第 35 卷第 1 期
2019 年 1 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.1
34-42

$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、扫面电子显微镜/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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂的结构、表面 CO 和 SO_2 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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂的催化特性。研究表明,$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂由 γ-Al_2O_3 和高分散的 Co-Mo-S 组成,预硫化过程中不会出现 CoS_2 和 Co_9S_8 等硫化物。γ-Al_2O_3 几乎不会吸附 CO,$CoMoS_x$ 对 CO 具有强吸附作用；而 γ-Al_2O_3 和 $CoMoS_x$ 都可以吸附 SO_2，但 γ-Al_2O_3 的吸附作用较弱,$CoMoS_x$ 的吸附作用较强。在 γ-Al_2O_3 上会吸附微量的 COS，而 $CoMoS_x$ 不会吸附 COS。在 SO_2 与 CO 的表面反应中，吸附在 $CoMoS_x$ 上的 SO_2 会与 CO 发生反应，而吸附在 γ-Al_2O_3 上的 SO_2 不会发生反应。在 400 ℃时,SO_2 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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 Catalysts in Reduction Desulfurization

LIU Zhe-Nan[1] GENG Yun-Feng[2] SHI Quan[1] LI Han-Sheng*,[1] SHI Da-Xin[1]
WU Qin[1] ZHAO Yun[1] FENG Cai-Hong[1] JIAO Qing-Ze[1,3]
([1]*School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*)
([2]*Beijing Peking University Pioneer Technology Co., Ltd, Beijing* 100080, *China*)
([3]*School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Guangdong* 519085, *China*)

Abstract: $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 catalyst was prepared by using an impregnation method combining with in-situ reduction method. In order to systematically obtain the structure of the $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 catalyst and study the adsorption-desorption performance and the surface reactions of CO and SO_2, the catalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope/energy dispersive spectrdmeter (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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 catalyst were tested in a packed-bed microreactor. The results show that the $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 catalyst was composed of γ-Al_2O_3 and highly dispersed Co-Mo-S. During the pre-vulcanization, no sulfides such as CoS_2 and Co_9S_8 were formed. CO was adsorbed on $CoMoS_x$ instead of γ-Al_2O_3. SO_2 was weakly adsorbed on γ-Al_2O_3 but strongly adsorbed on $CoMoS_x$. COS was adsorbed on γ-Al_2O_3 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, SO_2 adsorbed on $CoMoS_x$ was active and reacted with CO adsorbed on $CoMoS_x$, while SO_2 adsorbed on γ-Al_2O_3 did not react. Finally, the conversion of SO_2 and the selectivity of sulfur were obtained up to 100% at 400 ℃.

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 SO_2 是空气主要污染物之一。中国是 SO_2 排放的第一大国，大气中 90%的 SO_2 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 SO_2 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]，$CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的结构、在催化还原过程中 SO_2 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 SO_2 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 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$（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-Al_2O_3（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 ℃干燥 12 h，520 ℃煅烧 12 h (2 ℃·min^{-1})后得到 $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$；之后称取 1.708 8 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$（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 $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在该 $Co(NO_3)_2$ 溶液再浸渍 12 h；随后在 110 ℃下干燥 12 h，520 ℃下煅烧 12 h(2 ℃·min^{-1} 升温速率)，即得到 $CoMoO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$。催化剂中负载量基于金属氧化物计算，负载量为 16%($w_{MoO_3}/w_{\gamma\text{-}Al_2O_3}$) $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 4%($w_{CoO}/w_{\gamma\text{-}Al_2O_3}$)CoO-16%($w_{MoO_3}/w_{\gamma\text{-}Al_2O_3}$) $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$，分别记为 $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $CoMoO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$。最后，在 500 ℃，Ar 为保护气的条件下，将 $CoMoO_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在 10%(*V*/*V*)H_2S/H_2 的混合气中预硫化 1 h，制得 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$。

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 $K\alpha$ 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 $K\alpha$ 射线($h\nu$=1 486.60 eV)，扫描面积 0.8 mm^2，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 C1*s* 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、CO_2、COS 和 SO_2。样品装填量为 0.1 g，在 Ar 保护下 300 ℃预处理 1 h。

TPD：以 5%(*V*/*V*) SO_2/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 ℃·min^{-1} 的速率升至 700 ℃，记录程序升温下 CO、CO_2、COS 和 SO_2 的脱附情况。

TPR：于 5%(*V*/*V*) CO/Ar 气氛下以 10℃·min^{-1} 的速率升至 700 ℃，记录程序升温下 CO、CO_2、COS 和 SO_2 随着温度的变化。

(SO_2+CO)-TPSR：通入 5%(*V*/*V*) SO_2/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 ℃·min^{-1} 的恒定速率升至 700 ℃，记录 CO、CO_2、COS 和 SO_2 的含量随着温度的变化。

(CO+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 ℃·min^{-1} 的恒定速率升至 700 ℃，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 g $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂，之后通入浓度为(0.5%(*V*/*V*)SO_2+1%(*V*/*V*)CO)/Ar 的气体，在 200~400 ℃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。$C^{in}_{SO_2}$ 代表 SO_2 的进口浓度，$C^{out}_{SO_2}$ 代表 SO_2 的出口浓度，C^{out}_{cos} 代表 COS 的出口浓度。计算方法如下：

$$\text{Conversion of } SO_2=(C^{in}_{SO_2}-C^{out}_{SO_2})/C^{in}_{SO_2}\times 100\% \quad (1)$$

$$SO_2 \text{ selectivity to sulfur}=(C^{in}_{SO_2}-C^{out}_{SO_2}-C^{out}_{cos})/(C^{in}_{SO_2}-C^{out}_{SO_2})\times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Sulfur yield}=(C^{in}_{SO_2}-C^{out}_{SO_2}-C^{out}_{cos})/C^{in}_{SO_2}\times 100\% \quad (3)$$

$$\text{COS selectivity}=C^{out}_{cos}/(C^{in}_{SO_2}-C^{out}_{SO_2})\times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的表征

图 1 为 γ-Al_2O_3、$CoMoO_4/\gamma$-Al_2O_3 和 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 XRD 图。由图可知，$CoMoO_4/\gamma$-Al_2O_3 存在明显的 γ-Al_2O_3 的(2θ=37°，46°，67°)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。$CoMoO_4/\gamma$-Al_2O_3 经硫化后 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 中 γ-Al_2O_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 2θ=34°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。

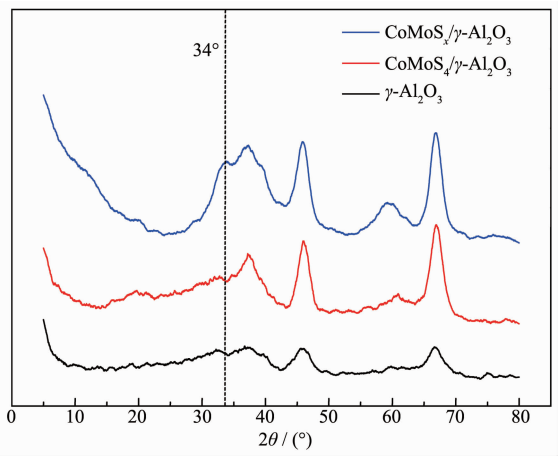
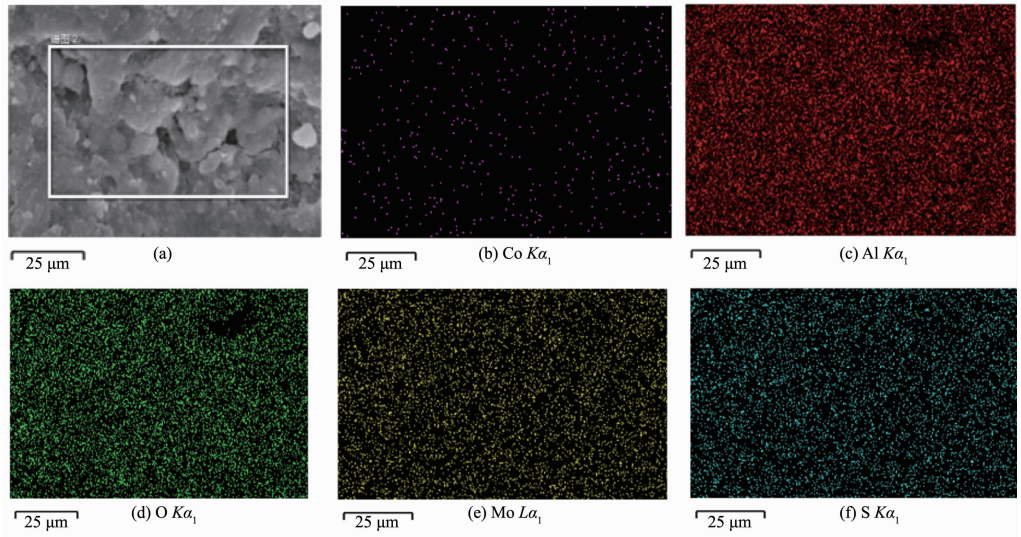


图 1 γ-Al_2O_3、$CoMoO_4/\gamma$-Al_2O_3 和 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of γ-Al_2O_3, $CoMoO_4/\gamma$-Al_2O_3 and $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3

图 2 是预硫化后 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 SEM/EDS 图

Fig.2 SEM/EDS images of $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_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 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂。

图 3(a)为催化剂 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 $Mo^{4+}3d_{5/2}$ 和 $Mo^{4+}3d_{3/2}$，主要对应 MoS_2 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 $Mo^{5+}3d_{5/2}$ 和 $Mo^{5+}3d_{3/2}$，对应 Mo_2O_5 和 MoO_xS_y，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 $Mo^{6+}3d_{5/2}$ 和 $Mo^{6+}3d_{3/2}$，对应未被硫化的 MoO_3，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 S2*s* 的特征结合能，在图中出现是因为 S2*s* 的峰位置与 $Mo^{4+}3d_{5/2}$ 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 Co_9S_8(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　$CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 中 Mo3*d* 的 XPS 能谱分析结果

Table 1　XPS spectra analysis results of Mo3*d* in $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Mo3*d*	Atomic fraction / %
MoS_2	37.91
CoMoS	20.02
Mo_2O_5	0.15
MoO_xS_y	0.95
MoO_3	40.97

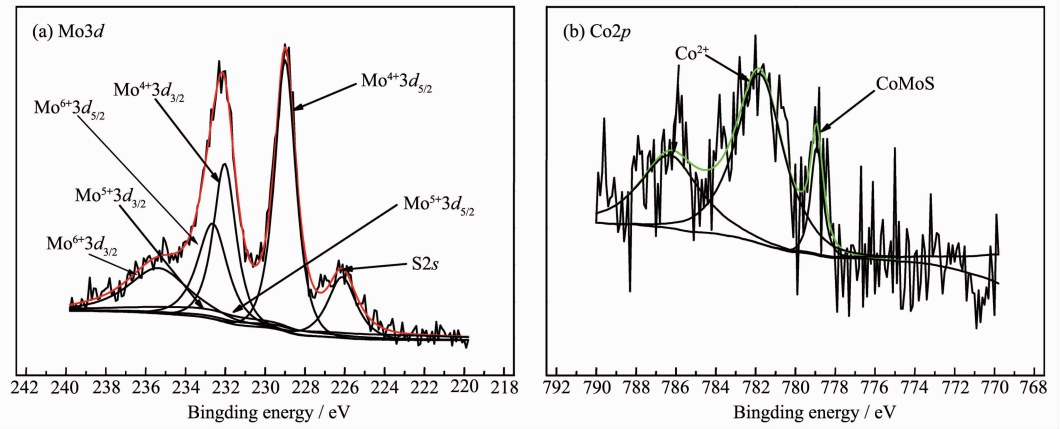


图 3　催化剂 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 XPS 图谱

Fig.3　XPS spectra of $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

2.2　$CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 TPD/TPR/TPSR-MS 分析

图 4 为 $\gamma\text{-}Al_2O_3$、$CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 SO_2-TPD 和 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的热分解图，同时显示了 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 高温分解曲线。由图 4 可知，SO_2 会吸附在 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上。从 30 ℃开始升温，SO_2 会随着温度的升高逐渐脱附。在 $\gamma\text{-}Al_2O_3$(黑色曲线)有 1 个脱附峰，峰面积较大，说明 SO_2 的吸附量较多，这主要是因为 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 表面的 L 酸位吸附 SO_2。在 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂(蓝色曲线)上有 2 个脱附峰，分别位于 50 和 420 ℃左右。50 ℃左右的脱附峰为吸附在 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上的 SO_2 的脱附所致，属于弱吸附作用，与 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 相比其脱附量明显减小。这说明 $CoMoS_x$ 覆盖了大部分 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 L 酸位。420 ℃左右的脱附峰是 $CoMoS_x$ 上吸附的 SO_2 脱附(属于强吸附作用)或分解产生的 SO_2 所致。为了验证该峰的归属，考察了未吸附 SO_2 的 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在 Ar 气氛下的分解情况(绿色曲线)。可以发现 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 并没有完全被硫化，温度高于 400 ℃时，$CoMoS_x$ 会迅速分解，与表面的氧形成 SO_2，然而该脱附峰面积明显低于吸附 SO_2 的 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 脱附量。综上，在 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂上，$\gamma\text{-}Al_2O_3$ 对 SO_2 有弱吸附作用，$CoMoS_x$ 有强吸附作用，温度高于 400 ℃时，表面 S 容易以 SO_2 的形式流失。

图 5 为 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 CO-TPD 图。由图 5 可知，随着温度的升高，$\gamma\text{-}Al_2O_3$ 始终没有出现 CO 的脱附，证明 CO 几乎不会吸附在 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上。而在 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上，从 400 ℃左右 CO 会开始脱附，这说明 $CoMoS_x$ 会吸附 CO，且属于强吸附

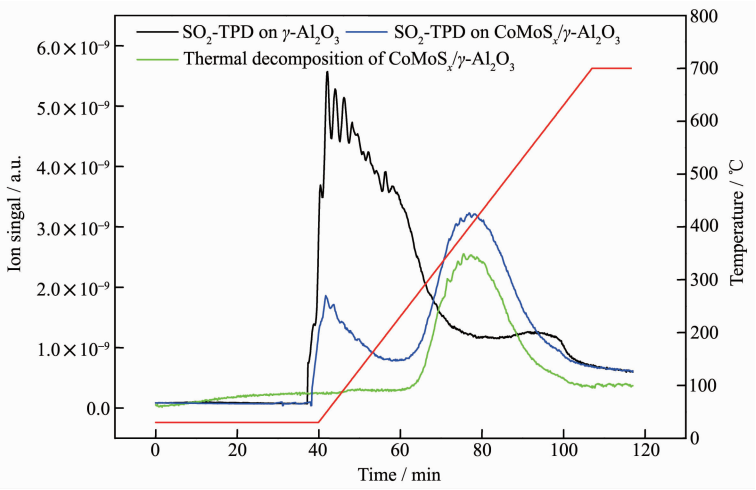


图 4 γ-Al_2O_3、$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 SO_2-TPD 和 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的热分解图

Fig.4 SO_2-TPD of γ-Al_2O_3, $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 and thermal decomposition of $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3

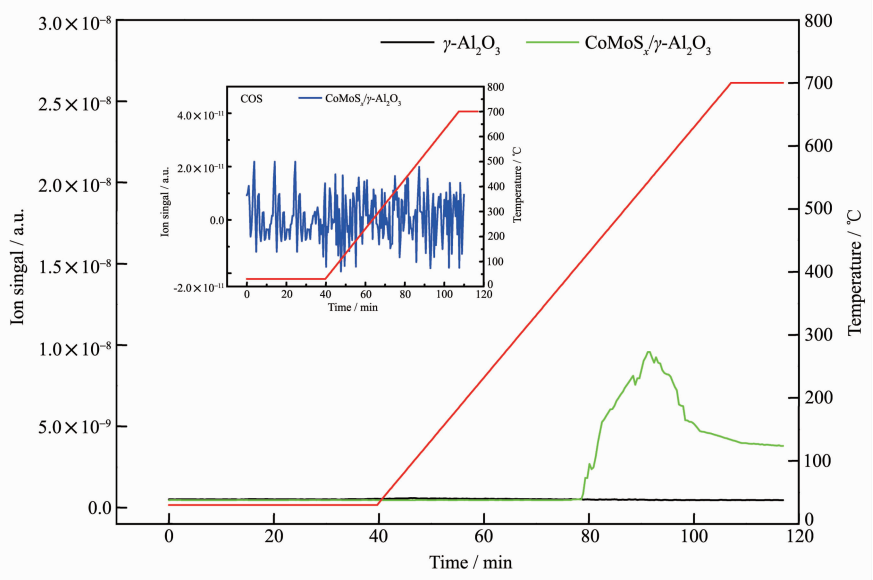


图 5 γ-Al_2O_3 和 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 CO-TPD 图

Fig.5 CO-TPD of γ-Al_2O_3 and $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3

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

图 6 是 γ-Al_2O_3、$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 COS-TPD 图。如图 6 所示,COS 会吸附在 γ-Al_2O_3 上,但根据信号强度判断,COS 的吸附量较少。从 30 ℃开始升温,COS 会随着温度的升高逐渐脱附,在 200 ℃左右 COS 几乎脱附完全,这说明 COS 在 γ-Al_2O_3 上为弱吸附作用。$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的 CO-TPR 图。从图 7 中可以看出 CO_2 的含量会在 180 ℃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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_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 ℃时 COS 开始出现,在 200 ℃时脱附量达到最大,390 ℃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 ℃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 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的(SO_2+CO)-TPSR 图。如图 8 所示,CO 的曲线在 125 ℃时逐渐下降,在 380 ℃以后达到平稳,说明 CO 在 125 ℃以后开始消耗。

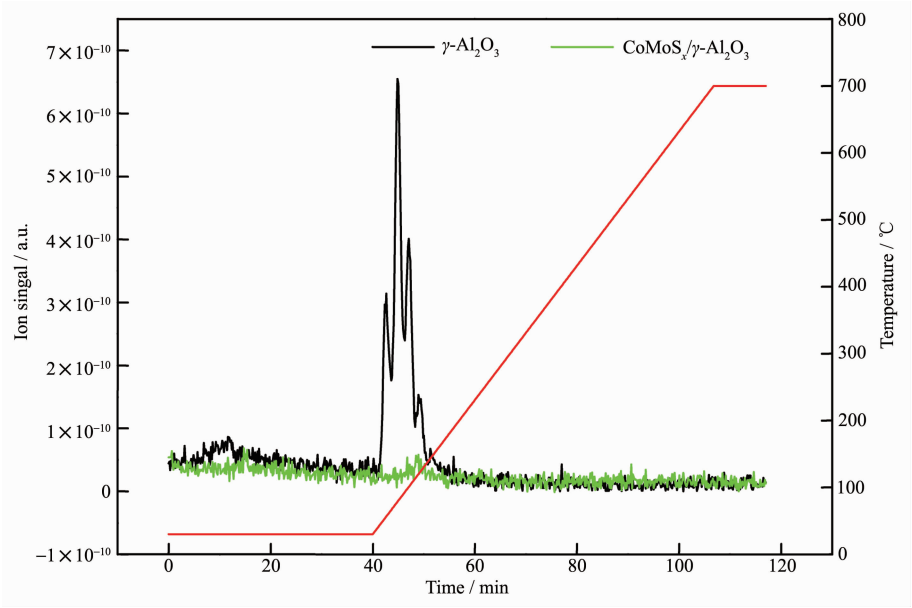


图 6　$\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 COS-TPD 图

Fig.6　COS-TPD of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ and $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

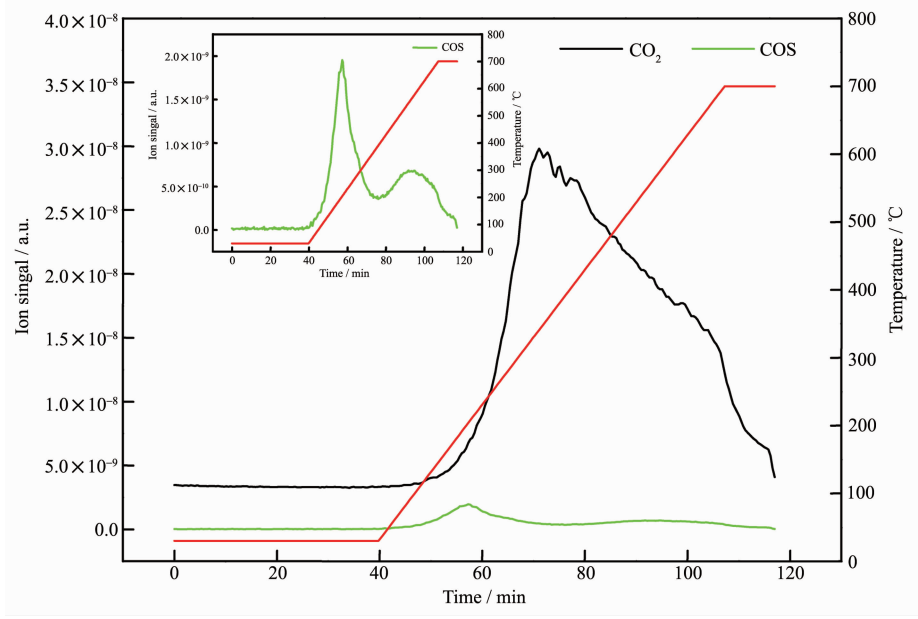


图 7　$CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 CO-TPR 图

Fig.7　CO-TPR of $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

通过与图 3 对比后发现,SO_2 在 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上的 SO_2 反应，而是与吸附在 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上的 SO_2 发生反应。由此也可以推断,SO_2 与 CO 的最佳反应温度在 350~430 ℃之间；通过对比 CO-TPR 和 (SO_2+CO)-TPSR 的 CO_2 信号强度可知,CO_2 的生成量增加,证明 CO 转化为 CO_2。(SO_2+CO)-TPSR 中 COS 的变化趋势与 CO-TPR 中 COS 的变化趋势相同。

图 9 是 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 $(CO+SO_2)$-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 CO_2 会在 350 ℃开始上升,在 700 ℃之后开始下降，这说明 CO 并没有脱附，而是生成了 CO_2,这与(SO_2+CO)-TPSR 的结论相同,进一步证明 CO 参与了 SO_2 的还原反应，反应温度在 350 ℃以上。

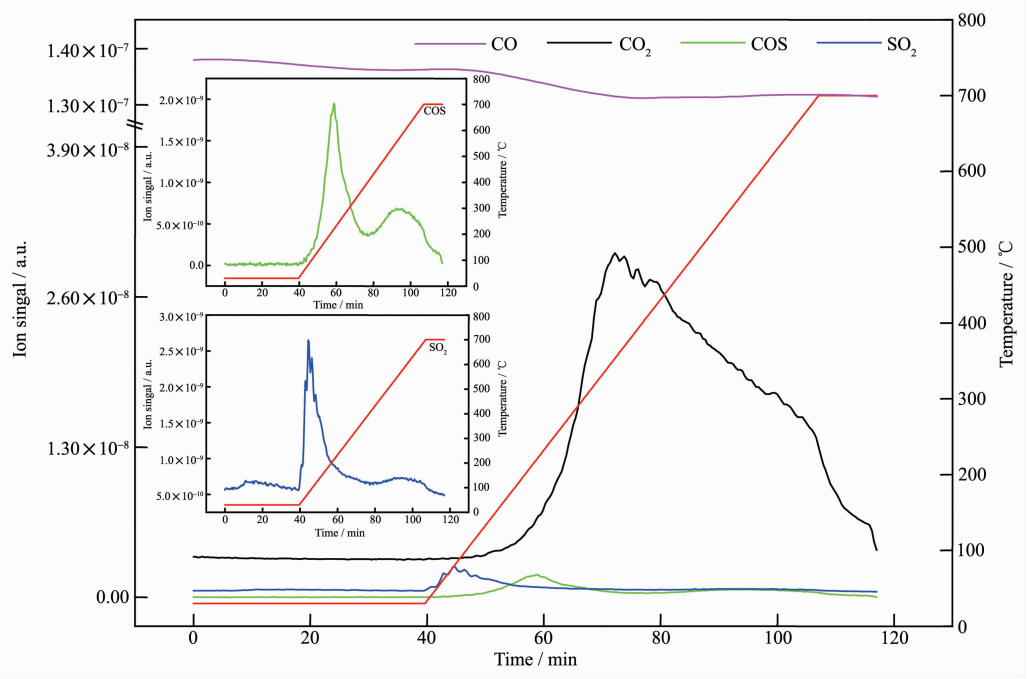


图 8 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的(SO_2+CO)-TPSR 图

Fig.8 (SO_2+CO)-TPSR of $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

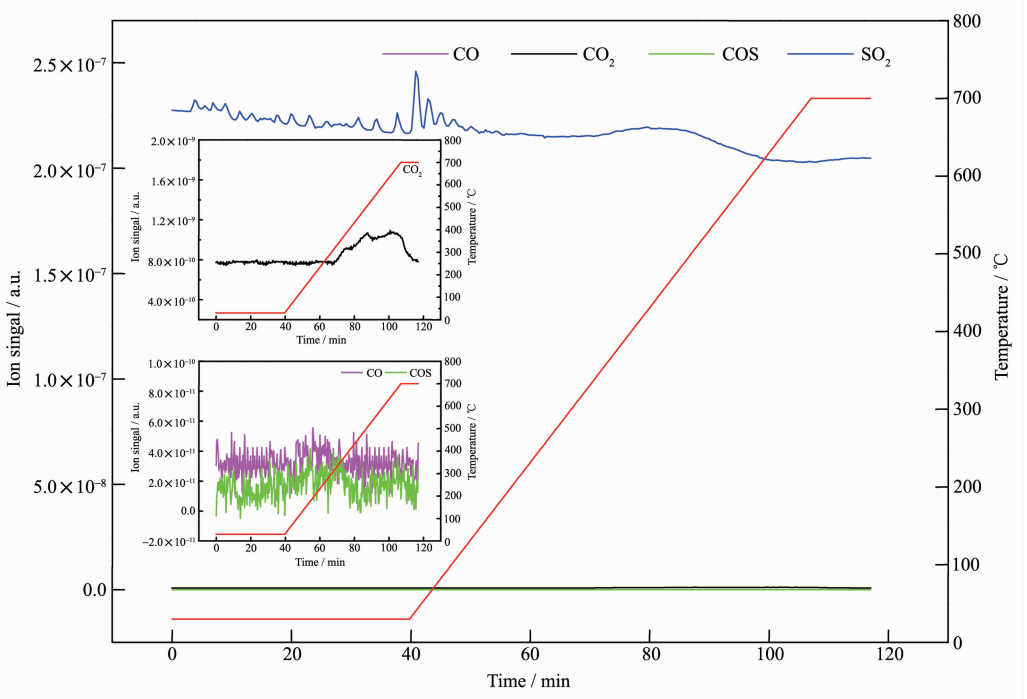


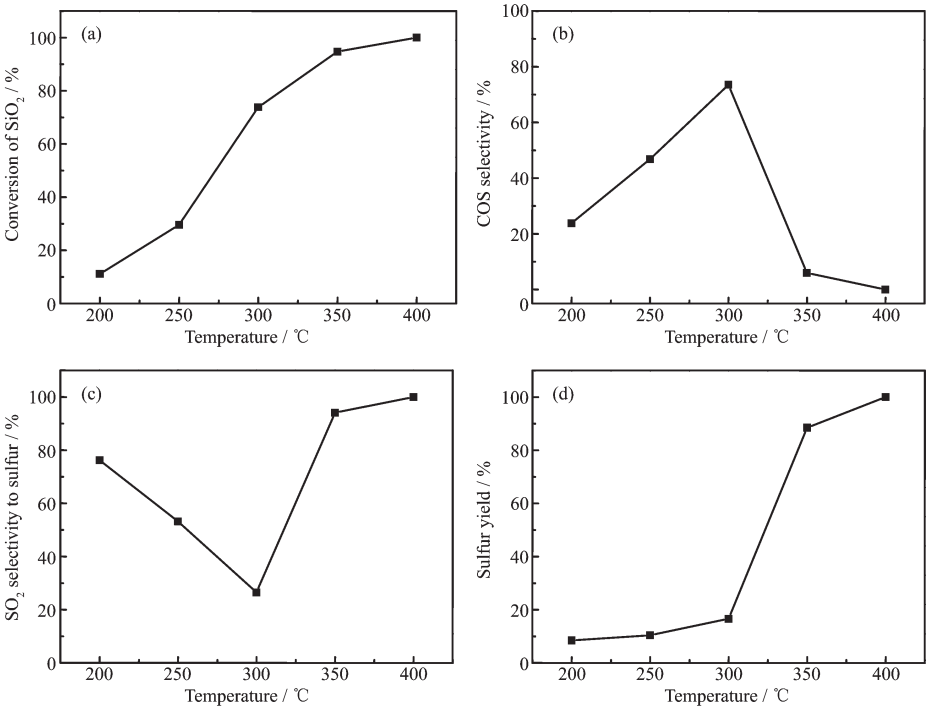
图 9 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的$(CO+SO_2)$-TPSR 图

Fig.9 $(CO+SO_2)$-TPSR of $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$

2.3 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的催化活性和选择性

图 10 是 $CoMoS_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 ℃以下时，SO_2 的转化率较低；当温度为 300 和 350 ℃时，SO_2 的转化率分别为 73.82%和 94.71%；而温度为 400 ℃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 ℃之前逐渐升高，SO_2 生成硫单质的选择性逐渐降低，而温度



(a) Conversion of SO_2; (b) COS selectivity; (c) Sulfur selectivity; (d) Sulfur yield

图 10　$CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 的催化活性和选择性

Fig.10　Catalytic activity of $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3

高于 300 ℃时,COS 的选择性逐渐降低，硫单质的选择性逐渐升高。在 350 ℃时,COS 的选择性为 5.90%，硫单质的选择性为 94.10%，在 400 ℃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 (SO_2+CO)-TPSR 可以判断,CO 首先与 $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂表面的硫反应,生成 COS,之后 COS 与吸附在 $CoMoS_x$ 表面的 SO_2 反应生成硫单质和 CO_2。当温度低于 300 ℃时,COS 和 SO_2 的反应速率较慢；而温度在 350 ℃以上时,COS 和 SO_2 的反应很快,在 400 ℃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 ℃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 ℃时,以硫单质的产率分别为 88.46%和 100%。所以在 400 ℃时反应活性最高。其反应机理如下:

$$2Cat\text{-}S^*+2CO(CoMoS_x)\rightarrow 2Cat\text{-}\square+2COS \quad (5)$$

$$2COS+SO_2(CoMoS_x)\rightarrow 3S^*+2CO_2 \quad (6)$$

$$2Cat\text{-}\square+3S^*\rightarrow 2Cat\text{-}S^*+S \quad (7)$$

□为晶格硫缺位,S* 为晶格硫。

3　结　论

以上结果表明:(1) $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂由 γ-Al_2O_3 和 Co-Mo-S 组成,且硫化并不完全,硫化后不会出现 CoS_2 和 Co_9S_8 等硫化物;(2) CO 吸附在 $CoMoS_x$ 上，会生成中间物 COS；吸附在 γ-Al_2O_3 和 $CoMoS_x$ 上的 SO_2 都会与 COS 反应;(3) $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂的硫流失主要是因为 COS 在低温下不会与 SO_2 充分反应;(4) $CoMoS_x/\gamma$-Al_2O_3 催化剂在 CO 催化还原 SO_2 制硫单质的反应中具备优异的催化活性和选择性,在 400 ℃时,SO_2 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