

贵金属催化剂硫中毒机制及抗性提升研究进展

项 力¹, 王胜迪², 翁小乐^{1,*}

(1. 浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058; 2. 物产中大元通汽车有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘要: 实际工业废气中常含有 SO₂ 杂质, 在污染物催化净化过程中, SO₂ 会与反应物竞争吸附于催化剂活性位点, 特别是易与贵金属发生化学作用生成硫酸盐, 从而削弱贵金属的电子传递能力, 造成不可逆的硫中毒现象。因此, 如何高效再生硫中毒催化剂或者基于原子水平设计耐硫催化剂成为环境催化领域亟待解决的关键问题。首先分析了 SO₂ 在贵金属催化剂上的吸附、迁移和转化过程。其次, 探讨了硫中毒催化剂的再生方法, 并阐明了其中的再生机制。随后, 总结了耐硫贵金属催化剂的设计策略, 包括活性相调控、载体改性和包裹结构构建等, 并提出构筑抗硫催化剂的关键是强化金属-金属/载体相互作用。最后, 展望了耐硫贵金属催化剂未来的研究方向, 以期工业耐硫催化剂的优化设计提供指导。

关键词: 催化净化; 贵金属; 硫中毒; 再生方法; 耐硫策略

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research progress on the mechanism of sulfur poisoning and resistance improvement of noble metal catalysts

XIANG Li¹, WANG Shengdi², WENG Xiaole^{1,*}

(1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Wuchan Zhongda Yuantong Automobile Co., Ltd, Hangzhou 311200, China)

Abstract: SO₂ impurities are commonly encountered in practical industrial exhaust gases. During catalytic purification processes, SO₂ molecules compete with reactants for active sites. Particularly, SO₂ can undergo chemical reactions with noble metals, forming sulfate salts. This interaction weakens electron transfer capabilities, leading to severe and irreversible sulfur poisoning of catalysts. Therefore, efficiently regenerating sulfur-poisoned catalysts or designing sulfur-resistant catalysts has become a crucial challenge in the field of environmental catalysis. This paper begins by analyzing the adsorption, migration, and transformation processes of SO₂ on noble-metal based catalysts. It then explores methods for regenerating sulfur-poisoned catalysts and elucidates the involved mechanisms. Subsequently, it summarizes strategies for designing noble-metal based catalysts with excellent sulfur-resistance, including active phase regulation, support modification, and the construction of encapsulated structures, emphasizing that the key to developing sulfur-resistant catalysts lies in enhancing metal-metal/support interactions. Finally, it discusses future research directions for noble-metal based catalysts with excellent sulfur-resistance, aiming to provide guidance for the optimized design of industrial sulfur-resistant catalysts.

Keywords: Catalytic purification; Noble metals; Sulfur poisoning; Regeneration method; Sulfur-resistant strategy

收稿日期: 2024-05-16

修回日期: 2024-06-19

DOI: 10.20078/j.eep.20240706

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2022YFC3704300); 浙江省重点研发计划项目 (2023C03127)

作者简介: 项 力 (1997—), 男, 山东济宁人, 博士研究生, 主要研究方向为耐硫贵金属催化剂开发。E-mail: 12314032@zju.edu.cn

通讯作者: 翁小乐 (1982—), 男, 福建福清人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制与环境催化。E-mail: xlweng@zju.edu.cn

石油化工、印染纺织、冶金、钢铁烧结和喷涂等行业生产过程中会向环境排放大量有毒有害气体,包括脂肪族、芳香族碳氢化合物和 CO 等^[1-2]。这些污染物的大量排放会诱发诸如臭氧层破坏、近地面 O₃ 超标和雾霾等一系列环境问题^[3]。目前,针对气体污染物的处理技术主要分为回收法(吸附法、吸收法、冷凝法、膜分离法等)和破坏法(直接/蓄热式燃烧法、生物法、光催化法、等离子体技术、催化氧化法等)两类^[4-7]。相比其他技术,催化氧化法具有操作温度低、净化效率高、二次污染少、适用范围广等优点,因而成为处理低浓度气体污染物的主流技术^[8]。

催化剂是催化氧化技术的核心。目前,应用较为广泛的催化剂包括贵金属基催化剂、金属氧化物基催化剂和钙钛矿催化剂等^[2, 9]。其中,由于贵金属元素 d 层电子轨道未充满的特性,贵金属基催化剂往往更容易吸附活化反应物,因此具有优异的低温活性。然而,由于实际工业废气成分复杂,这类高活性催化剂在工程应用中面临严重的中毒失活问题。SO₂ 是常见的烟气污染物之一。据报道,燃煤烟气中 SO₂ 浓度可达 5 000 μL/L,即使经烟气脱硫工艺处理后,仍可能残留 5 ~ 100 μL/L SO₂^[10]。因此,催化氧化装置布置在脱硫塔前后均面临催化剂硫中毒风险。在催化氧化过程中,SO₂ 与反应物竞争吸附于活性位点,甚至与活性金属或载体发生化学作用生成硫酸盐而削弱电子传递能力,造成严重的不可逆硫中毒^[11]。因此,如何高效再生硫中毒催化剂或者基于原子水平设计耐硫催化剂是环境催化领域亟待解决的关键问题。

本文通过整理国内外关于 SO₂ 对贵金属催化剂催化净化污染物性能影响的相关研究,总结了贵金属催化剂的硫中毒机制并论述了硫中毒催化剂的再生方法及构筑贵金属耐硫催化剂策略,以期工业耐硫催化剂的优化设计提供指导。

1 硫中毒机制

催化氧化过程通常遵循 3 条反应路径:Mars-van-Krevelen (MvK) 机理、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理和 Eley-Rideal (E-R) 机理。MvK 机理认为氧化反应发生在气相污染物与催化剂表面晶格氧之间,反应的同时在催化剂表面形成氧空

位并随后被气相氧补充。L-H 和 E-R 机理则分别认为氧化反应发生在吸附态氧与吸附态或气相污染物之间^[11]。因此,保持催化剂氧物种的高活性是保证污染物高效净化的关键。催化剂硫中毒现象的本质是 SO₂ 与活性中心或载体相互作用消耗催化剂氧物种甚至生成稳定金属硫酸盐,从而使得目标反应物净化路径受阻。SO₂ 氧化为 SO₄²⁻ 的过程同样遵循上述 3 条机理,如图 1 所示,吸附态或气相 SO₂ 被催化剂晶格氧或表面氧氧化为双齿硫酸盐^[12]。当反应温度和 SO₂ 浓度上升时,双齿硫酸盐还会进一步转化为更为稳定的三齿硫酸盐和多核硫酸盐,使得更多的活性氧被锚定而无法参与污染物净化反应^[13]。由于不同种类贵金属基催化剂在表面酸性、氧化还原性能和金属硫酸盐稳定性等方面存在差异,SO₂ 对不同类型金属元素和金属氧化物表现出不同的亲和力。这种差异导致不同催化体系暴露在 SO₂ 气氛中产生的硫酸盐种类和数量不同^[14]。

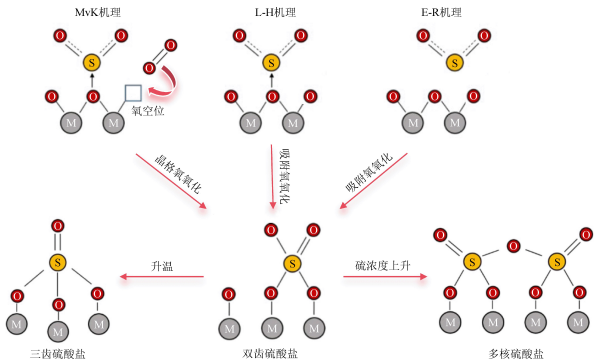


图 1 硫酸盐形成机理图

Fig. 1 Diagram of the sulfate formation mechanism

1.1 硫与贵金属相互作用

Pt 具有优异的氧气活化性能,因而常被用作催化氧化反应中的活性相。然而,该性质使得 Pt 同样具有较强的 SO₂ 氧化能力。LI 等^[15]研究表明,Pt 的硫酸化是 Pt/Al₂O₃ 催化剂 NO 氧化性能下降的重要原因。进一步研究发现,与边缘位和台阶位相比,位于 Pt 颗粒扭结位的 Pt 原子与 SO₂ 具有更强亲和力(如图 2 所示)。吸附态 SO₂ 首先与 Pt 原子形成 Pt-SO_x 物种。随后,在 O₂ 参与下,Pt-SO_x 转化为亚稳态 Pt^{δ+}-SO₃/SO₄ 物种。硫原子的给电子特性在诱导金属硫酸盐形成的同时还会改变贵金属电子云密度导致晶体结构重排。HARRIS 等^[16-17]报道 SO₂ 吸附在 Pt/Al₂O₃ 的 Pt 位点会降低 Pt 的表面自由能,引起表面原子扩散,使得 Pt(111) 暴露面再结晶为 Pt(100) 暴露

面,这一晶格重排现象会显著抑制催化剂对芳香烃开环及 C—H 键活化的能力。

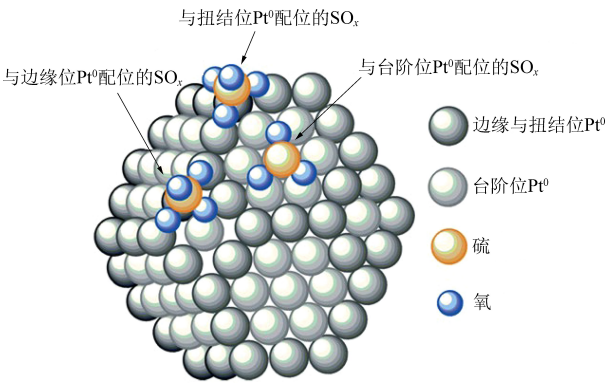


图2 不同位置 Pt 原子与 SO₂ 结合示意图^[15]

Fig. 2 Diagram of SO₂ binding to Pt atoms at different positions^[15]

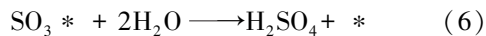
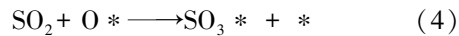
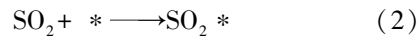
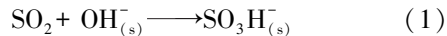
除 Pt 之外, Pd 也是催化氧化反应常用的贵金属元素。与 Pt 不同, 不饱和配位 Pd 原子与 SO₂ 相互作用会形成稳定的 PdSO₃ 或 PdSO₄ 物种^[18]。该物种的分解温度超过 600 °C, 因而会显著抑制催化活性。结合模拟计算手段, AREVALO 等^[19]发现 SO₂ 在 PdO (101) 表面氧化的 L-H 和 E-R 路径受到氧气活化能垒高的动力学限制, 因此 SO₂ 更倾向于被 PdO (101) 表面的晶格氧化。LI 等^[20]的计算结果表明 PdV/TiO₂ 上 Pd 位点的硫酸化过程遵循 L-H 路径, 即吸附在 Pd 位点的 SO₂ 与 O₂ 相互作用生成硫酸盐。此外, 当 Pd 位点与 SO₂ 结合后会导致局部电子云密度发生变化, 使得相邻 V 位点无法吸附活化氧气。因此, PdV/TiO₂ 硫中毒后催化剂表面氧数量锐减, 氯苯氧化性能降低。此外, LI 等^[20]的实验结果发现疏水共存于反应体系会导致催化性能的进一步下降。AUVINEN 等^[21]也证实当 PdO 硫酸化后 C—H 键解离能由 0.54 eV 上升至 0.74~0.87 eV, 水分子存在使 C—H 键解离能进一步上升 0.2 eV。

1.2 硫与载体相互作用

催化剂硫中毒程度还受到载体理化性质的影响。常用的氧化物载体可分为两性氧化物 (ZrO₂、Al₂O₃、V₂O₅ 等)、碱性氧化物 (CeO₂、Fe₂O₃ 等) 和酸性氧化物 (TiO₂、SiO₂)。载体的酸碱性会影响其与 SO₂ 的亲合力并进一步影响对应硫酸盐稳定性。根据文献报道, 各类金属硫酸盐稳定性次序为 ZrO₂ > Al₂O₃ > CeO₂ > Fe₂O₃ > V₂O₅ > TiO₂ > SiO₂^[22-23]。易硫酸化载体可作为 SO₂ 储槽缓解活性相硫酸化, 但载体硫酸化程度过高会破坏催化

剂物理化学性质, 导致性能的不可逆损失。

ZrO₂、Al₂O₃ 和 V₂O₅ 作为代表性两性氧化物, 其表面具有丰富的羟基基团。以 Pt/Al₂O₃ 催化剂为例, SO₂ 会吸附于载体的羟基 (反应式 (1)) 或 Pt 颗粒的空位处 (反应式 (2))。随后, 吸附态 SO₂ 被 Pt 表面的活性氧氧化为 SO₃ (反应式 (3) 和 (4)), SO₃ 进一步迁移至载体羟基处反应 (反应式 (5)), 生成稳定的 Al₂(SO₄)₃, 该物种的分解温度超过 700 °C^[24]。当水存在于反应体系时, SO₃ 物种还会转化为对活性位点毒害更强的 H₂SO₄ (反应式 (6))^[25]。此外, SHARMA 等^[26]报道 H₂O 引入会促发载体表面 H₂O 与 SO₂ 的竞争吸附, 使得硫物种由载体迁移至贵金属, 引发更严重的催化剂中毒。ZrO₂ 同样具有较强的 SO₂ 吸附能力, 其为载体时可作为 SO₂ 储槽以延缓活性中心中毒^[27]。MORTERRA 等^[13]以 ZrO₂ 单位比表面积存在的硫原子数量 (X/nm²) 为变量, 分析了 SO₂ 浓度对 ZrO₂ 硫酸化程度的影响。研究发现, ZrO₂ 表面硫原子密度低于 2 S/nm² 时, 硫酸盐以孤立 SO₄²⁻ 形式存在, 而当硫原子密度高于 2 S/nm² 时, 硫酸盐以多核 S₂O₇²⁻ 形式存在。不同于 Al₂O₃ 和 ZrO₂, V₂O₅ 硫酸化生成的 VOSO₄ 具有较差的热稳定性, 其可在 430 °C 左右分解^[28]。因此, 耐硫催化体系设计时常考虑将 V₂O₅ 用作载体。



式中, * 代表贵金属的氧空位; (s) 代表载体表面。

CeO₂ 和 Fe₂O₃ 是典型的碱性氧化物。其中, CeO₂ 由于具有优异的氧气储存和释放能力, 被认为是一类理想的氧载体材料^[29-30]。当 CeO₂ 暴露于 SO₂ 气氛中时, 两者可在无氧气参与的情况下相互作用^[31]。CHEN 等^[32-33]报道, 在无氧气氛下, SO₂ 在 CeO₂ 表面反应生成“有机”双齿硫酸盐。当存在 5% 氧气时, “有机”双齿硫酸盐会转化为单齿硫酸盐。当水汽存在时, 水分子会在载体表面解离为离子态羟基和质子, 进一步促进单齿硫酸盐向螯合双齿硫酸盐转化。反应温度也会影响 CeO₂ 的硫酸化程度。TWU 等^[34]报道, CeO₂ 在 280 °C

以下暴露于 SO_2 气氛仅会生成亚稳态表面硫酸盐物种(如 SO_4^{2-} 和 HSO_4^-),而当反应温度升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,更稳定的体相硫酸盐(如 $\text{Ce(IV)}-(\text{SO}_4)_x(\text{SO}_3)_{2-x}$ ($0 < x < 2$) 和 CeOSO_4) 随之生成。据报道,体相硫酸盐的分解温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ [29]。因此, CeO_2 可视为一类具有良好 SO_2 存储能力的材料。一方面, CeO_2 的易硫酸化特性会改变 Ce 原子周围的电子云密度,阻碍 Ce 与贵金属或反应物间的电子传递,导致催化活性的不可逆失活 [35]。另一方面, CeO_2 可作为牺牲剂缓解贵金属的硫化。

TiO_2 和 SiO_2 作为酸性氧化物不易与硫相互作用生成硫酸盐 [36-37]。据报道,即使 TiO_2 被硫酸化,其对应硫酸盐的热稳定性也较差 [27]。因此, TiO_2 常作为载体用于构筑耐硫催化剂。CHEN 等 [38] 使用浸渍法合成的 Pt/TiO_2 催化剂在有 $50\text{ }\mu\text{L/L}$ SO_2 存在条件下实现丙烷的完全氧化,而无 SO_2 存在时活性仅约 80%。原因是与 TiO_2 弱结合的 SO_2 诱导新活性位点 Pt-S-O-Ti 结构的生成,显著促进了丙烷及氧气的吸附与活化。与 TiO_2 相比,具有更强酸性的 SiO_2 对 SO_2 的吸附更加惰性 [39]。由于 SiO_2 无法作为 SO_2 储槽,当 Pt/SiO_2 暴露于 SO_2 气氛时,贵金属的硫化十分严重 [26]。

2 硫中毒催化剂再生策略

当催化剂活性无法满足污染物排放标准时,针对失活催化剂的处置面临以下选择:(1) 催化剂再生;(2) 回收催化剂中的有价值组分;(3) 将催化剂作为固体废弃物处置 [40]。考虑到催化剂组分的复杂性,火法和湿法是回收贵金属元素的常用方法,但回收过程会不可避免地排放大量废水和废气,产生二次污染 [41]。同时,失活催化剂多含有毒有害元素,因此被归类为国家危险废物,其处理处置成本高。催化剂作为催化氧化设施的重要成本来源,若能有效再生并回用失活催化剂,不仅可显著降低催化氧化设施的运行成本,还在一定程度上减少其处置过程中的潜在环境次生污染风险 [42]。

2.1 热再生

热再生是研究较早且应用较广的一种再生方法 [43]。热再生工艺对硫中毒催化剂活性恢复的效力与催化剂上含硫物种的稳定性息息相关。催化剂上的含硫物种包括物理/化学吸附的 SO_2/SO_3 、亚稳态亚硫酸盐、表面/体相硫酸盐和硫酸等。其中,吸附态 SO_2 一般可在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 解析,而硫

酸盐往往需要更高的热量输入才可分解。足够的温度会驱动硫酸盐逐步分解,NIKO 等 [44] 的研究结果显示 PdSO_4 的分解分两步进行:(1) $\text{PdSO}_4 \rightarrow \text{PdSO}_3 + 0.5\text{O}_2$;(2) $\text{PdSO}_3 \rightarrow \text{Pd} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$ 。然而,热再生工艺仍难以彻底去除硫中毒催化剂表面硫酸盐,导致催化活性无法完全恢复。GéLIN 等 [45] 将 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 甲烷氧化耐硫测试后的中毒催化剂分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热再生。研究发现, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 再生条件下, PdO 表面硫酸盐部分分解为 SO_2 ,但逸出的 SO_2 会在载体表面再氧化,导致硫酸盐从活性相迁移至载体。当再生温度升高至 $750\text{ }^\circ\text{C}$, PdO 表面硫酸盐进一步被分解且 SO_2 再氧化过程被阻断,但仍有硫酸盐残留在活性相周围。性能数据显示, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 热再生后,催化剂活性分别恢复 40% 和 60%。需要注意的是, YANG 等 [43] 发现 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 再生条件使得 Pd/CeO_2 催化剂的孔道结构发生坍塌且活性相出现烧结现象。因此,尽管提高热再生温度可以进一步促进硫酸盐分解,但也可能对催化剂的物理结构造成破坏,导致催化性能不可逆损失,这也是热再生工艺难以完全恢复催化活性的另一原因。

2.2 还原气氛再生

相比空气或 O_2 气氛的热再生,在再生过程中通入还原气氛往往可以实现更好的硫酸盐脱除效果。 H_2 和 CO 是再生工艺常用的还原气氛,其中, H_2 的再生效果更佳。LUO 等 [46] 研究发现 H_2 再生可以将硫酸盐的分解温度提前至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,而 CO 和无还原气氛再生时硫酸盐分解温度分别为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 H_2 再生过程中,硫酸盐首先被还原为 SO_2 ,随后 SO_2 进一步与 H_2 结合生成 H_2S 。其中,第一步还原过程更易发生,导致再生产物以 SO_2 为主。在 CO 再生过程中,硫酸盐则倾向于被还原为 COS 。此外,还原气氛的浓度也与再生效果相关。OLSSON 等 [47] 发现 $5\text{ }000\text{ }\mu\text{L/L}$ H_2 再生可以完全恢复硫中毒催化剂性能,而 $500\text{ }\mu\text{L/L}$ H_2 再生仅能部分去除硫酸盐。然而,也有研究报道 H_2/CO 浓度过高对再生过程不利,这是因为大量的再生产物 ($\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$) 在催化剂表面吸附 [48]。在 H_2 再生的基础上引入一定的 CO_2 和 H_2O 气氛可以进一步促进硫酸盐分解为 COS 和 H_2S 。KIM 等 [49] 对比了各种复合再生气氛的硫酸盐脱除效果,各类气氛再生效果次序为 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2/\text{CO}_2 > \text{H}_2/\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2$ 。需要注意的是,还原气氛再生过程中要保持无氧环境,这是因为氧气会将硫酸盐还原

生成的硫化金属中间物种再氧化为硫酸盐^[50]。

3 耐硫催化剂设计策略

由于引入高温等苛刻条件,再生工艺在去除硫酸盐的同时不可避免地造成催化剂烧结、结构坍塌和质量损失等负面影响,仅能实现催化活性

的部分恢复。因此,仍需开发可在含硫反应工况下稳定运行的耐硫催化剂。近年来,研究者们通过活性相调控、载体改性和构建包裹结构等手段构筑了一系列耐硫催化剂(表1),旨在从分子结构设计层面抑制SO₂在催化剂表面的吸附、氧化与迁移。

表 1 文献中报道的耐硫贵金属催化剂性能汇总

Table 1 Summary of noble-metal based catalysts with sulfur-resistant reported in the literature			
催化剂	反应条件	耐硫性能	文献
Pt/TiO ₂	0.2% C ₃ H ₈ , 50 μL/L SO ₂ , 300 °C, 60 000 h ⁻¹	40 h,维持 98%	[38]
Pt _{SA} /a-Al ₂ O ₃	0.2% CO,100 μL/L SO ₂ , 170 °C, 6 000 h ⁻¹	80 min,维持 100%	[51]
Pd ₁ Co ₁ /Al ₂ O ₃	0.1% C ₆ H ₆ , 5% H ₂ O, 25 μL/L SO ₂ , 240 °C, 40 000 mL/(g·h)	5 h, 80%→98%	[52]
Pt ₁ Co ₁ /Meso-Na _x MnO _y	0.2% C ₃ H ₈ , 20 μL/L SO ₂ , 282 °C, 30 000 mL/(g·h)	15 h, 88%→78%	[53]
Pd-Pt/MgO/γ-Al ₂ O ₃	1 000 mg/m ³ C ₇ H ₈ , 110 μL/L SO ₂ , 235 °C, 5 000 h ⁻¹	8 h, 98%→85%	[54]
PdPt/V ₂ O ₅ -TiO ₂	0.1% C ₇ H ₈ , 50 μL/L SO ₂ , 245 °C, 40 000 mL/(g·h)	30 h,维持 90%	[55]
Pt-Pd/MnLaAl	5% CH ₄ , 3% H ₂ O, 0.1% SO ₂ , 495 °C, 10 000 h ⁻¹	2 h,维持 93%	[56]
Pt-0.5Mn/Ti	1% CO,200 μL/L NO, 10% H ₂ O, 50 μL/L SO ₂ , 220 °C, 120 000 mL/(g·h)	6 h, 20%→95%	[57]
0.1Pt/3Mo/Ti	0.7% CO, 15% H ₂ O, 200 μL/L SO ₂ , 220 °C, 60 000 h ⁻¹	12 h,维持 93%	[58]
0.94Pt-1.0 rGO/α-MnO ₂	0.1% C ₆ H ₆ , 75 μL/L SO ₂ , 190 °C, 60 000 mL/(g·h)	30 h, 90%→70%	[59]
PdO _σ /Fe _{1-x} W _x O _y	1% CO, 0.1% SO ₂ , 175 °C, 12 000 mL/(g·h)	20 h, 100%→90%	[60]
Pt/Ni-CeO ₂	0.1% C ₇ H ₈ , 5 μL/L SO ₂ , 165 °C, 60 000 mL/(g·h)	4 h, 95%→60%	[61]
0.5Pt/CeZr-15S	0.1% C ₇ H ₈ , 50 μL/L SO ₂ , 300 °C, 60 000 mL/(g·h)	6 h,维持 100%	[62]
Pd-CeNW@SiO ₂	1% CH ₄ , 20 μL/L SO ₂ , 450 °C, 36 000 mL/(g·h)	22 h,维持 100%	[63]

3.1 活性相调控

通过掺杂贵金属、非贵金属元素和改变金属尺寸等方式调控活性相赋存状态可有效调变SO₂与催化剂相互作用程度。

双贵金属催化体系的构建可以引起活性相电子云密度的变化,增强活性相给电子能力,抑制SO₂吸附。Pt-Pd双贵金属体系是文献中报道较多的抗硫材料。CORRO等^[64]研究发现Pt-Pd/γ-Al₂O₃催化剂中Pt⁰的存在可以抑制SO₂与Pd的相互作用。SADOKHINA等^[65]同样发现Pt的引入可以提高Pd/Al₂O₃的抗硫性能,这是因为Pt作为牺牲剂与SO₂反应从而避免Pd被毒害。SUN等^[55]合成的PdPt/V₂O₅-TiO₂在甲苯氧化中显示出优异抗硫性能,该催化剂在50 μL/L SO₂存在下活性可维持90%超过30 h,而单贵金属体系的性能会失活至50%。YANG等^[54]进一步从电子层面解释了Pt-Pd双贵金属体系的抗硫机理。他们认为,Pt的引入会诱导Pt和Pd间的电子调制,使得Pd周围电子云密度增强,Pd的得电子能力减

弱从而弱化SO₂在Pd上的吸附。当Pt成为催化反应的主活性相时,通过掺杂第二贵金属维持Pt⁴⁺物种在SO₂气氛中的稳定存在,是耐硫材料开发的关键。OHTSUKA等^[66]通过浸渍法将Ir引入到Pt/ZrO₂体系中。结合Pt L3 XANES等表征结果,发现Ir的引入可以避免高价态Pt被SO₂和O₂还原。OHTSUKA等^[67]还发现Ru的引入同样使得Pt/ZrO₂具有耐硫性,所合成的Ru-Pt/ZrO₂在60 h的耐硫测试中未出现失活现象。

通过引入非贵金属诱导金属间相互作用可以实现催化性能的提升,同时削弱SO₂在催化剂表面的吸附。YU等^[58]通过将Mo引入Pt/TiO₂体系中促进原子级分散Pt-O-Mo物种的生成,该物种的存在改变了Pt的电子状态,从而抑制SO₂与Pt间的电子转移。掺杂Mo后,Pt/TiO₂在SO₂气氛中对CO氧化活性由10%提升至93%,且在12 h稳定性测试中未见失活(图3)。在LIU等^[57]合成的Pt-Mn/TiO₂体系中,Pt与Mn间的协同作用提升了催化剂的耐硫性。一方面,Mn作为牺牲相与

SO₂反应生成 S-O-Mn 物种避免活性相硫化。另一方面, Pt 的存在可促进 S-O-Mn 物种键的断裂, 抑制硫酸盐物种的过度累积。LI 等^[68]利用密度泛函理论(DFT)模拟计算了 SO₂在系列非贵金属修饰 PdV/TiO₂ 催化剂上的吸附强度: LaPdV/TiO₂ (-1.04 eV) > CePdV/TiO₂ (-1.03 eV) > NbPdV/TiO₂ (-0.98 eV) > HoPdV/TiO₂ (-0.97 eV) > MoPdV/TiO₂ (-0.88 eV) > SmPdV/TiO₂ (-0.80 eV) > SbPdV/TiO₂ (-0.08 eV)。结合实验结果, 发现 Sb 修饰可以增强 Pd 与 V 之间的电子转移从而抑制 SO₂在 Pd 位点的吸附。

活性相的存在状态往往对催化剂的耐硫性具有重要影响。LIU 等^[51]构建的单原子 Pt/a-Al₂O₃ 相比颗粒态 Pt/a-Al₂O₃ 具有更优异的耐硫性, 这归因于单原子 Pt 与载体间的快速电子转移。HOU 等^[52]的研究进一步发现, 单原子位点硫化所生成的硫酸盐会在反应条件下快速分解, 使得活性位点再生, 避免催化剂硫中毒。

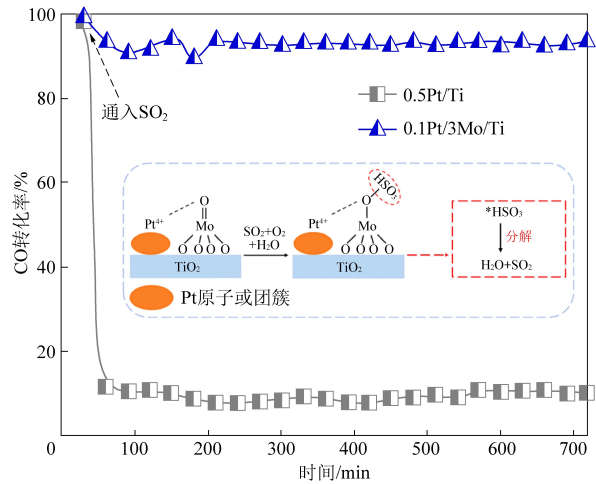


图 3 Pt/Mo/Ti 催化剂耐硫性能及机理^[58]
Fig. 3 Sulfur resistance and mechanism of Pt/Mo/Ti catalysts^[58]

3.2 载体改性

仅修饰贵金属活性中心通常难以实现其完全抗硫, 载体的构型、组成和物理化学性质等在催化氧化反应中扮演着重要角色。近年来, 研究人员通过酸化、掺杂修饰传统金属氧化物载体或者合成新型载体等方式构筑了系列耐硫催化剂。

酸化处理可以强化载体酸性, 弱化 SO₂在催化剂上的吸附。ZHENG 等^[62]对比了 SO₂在酸化和未酸化 CeZr 负载 Pt 催化剂上的吸附行为。研究发现, SO₂在酸化 Pt/CeZr-S 上的吸附量仅为未酸化 Pt/CeZr 的 14%, 这与 Pt/CeZr-S 优异的耐硫

性相对应(图 4(a))。REN 等^[69]研究了载体酸化程度对 Pd-Ce/TiO₂ 催化剂耐硫性能的影响。结果显示, 载体酸化程度与耐硫性能正相关, 这是因为额外引入的 SO₄²⁻会预先占据载体表面 SO₂吸附位点, 从而抑制气氛中 SO₂与载体的相互作用。酸化载体表面的基团也会与活性相发生相互作用, 改变贵金属的赋存状态。GU 等^[70]发现 Ce-Zr-SO₄²⁻表面的硫酸根基团可以促进 Pt 的分散并诱导 Pt^{δ+}-(SO₄²⁻)^{δ-}物种的出现, 该物种成为催化氧化反应的新位点不仅提升反应活性还在 SO₂气氛中表现出优异稳定性。

金属/非金属掺杂修饰载体也是调节催化剂酸碱性及强化金属载体相互作用的有效方式。VENEZIA 等^[71]合成的 Ti 修饰 SiO₂为载体的 Pd 基催化剂在 5 个耐硫测试循环中甲烷氧化性能维持高活性, 这得益于 Si-O-Ti 结构的形成促进了 PdO 与载体间的氧迁移。LIN 等^[72]使用 Zr 修饰介孔 Al₂O₃在促进金属与载体氧交换的同时协调载体酸碱性, 有效抑制表面/体相硫酸铝的生成。XIAO 等^[61]通过构建 Pt/Ni-CeO₂诱导 Pt-NiO 界面结构的生成, 这导致 Pt 的 d 带中心能量下降, 从而削弱 SO₂在 Pt 位点的吸附。

具有独特孔道和表面结构的新型载体也被用于构建耐硫材料。XIE 等^[73]将 Au 颗粒负载在具有三维有序大孔结构(3DOM)的 Mn₂O₃上。3DOM Mn₂O₃较大的比表面积促进了 Au 颗粒的高分散, 而 SO₂不易吸附在高分散 Au 颗粒表面。因此, Au/3DOM Mn₂O₃暴露在 40 μL/L SO₂下仍能维持甲苯的高效去除。WEI 等^[74]对比了 Pt-CoO_x/3DOM-Al₂O₃与 Pt-CoO_x/Al₂O₃的耐硫性能。研究发现, 3DOM-Al₂O₃的独特孔道结构不仅可以促进传质提升反应活性, 还提供了丰富的酸性位点抑制 SO₂吸附(图 4(b))。

3.3 包裹结构催化剂构建

在上述强化金属-金属/载体相互作用的耐硫催化剂设计策略基础上, 进一步耦合包裹壳层对 SO₂的屏蔽效应, 通常可以获得更优异的抗硫材料。GAO 等^[75]利用 DFT 模拟手段发现 SO₂在核壳结构 Pd@Au 上的吸附较弱, 这源于电荷由核向壳转移所诱导的壳层低 d 带中心和费米能级附近的离域电荷分布特性。ZHANG 等^[76]使用一步合成法制备了在全硅沸石孔道内限域生长的 Pd 团簇催化剂。当该催化剂暴露在含硫气氛中, 全硅沸石的微孔可以限制活性相硫化生成大型 PdSO₄

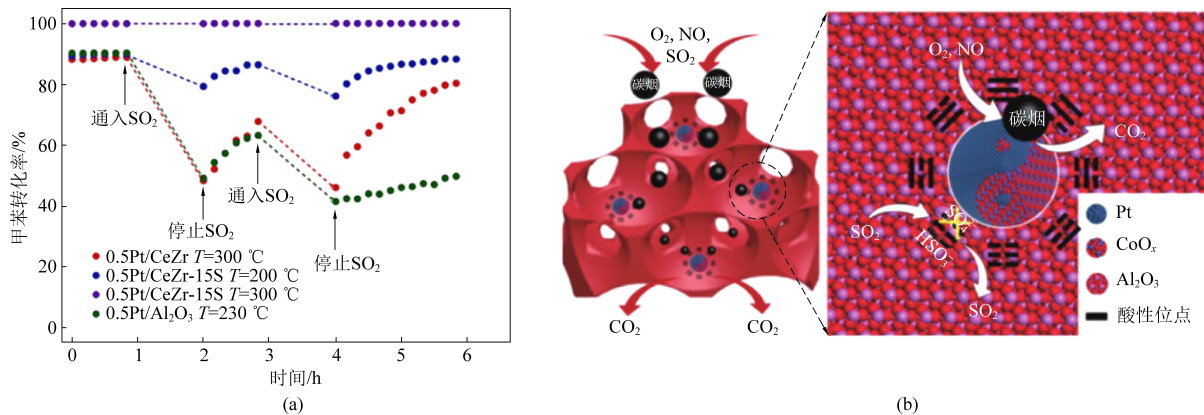


图 4 (a) Pt/CeZr-S 的耐硫性能^[62]和 (b) Pt-CoO_x/3DOM-Al₂O₃ 的耐硫机理^[74]

Fig. 4 (a) Sulfur resistance of Pt/CeZr-S^[62] and (b) sulfur resistant mechanism of Pt-CoO_x/3DOM-Al₂O₃^[74]

团簇。因此,SO₂仅以弱吸附形式在催化剂表面存在。PENG 等^[63]合成了以 Pd-Ce 纳米线为核,介孔 SiO₂为壳的 Pd-Ce NW@SiO₂催化剂。该催化剂可在 20 μL/L SO₂存在下,CH₄去除率保持 100%超过 22 h,而没有金属间相互作用的 Pd@SiO₂和没有壳层屏蔽作用的 Pd-Ce/SiO₂性能分别失活至 60%和 5%(图 5(a))。当金属与载体间的相互作用进一步增强时,载体会自发向贵金属相表面迁移,从而获得活性与耐硫性兼具的优异材料。CHEN 等^[2]以非极性超临界水为反应介质,

将有机基团键连于 TiO₂载体表面,随后在 400 °C 空气气氛焙烧下诱导发生金属-载体强相互作用,使得 TiO₂向贵金属表面自发迁移,构建了具有 TiO₂包裹层的 Pd/TiO₂-A400 催化剂(图 5(b))。耐硫测试结果表明, Pd/TiO₂-A400 催化剂在 120 °C,100 μL/L SO₂和 10%水汽共存条件下,能够维持 100%的 CO 转化率超 240 h。进一步的理论计算结果表明,包裹层的存在使得催化剂表面 SO₂的吸附从 Pd 和 SO₂的 d-π 反馈转变为更弱的 Ti-S σ 键,避免了 SO₂深度氧化而造成的催化剂中毒。

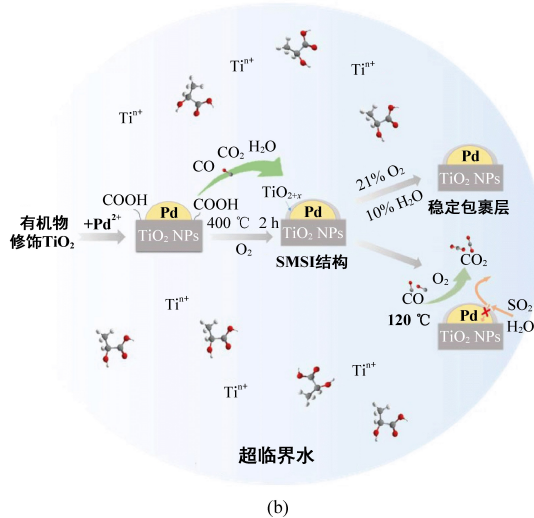
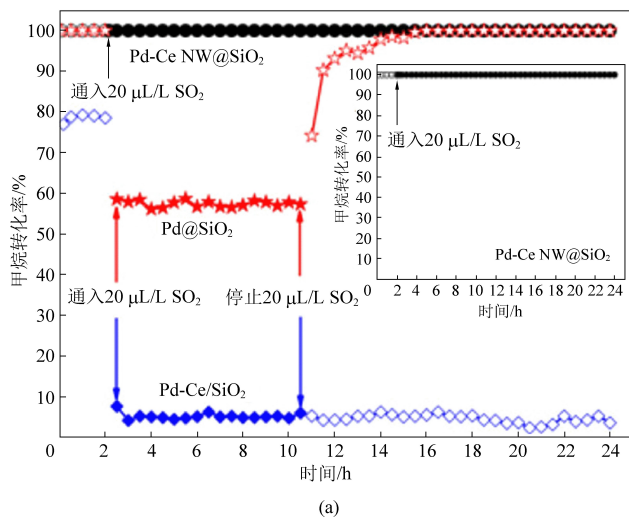


图 5 (a) Pd-Ce NW@SiO₂ 的耐硫性能^[63]和 (b) 具有 TiO₂包裹层的 Pd/TiO₂-A400 合成方法^[2]

Fig. 5 (a) Sulfur resistance of Pd-Ce NW@SiO₂^[63] and (b) synthesis method of Pd/TiO₂-A400 with TiO₂ layer^[2]

4 结论和展望

实际工业废气中存在的 SO₂极大限制了贵金属催化剂在催化氧化反应中的工程应用。本文分析了 SO₂在贵金属催化剂上的吸附、迁移和转化过程,提出了硫中毒现象的本质是 SO₂与活性中

心/载体相互作用消耗催化剂氧化物种甚至生成稳定金属硫酸盐,从而阻碍污染物的有效净化。将硫中毒催化剂加热或通入还原气氛再生后回用是处置硫中毒催化剂的有效手段,不仅可显著降低催化氧化设施的运行成本,还在一定程度上减轻其处置过程中的潜在环境风险。近年来,开发高

效稳定的耐硫催化剂成为了研究热点。基于硫中毒机制,研究者们通过活性相调控、载体改性和构建包裹结构等手段优化了 SO₂ 与催化剂间的电子传递,构筑了一系列耐硫催化剂。然而,由于目前大部分耐硫策略未考虑经济性且处于粉末催化剂开发的小试阶段,研发可面向实际工业应用的耐硫催化剂仍任重道远。

关于贵金属耐硫催化剂研发的未来展望:

(1)亟须原位电镜、原位 XPS 等先进表征技术及模拟计算对硫中毒引起的催化剂局部配位环境或几何形状进行探究,由此可深入了解 SO₂ 与催化剂的相互作用机制,为构建更有效的耐硫催化剂设计策略提供科学基础。

(2)实际工业废气组分十分复杂,除 SO₂ 外,还含有 H₂S、CS₂ 和甲硫醚等不同类型的硫杂质及含氯有机物、重金属、碱金属和碱土金属等其他杂质,深入考察贵金属基耐硫催化剂在复合杂质存在下的活性表现是建立催化剂抗复合中毒机制的前提。

(3)贵金属基耐硫催化剂制备成本高,未来研究需通过提升金属分散度等方式进一步降低贵金属用量,或引入过渡金属(部分)替代贵金属,在不影响催化剂耐硫性能的同时进一步降低材料制备成本,为耐硫催化剂工业应用提供基础。

(4)耦合实验设计、DFT 模拟和机器学习等手段建立催化剂参数与抗中毒性能关联模型,不仅可有效预测催化剂与中毒杂质间的相互作用,减少试错成本,还有助于建立具有普适性的高抗性催化剂设计策略。

参考文献 (References):

[1] LEE J E, OK Y S, TSANG D C W, et al. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes; A critical review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 719: 137405.

[2] CHEN Jingkun, SU Yuetan, MENG Qingjie, et al. Palladium encapsulated by an oxygen-saturated TiO₂ overlayer for low-temperature SO₂-tolerant catalysis during CO oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (49): e202310191.

[3] HUANG Binbin, LEI Chao, WEI Chaohai, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment—Sources, potential human health impacts, and current remediation technologies[J]. Environment International, 2014, 71: 118–138.

[4] HU Qin, LI Jinjun, HAO Zhengping, et al. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15

materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149 (1–3): 281–288.

[5] 李国文, 胡洪营, 郝吉明, 等. 生物洗涤塔降解氯苯废气性能研究[J]. 化学工程, 2003, 31(5): 50–53+4–5.

LI Guowen, HU Hongying, HAO Jiming, et al. Using suspended-growth reactors to treat chlorobenzene-gas[J]. Chemical Engineering (China), 2003, 31(5): 50–53+4–5.

[6] 张贵剑, 李凯, 林强, 等. 低温等离子体技术脱除大气污染物的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 137–142.

ZHANG Guijian, LI Kai, LIN Qiang, et al. Research progress of removing atmospheric pollutants by non-thermal plasma technology[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 137–142.

[7] LI Yuwei, MA Wanli. Photocatalytic oxidation technology for indoor air pollutants elimination: A review[J]. Chemosphere, 2021, 280: 130667.

[8] ZHENG Yanfei, FU Kaixuan, YU Zhihao, et al. Oxygen vacancies in a catalyst for VOCs oxidation: Synthesis, characterization, and catalytic effects[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(27): 14171–14186.

[9] LIN Fawei, WANG Zhi, ZHANG Zhiman, et al. Comparative investigation on chlorobenzene oxidation by oxygen and ozone over a MnO_x/Al₂O₃ catalyst in the presence of SO₂[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(5): 3341–3351.

[10] PENG Yue, WANG Dong, LI Bing, et al. Impacts of Pb and SO₂ poisoning on CeO₂-WO₃/TiO₂-SiO₂ SCR catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11943–11949.

[11] WANG Chengpeng, HOU Xueyan, JIN Lijian, et al. Review on the impact of SO₂ on VOCs oxidation: Mechanisms and anti-poisoning strategies[J]. Fuel, 2024, 359: 130450.

[12] WILBURN M S, EPLING W S. Formation and decomposition of sulfite and sulfate species on Pt/Pd catalysts: An SO₂ oxidation and sulfur exposure study[J]. ACS Catalysis, 2019, 9 (1): 640–648.

[13] MORTERRA C, CERRATO G, BOLIS V. Lewis and Brønsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 1993, 17(3): 505–515.

[14] XIE Renyi, MA Lei, LI Zihao, et al. Review of sulfur promotion effects on metal oxide catalysts for NO_x emission control[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(21): 13119–13139.

[15] LI Yuan, SHEN Meiqing, WANG Jianqiang, et al. Influence of sulfation and regeneration on Pt/Al₂O₃ for NO oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(3): 1731–1740.

[16] HARRIS P J F. Sulphur-induced faceting of platinum catalyst particles[J]. Nature, 1986, 323: 792–794.

[17] SOMORJAI G A. On the mechanism of sulfur poisoning of platinum catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1972, 27(3): 453–456.

[18] JIANG Dong, KHIVANTSEV K, WANG Yong. Low-temperature methane oxidation for efficient emission control in natural gas vehicles: Pd and beyond[J]. ACS Catalysis, 2020, 10 (23): 14304–14314.

- [19] AREVALO R L, ASPERA S M, NAKANISHI H. Sulfation of a PdO(101) methane oxidation catalyst: Mechanism revealed by first principles calculations[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(1): 232–240.
- [20] LI Guobo, SHEN Kai, WU Peng, et al. SO₂ poisoning mechanism of the multi-active center catalyst for chlorobenzene and NO_x synergistic degradation at dry and humid environments [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(19): 13186–13197.
- [21] AUVINEN P, HIRVI J T, KINNUNEN N M, et al. PdSO₄ surfaces in methane oxidation catalysts: DFT studies on stability, reactivity, and water inhibition [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(21): 12943–12953.
- [22] TAGAWA H. Thermal decomposition temperatures of metal sulfates[J]. Thermochimica Acta, 1984, 80(1): 23–33.
- [23] SIRIWARDANE R V, POSTON J A Jr, FISHER E P, et al. Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study[J]. Applied Surface Science, 1999, 152(3–4): 219–236.
- [24] SMIRNOV M Y, KALINKIN A V, PASHIS A V, et al. Interaction of SO₂ with Pt model supported catalysts studied by XPS [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(38): 22120–22135.
- [25] 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): 1028–1032.
- [26] SHARMA H N, SUIB S L, MHADESHWAR A B. Interactions of sulfur oxides with diesel oxidation catalysts (DOCs) [M]// ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2013: 117–155.
- [27] TAKAHASHI N, SUDA A, HACHISUKA I, et al. Sulfur durability of NO_x storage and reduction catalyst with supports of TiO₂, ZrO₂ and ZrO₂ – TiO₂ mixed oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1–2): 187–195.
- [28] PAUFLER P, FILATOV S K, BUBNOVA R S, et al. Synthesis and thermal behaviour of paulferite, β-VOSO₄, and its α-modification[J]. Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials, 2014, 229(11): 725–729.
- [29] TUMULURI U, LIMeijun, COOK B G, et al. Surface structure dependence of SO₂ interaction with ceria nanocrystals with well-defined surface facets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(52): 28895–28905.
- [30] TUMULURI U, ROTHER G, WUZili. Fundamental understanding of the interaction of acid gases with CeO₂: From surface science to practical catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(14): 3909–3919.
- [31] LIU Yue, CEN Wanglai, WU Zhongbiao, et al. SO₂ poisoning structures and the effects on pure and Mn doped CeO₂: A first principles investigation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(43): 22930–22937.
- [32] CHEN Jianjun, ZHAO Weitao, WU Qin, et al. Effects of anaerobic SO₂ treatment on nano-CeO₂ of different morphologies for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122910.
- [33] WU Qin, CHEN Xiaoping, MI Jinxing, et al. The absence of oxygen in sulfation promotes the performance of the sulfated CeO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃: Redox property versus acidity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(2): 967–979.
- [34] TWU J, CHUANG C J, CHANG K I, et al. Raman spectroscopic studies on the sulfation of cerium oxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 12(4): 309–324.
- [35] JI Yaying, TOOPS T J, GRAHAM U M, et al. A kinetic and DRIFTS study of supported Pt catalysts for NO oxidation[J]. Catalysis Letters, 2006, 110(1): 29–37.
- [36] LI Landong, SHEN Qun, CHENG Jie, et al. Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters I. Preparation, characterization and catalytic properties[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 93(3–4): 259–266.
- [37] LI Landong, SHEN Qun, CHENG Jie, et al. Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters. II: Mechanism study by *in situ* FTIR spectra [J]. Catalysis Today, 2010, 158(3–4): 361–369.
- [38] CHEN Wei, ZHENG Juan, FANG Yarong, et al. Role of the in-situ-formed surface (Pt–S–O)–Ti active structure in SO₂-promoted C₃H₈ combustion over a Pt/TiO₂ catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(6): 3041–3053.
- [39] XUE E, SESHAN K, ROSS J R H. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 11(1): 65–79.
- [40] ARGYLE M, BARTHOLOMEW C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review[J]. Catalysts, 2015, 5(1): 145–269.
- [41] KANCHARLA S, SASAKI K. Selective extraction of precious metals from simulated automotive catalyst waste and their conversion to carbon supported PdPt nanoparticle catalyst [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 665: 131179.
- [42] WU Pengju, TANG Xianggang, HE Zhaohui, et al. Alkali metal poisoning and regeneration of selective catalytic reduction denitration catalysts: Recent advances and future perspectives [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(11): 5622–5646.
- [43] YANG Huimin, WEI Guangxi, WANG Xinquan, et al. Regeneration of SO₂-poisoned diesel oxidation Pd/CeO₂ catalyst [J]. Catalysis Communications, 2013, 36: 5–9.
- [44] KINNUNEN N M, HIRVI J T, KALLINEN K, et al. Case study of a modern lean-burn methane combustion catalyst for automotive applications: What are the deactivation and regeneration mechanisms? [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 114–119.
- [45] GÉLIN P, URFELS L, PRIMET M, et al. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the

- abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds[J]. *Catalysis Today*, 2003, 83(1-4): 45-57.
- [46] LUO Jinyong, KISINGER D, ABEDI A, et al. Sulfur release from a model Pt/Al₂O₃ diesel oxidation catalyst: Temperature-programmed and step-response techniques characterization[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 383(1-2): 182-191.
- [47] OLSSON L, FREDRIKSSON M, BLINT R J. Kinetic modeling of sulfur poisoning and regeneration of lean NO_x traps[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1-2): 31-41.
- [48] AUVINEN P, KINNUNEN N M, HIRVI J T, et al. Development of a rapid ageing technique for modern methane combustion catalysts in the laboratory: Why does SO₂ concentration play an essential role? [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117976.
- [49] KIM D H, KWAK J H, SZANYI J, et al. Isothermal desulfation of pre-sulfated Pt-BaO/γ-Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts with H₂: The effect of H₂ concentration and the roles of CO₂ and H₂O [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 342-348.
- [50] NISSINEN V H, KINNUNEN N M, SUVANTO M. Regeneration of a sulfur-poisoned methane combustion catalyst: Structural evidence of Pd₄S formation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 110-115.
- [51] LIU Hualei, QIANG Siyu, WU Fan, et al. Scalable synthesis of flexible single-atom monolithic catalysts for high-efficiency, durable CO oxidation at low temperature [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(19): 19431-19440.
- [52] HOU Zhiquan, DAI Lingyun, LIU Yuxi, et al. Highly efficient and enhanced sulfur resistance supported bimetallic single-atom palladium-cobalt catalysts for benzene oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119844.
- [53] HAO Xiuqing, DENG Jiguang, LIU Yuxi, et al. Mesoporous Na_xMnO_y-supported platinum-cobalt bimetallic single-atom catalysts with good sulfur dioxide tolerance in propane oxidation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(26): 8326-8341.
- [54] YANG Yu, WANG Gang, GE Sida, et al. Study on anti-sulfur dioxide poisoning of palladium-based catalyst for toluene catalytic combustion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(9): 6329-6340.
- [55] SUN Jingjing, LIU Yuxi, DENG Jiguang, et al. PdPt_y/V₂O₅-TiO₂: Highly active catalysts with good moisture- and sulfur dioxide-resistant performance in toluene oxidation[J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1302.
- [56] YASHNIK S A, CHESALOV Y A, ISHCHEKOV 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 89-106.
- [57] LIU Xiaolong, ZOU Yang, LI Xue, et al. Ultralow doping of Mn species into Pt catalyst enhances the CO oxidation performance in the presence of H₂O and SO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14580-14597.
- [58] YU Chao, YANG Canyan, WANG Ruichen, et al. Mechanistic insight into the catalytic CO oxidation and SO₂ resistance over Mo-decorated Pt/TiO₂ catalyst: The essential role of Mo [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150319.
- [59] ZHANG Dan, YE Qing, DONG Ning, et al. Enhanced catalytic performance and sulfur dioxide resistance of reduced graphene oxide-promoted MnO₂ nanorods-supported Pt nanoparticles for benzene oxidation [J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1426.
- [60] ZHANG Jingyi, CHEN Jinding, LI Zonglin, et al. CO oxidation over PdO_x/Fe_{1-x}W_xO_y catalysts and their SO₂ resistance at relatively low temperature[J]. *Fuel*, 2023, 350: 128802.
- [61] XIAO Menglan, HAN Dawei, YANG Xueqin, et al. Ni-doping-induced oxygen vacancy in Pt-CeO₂ catalyst for toluene oxidation: Enhanced catalytic activity, water-resistance, and SO₂-tolerance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122173.
- [62] ZHENG Zihao, WU Shipeng, HUANG Zhen, et al. Insights into enhancing SO₂ tolerance for catalytic combustion of toluene over sulfated CeZrO_x supported platinum catalysts[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669: 131539.
- [63] PENG Honggen, RAO Cheng, ZHANG Ning, et al. Confined ultrathin Pd-Ce nanowires with outstanding moisture and SO₂ tolerance in methane combustion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(29): 8953-8957.
- [64] CORRO G, CANO C, FIERRO J L G. A study of Pt-Pd/γ-Al₂O₃ catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 315(1): 35-42.
- [65] SADOKHINA N, SMEDLER G, NYLÉN U, et al. Deceleration of SO₂ poisoning on PtPd/Al₂O₃ catalyst during complete methane oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 384-395.
- [66] OHTSUKA H. The oxidation of methane at low temperatures over zirconia-supported Pd, Ir and Pt catalysts and deactivation by sulfur poisoning[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(3): 413-419.
- [67] OHTSUKA H. Effects of Ru or Rh addition on the activity and sulfur tolerance of Pt/ZrO₂ for the oxidation of methane at low temperatures[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(10): 1043-1050.
- [68] LI Guobo, DING Shipeng, HOU Xueyan, et al. Unlocking low-temperature and anti-SO₂ poisoning performance of bimetallic PdV/TiO₂ catalyst for chlorobenzene/NO_x catalytic removal by antimony modification design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141210.
- [69] REN Sida, LIANG Wenjun, FANG Hongping, et al. Performance and poisoning analysis of organic sulfur resistance of Pd-Ce catalyst in catalytic oxidation of VOCs[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106640.

- [70] GU Lei, CHEN Xiao, ZHOU Ying, et al. Propene and CO oxidation on Pt/Ce-Zr-SO₄²⁻ diesel oxidation catalysts: Effect of sulfate on activity and stability[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(3): 607-615.
- [71] VENEZIA A M, DI CARLO G, PANTALEO G, et al. Oxidation of CH₄ over Pd supported on TiO₂-doped SiO₂: Effect of Ti(IV) loading and influence of SO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(3-4): 430-437.
- [72] LIN Jia, CHEN Xiaohua, ZHENG Yong, et al. Sulfur-resistant methane combustion invoked by surface property regulation on palladium-based catalysts[J]. Applied Surface Science, 2022, 587: 152835.
- [73] XIE Shaohua, DAI Hongxing, DENG Jiguang, et al. Preparation and high catalytic performance of Au/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of carbon monoxide and toluene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 392-401.
- [74] WEI Yuechang, ZHANG Peng, XIONG Jing, et al. SO₂-tolerant catalytic removal of soot particles over 3D ordered macroporous Al₂O₃-supported binary Pt-co oxide catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(11): 6947-6956.
- [75] GAO Shan, WANG Linxia, LI Hui, et al. Core-shell PdAu nanocluster catalysts to suppress sulfur poisoning[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(28): 15010-15019.
- [76] ZHANG Zeshu, SUN Liwei, HU Xuefeng, et al. Anti-sintering Pd@silicalite-1 for methane combustion: Effects of the moisture and SO₂ [J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 1044-1054.