

# 催化吸附脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 实验条件 优化和再生条件

朱景利<sup>1,2</sup> 王艳辉<sup>1\*</sup> 马润宇<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国石油辽阳石化分公司, 辽阳 111003)

**摘要:** 采用吸附法对脱除废气中的主要污染物氧化氮和二氧化硫进行了实验研究。在固定床反应条件下, 研究了实验室制备的催化剂脱除氧化氮和二氧化硫的性能, 优化了实验条件。实验表明在一定的实验条件下适当提高吸附温度有利于提高催化剂的催化吸附性能, 在实验条件下其最佳的催化吸附温度为 120 °C; 压力对催化剂的吸附性能影响不明显。在温度为 120 °C、空速 2000 h<sup>-1</sup> 和常压条件下, 多次吸附和再生实验结果表明该催化剂具有好的稳定性能, 基本表征结果也证明催化剂具有稳定的结构。

**关键词:** 催化剂; 吸附; 再生; 优化

**中图分类号:** TQ028.15

## 引言

燃料燃烧发电过程中排放的工业废气及燃烧汽油、柴油的发动机汽车排放的尾气中含氮的氧化物(主要为 NO<sub>x</sub>)和硫的氧化物(主要为 SO<sub>2</sub>)。NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 是大气污染的主要污染源, 尤其是城市和发展中国家由此造成的污染更加严重<sup>[1-4]</sup>。典型的控制和消除此污染的技术是利用烃类等化合物在催化剂的存在下选择催化还原 NO<sub>x</sub> (SCR)<sup>[5-6]</sup>, 相关的技术还有采用含氮的化合物如氨等选择催化还原 NO<sub>x</sub><sup>[7]</sup>, 后一种方法通常认为是比较有前途的可应用于工业过程的技术。对于 SCR 过程, 研究者和使用者最为关心的催化剂具有高的催化活性, 同时具有一定的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能和水蒸汽对催化剂的影响<sup>[8-9]</sup>。为此研究者广泛研究了活性组分负载在不同载体上催化剂的性能<sup>[10-15]</sup>, 但众多的研究结果证明催化剂只能具有一定的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能。目前认为化学吸附方法是同时脱除烟气中的 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的理想方法, 研究证明分子筛能有效地化学吸附脱除废气中的 NO<sub>x</sub><sup>[16]</sup>, 进一步研究证明在室温

条件下, Cu 改性后的 ZSM-5 分子筛在用 O<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 预处理后, 其对 NO<sub>x</sub> 的吸附性能得到了很大的提高<sup>[17]</sup>, 同时认为化学吸附 NO<sub>x</sub> 的性能决定于废气中 NO 的含量, 如果催化剂具有使 NO 转化为 NO<sub>2</sub> 的高活性, 理论上可以明显提高催化剂化学吸附脱除 NO<sub>x</sub> 的能力<sup>[18]</sup>。本文使用的催化剂是采用等体积浸渍法制备的, 对催化吸附脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 工艺条件进行了优化实验研究, 同时研究了催化剂多次再生和吸附的性能, 为进一步放大实验研究提供理论和实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

催化吸附和再生实验在固定床反应器中进行, 反应器为内径 10 mm、长为 400 mm 的不锈钢反应器。NO, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 的浓度通过 FGA-405 在线分析仪分析, 带有热导检测器的气相色谱 (Shimadzu GC 8A) 用于检测气体中的 SO<sub>2</sub> 化合物, 色谱柱为 Hysep Q-Prorapac T 填充柱, 氮气为载气。

### 1.2 催化剂制备

实验使用的催化剂采用等体积浸渍法制备, 催化剂的制备工艺及催化剂活性组分含量的实验研究结果表明以活性炭为载体, KOH 质量含量达到 2.5 % 时, 催化剂的活性最高, 此时 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的质量含量为 4.0 %。本文的工艺条件优化实验和催化剂的再生实验均使用该组成的催化剂。

收稿日期: 2006-01-10

基金项目: 国家“863”计划 (2003AA321020)

第一作者: 男, 1964 年生, 博士生

\*通讯联系人

E-mail: yhwang@mail.buct.edu.cn

## 2 结果及讨论

实验研究是在小型固定床反应装置上进行催化剂性能研究,优化  $\text{NO}_x$  及  $\text{SO}_2$  脱除工艺条件研究。实验研究过程中使用的气体是实验室配置的含有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的混合气体,它们各自的体积分数依次为 0.060%, 0.065%, 0.020%, 11.000%, 9.500%, 其余为  $\text{N}_2$ 。反应后的气体中  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的含量使用 FGA-405 分析仪进行在线分析,反应尾气中的  $\text{SO}_2$  采用气相色谱仪进行在线分析。

### 2.1 催化剂吸附脱除 $\text{NO}$ 及 $\text{SO}_2$ 工艺条件优化

实验在气体空速为  $2000 \text{ h}^{-1}$ 、常压条件下,在小型固定床反应器中考察了吸附温度变化对吸附穿透吸附量的影响,实验结果如图 1 所示。

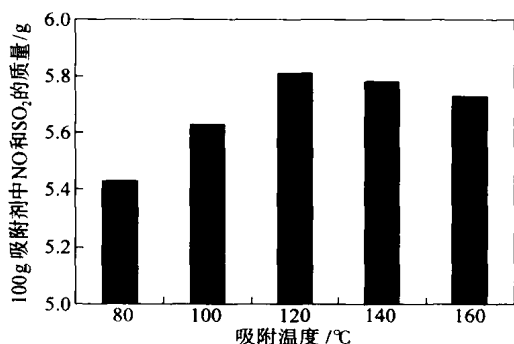


图 1 吸附温度对催化剂穿透吸附量的影响

Fig. 1 Effect of varying reaction temperature on adsorption capacity of the catalyst

图 1 的实验结果表明:催化剂的吸附量随体系温度的升高而增加,当反应温度达到 120 时,吸附量达到最大值,再增加反应体系的温度,催化剂的吸附量随体系的温度增加反而降低,其原因是吸附反应是放热反应,增加反应体系的温度,不利于吸附反应的进行,因此实验条件下其最佳的吸附温度为 120。

图 2 是实验在常压、120 条件下,在小型固定床反应装置中考察空速变化对催化剂吸附二氧化硫性能的影响。

实验结果表明:催化剂的吸附当空速大于等于  $3000 \text{ h}^{-1}$  时,催化剂的催化吸附性能随空速的增加而降低;空速为  $1000 \text{ h}^{-1}$  和  $2000 \text{ h}^{-1}$  时,催化剂的吸附性能差别不明显,从提高处理能力和有效利用催化剂的角度考虑,适当提高操作空速具有明显的经

济效益,因此对于制备的催化剂,建议使用空速为  $2000 \text{ h}^{-1}$ 。

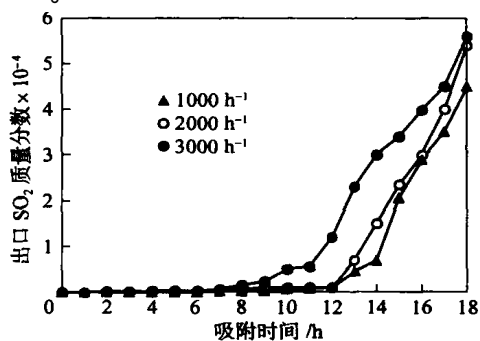


图 2 空速对催化剂吸附脱除  $\text{SO}_2$  的影响

Fig. 2 Effect of varying space velocity on  $\text{SO}_2$  adsorption capacity of the catalyst

图 3 是在温度 120、空速  $2000 \text{ h}^{-1}$  的条件下,操作压力变化对催化剂吸附性能的影响情况。实验结果表明在实验条件下,压力对催化剂的吸附性能有一定的影响,随着压力增加催化剂的吸附性能增加,但增加的幅度不明显,由于应用过程中增加体系的压力,体系的动力消耗增加,生产成本升高,因此使用该催化剂进行脱除烟气中  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  应在常压条件下进行,在常压条件下进行脱除烟气中  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  操作,具有工艺设备简单,操作成本低等优点。

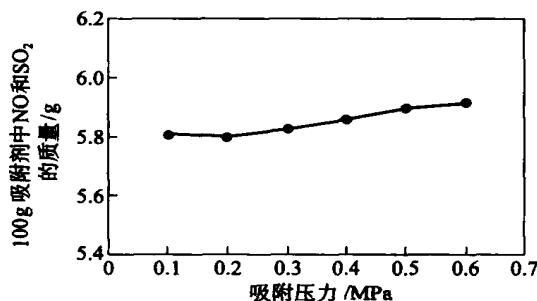


图 3 压力对催化剂催化吸附脱除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的影响

Fig. 3 Effect of varying pressure on the  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  adsorption capacity of the catalyst

### 2.2 催化剂吸附和再生性能

实验对操作条件进行了优化研究之后,实验在优化的工艺条件下研究了催化剂稳定性。实验在常压、120、空速为  $2000 \text{ h}^{-1}$  的条件下进行吸附,催化剂在常压、300 的条件下进行再生,研究了催化剂多次吸附和再生后循环使用的性能,实验结果如图 4 所示。

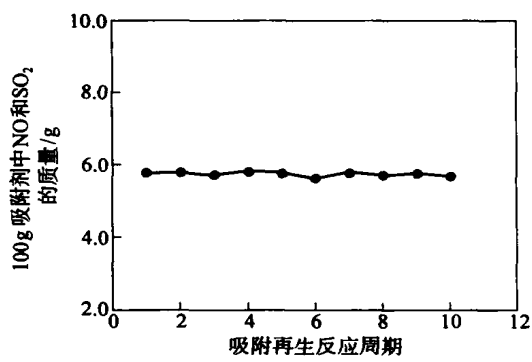


图 4 催化剂多次吸附和再生实验结果

Fig. 4 The effect of using a regenerated catalyst

该实验结果表明,所制备的催化剂具有较好的催化吸附稳定性能,催化剂重复使用 10 次后性能基本保持不变。从而为进一步放大实验提供了理论和实验基础。

2.3 催化剂的基本表征

研究过程中采用 ICP-MS, XRD, SEM, BET 等催化剂基本表征手段对实验室制备的新鲜催化剂和使用后的催化剂进行了基本的表征。其中 ICP-MS 和 BET 表征结果如表 1 所示。

表 1 新鲜催化剂和再生后催化剂的基本表征结果

Table 1 The analysis of the fresh and used catalysts

催化剂	组成 w/ %		BET/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
ACNaK <sub>2.5</sub> <sup>a</sup>	2.3	4.2	577.0
ACNaK <sub>2.5</sub> <sup>b</sup>	2.0	4.1	560.5

<sup>a</sup>新鲜催化剂;<sup>b</sup>再生后催化剂

催化剂的基本表征结果表明该催化剂具有稳定的结构性能,这同催化剂具有好的催化吸附稳定性实验结果吻合。

3 结论

通过对制备的催化剂进行工艺条件考察研究表明:实验室制备的该催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 及 SO<sub>2</sub> 的理想工艺条件是:吸附温度 120 °C、气体空速 2000 h<sup>-1</sup>和常压,该条件下催化剂具有好的吸附性能,能够较好的脱除烟气中的 NO 和 SO<sub>2</sub>;该催化剂在 300 °C、常压的条件下进行再生,再生后催化剂的吸附性能基本与新鲜催化剂相同,催化剂进行多次吸附与再生后性能保持不变,催化剂具有良好的稳定性;对新鲜和再生催化剂采用 ICP 和 BET 基本表征结果也证

明该催化剂具有稳定的化学结构。

参 考 文 献

[1] Caramusco P, De Stefano L, Seggiani M. Removal of unburned carbon from municipal solid fly ash by column flotation[J]. Waste Manage, 2003, 23(4): 307 - 313.

[2] Passaro D A. Waste management in Portugal between 1996 and 2002[J]. Waste Manage, 2003, 23(1): 97 - 99.

[3] Zhang J C, Wang Y H, Wu D Y. Effect investigation of ZnO additive on Mn-Fe/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents for hot gas desulfurization[J]. Energy Conversion Manage, 2003, 44(3): 357 - 367.

[4] Zhao R Y, Yin C L, Zhao H J. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline[J]. Fuel Process Technol, 2003, 81(3): 201 - 209.

[5] Esposito A, Del Borghi A, Veglio F. Investigation of naphthalene sulfonate compounds sorption on a CuZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalyst[J]. Waste Manage, 2002, 22(8): 937 - 943.

[6] Iwamoto H, Zengyo T, Hernandez A M, et al. Intermediate addition of reductant between an oxidation and a reduction catalyst for highly selective reduction of NO in excess oxygen[J]. App Catal B- Environ, 1998, 17: 259 - 266.

[7] Madia G, Koebel M, Elsener M. The effect of an oxidation precatalyst on the NO<sub>x</sub> reduction by ammonia SCR [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (15): 3512 - 3517.

[8] Li X G, Meng M, Lin P Y. Study on the properties and mechanisms for NO<sub>x</sub> storage over Pt/BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Topic Catal, 2003, 22 (1): 111 - 115.

[9] Ravi V, Mok Y S, Rajanikanth B S. Temperature effect on hydrocarbon enhanced nitric oxide conversion using a dielectric barrier discharge reactor [J]. Fuel Process Technol, 2003, 81(3): 187 - 199.

[10] Satokawa S, Shibata J, Shimizu K. Promotion effect of H<sub>2</sub> on the low temperature activity of the selective reduction of NO by light hydrocarbons over Ag/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Appl Catal B- Environ, 2003; 42 (2): 179 - 186.

[11] Subbiah A, Cho B K, Blint R J. NO<sub>x</sub> reduction over metal-ion exchanged novel zeolites under lean conditions: activity and hydrothermal stability [J]. Appl Catal B- Environ, 2003, 42 (2): 155 - 178.

[12] Sekiba T, Kimura S, Yamamoto H, et al. Development of automotive palladium three-way catalysts[J]. Catal Today, 1994, 22 (1): 113 - 126.

[13] Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> using composite sheets containing TiO<sub>2</sub> and

- a metal compound[J]. *Chemosphere*, 2002, 51 (9): 855 - 860.
- [14] Parga J R, Shukla S S, Carrillo-Pedroza F R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. *Waste Manage*, 2003, 23 (2): 183 - 191.
- [15] Pisarello M L, Milt V, Peralta M A, *et al* E. Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts[J]. *Catal Today*, 2002, 75 (1): 465 - 470.
- [16] Despres J, Koebel M, Krocher O. Adsorption and desorption of NO and NO<sub>2</sub> on Cu-ZSM-5 [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2003, 58(2): 175 - 183.
- [17] Hadjiivanov K, Klissurski D, Ramis G, *et al*. Fourier transform IR study of NO<sub>x</sub> adsorption on a CuZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalyst[J]. *Applied Catal B-Environ*, 1996, 7 (3): 251 - 267.
- [18] Arai H M. Removal of NO<sub>x</sub> through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites[J]. *Catal Today*, 1994, 22(1): 97 - 109.

## Experimental study of regeneration and optimization of reaction conditions for a catalyst for simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from waste gas

ZHU Jing-li<sup>1,2</sup> WANG Yan-hui<sup>1</sup> MA Run-yu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Petrochina Company Limited Liaoyang Petrochemical Company, Liaoning Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** Experimental results showed that use of relatively high temperatures improved the performance of activated carbon impregnated with KOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ACNaK<sub>2.5</sub>) as a catalyst for removal of NO and SO<sub>2</sub> from waste gas under appropriate conditions. Further study indicated that the optimum temperature for simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> was 120 °C. Pressure did not have a significant effect on the removal of NO and SO<sub>2</sub> under the experimental conditions employed. Repeated cycles of adsorption and regeneration showed that the catalyst had good stability when used at 120 °C, 2000 h<sup>-1</sup> space velocity, and ambient pressure. Analysis of the fresh and used catalysts confirmed that the structure of the catalyst was unchanged after adsorption.

**Key words:** catalyst; adsorption; regeneration; optimization

(上接第 90 页)

## Metabolic flux analysis of elemental nitrogen for L-tryptophan biosynthesis in yeast

LIU Zhan-feng YUAN Qi-peng

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new synthesis method for <sup>15</sup>N L-tryptophan by yeast fermentation using glucose as carbon source, ammonium sulphate as nitrogen source, and <sup>15</sup>N anthranilic acid as a precursor is described. In order to ensure efficient use of the nitrogen source compounds, the metabolic flux of elemental nitrogen was analyzed for L-tryptophan biosynthesis using the <sup>15</sup>N anthranilic acid as a tracer in the experimental process. The results indicated that 93 % of the L-tryptophan was derived from exogenous anthranilic acid. Ammonium sulphate contributed to the growth of the yeast and anthranilic acid was also synthesized from ammonium sulphate and subsequently converted into L-tryptophan (0.05 % of the total yield). A further 5.95 % of L-tryptophan was directly synthesized from ammonium sulphate.

**Key words:** elemental nitrogen; <sup>15</sup>N L-tryptophan; metabolism