

# 非晶态 CuO/MCM-41 制备 及对 H<sub>2</sub>S 的深度脱除

朱玉婵<sup>1</sup>, 任占海<sup>2</sup>, 袁敏<sup>1</sup>, 刘毅<sup>1</sup>, 岳欢<sup>1</sup>, 任占冬<sup>1\*</sup>

(1. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023;  
2. 中石油吉林石化分公司, 吉林 吉林 132021)

**摘要:**针对目前负载型金属氧化物在深度脱除 H<sub>2</sub>S 过程中存在的吸附剂孔径堵塞和传质限制的问题, 通过络合配位法制备了非晶态 CuO/MCM-41 吸附剂, 减小了 CuO 粒径, 改善了载体孔结构堵塞情况。结果表明, 非晶态 CuO/MCM-41 吸附剂对 H<sub>2</sub>S 脱除效果较好, 能够使净化后 H<sub>2</sub>S 质量浓度小于 1 mg/m<sup>3</sup>, 吸附容量达到 12.5 mg(H<sub>2</sub>S)/(g 吸附剂), 是 MCM-41 的 24 倍, 比常规 CuO/AC 高 1.3 倍。在此基础上, 考察了 CuO 负载量、氧体积分数和吸附温度的影响。结果表明, 当 CuO 负载量为 6.4%, 氧体积分数为 0.4% 时, 吸附效果最好。在 30~90℃ 范围内, 吸附温度对脱除效果的影响呈先下降后上升的趋势, 在 60℃ 附近存在物理吸附向化学吸附的转变过程。

**关键词:** H<sub>2</sub>S; CuO/MCM-41; 非晶态; 深度脱除; 传质  
**中图分类号:** TQ126.316      **文献标志码:** A  
**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.031

**文章编号:** 0253-4320(2016)03-0125-04

## Preparation of amorphous CuO/MCM-41 for deep removal of H<sub>2</sub>S

ZHU Yu-chan<sup>1</sup>, REN Zhan-hai<sup>2</sup>, YUAN Min<sup>1</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, YUE Huan<sup>1</sup>, REN Zhan-dong<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;  
2. PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

**Abstract:** In the process of deep removal of H<sub>2</sub>S, there are some existing problems involving the pore clogging and mass transfer limitation for the metal oxide loaded adsorbent. To solve these problems, an amorphous CuO/MCM-41 adsorbent is prepared by coordination method. The obtained CuO/MCM-41 adsorbent has small particle size of CuO and improved clogging of the carrier hole. The results show that the amorphous CuO/MCM-41 adsorbent is effective for the removal of H<sub>2</sub>S. The concentration of H<sub>2</sub>S is less than 1 mg/m<sup>3</sup> after treatment by CuO/MCM-41 adsorbent. The adsorption capacity can reach 12.5 mg H<sub>2</sub>S/g adsorbent, which is 24 and 1.3 times higher than that of MCM-41 and the common CuO/AC, respectively. Moreover, the influences of CuO loading, oxygen content and temperature on the removal of H<sub>2</sub>S are also investigated. The results demonstrate that the adsorption effect is the best when the CuO loading is 6.4% and the oxygen content is 0.4%. In the range of 30-90℃, the effect of temperature on the adsorption effect is firstly decreased and then increased. The transformation of physical adsorption to chemical adsorption occurs nearly at 60℃.

**Key words:** H<sub>2</sub>S; CuO/MCM-41; amorphous; deep removal; mass transfer

H<sub>2</sub>S 是一种常见的污染物, 即使其质量浓度 (大于 1 mg/cm<sup>3</sup>) 较低时, 也会引起管道腐蚀和金属催化剂中毒等问题<sup>[1-2]</sup>, 所以研究深度脱除 H<sub>2</sub>S 的方法是十分重要的。采用氧化吸附法可以深度脱除硫化氢, 吸附剂主要是金属氧化物, 如 CuO、ZnO、FeO、MnO<sub>2</sub> 和 MgO 等<sup>[3-5]</sup>, 载体一般是活性炭、硅胶等多孔材料<sup>[6]</sup>。若将金属氧化物负载到活性炭上, 如 MnO<sub>2</sub>/AC、FeO/AC、ZnO/AC、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC、Cu-Fe-Zn/AC 和 Zn-Mn-Cu/AC 等<sup>[7-13]</sup>, 可以取得更好的吸附效果。但在净化脱除过程中, 活性炭等微孔材料容易被氧化产物所堵塞, 造成传质阻力。MCM-41、SBA-15 等介孔分子筛具有较大的孔结构, 同时具有大比表面积和规则的孔道, 可以减少传质阻力,

为吸附净化提供了理想反应场所, 如 CuO/MCM-41<sup>[14]</sup>、Cu 交换分子筛<sup>[15]</sup>、ZnO-SBA-15<sup>[16]</sup> 等进一步提高净化脱除效果。为了进一步提高硫化氢净化脱除效果, 可以进一步在吸附剂中引入碱性基团<sup>[17-20]</sup>, Sun<sup>[21]</sup> 利用氮杂介孔碳低温净化脱除 H<sub>2</sub>S 的吸附容量是商业脱硫催化剂的 5~8 倍。但在净化脱除 H<sub>2</sub>S 过程中, 如果金属氧化物负载量较大, 即使采用介孔分子筛仍存在孔结构堵塞和传质速率限制问题。为解决该问题, 一方面可以进一步增大孔径大小; 另一方面是降低金属氧化物粒度来改善孔堵塞问题。目前, 降低金属氧化物粒度改善孔堵塞的研究报道较少, 笔者通过制备非晶态 CuO/MCM-41 来降低所负载的金属氧化物粒度, 研究其

收稿日期: 2015-08-27

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2012FFB04803); 武汉轻工大学校立科研计划项目(2015d8)

作者简介: 朱玉婵(1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料及应用, zhuyuchan@163.com; 任占冬(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为应用化学, 通讯联系人, renzhandong@163.com。

对  $\text{H}_2\text{S}$  的净化脱除效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

十六烷基三甲基溴化 (CTAB)、氨水、正硅酸乙酯 (TEOS)、3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTS)、甲苯、甲醇、HCl、甲基红等化学试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 活性炭是椰壳活性炭, 目数为 20 ~ 40 目, 购于巩义常源净水材料有限公司;  $\text{H}_2\text{S}$  标准气购于武汉明辉气体有限公司, 质量浓度为  $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气。

### 1.2 CuO/MCM-41 的制备

MCM-41 制备: 在 250 mL 三口烧瓶中加入一定量的 CTAB、氨水和去离子水, 然后滴加 TEOS, 原料摩尔比为  $n(\text{NH}_3):n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 8:0.1:1:66.7$ , 回流搅拌 4 h。反应后将混合物转移至烧杯中熟化 12 h, 再放入水热反应釜中, 在  $110^\circ\text{C}$  下晶化 48 h。待反应釜冷却后, 取出产品减压蒸馏, 用蒸馏水洗至接近中性, 粉末转入蒸发皿, 于烘箱中  $120^\circ\text{C}$  烘干, 研细, 研磨后放于升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的马弗炉中, 并于  $540^\circ\text{C}$  煅烧 5 h。

$\text{NH}_2$ -MCM-41 制备: 取 5 mL APTS、50 mL 甲苯 (无水), 加入 4 g MCM-41 分子筛, 氮气保护条件下  $140^\circ\text{C}$  回流 24 h。反应完毕后待溶液冷却至室温, 用高速离心机离心分离, 分离后的固体在索氏提取器用甲苯和甲醇洗涤 4 h, 产品于  $90^\circ\text{C}$  条件下真空干燥 8 h, 得到  $\text{NH}_2$ -MCM-41。

CuO/MCM-41 制备: 取上述  $\text{NH}_2$ -MCM-41 2 g, 加入到 0 ~ 20 mL 浓度为  $0.2 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 浸渍搅拌 24 h, 并在  $120^\circ\text{C}$  烘干。再将样品放入马弗炉中,  $400^\circ\text{C}$  氧化 2 h。

### 1.3 CuO/AC 的制备

首先将活性炭 (AC) 载体用蒸馏水洗涤、过滤, 放入马弗炉,  $400^\circ\text{C}$  活化 12 h。活化后再用蒸馏水、氢氧化钾溶液洗涤, 并在  $120^\circ\text{C}$  烘干备用。取上述活性炭 2 g, 加入到 12 mL 浓度为  $0.2 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 浸渍搅拌 24 h, 并在  $120^\circ\text{C}$  烘干。再将样品放入马弗炉中,  $400^\circ\text{C}$  氧化 2 h。

### 1.4 样品表征

利用 Shimadzu XRD-7000 型 X 射线衍射仪对样品进行表征, Cu-K $\alpha$  射线源, 管电流为 30 mA, 管电压为 40 kV, 扫描范围为  $2 \sim 10^\circ$  和  $30 \sim 90^\circ$ , 扫描速率为  $2 \sim 4^\circ/\text{min}$ ; 利用 EDX-720 X-射线荧光光谱仪 (Shimadzu, Japan) 进行组成分析。

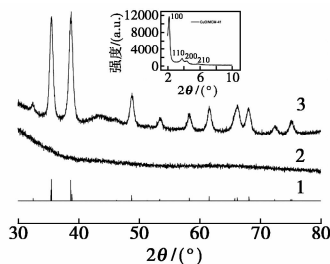
## 1.5 吸附效果的考察

首先将储于钢瓶中硫化氢标准气体与空气通过流量计按照一定比例准确配制通入混气室, 完全混合后气体由底部通入净化吸附柱, 尾气由顶部排出, 并经碱液吸收后排空。净化吸附柱直径为 6 mm, 高度为 10 cm。在净化吸附柱内装填吸附剂  $0.25 \text{ g}$ , 净化温度控制在  $30 \sim 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  气体流速为  $300 \text{ mL}/\text{min}$ , 质量浓度为  $100 \text{ mg}/\text{cm}^3$ , 载气为  $\text{N}_2$  气, 空气流速为  $0 \sim 15 \text{ mL}/\text{min}$ 。采用北京劳保所科技发展有限公司生产的气体检测器和气体检测管对硫化氢的质量浓度进行检测。考虑对  $\text{H}_2\text{S}$  深度脱除的要求, 穿透吸附容量计算是以  $\text{H}_2\text{S}$  质量浓度超过  $5 \text{ mg}/\text{m}^3$  为突破点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

CuO/MCM-41 和 CuO/AC 的 XRD 图如图 1 所示。首先, 对比 JCPDF 05-0661 标准卡可以看出, CuO/AC 在  $35.5^\circ$  和  $38.7^\circ$  具有明显的 CuO 的特征峰, 对应其 (111) 和 (111) 晶面。但将 CuO 负载到 MCM-41 时, 在  $30 \sim 80^\circ$  范围内, 没有检测到 CuO 的晶体衍射峰, 推测其以非晶态形式存在。这是因为在负载过程中,  $\text{Cu}^{2+}$  与 MCM-41 分子筛中修饰的氨基发生配位作用, 均匀渗透到分子筛内部孔径中, 从而抑制了其在后续焙烧过程中晶粒生长。另外, 从图 1 中插图可以看出, 所制备 CuO/MCM-41 仍然保持 MCM-41 六方对称结构, 其在衍射角为  $2.24^\circ$ 、 $3.86^\circ$  和  $4.45^\circ$  处有明显的衍射峰, 分别对应其 (100)、(110) 和 (200) 晶面。通过 XRF 检测可知, CuO/AC 负载质量分数为 8.0%, CuO/MCM-41 负载质量分数为 6.4%。



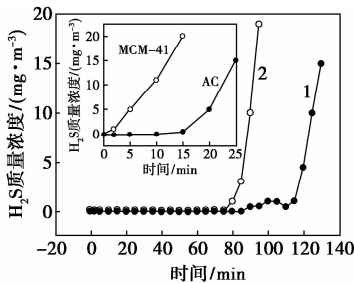
1—PDF#05-0661 CuO; 2—CuO/MCM-41; 3—CuO/AC

图 1 CuO/MCM-41 和 CuO/AC 的 XRD 图

### 2.2 CuO/MCM-41 的净化脱除效果

CuO/MCM-41 和 CuO/AC 净化脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的效果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, MCM-41 和 AC

净化脱除 H<sub>2</sub>S 效果都很差, AC 有效净化时间为 20 min, 而 MCM-41 仅为 5 min。当 CuO 负载到 AC 和 MCM-41 后, 显著提高净化脱除能力。从图 2 中可以看出, CuO/AC 的有效净化时间为 95 min, 是 AC 的 4.75 倍; 而 CuO/MCM-41 的有效净化时间为 120 min, 是 MCM-41 的 24 倍。说明 CuO 能较好地催化氧化 H<sub>2</sub>S 的活性物质。CuO 是 *n* 型半导体, 而 H<sub>2</sub>S 在 *n* 型半导体上发生氧化吸附, 其产物以 S 或 S<sup>4+</sup> 吸附态吸附于表面起施主杂质的作用, 因此会使 CuO 的费米能级增加, 逸出功降低, 电导率升高, 易于进一步吸附。此外, CuO/MCM-41 比 CuO/AC 净化脱除效果好, 有效净化时间提高了 15 min。这是因为在 CuO/MCM-41 吸附剂中 CuO 是非晶态, 其粒径较小; 且 MCM-41 是介孔材料, 其孔径比 AC 大, 一定程度上改善了孔径堵塞和限制传质的问题。



1—CuO/MCM-41; 2—CuO/AC

注: CuO 负载量为 6.4%,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.8%。

图 2 CO/MCM-41 和 CuO/AC 的 H<sub>2</sub>S 净化脱除效果

### 2.3 CuO 质量分数对净化脱除效果的影响

CuO 是氧化吸附脱除 H<sub>2</sub>S 的催化剂, 所以其负载量会影响吸附脱除效果, 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 当 CuO 负载量较小时, 由于没有足够反应活性位点, 所以其吸附脱除效果较差; 当 CuO 负载量为 0.64% 时, H<sub>2</sub>S 穿透吸附容量较低, 仅为 3.5 mg/(g 吸附剂); 而当 CuO 负载量增加到 6.4% 时, H<sub>2</sub>S 穿透吸附容量显著提高, 达到 12.0 mg/(g 吸附剂)。

表 1 CuO 负载量对 H<sub>2</sub>S 吸附容量的影响

序号	CuO 负载量(质量分数)/%	H <sub>2</sub> S 吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )
1	0	0.5
2	0.64	3.5
3	1.28	4.5
4	3.20	10.5
5	6.40	12.0
6	9.60	9.5
7	12.80	7.0

注:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.8%。

时, H<sub>2</sub>S 吸附脱除效果最好, 吸附容量为 12.0 mg/(g 吸附剂); 当 CuO 负载量较高时, 部分微孔会被过氧化物堵塞, 增加了传质阻力, 不利于氧化吸附反应的发生。

### 2.4 温度对净化脱除效果的影响

温度对净化脱除效果的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出, 温度对脱除效果的影响可以分为 2 个阶段: 在低温 20~60℃ 范围内, 吸附容量随着温度升高反而下降, 但是下降幅度不大, 这是因为温度较低, H<sub>2</sub>S 主要以物理吸附为主, 而物理吸附是个放热过程, 低温有利于吸附; 在高温 60~90℃ 范围内, 随着温度升高, 吸附容量明显提高, 特别是温度由 75℃ 升高 90℃ 时, 吸附容量提高了 2.68 倍, 说明发生了明显的化学吸附, 化学吸附是一个吸热过程, H<sub>2</sub>S 在催化剂表面与 O<sub>2</sub> 发生催化氧化反应, 温度升高有利于这个反应的发生, 提高了 H<sub>2</sub>S 吸附量。而在 60~75℃ 范围内, 可以认为是物理吸附向化学吸附转变区。

表 2 净化温度对 H<sub>2</sub>S 吸附容量的影响

序号	净化温度/℃	H <sub>2</sub> S 吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )
1	30	3.6
2	45	2.6
3	60	2.0
4	75	4.7
5	90	12.6

注: CuO 质量分数为 6.4%,  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.8%。

### 2.5 氧体积分数对净化脱除效果的影响

在净化温度达到 90℃ 时, H<sub>2</sub>S 在 CuO/MCM-41 表面上发生化学吸附, 气相中的氧作为反应物参与反应, 所以氧体积分数的增加会加快 H<sub>2</sub>S 的氧化反应速度, 提升 H<sub>2</sub>S 的吸附容量, 如表 3 所示。由表 3 可以看出, 净化气中没有氧气时, H<sub>2</sub>S 吸附容量很低, 仅有 1.0 mg/(g 吸附剂), 这归功于 H<sub>2</sub>S 在 MCM-41 表面有限的物理吸附; 当净化气含有氧时, 则发生了有效化学吸附, 即 H<sub>2</sub>S 在 CuO/MCM-41 作用下被氧化成元素 S, 并吸附在 MCM-41 介孔结构中, 极大提升了 H<sub>2</sub>S 的吸附容量; 当氧的体积分数为 0.2% 时, 吸附容量达到 5.5 mg/(g 吸附剂), 吸附容量提高了 5.5 倍; 进一步增加氧体积分数到 0.4% 时, 吸附容量达到 11.5 mg/(g 吸附剂); 但当氧体积分数大于 0.4% 时, 氧的体积分数增加对硫化氢吸附容量影响不大, 这是因为硫化氢总体质量浓度较低, 需要消耗的氧气较少, 所以最佳氧体积分

数为0.4%。

表3 氧气体积分数对H<sub>2</sub>S吸附容量的影响

序号	氧气体积分数/%	H <sub>2</sub> S吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )
1	0	1.0
2	0.2	5.5
3	0.4	11.5
4	0.6	12.0
5	0.8	12.5

注:CuO质量分数为6.4%, $T=90^{\circ}\text{C}$ 。

### 3 结论

通过络合配位法制备了非晶态CuO/MCM-41吸附剂,并考察其对H<sub>2</sub>S的深度净化脱除效果。结果表明,非晶态CuO/MCM-41吸附剂对H<sub>2</sub>S净化脱除效果较好,能够深度脱除H<sub>2</sub>S,使其质量浓度小于1 mg/cm<sup>3</sup>,吸附容量达到12.5 mg(H<sub>2</sub>S)/(g吸附剂),是MCM-41的24倍,是常规CuO/AC的1.3倍。在此基础上,考察了CuO质量分数、氧体积分数和净化温度对净化效果的影响。结果表明,当CuO质量分数为6.4%,氧体积分数为0.4%时最为适合。在30~90℃范围内,净化温度对净化脱除效果的影响呈先下降后上升的趋势,在60℃附近存在物理吸附向化学吸附的转变过程。

### 参考文献

[1] Micoli L, Bagnasco G, Turco M. H<sub>2</sub>S removal from biogas for fueling MCFCs: New adsorbing materials [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2014, 39: 1783 - 1787.

[2] Ren Z D, Quan S S, Zhu Y C, *et al.* Purification of yellow phosphorus tail gas for the removal of PH<sub>3</sub> on the spot with flower-shaped CuO/AC [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 29734 - 29740.

[3] Fan H L, Sun T, Zhao Y P, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous iron oxide for removal of H<sub>2</sub>S at medium temperatures [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4859 - 4865.

[4] Skrzypski J, Bezverkhy I, Heintz O, *et al.* Low temperature H<sub>2</sub>S removal with metal-doped nanostructure ZnO sorbents: Study of the origin of enhanced reactivity in Cu-containing materials [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 5714 - 5722.

[5] Palma V, Barba D. H<sub>2</sub>S purification from biogas by direct selective oxidation to sulfur on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub> structured catalysts [J]. *Fuel*, 2014, 135: 99 - 104.

[6] Bagreeva A, Katikanenib S, Parabb S, *et al.* Bandoz. Desulfurization of digester gas: Prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide [J]. *Catal Today*, 2005, 99: 329 - 337.

[7] Wang J C, Qiu B, Han L N, *et al.* Effect of precursor and preparation method on manganese based activated carbon sorbents for removing H<sub>2</sub>S from hot coal gas [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 213 - 214: 184 - 192.

[8] Nguyen-Thanh D, Bandoz T J. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide [J]. *Carbon*, 2005, 43: 359 - 367.

[9] Wang X Q, Wang F, Chen W, *et al.* Adsorption of carbon disulfide on Cu/CoSPc/Ce modified activated carbon under microtherm and micro-oxygen conditions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 13626 - 13634.

[10] Sakanishi K, Wu Z H, Matsumura A, *et al.* Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and COS using activated carbons and their supported catalysts [J]. *Catal Today*, 2005, 104: 94 - 100.

[11] Ikenaga N, Ohgaito Y, Matsushima H, *et al.* Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning [J]. *Fuel*, 2004, 83: 661 - 669.

[12] Zheng X R, Bao W R, Chang L P, *et al.* Interaction among metal components of Zn-Mn-Cu-based sorbents prepared by high-pressure impregnation method and its effect on the removal of H<sub>2</sub>S from hot coal gas [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 3393 - 3398.

[13] Kante K, Nieto-Delgado C, Rene Rangel-Mendez J, *et al.* Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H<sub>2</sub>S separation process [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 201 - 202: 141 - 147.

[14] Ozaydin Z, Yasyerli S, Dogu G. Synthesis and activity comparison of copper-incorporated MCM-41-type sorbents prepared by one-pot and impregnation procedures for H<sub>2</sub>S removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 1035 - 1042.

[15] Rezaei S, Tavana A, Sawada J A, *et al.* Novel copper-exchanged titanate adsorbent for low temperature H<sub>2</sub>S removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 12430 - 12434.

[16] Wang X H, Sun T H, Yang J, *et al.* Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles [J]. *Chem Eng J*, 2008, 142: 48 - 55.

[17] Mohamadizadeh A, Towfighi J, Rashidi A, *et al.* Modification of carbon nanotubes for H<sub>2</sub>S sorption [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 8050 - 8057.

[18] Chu X Z, Cheng Z P, Zhao Y J, *et al.* Study on sorption behaviors of H<sub>2</sub>S by triethanolamine-modified mesoporous molecular sieve SBA-15 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 4407 - 4413.

[19] Xue Q M, Liu Y S. Removal of minor concentration of H<sub>2</sub>S on MDEA-modified SBA-15 for gas purification [J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, 18: 169 - 173.

[20] Belmabkhout Y, Heymans N, Weireld G D, *et al.* Simultaneous adsorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> on triamine-grafted pore-expanded mesoporous MCM-41 silica [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25: 1310 - 1315.

[21] Sun F G, Liu J, Chen H C, *et al.* Nitrogen-rich mesoporous carbons: Highly efficient, regenerable metal-free catalysts for low-temperature oxidation of H<sub>2</sub>S [J]. *ACS Catal*, 2013, 3: 862 - 870. ■