

Research on plasma perovskite thermal catalytic reduction of SO₂ to S production

Liang YAO^{1,2,3}, Hao WANG^{1,3}, Shuangde LI^{1*}, Yunfa CHEN^{1,2*}

1. State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

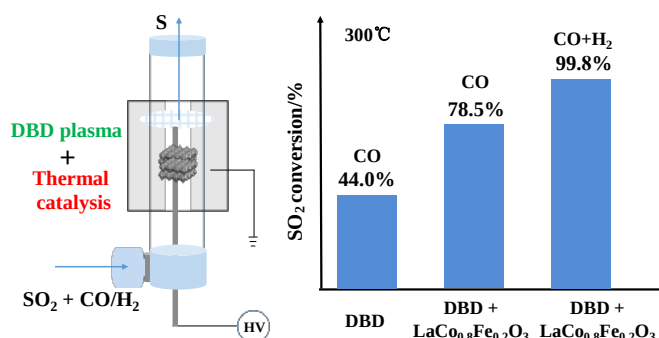
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China

Abstract: Rapid industrialization has resulted in significant gaseous sulfur dioxide (SO₂) pollutant emissions, which come from power plants, petrochemical industries, and metallurgical plants. This toxic, non-inflammable, and notorious pollutant poses a threat to ecosystems, contributes to acid rain formation, and leads to the corrosion of equipment and infrastructure. Catalytically reducing SO₂ to elemental sulfur, which is a benign and valuable product, in a

reducing atmosphere is a promising solution. It has gained considerable attention not only for the SO₂ emission reduction, but also for the resource utilization of SO₂ waste gas. In this study, iron doping perovskite materials (denoted as LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃) were synthesized by the citric acid induced sol-gel method followed by calcination at a certain temperature. The material was subjected to oxygen-free sulfurization (which is denoted as OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃) and oxygen free sulfurization under dielectric barrier discharge (DBD) plasma conditions (which was denoted as POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃). X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the structure and properties of the catalytic materials. The performance of sulfur production by DBD thermal-catalytic reduction of SO₂ under CO, and combined CO and H₂ reducing atmospheres was investigated, together with the by-products under different catalytic materials and varied reducing gas conditions. The XRD results showed that both OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ and POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ maintained the perovskite crystal form with a weaker decrease in peak intensity compared to LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃. After catalytic reaction with SO₂, the XRD pattern exhibited other weak impurity peaks. With CO reduction, compared with DBD reduction alone, the combination of DBD plasma and the catalyst increased the SO₂ conversion rate from 82.3% to 95.0% at 450°C. In addition, the SO₂ conversion rate reached 99.8% under co-reduction with CO and H₂ at 300°C. The H₂-TPR results indicated that the reduction peak of LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ showed better reducibility at lower temperatures compared to OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃, which may contribute to the increased SO₂ conversion.

Keywords: plasma; perovskite; catalytic reduction; sulfur production from sulfur dioxide; reducing atmosphere



收稿: 2025-01-10, 修回: 2025-02-28, 网络发表: 2025-03-12; Received: 2025-01-10, Revised: 2025-02-28, Published online: 2025-03-12

基金项目: 中国恩菲工程技术有限公司“炭热还原烟气中二氧化硫回收硫资源催化剂研究”(编号: KFA2024-137)

作者简介: 姚亮, 硕士研究生, 材料学专业, E-mail: yao5216@163.com; 通讯联系人, 李双德, 研究员, 研究方向为大气污染控制与能源化学, E-mail: sdli@ipe.ac.cn; 陈运法, 研究员, 研究方向为纳米功能材料与环境、能源治理, E-mail: chenylf@ipe.ac.cn

引用格式: 姚亮, 王昊, 李双德, 等. 等离子体钙钛矿热催化还原SO₂制硫磺研究. 过程工程学报, 2025, 25(8): 853-861.

Yao L, Wang H, Li S D, et al. Research on plasma perovskite thermal catalytic reduction of SO₂ to S production (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2025, 25(8): 853-861, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.225017.

等离子体钙钛矿热催化还原 SO_2 制硫磺研究

姚亮^{1,2,3}, 王昊^{1,3}, 李双德^{1*}, 陈运法^{1,2*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038

摘要: 快速工业化进程导致毒性二氧化硫(SO_2)大量排放, 引发酸雨等严重生态问题。利用还原气氛将 SO_2 催化还原为具有经济价值的硫磺, 是一种变废为宝的有效途径。本研究通过溶胶-凝胶法合成了 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 钙钛矿材料, 并对材料进行了无氧预硫化($\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$)和介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)等离子体条件下的无氧预硫化($\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$)处理, 采用X射线衍射(XRD)、比表面积检测法(BET)和扫描电子显微镜(SEM)等分析手段研究了催化材料的结构和性质。同时, 考察了CO和 H_2 还原气氛下, DBD热催化还原 SO_2 制备硫磺的性能。XRD结果表明, 与 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 相比, $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的钙钛矿衍射峰强度微弱降低, 且催化反应后出现微弱的杂质峰。性能测试表明, 相比无催化剂等离子体下CO还原体系, DBD与催化剂结合的方法可使450℃下 SO_2 转化率从82.3%提升至95.0%。此外, CO和 H_2 共还原条件下, 300℃时 SO_2 转化率已接近99.8%。 H_2 -TPR结果表明, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的还原峰相比 $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 具有低温易还原性, 这可能是其实现高 SO_2 转化率的原因。

关键词: 等离子体; 钙钛矿; 催化还原; 二氧化硫制硫磺; 还原气氛

中图分类号: X701; TQ125.11; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2025)08-0853-09

1 前言

我国能源结构以煤炭为主, 燃煤烟气中产生的二氧化硫(SO_2)是大气污染的主要来源之一。尽管常规脱硫技术已得到广泛应用, 但 SO_2 减排仍面临重大挑战, 包括二次污染和操作复杂性等问题^[1,2]。利用一氧化碳(CO)、氢气(H_2)等还原性气氛对 SO_2 进行催化还原, 不仅有助于高效去除 SO_2 污染, 还能将其转化为硫磺, 一种在各类工业生产中极具价值的化工原料^[3]。 SO_2 催化还原资源利用技术既有助于实现烟气脱硫, 又能推动宝贵资源的循环利用, 对可持续发展至关重要。目前研究较多的还原剂主要有碳以及 H_2 , CO等还原性气体^[4,5]; 而研究较多的催化剂主要有钙钛矿、金属/稀土基氧化物、铁基硫化物等^[6,7]。相关研究主要聚焦于提高 SO_2 转化效率和硫磺产物选择性, 同时力求在低温下实现高催化性能。CO由于成本低廉且在各行业应用广泛, 与其他还原剂相比, 具有将 SO_2 高效转化为硫、副产物少以及所需反应温度较低等优点, 其涉及的反应机制主要是氧化还原机制^[5]。 H_2 作为一种重要的还原剂, 能够在低温下高效将 SO_2 转化为硫, 其反应机理通常包括氧化还原机制和克劳斯拉法^[5]。此外, CO和 H_2 混合气常见于工业烟气组分中, 也是常用的工业原料气, 将其用于 SO_2 制硫磺时具有副产物少的优点^[8]。 ABO_3 结构的金属氧化物钙钛矿材料具有多样的化学性质和较高的电子迁移率,

对其A位或B位阳离子进行部分取代, 能够有效促进晶格畸变和增强氧物种的迁移率, 在催化反应中得到了广泛研究^[9]。Hibbert等^[10]研究发现, 在用 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 还原 SO_2 的过程中, 当催化剂保持高催化活性且性能稳定时, 会完全转化为多种金属硫化物, 表明硫化物在促进CO还原 SO_2 的过程中是活性促进相。

等离子体被称为物质的第四态, 是物质的一种聚集状态, 其中, 低温等离子体因具有高电子温度和低气体温度的特性, 在材料表面修饰及催化反应强化方面展现出显著应用潜力, 已得到广泛研究^[11-13]。介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)低温等离子体由于其非平衡特性, 能够在温和条件下引发在常规条件下难以发生且热力学上不利的反应。激发的高能量电子与气体分子相互作用, 产生具有反应活性的物质(即自由基、离子和受激分子), 从而使得各种化学反应能够在低温下发生。Al Qahtani等^[14]报道了DBD可以协同FeS/ Al_2O_3 实现低温还原 SO_2 制硫磺。

基于大量已报道的研究工作, 钙钛矿型催化剂在 SO_2 催化还原技术的应用中展现出良好的潜力。在本研究中, 通过溶胶-凝胶法合成了 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 钙钛矿材料, 并进行了预硫化和等离子体预硫化处理, 对催化剂的各种参数进行了研究, 包括物理性质、表面形貌等。此外, 在低温等离子体作用下, 进一步考察了单独CO存

在以及 CO 和 H_2 共存下, 该催化剂催化还原 SO_2 制硫磺的性能, 旨在阐明催化剂预硫化处理和还原气氛对催化剂性能的影响。

2 实验

2.1 材料与试剂

六水硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、柠檬酸、氢氧化铵、氨水、聚乙二醇和石英砂均为分析纯, 购自麦克林公司。3种40 L钢瓶气 10vol% SO_2 (N_2 平衡气)、20vol% CO (N_2 平衡气)、10vol% CO 和 10vol% H_2 (N_2 平衡气)均购于洛阳市矗立物资有限公司。

2.2 催化剂的合成

$\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的合成方法: 准确称取 5.5 g 六水硝酸镧、1.03 g 九水硝酸铁和 2.96 g 六水合硝酸钴(化学计量摩尔比 1:0.8:0.2)溶解于 100 mL 去离子水中, 在磁力搅拌下形成均匀溶液。随后向上述溶液中加入与金属硝酸盐总量等物质的量(25.4 mmol)的柠檬酸, 并搅拌混合均匀。接着逐渐加入氨水, 将混合物的 pH 调节至 6~7。之后加入少量聚乙二醇, 继续将所得溶液在 75℃ 下持续搅拌, 直至形成稳定的凝胶。将凝胶置于 130℃ 的干燥箱中干燥过夜, 得到多孔干凝胶。对干凝胶进行自燃点火后, 放入管式炉中进一步煅烧。煅烧过程以 2℃/min 的升温速率进行, 当温度达到 600℃ 时, 维持该温度 2 h 得到目标产物 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 。

$\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂无氧预硫化方法: 将 2 g (30~40 目)催化剂置于内径为 8 mm 的固定床石英管反应器中, 在 100 mL/min 的氮气(N_2)流下加热至 350℃。随后, 将 N_2 替换为 5vol% SO_2 和 10vol% CO (以 N_2 为平衡气)的混合气体, 并维持该温度 30 min, 经过此处理后的催化剂

命名为无氧预硫化催化剂($\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$)。

$\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂等离子体无氧预硫化方法: 等离子体反应器如图 1(a)所示, 不锈钢棒作为高压电极, 铜网作另一电极, 反应器为内径 8 mm 的陶瓷管, 低温等离子体电源(南京苏曼电子有限公司)功率设置为 50 W, 其他条件与 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂无氧预硫化方法一致, 经此处理的催化剂命名为等离子体无氧预硫化催化剂($\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$)。

2.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, 日本理学株式会社)分析催化剂的晶体结构, 以 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射作为衍射源(入射波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描范围设定为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。使用配备能谱仪(EDS, Oxford X-maxN50 Aztec)的扫描电子显微镜[SEM, JSM 7800 (Prime), 日本电子]研究样品的形貌特征及表面元素分布。利用全自动表面孔径分析仪(ASAP 2460, 麦克默瑞提克公司)测定 N_2 吸附-脱附等温线。采用化学吸附分析仪(Autochem 2920II, 麦克默瑞提克公司)进行氢气程序升温还原(H_2 -TPR)实验。所有催化剂在测量前均先在氦气流中于 300℃ 下预处理 1 h, 随后再进行目标气体在催化剂上的吸附。使用气相色谱配备的热导检测器 TCD (8860, 安捷伦 Agilent)记录从 50℃ 升温至 500℃ 过程中出口气体的信号。

2.4 催化性能测试

采用如图 1 所示的固定床反应器评价系统, 装填 2 g (30~40 目, $0.5\sim 0.355 \mu\text{m}$)催化剂对 CO 还原 SO_2 的催化性能进行评价实验。气体流量为 50 mL/min, 气体组成为 5vol% SO_2 和 10vol% CO (N_2 平衡气)的混合气体。低温等离子体电源功率设置为 50 W, 加热炉调节反应器温度, 反应在 50~500℃ 范围内进行, 每隔一定温度采用

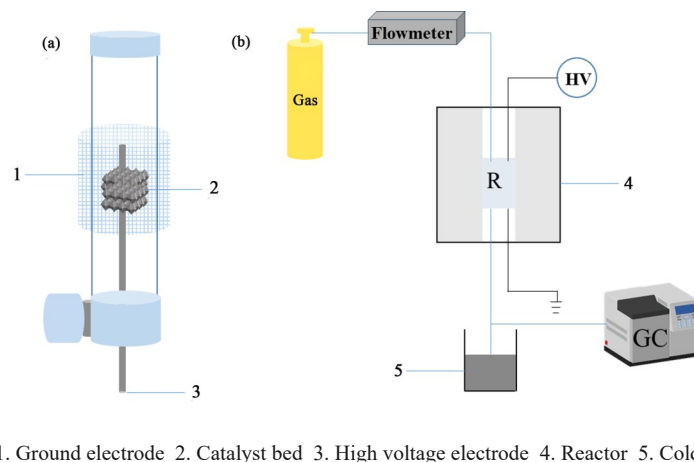


图 1 (a) DBD 等离子体反应器和(b)等离子体催化还原 SO_2 反应评价装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of (a) DBD plasma reactor and (b) plasma catalytic SO_2 reduction reaction evaluation device

气相色谱法在线测定出口气体中 SO_2 、羰基硫(COS)、硫化氢(H_2S)和二硫化碳(CS_2)的浓度。CO 和 H_2 共还原条件与上述 CO 还原条件基本一致,除了将还原气氛切换为 5vol% SO_2 , 5vol% CO 和 5vol% H_2 (N_2 平衡气)的混合气体。

二氧化硫转化率(X_{SO_2})的计算公式如下:

$$X_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{in}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}}}{[\text{SO}_2]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[\text{SO}_2]_{\text{in}}$ 和 $[\text{SO}_2]_{\text{out}}$ 分别表示入口及出口处 SO_2 浓度。

3 结果与讨论

3.1 材料物理性能

图2(a)展示了合成的铁掺杂钴酸镧 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂,以及有无等离子体存在条件下预硫化后催化剂的 XRD 图谱。对比正交晶系结构的钴酸镧(LaCoO_3 , PDF 48-0123)和立方晶系结构的铁酸镧(LaFeO_3 , PDF#75-0541)的特征峰可见, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的 XRD 特征峰更倾向于略微向高角度方向偏移的 LaCoO_3 峰位,这一现象可归因于半径较小的铁离子(Fe^{3+})取代了半径较大的钴离子(Co^{3+})。值得注意的是, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的所有衍射峰均与钙钛矿相吻合,证实了化学计量比的铁掺杂钴酸镧已成功合成^[9]。为深入评估硫化作用对催化剂物相结构的影响,对钴酸镧铁 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 进行了无氧预硫化 $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和等离子体无氧预硫化 $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 实验。结果显示, $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的 XRD 衍射峰强度显著降低,而 $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 衍射

峰微弱降低,保持了相对较好的相稳定性,但这两种硫化过程均导致催化剂的结晶度下降。此外,两种硫化样品的 XRD 图谱中均未检测到新的特征峰,表明硫化作用虽削弱了物相的完整性,但并未形成新的物相。

图2(b)展示了等离子体条件下进行催化测试后, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂及其预硫化样品的 XRD 图谱。衍射峰强度的降低表明催化剂的结晶度显著下降,而主要的钙钛矿相仍保持完整,同时出现了与新相对应的弱峰。具体而言, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-R}$, $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-R}$, $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-R}$ (R 表示催化反应后)均出现了位于 $2\theta=25.6^\circ$ 和 28.5° 处的微弱峰,归属于硫化亚镧($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, PDF 026-0825),以及位于 $2\theta=28.5^\circ$ 和 30.0° 处的峰,归属于氧化镧(La_2O_3 , PDF 74-2430)。其中, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 是催化剂经 SO_2 还原过程中形成的活性硫化物^[15]。相比其他反应后的催化剂, $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-R}$ 的钙钛矿特征衍射峰强度更强,这可能是因为等离子体条件下预处理催化剂能够一定程度上缓解含氧预硫化气氛对钙钛矿结构的破坏,其原因在于,等离子体一方面可以促近催化反应,另一方面能够消耗预硫化气氛中的 SO_2 和 O_2 。这一现象也与图2(a)中的结果一致,即等离子体无氧预硫化处理样品的特征衍射峰强度低于 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,但明显高于 $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 。此外,在图谱中未明显发现氧化钴(CoO , PDF 01-1227)在 $2\theta=36.6^\circ$ 和 42.8° 处的衍射峰,原因可能是杂质峰不明显,或与其他物质的部分峰重叠。从 XRD 图谱中还可观察到, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-R}$ (CO+ H_2) 的峰基本是钙钛矿结构,未出现明显杂质峰,表明相比单独 CO 还原反应,CO 和 H_2 共还原更有利于促进催化剂的结构稳定。

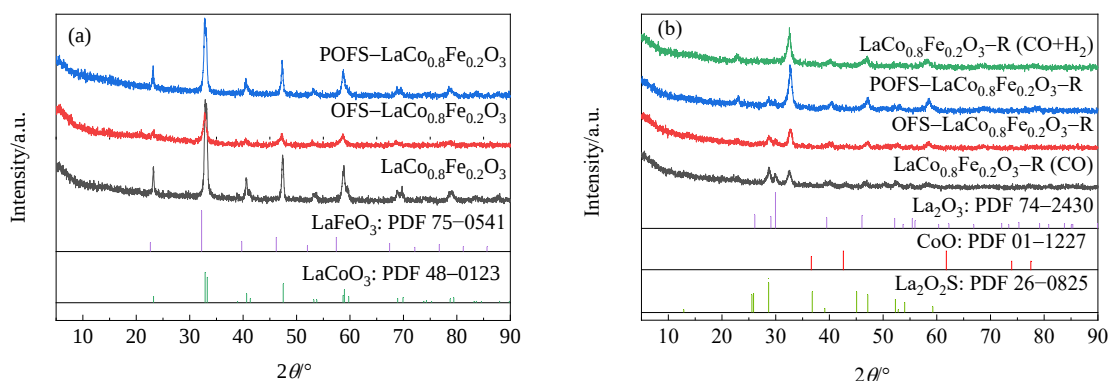


图2 催化反应(a)前(b)后钙钛矿与预硫化处理催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of perovskite and presulfurized catalysts (a) before and (b) after the catalytic reaction

在 77 K 条件下,通过氮气吸附-脱附等温线对 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

样品的比表面积和孔结构进行了研究,结果如图3和表1所示。研究发现,所有样品均呈现出典型的 IV 型吸附

等温线,在相对压力范围 $p/p_0=0.7\sim1.0$ 内带有 H3 型滞后环,表明样品中存在由纳米晶体聚集而形成的不规则介孔。表 1 汇总了样品的比表面积(S_{BET})、孔容及孔径的相关数据。所有样品的 BET 比表面积范围在 $9.47\sim13.75\text{ m}^2/\text{g}$ 之间,BJH (Barrett–Joyner–Halenda)脱附累计孔容

在 $0.085\sim0.105\text{ cm}^3/\text{g}$ 之间,BJH 脱附平均孔径约为 $23.84\sim26.55\text{ nm}$,这些比表面积与孔径分布情况与报道的铁掺杂 LaCoO_3 ^[9]相符。值得注意的是,经等离子体预处理的催化剂,其比表面积和孔容均出现了明显降低,可能因为等离子体的强电子对催化剂冲击所致。

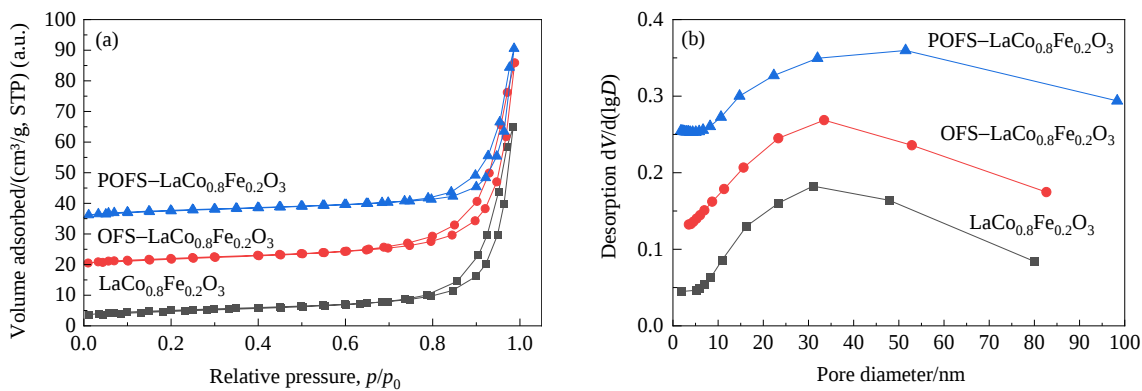


图3 催化剂在 77 K 下的(a) N₂吸脱附等温线和(b) 孔径分布
Fig.3 (a) N₂ adsorption–desorption curves and (b) pore diameter distributions of catalysts at 77 K

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径分布数据			
Table 1 The specific surface area, pore volume, and pore size distribution data of catalysts			
Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume/ (cm^3/g)	Pore size/nm
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	13.75	0.099	24.89
$\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	14.34	0.105	23.84
$\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	9.47	0.085	26.55

3.2 形貌表征

图 4 为 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 与预硫化及其催化反应后催化

剂的扫描电子显微镜(SEM)图。如图 4(a)~4(c)所示, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{OFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{POFS-LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 的形貌基本一致,均由几十纳米的小颗粒团聚成大颗粒构成。Zheng 等^[9]也报道了 $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ 的形貌呈现纳米颗粒随机堆叠组装成大孔团聚体的特点。相比之下,硫化后的样品呈现出轮廓清晰、粒径约为 $60\sim100\text{ nm}$ 的小颗粒,这可能是由于高温预硫化进一步使得制备过程中的有机聚合物充分燃烧分解所致。 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和

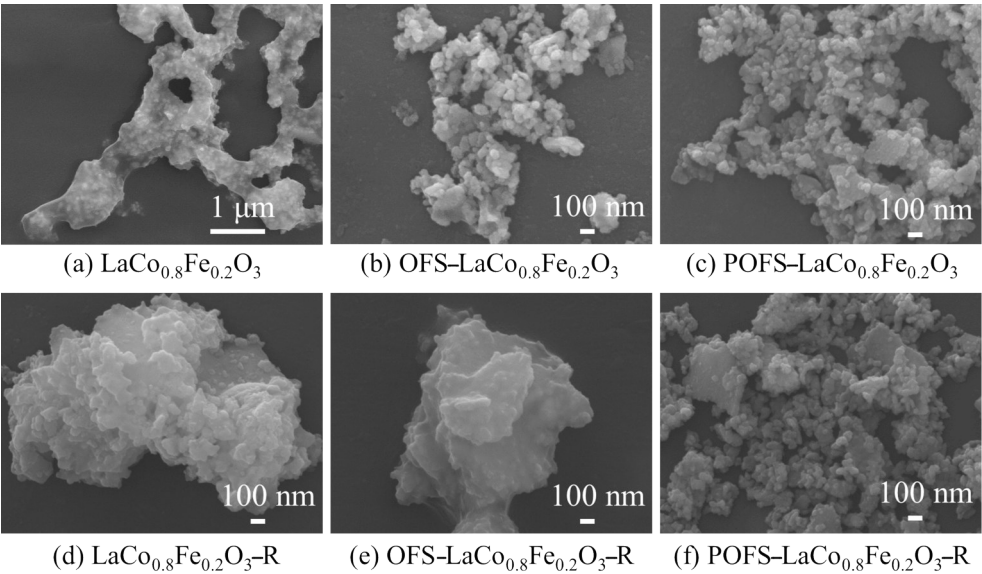


图4 催化剂及其催化反应后样品的扫描电镜图
Fig.4 SEM images of the catalysts and the samples after the catalytic reaction

OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃经过等离子体催化反应后,球形纳米颗粒物更易团聚,导致球形边界团聚成较大的颗粒物,这些较大的颗粒物又聚集在一起。同时催化后的样品出现了不同程度的烧结现象,原本分离的小颗粒重新团聚[图 4(d)和 4(e)]。值得注意的是,POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃的形貌在催化前后团聚不明显,说明等离子体预硫化对催化剂的催化反应具有一定的抗烧结效应[图 4(f)]。

进一步采用能谱(EDS)面扫描技术探究 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃表面的元素分布,结果如图 5 所示。从该样品的表面元素分布可见,Co, Fe, La, O 和 S 元素在催化剂表面呈现相对均匀的分散状态。Fe 元素的存在证实铁已成功掺杂到催化剂中;而 S 元素的分布特征则表明,硫化作用导致硫物种在表面发生聚集,这一结果与 XRD 分析中 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃出现 La₂O₂S 晶相吻合。

表 2 汇总了所有样品经 EDS 面扫描获得的元素重量百分比数据。数据显示,三种催化剂及其经催化反应后的样品中,Co, Fe, La 和 O 的占比基本维持在合理范围内。值得注意的是,与 OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃相比,POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃和 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃-R 表面 S 原子的重量百分比均明显偏低;同时,催化反应后 S 元素含量明显高于新鲜制备的催化剂。这表明等离子体辅助预硫化处理 LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂有助于降低预硫化处理后表面 S 的聚集,这也与预硫化后 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃及 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃-R 的 XRD 衍射峰晶相保留较好有关。更低的硫富集程度表明等离子体预硫化处理有助于在 LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃表面形成活性硫物种,这有利于催化还原 SO₂制硫磺。

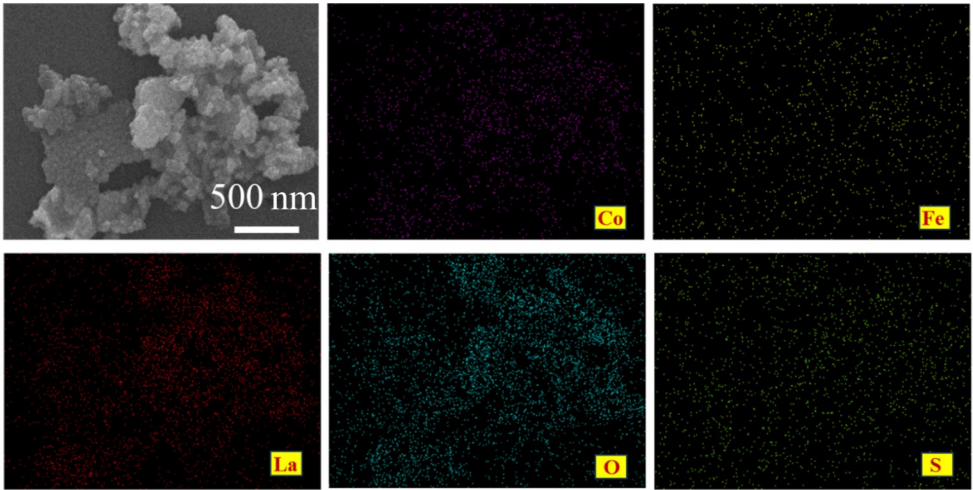


图 5 POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 催化剂的电镜能谱图
Fig.5 EDS-mapping of POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ catalyst

表 2 电镜能谱图分析催化剂的表面原子重量占比
Table 2 Data on the surface atomic weight percentage of catalysts obtained by SEM-EDX analysis

Catalyst	Weight percentage/wt%				
	O	S	Fe	Co	La
LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	29.43	0	6.11	20.82	43.64
OFS-LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	36.76	3.76	5.92	14.19	39.37
POFS-LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	28.86	1.12	6.05	19.08	44.89
LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ -R	31.45	5.51	5.31	14.41	43.33
OFS-LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ -R	29.95	6.35	4.88	15.37	43.45
POFS-LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ -R	34.08	3.47	10.79	15.20	36.46

3.3 催化性能测试及分析

为筛选出等离子体功率、反应气体流量与反应温度对 SO₂ 转化率的最佳反应条件,首先在室温下进行测试,当等离子体功率分别为 10, 20, 30 W,流量为 50 mL/min 时,催化剂基本没有催化性能。随后将温度升至

300℃、功率升至 50 W,此时 SO₂ 转化率达到 31%,明显高于 30 W 时的转化率(低于 5%),因此选定 50 W 功率进行后续性能评价。在等离子体功率设定为 50 W,且反应所用混合气体由 5vol% SO₂, 10vol% CO 以及 N₂ 作为平衡气的组成条件下,进一步分析了反应气体流量为 50 和 100 mL/min 时,SO₂ 转化率及羰基硫(COS)副产物的产量随反应温度的变化,结果如图 6 所示。图 6(a)显示,随反应温度升高,50 mL/min 流量下的 SO₂ 转化率高于 100 mL/min 时,尤其当温度高于 250℃ 后,转化率提升更为明显。图 6(b)结果表明,低流量(50 mL/min)下,当反应温度处于 200~250℃ 之间时,随着 SO₂ 转化率升高,COS 副产物的生成量也随之增加。而当温度高于 250℃ 时,SO₂ 转化率进一步提升,COS 的产率则逐渐降低。基于上述结果,最终选择等离子体功率 50 W、反应气体流量 50 mL/min 的条件,进行后续的等离子体协同催化剂

的SO₂转化率性能评价。

为验证等离子体与催化剂相结合催化还原SO₂制硫磺的性能,在大气压(101 kPa)、50~500℃的DBD反应器中,考察了LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃及其预硫化催化剂种类、CO单独还原(反应气氛为5vol% SO₂, 10vol% CO及N₂作为平衡气)以及CO和H₂共还原气氛(反应气氛为5vol% SO₂, 5vol% CO, 5vol% H₂及N₂作为平衡气)条件下SO₂的转化率及副产物COS的产量,结果如图7所示。由图7(a)可知,在不同还原气氛下,随反应温度升高,各类催化剂的SO₂的转化率整体上均呈升高趋势。450℃时,不加催化剂时的空管测试与添加催化剂LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃, OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃, POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃对应的SO₂转化率依次递增,分别为82.3%, 88.5%, 86.5%, 95.0%。这一结果表明,各类催化剂与等离子体耦合均能提高SO₂的催化转化率。Al Qahtani等^[14]也曾报道,等离子体可增强FeS/Al₂O₃和ZnS/Al₂O₃催化剂上H₂和CH₄催化还原SO₂的转化率,其研究指出,等离子体一方面能够裂

解H₂产生活性氢自由基,并与SO₂作用;另一方面推测其可直接作用于催化剂,促进催化剂活化,从而实现对SO₂催化还原的强化。此外,等离子体预硫化催化剂POFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃的催化转化率最高,这可能与等离子体预硫化处理降低了硫中毒程度,且能使催化剂保持较好的钙钛矿晶型(根据SEM-EDX和XRD分析结果)相关。文献[16]报道,钙钛矿催化剂容易在催化SO₂过程中产生硫中毒现象,导致钙钛矿结构被破坏,进而引起催化转化率出现不可逆的降低;而经过预硫化过程形成的硫化物在促进CO还原SO₂反应方面起着至关重要的作用。在利用CO和H₂共还原SO₂方面,相比单独CO还原,二者表现出显著的协同效应。由图7(a)可知,LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (CO+H₂)催化剂在250℃时SO₂转化率已达94.2%, 300℃时进一步升至99.8%。由此可推断,与单独CO还原相比,CO和H₂共还原可使SO₂转化率达到90.0%的温度降低200℃以上。

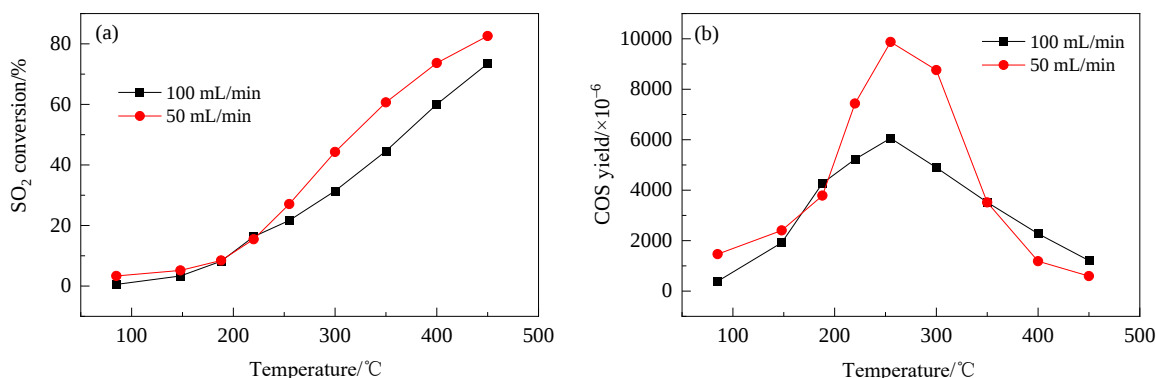


图6 不同反应气流量下空反应管中(a) SO₂转化率和(b) COS产量随反应温度的变化

Fig.6 Variations of (a) SO₂ conversion and (b) COS yield in the empty reaction tube under different reaction gas flow rates with reaction temperature

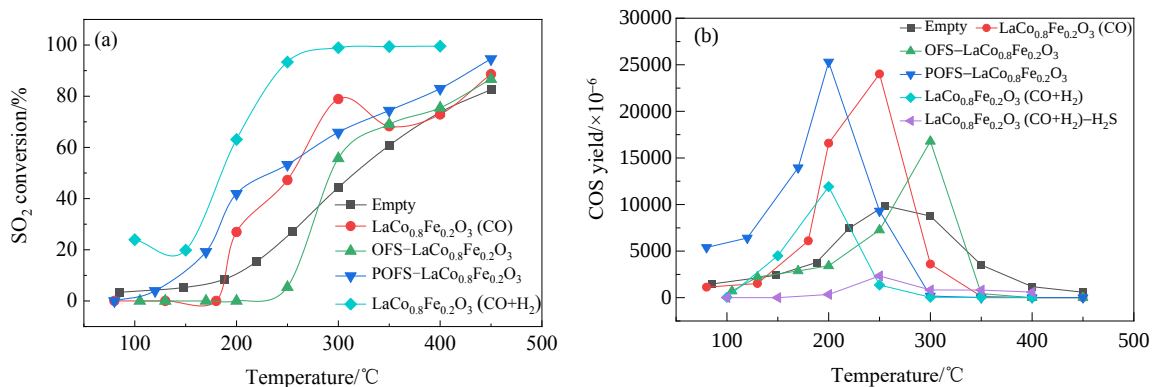


图7 不同催化剂上(a) 等离子体催化SO₂转化率和(b) COS产量随反应温度的变化

Fig.7 Variations of (a) plasma catalyzed SO₂ conversion and (b) COS yield over catalysts with reaction temperature

在空管催化及三种催化剂参与的反应中,CO催化还原 SO_2 仅出现了COS副产物,较高的 SO_2 转化率通常伴随着相对较高的COS生成量,如图7(b)所示。COS在 150°C 时开始生成,随 SO_2 转化率增大,COS产量到最大值后逐渐降低,并在 350°C 后消失。这一现象表明,COS的产生局限于特定温度区间内,温度过高时,COS会进一步转化为目标产物硫磺。Lu等^[6]在研究La-Ce- O_x 催化剂上CO催化还原 SO_2 时也只检测到COS这一副产物,并推测其遵循氧化还原反应机制。在CO和 H_2 共还原 SO_2 过程中, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂产生COS的温度更低,且产生量也明显低于该催化剂在仅使用CO催化时。此外,共还原过程中还检测到少量 H_2S 副产物。CO和 H_2 共还原 SO_2 相比单独CO还原相比,在转化率和副产物方面存在差异,表明它们可能遵循的还原路径不同。综上研究表明,等离子体条件下CO和 H_2 共还原是提高 SO_2 转化效率的有效策略,这种资源化利用策略为 SO_2 排放控制提供了一种更环保的解决方案。此外,为了更深入探究 H_2 存在时还原 SO_2 过程引起的差异,进一步开展了氢气程序升温还原(H_2 -TPR)的表征和分析。

3.4 H_2 -TPR 表征与机理

普遍认为,钙钛矿材料的可还原性及表面吸附氧物种对其催化反应活性至关重要。因此,本研究采用 H_2 -TPR测量方法,对 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 钙钛矿的性质进行评估,结果如图8所示。对于 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,在低于 250°C 处出现一个微弱峰,可归因于吸附态氧物种的还原^[9]。位于 $250\sim 425^\circ\text{C}$ 和 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的两个宽还原峰,则分别对应于 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 以及 Co^{2+} 还原为 Co^0 的还原过程^[9]。此外,位于 $425\sim 530^\circ\text{C}$ 的弱还原峰可归属于 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程。对于OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 钙钛矿,在 $250\sim 430^\circ\text{C}$ 范围内的肩峰可归属于 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 的过程,然后在约 480 和 580°C 处出现两个新的还原峰,推测分别对应 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 以及 Fe^{2+} 到 Fe^0 的分步还原过程^[9]。与 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 相比,OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 上归属于吸附态氧物种的还原峰消失,归属于 Co^{3+} 到 Co^{2+} 的钴离子还原峰减弱,然而归属于铁离子的还原峰明显增强。这意味着预硫化处理过程可能破坏了钙钛矿结晶结构,产生微弱的杂质相,引起铁物种暴露并增强其还原性。

针对CO还原 SO_2 的反应机理,研究人员提出了羰基硫(COS)机理和氧化还原中间物机理进行解释^[5]。在氧化还原机理中,晶格氧空位(Cat-□)作为活性位点,其形成与作用能力取决于催化剂本身的性质。晶格氧空位能够迁移并储存晶格氧,以便基于其迁移性同时实现 SO_2 的还原以及催化剂的氧化。催化剂的晶格氧空位与

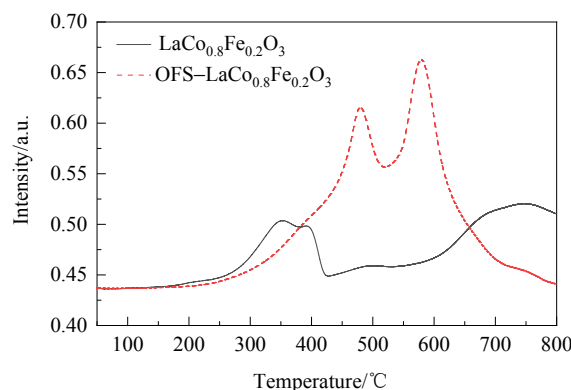
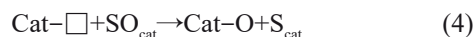
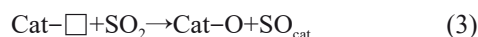
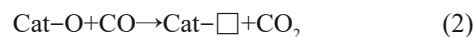


图8 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂的氢气程序升温还原曲线

Fig.8 H_2 -TPR curves of $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ and OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ catalysts

SO_2 共同作用,使得 SO_2 的转化以及硫的生成得以进行,如方程式(2)~(5)所示。结合 H_2 -TPR结果可知, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 在低温 350°C 以下的 SO_2 转化率性能明显优于OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ [图7(a)],推测与其低温下的吸附氧物种有关。氧化还原机理中,CO直接还原 SO_2 生成目标产物硫,但也可能通过方程式(6)生成COS副产物。而钙钛矿催化剂在相对较高的反应温度下具有良好的晶格氧容量及迁移性^[17],此时晶格氧空位作为活性位点参与反应,COS副产物几乎消失,这与图7(b)显示在 350°C 高温后未检测到COS的结果一致。此外, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 作为一种有效的双功能催化剂,不仅可以催化 SO_2 与COS之间的反应,还可以催化COS与CO的反应,这与 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和OFS- $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化反应后XRD图谱中均检测到 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 晶相的结果相符。

H_2 作为还原剂时的还原机理通常包括氧化还原机理和克劳斯反应两种路径。氧化还原机理中, SO_2 通过 H_2 直接转化为硫[方程式(7)];克劳斯反应路径中,硫先经加氢作用转化为中间产物 H_2S [方程式(8)],再经过克劳斯反应将 H_2S 转变成硫[方程式(9)]^[5]。因此,当CO与 H_2 共还原时,会同时出现COS和少量 H_2S 副产物。也正是由于CO和 H_2 协同作用还原 SO_2 ,促使 SO_2 的转化率显著提升。



4 结 论

本研究围绕钙钛矿催化剂的结构表征及等离子体条件下催化还原SO₂制硫磺的性能展开系统探究,同时深入考察了催化剂预硫化状态、还原气氛对SO₂转化率及副产物的影响,得到以下结论:

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂,并通过无氧预硫化与等离子体无氧预硫化对催化剂进行预处理。分析发现,预处理后催化剂仍能保持较好的钙钛矿晶型,其微观结构呈现由数十纳米的小颗粒团聚形成大颗粒的形态。

(2) 催化还原SO₂制硫磺性能测试表明,等离子体与催化剂的协同作用可提高SO₂的转化率,但反应过程中会伴随COS副产物的生成。与单独CO还原相比,CO和H₂共还原显著提升了SO₂催化转化率。

(3) 结合氢气程序升温还原测试及机理推测,LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂含有低温易还原的活性氧组分,这可能是其在350℃以下的低温区间内,SO₂转化率高于无氧预硫化处理OFS-LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂的原因。

参考文献

- [1] Yang L K, Zhong W, Sun L, et al. Dynamic optimization oriented modeling and nonlinear model predictive control of the wet limestone FGD system [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 832–845.
- [2] 刘洋, 张馨予, 李洋, 等. 钙铁复合脱硫剂的制备及其协同脱硫作用 [J]. 过程工程学报, 2023, 23(12): 1694–1705.
Liu Y, Zhang X Y, Li Y, et al. Preparation of calcium-iron composite desulfurizer and its synergistic desulfurization effect [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(12): 1694–1705.
- [3] 任文, 周萍, 孙爽, 等. 气体催化还原SO₂为单质S的研究进展 [J]. 分析化学进展, 2019, 9(1): 1–10.
Ren W, Zhou P, Sun S, et al. Progress in gas catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur [J]. Advances in Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 1–10.
- [4] Kim H N, Sin Y L, Nina F M J, et al. A review on dry-based and wet-based catalytic sulphur dioxide (SO₂) reduction technologies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127061.
- [5] Sepehrian M, Anbia M, Hedayatzadeh M H, et al. SO₂ dry-based catalytic removal from flue gas leading to elemental sulfur production: a comprehensive review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 182: 456–480.
- [6] Lu Y, Jin Q J, Ji W Y, et al. Resource utilization of high-concentration SO₂ for sulfur production over La-Ce-O_x composite oxide catalyst [J]. Environmental Science and Pollution Research, Journal of Rare Earths, 2023, 41: 1945–1952.
- [7] Tian Y H, Zhou X, Liu M X, et al. Effect of temperature on the reaction path of pyrite (FeS₂)-based catalyst catalyzed CO reduction of SO₂ to sulfur [J]. Chemosphere, 2023, 340: 139789–139789.
- [8] Feng T, Huo M J, Zhao X Q, et al. Reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ and mixed H₂/CO gas in an activated carbon bed [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 121: 191–199.
- [9] Zheng X H, Li B, Shen L J, et al. Oxygen vacancies engineering of Fe doped LaCoO₃ perovskite catalysts for efficient H₂S selective oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 329: 122526.
- [10] Hibbert D B, Campbell R H. Flue gas desulphurisation: catalytic removal of sulphur dioxide by carbon monoxide on sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃: II. reaction of sulphur dioxide and carbon monoxide in a flow system [J]. Applied Catalysis, 1988, 41: 289–299.
- [11] 王政德, 高凯雄, 张斌. 低温等离子体在电化学储能器件表面修饰的应用 [J]. 过程工程学报, 2022, 22(9): 1159–1168.
Wang Z D, Gao K X, Zhang B. Application of low-temperature plasma in surface modification of electrochemical energy storage devices [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(9): 1159–1168.
- [12] Di L B, Zhang J S, Zhang X L, et al. Cold plasma treatment of catalytic materials: a review [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54: 333001.
- [13] Cao M J, Li S D, Nie L F, et al. Research progress on graphene production by methane cracking: approach and growth mechanism [J]. Materials Today Sustainability, 2023, 24: 100522.
- [14] Al Qahtani M S, Knecht S D, Wang X X, et al. One-step low-temperature reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur by plasma-enhanced catalysis [J]. ACS Catalysis, 2020, 10: 5272–5277.
- [15] Lau N, Fang M, Chan C K. Reduction of SO₂ by CO and COS over La₂O₂S: a mechanistic study [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 203: 221–229.
- [16] Ma J X, Fang M, Lau N T. On the synergism between La₂O₂S and CoS₂ in the reduction of SO₂ to elemental sulfur by CO [J]. Journal Catalysis, 1996, 158: 251–259.
- [17] Jin Y Y, Yuan X, Zhou B, et al. Constructing active lattice oxygen in high covalent perovskites for boosting catalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 359: 124510.