

# CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀土氧化物混合物催化还原 SO<sub>2</sub> 的实验研究

胡辉,李劲,张顺喜,李胜利

(华中科技大学环境科学与工程学院,武汉 430074, E-mail:hqh08@sina.com)

**摘要:**在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中加入变价稀土氧化物 CeO<sub>2</sub>,组成一种稀土氧化物的混合物,以这种混合物作为 CO 还原 SO<sub>2</sub> 的催化剂.采用连续流动固定床反应器,在反应气体 SO<sub>2</sub> 和 CO 按 SO<sub>2</sub>:CO = 1:3,载流气体为 N<sub>2</sub>,气体流量为 1000 mL/min 的条件下,实验研究了该催化剂的活化过程以及温度和反应物浓度对比对活化反应的影响,用 XRD 和 XPS 对反应前后催化剂进行了表征,分析了相结构的变化.结果表明:CeO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 种稀土氧化物的混合物,在 CO 还原 SO<sub>2</sub> 的催化反应中,活化温度比单个的 CeO<sub>2</sub> 或 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物下降了 50℃~100℃,而且具有更高的活性.这可能是 CeO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物之间存在着某种协同作用所致.

**关键词:**CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 混合物;催化还原;脱硫

中图分类号:X710.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)02-0017-05

## Experimental Study of Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> on CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Rare Earth Mixed Compounds

HU Hui, LI Jin, ZHANG Shun-xi, LI Sheng-li

(The Department of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China E-mail:hqh08@sina.com)

**Abstract:**Addition of rare earth oxide CeO<sub>2</sub> with variable valences to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed a mixture of rare earth oxides. This mixture can be used as the catalyst for the reduction of SO<sub>2</sub> by CO. In a fixed bed flow reactor, experimental were investigated for studing the activation process of this catalyst and effect factors such as temperature and concentration ratio of reactant on the activation reaction under the following conditions: composition of the gas mixture SO<sub>2</sub>:CO=1:3, balancing with N<sub>2</sub> and feed flow rate 1000 mL/min. The phase structure changes of this catalyst were expressed with XRD and XPS. The results demonstrated that the activation temperature of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 50~100℃ lower than that of a single component La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the mixture of rare earth oxides has higher activity on catalytic reduction of SO<sub>2</sub> by CO. It's most likely that the result reveals on the synergism between CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:**CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mixture; catalytic reduction; desulfurization

由于催化还原干法烟气脱硫技术可以直接将 SO<sub>2</sub> 气体还原为可回收的单质硫,而且不产生二次污染,因此,长期以来,研究者对催化还原干法烟气脱硫技术给予了很大关注<sup>[1~4]</sup>.应用于这种还原反应的催化剂,包括过渡金属、稀土氧化物及其硫化物,或者是它们的复(混)合化合物,如钙钛矿型稀土复合化合物<sup>[5]</sup>.其中,对稀土氧化物催化还原 SO<sub>2</sub> 的研究,主要局限于镧和铈等氧化物的单组分方面<sup>[6~11]</sup>.由于氧化铈是一种变价稀土氧化物,氧化铈的加入,能提高整个体系的贮氧和供氧能力,加速表面活性氧的传递<sup>[12]</sup>,因此,在许多过渡金属催化剂中加入氧化铈的催化氧化反应中,过渡金属催化剂的活性均有提高.但文献中尚未见到在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀土氧化物中,加入氧化铈的研究报道,因此,本文根据氧化铈所具有的特性,在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中加入变价稀土

氧化物 CeO<sub>2</sub>.实验发现,CeO<sub>2</sub>和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物,在催化 CO 还原 SO<sub>2</sub> 的脱硫反应中,比单组分的 CeO<sub>2</sub> 或 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀土氧化物具有更高的活性.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,按一定的化学计量比,浸渍硝酸镧和硝酸铈溶液,干燥、焙烧,分别制成具有一定浓度的 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂.水解后 120℃下干燥 24h 备用.这里,硝酸镧晶体和硝酸铈晶体均属分析纯,由

收稿日期:2003-05-23;修订日期:2003-08-13

基金项目:武汉市“九五”重点科技攻关项目(2006006064)

作者简介:胡辉(1963~),男,湖北省广水市人,副教授.主要从事环境催化化学研究工作.

长沙稀土研究所提供,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  由江苏省姜堰市催化剂化学助剂厂提供, 其比表面积约为  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ . 焙烧后各催化剂的比表面积基本相同, 约为  $183 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 1.2 催化剂活性评价

活性评价在由石英材质制造的固定床流动反应器中进行(直径  $2.5 \text{ cm}$ , 高  $80 \text{ cm}$ ), 将  $15 \text{ g}$  负载型催化剂(粒径  $3 \text{ mm}$ ) 置于反应器中. 在自动温控的管式实验电炉中加热, 催化剂床层温度温差控制在  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  内. 用于活化的气体  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  的量, 按  $\text{SO}_2:\text{CO}=1:3$  的比例进行, 载流气体为  $\text{N}_2$ .  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  分别通过流量计(MC)控制流量后进入混合器, 混合后的气体用一个固定的流速从反应器底部向上进气, 气体流量为  $1000 \text{ mL}/\text{min}$ , 反应前后的  $\text{SO}_2$  用 SOA-7000 型非分散红外分析仪(日本 SHIMADZU)分析,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  用 CGT-7000 型非分散红外分析仪(日本 SHIMADZU)分析,  $\text{COS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  等含硫化物, 用 GC7890F 型 FPD 火焰光度检测器(上海天美, 色谱柱为 Proapak QS)分析.

### 1.3 催化剂表征

用 ST-03 型比表面积测定仪(北京分析仪器厂), 测定焙烧后的催化剂比表面积; X 射线衍射(XRD, 日本 RIGAKU D/Max-3B 粉末衍射仪,  $\text{Cu}$ 、 $\text{K}\alpha$  射线,  $\text{Ni}$  滤波, 管压:  $30 \text{ kV}$ , 管流:  $30 \text{ mA}$ , 扫描速度:  $4^\circ/\text{min}$ , 平滑点数: 15); X 射线电子能谱仪(XPS, 英国 Kratos, AEI ES300 型,  $\text{Mg}$   $\text{K}\alpha$  射线,  $\text{CAE} = 40 \text{ eV}$ ,  $\text{STEP} = 100 \text{ meV}$ ,  $\text{SCANS} = 10$ , 采用  $\text{C}_{1s} = 284.9 \text{ eV}$  的电子峰作内标), 分析催化剂反应前后结构特征, 以揭示相结构的活性行为与催化特征之间的关系, 说明  $\text{CeO}_2$  在  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化还原  $\text{SO}_2$  反应中的作用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活化过程考察

将实验用样品放在反应器中, 用高纯  $\text{N}_2$  气吹扫  $30 \text{ min}$  后, 将反应气体混合物通入反应器, 升温活化. 一段时间后, 在出口气体中检测出  $\text{COS}$  和  $\text{CO}_2$  等气体, 冷却管中观察到了硫的析出, 这表明,  $\text{SO}_2$  被催化还原成单质硫. 活化结果见图 1、2 和 3. 比较这 3 种活化曲线结果见(1)~(4)节.

(1) 从总体上看, 3 种催化剂进入活化状态的过程中, 都经历了 3 个阶段: ①  $\text{SO}_2$  吸附阶段. 在此阶段, 由于催化剂的吸附作用, 使得升温的初始阶段,  $\text{SO}_2$  转化率迅速上升, 形成第 1 个峰; ②  $\text{SO}_2$  脱附阶段. 随着温度的升高, 此前被吸附的  $\text{SO}_2$  有一部分

从催化剂上脱离出来, 使  $\text{SO}_2$  的转化率下降, 形成一个向下的谷峰; ③  $\text{SO}_2$  催化活化阶段. 此阶段随着温度的进一步升高, 吸附在催化剂上的  $\text{SO}_2$  与活性组分和  $\text{CO}$  之间发生相互作用,  $\text{SO}_2$  转化率逐步提高, 最后进入活化状态.

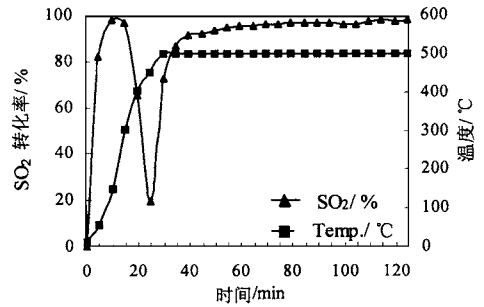


图 1  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化活化曲线

Fig. 1 Catalytic activation curve of  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(2) 3 种催化剂进入活化状态所需活化温度不同.  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的为  $450 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 即  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化温度明显比  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化温度要低  $50 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(3)  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化曲线及  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的明显不同, 它有 2 个  $\text{SO}_2$  的转化率迅速上升的峰. 产生这种差异的原因可能是: 在  $\text{SO}_2$  脱附阶段过程中,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{CO}$  之间发生了氧化-还原反应, 使  $\text{CeO}_2$  变为  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . 还原态的  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  又被  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{CeO}_2$ , 结果  $\text{SO}_2$  被消耗, 因此,  $\text{SO}_2$  的转化率经过脱附后迅速上升, 形成第 2 个峰.

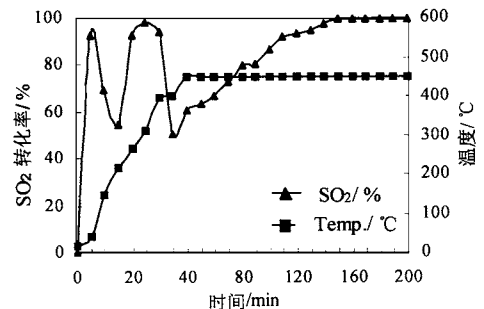


图 2  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化活化曲线

Fig. 2 Catalytic activation curve of  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(4) 在脱附阶段,  $\text{SO}_2$  脱附情况不同.  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的脱附率最大,  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

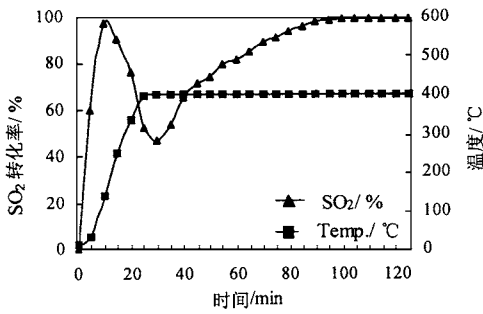


图 3 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化活化曲线

Fig. 3 Catalytic activation curve of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SO<sub>2</sub> 脱附率相近,但比 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脱附率要小,这说明在有 CeO<sub>2</sub> 存在情况下,脱附阶段有一部分 SO<sub>2</sub> 参与了反应.

### 2.2 温度对催化剂活化过程的影响

图 4 5 和 6 是温度对上述催化剂活化过程的影响.从图可知:

(1) CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在温度低于 450 °C 时不能被活化,只有当温度升到 500 °C 时才被活化,而 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在温度升高到 450 °C 时就能被活化.

(2) 虽然 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在温度达到 400 °C 后,SO<sub>2</sub> 转化率基本一致,但温度达到 450 °C 时,两者中 SO<sub>2</sub> 的转化率明显不同,其中 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在较短的时间内,使 SO<sub>2</sub> 的转化率达到 98 % 以上;而 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,使 SO<sub>2</sub> 的转化率在相当长的一段时间内,维持在 56 % 左右,只有当温度超过 500 °C 后,SO<sub>2</sub> 的转化率才进一步提高,达到 98 % 以上.

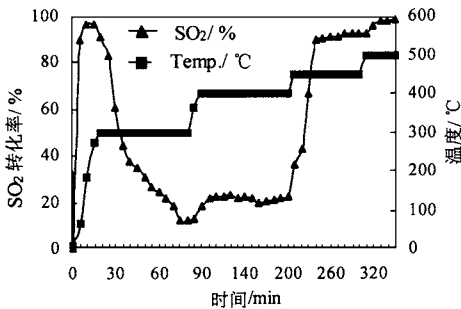


图 4 温度对 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化过程的影响

Fig. 4 Influences of temperature on the activation processes of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

显然,图 2 和图 5 等表现出的活化温度和 SO<sub>2</sub> 的转化率不一致.产生这种差异的原因可能是与催化剂活化所需的能量及诱导时间有关<sup>[10]</sup>.当直接升

温到活化温度时,催化剂体系短时间内聚集了活化所需的能量,使混合气体和催化剂之间迅速发生相互作用,同时产生如 COS 中间物和 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 这样的活性物质,从而使催化剂在较短的时间内进入活化状态;而分段升温时能量聚集缓慢,同时可能使部分催化剂失活,产生活性物质的量也相对较少,表现在一定时间内转化率偏低.

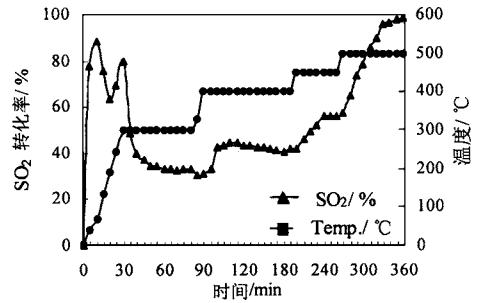


图 5 温度对 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化过程的影响

Fig. 5 Influences of temperature on the activation processes of CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

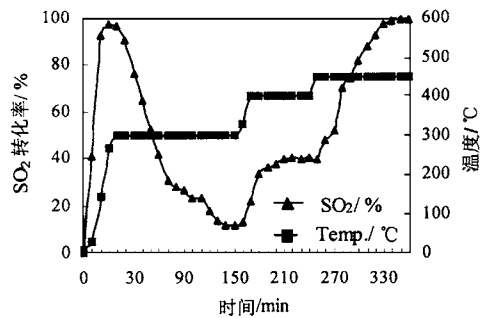


图 6 温度对 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化过程的影响

Fig. 6 Influences of temperature on the activation processes of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

从活化过程及温度对活化的影响来看,CeO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物催化剂比单独的 CeO<sub>2</sub> 或 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活化温度要低,这可能是 CeO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间存在一种协同作用,这种作用使 CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在活化过程中表现出了与单组分 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在活化温度及 SO<sub>2</sub> 转化率等方面的差异,尤其是活化温度的降低.因为活化温度的降低,使其活化过程中的能耗降低,这在工程应用中更具有实际意义.

### 2.3 活化处理后催化剂的活性比较

将上述 3 种催化剂在各自的活化温度下活化 2h,然后将温度降到 360 °C,比较了 3 种催化剂在该温度下的脱硫活性(见表 1).由表 1 可知,CeO<sub>2</sub>-

$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  活性最高,  $\text{SO}_2$  的转化率达到 99.8%,  $\text{CO}$  转化率和  $\text{CO}_2$  生成率也最高. 这可能是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  混合后, 增加了整个催化剂体系的晶格氧缺位.

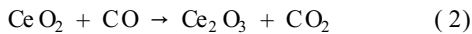
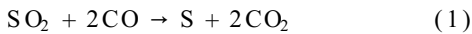
表 1 3 种催化剂的脱硫活性比较

Table 1 Comparison of the desulfurization activity of three catalysts

催化剂	$\text{SO}_2$ 转化率	$\text{CO}$ 转化率	$\text{CO}_2$ 生成率
	/ %	/ %	( V ) / %
$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	92.8	94.4	0.67
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98.2	97.3	0.82
$\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.8	99.4	1.24

## 2.4 反应物浓度配比对 $\text{SO}_2$ 转化率的影响

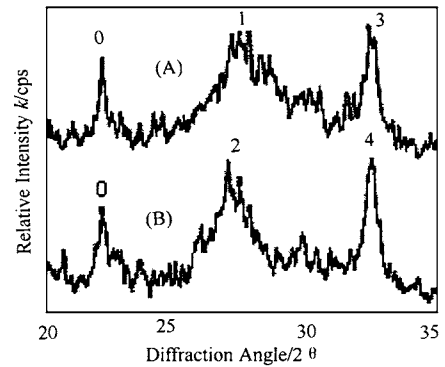
在  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化还原反应中,  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  的浓度配比对  $\text{SO}_2$  的转化率有一定的影响. 实验发现, 在  $\text{SO}_2:\text{CO}=1:2$  时, 即使在  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$  的转化率也达不到 90%, 而当  $\text{SO}_2:\text{CO}=1:3$  时,  $\text{SO}_2$  的转化率在  $400^\circ\text{C}$  就能达到 90% 以上. 这说明,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在催化  $\text{CO}$  还原  $\text{SO}_2$  的反应中,  $\text{CO}$  除了按反应式(1)的 1:2 的化学计量进行反应外, 同时还存在着另外一种物质的反应, 这种物质就是  $\text{CeO}_2$ , 即  $\text{CO}$  还按反应式(2)进行反应.



## 2.5 活化前后催化剂结构特征变化

图 7 是  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活化前后的部分 XRD 谱图. 其中: 谱峰 0 是  $\text{La}_2(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$ , 1 是  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , 2 是  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 3 是  $\text{Ce}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$  和  $\text{Ce}_2(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$ , 4 是  $\text{Ce}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ . 从图可知, 谱峰 1 和 2 均不是某种完整晶体的衍射峰, 它们是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  形成的固相复合(混)合物的衍射峰, 表现在活化前的  $\text{La}(\text{OH})_3$  在活化后转变为  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ . 谱峰 3 也不是完整晶体的衍射峰, 它是一种固相复合物, 是由  $\text{Ce}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$  在活化中部分转变为  $\text{Ce}_2(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$ , 即  $\text{Ce}^{4+}$  变为  $\text{Ce}^{3+}$  而形成的. XRD 谱图上的这些差异, 暗示催化剂活化过程中有新的物相生成. 同时, 固溶体  $\text{La}_2(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$  和  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  活化前后没有变化,  $\text{Ce}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$  只有部分转变为  $\text{Ce}_2(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$ , 这表明, 活化过程中催化剂表面上基本没有被硫化, 因此, 该催化剂具有较高的抗硫中毒性能和较好的稳定性. 因为固溶体和固相复合物的形成, 对于增强催化剂的抗硫中毒性能起着重要作用<sup>[13]</sup>, 而活性相  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  可以直接催化还原  $\text{SO}_2$ <sup>[6]</sup>.

表 2 是 XPS 分析的 Ce 和 La 催化剂活化前后各峰的结合能. 结果显示, 氧化铈活化前后的结合能不同. 由于  $\text{CeO}_2$  的标准结合能为  $881.7\text{ eV}$ <sup>[14]</sup>, 这与活化前 +4 价氧化铈的结合能基本一致. 因此, 结合能为  $885.9\text{ eV}$  的铈应该是 +3 价. 说明在活化过程中,  $\text{CeO}_2$  上确实存在  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  之间的相互转化, 构成氧化-还原催化循环, 即确实有一部分催化还原反应按 redox 机理进行. 表 2 中  $\text{O}_{1s}$ 、S 及 Al 的峰位表明硫酸盐和铝酸盐存在.



A. 反应后 XRD 谱 B. 反应前 XRD 谱

A. After activation B. Before activation

图 7  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活化前后的部分 XRD 谱

Fig. 7 XRD spectra of catalyst  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  before and after the reaction

表 2 反应前后  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂 Ce、La、O、S、Al 的结合能

Table 2 The Binding energy of Ce, La, O, S, Al for  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  before and after reaction

时间	结合能/eV				
	$\text{Ce}_{3d5}$	$\text{La}_{3d5}$	$\text{O}_{1s}$	$\text{S}_{2p}$	$\text{Al}_{2p}$
反应前	882.6	835.4	531.0		73.85
反应后	885.9	835.9	531.2	169.15	73.75

另外, 在催化剂活化过程中, 反应器出口混合气体的 FPD 均检测到 COS 的存在, 由文献[6]可知, 活化反应可能遵循 COS 中间物相机理; 同时, XRD 和 XPS 表征结果说明, 催化剂在活化处理后, 有部分的  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  生成和  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  之间的相互转化, 反应也可能遵循 redox 反应机理. 所以, 对  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂而言, 其活化过程可能是 redox 反应机理和 COS 中间物相机理共同作用完成的. 即在该催化反应中, 同时存在 redox 反应机理和 COS 中间物相机理, 是二者叠加的结果. 所以, 从反应机理看,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化温度比  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的明显降低, 活性

显著上升,可能是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  混合后,增加了整个催化剂体系的晶格氧缺位,为 redox 反应提供了有利条件<sup>[3]</sup>. redox 反应在较低温度下产生的单质硫,使  $\text{La}_2\text{O}_3$  能在较低温度下转化为  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,而  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  的生成,将促使更多的 COS 生成,于是整个还原反应被启动,加快了  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化速度,使其活性增高,这可能就是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  混合物催化剂在催化 CO 还原  $\text{SO}_2$  到单质硫反应中的协同作用.

### 3 结论

(1)  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活化温度比单组分的  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活化温度要低  $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,这在工程应用中更具有实际意义.

(2)  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  2 种稀土氧化物的混合物,使得  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化 CO 还原  $\text{SO}_2$  到单质硫的活性显著上升,即  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  2 种稀土氧化物的混合物,比单个的  $\text{CeO}_2$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$  氧化物具有更高的活性.

(3)  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性显著上升,可能是 redox 反应机理和 COS 中间物相机理叠加的结果.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Khalafall S E, Hass L A. Active sites for catalytic reduction of  $\text{SO}_2$  with CO on alumina[ J ]. J Catal . , 1972, **24**(1) :115 ~ 120 .
- [ 2 ] Mulligam D J, Berk D. Reduction of sulfur dioxide with methane over selected transition metal sulfides[ J ]. Ind. Eng. Chem. Res. , 1989, **28** :926 ~ 931 .
- [ 3 ] Liu Wei, Sarofim A F, Flytzanr S M. Reduction of  $\text{SO}_2$  by CO to elemental sulfur over composite oxide catalysts[ J ]. Appl. Catal. B: Environmental , 1994 , **4**(2 ~ 3) :167 ~ 186 .
- [ 4 ] Yu J J, Yu Q Q, Jin Y, et al. Reduction of  $\text{SO}_2$  by  $\text{CH}_4$  to elemental sulfur over supported cobalt catalysts[ J ]. Ind. Eng. Chem. Res. , 1997, **36** :2128 ~ 2133 .
- [ 5 ] Hibbert D B, Campbell R H. Flue gas desulfurization removal of  $\text{SO}_2$  by CO on sulphided  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [ J ]. Appl. Catal. A: General , 1988, **41** :289 ~ 299 .
- [ 6 ] Ma J X, Fang M., Lau N T J. Activation of  $\text{La}_2\text{O}_3$  for the Catalytic Reduction of  $\text{SO}_2$  by CO[ J ]. J. Catal. , 1996, **163** :271 ~ 278 .
- [ 7 ] Ma J X, Fang M, Lau N T. J. The catalytic reduction  $\text{SO}_2$  by CO over  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ [ J ]. J. Appl. Catal. , 1997, **150**(2) :253 ~ 268 .
- [ 8 ] Tianli Zhu, Ljiljana Kundakovic, Andreas Dreher, et al. Redox chemistry over  $\text{CeO}_2$ -based catalysts:  $\text{SO}_2$  reduction by CO or  $\text{CH}_4$ [ J ]. Catal. Today , 1999, **50** :381 ~ 397 .
- [ 9 ] J X Ma, M Fang, et al. Simultaneous catalytic reduction of sulfur dioxide and nitric oxide[ J ]. Catalysis Letters, 1999, **62** :127 ~ 130 .
- [ 10 ] 陈爱平, 马建新, 王幸宜, 等. 稀土氧化物上 COS 还原  $\text{SO}_2$  脱硫反应及机理. 燃料化学学报, 1998, **26**(4) :351 ~ 354 .
- [ 11 ] 王磊, 马建新, 孙凡, 等. 稀土氧化物上  $\text{SO}_2$  和 NO 的催化还原( II)[ J ]. 催化学报, 2000, **21**(6) :547 ~ 550 .
- [ 12 ] Sekke C, Garin F, Belot G, et al. Reactivity of Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt-CeO<sub>2</sub>/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for the oxidation of carbon monoxide by oxygen[ J ]. J. Catal. , 1993, **141**(1) :1 ~ 8 .
- [ 13 ] 张黎明, 齐晓周, 秦永宁, 等. 载体对镍基氨还原  $\text{SO}_2$  到元素硫催化剂性能的影响[ J ]. 环境科学学报, 2000, **20**(1) :122 ~ 125 .
- [ 14 ] Harrison B, Diwell AF, Hallett C. Promoting platinum metal by ceria metal-support interactions in autocatalysis[ J ]. J. Platinum Met. Rev. , 1988, **32**(2) :73 ~ 78 .