

# VOCs 催化燃烧催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒研究进展

杨丹<sup>1,2</sup>, 董芳<sup>1</sup>, 张继义<sup>2</sup>, 唐志诚<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 精细石油化工中间体国家工程研究中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 在 VOCs 催化氧化过程中, 二氧化硫易与反应物在催化剂活性位点上产生竞争吸附行为, 且能够与活性物种或载体反应生成硫酸盐使催化剂中毒, 严重影响了催化氧化反应的效率. 我们总结了催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒行为, 概括了目前在贵金属、非贵金属催化剂的设计中应用较为广泛的抗 SO<sub>2</sub> 中毒措施, 如助剂掺杂、双金属体系构建、载体改性、核壳结构设计等, 剖析了催化剂酸性位的增强、结构的稳固、壳层保护等抵御 SO<sub>2</sub> 吸附与反应的原理, 并对 VOCs 领域内抗 SO<sub>2</sub> 中毒催化剂的设计进行了总结与展望.

**关键词:** VOCs; 催化燃烧; 硫中毒; 核壳结构

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.03.010

近年来, 经由各类污染源排放的挥发性有机化合物 (VOCs) 受到了人们的广泛关注, 这类污染物种类繁多, 能直接导致 PM<sub>2.5</sub>、光化学烟雾等细颗粒物的形成<sup>[1-2]</sup>, 对环境造成了严重危害. 同时, 大多数 VOCs 都具有毒性, 容易对人体健康产生危害<sup>[3]</sup>. 当前 VOCs 的降解手段主要是针对废气排放的末端治理<sup>[2]</sup>, 其中常用的降解技术便是催化氧化法, 能够在较低的温度下将 VOCs 分解为无毒无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>. 催化氧化法的核心在于催化剂, 其催化性能的优劣会直接影响污染物的降解效率. VOCs 催化燃烧催化剂根据活性组分的不同主要分为两大类: 以能够高效活化反应物的贵金属 (Pt、Pd、Au、Ru 等) 为活性物种的贵金属催化剂和以储量较大的非贵金属为活性中心的非贵金属催化剂. 由于非贵金属具有价态多变, 易形成多种类型氧化物且较为经济等特点<sup>[5]</sup>, 因而目前的研究以贵金属掺杂非贵金属、多种非贵金属共掺杂等途径为主. 相比于只含单一金属元素的催化剂, 这些复合催化剂能将各类金属的优点结合起来, 更好地提升活性、稳定性及抗硫性等重要性能, 同时也能在一定程度上降低催化剂的成本<sup>[6]</sup>.

然而在实际生产生活中, 污染源排放的废气成分往往比较复杂, 由燃料燃烧等途径产生的 SO<sub>2</sub> 不仅自身就是一类污染物, 而且还会对用于降解废气的催化剂造成严重的影响: 一方面, SO<sub>2</sub> 易与反应物分子竞争吸附在催化剂的活性位点上, 降低催化氧化反应的效率, 造成催化剂的暂时失活; 另一方面, 若 SO<sub>2</sub> 分子与催化剂的活性位点或载体发生化学反应, 生成的硫酸盐物种沉积在催化剂上时, 则会造成催化剂的永久中毒失活. 因此设计与制备出具有良好耐 SO<sub>2</sub> 中毒性能的 VOCs 氧化催化剂是非常有必要的. 本综述归纳了催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机理, 根据不同的中毒原因重点总结了贵金属及非贵金属催化剂针对性的抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略, 并提出了目前 VOCs 催化燃烧领域中催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒需要改进的方向, 对未来催化剂的发展进行了展望.

## 1 催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒机理

一般来说, 反应气氛中 SO<sub>2</sub> 的存在带来的负面影响主要是硫物种在催化剂表面的吸附及硫酸盐物种的形成, 这可能导致活性位点的团聚与损失或载体的中毒硫酸化等, 从而造成催化剂的可逆失活或

收稿日期: 2024-01-26; 修回日期: 2024-04-10.

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (23JRRA638, 23JRRA622); 兰州市人才创新创业项目 (2022-RC-26) (The Natural Science Foundation of Gansu Province (23JRRA638, 23JRRA622); Lanzhou Talent Innovation and Entrepreneurship Project (2022-RC-26)).

作者简介: 杨丹 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境催化. Email: 1135187747@qq.com (Yang Dan (1998-), female, master degree candidate, mainly engaged in research and development of environmental catalysis. Email: 1135187747@qq.com).

\* 通信联系人, E-mail: tangzhicheng@licp.cas.cn, Tel: 0931-4968083.

不可逆失活。

### 1.1 活性位点上 SO<sub>2</sub> 与反应物的竞争吸附

SO<sub>2</sub> 通常会吸附在催化剂的活性位点上, 这种竞争行为阻碍了反应物分子与催化剂的接触, 直接影响了催化氧化反应的效率. 以应用广泛且具有优异性能的 Pt 基催化剂为例<sup>[7]</sup>, SO<sub>2</sub> 的强电负性可以通过诱导电子转移从而降低 Pt *d* 轨道的电子云密度, 进而抑制 VOCs 的吸附<sup>[8]</sup>. 有研究认为, 贵金属 Pt 对 SO<sub>2</sub> 具有较强的物理吸附作用, 在含 SO<sub>2</sub> 气氛的甲苯催化燃烧过程中, SO<sub>2</sub> 不与贵金属 Pt 反应形成硫酸铂物种, 只是强吸附覆盖了 Pt 活性位点, 但催化活性依然会受到严重影响<sup>[9]</sup>, 但若催化剂与吸附硫物种的相互作用不强, 或载体的结构与性能较好, 也能促使覆盖在催化剂表面的硫物种出现解吸行为, 这就形成了催化剂的可逆失活。

### 1.2 活性位点上硫酸盐或亚硫酸盐物种的生成

催化剂的活性位点较易受到外部环境的干扰, 强吸附的 SO<sub>2</sub> 可以与活性金属物种发生反应生成硫酸盐或亚硫酸盐, 致使活性位点中毒. 如 Pd 系催化剂, 虽具有良好的耐热性和耐烧结性<sup>[7]</sup>, 但对硫物种的敏感性却很高<sup>[10]</sup>, 废气中的 SO<sub>2</sub> 在 Pd 基催化剂上会强烈抑制 VOCs 的氧化<sup>[11]</sup>. 这是由于贵金属 Pd 物种的活性组分不仅容易吸附 SO<sub>2</sub>, 还能与 SO<sub>2</sub> 反应生成稳定的硫酸钯物种, 使催化剂产生不可逆

的中毒失活<sup>[9]</sup>. 有研究发现, SO<sub>2</sub> 的抑制作用表现为 PdO-SO<sub>3</sub> 配合物的形成从而使甲烷氧化反应活化能增加<sup>[12]</sup>. 尽管硫酸盐配合物对甲烷仍有一定的氧化性, 但其活性明显低于 PdO, Pd 基催化剂依然会很快失活. 而类似的结果在 VOCs 的催化氧化中也得到了体现<sup>[13-14]</sup>. 此类催化剂活性物种如果对 SO<sub>2</sub> 比较敏感, 不仅易吸附 SO<sub>2</sub>, 更易与其反应生成硫酸盐物种将活性位点覆盖, 若吸附的硫物种与催化剂相互作用较强, 则很难在停止 SO<sub>2</sub> 通入后使其解吸, 从而造成催化剂不可逆失活. 在非贵金属催化剂中, 有一类具有结构稳定性高、热稳定好等优点的钙钛矿型催化剂 (图 1(a))<sup>[15]</sup>, 该类催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒行为主要是通过生成硫酸盐从而破坏钙钛矿结构使其性能变差. 气态 SO<sub>2</sub> 会首先吸附在其表面的阴离子空位上, 随着 SO<sub>2</sub> 的持续氧化进而反应生成亚硫酸盐和硫酸盐. 以 LaCoO<sub>3</sub> 钙钛矿为例 (图 1(b))<sup>[16]</sup>, 在初始阶段, SO<sub>2</sub> 会扩散到催化剂中, 可能会反应生成 La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CoO 等物质, 导致催化剂的比表面积、孔容等物理性质发生轻微变化. 但此时钙钛矿结构未破坏, 大部分活性组分也未失活. 而当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与钙钛矿相互作用进一步形成大量的硫酸镧物种时, 则会破坏钙钛矿的结构, 导致不可逆中毒, 严重影响催化剂的性能。

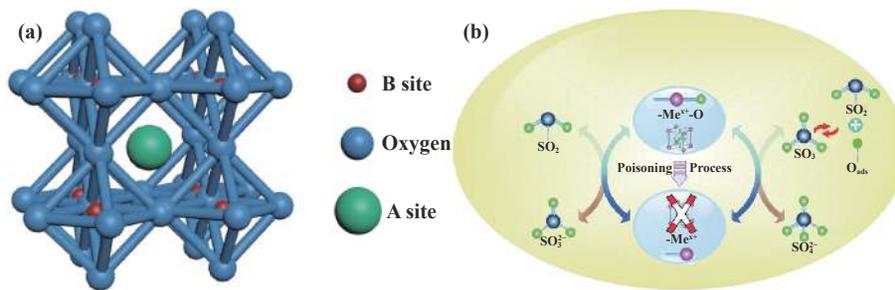


图 1 (a) 钙钛矿结构示意图<sup>[15]</sup>, (b) ABO<sub>3</sub> 钙钛矿的 SO<sub>2</sub> 中毒机理<sup>[16]</sup>

Fig.1 (a) Schematic diagram of perovskite structure<sup>[15]</sup>; (b) Poisoning mechanism of SO<sub>2</sub> on ABO<sub>3</sub> perovskite<sup>[16]</sup>

### 1.3 载体硫中毒

催化剂所选用的不同载体对 SO<sub>2</sub> 具有不一样的敏感性, 如果使用一些性质稳定的惰性材料如 SiO<sub>2</sub> 等作为载体时, SO<sub>2</sub> 便很难与这类酸性载体进行反应. 相反, CeO<sub>2</sub> 这种具有较强的氧化还原能力且易与气态 SO<sub>2</sub> 结合生成硫酸盐的物质被用作载体时, 则非常容易出现 SO<sub>2</sub> 中毒的现象. 如沉积在 CeO<sub>2</sub> 上的 Pt 基催化剂虽通常具有较高的氧化活性,

但由于 CeO<sub>2</sub> 易在 SO<sub>2</sub> 的存在下转化为硫酸铈, 因而也能导致催化剂活性的明显下降<sup>[17]</sup>.

另外, 使催化剂产生硫中毒行为的常见硫物种除了 SO<sub>2</sub>, 还有 H<sub>2</sub>S、硫醇、噻吩等物质, 这些硫物种的沉积也会导致催化剂的中毒失活<sup>[18-19]</sup>. 例如, H<sub>2</sub>S 会吸附在 Ni 基催化剂的活性位点上致使其失活, 但通常情况下人们会选择添加另一种化合物或贵金属以此来稳定含硫气氛中的 Ni 物种<sup>[20]</sup>; 甲硫

醇能附着在  $\text{CeO}_2$  的高活性氧上, 随后会生成  $\text{H}_2\text{S}$  继续与氧反应, 最后生成  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  组分令催化剂失活. 有研究通过降低 Ce 周围的氧配位数从而减少了催化剂表面的高活性氧, 避免了其从甲硫醇或  $\text{H}_2\text{S}$  中捕获大量的硫物种<sup>[21]</sup>. 由此可见, 提升催化剂的抗硫中毒性能是非常重要的.

相对来说,  $\text{SO}_2$  在 VOCs 中是较为普遍存在的有害硫物种, 且  $\text{SO}_2$  对于催化剂的毒化与侵蚀是严重且深远的. 根据前人研究<sup>[8,22]</sup> 中描述的硫物种对催化剂的影响机制来看, 无论是  $\text{SO}_2$  存在导致的电子效应、 $\text{SO}_2$  在催化剂上的竞争吸附, 还是催化剂表面或载体上硫酸盐的形成等行为所产生的中毒, 均与催化剂的结构组成、性质及载体的选择等有关. 因此, 提升催化剂抗  $\text{SO}_2$  中毒能力的措施也是多样化的, 对其进行活性组分、载体和结构上抑制  $\text{SO}_2$  的竞争吸附和反应的针对性改性是非常必要的.

## 2 催化剂抗 $\text{SO}_2$ 中毒策略

### 2.1 贵金属催化剂

贵金属元素具有较多参与配位的  $d$  轨道电子, 容易与反应物形成配位键, 从而高效地活化反应物质. 在 VOCs 的催化燃烧领域中, 应用较多的贵金属催化剂为 Pt 系和 Pd 系. Pt 系催化剂往往具有较高的活性和选择性, 近年来人们也常通过减小 Pt 金属颗粒尺寸的方式来更好地提升催化剂的性能. 但  $\text{SO}_2$  往往很容易强吸附到 Pt 活性位点上, 严重阻碍了 Pt 对 VOCs 的吸附活化. Pd 系催化剂相较于 Pt 系催化剂表现出了更好的耐热性和耐烧结性, 且价格更为低廉<sup>[7]</sup>. 一般情况下, 负载型 Pd 基催化剂上 PdO 的活性作用要优于金属 Pd<sup>[23]</sup>, 但  $\text{SO}_2$  的氧化行为能消耗 PdO 相表面的晶格氧, 使 Pd 类活性组分易与  $\text{SO}_2$  反应形成稳定的硫酸盐, 致使催化剂产生不可逆的中毒失活.

#### 2.1.1 构建双金属体系

双金属体系一般是将两种不同的贵金属共同负载或沉积在同一载体上, 使二者之间产生协同效应, 有助于提升催化剂的催化燃烧活性和抗  $\text{SO}_2$  中毒能力. 由于 Pt 物种对  $\text{SO}_2$  的敏感度没有 Pd 物种那么高, 因此关于 Pt-Pd 双金属体系的构建较多<sup>[24]</sup>. 适量贵金属 Pt 的添加不仅有助于减少硫酸盐在 Pd 物种上的富集, 还能提高 Pd 基催化剂的活性<sup>[25]</sup>. 研究发现, Pt-Pd 之间的电子传递效应可以有效缓解 Pd 基催化剂的  $\text{SO}_2$  中毒现象. Yang 等<sup>[9]</sup> 采用初湿浸渍

法制备的 Pd-Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  双金属催化剂在甲苯的催化氧化反应中展现出了优异的活性和抗  $\text{SO}_2$  中毒能力. XPS 结果证明加入少量 Pt 可以提高 Pd 基催化剂中的  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$  比, 这可能是 Pt 和 Pd 之间的电子调制效应促使了部分  $\text{Pd}^0$  相向 PdO 相的转变, 增加了催化剂中 PdO 的数量. 当反应气氛中有  $\text{SO}_2$  存在时, 活性组分对  $\text{SO}_2$  的吸附性能会减弱, 从而有效阻止了 Pd 物种与  $\text{SO}_2$  发生反应, 使催化剂具有良好的抗  $\text{SO}_2$  中毒性能. 同时,  $\text{SO}_2$ -TPD 结果发现, Pd-Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 290 °C 左右时硫酸钡的热分解峰面积明显小于 Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 再次验证了 Pt 和 Pd 之间的电子调制减少了 Pd 类活性组分与  $\text{SO}_2$  反应产生硫酸盐的数量. 此外, 作者的另一项研究<sup>[26]</sup> 也使用了贵金属 Pt 来调节 Pd 的电子结构以改善 Pd 基催化剂的性能. 硫化后的 Pd-Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在甲苯催化燃烧过程中表现出了明显的抗中毒效果,  $\text{SO}_2$ -TPD 与 XPS 测试结果证实 Pd-Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 Pt 将电子转移给 Pd, 使得 Pd 很难得到电子与  $\text{SO}_2$  反应. 而 Pd 较好的供氧性能会使更多的  $\text{SO}_2$  被氧化成  $\text{SO}_3$ , 更容易与载体  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应形成硫酸铝, 而非与贵金属 Pd 活性位点形成硫酸钡.

由此可见, Pt 物种的加入能显著影响到 Pd 基催化剂的性能, 两种金属之间的电子调制效应不仅提升了催化剂的氧化活性, 还缓解了由活性 Pd 物种与  $\text{SO}_2$  的反应导致的中毒失活. 而由这两种金属共同添加形成的双金属体系中的 Pt : Pd 含量之比也是影响催化剂性能的一个重要变量. Huang 等<sup>[10]</sup> 通过调整不同的 Pt : Pd 摩尔比, 发现高比例的  $\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.8}/\text{CeO}_2$  催化剂具有最佳的活性和抗  $\text{SO}_2$  中毒性能: 其在丙烯催化燃烧中的  $T_{50}$  仅有 170 °C, 催化剂起燃温度的降低是由于 Pt 与 Pd 之间良好的协同效应. 当在反应气氛中通入  $\text{SO}_2$  时, 抗性测试和活性受  $\text{SO}_2$  影响程度的定量分析结果均表明  $\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.8}/\text{CeO}_2$  催化剂拥有更好的抗中毒性能. 两种金属的不同含量能影响到催化剂的表面活性氧数量. 当  $\text{SO}_2$  的强吸附阻碍了催化剂对气相氧的利用并使催化剂活性变差时, 高比例的 Pt-Pd 催化剂因含有更丰富的表面活性氧从而显著减弱了  $\text{SO}_2$  带来的影响.

除了常见的 Pt-Pd 体系, 近些年来也有关于其他双贵金属或者贵金属与非贵金属组合的研究. 如 Ohtsuka 等<sup>[27]</sup> 采用湿浸渍法构建了 Ru-Pt/ $\text{ZrO}_2$  双贵金属催化剂, 发现 Ru 的加入能显著抑制催化剂在

SO<sub>2</sub> 条件下的失活. 反应前后催化剂的 Pt L<sub>3</sub> XANES 光谱证明 (图 2(a)), Ru 的加入能有效地维持 Pt 的高氧化态且不会被 SO<sub>2</sub> 还原. 当 Ru 的添加量为 2%(质量分数) 或者更高时, 含 SO<sub>2</sub> 条件下反应前后催化剂的 Pt 氧化态变化很小, 表明负载的 Pt 物种始终处于高氧化态从而表现出较高的氧化活性. Hou 等<sup>[12]</sup> 制备了双金属单原子 Pd<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 发现 Pd-Co 体系的构筑大幅提升了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的燃烧活性, T<sub>90</sub> 由 295 降低到了 250 °C; 并且具有了逐步增强的抗 SO<sub>2</sub> 性能 (图 2(b)). Pd 和 CoO 的双活性位点效应导致了苯氧化性能的增强, 活性位点较好的再生能力提升了催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力. 在 SO<sub>2</sub> 的存在下, Pd<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面的

PdO 能转化为 PdOS-O<sub>3</sub> 配合物, 可以与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互作用从而分解为 PdO、活性氧和亚硫酸铝. 生成的活性氧和 PdO 活性位点之间可以继续反应, 有助于催化剂活性的逐渐恢复. Ben-TPD 结果 (图 2(c)) 发现该样品上硫酸盐分解的同时能产生 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 这证明了苯在硫酸盐分解后可以与活性位点的活性氧再次发生反应. 这种由贵金属与非贵金属构建的双金属体系结合了单原子催化剂高度分散和利用率高的特点, 使得双活性位点效应得以实现. 高效的活性位点再生行为也为催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力的提升提供了新的思路, 为双金属体系中添加的金属的选择和活性物种分散状态的利用提供了参考价值.

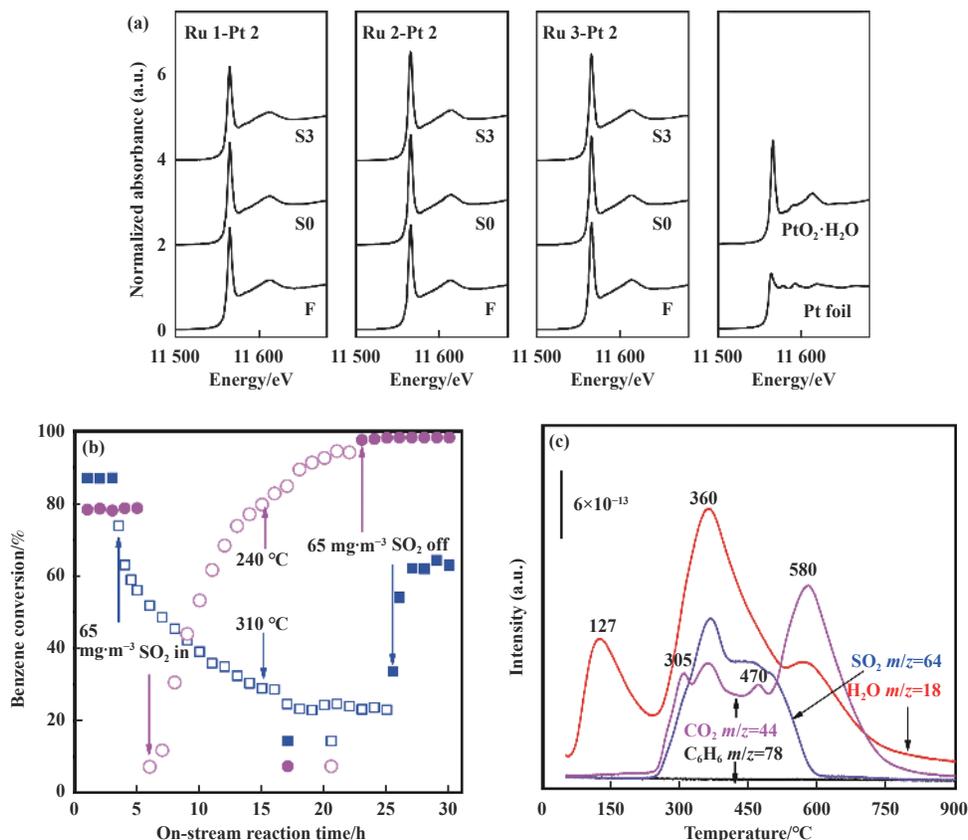


图 2 (a) Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub> 的 Pt L<sub>3</sub> XANES 光谱<sup>[27]</sup>; (b) 两种催化剂在苯氧化过程中的耐 SO<sub>2</sub> 性能测试; (c) SO<sub>2</sub> 处理后 Pd<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Ben-TPD 曲线<sup>[12]</sup>

Fig. 2 (a) Pt L<sub>3</sub> XANES spectra of Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub><sup>[27]</sup>, (b) Test of SO<sub>2</sub> resistance of two catalysts in benzene oxidation process, and (c) Ben-TPD profiles of the Pd<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after SO<sub>2</sub> treatment<sup>[12]</sup>

### 2.1.2 助剂掺杂

贵金属催化剂因其较为高昂的价格限制了它的大规模使用, 因此在减少贵金属含量的同时保证其活性和抗 SO<sub>2</sub> 性能, 成为了目前贵金属催化剂研发

的一大热点. 通过掺杂金属氧化物助剂能对催化剂的酸性位点和界面结构等进行改性, 有助于改善低负载量的贵金属催化剂的性能, 还能有效抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附以提高其抗中毒能力. Wang 等<sup>[28]</sup> 将 Ce、V、W

掺杂进了超低负载的  $0.05\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化剂中, 得到了  $0.57\text{CeO}_2\text{-}0.05\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 、 $0.54\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.05\text{Pt}/\text{TiO}_2$  和  $0.55\text{WO}_3\text{-}0.05\text{Pt}/\text{TiO}_2$  3 个样品, 并将它们应用于丙酮的催化燃烧. XPS 结果证明 3 种助剂的掺杂增多了催化剂的表面吸附氧和  $\text{Pt}^{2+}$  含量, 使得氧空位浓度增大, 有利于反应物分子的吸附和活化, 从而增强了氧化活性. 当反应气氛中引入  $\text{SO}_2$  时, Ce、V 或 W 的添加会增加原本催化剂表面酸性位点的数量, 能有效抑制酸性  $\text{SO}_2$  的吸附. 同时  $\text{CeO}_2$  极易与气态  $\text{SO}_2$  结合形成  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  从而避免了  $\text{SO}_2$  与 Pt 活性位点的结合. V 物种的掺杂也会生成  $\text{VOSO}_4$  来消耗  $\text{SO}_2$  分子以减少其在 Pt 上的吸附; W 的掺杂改性则能有效抑制  $\text{SO}_2$  的氧化, 减缓硫酸盐的生成. Xiao 等<sup>[29]</sup> 以 3 种方式分别制备了  $\text{Pt}/\text{Ni-CeO}_2$  (Ni 掺杂)、 $\text{Pt-Ni}/\text{CeO}_2$  (Ni 表面修饰) 和  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  (浸渍法) 催化

剂, 将其用于甲苯的催化燃烧反应, 并考察了它们的抗  $\text{SO}_2$  中毒效果. 如图 3(a) 所示, 采用 Ni 掺杂法构建的  $\text{Pt}/\text{Ni-CeO}_2$  催化剂展现出了最优的抗  $\text{SO}_2$  性能. 在 Pt 基催化剂中掺杂 Ni 后, Ni 与 Pt 能通过热驱动形成 Pt-NiO 界面结构来对 Pt 的电子和化学性质进行修饰, 从而达到抑制  $\text{SO}_2$  分子吸附的效果 (图 3(b)). 同时, 电子能损失谱、密度泛函理论计算 (图 3(c)) 等表征也证实了  $\text{Pt}/\text{Ni-CeO}_2$  中掺杂的 Ni 物质会诱导催化剂从本体到表面产生丰富的氧空位, 从而在  $\text{SO}_2$  的通入过程结束后, 也能保证有足够的活性氧在一定程度上帮助排出催化剂表面的硫物种, 使催化剂活性逐渐恢复. Ni 物种的掺杂虽未以自身作为牺牲位点与  $\text{SO}_2$  反应, 但仍通过与 Pt 活性物种形成界面结构从而对其电子和化学性质进行了改性, 促使 Pt 基催化剂达到了有效抗  $\text{SO}_2$  中毒的目的.

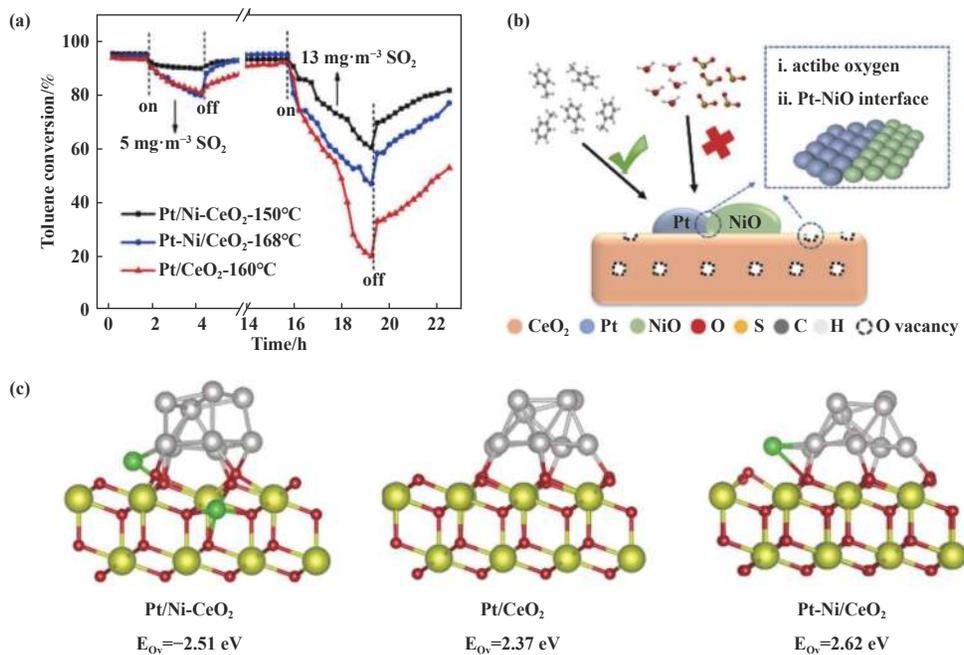


图 3 (a) 所制备的催化剂在甲苯氧化中的抗  $\text{SO}_2$  性能; (b)  $\text{Pt}/\text{Ni-CeO}_2$  催化剂抗中毒机理; (c) 制备催化剂上氧空位形成能的 DFT 计算<sup>[29]</sup>

Fig.3 (a) The  $\text{SO}_2$  resistance of the prepared catalyst in the oxidation of toluene; (b) Anti-poisoning mechanism of  $\text{Pt}/\text{Ni-CeO}_2$  catalyst; (c) DFT calculation of oxygen vacancy formation energy on as-prepared catalysts<sup>[29]</sup>

### 2.1.3 载体改性

负载型贵金属催化剂的载体一般为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等具有较大比表面积的材料. 良好的载体不仅有助于提高贵金属的分散度, 还可以增强活性组分与载体之间的相互作用, 有效提升催化剂的低温氧化性能. 但当催化剂在反应中受到  $\text{SO}_2$  的攻

击时, 载体与活性物种在一定情况下均能与  $\text{SO}_2$  进行反应. 因此若要抑制酸性  $\text{SO}_2$  分子在催化剂上的吸附, 提升载体的抗中毒能力也是必要的. Yang 等<sup>[30]</sup> 采取了在载体上引入金属氧化物的方式, 通过浸渍法用不同含量的  $\text{SiO}_2$  对载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行改性, 制备了一系列  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂. 含  $\text{SO}_2$  条件下的丙

烯催化氧化反应表明, 适量 SiO<sub>2</sub>(18%, 体积分数) 的引入有效提高了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的抗硫性能. 作者认为, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易与 SO<sub>2</sub> 反应生成硫酸铝, 而 SiO<sub>2</sub> 属于惰性的酸性材料不易硫酸化, 且 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验证明 SiO<sub>2</sub> 的引入没有改变 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的织构性质. 研究发现该 SiO<sub>2</sub> 层均匀地沉积在了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上, 有效覆盖了其表面的 SO<sub>2</sub> 吸附位, 因而阻断了硫酸盐的沉积, 达到了抑制硫物种在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上生成与累积的效果. 该载体改性方法简单且抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力显著, 适量 SiO<sub>2</sub> 的添加有效维持了催化剂原有的活性水平, 还展现出了最优的耐久性. Sun 等<sup>[31]</sup> 选择了直接合成耐 SO<sub>2</sub> 中毒载体以提升催化剂的抗中毒能力. 当反应气氛中存在 SO<sub>2</sub> 时, 甲苯转化率在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 上仅略有变化, 并且 0.46PdPt<sub>2.10</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性也几乎不受 SO<sub>2</sub> 的影响, 这充分展现了耐 SO<sub>2</sub> 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 载体的良好性能. XPS 和 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> + SO<sub>2</sub>)-TPD 表征结果证明, 对于 0.46PdPt<sub>2.10</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 样品, SO<sub>2</sub> 主要吸附在载体的 V 物种上并生成硫酸盐从而有效保护了 Pt 活性位点不受 SO<sub>2</sub> 的毒害.

将载体进行硫酸化预处理以提高催化剂酸度也是一种非常有效的改性手段. Gu 等<sup>[32]</sup> 通过用不同质量百分比的硫酸水溶液进行湿浸渍对 Ce-Zr 载体进行了预处理, 制备了 Pt/CZ 和一系列 Pt/CZ - S 催化剂. 丙烯的催化燃烧实验证明载体硫酸化预处理的措施极大提升了催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能: 通入 SO<sub>2</sub> 反应长达 20 h, Pt/CZ - 10S 样品的丙烯转化率始终保持在 95% 不变. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的加入显著增加了催化剂的总酸度且产生了新的 Brönsted 酸位, 有效抑制了 SO<sub>2</sub> 的吸附. 由此可见, 贵金属催化剂载体改性的手段巧妙且抗硫效果显著, 具有较好的应用潜力.

#### 2.1.4 设计壳层保护结构

目前对催化剂进行防止 SO<sub>2</sub> 吸附的保护设计较多的是通过构建核壳结构, 该形貌结构一般是由两种或两种以上材料组成, 使得内层被外层完全或部分包裹, 同时组成材料之间有明显边界. 当催化剂的活性物种置于核壳结构的内部时, SO<sub>2</sub> 便会率先吸附到外部壳层上, 从而保护核内的活性物种不被 SO<sub>2</sub> 毒化. 并且核壳结构可在催化剂体系中产生协同效应<sup>[33-34]</sup>, 有助于各类性能的提升, 如活性、抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力等. Zhang 等<sup>[35]</sup> 将 Pd 纳米颗粒直接封装到沸石中, 得到了具有核壳结构的 Pd@silicalite-1 催化剂. 如图 4(a) 所示, 作者指出 S-1 壳层对 SO<sub>2</sub>

有屏蔽作用, 且壳层的微孔限制作用能阻止大尺寸 PdSO<sub>4</sub> 簇的形成, 导致 SO<sub>2</sub> 易在催化剂表面解吸从而降低了 Pd@S-1 催化剂的再生温度. 这是由于硫酸盐物种与 SiO<sub>2</sub> 的相互作用较弱, 所以硫物种不会在沸石的孔隙中积累, 使 SO<sub>2</sub> 的解吸相对容易. SO<sub>2</sub>-TPD(图 4(b)) 结果表明 Pd@S-1 样品的 PdSO<sub>4</sub> 分解峰温度与峰面积远小于其他样品, 说明该催化剂对 SO<sub>2</sub> 的吸附量比其他样品都少且弱. 同时发现具有核壳结构的样品的峰都更窄, 解吸温度也更低, 意味着 SO<sub>2</sub> 更容易在壳层表面解吸, 这也证明了 S-1 壳层对 SO<sub>2</sub> 具有阻隔作用, 有助于提高催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能. Yang 等<sup>[36]</sup> 通过一步水热法制备了具有有序介孔结构的 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并将其作为核包裹在了金属氧化物 MO<sub>x</sub> (M = Mg, Zn, Mn) 壳层里面. 外部的壳层能优先与 SO<sub>2</sub> 接触并反应, 从而避免了 SO<sub>2</sub> 对活性 Pt 位点的吸附毒化, 有效保护了核内物质(图 4(d)). 如图 4(c) 所示, 在 SO<sub>2</sub> 的存在下, 3 种核壳结构复合催化剂的苯转化率始终保持在 80% 以上, 相比于 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 它们的抗 SO<sub>2</sub> 中毒效果十分显著. 特别是 MnO<sub>x</sub> 壳层不仅可以吸附 SO<sub>2</sub>, 还能通过介孔孔道与活性 Pt 物种接触, 使 Mn<sup>0+</sup> 与 Pt<sup>0+</sup> 之间产生快速的电荷传递, 有助于 Pt<sup>0</sup> 活性物种的生成, 因此其抗硫性能最好. 这种保护结构的设计在物理抵御 SO<sub>2</sub> 对活性位点的吸附上具有非常显著的优势, 性能良好的壳层不仅有助于表面吸附硫酸盐物种的解吸, 还能促进氧化反应的进行, 是一种简单且高效的贵金属催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒的措施. 综上, 一些代表性的贵金属催化剂采取的抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略及效果如表 1 所示.

## 2.2 非贵金属催化剂

非贵金属储量较大且较为经济, 多为过渡金属, 通常含有不饱和的 d 轨道, 容易吸附反应物分子并活化<sup>[5]</sup>, 如 Mn、Co、Fe、Cr 等. 它们一般价态多变, 易形成多种氧化物, 可由调节形貌、暴露晶面等方式来调控催化剂的性能, 也可通过预处理在催化剂表面产生缺陷位点进而增强其对 VOCs 的吸附活化能力<sup>[37-38]</sup>. 但是当一些非贵金属如 Cu、Mn 等作为活性位点时, 则易与 SO<sub>2</sub> 反应生成硫酸盐或亚硫酸盐物种, 从而导致催化剂的中毒失活.

### 2.2.1 多组分金属元素掺杂

助剂掺杂: 提升非贵金属催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力, 一般都是通过掺杂具有较好 SO<sub>2</sub> 耐受性的助剂来抑制 SO<sub>2</sub> 的侵蚀, 达到保护活性物种的目的. 一

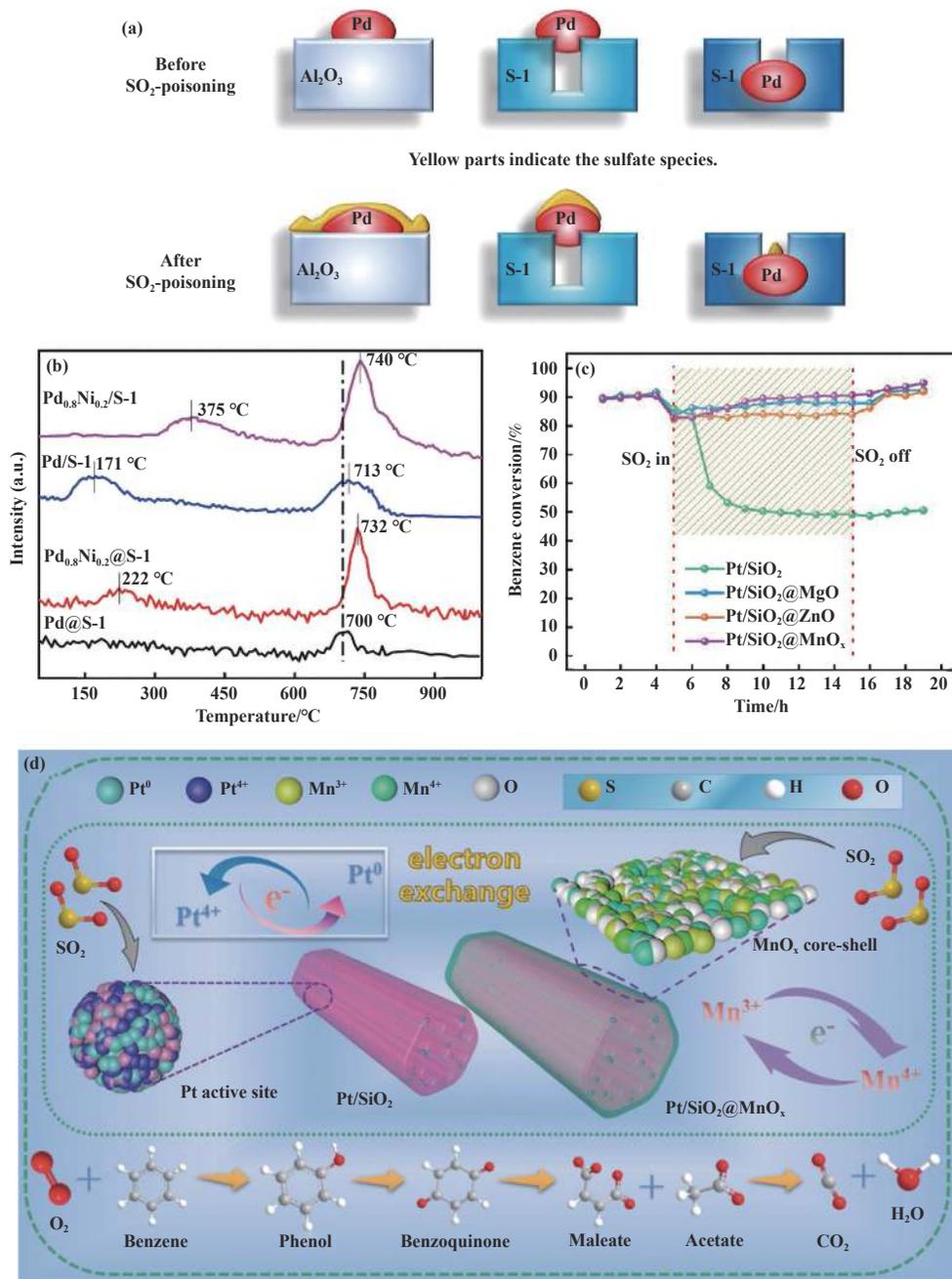


图 4 (a), (b) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/S-1 和 Pd@S-1 上的硫化模式示意图、催化剂的 SO<sub>2</sub>-TPD<sup>[35]</sup>; (c), (d) 所制备催化剂在苯氧化中的抗 SO<sub>2</sub> 性能和 Pt/SiO<sub>2</sub>@MnO<sub>x</sub> 的抗硫机理图<sup>[36]</sup>

Fig.4 (a), (b) Schematic diagram of the sulfidation patterns on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/S-1 and Pd@S-1, SO<sub>2</sub>-TPD of catalysts<sup>[35]</sup>; (c), (d) SO<sub>2</sub> resistance of the prepared catalysts in benzene oxidation and sulfur resistance mechanism diagram of Pt/SiO<sub>2</sub>@MnO<sub>x</sub><sup>[36]</sup>

些研究表明, 掺杂 V 不仅能有效抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附<sup>[39]</sup>, 还能在一定程度上保护其他活性金属不被硫酸盐化, 这是由于 V 对 SO<sub>2</sub> 有较高的亲和力<sup>[40-41]</sup>. 例如, Zhang 等<sup>[42]</sup> 将耐 SO<sub>2</sub> 性能良好的 V 物种与氧化活性优异的 Cu 物种结合起来, 采用溶胶-凝胶法制备了一系列 Cu-V 混合氧化物催化剂用于含 SO<sub>2</sub> 气氛下的甲苯催化氧化反应, 找到了抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力最

好的 Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> 样品. 作者认为, 这是由于该催化剂拥有最大的比表面积和良好的还原性, 以及形成了能抑制硫酸盐物质生成的 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 相, 才使其在长期暴露于 SO<sub>2</sub> 气氛中时仍然表现出了良好的抗性. 图 5(a), (b) 中 XRD 和 FT-IR 表征结果证明, Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> 催化剂在通 SO<sub>2</sub> 反应后依然保留了原来的物相组成, 没有形成硫酸盐, 抗 SO<sub>2</sub> 中毒效果显著. 尽管该

表 1 代表性贵金属催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 策略及效果

Table 1 Anti-SO<sub>2</sub> strategies and effects of representative noble metal catalysts

| Catalysts   | Anti-SO <sub>2</sub> poisoning strategy | Reaction conditions<br>(/mg·m <sup>-3</sup> ) | Activity change  |                                      |
|---|---|---|--|--------------------------------------|
|   |   |   | Pristine   | Post-optimized                       |
| Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>                            | Bimetal system                          | Toluene: 1 000; SO <sub>2</sub> : 314         | (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):<br>100% → 20%             | 100% → 70%                           |
| Pt <sub>0.2</sub> Pd <sub>0.8</sub> /CeO <sub>2</sub> <sup>[10]</sup>                     | Bimetal system                          | Propylene: 858; SO <sub>2</sub> : 523         | (Pd/CeO <sub>2</sub> ): T <sub>50</sub> =<br>195 °C → 205 °C               | T <sub>50</sub> = 170 °C →<br>180 °C |
| Pd <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[12]</sup>           | Bimetal system                          | Benzene: 3 188; SO <sub>2</sub> : 65          | (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 87% → 22%                            | 79% → 99%                            |
| 0.57CeO <sub>2</sub> -0.05Pt/TiO <sub>2</sub> <sup>[28]</sup>                             | Auxiliary doping                        | Acetone: 2 370; SO <sub>2</sub> : 262         | (0.05Pt/TiO <sub>2</sub> ):<br>86% → 45%                                   | 95% → 68 %                           |
| Pt/Ni-CeO <sub>2</sub> <sup>[29]</sup>  | Auxiliary doping                        | Toluene: 3 760; SO <sub>2</sub> : 13          | (Pt/CeO <sub>2</sub> ): 93% → 20%  | 95% → 62%                            |
| Pt/SiO <sub>2</sub> (18%)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A) <sup>[30]</sup>              | Carrier modification                    | Propylene: 515; SO <sub>2</sub> : 131         | (Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): T <sub>50</sub> =<br>202 °C → 233 °C | T <sub>50</sub> = 203 °C →<br>214 °C |
| 0.46PdPt <sub>2.10</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>[31]</sup> | Sulfur-resistant carrier                | Toluene: 3 760; SO <sub>2</sub> : 131         | (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> ): 95% → 76%              | 95% → 90%                            |
| Pt/CZ-10S <sup>[32]</sup>   | Carrier sulfation pretreatment          | Propylene: 858; SO <sub>2</sub> : 523         | (Pt/CZ): 82% → 50%   | 95% → 95%                            |
| Pt/SiO <sub>2</sub> @MnO <sub>x</sub> <sup>[36]</sup>                                     | Core-shell structure                    | Benzene: 6 375; SO <sub>2</sub> : 52          | (Pt/SiO <sub>2</sub> ): 90% → 50%  | 90% → 95%                            |

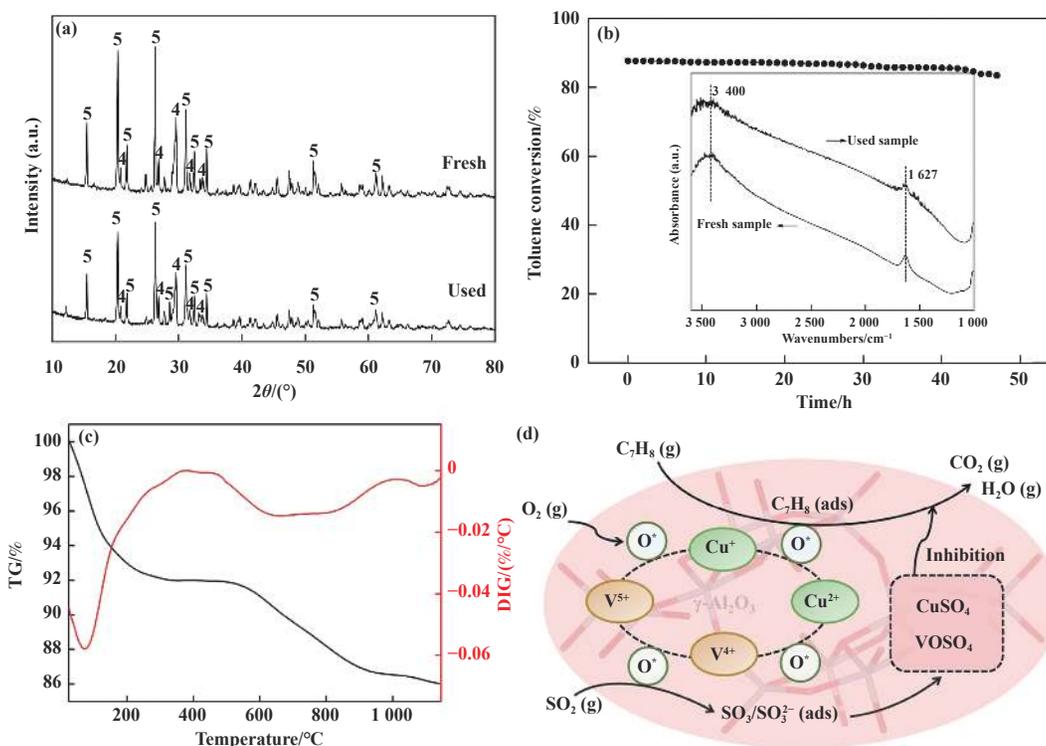


图 5 (a) 新鲜和使用过的 Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> 样品的 XRD 谱图; (b) Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> 样品的耐久性测试和新鲜与使用过的样品的傅里叶变换红外光谱图<sup>[42]</sup>; (c) S-10Cu-3V/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TG 和 DTG 谱; (d) SO<sub>2</sub> 对 10Cu-3V/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的抑制机理<sup>[43]</sup>

Fig.5 (a) XRD patterns of fresh and used Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> samples; (b) Durability testing of Cu<sub>1</sub>V<sub>6</sub> samples and FT-IR spectra of fresh and used samples<sup>[42]</sup>; (c) TG and DTG profiles of S-10Cu-3V/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) The inhibition mechanism of SO<sub>2</sub> over 10Cu-3V/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[43]</sup>.

研究中不同掺杂比例的催化剂抗硫能力有差异,但相比于原始的  $\text{CuO}_x$  样品,助剂的掺杂对催化剂耐硫性的提升始终有着一定效果.另外,助剂的添加不仅能抑制  $\text{SO}_2$  的侵蚀,还能与活性金属产生相互作用,促进其分散. Lyu 等<sup>[43]</sup> 研究发现 V 的掺杂有效提高了  $13\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在甲苯氧化过程中的抗  $\text{SO}_2$  中毒能力,并找到了性能最好的  $10\text{Cu}\text{-}3\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂. V 的加入不仅使得 CuO 具有了更好的分散性和均匀的元素分布,有利于产生更多的活性中心,而且构成了  $\text{V}^{5+} + \text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{V}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$  的氧化还原循环,能引起更多的表面化学氧,有助于活性的提升.如图 5(c) 所示, TG 表征结果证明了硫化后  $10\text{Cu}\text{-}3\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的硫酸盐主要以  $\text{VOSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  的形式存在,  $\text{SO}_2$  会优先与 V 反应.同时图 5(d) 的机理图也清楚表示了与  $\text{SO}_2$  更亲和的 V 物种的添加延缓了催化剂上硫酸盐的生成,显著提高了  $13\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的抗  $\text{SO}_2$  性能.

A 位或 B 位金属阳离子的引入: 钙钛矿催化剂作为一类重要的 VOCs 催化燃烧非贵金属催化剂,其催化性能主要由 AB 位点的阳离子性质和价态决定,它们可以被相同或不同价态的阳离子部分取代.目前对钙钛矿催化剂抗  $\text{SO}_2$  中毒的研究主要集中在 A/B 位阳离子的引入上,酸度的增加和钙钛矿晶格稳定性的提升均有助于减少  $\text{SO}_2$  对其结构的破坏. Shi 等<sup>[44]</sup> 通过在 A 或/和 B 位点引入 Sr/Mn 制备了一系列钙钛矿型催化剂,并通过苯的催化燃烧反应发现 AB 位共掺杂的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  具有最好的活性和抗  $\text{SO}_2$  性能. Sr 和 Mn 的掺杂提高了  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  的浓度,也促进了活性 Co 物质的分散. B 位掺杂 Mn 和 A/B 位共掺杂 Sr/Mn 这两种途径均可以改善催化剂的酸度,并且  $\text{SO}_2$ -TPD 等表征证实了 Sr 和 Mn 的掺杂有助于催化剂表面吸附硫物种的解吸,有效提高了  $\text{LaCoO}_3$  钙钛矿催化剂的抗  $\text{SO}_2$  性能. Lv 等<sup>[16]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了在同等条件下不同 B 位金属掺杂的  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}$ ) 钙钛矿型催化剂,其中  $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  在甲苯氧化中展现出了最优的抗  $\text{SO}_2$  中毒能力. 钙钛矿 B 位金属阳离子掺杂能通过改变还原性、氧空位含量、B 位氧化态等提升催化剂活性和减弱  $\text{SO}_2$  中毒的影响. 该研究中 Fe 掺杂剂的效果要优于 Cr 和 Cu. 这是由于 Fe 的加入提高了钙钛矿的结晶度,使其保持了原有的稳定性因而未被破坏. 且 Fe 掺杂剂能稳定高度分散的 Co 颗粒,尽可能保持 Co 离子的还原性,

对催化活性和抗  $\text{SO}_2$  性能有较大的促进作用. 原位漂移光谱的半定量分析和 XPS 等表征证明了 Fe 的掺杂更有利于抑制硫酸盐的沉积. 钙钛矿晶格的高稳定性和 Fe 离子掺杂导致的对  $\text{SO}_2$  的不敏感,使得该催化剂在中毒过程中形成的硫酸盐最少,并且原有的钙钛矿结构保持完好,因而获得了良好的抗  $\text{SO}_2$  性能.

### 2.2.2 构建核壳结构

通过构建保护壳层来减弱  $\text{SO}_2$  对活性物种的吸附毒化,对于非贵金属催化剂依然是适用的. 例如, Han 等<sup>[45]</sup> 以三维有序大孔-介孔 (3DOM) $\text{SiO}_2$  作为纳米反应器,通过原位生长的方式将  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子限域封装到了孔道中,制备了一系列不同孔径的  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  催化剂用于苯的催化燃烧(图 6(a)). 实验结果表明,与纯的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比,  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-imp}$  催化剂具有更好的抗  $\text{SO}_2$  中毒性能. 作者通过如图 6(b) 所示的理论计算证明,  $\text{SO}_2$  会率先吸附在  $\text{SiO}_2$  上,而不易吸附在  $\text{Co-O-Si}$  键上. 因此  $\text{SiO}_2$  纳米反应器起到了保护壳的作用,保护内部的活性位点免受  $\text{SO}_2$  的侵蚀. Cai 等<sup>[46]</sup> 通过化学浴沉积和电置换反应合成了具有多壳层的  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MnO}_x@\text{CNTs}$  催化剂. 作者指出,硫酸锰的积累是  $\text{Mn}@\text{CNTs}$  失活的主要原因,当其外部包裹  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  壳层后可以提升催化剂表面的碱性从而抑制硫酸盐物质的形成,这是  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MnO}_x@\text{CNTs}$  催化剂具有高  $\text{SO}_2$  抗性的一个重要因素. 如图 6(c),(d) 所示, TGA 测试证明了  $\text{Fe}@\text{Mn}@\text{CNT}$  催化剂表面形成的硫酸盐的数量远少于  $\text{Mn}@\text{CNTs}$ ,  $(\text{SO}_2+\text{O}_2)\text{-TPD}$  结果也显示  $\text{Fe}@\text{Mn}@\text{CNT}$  催化剂在高温范围内对  $\text{SO}_2$  的吸附量明显低于  $\text{Mn}@\text{CNT}$  催化剂. 具有抗硫酸酸化能力的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  壳层有效保护了 Mn 活性物种,提高了催化剂的抗  $\text{SO}_2$  中毒能力. Xu 等<sup>[47]</sup> 采用自组装技术合成了具有核壳结构的  $\text{Cu-SSZ-13}@\text{meso-CeO}_2$  催化剂,  $\text{H}_2\text{-TPR}$  结果(图 6(e))表明  $\text{CeO}_2$  壳层与  $\text{SO}_2$  反应生成了硫酸铈,以保护活性 Cu 物种不受  $\text{SO}_2$  的攻击,从而达到了提升催化剂抗  $\text{SO}_2$  性能的目的. 以牺牲壳层物质使其与  $\text{SO}_2$  反应生成硫酸盐物种的保护手段,对提高催化剂抗  $\text{SO}_2$  中毒能力是非常有用的. 此类方法不仅具有物理抵御  $\text{SO}_2$  的效果,还能够与核内物质产生协同效应,有助于催化剂各类性能的提升,这也为催化剂的形貌设计提供了一定的参考价值. 上述论述中一些代表性的非贵金属催化剂采取的抗  $\text{SO}_2$  中毒策略及效果如表 2 所示.

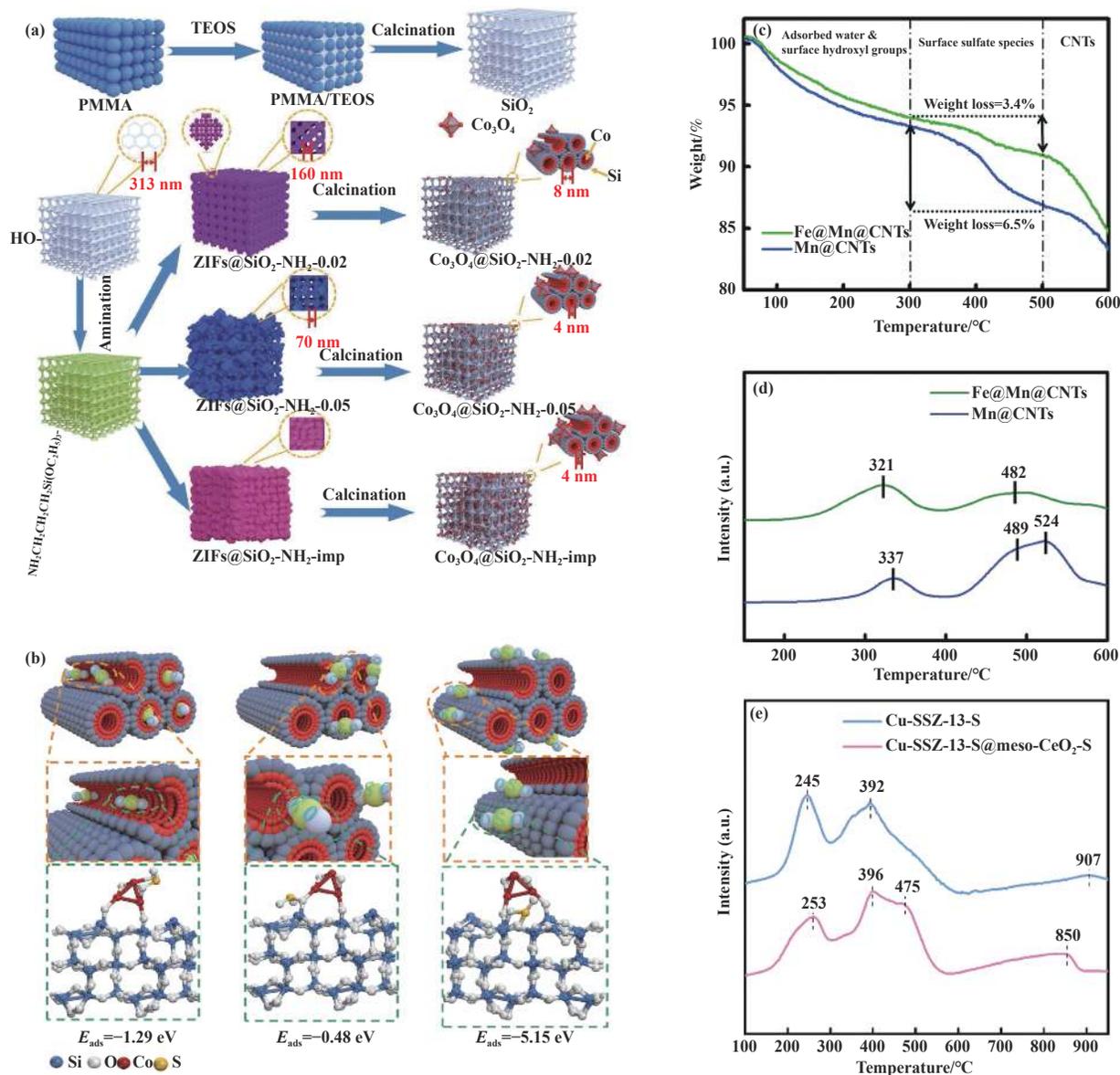


图 6 (a) 催化剂合成示意图; (b)SO<sub>2</sub> 在 Co—O—Co, Co—O—Si 和 Si—O—Si 键上的吸附能<sup>[45]</sup>; (c) 耐 SO<sub>2</sub> 试验后催化剂的 TGA 曲线; (d) 催化剂 (SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)-TPD 谱图<sup>[46]</sup>; (e) 硫化样品 H<sub>2</sub>-TPR 结果<sup>[47]</sup>

Fig.6 (a) Schematic diagram of the synthesis of catalysts; (b)The  $E_{ads}$  of SO<sub>2</sub> on Co—O—Co, Co—O—Si and Si—O—Si bond<sup>[45]</sup>; (c) TGA curves of the catalysts after the SO<sub>2</sub> tolerance test; (d)SO<sub>2</sub> +O<sub>2</sub>-TPD profiles of the catalysts<sup>[46]</sup>; (e) H<sub>2</sub>-TPR results of sulfided samples<sup>[47]</sup>

表 2 代表性非贵金属催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 策略及效果

Table 2 Anti-SO<sub>2</sub> strategies and effects of representative non-noble metal catalysts

| Catalysts  | Anti-SO <sub>2</sub> poisoning strategy           | Reaction conditions<br>(/mg·m <sup>-3</sup> ) | Activity change  |   |
|--|---|---|--|---|
|  |   |   | Pristine   | Post-optimized  |
| Cu <sub>1</sub> V <sub>6</sub> <sup>[42]</sup>   | Auxiliary doping                                  | Toluene: 30 078;<br>SO <sub>2</sub> : 79      | (CuO <sub>x</sub> ): 70% → 10%   | 95% → 90%   |
| 10Cu-3V/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[43]</sup>   | Auxiliary doping                                  | Toluene: 188;<br>SO <sub>2</sub> : 1 308      | (TG: Mass loss above 465 °C):<br>S-13Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 6.71% | S-10Cu-3V/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>5.98% |
| La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> <sup>[44]</sup> | Introduction of metal cations at the A or B sites | Benzene: 6 375;<br>SO <sub>2</sub> : 52       | (LaCoO <sub>3</sub> ): 90% → 80%   | 90% → 88%   |
| LaCo <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> <sup>[16]</sup>                                   | Introduction of metal cations at the A or B sites | Toluene: 3 760;<br>SO <sub>2</sub> : 131      | (LaCoO <sub>3</sub> ): 50% → 22%   | 90% → 85%   |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> -imp <sup>[45]</sup>                 | Core-shell-structure                              | Benzene: 6 375;<br>SO <sub>2</sub> : 52       | (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ): T <sub>90</sub> = 320 °C → 410 °C             | T <sub>90</sub> = 300 °C → 360 °C                     |

### 3 结语与展望

通过分析催化剂的活性物种和载体性质, 采取合理的掺杂、预处理等改性手段, 对催化剂进行结构保护、增加酸性位点、稳固催化剂结构和增强 SO<sub>2</sub> 在催化剂上的解吸等, VOCs 催化燃烧催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能得到了很好的改进. 这些抗中毒的措施从不同方面有效抑制了 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附, 阻止了其活性物种或载体发生反应形成硫酸盐等物质. 然而, 尽管前人已经做了相当丰富的研究, 但随着工业化的发展, 目前应用在 VOCs 催化燃烧领域的抗 SO<sub>2</sub> 中毒催化剂仍有着一定的局限性.

**3.1** 尽管已经有不少工作进行了催化剂在 SO<sub>2</sub> 存在条件下的耐久性测试, 但实验室模拟的反应过程中 SO<sub>2</sub> 的通入浓度还是相对较低, 且测试时间较短. 若考虑到催化剂在实际工业生产中的应用场景, 应尽量保证催化剂在上百小时及以上的长寿命稳定性, 并且应逐步增大 SO<sub>2</sub> 的浓度进行性能测试, 确保催化剂在高浓度 SO<sub>2</sub> 和长时间的高温反应中依然具有良好的稳定性和抗中毒能力.

**3.2** 实际 VOCs 废气往往会含有多种污染物. 如当苯、甲苯、氯苯、烷烃等污染物共存时, 同一种催化剂对其的氧化活性应相差不大, 且在含 SO<sub>2</sub> 的工况下, 应保证催化剂始终具有良好的抗中毒能力. 甚至要考虑到废气中不仅含有 VOCs, 还有 CO、NO<sub>x</sub> 等不同种类的污染物, 此时催化剂能否同样拥有对 VOCs 良好的降解能力和耐 SO<sub>2</sub> 性能.

**3.3** 在呼吁高效且经济化降解 VOCs 废气的大环境下, 制备出方法简单、材料用量少且具有优异催化性能的催化剂是研究的首要目标. 目前关于抗 SO<sub>2</sub> 中毒催化剂研究的大部分工作, 虽取得了不错的效果, 但催化剂制备过程仍然繁冗复杂, 并不适合实际的工业应用. 因此, 必须要对催化剂的制备方法进行改进, 使其既具有优异的活性和抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力, 又能实现制备过程简便且材料用量少, 这样才能使抗 SO<sub>2</sub> 中毒催化剂的应用前景不断扩大, 更好地满足大规模的工业应用.

#### 参考文献:

- [1] Kong F Z, Li G F, Wang J L, *et al.* Promoting effect of acid sites in hierarchical porous Pt/ZSM-5 catalysts for low-temperature removal of VOCs[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **606**: 154888.
- [2] Li X L, Niu Y F, Su H G, *et al.* Simple thermocatalytic oxidation degradation of VOCs[J]. *Catal Lett*, 2021, **152** (6): 1801–1818.
- [3] Abbas N, Hussain M, Russo N, *et al.* Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the abatement of VOCs[J]. *Chem Eng J*, 2011, **175**: 330–340.
- [4] Ma Y, Wang L, Ma J Z, *et al.* Investigation into the enhanced catalytic oxidation of *o*-Xylene over MOF-derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with different shapes: The role of surface twofold-coordinate lattice oxygen (O<sub>2f</sub>) [J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(11): 6614–6625.
- [5] Wang Xuan (王轩). Non-noble metal catalysts used for VOCs catalytic oxidation process (非贵金属催化剂用于 VOCs 催化氧化工艺)[J]. *Saf Health Environ (安全、健康和环境)*, 2023, **23**(10): 16–24.
- [6] Lyu Huan-zhi (吕焕芝), Yu Cheng (余成), Zou Jian-pin (邹建平), *et al.* Preparation and selective oxidation of mesoporous supported composite metal oxide catalysts (介孔负载复合金属氧化物催化剂的制备及选择性氧化研究)[J]. *Liaoning Chem Ind (辽宁化工)*, 2023, **52**(11): 1568–1572.
- [7] Zhao Gang-guo (赵港国), Zhang Di (张迪), Wang Jian-shen (王建申), *et al.* Research progress of supported noble-metal catalysts for VOCs catalytic oxidation (负载型贵金属催化剂催化氧化 VOCs 的研究进展)[J]. *Low-carbon Chem Chem Eng (低碳化学与化工)*, 2023, **48**(6): 89–97.
- [8] Somorjai G A. On the mechanism of sulfur poisoning of platinum catalysts[J]. *J Catal*, 1972, **27**(3): 453–456.
- [9] Yang Y, Wang G, Ge S D, *et al.* Study on anti-sulfur dioxide poisoning of palladium-based catalyst for toluene catalytic combustion[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, **46**(9): 6329–6340.
- [10] Huang Hai-feng (黄海凤), Wang Lu-yun (王庐云), Qi Zhong-hua (漆仲华), *et al.* Activity and sulfur resistance of Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for the oxidation of diesel exhaust (柴油尾气 DOC 催化剂 Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> 的活性和抗硫性)[J]. *J Fuel Chem Technol (燃料化学学报)*, 2013, **41**(11): 1401–1408.
- [11] Wu Dong-xia (吴东霞), Cheng Hang (程行), Hu Jiang-liang (胡江亮), *et al.* New progress on sulfur resistance of VOCs combustion catalysts (VOCs 燃烧催化剂耐硫性新进展)[J]. *Clean Coal Technol (洁净煤技术)*, 2022, **28**(2): 67–76.
- [12] Hou Z Q, Dai L Y, Liu Y X, *et al.* Highly efficient and enhanced sulfur resistance supported bimetallic single-atom palladium-cobalt catalysts for benzene oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **285**: 119844.

- [ 13 ] Wu Z X, Deng J G, Liu Y X, *et al.* Three-dimensionally ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported Au-Pd alloy nanoparticles: High-performance catalysts for methane combustion[J]. *J Catal*, 2015, **332**: 13–24.
- [ 14 ] Peng H G, Rao C, Zhang N, *et al.* Confined ultrathin Pd - Ce nanowires with outstanding moisture and SO<sub>2</sub> tolerance in methane combustion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(29): 8953–8957.
- [ 15 ] Lou B Z, Shakoor N, Adeel M, *et al.* Catalytic oxidation of volatile organic compounds by non-noble metal catalyst: Current advancement and future perspectives[J]. *J Clean Prod*, 2022, **363**: 132523.
- [ 16 ] Lv C W, Hu M J, Yuan T H, *et al.* Dopant-driven tuning of toluene oxidation and sulfur resistance at the B-site of LaCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr, Cu) perovskites[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(11): 3670–3684.
- [ 17 ] Kim B S, Bae J, Jeong H, *et al.* Surface restructuring of supported nano-ceria for improving sulfur resistance[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(12): 7154–7159.
- [ 18 ] He D D, Wan G P, Hao H S, *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and its desulfurization processes for CH<sub>3</sub>SH catalytic decomposition[J]. *Chem Eng J*, 2016, **289**: 161–169.
- [ 19 ] Ahn J Y, Chung W J, Chang S W. Deactivation and regeneration method for Ni catalysts by H<sub>2</sub>S poisoning in CO<sub>2</sub> methanation reaction[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(11): 1292.
- [ 20 ] Blanchard J, Achouri I, Abatzoglou N. H<sub>2</sub>S poisoning of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ catalyst during methane dry reforming[J]. *Can J Chem Eng*, 2016, **94**(4): 650–654.
- [ 21 ] Cao X H, Lu J C, Zheng X Q, *et al.* Regulation of the reaction pathway to design the high sulfur/coke-tolerant Ce-based catalysts for decomposing sulfur-containing VOCs[J]. *Chem Eng J*, 2022, **429**: 132473.
- [ 22 ] Gracia F J, Guerrero S, Wolf E E, *et al.* Kinetics, operando FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of sulfur on Pt-supported catalysts during CO oxidation[J]. *J Catal*, 2005, **233**: 372–387.
- [ 23 ] Corro G, Cano C, Fierro J L G. A study of Pt-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **315**(1): 35–42.
- [ 24 ] Geng Jun (耿俊), Ke Quan-li (柯权力), Zhou Wen-xi (周文茜), *et al.* Research progress in the sulfur resistance of catalytic combustion catalysts (催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展)[J]. *J Fuel Chem Technol (燃料化学学报)*, 2022, **50**(5): 564–575.
- [ 25 ] Sadokhina N, Smedler G, Nylén U, *et al.* Deceleration of SO<sub>2</sub> poisoning on PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during complete methane oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **236**: 384–395.
- [ 26 ] Yang Y, Wang G, Yang M, *et al.* Pt modulates the electronic structure of Pd to improve the performance of Pd-based catalytic combustion catalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, **46**(35): 18391–18400.
- [ 27 ] Ohtsuka H. Effects of Ru or Rh addition on the activity and sulfur tolerance of Pt/ZrO<sub>2</sub> for the oxidation of methane at low temperatures[J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(10): 1043–1050.
- [ 28 ] Wang Z W, Li S, Xie S H, *et al.* Supported ultralow loading Pt catalysts with high H<sub>2</sub>O-, CO<sub>2</sub>-, and SO<sub>2</sub>-resistance for acetone removal[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **579**: 106–115.
- [ 29 ] Xiao M L, Han D W, Yang X Q, *et al.* Ni-doping-induced oxygen vacancy in Pt-CeO<sub>2</sub> catalyst for toluene oxidation: Enhanced catalytic activity, water-resistance, and SO<sub>2</sub>-tolerance[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2023, **323**: 122173.
- [ 30 ] Yang Zheng-zheng (杨铮铮), Li Yun-xiang (黎云祥), Liao Yun-wen (廖运文), *et al.* Preparation and properties of the Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfur resistance diesel oxidation catalyst (Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抗硫型柴油车尾气净化氧化催化剂的制备及性能)[J]. *Environ Chem (环境化学)*, 2016, **35**(8): 1682–1689.
- [ 31 ] Sun J J, Liu Y X, Deng J G, *et al.* PdPt<sub>y</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>: Highly active catalysts with good moisture- and sulfur dioxide-resistant performance in toluene oxidation[J]. *Catalysts*, 2022, **12**(11): 1302.
- [ 32 ] Gu L, Chen X, Zhou Y, *et al.* Propene and CO oxidation on Pt/Ce-Zr-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diesel oxidation catalysts: Effect of sulfate on activity and stability[J]. *Chinese J Catal*, 2017, **38**(3): 607–616.
- [ 33 ] Chaudhuri R G, Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. *Chem Rev*, 2011, **112**(4): 2373–2433.
- [ 34 ] Das S, Perez-Ramirez J, Gong J L, *et al.* Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(10): 2937–3004.
- [ 35 ] Zhang Z S, Sun L W, Hu X F, *et al.* Anti-sintering Pd@silicalite-1 for methane combustion: Effects of the moisture and SO<sub>2</sub>[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **494**: 1044–1054.
- [ 36 ] Yang D, Dong F, Han W G, *et al.* Significant enhanced SO<sub>2</sub> resistance of Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts by building the

- ultrathin metal oxide shell for benzene catalytic combustion[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(36): 42541–42556.
- [ 37 ] Yin Ke (殷珂), Chen Rui-yang (陈瑞洋), Liu Zhi-ming (刘志明). Catalytic removal of toluene over manganese-based oxide catalysts (锰基氧化物上甲苯催化氧化的研究进展)[J]. *Mater Rep (材料导报)*, 2020, **34**(23): 23051–23056.
- [ 38 ] Zhang Ju-ru (张菊茹), Li Ji-wu (李济吾). Preparation of Cu-Mn-Zr composite catalyst and performance for catalytic oxidation of ethyl acetate (Cu-Mn-Zr 复合催化剂制备及其催化氧化乙酸乙酯性能)[J]. *China Environ Sci (中国环境科学)*, 2018, **38**(8): 2927–2933.
- [ 39 ] Jiang L J, Liu Q C, Ran G J, *et al.* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high SO<sub>2</sub> tolerance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *Chem Eng J*, 2019, **370**: 810–821.
- [ 40 ] Jiang L J, Liang Y, Liu W Z, *et al.* Synergistic effect and mechanism of FeO<sub>x</sub> and CeO<sub>x</sub> co-doping on the superior catalytic performance and SO<sub>2</sub> tolerance of Mn-Fe-Ce/ACN catalyst in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, **9**(6): 106360.
- [ 41 ] Li G B, Shen K, Wu P, *et al.* SO<sub>2</sub> poisoning mechanism of the multi-active center catalyst for chlorobenzene and NO<sub>x</sub> synergistic degradation at dry and humid environments[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, **55**(19): 13186–13197.
- [ 42 ] Zhang X H, Pei Z Y, Wu T T, *et al.* A mechanistic study of the sulfur tolerance of Cu-V mixed oxides in toluene catalytic combustion[J]. *Reac Kinet Mech Catal*, 2015, **116**(2): 467–478.
- [ 43 ] Lyu Y, Xu J Y, Cao Q Q, *et al.* Highly efficient removal of toluene over Cu-V oxides modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of SO<sub>2</sub>[J]. *J Hazard Mater*, 2022, **436**: 129041.
- [ 44 ] Shi Z, Dong F, Tang Z C, *et al.* Design Sr, Mn-doped 3D OM LaCoO<sub>3</sub> perovskite catalysts with excellent SO<sub>2</sub> resistance for benzene catalytic combustion[J]. *Chem Eng J*, 2023, **473**: 145476.
- [ 45 ] Han W G, Wu S L, Dong F, *et al.* A confined growth strategy to construct 3DOM SiO<sub>2</sub> nanoreactor in-situ embedded CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles catalyst for the catalytic combustion of VOCs: Superior H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> resistance[J]. *Nano Res*, 2024, **17**(1): 207–220.
- [ 46 ] Cai S X, Hu H, Li H R, *et al.* Design of multi-shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MnO<sub>x</sub>@CNTs for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Improvement of catalytic activity and SO<sub>2</sub> tolerance[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(6): 3588–3598.
- [ 47 ] Xu T T, Li G G, Zhu X D, *et al.* Excellent NH<sub>3</sub>-SCR activity and significant sulfur resistance over novel core-shell Cu-SSZ-13@meso-CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Fuel*, 2023, **353**: 129292.

## Research Progress on Anti-SO<sub>2</sub> Poisoning Catalysts for VOCs Catalytic Combustion

YANG Dan<sup>1,2</sup>, DONG Fang<sup>1</sup>, ZHANG Ji-yi<sup>2</sup>, TANG Zhi-cheng<sup>1\*</sup>

(1. National Engineering Research Center for Fine Petrochemical Intermediates, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. School of Petroleum and Chemical, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** In the catalytic oxidation process of VOCs, sulfur dioxide is easy to produce competitive adsorption behavior with reactants at the active sites of the catalyst, and can react with active species or carriers to produce sulfate, causing catalyst poisoning, which seriously affects the efficiency of catalytic oxidation reaction. This review summarizes the SO<sub>2</sub> poisoning behavior of catalysts, outlines the anti-SO<sub>2</sub> poisoning measures widely used in the design of noble metal and non-noble metal catalysts, such as additive doping, bimetal system construction, carrier modification, core-shell structure design, etc., and analyzes the principle of strengthening the acid site of catalysts, structural stability, shell protection and other resistance to SO<sub>2</sub> adsorption and reaction. Finally, the design of anti-SO<sub>2</sub> poisoning catalysts in the field VOCs is summarized and prospected.

**Key words:** VOCs; catalytic combustion; sulfur poisoning; core-shell structure