

VOCs催化剂的研究进展

张文静¹, 刘毓炜¹, 朱薇丽¹, 吴明¹, 丁建东¹, 刘敬印^{1,2}, 刘立忠^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通大学-云汇科技环境科学联合研发中心, 江苏 南通

收稿日期: 2023年7月1日; 录用日期: 2023年7月22日; 发布日期: 2023年8月1日

摘要

挥发性有机物(VOCs)是影响我国大气环境质量的主要气态污染物, 已经成为我国“十四五”期间空气污染物重点指标之一。催化氧化法是当前处理挥发性有机物的主流技术之一, 其核心是催化剂。对此, 本文主要针对目前已报道VOCs催化剂进行综述, 介绍了各类催化剂对常见VOCs的催化研究现状, 并对催化剂的催化性能、反应机理等方面进行了概括, 分析了催化剂的制备方法、前体类型、水蒸气浓度等对催化活性的影响。

关键词

VOCs, 催化氧化, 催化剂, 影响因素

Research Progress of Catalysts for VOCs

Wenjing Zhang¹, Yuwei Liu¹, Weili Zhu¹, Ming Wu¹, Jiandong Ding¹, Jingyin Liu^{1,2}, Lizhong Liu^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong University-Yunhui Technology Environmental Science Joint R&D Center, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 1st, 2023; accepted: Jul. 22nd, 2023; published: Aug. 1st, 2023

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are the main gaseous pollutants that affect the quality of China's atmospheric environment, and have become one of the key indicators of air pollutants during the "14th Five-Year Plan" period in my country. Catalytic oxidation is one of the mainstream tech-

*通讯作者。

文章引用: 张文静, 刘毓炜, 朱薇丽, 吴明, 丁建东, 刘敬印, 刘立忠. VOCs 催化剂的研究进展[J]. 分析化学进展, 2023, 13(3): 289-303. DOI: 10.12677/aac.2023.133033

nologies for dealing with volatile organic compounds, and its core is a catalyst. In this regard, this paper mainly reviews the VOCs catalysts that have been reported so far, introduces the current research status of various catalysts on common VOCs, and makes an overview of the catalytic performance and reaction mechanism of the catalysts, the effect of precursor type, water vapor concentration, etc. on the catalytic activity.

Keywords

VOCs, Catalytic Oxidation, Catalyst, Influencing Factors

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在过去几十年中, VOCs (Volatile Organic Compounds), 即挥发性有机化合物, 在工业和运输业的排放量大幅增加, 严重危害了整个生态系统。据报道, 中国人为非甲烷 VOCs 排放量从 1990 年的 9.76 Tg 大幅增加至 2017 年的 28.5 Tg, 增幅达 192% [1]。大多数 VOCs 对人体有毒且致癌, 如苯、甲醛、氯乙烯、多氯联苯等, 被国际癌症研究机构归为第一类致癌物原生质毒物。空气污染物中的 VOCs 不仅危害人体, 还可与 NO_x 、 SO_x 、氨等反应, 形成二次气溶胶[2]、光化学烟雾、温室气体和其他有害物质。中国提出自 2016 年起全面防治挥发性有机化合物, 并呼吁在最近的“十四五”规划(2021 至 2025 年)期间将挥发性有机化合物排放量减少 10%。考虑到挥发性有机化合物的环境影响和毒性, 以及日益严格的法规, 因此需要更有效的降解 VOCs 技术来减少其全球排放。

目前, 处理 VOCs 的技术主要分为回收技术和销毁技术。回收技术包括冷凝技术、吸附技术[3]、吸附法、膜分离技术等。销毁技术包括等离子体降解[4]、生物氧化、焚烧、光催化氧化[5]、催化氧化、化学氧化技术[6]等。然而, 每种技术在去除效率、能耗、副产物以及安全性方面都有其局限性[7]。其中, 吸收法可以有效去除高浓度的水溶性 VOCs [8], 但需要使用昂贵的油类物质作为吸收剂, 并且存在二次污染和高维护成本的问题。膜分离技术是一种处理挥发性有机化合物的新兴技术, 它不需要对挥发性有机化合物进行进一步处理, 其溶剂可以回收利用; 吸附技术操作简单, 成本低, 不会产生有害的二次产品。这些品质使其成为收集 VOCs 的主流手段之一[9]。然而, 当吸附技术用于处理高浓度有机气体时, 吸附材料的结构和性能以及吸附方法都会影响 VOCs 的收集效果[10]。目前, 广泛使用的富氮多孔碳材料的吸附容量是活性炭的 3.2 倍。同时, 这种材料具有良好的再利用性能和较低的解吸和再生温度(120°C), 是一种很有发展前景的工业吸附剂[11]。

高浓度 VOCs 主要通过直接焚烧和催化氧化处理, 而低浓度 VOCs 则普遍采用光催化降解等离子体催化氧化和生物氧化降解技术处理[7]。排放到大气中的 VOCs 由 300 多种组分组成, 大致可分为五类: 烃类、芳香族、含氧 VOCs (OVOCs)、卤代烃和含氮、含硫类有机化合物[12]。由于 VOCs 类型复杂且排放要求严格, 挥发性有机化合物处理技术仍有实际应用限制。不同工业源排放的挥发性有机化合物的成分和性质不断变化, 给挥发性有机化合物治理带来困难。

2. VOCs 的催化氧化

催化氧化技术通常在较低温度(200°C~500°C)下进行, 这是降解 VOCs 的最有效方法之一, 能有效地

降低 VOCs 分子和氧分子之间反应的活化能, 改变反应路径, 使反应温度下降 300°C~600°C, 能耗低。在无焰低温燃烧环境中, 安全系数高, VOCs 可完全氧化为环境中性产物 CO₂ 和 H₂O, 副产物生成较少。由于催化氧化技术的独特优势, 人们愈加重视有效降解 VOCs 催化剂的开发。

2.1. 催化氧化反应模型

VOCs 催化氧化过程中发生气固相催化反应, 通常使用三种反应模型来阐明 VOCs 氧化的反应路径, 这三个动力学模型分别是 Langmuir-Hinshelwood (L-H)、Eley-Rideal (E-R) 和 Mars-Van Krevelen (MVK) 模型。每个模型的有效性在很大程度上取决于催化剂的性质与所研究 VOC 的性质。L-H 理论是基于吸附和脱附原理, 是一种以表面反应为控制步骤, 以两个吸附着的分子进行表面反应的多相催化机理, E-R 机理不同于 L-H 机理的是其反应过程中仅单原子态参与。研究发现 E-R 速率表达式适用于描述 Co/AC 催化剂上环己烷氧化的动力学[13]。Aranzabal 等[14]根据 E-R 模型的五步反应路线, 提供了 Pd/Al₂O₃ 材料上 TCE 破坏实验数据的精确相关性。最近, Banu 及其同事[15]揭示了在 Pt/γ-Al₂O₃ 上氧化的环辛烷遵循 E-R 机理, 而邻二甲苯的燃烧则由 L-H 模型解释。MVK 模型是普遍采用的一种模型[16], 适用于反应物分子与催化剂晶格氧之间的反应, 分为两个步骤: 1) 扩散进入并被吸附在催化剂表面的 VOCs 与催化剂表面的晶格氧结合被氧化为 CO₂ 和 H₂O, 同时催化剂表面产生氧空位而被还原; 2) 催化剂被解离吸附的氧填补氧空位而被氧化。在稳定状态下, 还原率和氧化率必须相等, 根据 MVK 模型, VOC 氧化率可以用以下方程表示:

$$-r_v = \frac{K_o K_v P_o P_v}{P_o P_v + \delta K_o K_v}$$

式中, $-r_v$ 为反应速率(mol·m⁻³·s⁻¹), K_o 和 K_v 分别为催化剂再氧化和 VOC 氧化的速率常数, P_o 和 P_v 分别为 O₂ 和 VOC 反应物的反应分压, δ 为 O₂ 在 VOC 氧化中的化学计量系数。

挥发性有机物在金属氧化物基材料上的破坏动力学行为通常由 MVK 模型描述。Dou 等[17]研究负载在 ZSM-5/TiO₂ 上的铜铈钨催化剂(分别表示为 CCZ/Z 和 CCZ/T)的催化性能和表面化学性质, 发现 MVK 机理能很好地解释其氧化反应, 推断出乙酸乙酯和甲苯在 CCZ/Z 和 CCZ/T 催化剂上的活化是通过从最弱的 C-H 键中提取 H 原子来进行的, 同时减少表面位点并连续形成表面氢氧根离子。活性氧优先从乙酸乙酯和甲苯分子中最弱的 C-H 键中提取 H 原子, 因此催化剂中更多的晶格氧物种可以促进乙酸乙酯和苯的氧化。此外, 氧空位的存在促进氧分子活化为活性氧物种。与 CCZ/Z 相比, CCZ/T 提供了更多的活性氧, 这是由于 TiO₂ 提供了更多晶格氧, 并且载体和金属氧化物之间的作用力较弱, 可以快速氧化更多的 VOCs 分子。

由于催化氧化的机理是复杂的, 并且可能随如 VOC 的种类、催化剂的元素组成以及反应条件等而变化, 很难采用单一的反应模型来阐述所有 VOCs 的反应机制。Kaichev 等人[18] [19]研究了丙烷在镍箔上的氧化过程, 发现金属 Ni 表面上的氧化是通过 L-H 模型发生的, 而当反应在 NiO 上进行时, MVK 模型占主导地位。

2.2. VOCs 催化氧化的催化剂

目前, 对 VOCs 的催化体系一般分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。非贵金属催化剂由过渡金属复合氧化物、钙钛矿型复合氧化物和尖晶石型复合氧化物组成[20]。广泛使用的催化剂主要是具有高活性的负载型贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。尖晶石型(AB₂O₄)和钙钛矿型(ABO₃)复合金属氧化物由于其特殊的晶格结构而表现出良好的热稳定性, 在工业应用和实验中被有效使用。当前的关键目标就是对催化剂进行合理的改性, 以达到对具有强污染的 OVOC、CVOCs 和 N/S-VOCs 降解的抗钝化和抗毒低

温活性的效果。

2.2.1. 贵金属基催化剂

贵金属具有特殊的 d 带电子态, 通常有较高的催化氧化活性。钌基贵金属催化剂通常表现出最佳的催化性能和最低的氯化副产物量。Liu 等[21]评估了氯苯在 Ru/TiO₂、Pd/TiO₂、Pt/TiO₂ 和 Rh/TiO₂ 上的催化燃烧反应, 图 1 所示的结果表明 Ru/TiO₂ 对氯苯的催化燃烧表现出优异的性能, 同时 CO_x 产率几乎等于 Ru/TiO₂ 上的氯苯转化率, 表明很少有氯苯转化为其他有机副产物。钌金属是一种高效的 Deacon 催化剂, 它可以有效地去除催化剂表面的活性化学吸附的氯原子。因此, Ru/TiO₂ 的氯化能力远弱于 Pd/TiO₂、Pt/TiO₂ 和 Rh/TiO₂, 使用 Ru/TiO₂ 的多氯化副产物最少。在研究的所有催化剂中, 钯基催化剂被认为是甲烷催化燃烧的最活性催化剂。Oh 等[22]研究了 Al₂O₃ 负载的贵金属(Pd、Rh 和 Pt)催化剂用于甲烷催化燃烧的性能, 催化活性的顺序为 Pd/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃ > Pt/Al₂O₃。Lyubovsky 等[23]观察到了类似的结果。Giebeler 等[24]发现柠檬酸盐法制备的负载 Pd、Pt 和 Rh 的 LaMnO₃ 钙钛矿催化剂的催化活性范围为 LaMnPd > LaMnRh > LaMnPt > LaMnO₃。一般而言, 负载 Ag 纳米颗粒的催化剂的催化活性比相应的 Pd-、Au-和 Pt-基催化剂低得多。Heinrichs 及其同事[25]研究了苯在 Ag/SiO₂、Cu/SiO₂ 和 Pd/SiO₂ 干凝胶上的催化性能, 并确定苯在 Pd/SiO₂-干凝胶上 50% 转化率(T₅₀)的温度为 170℃, 且 Ag/SiO₂ 干凝胶上相应的 T₅₀ 要高得多(260℃)。Einaga 等[26]最近研究了负载在介孔氧化锆纳米纤维上的 Ag 和 Mn 之间的协同效应, 通过添加 Ag 观察到了增强作用, 仅在 498℃ 下以 200 mL·min⁻¹ 的流速观察到苯的完全转化, 这远高于许多其他的实例。

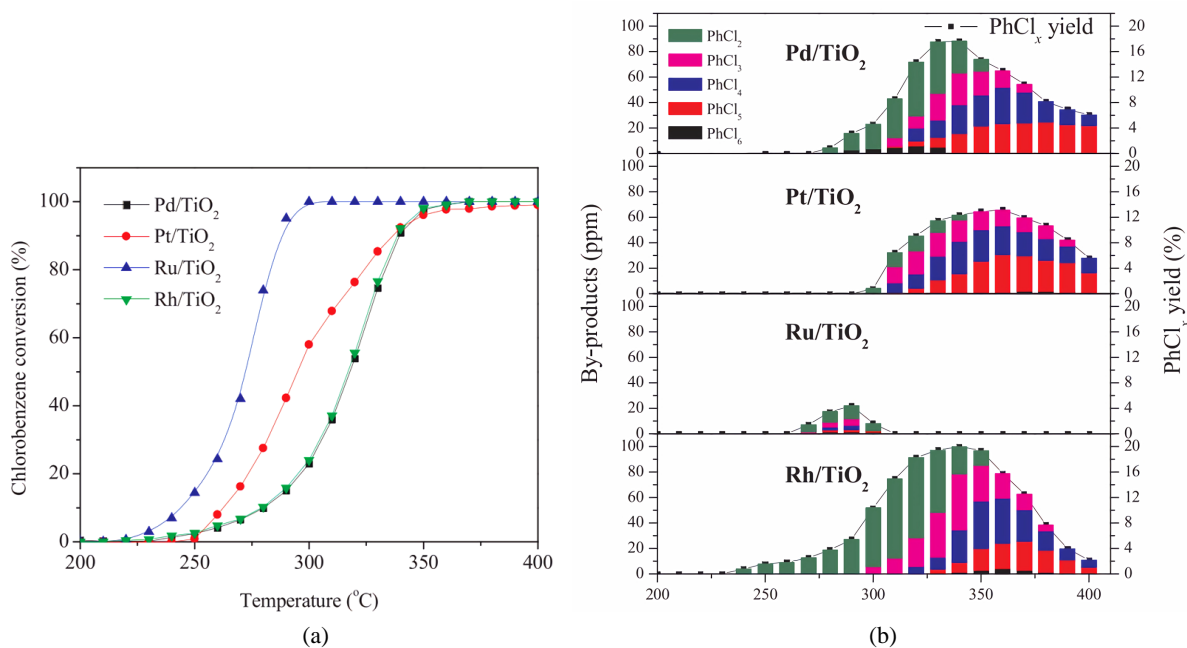


Figure 1. Chlorobenzene conversion (a) and concentration of by-products and yield of PhCl_x (b) on Pd/TiO₂, Pt/TiO₂, Ru/TiO₂, Rh/TiO₂ [21]

图 1. Pd/TiO₂、Pt/TiO₂、Ru/TiO₂ 和 Rh/TiO₂ 上 (a) 氯苯转化率, (b) 副产物浓度和 PhCl_x 产率 [21]

目前的贵金属催化剂在高温下具有低活性并且具有高金属负载。因此, 开发能够在低温甚至室温下完全转化 VOCs 的高效、稳定的催化剂非常重要。Zhang 等[27]设计了一种二氧化硅沸石负载的催化剂, 该催化剂在非常低的贵金属负载(0.2 wt% Pt)下显示出优异的甲醛降解效果, 即使在-20℃的极低温度下,

甲醛也可以完全氧化为二氧化碳。臭氧作为一种强氧化剂,只分解成氧气,在处理过程中没有残留物,且能极大加速了烷烃、醛和芳烃的降解[28],能够在低温下有效去除挥发性有机物。Cabrol等[29]人使用开孔玻璃泡沫支撑的零价钕纳米颗粒通过催化臭氧化去除空气中的甲苯。在模拟测试中,90℃时甲苯的去除率达到88%,臭氧转化率为97%。然而贵金属基催化剂易中毒失活,不适合去除 CVOCs 或含有 S 和 N 的 VOCs。此外,贵金属的应用也受到缺点的限制,例如昂贵价格、高温易烧结、易积碳等。

2.2.2. 非贵金属催化剂

1) 过渡金属氧化物催化剂

过渡金属氧化物催化剂通常由周期表第四周期的 Cr、Mn、Fe、Co 和 Cu 元素组成。由于活性组分的良好分散性,它们在 VOCs 的催化过程中表现出优异的活性。此外,由于其良好的电子流动性和耐低温性,它已成为一种潜在的催化剂。一些单金属催化剂,如 CuO、CeO₂ 和 Co₃O₄ 催化剂,已被研究用于甲烷燃烧[16]。但事实证明,单金属的过渡金属氧化物不能有效地激活甲烷。通过构建晶格缺陷和增加氧空位含量,并调整不同金属的比例,研究了具有两种或多种组分的金属氧化物催化剂。Liu 等[30]研究了不同 Ce/Sn 比的 Sn_{1-x}Ce_xO₂ 催化剂用于甲烷催化燃烧,比较活性后发现它们的活性变化趋势如下: Sn_{0.7}Ce_{0.3}O₂ > Sn_{0.9}Ce_{0.1}O₂ > 0.1CeO₂/SnO₂ ≈ SnO₂ > Sn_{0.5}Ce_{0.5}O₂ > Sn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ > CeO₂。Ce/Sn < 1 的 SnO₂ 中添加 Ce 有助于形成较小的晶体和晶格缺陷,这增强了 Sn⁴⁺ 的还原性,从而提高了催化活性。重要的是,过渡金属复合化合物可以充分利用每种金属的特性。Yang 等[31]合成了 Ce 过渡金属复合氧化物(4Ce1M, M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu),并研究了它们对四种分子结构完全不同的 CVOCs 的完全氧化。结果表明,4Ce1Cr 催化剂对这些 CVOCs 表现出优异的降解能力,这主要是由于 Cr⁶⁺ 的氧化能力强,并且 Cr⁶⁺ 量的增加增强了 CeO₂ 和 CrO_x 之间的相互作用,在一定程度上避免碳沉积。各种实验已表明活性金属组分和载体都对催化活性有显著影响[20],不同比例和类型的金属掺杂将在不同程度上改变过渡金属复合氧化物对 VOCs 转化的催化活性和稳定性,因此,选择合适的金属掺杂比例或合适的载体非常重要。Xie 等[32]使用软模板法制备了含有不同过渡金属(如 Cu、Fe、Ni、Mn 和 Ce)的多孔钴基复合氧化物,Ce 掺杂的催化剂对乙醇表现出优异的催化氧化活性和高稳定性,在 200℃时,乙醇转化率和 CO₂ 选择性分别能达到 99.7% 和 99.1% (图 2)。金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)作为一种新型的多孔配位材料,因其高比表面积、多孔结构、化学韧性和多功能物种特性而被广泛使用[33] [34]。Wang 等[35]以钐为催化甲苯的钐有机框架(Sm/Ce-MOF)的前体,制备了一系列掺杂 Sm 的氧化钐催化剂(x% Sm/CeO₂)。研究发现,Sm 的掺杂增加了低温下的氧气空位浓度和还原性,从而有效地提高了催化性能。而氧气的峰值位点 O₂(ad)、O₂⁻(ad)和 O²⁻(ad)在 Sm 掺杂后明显转移到低温,表明氧气流动性显著提高,这是催化剂稳定性良好和降解出色的原因。

2) 尖晶石型复合氧化物催化剂

在 VOCs 的催化燃烧过程中,暴露在尖晶石氧化物表面的八面体 B 位阳离子为活性位点,而四面体 A 位阳离子通常为非活性位点[36]。铬基过渡金属氧化物在 CVOCs 的催化燃烧过程中具有较高的催化效率,这是由于 Cr 物种在 C-Cl 键的断裂中具有较高效率以及反应过程中 Cr 的多重氧化态[16]。图 3 为不同煅烧温度下 CoCr₂O₄ 催化剂的起燃曲线[37],发现高温煅烧期间用 Cr³⁺/Cr⁶⁺ 阳离子部分取代 Co³⁺ 阳离子可以提高 CoCr₂O₄ 的还原性和表面酸性,因此 CoCr₂O₄ 对二氯甲烷表现出高的催化活性和选择性。钴和铬物种氧化状态的改变导致其物理或化学性质的改变,从而进一步改变催化剂的微观结构。Zhang 等[38]通过用 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 和 Fe³⁺ 取代四面体 A²⁺ 和八面体 Mn³⁺,制备了一系列结构可控的 AMn₂O₄ 尖晶石催化剂。结果表明,CuMn₂O₄ 具有最佳的催化活性,Cu²⁺ 的存在使其在低温范围内具有优异的催化性能,甲苯 90% 转化所需的温度仅为 205℃。

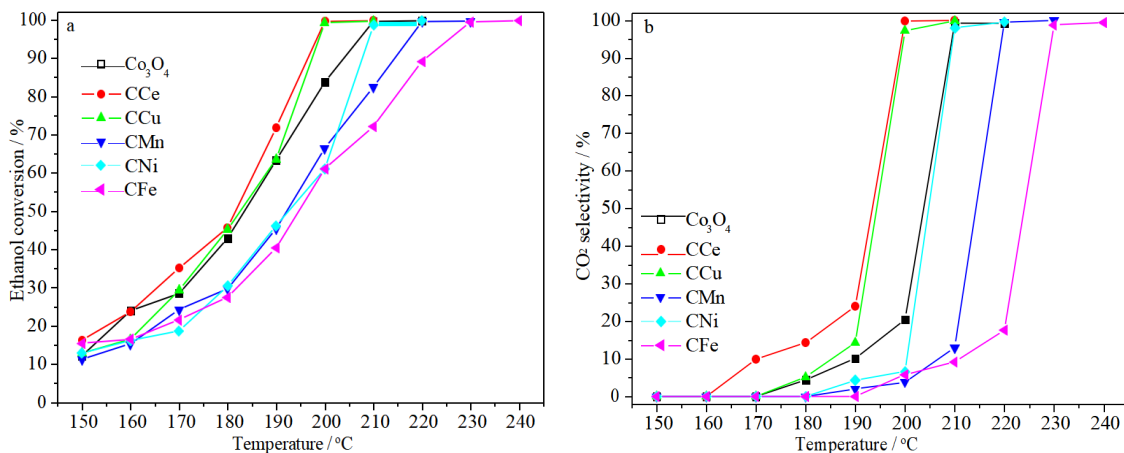


Figure 2. Catalytic oxidation performance over the Co₃O₄ and CMe spinel oxide catalysts: (a) Ethanol oxidation conversion, (b) CO₂ selectivity [32]

图 2. Co₃O₄ 和 CMe 尖晶石氧化物催化剂的催化氧化性能: (a) 乙醇氧化转化, (b) CO₂ 选择性[32]

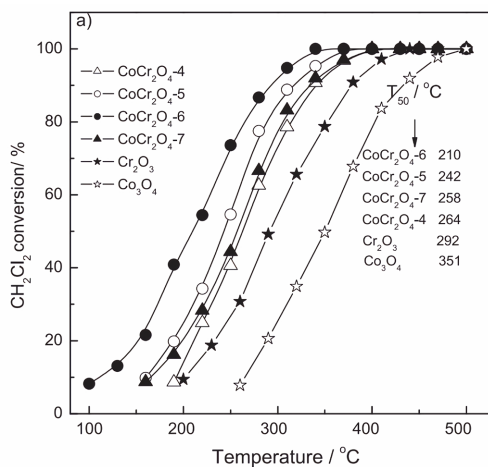


Figure 3. Light-off curves of CoCr₂O₄ catalysts with different calcination temperatures [37]

图 3. 不同煅烧温度下 CoCr₂O₄ 催化剂的起燃曲线[37]

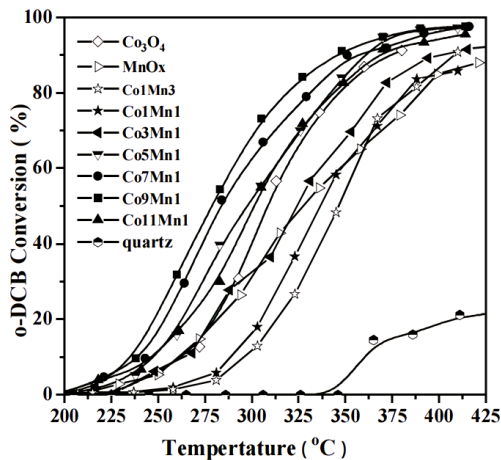


Figure 4. 1,2-Dichlorobenzene conversion on Co_xMn_y with different Co/Mn ratios [39]

图 4. 邻二氯苯在不同 Co/Mn 比的 Co_xMn_y 上的转化[39]

具有尖晶石结构的 Co_3O_4 已被证明是 VOC 深度氧化中最活跃的催化剂之一。Cai 等[39]使用 Mn 改性 Co_3O_4 以制备一系列具有不同 Co/Mn 比的自旋型催化剂。如图 4 所示,在邻二氯苯的催化燃烧中,Co/Mn 比为 9 的催化剂表现出更好的稳定性和最高的反应性,这是由于 Co^{2+} 位点的邻二氯苯活化与 Co_3O_4 纳米粒子上表面活性氧的氧化之间的协同作用。同时, Mn 的掺杂有效地防止了邻二氯苯的氯化,并增加了尖晶石在 Co_3O_4 中的分散。González-Prior 等[40]制备了具有不同纳米结构(纳米立方体、纳米片和纳米棒)的钴氧化物,并将其用于 1,2-二氯乙烷的氧化。研究发现,纳米立方形状的 Co_3O_4 具有最好的活性,在 400°C ($\text{GHSV} = 30000 \text{ h}^{-1}$)下实现了 1,2-DCE 向 CO_2 、 HCl 和 Cl_2 的完全氧化,而不形成其他副产物。最近, Ren 等[41]通过水热法合成了具有不同形态和各种暴露晶体平面的三维分层 Co_3O_4 纳米催化剂(见图 5)。在所测试的催化剂中,分层立方体堆叠的 Co_3O_4 微球材料表现出最高的甲苯氧化活性,这归因于其高表面积、高度缺陷的结构、丰富的表面吸附氧物种和大量的高价钴离子。由膨胀介孔系统组成的蒙脱石上负载的 Co_3O_4 也被确定为对该反应具有高活性[42]。研究表明,在钴氧化物上掺杂 Ce 或 La 可以增强母体 Co_3O_4 催化剂的活性[43],这被认为是 Ce (或 La)和 Co 之间强相互作用的结果,使得活性氧化物相的分散增加。

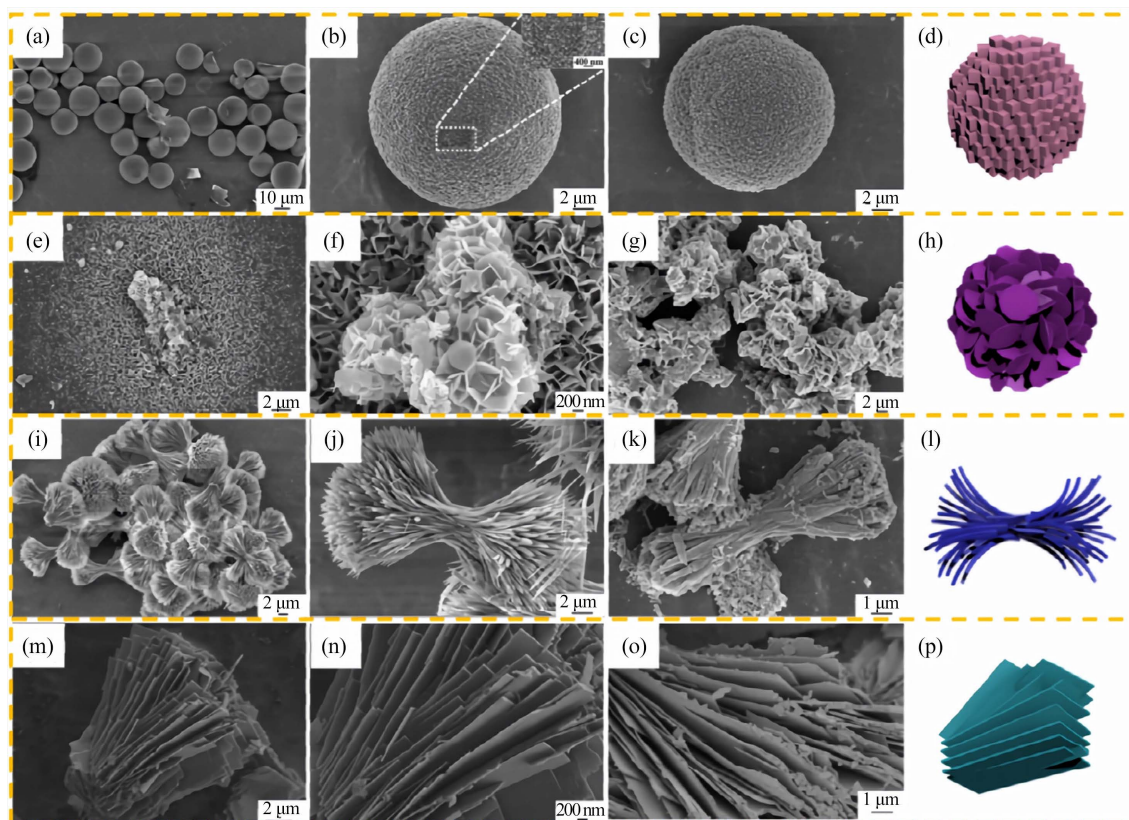


Figure 5. SEM images of the synthesized Co_3O_4 samples before (a), (b), (e), (f), (i), (j), (m), (n) and after calcination at 300°C (c), (g), (k), (o): cubes stacked sample (a)~(d); plates stacked sample (e)~(h); needles-stacked sample (i)~(l); sheets-stacked sample (m)~(p) [41]

图 5. 在 300°C 煅烧之前(a)、(b)、(e)、(f)、(i)、(j)、(m)、(n)和之后(c)、(g)、(k)、(o)合成的 Co_3O_4 样品的 SEM 图像: 立方体堆叠(a)~(d)、板堆叠(e)~(h)、针堆叠(i)~(l)和片材堆叠(m)~(p)样品[41]

3) 钙钛矿型复合氧化物催化剂

钙钛矿由于其稳定的晶格结构和高度可调控的氧化还原特性,长期以来一直被用作甲烷燃烧的催化

剂。已知外部条件(如制备方法)和内在因素(如晶体结构、表面积、A/B位阳离子和表面氧缺陷)都会影响钙钛矿型氧化物的催化性能。更换或改变A或B阳离子的组成和氧化状态可以提高钙钛矿型复合氧化物的催化活性[16]。Hosseini等[44]证实了 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂比 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂对甲苯氧化更具活性;Rousseau等[45]研究发现, Sr^{2+} 阳离子部分取代 La^{3+} 可以显著提高 LaCoO_3 的催化活性。Ferri等[46]发现,La在 $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ ($\text{A}' = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ce}$)中的等位取代影响了B阳离子的价位。具有较低化合价的A位点引起了B位的较高化合价,B位点不太稳定,更容易被还原,从而产生更多的氧空位。许多报告还研究了使用含钴钙钛矿作为该反应的催化剂[47],但通常需要更高的温度($>400^\circ\text{C}$)才能实现完全的苯转化。钙钛矿材料通常表现出低表面积,这主要是因为其制备过程中所需的苛刻煅烧条件。鉴于总氧化催化剂的活性通常高度依赖于材料的表面积,这在一定程度上限制了钙钛矿在该领域的应用。Dai等[48][49][50][51][52]制备了一系列具有中孔或大孔结构的钙钛矿氧化物,并对其进行了甲苯总氧化测试,试验发现多孔钙钛矿材料表现出明显更高的表面积和更好的低温还原性,3D有序微孔 LaMnO_3 催化剂在 243°C ($\text{GHSV} = 20000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)下实现了90%的甲苯转化率。

通过三氯乙烯在 LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 上的催化燃烧,Ce和Ni的掺杂大大改善了 LaMnO_3 的理化特性, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原容量和表面活性氧在 LaMnO_3 中吸附量的增加明显提高了三氯乙烯的去除效率[53]。近年来,催化氧化和等离子体技术联合降解VOCs得到了广泛推广。Pan等[54]设计了一种由镧系钙钛矿催化剂和非热等离子体组成的新型混合系统,研究中使用Ce和Ni作为改性剂,显著提高了 LaMnO_3 的氧化还原特性和催化活性,在16或17 kV电压下,三氯乙烯去除率可以达到100%。

2.2.3. 其他催化剂

分子筛具有合适的孔结构、大比表面积、高酸度、高吸附容量、良好的稳定性和离子交换性能,能够避免有害过渡金属阳离子形成挥发性卤化物。Aranzabal等[55]分析H型分子筛的结论为:分子筛表面强的Brønsted酸性位点上的积碳和氯物种强烈吸附是催化剂失活的两个主要因素。基于单一分子筛存在以上缺点,很多研究者通过引入金属元素进行改性。Blanch-Raga等[56]制备Cu和Co改性的BETA分子筛催化剂,结果表明:两种催化剂对三氯乙烯的催化都有很高的活性,并且强Brønsted酸位点,金属与分子筛之间的相互作用,能大大提高催化氧化性能。Wang等[57]通过掺杂 Pd^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ti^{4+} 提高了氧化锰八面体分子筛(OMS-2)的催化性能,在这些催化剂中 $\text{Pd}_{0.07}\text{-OMS-2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现出优异的催化性能,邻二甲苯转化率为100%, CO_2 选择性为80%, CO_x 产率为95%, $\text{Ce}_{0.07}\text{-OMS-2}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也因其丰富的表面缺陷和隧道部位的 K^+ 取代而具有活性。

层状双氢氧化物由于其高表面积、高金属分散度、小晶体尺寸和强抗烧碱性,已被应用于甲烷的催化燃烧。对于过渡金属,Tanasoi等[58]发现 MMgAlO LDHs ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ag}$ 和 Pd)的催化活性的顺序为 $\text{MgAlO} \approx \text{FeMgAlO} < \text{NiMgAlO} < \text{ZnMgAlO} < \text{MnMgAlO} < \text{CoMgAlO} < \text{AgMgAlO} < \text{CuMgAlO}$,他们认为 MMgAlO LDHs 催化剂的最佳催化性能与M阳离子的还原性密切相关,也与可还原金属氧化物种类的数量相关。在进一步研究Cu负载对 $\text{Cu}(x)\text{MgAlO}$ 的影响时[59],发现催化活性随Cu负载的变化呈火山状,在Cu含量为10 wt%时达到最大值,这与CuO物种的状态密切相关。晶体的 $\text{Cu}(x)\text{MgAlO}$ 随着Cu负载量的增加,从Cu、Mg和Al的固溶体逐渐转变为分离的CuO和Mg-Al混合氧化物。当Cu含量增加到10 at.%时,CuO相与MgAlO基体分离并分散在基体中,这对催化性能最有利。

2.3. 催化剂催化活性的影响因素

催化剂的性能取决于金属组成和比例[60]、前体类型[61]以及制备方法[62]等,而水蒸气浓度和VOCs混合物很容易导致催化剂失活。

2.3.1. 制备方法

催化剂的制备方法从根本上影响催化剂的结构和表面性能。结果表明,溶胶-凝胶燃烧法和模板法制备的 CuO-CeO_2 催化剂比湿浸渍法和共沉淀法制备的催化性能更好,因为 CuO 的分散性增强[63]。近年来,柠檬酸络合被认为是制备高活性催化剂的一种有吸引力的方法。Wang 等[64]通过柠檬酸盐溶胶-凝胶法、共沉淀法、硬模板法和水热法制备了 LaMnO_3 ,并通过氯乙烯的催化燃烧评估了它们的性能。图 6 结果表明,通过柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 LaMnO_3 显示出最佳的催化性能和良好的稳定性,这主要归因于该 LaMnO_3 表面上存在更多的可用 Mn^{4+} 和氧空位,而 Mn^{4+} 的富集有利于氯乙烯的吸附和活化,氧空位的存在有利于氧的吸附。通过溶胶-凝胶法和共沉淀法制备的 CeTi-SG-500 和 CeTi-CP-500 催化剂对 DCE 的深度氧化表现出比通过沉积法制得的 CeTi-DP-500 高得多的催化活性,如图 7 所示,在 224°C 的温度下, DCE 转化率达到 50%。此外,即使在水或苯存在的情况下, CeTi-SG-500 催化剂对 DCE 氧化也是高效的,并且在长时间连续测试期间相当稳定[65]。

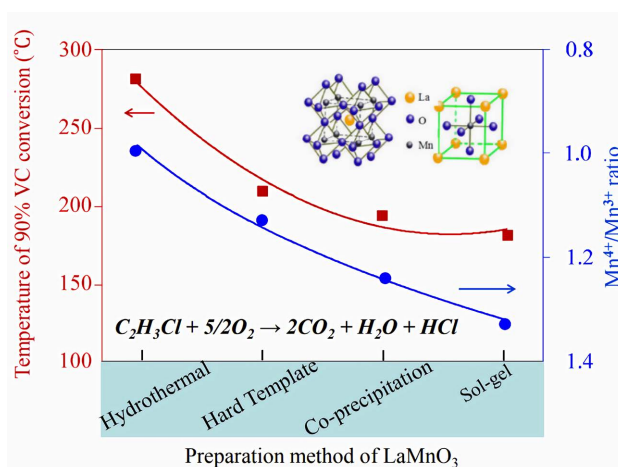


Figure 6. Catalytic combustion of vinyl chloride (VC) on LaMnO_3 prepared by different methods [64]

图 6. VC 在不同方法制备的 LaMnO_3 上的催化燃烧[64]

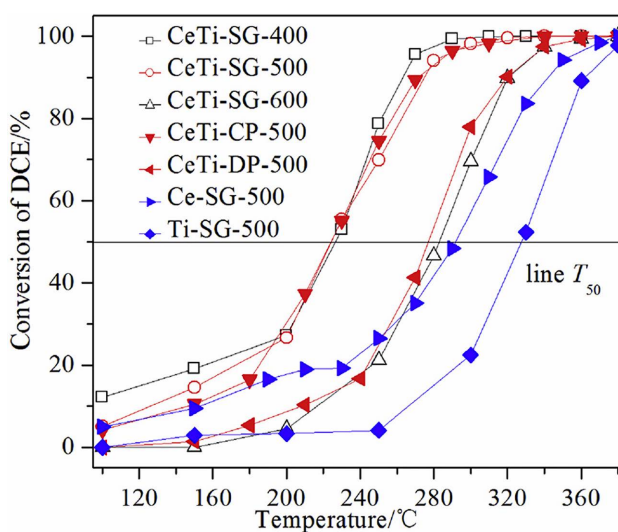


Figure 7. Conversion of DCE on $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst [65]

图 7. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂上的 DCE 转化率[65]

2.3.2. 前体

催化剂载体的物理和化学性质影响 VOCs 催化氧化的效率。对于具有高吸附容量和合适孔径的载体，前体的性质也会对催化活性产生影响。Kim 等[66]发现，在 Mn/HZSM-5 中用 Fe、Cu、Ru、Ag 和其他前体体系制备的双金属氧化物催化剂，具有比 Mn/HZSM-5 更高的甲苯去除效率。如图 8 所示，与 Mn/HZSM-5 相比，以 Ru 为前体的双金属氧化物催化剂在较低温度下表现出更强和更宽的吸附—解吸谱带。而且双金属氧化物催化剂的表面缺陷氧与晶格氧和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比率高于单锰催化剂。在室温下氧化态和还原势的协同作用下，催化剂的性能得到了改善。此外，前体的效果也受到溶剂的影响。Kinnunen 等[67]发现，与丙酮和甲苯溶剂形成的颗粒相比，具有羧酸溶剂的 Pd 有机金属化合物生成了小的 PdO 颗粒，从而增强了催化活性。对于通过干法球磨制备的 Pd/CeO₂ 催化剂，前体的类型显著影响催化剂的 Pd²⁺/Pd⁰ 比率 [68]。

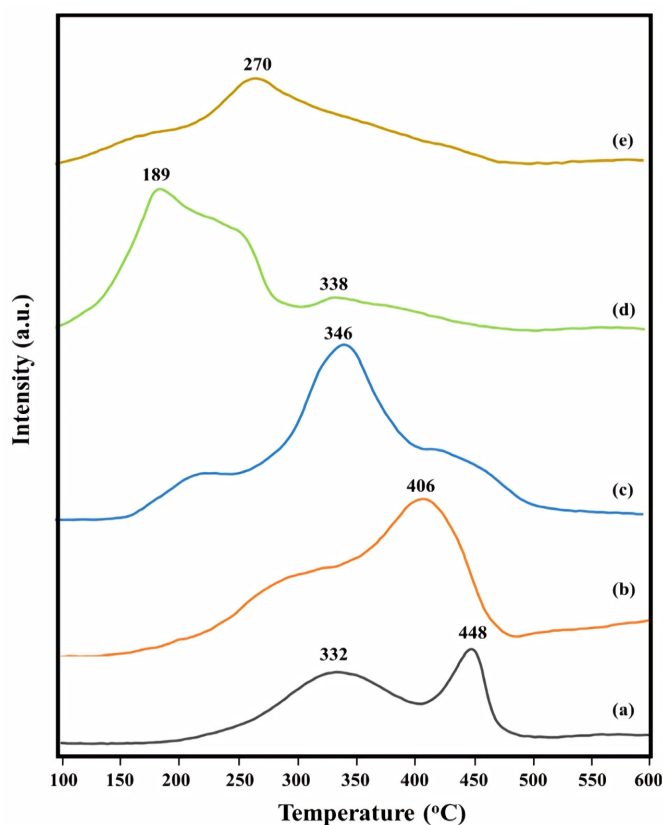


Figure 8. The H₂-TPR profiles of samples: (a) Mn/HZSM-5, (b) Fe-Mn/HZSM-5, (c) Cu-Mn/HZSM-5, (d) Ru-Mn/HZSM-5, (e) Ag-Mn/HZSM-5 [66]

图 8. 样品的 H₂-TPR 光谱: (a) Mn/HZSM-5, (b) Fe-Mn/HZSM-5, (c) Cu-Mn/HZSM-5, (d) Ru-Mn/HZSM-5, (e) Ag-Mn/HZSM-5 [66]

2.3.3. 水蒸气浓度

水在 VOC 催化破坏中的作用非常复杂，取决于许多因素，如催化剂组分、VOCs 类型和反应条件。在大多数情况下，水蒸气是 VOCs 深度氧化的抑制剂[69]。Park 等[70]提出，进料中水蒸气对 1.0 wt% Pt/HRM(400)即在 400°C 下煅烧的酸处理赤泥催化剂在苯、甲苯、邻二甲苯和己烷的催化氧化中的活性有负面影响。在不同的温度条件下，水蒸气对催化剂的影响也不同。从图 9 中可以看出，Ru-5Co/TiO₂ 催化

剂在低温(210℃)下的苯氧化中也有类似的结果,而在高温(230℃)时水蒸气的存在几乎不影响催化效率[71]。Li 等人[72]的最新研究评价了水蒸汽对介孔 Co_3O_4 催化剂在甲苯氧化模拟反应中的催化性能,在 225℃下引入 5 vol.%的水蒸气,甲苯转化率从 90%降至 61%,如图 10 可通过去除水完全消除这种影响。水蒸气积极影响 VOCs 的催化氧化并影响产物和副产物的分布,其在废气中的比例对 VOCs 的催化氧化具有复杂的影响[73]。在 VOCs 催化氧化过程中,丰富的氧空位有利于氧的吸附,生成的活性氧促进有机化合物的氧化。相反, VOCs 体系中水的比例过大,水分子将覆盖部分活性位点,会降低 VOCs 的吸附能力和降解活性[16]。Yang 等[74]发现,在 60%相对湿度的条件下,适量的水促进活性物质的形成并增强甲硫醇的氧化,此时 $5\text{CuO}/\text{VO}-\text{MnO}_2$ 对甲硫醇的降解效果最好。然而,过量的水将覆盖活性位点并抑制甲硫醇的降解。

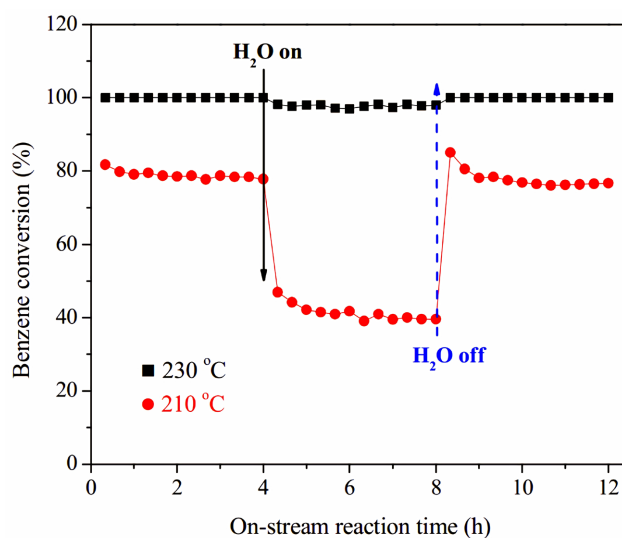


Figure 9. Effect of water vapor on benzene conversion at different temperatures over Ru-5Co/TiO₂ [71]

图 9. 不同温度下水蒸气对 Ru-5Co/TiO₂ 苯转化的影响[71]

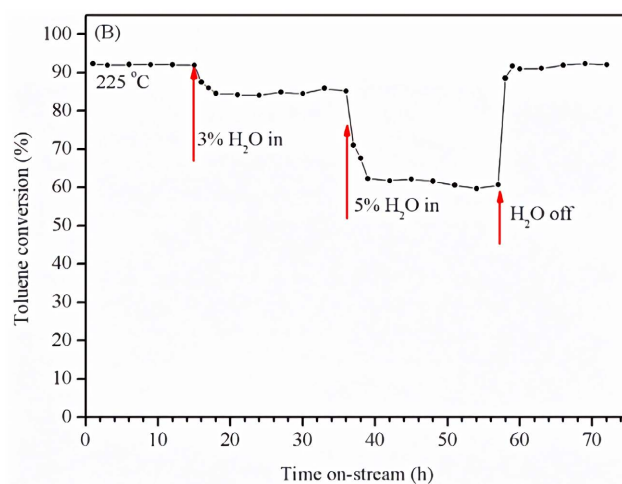


Figure 10. Toluene conversion as a function of time on-stream over the $\text{Co}_3\text{O}_4-0.01$ catalyst under humid conditions at 225℃ [72]

图 10. 在 225℃的潮湿条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4-0.01$ 催化剂上甲苯转化率随时间的变化[72]

3. 结论

催化氧化是去除挥发性有机化合物最有前途的技术之一, 它比传统的热焚烧技术更有效、更经济, 尤其适用于低浓度污染物流($<0.5 \text{ vol}\%$)。本文通过以上分析, 各类催化剂对 VOCs 的催化氧化各有优缺点。负载型贵金属催化剂催化活性高, 但易中毒失活且产生副产物, 而过渡金属催化剂相对来说价格低廉, 抗中毒能力强, 对 VOCs 也有良好的催化性能, 成为研究热点, 其他非贵金属催化剂具有独特的结构, 也成为催化氧化 VOCs 的选择。选择适合的催化剂制备方法和前体, 考虑水的影响, 与其他技术相结合充分发挥催化剂的性能。在未来, 开发具有资源丰富、低温高活、抗中毒且减少积碳的新型催化剂是研究人员应该努力的方向。

基金项目

国家重点研发计划项目(2022YFB3504200), 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(22KJB610022), 江苏省重点研发计划项目(BE2022767)。

参考文献

- [1] Li, M., Zhang, Q., Zheng, B., *et al.* (2019) Persistent Growth of Anthropogenic Non-Methane Volatile Organic Compound (NMVOC) Emissions in China during 1990-2017: Drivers, Speciation and Ozone Formation Potential. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **19**, 8897-8913. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8897-2019>
- [2] Wu, K., Yang, X., Chen, D., *et al.* (2020) Estimation of Biogenic VOC Emissions and Their Corresponding Impact on Ozone and Secondary Organic Aerosol Formation in China. *Atmospheric Research*, 231, Article ID: 104656. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104656>
- [3] Woellner, M., Hausdorf, S., Klein, N., *et al.* (2018) Adsorption and Detection of Hazardous Trace Gases by Metal-Organic Frameworks. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1704679. <https://doi.org/10.1002/adma.201704679>
- [4] Zhao, X., Xu, D., Wang, Y., *et al.* (2021) Electric Field Assisted Benzene Oxidation over Pt-Ce-Zr Nano-Catalysts at Low Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **407**, Article ID: 124349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124349>
- [5] Wen, M., Li, G., Liu, H., *et al.* (2019) Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Gaseous Pollutants: Recent Progress and Challenges. *Environmental Science: Nano*, **6**, 1006-1025. <https://doi.org/10.1039/C8EN01167B>
- [6] Li, Z., Yang, D.P., Chen, Y., *et al.* (2020) Waste Eggshells to Valuable $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaCO}_3$ Materials as Efficient Catalysts for VOCs Oxidation. *Molecular Catalysis*, 483, Article ID: 110766. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110766>
- [7] Zhang, K., Ding, H., Pan, W., *et al.* (2022) Research Progress of a Composite Metal Oxide Catalyst for VOC Degradation. *Environmental Science & Technology*, **56**, 9220-9236. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02772>
- [8] Li, Y., Chang, H., Yan, H., Tian, S.L. and Jessop, P.G. (2020) Reversible Absorption of Volatile Organic Compounds by Switchable-Hydrophilicity Solvents: A Case Study of Toluene with N, N-Dimethylcyclohexylamine. *ACS Omega*, **6**, 253-264. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04443>
- [9] Li, J., Liao, H., Sun, Y., *et al.* (2021) Fabrication of MWCNTs/PDMS Mixed Matrix Membranes for Recovery of Volatile Aromatic Compounds from Brewed Black Tea. *Separation and Purification Technology*, **259**, Article ID: 118101. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118101>
- [10] Yu, L., Wang, L., Xu, W., *et al.* (2018) Adsorption of VOCs on Reduced Graphene Oxide. *Journal of Environmental Sciences*, **67**, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.022>
- [11] Tan, L., Wang, J., Cai, B., *et al.* (2022) Nitrogen-Rich Layered Carbon for Adsorption of Typical Volatile Organic Compounds and Low-Temperature Thermal Regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, **424**, Article ID: 127348. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127348>
- [12] Yang, C., Miao, G., Pi, Y., *et al.* (2019) Abatement of Various Types of VOCs by Adsorption/Catalytic Oxidation: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **370**, 1128-1153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232>
- [13] Zabihi, M., Khorasheh, F. and Shayegan, J. (2015) Studies on the Catalyst Preparation Methods and Kinetic Behavior of Supported Cobalt Catalysts for the Complete Oxidation of Cyclohexane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **114**, 611-628. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0824-x>
- [14] Aranzabal, A., Ayastuy-Arizti, J.L., González-Marcos, J.A. and González-Velasco, J.R. (2003) The Reaction Pathway and Kinetic Mechanism of the Catalytic Oxidation of Gaseous Lean TCE on Pd/Alumina Catalysts. *Journal of Cataly-*

- sis, **214**, 130-135. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00091-X)
- [15] Banu, I., Manta, C.M., Bercaru, G. and Bozga, G. (2015) Combustion Kinetics of Cyclooctane and Its Binary Mixture with o-Xylene over a Pt/ γ -Alumina Catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, **102**, 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.012>
- [16] Tang, Z., Zhang, T., Luo, D., et al. (2022) Catalytic Combustion of Methane: From Mechanism and Materials Properties to Catalytic Performance. *ACS Catalysis*, **12**, 13457-13474. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03321>
- [17] Dou, B.J., Li, S.M., Liu, D.L., et al. (2016) Catalytic Oxidation of Ethyl Acetate and Toluene over Cu-Ce-Zr Supported ZSM-5/TiO₂ Catalysts. *RSC Advances*, **6**, 53852-53859. <https://doi.org/10.1039/C6RA06421C>
- [18] Kaichev, V.V., Teschner, D., Saraev, A.A., et al. (2016) Evolution of Self-Sustained Kinetic Oscillations in the Catalytic Oxidation of Propane over a Nickel Foil. *Journal of Catalysis*, **334**, 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.009>
- [19] Kaichev, V.V., Gladky, A.Y., Prosvirin, I.P., et al. (2013) *In Situ* XPS Study of Self-Sustained Oscillations in Catalytic Oxidation of Propane over Nickel. *Surface Science*, **609**, 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.11.012>
- [20] Li, C., Zhao, Y., Song, H. and Li, H. (2020) A Review on Recent Advances in Catalytic Combustion of Chlorinated Volatile Organic Compounds. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **95**, 2069-2082. <https://doi.org/10.1002/jctb.6308>
- [21] Liu, X., Chen, L., Zhu, T. and Ning, R.L. (2019) Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over Noble Metals (Pd, Pt, Ru, Rh) and the Distributions of Polychlorinated by-Products. *Journal of Hazardous Materials*, **363**, 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.074>
- [22] Oh, S.H., Mitchell, P.J. and Siewert, R.M. (1991) Methane Oxidation over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts with and without Cerium Additives. *Journal of Catalysis*, **132**, 287-301. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90149-X)
- [23] Lyubovskiy, M., Smith, L.L., Castaldi, M., et al. (2003) Catalytic Combustion over Platinum Group Catalysts: Fuel-Lean versus Fuel-Rich Operation. *Catalysis Today*, **83**, 71-84. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00217-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00217-7)
- [24] Giebel, L., Kiebling, D. and Wendt, G. (2007) LaMnO₃ Perovskite Supported Noble Metal Catalysts for the Total Oxidation of Methane. *Chemical Engineering & Technology*, **30**, 889-894. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600306>
- [25] Palacio, L.A., Silva, J.M., Ribeiro, F.R. and Ribeiro, M.F. (2008) Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds with a New Precursor Type Copper Vanadate. *Catalysis Today*, **133-135**, 502-508. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.015>
- [26] Lee, C., Shul, Y.G. and Einaga, H. (2017) Silver and Manganese Oxide Catalysts Supported on Mesoporous ZrO₂ Nanofiber Mats for Catalytic Removal of Benzene and Diesel Soot. *Catalysis Today*, **281**, 460-466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.050>
- [27] Zhang, L., Jiang, Y., Chen, B.B., et al. (2020) Exceptional Activity for Formaldehyde Combustion Using Siliceous β Zeolite as a Catalyst Support. *Catalysis Today*, **339**, 174-180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.016>
- [28] Liu, B., Ji, J., Zhang, B., et al. (2022) Catalytic Ozonation of VOCs at Low Temperature: A Comprehensive Review. *Journal of Hazardous Materials*, **422**, Article ID: 126847. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126847>
- [29] Cabrol, A., Lejeune, A., Lebullenger, R., et al. (2021) Simulation and Optimization of the Removal of Toluene in Air by Ozonation with a Catalytic Open-Cell Foam. *Chemical Engineering Research and Design*, **168**, 453-464. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.025>
- [30] Liu, C., Xian, H., Jiang, Z., et al. (2015) Insight into the Improvement Effect of the Ce Doping into the SnO₂ Catalyst for the Catalytic Combustion of Methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 542-552. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.042>
- [31] Yang, P., Yang, S., Shi, Z., Meng, Z.H. and Zhou, R.X. (2015) Deep Oxidation of Chlorinated VOCs over CeO₂-Based Transition Metal Mixed Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.048>
- [32] Xie, H., Tan, X., Zhang, G., et al. (2020) Porous Co-Based Spinel Oxide Prepared by Soft-Template Method for Ethanol Oxidation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **146**, Article ID: 109562. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109562>
- [33] Zhang, X., Li, H., Lv, X., et al. (2018) Facile Synthesis of Highly Efficient Amorphous Mn-MIL-100 Catalysts: Formation Mechanism and Structure Changes during Application in CO Oxidation. *Chemistry—A European Journal*, **24**, 8822-8832. <https://doi.org/10.1002/chem.201800773>
- [34] Zhang X, Lv X, Shi X, Yang Yang, Yiqiong Yang, (2019) Enhanced Hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) Metal-Organic Framework with High Capacity and Selectivity for Toluene Capture from High Humid Air. *Journal of Colloid and Interface Science*, **539**, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.056>
- [35] Wang, P., Wang, J., Shi, J., et al. (2020) Low Content of Samarium Doped CeO₂ Oxide Catalysts Derived from Metal

- Organic Framework Precursor for Toluene Oxidation. *Molecular Catalysis*, **492**, Article ID: 111027. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111027>
- [36] Wang, Y., Jia, A.P., Luo, M.F. and Lu, J.Q. (2015) Highly Active Spinel Type CoCr_2O_4 Catalysts for Dichloromethane Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 477-486. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.044>
- [37] Liu, J.D., Zhang, T.T., Jia, A.P., Luo, M.F. and Lu, J.Q. (2016) The Effect of Microstructural Properties of CoCr_2O_4 Spinel Oxides on Catalytic Combustion of Dichloromethane. *Applied Surface Science*, **369**, 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.036>
- [38] Zhang, Y., Zeng, Z., Li, Y., *et al.* (2021) Effect of the A-Site Cation over Spinel AMn_2O_4 ($\text{A} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) for Toluene Combustion: Enhancement of the Synergy and the Oxygen Activation Ability. *Fuel*, **288**, Article ID: 119700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119700>
- [39] Cai, T., Huang, H., Deng, W., *et al.* (2015) Catalytic Combustion of 1, 2-Dichlorobenzene at Low Temperature over Mn-Modified Co_3O_4 Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166-167**, 393-405. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.047>
- [40] González-Prior, J., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J.I. and de Rivas, B. (2016) Oxidation of 1, 2-Dichloroethane over Nanocube-Shaped Co_3O_4 Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **199**, 384-393. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.046>
- [41] Ren, Q., Mo, S., Peng, R., *et al.* (2018) Controllable Synthesis of 3D Hierarchical Co_3O_4 Nanocatalysts with Various Morphologies for the Catalytic Oxidation of Toluene. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 498-509. <https://doi.org/10.1039/C7TA09149D>
- [42] Rokicińska, A., Natkański, P., Dudek, B., *et al.* (2016) Co_3O_4 -Pillared Montmorillonite Catalysts Synthesized by Hydrogel-Assisted Route for Total Oxidation of Toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **195**, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.008>
- [43] Carabineiro, S.A.C., Chen, X., Konsolakis, M., *et al.* (2015) Catalytic Oxidation of Toluene on Ce-Co and La-Co Mixed Oxides Synthesized by Exotemplating and Evaporation Methods. *Catalysis Today*, **244**, 161-171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.018>
- [44] Hosseini, S.A., Salari, D., Niaei, A. and Oskoui, S.A. (2013) Physical-Chemical Property and Activity Evaluation of $\text{LaB}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$) and $\text{LaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) Nano Perovskites in VOC Combustion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 1903-1909. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.034>
- [45] Rousseau, S., Loridant, S., Delichere, P., *et al.* (2009) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskites Prepared by Sol-Gel Method: Characterization and Relationships with Catalytic Properties for Total Oxidation of Toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 438-447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.022>
- [46] Ferri, D. and Forni, L. (1998) Methane Combustion on Some Perovskite-Like Mixed Oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**, 119-126. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00065-9)
- [47] Luo, Y., Wang, K., Chen, Q., *et al.* (2015) Preparation and Characterization of Electrospun $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_8$: Application to Catalytic Oxidation of Benzene. *Journal of Hazardous Materials*, **296**, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.031>
- [48] Zhao, Z., Dai, H., Deng, J., *et al.* (2012) Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$: High-Efficiency Catalysts for the Oxidative Removal of Toluene. *Microporous and Mesoporous Materials*, **163**, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.006>
- [49] Ji, K., Dai, H., Deng, J., *et al.* (2013) Glucose-Assisted Hydrothermal Preparation and Catalytic Performance of Porous LaFeO_3 for Toluene Combustion. *Journal of Solid State Chemistry*, **199**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.017>
- [50] Liu, Y., Dai, H., Du, Y., *et al.* (2012) Controlled Preparation and High Catalytic Performance of Three-Dimensionally Ordered Macroporous LaMnO_3 with Nanovoid Skeletons for the Combustion of Toluene. *Journal of Catalysis*, **287**, 149-160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.015>
- [51] Ji, K., Dai, H., Deng, J., *et al.* (2013) Catalytic Removal of Toluene over Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. *Chemical Engineering Journal*, **214**, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.083>
- [52] Ji, K., Dai, H., Deng, J., *et al.* (2013) Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ Supported Cobalt Oxides: Highly Active Nanocatalysts for the Combustion of Toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **129**, 539-548. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.005>
- [53] He, C.B., Pan, K.L. and Chang, M.B. (2018) Catalytic Oxidation of Trichloroethylene from Gas Streams by pErovs-kite-Type Catalysts. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 11584-11594. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1440-5>
- [54] Pan, K.L., He, C.B. and Chang, M.B. (2018) Oxidation of TCE by Combining Perovskite-Type Catalyst with DBD. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **47**, 1152-1163. <https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2883339>

- [55] Aranzabal A., Romero-Sáez, M., Elizundia, U., *et al.* (2012) Deactivation of H-Zeolites during Catalytic Oxidation of Trichloroethylene. *Journal of Catalysis*, **296**, 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.012>
- [56] Blanch-Raga, N., Palomares, A.E., Martínez-Triguero, J. and Valencia, S. (2016) Cu and Co Modified β Zeolite Catalysts for the Trichloroethylene Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **187**, 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.029>
- [57] Wang, L., Zhang, C., He, H., Liu, F.D. and Wang, C.X. (2016) Effect of Doping Metals on OMS-2/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Plasma-Catalytic Removal of o-Xylene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 6136-6144. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00870>
- [58] Tanasoi, S., Mitran, G., Tanchoux, N., *et al.* (2011) Transition Metal-Containing Mixed Oxides Catalysts Derived from LDH Precursors for Short-Chain Hydrocarbons Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **395**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.028>
- [59] Tanasoi, S., Tanchoux, N., Urdă, A., *et al.* (2009) New Cu-Based Mixed Oxides Obtained from LDH Precursors, Catalysts for Methane Total Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **363**, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.007>
- [60] Zeng, X., Li, B., Liu, R., Li, X. and Zhu, T.L. (2020) Investigation of Promotion Effect of Cu Doped MnO₂ Catalysts on Ketone-Type VOCs Degradation in a One-Stage Plasma-Catalysis System. *Chemical Engineering Journal*, **384**, Article ID: 123362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123362>
- [61] Todorova, S., Blin, J.L., Naydenov, A., *et al.* (2020) Co₃O₄-MnO_x Oxides Supported on SBA-15 for CO and VOCs Oxidation. *Catalysis Today*, **357**, 602-612. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.018>
- [62] Xiao, Z., Yang, J., Ren, R., *et al.* (2020) Facile Synthesis of Homogeneous Hollow Microsphere Cu-Mn Based Catalysts for Catalytic Oxidation of Toluene. *Chemosphere*, **247**, Article ID: 125812. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125812>
- [63] Zeng, Y., Haw, K.G., Wang, Z., *et al.* (2021) Double Redox Process to Synthesize CuO-CeO₂ Catalysts with Strong Cu-Ce Interaction for Efficient Toluene Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **404**, Article ID: 124088. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124088>
- [64] Wang, L., Xie, H., Wang, X., *et al.* (2017) Preparation of LaMnO₃ for Catalytic Combustion of Vinyl Chloride. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**, 1406-1412. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62863-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62863-8)
- [65] Wang, J., Shi, Z. and Zhou, R. (2020) High Activity of CeO₂-TiO₂ Composites for Deep Oxidation of 1, 2-Dichloroethane. *Journal of Rare Earths*, **38**, 906-911. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.11.015>
- [66] Kim, J., Lee, J.E., Lee, H.W., *et al.* (2020) Catalytic Ozonation of Toluene Using Mn-M Bimetallic HZSM-5 (M: Fe, Cu, Ru, Ag) Catalysts at Room Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **397**, Article ID: 122577. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122577>
- [67] Kinnunen, N.M., Suvanto, M., Moreno, M.A., *et al.* (2009) Methane Oxidation on Alumina Supported Palladium Catalysts: Effect of Pd Precursor and Solvent. *Applied Catalysis A: General*, **370**, 78-87. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.018>
- [68] Danielis, M., Colussi, S., de Leitenburg, C. and Trovarelli, A. (2020) The Role of Palladium Salt Precursors in Pd-PdO/CeO₂ Catalysts Prepared by Dry Milling for Methane Oxidation. *Catalysis Communications*, **135**, Article ID: 105899. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105899>
- [69] He, C., Cheng, J., Zhang, X., *et al.* (2019) Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, **119**, 4471-4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [70] Kim, S.C., Nahm, S.W. and Park, Y.K. (2015) Property and Performance of Red Mud-Based Catalysts for the Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **300**, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.059>
- [71] Liu, X., Zeng, J., Shi, W., *et al.* (2017) Catalytic Oxidation of Benzene over Ruthenium-Cobalt Bimetallic Catalysts and Study of Its Mechanism. *Catalysis Science & Technology*, **7**, 213-221. <https://doi.org/10.1039/C6CY02141G>
- [72] Li, G., Zhang, C., Wang, Z., *et al.* (2018) Fabrication of Mesoporous Co₃O₄ Oxides by Acid Treatment and Their Catalytic Performances for Toluene Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **550**, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.003>
- [73] Wang, J., Liu, X., Zeng, J.L. and Zhu, T.Y. (2016) Catalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO₂ Supported Ruthenium Catalysts. *Catalysis Communications*, **76**, 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.015>
- [74] Yang, J., Huang, Y., Chen, Y.W., *et al.* (2020) Active Site-Directed Tandem Catalysis on CuO/VO-MnO₂ for Efficient and Stable Catalytic Ozonation of S-VOCs under Mild Condition. *Nano Today*, **35**, Article ID: 100944. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100944>