节能环保与综合利用

烧结烟气CO脱除Pt催化剂的SO_2中毒与再生

何凯琳，杨本涛，叶恒棣，魏进超
（中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205）

摘要： 烧结烟气中的CO急需治理，而催化氧化法是一种可行性高的烧结烟气CO脱除方法，但是其大部分催化剂有被低温烧结烟气中的SO_2毒化的风险。鉴于在众多CO氧化催化剂中，Pt催化剂活性高且抗SO_2性能较优，在烧结烟气CO净化领域有极大的应用前景，本文综述了SO_2毒化Pt催化剂的机理、影响因素和再生方法。综述内容表明：SO_2通过在催化剂上形成硫酸盐、亚硫酸盐、硫酸、Pt-SO_x，从而覆盖催化剂的活性位点，改变其结构；影响催化剂抗SO_2性能的因素包括载体酸性和孔径、Pt粒径和价态、反应气；再生方法主要是在还原性气流中加热以解吸和分解毒化产物；影响再生效果的因素包括载体组分、Pt粒径和再生温度。此外，据国内外文献报道，针对毒化和再生的影响因素，如通过增加载体酸性和孔径、调节Pt粒径、增多零价Pt、提高再生温度等手段可以优化Pt催化剂的抗SO_2性能和再生效果。最后，本文结合当前抗SO_2的Pt催化剂的研制与再生研究现状，对烧结烟气CO氧化催化剂的设计提出了建议与展望。

关键词： CO；烧结烟气；Pt；催化剂；SO_2；失活；再生
中图分类号： X701 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2021)03－0072－08
doi： 10.13403/j.sjqt.2021.03.042

SO_2 poisoning and regeneration of Pt catalyst for CO removal from sintering flue gas

HE Kailin，YANG Bentao，YE Hengdi，WEI Jinchao
(*Zhongye Changtian International Engineering Co.，Ltd.，Changsha* 410205，*Hunan*，*China*)

Abstract: The CO in sintering flue gas badly requires treatment before emission. The catalytic oxidation is a highly feasible method to remove CO in the sintering flue gas. However，most of the catalysts are at risk of being poisoned by SO_2 in the low-temperature sintering flue gas. Among the various catalysts for CO oxidation，Pt catalyst has high activity and excellent anti-SO_2 performance，and has great application prospects in the field of CO purification of sintering flue gas. In this article，the poisoning mechanism of SO_2 to Pt catalysts，the influence factors and the regeneration methods are summarized. The content shows that，the sulfate，sulfite，sulfuric acid，and Pt-SO_x are formed by SO_2 on the catalyst to covers its active sites and to change its structures. The factors influencing the SO_2-resistance property of catalysts includes the carrier acidity and bore size，Pt particle size and valence state，and reaction gas. The regeneration method is mainly heating in a reducing gas stream to desorb and decompose the poisonous products. The impact factors on regeneration effect include the carrier component，the Pt particle size，and the regeneration temperature. In addition，according to domestic and foreign literature，by focusing on the influencing factors of poisoning and regeneration，such as increasing carrier acidity and pore size，tuning Pt particle size，increasing zero valent Pt，and raising regeneration temperature，the anti-SO_2 performance and the regeneration effect could be

收稿日期： 2020－07－31；**修回日期：** 2020－10－12
基金项目： 湖南省重点研发计划(2018SK2026)；长沙市科技计划项目(KH2005005)；中国科协“青年人才托举工程”项目(2018QNRC001)；国家重点研发计划(2017YFC0210302)
作者简介： 何凯琳(1992—)，女，博士，从事烧结烟气净化，非均相催化方面的研究。
通讯作者： 魏进超(1981—)，男，教授级高工，从事烧结烟气净化方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

enhanced. At last, based on the current research status of SO_2-resistant Pt catalysts and their regeneration methods, suggestions and perspectives for the rational design of the CO oxidation catalysts for the sintering flue gas are proposed.

Key words: CO; sintering flue gas; Pt; catalysts; SO_2; deactivation; regeneration

钢铁生产虽然与人类生产和生活密切相关，但钢铁生产也消耗了大量的能源，并带来了大量的污染。其产生的污染物主要包括 NO_x，SO_2，飞灰，HCl，二噁英，CO 等。针对颗粒物、NO_x、SO_2，国家已经有严格的限排标准，然而 CO 的排放难以控制。CO 排放源包括烧结机头烟气、炼钢一次烟气、炼焦焦炉烟气和干熄焦废气，其中烧结烟气 CO 排放最严重。LIU 等[1]研究发现，环境中低质量浓度的 CO 与心血管疾病死亡有显著关联。2018 年，生态环境部表示将重点关注钢铁行业 CO 的排放问题，更加严格 CO 的排放限值，并研究处理对策和减排技术。安阳、邯郸、常州、唐山等地已经明确要求控制烧结烟气 CO 的排放。烧结烟气排放量大，烟气温度较低，在 120 ~ 180 ℃之间，CO 体积分数在 0.5%~2%之间，适合用催化氧化法脱除，脱除过程中释放的热量可加热烟气，用于高温 SCR 脱硝[2]。然而市场上暂无适用于烧结烟气的 CO 氧化催化剂，有关此类催化剂的研究近年来越来越多。

CO 氧化催化剂包括非贵金属(如 Cu、Mn、Co 等氧化物)和贵金属(如 Pt、Pd、Au 等)。烧结烟气经除尘、脱硫、脱硝后，可以使颗粒物排放量低于 10 mg/m^3、SO_2 低于 35 mg/m^3、NO_x 低于 50 mg/m^3，虽然这些物质质量浓度较低，但仍然会对催化剂活性产生影响，其中最典型的是水和 SO_2，极易使 Cu、Mn、Co 非贵金属催化剂失活[3-7]。由于优异的活性、水促进性[8]和抗硫性，Pt 催化剂在含 SO_2(与 SO_2 的反应活性顺序为 Pt ≈ Rh < Ru < Mo ≤ Zn、Sn、Cs[9])和水、120 ~ 180 ℃的烧结烟气中有极大的应用前景[10]，在众多 CO 氧化催化剂中脱颖而出。与常用的贵金属催化剂 Pd 相比，在高氧化和硫化的条件下，Pt 的表面更不易形成硫酸盐；与 $PdSO_4$ 相比，$PtSO_4$ 也更不稳定[11-13]。但是实际情况中，Pt 催化剂仍然会被 SO_2 毒化。关于 Pt 催化剂的 SO_2 吸附机制、中毒机理、影响原因、再生方式等已有大量研究，但少有综合性的论述，本文对此进行了探讨，以期为研究适用于烧结烟气的抗硫低温型 CO 氧化 Pt 催化剂提供参考。

1　用于烧结烟气的 Pt 催化剂

活性炭脱硫后的烧结烟气中，含有 5 ~ 35 mg/m^3 的 SO_2 和 10%~12%的水，对 Pt 催化剂活性有一定的抑制作用。周昊等[10]研究了 Pt 涂层蜂窝金属催化剂脱除铁矿石烧结烟气 CO 的性能。当在 180 ℃下，143 mg/m^3 与 11.7%水气同时存在时，其 CO 转化率为 48.6%，与无水无硫的条件下相比，降低了 18.9%。但是与 Ce 改性的 Fe_2O_3 相比，其被 SO_2 与水毒化的程度更小。TAIRA 等[14-15]认为与其他催化剂相比，Pt/TiO_2 催化剂有优异的抗 SO_2 性能，并报道了 Pt/TiO_2(P-25)催化剂在含有水和 SO_2 的模拟烧结烟气中，对 CO 的催化性能与再生效果。在 250 ℃，烟气成分为 CO(1%)、O_2(10%)、水(20%)、SO_2(114 mg/m^3)、NO(53 mg/m^3)时，催化剂中每克 Pt 能达到的最佳反应速率为 0.003 mol/min，但是与无 SO_2 和 NO 的情况相比，速率显著降低约 0.035 mol/min。Pt 催化剂在烧结烟气中的抗 SO_2 性能仍有很大的提升空间，而有关此领域的研究目前还不充分，值得深入研究。

2　Pt 催化剂 SO_2 中毒机理

SO_2 通过在 Pt 催化剂的载体上形成硫酸盐、亚硫酸盐、硫酸，以及与 Pt 结合形成 Pt-SO_x、$PtSO_4$，对 Pt 催化剂造成毒化。毒化过程包括 SO_2 的吸附、氧化、传递、渗入和反应。

2.1　与载体相关的毒化

Pt 催化剂在含 SO_2 的气氛中，当 SO_2 对催

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

化剂表面覆盖程度高时，其表面会形成亚硫酸盐和硫酸盐[9,16-18]。亚硫酸盐和硫酸盐会覆盖活性位点，破坏载体表面结构，降低表面氧活动度，使催化剂失活。烟气净化中常用的载体成分有 Al_2O_3，TiO_2，CeO_2 等，不同的载体成分毒化机理不尽相同。

例如在 SO_2 和 O_2 的气氛中，SO_2 会以分子形式结合于 Pt/Al_2O_3 催化剂的 Al 位点，以亚硫酸盐和硫酸盐形式占据缺电子的氧位点，同时在催化剂表面形成块状硫酸铝和亚硫酸铝[16]；SO_2 在 $Pt/Ba/Al_2O_3$ 催化剂上也会形成吸附的亚硫酸盐、表面的硫酸铝、块状或表面的硫酸钡[19]；Pt/CeO_2 催化剂中的 CeO_2 被 SO_2 毒化后会形成硫酸铈，导致载体结构改变，催化剂活性降低[9]。

相比于 Al_2O_3 和 CeO_2，TiO_2 在含 SO_2 的反应气中更稳定，但是仍然有毒化发生，特别是反应气中含有水时。此时 SO_2 在 TiO_2 上氧化成硫酸盐的过程很迅速，微量的水(40% 空气湿度)即可促进这一氧化反应。水在 Ti^{3+} 氧空位上形成桥-OH，与末端-OH 形成-O-。SO_2 偏向于吸附在 TiO_2 末端-OH 上，形成 HSO_3^- 和 SO_3^{2-}。桥 O 提供了表面氧来促进 SO_2 在末端-OH 上的氧化[20]，形成 HSO_4^- 和 SO_4^{2-}。SO_2 在 Pt/TiO_2 催化 CO 氧化的反应过程中被氧化后，遇水也可形成 H_2SO_4，堵塞催化剂内部的介孔，使其活性降低。当使用介孔孔径较大的 TiO_2 时(孔径 > 10 nm)，H_2SO_4 不易堵塞孔道，催化剂失活程度降低。然而 300 ℃加热使 H_2SO_4 脱附后，催化剂活性并未完全恢复，说明还有其他造成毒化的因素。TAIRA 等[14]推测毒化因素还包括 SO_2 与 TiO_2 发生反应后，在载体表面形成了 2 nm左右厚度的 $TiOSO_4$，阻碍了 CO 与水的相互作用。因为水通过形成-OH，可参与到 CO + OH→CO_2 的反应路径中[21]，提供氧原子[22]，极大地促进 Pt 催化剂活性，所以阻碍水与 CO 的相互作用会使 Pt 催化剂严重失活。

2.2 与 Pt 相关的毒化

SO_2 在 Pt 原子上的吸附与反应，减弱了 Pt 的活性。在含氧气氛中，部分 Pt 表面的 SO_x 物种会先转化为 SO_3，再转化为 SO_4[23]。例如 Pt/Al_2O_3 催化剂在 SO_2 中毒过程中，SO_x 会先键合于 Pt 晶体的晶面、棱、顶点，然后 SO_x 被氧化为 SO_3，形成 Pt-SO_3，最后转化为 Pt-SO_4[24]，毒化催化剂。

Pt/TiO_2 催化剂中，当温度高于 200 ℃时，Pt 表面吸附的 SO_x 被氧化后，可与 Pt 形成 $PtSO_4$，使催化剂失活[14]。除了与 Pt 结合形成 Pt-SO_x 和 $PtSO_4$ 外，SO_2 也会通过阻碍 Pt^0 与 TiO_2 的相互作用、促进 Pt 纳米颗粒的团聚，从而减弱 Pt/TiO_2 的催化活性[14]。

2.3 Pt 对载体毒化的促进作用

Pt 通过促进 SO_2 的氧化从而加深其对载体的毒化。Pt 可促进 Al_2O_3 表面硫酸盐的形成与渗入[16]，因为与纯 Al_2O_3 相比，Pt/Al_2O_3 催化剂上会形成更多的硫酸盐。与 Pt/Al_2O_3 类似，Pt 也会促进 CeO_2 上硫酸盐的形成[17]。对于 Pt/CeO_2来说，SO_x 的吸附偏向于先在 Pt 上形成 SO_3 再传递至载体的路线，而非 SO_2 直接吸附于载体的路线，这是因为 SO_3 比 SO_2 更易与载体结合[25]。因此 SO_2 的氧化速率是影响 SO_x 在 Pt/CeO_2 上吸附量的关键因素[26]。Pt 与 CeO_2 的物理接触也为 SO_x 提供了较快的传递路径(包括扩散、渗入、SO_2 在界面的吸附)，从而促进了 SO_2 的吸附[26]。对于 Pt/SiO_2 来说，SO_2 被氧化后，Pt 表面上先形成吸附的 SO_3/SO_4，然后部分 SO_3 传递至 SiO_2 载体，在原来 Si-OH 的位置上形成硫酸盐[18]。在 Pt/TiO_2 催化剂中，Pt 结合的部分 SO_x 被氧化后也会传递到 TiO_2 上，再遇水形成 H_2SO_4，进入催化剂孔道，进而毒化载体[14]。

SO_2 在 Pt/C 催化剂上的吸附过程与 Pt/MO_x (M = Al，Ti，Ce，Si 等) 催化剂不同。在无氧条件下，Pt/C 催化剂上吸附的硫主要存在于 Pt 上，形成解离性吸附的 Pt-S，Pt-SO，和 Pt-SO_2，其中 Pt-SO_2 的吸附力最弱。但是由于未被氧活化的 C 对 SO_2 的吸附力更弱，所以 C 上几乎没有硫。在有氧条件下，Pt/C 催化剂中 Pt 和 C 都

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

可吸附 SO_2，形成 C-S、C-SO_x（$x=3$，4）、Pt-SO_2、Pt-SO_4，改变 Pt 与载体的表面性质，造成毒化。在温度从 150 ℃升至 260 ℃的过程中，Pt 吸附的 SO_2 可逐步从 Pt 传递至载体，形成 C-SO_x（$x=3$，4）。PUNYAWUDHO 等[27-28]认为这一传递过程不是因为在含氧气氛中，Pt 表面形成了易转移至载体的 SO_2，而是因为 Pt 上形成的活化氧原子从 Pt 渗入 C 载体，使 C 载体被氧活化。被氧活化的 C 载体对 SO_2 的吸附能力更强，因此 Pt 表面的 SO_2 可转移至 C 并形成 C-SO_x（$x=3$，4）。SO_2 毒化 Pt 催化剂后，在 Pt 和载体上形成了硫酸盐、硫酸、亚硫酸盐、Pt-SO_x 等毒化产物，以及其他吸附物质的示意如图 1 所示。

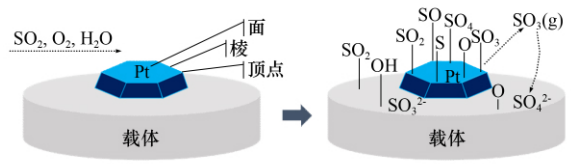


图 1　SO_2 毒化 Pt 催化剂示意

Fig. 1　Schematic illustration of the deactivation of Pt catalyst by SO_2

由图 1 可知：在载体表面，SO_2 与解离的吸附氧反应生成亚硫酸根、硫酸根，或与吸附的 OH 形成亚硫酸氢根。在 Pt 表面，Pt-SO_2 和氧先形成 Pt-SO_3，再形成 Pt-SO_4。在 Pt 与载体的界面，吸附在 Pt 上的 SO_2 被氧化后形成的 SO_3 和 SO_4 可转移到载体上与氧形成硫酸和硫酸盐。这些毒化物质形成的具体过程如下列方程式所示（以 SO_2 对 Pt/Al_2O_3 催化剂的毒化为例。（g）表示气态，（su）表示在载体表面，（ad）表示吸附于 Pt 表面）[17]：

载体表面可能发生的反应：

$$SO_2 + O^{2-}(su) \rightarrow SO_3^{2-}(su) \quad (1)$$

$$SO_2 + OH^-(su) \rightarrow SO_2OH^-(su) \quad (2)$$

$$SO_2 + 2OH^-(su) \rightarrow SO_3^{2-}(su) + H_2O \quad (3)$$

$$SO_3^{2-}(su) + 2O^-(su) \rightarrow SO_4^{2-}(su) + O^{2-}(su) \quad (4)$$

$$SO_2 + 2O^-(su) \rightarrow SO_4^{2-}(su) \quad (5)$$

Pt 表面可能发生的反应：

$$SO_2 \xrightarrow{Pt} SO_2(ad) \quad (6)$$

$$O_2 \xrightarrow{Pt} 2O(ad) \quad (7)$$

$$SO_2(ad) \xrightarrow{Pt} 2O(ad) + S(ad) \quad (8)$$

$$SO_2(ad) + O(ad) \xrightarrow{Pt} SO_3(ad) \rightleftharpoons SO_3(g) \quad (9)$$

$$SO_3(ad) + O(ad) \xrightarrow{Pt} SO_4(ad) \quad (10)$$

Pt 与载体界面可能发生的反应：

$$SO_3(g) + P^{2-}(su) \rightarrow SO_4^{2-}(su) \quad (11)$$

$$SO_4(ad) + O^{2-}(su) \rightarrow SO_4^{2-}(su) + O(ad) \quad (12)$$

3　抗 SO_2 性能的影响因素

载体影响 Pt 催化剂的抗 SO_2 毒化能力。不同载体负载的 Pt 催化剂被 SO_2 毒化的机理路线有差异，主要体现于毒化产物的种类和比例。除载体之外，Pt 颗粒本身的物化性质、烟气中其他组分也会对催化剂抗毒化性能产生影响。

3.1　载体种类与结构

载体种类是影响 Pt 催化剂抗 SO_2 性能的关键因素之一。非碱性的金属氧化物如 Ta_2O_5，Nb_2O_5，WO_3，SnO_2，V_2O_5，TiO_2，SiO_2 等作为 Pt 催化剂的载体时可以减小 SO_2 的毒化作用[29]。由于 SiO_2 的碱性比 Al_2O_3 弱，更不易被 SO_2 毒化，在含有 57 mg/m^3 SO_2 的气氛中，当 Pt 分散度相同时，Pt/SiO_2 催化剂的起燃温度比 Pt/Al_2O_3 低 5 ℃。Pt/SiO_2 和 Pt/Al_2O_3 催化剂经多次在含 SO_2 的进料气中使用后，SiO_2 载体的抗毒效果变得不明显，此时 Pt/SiO_2 和 Pt/Al_2O_3 的催化性能相似。因为载体作为存储 SO_2 的缓冲站，在反应之初延迟了 SO_2 的毒化作用，但是当载体表面 SO_2 吸附饱和时，其缓冲作用被破坏[30]。具有表面酸性的三维有序大孔 Al_2O_3 载体负载的 Pt-Co 催化剂有良好的抗 SO_2 性能，因为这种酸性的 Al_2O_3 载体不仅能阻碍 SO_2 的吸附，还能促进表面硫酸氢根的分解[31]。

载体的晶型可以通过影响 Pt 与载体间的相互作用，形成不同价态的 Pt，从而影响催化剂

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

活性。以 TiO_2 为例，Pt 在锐钛矿上易形成 Pt^0，Pt^0 易吸附 CO[30]，即使部分活性位点被 SO_2 占据，催化活性仍然较高；而 Pt 在金红石上易形成 PtO_2，其与金红石之间的强烈相互作用，使二者之间形成连续的界面，减少了活性位点，加上 SO_2 占据部分位点，CO 的吸附变得更少，因此活性较低[32]。

当水存在时，TiO_2 载体的表面积和锐钛矿比例对抗硫性能影响很小，此时载体介孔大小成为关键因素。当孔径大于 10 nm 时，孔道中形成的硫酸较易脱附，抗 SO_2 毒化性能较高[15]。

3.2 载体掺杂

载体掺杂可以改善 Pt 分散度，提高载体酸性和抗氧化性，从而增强催化剂的抗硫性能。

Pt 在 SiO_2 上易聚集，导致 Pt 分散度变低，活性位点减少，抗 SO_2 性能变低；包覆 TiO_2 后，Pt-O-Ti 的形成可以阻止 Pt 颗粒的团聚，从而提高其催化活性与抗毒性[29]。酸性较高的催化剂载体可以减少 SO_2 吸附，使抗 SO_2 性能更强。在 SiO_2 载体上包裹、掺杂 ZrO_2 或 TiO_2 也可以通过促进 Pt 与载体之间的相互作用，来增强催化剂酸性[29,33]。

在 Pt/TiO_2 中添加 Ce、V、W 等可以增加表面的酸性位点，阻碍酸性 SO_2 气体的吸附；$Ce_2(SO_4)_3$ 或 $VOSO_4$ 的形成可以转化部分 SO_2，阻碍 $Ti(SO_4)_2$ 或 $TiOSO_4$ 的形成；WO_3 可以减少 SO_2 的氧化，降低催化剂被 SO_3、H_2SO_4 毒化的风险[34]。在 $Pt/Ba/Al_2O_3$ 催化剂的基础上引入碳纳米管(CNTs)，可得到抗 SO_2 性能更强的催化剂 $Pt/Ba/Al_2O_3$-CNTs。这是由于 CNTs 对 SO_2 的强吸附作用和抗氧化作用阻碍了 SO_2 在富氧条件下被氧化为 SO_3[35]。

3.3 Pt 的物化性质

Pt 纳米颗粒的物化性质影响催化剂的抗 SO_2 性能。将 Pt 与其他金属形成合金可以降低 Pt 与 SO_2 的化学亲和性，减弱毒化，如形成 Pt-Sn 合金[9]、Pt-Mo 合金等。XIA 等[36]通过 DFT 计算研究 Pt-Mo 合金的抗 SO_2 性能，发现 Mo 的掺杂减弱了 Pt-S 之间的相互作用，降低了 SO_2 在 Pt 表面的吸附能，使催化剂在 SO_2 的影响下仍然维持原有的电子构型，从而增强了其抗 SO_2 性能。

Pt 的粒径对催化剂中毒程度有影响[37]。当 Pt 颗粒小、分散度高时，更易被 SO_2 毒化。这是由于 Pt 晶面上的 SO_2 比棱和顶点上的 SO_2 更易被脱附，而当 Pt 颗粒较小时，晶面上的 Pt 原子数量比例小，吸附的 SO_2 大多在棱和顶点上，不易脱附，因此造成毒化[24]。如 1.4 nm 的 Pt 粒子含有约 12.5% 的晶面 Pt 原子，而 3.8 nm 的 Pt 粒子含有约 60% 的晶面 Pt 原子[30]。所以虽然单原子催化剂可以减少贵金属用量，同时增强活性[38]，但可能不利于抗 SO_2。

Pt 的晶体取向对 SO_2 的吸附也有影响。通过 DFT 计算研究，发现单个的 SO_2 分子在(001)和(111)晶面上以 S，O-键的形态吸附，在(011)晶面上以锥体式和桥式形态吸附。且 SO_2 在 Pt 不同的晶面上的吸附量顺序为：(001)>(011)>(111)[39]。

Pt 的价态也对其抗 SO_2 性能有影响。经氧化预处理的 Pt 表面会形成 PtO 和 PtO_2，其对反应物 CO 的化学吸附极少，因此催化 CO 氧化反应的活性较低；而 H_2 还原预处理后的 Pt 表面多为 0 价 Pt，对 CO 的吸附能力较强，活性较高，抗 SO_2 性能较高[30]。

3.4 其他因素

烟气中的其他组分如 O_2、水等会影响 Pt 催化剂被 SO_2 毒化的程度。在含有 SO_2 和 O_2 的气流中，Pt/C 的 SO_2 吸附量比其在只含有 SO_2 的气流中的吸附量更大；当 O_2 体积分数在 0%~20% 之间时，吸附量随 O_2 体积分数的增大而增大；而当 O_2 体积分数大于 20% 时，SO_2 的吸附达到饱和，不再随 O_2 体积分数的变化而变化[27]。在 SO_2+O_2 的气氛中，$Pt/BaO/Al_2O_3$ 吸附的 SO_2 比其在 SO_2+H_2 气氛中更多[40]。SO_2 在氧化性气氛中更易吸附在 Pt 催化剂上，可能是因为氧化性气氛更易将 SO_2 氧化成结合力更强的 SO_3[25]，增加了吸附量。

$Pt/BaCO_3/Al_2O_3$ 在氧化性条件下(SO_2 +

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

O_2)，会形成亚硫酸盐、表面硫酸盐、表面和块状硫酸钡。引入水后，催化剂上几乎没有不稳定的表面硫酸钡形成，而稳定的块状硫酸钡增多，说明水使毒化程度加深[41]。这是因为水的存在进一步促进了 SO_3 向毒化能力更强的硫酸、硫酸盐转化。

尽管从表面上看影响 Pt 催化剂抗 SO_2 性能的因素很多，但是从根本上说都是通过影响载体的酸性和结构、Pt 的价态和结构，以及 SO_2 氧化的难易程度来影响催化剂的抗 SO_2 性能。载体酸性较强、介孔孔径较大、Pt^0 质量分数高、Pt 晶体中晶面原子多(即大小合适)、SO_2 不易被氧化为 SO_3，则催化剂的抗 SO_2 毒化性能就强。

4　再生及影响因素

4.1　再生方法

Pt 催化剂被 SO_2 毒化后，可以通过在还原性气流中进行热处理以实现部分再生。例如 CO、H_2、C_3H_6 可被用作还原剂对 SO_2 毒化后的 $Pt/Ba/Al_2O_3$ 进行再生，三者活性顺序为：$H_2 > CO > C_3H_6$[19]。又如 Pt/SiO_2 催化剂被 SO_2 毒化后，SiO_2 载体上形成了吸附的 SO_x 和硫酸盐，将中毒的 Pt/SiO_2 置于 H_2 中加热还原，可以移除氧化硅表面吸附的 SO_x，达到再生效果[18]。

4.2　再生影响因素

Pt 基催化剂还原再生后的活性恢复程度依赖于载体成分。表 1 列出了几种不同载体的 Pt 催化剂的再生条件与效果。由表 1 可知：$Pt/SrO/Al_2O_3$ 比 $Pt/BaO/Al_2O_3$ 更易被再生，这是因为被 SO_2 毒化后，催化剂表面形成的 $SrSO_4$ 的稳定性比 $BaSO_4$ 低[42]。$Pt/CeZrO_x$ 经硫化后，可以在 550 ℃、还原性条件下(H_2，CO_2，水，N_2)完全再生，而 $Pt/BaO/CeZrO_x$ 和 $Pt/BaO/Al_2O_3$ 只能部分再生[43]，且因为 $Pt/BaO/CeZrO_x$ 上形成的块状硫酸钡在 H_2 还原时的稳定性较低，$Pt/BaO/CeZrO_x$ 的再生温度比 $Pt/BaO/Al_2O_3$ 低 100 ℃。通过将 SO_2 毒化后的 $Pt/BaO/CeZrO_x$ 和 $Pt/Ba/Al_2O_3$ 催化剂置于 800 ℃ 的氧化性气氛中陈化，使二者表面形成更不易被还原的块状的硫酸钡，可进一步研究二者再生的难易程度。研究表明这种情况下 $Pt/BaO/CeZrO_x$ 上形成的块状硫酸盐也比 $Pt/BaO/Al_2O_3$ 上的更易被还原[44]，因而再生效果更好。

表 1　不同载体的 Pt 催化剂的再生条件与效果[14,42-43]

Table 1　Regeneration conditions and effects of Pt catalysts with different supports

材料成分	气氛	再生温度/℃	活性恢复程度(与毒化前相比)/%
$Pt/SrO/Al_2O_3$	H_2、CO_2	600	85
$Pt/BaO/Al_2O_3$	H_2、CO_2	600	75
$Pt/BaO/Al_2O_3$	H_2、CO_2、水、N_2	550	<99
$Pt/CeZrO_x$	H_2、CO_2、水、N_2	550	99
$Pt/BaO/CeZrO_x$	H_2、CO_2、水、N_2	550	<99
Pt/TiO_2	H_2	500	90

Pt 基催化剂还原再生后的活性恢复程度也依赖于 Pt 的颗粒尺寸。Pt 与 SO_x 形成 Pt-SO_x 后，在不含 SO_2 的还原性气流(含 NO、CO、水、CO_2、O_2、C_3H_6)中热处理可以再生。当 Pt 晶面上的原子占比多，即 Pt 颗粒较大时，Pt 催化剂的再生效果好，因为再生过程中，Pt 晶体棱和顶点上键合的 SO_x 比 Pt 晶面上键合的 SO_x 更难完全分解[24,45]。

再生温度也是影响再生效果的因素之一。Pt/TiO_2 一氧化碳氧化催化剂在含有 SO_2 和水的气氛中被毒化后，经 250 ℃ H_2 还原再生，其活性只能恢复一半；而当再生温度为 500 ℃时，其催化剂活性可以恢复到毒化之前。这是因为载体孔道中的 H_2SO_4 只有在 300 ℃ 以上时才能被脱附，而且高温有利于 $TiOSO_4$、Pt-SO_x 的还原[14]。

由以上分析可知，当前再生机制研究大部分集中在用于 NO_x 存储和氧化的 Pt 基催化剂上，关于 CO 氧化的 Pt 基催化剂再生的研究较

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

少，但是二者基本原理相似，都是通过加热还原，使吸附的 SO_x、硫酸脱附，并使硫酸盐分解。再生所用的气氛一般为还原性气氛，含 H_2、CO、C_3H_6 等气体。对因难分解硫酸盐而导致的毒化，这种再生方式并不完全奏效。因此需要通过调控载体成分和 Pt 颗粒尺寸，减少难分解的硫酸盐、Pt-SO_x 副产物的形成，从而促进催化剂毒化后的再生效果。

5 结 语

本文通过综述 SO_2 毒化 Pt 催化剂的机理、影响因素和再生方法研究现状表明，采用孔径较大的介孔载体、通过掺杂增强载体酸性、选择合适的预处理方式和载体晶型以增加 Pt^0 的占比、控制 Pt 颗粒大小，可减少稳定性高的块状硫酸盐、亚硫酸盐和棱、顶点 Pt-SO_x 的生成，从而进一步提高 Pt 催化剂的抗硫性与再生性能。Pt 催化剂有望应用于烧结烟气及类似烟气的 CO 净化中。

参考文献:

[1] LIU C,YIN P,CHEN R,et al. Ambient carbon monoxide and cardiovascular mortality: a nationwide time-series analysis in 272 cities in China [J]. The Lancet Planetary Health,2018,2(1):e2-e3.

[2] 徐瑞年. CO 催化氧化与 SCR 脱硝耦合的多功能催化反应器:201820390108. X [P]. 2018-03-21.
XU Ruinian. CO catalytic oxidation and SCR denitrification multifunctional catalytic reactor: 201820390108. X [P]. 2018-03-21.

[3] MO S,LI S,XIAO H,et al. Low-temperature CO oxidation over integrated penthorum chinense-like $MnCo_2O_4$ arrays anchored on three-dimensional Ni foam with enhanced moisture resistance [J]. Catalysis Science and Technology,2018,8(6):1663-1676.

[4] WU G,GUAN N,LI L. Low temperature CO oxidation on Cu-Cu_2O/TiO_2 catalyst prepared by photodeposition [J]. Catalysis Science and Technology,2011,1(4):601-608.

[5] TSENG H H,WEY M Y. Study of SO_2 adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts [J]. Carbon,2004,42(11):2269-2278.

[6] ZOU G,XU Y,WANG S,et al. The synergistic effect in Co-Ce oxides for catalytic oxidation of diesel soot [J]. Catalysis Science and Technology,2015,5(2):1084-1092.

[7] JIA C, SCHWICKARDI M, WEIDENTHALER C, et al. Co_3O_4-SiO_2 Nanocomposite: A very active catalyst for co oxidation with unusual catalytic behavior. Journal of the American Chemical Society,2011,133(29):11279-11288.

[8] WANG T, XING J Y, JIA A P, et al. CO oxidation over $Pt/Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ catalysts: Enhanced activity on single Pt atom by H_2O promotion [J]. Journal of Catalysis,2020,382:192-203.

[9] RODRIGUEZ J A, JIRSAK T, CHATURVEDI S, et al. Chemistry of SO_2 on model metal and oxide catalysts: Photoemission and XANES studies [J]. Studies in Surface Science and Catalysis,2000,130(D):3177-3182.

[10] 周昊,成毅,周明熙,等. Pt 涂层蜂窝金属和 Ce 改性 Fe_2O_3 催化 CO 的性能对比 [J]. 工程科学学报,2020,42(1):70-77.
ZHOU H,CHENG Y,ZHOU M,et al. Analysis of CO catalytic oxidation by Pt-loading catalyst and Ce-doped Fe_2O_3 [J]. Chinese Journal of Engineering,2020,42(1):70-77.

[11] SHARMA H N, SHARMA V, MHADESHWAR A B, et al. Why Pt survives but Pd suffers from SO_x poisoning? [J]. Journal of Physical Chemistry Letters,2015,6(7):1140-1148.

[12] WILBURN M S,EPLING W S. Formation and decomposition of sulfite and sulfate species on Pt/Pd catalysts: An SO_2 oxidation and sulfur exposure study [J]. ACS Catalysis,2019,9(1):640-648.

[13] KUGAR H M J,ERSSON A G,THEVENIN P O,et al. Sulfur poisoning in catalytic combustion of industrial waste [J]. Studies in Surface Science and Catalysis,2001,139:463-470.

[14] TAIRA K,EINAGA H. The effect of SO_2 and H_2O on the interaction between Pt and TiO_2 (P-25) during catalytic CO oxidation [J]. Catalysis Letters,2019,149(4):965-973.

[15] TAIRA K,NAKAO K,SUZUKI K,et al. SO_x tolerant Pt/TiO_2 catalysts for CO oxidation and the effect of TiO_2 supports on catalytic activity [J]. Environmental Science and Technology,2016,50(17):9773-9780.

[16] HAMZEHLOUYAN T, SAMPARA C S, LI J, et al. Kinetic study of adsorption and desorption of SO_2 over γ-Al_2O_3 and Pt/γ-Al_2O_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2016,181:587-598.

[17] SMIRNOV M Y,KALINKIN A V,PASHIS A V,et al. Interaction of SO_2 with Pt model supported catalysts studied by XPS [J]. Journal of Physical Chemistry C,2014,118(38):22120-22135.

[18] BOUNECHADA D,DARMASTUTI Z,ANDERSSON M,et al.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Vibrational study of SO_x adsorption on Pt/SiO_2 [J]. Journal of Physical Chemistry C,2014,118(51):29713 - 29723.

[19] LIU Z,ANDERSON J A. Influence of reductant on the regeneration of SO_2-poisoned $Pt/Ba/Al_2O_3$ NO_x storage and reduction catalyst [J]. Journal of Catalysis,2004,228(1):243 - 253.

[20] WANG B,LI X,LIANG S,et al. Adsorption and oxidation of SO_2 on the surface of TiO_2 nanoparticles: The role of terminal hydroxyl and oxygen vacancy-Ti^{3+} states [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2020,22(18),9943 - 9953.

[21] ZHAO S,CHEN F,DUAN S,et al. Remarkable active-site dependent H_2O promoting effect in CO oxidation [J]. Nature Communications,2019,10:3824.

[22] PARKER S F. The role of hydroxyl groups in low temperature carbon monoxide oxidation [J]. Chemical Communications,2011,47(7):1988 - 1990.

[23] HAPPEL M,LUCKAS N,VIÑES F,et al. SO_2 adsorption on Pt(111) and oxygen precovered Pt(111): A combined infrared reflection absorption spectroscopy and density functional study [J]. Journal of Physical Chemistry C,2011,115(2):479 - 491.

[24] **李渊. 硫化及再生过程对 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂 NO 氧化活性的影响研究** [D]. **天津: 天津大学**,2015.
LI Y. Study on the effect of sulfation and regeneration on $Pt/\gamma-Al_2O_3$ for NO oxidation reaction [D]. Tianjin: Tianjin University,2015.

[25] HAMZEHLOUYAN T, SAMPARA C, LI J, et al. Sulfur poisoning of a Pt/Al_2O_3 oxidation catalyst: understanding of SO_2,SO_3 and H_2SO_4 impacts [J]. Topics in Catalysis,2016,59(10 - 12):1028 - 1032.

[26] HAPPEL M, KYLHAMMAR L, CARLSSON P-A, et al. SO_x storage and release kinetics for ceria-supported platinum [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2009,91(3 - 4):679 - 682.

[27] PUNYAWUDHO K,MA S,VAN ZEE J W,et al. Effect of O_2 on the adsorption of SO_2 on carbon-supported Pt electrocatalysts [J]. Langmuir,2011,27(12):7524 - 7530.

[28] PUNYAWUDHO K,MONNIER J R,ZEE J W V. SO_2 adsorption on carbon-supported Pt electrocatalysts [J]. Langmuir,2011,25(1):1289 - 1298.

[29] KIM M Y,CHOI J S,TOOPS T J,et al. Coating SiO_2 support with TiO_2 or ZrO_2 and effects on structure and CO oxidation performance of Pt catalysts [J]. Catalysts,2013,3(1):88 - 103.

[30] REGALBUTO J. Catalyst preparation: science and engineering [M]. Boca Raton: CRC press,Taylor & Francis group,2006:405 - 448.

[31] WEI Y,ZHANG P,XIONG J,et al. SO_2-tolerant catalytic removal of soot particles over 3D ordered macroporous Al_2O_3-supported Binary Pt-Co oxide catalysts [J]. Environmental science & technology,2020,54(11):6947 - 6956.

[32] NUR A S M,MATSUKAWA T,HINOKUMA S,et al. Catalytic SO_3 decomposition activity and stability of Pt supported on anatase TiO_2 for solar thermochemical water-splitting cycles [J]. ACS Omega,2017,2(10):7057 - 7065.

[33] **周菊发,赵明,彭娜,等**. Pt/MO_x-SiO_2(M = Ce,Zr,Al) **催化剂对 CO 和 C_3H_8 氧化性能的影响** [J]. **物理化学学报**,2012,28(6):1448 - 1454.
ZHOU J F,ZHAO M,PENG N,et al. Performance effect of Pt/MO_x-SiO_2(M = Ce,Zr,Al) catalysts for CO and C_3H_8 oxidation [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2012,28(6):1448 - 1454.

[34] WANG Z,LI S,XIE S,et al. Supported ultralow loading Pt catalysts with high H_2O-, CO_2-, and SO_2-resistance for acetone removal [J]. Applied Catalysis A: General,2019,579:106 - 115.

[35] JIANG L,WANG Y,LIU X,et al. Alumina-carbon nanotube supports for sulfur-resistant regenerable Pt-based catalysts in NO_x reduction [J]. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis,2013,34(12):2271 - 2276.

[36] XIA M,LIU Y,LI L,et al. A DFT study on Pt-Mo resistance to SO_2 poisoning [J]. Science China Chemistry. 2013,56:1004 - 1008.

[37] WILBURN M S,EPLING W S. SO_2 adsorption and desorption characteristics of Pd and Pt catalysts: Precious metal crystallite size dependence [J]. Applied Catalysis A: General,2017,534:85 - 93.

[38] ZHANG Z,ZHU Y,ASAKURA H,et al. Thermally stable single atom Pt/m-Al_2O_3 for selective hydrogenation and CO oxidation [J]. Nature Communications,2017,8:10.

[39] UNGERER M J,SANTOSCARBALLAL D,CADIESSADEK A,et al. Interaction of SO_2 with the platinum (001),(011), and (111) surfaces: A DFT study [J]. Catalysts,2020,10(5):558.

[40] DAWODY J,SKOGLUNDH M,OLSSON L,et al. Sulfur deactivation of Pt/SiO_2, $Pt/BaO/Al_2O_3$, and BaO/Al_2O_3 NO_x storage catalysts: Influence of SO_2 exposure conditions [J]. Journal of Catalysis,2005,234(1):206 - 218.

[41] ABDULHAMID H,FRIDELL E,DAWODY J,et al. In situ FTIR study of SO_2 interaction with $Pt/BaCO_3/Al_2O_3$ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions [J]. Journal of Catalysis,2006,241(1):200 - 210.

[42] DAWODY J,TÖNNIES I,FRIDELL E,et al. Sulfur deactivation and regeneration of $Pt/BaO/Al_2O_3$ and $Pt/SrO/Al_2O_3$ NO_x storage catalysts [J]. Topics in Catalysis,2007,42 - 43(1 - 4):183 - 187.

(下转第 98 页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

process determining [J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering,2017(5):185 - 197.

[12] TAHIR Sofilić, ALENKA Rastovč an-Mioč, ŠTEFICA Cerjan-Stefanović. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust [J]. Journal of Hazardous Materials,2004(B109):59 - 70.

[13] 曹克,胡利光,贾永铭. 水力旋流分离技术在瓦斯泥脱锌工程中的研究 [J]. 冶金动力,2006(5):52 - 58.
CAO Ke,HU Liguang,JIA Yongming. Application of hydrocyclone separation technology in dezincification engineering of gas scrubbing slime [J]. Metallurgical Power,2006(5):52 - 58.

[14] 邹宽林,高平,胡利光. 使用水力旋流器回收高炉瓦斯泥 [J]. 中国冶金,2003(9):29 - 36.
ZHOU Kuanlin,GAO Ping,HU Liguang. Recovery of by sludge by hydrocyclone [J]. China Metallurgy,2003(9):29 - 36.

[15] YU Jianfeng,FU Jian,CHNEG Hao. Recycling of rare earth particle by mini-hydrocyclones [J]. Waste Management,2017(61):362 - 371.

[16] 胡清,熊果,刘欣. 一种含锌转炉尘泥资源化利用的方法:201911226820.1 [P]. 2019 - 12 - 04.
HU Qing,XIONG Guo,LIU Xin. A method fir utilization of dust and sludge in zinc containing converter:201911226820.1 [P]. 2019 - 12 - 04.

(上接第64页)

[10] 李金莲,朱建伟,宫作岩,等. 铁矿球团复合黏结剂技术经济评价 [J]. 鞍钢技术,2020,36(2):18 - 24.
LI Jinlian,ZHU Jianwei,GONG Zuoyan,et al. Economic evaluation on technologies for composite binders for iron ore pellets [J]. Angang Technology,2020,36(2):18 - 24.

[11] 侯静,吴恩辉,李军,等. 改性有机黏结剂对球团性能的影响分析 [J]. 烧结球团,2017,42(5):35 - 38.
HOU Jing,WU Enhui,LI Jun,et a. Analysis of effect of modified organic binder on pelletizing properties [J]. Sintering and Pelltizing,2017,42(5):35 - 38.

(上接第79页)

[43] CORBOS E C, ELBOUAZZAOUI S, COURTOIS X, et al. NO_x storage capacity, SO_2 resistance and regeneration of Pt/(Ba)/CeZr model catalysts for NO_x-trap system [J]. Topics in Catalysis,2007,42 - 43(1 - 4):9 - 13.

[44] CORBOS E C, COURTOIS X, BION N, et al. Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2008,80(1 - 2):62 - 71.

[45] WANG J, LI Y, SHEN M, et al. Influence of sulfation and regeneration on Pt/Al_2O_3 for NO oxidation [J]. Catalysis Science and Technology,2015,5(3):1731 - 1740.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net