

VOCs 燃烧催化剂耐硫性新进展

吴冬霞^{1,2},程 行^{1,2},胡江亮^{1,2},侯建材^{1,2},常丽萍^{1,2},王建成^{1,2},鲍卫仁^{1,2}

(1.太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室,山西 太原 030024;2.太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:挥发性有机化合物(VOCs)作为细颗粒物(PM_{2.5})、臭氧(O₃)复合型污染物的重要前驱体,其治理工作已被列为国家“十三五”环保治理的重要任务之一;“十四五”进一步指出,要加强城市大气质量达标管理,推进 PM_{2.5}和 O₃协同控制,加快挥发性有机物排放综合整治。在各种 VOCs 处理技术中,催化燃烧处理 VOCs 效率高、无二次污染,是 VOCs 处理的最有效方法之一。但在实际应用过程中,煤化工(焦化)等工业源排放的有机废气中均存在含硫组分,会与催化剂作用导致催化剂硫中毒。因此,对催化剂进行调控设计,提高催化剂的耐硫性对 VOCs 治理具有重要意义。通过分析 VOCs 的催化燃烧机理,指出活性氧在催化燃烧 VOCs 过程中的重要作用;分析了催化剂的硫中毒机理,指出催化剂硫中毒的原因,根据催化燃烧和硫中毒机理归纳总结了提高催化剂耐硫性的途径;同时,给出了耐硫性催化剂的表征技术。最后,根据国内外研究现状和技术水平,指出目前耐硫催化剂合成中存在的困难和未来的研究重点。VOCs 的催化燃烧有 3 种反应机理,活性氧类型与反应机理相关,而活性氧类型和浓度与催化剂的耐硫性密切相关,因此,确定催化反应机理,明析活性氧化物类型,提高催化剂的氧化还原能力对提高催化剂的耐硫性至关重要。根据催化剂的硫中毒机理,硫化物与 VOCs 分子竞争吸附占据吸附活性位点,导致活性位点减少,催化剂失活;硫化物与催化剂组分发生化学反应生成硫酸盐,堵塞催化剂孔道,覆盖催化剂活性位,导致催化剂硫中毒。通过引入助剂可以调节催化剂的酸碱性,催化剂的弱酸性可以减弱对硫化物的吸附;通过引入助剂和添加可硫酸化载体可以减弱活性组分与硫化物的作用,减弱活性组分的硫酸化;水和硫化物在催化燃烧体系中共存时,可阻碍硫酸根在催化剂表面的沉积,含有大量表面羟基的湿式硫酸盐催化剂具有更高的表面酸性,从而促进催化活性。通过提高催化剂的氧化还原性能、抑制对硫化物的吸附、减弱活性组分与硫化物的作用及调控气体组成 4 种手段可改善催化剂的耐硫性。

关键词:挥发性有机化合物(VOCs);催化燃烧;硫中毒机理;耐硫性;表征技术

中图分类号:O643.3;TQ038.4 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2022)02-0067-10

New progress on sulfur resistance of VOCs combustion catalysts

WU Dongxia^{1,2}, CHENG Hang^{1,2}, HU Jiangliang^{1,2}, HOU Jiancai^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}, WANG Jiancheng^{1,2}, BAO Weiren^{1,2}

(1.Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are important precursor of fine particulate matter (PM_{2.5}) and O₃ compound pollutants. VOCs pollution control has been listed as one of the important tasks in Chinese "13th Five Year Plan" environmental protection management. The "14th Five Year Plan" further pointed out that it is necessary to strengthen the management of urban air quality, promote the collaborative control of PM_{2.5} and O₃, and accelerate the comprehensive treatment of volatile organic compounds emissions. Among vari-

收稿日期:2021-07-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.VOCs21070301

基金项目:山西省应用基础研究计划重点自然基金资助项目(201901D111003(ZD));山西省重点研发计划社会发展资助项目(201903D311005)

作者简介:吴冬霞(1995—),女,河北邯郸人,博士研究生。E-mail: DongxiaWu@yeah.net。通讯作者:胡江亮(1984—),男,河南郑州人,讲师,博士。E-mail: hujiangliang@tyut.edu.cn

引用格式: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 Dongxia, CHENG Hang, HU Jiangliang, et al. New progress on sulfur resistance of VOCs combustion catalysts[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2): 67-76.



移动阅读

ous VOCs treatment technologies, catalytic combustion is the most effective method for VOCs treatment because of its wide range in the treatment concentration and no secondary pollution. However, there are usually a certain amount of sulfur compounds in the organic waste gas from coal chemical industry, coking plants, petroleum refineries and other industrial sources in the practical application process, which can interact with the catalyst to cause sulfur poisoning of the catalyst. Therefore, it is of great significance to control and design the catalyst and improve the sulfur tolerance of the catalyst for the treatment of VOCs. By analyzing the mechanism about the catalytic combustion of VOCs the important role of active oxygen in the process of catalytic combustion of VOCs was pointed out. The mechanism about sulfur poisoning of the catalyst was analyzed. The main causes about sulfur poisoning of the catalyst were given. According to the combustion mechanism and sulfur poisoning mechanism of the catalyst, four ways to improve the sulfur tolerance of the catalyst were summarized. Meanwhile, the characterization techniques of sulfur tolerance catalyst were given. On the basis of the global research status and technical level, the difficulties in the synthesis of sulfur tolerant catalysts and the future research focus were pointed out. There are three reaction mechanisms for the catalytic combustion of VOCs. The type of active oxygen is related to the reaction mechanism, and the type and concentration of active oxygen are closely related to the sulfur resistance of the catalyst. Therefore, it is of great significance to determine the catalytic reaction mechanism, analyze the type of active oxygen species and improve the oxygen reduction ability of the catalyst for the sulfur resistance of the catalyst. According to the sulfur poisoning mechanism of the catalyst, sulfides competed with VOCs to occupy the adsorption active sites, the active sites are reduced, and the catalyst is inactivated; sulfur compounds react with catalyst components to form sulfate, which blocks catalyst channels and covers catalyst active sites, resulting in sulfur poisoning of the catalyst. By introducing promoters, the acid and alkalinity of the catalyst can be adjusted, and the weak acidity of the catalyst can weaken the adsorption of sulfide. By introducing promoters and adding sulfating supports, the interaction between active components and sulfide can be weakened, and the acidification of active components can be weakened. The coexistence of water and sulfide in the catalytic combustion system can prevent the deposition of sulfate radical on the catalyst surface. The wet sulfate catalyst containing a large number of surface hydroxyl groups has higher surface acidity, thus promoting catalytic activity. The sulfur resistance of the catalyst can be improved by improving the oxidation-reduction performance of catalyst, inhibiting the adsorption of sulfide, weakening the interaction between sulfide and catalysts and controlling the composition of raw gas.

Key words: Volatile organic compounds (VOCs); catalytic combustion; the mechanism of sulfur poisoning; sulfur tolerance; characterization techniques

0 引言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是在常温常压下沸点 ≤ 250 °C 的有机化合物, 主要包括烷烃类、芳香烃类、烯烃类、卤烃类、酯类、醛类、酮类等^[1]。VOCs 不仅对人体有明显的毒性效应, 还对环境有多重危害^[2-3]。山西省是我国最重要的焦炭生产基地, 2019 年焦炭产量 9 699 万 t, 占全国总产量的 20.6%, 居全国首位。独特的产业特点使焦化行业成为重要的 VOCs 排放源。随着国家“十四五”PM_{2.5}和 O₃协同控制规划与山西省焦化行业超低排放改造方案的实施, PM_{2.5}和 O₃等区域大气复合污染物防控成为目前该区域大气污染防治的核心工作。VOCs 作为 PM_{2.5}和 O₃共同的关键前体物, 对 2 者协同控制具有重要意义, 加强 VOCs 的综合治理迫在眉睫。

目前, 山西大多数焦化厂, 除焦炉生产过程外, 已基本实现无组织排放 VOCs 废气的有效收集, 将无组织逸散变为有组织排放, 因此如何安全有效处理这些有组织废气成为当务之急。国内针对其治理已有一定的研发基础, 形成了以末端治理为核心的

多种焦化 VOCs 治理手段。主流应用技术包括吸收、吸附、光催化降解、生物降解、返燃烧室直接燃烧、催化燃烧等^[4], 综合目前应用情况分析, 除污水单元外, 其他焦化工段建立以燃烧为核心的治理技术将成为未来趋势。其中催化燃烧适合处理大风量、低浓度 VOCs 废气, 且能耗低、不副产污染物, 具有巨大的应用潜力。但在实际工业应用中, 由于煤中硫原子的迁移, 焦化 VOCs 废气多含有硫组分, SO₂ 和 H₂S 浓度最高。这些硫化物会对焦化 VOCs 燃烧催化剂活性产生极大影响。通常, 硫化物体积分数超过 5×10^{-6} 时, 其催化活性受到抑制^[5-6]。硫化物不仅会与 VOCs 分子竞争吸附活性位点, 还会与催化剂组分作用生成硫酸盐覆盖在催化剂表面, 破坏催化剂结构, 减少活性位点, 致使催化剂中毒, 抑制催化活性。因此, 催化燃烧技术面临着设计开发耐硫催化剂的应用难题, 硫化物对催化剂的影响已成为制约其在焦化行业应用的关键因素之一。近年来, 对 VOCs 的催化氧化已取得了很大进展, 但鲜见催化氧化过程中催化剂的中毒机理和改善催化剂抗硫中毒性能的研究。基于此, 笔者介绍了 VOCs 的催化燃烧机理、催化剂的硫中毒机理,

论述了提高催化剂耐硫性的方法及耐硫性催化剂的表征技术, 以为设计和研发耐硫性能强的催化剂提供理论依据。

1 催化燃烧 VOCs 机理

催化剂中活性氧与催化剂的氧化还原性密切相关, 提高催化剂的氧化还原能力可增强催化剂的耐硫性, 因此提高活性氧浓度可以提高催化剂的耐硫中毒能力。了解 VOCs 的燃烧机理, 确定与 VOCs 作用的氧物种类型对耐硫性催化剂的设计至关重要。虽然关于 VOCs 催化氧化作用研究较多, 但由于污染物性质和反应条件不同, 很难提供一个普遍和单一的反应机理, VOCs 完全催化氧化的机理大致可分为三大类^[7-9]: Mars-van-Krevelen (MvK) 模型、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型、Eley-Rideal (E-R) 模型。各模型的有效性很大程度上取决于催化剂的性能及 VOCs 的性质。

1.1 Mars-van-Krevelen 机理

MvK 模型认为吸附的 VOCs 与催化剂晶格氧发生反应, 而不是与气相中的氧发生反应。该模型假设 VOCs 的氧化分为 3 步, 如图 1 所示^[10]。
① VOCs 吸附在催化剂表面; ② 吸附的 VOCs 与催化剂中氧发生反应, 导致金属氧化物的还原; ③ 还原的金属氧化物被进料中的气相氧再氧化, 由于催

剂首先被还原, 然后再被氧化, 这种机制也被称为氧化还原机制。在稳定状态下, 还原态的活性位中心将活性氧转移到氧化态的活性位上以提供 VOCs 反应所需氧, 同时氧化态活性位将产生的电子传递给还原态活性位, 使氧化还原循环往复进行^[11]。

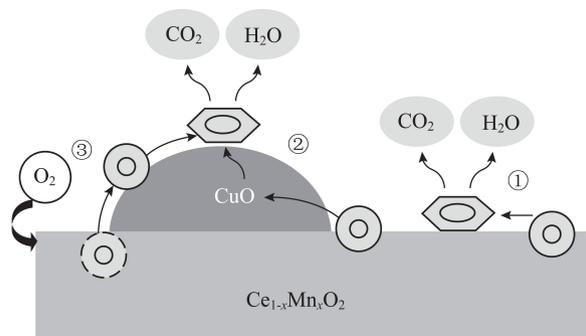


图 1 苯在 $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 上的氧化还原机理^[10]

Fig.1 Mechanism of benzene oxidation over $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ catalysts^[10]

MvK 模型被广泛应用于烃类氧化反应的动力学模拟, 特别是烃类氧化反应金属氧化物材料的动力学建模。脂肪烃类化合物中以甲烷为代表, 大多数研究者认为催化剂中的晶格氧参与了反应, 反应机理更符合 MvK 模型^[12-14]。ZENG 等^[15]选取苯作为苯系物的代表, 基于 MvK 机理, 通过原位红外光谱试验得出苯在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 材料上的具体氧化反应过程(图 2)。

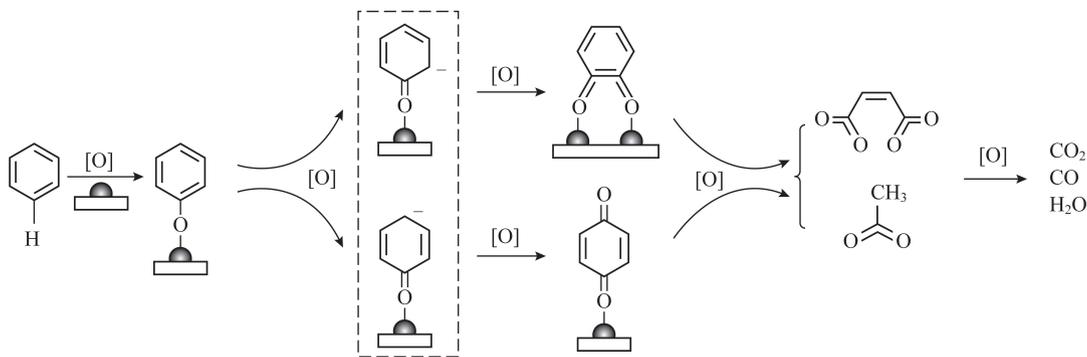


图 2 苯在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化氧化机理^[15]

Fig.2 Proposed mechanism for the catalytic oxidation of benzene over $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts^[15]

1.2 Langmuir-Hinshelwood 机理

L-H 机理假设反应发生在吸附的 VOCs 和吸附的氧之间^[16-17]。因此, VOCs 和氧物种必须吸附在催化剂表面, 2 种吸附分子的表面反应是该机理的控制步骤。L-H 模型可根据 VOCs 分子和氧分子吸附位点的不同细分为单位点 L-H 模型和双位点 L-H 模型, 单位点 L-H 模型中 VOCs 和氧吸附在相似类型的活性位点, 双位点 L-H 模型中 VOCs 和氧吸附在 2 种不同类型的活性上。该模型的优点是不仅考虑了

反应速率, 还考虑了 VOCs 和氧气的吸附。HOSSEINI 等^[18]报道了甲苯和丙烯在 $\text{Pd-Au}/\text{TiO}_2$ 催化剂上的氧化反应遵循 L-H 模型, VOCs 分子和氧分子在催化剂表面存在吸附竞争现象。BANU 等^[19]对甲基异丁基酮的氧化也得到了类似的结果。

1.3 Eley-Rideal 机理

根据 Eley-Rideal (E-R) 原理, 反应发生在被吸附的氧与气相中的反应物之间, 控制步骤是吸附分子与气相分子之间的反应^[20]。王放^[21]发现甲苯催化

燃烧反应过程,可用 E-R 机理解释短孔道 Pd/Zr-Ce-SBA-15 催化燃烧行为。另外,BANU 等^[22]发现环辛烷的 Pt/ γ -Al₂O₃催化氧化也遵循 E-R 机制。

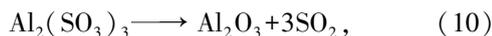
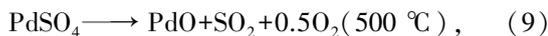
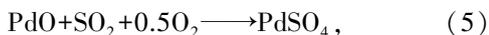
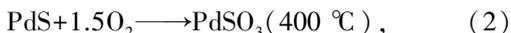
每种机理的适用性在很大程度上取决于催化剂(活性金属和载体)与 VOCs 的性质。由于 VOCs 种类较多,催化反应过程比较复杂,机理分析仍处于初步探索阶段。但上述模型对金属氧化物和贵金属催化剂上挥发性有机物的氧化试验数据有一定的拟合性。活性氧类型和浓度与催化剂的耐硫性密切相关,因此,确定催化反应的机理,明析活性物种类型对耐硫性催化剂的设计至关重要。

2 催化剂硫中毒机理

中毒现象的本质是微量杂质与活性中心作用,形成了没有活性的物种。在催化燃烧过程中,对金属催化剂而言,H₂S、H₃P、SO₂、COS、CO、Cl⁻等都是毒物,其中研究较多的是硫中毒^[23]。催化剂硫中毒机理受多因素影响,如载体理化性质、VOCs 组成、助剂类型等。以具有代表性的典型催化剂为例,分析其在硫化物存在时的中毒过程,总结催化剂硫中毒的影响因素及机理。

2.1 硫化物种类的影响

催化剂硫中毒机理受硫化物种类影响,研究发现甲烷燃烧 PdO/Al₂O₃催化剂(甲烷是最难氧化的烃类化合物,VOCs 燃烧可将甲烷作为模型化合物处理)在 H₂S 和 SO₂ 中失活及再生机理不同。YU 和 SHAW^[24]研究了 PdO/Al₂O₃在过量氧气与 H₂S 下的失活情况。根据研究结果和文献资料,提出了一个连续 3 个反应步骤的失活机理。在 200 °C 时,动力学因素抑制了硫化物氧化为亚硫酸盐,因此 PdS 在低温下仍停留在催化剂表面。在较高温度(400 °C)且有氧情况下,硫化物会氧化成亚硫酸盐,亚硫酸盐进一步与载体作用生成 PdO 活性组分。同时,YU 和 SHAW^[24]通过红外光谱测量,解释了活性位点物理堵塞和比表面积减小的原因是 Al₂(SO₄)₃的形成。ORDÓÑEZ 等^[25]通过惰性气氛下 600 °C 的高温脱附试验研究了 PdO/Al₂O₃催化剂被 SO₂毒化后的失活和再生机理:



催化剂失活的根本原因在于 SO₂与催化剂活性组分和载体结合,产生亚硫酸盐或硫酸盐,使催化剂结构发生变化。HAMZEHLOUYAN 等^[26]采用程序升温脱附试验,研究了 SO₂、SO₃和 H₂SO₄处理后的 Pt/Al₂O₃对硫的吸收和释放性能的影响,发现不同硫形态对催化剂硫中毒的影响程度从大到小依次为: H₂SO₄>SO₃>SO₂。

综上所述,硫化物种类会影响催化剂的耐硫性,原料气中硫的氧化程度越高,催化剂的耐硫性越差。因此,应尽可能减弱催化剂在催化燃烧 VOCs 过程中对低价硫化物的氧化程度,从而减弱硫化物与催化剂的相互作用来提高催化剂的耐硫性。

2.2 载体理化性质的影响

催化剂硫中毒机理受载体理化性质的影响,GRACIA 等^[27]研究发现随着 SO₂的加入,负载 Pt 的 Al₂O₃和 SiO₂上的 CO 点火温度升高,与 Pt/SiO₂相比,Pt/Al₂O₃失活速度更缓慢,这种失活行为是由于 Al₂O₃载体可作为硫的储槽,延缓活性组分硫中毒的发生。Pd 基催化剂的失活机理及其在反应过程中载体的作用如图 3 所示。

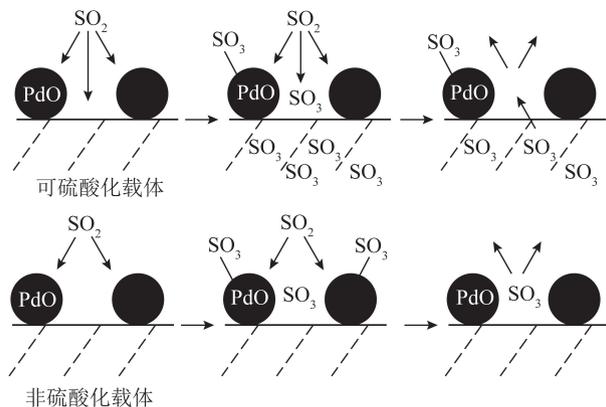


图3 硫酸化和非硫酸化载体上 PdO 甲烷氧化活性的 SO₂抑制机理^[28]

Fig.3 Proposed mechanism for SO₂ inhibition of PdO methane oxidation activity for PdO on sulfating and non-sulfating support^[28]

对于 Pd 基催化剂,PdO 会促使 SO₂氧化为 SO₃,在可硫酸化载体上,PdO 和载体都能吸附 SO₃,载体可作为 SO₃的储槽保护 PdO,载体对 SO₃的吸附降低了催化剂的失活速率和失活程度。当原料气中停止加入 SO₂时,SO₃会从载体溢流到 PdO 继续抑制甲烷

氧化。而非硫酸化载体不能作为 SO_3 储槽, PdO 是 SO_3 化学吸附的唯一目标, 气相 SO_2 氧化形成的 SO_3 直接与 PdO 作用, 导致催化剂失活速率较快。如果将 SO_2 从原料气中去除, 在约 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, SO_3 从 PdO 中解吸, 催化剂的初始活性几乎完全恢复。然而, 当原料气中再次加入 SO_2 时, 催化剂会迅速失活^[28]。

载体是否可以硫酸化对催化剂的中毒机理及耐硫性有重要影响。可硫酸化载体可作为牺牲剂减缓硫化物对活性组分的毒化。但载体可硫酸化程度太强会大大破坏催化剂的结构, 影响催化剂表面性质。因此选择合适的载体对耐硫性催化剂的设计尤为重要。

2.3 反应温度的影响

GREMMINGER 等^[29]发现硫酸盐的生成会导致 Pd 基催化剂的快速失活, 如图 4 所示, 温度高于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在富燃条件下催化剂活性恢复。WILBUR 和 EPLING^[30]通过程序升温氧化、程序升温分解及程序升温还原, 研究 Pd-Pt/ Al_2O_3 催化剂受 SO_2 毒化后的再生性, 发现催化剂的活性不能经热分解得到恢复, 但经程序升温还原至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 只含 Pd 及 $0.9\text{Pd}-0.1\text{Pt}$ 组分的催化剂活性优于新鲜催化剂。

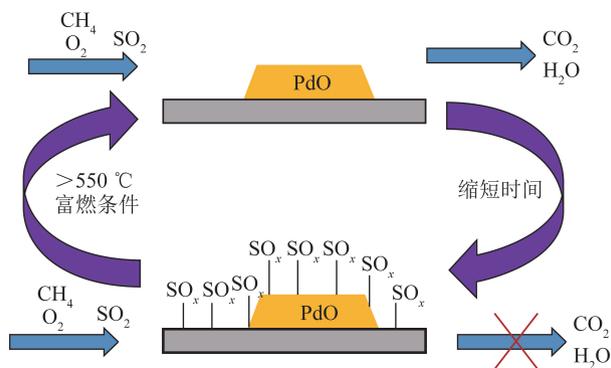


图 4 Pd 基催化剂的中毒与再生^[29]

Fig.4 Poisoning and regeneration of Pd-based catalyst^[29]

有些硫中毒后的催化剂通过热再生可在一定程度上恢复其活性, 催化剂被毒化时生成的硫酸盐或亚硫酸盐的稳定性会影响其再生的难易程度。因此选择合适的催化剂体系和处理温度对催化剂的再生性能有很大影响。

3 催化剂耐硫性改善方法

VOCs 燃烧过程中催化剂的氧化还原能力具有重要作用, 不仅能提高催化剂活性, 还可以增强催化剂的耐硫性, 因此, 可将提高催化剂氧化还原性能作为改善催化剂耐硫性的一种手段。研究多相催化反应过程, 发现硫化物对催化剂的影响过程依次为: 催

剂吸附硫化物→催化剂活性组分与硫化物作用→硫酸盐溢流→升高到一定温度的硫化物脱附。根据硫化物与催化剂间的作用过程调控催化剂的耐硫性具有可操作性, 首先, 通过调控催化剂对硫化物的吸附能力减少对硫化物的吸附; 其次, 添加助剂或使用可硫酸化载体, 通过催化剂其他组分的竞争吸附来保护活性组分。此外, 研究发现通过调控原料气体组成也可以加强催化剂的耐硫性能。

3.1 氧化还原性的增强

3.1.1 形貌控制

催化剂形貌会影响活性氧数目及氧空位的形成。WANG 等^[31]通过水热氧化还原沉淀法制备了层状(LCMO)、棒状(RCMO)和粒状(GCMO)铜锰氧化物催化剂, 发现层状 LCMO 催化剂对 SO_2 表现出良好的耐受性。在 SO_2 体积分数为 50×10^{-6} 时, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 甲苯转化率达 100% , 催化剂经 $1\,000 \times 10^{-6}$ SO_2 预处理 3 h 后, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 粒状的 GCMO 几乎没有活性, 而层状的 LCMO 催化剂对甲苯的转化率仍保持 100% 。主要原因是 LCMO 形成的具有大量缺陷的桥联式单斜四方相界面, 可以抑制纳米颗粒的生长, 使催化剂具有较小的颗粒尺寸和较大的比表面积, 且混合相的界面结构可以诱导 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 实体的形成, Mn—O 和 Cu—O 键之间的相互作用使氧物种带更多的负电荷, 这有利于氧物种的活化, 产生更多的氧空位, 从而提高了催化剂的氧化还原性。3 种催化剂的 CO 或 VOCs 消耗率与氧空位的关系如图 5 所示, 可知氧空位与 VOCs 的消耗率呈正相关, 氧空位越多, VOCs 的消耗率越大。赵伟荣和曾婉昀^[32]制备了一种特殊形貌的球壳形催化剂 Pt/CuO-CeO₂, 比表面积较大, 能提供较多的活性氧位点, 有利于 VOCs 在催化剂表面吸附, 贵金属与稀土元素的结合大大提高了催化剂的耐硫性。

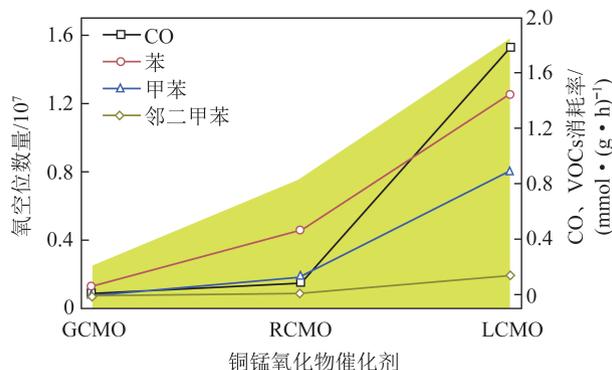


图 5 3 种催化剂的 CO 和 VOCs 消耗率与氧空位的关系^[31]

Fig.5 Correlation of the occurrence of oxygen vacancy sites to the CO and VOCs consumption rates of three catalysts^[31]

3.1.2 相互作用协同

催化剂的氧化还原性能与组分间的相互作用密切相关。DENG 等^[33]采用水热法合成 Ag-OMS-2, 并测试其催化燃烧苯的性能。研究发现尺寸较小的 K^+ 与 Ag^+ 交换导致结晶尺寸明显减小, 锰八面体缺陷增加, 高含量 Mn^{3+} 和 $Ag-O-Mn$ 桥键的形成大幅增加活性氧, 使 $K/Ag-OMS$ 催化剂在苯燃烧方面表现出较高活性。CHEN 等^[34]采用氧化还原法合成了 Ce-OMS, Mn 、 Ce 氧化物间的相互作用大大增加了催化剂表面的氧空穴和晶格氧迁移能力, 表现出较好的低温还原性能, 苯、甲苯和邻二甲苯转化率为 100% 时温度都小于 300 °C。QU 等^[35]用 Ag 对 $Mn/SBA-15$ 进行修饰, 发现 Ag/Mn 为 1/3 时催化剂活性最好, MnO_2 、 Mn_2O_3 、 $Ag_{1.8}Mn_8O_{16}$ 的共存以及 Ag 与 Mn 的强相互作用表现出良好的协同作用, 提高催化剂的氧化还原性, 形成丰富的活性晶格氧, 从而提高甲苯氧化的催化活性。因此, 可利用催化剂组分间的相互作用来增强催化剂的耐硫性能。

3.1.3 分散性提高

增大活性组分的分散性可以提高催化剂耐硫性。研究发现催化剂的氧化性能与活性组分的分散性密切相关, SHIN 等^[36]采用溶胶凝胶法和共沉淀法制备了催化剂 Pd/SGCZA 和 Pd/PCZA, 研究发现预硫化处理前共沉淀法制备的 Pd/PCZA 活性较好, T_{50} (CO 转化率为 50% 时的温度) 为 60 °C, 而 Pd/SGCZA 燃烧 CO 在 75 °C 转化率为 50%; 硫化处理后, Pd/PCZA 和 Pd/SGCZA 催化剂的 T_{50} 分别升至 152 和 123 °C。催化剂经预硫化处理后, 活性均有所降低, 其原因是催化剂中毒导致活性组分分散性降低、活性物种减少、氧化还原能力下降。Pd 基催化剂 T_{50} 和 Pd 分散度的相关性如图 6 所示, 可知催化剂的活性组分分散度越高, 催化剂的氧化能力越强, 耐硫性越好。CHEN 等^[37]报道了 $LaCoO_3$ 中加入铜可以降低活性组分的晶粒尺寸, 从而间接提高了活性组分的分散性, $Pd/La-Cu-Co-O$ 表现出较好的抗硫中毒能力。

催化剂的耐硫性与催化剂氧化还原性密切相关, 通过提高催化剂的氧化还原能力来增强催化剂的耐硫性能。催化剂形貌、活性组分分散性、催化剂组分之间的相互作用对催化剂的氧化还原性能有很大影响。因此, 可通过调控催化剂形貌、增大活性组分分散度和控制催化剂组分间的相互作用来增强催化剂的耐硫性。

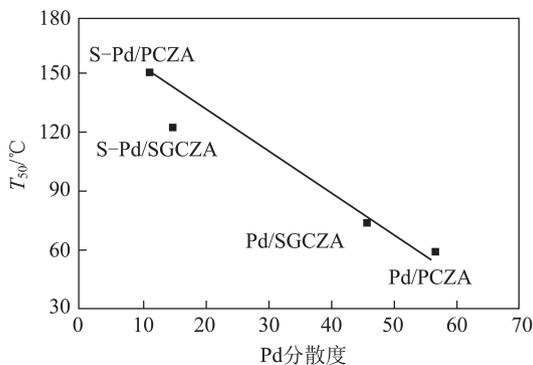


图 6 Pd 基催化剂 T_{50} 和 Pd 分散度的相关性^[36]

Fig.6 Correlation between T_{50} and Pd dispersion of fresh and sulfur-aged catalysts^[36]

3.2 硫化物吸附性能抑制

3.2.1 活性组分调控

WILBURN 和 EPLING^[38]通过 DRIFTS 和 TPD 研究了 Pd-Pt/ Al_2O_3 中贵金属晶粒大小对 SO_2 吸附、解吸以及硫酸盐物种形成的影响, 如图 7 所示。可知粒径较小的催化剂易形成较多的硫酸铝种类, 并在高温下分解。相比之下, 颗粒尺寸较大的催化剂往往形成更多的低温分解和解析物质 (SO_2 分子和亚硫酸盐物种)。进一步研究发现, 双金属 Pd-Pt/ Al_2O_3 催化剂的 SO_2 吸脱附量随 Pt 含量的增加而减少, Pd/Pt 为 1/4 时催化剂耐硫性最好^[39]。可见, 活性组分晶粒大小和比例会影响催化剂对硫化物的吸脱附能力。

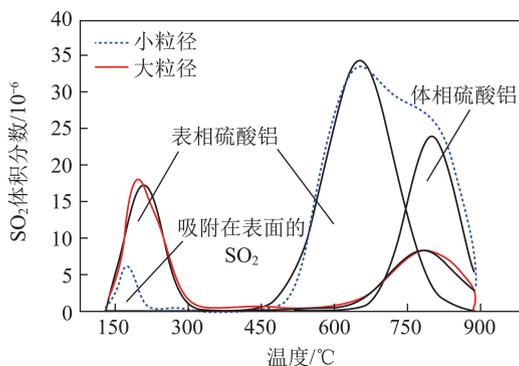


图 7 2 种 Pd/ Al_2O_3 样品的 SO_2 -TPD 谱图^[38]

Fig.7 SO_2 -TPD spectra of two Pd/ Al_2O_3 samples^[38]

3.2.2 酸碱性能改变

ZHENG 等^[40]研究发现, 在催化剂中加入 Ni 可提高还原性气氛下硫物种的解吸量, 从而减少催化剂中硫物种的积累。刘建军^[41]将 Ni 引入 $Cu/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂中, 发现随着 Ni 含量增加, 催化剂表面 Lewis 酸性降低, 吸附 SO_2 的能力减弱, 可延缓催化剂硫中毒, 同时也缩短了 CO_2 分子在催化剂表面的停留时间, 从而提高了甲烷催化燃烧效率。NIU 等^[42]研究

发现在 $\text{CuO}/\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入 Sn 有利于提高催化剂的耐硫性,这是由于 SnO_2 为酸性氧化物,可以减少 SO_2 在催化剂表面的吸附,从而减少硫酸盐物质在催化剂表面的生成。VENEZIA 等^[43] 制备了纯二氧化硅 SBA-15 和 HMS 及相应的 Ti^{4+} 改性介孔二氧化硅 Pd 基催化剂,发现 TiO_2 的加入改善了 SBA-15 负载型催化剂的催化性能,提高了催化剂的耐硫性。最重要的是在后续无 SO_2 运行中有利于催化剂的再生,而在 Ti^{4+} 修饰的 HMS 载体上负载钯时,观察到相反的行为,活性较低, SO_2 的耐受性显著下降。基于结构和化学研究,认为这 2 种催化剂的不同之处在于 HMS 载体具有明显的结构和酸性, Ti^{4+} 更均匀地掺入 HMS 氧化硅结构中导致高酸性,催化剂呈强酸性会减少 SO_x 的吸附,同时阻碍 SO_x 与载体的优先反应,减弱 TiO_2 的清除作用。

催化剂的抗硫中毒能力很大程度上取决于催化燃烧 VOCs 过程中对硫化物的吸脱附能力。具体表现为:粒径较小的催化剂易吸附硫化物形成较多的硫酸盐,并在较高温度下才能分解;而颗粒尺寸较大的催化剂往往会形成更多的低温分解和解析物质。但颗粒尺寸过大会减小活性组分分散度,影响催化剂活性和耐硫性。此外,可通过调控催化剂的酸碱性来提高其耐硫性。但催化剂酸性过强会抑制催化剂活性,酸性过弱会增加对硫化物的吸附能力。因此,合成具有适当粒径和酸碱性的催化剂对提高催化剂的耐硫性有重要意义。

3.3 活性组分的保护

3.3.1 载体辅助

硫酸化载体可作为硫的储槽,减缓活性组分中毒。LIOTTA 等^[44] 研究发现在有 SO_2 存在的 CH_4 燃烧过程中,催化剂 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 Pd/CeO_2 均表现出一定的耐硫性。但 CeO_2 比 Co_3O_4 更易与 SO_2 作用,形成稳定的硫酸盐,对活性组分 Pd 的硫酸化有更好的保护作用,所以 Pd/CeO_2 在硫的作用下表现出较强的耐硫性。MONAI 等^[45] 系统研究了氧化铝负载的 $\text{Pd}@\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米颗粒催化剂上甲烷氧化的 SO_2 中毒情况,发现 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, SO_2 的存在会导致活性相 PdO 部分还原并在 Pd 位点上形成硫酸盐,约 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫酸盐会溢流到载体上与助剂作用,生成 PdO 使催化剂活性组分得到部分保护。

3.3.2 助剂添加

刘新友等^[46] 合成了一种适合工业应用的耐硫性催化剂,向燃烧催化剂的涂层中加入 CuO 、 MnO_2 、 NiO 、 Fe_2O_3 等成分,与活性组分 Pd 或 Pt 相比,助剂更易与硫化物结合生成硫酸盐,从而减弱催化剂中活性

组分与含硫物质的相互作用。MA 等^[47] 研究了 Ba 改性 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 甲烷燃烧催化剂,以硝酸钡为前驱体形成的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 物种可抑制 SO_2 和 SO_3 从 $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 向邻近活性组分 PdO 的溢出,提高催化剂的耐硫性。 0.7% Ba- 1% Pd/ Al_2O_3 , 1% Pd/ Al_2O_3 和 5% Pd/ Al_2O_3 催化剂在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时抗硫中毒性能如图 8 所示,可知 0.7% Ba- 1% Pd/ Al_2O_3 催化剂的耐硫性能接近高贵金属负载量 5% Pd/ Al_2O_3 催化剂。

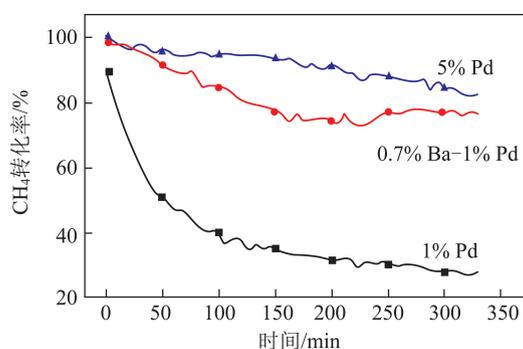


图 8 3 种催化剂在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下抗硫中毒性能^[47]

Fig.8 Performance of resistance to sulfur poisoning of three catalysts at $450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[47]

可硫酸化载体与助剂的引入均可改善催化剂的耐硫性,使活性组分得到保护,但在反应过程中,由于硫化物的存在会与催化剂组分作用生成硫酸盐,硫酸盐沉积在催化剂表面,导致催化剂整体结构遭到一定程度的破坏,比表面积下降,活性组分分散度降低,活性降低,缩短使用寿命。

3.4 水蒸气调控

一般情况下,水对催化剂的活性具有一定抑制作用,但也有研究报道水和硫化物在催化燃烧体系中共存时,可以阻碍硫酸根在催化剂表面的沉积,含有大量表面羟基的湿式硫酸盐催化剂比干式硫酸盐催化剂具有更高的表面酸性,从而促进催化活性^[48]。刘宪云和高利平^[49] 考察了助剂 MgO 、 K_2O 、 ZrO_2 对催化剂耐硫性能的影响,认为助剂的加入均可提高催化剂的耐硫性, K_2O 效果尤为显著, T_{90} (转化率为 90% 时的温度) 仅比中毒前高了 $50\text{ }^\circ\text{C}$,这是由于 K_2SO_4 熔点较高($1\ 069\text{ }^\circ\text{C}$) 难分解,但 K_2SO_4 易溶于水,水蒸气的存在可以促进硫脱附,有效提高催化剂的抗 H_2S 中毒性能。因此,水蒸气调控可作为提高催化剂耐硫性的手段。但水蒸气调控有一定局限性,不适用于水热稳定性差的催化剂体系。

4 VOCs 燃烧催化剂的表征手段

催化剂的耐硫性与催化剂组成、结构密切相关,通过一些化学表征技术了解催化剂的组分和物理化

学结构,确定催化剂性质对催化剂耐硫性的影响十分重要。通过一些表征手段可以表征催化剂对 SO_2 的吸脱附能力,确定 VOCs 在催化剂上的反应机理,明确活性氧物种,表征催化剂活性组分分散度。而 SO_2 吸脱附能力、活性氧浓度和活性组分分散度等对催化剂的耐硫性有很大影响。CHEN 等^[37]通过 SO_2 程序升温脱附 (SO_2 -TPD) 发现双金属催化剂 Pd-Pt/ Al_2O_3 中 SO_2 吸脱附量随着 Pt 含量的增加而减少; ZENG 等^[15]通过原位红外光谱试验 (In situ-FTIR) 阐述了苯在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 上的催化氧化机理,证明了吸附氧在苯燃烧过程中起主要作用,为耐硫性催化剂的设计提

供了理论依据;氧空穴对催化剂活性和耐硫性有很大影响; WANG 等^[31]通过电子顺磁共振光谱试验 (EPR) 发现氧空穴浓度与 VOCs 消耗率呈正相关; SHIN 等^[36]通过红外光谱 (FTIR) 研究了硫化处理后催化剂 S-Pd/PCZA 和 S-Pd/SGCZA 中的硫组分与催化剂组分的作用,发现硫在催化剂中以表面硫酸盐和体相硫酸盐 2 种形式存在;催化剂活性组分分散度与催化剂耐硫性能密切相关, SHIN 等^[36]采用 CO 化学吸附法计算 Pd/Ce-Zr-Al-O 中活性组分 Pd 的分散度。目前用于研究 VOCs 燃烧催化剂的主要表征技术见表 1。

表 1 耐硫性催化剂表征技术

Table 1 Characterization technology of sulfur resistance of catalyst

表征技术	在耐硫性催化剂研究中的作用
电子顺磁共振 (EPR) ^[31]	观察催化剂表面的吸附氧物种,研究固体中的晶格缺陷
氮气物理吸附 ^[36,42]	分析催化剂中毒前后比表面积、孔径和孔体积的变化
X 射线光电子能谱 (XPS) ^[36,44]	研究催化剂中毒前后硫在其表面的存在形态及催化剂组分中毒前后的组成、价态变化及中毒失活机理
红外光谱 (FTIR) ^[36,42,44]	研究硫化催化剂表面和体相硫的形态以及催化剂的硫中毒机理
原位红外光谱 (In situ-FTIR) ^[15]	研究 VOCs 在反应过程中的中间产物及催化氧化机理
X 射线衍射 (XRD) ^[36,42,44]	分析催化剂的物相结构、组分含量、晶粒大小
氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) ^[42]	分析催化剂的氧化还原性,还原温度越低,其低温还原性越好
CO 化学吸附 ^[36]	检测催化剂中活性组分的分散度
氧气程序升温脱附 (O_2 -TPD) ^[31]	确定和量化催化剂表面氧的种类和比例
SO_2 程序升温脱附 (SO_2 -TPD) ^[25-26,38-39]	检测催化剂对 SO_2 的吸脱附能力
透射电子显微镜 (TEM) ^[31]	观察催化剂的形貌、颗粒的平均尺寸
扫描电子显微镜 (STEM) ^[1]	观察催化剂的形貌、颗粒分散性
耐硫催化剂性能评价 ^[31,42]	催化燃烧 VOCs 活性测试
XRF ^[50]	研究 VOCs 燃烧过程中样品对硫的吸附量及硫的形态变化

由表 1 可知, XPS、FTIR、XRF 均可表征催化剂中硫的存在形态进而解释催化剂的中毒机理; SO_2 -TPD 和 XRF 可用来分析催化剂对硫化物的吸附能力; EPR、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 可表征催化剂的氧化还原性能。其中一些技术在原位操作条件下可揭示中间产物生成及活性组分的催化氧化机理,获得一些有关催化剂硫中毒的重要机理信息。但这些表征手段仍存在一定局限性,如不能揭示催化剂在反应过程中的结构和性质变化及描述微观反应的动力学过程。目前,为了满足催化反应机理研究,在提升现代表征手段的同时,需不断强化计算模拟的辅助作用,表征+模拟的模式将成为未来研究催化剂耐硫性的趋势。

5 结语及展望

在京津冀、汾渭平原等地区,煤化工(焦化)废气是 VOCs 排放的重要工业源,催化燃烧技术因其低能

耗、无副产物、适合大风量低浓度 VOCs 废气而具有良好的应用前景。针对催化燃烧法应用过程中催化剂硫中毒的问题,介绍了 3 种 VOCs 燃烧机理及 3 类催化剂中毒机理,归纳了提高催化剂耐硫性的手段,包括提高氧化还原性能、抑制硫化物吸附性能、保护活性组分和调控气体组成。这些手段均可在一定程度上改善催化剂的耐硫性。从而为解决困扰焦化行业的复杂 VOCs 治理问题提供理论支撑和试验基础,对山西省发展转型和清洁生产意义重大。

目前,耐硫催化剂研究面临以下问题:① 催化剂的硫中毒机理是根据其在反应前后的结构变化推测得出,不能揭示反应过程中催化剂失活的内在机理;② 在实际工况下,含硫成分复杂,对催化剂性能要求较高;③ 催化剂硫中毒机理的研究主要集中在贵金属催化剂,过渡金属催化剂的研究仍然很少;④ 载体或助剂捕获硫化物后会改变催化剂结构,大大缩短

催化剂的寿命。

VOCs 燃烧耐硫催化剂未来研究重点在于:① 明确 VOCs 在催化剂表面的催化燃烧机理及硫化物对催化剂的毒化机制,调控催化剂材料表面抗性,以解决现有催化剂活性不足、耐硫性差等问题;② 针对现实工况硫成分复杂的问题,设计合成多活性位催化剂核心材料,调节和提高催化燃烧活性;③ 探究反应物的演变规律,为中间物的选择调变提供依据,丰富催化氧化反应理论体系;④ 在催化剂合成过程中优化操作条件,开发保留催化剂原结构条件下的新合成路线,提高催化剂耐硫性,为兼具高活性和耐硫性能的 VOCs 燃烧催化剂的开发提供设计思路。

参考文献 (References):

- [1] ZANG Meng, ZHAO Chaocheng, WANG Yongqiang, et al. A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(6): 645-654.
- [2] SONG Mengdi, LIU Xingang, ZHANG Yuanhang, et al. Sources and abatement mechanisms of VOCs in southern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 201: 28-40.
- [3] ORDÓÑEZ S, HURTADO P, SASTRE H, et al. Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: Development of a deactivation model[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 259(1): 41-48.
- [4] 胡江亮, 赵永, 王建成, 等. 焦化行业 VOCs 排放特征与控制技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(6): 24-31.
HU Jiangliang, ZHAO Yong, WANG Jiancheng, et al. Research progress on VOCs emission characteristics and control technology in coking industry[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(6): 24-31.
- [5] 沈柳倩, 翁芳蕾, 袁鹏军, 等. 钙钛矿型催化剂对 VOCs 催化燃烧的抗毒性和稳定性研究[J]. *分子催化*, 2008, 24(4): 320-324.
SHEN Liuqian, WENG Fanglei, YUAN Pengjun, et al. Research on the poison resistance and stabilization of the perovskite catalysts for VOCs catalytic combustion [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2008, 24(4): 320-324.
- [6] 李凌波, 刘忠生. 含硫化合物废气催化焚烧催化剂及制备方法: CN101370683B[P]. 2011-10-12.
- [7] YANG Sai, ZHAO Haijun, DONG Fang, et al. Highly efficient catalytic combustion of o-dichlorobenzene over lattice-distorted Ru/OMS-2: The rapidly replenishing effect of surface adsorbed oxygen on lattice oxygen[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 470: 127-137.
- [8] JIN Jiamin, CHEN Jianfu, WANG Haifeng, et al. Insight into room-temperature catalytic oxidation of NO by CrO₂(110): A DFT study [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(3): 618-623.
- [9] CHENG Cheng, ZHANG Xilin, WANG Mingyang, et al. Single Pd atomic catalyst on Mo₂CO₂ monolayer (MXene): Unusual activity for CO oxidation by trimolecular Eley-Rideal mechanism[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(5): 3504-3513.
- [10] LI Tingyi, CHIANG S J, LIAW B J, et al. Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_{1-x}Mn_xO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(1/2): 143-148.
- [11] 宋磊. 负载型凹凸棒石催化剂催化氧化挥发性有机污染物[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [12] WILBURN M S, EPLING W S. Sulfur deactivation and regeneration of mono- and bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 589-598.
- [13] GENUINO H C, DHARMARATHNA S, NJAGI E C, et al. Gas-phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 12066-12078.
- [14] KIM S C, SHIM W G. Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. *Environmental Technology*, 2008, 29(5): 535-542.
- [15] ZENG Junlin, LIU Xiaolong, WANG Jian, et al. Catalytic oxidation of benzene over MnO_x/TiO₂ catalysts and the mechanism study [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 408: 221-227.
- [16] LI Wang, ZHANG Qingjun, ZENG Aiwu. Kinetics and mechanism modeling of liquid-phase toluene oxidation to benzaldehyde catalyzed by Mn-Mo oxide [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2019, 25(1): 52-65.
- [17] WENG Xiaole, WANG Wanglong, MENG Qingjie, et al. An ultrafast approach for the syntheses of defective nanosized lanthanide perovskites for catalytic toluene oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(17): 4364-4372.
- [18] HOSSEINI M, BARAKAT T, COUSIN R, et al. Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111/112: 218-224.
- [19] BANU I, BERCARU G, BOZGA G, et al. Kinetic study of methyl isobutyl ketone combustion over a commercial Pt/alumina catalyst [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(4): 758-766.
- [20] GATICA J M, CASTIGLIONI J, DE LOS SANTOS C, et al. Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs [J]. *Catalysis Today*, 2017, 296: 84-94.
- [21] 王放. 短孔道 Pd/Zr-Ce-SBA-15 催化剂的制备及其 VOCs 催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [22] BANU I, MANTA C M, BERCARU G, et al. Combustion kinetics of cyclooctane and its binary mixture with oxylene over a Pt/gamma-alumina catalyst [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 102: 399-406.
- [23] HONKANEN M, KÄRKKÄINEN M, KOLLI T, et al. Accelerated deactivation studies of the natural-gas oxidation catalyst-verifying the role of sulfur and elevated temperature in catalyst aging [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 439-448.
- [24] YU T C, SHAW H. The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on γ-alumina catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(1/2): 105-114.
- [25] ORDÓÑEZ S, HURTADO P, DÍEZ F V. Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: Development of a regeneration procedure [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 100(1/2): 27-34.

- [26] HAMZEHLUYAN T, SAMPARA C, LI J, et al. Sulfur poisoning of a Pt/Al₂O₃ oxidation catalyst: Understanding of SO₂, SO₃ and H₂SO₄ impacts [J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59 (10/11/12): 1028–1032.
- [27] 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]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233(2): 372–387.
- [28] LAMPERT J K, KAZI M S, FARRAUTO R J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 14 (3/4): 211–223.
- [29] GREMMINGER A, LOTT P, MERTS M, et al. Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd–Pt methane oxidation catalysts [J]. *Applied Catalysis B–Environmental*, 2017, 218: 833–843.
- [30] WILBURN M S, EPLING W S. Sulfur deactivation and regeneration of mono- and bimetallic Pd–Pt methane oxidation catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 589–598.
- [31] WANG Yu, YANG Dengyao, LI Shaozhong, et al. Layered copper manganese oxide for the efficient catalytic CO and VOCs oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 258–268.
- [32] 赵伟荣, 曾婉昀. 制备用于 VOCs 催化燃烧的球壳型催化剂的方法: CN103386312A [P]. 2013–11–13.
- [33] DENG Hua, KANG Shunyu, MA Jinzhu, et al. Silver incorporated into cryptomelane-type manganese oxide boosts the catalytic oxidation of benzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 214–222.
- [34] CHEN Jin, CHEN Xi, YAN Dongxu, et al. A facile strategy of enhancing interaction between cerium and manganese oxides for catalytic removal of gaseous organic contaminants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 396–407.
- [35] QU Zhengping, BU Yibin, QIN Yuan, et al. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132: 353–362.
- [36] SHIN H, BAEK M, RO Y, et al. Improvement of sulfur resistance of Pd/Ce–Zr–Al–O catalysts for CO oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 429: 102–107.
- [37] CHEN Y W, LI B, NIU Qian, et al. Combined promoting effects of low-Pd-containing and Cu-doped LaCoO₃ perovskite supported on cordierite for the catalytic combustion of benzene [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (15): 15193–15201.
- [38] WILBURN M S, EPLING W S. SO₂ adsorption and desorption characteristics of bimetallic Pd–Pt catalysts; Pd : Pt ratio dependency [J]. *Catalysis Today*, 2019, 320: 11–19.
- [39] WILBURN M S, EPLING W S. SO₂ adsorption and desorption characteristics of Pd and Pt catalysts; Precious metal crystallite size dependence [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 534: 85–93.
- [40] ZHENG Yong, ZHENG Ying, XIAO Yihong, et al. The effect of nickel on propane oxidation and sulfur resistance of Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 39: 1–4.
- [41] 刘建军. Cu/γ-Al₂O₃ 催化含硫低浓度甲烷燃烧特性实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [42] NIU Qunqun, LI Bing, XU Xiaoliang, et al. Activity and sulfur resistance of CuO/SnO₂/PdO catalysts supported on γ-Al₂O₃ for the catalytic combustion of benzene [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (93): 51280–51285.
- [43] VENEZIA A M, DI C G, LIOTTA L F, et al. Effect of Ti loading on CH₄ oxidation activity and SO₂ tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3/4): 529–539.
- [44] LIOTTA L F, DI C G, PANTALEO G, et al. Insights into SO₂ Interaction with Pd/Co₃O₄–CeO₂ catalysts for methane oxidation [J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52: 1984–1994.
- [45] 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 72–83.
- [46] 刘新友, 陈玉香, 王学海. 抗硫催化燃烧催化剂及其制备方法: CN102441404A [P]. 2012–05–09.
- [47] MA Lei, XIE Ping, LU Dianqiao, et al. The effect of barium modification on the sulfur tolerance of methane catalytic combustion over PdO/Al₂O₃ catalysts [C]//Advanced Materials Research. Switzerland: Trans Tech Publications, 2011.
- [48] GAO Yuxi, WU Xiaodong, LIU Shuang, et al. Effect of water vapor on sulfur poisoning of MnO_x–CeO₂/Al₂O₃ catalyst for diesel soot oxidation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(62): 57033–57040.
- [49] 刘宪云, 高利平. 助剂对 PdO/Al₂O₃ 催化剂的抗硫中毒性能影响 [J]. *化工科技*, 2011, 19(2): 25–27.
- LIU Xianyun, GAO Liping. Performance of sulfur tolerance on PdO/Al₂O₃ catalysts: Effect of additives [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2011, 19(2): 25–27.
- [50] 钟富兰, 钟喻娇, 肖益鸿, 等. Pt/CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ 柴油车尾气氧化催化剂活性及抗硫性能 [J]. *催化学报*, 2013, 32(9): 1469–1476.
- ZHONG Fulan, ZHONG Yujiao, XIAO Yihong, et al. Sulfur resistance and activity of Pt/CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ diesel oxidation catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 32(9): 1469–1476.