

文章编号: 0253-2409(2013)10-1241-07

## SO<sub>2</sub> 存在条件下 M/REY 催化剂 NH<sub>3</sub> 选择性还原 NO 性能研究

任翠涛<sup>1,2</sup>, 胡颖智<sup>1</sup>, 魏浩宇<sup>1</sup>, 李滨<sup>1,3</sup>, 王虹<sup>1</sup>, 丁福臣<sup>1</sup>, 李翠清<sup>1</sup>, 宋永吉<sup>1</sup>

(1. 北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 102617; 2. 北京化工大学, 北京 100029; 3. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

**摘要:** 采用浸渍法制备了以 REY 为载体负载金属氧化物催化剂。采用 XRD、NH<sub>3</sub>-TPD、NO-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 和 XPS 对催化剂进行表征,并在固定床微型反应器上评价 SO<sub>2</sub> 存在条件下催化剂在 NH<sub>3</sub> 选择还原 NO 反应中的活性。实验结果表明,活性组分种类及负载量均影响催化剂性能,Cu(3)/REY 催化剂在 NH<sub>3</sub> 选择还原 NO 反应中表现出较好的低温活性,在 SO<sub>2</sub> 存在条件下,254~390 °C 时 NO 的转化率大于 95%。催化剂表征结果显示,Cu(3)/REY 催化剂的催化活性与其良好的氧化还原性和对 NO 的吸脱附性能相关。

**关键词:** 选择催化还原; REY; NH<sub>3</sub>; NO; Cu

**中图分类号:** O641 **文献标识码:** A

## NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction of NO over M/REY catalysts in presence of SO<sub>2</sub>

REN Cui-tao<sup>1,2</sup>, HU Ying-zhi<sup>1</sup>, WEI Hao-yu<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1,3</sup>,  
WANG Hong<sup>1</sup>, DING Fu-chen<sup>1</sup>, LI Cui-qing<sup>1</sup>, SONG Yong-ji<sup>1</sup>

(1. Department Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** A series of M/REY (M=Cu, Mn, Fe, Ce) catalysts were prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by XRD, NH<sub>3</sub>-TPD, NO-TPD and H<sub>2</sub>-TPR, and XPS. The catalytic activity of the catalysts was evaluated in the fixed-bed reactor for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> in the presence of SO<sub>2</sub>. The results show that the performance of catalysts was affected by the type and load of active component. The Cu(3)/REY catalyst exhibited good activity at low temperature in presence of SO<sub>2</sub>. The NO conversion is over 95% at the temperature range of 254~390 °C. The catalytic activity of Cu(3)/REY catalyst is related with its excellent redox properties and the performance of NO adsorption-desorption.

**Key words:** selective catalytic reduction; REY; NH<sub>3</sub>; NO; Cu

煤、石油等化石燃料燃烧产生的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是主要的大气污染物之一,如不严格控制,今后一段时期中国酸雨污染、温室效应和灰霾天气还将呈迅速发展和恶化之势<sup>[1]</sup>。中国在《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》中,提出了今后五年的环保任务,氨氮排放减少 10%,重点地区和重点行业的氮氧化物排放总量更要严格控制,减少 NO<sub>x</sub> 排放已经成为当前迫切需要解决的环境问题。

氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)氮氧化物技术是主要烟气脱硝治理技术,并已广泛应用在工业上。目前,应用最广的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 系列催化剂,该催化剂须在高于 350 °C 下操作。对中国大多数锅炉而言,NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝装置置于烟气除尘器之后最为理想,但此处烟气温度在 200 °C 左右,不能满足商用催化剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

的催化温度。为此,研究低温高活性、抗硫中毒能力强的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂是热门研究课题之一<sup>[2]</sup>。

锰氧化物因其良好的低温选择性催化还原活性一直备受重视,已做了大量研究<sup>[3~8]</sup>。文献还报道了不同载体负载 Fe<sup>[9,10]</sup>、Cu<sup>[11,12]</sup>、Co<sup>[13]</sup>、Ce<sup>[14]</sup> 等过渡金属氧化物催化剂表现出不同的低温脱硝活性,载体的性能影响催化剂的催化性能。分子筛由于具有独特的结构、酸性、大的比表面积和良好的水热稳定性,在低温脱硝催化剂的研究中被广泛使用,如 ZSM-5 (MFI)<sup>[15]</sup>、mordenite (MOR)<sup>[16]</sup>、ferrierite (FER)<sup>[17]</sup> 等。REY 分子筛是一种硅铝比高,具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,REY 的比表面积约在 600 m<sup>2</sup>/g,晶胞参数为 2.470 nm 左右,同时 REY 分子筛的酸性中心多、氢转移的反应能力强,其独特的

收稿日期: 2013-01-22; 修回日期: 2013-04-26。

基金项目: 北京市教委科技计划(KM200910017002);北京市属高等学校人才强教计划(PHR200907129,PHR20110517);北京市大学生科学研究计划(2012J00014);国家级大学生创新创业训练计划(201210017006)。

联系作者: 王虹, Tel, 010-81292131; E-mail: wanghong@bipt.edu.cn; 丁福臣, Tel, 010-81294165; E-mail: dingfuchen@bipt.edu.cn。

孔结构和酸性,还具有良好的化学稳定性、热稳定性等优点,被广泛应用到石油化工行业领域。

本实验选用 REY 分子筛为载体,采用浸渍法制备负载不同过渡金属氧化物催化剂,研究其在高硫条件下的  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝性能,讨论活性组分种类对催化剂酸性、吸附性能及催化活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ce}$ )/REY 系列的催化剂。称取适量硝酸盐溶于一定量去离子水中,得到硝酸盐溶液,然后将 REY 分子筛载体加入到该溶液中,充分搅拌,室温下浸渍 24 h,在旋转蒸发仪中蒸干水分得到催化剂前驱体。催化剂前驱体于  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 4 h,进行固相反应,得到催化剂。以载体为计量基准, $\text{M}$  质量分数为 3% 的催化剂记为  $\text{M}(3)/\text{REY}$ 。

### 1.2 催化剂的表征

采用日本岛津公司 XRD-7000 型 X 射线衍射仪检测催化剂的晶相结构。实验条件: $\text{Cu}$  靶, $K\alpha$  辐射源,管电压 40 kV,管电流 120 mA,扫描步长  $0.02^\circ$ ,扫描速率  $1^\circ/\text{min}$ , $15^\circ \sim 70^\circ$  扫描。

热重-质谱(TG-MS)实验在美国 TA 公司生产的 SDT-Q600 热分析仪上进行,采用英国 Hiden 公司的 QIC-20 气体质谱仪在线检测样品分解的气体组成。氮气作载气,流量 100 mL/min,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度从室温到  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

X 射线光电子能谱(XPS)测试在美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESCALAB 250 型电子能谱仪上进行,使用  $\text{Al K}\alpha$  射线(功率 150 W),测定催化剂表面元素价态及含量分析。

氨吸附脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)测试在自建反应装置上进行,采用 Hiden 公司的 QIC-20 气体质谱仪检测气体中的  $\text{NH}_3$ 。催化剂(0.15 g)在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的 Ar 气氛中预处理 60 min,冷却至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,切入  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  混合气体(10%  $\text{NH}_3$ ,其余为 Ar), $100\text{ }^\circ\text{C}$  恒温吸附 30 min,通 30 mL/min 的 Ar 气吹扫 60 min 以除去催化剂表面物理吸附的  $\text{NH}_3$ ,待基线稳定后,以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,进行  $\text{NH}_3$  脱附,使用 QIC-20 气体质谱仪在线检测气体中  $\text{NH}_3$  的信号。

NO 吸附脱附(NO-TPD)测试在自建装置上进行,采用英国 Hiden 公司的 QIC-20 气体质谱仪检测气体中的 NO。催化剂用量 0.15 g,首先让催化剂在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的 Ar 气氛中预处理 60 min,冷却至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,

切入  $\text{NO}/\text{Ar}$  混合气体(0.05% NO,其余为 Ar), $100\text{ }^\circ\text{C}$  恒温吸附 30 min,然后通入 30 mL/min 的 Ar 吹扫 60 min 以除去催化剂表面物理吸附的 NO,待基线稳定后,以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,进行 NO 脱附,使用 QIC-20 气体质谱仪在线检测 NO。

$\text{H}_2$ -程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)反应在美国麦克公司的 CHEMISORB-2750 型脉冲化学吸附仪上进行。催化剂为 40~60 目颗粒,用量为 0.1 g,在  $\text{N}_2$  气氛下于  $350\text{ }^\circ\text{C}$  处理 30 min,冷却至室温后,切换为还原气体,待基线平稳后,以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  进行还原反应,还原气体组成(体积比)为 10% 的  $\text{H}_2$ ,Ar 为平衡气,气体流量为 30 mL/min。

### 1.3 催化剂的活性评价

采用常压固定床微型反应器实验室评价装置评价催化剂在  $\text{NH}_3$  选择性催化还原 NO 反应中的催化剂活性。反应气体组成为 600  $\mu\text{L}/\text{L}$  NO、600  $\mu\text{L}/\text{L}$   $\text{NH}_3$ 、300  $\mu\text{L}/\text{L}$   $\text{SO}_2$ 、5%  $\text{O}_2$ ,平衡气为  $\text{N}_2$ 。气体总流量为 300 mL/min。反应器为内径 8 mm 的石英管,取 20~40 目催化剂颗粒 0.4 g,自动控温仪控制程序升温反应,升温速率为  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。反应尾气中的 NO 使用美国热电公司 42C-HL 型  $\text{NO}_x$  分析仪在线检测。NO 转化率按下式计算:

$$x_{\text{NO}}\% = \frac{\varphi_{(\text{NO})\text{in}} - \varphi_{(\text{NO})\text{out}}}{\varphi_{(\text{NO})\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\varphi_{(\text{NO})\text{in}}$ 、 $\varphi_{(\text{NO})\text{out}}$  为进入和离开反应器气体中的 NO 体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

图 1 为催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, $\text{M}(3)/\text{REY}$  样品的 XRD 谱图上除 REY 分子筛载体特征衍射峰外,未观测到相关氧化物的特征衍射峰,可能是金属氧化物负载量少,低于检测限或高度分散在催化剂载体中。为确定铜物种在载体上的存在形态,制备了  $\text{Cu}(9)/\text{REY}$  催化剂,并进行 XRD 测试,在  $35.47^\circ$ 、 $38.72^\circ$  处观测到归属 CuO 的特征衍射峰(JCPDS 45-0937),表明铜物种以 CuO 形式存在于催化剂中。

#### 2.1.2 TG-MS 表征

图 2 为  $\text{Cu}(3)/\text{REY}$  催化剂的 TG-MS 曲线。由图 2 中 TG 曲线可知,催化剂在  $50 \sim 380\text{ }^\circ\text{C}$  失重 22.5%。根据气体质谱仪在线检测到的分解产物  $\text{H}_2\text{O}$ 、NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2$  曲线可知, $50 \sim 126\text{ }^\circ\text{C}$  时,催化剂失重仅是由催化剂失水引起的, $126 \sim 269\text{ }^\circ\text{C}$

时,催化剂失重一部分是由催化剂失水引起的;另一部分是由于硝酸盐分解引起的;269 ~ 372 °C 时,催化剂失重主要是由硝酸盐分解引起的。由图 2 可知,硝酸盐在 126 °C 开始分解, 247 °C 硝酸盐分解速率达到最大,372 °C 分解完全,气体质谱仪在线检测到的分解产物主要是 NO,也检测到少量  $\text{NO}_2$  和微量  $\text{N}_2\text{O}$ ,与文献[18]结果一致。由此可见,本研究催化剂在 400 °C 焙烧可以确保硝酸盐分解完全。

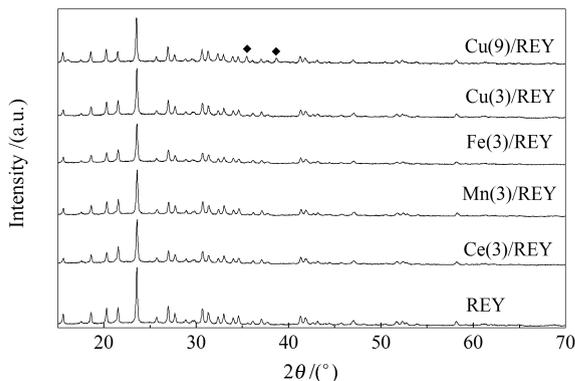


图 1 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的 XRD 谱图  
Figure 1 X-ray diffraction patterns of M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) catalysts  
◆: CuO

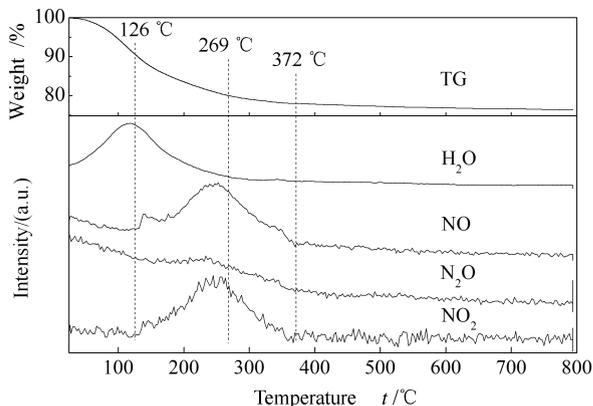


图 2 Cu(3)/REY 催化剂的 TG-MS 曲线  
Figure 2 TG-MS profiles of Cu(3)/REY catalysts

### 2.1.3 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

图 3 为 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线。由图 3 可知,载体 REY 本身具有弱酸(184.2 °C)和中强酸(350 °C 左右),REY 载体负载活性组分后,催化剂的酸性和酸量有一定的改变,主要表现为中强酸量和酸性的变化。其中, Mn(3)/REY 中强酸位向低温移动幅度较大,中强酸量明显减少;Cu(3)/REY 催化剂的中强酸位小幅度向低温位移动,中强酸量减少,其他两个催化剂酸性变化介于两者之间,催化剂酸性的变化在一定

程度上影响催化剂活性<sup>[19]</sup>。

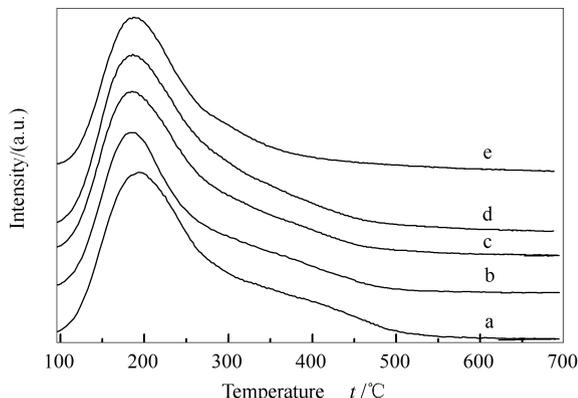


图 3 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Figure 3  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) catalysts  
a: REY; b: Cu(3)/REY; c: Fe(3)/REY; d: Ce(3)/REY; e: Mn(3)/REY

### 2.1.4 NO-TPD 表征

图 4 为 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的 NO-TPD 曲线。

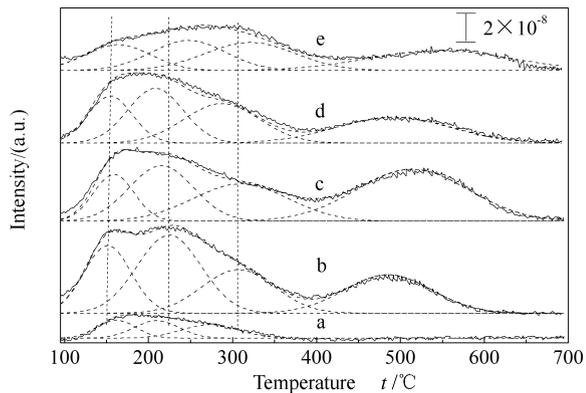


图 4 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的 NO-TPD 曲线  
Figure 4 NO-TPD profiles of M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) catalysts  
a: REY; b: Cu(3)/REY; c: Fe(3)/REY; d: Ce(3)/REY; e: Mn(3)/REY

由图 4 可知,催化剂在 100 ~ 400 °C 有一个较宽的 NO 脱附峰,这是由于催化剂表面能量分布不均会导致 NO-TPD 过程脱附峰重叠<sup>[20]</sup>,通过分峰拟合将该峰分为三个 NO 脱附峰。REY 在 100 ~ 400 °C 的三个 NO 脱附峰温度相差较小,NO 脱附量小(峰面积小,NO 脱附峰总面积只有 1.74,见表 1),表明载体对 NO 的吸附能力差。REY 载体负载活性组分后对 NO 的吸附能力明显增强,100 ~ 400 °C 处

NO 脱附峰面积明显增大, Cu(3)/REY、Fe(3)/REY、Ce(3)/REY 和 Mn(3)/REY 催化剂 NO 脱附峰面积分别为 8.47、6.78、6.06 和 4.80; 同时 NO 的脱附峰温位也发生变化, 第 1 个 NO 脱附峰略向低温方向移动(Mn(3)/REY 催化剂除外), 第 2 和第 3 个 NO 脱附峰向高温方向移动(Ce(3)/REY 催化剂除外)。另外, 在较高温度(400 ~ 700 °C)处出现

一个新的 NO 脱附峰, 其峰面积为 2.0 ~ 4.5。所有现象表明, REY 负载活性组分后催化剂表面性质发生改变, 即对 NO 的吸附能力增加且形成吸附能力强的 NO 吸附中心。在非均相催化反应中, 催化剂对反应物的吸脱附性能将影响催化剂对反应物的活化和催化反应的进行。

表 1 催化剂上 NO 脱附峰面积和温度

Table 1 Area and temperature of NO desorption peak over the catalysts

| Peak  | Area/(a. u.) (Temperature $t/^\circ\text{C}$ ) |            |            |            |            |
|-------|--|------------|------------|------------|------------|
|       | REY  | Cu(3)/REY  | Fe(3)/REY  | Ce(3)/REY  | Mn(3)/REY  |
| 1     | 0.54 (161)                                     | 2.34 (151) | 1.43 (159) | 1.55 (154) | 1.23 (163) |
| 2     | 0.61 (209)                                     | 3.74 (225) | 2.68 (215) | 2.27 (208) | 1.68 (247) |
| 3     | 0.59 (273)                                     | 2.39 (307) | 2.67 (310) | 2.24 (287) | 1.89 (321) |
| 4     | -  | 2.52 (485) | 4.34 (514) | 2.23 (494) | 2.03 (547) |
| Total | 1.74   | 10.99      | 11.12      | 8.29       | 6.83       |

### 2.1.5 H<sub>2</sub>-TPR 表征

根据 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果可以推断, 催化剂中金属离子的氧化还原能力、表面氧和体相中晶格氧的活动性能以及催化剂在 H<sub>2</sub> 的还原气氛中稳定性<sup>[21,22]</sup>等方面的信息。图 5 为 M(3)/REY (M = Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。由图 5 可知, 催化剂活性组分不同, 其氧化还原性能不同, 各样品在实验温度范围内均出现部分重叠的宽还原峰, 对其进行分峰处理得到 2 ~ 3 个还原峰, 按温度高低标记为  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  峰, 还原峰的面积和温度见表 2。

根据文献<sup>[23,24]</sup>对 Cu(3)/REY 催化剂的氢还原峰进行如下归属:  $\alpha$  峰归属催化剂表面高分散 CuO 的还原,  $\beta$  峰归属催化剂表面较小颗粒 CuO 的还原,  $\gamma$  峰归属进入分子筛骨架中的 Cu<sup>2+</sup> 的还原。根据氢消耗量可以推断, Cu(3)/REY 中的铜物种以 CuO 或高度分散在催化剂表面或以较小颗粒存在于催化剂表面, 只有极少量的铜离子进入到分子筛

骨架中。 $\alpha$  和  $\beta$  峰还原温度低、面积大(14.8)、耗氢量多, 有利于氧化还原反应的进行, 与催化剂活性评价结果一致。

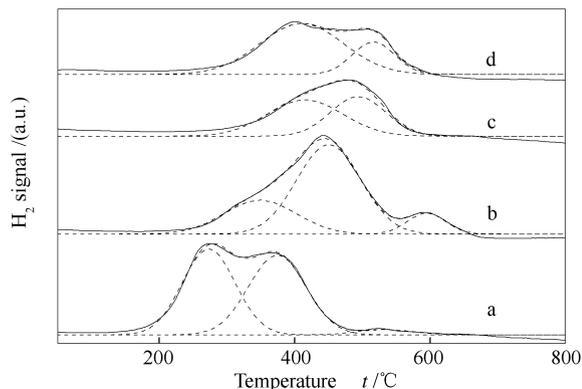


图 5 M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Figure 5 H<sub>2</sub>-TPR profiles of M(3)/REY (M=Cu、Fe、Ce、Mn) catalysts  
a: Cu(3)/REY; b: Fe(3)/REY;  
c: Ce(3)/REY; d: Mn(3)/REY

表 2 催化剂上 H<sub>2</sub> 还原峰面积和温度

Table 2 Area and temperature of H<sub>2</sub> reduction peak over the catalysts

| Peak  | Area/(a. u.) (Temperature $t/^\circ\text{C}$ ) |           |           |           |
|-------|--|-----------|-----------|-----------|
|       | Cu(3)/REY                                      | Fe(3)/REY | Ce(3)/REY | Mn(3)/REY |
| 1     | 7.4 (273)                                      | 4.0 (349) | 4.5 (416) | 6.7 (401) |
| 2     | 7.4 (374)                                      | 9.3 (450) | 3.6 (494) | 3.0 (515) |
| 3     | 0.5 (534)                                      | 1.3 (595) | -         | -         |
| Total | 15.3   | 14.6      | 8.1       | 9.7       |

Fe(3)/REY 催化剂的  $\alpha$  和  $\beta$  还原峰分别归属于铁氧化物两步还原过程  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+/3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ <sup>[25]</sup>,  $\gamma$  峰可能是进入分子筛骨架中的铁离子的还原。Fe(3)/REY 催化剂氢还原峰总面积大(14.6)、总耗氢量较多,但是该催化剂各还原峰的耗氢量相差较大, $\beta$  峰耗氢量最多(峰面积为 9.3), $\alpha$  和  $\gamma$  还原峰耗氢量少(峰面积分别为 4.0 和 1.3),且 Fe(3)/REY 催化剂各还原峰温度较 Cu(3)/REY 催化剂高,故其氧化还原能力较 Cu(3)/REY 催化剂弱。Ce(3)/REY 催化剂有一个较宽的没有明显温度间隔的还原峰,对其进行分峰处理,得到两个对应 CeO<sub>2</sub> 的还原峰<sup>[26]</sup>,该催化剂耗氢量小(还原峰总面积只有 8.1),还原峰温度较高,氧化还原能力较差。Mn(3)/REY 催化剂出现了  $\alpha$  和  $\beta$  两个还原峰,分别对应于  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$  两步还原过程<sup>[27,28]</sup>。 $\alpha$  峰面积是  $\beta$  峰面积的两倍,进一步表明  $\alpha$  峰对应  $3\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  还原过程, $\beta$  峰对应  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$  还原过程<sup>[28]</sup>,从还原峰面积和还原峰温度看,Mn(3)/REY 的耗氢量少且还原峰温度较高,表明其氧化还原能力差。

## 2.2 催化剂的活性评价

图 6 为催化剂用于 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应活性评价结果。由图 6 可知,在 SO<sub>2</sub>(300  $\mu\text{L/L}$ )存在条件下,REY、Fe(3)/REY、Ce(3)/REY 和 Mn(3)/REY 出现双峰现象。在较低温度下(104  $^{\circ}\text{C}$ ),载体 REY 本身表现出较好的催化活性,反应温度为 104  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 的转化率达到 66%;但随着反应温度的升高,NO 转化率逐渐降低,反应温度达到 290  $^{\circ}\text{C}$ ,NO 转化率降至 16%,此后,再升高反应温度,NO 转化率增加,反应温度达到 400  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 转化率为 82%。REY 载体上负载活性组分后,催化剂活性得到一定改善,但活性组分不同,催化剂活性有很大差异。活性组分为 Ce 或 Mn,催化剂活性无明显改善,反应温度达到 400  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 转化率分别为 91.3% 和 67.2%;活性组分为 Fe,低温活性无明显改善,但高温(275 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$ )活性得到一定改善,反应温度在 349  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 的转化率达到 95%;活性组分为 Cu,活性评价曲线双峰现象消失,即低温活性(< 200  $^{\circ}\text{C}$ )变差,高温(200 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$ )活性明显提高,在的 SO<sub>2</sub>(300  $\mu\text{L/L}$ )存在条件下,NO 的转化率达到 85% 和 95% 时,反应温度分别为 236 和 254  $^{\circ}\text{C}$  时,且其活性窗口温度较宽,为 254 ~ 390  $^{\circ}\text{C}$ 。

在本研究范围内,Cu(3)/REY 样品对 NO 的吸脱附性能和氧化还原性能好,催化活性高,Fe(3)/

REY 次之,而 Ce(3)/REY 和 Mn(3)/REY 对 NO 的吸脱附性能和氧化还原性能较差,催化活性也较低。NO-TPD 表征结果表明,Cu(3)/REY 表面性质均匀、有多种吸附中心、脱附温度较低、NO 的脱附量大,且各温度范围脱附量较均匀(见表 1);其他催化剂虽然也有多种吸附中心,但是他们或脱附量小或脱附量分布不均匀,不利于提高催化活性。H<sub>2</sub>-TPR 表征结果表明,Cu(3)/REY 氧化还原性能好,主要表现在还原温度低和氢耗量大。Fe(3)/REY、Ce(3)/REY 和 Mn(3)/REY 的氧化还原性能差,主要表现为 H<sub>2</sub> 还原峰温度较高、耗氢量少,从实验结果看,催化剂的氧化还原能力强弱与催化剂活性顺序一致。

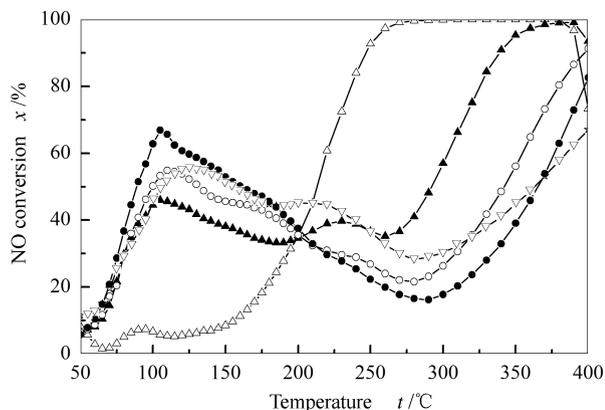


图 6 M(3)/REY(M=Cu、Fe、Ce、Mn)催化剂上 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应温度与 NO 转化率关系  
Figure 6 Relationship between NO conversion and temperature for the NH<sub>3</sub>-SCR reaction over M(3)/REY(M=Cu、Fe、Ce、Mn) catalysts reaction conditions:  $\varphi_{\text{NO}} = \varphi_{\text{NH}_3} = 600 \mu\text{L/L}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2} = 5\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 300 \mu\text{L/L}$ , N<sub>2</sub> balance and gas flow, 300 mL/min; catalyst, 0.4 g;  
●: REY;  $\Delta$ : Cu(3)/REY;  $\blacktriangle$ : Fe(3)/REY;  
○: Ce(3)/REY;  $\nabla$ : Mn(3)/REY

REY、Fe(3)/REY、Ce(3)/REY 和 Mn(3)/REY 出现双峰现象。可能原因是在的 SO<sub>2</sub>(300  $\mu\text{L/L}$ )存在条件下,反应体系中的 SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 形成的硫酸盐沉积在催化剂表面覆盖催化剂的活性中心。由于反应温度较低硫酸盐不能分解,随着反应的进行沉积在催化剂表面的硫酸盐数量增加,使催化剂活性下降,NO 转化率降低;当反应温度升高到一定温度后,硫酸盐开始分解,且随着反应温度升高分解速率加快,使被覆盖的活性中心重新裸露出来,催化活性得以恢复。为确定反应过程中有硫酸盐沉积在催化剂表面,分别使用 REY 和 Cu(3)/REY 在不同温度(100、200 和 300  $^{\circ}\text{C}$ )下反应

240 min, 然后对反应前后的催化剂样品进行 XPS 分析测试, 检测催化表面硫的形态与含量。

图 7 和图 8 分别为 REY 和 Cu(3)/REY 反应前及在不同反应温度反应后催化剂的 S 2p 态光电子能谱图。

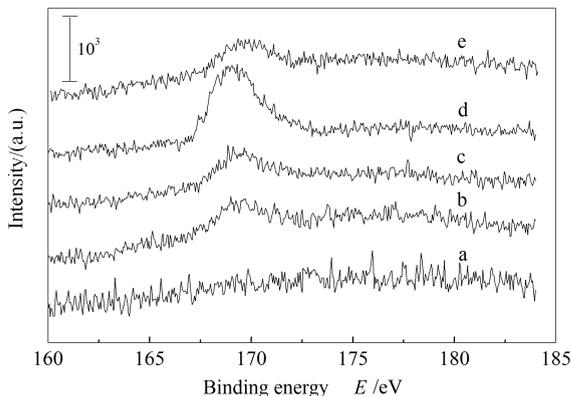


图 7 反应前后 REY 的 S 2p 态的光电子能谱图

Figure 7 XPS spectra of S 2p state of REY before and after the reaction

a: unreaction; b: reaction at 100 °C; c: reaction at 200 °C; d: reaction at 300 °C; e: reaction at 350 °C

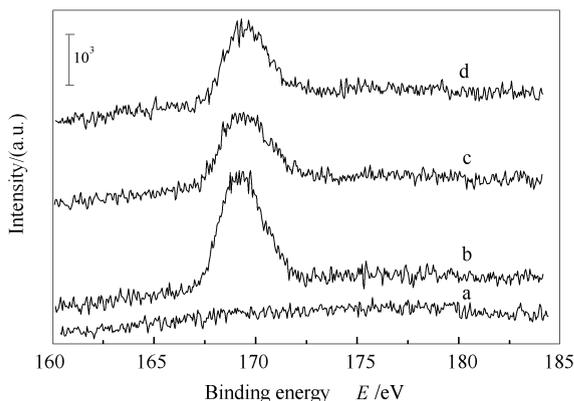


图 8 反应前后 Cu(3)/REY 催化剂的 S 2p 态的光电子能谱图

Figure 8 XPS spectra of S 2p state of Cu(3)/REY before and after the reaction

a: unreaction; b: reaction at 100 °C; c: reaction at 200 °C; d: reaction at 300 °C

由图 7 和图 8 可知, 新鲜催化剂表面未检测到硫, 反应后催化剂表面检测到 S 2p 态光电子能谱峰, 其结合能为 169 eV, 与  $\text{SO}_4^{2-}$  中硫的结合能相同<sup>[29]</sup>, 表明硫以  $\text{SO}_4^{2-}$  的形态存在, 即在反应中有硫酸盐

生成。由图 7 和图 8 还可知, 在 100 °C 进行  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝反应, 载体 REY 和 Cu(3)/REY 催化剂表面均检测到硫, 说明该温度下  $\text{SO}_2$  和  $\text{NH}_3$  发生作用形成硫酸盐, 但载体 REY 上硫的数量明显少于 Cu(3)/REY 催化剂上硫的数量, 说明在较低温度 (100 °C) 下, Cu 物种的引入促进了  $\text{SO}_2$  的氧化, 形成硫酸盐。由图 7 可知, 随着反应温度升高, 载体 REY 上硫的数量先增加后减少, 反应温度为 300 °C 时载体 REY 上硫的数量最多, 反应温度为 350 °C 时载体 REY 上硫的数量明显减少, 说明以载体 REY 为催化剂, 随着反应温度的升高,  $\text{SO}_2$  的氧化速率加快, 生成的硫酸盐量增加, 催化剂的活性降低, 反应温度低于 300 °C, 载体 REY 上的硫酸盐不能分解, 因此, 以载体 REY 为催化剂时, 反应温度为 300 °C 时, 催化剂活性降至最低 (见图 6), 反应温度高于 300 °C, 生成的硫酸盐开始分解, 如图 7e 所示 S 2p 态光电子谱峰明显减弱, 催化的活性得以恢复, NO 转化率升高, 这是  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝曲线出现双峰的原因。由图 8 还可知, 反应温度为 100 °C 时, Cu(3)/REY 催化剂表面上硫的含量较多, 催化剂活性较差, 但随着反应温度升高, 其表面硫含量减少, NO 转化率升高, 说明硫酸盐开始分解, 催化剂活性得以恢复; 由图 8 和图 6 可知, 在 REY 载体上引入铜物种, 虽然较低温度下促进  $\text{SO}_2$  的氧化, 同时也使硫酸盐在较低的温度下开始分解, 恢复催化剂的反应活性。

### 3 结论

采用浸渍法制备 M(3)/REY (M = Cu、Fe、Ce、Mn) 催化剂, 活性组分种类影响催化剂的理化性质, 导致催化剂性能存在差异。其中, Cu(3)/REY 催化剂有良好的催化活性, 一方面归因于催化剂表面性质均匀, 有多个分布均匀的 NO 吸附中心, 且 NO 脱附量大; 另一方面  $\text{H}_2$ -TPR 表征结果显示, 催化剂的氧化还原性能好, 有利于氧化还原反应的进行。在 300  $\mu\text{L}/\text{L}$  的  $\text{SO}_2$  存在条件下, 以 Cu(3)/REY 为催化剂, 254 °C 时 NO 转化率达到 95%, 且 NO 转化率高于 95% 的活性窗口温度较宽, 为 254 ~ 390 °C。反应前后催化剂表征结果表明, 在较低反应温度下硫酸盐的形成使催化剂活性降低, 随着反应温度的升高, 硫酸盐开始分解, 催化剂活性恢复。

### 参考文献

- [1] LI Y T, ZHONG Q. The characterization and activity of F-doped vanadia/titania for the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperatures[J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2/3): 635-640.
- [2] 伍斌, 童志权, 黄妍.  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  催化剂上  $\text{NH}_3$  低温选择催化还原  $\text{NO}_x$ [J]. 石油化工, 2006, 35(2): 178-183. (WU Bin, TONG Zhi-quan, HUANG Yan. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  catalyst at low temperature[J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(2): 178-183.)

- [3] 刘越, 江博琼, 吴忠标. 以 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 作为催化剂的低温 SCR 反应过程中还原剂 NH<sub>3</sub> 的作用[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(4): 671-673. (LIU Yue, JIANG Bo-qiong, WU Zhong-biao. The role of NH<sub>3</sub> in the low-temperature selective catalytic reduction of NO over MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **28**(4): 671-673.)
- [4] QI G, YANG R. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania[J]. Appl Catal B; Environ, 2003, **44**(3): 217-225.
- [5] KIM Y J, KWON H J, NAMA I S, CHOUNG J W, KIL J K, KIM H J, CHA M S, YEO G K. High deNO<sub>x</sub> performance of Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst by NH<sub>3</sub>[J]. Catal Today, 2010, **151**(3/4): 244-250.
- [6] WU Z B, JIANG B Q, LIU Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Appl Catal B; Environ, 2008, **79**(4): 347-355.
- [7] RICHTER M, TRUNSCHKE A, BENTRUP U, BRZEZINKA K W, SCHNEIDER M, POHL M M, FRICKE R. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell MnO<sub>x</sub>/NaY composite catalysts[J]. J Catal, 2002, **206**(1): 98-113.
- [8] BENTRUP U, BRUCKNER A, RICHTER M, FRICKE R. NO<sub>x</sub> adsorption on MnO<sub>2</sub>/NaY composite: An in situ FTIR and EPR study [J]. Appl Catal B; Environ, 2001, **32**(4): 229-241.
- [9] HE C H, WANG Y H, CHENG Y S, LAMBERT C K, YANG R T. Activity, stability and hydrocarbon deactivation of Fe/Beta catalyst for SCR of NO with ammonia[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **368**(1/2): 121-126.
- [10] LI J, CHANG H Z, MA L, HAO J M, YANG R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review[J]. Catal Today, 2001, **175**(1): 147-156.
- [11] KWAK J H, TONKYN R G, KIM D H, SZANYI J, PEDEN C H F. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. J Catal, 2010, **275**(2): 187-190.
- [12] FICKE D W, ADDIO E D, LAUTERBACH J A, LABO R F. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. Appl Catal B; Environ, 2011, **102**(3/4): 441-448.
- [13] YOSHIKAWA M, YASUTAKE A, MOCHIDA I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. Appl Catal A: Gen, 1998, **173**(2): 239-245.
- [14] 李群, 李彩亭, 罗瑶, 田立辉, 柯琪, 陆陪. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂用于低温 NH<sub>3</sub>-SCR 的性能研究[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(7): 1480-1484. (LI Qun, LI Cai-ting, LUO Yao, TIAN Li-hui, KE Qi, LU Pei. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **29**(7): 1480-1484.)
- [15] PUTLURU S S R, RIISAGER A, FEHRMANN R. Alkali resistant Cu/zeolite deNO<sub>x</sub> catalysts for flue gas cleaning in biomass fired applications[J]. Appl Catal B; Environ, 2011, **101**(3/4): 183-188.
- [16] PUTLURU S S, ROOSAGER A, FEHRMANN R. Vanadia supported on zeolites for SCR of NO by ammonia[J]. Appl Catal B; Environ, 2010, **97**(3/4): 333-339.
- [17] LEE T J, NAM I S, HAM S W, BEAK Y S, SHIN K H. Effect of Pd on the water tolerance of Co-ferriite catalyst for NO reduction by CH<sub>4</sub>[J]. Appl Catal B; Environ, 2003, **41**(1/2): 115-127.
- [18] 张延东, 李慧远, 祝社民, 张利民, 王志良, 沈树宝. MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的制备及低温催化还原 NO 的研究[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(7): 339-343. (ZHANG Yan-dong, LI Hui, ZHU She-min, WANG Zhi-liang, SHEN Shu-bao. Preparation and catalytic performance of MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts used for the selective catalytic reduction of NO at low temperature [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **29**(7): 339-343.)
- [19] SHEN B X LIU T, ZHAO N, YANG X Y, DENG L D. Iron-doped Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. J Environ Sci, 2010, **22**(9): 1447-1454.
- [20] 辛勤. 固体催化剂研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 281-284. (XIN Qin. Research of solid catalyst [M]. Beijing: Science Press, 2004: 281-284.)
- [21] ZHAO Z, YAMADA Y, UEDA A, SAKURAI H, KOBAYASHI T. The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane[J]. Catal Today, 2004, **93-95**: 163-165.
- [22] WANG H, LUI J, ZHEN Z, WEI Y C, XU C M. Comparative study of nanometric Co-, Mn- and Fe-based perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous elimination of soot and NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust[J]. Catal Today, 2012, **184**(1): 288-300.
- [23] 杨志强, 毛东森, 杨超杰, 郭强胜, 卢冠忠. 制备方法对 CuO-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化 CO 氧化性能的影响[J]. 无机化学学报, 2012, **28**(7): 1353-1359. (YANG Zhi-qiang, MAO Dong-sen, YANG Chao-jie, GUO Qiang-sheng, LU Guan-zhong. Effect of preparation method on catalytic performance of CuO-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> for CO oxidation [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, **28**(7): 1353-1359.)
- [24] 王月娟, 王雪俐, 谢冠群, 鲁继青, 金炜阳, 刘西敬, 罗孟飞. CuO/SBA-15 催化剂上巴豆醛选择性加氢[J]. 催化学报, 2008, **29**(5): 482-488. (WANG Yue-juan, WANG Xue-li, XIE Guan-qun, LU Ji-qing, JIN Wei-yang, LIU Xi-jing, LUO Meng-fei. Crotonaldehyde hydrogenation over CuO/SBA-15 catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, **29**(5): 482-488.)
- [25] LIU F D, HE H, DING Y, ZHANG C B. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Appl Catal B; Environ, 2009, **93**(1/2): 194-204.
- [26] 李淑莲, 陈光文, 孙继良, 李恒强. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物对金属蜂窝整体催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2002, **23**(4): 341-344. (LI Shu-lian, CHEN Guang-wen, SUN Ji-liang, LI Heng-qiang. Effect of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite oxide on performance of catalyst with metal monolith substrate [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2002, **23**(4): 341-344.)
- [27] 吴碧君, 刘晓勤, 王述刚, 朱林, 曹林岩. MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的研究与表征[J]. 燃烧科学与技术, 2008, **14**(3): 222-225. (WU Bi-jun, LIU Xiao-qin, WANG Shu-gang, ZHU Lin, CAO Lin-yan. Investigation and characterization on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008, **14**(3): 222-225.)
- [28] 廖晓斌, 郭玉芳, 叶代启. 不同金属氧化物对等离子体降解甲苯的作用研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(9): 1824-1832. (LIAO Xiao-bin, GUO Yu-fang, YE Dai-qi. Effect of different metal oxides on the plasma decomposition of toluene [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(9): 1824-1832.)
- [29] ESTEBAN J R, KIRK H S. A XPS investigation of SO<sub>2</sub> adsorption on ceria-zirconia mixed-metal oxides[J]. Appl Surf Sci, 2005, **246**(1/3): 262-270.