

文章编号: 1003-9015(2009)06-0973-06

整体构件型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的制备和催化燃烧特性

卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 陈银飞, 刘化章

(浙江工业大学 化学工程与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 为了解不同整体构件钙钛矿催化剂的 VOCs 催化燃烧特性, 以不锈钢 316L 丝网和堇青石蜂窝陶瓷为基材, 通过电泳沉积和浸涂技术在基材表面均匀涂覆 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粘合层, 再在涂层表面负载钙钛矿型 2.0%(wt) 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 活性组分。SEM 表征发现 100 nm 左右的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 颗粒可以均匀、牢固地分散在不锈钢丝网和蜂窝陶瓷表面, 经过 550°C 焙烧后无龟裂现象。超声振荡 30 min 后, 活性组分损失率均小于 5.0%(wt)。甲苯催化燃烧测试表明, 金属丝网型、蜂窝陶瓷型和颗粒型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂表现出相似的催化性能, 但金属丝网具有更好的传质效果和热响应速率, 更适合处理高空速、温度和浓度波动较大的有机废气。

关键词: 金属丝网; 蜂窝陶瓷; 钙钛矿; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; 催化燃烧; 可挥发性有机废气(VOCs)

中图分类号: TQ426.6; TQ032; O643.36

文献标识码: A

The Preparation of Monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Catalysts and its Performance for VOCs Catalytic Combustion

LU Han-feng, HUANG Hai-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei, LIU Hua-zhang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310014, China)

Abstract: The 316L wire-mesh honeycomb and the ceramic honeycomb (cordierite) coated separately with a thick layer of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, were prepared by electrophoretic deposition and wash-coating, respectively. The subsequent depositions of 2.0%(wt) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ on the coated monoliths were performed by impregnation method. The SEM images show that the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ particles with size of 100 nm are dispersed on the surfaces of wire-mesh honeycomb and ceramic honeycomb; they combine strongly with the structured support and lose only 5.0%(wt) after vibration for 30 min. The monolithic catalysts have no cracks happened after being treated at 550°C for 5 h. The catalytic activities of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder and monolithic catalysts exposed in toluene combustion both in fixed bed and in monolithic reactor were measured. The results show that the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder, wire-mesh honeycomb and ceramic honeycomb catalysts show almost the similar catalytic performance. The wire-mesh honeycomb catalyst exhibits better mass transfer characteristic and higher thermal response rate, and it is more adaptable to be used for treating VOCs with large blast volume and big temperature fluctuation.

Key words: wire-mesh honeycomb; ceramic honeycomb; peroskites; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$;
catalytic combustion; volatile organic compounds (VOCs)

1 前言

催化燃烧法是消除可挥发性有机废气(VOCs)有效的方法之一^[1~3], 贵金属(Pt, Pd)催化剂凭借其对芳

收稿日期: 2009-04-25; 修订日期: 2009-10-27。

基金项目: 浙江省科技厅重大专项资助(2007C13042)。

作者简介: 卢晗锋(1977-), 男, 浙江东阳人, 浙江工业大学讲师, 博士。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

香烃类有机废气杰出的低温氧化性能而得到广泛的应用。但贵金属催化剂存在价格高、热稳定性差和抗毒性差的缺点^[4,5], 已不能完全满足当前日益严格的有机废气治理技术要求。研究发现^[2,6~9], 钙钛矿型稀土复合金属氧化物($\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$)催化剂对 VOCs 废气有较高的催化氧化活性, 同时也具有优良的热稳定性和抗毒性, 是最具工业化应用前景的贵金属替代催化剂。工业应用的燃烧催化剂通常有三种形状, 分别是颗粒型、蜂窝陶瓷型和金属构件型。其中蜂窝陶瓷型催化剂最为常见^[10~12], 它具有机械强度高、压降低的优点, 适合用于工业大风量有机废气治理中。金属丝网型是蜂窝陶瓷型改进产品, 它比蜂窝陶瓷型具有更好的导热率^[13~15]、传质系数^[16,17]和良好的抗震性能, 应用范围更加广泛^[18,19]。为使非贵金属钙钛矿催化剂实现工业化应用, 有必要制备出不同整体构件的钙钛矿催化剂并研究其催化燃烧特性。

2 实验部分

2.1 粉末 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂制备

用混合碱共沉淀法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; 将镧、锶、锰的硝酸盐按摩尔比 0.8:0.2:1 配成 400 mL 溶液(总阳离子浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 以一定摩尔比的 NaOH 和 Na_2CO_3 混合碱液(NaOH: Na_2CO_3 为 2:1)为沉淀剂滴加, 终点 pH 控制在 10.0 左右。前驱物室温下老化 10 h 后抽滤, 去离子水洗涤, 110 °C 下干燥 10 h, 所得样品在 700 °C 下焙烧 5 h。

2.2 金属丝网型催化剂制备

整体丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂制备方法参见文献[14], 以无水乙醇为分散质($\geq 99.7\%$), 平均粒径为 5 μm 的铝粉颗粒作为沉淀物, 利用电泳沉积技术在不锈钢丝网(316 L, 20目孔)上沉积上具有一定厚度的铝粉层, 经过干燥焙烧制备得到表面具有 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 涂层的金属丝网载体。将制备好的丝网载体紧密卷曲5圈, 圈与圈层之间的间隙为 1 mm, 卷成直径为 8.5 mm, 高为 30 mm 的圆柱, 总质量为 2.5 g。

取 1:1 质量比的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (209 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 浙江弘晟材料科技股份有限公司)和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂粉末混合, 乙二醇作为表面活性剂, 用浓硝酸调节 pH=6.0, 球磨 2 h, 制备成活性组分涂覆液。将组装好的金属丝网载体浸渍于球磨好的活性组分涂覆液中 1 min, 快速拉出, 吹开网孔, 室温干燥 1 h, 然后空气中 500 °C 焙烧 3 h, 控制涂覆次数, 直到 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂在丝网表面的负载量为 2.0%(wt)。催化剂构件形状如图 1(a)所示。

2.3 蜂窝陶瓷型催化剂制备

将带有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的堇青石蜂窝陶瓷基体(9 cell·cm⁻²)(某催化剂厂提供)切削成直径为 8.5 mm, 高为 35 mm 的圆柱体, 质量为 2.5 g 作为载体。催化剂活性组分涂覆方法与金属丝网催化剂相同, 控制涂覆次数, 使蜂窝陶瓷催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 活性组分负载量为 2.0 %(wt)。催化剂构件形状如图 1(b)所示。

2.4 催化剂活性评价

活性测试反应装置如图 2 所示。反应管长 350 mm, 内径 9 mm, 放入管式加热炉, 加热炉等温区约 120 mm, 温差 < 3 °C。整体金属丝网催化剂的装填量为 2 个, 催化剂床层高度约为 60 mm, 总质量为 5.0 g, 催化剂活性组分 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 质量为 0.1 g; 蜂窝陶瓷催化剂装填量为 2 个, 催化剂床层高度约为 70 mm, 总质量为 5.0 g。

调节两路气流量, 控制甲苯浓度(0.25 %(vol))和空速(以表面 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 重量计算), 控制预热器温度比反应器炉温高 50 °C, 反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱气动阀直接进样在线分析, 填充柱内硅藻土

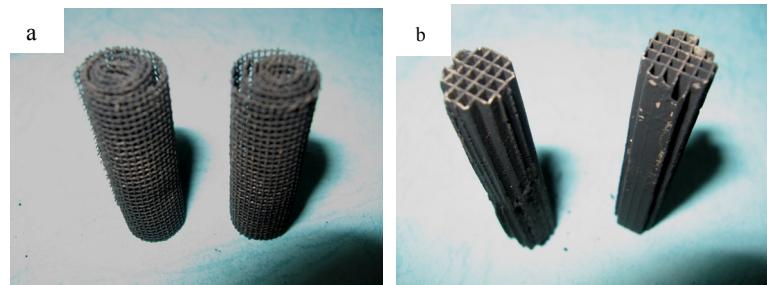


图 1 金属丝网型和蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂照片
Fig.1 The pictures of wire-mesh and ceramic honeycomb $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts.
a: Wire-mesh honeycomb b: Ceramic honeycomb

为担体, 固定液为 DNP, TCD 检测器。有机气体发生器置于冰水混合物中以保证为 0℃时的有机物蒸汽压, 采用质量流量计(D07-11A/ZM)调节两路气的流量可以控制进气浓度和空速。空白实验显示 450℃时甲苯转化率小于 3 %。

2.5 催化剂表征

催化剂晶相结构(XRD)在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波, CuK α 辐射源)上测定, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA; JSM-6301F 型场发射扫描电镜上观察催化剂表面形貌; ASAP2020 全自动氮物理吸附仪上测试比表面积(BET)。在 KQ5200E 型超声波清洗器中测试催化剂和载体膜在丝网表面的粘结强度, 样品放置在烧杯中, 振荡 30 min, 测其重量损失程度。

3 结果与讨论

3.1 表征结果

图 3 所示为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂样品的 XRD 图谱, 由图可知, 在 $2\theta=22.8^\circ$ 、 32.3° 、 32.6° 、 39.9° 、 46.6° 、 57.8° 出现强衍射峰, 基本没有杂峰, 归属为钙钛矿晶相的特征衍射峰^[2]。图 4 所示为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的 SEM 图, 从图可观测到, 催化剂颗粒尺寸均在 50~100 nm 之间, 颗粒大小比较均一, 表现出较好的分散性, BET 测试其比表面积为 $14.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

金属丝网表面经电泳沉积, 可以表面吸附一层 5 μm 铝颗粒层, Al 层厚度约在 20 μm 左右。丝网在惰性气体保护下 800℃焙烧, 在与金属丝网表面的 Al 颗粒熔化, 形成一层紧密包覆金属基材的 Al 层, 再在空气气氛下 500℃焙烧, 使丝网外层的 Al 氧化成 Al_2O_3 。最终形成的丝网载体表面结构为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/$ 金属丝网。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 层可以牢固地包覆丝网基材(不锈钢), 具有耐磨、耐弯和抗震的特点, 超声振荡 30 min 测试, 表面包覆层脱落率小于 0.5%(wt)。载体材料经卷曲、组装, 形成如图 1(a)所示的蜂窝丝网构件形状, 适合添装在 $\varnothing 8 \text{ mm}$ 的反应管中。制备好的构件载体材料采用湿浸涂法, 在表面负载一层 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 图 5(A-1)和(A-2)为丝网催化剂表面形貌不同放大倍数的 SEM 图, 由图可知, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂均匀地负载在丝网表面, 经 500℃焙烧后没有出现龟裂和脱落现象。超声振荡 30 min 后, 表面活性物种损失率小于 5.0%(wt)。催化剂颗粒尺寸小于 100 nm, 在形貌上没有发生变化。

蜂窝陶瓷载体材料为堇青石, 切削成直径为 8.5 mm 的圆柱, 外形尺寸如图 1(b)所示。然后通过湿浸涂法在表面直接负载 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, 催化剂表面形貌如图 5(B-1)和(B-2)所示, 由图可知, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末在陶瓷表面高度分散, 颗粒尺寸也保持在 100 nm 之内。值得一提的是, 蜂窝陶瓷 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂不仅制备过程简单, 易于工业化生产, 而且活性组分与堇青石之间的结合力强, 催化剂表面耐磨、抗震; 经超声振荡 30 min 测试, 表面物质脱落率仅为 0.36%(wt)。

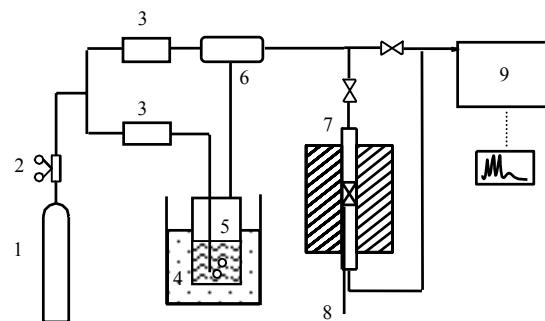


图 2 催化燃烧反应装置图

Fig.2 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs
 1. gas cylinder(air) 2. cut-off valve 3. mass flow controller,
 4. ice water 5. saturator 6. mixing chamber
 7. fixed reactor 8. thermocouple 9. G6890 gas chromatography

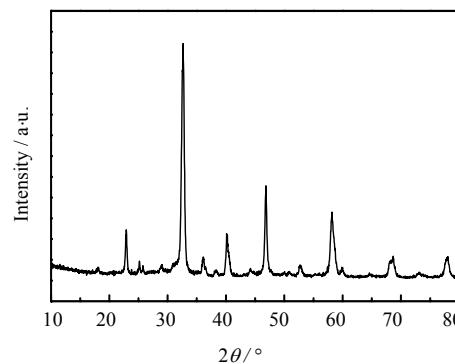


图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂 XRD 图
 Fig.3 The XRD pattern of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

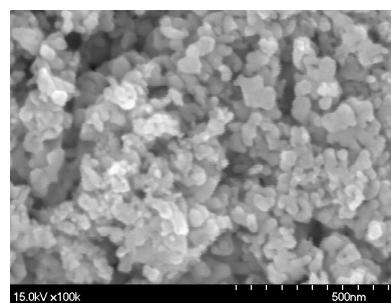


图 4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂 SEM 图
 Fig.4 The SEM image of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

3.2 整体构件 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化燃烧特性

图6对比了粉末、蜂窝陶瓷和金属丝网 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂在不同空速下甲苯催化燃烧性能。为体现催化剂本征特性，空速采用以表面活性物种 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 重量为基准的质量空速(WHSV), $\text{mL} \cdot (\text{g cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 为单位。在低空速下($25000\sim50000 \text{ mL} \cdot (\text{g cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)，蜂窝陶瓷比金属丝网催化剂表现出更好的催化性能，起燃温度和完全燃烧温度明显比丝网催化剂低。随着空速提高，蜂窝陶瓷和丝网催化剂的甲苯转化曲线逐渐接近，在10万空速时，两条转化率曲线几乎重合。当继续提高空速时，丝网催化剂的催化性能开始优于蜂窝陶瓷。而粉末 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的催化燃烧性能始终要优于整体构件催化剂。

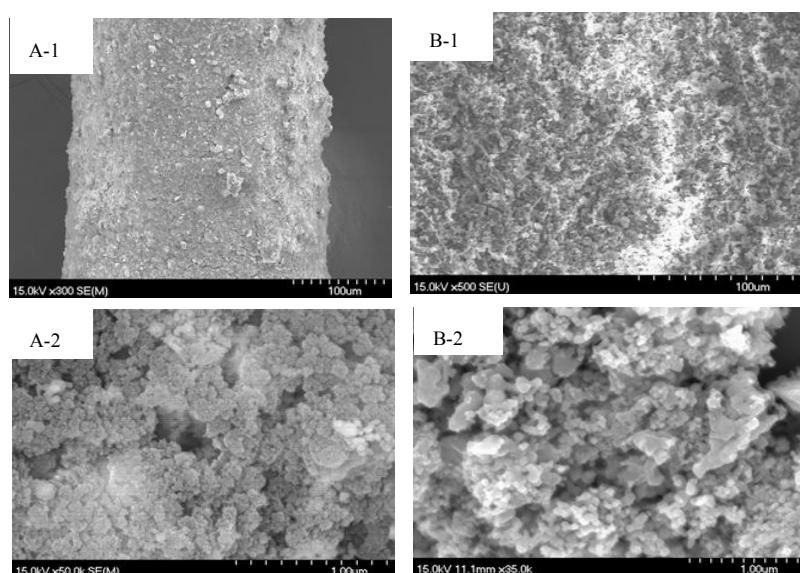


Fig.5 The SEM images of wire-mesh and ceramic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts
A: wire-mesh honeycomb B: ceramic honeycomb

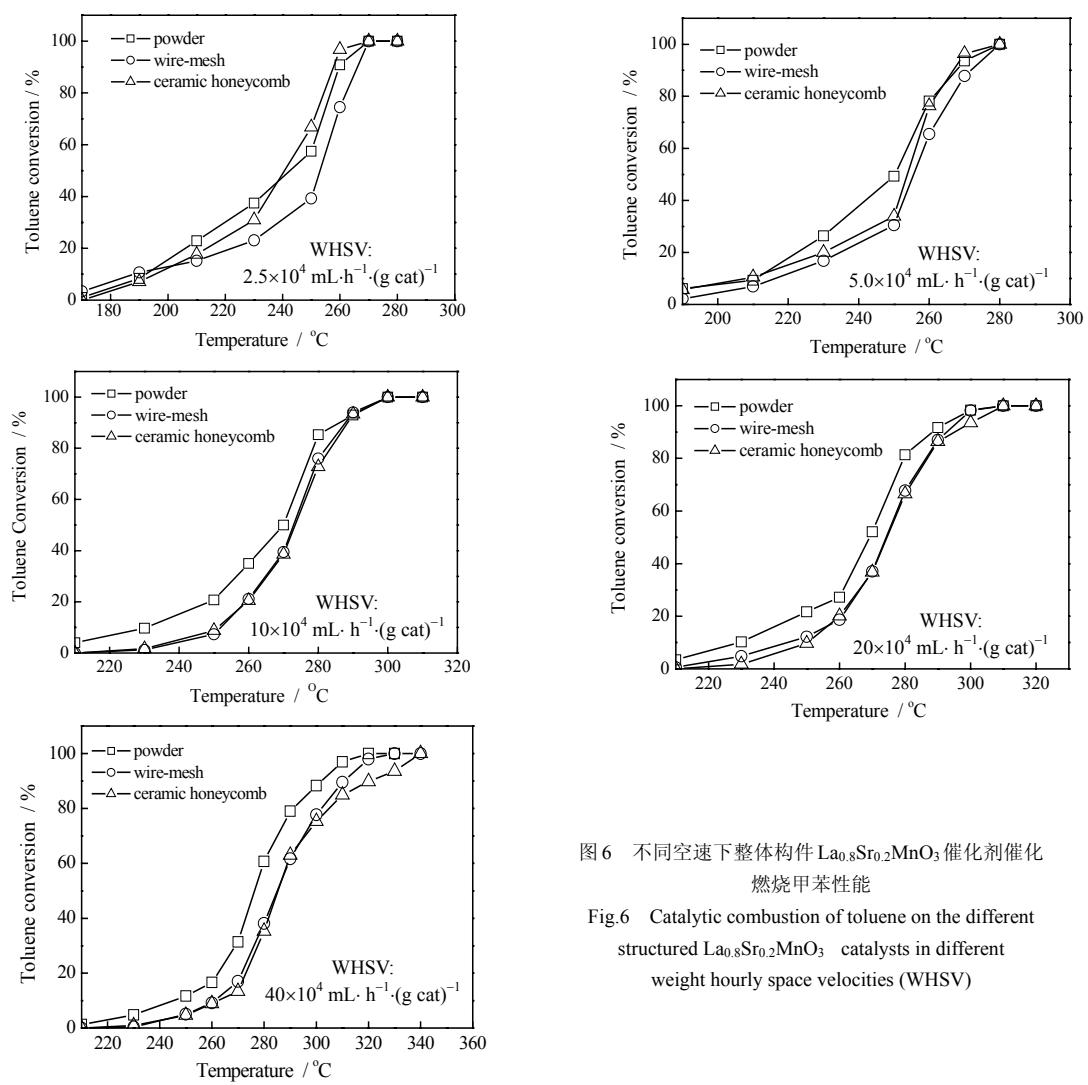


图6 不同空速下整体构件 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂催化
燃烧甲苯性能

Fig.6 Catalytic combustion of toluene on the different
structured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts in different
weight hourly space velocities (WHSV)

三种构形的催化剂表现出不同的催化燃烧特性可以从两个方面分析,一是导热性;二是传质效应。从导热性比较^[10]: 金属丝网($\sim 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)>蜂窝陶瓷($\sim 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)>粉末($\sim 0.32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);从传质能力比较^[15]: 粉末>金属丝网>蜂窝陶瓷。图7为在250℃反应温度下,三种构形催化剂在不同空速下表面反应速率。从两种整体构件催化剂比较看,在低空速下(小于 $10 \times 10^4 \text{ mL}\cdot(\text{g cat})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)外扩散阻力较大,导热性的差别成为蜂窝陶瓷和丝网催化剂反应速率差异的主要原因。在甲苯催化燃烧强放热反应过程中,蜂窝陶瓷材料导热性差,放出的热量易在孔道内聚积,使催化剂表面比气流相温度高。而金属丝网刚好相反,反应放出的热量可以迅速向四周传递,表面温度不高。因此在低空速下,蜂窝型的催化剂反而比丝网表现出更好的催化性能。但随着空速的提高,金属丝网构形具有三维的孔道结构,其传质能力更好。而蜂窝陶瓷是二维的孔道结构,孔道之间无法形成对流和扩散,造成较大的传质阻力。由图7的三种催化剂反应速率比较可知,在高空速下($\text{WHSV} > 20 \times 10^4 \text{ mL}\cdot(\text{g cat})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 在丝网催化剂上相当于体积空速 $\text{GHSV} > 5000 \text{ h}^{-1}$)丝网催化剂反应速率大于蜂窝陶瓷。从构件催化剂与粉末催化剂比较看,粉末催化剂在任何空速下其催化活性都要优于整体构件催化剂,它的反应速率随着空速的增加而增加,这首先是因为颗粒密堆积催化剂具有良好的传质系数,粉末催化剂可以全部和反应原料气直接接触反应,催化剂相对利用率高。但粉末催化剂床层压降大,易造成反应床层热点,不适合应用在大风量有机废气治理中。

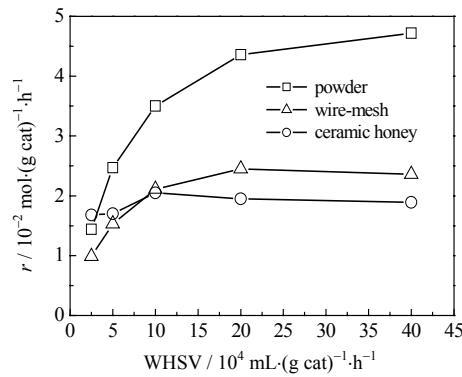


图7 250℃下空速对平均催化反应速率的影响

Fig.7 Effect of WHSV on average reaction rate
at 250 °C

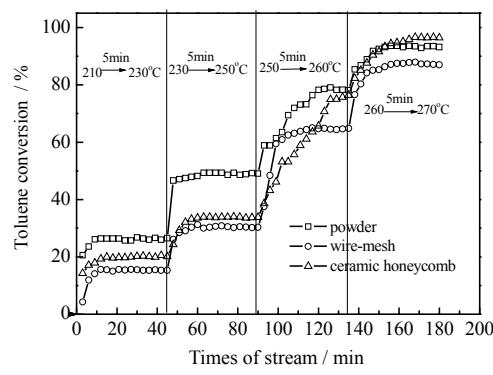


图8 催化燃烧甲苯转化率的热响应曲线

Fig.8 Thermal response in catalytic combustion of toluene on different catalysts at $\text{WHSV}=20 \times 10^4 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g cat})^{-1}$

3.3 催化剂热响应速率

图8为三种构件催化剂上甲苯转化率对热响应速度的关系曲线。其中,实验操作时,每个温度阶段升温速率为 $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,之后在此温度点停留40 min。由图8可知,在温度从210~230℃以及230~250℃两个阶段中,甲苯在粉末和丝网上的转化率均可在10 min内达到稳定,蜂窝陶瓷在15 min后稳定;但当温度从250~260℃以及260~270℃这两个阶段中,在粉末和陶瓷催化剂上的甲苯转化率随时间提升速度很慢,特别是陶瓷载体在40 min后其转化率才稳定,而丝网催化剂仍可在10 min左右稳定。这表明整体型金属丝网催化剂有最快的热响应速度,粉末催化剂其次,蜂窝陶瓷催化剂最慢。

整体型金属丝网催化剂孔道结构比较复杂,气流可以在各个孔道内穿梭流动,从而有更高的传热速率,并且金属基体本身热容小,热传导速率快,温度在金属丝网催化剂上能快速稳定,因此当反应炉温达到一定温度后,金属丝网也能迅速在此温度稳定,从而甲苯转化率在金属丝网催化剂有最快的热响应速度;而蜂窝陶瓷催化剂是单一孔道,各个孔道之间互不相通,气体只能在单个孔道内流动和扩散,气体对流传热受到限制,整个蜂窝陶瓷催化剂形成较高的温差,热响应速度最慢,因此反应速率最不稳定。

4 结 论

采用电泳沉积技术和湿浸涂法制备得到金属丝网型和蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 构件催化剂,活性组分 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 可以均匀、牢固地负载在不锈钢丝网和蜂窝陶瓷表面。通过比较粉末催化剂和整体构件催化剂发现,粉末催化剂具有更好的传质性能和催化剂利用率,任何空速下其催化活性都要优于整体构

件催化剂，但其床层压降大，热点温度高，不适合应用在大风量有机废气治理中。通过对整体构件催化剂催化性能测试表明，在高空速下($GHSV > 5000 \text{ h}^{-1}$)金属丝网型催化剂表现出更优良的传质效应；而在低空速下蜂窝陶瓷型催化剂表现出更好的催化性能。金属丝网比蜂窝陶瓷催化剂具有更快的热响应速率，更适合应用在进口温度、浓度波动频繁，大风量有机废气处理环境中。

参考文献：

- [1] HUANG Hai-feng(黄海凤), CHEN Yin-fei(陈银飞), TANG Wei(唐伟) *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on Mn/γ-Al₂O₃ and CuMn/γ-Al₂O₃ catalysts(VOCs 催化燃烧催化剂Mn/γ-Al₂O₃ 和CuMn/γ-Al₂O₃ 的性能研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2004, 18(2): 152-155.
- [2] Huang H F, Liu Y Q, Tan W *et al.* Catalytic activity of nanometer La_{1-x}Sr_xCoO₃ ($x=0,0.2$) perovskites towards VOCs combustion [J]. **Catalysis Communication**, 2008, 9(1): 55-59.
- [3] LU Han-feng(卢晗峰), HUANG Hai-feng(黄海凤), LIU Hua-yan(刘华彦) *et al.* Catalytic combustion performance of Au doping La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskites(Au 改性La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂的催化燃烧性能) [J]. **J Chem Ind and Eng**(化工学报), 2008, 59(4): 892-897.
- [4] Maldonado-Hodar F J, Moreno-Castilla C, Perez-Cadenas A F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels [J]. **Appl Catal B: Environmental**, 2004, 54 (4): 217-224.
- [5] Musialik-Piotrowska A. Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane (TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst [J]. **Catal Today**, 2007, 119(1-4): 301-304.
- [6] LIU Ya-qin(刘亚琴), CAI Wen-xiang(蔡文祥), YU Zhong-ping(余中平) *et al.* The study of catalytic oxidation of chlorobenzene over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(钙钛矿型La_{0.8} Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂对氯苯催化燃烧的性能研究) [J]. **Journal of Zhejiang University of Technoloty**(浙江工业大学学报), 2007, 35(5): 477-481.
- [7] Burch R, Harris P, Pipe C. Preparation and characterisation of supported La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} [J]. **Appl Catal A:General**, 2001, 210 (1-2): 63-73.
- [8] Blasin-Aube V, Belkouch J, Monceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst - influence of mixture [J]. **Appl Catal B: Enviromental**, 2003, 43 (2): 175-186.
- [9] Irusta S, Pina M P, Menendez M *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds over La-based perovskites [J]. **J Catal**, 1998, 179(2): 400-412
- [10] Geus J W, Giezen J C. Monoliths in catalytic oxidation [J]. **Catal Today**, 1999,47(1-4): 169-180.
- [11] Williams J L. Monolith structures materials, Properties and uses [J]. **Catal Today**, 2001, 69(1): 3-9.
- [12] Jin L Y, He Mai, Lu J Q *et al.* Preparation and catalytic performance of Pd monolithic catalysts supported by Y₂O₃ washcoat (Y₂O₃涂层负载Pd 整体式催化剂的制备和催化性能) [J]. **Chinese J Catal**(催化学报), 2007, 28(7): 635-640.
- [13] Avila P, Montes M, Miro E E. Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies [J]. **Chem Eng J**, 2005, 109(1-3): 11-36.
- [14] XIE Jing(谢晶), LU Han-feng(卢晗峰), LIU Hua-yan(刘华彦) *et al.* Preparation and characterization of wire-mesh catalyst coated by La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(金属丝网型La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂的制备及其表征) [J]. **Journal of Inorganic Materials**(无机材料学报), 2007, 22(6): 1221-1226.
- [15] Yang K S, Choi J S, Chung J S. Evaluation of wire-mesh honeycomb containing porous Al/Al₂O₃ layer for catalytic combustion of ethyl acetate in air [J]. **Catalysis Today**, 2004, 97(2-3): 159-165.
- [16] Jiang Z D, Chung K S, Kim G R *et al.* Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors [J], **Chem Eng Sci**, 2003, 58(7): 1103-1111.
- [17] Yang K S, Jiang Z D, Chung J S. Electrophoretically Al-coated wire mesh and its application for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene [J]. **Surface and Coatings Technology**, 2003, 168(2-3): 103-110.
- [18] XIE Jing(谢晶), LU Han-feng(卢晗峰), FANG Li-ling(方丽玲) *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds over wire-mesh catalysts coated with La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(金属丝网型La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂对有机废气催化燃烧的特性) [J]. **Chemical Reaction Engineering and Technology** (化学反应工程与工艺), 2007, 23(2): 157-161.
- [19] Yang K S, Choi J S, Lee S H *et al.* Development of Al/Al₂O₃-coated wire-mesh honeycombs for catalytic combustion of volatile organic compounds in air [J]. **Ind & Eng chem Res**, 2004, 43(4): 907-912.