

催化燃烧法处理挥发性有机物的研究进展

孙浩程¹, 赵朝成^{1*}, 陈亚男², 王卓¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580;
2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:就贵金属、非贵金属催化剂(包括过渡金属氧化物、尖晶石型、钙钛矿型催化剂)的活性组分、应用特点等方面进行了阐述,总结了最近几年在该领域内取得的进步。概述了硫化物存在而引起的硫中毒,影响催化剂效率和寿命的现象的主要原因,对催化剂的作用机理及影响。针对现阶段存在的问题,提出今后催化燃烧催化剂的改进方向和研发重点。

关键词:挥发性有机物;催化燃烧;催化剂;硫中毒

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0057-05

Research progress in catalytic combustion of volatile organic compounds

SUN Hao-cheng¹, ZHAO Chao-cheng^{1*}, CHEN Ya-nan², WANG Zhuo¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580 China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266580, China)

Abstract: The active component and application characteristics of noble metals and non-noble metal catalysts (including the transition metal oxides, spinel, perovskite catalyst) are introduced. The recent progress in this field is also summarized. The main reasons and mechanism that the presence of sulfide results in the sulfur poisoning, reduction of the catalytic efficiency and service life of catalyst are described. Aiming at the problems at present, the improvement direction and research development of catalytic combustion catalyst in the future are proposed.

Key words: volatile organic compounds; catalytic combustion catalysts; sulfur poisoning

挥发性有机化合物(VOCs)指的是在常温下饱和蒸气压大于70 Pa,常压下沸点在260℃以内的有机化合物。其来源十分广泛,石油加工、涂料、皮革合成、印刷、制药、电子半导体等行业在生产过程中均有大量的VOCs产生。VOCs种类繁多,主要包括烷烃、芳香烃、芳烃类、烯烃、醇类、醛类、酮类、卤代烃等^[1]。作为空气中污染物的主要来源之一,它们都具有多方面的危害性,具体体现在:绝大部分VOCs具有刺激性气味,对人体有致畸、致癌、致突变的作用,浓度过高时很容易引起急性中毒,轻者会出现头晕、咳嗽、恶心,重者可能会出现昏迷甚至有生命危险;部分易燃易爆的VOCs还会引起火灾和爆炸。由此可见,VOCs对人体乃至整个生态系统的危害巨大,故VOCs的控制治理是现代环境工作的重点之一。

现阶段的VOCs处理方法主要有吸附、吸收、冷凝、膜分离、等离子体、光催化和催化燃烧等。其中催化燃烧法也称为无焰燃烧法,因其产物无二次污染、工艺操作简单、能耗低、安全性高等特点被广泛

使用。在催化燃烧过程中,催化剂活性的高低直接决定了催化效果的好坏。因此开发催化活性高、环境友好的催化剂成为研究的热点。本文中简单阐述了贵金属与非贵金属催化剂的催化剂种类、催化特点、活性组分,并针对催化剂中常见的中毒现象以及机理,提出了催化剂今后的研究重点。

1 贵金属催化剂

贵金属催化剂因具有活性高、耐高温、起燃温度低与完全燃烧温度区间小等特点而被广泛应用于VOCs的处理工艺中。Pd和Pt催化剂是贵金属催化剂中的代表,对VOCs的处理有着较高的活性。李永峰等^[2]以堇青石为载体制备了Pt基整体催化剂,该催化剂上Pt的负载质量分数为0.24%,在反应温度为100℃时,甲醛基本完全转化,这表现出Pt基催化剂有着良好的低温催化活性,且反应条件范围较宽,不同空速、进样浓度、进样相对湿度下均有良好的催化活性。

VOCs中的可燃组分氧化难易程度符合一定的

规律:碳数目越多的越容易被氧化,在同样碳数目情况下,炔烃 > 烯烃 > 芳烃,在所有有机废气的处理中,甲烷是最难被氧化的,面对不同种类的 VOCs,应注意选择不同的贵金属催化剂。杨玉霞等^[3]以甲烷为处理对象,从粒径、载体、反应时间和预处理条件等多个条件下考察了负载型 Pd 催化剂的催化性能,结果表明,在富氧的条件下,Pd 催化剂表现出了相对较高的甲烷催化活性,在 500℃,负载质量分数为 0.5% Pd 的 Pd/Al₂O₃ 催化剂催化甲烷的速率是同等条件下 0.5% Pt/Al₂O₃ 的 50 倍。

相对于单组分的贵金属催化剂,双组分催化剂有着不同催化活性。王筱喃等^[4]针对不同的烃类污染物进行了大量催化燃烧实验,以苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮和乙醛作为处理对象,考察了 Pt/Pd 双组分催化剂对各污染组分的去除率。结果表明,该催化剂对各组分的去除率均在 97% 以上。对于苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮的模拟混合气体,去除率也达到 99% 以上。这表明无论是针对单组分还是多组分的苯系有机物,Pt/Pd 催化剂都有较好的去除效果。但另一方面,Pikaaho^[5]研究了不同的贵金属对全氯乙烯和二氯甲烷的催化氧化,结果却是,对于催化全氯乙烯,贵金属的活跃排序为 Pd > Pd/Pt > Pt,对于二氯甲烷,Pt/Al₂O₃ 催化剂的活性最佳。由此可见,并非双组分的贵金属催化剂对于任何 VOCs 均有优于单组分催化剂的催化性能,所以在具体的 VOCs 处理中要注意催化剂的搭配比例,从而降低催化剂的使用量。

2 非贵金属催化剂

以 Pt 和 Pd 为主的贵金属催化剂凭借其在低温状态下良好的催化性能,成为应用最广泛的催化剂,对于其负载工艺和催化机理都取得了较多的研究成果,但贵金属催化剂价格昂贵,实验室用量有限,且存在一定程度的磨损,使得金属成分流失。另外耐

热性差、易中毒的缺点也同样明显。因此,非贵金属催化剂被视为 Pt、Pd 催化剂的廉价替代品^[6]。非贵金属氧化物催化剂主要由 Cu、Mn、Ce、Zr、Cr 等非贵金属氧化物为主,主要分为过渡金属氧化物和钙钛矿复合氧化物、尖晶石型复合氧化物催化剂。

2.1 过渡金属氧化物催化剂

过渡金属由于数量丰富,制作工艺简单,从而有着广泛的应用。Yang^[7]通过初湿浸渍法将一系列金属氧化物负载到 SBA-15 上,以 CuO 作为活性组分时表现出了最好的催化活性,在 360℃ 左右,苯的转化率几乎达到 100%。Ulukardesler 等^[8]以二氧化硅和氧化铝为载体,制备了一系列锰氧化物催化剂。在实验过程中催化剂中 MnO 的含量越多,催化氧化活性越高。

大量实验表明,双组分甚至多组分的过渡金属复合氧化物催化剂的催化活性和使用寿命都优于单组分过渡金属催化剂,其中 Cu-Mn 催化剂整体的氧化反应研究得较为成熟。程高等^[9]在不同温度、反应时间下制得了一系列的铜锰氧化物催化剂,其中 Cu_{0.451}Mn_{0.549}O₂ 催化剂具有较大的比表面积,在 208℃ 时完全催化甲苯。

在 Cu-Mn 体系中混入活性组分可以有效地提高催化活性。Morales 等^[10]通过溶胶-凝胶法在不同温度下制得 MnCu/TiO₂ 和 MnCu/ZrO₂ 催化剂,以乙醇为催化对象研究这一系列催化剂的催化活性。通过结果对比,煅烧温度为 400℃ 下得到的 MnCu/TiO₂ 和 600℃ 下的 MnCu/ZrO₂ 表现出了最好的活性。Aguilera 等^[11]用浸渍法制得一系列的 Cu-Mn 和 Co-Mn 催化剂,其中最突出的为 CoMn_{0.5},其特点是在 Co 和 Mn 的混合阶段较多的结构性缺陷有效地增加了氧的活动性,而且反应直接生成无害产物水和二氧化碳,有效避免了中间产物的生成。

稀土氧化物在催化剂中可以作为催化剂、稳定剂、分散剂,其主要作用有提高耐热性和其他金属活

(上接第 56 页)

[18] Engelhard. Process for the production of cyclohexane: US, 5856603 [P]. 1995-01-05.

[19] 乔明华,王友臻,胡华荣,等. 具有高耐硫性的苯加氢非晶态镍基催化剂及其制备方法: CN, 1579624 [P]. 2005-02-16.

[20] 黄建明,吴永忠,刘明,等. 一种苯加氢制环己烷用铂系催化剂及其制备方法: CN, 1322922C [P]. 2007-06-27.

[21] Bratile K M, Lee H, Komvopoulos K, et al. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity [J]. Nano Lett, 2007, 7(10): 3097-3101.

[22] 张朝忠. HC-402-2 型苯加氢均相催化剂的改进 [J]. 辽宁化工, 2000, 29(6): 346-34.

[23] BASF. Method for hydrogenating organic compounds by means of Ru/SiO₂ catalysts: US, 7355084 [P]. 2008-04-08.

[24] BASF. Catalyst and process for hydrogenation organic compounds comprising hydrogenatable groups: US, 8207327 [P]. 2012-05-26.

[25] BASF. Process for regenerating a Ruthenium-containing supported hydrogenation catalyst: US, 2011/0144398A1 [P]. 2011-05-16.

[26] Liu H L, Fang R Q, Li Z, et al. Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru-Pt bimetallic catalyst [J]. Chem Eng Sci, 2015, 122: 350-359. ■

性相的分散程度、提高储放氧的能力。我国稀土资源丰富,使得原料易得、价格低廉,再加之其工艺稳定、活性较高,使其拥有良好的应用前景。张丽丹等^[12]采用共同沉淀法,制得了过渡金属与稀土元素组成的复合氧化物催化剂 Cu-Mn-Zr-Ce-O,在相同的反应条件下比较了该催化剂与 Cu-Mn-O 在性能方面的差异。结果表明,通过添加 Zr-Ce-O,降低了 Ni-Mn-O 催化剂的起燃温度,增加了比表面积,大大延长了使用寿命。孟中华^[13]用共同沉淀法制得一系列的 CeO₂-CrO_x 氧化物催化剂,研究其对 CVOCs 的催化性能,实验发现不同的铈铬比的复合氧化物较单纯的 CeO₂ 的活性均有提高。

2.2 钙钛矿型氧化物催化剂

钙钛矿型催化剂中存在的因晶格畸变而形成的氧空位有着传递、储存氧的功能,其理想的立方晶体结构使得该类催化剂有着耐化学腐蚀和热稳定的特点^[14]。

钙钛矿型催化剂的一般结构是 ABO₃, A、B 代表 3 价的阳离子,其中 B 位金属氧化物的键能越高,催化剂稳定性越高。阴离子缺陷结构由于没有富氧状态,使得钙钛矿结构被破坏,导致失活,而阳离子缺陷结构的富氧状态使得表面的氧空位与氯等杂质反应,保证了钙钛矿结构的完整性。大量研究表明,氯苯的转化速率与催化剂表面吸附的活性氧含量呈正比,这是由于吸附氧与氯物种的迁移速率有关,而 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 有较高的氧化还原能力、氧流动性,因而具有较高的稳定性。

孙忠^[15]用共同沉淀法制备了 LaBO₃ (B = Mn、Fe、Co、Cr、Ni) 系列催化剂,LaCoO₃ 和 LaMnO₃ 均表现出了良好的催化性能,对于阴离子缺陷的钙钛矿结构,如 LaCoO₃、LaNiO₃,表面氧含量丰富,适合催化燃烧低温下易活化的 C-H 键能较弱的 VOCs,如甲苯、丙酮、乙酸乙酯等。相对来说,以 LaMnO₃ 为代表的阳离子结构由于晶格氧丰富,氧化脱氢的能力强,适合高建能的 VOCs,如苯、二氯甲烷等。催化剂的这种选择催化性有着很高的研究价值。Rezlescu 等^[16]考察了一系列钙钛矿型催化剂,包括 GdAlO₃、SrMnO₃、SrCoO₃ 和 MnFeO₃。研究发现, SrMnO₃ 的催化活性是最好的, SrCoO₃ 和 MnFeO₃ 只有在催化氧化丙烷时表现出了较高的活性。

钙钛矿型复合氧化物作为催化剂的结构基础有 2 条,一是存在晶格迁移的氧离子,二是可以将不同的金属离子固定在晶格中且通过改变其组成来调节离子所处的微环境^[17]。通过部分金属离子置换钙

钛矿成分可以提高氧的流动性,改善离子所处环境。Buchneva^[18]制备了 La_{1-x}Ag_xMnO₃ (其中 x = 0, 0.05, 0.10)。整体来说随着银比例的增加,催化剂的活性也在增加。这是由于银的增加导致了锰离子还原性和氧的流动性增强。银也能通过增加锰离子的浓度进而削弱了 SO₂ 在催化剂表面的吸附,进一步改善硫中毒的情况;若将 La-Ag-Mn 改为了 La-Ag-Co,结果 Ag 的掺杂依旧改善了硫中毒的情况。

2.3 尖晶石型氧化物催化剂

尖晶石型催化剂的一般结构为 AB₂O₄, 具有较好的结构稳定性和机械强度,其晶格密度较大,水分子难以进入晶体内部,故水热稳定性高,常见于去除甲烷、碳烟颗粒、氮氧化物等方面^[19]。Hosseini 等^[20]以溶胶-凝胶法制得 MCr₂O₄ (M = Co、Cu、Zn) 型催化剂。Cr⁶⁺-O-Cr⁶⁺ 位点与氧的弱结合能力使 ZnCr₂O₄ 和 CuCr₂O₄ 具有优良的稳定性。其中 Zn-Co₂O₄ 表现出优于其他 2 种复合氧化物的性质,是一种很有应用前景的催化剂。

AB 的原子比对催化剂的活性影响很大。付冬等^[21]用低温固相合成法制备了一系列的铜钴尖晶石复合氧化物。实验表明, CuCo₂O₄ 作为主要活性组分,对二甲苯的完全氧化有着积极的作用,当铜钴原子比为 1 时,氧化铜促进了尖晶石相的分散,活性高于纯 CuCo₂O₄; 当铜钴原子比为 2 时,氧化铜的含量过多,铜钴尖晶石的活性组分含量相对减少,催化活性反而降低,但仍高于氧化铜、氧化钴这类的单组分催化剂。

通过混入其他元素或是采用不同的前驱体也会使催化性能得到进一步提高。JirátoVá 等^[22]将不同量的钾(质量分数在 0~3%) 参杂在 Co-Mn-Al 催化剂中,考查钾对催化剂深度催化甲苯的作用。实验结果表明,钾的添加改变了 Co-Mn-Al 催化剂的性能,当添加量为质量分数 1% 时,甲苯催化效率最高,除了水和二氧化碳,没有其他产物生成。Siham 等^[23]以低廉的生物高聚物藻朊酸盐为前驱体制得不同铜锰原子比的 Mn₃O₄、CuO、Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 3 种纳米级氧化物。其中对甲苯催化活性最好的是尖晶石型的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶体,在 240℃ 的条件下实现甲苯的完全氧化。以藻朊酸盐为前驱体的材料合成方法显示出很大的潜力,应该通过进一步的研究来优化制备方法,将这种方法应用于更广泛的 AMn₂O₄ 尖晶石催化剂的制作中,同时,应尝试着使用不同的自然聚合物作为前驱体,充分发挥其潜在的优势。

3 催化剂的硫中毒现象

催化剂的中毒机制有 2 种。一是活性组分与吸附的毒物发生化学反应,生成的硫酸盐或是其他化合物在催化剂表面沉积,这种情况下,不仅使得催化剂的有效活性组分损失,还会引起催化剂表面的活性位点减少,进而造成活性的降低。形成的化合物有着较高的热稳定性,在高于其分解温度的条件下也很难通过将其分解实现再生。另一种情况是毒物被单纯地吸附在催化剂表面,占据活性位点而引起活性降低,可以通过高温脱附的方法去除,实现再生。

处理中毒失活的催化剂,可以通过对催化剂的制备方法的改进,如添加助剂或是掺杂其他元素氧化物进行改性等,增强催化剂的活性和抗硫中毒性能;对于易中毒的催化剂,采用一定的还原方法实现其再生。

3.1 活性组分对催化剂抗硫中毒性能的影响

活性组分作为催化剂最关键的部分,对抗硫中毒性能有着很大的影响。如双组分催化剂 2% Pt-1% Pd/ γ - Al_2O_3 有着可观的抗硫性能,Pt 金属的存在有效降低了 SO_2 对 Pd 活性位点的钝化作用。刘建军等^[24]通过实验发现,将 Ni 添加到 Cu 催化剂中,随着 Ni 添加量的增加,低浓度含硫甲烷的催化效率提升得越明显,当质量分数到达 10% 左右时,经过 10 h 该催化剂的甲烷转化率依旧在 96% 以上。这是因为一方面 Ni 在催化剂表面形成了 NiAl_2O_4 尖晶石相,增加了其稳定性;另一方面,减弱了吸附 SO_2 的能力同时,缩短了 CO_2 的停留时间,促进了甲烷的催化燃烧。

3.2 助剂对催化剂抗硫中毒性能的影响

在催化剂中添加一定量的助剂,能极大地提高催化剂的抗硫性。对于不同金属作为助剂的掺杂会产生不同效果,如 Mn 的加入可以提高催化剂的性能,但是由于自身性质,加强了对 SO_2 的吸收能力;而 Cr 的加入可以在两方面都起到相反的作用。白庭芳等^[25]将 Fe 加入到 Pb/ Al_2O_3 催化剂中,提高了 Pb 的分散度,减少了优先吸附 H_2S 的多为活性中心的数目;Fe 与 Pb 的协同效应将 S^{2-} 更多地氧化为毒性较小的 S^{6+} ,正是几何作用和电子效应双管齐下,大大提高了催化剂的抗硫中毒能力。

Markus 等^[26]负载不同量的钡于镧基钙钛矿型催化剂上。其中 B 位金属组合 $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 比 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 和 Fe 表现出更好的活性。含

有质量分数为 10% 的 Pb 催化剂比含有 Pb 负载量低催化剂表现出更优良的抗硫性,这是由于钙钛矿表面被 Pb 所覆盖。

3.3 中毒催化剂的再生

中毒催化剂再生是催化燃烧中的一个重要问题。负载不同的活性组分,再生的效果会有所区别,一般来说,再生后的催化剂的金属物种是新鲜活性组分和再生组分的混合。

在所有复活方法中,高温焙烧法操作简单、效果卓越。吴婷婷等^[27]对硫中毒的钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂进行再生实验,研究发现,经高温焙烧法再生后的催化剂与新鲜催化剂的活性基本一致,反复致毒后,也显示出良好的催化性能,因此高温焙烧法是一种可行的催化剂再生方法。

除了高温焙烧法,其他的再生方法也多见于文献。如 Chen 等^[28]通过过氧化氢化学处理的方法实现催化剂的再生对于有机碳、硫、氯化物引起的中毒均有效,3 种催化剂 Ti/Zn、Cu/Mn、Pt/Pd 都有着可观的转化效率,通过 N_2 吸附-脱附曲线可见复活后的催化剂孔隙容积和表面积都有所增加。

虽然不同的再生方法都有着可观的效果,但绝大多数情况下,对于中毒失活的催化剂实现完全复活是很困难的。Wu 等^[29]发现,将催化剂在 350°C 下通过含有体积分数 10^{-4} SO_2 的空气中,反应 50 h 后,相比于纯净的催化剂, T50 上升 97°C 。虽然 800°C 下焙烧 30 min 可以进行部分再生,但长时间处在 SO_2 气氛中已经严重钝化了混合氧化物的催化能力。Yang 等^[30]将 SO_2 中毒失活的 Pb/ CeO_2 催化剂进行复活,复活后,虽然硫酸盐化作用形成的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 在复活中被消除,但 Pb 与 CeO_2 间的相互作用减弱。硫酸化样品的复活会使得催化剂表面积减小,Pb 和 CeO_2 发生烧结,此为活性部分恢复的原因。

4 前景与展望

随着工业化程度的不断加深和人民生活水平的提高,由 VOCs 造成的环境问题已经受到越来越多的关注。经过几十年的努力,针对 VOCs 已经有了多种有效的处理方法,在取得长足进步的同时,仍有一些问题有待研究。

(1) 双组分甚至多组分活性物质相比于单组分活性物质催化剂,催化性能等各个方面都有了明显的提高,但是各组分之间的协同作用机理依旧不明确。研究它们对彼此颗粒粒径、分散度等方面相互

的影响,有利于在最少投入的前提下合成出最有效的催化剂产品。

(2)实验室中基本是以甲烷、甲苯等单一气体作为处理对象,但实际的生产生活中产生的 VOCs 的组分是十分复杂的。除了各种 VOCs 之外,无机物、硫化物、氯化物、水蒸汽等都可能对催化效果或是催化剂寿命产生重大影响,而对于这些物质对催化剂的作用机理,有的还不是十分明确。

催化燃烧凭借其催化效率高、能耗低、环境友好等特点成为了 VOCs 的主要处理方法之一。该技术涉及到催化材料的制备、化工工艺和污染物性能分析各个方面,所以结合实际应用中的条件,开发出催化活性高、价格低廉、使用寿命长、抗中毒和积碳能力的催化剂,是该方向日后的研究重点。

参考文献

- [1] Asier Aranzabal, Beñat Pereda-Ayo, Pilar M González-Marcos, *et al.* State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds [J]. *Chemical Papers*, 2014, 68 (9), 1169 - 1186.
- [2] 李永峰,黄燕亭,王辉,等. 新型 Pt 基整体式催化剂的结构与催化性能[J]. *中国粉体技术*, 2014, (4): 43 - 47.
- [3] 杨玉霞,肖利华,徐贤伦. 负载型钨催化剂上甲烷催化燃烧的研究进展[J]. *工业催化*, 2004, (3): 1 - 5.
- [4] 王筱喃,赵磊,郝晓霞,等. Pt/Pd 催化燃烧催化剂处理含苯系物废气技术研究 [J]. *当代化工*, 2011, 1 (1): 1101 - 1102, 1106.
- [5] Pitkaaho Satu. Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, (3/4): 395 - 403.
- [6] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, (1/2): 81 - 87.
- [7] Yang Jin Sup. Catalytic combustion of benzene over metal oxides supported on SBA-15 [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14 (6): 779 - 784.
- [8] Ulukardesler Ayse Hilal, Atalay Suheyda. Effect of temperature and catalyst type on the catalytic combustion of formaldehyde [J]. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2014, 2: 186 - 196.
- [9] 程高,余倩,杨俊涛,等. 铜锰复合氧化物粉体的制备及其对甲苯催化燃烧性能[J]. *中国粉体技术*, 2014, (4): 20 - 23.
- [10] Morales M R, Barbero B P, Lopez T, *et al.* Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation [J]. *Fuel*, 2009, 11, 2122 - 2129.
- [11] Aguilera Daniel Antonio, Perez Alejandro, Molina, *et al.* Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 1/2: 144 - 150.
- [12] 张丽丹,韩春英,瞿凤兰,等. Cu-Mn-Zr-Ce-O 氧化物在苯废气燃烧反应中催化活性的研究 [A]. 全国工业催化信息网、北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室、工业催化杂志社. 第五届全国工业催化技术与应用年会论文集(下册) [C]. 全国工业催化信息网、北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室、工业催化杂志社, 2008: 3.
- [13] 孟中华. CeO₂-CrO_x 复合氧化物催化剂上 CVOCs 催化氧化性能的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [14] 徐伟,张钰靓,施延君,等. 钙钛矿型催化剂去除 VOC 的性能研究 [J]. *广东化工*, 2011, (6): 273 - 274.
- [15] 孙忠. 钙钛矿催化剂催化燃烧 VOCs 的活性和抗氯性研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [16] Rezlescu Nicolae, Rezlescu Elena, Popa, *et al.* Characterization and catalytic properties of some perovskites. [J]. *Composites: Part B, Engineering*, 2014, 60: 515 - 522.
- [17] 官芳. 蜂窝陶瓷型钙钛矿催化剂制备及其 VOCs 催化燃烧性能研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [18] Buchneva O. Effective Ag doping and resistance to sulfur poisoning of La-Mn perovskites for the catalytic flameless combustion of methane [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 44: 10021 - 10031.
- [19] 刘焕荣. MnCo₂O₄ 尖晶石型复合氧化物的制备及其应用研究 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2011.
- [20] Hosseini S A, Alvarez-Galvan M C, Fierro J L G, *et al.* MCr₂O₄ (M = Co, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stability [J]. *Ceramics International*, 2013, 8: 9253 - 9261.
- [21] 付冬,胡瑞生,沈岳年. 铜钴尖晶石复合氧化物的组成对二甲苯完全氧化反应活性的影响 [J]. *催化学报*, 2001, 06: 589 - 591.
- [22] JirátoVá K, Mikulová J, Klempa J, *et al.* Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC [J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 1/2: 106 - 116.
- [23] Siham Behar, Philippe Gonzalez, Pierre Agulhon, *et al.* New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2012, 1: 35 - 41.
- [24] 刘建军,杨仲卿,张力. Ni 的引入对 Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂上含硫低浓度甲烷燃烧特性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2014, (10): 1253 - 1258.
- [25] 白庭芳,周峻岭,安立敦,等. 铁助剂对 Pd/Al₂O₃ 催化剂抗硫性能的影响 [J]. *分子催化*, 1996, (4): 281 - 288.
- [26] Markus J Koponena, Tapani Venäläinen, Mika Suvanto, *et al.* Pakkanena. Methane conversion and SO₂ resistance of LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0.4, 0.5, 0.6, 1) perovskite catalysts promoted with palladium [J]. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 2006, 1/2: 246 - 250.
- [27] 吴婷婷,卢哈锋,黄海凤. 钙钛矿型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂的硫中毒机制及中毒催化剂的再生研究 [J]. *环境污染与防治*, 2011, (9): 54 - 57, 74.
- [28] Chen Jyh-Cherng, Huang Jun-Jie. Regeneration of Spent Catalysts by H₂O₂ Chemical Treatment [J]. *APCBEE Procedia*, 2013, 30 (7): 107 - 111.
- [29] Wu X D, Lee H R, Liu S, *et al.* Sulfur poisoning and regeneration of MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ catalyst for soot oxidation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 7: 659 - 664.
- [30] Yang Huimin, Wei Guangxi, Wang Xinquan, *et al.* Regeneration of SO₂-poisoned diesel oxidation Pd/CeO₂ catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 36: 5 - 9. ■