

# CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化吸附剂的脱硝性能

赵清森, 孙路石, 向 军, 石金明, 王乐乐, 殷庆栋, 胡 松  
(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

## Selective Catalytic Reduction of NO over CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

ZHAO Qing-sen, SUN Lu-shi, XIANG Jun, SHI Jin-ming, WANG Le-le, YIN Qing-dong, HU Song  
(State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China)

**ABSTRACT:** CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular sorbents were synthesized by the modified sol-gel method. Selective catalytic reduction (SCR) of NO over the two kinds of sorbents was carried out in a fixed bed reactor. The optimum temperature ranges of the two catalysts are 250~400 °C. The maximum efficiency is stably reached at 350 °C. Preliminary tests were carried out to study the behavior of NO and NH<sub>3</sub> over fresh sorbents in the presence of oxygen. The NO oxidation experiments reveal that NO is oxidized to NO<sub>2</sub> over the sorbents. The NH<sub>3</sub> oxidation experiments show that NO and N<sub>2</sub>O are gradually produced with temperature increasing. The oxidation degree of NH<sub>3</sub> is lower over the CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent than that of the CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent at 400 °C, and the adsorption amount of NO over the CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent is larger. So the denitration efficiency of the CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent is improved. The NH<sub>3</sub> and NO desorption experiments show that NH<sub>3</sub> and NO could be absorbed on the granular catalysts and the NO<sub>2</sub> intermediate species could play an important role in the reaction mechanism.

**KEY WORDS:** sol-gel method; CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub>; NO; selective catalytic reduction

**摘要:** 利用改进的溶胶凝胶法制备CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化吸附剂颗粒,在固定床上测试其催化脱硝活性。2类催化吸附剂250~400 °C范围内脱硝效

率稳定在70%以上。在350 °C时效率稳定在最高值。利用程序升温方法研究了2类催化剂对NH<sub>3</sub>和NO的氧化性能,发现NH<sub>3</sub>在高于400 °C下急剧氧化生成N<sub>2</sub>、NO和N<sub>2</sub>O,是脱硝效率下降的主要原因。CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能将NO氧化生成NO<sub>2</sub>,NO在催化剂上的吸附对脱硝过程有重要作用。改进的CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能使NH<sub>3</sub>在高温400 °C下不被氧化,也促进了NO在催化剂表面的吸附,从而提高了催化剂脱硝效率。催化反应的机理为NO吸附在催化剂表面,氧化生成吸附态的NO<sub>2</sub>,再与吸附催化剂上的NH<sub>3</sub>反应。

**关键词:** 溶胶凝胶法; CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub>; NO; 选择性催化还原

## 0 引言

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是酸雨形成的重要前驱物,对环境造成严重破坏。煤燃烧过程中产生的NO<sub>x</sub>是大气中氮氧化物形成的主要来源之一。随着我国对NO<sub>x</sub>排放控制要求的提高,有效控制燃煤过程中NO<sub>x</sub>排放已成为一项十分紧迫的任务。NO<sub>x</sub>污染问题也已经成为全球热点问题,减少NO<sub>x</sub>的排放越来越受到世界各国所重视。在已开发的同时脱硫脱硝催化剂中<sup>[1-3]</sup>,CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以其在中温400 °C附近有较高的脱硫脱硝效率和同样温度下优良的可再生性能而一直受到人们的重视<sup>[4-6]</sup>。

稀土氧化物CeO<sub>2</sub>是较好的助催化剂组分,常被用作助剂添加于Pt、Pd等贵金属为主体的氧化剂中,以提高催化剂的活性<sup>[7]</sup>。CeO<sub>2</sub>在催化剂中能起分散性能,增进催化剂的热稳定性和抗烧结能力<sup>[8]</sup>。CeO<sub>2</sub>还可以提高此类催化剂的储氧能力,使催化剂

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(50776037); 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB200304); 国家高技术研究发展项目(2007AA05Z308)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50776037); Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China(2006CB200304); The National High Technology Research and Development of China(2007AA05Z308).

的储氧量增加,活性提高<sup>[9]</sup>。本实验将稀土氧化物CeO<sub>2</sub>添加到催化剂中,测试其对CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化吸附剂的改进作用。

溶胶凝胶法制备的氧化铝颗粒拥有许多优点,包括完好的纳米结构、较大的比表面积和优良的机械特征<sup>[10-12]</sup>。采用溶胶凝胶法制备CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化吸附剂,并进行脱硝性能的研究尚未见到报道。

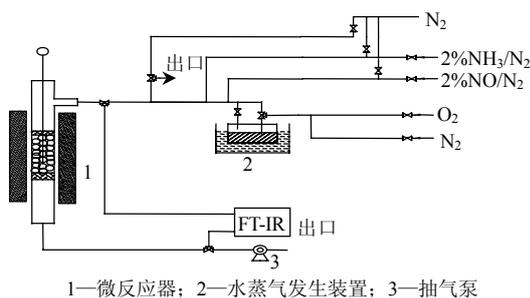
本文用溶胶凝胶法制备CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化吸附剂,利用固定床进行脱硝实验研究,分析了在不同温度下的脱硝活性。研究了NH<sub>3</sub>和NO在吸附剂上的氧化和脱附性能,分析了NH<sub>3</sub>和NO在催化脱硝反应中的作用和转化规律。

## 1 实验部分

### 1.1 催化吸附剂制备与实验装置

实验采用溶胶凝胶法<sup>[10-12]</sup>制备CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒状催化吸附剂。样1的活性组分CuO质量分数为8%。样2的活性组分CuO、CeO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>O质量分数分别为8%,2%,1%。

脱硝反应在图1所示的装置上进行。脱硝装置的主要部件是内径20 mm,长约1.2 m的石英管固定反应床。用石英棉把CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒固定在反应器中部,反应温度由电加热炉通过程序控温仪控制。钢瓶内的N<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>和O<sub>2</sub>经减压后按比例混合成一定配比的模拟烟气,然后经由混合器混合均匀,进入石英管,在催化吸附剂作用下发生反应。



1—微反应器; 2—水蒸气发生装置; 3—抽气泵

图1 催化吸附剂脱硝反应装置

Fig. 1 Experimental set-up of sorbents for NO-removal

### 1.2 催化剂表征

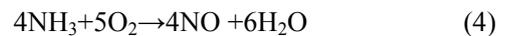
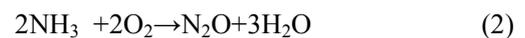
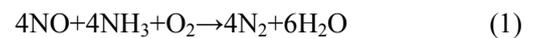
催化吸附剂的孔结构特征和活性组分的晶相结构测试分别采用比表面和孔径分布测定仪(Micromeritics ASAP 2020型)和X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司PANalytical B.V)进行测定。催化剂活性组分负载量采用X射线荧光光谱仪(美国伊达克斯

有限公司EAGLE III型)进行检测。原料气及尾气中NO、NO<sub>2</sub>、和NH<sub>3</sub>的浓度采用便携式红外检测仪(GASMET FT-IR Dx4000)检测,O<sub>2</sub>浓度采用英国KANE公司KM900手持式烟气分析仪检测。

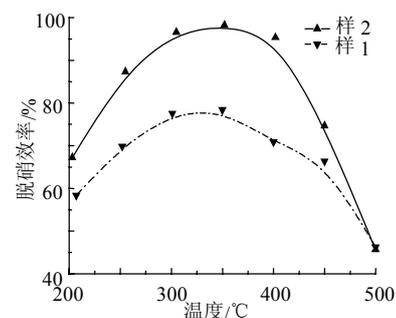
## 2 结果与讨论

### 2.1 脱硝性能分析

图2为样1和样2催化吸附剂在不同反应温度下的脱硝效率。可以看出,随着温度的升高,脱硝效率相应提高,样1在300~400 °C温度范围内达到70%以上的脱硝效率。样2在300~400 °C温度范围内脱硝效率维持在85%以上,在350 °C附近能保持90%的最高的脱硝效率。在高于400 °C以后,2个样的脱硝效率急剧下降,样1的效率下降更为明显,到500 °C时效率已低于50%。脱硝效率随温度的变化规律与高温下NH<sub>3</sub>的氧化有关,反应体系NO-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>中存在催化脱硝和NH<sub>3</sub>氧化2个竞争反应,反应式如下:



在反应(1)中,NH<sub>3</sub>将NO选择性催化还原为N<sub>2</sub>,而在反应(4)和(5)中,NH<sub>3</sub>被直接氧化为NO和N<sub>2</sub>,这从后文的NH<sub>3</sub>氧化实验过程中也可得到验证。



反应条件: C<sub>NO</sub>=0.07%, C<sub>NH3</sub>=0.09%, C<sub>O2</sub>=5%, N<sub>2</sub>为平衡气, 烟气流速为1.5 L/min。

图2 温度对不同催化剂脱硝效率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on SCR of NO over different sorbents

2个样反应前后XRD衍射结果如图3所示,XRD图谱显示衍射峰值为37°、47°和67°,为明显的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>物相。而标准物CuO的2条最强衍射峰线即2 $\theta$ 为35.6°和38.8°都没有出现。根据单层分散理论<sup>[13-14]</sup>,许多盐类和氧化物具有自发分散到载体表面形成单层和亚单层的倾向。当氧化物含量低于某一阈值时,呈单层分散状态,高于此阈值后出现晶相。X光衍射

检测不出活性组分即认为是处于单层分散状态<sup>[15]</sup>。可以推断活性组分CuO在载体表面为单层分散状态,在一系列催化反应后也没有发生CuO团聚,仍为单层分散状态。根据密置单层模型计算<sup>[16]</sup>,CuO在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面最佳的理论单层负载量为0.19 g/(100 m<sup>2</sup>)。本实验制备的2类吸附剂样1和样2的实际负载量分别为0.031和0.037 g/(100 m<sup>2</sup>),覆盖度仅为16%和19%。这也与XRD试验结论是一致的。

CuO在载体上处于单层分散状态,使得催化吸附剂对NH<sub>3</sub>的氧化性能减弱,所以2个样在高温400 °C附近仍都能拥有较高脱硝效率。由于CuO在催化剂表面上都处于单层分散状态,样2中CeO<sub>2</sub>的添加对结构的影响并不能从图3中很好显现出来。

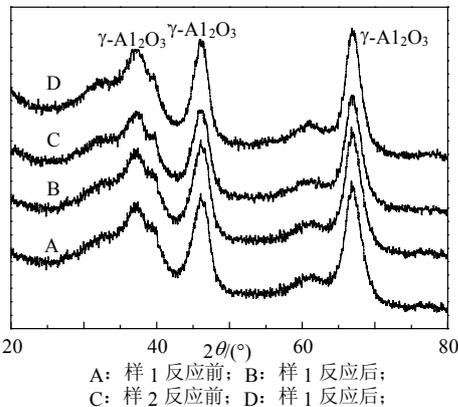


图3 样1和样2反应前后XRD衍射图

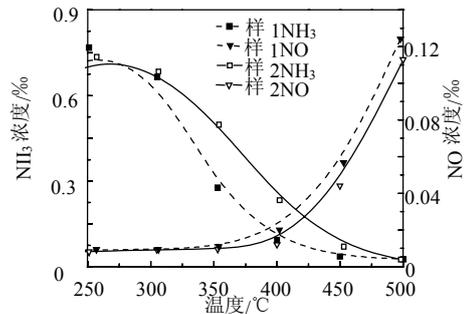
Fig. 3 XRD comparison between the fresh and the sorbents of recation termination

综合考虑,溶胶凝胶法制备的2类催化剂最佳的温度范围为250~450 °C。脱硝效率维持在70%以上。在350 °C时达到最高的脱硝效率。改进的催化剂不仅明显提高了催化剂的脱硝效率,而且拓宽了反应温度窗口,使催化剂在400 °C高温下仍拥有较高的效率,助催化剂CeO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>O在,增强了催化吸附剂的分散性,同时加强了催化吸附剂的高温热稳定性。

## 2.2 NH<sub>3</sub>的氧化性能分析

在催化脱硝反应过程中随着温度升高,脱硝效率下降,这可能与NH<sub>3</sub>在高温下氧化有关。本实验考察催化吸附剂在程序升温下对NH<sub>3</sub>的氧化性能,实验结果如图4所示。可以看出,随着温度升高,NH<sub>3</sub>逐渐被氧化。在400 °C情况下样2 NH<sub>3</sub>的氧化程度达到71%,样1的氧化程度更高,达到了85%。样2的氧化程度较低,可以解释为CeO<sub>2</sub>添加使催化剂的氧化活性减弱,从而减少了对催化剂NH<sub>3</sub>的氧化。

由图4可以看出NO在350 °C后才开始生成,并且浓度较小。在400 °C以后,NO生成速率明显提高。NO的生成速率是温度的函数,随着温度升高生成量增加。整个过程中N<sub>2</sub>O的生成量都较少。总体而言,NO和N<sub>2</sub>O的生成量都较少,说明NH<sub>3</sub>大部分都被氧化成了N<sub>2</sub>,其反应过程如反应式(2)~(5)所示。

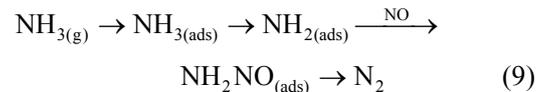
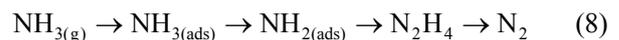
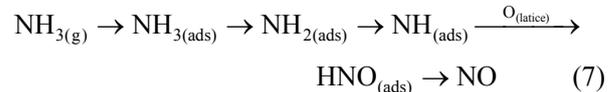
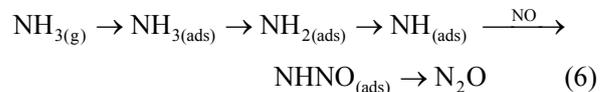


反应条件: C<sub>NH3</sub>=0.075%, C<sub>O2</sub>=5%, N<sub>2</sub>为平衡气,烟气流速为1.5 L/min.

图4 不同温度下NH<sub>3</sub>的氧化性能曲线

Fig. 4 NH<sub>3</sub> conversion as a function of the operating temperature

Ramis 等人<sup>[17]</sup>用反应(6)~(9)描述了CuO/TiO<sub>2</sub>催化剂上NH<sub>3</sub>在O<sub>2</sub>+NO气氛下的各种反应历程。其中,反应(9)是SCR反应历程,反应(8)是SCO反应历程,(6)和(7)分别是前面提到的反应(2)和(4)的历程。

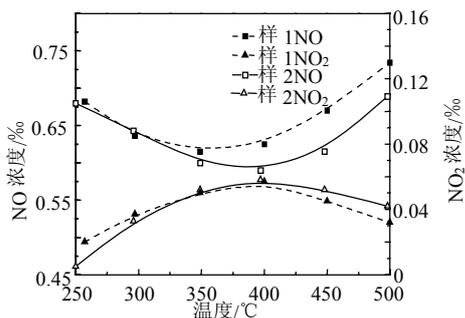


Ramis<sup>[17-18]</sup>及刘清雅<sup>[19]</sup>等人认为:对于铜基SCR催化剂,吸附的NH<sub>3</sub>(ads)活化脱氢(阶段氧化)形成的NH<sub>2</sub>(ads)既是SCR反应的中间体,又是NH<sub>3</sub>氧化形成N<sub>2</sub>的中间体;NH<sub>2</sub>(ads)进一步脱氢(即NH<sub>3</sub>深度阶段氧化)形成的NH(ads)是NH<sub>3</sub>氧化形成N<sub>2</sub>O和NO的中间体。本实验过程显示整个升温过程中N<sub>2</sub>O生成量都较少,可以推测是在高于400 °C时NH<sub>3</sub>氧化生成了NO和N<sub>2</sub>,即主要发生了反应(7)和(8)。催化剂脱硝的活性优劣就在于对反应(7)和反应(8)的抑制程度,本实验制备的2类催化剂在200~400 °C范围内都能拥有较好的脱硝活性,说明了反应(7)和反应(8)有较强的抑制作用。样2对NH<sub>3</sub>的氧化性弱于样1,从而一定程度上更加抑制了副反应的发

生,保证了催化剂拥有较高的脱硝活性。

### 2.3 NO 的氧化性能分析

为了研究NO在催化脱硝反应过程中的作用,在与催化脱硝和 $\text{NH}_3$ 氧化实验同样装置中进行了NO的氧化实验。图5显示了NO在程序升温情况下的氧化性能曲线。由图可以看出,随着温度升高, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能将NO氧化生成 $\text{NO}_2$ 。在400℃时,生成 $\text{NO}_2$ 体积占NO通入总量的10%,氧化程度已相当可观。



反应条件:  $C_{\text{NO}}=0.07\%$ ,  $C_{\text{O}_2}=5\%$ ,  $\text{N}_2$ 为平衡气,烟气流速为1.5 L/min。

图5 不同温度下NO的氧化性能曲线

Fig. 5 NO conversion as a function of the operating temperature

对比2个样的反应过程,发现样1的NO出口浓度在350℃达到最低值,样2在400℃达到最低值,说明NO被氧化生成了 $\text{NO}_2$ ,在此温度范围内有利于 $\text{NO}_2$ 生成。随着温度升高,NO的出口浓度反而随之增加。可以推测NO能被吸附在催化剂表面上,温度升高使其解吸附出来。对应催化脱硝反应过程发现,样1在350℃附近拥有最高的脱硝效率,温度升高后效率下降,一方面由于 $\text{NH}_3$ 被氧化致使还原剂不足,另一方面可能也在于其表面吸附的NO首先解吸附出来,致使催化还原反应不易发生,NO在催化剂表面的吸附在催化还原过程中起重要的作用。

样2中添加了 $\text{CeO}_2$ 等金属,在高于400℃后NO才逐渐从其表面解吸附出来,说明样2能对NO吸附较强,延缓其解吸附的过程,脱硝实验结果显示添加了 $\text{CeO}_2$ 的催化吸附剂,使脱硝效率提高,同时也使催化剂适用的温度窗口提高了。

### 2.4 $\text{NH}_3$ 的脱附性能分析

催化脱硝反应过程是一个气固多相反应, $\text{NH}_3$ 和NO在催化剂上的吸附对催化反应过程有重要作用。本实验利用程序升温脱附(temperature programmed desorption, TPD)法对 $\text{NH}_3$ 和NO的解吸附过程进行研究,从侧面研究催化剂对 $\text{NH}_3$ 和NO的吸附作用。

处理过程为:首先将吸附剂在600℃时通入 $\text{N}_2$ 下干燥1h,然后同样气氛下将吸附剂冷却至室温。气氛切换为 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2$ , $\text{NH}_3$ 浓度为总体积的0.12%。室温下吸附2h后用 $\text{N}_2$ 吹扫掉表面吸附的 $\text{NH}_3$ 。最后在通入 $\text{N}_2$ (1.44 L/min)下程序升温至600℃,升温速率为7℃/min。采用便携红外检测出口 $\text{NH}_3$ 浓度变化。

$\text{NH}_3$ 脱附实验结果如图6所示,可以看出,在缓慢升温过程中没有明显的 $\text{NH}_3$ 的解吸附峰。 $\text{NH}_3$ 一直处在一个缓慢解吸附的过程。催化剂上吸附的 $\text{NH}_3$ 从150℃到450℃时已大部分转化为气态解吸附出来。对比2个解吸附的过程,样2的解吸附过程较为缓慢,解吸附的 $\text{NH}_3$ 量也较样1为多。对应脱硝反应过程,改进的样2的脱硝效率较样1高,说明 $\text{NH}_3$ 的吸附在反应过程中也有重要作用。 $\text{NH}_3$ 在催化剂上吸附的活性位和反应中起活性作用的基团还有待进一步研究。

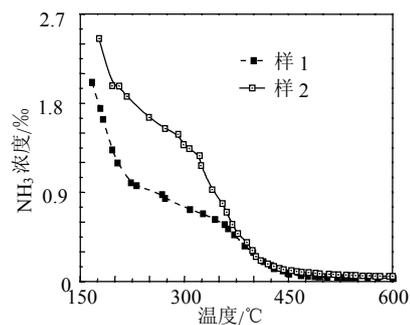


图6  $\text{NH}_3$ 在升温下的脱附性能曲线

Fig. 6  $\text{NH}_3$  desorption as a function of the operating temperature

### 2.5 NO 的脱附性能

NO的解吸附性能检测过程与 $\text{NH}_3$ 的检测过程相似,仅是采用NO代替 $\text{NH}_3$ 。结果如图7所示。可以看出,在450℃后,NO大部分已解吸附出来,对应脱硝过程实验,450℃后脱硝效率急剧下降,也证明了NO的吸附对脱硝过程有重要作用。由NO解吸附曲线积分可知,样2NO吸附的量远远大于样1的量,对应脱硝过程,样2的脱硝效率高于样1,也从一个方面证明了NO的吸附对脱硝过程有重要作用。

此实验也可以解释图5 NO氧化实验中,在高于350℃后NO浓度较入口浓度高的原因,即催化剂上吸附的NO解吸附出来,造成NO氧化实验中出口浓度较入口浓度高。

在2个样的反应过程中都有 $\text{NO}_2$ 的生成,其先于NO的解吸附而生成,说明是吸附的NO在催化

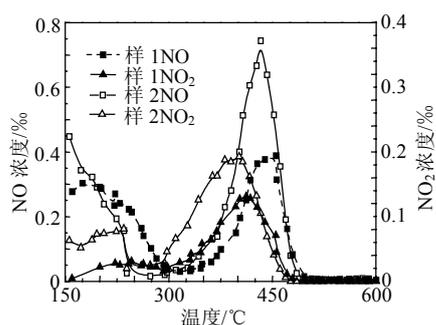


图7 NO在升温情况下的脱附曲线

Fig. 7 NO desorption as a function of the operating temperature

剂作用下与晶格氧反应生成。对照NO<sub>2</sub>生成的温度区间和催化剂脱硝反应实验的温度区间发现, NO<sub>2</sub>的生成有利于脱硝反应的进行。

Blanco<sup>[20]</sup>等人红外研究表明, 在铜/镍基催化剂上也检测到了NO的吸附峰。而Centi<sup>[21]</sup>等人研究铜基催化剂发现, Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>2</sub>和Cu<sup>2+</sup>-N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等物种是作为SCR反应的中间体, 本文中虽然没有直接得到中间物种的证据, 但根据脱附反应过程中NO<sub>2</sub>和NO生成可以推测NO能被吸附在催化剂表面, 以硝基或亚硝基存在。随着温度升高, 又逐渐解吸附出来。

综合前面的分析可见催化脱硝反应是发生在吸附态的NH<sub>3</sub>和吸附态的NO之间。而吸附态的NO在晶格氧O(lattice)的作用下生成了NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>的生成在脱硝反应过程中应起到重要作用。

## 2.6 比表面积和孔结构分析

催化剂在反应过程中的特性必然与其自身特征有很大关系, 为了研究催化剂在反应前后的微观结构变化, 对催化剂进行了BET比表面积和孔结构测定, 并进行了XRD分析, 获得活性组分的晶相结构。

BET测试结果如表1所示, 溶胶凝胶法制备的催化剂本身具有较大的比表面积和孔容积, 为反应气体的吸附和反应创造了条件。60h的催化反应后, 催化剂的比表面积和孔容积都略有减小, 而平均孔径略有增大, 说明催化剂在反应后晶粒有粗化的趋势。总体而言, 反应后催化剂孔结构略有变化, 变

表1 反应前后催化剂的孔结构参数

Tab. 1 Pore structure parameter of the fresh and the sorbents of reaction termination

催化吸附剂	比表面A/(m <sup>2</sup> /g)	孔容积v/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径d/nm
样1新鲜吸附剂	261.84	0.42	6.317
样1连续反应60h后	230.32	0.42	7.357
样2新鲜吸附剂	277.16	0.46	6.588
样2连续反应60h后	242.71	0.44	7.317

化程度不大, 说明2类催化剂经过连续60h的催化

反应后没有发生烧结现象, 仍可以循环使用。活性组分CuO在催化剂表面的脱落和聚集是催化剂失活而不能长期连续应用的主要原因, 本实验采用XRD检测活性组分在催化剂载体上反应前后的变化。图3中显示在催化反应后γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仍为典型的晶相结构, 活性组分CuO在催化剂表面也没有发生团聚现象, 处于单层分散状态。这也为催化剂能够循环使用提供了依据。

## 3 结论

(1) 采用溶胶凝胶法制备了CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2种催化吸附剂, 脱硝的最佳的温度范围为250~450℃。在此温度范围内效率能维持在70%以上。在350℃左右达到最高的脱硝效率。

(2) CeO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>O的存在使CuO得到很好分散, 不仅使催化剂对NH<sub>3</sub>的氧化能力减弱, 而且使NO能更好吸附在催化剂表面, 延缓其解吸附的过程, 提高了催化剂的脱硝效率, 使催化剂在400℃高温下仍拥有较高的效率。

(3) NH<sub>3</sub>和NO在CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上都存在明显的吸附现象; NO在催化剂上的吸附和NO<sub>2</sub>的生成对脱硝过程有重要作用; 催化脱硝反应是发生在吸附态的NH<sub>3</sub>和吸附态的NO之间。

(4) 反应前后吸附剂的孔结构特征变化不大, 反应后活性组分CuO在催化剂表面也没有发生团聚现象, 仍处于单层分散状态, 其催化活性不变。

## 参考文献

- [1] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等. 高活性吸收剂脱硫和脱氮实验及机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 236-240.  
Zhao Yi, Ma Shuangchen, Huang Jianjun, et al. Experiment study on SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal and mechanism by highly reactive sorbent [J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(10): 236-240(in Chinese).
- [2] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中NO<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(11): 1-5.  
Wang Zhihua, Zhou Junhu, Wei Linsheng, et al. Experimental research for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> in flue gas by O<sub>3</sub> [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(11): 1-5(in Chinese).
- [3] 刘金生, 范浩杰, 朱敬, 等. 活性碳纤维常温脱硫脱硝的实验研究[J]. 动力工程, 2007, 27(3): 446-450.  
Liu Jinsheng, Fan Haojie, Zhu Jing, et al. Denitrification and desulfurization tests with activated fibers[J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(3): 446-450(in Chinese).
- [4] Centi G, Passarini N, Perathoner S, et al. Combined deSO<sub>x</sub>/deNO<sub>x</sub> reactions on a copper on alumina sorbent catalyst. 3. deNO<sub>x</sub> behavior as a function of the surface coverage with sulfate species[J]. Ind Eng

- Chem Res, 1992, 31(8): 1963-1970.
- [5] Yeh J T, Demski R J, Strakey J P, et al. Combined  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  removal from flue gas. detail discussion of a new regenerative fluidized-bed process[J]. Environ. Prom., 1985, 4(4) : 223-228.
- [6] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智, 等. 用  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂同时脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$ [J]. 催化学报, 2004, 25(1): 33-38.  
Xie Guoyong, Liu Zhenyu, Liu Youzhi, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  from flue gas using  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(1): 33-38(in Chinese).
- [7] Grace W R. Ceria-promoted three-way catalysis for auto exhaust emission control[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1982, 21(2): 267-274.
- [8] Yan H C, Yao Y F Yu. Ceria in automotive exhaust catalysts I. oxygen storage[J]. J. Catal., 1984, 86 (2) : 254-265.
- [9] Metcalfe I S, Sundaresan S. Oxygen Storage in automobile exhaust catalyst[J]. Chem Eng Sci, 1986, 41(4): 1109-1112.
- [10] Deng S G, Kin Y S. Granulation of sol-gel derived nanostructured alumina[J]. AIChE Journal, 1997, 43(2): 505-514.
- [11] Wang Z W, Lin Y S. Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles[J]. J.Catal., 1998, 174(1) : 43-51.
- [12] Buelna G, Lin Y S, Liu L X, et al. Structure and mechanical properties of nanostructured granular alumina catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(3): 442-447.
- [13] Xie Youchang, Tang Youqi. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports : Application to heterogeneous catalysis[J]. Adv Catal, 1990, 37(17): 1-43.
- [14] 王春明, 赵璧英, 谢有畅. 盐类和氧化物在载体上自发单层分散研究新进展[J]. 催化学报, 2003, 24 (6): 475-482.  
Wang Chunming, Zhao Biying, Xie Youchang. Advances in the studies of spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts on supports[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(6): 475-482(in Chinese).
- [15] 谢有畅, 唐有祺. 氧化物和盐类在载体表面的自发单层分散及其应用[J]. 自然科学进展 1994, 4(6): 642-653(in Chinese).  
Xie Youchang, Tang Youqi. Spontaneous dispersion of oxides and salts on supports and its applications[J]. Process in Natural Science, 1994, 4(6): 642-653(in Chinese).
- [16] 张玉芬, 谢有畅, 张阳. 氧化物在载体上的存在状态及其还原性能研究- $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系[J]. 中国科学B辑, 1986, 16(8): 805-813.  
Zhang Yufen, Xie Youchang, Zhang Yang, et al. Study on the existing state on the supporter of fluoride and its reductive performance [J]. China Science (B), 1986, 16(8): 805-813(in Chinese).
- [17] Ramis G, Yi L, Busca G, et al. Adsorption, activation and oxidation of ammonia over SCR Catalysts[J]. J Catal, 1995, 157(2): 523-535.
- [18] Ramis G, Larrubia M A. An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  SCR catalysts[J]. J Mol Catal A, 2004, 215(1-2): 161-167.
- [19] 刘清雅, 刘振宇, 李成岳.  $\text{NH}_3$ 在选择性催化还原 $\text{NO}$ 过程中的吸附与活化[J]. 催化学报, 2006, 27(7): 636-646.  
Liu Qingya, Liu Zhenyu, Li Chengyue. Adsorption and Activation of  $\text{NH}_3$  during Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}$  by  $\text{NH}_3$ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(7): 636-646(in Chinese).
- [20] Centi G, Perathoner S, Biglino D, et al. Adsorption and reactivity of  $\text{NO}$  on copper-on-alumina catalysts: I. formation of nitrate species and their influence on reactivity in  $\text{NO}$  and  $\text{NH}_3$  conversion[J]. Journal of Catalysis, 1995, 152(1): 75-92.
- [21] Blanco J, Avila P, Fierro J L G. Influence of nitrogen dioxide on the selective reduction of  $\text{NO}_x$  with a catalyst of copper and nickel oxides [J]. Applied Catalysis A, 1993, 96(2): 331-343.

收稿日期: 2007-12-23。

作者简介:

赵清森(1980—), 男, 河南南阳人, 博士研究生, 从事燃烧及污染物控制方面的研究, zhaqingesen@gmail.com;

孙路石(1969—), 男, 河南巩义人, 博士, 副教授, 研究方向为煤燃烧理论与污染物控制, 本文通讯作者, sunlushi@mail.hust.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)