

# $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 SO<sub>2</sub> 吸附及 SO<sub>3</sub> 催化生成的密度泛函分析

王永兵<sup>1</sup>,戴高峰<sup>2</sup>,单志亮<sup>1</sup>,王学斌<sup>2</sup>,尤红军<sup>2</sup>,谭厚章<sup>2</sup>

(1.新疆维吾尔自治区特种设备检验研究院,新疆 乌鲁木齐 830004;2.西安交通大学 能源与动力工程学院,陕西 西安 710049)

**摘要:**燃煤电厂排放了大量 SO<sub>2</sub> 和少量 SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> 的产生不仅危害环境,且不利于电厂的安全运行,飞灰和锅炉壁面中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 SO<sub>3</sub> 生成有显著催化作用,而目前对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化生成 SO<sub>3</sub> 的路径研究和机理揭示还不够深入。建立了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面,利用密度泛函分析方法,对 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面的吸附方式进行研究,得到 SO<sub>2</sub> 的稳定吸附构型和 O<sub>2</sub> 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的解离方式,利用过渡态搜索方法研究了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面催化生成 SO<sub>3</sub> 的反应路径和反应能垒,并对比了气相反应生成 SO<sub>3</sub> 的反应能垒。结果表明,SO<sub>2</sub> 最稳定的吸附方式是 SO<sub>2</sub> 中的 O 原子和 S 原子吸附在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体上的 Fe 原子上方,S 原子不易在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的晶格氧上方吸附;O<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的吸附能大于 SO<sub>2</sub> 的最大吸附能,表明 O<sub>2</sub> 更易在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面吸附;O<sub>2</sub> 极易在表面有氧空位的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体上发生解离并生成 O 原子,说明有氧空位存在的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更易促进 O<sub>2</sub> 的解离和表面吸附氧的产生。SO<sub>3</sub> 生成的 L-H 机理为气相中的 SO<sub>2</sub> 和 O 原子先在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面吸附,再结合生成 SO<sub>3</sub>,该过程的反应能垒为 231.65 kJ/mol;E-R 机理为气相中的 SO<sub>2</sub> 与  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面吸附氧发生反应生成 SO<sub>3</sub>,其反应能垒为 24.82 kJ/mol,小于 L-H 机理的反应能垒,也远小于气相反应中 SO<sub>3</sub> 生成的反应能垒。证实 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 SO<sub>3</sub> 的生成具有显著的催化作用,且 E-R 机理为主导的反应机理,氧空位的存在促进了 O<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的解离,且表面吸附氧在催化过程中起关键作用。

**关键词:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SO<sub>2</sub> 吸附; SO<sub>3</sub>; 密度泛函; 催化

中图分类号:TK114

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)06-0203-07

## DFT study on the adsorption of SO<sub>2</sub> and catalytic formation of SO<sub>3</sub> on the $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface

WANG Yongbing<sup>1</sup>, DAI Gaofeng<sup>2</sup>, SHAN Zhiliang<sup>1</sup>, WANG Xuebin<sup>2</sup>, YOU Hongjun<sup>2</sup>, TAN Houzhang<sup>2</sup>

(1. Xinjiang Uygur Autonomous Region Special Equipment Inspection and Research Institute, Urumqi 830004, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A large amount of SO<sub>2</sub> and a small amount of SO<sub>3</sub> are emitted from coal-fired power plants. The generation of SO<sub>3</sub> is not only harmful to the environment, but also dangerous to the safe operation of the power plant. Current studies show that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained in the fly ash and the boiler wall have a significant catalytic effect on the SO<sub>3</sub> formation. However, the research on the path and mechanism of SO<sub>3</sub> catalytic formation by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not deep enough. In this paper, the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface was established firstly, and the adsorption configuration of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface was studied by density functional theory (DFT). The stable adsorption configuration of SO<sub>2</sub> and the dissociation pathway of O<sub>2</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface were obtained. The reaction path and energy barrier of catalytic formation of SO<sub>3</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface were studied by using transition state search method. Then the energy barrier of catalytic formation of SO<sub>3</sub> in gas phase reaction were compared. The results show that the most stable adsorption configuration of SO<sub>2</sub> is that O and S atom in SO<sub>2</sub> are adsorbed above Fe atoms on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while S atom is not easy to be adsorbed above lattice oxygen of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. The adsorption energy of O<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface is greater than the maximum adsorption energy of SO<sub>2</sub>, which means that O<sub>2</sub> is more easily ad-

收稿日期:2019-12-21;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19122101

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金面上资助项目(2017D01A69);新疆维吾尔自治区自然科学基金青年基金资助项目(2017D01B41)

作者简介:王永兵(1979—),男,江苏睢宁人,高级工程师,研究方向为节能减排和污染物控制。E-mail: vipwyb@163.com。

通讯作者:王学斌,副教授,主要从事清洁燃烧和污染物控制方面研究。E-mail: wxb005@mail.xjtu.edu.cn

引用格式:王永兵,戴高峰,单志亮,等. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 SO<sub>2</sub> 吸附及 SO<sub>3</sub> 催化生成的密度泛函分析[J].洁净煤技术,2020,26(6):203-209.WANG Yongbing, DAI Gaofeng, SHAN Zhiliang, et al. DFT study on the adsorption of SO<sub>2</sub> and catalytic formation of SO<sub>3</sub> on the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 203-209.

移动阅读

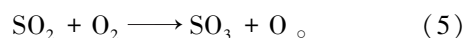
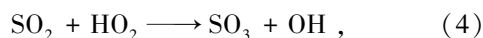
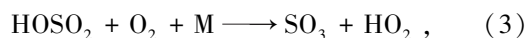
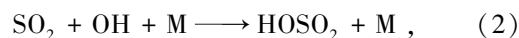
sorbed on  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  surface. In addition,  $\text{O}_2$  is easy to dissociate and form O atom on the defect  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface with oxygen vacancy, which indicates that  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with oxygen vacancy is easier to promote the dissociation of  $\text{O}_2$  and the generation of adsorbed oxygen on the surface. The L-H mechanism of  $\text{SO}_3$  formation is that  $\text{SO}_2$  and O atoms in the gas phase are adsorbed firstly on the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  surface, and then combine to form  $\text{SO}_3$ , and the reaction energy barrier is 231.65 kJ/mol. The E-R mechanism is that  $\text{SO}_2$  in the gas phase reacts with adsorbed oxygen on  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  surface to form  $\text{SO}_3$  while the reaction energy barrier is 24.82 kJ/mol, which is less than that of L-H mechanism and far less than that of  $\text{SO}_3$  formation in gas phase reaction. The above results confirm that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has a significant catalytic effect on the formation of  $\text{SO}_3$ , and the E-R mechanism is the dominant reaction mechanism. The existence of oxygen vacancy promotes the dissociation of  $\text{O}_2$  on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and the surface adsorbed oxygen plays an important role in the catalytic process.

**Key words:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SO}_2$  adsorption;  $\text{SO}_3$ ; density functional theory; catalytic reaction

## 0 引言

燃煤电厂运行会排放大量  $\text{SO}_2$  和少量  $\text{SO}_3$ , 湿法脱硫工艺作为主流工艺能够脱除 95% 左右的  $\text{SO}_2$ , 但无法有效脱除  $\text{SO}_3$ 。  $\text{SO}_3$  可造成酸雨、有色烟羽、管路腐蚀、颗粒物排放等问题, 危害环境且不利于电厂的安全运行。当 SCR 模块出现  $\text{NH}_3$  逃逸时, 导致空气预热器腐蚀、堵塞, 降低换热面的换热效率, 还会显著提高排烟温度及酸露点, 降低锅炉热效率, 增加煤耗; 此外, 还会腐蚀除尘器, 降低除尘效率; 对于 Hg 脱除产生负面影响; 排烟不透明度下降。  $\text{SO}_3$  具有强烈刺激性气味, 腐蚀性较强, 人体吸入时, 会导致呼吸道灼伤, 引发支气管炎、肺气肿等疾病, 危害人体健康。因此, 有必要研究  $\text{SO}_3$  的生成机理, 对  $\text{SO}_3$  进行治理<sup>[1]</sup>。

煤中硫元素以有机硫、无机硫、元素硫等形式存在。煤中可燃性的有机硫化物受热分解, 释放出  $\text{S}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和 COS 等, 在氧化性气氛下氧化燃烧生成  $\text{SO}_2$ 。煤燃烧过程中, 元素硫在高温下被直接氧化为  $\text{SO}_2$ 。无机硫化物中的 FeS 主要存在于焦炭中, 氧化燃烧后释放出  $\text{SO}_2$ <sup>[2]</sup>,  $\text{SO}_2$  进一步氧化生成  $\text{SO}_3$ , 煤燃烧过程中  $\text{SO}_3$  的形成主要由均相气相转化、飞灰催化、锅炉管壁金属氧化物催化 3 种因素主导。煤中有机硫和无机硫首先在高温下氧化生成  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  经进一步氧化生成  $\text{SO}_3$ 。影响  $\text{SO}_3$  生成的主要因素有:  $\text{O}_2$  浓度、 $\text{SO}_2$  浓度、活性金属元素催化等<sup>[3]</sup>。目前, 关于气相转化研究已较成熟, 主要的生成路径如反应(1)~(5)所示。  $\text{SO}_3$  气相生成的主要反应为  $\text{SO}_2$  与 O 自由基反应, 在较宽的温度和压力范围内均可发生, 是燃烧系统后火焰区高温段发生的主要反应<sup>[4]</sup>。在水存在的情况下, OH 参与反应,  $\text{HOSO}_2$  为中间产物,  $\text{HO}_2$  生成后与  $\text{SO}_2$  发生氧化反应。  $\text{SO}_2$  被  $\text{O}_2$  直接氧化生成  $\text{SO}_3$  的能垒较大, 生成率有限<sup>[5]</sup>。



在异相催化作用下,  $\text{SO}_3$  的生成率显著提高。  $\text{SO}_3$  的异相催化主要包括锅炉壁面催化、飞灰积灰催化、钒基催化剂催化。目前关于钒基催化剂催化生成  $\text{SO}_3$  的机理试验研究较多, 钒基催化剂可显著促进  $\text{SO}_2$  转化生成  $\text{SO}_3$ , 使酸露点升高, 锅炉热效率降低。锅炉壁面和飞灰中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{SO}_3$  催化也引起了学者关注, 试验研究表明<sup>[6-10]</sup>, 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化条件下,  $\text{SO}_3$  生成率显著高于均相条件下的生成率, 且异相生成率先升高后降低, 在 700~800 °C 出现极大值。Wang 等<sup>[8]</sup> 研究了 300~900 °C 下  $\text{SO}_3$  生成率以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化剂的影响, 在均相反应条件, 随温度的升高,  $\text{SO}_3$  生成率增大, 且其增大速率有所减缓; 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化条件下,  $\text{SO}_3$  生成率均高于均相条件, 且异相生成率先升高后降低, 在 700 °C 出现极大值, 之后温度继续升高,  $\text{SO}_3$  生成率下降, 当温度升至 900 °C 时, 催化作用已很小。Jørgensen 等<sup>[7]</sup> 研究了石英、铝、不锈钢等材料对  $\text{SO}_3$  的催化氧化, 发现以不锈钢为催化剂时, 随着温度升高,  $\text{SO}_3$  生成率先升高后降低, 极大值出现在 700 °C 左右; Belo 等<sup>[6]</sup> 也发现在飞灰催化作用下, 700 °C 时  $\text{SO}_3$  异相生成率最大。Xiao 等<sup>[9]</sup> 研究发现,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化下 800 °C 时  $\text{SO}_3$  生成率最大。Marrier 和 Dibbs 等<sup>[10]</sup> 研究发现, 无碳飞灰中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能显著增大  $\text{SO}_3$  的生成率, 且 700 °C 达到最大。为了解释  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化作用, Kim 等<sup>[11]</sup> 提出  $\text{O}_2$  吸附于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体的 O 空位上并解离生成 O 离子, 同时  $\text{SO}_2$  吸附在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 O 晶格上形成  $\text{SO}_3^-$ , 当吸附氧转变为晶格氧后,  $\text{SO}_3$  从  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  解吸附生成  $\text{SO}_3$  分子。肖海平<sup>[9]</sup> 认为, 不同形式的铁对  $\text{SO}_3$  形成的影响不同, 由于晶格缺陷, 复合铁氧化物可产生更多的氧空位, 促进了晶格氧的迁移和再生, 促进了  $\text{SO}_3$  的形成。

目前对于气相中 SO<sub>3</sub> 的生成路径研究已较成熟,对于 SO<sub>2</sub> 的吸附和 SO<sub>3</sub> 异相反应路径还少有量化的计算和解释<sup>[12]</sup>。密度泛函分析作为一种有效的模拟方法,已广泛应用于催化、生物学和材料学中<sup>[13]</sup>,计算吸附过程的吸附能和催化过程的反应能垒。很多学者利用密度泛函分析方法研究了 SO<sub>2</sub> 在不同金属和非金属材料上的吸附,为研究 SO<sub>2</sub> 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的稳定吸附构型和吸附方式提供了指导<sup>[14-16]</sup>。本文利用密度泛函分析方法研究 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 SO<sub>2</sub> 的吸附和 SO<sub>3</sub> 催化生成的过程及机理。首先建立  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面并对其进行弛豫,研究 SO<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面吸附的稳定结构和吸附能,计算 O<sub>2</sub> 在有氧空位的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体上的解离,利用过渡态搜索方法研究  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 SO<sub>3</sub> 生成的催化反应能垒。

## 1 计算方法及模型

### 1.1 计算方法

本文利用 Materials Studio 的 Dmol<sup>3</sup> 模块,基于密度泛函分析方法和过渡态理论,交换相关泛函为广义梯度函数 GGA 中的 pw91,核处理方式采用密度泛函半核赝势 (DSPP),选取 DNP 基组作为反应基组,orbital cutoff 计算精度为 medium,自洽场 (SCF) 的能量收敛限设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha,自洽场最大迭代次数设置为 800 次。DIIS 设置为 8,Smearing 值为 0.03 Ha 以加速收敛。采用 complete LST/QST 方法寻找过渡态,过渡态均经频率验证只有一个虚频率。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是环境温度下最稳定的氧化铁相<sup>[17]</sup>, (001) 表面是天然  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要生长面之一<sup>[18-19]</sup>。本文以  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体 (001) 表面为研究对象 (图 1),在优化  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞的基础上,选择 supercell 构造  $1 \times 2 \times 1$  超晶胞,切出 (001) 表面<sup>[20]</sup>,再创建一个包含表面的真空层,其厚度设置为  $30 \times 10^{-10}$  m,保留上面 3 层原子,删掉下层原子以减少计算量,计算过程中表面一层原子和吸附物全部弛豫,余下 2 层原子固定,结构优化后,计算吸附能和反应能垒,吸附能定义<sup>[21]</sup>如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{slab}} - E_{\text{final system}}, \quad (6)$$

其中,  $E_{\text{ads}}$ 、 $E_{\text{adsorbate}}$ 、 $E_{\text{slab}}$ 、 $E_{\text{final system}}$  分别为吸附能、被吸附物质的能量、平板能量、吸附质与平板形成的复合物能量。吸附能越大,反应体系越稳定。反应的能垒为过渡态与反应物的能量差。

### 1.2 计算模型

对于异相催化反应计算,由于实际过程烟气中 O<sub>2</sub> 浓度远大于 SO<sub>2</sub> 浓度,为了减少计算量,在  $\alpha$ -

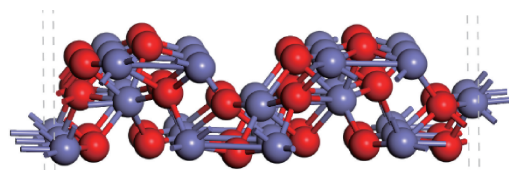
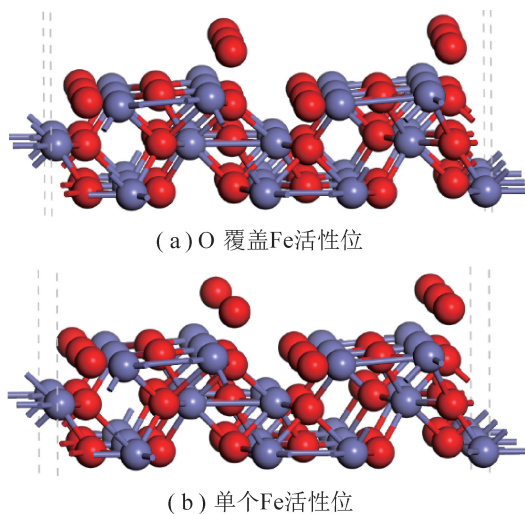


图 1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面

Fig.1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模型的表面 Fe 活性位上覆盖一层 O 原子 (图 2(a)),作为计算各分子在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶格氧上吸附的底物。如图 2(b) 为计算 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体 Fe 活性位上的吸附能时,只保留一个 Fe 活性位,其余 Fe 活性位均覆盖一层氧原子。对模型中 O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的不同吸附方式分别进行几何优化,并计算吸附能,得到了稳定的吸附方式。



(a) O 覆盖 Fe 活性位

(b) 单个 Fe 活性位

图 2 计算模型

Fig.2 Calculation model

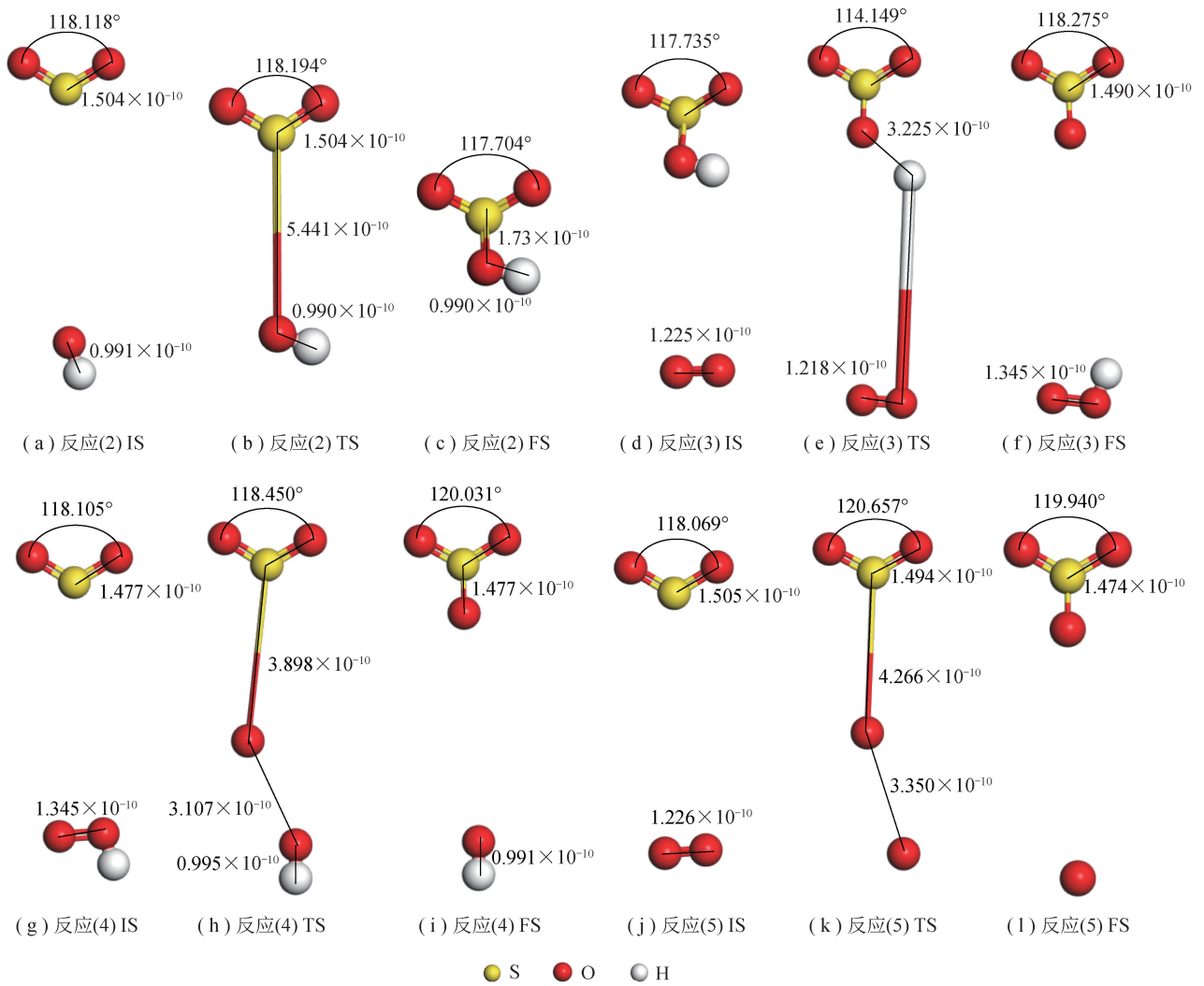
## 2 结果与讨论

### 2.1 SO<sub>3</sub> 的均相生成反应路径

对 SO<sub>3</sub> 的均相生成路径 (式 (2) ~ (5)) 进行过渡态搜索,其过程如图 3 所示。可以看出,反应 (2) 的反应能垒只有 0.84 kJ/mol,说明实际反应过程中 HOSO<sub>2</sub> 易形成;反应 (3) 的反应能垒为 287.64 kJ/mol;反应 (4) 的反应能垒最小,为 200.96 kJ/mol,但反应物 HO<sub>2</sub> 从反应 (3) 产生,反应 (4) 的反应速率还取决于反应 (3) 的反应速率;反应 (5) 的反应能垒达到 436.75 kJ/mol,远大于反应 (2) ~ (4)。说明在实际气相反应过程中反应 (5) 很难发生,在 H<sub>2</sub>O 存在时反应 (2)、(3) 更易发生,反应 (1) 在有 O 产生的情况下很容易发生。

### 2.2 SO<sub>2</sub> 在 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 表面的吸附

SO<sub>2</sub> 吸附是 SO<sub>3</sub> 非均相形成的关键步骤,SO<sub>2</sub> 气

图3 SO<sub>3</sub>均相各路径反应过程Fig.3 Homogeneous reaction in each path of SO<sub>3</sub>

相分子中 S—O 键长和 S—O—S 键角的优化值分别为  $1.505 \times 10^{-10} \text{ m}$  和  $117.989^\circ$ , 计算结果与文献[16, 22](S—O 键长为  $1.432 \times 10^{-10} \text{ m}$  和 O—S—O 键角为  $119.536^\circ$ ) 接近, 证明了本计算的可靠性。本文考虑 2 种 SO<sub>2</sub> 可能的稳定吸附构型, 如图 4 所示。图 4

(a) 的 SO<sub>2</sub> 分子中, S 原子吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的 O 原子上方, 构成 S—O<sub>latt</sub> 键; 图 4(b) 的 SO<sub>2</sub> 分子中, O 原子吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的 Fe 原子上方, 构成 O<sub>SO2</sub>—Fe 键; 图 4(c) 的 SO<sub>2</sub> 分子中, S 原子吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的 Fe 原子上方, 构成 S—Fe 键。

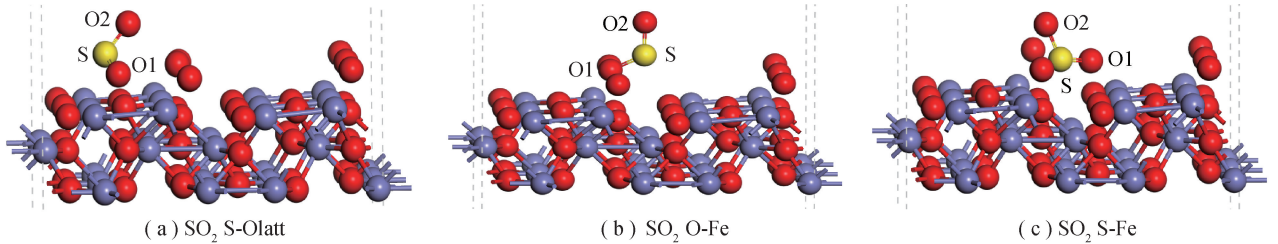
图4 SO<sub>2</sub>在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面上的吸附Fig.4 Adsorption configuration of SO<sub>2</sub> on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 

表 1 为 SO<sub>2</sub> 在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面上的吸附参数, 可知, SO<sub>2</sub> 以 S—O<sub>latt</sub> 键结合方式吸附在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的吸附能为 0.96 eV, S 原子与 Fe 原子的距离为  $2.687 \times 10^{-10} \text{ m}$ , O1 与 Fe 原子形成的键长为  $2.003 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,

说明 SO<sub>2</sub> 不容易吸附在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 O 原子顶部, 而倾向形成 O—Fe 键吸附在 Fe 活性位上。SO<sub>2</sub> 以 O—Fe 键结合方式吸附到 Fe 活性位上的吸附能为 0.93 eV, 与 S—O<sub>latt</sub> 的吸附能接近, O—Fe 键长为  $1.933 \times$

$10^{-10}$  m。  $\text{SO}_2$  的 S 原子吸附在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 原子上时, 形成 S—Fe 键, 键长为  $2.391 \times 10^{-10}$  m, S—O1 键长增至  $1.6 \times 10^{-10}$  m, S—O2 键长增至  $1.51 \times 10^{-10}$  m, S—O—S 键角减小为  $110.51^\circ$ , 此时 O 原子与临近 Fe 原子的距离变为  $1.948 \times 10^{-10}$  m, 形成  $\text{O}_{\text{SO}_2}$ —Fe 键,

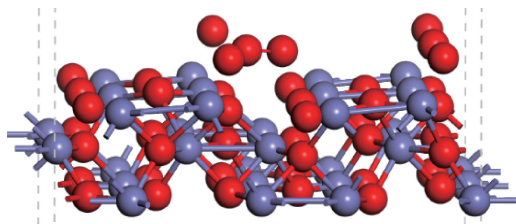
表 1  $\text{SO}_2$  在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上的吸附参数Table 1 Adsorption parameters of  $\text{SO}_2$  on  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface

吸附方式	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	S—O1 键长/ $10^{-10}$ m	S—O2 键长/ $10^{-10}$ m	O—S—O 键角/ $(^\circ)$	S—Fe 键长/ $10^{-10}$ m	O1—Fe 键长/ $10^{-10}$ m
S— $\text{O}_{\text{latt}}$ 吸附	0.96	1.597	1.495	110.629	3.697	2.003
$\text{O}_{\text{SO}_2}$ —Fe 吸附	0.93	1.582	1.503	111.382	3.264	1.933
S—Fe 吸附	1.37	1.600	1.510	110.510	2.391	1.948

## 2.3 $\text{O}_2$ 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面的吸附和解离

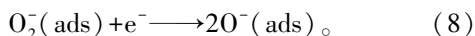
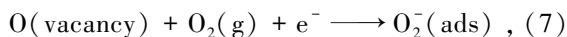
### 2.3.1 $\text{O}_2$ 在 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面的吸附

$\text{O}_2$  是  $\text{SO}_3$  生成反应中的反应物<sup>[23]</sup>, 经几何优化后的  $\text{O}_2$  分子中 O—O 键长为  $1.227 \times 10^{-10}$  m, 文献中 O—O 键长为  $1.21 \times 10^{-10}$  m<sup>[24]</sup>, 本文计算与文献中的键长相近。图 5 为  $\text{O}_2$  在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的吸附示意。 $\text{O}_2$  在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的吸附能为 1.44 eV, 略大于  $\text{SO}_2$  的吸附能, 因此  $\text{O}_2$  更易吸附在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上, 占据  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的活性位。同时, 实际烟气环境中的  $\text{O}_2$  浓度远高于  $\text{SO}_2$  浓度, 因此实际烟气环境下  $\text{SO}_2$  不易吸附在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面。研究表明<sup>[8]</sup>, 随着  $\text{O}_2$  浓度增加,  $\text{SO}_3$  生成量增大, 但转化率未明显增大, 这与  $\text{O}_2$  更易吸附在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面有关。

图 5  $\text{O}_2$  吸附Fig.5  $\text{O}_2$  adsorption

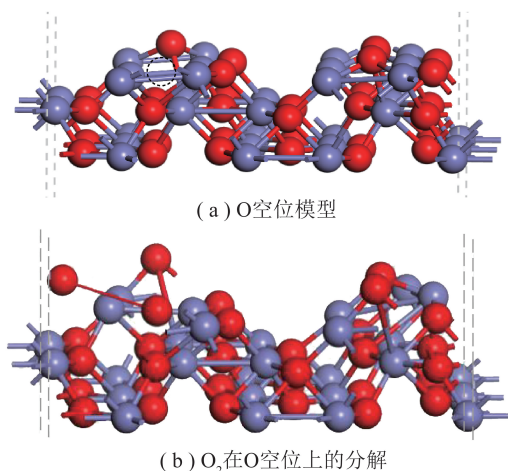
### 2.3.2 $\text{O}_2$ 在 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面的解离

O 空位(图 6(a))在催化反应中起重要作用, 可降低催化反应的能垒。已有报道表明<sup>[23]</sup>,  $\text{O}_2$  可在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 O 空位上解离形成离子形式, 即



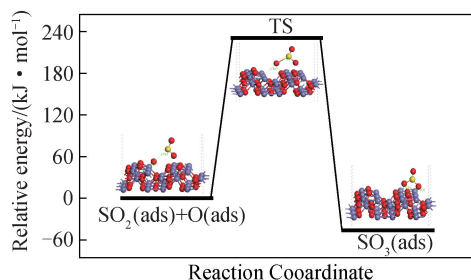
由图 6(b)可知,  $\text{O}_2$  在 O 空位上吸附后经几何优化即可实现断键, 说明  $\text{O}_2$  空位有利于  $\text{O}_2$  断键, 该反应是放热的自发反应。 $\text{O}_2$  在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面自发发生断键生成的 O 离子, 为  $\text{SO}_3$  的生成提供了反应物, 有利于降低催化生成反应的能垒。Kim 等<sup>[11]</sup> 也认为氧空位的存在促进了  $\text{O}_2$  的解离。

该吸附方式下的吸附能为 1.37 eV, 说明  $\text{SO}_2$  的最稳定吸附方式为  $\text{SO}_2$  的 S 原子和 O 原子均吸附在相邻  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 原子上, 且  $\text{SO}_2$  的 O 原子更倾向于吸附在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 活性位上, 这与 Kim 等<sup>[11]</sup> 认为  $\text{SO}_2$  更容易吸附在 O 晶格上的结论不一致。

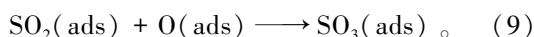
图 6  $\text{O}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面 O 空位上的断键Fig.6 Bond breaking of  $\text{O}_2$  on O vacancy on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface

## 2.4 $\text{SO}_3$ 异相催化生成

$\text{SO}_3$  的异相催化生成机理有 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理和 Eley-Rideal(E-R) 机理, L-H 机理为气相中的  $\text{SO}_2$  和 O 原子先在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面发生吸附, 再在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面反应生成  $\text{SO}_3$ (图 7); E-R 机理为气相中的  $\text{SO}_2$  与  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面吸附氧反应生成  $\text{SO}_3$ 。E-R 机理的反应能垒小于 L-H 机理<sup>[25]</sup>。

图 7  $\text{SO}_3$  在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面形成的 L-H 机理Fig.7  $\text{SO}_3$  formation on the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface with regard to the L-H mechanism

L-H 机理的反应式为



由图7可知,SO<sub>2</sub>分子在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上方的Fe原子处吸附,O原子同时吸附在临近的Fe原子上方,SO<sub>3</sub>的稳定吸附结构为SO<sub>2</sub>的O原子吸附在Fe原子顶部。对SO<sub>2</sub>和O组成的反应物以及在表面吸附的SO<sub>3</sub>分别进行几何优化,再进行过渡态搜索,计算了该反应能垒,其值为231.65 kJ/mol,远小于气相中SO<sub>3</sub>生成的反应能垒。

根据E-R表面反应机理,气相SO<sub>2</sub>分子可直接与吸附的O原子反应生成SO<sub>3</sub>(ads),如图8所示,O原子首先被吸附在Fe的顶位,气相SO<sub>2</sub>与α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面被吸附的O原子结合生成SO<sub>3</sub>,反应式为

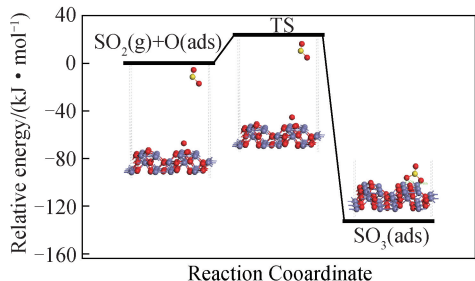
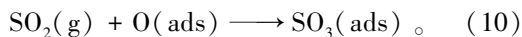


图8 SO<sub>3</sub>在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面形成的Eley-Rideal机理

Fig.8 SO<sub>3</sub> formation on the α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface with regard to the Eley-Rideal mechanism

通过过渡态搜索法,计算得到E-R表面反应机理生成SO<sub>3</sub>的势垒为24.82 kJ/mol,反应能为-133.03 kJ/mol。DFT计算结果表明,SO<sub>2</sub>在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面催化氧化为SO<sub>3</sub>时,E-R机理的反应能垒小于L-H机理,且2种反应机理的反应能垒均小于气相中SO<sub>3</sub>生成的反应能垒,证明了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对SO<sub>3</sub>生成过程的催化作用。

### 3 结 论

1) SO<sub>2</sub>在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)表面的稳定吸附结构为SO<sub>2</sub>的O原子和S原子吸附在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Fe原子顶部,SO<sub>2</sub>分子不易吸附在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氧晶格上。

2) O<sub>2</sub>分子能在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体的氧空位上通过放热反应自发发生断键形成O离子,氧空位的存在有利于降低SO<sub>3</sub>生成反应的能垒。

3) SO<sub>3</sub>生成的L-H机理的反应能垒为231.65 kJ/mol,E-R机理的反应能垒为24.82 kJ/mol,远小于气相反应中SO<sub>3</sub>生成的反应能垒,证明了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对SO<sub>3</sub>生成的催化作用,且表面吸附氧在催化过程中起关键作用。

### 参考文献 (References):

[1] 刘宇,单广波,闫松,等.燃煤锅炉烟气中SO<sub>3</sub>的生成、危害及控

制技术研究进展[J].环境工程,2016,34(12):93-97.

- LIU Yu, SHAN Guangbo, YAN Song, et al. Progress in research on formation, harm and control of SO<sub>3</sub> in flue gas of coal-fired boiler [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(12): 93-97.
- [2] SRIVASTAVA R K, MILLER C A, ERICKSON C, et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants [J]. Air Repair, 2016, 54(6): 750-762.
- [3] SPÖRL Reinhold, MAIER Jörg, BELO Lawrence, et al. Mercury and SO<sub>3</sub> emissions in oxy-fuel combustion [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 386-402.
- [4] GLARBORG P, KUBEL Dorte, DAM-JOHANSEN Kim, et al. Impact of SO<sub>2</sub> and NO on CO oxidation under post-flame conditions [J]. Chemical Kinetics, 1996, 28: 773-790.
- [5] SARBASSOV Yerbol, DUAN Lunbo, MANOVIC Vasilije, et al. Sulfur trioxide formation/emissions in coal-fired air- and oxy-fuel combustion processes: A review [J]. Green House Gases: Science and Technology, 2018, 8: 393-420.
- [6] BELO Lawrence P, ELLIOTT Liza K, STANGER Rohan J, et al. High-temperature conversion of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>: Homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and oxy-fuel firing [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 7243-7251.
- [7] JØRGENSEN Tommy L, LIVBJERG Hans, GLARBORG Peter. Homogeneous and heterogeneously catalyzed oxidation of SO<sub>2</sub> [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(16): 4496-4499.
- [8] WANG Xuebin, ZHANG Jiaye, WANG Zhao, et al. Experimental and kinetics study on SO<sub>3</sub> catalytic formation by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in oxy-combustion [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 236: 420-427.
- [9] XIAO Haiping, CHENG Qiyong, LI Jian, et al. Enhanced effects of ash and slag on SO<sub>3</sub> formation in the post-flame region [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 25: 1-9.
- [10] MARIER P, DIBBS H P. The catalytic conversion of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> by fly ash and the capture of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> by CaO and MgO [J]. Thermochimica Acta, 1974, 8(1): 155-165.
- [11] KIM Keu Hong, CHOI Jae Shi. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur dioxide on alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1981, 85(17): 2447-2450.
- [12] 肖海平,董琳,宁翔. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对SO<sub>2</sub>氧化的异相催化作用[J].中国电机工程学报, 2016, 36(21): 5866-5872, 6030. XIAO Haiping, DONG Lin, NING Xiang. Heterogeneous catalytic mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(21): 5866-5572, 6030.
- [13] JONES R O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future [J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(3): 897-923.
- [14] EID Kh M, AMMAR H Y. Adsorption of SO<sub>2</sub> on Li atoms deposited on MgO(100) surface: DFT calculations [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6049-6058.
- [15] RAD Ali Shokuhi, SHABESTARI Sahand Sadeghi, MOHSENI Soheil, et al. Study on the adsorption properties of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, and SO<sub>3</sub> on B-doped graphene using DFT calculations [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 237: 204-210.
- [16] CASARIN Maurizio, FERRIGATO Francesca, MACCATO Chiara,

- et al.  $\text{SO}_2$  on  $\text{TiO}_2(110)$  and  $\text{Ti}_2\text{O}_3(102)$  nonpolar surfaces: A DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(25): 12596–12602.
- [17] THEVUTHASAN S, KIM Y J, YI S I, et al. Surface structure of MBE-grown  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$  by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction [J]. *Surface Science*, 1999, 425(2/3): 276–286.
- [18] 李继红, 林常枫, 覃吴, 等. 理想与还原  $\text{Fe}_2\text{O}_3[001]$  表面上汞吸附协同催化 CO 分解作用 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32(11): 2717–2723.
- LI Jihong, LIN Changfeng, QIN Wu, et al. Synergetic effect of mercury adsorption on the catalytic decomposition of CO over perfect and reduced  $\text{Fe}_2\text{O}_3[001]$  Surface [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(11): 2717–2723.
- [19] THEVUTHASAN S, KIM Y J, YI S I, et al. Surface structure of MBE-grown  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$  by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction [J]. *Surface Science*, 1999, 425(2): 276–286.
- [20] LIU Ting, XUE Lucheng, GUO Xin, et al. DFT and experimental study on the mechanism of elemental mercury capture in the presence of HCl on  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$  [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(9): 4863–4868.
- [21] GALLOWAY Benjamin D, SASMAZ Erdem, PADAK Bihter. Binding of  $\text{SO}_3$  to fly ash components: CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  [J]. *Fuel*, 2015, 145: 79–83.
- [22] KIVELSON, DANIEL. The Determination of the potential constants of  $\text{SO}_2$  from centrifugal distortion effects [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 22(5): 904.
- [23] FU Hongbo, WANG Xiao, WU Hongbo, et al. Heterogeneous uptake and oxidation of  $\text{SO}_2$  on iron oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(16): 6077–6085.
- [24] SHUTTLEWORTH I G. Bond length effects during the dissociation of  $\text{O}_2$  on Ni(111) [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 329–334.
- [25] XI Lin. Chemistry of sulfur oxides on transition metals. III. Oxidation of  $\text{SO}_2$  and self-diffusion of O,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{SO}_3$  on Pt(111) [J]. *Jphyschemb*, 2004, 108(35): 13329–13340.