

DOI:10.11784/tdxbz202401013

MnCe-Al₂O₃ 球形颗粒的制备及其催化燃烧环己烷性能

尤生萍¹, 付焕然¹, 秦璐², 王康¹, 王希涛²

(1. 天津大学天津膜科学海水淡化重点实验室, 天津 300350; 2. 天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)的大量排放会导致环境污染和健康危害, 催化燃烧是高效降解 VOCs 的重要手段之一。采用海藻酸盐溶胶-凝胶法合成了 MnCe-Al₂O₃ 球形颗粒作为环己烷催化燃烧催化剂, 结果表明, Mn 催化剂中适当添加 Ce 可提高 MnO_x 的分散性, 降低催化剂 H₂-TPR 还原温度。催化剂中 Mn 和 Ce 摩尔比为 3:1、煅烧温度 650 °C 时, 催化剂催化燃烧环己烷活性最高, 可以在 345 °C 实现环己烷的完全转化。反应 24 h 后, 催化剂仍显示出几乎 100% 的环己烷转化率, 表现了良好的催化稳定性。与浸渍法制备的催化剂相比, MnCe-31-Al₂O₃-650 催化剂活性更高。

关键词: 挥发性有机物; MnCe-Al₂O₃ 球形颗粒; 海藻酸盐溶胶-凝胶法; 催化燃烧; 环己烷

中图分类号: TQ137.1

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)02-0175-06

Preparation of MnCe-Al₂O₃ Spherical Pellets and Their Catalytic Performance in Cyclohexane Combustion

You Shengping¹, Fu Huanran¹, Qin Lu², Wang Kang¹, Wang Xitao²

(1. Tianjin Key Laboratory of Membrane Science for Seawater Desalination, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The substantial emissions of volatile organic compounds (VOCs) can lead to environmental pollution and health hazards. Catalytic combustion is an efficient method to degrade VOCs. As a catalyst for cyclohexane catalytic combustion, MnCe-Al₂O₃ spherical pellets were synthesized using the alginate sol-gel method. The results show that adding Ce to Mn catalysts enhances MnO_x dispersion and lowers the catalyst's reduction temperature in H₂-TPR. The catalyst with a 3:1 Mn/Ce molar ratio calcined at 650 °C showed the highest activity in cyclohexane combustion, thereby achieving complete conversion at 345 °C. After 24 h, the catalyst maintained a nearly 100% cyclohexane conversion rate, indicating high stability. The MnCe-31-Al₂O₃-650 catalyst showed higher activity than those prepared by the impregnation method.

Keywords: volatile organic compounds (VOCs); MnCe-Al₂O₃ spherical pellet; alginate sol-gel method; catalytic combustion; cyclohexane

随着社会和经济的快速发展, 各种工业生产过程中产生的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 排放量不断增加, 已经成为当今世界各国面临的重要环境问题之一。目前, VOCs 的治理方法主要有吸附法^[1]、生物法^[2]和催化燃烧法等^[3]。催化燃烧技术是利用固体催化剂在相对较低的温度下促进 VOCs 完全氧化为 CO₂ 和 H₂O, 具有反应条件温和、

效率高与成本相对较低等特点。从安全、节能、低成本和环境友好等方面考虑, 在较低的温度下进行催化燃烧反应是必要的, 因此为了降低 VOCs 的催化氧化温度, 人们一直致力于开发高效催化剂。

目前 VOCs 催化燃烧催化剂主要包括负载型贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂^[3]。贵金属催化剂如铂、钯和金等可在低温下表现出优异的催化性

收稿日期: 2024-01-18; 修回日期: 2024-02-20.

作者简介: 尤生萍 (1988—), 男, 博士, 副研究员, ysp@tju.edu.cn.

通信作者: 王康, wangk72@tju.edu.cn.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心资助项目 (LZZXKY-WWCS-21007).

Supported by the Lanzhou Chemical Research Center of PetroChina Co., Ltd. (No. LZZXKY-WWCS-21007).

能,但通常需要相当大的负载量,成本高,限制了它们的实际应用.过渡金属氧化物是贵金属催化剂的良好替代品^[4].Zuo 等^[5]采用浸渍法将不同过渡金属氧化物负载在铝层柱黏土上作为 VOCs 催化剂,催化剂活性顺序为: $Mn > Co > Cr > Fe > Ni > Cu > Ce$. MnO_x 催化剂在 VOCs 催化燃烧方面的优异活性引起了广泛关注^[6].研究^[7-9]表明在 MnO_x 催化剂中引入一定量 CeO_2 ,可提高 MnO_x 的分散性,同时通过金属氧化物间协同作用可显著提高催化剂活性.

此外活性组分的负载一般采用浸渍法.Azalim 等^[10]采用溶胶-凝胶法将 Mn-Ce-Zr 混合氧化物“一锅法”涂层在堇青石上,相比将 Mn 浸渍在 Ce-Zr 涂层上,催化剂活性显著增加,这种催化剂负载方式可提高 MnO_x 的分散及金属氧化物间的相互作用.本课题组前期开发了海藻酸盐(ALG)溶胶-凝胶法,制备了球形氧化铝颗粒作为催化剂载体^[11-13].利用海藻酸盐与 $Al(NO_3)_3$ 溶液凝胶特性辅助成型,同时利用拟薄水铝石(PB)的酸溶胶过程制备具有一定强度的氧化铝颗粒.如采用 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 金属离子替代 $Al(NO_3)_3$ 溶液,则可在拟薄水铝石的溶胶-凝胶过程中负载 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} ,一步制备 $MnCe-Al_2O_3$ 催化剂,从而提高催化剂活性与稳定性,制备过程简单,所制备的毫米级催化剂适于工业应用.

本文以环己烷为 VOCs 模型气体,研究了 $MnCe-Al_2O_3$ 催化剂中 Mn 和 Ce 摩尔比与煅烧温度对催化活性的影响,评价了 $MnCe-Al_2O_3$ 催化剂的稳定性,并与浸渍法催化剂进行了比较.采用 XRD、 N_2 吸附-脱附测试、SEM、TEM、EDX 与 H_2 -TPR 对催化剂进行了表征,结合催化活性结果分析了催化机制.

1 材料与方 法

1.1 实验材料与仪器

实验原料:拟薄水铝石(PB)、海藻酸铵(ammonium alginate)为工业级;六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、四水合氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)为分析纯.

主要仪器:X 射线衍射仪(XRD, D8-Focus, 德国布鲁克有限公司)、全自动气体吸附系统(BET, Quanta Chrome Autosob-1, 美国康塔公司)、场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本日立公司)、场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, 日本电子(JEOL))、X-射线荧光光谱仪(XRF, S4-Pioneer, 德国布鲁克有限公司)、氢气-程序升温还原仪(H_2 -TPR, TP-5078, 天津市先权工贸发展有限公司).

1.2 催化剂制备

采用海藻酸盐溶胶-凝胶法制备 $MnCe-Al_2O_3$ 催化剂,制备流程如图 1 所示:将海藻酸铵溶液和拟薄水铝石混合悬浮液滴入不同 Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 比例的多价金属离子(M^{n+})溶液中, PB 粉吸附 M^{n+} ,同时海藻酸铵与 M^{n+} 螯合得到凝胶湿球, PB 粉在凝胶液酸性作用下形成铝溶胶.凝胶湿球 $65^\circ C$ 干燥 24 h,不同温度煅烧 4 h,得到粒径约 1.7 mm 的灰色球形 $MnCe-xy-Al_2O_3-t$ 催化剂,其中 $x:y$ 表示催化剂中 Mn 和 Ce 摩尔比(XRF 测定), t 表示煅烧温度, $^\circ C$.

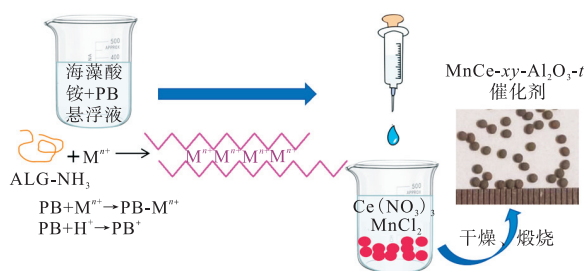


图 1 催化剂制备流程

Fig.1 Flow chart of catalyst preparation

这一制备方法在球形氧化铝颗粒成型过程中负载活性金属离子,有利于提高活性组分的分散,增加活性组分与氧化铝载体的相互作用,提高催化剂活性与稳定性.

作为对比方法,这里制备了等体积浸渍催化剂:按照吸水量将氯化锰和硝酸铈配制成浸渍液,将球形氧化铝载体浸渍在上述溶液中,经干燥、 $650^\circ C$ 煅烧 4 h 后,得到催化剂记为 $MnCe/Al_2O_3$ -浸渍, XRF 测定 Mn、Ce 的质量分数分别为 11.40% 与 9.98%, Mn 和 Ce 摩尔比为 3 : 1.

1.3 催化剂活性评价

本实验在固定床反应装置中对不同催化剂进行环己烷催化燃烧活性评价,并测试其长期稳定性.在管式反应器中装入 200 mg 催化剂,控制总气体流量为 60 mL/min,其中环己烷通过空气鼓泡带入反应器,其在进口处的浓度通过调节支路气流控制在 1000×10^{-6} .将温度以 $5^\circ C/min$ 升至 $180^\circ C$ 并保持 30 min,然后开始尾气检测.接着以 $5^\circ C/min$ 升温至环己烷完全转化.使用 SP2100 气相色谱对尾气进行实时检测.本实验中环己烷转化率(η)计算式为

$$\eta = \left(1 - \frac{N_{C_6H_{12},out}}{N_{C_6H_{12},in}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $N_{C_6H_{12},in}$ 为入口处环己烷的摩尔流量; $N_{C_6H_{12},out}$ 为出口处环己烷的摩尔流量.

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

如图 2 可见,在纯 Mn(Mn-Al₂O₃)样品中,在 2θ 为 28.68°、45.78°、56.65°与 59.67°处归属 MnO₂ 衍射峰(JCPDS No. 24-0735), 2θ 为 32.95°、55.19°处归属 Mn₂O₃ 衍射峰(JCPDS No. 41-1442),表明锰氧化物以两种晶相结构存在;在 2θ 为 36.96°、47.62°和 66.60°处归属 γ -Al₂O₃ 衍射峰.在纯 Ce(Ce-Al₂O₃)样品中,在 2θ 为 28.55°、33.08°、47.47°和 56.33°处对应 CeO₂ 晶面(JCPDS No. 34-0394).催化剂添加一定量 Ce 元素,在 MnCe-31-Al₂O₃样品中可见 2θ 为 45.78°处 MnO₂ 衍射峰减弱, 2θ 为 55.19°处 Mn₂O₃ 衍射峰消失,表明此时 MnO_x 物种主要以较高的氧化态存在,并且添加 Ce 后改善了 MnO₂ 的分散性;继续提高 CeO₂ 含量,在 2θ 为 45.78°处 MnO₂ 衍射峰消失,表明 MnO_x 的分散性随着 Ce 含量的增加而增加,以上实验结果与 Zuo 等^[5]研究结果一致.

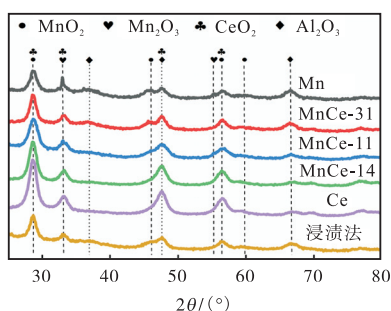


图 2 650 °C 时不同 Mn 和 Ce 摩尔比催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of catalysts with different molar ratios of Mn to Ce at 650 °C

如图 3 可见煅烧温度由 500 °C 至 650 °C 时,随着温度的升高,属于 MnO₂ 的 4 个特征衍射峰逐渐增强,表明 MnO₂ 结晶度和晶粒尺寸增加^[14];而温度达 700 °C 时,CeO₂ 的 4 个特征衍射峰强度明显降低,这

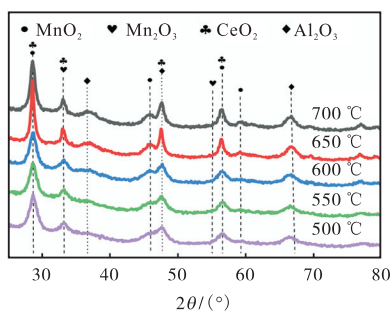


图 3 不同煅烧温度催化剂的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of catalysts at different calcination temperatures

主要由 CeO₂ 晶格中的铈离子被半径相对较小的锰离子取代形成固溶体所致^[15].

此外,对比 MnCe-31 与浸渍法催化剂 XRD 曲线(图 2)可见,MnCe/Al₂O₃-浸渍法催化剂在 2θ 为 45.78°的 MnO₂ 衍射峰更弱,表明浸渍法制备催化剂中 MnO₂ 的含量或结晶度相对较低.

2.2 N₂ 吸附-脱附测试结果

由表 1 可见,添加少量 Ce,催化剂(Mn 和 Ce 摩尔比为 5 : 1、3 : 1)的比表面积与比孔容有所提高,Zuo 等^[5]认为这可能是由于离子总数(包括 Mn²⁺和 Ce³⁺)对孔性质的影响大于平均离子尺寸对孔结构的影响.进一步增加 Ce 含量,催化剂比孔容明显下降,这主要是更多半径较大的 Ce³⁺进入氧化铝介孔结构中导致孔隙堵塞造成的.

表 1 催化剂 N₂ 吸附-脱附测试数据

Tab.1 Test data of N₂ adsorption and desorption of catalysts

催化剂	比表面积/ (m ² /g)	比孔容/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
Mn-Al ₂ O ₃ -650	116.1	0.24	6.6
MnCe-51-Al ₂ O ₃ -650	128.4	0.27	6.7
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -650	133.6	0.28	6.8
MnCe-11-Al ₂ O ₃ -650	132.3	0.22	5.4
MnCe-14-Al ₂ O ₃ -650	130.0	0.22	5.3
Ce-Al ₂ O ₃ -650	130.9	0.22	5.3
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -500	123.3	0.23	5.7
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -550	149.7	0.28	5.7
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -600	157.5	0.30	5.8
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -650	133.6	0.28	6.8
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -700	127.8	0.29	6.9
MnCe/Al ₂ O ₃ -浸渍法	134.8	0.33	7.7

此外,当煅烧温度由 500 °C 上升至 600 °C 时,催化剂的比表面积增加,表明适当增加煅烧温度可促进金属氧化物的分散性;当煅烧温度增加至 650 °C 时,催化剂比表面积有所下降,但是平均孔径有所提高,这有利于提高反应物的扩散性.

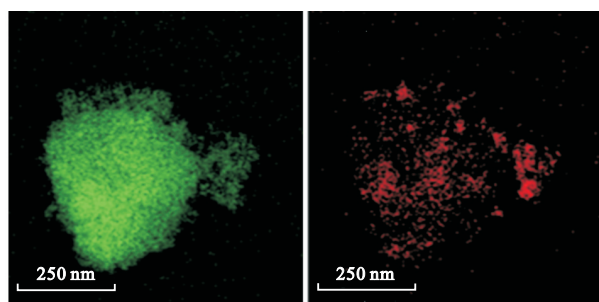
对比浸渍法制备的催化剂可见 MnCe/Al₂O₃-浸渍法催化剂比孔容相对较大,这也表明本文溶胶-凝胶法制备的催化剂有更多 Mn²⁺和 Ce³⁺进入到氧化铝的多孔结构中,使得 MnO_x、CeO₂ 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用增强.

2.3 TEM 与 SEM 测试

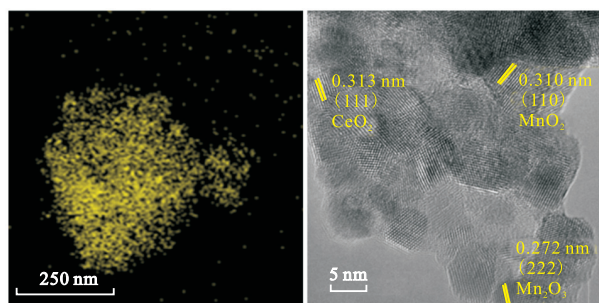
由图 4 EDX 测试结果可见,Mn、Ce 元素混杂在氧化铝颗粒表面,表明成功合成了 MnCe-Al₂O₃ 催化剂.此外 TEM 晶格分析表明催化剂含有 MnO₂、Mn₂O₃ 与 CeO₂ 晶相,这与 XRD 结果分析一致.

由图 5 可见,溶胶-凝胶法制备的 MnCe-31-

Al₂O₃-650 催化剂表面紧致,浸渍法制备的催化剂有一些松散的孔洞.这与表 1 BET 测试结果一致,但是 MnCe-31-Al₂O₃-650 催化剂表面相对均匀地分布着金属氧化物颗粒,而浸渍法制备的催化剂表面出现了明显的金属氧化物团聚大颗粒,这对催化活性不利.

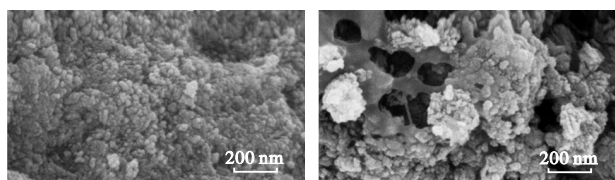


(a) Al (b) Mn



(c) Ce (d) TEM

图 4 EDX 与 TEM 测试结果 (MnCe-31-Al₂O₃-650)
Fig.4 EDX and TEM images of MnCe-31-Al₂O₃-650



(a) MnCe-31-Al₂O₃-650 (b) MnCe/Al₂O₃-浸渍法

图 5 不同制备方法制备的催化剂 SEM 测试结果

Fig.5 SEM images of catalysts prepared using different preparation methods

2.4 H₂-TPR 测试结果

还原峰的形状和位置反映了金属离子的价态、元素间相互作用和结晶度等.结合文献[16-17],由图 6 可知,对于纯 Mn 样品(Mn-Al₂O₃-650),在 259 °C、332 °C 与 397 °C 左右还原峰分别对应于表面 Mn⁴⁺至 Mn³⁺还原、体相 Mn⁴⁺至 Mn³⁺还原与 Mn³⁺至 Mn²⁺还原.相比 Mn-Al₂O₃-650 催化剂,添加少量 Ce,体相 Mn⁴⁺至 Mn³⁺还原峰向低温方向移动,其中 MnCe-31-Al₂O₃-650 催化剂向低温方向移动了 10 °C.分析原因为少量 Ce 的加入可以改变 MnO_x 的氧化还原性质,提高其晶格氧不稳定性,使其在 CeO₂ 的作用下更容易被还原^[8,18].进一步提高 Ce 的含量,MnO_x 的还原

峰位置向高温方向移动,且还原峰明显减弱,这是因 Mn 含量下降以及 Ce 提高了 MnO_x 的分散性所致^[19].

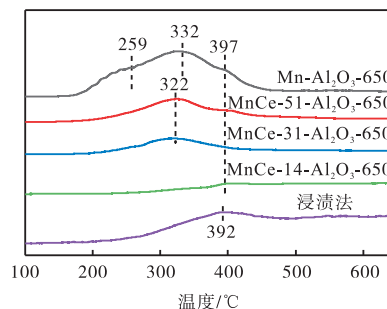


图 6 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig.6 H₂-TPR spectra of catalysts

比较不同方法制备催化剂可见,浸渍法制备催化剂 MnO_x 还原峰温度达到了 392 °C,表明浸渍法制备催化剂相比溶胶-凝胶法制备催化剂,其氧化还原能力相对较弱.

2.5 催化剂活性测试结果

由图 7(a)与(b)可见,MnCe-31-Al₂O₃-650 催化剂具有最高的催化活性,可在 345 °C 下达到环己烷的完全转化.由图 6 H₂-TPR 测试结果可知,Mn 和 Ce 摩尔比为 3 : 1 时具有较低的还原温度,因此其环己烷催化燃烧活性较高^[20].煅烧温度增加,活性金属氧化物与氧化铝载体间相互作用增强,同时由表 1 BET 测试结果可见,适当增加煅烧温度可提高金属氧化物的分散与反应物的扩散,因此煅烧温度 650 °C 时催化剂活性较高.

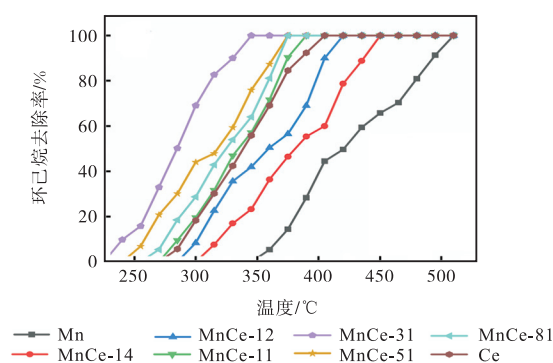
此外由图 7(b)可见,等体积浸渍法制备催化剂在 400 °C 才能实现环己烷的完全燃烧.结合表 1 BET 测试结果与图 5 SEM 测试结果可知,等体积浸渍法制备催化剂金属氧化物在氧化铝载体上分布不均匀,从而降低了其催化燃烧性能.

Zhang 等^[21]研究表明,MnO_x 催化剂在甲苯氧化中起关键作用的是 Mn⁴⁺和晶格氧的含量.由不同煅烧温度下催化剂 XRD 测试结果可知,催化性能最好的 MnCe-31-Al₂O₃-650 中 MnO₂ 结晶度相对较高,同时与等体积浸渍法制备催化剂相比,MnCe-31-Al₂O₃-650 中 MnO₂ 含量或结晶度也相对较高,表明 MnO₂ 为主要活性位点,这与 Zhang 等^[21]研究结果一致.

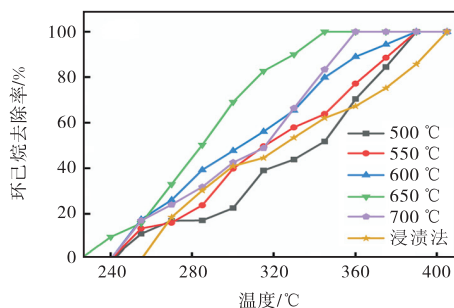
图 7(c)给出了 MnCe-31-Al₂O₃-650 催化剂在 345 °C 下对环己烷的降解性能随反应时间的变化,可见反应时间为 24 h 时催化剂仍显示出几乎 100% 的转化率,这表明其具有较高的催化稳定性.

Liu 等^[22]探究了低温条件下环己烷在 PdAg/Fe₂O₃ 催化剂上的高效催化燃烧,其反应数据如表 2

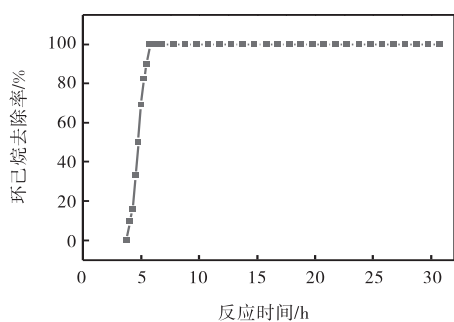
所示. 参考环己烷转化率达到 50%、90% 的温度 (t_{50} 、 t_{90}), MnCe-31-Al₂O₃-650 的催化效果优于仅含 Fe₂O₃ 的样品, 与单独负载 Ag 和 Pd 的催化效果接近, 这说明本文制备的催化剂替代贵金属催化剂具有一定的可行性.



(a) 不同 Mn 和 Ce 摩尔比 (650 °C 煅烧)



(b) 不同煅烧温度 (Mn 和 Ce 摩尔比为 3 : 1)



(c) 稳定性实验

图 7 催化剂活性测试结果

Fig.7 Test results of activity of catalysts

表 2 不同催化剂催化效果对比

Tab.2 Comparison of the catalytic effects among different catalysts

催化剂	$t_{50}/^{\circ}\text{C}$	$t_{90}/^{\circ}\text{C}$	数据来源
MnCe-31-Al ₂ O ₃ -650	285	330	本文
Fe ₂ O ₃	305	360	文献[22]
Ag/Fe ₂ O ₃	280	340	文献[22]
Pd/Fe ₂ O ₃	262	335	文献[22]
PdAg/Fe ₂ O ₃	199	315	文献[22]

3 结论

本文采用海藻酸盐溶胶-凝胶法制备出一系列 MnCe-Al₂O₃ 催化剂. 考察了不同 Mn 和 Ce 摩尔比与煅烧温度对催化剂催化燃烧环己烷性能的影响, 同时与等体积浸渍法制备的催化剂进行了比较, 主要结论如下.

(1) 催化剂中 Mn 和 Ce 摩尔比为 3 : 1 时, 可产生明显金属氧化物协同效应, 提高了晶格氧活性, 增强了催化活性.

(2) 煅烧温度会影响催化剂的孔结构及活性组分的分散性, 煅烧温度为 650 °C, 催化剂平均孔径较大且活性组分分散性相对较高, 从而促进了催化燃烧环己烷性能的提升.

(3) 制备方法对催化活性的影响较大, 海藻酸盐溶胶-凝胶法制备的催化剂在拟薄水铝石溶胶-凝胶过程中引入活性组分, 使得活性组分分散性高, 且与载体相互作用强, 提高了催化剂活性与稳定性, 表现出优于浸渍法制备催化剂的催化活性.

参考文献:

- [1] Zhu L L, Shen D K, Luo K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102.
- [2] Ilker A, Celia P, Andrea C, et al. Anoxic biodegradation of BTEX in a biotrickling filter[J]. Science of the Total Environment, 2017, 587/588: 457-465.
- [3] Guo Y L, Wen M C, Li G Y, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447.
- [4] Hua Y B, Younes A, Kim K H. Thermocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using transition metal-based catalysts[J]. Advanced Science, 2023, 10(21): 2300079.
- [5] Zuo S F, Huang Q Q, Li J, et al. Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1/2): 204-209.
- [6] Gong P J, He F, Xie J L, et al. Catalytic removal of toluene using MnO₂-based catalysts: A review[J]. Chemosphere, 2023, 318: 137938.
- [7] Morales M R, Agüero F N, Cadus L E. Catalytic com-

- bustion of *n*-hexane over alumina supported Mn-Cu-Ce catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143: 1003-1011.
- [8] Yi H H, Huang Y H, Tang X L, et al. Synthesis of Mn-CeO_x/cordierite catalysts using various coating materials and pore-forming agents for non-methane hydrocarbon oxidation in cooking oil fumes[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 15472-15477.
- [9] Li Z Y, Liu J D, Gao B, et al. Cu-Mn-CeO_x loaded ceramic catalyst for non-thermal sterilization and microwave thermal catalysis of VOCs degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136288.
- [10] Azalim S, Brahmi R, Agunaou M, et al. Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 536-546.
- [11] Dong A H, Wang K, Zhu S Z, et al. Facile preparation of PtSn-La/Al₂O₃ catalyst with large pore size and its improved catalytic performance for isobutane dehydrogenation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 158: 218-225.
- [12] 王 康, 朱士贞, 董安华, 等. PtSnLa/Ca-Al₂O₃ 作为异丁烷脱氢催化剂的研究[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2017, 50(10): 1105-1110.
Wang Kang, Zhu Shizhen, Dong Anhua, et al. PtSnLa/Ca-Al₂O₃ as catalysts for isobutane dehydrogenation[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2017, 50(10): 1105-1110 (in Chinese).
- [13] 王希涛, 杨功兵, 王 康, 等. Sn 杂化氧化铝球的制备及其在丙烷脱氢中的应用[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2019, 52(1): 20-25.
Wang Xitao, Yang Gongbing, Wang Kang, et al. Preparation of Sn hybrid alumina spheres and their application in propane dehydrogenation[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2019, 52(1): 20-25 (in Chinese).
- [14] 贾永芹, 张晓晶, 卢俊平. LaMnO₃ 催化剂制备及用于氯乙烯催化燃烧研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(7): 141-146.
Jia Yongqin, Zhang Xiaojing, Lu Junping. Preparation of LaMnO₃ catalysts and their application for catalytic combustion of vinyl chloride[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(7): 141-146 (in Chinese).
- [15] Lin X T, Fu M L, He H, et al. Synthesis of MnO_x-CeO₂ using metal-organic framework as sacrificial template and its performance in the toluene catalytic oxidation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(6): 719-730.
- [16] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 2217-2220.
- [17] 刘珊珊, 王 强, 张润铎. MnO_x 和 Fe₂O₃ 的酸化及组合用于 NH₃-SCR 脱硝反应的研究[J]. *中国科学: 化学*, 2017, 48(6): 620-629.
Liu Shanshan, Wang Qiang, Zhang Runduo. The sulfation and combination of MnO_x and Fe₂O₃ catalysts for NH₃-SCR denitration reaction[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, 48(6): 620-629 (in Chinese).
- [18] 李 阳, 邱鹏志, 王博威, 等. Ce 改性 CuO/γ-Al₂O₃ 用于催化燃烧中 Ce 作用的探究[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2021, 54(6): 627-635.
Li Yang, Qiu Pengzhi, Wang Bowei, et al. CuO/γ-Al₂O₃ modified by Ce for catalytic combustion: Effect of Ce content[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2021, 54(6): 627-635 (in Chinese).
- [19] 孙海龙, 刘 源, 刘少文. 锰铈混和氧化物气凝胶催化剂的研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(1): 93-97.
Sun Hailong, Liu Yuan, Liu Shaowen. A study on aerogel catalyst mixed by ceria and manganese oxides[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(1): 93-97 (in Chinese).
- [20] Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3/4): 180-185.
- [21] Zhang C, Li M Y, Zhang X T, et al. Excellent oxidation activity of toluene over core-shell structure Mn₂O₃@MnO₂: Role of surface lattice oxygen and Mn species[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, 97: 1138-1148.
- [22] Liu Q X, Wen M C, Guo Y L, et al. Efficient catalytic combustion of cyclohexane over PdAg/Fe₂O₃ catalysts under low-temperature conditions: Establishing the degradation mechanism using PTR-TOF-MS and *in situ* DRIFTS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(50): 55503-55516.

(责任编辑: 田 军)