



Se 掺杂改性增强 CO 催化剂 Pt/TiO₂ 抗硫性能机理

王 延^{1a}, 何璐瑶^{1b}, 黄海敏², 罗望平³, 朱 刚^{1a}, 梁明华^{1a}, 刘弼华^{1a}

(1. 中冶长天国际工程有限责任公司 a. 湖南中冶长天节能环保技术有限公司; b. 科技与信息管理部; 湖南长沙 410205; 2. 宝钢湛江钢铁有限公司 广东 湛江 524072; 3. 武汉钢铁有限公司 湖北 武汉 430083)

摘要: 针对含硫烧结烟气中 Pt/TiO₂ 催化氧化 CO 过程中 SO₂ 毒化的问题,采用硒(Se)掺杂改性提高其抗硫性。通过固定床抗硫毒性性能测试、孔隙结构分析、XRD、XPS 和 SO₂-TPD 等表征手段,研究了 Se 掺杂增强 Pt/TiO₂ 催化剂(PSeT)抗硫能力的原因。结果表明:掺杂质量分数为 0.1% 的 Se ,Pt/TiO₂ 催化剂(PSe_{0.10}T)具有最优的抗硫性能 200 °C 通入 798 mg/m³ SO₂ 时,催化效率从 100% 略微降低,且在 12 h 长期测试后脱除率仍大于 80%,去掉 SO₂ 后,催化效率逐渐恢复至 100%; SO₂ 毒化后 PSe_{0.10}T 催化剂的 N₂ 吸附量、比表面积降低幅度较小,抑制硫酸盐沉积效果明显; SO₂ 毒化后 XRD 测试结果均未发现新物相,XPS 测试结果表明 PSe_{0.10}T 催化剂表面 S 元素含量最低,且硫化产物为 TiOSO₄; SO₂-TPD 分析表明 PSe_{0.10}T 催化剂对 SO₂ 吸附性较弱,且具有较低的硫酸盐分解温度,表现出良好的抗硫性能。该研究结果可为开发高性能抗硫 CO 氧化催化剂提供理论依据。

关键词: Pt/TiO₂ 催化剂; CO 催化氧化; 改性; 抗硫

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)01-0110-07

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.01.014

Mechanism of Se doping modification to enhance the sulfur resistance of CO catalyst Pt/TiO₂

WANG Yan^{1a}, HE Luyao^{1b}, HUANG Haimin², LUO Wangping³,
ZHU Gang^{1a}, LIANG Minghua^{1a}, LIU Bihua^{1a}

(1. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd. a. Hunan Zhongye Changtian Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., Ltd.; b. Technology and Information Management Department, Changsha 410205, Hunan, China; 2. Baosteel Zhanjiang Iron and Steel Co., Ltd. Zhanjiang 524072, Guangdong, China; 3. Wuhan Iron and Steel Co., Ltd., Wuhan 430083, Hubei, China)

Abstract: Aiming at the problem of catalytic oxidation of CO by Pt/TiO₂ in sulfur-containing sintering flue gas, selenium (Se) doping modification is used to improve its sulfur resistance. The reasons for Se-doping to enhance the sulfur resistance of Pt/TiO₂ catalyst (PSeT) are studied by means of fixed bed sulfur resistance toxicity test, pore structure analysis, XRD, XPS and SO₂-TPD. The results show that the Pt/TiO₂ catalyst (PSe_{0.10}T) doped with 0.1% Se has the best sulfur resistance performance. When 798 mg/m³ SO₂ is introduced at 200 °C, the catalytic efficiency decreases slightly from 100%, and the removal rate is still greater than 80% after a long-term test of 12 h. After removing SO₂, the catalytic efficiency gradually recovers to 100%; after SO₂ poisoning, the N₂ adsorption amount and specific surface area of the PSe_{0.10}T catalyst decrease slightly, and the sulfate deposition inhibition effect is obvious; after SO₂ poisoning, no new phase is found in the XRD test results, and the XPS test results show that the S content on the surface of the PSe_{0.10}T catalyst is

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-01-26

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目(2021YFB3500600); 湖南省创新平台与人才计划资助项目(2020RC4027)

作者简介: 王 延(1988—),男,硕士,工程师,从事冶金三废治理及资源化工程设计与项目管理工作。

通信作者: 刘弼华(1994—),女,硕士,工程师,从事大气治理及固废资源化等方面的研究及应用工作。

the lowest, and the sulfurization product is TiOSO₄; SO₂-TPD analysis shows that the PSe_{0.10}T catalyst has weak SO₂ adsorption and a low sulfate decomposition temperature, showing good sulfur resistance performance. The results can provide a theoretical basis for the development of high-performance sulfur resistance CO oxidation catalyst.

Key words: Pt/TiO₂ catalyst; CO catalytic oxidation; modification; sulfur resistance

我国自 2019 年起开始推行钢铁行业超低排放改造, 钢铁行业迎来了脱胎换骨的“绿色革命”, 《钢铁行业社会责任蓝皮书(2023)》发布会指出, 截至目前, 全国约 3.62 亿 t 粗钢产能实现全工序超低排放。取得巨大进步的同时, 一批先行企业及科研机构进一步探索实现极致能效的手段, 钢铁烧结烟气 CO 催化氧化脱除技术的实施有望实现烟气潜热高效利用、烟气多污染物协同深度减排^[1]。烧结烟气 CO 氧化脱除的核心是催化剂, 贵金属 Pt 具有良好的 CO 低温催化活性, TiO₂ 是一种酸性可还原性载体, 同时含有大量氧空位, Pt/TiO₂ 是常见的催化剂组合^[2-3], 然而, 烧结烟气脱硫后仍含有少量的 SO₂, 要求催化剂具备一定的抗硫性能^[4]。Se 是第 VIII 主族元素, 外层电子结构和化学性能与硫相似, 具有一定的抗 SO₂ 中毒能力^[5]。本文通过 Se 掺杂制备 Pt/TiO₂ 催化剂 (PSeT), 显著提高了催化剂抗硫性能, 并采用 BET、XRD、XPS、SO₂-TPD 等手段对其物相、孔结构、表面元素价态、SO₂ 吸附性能进行表征, 探讨了 Se 掺杂提高催化剂抗硫性能的机理。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

采用液相浸渍法制备 PSeT 催化剂流程: ① 5 g TiO₂ 粉末均匀分散在 30 mL 的去离子水中, 制备得到 TiO₂ 分散液; ② 将等物质的量之比的 Se 粉和 Na₂SO₃ 溶于水混合, 在 98 °C 下加热搅拌 4 h, 制备得到质量浓度为 1.44 g/L Na₂SeSO₃ 溶液; ③ TiO₂ 分散液与 Na₂SeSO₃ 溶液混合, 缓慢滴入 pH = 1 的稀盐酸至溶液 pH = 2, Na₂SeSO₃ 在酸性条件下分解生成 Se^[6], 并均匀负载于 TiO₂ 表面, 过滤洗涤后, 得到 Se 掺杂的 TiO₂ 载体; ④ 将 15 mL、2.8 g/L 的 PtCl₄ 水溶液加入掺杂后的 TiO₂ 载体中, 超声分散搅拌 20 min, 得到 Pt 质量分数为 0.5% 的 PSeT 分散液, 120 °C 干燥 7 h 后, 再在 400 °C 下煅烧 4 h, 得到 Se 掺杂的 PSeT 催

剂。上述制备过程, 通过控制 Na₂SeSO₃ 溶液的量, 使 PSeT 催化剂 Se 掺杂量质量分数分别为 0、0.05%、0.10%、0.25% 和 0.50%, 样品分别标记为 PT、PSe_{0.05}T、PSe_{0.10}T、PSe_{0.25}T 和 PSe_{0.50}T。

1.2 催化性测试

通过测试升温过程 CO 转化率, 得到催化剂随反应温度变化 CO 催化氧化性能, 测试条件: 参考钢铁烧结烟气典型组分^[7], 即由体积分数分别为 0.5% CO、16% O₂、10% H₂O 以及平衡气 N₂ 组成模拟烟气, 模拟烟气总流量为 1.2 L/min; 催化剂体积为 1.2 mL, 粒度为 250 ~ 425 μm, 气体空速为 60 000 h⁻¹; 测试温度区间为 60 ~ 240 °C, 升温幅度为 20 °C, 每个温度段保温 10 min。

为了考察 Se 掺杂对催化剂抗硫中毒性能的影响, 将不同 Se 掺杂量的 5 组样品置于一定温度、含水 + 硫环境下进行 CO 催化氧化性能恒温测试, 测试过程: 200 °C、不含 SO₂ 条件下, 催化剂 CO 转化率稳定 30 min 后, 在气氛中通入 798 mg/m³ SO₂ 并保持 720 min, 然后撤去 SO₂, 检测催化剂在上述测试过程中尾气中 CO 的体积浓度。

CO 转化率计算公式如式(1)^[8]

$$X = \frac{M_1 + M_2}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为 CO 转化率, %; M₁ 为入口 CO 体积浓度, mg/m³; M₂ 为出口 CO 体积浓度, mg/m³。

1.3 催化剂表征

1.3.1 孔隙结构表征

利用 BSD-PSe2 型比表面积物理吸附分析仪进行了氮气吸脱附试验, 采用 BET 和 BJH 模型对试验数据处理得到催化剂的比表面积、孔容以及孔径分布等信息。测试样品在测试前需要在 200 °C 真空脱气 3 h。

1.3.2 XRD 表征

通过 Advance D8 型 X 射线衍射表征催化剂的物相组成, 采用 Cu 靶 K_α 射线作为辐射源 (λ = 0.154 056 nm), 操作电压和电流分别为 40 kV 和

30 mA, 扫描区间为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $2^{\circ}/\text{min}$, 扫描步长为 0.02° 。

1.3.3 XPS 表征

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面元素组成、价态分布及含量进行测试。使用单色化 AlK_{α} 源 (1486.6 eV) 射线作为辐射源, C 1s 结合能校准为 284.8 eV 。

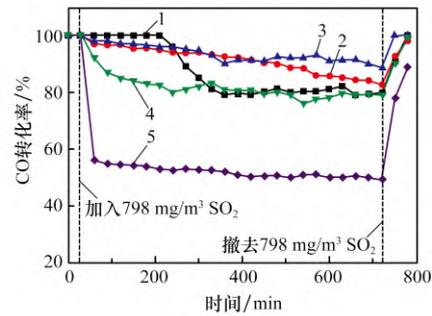
1.3.4 SO_2 -TPD 表征

使用 AutoChem 2920 型化学吸附仪的程序升温脱附 (TPD) 对催化剂的 SO_2 吸脱附性能进行测试。具体操作过程: 在 U 型石英样品管中装入 100 mg 样品, 将炉温升至 250°C , 然后在 He 气氛中预处理 40 min (流量为 $10 \text{ mL}/\text{min}$), 以去除样品表面吸附的微量杂质。通风冷却到 50°C 后, 通入体积分数为 0.02% 的 SO_2 (He 为载气) 保持 60 min 至吸附饱和, 再次用 He 吹扫 30 min 去除样品表面弱吸附的气体分子, 最后在 He 气氛下从 50°C 升温至 600°C , 得到 TCD 脱附信号。

2 结果与讨论

2.1 Se 掺杂催化剂抗硫毒化性能测试

催化剂在模拟无 SO_2 烟气条件、配入 SO_2 ($798 \text{ mg}/\text{m}^3$) 一段时间后, 以及去掉 SO_2 ($798 \text{ mg}/\text{m}^3$) 烟气气氛下, 转化率分别如图 1 所示。由图 1 可以看出: PT 在通入 SO_2 后, CO 催化转化率保持在 96% 以上, 200 min 后开始下降至 80% 并稳定, 关闭 SO_2 后, CO 转化率恢复至 99.52% ; $\text{PSe}_{0.05}\text{T}$ 和 $\text{PSe}_{0.10}\text{T}$ 在通入 SO_2 后, 催化剂 CO 转化率开始略微下降, 在 12 h 内维持在 80% 以上, 其中 $\text{PSe}_{0.10}\text{T}$ 在 400 min 后 CO 转化率超过 PT, 抗硫毒化性能更优, 当关闭 SO_2 后, CO 转化率均恢复到 100% ; $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 和 PT 在 720 min 内 CO 转化率接近, 但不同的是, $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 在通入 SO_2 后 CO 转化率立即下降。 $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 在通入 SO_2 后, CO 转化率下降较多, 720 min 转化率保持在 $50\% \sim 55\%$, 关闭 SO_2 后, CO 转化率恢复至 90% 。因此, 催化剂抗硫毒化性能的顺序为 $\text{PSe}_{0.10}\text{T} > \text{PSe}_{0.05}\text{T} > \text{PT} > \text{PSe}_{0.25}\text{T} > \text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 。在撤去 SO_2 后, 催化剂的 CO 转化率均恢复, 表明 SO_2 在 PSeT 催化剂表面的毒化作用是可逆的。



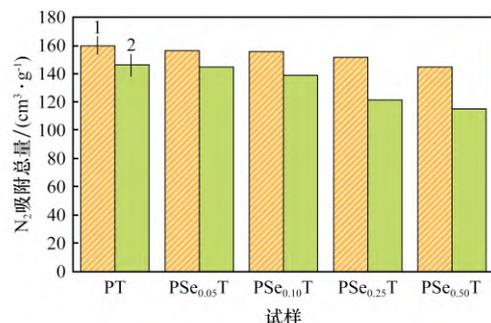
1—PT; 2— $\text{PSe}_{0.05}\text{T}$; 3— $\text{PSe}_{0.10}\text{T}$; 4— $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$; 5— $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 。

图 1 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂在 200°C 下抗 SO_2 毒化性能
Fig. 1 Resistance to SO_2 poisoning of Se doped Pt/TiO₂ catalysts at 200°C

2.2 Se 掺杂催化剂 SO_2 毒化机理分析

2.2.1 孔隙结构分析

对 SO_2 毒化前后的催化剂进行 N_2 等温吸附测试, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 催化剂在 SO_2 毒化前后 N_2 吸附量顺序为 $\text{PT} > \text{PSe}_{0.05}\text{T} > \text{PSe}_{0.10}\text{T} > \text{PSe}_{0.25}\text{T} > \text{PSe}_{0.50}\text{T}$, 且与新鲜催化剂相比, 反应后的催化剂 N_2 吸附量均有一定程度降低。 $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 由 $151.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到 $121.37 \text{ cm}^3/\text{g}$, 降低幅度达 19.90% ; $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 由 $144.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到 $114.93 \text{ cm}^3/\text{g}$, 降低幅度达 20.71% 。推测催化剂 SO_2 毒化后 N_2 吸附量降低, 可能是因为 SO_2 易在催化剂表面氧化形成 SO_3 , 其与金属氧化物反应形成硫酸盐, 从而堵塞或腐蚀微孔造成吸附量降低^[2]。 $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 和 $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 中氮气吸附量降低更明显, 催化剂表面硫酸盐增多, 说明 Se 掺杂增强了催化剂的氧化性。



1—反应前; 2—反应后。

图 2 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO_2 毒化前后的 N_2 吸附量
Fig. 2 N_2 adsorption volume of Pt/TiO₂ catalysts doped with Se before and after SO_2 poisoning

SO_2 毒化前后的催化剂比表面积、孔容积和平

均孔径结果如表 1 所示。由表 1 可知: 与新鲜催化剂相比, SO₂ 毒化后比表面积均发生了下降, PT、PSe_{0.05}T、PSe_{0.10}T、PSe_{0.25}T、PSe_{0.50}T 的比表面积分别由 85.29、84.52、82.13、78.23、68.46 m²/g 降低到 70.70、72.83、76.10、56.81、55.14 m²/g, 由于 PSe_{0.10}T 表面与 SO₂ 反应性较弱, 比表面积减少幅度较低; SO₂ 毒化对孔隙结构均产生了一定程度影响, 变化情况与比表面积变化一致, 均说明 SO₂ 毒化使催化剂孔隙结构发生变化, 进而影响了其催化活性^[9]。

表 1 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化前后的比表面积、孔容积以及平均孔径

Table 1 Specific surface area pore volume and average pore diameter of Pt/TiO₂ catalysts doped with Se before and after SO₂ poisoning

样品名称	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)		孔容积 / (cm ³ ·g ⁻¹)		平均孔径 / nm	
	新鲜样	反应后	新鲜样	反应后	新鲜样	反应后
PT	85.29	70.70	0.26	0.22	12.56	14.53
PSe _{0.05} T	84.52	72.83	0.25	0.22	13.72	14.69
PSe _{0.10} T	82.13	76.10	0.25	0.21	14.26	15.14
PSe _{0.25} T	78.23	56.81	0.22	0.21	14.55	14.93
PSe _{0.50} T	68.46	55.14	0.21	0.18	12.58	12.22

2.2.2 XRD 分析

SO₂ 毒化后的催化剂分别命名为 PT-S、PSe_{0.05}T-S、PSe_{0.10}T-S、PSe_{0.25}T-S 和 PSe_{0.50}T-S, XRD 测试结果如图 3 所示(图中括号内的数字为样品的晶面指数)。由图 3 可知, 样品的晶面指数符合锐钛矿(Anatase)晶型, 说明催化剂为锐钛矿型 TiO₂, 并未见到新的特征峰, 说明催

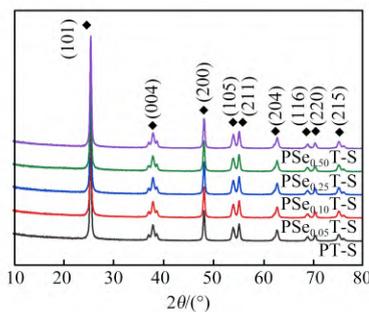


图 3 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化后的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of SO₂ poisoning catalysts doped with Se

化剂 SO₂ 毒化后未形成明显的硫酸盐结晶物质, 结合催化剂孔隙结构变化特征, 说明SO₂毒化后催化剂仅在微观层面生成少量其他物质, 如硫酸盐、TiOSO₄等^[2], 且分散度较好, 因此未产生明显的 XRD 衍射峰。

2.2.3 XPS 分析

对 SO₂ 毒化后催化剂进行 XPS 检测, 催化剂表面 S 元素摩尔百分含量见表 2。从表 2 中可以看出, 催化剂表面 S 元素摩尔百分含量顺序为 PSe_{0.50}T-S > PSe_{0.25}T-S > PT-S > PSe_{0.05}T-S > PSe_{0.10}T-S, 说明 PSe_{0.50}T-S 催化剂表面积了大量的硫酸盐, 这是导致 PSe_{0.50}T 在 SO₂ 气氛中 CO 氧化性能不断降低的原因, 本结果与孔隙结构变化情况一致。PSe_{0.10}T-S 中 S 元素摩尔百分含量最少, 说明其表面积累的硫酸盐较少, 表明掺杂 Se 质量分数为 0.10% 时, 最有利于避免催化剂表面硫酸盐的生成。

表 2 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化后表面 S 元素摩尔百分含量

Table 2 Molar percentage content of surface S element of SO₂ poisoning catalysts doped with Se %

PT-S	PSe _{0.05} T-S	PSe _{0.10} T-S	PSe _{0.25} T-S	PSe _{0.50} T-S
2.50	2.46	2.24	2.80	4.76

SO₂ 毒化催化剂表面 S 的 2p 轨道的 XPS 图谱如图 4 所示。结合能较高的峰归属为 S⁶⁺, 结合能较低的峰归属于 S⁴⁺。由图 4 可以看出, 催化剂在 SO₂ 中反应后, 最终形成硫酸盐和亚硫酸盐^[10]。PSe_{0.05}T 和 PSe_{0.10}T 与 PT 的 S 2p 峰结合能位置一致, 且 S⁴⁺ 比例比高 S⁶⁺, 说明 PSe_{0.05}T、PSe_{0.10}T 与 PT 催化剂中 SO₂ 主要与 TiO₂ 结合形成 TiOSO₄^[11],

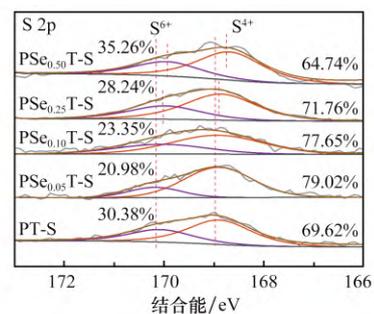


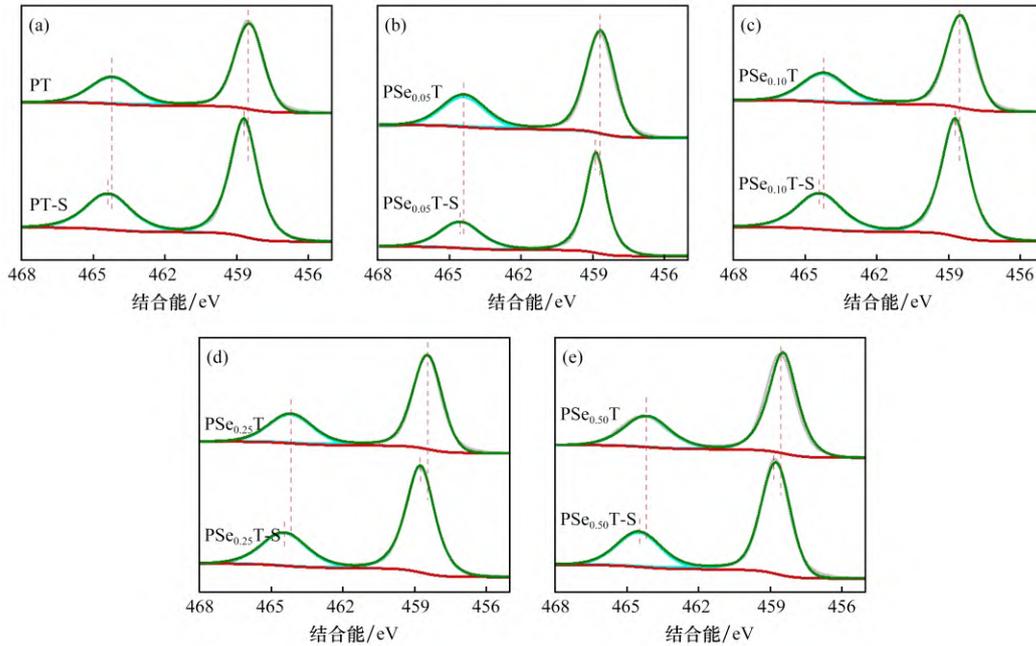
图 4 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化后的 S 2p 图谱
Fig. 4 S 2p XPS spectra of SO₂ poisoning Pt/TiO₂ catalysts doped with Se

而 $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 和 $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 催化剂的 S 2p 衍射峰向结合能较低方向偏移, 且 S^{6+} 所占比例比 $\text{PSe}_{0.05}\text{T}$ 和 $\text{PSe}_{0.10}\text{T}$ 催化剂高, 说明 $\text{PSe}_{0.25}\text{T}$ 和 $\text{PSe}_{0.50}\text{T}$ 中 SO_2 形成了电子密度和稳定性更高的硫酸盐^[12]。

催化剂 SO_2 毒化后载体元素的 Ti 2p 轨道 XPS

图谱如图 5 所示。从图 5 中结果可知, SO_2 毒化后, Ti 元素的结合能均向高方向偏移, 说明催化剂表面 TiO_2 形成了 TiOSO_4 ^[13]。

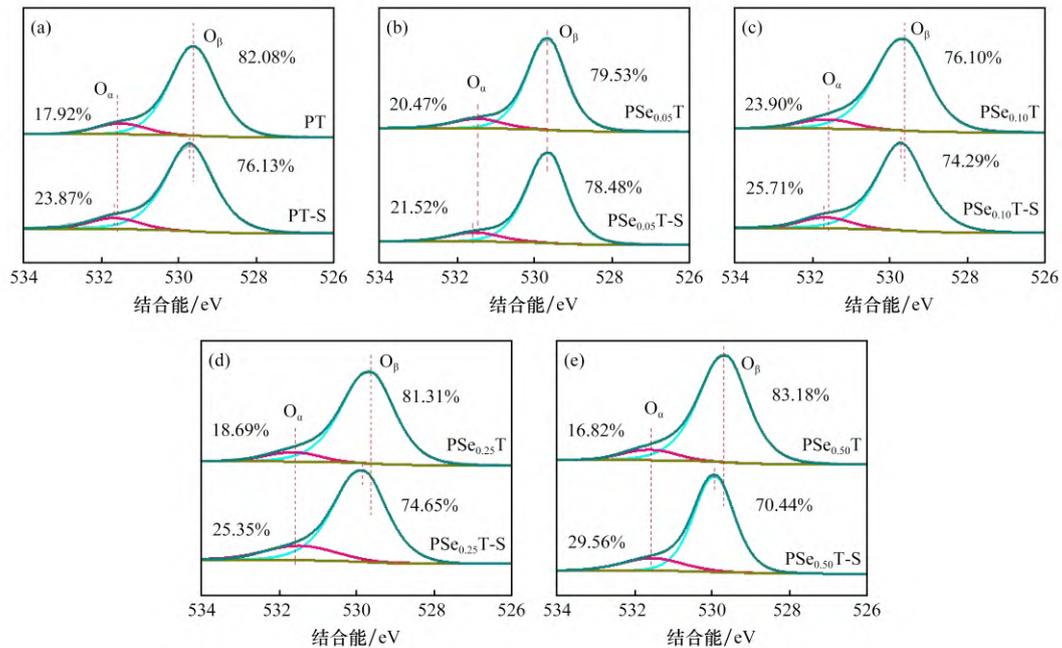
催化剂 SO_2 毒化后 O 1s 结果如图 6 所示。图 6 中显示出两个明显的衍射峰, 结合能较低的峰为



Se 掺杂量质量分数/%: (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.25; (e) 0.50

图 5 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化前后的 Ti 2p 轨道 XPS 图谱

Fig. 5 Ti 2p XPS spectra of Se doped Pt/TiO₂ catalysts before and after SO₂ poisoning



Se 掺杂量质量分数/%: (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.25; (e) 0.50

图 6 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂 SO₂ 毒化后的 O 1s 轨道 XPS 图谱

Fig. 6 O 1s XPS spectra of Se doped Pt/TiO₂ catalysts before and after SO₂ poisoning

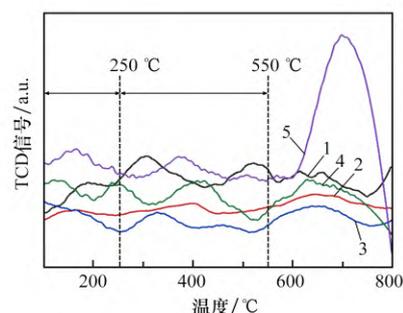
晶格氧物种, 记作 O_{β} , 结合能较高的峰为表面氧物种, 记作 O_{α} 。 O_{α} 可由氧气吸附产生或者由催化剂表面 H_2O 水解产生, 包括表面吸附的 O_{ad}^{2-} 、 O_{ad}^{-} 、 $-OH$ 和硫酸盐中的氧等^[14]。分别对 O_{α} 和 O_{β} 进行分峰处理, 可以发现 O_{α} 摩尔含量占比顺序为 $PS_{e_{0.50}}T-S(29.56\%) > PS_{e_{0.10}}T-S(25.71\%) > PS_{e_{0.25}}T-S(25.35\%) > PT-S(23.87\%) > PS_{e_{0.05}}T-S(21.52\%)$ 。由于 Pt/TiO₂ 催化剂表面 CO 催化氧化过程遵循 L-H 机理, 即吸附的 CO 与催化剂表面氧反应, 因此表面氧的含量和种类对催化剂的 CO 催化氧化性能有显著影响^[15]。

此外, 从图 6 中结果可知, SO_2 毒化后, O_{α} 和 O_{β} (晶格氧) 的峰均向高结合能方向偏移, 这是因为 SO_2 与催化剂发生反应导致催化剂表面氧结合能变高, 这是催化剂在 SO_2 气氛下 CO 催化氧化性能下降的主要原因。催化剂 SO_2 毒化后, $PS_{e_{0.05}}T$ 中表面氧占比由 20.47% 增加至 21.52%, 表面氧少量增加。 $PS_{e_{0.10}}T$ 表面氧摩尔含量占比由 23.90% 增加至 25.71%, 原因是一 OH 和 O_{ad} 增多提供了足够的活性氧。 $PS_{e_{0.25}}T$ 和 $PS_{e_{0.50}}T$ 表面氧的摩尔含量占比大幅增加, 这些氧更多源自硫酸盐, 并不具备催化氧化 CO 能力, 反而会与正常参与催化氧化反应的表面氧形成竞争关系, 导致催化剂 CO 催化氧化性能降低^[16]。

2.2.4 SO_2 -TPD 分析

在含 SO_2 气氛下, 催化剂表面含 S 物种的积累是影响 CO 催化氧化性能的关键因素之一, 因此对催化剂进行 SO_2 程序升温脱附试验 (SO_2 -TPD)^[17]。PT、 $PS_{e_{0.05}}T$ 、 $PS_{e_{0.10}}T$ 、 $PS_{e_{0.25}}T$ 和 $PS_{e_{0.50}}T$ 催化剂的 SO_2 -TPD 曲线如图 7 所示。 SO_2 脱附温度为 50~800 °C, 250 °C 以下的脱附峰来自于物理吸附和弱化学吸附的 SO_2 脱附, 温度高于 250 °C 的脱附来自于表面 $TiOSO_4$ 的分解。从图 7 中曲线可知: $PS_{e_{0.05}}T$ 和 $PS_{e_{0.10}}T$ 对 SO_2 的吸附性较弱, 这是 $PS_{e_{0.05}}T$ 和 $PS_{e_{0.10}}T$ 抗硫性能较好的主要原因之一; $PS_{e_{0.50}}T$ 在 600~800 °C 之间出现了较大的脱附峰, 而其他样品的脱附峰温度较低, 在 250~550 °C 之间, 说明 $PS_{e_{0.50}}T$ 催化剂表面 SO_2 毒化形成的硫酸盐稳定性更高, 而 $PS_{e_{0.10}}T$ 在较高的温度范围内 SO_2 脱附依然保持在较低水

平, 说明其表面积累的硫酸盐较少, 这与对催化剂表面 S 元素含量的 XPS 分析结果一致, 说明硫酸盐在 $PS_{e_{0.10}}T$ 表面比较容易分解。



1—PT; 2— $PS_{e_{0.05}}T$; 3— $PS_{e_{0.10}}T$; 4— $PS_{e_{0.25}}T$;
5— $PS_{e_{0.50}}T$ 。

图 7 Se 掺杂 Pt/TiO₂ 催化剂的 SO_2 -TPD 曲线

Fig. 7 SO_2 -TPD curve of Pt/TiO₂ catalysts doped with Se

3 结 论

- (1) 掺杂质量分数为 0.10% Se 的 Pt/TiO₂ 催化剂具有最优的抗硫性能。
- (2) SO_2 毒化后催化剂孔隙结构发生不同程度变化, 掺杂质量分数为 0.10% Se 的 Pt/TiO₂ 催化剂变化幅度较小, 受硫化毒物影响最小。
- (3) SO_2 毒化后, 催化剂并未生成可被检测到的新物相, 催化剂较难被毒化。
- (4) SO_2 毒化后, 掺杂质量分数为 0.10% Se 的 Pt/TiO₂ 催化剂表面 S 元素含量最低, 硫化产物为分解温度较低的 $TiOSO_4$ 。

参考文献:

- [1] 廖继勇, 郝浩翔, 甘敏, 等. 烧结烟气 CO 的产生及治理途径: 末端治理技术 [J]. 烧结球团, 2021, 46(2): 17-23.
LIAO Jiyong, ZHENG Haoxiang, GAN Min, et al. Generation and governance way of CO in sintering flue gas-End treatment technology [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(2): 17-23.
- [2] 何凯琳, 杨本涛, 叶恒棣, 等. 烧结烟气 CO 脱除 Pt 催化剂的 SO_2 中毒与再生 [J]. 烧结球团, 2021, 46(3): 72-79.
HE Kailin, YANG Bentao, YE Hengdi, et al. SO_2 poisoning and regeneration of Pt catalyst for CO removal from sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing,

- 2021 ,46(3) : 72 – 79.
- [3] CHUA Y P ,GUNASOORIYA G T K K ,SAEYS M ,et al. Controlling the CO oxidation rate over Pt/TiO₂ catalysts by defect engineering of the TiO₂ support [J]. *Journal of Catalysis* 2014 ,311: 306 – 313.
- [4] 王雅新 ,刘俊 ,易红宏 ,等 . 钢铁行业烧结烟气脱硫脱硝技术研究进展 [J]. *环境工程* 2022 ,40(9) : 253 – 261.
WANG Yaxin ,LIU Jun ,YI Honghong ,et al. Research progress of desulfurization and denitration technologies for sintering flue gas in iron and steel industry [J]. *Environmental Engineering* 2022 ,40(9) : 253 – 261.
- [5] PHIL H H ,REDDY M P ,KUMAR P A ,et al. SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008 ,78(3/4) : 301 – 308.
- [6] LIU L P ,PENG Q ,LI Y D. Preparation of monodisperse Se colloid spheres and Se nanowires using Na₂SeSO₃ as precursor [J]. *Nano Research* 2008 ,1(5) : 403 – 411.
- [7] 赵欣锋 ,齐西伟 ,程扬 ,等 . 铁矿烧结过程烟气排放规律分析 [J]. *钢铁研究学报* 2022 ,34(8) : 758 – 767.
ZHAO Xinfeng ,QI Xiwei ,CHENG Yang ,et al. Analysis of flue gas emission law in sintering process of iron mine [J]. *Journal of Iron and Steel Research* 2022 ,34(8) : 758 – 767.
- [8] 刘新利 ,刘弼华 ,魏进超 ,等 . 紫外光促进电子迁移对 Pt/TiO₂ 催化剂 CO 催化氧化性能的影响 [J]. *中南大学学报(自然科学版)* 2023 ,54(8) : 3058 – 3069.
LIU Xinli ,LIU Bihua ,WEI Jinchao ,et al. Effect of electron migration promoted by UV on catalytic oxidation of CO over Pt/TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)* ,2023 ,54(8) : 3058 – 3069.
- [9] 李浩鸣 ,唐银华 ,康建刚 ,等 . 基于 Pt-Ce-Ti 催化剂的烧结烟气 CO 氧化性能研究 [J]. *中南大学学报(自然科学版)* 2022 ,53(12) : 4886 – 4895.
LI Haoming ,TANG Yinhu ,KANG Jiangang ,et al. Study on CO oxidation in sintering flue gas based on Pt-Ce-Ti catalyst [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)* 2022 ,53(12) : 4886 – 4895.
- [10] REDDY B M ,SREEKANTH P M ,YAMADA Y ,et al. Surface characterization of sulfate , molybdate , and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques [J]. *Applied Catalysis A: General* , 2002 ,228(1/2) : 269 – 278.
- [11] TAIRA K ,EINAGA H. The effect of SO₂ and H₂O on the interaction between Pt and TiO₂ (P-25) during catalytic CO oxidation [J]. *Catalysis Letters* 2019 ,149(4) : 965 – 973.
- [12] NUR A S M ,MATSUKAWA T ,HINOKUMA S ,et al. Catalytic SO₃ decomposition activity and stability of Pt supported on anatase TiO₂ for solar thermochemical water-splitting cycles [J]. *ACS Omega* ,2017 ,2(10) : 7057 – 7065.
- [13] CHENAKIN S P ,MELAET G ,SZUKIEWICZ R ,et al. XPS study of the surface chemical state of a Pd/(SiO₂ + TiO₂) catalyst after methane oxidation and SO₂ treatment [J]. *Journal of Catalysis* 2014 ,312: 1 – 11.
- [14] LI Z Y ,CHEN J D ,JIANG M ,et al. Study on SO₂ poisoning mechanism of CO catalytic oxidation reaction on copper-cerium catalyst [J]. *Catalysis Letters* ,2022 , 152(9) : 2729 – 2737.
- [15] WIDMANN D ,KRAUTSIEDER A ,WALTER P ,et al. How temperature affects the mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂: A combined EPR and TAP reactor study of the reactive removal of TiO₂ surface lattice oxygen in Au/TiO₂ by CO [J]. *ACS Catalysis* 2016 ,6(8) : 5005 – 5011.
- [16] ZHANG L ,QU H X ,DU T Y ,et al. H₂O and SO₂ tolerance ,activity and reaction mechanism of sulfated Ni-Ce-La composite oxide nanocrystals in NH₃-SCR [J]. *Chemical Engineering Journal* 2016 ,296: 122 – 131.
- [17] DEKA D J ,DAYA R ,LADSHAW A ,et al. Assessing impact of real-world aging on Cu-redox half cycles of a Cu-SSZ-13 SCR catalyst via transient response measurements and kinetic modeling [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022 ,309: 121233.