

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60021-X

硫酸盐物种对 Ce-Fe-O_x 催化剂脱硝性能影响的研究

张学军¹, 张庭基¹, 宋忠贤^{2*}, 刘 威¹, 邢 贇¹

(1. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

2. 河南城建学院 河南省水体污染与防治重点实验室, 市政与环境工程学院, 河南 平顶山 467036)

摘 要: 采用四种不同的方法制备了一系列含 SO₄²⁻ 改性 Ce-Fe-O_x 催化剂, 并研究其 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的催化活性。结果表明, 水热法制备的 Ce-Fe-O_x (Fe-HT) 可提高其催化性能。其优异的 SCR 性能与硫酸的加入有关, SO₄²⁻ 的加入会导致 CeO₂ 晶体的弱化, 提高其催化活性。Fe 和 Ce 协同作用可提高催化剂的氧化还原能力, 进而提高化学吸附氧的含量、Ce³⁺/(Ce⁴⁺ + Ce³⁺) 和 Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) 的比例, 从而提高催化性能。过量的硫酸盐会导致 Fe³⁺ 和 Ce³⁺ 的下降, 降低催化性能。

关键词: 选择性催化还原; 硫酸盐; 表面酸性; 化学吸附氧

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of sulfate species on the performance of Ce-Fe-O_x catalysts in the selective catalytic reduction of NO by NH₃

ZHANG Xue-jun¹, ZHANG Ting-ji¹, SONG Zhong-xian^{2*}, LIU Wei¹, XING Yun¹

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Faculty of Environmental and Municipal Engineering, Henan Key Laboratory of Water Pollution Control and Rehabilitation Technology, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

Abstract: A series of Ce-Fe-O_x catalysts containing sulfate species was prepared by four different methods including sol-gel (Fe-SG), hydrothermal (Fe-HT), co-precipitation (Fe-10) and solid state grinding synthesis (Fe-SSGS) methods. The Ce-Fe-O_x catalysts were used in the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by NH₃ and the effect of sulfate species on the catalytic performance was investigated. The results indicate that the Fe-HT catalyst prepared by the hydrothermal method exhibits excellent performance in the NH₃-SCR of NO, with a NO conversion of nearly 100% even at 250 °C. The Fe-HT catalyst contains proper amount of sulfate, which can decrease the CeO₂ crystallinity and enhance the catalytic performance in the NH₃-SCR of NO. The Fe-HT catalyst has a high content of surface Ce³⁺ and Fe³⁺ and there is a synergy between the Fe and Ce species, which can improve the redox capacity and greatly increase the quantity of chemisorbed oxygen. In contrast, excessive amount of sulfate species in Fe-SSGS and Fe-SG may reduce the synergy between Fe and Ce and then impair the catalytic performance of Ce-Fe-O_x in NH₃-SCR.

Key words: selective catalytic reduction; sulfates; surface acidity; chemisorption oxygen

固定源和移动源排放的氮氧化物 (NO_x) 已被确认为一种不可忽视的大气污染物, 它不仅会导致酸雨、温室效应和光化学烟雾, 而且会对人体健康造成有害影响^[1]。氨气选择性催化还原 NO_x (NH₃-SCR) 被认为是去除氮氧化物最有效的方法。

当前商用 SCR 多用钒基催化剂, 存在着温度窗窄、会挥发有毒物质等问题。因此, 研发具有高活性、性能稳定和环境友好型的 SCR 催化剂是目前该领域的研究热点^[2-4]。

近年来, 铈基催化剂因其良好的储氧释氧性

Received: 2020-10-27; Revised: 2020-12-28

* Corresponding author. Tel: (+86)-375-2089031, E-mail: songzhongxian@126.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21872096), the Educational Department of Liaoning Province (LZ2019002), Natural Science Youth Fund of Henan Province (202300410034), Key Scientific and Technological Project of Henan Province (202102310341), Young Teacher Foundation of Henan University of Urban Construction (YCIQNGGJS201903), Henan Key Scientific Research Projects (20A610003), Innovative Training Program for College Students in Henan Province (202011765035), Doctoral Research Start-up Project of Henan University of Urban Construction (990/Q2017011).

国家自然科学基金 (21872096), 辽宁省教育厅 (LZ2019002), 河南省青年自然科学基金 (202300410034), 河南省重点科技项目 (202102310341), 河南城建学院青年教师基金 (YCIQNGGJS201903), 河南省重点高校科研项目 (20A610003), 河南省大学生创新培养计划 (202011765035) 和河南城建学院博士科研启动项目 (990/Q2017011) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

能受到人们的广泛关注^[5]。然而, 纯 CeO₂ 催化剂的热稳定性较差, 导致其表面酸性下降, 引起 NH₃ 在 CeO₂ 表面过度吸附活化, 从而降低了 SCR 活性^[6-8]。因此, 纯 CeO₂ 催化剂的性能差, 仍需要进一步研究。

NH₃ 的吸附是 SCR 反应中重要步骤, 催化剂的表面酸性是影响 NH₃-SCR 反应活性的主要因素^[9]。表面硫酸化(SO₄²⁻)可提供 SCR 催化剂的强酸位点, Fe 元素的添加可促进低温 SCR 活性^[10,11]。Yao 等^[12]报道了通过引入 H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 提高 CeO₂ 基催化剂表面酸性, 从而增强其催化活性。CeO₂ 催化剂的硫酸化可促进其酸性位点的数量增加和酸性强度^[13,14]。因此, 将 SO₄²⁻ 引入到 CeO₂ 催化剂中, 可通过提高酸度来增强 SCR 活性^[15]。但是, 将 FeO_x 和 SO₄²⁻ 同时引入 CeO₂ 没有系统研究报道。

在过去几年中, Fe 基催化剂由于较好的催化性能引起了广泛关注。据报道, 有学者在其论文中指出 CeO₂ 中引入氧化铁和硫酸铁可提高表面酸度和氧化还原性能, 从而提高了 SCR 性能^[16]。Fe 和 Ce 元素同时引入 MnO_x-TiO₂ 催化剂可以增加催化剂酸位点, 并提高了低温脱硝性能^[17], 而 Fe-S-Ce 催化剂在 275 °C 的低温下显示 100% 的 NO_x 转化率^[18]。因此, 引入 FeO_x 可以促进 CeO₂ 催化剂低温脱硝性能^[10,19]。

本研究通过不同的制备方法(分别为溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法和固相研磨合成法)制备了四种相同组分的 Ce-Fe-O_x 催化剂。为了研究表面种类和表面酸度对 Ce-Fe-O_x 催化性能的影响, 进行了如下测试: X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)、N₂ 吸附-脱附测定、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、热重分析(TGA)、氨程序升温脱附(NH₃-TPD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)的测定。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

共沉淀法制备 Ce-Fe-O_x 催化剂。将 4.539 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 粉末溶解在去离子水中。随后加入 0.500 g Fe₂(SO₄)₃, 搅拌使其溶解。用 NH₃·H₂O 溶液调整 pH 值到 10。将溶液放置在 80 °C 的水浴锅中加热搅拌 5 h。此后将沉淀物静置过夜, 次日在 105 °C 下干燥 24 h, 最后在 550 °C 的空气氛围下煅烧 5 h。将该催化剂记作 Fe-10。

溶胶凝胶法制备 Ce-Fe-O_x 催化剂。将 4.922 g 柠檬酸溶解在 80 mL 去离子水中, 待完全溶解后, 分别放入 4.539 g Ce(NO₃)₃ 和 0.500 g Fe₂(SO₄)₃, 搅

拌直至溶液完全溶解。随后, 将该溶液放置在 80 °C 水浴锅中搅拌直至形成黏稠的胶体。将胶体转移到 140 °C 的烘箱中烘干。最后, 将粉末在 550 °C 空气氛围下煅烧 5 h。将该催化剂记作 Fe-SG。

水热法制备 Ce-Fe-O_x 催化剂。将 4.539 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.500 g Fe₂(SO₄)₃ 溶解在去离子水中, 用 NH₃·H₂O 溶液调整 pH 值到 10。随后将溶液倒入不锈钢高压釜中并在 120 °C 下反应 24 h。将所得溶液洗涤过滤后, 在 105 °C 下干燥 12 h, 然后在 550 °C 空气氛围下煅烧 5 h。将该催化剂记作 Fe-HT。

固相研磨合成法制备 Ce-Fe-O_x 催化剂。将 4.539 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.500 g Fe₂(SO₄)₃ 添加到玛瑙研钵中。大力研磨, 直到粉末湿润并凝聚。然后将样品在 550 °C 的空气氛围下煅烧 5 h。将该催化剂记作 Fe-SSGS。

1.2 催化剂的表征

1.2.1 X 射线衍射(XRD)的测定

X 射线衍射(XRD)测试是由 BRUKER D8 ADVANCE 测试仪器测试, 采用 Cu-Kα 辐射, 步长 0.02°。8°-80°扫描。

1.2.2 N₂ 吸附-脱附测定

N₂ 吸附-脱附实验的测定采用 Micrometrics SSA-6000 物理化学吸附仪(Beijing Builder Electronic Technology Company)进行。样品的比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型进行计算。在 N₂ 吸附之前, 所有催化剂通入 N₂/He 混合气体并在 200 °C 下运行 2h。

1.2.3 Raman 测定

拉曼光谱在室温下测试, 仪器型号为 Renishaw-2000 Raman, 用 Ar 离子激光的 532 nm 线作为激发源进行。

1.2.4 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)的测定

H₂ 程序升温还原反应(H₂-TPR)测试是在化学吸附仪器(Beijing Builder Electronic Technology Company, PCA-1200)上进行, 测试样品为 20 mg 催化剂。测试前, 将样品在纯氮气氛围下保持 400 °C 预处理 60 min, 然后冷却至 100 °C。H₂-TPR 实验在 5% H₂/Ar(30 mL/min)环境中进行, 温度从 100 °C 升至 900 °C, 升温速率 10 °C/min, 检测器为 TCD。

1.2.5 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)的测定

采用程序氨解吸温度法测定总酸度(NH₃-TPD), 使用 TCD 检测器, 通过化学吸附仪器(Beijing Builder Electronic Technology Company, PCA-1200)测试。使用 200 mg 样品。200 mg 样品在 400 °C 纯 N₂ 气

体氛围下进行预处理 30 min, 当温度降至 100 °C 后, 通入 NH_3 , 流量为 40 mL/min。然后将样品从 100 °C 加热到 600 °C 进行脱附实验。

1.2.6 热重分析(TGA)的测定

热重分析(TGA)在 TA Instruments 的热重分析仪上进行。将催化剂放入 TGA 反应器中, 并用 N_2 吹扫反应器 5 min。将 TGA 炉的温度升至 120 °C, 为除去吸附的水需要保持温度 20 min 不变。然后, 在 N_2 氛围下以 10 °C/min 的速率将温度升至 900 °C。

1.2.7 X 射线光电子能谱(XPS)的测定

使用 $K\alpha$ 作为激发 X 射线源, 通过 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱(XPS)获得了表面元素的化学状态。

1.2.8 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)的测定

样品测试在 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪上测定, 测量为 1000–4000 cm^{-1} 。

1.3 催化剂的活性测试

取 40–60 目的催化剂 0.2 mL 于管式固定床反应器中, 反应器内径为 6 mm 的石英管。在运行过程中, 总气体流量保持在 200 mL/min。模拟气配气参数为: 0.05% NO 、0.05% NH_3 、5% O_2 、0.005% SO_2 和 N_2 作为平衡气。使用 ecom-d 型号烟气分析仪测试 NO_x (NO 和 NO_2), N_2O 采用气相色谱仪器(ECD 检测器, 福立色谱 9790)检测。为了减小气体吸附对催化剂的影响, 在每个反应温度下反应体系保持 30 min 后进行分析。 NO_x 转化率计算公式如下:

$$\text{NO}_x \text{ conversion} = \frac{\text{NO}_{x[\text{in}]} - \text{NO}_{x[\text{out}]}}{\text{NO}_{x[\text{in}]}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 活性测试

图 1(a)展示了 100 mL/min 总气体流量测试条件下 Ce-Fe-O_x 催化剂的脱硝性能。如图所示, 在低温区域(150–200 °C), Ce-Fe-O_x 催化剂的 NO_x 转化率较差。随着反应温度升高(200–275 °C), 其 NO_x 转化率显著增加。在此温度区间, Fe-HT 催化剂的 NO_x 转化率明显高于其他三种催化剂, 证明了水热制备方法会提升催化剂的催化性能。 NO_x 转化率由高到低的排列顺序为: Fe-HT > Fe-SG > Fe-SSGS > Fe-10。随着反应温度的进一步升高(275–450 °C), Ce-Fe-O_x 催化剂的 NO_x 转化率接近 100% 并保持稳定。Fe-HT 的反应温度窗口最宽(250–450 °C)。

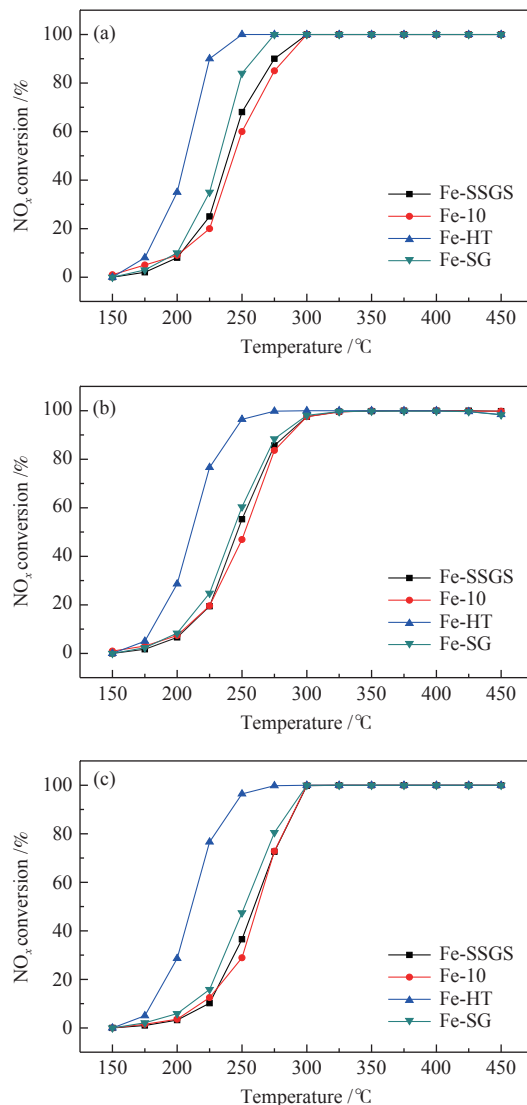


图 1 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的脱硝性能
Figure 1 NO_x conversion for NH_3 -SCR over the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts with different feed flow rates: (a) 100 mL/min; (b) 200 mL/min; (c) 300 mL/min reaction conditions: 0.2 mL catalyst; inlet gas = 0.05% NO , 0.05% NH_3 , 5% O_2 , N_2 as balance

图 1(b)和图 1(c)分别展示了 200 mL/min 与 300 mL/min 气体流量测试条件下 Ce-Fe-O_x 催化剂的脱硝性能。如图所示, 在低温区域(150–200 °C), Ce-Fe-O_x 催化剂的 NO_x 转化率较差。随着反应温度升高(200–300 °C), 其 NO_x 转化率显著增加。 NO_x 转化率由高到低的排列顺序为: Fe-HT > Fe-SG > Fe-SSGS > Fe-10。综上, Fe-HT 催化剂具有最佳的催化性能, 且在 250–450 °C 条件下具有 100% NO_x 去除率。

图 2(a)中给出了 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 N_2 选择性。在 150–450 °C, N_2 选择性均高于 93%, 表明 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和

Fe-SG 催化剂均具有良好的 N₂ 选择性, 尤其是 Fe-HT 催化剂在低温范围内表现出最好 N₂ 选择性。

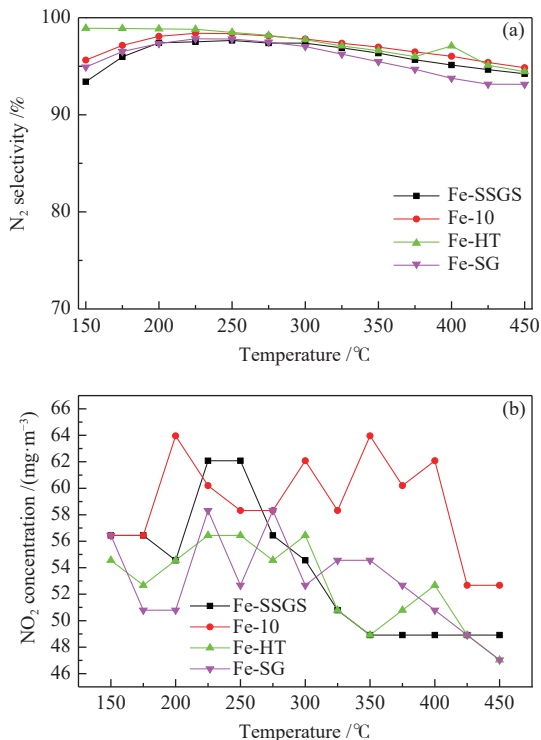


图2 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂(a) N₂ 选择性, (b) 催化 NO 氧化成 NO₂ 的性能

Figure 2 (a) N₂ selectivity and (b) performance test diagram of NO oxidation to NO₂ over the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts. Reaction conditions: 0.2 mL catalyst; inlet gas = 0.05% NO, 0.05% NH₃, 5% O₂, N₂ as balance; total flow rate = 200 mL/min

图 2(b) 显示了催化剂催化 NO 氧化成 NO₂ 的性能图。Fe-HT 催化剂的 NO₂ 质量浓度在 47–56.4 mg/m³ 浮动, 通过对比其他三种催化剂得出, Fe-HT 催化剂的 NO₂ 体积分数更加稳定, 氧化性能更好。

2.2 XRD 分析

Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 的 X 射线衍射图如图 3 所示。四种催化剂均检测到了典型的 CeO₂ 立方萤石相 (PDF: 34-3094), 分别位于 28.6°、33.1°、47.5°、56.4°、59.1°、69.4°、76.7° 和 79.1°。其中, Fe-SSGS 的峰形较为尖锐, 表明 CeO₂ 的晶粒尺寸较大。根据 Jade 软件, 通过谢乐公式 ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$) 计算得出 CeO₂ 晶粒的尺寸, 排列如下: Fe-SSGS (113 nm) > Fe-10 (95 nm) > Fe-HT (86 nm) > Fe-SG (37 nm)。Fe-HT 催化剂表面上的 CeO₂ 晶粒相对较小, 可以吸附更多的 NH₃ 和 NO_x, 进而促进 SCR 反应^[2]。在四种催化剂上均未发现 FeO_x 相, 这表明 FeO_x 以高度分散的形式存在于 CeO₂ 上。而 Fe-SSGS 在 10.1° 和 13.7° 处出现两个新的衍射

峰, 归属于 Ce₂(SO₄)₃^[20]。这个现象可能是因为固相研磨合成法制备出来的 Fe-SSGS 催化剂会在催化剂表面生成过量的 Ce₂(SO₄)₃, 导致催化剂活性位点被阻塞, 使 SCR 活性降低。

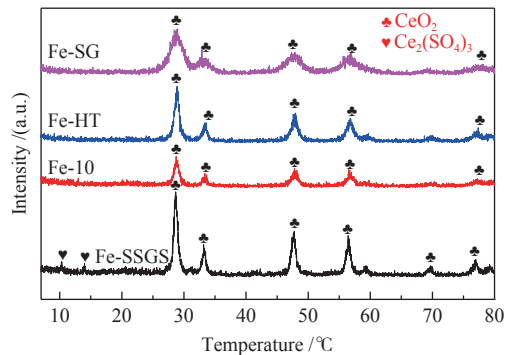


图3 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 X 射线衍射谱图

Figure 3 XRD patterns of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

2.3 Raman 分析

Raman 用于验证催化剂的晶体结构。如图 4 所示, CeO₂ 催化剂在 463 cm⁻¹ 处显示出很强的振动带, 这是因为 CeO₂ 立方萤石结构的 F_{2g} 振动模式造成的^[21]。可以明显看到 Fe-HT 和 Fe-10 催化剂在 461 cm⁻¹ 处的衍射峰呈现出更大强度。这表明, 在水热制备过程 CeO₂ 立方萤石结构趋于更加完整, 这将促进 Fe-HT 催化剂的脱硝活性。

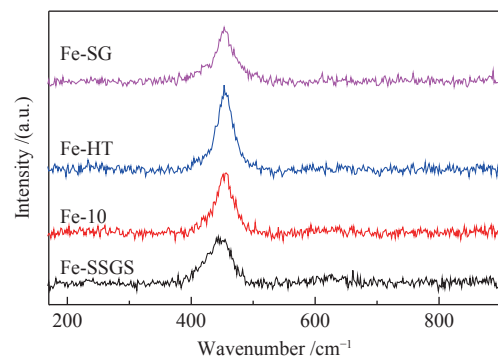


图4 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 Raman 光谱谱图

Figure 4 Raman spectra of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

2.4 热重分析

图 5 显示了 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的质量损失。40–350 °C 的质量损失归结为 H₂O 分解, 包括吸附水的蒸发和氢氧化物的分解。硫酸盐的分解发生在 610–800 °C^[22]。Fe-SSGS 和 Fe-SG 催化剂的质量损失较大, 证明了这两种催化剂含有更多的硫酸盐。

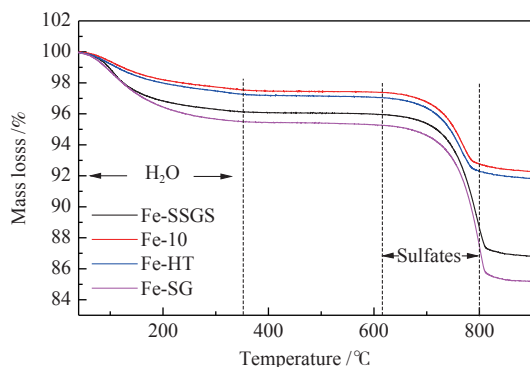


图 5 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的热重谱图
Figure 5 TGA curves of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

通常情况下,硫酸盐可以增强催化剂的性能。有学术研究表明,硫酸化可以显著提高钒基催化剂的表面酸性和抗钾性能^[23]。FeTi-T 催化剂在单独通入 SO_2 环境下可以在表面生成硫酸盐,导致了 B 酸位点的增加,进而促进了 SCR 活性^[24]。但是,产生过量的硫酸盐就将导致催化剂失活。有学者研究报道过金属硫酸盐的形成阻碍了吸附 NO_x 的活性位点^[25,26],从而导致催化剂的催化活性下降^[27]。综上,Fe-SSGS 和 Fe-SG 是因为生成了过多的硫酸盐,从而导致其催化性能比 Fe-HT 催化剂的差。

2.5 N_2 吸附-脱附测定

图 6 显示了 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 样品的 N_2 吸附-解吸等温线。首先所有样品均在低 p/p_0 值下显示 IV 型等温线,这是介孔材料(2–50 nm)的典型特征。线型为典型的 H2 型滞回环,表明 Ce-Fe- O_x 催化剂中存在孔隙。有学者研究报道过 SCR 反应中催化剂的孔隙可以提供更多的比表面积和孔体积,使物质传递变得容易^[28]。其次根据表 1 中的数据,Fe-10 ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) 和 Fe-HT ($47 \text{ m}^2/\text{g}$) 催化剂的比表面积大,有利于气体的传质扩散^[29,30]。以及 Fe-10 和 Fe-HT 具有的大孔体积使得 NH_3 、 NO 和其他反应性气体更容易吸附在催化剂表面^[31]。得出 Fe-10 和 Fe-HT 催化剂具有良好的结构性质,其孔隙不会被 NH_4HSO_4 或金属硫酸盐阻塞的结论^[32,33],所以催化剂表现出优异的催化性能。

2.6 NH_3 -TPD 分析

表面酸性在 NH_3 -SCR 反应中起着关键的作用。为考察 SO_4^{2-} 对催化剂酸性的影响,对四种催化剂进行氨气脱附测试,结果如图 7 所示。在 100–250 °C 可归结为弱酸性位点,250–500 °C 为中强酸酸性位点^[34,35]。520 °C 以上为强酸位点^[36]。四种催化剂在 100–600 °C 均出现脱附峰,说明

四种催化剂都拥有弱酸、中强酸以及强酸酸性位点。

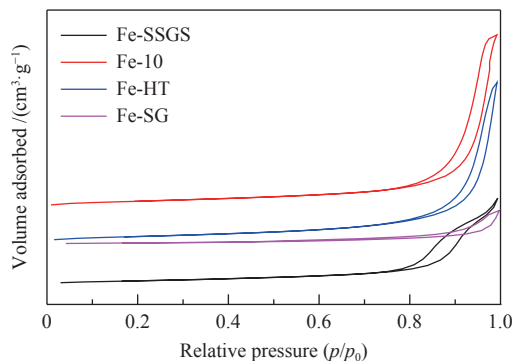


图 6 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂 N_2 吸附-解吸等温曲线

Figure 6 N_2 adsorption/desorption isotherms of Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

表 1 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的比表面积和总孔体积

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
Fe-SSGS	33	0.20	12.3
Fe-10	50	0.40	15.9
Fe-HT	47	0.37	15.6
Fe-SG	13	0.08	12.0

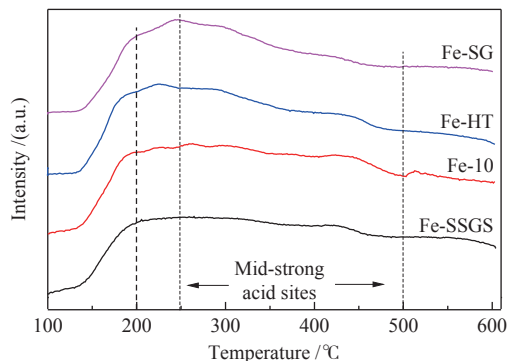


图 7 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 7 NH_3 -TPD profiles of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

Fe-HT 的脱附峰向较低温度发生了小幅度偏移,证明 Fe-HT 催化剂上的 NH_3 可以在较低温度下被吸附,这导致 NH_3 -SCR 在 250 °C 时具有更好的活性(如图 1 所示)。但 Fe-10 催化剂拥有最丰富的强酸和中强酸位点,由此可知,酸性位点并不是决定这四种催化剂 NH_3 -SCR 活性的最关键因素^[37]。

2.7 H_2 -TPR 分析

H_2 -TPR 用于研究这些催化剂的氧化还原性

能。如图8所示, Fe-SSGS在392和493℃处具有两个弱还原峰, 与CeO₂的还原有关^[38-40]。四种催化剂在520℃附近显示出尖锐的还原峰被认为是硫酸盐种类的还原^[16]。与其他催化剂相比, Fe-HT催化剂的还原峰向较低的温度发生偏移, 这表明Fe-HT催化剂的还原过程在较低温度即可进行。这可能是由于铁和铈在Fe-HT催化剂的协同作用强于其他制备方法得到的催化剂。有学者报道过Fe和Ce之间的相互作用可使CeO₂结构中的电子传输更容易。协同作用可以有效地改善硫酸盐物种在Ce-Fe-O_x上的氧化还原特性^[16]。此外, 硫酸盐引入CeO₂可以提高氧化还原能力, 从而提高低温催化活性^[16]。这些结论表明, Fe-HT拥有更好的氧化还原能力。

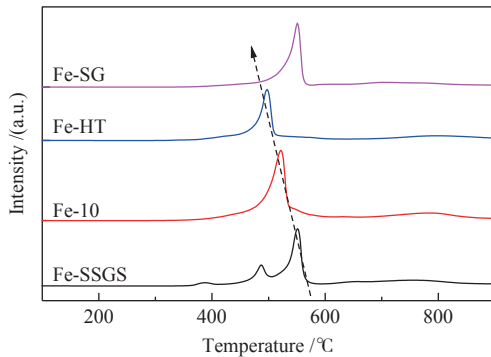


图8 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT和Fe-SG催化剂的H₂-TPR谱图

Figure 8 H₂-TPR profiles of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

2.8 XPS 测试

采用X射线光电子能谱法研究了四种催化剂表面的原子浓度和价态, 结果如图9所示。

Ce 3d谱图如图9(a)所示。根据文献^[41,42], 位于881.7、887.5、897.4、900.2、906.9和916.3 eV的衍射峰为Ce⁴⁺物种, 而位于883.3和903.5 eV的衍射峰为Ce³⁺物种。根据拟合结果, 计算了催化剂表面Ce³⁺/(Ce³⁺ + Ce⁴⁺)比值并列于表2。Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT和Fe-SG的Ce³⁺/(Ce³⁺ + Ce⁴⁺)比分别为19.3%、29.2%、34.1%和24.6%。显然, Fe-HT具有较高的Ce³⁺含量, 说明采用水热法制备催化剂可以提高Ce³⁺的含量, 有助于提高NH₃-SCR反应的催化活性^[43]。

O 1s谱图如图9(b)所示。结合能在531.3–531.9 eV处的衍射峰对应的是化学吸附氧(O_a), 结合能在529.3–530.0 eV的衍射峰为晶格氧(O_β)^[44]。结果表明, 四种催化剂均拥有化学吸附氧和晶格氧。在NH₃-SCR反应中O_a(O₂⁻或-OH)能够表现

出较高的迁移率, 可以加速将NO氧化成NO₂, 这使得SCR反应速率得以提升^[45]。根据表2数据, Fe-HT的O_a/(O_a + O_β)的比例最高, 这是Fe-HT催化剂具有最佳脱硝性能的另一个原因。

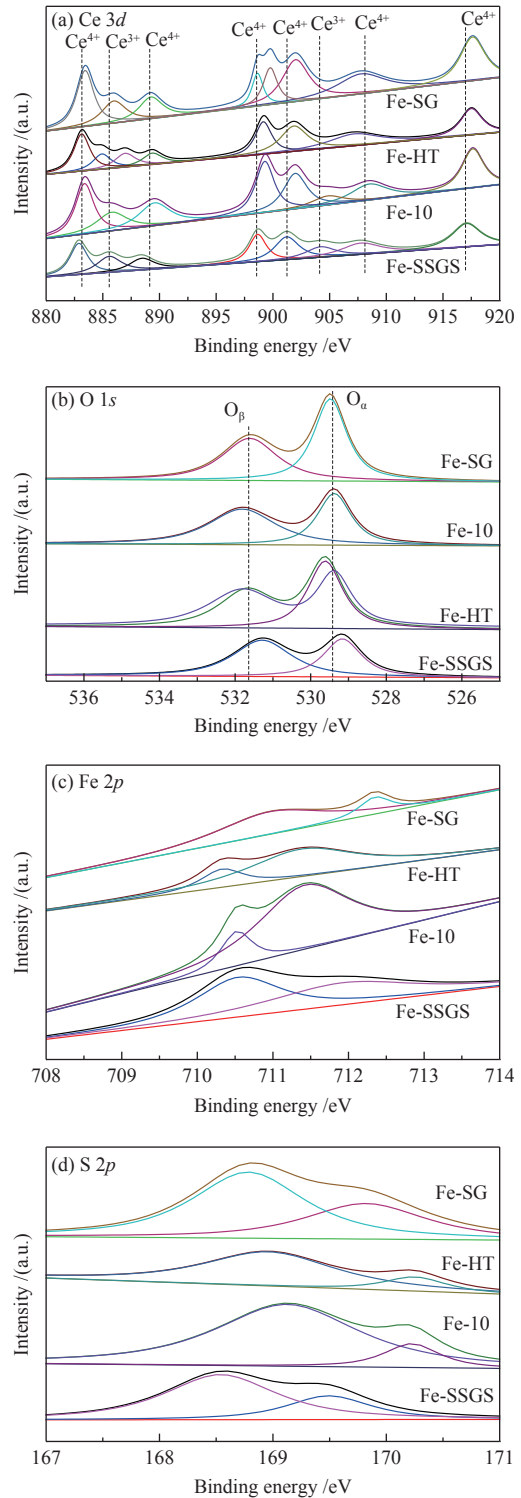


图9 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT和Fe-SG催化剂的XPS谱图: (a) Ce 3d, (b) O 1s, (c) Fe 2p, (d) S 2p

Figure 9 Ce 3d (a), O 1s (b), Fe 2p (c) and S 2p (d) XPS spectra of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

表 2 XPS 结合能和表面原子比

Table 2 Binding energies and surface atomic ratios derived from XPS

Sample	Surface atomic concentration/atomic%		
	Ce ³⁺ / (Ce ⁴⁺ + Ce ³⁺)	O _α / (O _α + O _β)	Fe ³⁺ / (Fe ³⁺ + Fe ²⁺)
Fe-SSGS	19.3	41.8	48.7
Fe-10	29.2	45.2	84.7
Fe-HT	34.1	51.6	79.2
Fe-SG	24.6	45.3	18.2

Fe-HT 拥有更多的化学吸附氧, 是因为较高浓度的 Ce³⁺。Ce³⁺会产生电荷不平衡和不饱和化学键, 这些可以使催化剂表面形成更多的化学吸附氧^[46]。除此之外, 较高浓度的 Ce³⁺可导致形成更多的氧空位并提高氧的迁移率^[43,47,48]。因此, Fe-HT 催化剂能够表现出优异的脱硝性能(如图 1 所示)。

Fe 2p 的 XPS 图谱如图 9(c) 所示。以 710.9 和 712.4 eV 结合能为中心的衍射峰分别归属于 Fe²⁺和 Fe³⁺^[49]。表 2 中列出了催化剂的 Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺) 比值。Fe-10 和 Fe-HT 具有较多的 Fe³⁺物种。而 Fe³⁺在低温下有利于 SCR 活性^[16]。在 NH₃-SCR 反应中, Fe³⁺能够将 NO 氧化为 NO₂^[50]。因此, 大量的 Fe³⁺会促进“快速 SCR”反应, 并最终改善 NH₃-SCR 的低温催化活性。此外, Fe³⁺ / Fe²⁺可以通过 Fe²⁺ + Ce⁴⁺ ↔ Fe³⁺ + Ce³⁺的氧化还原平衡和提高晶格氧迁移率来促进 Ce⁴⁺/Ce³⁺, 进而提高了催化剂的氧化还原能力^[51]。综上, Fe-10 和 Fe-HT 具有较好的催化 NO_x 性能与其 Fe³⁺、Ce³⁺和 O_α 含量密切相关。

S 2p 的 XPS 图谱如图 9(d) 所示, 结合能在 169.8 和 168.6 eV 的两个特征峰归属于 S⁶⁺物种。Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 S 元素含量分别为: 5.64%、4.26%、2.86% 和 3.62%, 该现象证实了催化剂上确实存在硫酸盐物种即 Ce₂(SO₄)₃^[52], 这与 TGA 结果一致。

2.9 FT-IR 测试

图 10 为催化剂的 FT-IR 测试结果。如图 10 所示, Fe-HT 和 Fe-10 催化剂在 3400–3500 cm⁻¹ 和 1630 cm⁻¹ 处均出现外红吸收峰, Fe-SSGS 和 Fe-SG 仅在 1630 cm⁻¹ 处出现红外吸收峰, 该峰归属于样品水中 O–H 键伸缩振动。四种催化剂均在 800–1500 cm⁻¹、1120 cm⁻¹ 出现红外吸收峰, 归属于 SO₄²⁻ 物种的特征峰。980 cm⁻¹ 为 SO₄²⁻ 的 S–O 键振动^[53]。测试结果证明四种催化剂均拥有硫酸盐生成。

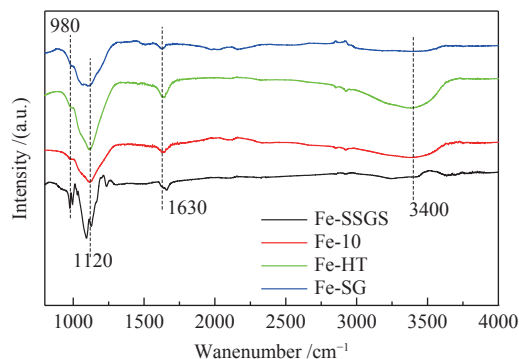


图 10 Fe-SSGS、Fe-10、Fe-HT 和 Fe-SG 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 10 FT-IR spectra of the Fe-SSGS, Fe-10, Fe-HT and Fe-SG catalysts

2.10 抗硫测试

为探究 Fe-HT 的抗硫性能, 分别测试了 Fe-HT 催化剂在 300 和 215 °C 下的抗硫性能。反应温度在 300 和 215 °C 时, 催化剂的 NO_x 的转化率分别接近 100% 和 50%。如图 11 所示, Fe-HT 在反应温度 300 °C 时稳定 60 min 后通入 SO₂, 其活性并没有受到任何影响, 并且稳定 300 min。当反应进行到 360 min 时, 关闭 SO₂, 其活性依然没有改变。反应温度调整为 215 °C 时, NO_x 的转化率在 54% 上下浮动。60 min 后通入 SO₂, NO_x 的转化率受到 SO₂ 影响并不明显甚至有所增加。通入 300 min 后, 关闭 SO₂, NO_x 的转化率略有下降。总体上, Fe-HT 催化剂拥有良好的抗硫性能。

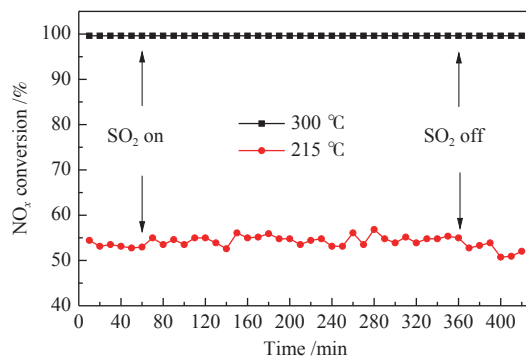


图 11 Fe-HT 催化剂在 215 和 300 °C 下的抗硫性能测试

Figure 11 Effect of SO₂ on the conversion of NO_x for NH₃-SCR over the Fe-HT catalyst at 215 and 300 °C reaction conditions: 0.2 mL catalyst; inlet gas = 0.05% NO, 0.05% NH₃, 0.005% SO₂, 5% O₂, N₂ as balance; total flow rate = 200 mL/min

3 结 论

在本研究中, 不同制备方法制备了一系列 Ce-Fe-O_x 催化剂, 并用于 NH₃ 选择性催化还原 NO_x。通过水热法制备的催化剂在 250 °C 时表现出优异

的 SCR 活性, 约 100% 的 NO_x 转化率, 在 250–425 °C 条件下 N₂ 选择性在 95% 之上。

Fe-HT 具有较大的平均孔径, 这是由于产生适量的硫酸盐所致。Fe 和 Ce 在 Fe-HT 上的协同作

用可以有效地提高催化剂的氧化还原性能, 从而提高 SCR 性能。而 Fe³⁺ 和 Ce³⁺ 的高比例能产生优异的氧化还原性能, 这有助于催化剂表现出优异的活性。

参考文献

- [1] SCHNEIDER H, SCHARF U, WOKAUN A, BAIKER A. Chromia on titania: IV. Nature of active sites for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Catal*, 1994, **146**(2): 545–556.
- [2] BRANDENBERGER S, KRÖCHER O, TISSLER A, ALTHOFF R. The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by Ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2008, **50**(4): 492–531.
- [3] GU T, JIN R, LIU Y, WENG X, WU Z. Promoting effect of calcium doping on the performances of MnO_x/TiO₂ catalysts for NO reduction with NH₃ at low temperature [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **129**: 30–38.
- [4] LI J, CHEN J, KE R, LUO C, HAO J. Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO_x/TiO₂ catalysts [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(12): 1896–1900.
- [5] GAO X, JIANG Y, FU Y, ZHONG Y, LUO Z, CEN K. Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(5): 465–469.
- [6] SONG Z, ZHANG Q, NING P, FAN J, DUAN Y, LIU X, HUANG Z. Effect of CeO₂ support on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over PW/CeO₂ [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, **65**: 149–161.
- [7] SONG Z, NING P, ZHANG Q, LIU X, ZHANG J, WANG Y, DUAN Y, HUANG 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.
- [8] SONG Z, YIN L, ZHANG Q, NING P, DUAN Y, WANG J, LIU X, LONG K, HUANG Z. Relationship between the WO₃ states and reaction pathway over CeO₂-ZrO₂-WO₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Mol Catal*, 2017, **437**: 95–104.
- [9] TOPSØE N Y. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Science*, 1994, **265**(5176): 1217–1219.
- [10] SUN Y, GUO Y, SU W, WEI Y. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-Ce-O_x catalysts [J]. *Trans Tianjin Univ*, 2017, **23**(1): 35–42.
- [11] HU W, GAO X, DENG Y, QU R, ZHENG C, ZHU X, CEN K. Deactivation mechanism of arsenic and resistance effect of SO₄²⁻ on commercial catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Chem Eng J*, 2016, **293**: 118–128.
- [12] YAO X, WANG Z, YU S, YANG F, DONG L. Acid pretreatment effect on the physicochemical property and catalytic performance of CeO₂ for NH₃-SCR [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2017, **542**: 282–288.
- [13] AZAMBRE B, ZENBOURY L, WEBER J V, BURG P. Surface characterization of acidic ceria-zirconia prepared by direct sulfation [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(14): 4570–4581.
- [14] LIU Z, XING L, MA H, CHENG L, LIU J, YANG J, ZHANG Q. Sulfated Ce-doped TiO₂ as visible light driven photocatalyst: Preparation, characterization and promotion effects of Ce doping and sulfation on catalyst performance [J]. *Environ Prog Sustain Energy*, 2017, **36**(2): 494–504.
- [15] 张秋林, 张金辉, 宁平, 宋忠贤, 王燕彩, 徐利斯, 唐小苏. SO₄²⁻改性对Ce、Ti基催化剂NH₃-SCR脱硝性能的影响 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2014, (6): 110–115.
(ZHANG Qiu-lin, ZHANG Jin-hui, NING Ping, SONG Zhong-xian, WANG Yan-cai, XU Li-si, TANG Xiao-su. Enhanced effect of SO₄²⁻ on Ce and Ti-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *J Kunming Univ Sci Technol (Nat Sci)*, 2014, (6): 110–115.)
- [16] ZHANG X, WANG J, SONG Z, ZHAO H, XING Y, ZHAO M, ZHAO J, MA Z, ZHANG P, TSUBAKI, N. Promotion of surface acidity and surface species of doped Fe and SO₄²⁻ over CeO₂ catalytic for NH₃-SCR reaction [J]. *Mol Catal*, 2019, **463**: 1–7.
- [17] 边雪, 肖坤宇, 王书豪, 邱保龙. Fe、Ce改性锰钛催化剂的制备及其低温脱硝性能研究 [J]. *功能材料*, 2019, **50**(7): 07090–07095.
(BIAN Xue, XIAO Kun-yu, WANG Shu-hao, QIU Bao-long. Preparation and the study on low-temperature denitrification of Fe, Ce modified manganese titanium catalyst [J]. *J Funct Mater*, 2019, **50**(7): 07090–07095.)
- [18] LIU J, LI X, ZHAO Q, KE J, XIAO H, LV X, LIU S, TADÉ M, WANG, S. Mechanistic investigation of the enhanced NH₃-SCR on cobalt-decorated Ce-Ti mixed oxide: In situ FT-IR analysis for structure-activity correlation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **200**: 297–308.
- [19] QU R, GAO X, CEN K, LI J. Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **142**: 290–297.
- [20] TAKITA Y, MORIYAMA J, NISHIGUCHI H, ISHIHARA T, HAYANO F, NAKAJO T. Decomposition of CCl₂F₂ over metal sulfate catalysts [J]. *Catal Today*, 2004, **88**(3/4): 103–109.
- [21] YAO X, CHEN L, CAO J, YANG F, TAN W, DONG L. Morphology and crystal-plane effects of CeO₂ on TiO₂/CeO₂ catalysts during NH₃-SCR reaction [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(37): 12407–12419.
- [22] PETROV K I, IVANOV V I, PERVYKH V G. Vibrational spectra of lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium sulfate pentahydrates [J]. *J Struct Chem*, 1967, **8**(2): 310–312.
- [23] GAO S, WANG P, CHEN X, WANG H, WU Z, LIU Y, WENG X. Enhanced alkali resistance of CeO₂/SO₄²⁻-ZrO₂ catalyst in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia [J]. *Catal Commun*, 2014, **43**: 223–226.
- [24] YU Y, CHEN C, MA M, DOUTHWAITE M, HE C, MIAO J, CHEN J, LI C. SO₂ promoted in situ recovery of thermally deactivated Fe₂(SO₄)₃/TiO₂ NH₃-SCR catalysts: from experimental work to theoretical study [J]. *Chem Eng J*, 2019, **361**: 820–829.
- [25] LI Y, SONG W, LIU J, ZHAO Z, GAO M, WEI Y, WANG Q, DENG J. The protection of CeO₂ thin film on Cu-SAPO-18 catalyst for highly

- stable catalytic NH_3 -SCR performance[J]. Chem Eng J, 2017, **330**: 926–935.
- [26] MEUNIER F C, ROSS J R H. Effect of ex situ treatments with SO_2 on the activity of a low loading silver–alumina catalyst for the selective reduction of NO and NO_2 by propene[J]. Appl Catal B: Environ, 2000, **24**(1): 23–32.
- [27] SCHILL L, PUTLURU S S R, FEHRMANN R, JENSEN A D. Low-temperature NH_3 -SCR of NO on mesoporous $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}/\text{TiO}_2$ prepared by a hydrothermal method[J]. Catal Lett, 2014, **144**(3): 395–402.
- [28] WANG D, PENG Y, XIONG S C, LI B, GAN L N, LU C M, CHEN J J, MA Y L, LI J H. De-reducibility mechanism of titanium on maghemite catalysts for the SCR reaction: an in situ DRIFTS and quantitative kinetics study[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, **221**: 556–564.
- [29] FEYZI M, IRANDOUST M, MIRZAEI A A. Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for fischer-tropsch synthesis[J]. Fuel Process Technol, 2011, **92**(5): 1136–1143.
- [30] ABDELSAYED V, SHEKHAWAT D, SMITH M W. Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization[J]. Fuel, 2015, **139**: 401–410.
- [31] LIU X L, GUO X J, CHU Y H, LUO D M, YIN H Q, SUN M C, YAVUZ R. Desulfurization performance of iron supported on activated carbon[J]. Fuel, 2014, **123**: 93–100.
- [32] SOH B W, NAM I S. Effect of support morphology on the sulfur tolerance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the reduction of NO by NH_3 [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, **42**(13): 2975–2986.
- [33] KIJLSTRA W S, BIERVLIET M, POELS E K, BLIEK A. Deactivation by SO_2 of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, **16**(4): 327–337.
- [34] LEE K J, KUMAR P A, MAQBOOL M S, RAO K N, SONG K H, HA H P. Ceria added Sb- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for low temperature NH_3 -SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **142/143**(10): 705–717.
- [35] CHANG H, LI J, YUAN J, CHEN L, DAI Y, ARANDIYAN H, XU J, HAO J. Ge, Mn-doped CeO_2 - WO_3 catalysts for NH_3 -SCR of NO_x : effects of SO_2 and H_2 regeneration[J]. Catal Today, 2013, **201**(1): 139–144.
- [36] SHEN Y, MA Y, ZHU S. Promotional effect of zirconium additives on $\text{Ti}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ for selective catalytic reduction of NO[J]. Catal Sci Technol, 2012, **2**(3): 589–599.
- [37] SULTANA A, SASAKI M, HAMADA H. Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia[J]. Catal Today, 2012, **185**(1): 284–289.
- [38] DAMYANOVA S, PEREZ C A, SCHMAL M, BUENO J M C. Characterization of ceria-coated alumina carrier[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, **234**(1/2): 271–282.
- [39] MURUGAN B, RAMASWAMY A V. Chemical states and redox properties of Mn/ CeO_2 - TiO_2 nanocomposites prepared by solution combustion route[J]. J Phys Chem C, 2008, **112**(51): 20429–20442.
- [40] OTSUKA K, WANG Y, NAKAMURA M. Direct conversion of methane to synthesis gas through gas-solid reaction using CeO_2 - ZrO_2 solid solution at moderate temperature[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, **183**(2): 317–324.
- [41] LI Y, SUN Q, KONG M, SHI W, HUANG J, TANG J, ZHAO X. Coupling oxygen ion conduction to photocatalysis in mesoporous nanorod-like ceria significantly improves photocatalytic efficiency[J]. J Phys Chem C, 2011, **115**(29): 14050–14057.
- [42] ZHANG Z, CHEN L, LI Z, LI P, YUAN F, NIU X, ZHU Y. Activity and SO_2 resistance of amorphous Ce_xTiO_x catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 : in situ DRIFT studies[J]. Catal Sci Technol, 2016, **6**(19): 7151–7162.
- [43] LIU X, ZHOU K, WANG L, WANG B, LI Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods[J]. J Am Chem Soc, 2009, **131**(9): 3140–3141.
- [44] CHANG H, CHEN X, LI J, MA L, WANG C, LIU C, SCHWANK J W, HAO J. Improvement of activity and SO_2 tolerance of Sn-modified MnO_x - CeO_2 catalysts for NH_3 -SCR at low temperatures[J]. Environ Sci Technol, 2013, **47**(10): 5294–5301.
- [45] GUO M, LIU Q, ZHAO P, HAN J, LI X, HA Y, FU Z, SONG C, JI N, LIU C, MA D, LI Z. Promotional effect of SO_2 on Cr_2O_3 catalysts for the marine NH_3 -SCR reaction[J]. Chem Eng J, 2019, **361**: 830–838.
- [46] GUO R T, LU C Z, PAN W G, ZHEN W L, WANG Q S, CHEN Q L, DING H L, YANG N Z. A comparative study of the poisoning effect of Zn and Pb on Ce/ TiO_2 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catal Commun, 2015, **59**: 136–139.
- [47] DU X, ZHANG D, SHI L, GAO R, ZHANG J. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/ CeO_2 nanostructures for carbon dioxide reforming of methane[J]. J Phys Chem C, 2012, **116**(18): 10009–10016.
- [48] KRISHNA K, BUENO-LÓPEZ A, MAKKEE M, MOULIN J A. Potential rare-earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation part II: Characterisation and catalytic activity with $\text{NO} + \text{O}_2$ [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **75**(3/4): 201–209.
- [49] HU W, ZHANG Y, LIU S, ZHENG C, GAO X, NOVA I, TRONCONI E. Improvement in activity and alkali resistance of a novel V-Ce(SO_4) $_2$ /Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Appl Catal B: Environ, 2017, **206**: 449–460.
- [50] DELAHAY G, VALADE D, GUZMAN-VARGAS A, COQ B. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **55**(2): 149–155.
- [51] GENG Y, CHEN X, YANG S, LIU F, SHAN W. Promotional Effects of Ti on a CeO_2 - MoO_3 Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, **9**(20): 16951–16958.
- [52] ZHANG Q, ZHANG J, SONG Z, NING P, LI H, LIU X. A novel and environmentally friendly $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. J Ind Eng Chem, 2016, **34**: 165–171.
- [53] 中本一雄, 黄德如. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
(NAKAMOTO K, HUANG De-ru. Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compound[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.)