

CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂在还原脱硫中的吸附性能和催化活性

刘哲男¹ 耿云峰² 石 泉¹ 黎汉生^{*,1} 史大昕¹

吴 芹¹ 赵 芸¹ 冯彩虹¹ 矫庆泽^{1,3}

(¹ 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

(² 北京北大先锋科技有限公司, 北京 100080)

(³ 北京理工大学珠海学院化工与材料学院, 珠海 519085)

摘要: 以等体积浸渍法与原位还原硫化法相结合制备了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜/能谱(SEM/EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温脱附/程序升温还原/程序升温表面反应-质谱分析(TPD/TPR/TPSR-MS)对催化剂进行了表征,系统地研究了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂的结构、表面 CO 和 SO₂ 的吸附-脱附行为及其表面反应特性。采用微型固定床反应器评价了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂的催化特性。研究表明,CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂由 γ-Al₂O₃ 和高分散的 Co-Mo-S 组成,预硫化过程中不会出现 CoS₂ 和 Co₉S₈ 等硫化物。γ-Al₂O₃ 几乎不会吸附 CO,CoMoS_x 对 CO 具有强吸附作用;而 γ-Al₂O₃ 和 CoMoS_x 都可以吸附 SO₂, 但 γ-Al₂O₃ 的吸附作用较弱,CoMoS_x 的吸附作用较强。在 γ-Al₂O₃ 上会吸附微量的 COS, 而 CoMoS_x 不会吸附 COS。在 SO₂ 与 CO 的表面反应中, 吸附在 CoMoS_x 上的 SO₂ 会与 CO 发生反应, 而吸附在 γ-Al₂O₃ 上的 SO₂ 不会发生反应。在 400 °C 时,SO₂ 的转化率和硫单质的选择性都接近 100%。

关键词: 还原脱硫; 一氧化碳; 二氧化硫; 钴; 钼; 氧化铝; 吸附

中图分类号: O647 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)01-0034-09

DOI:10.11862/CJIC.2019.004

Adsorption Properties and Catalytic Activity of CoMoS_x/γ-Al₂O₃ Catalysts in Reduction Desulfurization

LIU Zhe-Nan¹ GENG Yun-Feng² SHI Quan¹ LI Han-Sheng^{*,1} SHI Da-Xin¹

WU Qin¹ ZHAO Yun¹ FENG Cai-Hong¹ JIAO Qing-Ze^{1,3}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(²Beijing Peking University Pioneer Technology Co., Ltd, Beijing 100080, China)

(³School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Guangdong 519085, China)

Abstract: CoMoS_x/γ-Al₂O₃ catalyst was prepared by using an impregnation method combining with in-situ reduction method. In order to systematically obtain the structure of the CoMoS_x/γ-Al₂O₃ catalyst and study the adsorption-desorption performance and the surface reactions of CO and SO₂, the catalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer (SEM/EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption/programmed temperature reduction/temperature programmed surface reaction-mass spectrometry (TPD/TPR/TPSR-MS). The catalytic performances of the CoMoS_x/γ-Al₂O₃ catalyst were tested in a packed-bed microreactor. The results show that the CoMoS_x/γ-Al₂O₃ catalyst was composed of γ-Al₂O₃ and highly dispersed Co-Mo-S. During the pre-vulcanization, no sulfides such as CoS₂ and Co₉S₈ were formed. CO was adsorbed on CoMoS_x instead of γ-Al₂O₃. SO₂ was weakly adsorbed on γ-Al₂O₃ but strongly adsorbed on CoMoS_x. COS was adsorbed on γ-Al₂O₃ with a small amount, but not adsorbed on CoMoS_x.

收稿日期: 2018-08-20。收修改稿日期: 2018-10-19。

*通信联系人。E-mail: hanshengli@bit.edu.cn, Tel: +86-13691215575

Furthermore, SO₂ adsorbed on CoMoS_x was active and reacted with CO adsorbed on CoMoS_x, while SO₂ adsorbed on γ-Al₂O₃ did not react. Finally, the conversion of SO₂ and the selectivity of sulfur were obtained up to 100% at 400 °C.

Keywords: reduction desulfurization; carbon monoxide; sulfur dioxide; cobalt; molybdenum; alumina; adsorption

0 引 言

随着工业化不断推进,大量工业废气严重污染了空气质量,其中 SO₂ 是空气主要污染物之一。中国是 SO₂ 排放的第一大国,大气中 90% 的 SO₂ 来自于煤炭的直接燃烧。因此,开发高效清洁的脱硫方法成为研究者广泛关注的领域。利用 CO 选择性还原 SO₂ 制单质硫过程,自提出以来受到了研究者们普遍青睐。该方法不仅可以克服目前湿法脱硫过程所带来的二次污染,而且可以回收烟气中的硫资源,因此一直是环境催化领域的研究热点之一。

根据相关文献报道^[1-4],CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 在还原脱硫过程中呈现出优异的催化活性和单质硫选择性。这种催化剂的优势在于反应温度较低,催化活性和选择性高,然而在反应过程中会出现副产物 COS^[5-9],致使催化剂表面硫元素的流失。因此有必要从 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 入手,开展催化机理研究,探索其结构与性能之间的构效关系。

本研究采用等体积浸渍法与原位还原硫化法相结合制备了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂,利用 XRD、SEM/EDS、XPS 和 TPR/TPD/TPSR-MS 等表征技术对其结构和表面特性进行了表征,考察了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的结构、在催化还原过程中 SO₂ 和 CO 的吸附-脱附特性,为高活性、高单质硫选择性、高稳定性的 CO 选择性还原 SO₂ 合成单质硫催化剂开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 1.950 8 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于 5.75 mL 蒸馏水中,10 g γ-Al₂O₃(山东瑞鼎科技有限公司)浸渍在该钼酸铵溶液中 12 h,经过 110 °C 干燥 12 h,520 °C 煅烧 12 h (2 °C·min⁻¹)后得到 MoO₃/γ-Al₂O₃;之后称取 1.708 8 g Co(NO₃)₂·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于 5.75 mL 蒸馏水中,将所制备的 MoO₃/γ-Al₂O₃ 在该 Co(NO₃)₂ 溶液再浸渍 12 h;随后

在 110 °C 下干燥 12 h,520 °C 下煅烧 12 h (2 °C·min⁻¹ 升温速率),即得到 CoMoO₄/γ-Al₂O₃。催化剂中负载量基于金属氧化物计算,负载量为 16%(w_{MoO₃}/w_{γ-Al₂O₃}) MoO₃/γ-Al₂O₃ 和 4%(w_{CoO}/w_{γ-Al₂O₃})CoO-16%(w_{MoO₃}/w_{γ-Al₂O₃}) MoO₃/γ-Al₂O₃, 分别记为 MoO₃/γ-Al₂O₃ 和 CoMoO₄/γ-Al₂O₃。最后,在 500 °C,Ar 为保护气的条件下,将 CoMoO₄/γ-Al₂O₃ 在 10%(V/V)H₂S/H₂ 的混合气中预硫化 1 h,制得 CoMoS_x/γ-Al₂O₃。

1.2 催化剂的表征

XRD 测试采用日本理学电机株式会社 DMAX-βBX 射线仪。Cu Kα 辐射(λ=0.154 nm),石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 10°·min⁻¹,扫描范围 2θ=5°~80°。采用日立 Hitachi-4800 扫描电镜进行 SEM/EDS 表征,其测试电压为 10 kV,工作距离为 8 mm 左右。对 Al、O、Co、Mo 和 S 元素进行了检测。XPS 测试在 PHI 5000 Versaprobe 进行,Al Kα 射线(hν=1 486.60 eV),扫描面积 0.8 mm²,功率 250 W,样品室真空度为 1.60×10⁻⁶ Pa。各元素的结合能以 284.6 eV 的 C1s 电子结合能作为校正标准,对 Co、Mo、S、Al、O 元素进行全谱测试。

1.3 催化剂的吸附-脱附和表面反应性能测试

程序升温脱附/程序升温还原/程序升温表面反应-质谱联用(TPD/TPR/TPSR-MS)在天津先权公司化学动态吸附仪 TP-5076 上进行,以北京英格海德公司 HPR-20 质谱仪为检测器。选择质量数为 28、44、60 和 64 分别检测 CO、CO₂、COS 和 SO₂。样品装填量为 0.1 g,在 Ar 保护下 300 °C 预处理 1 h。

TPD: 以 5%(V/V) SO₂/Ar、5%(V/V) CO/Ar 和 5%(V/V) COS/Ar 为原料气,样品吸附饱和后通入 Ar 气吹扫反应器,最后,在 Ar 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的速率升至 700 °C,记录程序升温下 CO、CO₂、COS 和 SO₂ 的脱附情况。

TPR: 于 5%(V/V) CO/Ar 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的速率升至 700 °C,记录程序升温下 CO、CO₂、COS 和 SO₂ 随着温度的变化。

(SO₂+CO)-TPSR: 通入 5%(V/V) SO₂/Ar 至样品吸附饱和,之后通入 Ar 气吹扫;最后,在 5%(V/V) CO/

Ar 气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定速率升至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 记录 CO 、 CO_2 、 COS 和 SO_2 的含量随着温度的变化。

($\text{CO}+\text{SO}_2$)-TPSR: 通入 5%(V/V) CO/Ar 至样品吸附饱和, 之后通入 Ar 气吹扫, 最后, 在 5%(V/V) SO_2/Ar 气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定速率升至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 记录 CO 、 CO_2 、 COS 和 SO_2 的含量随着温度的变化。

1.4 微型反应性能评价

在微型反应器中装入 $0.4\text{ g CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 之后通入浓度为 $(0.5\%(\text{V/V})\text{SO}_2+1\%(\text{V/V})\text{CO})/\text{Ar}$ 的气体, 在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行活性测试。选择质量数为 28, 44, 60 和 64 分别检测 CO 、 CO_2 、 COS 和 SO_2 。根据检测结果计算得到 SO_2 的转化率、 COS 的选择性、硫单质的选择性和硫单质的产率。 $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$ 代表 SO_2 的进口浓度, $C_{\text{SO}_2}^{\text{out}}$ 代表 SO_2 的出口浓度, $C_{\text{cos}}^{\text{out}}$ 代表 COS 的出口浓度。计算方法如下:

$$\text{Conversion of SO}_2 = (C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{out}}) / C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SO}_2 \text{ selectivity to sulfur} = (C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{out}} - C_{\text{cos}}^{\text{out}}) / (C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{out}}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Sulfur yield} = (C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{out}} - C_{\text{cos}}^{\text{out}}) / C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{COS selectivity} = C_{\text{cos}}^{\text{out}} / (C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{out}}) \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表征

图 1 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoMoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-}$

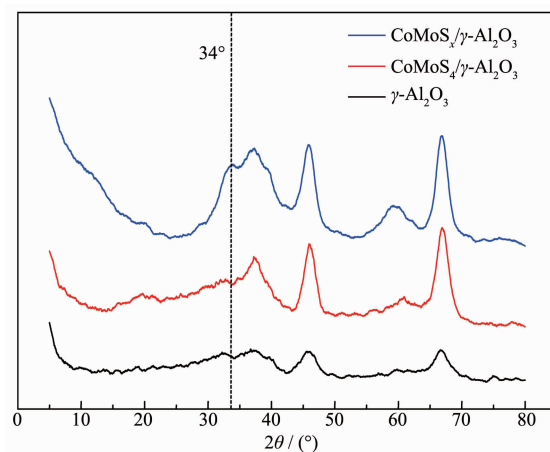
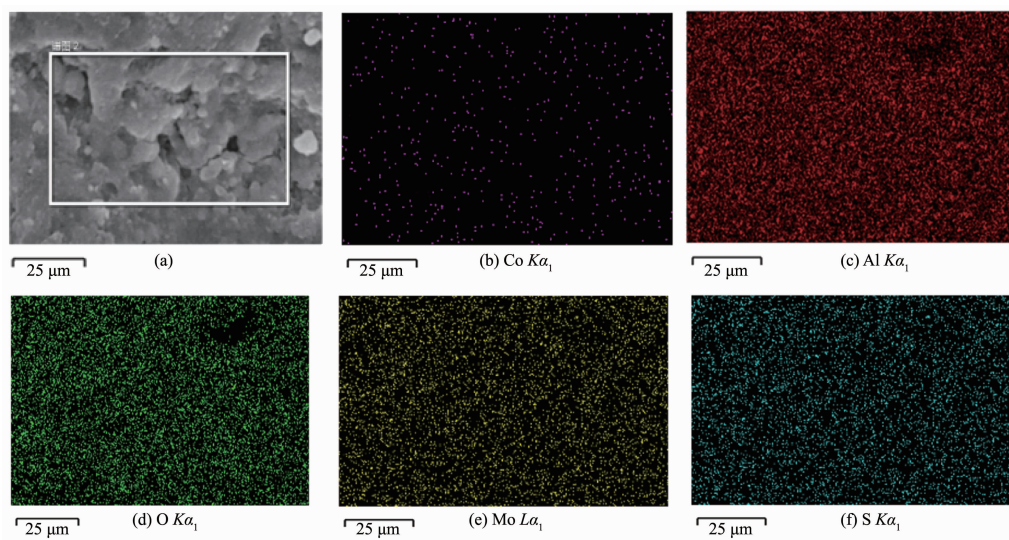


图 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoMoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 的 XRD 图。由图可知, $\text{CoMoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 ($2\theta=37^{\circ}, 46^{\circ}, 67^{\circ}$) 衍射峰^[10], 并未出现 CoO 、 MoO_3 的晶相, 可见 CoO 、 MoO_3 在硫化前样品中分散均匀。 $\text{CoMoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经硫化后 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相并未发生明显变化, 也没有出现 CoO 、 MoO_3 、 Co_9S_8 和 CoS_2 的衍射峰, 只有在 $2\theta=34^{\circ}$ 时有明显的 MoS_2 峰。这说明催化剂在硫化过程中并没有形成有序的晶型。

图 2 是预硫化后 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM/EDS 图。从 SEM 可以看出, 催化剂并没有出现规则的形貌。EDS 谱图表明元素分布较为均匀。尽管硫化温度较高, 表面的 Co 和 Mo 也没有发生团聚, 硫元素



(a) SEM image; (b) Co; (c) Al; (d) O; (e) Mo; (f) S

图 2 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM/EDS 图

Fig.2 SEM/EDS images of $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

也均匀地分散在表面。以上表明采用等体积浸渍法可以获得高分散的 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂。

图 3(a)为催化剂 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 上 Mo 物种的 XPS 图谱。由图 3(a)和表 1 可以看出,催化剂中 Mo 物种的电子结合能 228.98 和 232.40 eV 处的谱峰分别归属于 Mo⁴⁺3d_{5/2} 和 Mo⁴⁺3d_{3/2}, 主要对应 MoS₂ 和 CoMoS, 所占百分比为 37.91%和 20.02%;231.30 和 234.27 eV 处的谱峰归属于 Mo⁵⁺3d_{5/2} 和 Mo⁵⁺3d_{3/2}, 对应 Mo₂O₅ 和 MoO₃, 所占百分比为 0.15%和 0.95%; 231.87 和 235.02 eV 处的谱峰分别归属于 Mo⁶⁺3d_{5/2} 和 Mo⁶⁺3d_{3/2}, 对应未被硫化的 MoO₃, 所占百分比为 40.97%,这说明催化剂中 Mo 的硫化物占总 Mo 含量的 57.93%, 其他的 Mo 并未硫化。电子结合能 225.80 eV 处的峰谱则归属于 S2s 的特征结合能,在图中出现是因为 S2s 的峰位置与 Mo⁴⁺3d_{5/2} 邻近^[12]。

催化剂 Co2p_{3/2} 的 XPS 表征结果如图 3(b)所示。

对谱图进行分峰拟合, 电子结合能 778.92 eV 处的谱峰归属于 CoMoS 活性相, 781.79 和 786.29 eV 处的谱峰归属于氧化态的 Co。由图 3(b)可见, 催化剂中并没有出现 Co₉S₈(778.0 eV)^[11]的归属峰, 在硫化过程中也并没有形成其他的 Co 的硫化相, 而 Co 氧化物的出现可能是因为样品的转移导致 Co 被空气中的氧气氧化^[13-14]。

表 1 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 中 Mo3d 的 XPS 能谱分析结果

Table 1 XPS spectra analysis results of Mo3d in CoMoS_x/γ-Al₂O₃

Mo3d	Atomic fraction / %
MoS ₂	37.91
CoMoS	20.02
Mo ₂ O ₅	0.15
MoO ₃	0.95
MoO ₃	40.97

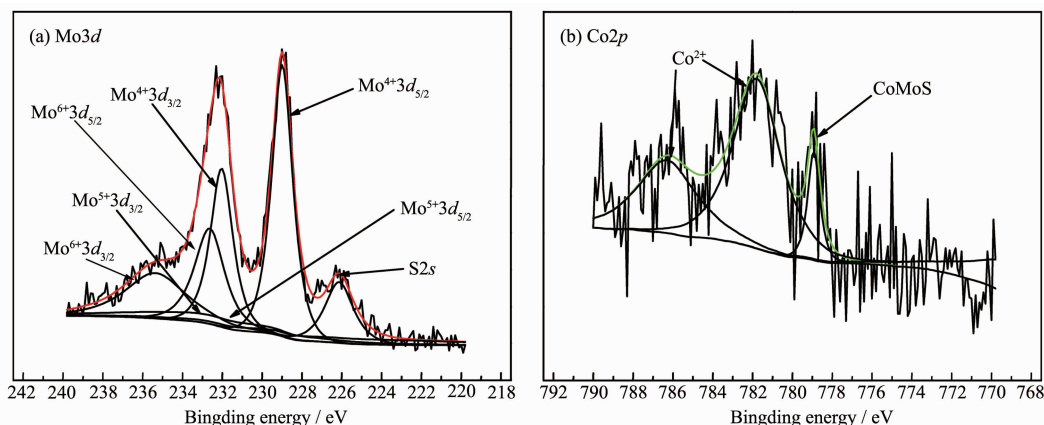


图 3 催化剂 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 XPS 图谱

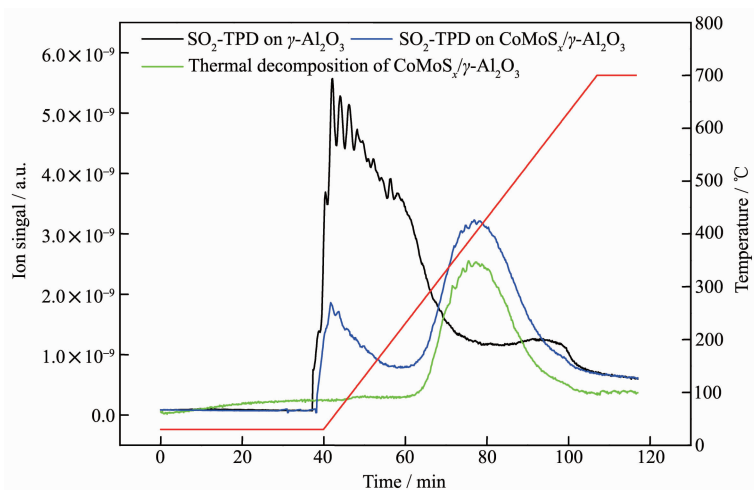
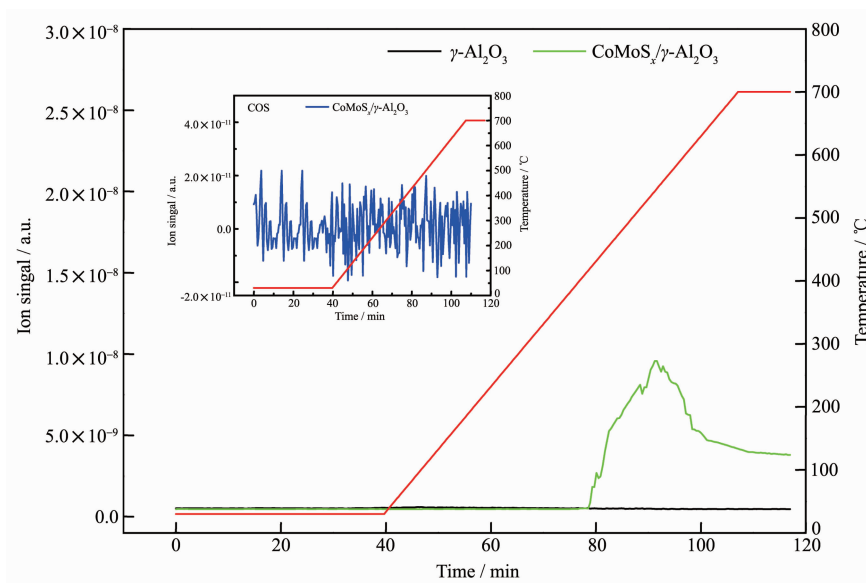
Fig.3 XPS spectra of CoMoS_x/γ-Al₂O₃

2.2 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 TPD/TPR/TPSR-MS 分析

图 4 为 γ-Al₂O₃、CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 SO₂-TPD 和 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的热分解图,同时显示了 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 高温分解曲线。由图 4 可知,SO₂ 会吸附在 γ-Al₂O₃ 和 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 上。从 30 °C 开始升温,SO₂ 会随着温度的升高逐渐脱附。在 γ-Al₂O₃(黑色曲线)有 1 个脱附峰,峰面积较大,说明 SO₂ 的吸附量较多,这主要是因为 γ-Al₂O₃ 表面的 L 酸位吸附 SO₂。在 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂(蓝色曲线)上有 2 个脱附峰,分别位于 50 和 420 °C 左右。50 °C 左右的脱附峰为吸附在 γ-Al₂O₃ 上的 SO₂ 的脱附所致,属于弱吸附作用,与 γ-Al₂O₃ 相比其脱附量明显减小。这说明 CoMoS_x 覆盖了大部分 γ-Al₂O₃ 的 L 酸位。420 °C 左右的脱附峰是 CoMoS_x 上吸附的 SO₂ 脱附(属于强吸

附作用)或分解产生的 SO₂ 所致。为了验证该峰的归属,考察了未吸附 SO₂ 的 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 在 Ar 气氛下的分解情况(绿色曲线)。可以发现 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 并没有完全被硫化,温度高于 400 °C 时,CoMoS_x 会迅速分解,与表面的氧形成 SO₂,然而该脱附峰面积明显低于吸附 SO₂ 的 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 脱附量。综上,在 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂上,γ-Al₂O₃ 对 SO₂ 有弱吸附作用,CoMoS_x 有强吸附作用,温度高于 400 °C 时,表面 S 容易以 SO₂ 的形式流失。

图 5 为 γ-Al₂O₃ 和 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 CO-TPD 图。由图 5 可知,随着温度的升高,γ-Al₂O₃ 始终没有出现 CO 的脱附,证明 CO 几乎不会吸附在 γ-Al₂O₃ 上。而在 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 上,从 400 °C 左右 CO 会开始脱附,这说明 CoMoS_x 会吸附 CO,且属于强吸附

图 4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SO_2 -TPD 和 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热分解图Fig.4 SO_2 -TPD of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and thermal decomposition of $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图 5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CO-TPD 图Fig.5 CO-TPD of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

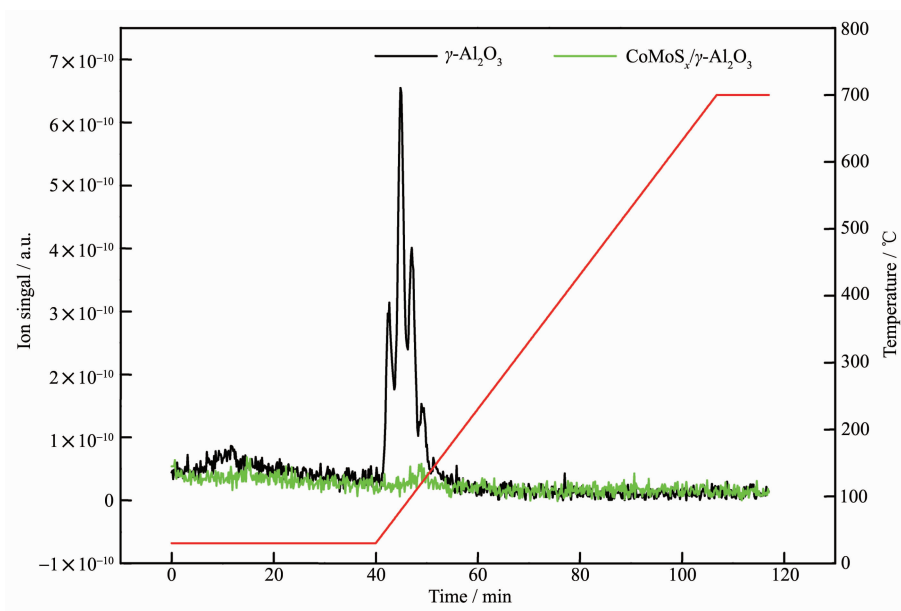
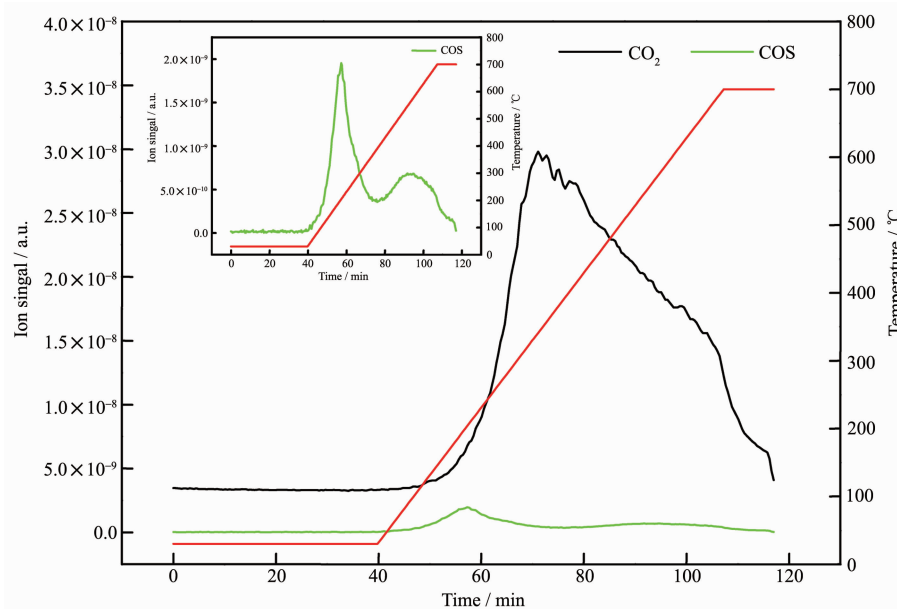
作用。在脱附的过程中,并不会出现 COS,说明 CO 的脱附属于可逆脱附过程。

图 6 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 COS-TPD 图。如图 6 所示, COS 会吸附在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,但根据信号强度判断, COS 的吸附量较少。从 30 °C 开始升温, COS 会随着温度的升高逐渐脱附,在 200 °C 左右 COS 几乎脱附完全,这说明 COS 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上为弱吸附作用。 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 COS 会有微量的吸附,因为 CoMoS_x 覆盖了大部分的酸位,所以导致 COS 吸附量很少。

图 7 是 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CO-TPR 图。从图 7 中可以看出 CO_2 的含量会在 180 °C 时开始发生明

显地变化,含量随着温度的升高而逐渐升高,这进一步证明 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并没有被完全硫化。在程序升温的过程中, COS 会出现 2 个脱附峰, COS 的第 1 个脱附峰较大,第 2 个脱附峰较小。在 40 °C 时 COS 开始出现,在 200 °C 时脱附量达到最大,390 °C 时信号值接近噪音。随着温度的继续升高, COS 的信号值又开始加强,560 °C 到达最大值,随后开始下降。出现 2 个脱附峰说明大部分的硫在催化剂表面,而另一部分硫进入到晶格当中。

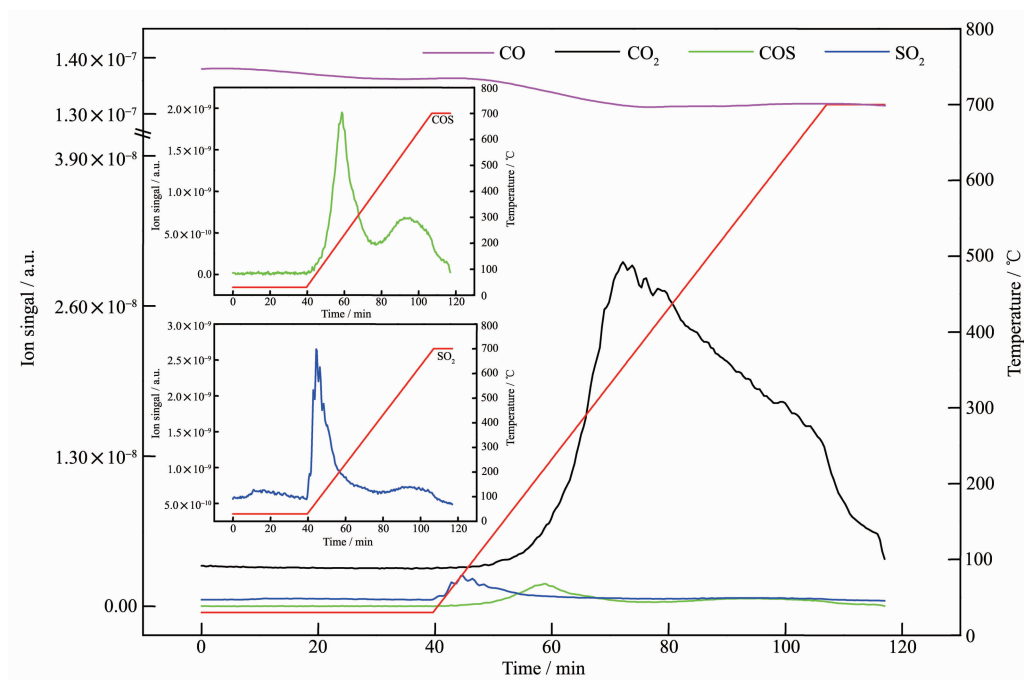
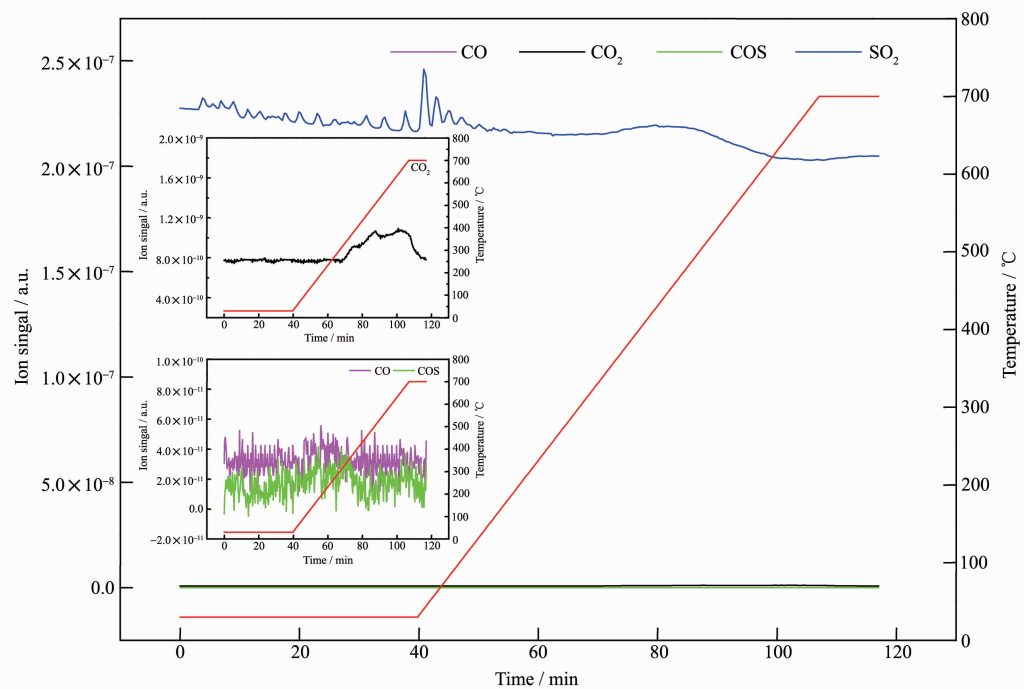
图 8 是 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (SO_2+CO) -TPSR 图。如图 8 所示, CO 的曲线在 125 °C 时逐渐下降,在 380 °C 以后达到平稳,说明 CO 在 125 °C 以后开始消耗。

图 6 γ -Al₂O₃ 和 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 COS-TPD 图Fig.6 COS-TPD of γ -Al₂O₃ and CoMoS_x/γ-Al₂O₃图 7 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 CO-TPR 图Fig.7 CO-TPR of CoMoS_x/γ-Al₂O₃

通过与图 3 对比后发现,SO₂ 在 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂的第 1 个脱附峰依然会出现,而第 2 个脱附峰接近消失,这说明 CO 不会在较低温度时与吸附在 γ-Al₂O₃ 上的 SO₂ 反应,而是与吸附在 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 上的 SO₂ 发生反应。由此也可以推断,SO₂ 与 CO 的最佳反应温度在 350~430 °C 之间;通过对比 CO-TPR 和 (SO₂+CO)-TPSR 的 CO₂ 信号强度可知,CO₂ 的生成量增加,证明 CO 转化为 CO₂。(SO₂+CO)-TPSR 中 COS 的变化趋势与 CO-TPR 中 COS 的变

化趋势相同。

图 9 是 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的 (CO+SO₂)-TPSR 图。如图 9 所示,CO 和 COS 的曲线不随温度的升高而发生变化,信号值接近噪音,说明 CO 和 COS 几乎不存在,而 CO₂ 会在 350 °C 开始上升,在 700 °C 之后开始下降,这说明 CO 并没有脱附,而是生成了 CO₂,这与 (SO₂+CO)-TPSR 的结论相同,进一步证明 CO 参与了 SO₂ 的还原反应,反应温度在 350 °C 以上。

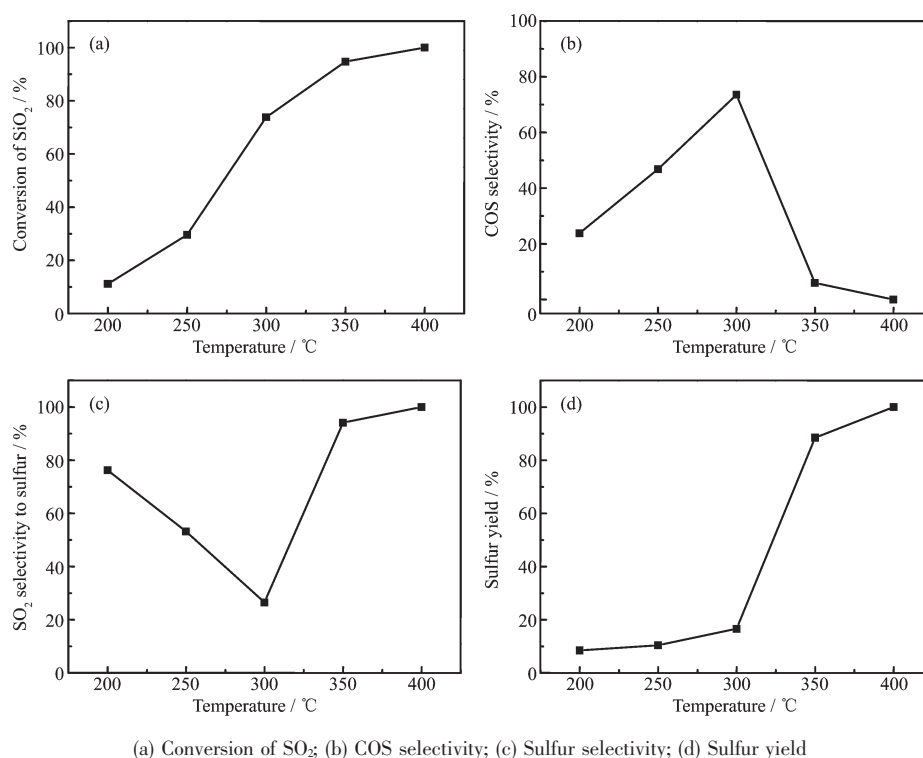
图 8 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (SO_2+CO) -TPSR 图Fig.8 (SO_2+CO) -TPSR of $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图 9 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $(\text{CO}+\text{SO}_2)$ -TPSR 图Fig.9 $(\text{CO}+\text{SO}_2)$ -TPSR of $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性和选择性

图 10 是 $\text{CoMoS}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性曲线。如图 10(a)所示, SO_2 的转化率会随着温度的升高而逐渐升高。当温度在 300 °C 以下时, SO_2 的转化率较低; 当温度为 300 和 350 °C 时, SO_2 的转化率分别为

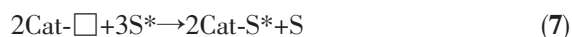
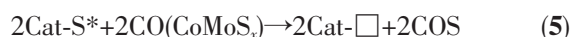
73.82% 和 94.71%; 而温度为 400 °C 时, SO_2 的转化率为 100%。

根据图 10(b,c)可知, COS 是反应的中间产物, 随着温度逐渐升高, COS 的选择性在 300 °C 之前逐渐升高, SO_2 生成硫单质的选择性逐渐降低, 而温度

图 10 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 的催化活性和选择性Fig.10 Catalytic activity of CoMoS_x/γ-Al₂O₃

高于 300 °C 时, COS 的选择性逐渐降低, 硫单质的选择性逐渐升高。在 350 °C 时, COS 的选择性为 5.90%, 硫单质的选择性为 94.10%, 在 400 °C 时, COS 的选择性接近 0, 硫单质的选择性接近 100%。由 COS 的选择性随温度的变化趋势、CO-TPR 和 (SO₂+CO)-TPSR 可以判断, CO 首先与 CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂表面的硫反应, 生成 COS, 之后 COS 与吸附在 CoMoS_x 表面的 SO₂ 反应生成硫单质和 CO₂。当温度低于 300 °C 时, COS 和 SO₂ 的反应速率较慢; 而温度在 350 °C 以上时, COS 和 SO₂ 的反应很快, 在 400 °C 时反应完全。催化剂表面硫和晶格硫都会参与反应, COS 的选择性接近 0 时是晶格硫参与反应。

图 10(d) 为硫单质的产率随温度的变化趋势图。在 300 °C 之前, 因为 COS 的选择性较低, 所以硫单质的产率较低, 低于 20%; 当温度为 350 和 400 °C 时, 以硫单质的产率分别为 88.46% 和 100%。所以在 400 °C 时反应活性最高。其反应机理如下:



□ 为晶格硫缺位, S* 为晶格硫。

3 结 论

以上结果表明: (1) CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂由 γ-Al₂O₃ 和 Co-Mo-S 组成, 且硫化并不完全, 硫化后不会出现 CoS₂ 和 Co₉S₈ 等硫化物; (2) CO 吸附在 CoMoS_x 上, 会生成中间物 COS; 吸附在 γ-Al₂O₃ 和 CoMoS_x 上的 SO₂ 都会与 COS 反应; (3) CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂的硫流失主要是因为 COS 在低温下不会与 SO₂ 充分反应; (4) CoMoS_x/γ-Al₂O₃ 催化剂在 CO 催化还原 SO₂ 制硫单质的反应中具备优异的催化活性和选择性, 在 400 °C 时, SO₂ 的转化率、硫单质的选择性和硫单质的产率都接近 100%。

参考文献:

- [1] Zhuang S X, Magara H, Yamazaki M, et al. *Appl. Catal., B*, **2000**, *24*(2):89-96
- [2] Zhuang S X, Magara H, Yamazaki M, et al. *Appl. Catal., B*, **2001**, *31*(2):133-143
- [3] ZHANG Wen-Hua(张文华), PENG Jiang-Jie(彭江杰), MA Yun-Sheng(马运生), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2002**, *18*(10):901-906
- [4] Zhao H T, Luo X, He J, et al. *Fuel*, **2015**, *147*(3):67-75

- [5] Kim H, Park D W, Woo H C, et al. *Appl. Catal., B*, **1998**,**19** (3/4):233-243
- [6] Wang X H, Wang A Q, Li N, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**,**45**(13):4582-4588
- [7] Lee H M, Han J D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**,**41**(11):2623-2629
- [8] Han G B, Park N K, Yoon S H, et al. *Chemosphere*, **2008**,**72** (11):1744-1750
- [9] Lau N T, Fang M, Chan C K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**,**203**(1):221-229
- [10] CHEN Ji-Zhou(陈济舟), WANG Jun-Qiao(王俊桥), LI Han(李汉). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **1992**,**8**(3): 429-431
- [11] Qiu L M, Xu G T. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**256**(11):3413-3417
- [12] Wang C M, Tsai T C, Wang I. *J. Catal.*, **2009**,**262**(2):206-214
- [13] SHI Yu(时毓), YU Jin-Hai(于津海), XU Xi-Sheng(徐夕生), et al. *Acta Petrologica Sinica*(岩石学报), **2011**,**27**(10):3095-3108
- [14] QIU Li-Mei(邱丽美), XU Guang-Tong(徐广通). *Spectrosc. Spectr. Anal*(光谱学与光谱分析), **2015**,**35**(12):3514-3518