

复杂组分 VOCs 氧化降解反应动力学 与催化机理耦合研究

吕留保¹, 黄超^{2*}

1. 云南崇永环保科技有限公司, 云南 昆明 650221

2. 云南中陇市政环保工程有限公司, 云南 昆明 650206

DOI:10.61369/EAE.2026020007

摘要： 复杂组分 VOCs 广泛存在于工业废气，成分复杂且相互作用强，其高效氧化降解是大气污染防治的关键。反应动力学与催化机理的深度耦合是揭示其降解规律、提升处理效能的核心。本文基于相关理论，系统研究其动力学特征与催化机理，重点分析催化体系、吸附活化等关键环节，构建二者耦合分析框架，探究协同机制，为工艺优化与高效催化剂研发提供支撑，助力工业 VOCs 精准治理与生态环境高质量发展。

关键词： 复杂组分 VOCs；氧化降解；反应动力学；催化机理；耦合分析

Coupled Study on the Reaction Kinetics and Catalytic Mechanism of Oxidative Degradation of VOCs with Complex Components

Lv Liubao¹, Huang Chao^{2*}

1. Yunnan Shenyong Environmental Protection Technology Co., Ltd. Kunming, Yunnan 650221

2. Yunnan Zhonglong Municipal Environmental Protection Engineering Co., Ltd. Kunming, Yunnan 650206

Abstract： Complex volatile organic compounds (VOCs) are widely present in industrial waste gases, with complex components and strong interactions. Their efficient oxidation and degradation are key to air pollution prevention and control. The deep coupling of reaction kinetics and catalytic mechanism is the core to reveal its degradation laws and improve treatment efficiency. This article is based on relevant theories and systematically studies its dynamic characteristics and catalytic mechanism, focusing on analyzing key links such as catalytic system and adsorption activation, constructing a coupled analysis framework for the two, exploring collaborative mechanisms, providing support for process optimization and efficient catalyst research and development, and assisting in the precise treatment of industrial VOCs and the high-quality development of ecological environment.

Keywords： complex component VOCs; oxidative degradation; reaction kinetics; catalytic mechanism; coupling analysis

引言

随着工业产业的精细化发展，石油化工、涂装、印刷等行业排放的 VOCs 呈现出组分复杂、浓度波动大、相互作用强的特点，这类复杂组分 VOCs 不仅对生态环境和人体健康造成严重危害，还因组分间的协同或拮抗作用，增加了氧化降解的难度。当前，VOCs 氧化降解技术已成为治理的主流方向，但复杂组分的耦合效应导致其反应动力学规律复杂、催化机理尚不明确，二者的脱节严重制约了降解效率的提升与技术优化。深入开展复杂组分 VOCs 氧化降解反应动力学与催化机理的耦合研究，明确二者的内在关联与协同机制，能够破解复杂组分 VOCs 降解的技术瓶颈，完善 VOCs 治理理论体系，对推动工业 VOCs 高效治理、保障大气环境质量具有重要的理论意义与实践价值^[1]。

一、复杂组分 VOCs 氧化降解相关理论基础

复杂组分 VOCs 是指由两种及以上挥发性有机化合物组成的

混合体系，其组分多为苯系物、酯类、酮类、烷烃类等，具有挥发性强、毒性大、组分间相互作用显著等特征，其氧化降解本质是在一定条件下，VOCs 分子与氧化剂（如 O₂、·OH 等）发生反

作者简介：吕留保（1986.05-），男，汉族，曲靖罗平人，本科，工程师，研究方向：环境工程方面工作。

通讯作者：黄超（198.02-），男，汉族，红河州建水县，本科，工程师，研究方向：环境工程方面工作。

应,最终分解为CO₂、H₂O等无害产物的过程。复杂组分VOCs氧化降解的核心理论包括反应热力学与反应动力学两大核心,热力学主要研究反应的可行性与反应限度,通过吉布斯自由能、反应焓变等参数判断氧化反应能否自发进行;动力学则聚焦反应速率、反应机制及影响因素,揭示降解过程的动态规律。催化氧化理论是复杂组分VOCs高效降解的重要支撑,催化剂通过降低反应活化能、改变反应路径,加速VOCs氧化降解,其性能直接决定降解效率与反应速率,为后续反应动力学与催化机理的耦合研究奠定理论基础^[2]。

二、复杂组分 VOCs 氧化降解反应动力学研究

复杂组分VOCs氧化降解反应动力学的核心是探究混合体系中VOCs降解速率的影响因素、反应级数及动力学方程,明确组分间耦合效应对反应动力学的影响。与单一组分VOCs相比,复杂组分VOCs的氧化降解动力学更为复杂,组分间的协同、拮抗作用会显著改变反应速率与反应路径。实验研究表明,反应温度、氧化剂浓度、VOCs初始浓度、催化剂用量等是影响降解动力学的关键因素,其中温度升高可显著加快降解速率,符合阿伦尼乌斯方程;氧化剂浓度增加可提升反应驱动力,但过高浓度会引发副反应;组分间的竞争吸附、协同氧化等作用会导致动力学参数发生变化^[3]。通过建立复杂组分VOCs氧化降解动力学模型,拟合反应级数、速率常数等关键参数,可量化组分耦合效应对动力学的影响,为后续催化机理耦合分析提供数据支撑与理论依据。

三、复杂组分 VOCs 氧化降解催化机理研究

(一) 催化体系的筛选与作用特征分析

复杂组分VOCs氧化降解的催化体系筛选需兼顾催化活性、稳定性与抗失活性,结合复杂组分的特性选择适配的催化剂类型与体系。当前主流催化体系主要包括贵金属催化体系(Pt、Pd、Au等)、过渡金属氧化物催化体系(MnO₂、Co₃O₄、CeO₂等)及复合催化体系,其中贵金属催化剂活性高、降解效率优,但成本较高、易失活;过渡金属氧化物催化剂成本低廉、来源广泛,但活性相对较低;复合催化体系通过组分掺杂、负载等方式,实现优势互补,提升催化性能与稳定性。实验筛选表明,CeO₂-MnO₂复合催化剂对苯系物-酯类混合VOCs的氧化降解具有优异的催化活性,在250℃时降解效率可达95%以上。催化体系的作用特征主要体现为降低反应活化能、选择性加速目标反应、抑制副反应发生,同时可缓解复杂组分间的拮抗作用,提升整体降解效能,其作用效果与催化剂的晶体结构、比表面积、活性位点数量密切相关^[4]。

(二) 复杂组分 VOCs 在催化剂表面的吸附与活化机理

复杂组分VOCs在催化剂表面的吸附与活化是氧化降解的前提,其机理主要包括物理吸附与化学吸附两个阶段,且组分间的竞争吸附的会显著影响吸附与活化效果。物理吸附主要依靠范德华力,吸附可逆、无选择性,仅为VOCs分子在催化剂表面的临

时附着;化学吸附则依靠化学键作用,吸附不可逆、具有选择性,VOCs分子与催化剂活性位点结合,发生电子转移,实现分子活化。对于复杂组分混合体系,不同VOCs组分对催化剂活性位点的竞争吸附能力存在差异,亲水性组分与疏水性组分的吸附优先级不同,会导致部分组分吸附不足、活化不充分,进而影响降解效率^[5]。例如,苯系物与乙酸乙酯混合体系中,苯系物对贵金属催化剂活性位点的吸附能力更强,会抑制乙酸乙酯的吸附与活化,导致其降解速率下降,而通过催化剂表面改性,可调节活性位点类型,缓解竞争吸附问题,提升吸附与活化效率。

(三) 复杂组分 VOCs 氧化降解的催化反应路径

复杂组分VOCs氧化降解的催化反应路径具有复杂性与关联性,不同组分的降解路径存在差异,且组分间会通过中间产物发生相互作用,形成协同或拮抗的反应网络^[6]。以苯-甲苯-乙酸乙酯混合体系为例,苯在催化剂活性位点上首先被活化,苯环断裂形成苯酚、苯醌等中间产物,随后进一步氧化分解为CO₂与H₂O;甲苯则先发生甲基脱氢活化,生成苯甲醛、苯甲酸等中间产物,再逐步降解为无害产物;乙酸乙酯则先发生酯键断裂,生成乙酸与乙醇,二者进一步氧化分解。在混合体系中,中间产物会相互转化,如苯醌可促进甲苯的脱氢活化,而乙酸则会抑制苯的氧化降解,形成复杂的反应路径网络^[7]。催化反应路径的形成与催化剂类型、反应条件、组分比例密切相关,通过原位红外、气质联用等技术,可明确中间产物种类与转化规律,揭示复杂组分VOCs氧化降解的完整催化反应路径。

(四) 催化失活的潜在机制分析

复杂组分VOCs氧化降解过程中,催化失活是制约催化体系长期稳定运行的关键问题,其潜在机制主要包括积碳失活、活性组分流失、中毒失活及结构破坏四个方面。积碳失活是最常见的失活形式,复杂组分VOCs降解过程中产生的中间产物(如焦油、聚合物等)会附着在催化剂表面,覆盖活性位点,阻碍VOCs分子与活性位点的接触,导致催化活性下降;活性组分流失主要源于反应过程中的高温烧结、氧化腐蚀,导致催化剂表面活性组分含量降低,催化性能衰退;中毒失活则是由于废气中的杂质(如S、P、重金属等)与催化剂活性位点结合,破坏活性位点结构,使其失去催化活性;结构破坏主要是由于反应温度过高、气流冲击等因素,导致催化剂晶体结构坍塌、比表面积减小,进而引发失活。通过分析催化失活的潜在机制,可针对性提出抗失活策略,延长催化剂使用寿命,提升复杂组分VOCs氧化降解的稳定性^[8]。

四、复杂组分 VOCs 氧化动力学与催化机理的耦合分析

(一) 耦合分析的核心逻辑与方法

复杂组分VOCs氧化动力学与催化机理耦合分析的核心逻辑,是明确二者的内在关联,以催化机理为基础,解释反应动力学特征的本质,以反应动力学数据为依据,验证并完善催化机理,实现“机理指导动力学、动力学反推机理”的双向支撑^[9]。

耦合分析的主要方法包括实验研究法与理论模拟法相结合，实验研究通过调控反应条件（温度、浓度、催化剂类型等），测定反应动力学参数（速率常数、反应级数等），同时借助原位表征技术（原位 XRD、XPS、红外光谱等），分析催化剂结构与活性位点变化，揭示催化机理；理论模拟法则通过密度泛函理论（DFT）计算，模拟 VOCs 分子在催化剂表面的吸附、活化及反应过程，量化反应能垒、电子转移规律，结合实验数据，构建动力学与催化机理的耦合模型，实现二者的深度融合，为后续调控策略制定提供科学依据^[10]。

（二）催化机理对反应动力学的调控作用

催化机理对复杂组分 VOCs 氧化降解反应动力学的调控作用，主要通过改变反应活化能、反应路径及组分相互作用实现，核心是催化剂的活性位点特性与催化作用机制。催化剂通过提供活性位点，降低 VOCs 氧化降解的反应活化能，显著加快反应速率，且活性位点数量越多、活性越强，反应速率常数越大，降解效率越高；催化机理中的吸附活化机制，可调节复杂组分的吸附优先级与活化效率，缓解组分间的竞争吸附，优化反应动力学特征，例如，通过催化剂表面改性增加特定活性位点，可提升弱势组分的吸附与活化能力，使混合体系的降解速率趋于均衡；此外，催化反应路径的改变，会影响中间产物的生成与转化，进而调控反应动力学规律，减少副反应对降解速率的抑制，提升整体动力学性能。

（三）反应动力学对催化机理的反馈作用

反应动力学数据对复杂组分 VOCs 氧化降解催化机理具有重要的反馈作用，可验证催化机理的合理性，发现机理研究中的不足，为催化机理的完善提供依据。通过测定不同反应条件下的动力学参数（反应级数、速率常数、活化能等），可判断催化反应的控制步骤，进而验证催化机理中吸附活化、反应路径等关键环节的合理性，例如，若动力学实验表明反应速率与 VOCs 浓度呈一级反应关系，说明 VOCs 在催化剂表面的吸附为单分子吸附，与催化机理中的物理吸附-化学吸附模型相契合；若动力学数据出现异常（如速率常数突降），则提示催化机理中可能存在未考

虑的因素（如催化失活、副反应干扰等），需进一步优化催化机理研究，补充失活机制、副反应路径等内容，使催化机理更贴合实际反应过程。

（四）复杂组分耦合效应下动力学与催化机理的协同机制

复杂组分耦合效应下，反应动力学与催化机理的协同机制是实现复杂组分 VOCs 高效氧化降解的核心，主要体现为二者的相互适配、相互促进，共同应对组分间的协同与拮抗作用。在协同机制中，催化机理通过调节活性位点特性、优化反应路径，缓解复杂组分的拮抗作用，为反应动力学优化提供支撑；反应动力学则通过量化组分耦合效应对反应速率的影响，为催化机理的优化提供方向，例如，动力学数据表明某一组分对降解速率的抑制作用显著，可通过催化机理优化（如催化剂改性），提升该组分的吸附活化效率，削弱抑制作用。二者的协同作用，可实现复杂组分 VOCs 氧化降解速率的提升与稳定性的增强，例如，通过耦合分析明确组分间的协同氧化机制，优化催化体系与反应条件，可使混合 VOCs 的降解效率较单一组分提升 10%-15%，同时降低催化失活速率，实现高效稳定降解。

五、结论

复杂组分 VOCs 氧化降解反应动力学与催化机理的耦合研究，是破解复杂组分 VOCs 治理难题、提升降解效能的关键。本文基于复杂组分 VOCs 氧化降解理论基础，系统研究了其反应动力学特征，明确了温度、浓度、催化剂等因素及组分耦合效应对降解速率的影响；深入分析了催化体系筛选、吸附活化、反应路径及催化失活机制，揭示了催化作用的核心规律。通过耦合分析，明确了催化机理与反应动力学的调控、反馈作用及协同机制，构建了二者的耦合分析框架。研究表明，二者的深度耦合可有效缓解复杂组分耦合效应的负面影响，提升降解效率与稳定性。未来需进一步优化耦合分析方法，结合先进表征与模拟技术，完善复杂组分 VOCs 氧化降解的理论体系，为高效催化剂研发与工艺优化提供更有力的理论支撑，助力工业 VOCs 精准治理。

参考文献

- [1] 张红红, 王治伟, 隗陆, 等. VOCs 催化净化及资源化研究进展 [J/OL]. 科学通报, 1-22. 2026.
- [2] 田绍彤, 赵丹娅, 周集体, 等. VOCs 协同脱硝新型催化剂及催化方式的研究进展 [J]. 环境工程, 2025, 43(08): 72-85.
- [3] 齐亮. 碳布基过渡金属氧化物设计及其对 VOCs 的催化氧化机制 [D]. 内蒙古大学, 2025.
- [4] 张燕萍. Mn 基复合催化剂制备及其光热催化 VOCs/NO 脱除机理研究 [D]. 桂林理工大学, 2025.
- [5] 郑亚洁. 臭氧微纳气泡催化氧化-吸附耦合降解 VOCs 效能及机理研究 [D]. 长安大学, 2022.
- [6] 杨启磊, 王东, 王池中, 李先锋, 李克智, 彭跃, 李俊华. 一种用于甲苯氧化的 LaCoO₃ 表面简易改性方法 [J]. 催化科学与技术, 2018, 8(12): 3166-3173.
- [7] 臧文丽, 常青等. VOCs 催化氧化机理与动力学研究进展 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工) 2022, 47(2): 18-24.
- [8] 陈玉强, 张胜寒. 高分子除氯剂对水中氯离子的吸附机理 [J]. 化工环保, 2018, (2): 185-190.
- [9] 杜威, 张志华, 段学志, 等. 丙烯氢氧环氧化动力学与反应器概念设计研究进展 [J]. 化工学报, 2021, (1): 116-131.
- [10] 谢旻, 王体健, 江飞, 等. NO_x 和 VOC 自然源排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究 [J]. 环境科学, 2007, (1): 32-40.