

文章编号:1673-5005(2014)06-0167-06 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2014.06.025

MCM-41 分子筛负载 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 低温 催化燃烧甲苯实验研究

王永强, 肖丽, 赵东风, 赵朝成, 刘芳, 孙启猛

(中国石油大学化学工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:以贵金属改性的钙钛矿为活性组分,采用等体积浸渍法制备 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 催化剂,以甲苯为模型污染物进行催化燃烧实验,考察焙烧温度、负载量对催化反应的影响,并通过 XRD、BET、SEM 等手段对催化剂进行表征。结果表明: Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 催化剂具有完整的钙钛矿型结构, Pd 在钙钛矿型氧化物上得到高度的分散,同时 MCM-41 也发挥了很好的载体效应,有利于催化剂活性的发挥; La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 负载量为 20%、焙烧温度在 750 °C,起燃温度和完全转化温度分别为 203 和 283 °C;在加入 0.05% Pd 后, La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 催化活性显著增强,甲苯完全转化温度仅为 235 °C;催化剂表面活性组分具有高分散性,活性组分颗粒粒径均一,分散均匀。

关键词:挥发性有机物;钙钛矿;贵金属;低温催化燃烧;分子筛

中图分类号:X 131.1 **文献标志码:**A

引用格式:王永强,肖丽,赵东风,等. MCM-41 分子筛负载 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 低温催化燃烧甲苯实验研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2014,38(6):167-172.

WANG Yongqiang, XIAO Li, ZHAO Dongfeng, et al. Experimental study on low temperature catalytic combustion of toluene by Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ supported on MCM-41 [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014,38(6):167-172.

Experimental study on low temperature catalytic combustion of toluene by Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ supported on MCM-41

WANG Yongqiang, XIAO Li, ZHAO Dongfeng, ZHAO Chaocheng, LIU Fang, SUN Qimeng

(College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 catalyst was prepared by isovolumetric impregnation method using the noble metal modified perovskite as the active component. The catalytic combustion mechanism was investigated using toluene as the model pollutant, in which the influence of calcination temperature and loading capacity on the catalytic reaction was considered. Also, the catalyst was characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). It is found that the Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 possesses an integrated perovskite structure, on which the Pd has been dispersed evenly, and the catalyst performs good activity. The light-off temperature and the complete combustion temperature of toluene is only 203 °C and 283 °C respectively when the loading capacity of La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ is 20% under the calcination temperature of 750 °C. At the same scenario, the complete combustion temperature of toluene is only 235 °C after the modification of adding 0.05% Pd, which is attributed to the significant enhanced catalytic activity of La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41. Also, the active components on the catalyst show good dispersity with even particle size.

Key words: VOCs; perovskite; noble metal; catalytic combustion; molecular sieve

挥发性有机化合物(VOCs)具有范围广、排放量大、种类多、毒性强等特点,对人体健康和环境有极大的危害^[1]。VOCs 是 PM_{2.5} 的主要成分,导致雾霾现象

的主要因素之一。目前其治理方法有吸附法、生物法、催化燃烧等技术。催化燃烧法被广泛应用在 VOCs 气体处理中^[2],催化剂对 VOCs 的转化效率有

收稿日期:2014-04-08

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(24720142054A);中国石油大学自主创新项目(13CX06054A)

作者简介:王永强(1978-),男,副教授,博士,研究方向为环境催化。E-mail:wyqpc@163.com。

决定性作用。贵金属催化剂以其优异的催化活性^[3-5]被广泛应用于 VOCs 的催化燃烧中,但贵金属价格昂贵。钙钛矿催化剂具有耐热性好、催化活性高、良好的抗毒性等优点^[6-7],但钙钛矿型催化剂起燃温度较高,为改善钙钛矿型催化剂的活性,Oiraudon 等^[8]在甲苯催化氧化中以 Co、Fe、Mn、Ni 系钙钛矿为支撑结构并负载 Pd,发现贵金属的加入对钙钛矿的催化活性影响显著;Wang 等^[9]研究不同负载量钙钛矿含量对催化性能的影响,结果显示 20% 的钙钛矿含量催化效果最好。钙钛矿型催化剂具有比表面积小(20 ~ 100 cm²/g)、机械强度小等缺点,难以应用于工业化,一般将其负载在载体上以获得较大的比表面积,常用的载体有氧化物、分子筛、金属丝网等。分子筛载体不但具有良好的负载特性,而且起到很好的助催化的效果。Li 等^[10]以介孔 MCM-41 为载体进行了催化燃烧研究;Bendahou 等^[11]以 SBA-15 为载体,贵金属 Pd 和 Pt 作为活性组分进行了甲烷的催化燃烧研究。笔者以稀土改性钙钛矿为主活性组分,同时结合贵金属具有起燃温度低优良特性,选择 Pd 为次活性组分,以比表面积较大的 MCM-41 为载体制备 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41,考察其低温催化燃烧甲苯性能,分析载体效应机制。

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备负载型催化剂,先将 MCM-41(南开大学催化剂厂)放入马弗炉(德国纳博热 B150)中 450 °C 焙烧 4 h 进行活化,活化后的 MCM-41 研磨筛分成 40 ~ 60 目备用。按照化学元素比为 La : Ce : Mn = 0.8 : 0.2 : 1 配置混合溶液,加入适量 MCM-41 浸渍 12 h,然后放入 80 °C 烘箱中干燥 12 h。将干燥后的催化剂放入马弗炉中焙烧,得到一系列 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 催化剂,同样采用等体积浸渍法制备 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 催化剂。

制备 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 催化剂时,按照化学元素比为 La : Ce : Mn = 0.8 : 0.2 : 1 称取硝酸镧,硝酸铈,硝酸锰溶于水制成溶液,水浴 40 °C 下进行恒温,连续搅拌 20 min。用氨水作为沉淀剂,在一定搅拌速度下滴入溶液,调节 pH 值至 12,老化 24 h,过滤洗涤,在 110 °C 干燥 2 h。将干燥后的催化剂放入马弗炉里焙烧,得到催化剂 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃。

1.2 催化剂的活性测试

催化剂的活性在固定床反应器中进行评价,反应器为不锈钢管式反应器,内径 20 mm,反应器长度 550 mm。反应管内催化剂填装量为 3 mL,其余空间

完全由石英砂填充。调节甲苯进气质量浓度为 4 mg/L,反应空速为 20 000 h⁻¹,催化燃烧实验流程见图 1。由 VARIAN CP-3800 气相色谱仪进行分析对进出口的甲苯质量浓度进行测定,检测器为 FID,柱温 60 °C, FID 检测器 120 °C。

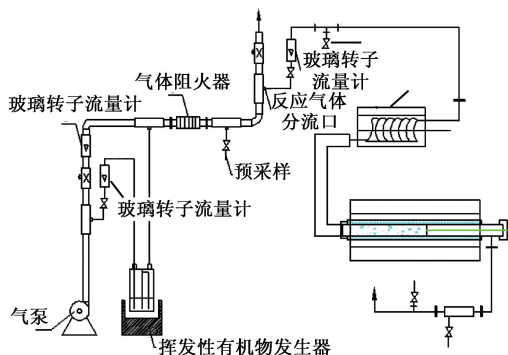


图 1 催化燃烧实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental catalytic combustion process

1.3 催化剂表征

采用 Panalytical 公司的 X'Pert Pro MPD 型粉末 X 射线衍射仪进行样品的物相分析, Ni 滤波、CuK α 源,管电压为 40 kV,管电流为 50 mA,扫描范围 $2\theta = 0^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 4 °/min。

采用美国 Micromeritics ASAP2010 型自动吸附仪上进行催化剂的比表面积、孔结构分析。

吸附-脱附曲线采用氮气物理吸附法,以普通氮气为动力源,高纯氮气为吸附气体,控制工作压力为 3 kg/cm²。

采用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜(SEM)进行催化剂的表面形貌观察和分析,加速电压为 20 kV。

2 结果分析

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为不同焙烧温度的 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,焙烧温度在 550 和 650 °C 都未出现钙钛矿型 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 的峰,说明形成钙钛矿型催化剂的温度至少在 650 °C 以上。从图 2 的小角衍射图可以看出,当温度大于 750 °C 时,随着温度的升高 MCM-41 骨架长程有序度有所下降,当被烧温度在 950 °C 已无介孔结构,孔道结构彻底坍塌。图 3 为 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 和 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的 XRD 谱图,对于单一项钙钛矿型催化剂除有明显的钙钛矿的衍射峰外,同时还生成了部分 La₂O₃;从图 2 小角衍射峰可知负载后的催化剂是在 (100) 晶面的一个强峰以及 (110) 和 (200) 晶面的两

个弱峰,说明该催化剂骨架结构仍具有有序二维六方结构,为典型的 MCM-41 结构^[12]。在广角 XRD 谱图可以看出催化剂在 23°附近出现载体 MCM-41 无定形 SiO₂ 的宽衍射峰,推测是由于活性组分负载量较低,在载体上分散度高,颗粒细化呈微晶态^[13]的缘故。在 2θ = 32.24°出现了钙钛矿(与 PDF 卡片 01-085-2219 相匹配)的特征衍射峰,说明在 MCM-41 上形成了钙钛矿型 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 晶相。图中并没有出现贵金属 Pd 的衍射峰,这是由于载体具有较大的比表面积,同时 Pd 的负载量很小,且可能进行了高度分散,没有出现 Pd 的衍射峰^[14],其高度分散更有利于其催化活性的发挥。

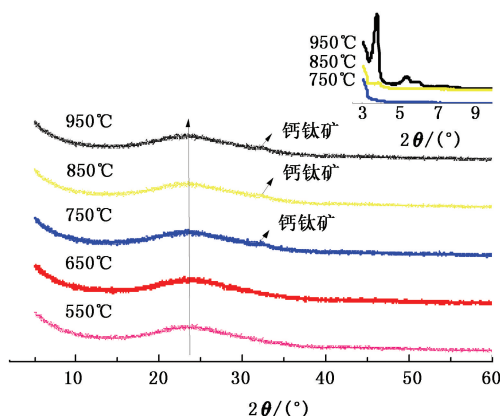


图 2 不同焙烧温度 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of different calcination temperature of catalyst samples

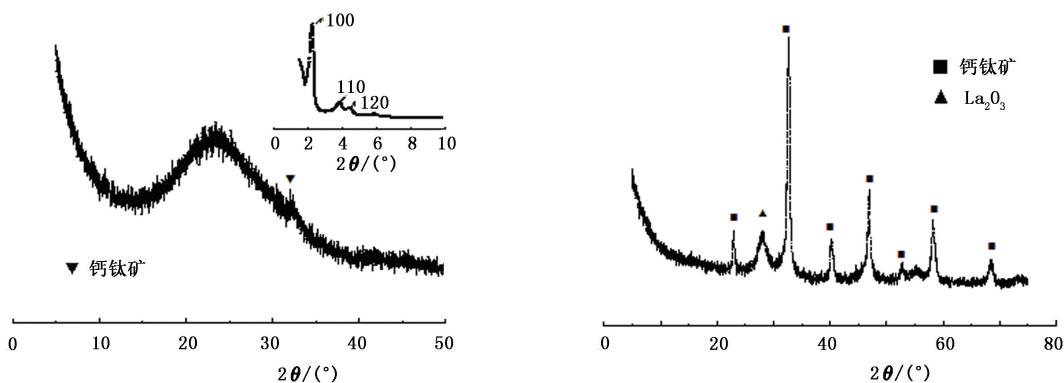


图 3 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 和 Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of catalyst samples

2.1.2 BET 分析

图 4 为载体 MCM-41 和负载型催化剂 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的 N₂ 吸附脱附和孔径分布曲线。

根据 IUPAC 的分类,由于构成分子筛孔壁的晶间孔

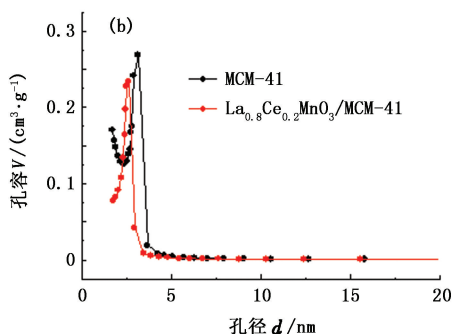
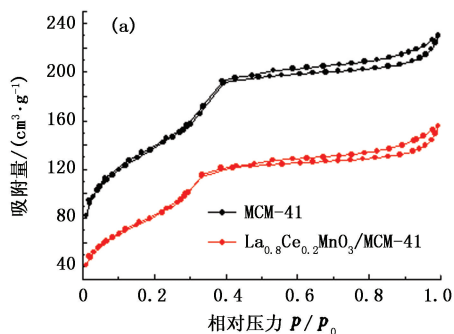


图 4 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 的吸附脱附和孔径分布曲线

Fig. 4 Adsorption-desorption curve and pore size distribution of La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 catalyst

产生的毛细凝聚影响,图 4 中 MCM-41 样品呈现的是 IV 型吸附等温线并有 H1 型回滞环,吸附等温线在 p/p₀ = 0.4 ~ 0.8 附近的吸附量出现了明显的突变和阶跃,说明样品具有典型的固体中孔吸附特征^[15]。负载钙钛矿型催化剂 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41 也具备该特征曲线,说明负载后的催化剂还保持

着载体原有的介孔结构,但其回滞环则向着更低压力方向移动,并出现在 p/p₀ = 0.3 ~ 0.5 之间,意味着负载钙钛矿的催化剂孔径减小^[16]。由图 4(b) 可以清晰地看出负载后的催化剂孔径分布和孔径都有所变化,与图 4(a) 结论相符。图 5 为 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ 的吸附脱附和孔径分布曲线图,可以看出采

用共沉淀制备的是典型的IV型吸附等温线;该材料的比表面积较低,孔径尺寸较大且分布相对较宽,应为织构孔。

表1为各样品的比表面积、孔体积和平均孔径。从表1可以看出,由于负载活性组分,其比表面积、孔容和孔径较MCM-41均有所减小,但相对于未负载的催化剂,催化剂的比表面积得到极大的提高,这说明载体对催化剂起到了很好的分散效果,更有利于催化剂活性的发挥。

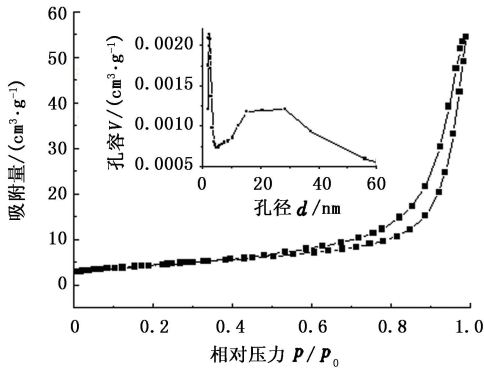


图5 La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃的吸附脱附和孔径分布曲线

Fig. 5 Adsorption-desorption curve and pore size distribution of La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ catalyst

表1 催化剂比表面积和孔性质

Table 1 S_{BET} of catalysts

催化剂	氮气吸附		
	比表面积 S/ (m ² · g ⁻¹)	孔容 V/ (cm ³ · g ⁻¹)	孔径 d/nm
MCM-41	483.5342	0.387209	3.0727
La _{0.8} Ce _{0.2} MnO ₃ /MCM-41	291.0471	0.232115	3.0146
La _{0.8} Ce _{0.2} MnO ₃	15.7014	0.084705	20.0164

2.1.3 SEM 分析

图6为Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41和La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃的SEM图。从图6中看出,采用共沉淀方法制备的La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃催化剂粒子松散,粒径

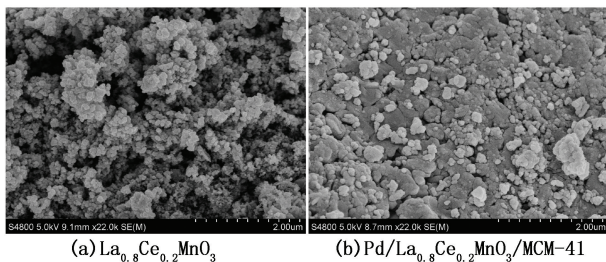


图6 催化剂样品的SEM图

Fig. 6 SEM images of catalyst sample

较小,比较均一,表现出较好的分散性。将催化剂进行负载并利用贵金属掺杂后,载体表面上的晶体颗粒变大,也出现了较小程度的团聚,分散性减弱,负

载后的载体表面呈现较大的气孔率且表面粗糙,易于负载活性组分,能够提供更多的反应活性位^[17],更有利于催化燃烧反应的进行,这与前面的BET分析结论一致,进一步证明了催化剂负载后与载体有机融合在一起,不但有利于操作,而且可以使催化剂的活性发挥最大效果。

2.2 催化剂的性能评价

2.2.1 活性组分含量对催化效果的影响

图7为不同负载量对催化剂活性的影响,从图7可知随着负载量的增大,催化剂的活性逐渐增强,同一反应温度下对甲苯的转化率也随之提高,最佳负载量是20%,此时的起燃温度在208℃,温度为

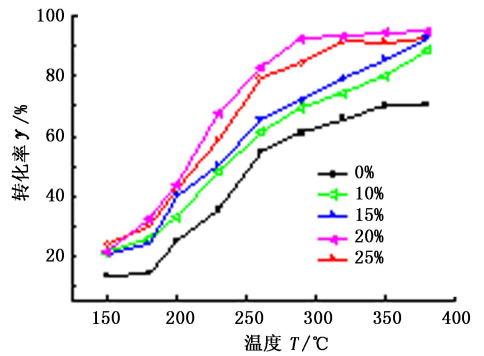


图7 不同钙钛矿负载量对催化性能的影响

Fig. 7 Effect of different perovskite loading amount of active group on catalytic activity

283℃时甲苯的去除率可以达到90%以上。根据表1可知随着La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃负载量的增加,负载La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃催化剂的比表面积和孔径有所减少,但甲苯转化率却有所提高,原因是由于活性组分分布在载体表面,活性组分得到了更高的分散程度^[18],活性点位增多,有利于催化剂活性的提高。当负载量为25%时,催化活性并没有提高,反而有所下降,由于过多的活性组分进入了分子筛的孔道^[19],活性中心被活性组分所覆盖,有效催化活性中心的数目反而减少,可能影响反应物和产物分子在催化剂孔道内的扩散速度,从整体上降低了负载量提高的作用^[20]。

2.2.2 焙烧温度对催化性能的影响

不同焙烧温度的催化剂对甲苯的催化燃烧效率影响如图8所示。可以看出,750℃焙烧的负载型钙钛矿型催化剂催化活性最高,随着焙烧温度的升高,催化剂的活性明显下降,通过前面的XRD分析可知,当焙烧温度过低时不能形成完整的钙钛矿型结构,故催化活性较低。过高的温度使得载体MCM-41介孔孔道骨架坍塌,造成了催化活性下降。

据文献[21]报道,当温度过高容易导致催化剂活性组分出现烧结现象,从而导致其活性降低。

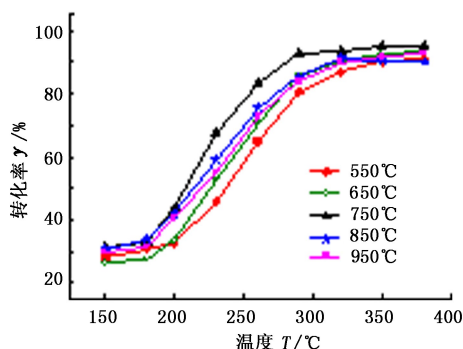


图8 催化剂焙烧温度对催化性质的影响

Fig. 8 Effect of different calcination temperature on catalytic activity

2.2.3 贵金属Pd的掺杂改性

图9为不同贵金属掺杂量的催化剂对甲苯的催化燃烧效率与反应温度的关系。由图9可知,相同温度下0.05%贵金属掺杂量的转化率是最高的,贵金属的掺杂可极大地降低钙钛矿型催化剂La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃和La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41催化甲苯的

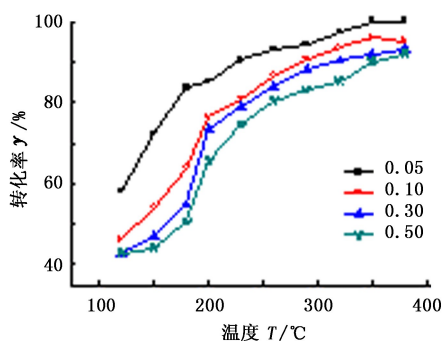


图9 贵金属掺杂量与甲苯转化率之间的关系

Fig. 9 Effect of different noble metal on catalytic activity

起燃和完全转化温度,如图10所示。掺杂后起燃温度大约102 °C、完全燃烧温度为235 °C,其催化活性大大提高;相比La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃,起燃温度和完全转化温度分别下降了140和120 °C,说明经过贵金属Pd改性后的催化剂具有极佳的催化能力。随着负载量的增加催化效果越来越差,催化剂的活性成下降趋势。文献[22]研究表明,随着负载贵金属Pd含量加大,呈自由分布状态贵金属Pd增多,由Pd离子组成的簇的数目就会增加,有可能为氧空位提供更深的陷阱,使氧空位的迁移能力明显降低,降低了催化剂的催化能力。另一个原因是由于Pd的分散度降低,使得原子团聚形成金属簇,覆盖了载体的活性中心,反而导致活性位点减少^[23],致使催化

性能降低,不利于反应。另外,过高的掺杂量也会导致成本的提高。

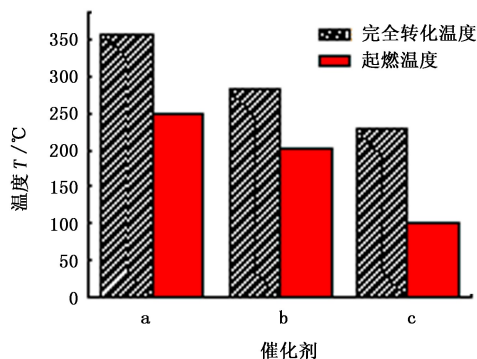


图10 不同催化剂反应温度

Fig. 10 Different catalytic reaction temperatures

3 结论

(1)采用等体积浸渍法制备负载型催化剂La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41对甲苯的催化效率较高。当催化剂的负载量为20%,焙烧温度在750 °C,催化剂的起燃温度可低至203 °C,完全燃烧温度仅为283 °C。

(2)La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41经过贵金属Pd改性后的催化效果有明显改善,可充分利用Pd的高催化活性,在掺杂量仅为0.05%的情况下,起燃温度较La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41降低了50 °C,完全燃烧温度降低了75 °C。

(3)制备的Pd/La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃/MCM-41催化剂具有完整的钙钛矿型结构,Pd在钙钛矿氧化物上得到高度的分散,同时MCM-41也发挥了很好的载体效应,催化剂的比表面积得到极大的提高。

参考文献:

- [1] 蒋文举. 大气污染控制工程[M]. 成都: 四川大学出版社, 2001.
- [2] ZHANG Chuanhui, WANG Chao, ZHAN Wangcheng, et al. Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 509-516.
- [3] HOSSEINI M, BARAKAT T, COUSIN R, et al. Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: the effect of metal deposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111-112; 218-224.
- [4] VAILDEN B R W, MULDER P, LOUW R. Catalytic combustion of chlorobenzene on Pt/r-Al₂O₃ in the presence of aliphatic hydrocarbons [J]. Catalysis Today,

- 1999,54(3):101-106.
- [5] PAPA E F, IOANNIDES T, VCRYKIOS X E. VOC removal: investigation of ethylacetate oxidation over supported Pt catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1999,54(3):81-92.
- [6] 曹爽, 黄学敏, 杨全. 钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 催化燃烧 VOCs 的活性与抗硫性研究[J]. *环境化学*, 2011,30(9):1539-1545.
CAO Shuang, HUANG Xuemin, YANG Quan. Activity and SO_2 poisoning resistance of $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) perovskite catalysts for VOCs catalytic combustion[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1539-1545.
- [7] 刘亚芹, 蔡文祥, 余中平, 等. 钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对氯苯催化燃烧的性能研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2007,35(5):477-481.
LIU Yaqin, CAI Wenxiang, YU Zhongping, et al. The study of catalytic oxidation of chlorobenzene over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite catalysis[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2007,35(5):477-481.
- [8] GIRAUDON J M, ELHACHIMI A, WYRWALSKI F, et al. Studies of the activation process over Pd perovskite-type oxides used for catalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3/4): 157-166.
- [9] WANG Wei, ZHANG Hongbin, LIN Guodong, et al. Study of $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000,24(3/4): 219-232.
- [10] LI W B, ZHUANG M, XIAO T C, et al. MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of toluene at low temperatures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006,110(43):21568-21571.
- [11] BENDAHOU K, CHERIF L, SIFFERT S. The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008,351(1):82-87.
- [12] KARTHIK M, LIN Liangyi, BAI Hsunling. Bifunctional mesoporous Cu-Al-MCM-41 materials for the simultaneous catalytic abatement of NO_x and VOCs[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117(1/2): 153-160.
- [13] DENG Jiguang, ZHANG Lei, DAI Hongxing, et al. In situ hydrothermally synthesized mesoporous $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ catalysts: high activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 352(1/2):43-49.
- [14] KIM H S, KIM T W, KOH H L, et al. Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2):125-131.
- [15] 徐如人. 分子筛和多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [16] ZHANG Zekai, LIANG Yiwei, REN Qianru, et al. Preparation of highly loaded $\text{LaMnOx}/\text{SBA-15}$ catalyst and its toluene combustion performance [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011,32(2):250-257.
- [17] 赵雷洪, 张庆豹, 罗孟飞, 等. Pd- $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ 直接涂覆的整体催化剂的甲苯催化燃烧性能[J]. *中国稀土学报*, 2008,29(4):373-378.
ZHAO Leihong, ZHANG Qingbao, LUO Mengfei, et al. Toluene combustion over Pd- $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ directly wash coated monolithic catalysts [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008,29(4):373-378.
- [18] WANG Wei, ZHANG Hongbin, LIN Guodong, et al. Study of $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000,24(3/4):219-232.
- [19] AGUERO F N, SCIAN A, BARBERO B P, et al. Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: influence of the support, the precursor and the manganese loading[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133(1):493-501.
- [20] CAO Fenglei, LI Hu, XU Zhenmin, et al. Preparation of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ catalyst with high loading and catalytic peroxidation for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012,353/354:215-219.
- [21] LI Maoshuai, HUI K N, HUIA K S, et al. Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 107(3/4):245-252.
- [22] 桓源峰, 孙加林. 贵金属掺杂复合稀土氧化物的 TPR 研究. [J]. *稀有金属*, 2005,29(4):452-454.
HENG Yuanfeng, SUN Jialin. TPR study on perovskite-type rare earth oxides doped with noble metals[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005,29(4):452-454.
- [23] LIOTTA L F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010,100(3/4):403-412.