

# 热催化剂去除挥发性有机污染物的研究进展

孙 心<sup>1</sup>, 程宏俊<sup>2\*</sup>, 王威龙<sup>1</sup>, 景旭翎<sup>1</sup>, 王晓东<sup>1</sup>, 张岩乐<sup>1</sup>, 王 铎<sup>1</sup>

(1. 山西江阳兴安民爆器材有限公司, 山西 太原 030000;

2. 陕西师范大学化学化工学院, 陕西 西安 710119)

**摘要:**从贵金属催化剂、非贵金属催化剂、非金属催化剂及金属有机框架(MOFs)催化剂 4 大类出发, 综述了不同催化剂去除 VOCs 的研究, 涵盖各类催化剂的结构特性、催化机理及应用潜力, 为开发低温高效、廉价稳定的 VOCs 催化剂提供参考。

**关键词:**挥发性有机物(VOCs); 热催化; 金属催化剂; 非金属催化剂; 金属有机框架(MOFs)

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0060-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.012

## Research progress on the catalytic thermal degradation of volatile organic pollutants

SUN Xin<sup>1</sup>, CHENG Hong-jun<sup>2\*</sup>, WANG Wei-long<sup>1</sup>, JING Xu-ling<sup>1</sup>, WANG Xiao-dong<sup>1</sup>,  
ZHANG Yan-le<sup>1</sup>, WANG Duo<sup>1</sup>

(1. Shanxi Jiangyang Xing'an Explosives Equipment Co., Ltd., Taiyuan 030000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

**Abstract:** This paper reviews research on the removal of volatile organic compounds (VOCs) based on four types of catalysts: noble metal catalysts, non-noble metal catalysts, non-metal catalysts, and metal-organic framework (MOF) catalysts, covering the structural characteristics, catalytic mechanisms, and application potential of each type of catalyst, providing a reference for developing low-temperature, efficient, cost-effective, and stable catalysts for VOCs.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); thermal catalysis; metal catalysts; non-metallic catalysts; metal-organic frameworks (MOFs)

挥发性有机化合物(VOCs)包含烷烃、烯烃等多类物质<sup>[1]</sup>, 不仅危害人体健康, 还会与 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 反应生成二次气溶胶、光化学烟雾, 严重影响空气质量, 其高效降解技术已成为全球环境领域研究热点。

VOCs 末端处理技术分为回收与消除 2 类。回收技术中, 吸附法操作简单、成本低, 但处理高浓度气体效果受材料特性限制, 且存在吸附剂再生问题; 膜分离技术溶剂可循环, 但成本高、通量低、稳定性差。消除技术包括等离子体降解、生物氧化等, 其中直接焚烧法设备简单但热效率低、易产生二次污染, 生物氧化法运行成本低却降解不完全, 光催化技术无二次污染但实际应用受光响应等因素制约。热催化氧化技术可在 200~500℃ 下将 VOCs 完全氧化, 较传统焚烧法(800~1 200℃)能耗显著降低, 且选择性高、副产物少, 是目前最有效的 VOCs 降解技术之一。该技术核心为催化剂, 反应主要遵循 MvK、E-R、L-H 3 种机理<sup>[2]</sup>, 分别依赖晶格氧/吸附氧氧化、吸附态与非吸附态反应物反应、双活性态反应物反应。

本文将热催化剂分为金属、非金属及 MOFs

类, 从高效低耗稳定降解 VOCs 角度, 总结近年各类催化剂研究进展, 重点探讨结构调控、性能优化及催化机理, 为该技术 VOCs 及多污染物控制中的应用提供参考。

## 1 金属催化剂

### 1.1 贵金属催化剂

贵金属基催化剂由贵金属(Pt、Au、Ag 等)负载于载体表面构成, 具有催化活性高、稳定性好等优点, 但由于贵金属资源稀缺、成本较高, 限制了大规模工业化应用。通过载体改性、金属掺杂等策略, 可在降低贵金属用量的同时, 进一步提升催化性能。

#### 1.1.1 Pt 基催化剂

当 Pt 作为负载型催化剂时, 活性的影响因素较多, 如载体的性质、Pt 的负载量和 Pt 的颗粒尺寸等。不同载体对 Pt 在催化剂表面的分散程度有影响。一般而言, Pt 的分散性越好, 催化活性越大。Pt 基催化剂载体一般为 TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

研究表明, VOCs 在不同负载 Pt 催化剂上的降解途径基本相似[图 1(a)~(c)]<sup>[3-5]</sup>。VOCs 的降

收稿日期: 2026-03-03; 修回日期: 2026-06-12

作者简介: 孙心(1997-), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为环境功能材料方面的研究, 1399177668@qq.com; 程宏俊(1997-), 男, 博士生, 研究方向为低温二氧化碳甲烷化, 通讯联系人, chj244533@163.com。

解是通过载体表面的羟基与吸附在 Pt 上的氧的协同作用来实现的,如甲醛的消除。因此,制备合适的载体,提高贵金属颗粒的分散性,对催化剂的活性有很大的帮助。Zhu 等<sup>[6]</sup>通过探索不同卤素元素对 Pt-TiO<sub>2</sub> 降解甲醛的影响,提出了贵金属催化剂卤素中毒的可能机理。机理表明,卤素占据贵金属催化剂表面的活性位点,阻碍了反应的进行,机理如图 1(d)所示<sup>[6]</sup>。

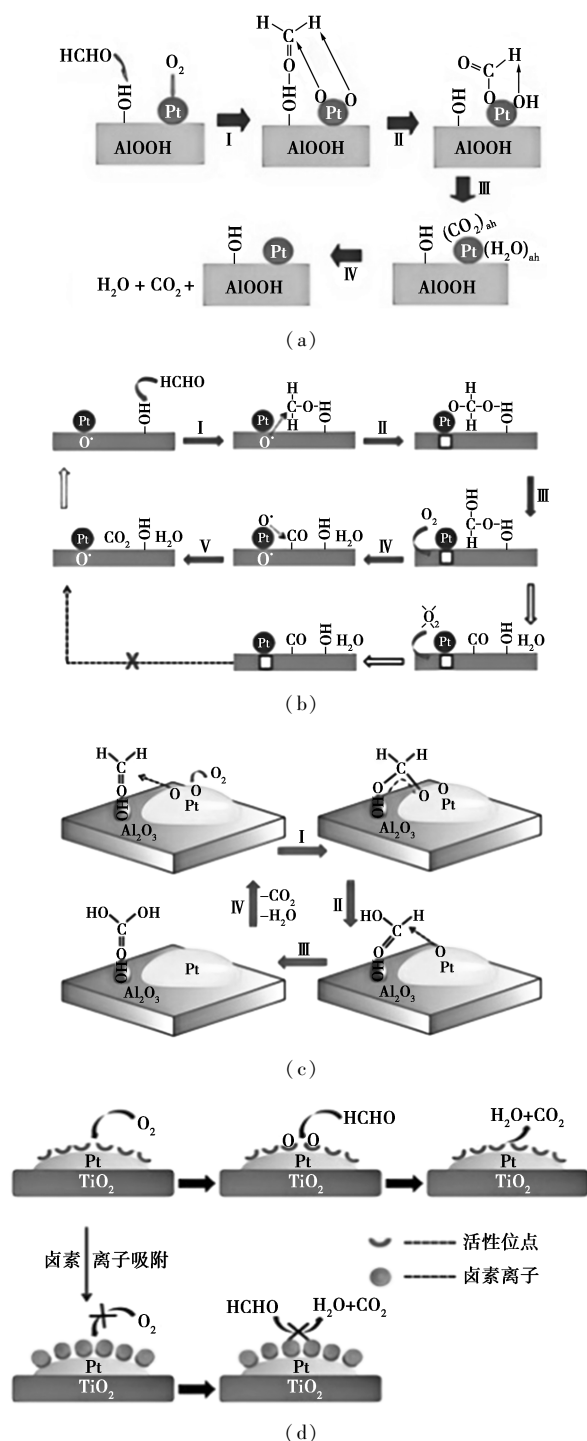


图 1 不同 Pt 基催化剂降解甲醛的可能途径

同时向催化剂中掺杂碱金属也可提升催化性能,Cui 等<sup>[7]</sup>采用磁搅拌浸渍法制备了一种负载在 Na 掺杂 TiO<sub>2</sub> (Na-Pt/TiO<sub>2</sub>) 上的单原子 Pt 催化剂,并可以在接近环境温度的条件下高效降解异丙醇和臭氧生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。结果表明,带·OH 自由基是异丙醇在室温下氧化的主要活性物质。钠离子掺杂使原子分散的 Pt 周围形成·OH,异丙醇转化率为 100%,CO<sub>2</sub> 选择性为 91.34%,稳定性为 9 h,显著提高了催化性能。

### 1.1.2 Au 基催化剂

Au 基催化剂具有耐腐蚀性强、不易因积碳失活等特点,纳米级 Au 颗粒展现出优异的氧化活性,但存在氧转化率低、热稳定性不足等问题。通过构建核壳结构、双金属掺杂等策略,可显著优化其催化性能。Chen 等<sup>[8]</sup>采用软模板法制备 Au/SiO<sub>2</sub> 核壳催化剂,薄 SiO<sub>2</sub> 壳层缩短甲醛与 Au 活性位点的传质距离,提升催化氧化效率。Trung 等<sup>[9]</sup>通过化学还原法成功合成一种新型的含纳米金属颗粒 (Au、Pd、Au-Pd)、CeO<sub>2</sub> 和颗粒碳的吸附剂/催化剂,在 175℃、GHSV=30 600 h<sup>-1</sup>、相对湿度 60% 的条件下,甲苯去除率最高可达 96.5%,且 10 h 内稳定性良好。

在常温下制备不产生二次污染的氧化脱除 HCHO 的催化剂是非常理想的,但也是具有挑战性的。Li 等<sup>[10]</sup>通过原位沉积均匀的 Au 纳米颗粒在预先成型的 Co-LDH 纳米片上制备了 Au 装饰钴 (Co) 掺杂 Mg/Al 层状双氢氧化物 (x% Au/Co-LDH)。x% Au/Co-LDH 催化剂的最佳负载量质量分数 2% (2% Au/Co-LDH),其室内 HCHO 完全氧化成 CO<sub>2</sub> 的活性优于未掺杂 Co 的 2% Au/LDH 二元样品和其他对照样品。研究表明,Co 掺杂、修饰的 Au NPs 和丰富的羟基的协同作用是在室温下氧化去除超过 2% Au/Co-LDH 的有效原因,特别是 Co 掺杂有利于 Au 在具有强电子相互作用的 Co-LDHs 上沉积,有利于氧在室温下的吸附和活化。

### 1.1.3 Ag 基催化剂

Ag 基催化剂因相对低廉的成本,用 Ag 代替 Pt 和 Au 对降低成本有很大的帮助。同时,负载 Ag 催化剂因在低温氧化过程中的优异活性也引起了人们的广泛关注。

Ag 的掺杂可以有效提高催化剂的催化活性。Ma 等<sup>[11]</sup>对比了一锅溶剂热法制备的 Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂与浸渍法制备的 2% Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 催化剂。表征结果表明,苯氧化的催化活性为 2% Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>1% Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>2% Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。说明一锅

溶剂热法制备的 2% Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂具有更多的表面活性位点,对苯具有良好的催化活性。

同时,载体晶型对 Ag 基催化剂活性也有显著影响。Chen 等<sup>[12]</sup>将 Ag 负载于不同晶型 TiO<sub>2</sub> 上,发现 Ag/锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 催化剂的甲醛氧化活性优于金红石型,结果表明,TiO<sub>2</sub> 载体的晶体结构对 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂 HCHO 氧化活性有很大影响,Xiao 等<sup>[13]</sup>通过序贯沉积法制备 MnO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub> 夹层中空催化剂(图 2),Ag 团簇夹于 CeO<sub>2</sub> 内壳与 MnO<sub>2</sub> 外壳之间,形成 Mn-Ag-Ce 多界面,促进氧的活化与迁移,对甲苯的  $T_{50}$  和  $T_{90}$  值分别为 186、191℃,60 h 稳定性测试中表现出优异的耐水性。

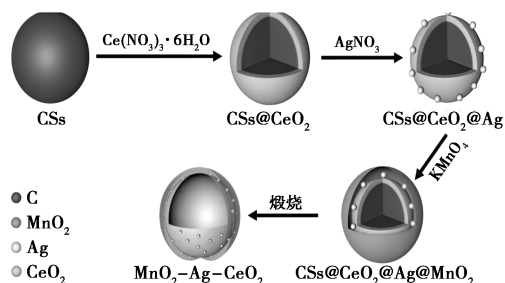


图 2 顺序沉积法合成 MnO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub> 空心球的实例

## 1.2 非贵金属催化剂

近年来,Pt、Au、Ag 等负载型贵金属催化剂在 VOCs 热催化氧化领域的研究已较为广泛,但贵金属价格高昂推高了应用成本,非贵金属催化剂因此成为研究热点。非贵金属催化剂主要包括过渡金属氧化物、稀土金属氧化物及复合金属氧化物催化剂等。

### 1.2.1 过渡金属氧化物催化剂

常见的过渡金属氧化物催化剂有 MnO<sub>x</sub>、CuO<sub>x</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等,具有电子移动性好、氧化性强、催化活性优异等优点,但是,单金属氧化物易发生相变,热稳定性较贵金属差,不同价态催化剂的活性差异很大,因此可以通过酸活化、调制多孔结构的方式来有效提高催化剂的催化氧化性能。

Wu 等<sup>[14]</sup>采用酸活化法制备的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂,如图 3 所示,其 Mn—O 键减弱,比表面积增加,表面晶格氧活性增加,提高了对甲苯氧化的催化性能。1 mol/L 盐酸处理 3 h 的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂,在 GHSV 为 72 000 mL/(g·h)、280℃ 下可以完全将甲苯转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,并能保持良好的催化稳定性 50 h 以上。结果表明,酸活化法在提高纳米催化剂的催化氧化活性以消除 VOCs 方面具有很大

的潜力。

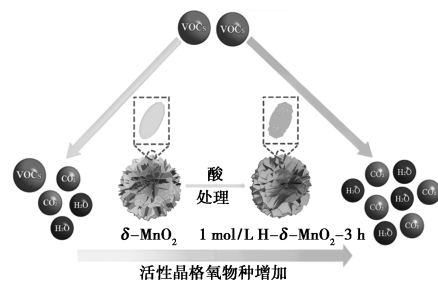


图 3 酸活化法  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其对 VOCs 的氧化

Wu 等<sup>[15]</sup>设计了一种简单的溶剂-热还原策略,制备了一种用于丙烷催化氧化的富氧多孔 MnO<sub>2</sub> 纳米片催化剂(MnO<sub>2</sub>-PS),MnO<sub>2</sub>-PS 催化剂中丰富的空位可以显著提高氧化还原能力和氧活化能力,从而提供更多的活性氧,增强氧的流动性和反应活性,从而加速 C—H 键的裂解和中间体的分解,有效提高了反应物分子的吸附和活化。

### 1.2.2 稀土金属氧化物催化剂

稀土金属氧化物具有丰富的 d 轨道空穴和可变价态,在去除 VOCs 中表现出良好的催化性能。其中 CeO<sub>2</sub> 因优异的氧化还原性能、储氧释氧能力及 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 转换能力,成为 VOCs 氧化的热门载体。Yan 等<sup>[16]</sup>通过静电纺丝技术制备了 CeO<sub>2</sub>-NT、CeO<sub>2</sub>-NB 和 CeO<sub>2</sub>-WT 3 种不同形貌的 CeO<sub>2</sub> 催化剂,制备过程示意图如图 4 所示<sup>[17]</sup>,其中 CeO<sub>2</sub>-NB 催化剂表现出比其他 2 种催化剂更出色的催化性能,这归因于其较高的比表面积和由多孔结构引起的大量氧空位。

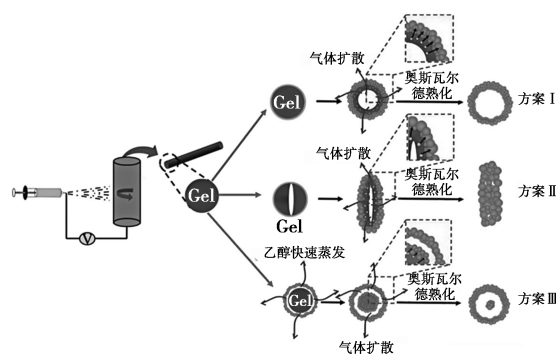


图 4 CeO<sub>2</sub>-NT、CeO<sub>2</sub>-NB 和 CeO<sub>2</sub>-WT 形貌形成过程示意图

此外,CeO<sub>2</sub> 的体积和表面氧空位对催化氧化 VOCs 也有极大的作用。Su 等<sup>[17]</sup>合成了一系列具有不同表面-体积氧空缺比的 CeO<sub>2</sub> 探针模型。这种催化剂通过激活气态 O<sub>2</sub> 形成吸附氧种来提高晶

格氧种的迁移率和活性。Yang 等<sup>[18]</sup>采用共沉淀法制备了氟(F)改性氧化铈( $F_x$ -Ce)型催化剂,表征发现  $F_3$ -Ce 表面比裸  $CeO_2$  表面有更多的化学吸附氧、氧空位和  $Ce^{3+}$  离子,结果表明,  $F_3$ -Ce 具有更高的氧空位浓度、更多的活性氧和更大的甲苯吸附容量。

### 1.2.3 非贵金属复合金属氧化物催化剂

复合金属氧化物可以通过组分间协同作用,整合单一氧化物的优势来提升催化性能,其中部分催化剂还可用于多污染物的同步控制。Wang 等<sup>[19]</sup>采用两步水热法制备了  $MnO_x$ - $CeO_2$  催化剂,研究表明  $Ce^{3+}$  生成大量的化学吸附氧,是其对 HCHO 有优异氧化活性的主要原因。Shen 等<sup>[20]</sup>采用掺杂 Cu 的  $SmMn_2O_5$  莫来石催化剂在 206℃ 时对甲苯的转化率为 90%,即使在有水存在的情况下也表现出良好的稳定性。研究表明,Cu 掺杂形成了  $Cu^{2+}$ -O- $Mn^{4+}$  活性复合位点,经酸蚀去除表面 Sm 物种后,这些活性复合位点暴露得更多。

同时,非贵金属复合金属氧化物催化剂也逐渐应用于多污染物控制反应。Yin 等<sup>[21]</sup>通过将  $FeVO_4$  和  $Fe_2O_3$  半导体材料集成在一种双功能催化剂上,对  $NO_x$  和氯苯的双功能去除率大于 95%,超过了最先进的  $V_2O_5$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub> 催化剂。结果表明, $Fe_2O_3$  中的 Fe 电荷通过界面氧原子转移到  $FeVO_4$  中的 Fe 离子上,从而形成的间隙态降低了  $FeVO_4$  的功函数,提高了氧化还原能力,增强了双功能催化活性。

## 2 非金属催化剂

### 2.1 沸石基催化剂

一般来说,沸石按孔径大小可分为大孔(>50 nm)、中孔(2~50 nm)和微孔(<2 nm)沸石。这直接决定了特定类型沸石的吸附和催化性能。而 VOCs 分子的动力学直径通常小于 1 nm,只有当孔隙尺寸大于 VOCs 的分子动力学尺寸时,VOCs 才会进入沸石的孔道,受到孔壁叠加或毛细管凝聚作用。Yang 等<sup>[22]</sup>采用水热法合成了一种沸石约束的 Pt Mn 双金属催化剂(PtMn0.2@ZSM5),在体积分数 5% 水的存在下对丙酮氧化反应具有良好的催化活性。这是由于 PtMn0.2@ZSM5 纳米颗粒尺寸小,酸位点丰富, $Pt^0$  活性含量高,活性氧含量充足。同时,PtMn0.2@ZSM5 催化剂对甲苯、乙酸乙酯、丙烷、二氯甲烷等多种 VOCs 的氧化也有明显效果,在去除 VOCs 方面具有广阔的工业前景。

双功能设计也可显著提升沸石基催化剂活性。

Li 等<sup>[23]</sup>设计了一种串联双功能的沸石-Ag 催化剂,在 70℃ 时,甲醛转化率提高了 50 倍(100%与 2%)。这是通过设计一种由酸性 ZSM-5 沸石和银组分组成的双功能催化剂实现的,该催化剂提供了 2 种功能互补的活性位点。分离出的酸性 ZSM-5 激活甲醛生成甲酸甲酯的气态中间体,甲酸甲酯更容易被后续的银组分氧化,并进一步氧化为  $CO_2$ 。这些发现为 HCHO 氧化技术的发展开辟了新的途径,也可能为其他 VOCs 的更温和氧化提供指导。

### 2.2 其他非金属催化剂

常用的非金属催化剂主要有  $SiO_2$ 、 $Co_3O_4$  和活性炭(AC)等。通常,非晶态二氧化硅纳米材料大致可分为 4 种类型,分别为零维(0D)纳米颗粒和原子团簇、一维(1D)纳米纤维和纳米管、二维(2D)纳米膜和三维(3D)纳米块<sup>[24]</sup>。

Dong 等<sup>[25]</sup>通过典型的水热策略,将芯壳 C@ $SiO_2$  纳米纤维在空气中热处理得到有序介孔  $SiO_2$  纳米管表面,适宜地生长出层次化的层叠硅酸镍超薄纳米片。在此基础上,得到了一个核壳  $SiO_2$ @ $Ni_2Co_4O_x$  纳米管,在体积分数 5%  $H_2O$  存在下实现 VOCs 的高效转化。段明华等<sup>[26]</sup>分别以介孔分子筛 MCM-41、MCM-48、SBA-15 为载体,采用等体积浸渍法制备了氧化钴/介孔分子筛催化剂,其中,当  $Co_3O_4$  的负载量为 20% 时,催化剂的催化活性最好,催化剂活性顺序为  $Co_3O_4$ /SBA-15 >  $Co_3O_4$ /MCM-41 >  $Co_3O_4$ /MCM-48,载体的孔径和催化剂的可还原性能是影响催化活性的主要因素。

此外,活性炭经改性后可提升吸附与催化性能,Wang 等<sup>[27]</sup>通过水热法制备了一系列不同 Si/C 质量比的 Si 改性 ACs,并研究发现当 Si/C 质量比小于 0.3 时,有效提高了 AC 的点火温度和对甲苯的吸附能力。通过静态甲苯吸附实验表明,Si/C-0.1 样品的平均孔径越大,其克努森扩散速率越高,Si/C-0.9 样品的质量比越高。Si/C-0.1 上甲苯的动态吸附与甲苯的初始浓度密切相关,可以很好地拟合一级动力学模型。且经 5 次吸附-解吸循环后,改性活性炭的解吸效率仍保持在 80% 左右。因此,硅改性活性炭在氧化、高温条件下去除甲苯方面具有很好的应用前景。

## 3 MOFs 类催化剂

金属有机框架(MOFs)是由金属离子/簇与有机配体构成的多孔晶体材料,具有高比表面积、高孔隙率、化学多样性及结构可调性,可作为催化剂或前驱

体制备金属氧化物,在 VOCs 吸附与催化氧化中展现出独特优势。

Li 等<sup>[28]</sup>通过浸渍-还原法制备高分散的金属纳米颗粒(Pt, Pd, Ru)(metal/MOFs)型催化剂,其中 Pt/UiO-66 对乙酸乙酯、甲苯、正己烷的转化率与 CO<sub>2</sub> 选择性均达 100%,150 h 流动反应中稳定性优异,耐水性良好。另外 Co-MOFs 具有比表面积大、孔隙丰富、孔径易调节、结构多样、有机配体丰富等优点,也可作为一种性能优异的催化剂。Dong 等<sup>[29]</sup>通过对 Co 离子二次构筑单元(SBU)的调制和重构,成功合成了多种三维(3D)Co-MOFs 金属有机骨架(Co-MOFs),包括三维纳米立方体 Co-MOFs(Co-MOFs-NC)、三维网状纳米薄片 Co-MOFs(Co-MOFs-MNS)和三维棱镜纳米管 Co-MOFs(Co-MOFs-PNT),并通过对 Co-MOFs-NC 的后处理,首次合成了网状纳米片 Co-MOFs-MNS 和棱柱状纳米管 Co-MOFs-PNT。实验结果表明,以 Co-MOFs-MNS 为前驱体的铈浸渍法制备 CeCoO<sub>x</sub>-MNS 催化剂对苯、甲苯和  $\delta$ -二甲苯具有较好的氧化活性。

此外, Dong 等<sup>[30]</sup>展示了一系列同构双金属 MOFs,即 PCN-250(Fe<sub>2</sub>M)(M=Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) 在催化 O<sub>3</sub> 分解中的巨大潜力。特别是, PCN-250(Fe<sub>2</sub>Co)在室温下宽湿度范围(0~80% RH),含 10<sup>-6</sup> O<sub>3</sub> 的连续空气流中, O<sub>3</sub> 去除效率为 100%。机理研究表明,高催化性能源于开放 Co(II)位点的引入以及其多孔结构。并且在 10 Pa 左右的低压下, PCN-250(Fe<sub>2</sub>Co)对大多数 VOCs 具有较高的吸附能力(89~241 mg/g),而 VOCs 不仅是一类有害的空气污染物,也是 O<sub>3</sub> 的前体。该研究为开发集 O<sub>3</sub> 和 VOCs 去除于一体的先进空气净化材料开辟了一条新的途径。

#### 4 结论与展望

总结了近年来不同种类催化剂催化氧化挥发性有机污染物(VOCs)的应用效果。其中,贵金属负载型催化剂催化活性高、低温催化能力突出,降解 VOCs 效率显著优于多数非贵金属催化剂,但受限于资源稀缺、价格昂贵等问题,难以实现大规模工业化生产。非贵金属催化剂通过改性、掺杂、复合等手段优化后,可有效提升比表面积、增加吸附位点并提高氧空位浓度,进而实现低温高效催化氧化 VOCs,且已逐步拓展至多污染物协同控制领域。沸石材料因比表面积大、孔结构适宜,可减少活性成分团聚、提升机械强度,同时其表面酸性位点赋予一定催化

活性,是优良的辅助催化材料。活性炭等非金属催化剂成本低廉,在高温氧化条件下去除甲苯方面应用前景广阔;MOFs 类催化剂具备高比表面积等独特优势,正逐步替代传统无机多孔材料,同构双金属 MOFs 作为新型催化剂,应用潜力良好。

展望未来,热催化氧化技术已广泛应用于工业 VOCs 治理,各类催化剂在降本、抗中毒、提升稳定性与低温活性等方面成效显著,但仍需研发更廉价、高效、稳定的催化剂,同时多污染物控制反应也逐渐成为研究热点。这将需要来自各种专业团体的贡献,使得热催化 VOCs 在环境领域取得进一步的发展。

#### 参考文献

- [1] 谭译.大气挥发性有机物污染特征分析及控制措施研究[J].环境科学与管理,2022,47(10):129-133.
- [2] Vellingiri K, Vikrant K, Kumar V, *et al.* Advances in thermocatalytic and photocatalytic techniques for the room/low temperature oxidative removal of formaldehyde in air[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125759.
- [3] Xu Z, Yu J, Jaroniec M. Efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature using AlOOH nanoflakes with deposited Pt[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 306-312.
- [4] Sun D, Le Y, Jiang C, *et al.* Ultrathin Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheet decorated with Pt nanoparticles for efficient formaldehyde removal at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 429-437.
- [5] Zhu X, Yu J, Jiang C, *et al.* Enhanced room-temperature HCHO decomposition activity of highly-dispersed Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical microspheres with exposed {110} facets[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 45: 197-205.
- [6] Zhu X, Cheng B, Yu J, *et al.* Halogen poisoning effect of Pt-TiO<sub>2</sub> for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 808-814.
- [7] Cui J, Hao Z Q, Wang Y Q, *et al.* Mechanism of ozone-assisted catalytic oxidation of isopropanol over single-atom platinum catalysts at ambient temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136989.
- [8] Chen D, Shi J, Shen H. High-dispersed catalysts of core-shell structured Au@SiO<sub>2</sub> for formaldehyde catalytic oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123887.
- [9] Trung B C, Tu L N Q, Thanh L D, *et al.* Combined adsorption and catalytic oxidation for low-temperature toluene removal using nano-sized noble metal supported on ceria-granular carbon[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103546.
- [10] Li S, Ezugwu C I, Zhang S, *et al.* Co-doped MgAl-LDHs nanosheets supported Au nanoparticles for complete catalytic oxidation of HCHO at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 260-271.
- [11] Ma X, Yu X, Ge M. Highly efficient catalytic oxidation of benzene over Ag assisted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts[J]. Catalysis Today, 2021, 376: 262-268.

- [12] Chen X, Wang H, Chen M, *et al.* Co-function mechanism of multiple active sites over Ag/TiO<sub>2</sub> for formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119543.
- [13] Xiao M, Yang X, Peng Y, *et al.* Confining shell-sandwiched Ag clusters in MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> hollow spheres to boost activity and stability of toluene combustion [J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 7042–7051.
- [14] Wu P, Zhao S, Jin X, *et al.* Acid-activated layered δ-MnO<sub>2</sub> promotes VOCs combustion [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 574: 151707.
- [15] Wu S, Liu H, Huang Z, *et al.* O-vacancy-rich porous MnO<sub>2</sub> nanosheets as highly efficient catalysts for propane catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312: 121387.
- [16] Yan D, Mo S, Sun Y, *et al.* Morphology-activity correlation of electrospun CeO<sub>2</sub> for toluene catalytic combustion [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125860.
- [17] Su Z, Yang W, Wang C, *et al.* Roles of Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of CeO<sub>2</sub> for Toluene Catalytic Combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12684–12692.
- [18] Yang B, Zhang M, Zeng Y, *et al.* Promotional effect of surface fluorine species on CeO<sub>2</sub> catalyst for toluene oxidation [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 512: 111771.
- [19] Wang M, Hong X, Chen J, *et al.* Two-step hydrothermal synthesis of highly active MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> for complete oxidation of formaldehyde [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135854.
- [20] Shen Y, Deng J, Han L, *et al.* Low-temperature combustion of toluene over Cu-doped SmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mullite catalysts via creating highly active Cu<sup>2+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup> sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10433–10441.
- [21] Yin R, Chen J, Mi J, *et al.* Breaking the activity-selectivity trade-off for simultaneous catalytic elimination of nitric oxide and chlorobenzene via FeVO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfacial charge transfer [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 3797–3806.
- [22] Yang L, Liu Q, Han R, *et al.* Confinement and synergy effect of bimetallic Pt-Mn nanoparticles encapsulated in ZSM-5 zeolite with superior performance for acetone catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121224.
- [23] Li N, Huang B, Dong X, *et al.* Bifunctional zeolites-silver catalyst enabled tandem oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2209.
- [24] Ding D, Yan B, Wang Y, *et al.* Fabrication of h-BN/SiO<sub>2</sub> nanofibers showing high olefins productivity in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(14): 3312–3318.
- [25] Dong F, Han W, Han W, *et al.* Assembling core-shell SiO<sub>2</sub>@Ni<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotube decorated by hierarchical NiCo-Phyllosilicate ultrathin nanosheets for highly efficient catalytic combustion of VOCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121524.
- [26] 段明华, 牟真, 李进军, 等. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/介孔分子筛催化剂对苯催化完全氧化的研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(8): 1087–1091.
- [27] Wang J, Wu Z, Niu Q, *et al.* Highly efficient adsorptive removal of toluene using silicon-modified activated carbon with improved fire resistance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125753.
- [28] Li J, Xu Z, Wang T, *et al.* A versatile route to fabricate Metal/Uio-66 (Metal=Pt, Pd, Ru) with high activity and stability for the catalytic oxidation of various volatile organic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 136900.
- [29] Dong F, Han W, Guo Y, *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.
- [30] Dong C, Yang J, Xie L, *et al.* Catalytic ozone decomposition and adsorptive VOCs removal in bimetallic metal-organic frameworks [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4991. ■

(上接第 59 页)

(4) 钝化阶段。波兰 ZAT 工艺的钝化溶液使用三乙醇胺和乙酸镁水溶液配制, 而香港富艺工艺的钝化溶液使用三乙胺和水配制。

(5) 粉料干燥工艺。波兰 ZAT 工艺采用板式干燥器进行热氮气循环干燥, 造粒前的聚甲醛粉料得以干燥, 香港富艺工艺采用湿式研磨, 先进行离心分离, 再利用转桶式干燥机, 充分干燥物料, 干燥器使用氮气密封, 避免物料高温氧化。2 种工艺的干燥效果都较好。

### 3 结论

(1) 共聚甲醛工艺以湿法、干法聚合为核心, 湿法侧重高品级与稳定性, 干法侧重高转化与低含水率。

(2) 富艺、韩国 P&ID、波兰 ZAT 工艺各有适配场景: 富艺工艺综合最优, 适合新建与高端化; 韩国

P&ID 电耗低、ZAT 蒸气低, 但冷冻水与运维成本高。

(3) 国内产业需突破聚合控制、稳定剂配方、高端牌号开发等瓶颈, 走节能化、大型化、高端化路线, 加快实现进口替代。

### 参考文献

- [1] 赵丽. 中国聚甲醛行业分析与建议 [J]. *现代化工*, 2025, 45(3): 13–18.
- [2] 吴阁, 胡全利. 聚甲醛生产工艺比较分析 [J]. *中国塑料*, 2024, 38(1): 41–43.
- [3] 王敏, 李西春, 廖广明. POM 生产技术及改性研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(12): 155–162.
- [4] 牟玉强, 马立莉, 于祺, 等. 聚甲醛生产现状概述 [J]. *化学工程与装备*, 2021, (1): 211–212.
- [5] 牛磊, 范娟娟, 黄茂辉. 聚甲醛生产工艺及国内发展状况的研究 [J]. *化学工程师*, 2012, (2): 47–49.
- [6] 李剑光, 吉训健. 聚甲醛行业情况分析 & 预测 [J]. *现代塑料加工应用*, 2023, 35(1): 60–63.
- [7] 贾镜渤. 共聚甲醛制备的工艺管理探究 [J]. *煤炭与化工*, 2023, 46(4): 123–125. ■