

Ce_xTi_{1-x}O₂ 负载锰基催化剂的制备及其低温 NH₃ 选择催化还原 NO

吴大旺^{1,2} 张秋林² 林 涛² 龚茂初² 陈耀强^{*,2}

(¹ 黔南民族师范学院化学与化工系, 都匀 558000)

(² 四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 用共沉淀法制备了 Ce_xTi_{1-x}O₂ 复合氧化物载体。XRD 和低温 N₂ 吸附-脱附结果指出, 当 0.2 ≤ x ≤ 0.4 时, Ce_xTi_{1-x}O₂ 载体主要以无定形态存在, 且 Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 的比表面积和孔容最大。Mn-Fe/Ce_xTi_{1-x}O₂ 系列催化剂低温 NH₃ 选择性催化还原(SCR)NO 活性结果表明, Mn-Fe/Ce_xTi_{1-x}O₂ 的活性随着 Ce 含量的增加先增大后减小, 其中 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 的活性最佳, 在 41 000 h⁻¹ 空速下, 催化剂在 75 °C 起燃, NO 转化率在 113 °C 时即超过 90%。而 XRD 和 XPS 分析结果指出, Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 催化剂主要以无定形或微晶的形式存在, 催化剂表面 Mn 和 Fe 与载体间存在强相互作用, 且催化剂表面存在 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原电对和较多的化学吸附氧, 有利于 NO 氧化成 NO₂, 同时催化剂表现出了较好的抗 H₂O 和 SO₂ 性能。

关键词: 低温; 选择性催化还原(SCR); 氮氧化物; 氨; 铈

中图分类号: O614.33²; O614.41¹; O614.71¹; O613.61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0053-08

Ce_xTi_{1-x}O₂ Supported Manganese-Based Catalyst: Preparation and Catalytic Performance for Selective Reduction of NO with NH₃ at Lower Temperature

WU Da-Wang^{1,2} ZHANG Qiu-Lin² LIN Tao² GONG Mao-Chu² CHEN Yao-Qiang^{*,2}

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University, Duyun, Guizhou 558000, China)

(² Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The Ce_xTi_{1-x}O₂ complex oxides were prepared by co-precipitation method. The XRD and low temperature N₂ adsorption-desorption results show that the Ce_xTi_{1-x}O₂ exists in amorphous form when x is in the range of 0.2 ≤ x ≤ 0.4, and the Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ has the largest surface area and pore volume. The activity results of NH₃ selective catalytic reduction (SCR) of NO at lower temperature indicate that the activity of Mn-Fe/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts increases at the beginning and then decreases with the increase of Ce, and the activity of Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ is the best at the space velocity of 41 000 h⁻¹, the light-off temperature is at 75 °C, and the NO conversion exceeds 90% at 113 °C. The XRD and XPS results show that the Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ mainly exists as amorphous or microcrystalline form, and there is strong interaction between the surface Mn and Fe of Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ and its support. The surface of Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ has Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox couple and more chemisorbed oxygen compared with Mn-Fe/TiO₂, which is beneficial to the oxidation of NO to NO₂. The Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ also exhibits excellent resistance to H₂O and SO₂.

Key words: Low temperature; selective catalytic reduction(SCR); nitrogen oxide; ammonia; cerium

20 世纪以来,化石燃料的大量燃烧产生的氮氧化物严重恶化了空气质量,给人类健康和自然环境造成极大的危害,世界各国为此不断出台新的法规

以严格限制氮氧化物的排放。NH₃ 选择性催化还原(NH₃-SCR)是目前脱除氮氧化物技术最为成熟,应用最为广泛,效果最为理想的方法。商用的钒基催化剂

收稿日期:2010-07-27。收修改稿日期:2010-10-10。

贵州省教育厅自然科学基金(No.2005221)、国家自然科学基金(No.20773090)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@scu.edu.cn ; Tel/Fax: 028-85418451

($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) 的最佳活性温度窗口在中温 (300~400 °C) 范围^[1-2]。因此在电厂等固定源脱硝中, 钒系 SCR 催化剂必须安装在除尘和脱硫工序之前, 以获得满足钒基催化剂活性窗口的温度, 从而提高 NO_x 的脱除效率。但此时烟气中含有大量的飞灰(K_2O 、 As_2O_3 、 CaO) 和 SO_2 , 易造成催化剂的失活, 降低催化剂的使用寿命, 增加运行成本^[3-4]。若将 SCR 催化剂置于固定源的脱硫和除尘工序之后, 则可避免上述问题。但经脱硫和除尘工序之后的尾气温度会降至 200 °C 以下, 最低时可达 80 °C^[5-6]。此时, 传统的钒基 SCR 催化剂活性较差, 而具有优异低温 NH_3 -SCR 活性的催化剂则可满足要求。该催化剂可置于脱硫和除尘工序之后, 且不需重复加热尾气, 使催化剂在较“洁净”的环境下工作, 延长了催化剂寿命并且提高了脱除烟气中 NO_x 的效率。

近年来, 在低温 NH_3 -SCR 催化剂的研究中, 过渡金属氧化物催化剂展现出了较好的活性, 如 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[7], MnO_x ^[8], $\text{Mn-Fe}/\text{SiO}_2$ ^[9], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ^[10-11], $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ^[12-13]。其中 TiO_2 作载体的锰基催化剂表现出了较好的低温 SCR 活性^[12-14]。 CeO_2 因其良好的储氧性能和氧化还原性能在 NH_3 -SCR 反应中也表现出较好的性能^[10-11, 14], Qi 等^[10-11]发现 CeO_2 的添加显著增加了锰氧化物催化剂的 SCR 活性, 且催化剂表现出了较强的抗 H_2O 和 SO_2 性能。但以上报道的催化剂的起燃温度仍然较高, 离实际应用仍有较大差距。且以 CeO_2 改性的金属复合氧化物作 SCR 载体的研究鲜有报道。本文用共沉淀法制备 CeO_2 改性的 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 载体, 并制备了 $\text{Mn-Fe}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂, 考察了其低温 NH_3 -SCR 反应性能。

1 实验部分

1.1 载体的制备

用共沉淀法制备 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$) 氧化物载体, 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按相应的化学式计量比分别溶于去离子水配成溶液, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -(NH_4)₂ CO_3 的缓冲溶液为沉淀剂, 进行共沉淀。沉淀物经过滤、洗涤、干燥后, 550 °C 焙烧 5 h 后即得 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 载体。

1.2 催化剂的制备

用等体积浸渍法将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的盐溶液分别浸渍于 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 氧化物载体上 (MnO_2 和 Fe_2O_3 的负载量均为 10wt%), 110 °C 干燥 4 h, 500 °C

焙烧 3 h, 得到催化剂粉末, 记为 $\text{Mn-Fe}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 。制得的各催化剂均经过压片、过筛, 制成 250~420 μm (40~60 目) 的颗粒用于活性测试。

1.3 载体和催化剂的表征

样品的织构性能采用低温 N_2 吸附法在 QUADRASORB SI 型自动吸附仪 (Quantachrome Corporation) 上测定。样品先在 350 °C 抽真空活化预处理 1 h, 以 N_2 为吸附质, 在 -77 K 进行测量。

样品的 XPS 分析在 XSAM 800 型电子能谱仪上进行, 以 $\text{Al K}\alpha$ 作为激发源, X 射线高电压和电流分别为 13 kV 和 20 mA。电子能结合数值用 C1s (284.8 eV) 校准。

样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析在 D/max-rA 型 XRD 仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15418$), 激发电压 45 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$ 。

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在连续流动固定床石英管反应器中进行。模拟气的组成为: 0.1% NO , 0.12% NH_3 , 5% O_2 , Ar 为平衡气。空速为 41 000 h^{-1} , 催化剂用量 1 g。反应前后气体用 Model-42i 化学发光分析仪 (Thermo Electron Corporation) 进行在线分析。为避免未反应的 NH_3 的氧化对 NO_x 测试结果造成影响, 反应后的气体进入分析仪之前通过装有磷酸的氨阱。反应活性结果的测试均在反应稳定 0.5 h 后进行。

NO 氧化活性反应装置同上, 模拟气的组成为: 0.1% NO , 5% O_2 , Ar 为平衡气, 空速为 41 000 h^{-1} 。 NO 和 NO_2 浓度用 Model-42i 化学发光分析仪 (Thermo Electron Corporation) 进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 载体的织构性能

$\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 系列载体的比表面积、孔容和平均孔径列于表 1。从表 1 可以看出, Ce 的引入改变了 TiO_2 的比表面积、孔容和平均孔径。 TiO_2 和 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 氧化物载体的平均孔径均集中在典型的介孔范围, 且随着 Ce 含量的增加, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.2$) 氧化物载体的比表面积和孔容先增大后减小。当 $x=0.4$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的比表面积和孔容最大, 再进一步增加 Ce 的含量, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 比表面积和孔容减小。这可能是由于 Ce 的引入很好的起到了使 Ce 与 Ti 之间相互隔离的作用, 样品的晶体结构由有序向无序转变, 样品的混乱程度增加, 晶胞发生畸变或膨胀, 这些因素必

表 1 样品的织构性能

Table 1 Textural property of samples

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
TiO_2	93	0.26	4.9
$\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$	96	0.18	3.7
$\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$	78	0.16	4.1
$\text{Ce}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$	106	0.27	5.1
$\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$	116	0.29	5.0
$\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	91	0.25	5.5
$\text{Ce}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$	75	0.18	4.7

然导致新的孔道形成,因而比表面积和孔容增大。当 Ce 的引入量达到一个阈值时,Ce 与 Ti 之间相互隔离效果最佳,此时二者在样品中的分布均匀。而 Ce 的量超过这一阈值时,样品中 CeO_2 趋向结晶,样品的混乱程度降低,样品的晶胞趋于正常化, TiO_2 可能被 CeO_2 的物相包裹,新形成的孔道减少,因而比表面积和孔容变小。各样品的平均孔径均处在典型的介孔范围,且变化不大,表明 Ce 的引入对 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 平均孔径影响不大。

从表 1 还可以看出, $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的比表面积和孔容均比 TiO_2 大,以其作 SCR 催化剂载体有利于活性组分在其表面分散,同时有利于反应物和产物在催化剂上快速吸附与脱附,从而有利于 NH_3 -SCR 反应的进行^[12]。

2.2 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 载体的 X 射线衍射(XRD)分析

$\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 系列样品的 XRD 图见图 1。由图 1 可以看出, TiO_2 主要以锐钛矿的晶相存在,未检测到 TiO_2 的金红石相。当引入 Ce 后, TiO_2 的衍射峰逐渐减弱,当 $x \geq 0.2$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 中 TiO_2 的锐钛矿衍射峰消失,并且当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 均以无定

形态存在。当 Ce 的摩尔分数 $x=0.5$ 时,只出现了较弱的立方相 CeO_2 的衍射峰,样品的晶化程度增加。进一步增加 Ce 的量至 $x=0.6$ 时,样品呈现出明显的立方萤石结构 CeO_2 的衍射峰,未检测到 TiO_2 的晶相衍射峰。

由此可知,添加 Ce 后, TiO_2 的晶粒变小,其晶化程度明显降低。表明 Ce 的引入阻止了 TiO_2 的晶化, TiO_2 的混乱程度增加, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 中 Ce 和 Ti 之间起到了相互隔离的作用,它们阻止了 Ce 与 Ce 或 Ti 与 Ti 之间的聚集和结晶,但当 $x \geq 0.5$ 时,Ce 含量较多,此时 Ti 不足以完全隔离 Ce,并且无法阻止 CeO_2 的结晶。当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 中 Ce 和 Ti 相互间分布较为均匀。

2.3 催化剂的活性

不同 Ce 含量的 Mn-Fe/ $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的 NH_3 -SCR 活性结果列于图 2。由图 2 可以看出,在 $41\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下,Mn-Fe/ TiO_2 具有较好的低温 SCR 活性,催化剂在 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 起燃, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 转化率即超过 90%。而以 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 为载体的 Mn-Fe/ $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催

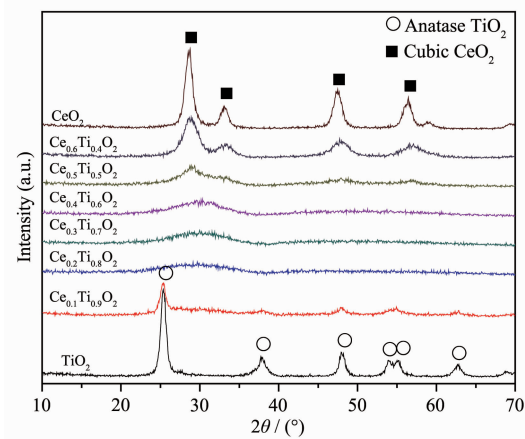
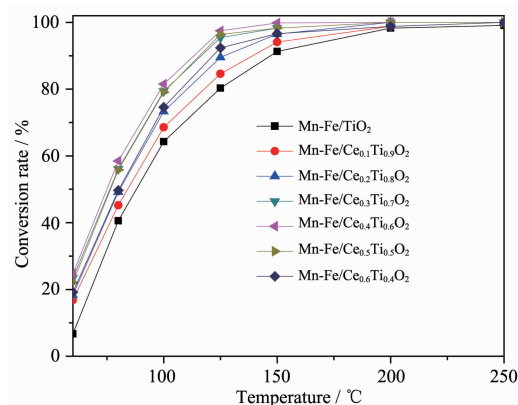


图 1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different samples

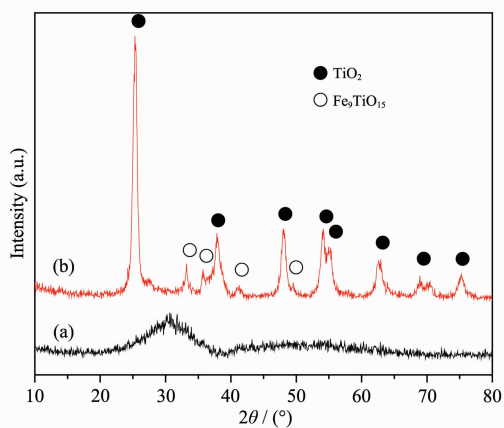
图 2 Mn-Fe/ $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的活性曲线Fig.2 Catalytic activities of Mn-Fe/ $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Reaction conditions: 0.1% NO, 0.12% NH_3 , 5% O_2 , balanced by Ar, GHSV= $41\,000\text{ h}^{-1}$

化剂的低温 SCR 活性明显提高,其起燃温度明显降低。当 $\text{Mn-Fe/Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 中 $x \leq 0.4$ 时, $\text{Mn-Fe/Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的低温起燃活性和 NO 转化率随 Ce 含量的增加而提高。当 $x > 0.4$ 时, $\text{Mn-Fe/Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的 SCR 活性则随 x 的增大而降低。 $x=0.4$ 时, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 具有最佳的低温 SCR 活性, 催化剂在 75 °C 起燃, NO 转化率在 113 °C 时超过 90%, 并在 150~250 °C 之间 NO 被完全转化, 催化剂表现出了优异的低温 SCR 活性。

2.4 催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析

Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂的 XRD 图列于图 3, 由图可知, 浸渍锰和铁的氧化物后, Mn-Fe/TiO_2 具有较高的结晶度, 催化剂除了出现明显的锐钛矿 TiO_2 晶相, 还出现了钛酸铁($\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$, PDF 54-1267)的物相, 由于 Fe_2O_3 (PDF 33-0664)与 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 的特征衍射峰极为接近, 因此 Mn-Fe/TiO_2 中可能还含有少量 Fe_2O_3 的晶相。而以 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 为载体的催化剂负载锰和铁的氧化物后, 其衍射峰宽且弥散, 催化剂与未浸渍锰和铁的氧化物的 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 载体 X 射线衍射峰基本接近, 催化剂物相呈现典型的无定形态。表明催化剂主要以无定形或微晶的形式存在, 锰和铁的氧化物在催化剂中的分散较好, 锰和铁的氧化物的晶化程度较低。这可能有 3 种原因: 一是 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的比表面积和孔容均大于 TiO_2 (见表 1), 有利于锰和铁的氧化物在 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 表面和孔道中分散。二是 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 中 Ce 在阻止 TiO_2 的聚集和结晶同时, 也阻止了 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 和 Fe_2O_3 晶相的形成。三是 Ce 与 Fe 的相互作用比 Ti 与 Fe 的相互作用强, 从而削弱了 Ti 与 Fe 之间的相互作用。也抑制



(a) $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$; (b) Mn-Fe/TiO_2

图 3 催化剂的 XRD 图

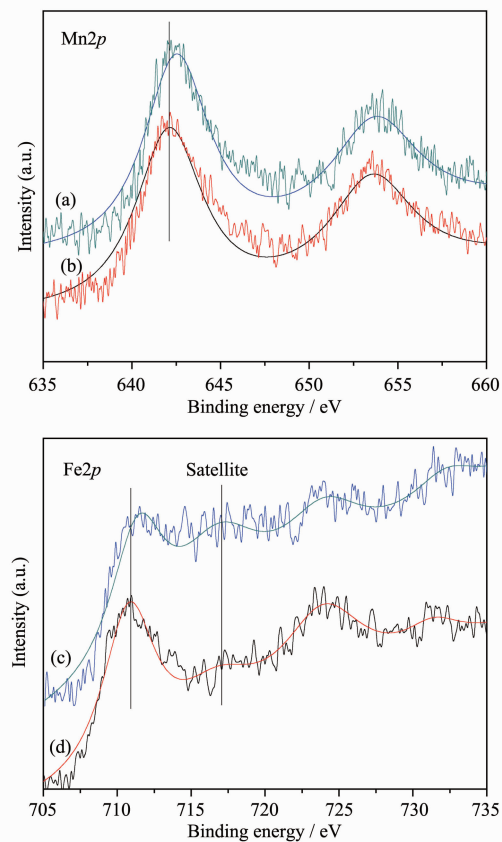
Fig.3 XRD patterns of catalysts

$\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 晶相的形成, 并阻止了孤立的 Fe_2O_3 之间的晶粒长大结晶。故催化剂 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 较 Mn-Fe/TiO_2 表现出更好的低温 SCR 活性。

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为了较好的认识催化剂表面组成、活性组分的化学状态和各元素的价态, 分别对 Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 2 种催化剂进行了 XPS 分析, 结果分别列于图 4、图 5、图 6 和表 2。

图 4 为不同催化剂表面 Mn、Fe 的 XPS 谱。 MnO_2 的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 结合能为 642.2 eV^[15-16], 结合图 4 和表 2 可知 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 和 Mn-Fe/TiO_2 2 种催化剂的表面 Mn 主要以 +4 价的 MnO_2 存在。但 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 中 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的结合能向高结合能方向发生了位移, 位移值为 0.3 eV, 表明添加 Ce 后, Mn 原子周围的电子密度降低, 原子核对电子束缚能力增强, 电子结合能偏高。这可能是因为催化剂表面高分散的锰氧化物与 $\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 载体发生了强相互作用, 改变了锰物种周围的电子状态所致^[17]。对照 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的标准谱图, Fe_2O_3 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能为 710.8 eV^[15,18-19],



(a), (c) $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$; (b), (d) Mn-Fe/TiO_2

图 4 催化剂的 $\text{Mn}2p$ 和 $\text{Fe}2p$ XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of $\text{Mn}2p$ and $\text{Fe}2p$ of catalysts

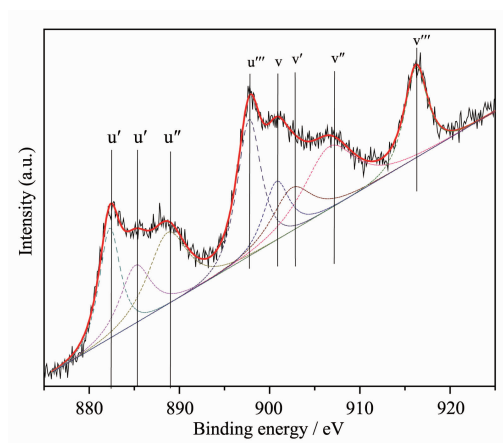


图 5 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 的 Ce3d XPS 谱
Fig.5 XPS spectra of Ce3d of Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂

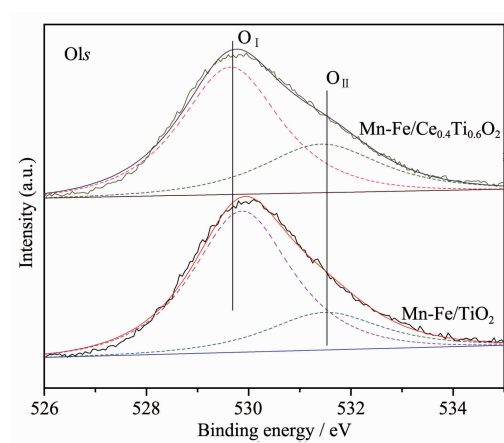


图 6 不同催化剂的 O1s 的 XPS 拟合曲线
Fig.6 O1s XPS fitted curves of different catalysts

表 2 催化剂的结合能和原子百分含量

Table 2 Binding energy and atomic percentage of catalysts

Samples	Mn2p _{3/2}		Fe2p _{3/2}		O1s(O _I)		O1s(O _{II})	
	BE / eV	At%	BE / eV	At%	BE / eV	O _I /O / %	BE / eV	O _{II} /O / %
Mn-Fe/Ce _{0.4} Ti _{0.6} O ₂	642.5	4.75	711.6	6.51	529.6	68.83	531.4	31.17
Mn-Fe/TiO ₂	642.1	4.32	710.9	5.37	529.9	76.57	531.5	23.43

因此两种催化剂中表面 Fe 主要以在+3 价的 Fe_2O_3 存在,但是由图还可以看出 2 种催化剂的 2p 谱在 716~718 eV 之间出现了一个较为明显的辅峰,表现出了 Fe^{2+} 的特征,表明 2 种催化剂表面 Fe 以+2 和+3 共存。与 Mn-Fe/TiO₂ 相比,Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 表面 Fe 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的结合能向高结合能方向位移了 0.8 eV,表明催化剂表面 Fe 原子周围电子云密度明显下降,Fe 原子表现出较为明显的缺电性。表明 Fe 原子与载体间相互作用较强,导致催化剂表面电子云分布发生了较大的变化。

Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 表面 Ce 的 XPS 谱列于图 5, Ce3d 的 XPS 结果较为复杂,为较好的分析其化学状态,对其进行了高斯分峰拟合,得到 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 两类谱峰,分别在图中用 u 和 v 表示。u(882.3 eV), u'(885.1 eV), u''(885.1 eV) 和 u'''(885.1 eV) 为 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 峰,而 v(900.7 eV), v'(902.5 eV), v''(902.5 eV) 和 v'''(902.5 eV) 表示 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 的电子结合能谱峰。其中 u (882.3 eV) 和 v(900.7 eV) 归属于 Ce^{4+} 的特征峰^[20-22]。u' (885.1 eV) 和 v' (902.5 eV) 则归属于 Ce^{3+} 的特征峰^[20-22]。u' 和 v' 峰强度较弱,表明 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 表面 Ce^{3+} 的含量相对较少, $n_{\text{Ce}^{3+}}/n_{\text{Ce}^{4+}}=0.23$, 催化剂表面存在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原电对,易于进行 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的氧化还原循环,有利于氧在催化剂表面的储存

和释放,催化剂氧化 NO 成 NO_2 的能力增强^[5,11]。

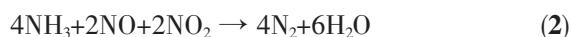
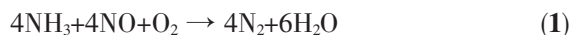
催化剂 O1s 的 XPS 谱列于图 6, 由图可知 Mn-Fe/TiO₂ 和 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 的 O1s 的 XPS 谱峰成非对称分布,2 种催化剂均在结合能为 531~532 eV 处出现一较小的肩峰,表明催化剂表面存在不同的 O 物种。对 O1s 图分别进行高斯拟合分峰后(如图 6 所示),均得到 2 个拟合峰 O_I (529.5~529.9 eV) 和 O_{II} (531.0~531.4 eV),表明 2 种催化剂表面的 O 物种主要有两类。其中低结合能的 O_I 归属于晶格氧或缺陷氧^[20-21,23],高结合能的 O_{II} 归属于催化剂表面化学吸附氧^[20,23-24]。结合表 1,可知 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 的 O_I 结合能与 Mn-Fe/TiO₂ 相比,略微向低结合能方向位移了 0.3 eV。而由前面分析可知 Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 表面 Mn 和 Fe 原子与 Mn-Fe/TiO₂ 相比倾向于缺电性,由此可见,Ce 的添加促使了催化剂表面 Mn 和 Fe 周围的电子云向 O 原子偏移,O 原子周围电子密度增加。

由表 2 还可以看出,Mn-Fe/Ce_{0.4}Ti_{0.6}O₂ 表面 Mn 和 Fe 的物质的量的含量均大于 Mn-Fe/TiO₂。表明 Ce 的添加诱导了催化剂体相中 Mn 和 Fe 原子向催化剂表面迁移,但 Mn 和 Fe 并未在催化剂表面聚集结晶,催化剂表面活性位增加,催化剂活性提高。而且催化剂表面氧物种也发生了变化,Mn-Fe/

$\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 中表面化学吸附氧比 Mn-Fe/TiO_2 多 7.74%, 表明 Ce 的引入促进了催化剂表面部分晶格氧或缺陷氧向表面化学吸附氧转变。而催化剂表面的化学吸附氧是高活性氧, 对氧化反应极为有利, 易于促进 NO 氧化成 NO_2 。

2.6 NO 氧化生成 NO_2 的活性

大量研究表明, 在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 过程中, 其反应主要按以下方式进行:

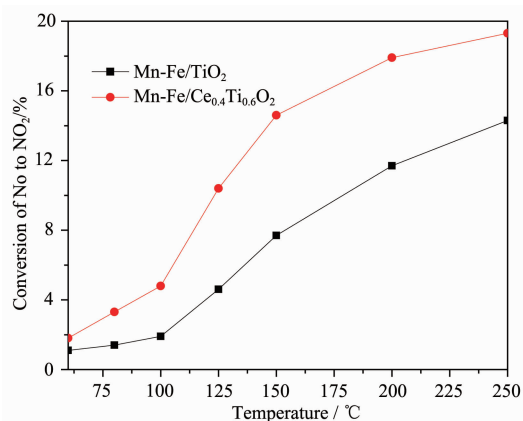


在实际固定源尾气中, NO 占总 NO_x 的 95% 以上, 其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应主要为反应(1)。而研究表明反应(2)为快反应, 且反应速率比(1)快得多^[10,25]。因此当反应体系中有部分 NO_2 时, 会优先发生(2)反应, 反应速度明显加快, 高空速下 NO_x 的转化更为完全。

为此, 本文考察了催化剂 NO 氧化成 NO_2 的活性。

从图 7 可以看出, Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 两种催化剂氧化 NO 成 NO_2 的活性均随温度升高而增加。在 Mn-Fe/TiO_2 上 100 °C 时仅有 1.9% 的 NO 氧化生成 NO_2 , 150 °C 时也仅有 7.7% 的 NO 氧化活性。而添加 Ce 后, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂的 NO 氧化活性明显增加, 100 °C 时即有 4.8% 的 NO 氧化成 NO_2 , 150 °C 时 NO 氧化活性达到了 14.6%。NO 氧化活性增加, 反应物中 NO_2 的比例增加, 按快反应(2)进行的反应物比例增加, 有利于 SCR 反应。

$\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 NO 氧化活性明显优于 Mn-Fe/TiO_2 , 这是由于 CeO_2 是典型的储氧材料, 它具有良好的储放氧功能。添加 Ce 后的 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$



Reaction conditions: 0.1% NO, 5% O_2 , balanced by Ar, GHSV = 41 000 h^{-1}

图 7 催化剂氧化 NO 成 NO_2 的活性曲线

Fig.7 Catalysts oxidation activity curves of NO to NO_2

催化剂的氧化还原能力增加。结合 XPS 分析可知催化剂表面存在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原电对, 而 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原电对能形成表面和晶格氧空缺^[20,26], 而这种表面和晶格氧空缺能加速 NO 氧化成 NO_2 , 而且 O1s XPS 谱指出 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 表面高活性的化学吸附氧含量较 Mn-Fe/TiO_2 更多, 也有利于 NO 的氧化。在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中, 反应物中 NO_2 浓度的增加, 使部分反应按快速 SCR 反应($4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)进行, 增加了催化剂的反应活性, 与活性测试结果一致。

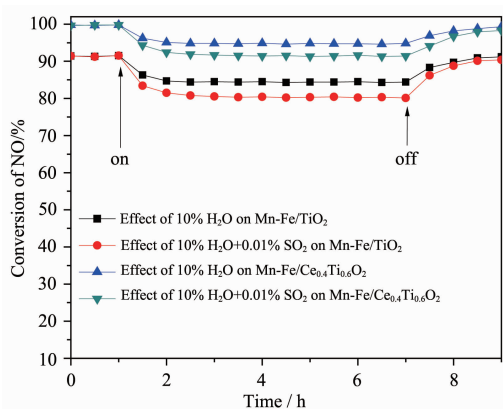
2.7 H_2O 和 SO_2 对催化剂活性的影响

在固定源脱硝中, 即使在脱硫和电除尘装置之后, 尾气中仍含有 10% 左右的水蒸气和少量的二氧化硫, 并且会导致催化剂失活。为此本工作分别考察了 H_2O 和 SO_2 对 Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 2 种催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的影响。如图 8 所示, 催化剂先在 150 °C 连续稳定反应 1 h 后, 在 150 °C 分别考察了 10% 的 H_2O 的添加与 10% H_2O 和 0.01% SO_2 的同时添加对催化剂 SCR 活性的影响。

当向反应器中引入 10% 的 H_2O 后, Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 NO 转化率均出现一定程度的下降。通 H_2O 约 1 h 后 NO 转化率趋于稳定, 其中 Mn-Fe/TiO_2 的 NO 转化率由初始的 91.3% 降至 84.4% 左右, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 NO 转化率由初始的 99.7% 降至 94.8% 左右。当停止向反应物中添加 H_2O 后, 两种催化剂的 NO 转化率均逐渐恢复, 并在约 1.5 h 后活性回复至初始水平。由此可见, H_2O 对催化剂活性的影响是可恢复的, 因而 H_2O 并未改变催化剂的表面结构或组成, 而是吸附于催化剂的表面活性位, 占据了催化剂的部分表面活性中心, 因而催化剂的活性下降。在除去 H_2O 一段时间后, 催化剂的 SCR 活性即时恢复, 这是由于吸附于催化剂的表面的 H_2O 逐渐脱附, 催化剂的活性中心暴露, 可以重新吸附反应物分子, 因而催化剂活性逐渐恢复。因此, 该失活是可逆的, 可见 H_2O 与反应物(NH_3 和 NO)之间的竞争吸附是催化剂活性下降的原因^[9,27]。

当向反应物中同时添加 10% H_2O 和 0.01% SO_2 后, 催化剂的 SCR 活性下降明显, 并在 2 h 后催化剂的活性趋于稳定, 其中 Mn-Fe/TiO_2 的 NO 转化率由初始的 91.3% 降至 80.3% 左右, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 NO 转化率由初始的 99.8% 降至 91.5% 左右, 且其活性下降幅度小于 Mn-Fe/TiO_2 。当停止添加 H_2O 和 SO_2 后, 两种催化剂活性均逐渐恢复。停止添加 H_2O

和 SO_2 约 1.5 h 后, 催化剂活性变化不大, 其中 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 NO 转化率恢复至 98.3% 左右, Mn-Fe/TiO_2 的 NO 转化率恢复至 90.4% 左右。由此可见, 催化剂活性下降主要是由 H_2O 和 SO_2 与反应物之间的竞争吸附造成的, 且由竞争吸附导致的催化剂失活是可恢复的。由图 8 还可以发现, 虽然停止了添加 H_2O 和 SO_2 , 但两种催化剂的最高转化率均未恢复至初始水平。将经抗 H_2O 和 SO_2 活性测试后的催化剂在 300 °C 的 Ar 气流中活化处理 3 h 后, 再进行活性测试, Mn-Fe/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 在 150 °C 时的 NO 转化率均基本恢复至初始水平。因此, 催化剂的此部分失活是不可逆的, 它需要通过高温活化处理使催化剂再生。当 H_2O 和 SO_2 同时存在时, 在碱性还原剂(NH_3)作用下, 易在催化剂表面形成亚硫酸盐, 覆盖在催化剂表面, 并堵塞催化剂的部分孔道, 进而减少催化剂的活性位, 导致催化剂部分失活^[9,11,27]。而亚硫酸盐的分解温度一般在 280 °C 左右, 因此在 300 °C 加热活化处理后, 催化剂活性恢复至初始水平。以上结果表明, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂具有较好的抗 H_2O 和 SO_2 性能。



Reaction conditions: 0.1%NO, 0.12% NH_3 , 5% O_2 , balanced by Ar, GHSV=41 000 h^{-1}

图 8 H_2O 和 SO_2 对催化剂 SCR 活性的影响

Fig.8 Effect of H_2O and SO_2 on the SCR activities of catalysts at 150 °C

3 结 论

载体中 Ce 的添加阻止了 TiO_2 的结晶, TiO_2 晶相的混乱程度增加, 其锐钛矿衍射峰强度减弱。当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 以无定形态或微晶的形式存在。当 $x=0.4$ 时, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的比表面积和孔容最大。

添加 Ce 后, Mn-Fe/TiO_2 催化剂的 NH_3 -SCR 催

化活性得到明显改善。并且 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂的活性随着 Ce 含量的增加先增大后减小, 当 $x=0.4$ 时, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 的 SCR 活性最佳, 在 41 000 h^{-1} 空速下, 催化剂在 75 °C 起燃, NO 转化率在 113 °C 时即超过 90%, 催化剂表现出了良好的 NH_3 -SCR 催化活性, 而且该催化剂表现出了较好的抗 H_2O 和 SO_2 性能。

$\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂主要以无定形或微晶的形式存在, $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 表面 Mn 和 Fe 与载体间存在强相互作用, Mn 和 Fe 在催化剂表面分散较好, 且其表面活性原子(Mn, Fe)的物质的量分数均大于 Mn-Fe/TiO_2 。 $\text{Mn-Fe/Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 催化剂表面存在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原电对, 且其表面较多的化学吸附活性氧有利于 NO 氧化成 NO_2 , 进而促进了 NH_3 -SCR 反应的进行。

参考文献:

- [1] Bröer S, Hammer T. *Appl. Catal. B*, **2000**, **28**:101-111
- [2] Garcia-Bordeje E, Calvillo L, Lazaro M J, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**, **50**:235-242
- [3] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, et al. *J. Catal.*, **2003**, **214**:213-219
- [4] Tang F S, Xu B L, Shi H H, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, **94**:71-76
- [5] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**:2217-2220
- [6] TANG Xiao-Long (唐晓龙). *The Technology and Reaction Mechanism of Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x* (低温选择性催化还原 NO_x 技术及反应机理). Beijing: Metallurgical Industry Press, **2007**.
- [7] Kijlstra W S, Brand D S, Poels E K, et al. *J. Catal.*, **1997**, **171**:208-218
- [8] Tang X L, Hao J M, Yi H H, et al. *Catal. Today*, **2007**, **126**:406-411
- [9] Huang J H, Tong Z Q, Huang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **78**:309-314
- [10] Qi G S, Yang R T, Chang R. *Appl. Catal. B*, **2004**, **51**:93-106
- [11] Qi G S, Yang R T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:15738-15747
- [12] Qi G S, Yang R T. *Appl. Catal. B*, **2003**, **44**:217-225
- [13] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**, **76**:123-134
- [14] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, Wang H Q. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**:2217-2220

- [15]Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perking-Elmer Corp, **1979**:78
- [16]Kang M, Park E D, Kim J M, et al. *Appl. Catal. A*, **2007**, **327**:261-269
- [17]LI Xiang(李想), MENG Ming(孟明), YAO Jin-Song(姚金松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:211-216
- [18]Yamashita T, Hayes P. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**:2441-2449
- [19]Xue M S, Guo Q L, Wu K H, et al. *J. Crystal. Growth*, **2009**,**311**:3918-3923
- [20]Yang S X, Zhu W P, Jiang Z P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**,**252**:8499-8505
- [21]Larachi F, Pierre J, Adnot A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **195**:236-250
- [22]Park P W, Ledford J S. *Langmuir*, **1996**,**12**:1794-1799
- [23]Yang S X, Feng Y J, Wan J F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **246**:222-228
- [24]Chen H, Sayari A, Adnot A, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**,**32**: 195-204
- [25]Koebel M, Elsener M, Kleemann M. *Catal. Today*, **2000**,**59**: 335-345
- [26]Lin J, Yu J C. *J. Photochem. Photob. A: Chem.*, **1998**,**116**: 63-67
- [27]Tang X L, Hao J M, Yi H H, et al. *Catal. Today*, **2007**,**126**: 406-411