

文章编号: 0253-2409(2012)10-1252-06

浸渍沉淀法制备活性炭负载 Co-Mo 双金属脱硫催化剂

王广建, 邴连成, 郭娜娜, 杨志坚, 张健康

(青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要: 以氧化改性活性炭为载体, 尿素为沉淀剂, 采用浸渍沉淀法制备了负载型 Co-Mo 催化剂, 并用 CO 还原 SO₂ 反应作为模型反应考察了催化剂的催化活性。结果表明, 催化剂焙烧温度 500 °C、Co/Mo 物质的量比 0.45、最佳反应条件(硫化温度为 500 °C、空速为 7 000 mL/(g·h)、CO/SO₂ 物质的量比为 2:1, 反应温度为 450 °C)时, 催化剂具有最好的催化活性和选择性。XRD 表征结果表明, 催化 CO 还原 SO₂ 反应的活性相为 CoS₂ 和 MoS₂, 硫化温度影响活性相的形成。该催化剂稳定性好, 反应运行 24 h 后活性仍能保持最高活性的 99%。

关键词: 活性炭; 钴钼催化剂; 浸渍沉淀法; 一氧化碳; 二氧化硫

中图分类号: O643.36⁺1 **文献标识码:** A

Preparation of activated carbon-supported Co-Mo bimetallic catalyst by impregnation-precipitation method

WANG Guang-jian, BING Lian-cheng, GUO Na-na, YANG Zhi-jian, ZHANG Jian-kang
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Supported Co-Mo catalyst was prepared by impregnation-precipitation method using modified activated carbon as carrier and urea as precipitant. Catalytic activity of catalyst was studied by using the reduction of SO₂ by CO. Under optimum reaction conditions (sulfidation temperature 500 °C; GHSV = 7 000 mL·g⁻¹·h⁻¹; CO/SO₂ mol ratio = 2:1; reaction temperature 450 °C), the best catalytic activity and selectivity were obtained for Co-Mo catalyst with calcination temperature was 500 °C and Co/Mo mol ratio = 0.45. Catalyst samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) in order to relate the phase composition to the activation behavior and catalytic performance. The active phases of catalyst were detected as CoS₂ and MoS₂, and the formation of them were greatly dependent on the sulfidation temperature. And the catalytic activity of cobalt molybdenum catalyst decreased less than 1% after the reaction lasted for 24 h.

Key words: activated carbon; Co/Mo catalyst; impregnation-precipitation method; carbon monoxide; sulfur dioxide

SO₂ 是造成大气污染的主要污染源之一。目前, 广泛使用的湿法烟气脱硫方法存在系统庞大、投资运行成本高、脱硫剂使用后难再生、脱硫后产物处理困难、易造成二次污染等问题^[1~5]。采用直接将 SO₂ 催化还原为单质硫的方法不仅可以避免二次污染, 而且还可回收硫磺这一宝贵资源^[4,6]。目前, CO 还原 SO₂ 的研究较为深入, 已报道的催化剂包括复合氧化物^[7~10]、钙钛矿型复合氧化物^[11~13]和负载型过渡金属催化剂^[14~18]。Mulligan 等^[19]用纯的晶体 FeS、MoS₂ 和 WS₂ 研究发现, MoS₂ 比 FeS 和 WS₂ 的选择性高, 但纯 MoS₂ 的比表面积较小; 接着 Mulligan 等^[20]又将 MoS₂ 负载于 Al₂O₃ 上; 考察了 MoS₂ 负载量对 CH₄ 与 SO₂ 反应的影响。结果发现,

催化剂的活性有了很大的提高, 在 Mo 含量为 15% 的 MoS₂/Al₂O₃ 催化剂上, 脱硫率达 77%。田丙伦等^[21]在甲烷无氧芳构化催化剂 Mo/HZSM-5 上负载 Co 后, 不但提高了催化剂的稳定性, 也增加了催化剂的抗积炭能力, 因此, 认为 Co 的添加使催化剂在较高温度下也具有较好的稳定性。Paik 等^[22]将 Co 引入到 Mo/Al₂O₃ 上, 研究了 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上的 H₂ 还原 SO₂ 反应。他们发现, 当进气中 SO₂/H₂ 物质的量比为 1:3, 反应温度为 300 °C 时, 硫收率达到 80%。负载型 Co-Mo 催化剂在 H₂ 还原 SO₂ 反应中表现出很高的活性, 但未见将其应用到 CO 催化还原 SO₂ 反应中的报道。本研究以改性活性炭为载体, 采用浸渍沉淀法制备负载型 Co-Mo/AC 脱硫

收稿日期: 2012-02-24; 修回日期: 2012-05-15。

基金项目: 国家自然科学基金(20776070, 21076110)。

联系作者: 王广建(1963-), 男, 山东青州人, 教授, 博士。从事催化新材料、环境净化催化工程及反应器等领域的研究。Tel: 13708983537, E-mail: wjnet@126.com。

催化剂,并对催化剂催化 CO 还原 SO₂ 为单质硫的活性进行研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 活性炭的预处理

先用去离子水洗涤椰壳活性炭(AC, 40~60目,巩义市嵩山滤材活性炭厂),以除去其表面灰分和杂质,110℃恒温干燥12h。将干燥后的活性炭用5%(质量分数)HNO₃(莱阳市康德化工有限公司,分析纯)90℃处理6h,水洗至中性,110℃干燥12h得到硝酸改性活性炭。

1.1.2 Co-Mo/AC 的制备

将18.20g Co(NO₃)₂·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)与24.53g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(天津广成化学试剂有限公司,分析纯)溶于100mL去离子水中制得混合溶液,取30mL该溶液浸渍3g AC,室温浸渍2h,然后加入1.73g CO(NH₂)₂(天津广成化学试剂有限公司,分析纯),室温搅拌0.5h,尿素完全溶解,将该混合体系放入95℃的恒温水浴中,常压反应0.5h后开始出现沉淀,继续恒温处理4h,得到蓝色凝胶沉淀。

将沉淀过滤,并先后用去离子水和无水乙醇洗涤以除去未反应的反应物,随后将其置于干燥箱中110℃干燥12h,以去除自由水和部分结合水,制得催化剂前驱体。将催化剂前驱体置于马弗炉中N₂气氛下不同温度(300、400、500、600℃)下焙烧5h,得Mo含量为20%(以MoO₃计算质量分数),Co与Mo的物质的量比为0.45的负载型钴钼催化剂。焙烧温度为500℃条件下,采用同样的方法制备Mo负载量为20%、Co/Mo物质的量比为0.3~0.5的Co-Mo/AC催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用日本理学公司生产的D/max 2500/PC型X射线衍射仪测定催化剂的晶型结构,Cu靶的Kα辐射源,管电压40kV,管电流100mA,测量步长0.02°,10°~90°扫描。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂脱硫活性评价实验在连续流动态固定床微反应装置上进行,反应器材质为石英玻璃,内径为9mm,催化剂0.5g装于反应器中部,SO₂/N₂及CO/N₂分别通过质量流量计控制流量,混合后气体(其组成为1.0%CO(物质的量分数)、0.5%SO₂(物质的量分数),N₂为平衡气,流量60mL/min)从

反应器上部经石英砂预热后,通过催化剂床层使催化剂在500℃条件下预硫化2h,然后进行脱硫反应(350℃反应4h)。从反应器出来的尾气先通过冰水冷却阱冷却生成单质硫,然后经气相色谱SP-6890在线分析,尾气中的SO₂和COS由OV-1701毛细管柱分离,FPD检测;CO和CO₂由高性能碳分子筛填充柱分离,TCD检测。SO₂的转化率(*x*)、单质硫的选择性(*s*)和单质硫的收率(*w*)由下面公式计算:

$$x = \frac{\varphi_{\text{SO}_2,\text{in}} - \varphi_{\text{SO}_2,\text{out}}}{\varphi_{\text{SO}_2,\text{in}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$s = \frac{\varphi_{\text{SO}_2,\text{in}} - \varphi_{\text{SO}_2,\text{out}} - \varphi_{\text{COS},\text{out}}}{\varphi_{\text{SO}_2,\text{in}} - \varphi_{\text{SO}_2,\text{out}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$w = x \cdot s \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

预硫化温度为500℃时,焙烧温度对Co-Mo催化剂上SO₂转化率和硫收率的影响,见图1。从图1中可以看出,焙烧温度低于500℃时,SO₂转化率和硫收率随焙烧温度升高而逐渐提高,500℃时转化率和收率最高,继续提高焙烧温度,催化剂会因活性组分晶粒的烧结而降低催化性能。反应温度为350℃条件下,600℃焙烧比500℃焙烧所得催化剂的SO₂转化率和硫收率均降低了8%以上。因此,最佳焙烧温度为500℃。

2.2 催化剂预硫化温度的影响

图2为Co-Mo催化剂于不同的预硫化温度下硫化后的XRD谱图。由图2可以看出,400℃预硫化后的催化剂上有四个物种,分别是MoO₃(23.2°、33.6°)、CoMoO₄(25.4°、26.4°、27.1°、38.7°)、CoS₂(28.3°、32.3°、36.2°、39.8°、46.3°、54.9°、62.7°)和MoS₂(58.3°、60.2°)。这说明400℃的硫化温度不足以使氧化物完全转变为硫化物,而500和600℃硫化后的催化剂的XRD谱图上只存在硫化物物种CoS₂和MoS₂,而没有发现氧化物物种MoO₃和CoMoO₄。刘守军等^[23]发现硫化钴、硫化钼是催化H₂还原SO₂为元素硫反应的活性相;雷家珩等^[24]也认为将Claus尾气中的SO₂加氢还原为H₂S的反应中Co催化剂的活性相为CoS₂;Paik等^[18]以Co/Al₂O₃为催化剂催化CO还原SO₂为单质硫,发现CoS₂为反应活性相,还原脱硫过程中CO首先与CoS₂反应生成中间产物COS;Kim等^[10,25,26]也认为,CoS₂是CO还原SO₂的催化活性相。根据图2及相关文献,认为Co-Mo催化剂的活性相为CoS₂和

MoS₂, 并且只有硫化温度高于 500 °C, 才能得到硫化

完全的活性组分。

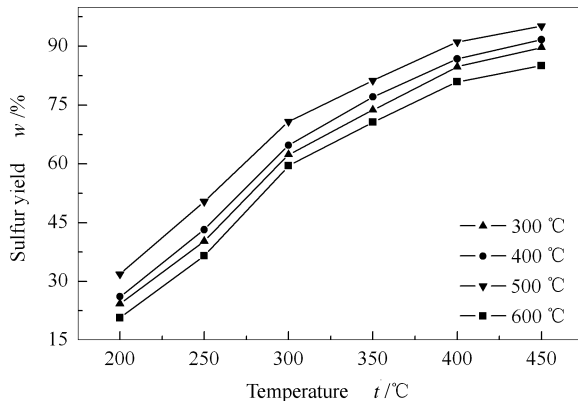
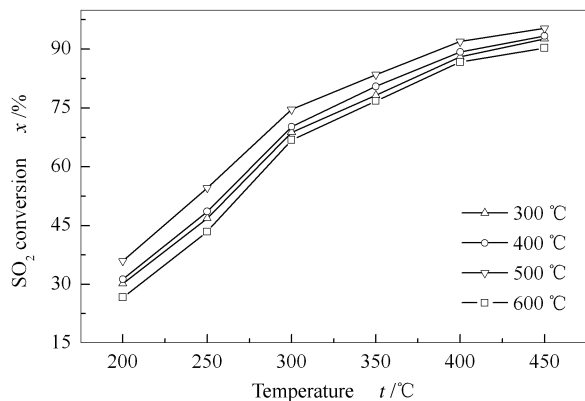


图1 焙烧温度对 Co-Mo 催化剂催化 CO 还原 SO₂ 性能的影响

Figure 1 Effect of calcination temperature on catalytic activity of catalyst for reduction of SO₂ by CO

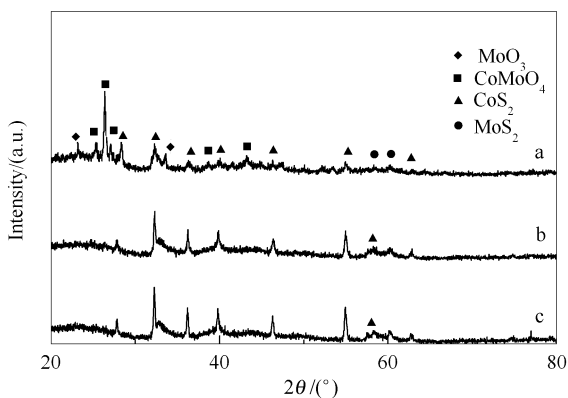


图2 Co-Mo 催化剂在不同预硫化温度下的 XRD 谱图

Figure 2 XRD diffraction patterns of Co-Mo catalyst under different sulfidation temperatures

a: sulfidation at 400 °C; b: sulfidation at 500 °C; c: sulfidation at 600 °C

图3为500 °C 焙烧所得催化剂分别在400、500

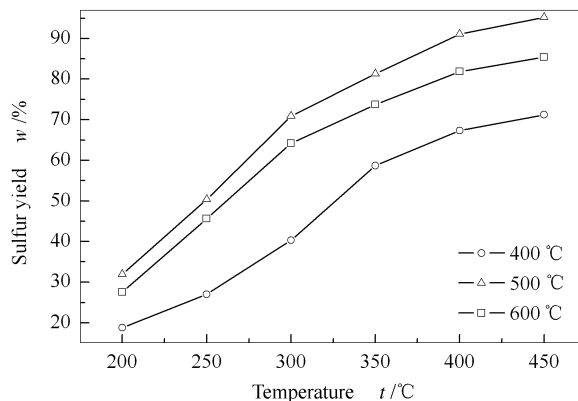
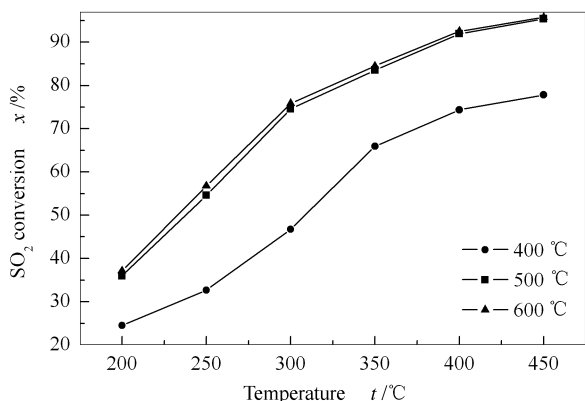


图3 硫化温度对二氧化硫转化率和硫收率的影响

Figure 3 Effect of sulfidation temperatures on SO₂ conversion and sulfur yield

2.3 Co/Mo 的比对催化剂催化性能的影响

为考察催化剂中金属活性组分相对含量对 CO

及 600 °C 预硫化后的催化反应活性。由图 3 可以看出, 所有催化剂的 SO₂ 转化率和硫收率都随反应温度的升高而增加。硫化温度分别为 500 和 600 °C 的催化剂活性相近, 而 400 °C 硫化的催化剂在 200 °C 反应条件下 SO₂ 转化率低于 20%, 此后反应活性明显地不断增加, 但是转化率依然低于 500 °C 硫化处理后催化剂上的 SO₂ 转化率, 主要是因为硫化温度低于 500 °C 时, 催化剂中氧化物不能完全硫化形成相应的催化活性相, 使得 SO₂ 转化率明显降低。由图 3 还可以看出, 600 °C 硫化的催化剂上硫收率明显低于 500 °C 硫化后的催化剂上的硫收率。按照 COS 中间产物机理, COS 与 SO₂ 在活性炭上进行反应生成单质硫, 而较高的硫化温度可能影响活性炭的化学性质, 降低 COS 与 SO₂ 在活性炭上的反应活性, 从而降低单质硫的选择性。由图 3 及分析结果可知, 最佳预硫化温度为 500 °C。

还原 SO_2 反应的影响,考察了不同 Co/Mo 物质的量比对催化剂催化性能的影响,结果见图 4。从图 4 可以看出,Co/Mo 物质的量比对催化剂的催化性能具有很大影响。随着 Co/Mo 物质的量比从 0.30 增加到 0.45, SO_2 转化率及硫收率显著提高,在 Co/Mo 物质的量比为 0.45 时,催化剂具有最好的催化性

能,450 °C 下 SO_2 转化率和硫收率分别达到 95.4% 和 95.1%, 进一步增加 Co 含量,催化剂的催化性能随之降低。这可能是因为催化剂中随着 Co 含量的增加导致其在载体表面的覆盖度增加,不利于载体的催化反应的进行^[27]。因此,最佳 Co/Mo 物质的量比为 0.45。

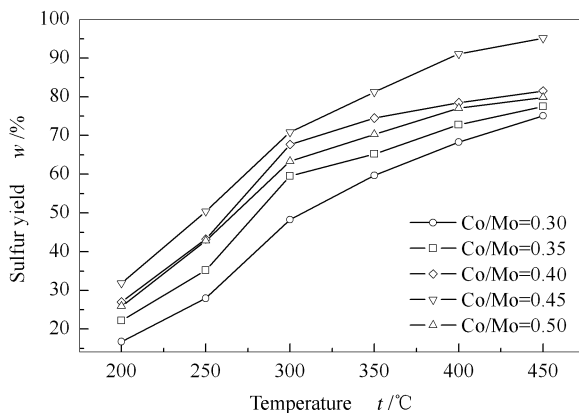
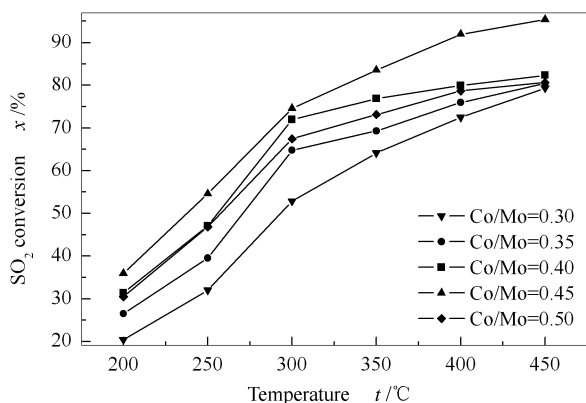


图 4 Co-Mo 催化剂中 Co/Mo 物质的量比对二氧化硫转化率和硫收率的影响

Figure 4 Effect of molar ratios of Co/Mo on SO_2 conversion and sulfur yield over Co-Mo catalyst

2.4 空速的影响

不同空速下催化剂催化 CO 还原 SO_2 反应结果见图 5。由图 5 可以看出,随着空速从 5 000 增加到 7 000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 反应气与催化剂表面之间接触时间的缩短使得 SO_2 转化率略有下降,但变化幅度不大,转化率维持在 95% 以上,而由于低空速下 COS 较易生成,并且反应气与催化剂表面之间的接触时间随空速的增加而缩短,使得空速对硫收率的影响

不大;进一步增加空速, SO_2 转化率因反应气与催化剂表面之间接触时间的进一步缩短而显著下降,虽然此时硫选择性变化不大,但 SO_2 转化率的显著下降,使得硫收率随之大幅度降低,在空速为 9 000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 时,450 °C 的反应条件下 SO_2 转化率和硫收率分别降至 76.12% 和 76.06%。因此,最佳空速为 7 000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

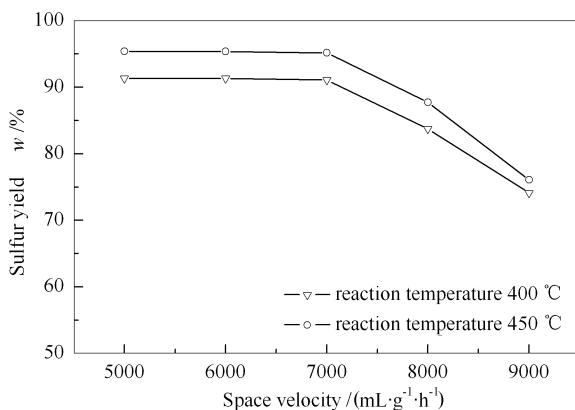
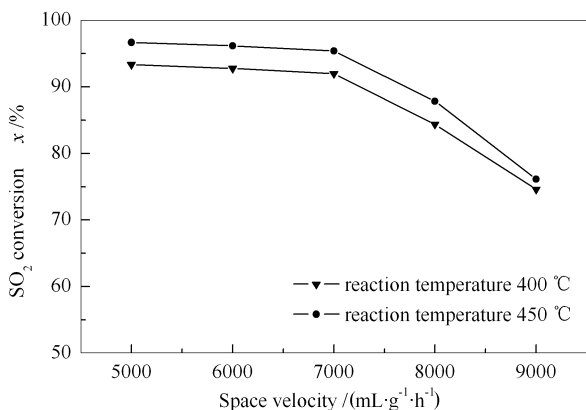


图 5 空速对二氧化硫转化率和硫收率的影响

Figure 5 Effect of space velocity on SO_2 conversion and sulfur yield

2.5 CO/SO₂ 物质的量比的影响

为考察反应气中 CO/SO₂ 物质的量比对催化剂催化活性的影响,分别就 500 °C 预硫化 2 h 后的 Co-Mo/AC 催化剂在 200 ~ 450 °C, 反应气中还原剂 CO

与 SO_2 的不同物质的量比 ($\text{CO}/\text{SO}_2 = 1, 2, 3$) 对 SO_2 转化率和硫收率的影响进行了研究,其结果见图 6。实验结果表明,反应活性受物质的量比的影响较为明显,随着 CO/SO_2 物质的量比的增加, SO_2 转化率

在各温度下都明显地提高,说明反应气中 CO/SO_2 物质的量比越大,越有利于 SO_2 的还原。但对于单质硫的产率却经历了一个先升后降的过程, CO/SO_2 物质的量比为 2:1 时,具有最高的硫收率,最佳反应温度 (450 °C) 下 SO_2 转化率和硫收率分别达到 95.38% 和 95.15%。当 CO/SO_2 物质的量比为 1:1, 即 CO 不足时,还原反应进行得不够彻底, SO_2 转化率很低,450 °C 时 SO_2 转化率仅为 47.27%, 而此时的硫选择性最高,300 °C 的硫选择性就高达

99.89%; 当 CO/SO_2 物质的量比为 3:1 时,CO 是过量的,这时的 SO_2 转化率最高,但此时硫选择性很差,主要是因为 CO 的过量使得过量的 CO 与反应生成的单质硫作用生成了大量的副产物 COS。COS 是一种很不稳定的化合物,随着反应温度的升高,COS 会分解为 CO 和单质硫。因此,随着反应温度的提高,硫的选择性不断增加,反应温度达到 450 °C 时,硫的选择性接近 57%。

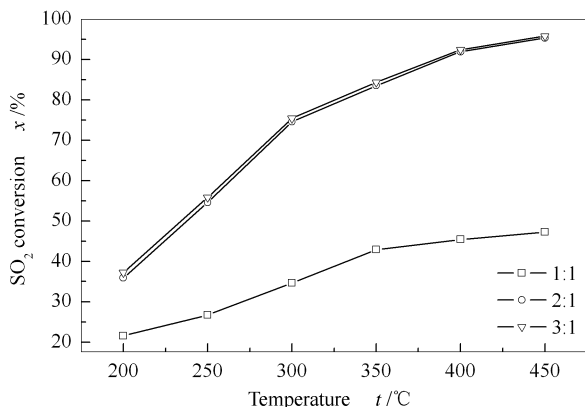
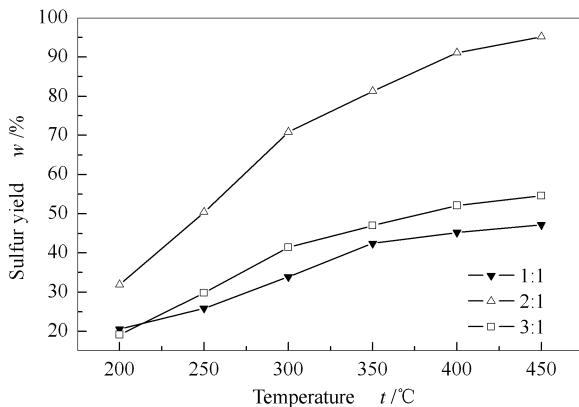


图 6 CO/SO_2 物质的量比对二氧化硫转化率和硫收率的影响

Figure 6 Effect of molar ratios of CO/SO_2 on SO_2 conversion and sulfur yield



2.6 催化剂的稳定性

为考察 500 °C 预硫化 2 h 后 Co-Mo/AC 催化剂的催化性能的稳定性,在反应气中 SO_2 含量为 1%、还原剂 CO 的含量按 CO 还原 SO_2 反应的物质的量比进行配比、空速为 7 000 mL/(g·h)、反应温度为 400 °C 的条件下对催化剂进行了 24 h 的稳定性测试,结果见图 7。

由图 7 可见,反应初期 SO_2 转化率和硫收率均随反应时间的延长而升高,反应至 2 h 时,分别达到最高值,随后催化剂的催化性能开始趋于稳定。当反应进行至 24 h 时,催化剂活性仍能保持最高活性的 99%。因此,Co-Mo/AC 催化剂具有很好的稳定性性能。

3 结论

催化剂的预硫化温度对活性组物相组成有明显影响。较低温度下硫化后的催化剂中存在 MoO_3 、 CoMoO_4 、 CoS_2 和 MoS_2 物相,催化剂硫化不完全;硫化温度达到 500 °C 时就可得到完全硫化的活性组分 CoS_2 和 MoS_2 。

反应气最佳空速为 7 000 mL/(g·h)、最佳 CO/SO_2 物质的量比为 2:1;焙烧温度为 500 °C、Co/Mo 物质的量比为 0.45 时的催化剂具有最好的催化活性和选择性,最佳反应温度下 SO_2 转化率和硫收率分别达到 95.38% 和 95.15%。

Co-Mo/AC 催化剂具有较高的催化稳定性。最佳空速和最佳 CO/SO_2 物质的量比条件下,400 °C 反应进行 24 h 后,活性仍能保持最高活性的 99%。

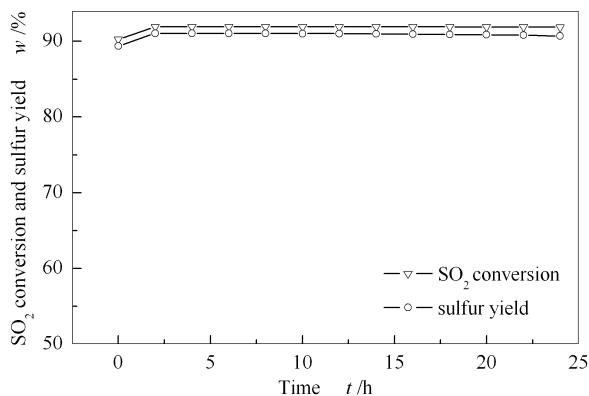


图 7 反应时间对 Co-Mo/AC 催化剂上二氧化硫转化率和硫收率影响

Figure 7 Effect of reaction time on SO_2 conversion and sulfur yield over Co-Mo/AC

参考文献

- [1] 于英民, 郭瑞莉, 李春虎. 半焦吸附剂烟气脱硫脱硝性能[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(5): 385-389.
(YU Ying-Min, GUO Rui-li, LI Chun-hu. Flue gas desulfurization and denitrification performance of the semi-coke adsorbents[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(5): 385-389.)
- [2] 陈英, 王乐夫, 李雪辉, 徐建昌. 将二氧化硫直接还原为元素硫的研究进展[J]. 天然气化工, 2003, **28**(1): 21-25.
(CHEN Ying, WANG Le-fu, LI Xue-hui, XU Jian-chang. The investigation of direct catalytic reduction of dioxide sulfur to element sulfur [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2003, **28**(1): 21-25.)
- [3] HAN G B, PARK N-K, LEE J D. A study on the characteristics of the SO₂ reduction using coal gas over SnO₂-ZrO₂ catalyst[J]. Catal Today, 2006, **111**(3/4): 205-211.
- [4] WANG C-H, LIN S-S, SUNG P-C, WENG H-S. Catalytic reduction of SO₂ over supported transition-metal oxide catalysts with CH₄ as a reducing agent[J]. Appl Catal B, 2003, **40**(4): 331-345.
- [5] CHEN C-L, WANG C-H, WENG H-S. Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur[J]. Chemosphere, 2004, **56**(5): 425-431.
- [6] ZHANG X, HAYWARD D O, LEE C, MICHAEL P, MINGOS D. Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS₂ catalysts[J]. Appl Catal B, 2001, **33**(2): 137-148.
- [7] HAN G B, PARK N-K, YOON S H. Investigation of catalytic reduction of sulfur dioxide with carbon monoxide over zirconium dioxide catalyst for selective sulfur recovery[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, **47**(5): 1427-1434.
- [8] KHALAFALLA S E, HAAS L A. The role of metallic component in the iron-alumina bifunctional catalyst for reduction of SO₂ with CO[J]. J Catal[J]. 1972, **24**(1): 121-129.
- [9] HAN G B, PARK N-K, YOON S H. Synergistic catalysis effect in SO₂ reduction by CO over Sn-Zr-based catalysts[J]. Appl Catal A, 2008, **337**(1): 29-38.
- [10] KIM H, PARK D W, WOO H C. Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over Co₃O₄-TiO₂ catalysts[J]. Appl Catal B, 1998, **19**(3/4): 233-243.
- [11] 贾立山 秦永宁 马智 齐晓舟 丁彤 梁珍成. 含氧气氛下预硫化钙钛矿 LaCoO₃ 上的 CO 还原 SO₂ 反应 [J]. 催化学报, 2003, **24**(10): 751-754.
(JIA Li-shan, QIN Yong-ning, MA Zhi, QI Xiao-zhou, DING Tong, LIANG Zhen-cheng. Reduction of sulfur dioxide with carbon monoxide over sulfurized LaCoO₃ in the presence of oxygen[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, **24**(10): 751-754.)
- [12] BRYNN HIBBERT D. Reduction of sulfur dioxide on perovskite oxides[J]. Catal Rev, 1992, **34**(4): 391 - 408.
- [13] BRYNN HIBBERT D, CAMPBELL R H. Flue gas desulphurisation; Catalytic removal of sulphur dioxide by carbon monoxide on sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃: II Reaction of sulphur dioxide and carbon monoxide in a flow system[J]. Appl Catal, 1988, **41**: 289-299.
- [14] LEE H M, HAN J D. Catalytic reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide over nickel and lanthanum-nickel supported on alumina[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, **41**(4): 2623-2629.
- [15] WANG X, WANG A, LI N, WANG X, LIU Z, ZHANG T. Catalytic reduction of SO₂ with CO over supported iron catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**(13): 4582-4588.
- [16] WANG C-H, LIN S-S, HWANG W-U, WENG H-S. Supported transition-metal oxide catalysts for catalytic reduction of SO₂ with CO as a reducing agent[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, **41**(4): 666-671.
- [17] ZHUANG S X, MAGARA H, YAMAZAKI M. Catalytic conversion of CO, NO and SO₂ on the supported sulfide catalyst: I Catalytic reduction of SO₂ by CO[J]. Appl Catal B, 2000, **24**(2): 89-96.
- [18] PAIK S C, KIM H, CHUNG J S. The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ or CO[J]. Catal Today, 1997, **38**(2): 193-198.
- [19] MULLIGAN D J, DBERK D. Reduction of SO₂ with CH₄ over selected transition metal sulfides[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, **28**(7): 926-931.
- [20] MULLIGAN D J, DBERK D. Reduction of SO₂ over alumina-supported molybdenum sulfide catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, **31**(1): 119-125.
- [21] 田丙伦, 刘红梅, 舒玉瑛, 王林胜, 徐奕德. Co 改性 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应研究[J]. 分子催化, 2000, **14**(3): 200-204.
(TIAN Bing-lun, LIU Hong-mei, SHU Yu-ying, WANG Lin-sheng, XU Yi-de. Methane dehydro-aromatization over cobalt modified Mo/HZSM-5 catalysis in the absence of oxygen[J]. Journal of Molecular Catalysis(China) 2000, **14**(3): 200-204.)
- [22] PAIK S C, CHUNG J S. Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃ [J]. Appl Catal B, 1995, **5**(3): 233-243.
- [23] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 牛宏贤. SO₂ 在 Co-MO/AC 催化剂上的还原[J]. 环境化学, 1999, **18**(6): 519-525.
(LIU Shou-jun, LIU Zhen-yu, ZHU Zhen-ping, NIU Hong-xian. Catalytic reduction of SO₂ over Co-MO/AC [J]. Environmental Chemistry, 1999, **18**(6): 519-525.)
- [24] 雷家珩, 方伟, 郭丽萍, 钱菁, 张安富. 过渡金属硫化物对 Claus 尾气催化加氢制备硫化氢的影响[J]. 现代化工, 2007, **27**(6): 39-43.
(LEI Jia-heng, FANG Wei, GUO Li-ping, QIAN Jing, ZHANG An-fu. Influence of transition-metal sulfide for hydrogenation of Claus tail gas on hydrogen sulfide[J]. Modern Chemical Industry, 2007, **27**(6): 39-43.)
- [25] MA J, FANG M, LAU N T. Simultaneous catalytic reduction of sulfur dioxide and nitric oxide[J]. Catal Lett, 1999, **62**(2/4): 127-130.
- [26] MA J, FANG M, LAU N T. The catalytic reduction of SO₂ by CO over lanthanum oxysulphide[J]. Appl Catal A, 1997, **150**(2): 253-268.
- [27] 朱鹏, 李雪辉, 徐建昌, 黄苑, 王乐夫. 硫化 NiW/Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 同时催化还原 SO₂ 和 NO: II SO₂ 和 NO 的同时还原[J]. 催化学报, 2005, **26**(10): 905-910.
(ZHU Peng, LI Xue-hui, XU Jian-chang, HUANG Yuan, WANG Le-fu. Simultaneous reduction of SO₂ and NO by H₂ over sulfided NiW/Al₂O₃ catalyst: II Simultaneous reduction of SO₂ and NO [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, **26**(10): 905-910.)