

改性城市污泥灰对榆林煤热解挥发物的原位氧化催化裂解研究

郭双淇, 班延鹏, 杨英杰, 吕剑楠, 靳立军, 胡浩权*

(大连理工大学化工学院, 煤化工研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要:利用固定床反应器研究了改性城市污泥灰对榆林煤热解挥发物的氧化催化裂解作用, 考察了 NiO 负载量对产物分布的影响, 并通过 TG、XRD、NH₃-TPD、N₂ 吸附/脱附等表征分析了改性催化剂在煤热解挥发物催化裂解过程中的作用机理。结果表明, 与未使用催化剂相比, 当使用污泥灰负载 20% 的 NiO 为催化剂时, 焦油产率从 15.58% 降到 9.96%, 但轻质焦油质量分数从 58.0% 增加到 87.5%, 气体体积产率增加了 2.73 倍。催化剂的催化效果随着使用次数增加逐渐降低, 表面积碳的累积导致催化剂活性降低。

关键词:煤热解; 焦油; 催化裂解; 城市污泥灰; NiO

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0146-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.029

In-situ oxidation and catalytic cracking of volatiles from pyrolysis of Yulin coal by modified urban sludge ash

GUO Shuang-qi, BAN Yan-peng, YANG Ying-jie, LV Jian-nan, JIN Li-jun, HU Hao-quan*

(Research and Design Institute of Coal Chemical Industry, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The oxidative catalytic cracking effect of modified urban sludge ash on Yulin coal is studied by using a fixed bed reactor, and the influence of NiO loading amount on product distribution is investigated. Desorption and other characterizations are conducted to analyze the mechanism of the modified catalyst in the catalytic cracking of coal pyrolysis volatiles. The results show that compared with catalyst-free, the yield of tar by using sludge ash loaded with 20% NiO as catalyst decreases from 15.58% to 9.96%, but the mass fraction of light tar increases from 58.0% to 87.5%. The volume yield of gas increases by 2.73 times. The catalytic effect of the catalyst gradually decreases with the increase of times of uses, which is caused by the accumulation of carbon on the surface area.

Key words: coal pyrolysis; tar; catalytic cracking; urban sludge ash; NiO

2020 年中国的煤炭占能源消费总量比重为 56.8%^[1]。国家提出的碳达峰、碳中和目标中要求改变能源结构, 提高可再生能源使用比例, 减少煤炭等化石能源的使用, 但中国的能源禀赋决定了以煤为主的能源结构仍将持续较长的时间。因此, 如何从源头实现煤炭资源的清洁高效利用, 从而生产更清洁的下游产品是当务之急^[2]。作为一种煤炭资源清洁高效利用的煤热解是缓解我国石油资源短缺、提高能源利用效率的有效途径之一^[3], 也是煤炭低碳化利用的重要方法。

煤焦油是煤热解的重要产物之一。根据热解温度和方法不同, 煤焦油可分为低温焦油(400~

650℃)、中温焦油(650~900℃)和高温焦油(900~1000℃)^[4]。中、低温煤焦油组成和性质不同于高温煤焦油, 其饱和烃和烯烃质量分数相对较多, 而高温煤焦油主要由芳香烃组成的复杂混合物, 此外还含有大量沥青^[5]。通过对煤热解焦油进行催化提质将其定向转化为优质化学品是实现煤清洁高效利用的重要课题。Jahromi 等^[6]选取赤泥负载 Ni 作为煤焦油催化提质的催化剂, 考察了 Ni 负载量对热解产物中气体、焦油以及半焦的影响, 发现负载 Ni 的赤泥催化剂有利于焦油的催化裂解和气体的产生。王德超等^[7]研究了 NiO 催化剂对煤焦油挥发分的氧化催化裂解作用, 发现 NiO 具有较好的催化裂解

收稿日期: 2021-10-24; 修回日期: 2022-07-02

基金项目: 国家自然科学基金-山西煤基低碳联合基金(U1710105)

作者简介: 郭双淇(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为煤化工和市政污泥, guoshuangqi1997@126.com; 胡浩权(1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向为煤化工, 通讯联系人, hhu@dlut.edu.cn。

作用,促进焦油的裂解和气体的生成。

城市污泥是处理城市污水的主要产物^[8]。据统计,目前我国污泥产量突破 6 000 万 m³/a^[9],改进污泥处理和再利用技术迫在眉睫。热干化焚烧是城市污泥的有效处理方法之一,但焚烧后产生的城市污泥灰利用率不高。目前,将城市污泥灰作为催化剂的研究较少,Tsvetkov 等^[10]对城市污泥灰进行组分和结构表征和分析发现,城市污泥灰的主要成分是硅铝酸盐,元素组成与赤泥相似,因此城市污泥灰或经改性后可作为催化剂使用。

笔者通过 NiO 负载方法得到城市污泥灰负载 NiO 催化剂,用于榆林煤热解挥发物的原位氧化催化裂解。在固定床热解装置上研究了反应温度和 NiO 负载量对煤热解产物分布的影响,对煤热解产生的焦油和气体进行了表征和分析。并对催化剂的重复使用性能进行分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

榆林煤(YL)实验前用粉碎机进行研磨,并筛分到 60 目以下,在 65℃ 的真空烘箱中干燥 24 h 备用。煤样的工业分析和元素分析如表 1 所示。实验所用的城市污泥取自大连光大水务有限公司,城市污泥灰是将城市污泥热干后于 600℃ 马弗炉中煅烧制得。

表 1 榆林煤的工业分析和元素分析 w/%

工业分析				元素分析				
M	A	V	FC	C	H	N	S	O ^①
6.56	5.41	33.49	54.54	78.45	5.23	1.13	0.41	14.78

①差减计算。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 酸改性催化剂(HSSA)的制备

将城市污泥灰和浓度为 5 mol/L 的盐酸溶液按照质量体积比为 1:10 的比例混合,在 60℃ 下搅拌 6 h。用氨水将溶液调 pH 至 8,用去离子水洗涤、抽滤,将 pH 调至 7;随后在 120℃ 烘箱中干燥,再用马弗炉在空气气氛下 600℃ 煅烧 3 h。将煅烧过后的催化剂压片、筛分至 20~40 目,放到干燥器中留存备用。酸洗灰的主要化学成分如表 2 所示。

表 2 酸洗城市污泥灰的主要化学成分

组分	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Others ^①
w/%	76.85	0.23	11.19	2.14	0.88	1.59	4.09	3.03

①差减计算。

1.2.2 负载氧化镍催化剂的制备

采用浸渍法将所制得的酸改性城市污泥灰催化剂(HSSA)和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液分别按照氧化镍 5%、10%、15%、20% 的负载比例混合,在 60℃ 下搅拌 6 h,然后用旋转蒸发仪将溶液中大部分水蒸干,在 120℃ 烘箱中干燥,再用马弗炉在空气气氛下 600℃ 煅烧 3 h。将煅烧后的催化剂压片、筛分至 20~40 目,放到干燥器中留存备用。

1.3 实验装置和实验方法

固定床煤热解反应装置如图 1 所示,装置主要由气源、固定床反应器、温控电炉以及冷凝系统构成。固定床反应器的下层装填 5 g 催化剂,上层装填 5 g 煤样,中间用石英棉隔开。实验中的载气为高纯 N₂,氮气流量为 100 mL/min。实验时,煤在不同考察温度下的热解时间为 40 min,生成的煤热解挥发分经过催化剂床层时,在催化剂的作用下发生催化裂解,产物经冷阱收集液态产物,不凝气则使用气袋收集。

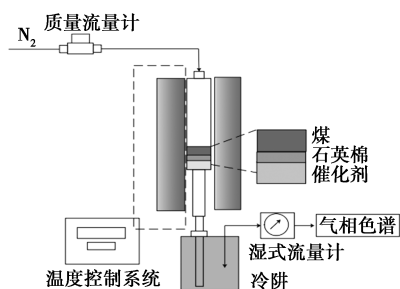


图 1 固定床煤热解反应装置

采用焦油产率、水产率以及气体产率来评价热解产物的分布,其计算式分别为:

$$Y_{\text{tar}} = \{W_{\text{tar}}/[W_0(1 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})]\} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{water}} = \{(W_{\text{water}} - W_0 \times M_{\text{ad}})/[W_0(1 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})]\} \times 100\% \quad (2)$$

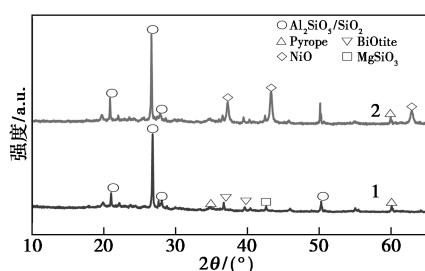
$$Y_{\text{gas}} = \{W_{\text{gas}}/[W_0(1 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})]\} \times 100\% \quad (3)$$

其中:Y_{tar}、Y_{water}、Y_{gas} 分别为焦油、水和气体产率;W_{tar}、W_{water}、W_{gas} 分别为焦油、水和气体质量;W₀、M_{ad}、A_{ad} 分别为空气干燥条件下的煤的质量、煤样的水分、灰分。

2 结果与讨论

2.1 NiO 负载量对煤热解产物分布的影响

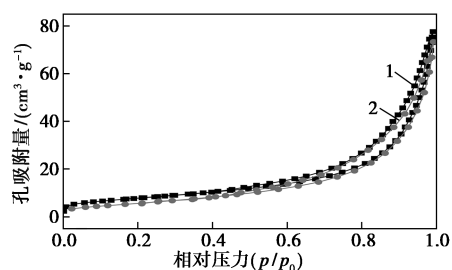
为了探究催化剂中金属组分的存在形态,对负载 20% 氧化镍前后的酸洗污泥灰催化剂进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,负载 20% 氧化镍后,在衍射角 2θ 为 37.24、43.32、62.84° 明显出现氧化镍的特征衍射峰。



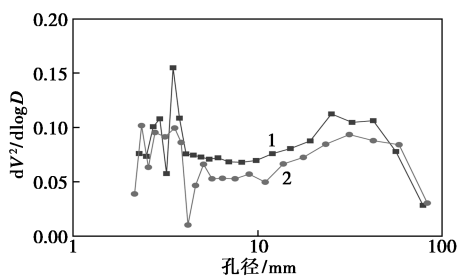
1—HSSA; 2—20% NiO/HSSA

图 2 酸改性催化剂负载氧化镍的 XRD 谱图

为了探究催化剂中的比表面积和孔道结构,对 20% 氧化镍负载量的酸洗催化剂进行了氮气吸脱附表征,结果如图 3 和表 3 所示。从图 3(a)中可以看出,催化剂的吸附等温线均呈 IV 型,说明催化剂样品具有介孔的特性。从图 3(b)中可以看出,2 种催化剂的孔径分布较为相似。负载 20% 氧化镍的催化剂与不负载氧化镍的催化剂相比,比表面积从 71.0 m²/g 减少到 58.8 m²/g,这是由于镍在浸渍负载过程中堵塞了部分孔结构,导致比表面积下降^[11]。



(a) 吸附曲线



(b) 孔径分布

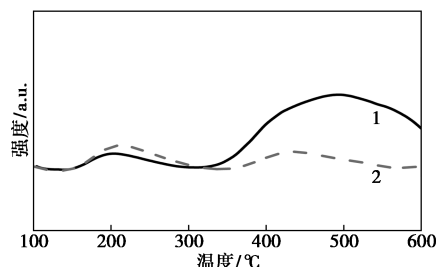
1—HSSA; 2—20% NiO/HSSA

图 3 酸改性催化剂负载氧化镍前后的氮气吸附曲线和孔径分布

表 3 酸改性催化剂负载氧化镍的氮气吸脱附结果

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
HSSA	71.0	0.15	9.3
20% NiO/HSSA	58.8	0.13	10.1

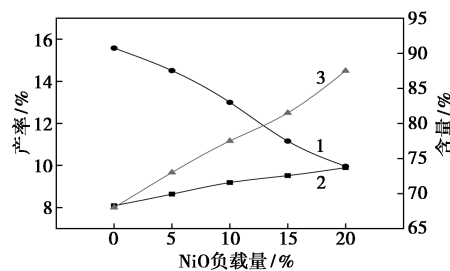
中可以看出,负载了氧化镍的酸洗催化剂强酸明显降低,这是由于氧化镍的酸性小于催化剂中的硅铝酸盐的酸性,因此在催化剂总量一定的情况下,负载了氧化镍的酸洗催化剂中沸石含量更少,导致催化剂酸性减弱^[12]。



1—HSSA; 2—20% NiO/HSSA

图 4 酸改性催化剂负载氧化镍的 NH₃-TPD 曲线

不同氧化镍负载量的酸洗催化剂在煤热解焦油催化裂化的焦油产率及轻质焦油质量分数如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着氧化镍负载量的增加,煤热解产生的焦油产率逐渐下降,从 15.58% 降到 9.96%,水产率逐渐上升。焦油组分分布如表 4 所示。由表 4 中可以看出,随着氧化镍负载量增加,煤焦油中轻质焦油含量逐渐增加,从未负载氧化镍的 68.0% 增加到负载 20% 氧化镍的 87.5%。说明酸洗后灰负载氧化镍可以提高催化剂的催化裂解作用。



1—焦油; 2—水; 3—轻质焦油

图 5 氧化镍负载量对焦油产率及轻质焦油质量分数的影响

表 4 不同氧化镍负载比例的焦油组分分布 w%

氧化镍负载比例/%	轻油	酚油	萘油	洗油	葱油	沥青
0	3.0	23.5	9.0	20.0	12.5	32.0
5	4.5	23.0	12.5	21.5	11.5	27.0
10	6.5	22.5	16.0	22.5	10.0	22.5
15	6.5	20.0	17.5	25.5	12.0	18.5
20	7.5	18.0	20.5	28.5	13.0	12.5

催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 4 所示。由图 4

为详细探究焦油中的组分分布,对不同热解过程的焦油进行 GC/MS 分析,结果如表 5 所示。

表5 不同热解过程的GC/MS结果 w%

催化剂名称	脂肪类	BTX	酚类	萘类	多环芳烃	其他
无催化剂	29.3	3.0	24.7	12.7	7.5	4.4
20% NiO/quartz	30.1	1.6	28.6	11.8	6.4	3.1
HSSA	20.3	3.4	36.5	11.7	7.1	2.0
10% NiO/HSSA	26.9	2.9	19.7	17.5	4.6	1.5
20% NiO/HSSA	33.8	1.56	12.5	21.8	6.2	1.4

从表5中可以看出,与不使用催化剂相比,使用催化剂的多环芳烃物质质量分数略微的降低,但萘类物质质量分数明显增大,并且在使用20% NiO/HSSA催化剂时达到21.8%,说明该催化剂对萘类物质具有较好的选择性。此外,使用20% NiO/quartz催化剂时,脂肪类物质质量分数略微增多,说明氧化镍的存在可以促进芳香烃向脂肪烃转化,这种现象在酸洗负载氧化镍的催化剂上更为明显。酚类物质质量分数明显降低,这是由于负载了氧化镍的催化剂促进焦油中的酚类物质发生脱氧反应,结合水产率的增加,酚类物质和催化剂中的[O]转移到了水中^[13]。

不同催化裂解过程产生的气体分布情况如表6所示。

表6 不同热解过程的气体体积量 mL/g

催化剂名称	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
无催化剂	11.7	15.2	23.6	35.8
20% NiO/quartz	52.1	25.7	25.7	68.7
HSSA	27.8	20.6	33.6	23.9
10% NiO/HSSA	41.2	52.0	26.3	120.7
20% NiO/HSSA	62.6	56.8	36.0	167.2

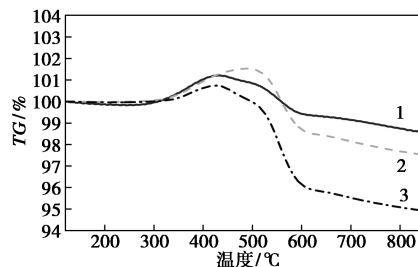
由表6中可以看出,使用催化剂的催化裂解过程产生的气体量增加,尤其是使用含有氧化镍的催化剂。说明氧化镍对煤焦油挥发分有较好的氧化催化裂解效果^[14-16]。

2.2 催化剂的重复使用性能

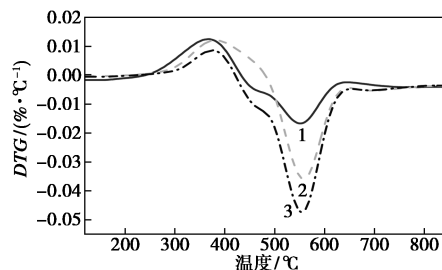
为了探究催化剂重复使用的效果,将反应后的20% NiO/HSSA催化剂从反应管中取出,筛分后重新装填进行固定床实验。

对重复利用不同次数的催化剂进行空气气氛下的热重分析,结果如图6所示。由图6中可以看出,3种催化剂在350~500℃左右均出现1个不同程度的增重峰。结合图7的XRD曲线可以得出,增重是催化剂中Ni被氧化导致的,即丢失的[O]可以通过

与空气中的氧气氧化得到补充^[17-18]。在热重温度达到500℃之后,3种催化剂开始出现失重峰,这是催化剂中积碳在空气气氛下燃烧导致的。积碳的主要失重峰在500~600℃,说明积碳类型主要是非晶型或层状碳^[19-20]。



(a) TG 曲线

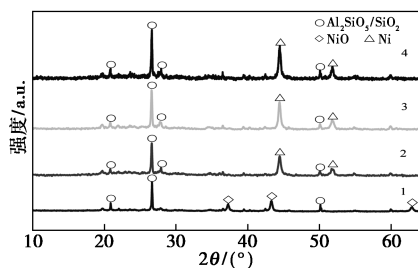


(b) DTG 曲线

1—20% NiO/HSSA-2nd; 2—20% NiO/HSSA-3rd;
3—20% NiO/HSSA-4th

图6 重复利用催化剂的TG和DTG曲线

重复使用不同次数的催化剂的XRD曲线如图7所示。由图7中可以看出,相对于第1次使用的催化剂,其他催化剂并没有出现明显的NiO的特征峰,反而在2分别为44.45°和51.77°出现了单质Ni的特征峰。说明催化剂进行第1次催化裂解反应时,负载的NiO参与了反应,起到了氧化作用,被焦油挥发分还原成了单质Ni,分散于载体表面形成反应活性位^[21]。而单质Ni对焦油挥发分具有良好的重整效果^[22]。因此该催化剂同时起到了氧化镍的氧化作用与单质镍的重整作用^[7]。



1—20% NiO/HSSA-1st; 2—20% NiO/HSSA-2nd;
3—20% NiO/HSSA-3rd; 4—20% NiO/HSSA-4th

图7 重复利用催化剂的XRD谱图

重复利用催化剂的气体、焦油和水产率如表 7 所示。从表 7 中可以看出,相对于首次使用的催化剂,重复使用催化剂催化裂解过程的气体产率降低,从第 1 次的 25.7% 降到第 4 次的 12.1%,但相对于不使用催化剂时的 6.8% 都有较大幅度的提升,说明催化剂重复使用时,仍存在一定的催化裂解性能。

表 7 重复使用催化剂的产物产率 %

催化剂名称	焦油产率	水产率	气体产率
无催化剂	16.5	9.8	6.8
20% NiO/HSSA-1st	10.0	9.9	25.7
20% NiO/HSSA-2nd	12.3	9.5	18.9
20% NiO/HSSA-3rd	14.9	9.3	12.8
20% NiO/HSSA-4th	15.1	9.4	12.1

重复利用催化剂的气体组分分布情况如表 8 所示。从表 8 中可以看出,在气体组成方面,相对于不使用催化剂,总的气体体积量有较大幅度的提高,并且气体体积量随着催化剂的重复使用逐渐降低。第 1 次使用产生的气体体积量是未加催化剂时的 3.73 倍,第 4 次使用产生的气体体积量是未加催化剂时的 1.65 倍。可见,随着催化剂的重复使用,催化裂解性能逐渐降低,这是催化剂上不断增多的积碳导致的。

表 8 重复使用催化剂的气体体积量 mL/g

催化剂名称	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
无催化剂	11.7	15.2	23.6	35.8
20% NiO/HSSA-1st	62.6	56.8	36.0	167.2
20% NiO/HSSA-2nd	41.9	44.2	31.9	140.6
20% NiO/HSSA-3rd	27.9	26.4	32.7	69.2
20% NiO/HSSA-4th	28.0	17.5	39.5	58.1

重复利用催化剂的焦油组分分布如表 9 所示。从表 9 中可以看出,随着催化剂的重复使用,煤焦油组分中轻质焦油质量分数逐渐降低,从第 1 次的 87.5% 降到第 4 次的 70.5%,但相对于未加催化剂时的 58.0%,仍具有一定的提质效果。

表 9 重复利用催化剂的焦油组分分布 w%

催化剂名称	脂肪类	BTX	酚类	萘类	多环芳烃	其他
无催化剂	3.0	14.0	6.0	19.0	16.0	42.0
20% NiO/quartz	7.5	18.0	20.5	28.5	13.0	12.5
HSSA	5.0	13.0	10.0	27.0	21.0	24.0
10% NiO/HSSA	5.0	14.0	9.0	24.0	20.0	28.0
20% NiO/HSSA	4.0	14.0	8.5	23.0	21.0	29.5

3 结论

研究了改性城市污泥灰催化剂对榆林煤热解挥发物的氧化催化裂解作用。得到的主要结论如下:

(1) 负载氧化镍的酸洗城市污泥灰催化剂对热解挥发物具有良好的催化裂解效果。随着氧化镍负载量从 0 增加到 20%, 焦油产率从 15.5% 降到 9.96%, 轻质焦油质量分数从 68.0% 增加到 87.5%。氧化催化裂化使萘类物质和脂肪烃类质量分数明显增加, 在使用 20% NiO/HSSA 催化剂时分别增加到 21.8% 和 30.8%, 相较于不使用催化剂, 气体体积产率也增加了 2.73 倍。

(2) 催化剂重复使用性能结果表明, 催化剂的裂解性能随着使用次数增加而逐渐降低。催化剂的表征结果表明, 积碳累积是导致催化剂活性下降的主要原因。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 2020 中国统计年鉴. 统计理论与实践[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [2] 郑化安. 中低温煤热解技术研究进展及产业化方向[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 13-18.
- [3] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战: 结构与反应[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(9): 1431-1439.
- [4] 刘芳, 王林, 杨卫兰, 等. 中低温煤焦油深加工技术及市场前景分析[J]. 现代化工, 2012, 32(7): 7-11.
- [5] 姚春雷, 全辉, 张忠清. 中、低温煤焦油加氢生产清洁燃料油技术[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 501-507.
- [6] Jahromi H, Agblevor F A. Hydrodeoxygenation of pinyon-juniper catalytic pyrolysis oil using red mud-supported nickel catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 1-12.
- [7] Wang D, Jin L, Wei B, et al. Oxidative catalytic cracking and reforming of coal pyrolysis volatiles over NiO[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(6): 6928-6937.
- [8] 倪少仁, 陈景阳, 黄魁. 城市污水污泥现状及未来的发展[J]. 广东化工, 2020, 47(14): 133-134.
- [9] 戴晓虎, 张辰, 章林伟, 等. 碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考[J]. 给水排水, 2021, 57(3): 1-5.
- [10] Tsvetkov M V, Podlesniy D N, Freyman V M, et al. Behavior of the sewage sludge ash under the conditions of high-temperature processing[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2020, 93(6): 881-887.
- [11] Li Y, Amin M N, Lu X, et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of low-rank coal using a NiO/MgO-Al₂O₃ catalyst[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 194-200.
- [12] Zhou Y, Chen Z, Gong H, et al. Characteristics of dehydration during rice husk pyrolysis and catalytic mechanism of dehydration reaction with NiO/γ-Al₂O₃ as catalyst[J]. Fuel, 2019, 245: 131-138.

(下转第 154 页)

参考文献

- [1] 潘静, 颜萍. 锰基复合金属氧化物催化氧化 VOCs 的研究进展 [J]. 四川化工, 2018, 21(3): 20-22.
- [2] 周晓东, 杨堯尧, 张龙, 等. CoMnO_x/ZSM-5 催化剂制备及其甲苯催化氧化性能 [J]. 工业催化, 2020, 259(4): 100-107.
- [3] 武宁, 杨忠凯, 李玉, 等. 挥发性有机物治理技术研究进展 [J]. 现代化工, 2020, (2): 17-22.
- [4] 刘照, 程丽军, 胡鑫, 等. 钴基催化剂催化燃烧 VOCs 的研究进展 [J]. 现代化工, 2020, (7): 36-39.
- [5] Tian Z Y, Ngamou P, Vannier V, *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 117-118: 125-134.
- [6] Zhang X L, Ye J H, Yuan, *et al.* Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzeneoxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 566: 104-112.
- [7] Hu J, Li W B, Liu R F. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs [J]. Catalysis Today, 2018, 347: 147-153.
- [8] 宋磊. 负载型凹凸棒土催化剂催化氧化挥发性有机污染物 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [9] Mo S, Li S, Li W, *et al.* Excellent low temperature performance for total benzene oxidation over mesoporous CoMnAl composited oxides from hydrotalcites [J]. Journal of Materials Chemistry, A, 2016, 4(21): 8113-8122.
- [10] Zhao Q, Zheng Y, Song C, *et al.* Novel monolithic catalysts derived from insituedeoration of Co₃O₄ and hierarchical Co₃O₄@ MnO_x on Ni foam for VOC oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 265: 118552.
- [11] 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.
- [12] Li Q, Odoom-Wubah T, Zhou Y, *et al.* Coral-like CoMnO_x as a highly active catalyst for benzene catalytic oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 2882-2890.
- [13] Cai Ting, Huang Hao, Deng Wei, *et al.* Catalytic combustion of 1, 2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts [J]. Appl Catal, B, 2015, 166: 393-405.
- [14] Assebban M, Tian Zhenyu, El Kasmi A, *et al.* Catalytic complete oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide [J]. Chem Eng J, 2015, 262(43): 1252-1259.
- [15] 李磊, 李峰, 王龙延, 等. VOCs 催化氧化的非贵金属催化剂研究进展 [J]. 化工环保, 2018, 38(1): 25-32.
- [16] 谢晶晶, 陈天虎, 刘海波, 等. 苏皖地区凹凸棒土黏土的特征和应用发展方向 [J]. 硅酸盐学报, 2018, 350(5): 746-754.
- [17] Piumetti M, Fino D, Russo N. Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 163: 277-287.
- [18] Guo M, Li K, Liu L, *et al.* Manganese-based multi-oxide derived from spent ternary lithium-ions batteries as high-efficient catalyst for VOCs oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120905.
- [19] Tang W, Li W, Li D, *et al.* Synergistic effects in porous Mn-Co mixed oxide nanorods enhance catalytic deep oxidation of benzene [J]. Catalysis Letters, 2014, 144(11): 1900-1910.
- [20] Guan Y, Shen H, Guo X, *et al.* Structured hierarchical Mn-Co mixed oxides supported on silicalite-1 foam catalyst for catalytic combustion-ScienceDirect [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(9): 2319-2327.
- [21] Todorova S, Blin J L, Naydenov A, *et al.* Co-Mn oxides supported on hierarchical macro-mesoporous silica for CO and VOCs oxidation [J]. Catalysis Today, 2020, 28(9): 2319-2327. ■
- [13] Hosseinpour M, Fatemi S, Ahmadi S J. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide nanocatalyst [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 110: 75-82.
- [14] Nie L, Wang J, Tan Q. In-situ preparation of macro/mesoporous NiO/LaNiO₃ perovskite composite with enhanced methane combustion performance [J]. Catalysis Communications, 2017, 97: 1-4.
- [15] Bukur D B, Silvester L, Fischer N, *et al.* On the use of an in situ magnetometer to study redox and sintering properties of NiO based oxygen carrier materials for chemical looping steam methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18093-18102.
- [16] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(17): 5911-5919.
- [17] Wang D, Li Y, Jin L, *et al.* Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 117944.
- [18] Wang D, Jin L, Li Y, *et al.* Upgrading of heavy oil with chemical looping partial oxidation over M²⁺ doped Fe₂O₃ [J]. Energy & Fuels, 2018, 33(1): 257-265.
- [19] Zhang Y, Williams P T. Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic-steam reforming of waste tyres [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 490-501.
- [20] Yao D, Yang H, Chen H, *et al.* Co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for pyrolysis-catalytic steam reforming of waste plastics [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 565-577.
- [21] 郑小刚, 宋玉春, 李江华, 等. CH₄/CO₂ 催化重整镍基催化剂的研究进展 [J]. 现代化工, 2017, 37(3): 72-75.
- [22] Fekhar B, Gombor L, Miskolczi N. Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)₂ containing catalysts [J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(5): 1270-1283. ■

(上接第 150 页)