

文章编号: 0253-2409(2005)01-0006-06

同时脱除烟气中硫和硝的 V_2O_5/AC 催化剂研究马建蓉^{1,2}, 刘振宇¹, 郭士杰¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过在固定床微反应器上对同时脱硫脱硝催化剂的研究, 发现将 V_2O_5 担载在活性焦(AC)上制得的 V_2O_5/AC 催化剂可在 200 °C 同时脱除烟气中的 SO_2 和 NO , 其活性明显高于纯 AC。 V_2O_5/AC 催化剂的脱硫脱硝活性与催化剂中钒的质量分数有关, 随着 V_2O_5 质量分数从 0.5% 增至 9%, 硫容从 3% 增加到 12%, 脱硝率在 V_2O_5 质量分数为 0.5% 到 3% 时脱硝率稳定在 60% 左右, 继续增加 V_2O_5 质量分数, 脱硝率降低。程序升温脱附(TPD)和红外光谱(FIR)表征结果显示在脱硫脱硝过程中, 催化剂表面有 H_2SO_4 , 铵盐和 $VOSO_4$ 生成, $VOSO_4$ 的质量分数随催化剂中 V_2O_5 质量分数的提高而升高。使用后的催化剂可通过 5% NH_3 在 300 °C 再生, 再生后催化剂的脱硝活性明显增加, NO 转化率从新鲜样的 67% 提高到接近 100%, 对 SO_2 的吸附也比新鲜样有所增加。

关键词: V_2O_5/AC 催化剂; TPD 实验; NH_3 再生**中图分类号:** X511 **文献标识码:** A

烟气中 SO_2 和 NO 是造成大气污染的主要物质, 应在排放前得到控制。目前, 脱除 SO_2 主要以湿法为主, 以石灰石为吸收剂, 吸硫后产生大量的固体物质, 形成新的固体污染; NO 的脱除用选择性催化还原法(SCR), 用 NH_3 将 NO 还原为 N_2 。这两种方法能分别脱除 SO_2 和 NO , 但是耗资高, 占地面积大, 需要两套设备才能实现, 脱硫剂用量及脱硫渣生成造成二次污染, 存在废水废渣的处理问题。由于脱硫后的气体温度较低, SCR 反应需要较高的温度, 需将气体二次加热才能脱硝。如果能将 SO_2 和 NO 同时用干法脱除, 将经济方便地解决烟气中的两大污染物。从 20 世纪 70 年代, 已有关于 Cu/Al_2O_3 ^[1,2] 可在 350 °C ~ 400 °C 同时脱除 SO_2 和 NO 的报道, 到目前为止仍在进行这方面的研究^[3,4], 未见其工业化应用; 文献中也有关于^[5,6] AC(活性炭/焦)可在 100 °C 左右脱除 SO_2 和 NO 的报道, 但只能进行二者的分步脱除。第一步是 100% 的将 SO_2 脱除, 而 NO 的存在不影响脱硫性能, 第二步使用 SCR 法将 NO 还原为 N_2 。尽管有报道在 130 °C 可同时脱除烟气中的 SO_2 和 NO 的催化剂^[7], 但其活性较低, 目前同时脱除 SO_2 和 NO 方面的研究还很少。

由于活性炭(焦)方便易得, 有丰富的微孔结构和良好的吸附性能, 其在烟气净化方面具有广泛的应用前景, 作者前期研究表明 V_2O_5/AC 催化剂^[8,9]

在 180 °C ~ 250 °C 有良好的脱硝活性, SO_2 吸附不仅不毒化脱硝活性, 反而促进了脱硝。钒是 SO_2 氧化为 SO_3 的常用催化剂, 适宜组成的 V_2O_5/AC 是很好的同时脱硫脱硝催化剂, 可同时脱除 SO_2 和 NO 。研究表明^[10,11], NH_3 能有效应用于硫化后 Cu/AC 和 Fe/AC 的还原再生, 再生后生成的 SO_2 在低温与未反应的 NH_3 反应生成固体硫酸铵, 使硫资源化与再生一体化, 简化了再生后续处理工序。选择以 NH_3 为还原剂, 对使用过的 V_2O_5/AC 催化剂进行还原再生。

1 实验

1.1 脱硫脱硝活性评价和程序升温脱附(TPD)实验 将取自新华化工厂的活性焦(AC)筛分至 30 目 ~ 60 目, 浸渍偏钒酸铵溶液, 经干燥煅烧制得 V_2O_5/AC 催化剂。 V_2O_5 的质量分数为 2% 记做 V_2/AC 。催化剂活性评价实验在一固定床流动反应器中进行, 反应器材质为石英玻璃, 内径 17 mm。催化剂用量 4.0 g 位于反应器中部, SO_2/Ar 、 NO/Ar 、 NH_3/Ar 、空气以及 Ar 气分别通过转子流量计控制流量后进入混合器, 混合后气体体积组成为 3% H_2O , 6% O_2 , 0.15% SO_2 , 0.045% NO , 0.045% NH_3 , Ar 为平衡气, 空速(GHSV)为 6 500 L/(kg·h)。反应前后气体中 SO_2 、 NO 和 O_2 体积分数采用德国产 Drager 燃气分析仪连续检测。

收稿日期: 2004-06-23; 修回日期: 2004-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(90210034 和 20276078); 国家高技术研究发展计划项目(863 项目, 2002AA529110)。

联系作者: 刘振宇, 电话: 0351-4053091; Fax: 86-351-405-0320; E-mail: zyl@public.ty.sx.cn.

作者简介: 马建蓉(1969-), 女, 山西太原人, 博士研究生, 高级工程师, 现从事烟气净化研究。E-mail: majianrong@hotmail.com.

本实验的硫容是指从开始反应到脱硫率下降到 80% 时催化剂所吸附的 SO_2 质量, 脱硝率是指在脱硫率达 80% 时 NO 的转化率。

吸硫后催化剂在 Ar 中(流量 420 mL/min) 经历程序升温脱附(TPD)实验, 升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 脱附气体中 SO_2 和 CO 的体积分数亦通过 Drager 燃气分析仪连续检测。

本试验所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 V_2O_5/AC 的再生 V_2O_5/AC 催化剂用于脱硫脱硝, 包含将硫吸附在催化剂的表面和将氮氧化物催化还原为氮气两个过程, 当反应进行到一定时间, 硫在催化剂表面聚集, 使活性降低, 这时需要对催化剂再生。实验是在 V_2O_5/AC 催化剂脱硫率降到 80% 后停止反应, 进行催化剂的再生。经初步研究, 该催化剂可在 5% NH_3 中得到再生。实验考察了在 5% NH_3/Ar (平衡气 Ar , 流量 175 mL/min) 气氛中不同温度催化剂的再生效果, 再生时间均为 60 min。再生后 V_2O_5/AC 在 Ar 气氛中冷却在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行二次脱硫脱硝。

1.3 催化剂的表征 用 FTS3000 光谱仪(Diglab)对 V_2O_5/AC 催化剂进行红外表征, 扫描次数为 64, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描为 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。KBr 与样品的比例为 400: 1。

用 Blazers, Qmmistar 2000 质谱仪对再生过程的气相物质进行测定。

2 结果与讨论

2.1 V_2O_5/AC 催化剂的脱硫脱硝活性及 V_2O_5 质量分数对其活性的影响 图 1 为 V_2O_5/AC 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 同时脱硫脱硝的行为, V_2O_5 的质量分数为 1%。 SO_2 穿透 80 min, 在此时间内脱硫率为 100% (出口 SO_2 的体积分数为 0), 125 min 后脱硫率逐渐降为 80%, 脱硫曲线与进口 SO_2 体积分数(图中虚线所示)所围成的面积为催化剂吸附 SO_2 的量, 通过积分计算得催化剂吸 SO_2 的质量分数为 4.9%, 脱硝活性随着时间快速下降, 从 100% 稳定在 20 min 后的 67%。

由以上可知当 V_2O_5 的质量分数为 1% 时, V_2O_5/AC 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 有良好的脱硫脱硝活性, 不同 V_2O_5 质量分数的 V_2O_5/AC 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的脱硫脱硝活性, 结果见图 2。图 2 中 NO 转化率是在脱硫率达 80% 时的转化率。随着 V_2O_5 质量分数的增加, 硫容逐渐增加, 从 3% (V_2O_5 质量分数为 0.5%) 增加

到 12% (V_2O_5 质量分数为 9%), 而 NO 转化率在 0.5% ~ 3% 时稳定在 60% 左右(试验中没有检测到 NO_2), 继续增加 V_2O_5 质量分数时, NO 转化率降低。

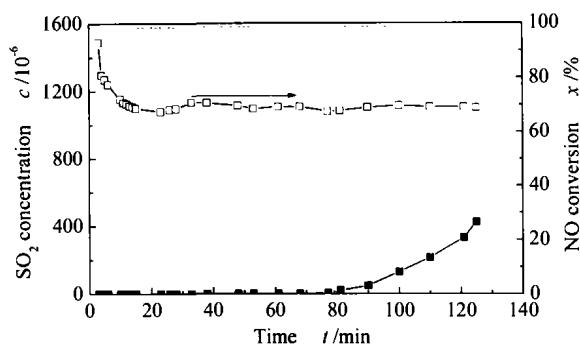


图 1 $V1/AC$ 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱硫脱硝活性

Figure 1 SO_2 and NO removal activity of $V1/AC$ at $200\text{ }^\circ\text{C}$
3% H_2O , 6% O_2 , 0.15% SO_2 , 0.045% NO , 0.045% NH_3 ,
GHSV: $6\ 500\text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$, $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$

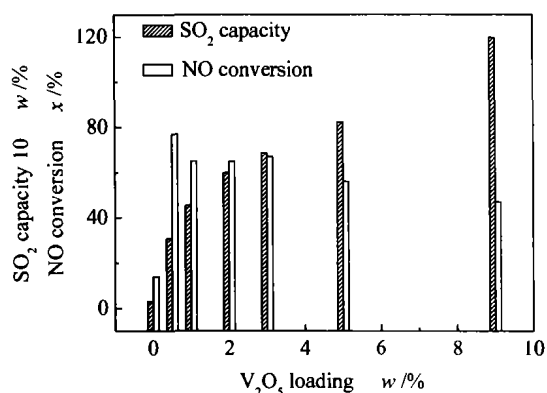


图 2 V_2O_5 的质量分数对 V_2O_5/AC 脱硫脱硝活性的影响
Figure 2 Effect of V_2O_5 loading on SO_2 and NO removal activity
3% H_2O , 6% O_2 , 0.15% SO_2 , 0.045% NO , 0.045% NH_3 ,
GHSV: $6\ 500\text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{h})$, $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$

SO_2 Capacity is the amount of SO_2 adsorbed on the catalyst in the period from 100% SO_2 conversion to 80% SO_2 conversion

单纯的 AC 用于脱硫时, 吸附的 SO_2 在炭的催化下转化为 SO_3 , 继而与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , H_2SO_4 迁移至微孔后空出活性位继续吸附 SO_2 ^[12]。当炭载体表面担载钒后, 由于钒是将 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂, 使得 SO_2 转化为 SO_3 的速率比用炭催化时的速率提高, 加速了吸附 SO_2 的转化, 以及生成 H_2SO_4 的迁移速率, 增加表面 V_2O_5 质量分数会使活性位增加, 提高单位时间内 SO_2 的吸附量, 高脱硫率下的硫容增加。

Zhu 等^[13]报道, 在 SO_2 存在下, V_2O_5/AC 催化剂脱硝时活性降低的原因是 NH_4HSO_4 沉积在催化

剂表面,黄张根等^[14]研究表明表面铵盐量的多少决定了 V_2O_5/AC 催化剂脱硝活性是上升还是下降,当 V_2O_5 质量分数低时,虽然钒活性位少,但表面吸附的硫较少,吸附 NH_3 后形成的铵盐也少,脱硝活性较高。钒的质量分数高时,钒活性位多,表面吸附的硫较多,吸附 NH_3 后形成的铵盐也多,脱硝活性较低。但值得注意的是在 V_2O_5 质量分数1%~3%时脱硝活性相差不大,脱硝活性并未随 V_2O_5 质量分数的提高而降低,可见,上述Zhu等和黄张根等提到的 V_2O_5/AC 催化剂脱硝时活性降低原因并不能完全解释脱硝活性变化,应该还有其他原因,有待于进一步研究。

2.2 V_2O_5/AC 脱硫脱硝后催化剂表面物种的确定

V_2O_5/AC 用于同时脱硫脱硝,表面会有含硫化合物沉积,为了解沉积在催化剂表面的产物,将不同 V_2O_5 质量分数的催化剂200℃脱硫脱硝,脱硫率达到80%时停止脱硫脱硝反应,在200℃用Ar吹扫30min以除去表面吸附的气体,然后进行了程序升温脱附(TPD)实验,结果见图3。由图3可以看出,当 V_2O_5 质量分数为2%时,其TPD峰为2个,分别在293℃和319℃,在350℃~400℃有一缓慢下降过程; V_2O_5 质量分数为5%时在330℃仅有1个峰,但在371℃左右有一肩峰; V_2O_5 质量分数为9%时,有2个峰,分别在342℃和375℃。

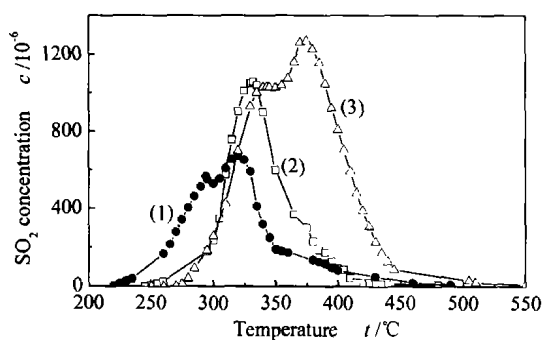


图3 不同 V_2O_5 的质量分数脱硫脱硝后 TPD

Figure 3 TPD after SO_2 and NO removal at different loading
flow rate: 420 mL/min, heating rate: 5 °C/min
(1) V2/AC; (2) V5/AC; (3) V9/AC

V_2O_5/AC 在脱硫脱硝过程中, SO_2 首先被吸附在表面,在钒的催化下转化为 SO_3 ,与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , H_2SO_4 与 NH_3 反应生成铵盐^[13,14],另外还可能中间产物 $VOSO_4$ 。在催化剂的表面可能有这几种物质: H_2SO_4 、铵盐、 $VOSO_4$ 。作者将不同的标准纯物质 H_2SO_4 、 NH_4HSO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $VOSO_4$

担载于活性焦后进行 TPD 表征,以确定 SO_2 出峰位置,结果见图4。其中 $VOSO_4$ 的质量分数相当于含2%的 V_2O_5 , H_2SO_4 、 NH_4HSO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数相当于含3%的 SO_2 。由图4可知 H_2SO_4 的分解起始于200℃,295℃达到高峰。 $(NH_4)_2SO_4$ 的分解起始于250℃,316℃达到高峰。 NH_4HSO_4 的分解起始于280℃,318℃达到高峰。 $VOSO_4$ 的分解起始于270℃,360℃达到高峰。 NH_4HSO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 的出峰位置相近,把在此区域的峰统称为铵盐的分解。在 TPD 过程中同时检测了CO的体积分数,在上述这些物质分解过程中均伴随着CO的放出,说明这个过程是载体C对所担载物质的还原分解过程,与文献[12,15]报道一致。

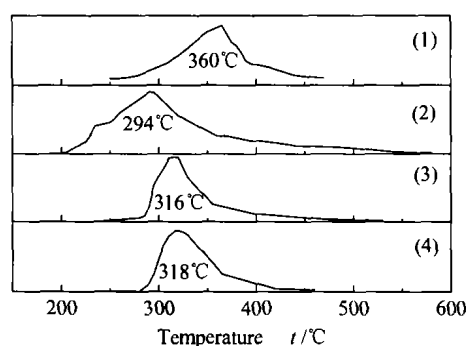


图4 纯物质担载 AC 后 TPD

Figure 4 TPD of $VOSO_4$, H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$
and NH_4HSO_4 deposited on AC
flow rate: 420 mL/min, heating rate: 5 °C/min
(1) $VOSO_4/AC$; (2) H_2SO_4/AC ;
(3) $(NH_4)_2SO_4/AC$; (4) NH_4HSO_4/AC

V_2O_5 的质量分数为2%时的2个 TPD 峰中的293℃峰可归为 H_2SO_4 的分解,315℃可归属为铵盐的分解,350℃~400℃的 SO_2 释放可归为 $VOSO_4$ 的分解,研究表明^[16],活性焦表面物质量的不同会造成温峰的偏差。经 Lorentizan 拟和计算, V_2O_5 质量分数为2%的 V_2O_5/AC 脱硫脱硝后,表面沉积物中有44% H_2SO_4 ,48%铵盐,8% $VOSO_4$ 。 V_2O_5 质量分数为5%的催化剂,在295℃看不到明显的 H_2SO_4 峰,是其质量分数较低,脱附峰值低,隐含于下一个峰之中,330℃的峰可以归为铵盐的分解,371℃的肩峰为 $VOSO_4$ 的分解。经拟合计算, H_2SO_4 质量分数为6%,铵盐质量分数为57%, $VOSO_4$ 质量分数为37%。 V_2O_5 质量分数为9%时的 V_2O_5/AC ,其峰值较高,峰位分别在342℃和375℃。342℃与纯铵盐的峰位接近,可归为铵盐的分解,375℃与 $VOSO_4$ 的

峰位接近,归为 $VOSO_4$ 的分解,由于 V_2O_5 质量分数高,使其脱附峰位提高。经拟合计算,铵盐质量分数为 27%, $VOSO_4$ 质量分数为 73%。

从上述现象看出,随着 V_2O_5 质量分数的提高,在催化剂表面 H_2SO_4 的质量分数逐渐降低, V_2O_5 质量分数为 2% 时,表面 H_2SO_4 的质量分数为 48%, V_2O_5 质量分数为 9% 时,看不到明显的 H_2SO_4 生成;而 $VOSO_4$ 的质量分数逐渐增加, V_2O_5 质量分数为 2% 时, $VOSO_4$ 质量分数为 8%, V_2O_5 质量分数为 9% 时 $VOSO_4$ 质量分数为 73%。前期研究表明 V_2O_5/AC 的脱硫过程是 SO_2 被 V_2O_5 活性位氧化生成 $VOSO_4$ 中间体,然后与 O_2 反应生成 SO_3 , 转移到 AC 表面与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , 储存在微孔中。 V_2O_5 质量分数低时,钒在炭表面覆盖率较低,表面裸露的炭较多,生成的 SO_3 可迁移至炭表面,较多的 H_2SO_4 储存于炭微孔表面, H_2SO_4 的质量分数在 V_2O_5 质量分数低时却较高,而 V_2O_5 质量分数高时,活性位增多,吸附的 SO_2 增加,硫容增加,而活性焦表面被大量的 V_2O_5 覆盖,催化剂表面可供 SO_3 迁移的炭表面较少, SO_3 不易迁移,中间产物 $VOSO_4$ 增加, H_2SO_4 质量分数降低。

为了进一步确定 V_2O_5/AC 催化剂脱硫脱硝后 $VOSO_4$ 的形成,对 V_2O_5 质量分数为 2%、5%、9% 的催化剂使用前后进行了 FTIR 表征,为了对比,也将 $VOSO_4/AC$ 的 FTIR 谱图示与图 5。 $VOSO_4/AC$ 在

1400 cm^{-1} 处有一尖峰,并在 $1300\text{ cm}^{-1} \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 有一宽吸收带,这与文献[17]报道的 $VOSO_4$ 出峰有相似之处,也有明显的不同,将 $VOSO_4$ 担载于活性焦后,表面的钒氧化物与载体活性焦的相互作用使得 V-O 的对称性发生变化,使 $1300\text{ cm}^{-1} \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处峰型变宽。 V_2O_5 质量分数分别为 2%、5% 和 9% 的新鲜催化剂,其红外谱图在 $950\text{ cm}^{-1} \sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 显示了一个较宽的谱带,相应于 $V^{5+} = O$ 和 V-O-V 的收缩振动,这一结果与以前的报道相似[11]。催化剂经过脱硫脱硝后, V_2O_5 质量分数为 2% 的催化剂在 1400 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 处出现 2 个新峰, 1400 cm^{-1} 的峰与 $VOSO_4$ 的形成有关, 1383 cm^{-1} 的峰是由于 NH_4^+ 振动引起的。 V_2O_5 质量分数为 5% 和 9% 时, 1400 cm^{-1} 的峰随着 V_2O_5 质量分数的提高明显增强,而在 1383 cm^{-1} 处呈现不明显的肩峰,说明 $VOSO_4$ 质量分数随着 V_2O_5 质量分数的提高而相对增多。

据 Zhu 等[13] 和黄张根等[14] 报道, V_2O_5/AC 催化剂脱硝活性降低的原因是由于催化剂表面生成铵盐阻塞孔道,而通过对反应后催化剂的 TPD 实验和 FTIR 表征,表明催化剂表面有一定量的 $VOSO_4$ 生成,说明活性物 V_2O_5 在反应过程中部分以 $VOSO_4$ 形式存在, V_2O_5 的质量分数高时催化剂表面 $VOSO_4$ 的质量分数也较高,而脱硝活性降低,推测脱硝活性降低与表面 $VOSO_4$ 的质量分数高有关。为了催化剂高效使用,要控制 $VOSO_4$ 的生成, V_2O_5 的质量分

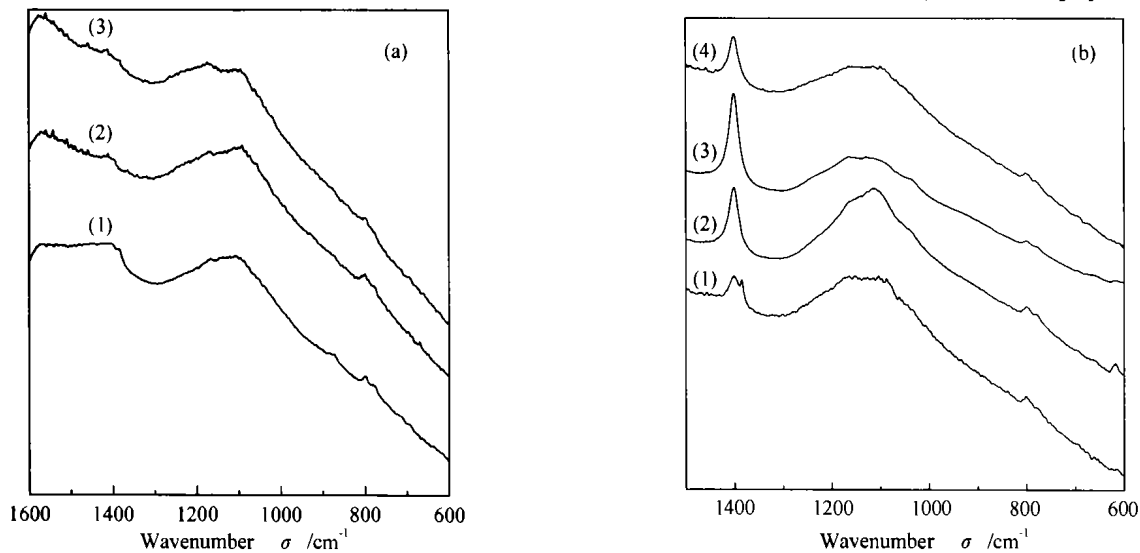


图 5 V_2O_5/AC FTIR 表征

Figure 5 FTIR spectra of V_2O_5/AC

(a) (1) V2/AC; (2) V5/AC; (3) V9/AC

(b) (1) V2/AC used; (2) V5/AC used; (3) V9/AC used; (4) $VOSO_4/AC$

数低时, $VOSO_4$ 生成比例要少, 催化剂中 V_2O_5 的质量分数不宜过高。

2.3 V_2O_5/AC 再生行为的研究 图6为吸硫后 V_1/AC 在不同温度用5% NH_3 再生后的脱硫脱硝活性。经不同温度再生后, 其脱硝活性均高于新鲜样的活性, 再生后脱硫活性随着温度的升高而增加, 在280℃, 300℃时高于新鲜样的活性。在250℃再生后, SO_2 穿透55 min, 二次硫容低于初硫容, 值得注意的是其NO转化率却维持在100%, 明显高于新

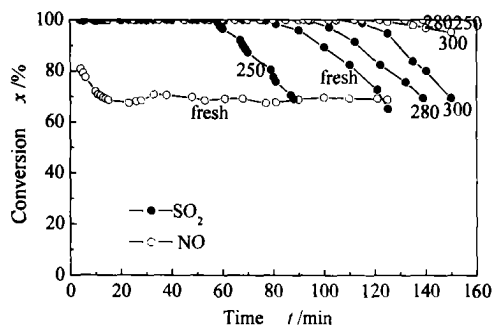


图6 V_1/AC 在5% NH_3 气氛不同温度再生后活性对比
Figure 6 V_1/AC removal activity after regenerated by 5% NH_3 at different temperatures

reaction condition: 3% H_2O , 6% O_2 , 0.15% SO_2 , 0.045% NO , 0.045% NH_3 , GHSV: 6 500 L/(kg·h), $t = 200$ °C
regeneration condition: 5% NH_3
flow rate: 175 mL/min, time: 60 min

参考文献:

- [1] STRAKEY J P, BAUER E R, HAYNES W P. Removal of SO_2 and NO_x from flue gas in fluidized bed of copper oxide process[M]. Sixth Nat Conf On Energy Environ, 1979. 21-24.
- [2] TEH J T, DEMSKI R J, STRAKEY J P, et al. Combined SO_2/NO_x removal from flue gas [J]. *Environ Prog*, 1985, 4(4): 223-228.
- [3] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智, 等. CuO/Al_2O_3 脱除烟气中 SO_2 的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 385-389. (XIE Guo-yong, LIU Zhen-yu, LIU You-zhi, et al. Removal of SO_2 from flue gas using $CuO/\gamma-Al_2O_3$ desulfurizer[J]. *Journal of Fuel chemistry and Technology*, 2003, 31(5): 385-389.)
- [4] 刘清雅, 刘振宇. 蜂窝状堇青石基 CuO/Al_2O_3 催化剂用于烟气同时脱硫脱硝的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 257-262. (LIU Qing-ya, LIU Zhen-yu. Honeycomb cordierite-based CuO/Al_2O_3 catalyst for simultaneous SO_2 and NO removal from flue gas[J]. *Journal of Fuel chemistry and Technology*, 2004, 32(3): 257-262.)
- [5] KAZUHIKO Tsuji, IKUO Shiraishi. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke [J]. *Fuel*, 1997, 76(6): 555-559.
- [6] Maria teresa Izquierdo, Begona Rubio, Carmen Mayoral, et al. Low cost coal-based carbons for combined SO_2 and NO removal from exhaust gas [J]. *Fuel*, 2003, 82(2): 147-151.
- [7] Shigeaki Kasaoka, Eiji Sasaoka, Hideto Iwasaki. Vanadium oxides (V_2O_x) catalysts for dry-type and simultaneous removal of sulfur oxides and nitrogen oxides with ammonia at low temperature [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62(4): 1226-1232.
- [8] Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, Shoujin Liu, et al. A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 at low temperatures [J]. *Appl Catal: B*, 1999, 23(4): L223-229.

鲜样67%的NO转化率。在此温度下脱硫活性未恢复可能是温度较低, 催化剂表面仍有含硫物质存在, 使二次硫容降低。对于脱硝活性来说, 如前所述催化剂脱硝活性降低的原因是由于表面有铵盐和 $VOSO_4$ 生成, 再生过程发生了变化, 催化剂表面生成的铵盐和 $VOSO_4$ 也不会使脱硝活性降低, 目前尚不清楚在280℃和300℃再生后二次硫容和脱硝活性均有所提高的原因, 有待于进一步研究。

NH_3 气氛再生时, 用质谱对反应器出口的气体进行了检测, 除检测到 SO_2 、 NH_3 和 N_2 外, 还检测到少量的 CO 和 CO_2 , 其量明显小于用 Ar 再生的量。将出口气体冷凝后, 有白色固体生成(物种归属有待于进一步确认), 是再生时产生的 SO_2 与 NH_3 反应生成亚硫酸铵。

3 结语

V_2O_5/AC 可在200℃用于烟气同时脱硫脱硝, 随着 V_2O_5 质量分数从0.5%增到加9%, 其脱硫活性增加, 脱硝活性逐渐降低。这是由于 V_2O_5 质量分数高时, 钒活性位多, 催化剂表面固硫增多, 由此引起表面的铵盐和 $VOSO_4$ 增加, 使催化剂脱硝活性随 V_2O_5 质量分数提高而降低。使用过的催化剂可在 NH_3 气氛中得到再生, 再生后二次脱硝活性大为提高, 脱硫活性也比初活性有所增加。

- [9] Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, Shoujin Liu, *et al.* Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V₂O₅/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO₂ [J]. *Appl Catal: B*, 2001, **30**(3-4): 267-276.
- [10] Guoyong Xie, Zhenyu Liu, Zhenping Zhu, *et al.* Reductive regeneration of sulfated CuO/Al₂O₃ catalyst - sorbent in ammonia [J]. *Appl Catal: B*, 2003, **45**(3): 213-221.
- [11] Jianrong Ma, Zhenyu Liu, Shoujun Liu, *et al.* A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures [J]. *Appl Catal: B*, 2003, **45**(4): 301-309.
- [12] RICHER E. Carbon catalysts for pollution control [J]. *Catalysis Today*, 1990, **7**(2): 93-112.
- [13] Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, Hongxian Niu, *et al.* Mechanism of SO₂ Promotion for NO Reduction with NH₃ over Activated Carbon - Supported Vanadium Oxide Catalyst [J]. *J Catal*, 2001, **197**(1): 6-16.
- [14] 黄张根,朱珍平,刘振宇. 水对V₂O₅/AC催化剂低温还原NO的影响[J]. 催化学报, 2001, **22**(6): 532-536.
(HUANG Zhang - gen, ZHU Zhen - ping, LIU Zhen - yu. Effect of Water on V₂O₅/AC catalyst for NO reduction by NH₃ at lower temperature [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, **22**(6): 532-536.)
- [15] TSUJI K, SHIRAIISHI I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke: 1 Activity of activated coke [J]. *Fuel*, 1997, **76**(6): 549-553.
- [16] Zhenping Zhu, Hongxian Niu, Zhenyu Liu, *et al.* Decomposition and reactivity of NH₄HSO₄ on V₂O₅/AC catalysts used for NO reduction with ammonia [J]. *J Catal*, 2000, **195**(2): 268-278.
- [17] LEO D, FREDERICKSON Jr. Infrared spectra - structure correlation study of vanadium - oxygen compounds [J]. *Anal Chem*, 1963, **35**(7): 818-827.

Simultaneous removal of SO₂ and NO by V₂O₅/AC catalyst

MA Jian - rong^{1,2}, LIU Zhen - yu¹, GUO Shi - jie¹

(1. State key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: To achieve the aim of simultaneous SO₂ and NO_x removal from flue gas in a fix bed at the temperature of about 200 °C, a novel catalyst of V₂O₅/activated coke (AC) was investigated. The experimental results show that the SO₂ and NO removal activity of V₂O₅/AC at 200 °C is higher than that of pure AC. The effect of V₂O₅ loading was investigated as well. The SO₂ capacity increases from 3% to 12% as the V₂O₅ loading increases from 0.5% to 9%, and the NO conversion shows a fall trend with increasing the V₂O₅ loadings. Results from the temperature programmed desorption (TPD) and FTIR reveal that H₂SO₄, ammonium - sulfate salt and VOSO₄ are generated on the catalyst during SO₂ and NO removal. The VOSO₄ content would increase with the increase of V₂O₅ loading. The used V₂O₅/AC is regenerated at 300 °C by 5% NH₃/Ar. It is found that the regeneration significantly increases the selective catalytic removal activity of NO, and improves the SO₂ removal activity to a certain extent.

Key words: V₂O₅/AC catalyst; TPD experiment; regenerated by NH₃

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (90210034 and 20276078); National High Technology Research and Development Program of China (Program 863, 2002AA529110).

Corresponding author: LIU Zhen - yu, E - mail address: zyl@public.ty.sx.cn.

Author introduction: MA Jian - rong (1969 -), female, Ph.D. student, engaged in research of flue gas DeSO₂ and DeNO.
E - mail: majianrong@hotmail.com.