

文章编号: 0253-2409(2016)10-1259-07

酸性质对磷钨酸改性 CeO_2 上 NH_3 选择性催化还原 NO 性能影响

段言康¹, 宋忠贤¹, 张秋林^{1,*}, 刘启宪¹, 张金辉¹, 张腾飞¹, 孙二波²

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 中石化集团, 河南 洛阳 471000)

摘要: 分别制备了磷钨酸、磷酸、偏钨酸铵及磷酸+偏钨酸铵改性的 CeO_2 催化剂,用于 NO 的 NH_3 选择性催化还原反应 (NH_3 -SCR),对酸改性的作用进行了研究。结果表明,不同酸改性后的 CeO_2 催化剂均含有弱酸和中强酸位,但酸量差别明显,依次为:磷钨酸/ CeO_2 > 偏钨酸铵/ CeO_2 > 磷酸+偏钨酸铵/ CeO_2 > 磷酸/ CeO_2 。由于磷钨酸改性的 CeO_2 催化剂中 P 与 W 之间相互作用,导致磷钨酸/ CeO_2 催化剂表面弱酸及中强酸含量较多,Ce 物种和 O 物种相对活跃,有利于 NH_3 的吸附、活化和 NH_3 -SCR 反应的进行;因此,磷钨酸改性的 CeO_2 催化剂活性最佳,在 225–450 °C 下 NO 转化率高于 90%。

关键词: 酸改性; 磷钨酸; 氧化铈; 选择性催化还原; NO 脱除

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of acid property on selective catalytic reduction of NO with ammonia over photungstic acid modified CeO_2 catalyst

DUAN Yan-kang¹, SONG Zhong-xian¹, ZHANG Qiu-lin^{1,*}, LIU Qi-xian¹,
ZHANG Jin-hui¹, ZHANG Teng-fei¹, SUN Er-bo²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Sinopec Group, Luoyang 471000, China)

Abstract: A series of CeO_2 catalysts was modified with different acids including phosphotungstic acid (P-W), phosphate acid (P), partial ammonium tungstate (W), and phosphate acid plus partial ammonium tungstate (P+W); the effect of acid modification on the performance of CeO_2 catalyst in the selective catalytic reduction of NO with ammonia (NH_3 -SCR) was then investigated. The results indicated that the CeO_2 catalyst after acid modification possesses abundant surface acid sites of weak-medium strength and the acid quantity of various catalysts follows the order of P-W/ CeO_2 > W/ CeO_2 > P+W/ CeO_2 > P/ CeO_2 . Due to the interaction between P and W species, the P-W/ CeO_2 catalyst modified with phosphotungstic acid exhibits high amount of weak-medium surface acid sites and active Ce and O species, which may promote the adsorption and activation of NH_3 and then enhance its catalytic activity in the NH_3 -SCR of NO; over the P-W/ CeO_2 catalyst, the conversion of NO keeps above 90% at 225–450 °C.

Key words: acid modification; phosphotungstic acid; CeO_2 ; selective catalytic reduction with ammonia; NO removal

近年来,由于机动车保有量的持续快速增长和化石燃料的大量燃烧,由此产生的氮氧化物(NO_x)导致了酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏和温室效应等一系列环境问题,并使 NO_x 成为了主要的大气污染物之一^[1,2]。在探索去除 NO_x 的过程中,氨气选择性催化还原 NO_x (NH_3 -SCR) 被一致认为是最有前景的脱除 NO_x 技术,并得到了广泛的研究和应用。目前,商用 SCR 催化剂主要为 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 ,但由于其狭窄的温度窗口(300–400 °C)、较高的环境毒性以及高温(>400 °C)时较差的选择性,已不能满足当前对催化剂的高要求^[3,4]。因此,具有

高活性、性能稳定以及环境友好型的 SCR 催化剂的研发已成为目前大气污染控制领域关注的焦点。

Ce 基催化剂在 NH_3 -SCR 中表现出的良好性能已得到广泛的关注和认可。目前,有很多关于 Ce 基催化剂应用于 NH_3 -SCR 的报道,包括 Mn-Ce/ TiO_2 ^[5]、 CeO_2 - WO_3 / TiO_2 ^[6]、 CeO_2 / Al_2O_3 ^[7]、Ce-Ti^[8]等,都表明了 Ce 的添加对反应的积极作用。虽然 CeO_2 具有良好的氧化还原性能,但对于单一的 CeO_2 催化剂,其活性、抗中毒性能都有待提高。通过研究发现,催化剂良好的氧化还原性能及表面酸性的耦合在 NH_3 -SCR 中扮演了重要角色,良好表

Received: 2016-04-15; Revised: 2016-07-10.

* Corresponding author. Tel: 13668788376, E-mail: qiulinzhang_kmust@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(U1137603).

国家自然科学基金(U1137603)资助

面酸度很大程度决定催化剂低温活性^[9]。因此,对 CeO_2 进行酸改性可以提高催化剂的 SCR 脱硝性能。Shan 等^[10]报道了 Ce-W 催化剂由于表面酸含量的增加导致该催化剂在 250–425 °C 达到接近 100% 的转化率。李等^[11]发现,由于磷酸的加入, Ce-P-O 催化剂表现出良好的活性及对 H_2O 和 SO_2 的抗性。Si 等^[12]报道了酸的引入,可使 CeO_2 - ZrO_2 - NiO - SO_4^{2-} 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中表现出良好的活性和选择性。可见酸的引入明显促进了 Ce 基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的活性,其主要原因在于催化剂表面酸性位点的增加,从而增强了 NH_3 和 NO 的吸附及氧化能力,从而促进催化剂的脱硝性能。本课题组前期也对酸改性 CeO_2 催化剂用于 NH_3 -SCR 反应过程进行了一些研究和探讨。研究发现,固体酸(磷钨酸)修饰的氧化铈催化剂的 NH_3 -SCR 反应活性与催化剂上的酸性质密切相关^[13],但对于催化剂表面酸性质和酸含量的变化对 NH_3 -SCR 反应的影响仍需进一步研究。

本研究通过制备不同组成方式的磷钨酸改性 CeO_2 催化剂,结合前期相关研究结果,进一步探讨了酸改性 CeO_2 催化剂上酸物种的组成方式对催化剂上酸含量和表面酸性质的影响,并进一步研究了其对 CeO_2 结构性能的影响和催化剂上 NH_3 -SCR 反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸按照物质的量比 1:2 的比例溶于 50 mL 去离子水中,待完全溶解后,放入 80 °C 水浴加热搅拌,成胶后放入 80 °C 烘箱干燥过夜,550 °C 空气下焙烧 5 h,得到催化剂载体备用。

用浸渍的方法分别将 H_3PO_4 、偏钨酸铵、 H_3PO_4 + 偏钨酸铵及磷钨酸负载于 CeO_2 载体,烘干、焙烧后获得催化剂成品,分别记为: P/ CeO_2 、W/ CeO_2 、P+W/ CeO_2 、P-W/ CeO_2 。

1.2 催化剂的表征

XRD 表征:由德国布鲁克生产的 Bruker D8 Advance 测试,主要参数为 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 MA,步长 0.02°,10°–70°扫描,扫描速率 6(°)/min。

H_2 -TPR 的测定:称量样品 50 mg,在 Ar 流量为 30 mL/min 条件下以 10 °C/min 升温速率升温至 400 °C 并保持 40 min,然后降温至 80 °C,以 10 °C/min

升温速率在 30 mL/min H_2/Ar ($\text{H}_2 = 5\%$) 的条件下升温至 900 °C,检测器为 TCD。

NH_3 -TPD:取样品 100 mg,以 10 °C/min 升温速率在流量为 30 mL/min He 条件下升温至 400 °C,保持 40 min。降温至 100 °C,在 30 mL/min 流量的条件下恒温吸附 2% NH_3/He 30 min,然后以 10 °C/min 升温速率升温至 600 °C,检测器为 TCD。

XPS 测试在 ULVAC PHI5000 Versa Probe 型电子能谱仪上进行。激发源为 Al $K\alpha$,抽真空(真空度小于 8×10^{-6} Pa)处理样品,在室温条件下采集图谱,电子结合能用 C 1s(284.8 eV)校准。

BET 的测定:用美国康塔公司(QUADRASORB SI Automated Surface Area & Pore Size Analyzer)比表面测定仪测定比表面积。在 300 °C 下对样品抽真空预处理 3 h,在 -196 °C 下,以 N_2 为吸附质进行测量。

FT-IR 的测试在尼力高 5700 傅里叶红外光谱仪上进行,采用溴化钾压片,测试采样光谱 4 000–400 cm^{-1} 。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性测试在固定床石英管(i. d. = 10 mm)中进行。模拟烟气体积分数为:0.06% NO、0.06% NH_3 、5% O_2 和 10% H_2O , N_2 为平衡气。催化剂用量为 0.4 mL,气体流量为 400 mL/min (气体流量由七星华创公司生产的 D08-1F 型质量流量计控制)。NO 和 NO_2 的浓度通过烟气分析仪(COM·J2KN)检测。为避免不稳定的气流及温度影响测试结果,活性测试均在达到反应温度 30 min 后进行,最终测试结果为三次测试的平均值。活性评价装置示意图见图 1。

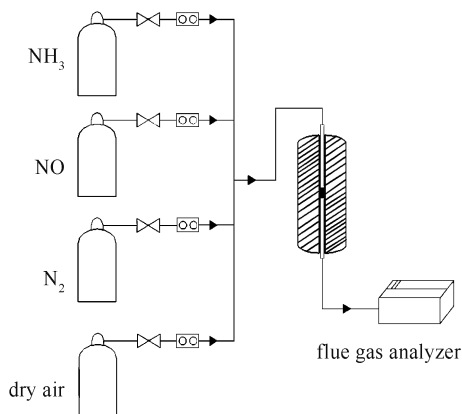


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

不同酸改性 CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图见图 2。由图 2 可知,所有催化剂均含有立方萤石相的 CeO₂ (PDF:43-1002),纯的 CeO₂ 样品具有最高的 CeO₂ 含量,且较高的结晶度,所以峰强度明显较强。相比其他样品,P+W/CeO₂ 样品结晶度最低。在 P/CeO₂、W/CeO₂、P+W/CeO₂ 样品中均有明显的 WO₃ 结晶相,其中,P-W/CeO₂ 衍射峰强度最高,而 W/CeO₂ 和 P+W/CeO₂ 的 WO₃ 的衍射峰强度相对较弱,这可能是磷钨酸作为前驱体在催化剂制备过程中 P 物种与 W 物种之间特殊的相互作用导致 W 结晶度较高。在 P/CeO₂ 中发现微弱的磷酸盐物种衍射峰^[14],而在 P+W/CeO₂ 和 P-W/CeO₂ 样品中并没有磷酸盐的衍射峰存在,可能是 P 物种含量较低,也可能是由于 P 物种与 W 之间的相互作用,导致 P 在催化剂中分散度较高,并没有形成明显的结晶相。

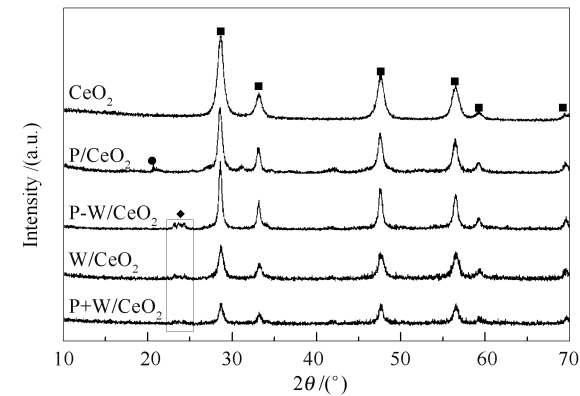


图 2 不同催化剂的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of different catalysts
■: CeO₂; ◆: WO₃; ●: silicate species

2.2 BET 表征

表 1 为不同催化剂的物理化学性质。由 XRD 的结果可知,在 P/CeO₂ 催化剂上检测到了磷酸盐的存在,在 P-W/CeO₂、W/CeO₂、W+P/CeO₂ 样品中发现了 WO₃ 的物相,但含 W 物种催化剂的比表面积并没有明显的改变,而磷酸的加入会显著降低催化剂 P/CeO₂ 的比表面积,表明磷钨酸和偏钨酸铵在 CeO₂ 表面分散性能良好,而磷酸改性 CeO₂ 催化剂可导致其孔结构堵塞,从而使催化剂的比表面积的减小。由表 1 可知,P-W/CeO₂ 相比 P+W/CeO₂,比表面积较大,可表明在磷钨酸改性 CeO₂ 和磷酸+偏钨酸铵改性 CeO₂ 的催化剂中,P、W 两物种的存

在形式和 P-W/CeO₂ 不同。

表 1 不同催化剂的物理化学性质
Table 1 Properties of various CeO₂ catalysts

Sample	A_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Acidity (a. u.)	$\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$	$\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta + \text{O}_\gamma)$
P-W/CeO ₂	13	664	0.146	0.350
W/CeO ₂	15	312	0.142	0.281
W+P/CeO ₂	12	304	0.221	0.330
P/CeO ₂	6	239	0.304	0.242
CeO ₂	18	94	0.170	0.142

note: surface area A_{BET} is determined from nitrogen adsorption data by BET method; acidity is calculated from NH₃-TPD profiles; surface atomic ratios of $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ and $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta + \text{O}_\gamma)$ are determined by XPS

2.3 H₂-TPR 表征

图 3 为不同催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图 3 可知,W/CeO₂、P-W/CeO₂、P+W/CeO₂ 在 626 °C 存在明显的还原峰,应归结于对表面 Ce 的氧化物的还原,而在 701 °C 所出现的强还原峰应归属为 WO₃ 物种的还原,在 800 °C 以上的高温段的还原峰可归结为体相 Ce 的氧化物对 H₂ 的消耗^[15]。在样品 P-W/CeO₂、P+W/CeO₂ 中,可能是由于少量的 P 物种在催化剂中分散性较好,所以并没有发现明显的 P 物种的还原峰。对于 P/CeO₂,在 590 °C 较弱的还原峰可归结为表面 Ce 的氧化物对 H₂ 的消耗,在 738 和 766 °C 两个明显的还原峰可归结为催化剂中磷酸盐物种还原。相对于纯 CeO₂ 的还原峰,P+W/CeO₂、P-W/CeO₂ 和 W/CeO₂ 的表面 Ce 的氧化物还原峰向高温偏移,可能是由于 P、W 及 Ce 物种之间的相互作用使得其还原温度升高。

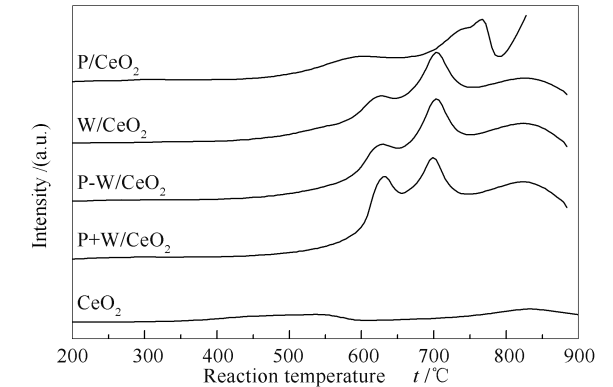


图 3 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 3 H₂-TPR profiles of different catalysts

2.4 NH₃-TPD 表征

NH₃-TPD 是用来确定酸性位点数量及表面固

体酸强度分布的常用表征方法。图4为不同催化剂的 NH_3 -TPD谱图,所有催化剂在100–400℃均出现明显的脱附峰,表明均含有弱酸和中强酸,175℃处的脱附峰归结为弱酸性位点上 NH_3 的脱附,300℃处可归结为中强酸性位点上 NH_3 的脱附^[16,17]。由表1可知,相对酸改性的 CeO_2 催化剂,未改性的 CeO_2 催化剂 NH_3 脱附峰面积最小,表明其表面酸性位点数量最少。另外,磷钨酸改性的样品P-W/ CeO_2 在100–400℃的脱附峰面积最大,表明其酸性位点的数量相对其他催化剂较高。只用磷酸改性的样品P/ CeO_2 在400℃以下峰强度最弱,且其中强酸的脱附温度明显向高温偏移,说明磷酸的加入增加了催化剂表面酸强度,但也导致其表面弱酸及中强酸含量减少。表1列出了不同催化剂的酸含量,其弱酸和中强酸总含量顺序为:P-W/ CeO_2 > W/ CeO_2 > P+W/ CeO_2 > P/ CeO_2 。Gao等^[18]研究表明,催化剂表面较多的酸性位点有利于 NH_3 在催化剂表面的吸附,从而促进在 NH_3 -SCR反应。

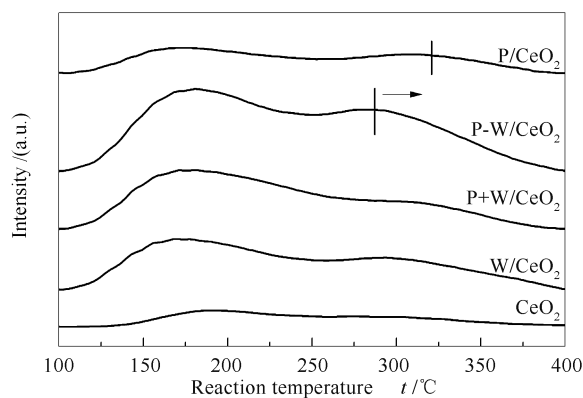


图4 不同催化剂的 NH_3 -TPD谱图

Figure 4 NH_3 -TPD profiles of different catalysts

2.5 FT-IR 表征

图5为不同催化剂的FT-IR谱图。由图5可知,谱图在1620–1628 cm^{-1} 和3450 cm^{-1} 的扭曲振动及伸缩振动为OH物种。对于OH物种的特征峰, CeO_2 样品的振动峰强度最弱且峰面积最小,是由于 CeO_2 表面酸性位点最少,而在相同的峰位置,P-W/ CeO_2 峰强度最强、峰面积最大且向低波数偏移,是由于该催化剂酸含量较多,这一结果和 NH_3 -TPD所得出的结论一致。对于样品P-W/ CeO_2 、P+W/ CeO_2 和P/ CeO_2 在1070 cm^{-1} 处有明显的振动峰,表明催化剂中出现P-O物种^[19],从振动峰的强度来看,用磷酸作为前驱物制备的样品P/ CeO_2 具有最强的振动峰,P+W/ CeO_2 次之,样品P-W/ CeO_2

最弱,这可能是由于磷酸相对于磷钨酸中的P物种在催化剂合成过程中更易于与Ce、O相互作用,形成磷酸盐物种,也可能是P+W/ CeO_2 和P-W/ CeO_2 样品中P物种含量过低。对于小于1000 cm^{-1} 的振动峰可归结于O-W-O^[20],说明在酸改性 CeO_2 催化剂中,固体酸很好地分布在催化剂的表面,与 NH_3 -TPD结果相符。

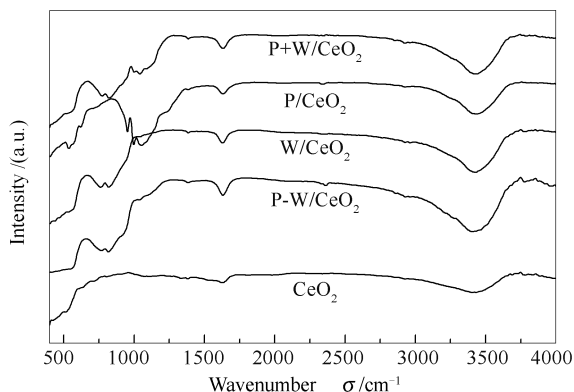


图5 不同催化剂的红外光谱谱图

Figure 5 FT-IR spectra of different catalysts

2.6 XPS 表征

不同催化剂的XPS谱图见图6和图7。图6为Ce 3d谱图,根据文献报道^[21],Ce 3d的光电子能谱可分为两个系列的自旋-轨道多重谱线,分别标记为u和v,其中,u系列对应的Ce 3d_{3/2}有三个主要的特征峰:u(900.6–901.0 eV)、u''(907.5–907.7 eV)和u'''(916.6–916.9 eV),其中,v系列对应的Ce 3d_{5/2}也有三个主要的特征峰:v(882.2–882.6 eV)、v''(889.1–889.3 eV)和v'''(898.2–898.5 eV),这六个峰均归为Ce⁴⁺的特征峰,而u'(903.5–904.2 eV)和v'(885.1–885.8 eV)为Ce³⁺的特征峰,其中,u'为Ce 3d_{3/2},v'为Ce 3d_{5/2}。从图6中Ce 3d谱图可以看出,经酸改性的 CeO_2 催化剂各个峰位不同程度向高结合能偏移,可能是由于酸物种与Ce、O物种间强的相互作用导致的。为了进一步考察不同酸改性 CeO_2 催化剂对表面Ce物种的具体影响,故对不同催化剂表面的Ce³⁺比例进行计算,结果见表1,由表1可知,P/ CeO_2 催化剂具有较多含量的Ce³⁺,而P-W/ CeO_2 和W/ CeO_2 催化剂Ce³⁺含量较低。

图7为O 1s谱图,由图7可知,谱图分为三个明显的特征峰,这说明存在三种不同的O物种。在531.3–532.3 eV处的特征峰可归结为表面氧(O_α),在529.2–530.3 eV处的特征峰归属于晶格氧(O_β),在532.7–533.5 eV处的特征峰归属于表

面的水物种 (O_{γ})^[22]。由分峰谱图可知,纯的 CeO_2 样品表面氧含量较低,经酸改性后,其表面氧含量不同程度提高并出现新的氧物种,在 XPS 谱图中显示出新的峰位即 O_{γ} (表面水物种),有文献报道指出^[23,24],催化剂表面的 OH 物种 (来源于表面水物种)可提高催化剂表面的酸性。而 P/CeO_2 样品在 $O\ 1s$ 谱图中的各个峰明显向高结合能偏移,可归结于 P 物种与 Ce 和 O 物种之间存在强的相互作用导致的,这在 $Ce\ 3d$ 谱图上也表现为酸改性催化剂中 Ce 物种的特征峰向高结合能偏移。催化反应实质为氧化还原反应,而表面氧能导致催化剂表面电荷不平衡,提高了电子的转移能力,从而表现出良好的氧化还原性能,因此,表面氧的含量对催化剂的催化活性有着重要影响^[25]。表面氧比例统计数据见表 1。表面氧含量依次为 $P-W/CeO_2\ (35.0\%) >$

$P+W/CeO_2\ (33.0\%) > W/CeO_2\ (28.1\%) > P/CeO_2\ (24.2\%) > CeO_2\ (14.2\%)$ 。由此可知,酸的添加不同程度地提高了 CeO_2 催化剂表面氧的含量。

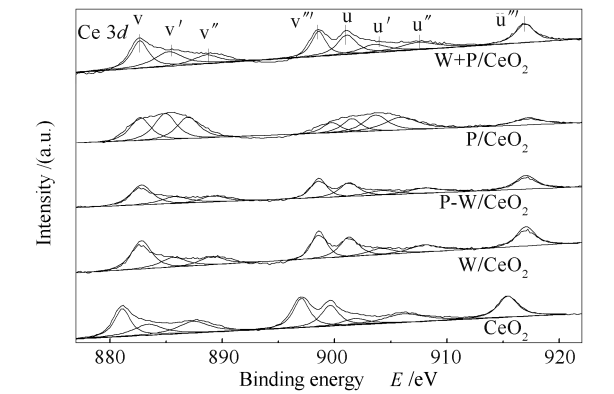


图 6 不同催化剂的 $Ce\ 3d$ XPS 谱图
Figure 6 $Ce\ 3d$ XPS spectra of different catalysts

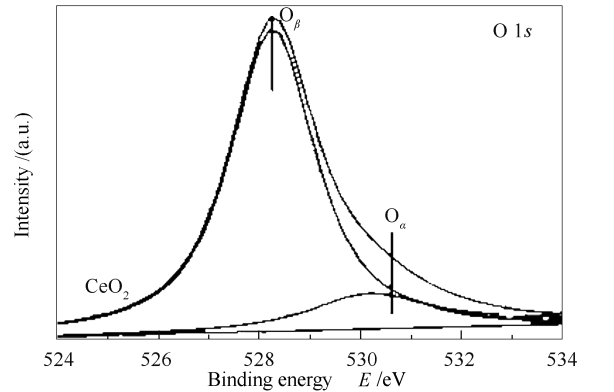
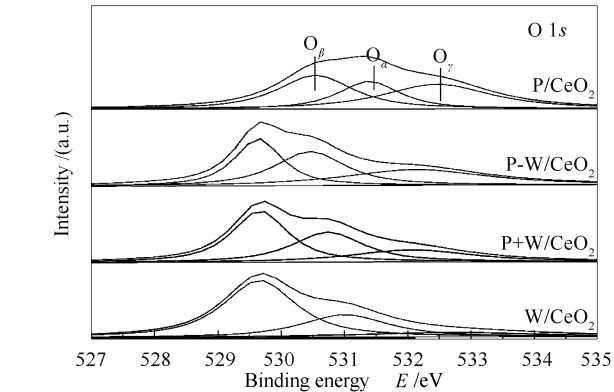


图 7 不同催化剂的 $O\ 1s$ XPS 谱图
Figure 7 $O\ 1s$ XPS spectra of different catalysts

2.7 催化剂的 NH_3 -SCR 活性

图 8 为不同酸浸渍的催化剂的 NH_3 -SCR 反应活性。由图 8 可知,在 $150-450\ ^\circ C$ 纯 CeO_2 显示出较低的活性,在 $350\ ^\circ C$ 时, CeO_2 具有最高的催化活性且 NO 的转化率最大达到 54% 。当引入固体酸到 CeO_2 催化剂,其催化活性明显增强。其中, $P-W/CeO_2$ 表现出最好活性,催化剂的起活温度 t_{50} (NO_x 达到 50% 的转化率时的温度)为 $184\ ^\circ C$,并且在 $225-450\ ^\circ C$ 保持 90% 以上的转化率。而 W/CeO_2 在 $250\ ^\circ C$ 达到 90% 以上转化率,但在低温阶段,其活性明显低于 $P-W/CeO_2$,且在 $450\ ^\circ C$ 活性开始出现下降趋势。然而, P/CeO_2 、 $P+W/CeO_2$ 活性明显低于上述两种催化剂,完全转化温度明显滞后,其中, P/CeO_2 活性最差,其起活温度 t_{50} 达到 $271\ ^\circ C$,完全转化温度达到 $450\ ^\circ C$ 。不同酸浸渍的催化剂活性差异较大,其催化活性顺序为: $P-W/CeO_2 > W/CeO_2 > P+W/CeO_2 > P/CeO_2$ 。

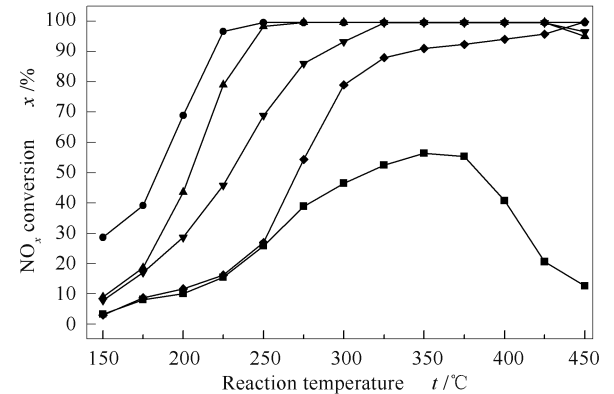


图 8 不同催化剂的 NH_3 -SCR 活性
Figure 8 Activity of different CeO_2 catalysts in NH_3 -SCR of NO
■: CeO_2 ; ●: $P-W/CeO_2$; ▲: W/CeO_2 ; ▼: $P+W/CeO_2$; ◆: P/CeO_2

2.8 SO_2 对催化活性的影响

图 9 为模拟烟气中在 $300\ ^\circ C$ 含有 $17.5\ mg/m^3$

SO₂ 时催化剂 P-W/CeO₂ 的催化活性测试结果。由于柴油车在怠速运行条件下的温度为 250–340 °C, 为了更模拟实际运行状况, 选取催化剂在 300 °C 的条件下考察 SO₂ 对 SCR 活性的影响。催化剂在 300 °C 稳定反应 3 h 后, 开始引入含 17.5 mg/m³ SO₂ 的模拟烟气。由图 9 可知, 当通入 17.5 mg/m³ SO₂ 后, P-W/CeO₂ 催化剂的 SCR 活性开始下降, 经过 7 h 后, NO_x 的去除率仍能达到 94.7%。在停止通入 SO₂ 后, 催化剂活性缓慢提高, 经过 7.5 h 后, NO_x 的去除率恢复到 96.5%。上述结果表明, SO₂ 对催化剂影响较小, 说明 P-W/CeO₂ 催化剂具有良好的抗 SO₂ 中毒性能。

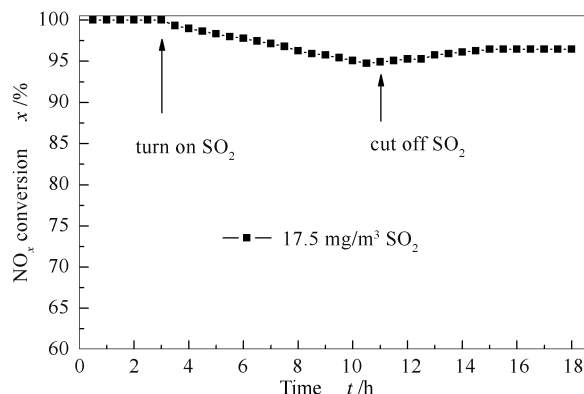


图 9 SO₂ 对催化剂 P-W/CeO₂ 的 NH₃-SCR 活性的影响

Figure 9 Influence of SO₂ on the catalytic activity of the P-W/CeO₂ catalyst in NH₃-SCR of NO

2.9 讨论

由活性测试结果可知, P-W/CeO₂ 催化剂表现出了最佳的活性, Zhang 等^[26] 研究指出, 较多含量的 Ce³⁺ 将会增强催化剂的储氧释氧性能, 从而增强催化剂的氧化还原性能, 有利于催化活性。但由 XPS 结果可知, P-W/CeO₂ 表面 Ce³⁺ 含量明显较低, 由此可见, Ce³⁺ 的含量不是决定 P-W/CeO₂ 催化剂 NH₃-SCR 脱硝催化活性的关键因素。样品 P/CeO₂ 和 P+W/CeO₂ 虽有较高的表面 Ce³⁺ 含量, 但其表面氧含量较少, 且催化活性较差, 可能是由于表面 Ce³⁺ 与磷酸形成磷酸盐, 从而导致大部分 Ce³⁺ 并不

能参与 Ce³⁺→Ce⁴⁺ 储氧释氧的转换, 使其氧空位的数量减少, 从而抑制催化剂的氧化还原性能, 导致其催化活性较差。另外, 催化剂活性与其比表面积密切相关, 研究表明, 较大的比表面积有助于催化活性提高^[27], 由 BET 的结果可知, 磷酸的加入会在催化剂中形成磷酸盐物种导致孔结构的堵塞, 使比表面积减小, 且磷酸盐物种相对稳定, 氧化还原性能较差, 因此, 表现出较差的催化性能。大量研究指出, 酸量的增加可促进 NH₃ 的吸附能力和 NO 的氧化能力, 从而提高催化剂的催化性能^[26,28]。由 NH₃-TPD 可以看出, P-W/CeO₂ 和 P+W/CeO₂ 催化剂, 虽然催化剂的组分相同, 但是其酸含量以及酸的分布(弱酸与中强酸)明显不同, 说明 P 与 W 的不同作用形式可导致不同酸量的形成。对于 P-W/CeO₂ 和 W/CeO₂ 催化剂, P-W/CeO₂ 具有较多数量的中强酸, 表明 P 的添加可使催化剂表面酸度增强。而 P/CeO₂ 明显具有较多的中强酸。由此可知, P 的引入, 可明显促进酸含量的增加, 尤其是中强酸酸量。P 的加入使催化剂表面酸度增加但总酸量减少, 不利于 NH₃-SCR 反应。NH₃-TPD 和 FT-IR 都表明不同催化剂酸含量具有明显梯度, 且其酸含量的梯度顺序与其催化活性梯度顺序完全相符。综合上所述, 在磷酸、偏钨酸铵以及磷钨酸改性的 CeO₂ 催化剂中, 由于 P、W、和 Ce 物种的不同结合方式, 导致催化剂的氧化还原性能、酸含量及其分布不同, 从而导致催化剂的不同脱硝性能。

3 结 论

研究了不同性质的酸改性 CeO₂ 催化剂对 NH₃-SCR 反应活性的影响, 结果表明, 磷钨酸改性的 CeO₂ 催化剂 P-W/CeO₂ 表现出最佳活性, 在 225–450 °C 达到 90% 以上的转化率, 且具有较好的抗 SO₂ 中毒性能。同时 P-W/CeO₂ 中由于 P、W 物种之间特殊的相互作用, 使其表面具有较多弱酸及中强酸性位点, 不同催化剂酸含量与其催化活性成正比相关。此外, 丰富的表面氧物种和良好的氧化还原性能, 都有利于促进 NH₃-SCR 反应的进行。

参考文献

- [1] LEI Z G, WEN C P, CHEN B H. Optimization of internals for selective catalytic reduction (SCR) for NO removal[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(8): 3437–3744.
- [2] KATHLEEN C, TAYLOR. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems[J]. Catal Rev, 1993, 35(4): 457–481.
- [3] 孔志坚, 王成, 丁正南, 陈银飞, 张泽凯. Li 改性 MnO₂ 及 LiMn₂O₄ 催化 NH₃-SCR 反应性能研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(12): 1447–1454.
(KONG Zhi-jian, WANG Cheng, DING Zheng-nan, CHEN Yin-fei, ZHANG Ze-kai. Li-modified MnO₂ catalyst and LiMn₂O₄ for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, 42(12): 1447–1454.)
- [4] 沈伯雄, 马娟. SiO₂ 改性的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂抗碱中毒性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(2): 247–251.

- (SHEN Bo-xiong, MA Juan. Alkali-resistant performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst modified by SiO₂[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(2): 247–251.)
- [5] JIN R B, LIU Y, WU Z B, WANG H Q, GU T T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study[J]. Chemosphere, 2010, **78**(9): 1160–1166.
- [6] CHEN L, LI J H, GE M F. DRIFT Study on cerium-tungsten/titania catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Environ Sci Technol, 2010, **44**(24): 9590–9596.
- [7] SHEN Y S, ZHU S M, QIU T, SHEN S B. Preparation of Ti-Zr-V-O catalytic composite material and its selective catalytic reduction of NO[J]. J Inorg Mater, 2009, **24**(3): 457–462.
- [8] SHAN W P, LIU F D, HE H, SHI X Y, ZHANG C B. An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in simulated diesel exhaust[J]. Catal Today, 2012, **184**(1): 160–165.
- [9] 刘清雅, 刘振宇, 李成岳. NH₃在选择性催化还原NO过程中的吸附与活化[J]. 催化学报, 2006, **27**(7): 636–646.
(LIU Qing-ya, LIU Zhen-yu, LI Cheng-yue. adsorption and activation of nh₃ during selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Chin J Catal, 2006, **27**(7): 636–646.)
- [10] SHAN W, LIU F, HE H, SHI X, ZHANG C. Novel cerium-tungsten mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Chem Commun, 2011, **47**(28): 8046–8048.
- [11] 李飞, 肖德海, 张一波, 王德强, 潘喜强, 杨向光. 用于NH₃选择催化还原NO反应的新型Ce-P-O催化剂[J]. 催化学报, 2010, **31**(8): 938–942.
(LI Fei, XIAO De-hai, ZHANG Yi-bo, WANG De-qiang, PAN Xi-qiang, YANG Xiang-guang. A novel Ce-P-O catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(8): 938–942.)
- [12] SI Z C, WENG D, WU X D, JIANG Y. Roles of Lewis and Brønsted acid sites in NO reduction with ammonia on CeO₂-ZrO₂-NiO-SO₄²⁻ catalyst[J]. J Rare Earth, 2010, **28**(5): 727–731.
- [13] ZHANG Q L, SONG Z X, NING P, LIU X, LI H, GU J J. Novel promoting effect of acid modification on selective catalytic reduction of NO with ammonia over CeO₂ catalyst[J]. Catal Commun, 2015, **59**: 170–174.
- [14] 易婷, 张一波, 李经纬, 杨向光. 磷酸对二氧化铈催化剂氨选择性催化还原氮氧化物反应的促进作用[J]. 催化学报, 2016, **37**(2): 300–307.
(YI Ting, ZHANG Yi-bo, LI Jin-wei, YANG Xiang-guang. Promotional effect of H₃PO₄ on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Chin J Catal, 2016, **37**(2): 300–307.)
- [15] SONG Z X, NING P, ZHANG Q L, LIU X, ZHANG J H, WANG Y C, DUAN Y K, HUANG Z Z. The role of surface properties of silicotungstic acid doped CeO₂ for Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃: Effect of precipitant[J]. J Mol Catal A: Chem, 2015, **413**: 15–23.
- [16] MHAMDI M, KHADDAR-ZINE S, GHORBEL A. Influence of the cobalt salt precursors on the cobalt speciation and catalytic properties of H-ZSM-5 modified with cobalt by solid-state ion exchange reaction[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **357**(1): 42–50.
- [17] LI X, LI Y. Molybdenum modified CeAlO_x catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Evol Dev, 2014, **386**(1): 69–77.
- [18] GAO S, WANG P L, CHEN X B, WANG H Q, WU Z B, LIU Y, WENG X L. Enhanced alkali resistance of CeO₂/SO₄²⁻-ZrO₂ catalyst in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia[J]. Catal Commun, 2014, **43**(2): 223–226.
- [19] ZHU Z, YANG W. Preparation, Characterization and shape-selective catalysis of supported heteropolyacid salts K_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, (NH₄)_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, and Ce_{0.83}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ on MCM-41 mesoporous silica[J]. J Phys Chem C, 2009, **113**(39): 17025–17031.
- [20] CSABA J, NORMA R D T, CHANMANEET W, KRISHNAN R. Bringing conjugated polymers and oxide nanoarchitectures into intimate contact: Light-induced electrodeposition of polypyrrole and polyaniline on nanoporous WO₃ or TiO₂ nanotube array[J]. J Phys Chem C, 2012, **116**(36): 19145–19155.
- [21] FAN J, WU X D, WU X D, LIANG Q, RAN R, WENG. Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides: Effect on the OSC performance[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **81**(1): 38–48.
- [22] SONG Z X, NING P, ZHANG Q L, LIU X, ZHANG J H, WANG Y C, DUAN Y K, HUANG Z Z. The role of surface properties of silicotungstic acid doped CeO₂ for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃: Effect of precipitant[J]. J Mol Catal A: Chem, 2016, **413**: 15–23.
- [23] ZHANG Q L, SONG Z X, NING P, LIU X, LI H, GU J J. Novel promoting effect of acid modification on selective catalytic reduction of NO with ammonia over CeO₂ catalyst[J]. Catal Commun, 2015, **59**: 170–174.
- [24] KNOZINGER H, RATNASAMY P. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites[J]. Catal Rev, 1978, **17**: 31–70.
- [25] WU Z, JIN R, LIU Y, WANG H. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. Catal Commun, 2008, **9**(13): 2217–2220.
- [26] ZHANG R, ZHONG Q, ZHAO W, YU L, QU H. Promotional effect of fluorine on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CeO₂-TiO₂ catalyst at low temperature[J]. Appl Surf Sci, 2014, **289**: 237–244.
- [27] ZHANG H N, CHEN H H, WANG Q P, ZHANG X Y, CHANG J, GAO L, SHEN H B, CONG Z H, LIU Z J. Graphene-based passively Q-switched Nd: KLu (WO₄)₂ eye-safe laser operating at 1 425 nm[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **114**(3): 1–5.
- [28] GUO R T, ZHOU Y, PAN W J, HONG J N, ZHEN W L, JIN Q, DING C G, GUO S Y. Effect of preparation methods on the performance of CeO₂/Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. J Ind Eng Chem, 2013, **19**(6): 2022–2025.