

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 催化剂的制备及其催化还原 SO_2 性能的研究

秦毅红, 孙立国*, 张党龙, 黄磊

(中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用柠檬酸配合溶胶凝胶法制备了不同 La、Sr 比例的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 催化剂样品, 通过 X 射线衍射 (XRD)、比表面积测定 (BET)、CO-程序升温还原 (CO-TPR)、 SO_2 -程序升温脱附 (SO_2 -TPD)、 O_2 -程序升温脱附 (O_2 -TPD) 的方法对催化剂的结构和物理化学性质进行了表征. 综合表征结果分析, 通过柠檬酸配合法成功制得了具有典型钙钛矿结构的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列复合氧化物; 在 LaFeO_3 的结构中 A 位 (La) 掺杂替换少量的 Sr, 可以增大催化剂的比表面积、提高氧化物结构中氧空位的数量、促进反应气体在催化剂中完成反应, 大大提升了 SO_2 的催化还原转化效率. 实验结果表明, 当 x 为 0.8 时, CO 催化还原 SO_2 的转化率最高, 在空速为 24 000 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 温度 600 $^\circ\text{C}$ 时, 转化率达到 95%, 取得了良好的催化效果.

关键词: 柠檬酸配合; 钙钛矿; 催化还原; 氧空位; 掺杂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

二氧化硫是一种常见的大气污染气体, 主要来源于工业排放, 包括发电中含硫燃煤的燃烧、冶炼工业中的硫化焙烧等^[1-3]. 采用催化还原的方法将 SO_2 转化为硫单质, 避免了其他脱硫处理所可能带来的二次污染, 是一种经济、低碳的新型脱硫方法^[4-5]. 因此研究开发相应的适用于二氧化硫还原的催化剂就有了十分重要的意义.

钙钛矿型复合氧化物 (ABO_3) 是一类具有典型结构的多元金属复合氧化物, A 位一般为离子半径较大的碱金属离子 (La、K), B 位一般为过渡金属离子 (Mn、Fe)^[6]. 因其典型的晶体结构和多样的元素组合, 一经发现就引起了众多学者的关注和研究. 尤其在催化领域, 钙钛矿型复合氧化物在汽车尾气净化、工业烟气处理、光催化、染料敏化电池等方面得到广泛应用, 取得良好的效果^[7-9]. 其中, 钙钛矿型结构的复合氧化物在 CO 催化还原脱硫中优良的表现, 引起了众多学者的广泛关注. Happl 等^[10] 最早将钙钛矿型化合物用于 CO 催化还原 SO_2 的反应, 他指出 LaTiO_3 对 CO 与 SO_2 的反应起到催化作用, 并且可以抑制还原反应过程中 COS 的生成. Hibbert 等^[11] 采用 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.6, 0.7$) 系列催化剂

研究了 CO 还原 SO_2 的反应, 研究表明, 当 $x=0.3$ 时, 催化剂的还原效果最佳, 且有害中间产物 COS 的量最少. 陈爱平等^[12] 指出, 当钴和镧以钙钛矿结构结合为 LaCoO_3 时, 在催化过程中能够较容易地硫化生成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 CoS_2 , 两种物质相互协同, 有利于脱硫反应的进行. 贾立山等^[13] 经过实验发现, 对钙钛矿结构 LaCoO_3 进行预硫化处理后, 在含氧气氛下 CO 还原 SO_2 的反应具有很高的活性, 并认为在钙钛矿 LaCoO_3 上发生了 CO 催化燃烧反应和 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 上促 CO 还原 SO_2 反应, 两个反应相互促进, 从整体上达到较高的脱硫活性.

LaFeO_3 系列钙钛矿型氧化物在多个催化领域有优异的表现. 钟慧琼等^[14] 采用共沉淀法制备得的晶粒尺寸较大的 LaFeO_3 样品, 显示出较强的光催化活性, 针对特定染色剂罗丹明 B 的脱色降解率超过 50%. 张晓静等^[15] 用 Sr 在 A 位部分取代 LaFeO_3 , 得到的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 在 CO 催化氧化和 CH_4 催化燃烧的反应中表现出较高的催化活性. Giannakas 等^[16] 将 LaFeO_3 系列氧化物应用于 CO+NO 的反应中, 指出 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ 具有最佳的催化活性. 综上所述, LaFeO_3 系列钙钛矿型氧化物因其

收稿日期: 2016-01-08; 修回日期: 2016-02-10.

基金项目: 低浓度二氧化硫烟气治理 (NO. 738010004) (The Project of Low concentration sulfur dioxide flue gas treatment under Grant (No. 738010004)).

作者简介: 秦毅红 (1956-), 女, 教授. 研究方向: 烟气脱硫脱硝, 冶金环境工程 (Qin Yi-hong (1956-), Female, Professor. Research field: Flue gas desulphurization and denitrification, Metallurgical Environmental study).

* 通讯联系人, E-mail: sunliguo411@126.com.

特殊的结构特点在多个催化领域得到应用,但在 CO 催化还原 SO_2 的反应中却尚无相应的研究与应用,基于镧基钙钛矿催化剂在脱硫方面已有的探索,在此基础上,我们提出将 LaFeO_3 系列钙钛矿型氧化物应用于 CO 催化还原 SO_2 的反应中.

我们采用柠檬酸配合溶胶凝胶法制备了 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列钙钛矿型复合氧化物,考察了不同 La 、 Sr 含量组分对 CO 催化还原 SO_2 催化效果的影响;通过多种检测表征手段,探究催化剂的物理化学性质及其对最终催化反应效果的影响,并在此基础上分析、探索了 CO 在 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 钙钛矿型氧化物上可能的催化还原反应的机理和路径.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

LaFeO_3 样品由柠檬酸配合溶胶凝胶法制备.取六水合硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,九水合硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和一水合柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,按 1 : 1 : 2 物质的量比溶于去离子水中,搅拌溶解,再添加与柠檬酸等物质的量的乙二醇作为分散剂,充分搅拌均匀,然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴加热,将水分逐步蒸干,变成粘稠的胶状物质.将胶状的物质置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥后、研磨,再放入马弗炉中,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,得到 LaFeO_3 催化剂. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的制备与上相同,只需按照不同的 x 值添加硝酸锶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,其余操作不变.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 采用日本株式会社理学公司生产的 Rigaku-TTR III 型 X 射线衍射仪来进行催化剂的物相检测, Ni 滤波片, Cu 靶, K_α 辐射,管电流 100 mA,管电源 40 kV,取样点步长为 0.02° ,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$.

BET 比表面积测试在麦克默瑞提克仪器有限公司的 ASAP2020HD88 型全自动比表面积分析仪上进行.测试是在液氮温度下测量样品在不同氮气分压下的氮气饱和吸附量,由 BET 公式计算得到样品的比表面积.

由于本实验使用 CO 作为反应还原气体,因此采用 CO 作程序升温还原气体. CO -TPR 实验是用 CO 气体通入反应器中,逐步升温,最后在出口用气体分析仪检测 CO 的浓度.将 0.1 g 样品放入反应器中,先通入 $100\text{ mL}/\text{min}$ 的 O_2 ,升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,稳定 30 min.降温后用 N_2 吹扫 30 min,然后通入

$100\text{ mL}/\text{min}$ 的 1% CO 气体,待气流稳定后,从室温以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度控制温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,由 TCD 检测出口 CO 浓度.

SO_2 -TPD 实验是将催化剂样品先置于反应器内用 SO_2 吸附,然后逐步升温脱附,在出口处用气体分析仪检测脱附 SO_2 的浓度.将 0.5 g 样品放入反应器中,在室温下通入 $100\text{ mL}/\text{min}$ 的 0.96% 的 SO_2 气体 60 min,再用 N_2 吹扫 30 min.然后通入 N_2 作为载气,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度控制温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,由 TCD 检测出口 SO_2 浓度.

O_2 -TPD 实验也在同一仪器上进行,将 0.5 g 样品放入反应器中,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下通入 O_2 保持 30 min,之后降至室温,用 N_2 吹扫 60 min,再以 N_2 为载气以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度控制温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,由 TCD 检测出口 O_2 浓度.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的脱硫活性评价反应在石英管内进行.石英管内径 9 mm,催化剂样品每次装填 0.5 g,两端用石英棉包裹,放入管式电阻炉中.检测活性时,将配好的气体通入石英管中,气体组成为 0.3% SO_2 -0.7% CO -其余气体为 N_2 ,空速 $24\text{ }000\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$.让气体与催化剂充分接触,利用管式电阻炉控制不同温度下的反应.反应后气体由 MRU Air 烟气分析仪和 PN-3000 氧硫化碳分析仪分析其成分,单质硫冷却后收集称量质量.

催化剂对 SO_2 催化还原的转化率(脱除率)和硫收率计算公式如下所示:

$$X(\%) = \frac{\text{SO}_{2\text{in}} - \text{SO}_{2\text{out}}}{\text{SO}_{2\text{in}}} \times 100\%$$
$$S(\%) = \frac{S}{\text{SO}_{2\text{in}}} \times 100\%$$

式中: $X(\%)$ - SO_2 催化还原的转化率
 $\text{SO}_{2\text{in}}$ - 反应器进口时的 SO_2 浓度
 $\text{SO}_{2\text{out}}$ - 反应器出口时的 SO_2 浓度
 $S(\%)$ - SO_2 还原 S 的收率

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 结构表征

不同的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示,从图中可以看出,除 $x=0$ 时的 Sr 、 Fe 复合氧化物外,其余不同 La 、 Sr 比例的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品均可形成显著的 LaFeO_3 型钙钛矿结构峰型. $x=1$ 时, a 线为纯 LaFeO_3 的 X 射线衍射图,其主要特征峰

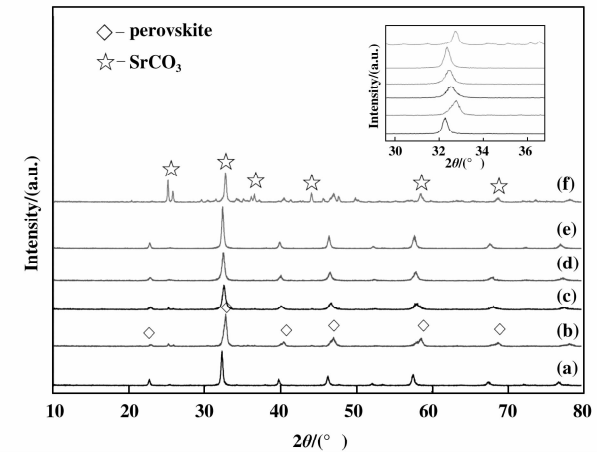


图 1 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples

(a) $x=1$, LaFeO_3 ; (b) $x=0.8$; (c) $x=0.6$;
(d) $x=0.4$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0$

在 $2\theta=32^\circ$ 偏右处. 当 $x=0.8$ 时, 由于部分 Sr 的掺入, 与下端 LaFeO_3 峰型相比, 其主特征峰向右偏移至约 $2\theta=33^\circ$, 根据物相检索, 可知形成了以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (PDF No. 89-1269) 为主的 La、Sr 混合掺杂相. 随着 x 逐渐减小, 掺入 Sr 元素含量不断增加, c、d、e 线的主特征峰位置变化不大, 形成了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ 等物相. 当 $x=0$ 时, 整体的钙钛矿晶型结构不复存在, 经过物相检索后可知为 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 SrCO_3 的衍射峰. 样品中出现了 SrCO_3 的衍射峰, 这可能是由于在柠檬酸络合的过程中, 大量碳元素进入前驱体中, 高温焙烧之后形成锶的碳酸盐^[17].

2.2 样品的比表面积 BET

不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的比表面积如表 1 所示, 从表中的数据可以看出, 当掺入少

表 1 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 BET 比表面积

Table 1 BET surface area of the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
LaFeO_3	5.5
$\text{La}_{0.8}$	10.6
$\text{La}_{0.6}$	13.4
$\text{La}_{0.4}$	23.5
$\text{La}_{0.2}$	18.4
Sr	6.5

量 Sr 掺入后, 样品的比表面积就明显提升, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 的比表面积值从 $5.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 升至 $10.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 随着 Sr 掺入量的不断增大, 复合氧化物的比表面积逐步增大, 在 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 样品处达到 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列的最大值. 在此之后, 样品中 Sr 的掺杂量进一步增加, 但比表面积开始下降, 当 Sr 全部取代 La 之后, 锶铁复合氧化物的比表面积降至 $6.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

分析比表面积数值的变化可以看出, Sr 在 A 位的掺杂可以有效提高 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列样品的比表面积, 在一定程度上有助于催化反应的进行; 但结合之后的反应活性数据结果分析, 催化剂样品的比表面积只是影响其最终催化效果的一种影响因素, 并非决定性因素^[18].

2.3 CO-TPR

不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 CO-TPR 图谱如图 2 所示, CO-TPR 的结果可以反映催

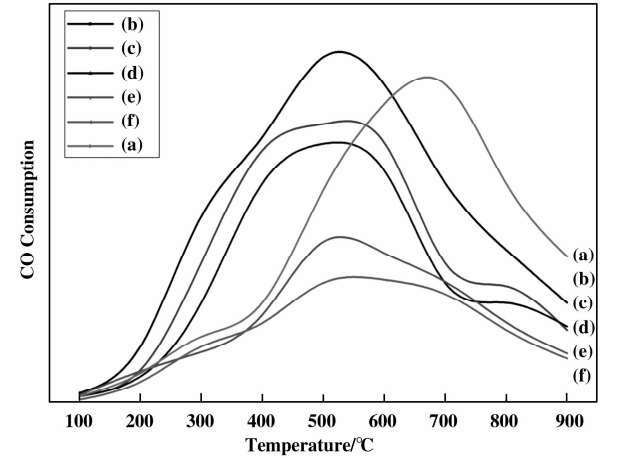


图 2 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 CO-TPR 图谱

Fig. 2 CO-TPR profiles of the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples

(a) $x=1$, LaFeO_3 ; (b) $x=0.8$; (c) $x=0.6$;
(d) $x=0.4$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0$

化剂的催化还原能力. 不同 Sr 掺入量的样品的都只观察到一个主还原峰, 存在于 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间. 其主还原峰对应 Fe^{3+} 的还原, 以及初期部分吸附氧的还原消耗^[19]. 从图中可以看出, $x=1$ 时的 LaFeO_3 样品的还原峰主峰位置相对于其他样品偏右, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 峰面积较大. 而当少量 Sr 掺入后, $x=0.8$ 时, 主还原峰位置明显向相对低温方向偏移, 同时还原峰的面积相比于 LaFeO_3 有所增加, 即消耗了更多的 CO 用于还原. 当 Sr 的掺入量

进一步增加,如 $x=0.6$ 、 0.4 时,样品的还原峰位置基本不变,但峰面积明显减小,还原能力有所下降.当 Sr 含量更多后,样品的还原峰大幅减弱,峰面积大大减少,样品还原能力显著减弱.通常情况下,通过 CO-TPR 实验中 CO 的消耗峰面积可以较为直观地反映样品的催化还原能力.从 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 CO-TPR 图谱中多条曲线比较可知,与未掺杂的样品相比,在 A 位掺入少量的 Sr 可以有效提升催化剂的催化还原性能,但掺入量过多则会对样品的还原性产生负面影响.

2.4 SO_2 -TPD 和 O_2 -TPD

不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 SO_2 -TPD 图谱如图 3 所示,其表示不同温度下 SO_2 在催

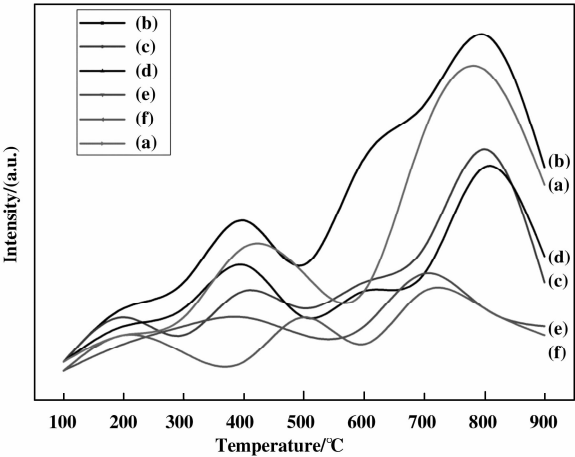


图 3 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 SO_2 -TPD 图谱
Fig. 3 SO_2 -TPD profiles of the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples
(a) $x=1$, LaFeO_3 ; (b) $x=0.8$; (c) $x=0.6$;
(d) $x=0.4$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0$

化剂表面的脱附量.程序升温脱附实验可以检测反应气体在催化剂表面的吸附及反应情况.查阅相关文献后可知,在 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内较小的 SO_2 脱附峰主要来源于前期催化剂表面吸附的 SO_2 ,而 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的较大的脱附峰则主要来源于 SO_2 与金属氧化物形成的亚硫酸盐的高温分解^[20].从图中可以看出, $x=1$ 的 LaFeO_3 样品在低温段的脱附峰面积较小,其主要的脱附峰出现在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右处;掺入少量 Sr 的 $x=0.8$ 的样品峰型与 LaFeO_3 相比差别不大,脱附峰的面积有所增加;当 Sr 的掺入量增加后,前期的低温段化学吸附后的脱附量变化不大,后期高温段脱附量相对于 $x=0.8$ 和 1 的两个样品有所减小;而当 La 的含量进一

步减少后,主要成分为 Sr、Fe 氧化物的样品几乎没有明显的 SO_2 脱附峰,说明其对 SO_2 的吸附明显不足.根据多条曲线图谱的分析,前期低温段的脱附峰为实验初始阶段催化剂表面吸收 SO_2 的直接脱附,数量较少,对于催化过程的影响较小.而后期高温段 SO_2 的脱附所形成的显著的脱附峰,则是由于 SO_2 自身的孤电子对,使 SO_2 易吸附在钙钛矿结构中,与晶格氧及部分吸附氧在催化剂表面结合形成非稳态的亚硫酸盐,而这些亚硫酸盐物质在高温下集中脱附,从而形成明显的脱附峰^[21-22].脱附峰面积的大小,可以在一定程度上反映出催化剂与 SO_2 气体相结合的程度,由图中看出 x 为 0.8 和 1 时, SO_2 的脱附峰明显,与此相对应的两个样品的催化活性也较好.因此 SO_2 的程序升温脱附表现也可以从一个方面反映出催化剂与 SO_2 气体的结合程度及其对最终催化效果的影响,即少量 Sr 的掺杂对催化剂与 SO_2 的吸附和催化反应的进行有一定的促进作用.

不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 O_2 -TPD 图谱如图 4 所示,根据相关文献, O_2 -TPD 的脱

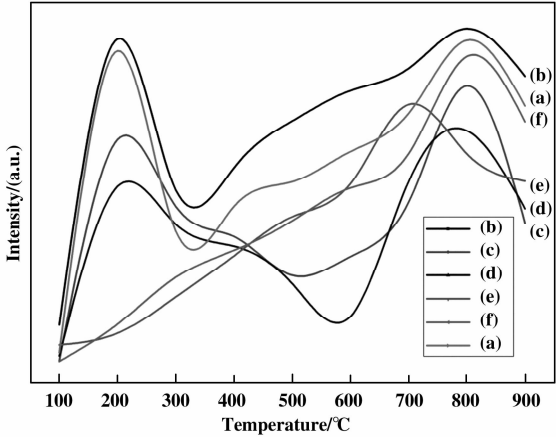


图 4 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的 O_2 -TPD 图谱
Fig. 4 O_2 -TPD profiles of the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples
(a) $x=1$, LaFeO_3 ; (b) $x=0.8$; (c) $x=0.6$;
(d) $x=0.4$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0$

附峰可分为两类,低温段($600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)的化学吸附氧所产生的脱附峰, α 峰;和高温段($600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)催化剂本身晶格氧的脱附峰, β 峰^[17,23].从图中可以看出,除了 $x=0.2$ 和 0 的两个样品没有出现 α 峰,其余样品都在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现明显的 α 峰,其中 $x=1$ 和 0.8 时的样品的脱附峰面积较大,吸附氧较多.在高温段, $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,各样品均有明

显的 β 峰, 晶格氧在高温下大量脱附, 其中 $x=0.8$ 时的样品的脱附峰面积最大, 从 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始就出现明显的晶格氧脱附. O_2 -TPD 的结果可以反映出催化剂表面吸附和脱附氧的数量和过程, α 峰和 β 峰分别代表了催化剂表面吸附氧和自身晶格氧的性质和特性, 吸附氧低温段的脱附峰可以在一定程度上体现催化剂表面氧空位的数量, 而氧空位在催化氧化还原反应中起着十分重要的作用^[17,24]; 另一方面, 催化剂的晶格氧脱附数量也与钙钛矿结构的稳定以及其中的 B 位金属离子的催化作用紧密相关. 通过观察多个样品的脱附曲线, $x=0.8$ 和 1 的样品具有显著且较大面积的 α 峰和 β 峰, 随着 Sr 在 A 位的掺入, 复合氧化物 LaFeO_3 中高价态的 La^{3+} 被低价态的 Sr^{2+} 取代, 造成正电荷的减少, 根据电中性原理, 使 LaFeO_3 结构中的氧空位增加. 氧空位是氧原子的吸附活性位, 氧空位的形成促进了催化剂中吸附氧的吸附和活化, 同时使晶格氧的活性增强. 掺入少量的 Sr 可以在保持钙钛矿结构稳定的同时增加催化剂的氧空位数量, 使之与反应气体更易结合, 从而促进催化反应的进行.

2.5 活性检测

不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品的催化还原 SO_2 活性曲线如图 5 所示, 无 Sr 掺杂的 LaFeO_3 样品在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, SO_2 的转化率为 30%, 活性较低, 当温度升至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 转化率升至约 75%, 再升到

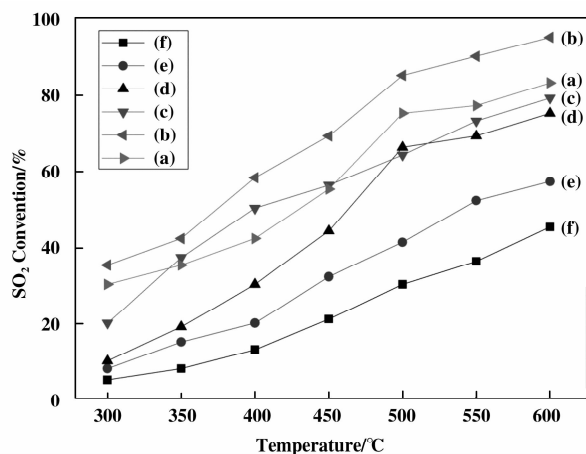


图 5 不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 催化剂样品的 CO 催化还原 SO_2 活性曲线

Fig. 5 SO_2 conversion of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples in the reaction of catalytic reduction SO_2 with CO
(a) $x=1$, LaFeO_3 ; (b) $x=0.8$; (c) $x=0.6$;
(d) $x=0.4$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0$

$600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 可达到约 80% 的转化率. 在没有掺杂的情况下, 纯 LaFeO_3 在中高温段已经具有一定的脱硫效果, 但未能达到更高转化率的脱硫, 依然有较大的改进空间. 掺杂少量的 Sr 后, 从图中的曲线可以看出, $x=0.8$ 时的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 样品的催化脱硫效果要比 LaFeO_3 有了较大的提升, 尤其是在中高温阶段, 当温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其 SO_2 的转化率可达到 85%, 升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 转化率升至 95%, 是整个 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列物质所达到的最佳脱硫效果. 增大掺 Sr 量后, 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 的脱硫性能进行检测, 从图中看出, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温时脱硫率较低, 升至中高温段后, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时转化率达到最高, 不足 80%, 其 SO_2 转化率相比 LaFeO_3 有所下降. 进一步加大 Sr 的掺入量, 发现在不同温度下 SO_2 的转化率都开始呈现下降的趋势, 效果不增反降. 到最终完全 Sr-Fe 氧化物, 对 SO_2 的转化率降到最低, 活性较初始的 LaFeO_3 相比差距较大.

除 SO_2 转化率外, COS 的数量和单质硫的硫收率 $S(\%)$ 也是体现催化效果和选择性的重要指标. 氧硫化碳分析仪的检测数据显示, 不同 La、Sr 含量的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品仅在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右检测到微量 COS 的存在, 说明 COS 仅是 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 催化剂催化 CO 还原 SO_2 的中间产物, 不影响最终的反应结果. 单质硫的收率与 SO_2 的转化率呈一致的趋势, LaFeO_3 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时可达约 80% 的转化率, 此时硫收率 $S(\%)$ 为 67%; 而转化率最高的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 样品在转化率为 95% 时, $S(\%)$ 也达到了 89%, 同时具备良好的催化反应活性以及极高的选择性.

CO 作为典型的还原性气体, 常应用于气体的氧化还原反应之中. CO 分子是一种具有配位共价键的极性分子, 其包括一个 σ 型共价键, 以及两个 π_y 和 π_z 型共价键^[25]. 两种不同键型结合的特殊分子结构使 CO 具有易于氧结合的特性. 对于 LaFeO_3 钙钛矿型氧化物, 根据配合物的晶体场理论, 由于中心离子的 d 轨道能级分裂, Fe^{3+} 的 5 个 d 能量轨道分为两个能量较高的 e_g 轨道和 3 个能量较低的 t_{2g} 轨道^[26]. 其中 e_g 的一个轨道可以被 CO 分子中的孤电子对占据, 与铁离子形成 σ 键; 而 CO 自身的 π_z 键被吸引到 t_{2g} 轨道上占据, 形成反馈型 π 配键. 这两种作用结合削弱了原有 CO 分子中的共价键, 使得 CO 能够更好地与 LaFeO_3 中的氧结合.

单独的 SO_2 气体分子无法在 LaFeO_3 上实现分

解. 伴随着 Sr 在 A 位的掺入, 复合氧化物 LaFeO_3 中高价态的 La^{3+} 被低价态的 Sr^{2+} 取代, 使 LaFeO_3 结构中的氧空位增加. 氧空位的形成促进了催化剂中吸附氧的吸附和活化, 也使晶格氧的活性增强, 使得 CO 分子更易与 LaFeO_3 结构中存在的晶格氧和氧空位结合, 形成稳定的 CO_2 的分子, 而失去氧的 LaFeO_3 体系则会去争夺 SO_2 中的氧, 破坏硫氧键, 分解 SO_2 分子, 剩下 S 原子, 而从整个过程来看, 恰好完成了 CO 催化还原 SO_2 的任务, 如图 6 所示. 当一定量的 Sr 在 A 位掺入后, 取代了部分 La 的位置, 低价的 Sr^{2+} 离子替代了高价的 La^{3+} 离子, 造成 B 位铁离子价态的升高和整体 LaFeO_3 结构中的氧空位增加. 更多氧空位的生成, 意味着 CO 能够更为容易地进入 LaFeO_3 的钙钛矿结构之中与氧结合, 完成对 SO_2 的催化还原.

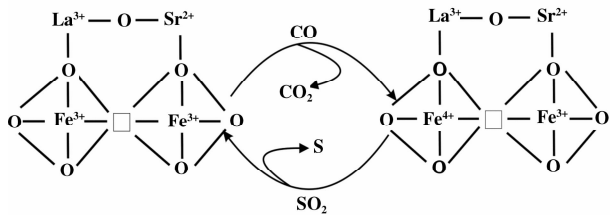


图 6 CO 催化还原 SO_2 反应在 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 催化剂中的反应路径 (□代表氧空位)

Fig. 6 The reaction route for catalytic reduction SO_2 with CO in the catalyst of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples

3 结论

通过柠檬酸配合溶胶凝胶法成功制得一系列 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 样品, 并将其用作于 CO 催化还原 SO_2 的反应中. 经过实验的活性检测, 当 $x = 0.8$ 时, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 样品获得最佳的反应活性, SO_2 的转化率最高, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 95%. 对比催化剂样品的比表面积检测结果, 得出在 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 系列物质中, 催化剂的比表面积不是影响催化效果的决定性因素. 对催化剂样品进行了 CO-TPR、 SO_2 -TPD、 O_2 -TPD 等多种气体程序升温实验, 从还原、气体吸附脱附的多个角度分析了 LaFeO_3 型钙钛矿结构氧化物在催化还原反应过程中所起到的作用, 以及在其 A 位掺杂少量 Sr 后对于原 LaFeO_3 物质结构的改变及其对催化反应的影响, 提出了 Sr 的掺杂有效增加了催化剂的氧空位, 增强了表面对反应气体的吸附, 促使 CO 与 SO_2 在 LaFeO_3 型氧化物内完成反

应, 实现 SO_2 的分解和脱除. 在后续的研究中, 将针对 LaFeO_3 型钙钛矿氧化物的掺杂改性, 和其在环境催化方面的应用做进一步的探究.

参考文献:

[1] a. Zhang Yang-fan(张杨帆), Li Ding-long(李定龙), Wang Jin(王晋). The development of flue gas desulfurization technology and its application in China(我国烟气脱硫技术的发展现状与趋势)[J]. *Envir Sci Manage*(环境科学与管理), 2006, **31**(4): 124-128.
b. Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁胜杰), et al. Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst Ni/ Al_2O_3 with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors(Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/ Al_2O_3 加氢脱硫研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 418-426.
c. Chen Meng(陈猛), Li Yi-zhuo(李一倬), Fan Ze-yun(范泽云), et al. Simultaneous removal of ozone and formaldehyde in indoor air by cobalt-manganese oxide catalysts(钴锰复合金属氧化物同时去除室内甲醛和低浓度臭氧)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 545-552.
d. Yan Yao-zong(晏耀宗), Guo Jin-wei(郭谨玮), Chen Ya-zhong(陈亚中), et al. ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskite catalysts preparation and their catalytic performance for methane combustion($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 钙钛矿催化剂制备及其甲烷催化燃烧性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 82-89.
[2] Michèle Breysse, Gérald Djega-Mariadassou, Stéphanie Pessayre, et al. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges [J]. *Catal Today*, 2003, **84**(3): 129-138.
[3] Hadi Mirhoseini, Mehdi Taghdiri. Extractive oxidation desulfurization of sulfur-containing model fuel using hexamine-phosphotungstate hybrid as effective heterogeneous catalyst [J]. *Fuel*, 2016, **167**: 60-67.
[4] Hu Da-wei(胡大为), Qin Yong-ning(秦永宁), Ma Zhi(马智). Reduction of sulfur dioxide over transition metal sulfide (过渡金属硫化物催化剂上 SO_2 的还原)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2002, **23**(5): 425-429.
[5] Wang Lei(王磊), Ma Jian-xin(马建新). Catalytic reduction of SO_2 and NO over rare earth oxides. activation behaviors and mechanism of catalysts (稀土氧化物上 SO_2 和 NO 的催化还原 催化剂的活化特性和机理)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2000, **21**(6): 542-

- 546.
- [6] Junjiang Zhu, Arne Thomas. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **92**: 225–233.
 - [7] Chen Guang-xin(陈广新), Yu Lin(余林), Lin Yong-qiang(林永强), *et al.* The investigation of catalytic activity of La-Sr-Fe-Co perovskite-type oxide (La—Sr—Fe—Co 系钙钛矿型汽车尾气净化催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2005, **19**(4): 260–265.
 - [8] Zhong Hua(钟华), Zeng Xi-rui(曾希瑞). Structure of LaSrMO₄ and their catalytic properties in the total oxidation of hexane (LaSrMO₄ 复合氧化物的结构及其己烷完全氧化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **20**(6): 505–509.
 - [9] Kang Zhen-jin(康振晋), Yao Yan-hong(姚艳虹), Zheng-Xing(郑兴). Studies on photocatalysis activity of perovskite type composite oxides doped in A sites La_{1-x}Sr_xCoO_{3.6} (钙钛矿型 A 位掺杂复合氧化物 La_{1-x}Sr_xCoO_{3.6} 的光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2005, **19**(6): 473–476.
 - [10] Happel J, Hnatow M A, Bajars L, *et al.* Lanthanum titanate catalyst-sulfur dioxide reduction [J]. *Ind Eng Chem, Prod Res Dev*, 1975, **14**(3): 154–158.
 - [11] Hibbert D B, Campbell R H. Flue gas desulphurisation: Catalytic removal of sulphur dioxide by carbon monoxide on sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃: Adsorption of sulphur dioxide, carbon monoxide and their mixtures [J]. *Appl Catal*, 1988, **41**(15): 289–299.
 - [12] Chen Ai-pin(陈爱平), Fang Ming(方明). Roles of perovskite precursor in catalytic desulfurization by reduction of SO₂ with CO (钙钛矿结构在 CO 还原 SO₂ 催化脱硫中的作用) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1998, **19**(4): 320–324.
 - [13] Jia Li-shan(贾立山), Qin Yong-ning(秦永宁), Ma Zhi(马智), Reduction of sulfur dioxide with carbon monoxide over sulfurized LaCoO₃ in the presence of oxygen(含氧气氛下预硫化钙钛矿 LaCoO₃ 上的 CO 还原 SO₂ 反应) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2003, **24**(10): 751–754.
 - [14] Zhong Hui-qiong(钟慧琼), Yang Jun(杨骏), Zhang Yuan-ming(张渊明). Effects of preparation methods on photocatalytic activity of LaFeO₃ under visible light irradiation (制备方法对 LaFeO₃ 可见光光催化活性的影响) [J]. *Chin J Non Met* (中国有色金属学报), 2009, **19**(1): 160–166.
 - [15] Zhang Xiao-jing(张晓静), Li Hua-ju(李华举), Li Yong(李勇), *et al.* Structural properties and catalytic activity of Sr-substituted LaFeO₃ perovskite (Sr 取代 LaFeO₃ 钙钛矿的结构性质和催化性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2012, **33**(7): 1109–1114.
 - [16] Giannakas A E, Leontiou A A, Ladavos A K, *et al.* Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula La_xM_{1-x}FeO₃ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2006, **309**: 254–262.
 - [17] Zhu Jun-jiang(朱君江), Yang Xiang-guang(杨向光), Xu Xue-lian(许雪莲), *et al.* The effect of Sr to the decomposition of NO with La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0.0–1.2) (Sr 含量对 La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0.0–1.2) 上 NO 分解的影响) [J]. *Sci Chin Ser. B Chem*(中国科学 B 辑 化学), 2006, **36**(6): 465–470.
 - [18] Song Zhong-xian(宋忠贤), Ning Ping(宁平), Li Hao(李昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO₂-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ (不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO₂-MnO_x 催化剂低温 NH₃ 选择性催化还原 NO 的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 422–430.
 - [19] Jiahao Chen, Meiqing Shen, Xinquan Wang, *et al.* Catalytic performance of NO oxidation over LaMeO₃ (Me = Mn, Fe, Co) perovskite prepared by the sol-gel method [J]. *Catal Commun*, 2013, **37**: 105–108.
 - [20] Lei Zhang, Lulu Li, Yuan Cao, *et al.* Getting insight into the influence of SO₂ on TiO₂/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **165**: 589–598.
 - [21] Liu Ya-ming(刘亚明), Shu Hang(束航), Xu Qi-sheng(徐齐胜), *et al.* FT-IR study of the catalytic oxidation of SO₂ during the process of selective catalytic reduction of NO with NH₃ over commercial catalysts (SCR 脱硝过程中 SO₂ 催化氧化的原位红外研究) [J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2015, **43**(8): 1018–1024.
 - [22] Shijian Yang, Yongfu Guo, Huazhen Chang, *et al.* Novel effect of SO₂ on the SCR reaction over CeO₂: Mechanism and significance [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2013, **136**: 19–28.
 - [23] Yamazoe N, Teraoka Y, Seiyama T. TPD and XPS study on thermal behavior of absorbed oxygen in La_{1-x}Sr_xCoO₃ [J]. *Chem Lett*, 1981, **12**: 1767–1770.
 - [24] Dong Wook Kwon, Ki Bok Nam, Sung Chang Hong. The role of ceria on the activity and SO₂ resistance of catalysts

for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **166**: 37–44.

[25] Song Ping (宋 萍). A discussion on carbon monoxide special electron configuration and quality (关于 CO 特殊电子构型和性质的讨论) [J]. *J Qinghai Junior Teac Coll* (青海师专学报), 2002, **5**: 57–58.

[26] Barbero B P, Julio Andrade Gamboa, Cadus L E. Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2006, **65**: 21–30.

Preparation of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ Catalyst and Its Performance for Catalytic Reduction of SO_2 with CO

QIN Yi-hong, SUN Li-guo, ZHANG Dang-long, HUANG Lei
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ catalysts was prepared by a citric acid sol-gel method, and the structural and physicochemical properties of catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), BET surface area, CO temperature-programmed reduction (CO-TPR), SO_2 temperature-programmed desorption (SO_2 -TPD), O_2 temperature-programmed desorption (O_2 -TPD). The XRD results showed that the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples prepared by citric acid sol-gel method had the typical perovskite structure. A small amount of Sr^{2+} substituted La^{3+} in A-site increased the BET surface area and oxygen vacancy of the catalyst. In addition, the substitution promoted the CO and SO_2 enter the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ lattice, which improved the SO_2 conversion. Of all of these catalysts, the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ exhibited the best performance in catalytic reduction SO_2 with CO. When temperature was $600\text{ }^\circ\text{C}$, space velocity (GHSV) was $24\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, the conversion raised to 95%, achieved good results.

Key words: citric acid complex; perovskite; catalytic reduction; oxygen vacancy; substitution