

# 新型低温 CuO/AC 脱硫剂制备—— 煅烧温度对脱硫活性的影响\*

刘守军<sup>1</sup>, 刘振宇<sup>1</sup>, 朱珍平<sup>1</sup>, 牛宏贤<sup>1</sup>, 胡天斗<sup>2</sup>, 谢亚宁<sup>2</sup>, 刘涛<sup>2</sup> (1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001; 2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射国家重点实验室, 北京 100039)

**摘要:** 首次将炭载型 CuO/AC 用于烟气脱硫, 在最经济的烟气脱硫温度窗口(120~ 250℃) 显示出高的脱硫活性. 考查了煅烧温度和煅烧后脱硫剂的预氧化对脱硫活性的影响, 并对脱硫剂进行了 TPD 和 EXAFS 表征. 结果表明: 经250℃ 煅烧的 CuO/AC 脱硫剂具有最高的脱硫活性. 200℃ 煅烧, 前驱体 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 未完全分解; 高于250℃ 煅烧, 活性组分 CuO 被载体 C 部分还原为金属 Cu 微晶, 从而发生烧结、聚集, 以上均导致脱硫剂活性的下降. 尽管不同温度煅烧的 CuO/AC 表现出大的脱硫活性差异, 但吸硫后均生成同一反应产物 CuSO<sub>4</sub>. 250℃ 煅烧的 CuO/AC 脱硫剂 Cu 以 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 形态存在, 其中的 Cu<sub>2</sub>O 在200℃ 很容易氧化成 CuO.

**关键词:** CuO/AC, 脱硫剂, 制备, 煅烧, TPD 表征, EXAFS 表征.

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0012-06

## Preparation of CuO/AC Sorbents for Flue Gas SO<sub>x</sub> Removal—— Effect of Calcination Temperature on DeSO<sub>x</sub> Activity\*

Shoujun Liu<sup>1</sup>, Zhenyu Liu<sup>1</sup>, Zhenping Zhu<sup>1</sup>, Hongxian Niu<sup>1</sup>, Tiandou Hu<sup>2</sup>, Yaning Xie<sup>2</sup>, Tao Liu<sup>2</sup> (1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001 China; 2. State Key Laboratory of Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Novel CuO/AC sorbents were prepared for flue gas SO<sub>x</sub> removal and showed high DeSO<sub>x</sub> activity at temperatures of 120~ 250℃. Influences of calcination temperature and preoxidization after calcination on the DeSO<sub>x</sub> activity were investigated. The results showed that the sorbent calcinated at 250℃ was mostly active. Calcination temperature of 200℃ may be too low to allow the complete decomposition of the impregnated copper nitrate. The low activity for the sorbents calcinated at the temperatures of higher than 250℃ may be attributed to over reduction by carbon and to aggregation of Cu, as evidenced by EXAFS results. Although DeSO<sub>x</sub> activity of the CuO/AC sorbents varies significantly with calcination temperatures, TPD experiments showed that the sorbents convert to the same copper species-CuSO<sub>4</sub> in SO<sub>2</sub> absorption. After calcination at 250℃, the copper exists in the form of CuO and Cu<sub>2</sub>O, and Cu<sub>2</sub>O can be easily converted into CuO in flue gas environment.

**Keywords:** CuO/AC sorbent, desulphurization, preparation, calcination, characterization, EXAFS, TPD.

干法烟气脱硫技术<sup>[1]</sup>大多借助吸附剂吸附脱除烟气中的 SO<sub>2</sub>, 吸附饱和后的脱硫剂进行再生, 再生时释放出较高浓度的 SO<sub>2</sub>, 可进一步加工成硫酸、硫磺和液体 SO<sub>2</sub> 等. 目前, 研究和开发的吸附剂有活性焦(炭)<sup>[2]</sup>、工业废料<sup>[3]</sup> (如钢厂赤泥、电厂粉煤灰等) 和金属氧化物等<sup>[4]</sup>. 但现存的金属氧化物和工业废料等需在高于

300℃ 时才有较好的脱硫活性, 而活性焦(炭) 又在常温附近表现出较大的吸附硫容, 故都不适宜于在工业锅炉最经济的温度窗口(120~

\* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29633030 和中国科学院重点基金项目

作者简介: 刘守军(1964~), 男, 博士生, 讲师.

收稿日期: 1999-06-14

250℃)实现烟气脱硫。

炭作为一种特殊的载体,因具有丰富的微孔结构和表面含氧官能团、良好的电子传导性和弱的金属-载体相互作用等特点,对某些反应常常显示出极佳的活性。基于此,笔者对活性焦负载 CuO 制备的脱硫剂的脱硫活性进行研究,发现新型 CuO/AC 脱硫剂在烟囱气温度范围(120~250℃)具有良好的脱硫活性。并研究了煅烧温度对 CuO/AC 脱硫剂脱硫活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 脱硫剂制备

水蒸气850℃活化工业半焦得到的活性焦经破碎、筛分成粒度28~60目颗粒,在浓硝酸中60℃氧化处理1h,水洗至中性,110℃干燥8h。将以上处理过的活性焦等体积浸渍一定浓度的硝酸铜溶液,静置2h后,先于50℃低温干燥7h,然后升温至110℃隔夜干燥,再于一定温度 Ar 气氛下煅烧4h,以使前驱体  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  分解为 CuO,得到 CuO/AC 脱硫剂。配制浸渍液所用的盐为  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯试剂。

### 1.2 活性评价及 TPD 实验

实验在一固定床流动反应器中进行(见图1),反应器材质为石英玻璃,内径10mm。催化剂0.5g位于反应器的中部,在一定的温度下,0.18%  $\text{SO}_2/\text{Ar}$ 、15%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  以及 Ar 气分别通过质量流量计(MFC)控制流量后进入混合器,混合后的气体从反应器的上部经石英砂预热后在200℃与脱硫剂接触进行脱硫反应,实验空速为38400L/(kg·h)。反应前后气体中  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的浓度采用英国产燃气分析仪 CGA (Kane-May QUINTOX Combustion Gas Analyser)连续监测。

吸硫80min后的脱硫剂在 Ar 气氛(流量320mL/min)下经历了程序升温脱附——TPD实验,升温速率5℃/min,脱附气体中  $\text{SO}_2$  的浓度亦通过 CGA 进行连续监测。

### 1.3 EXAFS 测试

为考查煅烧温度对脱硫剂脱硫活性的影响,对其进行了 Cu-K 边 EXAFS 表征。EXAFS

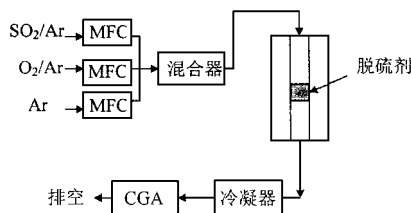
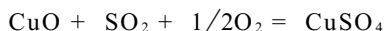


图1 实验装置流程

实验在北京同步辐射装置上进行,双晶 Si(III)为单色器,透射法采集 Cu-K 边 EXAFS 数据。数据处理采用通用方法,在3.0~14.0k<sup>-1</sup>范围内进行 k<sup>3</sup>权重的付立叶变换,以 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu 为标样进行最小二乘法曲线拟合。

## 2 脱硫过程

CuO/AC 脱硫剂脱除  $\text{SO}_2$  是气固相催化剂吸附过程,烟道气中的低浓度  $\text{SO}_2$  在 CuO/AC 上被催化氧化成  $\text{SO}_3$ ,然后与活性组分 CuO 结合生成固体  $\text{CuSO}_4$ 。随着脱硫反应的进行,脱硫剂中的活性组分 CuO 逐渐转化成  $\text{CuSO}_4$ ,脱硫活性随之降低。当脱硫剂中的 CuO 全部转化为  $\text{CuSO}_4$  时,脱硫剂失去脱硫能力。这时脱硫剂可用还原性气体进行再生,再生时得到便于回收的高浓度  $\text{SO}_2$ 。总脱硫反应如下:

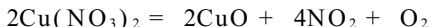


## 3 结果与讨论

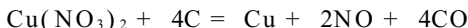
### 3.1 煅烧温度对脱硫活性的影响

活性焦负载  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  需煅烧处理,以使  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  分解为具有脱硫活性的 CuO。煅烧温度的高低不仅影响  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的分解程度,而且关系到分解生成的 CuO 在活性焦表面的重新分布和聚集。为考查煅烧温度对脱硫活性的影响,将干燥后的脱硫剂于 Ar 气氛中,分别在温度200、250、300、350、450℃下煅烧,并对煅烧过程排出气体中的 CO、NO 和  $\text{NO}_2$  同时进行检测。200℃煅烧时产生的 CO 量很少,且排出的  $\text{NO}_x$  以  $\text{NO}_2$  为主,NO 量很少;煅烧温度升至250℃时,放出的 CO 量明显增加,且煅烧气中的  $\text{NO}_x$  以 NO 为主。继续提高煅烧温度,该趋

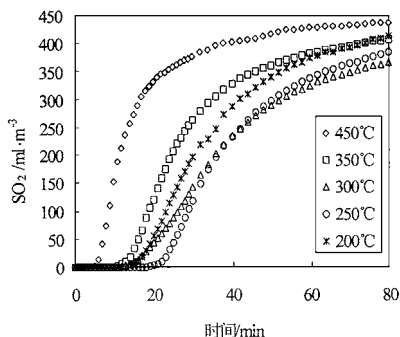
势更加明显. 350℃ 煅烧时已检测不到  $\text{NO}_2$  信号, 且  $\text{CO}$  产生量显著增加, 说明随着煅烧温度的提高, 载体炭的还原性增强, 煅烧过程已不再是发生前驱体  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的简单分解反应:



可能同时伴随下列反应发生:



对不同温度煅烧的脱硫剂, 在 200℃ 模拟烟气(组成为  $\text{SO}_2$  519  $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\text{O}_2$  5%, 平衡气  $\text{Ar}$ ) 下进行了脱硫活性评价, 图 2 为  $\text{SO}_2$  气体的穿透曲线(穿透时间为反应开始到出口气体首次检测到  $\text{SO}_2$  信号的间隔时间), 穿透时间由小到大随煅烧温度的变化为  $450^\circ\text{C} < 350^\circ\text{C} < 300^\circ\text{C} = 200^\circ\text{C} < 250^\circ\text{C}$ . 经 250℃ 煅烧的脱硫剂  $\text{SO}_2$  具有最长的穿透时间. 过高的煅烧温度, 如 450℃ 煅烧, 除穿透时间较短外, 反应器出口气体从一检测到  $\text{SO}_2$  信号出现, 穿透曲线便呈现出较大的斜率. 其原因可能是较高温度煅烧的脱硫剂出现了活性组分微晶的烧结、聚集, 致使脱硫剂的活性表面下降; 同时部分微孔的堵塞, 使大孔所占相对比例增加,  $\text{SO}_2$  的扩散阻力降低. 而 250℃ 煅烧的脱硫剂, 穿透后曲线斜率较低, 可能与具有丰富的微孔结构、较高的反应活性表面有关.



实验条件:  $\text{SO}_2$  519  $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{O}_2$  5%, 空速 38400  $\text{L} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$ ,  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂含 5%  $\text{Cu}$ , 反应温度 200℃

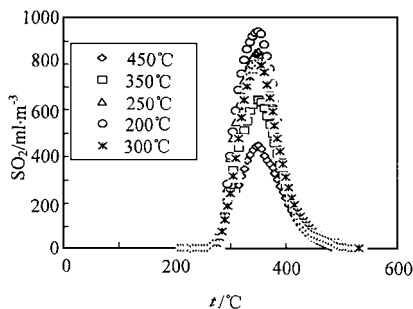
图 2 不同温度煅烧的  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂对  $\text{SO}_2$  的穿透曲线

将以上脱硫剂进行脱硫反应 80 min 后, 在

$\text{Ar}$  气氛下程序升温脱附(TPD), 结果示于图 3. 此处的 TPD 并非通常意义上的程序升温脱附, 因为吸硫后的脱硫剂在程序升温过程中, 实际上发生了  $\text{CuSO}_4$  的分解反应, 并非吸附态  $\text{SO}_2$  的单纯脱附.

### 3.2 煅烧温度对穿透时间和硫容的影响

图 3 中 TPD 曲线与横轴围成的面积即为脱硫剂 80 min 对  $\text{SO}_2$  的吸附硫容, 本实验采用数值积分求解图形面积. 从 TPD 曲线可明显看出 80 min 内, 脱硫剂对  $\text{SO}_2$  的吸附量由小到大的次序为  $450^\circ\text{C} < 350^\circ\text{C} < 200^\circ\text{C} < 300^\circ\text{C} < 250^\circ\text{C}$ . 进一步证实了 250℃ 为最佳煅烧温度, 并且表明 C 还原吸硫后的脱硫剂的起始温度为 270℃ 左右, 脱附速率最大的峰值温度为 350℃ 左右. 尽管不同温度煅烧的脱硫剂, 呈现出较大的脱硫活性差异, 但通过与  $\text{CuSO}_4/\text{AC}$  (活性焦浸渍  $\text{CuSO}_4$  溶液后 110℃ 干燥制得) 的 TPD 曲线对照, 说明均生成同一反应产物  $\text{CuSO}_4$ . 煅烧温度对  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂的穿透时间和吸附硫容的影响概括于图 4, 显然, 250℃ 煅烧后的脱硫剂对  $\text{SO}_2$  的脱除既有大的硫容又有长的穿透时间.

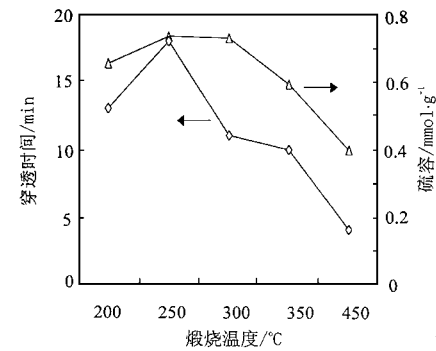


实验条件:  $\text{Ar}$  气氛, 流量 320  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{CuSO}_4/\text{AC}$ :  $\text{AC}$  浸渍  $\text{CuSO}_4$  溶液经 110℃ 干燥而得

图 3 不同温度煅烧的  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂在 200℃ 吸硫 80 min 后的 TPD.

$\text{CuSO}_4$  的 TPD 分解实际上也包含 C 还原分解反应这可通过吸硫后的脱硫剂程序升温实验过程, 对反应器出口气体  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  的连续检测得以证实(图 5).

从图 5 可见, 在程序升温过程中,  $\text{SO}_2$  与  $\text{CO}$  相伴放出, 且  $\text{SO}_2$  与  $\text{CO}$  的 TPD 峰位相同, 可



实验条件:  $\text{SO}_2$  519  $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{O}_2$  5%, 空速 38400  $\text{L} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$ ,  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂含 5% Cu, 反应温度 200℃

图4 煅烧温度对穿透时间和硫容的影响

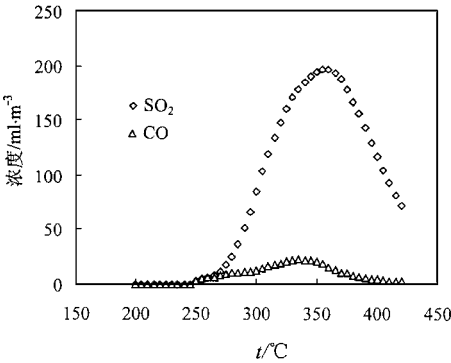


图5 吸硫后脱硫剂的 TPD

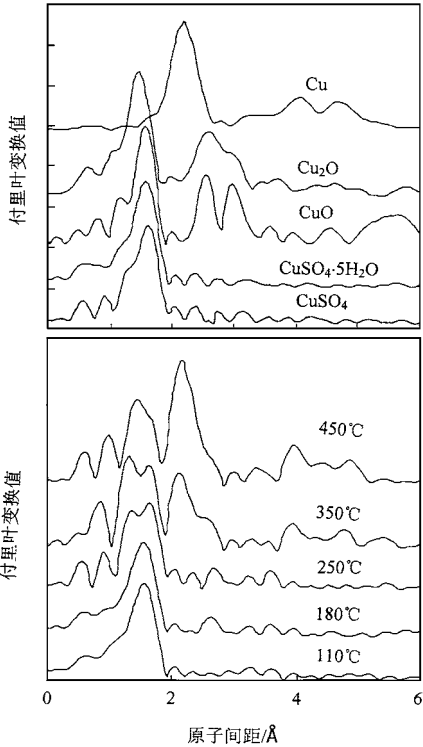
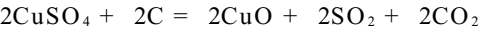
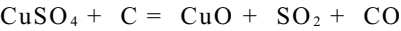


图6 不同温度煅烧脱硫剂的 EXAFS 表征

小,并在2.1 Å 处出现一新的吸收峰,此峰可归属于金属 Cu 的 Cu-Cu 原子间距.因此,经不同温度煅烧后的脱硫剂活性组分呈现不同的形态,随温度升高 Cu 的价态由 + 2 价向 + 1 价和 0 价过渡,载体炭起了还原剂的作用.450℃ 煅烧后的脱硫剂中 Cu 的形态主要为金属铜.250℃ 以及低于 250℃ 煅烧的脱硫剂在高 R 区的吸收较弱,说明 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 在 AC 上分散性较好.经 350 和 450℃ 煅烧的脱硫剂在高 R 区出现较强的吸收峰,说明金属 Cu 的出现降低了其在 AC 表面的分散性.对有关 EXAFS 数据进行了最小二乘法拟合,所得近邻原子的配位数(N)、配位距离和 D-W 因子列于表1.其结果很好地支持了以上有关定性的描述.因此高于 350℃ 煅烧的脱硫剂,载体 C 表现出的强还原性,将活性组分还原为金属铜,而 Cu 微晶较高温下极易发生烧结、聚集,致使反应活性表面下降.200℃ 煅烧的脱硫剂活性较低的原因是前驱体 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 未分解完全,活性组份 CuO 的含量

能发生了以下反应:



3.3 脱硫剂的 EXFS 表征

为考查煅烧温度对脱硫活性影响的内在因素,图6示出3个标样(CuO, Cu<sub>2</sub>O 和 Cu)和不同温度煅烧样品的 EXAFS 径向结构函数(其中原子间距未经相移校正).从图6可见,干燥后的脱硫剂和180℃ 煅烧后的脱硫剂在1.56 Å 处存在一吸收峰,与 CuO 类似;250℃ 煅烧的脱硫剂出现2个峰,分别位于1.4 Å 和1.6 Å 处,前者可能相应于 Cu<sub>2</sub>O 中 Cu-O 原子间距,后者可能相应于 CuO 中 Cu-O 原子间距(与 CuO 标样的原子间距1.56 Å 略有偏差,可能是2个吸收峰发生部分重叠的原因);温度升高至 350℃ 和 450℃,1.4 Å 处的峰强度增大,而1.6 Å 处的峰强度减

相对较低, 这通过对200℃煅烧的脱硫剂在Ar气氛下进一步升温至250℃时, 出口气体中仍有NO<sub>x</sub>得到证实. 但经250℃煅烧2h的脱硫剂前驱体Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>已分解完全, 采用类似的实验, 继续升温未检测到NO<sub>x</sub>的产生, 此时Cu以CuO和Cu<sub>2</sub>O的形态存在, 呈现好的分散性.

表1 EXAFS 数据拟合结果

| 样品                    | 煅烧温度<br>/℃ | 载铜量<br>/% | Cu-O 配位层 |     |                 | Cu-Cu 配位层 <sup>1)</sup> |     |                 |
|-----------------------|------------|-----------|----------|-----|-----------------|-------------------------|-----|-----------------|
|                       |            |           | R/Å      | N   | Δσ <sup>2</sup> | R/Å                     | N   | Δσ <sup>2</sup> |
| Cu                    |            |           |          |     |                 | 2.55                    | 12  |                 |
| Cu <sub>2</sub> O     |            |           | 1.85     | 2   |                 |                         |     |                 |
| Cu <sub>2</sub> O     |            |           | 1.96     | 4   |                 |                         |     |                 |
| CuO/AC                | 110        | 5         | 1.96     | 3.9 | 0.002           |                         |     |                 |
|                       |            |           |          |     |                 |                         |     |                 |
|                       | 180        | 5         | 1.83     | 1.2 | - 0.004         |                         |     |                 |
|                       |            |           | 1.98     | 2.2 | - 0.001         |                         |     |                 |
|                       | 250        | 5         | 1.85     | 1.5 | - 0.003         |                         |     |                 |
|                       |            |           | 1.97     | 3.7 | - 0.002         |                         |     |                 |
|                       | 350        | 5         | 1.82     | 1.6 | - 0.004         | 2.55                    | 3.0 | - 0.002         |
|                       |            |           | 1.98     | 2.2 | - 0.003         |                         |     |                 |
|                       | 450        | 5         | 1.86     | 1.5 | - 0.003         | 2.54                    | 3.1 | - 0.000         |
|                       |            |           | 1.99     | 1.4 | - 0.002         |                         |     |                 |
|                       |            |           |          |     |                 |                         |     |                 |
| 预氧化后脱硫剂 <sup>2)</sup> | 250        | 5         | 1.95     | 3.7 | 0.000           |                         |     |                 |

1) 针对金属铜 2) 预氧化条件: 180℃, 10% O<sub>2</sub>/Ar, 30 min

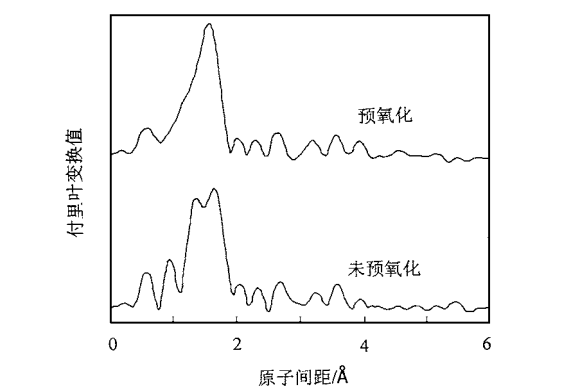
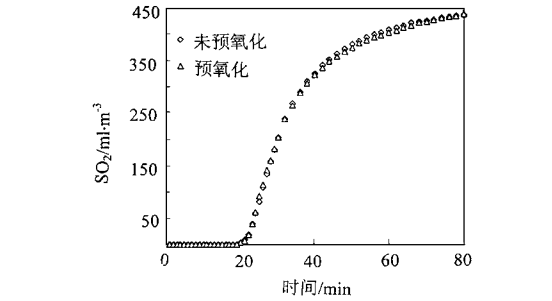


图7 预氧化前后脱硫剂的EXAFS表征

图7示出250℃煅烧的脱硫剂预氧化前后Cu-K边的EXAFS径向结构函数, 经预氧化的脱硫剂只在1.56Å处有一吸收峰, 1.4Å处的峰消失, 说明经预氧化后Cu<sub>2</sub>O被氧化为CuO. 而据报道<sup>[3]</sup>Cu<sub>2</sub>O在载体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上于200℃无法完成氧化过程, 显示了载体AC较强的氧化活性. 在实验空速38400L/(kg·h)下, 为考查Cu<sub>2</sub>O的氧化反应速率是否会制约脱硫反应的进行, 分



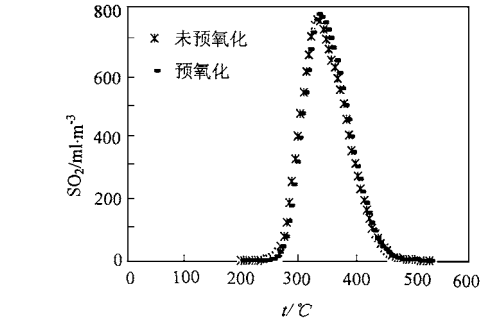
实验条件: SO<sub>2</sub>519m<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>, O<sub>2</sub>5%, 空速 38400L·

(kg·h)<sup>-1</sup>, CuO/AC 脱硫剂含5% Cu, 反应温度200℃

图8 预氧化对煅烧后的CuO/AC脱硫剂脱硫活性影响

别对预氧化前后的脱硫剂的脱硫活性进行了评价, 结果见图8. 对应脱硫剂吸硫80min后Ar气氛下的TPD曲线见图9. 可见SO<sub>2</sub>对预氧化前后的脱硫剂的穿透曲线完全相同, 亦表现出相同的TPD曲线. 结果表明, 分散在AC上的Cu<sub>2</sub>O在200℃下极易氧化生成CuO, 与CuO和SO<sub>2</sub>的反应相比为一飞速过程, 不会制约脱硫反应的进行. TPD实验表明未预氧化和预氧化

的脱硫剂吸硫后均生成同一反应物种. 因此, 煅烧后的新鲜  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂应用于烟道气脱硫无需专门进行预氧化, 因在反应温度  $200^\circ\text{C}$  下, 与烟气接触便发生快速氧化反应, 生成  $\text{CuO}$ .



实验条件: 气氛  $\text{Ar}$ , 流量  $320\text{m l/m in}$ , 升温速率  $5^\circ\text{C/m in}$   
图9 预氧化对煅烧后  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂吸硫后 TPD 的影响

4 结论

(1) 本实验室制备的新型  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫剂, 在工业锅炉最经济的烟气脱硫温度 ( $120\sim 250^\circ\text{C}$ ) 下具有高的脱硫活性, 克服了活性焦 ( $\text{AC}$ ) 用于脱硫操作温度偏低 (适宜于近常温操作),  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  操作温度偏高 ( $> 300^\circ\text{C}$ ), 难于与现有工业锅炉匹配的缺点.

(2) 活性焦通过等体积浸渍硝酸铜溶液、干燥制备的脱硫剂前驱体, 在  $\text{Ar}$  气氛中经  $250^\circ\text{C}$  煅烧后具有最高的脱硫活性. 煅烧温度低于  $250^\circ\text{C}$ , 前驱体  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  未完全分解; 高

于  $250^\circ\text{C}$ , 载体  $\text{C}$  将活性组份  $\text{CuO}$  还原为元素  $\text{Cu}$ , 而元素  $\text{Cu}$  微晶极易烧结发生聚集, 使参与反应的  $\text{CuO}$  活性表面下降, 导致  $\text{CuO}/\text{AC}$  脱硫活性下降.

(3) 最佳温度  $250^\circ\text{C}$  煅烧的脱硫剂, 含有部分  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 在  $200^\circ\text{C}$  下分散在  $\text{AC}$  上的  $\text{Cu}_2\text{O}$  易于氧化为  $\text{CuO}$ , 与  $\text{CuO}$  和  $\text{SO}_2$  的反应相比为一飞速过程, 不会制约脱硫反应的进行. 因此, 煅烧制备的新鲜脱硫剂用于烟气脱硫无需专门进行预氧化.

参考文献

1 沈迪新, 刘光斌. 简易干法烟气脱硫技术的试验研究. 环境科学, 1996, 17(5): 13~ 15

2 Kazuhiko Tsuji, Ikuo Shiraishi. Combined desulfurization denitrification and reduction of air toxics using activated coke. Fuel, 1997, 76(6): 555~ 560

3 Hiroaki Tsuchiai, Tomohiro Ishizuka et al. Highly Active Absorbent for  $\text{SO}_2$  Removal Prepared from Coal Fly Ash. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(4): 1404~ 1411

4 Sang Mun Jeong, Sang Dong Kim. Enhancement of  $\text{SO}_2$  Sorption Capacity of  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Sorbent by an Alkali-Salt Promoter. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(12): 5425 ~ 5431

5 Van DER GRIFT C J G, A MULDER et al. Characterization of Silica-Supported Copper Catalysts by Means of Temperature-Programmed Reduction. Applied Catalysis, 1990, 60: 181~ 192

6 Kiel J H A, Prins W et al. Performance of Silica-supported copper oxide sorbents for  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -removal from flue gas, I Sulfur dioxide absorption and regeneration kinetics. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, (1): 13~ 39