

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2010.03.016

CeO₂ 对 CuO/ γ -Al₂O₃ 分散及烟气脱硫性能的影响

李卫清, 王慧, 刘国杰, 周丽, 孙俭

(上海大学绿色化工与清洁能源研究所, 上海 200444)

摘要: 用分步浸渍法制备 CuO/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 脱硫吸收催化剂. X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、H₂程序升温还原(H₂ temperature programmed reduction, H₂-TPR)和差热天平(thermogravimetric analysis, TGA)等技术分析表明, CuO在 γ -Al₂O₃上的分散阈值为0.042 g/100 m², CeO₂以二维形态(2D-Ce)和团簇三维形态(3D-Ce)存在于 γ -Al₂O₃表面. 实验结果表明, CeO₂有利于CuO分散, 可明显提高CuO/ γ -Al₂O₃吸收催化剂对SO₂的吸收总量、吸收速率及其循环使用寿命.

关键词: CuO; CeO₂; γ -Al₂O₃; 烟气脱硫

中图分类号: O 643.36

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2010)03-0297-05

Effect of CeO₂-Doping on Dispersion of CuO/ γ -Al₂O₃ Sorbent Catalyst and Its Characteristics in Flue Gas Desulfurization

LI Wei-qing, WANG Hui, LIU Guo-jie, ZHOU Li, SUN Jian

(Center for Green Chemical and Environmental Energy Research, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: CuO/CeO₂/ γ -Al₂O₃ sorbent catalysts prepared by stepwise impregnation were studied using the X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and thermogravimetric analysis (TGA) experiments. Results showed that the dispersion capacity of CuO loading on γ -Al₂O₃ was 0.042 g/100 m². Two forms of CeO₂ on γ -Al₂O₃ were observed: one consisted of highly dispersed entities (called 2D-Ce), and the other were relatively large three dimensional particles (3D-Ce). The controlled addition of CeO₂ in CuO/ γ -Al₂O₃ improved catalyst dispersion, substantially increased the absorption capacity and absorption rate and the cycling life of CuO/ γ -Al₂O₃.

Key words: CuO; CeO₂; γ -Al₂O₃; flue gas desulfurization (FGD)

近年来,我国因煤炭利用而引发的环境问题倍受关注,其中煤炭燃烧后排放的SO₂是危害最为严重的大气污染物之一^[1]. 如何减少SO₂的排放已成为煤炭燃烧利用中的关键问题. 烟气脱硫(flue gas desulfurization, FGD)作为最主要的燃烧后脱硫方

式,已成为目前世界上应用最广和最有效的控制SO₂排放的技术. 脱硫工艺主要有湿法和干法两种,其中可再生干法脱硫技术,由于利用吸收剂吸收富集SO₂,然后通过加热、还原等方法使SO₂得到控制释放,既无二次污染又可将硫资源化,日益受到烟气

脱硫领域研究人员的关注. 目前已对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫进行了深入地研究^[2,4], 认为活性组份 CuO 与烟气中 SO_2 反应生成 CuSO_4 是催化吸收过程, 然后利用还原气体 H_2 、 CO 、 NH_3 、低碳烷烃等进行再生, 从而做到循环脱硫. 但该方法仍存在脱硫效率低、寿命短等问题.

稀土氧化物 CeO_2 是较好的助催化剂组分, 具有极好的储存氧和释放氧的能力, 它在氧化还原反应中主要表现出 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的相互转化, 能使催化剂活性中心离子的价态降低. CeO_2 在富燃/贫燃不断变换的振荡气氛中起到氧的缓冲作用, 并已在汽车尾气净化处理中显示出很大的应用潜力^[5]. CeO_2 在催化剂中还能起分散性能, 增进催化剂的热稳定性和抗烧结能力^[6]、抗积炭^[7]等作用. CeO_2 可以提高此类催化剂的储氧能力, 使催化剂的储氧量增加, 活性提高^[8]. 本研究采用分步浸渍法将稀土氧化物 CeO_2 引入到 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, 考察 $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的脱硫性能以及 CeO_2 对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备: 采用分步浸渍法, 实验中用不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 (BET 为 $252.34 \text{ m}^2/\text{g}$), 搅拌 6 h 后于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中蒸干水分, 烘箱 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 老化 12 h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 5 h.

$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备: 采用不同浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 搅拌 6 h 后于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中蒸干水分, 烘箱 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 老化 12 h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 5 h.

$\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备: 样品采用不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 搅拌 6 h 后于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中蒸干水分, 烘箱 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 12 h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 5 h, 得到系列样品. 用该方法制备的 $\text{CuO}-7.5\%/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}-7.5\%/\text{CeO}_2-7.5\%/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等(以载体为基准)吸收催化剂, 记作 $\text{Cu}7.5$, $\text{Cu}7.5/\text{Ce}7.5$ 等.

1.2 催化剂的评价

模拟烟气脱硫实验在 HCT-1 型热重 (thermogravimetric analysis, TGA) 上进行, 模拟烟气为空气和 SO_2 (浓度为 1×10^{-3}) 的混合气体. N_2 气氛升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h, 至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温

切换为模拟烟气气氛, 脱硫 120 min.

吸收催化剂的再生实验在 TGA 上进行. 再生温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 再生气体 ($V(\text{N}_2):V(\text{H}_2) = 95:5$), 流速为 $20 \text{ mL}/\text{min}$. 在模拟脱硫实验完成后, 切换为 N_2 气氛, 升温至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 后, 切换为再生气体, 再生还原 90 min.

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 定性分析在 D/max-2200 X 射线衍射仪上进行, CuK_α , Ni 滤薄片, 管压 35 kV, 管流 15 mA. H_2 程序升温还原 (H_2 temperature-programmed reduction, H_2 -TPR) 测量在自组装的仪器上进行, 热导检测器, 催化剂用量 500 mg, 先在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用 N_2 吹扫 1 h, 冷却至室温后, 切换成混合气体 ($V(\text{N}_2):V(\text{H}_2) = 95:5$) 程序升温, 气体流速 $20 \text{ mL}/\text{min}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 停止.

2 结果与讨论

2.1 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上分散阈值的确定

图 1 为不同 CuO 负载量的催化剂 XRD 谱图, 当 CuO 的负载量大于等于 20% 时, 均出现晶相 CuO 的衍射峰, 说明 CuO 已在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面并非单层分散^[9-10]. 利用 XRD 的定量分析方法测量 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阈值^[9-11], KCl 用作参比物以便消除基体效应^[2], 结果如图 2 所示, 所得的分散阈值 E 为 9.52%, 即 $0.042 \text{ g}/100 \text{ m}^2$. 实验测得阈值与张玉芬等^[12]所得阈值分散量 $0.041 \text{ g}/100 \text{ m}^2$ 一致. 密置排列计算值 C 为 $0.19 \text{ g}/100 \text{ m}^2$ ^[12], 覆盖度 $E/C = 0.22$. 氧化物在载体表面自发成单层分散(包括密置单层和覆盖度小于 1 的亚单层)是相当普遍的现象. 覆盖度小于 1 的出现, 说明单层分散并不一定是密置单层, 更多的情况是未敷满的单层. 密置单层模型认为这是因为表面结构的不均匀性, 氧化物不占据能量和几何上很不利的位点. CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散阈值测量, 对于制备所需结构与含量的吸收催化剂及节约活性组分避免浪费具有重要意义^[10].

2.2 模拟烟气脱硫

利用 TGA 在模拟烟气气氛中, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行恒温吸收 SO_2 测试, 结果如图 3 所示. 纯 CuO 没有增重, 这可能是因为 CuO 在此温度下没有活性; $\text{Cu}7.5$ 在 120 min 时吸收增重为 13.6%, 而引入 CeO_2 后, 吸收催化剂 $\text{Cu}7.5/\text{Ce}7.5$ 吸收量增加至 14.9%, CeO_2 的引入提高了吸收催化剂的脱硫总量. 在 30 min

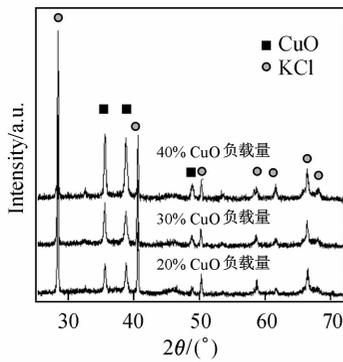


图1 CuO/ γ -Al₂O₃的XRD

Fig.1 XRD patterns CuO/ γ -Al₂O₃ of samples

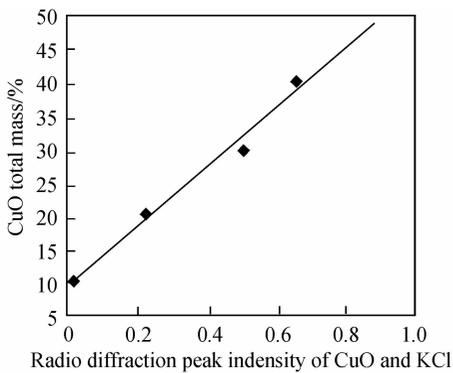


图2 XRD定量分析结果

Fig.2 XRD quantitative analysis results

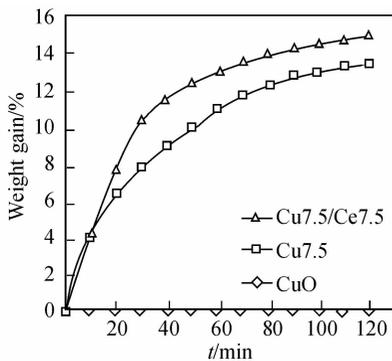


图3 吸收催化剂的性能测试

Fig.3 Effect of sorbent catalysts

前,Cu7.5/Ce7.5脱硫增重速率为0.33%/min,大于Cu7.5(脱硫增重速率0.25%/min);在90min后,脱硫速率下降,增重曲线渐渐趋平,这是因为活性中心CuO进行脱硫反应,渐渐达到饱和.Cu7.5/Ce7.5与Cu7.5相比,CeO₂的引入不仅提高了处理SO₂的总量,而且提高了脱硫增重速率.

以H₂为还原气体,对Cu7.5和Cu7.5/Ce7.5

进行循环再生脱硫测试,结果如图4和图5所示.Cu7.5三次循环脱硫后,脱硫性能下降较大,第三次增重仅为3.45%.Cu7.5/Ce7.5第二次循环虽然比新鲜的吸收催化剂脱硫量有所下降,但第三次与第二次相比下降不多,第三次增重仍达9.72%.CeO₂的引入不仅提高了新鲜吸收催化剂脱硫性能,更重要的是延长了吸收催化剂的使用寿命,对CuO/CeO₂/ γ -Al₂O₃吸收催化剂的应用具有重要意义.

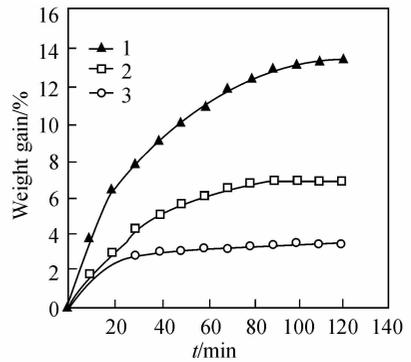


图4 Cu7.5的性能测试

Fig.4 Effect of Cu7.5

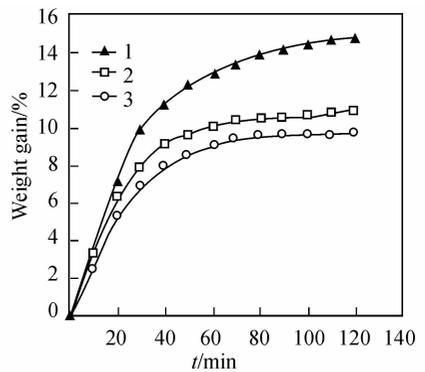


图5 Cu7.5/Ce7.5的性能测试

Fig.5 Effect of Cu7.5/Ce7.5

2.3 XRD

图6为Cu10/Ce不同含量CeO₂后的XRD谱图.Cu10在35.4°和38.6°出现CuO的特征衍射峰,这是因为CuO负载量超过其阈值,多余的CuO在 γ -Al₂O₃上聚集成体相.随着晶相CeO₂的引入,CuO的衍射峰强度变弱.当CeO₂负载量达到7.5%,CuO的衍射峰变弱,接近消失,这说明CeO₂可促进CuO在 γ -Al₂O₃上的分散.这可能是因为在体系中有CeO₂晶相,可提供立方空位供Cu²⁺嵌入,且铜物种在CeO₂晶相表面上的分散导致CuO晶相减少.CeO₂促进了CuO的分散,提高了吸收催化剂烟气脱硫的性能.

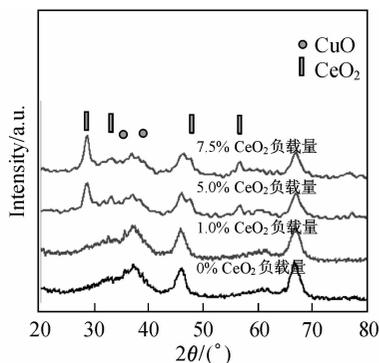


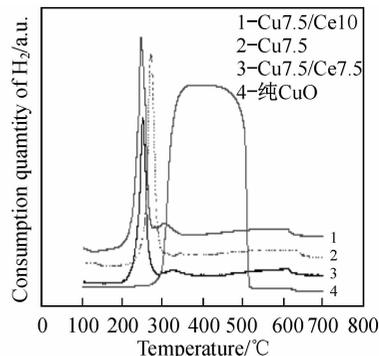
图6 吸收催化剂 Cu10/Ce 的 XRD

Fig. 6 XRD patterns Cu10/Ce of samples

2.4 H₂-TPR

在吸收催化剂中,载体不仅起分散活性组分的作用,而且可与活性组分发生某种相互作用.从图7可以看出,Cu7.5与纯CuO($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 800 °C, 5 h)的TPR谱线相比,还原温区变窄,耗H₂峰温提前.Cu7.5在280 °C时出现一个强的还原主峰,负载量7.5%时,CuO在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上高度分散,这可能归属于高度分散的CuO.Cu7.5/Ce7.5在245 °C和320 °C左右出现还原主峰和小峰,相对于Cu7.5的主峰温度提前,说明吸收催化剂的主要活性位的活性得到提高.这两个峰可能是不同形态的CuO还原峰($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$),也可能是CuO两步还原形成的($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$)^[2].如果CuO分步还原,两个吸收峰的峰面积应该相当,显然图中两个吸收峰面积不相当. Bond等^[13]也指出,并没有证据表明负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的CuO是通过两步进行还原的.以前的研究^[14-15]表明,CeO₂以两种形态存在于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上.一种是分散的二维形态(2D-Ce),此状态下的CeO₂与载体相互作用,表现出与纯CeO₂不同的化学活性;另一种是以团簇三维形态存在(3D-Ce).我们认为第一个峰应该归属于在2D-Ce高度分散CuO,因为2D-Ce存在更有利于CuO的分散,并且Ce与Cu之间还有一定的协同作用,所以与在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上分散的CuO相比还原温度降低,CeO₂的引入可以降低活性中心CuO的还原温度.第二个小包峰应该归属于在3D-Ce上微量的以小簇形式存在CuO,这种小簇相态CuO并不能被XRD检测出来.虽然小簇状态存在使其还原温度偏向纯CuO的还原温度,但是由于以3D-Ce形式存的CeO₂是很微量的,绝大部分CeO₂都是以2D-Ce形式存在,并不会给吸收催化剂带来很大影响.Cu10/Ce7.5在240 °C

和315 °C左右出现两个峰,后一个小峰相对Cu7.5/Ce7.5的小峰变强,这是因为随着引入CeO₂量的增加,在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上形成了更多的3D-Ce,进一步说明CeO₂以两种形态存在于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上.由此可以认为,CeO₂的引入促进了CuO的分散,这种分散提高了吸收催化剂活性及活性中心数量,从而提高了处理SO₂的吸收总量和吸收速度.

图7 吸收催化剂的H₂-TPR图Fig. 7 H₂-TPR profiles of sorbent catalysts

3 结论

(1) 运用XRD法,以KCl为参比物,测得CuO在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的分散容量为0.042 g/100 m².

(2) 模拟烟气脱硫实验表明,Cu7.5/Ce7.5三次循环脱硫后增重仍达9.72%. CeO₂的引入提高了吸收催化剂处理SO₂的总量及脱硫速率,延长了使用寿命,对其以后的应用具有重要意义.

(3) CeO₂的引入使CuO的衍射峰逐渐变弱,表明CeO₂在此体系中能促进CuO在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散.

(4) CeO₂以两种形态存在于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,一种是分散的二维形态(2D-Ce),另一种团簇三维形态(3D-Ce). CeO₂的引入降低了CuO的还原温度,提高了吸收催化剂的活性.

参考文献:

- [1] 陈英,王乐夫,李雪辉,等.将二氧化硫直接还原为元素硫的研究进展[J].天然气化工:CI化学与化工,2003,28(1):21-24.
- [2] YU Q C, ZHANG S C, WANG X D. Thermogravimetric study of CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbents for SO₂ in simulated flue gas [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46:1975-1980.
- [3] 沈德树,赵欣,甘海明.烟气中SO₂/NO_x同时吸收催

- 化脱除的研究[J]. 环境科学,1994,15(5):40-42.
- [4] 谢国勇,刘振宇,刘有智,等. CuO/ γ -Al₂O₃ 脱除烟气中SO₂的研究[J]. 燃料化学学报,2003,31(5):385-389.
- [5] TROVARELLI A, BOARO M, ROCCHINI E, et al. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323-324:584-591.
- [6] YAN H C, YAO Y F. Ceria in automotive exhaust catalysts: (I) oxygen storage [J]. J Catal, 1984, 86(2):254-265.
- [7] 杨咏来,徐恒永,李文钊. CeO₂ 和 Pd 在 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中的助剂作用[J]. 物理化学学报,2002,18(4):321-325.
- [8] METCALFE I S, SUNDARESAN S. Oxygen storage in automobile exhaust catalyst [J]. Chem Eng Sci, 1986, 41(4):1109-1115.
- [9] XIE Y C, TANG Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis [J]. Adv Catal, 1990, 37(17):1-43.
- [10] 赵建宏,宋成盈,王留成. 催化剂的结构与分子设计 [M]. 北京:中国工人出版社,1998:15-70.
- [11] XU B, DONG L, CHEN Y. Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/TiO₂ (anatase) system [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94(13):1905-1909.
- [12] 张玉芬,谢有畅,张阳,等. 氧化物在载体上的存在状态及其还原性能研究——NiO/ γ -Al₂O₃ 和 CuO/ γ -Al₂O₃ 体系[J]. 中国科学:B辑,1986(8):805-813.
- [13] BOND G C, NAMIJO S N, WAKEMAN J S. Thermal analysis of catalyst precursors (Part 2): influence of copper support and metal precursor on the reducibility of copper catalysts [J]. J Mol Catal, 1991, 64(3):305-319.
- [14] LE NORMAND F, HILAIRE L, KILI K, et al. Oxidation state of cerium in cerium-based catalysts investigated by spectroscopic probes [J]. J Phys Chem, 1988, 92(9):2561-2568.
- [15] SORIA J, CORONADO J M, CONESA J C. Spectroscopic study of oxygen adsorption on CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalyst supports [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92(9):1619-1627.

(编辑:丁嘉羽)

(上接第289页)

- [6] BURGESS D A. On a set of congruences related to character sums III [J]. J London Math Soc, 1992, 45(2):201-214.
- [7] BURGESS D A. On a set of congruences related to character sums II [J]. J London Math Soc, 1992, 45:333-338.
- [8] BURGESS D A. Partial Gaussian sums [J]. Bull London Math Soc, 1988, 20:589-592.
- [9] BURGESS D A. Partial Gaussian sums II [J]. Bull London Math Soc, 1989, 21:153-158.
- [10] BURGESS D A. On character sums and *L*-series [J]. Proc London Math Soc, 1963, 12(3):193-206.

(编辑:孟庆勋)