

稀土在挥发有机物催化净化技术领域的应用

任泉明¹, 樊洁¹, 付名利^{1,2,3}, 熊菊霞¹, 张明远¹, 叶代启^{1,2,3,*}

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

2. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006

3. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广州 510006

摘要 稀土因独特的化学性质,在挥发性有机物(VOCs)催化净化技术领域的基础研究和实际工程中应用十分广泛。综述了稀土材料在VOCs催化净化的研究机理和应用进展,并结合中国目前VOCs治理现状,探讨了其存在的问题及应对措施。

关键词 稀土;挥发性有机物;催化净化

稀土作为不可再生的重要战略资源,广泛应用于新能源、新材料等高新科技领域,在军事上稀土也是各种武器不可或缺的元素,有现代工业“维生素”之称。因此,稀土是产业升级、新兴产业及国防科技工业发展必不可少的关键元素。特别是随着世界科技革命和产业变革的不断深化,稀土在国民经济和社会发展中的战略地位和应用价值将进一步凸显。稀土具有未充满电子的4f轨道的特征,表现出独特的化学和助催化性能,在催化领域得到越来越广泛的应用^[1]。

挥发性有机物(VOCs)作为细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)形成的关键前体物之一,其有效控制对于

改善空气质量起着重要作用。近年来在政府的精准施策和科学管控下,中国人为源VOCs排放量在2018年出现首次下降,2019年持续下降至2342.41万t^[2]。但中国VOCs排放量仍居高位,其污染治理任重道远。与传统的热力焚烧治理技术相比,催化氧化技术因具有净化效率高、占地面积小、二次污染少等优点,经实践证明为VOCs末端治理的有效技术之一^[3]。由于独特的化学性质,稀土在VOCs催化氧化技术中发挥着极其重要的作用。本文主要综述稀土在VOCs催化净化的机理研究、应用进展、存在问题及应对措施4个方面。

收稿日期:2020-09-07;修回日期:2021-09-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51878292, 51878293, 52100121);广州市科技项目(202102021183);中国博士后基金项目(2020M682715)

作者简介:任泉明,博士研究生,研究方向为大气污染控制工程,电子信箱:quanmingren@scut.edu.cn;叶代启(通信作者),教授,研究方向为大气污染控制工程,电子信箱:cedqye@scut.edu.cn

引用格式:任泉明,樊洁,付名利,等. 稀土在挥发性有机物催化净化技术领域的应用[J]. 科技导报, 2022, 40(8): 62-69; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.08.006

1 稀土催化净化 VOCs 机理

深入理解 VOCs 催化净化机理,对设计和制备出高效稳定的稀土催化剂尤为重要。目前,探究 VOCs 催化净化机理的方式主要包括以下 3 个途径:(1) 反应动力学模型;(2) 在线原位表征;(3) 密度泛函理论(DFT)计算。

1.1 动力学模型探究稀土材料催化净化 VOCs 机理研究

通常,VOCs 催化氧化反应可以用 3 种动力学机理模型来阐述^[4]:(1) Eley-Rideal (E-R) 机理。认为催化反应发生于吸附的氧物种和气相 VOCs 分子之间(或气相氧和吸附的 VOCs 物种之间);(2) Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理。认为催化反应发生于吸附的氧和吸附的 VOCs 物种之间,根据气相氧和 VOCs 二者吸附位点是否相同,L-H 机理又可分为单活性位点和双活性位点;(3) Mars-van Krevelen (MVK) 机理。认为 VOCs 氧化反应可分为 2 步,第 1 步是 VOCs 被氧化时,催化剂表面的氧空位被还原;第 2 步是通过气相氧的消耗或氧原子从体相向表面的转移,可还原的反应位点能够再生。

由于 VOCs 种类繁多,且大部分结构相对复杂,因此用于描述稀土催化剂表面 VOCs 氧化动力学机理的有效性,取决于 VOCs 的种类及催化剂的物理化学性质。研究表明,与 E-R 机理相比,L-H 机理更常用于描述稀土催化剂表面 VOCs 氧化机理。例如,在 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烷氧化动力学研究结果显示,L-H 机理比 E-R 机理,能更好地描述反应路径,即丙烷氧化的速率控制步骤是吸附的丙烷物种和解离吸附的氧物种之间的表面反应^[5]。此外,L-H 机理模型的反应速率取决于催化剂表面活性位点的数量和污染物的浓度。例如,通过改变氯苯浓度($500 \times 10^{-6} \sim 2500 \times 10^{-6}$),发现以 Al/Fe 为载体的 CrCeO_x (Cr:Ce=5:1) 催化剂表面氯苯氧化反应遵循 L-H 机理。当氯苯浓度在 $500 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$ 范围升高时,氯苯转化率明显提高。然而,随着氯苯浓度的进一步增加,氯苯的氧化反应速率会降低甚至完全被抑制,这可能是因为气相氧吸附在催化剂表面活性位点的过程是反应速率控制步骤^[6]。

MVK 机理也常用于解释稀土催化剂表面 VOCs 反应动力学,这主要由于晶格氧对 VOCs 氧化具有重要作用。例如, $\text{Cu-Ce-Zr-ZSM-5/TiO}_2$ 表面催化氧化乙酸乙酯及甲苯反应均遵循 MVK 机理。这是由于 CeO_2 具有良好的储放氧能力,乙酸乙酯和甲苯等污染物被催化剂表面提供的晶格氧所氧化;与此同时,催化剂表面形成氧空位,金属中心(Cu 和 Ce 物种)被还原,随后催化剂表面氧空位被气相氧填补^[7]。类似地, Ce-Co/La-Co 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La-CeO}_2$ 催化剂表面甲苯氧化反应也遵循 MVK 机理^[8-9]。值得注意的是,不同的 VOCs 在同一催化剂表面遵循的反应机理模型可能不同,而同一种 VOCs 在稀土催化剂表面可能同时存在多种反应机理。例如, $\text{Pt}_1\text{-CeO}_2(100)$ 催化剂上甲醇氧化反应,在低温区主要遵循 L-H 机理,而在高温区主要遵循 MVK 机理^[10]。

1.2 在线原位表征探究稀土催化净化 VOCs 机理研究

常用的在线原位表征技术有原位漫反射傅立叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS),原位拉曼光谱(*in situ* Raman),气相色谱-质谱(GC-MS)和质子转移反应飞行时间质谱(PTR-TOF-MS)等。借助这些表征技术可以分析稀土催化剂表面活性氧物种及反应中间产物的迁移和转化,明确稀土元素在整个催化反应中所起的关键作用。

近期研究表明,掺杂的稀土元素可以显著提升催化反应的活性和选择性。例如,采用 *in situ* DRIFTS 结合反应动力学模型深入探究了具有核壳结构的 $\text{CeO}_2@$ LDHs 催化剂光催化降解甲醛机理,结果表明,引入的 CeO_2 可以明显促进催化剂的活性^[11];Ce 掺杂 LaCoO_3 钙钛矿可显著减少等离子体协同催化乙酸乙酯氧化反应过程中副产物 NO_2 和 N_2O 的生成,同时可提高 CO_2 的选择性^[12]。此外,稀土金属氧化物表面的氧空位可以作为催化净化 VOCs 的活性位点。例如,结合 *in situ* DRIFTS 和 *in situ* Raman 可以探究等离子体放电条件下不同形貌 CeO_2 催化氧化甲醇的反应机理,研究发现, CeO_2 纳米棒表面的氧空位是反应的活性位点,其反应机理示意如图 1^[13]所示。

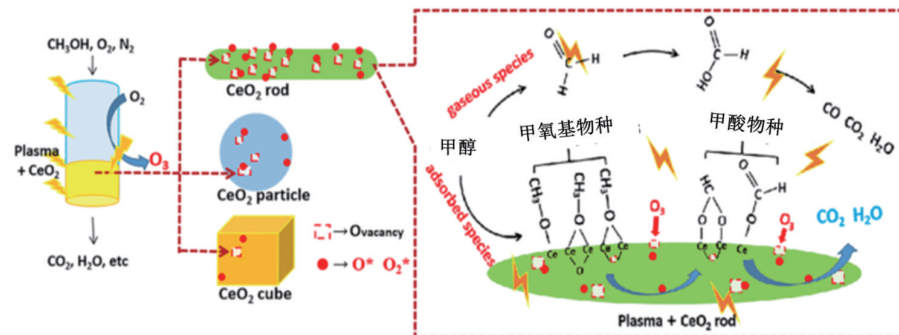


图1 CeO₂纳米棒表面等离子体催化降解甲醇反应机理示意

1.3 DFT计算探究稀土催化净化VOCs机理研究

通过DFT计算可确定VOCs在稀土催化剂的吸附位点、吸附能、活化势垒,以及稀土掺杂对催化剂的能带结构和态密度的影响。例如,为确定苯分子在Pd/CeO₂催化剂上的吸附位点以及CeO₂的孔结构对催化剂性能的影响,采用DFT计算建立了Pd₅₅颗粒负载无孔、小孔和大孔CeO₂载体催化剂这3种计算模型。结果表明,苯分子更倾向于吸附在Pd纳米颗粒上而不是CeO₂载体和Pd颗粒的界面上。苯分子在无孔、小孔和大孔Pd/CeO₂上的吸附能分别为1.71、1.84、1.54 eV,表明CeO₂的孔结构对苯分子在Pd/CeO₂上的吸附起着重要作用^[14]。除此之外,DFT计算还可以结合原位表征技术探究VOCs在催化剂表面的氧化路径。如利用DFT计算结合原位红外表征,可获得Pt₁-CeO₂(100)催化剂表面甲醇(CH₃OH)氧化的具体反应路径。如图2

所示,甲醇氧化路径主要包括:(1) 甲醇和氧气吸附在催化剂表面;(2) 两步C—H键断裂;(3) H₂O的脱附;(4) C—H键断裂;(5) H₂O和CO₂的脱附^[10]。由此可见,DFT计算在理解稀土催化剂对VOCs的净化机理方面发挥着重要的作用。

2 稀土在VOCs催化净化领域的应用进展

近年来,全球关于稀土催化治理VOCs领域的SCI发文量总体呈稳步增长趋势,如图3所示。这表明稀土催化材料在全球VOCs治理领域受到越来越多的关注与重视,具有广阔的市场应用前景。现阶段,主要应用的稀土催化材料包括稀土基分子筛、稀土基钙钛矿及铈锆固溶体等,且使用的主要是高丰度轻稀土元素,如La、Ce、Pr等。虽然稀土

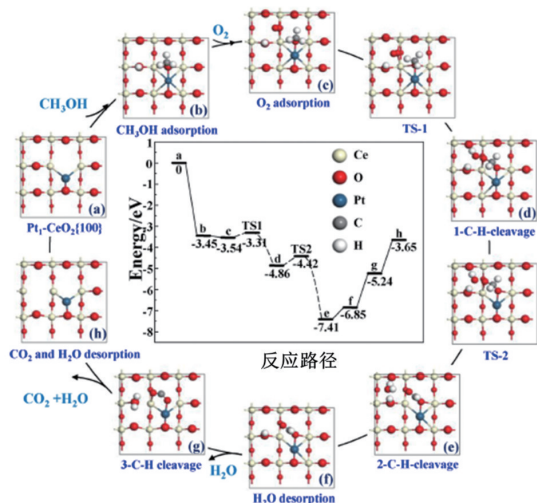


图2 甲醇在单原子Pt₁-CeO₂(100)催化剂上氧化的动力学机理示意

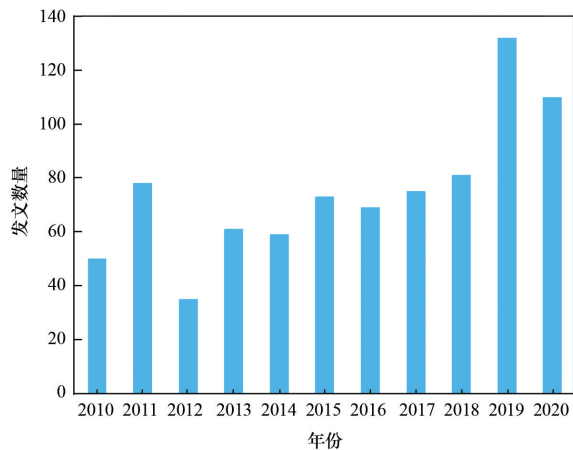


图3 2010—2020年全球关于稀土催化治理VOCs领域的SCI发文量(数据统计自Web of Science)

催化材料在 VOCs 净化方面展现出良好的应用前景,但由于催化材料核心技术竞争力不足,有待形成规模化市场。因此,要加强基础研究,进一步深入开展稀土催化 VOCs 净化理论研究,推进稀土催化核心材料在 VOCs 净化领域的快速发展。目前,稀土应用于催化净化的 VOCs 主要包括工业源 VOCs、移动源 VOCs、固定燃烧源 VOCs 及其他 VOCs(温室气体和 CVOCs)等 4 个方面。

2.1 稀土在工业源 VOCs 催化净化中的应用

工业源 VOCs 排放主要来源于 VOCs 生产、VOCs 的储存与运输、以 VOCs 为原料的工艺过程和含 VOCs 产品的使用 4 个方面^[15]。工业源 VOCs 的排放具有浓度分布宽、流量波动范围大、VOCs 种类多且排放环境复杂等特点。催化氧化技术作为常用的 VOCs 减排技术之一,其核心在于高效稳定催化剂的研发。常用的工业源 VOCs 净化稀土催化材料可以分为以下 4 类:(1) 单一组分稀土金属氧化物,如不同形貌(纳米棒、纳米片、纳米立方体、纳米八面体和纳米三维球等^[16-17])CeO₂; (2) 稀土复合氧化物/固溶体催化剂,如 Ce-ZrO_x、Ce-TiO_x、Ce-CoO_x、Ce-MnO_x 和 La-CoO_x 等^[18-20]; (3) 贵金属负载稀土氧化物催化剂,研究发现,稀土基催化剂中负载少量的贵金属,不仅可以提升催化剂的活性,还可以增强催化剂的稳定性^[21-22]; (4) 稀土钙钛矿具有特殊的 ABO₃ 结构和良好的高温稳定性。其中 A 位和 B 位阳离子一般分别被稀土金属和过渡金属占据^[12,23],通过调变钙钛矿 A 位稀土元素和 B 位过渡金属元素的种类,可以明显增加稀土钙钛矿催化剂的比表面积和低温氧化还原性^[24-26],从而提升其催化性能。

2.2 稀土在移动源 VOCs 催化净化中的应用

据《中国移动源环境管理年报(2020)》统计,中国机动车保有量持续增长,2019 年达到 3.48 亿辆,比 2018 年增长 6.4%,其中,新能源汽车保有量达到 381.0 万辆。2019 年,中国机动车 4 项污染物排放总量初步核算为 1603.8 万 t。其中,一氧化碳(CO) 771.6 万 t、碳氢化合物(HC) 189.2 万 t、氮氧化物(NO_x) 635.6 万 t、颗粒物(PM) 7.4 万 t。显然,移动源污染防治的紧迫性日益凸显。

三效催化剂(TWCs)是解决汽车尾气排放问题的关键,其被广泛用于汽车尾气净化领域。尽管 TWCs 具有催化活性高、使用寿命长等特点,但其价格昂贵,且载体 Al₂O₃ 热稳定性不佳,限制其大规模应用。少量稀土负载于载体 Al₂O₃ 可改变载体的性质、影响催化剂的催化性能、改善催化剂的储氧能力。例如,适量的 La 在 Pd/La/Al₂O₃ 催化剂中,不仅能够提升载体 Al₂O₃ 的稳定性同时能够稳定 Al₂O₃ 的比表面积,而且对催化剂的催化性能有明显的促进作用^[27];适量的 Ce 能够提升 Rh/CZL_x (CZL_x 代表 (Ce, Zr, La)O₂),其中 x 代表 Ce/Zr 物质的量之比)催化剂的动态储放氧能力,从而使 Rh/CZL_x 催化剂具有更好的催化活性和更宽的操作窗口^[28]。

据中国稀土行业协会的数据统计,中国稀土催化材料生产保持稳中有进态势。2019 年,中国稀土机动车尾气净化催化剂(自主品牌汽车催化剂)产量 1720 万 L,同比增长 5%,同时工艺技术不断突破,已开发出满足国 VI 排放标准的汽油车尾气净化催化剂集成技术。

2.3 稀土在固定燃烧源 VOCs 催化净化中的应用

固定源燃烧源 VOCs 的排放主要来源于化石燃料及生物质燃烧,如煤和秸秆的燃烧。中国作为最大的煤炭消费国,2017 年燃煤发电占电力供应的 71.8%,在过去的 10 年里,不仅煤炭产量增加了 1.5 倍,煤炭进口也在快速增长,这使得燃煤火力发电厂成为重要的 VOCs 固定排放源。燃煤烟气组分复杂,主要包括氮氧化物、二氧化硫、汞、烟尘和有机物。其中有机物以半挥发性有机物(SVOC)和 VOCs 为主,其具有排放浓度低(平均浓度范围为 0~5 mg/m³),组分复杂,总量大且毒性高的特点^[29],对生态环境构成重大威胁。到目前为止,大量研究都聚焦于燃煤发电过程中 VOCs 的排放行为,但较少关注燃煤发电过程中 VOCs 的去除,尤其是 VOCs 和 NO_x 的同时去除。这主要是因为烟气脱硝和 VOCs 氧化所需的反应气氛不同,使用传统商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 类型的 SCR 催化剂较难实现这 2 种污染物的同时去除。然而,近期研究表明,通过向 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中添加 Ce 和 Mo 可以较好地实现 NO_x、苯及甲苯的同时去除,其去除效率如

图4^[30]所示。这一研究结果表明,稀土在VOCs净化领域又多了一个重要应用,即燃煤烟气中VOCs和NO_x同时净化。但迄今为止,相关的研究仍有很大

提升空间,这使得未来稀土在燃煤烟气VOCs的催化净化中展现出巨大的应用潜力。

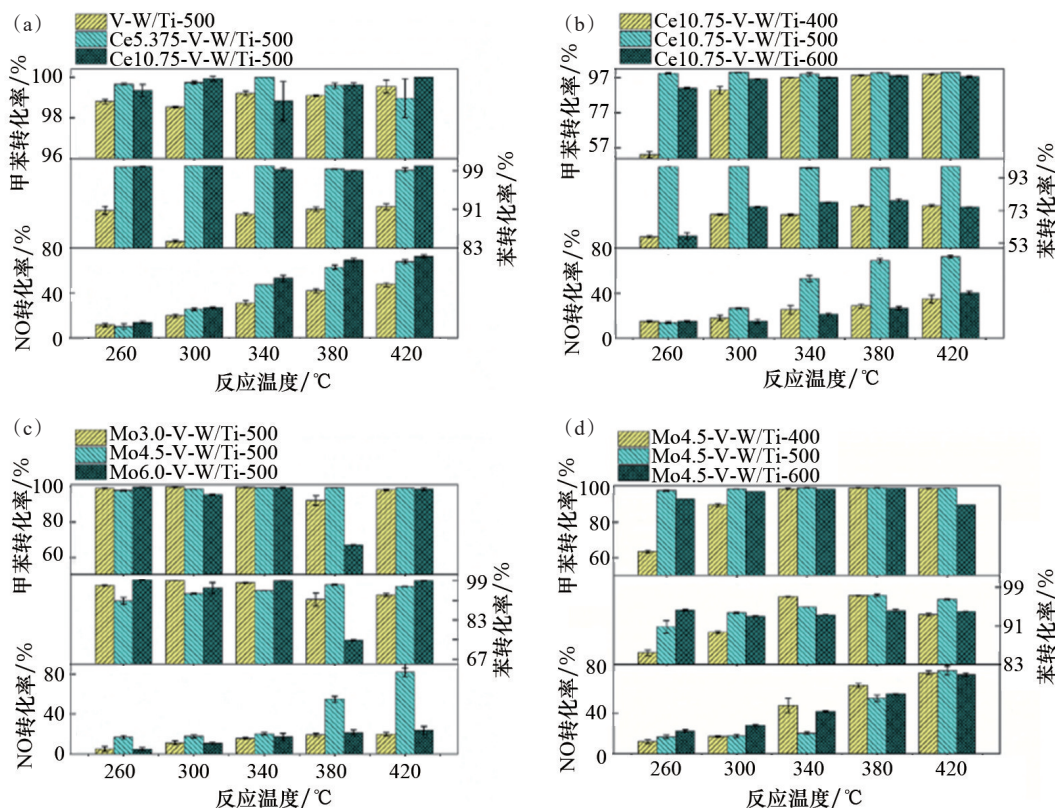


图4 不同Ce和Mo添加量的V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂同时去除NO_x和VOCs活性对比

2.4 稀土在其他VOCs催化净化中的应用

除了人们熟知的CO₂、O₃和含氟化合物是温室气体外,CH₄和含氯挥发性有机污染物(CVOCs)也是一类普遍存在于大气中的温室气体,对大气环境和人类健康产生严重危害。因此,开发和研究CH₄和CVOCs净化的新材料具有相当的紧迫性和重要意义。

虽然贵金属催化剂对CH₄和CVOCs具有较好的催化活性,但其成本较高,且产生的氯离子(Cl⁻)易导致催化剂中毒失活。研究发现,复合氧化物催化剂中引入稀土元素,其CH₄催化活性得到了显著提高。例如,在MnCo₂O₄微球表面负载CeO₂、CeO₂与MnCo₂O₄之间的强相互作用使二者界面处产生大量的氧空位。这些氧空位可作为甲烷反应的活性位点,能显著提升催化剂的活性和稳定性^[31]。在

金属氧化物Ce/La/Y-M(M=ZrO₂、MnO₂、Co₃O₄、NiO、SnO₂和CuO等)中引入稀土元素,可有效增强催化剂的活性和热稳定性^[32]。此外,适量稀土掺杂可提升催化剂的抗中毒性能。例如,通过Zr元素掺杂CeO₂制备的Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂和Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂复合催化剂应用于催化氧化1,2-二氯乙烷。结果表明,引入Zr尽管降低了催化剂的比表面积、低温酸性位点和还原能力,但促进了新活性位点(Cl⁻吸附在Ce⁴⁺和Zr⁴⁺上)的形成,同时还提高了催化剂的选择性和稳定性^[33]。

3 存在问题

近年来,中国不断加强VOCs污染防治工作。针对重点行业、重点区域VOCs的防治工作,出台

了相关的排放标准,在加强 VOCs 监测、监控、报告、统计等基础能力建设领域,取得了一定进展。但 VOCs 的治理工作依然薄弱,尤其针对稀土在 VOCs 催化净化领域,其存在的问题主要表现为如下 3 个方面^[34]。

1) 核心稀土催化材料竞争力有待进一步提高。尽管中国在 VOCs 催化氧化的基础研究领域已与国际并跑,但由于 VOCs 催化氧化的工业化起步较晚,相关的技术成果转化有待进一步加强。根据中国稀土行业协会近 2 年的统计数据,国产稀土催化材料生产保持稳中有进态势,但市场应用的核心材料大多仍依赖进口。国产稀土催化剂仍面临催化活性和稳定性均有待进一步提升的问题,因此一定程度上限制了其广泛应用。

2) 稀土催化材料治理 VOCs 上下游产业有待进一步协同发展。与国外相比,国内的核心稀土催化材料、工艺设计水平和装备制造水准仍有较大差距,不同治理企业的净化设备规格差别很大,究其原因在于催化材料评价体系、工艺技术水平与装备制造水准等方面没有统一的规范和标准。当前,国内装备的发展速度远不能满足日益增长的行业需求,体现为 VOCs 治理的高精尖技术相对缺乏、装备及配套材料落后、处理效率也因行业或工序差异而参差不齐。

3) 稀土产业链条监管有待进一步加强。稀土产业结构性矛盾仍然尖锐,稀土走私等违法违规行为屡禁不止,导致稀土市场供过于求,产品价格低迷,尚未体现其稀缺资源应有的价值。稀土行业规则需进一步规范,稀土产业结构矛盾依然突出,稀土产能把控不严,稀土监管体系需进一步完善,监管责任尚未完全落到实处。

4 应对措施

1) 加强对稀土催化基础科学问题的研究,提升原始创新的能力。深化稀土材料在 VOCs 催化氧化领域的专利分析与战略研究、知识产权保护机制研究,构建产业化导向的稀土材料在 VOCs 催化氧化技术的核心专利和专利池。开展产学研基础,

储备一定超前性的先进技术,利用科研创新成果上的优势攻破材料工业化转化难关,引领国内 VOCs 污染治理的技术和装备发展。

2) 利用科研创新成果优势实现工业应用成果转化,加强企业和科研院所交流。建议稀土材料供应商、环保企业、科研院所深入合作,研究稀土材料与 VOCs 匹配关系及改性工艺条件,形成稀土材料选型核心技术,并制定统一的工艺技术和催化材料评价体系标准,打造行业领先的工程试验示范基地以及相关试验示范平台,并将技术推广至全国,打破国外 VOCs 治理技术垄断,实现催化材料治理 VOCs 上下游产业高度协同发展。

3) 形成合理开发、有序生产、高效利用、科技创新、协同发展的稀土行业新格局,行业整体迈入以中高端应用、高附加值为新的新阶段,充分发挥稀土应用功能的战略地位。行业主要发展模式:(1) 建成若干个具有自主知识产权、国际先进水平的创新中心;(2) 建立稀土产品追溯系统,覆盖生产、流通、出口等各环节,加强市场监管;(3) 对标稳定石油市场价格的方式来稳定稀土市场价格,保障国家战略资源安全;(4) 改善稀土产业结构,使其均衡发展;(5) 开发配套的稀土元素回收工艺技术,加强稀土回收工作,并将回收的稀土也纳入监管体系。

5 结论

1) 稀土催化材料在 VOCs 催化净化领域已取得一定的研究成果,可为后续相关技术的开发提供理论依据,后期将继续大力发展。

2) 需加强基础研究和成果转化,提升稀土 VOCs 催化净化材料在中国乃至国际的竞争力,以进一步提升轻稀土在国内外 VOCs 催化净化领域的市场份额,充分发挥轻稀土的应用价值。

3) 推进稀土在 VOCs 催化净化上下游产业的协同发展,有助于更为合理的产业布局,在提升生产效率的基础上,促进稀土产品和技术的研究,促进产业逐步向高端发展。

参考文献 (References)

- [1] Zhan W C, Guo Y, Gong X Q, et al. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1238–1250.
- [2] 叶代启, 刘锐源, 田俊泰. 我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究[J]. *环境保护*, 2020, 48(15): 23–26.
- [3] Liu L Z, Li J X, Zhang H B, et al. In situ fabrication of highly active γ -MnO₂/SmMnO₃ catalyst for deep catalytic oxidation of gaseous benzene, ethylbenzene, toluene, and o-xylene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 178–186.
- [4] Huang H B, Xu Y, Feng Q Y, et al. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2649–2669.
- [5] Heynderickx M P, Thybaut J W, Poelman H, et al. Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO–CeO₂/ γ -Al₂O₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1/2): 26–38.
- [6] Qiu Y N, Ye N, Situ D N, et al. Study of catalytic combustion of chlorobenzene and temperature programmed reactions over CrCeO₄/AlFe pillared clay catalysts[J]. *Materials*, 2019, 12(5): 728.
- [7] Dou B J, Li S M, Liu D L, et al. Catalytic oxidation of ethyl acetate and toluene over Cu–Ce–Zr supported ZSM-5/TiO₂ catalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 53852–53859.
- [8] Carabineiro S A C, Chen X, Konsolakis M, et al. Catalytic oxidation of toluene on Ce–Co and La–Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods[J]. *Catalysis Today*, 2015, 244: 161–171.
- [9] Gómez D M, Galvita V V, Gatica J M, et al. TAP study of toluene total oxidation over a Co₃O₄/La–CeO₂ catalyst with an application as a washcoat of cordierite honeycomb monoliths[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(23): 11447–11455.
- [10] Jiang Z Y, Jing M Z, Feng X B, et al. Stabilizing platinum atoms on CeO₂ oxygen vacancies by metal–support interaction induced interface distortion: Mechanism and application[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119304.
- [11] Xia S J, Zhang G H, Meng Y, et al. Kinetic and mechanistic analysis for the photodegradation of gaseous formaldehyde by core–shell CeO₂@LDHs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119266.
- [12] Zhu X B, Zhang S, Yang Y, et al. Enhanced performance for plasma–catalytic oxidation of ethyl acetate over La_{1-x}Ce_xCoO_{3+ δ} catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 97–105.
- [13] Wang X Q, Wu J L, Wang J L, et al. Methanol plasma–catalytic oxidation over CeO₂ catalysts: Effect of ceria morphology and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 233–244.
- [14] Guo Y L, Gao Y J, Li X, et al. Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D–ordered mesoporous CeO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 41–52.
- [15] Qiu K Q, Yang L X, Lin J M, 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.
- [16] Trovarelli A, Llorca J. Ceria catalysts at nanoscale: How do crystal shapes shape catalysis? [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4716–4735.
- [17] Feng Z T, Ren Q M, Peng R S, et al. Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion[J]. *Catalysis Today*, 2019, 332: 177–182.
- [18] Akram S, Wang Z, Chen L, et al. Low–temperature efficient degradation of ethyl acetate catalyzed by lattice–doped CeO₂–CoO_x nanocomposites[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 73: 123–127.
- [19] Li H J, Qi G, Zhang X, et al. Low–temperature oxidation of ethanol over a Mn_{0.6}Ce_{0.4}O₂ mixed oxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(1/2): 54–61.
- [20] Huang Y C, Li H B, Balogun M S, et al. Three–dimensional TiO₂/CeO₂ nanowire composite for efficient formaldehyde oxidation at low temperature[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(10): 7729–7733.
- [21] Peng R S, Sun X B, Li S J, et al. Shape effect of Pt/CeO₂ catalysts on the catalytic oxidation of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1234–1246.
- [22] Peng R S, Li S J, Sun X B, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 462–470.
- [23] Alifanti M, Florea M, Pärulescu V. Ceria–based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1/2/3/4): 400–405.
- [24] Zhang C H, Wang C, Gil S, et al. Catalytic oxidation of 1,2–dichloropropane over supported LaMnO oxides cata-

- lysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 552–560.
- [25] Álvarez-Galvín M C, de la Peña O'Shea V A, Arzamendi G, et al. Methyl ethyl ketone combustion over La-transition metal (Cr, Co, Ni, Mn) perovskites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(3/4): 445–453.
- [26] Li J J, Yu E Q, Cai S C, et al. Noble metal free, CeO₂/LaMnO₃ hybrid achieving efficient photo-thermal catalytic decomposition of volatile organic compounds under IR light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240: 141–152.
- [27] Jing Y, Cai Z X, Liu C, et al. Promotional effect of La in the three-way catalysis of La-loaded Al₂O₃-supported Pd catalysts (Pd/La/Al₂O₃) [J]. ACS Catalysis, 2019, 10 (2): 1010–1023.
- [28] Wang T, Zhou R X. Oxygen mobility and microstructure properties–redox performance relationship of Rh/(Ce, Zr, La) O₂ catalysts[J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113782.
- [29] Liu J, Wang T, Cheng J, et al. Distribution of organic compounds in coal-fired power plant emissions[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 5430–5437.
- [30] Chen L, Liao Y F, Xin S R, et al. Simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) by Ce/Mo doping-modified selective catalytic reduction (SCR) catalysts in denitrification zone of coal-fired flue gas[J]. Fuel, 2020, 262: 116485.
- [31] Lu C Q, Deng R R, Xu R D, et al. Design of hybrid oxygen carriers with CeO₂ particles on MnCo₂O₄ microspheres for chemical looping combustion[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126554.
- [32] Zhang X Y, House S D, Tang Y, et al. Complete oxidation of methane on NiO nanoclusters supported on CeO₂ nanorods through synergistic effect[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5): 6467–6477.
- [33] de Rivas B, López-Fonseca R, González-Velasco J R, et al. On the mechanism of the catalytic destruction of 1, 2-dichloroethane over Ce/Zr mixed oxide catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 278 (1/2): 181–188.
- [34] 许子颺, 莫胜鹏, 付名利, 等. 稀土材料在挥发性有机废气降解中的应用及发展趋势[J]. 环境工程, 2020, 38 (1): 1–12.

Application of rare earth in catalytic purification technology for volatile organic compounds

REN Quanming¹, FAN Jie¹, FU Mingli^{1,2,3}, XIONG Juxia¹, ZHANG Mingyuan¹, YE Daiqi^{1,2,3,*}

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China

3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Technology and Equipment, Guangzhou 510006, China

Abstract The rare earth is widely used in the field of the catalytic purification of the volatile organic compounds (VOCs) due to its unique chemical properties. This paper reviews the research progress of the reaction mechanism and the application of the rare earth materials in the catalytic purification of volatile organic compounds. According to the actual situation of the VOCs treatment in China, the existing issues are discussed and the counter measures are put forward, for predicting the development of the rare earth materials in the VOCs catalytic purification field.

Keywords rare earth; volatile organic compounds; catalytic purification ●



(责任编辑 刘志远)