文章编号：1001-3555(2023)05-0428-11

V-Ce/TiO_2 脱硝催化剂的 SO_2 中毒机理研究

郝广源, 井　宇*
（北京太阳宫燃气热电有限公司, 北京 100028）

摘要: 通过表相、体相硫组分的表征分析, 结合不同温度下含硫气氛下的活性演变及原位红外研究, 获得了 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂在 180、240 和 300 ℃ 下含硫氛围的 NH_3-SCR 反应中毒机理. 180 ℃ 下催化剂上沉积了大量的硫酸氢铵和少量的金属硫酸盐, 共同导致在 8 h 内活性从 77.8% 降至 51.2%, 热再生后的活性测试结果表明硫酸氢铵的沉积导致了催化剂活性降低 8.3%, 金属硫酸盐的沉积导致了催化剂活性降低 18.3%. 原位红外结果表明中毒后催化剂在 180 ℃ 下的 NH_3-SCR 反应遵循 L-H 反应路径. 随着温度升高至 240、300 ℃, 催化剂上沉积的硫酸氢铵逐渐减少, 金属硫酸盐含量增加. 不同温度下的抗硫活性结果表明, 低温 NH_3-SCR 反应需要较高的氧化还原性能, 中高温 NH_3-SCR 反应则需要较高的酸性, 金属硫酸盐的生成导致了氧化还原性能降低、酸性增加, 因此低温 NH_3-SCR 活性大幅降低, 中高温活性则能保持在 100%.

关键词: NH_3-SCR; 硫酸氢铵; 硫酸盐; 氧化还原
中图分类号: O643.32　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.002

锅炉系统中使用的化石燃料的燃烧会产生大量的工业燃烧氮氧化物 (NO、NO_2), 其排放会直接威胁到生态系统和人类健康. 使用 NH_3 的选择性催化还原 (NH_3-SCR) 方法已被广泛认为是去除氮氧化物的最有效和最经济的技术[1], 该技术采用 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂, 并在较高的温度区间内 (300~400 ℃) 进行 NO_x 的选择性催化还原反应. 近年来, 由于工业窑炉等非电行业锅炉系统的减排需求, 结合其烟道空间限制, 大量的研究聚焦在低温 NH_3-SCR 脱硝催化剂的研发上, 如 Ce 基[2]、Mn 基[3]、Fe 基等[4]. 国内企业如北京方信立华、合肥晨曦、上海瀚昱等环保企业已研发出具有独立知识产权的低温脱硝催化剂, 并已成功应用于钢铁、冶金、制药、水泥等行业[5−7].

然而, 烟气中大量 SO_2 的存在进一步限制了该低温 NH_3-SCR 脱硝催化剂的应用. 大量研究结果表明, 在含 SO_2 体系下, Ce、Mn、Fe 基催化剂低温脱硝活性呈断崖式下跌. Jin 等[8] 发现 Mn/TiO_2 催化剂在 150 ℃ 的含 SO_2 氛围下 10 h 后活性下降至 50%; Ma 等[9] 发现 Fe-Cu/TiO_2 催化剂在 200 ℃ 含 SO_2 氛围下 50 min 后活性仅剩 3%; Zhang 等[10] 研究表明 570 mg/L SO_2 存在条件下, 240 ℃ 脱硝活性从 85% 下降至 20%. 以上研究结果表明 Ce、Mn、Fe 基催化剂在 SO_2 氛围下存在严重的低温失活问题, 无法实现稳定的低温脱硝反应. 不少研究重新聚焦在 V_2O_5 基催化剂的研发上, Li 等[11] 研究了 V-Pd/TiO_2 催化剂中低温抗硫中毒 NH_3-SCR 性能, 表征结果表明 V_2O_5 未被硫酸化, 且 DFT 计算表明 V_2O_5 与 SO_2 没有化学吸附作用. Xu 等[12] 对比研究了 V_2O_5-WO_3/TiO_2 和 CeO_2-WO_3/TiO_2 催化剂的抗 SO_2 中毒性能, 结果发现 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂活性下降主要是由于硫酸铵盐的沉积, 且催化剂经热再生后仍能恢复脱硝活性, 而 CeO_2-WO_3/TiO_2 催化剂由于大量金属硫酸盐的生成造成永久失活. Kwon 等[13] 对 V-Sb/TiO_2 和 V-Sb-Ce/TiO_2 催化剂进行了中毒对比研究, 结果发现中毒后 V-Sb/TiO_2 沉积的硫物种以硫酸铵盐为主, 而中毒后 V-Sb-Ce/TiO_2 产生了大量硫酸铈. Maqbool 等[14] 对硫酸化后 Sb-Ce-V_2O_5/TiO_2 进行了活性测试, 结果表明预硫化后催化剂表面仅发现了 $Ce_2(SO_4)_3$ 和 $Ce(SO_4)_2$

收稿日期: 2023-07-11; **修回日期:** 2023-08-16.
作者简介: 郝广源 (1984−), 男, 本科, 工程师, 主要从事燃机轮机电厂设备管理、大气污染与防治等方向的研究, E-mail: Haogyzsb@163.com(Hao Guangyuan(1984−), Male, Bachelor, Engineer, Research subject: Combustion turbine plant equipment management, Air pollution and prevention and control, E-mail: Haogyzsb@163.com).
*　通信联系人, E-mail: jingyu0337@163.com.

物种, 通过酸性的增加提升了催化剂脱硝活性.

以上结果表明, 催化剂活性组分 V_2O_5 具有较好的抗 SO_2 中毒能力, 我们以 V-Ce/TiO_2 催化剂为目标, 考察其在 SO_2 氛围下、不同反应温度下的脱硝活性演变, 结合 XPS、TG 等表相体相定量手段, 定量地获得金属硫酸盐、硫酸铵盐在不同反应温度下的沉积量, 进一步结合原位红外分析手段辨析了 V-Ce/TiO_2 催化剂在不同温度下的中毒机理, 为 V 基催化剂在含硫氛围低温脱硝的工业化应用提供理论指导.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

V-Ce/TiO_2(V/Ti 摩尔比为 0.1) 催化剂采用溶胶凝胶法制备, 具体流程如下: 取 5 g TiO_2 粉末 (阿拉丁, 99%) 分散于 50 mL 去离子水中, 置于超声分散器中分散 30 min, 加入一定量的偏钒酸氨 (阿拉丁, 99%) 和硝酸铈粉末 (阿拉丁, 99%), 并加入 4 g 柠檬酸 (阿拉丁, 99.5%), 置于磁力搅拌器中常温搅拌 2 h, 70 ℃ 下恒温搅拌直至水分完全蒸发, 溶胶样品放于 85 ℃ 的烘箱中干燥 24 h, 最后将粉末样品放入马弗炉中, 600 ℃ 煅烧 6 h, 并研磨至 0.450~0.180 mm 备用.

$Ce(SO_4)_2$/TiO_2(V/Ti 摩尔比为 0.1) 催化剂采用浸渍法制备, 具体流程如下: 取 5 g TiO_2 粉末 (阿拉丁, 99%) 分散于 50 mL 去离子水中, 置于超声分散器中分散 30 min, 加入硫酸铈粉末 (阿拉丁, 99%), 70 ℃ 下置于磁力搅拌器搅拌直至水分完全蒸发, 样品干燥及煅烧过程与 V-Ce/TiO_2 催化剂相同.

1.2 催化剂活性

催化剂性能测试在固定床反应器中进行, 石英反应管, 内径 17 mm, NO、NH_3、SO_2、O_2、N_2 5 路气体均采用质量流量计精确控制流量, 并使用内径 35 mm 的圆柱形预混器充分混合, 其余管路均为 3 mm 不锈钢气管. 测试流程如下: 0.2 g 催化剂置于反应管石英棉床层, 随后通入 N_2 并以 10 ℃/min 升温至目标反应温度, 随后通入反应气体, 浓度为 1 340 mg/L NO、760 mg/L NH_3、570 mg/L SO_2 (抗硫、抗硫抗水测试时通入)、10% H_2O(抗硫抗水测试时通入)、5%O_2 及高纯 N_2 作为平衡气, 总流量为 700 mL/min, 空速为 42 000 h^{-1}. 尾部烟气通入经 Testo350 烟气分析仪、Medi-Gas G200 对出口 NO_x、N_2O 进行连续分析, NO_x 的转化率 (η) 和 N_2O 选择性 (S) 计算公式如下:

$$\eta=\left(1-\frac{[NO+NO_2]_{out}}{[NO+NO_2]_{in}}\right)\times 100\% \quad (1)$$

$$S=\frac{2[N_2O]_{out}}{[NH_3]_{in}-[NH_3]_{out}+[NO_x]_{in}-[NO_x]_{out}}\times 100\% \quad (2)$$

其中 $[NO_x]_{out}$、$[NO_x]_{in}$ 分别表示出口的 NO 和 NO_2、进口的 NO 和 NO_2.

1.3 催化剂表征

XRD 测试采用 Philips X pert Pro 衍射仪, 0.08 g 研磨后的催化剂粉末置于石英板上并压平, 后插入插槽, 以 5 (°)/min 速率扫描样品; BET 测试采用 V-Sorb 2800P 物理吸附分析仪, 0.1 g 样品仅 250 ℃, 6 h 脱气处理后进行吸脱附分析, 获得比表面积与孔隙结构等信息; XPS 测试采用 PHI Quantera II 仪器, 0.02 g 样品经抽真空后进行测试, 结合能以污染碳 284.6 eV 进行矫正; TG-DTG 测试采用 HCT-2 热重分析仪, 0.03 g 样品置于小坩埚内, N_2 保护下升温同时记录样品质量变化; NH_3-TPD 与 H_2-TPR 测试均采用彼奥德化学吸附分析仪, 50 mg 样品经 250 ℃ 预处理 1 h 后, 降温至常温下通入 30 mL/min 的 10% NH_3/He, 充分吸附 1 h 后切换成 He 气常温吹扫 0.5 h, 随后以 10 ℃/min 升温至 900 ℃, 脱附的 NH_3 经过 TCD 热导传感器记录; H_2-TPR 测试过程如下: 首先催化剂在 250 ℃ 下预处理 1 h, 随后降温常温通入 20% H_2/N_2 走平 TCD 基线, 随后以 10 ℃/min 升温至 600 ℃, 消耗的 H_2 经 TCD 热导检测器记录; 原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (in-situ DRIFTS) 测试采用 Nicolet 6700 光谱仪结合 Harrick IR 池和一个 MCT 检测器, E-R 反应路径的 DRIFTS 测试流程如下: 催化剂样品放入原位反应池中, 在 20 mL/min 的 N_2 气氛下吹扫 1 h, 随后降温至 180 ℃, 通入 76 mg/L 的 NH_3, 吸附 40 min 保证吸附饱和, 随后通入 N_2 吹扫 10 min, 记录谱图, 最后通入 134 mg/L 的 NO 与 5% O_2, 每隔 5 min 记录谱图. L-H 反应路径的 DRIFTS 测试流程如下: 催化剂样品放入原位反应池中, 在 20 mL/min 的 N_2 气氛下吹扫 1 h, 随后降温至 180 ℃, 通入 134 mg/L 的 NO 与 5% O_2, 吸附 40 min 保证吸附饱和, 随后通入 N_2 吹扫 10 min, 记录谱图, 最后通入 76 mg/L 的 NH_3, 每隔 2 min 记录谱图.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

不同 Ce 掺杂比例的 V-Ce/TiO_2 催化剂活性及抗硫性能如图 1 所示, 从图 1(a) 中可以看出, 随着 Ce/Ti 摩尔比从 0 增加至 0.2, 催化剂低温活性呈现先增大后减小的变化规律, 这可能是由于过高的 Ce 负载量不利于活性金属氧化物的分散, 导致活性不增反降. 当 Ce/Ti 摩尔比为 0.1 时, V-Ce/TiO_2 催化剂具有最高的低温活性, 180 ℃ 下脱硝效率可达 77.4%, 210 ℃ 及更高反应温度下, 脱硝活性可达 100%. N_2O 选择性如图 1(b) 所示, 从图中可以看出随温度升高, N_2O 选择性不断增加, 且随着 Ce 负载量的增加, 催化剂 N_2O 选择性增加. 为了探究 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂在不同温度下的抗硫性能, 含硫氛围下 8 h 内的脱硝活性演变如图 1(c) 所示, 180 ℃ 下, 随着 SO_2 通入 1 h 后, 脱硝活性从初始的 77.4% 下降至 67.7%, 随着反应时间的进一步增加, 脱硝活性不断缓慢下降, 8 h 后活性下降至 50.0%. 当反应温度为 240 和 300 ℃ 时, V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的脱硝活性在 8 h 内均稳定在 100%. 10% H_2O 与 SO_2 共存气氛条件下, 不同反应温度的脱硝活性演变如图 1(d) 所示, 从图中可以看出 180 ℃、8 h 后脱硝活性降低至 35.1%, 240 ℃、8 h 后脱硝活性降低至 87.1%, 300 ℃、8 h 后脱硝活性降低至 94.2%. 以上结果表明 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的抗硫性能极度依赖于反应温度.

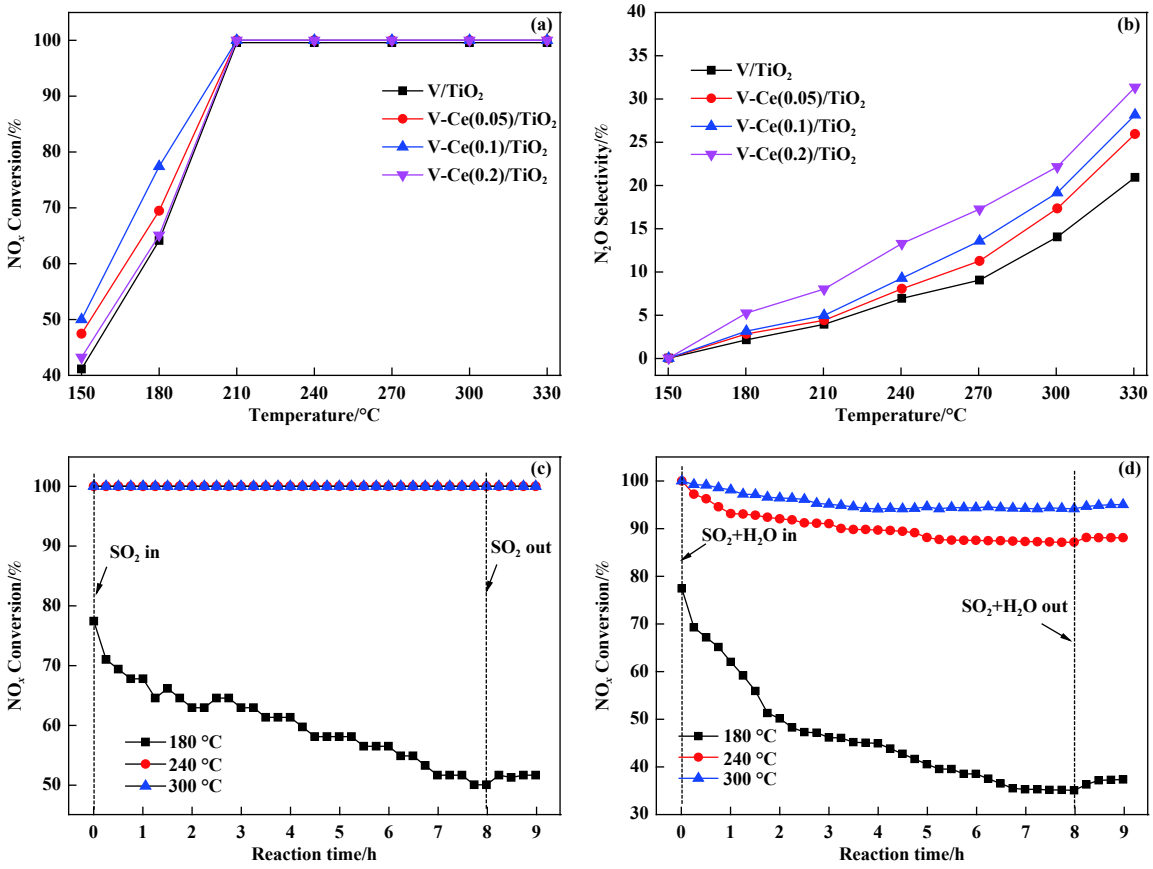

图 1 V-Ce(0, 0.05, 0.1, 0.2)/TiO_2 催化剂的 NO_x 转化率和 N_2O 选择性 ((a), (b)); 不同温度下 SO_2 氛围下 NO_x 转化率随时间演变 (c); 不同温度下 SO_2+H_2O 共存下 NO_x 转化率随时间演变 (d)

Fig.1 NO_x Conversion and N_2O selectivity over fresh V-Ce (0, 0.05, 0.1, 0.2)/TiO_2 catalysts ((a), (b)); evolution of NH_3-SCR activity with time on stream in the presence of SO_2 (c) and evolution of NH_3-SCR activity with time on stream in the presence of SO_2 and H_2O (d)

2.2 中毒前后物化特性分析

2.2.1 晶相与结构参数分析

为了探究不同反应温度后催化剂的晶相变化, XRD 图谱如图 2(a) 所示, 从图中可以看出反应前后催化剂无明显晶相变化, 衍射峰归属于锐钛型 TiO_2 晶体 (PDF#21-1 272)、$CeVO_4$ 晶体 (PDF#12-0757).

为了进一步探究可能存在的硫酸铵盐、金属硫酸盐等对催化剂结构性质的影响, 孔径分布及比表面等结构参数如图 2(b)、表 1 所示, 从图中可以看出中毒前后催化剂的孔径分布无明显变化, 最可几孔径位于 23.78 nm. 结构参数如表 1 所示, 从表中可以看出新鲜 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的比表面积为 47.1 m^2/g, 孔容为 0.21 cm^3/g, 平均孔径为 18.6 nm, 经过不同反应温度下的中毒实验后, 催化剂比表面积、孔容、平均孔径均有所下降. 以上结果表明 180 ℃下, SO_2 与 NO 的竞争吸附不是活性下降的主要原因, 催化剂结构性质的改变导致了催化剂明显的低温失活现象.

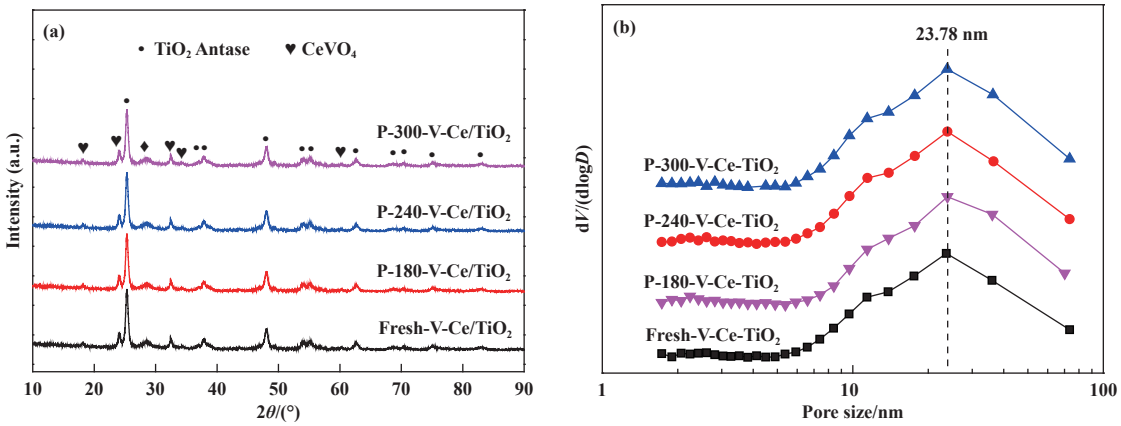

图 2　V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂在不同温度中毒后的 XRD 谱图 (a) 及孔径分布图 (b)

Fig.2 XRD Pattern of V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts after SCR reaction at different temperatures in SO_2-containing atmosphere (a) and pore size distribution (b)

表 1　新鲜以及中毒后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的结构参数

Table 1　Structural parameters of fresh and poisoned V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts

Sample	BET /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size /nm
Fresh V-Ce/TiO_2	47.1	0.21	18.6
P-180-V-Ce/TiO_2	43.7	0.17	16.3
P-240-V-Ce/TiO_2	43.5	0.17	15.6
P-300-V-Ce/TiO_2	41.5	0.14	14.3

2.2.2　体相硫组分 TG-DTG 分析

为了进一步获得催化剂体相中含硫组分的定量结果, TG-DTG 测试被用于判断含硫组分及其所占比重, TG-DTG 如图 3 所示, 从图 3(a) 中可以看出 180 ℃中毒后催化剂表现出 3 个 DTG 峰, 分别位于 410~555 ℃、555~760 ℃、760~930 ℃ 3 个区间温度内, 其中 410~555 ℃的失重峰可以归结于 NH_4HSO_4 的分解[15]. 为了进一步探究 555~760 ℃、760~930 ℃失重峰归属情况, 我们制备了 Ce/TiO_2、V/TiO_2 催化剂并进行了 SO_2+O_2 氛围下的硫酸化实验, 随后进行 TG-DTG 测试, 结果如图 3(b) 所示, 硫酸化后的 Ce/TiO_2 催化剂失重温度区间为 710~840 ℃, 硫酸化后的 V/TiO_2 催化剂失重温度区间为 630~700 ℃. 这里推测图 3(a)、(c)、(d) 中的 555~760 ℃的失重峰可能归属于硫酸氧钒[16], 760~930 ℃的失重峰可能归属于硫酸铈的分解[17], 以上 3 个含硫组分的失重占比分别为 0.48%、2.38%、0.83%. 随着反应温度升高至 240 ℃, 硫酸氢铵、硫酸氧钒、硫酸铈的失重占比分别为 0.27%、2.81%、0.89%, 随着反应温度进一步升高至 300 ℃, 硫酸氢铵的失重峰消失, 硫酸氧钒、硫酸铈占比分别增加至 3.53%、0.92%. 以上结果表明随着反应温度的增加, 催化剂上沉积的硫酸氢铵逐渐减少, 金属硫酸盐逐渐增多.

2.2.3　沉积的硫酸氢铵分析

催化剂粉末中沉积的硫酸氢铵含量进一步通过纳氏试剂-分光光度计法[18] 进行测试, 结果如图 4(a)、(b)、(c) 所示. 180 ℃下随着反应时间的增加, 铵盐不断在催化剂表面沉积, 8 h 后 NH_4^+浓度高达 0.075 mmol/g. 240 ℃下 NH_4^+浓度明显降低, 8 h 后 NH_4^+浓度仅为 0.032 mmol/g. 随着反应温度进一步上升至 300 ℃, 8 h 中毒反应后 NH_4^+浓度仅剩 0.001 7 mmol/g. 以上结果进一步表明低温下硫酸铵盐在催化剂表面大量沉积, 随着温度升高铵盐的沉积量明显降低.

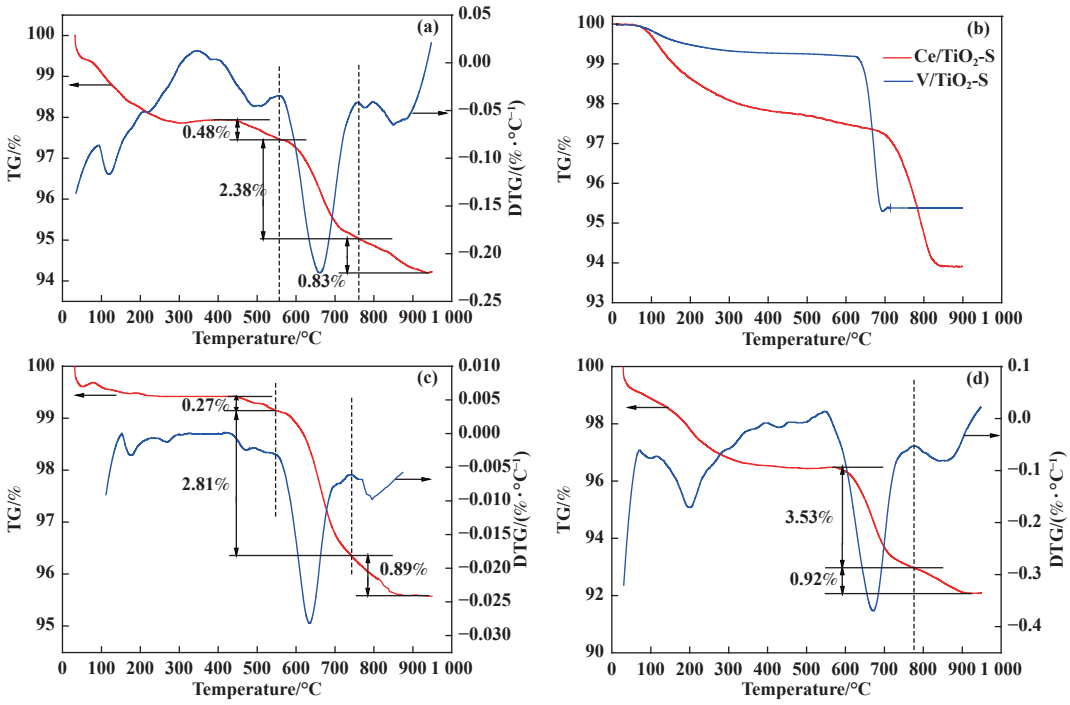

图 3 不同反应温度下中毒后的 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的 TG-DTG 图谱

(a) 180 ℃ 反应后; (b) 硫酸化后 V/TiO_2 及 Ce/TiO_2; (c) 240 ℃ 反应后; (d) 300 ℃ 反应后

Fig.3 TG-DTG Pattern of V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts after SCR reaction at different temperatures in SO_2-containing atmosphere

(a) at 180 ℃; (b) Sulfated V/TiO_2 and Ce/TiO_2; (c) at 240 ℃; (d) at 300 ℃

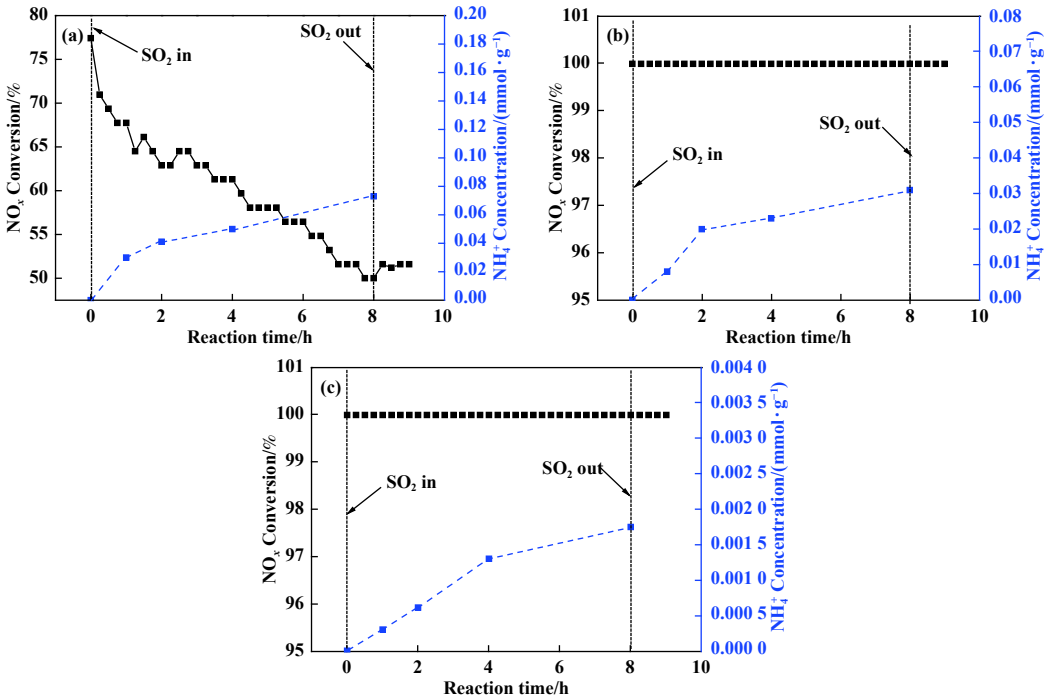

图 4 不同温度中毒后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂水洗后的 NH_4^+浓度

(a) 180 ℃; (b) 240 ℃; (c) 300 ℃

Fig.4 NH_4^+ Concentration of SO_2-poisoned V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts at different temperatures

(a) at 180 ℃; (b) at 240 ℃; (c) at 300 ℃

2.2.4 表相硫组分 XPS 分析

为了进一步对中毒后催化剂表面化学性质进行表征, Ce、V 元素的 XPS 谱图如图 5 所示, Ce 3*d* 谱图可拟合出 8 个特征峰, 其中标记为 u'''/v'''、u''/v'' 和 u/v 的双峰可以归结为 Ce^{4+}, 标记为 u'/v'的双峰归结为 Ce^{3+}[19], 经过 SO_2 中毒后, 可以发现随着反应温度升高, u'和 v'峰逐渐凸显, 该结果表明随着反应温度升高催化剂表面的 Ce^{3+}占比逐渐增加. 根据表 2 中原子含量与价态比例结果, 可以发现新鲜 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的 Ce^{3+}/Ce 比例为 30.9%, 随着反应温度从 180 升高至 300 ℃, Ce^{3+}/Ce 比例升高至 32.3%、33.9%、36.8%. Poston 等 [17] 研究了 4 价、3 价硫酸铈的分解, 结果表明 4 价硫酸铈的分解温度在 700 ℃ 左右, 3 价硫酸铈则在 800 ℃, 结合 TG-DTG 中 760~930 ℃ 高温区间内的失重, 这里可以推断, 随着反应温度的升高, 催化剂表面逐渐生成较多的 $Ce_2(SO_4)_3$. V 元素的 XPS 谱图如图 5(b) 所示, 从图中可以看出, V 2*p* 谱图中出现了两个特征峰, 分别位于 517.0、515.8 eV, 分别归属于 V^{5+}和 V^{4+}. XRD 结果表明新鲜催化剂中存在 $Ce^{(Ⅲ)}V^{(Ⅴ)}O_4$ 这一晶相, XPS 谱图中 Ce^{4+}和 V^{4+}价态的出现表明了部分金属氧化物以高度分散的形式负载在催化剂上, 未在 XRD 谱图中出现衍射峰. 表 2 计算了 V^{5+}/V^{4+} 的比例, 从表中可以看出, 随着反应温度的升高, V^{5+}/V^{4+}比例逐渐降低, 这可能是由于高度分散的 VO_2 在高温下被硫酸化, 生成大量的 $VOSO_4$. 表 2 给出了 S 元素的定量结果, 随着温度升高, 表面 S 含量逐渐增加, 这可能是由于高温下大量的金属氧化物被硫酸化, 导致表面 S 元素含量大大增加.

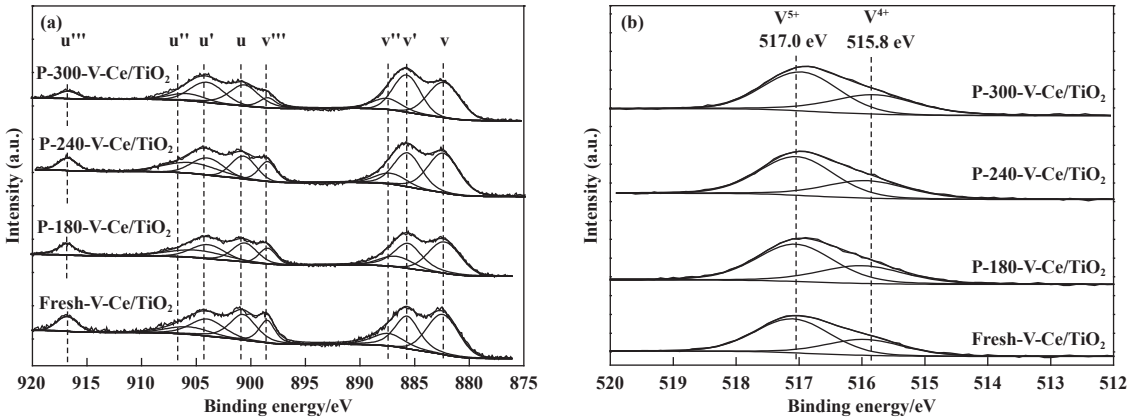

图 5 不同温度中毒后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的 XPS 谱图

(a) Ce 3*d*; (b) V 2*p*

Fig.5 XPS Pattern of V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts after SCR reaction at different temperatures in SO_2-containing atmosphere

(a) Ce 3*d*; (b) V 2*p*

表 2 不同温度中毒后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂表面原子含量及价态比例

Table 2 Surface compositions of fresh and poisoned V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts

Sample	Element content /%	Atomic ratio/%	
	S	V^{5+}/V^{4+}	Ce^{3+}/Ce
Fresh V-Ce/TiO_2	–	1.96	0.31
P-180-V-Ce/TiO_2	3.86	1.87	0.32
P-240-V-Ce/TiO_2	4.25	1.74	0.34
P-300-V-Ce/TiO_2	4.65	1.53	0.37

2.2.5 热再生后催化性能分析

为了进一步探究硫酸氢铵、金属硫酸盐两种副产物对 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂失活的影响, 我们将催化剂上沉积的硫酸氢铵副产物剥离开来, 即对 180 ℃ 中毒后催化剂进行 550 ℃ 下 N_2 气氛下的热再生, 并重新进行 150~330 ℃ 无硫氛围下的脱硝活性测试, 以此确定两种硫组分对催化剂低温活性的损害主次地位. 新鲜催化剂、热再生前后催化剂的脱硝活性结果如图 6 所示, 从图中可以看出两种硫组分的共同沉积导致 150 ℃ 下活性从 50.0% 降至 29.1%, 180 ℃ 下活性从 77.8% 降至 51.2%, 210 ℃ 下活性影响较小, 从 100% 降至 89.2%. 随着热再生去除硫酸氢铵, 催化剂脱硝活性在 150、180 ℃ 下具有少量回升, 分别升至 35.2%、59.5%. 以上活性

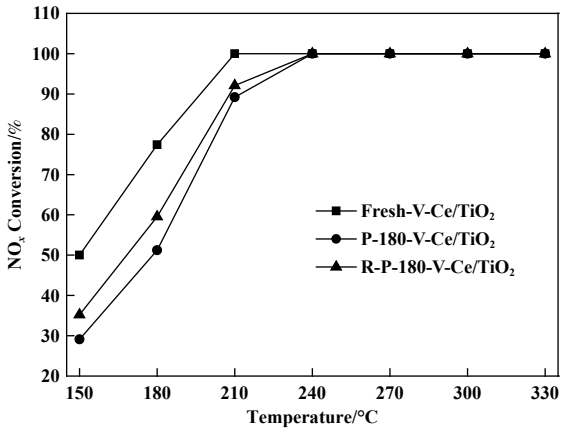

图 6 热再生前后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的脱硝活性结果

Fig.6 The SCR performance of V-Ce(0.1)/TiO_2 catalyst before and after thermal regeneration

测试结果表明硫酸铵盐和金属硫酸盐的生成共同导致了 180 ℃ 含硫氛围下 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂脱硝活性持续下降, 中毒后脱硝活性下降了 26.6%, 其中硫酸氢铵的沉积导致了催化剂活性降低 8.3%, 金属硫酸盐的沉积导致了催化剂活性降低 18.3%.

2.2.6 NH_3-TPD 和 H_2-TPR

为了进一步探究中毒前后催化剂的酸性、氧化还原性能的变化, 我们对催化剂进行 NH_3-TPD 和 H_2-TPR 分析, 结果如图 7 所示, 从图 7(a) 中可以看出, 新鲜催化剂主要表现处弱酸和强酸吸附位点, 脱附峰中心分别位于 180 和 600 ℃. 经过 180 ℃ 抗硫实验后, 催化剂的 NH_3 脱附峰有所增强, 表明催化剂酸性有所增强, 随着温度升高至 300 ℃, NH_3 脱附峰温度无明显变化, 脱附峰强度明显增强, 这可能是由于大量金属硫酸盐的生成增强了催化剂酸性, 导致 NH_3 的吸附量明显增加. H_2-TPR 谱图如图 7(b) 所示, 从图中可以看出, V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂的还原峰中心温度为 465 ℃, 该还原峰归属于高度分散态的 V_2O_5 的还原, 随着反应温度的升高, 还原峰面积逐渐降低, 表明高温中毒后催化剂上可还原的 V_2O_5 大幅减少, 催化剂氧化还原性能大幅降低.

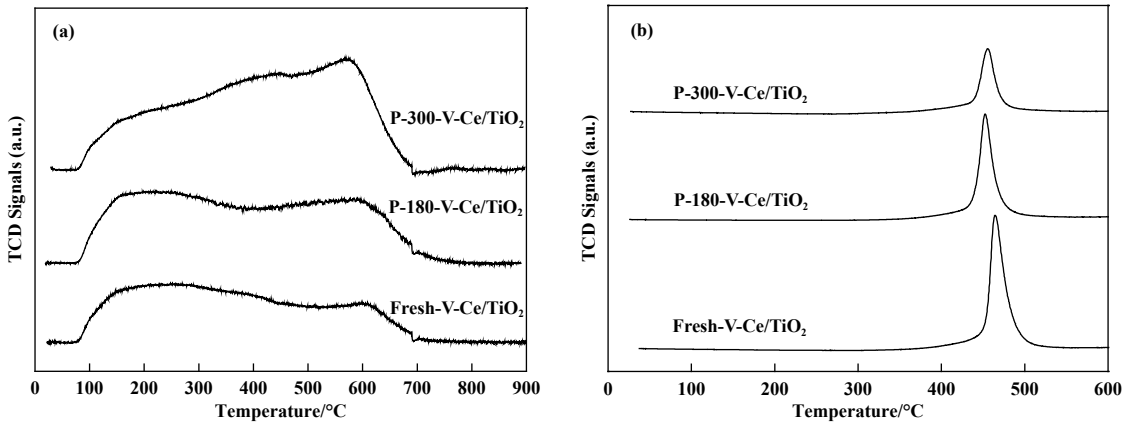

图 7 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂中毒前后的 NH_3-TPD (a) 和 H_2-TPR 图谱 (b)

Fig.7 NH_3-TPD Pattern (a) and H_2-TPR pattern (b) of fresh and poisoned V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts

2.3 原位 DRIFTS

为了进一步探究金属硫酸盐的沉积对低温脱硝活性的影响, 我们对热再生后的 V-Ce(0.1)/TiO_2 进行原位红外测试, 以探究催化剂反应路径的变化情况. 图 8(a) 和 8(b) 是新鲜催化剂和热再生后催化剂预吸附 NH_3 后与 NO+O_2 反应的原位红外图谱, 从图中可以看出 1 663、1 600、1 420 cm^{-1} 处出现了 3 个振动峰, 其中 1 663 和 1 420 cm^{-1} 处的振动峰可归结于吸附在 B 酸位点上的 NH_4^+[20–21], 1 600 cm^{-1} 处的振动峰可归因于 NH_3 被晶格氧过度催化氧化而形成的硝酸盐中间产物[22]. 随着 NO+O_2 的通入, 1 420 cm^{-1} 处的 NH_4^+振动峰强度明显减弱, 该结果表明吸附在新鲜 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂表面的 NH_3 具有较高的反应活性. 预吸附 NO+O_2 饱和后进一步与 NH_3 反应的原位红外图谱如图 8(b) 所示, 从图中可以看出, 预吸附 NO+O_2 饱和后催化剂表面出现了位于 1 412 cm^{-1} 的振动峰, 该峰可归结于游离 NO_3^-[20], 随着 6 min 的 NH_3 的通入, 该吸附峰峰强度未发生明显变化, 随着 NH_3 的进一步通入, 位于 1 600 和 1 420 cm^{-1} 处的 NH_3 吸附峰开始出现, 表明新鲜催化剂上吸附的 NO 物种不具有 NH_3-SCR 反应活性. 以上结果表明新鲜催化剂的 NH_3-

SCR 反应遵循 ER 反应路径. 中毒后并经过热再生处理后的催化剂的原位红外图谱如图 8(c) 和 8(d) 所示, 从图中可以看出相比于新鲜催化剂, 额外出现了 1 288 cm^{-1} 处的倒峰和 1 220 cm^{-1} 处的正峰, 分别可归属于吸附在在 SO_4^{2-}的 S═O 键上的 NH_3 和 L 酸位上的 NH_3, 随着 NO+O_2 的通入, NH_3 吸附峰峰强度仅少量减弱, 该结果表明热再生处理后催化剂表面吸附的 NH_3 反应活性较低, NH_3-SCR 反应的 ER 反应路径被切断. 预吸附 NO+O_2 饱和后进一步与 NH_3 反应的原位红外图谱如图 8(d) 所示, 吸附饱和后出现了位于 1 420、1 254 cm^{-1} 处的负峰, 可归因于吸附在 SO_4^{2-}的 S═O 键上的 NO[23]. 随着 8 min 的 NH_3 通入, 位于 1 254 cm^{-1} 的负峰完全消失, 1 420 cm^{-1} 处的吸附峰强度大幅降低. 以上结果表明金属硫酸盐的存在增强了 NO 的吸附和活化, NH_3-SCR 反应遵循 LH 反应路径.

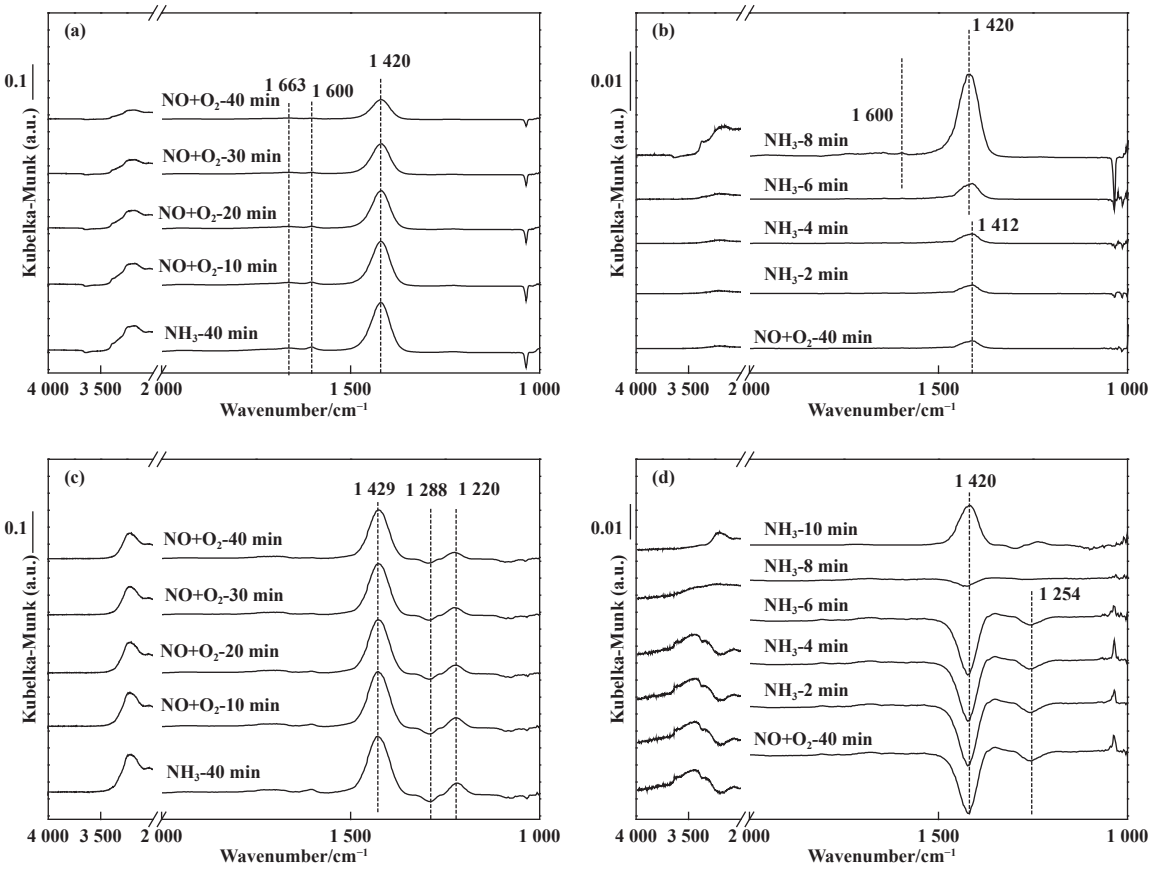

图 8 中毒前后 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂在 180 ℃ 下预吸附气体后反应的原位红外图谱

(a), (c) 为新鲜及中毒后催化剂先通入 NH_3 后通入 NO+O_2; (b), (d) 为新鲜及中毒后催化剂先通入 NO+O_2 后通入 NH_3

Fig.8 DRIFTs Spectra of fresh and poisoned V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts at 180 ℃

(a), (c) reaction between NO+O_2 and pre-adsorbed NH_3 over fresh and poisoned catalysts;

(b), (d) reaction between NH_3 and pre-adsorbed NO+O_2 over fresh and poisoned catalysts

2.4 V-Ce/TiO_2 催化剂中低温抗硫活性小结

普遍认为, NH_3-SCR 活性取决于催化剂的酸性、氧化还原性能, 其中表面酸性为 NH_3 的吸附提供足够的吸附位点, 充足的氧化还原性能则有助于吸附态 NH_3 的活化及进一步反应. 如图 1 所示, V-Ce/TiO_2 催化剂在 180 ℃ 下经过 8 h 抗硫中毒反应后, 活性从 77.4% 下降至 50.0%, 随着反应温度升高至 240、300 ℃, 催化剂活性保持 100% 不变. 体相及表相硫组分分析结果表明, 180 ℃ 下金属硫酸盐、表面硫含量分别为 3.21%(质量分数)、3.86%(原子分数), 300 ℃ 反应后金属硫酸盐、表面硫含量上升至 4.45%(质量分数)、4.65% 原子分数). 原位红外测试结果表明新鲜 V-Ce/TiO_2 催化剂低温下遵循 E-R 反应机理, 吸附后的 NH_3 能够被进一步活化并与气态 NO 反应, 金属硫酸盐生成后催化剂低温下遵循 L-H 反应机理, 且表面酸性明显增加.

为了进一步探究金属硫酸盐的 NH_3-SCR 活性, $Ce(SO_4)_2/TiO_2$ 催化剂被制备并用于活性测试, 结果如图 9 所示, 从图中可以看出, 180、300 ℃ 下 NH_3-SCR 活性分别为 3.4%、24.6%, 该结果表明催化剂表面的金属硫酸盐在高温下具有 NH_3-SCR 催化活性. 基于此, V-Ce/TiO_2 催化剂中低温抗硫性能差异可作如下总结: 低温 NH_3-SCR 反应需要较高的催化剂氧化还原性能, V-Ce/TiO_2 催化剂表面金属硫酸盐的生成则大大降低了氧化还原性能, 导致吸附态 NH_3 无法活化并参与 SCR 反应, 同时酸性的增强导致催化剂表面被大量 NH_3 覆盖, NO 无法被同时吸附, 因此低温下 E-R、L-H 反应路径均被切断; 中高温 NH_3-SCR 反应则需要较强的酸性, 金属硫酸盐的大量生成大大增强了 V-Ce/TiO_2 催化剂酸性, 表相、体相中部分 V_2O_5、CeO_2 的存在提供了所需的氧化还原性能, 因此 V-Ce/TiO_2 催化剂的中高温抗硫活性能稳定维持在 100%.

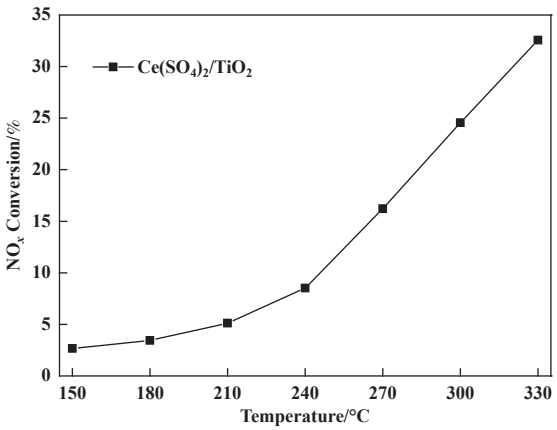

图 9 $Ce(SO_4)_2/TiO_2$ 催化剂的脱硝活性

Fig.9 NO_x Conversion over $Ce(SO_4)_2/TiO_2$ catalyst

3 结论

通过含硫氛围下的 NH_3-SCR 活性演变规律, 表征中毒后催化剂表相、体相硫组分, 结合原位红外测试表征 NH_3-SCR 反应机理, 本研究获得了 V-Ce(0.1)/TiO_2 催化剂在 180、240 和 300 ℃ 下含硫氛围的 NH_3-SCR 反应中毒机理. 结果表明, 180 ℃ 下催化剂上沉积了大量的硫酸氢铵和少量的金属硫酸盐, 共同导致在 8 h 内活性从 77.8% 降至 51.2%, 随着温度升高至 300 ℃, 催化剂表面硫酸氢铵逐渐减少, 金属硫酸盐逐渐增多, 表面 S 元素含量逐渐增多, 反应活性无明显下降. 热再生后的活性测试结果表明 180 ℃ 下硫酸氢铵的沉积导致了催化剂活性降低 8.3%, 金属硫酸盐的沉积导致了催化剂活性降低 18.3%. 不同温度下的抗硫活性结果表明, 低温 NH_3-SCR 反应需要较高的氧化还原性能, 中高温 NH_3-SCR 反应则需要较高的酸性, 金属硫酸盐的生成导致了氧化还原性能降低、酸性增加, 因此低温 NH_3-SCR 活性大幅降低, 中高温活性则能保持在 100%.

参考文献:

[1] a. Qiao Ming(乔 明), Zhang Ji-yi(张继义), Zong Lu-yao (宗路遥), *et al*. Research progress in catalytic denitrification performance: The catalyst type, preparation method and activity(催化脱硝技术研究进展—催化剂的种类、制备方法及催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 165−181.

b. Luo Bing-bing(罗冰冰), Huang Jia-wei(黄嘉玮), Wang Zhu-feng(汪朱峰), *et al*. Study on Ho-modified OMS-2 catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO (Ho改性OMS-2催化CO选择性还原NO的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(3): 264−273.

c. Li Hang-hang(李航航), Zhao Wei(赵 炜), Wang Qian (王 谦), *et al*. Boron-modified vanadia/titania catalyst for low-temperature NH_3-SCR of NO_x (B改性钒钛催化剂低温NH_3-SCR还原NO_x)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 121−129.

d. Zeng Zhe(曾 哲), Zhu Zhi-xin(朱志新), Guo Wei-qi (郭伟琦), *et al*. Simultaneous catalytic removal of soot and NO_x by ordered mesoporous $CuFe_2O_4$(有序介孔$CuFe_2O_4$同时催化去除碳烟与NO_x) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(1): 13−21.

[2] Zhang Juan(张 娟), Wu Peng(吴 鹏), Li Guo-bo(李国波), *et al*. Study on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over silicon-free residue carbon catalysts doped with Mn-Ce-M(Mn-Ce-M复合改性无硅残渣炭催化剂的NH_3选择性还原NO性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化). 2022, **36**(3): 207−220.

[3] Yang Yang(杨 洋), Hu Zhun(胡 准), Mi Rong-li(米容立), *et al*. Effect of Mn loading on catalytic performance of $nMnO_x/TiO_2$ in NH_3-SCR reaction (Mn负载量对$nMnO_x/TiO_2$催化剂NH_3-SCR催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 313−325.

[4] Guo K, Fan G, Gu D, *et al*. Pore size expansion accelerates ammonium bisulfate decomposition for improved sulfur resistance in low temperature NH_3-SCR[J]. *ACS*

Appl Mater Interfaces, 2019, **11**(5): 4900−4907.

[5] Zhu H, Song L, Li K, *et al*. Low-temperature SCR catalyst development and industrial applications in China[J]. *Catalysts*, 2022, **12**(3): 341.

[6] Zhao Li-ming(赵利明), Liang Li-sheng(梁利生), Cai Jia(蔡 嘉)*et al*. Application of low-temperature SCR flue gas denitrification technology in Zhanjiang Iron and Steel sintering process(低温SCR烟气脱硝技术在湛江钢铁烧结工序的应用)[J]. *Sintering and pelletizing*(烧结球团), 2022, **47**(5): 89−94.

[7] Liu Yao-jun(刘姚君). The project "Cement kiln low-temperature flue gas SCR denitrification catalyst material technology and engineering application" passed the expert evaluation. ("水泥窑炉中低温烟气SCR脱硝催化剂材料技术及工程应用"项目通过专家评审)[J]. *Bull Chin Ceramic Soc*(硅酸盐通报), 2020, **39**(12): 3990.

[8] Jin R, Liu Y, Wang Y, *et al*. The role of cerium in the improved SO_2 tolerance for NO reduction with NH_3 over Mn-Ce/TiO_2 catalyst at low temperature[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2014, **148/149**: 582−588.

[9] Ma Z X, Yang H, Li B, *et al*. Temperature dependent effects of SO_2 on selective catalytic reduction of NO over Fe-Cu-CNTs-TiO_2 catalysts[J]. *I& EC research*, 2013, **52**(10): 3708−3713.

[10] Zhang L, Wang D, Liu Y, *et al*. SO_2 poisoning impact on the NH_3-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2014, **156/157**: 371−377.

[11] Li G B, Shen K, Wu P, *et al*. SO_2 Poisoning mechanism of the multi-active center catalyst for chlorobenzene and NO_x synergistic degradation at dry and humid environments[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, **55**(19): 13186−13197.

[12] Xu L W, Wang C, Chang H, *et al*. New insight into SO_2 poisoning and regeneration of CeO_2-WO_3/TiO_2 and V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts for low-temperature NH_3-SCR[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(12): 7064−7071.

[13] Kwon D W, Nam K B, Hong S C. The role of ceria on the activity and SO_2 resistance of catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2015, **166**: 37−44.

[14] Maqbool M S, Pullur A K, Ha H P. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO_2-added Sb-V_2O_5/TiO_2 catalyst for NH_3-SCR[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **152**: 28−37.

[15] Liu F, Asakura K, He H, *et al*. Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2011, **103**: 369−377.

[16] Zhu Z P, Niu H, Liu Z, *et al*. Decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 on V_2O_5/AC catalysts used for NO reduction with ammonia[J]. *J Catal*, 2000, **195**(2): 268−278.

[17] Poston JR J A, Siriwardane R V, Fisher E P, *et al*. Thermal decomposition of the rare earth sulfates of cerium (III), cerium (IV), lanthanum (III) and samarium (III)[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **214**: 83−102.

[18] Shu J, Li B, Chen M, *et al*. An innovative method for manganese (Mn^{2+}) and ammonia nitrogen (NH_4^+-N) stabilization/solidification in electrolytic manganese residue by basic burning raw material[J]. *Chemosphere*, 2020, **253**: 126896.

[19] Pfau A, Schierbaum K. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces: An XPS, UPS and HREELS study[J]. *Surf Sci*, 1994, **321**(1/2): 71−80.

[20] Dall A, Nova L, Lietti L, *et al*. Spectroscopic characterisation of MoO_3/TiO_2 deNO_x-SCR catalysts: Redox and coordination properties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**: 4991−4998.

[21] Ramis G, Yi L, Busca G. Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic oxidation of NH_3[J]. *An FT-IR Study Catal Today*, 1996, **28**(4): 373−380.

[22] Ruggeri M P, Selleri T, Colombo M, *et al*. Investigation of NO_2 and NO interaction with an Fe-ZSM-5 catalyst by transient response methods and chemical trapping techniques[J]. *J Catal*, 2015, **328**: 258−269.

[23] Hadjiivanov K. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy[J]. *Catal Rev*, 2000, **42**(1/2): 71−144.

Study of SO_2 Poisoning Mechanism of V-Ce/TiO_2 Catalyst for NH_3-SCR

HAO Guang-yuan, JING Yu*

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

Abstract: The poisoning mechanism of V-Ce(0.1)/TiO_2 catalysts in sulfur-containing NH_3-SCR atmosphere at 180, 240 and 300 ℃ was obtained by comprehensive characterization of the sulfur components, combined with the activity evolution in sulfur-containing atmosphere at different temperatures and in-situ DRIFTS studies. A large amount of ammonium bisulfate and a small amount of metal sulfate were deposited on the catalyst at 180 ℃, which together led to a decrease in activity from 77.8% to 51.2% within 8 h. The activity test results after thermal regeneration showed that catalytic activity was decreased by 8.3%, 18.3% owing to the deposition of ammonium bisulfate and metal sulfates, respectively. The in-situ DRIFTS results showed that the NH_3-SCR reaction of the poisoned catalyst at 180 ℃ followed the L-H reaction path. With the increase of reaction temperature to 240 and 300 ℃, the ammonium bisulfate deposited on the catalyst gradually decreased and the metal sulfate content increased. The results of the anti-sulfur activity at different temperatures show that the low-temperature NH_3-SCR reaction requires high redox properties, and the medium-temperature NH_3-SCR reaction requires high acidity. The formation of metal sulfates leads to a decrease in the redox properties and an increase in the acidity, so the low-temperature NH_3-SCR activity decreases dramatically, and the medium-temperature NH_3-SCR activity is able to be maintained at 100%.

Key words: NH_3-SCR; ammonium bisulfate; sulfate; redox