

文章编号: 0427-7104(2003)03-0435-03

烟气直接还原脱硫催化剂研究

彭 峰¹, 陈水辉¹, 叶代启²

(1. 华南理工大学 化学工程系, 广州 510640; 2. 华南理工大学 环境科学与工程系, 广州 510640)

摘 要: 实验考察了 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 三种单组分氧化物催化剂, 以及四种不同催化载体对 SO_2 直接催化还原的影响, 结果表明它们的活性相差很大, WO_3 的活性最差, MoO_3 的活性最高; 具有酸碱双功能的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体是催化脱硫的最佳载体. 此外, 制备了三种双组分金属氧化物负载催化剂, 其催化脱硫活性顺序是: $\text{Mo-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Mo-Co 双组分催化比单组分 MoO_3 具有优越性, 在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 范围内, SO_2 脱除率达 90% 以上, 不仅催化脱硫活性比较高, 而且催化剂不易失活.

关键词: 催化脱硫; 二氧化硫; 催化还原; 氧化钼催化剂

中图分类号: X 701; O 643

文献标识码: A

烟气中 SO_2 催化还原技术是目前国际上先进的烟气脱硫技术, 可应用于燃煤或燃油锅炉烟气的脱硫, 具有运行费用低, 副产物(硫磺)为可利用产品等优点. 将 SO_2 从烟气中一步直接催化还原为硫磺, 与传统的脱硫工艺相比, 缩短了流程, 简化了工艺, 并且还提高脱硫效果, 可将脱硫与硫磺资源利用相结合^[1,2]. 本研究实际应用流程是通过燃油生物脱硫产生的硫化氢与燃油烟气中的二氧化硫反应, 二氧化硫直接还原成单质硫磺, 同时硫化氢氧化成单质硫磺沉积下来, 从而大大地降低了二氧化硫的排放. 本文考察了一系列催化剂对 SO_2 直接催化还原的影响, 获得了一种催化脱硫活性高、使用温度范围广的双组分金属氧化物催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

分别采用一定浓度的钼酸铵、钨酸铵、硝酸铬溶液浸渍 SiO_2 载体, 在 120°C 下干燥 12 h, 然后在马弗炉中 550°C 下焙烧 5 h, 制得 $w(\text{金属氧化物})=20\%$ 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 、 WO_3/SiO_2 催化剂. 同样方法采用一系列催化载体 MgO 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、5A 分子筛, 浸渍钼酸铵溶液制备了 $w(\text{MoO}_3)=20\%$ 的 MoO_3/MgO 、 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3/5\text{A}$ 单组分催化剂. 分别称取一定量的硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴, 与一定摩尔比的钼酸铵一起溶于蒸馏水中, 完全溶解后, 加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍 3~4 h, 在 120°C 下干燥 12 h, 然后在马弗炉中 550°C 下焙烧 5 h, 制得 $w(\text{MoO}_3)=15\%$, $w(\text{第二组分金属氧化物})=5\%$ 的双组分负载催化剂, 记为: $\text{Mo-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2 脱硫实验

采用固定床连续流动微型反应器常压下进行, 反应管内径 20 mm, 催化剂装量为 1.0 g, 采用智能温控仪控制反应温度, 质量流量控制硫化氢与二氧化硫气体流量, 氮气为稀释气. 反应后的气体进入缓冲瓶, 经冷却后回收反应生成硫, 尾气采用气相色谱在线分析, 热导池检测. $X(\%)$ 为脱硫转化率.

* 收稿日期: 2003-02-24

基金项目: 广州市环保示范基金资助项目(B2302617)

作者简介: 彭 峰(1968—), 男, 副教授, Email: cefpeng@scut.edu.cn.

2 实验结果与讨论

表 1 是以二氧化硅为载体的氧化铬、氧化钼、氧化钨三种单组分氧化物催化剂的脱硫活性比较, 由表 1 可以看到虽然 Cr、Mo、W 属于同一族元素(VIB), 但它们的活性相差很大, 氧化钨的活性最差, 氧化钼的活性最高, 二氧化硫的转化率在 90% 以上. 对四种不同催化载体负载的 MoO₃ 催化剂的脱硫活性比较, 可以看到 SiO₂、 γ -Al₂O₃ 作为此脱硫催化剂的载体比较好, 尤以 γ -Al₂O₃ 最佳; 在碱性载体 MgO 上活性比较差, 在酸性载体 5A 分子筛上催化剂活性最差. 实验发现以 γ -Al₂O₃ 作催化剂其本身也具有较好的催化脱硫性能, 这表明具有酸碱双功能的 γ -Al₂O₃ 是催化脱硫的最佳载体.

表 1 不同负载催化剂的催化脱硫活性
Tab. 1 Catalytic activity of desulfurization on the different supported catalysts

催化剂	$X_{H_2S}/\%$	$X_{SO_2}/\%$	催化剂	$X_{H_2S}/\%$	$X_{SO_2}/\%$
Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	54.1	58.7	MoO ₃ /MgO	73.4	78.6
MoO ₃ /SiO ₂	88.3	90.4	MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	92.5	91.8
WO ₃ /SiO ₂	20.0	25.0	MoO ₃ /5A	55.0	60.1
SiO ₂	12.5	15.4	γ -Al ₂ O ₃	37.5	43.6

注: 反应条件为 $t=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$, $C_{SO_2}=10\text{ g/m}^3$, $\varphi(H_2S)/\varphi(SO_2)=2$, $GHSV=30\text{ }000\text{ h}^{-1}$; X_{H_2S} —H₂S 的转化率, X_{SO_2} —SO₂ 的脱除率.

表 2 是 Mo-Fe/ γ -Al₂O₃、Mo-Co/ γ -Al₂O₃、Mo-Ni/ γ -Al₂O₃, 三种双组分金属氧化物催化剂在不同反应温度下催化脱硫的活性结果. 这三种催化剂表现相同的催化规律, 在反应温度 250~350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随反应温度的升高 SO₂, H₂S 的转化率缓慢下降, 都达到 90% 以上; 当反应温度大于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, SO₂, H₂S 的转化率迅速下降. 可以发现催化剂的活性顺序是: Mo-Co/ γ -Al₂O₃> Mo-Fe/ γ -Al₂O₃> Mo-Ni/ γ -Al₂O₃, 特别是高温下反应时 Mo-Co/ γ -Al₂O₃ 表现出优良的性能, 在 250~400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, SO₂ 脱除率达 90% 以上, 而 Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂不适合高温下催化脱硫. Mo-Co 双组分催化剂比单组分 MoO₃ 具有优越性, 不仅催化脱硫活性比较高, 而且催化剂不易失活. 实验在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了 72 h 的连续实验, Mo-Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性下降小于 5%, SO₂ 的脱除率达 91.5%; 而 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性下降 20% 以上, SO₂ 的脱除率仅为 70.8%.

表 2 不同温度下三种双组分催化剂的催化脱硫活性
Tab. 2 Effect of reaction temperature on catalytic activity of desulfurization over the supported catalysts

$t/^{\circ}\text{C}$	$X_{H_2S}/\%$			$X_{SO_2}/\%$		
	Mo-Co/ γ -Al ₂ O ₃	Mo-Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Mo-Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Mo-Co/ γ -Al ₂ O ₃	Mo-Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Mo-Ni/ γ -Al ₂ O ₃
250	98.5	97.8	96.6	97.4	96.7	96.0
300	96.8	96.0	93.4	95.5	94.2	94.3
350	94.6	93.1	91.0	93.0	92.9	92.0
400	90.2	88.4	82.7	91.7	90.5	85.1
450	85.5	82.4	74.5	88.2	84.3	78.0

注: 反应条件同表 1.

参考文献:

[1] Zeng Y, Zhang S, Groves F R, *et al.* High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production [J]. *Chem Eng Sci*, 1999, **54**(15-16): 3007-3017.
[2] 陈爱平, 马建新. 钙钛矿结构在 CO 还原 SO₂ 催化脱硫中的作用[J]. *催化学报*, 1997, **19**(4): 310-314.

Study on the Catalysts for Flue Gas Desulfurization

PENG Feng¹, CHEN Shui-hui¹, YE Dai-qi²

(1. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract A series of metal oxide catalysts (Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3) supported on SiO_2 , MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 5A-zeolite are prepared. The results show that the effect of the active metal oxides and carries on catalytic activity for flue gas desulfurization is very sensitive. WO_3 catalyst has the least activity, MoO_3 catalyst has the best activity, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is the best support for catalytic desulfurization. Moreover, three kinds of bimetallic oxide supported catalysts are also prepared. The order of activity of catalytic desulfurization is as follows: $\text{Mo-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. This bimetallic novel $\text{Mo-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is better than monometallic one MoO_3 . For flue gas catalytic desulfurization at 250—400 °C; It's removal ratio of SO_2 exceeds 90%, and besides the better desulfurization activity it can keep it's catalytic activity for longer time.

Keywords: catalytic desulfurization; sulfur dioxide; catalytic reduction; MoO_3 catalyst

~~~~~

(上接第 434)

Study of High Olefin Hydroformylation in Aqueous Two-phase Catalytic System  
Effect of Cationic Surfactant Structure

HU Hai-yan, YUAN Mao-lin, LI Yao-zhong, HE Yu-e, CHEN Hua, LI Xian-jun

(The Sichuan Key Lab of Green Chemistry and Technology, Department Of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064, China)

**Abstract** The four cationic surfactants  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$  were synthesized, and their effect on different olefins hydroformylation catalyzed by  $\text{Rh-TPTS}$  was investigated in aqueous two-phase catalytic system. The results indicated that longer lipophilic chain was favored to accelerate the reaction rate of the hydroformylation.

**Keywords:** hydroformylation; olefin; surfactant; water-soluble rhodium complex; aqueous two-phase catalytic system