

引用格式:徐托雨,蔡思翔. 硫酸化改性对 TiO_2 负载的铈基脱硝催化剂的活性及抗碱金属性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(1): 25–33.

XU TuoYu, CAI SiXiang. Effect of sulfation on the activity and alkali resistance of TiO_2 -supported cerium-based deNO_x catalysts[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(1): 25–33.

硫酸化改性对 TiO_2 负载的铈基脱硝催化剂的活性及抗碱金属性能的影响

徐托雨^{1,2,3} 蔡思翔^{1,2,3*}

(海南大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 海南省特种玻璃重点实验室;

3. 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228)

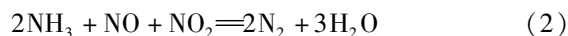
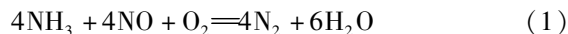
摘 要: 采用浸渍法对 TiO_2 负载的铈基催化剂进行了硫酸化改性, 同时制备了未经硫酸化改性的催化剂与之对比, 通过 X 射线衍射 (XRD)、比表面积测试 (BET)、氢气程序升温还原 (H_2 -TPR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和吡啶红外光谱 (Py-IR) 等一系列手段对催化剂进行了表征。结果表明, 硫酸化改性不仅能够增加催化剂表面的化学吸附氧的含量, 提高催化剂的氧化还原性, 而且还能极大地丰富催化剂表面的布朗斯特酸位点和路易斯酸位点, 以此来增加催化剂的酸性, 使得催化剂的低温活性有所提升并拓宽其温度窗口。此外, 硫酸化改性为铈基催化剂表面增加了额外的超强酸位点, 使催化剂在受到碱金属的毒害后, 仍有大量的酸位能得以保留, 能够维持对 NH_3 的吸附, 进行催化反应循环, 极大地提升催化剂的抗碱金属性能。

关键词: 选择性催化还原; 催化剂; 氮氧化物; 多相反应; 活性

中图分类号: X511 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.01.004

引 言

氮氧化物 (NO_x) 是当前大气中的主要污染物之一, 会带来大量环境问题, 例如酸雨、 $\text{PM}_{2.5}$ 和光化学污染等^[1]。为了减少氮氧化物带来的危害, 人们研发了一系列的氮氧化物净化处理技术, 例如选择性催化还原法 (SCR)、非选择性催化还原法 (NSCR) 和等离子体技术等。其中, 氨选择性催化还原法 (NH_3 -SCR) 由于成本低廉且净化效率高而被广泛应用。该方法主要通过标准 SCR 反应 (式 (1)) 和快速 SCR 反应 (式 (2)) 实现氮氧化物的无害化处理^[2]。



在 NH_3 -SCR 技术中最关键的因素是催化剂, 目前, 商用 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 催化剂是在固定源 (火力发电厂、燃煤锅炉等) 中使用最广泛的 SCR 催化剂, 该催化剂在 300~400 °C 的温度区间表现出优异的氮氧化物去除效率, 并且催化剂本身的抗压强度和耐磨性极佳。然而, V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 催化剂仍然有一些不可避免的缺陷, 例如在低温范围内催化剂的活性很低, 抗毒性差, 并且催化剂中的 V_2O_5 易挥发、产生生物毒性。此外, 该催化剂在高温下会产生大量 N_2O , 降低了对 N_2 的选择性^[3]。因此, 近年来许多研究致力于开发有效的非钒基催化剂^[4]。在所有的非钒基催化剂中铈基催化剂被认为是最有潜力的替代品。原因是 CeO_2 具有灵活多变的价态构成、表面有丰富的氧空位并且与 NH_3 /NO 有强相互作用, 故作为助剂、载体或催化活性组分而被广泛应用于 NH_3 -SCR 催化剂的研究中^[5-6]。但是, 由于纯 CeO_2 的表面上缺少 SCR 反应

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 海南省青年基金项目 (218MS004); 中央引导地方科技发展专项资金 (ZY2019HN0904); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2020015); 海南大学科研平台建设 (ZY2019HN09)

第一作者: 女, 1992 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: 993049@hainanu.edu.cn

所需的酸性位点,其通常会表现出较低的催化活性。此外,在高温下,纯 CeO_2 的表面会发生 NH_3 的非选择性氧化,使催化剂对 N_2 的选择性降低。研究表明,为铈基催化剂提供合适的载体可以尽可能地优化 Ce 在通道上的分散^[7]。 TiO_2 由于比表面积大,能以孔体积为催化活性中心,并且成本低廉、环境友好,因而常被用作催化剂的载体^[8]。

目前,随着国家环境保护标准的不断提高,生物质燃料等可再生能源的使用已越来越广泛,但是生物质燃料的燃烧会产生高含量的 K_2O 。无论是钒基还是非钒基的脱硝催化剂都会在这一过程中受到 K_2O 的毒害作用而失活。因此,研究 SCR 催化剂抗碱中毒机制具有重要意义。根据 Kamata 等^[9] 的研究, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 的催化活性与碱金属的沉积量有关,随着 K_2O 添加量逐渐提高, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂对 NO 的催化还原能力会随之降低。当沉积了质量分数约为 1% 的 K_2O 后,催化剂几乎完全失活。Peng 等^[10] 研究了碱金属对 CeO_2-WO_3 催化剂的影响,指出碱金属主要影响催化剂表面酸位的数量而不是酸强度,碱金属会抑制 NO_x 与 NH_3 之间的反应。Zhang 等^[11] 将 $\text{Mn}-\text{Ce}/\text{TiO}_2$ 催化剂表面浸渍了少量钾盐,以模拟烟道气中的钾中毒,发现 K^+ 的引入严重影响了催化剂的低温活性,这是因为 K^+ 会以离子交换的形式占据布朗斯特酸表面上 H^+ 的位点,从而抑制 SCR 反应的吸附、活化和解吸过程,破坏催化循环。为了抵抗碱金属的毒害,人们提出了一些解决方案:1) 在催化剂中添加助剂,构筑牺牲位以保护活性组分,例如 Yan 等^[12] 采用掺入 Ce 作为助剂提升催化剂的抗 K 能力;2) 通过构筑核壳结构,将活性组分包覆在里层,阻止其与中毒物质接触^[9],例如 Yan 等^[3] 基于此思路设计了一种新型 TiO_2 改性的酸处理锰基氧化物八面体分子筛($\text{OMS}-5(\text{H})@\text{TiO}_2$) 高抗碱性能的脱硝催化剂;3) 通过构筑碱捕获位点来分离催化剂的活性位点和中毒位点,例如 Huang 等^[13] 制备了一种锰钼矿结构(HMO)的锰氧化物催化剂,当该催化剂钾中毒时, K^+ 会自发移动到碱金属捕获位点,因此不会侵害活性位点。

本文将负载铈基催化剂的 TiO_2 载体进行了硫酸化改性,该方法能在保留 TiO_2 氧化还原性的优势的同时,极大地提升催化剂的酸性。同时制备了未经硫酸化改性的催化剂与之对比。通过一系列的表

征手段研究了硫酸化改性对铈基催化剂的活性和抗碱金属性能的影响。本文工作可以为抗碱金属中毒催化剂的设计提供一些新的思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的纳米 TiO_2 、 H_2SO_4 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KNO_3 均购于国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯。

1.2 催化剂的制备

载体 将纳米 TiO_2 在 H_2SO_4 (0.5 mol/L) 溶液中浸渍 2 h,倒去上清液,放入烘箱中干燥至恒重。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下将干燥后的样品煅烧 4 h,此时得到的产物即为硫酸化的 TiO_2 载体,将其标记为 $\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 。为了比较不同的载体对催化剂性能的影响,同时制备了未经硫酸浸渍改性的 TiO_2 载体。

新鲜催化剂 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源将其在上一步制备的 $\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ (或 TiO_2) 载体上浸渍负载 10% (质量分数,下同) 的 CeO_2 。具体方法为:将载体与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物溶于水,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行旋蒸干燥,将干燥的产物在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h。将所得催化剂分别标记为 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 。

中毒催化剂 考虑到在碱金属对催化剂的影响中,K 比 Na 对催化剂的毒害作用更为突出^[14],将催化剂浸渍负载 K_2O 模拟烟气中催化剂碱金属中毒的状态。文献[8]报道商用的 VWTi 催化剂在受到 1% (质量分数) 的 K_2O 作用时就会完全失活,本研究以此为参考,选择 1.2% 的剂量进行模拟实验。方法是将 KNO_3 作为钾源,在制备的新鲜催化剂表面浸渍负载 1.2% 的 K_2O ,将所得催化剂分别标记为 $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测试由日本理学株式会社的 D/max-2200-3KW PC 型 X 射线衍射仪以 $8(^{\circ})/\text{min}$ 的扫描速率完成。靶材为 Cu 靶, λ 为 0.15418 nm ,测试范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

催化剂的形貌由德国蔡司公司的 SIGMA-300 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观测得到。

X 射线光电子能谱(XPS)通过美国 Thermo Fisher 公司的 ESCALAB250Xi 型光电子能谱仪测试获得,以 C 1s 的电子结合能 284.6 eV 进行碳矫正,

并利用 *avantage 5.52* 软件进行分峰拟合。

氮气吸脱附测试在美国 *micromeritics* 公司的 *ASAP 2460* 型表面积和孔隙率分析仪上进行,并用 *Barrett-Joyner-Halenda (BJH)* 法计算样品的比表面积。

氢气程序升温还原 (*H₂-TPR*) 测试和氨气程序升温脱附 (*NH₃-TPD*) 均在美国 *micromeritics* 公司的 *Auto Chem HP 2920* 型全自动化学吸附仪上完成。

吡啶红外光谱 (*Py-IR*) 测试在美国 *Thermo Fisher* 公司的 *Nicolet 6700* 型光谱仪上完成,该光谱仪配备有 *Harrick* 科学红外原位反应池以及汞-镉-碲化物的 *MCT/A* 探测器。光谱采集范围设置为 $1\,700 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$,并将记录的数据按照式 (3) 和式 (4) 对催化剂中的布朗斯特酸和路易斯酸进行归一化计算^[15]。

$$C_B = 1.88 \times A_B \times R^2 / W \tag{3}$$

$$C_L = 1.42 \times A_L \times R^2 / W \tag{4}$$

式中, *C_B* 和 *C_L* 分别为布朗斯特和路易斯酸位的质量摩尔浓度 (*mmol/g*), *A_B* 和 *A_L* 分别为布朗斯特和路易斯酸位的谱带的积分吸光度 (*cm⁻¹*), *R* 为催化剂压片圆的半径 (*cm*), *W* 为样品质量 (*mg*)。

1.4 催化剂的性能测试

SCR 活性测试在 *VDRT-200SMT* 型微型多相催化反应器 (衢州 *Vodo* 公司) 上进行。将催化剂粉末用压片机压片,在 $20 \sim 40$ 目 ($0.850 \sim 0.425\text{ mm}$) 的不锈钢筛网上过筛。称取 0.3 g 过筛的样品,将其用石英棉固定,放入内径为 8 mm 的石英管中,测量催化剂的高度。测试时,用氮气作为载气向石英管中通入 500×10^{-6} (体积分数) *NO*、 500×10^{-6} (体积分数) *NH₃*、 5% (体积分数) *O₂*。用美国 *Thermo Fisher* 公司的 *Antaris* 系列红外气体分析仪记录出口气体 (*NO*、*NO₂*、*N₂O* 和 *NH₃*) 的体积分数。按照式 (5) 和式 (6) 计算 *NO_x* 的转化率和 *N₂* 的选择性^[16]。

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \varphi(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \tag{5}$$

$$S_{\text{N}_2} = \left[1 - \frac{2\varphi(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}}{\varphi(\text{NH}_3)_{\text{in}} + \varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \varphi(\text{NH}_3)_{\text{out}} - \varphi(\text{NO}_x)_{\text{out}}} \right] \times 100\% \tag{6}$$

式中, *X_{NO_x}* 为 *NO_x* (*NO* + *NO₂*) 的转化率; *S_{N₂}* 为 *N₂* 的

选择性; $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}}$ 为气体进口处 *NO_x* 的体积分数; $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{out}}$ 为气体出口处 *NO_x* 的体积分数; $\varphi(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}$ 为气体出口处 *N₂O* 的体积分数; $\varphi(\text{NH}_3)_{\text{in}}$ 为气体进口处 *NH₃* 的体积分数; $\varphi(\text{NH}_3)_{\text{out}}$ 为气体出口处 *NH₃* 的体积分数。

实验条件下的气时空速由式 (7) 计算得出^[16]。

$$V_{\text{GHS}} = \frac{q_v \times 10^3}{\pi r^2 h} \tag{7}$$

式中, *V_{GHS}* 为气时空速 (*h⁻¹*), *q_v* 为气体总流速 (*L/h*), *r* 为反应器的内径 (*cm*), *h* 为催化剂在反应器中的填装高度 (*cm*)。

2 实验结果

2.1 催化剂的性能

图 1 为在气时空速为 $50\,000\text{ h}^{-1}$ 的条件下 *CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻*、*K/CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻*、*CeO₂/TiO₂* 和 *K/CeO₂/TiO₂* 4 种催化剂活性测试的结果,发现 *CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻* 和 *CeO₂/TiO₂* 催化剂的活性远超目前商用催化剂 *V₂O₅-WO₃* 的活性 ($300 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, *NO_x* 转化率为 90%)。其中, *CeO₂/TiO₂* 在 $290 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内, *NO_x* 转化率达到 90% 以上。经硫酸化改性后, *CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻* 在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 的活性已经达到 90% 以上,并且在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性达到了近 100% ,表明硫酸化改性使得催化剂的低温活性明显得到了提升。同时测试了 *CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻* 和 *CeO₂/TiO₂* 在碱中毒之后的催化活性,发现 *CeO₂/TiO₂* 在受到碱金属作用后催化活性明显下降, *NO_x* 转化率最大只有 60% ,且丧失了温度窗口。而 *CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻* 在中毒之后,与中毒前相比活性变化小得多,说明硫酸化改性能有效提升催化剂抗碱金属的性能。

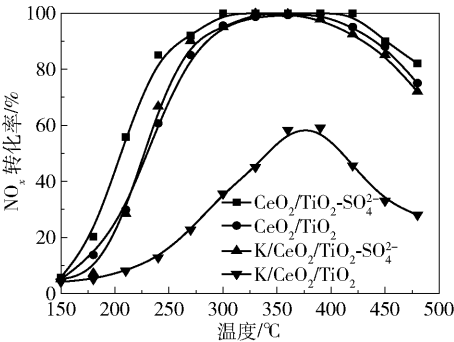


图 1 不同催化剂的 *NO_x* 转化率曲线

Fig. 1 *NO_x* conversion curves for different catalysts

图 2 为 4 种催化剂的 N_2 选择性曲线,发现无论是在硫酸化改性前还是在改性后,催化剂都有着极好的 N_2 选择性。并且在中毒之后催化剂仍有极高的 N_2 选择性,说明碱金属对铈基催化剂的 N_2 选择性影响不大。

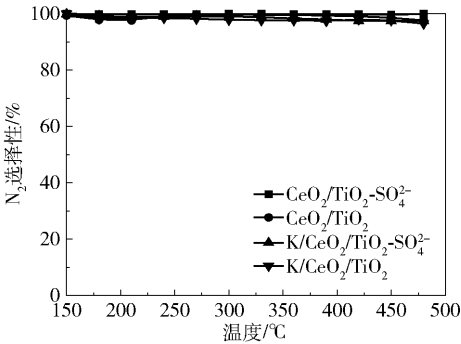
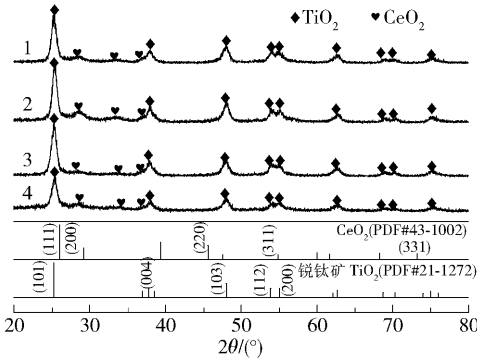


图 2 不同催化剂的 N_2 选择性曲线

Fig. 2 N_2 selectivity curves for different catalysts

2.2 催化剂的结构分析

通过 XRD 测试能够得到催化剂的晶相与结构信息。如图 3 所示,在测试的 4 个样品中均发现归属于锐钛矿 TiO_2 和萤石立方相 CeO_2 的特征衍射峰^[17-18]。然而并没有在碱中毒的催化剂中观测到归属于 K_2O 的特征峰,这可能是因为在催化剂中 K_2O 含量太低或是呈无定型分布。另外,通过对催化剂衍射峰强度的对比,发现 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 在中毒前后衍射峰强度变化不大,而 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 在中毒之后可以观测到归属于锐钛矿的(101)晶面的衍射峰强度急剧下降。说明碱金属的存在对 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂产生了某些影响,衍射峰强度降低可能是因为碱金属遮挡了锐钛矿上部分衍射峰的信号。



1— $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$; 2— $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$; 3— $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$;
4— $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 。

图 3 不同催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different catalysts

利用比表面积和孔隙率分析仪对 4 种催化剂的比表面积、孔体积和孔径进行了测试,结果如表 1 所示。 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的比表面积相差不大。 $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 的比表面积较 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 仅减小了 $6\text{ m}^2/\text{g}$, 而 $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 较 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的比表面积减小了 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 。这表明碱金属沉积在催化剂表面会使催化剂的比表面积降低,这是由于活性位点被占据且孔道被堵塞所致,同时也是催化剂活性降低的原因之一。而硫酸化改性能够减轻碱金属对催化剂结构的破坏,使催化剂仍能维持较大的比表面积,有利于反应物的吸附和反应^[19]。

表 1 不同催化剂的比表面积、孔体积和孔径

Table 1 Specific surface areas, pore volumes and pore sizes of different catalysts

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$	85	0.32	18.5
$\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$	79	0.30	18.6
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	82	0.33	18.2
$\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	68	0.29	18.9

2.3 催化剂的形貌分析

利用 FESEM 观测了硫酸化改性前后及碱金属中毒前后 4 种催化剂的形貌,结果如图 4 所示。4 种催化剂无特殊形貌,均为粒径均一的纳米粒子。

2.4 催化剂的元素价态分析

图 5 和图 6 分别为 4 种催化剂的 $\text{O } 1\text{s}$ 和 $\text{Ce } 3\text{d}$ 的 XPS 光谱。在图 5 中,表面吸附氧(O_α)的峰位于 531.7 eV 附近,晶格氧(O_β)的峰位于 530.4 eV 附近。由于 O_α 在氧化反应中具有较高的迁移率,可以促进 NO 向 NO_2 转化,促进快速 SCR 反应的发生,因此在氧化方面比 O_β 的活性更高^[20]。在图 6 中,每条光谱中有 8 个特征峰,其中, 884.8 eV 和 904.0 eV (分别表示为 v 和 u) 处的峰归属于 Ce^{3+} , 881.6 、 887.0 、 898.3 、 900.8 、 907.0 eV 和 916.3 eV (分别表示为 v° 、 v' 、 v'' 、 u° 、 u' 和 u'') 处的峰归属于 Ce^{4+} ^[21]。

依据上述的分峰结果,对每个解卷积峰的面积进行了积分,计算了 4 种催化剂中 Ce^{3+} 和 O_α 含量,计算结果如表 2 所示。结果表明催化剂的 XPS 展

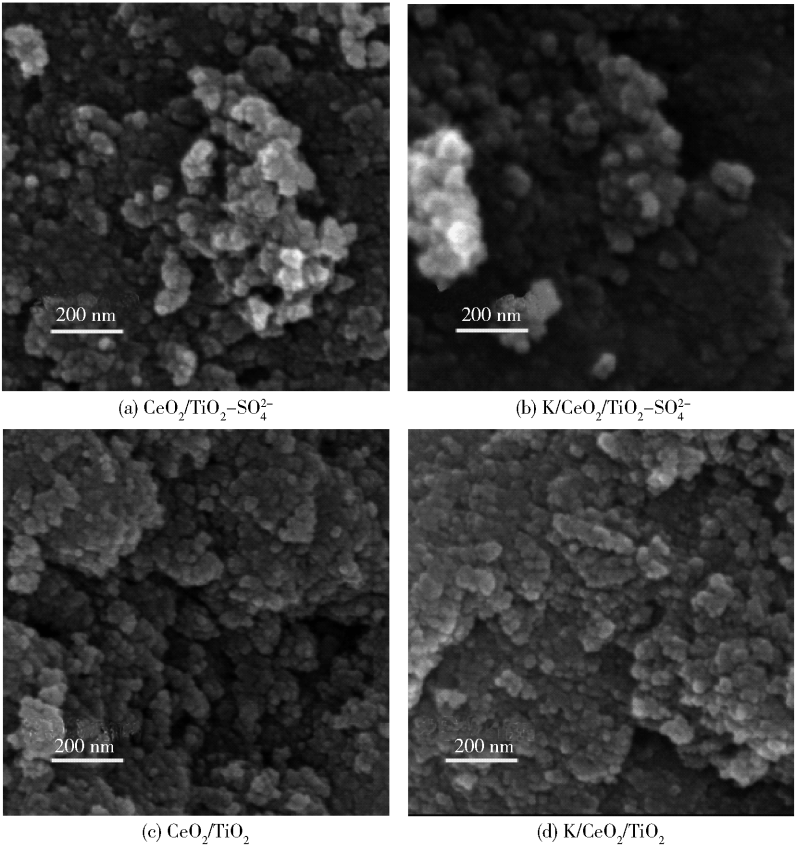


图 4 不同催化剂的 FESEM 图
Fig. 4 FESEM images of different catalysts

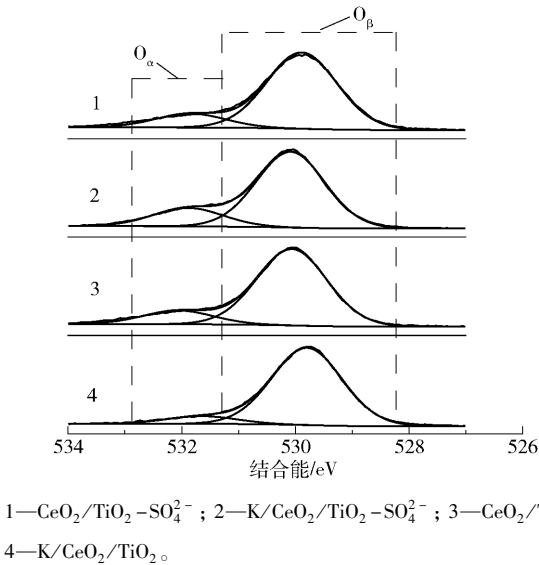


图 5 不同催化剂的 O 1s 的 XPS 光谱

Fig. 5 O 1s XPS spectra of different catalysts

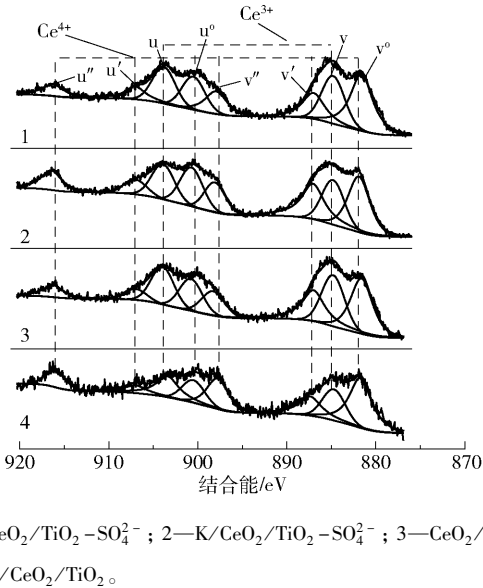


图 6 不同催化剂的 Ce 3d 的 XPS 光谱

Fig. 6 Ce 3d XPS spectra of different catalysts

现出来的规律与其活性结果相一致。由于 Ce^{3+} 通常伴随着氧空位出现,形成价态未平衡和化学键不饱和的状态,以此提升催化剂表面化学吸附氧物种

的数量,促进 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 之间的氧化还原循环^[22-23]。而 $\text{K/CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的 Ce^{3+} 含量是 4 种催化剂中最低的,其活性也是四者中最差的。 O_α 含量的

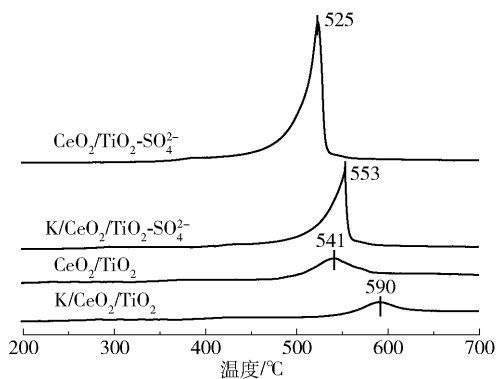
表2 不同催化剂的 Ce^{3+} 和 O_α 含量Table 2 Ce^{3+} and O_α contents of different catalysts

催化剂	Ce^{3+} 含量/%	O_α 含量/%
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$	34.27	26.41
$\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$	29.67	26.35
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	27.66	24.37
$\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	21.29	16.22

结果也符合这个规律, $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 的 O_α 含量是最高的, 碱中毒之后, $\text{K}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 中的 O_α 含量略高于 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, 结果与 4 种催化剂的活性规律也一致, 这也佐证了 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 在碱中毒之后活性仍然优异的原因。

2.5 催化剂的氧化还原性分析

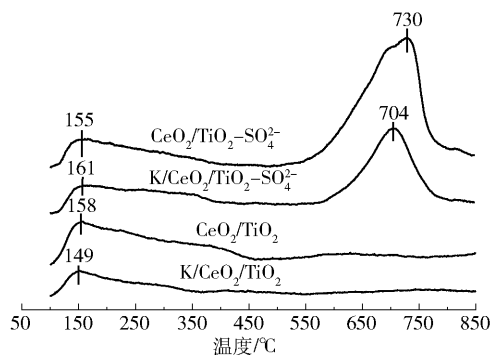
H_2 -TPR 可以评估催化剂的氧化还原能力。如图 7 所示, 4 种催化剂的 H_2 -TPR 曲线上均只有 1 个还原峰。依据该峰的出峰温度可以确定是催化剂中 CeO_2 的表面氧物种被还原^[24]。对比 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的还原峰温度, 可以看出载体进行硫酸化处理之后, 催化剂的还原峰温度降低了约 16°C , 说明硫酸化改性能够使得催化剂表面的氧物种更容易被还原。另外, 对比催化剂的还原峰面积可以发现硫酸化处理极大地增加了催化剂还原的物种的数量。对比 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 在碱金属中毒前后的出峰温度和还原峰面积可以发现, 碱金属沉积在催化剂表面会抑制催化剂的氧化还原性能, 而硫酸化改性能够有效削弱这一影响。

图7 不同催化剂的 H_2 -TPR 曲线Fig. 7 H_2 -TPR curves of different catalysts

2.6 催化剂的酸性分析

NH_3 -TPD 是表征催化剂酸量的重要手段, 可以依据 NH_3 -TPD 的出峰温度及峰面积对催化剂的酸

量进行判断。图 8 为 4 种催化剂的 NH_3 -TPD 曲线, 曲线中的峰面积对应于相应样品的酸量^[25]。有报道^[26]指出, 在 TPD 曲线中, 200°C 以下的特征峰归属于催化剂的弱酸位点, $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 的峰归属于中强酸位点, 400°C 以上的峰归属于强酸位点, 600°C 以上的特征峰是由硫酸根产生的超强酸位点。硫酸化改性前催化剂中仅有归属于弱酸位点的特征峰, 改性后催化剂中不仅有归属于弱酸位点的特征峰, 还有归属于超强酸位点的特征峰。对比催化剂改性前后 NH_3 -TPD 曲线的峰面积, 可以发现硫酸化改性能极大地提升催化剂的酸性。对比催化剂中毒前后的峰面积, 可以发现碱金属会损耗催化剂的酸量。 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的 NH_3 -TPD 曲线中仅有归属于弱酸位点的特征峰, 该峰的面积在碱金属中毒之后显著减少, 酸量显著下降。而 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 在碱金属中毒之后, 在 600°C 以上其酸量明显减少, 而在 200°C 以下酸量并未发生明显变化。由此可以发现在超强酸位点和弱酸位点同时存在时, 碱金属会优先损害超强酸位点, 从而减少了对弱酸位点的损害, 故中毒后 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 的活性得以维持。

图8 不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线Fig. 8 NH_3 -TPD curves of different catalysts

为了确定催化剂表面酸中心的类型, 用 Py-IR 测试了 4 种催化剂的红外光谱, 结果如图 9 所示。在 1444 cm^{-1} 、 1575 cm^{-1} 和 1602 cm^{-1} 处出现归属于路易斯酸位点的特征峰, 在 1540 cm^{-1} 、 1615 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处出现归属于布朗斯特酸位点的特征峰, 在 1489 cm^{-1} 处出现归属于布朗斯特酸和路易斯酸位点的特征峰^[27-28]。

为了定量研究催化剂酸量对催化反应的影响, 将 4 种催化剂的 Py-IR 测试结果进行了归一化处

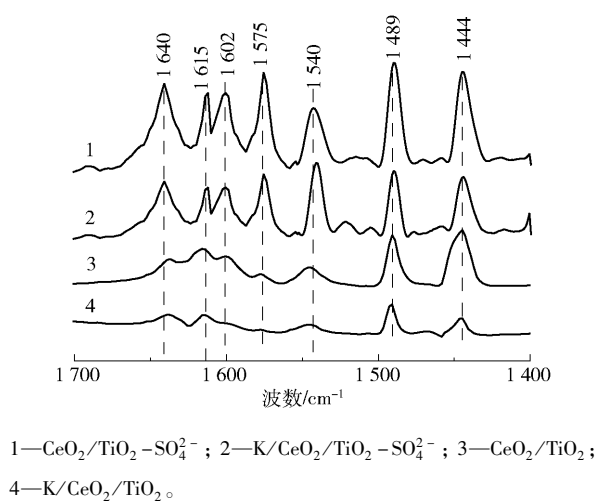


图 9 不同催化剂的 Py-IR 光谱

Fig. 9 Py-IR spectra of different catalysts

表 3 不同催化剂归一化的布朗斯特酸和路易斯酸的酸量

Table 3 Amounts of Brønsted acid and Lewis acid sites normalized by different catalysts

催化剂	路易斯酸位酸量/(mmol·g ⁻¹)			布朗斯特酸位酸量/(mmol·g ⁻¹)		
	1 444 cm ⁻¹	1 575 cm ⁻¹	1 602 cm ⁻¹	1 540 cm ⁻¹	1 615 cm ⁻¹	1 640 cm ⁻¹
CeO ₂ /TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	0.023 4	0.020 2	0.019 5	0.021 8	0.014 7	0.025 6
K/CeO ₂ /TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	0.014 2	0.010 5	0.012 2	0.011 3	0.006 7	0.010 8
CeO ₂ /TiO ₂	0.015 8	0.003 0	0.004 5	0.006 8	0.004 2	0.004 8
K/CeO ₂ /TiO ₂	0.005 4	-	-	0.004 0	0.003 5	0.003 2

- 表示酸量太低,当前精度下难以检测到。

3 结论

硫酸化改性对铈基催化剂的活性和抗碱金属性能均有提升作用,其原因可以归纳如下:

- (1) 硫酸化改性能够减轻碱金属对催化剂结构的破坏,从而维持较大的比表面积,保证反应物的吸附和反应。
- (2) 硫酸化改性增加了催化剂表面的化学吸附氧,提高了催化剂的氧化还原性。
- (3) 硫酸化处理为催化剂表面提供了大量的酸性位点,在碱中毒之后也能保留足以维持 SCR 反应循环所需的酸量,从而保障对 NH₃ 的吸附。

参考文献:

[1] RICHTER A, BURROWS J P, NÜß H, et al. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space [J]. Nature, 2005, 437(7055): 129-132.

[2] GU D, WANG Y H, SMELTZER C, et al. Reduction in NO_x emission trends over China: regional and seasonal

理,结果如表 3 所示。与 CeO₂/TiO₂ 相比, CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻ 有更多的酸性位点,这是因为硫酸化处理为催化剂带来了大量的酸性中心。对于 CeO₂/TiO₂,未中毒时的酸量远少于 CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻,而在碱金属中毒之后,酸量基本得不到保留,尤其是路易斯酸性位点。而对于 CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻,即使在中毒之后酸量也比 CeO₂/TiO₂ 高,这也与催化剂的活性结果相一致。以上说明 CeO₂/TiO₂ 在中毒之后,表面的酸性位点会被大量消耗,使得催化剂对 NH₃ 的吸附受到影响,阻断了 SCR 催化循环^[29],而 CeO₂/TiO₂-SO₄²⁻ 在中毒之后,催化剂的酸位得以保留,仍能保证对 NH₃ 吸附,维持催化反应循环。

variations [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22): 12912-12919.

[3] YAN L J, GU Y D, HAN L P, et al. Dual promotional effects of TiO₂-decorated acid-treated MnO_x octahedral molecular sieve catalysts for alkali-resistant reduction of NO_x [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(12): 11507-11517.

[4] ZHU M H, LAI J K, TUMULURI U, et al. Nature of active sites and surface intermediates during SCR of NO with NH₃ by supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(44): 15624-15627.

[5] SMIRNIOTIS P G, PEÑA D A, UPHADE B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on homobitkat TiO₂ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(13): 2479-2482.

[6] TANG C J, ZHANG H L, DONG L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Catalysis Science & Technology,

- 2016, 6(5): 1248 – 1264.
- [7] ZHANG G D, HAN W L, ZHAO H J, et al. Solvothermal synthesis of well-designed ceria-tin-titanium catalysts with enhanced catalytic performance for wide temperature NH_3 -SCR reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 117 – 126.
- [8] XU W Q, HE H, YU Y B. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4426 – 4432.
- [9] KAMATA H, TAKAHASHI K, ODENBRAND C U I. The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 139(2): 189 – 198.
- [10] PENG Y, LI J H, SI W Z, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: comparison with alkali metals and arsenic [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168 – 169: 195 – 202.
- [11] ZHANG L J, CUI S P, GUO H X, et al. The influence of K⁺ cation on the MnO_x-CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 390: 14 – 21.
- [12] YAN Z D, SHI X Y, YU Y B, et al. Alkali resistance promotion of Ce-doped vanadium-titanic-based NH₃-SCR catalysts[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 73: 155 – 161.
- [13] HUANG Z W, GU X, WEN W, et al. A “smart” hollandite deNO(x) catalyst: self-protection against alkali poisoning [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(2): 660 – 664.
- [14] PENG Y, LI J H, CHEN L, et al. Alkali metal poisoning of a CeO₂-WO₃ catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: an experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2864 – 2869.
- [15] HAO Z F, SHEN Z R, LI Y, et al. The role of alkali metal in α -MnO₂ catalyzed ammonia-selective catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(19): 6351 – 6356.
- [16] YAN L J, JI Y Y, WANG P L, et al. Alkali and phosphorus resistant zeolite-like catalysts for NO_x reduction by NH₃[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9132 – 9141.
- [17] HAN L P, GAO M, HASEGAWA J Y, et al. SO₂-tolerant selective catalytic reduction of NO_x over meso-TiO₂@Fe₂O₃@Al₂O₃ metal-based monolith catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6462 – 6473.
- [18] NUGUID R J G, FERRI D, MARBERGER A, et al. Modulated excitation Raman spectroscopy of V₂O₅/TiO₂: mechanistic insights into the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6814 – 6820.
- [19] 王芃芃. 钵钛纳米管负载型核壳催化剂的脱硝活性及其抗中毒性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- WANG P L. The superior NH₃-SCR activity and poison resistance of titanate and ceria nanotubes supported de-NO_x catalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018. (in Chinese)
- [20] LU J C, WANG J, ZOU Q, et al. Unravelling the nature of the active species as well as the doping effect over Cu/Ce-based catalyst for carbon monoxide preferential oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2177 – 2195.
- [21] WANG S X, GUO R T, PAN W G, et al. The deactivation mechanism of Pb on the Ce/TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: TPD and DRIFT studies [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(7): 5333 – 5342.
- [22] DUTTA P, PAL S, SEEHRA M S, et al. Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(21): 5144 – 5146.
- [23] CAMPBELL C T, PEDEN C H F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces [J]. *Science*, 2005, 309(5735): 713 – 714.
- [24] WANG H Q, CAO S, FANG Z, et al. CeO₂ doped anatase TiO₂ with exposed (001) high energy facets and its performance in selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 330: 245 – 252.
- [25] YAN L J, LIU Y Y, ZHA K W, et al. Scale-activity relationship of MnO_x-FeO_y nanocage catalysts derived from Prussian blue analogues for low-temperature NO reduction: experimental and DFT studies [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2581 – 2593.
- [26] ZHAO J, YUE Y H, HUA W M, et al. Catalytic activities and properties of mesoporous sulfated Al₂O₃-ZrO₂ [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 116(1-2): 27 – 34.
- [27] SUN P F, WANG W L, WENG X L, et al. Alkali potassium induced HCl/CO₂ selectivity enhancement and chlorination reaction inhibition for catalytic oxidation of chlo-

roaromatics [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(11): 6438–6447.

[28] YAN Q H, CHEN S N, ZHANG C, et al. Synthesis and catalytic performance of Cu₁Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_x mixed oxide as low-temperature NH₃-SCR catalyst with enhanced SO₂ resistance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 236–247.

[29] PENG Y, LI J H, SI W Z, et al. Ceria promotion on the potassium resistance of MnO_x/TiO₂ SCR catalysts: an experimental and DFT study [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 44–50.

Effect of sulfation on the activity and alkali resistance of TiO₂-supported cerium-based deNO_x catalysts

XU TuoYu^{1,2,3} CAI SiXiang^{1,2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering; 2. Special Glass Key Lab of Hainan Province;
3. State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: TiO₂-supported cerium-based catalysts have been modified by sulfation using the impregnation method, and their properties were compared with those of the unmodified catalysts. The catalysts were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurements (BET), hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and pyridine infrared spectroscopy (Py-IR). The results showed that sulfation not only increases the content of chemisorbed oxygen on the catalyst surface and improves the redox activity of the catalyst, but also greatly increases the number of Brønsted acid sites and Lewis acid sites on the catalyst surface. The resulting increase in the acidity of the catalyst improves its low temperature activity and broadens its temperature window. In addition, extra super acid sites were generated on the surface of the cerium-based catalysts after sulfation. A significant proportion of these acid sites were retained after the catalyst was poisoned by alkali metals, allowing the adsorption of NH₃ and the catalytic reaction to continue, thus improving the alkali metal resistance of the catalyst.

Key words: selective catalytic reduction; catalysts; nitrogen oxides; heterogeneous reaction; activity

(责任编辑: 于少云)