

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60182-2

## 催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展

耿俊<sup>1</sup>, 柯权力<sup>1</sup>, 周文茜<sup>1</sup>, 王吴健<sup>2</sup>, 汪善虎<sup>2</sup>, 周璞<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>1,\*</sup>

(1. 浙江工业大学 化学工程学院催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310000; 2. 浙江大工检测研究有限公司, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:** 在实际工业环境中, 废气(包括甲烷、乙烷以及 VOCs)中通常会带有一些含硫物种, 这些物种在氧化反应过程中会侵占催化剂表面活性位, 引起催化剂的短暂物理失活。当有毒物质与主活性物种发生反应可引发永久性失活, 从而造成催化剂的中毒失效。本文综述了贵金属、复合金属氧化物以及钙钛矿型催化剂应用于废气催化燃烧反应中的抗无机硫和有机硫性能, 讨论分析了催化剂的中毒机理, 提出了一些提高催化剂抗毒性的方法和手段, 为开发具有高抗硫中毒特性的催化剂提供了一定的思路 and 方向。

**关键词:** 抗毒性; 抗硫中毒; VOCs; 催化燃烧

**中图分类号:** X701 **文献标识码:** A

## Research progress in the sulfur resistance of catalytic combustion catalysts

GENG Jun<sup>1</sup>, KE Quan-li<sup>1</sup>, ZHOU Wen-xi<sup>1</sup>, WANG Wu-jian<sup>2</sup>, WANG Shan-hu<sup>2</sup>,  
ZHOU Ying<sup>1</sup>, LU Han-feng<sup>1,\*</sup>

(1. *Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Hangzhou 310000, China;*

*2. Zhejiang Dagong Testing and Research Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)*

**Abstract:** In the industrial circumstances, sulfur-containing species are frequently present simultaneously in the exhaust gas, containing methane, ethane and volatile organic compounds (VOCs). These species may occupy the active sites on the catalyst surface during the oxidation reaction, causing temporary physical deactivation of the catalyst. Moreover, permanent deactivation might occur when sulfur-containing species react with the active sites, which thereby causes the poisoning and invalidation of the catalysts. This paper reviewed the anti-toxicity properties of precious metals, composite metal oxides and perovskite-type catalysts adopted in the catalytic combustion of exhaust gas. The detailed poisoning mechanism of the catalysts was discussed, and the way to improve the anti-toxicity of the catalyst was also proposed accordingly. This review may provide some insight into the development of catalysts with high resistance to sulfur poisoning.

**Key words:** anti-toxicity; resistance to sulfur poisoning; VOCs; catalytic combustion

催化燃烧技术在工业中的应用极为广泛, 该技术主要是用来消除工业生产中所排放的对人体或环境有害的废气。目前, 石油化工行业、印刷厂、电子行业、油漆厂、皮革厂以及一些特种机械内燃机等在日常生产和运行过程中都会不可避免地排放出一些有毒有害的气体<sup>[1,2]</sup>, 包括烷烃类、脂肪族、芳香族、含氧、含卤素的碳氢化合物以及含硫化合物等<sup>[3]</sup>。相对于其他有机气体治理技术, 例如吸收吸附、光催化<sup>[4,5]</sup>等, 催化燃烧的效率高达 95% 以上, 有着操作温度低、操作方法简单、无二

次污染、能耗低等优点<sup>[6-9]</sup>。催化燃烧又被叫做无火焰燃烧, 其实质是在一定的温度条件下有活性物种参与的催化氧化反应, 反应物分子会与催化剂表面的活性中心接触, 从而会被活化断裂 C-H 键, 然后供氧中心会插入 O, 使其生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 同时释放出大量的热量<sup>[10]</sup>。

目前, 催化燃烧催化剂主要有三种类型, 第一种是贵金属催化剂, 如 Pt<sup>[11-14]</sup>、Pd<sup>[15-17]</sup>、Rh<sup>[18,19]</sup>、Ru<sup>[20,21]</sup>。它们的主要优点在于低温活性好, 起燃点温度低, 且选择性较好, 耐腐蚀能力强, 但也有价格高昂,

Received: 2021-10-11; Revised: 2021-11-10

\* Corresponding author. Tel: 13989881725, E-mail: luhf@zjut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (22078294), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LZ21E080001) and the Public Welfare Technology Project of Zhejiang Province (LGF20E080018).

国家自然科学基金 (22078294), 浙江省自然科学基金重点项目 (LZ21E080001) 和浙江省公益技术项目 (LGF20E080018) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

抗毒性差等缺点。第二种是复合金属氧化物催化剂,主要集中于过渡金属元素,如Cu<sup>[22-26]</sup>、Mn<sup>[27-29]</sup>、Ni<sup>[30,31]</sup>、Fe<sup>[29,31,32]</sup>、Co<sup>[33-35]</sup>等,它们的优点在于价格便宜,氧化还原性能好,资源丰富。第三种为钙钛矿型催化剂,它具有成本低、结构强度高、热稳定性性能好等优点<sup>[36]</sup>。

然而催化燃烧催化剂在实际工业应用中也面临着诸多挑战,例如在某些特殊场所(制药厂、石油化工行业和污水排放厂)所排放的尾气中通常会含有一些SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、硫醇、二氯乙烷等物质<sup>[37,38]</sup>,对于气体燃料汽车和特种机械内燃机等,其所使用的天然气中都含有一定量的SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S<sup>[39,40]</sup>。这些含硫化合物在催化反应过程中,会和反应物竞争吸附活性位,造成短暂的活性下降,甚至和主活性物种或载体发生反应,造成不可逆的化学失活。因此,如何设计高稳定的催化剂,是工业催化剂必须要解决的问题。

本文综述了贵金属催化剂、复合金属氧化物催化剂以及钙钛矿型催化剂抗硫性的研究进展,对其抗毒性的方法进行了详细的介绍,为工业开发高性能抗硫性的催化燃烧催化剂提供一定的思路及参考。

## 1 贵金属催化剂抗硫性的研究进展

### 1.1 贵金属催化剂无机硫的抗毒改性

在贵金属催化剂抗无机硫的研究方面,较为常见的活性物种为Pt、Pd。但是两者的抗硫性能却有较大不同。诸多研究表明,Pt的耐硫性要强于Pd<sup>[41,42]</sup>。在含SO<sub>2</sub>的气氛中,Pd会和SO<sub>2</sub>发生反应形成PdSO<sub>4</sub>,从而造成催化剂失活<sup>[43,44]</sup>,但目前关于Pt的硫酸盐的文献报道还极少。

#### 1.1.1 构建双贵金属体系

构建双贵金属催化体系能够提高催化剂催化燃烧的活性,Pt-Pd是较为常见的研究材料,得到了广泛的关注<sup>[45,46]</sup>。在催化燃烧抗硫领域,也有一定的成果。表1汇总了近期文献中双贵金属抗硫性的相关信息。Corro等<sup>[47]</sup>研究了Pt-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化燃烧甲烷的抗硫性,XPS表征发现,Pt的存在减弱了催化剂表面Pd的硫酸盐的形成,Pt会优先吸附解离SO<sub>2</sub>,从而降低硫对Pd的影响。Sadokhina等<sup>[48]</sup>研究了双贵金属Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化燃烧甲烷的活性和抗硫性,并与单一的Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作对比。实验发现,添加Pt后能改善催化氧化的活性,其原因是Pt-Pd合金的形成,提升了催化效能。500℃下,在含有

0.001%的SO<sub>2</sub>气氛中,单一贵金属Pd的催化转化率1h内从87%下降到10%,双金属缓慢下降到66%。EDX谱图测试发现,SO<sub>2</sub>氧化生成的硫酸盐会在Pt颗粒周围聚集(如图1),从而保护了Pd主活性物质。

Yashnik等<sup>[49]</sup>采用初始润湿浸渍制备了Pt和Pd改性的锰六铝酸盐催化剂,探究了在高温条件下催化燃烧甲烷的活性和抗硫性。在670℃下,含0.1%的SO<sub>2</sub>气氛中,0.33Pt-0.67Pd(0.27)/MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>催化燃烧甲烷连续运行7h的活性一直维持99%以上,即使含有3%的水,依然可以稳定活性。对含硫反应过的催化剂重新进行了活性评价,实验发现,毒化过的0.33Pt-0.67Pd(0.27)/MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>对甲烷 $t_{50\%}$ 转化率的温度点相比与新鲜催化剂提高了60℃,而不掺杂Pt的催化剂, $t_{50\%}$ 的温度点提高了190℃。HRTEM和XPS表征结果显示,Pt-Pd合金的形成是其拥有良好抗硫性和抗水性的主要原因。Yang等<sup>[50]</sup>构建了Pd-Pt/MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>双贵金属体系。他们发现,Pt和Pd之间的电子调质减弱了SO<sub>2</sub>在活性物质Pd的表面吸附,且MgO的加入进一步提升了抗硫性,其形成的镁铝尖晶石容易吸附SO<sub>2</sub>,这使得镁铝尖晶石在催化燃烧过程中与活性组分竞争吸附SO<sub>2</sub>,从而在一定程度上避免了催化剂的活性组分遭受SO<sub>2</sub>毒化。此外,他进一步研究了Pt-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的抗硫机理,通过XPS表征发现,Pt的掺杂增加了Pd周围的电子云密度,使得Pd获得电子的能力变弱,从而不利于SO<sub>2</sub>吸附在Pd上<sup>[51]</sup>。黄海凤等<sup>[52]</sup>研究了Pt-Pd/CeO<sub>2</sub>催化燃烧柴油尾气DOC的活性和抗硫性。实验发现,Pt和Pd的相互作用能提高活性,且Pt的加入提升了抗硫性,通过H<sub>2</sub>-TPR发现,掺杂Pt后,显著提高了催化剂的氧化还原性能,表面活性氧数量显著增加,其相对数值与催化剂的抗硫性关联度高,在催化剂硫酸盐中毒的条件下,具有较高表面活性氧数量的贵金属催化剂更有利于催化燃烧反应的进行。

其他的双贵金属体系的抗硫性也有研究报道。Ohtsuka等<sup>[53]</sup>研究了Ir-Pt/ZrO<sub>2</sub>在低温条件下的活性和抗硫性。实验发现,Ir的添加提升了催化活性,且显示出了与单一贵金属相比更好的抗硫性,XPS表征发现,添加Ir后在SO<sub>2</sub>的气氛中,Pt依旧可以保持高价态,避免了Pt<sup>4+</sup>在SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的影响下被还原成单质Pt。此外,他们还研究了低温条件下,添加Ru和Rh对Pt/ZrO<sub>2</sub>催化燃烧甲烷的影响,实

验发现,添加 Ru 也能显著改善初始活性,且在含有 0.003% 的 SO<sub>2</sub> 的气氛中连续测试 60 h, Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub> 的活性保持不变。XPS 测试发现,添加 Ru 后,在

SO<sub>2</sub> 的干扰下, Pt 保持着高价态,这是 Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub> 能够保持高活性和抗硫性的原因<sup>[54]</sup>。

表 1 近期文献中双贵金属催化剂抗硫性的汇总

Table 1 Summary of the sulfur resistance of dual precious metal catalysts in recent literature

Catalyst	Preparation	Reaction conditions	Activity change		Year
			pristine	modified	
Pt-Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[48]</sup>	wet impregnation	0.05% CH <sub>4</sub> , 8% O <sub>2</sub> , 5% H <sub>2</sub> O, 0.001% SO <sub>2</sub> 1 h, 500 °C, 30000 h <sup>-1</sup>	87%–10%	95%–66%	2018
Pt-Pd/MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> <sup>[49]</sup>	wet impregnation	10% O <sub>2</sub> , 5% CH <sub>4</sub> , 3% H <sub>2</sub> O 0.1% SO <sub>2</sub> 10000 h <sup>-1</sup> , 670 °C, 5 h	100%–83%	NO change	2017
Pd-Pt/MgO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[50]</sup>	incipient wetness impregnation	0.0243% toluene 0.011% SO <sub>2</sub> 5000 h <sup>-1</sup> , 11.78 L/min	100%–20%	100%–85%	2021
Pt-Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[51]</sup>	wet impregnation	0.0243% toluene 0.011% SO <sub>2</sub> 5000 h <sup>-1</sup> , 11.78 L/min	225–235 °C	NO change	2021
Pt-Pd/CeO <sub>2</sub> <sup>[52]</sup>	immersion method	CO 1%, NO 0.5%, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 0.5%, O <sub>2</sub> 10%, SO <sub>2</sub> 0.2%, N <sub>2</sub> 89.78%	activity is inhibited	minimal impact	2013
Ir-Pt/ZrO <sub>2</sub> <sup>[53]</sup>	impregnation	0.1% CH <sub>4</sub> , 20% O <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O, 0.0003% SO <sub>2</sub> , 80000 h <sup>-1</sup>	100%–50%	100%–85%	2011
Ru-Pt/ZrO <sub>2</sub> <sup>[54]</sup>	impregnation	0.1% CH <sub>4</sub> , 20% O <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O, 0.0003% SO <sub>2</sub>	100%–71%	NO change	2013

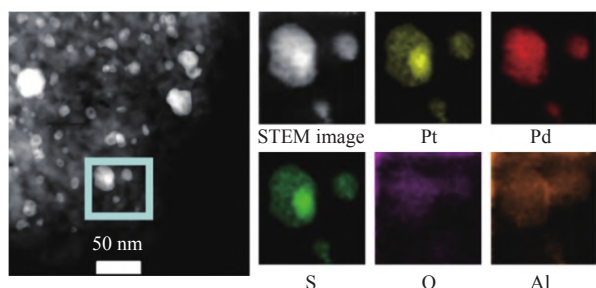


图 1 SO<sub>2</sub> 中毒的 Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 STEM 照片和 EDX 照片<sup>[48]</sup>

Figure 1 STEM image and EDX-mapping of the SO<sub>2</sub>-poisoned Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample<sup>[48]</sup> (with permission from Elsevier)

### 1.1.2 贵金属催化剂的载体改性

负载型贵金属催化剂的催化燃烧普遍遵循 MVK 机理<sup>[55]</sup>,因此,载体在贵金属催化剂催化燃烧的过程中扮演着重要的角色。载体对活性组分起着分散稳定的作用,从而影响催化燃烧活性<sup>[37]</sup>。单一的载体负载贵金属并不能满足研究人员对催化活性和稳定性的要求,因此,有较多研究着眼于载体

的改性来提高贵金属催化剂的性能<sup>[56,57]</sup>。载体改性在一定程度上会改善催化剂的氧化还原性能和酸碱性的。

SO<sub>2</sub> 是一种酸性气体,会吸附在催化剂的载体碱性位上,因此,可以通过载体的改性来提高催化剂的酸性来抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附。杨铮铮等<sup>[58]</sup>采用浸渍法制备了不同含量 SiO<sub>2</sub> 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料,以此作为载体制备一系列 Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柴油车尾气净化催化剂,在 300 °C 下,用含有 0.05% 的 SO<sub>2</sub> 的模拟气处理催化剂 3 h,热重法硫积累实验显示,硫物种在催化剂表面沉积会趋于饱和,经过改性的催化剂,其硫物质的积累量均低于 1%。SEM 发现 SiO<sub>2</sub> 均匀地沉积分布在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,而 SiO<sub>2</sub> 是一种酸性载体,较难与硫的氧化物反应生成硫酸盐,从而减弱了 SO<sub>2</sub> 对催化剂的影响。Gu 等<sup>[59]</sup>采用湿法浸渍法对 CeZr 载体进行了硫酸化预处理,制备了载体硫酸化的 Pt/Ce-Zr-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 柴油车尾气催化剂,实验发现适量硫酸根的引入提升了催化活性(如图 2),且在反应气氛中掺入 0.02% 的 SO<sub>2</sub>,在

240 °C 下催化氧化 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 连续反应 20 h, 其转化率一直高于 95% (如图 3)。NH<sub>3</sub>-TPD 表征发现, 载体硫酸化后显著提升了催化剂的表面酸性, 从而抑制了 SO<sub>2</sub> 在催化剂的表面吸附, 以此提升了抗硫性。Valechha 等<sup>[60]</sup> 采用溶胶凝胶法制备了不同含量 Zr 取代 Ce 的 Au/CeZr 催化剂, 在含有 0.001% 的 SO<sub>2</sub> 气氛中催化氧化 CO 的稳定性实验中发现, Zr 的掺杂显著提高了催化剂的反应稳定性, 即使在含 SO<sub>2</sub> 的气氛中暴露 5 h 后, 活性仍保持恒定, 且再生性能良好。Ding 等<sup>[61]</sup> 制备了单一 Ce 载体和 CeZr 载体负载的 Pd 催化剂, 在含有 0.01% 的 SO<sub>2</sub> 气氛中预处理 6 h, Pd/CeZr 催化燃烧甲烷的活性在一定程度上得到了提升, 且在含有 0.001% SO<sub>2</sub> 的气氛中连续反应 50 h, 也可以维持活性。XPS、NH<sub>3</sub>-TPD 表征显示, 经过 SO<sub>2</sub> 反应后, Pd/CeZr 表面氧空位增多, 表面酸性得到提升, 可以避免硫酸盐的进一步沉积。

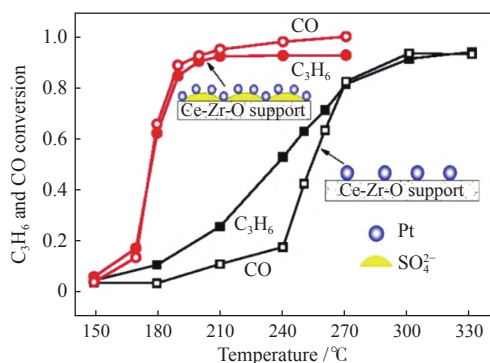


图 2 载体硫酸化前后的催化燃烧活性<sup>[59]</sup>

Figure 2 Catalytic combustion activity before and after sulfation of carrier<sup>[59]</sup>  
(with permission from Elsevier)

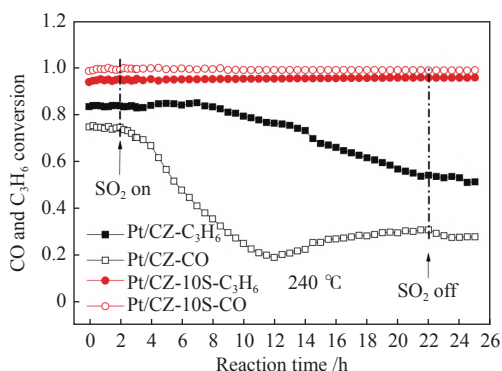


图 3 Pt/CZ、Pt/CZ-10S 催化的模拟柴油废气中 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 CO 的转化率<sup>[59]</sup>

Figure 3 Conversion rates of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO from a stream of simulated diesel exhaust catalyzed by Pt/CZ, Pt/CZ - 10S<sup>[59]</sup>  
(with permission from Elsevier)

### 1.1.3 载体的制备方式对抗硫性的影响

诸多研究表明, 载体的制备方法可以有效影

响催化剂的活性和稳定性, 制备方法对载体的比表面积以及孔径和孔容等都有不容忽视的作用<sup>[62,63]</sup>。

Shin 等<sup>[64]</sup> 分别采用溶胶凝胶法和共沉淀法制备了两种介孔 Ce-Zr-Al-O 复合氧化物, 并负载 Pd 催化氧化 CO。在含 0.025% 的 SO<sub>2</sub> 的模拟气中预处理催化剂 3 h 后, 热重和红外分析显示, 采用溶胶凝胶法制备的载体受 SO<sub>2</sub> 的毒害较小, 共沉淀所制备的载体在 SO<sub>2</sub> 处理后损失更多的活性物种 Pd。Wei 等<sup>[65]</sup> 采用气体鼓泡辅助膜沉淀法制备了一种 3DOM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (三维有序大孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 并与商用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Pt-Co 后作对比, 实验发现, Pt-Co/3DOM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有着更好的催化氧化 CO 性能和抗硫性能, NH<sub>3</sub>-TPD 表征发现, 3DOM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成了更多的酸性位点, 会抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附 (如图 4)。黄海凤等<sup>[66]</sup> 采用不同沉淀剂制备 CeZrO<sub>2</sub> 固溶体, 并以此为载体制备了 Pt/CeZrO<sub>2</sub> 柴油车 DOC (柴油氧化催化剂) 催化剂, 抗硫测试和红外表征发现, 不同沉淀剂制备的载体虽不能抑制对催化反应有害的硫酸盐的生成, 但由于其不同的物理化学特性, 仍能表现出不同的抗硫性。所以选择合适的沉淀剂可使催化剂表现出良好的抗硫中毒性能。

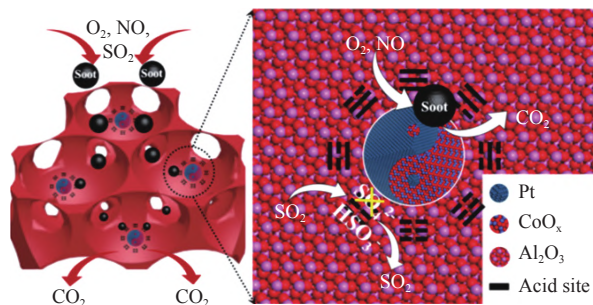


图 4 Pt-CoO<sub>x</sub>/3DOM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的抗硫机理示意图<sup>[65]</sup>

Figure 4 Schematic diagram of the anti-sulfur mechanism of Pt-CoO<sub>x</sub>/3DOM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[65]</sup>  
(with permission from ACS Publications)

### 1.1.4 助剂的添加

此外, 添加助剂来提升贵金属催化剂的抗硫性也有较多研究, 助剂主要起到优先吸附含硫化化合物和抑制硫酸盐形成的作用。Arosio 等<sup>[67]</sup> 研究了将 Pd 负载在纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce 改性过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种载体上的甲烷催化燃烧抗硫性能。实验表征证明 Ce 元素会优先和含硫化物反应, 从而保护主活性物质 PdO, 因此, 提升了抗硫性。Niu 等<sup>[68]</sup> 采用多步浸渍法制备了 Cu 和 Sn 改性的 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 考察了催化燃烧苯的活性及抗硫性。实验表明 Sn 和 Cu 的掺杂提高了活性, 且在 350 °C, 含



0.01% SO<sub>2</sub> 的气氛中, CuO/SnO<sub>2</sub>/PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出最佳的抗硫性, 能够维持 30 h 的催化燃烧活性。分析其主要原因为 SnO<sub>2</sub> 呈酸性, 它的加入提高了催化剂的表面酸性, 抑制了 SO<sub>2</sub> 的表面吸附。Ma 等<sup>[69]</sup> 向 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中掺入 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 制备出 Pd-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲烷催化燃烧催化剂并考察其抗硫性。实验发现, 催化剂在含 0.02% H<sub>2</sub>S 的存在条件下能持续反应 6.5 h, 并且其催化活性保持在 77% 以上, 分析总结为 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的形成抑制了硫化物向 PdO 聚集。黄海风等<sup>[70]</sup> 考察 Ni 助剂对 Pt/Ce-Zr-O 柴油机催化剂的活性和抗硫性的影响。实验发现, Ni 的掺杂提高了低温活性, 且 3% 的 Ni 添加量能显著提高催化剂对 0.02% 的 SO<sub>2</sub> 的抗性, 红外表征发现, Ni 掺杂后表面生成的硫酸盐含量较少, 说明了 Ni 可抑制催化剂表面硫酸盐的生成。此外黄海风等<sup>[71]</sup> 还研究了 Mo 对 Pt/Ce-Zr-O 柴油机氧化催化剂抗硫性的影响, 发现 Mo 同样可以抑制催化剂表面硫酸盐的形成。

### 1.1.5 贵金属的表面位置调控

通过对贵金属在催化剂表面的位置调控也可以提高催化剂的抗硫性。Zhang 等<sup>[72]</sup> 采用一步合成法将 Pd 团簇包封到全硅沸石中(如图 5), 获得了一种具有良好的甲烷催化燃烧活性和高稳定性的核壳结构的 Pd@S-1 催化剂, 由于 S-1 微孔的限制作用, 抑制了大型 PdSO<sub>4</sub> 团簇的形成, 使得 SO<sub>2</sub> 易于在催化剂表面脱附。

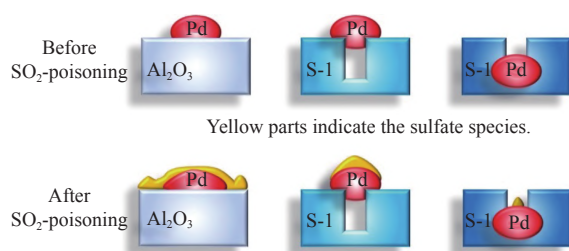


图 5 Pd@S-1 的核壳结构图及抗硫示意图<sup>[72]</sup>

Figure 5 Pd@S-1 core-shell structure diagram and anti-sulfur schematic diagram<sup>[72]</sup>  
(with permission from Elsevier)

### 1.1.6 贵金属主活性相的预先处理

还有一种提高催化剂的抗硫性的有效办法是对主活性物种进行预先硫化, Ma 等<sup>[73]</sup> 采用 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气相硫化法对 Pd 进行预先硫化, 制备了一种 Pd<sub>4</sub>S/SiO<sub>2</sub> 甲烷催化燃烧催化剂, 也取得了较好的抗 H<sub>2</sub>S 性能。Kikugawa 等<sup>[74]</sup> 研究了将一种新型活性物种 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 用以催化氧化烟灰。在使用含 0.012% SO<sub>2</sub>

模拟气对其预处理之后, XRD 和 TPO 显示 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 几乎不受硫中毒的影响。

## 1.2 贵金属催化剂有机硫的抗毒改性

### 1.2.1 载体的改性

通过贵金属催化剂的载体改性来提高催化剂表面酸性可以有效提高贵金属的抗有机硫性。Darif 等<sup>[75,76]</sup> 制备了 SiO<sub>2</sub> 掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Pt-Cu 催化剂用以催化燃烧 DMDS(二甲基二硫醚), 经过 SiO<sub>2</sub> 掺杂后, 其活性得到提升, 反应过后的催化剂经 XPS 测试显示, 改性过的催化剂硫沉积量较少。分析表明, SiO<sub>2</sub> 的掺杂提高了催化剂表面的酸性, 从而抑制了其反应过程产生的 SO<sub>2</sub> 的吸附。

### 1.2.2 构建双金属体系

此外, 也有研究利用双金属的协同作用来达到抗有机硫的目的。Gao 等<sup>[77]</sup> 研究了双金属催化剂对 DMDS 的催化燃烧, 探究了其双金属间的相互作用和抗硫性。实验证明, Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化活性最佳, 在掺入 Pt 后, 活性得到提升。在 300 °C, 含 0.1% DMDS 的气氛中 48 h 稳定性测试中, Pt-Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 一直保持着活性不变, 而其他催化剂迅速失活(如图 6)。上述双金属催化剂活性和抗硫性的提高主要因为 Pt 和 Cu 的相互作用以及 Cu 的存在能够促进硫氧化物的氧化与解吸。

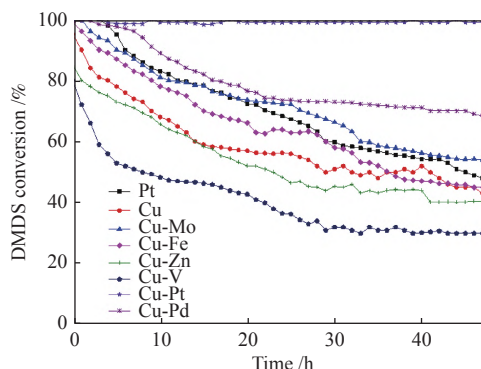


图 6 DMDS 催化燃烧催化剂 48 h 稳定性图<sup>[77]</sup>

Figure 6 Catalysts for catalytic combustion of DMDS 48 h stability diagram<sup>[77]</sup>

## 2 复合金属氧化物催化剂抗硫性的研究进展

### 2.1 复合金属氧化物催化剂无机硫的抗毒改性

#### 2.1.1 助剂的添加

复合金属氧化物催化剂的抗无机硫的方法一般集中于添加抗硫性较好的助剂来实现, 如 V、Cr 等。表 2 汇总了复合金属氧化物催化剂抗硫性助剂的信息。钱红雅等<sup>[78]</sup> 考察了 Cu 和各类过渡金属复合的催化剂在甲苯催化燃烧反应中的抗硫

性,发现  $\text{CuCrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的抗硫性表现最为优异,要明显优于  $\text{CuVO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuCeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuZnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在含  $\text{SO}_2$  质量浓度为  $300 \text{ mg/m}^3$  的条件下反应 5 h, 催化活性几乎不受到影响。刘建军等<sup>[33]</sup> 采用共浸渍法制备了不同 Ni 含量的  $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 在固定床反应器考评了在含 0.01% 的  $\text{SO}_2$  气氛中对低浓度甲烷的催化燃烧活性, 结果表明,  $\text{SO}_2$  会使  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂发生硫中毒, 而 Ni 的加入可增强其抗硫性能, 并且随着 Ni 含量的增加, 其抗硫性改善效果越明显。在 Ni 含量为 10% 的  $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上反应 10 h 后, 甲烷转化率仍可保持在 96% 以上。XRD 分析显示 Ni 的加入生成了  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  晶体, 可增强载体的稳定性, SEM 表征发现随着 Ni 的增加, 含硫反应过的催化剂表面结块及孔道堵塞面积减小, 催化剂活性增加, 其抗硫中毒稳定性增强。史蕊等<sup>[34]</sup> 采用共沉淀法制备了掺杂 W 的  $\text{CeO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$  复合氧化物催化剂, 考察不同  $\text{WO}_3$  添加量和空速对催化剂催化活性的影响, 并考察催化剂的抗硫性能。在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 含 0.02% 的  $\text{SO}_2$  气氛中发现,  $\text{WO}_3\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  相对于不添加 W 的催化剂有着更好的抗硫性, W 的存在抑制了硫酸盐的形成。Li 等<sup>[79]</sup> 利用共沉淀法制备了不同 In/Sn 比的  $\text{InSnO}_x$  催化剂, 用于催化燃烧甲烷, 实验发现掺杂 Sn 后显著提升了催化氧化的活性。在含有 0.01%  $\text{SO}_2$  的气氛中评价活性发现, Sn 的掺杂显著抑制

了催化剂的失活, 因为  $\text{SO}_2$  难以和 Sn 元素反应生成硫酸盐。Lima 等<sup>[80]</sup> 采用一锅法制备 Mo 改性的  $\text{Co/SBA-15}$  催化剂, 并用于 CO 的催化氧化, 与常规浸渍法制备的 Mo 改性  $\text{Co/SBA-15}$  对比发现, 一锅法制备可以更好地将 Co 分散在载体表面, 且 Mo 和 Co 有强相互作用, 在  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  下, 含 0.045% 的  $\text{SO}_2$  气氛中干扰试验发现, 经过 Mo 改性, 其抗硫性都得到了显著的提高,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  表明, Mo 提升了催化剂的表面酸性, 从而抑制了  $\text{SO}_2$  在催化剂的表面吸附。

Zhang 等<sup>[81]</sup> 利用溶胶凝胶法制备了不同 Cu/V 比的  $\text{Cu-V-O}$  催化剂, 并考察了其催化燃烧甲苯的活性及抗硫性。在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 含  $30 \text{ mg/m}^3$  的  $\text{SO}_2$  的气氛中,  $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$  表现出了优异的抗硫性, 经过 3 h 的催化稳定性测试,  $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$  保持着良好的稳定性。XRD 显示  $\text{SO}_2$  的存在并没有破坏其晶体结构, 抗硫的主要原因是形成了  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$  晶体结构。之后再将 CuV 负载在  $\text{TiO}_2$  载体上, 其表现出了比  $\text{Cu}_{0.15}\text{V}_{0.85}$  更加优异的抗硫性, 原因是  $\text{TiO}_2$  载体本身不易硫酸化且能吸附更多的  $\text{SO}_2$ , 从而保护了主活性物质不受  $\text{SO}_2$  的干扰。钟敏宜等<sup>[82]</sup> 考察了助剂 Mo 对  $\text{Cu-K-V/Mo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化氧化碳烟颗粒抗硫性的影响, 实验发现, 催化剂在含 0.15% 的  $\text{SO}_2$  气氛中活性保持稳定, 说明了 Mo 的掺杂可以较为明显地提高催化剂的抗硫性。

表 2 复合金属氧化物催化剂抗硫性助剂的汇总

Table 2 Summary of sulfur resistance additives for composite metal oxide catalysts

Catalyst (additives)	Preparation	Reaction conditions	Activity change		Year
			pristin	modified	
$\text{Cu-10Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Ni})$ <sup>[33]</sup>	ultrasound-equal volume immersion	3% $\text{CH}_4$ , 0.01% $\text{SO}_2$ , WHSV=8000 mL/(g·h)	$T_{10\%}=428 \text{ K}$	$T_{10\%}=387 \text{ K}$	2018
$1\text{WO}_3\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(\text{W})$ <sup>[34]</sup>	Co-precipitation	5% $\text{O}_2$ , 0.12% $\text{CO}$ , 0.02% $\text{SO}_2$ , GHSV=15000 $\text{h}^{-1}$ , 70 $^\circ\text{C}$ , 120 min	100%-34.1%	100%-86.6%	2018
$\text{InSnO}_x(\text{Sn})$ <sup>[79]</sup>	coprecipitation	1% $\text{CH}_4$ , 10% $\text{O}_2$ , 3% $\text{H}_2\text{O}$ , 0.01% $\text{SO}_2$ , GHSV= 30000 $\text{h}^{-1}$	$T_{50\%}=850 \text{ K}$	$T_{50\%}=774 \text{ K}$	2006
$\text{SBA-CoMo}(\text{Mo})$ <sup>[80]</sup>	one-pot synthesis	0.67% $\text{CO}$ , 1.67% $\text{O}_2$ , GHSV=12100 $\text{h}^{-1}$ , 0.045% $\text{SO}_2$	100%-72%	NO change	2020
$\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}(\text{V})$ <sup>[81]</sup>	sol-gel method	8000 $\text{mg/m}^3$ toluene, 30 $\text{mg/m}^3$ $\text{SO}_2$ , 350 $^\circ\text{C}$	95%-20%	NO change	2013

### 2.1.2 催化剂制备方法的影响

催化剂的制备方法可以在一定程度上影响催化剂的晶体结构和界面结构, 因此, 也同样可以影

响其抗硫性。Zhong 等<sup>[83]</sup> 考察了氧化还原沉淀法和共沉淀法对  $\text{Mn-Ce}$  复合氧化物催化燃烧低浓度甲烷的活性和抗硫性的影响。实验发现, 氧化还

原沉淀法制备的 Mn-Ce 催化剂拥有更好的催化活性和抗硫性,在 600 °C 下,含 0.008% SO<sub>2</sub> 的连续干扰下,氧化还原沉淀法制备的催化剂在 21 h 内活性没有受到影响。XRD、SEM 表征显示氧化还原共沉淀法制备的 MnCe 催化剂形成了一种 K<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> 晶体,该晶体会优先与 SO<sub>2</sub> 发生氧化还原反应,将 SO<sub>2</sub> 氧化成硫酸根,从而保护了主活性位点,免遭 SO<sub>2</sub> 的侵蚀。

Yang 等<sup>[84]</sup> 分别采用胶束模板溶胶凝胶法(DT)、无溶剂混合法(SFT)和机械混合法(MT)制备了 Cu/TiO<sub>2</sub> 介孔催化剂。实验发现,DT 法制备的催化剂拥有相对良好的催化氧化 CO 性能以及抗硫性能,EDS 谱图分析显示其 Cu 物种高度分散于 TiO<sub>2</sub> 的表面,且中毒催化剂上 S 物种的分布集中于 Cu 上,说明失活的原因是 Cu 的硫酸盐的形成,XRD 分析证明,DT 法制备的催化剂中毒前后晶粒尺寸变化较小,证据表明强的 Cu-Ti 界面有利于抗 SO<sub>2</sub> 中毒,且程序升温法实验表明在含 SO<sub>2</sub> 的气氛中反应过后,DT 法制备的催化剂依然存在大量的未和 S 相结合的 Cu 物种,说明采用适当的方法制备可以使活性物种强锚定于载体上,从而避免受到含硫化合物的影响。

### 2.1.3 催化剂的晶型对抗硫性的影响

催化剂的不同晶型同样可能对抗硫性产生影响。Yu 等<sup>[85]</sup> 采用氧化还原沉淀法制备了水钠锰矿 K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 和隐锰矿型 K<sub>2-x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> 碳烟催化燃烧催化剂,在含 0.03% 高浓度的 SO<sub>2</sub> 和 10% 的 H<sub>2</sub>O 的气氛下,K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 仍旧表现出优异活性。其优异的抗硫性归结于催化剂的夹层空间捕获了水,水和 SO<sub>2</sub> 反应生成硫酸和亚硫酸,避免了 SO<sub>2</sub> 吸附在活性位上,XRD 和 FT-IR 测试也没有在催化剂表面探测到硫酸盐的信号。

### 2.1.4 AB 位阳离子的取代

在复合金属氧化物催化剂中,还有一种特殊结构的催化剂—钙钛矿型催化剂。钙钛矿型催化剂的结构通式为 ABO<sub>3</sub><sup>[86]</sup>。它的催化性能主要是由 AB 位的阳离子性质以及价态所决定。A 位的阳离子主要是由碱土元素、碱金属元素以及镧系金属元素所构成,A 位元素一般决定着催化剂的稳定性。而 B 位元素主要是由过渡金属元素或常选用具有 3d、4d 和 5d 轨道结构的金属元素,其主要决定催化剂材料的活性。钙钛矿型催化剂有诸多优点,例如成本低、热稳定性好和结构强度高。钙钛矿型催化剂的 AB 位离子均可以部分被

相同或不同价态的阳离子所取代,经过取代后可以改变催化剂原本的氧化还原性能、稳定性和组构性能,因此,得到了广泛研究<sup>[87-92]</sup>。

对于钙钛矿型催化剂的抗无机硫的研究,主要集中于 AB 位阳离子的取代来实现。曹利等<sup>[93]</sup> 用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 La<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>(M=Sr、Ce、Ba、Ca) 四种钙钛矿型复合氧化物催化剂,通过 XRD、XPS 和 SEM 等表征发现,经含硫气体作用后中毒的催化剂钙钛矿结构有所破坏,表面均不同程度地生成了金属硫酸盐、硫化物等新物种,在催化剂表面形成屏蔽效应致使催化剂失活。

Shin 等<sup>[94]</sup> 采用溶胶凝胶法制备了不同钙镧比的 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 催化剂,将催化剂在 300 °C 下,含 0.002% 的 SO<sub>2</sub> 气氛中分别预处理 2 和 4 h,然后进行催化氧化 CO 的对比实验,实验发现,适量的 Ca 掺杂有助于提高催化活性且预硫化 2 h 有助于提升活性,XPS 表征发现,La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 表面硫酸盐的沉积量相对较少,其抗硫性增强原因是 Ca 所形成的碱性位会引发 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 竞争吸附,减弱了 SO<sub>2</sub> 在催化剂的表面吸附。李晨等<sup>[95]</sup> 采用溶液燃烧法制备了 Ce 取代 La 的 La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub> 钙钛矿催化剂,并用于催化燃烧柴油车尾气碳烟、CO 等物质。在 550 °C,含 0.05% 的 SO<sub>2</sub> 气氛中连续催化燃烧 72 h,其依然保持着良好的活性。辛博等<sup>[96]</sup> 采用柠檬酸络合法制备了 La<sub>0.7</sub>K<sub>0.3</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其对 NO 有较好的催化氧化性能,在含较低浓度的 SO<sub>2</sub> 气氛下,催化剂表现出较好的抗硫性能。FT-IR、SEM 等表征说明,在低浓度的 SO<sub>2</sub> 下,金属 Fe 的掺杂可以有效抑制硫酸盐物种的生成和累积。魏炜等<sup>[97]</sup> 利用柠檬酸-EDTA 配位法制备了 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,展示出了优秀的催化燃烧碳烟活性和抗硫性能。XPS 表明,Sr 的掺杂使得 LaCoO<sub>3</sub> 产生了更多的表面氧空位和表面吸附氧。在 300 °C,含 0.08% 的 SO<sub>2</sub> 气氛中对催化剂处理 2 h,分别考评活性发现,SO<sub>2</sub> 对 Sr、Fe 共同掺杂的催化剂的活性影响较弱。XRD、FT-IR 和 SEM 表征显示,Sr、Fe 共掺杂的催化剂的结构相对稳定。SO<sub>2</sub>-TPD 热重表明,反应生成含硫化合物主要为 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,避免了催化剂表面活性位点和 Fe<sup>3+</sup> 被 SO<sub>2</sub> 毒害,以此提升了抗硫性。

## 2.2 复合金属氧化物催化剂有机硫的抗毒改性

类水滑石是一种复合金属氧化物,有着诸多优点,在处理 VOC 的方面应用非常广泛。Gao 等<sup>[98]</sup> 利用共沉淀法制备了 CuZnAl 水滑石,并考察催化

燃烧硫醇的稳定性。研究发现, 在 150 °C 下催化氧化硫醇, 转化率在 140 h 内可以保持在 94% 以上。

此外还有研究人员通过添加助剂来调控催化剂的表面酸碱性, 以此达到抗有机硫的目的。Yi 等<sup>[99]</sup> 通过超声波辅助制备了一系列金属元素 (Cu、Fe、Mn、Ce、Co) 改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 用以催化燃烧  $\text{CH}_3\text{SH}$ 。Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 25 °C, 含 0.03% 的甲硫醇的条件下, 连续反应 3 h 活性始终保持不变。CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 显示, Cu 改性后的催化剂其弱碱性和中碱性位点适当增加, 强酸性位点减弱, 从而提升了甲硫醇的吸附活化, 避免了积炭和硫酸盐的聚集。罗永明教授课题组在催化燃烧硫醇方面做了大量工作, He 等<sup>[100]</sup> 利用柠檬酸络合法制备了一系列稀土元素 (Gd、Sm、Nd) 掺杂的 CeO<sub>2</sub> 催化剂, 实验表征证明, Gd 的掺杂适度提高了催化剂的碱性位和氧空位, 在 450 °C 下反应 13 h, Ce<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>O 的活性始终维持在 85% 以上, XPS 证明, 失活的原因是由于表面 Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的形成 (如图 7)。Liu 等<sup>[101]</sup> 用初湿浸渍法制备了 La、Ce 和 Pr 改性的 HZSM-5 催化剂, 5%La-HZSM-5 表现出相对良好的活性, 且和纯 HZSM-5 相比, 其催化燃烧甲硫醇 30 h 转化率保持恒定, 其原因归结于 La 的掺杂适当改善了 HZSM-5 的酸碱性。

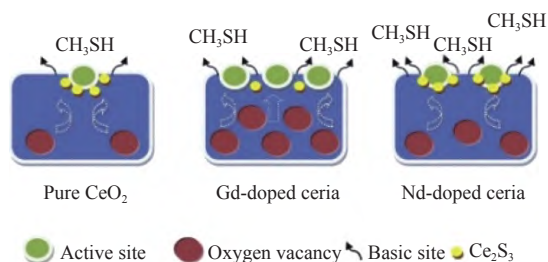


图 7 Ce<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>O 的失活示意图<sup>[100]</sup>

Figure 7 Schematic diagram of deactivation of Ce<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>O<sup>[100]</sup> (with permission from Elsevier)

钙钛矿催化剂在抗有机硫方面仅有少量研究。Huang 等<sup>[102]</sup> 利用共沉淀法制备了 Sr 和 Cu 取

### 参考文献

- [1] LEE J E, YONG S O, TSANG D, SONG J H, PARK Y K. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review [J]. *Sci Total Environ*, 2020, **719**: 137405.
- [2] OH C, KIM J, HWANG Y J, MA M, PARK J H. Electrocatalytic methane oxidation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-incorporated ZrO<sub>2</sub> nanotube powder [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **283**: 119653.
- [3] TOMATIS M, XU H H, HE J, ZHANG X D. Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: A review [J]. *J Chem*, 2016, **2016**: 8324826.
- [4] LI X, ZHANG L, YANG Z, WANG P, YAN Y, RAN J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, **235**: 116213.
- [5] ANWER H, ALI M, LEE S, JEONG S H, PARK J. Simulating alveoli-inspired air pockets in a ZnO/NiMoO<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst filter for toluene entrapment and photodecomposition [J]. *J Hazard Mater*, 2020, **409**: 124497.
- [6] HAN W, DONG F, HAN W, TANG Z. A strategy to construct uniform MOFs/PAN nanowire derived bead-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for VOC catalytic

代 La 的 La<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂。在 300 °C, 含有 0.001%–0.006% 的 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 气氛中测试发现, 经过 Sr 改性的催化剂比 Cu 改性的展现出更好的抗有机硫性, 连续反应 200 h 其活性可以维持稳定。XPS 和 XRD 表征证实, 经过 Sr 的掺杂, 催化剂在含有机硫的气氛中反应过后, 表面的晶体结构保持稳定, 其表面也没有检测出硫酸铈的信号, 说明了 Sr 的改性可以提高钙钛矿催化剂的抗有机硫性能。

### 3 结语与展望

虽然贵金属催化剂在抗硫性领域取得了诸多成果, 但是随着精细化工的快速发展以及燃油提取优化技术的提升, 目前来说, 对于应用于汽车的三效催化剂的抗硫性已经不做过高的要求, 在 VOCs 催化燃烧领域的抗硫性变得日益重要, 对于 VOC 催化燃烧催化剂的开发, 现在着重于过渡金属氧化物的研究, 但是过渡金属氧化物催化剂的工业应用方面的抗硫性依旧存在一定的难题, 如何提高过渡金属氧化物整体式催化剂的抗硫性是一个重要的课题。

此外, 工业上所排放的 VOC 废气中所含的含硫化合物可能较为复杂, 不仅存在 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CS<sub>2</sub>, 可能还含有一些有机硫 (噻吩、甲硫醇等), 目前, 还没有相关研究人员系统研究过不同的硫物种对 Pt、Pd 贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂的中毒特性、中毒机理以及再生性能, 所以, 这项研究工作还是可以为不同环境下的催化剂的抗硫性提供一些理论支持。

催化剂的抗氯性也是一个重要的指标, 在废气流中可能还会混杂一些含氯的物质, 含氯物质的存在可能会对催化剂造成更加严重的毒害, 因此, 如何在提高催化剂抗硫性的同时, 再赋予催化剂一定的耐氯性也是未来研究人员需要思考的问题。



- combustion[J]. Chem Commun, 2020, **56**(91): 14307–14310.
- [7] YANG Y, WANG G, FANG D, HAN J, DONG F, YANG M. Study of the use of a Pd-Pt-based catalyst for the catalytic combustion of storage tank VOCs[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, **45**(43): 22732–22743.
- [8] MIAO C, LIU J, ZHAO J, QUAN Y. Catalytic combustion of toluene over CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> composite aerogels[J]. New J Chem, 2020, **44**(27): 11557–11565.
- [9] SHI Y, WANG J, ZHOU R. Pt-support interaction and nanoparticle size effect in Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for low temperature VOCs removal[J]. Chemosphere, 2021, **265**: 129127.
- [10] HUANG H, XU Y, FENG Q, LEUNG D. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review[J]. Catal Sci Technol, 2015, **5**(5): 2649–2669.
- [11] AREVALO R L, ASPERA S M, OTADOY R E, NAKANISHI H, KASAI H. Adsorption of CH<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> on unsupported Pd<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O(101) surface[J]. Catal Lett, 2020, **150**(7): 1870–1877.
- [12] KOURTELESIS M, MORAES T S, MATTOS L V, NIAKOLAS D K, NORONHA F B, VERYKIOS X. The effects of support morphology on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts for the low temperature steam reforming of ethanol[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **284**: 119757.
- [13] CALO S V, MORGAN D J, GOLUNSKI S, TAYLOR S H, TWIGG M V. Structure sensitivity and hydration effects in Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts for NO and propane oxidation[J]. Top Catal, 2021, **64**: 1–10.
- [14] LAI Y T, CHEN T C, LAN Y K, CHEN B S, YOU J H, YANG C M, LAI N C, WU J H, CHEN C S. Pt/SBA-15 as a highly efficient catalyst for catalytic toluene oxidation[J]. ACS Catal, 2014, **4**(11): 3824–3836.
- [15] 肖益鸿, 夏笑莹, 阳艳玲, 蔡国辉, 郑勇, 魏可镁. 铈锆固溶体的表面碱性对催化剂中Pd烧结性能的影响[J]. 无机化学学报, 2013, **29**(6): 1129–1134.  
(XIAO Yi-hong, XIA Xiao-ying, YANG Yan-ling, CAI Guo-hui, ZHENG Yong, WEI Ke-mei. Effect of surface basicity of ceria zirconia solid solution on sintering character of Pd[J]. Chin J Inorg Chem, 2013, **29**(6): 1129–1134. )
- [16] HE J, CHEN D, LI N, XU Q, LI H, HE J, LU J. Controlled fabrication of mesoporous ZSM-5 zeolite-supported PdCu alloy nanoparticles for complete oxidation of toluene[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **265**: 118560.
- [17] DING Y, WANG S, ZHANG L, LV L, XU D, LIU W, WANG S. Investigation of supported palladium catalysts for combustion of methane: The activation effect caused by SO<sub>2</sub>[J]. Chem Eng J, 2019, **382**: 122969.
- [18] ZHANG Y, GLARBORG P, JOHANSEN K, ANDSSON M P, TORP T K, JENSEN A D, CHRISTENSEN J M. A rhodium-based methane oxidation catalyst with high tolerance to H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>[J]. ACS Catal, 2020, **10**(3): 1821–1827.
- [19] YE C X, CHEN S, HAN F, XIE X, LVLEV S, HOUK K N, MEGGERS E. Atroposelective synthesis of axially chiral N - Arylpyrroles by chiral - at - rhodium catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, **59**(32): 13552–13556.
- [20] 张金瑶, 王祖武, 余琬冰, 王兰蕙. 负载型钌催化剂的制备对甲苯催化燃烧的影响[J]. 环境科学与技术, 2020, **43**(2): 65–68.  
(ZHANG Jin-yao, WANG Zu-wu, YU Wan-bing, WANG Lan-hui. Effect of preparation of supported ruthenium catalysts on toluene catalytic combustion[J]. Environ Sci Technol, 2020, **43**(2): 65–68. )
- [21] 梁文俊, 朱玉雪, 石秀娟, 孙慧频, 任思达. Ce掺杂对Ru/TiO<sub>2</sub>催化氯苯性能的影响[J]. 化工学报, 2020, **71**(8): 3585–3593.  
(LIANG Wen-jun, ZHU Yu-xue, SHI Xiu-juan, SUN Hui-pin, REN Si-da. Effect of Ce doping on catalytic chlorobenzene performance of Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. J Chem Ind Eng (China), 2020, **71**(8): 3585–3593. )
- [22] ZUO S, YANG P, WANG X. Efficient and environmentally friendly synthesis of AlFe-PILC-supported MnCe catalysts for benzene combustion[J]. ACS Omega, 2017, **2**(8): 5179–5186.
- [23] 徐晨峻, 朱秋莲, 黄金星, 胡小波, 卢晗锋. Rb<sub>2</sub>O掺杂对MnCe/ZrO<sub>2</sub>催化燃烧碳烟的性能影响[J]. 工业催化, 2015, **23**(7): 531–535.  
(XU Chen-jun, ZHU Qiu-lian, HUANG Jin-xing, HU Xiao-bo, LU Han-feng. Effects of Rb<sub>2</sub>O doping on the activity of Mn-Ce/ZrO<sub>2</sub> catalyst for soot combustion[J]. Ind Catal, 2015, **23**(7): 531–535. )
- [24] 于海宁. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>的协同作用及其NO氧化催化性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.  
(YU Hai-ning. Research on the synergistic effects between MnO<sub>x</sub> and CeO<sub>2</sub> and NO oxidation activities of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014. )
- [25] 黄明辉, 金碧瑶, 赵莲花, 孙世刚. PtNiSnO<sub>2</sub>/C的制备、表征及其电催化氧化乙醇活性[J]. 物理化学学报, 2017, **33**(3): 563–572.  
(HUANG Ming-hui, JIN Bi-yao, ZHAO Lian-hua, SUN Shi-gang. Preparation and characterization of Pt-Ni-SnO<sub>2</sub>/C for ethanol oxidation reaction[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2017, **33**(3): 563–572. )
- [26] 唐嘉, 张静, 张永丽. 活性炭负载过渡金属催化剂的制备及催化性能研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2016, **33**(1): 82–88.  
(TANG Jia, ZHANG Jing, ZHANG Yong-li. Study on the preparation and catalytic performances of activated carbon-supported transition metal catalysts[J]. J Nat Sci Heilongjiang Univ, 2016, **33**(1): 82–88. )
- [27] 温俊峰, 刘侠. Ni-Cu/AC催化剂的制备及其催化氧化甲醇羰基化反应性能研究[J]. 科学技术与工程, 2012, **12**(34): 9400–9402.  
(WEN Jun-feng, LIU Xia. Preparation of Ni-Cu/AC catalyst and its catalytic oxidation methanol carbonylation reaction performance[J]. Sci Technol Eng, 2012, **12**(34): 9400–9402. )
- [28] WITTON T, CHAIPRADITGUL N, NUNPILAI T, LAPKEATSEREE V, AYODELE B V, CHENG C K, NGUAN N A, SORNCHAMNI T, LIMTRAKUL J. Highly active Fe-Co-Zn/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins[J]. Chem Eng Sci, 2021, **233**: 116428.
- [29] RASO R, GARCÍA L, RUIZ J, OLIVA M, ARAUZ J. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **283**: 119598.
- [30] ZHU W, CHEN X, JIN J, DI X, LIANG C, LIU Z. Insight into catalytic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> binary oxides for propane total oxidation[J]. Chin J Catal, 2020, **41**(4): 679–690.

- [31] ARANGO-DIAZ A, CECILIA J A, MARRERO-JEREZ J, NUÑEZ P, JIMÉNEZ- JIMÉNEZ J, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. Freeze-dried  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  catalysts for the preferential oxidation of CO with the presence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the feed[J]. *Ceram Int*, 2016, **42**(6): 7462–7474.
- [32] BHUNIA A, BERGANDER K, DANILIUC C G, STUDER A. Fe - catalyzed anaerobic Mukaiyama - type hydration of alkenes using nitroarenes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(15): 8313–8320.
- [33] 刘建军, 杨仲卿, 张力. Ni的引入对Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 Jian-jun, YANG Zhong-qing, ZHANG Li. Effect of Ni addition on the catalytic performance of Cu / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the combustion of lean methane containing  $\text{SO}_2$ [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(10): 1253–1258. )
- [34] 史蕊, 李坚. 添加 $\text{WO}_3$ 对铈钴催化剂CO氧化性能的影响[J]. *工业催化*, 2018, **26**(3): 39–44. (SHI Rui, LI Jian. Effect of addition  $\text{WO}_3$  to cerium-cobalt catalysts on carbon monoxide catalytic oxidation performance[J]. *Ind Catal*, 2018, **26**(3): 39–44. )
- [35] ANGELES M, GUADALUPE V-A, VICTOR S, ELIZABETH N C, RODRIGO R, FRANCISCO T, GETSEMANI M-M. Effect of the method of synthesis in the photoactivity of  $\text{TiO}_2$ -Co and  $\text{TiO}_2$ -CoCe materials[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, **15**(9): 7272–7274.
- [36] 郑建东, 葛秀涛, 章守权. 钙钛矿型 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 催化剂的制备及其催化甲烷燃烧性能研究[J]. *材料导报*, 2012, **26**(14): 107–110. (ZHENG Jian-dong, GE Xiu-tao, ZHANG Shou-quan. Synthesis of  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  perovskite catalysts and investigation on their catalytic activity toward methane combustion[J]. *Mater Rep*, 2012, **26**(14): 107–110. )
- [37] 王炜月, 赵培培, 金凌云, 岑丙横, 陈建, 罗孟飞. 挥发性有机物燃烧催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, **39**(S2): 185–195. (WANG Wei-yue, ZHAO Pei-pei, JIN Ling-yun, CEN Bing-heng, CHEN Jian, LUO Meng-fei. Recent advances in catalysts for volatile organic compounds combustion[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2020, **39**(S2): 185–195. )
- [38] 阚家伟, 李兵, 李林, 王小军, 陈英文, 祝社民, 沈树宝. 含氯挥发性有机化合物催化燃烧催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, **35**(2): 499–505. (KAN Jia-wei, LI Bing, LI Lin, WANG Xiao-jun, CHEN Ying-wen, ZHU She-min, SHEN Shu-bao. Advances in catalysts for catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2016, **35**(2): 499–505. )
- [39] 李红, 冯丰, 杜君臣, 郭鑫鑫, 张爱敏. Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 甲烷燃烧催化剂研究进展[J]. *贵金属*, 2020, **41**(2): 66–74. (LI Hong, FENG Feng, DU Jun-chen, GUO Miao-xin, ZHANG Ai-min. Research progress of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for methane combustion[J]. *Pre Metals*, 2020, **41**(2): 66–74. )
- [40] 朱哈斐, 马磊, 李小年. 制备抗硫性负载钯甲烷低温氧化催化剂的研究进展[J]. *应用化工*, 2018, **47**(10): 2231–2234+2241. (ZHU Han-fei, MA Lei, LI Xiao-nian. Progress of the preparation of sulfur-tolerant palladium catalyst for catalytic oxidation of methane[J]. *Appl Chem Ind*, 2018, **47**(10): 2231–2234+2241. )
- [41] 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.
- [42] KINNUNEN N M, HIRVI J T, KALLINEN K, MAUNULA T, KEENAN M, SUVANTO M. Case study of a modern lean-burn methane combustion catalyst for automotive applications: What are the deactivation and regeneration mechanisms?[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **207**: 114–119.
- [43] KRÖCHER O, WIDMER M, ELSENER M, ROTHE D. Adsorption and desorption of  $\text{SO}_2$  on diesel oxidation catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **48**(22): 9847–9857.
- [44] MOWERY D L, MCCORMICK R L. Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: the effect of water on sulfate poisoning[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, **34**(4): 287–297.
- [45] DADI R K, DAYA R, KUMAR A, JOSHI S Y, AN H, CUNNINGHAM M J, CURRIER N W, YEZERETS A. A modeling and experimental study on hydrothermal aging deactivation of NO oxidation activity on Pt-Pd catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **283**: 119655.
- [46] NIE H, HOWE J Y, LACHKOV P T, CHIN Y H C. Chemical and structural dynamics of nanostructures in bimetallic Pt-Pd catalysts, their inhomogeneity, and their roles in methane oxidation[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(6): 5445–5461.
- [47] CORRO G, CANO C, FIERRO J. A study of Pt-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **315**(1): 35–42.
- [48] SADOKHINA N, SMEDLER G, NYLÉN U, OLOFSSON M, OLSSON L. Deceleration of  $\text{SO}_2$  poisoning on PtPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst during complete methane oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **236**: 384–395.
- [49] YASHNIK S A, CHESALOV Y A, ISHCHEENKO A V, KAICHEV V V, ISMAGILOV Z R. 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.
- [50] YANG Y, WANG G, GE S, YANG H, LIU M, LIU M. Study on anti-sulfur dioxide poisoning of palladium-based catalyst for toluene catalytic combustion[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, **46**(9): 6329–6340.
- [51] YANG Y, WANG G, YANG M, YANG H, LIU M, DANG F. Pt modulates the electronic structure of Pd to improve the performance of Pd-based catalytic combustion catalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, **46**(35): 18391–18400.
- [52] 黄海凤, 王庐云, 漆仲华, 卢晗锋. 柴油尾气DOC催化剂Pt-Pd/ $\text{CeO}_2$ 的活性和抗硫性[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(11): 1401–1408. (HUANG Hai-feng, WANG Lu-yun, QI Zhong-hua, LU Han-feng. Activity and sulfur resistance of Pt-Pd / $\text{CeO}_2$  catalysts for the oxidation of diesel exhaust[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(11): 1401–1408. )
- [53] 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.
- [54] OHTSUKA H. Effects of Ru or Rh addition on the activity and sulfur tolerance of Pt/ $\text{ZrO}_2$  for the oxidation of methane at low temperatures[J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(10): 1043–1050.

- [55] HE L, YAN Y, BELLETRE J, YUE J, LUO L. A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2020, **119**: 109589.
- [56] SU H, ZHENG Y, SUN X, SUN L, XU X F, QI C. The catalytic stability of Au/FeLaO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature CO oxidation[J]. *Kinet Catal*, 2020, **61**(2): 304–309.
- [57] XIAO Q, WEI S, WANG W W, JIA C. The effect of hydrogenated TiO<sub>2</sub> to the Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in catalyzing CO oxidation[J]. *Langmuir*, 2021, **37**(11): 3270–3280.
- [58] 杨铮铮, 黎云祥, 廖运文, 李友平, 张纳. Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>抗硫型柴油车尾气净化氧化催化剂的制备及性能[J]. *环境化学*, 2016, **35**(8): 1682–1689.  
(YANG Zheng-zheng, LI Yun-xiang, LIAO Yun-wen, LI You-ping, ZHANG Na. Preparation and properties of the Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfur resistance diesel oxidation catalyst[J]. *Environ Chem*, 2016, **35**(8): 1682–1689.)
- [59] GU L, CHEN X, ZHOU Y, ZHU Q, HUANG H, LU H. Propene and CO oxidation on Pt/Ce-Zr-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diesel oxidation catalysts: Effect of sulfate on activity and stability[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(3): 607–615.
- [60] VALECHHA D, MEGARAJAN S K, FAKEEHA A H, AL-FATESH A S, LABHASETWAR N K. Effect of SO<sub>2</sub> on catalytic CO oxidation over nano-structured, mesoporous Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catal Lett*, 2017, **147**(11): 2893–2900.
- [61] DING Y, WANG S, ZHANG L, LV L, XU D, LIU W, WANG S. Investigation of supported palladium catalysts for combustion of methane: The activation effect caused by SO<sub>2</sub>[J]. *Chem Eng J*, 2019, **382**(24): 122969.
- [62] 刘雪平, 魏坤领, 潘强, 赵保林, 宋忠贤, 胡光银, 刘水侠. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化氧化苯性能研究: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备方法的影响[J]. *环境科学与技术*, 2020, **43**(6): 145–150.  
(LIU Xue-ping, WEI Kun-ling, PAN Qiang, ZHAO Bao-lin, SONG Zhong-xian, HU Guang-yin, LIU Shui-xia. Studies of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for photocatalytic performance of benzene: Effect of preparation methods for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, **43**(6): 145–150.)
- [63] 王成. 载体制备方法对CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂CO优先氧化性能的影响[D]. 天津: 天津大学, 2017.  
(WANG Cheng. Effect of preparation method of support CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts on catalytic performance for CO preferential oxidation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.)
- [64] SHIN H, BAEK M, RO Y, SONG C, LEE K Y, SONG I K. Improvement of sulfur resistance of Pd/Ce-Zr-Al-O catalysts for CO oxidation[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **429**(31): 102–107.
- [65] WEI Y, ZHANG P, XIONG J, YU Q, WU Q, ZHAO Z, LIU J. SO<sub>2</sub>-tolerant catalytic removal of soot particles over 3D ordered macroporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported binary Pt-Co oxide catalysts[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, **54**(11): 6947–6956.
- [66] 黄海凤, 陈晓, 顾蕾, 徐琴琪, 占林军, 卢晗锋. 柴油车DOC催化剂Pt/CeZrO<sub>2</sub>载体的制备及影响[J]. *化工学报*, 2017, **68**(4): 1390–1397.  
(HUANG Hai-feng, CHEN Xiao, GU Lei, XU Qin-qi, ZHAN Lin-jun, LU Han-feng. Preparation and effect of Pt/CeZrO<sub>2</sub> diesel oxidation catalysts support[J]. *J Chem Ind Eng (China)*, 2017, **68**(4): 1390–1397.)
- [67] AROSIO F, COLUSSI S, TROVARELLI A, GROPPI G. Effect of alternate CH<sub>4</sub>-reducing/lean combustion treatments on the reactivity of fresh and S-poisoned Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **80**(3/4): 335–342.
- [68] NIU Q, LI B, XU X, WANG X. Activity and sulfur resistance of CuO/SnO<sub>2</sub>/PdO catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the catalytic combustion of benzene[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(93): 51280–1285.
- [69] MA L, XIE P, LU D Q, LU C S, ZHANG Q F, LI X N. The effect of barium modification on the sulfur tolerance of methane catalytic combustion over PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Adv Mater Res*, 2011, **287–290**: 1685–1690.
- [70] 黄海凤, 漆仲华, 姜波, 卢晗锋. Ni掺杂对DOC催化剂Pt/Ce-Zr的改性研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2014, **42**(4): 422–425.  
(HUANG Hai-feng, QI Zhong-hua, JIANG Bo, LU Han-feng. The modification of diesel oxidation catalyst Pt/Ce-Zr by doping nickel[J]. *J Zhejiang Univ Technol*, 2014, **42**(4): 422–425.)
- [71] 黄海凤, 顾蕾, 漆仲华, 卢晗锋. Mo掺杂对柴油机氧化催化剂Pt/Ce-Zr的助催化作用[J]. *高校化学工程学报*, 2015, **29**(4): 859–865.  
(HUANG Hai-feng, GU Lei, QI Zhong-hua, LU Han-feng. Cocatalytic effects of molybdenum doping on Pt/Ce-Zr diesel oxidation catalysts[J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2015, **29**(4): 859–865.)
- [72] ZHANG Z, SUN L, HU X, ZHANG Y, TIAN H, YANG X. 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.
- [73] MA X, YUAN Q, JIANG J, ZHU M. Pd<sub>4</sub>S/SiO<sub>2</sub>: A sulfur-tolerant palladium catalyst for catalytic complete oxidation of methane[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(5): 410.
- [74] KIKUGAWA M, YAMAZAKI K, KATO A, UYAMA T, TAKAHASHI N, SHIJOH H. Silver sulfate catalyst for soot oxidation with high resistance to sulfur poisoning[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **576**: 32–38.
- [75] DARIF B, OJALA S, PIRAULT-ROY L, BENSITEL M, BRAHMI R, KEISKI R. Study on the catalytic oxidation of DMDS over Pt-Cu catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlSi<sub>20</sub> and SiO<sub>2</sub>[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **181**: 24–33.
- [76] DARIF B, OJALA S, KÄRKKÄINEN M, PRONIER S, MAUNULA T, BRAHMI R, KEISKI R. Study on sulfur deactivation of catalysts for DMDS oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **206**: 653–665.
- [77] GAO J, GAO S, WEI J, ZHAO H, ZHANG J. Catalytic combustion of dimethyl disulfide on bimetallic supported catalysts prepared by the wet-impregnation method[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(12): 994.
- [78] 钱红雅, 徐炎华, 李溪, 刘志英. CuCrO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备及催化燃烧甲苯的性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2018, **40**(12): 1400–1403.  
(QIAN Hong-ya, XU Yan-hua, LI Xi, LIU Zhi-ying. Preparation and performance of CuCrO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for catalytic combustion of toluene[J]. *Environ Poll Control*, 2018, **40**(12): 1400–1403.)
- [79] LI J, FU H, FU L, HAO J. Complete combustion of methane over indium tin oxides catalysts[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(20):

- 6455–6459.
- [80] LIMA T M, MACEDO V D, SILVA D, CASTELBLANCO W N, PEREIRA C A, RONCOLATTO R E, GAWANDE M B, ZBOŘIL R, VARMA R S, URQUIETA-GONZÁLEZ E A. Molybdenum-promoted cobalt supported on SBA-15: Steam and sulfur dioxide stable catalyst for CO oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **277**: 119248.
- [81] ZHANG X, PEI Z, WU T, LU H, HUANG H. A mechanistic study of the sulfur tolerance of Cu-V mixed oxides in toluene catalytic combustion[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2015, **116**(2): 467–478.
- [82] 钟敏宜, 林峰桦, 王锐明, 张志丰, 廖锦东, 李树华, 梁红. 柴油车尾气净化催化剂硫中毒的研究[J]. *材料研究与应用*, 2008, **2**(4): 380–382. (ZHONG Min-yi, LIN Feng-hua, WANG Rui-ming, Zhang Zhi-feng, LIAO Jin-dong, LI Shu-hua, LIANG Hong. Study on the anti-sulfur-poisoning property of catalyst for soot removal from diesel exhausts[J]. *Mater Res Appl*, 2008, **2**(4): 380–382. )
- [83] ZHONG L, FANG Q, LI X, ZHANG C, CHEN G. SO<sub>2</sub> resistance of Mn-Ce catalysts for lean methane combustion: Effect of the preparation method[J]. *Catal Lett*, 2019, **149**(9): 3268–3278.
- [84] YANG W, LI L, FANG Y, SHAN Y, XU J, SHEN H, YU Y, GUO Y, HE H. Interfacial structure-governed SO<sub>2</sub> resistance of Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts in the catalytic oxidation of CO[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(6): 1661–1674.
- [85] YU D, REN Y, YU X, FAN X, WANG L, WANG R, ZHAO Z, CHENG K, CHEN Y, SOJKA Z, KOTARBA A, WEI Y, LIU J. Facile synthesis of birnessite-type K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> and cryptomelane-type K<sub>2.8</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> catalysts and their excellent catalytic performance for soot combustion with high resistance to H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>-ScienceDirect[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **285**: 119779.
- [86] 于迪, 彭超, 王澜懿, 于学华, 赵震. 钙钛矿氧化物催化剂的制备及其催化燃烧炭烟颗粒性能的研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2020, **50**(12): 1816–1835. (YU Di, PENG Chao, WANG Lan-yi, YU Xue-hua, ZHAO Zhen. Research progress of the preparation of perovskite oxide catalysts and their catalytic performances for soot combustion[J]. *Sci Chin: Chem*, 2020, **50**(12): 1816–1835. )
- [87] SUN W, WEI H, AN L, JIN C, WU H, XIONG Z, PU C, SUN C. Oxygen vacancy mediated La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> perovskite oxides as efficient catalysts for CWAO of acrylic acid by A-site Ce doping[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, **245**: 20–28.
- [88] LIANG H, MOU Y, ZHANG H, LI S, YAO C, YU X. Sulfur resistance and soot combustion for La<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>Co<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Catal Today*, 2016, **281**: 477–481.
- [89] ONRUBIA-CALVO J A, PEREDA-AYO B, DE-LA-TORRE U, GONZÁLEZ-VELASCO J R. Key factors in Sr-doped LaBO<sub>3</sub> (B = Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **213**: 198–210.
- [90] ZOU G, CHEN M, SHANGGUAN W. Promotion effects of LaCoO<sub>3</sub> formation on the catalytic performance of Co-La oxides for soot combustion in air[J]. *Catal Commun*, 2014, **51**: 68–71.
- [91] SUN J, ZHAO Z, LI Y, YU X, ZHAO L, LI J, WEI Y, LIU J. Synthesis and catalytic performance of macroporous La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite oxide catalysts with high oxygen mobility for the catalytic combustion of soot[J]. *J Rare Earths*, 2020, **38**(6): 584–593.
- [92] DA Y, ZENG L, WANG C, MAO T, CHEN R, GONG C, FAN G. Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Pt substituted LaMn<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides[J]. *Catal Today*, 2019, **327**: 73–80.
- [93] 曹利, 曹爽, 黄学敏, 杨全. 钙钛矿型催化剂La<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>(M=Sr, Ce, Ba, Ca)催化燃烧VOCs的活性与抗硫性研究[J]. *环境化学*, 2011, **30**(9): 1539–1545. (CAO Li, CAO Shuang, HUANG Xue-min, YANG Quan. Activity and SO<sub>2</sub>-poisoning resistance of La<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> (M = Sr, Ce, Ba, Ca) perovskite catalysts for VOCs catalytic combustion[J]. *Environ Chem*, 2011, **30**(9): 1539–1545. )
- [94] SHIN H, BAEK M, KIM D H. Sulfur resistance of Ca-substituted LaCoO<sub>3</sub> catalysts in CO oxidation[J]. *Mol Catal*, 2019, **468**: 148–153.
- [95] 李晨, 舒新前, 王苏健, 邓增社, 陈通, 王鹏. La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub>钙钛矿型催化剂四效催化性能的研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, **40**(3): 119–122. (LI Chen, SHU Xin-qian, WANG Su-jian, DENG Zeng-she, CHEN Tong, WANG Peng. Research on four-way diesel exhaust catalyst of La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub>[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **40**(3): 119–122. )
- [96] 辛博, 梁美生, 王洁, 连欢. La<sub>0.7</sub>K<sub>0.3</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>在SO<sub>2</sub>气氛下对柴油车尾气中NO的去除性能[J]. *科学技术与工程*, 2018, **18**(14): 79–84. (Xin Bo, Liang Mei-sheng, Wang Jie, LIAN Huan. La<sub>0.7</sub>K<sub>0.3</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> work on the removal of NO in diesel exhaust in SO<sub>2</sub> atmosphere[J]. *Sci Tech Engrg*, 2018, **18**(14): 79–84. )
- [97] 魏炜, 吴艾纯, 乔智威, 李树华, 梁红, 彭峰. 金属Sr、Fe掺杂对LaCoO<sub>3</sub>催化氧化碳烟及抗硫性能影响[J]. *无机化学学报*, 2020, **36**(1): 87–96. (WEI Wei, WU Ai-chun, QIAO Zhi-wei, LI Shu-hua, LIANG Hong, PENG Feng. Effect of Sr and Fe doped LaCoO<sub>3</sub> on catalytic oxidation of soot and sulfur resistance[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2020, **36**(1): 87–96. )
- [98] GAO L, XUE Q, LIU Y, LU Y. Base-free catalytic aerobic oxidation of mercaptans for gasoline sweetening over HTLcs-derived CuZnAl catalyst[J]. *AIChE J*, 2010, **55**(12): 3214–3220.
- [99] YI H, ZHANG X, TANG X, ZHAO S, MA C, HAN W, SONG L. Promotional effects of transition metal modification over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CH<sub>3</sub>SH catalytic oxidation[J]. *ChemistrySelect*, 2019, **4**(34): 9901–9907.
- [100] HE D, HAO H, CHEN D, LIU J, YU J, LU J, LIU F, WAN G, HE S, LUO Y. Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition[J]. *Catal Today*, 2017, **281**: 559–565.
- [101] LIU J, HE D, CHEN D, HAO H, YU J, LU J, LIU F, LIU P, ZHAO Y, LUO Y. Promotional effects of rare-earth (La, Ce and Pr) modification over HZSM-5 for methyl mercaptan catalytic decomposition[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, **80**: 262–268.
- [102] HUANG H, ZHONG S, LU H, SHEN L, CHEN Y. Study on the poisoning tolerance and stability of perovskite catalysts for catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2010, **101**(2): 417–427.