



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210097 中图分类号 TQ426.94 文献标识码 A

喜静波, 陈涛, 窦磊. Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在含 SO<sub>2</sub> 气氛下的 NH<sub>3</sub>-SCR 中毒机理及其 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1283-1293. [XI Jingbo, CHEN Tao, DOU Lei. Study on NH<sub>3</sub>-SCR poisoning mechanism and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modification of Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst in SO<sub>2</sub> atmosphere[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1283-1293.]

# Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在含 SO<sub>2</sub> 气氛下的 NH<sub>3</sub>-SCR 中毒机理及其 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性性能

喜静波<sup>✉</sup>, 陈涛, 窦磊

北京太阳宫燃气热电有限公司, 北京 100028

**摘要** 通过对 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛下、不同温度的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性演变, 结合含硫组分的定量分析、原位红外分析, 研究了 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在不同温度的 SO<sub>2</sub> 中毒机理。结果表明, 在 180 °C 下, Ce-TiO<sub>2</sub> 脱硝活性对硫酸铈的生成极为敏感, 0.1 mmol·g<sup>-1</sup> 的硫酸铈生成导致脱硝活性从 50.7% 降至 18.5%, 随后硫酸铈持续沉积, 低温脱硝活性缓慢下降; 在 240 °C 下, Ce-TiO<sub>2</sub> 脱硝活性对硫酸铈的生成敏感性较低, 脱硝活性随时间缓慢下降, 0.18 mmol·g<sup>-1</sup> 的硫酸铈生成导致脱硝活性从 100% 降至 53.8%, 随后硫酸铈持续生成。Co 改性活性结果表明: 在 180 °C 时, 脱硝活性从 50.7% 提升至 94.2%, 且 180 °C 和 240 °C 抗硫性能均有所提升。进一步的表征测试表明: Co 的掺杂能提升 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的氧化还原性能, 并抑制 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附, 提升催化剂的抗硫性能。原位红外测试结果表明: 硫酸化后的 Ce-Co-TiO<sub>2</sub> 催化剂仍能维持了 E-R、L-H 脱硝反应路径的进行, 保证了一定的低温脱硝活性。本研究探索了 SCR 催化剂的中毒机制, 可为其改性与活性提升提供参考。

**关键词** 氨气选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR); 脱硝; 催化剂; 硫酸铈

使用 NH<sub>3</sub> 的选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 已被广泛用于去除固定污染源烟气中的氮氧化物<sup>[1]</sup>。基于 VO<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的商用 SCR 催化剂最常被用于 NH<sub>3</sub>-SCR 系统。然而, 由于安装空间有限, 高工作温度 (>300 °C) 限制了这种催化剂在工业窑炉系统中的使用。因此, 低温 SCR 催化剂已被广泛研究。在这类催化剂中, 氧化铈具有高储氧能力 (oxygen storage capacity), 且 Ce<sup>4+</sup> 与 Ce<sup>3+</sup> 之间能实现可逆转换<sup>[2]</sup>, 因此是一种重要的脱硝催化剂活性组分。近年来, 已有多种低温 NH<sub>3</sub>-SCR 的氧化铈基催化剂被开发, 包括 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 基<sup>[3]</sup>、CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基<sup>[4-5]</sup>、CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub><sup>[6-7]</sup>。这些催化剂均可在中低温 (<300 °C) 下表现出较高的脱硝活性和 N<sub>2</sub> 选择性。

烟气中 SO<sub>2</sub> 组分的存在会在短时间内对低温脱硝活性造成不可逆转的毒害作用, 使其失活。许多研究者对 SO<sub>2</sub> 对 Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在中低温下的中毒机理进行了深入研究。ZHANG 等<sup>[8]</sup> 发现 CeO<sub>2</sub> 的硫酸化减少了 Ce-O-Ti 活性位数量, 进一步导致催化剂在 300 °C 下活性降低; XU 等<sup>[9]</sup> 使用 DRIFT、SO<sub>2</sub>-TPD 等表征技术对 Ce/TiO<sub>2</sub> 在 300 °C 下的中毒机理进行研究, 发现前 12 h 内活性下降是由于硫酸铵盐的沉积导致, 后 36 h 是由于 Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的生成; DONG 等<sup>[10]</sup> 在 250 °C 下对 V/Sb/TiO<sub>2</sub> 和 V/Ce/Sb/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行了抗硫中毒研究, 发现 Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的生成减少了表面硫酸

收稿日期: 2022-10-20; 录用日期: 2023-03-12

基金项目: 北京太阳宫燃气热电有限公司企业项目资助 (20H282, 22H094)

第一作者: 喜静波 (1978—), 男, 学士, 工程师, xjingbo\_0337@163.com; ✉通信作者

铵盐的沉积,故其抗硫性能得以提升;XU等<sup>[11]</sup>发现在200℃下CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的失活是由于硫酸铵盐和硫酸铈的沉积共同导致。因此,硫酸铵盐和硫酸铈的沉积是铈基催化剂在含硫SCR气氛下失活的主要原因。少量研究者对不同温度下的SO<sub>2</sub>中毒进行了研究,HUANG等<sup>[12]</sup>研究了在SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O共同存在的气氛下,不同反应温度下Mn-Fe/MPS催化剂的失活情况,发现在170℃时脱硝活性比190℃时下降得更快,但详细的机制还未被揭示。MA等<sup>[13]</sup>研究了Fe-Cu/CNTs-TiO<sub>2</sub>催化剂在不同温度下的失活情况,发现在150、200和250℃下不同的活性演变可归结为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的沉积,并降低了NH<sub>3</sub>的吸附、NO的吸附和氧化能力。XU等<sup>[14]</sup>也在300和350℃下进行了SO<sub>2</sub>气氛下的NH<sub>3</sub>-SCR实验,结果表明较低的反应温度增强了SO<sub>2</sub>对脱硝活性的负面影响,但是其机理并未被进一步揭示。

为探究Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂在不同温度下的不同中毒机制和反应机理,采用溶胶-凝胶法制备了Ce-TiO<sub>2</sub>(Ce/Ti摩尔比为0.25),并在SO<sub>2</sub>存在的气氛下对催化剂进行不同温度(180℃、240℃)下的抗硫中毒测试,结合不同时间下的中毒活性演变、硫组分定量测试及一系列的表征测试,得出催化剂在不同温度下的不同中毒机制以及反应机理,以期为了解SO<sub>2</sub>中毒效应与反应温度之间的内在联系,以及Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂在SO<sub>2</sub>气氛下的失活机理及其活性改善提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用溶胶凝胶法制备Ce-TiO<sub>2</sub>及Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂,具体流程如下:取适量硝酸铈、硝酸钴、无水乙醇、硝酸、去离子水倒入烧杯,配置成A液并充分搅拌;取适量钛酸四丁酯、无水乙醇、冰醋酸倒入烧杯,配置成B液并充分搅拌,随后将A液缓缓滴入B液并持续搅拌,滴定完成后继续搅拌3h;随后室温静置12h后形成透明凝胶,之后置于80℃的烘箱中干燥24h直至形成固体粉末;最后置于450℃的马弗炉煅烧6h,研磨至40~80目,装样密封保存。

### 1.2 催化剂活性/抗硫性测量

催化剂的活性评价与抗SO<sub>2</sub>中毒实验都在内径为18mm的固定床反应管内进行。反应温度为150~330℃,称取0.2g催化剂粉末并置于反应管内床层上方。本实验模拟烟气组成为:1340mg·L<sup>-1</sup>NO、760mg·L<sup>-1</sup>NH<sub>3</sub>、570mg·L<sup>-1</sup>SO<sub>2</sub>(抗硫测试)、5%O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>作为平衡气、气体总流量为700mL·min<sup>-1</sup>,空速为42000h<sup>-1</sup>,各路气体首先经过预混器并进行充分混合,然后进入反应管内进行反应。经过反应后的NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O通过Testo350烟气分析仪、BedfontG200分析仪进行测试,催化剂的脱硝活性、N<sub>2</sub>O选择性由公式(1)和(2)计算。

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

$$S = \frac{2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}} + [\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\eta$ 表示脱硝活性, $S$ 表示N<sub>2</sub>O选择性。[NO<sub>x</sub>]<sub>out</sub>和[NO<sub>x</sub>]<sub>in</sub>分别代表反应器出口、入口测得的NO<sub>x</sub>质量浓度,[N<sub>2</sub>O]<sub>out</sub>代表反应器出口所测得的N<sub>2</sub>O质量浓度,[NH<sub>3</sub>]<sub>in</sub>和[NH<sub>3</sub>]<sub>out</sub>分别代表入口、出口的NH<sub>3</sub>质量浓度。Fresh-Ce-TiO<sub>2</sub>表示新鲜未中毒的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂;P-180-Ce-TiO<sub>2</sub>表示在180℃下SO<sub>2</sub>氛围中进行NH<sub>3</sub>-SCR反应2h后的V/TiO<sub>2</sub>催化剂;P-240-Ce-TiO<sub>2</sub>表示在240℃下SO<sub>2</sub>氛围中进行NH<sub>3</sub>-SCR反应8h后的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂。

### 1.3 催化剂表征

BET测试使用JW-BK112仪器在-196℃的整个相对压力范围内获得N<sub>2</sub>的吸附-解吸等温线,并通过BET方程和BJH方程从吸附/解吸等温线计算出比面积、孔体积和平均孔径。NH<sub>3</sub>-TPD测试使

用彼奥德化学吸附分析仪: 在常温下通入 1%NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> 吸附 1 h, 再进行 1 h 的 He 吹扫, 最后在 He 流中以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率将温度提高到 900 °C, 利用热导检测器监测从催化剂上解吸的 NH<sub>3</sub>。H<sub>2</sub>-TPR 分析仍使用彼奥德化学吸附分析仪进行: 通入 10%H<sub>2</sub>/Ar 气流并以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温速率升至 900 °C, 通过检测器检测 H<sub>2</sub> 消耗量。XPS 测试使用 ESCALAB Mark II 光谱仪, 用 AlK $\alpha$  辐射 (1486.6 eV) 观察表面成分的含量和化学状态, 使用被污染的碳 (BE=284.6 eV) 对结合能进行了校正。XRD 测试使用 Philips X pert Pro 衍射仪, 扫描速度为 5(°)·min<sup>-1</sup>; TG-DTG 测试使用 Netzsch 热分析仪 STA449C, 50 mL·min<sup>-1</sup> 氮气氛围下, 升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>。ICP 测试采用 NexION1000G 仪器进行测试: 首先称取 50 mg 中毒后样品置于 200 mL 离心管中, 加入一定量去离子水, 经过 1 h 超声、过滤、定容后进行 ICP 测试。原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (in-situ DRIFTS) 测试是在 NicoletNexus 5700 FTIR 光谱仪上进行的, 该光谱仪配备了 1 个 Harrick IR 池和 1 个 MCT 检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性评价

图 1 为 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂及不同含量的 Co 掺杂改性后催化剂的活性和抗硫性。Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在 150 °C 下脱硝活性仅 30.8%, 随着反应温度升高至 210 °C, 脱硝活性上升至 100%, 进一步升高至 330 °C, 脱硝活性反而下降至 89.7%。这可能是由于高温下 NH<sub>3</sub> 发生了过度氧化, 进一步产生 NO, 降低了脱硝反应活性<sup>[15]</sup>。当 Co 掺杂比例为 Co/Ti 为 0.1 时, 150 °C 下脱硝活性升高至 75%, 低温活性大大增加。随着温度升高至 300 °C, 脱硝活性下降至 79.4%。分析在不同反应温度下, SO<sub>2</sub> 对 Ce-TiO<sub>2</sub> 和 Ce-Co-0.1-TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性和 N<sub>2</sub>O 选择性影响: 在 180 °C 下, 未通入 SO<sub>2</sub> 时,

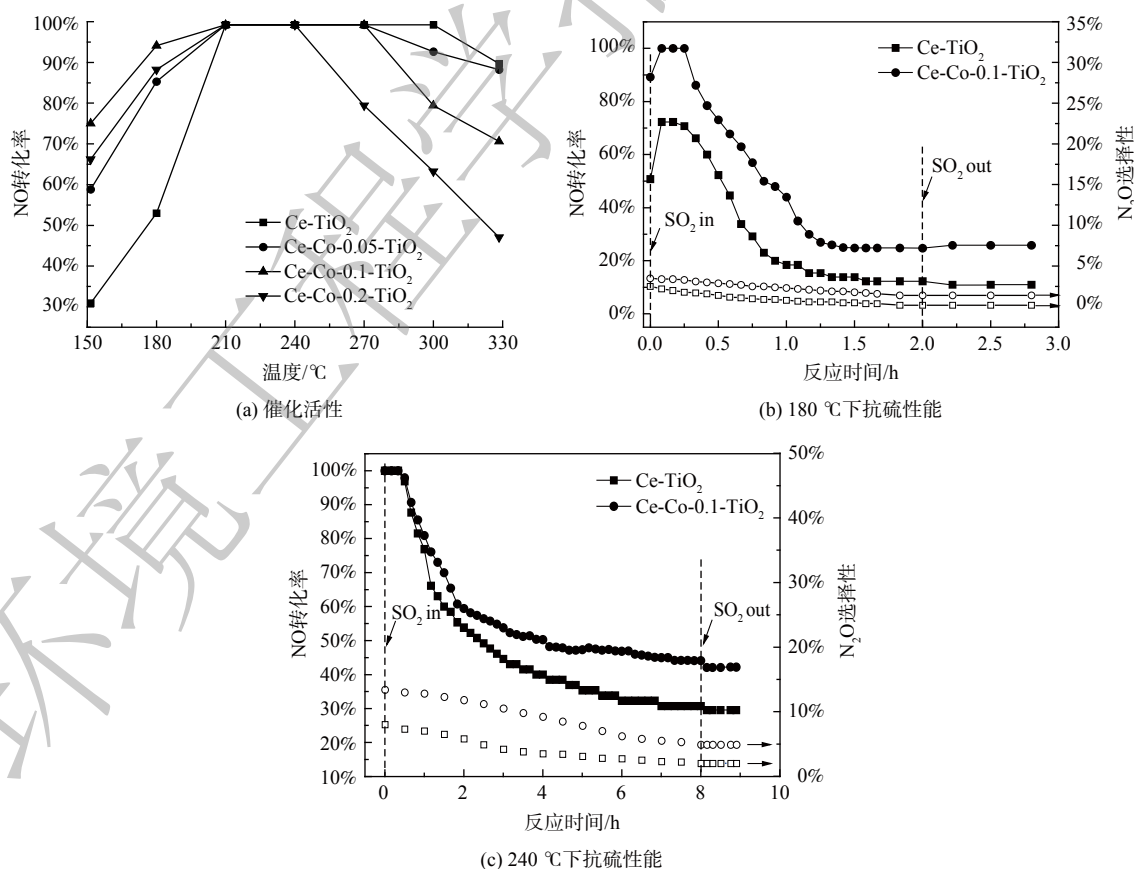


图 1 Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NO 转化率及抗硫性能

Fig. 1 NO conversion and sulfur resistance of Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> catalyst

Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝效率达到 50.7%，N<sub>2</sub>O 选择性为 2.5%，通入 1 h 质量浓度为 570 mg·L<sup>-1</sup> 的 SO<sub>2</sub> 后，NO 转化率下降至 18.4%，并在接下来的 1 h 内缓慢降低至 12.5%，N<sub>2</sub>O 选择性缓慢降低至 0.2%，且切断 SO<sub>2</sub> 后活性无明显变化。在 Co 掺杂后，1 h 内活性下降至 44.1%，并在接下来的 1 h 内降至 24.8%，N<sub>2</sub>O 选择性缓慢降至 1.4%。在 240 °C 下，SO<sub>2</sub> 通入 8 h 后，Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂活性缓慢降至 30.9%，N<sub>2</sub>O 选择性从 8.1% 降至 2.0%，Co 掺杂后催化剂活性下降至 44.2%，N<sub>2</sub>O 选择性从 13.4% 降低至 4.9%，SO<sub>2</sub> 切断后脱硝活性无明显变化。以上结果表明，SO<sub>2</sub> 与 NO 的在催化剂表面的竞争吸附不是活性降低的主要原因，催化剂物化特性的改变导致了催化剂活性的永久丧失。同时，对比不同温度下的活性变化发现，反应温度越低，催化剂活性下降越迅速。这表明 SO<sub>2</sub> 对催化剂脱硝活性的中毒作用与反应温度有着密切联系。为更深入地研究反应温度与 SO<sub>2</sub> 中毒之间的关系，对不同温度中毒后的催化剂进行表征。

## 2.2 中毒前后物化特性分析

1) XRD 和 BET 分析。XRD 和 BET 结果见图 2。新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂含有锐钛型 TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 晶相，经过 180 °C 和 240 °C 中毒后催化剂的晶相并未发生变化，无新的含硫晶相产生。Co 改性后催化剂晶相并未发生变化，Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶相并未发现。这可能是由于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 较为均匀分布在 TiO<sub>2</sub> 载体上，无法被 X 射线检测到，且中毒后催化剂晶相无明显变化。新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的最可几孔径为 9.6 nm，中毒后孔径分布无明显变化；Co 掺杂后催化剂的最可几孔径为 11.4 nm，且中毒后无明显变化。表 1 为催化剂的结构参数。Co 掺杂后催化剂比表面积从 120.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 降至 98.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>，且中毒后催

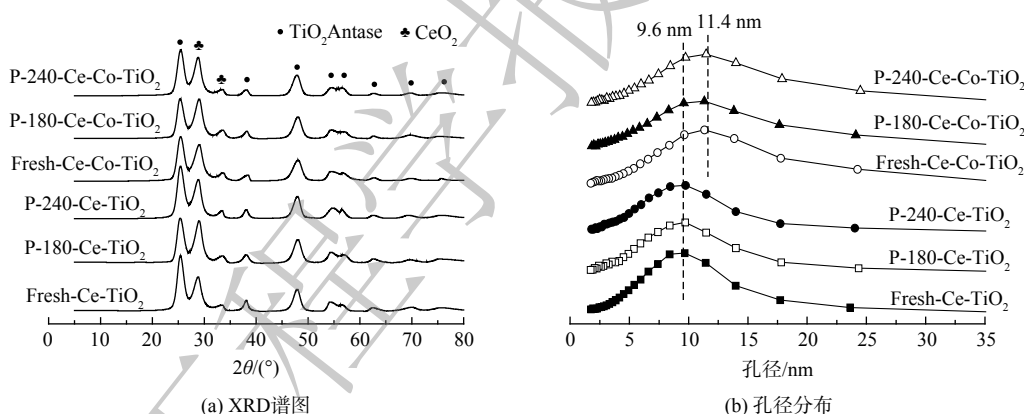


图 2 新鲜以及不同温度中毒后 Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图与孔径分布

Fig. 2 XRD patterns and pore size distribution of fresh Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> catalysts and Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> catalysts poisoned under different temperatures

催化剂比表面积下降，孔容也下降。以上结果表明，Ce-TiO<sub>2</sub> 及 Co 改性后催化剂中毒后部分介孔被堵塞，硫酸铵盐的沉积或硫酸铈的生成均有可能导致这一现象。

2) TG-DTG 分析。为进一步获得不同温度下 SO<sub>2</sub> 中毒后催化剂上硫酸铵盐、硫酸铈的定量信息，不同温度中毒后催化剂进行了 TG-DTG 分析，结果如图 3 所示。中毒后催化剂出现了 3 个明显的失重峰，分别始于 350 °C、490 °C 和 695 °C。纯 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在 280 °C 开始分解为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>，而纯 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 在 380 °C 开

表 1 新鲜以及中毒后 Ce-TiO<sub>2</sub> 及 Ce-Co-TiO<sub>2</sub> 催化剂的结构参数

Table 1 Structural parameters of fresh and poisoned Ce-TiO<sub>2</sub> and Ce-Co-TiO<sub>2</sub> catalysts

样品名称	S <sub>bet</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Vt/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Fresh Ce-TiO <sub>2</sub>	120.9	0.24
P-180-Ce-TiO <sub>2</sub>	109.4	0.20
P-240-Ce-TiO <sub>2</sub>	95.1	0.18
Fresh Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	98.7	0.22
P-180-Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	91.6	0.20
P-240-Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	90.1	0.20



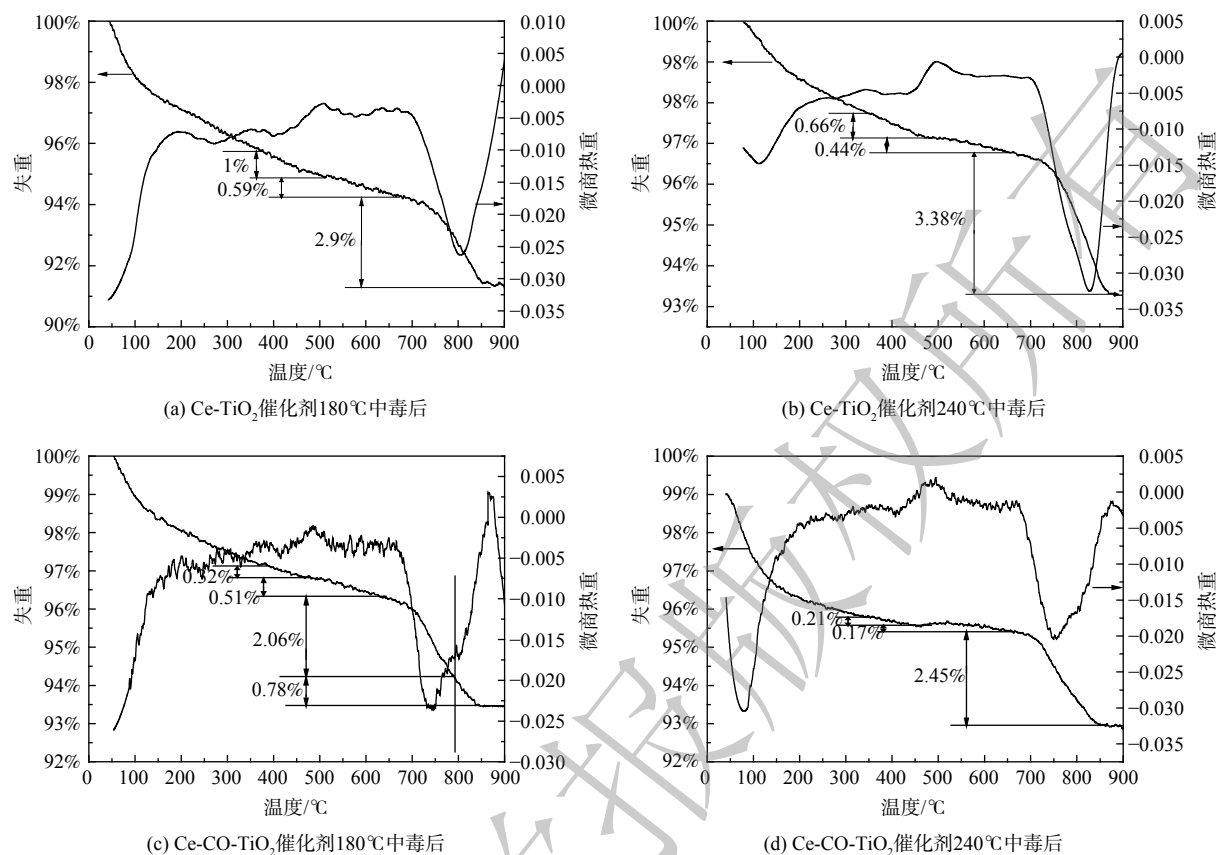


图3 Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub>催化剂2h中毒后TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG profiles of the SO<sub>2</sub>-poisoned Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> catalysts for 1h.

始分解<sup>[16]</sup>。图3中第1个失重可归结为沉积的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的分解,第2个失重峰可以归结为NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>的分解,第3个失重峰可归结为硫酸铈、硫酸钴的分解。此外,在180℃下Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂沉积的硫酸铵盐失重率为1.59%,随着反应温度上升至240℃,硫酸铵盐失重率降低至1.1%。该结果表明,铵盐的生成随着反应温度的增加而降低。随着Co的掺杂,催化剂沉积铵盐量在从1.59%降至0.83%。该结果表明,Co的掺杂抑制了硫酸铵盐的沉积。催化剂表面沉积的铵盐在升温过程中能释放SO<sub>2</sub>,并进一步与金属氧化物反应生成硫酸盐<sup>[17]</sup>。因此,中毒后TG-DTG的高温失重峰无法为硫酸铈含量提供定量信息。

3) ICP分析。为进一步获得Ce-TiO<sub>2</sub>及Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂在不同温度下SO<sub>2</sub>中毒后催化剂上硫酸铈的定量信息,对水洗后溶液进行ICP-AES测试,结果如图4所示。在180℃下进行抗SO<sub>2</sub>测试,催化剂表面在最初1h内迅速生成硫酸铈,ICP测试其Ce离子含量为0.1 mmol·g<sup>-1</sup>,经过Co掺杂后,1h中毒后催化剂Ce离子含量下降至0.04 mmol·g<sup>-1</sup>。在240℃下,Ce离子含量明显增加,2h中毒后Ce离子含量为0.18 mmol·g<sup>-1</sup>,经过Co掺杂后,Ce离子含量下降至0.11 mmol·g<sup>-1</sup>。以上结果表明,随反应温度升高,Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂生成的硫酸铈含量增加,Co掺杂后硫酸铈的生成被抑制。活性演变曲线表明,在180℃下催化剂活性迅速下降,在240℃下催化剂活性缓慢下降。不同温度下不同的活性演变可能揭示了不同的中毒机理及反应机理。为进一步探究180℃和240℃下Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂不同的活性演变机理,对Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂进行了不同时间的预硫化处理,并对预硫化后催化剂进行了ICP-AES测试和活性测试。在180℃(图4(a))下,当硫酸铈含量达到0.1 mmol·g<sup>-1</sup>时,NO转化率对硫酸铈的沉积极其敏感,脱硝活性从50.7%迅速降至20.1%。当硫酸铈含量为

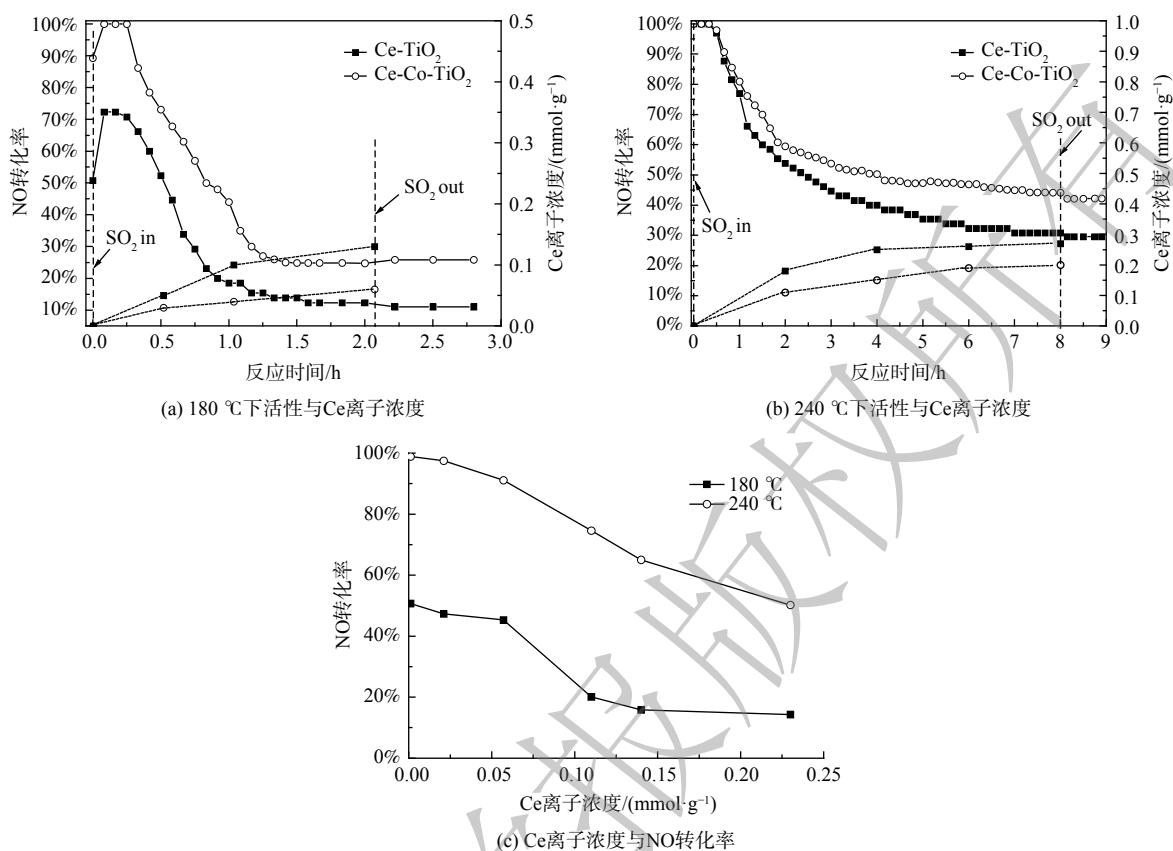


图4 SO<sub>2</sub>存在条件下催化剂活性与铈离子含量关系

Fig. 4 Relationship between catalytic activity and Ce ion concentration in the presence of SO<sub>2</sub>

0.1、0.13 mmol·g<sup>-1</sup>时, 催化剂脱硝活性分别为18.5%、12.3%。因此, 在180 °C下, TG-DTG结果表明催化剂表面生成了大量的硫酸铵盐, 但硫酸铵盐对Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂低温脱硝活性的影响较小; 随着1 h后硫酸铈的生成量达到0.1 mmol·g<sup>-1</sup>, 低温脱硝活性快速降低; 随后硫酸铈含量仍逐渐增加, 低温脱硝活性则缓慢下降并最终保持在11%。随着温度升高至240 °C, 脱硝活性下降较为平缓。这可能是由于中温脱硝活性对硫酸铈的生成不是十分敏感, 预硫后活性结果表明随硫酸铈含量的增加, 催化剂中温活性逐渐降低, 故推测在240 °C下含硫气氛中活性的下降是由于硫酸铈的不断累积造成的。

3) XPS分析。XPS图谱可确定催化剂表面元素形态与浓度。为探究不同温度中毒对催化剂元素含量及价态的影响, 对中毒前后的Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂进行了XPS测试。图5(a)为不同温度中毒前后Ce 3d XPS图谱, Ce 3d XPS图谱可被拟合为8个XPS谱峰, 4对Ce 3d<sub>5/2</sub>/Ce 3d<sub>3/2</sub>谱峰, 从高结合能到低结合能依次标记为u''' (916.7 eV)、u'' (907.3 eV)、u' (903.9 eV)、u (900.9 eV)、v''' (898.3 eV)、v'' (888.6 eV)、v' (885.8 eV)、v (882.2 eV)。其中, u'和v'峰归属于Ce<sup>3+</sup>, 其余谱峰归属于Ce<sup>4+</sup>。经过SO<sub>2</sub>中毒后, v'和u'所对应的峰相对强度逐渐增加, 而v''和u''所对应的峰相对强度逐渐减少。随着反应温度的升高, 这种现象更加明显, 该现象表明, 随着中毒温度升高, 催化剂表面Ce<sup>3+</sup>含量逐渐升高, 这可能是由于表面Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的大量生成。图5(b)为不同温度中毒后催化剂的S 2p图谱。167.9 eV和169.1 eV的XPS峰分别对应于S 2p<sub>3/2</sub>和S 2p<sub>1/2</sub>, 这表明S<sup>6+</sup>出现在中毒后的催化剂表面。进一步对催化剂表面元素组分进行定量分析, 结果见表2。随着Co的掺杂, 催化剂表面Ce<sup>3+</sup>含量从25.6%增至29.1%, 中毒后表面S含量则分别从3.48%、4.23%降至3.02%、

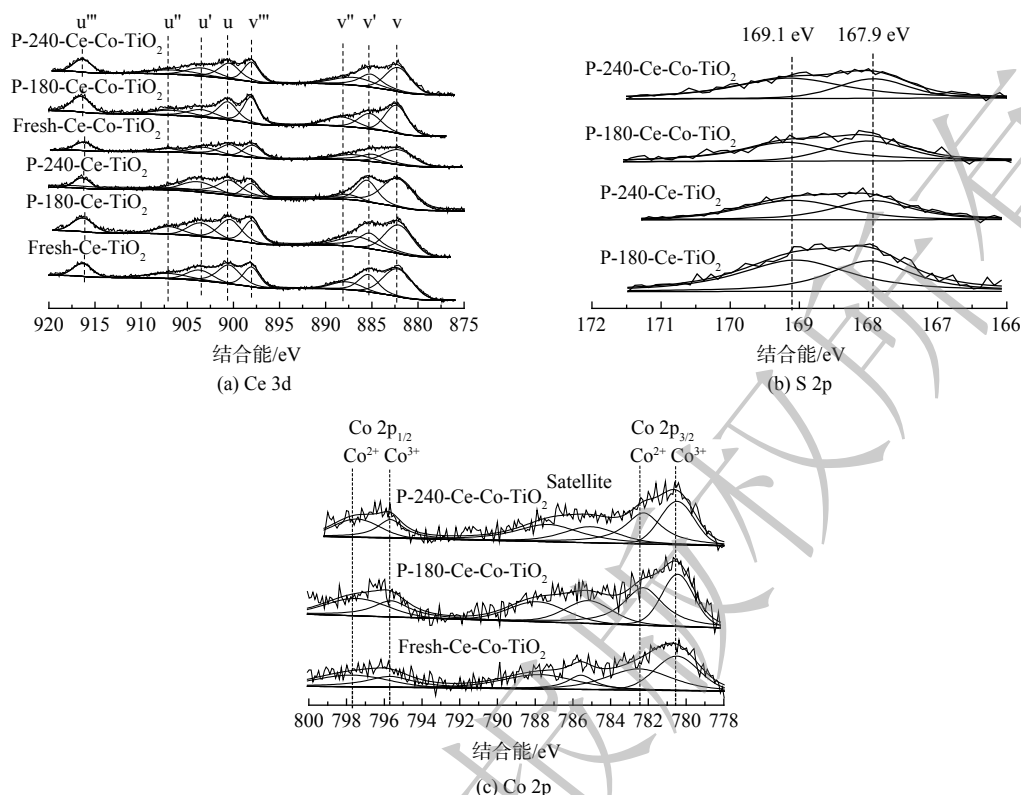


图 5 不同温度中毒前后 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Ce-TiO<sub>2</sub> and Ce-Co-TiO<sub>2</sub> before and after SO<sub>2</sub> poisoning

3.48%。该结果表明 Co 掺杂后催化剂表面的 S 含量降低, 且 Ce<sup>3+</sup>/Ce 比例增加量也较小, 这说明 Co 掺杂后表面 Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的生成量减少。图 5 (c) 为中毒前后 Co 2p 的 XPS 谱图, 根据 Co 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 轨道分裂结合能差值 15.2 eV 及 1 比 2 面积比例进行分峰拟合, Co<sup>3+</sup>/Co 比例见表 2。新鲜 Ce-Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Co<sup>3+</sup>/Co 比值为 48.1%, 经过抗硫中毒实验后该比例下降至 46.9% 和 45.8%。这可能是由于部分三价 Co 被硫酸化生成 CoSO<sub>4</sub>。

### 2.3 Co 掺杂前后物化分析

脱硝活性尤其是低温活性依赖于催化剂的氧化还原性能。H<sub>2</sub>-TPR 测试结果如图 6 (a) 所示。Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂只显示一个还原峰, 始于 270 °C 且还原峰中心在 455 °C, 该峰归属于 CeO<sub>2</sub> 的还原<sup>[18]</sup>。在 Co 掺杂后, 2 个还原峰开始出现, 分别位于 356 °C 和 537 °C。该结果表明 Co 掺杂后促进了催化剂的氧化还原性能, 并因此进一步促进了催化剂的低温脱硝活性。NH<sub>3</sub> 的吸附长期以来被认为是脱硝反应的第一步, NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果如图 6 (b) 所示。Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂具有 2 个 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 分别位于 235 °C 和 575 °C。一般认为 200 °C 以下的脱附归属于弱酸位点, 300 °C 以上脱附归属于强酸位点<sup>[19]</sup>。该结果表明 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂表面具有较强的酸性。在 Co 掺杂后, 催化剂的 NH<sub>3</sub> 脱附温度和脱附强度均无明显变化, 说明酸性未发生明显改变。为进一步探究 SO<sub>2</sub> 在 Co 改性前后的 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的吸附情况, SO<sub>2</sub>-TPD 测试结果如图 6 (c)

表 2 新鲜及中毒后 Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> 表面原子含量及价态比例Table 2 Atomic content and valence state ratio of Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> on fresh and poisoned surface

样品名称	S元素含量	比例	
		Ce <sup>3+</sup> /Ce	Co <sup>3+</sup> /Co
Fresh Ce-TiO <sub>2</sub>	—	25.6%	—
P-180-Ce-TiO <sub>2</sub>	3.48%	34.5%	—
P-240-Ce-TiO <sub>2</sub>	4.23%	41.9%	—
Fresh Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	—	29.1%	48.1%
P-180-Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	3.02%	32.4%	46.9%
P-240-Ce-Co-TiO <sub>2</sub>	3.48%	34.7%	45.8%

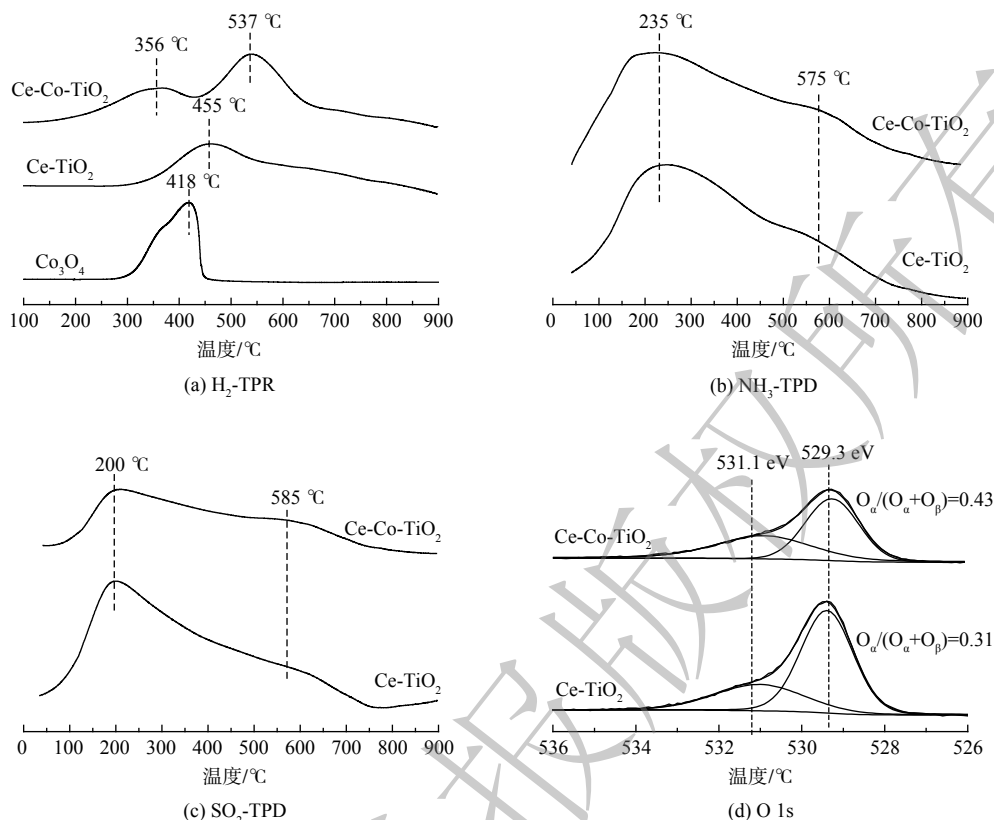


图6 Co掺杂前后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂物化特性表征

Fig. 6 Physiochemical properties of Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts with/without Co doping

所示。Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂具有2个SO<sub>2</sub>脱附峰，分别位于200 °C和585 °C。在Co掺杂后，SO<sub>2</sub>脱附温度未发生改变，但峰强度明显降低。该结果表明Co掺杂后催化剂对SO<sub>2</sub>的吸附能力明显降低。图6(d)为Co改性前后催化剂的O1s图谱。O1s图谱在529.3 eV、531.1 eV左右两处均具有特征峰，分别归属于晶格氧O<sub>β</sub>、吸附氧O<sub>α</sub>。值得注意的是，吸附氧O<sub>α</sub>由于其更高的活性在氧化还原反应中表现出比O<sub>β</sub>更高的活性，从而促进NO氧化为NO<sub>2</sub>，有利于反应活性的提高。因此，对O<sub>α</sub>/(O<sub>α</sub>+O<sub>β</sub>)比值进行计算，结果表明Co掺杂前O<sub>α</sub>/(O<sub>α</sub>+O<sub>β</sub>)为0.31，Co掺杂后该比值增加至0.43。文献[20]表明，吸附氧O<sub>α</sub>可被归结于氧缺陷位或表面羟基基团，结合上述Co掺杂后Ce<sup>3+</sup>含量的增加，推断Co的掺杂导致了Ce<sup>4+</sup>向Ce<sup>3+</sup>的还原，在这一过程中晶格氧的去除导致了缺陷和氧空位的形成。

#### 2.4 原位红外分析

为进一步探究低温下硫酸铈的生成对催化剂反应机理的影响，利用原位红外技术(*in situ* DRIFT)探究催化剂反应机理的变化。首先Ce-TiO<sub>2</sub>和Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂经过180 °C下的预硫化处理，然后放置于原位红外反应池中，预吸附NH<sub>3</sub>直至饱和后通入NO+O<sub>2</sub>，红外图谱如图7(a)和(b)所示。其中，1184 cm<sup>-1</sup>处的振动峰可归结于吸附在L酸位点上的NH<sub>3</sub>，1689 cm<sup>-1</sup>处的振动峰可归结于吸附在B酸位点上的NH<sub>3</sub>，1600 cm<sup>-1</sup>可归结于NH<sub>3</sub>的过度氧化导致的硝酸盐中间产物的振动峰<sup>[21]</sup>。图7(a)表明，当通入NO+O<sub>2</sub> 10 min后，在1305 cm<sup>-1</sup>处出现了新的吸附峰，这可以归因于吸附后形成的NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[22]</sup>。随NO+O<sub>2</sub>通入时间的增加，1184 cm<sup>-1</sup>处的振动峰强度未发生变化。该结果表明预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>表面吸附的NH<sub>3</sub>不具反应活性，脱硝反应E-R路径无法进行。图7(b)表明，对于预硫化后的Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂，随NO+O<sub>2</sub>通入时间的增加，1184 cm<sup>-1</sup>处的振动峰强度明显



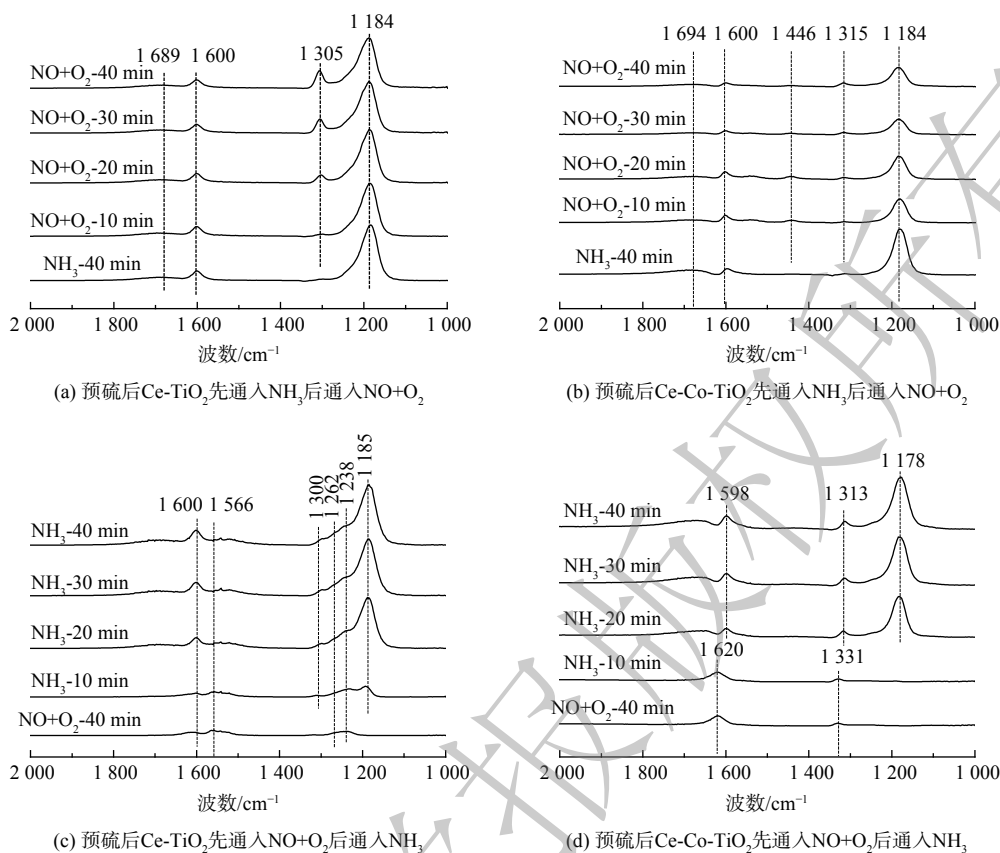


图7 中毒前后Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub>催化剂在180℃下预吸附气体后反应的原位红外图谱

Fig. 7 In-situ infrared spectra of Ce-(Co)-TiO<sub>2</sub> catalysts before and after preadsorption of gas at 180 °C

降低。该结果表明预硫后的Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂表面吸附的NH<sub>3</sub>具有反应活性, 遵循E-R脱硝反应路径。

为进一步探究2种预硫后催化剂的L-H脱硝反应路径, 预吸附NO+O<sub>2</sub>直至饱和随后通入NH<sub>3</sub>的红外实验被进行。图7(c)表明预硫后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂吸附NO+O<sub>2</sub>出现了1238 cm<sup>-1</sup>、1566 cm<sup>-1</sup>、1600 cm<sup>-1</sup>的吸附峰, 分别归属于单齿硝酸盐(O-N-O)<sup>[23]</sup>、双齿硝酸盐(-O-N-O-)<sup>[24]</sup>、吸附态NO<sub>2</sub>。随着NH<sub>3</sub>的通入时间增加, 表面硝酸盐振动峰强度无明显变化, NH<sub>3</sub>的吸附峰开始出现。该结果表明吸附态的NH<sub>3</sub>与亚硝酸盐/硝酸盐在预硫后催化剂表面可以共存, 预硫后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂不遵循L-H脱硝反应路径。如图7(d)所示, 对于预硫后的Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂, 1331 cm<sup>-1</sup>和1620 cm<sup>-1</sup>处的振动峰可分别归属于单齿硝酸盐(O-N-O)和NO<sub>2</sub>, 当通入20 min的NH<sub>3</sub>进行反应, 1331 cm<sup>-1</sup>和1620 cm<sup>-1</sup>处的振动峰完全消失。这表明预硫后Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂表面上吸附态的硝酸盐能与NH<sub>3</sub>反应生成NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 并进一步分解生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O<sup>[25]</sup>, 预硫后Ce-Co-TiO<sub>2</sub>催化剂能够遵循L-H路径进行脱硝反应。

### 3 结论

1) 在180℃下, 由于低温脱硝活性对催化剂氧化还原性能具有较高的要求, 较低含量硫酸铈的生成就会导致低温脱硝活性的急剧下降。随着反应温度升高至240℃, 催化剂表面硫酸铈生成量明显增加, 催化活性缓慢下降, 中温脱硝活性对硫酸铈的生成敏感性较低, 持续的硫酸铈生成导致了催化活性的持续缓慢下降。

2) Co改性能在一定程度上提升Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的脱硝活性及中低温抗硫活性。这主要是由于

Co 掺杂提升了催化剂的氧化还原性能, 且抑制了  $\text{SO}_2$  在催化剂表面的吸附, 进而维持了催化剂 E-R、L-H 脱硝反应路径的进行。

## 参考文献

- [1] FORZATTI P. Environmental catalysis for stationary applications[J]. *Catalysis Today*, 2000, 62(1): 51-65.
- [2] MACHIDA M, MURATA Y, KISHIKAWA K, et al. On the reasons for high activity of  $\text{CeO}_2$  catalyst for soot oxidation[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4489-4494.
- [3] XIAO X, XIONG S, SHI Y, et al. Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  on the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst: mechanism and kinetic study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(2): 1066-1076.
- [4] SHEN Y, ZHU S, QIU T, et al. A novel catalyst of  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  for selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$ [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11(1): 20-23.
- [5] JIN Q, SHEN Y, ZHU S, et al. Rare earth ions (La, Nd, Sm, Gd, and Tm) regulate the catalytic performance of  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  for  $\text{NH}_3$ -SCR of NO[J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(12): 2438-2445.
- [6] FRANCE L J, YANG Q, LI W, et al. Ceria modified  $\text{FeMnO}_x$ -Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of  $\text{NO}_x$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 206: 203-215.
- [7] LIU Z, ZHU J, LI J, et al. Novel Mn-Ce-Ti mixed-oxide catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 14500-14508.
- [8] ZHANG L, LI L, CAO Y, et al. Getting insight into the influence of  $\text{SO}_2$  on TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 165: 589-598.
- [9] XU W, HE H, YU Y. Deactivation of a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst by  $\text{SO}_2$  in the selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4426-4432.
- [10] KWON D W, NAM K B, HONG S C. The role of ceria on the activity and  $\text{SO}_2$  resistance of catalysts for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 166: 37-44.
- [11] XU L, WANG C, CHANG H, et al. New insight into  $\text{SO}_2$  poisoning and regeneration of  $\text{CeO}_2$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7064-7071.
- [12] HUANG J, TONG Z, HUANG Y, et al. Selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2008, 78(3-4): 309-314.
- [13] MA Z, YANG H, LI B, et al. Temperature-dependent effects of  $\text{SO}_2$  on selective catalytic reduction of NO over Fe-Cu-O<sub>x</sub>/CNTs-TiO<sub>2</sub> Catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(10): 3708-3713.
- [14] JIN R B, LIU Y, WU Z, et al. Relationship between  $\text{SO}_2$  poisoning effects and reaction temperature for selective catalytic reduction of NO over Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(3/4): 84-89.
- [15] LIU F, ASAKURA K, HE H, et al. Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2011, 103(3/4): 369-377.
- [16] ZHU Z, NIU H, LIU Z, et al. Decomposition and reactivity of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  catalysts used for NO reduction with ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195(2): 268-278.
- [17] MA Z, WU X, FENG Y, et al. Low-temperature SCR activity and  $\text{SO}_2$  deactivation mechanism of Ce-modified  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst[J]. *Progress In Natural Science:Materials International*, 2015, 25(4): 342-352.
- [18] MURUGAN B, RAMASWAMY A V. Chemical states and redox properties of Mn/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by solution combustion route[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(51): 20429-20442.
- [19] LIU Z, ZHANG S, LI J, et al. Novel  $\text{V}_2\text{O}_5$ -CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2014, 158: 11-19.
- [20] KANG M, PARK E D, KIM J M, et al. Manganese oxide catalysts for  $\text{NO}_x$  reduction with  $\text{NH}_3$  at low temperatures[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2007, 327(2): 261-269.
- [21] LARRUBIA M A, RAMIS G, BUSCA G. An FT-IR study of the adsorption of urea and ammonia over  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$ -TiO<sub>2</sub> SCR catalysts[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2000, 27(3): L145-L151.
- [22] RUGGERI M P, SELLERI T, COLOMBO M, et al. Investigation of  $\text{NO}_2$  and NO interaction with an Fe-ZSM-5 catalyst by transient response methods and chemical trapping techniques[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 258-269.
- [23] PENG Y, LI J, HUANG X, et al. Deactivation mechanism of potassium on the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$  catalysts for SCR reaction: acidity, reducibility and adsorbed  $\text{NO}_x$ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4515-4520.
- [24] MARTINEZ A A, SORIA J, CONESA J C, et al. NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide[J]. *Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, 91(11): 1679-1687.
- [25] NOVA I, CIARDELLI C, TRONCONI E, et al.  $\text{NH}_3$ -NO/ $\text{NO}_2$  chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the fast SCR reaction[J]. *Catalysis Today*, 2006, 114(1): 3-12.

(责任编辑: 靳炜)

## Study on NH<sub>3</sub>-SCR poisoning mechanism and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modification of Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst in SO<sub>2</sub> atmosphere

XI Jingbo\*, CHEN Tao, DOU Lei

Beijing Taiyanggong Gas-fired Thermal Power Co., Ltd, Beijing 100028, China

\*Corresponding author, E-mail: XI Jingbo, xjingbo\_0337@163.com

**Abstract** The SO<sub>2</sub> poisoning mechanism of the Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst at different temperatures was investigated by the evolution of NH<sub>3</sub>-SCR activity under SO<sub>2</sub>-containing atmosphere, combined with the quantitative analysis of sulfur-containing components and in-situ DRIFTS analysis. The results demonstrated that the denitrification activity of Ce-TiO<sub>2</sub> was extremely sensitive to the generation of cerium sulfate at 180 °C, and the generation of 0.1 mmol·g<sup>-1</sup> of cerium sulfate led to the rapid decrease of denitrification activity from 50.7% to 18.5%, followed by the continuous deposition of cerium sulfate and the slow decrease of low-temperature denitrification activity. When the reaction temperature increased to 240 °C, the denitrification activity of Ce-TiO<sub>2</sub> was less sensitive to the generation of cerium sulfate, and the denitrification activity slowly decreased from 100% to 53.8% with the generation of 0.18 mmol·g<sup>-1</sup> cerium sulfate. With the doping of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the denitrification activity was increased from 50.7% to 94.2% at 180 °C, and the sulfur resistance was improved at both 180 °C and 240 °C. Further characterization tests showed that Co doping could enhance the redox performance of the Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst and inhibited the adsorption of SO<sub>2</sub> on the catalyst surface to enhance the sulfur resistance of the catalyst. The in-situ infrared spectra demonstrated that the sulfated Ce-Co-TiO<sub>2</sub> catalyst could still maintain the E-R and L-H denitrification reaction paths and ensure a certain low-temperature denitrification activity.

**Keywords** ammonia selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR); denitrification; catalyst; cerium sulfate