

短孔道 Cu-Mn/Zr-Ce-SBA-15 催化剂的制备及其催化甲苯燃烧性能

袁金芳^{1,2}, 李健生^{1,a}, 王放¹, 孙秀云¹, 沈锦优¹, 韩卫清¹, 王连军^{1,b}¹南京理工大学, 江苏省化工污染与资源化高校重点实验室, 江苏南京 210094²河南大学精细化学与工程研究所, 河南开封 475001

摘要: 采用水热法制备了 Zr-Ce-SBA-15(ZCS) 介孔材料, 并以它为载体, 通过浸渍法制备了不同 Cu/Mn 比和 Cu-Mn 含量的 Cu-Mn/ZCS 催化剂. 采用 N₂ 吸附-脱附、透射电镜、扫描电镜、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对催化剂进行了表征, 并在微型固定床反应器上评价了催化剂催化甲苯燃烧性能. 结果表明, Cu-Mn/ZCS 催化剂具有六方板状形貌和高度有序的短孔道介孔结构 (孔道长 0.4~0.5 μm). 20%Cu-Mn/ZCS 催化剂的比表面积、孔体积和孔径分别为 296 m²/g, 0.42 cm³/g 和 6.4 nm. 与长孔道的 20%Cu-Mn/SBA-15 催化剂 (孔道长 1~2 μm) 相比, 20%Cu-Mn/ZCS 催化剂上甲苯燃烧反应的 T_{95} (转化率达 95% 以上的反应温度) 从 284 °C 降至 270 °C, 表明短孔道 Cu-Mn/ZCS 催化剂具有更高的催化活性.

关键词: 短孔道; 铜; 锰; 铈; 铈; SBA-15 分子筛; 甲苯; 催化燃烧

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-01-22. 接受日期: 2011-04-30.

^a通讯联系人. 电话: (025)84315351; 传真: (025)84315941; 电子信箱: lijsh@mail.njust.edu.cn

^b通讯联系人. 电话: (025)84315500; 传真: (025)84315941; 电子信箱: wanglj@mail.njust.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (51078184); 高等学校科技创新工程重大项目培育资金 (708049); 江苏省自然科学基金 (BK2009392); 南京理工大学自主科研专项计划 (2010ZDJH03).

Preparation of Cu-Mn/Zr-Ce-SBA-15 Catalyst with Short Mesochannels and Its Catalytic Performance for Toluene Combustion

YUAN Jinfang^{1,2}, LI Jiansheng^{1,a}, WANG Fang¹, SUN Xiuyun¹, SHEN Jinyou¹,
HAN Weiqing¹, WANG Lianjun^{1,b}¹Key Laboratory of Jiangsu Province for Chemical Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China²Institute of Fine Chemical and Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, Henan, China

Abstract: The mesoporous Zr-Ce-SBA-15 (ZCS) material with short mesochannels was synthesized through a hydrothermal route. A series of Cu-Mn/ZCS catalyst samples with different Cu/Mn ratios and Cu-Mn contents were prepared by impregnation. The structure of the catalyst samples was characterized by N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic performance of the catalyst for toluene combustion was evaluated in a fixed-bed microreactor. The results reveal that the Cu-Mn/ZCS catalyst has unique hexagonal platelet morphology and possesses highly ordered two-dimensional hexagonal mesoporous structure with short channels (0.4–0.5 μm). The specific surface area, pore volume, and pore diameter of the 20%Cu-Mn/ZCS are 296 m²/g, 0.42 cm³/g, and 6.4 nm, respectively. Compared with 20%Cu-Mn/SBA-15 with longer channel length (1–2 μm), the temperature of 95% toluene conversion (T_{95}) over 20%Cu-Mn/ZCS decreases from 284 to 270 °C, indicating that the short channelled Cu-Mn/ZCS catalyst possesses higher catalytic activity than that over Cu-Mn/SBA-15.

Key words: short mesochannel; copper; manganese; zirconium; cerium; SBA-15 zeolite; toluene; catalytic combustion

Received 22 January 2011. Accepted 30 April 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-25-84315351; Fax: +86-25-84315941; E-mail: lijsh@mail.njust.edu.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-25-84315500; Fax: +86-25-84315941; E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51078184), the Cultivation Fund of the Key Scientific and

Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (708049), the Provincial Natural Science Foundation of Jiangsu (China) (BK2009392), and the NUST Research Funding (2010ZDJH03).

挥发性有机化合物 (VOCs) 是造成大气污染的主要物质之一, 催化燃烧法去除 VOCs 具有起燃温度低、净化效率高、无二次污染和操作简单等优点, 是一种安全有效、环境友好的治理方法, 具有很好的应用前景^[1~3]. 目前国内外用于催化燃烧法的贵金属型催化剂 Pt, Pd 和 Rh 等活性高, 但价格昂贵, 来源短缺, 推广应用受到限制^[4~6]. 而金属氧化物催化剂, 特别是过渡金属 Cu-Mn 复合氧化物及其负载型催化剂具有较高的催化芳烃类 VOCs 燃烧反应的性能^[7~10].

MCM-41 和 SBA-15 等介孔分子筛具有较大的比表面积、合适的孔径和规则有序的孔道结构, 有利于活性组分的分散和反应传质, 在一些反应中表现出较高的催化性能, 因而引起人们的广泛关注^[11~14]. Popova 等^[15]采用浸渍法制备了不同 Cu/Cr 比的 Cu-Cr/SiO₂ 和 Cu-Cr/SBA-15 催化剂, 并以甲苯的催化氧化为模型反应, 研究了催化剂的活性及其影响因素. 结果表明, Cu-Cr/SBA-15 催化剂表现出更好的催化性能. 赵福真等^[16]以 SBA-15 介孔分子筛为载体制备了不同 Cu/Co 比和不同 Cu-Co 含量的 Cu-Co/SBA-15 催化剂, 考察了该催化剂甲苯催化燃烧性能.

本课题组利用 Zr, Ce 无机盐前驱体自身水解产生的酸催化 TEOS 水解, 在不外加无机强酸条件下合成出具有六方板状形貌、短孔道的有序介孔材料 Zr-Ce-SBA-15(ZCS)^[17]. 在此基础上, 以 ZCS 为载体, 采用浸渍法制备 Cu-Mn/ZCS 复合催化剂, 在连续流动固定床反应器上评价了催化剂催化甲苯燃烧的性能, 考察了 Cu, Mn 摩尔比及其含量对其催化性能的影响, 并对催化剂结构进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参考文献[17]合成短孔道 ZCS 介孔材料. 所加原料中 Si/Zr 和 Si/Ce 摩尔比均为 20, 而 ZCS 样品中的分别为 23 和 900. 为了对比, 参考文献[18]制备了长孔道纤维状 SBA-15.

将短孔道 ZCS 浸渍于一定浓度的 Cu(NO₃)₂-

Mn(CH₃COO)₂ 混合溶液中, 室温浸渍 24 h 后水浴蒸干溶剂, 然后经 110 °C 干燥 12 h, 最后在 500 °C 焙烧 4 h, 即可制得含 Cu-Mn 双组分的 Cu-Mn/ZCS 催化剂. 其中 Cu/Mn 摩尔比为 1, Cu 和 Mn 的含量为 5%~25%. 为了对比, 分别制备了 20% Cu/ZCS 和 20% Mn/ZCS 和 20% (Cu-Mn)/SBA-15 催化剂. 为了考察焙烧温度对催化剂活性的影响, 将目标催化剂分别于一定温度下焙烧, 样品记作 wCu-Mn/ZCS-T. 其中 w% 表示催化剂中 Cu 和 Mn 负载量, T 表示焙烧温度(°C).

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 在 Bruker D8 型粉末衍射仪上测定. Cu K_α 射线源, Ni 滤光片. N₂ 吸附-脱附等温线用 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪在 -196 °C 下测定. 比表面积按照 BET 方法计算, 孔体积及孔径分布采用脱附支曲线通过 BJH 模型计算. 透射电镜 (TEM) 测试在日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电镜上进行, 电压 200 kV. 扫描电镜 (SEM) 分析由日本 JEOL 公司 JSM-6380LV 型扫描电镜完成. X 射线光电子能谱 (XPS) 测定在美国 PHI 公司 PHI550 型多功能 X 射线光电子能谱仪上进行. Al K_α 为激发源, 各物种的结合能值均以 C 1s (285.0 eV) 校正.

1.3 催化剂的评价

甲苯催化燃烧反应在自制的不锈钢多气路连续流动微型石英管反应器中进行. 先将催化剂粉体压片、过筛 (20~40 目), 装入内径为 10 mm 的 U 形石英反应器中, 在样品的两端装填高温棉. 催化剂的用量为 0.5 g. 进入反应器的甲苯废气的体积分数为 700 × 10⁻⁶, 其进出口浓度用气相色谱仪 (Agilent GC6820 型) 在线分析, FID 检测器. 混合气总流量为 400 ml/min, 配气系统中的气体流量由 D07 系列质量流量计 (北京七星华创电子股份有限公司) 控制. 进行活性测试前, 催化剂样品预先在反应气氛下于 400 °C 处理 1 h.

在此, 将甲苯转化率达 50% 时所对应温度定义为起燃温度, 用 T₅₀ 表示; 甲苯转化率达 95% 时所对应温度为定义为完全燃烧温度, 用 T₉₅ 表示.

2 结果与讨论

2.1 Cu-Mn/ZCS 催化剂的结构和物相分析

图 1 为载体和不同 Cu-Mn/ZCS 催化剂样品的小角 XRD 谱. 由图可见, 载体在 $2\theta=0.8^\circ\sim 2.0^\circ$ 范围内出现 3 个明显的衍射峰, 分别对应于 SBA-15 的 (100), (110) 和 (200) 晶面的特征衍射峰^[18]. 当负载 Cu-Mn 后, 样品晶面衍射峰有所减弱, 且向高角度方向移动. 随着 Cu-Mn 含量的增加, 六方相介孔结构的特征衍射峰逐渐减弱. 这表明 Cu-Mn 的负载使得催化剂介孔结构的有序度降低. 焙烧温度对其结构又有所影响. 在 600°C 焙烧时 (100), (110) 和 (200) 晶面的特征衍射峰强度减弱, 说明较高温度焙烧使催化剂介孔结构的有序度有所降低.

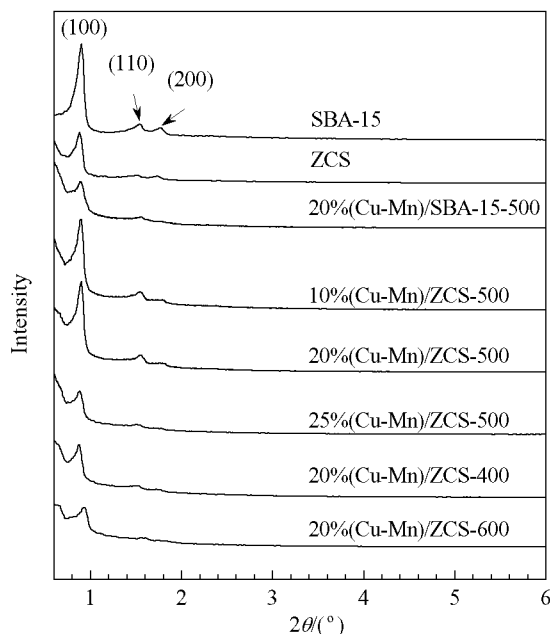


图 1 载体和不同催化剂样品的小角 XRD 谱

Fig. 1. Low-angle XRD patterns of the supports and different catalyst samples. ZCS—Zr-Ce-SBA-15. The number after the sample name refers to the calcination temperature ($^\circ\text{C}$).

图 2 为不同 Cu-Mn/ZCS 催化剂样品的广角 XRD 谱. 可以看出, 各 Cu-Mn/ZCS 催化剂只在 $2\theta=32.5^\circ, 35.5^\circ, 38.7^\circ, 48.7^\circ, 58.4^\circ, 61.6^\circ$ 和 66.4° 处出现衍射峰, 且随着 Cu-Mn 含量的增加而逐渐增强. 这些峰可归属于 CuO 的特征衍射峰 (JCPDS 01-1117)^[19]. 各样品中都没有 MnO_2 的衍射峰, 表明 MnO_2 是高度分散的. 还可以看出, 随焙烧温度的升高, 样品中 CuO 特征峰逐渐增强; 在 400, 500 和

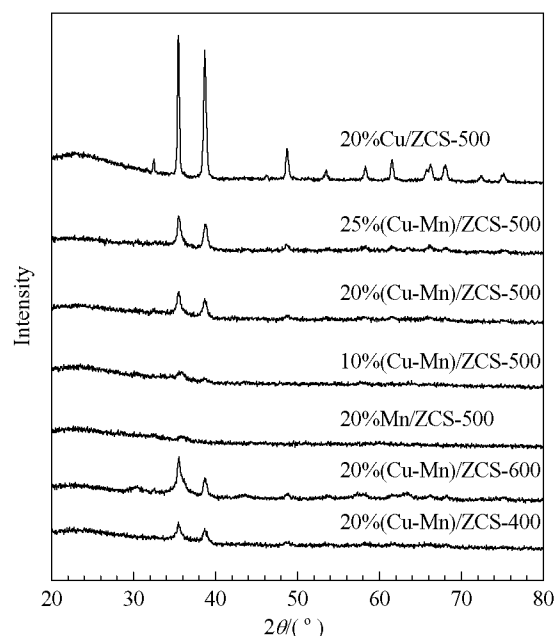


图 2 不同催化剂样品的广角 XRD 谱

Fig. 2. Wide-angle XRD patterns of different catalyst samples.

600°C 热处理后样品粒径分别为 11.8, 13.7 和 16.5 nm, 说明颗粒粒径随着焙烧温度的提高而增大. 此外, 样品在 $2\theta=30.5^\circ, 35.9^\circ, 43.6^\circ, 57.7^\circ$ 和 63.4° 处出现 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石的衍射峰 (JCPDS 070-0262)^[20], 说明低温下 Cu 主要以 CuO 晶相存在.

2.2 催化剂的形貌

图 3 为载体和不同催化剂样品的 SEM 照片. 可以看出, SBA-15 呈纤维状, 孔道长度约为 $1\sim 2\mu\text{m}$. ZCS 则呈规则的短孔道、六方板状形貌结构, 颗粒的径向长度约为 $1.5\sim 1.7\mu\text{m}$, 轴向长度约为 $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$, 孔道方向平行于短轴^[17]. Cu-Mn 的负载并未使介孔分子筛的形貌发生改变, Cu-Mn/SBA-15 呈长孔道的纤维状, 而 Cu-Mn/ZCS 仍呈短孔道六方板状形貌. 相应 Cu-Mn 催化剂 EDS 谱中出现明显的 Cu 和 Mn 信号, 说明 Cu 和 Mn 已载入介孔分子筛中.

图 4 为载体 ZCS 及 20%Cu-Mn/ZCS-500 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, 当电子束垂直于孔道主轴时, 载体和催化剂均呈均匀有序的六方排列条纹状结构. 这是二维六方介观结构的典型特征 (空间群为 $P6mm$)^[18]. 说明负载 Cu-Mn 后, 载体介孔结构未被破坏, 与上文结果一致. 在较大视野范围内, 可看到载体边沿聚集的 Cu, Mn 物种, 而孔道中并未出现活性组分的堆积及团簇, 表明它们是高度分散的.

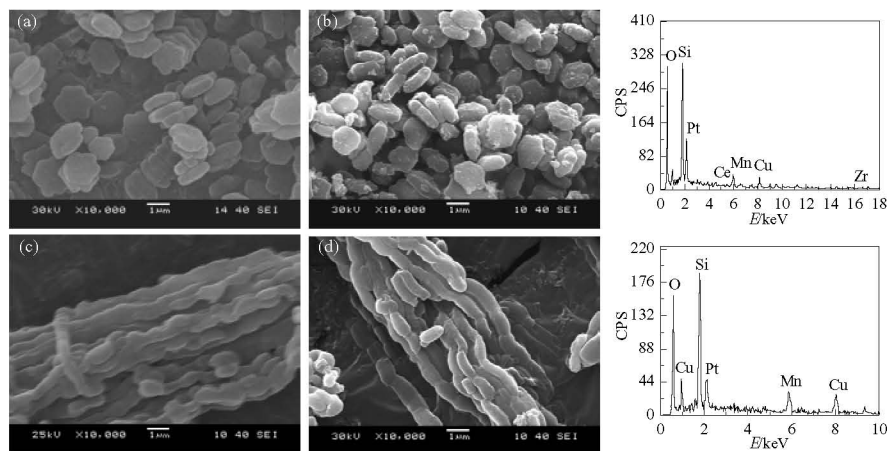


图 3 载体和 Cu-Mn 催化剂样品的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 3. SEM images of ZCS (a), Cu-Mn/ZCS (b), SBA-15 (c), and Cu-Mn/SBA-15 (d) and the corresponding EDS spectra of the Cu-Mn-based catalysts.

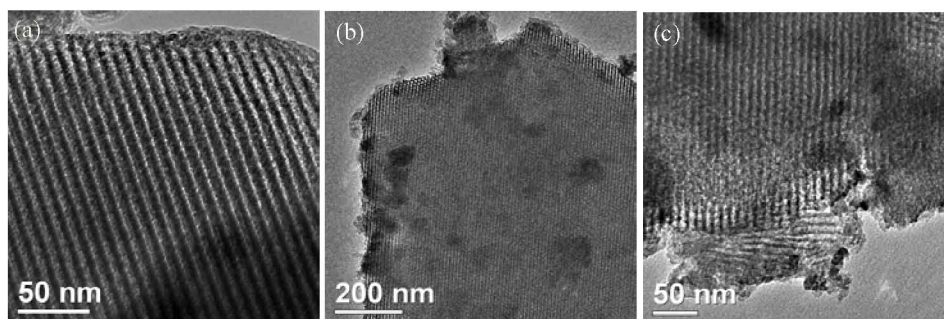


图 4 载体 ZCS 和 20% Cu-Mn/ZCS-500 催化剂的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of the ZCS (a) and 20% (Cu-Mn)/ZCS-500 (b,c) samples.

2.3 样品的比表面积和孔径分布

图 5 为载体和不同 Cu-Mn/ZCS 催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 5(a) 可以

看出, 所有样品的吸附-脱附等温线均呈典型的 IV 型, 并且具有 H1 型迟滞环。这说明浸渍前后样品都具有介孔结构^[21], 与 LXR 结果一致。在相对压力

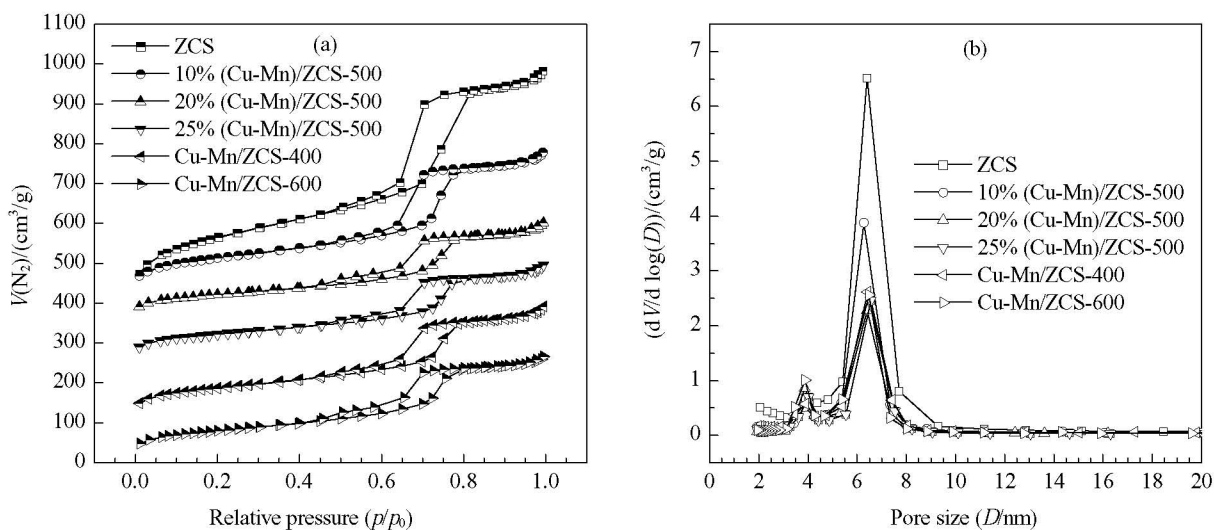


图 5 载体和不同催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 5. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the support and different catalyst samples.

为 0.5~0.9 之间等温线有明显突变. 这是由于 N_2 分子在介孔中发生毛细凝聚所致, 迟滞环变形的位置和程度可说明介孔孔径范围和孔径分布^[22]. 当负载 Cu, Mn 后, 迟滞环变得扁平, 说明孔道有序性有所降低. 由图 5(b) 可见, 随着负载量的增加及焙烧温度的升高, 孔径分布出现双峰, 除出现与载体相一致的主峰外 (最可几孔径为 6.4 nm), 还出现一个孔径为 4 nm 的肩峰. 这可能是由于随着负载量和焙烧温度的升高, Cu-Mn 活性组分有可能发生聚集, 金属氧化物结晶度增加, 颗粒变大, 从而在 Cu-Mn 间及其与载体间产生孔隙, 导致样品出现肩峰

样品的孔结构参数列于表 1. 可以看出, 浸渍后样品的比表面积、孔体积和孔径都有所减小, 表明 Cu-Mn 氧化物大部分分布于短孔道介孔材料 ZCS 的内表面. 另外, 随着 Cu-Mn 含量的增加, Cu-Mn/ZCS 催化剂的比表面积和孔体积逐渐减小, 但孔径基本保持不变.

2.4 XPS 结果

图 6 为 Cu-Mn/ZCS 催化剂样品的 XPS 谱. 由图 6(a) 可见, 500 °C 焙烧的 Cu/ZCS 和 Cu-Mn/ZCS

样品上 $Cu\ 2p_{3/2}$ 结合能为 934.9 eV (Cu^{2+} 的标准结合能为 933.4 eV), 并出现伴峰. 因此, 可认为这些样品中的 Cu 主要以 Cu^{2+} 形式存在^[23,24]. 当焙烧温度为 600 °C 时, $Cu\ 2p_{3/2}$ 和 $Cu\ 2p_{1/2}$ 之间相差 19.7 eV, 而 500 °C 时相差 20.1 eV. 这表明高温下催化剂表面的 Cu 物种从 Cu^{2+} 转变成 Cu^{+} ^[20,24]. 由图 6(b) 可见, 各样品上都有两个主峰, 即 643.7 eV 附近的 $Mn\ 2p_{3/2}$ 和 655 eV 附近的 $Mn\ 2p_{1/2}$. 这说明 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 共存于催化剂表面. 当样品焙烧温度为 600 °C 时, $Mn\ 2p_{3/2}$ 和 $Mn\ 2p_{1/2}$ 之间相差 11.50 eV, 而 500 °C 焙烧时相差 11.46 eV, 两者很接近. 这表明焙烧温度对催化剂表面 Mn 物种价态的影响较小.

表 2 为不同催化剂样品表面元素的分析结果. 可以看出, 对于不同温度焙烧的 20%(Cu-Mn)/ZCS 催化剂, 其表面 Si 和 O 元素的电子结合能及含量变化不大, 而表面 Cu 和 Mn 含量随催化剂焙烧温度的升高而降低. 这可能是 Cu-Mn/ZCS-500 催化剂样品活性高的因素之一.

2.5 Cu-Mn/ZCS 催化剂的催化活性

图 7 为不同 Cu-Mn 催化剂样品上甲苯催化燃

表 1 载体和不同催化剂样品的孔结构性质
Table 1 Pore textural properties of the supports and different catalyst samples

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (<i>D</i> /nm)	<i>d</i> ₁₀₀ /nm	<i>a</i> ₀ /nm
SBA-15	876	1.27	6.5	9.86	11.39
20%(Cu-Mn)/SBA-15	273	0.50	6.3	9.89	11.42
ZCS	776	0.96	6.4	10.04	11.59
10%(Cu-Mn)/ZCS-500	375	0.59	6.4	9.86	11.39
20%(Cu-Mn)/ZCS-500	296	0.42	6.4	9.83	11.35
25%(Cu-Mn)/ZCS-500	257	0.40	6.4	9.86	11.39
20%(Cu-Mn)/ZCS-400	348	0.47	6.4	10.03	11.58
20%(Cu-Mn)/ZCS-600	289	0.43	6.4	9.43	10.89

$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

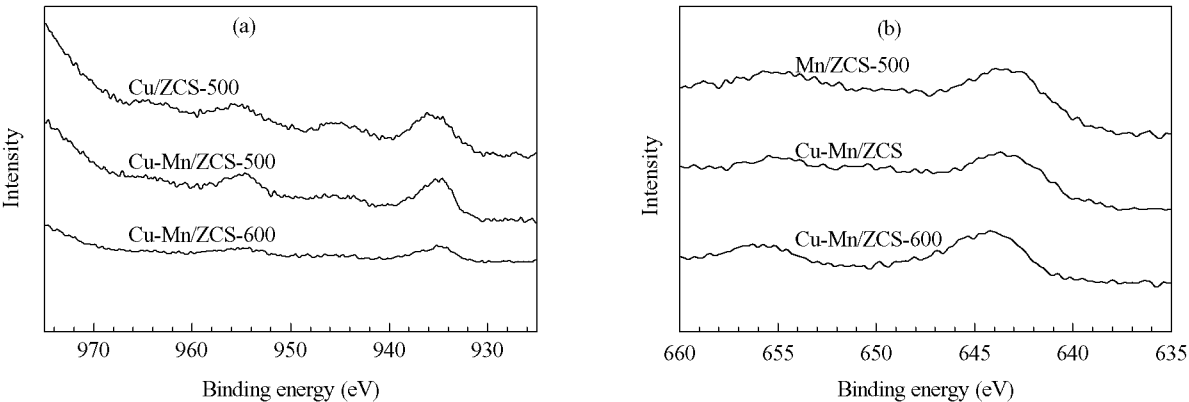


图 6 不同 Cu-Mn/ZCS 催化剂样品的 XPS 谱

Fig. 6. XPS spectra of different Cu-Mn/ZCS catalyst samples. (a) Cu 2p; (b) Mn 2p.

表 2 催化剂样品的 XPS 结果

Table 2 XPS results of the prepared catalyst samples

Sample	Binding energy (eV)				Atomic composition (%)			
	Cu 2p _{3/2}	Mn 2p _{3/2}	Si 2p	O 1s	Cu	Mn	Si	O
20%Cu/ZCS-500	934.92	—	145.8	531.9	0.82	—	17.83	50.70
20%Mn/ZCS-500	—	644.34	145.9	533.8	—	1.92	16.86	46.87
20%(Cu-Mn)/ZCS-500	934.92	643.69	145.8	531.9	1.49	2.20	17.14	52.51
20%(Cu-Mn)/ZCS-600	935.93	643.59	145.8	533.9	0.99	1.67	22.39	53.57

烧反应活性随温度的变化曲线. 由图 7(a) 可见, 当 Cu-Mn 含量从 10% 增加到 20% 时, 相同反应温度下甲苯转化率明显升高. 继续增加到 25% 时, 甲苯转化率反而下降. 由此可见, 20%(Cu-Mn)/ZCS 催化剂的活性最高; 综合图 2 可知, 随着 Cu-Mn 含量的增加, CuO 衍射峰逐渐增强, 催化活性相应提高; 但超过 20% 时, 可能造成活性组分的团聚及载体孔道的堵塞, 因而催化剂活性降低.

图 7(b) 为不同 Cu/Mn 比的 20%(Cu-Mn)/ZCS 催化剂上甲苯转化率随温度的变化曲线. 可以看出, 对于只含 Cu 或 Mn 的催化剂, 相同甲苯转化率时所

需的温度都较高; 对于含有 Cu-Mn 的催化剂, 相同甲苯转化率的反应温度却较低. 其中 20%(Cu-Mn)/ZCS-500 催化剂的 T_{50} 和 T_{95} 分别为 247 和 270 °C, 其催化活性最高. 结合上文可知, Cu-Mn/ZCS 催化剂中 Mn 物种高度分散, 且 CuO 结晶度低, 因而具有较高的催化活性.

图 7(c) 是不同温度焙烧的 20%(Cu-Mn)/ZCS-500 催化剂上甲苯转化率随温度的变化曲线. 可以看出, 400 和 500 °C 焙烧的 Cu-Mn/ZCS 催化剂活性较高. 但经 600 °C 焙烧后, 催化剂活性急剧下降 (290 °C 反应时, 甲苯转化率只有 38%). 由图 2

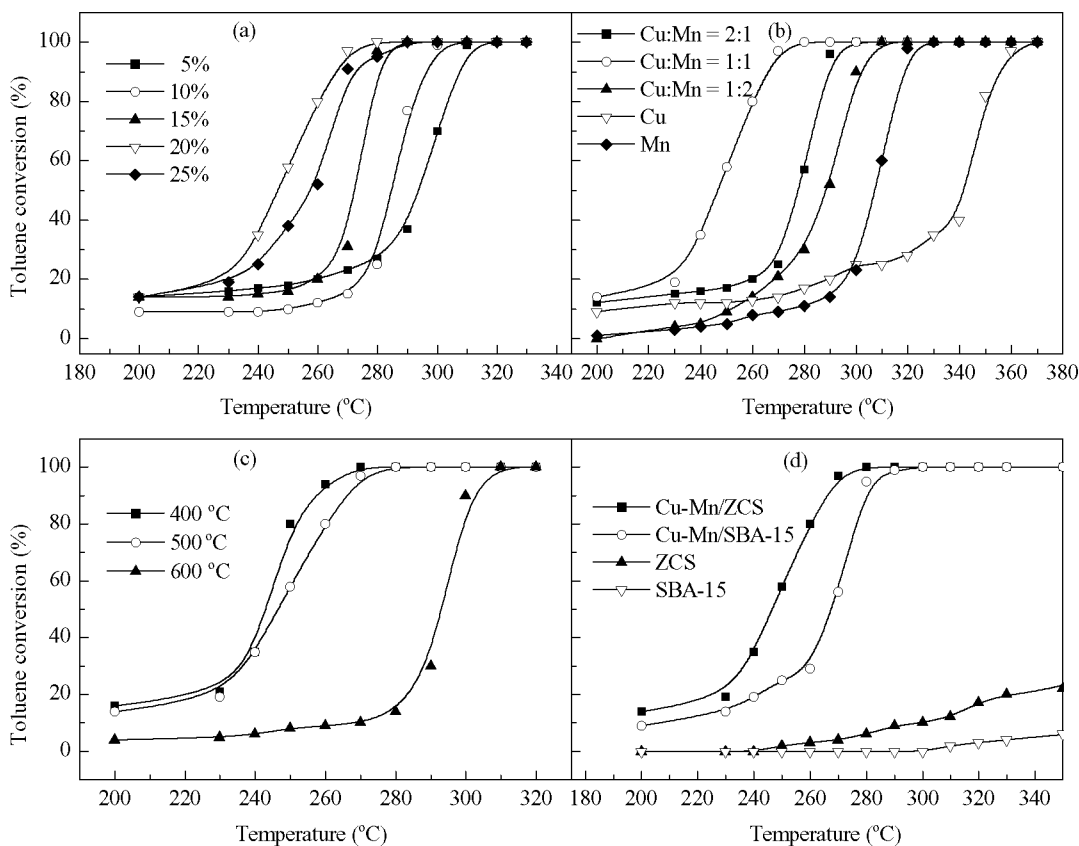


图 7 不同 Cu-Mn 催化剂样品上甲苯催化燃烧反应活性随温度的变化曲线

Fig. 7. Variation of toluene conversion with reaction temperature over different Cu-Mn-based catalyst samples. (a) Effect of Cu-Mn loading; (b) Effect of Cu:Mn ratio; (c) Effect of calcination temperature; (d) Effect of the supports and catalysts.

可知, 经 400 或 500 °C 焙烧的催化剂主要由 CuO 晶相构成, 二者相差不大. 经 600 °C 焙烧后, 样品中出现 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石, 且 CuO 晶相衍射峰增强, 说明催化剂结晶度提高, 晶粒变大, 比表面积也有所下降 (见表 1). 这可能是 600 °C 焙烧后引起催化剂活性下降的主要原因.

图 7(d) 为不同载体及其负载的 Cu-Mn 催化剂上甲苯转化率随温度的变化曲线. 由图可见, 传统的长孔道 SBA-15 载体几乎无催化活性, 而 Zr, Ce 掺杂的六方板状短孔道 ZCS 载体则表现出一定的催化活性 (350 °C 时甲苯转化率为 25%). 20%(Cu-Mn)/ZCS-500 和 20%(Cu-Mn)/SBA-15-500 上 T_{50} 分别为 247 和 268 °C, T_{95} 分别为 270 和 284 °C. 可见 Cu-Mn/ZCS 催化剂表现出更高的催化活性. 由于 ZCS 独特的六方板状形貌、短孔道介孔结构, 可使催化剂有合适的形状和粒度, 提高了活性组分的分散度, 且同时抑制活性组分的团聚和孔道堵塞. 这可能是 Cu-Mn/ZCS 催化剂具有高催化活性的主要原因. 另外, 由于 ZCS 载体中 Zr, Ce 物种的存在, 使其本身具有一定的活性; Ce 具有很好的储氧能力, 它的存在有助于降低起燃温度; Zr 具有氧化还原性能, 同时它的加入可增加活性组分的分散程度, 使 CuO 粒径变小, 分散更为均匀, 可促进催化剂表面 Cu^{2+} 含量增加, 从而有利于提高催化氧化活性^[25]. 因此, 短孔道 Cu-Mn/ZCS 催化剂活性更高.

另外, 本文在 270 °C 对 20%Cu-Mn/ZCS-500 催化剂进行了 48 h 的连续实验, 发现甲苯转化率一直稳定在 95% 以上. 可见此催化剂稳定性较好.

3 结论

与长孔道、纤维状 SBA-15 相比, 以短孔道、六方板状介孔材料 ZCS 为载体, 制备的 Cu-Mn/ZCS 催化剂, 其催化甲苯燃烧反应活性更高. 短孔道、大径轴比的催化剂载体能更有效地促进活性组分的分散和反应物分子的扩散, 有利于提高催化剂活性, 是一种极有应用前景的催化材料.

参 考 文 献

1 Musiclik-Piotrowska A. *Catal Today*, 2007, **119**: 301

- 2 Tidahy H L, Hosseini M, Siffert S, Cousin R, Lamonier J F, Aboukaïs A, Su B L, Giraudon J M, Leclercq G. *Catal Today*, 2008, **137**: 335
- 3 Agüero F N, Barbero B P, Gambaro L, Cadús L E. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 108
- 4 Yan F W, Zhang S F, Guo C Y, Li F B, Yan F, Yuan G Q. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1689
- 5 Agüero F N, Barbero B P, Pereira M F R, Figueiredo J L, Cadús L E. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**: 2795
- 6 张庆豹, 赵雷洪, 滕波涛, 谢云龙, 岳雷. 催化学报 (Zhang Q B, Zhao L H, Teng B T, Xie Y L, Yue L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 373
- 7 Özçelik Z, Soyulu G S P, Boz İ. *Chem Eng J*, 2009, **155**: 94
- 8 Durán F G, Barbero B P, Cadús L E, Rojas C, Centeno M A, Odriozola J A. *Appl Catal B*, 2009, **92**: 194
- 9 Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, Machej T, Gurgul J, Socha R P, Podobinski J, Serwicka E M. *Catal Today*, 2007, **119**: 321
- 10 Li W B, Zhuang M, Xiao T C, Green M L H. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 21568
- 11 Fornes V, Lopez C, Lopez H H, Martínez A. *Appl Catal A*, 2003, **249**: 345
- 12 Nava R, Pawelec B, Morales J, Ortega R A, Fierro J L G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **118**: 189
- 13 Kumar M S, Chen D, Holmen A, Walmsley J C. *Catal Today*, 2009, **142**: 17
- 14 Habimana F, Li X J, Ji S F, Lang B, Sun D A, Li C Y. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 392
- 15 Popova M, Szegedi Á, Cherkezova-Zhelevac Z, Dimitrova A, Mitov I. *Appl Catal A*, 2010, **381**: 26
- 16 赵福真, 曾鹏晖, 张广宏, 季生福, 李成岳. 催化学报 (Zhao F Zh, Zeng P H, Zhang G H, Ji Sh F, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 335
- 17 袁金芳, 李健生, 顾娟, 夏敏亚, 孙秀云, 韩卫清, 王连军. 化学学报 (Yuan J F, Li J Sh, Gu J, Xia M Y, Sun X Y, Han W Q, Wang L J. *Acta Chim Sin*), 2009, **67**: 1271
- 18 Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, Stucky G D. *Chem Mater*, 2000, **12**: 275
- 19 Tang X L, Zhang B C, Li Y, Xu Y D, Xin Q, Shen W J. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 191
- 20 Chen H, Tong X L, Li Y D. *Appl Catal A*, 2009, **370**: 59
- 21 Vu V H, Belkouch J, Ould-Dris A, Bechara T. *J Hazard Mater*, 2009, **169**: 758
- 22 Rayo P, Rana M S, Ramirez J, Ancheyta J, Aguilar-Elguezabal A. *Catal Today*, 2008, **130**: 283
- 23 Zhu P F, Li J, Zuo S F, Zhou R X. *Appl Surf Sci*, 2008, **255**: 2903
- 24 Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. *J Catal*, 2007, **251**: 7
- 25 Popova M, Szegedi A, Cherkezova-Zhelevac Z, Dimitrova A, Mitov I. *Appl Catal A*, 2010, **381**: 26