中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 6 期: 630 ~ 640
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 化工资源有效利用国家重点实验室专刊——过程强化与可控聚合

K_2O和SO_2对CuO/Al_2O_3催化剂脱硝的复合影响

杨文志, 刘振宇, 刘清雅*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029
* 通讯作者, E-mail: qyliu@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2018-01-07; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-05-30

摘要 本文以γ-Al_2O_3为载体, $Cu(NO_3)_2·3H_2O$和KNO_3为前驱体, 利用等体积浸渍法制备不同K_2O负载量的CuO/Al_2O_3催化剂, 预硫化处理后进行脱硝活性评价, 考察了400℃下有和无SO_2时K_2O对铜铝催化剂脱硝活性的影响, 并利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X射线衍射(XRD)、原位红外(IS-FTIR)、NH_3程序升温脱附(NH_3-TPD)和H_2程序升温还原(H_2-TPR)研究了影响机制. 结果表明, 气氛中无SO_2时, K_2O促进催化剂中的$CuSO_4$向非水溶性铜转变, 可能是$CuSO_4$被NH_3还原为Cu_3N, 该反应消耗了用于选择性催化还原氮氧化物(SCR)反应的NH_3, 同时导致催化剂的酸性降低, 两者的共同作用导致催化剂的脱硝活性降低. 气氛中有SO_2时, $CuSO_4$向非水溶性铜的转变得到了削弱, SO_4^{2-}对催化剂酸性的增强作用、前期证明的SO_2与NH_3的竞争吸附以及K_2O对酸性减弱作用的相对大小决定SO_2如何影响碱金属中毒催化剂的脱硝. 催化剂中无K_2O时, SO_2抑制脱硝; K/Cu比为0.13时, SO_2不影响脱硝; 继续提高K/Cu比, SO_2促进脱硝(即SO_2缓解催化剂的碱金属中毒).

关键词 CuO/Al_2O_3催化剂, 失活, 碱金属, SO_2, SCR

1 引言

氨选择性催化还原氮氧化物(SCR)被认为是烟气脱硝最有效的方法, 目前广泛采用钒钛基催化剂[1]. 该催化剂的使用温区通常为350~450℃, 以保障高的脱硝活性. 由于现有锅炉普遍采用低温除尘. 为了满足脱硝温区要求, SCR装置一般置于除尘设备之前, 由此导致催化剂难免遭受粉尘侵蚀和冲刷而失活或坍塌. 失活催化剂有30%因坍塌和烧结等原因不可再生而废弃, 中国每年废弃的SCR催化剂量约为7.5~9.5万吨/年, 其中V_2O_5约750~950 t[2]. 由于V_2O_5的剧毒性和致癌性[3], 近年来钒钛基催化剂的应用受到质疑, 环境友好型无钒SCR催化剂的开发被陆续报道[4,5].

20世纪90年代, Centi等[6]和Jeong等[7]发现, $CuO/γ-Al_2O_3$(简称铜铝)催化剂在350~450℃具有高的脱硝性能. Xie等[8,9]进一步研究了烟气中的SO_2对铜铝催化剂在该温区的脱硝具有显著促进作用, 并发现促进作用源于铜铝催化剂硫化生成的$CuSO_4$具有强的表面酸性和温和的表面氧化性. 为了降低铜铝催化剂在应用中的床层阻力, Liu等[10]考察了催化剂的成型方法, 得出蜂窝堇青石涂覆Al_2O_3后负载1%左右CuO即可获得高活性的成型脱硝催化剂. 这些研究表明, 铜铝催化剂是一类抗硫能力强、具有应用前景的钒钛催化剂的替代品.

引用格式: Yang W, Liu Z, Liu Q. Effects of K_2O and SO_2 on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over CuO/Al_2O_3 catalyst. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 630–640, doi: 10.1360/N032018-00002

© 2018 《中国科学》杂志社

由于铜铝催化剂的使用温区为350~450℃, 因此其适宜的安装位置在除尘设备之前. 如此, 该催化剂如同钒钛催化剂一样面临着烟气粉尘冲刷和侵蚀的问题. 关于钒钛催化剂的中毒, 众多研究表明飞灰中的碱金属是罪魁祸首之一[11~13], 其不仅降低催化剂的Brønsted酸性, 而且降低催化剂的氧化能力. Li等[14]发现, 烟气中的SO_2会与碱金属反应生成$K_2S_2O_7$, 进而与V_2O_5形成共熔物而严重毒化催化剂. 因此, 铜铝催化剂的抗碱金属能力是其应用需要考虑的关键因素之一.

有关碱金属对铜铝催化剂脱硝活性的影响, 文献尚无报道, 仅有Liu等[10]研究铜铝催化剂制备时发现Na_2O助剂使得催化剂的脱硝率有所降低. 鉴于此, 本文系统考察了K_2O对CuO/Al_2O_3催化剂脱硝活性的影响, 尤其是K_2O和SO_2共存的复合影响, 并通过催化剂表征研究了影响机制.

2　实验部分

2.1　样品制备

催化剂的制备采用等体积浸渍法. 将γ-Al_2O_3载体(比表面积为220 m^2/g, 总孔容为0.60 cm^3/g)粉碎筛分选取40~60目的颗粒, 于500℃焙烧4 h, 冷却后称取一定量置于瓷舟中, 按比例加入硝酸铜水溶液, 搅拌均匀后密封浸渍4 h, 之后于50℃干燥8 h、120℃干燥5 h、400℃焙烧8 h. 所制得催化剂的CuO负载量约为2 wt%.

K_2O中毒催化剂的制备同样采用等体积浸渍法, 以KNO_3水溶液为K_2O的前驱体, 浸渍、干燥和400℃焙烧, 制得K_2O负载量为0.3%、0.7%和1.0%的催化剂.

所有催化剂在活性评价前进行预硫化处理. 催化剂用量为0.6 g (即1.2 mL), 硫化温度为400℃, 气体组成为5% O_2、1500 ppm SO_2、3% H_2O和N_2平衡气, 气体流量为400 mL/min, 硫化时间为120 min. 预硫化后的催化剂根据载铜量(以CuO记)和载钾量(以K_2O记)进行命名, 如Cu2K0、Cu2K0.7.

2.2　活性测试

催化剂的脱硝活性评价在常压固定床反应器中进行, 反应管内径为9 mm. 将1.2 mL催化剂置于反应管中部, 在N_2气氛下加热至400℃, 随后通入模拟烟气和500 ppm NH_3. 模拟烟气组成为5% O_2、1500 ppm SO_2、500 ppm NO、3% H_2O, 以N_2为平衡气, 气体总流速为400 mL/min, 表观空速为20000 h^{-1}. 反应器入口及出口气体中的SO_2、NO_x、NO_2和O_2浓度均采用KM 9106型烟气分析仪(英国KANE公司)进行在线检测. 为了尽可能地减少冷凝水对检测结果的影响, 每次测定时烟气分析仪直接通过短管与反应器出口连接, 测定时间不超过3 min. 脱硝活性采用NO转化率X表示, 计算公式如下:

$$X=\frac{C_0-C_X}{C_0}\times 100\%,$$

其中C_0表示反应器入口处NO的浓度; C_X表示反应器出口处NO的浓度.

2.3　催化剂的表征

样品的物相采用X射线衍射仪(XRD, D8Forcus, Bruker, 德国)测定, Cu靶、电压为40 kV、电流为40 mA. 扫描范围为5°~80°, 扫描步长为0.02°/步, 速度为5°/min.

催化剂中各元素含量采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Thermofisher Scientific Ltd., 美国)测定. 元素总量的测定方法为将催化剂溶于硝酸和硫酸混合溶液中, 于80℃恒温搅拌直至完全溶解, 吸取澄清液进行ICP-MS分析. 水溶性元素含量的测定方法为将催化剂溶于去离子水中, 于80℃恒温搅拌2 h, 过滤后吸取澄清溶液进行ICP-MS分析.

催化剂中活性组分的价态分布及其结合能的变化在ESCALAB 250 X射线光电子能谱仪(Thermofisher公司, 美国)上进行测定. 测试温度为25℃, 测试所用射线源为$h\nu$=1486.6 eV的A1-Kα单色器, 测试功率为200 W, 测试电压为15 kV, 测试真空度为2×10^{-10} mbar. 测试中各元素的结合能均采用284.8 eV的C 1s结合能进行标定, 并利用高斯分峰软件对实验结果进行了拟合分析.

催化剂的表面酸性采用NH_3程序升温脱附(NH_3-TPR)测定. NH_3-TPR实验在管式反应炉中进行, 出口气体采用在线质谱仪持续监测. 称取约50 mg催化剂, 装入内径为6 mm的石英反应管中, 在100 mL/min的Ar气氛下以10℃/min的升温速率由室温升至150℃, 保持一定时间除去水分. 随后将气氛切换为100 mL/min的1000 ppm NH_3/Ar混合气, 直至NH_3吸附达饱和后, 再将NH_3/Ar切换至Ar气氛, 吹扫一定时间直至质谱信号稳定. 最后以10℃/min的升温速率由150℃升温至

450℃, 得到NH_3-TPD图谱.

催化剂于400℃的吸氨行为在Nicolet 6700 FTIR光谱仪(Thermofisher Scientific Ltd., 美国)上测定. 采用KBr分束器和MCT检测器, 扫描次数为64次, 分辨率为4 cm^{-1}, 测量范围3500~1000 cm^{-1}. 催化剂磨成粉末后装入配有ZnSe窗片的原位反应池, 在100 mL/min的Ar气氛下, 以10℃/min由室温升至400℃, 然后采用单光束模式扫描谱图, 每5 min扫描一次直至谱图不再变化. 将气氛切换为100 mL/min的1000 ppm NH_3/Ar, 以稳定的单光束模式谱图为背景, 采用Kubelka-Munck (K-M)模式扫描红外光谱至谱图稳定.

催化剂的氧化性采用H_2程序升温还原(H_2-TPR)测定. H_2-TPR实验亦在管式反应炉中进行, 催化剂用量约为50 mg, 干燥处理同NH_3-TPD. 催化剂原位干燥后冷却至50℃, 切换Ar气为100 mL/min的5% H_2/Ar, 待质谱信号稳定后, 以10℃/min的升温速率由50℃升温至650℃, 质谱在线检测出口气体, 得到H_2-TPR谱图.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的形态分析

为了认识催化剂中铜和钾的形态和分散性, 图1给出了各硫化催化剂的XRD谱图. 可以看出, Cu2K0催化剂仅有γ-Al_2O_3的衍射峰(2θ=19.5°、32.8°、36.9°、39.5°、45.5°、60.4°、66.7°), 未发现任何含铜化合物的衍射峰, 如$CuSO_4$或CuO, 说明Cu2K0催化剂中的含铜化合物高度分散. 催化剂负载K_2O之后, XRD谱图均未发生任何改变, 也未发现任何含钾化合物的衍射峰, 说明含钾化合物亦高度分散, 而且不影响含铜化合物的分散性. ICP测定结果表明, 催化剂中的水溶性铜量与总铜量几乎相等, 说明催化剂预硫化处理过程中CuO全部硫化为水溶性$CuSO_4$. 依此类推, 钾的存在形式主要为水溶性K_2SO_4.

3.2 K_2O负载量对催化剂脱硝活性的影响

图2所示为K_2O负载量对CuO/Al_2O_3催化剂脱硝率的影响, 可以看出, 气氛中无SO_2时, Cu2K0催化剂的脱硝率随运行时间延长略有降低, 由初始的95%降至30 h后的92%, 并有继续降低的趋势; 催化剂中含有K_2O时, 运行30 h后的脱硝率基本稳定, 但稳态脱硝率随K_2O量的增加而降低: Cu2K0.3、Cu2K0.7和Cu2K1

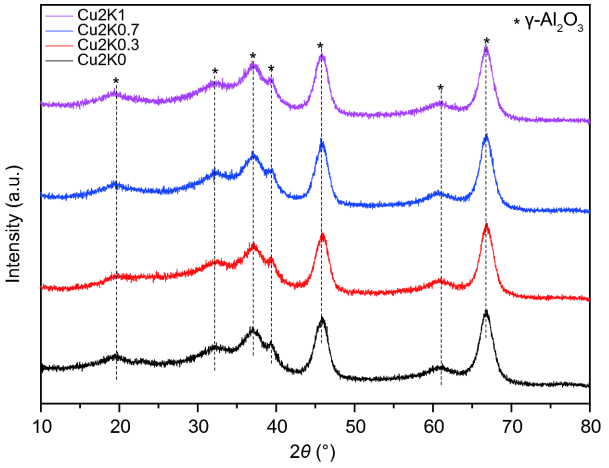


图 1 不同K_2O负载量的CuO/Al_2O_3催化剂经硫化后的XRD谱图(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of the sulfated CuO/Al_2O_3 catalysts with different K_2O loading (color online).

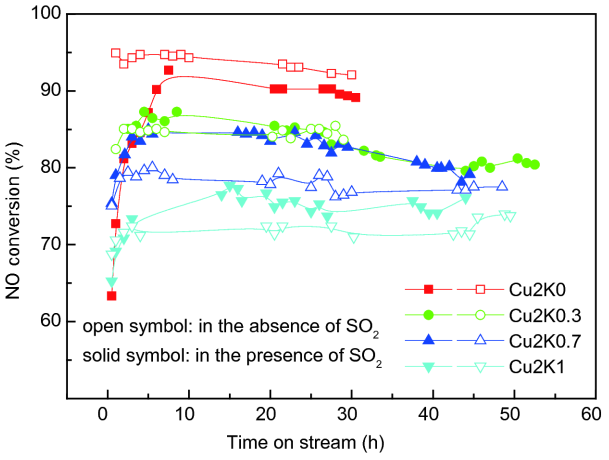


图 2 K_2O含量对催化剂脱硝率的影响(网络版彩图)

Figure 2 Effect of K_2O content on SCR activity of the catalyst (color online).

的稳态脱硝率依次为85%、78%和70%左右. 气氛中有SO_2时, Cu2K0催化剂的脱硝率随运行时间延长先增大, 约5 h达到最大值, 随后逐渐降低, 30 h时的脱硝率约为90%; Cu2K0.3和Cu2K0.7催化剂的脱硝活性相差不大, 40 h后基本稳定在80%左右; Cu2K1催化剂的稳态脱硝率约为75%. 显然, 无论烟气中是否有SO_2, K_2O均对CuO/Al_2O_3催化剂的脱硝活性有一定的抑制作用.

对比同种催化剂在有硫和无硫气氛中的脱硝活性可以看出, SO_2降低了Cu2K0催化剂的脱硝率, 对

Cu2K0.3催化剂的脱硝影响不大，提高了Cu2K0.7和Cu2K1催化剂的脱硝率. 显然，SO_2对脱硝的影响与K_2O含量有关，当催化剂中的K_2O含量达到一定值后，SO_2对催化剂的K_2O中毒具有缓解作用，具体原因将在下文讨论. 在此值得说明的是, 前期文献发现, SO_2对未硫化铜铝催化剂的脱硝活性具有促进作用[9]，不同于本文的Cu2K0催化剂，说明催化剂硫化与否影响SO_2的作用. 对于硫化催化剂，可能发生SO_2与NH_3的竞争吸附[10]或SO_2持续消耗NH_3，导致SO_2降低Cu2K0的脱硝活性.

K_2O对钒钨钛催化剂的脱硝活性亦有抑制作用，为了对比铜铝催化剂与钒钛催化剂的抗碱金属能力，本文以K/V摩尔比为基准，汇总了文献中有关钒钨钛催化剂负载K_2O后的脱硝率数据[12,15,16]，结果见图3. 值得说明的是，文献大多数为无硫气氛中的数据. 与Chen等[11]的实验结果相比，CuO/Al_2O_3催化剂的抗碱金属能力略弱于V_2O_5-WO_3/TiO_2催化剂，但与Nicosia等[16]和Kamata等[12]的实验结果相比，K/V或K/Cu比高于0.25后，CuO/Al_2O_3的抗碱金属能力明显强于V_2O_5-WO_3/TiO_2催化剂. 这些结果说明K_2O对CuO/Al_2O_3催化剂的负面影响略低于对V_2O_5/WO_3-TiO_2催化剂的影响.

3.3　无硫气氛中K_2O抑制铜铝催化剂脱硝的原因分析

众多研究表明，NH_3吸附与活化是SCR反应必经步骤，催化剂中活性组分的形态影响NH_3吸附与活化、进而影响催化剂的脱硝活性. 为了探究K_2O抑制CuO/Al_2O_3催化剂脱硝的原因，本文以无SO_2气氛中运行结束后的4个催化剂为对象，分析测定了活性组分的形态、催化剂的NH_3吸附性能和氧化能力(即NH_3活化能力). 为了便于讨论, 将无SO_2气氛中测试运行结束后的催化剂标记后缀-U, 如Cu2K1-U.

3.3.1　K_2O对脱硝过程中催化剂形态的影响

如前所述, 在活性评价前, 所有催化剂中铜的存在形式主要为水溶性$CuSO_4$，钾的存在形式主要为水溶性K_2SO_4. 活性评价过程中由于NH_3的存在或碱金属的作用，铜和钾的形态均有可能发生变化. 表1所示为无SO_2气氛中活性测试后的不同催化剂中的总铜量和水溶性铜量. 值得说明的是，表中的铜量以单质铜为基准，折合为氧化铜时的含量为2.0 wt%~2.1 wt%，即催化剂代号中的载铜量. 可以看出, 所有Cu2K*x*-U中的总铜量均高于相应的水溶性铜量，说明在活性评价过程中部分$CuSO_4$转变为非水溶性铜. 随着K_2O含量的增加, 催化剂中水溶性铜量越低, Cu2K0-U、Cu2K0.3-U、Cu2K0.7-U和Cu2K1-U中的水溶性铜占总铜的比例依次为55%、53%、42%和33%, 说明碱金属促进催化剂中$CuSO_4$向非水溶性铜的转变.

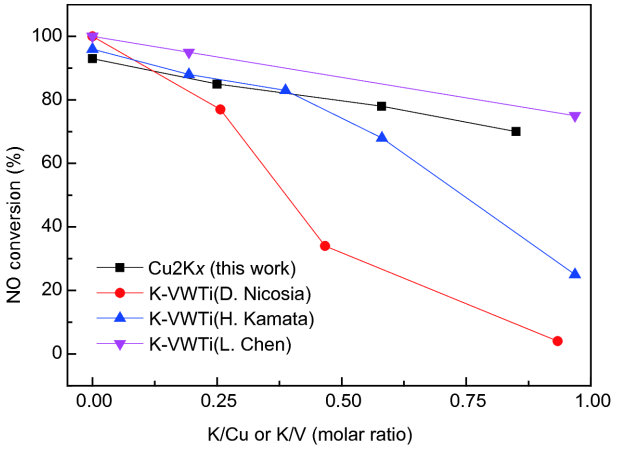


图 3　铜铝催化剂与钒钨钛催化剂的抗碱金属中毒能力的比较(网络版彩图)

Figure 3　Comparison of CuO/Al_2O_3 catalyst and V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst in the ability to resist alkali metal poisoning (color online).

表1同时给出Cu2K*x*-U催化剂中的总钾量和水溶性钾量. Cu2K0.3-U、Cu2K0.7-U和Cu2K1-U中总钾量依次为0.26 wt%、0.60 wt%和0.86 wt%, 与理论K_2O含量一致. 众所周知，含钾化合物绝大多数为水溶性钾，然而令人惊奇的是, 3个催化剂中水溶性钾量均低于总钾量，两者差值约为0.1 wt%，说明催化剂在无硫气氛中活性评价时形成了非水溶性钾，有可能是钾与载体Al_2O_3相互作用，也可能是钾与铜相互影响.

为了进一步分析铜和钾的存在形态，本文对4个Cu2K*x*-U催化剂进行了XPS测定. 遗憾的是，钾的XPS谱图噪音较大，难以得出可靠结论. 图4给出了Cu2K*x*-U催化剂的Cu 2p-XPS谱图, 可以看出, 4个催化剂均存在3个结合能峰, 分别位于952.5 eV (Cu $2p_{1/2}$特征峰)、940~945 eV (Cu^{2+}的卫星峰)和932.5 eV (Cu $2p_{3/2}$特征峰)[17]. 采用XPS分峰软件，以Shirley曲线为基线对Cu $2p_{3/2}$峰进行拟合，可以发现，4个催化剂的Cu $2p_{3/2}$峰均由两个峰组成，分别位于934.2和932.1~932.5 eV. 总结文献中有关含铜化合物的XPS分析可以得出，前

表 1 无SO_2气氛中活性评价后催化剂的元素分析结果

Table 1 ICP analysis results of various catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2

名称	总铜量 (wt%)	总钾量 (wt%)	水溶性铜含量 (wt%)	水溶性钾含量 (wt%)	水溶性铜比例(%)
Cu2K0-U	1.68	–	0.93	–	55
Cu2K0.3-U	1.60	0.26	0.86	0.12	53
Cu2K0.7-U	1.67	0.60	0.70	0.50	42
Cu2K1-U	1.68	0.86	0.55	0.77	33

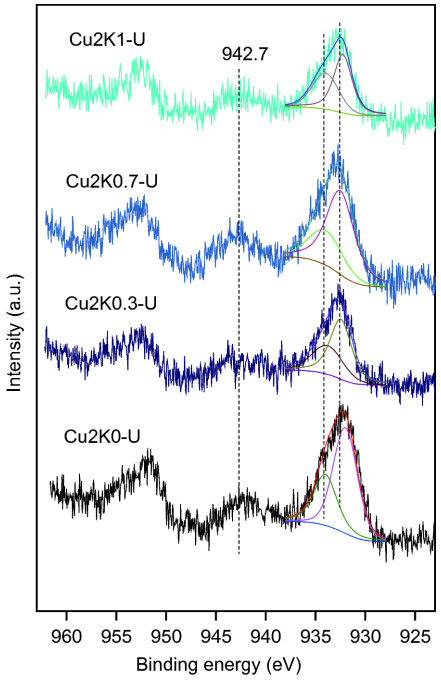


图 4 无SO_2气氛下活性测试后不同催化剂的Cu 2p XPS谱图(网络版彩图)

Figure 4 XPS spectra of Cu 2p of various catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2 (color online).

者可能为Cu^{2+}化合物, 后者可能为Cu^{+}化合物或Cu^{0}. 由于脱硝过程中有还原剂NH_3, 因此根据铜铝催化剂的NH_3再生研究结果推断, Cu^{+}化合物可能为非水溶性Cu_3N[10]. 结合ICP测定结果中水溶性铜的存在, Cu^{2+}应该为水溶性$CuSO_4$. 多数文献报道$CuSO_4$中Cu^{2+}的$2p_{3/2}$峰在934.9 eV以上, 略高于本文的934.2 eV, 说明$CuSO_4$可能与载体有相互作用. 由于XPS为表面测试技术, 因此本文没有根据分峰结果定量Cu^{+}/Cu^{2+}的比例.

图5给出了Cu2K*x*-U催化剂的Al 2p-XPS谱图, 可以看出, 所有催化剂有两个明显的结合能峰, 分别位于76.0和73.1~73.7 eV, 前者为AlO(OH)的Al-$2p_{3/2}$特征峰、后者为Al^{3+}的2p结合能[18]. 可能由于载铜量和载钾量太少, 即使两者与载体Al_2O_3发生相互作用, 也难以在Al 2p-XPS谱图中体现出来. Cu2K*x*-U催化剂的S 2p-XPS谱图显示, 除了Cu2K0.7-U以外, 3种催化剂的结合能均主要位于168.0 eV, 归属于$CuSO_4$中SO_4^{2-}的特征峰[14], 表明K_2O负载前后对催化剂中S的形态分布并无显著影响; Cu2K0.7-U的S 2p结合能位于168.9 eV, 可能为K_2SO_4或$Al_2(SO_4)_3$中SO_4^{2-}的特征峰, 该特殊现象有待于进一步考察.

3.3.2 K_2O对催化剂NH_3吸附的影响

大量研究表明, K_2O降低SCR催化剂的表面酸性而减少NH_3吸附, SO_4^{2-}的存在有利于增强催化剂的表面酸性而提高NH_3吸附. 对于Cu2K*x*-U催化剂, K_2O越高、催化剂中的SO_4^{2-}量越低, 两者均不利于催化剂的NH_3吸附. 本文采用NH_3-TPD和IS-FTIR实验测定了4个Cu2K*x*-U催化剂的表面酸性和NH_3吸附行为. 如图6所示为NH_3-TPD实验结果, 可以看出, 4个催化剂均含有3个NH_3脱附峰, 说明催化剂表面存在3种不同强度的酸性位. 根据文献报道的不同, 酸性位的NH_3稳定性[9], 推测峰温位于210~213℃的峰为弱的Bronsted酸性位上吸附NH_4^{+}的脱附峰, 位于253~257℃的峰为Lewis酸性位上吸附NH_3的脱附峰, 而第3个峰为强的Bronsted酸性位上吸附NH_4^{+}的脱附峰. 由上述催化剂形态分析结果推断, 弱的Bronsted酸性位应该为AlO(OH), Lewis酸性位可能为Al_2O_3, 强的Bronsted酸性位为$CuSO_4$. 对比不同催化剂的NH_3脱附峰温可以发现, 随着K_2O负载量的增加, 催化剂的前两个峰温基本不变, 但是第3个峰的峰面积逐渐减小和峰温逐渐降低(由Cu2K0-U的412℃依次降为400、383和375℃), 即吸氨量减少和稳定性下降, 与预期结果一致, 这既与K_2O增加导致酸性降低有关(将在3.4.2讨论), 又与催化剂表面$CuSO_4$减少有关.

为了进一步探究K_2O对CuO/Al_2O_3催化剂在高温

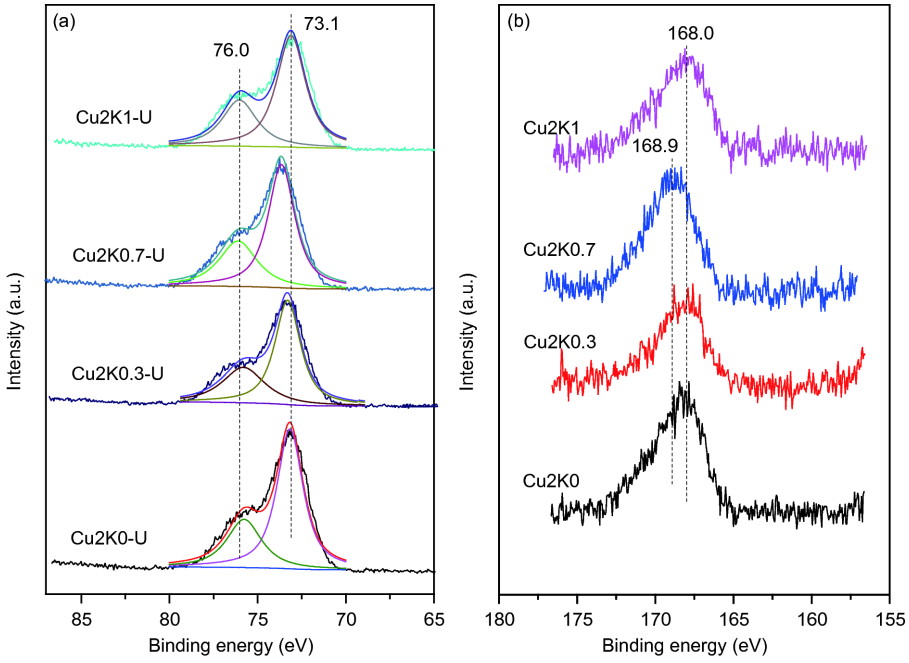


图 5　无SO_2气氛下活性测试后的Cu2K*x*催化剂的Al 2p (a)和S 2p (b) XPS谱图(网络版彩图)

Figure 5　XPS spectra of Al 2p (a) and S 2p (b) of the catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2 (color online).

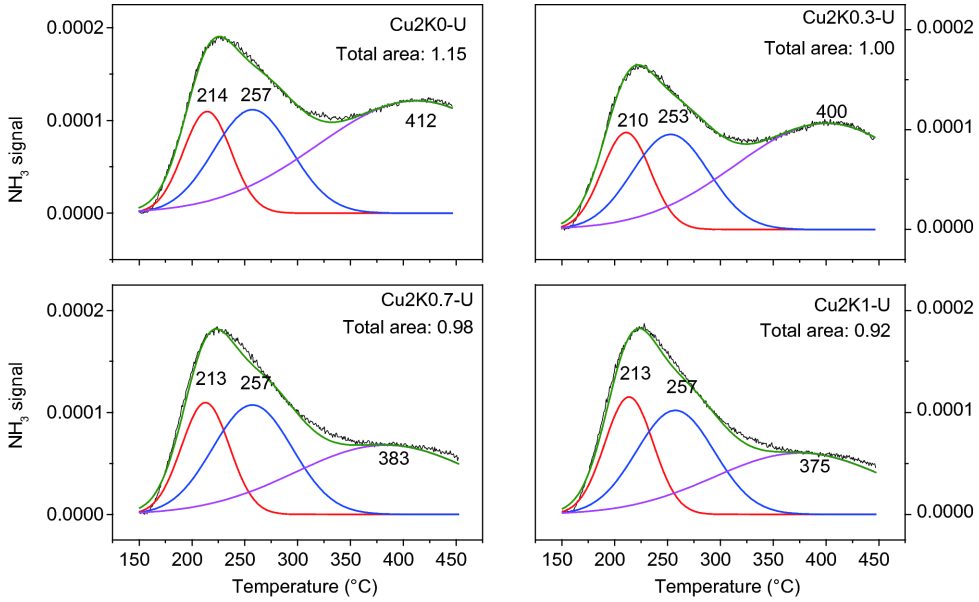


图 6　无SO_2气氛下活性测试后的Cu2K*x*催化剂的NH_3-TPD谱图(网络版彩图)

Figure 6　NH_3-TPD curves of the catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2 (color online)

下吸氨能力的影响，图7给出了Cu2K*x*-U催化剂在400℃吸氨过程中采集的FTIR谱图. 普遍认为2800~3400 cm^{-1}区间的峰为吸附态氨的伸缩振动峰，1100~1800 cm^{-1}区间的峰为吸附态氨的弯曲振动峰. 鉴于后者为指认吸附位的指纹区[19~22]，因此本文仅讨论该区间的FTIR峰. 可以看出，Cu2K0-U催化剂在1427 cm^{-1}处有一明显吸收峰，归因于Brønsted酸性位上NH_4^+的非对称弯曲振动[21]，未检测到归属于Lewis

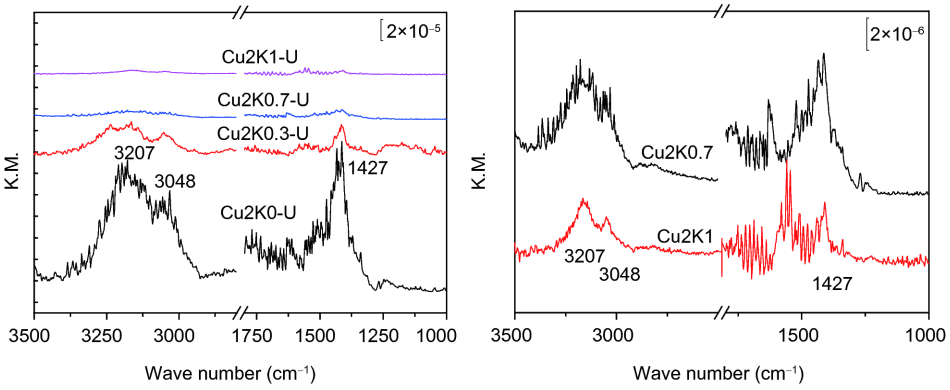


图 7 无SO_2气氛中活性测试后的Cu2K*x*催化剂于400℃吸附NH_3的红外谱图(网络版彩图)

Figure 7 DRIFT spectra collected during NH_3 adsorption on the catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2 (color online)

酸性位上NH_3的弯曲振动峰(~1625和~1240 cm^{-1}). 值得说明的是, 尽管图6的NH_3-TPD显示催化剂表面有Lewis酸性位, 但其上吸附的NH_3在375℃以前完全脱附, 因此, FTIR和NH_3-TPD结果相符. Cu2K0.3-U催化剂的氨吸附峰明显弱于Cu2K0-U催化剂; K_2O负载量增至0.7%和1.0%时, 氨吸附峰非常微弱, 但依然可见(见放大图). FTIR及NH_3-TPD结果表明, K_2O导致催化剂表面的$CuSO_4$量减少, 进而削弱催化剂对NH_3的吸附应该是K_2O导致脱硝活性降低的原因之一.

3.3.3 K_2O对催化剂氧化性的影响

对于钒钛基脱硝催化剂, Chen等[11]发现碱金属对催化剂的中毒不仅与表面酸性降低有关, 而且与钒和钨的氧化性发生改变有关. 对于铜铝催化剂400℃脱硝, 前期研究发现催化剂氧化性不宜太高, 否则会造成NH_3过度氧化而降低脱硝活性[9]. 为了考察K_2O对CuO/Al_2O_3催化剂氧化性的影响, 图8给出了4个Cu2K*x*-U催化剂的H_2-TPR结果. 可以看出, 所有催化剂仅有一个还原峰, 起始还原温度均约462℃, 峰温略有不同(488±6℃), 归因于催化剂表面的Cu^{2+}被H_2还原为Cu^0[22]. 无论如何, K_2O对催化剂的氧化性影响不明显, K_2O导致脱硝活性降低(图1)与催化剂的氧化性关系不大.

值得说明的是, 文献中有关硫化CuO/Al_2O_3催化剂的H_2-TPR, 载铜量为8%时, 峰温仅为320℃[8], 远低于本文催化剂的H_2-TPR峰温, 说明本文催化剂中的Cu^{2+}可能不是游离的$CuSO_4$, 而可能在长时间脱硝过程中与载体间发生相互作用, 与Cu 2p-XPS结果一致.

3.4 SO_2影响Cu2K*x*催化剂脱硝活性的原因分析

由图2可知, 催化剂中无K_2O时, SO_2抑制脱硝; K_2O含量为0.3%时, SO_2对脱硝活性影响很小; K_2O含量增至0.7%和1%时, SO_2促进脱硝(即SO_2缓解催化剂的碱金属中毒). 前期研究发现, SO_2对硫化CuO/Al_2O_3催化剂的抑制作用源于SO_2与NH_3的竞争吸附[1], 本文不再详细讨论. 关于SO_2对碱金属中毒催化剂脱硝的影响, 可能取决于SO_4^{2-}对催化剂酸性的增强作用与碱金属对酸性减弱作用的相对大小. 为了便于讨论, 将有SO_2气氛中运行结束后的催化剂标记后缀-U(S), 如Cu2K1-U(S).

3.4.1 SO_2对催化剂形态的影响

表2所示为ICP-MS测得的Cu2K*x*-U(S)催化剂中的总铜量和水溶性铜量, 可以看出, 4个催化剂的总铜量均为1.50 wt%左右, 低于表1中相应的Cu2K*x*-U催化剂的总铜量(1.60 wt%~1.67 wt%), 表明有SO_2气氛中活性测试时发生了铜流失. Cu2K0-U(S)中水溶性铜的比例为88%, 明显高于Cu2K0-U中水溶性铜的比例(55%), 说明SO_2抑制了活性评价中$CuSO_4$向非水溶性铜的转变, 与预期判断一致. 3个含钾催化剂中水溶性铜的比例介于75%~81%, 均显著高于相应的Cu2K*x*-U中水溶性铜的比例(表1), 说明SO_2抑制碱金属对催化剂的作用, 削弱$CuSO_4$转变为非水溶性铜的反应程度.

表2同时给出了Cu2K*x*-U(S)催化剂中的总钾量和水溶性钾量, 3个催化剂中的水溶性钾量均低于总钾量, 与表1中Cu2K*x*-U催化剂的规律一样, 说明无论烟气中是否存在SO_2, 活性评价过程中均发生水溶性钾

表 2　有SO_2气氛中活性评价后催化剂的元素分析结果

Table 2　ICP analysis results of various catalysts subjected to activity test in the presence of SO_2

名称	总铜量 (wt%)	总钾量 (wt%)	水溶性铜含量 (wt%)	水溶性钾含量 (wt%)	水溶性铜比例(%)
Cu2K0-U(S)	1.51	–	1.33	–	88
Cu2K0.3-U(S)	1.50	0.25	1.13	0.18	75
Cu2K0.7-U(S)	1.49	0.57	1.21	0.47	81
Cu2K1-U(S)	1.48	0.81	1.17	0.65	79

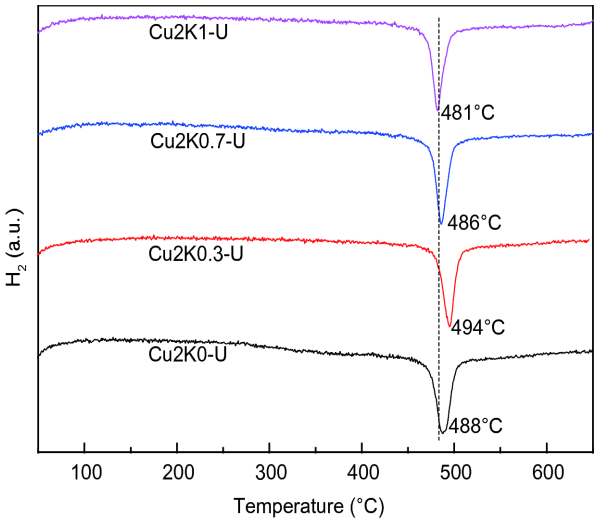


图 8　无SO_2气氛中活性测试后的Cu2K*x*催化剂的H_2-TPR谱图(网络版彩图)

Figure 8　H_2-TPR curves of the catalysts subjected to activity test in the absence of SO_2 (color online)

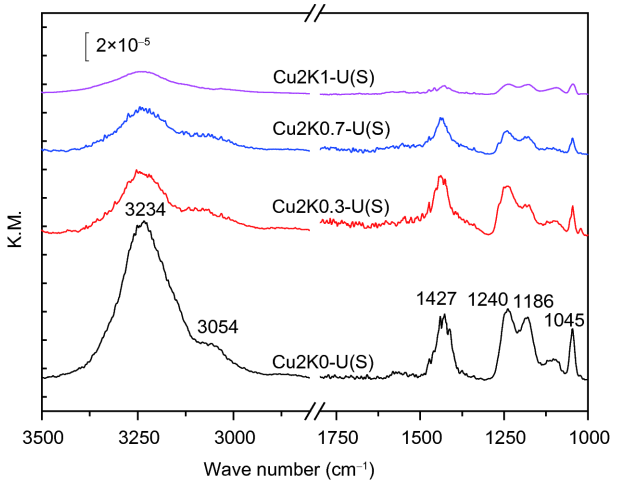


图 9　Cu2K*x*-U(S)催化剂在400℃吸氨时采集的FTIR谱图(网络版彩图)

Figure 9　DRIFT spectra collected during NH_3 adsorption on the catalysts subjected to activity test in the presence of SO_2 (termed Cu2K*x*-U(S)) (color online)

向非水溶性钾的转变.

3.4.2　Cu2K*x*-U(S)与Cu2K*x*-U催化剂对NH_3吸附能力的比较

图9给出了4个Cu2K*x*-U(S)催化剂在400℃吸氨时采集的FTIR谱图. 与图7所示的Cu2K*x*-U催化剂相比, Cu2K*x*-U(S)催化剂亦在1427 cm^{-1}有吸收峰, 此外在1240、1186和1045 cm^{-1}有3个额外峰. 根据文献报道[23], 1240 cm^{-1}的峰为Lewis酸性位上吸附NH_3的N–H对称弯曲振动, 1186 cm^{-1}为NH_2-NH_2中N–N键的伸缩振动, 1045 cm^{-1}处的峰在文献中无报道. 结合Cu2K*x*-U(S)和Cu2K*x*-U催化剂的形态, 3个额外峰只能与催化剂表面的SO_4^{2-}有关. 比较4个Cu2K*x*-U(S)催化剂的谱峰强度可以发现, 随着K_2O量的增加(准确地说, 随着K_2SO_4量的增加), 氨吸附强度逐渐减弱. 既然3种碱金属中毒催化剂中的$CuSO_4$含量相差很小(表2), SO_4^{2-}的生成通常增强催化剂的氨吸附, 那么氨吸附强度逐渐减弱的现象表明, 碱性钾离子对氨吸附的抑制作用强于与之结合的SO_4^{2-}的促进作用, 两者综合结果导致催化剂的NH_3吸附量减少, 与K_2O降低V_2O_5/TiO_2催化剂表面酸性的现象一致[14].

Cu2K*x*-U(S)相比于Cu2K*x*-U不仅有额外的氨吸附, 而且1427 cm^{-1}处的峰强度也有所不同, 其中Cu2K0-U(S)催化剂的强度弱于Cu2K0-U, 而其余3个Cu2K*x*-U(S)催化剂的峰强度均明显强于Cu2K*x*-U催化剂(图10), 说明催化剂表面的SO_4^{2-}能够增强碱金属中毒催化剂上原有吸附位对氨的吸附.

结合图2所示的催化剂活性评价结果知, 尽管Cu2K0-U(S)相比于Cu2K0-U有额外的氨吸附, 但前者

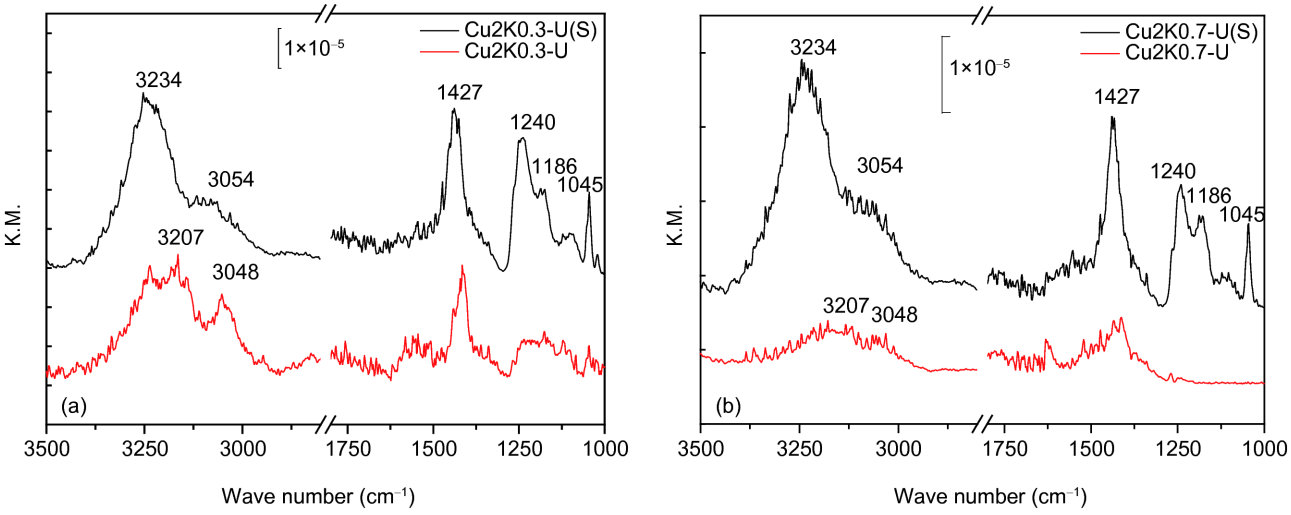


图 10 活性测试后的Cu2K0.7 (a)和Cu2K0.3 (b)催化剂于400℃吸附NH_3的红外谱图(网络版彩图)

Figure 10 DRIFT spectra collected during NH_3 adsorption on the used Cu2K0.7 and Cu2K0.3 catalysts (color online).

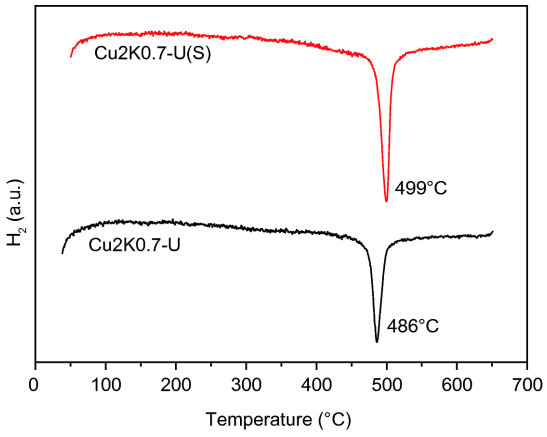


图 11 活性测试后的Cu2K0.7催化剂的H_2-TPR谱图(网络版彩图)

Figure 11 H_2-TPR curves of the used Cu2K0.7 catalysts (color online).

的活性并不比后者高，说明此类吸附氨不参与SCR反应，而影响SCR反应的是吸附于$CuSO_4$-Bronsted酸性位上的氨(1427 cm^{-1}). 对于碱金属中毒催化剂，K_2O对酸性的减弱作用、SO_4^{2-}对酸性的增强作用、前期发现的SO_2与NH_3的竞争吸附，三者相对大小决定K_2O和SO_2如何影响催化剂脱硝. K/Cu比为0.13 (即Cu2K0.3)，三者综合结果表现为SO_2对脱硝影响较小，K/Cu比为0.30 (Cu2K0.7)以上时，三者综合结果表现为SO_2促进脱硝(即SO_2缓解K_2O中毒).

3.4.3 SO_2对催化剂氧化性的影响

对于CuO/Al_2O_3催化剂，Xie等[8]发现表面SO_4^{2-}降低催化剂的氧化性，有利于高温脱硝. 据此，本文以Cu2K0.7催化剂为例，考察了碱金属存在时SO_4^{2-}对催化剂氧化性的影响，结果如图11所示. 可以看出，Cu2K0.7-U催化剂的H_2还原峰位于486℃，而Cu2K0.7-U(S)催化剂的还原峰升高至499℃，说明SO_4^{2-}略微降低了该催化剂的氧化能力，与Xie等[8]的研究结果一致，这可能是SO_2提高该催化剂脱硝活性的又一原因.

4 结论

本文采用浸渍法制备了不同K_2O含量的铜铝催化剂，发现K_2O的负载降低了铜铝催化剂的脱硝活性. 气氛无SO_2时，K_2O促进催化剂中的$CuSO_4$被NH_3还原，该反应一方面消耗NH_3，另一方面减少表面SO_4^{2-}量而降低酸性，导致NH_3吸附量减少，两者共同作用导致催化剂的脱硝活性降低. 气氛有SO_2时，SO_2可以削弱$CuSO_4$向Cu_3N的转变，SO_4^{2-}对酸性的增强作用、SO_2与NH_3的竞争吸附以及K_2O对酸性减弱作用的相对大小决定了SO_2如何影响碱金属中毒催化剂的脱硝：催化剂中无K_2O时，SO_2抑制脱硝；K/Cu比为0.13时，SO_2不影响脱硝，继续提高K/Cu，SO_2促进脱硝(即SO_2缓解催化剂的碱金属中毒).

参考文献

1 Liu Q, Liu Z, Li C. *Chin J Catal*, 2006, 27: 636–646 (in Chinese) [刘清雅, 刘振宇, 李成岳. 催化学报, 2006, 27: 636–646]
2 Zeng R, Hao Y. *China Environ Protec Ind*, 2014, 9: 41–45 (in Chinese) [曾瑞, 郝永利. 中国环保产业, 2014, 9: 41–45]
3 Schildhauer TJ, Elsener M, Moser J, Begsteiger I, Chatterjee D, Rusch K, Kröcher O. *Emiss Control Sci Technol*, 2015, 1: 292–297
4 Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, Moulijn JA. *Appl Catal B-Environ*, 1994, 3: 173–189
5 Gao X, Du X, Cui L, Fu Y, Luo Z, Cen K. *Catal Commun*, 2010, 12: 255–258
6 Centi G, Riva A, Passarini N, Brambilla G, Hodnett BK, Delmon B, Ruwet M. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 2679–2686
7 Jeong SM, Jung SH, Yoo KS, Kim SD. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2210–2215
8 Xie G, Liu Z, Zhu Z, Liu Q, Ge J, Huang Z. *J Catal*, 2004, 224: 36–41
9 Xie G, Liu Z, Zhu Z, Liu Q, Ge J, Huang Z. *J Catal*, 2004, 224: 42–49
10 Liu Q, Liu Z, Zhu Z, Xie G, Wang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 4031–4037
11 Chen JP, Buzanowski MA, Yang RT, Cichanowicz JE. *J Air Waste Manage Associat*, 1990, 40: 1403–1409
12 Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, 139: 189–198
13 Chen JP, Yang RT. *J Catal*, 1993, 139: 277–288
14 Li Q, Chen S, Liu Z, Liu Q. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 475–482
15 Chen L, Li J, Ge M. *Chem Eng J*, 2011, 170: 531–537
16 Nicosia D, Elsener M, Kröcher O, Jansohn P. *Top Catal*, 2007, 42-43: 333–336
17 Liu X, Wu X, Weng D, Si Z. *Catal Commun*, 2015, 59: 35–39
18 Yoshitsugu K, Ohara K, Hattori N, Horita M, Ishikawa Y, Uraoka Y. *Proceedings of 2012 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices*. New York: IEEE, 2012. 1–2
19 Busca G, Lorenzelli V, Porcile G, Baraton MI, Quintard P, Marchand R. *Mater Chem Phys*, 1986, 14: 123–140
20 Zhao H, Xie G, Liu Z, Liu Y. *Acta Chim Sin*, 2008, 66: 1021–1027 (in Chinese) [赵海红, 谢国勇, 刘振宇, 刘有智. 化学学报, 2008, 66: 1021–1027]
21 Xu W, He H, Yu Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4426–4432
22 Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 288: 116–125
23 Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1986

Effects of K_2O and SO_2 on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over CuO/Al_2O_3 catalyst

Wenzhi Yang, Zhenyu Liu, Qingya Liu*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029
**Corresponding author (email: qyliu@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: CuO/Al_2O_3 catalyst containing 2 wt% CuO was prepared by pore volume impregnation of γ-Al_2O_3 with an aqueous solution of $Cu(NO_3)_2$ and then calcination. K_2O was loaded onto the catalyst with an aqueous solution of KNO_3 as the precursor. The catalysts were sulphated before being subjected to an activity test. Activity test was performed at 400 °C to investigate the effect of K_2O and SO_2 on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over CuO/Al_2O_3 catalyst. The catalyst samples were characterized by ICP-MS, XRD, IS-FTIR, NH_3-TPD and H_2-TPR to elucidate the possible poisoning reason. Results indicate that in the absence of SO_2, K_2O promotes conversion of $CuSO_4$ to water-insoluble copper, possibly due to reduction of $CuSO_4$ to Cu_3N by NH_3. This reaction consumes the NH_3 for SCR reaction and weakens acidity of the catalyst, which are responsible for the reduced SCR activity by K_2O. In the presence of SO_2, conversion of $CuSO_4$ to water-insoluble copper is inhibited, and the net influence of SO_2 on the SCR activity is determined by the promotion of SO_4^{2-} on the acidity of the catalyst, the competitive adsorption between SO_2 and NH_3, and the weakened acidity of the catalyst caused by K_2O. SO_2 reduces the SCR activity of the catalyst without K_2O, has no influence at K/Cu ratio of 0.13, and promotes the SCR reaction at K/Cu ratios of higher than 0.13.

Keywords: CuO/Al_2O_3 catalyst, deactivation, alkali metal, SO_2, SCR

doi: 10.1360/N032018-00002