

钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的硫中毒机制及中毒催化剂的再生研究

吴婷婷¹ 卢晗锋² 黄海凤^{1*}

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 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 采用共沉淀法制备钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 以甲苯的催化燃烧为模型反应, 考察了 SO_2 对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的毒性效应。通过 X 射线衍射 (XRD) 光谱、比表面积 (BET) 和 X 射线电子能谱 (XPS) 表征硫中毒前后催化剂的结构和理化性质。结果表明, SO_2 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 表面吸附后氧化, 与 Sr 结合生成 SrSO_4 , 从而导致部分钙钛矿晶相结构被破坏, 使催化剂发生不同程度的失活。分别采用水洗、氨洗和高温焙烧 3 种再生方法对硫中毒催化剂进行再生, 发现水洗、氨洗再生效果较差, 而高温焙烧可使硫中毒催化剂表面的 SrSO_4 分解, 使催化剂恢复催化活性。

关键词 催化燃烧 甲苯 硫中毒 钙钛矿 再生

Research on the poisoning mechanism of perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst by SO_2 and poisoned catalyst regeneration

WU Tingting¹, LU Hanfeng², HUANG Haifeng¹. (1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014)

Abstract: The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite catalyst was prepared by co-precipitation. The poison resistance of catalyst was investigated by catalytic combustion of toluene containing SO_2 . The catalysts before and after poison were characterized by XRD, BET and XPS. The results showed that SO_2 was oxidized after adsorbing on the catalyst and combined with Sr to create SrSO_4 , accordingly the perovskite structure was destroyed partially and the catalyst was deactivated. The poisoned catalysts were regenerated by 3 methods of water, NH_4OH washing and calcination (800°C) and calcination presented the best performance for catalysts regeneration, because the SrSO_4 which created on catalyst surface could be decomposed under high temperature and the catalytic performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ were finally recovered.

Key words: catalytic combustion; toluene; sulfur poison; perovskite; regeneration

挥发性有机化合物 (VOCs) 直接排入大气会对环境造成严重污染^[1-3], 催化燃烧是一种高效、节能、环境友好的 VOCs 治理技术。然而, 在实际工业处理中, VOCs 气体往往含有微量的无机硫和有机硫, 这些硫化物的存在会引起催化剂中毒, 破坏催化剂的活性组分, 从而降低催化剂的催化活性^[4,5]。相关研究发现, 钙钛矿稀土复合氧化物催化剂结构稳定, 同时对 VOCs 具有良好的催化活性^[6-13], 有关钙钛矿催化剂硫中毒的研究报道较多^[14-19], 但对于中毒后催化剂再生的研究报道很少^[20,21]。

基于前期的研究结果, 笔者采用共沉淀法制备了钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 以甲苯的催化燃烧为模型反应, 考察了 SO_2 对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的毒性效应, 通过 X 射线衍射 (XRD) 光谱、比

表面积 (BET) 和 X 射线电子能谱 (XPS) 表征硫中毒前后催化剂的结构和理化性质, 分析中毒机制。分别采用水洗、氨洗和高温焙烧 3 种再生方法对硫中毒催化剂进行再生, 对比再生后催化剂催化活性恢复情况, 为钙钛矿型催化剂的工业化应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的制备

以 La : Sr : Mn 摩尔比为 0.8 : 0.2 : 1.0 的配比将相应的硝酸盐溶解在烧杯中配成溶液, 在 40°C 水浴条件下恒温搅拌 20 min, 用 Na_2CO_3 和 NaOH 的混合溶液作为沉淀剂, 在一定的搅拌速度下滴入到溶液中, 调节溶液的 pH 为 12, 老化 24 h, 过滤, 洗涤, 在 80°C 下干燥 2 h, 然后在 800°C 下焙烧 6 h, 碾

第一作者: 吴婷婷, 女, 1985 年生, 硕士研究生, 主要从事大气中挥发性有机化合物处理研究工作。* 通讯作者。

碎后得到黑色粉末状 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 成品催化剂。

1.2 催化剂表征

采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG X'TRA 高分辨多晶 XRD 分析仪对催化剂样品进行物相和晶型分析。测定条件为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线源, 加速电压 40 kV, 发射电流 50 mA, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 物理吸附仪分析催化剂样品的 BET。吸附测定之前, 将催化剂样品于 250°C 下真空脱气 3 h, 在液氮温度 (-196°C) 进行氮气吸附-脱附。

采用美国 PHI 公司的 PHI 5300 型 XPS 分析仪分析催化剂表面的能态分布, 测定条件为 Mg 靶激发源, 功率 250 W, 电压 13 kV, 以玷污碳 C_{1s} (284.6 eV) 作为能量参考, 消除物理因素引起的物理位移。

1.3 实验方法

实验装置如图 1 所示。将空气分流成 2 路分别由两个质量流量控制器调节流量, 其中一路通过甲苯鼓泡发生器, 产生的饱和甲苯气体与另一路恒定流速空气稀释混合进入反应器, 调节反应器温度, 在催化剂作用下, 甲苯开始发生转化。反应尾气用安捷伦 6890N 气相色谱仪进行在线监测, 选用 FID 氢火焰离子检测器检测, 色谱柱为 Agilent 1909J-413。待甲苯转化率稳定时通入 SO_2 , SO_2 由另一质量流量控制器调节流量。控制甲苯质量浓度为 $8\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应空速 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$, SO_2 质量浓度控制在 $67.8\sim 135.6\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

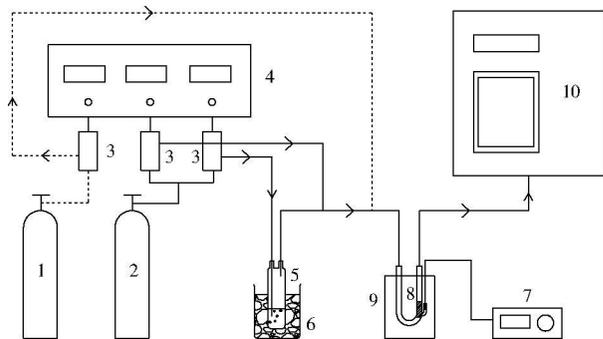


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set up
1- SO_2 钢瓶; 2-空气钢瓶; 3-D07-11A 型质量流量控制器;
4-D08-3B/ZM 型流量显示仪; 5-甲苯鼓泡发生器;
6-保温套(内置冰水); 7-温度控制仪; 8-反应器;
9-电炉; 10-安捷伦 6890N 气相色谱仪

1.4 催化剂再生方法

采用水洗、氨洗、高温焙烧 3 种再生方法对硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂(指 $135.6\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{SO}_2$ 作用 3 h 后的催化剂, 下同)进行再生。水洗再生: 将硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂用蒸馏水洗涤, 浸渍,

然后于 110°C 下干燥 10 h, 水洗再生催化剂标号为 LSM-W。氨洗再生: 将硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂分别用 5% (质量分数, 下同) 和 10% 的氨水洗涤, 浸渍, 然后于 110°C 下干燥 10 h, 氨洗再生催化剂分别标号为 LSM-A-5%、LSM-A-10%。高温焙烧再生: 将硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂放入 800°C 的马弗炉中焙烧 6 h, 高温焙烧再生催化剂标号为 LSM-C。

2 结果与讨论

2.1 SO_2 对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的毒性效应

温度为 300°C , SO_2 质量浓度分别为 67.8、90.4、113.0、135.6 mg/m^3 时, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化燃烧甲苯的情况见图 2。由图 2 可见, 当反应温度控制在 300°C 时, 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂作用下, 甲苯的转化率可达 90%。通入 SO_2 气体后, 随着通气时间的延长, 甲苯的转化率呈现出不同程度地下降, SO_2 浓度越大, 下降程度越大。这说明 SO_2 的浓度越高, 越容易与催化剂的活性组分结合, 抑制催化剂的催化能力。

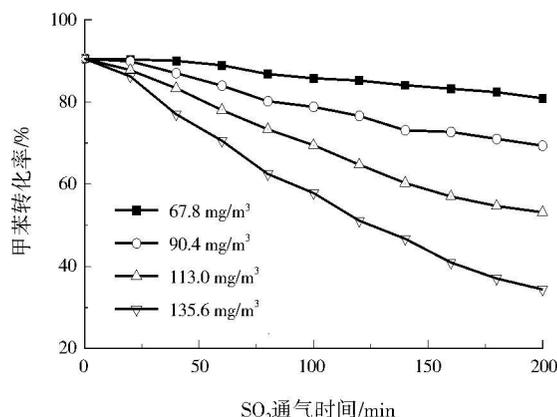


图 2 SO_2 对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的毒性效应
Fig. 2 The toxicity of SO_2 to $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

对硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂与新鲜催化剂的活性进行比较, 结果见图 3。由图 3 可见, 在相同的温度下, 硫中毒催化剂对甲苯的转化率比新鲜催化剂低; 新鲜催化剂的甲苯起燃温度约为 250°C , 而硫中毒催化剂的甲苯起燃温度约为 280°C , 甲苯起燃温度提高了 30°C , 说明催化剂催化活性变差。可能是在 SO_2 存在的条件下, 催化剂表面结构发生了变化, 从而导致催化剂催化活性下降。

2.2 催化剂表征

2.2.1 XRD 表征

对硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂和新鲜催化剂进行 XRD 表征, 结果见图 4。由图 4 可见, 硫中毒 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的 2θ 在 $15.0^\circ\sim 25.0^\circ$ 处峰型

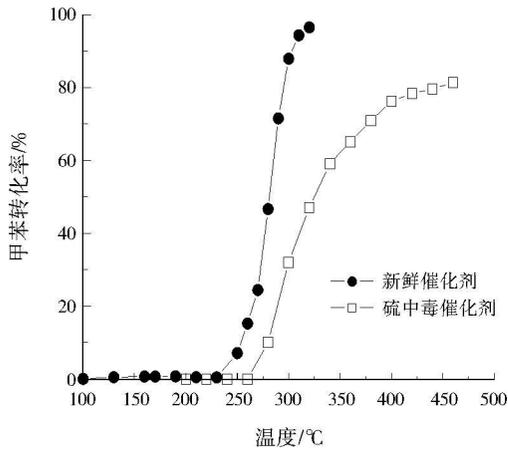


图 3 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂硫中毒前后的活性比较
Fig. 3 Catalytic combustion of toluene by La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ before and after poison

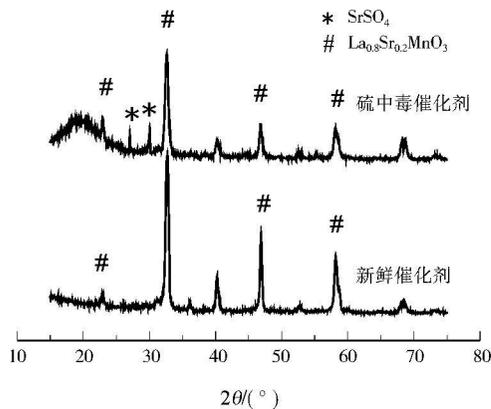


图 4 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂硫中毒前后的 XRD 表征
Fig. 4 XRD patterns of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ before and after poison

出现弥散,说明催化剂的钙钛矿晶体结构有所破坏,出现了部分无定形晶相;2θ 在 26.7°、30.2°处呈现出新的 SrSO₄ 晶相衍射峰,说明 SO₂ 气体通入后,在有氧高温的条件下被氧化成 SO₄²⁻ 吸附在催化剂表面,并与 Sr 结合生成 SrSO₄,从而破坏了催化剂的活性相,使催化活性下降。

2.2.2 BET 和 XPS 表征

对硫中毒前后催化剂分别进行 BET 和 XPS 表征,结果见表 1。

由表 1 可见,硫中毒后催化剂比表面积从 23.12 m²/g 下降到 12.78 m²/g。催化剂比表面积的对催化剂催化活性有一定影响,然而造成催化剂失活的主要原因可能是生成的 SrSO₄ 处于催化剂表

层,即 SrSO₄ 在催化剂表面起到了一种屏蔽效应继而导致催化剂中毒失活。

通过 XPS 表征可知,硫中毒前后催化剂表面 La、Mn 原子结合能变化不大,说明这 2 种元素价态基本不变,具有较高的稳定性。SO₂ 作用下,硫中毒催化剂表面 Sr、O 结合能较新鲜催化剂发生一定变化,结合能向高位迁移,说明催化剂表面生成了更加稳定的 SrSO₄,使 Sr 价态升高。

2.3 催化剂再生

2.3.1 再生催化剂活性比较

以甲苯转化率为 50% 时对应的反应温度 (T₅₀) 和甲苯转化率为 90% 时对应的反应温度 (T₉₀) 为指标来评价硫中毒前后 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂、水洗再生催化剂 LSM-W、氨洗再生催化剂 LSM-A-5% 和 LSM-A-10% 以及高温焙烧再生催化剂 LSM-C 的催化活性,T₅₀ 和 T₉₀ 数值越大,说明催化剂的催化活性越差。新鲜催化剂、硫中毒催化剂、再生催化剂的 T₅₀ 和 T₉₀ 见表 2。

由表 2 可见,硫中毒后催化剂的 T₅₀ 从 275 °C 增加到 325 °C,催化剂的催化活性下降,呈明显失活的状态。经过水洗再生后,LSM-W 的 T₅₀ 为 310 °C,催化剂活性略有恢复,但由于硫化物本身在水中的溶解性不大,水洗对催化剂再生效果不明显。再次用 135.6 mg/m³ SO₂ 作用于 LSM-W,发现 LSM-W 的失活比新鲜催化剂更迅速,在 300 °C 下作用 3 h 后,LSM-W 对甲苯的转化率仅为 19%,而相同温度下,SO₂ 作用于新鲜催化剂 3 h 后,甲苯的转化率约为 32%,说明硫中毒催化剂的催化能力很难通过水洗方法得到恢复。

对硫中毒催化剂进行不同浓度的氨洗再生,催化剂的催化活性均有所提高,其中 LSM-A-10% 的 T₅₀ 为 280 °C,LSM-A-5% 的 T₅₀ 为 290 °C,说明 LSM-A-10% 的再生效果更好。用 135.6 mg/m³ 的 SO₂ 作用于 LSM-A-10%,发现 LSM-A-10% 的失活同样比新鲜催化剂更迅速,在 300 °C 下作用 3 h 后,硫中毒 LSM-A-10% 对甲苯的转化率仅为 20%,对硫中毒 LSM-A-10% 再进行 10% 氨洗再生后,催化剂的 T₅₀ 增加到 300 °C。经反复 SO₂ 致毒、10% 氨水洗涤再生后,La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂的 T₅₀ 逐渐增加,

表 1 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂硫中毒前后 BET 和 XPS 分析

Table 1 BET surface and binding energy of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ before and after poison

催化剂	BET / (m ² · g ⁻¹)	La / eV	Mn / eV	S / eV	Sr / eV	O / eV
新鲜催化剂	23.12	835.14	642.28		132.93	529.53
硫中毒催化剂	12.78	835.90	642.20	166.73	134.24	532.05

表 2 新鲜催化剂、硫中毒催化剂、再生催化剂的 T_{50} 和 T_{90} Table 2 T_{50} and T_{90} of fresh $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst and catalysts before and after regeneration

催化剂	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
新鲜催化剂	275	290
硫中毒催化剂	325	>450
LSM-W	310	>450
LSM-A-5%	290	330
LSM-A-10%	280	300
LSM-C	275	290

且在 SO_2 致毒实验中失活更加迅速,说明 10% 氨水洗涤再生的效果逐渐下降。由此可知,10% 氨水洗涤只对前几次的催化剂再生有所作用,随着催化剂反复中毒,氨洗再生效果越来越差。

硫中毒催化剂经过高温焙烧再生后,LSM-C 的 T_{50} 和 T_{90} 分别恢复到 275、290 $^\circ\text{C}$,和新鲜催化剂活性一致。在 300 $^\circ\text{C}$ 条件下,经 135.6 mg/m^3 SO_2 反复致毒,焙烧再生的催化剂仍能表现出良好的催化活性,因此高温焙烧是一种优良可行的催化剂再生方法。

2.3.2 LSM-C 的 XRD 表征

将硫中毒催化剂与 LSM-C 的 XRD 谱图进行比较,结果如图 5 所示。

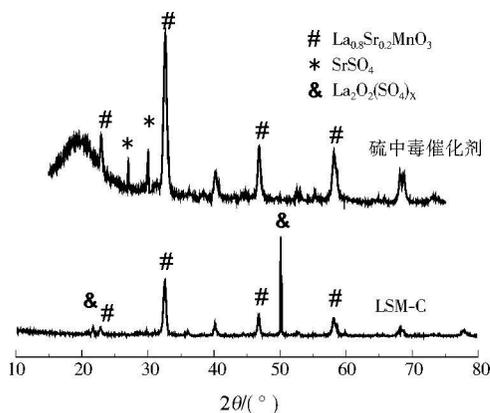


图 5 硫中毒催化剂与 LSM-C 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of SO_2 poisoned $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and LSM-C

由图 5 可见,经高温焙烧再生后,LSM-C 上没有 SrSO_4 的特征峰,但生成了一种新物质—— $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_x$ 。说明 SrSO_4 在 800 $^\circ\text{C}$ 下高温分解,而 Sr 是催化剂上的主要活性位,因此 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的催化活性得到恢复,新物质 $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_x$ 并不影响催化剂的催化活性。

3 结论

(1) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的硫中毒实验结果表明, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂在 SO_2 气体存在下会发

生失活现象。随着 SO_2 浓度越大,通气时间越长,催化剂活性下降程度越大。

(2) 对硫中毒催化剂进行 XRD、XPS 和 BET 表征发现,经 SO_2 作用后的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的钙钛矿晶体结构被破坏,催化剂表面生成的 SrSO_4 形成屏蔽效应致使催化剂失活。

(3) 分别采用水洗、氨洗和高温焙烧 3 种再生方法对硫中毒催化剂进行再生,发现水洗、氨洗再生效果较差,而高温焙烧可使硫中毒催化剂表面的 SrSO_4 分解,使催化剂恢复催化活性。

参考文献:

- [1] 姜卉.挥发性有机物的控制技术及其发展[J].资源开发与市场,2006,22(4):315-317.
- [2] 何毅,王华,李光明.有机废气催化燃烧技术[J].江苏环境科技,2004,17(1):35-38.
- [3] 卢军.挥发性有机废气的催化治理[J].贵金属,2002,23(2):53-55.
- [4] 董荣亮.重整催化剂硫中毒的工业再生处理[J].工业催化,2004,12(6):17-19.
- [5] 肖春来.转化催化剂硫中毒的原因和处理[J].辽宁化工,2007,36(9):609-613.
- [6] 刘亚芹,蔡文祥,余中平,等.钙钛矿型 LaSrMnO_3 催化剂对氯苯催化燃烧的性能研究[J].浙江工业大学学报,2007,35(5):477-481.
- [7] 黄海凤,唐伟,陈银飞,等.纳米晶粒钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 催化剂的制备及其对 VOCs 催化燃烧的研究[J].分子催化,2005,19(5):351-355.
- [8] HUANG Haifeng, LIU Yaqin, TANG Wei, et al. Catalytic activity of nano meter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2$) perovskites towards VOCs combustion [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(1):55-59.
- [9] 戴洪兴,何洪,李佩琦,等.稀土钙钛矿型氧化物催化剂的研究进展[J].中国稀土学报,2003,21(S2):1-15.
- [10] FABBRI L, ROSSETTI I, FORNI L. Effect of honeycomb supporting on activity of LaBO_3 ±perovskite like catalysts for methane flameless combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(1/2):1361-1366.
- [11] WACHOWSKI L. The activity of LaMO_3 (M=iron, cobalt, nickel, chromium) oxides obtained by various methods for the catalytic oxidation of carbon monoxide and 1-butene [J]. J. Phys. Chem., 1988, 269(4):743.
- [12] SPINICCI R, FATICANTI M, MARINI P, et al. Catalytic activity of LaMnO_3 and LaCoO_3 perovskites towards VOCs combustion [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 197(1/2):147-155.
- [13] BLASIN AUBÉ V, BELKOUCH J, MONCEAUX L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst—Influence of mixture [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(2):175-186.
- [14] 贾立山,秦永宁,马智,等.氧存在下钙钛矿 LaCoO_3 硫化过程的 XPS 研究[J].催化学报,2004,25(1):19-22.

(下转第 74 页)

L/min时的脱附效率分别为82%、88%和95%。提高脱附空气流量意味着增加能耗,因此在应用过程中,建议以10.0 L/min的空气流量进行操作。

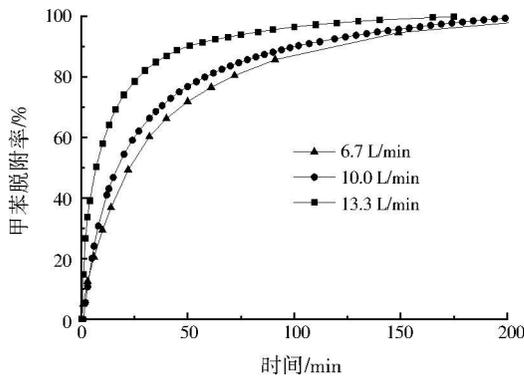


图10 空气流量对ACF再生的影响

Fig. 10 Effect of flow rate on desorption efficiency

2.2.3 ACF 多次再生后的吸附能力

ACF 作为可重复使用的吸附剂,其再生性能是衡量其循环使用性能的一个重要因素,直接影响其使用效果。图11比较了相同条件下初次使用的ACF和多次再生后的ACF吸附能力。由图中的累积吸附量可知,在多次再生之后ACF吸附效率还能保持在80%以上,说明ACF再生后具有良好的循环吸附使用性能。

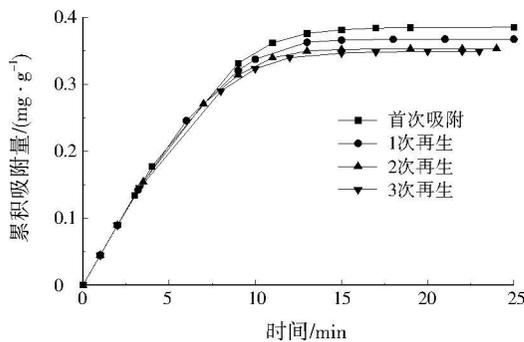


图11 ACF再生性能

Fig. 11 The adsorption capacity of regenerative ACF

3 结论

ACF 对甲苯气体的等温吸附更符合Langmuir方程,拟合 $R^2=0.9960$,说明实验浓度范围内,甲苯在ACF上的吸附以单分子层吸附为主;Yoon-Nelson模型能很好地拟合甲苯在ACF上的吸附穿透曲线;热空气脱附ACF再生实验表明,适宜脱附条件为脱附温度130℃、流量10.0 L/min;活性炭纤维具有良好的循环使用效果,再生后吸附效率仍在80%以上。

参考文献:

[1] 曾汉民. 功能纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] AMARI A, CHLENDI M, GANNOUNI A, et al. Experimental and theoretical studies of VOC adsorption on acid activated bentonite in a fixed bed adsorber [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11587-11593.

[3] 姜能座, 罗福坤, 李泽清. 乙酸乙酯有机废气的活性炭纤维动态吸附回收研究[J]. *广东化工*, 2009, 36(12): 117-118.

[4] GAUR V, SHARMA A, VERMA N. Catalytic oxidation of toluene and m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals [J]. *Carbon*, 2005, 43(15): 3041-3053.

[5] 王锐刚, 张传义, 张雁秋. 利用活性炭纤维吸附废水中 CCl_4 的试验研究[J]. *安徽理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 28(1): 12-15.

[6] WANG J P, FENG H M, YU H Q. Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2): 200-207.

[7] 唐登勇, 郑正, 苏东辉, 等. 活性炭纤维吸附废水中对硝基苯酚及其脱附研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1): 98-101.

[8] 刘永卫, 曹春锋, 武彤, 等. 活性炭纤维的生产工艺和应用[J]. *河北工业科技*, 2008, 25(1): 57-61.

[9] 马海燕, 倪吾钟. 活性炭纤维的性能及其在环境卫生中的应用[J]. *广东微量元素科学*, 2003, 10(4): 26-31.

[10] 黄华存, 张小平. 粘胶基活性炭纤维对甲苯的动态吸附性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(6): 13-15.

[11] 余纯丽, 任建敏, 傅敏, 等. 活性炭纤维的改性及其微孔结构[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(4): 714-719.

[12] TSAI W T, CHANG C Y, HO C Y, et al. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on granular activated carbon and activated carbon fiber [J]. *Separation Science and Technology*, 2000, 35(10): 1635-1650.

[13] YOON Y H, NELSON J H. Application of gas adsorption kinetics: a theoretical model for respirator cartridge service life [J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1984, 45(8): 509-516.

编辑: 丁怀 (修改稿收到日期: 2011-05-23)

(上接第57页)

[15] ZHU Yongfa, TAN Ruiqin, FENG Jie, et al. The reaction and poisoning mechanism of SO_2 and perovskite $LaCoO_3$ film model catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209(1/2): 71-77.

[16] 马春曦, 王宝辉. 钙钛矿型CO氧化催化剂耐 SO_2 中毒性质的研究[J]. *分子催化*, 1997, 11(1): 59-62.

[17] 陈加福, 孟明, 林培琰, 等. $BaCeO_3$ 钙钛矿型氧化物的储氮和抗硫性能研究[J]. *化学物理学报*, 2003, 16(5): 429-432.

[18] 耿其博, 黄晓林, 黄庆, 等. 钴系钙钛矿氧化催化剂的抗硫性能研究[J]. *催化学报*, 1989, 10(1): 79-82.

[19] 崔豪星, 范致荣, 杨桐兰, 等. 氨氧化制硝酸的稀土钙钛矿型催化剂的活性及其抗硫性能[J]. *催化学报*, 1991, 12(6): 488-493.

[20] ROSSO I, GARRONE E, GEOBALDO F. Sulphur poisoning of $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$ catalyst for natural gas combustion [J]. *Environmental*, 2001, 26(1/2): 61-73.

[21] ROSSETTI I, BUCHNEVA O, BIFFI C, et al. Effect of sulphur poisoning on perovskite catalysts prepared by flame pyrolysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 383-390.

编辑: 丁怀 (修改稿收到日期: 2011-05-20)