

# 低碳烷烃类 VOCs 催化燃烧耐 SO<sub>2</sub> 催化剂研究现状及进展

彭 钊<sup>1,2</sup>, 董 芳<sup>2</sup>, 韩维亮<sup>2</sup>, 韩维高<sup>2</sup>, 唐志诚<sup>2\*</sup>, 周智芳<sup>1\*</sup>

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 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)

**摘要:** 低碳烷烃分子结构稳定, C—H 键的断裂能垒较高, 被认为是 VOCs 中最难降解的成分之一。催化燃烧技术因起燃温度低、适用范围广、无二次污染等特点已被广泛应用于 VOCs 的治理。目前, 低碳烷烃类 VOCs 催化燃烧催化剂包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。在实际工业应用中, 含硫物种通常会与 VOCs 分子竞争吸附到催化活性位点上, 造成活性中心的失活。某些工况下, 含硫物种甚至会与活性组分或载体发生反应生成硫酸盐, 造成不可逆的中毒。本文针对催化剂表面硫中毒失活的机理进行了深入探讨, 总结了低碳烷烃 VOCs 催化燃烧贵金属和非贵金属催化剂的主要抗硫中毒策略, 包括构建双贵金属催化体系、元素掺杂、酸化处理以及构筑核壳结构催化剂等。最后, 提出了具有工业应用前景的抗硫策略, 并对未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 低碳烷烃 VOCs; 催化燃烧; 耐硫性; 催化剂; 核壳结构

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.009

随着我国环境保护要求的不断提升, VOCs 已成为大气污染治理的重点领域。VOCs 通常包括烷烃类、烯烃类、芳香烃类以及含氧、氮、硫和氯的碳氢化合物等, 对生态系统和人类健康造成严重威胁。目前, VOCs 的处理技术中, 催化燃烧法因其处理效率高、二次污染小、能耗相对较低等优势而备受关注<sup>[1]</sup>。低碳烷烃是指碳原子数在 1~4 之间的烷烃, 常见的有甲烷、乙烷、丙烷和丁烷, 通常来源于石油气及石油伴生气。由于其分子结构稳定, C—H 键的断裂能垒较高, 低碳烷烃被认为是 VOCs 中最难降解的成分之一。催化燃烧法也是去除低碳烷烃 VOCs 最有效的技术之一<sup>[2]</sup>。

催化燃烧技术的核心在于研制高效、稳定的催化剂, 以确保在各种恶劣工况下高效降解污染物。催化剂通常由活性组分和载体构成, 根据活性组分的不同, 主要分为贵金属催化剂 (如 Pt、Pd、Ru、Rh 等) 和非贵金属催化剂 (如 Co、Ni、Mn、Ce 等)。贵金属催化剂因其高催化活性和优异的抗失活性能, 在低碳烷烃 VOCs 深度氧化方面展现出巨大潜力,

但其储量有限、成本高昂, 同时容易发生烧结和硫中毒等问题。相比之下, 非贵金属催化剂具有较高的催化性能和良好的稳定性, 且资源丰富、成本低廉, 但其整体活性仍略逊于贵金属催化剂<sup>[3]</sup>。

在实际应用中, 石油化工行业和汽车尾气排放中常含有 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 等含硫物质, 这些杂质对催化反应造成诸多负面影响, 进而导致催化剂中毒。具体而言, SO<sub>2</sub> 往往与反应物分子争夺活性位点, 降低催化效率, 引起催化剂可逆性失活; 或与催化剂的活性组分和载体发生反应, 生成硫酸盐, 造成不可逆性失活。因此, 设计具有高催化活性和优异抗硫性能的催化剂, 成为当前亟待解决的关键问题。近年来, 已有一些研究者对 VOCs 催化氧化催化剂的硫中毒机制及抗硫中毒策略进行了探讨与总结。Wu 等<sup>[4]</sup>对 VOCs 催化氧化催化剂的硫中毒影响因素 (比如硫物质的种类、载体的理化性质和反应温度) 进行了论述, 并根据影响因素提出了相应的耐硫性改善方法, 比如通过控制形貌和提高分散度来增强氧化还原性、改变活性组分粒径大小以抑制硫化物

收稿日期: 2024-12-10; 修回日期: 2025-01-20.

基金项目: 甘肃省重点研发计划 (23YFFA0012, 24YFFA011)、甘肃省自然科学基金项目 (23JRRA638, 24JRRA066, 24JRRA047)、兰州市科技计划项目 (2023-3-35)、兰州市城关区科技计划项目 (2024-rc-4) [The Key Research and Development Program of Gansu Province (23YFFA0012, 24YFFA011), Province Natural Science Foundation of GanSu (23JRRA638, 24JRRA066, 24JRRA047), Science and Technology Program of Lanzhou City (2023-3-35), Science and Technology Program of Chengguan District (2024-rc-4)].

作者简介: 彭钊 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境催化。E-mail: pengqian2022@163.com [Peng qian (1998-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of environmental catalysis. E-mail: pengqian2022@163.com].

\* 通信联系人, E-mail: tangzhicheng@licp.cas.cn; zhouzf@lut.edu.cn.

吸附性能以及添加助剂保护活性组分, 这些改进策略对于含硫环境中催化剂的效率具有较好的提升效果. 但是, 这些改善方法适用性较差, 在推广应用时仍有欠缺. Geng 等<sup>[5]</sup> 对目前催化燃烧催化剂无机硫及有机硫的抗毒改性策略进行了系统论述, 比如构建双贵金属催化体系、对载体进行改性和添加助剂等, 这些策略都具有很好的借鉴意义. 但是, 作者未对催化剂硫中毒的机理进行详细探讨, 在论述的系统性方面仍然稍显不足. Yang 等<sup>[6]</sup> 对 VOCs 催化燃烧催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制以及抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略进行了深入探讨, 但作者未探讨贵金属和非贵金属催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒机制的区别, 而且主要关注于芳烃类 VOCs 催化氧化贵金属催化剂的抗硫策略. 因此, 为填补上述研究的空缺, 本文分别探讨了贵金属及非贵金属催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制, 系统论述了低碳烷烃类 VOCs 催化燃烧贵金属及非贵金属催化剂实用可行的抗毒策略, 以期为未来的相关研究提供一定的参考. 具体来说, 本文首先简要介绍了目前低碳烷烃 VOCs 催化燃烧反应中常用的催化剂, 再探讨了催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制, 总结并分析了目前常用的抗硫中毒策略. 最后, 指出了具有应用前景的抗硫策略, 并对未来的发展方向进行了展望.

## 1 低碳烷烃 VOCs 催化燃烧催化剂

从图 1(a) 可以看出, 低碳烷烃 VOCs 催化燃烧

已被广泛研究, 近十年来大部分研究集中在甲烷和丙烷的氧化上. 迄今为止, 多种催化剂已被应用于低碳烷烃 VOCs 催化燃烧, 包括以 Pd、Pt 等贵金属元素为活性相的催化剂和以 Co、Ni、Mn、Ce 等过渡金属和稀土元素以及金属氧化物为活性相的非贵金属催化剂 (图 1(b)).

贵金属催化剂在短链烷烃的深度氧化中表现出优异的低温活性, 但其活性相通常为表面能较高的纳米级贵金属粒子, 在热环境中易迁移团聚甚至是烧结失活, 而且由于储量有限导致成本很高, 这些因素都为贵金属催化剂的进一步广泛应用带来了负面影响<sup>[2]</sup>. Pd 基和 Pt 基催化剂是目前低碳烷烃 VOCs 燃烧中研究最多的贵金属催化剂, 具有优异的 C—H 键活化能力, 分别对甲烷和丙烷的完全氧化具有优异的催化活性<sup>[7]</sup>. Pd 基催化剂对低碳烷烃的氧化依赖于 Pd 的氧化还原循环, 但其活性物种仍不明确, 而 Pt<sup>0</sup> 物种则一般被认为是 Pt 基催化剂的主要活性位点<sup>[3]</sup>.

非贵金属催化剂主要分为单一金属氧化物催化剂、复合金属氧化物催化剂 (例如钙钛矿和水滑石) 和负载型过渡金属催化剂<sup>[3]</sup>. Co、Mn 等过渡金属元素通常具有多变的价态, 能够形成具有多种晶型和形状的氧化物, 可经晶面和形貌调控等方式进行催化性能调节, 而且储量丰富、价格低廉, 但其用作催化剂时活性普遍不及贵金属催化剂<sup>[3]</sup>. 当 Co、Mn 等

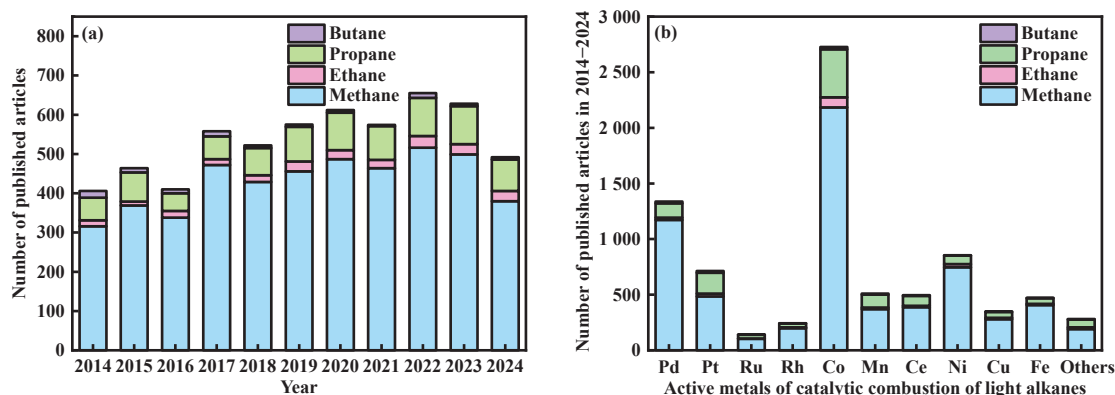


图 1 (a) 过去十年关于催化燃烧消除低碳烷烃 VOCs 的文章数量; (b) 低碳烷烃 VOCs 催化燃烧活性金属研究文献汇编 (其他金属包括 Au、Ag、Cr 和 V)

Fig.1 (a) The number of published articles on abatement of low-carbon alkane VOCs by catalytic combustion in the last decade;

(b) A compilation of research literature on active metals for catalytic combustion of low-carbon alkane VOCs (other metals include Au, Ag, Cr and V)

The data obtained by searching key words of (a) methane, ethane, propane, butane, and

(b) Pd, Pt, Ru, Rh, Co, Mn, Ce, Ni, Cu, Fe and others on the Web of Science

元素同时使用时,可以互相进行氧化还原循环以促进电子转移,增加复合金属氧化物催化剂的活性<sup>[3]</sup>. 钙钛矿材料具有氧空位丰富、热稳定性及机械稳定性好和 A、B 位阳离子灵活可调等优点,在低碳烷烃 VOCs 催化燃烧中备受青睐<sup>[3]</sup>. 水滑石材料经煅烧得到的混合金属氧化物具有层板元素种类及比例可调、活性组分分散性好、比表面积大和热稳定性好等优点,用于丙烷氧化时表现出很高的催化活性<sup>[2]</sup>.

## 2 在含硫工况下催化剂的抗中毒性能

### 2.1 中毒原因及机制

#### 2.1.1 贵金属催化剂表面硫中毒机制

Yuan 等<sup>[8]</sup>发现  $Pd_{13}$  团簇上  $SO_2^*$  的吸附能比  $CH_4^*$  大十倍以上,而且,相比于吸附的  $CH_4^*$ ,吸附的  $SO_2^*$  与  $Pd_{13}$  团簇之间的相互作用更强,即  $Pd_{13}$  团簇更易吸附  $SO_2^*$  与  $CH_4^*$  发生竞争吸附行为,减少了  $CH_4^*$  的可用吸附位点,致使甲烷氧化活性下降. 这种由  $SO_2$  竞争吸附位点引起的失活在停止通入  $SO_2$  后会逐渐恢复,即这种失活是可逆的. 此外,  $SO_2$  还可能引起活性 PdO 相的部分还原,并与 Pd 形成不具催化活性的 Pd-SO<sub>x</sub> 中心,进一步形成稳定的 PdSO<sub>3</sub> 和 PdSO<sub>4</sub>, 这种金属硫酸盐的形成减少了配体不饱和 Pd 原子的数量并改变了 Pd 原子的电子结构,致使催化剂不可逆失活<sup>[9]</sup>. 但是,这种硫酸盐可能在更高的反应温度下溢出到载体上或者部分分解,当停止通入  $SO_2$  时,催化活性部分恢复,也即  $SO_2$  引起催化剂的部分不可逆失活<sup>[9]</sup>. 除与活性相相互作用外,  $SO_2$  还可能与催化剂载体发生反应. 碱性氧化物 CeO<sub>2</sub> 和两性氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作载体时, Pt/CeO<sub>2</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在高温下易与  $SO_2$  形成载体硫酸盐,引起催化活性下降<sup>[10]</sup>.

以 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和 CH<sub>4</sub> 为例,贵金属催化剂  $SO_2$  中毒过程如图 2 所示. 首先,  $SO_2$  与 CH<sub>4</sub> 竞争吸附贵金属活性位点,降低 CH<sub>4</sub> 对活性位点的可

及性,使催化活性下降. 此时若停止通入  $SO_2$ , 吸附的  $SO_2$  逐渐解吸,活性可以恢复,即催化剂发生可逆性失活. 然后,吸附的  $SO_2$  还原部分 PdO 活性相,或者在贵金属上发生一系列氧化反应,生成贵金属的亚硫酸盐和硫酸盐并逐渐长大,进一步毒害活性位点. 最后,活性相上形成的硫酸盐向载体溢出,形成载体硫酸盐. 此时若停止通入  $SO_2$ , 部分不稳定的硫酸盐在较低温度下分解,而稳定的硫酸盐在贵金属和载体上保留,带来不可恢复的活性损失,造成催化剂不可逆性失活. 硫物种的形成和稳定性决定了  $SO_2$  对催化性能的影响,而催化剂对  $SO_2$  的亲合力受贵金属活性相和载体性质(如酸碱性)的影响.

#### 2.1.2 非贵金属催化剂表面硫中毒机制

负载型过渡金属催化剂的活性相和载体都有可能与  $SO_2$  反应形成硫酸盐,造成催化剂失活.  $SO_2$  与 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性组分 CuO 反应,在催化剂表面形成 CuSO<sub>4</sub> 并占据表面,减少甲烷的活化位点数量,降低催化活性. 此外,  $SO_2$  还会与该催化剂的载体发生反应形成 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 降低催化剂比表面积,阻碍 CH<sub>4</sub> 分子的吸附,引起活性下降<sup>[11]</sup>.

复合金属氧化物催化剂的活性相是其体相氧化物,暴露于  $SO_2$  气氛中时易形成稳定的硫酸盐,且其失活机制不同于贵金属催化剂. Lv 等<sup>[12]</sup>将  $SO_2$  先吸附在钙钛矿表面阴离子空位上,之后扩散到催化剂内部与 LaCoO<sub>3</sub> 反应形成 La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 CoO 等物质,起始中毒阶段钙钛矿物理性能轻微改变但结构仍未被破坏,当  $SO_2$  与钙钛矿形成大量 La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 CoO 时,钙钛矿结构被破坏,导致不可逆中毒. Martinovic 等<sup>[13]</sup>提出 LaCoO<sub>3</sub> 的硫中毒过程为,最初活性位点被  $SO_2$  阻断, La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 在表面生长而 Co 不受影响;高于 500 °C 时,表面结合的硫酸盐迁移至钙钛矿体相中. Kaliaguine 等<sup>[14]</sup>提出 LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿上的中毒反应分为两步,首先,表面硫酸盐的形成致使催化活性随时间呈指数级下



图 2 贵金属催化剂  $SO_2$  中毒机理 (以 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和 CH<sub>4</sub> 为例)

Fig.2 The poisoning mechanism of  $SO_2$  on noble metal catalysts (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and CH<sub>4</sub> as an example)

降, 再生过程中部分硫物种解吸, 这一步的失活是可逆的; 然后, 体相硫酸盐的形成使甲烷转化率呈线性下降, 这是由于催化剂中硫物种随时间呈线性积累, XRD 表征显示催化剂明显转化为 La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 引起不可逆性失活。

非贵金属催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒过程如图 3 所示。首先, SO<sub>2</sub> 分子吸附在催化剂表面上, 被表面物质氧化形成表面硫酸盐, 引起催化剂物理性能的轻微变化

(比如孔道堵塞、比表面积下降), 反应物分子的吸附与活化受到抑制, 催化活性下降。但催化剂结构未被破坏, 停止通入 SO<sub>2</sub> 时, 仍可能由于硫酸盐的部分分解而使活性恢复, 即催化剂发生可逆性失活。之后, 催化剂表面硫酸盐向体相迁移或者 SO<sub>2</sub> 扩散到内部与体相氧化物直接反应致使催化剂大量转化为硫酸盐, 催化剂的结构被破坏, 活性位点不能重新被释放, 造成不可逆失活。

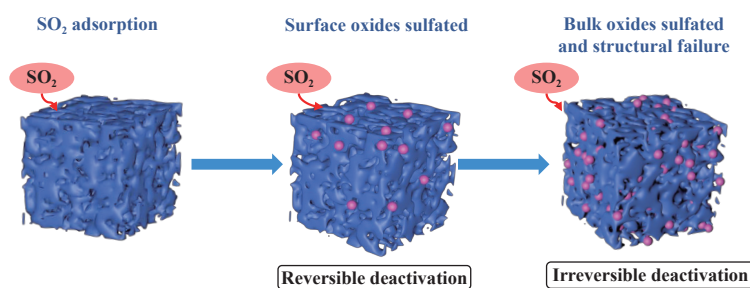


图 3 非贵金属催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒机理

Fig.3 The poisoning mechanism of SO<sub>2</sub> on non-noble metal catalysts

## 2.2 抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略

目前, 提升低碳烷烃 VOCs 催化燃烧催化剂耐硫性的方法主要有构建双贵金属催化体系、元素掺杂、酸化处理以及构筑核壳结构等。一般来说, 构建双贵金属催化体系可以改变主活性相的配位环境, 从而减弱其对 SO<sub>2</sub> 的吸附能力; 此外, 添加的贵金属还能充当牺牲剂优先吸附 SO<sub>2</sub>, 从而延缓 SO<sub>2</sub> 对主活性相的毒害。向活性组分或载体中掺杂元素可以优先吸附 SO<sub>2</sub> 或者在活性相中生成易吸附 SO<sub>2</sub> 的新相, 从而延缓活性相与 SO<sub>2</sub> 的相互作用; 此外, 某些掺杂的元素还可以起到与酸化处理类似的作用, 即提升催化剂酸性, 从而抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附。将活性组分包覆进载体中构筑核壳结构催化剂可以阻碍 SO<sub>2</sub> 与活性位点的接触, 从而减轻毒害作用。

### 2.2.1 构建双贵金属催化体系

SO<sub>2</sub> 在氧化还原反应中通常表现出还原性, SO<sub>2</sub> 的吸附和氧化可以认为是通过将 SO<sub>2</sub> 的电子传递给活性金属来实现的, 因此, 抑制这种电子转移过程是阻碍 SO<sub>2</sub> 与活性位点作用的关键<sup>[15]</sup>。有研究指出<sup>[16]</sup>, 添加第二种贵金属组分可以使活性金属电子云密度增加, 给电子能力增强, 难以从外部获得电子, 从而减少 SO<sub>2</sub> 的吸附, 此外, 贵金属之间的协同作用还可以使催化体系低温活性增强。Ji 等<sup>[17]</sup> 采用超声波辅助湿浸渍法合成的双金属 IrPt<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 在通入 52.36 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)

的 30 h 甲烷氧化测试中转化率基本不变, IrPt/TiO<sub>2</sub> 催化剂抗硫机理如图 4(a) 所示。结合表征和 DFT 计算表明, Ir 和 Pt 之间的强电子相互作用诱导形成了富电子 Ir 结构。这种富电子 Ir 结构提供了更多氧空位缺陷并提升了氧化还原能力, 使 Ir 具备更强的给电子能力, 从而降低 SO<sub>2</sub> 的吸附趋势, 同时增强了对 O<sub>2</sub> 的吸附和活化能力, 从而实现低温氧化活性的提升。Yashnik 等<sup>[18]</sup> 研究发现, 与单金属催化剂相比, 0.33Pt-0.67Pd(0.27)/MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 双金属催化剂表现出更好的抗硫性。在 670 °C 条件下通入 2 618.05 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa) 对其进行稳定性测试, 该催化剂始终保持 99% 的甲烷转化率, 这归因于催化剂中 PtPd 合金的作用。

以 Pt 为主活性相的双贵金属催化体系中, 添加其他贵金属元素以保护高氧化态的 Pt 不被 SO<sub>2</sub> 还原可以显著提升催化剂对 SO<sub>2</sub> 的耐受性。Ohtsuka 等<sup>[22]</sup> 采用共浸渍法制备了 Ir-Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂用于甲烷催化燃烧, 研究发现, 与 Ir/ZrO<sub>2</sub> 和 Pt/ZrO<sub>2</sub> 单金属催化剂相比, Ir-Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性显著提升, 且在 SO<sub>2</sub> 气氛中失活率较低。这归因于 Ir 能够抑制 SO<sub>2</sub> 对 Pt 的还原, 从而维持 Pt<sup>4+</sup> 的稳定存在, 降低 SO<sub>2</sub> 引起的失活程度。Ohtsuka 等<sup>[23]</sup> 还发现添加 Ru 同样能使 Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂中的 Pt 以高氧化态 (类似于 Pt<sup>4+</sup>) 形式存在, 从而使 Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 SO<sub>2</sub> 气氛中表现出良好的耐受性。

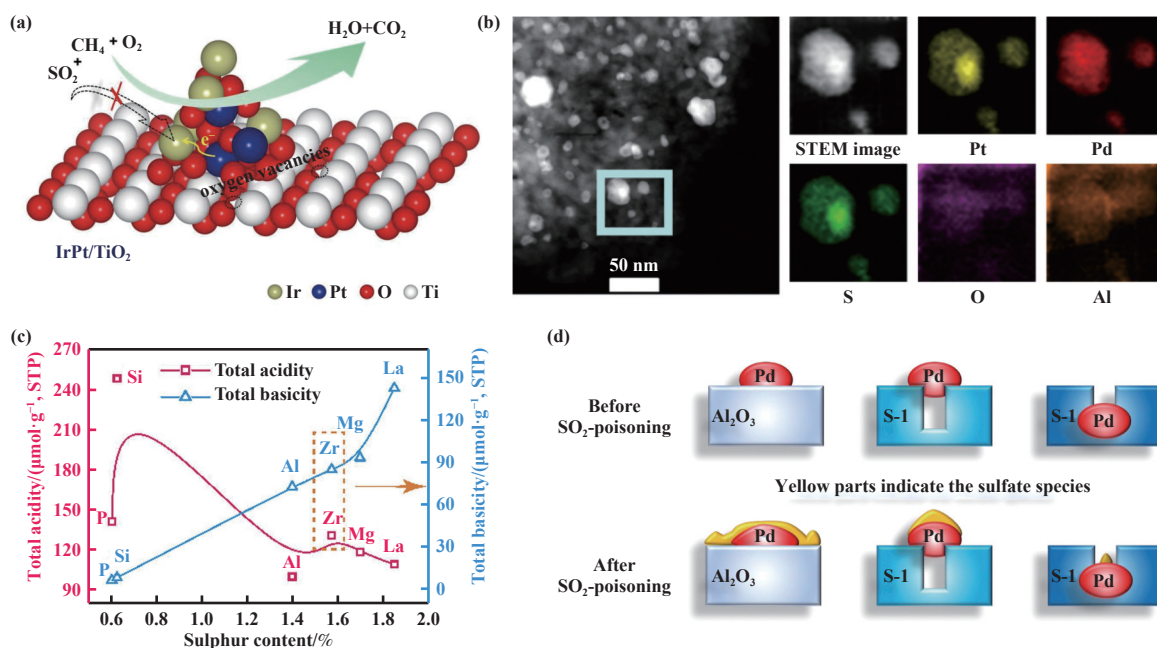


图 4 贵金属催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略: (a) IrPt/TiO<sub>2</sub> 催化剂抗硫机理示意图<sup>[17]</sup>; (b) SO<sub>2</sub> 中毒的 1.9%Pt-3.8%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品在再生程序后的 STEM 图像和 EDX 图谱<sup>[19]</sup>; (c) 经过硫化稳定性测试的催化剂总酸度/碱度与硫含量的关系 (反应条件: 1% CH<sub>4</sub>, 5% O<sub>2</sub> (体积比), 130.90 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa), 以 N<sub>2</sub> 为平衡气体, GHSV = 50 000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup>; (d) 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<sup>[21]</sup>

Fig.4 Anti SO<sub>2</sub> poisoning strategies for noble metal catalysts: (a) Mechanism schematic of sulfur resistance on the IrPt/TiO<sub>2</sub> catalyst<sup>[17]</sup>; (b) STEM image and EDX-mapping of the SO<sub>2</sub>-poisoned 1.9%Pt-3.8%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample after the regeneration procedures<sup>[19]</sup>; (c) Dependence of the total acidity/basicity on the sulfur content of sulphated catalysts went through stability tests (Reaction conditions: 1% CH<sub>4</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 130.90 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa) in N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV = 50 000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup>; (d) Schematic diagram of the sulfidation patterns on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/S-1 and Pd@S-1<sup>[21]</sup>

引入其他贵金属元素优先吸附 SO<sub>2</sub> 并与其作用, 可以延缓 SO<sub>2</sub> 与主活性相的相互作用. Corro 等<sup>[24]</sup> 将通过浸渍法得到的 Pt-Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品在氢气流中还原 8 h, 然后在含 130.90 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa) 和 5% O<sub>2</sub> 的氮气流中 500 °C 处理 5 h 制备了还原硫酸化 Pt-Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 长时间的催化测试显示该催化剂在暴露于含 130.90 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa) 的反应混合物中时对甲烷的催化活性几乎不受影响. XPS 分析表明, 该双金属催化剂上存在 Pt(0) 金属表面物种, 它可以更快地与 SO<sub>2</sub> 作用, 降低 Pd 表面物种与 SO<sub>2</sub> 作用的可能性, 从而降低其对甲烷氧化反应的失活. 类似的第二贵金属牺牲保护作用在其他研究中也有报道, Sadokhina 等<sup>[19]</sup> 研究发现, 相较于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂能在 SO<sub>2</sub> 气氛中维持更长时间的稳定性. TEM 和 EDX 映射结果显示 (图 4(b)), 硫在贵金属颗粒中的分布不均, 显著富集于富含 Pt 的位置. 这种在 Pt 位点的硫酸盐富集现象可能通过保

护 Pd 位点, 减缓了双金属催化剂在含硫环境中的失活过程. 同样, Zhang 等<sup>[25]</sup> 研究也表明在 Pd 基催化剂中引入 Pt 后, 可以使最初吸附在 PdO 活性相上的部分 SO<sub>2</sub> 以分子状态优先吸附在 Pt 位点上, 从而保护活性 PdO 相免受 SO<sub>2</sub> 毒害. 然而, 第二种贵金属的过量添加可能抑制催化活性, Wilburn 等<sup>[26]</sup> 对比了不同 Pt/Pd 比例对 Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 SO<sub>2</sub> 环境中形成表面硫物种的影响. 研究发现, 过量的 Pt 会降低催化剂形成硫酸盐的能力, 使 SO<sub>2</sub> 分子和表面亚硫酸铝物种在更宽的温度范围内抑制甲烷反应. 因此, 有必要优化双贵金属催化体系中第二种贵金属的添加比例.

### 2.2.2 元素掺杂

向贵金属催化剂载体中掺杂优先吸附 SO<sub>2</sub> 的元素可以延缓 SO<sub>2</sub> 对贵金属的毒害作用. Hao 等<sup>[27]</sup> 制备了一种介孔 Na 掺杂氧化锰 (meso-Na<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub>) 负载的铂钴双金属单原子催化剂 (Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/meso-Na<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub>), 该催化剂在丙烷氧化反应中表现出良好

的 SO<sub>2</sub> 耐受性. 通过 SO<sub>2</sub>-TPD 和原位 DRIFTS 表证发现, 掺杂 13.8%(质量分数) 的 Na 后, SO<sub>2</sub> 优先吸附于 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/meso-Na<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub> 的 Na 位点上, 抑制 SO<sub>2</sub> 在 Na<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub> 载体上的吸附, 从而有效保护了活性 Mn、Pt 和 Co 免受 SO<sub>2</sub> 毒害. Venezia 等<sup>[28]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub> 改性 SiO<sub>2</sub> 载体负载 1% Pd (质量分数) 所制成的催化剂表现出对 SO<sub>2</sub> 的优异耐受性, 这归因于 SO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的优先相互作用以及 SO<sub>x</sub> 容易从高表面积 SiO<sub>2</sub> 中解吸. 可硫酸化的 TiO<sub>2</sub> 在反应过程中充当 SO<sub>2</sub> 清除剂, 与不可硫酸化的高表面积 SiO<sub>2</sub> 相结合, 在长时间暴露于有氧或无氧的 SO<sub>2</sub> 中后, 可以更容易地去除含硫物质. 同样的硫清除效应在其他研究也有报道, Caravaggio 等<sup>[29]</sup> 通过在 SBA-15 中掺入质量分数为 15% Zr 后负载 2% Pd 和 4% Pt 所制备的 2Pd/4Pt/15Zr/SBA-15 催化剂用于甲烷氧化时表现出良好的耐硫性, 这归因于 Zr 的硫清除作用有效保护活性金属免受 SO<sub>2</sub> 毒害.

钙钛矿催化剂中可以掺入能优先吸附 SO<sub>2</sub> 的元素, 从而避免活性位点被硫酸化. Rosso 等<sup>[30]</sup> 通过引入过量 MgO 减缓了 LaMn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub>·yMgO 催化剂 ( $x=0, 0.2, 0.5, y=2, 6, 17$ ) 硫中毒, 这是因为 MgO 可能优先吸附 SO<sub>2</sub> 形成表面硫酸盐, 从而允许钙钛矿相的活性位点在更长时间内避免硫中毒. 但是 MgO 相上的表面硫酸盐可能对钙钛矿表面具有屏蔽作用, 阻止反应气体到达钙钛矿相的活性位点. 暴露于 SO<sub>2</sub> 更长时间之后, 钙钛矿相的活性位点也被硫酸化, 此时催化剂的失活由钙钛矿相硫酸化 (直接失活) 和 MgO 相硫酸化 (屏蔽效应) 引起, 在 MgO 相上的表面硫酸盐被去除后, 被覆盖的活性位点再次可用于催化反应, 使活性部分恢复.

通过向载体中掺杂元素还可以提升载体的酸度从而减少 SO<sub>2</sub> 在载体上的吸附和氧化. Ding 等<sup>[31]</sup> 研究了 SO<sub>2</sub> 存在条件下 Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 负载的 Pd 催化剂 (Pd/CZ 和 Pd/Ce) 对甲烷完全氧化的催化行为. 抗硫稳定性测试表明, Pd/CZ 在 50 h 运行时间内始终保持较高活性, 而 Pd/Ce 的活性则持续下降. 这一现象归因于 Pd/CZ 载体的较强酸性能够选择性地使 SO<sub>2</sub> 与 Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 中的 Ce 结合, 优先形成硫酸铈并积累在载体表面, 进而提高酸性, 减少 SO<sub>2</sub> 在催化剂上的直接吸附和沉积, 同时减缓硫酸盐的进一步积累. 而 Pd/Ce 由于酸性较弱和酸位点较少, 更容易受到 SO<sub>2</sub> 的影响. 此外, 该研究也指出<sup>[31]</sup>, 适宜的酸量和酸强度能够避免 SO<sub>2</sub> 在载体上

的进一步沉积, 有效阻止体相硫酸盐的形成, 同时避免 SO<sub>2</sub> 优先与活性组分相互作用, 在一定程度上保护活性相. Lin 等<sup>[20]</sup> 通过溶胶-凝胶法将掺杂元素 (Si、P、Mg、La 和 Zr) 引入到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中, 以调节 Pd 基催化剂的表面酸碱性 (图 4(c)). 研究发现, 表面碱性位点的增加会促进硫物种在载体上的积累, 导致载体硫酸化; 而表面酸性的增强则抑制 SO<sub>2</sub> 在载体上的吸附, 却会导致 SO<sub>2</sub> 在活性位点上积累, 从而引起活性 Pd 物种的硫酸化. 这两种情况均不利于甲烷氧化反应. 相比之下, Zr 掺杂的 Pd/Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表现出适中的表面酸碱度, 在含硫环境下能够保留中等量的硫物种, 从而表现出优异的抗硫性能.

钙钛矿催化剂中 B 位阳离子的部分取代也可以提升酸度, 从而减弱 SO<sub>2</sub> 的吸附. Rossetti 等<sup>[32]</sup> 通过 Sr 或 Ce 取代 LaMnO<sub>3</sub> 钙钛矿 B 位阳离子以调节其抗硫性能, 他们发现 Sr 取代的 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 抗硫性最好, 而 La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 的抗中毒能力反而比未取代的 LaMnO<sub>3</sub> 样品差. 一方面, Sr 的掺杂迫使 Mn 处于最高氧化态, 使其酸性增强, 减弱 SO<sub>2</sub> 与表面的键合, Sr 取代还可能增加氧空位数量, 使晶格氧迁移率增加; 另一方面, 由于其碱性特征, Sr 可以形成稳定的硫酸盐, 捕获部分 SO<sub>2</sub>, 充当硫防护剂, 从而最大限度地减少活性损失. 相比之下, Ce<sup>4+</sup> 的引入导致 B 位阳离子部分还原, 即变成酸性较低的 B 位离子. 此外, 他们还发现添加贵金属后, 0.5%Pt/LaMnO<sub>3</sub> 抗中毒能力也优于 LaMnO<sub>3</sub>, 这是由于 Pt 比活性相更迅速地吸附硫物质并与其反应, 从而保护活性位点.

在负载型过渡金属催化剂的载体中掺杂其他元素也可以改变酸位点数量, 抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附. Liu 等<sup>[33]</sup> 向  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中引入不同含量的 Ni 元素, 制备了一系列 Cu- $\omega$ Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 ( $\omega$  为 Ni 含量,  $\omega\%=0\%, 5\%, 10\%$ ), 以研究 Ni 在甲烷燃烧中的抗硫增强作用. 他们发现, Ni 的加入显著增强了催化剂的抗硫性能, 且随着 Ni 含量的增加, 抗硫效果更加显著. 在含 SO<sub>2</sub> 的环境中反应 10 h 后, Cu-10Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CH<sub>4</sub> 转化率仍保持在 96% 以上. 这种抗硫增强效应归因于 Ni 的引入减少了 Lewis 酸位点的数量, 而 SO<sub>2</sub> 是 Lewis 碱性分子, 因此 SO<sub>2</sub> 在催化剂上的吸附减弱.

### 2.2.3 酸化处理

酸化处理可以提升贵金属催化剂载体的酸性

从而抑制  $\text{SO}_2$  的吸附和进一步积累, Zheng 等<sup>[34]</sup> 采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液对  $\text{CeZrO}_x$  载体进行酸化所制得的 Pt/CeZr-S 催化剂与未酸化的 Pt/CeZr 催化剂相比, 其酸强度和总酸量显著增加, 对  $\text{SO}_2$  吸附能力下降了 86%. Ding 等<sup>[31]</sup> 研究了  $\text{SO}_2$  预处理 (500 °C 下, 在含  $261.81 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$   $\text{SO}_2$  (25 °C, 101.325 kPa) 的空气中处理 6 h) 对  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  和  $\text{CeO}_2$  负载 Pd 催化剂 (Pd/CZ 和 Pd/Ce) 性能的影响. 他们发现, 经过  $\text{SO}_2$  处理的 Pd/CZ 催化剂 (Pd/CZ-100SW-6h) 在甲烷转化率方面有所提升, 并且在含硫环境中仍能保持较高的甲烷转化率. XPS 和  $\text{NH}_3$ -TPD 分析表明,  $\text{SO}_2$  处理后, Pd/CZ 催化剂的氧空位数量增加, 同时酸性增强, 有效避免了  $\text{SO}_2$  的进一步吸附. 载体酸化除了能增强酸性抑制  $\text{SO}_2$  吸附以外, 还能在一定程度上促进活性提升, Li 等<sup>[35]</sup> 使用不同  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的 Pt- $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂进行丙烷燃烧实验, 发现  $\text{SO}_4^{2-}$  的添加显著提高了催化活性. 这种提升归因于超强酸位点与 Pt 物种的协同催化作用, 增强了 C—C 键活化的效率. 然而, 这种协同作用受  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的影响, 过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  会减少 Pt 位点的暴露, 从而抑制催化剂活性.

对非贵金属催化剂进行表面酸化处理可以减弱活性相与  $\text{SO}_2$  的接触, 从而减轻硫中毒. Wu 等<sup>[36]</sup> 采用表面聚合磷酸盐 (SPP) 对 NiO 纳米颗粒 (NiO NPs) 进行修饰, 制备了一种耐硫性增强的 NiO 基催化剂 (NiO-SPP), 用于甲烷燃烧. 经过通入  $\text{SO}_2$  的 8 h 稳定性测试后, NiO-NPs 的甲烷转化率下降了 50%, 而 NiO-SPP 的失活程度则显著较低. 对于 NiO NPs 和 NiO-SPP 在稳定性和耐久性测试前后的表征结果显示, SPP 修饰能够降低活性位点与硫物种之间的相互作用, 同时有效减缓初始硫酸化的速率, 从而增强了催化剂的抗硫性能.

#### 2.2.4 构筑核壳结构

通过设计具有限域效应的载体, 可以减少  $\text{SO}_2$  进入活性位点的机会. 例如, 采用核壳结构将活性相包覆在载体中, 可以有效抑制活性组分对  $\text{SO}_2$  的吸附. Zhang 等<sup>[21]</sup> 采用一步合成法将 Pd 团簇嵌入全硅沸石中所制备的核壳结构 Pd@S-1 催化剂用于甲烷催化燃烧时表现出优异的耐硫性, 并能在无  $\text{SO}_2$  气氛中逐渐恢复活性. 一系列表征结果表明, S-1 壳层对  $\text{SO}_2$  起到屏蔽作用, 其微孔限域效应阻止了高温条件下难以分解的大尺寸  $\text{PdSO}_4$  团簇的生成, 如图 4(d) 所示. 这一特性显著降低了  $\text{SO}_2$  在催化剂表

面的沉积, 使其更容易脱附, 从而降低 Pd@S-1 催化剂的再生温度, 提升了抗硫性能和使用寿命. 此外, 为活性组分构筑惰性壳层阻碍  $\text{SO}_2$  的进入, 同时向其中引入硫敏感元素作牺牲剂, 可以在  $\text{SO}_2$  气氛中为活性组分添加双重保护. Peng 等<sup>[37]</sup> 通过简单直接的自组装策略制备了以 Pd-CeO<sub>x</sub> 固溶体纳米线 (Pd-CeNW) 为核和多孔  $\text{SiO}_2$  为壳的 Pd-CeNW@ $\text{SiO}_2$  催化剂, 并比较其与 Pd-Ce/ $\text{SiO}_2$  和 Pd@ $\text{SiO}_2$  的抗硫性能, 在  $52.36 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$   $\text{SO}_2$  (25 °C, 101.325 kPa) 环境中, 催化性能遵循 Pd-CeNW@ $\text{SiO}_2$  > Pd@ $\text{SiO}_2$  > Pd-Ce/ $\text{SiO}_2$  的顺序. 在 450 °C 下  $\text{SO}_2$  吸附的原位 DRIFTS 光谱显示, 在引入  $\text{SO}_2$  5 min 后, Pd-Ce/ $\text{SiO}_2$  催化剂上出现硫酸钡和硫酸铈物种, Pd@ $\text{SiO}_2$  催化剂在引入  $\text{SO}_2$  30 min 后才有更少的硫酸钡物种生成, 而 Pd-CeNW@ $\text{SiO}_2$  催化剂上始终未形成任何硫酸盐. 这三种催化剂上生成硫酸钡物种的速度顺序与抗硫性能顺序一致, 表明 Pd-CeNW@ $\text{SiO}_2$  催化剂的优异  $\text{SO}_2$  耐受性归因于多孔  $\text{SiO}_2$  壳对  $\text{SO}_2$  毒物的屏蔽作用以及  $\text{CeO}_2$  对 Pd 的保护作用.

#### 2.2.5 其他

除了以上 4 种常见的抗硫策略外, 还有一些不常用的方法也可以提升催化剂对  $\text{SO}_2$  的耐受性. 通过载体与活性组分之间的相互作用调节  $\text{SO}_2$  在催化剂上的吸附行为可以减少  $\text{SO}_2$  与活性位点的接触. Torralba 等<sup>[38]</sup> 通过简单的浸渍煅烧工艺制备了一种 Pt/ $\text{ZrO}_2$  催化剂, 该催化剂能够在含  $\text{SO}_2$  的严苛环境下保持甲烷氧化反应的稳定运行而不发生失活. 这是因为 Pt- $\text{ZrO}_2$  界面形成的  $\text{Pt}^{2+}$ - $\text{Pt}^{4+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$  偶极性质的双功能催化位点能够增强  $\text{CH}_4$  分子的极化作用, 提升  $\text{CH}_4$  与催化剂表面的碰撞效率, 降低 C—H 键的解离能, 加速吸附  $\text{CH}_4$  的活化. 而  $\text{SO}_2$  更倾向于与  $\text{ZrO}_2$  诱导的高偶极电势  $\text{Pt}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$  位点发生相互作用, 从而保证了  $\text{Pt}^{2+}$ - $\text{Pt}^{4+}$  偶极位点在甲烷吸附和氧化中的功能稳定性. 特定的制备方法可以通过产生优先吸附  $\text{SO}_2$  的新相来保护活性位点. Zhong 等<sup>[39]</sup> 通过氧化还原沉淀法 (RP) 和共沉淀法 (CP) 分别制备了 Mn-Ce 氧化物催化剂 MnCe-RP 和 MnCe-CP. 在含  $209.44 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$   $\text{SO}_2$  (25 °C, 101.325 kPa) 的气氛中, MnCe-RP 催化剂的甲烷转化率仅下降 1.08%, 而 MnCe-CP 催化剂的活性下降幅度高达 63.53%. MnCe-RP 优异的抗硫性能主要得益于其表面和体相形成的  $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , 该物质具有优异的氧化还原性能和  $\text{SO}_2$  吸收能力, 能够将

SO<sub>2</sub> 氧化成硫化物, 从而保护下游催化剂的活性位点. 选用具有特殊性质的材料作为载体, 比如通过对 SO<sub>2</sub> 亲和力较低的载体来抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附和进一步氧化积累, 可以减轻活性相的硫中毒. Hu 等<sup>[40]</sup> 通过浸渍法合成的 Pt/r-TiO<sub>2</sub> 催化剂在 400 °C 下含 523.61 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa) 的环境中进行 55 h 的甲烷燃烧稳定性测试, 仍能保持 92% 以

上的甲烷转化率. DFT 计算、TGA 和原位 DRIFTS 表征证实, r-TiO<sub>2</sub> 上的 SO<sub>2</sub> 吸附能极小, 催化剂上不会发生亚硫酸盐或硫酸盐的沉积, 这使其保持了优异的耐硫性.

低碳烷烃 VOCs 催化燃烧常用的催化剂抗硫策略及效果如表 1 所示<sup>[41-46]</sup>.

表 1 代表性贵金属及非贵金属催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒策略及效果

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

Catalyst	Anti-SO <sub>2</sub> poisoning strategy	Reaction conditions	Activity change	
			Pristine	Post-optimized
0.33Pt-0.67Pd(0.27)/MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> <sup>[18]</sup>	Bimetal system	5% CH <sub>4</sub> +10% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 2 618.05 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(0.82Pd(0)/MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ): 100%→90%	100%→99%
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[19]</sup>	Bimetal system	0.05% CH <sub>4</sub> +8% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 26.18 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 87%→10%	95%→66%
0.44PtPd <sub>2.20</sub> /ZrO <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>	Bimetal system	2.5% CH <sub>4</sub> +20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 261.81 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(0.55Pd/ZrO <sub>2</sub> ): 90%→45%	90%→76%
2Pd/4Pt/15Zr/SBA-15 <sup>[29]</sup>	Element doping	1% CH <sub>4</sub> +10% O <sub>2</sub> /6% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 26.18 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(2Pd/4Pt/SBA-15): 55%→30%	88%→60%
Pd@S-1 <sup>[21]</sup>	Core-shell structure	1% CH <sub>4</sub> +20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 261.81 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Pd/S-1): 100%→<10%	100%→60%
Pd-CeNW@SiO <sub>2</sub> <sup>[37]</sup>	Core-shell structure	1% CH <sub>4</sub> +21% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 52.36 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Pd-Ce/SiO <sub>2</sub> ): 80%→5%	100%→100%
Pt/Ti <sub>0.2</sub> AlO <sub>y</sub> <sup>[41]</sup>	Element doping	0.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +5% O <sub>2</sub> /Ar, 52.36 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 64%→62%	66%→66%
meso-Na <sub>x</sub> MnO <sub>y</sub> <sup>[27]</sup>	Element doping	0.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 52.36 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(MnO <sub>2</sub> ): 50%→2%	50%→32%
Cu-10Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[33]</sup>	Element doping	3% CH <sub>4</sub> /Air, 261.81 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 95%→86%	100%→96%
CuO/A <sub>1</sub> C <sub>1</sub> <sup>[42]</sup>	Element doping	0.06% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +5% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 523.61 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 100%→93.65%	100%→95.78%
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -L <sup>[43]</sup>	Sulfur-resistant support	0.1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +Air, 52.36 mg·m <sup>-3</sup> SO <sub>2</sub> (25 °C, 101.325 kPa)	(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -bulk): 100%→80%	100%→75%

### 3 结论及展望

近年来, 研究人员在提升低碳烷烃燃烧催化剂抗硫性能方面取得了显著进展, 采用的策略主要有: (1) 构建双贵金属催化体系以改变主活性相的电子结构, 增强其给电子能力抑制 SO<sub>2</sub> 吸附或者维持高氧化态活性相不被 SO<sub>2</sub> 还原, 此外, 添加的第二种贵金属元素还可以优先吸附 SO<sub>2</sub>, 从而减缓其与主活性相作用; (2) 掺杂其他元素直接作牺牲剂与 SO<sub>2</sub> 反应或者提升催化剂酸性, 从而减弱 SO<sub>2</sub> 在活性相

上的吸附; (3) 酸化处理提升催化剂酸性, 抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附; (4) 构筑核壳结构阻碍 SO<sub>2</sub> 进入活性位点.

目前, 贵金属催化剂由于其优异的催化活性而在实际工业中广泛应用, 但对硫物质的高度敏感是其进一步推广的限制性因素之一. 向载体中掺入牺牲剂吸附 SO<sub>2</sub> 只能延缓贵金属被毒害的速度, 可持续性差; 酸化处理可能由于硫酸盐的存在而减少贵金属活性位点的暴露, 抑制催化活性. 相比之下, 通过添加其他贵金属改变主活性相的配位环境却可以



从源头抑制 SO<sub>2</sub> 与活性相的作用, 实现抗硫性和活性的提升; 构建核壳结构在阻碍 SO<sub>2</sub> 与活性位点接触的同时, 促进反应进行, 不仅具有优异的抗硫效果, 还能提升催化活性. 因此, 对于贵金属催化剂, 构建双贵金属催化体系或构筑核壳结构催化剂提升抗硫性更具应用前景. 复合金属氧化物催化剂的活性相十分分散, 宜通过掺杂元素来提升酸性, 抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附, 减轻毒害作用.

尽管目前在催化剂硫中毒机制的理解以及抗硫策略的开发和优化方面已取得显著进展, 但仍然存在许多需要解决的问题. 在实际反应环境中, 往往同时存在水蒸气、含氯化物和含硫化物等多种痕量污染物, 因此亟需开发兼具高活性和多种毒物抗性的催化剂. 此外, 目前的研究主要集中在处理单一污染物, 而工业排放的废气通常是多种污染物的混合物. 因此, 加强对混合污染物处理的研究显得尤为重要, 例如探索吸附浓缩与催化氧化等多种技术联用的处理方式, 以更高效地消除污染物.

#### 参考文献:

- [1] Dong F, Han W G, Han W L, *et al.* Assembling core-shell SiO<sub>2</sub>@Ni<sub>4</sub>Co<sub>6</sub>O<sub>x</sub> nanotube decorated by hierarchical NiCo-Phyllosilicate ultrathin nanosheets for highly efficient catalytic combustion of VOCs[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **315**: 121524.
- [2] Peng Q, Han W L, Han W G, *et al.* Tailored Pt/Ni<sub>4</sub>Co<sub>6</sub>AlO<sub>x</sub> catalysts derived from LDH structure for efficient catalytic combustion of propane[J]. *Chem Eng J*, 2024, **500**: 157181.
- [3] Wu S X, Wu S L, Dong F, *et al.* Engineering a CoMnO<sub>x</sub> nanocube core catalyst through epitaxial growth of CoAlO<sub>x</sub> hydroxalite shell nanosheets for efficient elimination of propane[J]. *J Mater Chem A*, 2024, **12**(26): 16210–16226.
- [4] 吴冬霞, 程行, 胡江亮, 等. VOCs 燃烧催化剂耐硫性新进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, **28**(2): 67–76. [Wu D X, Cheng H, Hu J L, *et al.* New progress on sulfur resistance of VOCs combustion catalysts[J]. *Clean Coal Technol*, 2022, **28**(2): 67–76.]
- [5] 耿俊, 柯权力, 周文茜, 等. 催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2022, **50**(5): 564–575. [Geng J, Ke Q L, Zhou W X, *et al.* Research progress in the sulfur resistance of catalytic combustion catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2022, **50**(5): 564–575.]
- [6] 杨丹, 董芳, 张继义, 等. VOCs 催化燃烧催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 284–296. [Yang D, Dong F, Zhang J Y, *et al.* Research progress on anti-SO<sub>2</sub> poisoning catalysts for VOCs catalytic combustion[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 284–296.]
- [7] He C, Cheng J, Zhang X, *et al.* Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(7): 4471–4568.
- [8] Yuan B, Zhu T, Nie B S, *et al.* The effect of water vapour and sulfur on the methane combustion reaction on Pd<sub>13</sub> clusters: Insights from a first principles study[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, **12**(5): 113860.
- [9] Monai M, Montini T, Melchionna M, *et al.* The effect of sulfur dioxide on the activity of hierarchical Pd-based catalysts in methane combustion[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **202**: 72–83.
- [10] Smirnov M Y, Kalinkin A V, Pashis A V, *et al.* Interaction of SO<sub>2</sub> with Pt model supported catalysts studied by XPS[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(38): 22120–22135.
- [11] Yang Z, Liu J, Zhang L, *et al.* Catalytic combustion of low-concentration coal bed methane over CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of SO<sub>2</sub>[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(74): 39394–39399.
- [12] 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.
- [13] Martinovic F, Tran Q N, Deorsola F A, *et al.* SO<sub>2</sub> deactivation mechanism of NO oxidation and regeneration of the LaCoO<sub>3</sub> perovskite[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(7): 2193–2202.
- [14] Royer S, Van Neste A, Davidson R, *et al.* Methane oxidation over nanocrystalline LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: Resistance to SO<sub>2</sub> poisoning[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, **43**(18): 5670–5680.
- [15] Arevalo R L, Aspera S M, Nakanishi H. Sulfation of a PdO(101) methane oxidation catalyst: Mechanism revealed by first principles calculations[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(1): 232–240.
- [16] Xie S H, Deng J G, Zang S M, *et al.* Au-Pd/3DOM Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Highly active and stable nanocatalysts for toluene oxidation[J]. *J Catal*, 2015, **322**: 38–48.
- [17] Ji J B, Zhang C Y, Yang X F, *et al.* Pt-stabilized electron-rich Ir structures for low temperature methane combustion with enhanced sulfur-resistance[J]. *Chem*

- Eng J*, 2023, **466**: 143044.
- [ 18 ] Yashnik S A, Chesalov Y A, Ishchenko A V, *et al.* Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **204**: 89–106.
- [ 19 ] 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.
- [ 20 ] Lin J, Chen X H, Zheng Y, *et al.* Sulfur-resistant methane combustion invoked by surface property regulation on palladium-based catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **587**: 152835.
- [ 21 ] 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.
- [ 22 ] Ohtsuka H. The oxidation of methane at low temperatures over zirconia-supported Pd, Ir and Pt catalysts and deactivation by sulfur poisoning[J]. *Catal Lett*, 2011, **141**(3): 413–419.
- [ 23 ] 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.
- [ 24 ] 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.
- [ 25 ] Zhang X F, Liu Y X, Deng J G, *et al.* Catalytic performance and SO<sub>2</sub> resistance of zirconia-supported platinum-palladium bimetallic nanoparticles for methane combustion[J]. *Catal Today*, 2022, **402**: 138–148.
- [ 26 ] Wilburn M S, Epling W S. Sulfur deactivation and regeneration of mono- and bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **206**: 589–598.
- [ 27 ] Hao X Q, Deng J G, Liu Y X, *et al.* Mesoporous Na<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub>-supported platinum-cobalt bimetallic single-atom catalysts with good sulfur dioxide tolerance in propane oxidation[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, **10**(26): 8326–8341.
- [ 28 ] Venezia A M, Di Carlo G, Pantaleo G, *et al.* Oxidation of CH<sub>4</sub> over Pd supported on TiO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub>: Effect of Ti(IV) loading and influence of SO<sub>2</sub>[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2009, **88**(3/4): 430–437.
- [ 29 ] Caravaggio G, Nossova L, Turnbull M. Effect of zirconia on Pd–Pt supported SBA-15 catalysts for the oxidation of methane[J]. *Catalysts*, 2023, **13**(6): 926.
- [ 30 ] Rosso I, Garrone E, Geobaldo F, *et al.* Sulphur poisoning of LaMn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub>:yMgO catalysts for methane combustion[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2001, **34**(1): 29–41.
- [ 31 ] Ding Y, Wang S, Zhang L, *et al.* Investigation of supported palladium catalysts for combustion of methane: The activation effect caused by SO<sub>2</sub>[J]. *Chem Eng J*, 2020, **382**: 122969.
- [ 32 ] Rossetti I, Buchneva O, Biffi C, *et al.* Effect of sulphur poisoning on perovskite catalysts prepared by flame-pyrolysis[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2009, **89**(3/4): 383–390.
- [ 33 ] 刘建军, 杨仲卿, 张力. Ni 的引入对 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, **42**(10): 1253–1258. [Liu J J, Yang Z Q, Zhang L. Effect of Ni addition on the catalytic performance of Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the combustion of lean methane containing SO<sub>2</sub>[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(10): 1253–1258.]
- [ 34 ] Zheng Z H, Wu S P, Huang Z, *et al.* Insights into enhancing SO<sub>2</sub> tolerance for catalytic combustion of toluene over sulfated CeZrO<sub>x</sub> supported platinum catalysts[J]. *Colloid Surface A*, 2023, **669**: 131539.
- [ 35 ] Li D D, Leng X Y, Wang X F, *et al.* Unraveling the promoting roles of sulfate groups on propane combustion over Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. *J Catal*, 2022, **407**: 322–332.
- [ 36 ] Wu J Z, Du K M, Che J W, *et al.* Deactivation mechanism study for sulfur-tolerance enhanced NiO nanocatalysts of lean methane oxidation[J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(4): 2485–2491.
- [ 37 ] 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 Edit*, 2018, **57**(29): 8953–8957.
- [ 38 ] Torralba R, Corro G, Rosales F, *et al.* Total oxidation of methane over sulfur poisoning resistant Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of Pt<sup>2+</sup>–Pt<sup>4+</sup> and Pt<sup>2+</sup>–Zr<sup>4+</sup> dipoles at metal-support interface[J]. *Catal Lett*, 2021, **151**(6): 1592–1603.
- [ 39 ] Zhong L, Fang Q, Li X, *et al.* SO<sub>2</sub> resistance of Mn-Ce catalysts for lean methane combustion: Effect of the preparation method[J]. *Catal Lett*, 2019, **149**(12): 3268–3278.

- [40] Hu B, Liu K J, Shen X, *et al.* Crystalline phase-modulated PtO<sub>x</sub> nanoparticles exhibit superior methane combustion performance and sulfur poisoning resistance: Multi-interaction regulation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, **12**(4): 113140.
- [41] Liu L Q, Han W L, Dong F, *et al.* Construction of framework confined ordered mesoporous Pt/Ti<sub>x</sub>AlO<sub>y</sub> catalysts and applied for the catalytic oxidation of propane[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, **341**: 112111.
- [42] Li F, Zhao B, Tan Y F, *et al.* Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> by hydrothermal method supporting copper oxide for the catalytic oxidation of CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, **61**(14): 4739–4751.
- [43] Dang F, Jiang Z Y, Wang Y D, *et al.* Enhanced light alkane oxidation under impurity-containing conditions by low-coordinated Co—O structures boosting C—H bond activation[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(18): 14031–14042.
- [44] 包鹏飞, 周小纳, 韩维亮, 等. VOCs 催化燃烧整体式催化剂及涂层材料研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 254–262. [Bao P F, Zhou X N, Han W L, *et al.* Research progress of VOCs catalytic combustion monolithic catalyst and coating materials[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 254–262.]
- [45] 郝广源, 井宇. V-Ce/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机理研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 428–438. [Hao G Y, Jing Y. Study of SO<sub>2</sub> poisoning mechanism of V-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 428–438.]
- [46] 喻瑞, 朱繁, 史光, 等. Nb 对 MnTiO<sub>x</sub> 在烧结烟气的 NH<sub>3</sub>-SCR 低温催化活性及抗钾毒化的促进作用 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 427–436. [Yu R, Zhu F, Shi G, *et al.* Promotion effect of Nb-modification of MnTiO<sub>x</sub> catalysts in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reactivity and K-resistant[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 427–436.]

## Current Research Status and Progress of SO<sub>2</sub> Resistant Catalysts for Catalytic Combustion of Low-carbon Alkane VOCs

PENG Qian<sup>1,2</sup>, DONG Fang<sup>2</sup>, HAN Weiliang<sup>2</sup>, HAN Weigao<sup>2</sup>,  
TANG Zhicheng<sup>2\*</sup>, ZHOU Zhifang<sup>1\*</sup>

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

**Abstract:** Low carbon alkanes have stable molecular structures and high energy barriers for breaking C—H bonds, making them one of the most difficult components to degrade in VOCs. Catalytic combustion technology has been widely used in the treatment of VOCs because of its low ignition temperature, wide range of application, no secondary pollution and other characteristics. At present, catalytic combustion catalysts for low carbon alkane VOCs include two categories: noble metal catalysts and non-noble metal catalysts. However, in practical industrial applications, sulfur-containing species usually compete with VOCs molecules for adsorption onto the catalyst active sites, resulting in deactivation of the active center. In some cases, the sulfur-containing species may even react with the active components or supports to generate sulfates, resulting in irreversible poisoning. In this paper, the mechanism of sulfur poisoning and deactivation on the catalyst surface was discussed in depth, and the main anti-sulfur poisoning strategies for noble and non-noble metal catalysts for catalytic combustion of low-carbon alkane VOCs were summarized, including the construction of double noble metal catalytic system, elements doping, acidification treatment, and the construction of core-shell structure catalysts and so on. Finally, the most promising anti-sulfur strategies for application were proposed.

**Key words:** low-carbon alkane VOCs; catalytic combustion; sulfur resistance; catalyst; core-shell structure