catalysts for VOCs removal: A review on preparation, carrier and energy supply[J]. *Chemosphere*, 2022, **308**: 136256.
- [11] Tsai S B, Ma H. A research on preparation and application of the monolithic catalyst with interconnecting pore structure[J]. *Sci Rep*, 2018, **8**: 16605.
- [12] Hosseini S, Moghaddas H, Soltani S, *et al.* Technological applications of honeycomb monoliths in environmental processes: A review[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2020, **133**: 286–300.
- [13] Zhu J, Cheng Y, Wang Z, *et al.* Low-energy production of a monolithic catalyst with MnCu-synergetic enhancement for catalytic oxidation of volatile organic compounds[J]. *J Environ Manage*, 2023, **336**: 117688.
- [14] Kuhlmann K, Kaiser N, Sander J, *et al.* A bio-inspired, monolithic catalyst support structure for optimized conductive heat removal in catalytic reactors[J]. *Chem Eng Res Des*, 2024, **201**: 534–550.
- [15] Zhu A, Zhou Y, Wang Y, *et al.* Catalytic combustion of VOCs on Pt/CuMnCe and Pt/CeY honeycomb monolithic catalysts[J]. *J Rare Earth*, 2018, **36**: 1272–1277.
- [16] Long Y, Meng Q, Chen M, *et al.* Selective Ru adsorption on SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> mixed oxides for efficient destruction of multicomponent volatile organic compounds: From laboratory to practical possibility[J]. *Environ Sci*

- Technol*, 2022, **56**: 9762–9772.
- [ 17 ] Feng M, Lu H, Li C, *et al.* Carbon nanotube modified ceramic foams as structured palladium supports for polystyrene hydrogenation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**: 10793–10803.
- [ 18 ] Touati H, Valange S, Reinholdt M, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of ethanol using ozone over manganese oxide-based catalysts in powdered and monolithic forms[J]. *Catalysts*, 2022, **12**: 172.
- [ 19 ] Ma M, Yang R, Jiang Z, *et al.* Fabricating M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) monolithic catalysts for ethyl acetate efficient oxidation: Unveiling the role of water vapor and reaction mechanism[J]. *Fuel*, 2021, **303**: 121244.
- [ 20 ] Qin Y, Qu Z, Dong C, *et al.* Highly catalytic activity of Mn/SBA-15 catalysts for toluene combustion improved by adjusting the morphology of supports[J]. *J Environ Sci*, 2019, **76**: 208–216.
- [ 21 ] Mo S, Zhang Q, Li J, *et al.* Highly efficient mesoporous MnO<sub>2</sub> catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-vacancy defect engineering and involved intermediates using *in situ* DRIFTS[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **264**: 118464.
- [ 22 ] Hu J, Li W B, Liu R F. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs[J]. *Catal Today*, 2018, **314**: 147–153.
- [ 23 ] He D, Liu L, Ren J, *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds over CuO-CeO<sub>2</sub> supported on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified glass-fiber honeycomb[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(3): 354–361.
- [ 24 ] Luo M, Peng X, Pan W, *et al.* Copper modified manganese oxide with tunnel structure as efficient catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene[J]. *Chem Eng J*, 2019, **369**: 758–765.
- [ 25 ] Zhao Q, Zheng Y, Song C, *et al.* Novel monolithic catalysts derived from *in-situ* decoration of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>x</sub> on Ni foam for VOC oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **265**: 118552.
- [ 26 ] Li X, Li X, Zeng X, *et al.* Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of micro/mesoporous CoCeO<sub>x</sub> mixed oxides for propane combustion[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **572**: 61–70.
- [ 27 ] Xi Y T, Dong F, Xu X, *et al.* A novel 3D printed technology to construct a monolithic ultrathin nanosheets Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for benzene catalytic combustion[J]. *Nano Res*, 2023, **16**(10): 12173–12185.
- [ 28 ] Yao J, Dong F, Xu X, *et al.* Rational design and construction of monolithic ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> catalyst by a novel 3D printed technology for catalytic oxidation of toluene[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2022, **14**: 22170–22185.
- [ 29 ] Sun X, Wu D. Monolithic LaBO<sub>3</sub> (B=Mn, Co or Ni)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cordierite catalysts for o - Xylene combustion[J]. *Chem Select*, 2019, **4**: 5503–5511.
- [ 30 ] Dong Y, Zhao J, Yang X, *et al.* Synergy of Mn and Ni enhanced catalytic performance for toluene combustion over Ni-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2020, **388**: 124244.
- [ 31 ] Dong N, Chen M, Ye Q, *et al.* Catalytic elimination of carbon monoxide, ethyl acetate, and toluene over the Ni/OMS-2 catalysts[J]. *Catalysts*, 2021, **11**: 581.
- [ 32 ] Dai Y, Li K, Zhao J, *et al.* Catalytic combustion of toluene over cerium modified CuMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite monolithic catalyst[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2024, **52**: 55–64.
- [ 33 ] Zhao H, Wang H, Qu Z. Synergistic effects in Mn-Co mixed oxide supported on cordierite honeycomb for catalytic deep oxidation of VOCs[J]. *J Environ Sci*, 2022, **112**: 231–243.
- [ 34 ] Zhou J, Wang D, Wu G, *et al.* Enhanced catalytic combustion performance of toluene over a novel Co-CeO<sub>x</sub> monolith catalyst[J]. *Energ Fuel*, 2021, **35**: 6190–6201.
- [ 35 ] Lin J, Chen Y, Liu X, *et al.* Microstructural property regulation and performance in methane combustion reaction of ordered mesoporous alumina supported palladium-cobalt bimetallic catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **263**: 118269.
- [ 36 ] Cui M, Zhai Z, Zhong Q, *et al.* Effects of precursor moisture calcination on the properties of CeZrLaPr solid solution and catalytic behavior of Pd supported catalysts[J]. *Ceram Int*, 2019, **45**: 12080–12087.
- [ 37 ] Li G, Zhao B, Wang Q, *et al.* The effect of Ni on the structure and catalytic behavior of model Pd/Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> three-way catalyst before and after aging[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **97**: 41–48.
- [ 38 ] Wang J, Lai X, Zhang H, *et al.* Low-temperature toluene oxidation on Ag/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> monolithic catalysts: Synergistic catalysis of silver and ceria-zirconia[J]. *Combust Flame*, 2023, **248**: 112577.
- [ 39 ] Xiao R, Qin R, Zhang C, *et al.* Catalytic decomposition of ethyl acetate over La-modified Cu-Mn oxide



- supported on honeycomb ceramic[J]. *J Rare Earth*, 2021, **39**: 817–825.
- [40] Zheng Y, Su Y, Pang C, *et al.* Interface-enhanced oxygen vacancies of CoCuO<sub>x</sub> catalysts *in situ* grown on monolithic Cu foam for VOC catalytic oxidation[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, **56**: 1905–1916.
- [41] Wang C, Su S, Lv X, *et al.* Monolithic catalyst of Ni foam-supported MnO<sub>x</sub> for boosting magnetocaloric oxidation of toluene[J]. *Environ Sci Technol*, 2024, **58**: 1410–1419.

## Research Progress of VOCs Catalytic Combustion Monolithic Catalyst and Coating Materials

BAO Peng-fei<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiao-na<sup>3</sup>, HAN Wei-liang<sup>2</sup>, ZHANG Ji-yi<sup>1\*</sup>, TANG Zhi-cheng<sup>2\*</sup>

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. National Engineering Research Center for Fine Petrochemical Intermediates, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Inner Mongolia Xijie

Environmental Protection Technology Co., Ltd., Baotou 014030, China)

**Abstract:** Catalytic combustion method is currently one of the most promising technologies for VOCs treatment, and the key of the technology lies in the catalyst. Monolithic catalyst has excellent mass transfer, good thermal stability, high specific surface area, reduced bed pressure, high catalytic efficiency, good mechanical properties, and easy handle and maintain. They are currently the best catalysts for industrial VOCs treatment. In this paper, the research status of monolithic catalysts and coating materials used in VOCs catalytic combustion reaction is reviewed, and the future development trend is also prospected.

**Key words:** catalytic combustion; VOCs; monolithic catalyst; coating material