Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 6, December 2019, 731-736
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1093

Article

Pt/TiO_2의 HS 산화반응 및 SO_2 피독과 재생 방안 연구

이동윤 · 김성수*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2019년 11월 14일 접수, 2019년 11월 18일 심사, 2019년 11월 19일 채택)

A Study on the H_2 Oxidation over Pt/TiO_2, SO_2 Poisoning and Regeneration

Dong Yoon Lee and Sung Su Kim*,†

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 16227, Korea
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Yountong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea*
(Received November 14, 2019; Revised November 18, 2019; Accepted November 19, 2019)

초 록

본 연구에서는 Pt/TiO_2를 파우더 및 허니컴 형태로 제조하고, 촉매의 피독 물질인 SO_2에 대한 영향과 재생 방안을 연구하였다. 이에 따라 Pt/TiO_2의 SO_2 노출 전・후 촉매 활성을 비교하였다. Pt/TiO_2의 초기 활성은 주입되는 H_2 농도(1~5%)에 비례하며, 촉매의 온도와 H_2 전환율이 각각 최대 183 ℃와 95%로 나타났다. 2,800 ppm SO_2를 파우더 및 허니컴 Pt/TiO_2에 노출시켰고, 이때 성능이 나타나지 않았고 촉매 표면에 0.69%의 황(S)이 잔류함을 확인하였다. 피독 촉매에 대한 세척 및 열처리 결과, 파우더 촉매는 세척에 의해 96% 이상의 H_2 전환율을 나타냈고 허니컴 촉매는 H_2 또는 air 분위기의 열처리를 통해 촉매 활성이 재생되어 95% 이상의 H_2 전환율이 확인되었다.

Abstract

In this article, Pt/TiO_2 was manufactured in the form of powder and honeycomb, and the influence of SO_2, which is a poisonous substance to catalyst, and regeneration method were investigated. The catalytic activity of Pt/TiO_2 before and after the exposure to SO_2 was also compared. The initial activity of Pt/TiO_2 was proportional to the injected H_2 concentration (1~5%). And the optimum temperature of the catalyst and conversion rate of H_2 were 183 ℃ and 95%, respectively. It was confirmed that when exposing 2,800 ppm of SO_2 to the powder and honeycomb Pt/TiO_2, the performance of catalyst was not measurable and also 0.69% sulfur (S) remained on the catalyst surface. As a result of the cleaning and heat treatment for the poisoning catalyst, the activity of the powder catalyst exhibited a conversion rate of H_2 greater than 96%. Whereas, the honeycomb catalyst showed a conversion rate of H_2 greater than 95% when it was regenerated through the heat treatment of H_2 or air atmosphere.

***Keywords**: Noble metal, Platinum, Catalyst poisoning, Catalyst generation, Sulfur dioxide*

1. 서 론

인구 증가와 산업 발달로 인해 자원과 에너지에 대한 수요가 급증하고, 이에 따른 산업공정에서 배출되는 오염물질들이 증가하여 국민 건강과 생태계에 악영향을 미치게 된다[1-4]. 따라서 증가된 환경부하량을 줄이고 기존의 환경기초시설에서도 사용 가능한 고효율 환경소재 개발이 필요한 실정이다. 특히 대기환경에서는 연료 사용에 따른 SO_2를 포함하여, VOCs, NOx 등 다양한 물질들이 배출되며, 이를 제어하기 위해 흡착, 응축 및 연소제어 기술 등을 사용하고 있다[5,6].

연소제어 기술은 2차 오염물질이 없고 촉매를 사용할 경우, 연소 반응의 활성화 에너지를 감소시켜 연소 온도를 낮출 수 있다. 촉매 지지체로는 TiO_2, Al_2O_3, CeO_2 등이 있으며, 활성금속을 담지하고 고온 열처리하여 물리화학적 특성을 변화시켜 촉매로 사용한다[7-9]. Liotta [10]는 Pd, Pt, Rh 등을 활성금속으로 사용한 귀금속 촉매가 VOCs 산화반응에 우수하다고 보고하였고, Zhang 등[5]은 Pt series 촉매가 산화반응의 활성화 에너지에 미치는 영향이 크다고 주장하였다.

또한 귀금속 촉매에 의해 H_2와 CO를 상온조건에서 촉매산화하는 연구결과가 보고되고 있으며[11,12], 그 중에서 일부 산업시설에서 부생가스로 발생하는 H_2를 제거하기 위해 Kang 등[11]은 Pt/TiO_2를 허니컴에 코팅하여 H_2 산화용 PAR 촉매로 사용하였다. PAR 촉매는 원

† Corresponding Author: Graduate School of Kyonggi University, Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

자력발전소에 설치되며, 높은 촉매적 활성에 의해 열원 공급 없이도 H_2와 O_2를 H_2O로 결합시키는 상온산화 촉매로 알려져 있다[11]. 이러한 H_2 산화반응은 아래 식(1)과 같이 반응이 진행되며, 반응에 참여한 H_2 1 mol 당 285.8 kJ의 반응열이 발생한다. 따라서 PAR 촉매의 전·후단에서는 유체의 온도 차이로 인한 자연대류가 발생하게 된다.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \Delta H,\ \Delta H = -285.8\ \text{kJ/mol}\ H_2 \quad (1)$$

산업공정에 사용되는 촉매는 소모되지 않고 영구적으로 사용이 가능하다고 알려져 있지만, 고온 연소에 의해 내구성이 감소하고 오염물질에 의해 활성이 저하되는 문제가 발생한다. 가장 문제가 되는 것은 촉매 수명을 감소시켜 교체주기를 짧게 만드는 피독 현상이다. 귀금속 촉매의 대표적인 피독 물질은 SO_2로 알려져 있으며[6], Pd 또는 Pt 등의 귀금속 촉매의 methane 산화반응 연구에서 SO_2 공존으로 인해 촉매 활성이 감소함을 보고하였다[13-19]. 이에 대해 Kinnunen 등[13]은 촉매 표면에 SO_2가 노출되면, sulfate 종이 형성되어 촉매의 비표면적을 감소시키고 활성점에 부정적 영향을 미친다고 주장하였다. 최근까지도 SO_2 피독 촉매에 대한 재생 연구가 진행되어 왔고, 대부분의 연구가 열처리를 사용하는 것으로 보고하였다[13-21]. 이는 표면에 축적된 sulfate와 같은 황(S) 화합물을 활성화 에너지가 충분히 높은 상태에서 탈착시키기 위한 것으로 사료된다. 또한 Lee 등[21]은 세척과 열처리를 함께 수행하였으며, 물 또는 질산을 사용하여 세척에 의한 재생 영향을 확인하였다.

하지만 상기 연구결과들은 반응의 특성상 200 ℃ 이상에서의 SO_2 피독 및 촉매 활성을 확인한 것으로, Pt/TiO_2와 같은 상온구동형 촉매에 대한 피독 영향은 평가되지 않았다. 또한 촉매 형태(파우더, 허니컴)를 고려한 연구도 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 Pt/TiO_2를 파우더 및 허니컴 형태로 제조하고, 통상적인 상온조건에서의 SO_2 피독 영향을 확인하였다. 촉매의 피독으로 인한 활성 감소를 확인하기 위해 H_2 산화반응의 전환율과 반응열에 의한 온도 변화를 측정하였다. SO_2 노출 전·후의 Pt/TiO_2의 표면을 분석하고, 피독으로 활성이 감소한 파우더 및 허니컴 촉매를 세척 또는 열처리하였다. 열처리는 동일 온도에서 다양한 가스 분위기에서 진행되었으며. 이에 따른 재생 효과를 확인하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. Pt/TiO_2 촉매 제조

본 연구에서 파우더와 허니컴 형태의 촉매를 제조하였고, 파우더 촉매는 TiO_2 지지체에 Pt을 담지하여 제조하였다. 사용된 Pt의 전구체는 platinum(iv) chloride (Alfar Aesar. Co.)을 사용하였으며, 담체는 Crystal. Co.의 TiO_2를 사용하였다. Pt 금속의 함량을 담체의 무게 기준으로 1 wt%만큼 담지하여, 함침법을 통해 촉매를 제조하였다. 제조된 파우더 Pt/TiO_2 촉매에 바인더(HS-40, Alfar Aesar Co.)를 첨가한 slurry 용액으로 허니컴(Ceracomb Co.)을 코팅하였다.

2.2. 촉매 활성 평가

본 연구의 촉매 상온산화 반응시험은 연속흐름식 고정층 반응기이며 그에 대한 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 공급되는 가스는 H_2, O_2, N_2, SO_2이며, MFC (mass flow controller)를 사용하여 조건에 맞는 유량으로 일정하게 유지하였다. 가스 공급관에는 수분의 응축을 방지하기 위하여 heating band를 설치하고 180 ℃로 일정하게 유지하였다. 반응기의 온도는 항상 일정하게 25 ℃로 유지하며, 온도 측정은 K-type의 thermocouple를 사용하였다. H_2의 농도는 H_2 분석용 thermal conductivity 가스 분석기로 측정하였고, SO_2 농도는 검지관(Gastec Co., 5M)을 통해 확인하였다.

파우더 촉매의 활성 평가는 일정 농도의 H_2를 21% O_2, N_2 가스와 함께 주입하였고, 촉매 피독 실험은 상온에서 SO_2를 1 h 동안 주입한 후 실험을 진행하였다. 이에 대한 본 연구의 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 촉매의 반응활성은 H_2 전환율로 나타내었으며, 식(2)와 같이 정의하였다.

$$H_2\ \text{conversion}\ (\%) = \frac{C_{\text{inlet}\,H_2} - C_{\text{outlet}\,H_2}}{C_{\text{inlet}\,H_2}} \times 100 \quad (2)$$

Table 1. Conditions of Experiment

Characterisitic index		Value
Particle size of powder (μm)		40~50 mesh (300~425)
Size of honeycomb (cm^3)		0.5 or 1,125
Temperature (℃)		Room temp.
Inlet gas conc.	H_2 (%)	1~5
	O_2 (%)	21
	SO_2 (ppm)	2,800
	N_2 (%)	Balance
Space velocity (hr^{-1})		533~120,000
Total flow (mL/min)		1,000 or 10,000

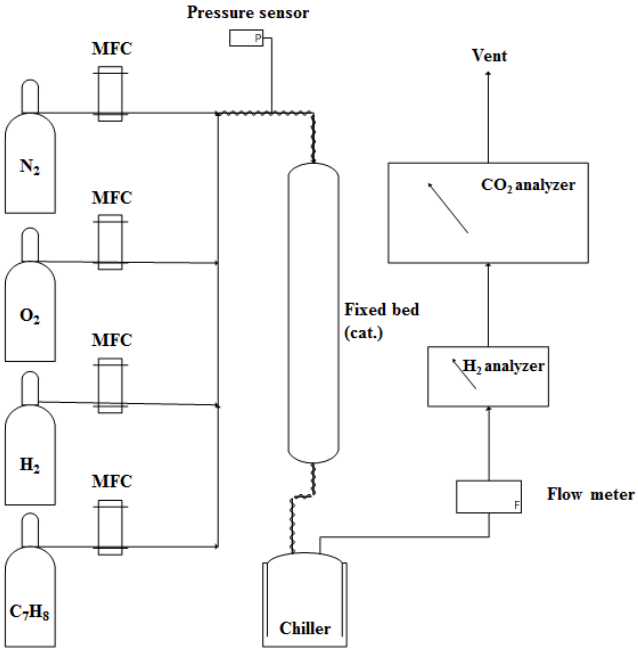

Figure 1. Schematic diagrams a fixed bed for catalytic oxidation reaction system of H_2.

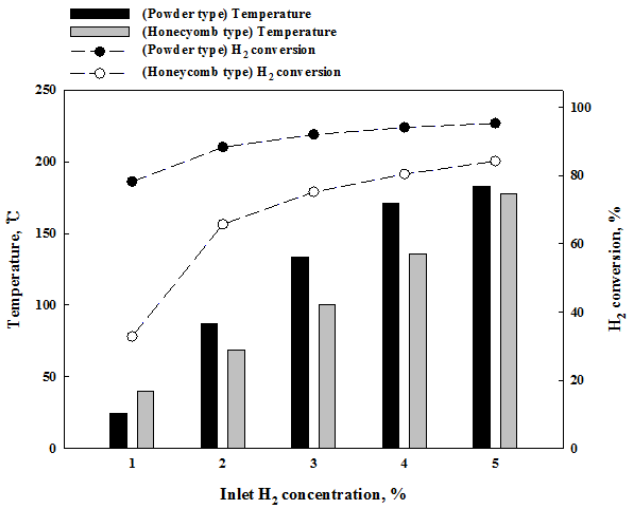

Figure 2. The performance and temperature of Pt/TiO_2 catalyst for catalytic oxidation of H_2. (1,000 mL/min flow, 120,000 h^{-1}, 1~5% H_2, 21% O_2, N_2 balance.)

2.3. 피독 촉매의 재생

2.3.1. 세척 재생

SO_2에 피독된 파우더 및 허니컴 Pt/TiO_2 촉매를 각각 0.2 g, 1 mL 씩 준비하여, 100 mL 증류수에 넣고 10 min 동안 교반하였다. 파우더 촉매는 GF/C filter를 이용해 여과하여, 105 ℃에서 24 h 이상 건조하였다. 또한 허니컴 촉매는 증류수에서 회수하여, 파우더 촉매와 마찬가지로 105 ℃에서 24 h 이상 건조하였다.

2.3.2. 고온 열처리 재생

SO_2에 피독된 허니컴 Pt/TiO_2 촉매 1 mL를 연속 흐름형 고정층 반응장치의 석영관(내경 8 mm, 높이 600 mm) 내에 고정하여, 10 ℃/min의 승온 속도로 500 ℃로 상승시킨 후 그 온도에서 H_2, air 또는 N_2 가스분위기로 소성하였다. 이때 가스의 유량은 500 mL/min로 일정하다. 또한 실 공정에서 사용된 SO_2 피독 Pt/TiO_2 촉매(15 × 15 × 5 cm^3 허니컴)의 경우에는 사각소성로 내에서 air 분위기로 소성하였다.

2.4. 촉매의 물리화학적 특성 분석

본 연구에 사용된 촉매 표면에 존재하는 S 원소를 확인하기 위하여 EDS (energy dispersive spectroscopy, JEOL Co., JSM-7900F) 분석을 수행하였으며, 분석은 SO_2 노출 전・후의 Pt/TiO_2 촉매를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt/TiO_2 촉매의 활성 평가

3.1.1 Pt/TiO_2 촉매의 H_2 산화 성능

Pt/TiO_2 촉매의 높은 활성으로 인해 상온 조건에서도 H_2가 산화되며, 이때 발생한 발열량이 촉매의 온도로 발현된다. 본 연구에서는 파우더와 허니컴으로 제조된 Pt/TiO_2 촉매를 이용하여 H_2 산화 성능을 시험하였고, H_2 산화반응의 발열량에 의해 촉매 표면 온도가 증가하는 것을 확인하였다(Figure 2). Pt/TiO_2 촉매의 H_2 전환율은 주입되는 H_2의 농도에 비례하였고, 촉매의 표면 온도도 함께 증가하였다. 하지만 동일 부피 기준의 공간속도로 실험 결과, 파우더 촉매가 허니컴 촉매보다 H_2 전환율이 우수한 것으로 나타났다. 파우더와 허니컴 촉매의 온도는 각각 최대 183, 180 ℃로 측정되었고, H_2 전환율은 각각 최대 약 95, 84%로 나타났다. 촉매 형태에 따라 H_2 전환율이 상이한 이유는 충진된 촉매 무게에 의한 영향으로 예상된다. 촉매 활성 시험은 파우더와 허니컴의 겉보기 부피를 기준으로 한 동일 공간속도에서 진행되었으나, 이때 허니컴 촉매는 channel 부분도 겉보기 부피에 포함되었다. 따라서 파우더 촉매가 동일 부피와 공간속도에서 허니컴 촉매보다 무게(mass)가 크다. 즉, 파우더 촉매의 활성점이 허니컴 촉매보다 많은 상태에서 실험이 진행되어, H_2 전환율의 차이가 발생한 것으로 사료된다.

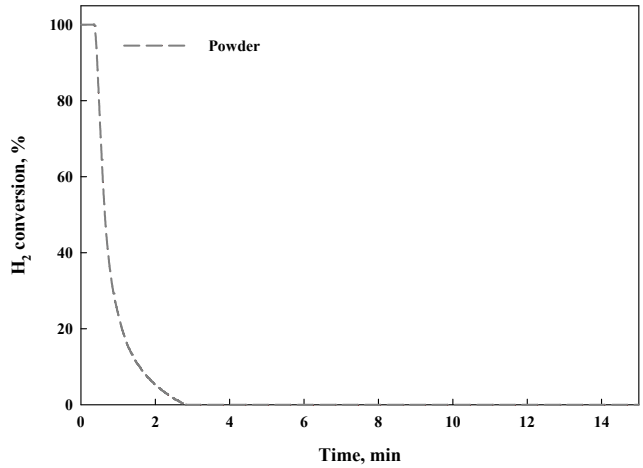

Figure 3. The performance of powder type Pt/TiO_2 catalyst for catalytic oxidation of H_2 after SO_2 adsorption (1,000 mL/min flow, 120,000 h^{-1}, 5% H_2, 21% O_2, N_2 balance).

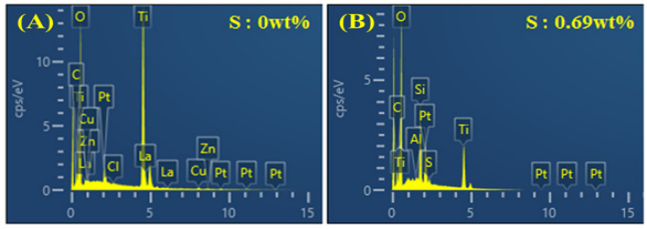

Figure 4. EDS analysis of Pt/TiO_2 catalyst (A: before SO_2 adsorption, B: after SO_2 adsorption).

3.1.2. Pt/TiO_2 촉매의 SO_2 피독 영향

귀금속 촉매는 실 공정에서 SO_2 공존 시 촉매 성능이 저하되는 문제점이 있다[6,13-21]. 따라서 본 연구에서는 사전에 Pt/TiO_2 촉매에 SO_2를 노출시키고, H_2 산화반응의 성능을 확인하였다(Figure 3). 앞서 Pt/TiO_2 촉매는 5% H_2 조건에서 90% 이상의 전환율을 나타내었으나, SO_2 노출 이후에는 H_2 산화반응이 진행되지 않았다. 따라서 기존 SO_2 피독 촉매연구 결과들과 마찬가지로 SO_2에 의해 촉매 표면에 황(S) 화합물이 형성된 것으로 판단된다[13]. 이를 확인하는 EDS 분석 결과를 Figure 4에 나타내었고, SO_2 노출 전・후로 Pt/TiO_2 촉매 표면의 S 원소를 확인하였다. 해당 분석을 통해 SO_2 노출 이후 Pt/TiO_2 촉매 표면에는 약 0.67%의 S 원소가 존재하는 것으로 나타났다. 이는 촉매 표면에 형성된 sulfate 종에 의한 결과로 판단된다. 따라서 Pt/TiO_2 촉매는 단순히 상온에서 SO_2 노출되는 것만으로도 sulfate 종이 형성되어 피독 되는 것으로 사료된다.

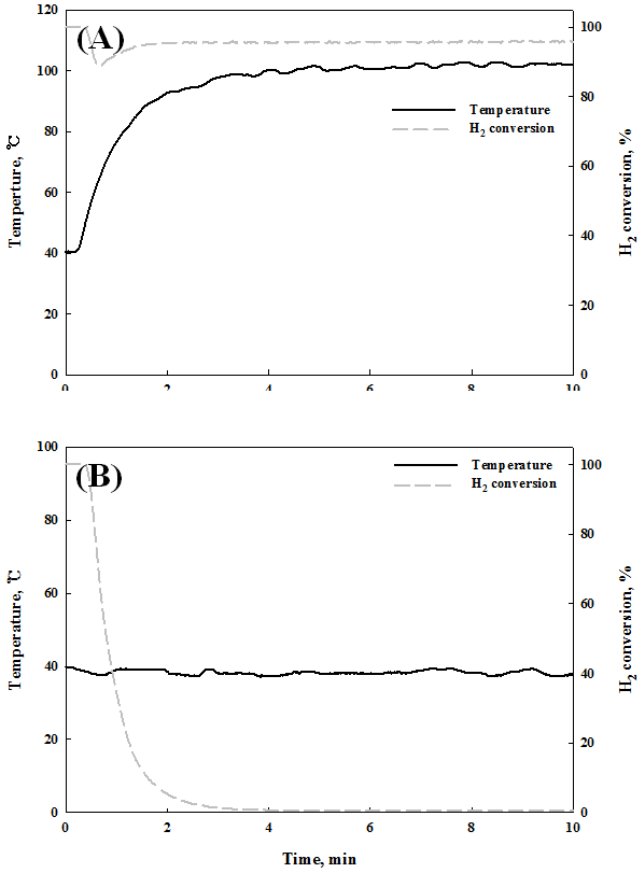

Figure 5. The performance of SO_2 adsorbed Pt/TiO_2 catalyst for catalytic oxidation of H_2 after water washing (A: powder type Pt/TiO_2, B: honeycomb type Pt/TiO_2, 1,000 mL/min flow, 120,000 h^{-1}, 5% H_2, 21% O_2, N_2 balance).

3.2. 피독 촉매의 재생

3.2.1. SO_2 피독에 대한 촉매 재생 결과

Pt/TiO_2와 같은 귀금속 촉매는 우수한 활성 성능으로 인해, 높은 가격에도 불구하고 산업현장에서 널리 사용되고 있다. 하지만 본 연구 결과에서 확인한 것처럼 단순히 SO_2에 노출되는 것만으로도 촉매가 피독 되어 전혀 사용할 수 없는 상태가 되는 문제점이 존재한다. 이에 따라 본 연구에서는 피독된 Pt/TiO_2를 세척 및 열처리로 촉매를 재생하고 피독 이전의 성능과 비교하였다. 이때 촉매 성능은 H_2 전환율로 평가하였다.

증류수로 세척 재생한 파우더 촉매와 허니컴 촉매의 시험 결과는 Figure 5에 나타내었다. 그 결과, 파우더 촉매에서만 활성 성능이 나타났다. 파우더 촉매는 약 90% 이상의 H_2 전환율을 나타내었으며, 약 110 ℃ 정도의 온도를 유지하였다. 그러나 허니컴 촉매는 초기 온도를 계속 유지하였고, H_2 전환율이 6 min 이상 0%로 측정되었다. 따라서 허니컴 형태의 Pt/TiO_2는 세척만으로는 재생시키는 것이 어려울 것으로 판단되며, 촉매 표면의 S 탈착에는 열처리에 의한 높은 에너지가 필요할 것으로 판단된다.

세척을 통해 재생되지 않은 허니컴 촉매를 동일한 온도에서 다양한 가스 분위기별(H_2, air, N_2)로 고온 열처리하였다. 그 이후 상온 조건에서 Pt/TiO_2의 H_2 활성 성능을 재확인하였고, 가스 분위기별 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 30% H_2 분위기에서 열처리한 촉매는 빠른 속도로 H_2를 산화시켜 1 min 이후부터는 95%의 전환율을 유지하였다. 또한 air 분위기로 열처리한 촉매는 초기에 낮은 H_2 전환율을 보이지만 7 min 이후부터 100%의 전환율을 나타냈다. 하지만 N_2로 열처리한 촉매는 19%의 낮은 H_2 전환율을 유지하였다. 따라서 N_2와 같은 비활성 가스는 피독 촉매의 sulfate 종을 탈착시키지 못 하는 것으로 판단되며, H_2와 air에 의해 촉매 표면의 S가 SO_2와 H_2S로 산화 또는 환원 반응을 통해 탈착되는 것으로 판단된다[17-19].

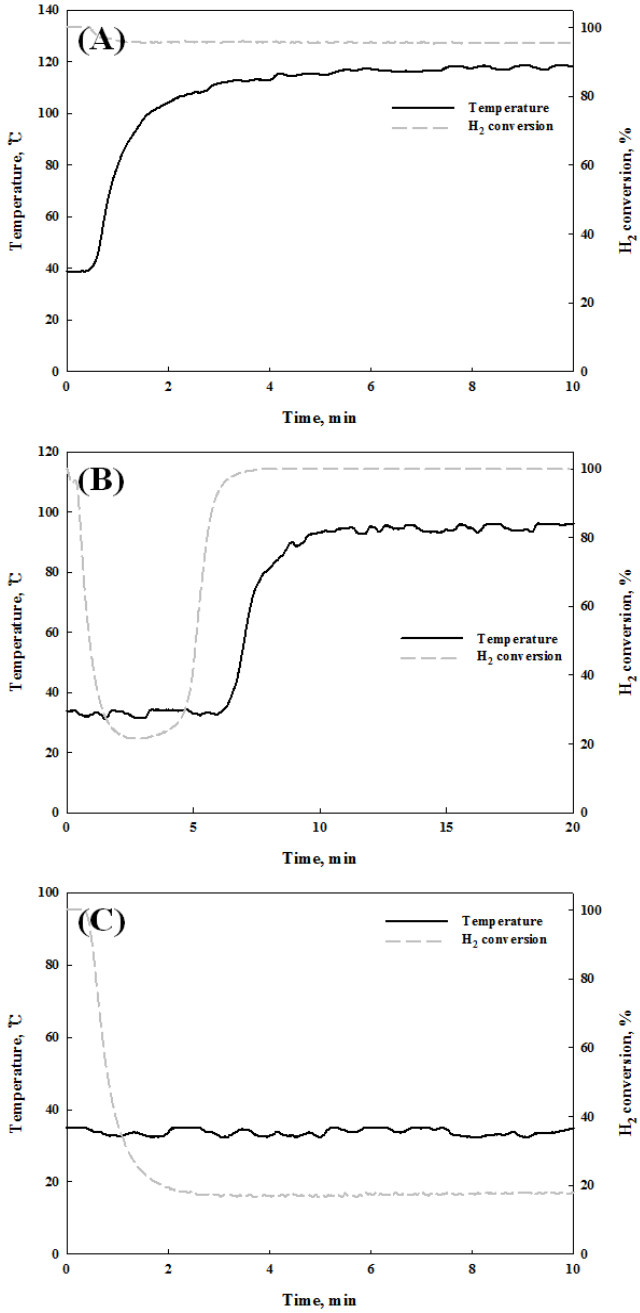

Figure 6. The performance of SO_2 adsorbed honeycomb type Pt/TiO_2 catalyst for catalytic oxidation of H_2 after regeneration (heat treatment) (A: after reductive regeneration by 30% H_2, B: thermal regeneration by air, C: thermal regeneration by N_2, 1,000 mL/min flow, 120,000 h^{-1}, 5% H_2, 21% O_2, N_2 balance).

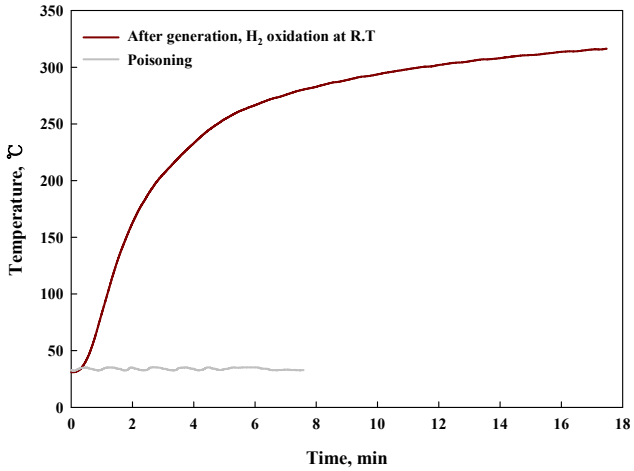

Figure 7. The performance of SO_2 adsorbed commercial Pt/TiO_2 catalyst for catalytic oxidation H_2 after thermal regeneration by air (10 L/min flow, 533 h^{-1}, 5% H_2, 21% O_2, N_2 balance).

3.2.2. 실 공정 적용을 위한 피독 촉매 재생 방안

실 공정에서 피독된 촉매는 새 촉매로 교체하거나 재이용하기 위해 촉매가 설치된 상태에서 재생하는 방안을 검토하여야 한다. 본 연구에서 확인한 고온 열처리법은 기존의 촉매산화공정에 설치된 소성로를 이용하여 충분히 적용될 수 있다. 또한 실 공정에서는 폭발 위험성이 있는 H_2 가스의 사용은 적합하지 않기 때문에, air 가스 분위기에서 촉매를 재생하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 SO_2가 함유된 배가스 공정에 사용된 15 × 15 × 5 cm^3 부피의 허니컴 Pt/TiO_2 촉매를 사용하여, SO_2 피독과 활성 평가를 진행하였다. 그 결과, 5% H_2와 21% O_2로 구성된 가스를 10 L/min 유량으로 주입하였음에도 촉매의 온도 변화는 나타내지 않았다 (Figure 7). 이후 air 분위기의 열처리를 진행하였고, 다시 상온에서 동일한 조성의 가스를 주입하였고, 허니컴 Pt/TiO_2 촉매는 H_2 산화반응에 의해 300 ℃ 이상의 온도가 발현되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pt/TiO_2 촉매를 이용하여, 상온조건에서 SO_2가 촉매의 활성에 미치는 영향을 확인하고, 피독 촉매의 재생 방안에 대해 연구하였다.

1) Pt/TiO_2 촉매는 상온에서도 H_2 산화반응이 가능한 상온산화 촉매이며, H_2 산화반응의 발열량에 의해 촉매 표면 온도가 최대 183 ℃로 나타났다. 하지만 SO_2를 함유한 가스에 촉매가 노출이 될 경우, 촉매 활성이 나타나지 않았고 촉매 표면에 0.69% 정도의 황(S) 성분이 잔류하는 것을 확인하였다. 이러한 S 성분들이 촉매 반응에 부정적인 영향을 미치는 원인으로 판단된다.

2) SO_2에 의해 피독된 파우더 Pt/TiO_2 촉매는 증류수로 세척하여 피독 이전과 같은 촉매 활성이 나타났고, H_2 전환율은 96%로 기록되었다. 또한 세척으로 재생되지 않은 허니컴 Pt/TiO_2 촉매는 촉매 표면의 S를 탈착을 위한 H_2 또는 air와 열에너지가 필요한 것으로 판단하였고, 열처리를 통해 95%의 H_2 전환율이 확인되었다.

3) 실 공정에서는 air 열처리가 가장 적절할 것으로 판단되며, 기존 연소공정에 설치된 소성로를 통해 충분히 촉매를 재생시킬 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2019학년도 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

1. L. A. Wallace, Major sources of exposure to benzene and other volatile organic compounds, *Risk Anal.*, **10**, 59-64 (1990).
2. S. Ait-Aissa, J. M. Porcher, A. P. Arrigo, and C. Lambre, Activation of the hsp70 promoter by environmental inorganic and organic chemicals: Relationships with cytotoxicity and lipophilicity, *Toxicology*, **145**, 147-157 (2000).
3 H. Guo and F. Murray, Characterization of total volatile organic compound emissions from paints, *Clean Prod. Process.*, **2**(1), 28-36 (2000).
4. Y. M. Kim, S. Harrad, and R. M. Harrison, Levels and sources of personal inhalation exposure to volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5405-5410 (2000).
5. Z. Zhang, Z. Jiang, and W. Shangguan, Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review, *Catal. Today*, **264**, 270-278 (2016).
6. T. Brinkmann, G. G. Santonja, H. Yukseler, S. Roudier, and L. D. Sancho, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*; EUR 28112; Publications Office of the European Union: Luxembourg, ISBN 9789279619960 (2016).
7. G. C. Bond, The modification of catalytic properties by metal-support interaction, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **11**, 1-10 (1982).
8. W. C. Conner and J. L. Falconer, Spillover in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 759-788 (1995).
9. H. Huang and D. Y. C. Leung, Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *J. Catal.*, **280**, 60-67 (2011).
10. L. F. Liotta, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Appl. Catal. B*, **100**, 403-412 (2010).
11. Y. S. Kang, S. S. Kim, P. W. Seo, S. H. Lee, and S. C. Hong, Hydrogen recombination over Pt/TiO_2 coated honeycomb catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(6), 648-652 (2011).
12. S. C. Kim, G. J. Kim, and S. C. Hong, Effect of physico-chemical properties of Pt/TiO_2 catalysts on CO oxidation at room temperature, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(6), 657-662 (2018).
13. N. M. Kinnunen, K. Kallinen, T. Maunula, M. Keenan, and M. Suvanto, Fundamentals of sulfate species in methane combustion catalyst operation and regeneration - A simulated exhaust gas study, *Catalysts*, **9**(5), 417-426 (2019).
14. L. J. Hoyos, H. Praliaud, and M. Primet, Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide, *Appl. Catal. A*, **98**, 125-138 (1993).
15. J. K. Lampert, M. S. Kazi, and R. J. Farrauto, Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles, *Appl. Catal. B*, **14**, 211-223 (1997).
16. S. Colussi, F. Arosio, T. Montanari, G. Busca, G. Groppi, and A. Trovarelli, Study of sulfur poisoning on Pd/Al_2O_3 and $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ methane combustion catalysts, *Catal. Today*, **155**, 59-65 (2010).
17. A. Gremminger, P. Lott, M. Merts, M. Casapu, J. D. Grunwaldt,

and O. Deutschmann, Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts, *Appl. Catal. B*, **218**, 833-843 (2017).

18. J. Y. Luo, D. Kisinger, A. Abedi, and W. S. Epling, Sulfur release from a model Pt/Al_2O_3 diesel oxidation catalyst: Temperature-programmed and step-response techniques characterization, *Appl. Catal. A*, **383**, 182-191 (2010).
19. S. Ordinez, P. Hurtado, and F. V. Diez, Methane catalytic combustion over Pd/Al_2O_3 in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure, *Catal. Lett.*, **100**, 27-34 (2005).
20. S. Zhongyi, H. Yufeng, X. Jianming, W. Xiaoming, and L. Weiping, SO_2 poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO_2 catalyst for low temperature NOx reduction with NH_3, *J. Rare Earths*, **30**(7), 676-682 (2012).
21. S. J. Lee and S. C. Hong, Deactivation and regeneration of a uesd De-NOx SCR catalyst for wastes incinerator, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(3), 259-263 (2008).