K₂O和SO₂对CuO/Al₂O₃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 -Al₂O₃为载体, Cu(NO₃)₂·3H₂O和KNO₃为前驱体, 利用等体积浸渍法制备不同K₂O负载量的CuO/Al₂O₃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SO₂时K₂O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-FIR)、NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)和H₂程序升温还原(H₂-TPR)研究了影响机制. 结果表明, 气氛中无SO₂时, K₂O促进催化剂中的CuSO₄向非水溶性铜转变, 可能是CuSO₄被NH₃还原为Cu₃N, 该反应消耗了用于选择性催化还原氮氧化物(SCR)反应的NH₃, 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SO₂时, CuSO₄向非水溶性铜的转变得到了削弱, SO₄²⁻对催化剂酸性的增强作用、前期证明的SO₂与NH₃的竞争吸附以及K₂O对酸性减弱作用的相对大小决定SO₂如何影响碱金属中毒催化剂的脱硝. 催化剂中无K₂O时, SO₂抑制脱硝; K/Cu比为0.13时, SO₂不影响脱硝; 继续提高K/Cu比, SO₂促进脱硝(即SO₂缓解催化剂的碱金属中毒).

关键词 CuO/Al₂O₃催化剂, 失活, 碱金属, SO₂, 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V₂O₅约750~950 t^[2]. 由于V₂O₅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 -Al₂O₃(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SO₂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CuSO₄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Al₂O₃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 K₂O and SO₂ on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over CuO/Al₂O₃ catalyst. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 630–640, doi: 10.1360/N032018-00002

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SO₂会与碱金属反应生成K₂S₂O₇, 进而与V₂O₅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Na₂O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K₂O对CuO/Al₂O₃催化剂脱硝活性的影响, 尤其是K₂O和SO₂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-Al₂O₃载体(比表面积为220 m²/g, 总孔容为0.60 cm³/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%.

K₂O中毒催化剂的制备同样采用等体积浸渍法, 以KNO₃水溶液为K₂O的前驱体, 浸渍、干燥和400℃焙烧, 制得K₂O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% O₂、1500 ppm SO₂、3% H₂O和N₂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K₂O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N₂气氛下加热至400℃, 随后通入模拟烟气和500 ppm NH₃. 模拟烟气组成为5% O₂、1500 ppm SO₂、500 ppm NO、3% H₂O, 以N₂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SO₂、NO_x、NO₂和O₂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Al-K α 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NH₃程序升温脱附(NH₃-TPR)测定. NH₃-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 NH₃/Ar混合气, 直至NH₃吸附达饱和后, 再将NH₃/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℃的吸氮行为在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 $3500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 。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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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-Munk (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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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, Cu_2K_0 催化剂仅有 $\gamma-Al_2O_3$ 的衍射峰($2\theta=19.5^\circ$ 、 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 Cu_2K_0 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, Cu_2K_0 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: $Cu_2K_0.3$ 、 $Cu_2K_0.7$ 和 Cu_2K_1

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, Cu_2K_0 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%; $Cu_2K_0.3$ 和 $Cu_2K_0.7$ 催化剂的脱硝活性相差不大, 40 h后基本稳定在80%左右; Cu_2K_1 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 Cu_2K_0 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钨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, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的抗碱金属能力略弱于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 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, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的抗碱金属能力明显强于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂. 这些结果说明 K_2O 对 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的负面影响略低于对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 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 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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

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 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst in the ability to resist alkali metal poisoning (color online).

化剂代号中的载铜量. 可以看出, 所有 Cu2Kx-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.

表 1 同时给出 Cu2Kx-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 Cu2Kx-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 Cu2Kx-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 ($\text{Cu } 2p_{1/2}$ 特征峰)、940~945 eV (Cu^{2+} 的卫星峰) 和 932.5 eV ($\text{Cu } 2p_{3/2}$ 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SO₂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 SO₂

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SO₂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 SO₂ (color online).

者可能为Cu²⁺化合物,后者可能为Cu⁺化合物或Cu⁰。由于脱硝过程中有还原剂NH₃,因此根据铜铝催化剂的NH₃再生研究结果推断,Cu⁺化合物可能为非水溶性Cu₃N^[10]。结合ICP测定结果中水溶性铜的存在,Cu²⁺应该为水溶性CuSO₄。多数文献报道CuSO₄中Cu²⁺的2p_{3/2}峰在934.9 eV以上,略高于本文的934.2 eV,说明CuSO₄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⁺/Cu²⁺的比例。

图5给出了Cu2Kx-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Al³⁺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Al₂O₃发生相互作用,也难以在Al 2p-XPS谱图中体现出来。Cu2Kx-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CuSO₄中SO₄²⁻的特征峰^[14],表明K₂O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K₂SO₄或Al₂(SO₄)₃中SO₄²⁻的特征峰,该特殊现象有待于进一步考察。

3.3.2 K₂O对催化剂NH₃吸附的影响

大量研究表明,K₂O降低SCR催化剂的表面酸性而减少NH₃吸附,SO₄²⁻的存在有利于增强催化剂的表面酸性而提高NH₃吸附。对于Cu2Kx-U催化剂,K₂O越高、催化剂中的SO₄²⁻量越低,两者均不利于催化剂的NH₃吸附。本文采用NH₃-TPD和IS-FTIR实验测定了4个Cu2Kx-U催化剂的表面酸性和NH₃吸附行为。如图6所示为NH₃-TPD实验结果,可以看出,4个催化剂均含有3个NH₃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NH₃稳定性^[9],推测峰温位于210~213℃的峰为弱的Bronsted酸性位上吸附NH₄⁺的脱附峰,位于253~257℃的峰为Lewis酸性位上吸附NH₃的脱附峰,而第3个峰为强的Bronsted酸性位上吸附NH₄⁺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Al₂O₃,强的Bronsted酸性位为CuSO₄。对比不同催化剂的NH₃脱附峰温可以发现,随着K₂O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K₂O增加导致酸性降低有关(将在3.4.2讨论),又与催化剂表面CuSO₄减少有关。

为了进一步探究K₂O对CuO/Al₂O₃催化剂在高温

图 5 无SO₂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 SO₂ (color online).

图 6 无SO₂气氛下活性测试后的Cu₂K_x催化剂的NH₃-TPD谱图(网络版彩图)

Figure 6 NH₃-TPD curves of the catalysts subjected to activity test in the absence of SO₂ (color online)

下吸氨能力的影响, 图7给出了Cu₂K_x-U催化剂在400 °C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NH₄⁺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 Cu_2K_x 催化剂于 $400^\circ C$ 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 $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$)。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 $375^\circ C$ 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

对于钕钨基脱硝催化剂, 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, 而且与钕和钨的氧化性发生改变有关。对于铜铝催化剂 $400^\circ C$ 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 Cu_2K_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 $462^\circ C$, 峰温略有不同($488\pm 6^\circ C$), 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 $320^\circ C$ ^[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 Cu_2K_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 $Cu_2K_x-U(S)$ 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 Cu_2K_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 Cu_2K_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 $Cu_2K_x-U(S)$ 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 Cu_2K_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SO₂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 SO₂

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SO₂气氛中活性测试后的Cu2K_x催化剂的H₂-TPR谱图(网络版彩图)Figure 8 H₂-TPR curves of the catalysts subjected to activity test in the absence of SO₂ (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NH₃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NH₃的N-H对称弯曲振动, 1186 cm⁻¹为NH₂-NH₂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SO₄²⁻有关。比较4个Cu2K_x-U(S)催化剂的谱峰强度可以发现, 随着K₂O量的增加(准确地

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 NH₃ adsorption on the catalysts subjected to activity test in the presence of SO₂ (termed Cu2K_x-U(S)) (color online)

说, 随着K₂SO₄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CuSO₄含量相差很小(表2), SO₄²⁻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SO₄²⁻的促进作用, 两者综合结果导致催化剂的NH₃吸附量减少, 与K₂O降低V₂O₅/TiO₂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SO₄²⁻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 $Cu_2K_{0.7}$ (a)和 $Cu_2K_{0.3}$ (b)催化剂于 $400^\circ C$ 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 $Cu_2K_{0.7}$ and $Cu_2K_{0.3}$ catalysts (color online).

图 11 活性测试后的 $Cu_2K_{0.7}$ 催化剂的 H_2 -TPR谱图(网络版彩图)

Figure 11 H_2 -TPR curves of the used $Cu_2K_{0.7}$ 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 $Cu_2K_{0.3}$),三者综合结果表现为 SO_2 对脱硝影响较小, K/Cu 比为0.30($Cu_2K_{0.7}$)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 $Cu_2K_{0.7}$ 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, $Cu_2K_{0.7}$ -U催化剂的 H_2 还原峰位于 $486^\circ C$,而 $Cu_2K_{0.7}$ -U(S)催化剂的还原峰升高至 $499^\circ C$,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 K₂O and SO₂ on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over CuO/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ catalyst containing 2 wt% CuO was prepared by pore volume impregnation of γ -Al₂O₃ with an aqueous solution of Cu(NO₃)₂ and then calcination. K₂O was loaded onto the catalyst with an aqueous solution of KNO₃ 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 K₂O and SO₂ on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over CuO/Al₂O₃ catalyst. The catalyst samples were characterized by ICP-MS, XRD, IS-FTIR, NH₃-TPD and H₂-TPR to elucidate the possible poisoning reason. Results indicate that in the absence of SO₂, K₂O promotes conversion of CuSO₄ to water-insoluble copper, possibly due to reduction of CuSO₄ to Cu₃N by NH₃. This reaction consumes the NH₃ for SCR reaction and weakens acidity of the catalyst, which are responsible for the reduced SCR activity by K₂O. In the presence of SO₂, conversion of CuSO₄ to water-insoluble copper is inhibited, and the net influence of SO₂ on the SCR activity is determined by the promotion of SO₄²⁻ on the acidity of the catalyst, the competitive adsorption between SO₂ and NH₃, and the weakened acidity of the catalyst caused by K₂O. SO₂ reduces the SCR activity of the catalyst without K₂O, 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/Al₂O₃ catalyst, deactivation, alkali metal, SO₂, SCR

doi: [10.1360/N032018-00002](https://doi.org/10.1360/N032018-00002)