

硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO(I) ——催化剂的制备、表征及性能

朱 鹏^{*,1} 李雪辉² 王芙蓉² 王乐夫²

(¹ 上海应用技术学院, 上海 200235)

(² 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 用浸渍法制备了 CoMo/Al₂O₃ 催化剂, 并对其进行了 XRD、低温氮吸附-脱附和 TPR 表征。结果表明, 随着 Co 负载量的增加, 催化剂表面活性物种增加, 但同时催化剂的比表面积和孔容逐渐减小; 硫化后的催化剂比未经硫化处理的催化剂表面具有更多更易还原的活性物种。将所制得的催化剂硫化后用于 NO 分解和 H₂ 还原 NO 反应, NO 均完全转化, 但催化剂最终会因为晶格硫的大量流失而活性下降。在 H₂ 还原 NO 反应体系中, H₂ 的存在使得催化剂晶格硫的流失速率极大变缓, 催化剂活性下降较慢; 在 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 体系中, 由于晶格硫能够得到外界源源不断的补充, 因此, SO₂ 和 NO 能同时在催化剂表面实现稳定的还原, 反应温度、空速、进料气中 H₂ 的配比、催化剂中 Co 负载量以及硫化预处理方式对催化剂的活性有显著影响。活性测试结果表明, 在 500 °C, 空速 12 000 h⁻¹, $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})=2$ 时, 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 上 SO₂ 和 NO 转化率均为 100%, 单质硫产率达 96.6 %。

关键词: 钴; 钼; 氧化铝; 氢气; 催化还原; 二氧化硫; 一氧化氮; 废气处理

中图分类号: O614.61⁺2; O614.81⁺2; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1837-09

Simultaneous Reduction of SO₂ and NO by H₂ over Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalyst(I): Preparation, Characterization and Properties

ZHU Peng^{*,1} LI Xue-Hui² WANG Fu-Rong² WANG Le-Fu²

(¹ Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: CoMo/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation and characterized by XRD, low temperature nitrogen adsorption-desorption and TPR. The results showed that the active species on the surface of catalyst increased with the increasing of Co loadings, but at the same time, the specific surface area and pore volume decreased. There were more active species which could be reduced more easily on the surface of sulfided catalyst than that of the catalyst without sulfidation. The conversion of NO was 100% on sulfided catalyst for the reactions of both NO decomposition and reduction by H₂, but the activity of the catalyst decreased ultimately because of the serious loss of lattice sulfur. While in the reaction of NO reduction by H₂, the presence of H₂ made the loss rate of lattice sulfur greatly slow down, and the catalytic activity decreased more slowly. In the reaction of simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂, steady conversion of SO₂ and NO realized for continuous supply of lattice sulfur. The activity of the catalyst was influenced dramatically by reaction temperature, space velocity, H₂ ratio, Co loading and sulfiding method. When space velocity was 12 000 h⁻¹ and $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})=2$, at 500 °C, the conversion of both SO₂ and NO could reach 100 %, and the yield of sulfur was 96.6%.

Key words: cobalt; molybdenum; alumina; hydrogen; catalytic reduction; sulfur dioxide; nitric oxide; waste gas treatment

收稿日期: 2008-05-23。收修改稿日期: 2008-09-16。

国家自然科学基金(No.20476032), 广东省自然科学基金(No.06025654)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhupeng@sit.edu.cn

第一作者: 朱 鹏, 男, 32 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 环保催化材料。

0 引言

SO₂ 和 NO 是大气的主要污染物,其来源主要是燃煤烟道气,因此,烟气脱硫脱氮已成为目前环保领域研究的热点。在众多的脱硫脱氮技术中,催化还原法是一项比较有应用潜力的技术,已有较多的研究报告,大部分研究工作^[1-8]主要集中在 SO₂ 或 NO 的单独催化还原上,所使用的还原剂主要有 H₂、CO、CH₄、NH₃ 等。但 SO₂ 和 NO 通常同时存在于烟气中,因此,若能将 SO₂ 和 NO 同时直接还原到各自的单质形式,则能简化工艺流程,减少二次污染,因而更具有现实意义。然而,目前关于 SO₂ 和 NO 同时催化还原的报道不多,所采用的还原剂也主要是 CO^[9-13]。鉴于 H₂ 存在于很多工业废气中,来源方便、丰富,且还原性能优良,不会产生二次污染,因此,用于 SO₂ 和 NO 的同时催化还原,在理论和实际应用上,都具有十分重要的意义,但据我们所知,目前仅见本课题组对硫化 NiW/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的报道^[14]。

硫化 CoMo/Al₂O₃ 是一种高效的石油产品加氢脱硫(HDS)催化剂,其在 H₂ 单独还原 SO₂^[1]或 NO^[15]以及 CO 同时还原 SO₂ 和 NO^[16]反应中也表现出很高的活性,但未见有将其应用到 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO 中的报道。因此,本工作对硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上的 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO 反应特性进行了研究,并对其反应机理进行了初步探讨。本文重点考察了催化剂的制备、表征及催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂制备采用等体积浸渍法,将活性组分分步负载到载体上。首先根据各组分的负载量(如无特殊说明, $w(\text{CoO})=5\%$, $w(\text{MoO}_3)=10\%$)确定所需钼酸铵和硝酸钴的量,然后将一半钼酸铵溶于适量的蒸馏水中,对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40~60 目(420~250 μm),比表面积 191 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,大连艺秀分子筛催化剂有限公司)进行第一次浸渍,静置 4 h 后于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 6 h,然后在 600 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 12 h。接着用硝酸钴溶液进行第二次浸渍,并在与第一步相同的条件下进行静置、干燥、焙烧。最后将另一半钼酸铵配成溶液进行第三次浸渍,然后在与前两步相同的条件下静置、干燥、焙烧,即制得所需催化剂。

催化剂用于反应前,在 600 $^\circ\text{C}$ 下 36.7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 0.54% SO₂ / 2.73% H₂ / Ar(V/V) 混合气中预硫化 3 h。

1.2 催化剂活性测试

测试在常压固定床流动反应器中进行。反应器材质为石英玻璃,内径 8 mm,催化剂用量为 0.2 g。SO₂、NO 和 H₂ 分别用 Ar 气稀释(稀释后浓度均以体积分数表示),经混合后进入反应器。反应生成的单质硫和水蒸气由置于反应器出口的冷凝器收集。利用 SWG 300 型多组分烟气分析仪(德国,MRU 公司)对反应后气体混合物中的 SO₂ 和 NO 进行在线分析,DELTA 65 型分析仪(德国,MRU 公司)用于分析 H₂S。NO 分解与单独还原过程中的 NO 转化率 $X(\text{NO})$ 、SO₂ 产率 $Y(\text{SO}_2)$ 及 H₂S 产率 $Y(\text{H}_2\text{S})$ 分别按下式计算:

$$X(\text{NO}) = \frac{n_0(\text{NO}) - n(\text{NO})}{n_0(\text{NO})} \times 100\%$$

$$Y(\text{SO}_2) = \frac{2n(\text{SO}_2)}{n_0(\text{NO})} \times 100\%$$

$$Y(\text{H}_2\text{S}) = \frac{3n(\text{H}_2\text{S})}{n_0(\text{H}_2)} \times 100\%$$

同时还原过程中 SO₂ 和 NO 的转化率以及单质硫的产率 $Y(\text{S})$ 和选择性 $S(\text{S})$ 分别按下式计算:

$$Y(\text{SO}_2) = \frac{n_0(\text{SO}_2) - n(\text{SO}_2)}{n_0(\text{SO}_2)} \times 100\%$$

$$X(\text{NO}) = \frac{n_0(\text{NO}) - n(\text{NO})}{n_0(\text{NO})} \times 100\%$$

$$S(\text{S}) = \frac{n_0(\text{SO}_2) - n(\text{SO}_2) - n(\text{H}_2\text{S})}{n_0(\text{SO}_2) - n(\text{SO}_2)} \times 100\%$$

$$Y(\text{S}) = X(\text{SO}_2) \times S(\text{S}) \times 100\%$$

式中 n_0 为入口组分的体积分分数, n 为出口组分的体积分分数。本研究中没有检测到 NH₃ 的生成,而唯一副产物 N₂O 通常产率不大,并随着温度的升高会逐渐转变为 N₂^[15,17],因此本研究只着重对 NO 的转化率进行了考察。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

催化剂的晶相结构分析采用日本理学 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪。测试条件:Cu K α 靶, Ni 滤波,射线长 0.154 18 nm,电压 30 kV,管电流 30 mA,步宽 0.02 $^\circ$,扫描范围:2 $\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,闪烁计数器记录衍射强度。

1.3.2 程序升温还原(TPR)测试

催化剂的 TPR 测试在国产 TP5000 程序升温仪上进行。主要测试条件为:样品 50 mg, 120 °C N₂ 吹扫, N₂ 下降温到 50 °C 后通入含 5% 的 H₂ 和 N₂ 的混合气体(V/V), 气体流量 50 mL·min⁻¹, 程序升温速度是 10 °C·min⁻¹, 检测 H₂ 耗量, TCD 检测器温度 100 °C, 桥流 100 mA。

1.3.3 低温氮吸附-脱附

催化剂的比表面积和孔容测试在美国 Micromeritics 公司的 ASAP2400 型比表面分析仪上进行。测定时, N₂ 为吸附质, 在 77 K 吸附, He 作载气; 脱附条件为: 573 K, 2.7 Pa 时脱气 4 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相结构

图 1 为未经硫化处理的不同 Co 负载量的催化剂 XRD 图。可以看出, 随着 Co 负载量的增加, Co₃O₄ 的衍射峰的数目增多, 峰形变得尖锐, 表明当 Co₃O₄ 含量超过单层分散阈值后, 逐渐在催化剂表面聚集成晶粒较大的体相 Co₃O₄。所有催化剂的 XRD 图中都没有明显的 Mo 的氧化物衍射峰, 表明 Mo 在载体表面呈高度分散。表面 Co 氧化物种随 Co 负载量增加, 意味着相应的硫化催化剂表面会有更多的活性硫化物种, 这有利于催化剂活性的提高。

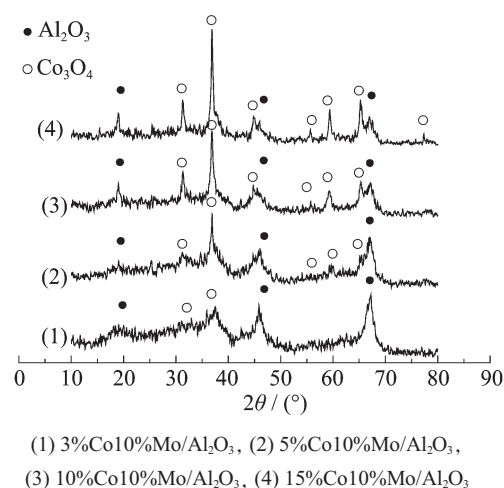


图 1 不同 Co 负载量新鲜 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of fresh CoMo/Al₂O₃ with different Co loadings

2.2 催化剂的比表面积和孔容

表 1 是对不同 Co 负载量的催化剂进行低温氮吸附-脱附测试的结果。随着 Co 负载量的增加, 催化剂的比表面积和孔容逐渐减少, 特别是负载量增加到 10% 以上时, 微孔的比表面积及孔容几乎降为零, 这是因为随着 Co 含量的增加, 催化剂表面的体相 Co₃O₄ 含量亦增加, 并聚集长大, 使得部分催化剂的孔道, 特别是微孔发生堵塞, 这可能会导致高 Co 负载量的催化剂活性下降。

表 1 不同 Co 含量的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的低温氮吸附-脱附测试结果

Table 1 Low temperature nitrogen adsorption-desorption results for CoMo/Al₂O₃ catalysts with different Co loadings

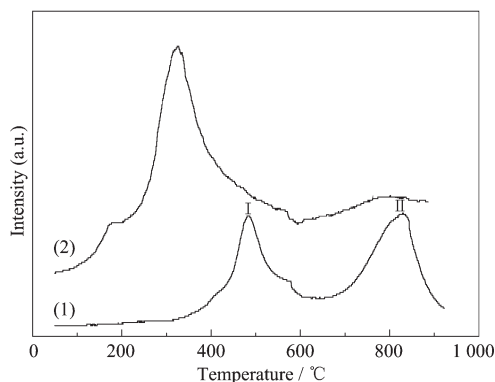
Sample	SA(BET) / (m ² ·g ⁻¹)	PV / (mL·g ⁻¹)	MSA / (m ² ·g ⁻¹)	MPV / (mL·g ⁻¹)
3%Co10%Mo/Al ₂ O ₃	178	0.430	16.0	0.005
5%Co10%Mo/Al ₂ O ₃	157	0.407	6.27	0.002
10%Co10%Mo/Al ₂ O ₃	153	0.358	1.14	—
15%Co10%Mo/Al ₂ O ₃	141	0.328	—	—

SA: Specific surface area; PV: Pore volume; MSA: Micropore specific surface area; MPV: Micropore volume

2.3 催化剂表面物种的还原性

图 2 是硫化前后的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 图。可以看出, 硫化前的催化剂有 2 个主要耗氢峰(图 2(1)), 其峰顶温度分别为 484 °C 和 829 °C, 这与文献^[18,19]报道的结果非常接近。文献^[18,19]的研究结果表明, Mo/Al₂O₃ 的 TPR 图上有 2 个耗氢峰(505 °C 和 850 °C), CoMo/Al₂O₃ 的 TPR 图与其很相似, 但低温峰 I (即八面体配位的 Mo⁶⁺)略向低温移动, 说明 Co 的加入减弱了 Mo 与 Al₂O₃ 之间的作用, 与此同时 Mo 的加入也改变了 Co 与 Al₂O₃ 的相互作用; 另外,

催化剂表面上的 Co 与 Mo 之间也发生了相互作用, 它改变了催化剂表面上的 Co 与 Mo 的活性物种, 促进了催化剂的还原, 但这种作用仅仅局限在催化剂表面上八面体配位的 Mo⁶⁺与催化剂表面上的 Co²⁺。与未硫化催化剂相比, 硫化后的催化剂只有 1 个主要耗氢峰(图 2(2)), 其峰顶温度为 326 °C, 比未硫化催化剂的低温还原峰 I 的峰顶温度低了很多, 且峰面积非常大, 这表明催化剂经硫化后, 其表面具有更多且更易还原的活性物种, 这些活性物种主要为催化剂表面的金属硫化物。



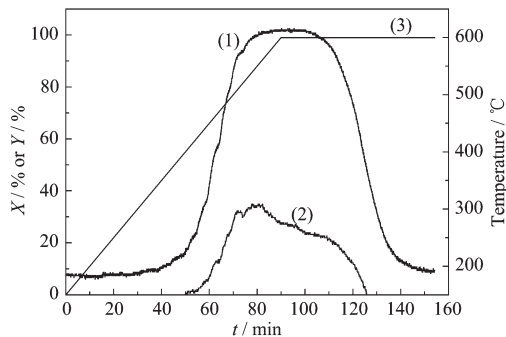
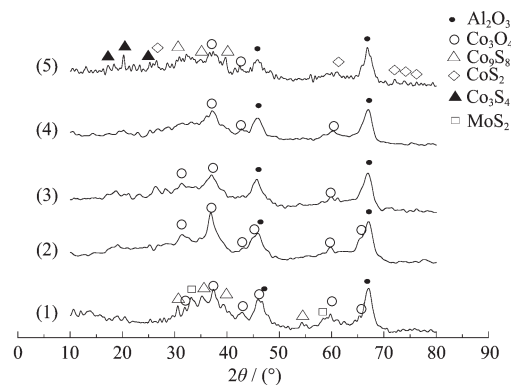
(1) Before sulfidation, (2) After sulfidation

图 2 硫化前后 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 图Fig.2 TPR profiles of CoMo/Al₂O₃ catalysts before or after sulfidation

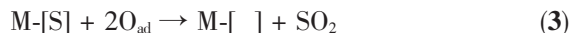
2.4 催化剂的催化性能

2.4.1 NO 分解反应

图 3 是 NO 在硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上分解反应的结果。可以看出,低温时,NO 转化率相当低;当温度增至 200 °C 以上时,NO 的转化率突然迅速增加至完全转化,同时在反应器出口检测到 SO₂ 产生,且其产率迅速升至 35% 左右,然后逐渐下降至零。当 SO₂ 产率迅速增至最大值时,NO 也几乎同时达到最大转化率。当 SO₂ 产率下降到一定值时,NO 转化率从 100% 迅速下降至 10% 以下。反应后,催化剂由黑色转变成夹杂着蓝色的黑色粉末 (与未经硫化处理的催化剂颜色接近)。从图 4 的 XRD 表征结果可以看出,经 NO 分解反应后的催化剂 XRD 图 4(3)上没有金属硫化物的衍射峰,与硫化前的催化剂 XRD 图 4(2)很相似。因此,可以推断,由于反应体系中没有引入含硫物种,所以反应过程中产生的 SO₂ 只可

(1) X(NO); (2) Y(SO₂); (3) Temperature-time curve(Reaction conditions: feed gas 0.2%NO, Ar balance; SV=12 000 h⁻¹)图 3 硫化 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上的 NO 分解反应Fig.3 NO decomposition over sulfided 5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst(1) Sulfided catalyst, (2) Before sulfidation, (3) After decomposition of NO, (4) After NO reduction, (5) After simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂图 4 不同 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂样品的 XRD 图Fig.4 XRD patterns of different 5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst samples

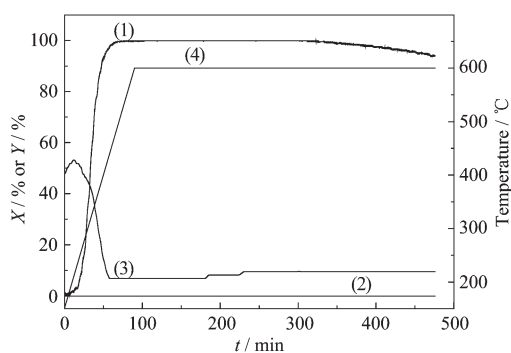
能来自晶格硫。NO 使晶格硫发生氧化并生成 SO₂, 同时自身完全分解, 当催化剂表面的活性硫化物种完全氧化后, 催化剂彻底失活, NO 转化率急剧下降, SO₂ 不再产生。该过程可用下列反应式表示^[14,20]:



其中 ad 代表吸附物种, M 代表金属原子, [] 代表晶格硫空位。NO 解离产生的 O_{ad} 使晶格硫发生氧化, 导致晶格硫以 SO₂ 的形式逐渐流失, 催化剂活性组分最终完全转变为氧化物形态, 从而失去对 NO 分解的活性。另一方面, 晶格硫消耗了累积在催化剂表面的 O_{ad}, 这有利于促进 NO 的分解反应。可见, 晶格硫的存在是 NO 持续分解的必要条件, 但同时又会因晶格硫流失而造成的催化剂失活。因此, 若要抑制催化剂的失活, 应试图阻止晶格硫的流失, 或者通过引入含硫物种对流失的晶格硫进行补充。

2.4.2 H₂ 还原 NO 反应

在 NO 分解反应体系中引入与 NO 等量的 H₂ 后, 反应结果如图 5 所示。从图中可以看出, NO 能够在相当长的时间内维持 100% 的转化率, 反应过程中没有 SO₂ 生成, 但在反应器的出口仍检测到了 H₂S 及极少量的单质硫。可见, H₂ 的引入在很大程度上抑制了硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂中晶格硫的流失, 这可能是 H₂ 优先与 NO 发生了反应:



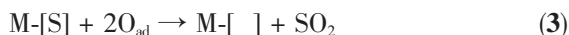
(1) $X(\text{NO})$; (2) $Y(\text{SO}_2)$; (3) $Y(\text{H}_2\text{S})$; (4) Temperature-time curve
(Reaction conditions: feed gas 0.2% NO, 0.2% H₂, Ar balance;
SV=12 000 h⁻¹)

图 5 硫化 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上的 NO 还原

Fig.5 Reduction of NO over sulfided
5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst



H₂S 和单质硫的生成可能是通过如下机理:

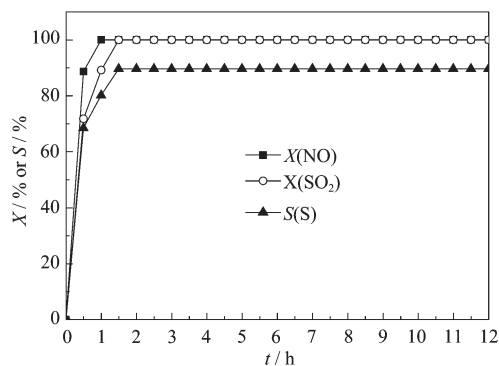


由于反应体系中没有外界硫物种补充,因此,根据硫元素衡算,H₂S 和单质硫的生成仍会导致晶格硫的逐渐流失,致使催化剂活性最终下降,图 5 的结果证实了这一点:当反应进行到 5 h 以上时,NO 转化率开始下降,至 8 h 左右,NO 转化率下降为 94.1%。另一方面,可以注意到,低温下,H₂S 有较高的产率,随着温度的升高,H₂S 产率迅速下降,但催化剂仍能维持 NO 转化的高活性,表明此时晶格硫并未流失殆尽,而很可能是 H₂ 和 H₂S 在高温下使被氧化的催化剂活性组分发生了再硫化,从而消耗了 H₂S。文献^[15]对硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 还原 NO 反应也进行了研究,相比 NO 分解反应,催化剂能在很长的时间内维持高活性,这与本实验的结果一致。不同的是,他们在反应过程中未观察到 H₂S、SO₂ 或单质硫的生成,据此认为催化剂的晶格硫没有发生流失。但在催化剂稳定性测试中,3 h 后,他们也观察到了 NO 转化率的下降,文献却没有对此现象进行解释。但从 H₂ 还原 NO 反应后的硫化催化剂 XRD 图(图 4(4))可以看出,其与硫化前以及经 NO 分解反应后的催化剂 XRD 图也十分接近,催化剂表面几乎观察不到金属硫化物的衍射峰,表明经长时间反应后,催化剂表面的确遭受了严重的氧化反应。

2.4.3 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO 反应

2.4.3.1 同时催化还原反应可能性的证实

H₂ 还原 NO 的实验结果表明,尽管 H₂ 的引入在很大程度上抑制了晶格硫的流失速率,但反应过程中 H₂S 和单质硫的生成,仍会导致活性硫化物种的大量流失,从而使催化剂活性下降。因此,若能在反应气中进一步引入 SO₂,强化催化剂的再硫化作用,使流失的晶格硫得到持续不断的补充,就有可能实现 NO 和 SO₂ 同时稳定的转化。图 6 的实验结果证实了这一设想,通入反应气后,NO 和 SO₂ 转化率以及单质硫选择性迅速增加,NO 转化率在 1 h 后达到 100%,SO₂ 转化率和单质硫选择性在 1.5 h 时也分别达到 100%和 90%,随着反应时间的延长,反应物转化率及单质硫选择性均没有明显下降。可见,SO₂ 的引入使得 NO 的高转化率得到了维持,同时 SO₂ 也能够稳定、高效的被还原到单质硫。从反应后的 XRD 图(图 4(5))可以看出,相比未经反应的硫化催化剂,Co₃O₄ 衍射峰的数目减少,Co₉S₈ 衍射峰强度减弱,并有 Co₃S₄ 的衍射峰出现,这表明,在同时还原反应过程中,催化剂不但没有遭到严重的氧化反应,而且催化剂的硫化程度还有所提高,表面生成了含硫量更高的硫化物种。



(Reaction conditions: feed gas 0.2% SO₂, 0.2% NO, 0.6% H₂, Ar balance; SV=12 000 h⁻¹; 600 °C)

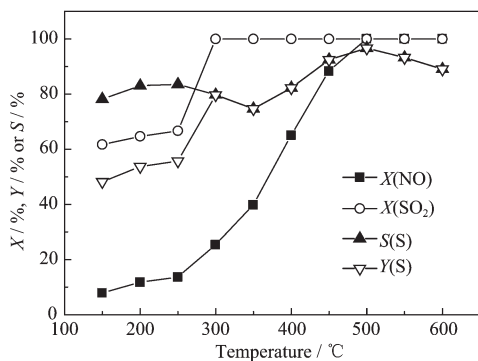
图 6 SO₂ 和 NO 在硫化 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上的同时还原反应测试

Fig.6 Test results for simultaneous reduction of SO₂ and NO on 5%Co10 %Mo/Al₂O₃ catalysts

2.4.3.2 同时催化还原反应工艺条件的研究

2.4.3.2.1 温度对反应的影响

图 7 是不同温度下的硫化 CoMo/Al₂O₃ 上 H₂ 还原 SO₂ 和 NO 反应的评价结果。可以看出,NO 在低温下的转化率很低,200 °C 时只有 10% 左右。随着温度的升高,NO 转化率逐渐增加,250 °C 后,增幅更为明显,500 °C 时已完全转化。催化剂对于 SO₂ 有相当高的低温转化活性,150 °C 时,转化率超过 60%,但



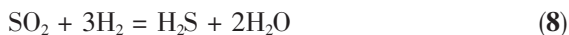
(Reaction conditions: feed gas 0.2% SO₂, 0.2% NO, 0.6% H₂, Ar balance; SV=12 000 h⁻¹)

图 7 温度对 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的影响

Fig.7 Effect of different temperatures on simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over 5%Co10 %Mo/Al₂O₃ catalyst

在 250 °C 以前,随着温度的升高,SO₂ 转化率增幅不大,超过 250 °C 后,SO₂ 转化率迅速增加,300 °C 时即已完全转化。

单质硫选择性在 250 °C 以前变化不大,维持在 80% 左右,250 °C 以后,随着 SO₂ 的大量转化,单质硫选择性显著下降,在 350 °C 达到最低点后,随着温度的增加,单质硫选择性又逐渐提高,并于 500 °C 达到 96.6% 的最大值后开始下降。单质硫产率在 SO₂ 转化率和单质硫选择性的共同变化下,500 °C 时达 96.6% 的最大值。H₂ 还原 SO₂ 到单质硫的反应由下述两个反应组成^[1]:



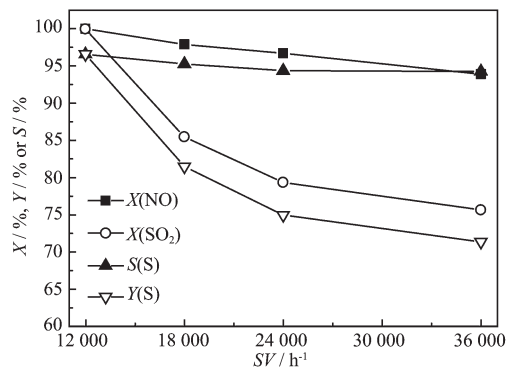
Claus 反应(9)为放热反应,因此,高温不利于单质硫的生成,在 SO₂ 单独还原时,随着反应温度的增加,单质硫的选择性逐渐下降^[1]。而在本同时还原体系中,高温下的单质硫选择性要高于低温,这很可能是由于 NO 解离产生的 O_{ad} 与 H₂S 发生了如下反应^[14]:



因此,随着高温下 NO 分解能力的增强,单质硫的选择性也随之增加。

2.4.3.2.2 反应空速的影响

图 8 为不同体积空速下 CoMo/Al₂O₃ 上同时催化还原反应的活性测试结果。随着反应空速的增大,NO 转化率略微下降,当空速增至 36 000 h⁻¹ 时,仍保持在 90% 以上。由于 NO 主要是通过 H₂ 以及催化剂的晶格硫消耗其解离产生的 O_{ad} 而转化的,该反



(Reaction conditions: feed gas 0.2% SO₂, 0.2% NO, 0.6% H₂, Ar balance; 500 °C)

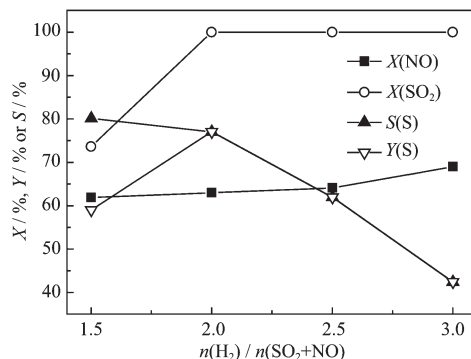
图 8 空速对 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的影响

Fig.8 Effect of space velocity on simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over 5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst

应速度较快,因此能在较短的接触时间内完成,故增加空速对其影响不大。而 SO₂ 的转化率随着反应空速的增加显著下降,单质硫的选择性则随空速的增加变化不明显。SO₂ 的还原转化由串联反应(8)和(9)组成,反应(8)是慢反应,反应(9)为快反应^[1],增加空速使反应(8)受到抑制,导致 SO₂ 转化率下降;反应(9)受空速影响较小,因此单质硫的选择性变化不大。由于 SO₂ 转化率显著下降,使得单质硫产率也随着空速的增加而有大幅度降低。

2.4.3.2.3 H₂ 配比的影响

保持进料气中 $n(\text{SO}_2)/n(\text{NO})=1$, 对不同 $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})$ 进料比进行了考察。结果如图 9 所示。随着



(Reaction conditions: feed gas 0.2% SO₂, 0.2% NO, H₂, Ar balance; SV=24 000 h⁻¹; 550 °C)

图 9 $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})$ 对 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的影响

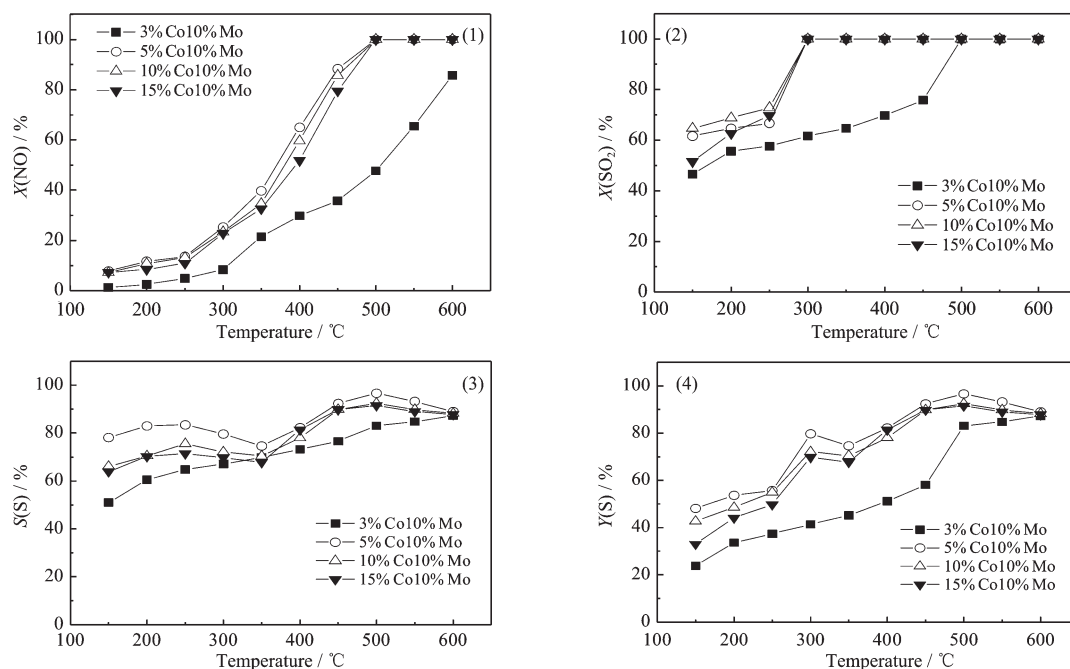
Fig.9 Effect of $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})$ ratio on simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over 5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst

H₂ 配比的增加,NO 转化率稍有增加,而 SO₂ 转化率增幅明显,当 $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})$ 增至 2.0 时,SO₂ 转化率达到 100%。继续提高 H₂ 配比,单质硫选择性急剧下降。因此,单质硫产率在 $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})=2.0$ 时增至最大后也迅速下降。可见,反应气中 H₂ 的最佳配比为 $n(\text{H}_2)/n(\text{SO}_2+\text{NO})=2.0$ 。

2.4.3.3 Co 负载量对催化剂性能的影响

图 10 是不同 Co 负载量的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上同时还原反应的评价结果。可以看出,Co 含量对 NO 转化率有较大的影响,Co 含量为 3% 时,NO 在所有

测试温度下都不能完全转化,提高 Co 含量至 5% 以上时,NO 均在 500 °C 就达到 100% 转化。但 Co 含量超过 5% 后,低温下的 NO 转化率略有下降。SO₂ 在 3%Co10%Mo/Al₂O₃ 上的完全转化温度最低要 500 °C,但当 Co 含量 $\geq 5\%$ 时,SO₂ 完全转化都只需 300 °C,且 300 °C 以下 SO₂ 转化率随 Co 负载量的增加变化不大。相同温度下,5%Co10%Mo/Al₂O₃ 上的单质硫选择性及产率最大,增大或减小 Co 含量,硫选择性及产率都会下降。可见 Co 含量为 5% 的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂具有最好的同时催化还原 SO₂ 和 NO 性能。



(Reaction conditions: feed gas 0.2%SO₂, 0.2%NO, 0.6%H₂, Ar balance; SV=12 000 h⁻¹)

图 10 不同 Co 负载量对 CoMo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的影响

Fig.10 Effect of Co loading on simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over CoMo/Al₂O₃ catalyst

XRD 结果(图 1)表明,随着 Co 负载量的增加,催化剂表面可被硫化的氧化物种也随之增加,硫化催化剂表面将有更多的活性相,但负载量增加的同时也导致了催化剂比表面积和孔容的下降(表 1),这对提高催化剂活性是不利的,因而 Co 负载量高的催化剂并没有显示更高的活性。

2.4.3.4 预硫化对催化剂性能的影响

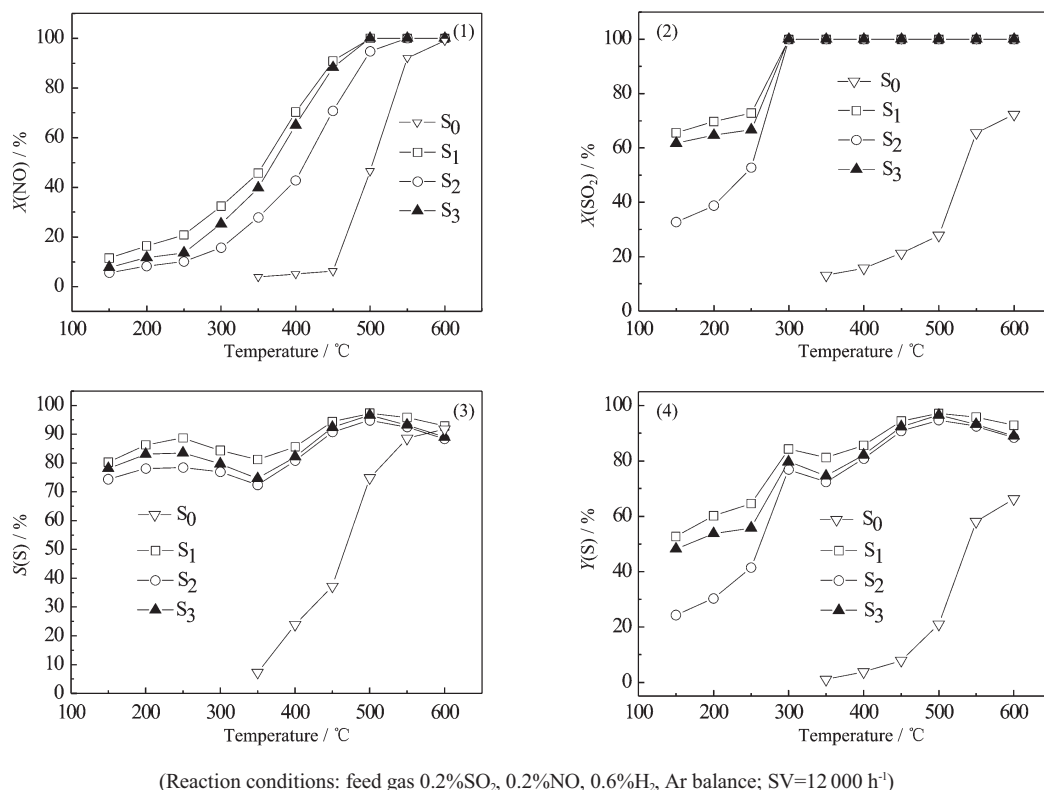
经不同预硫化方式处理的 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂试样情况见表 2, 其中 S₀ 是未经硫化处理的氧化态催化剂,图 11 则是各试样活性评价的结果。可以看出,未经硫化的 S₀ 试样低温活性远低于各硫化处理的试样,但随着温度的升高,其催化活性也会逐渐提高,特别是 600 °C 时,NO 转化率和单质硫选

择性与硫化试样接近。这是因为随着反应温度的升高和时间的延长,催化剂会在 H₂ 和副产物 H₂S 的作用下逐渐发生硫化,因此,其活性逐渐提高。对于硫化处理的试样,催化活性顺序大致为:S₁>S₃>S₂,但当各试样具有最佳活性时,其差别不大。用 SO₂ 浓度更接近实际烟气含量的 SO₂ 和 H₂ 混合气预硫化得到

表 2 不同试样的硫化条件

Table 2 Sulfidation conditions for different samples

Sample	Gas	Temperature / °C	Time / h
S ₀	—	—	—
S ₁	10%H ₂ S/90%H ₂	400	2
S ₂	0.20%SO ₂ /1.03%H ₂ /Ar	600	3
S ₃	0.54%SO ₂ /2.73%H ₂ /Ar	600	3



(Reaction conditions: feed gas 0.2%SO₂, 0.2%NO, 0.6%H₂, Ar balance; SV=12 000 h⁻¹)

图 11 不同硫化预处理方式对 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的影响
Fig.11 Effect of sulfiding method on simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over 5%Co10%Mo/Al₂O₃ catalyst

的 S₂ 试样, 其低温下 SO₂ 转化率虽然比 S₁ 和 S₃ 低很多, 但是 300 °C 以上时, 仍能达到 100%, 且 300 °C 以上的 NO 转化率和单质硫选择性及产率与 S₁ 和 S₃ 的差别很小。因此, 用于 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 反应的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂, 可考虑选择用 H₂ 与接近实际烟气浓度的 SO₂ 混合气体进行预硫化, 以避免高浓度 H₂S 气体给环境带来的危害。

上述结果表明, 由于硫化物种起着为 NO 转化提供晶格硫及作为 SO₂ 被 H₂ 还原的活性中心^[1,2]的双重作用, 因此, 通过预硫化过程将催化剂由氧化态转变为硫化态是使催化剂具备高活性的必要步骤。

3 结 论

(1) 对 CoMo/Al₂O₃ 催化剂进行了 XRD、低温氮吸附-脱附和 TPR 表征分析, 结果表明, 随着 Co 负载量的增加, 未硫化催化剂表面的氧化物数量也随之增加, 但同时比表面积和孔容随之减少; 相比未经硫化的催化剂, 硫化催化剂表面具有更多更易还原的活性物种。

(2) 硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂对于 NO 分解反应

具有很高的活性, 但由于晶格硫的迅速流失而导致催化剂活性很快下降; 在反应气中引入 H₂ 后, 晶格硫的流失速率极大降低, 催化剂能在相当长的时间内维持 NO 的还原反应, 但由于没有外界硫物种的补充, 催化剂最终仍会因为晶格硫的流失而导致活性下降。

(3) 在 H₂ 同时还原 SO₂ 和 NO 体系中, 由于流失的晶格硫能够得到源源不断的补充, 因而催化剂的硫化程度不断提高, 催化剂的活性得以维持, 从而实现了 SO₂ 和 NO 同时稳定、高效的还原。

(4) 反应温度、空速、进料气中的 H₂ 配比、Co 负载量以及硫化预处理方式对催化剂上 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO 反应有显著的影响。结果表明, 在体积空速为 12 000 h⁻¹, 进料气中 H₂ 配比为 H₂/(SO₂+NO)=2 时, 硫化的 5%Co10%Mo/Al₂O₃ 催化剂在 500 °C 时具有最佳的催化活性。

参考文献:

- [1] Paik S C, Chung J S. *Appl. Catal.*, **1995**, *5*(3):233~243
- [2] Paik S C, Chung J S. *Appl. Catal.*, **1996**, *8*(3):267~279
- [3] BAN Zhi-Hui(班志辉), WANG Shu-Dong(王树东), WU Di-

- Yong(吴迪镛). *Techn. Equip. Environ. Pollu. Control (Huanjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei)*, **2001**, **2**(3):36~43
- [4] LIU Shou-Jun(刘守军), LIU Zhen-Yu(刘振宇), ZHU Zhen-Ping(朱珍平), et al. *Environ. Chem(Huanjing Huaxue)*, **1999**, **18**(6):519~524
- [5] Flytzani S M, Tianli Z, Yue L. *Catal. Today*, **2000**, **62**(2~3): 145~158
- [6] Yoshinari T, Sato K, Haneda M, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **41**(1~2):157~169
- [7] Machida M, Ikeda S, Kurogi D, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **35**(1~2):107~116
- [8] LIU Yu(刘 钰), YANG Xiang-Guang(杨向光), ZHANG Zhong-Liang(张忠良). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1999**, **20**(4):450~454
- [9] Zhuang S X, Yamazaki M, Omata K, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **31**(2):133~143
- [10] Zhang Z L, Ma J, Yang X Y. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **195** (1~2):189~200
- [11] Ma J X, Fang M, Lau N T. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**(2):127~130
- [12] Liu Z Q, Ma J, Zhang Z L, et al. *Catal. Lett.*, **2003**, **86**(1~3): 87~95
- [13] Zhang Z L, Ma J, Yang X Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(6):481~483
- [14] Li X H, Zhu P, Wang F R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(9):3376~3382
- [15] PENG Jiang-Jie(彭江杰), ZHANG Wen-Hua(张文华), MA Yun-Sheng(马运生), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2002**, **23**(3):262~266
- [16] Zhuang S X, Magara H, Yamazaki M, et al. *Appl. Catal. B*, **2000**, **24**(2):89~96
- [17] Quinlan C W, Okay V C, Kittrell J R. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **1973**, **12**(3):359~365
- [18] ZHANG Xin-Tang(张新堂), LI Xin(李 欣), SUN Hai-Yan(孙海燕), et al. *J. Fuel Chem. & Tech.(Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **31**(1):65~69
- [19] TAN Yong-Fang(谭永放), HAO Shu-Ren(郝树仁), ZHANG Xin-Tang(张新堂), et al. *Ind. Catal.(Gongye Cuihua)*, **1999**, **7**(2):59~63
- [20] Zhuang S X, Yamazaki M, Omata K, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **31**(2):133~143