钯炭催化剂催化氧化乙酸乙酯和甲苯的研究

张啸宇,包诗源,吴科融,梁晓怿*
(华东理工大学化工学院,上海 200237)

摘要:以微孔球形活性炭为载体,通过浸渍法制备了钯炭催化剂(PP),研究了钯负载量、气体空速和进气浓度对甲苯和乙酸乙酯催化性能的影响。利用ICP、XRD、XPS等对催化剂进行表征。结果表明,PP催化剂的催化性能随钯负载量的增加逐渐提升,钯负载量为3.0%时所制PP催化剂在空速为12 000 mL/(g·h)的条件下分别将乙酸乙酯和甲苯的T_{90}降至276.8℃和198.1℃。同时,在模拟VOC催化氧化环境下运行168 h后,PP对乙酸乙酯和甲苯的T_{90}分别升高了2.8℃和4.7℃,表明该催化剂具有良好的稳定性。

关键词:钯炭;挥发性有机化合物;乙酸乙酯;甲苯;催化氧化
中图分类号:X506 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)02-0217-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.039

Catalytic oxidation of ethyl acetate and toluene over palladium/activated carbon catalyst

ZHANG Xiao-yu, *BAO Shi-yuan*, *WU Ke-rong*, *LIANG Xiao-yi**
(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Microporous spherical activated carbons are used as supports for the preparation of Pd/activated carbon catalyst. The catalyst's catalytic performance for the oxidation of ethyl acetate and toluene under different palladium loading, space velocities, and concentrations is investigated. Characterization results by Inductively Coupled Plasma (ICP), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) demonstrate that Pd has been successfully loaded on the microporous spherical activated carbon. Experimental results show that the catalytic performance of the catalyst improves with the increase of palladium loading amount. At a space velocity of 12 000 mL/(g·h), the T_{90} of ethyl acetate and toluene can be reduced to 276.8℃ and 198.1℃, respectively by the catalyst with 3.0% of Pd loading amount. After the catalyst has been operated for 168 hours in a simulated VOCs oxidation environment, the T_{90} of ethyl acetate and toluene increases by to 2.8℃ and 4.7℃, indicating a good stability.

Key words: Pd/activated carbon; volatile organic compounds; ethyl acetate; toluene; catalytic oxidation

挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)是常压下沸点在50~260℃的一类有机化合物,包括烷烃、烯烃、芳烃、醇、酮、醛、酯以及卤代烃等[1-2]。大部分VOCs气体都被归为污染气体,VOCs不仅污染自然环境,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯和乙炔,是臭氧、光化学烟雾和颗粒物(PM)的前体,还会危害人类健康,如苯和甲苯具有较强的挥发性、易扩散和致癌性[3-4],长时间暴露于其中会导致听力永久性损失和认知障碍[5]。因此,采取有效措施降解大气中的VOCs至关重要。

在过去几十年里,开发了多种降解VOCs的方法,包括吸附、冷凝、膜分离、生物降解、非热等离子体氧化、光催化降解、热焚烧和催化氧化等[6]。催化氧化技术是一种有效净化空气污染的方法,因为其经济可行性高、可在较低的温度下操作且产生的二次污染物较少[7]。催化氧化常用的催化剂主要有非贵金属氧化物催化剂和贵金属催化剂。非贵金属氧化物如CeO_2、CuO和MnO_x具有低成本和较强的抗中毒性能[8-9]。贵金属如Pt、Pd、Rh和Au等尽管成本昂贵[10-11],但因其具有更高的催化活性和耐久性而被广泛使用。与其他贵金属催化剂相比,Pd基催化剂因其电子结构和在VOCs催化氧化过程中更高的化学稳定性而被广泛应用于工业VOCs的催化燃烧[12]。钯的粒度、化学状态、载体类型、酸度和金属-载体相互作用是影响钯基催化剂催化活性的主要因素[13]。近年来,人们对钯化学状态的影响进行了详细地讨论[14-15]。碳材料由于其高比表面积、丰富的孔体积和化学稳定性而在催化氧化VOCs中得到广泛地研究[16-17]。Alvarez-Merino等[18]在介孔活性炭负载氧化钨催化氧化甲苯的研究中发现活性炭具有一定的催化活性,即活性炭本身就是一种VOCs催化剂。Pérez等[19]的研究表明,钯炭催化剂对间二甲苯燃烧的催化活性与炭载体的表面积有关。此外,VOC种类、浓度和空速等反应条件也会

收稿日期:2023-04-04;**修回日期**:2023-12-11
作者简介:张啸宇(1998-),男,硕士生,研究方向为新型碳材料去除VOC,z0903will@163.com;梁晓怿(1973-),男,博士,教授,研究方向为新型碳材料的开发与应用,通讯联系人,xyliang@ecust.edu.cn。

对 VOCs 降解过程中催化剂的催化性能造成一定的影响[20]。然而,很少有研究关注炭载体制备催化剂在实际工程应用中的寿命和稳定性。

笔者选取微孔球形活性炭为载体,采用等体积浸渍法制备了钯炭催化剂(PP),考察了钯负载量、气体空速和进气浓度对甲苯和乙酸乙酯催化性能的影响,并通过模拟长时间 VOCs 催化反应运行的情况考察 PP 催化剂的热稳定性。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

通过等体积浸渍法制备 PP 催化剂。首先称取一定量 $PdCl_2$ 溶液倒入一定量的球形活性炭(PAC)中,加入适量的高纯水至混合溶液中。将溶液置于 90℃的水浴中充分搅拌 2 h,然后将浸渍好的样品置于 120℃烘箱中干燥 12 h,制得质量分数分别为 0.5%、1.0%、2.0%和 3.0%的 PP 催化剂。

1.2 催化剂表征

利用 Thermo Fisher iCAP PRO 光谱仪并通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析整体催化剂的 Pd 负载量。利用 Quadrasorb SI 型化学吸附仪测定 N_2 Brunauer-Emmet-Teller(BET)等温线,采用密度函数理论(Density Functional Theory,DFT 模型)计算孔容和孔径分布。利用 D/Max2550VB+/PC 型 X 射线衍射分析仪(XRD)分析催化剂的晶体结构,扫描速度 5(°)/min,扫描范围 10~80°。利用 RM2000 型激光拉曼光谱仪对样品的化学结构进行分析表征。具体的测试参数:波长为 532 nm,离子激光为 Ar,扫描范围为 500~2 500 cm^{-1},累积扫描 50 次,积分时间为 0.5 s。使用配备有 Al Kα 激发源($h\nu$=1 486.6 eV)的 Thermo Scientific K-Alpha 型光电子能谱仪进行 XPS 测量,获得数据用 Advantage 进行分析处理。利用 SDT Q600 型热重分析仪分析催化剂在空气中的抗氧化性。

1.3 催化剂活性评价

乙酸乙酯和甲苯的催化氧化在固定床反应器中进行。反应装置由进气系统、固定床反应系统、加热系统和检测系统 4 部分组成。反应气由反应气体钢瓶提供,进入到固定床反应器(内径 11.5 mm、长 20 cm 的钢制管)进行反应燃烧,进气流量为 100 mL/min,重时空速(*GHSV*)为 12 000 h^{-1},反应温度由程序升温仪控制。管中催化剂的装填量为 0.5 g,催化剂两端放置少量石英棉,防止催化剂样品随气流流出。催化反应后的尾气进入配有 FID 检测器的岛津 GC-2014C 气相色谱仪进行在线分析。通常用 VOCs 转化率为 50%、90%时的温度 T_{50}、T_{90} 反应催化剂的催化活性。甲苯的去除效率的计算式为:

$$\eta = (C_{in} - C_{out})/C_{in}$$

式中:C_{in}为 VOCs 的入口浓度;C_{out}为 VOCs 的出口浓度。

2 结果与讨论

2.1 ICP 分析

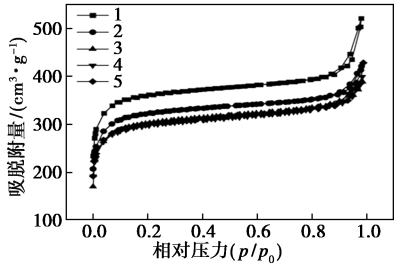
通过 ICP-OES 分析了催化剂中 Pd 的实际负载量,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,所有催化剂的实际负载量均接近其理论负载量,0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 催化剂的实际负载量分别为 0.33%、0.89%、1.85%和 2.82%。除此之外,从 XPS 分析中可以获得在 5 nm 的深度中测试的催化剂的表面性质。XPS 所测定的 0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 催化剂的表面负载量分别为 0.30%、0.38%、0.50%和 0.67%,远小于其实际负载量,说明 Pd 在 PAC 外表面及其孔结构中均有沉积。

表 1 不同 PP 催化剂样品的负载量参数

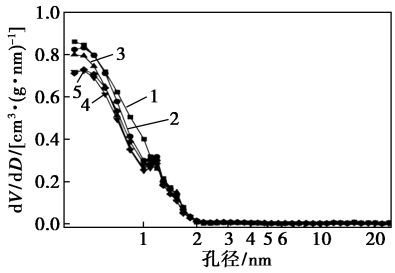
样品	Pd 质量分数(ICP)/%	Pdz 质量分数(XPS)/%
0.5% PP	0.34	0.30
1.0% PP	0.89	0.38
2.0% PP	1.85	0.50
3.0% PP	2.82	0.67

2.2 BET 分析

PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 催化剂的吸附脱附等温线和孔径分布图如图 1 所示。根据 IUPAC 分类[21],所有样品的等温线均为Ⅰ型等温线。所有催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线与 PAC 载体的等温线非常相似,仅 N_2 的吸附量有所减少,表明部分 PAC 的孔隙被钯颗粒堵塞,由于负载的 Pd 质量分数较低(0.5%~3%),因此 N_2 的吸附量减少不是很显著。从图 1(a)中可以看出,在较小的相对压力 p/p_0 时所有样品 N_2 吸附量迅速



(a)吸脱附曲线



(b)孔径分布

1—PAC;2—0.5% PP;3—1.0% PP;4—2.0% PP;5—3.0% PP

图 1　PAC、不同负载量 PP 催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

上升,表明 PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 均呈微孔结构,与图 1(b)孔径分布图相符合,所有样品的孔径主要分布于 0~2 nm 之间。在 p/p_0 约为 0.9 时,PAC 和不同负载量的 PP 均产生 H_4 滞后环,说明 PAC 和不同负载量的 PP 存在一定介孔结构,而在图 1(b)中并没有明显观察到介孔部分,说明所有样品以微孔孔道结构为主。

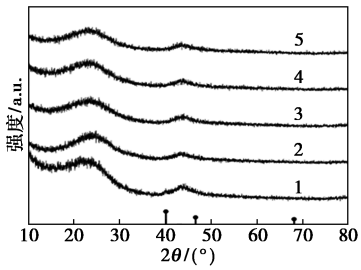
PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的孔结构参数如表 2 所示。从表 2 中可以看出,PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的比表面积分别为 1 371.72、1 190.40、1 153.58、1 135.89 m^2/g 和 1 126.66 m^2/g,随着 Pd 负载量的增加而减少。与 PAC 相比,0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的微孔容分别降低了 2.9%、4.2%、6.7% 和 10.0%,介孔孔容分别降低了 32.2%、36.9%、37.2%和 38.5%,说明 Pd 在 PAC 微孔和介孔中均有沉积,主要沉积在介孔结构中。

表 2　PAC、不同负载量 PP 的孔结构参数

样品	S_{BET}/($m^2\cdot g^{-1}$)	V_t/($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{mic}/($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{mes}/($cm^3\cdot g^{-1}$)
PAC	1239.13	0.768	0.451	0.317
0.5% PP	1190.40	0.653	0.438	0.215
1.0% PP	1153.58	0.632	0.432	0.200
2.0% PP	1135.89	0.620	0.421	0.199
3.0% PP	1126.66	0.601	0.406	0.195

2.3　XRD 分析

PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有样品均在 2θ 为 24.5°和 43.5°左右显示出 2 个宽的衍射峰,分别对应着炭材料(002)和(100)晶面的特征衍射峰。负载 Pd 后 PAC 的 2 个衍射峰位置没有发生改变,说明 Pd 的负载没有破坏 PAC 的晶体结构。在 0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的催化剂的 XRD 谱上没有观察到 Pd 相(PDF46-1043)的特征衍射峰,这是由于钯的负载量较低,同时浸渍过程中,钯主要以 Pd^{2+} 形式存在,处于非晶态,煅烧后获得了高分散度的 PP 催化剂。

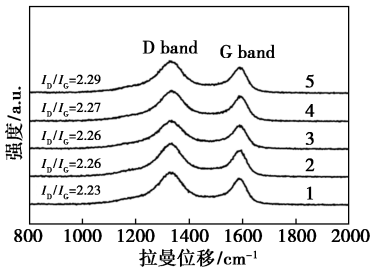


1—PAC;2—0.5% PP;3—1.0% PP;4—2.0% PP;5—3.0% PP

图 2　PAC、不同负载量 PP 样品的 XRD 图谱

2.4　Raman 分析

PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的拉曼光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的拉曼光谱均显示 2 个峰值,分别位于 1 550~1 650 cm^{-1} 和 1 300~1 400 cm^{-1}附近,为 D 谱带和 G 谱带,为碳原子晶体的拉曼特征峰。0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的 I_D/I_G 值分别为 2.26、2.26、2.27 和 2.29,分别比炭基体 PAC 的 I_D/I_G 值多 0.03、0.03、0.04 和 0.06,说明随着 Pd 负载量的增加,I_D/I_G 值也随之增加,这是因为 Pd 的负载在炭基体上造成了缺陷,但由于 Pd 的负载量较小,因此 I_D/I_G 值变化也比较小。



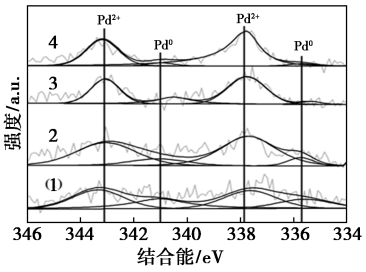
1—PAC;2—0.5% PP;3—1.0% PP;4—2.0% PP;5—3.0% PP

图 3　PAC、不同负载量 PP 催化剂样品的拉曼光谱图

2.5　XPS 分析

0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 催化剂表面 Pd 状态的 XPS 表征结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,4 种催化剂中的 Pd 3d 均显示出自旋轨道分裂产生的双峰(即 $3d_{5/2}$和 $3d_{3/2}$),自旋轨道分裂约为 5.3 eV。随着 Pd 负载量的增加,Pd 3d 的信号逐渐变强,说明负载量的增加没有改变 Pd 粒子的分散度。除此之外,在 4 种不同负载量的 PP 催化剂中,Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 峰的结合能分别为

337.8 eV 和 343.1 eV，表明钯主要以 Pd^{2+} 的形式存在于 4 种不同负载量的 PP 催化剂中。Pd 3d 的宽峰表明还有其他形式的钯，拟合后发现了 4 个结合能分别为 336.5、341.8、337.8 eV 和 343.1 eV 的峰，分别对应 Pd^{2+}（Pd $3d_{5/2}$，$3d_{3/2}$，337.8、343.1 eV）和 Pd^0（Pd $3d_{5/2}$，$3d_{3/2}$，335.7、341.0 eV），说明所有样品中钯以 Pd^{2+} 和少量 Pd^0 存在。

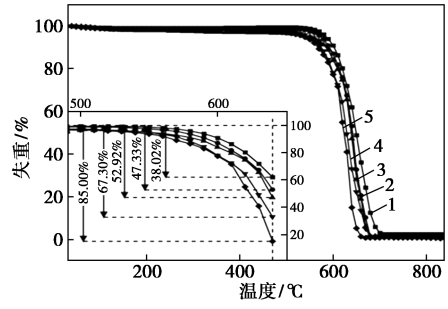


1—0.5% PP；2—1.0% PP；3—2.0% PP；4—3.0% PP

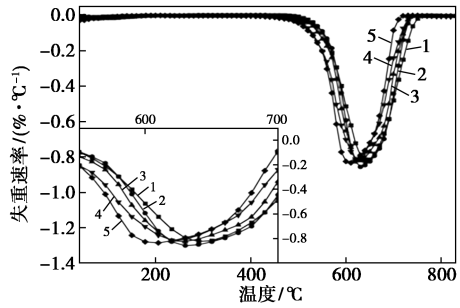
图 4　不同负载量 PP 催化剂样品的 XPS 能谱图

2.6　TG 分析

PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP 和 3.0% PP 的 TG 图和 DTG 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出，在 100 mL/min 的空气流中将催化剂以 10℃/min 加热到 850℃进行氧化实验，分析催化剂的失重情况。从图 5(a)中可以看出，样品在空气中加热到 850℃后，PAC 活性炭基体完全燃烧，仅剩下 2.12% 的质量分数为 PAC 中的杂质和灰分。由图 5(b)中



(a)TG 图



(b)DTG 图

1—PAC；2—0.5% PP；3—1.0% PP；4—2.0% PP；5—3.0% PP

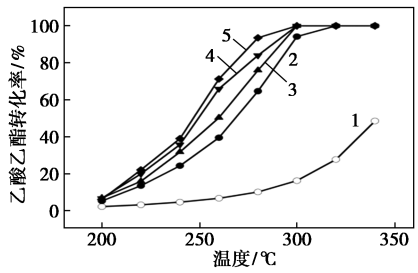
图 5　PAC、不同负载量 PP 催化剂样品的 TG 图和 DTG 图

可以看出，所有样品仅出现 1 个失重峰，且峰值随着 Pd 负载量的增加逐渐向低温处偏移。PAC、0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP、3.0% PP 在 TG 的拐点分别为 639.04、630.52、625.05、620.79℃和 609.24℃。取 PAC 在 TG 上的拐点对应的温度 639.04℃分别查看 4 种负载量 PP 催化剂的失重情况，发现催化剂的失重率随着 Pd 负载量的增加而增加，0.5% PP、1.0% PP、2.0% PP、3.0% PP 分别失重 47.33%、52.92%、67.30%和 85.00%，这是因为 Pd 的负载减弱了 PAC 炭载体的抗氧化性。除此之外，所有催化剂在 340℃下没有出现明显的失重现象，因此，在催化氧化甲苯和乙酸乙酯期间，炭载体不会发生显著的氧化。

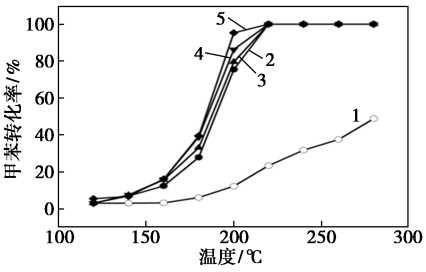
3　结果与分析

3.1　不同负载量 PP 催化剂的催化性能

乙酸乙酯和甲苯转化率随温度变化的关系曲线如图 6 所示。



(a)乙酸乙酯燃烧性能



(b)甲苯燃烧性能

1—PAC；2—0.5% PP；3—1.0% PP；4—2.0% PP；5—3.0% PP

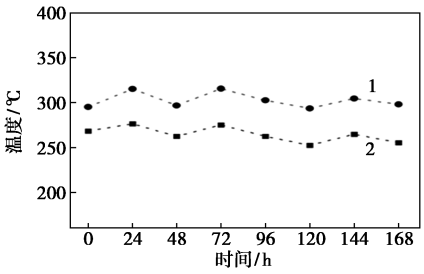
图 6　PAC、不同负载量 PP 催化剂样品的乙酸乙酯和甲苯催化燃烧性能

从图 6 中可以看出，当空速为 12 000 mL/(g·h)时，在炭基体 PAC 上，1 801.7 mg/m^3 的乙酸乙酯在 340℃下可以达到 48.5%的转化率，1 884.2 mg/m^3 甲苯在 280℃下可以达到 48.9%的转化率，转化率均随着温度的上升而上升，说明乙酸乙酯和甲苯在 PAC 上发生的不是吸附反应，而是催化氧化反应。除此之外，完全氧化甲苯要比完全氧化乙酸乙酯容易，这是因为甲苯与炭的表面相互作用要强于乙酸乙酯。所有 PP 催化剂的催化活性都随着 Pd 的负

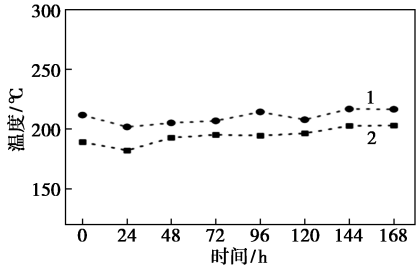
载量的提高而提高,0.5%、1.0%、2.0%和 3.0% PP 催化氧化乙酸乙酯的 T_{90} 分别为 295.3、291.7、287.4℃和 276.8℃,催化氧化甲苯的 T_{90} 分别为 211.8、210.2、205.3℃和 198.1℃。0.5%与 3.0% Pd 负载量的 PP 催化剂对于催化氧化乙酸乙酯的 T_{90} 相差了 18.5℃,催化氧化甲苯的 T_{90} 相差了 13.7℃,分别增加了 6.3%和 6.5%。

3.2　稳定性测试

为了考察制备的 PP 催化剂的寿命和稳定性,模拟催化剂在长时间运行下的情况进行实验,结果如图 7 所示。



(a)乙酸乙酯



(b)甲苯

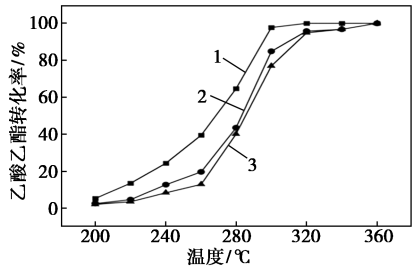
1—T_{50};2—T_{90}

图 7　0.5% PP 催化剂长时间运行催化稳定性

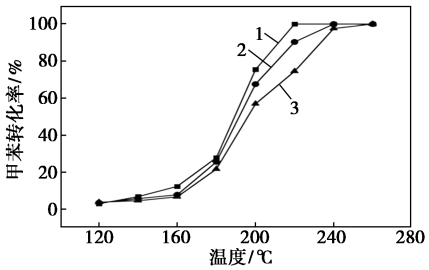
从图 7 中可以看出,在 340℃下燃烧 24、48、72、96、120、144 h 和 168 h 之后,乙酸乙酯的 T_{50} 分别为 276.6、262.7、275.1、262.5、252.5、265.0℃ 和 255.4℃,位于 252.5 ~ 276.6℃之间;T_{90} 分别为 315.3、296.8、315.6、302.6、293.4、304.4℃ 和 298.1℃,位于 293.4 ~ 315.6℃之间。甲苯的 T_{50} 分别为 182.2、192.8、195.2、194.6、196.5、202.7℃和 203.0℃,位于 182.2 ~ 203.0℃之间;T_{90} 分别为 201.8、205.2、206.9、214.3、207.9、216.7℃ 和 216.5℃,位于 201.8 ~ 216.7℃之间。催化剂的活性并未随着运行时间的增加而逐渐减弱,而是分布在一定温度区间范围内。经过 168 h 后,PP 催化剂对乙酸乙酯催化燃烧的 T_{90} 为 298.1℃,对甲苯催化燃烧的 T_{90} 为 229.9℃,对比新鲜 PP 催化剂,分别上升了 2.8℃和 4.7℃,说明催化剂对催化乙酸乙酯和甲苯具有良好的稳定性。

3.3　空速对 PP 催化剂的催化性能的影响

不同空速下 0.5% PP 催化剂的乙酸乙酯和甲苯催化性能如图 8 所示。



(a)乙酸乙酯



(b)甲苯

1—12 000 mL/(g·h);2—18 000 mL/(g·h);3—24 000 mL/(g·h)

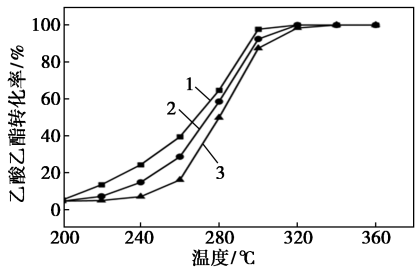
图 8　不同空速下 0.5% PP 催化剂的乙酸乙酯和甲苯催化性能

从图 8 中可以看出,在空速为 12 000、18 000 mL/(g·h)和 24 000 mL/(g·h)时,0.5% PP 催化剂催化氧化乙酸乙酯的 T_{90} 分别为 295.3、309.5℃和 314.6℃,催化氧化甲苯的 T_{90} 分别为 211.8、219.9℃和 233.5℃。各温度下,乙酸乙酯和甲苯的转化率均随着空速增加而降低。这是因为随着空速增加,混合气体与 PP 催化剂的接触时间减少,反应时间也随之减少,所以乙酸乙酯和甲苯的转化率也随之下降,因此最适宜的空速为 12 000 mL/(g·h)。

3.4　进口质量浓度对 PP 催化剂的催化性能的影响

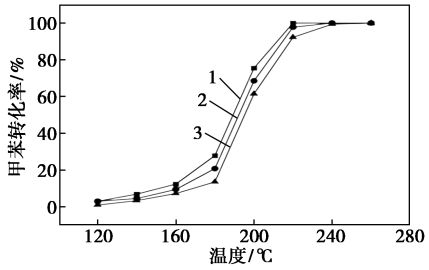
不同乙酸乙酯和甲苯进口质量浓度的催化性能如图 9 所示。

从图 9 中可以看出,乙酸乙酯在进口质量浓度为 1 801.7、2702.6 mg/m^3 和 3603.4 mg/m^3 时的 T_{90} 分别为 295.3、298.6℃和 304.7℃,甲苯在进口质



1—1 801.7 mg/m^3;2—2 702.6 mg/m^3;3—3 603.4 mg/m^3

(a)乙酸乙酯



1—1 884.2 mg/m³;2—2 826.3 mg/m³;3—3 768.4 mg/m³

(b)甲苯

图 9 不同浓质量浓度下 0.5% PP 催化剂的乙酸乙酯和甲苯的催化性能

量浓度为 1 884.2、2 826.3 mg/m³ 和 3 768.4 mg/m³ 时的 T_{90} 分别为 211.9、214.7、218.5℃,均随着进口质量浓度的上升而增加。这是因为催化剂装填量一定,在同样数量活性位点的情况下,乙酸乙酯和甲苯的分子数量增多,单位时间内催化氧化乙酸乙酯和甲苯的比例降低,从而导致催化活性降低。

4 结论

以微孔球形活性炭为载体,采用等体积浸渍法制得一系列不同钯负载量的钯炭催化剂(PP)。Pd 的负载提升了活性炭 PAC 催化氧化乙酸乙酯和甲苯的性能,并且随着 Pd 负载量增加,催化性能逐渐提升,3.0% PP 催化剂表现出最佳的催化性能,分别将乙酸乙酯和甲苯的 T_{90} 降至 276.8℃ 和 198.1℃,比 0.5% PP 催化剂分别提升了 6.3% 和 6.5%。0.5% PP 催化剂对甲苯的催化活性优于乙酸乙酯,分别可以将乙酸乙酯和甲苯的 T_{90} 降至 295.3℃和 211.8℃,并在一定空速、质量浓度范围实现优越的低温催化氧化性能。

0.5% PP 催化剂具有良好的稳定性,长时间运行仍然具有优异的催化活性。在进行 168 h 模拟 VOC 催化氧化运行环境后乙酸乙酯和甲苯的 T_{90} 分别为 298.1℃和 216.5℃,比新鲜催化剂分别增加了 2.8℃和 4.7℃,说明 PP 催化剂对乙酸乙酯和甲苯的催化氧化具有良好的稳定性。

参考文献

[1] Yang C, Miao G, Pi Y, *et al*. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1128-1153.

[2] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review[J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.

[3] Huang H, Xu Y, Feng Q, *et al*. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(5): 2649-2669.

[4] Liu R, Wu H, Shi J, *et al*. Recent progress on catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(23): 6945-6991.

[5] Murindababisha D, Yusuf A, Sun Y, *et al*. Current progress on catalytic oxidation of toluene: A review[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2021, 28(44): 62030-62060.

[6] Guo Y, Wen M, Li G, *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: 119487.

[7] Yang K, Liu Y, Deng J, *et al*. Three-dimensionally ordered mesoporous iron oxide-supported single-atom platinum: Highly active catalysts for benzene combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 650-659.

[8] Du J P, Qu Z P, Dong C, *et al*. Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 1025-1035.

[9] Bo L, Sun S. Microwave-assisted catalytic oxidation of gaseous toluene with a Cu-Mn-Ce/cordierite honeycomb catalyst[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2019, 13(2): 385-392.

[10] Guo Y, Gao Y, Li X, *et al*. Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 41-52.

[11] Chen Z, Li J, Yang P, *et al*. Ce-modified mesoporous γ-Al_2O_3 supported Pd-Pt nanoparticle catalysts and their structure-function relationship in complete benzene oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 255-261.

[12] Yang Y, Wang G, Fang D, *et al*. Study of the use of a Pd-Pt-based catalyst for the catalytic combustion of storage tank VOCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(43): 22732-22743.

[13] Song S, Zhang S, Zhang X, *et al*. Advances in catalytic oxidation of volatile organic compounds over Pd-supported catalysts: Recent trends and challenges[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 595667.

[14] Wang Y F, Zhang C B, He H. Insight into the role of Pd state on Pd-based catalysts in o-xylene oxidation at low temperature[J]. Chemcatchem, 2018, 10(5): 998-1004.

[15] Weng X Y, Shi B Q, Liu A N, *et al*. Highly dispersed Pd/modified-Al_2O_3 catalyst on complete oxidation of toluene: Role of basic sites and mechanism insight[J]. Applied Surface Science, 2019, 497: 143747.

[16] Atashi N, Peyrovi M H, Parsafard N. Preparation, characterization and catalytic performance of Pt supported on porous carbonaceous materials in the oxidation of toluene as a volatile organic compound[J]. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 2019, 45: 113508.

[17] Morales-Torres S, Perez-Cadenas A F, Kapteijn F, *et al*. Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 89(3/4): 411-419.

[18] Alvarez-Merino M A, Ribeiro M F, Silva J M, *et al*. Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(17): 4664-4670.

[19] Perez-Cadenas A F, Morales-Torres S, Kapteijn F, *et al*. Carbon-based monolithic supports for palladium catalysts: The role of the porosity in the gas-phase total combustion of m-xylene[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, 77(3/4): 272-277.

[20] He C, Cheng J, Zhang X, *et al*. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources[J]. Chem Rev, 2019, 119(7): 4471-4568.

[21] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al*. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.■