

烟气脱硫脱硝用铜基催化剂的制备及评价*

杨 涛¹ 李春新² 王承学^{3* * *}

(1 中国大庆呼伦贝尔化肥有限公司, 呼伦贝尔, 021008
2 吉林石化公司电石厂, 吉林, 132021 3 长春工业大学化工学院, 长春, 130012)

摘 要 以 CuO 为主要活性组分制备了 Cu₄V_nO_x/ZSM-5 和 CuO/γ-Al₂O₃ 两种催化剂, 分别进行 BET, XRD 和 TEM 表征, 分析了反应前后催化剂的比表面积, 晶型及骨架结构的变化. 结果表明: CuV₂O₆/ZSM-5 结构稳定, 其失活是由于孔口中毒造成, 还原后大部分可恢复; CuO/γ-Al₂O₃ 在反应后有部分烧结, 其失活是由于结构破坏和均匀吸附中毒造成的, 前者是永久性失活, 而后者是暂时性失活. 优化工艺后的最佳脱硫脱硝效率分别达到 99.6% 和 97.8%, 10h 内的稳定活性分别为 97% 和 83%.

关键词 脱硫脱硝, 铜基催化剂, 评价.

对燃煤烟气中 SO₂ 和 NO_x 等污染物的控制已开发出很多技术, 如洗煤脱硫, 炉内脱硫脱硝和烟气脱硫脱硝等. 其中, 烟气干法催化同时脱硫脱硝因其可有效避免设备重复配置, 操作简便, 无二次水污染, 而被认为是一种经济有效的脱硫脱硝技术^[1, 2]. CuO/γ-Al₂O₃ 在 400℃—500℃ 既可吸附烟气中的 SO₂ 将其催化氧化为硫酸盐, 又可在喷氨条件下同时将烟气中的 NO_x 还原为 N₂^[3], 而 CuO/ZSM-5 在 400℃—600℃ 下能直接催化 NO_x 分解成 N₂ 和 O₂^[4], 加入钒改性后的 Cu₄V_nO_x/ZSM-5 能同时脱硫脱硝, 且有较好的抗 SO₂ 中毒性能^[5].

本文对比 CuO/γ-Al₂O₃ 和 Cu₄V_nO_x/ZSM-5 两种催化剂, 从气固相反应的特征出发, 利用高浓度污染烟气加快催化剂失活的办法, 认识催化剂失活机理及影响脱硫脱硝效率的因素, 优化脱硫脱硝工艺条件.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

γ-Al₂O₃: 粒径 φ2.50—3.50mm, 平均直径 φ3.298mm, 比表面积 190.6m²·g⁻¹, 孔容 0.4328ml·g⁻¹, 床层空隙率 0.40 ZSM-5 Si/Al=25, 柱状, 直径 φ2.12—2.60mm, 平均直径 φ2.37mm, 比表面积 196.9m²·g⁻¹, 孔容 0.0969ml·g⁻¹, 床层空隙率 0.45 烟气组成: SO₂ 9.17%, NO_x 2.97%, N₂ 为平衡气, 3.2MPa 40L; NH₃ 14.79%, N₂ 为平衡气, 5.0MPa 40L.

将 γ-Al₂O₃ 置于 120℃ 烘干箱中 12h, 再于焙烧炉中 750℃ 焙烧 16h, 采用 8% 的负载量配置硝酸铜溶液, 在 40℃ 恒温水浴中浸渍 6h, 然后于 120℃ 烘 12h, 350℃ 焙烧 0.5h, 700℃ 焙烧 3h, 得 CuO/γ-Al₂O₃.

按 Cu:V=3:2(mol) 比例配置 0.75mol·l⁻¹ 的 Cu(NO₃)₂ 溶液和 0.5mol·l⁻¹ 的 NH₄VO₃ 溶液. 将 ZSM-5 在 600℃ 下焙烧 12h, 60℃ 水浴中浸渍 2h, 120℃ 烘干 12h, 然后置于焙烧炉中 250℃ 焙烧 0.5h, 再于 500℃ 焙烧 4.5h, 得 Cu₄V_nO_x/ZSM-5.

1.2 催化剂的评价

分别在反应器 1 和 2 中装入 Cu₄V_nO_x/ZSM-5 和 CuO/γ-Al₂O₃ 各 12ml, 于不同温度和不同进气速率下, 分别使用两种催化剂以及两种催化剂联用. 以氨水 (10% wt) 为吸收液, 检测从反应器 1 和反应器 2 出来的混合气体中 SO₂ 和 NO_x 的含量, 用 M-9000 燃烧分析仪 (上海英盛仪器) 测定.

2008 年 7 月 3 日收稿.

* 国家 863 项目 (2003AA321020-1) 子课题. ** 联系人, TEL: 13364546256 (0430) 85716461; E-mail: wchxccc@126.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 不同条件下的脱除效果

改变实验条件，得不同的脱除效果。最佳脱除效果见表 1。

表 1 催化脱除效率结果
Table 1 Results of catalytic removing efficiency

催化剂	反应温度 /℃	空速 /s ⁻¹	脱硫率 (η _{SO₂}) %	脱硝率 (η _{NO_x}) %
Cu _m V _n O _x /ZSM-5	400	1.9—2.5	71.7	72.6
CuO /γ-A ₂ O ₃	450	5.0	94.8	93.2
Cu _m V _n O _x /ZSM-5 CuO /γ-A ₂ O ₃	400 450	1.9—2.5 5.0	99.6	97.8

分别对 Cu_mV_nO_x /ZSM-5和 CuO /γ-A₂O₃以及两种催化剂联用进行寿命评价和再生性能评价，结果如图 1所示，由图 1可见，Cu_mV_nO_x /ZSM-5在开始时活性很高，脱除效果非常好，但随着反应时间的增长，活性下降得很快，连续反应 6h后，SO₂脱除效率下降到 22.3%，而 NO_x脱除效率下降到 82%以后基本保持稳定。而 CuO /γ-A₂O₃连续反应 8h 还能保持较高的脱硫脱硝效率，但 8h后二者脱除效率下降很快，10h后分别下降到 50.4%和 18.9%。

催化剂联用后，可有效地提高脱硫脱硝效率和保持催化剂的稳定性。η_{SO₂}和 η_{NO_x}开始 2h均有所降低，但 2h后，η_{SO₂}和 η_{NO_x}趋于稳定，直到 10h仍未明显降低，总体看来，η_{SO₂}大于 97%，η_{NO_x}大于 83%。而反应原料气中 SO₂和 NO_x的浓度为实际燃煤锅炉烟气（SO₂和 NO_x大约分别为 0.1%和 0.05%）的 50—100倍，可以预测催化剂联用稳定时间在 500h以上，其排放达到 GB13271-2001排放要求。

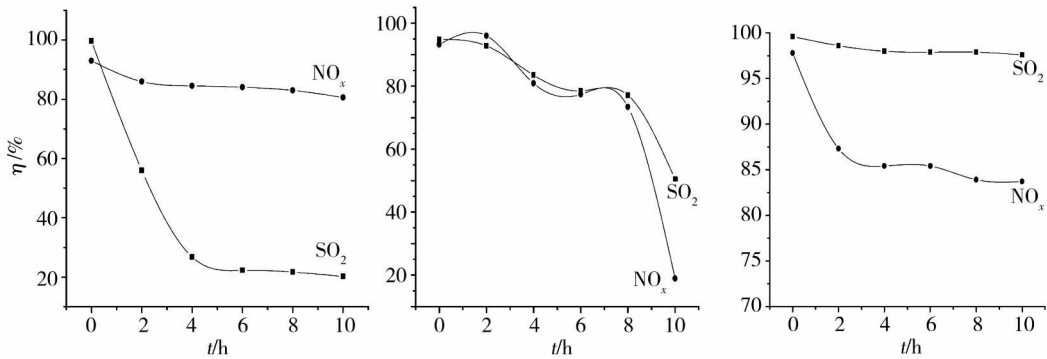


图 1 Cu_mV_nO_x /ZSM-5和 CuO /γ-A₂O₃催化效率与时间的关系

(a) Cu_mV_nO_x /ZSM-5 (b) CuO /γ-A₂O₃ (c) Cu_mV_nO_x /ZSM-5和 CuO /γ-A₂O₃

Fig 1 Relationship between catalytic efficiency and time of Cu_mV_nO_x /ZSM-5 and CuO /γ-A₂O₃

将两种催化剂分别再生，其中 CuO /γ-A₂O₃先用去离子水浸泡 1h，烘干后置于反应器里，于 450℃下用氨气还原 1h，然后在最佳条件下评价其活性，η_{SO₂}为 83.2%，η_{NO_x}为 66.0%，继续长时间反应，10h后活性没有下降，可见随反应时间的延长，效率有所下降，到达一定水平后趋于稳定。Cu_mV_nO_x /ZSM-5在 450℃下用氨气还原 1h，然后检验其活性，η_{SO₂}为 65.5%，η_{NO_x}为 95.2%，脱硫率只下降 8.6%，而脱硝率却比再生前的稳定活性 72.6%提高了 31.1%，脱除结果也都达到了排放要求。

2.2 催化剂的表征

对新鲜的催化剂、长时间反应失活后的催化剂、还原后的催化剂以及催化剂载体分别进行比表面积、孔径和孔容测试，并用 XRD测试各组分的晶型，TEM测试骨架及孔结构。表征结果如表 2所示。

由表 2可以看出，γ-A₂O₃属于介孔载体，负载上活性组分后，介孔和大孔面积占总表面的 95.8%，所以起催化作用的活性位置主要是介孔和大孔。反应后的 CuO /γ-A₂O₃孔面积减小了

15.5%, 孔径扩大了 8.84%, 孔容也有所扩大, 氨气还原前后变化不大. 而载体 ZSM-5 的微孔面积占总面积的 63%, 共沉淀法负载上活性组分后, 微孔面积占 63.1%, 起催化作用的活性位置主要是微孔. 反应前后以及还原前后表面积、孔径、孔容变化不大.

表 2 各样品 BET 测试结果
Table 2 BET results of per-sample

	1	2	3	4	5	6	7	8
曲线总面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	186.36	157.41	150.51	118.05	105.89	95.82	124.16	196.94
BET 总面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	194.46	173.65	170.46	319.83	272.44	278.18	335.46	203.60
平均孔直径 / $\text{\AA}$	103.96	113.15	117.89	24.53	26.78	27.00	25.50	110.36
孔容 / $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.479	0.491	0.502	0.093	0.077	0.084	0.097	0.562

注: (1) 新鲜的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) 反应 10h 后的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (3) NH_3 还原后的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (4) 新鲜的 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$ (5) 反应 10h 后的 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$; (6) NH_3 还原后的 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$ (7) 载体 ZSM-5 (8) 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

由图 2 可见, $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰形在反应前后有些变化, 反应前活性组分主要是 CuO (10.7° , 35.6° , 38.8°) 分散在载体上, 而高温长时间反应后, 活性组分和载体发生固相反应, 有铜铝复合氧化物 CuAl_2O_4 (37° , 39.6°) 生成. 而 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$ ($m = 1$, $n = 2$, $x = 6$) 的活性组分 CuV_2O_6 (20.8°) 峰形在反应前后没有明显变化, 说明其化学稳定性较好.

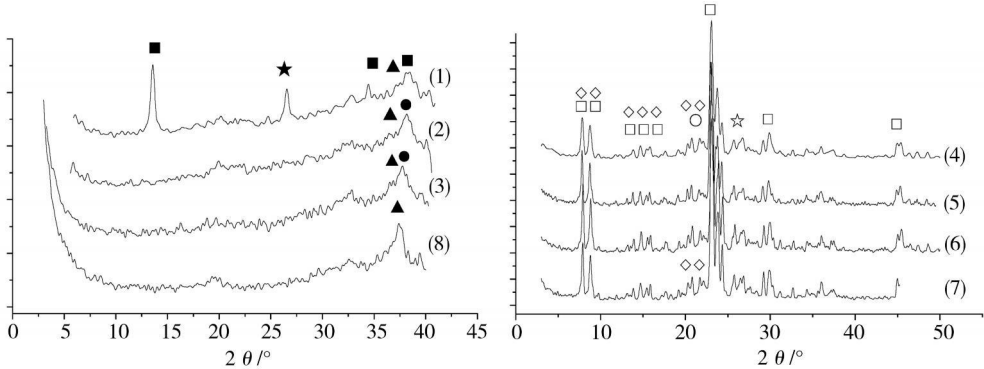


图 2 反应前后催化剂的 XRD 图 (注: 1—8 同表 2)
■ CuO ★ AlCu ▲ Al_2O_3 ● CuAl_2O_4 ◇ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.5}(\text{SiO}_2)_{0.072}$ □ SiO_2 ○ CuV_2O_6 ☆ AlVO_4

Fig 2 XRD figures of catalysts before and after reaction

由图 3 可见, 图 3(b) 与图 3(a) 相比较, 孔分布密集且孔扩大, 与表 2 中 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在反应后孔径和孔容变化结果一致, 说明 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架有烧结现象. 而 $\text{CuV}_2\text{O}_6 / \text{ZSM-5}$ 则比较稳定, 反应后没有出现结构的破坏, 故其孔径和孔容在反应前后没有明显变化. 进一步说明具有较好的化学稳定性.

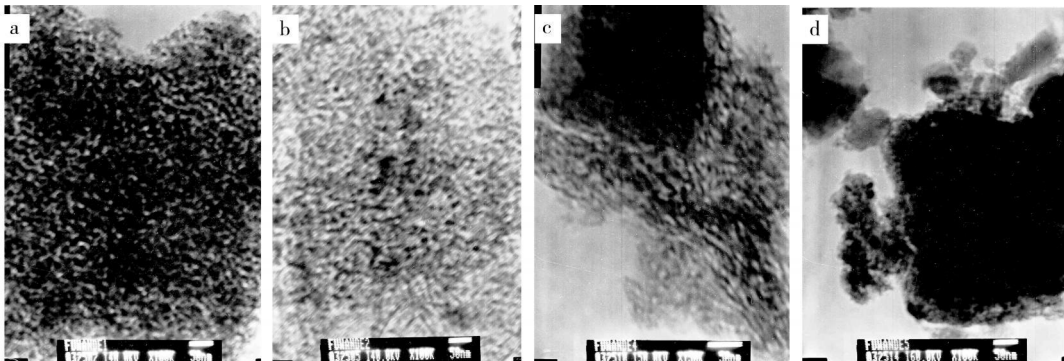


图 3 反应前后催化剂的 TEM 图

(a) 新鲜的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) 反应后的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) 新鲜的 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$; (d) 反应后的 $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x / \text{ZSM-5}$

Fig 3 TEM figures of catalysts before and after reaction

2.3 催化剂失活分析

在 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$ 催化剂上, 主要发生下列反应:



其中, 反应 (1) 是以 Cu^{2+} 为活性中心的, Cu^{2+} 在较高温度下, 能直接催化 NO_x 分解, 从反应 (2) 来看, NO_2 的存在可以促进 SO_2 的氧化. 反应 (3) 是以 V^{5+} 为活性中心的, 所以 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$ 有很好的抗 SO_2 中毒性能, 将其放在第一阶段的催化中, 和用湿法氨水吸收一起, 能除去大部分的 SO_2 和 NO_x , 对保护后阶段的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和提高脱硫脱硝效率起着很重要的作用.

对于铜钒氧化物负载在分子筛上的 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$, 由于分子筛骨架结构在 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 稳定, 活性组分负载在分子筛骨架上, 反应过程中不会出现活性组分的破坏. 所以图 2 中 (4), (5), (6) 的峰形相同, 没有新的物相出现. $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$ 的孔径小 (2.453nm), 反应快, 而且 SO_2 与孔口的 V^{5+} 有很强的吸附, 当吸附的 SO_2 未来得及脱附, 吸附在孔口, 将增加内扩散阻力, 而活性中心大多分布在微孔内表面, 故整体效率下降. 当反应处于氧化气氛下, SO_2 转化为 SO_3 , 由于 SO_3 为非极性分子, 很容易从 V^{5+} 上脱去, 将会提高整体效率.

对长时间反应失活后的 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$, 在 450°C 下用氨气还原 1h, 能恢复其活性. 比较 TEM 照片 (图 4) 活化后的结构和图 3 中的 (c) 图接近, 孔口中毒是能够大部分恢复的.

由于在湿法吸收阶段有逃逸的 NH_3 , 在 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化下, 主要发生下列选择性催化还原反应 (SCR):



上述反应是以 Cu^{2+} 为活性中心的, 温度在 450°C 活性最佳, 但长时间反应后的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面结构有一定的破坏, 骨架坍塌导致孔扩大, 有新的物相铜铝复合氧化物生成, 这些是导致其活性下降的主要原因.

如果用单一的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在尾气中有大量的 SO_2 没除去, 与 NH_3 反应生成的铵盐覆盖在催化剂孔内表面上, 掩盖了活性中心, 会造成活性严重下降.

失活后的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用去离子水浸泡洗涤干燥后, 在 450°C 下用氨气还原能部分恢复其活性, 如图 5 所示, 均匀吸附中毒导致的失活在浸泡溶解除掉铵盐后可以恢复, 但由于催化剂烧结造成的失活, 是不可以恢复的.

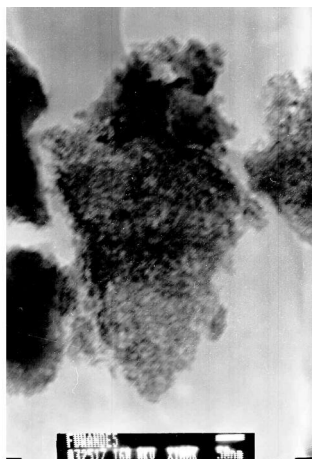


图 4 活化后的 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$

Fig 4 TEM of activated $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$

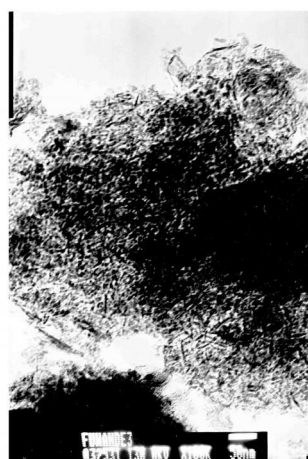


图 5 活化后的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig 5 TEM of activated $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结论

$\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$ 具有良好的抗 SO_2 中毒和催化性能, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有很高活性, 将两者联用, 首先 $\text{CuV}_2\text{O}_6/\text{ZSM-5}$ 能催化除去大部分 SO_2 和 NO_x , 经过氨水吸收后的尾气再经过 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化脱除剩余的 SO_2 和 NO_x , 能提高脱硫脱硝效率和整体的稳定性. 当然要更好地把握铜基催化剂脱硫脱硝的性能, 需要从动力学理论方面进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Calis H P, Gerritsen A W, Vandenbleek C M, Zeolites Grown on Wire Gauze: A New Structured Catalyst Packing for Dustproof Low Pressure Drop DeNO_x Processes. *The Canadian J. Chem. Eng.*, 1995, **73** (2): 123—129
- [2] Chen Z X, Li H G, Wang L S. Enhancement in Activity of a Vanadium Catalyst for the Oxidation of Sulfur Dioxide by Radio Frequency. *J. Natural Gas Chemistry*, 2003, **12**: 195—199
- [3] 方书农, 林培琰, 伏羲路. $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂铜物种分散状态研究 [J]. 分子催化, 1994, **8** (2): 86—90
- [4] 伍斌, 童志权. NO 分解催化剂的研究进展 [J]. 工业催化, 2005, **13** (7): 52—55
- [5] 鲁文质, 饶薇薇, 肖文德等. 铜钒复合氧化物的 NO 催化氧化活性和抗硫性 [J]. 宁夏大学学报 (自然科学版), 2002, **22** (2): 172—174

THE PREPARATION AND EVALUATION OF COPPER-BASED CATALYSTS FOR THE GAS DESULFURIZATION AND DENITRIFICATION

YANG Tao¹ LI Chun-xin² WANG Cheng-xue³

(1) China Datang Hulunbeier Chemical Fertilizer Co., Ltd. Hulunbeier 021008, China

(2) Jilin Petrochemical Corporation Calcium Carbide Factory, Jilin 132021, China

(3) Chemical Technology Institute Changchun University of Technology, Changchun, 130012, China

ABSTRACT

Two kinds of supported catalysts $\text{Cu}_n\text{V}_n\text{O}_x/\text{ZSM-5}$ and $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, both of their main active component was CuO, were studied in this article. Catalysts preparation, catalytic reactions, catalyst activity evaluation were investigated. BET, XRD and TEM were used to characterize the two catalysts to analyze changes of surface area, crystal skeleton structure of catalysts before and after reactions, and to explore the reasons of deactivation. The results showed that the skeleton structure of $\text{Cu}_n\text{V}_n\text{O}_x/\text{ZSM-5}$ was steady, its deactivation was mainly due to orifice poisoning, which could be mostly renewed after regeneration; The skeleton structure of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was burned-out to some degree after reactions, its deactivation was caused by structure breakage and uniform adsorption poisoning, the former was a permanent deactivation, while the latter was a temporary deactivation. The best efficiency of desulfurization and denitrification were 99.6% and 97.8%, and steady efficiency were 97% and 83% respectively after optimization, which were higher than the value of literature.

Keywords desulfurization and denitrification, copper-based catalysts, evaluation