

# Progress in Gas Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur

Wen Ren, Ping Zhou, Shuang Sun, Yeshun Tian, Xiao Xia, Chunyuan Ma, Xiqiang Zhao\*

National Engineering Laboratory for Emission Reduction of Coal-Burning Pollutants, Shandong University, Jinan Shandong  
Email: \*zxq@sdu.edu.cn

Received: Dec. 17<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jan. 3<sup>rd</sup>, 2019; published: Jan. 10<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

SO<sub>2</sub> is one of the most polluting gases in coal-fired flue gas. At present, flue gas desulfurization methods for large-scale application generally have defects such as high resource consumption and low utilization rate of desulfurization products. The reduction of SO<sub>2</sub> by reducing gas can not only effectively remove SO<sub>2</sub> from flue gas, but also obtain the product sulfur, which is an important chemical raw material that still needs to be imported in China. In this paper, the research progress of catalytic reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur by using reducing gases such as H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and water gas is introduced in turn. According to different reducing gases, the application status, advantages and disadvantages of each reducing gas were discussed and compared. The composition and catalytic mechanism of the catalysts for different reducing gases were highlighted. The catalytic performance of various catalysts was compared with SO<sub>2</sub> conversion rate, S yield and anti-poisoning ability. It was pointed out that Fe-based supported catalysts and composite metal catalysts are the development direction of high-efficiency catalysts for flue gas desulfurization in the future.

## Keywords

Reducing Gas, Sulfur Dioxide, Elemental Sulfur, Catalyst

# 气体催化还原SO<sub>2</sub>为单质S的研究进展

任文, 周萍, 孙爽, 田叶顺, 夏霄, 马春元, 赵希强\*

山东大学, 燃煤污染物减排国家工程实验室, 山东 济南  
Email: \*zxq@sdu.edu.cn

收稿日期: 2018年12月17日; 录用日期: 2019年1月3日; 发布日期: 2019年1月10日

\*通讯作者。

文章引用: 任文, 周萍, 孙爽, 田叶顺, 夏霄, 马春元, 赵希强. 气体催化还原SO<sub>2</sub>为单质S的研究进展[J]. 分析化学进展, 2019, 9(1): 1-10. DOI: 10.12677/aac.2019.91001

## 摘要

SO<sub>2</sub>是燃煤烟气中对环境污染最严重的气体之一，目前大规模应用的烟气脱硫方法普遍存在资源消耗大、脱硫产物利用率低等缺陷。而利用还原性气体还原SO<sub>2</sub>不仅能够高效的脱除烟气中的SO<sub>2</sub>，更可以得到产物单质S，这正是我国目前仍需大量进口的重要化工原料。本文依次介绍了使用H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO和水煤气等还原性气体催化还原SO<sub>2</sub>为单质S的研究进展，针对不同的还原气体，讨论比较了各自的应用现状及优缺点，重点阐述了不同还原气体所适用催化剂的组成和催化机理，并以SO<sub>2</sub>转化率、S产率及抗中毒能力等为评价指标，比较了各类催化剂的催化性能，指出Fe系负载型催化剂和复合金属催化剂是未来烟气脱硫中高效催化剂的发展方向。

## 关键词

还原气体, SO<sub>2</sub>, 单质S, 催化剂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国是以煤炭为主要能源的国家，燃煤产生的SO<sub>2</sub>会危害居民健康和生态环境，SO<sub>2</sub>溶于水后还会形成酸雨，腐蚀城市建筑和绿色植被，因此在工业生产中，对SO<sub>2</sub>的排放有着严格的限制。控制SO<sub>2</sub>排放的主要方法是烟气脱硫，即从燃烧后的烟道气中脱去硫氧化物。目前应用范围最广的烟气脱硫方法是石灰石-石膏法[1]，它以石灰石或石灰为吸收剂，与水混合后形成吸收浆液，吸收烟气中的SO<sub>2</sub>。这种脱硫方法的最终反应产物为脱硫石膏，这种石膏价值低、处理难度大，面临着二次污染的问题。制酸回收也是主流脱硫方法之一[2]，其脱硫产物硫酸是一种具有强烈腐蚀性的液体，运输难度大，且目前国内硫酸市场的供应已基本饱和。

相比之下，我国工农业生产对于硫磺的需求量非常大但主要依赖进口，硫磺作为一种高附加值固态产物，其容量小、无二次污染，不腐蚀设备，便于存储和运输，是最为理想的脱硫产物。且催化还原法脱硫属于干法脱硫，不产生废渣和废液，符合可持续发展战略对环境资源的要求[3]。因此催化还原SO<sub>2</sub>制硫磺是极具前景的脱硫方式。

目前使用的还原剂主要有碳和H<sub>2</sub>、CO等还原性气体，在催化剂的作用下将SO<sub>2</sub>还原为单质S。为了尽可能的提高转化效率，降低SO<sub>2</sub>排放量，人们对于不同的还原剂考察了不同形式的催化剂的催化脱硫表现，旨在开发出具有高转化率、高选择性以及高硫产率的催化剂。本文针对性地讨论了气体还原SO<sub>2</sub>制硫磺的研究进展，重点介绍了不同还原性气体适用的不同催化剂类型，并指出了最具有发展前景和有望实现工业化的还原性气体及其所使用的催化剂。

## 2. H<sub>2</sub>还原SO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>是一种活泼的还原性气体，H<sub>2</sub>还原SO<sub>2</sub>的催化剂主要以负载型为主。PAIK等[4]很早就研究了Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为还原催化剂的催化性能，发现其特点是高S产率和低反应温度。当H<sub>2</sub>与SO<sub>2</sub>的进料比优化至3.0时，在相对低的温度(约300℃)下可以获得约80%的S产率，且催化剂非常稳定，当水蒸气

积含量保持在 11 vol.% 以下时, 催化活性不受水蒸气影响。PAIK 发现,  $\text{SO}_2$  还原成单质 S 的过程由两个不同位置发生的独立反应组成, 如下所示:



即  $\text{SO}_2$  首先在金属硫化物相上完全氢化成  $\text{H}_2\text{S}$ , 然后是 Claus 反应, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上生成单质 S。此后他们关于  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [5] 的研究进一步证实了催化剂的双功能作用。PAIK 等 [6] 随后将不同的过渡金属硫化物负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 发现 Fe 族金属 (Fe, Co, Ni) 的催化活性最高, 且催化活性与晶体结构密切相关。CHEN 等 [7] 研究了过渡金属氧化物负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的催化剂形式, 发现  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  活性最好, 当 Ni 含量为 16wt.%,  $\text{H}_2/\text{SO}_2$  (摩尔比) 为 2:1 时, 可在  $320^\circ\text{C}$  下获得 98% 的  $\text{SO}_2$  转化率和 68% 的 S 产率。

在活性组分相同的情况下, 不同载体的催化表现也不尽相同。CHEN 等 [7] 将过渡金属氧化物 NiO 分别负载到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  上, 通过测量  $\text{SO}_2$  转化率和单质 S 产量, 发现  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的性能最好, 尤其在硫产量方面。ISHIGURO 等 [8] 将 Ru 负载在  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  和活性炭等多种载体上比较其催化活性, 发现  $\text{TiO}_2$  明显优于其他载体形式, 在反应温度为  $240^\circ\text{C}$  时, 可得到 90% 的硫收率。相比于  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 反应温度大大降低。

刘守军等 [9] 研究了活性炭做载体的  $\text{Co-Mo}/\text{AC}$  的催化性能, 发现在  $300^\circ\text{C}$  时 S 产率可达 85%, 但该催化剂仅适用于无氧及低温反应条件, 在有氧或高温时催化剂会发生中毒或烧结失去活性。考虑到活性炭本身的还原性, FENG 等 [10] 对比了有无活性炭床的  $\text{H}_2$  还原  $\text{SO}_2$  的表现, 实验表明在活性炭的催化作用下,  $\text{SO}_2$  起始还原温度下降了约  $100^\circ\text{C}$ , 在  $800^\circ\text{C}$  以下,  $\text{SO}_2$  转化率和 S 产率均显著提高, 同时延长反应气体和活性炭床层的接触时间有利于  $\text{SO}_2$  的转化。这证实了活性炭本身的催化作用, 为下一步研究炭基催化剂并发挥载体和负载成分的协同作用打下了基础。

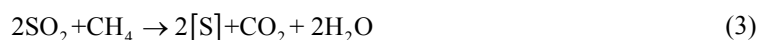
张春城等 [11] 选用工业常用  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  型加氢催化剂, 分别对有氧和无氧条件下  $\text{H}_2$  的还原效果进行了考察, 引入  $\text{O}_2$  后, 相应的增加了入口气体中  $\text{H}_2$  的含量。温度低于  $250^\circ\text{C}$ , 含氧条件下的转化率要高于无氧条件下的转化率, 反应温度达到  $250^\circ\text{C}$  以上, 无氧条件下的转化率更高, 含氧条件下的选择性明显低于无氧条件下的单质 S 选择性。

班志辉等 [12] 进行了负载型贵金属 Ru 的研究。发现在无氧条件下, 当原料气体中的物料比  $\text{H}_2/\text{SO}_2$  (摩尔比) 优化至 2.8 时,  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在  $500^\circ\text{C}$  下, 可以获得近 70% 的单质 S 产率。加入  $\text{O}_2$  后, 活性下降, 但增加  $\text{H}_2$  比例, 进料比优化至 3.5 时, 活性恢复。水蒸气含量低于 5vol.%, 对催化活性影响不大, 说明  $\text{O}_2$  的存在主要是消耗  $\text{H}_2$ , 对催化剂本身的活性并无影响。

可以看出不同的活性成分需要和不同的载体配合才能发挥出催化剂的最大功效。考虑到贵金属本身的成本问题, 活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Fe 系过渡金属的组合研究最为成熟, 有望实现大规模应用。其次活性炭做载体时由于良好的吸附性和还原性有进一步开发的潜力, 这应当引起研究者的注意。实际工业应用中, 烟气中往往含有  $\text{O}_2$  和水蒸气等成分, 容易使催化剂失活。研究发现  $\text{O}_2$  使催化剂活性下降的原理是消耗还原剂  $\text{H}_2$ , 并不破坏催化剂本身, 因此, 可以通过膜分离等手段去除部分  $\text{O}_2$ , 剩余部分只需使  $\text{H}_2$  过量即可有效解决 [11], 这将为这类催化剂应用于工业生产解决一大障碍。

### 3. $\text{CH}_4$ 还原 $\text{SO}_2$

我国天然气资源比较丰富, 和  $\text{H}_2$  相比,  $\text{CH}_4$  价廉易得, 因此  $\text{CH}_4$  还原  $\text{SO}_2$  也是研究的热点。 $\text{CH}_4$  与  $\text{SO}_2$  的主要反应方程式为:



其中[S]表示各种气相中不同形式的硫。除此之外,还存在着诸多副反应,从而产生多种副产物,主要有 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 和碳黑等。各种论文和专利中描述的还原过程主要涉及两个阶段,在第一阶段 $\text{CH}_4$ 将 $\text{SO}_2$ 还原成单质S和不需要的含硫副产物。这些副产物会被送到第二阶段,即Claus转换单元,使剩余的 $\text{SO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{COS}$ 反应,以回收额外的硫元素[13]。

$\text{CH}_4$ 作为还原性气体的研究开始于非负载型催化剂,早在1975年HELMSTROM等[14]就以活性铝矾土为催化剂对 $\text{CH}_4$ 还原 $\text{SO}_2$ 展开了动力学研究,发现在反应温度不超过 $650^\circ\text{C}$ 时, $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 和 $\text{CS}_2$ 等副产物的形成基本可以忽略,但催化剂的催化活性不高,反应整体转化效率低。

随后对于此类催化剂的研究集中在负载型和萤石型两类上,尤其是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载的催化剂。YU等[15]评估了几种载体( $\text{SiO}_2$ ,分子筛5A,13X和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )上负载 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的催化性能,发现在 $740^\circ\text{C}\sim 820^\circ\text{C}$ 的温度范围内, $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的S产率最高。MULLIGAN等[16]对 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂还原 $\text{SO}_2$ 的研究发现15 wt%  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性最高,硫收率可达77%。王维[17]利用浸渍法制备了Fe、Co、Ni、Cu、Mo负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的单组分、复合组分共16种催化剂,以 $\text{SO}_2$ 转化率为评价指标,全面考察了影响催化剂活性的因素。发现复合组分催化剂优于单组分催化剂,且以同时浸渍最佳,并优选出 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种催化剂, $\text{SO}_2/\text{CH}_4$ 进料比在1.0~1.2的范围内 $\text{SO}_2$ 转化率高于99%。

萤石类催化剂多为复合金属组份协同作用。ZHU等[18]采用 $\text{CeO}_2$ 渗入La后制得 $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ 催化剂,并加入Ni和Cu作为助剂。研究发现,La掺杂的 $\text{CeO}_2$ 是一种高活性催化剂,可用于 $550^\circ\text{C}$ 以上 $\text{SO}_2$ 还原,但在水蒸气存在下, $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ 催化剂的活性和选择性急剧下降。 $\text{CeO}_2$ 的还原性和氧迁移率可通过加入La或少量过渡金属而增强, $675^\circ\text{C}$ 下,5 wt%  $\text{Cu-Ce}(\text{La})\text{O}_x$ 催化剂可获得100%的 $\text{SO}_2$ 转化率和83%的S产率,且Cu的加入可大大提高抗水蒸气中毒能力,相比之下,Ni的影响较小。

S. E. Mousavi等[19]考察了 $\text{Ce}(15\text{ wt}\% \text{La})(5\text{ wt}\% \text{Cu})\text{O}_x$ 和 $\text{Ce}(10\text{ wt}\% \text{La})(5\text{ wt}\% \text{Ni})\text{O}_x$ 两种纳米级别的三元金属催化剂的催化活性,并与 $\text{CeO}_2$ 进行了对比。综合考虑 $\text{SO}_2$ 转化率、S产率及气体产量,两种三元金属催化剂的催化性能均优于 $\text{CeO}_2$ ,相比较而言, $\text{Ce}/\text{La}/\text{Cu}$ 催化剂在中温时(大致以 $700^\circ\text{C}$ 为界)表现出更好的性能,而 $\text{Ce}/\text{La}/\text{Ni}$ 催化剂在高温时性能更好。

为了进一步的降低催化剂成本,N. V. Shikina等[20]利用俄罗斯海域附近丰富的铁锰结核矿石,分别以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和钙蒙脱土为粘合剂,制备了80 wt%铁锰核和20 wt%粘合剂的催化剂 $\text{Fe-Mn}(\text{Al})$ 和 $\text{Fe-Mn}(\text{Ca-M})$ 。考察了 $\text{Fe-Mn}(\text{Al})$ 的硫化形式和氧化形式的催化活性,结果表明两种形式的催化剂随反应温度的升高 $\text{SO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的转化率均升高, $\text{H}_2\text{S}$ 的产率随着反应温度的升高而降低。相比于氧化形式的最佳温度为 $650^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ ,硫化的转化曲线向高温区域移动,最佳温度为 $750^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 。而硫化的 $\text{Fe-Mn}(\text{Ca-M})$ 在温度高于 $750^\circ\text{C}$ 可达100%的 $\text{SO}_2$ 转化率,副产物生成少,S产率不低于90%,催化性能良好。

$\text{CH}_4$ 还原的 $\text{SO}_2$ 的最大缺点就是反应温度高,尽管不同催化剂最佳反应温度不同,但一般来说要高于 $600^\circ\text{C}$ ,这使得能量消耗大。但对于我国西部 $\text{CH}_4$ 储量丰富的地区来说,成本可以大大降低,且铁锰结核矿石可作为催化剂,进一步降低了成本。同样的,要想应用于工业生产,必须考虑烟气中杂质气体的影响,已有研究证实,通过添加Cu助剂的方式可以有效提高催化剂在水蒸气存在下的催化活性,因此选取合适的催化剂和助剂,降低反应温度、提高抗中毒能力,是未来在 $\text{CH}_4$ 储量丰富地区实现工业化应用的关键。

## 4. CO 还原 $\text{SO}_2$

CO通常存在于烟气中,反应可操作性强,且生成单质S的纯度高,具有良好的工业化前景,故针对CO还原 $\text{SO}_2$ 的研究比较深入,催化剂主要分为负载型金属氧化物催化剂和金属氧化物(硫化物)催化剂两类。

### 4.1. 负载型金属氧化物催化剂

这类催化剂可分别从载体以及活性金属成分上来优化催化性能,其中活性成分,即金属氧化物的种

类是关键, 按此进行分类, 又有稀土金属氧化物、过渡金属氧化物以及一些复合金属氧化物。

#### 4.1.1. 稀土(复合)金属氧化物

已有实验证实  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和碳基负载的稀土金属 La、Ce、Pr、Nd 等均有良好的催化活性, 其中 PrO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PrO/AC 活性最佳, SO<sub>2</sub> 转化率和 S 产率均可超过 90% [21] [22]。QI 等[23]采用微乳液和浸渍法制备了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 CeO<sub>2</sub> 催化剂, 研究发现与传统浸渍法相比, 微乳液法制备的催化剂活性更高, 其中 6 wt% CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在温度高于 550℃时脱硫率可达 80%。此外, Ce 和 La 还常组成复合组份催化剂催化还原 SO<sub>2</sub>。胡辉等[24]使用 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 组成的双组份负载型催化剂, 发现比单组分的稀土氧化物活性更高, 且起活温度比单组份稀土氧化物要低 50℃~100℃, 这在工程应用中更有实际意义。秦毅龙等[25]采用溶胶-凝胶法制备 La-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 当 La 与 Ce 质量比为 1:3, 溶液 pH 值为 0.8 时, 在 40℃下硫化 24 h, 然后在 600℃下焙烧 7 h, 此时制备的催化剂脱硫活性最好, 反应 130 min 后, 脱硫率达到 93%。

#### 4.1.2. 过渡(复合)金属氧化物

ZHUANG 等[26]研究了负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上不同含量和组成的过渡金属(Co、Mo、Fe)催化剂的催化性能, 结果显示 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化活性最好。鉴于 Co-Mo-S 的独特结构, 说明相比于金属负载, 金属-硫键的性质才是反应中催化活性的决定因素。ZHAO 等[27]细化研究了硫化 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 发现 9 wt% Co-20 wt% Mo 可以实现几乎 100%的 SO<sub>2</sub> 转化率和 S 收率。胡大为等[28]研究了过渡金属氧化物 Fe、Cu、Co、Mo、Cr、Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂, 发现催化活性相为金属硫化物, Fe 具有最佳的催化性能, 活化温度低, S 产率高, 其次为 Cu、Co、Mo。

为找出 Fe 金属的最佳催化剂载体, WANG 等[29]研究了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5, SiO<sub>2</sub> 和 MgO 上负载的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以实现 99%的 SO<sub>2</sub> 转化率和 S 产率, 均为最高。WANG 等[30]将包括 Fe 在内的 8 种金属分别负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 上, 实验结果表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂不论是活性还是稳定性都要比 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现更优异, 这是由于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂可以有效地吸附 CO 还原 SO<sub>2</sub>, 而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 吸附力更强, 从而抑制了其催化活性。CHEN 等[31]将过渡金属负载于通过溶胶-凝胶法合成的纳米 CeO<sub>2</sub> 载体上, 同样发现由于其对 CO 和 SO<sub>2</sub> 有效地吸附和解吸使得催化剂表现良好。王广建等人[32]采用浸渍沉淀法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂, 发现酸处理可以提高催化剂的 SO<sub>2</sub> 转化率和 S 产率, 焙烧温度 500℃最佳, 随后又与多种过渡金属氧化物(ZnO、NiO、CuO)进行比较[33], 结果发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 活性最佳, 在 350℃下可获得 95%的 SO<sub>2</sub> 转化率和 86%的 S 产率。

除此之外, 以贵金属 Au 作为活性成分制得的负载型催化剂也有报导[34], 该类催化剂在反应温度为 300℃下即可实现 86%的转化率和 100%的 S 收率。

负载型金属氧化物催化剂是比较常见的催化剂形式, 相对而言研究比较成熟, 应用比较广泛。主要用于加氢脱硫反应的 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是最活泼的催化剂之一, 在 300℃下可以实现 SO<sub>2</sub> 的完全转化。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-CeO<sub>2</sub> 催化剂活性与 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相当, 且稳定性更好。然而, 与其他广泛使用的商业载体(如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>)相比, 纳米 CeO<sub>2</sub> 的高成本在一定程度上限制了其应用。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 380℃可实现 SO<sub>2</sub> 的完全转化, 当进一步使用高表面积  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 在 300℃下就可以获得 100%的 SO<sub>2</sub> 转化率[27], 因此, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是用 CO 催化还原 SO<sub>2</sub> 的最佳催化剂之一。

## 4.2. 金属氧化物(硫化物)催化剂

### 4.2.1. 钙钛矿型催化剂

MA 等[35]研究了 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 CoS<sub>2</sub> 的催化作用, 观察到两种硫化物之间存在协同效应, 且 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 是

一种有效的双功能特征催化剂[36],不仅可以催化  $\text{SO}_2$  与  $\text{COS}$  之间的反应,而且可以催化  $\text{COS}$  与  $\text{CO}$  的反应。 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  会降低  $\text{SO}_2$  的转化率和对元素 S 的选择性,但催化剂结构不会被破坏,在温度大于  $450^\circ\text{C}$  时,可以获得超过 98% 的  $\text{SO}_2$  转化率。且  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  抗  $\text{O}_2$  失活能力优于过渡金属硫化物和硫化后的钙钛矿催化剂,反应初期催化剂活性可以保持基本不变[35]。

贾立山[37]研究了预硫化钙钛矿  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 催化剂,发现无氧气氛下硫化后的  $\text{LaCoO}_3$  活性最好,当反应温度为  $500^\circ\text{C}$  时,可实现  $\text{SO}_2$  的完全转化, S 产率达到 98% 以上。在含氧气氛下,催化剂快速失活,且随着氧气含量的增加,失活时间缩短。王广建[38]在  $\text{LaCoO}_3$  中掺杂活性组分  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Ti}$ ,制得了性能更为优越的催化剂,其中 10wt%  $\text{Cu-LaCoO}_3$  活性最好,  $\text{COS}$  产量最低,且耐氧性强。研究还发现,含氧预硫化处理后的催化剂其抗氧活性和使用寿命会进一步得到改善。

#### 4.2.2. 过渡金属氧化物(硫化物)催化剂

胡大为等[39]研究了过渡金属硫化物在  $\text{CO}$  还原  $\text{SO}_2$  反应中的催化表现,结果表明  $\text{FeS}$  的催化性能大大优于其他过渡金属硫化物,可在  $380^\circ\text{C}$  下实现 100% 还原。硫化物的比表面积越大、对  $\text{SO}_2$  吸附性越好、氧化还原性能越好,越有利于催化剂活性的发挥。贾立山[35]进行了含氧气氛下过渡金属硫化物催化性能的研究,发现随着反应时间的增加,  $\text{SO}_2$  转化率和 S 产率在逐渐下降。温度升高可加速硫化物失活,但当温度升高到一定值时,  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  发生氧化燃烧反应,  $\text{O}_2$  含量大大下降,从而延缓催化剂失活,即温度升高可以适当延长催化剂寿命,特别对  $\text{FeS}$  影响显著。张锦丽等人[40]还以磁性强弱不同的铁矿石以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作催化剂,研究模拟烟气( $\text{SO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ ) 氛围下的催化还原反应,发现催化活性由大到小依次为弱磁性铁矿石催化剂、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化剂、强磁性铁矿石催化剂,在  $700^\circ\text{C}$  下,弱磁性铁矿石可使  $\text{SO}_2$  转化率达 84%。

HAN 等人[41]为了研究  $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  作为催化剂时的协同效应,进行了各种  $\text{Sn-Zr}$  基催化剂的性能测试,包括单独使用  $\text{SnO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的共沉淀、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的物理混合以及  $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  在反应器中的层分离,结果发现共沉淀制得的  $\text{SZ-CP21}$  ( $\text{Sn/Zr} = 2/1$ ) 由于  $\text{SnO}_2$  在低温下的高活性和  $\text{ZrO}_2$  在高温下的高反应性的协同效应催化性能最好,  $325^\circ\text{C}$  时  $\text{SO}_2$  转化率、S 产率和  $\text{COS}$  的选择性分别可达到约 100%、97% 和 2%。

#### 4.2.3. 萤石型催化剂

萤石型氧化物,如  $\text{ZrO}_2$  [42],由于其具有高的氧空位浓度和迁移率,对元素 S 具有很高的选择性。LIU 等[43]向萤石氧化物中加入过渡金属,发现能显著降低反应温度,提高催化剂对  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  中毒的抵抗力,且萤石晶体结构保持稳定。贾立山[35]发现无氧条件下  $\text{CeO}_2$  具有很好的催化活性,  $450^\circ\text{C}$  时,  $\text{SO}_2$  转化率可达 93%, S 产率超过 99%。但在含氧气氛下,  $\text{CeO}_2$  催化剂几乎立即失活,  $\text{O}_2$  吸附在氧空位上同  $\text{SO}_2$  反应生成  $\text{SO}_3$ ,进一步同催化剂上的晶格氧结合成硫酸盐。ZHANG 等[44]研究了  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  混合氧化物的催化脱硫活性,发现  $500^\circ\text{C}$  下  $\text{Ce}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$  的  $\text{SO}_2$  转化率和单质 S 产率分别可达到 93% 和 99%,且抗硫中毒性能良好。

在无氧条件下,诸多复合萤石型催化剂催化性能良好,但大部分含氧条件下会失活。 $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}(\text{La})\text{O}_x$  催化剂  $450^\circ\text{C}$  时,  $\text{SO}_2$  转化率可达到 100%, S 产率可达 95% 左右,且只需少量  $\text{Cu}$  的加入就可提高抵抗水蒸气和  $\text{CO}_2$  的中毒能力[41],可在更广泛的范围使用。

$\text{CO}$  还原  $\text{SO}_2$  的催化剂种类繁多,结构复杂,也是目前研究的热点。其中钙钛矿型催化剂在反应过程中容易失去钙钛矿结构,使反应温度增加。萤石型氧化物比钙钛矿更稳定,氧空位需要解封,反应温度在  $450^\circ\text{C}$  以上。各类复合氧化物催化性能良好,稀土金属和过渡金属的加入还可以有效提高抗中毒能力和催化活性。但协同作用复杂多样,缺乏成熟反应理论的支持,仅能通过实验数据得出结论,因此,复

合氧化物催化剂, 尤其是作用机理方面应是下一步研究的重点。

现阶段来看, 研究比较成熟的是负载型金属催化剂, 以活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的 Fe 系金属表现出色, 这类催化剂起活温度较低, 催化性能良好, 同时制备技术比较成熟, 成本可控。但该类催化剂在含  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、水蒸气的情况下易失活, 因此要想实现工业应用, 提高催化剂的抗中毒能力至关重要。

除此之外, 还有一些利用外部条件来提高催化剂活性的技术。Park 等[45]将催化反应置于高压下(20 atm), 发现相比在大气压力下, Sn-Zr 基催化剂不仅活性更高, 副产物的生成也得到了控制。WANG 等[46]利用微波等离子体辅助催化还原  $\text{SO}_2$ , 通过比较微波等离子体模式中的  $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与常规模式中的  $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性, 证明在微波等离子体模式中获得完全  $\text{SO}_2$  转化的温度比其在常规加热模式下低约  $200^\circ\text{C}$ 。

## 5. $\text{NH}_3$ 还原 $\text{SO}_2$

$\text{NH}_3$  还原法主要基于  $\text{NH}_3$  催化分解生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ , 其中  $\text{H}_2$  还原  $\text{SO}_2$  为 S 和  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  进一步进行 Claus 反应生成单质 S。

张黎明等[47]探讨了 Cu 对  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化性能的影响, 发现在制备  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  时引入 Cu 组分可以提高该催化剂的  $\text{NH}_3$  分解活性。加入铜组分后的  $\text{Cu-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂较  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂更容易被还原, 更有利于形成还原所需的金属硫化物活性相。当  $\text{Cu}/\text{Mn}$  (摩尔比) 为 0.4 时,  $\text{Cu-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性和选择性最高。

张钦辉等[48]采用沉淀法制备复合硫氧化物催化剂, 其活性顺序为:  $\text{CoS}_2\text{-TiO}_2 > \text{FeS}_2\text{-TiO}_2 > \text{NiS}_2\text{-TiO}_2 > \text{CuS-TiO}_2 > \text{MnS-TiO}_2$ 。由于过渡金属元素表面硫活动性高, 容易与  $\text{H}_2$  结合生成中间产物  $\text{H}_2\text{S}$ , 而  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{TiO}_2$  的双组分协同作用会产生催化剂活性中心, 即表面氧空穴。因此这种催化剂的  $\text{SO}_2$  转化率和单质 S 选择性要比相应的过渡金属氧化物催化剂高得多。

$\text{NH}_3$  还原与  $\text{H}_2$  还原原理相同, S 产率相似, 但反应温度很高,  $\text{Cu-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂要在  $800^\circ\text{C}$  以上才有一定的活性,  $\text{SO}_2$  转化率总是低于 80%, S 产率最大不过 50%, 催化性能一般。 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$  和  $\text{NiS}_2$  催化剂在  $640^\circ\text{C}\sim 790^\circ\text{C}$  范围可获得 100% 转化率, 与金属氧化物相比, 催化活性有很大提高, 单质 S 选择性在反应条件下保持在 85% 以上, 显然催化性能更好。

## 6. 其他还原方法

郭年祥等[49]制备出过渡金属氧化物催化剂(Cu、Co、Fe、Ni), 利用工业水煤气催化还原烟气中的  $\text{SO}_2$ , 发现 14 wt%  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性最佳, 在  $400^\circ\text{C}$  下  $\text{SO}_2$  转化率为 86%, S 产率为 80%。姜坤[50]在  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中添加稀土元素, 考察了不同稀土元素对催化剂性能的影响, 结果显示,  $360^\circ\text{C}$  时,  $\text{Sm-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 S 产率提高了 40%, Sm 作为催化剂助剂可提高活性金属的分散度, 改善活性金属颗粒界面的催化活性, 其最佳含量为 1wt.%, 邓庚凤等[51]得到相同结论。

寸文娟[52]以低浓度烟气为研究对象, 选择了生物质热解气( $\text{CO}$ : 5 vol.%~15 vol.%,  $\text{CO}_2$ : 5 vol.%~35 vol.%,  $\text{CH}_4$ : 5 vol.%~15 vol.%)作为还原气体, 制备了 Fe、Co、Ni 和 Mo 负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的单组分、双组分不同含量共 13 种催化剂, 综合考虑催化剂在各方面的表现, 发现  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{SO}_2$  的转化率可达到 80% 以上, 效果较好。这种生物热解气还原  $\text{SO}_2$ , 低温时比用纯 CO 作还原剂脱硫效果稍差, 高温时比用纯  $\text{CH}_4$  作还原剂脱硫效果好。Ge 等人[53]制备了一系列负载型的过渡金属硫化物, 考察了载体、活性成分、反应温度、空速等对煤气还原冶炼烟气中  $\text{SO}_2$  催化活性的影响。发现预硫化的 14 wt% Co-4 wt%  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂性能最优, 在  $400^\circ\text{C}$  下有 95% 的  $\text{SO}_2$  转化率和 96% 的 S 选择性, 且反应进行 100 小时后, 转化率和选择性仍大于 90%。

## 7. 结语

H<sub>2</sub> 还原副产物少, S 产率高, 最大优点是反应温度低。但 H<sub>2</sub> 生产难度大, 运输困难, 脱硫成本偏高。CH<sub>4</sub> 是天然气的主要成份, 在我国西部含量丰富, 来源相对容易, 但副反应较多, 存在运输难题, 发展有地域限制。NH<sub>3</sub> 还原机理与 H<sub>2</sub> 相同, 但反应温度比 H<sub>2</sub> 高得多, 不考虑存储和运输问题, NH<sub>3</sub> 有利于实现脱硫脱硝一体化, 但单一脱硫不占优势。水煤气还原法可以最大程度的模拟烟道气环境, 具有一定的实用价值, 但反应气体多, 反应复杂, 目前研究还很有限。生物质热解气还原法是一条脱硫新途径, 可以推进生物质能这种绿色能源的开发利用, 但目前还仅停留在理论研究上。

由于烟气中本身就含有 CO, 可操作性高, 是研究最广泛、最成熟的一种还原气体。研究事实也表明 CO 性能优异, 副反应在一定条件下可控, 是极具工业前景的一种还原气体, 因此 CO 还原 SO<sub>2</sub> 应当作为今后研究的重点。在该类反应中, 目前有望实现大规模工业化的催化剂为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 Fe 系催化剂。但这类催化剂的局限性在于当进料气体中含有 O<sub>2</sub> 或水蒸气等成分时易失活, 这应当引起研究者的注意。除此之外, 复合氧化物催化剂的应用虽然尚未成熟, 但其多种元素之间的协同作用有望在保证催化剂高活性, 高 S 收率的前提下提高抗中毒能力, 作者认为也是今后工业化脱硫的一个值得研究的方向。

## 基金项目

国家重点研发计划子课题: 热解气均相催化还原 SO<sub>2</sub> 技术研究(编号: 2017YFB0602903-5)。

## 参考文献

- [1] 冯太, 赵希强, 张立强, 王涛, 马春元. 碳热还原二氧化硫制备硫黄的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(7): 1898-1904.
- [2] 茆卫兵, 纪罗军. 二氧化硫制硫磺技术研究及进展[J]. 硫酸工业, 2015(4): 1-6.
- [3] 陈英, 王乐夫, 李雪辉, 等. 将二氧化硫直接还原为元素硫的研究进展[J]. 天然气化工, 2003, 28(1): 21-25.
- [4] Paik, S.C. and Chung, J.S. (1995) Selective Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> with Hydrogen to Elemental Sulfur over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B*, **5**, 233-243. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00041-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00041-7)
- [5] Paik, S.C., Kim, H. and Chung, J.S. (1997) The Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur with H<sub>2</sub> or CO. *Catalysis Today*, **38**, 193-198. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00067-9)
- [6] Paik, S.C. and Chung, J.S. (1996) Selective Hydrogenation of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur over Transition Metal Sulfides Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis*, **8**, 267-279. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00080-1](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00080-1)
- [7] Chen, C.L., Wang, C.H. and Weeng, H.S. (2004) Supported Transition-Metal Oxide Catalysts for Reduction of Sulfur Dioxide with Hydrogen to Elemental Sulfur. *Chemosphere*, **56**, 425-431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.006>
- [8] Ishiguro, A., Liu, Y., Nakajima, T., et al. (2002) Efficient Reduction of Sulfur Dioxide with Hydrogen over TiO<sub>2</sub>-Supported Catalysts Derived from Ruthenium Salts and Ruthenium Cluster Complexes. *Journal of Catalysis*, **206**, 159-164. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3484>
- [9] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 牛宏贤. SO<sub>2</sub> 在 Co-Mo/AC 催化剂上的还原[J]. 环境化学, 1999(6): 519-525.
- [10] Feng, T., Huo, M.J., Zhao, X.Q., et al. (2017) Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur with H<sub>2</sub> and Mixed H<sub>2</sub>/CO Gas in an Activated Carbon Bed. *Chemical Engineering Research & Design*, **121**, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.014>
- [11] 张春城, 薛峰, 武传朋, 等. NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 H<sub>2</sub> 还原脱除烟气中 SO<sub>2</sub> 和 NO 探索[J]. 石油炼制与化工, 2018(4): 82-88.
- [12] 班志辉, 王树东. 在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上用 H<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 选择性催化还原的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(3): 36-43.
- [13] Mulligan, D.J. and Berk, D. (1989) Reduction of Sulfur Dioxide with Methane over Selected Transition Metal Sulfides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28**, 926-931. <https://doi.org/10.1021/ie00091a007>
- [14] Helstromj, J. and Atwood, G.A. (1978) The Kinetics of the Reaction of Sulfur Dioxide with Methane over a Bauxite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, **17**, 114-117.



<https://doi.org/10.1021/i260066a002>

- [15] Yu, J.J., Yu, Q., Jin, Y., *et al.* (1997) Reduction of Sulfur Dioxide by Methane to Elemental Sulfur over Supported Cobalt Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 2128-2133. <https://doi.org/10.1021/ie950575j>
- [16] Mulligan, D.J. and Berk, D. (1992) Reduction of Sulfur Dioxide over Alumina Supported Molybdenum Sulfide Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 119-125. <https://doi.org/10.1021/ie00001a017>
- [17] 王维. 甲烷催化还原二氧化硫为元素 S 催化剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2008.
- [18] Zhu, T., Dreher, A. and Flytzani Stephanopoulos, M. (1999) Direct Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur by Methane over Ceria-Based Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, **21**, 103-120. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00016-8)
- [19] Mousavi, S.E., Alebrahim, H. and Edrissi, M. (2014) Preparation of High Surface Area Ce/La/Cu and Ce/La/Ni Ternary Metal Oxides as Catalysts for the SO<sub>2</sub> Reduction by CH<sub>4</sub>. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **44**, 881-890. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.797439>
- [20] Shikina, N.V., Khairulin, S.R., Yashnik, S.A., *et al.* (2015) Direct Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> over Fe-Mn Catalysts Prepared by Granulation of Ferromanganese Nodules. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, **17**, 129. <https://doi.org/10.18321/ectj203>
- [21] 王世忠, 俞启全. PrO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等稀土氧化物催化还原 SO<sub>2</sub> 的研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(6): 652-656.
- [22] 史风华. 炭基稀土氧化物脱硫脱硝实验研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [23] Qi, Y., Yang, Q., Hu, H. and Wang, S.S. (2016) Preparation and Desulfurization Activity of Nano-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Rare Metals*, 1-7.
- [24] 胡辉, 李胜利, 张顺喜, 等. CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化还原 SO<sub>2</sub> 反应机理的研究[J]. 催化学报, 2004, 25(2): 115-119.
- [25] 秦毅红, 张党龙, 孙立国, 等. La-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化一氧化碳还原二氧化硫的研究[J]. 硫酸工业, 2016(2): 65-68.
- [26] Zhuang, S.X., Magara, H., Yakahashi, M., *et al.* (2000) Catalytic Conversion of CO, NO and SO<sub>2</sub> on the Supported Sulfide Catalyst: I, Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> by CO. *Applied Catalysis B*, **24**, 89-96. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00097-1)
- [27] Zhao, H.T., Zhao, H., Luo, X., He, J., *et al.* (2015) Recovery of Elemental Sulfur via Selective Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> over Sulphided CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Fuel*, **147**, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.033>
- [28] 胡大为, 秦永宁, 马智, 等. 过渡金属硫化物催化剂上 SO<sub>2</sub> 的还原[J]. 催化学报, 2002, 23(5): 425-428.
- [29] Wang, X.H., Wang, A.Q., Li, N., *et al.* (2006) Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> with CO over Supported Iron Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 4582-4588. <https://doi.org/10.1021/ie0600947>
- [30] Wang, C.H., Lin, S.S., Hwang, W.U., *et al.* (2003) Supported Transition-Metal Oxide Catalysts for Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> with CO as a Reducing Agent. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**, 331-345. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00159-5)
- [31] Chen, C.L. and Weng, H.S. (2004) Nano-Sized CeO<sub>2</sub>-Supported Metal Oxide Catalysts for Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> with CO as a Reducing Agent. *Applied Catalysis B*, **55**, 109-116.
- [32] 王广建. 用于 CO 催化还原 SO<sub>2</sub> 反应的新型 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂[C]//智能信息技术应用学会. 2011 年 AASRI 人工智能与工业应用会议纪要. 马尔代夫: 智能信息技术应用学会, 2011: 5.
- [33] Wang, G., Bing, L., Yang, Z., *et al.* (2014) Selective Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide over Iron Oxide Supported on Activated Carbon. *Turkish Journal of Chemistry*, **38**, 70-78. <https://doi.org/10.3906/kim-1302-68>
- [34] Ngwenya, T., Nongwe, I. and Jewell, L.L. (2018) Reduction of Sulfur Dioxide Using Carbon Monoxide over Gold Supported Catalysts. *Gold Bulletin*, 1-10.
- [35] Ma, J.X., Fang, M. and Lau, N.T. (1996) On the Synergism between La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and CoS<sub>2</sub> in the Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur by CO. *Journal of Catalysis*, **158**, 251-259.
- [36] Ma, J.X., Fang, M. and Lau, N.T. (1997) The Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> by CO over Lanthanum Oxysulphide. *Applied Catalysis A*, **150**, 253-268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00312-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00312-2)
- [37] 贾立山. O<sub>2</sub> 存在下 CO 还原 SO<sub>2</sub> 为单质硫的催化剂研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2004.
- [38] 王广建. 烟气中 CO 还原 SO<sub>2</sub> 自由基反应机理和催化反应研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2005.
- [39] 胡大为, 秦永宁, 马智, 等. 过渡金属硫化物催化剂上 SO<sub>2</sub> 的还原[J]. 催化学报, 2002, 23(5): 425-428.
- [40] 张锦丽, 胡辉, 许杰, 等. 磁性铁矿石对 CO 还原 SO<sub>2</sub> 的催化活性[J]. 化工环保, 2013, 33(5): 386-389.
- [41] Han, G.B., Park, N.K., Yoon, S.H., *et al.* (2008) Synergistic Catalysis Effect in SO<sub>2</sub> Reduction by CO over Sn-Zr

- Based Catalysts. *Applied Catalysis A General*, **337**, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.035>
- [42] Han, G.B., Paik, N.K., *et al.* (2008) Investigation of Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide over Zirconium Dioxide Catalyst for Selective Sulfur Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 1427-1434. <https://doi.org/10.1021/ie0709483>
- [43] Liu, W., Sarofim, A.F. and Flytzani Stephanopoulos, M. (1994) Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide to Elemental Sulfur over Composite Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B*, **4**, 167-186. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00019-0](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00019-0)
- [44] Zhang, L., Qin, Y.H., Chen, B.Z., *et al.* (2016) Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub>, by CO over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Mixed Oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **26**, 2960-2965. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64426-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64426-6)
- [45] Park, N.K., Park, J.Y., Lee, T.J., *et al.* (2011) Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub>, over Sn-Zr Based Catalysts for DSRP under High Pressure. *Catalysis Today*, **174**, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.066>
- [46] Wang, X.H., Wang, A.Q., Lin, *et al.* (2006) Reduction of SO<sub>2</sub> by CO under Plasma-Assisted Catalytic System Induced by Microwave. *Catalysis Letters*, **109**, 109-113. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0065-3>
- [47] 张黎明, 梁新义, 齐晓周, 等. 铜对 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氨还原 SO<sub>2</sub> 到单质硫催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 83-86.
- [48] 张钦辉, 秦永宁. 过渡金属硫化物催化剂上 NH<sub>3</sub> 还原 SO<sub>2</sub> 的反应[J]. 石油学报(石油加工), 2003, 19(2): 14-19.
- [49] 郭年祥, 姜坤, 雷祥印. 过渡金属氧化物催化剂上水煤气还原冶炼烟气中 SO<sub>2</sub>[J]. 工业催化, 2010, 18(3): 77-81.
- [50] 姜坤. 水煤气催化还原二氧化硫烟气回收单质硫的研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州市: 江西理工大学, 2010.
- [51] 邓庚凤, 姜坤, 曹霞, 等. 用煤气还原冶炼烟气中 SO<sub>2</sub> 制取硫磺的工艺研究[J]. 江西理工大学学报, 2010, 31(1): 32-35.
- [52] 寸文娟. 生物质热解气催化还原二氧化硫的探索性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [53] Ge, T., Zuo, C., Zhang, J., *et al.* (2018) Selective Reduction of SO<sub>2</sub> in Smelter Off-Gas with Coal Gas to Sulfur over Metal Sulfide Supported Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 4170-4179. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00213>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)