

# 半焦负载钙和铁催化还原 NO 的研究

赵宗彬, 李文, 李保庆(中国科学院山西煤炭化学所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

**摘要:**用浸渍法制备负载 Ca 和 Fe 的褐煤半焦,采用程序升温 and 恒温法在石英固定床反应器上于常压反应条件下研究了 NO 半焦催化还原反应.研究发现, Ca 和 Fe 对半焦还原 NO 的反应具有催化作用,其中 Fe 的催化作用强于 Ca; 热处理温度升高, Ca 的催化作用降低,但热处理温度的变化基本不影响 Fe 的催化活性; CO 和 O<sub>2</sub> 气氛可以促进 NO 的还原,温度升高 CO 和 O<sub>2</sub> 的促进作用减小.

**关键词:** Ca; Fe; NO; 半焦; 催化反应

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-05-0017

## Catalytic Reduction of NO by Chars Loaded with Ca and Fe

Zhao Zongbin, Li Wen, Li Baoqing (State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** The effects of calcium and iron impregnated on coal chars as catalysts in NO-char reaction were investigated. The NO-char reaction was studied in a quartz fixed bed reactor at atmospheric pressure. Temperature programmed reaction (TPR) and isothermal reaction were used to determine the catalytic activities of calcium and iron at various atmosphere environments. The results showed that the higher the temperatures of pretreatment, the lower the catalytic activity of calcium, while the pretreatment temperatures had little effect on the catalytic activity of iron. Both calcium and iron promoted the NO-char reaction, but the catalytic activity of the latter was higher than that of the former. NO reduction by CO was strongly promoted by Fe and Ca. The addition of O<sub>2</sub> in the char-NO-Ca or char-NO-Fe system promoted the NO reduction significantly. Oxidation/reduction mechanisms were proposed for the NO reduction by char catalyzed by Ca and Fe.

**Key words:** NO; reduction; char; calcium; iron; catalytic reaction

随着人们环境意识的不断提高,氮氧化物的排放问题引起了人们的广泛关注.氮氧化物不仅能形成酸雨和光化学烟雾而且还能破坏臭氧层.因此,控制固定源和流动源氮氧化物的排放成为环境科学的重要研究课题.煤的燃烧是氮氧化物的主要来源之一.煤燃烧过程中 NO 的生成机理非常复杂,既包括 NO 的生成过程,同时又包括 NO 被半焦、CO、炭氢化合物等还原性物质还原生成 N<sub>2</sub> 的削减过程,其中,半焦原位还原 NO 的反应是 NO 削减的最主要反应,是决定 NO 排放的主要因素之一.由于 NO 半焦反应在煤燃烧过程中对 NO<sub>x</sub> 排放的重要作用,许多研究者对 NO 半焦反应进行了广泛研究<sup>[1-3]</sup>.半焦的物理化学性质,包括半焦的孔结构分布、表面积和化学组成特别是半焦中的无机矿物质杂质直接影响半焦的还原反应性. Ca 和 Fe 是煤中矿物质的重要活性组分,研究表明, Ca 和 Fe 对 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 气化半焦的反应具有很强的催化作用<sup>[4,5]</sup>,由

此不难推断, Ca、Fe 对于半焦还原 NO 的反应也应该具有相应的催化作用.另外,在煤的实际燃烧条件下, CO 和 O<sub>2</sub> 气氛不可避免,因此研究 Ca 和 Fe 在不同气氛下对 NO 半焦还原反应的催化作用具有现实意义,可为有效地控制煤燃烧过程中 NO 的排放提供一定的信息.

本工作的目的是研究煤中矿物质 Fe 和 Ca 在煤燃烧过程中对 NO 半焦反应于不同反应气氛下的催化作用,并对催化反应的机理进行了探讨.

### 1 实验部分

(1) 反应装置及实验方法 NO 半焦还原反应的实验装置主要由气源、气体混合罐、反应器、控温系统

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29876047);国家自然科学基金重点基金资助项目(29936090)

作者简介:赵宗彬(1965~),男,博士生,主要从事煤的洁净燃烧利用研究.

收稿日期:2000-12-11

以及烟气分析仪 5 部分组成. 石英固定床反应器内径为 15 mm, 中间有一多孔烧结石英板支撑物料. 通常情况下, 准确称取 0.3 ~ 0.4 g 负载  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的煤半焦与 3 g 粒度相近的石英砂充分混合, 然后装入反应器, 床层高度大约为 1.5 cm. NO 半焦的反应在常压下进行, 原料气为  $\text{NO}/\text{Ar}$ 、 $\text{NO}/\text{Ar}/\text{O}_2$  以及  $\text{NO}/\text{Ar}/\text{CO}$ , 反应气体的总流速为 300 ml/min, NO 的浓度为 500 ml/m<sup>3</sup> 左右, 生成的气体产物直接通入烟气分析仪进行在线分析. NO 半焦反应之前首先进行热处理, 在  $\text{Ar}$  气氛下以 20 °C/min 的升温速率升至 950 °C, 恒温 30 min, 然后降至一定温度, 将  $\text{Ar}$  切换成  $\text{NO}/\text{Ar}$ 、 $\text{NO}/\text{Ar}/\text{CO}$  或  $\text{NO}/\text{Ar}/\text{O}_2$  进行程序升温 (升温速率为 5 °C/min) 或恒温实验.

(2) 半焦的制备 选用龙口褐煤作为实验用煤, 为了排除煤中矿物质的影响, 首先用浓  $\text{HF}$  和浓  $\text{HCl}$  将龙口褐煤 (60 ~ 100 目) 进行脱灰处理. 无离子水洗涤至中性, 110 °C 干燥 24 h. 将定量的龙口脱灰煤在石英流化床反应器 (I. D. 50 mm) 中 950 °C 下热解, 高纯氮气作为流化气, 气体流量为 4 L/min, 升温速率为 10 °C/min, 终温停留时间 30 min. 脱灰煤半焦 (LT) 的工业分析和元素分析 (daf) 的结果为: 灰 0.42 %, C 92.90 %, H 0.68 %, S 0.39 %, N 2.55 %, O 3.48 %.

(3) 催化剂的制备 负载  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  的半焦用浸渍法制备, 将一定浓度和体积的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液加入定量的煤半焦中, 60 °C 恒温 12 h, 110 °C 下干燥 24 h 备用. 将负载  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  的半焦用 6 mol/L 盐酸煮沸 2 h, 离子发射光谱测定  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  的负载量.

## 2 结果和讨论

### 2.1 热处理的影响

热处理过程是催化剂前驱体硝酸盐被半焦还原生成低价金属氧化物或金属单质的过程. 热处理对于催

化剂的价态以及催化剂的粒度 (引起烧结) 具有很大的影响. 由图 1 可以看出, 热处理温度越高,  $\text{Ca}$  的催化活性越低. 因为  $\text{Ca}$  具有高温下易于烧结的特性, 高温处理不利于催化剂的均匀分布, 使催化剂的催化活性降低. 热处理温度的高低对于  $\text{Fe}$  的催化作用影响很小. 根据 Ellingham 自由能图可以判断<sup>[4,5]</sup>, 600 °C 下, 三价铁可被还原生成金属铁, 但钙单质在 2000 °C 以上才能生成, 远超出了本工作的热处理温度, 因此, 热处理后存在于半焦表面的  $\text{Fe}$  的物种是单质  $\text{Fe}$ , 而  $\text{Ca}$  的催化物种是  $\text{CaO}$ .

### 2.2 惰性气氛下的催化还原作用

图 2 是程序升温条件下 NO 与负载  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  的半焦以及纯半焦还原 NO 的反应性与温度之间的关系. 很显然, 负载  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  的半焦反应性都高于纯半焦, 半焦与 NO 反应的起始温度和 100 % NO 还原的温度 ( $T_{100}$ ) 均降低. 低温 (< 600 °C) 时, 载铁和载钙的半焦反应性差别不大, 高于 600 °C, 半焦的反应性顺序为: 负载  $\text{Fe}$  的半焦 > 负载  $\text{Ca}$  的半焦 > 纯半焦.  $\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  对于 NO 半焦反应的催化作用机理属于氧传递的氧化还原机理, 类似于在  $\text{O}_2$  气化半焦反应中的作用, 即提高半焦表面上的碳氧络合物 [ $\text{C}(\text{O})$ ] 的浓度.

$\text{Ca}$  和  $\text{Fe}$  催化活性的不同可能与热处理后二者的存在形态不同有关. 热处理后  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  被半焦还原生成金属单质  $\text{Fe}$ , 而  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  与半焦共热处理后以  $\text{CaO}$  的形式存在.  $\text{Ca}$  的催化机理是 NO 解离性化学吸附于  $\text{CaO}$  之上, 生成  $\text{CaO}(\text{O})$ ,  $\text{CaO}(\text{O})$  在热力学上很不稳定, 一经形成, 立即被周围的碳原子还原生成  $\text{CaO}$ , 接受氧的碳原子生成碳氧络合物并以  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$  的形式从半焦的表面脱附, 从而完成氧的传递. 铁的催化机理与  $\text{Ca}$  的相似, 不同之处在于 NO 化学吸附于铁的单质之上, 并解离形成  $\text{FeO}$ , 催化剂周围的碳将  $\text{FeO}$  还原成铁单质. 很显然, NO 比较容易化学吸附于  $\text{Fe}$  单质上,

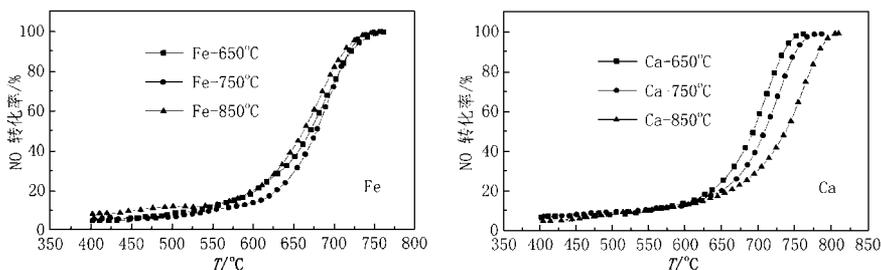


图 1 热处理温度对  $\text{Ca}(1\%)$ 、 $\text{Fe}(1\%)$  催化剂催化活性的影响

Fig 1 Effect of pretreatment temperatures on the catalytic activities of  $\text{Ca}(1\%)$  and  $\text{Fe}(1\%)$

FeO 的形成不需要越过太高的能垒,而 CaO(O) 的形成则不同,钙元素位于元素周期表第二主族,一般情况下只显示 +2 价,很难显示其他价态,因此 CaO(O) 的形成十分困难,所以铁的催化活性比钙的强。

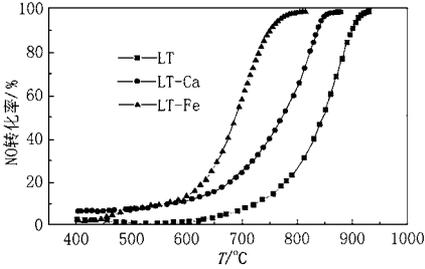


图 2 惰性气氛(Ar)下负载 Ca(1%)和 Fe(1%)半焦对 NO 的催化还原

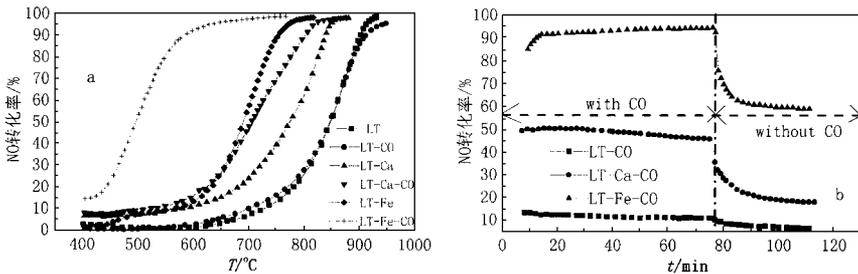
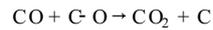
Fig.2 Reduction of NO by coal chars loaded with Ca(1%) or Fe(1%) at inert atmosphere (Ar)

2.3 CO 气氛下的催化还原作用

由图 3 可知,原煤半焦与 NO 的反应体系中添加 CO(1800 ml/m<sup>3</sup>),对于 NO 的还原影响不大,只是在 600 °C ~ 800 °C 的温度范围内略有促进,而在温度高于 900 °C 时,CO 的存在对 NO 的还原具有抑制作用;在半焦-Fe-NO 和半焦-Ca-NO 的反应体系中加入同样浓度的 CO,NO 的还原转化率比 CO 加入前均有较大的提

高,特别对于负载 Fe 的半焦,CO 的加入使 50% NO 还原的温度大幅度下降,由加入前的 690 °C 降低到加入后的 495 °C.恒温 700 °C 实验显示[图 3(b)],反应初期 5 min 内,NO 的还原转化率随反应的进行而增大,这一过程是 CO 还原半焦表面上热处理阶段残存的少量没有被半焦还原的铁的氧化物生成 Fe 单质,因为铁催化剂在反应中起关键作用的是铁单质,NO 被半焦表面上铁单质化学吸附的过程是反应的定速步骤.由图 3(b)还可以发现,随着反应的进行,负载 Fe 的半焦还原 NO 的转化率呈缓慢上升的趋势,而 Ca 作为催化剂 NO 的转化率呈下降的趋势,原因是 Fe 作为催化剂,NO 半焦的还原反应比较剧烈,随着半焦的消耗而出现扩孔效应,半焦的比表面积增加;Ca 催化剂的失活则可能是由于 CaO 和反应过程中生成的 CO<sub>2</sub> 反应生成了没有催化活性的 CaCO<sub>3</sub>.

CO 气氛下,CO 可以将 FeO 还原生成 Fe,作为除半焦之外氧的第二个接受源,而且低温下,CO 比半焦更容易将 FeO 还原,从而在半焦表面保持较高的铁单质浓度,因此有利于 NO 的化学吸附和还原.同样 CO 也参与还原 CaO(O) 生成 CaO 的过程,从而促进了 NO 在 CaO 表面的化学吸附与还原.CO 除了直接参与催化还原 NO 之外,还可以帮助清除半焦表面上惰性的碳氧络合物(C-O)从而形成自由的碳原子活性位,促进 NO 在半焦表面的吸附和还原<sup>[2]</sup>.



(a) 程序升温反应 (TPR) (b) 恒温 700 °C 反应(isothermal reaction at 700 °C)

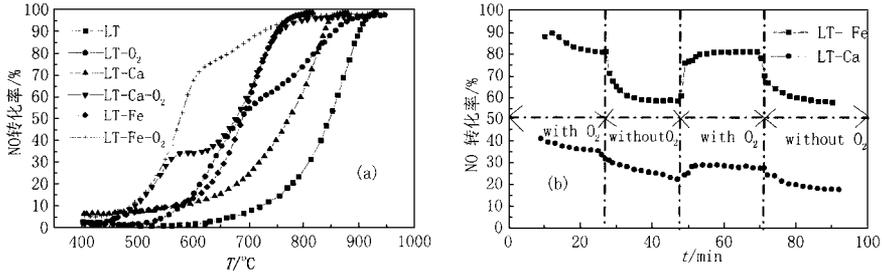
图 3 CO 反应气氛下负载 Ca(1%)和 Fe(1%)的半焦对 NO 的催化还原

Fig.3 Catalytic reduction of NO by chars loaded with Ca(1%) or Fe(1%) under CO(1800 ml/m<sup>3</sup>) at mosphere

2.4 O<sub>2</sub> 气氛下的催化还原作用

图 4(a) 显示,O<sub>2</sub> 气氛促使 NO 的还原转化率有较大的提高.半焦燃烧条件下,存在 O<sub>2</sub> 和 NO 氧化半焦的竞争反应,O<sub>2</sub>-半焦的反应速率比 NO-半焦反应快两个数量级以上<sup>[1]</sup>,O<sub>2</sub> 氧化半焦的反应属于扩散控制,半焦的微孔之内形成了高浓度的 CO 还原环境,从而

抑制燃料氮氧化生成 NO,而且,由以上研究可知 Fe 和 Ca 对 NO-CO 反应具有很强的催化作用;另外,O<sub>2</sub> 活化了半焦表面芳环上的碳原子,使 C-C 键易于断裂,实验已经证实<sup>[5]</sup>,Ca 和 Fe 对于 O<sub>2</sub> 气化半焦的反应具有较强的催化作用,O<sub>2</sub>-半焦催化反应在半焦表面上生成了丰富的碳氧络合物 C(O),C(O) 作为活性中间体

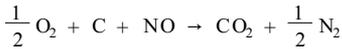


(a) 程序升温反应(TPR) (b) 恒温 700 °C 的反应(isothermal reaction at 700 °C)

图 4 O<sub>2</sub> (0.2%) 反应气氛下负载 Ca 和 Fe 的半焦催化还原 NO

Fig. 4 Catalytic reduction of NO by chars loaded with Ca and Fe under O<sub>2</sub> (0.2%) at atmosphere

也参与 NO 的还原,因此 O<sub>2</sub> 气氛下半焦催化还原 NO 的化学反应可以表示如下:



在 O<sub>2</sub> 气氛下,负载 Ca 的半焦与原煤半焦还原 NO 相比,出现明显的双温区效应.因为 CaO 与 CO<sub>2</sub> 具有很强的亲合性,在一定温度下,半焦-O<sub>2</sub> 反应生成的 CO<sub>2</sub> 与半焦表面上的 CaO 反应生成没有催化活性的 CaCO<sub>3</sub>,从而引起催化剂的失活,导致 Ca 的催化活性在一定的温度区域内较低.但超过一定的温度,半焦将 CaCO<sub>3</sub> 还原分解重新生成具有催化活性的 CaO. Illan-Gomez 等人在惰性气氛下以负载 Ca 的活性炭还原 NO 的研究中也发现了 CaCO<sub>3</sub> 的生成<sup>[4]</sup>.由于铁不能生成相应的碳酸盐,因此没有出现双温区效应.

间歇性加入和除去 O<sub>2</sub> 700 °C 恒温的实验显示[图 4 (b)], O<sub>2</sub> 气氛显著促进了 NO 的还原,Fe 催化条件下 NO 的还原转化率由惰性气氛下的 60% 提高到 O<sub>2</sub> 气氛下的 80%;虽然 O<sub>2</sub> 对于 Ca 催化 NO-半焦反应也有一定的促进作用,但催化剂的催化活性在 700 °C 下不断降低,也可能是由于具有催化作用的 CaO 与反应中生成的 CO<sub>2</sub> 亲合生成没有催化作用的 CaCO<sub>3</sub> 的过程.

### 3 结论

(1) 热处理温度升高,Ca 对半焦还原 NO 的反应催化作用降低,热处理温度对于 Fe 的催化活性影响不大.

(2) Ca 和 Fe 对于半焦还原 NO 的反应都有较强的催化作用,其中 Fe 的催化作用比 Ca 的强.

(3) Ca 和 Fe 可以催化 CO-NO 的还原反应,其中 Fe 的催化作用远强于 Ca.

(4) O<sub>2</sub> 气氛可以促进半焦在 Fe 和 Ca 催化下还原 NO 的反应.

(5) Ca 和 Fe 在半焦上起催化作用的活性物种不同,前者的催化物种是氧化物 CaO 而后者的是金属单质 Fe.

### 参考文献:

- Chan L K, Sarofim A F, Beer J M. Kinetics of the NO-Carbon Reaction at Fluidized Bed Combustor Conditions. *Combust. Flame*, 1983, **52**: 37 ~ 45.
- Suuberg E M, Teng H, Calo J M. Studies on the Kinetics and Mechanism of the Reaction of the NO with Carbon. 23<sup>rd</sup> Symposium (International) Combustion (Proceedings); The Combustion Institute: Pittsburgh, 1991, 1199 ~ 1206.
- Teng H, Suuberg E M, Calo J M. Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification Reaction. *Energy and Fuels*, 1992, **6**: 398 ~ 406.
- Illan-Gomez M J, Linares-Solano A, Salinas-Martinez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium. *Energy and Fuels*, 1995, **9**: 112 ~ 118.
- Illan-Gomez M J, Linares-Solano A, Salinas-Martinez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron. *Energy and Fuels*, 1995, **9**: 540 ~ 548.