

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.12.009

$x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ 脱硝催化剂的制备与性能

边雪, 胡吕, 彭朋, 刘思洋
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 我国面临着大气污染物氮氧化物排放限制要求,以及商业催化剂($\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$)危废处理困难等问题.以工业偏钛酸为钛源,采用共沉淀法制备了 $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,研究了活性组分 Ce、W 含量对催化剂脱硝效率的影响,其中 30Ce4W 催化剂脱硝率 90% 和 95% 的温度区间最宽分别达到了 310 ℃ 和 285 ℃.采用 XRD、XPS、BET、 $\text{NH}_3 - \text{TPD}$ 、 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 等测试方法对催化剂结构及脱硝性能机理进行表征.结果表明,30Ce4W 催化剂表面较高的 Ce^{4+} 占比和化学吸附氧含量、较高的比表面积有利于提高脱硝性能,且该催化剂表面氧化物更容易被还原并对 NH_3 的吸附能力较大,因此其脱硝效果最佳.

关 键 词: $\text{NH}_3 - \text{SCR}$; $\text{CeO}_2 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$; 烟气脱硝; 偏钛酸; 共沉淀法

中图分类号: TF 845 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)12-1716-05

Preparation and Properties of $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ Denitration Catalyst

BIAN Xue, HU Lyu, PENG Peng, LIU Si-yang
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: BIAN Xue, E-mail: bianxue@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Our country is facing the emission limitation of nitrogen oxide and the difficulty in handling dangerous waste of commercial catalyst ($\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$). We propose a novel method of preparing $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts by impregnation-thermal decomposition. The effects of active component contents Ce and W on denitration efficiency were studied. Catalyst 30Ce4W reaches the widest temperature range 310 ℃ and 285 ℃, with a denitration efficiency 90% and 95%, respectively. The structure and mechanism of the catalysts were characterized by XRD, XPS, BET, $\text{NH}_3 - \text{TPD}$ and $\text{H}_2 - \text{TPR}$. The results showed that for catalyst 30Ce4W, the higher ratio of Ce^{4+} and chemisorbed oxygen content on the surface and the higher specific surface area were conducive to improving the denitration performances. The oxides on the surface were reduced readily and exhibited a great adsorption capacity for NH_3 . Thus its denitration effect was superior to other catalysts.

Key words: $\text{NH}_3 - \text{SCR}$; $\text{CeO}_2 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$; flue gas denitration; metatitanic acid; coprecipitation method

工业锅炉燃烧化石能源所产生的氮氧化物(NO_x)是酸雨、光化学烟雾等大气环境主要污染物之一.目前氨选择性催化还原($\text{NH}_3 - \text{SCR}$)将 NO_x 转化为 N_2 是目前广泛采用的方法,其核心是商业化的 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 型脱硝催化剂.该催化剂在 300 ~ 400 ℃ 具有较高活性.但是该类催化剂以具有毒性的 V_2O_5 为活性组分,废催化剂属于危险废物.同时较窄的活性温度区间难以满足日益提高的烟气脱硝需求^[1].因此,开发无钒、温区宽、催化活性高的催化剂意义重大.

CeO_2 因具有良好的储放氧能力和 redox 性能,已被广泛应用于汽车的三元催化剂中.目前将

CeO_2 作为助剂和活性组分制备 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂的研究比较广泛^[2-4]. 在商业催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 中添加 Ce 元素后, 由于增大了催化剂的比表面积和表面的氧化物流动性, 从而提高了催化剂的活性和抗 SO_2 性能^[5-6]. Xu 等以 TiO_2 为载体, 采用浸渍法制备了 Ce/TiO_2 催化剂, 当 CeO_2 含量为 20%, 空速 $50\,000\text{ h}^{-1}$ 时, $250 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内脱硝效率达到 90%^[7]. Cheng 等将 CeO_2 浸渍分散在金红石型 TiO_2 载体上, 当空速 $50\,000\text{ h}^{-1}$ 时, $275 \sim 425\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内脱硝效率达到 90%^[8]. Ma 等采用浸渍法将 NbO_x 和 CeO_2 负载与 $\text{W} - \text{Ti}$ 催化剂上, 结果表明在 $60\,000\text{ h}^{-1}$ 空速条件下, $200 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内脱硝效率达到 90%^[9]. Zong 等采用 EISA 法以硝酸铈、偏钨酸铵和钛酸正丁酯为原料制备了 $\text{Ce} - \text{W} - \text{Ti}$ 催化剂, 在 $30\,000\text{ h}^{-1}$ 空速条件下, $250 \sim 475\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内脱硝效率达到 90%^[10].

目前, $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂主要采用浸渍法或共沉淀法将 Ce, W, Nb, V 等元素负载于以 TiO_2 为载体的基体上. TiO_2 载体是由偏钛酸焙烧获得的. 然而将 Ce, W 与偏钛酸直接采用共沉淀法制备催化剂研究较少. 另外催化剂脱硝效率达到 90% 以上的温度宽度大多低于 $250\text{ }^\circ\text{C}$. 本文以硝酸铈、偏钨酸铵和偏钛酸为原料, 采用共沉淀法制备了宽温区 $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂并研究其脱硝性能及机理.

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验采用工业偏钛酸、硝酸铈和偏钨酸铵为原料(均为工业纯). 氨水为分析纯试剂.

1.2 实验方法

采用共沉淀法制备 $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂: 依次称取一定量的偏钛酸、偏钨酸铵、硝酸铈溶于水, 充分搅拌并添加氨水调节 pH 值至 10. 加热搅干后样品在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h, 然后在马弗炉内 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 5 h, 得到的催化剂经过压片、破碎后用 40 ~ 60 目标准筛进行筛分, 得到 5 mL 催化剂颗粒. 通过改变 Ce, W, Ti 配比, 得到了一系列 $x\text{CeO}_2 - y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂(下文简称为 $x\text{Ce}y\text{W}$), 新合成催化剂经过 ICP 测试, 以 25Ce4W 为例, CeO_2 的质量分数为 25%, WO_3 的质量分数为 4%, 其余为 TiO_2 .

催化剂的脱硝性能采用微型反应装置进行测试, 空速 $\text{GASV} = 36\,000\text{ h}^{-1}$, 通入 600×10^{-6} 的

NO , 600×10^{-6} 的 NH_3 , 3% 的 O_2 , 平衡气为 N_2 . 实验测定不同温度下尾气中 NO 体积分数, 通过式(1)计算 NO 的转化率并以此衡量催化剂活性. 催化剂活性组分和载体的晶型结构采用 XRD, $\text{H}_2 - \text{TPR}$, XPS, BET 测试方法.

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

2 实验结果与讨论

2.1 Ce, W 质量分数对 $\text{CeO}_2 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂脱硝性能的影响

不同 Ce, W 质量分数对催化剂脱硝性能的影响如图 1 ~ 图 3 所示.

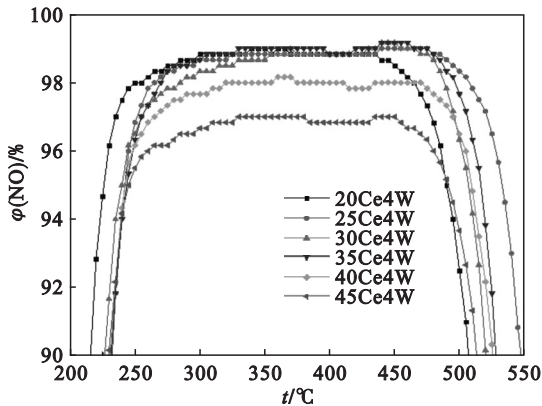


图 1 $x\text{Ce}4\text{W}$ 催化剂的脱硝性能
Fig. 1 Denitration performance of $x\text{Ce}4\text{W}$ catalysts

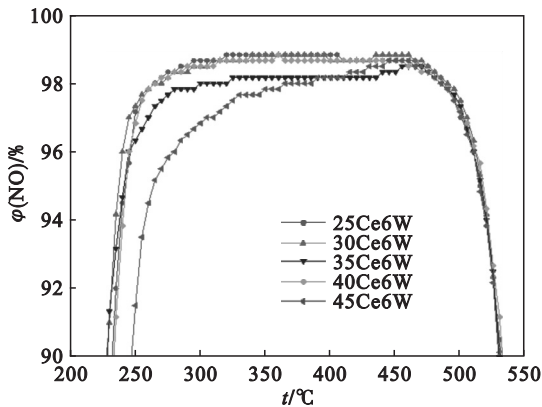


图 2 $x\text{Ce}6\text{W}$ 催化剂的脱硝性能
Fig. 2 Denitration performance of $x\text{Ce}6\text{W}$ catalysts

从图 1 可以看出, WO_3 质量分数为 4% ~ 8%, CeO_2 质量分数达到 20% 以上时, 催化剂在一定的温度范围内脱硝效率均达到了 90% 以上. 随着 CeO_2 含量的增加, 不同 WO_3 含量的催化剂脱硝率 90% 和 95% 的温度区间呈现先升高后降低的趋势. 而随着 WO_3 含量的增加, 不同 CeO_2 含量的催化剂脱硝率 90% 和 95% 的温度区间有降低

的趋势. 其中 30Ce4W 的催化剂脱硝率 90% 和 95% 的温度区间分别为 235 ~ 545 ℃ 和 245 ~ 530 ℃, 温度区间宽度分别达到了 310 ℃ 和 285 ℃.

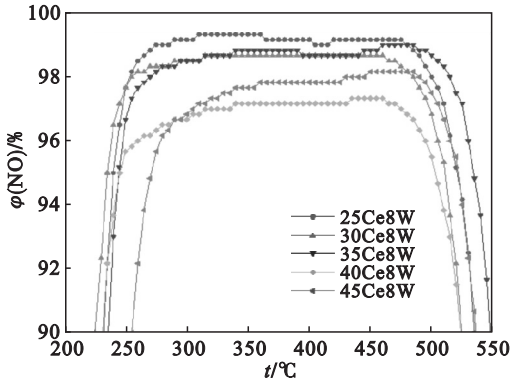


图 3 xCe8W 催化剂的脱硝性能

Fig. 3 Denitration performance of xCe8W catalysts

2.2 催化剂的 XRD 分析

对催化剂样品进行 XRD 检测,结果如图 4 所示.

从图 4 中可以看出,催化剂中 TiO₂ 的晶型主要为锐钛矿型. 随着催化剂中 CeO₂ 含量增加, CeO₂ 的特征峰开始出现, 并且峰的强度也随之增加. 而 WO₃ 在催化剂中并没有被检测出, 这是由于 WO₃ 含量较低, 以无定型态存在, 并分散于催化剂的晶体结构之中. 结合不同 CeO₂ 含量的脱硝效率可发现, CeO₂ 可以提供氧空位, 因此随 CeO₂ 含量增加, 脱硝率提高. 在催化剂 CeO₂ 组分质量分数增高的过程中, 由于其在载体表面富集, 将由无定型态逐渐转变为结晶态.

2.3 催化剂的 XPS 分析

通过 XPS 测试方法对催化剂表面元素 Ce 和 O 的含量、价态进行分析, 结果如图 5 和图 6 所示.

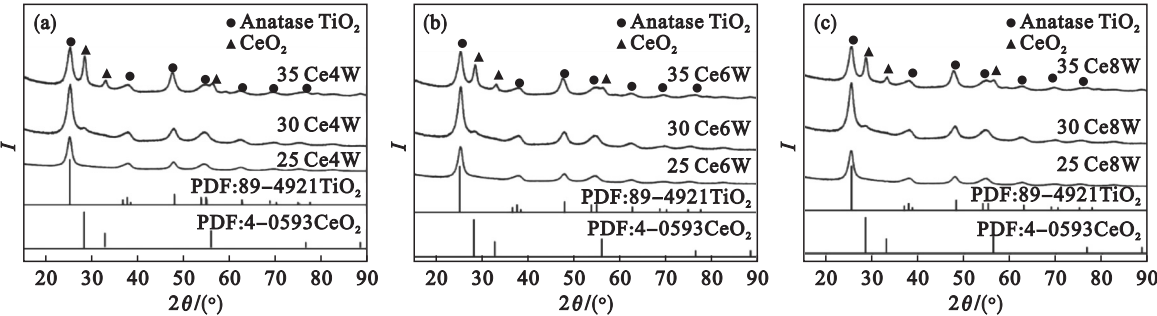


图 4 不同成分催化剂的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction of catalysts with different components

(a)—4W; (b)—6W; (c)—8W.

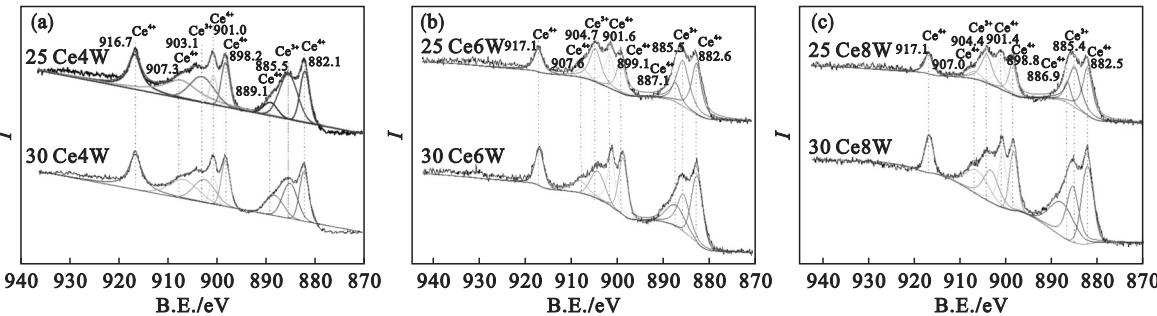


图 5 催化剂的 Ce3d XPS 图

Fig. 5 Ce3d XPS diagram of the catalysts

(a)—25Ce4W, 30Ce4W; (b)—25Ce6W, 30Ce6W; (c)—25Ce8W, 30Ce8W.

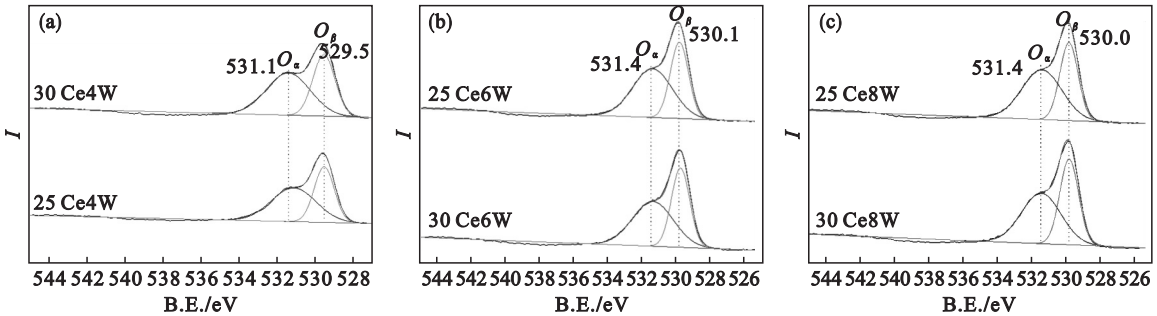


图 6 催化剂的 O1s XPS 图

Fig. 6 O1s XPS diagram of the catalysts

(a)—25Ce4W, 30Ce4W; (b)—25Ce6W, 30Ce6W; (c)—25Ce8W, 30Ce8W.

对催化剂表面的氧进行分析, O1s 的电子结合能峰可以被拟合为两个峰, 结合能为 531.3 ~ 531.9 eV 的峰为化学吸附氧 O_α , 结合能为 529.3 ~ 530.0 eV 的峰为表面晶格氧 O_β ^[11].

根据 XPS 结果, 催化剂表面元素含量列于表 1, 不同价态 Ce 元素和不同类型 O 占比列于表 2.

由表 1 和表 2 可以看出, 相同 W 含量时, 随着 Ce 含量升高, 催化剂表面 Ce 元素和吸附氧含量及 Ce^{4+} 占比提高. 相同 Ce 含量时, 随着 W 含量的提高, 催化剂表面晶格氧含量提高, 表面 Ce 元素和吸附氧含量及 Ce^{4+} 占比降低. 表面吸附氧和 Ce^{4+} 有利于 NO 氧化成 NO_2 , 进而促进脱硝反应的进行^[12], 本文所制备的催化剂中 30Ce4W 催

化剂的表面吸附氧和 Ce^{4+} 含量最高, 这也是其脱硝性能最优的原因.

表 1 催化剂表面元素质量分数
Table 1 Surface element content of catalysts

催化剂	w/%		
	Ce	O_α	O_β
25Ce4W	5.08	39.5	29.41
30Ce4W	7.75	41.33	30.64
25Ce6W	4.05	37.35	30.21
30Ce6W	5.38	38.27	30.49
25Ce8W	3.82	34.69	32.93
30Ce8W	5.53	35.63	33.24

表 2 不同价态 Ce 元素和不同类型 O 占比
Table 2 The ratio of different valence Ce and different types of O

催化剂	Ce^{3+} 占比%	Ce^{4+} 占比%	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	O_α 占比%	O_β 占比%
25Ce4W	33.76	66.24	1.96	57.32	42.68
30Ce4W	23.09	76.91	3.33	57.43	42.57
25Ce6W	37.53	62.47	1.66	55.28	44.72
30Ce6W	25.28	74.72	2.96	55.66	44.34
25Ce8W	36.39	63.61	1.75	51.3	48.7
30Ce8W	27.85	72.15	2.59	51.74	48.26

2.4 催化剂的 BET 分析

催化剂的比表面积、孔容和平均孔径测试结果如表 3 所示. 结果显示: 30Ce4W 的比表面积最大, 比表面积越大说明气固反应中能够被气体吸附的位置越多, 吸附能力越强^[13], 因此 30Ce4W 的催化剂脱硝效果最好.

表 3 催化剂比表面积和孔结构数据
Table 3 Specific surface area and pore structure data of catalysts

催化剂	BET 比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $\times 10^2$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 nm
25Ce4W	75.11	18.24	7.63
30Ce4W	103.72	17.43	6.02
25Ce6W	80.98	15.76	6.78
30Ce6W	98.66	16.81	5.62
25Ce8W	99.95	16.10	6.2
30Ce8W	82.8	14.42	6.2

2.5 催化剂的 H_2 - TPR 和 NH_3 - TPD 分析

催化剂 H_2 - TPR 和 NH_3 - TPD 分析结果如图 7 和图 8 所示.

图 7 H_2 - TPR 测试结果表明: 各催化剂均出现了两个峰温, 峰温越低表明催化剂表面氧化物

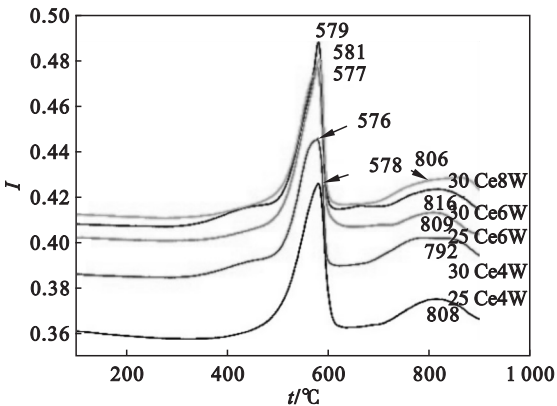


图 7 催化剂 H_2 - TPR 分析
Fig. 7 H_2 -TPR analysis of catalyst

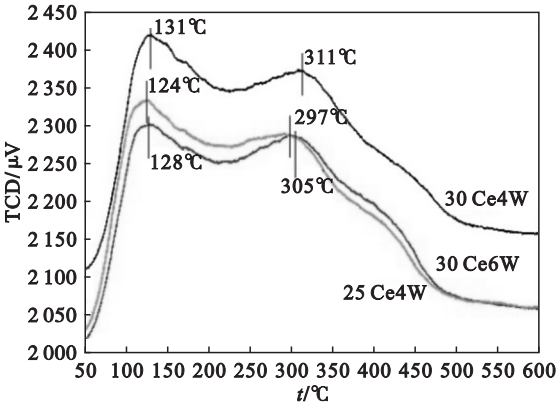


图 8 催化剂 NH_3 - TPD 分析
Fig. 8 NH_3 -TPD analysis of catalyst

容易被还原,则催化剂脱硝效果越好^[14]。在 580 ℃附近的峰位按照温度升高顺序依次是 30Ce4W, 25Ce6W, 25Ce4 W, 30Ce6W, 30Ce8W, 其中 30Ce4W 峰位出现的温度分别为 576 ℃和 809 ℃,可见随着 W 含量的升高,Ce 的还原峰向高温区移动,降低了催化剂脱硝效果。

图 8NH₃ - TPD 测试结果中低温脱附峰和高温脱附峰分别对应催化剂的弱酸和中强酸,脱附温度越高表明催化剂的酸性越强,并且与 NH₃ 的吸附能力越大,这有利于催化剂脱硝反应进行^[15]。30Ce4W 催化剂的两个脱附峰温度最高分别达到了 131 ℃和 311 ℃,因此其脱硝效果最好。

3 结 论

1) 采用共沉淀法以偏钛酸为钛源,制备了不同 Ce, W 含量的 CeO₂ - WO₃/TiO₂ 催化剂,其中 30Ce4W 催化剂的脱硝性能最优,催化剂脱硝率 90% 和 95% 的温度区间最宽分别达到了 310 ℃和 285 ℃。

2) XRD 测试表明:在 CeO₂ 质量分数大于 30% 时,催化剂中出现明显的结晶态 CeO₂,降低了催化剂的脱硝效果。XPS 分析发现随着 CeO₂ 质量分数的增加,表面 Ce⁴⁺ 占比和化学吸附氧含量提高,这有利于脱硝反应进行。而随着 WO₃ 质量分数的增加,表面 Ce³⁺ 占比和晶格氧含量上升,从而降低了催化剂的脱硝效果。BET, H₂ - TPR 和 NH₃ - TPD 测试结果显示 30Ce4W 催化剂具有较高的比表面积,其表面氧化物更容易被还原,且与 NH₃ 的吸附能力较大,因此其脱硝效果最佳。

参考文献:

- [1] 宋丽云,何洪,李坚,等. 铈基 NH₃ - SCR 催化剂研究进展[J]. 中国稀土学报,2017,35(1):69 - 82.
(Song Li-yun, He Hong, Li Jian, et al. Progress in cerium based catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35 (1): 69 - 82.)
- [2] Shan W, Liu F, Yu Y, et al. The use of ceria for the selective catalytic reduction of NO_x, with NH₃ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1251 - 1259.
- [3] 刘建东,黄张根,李哲,等. Ce 对 Mn/TiO₂/堇青石整体低温

脱硝选择性催化还原催化剂的改性[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 589 - 595.

(Liu Jian-dong, Huang Zhang-gen, Li Zhe, et al. Ce modification on Mn/TiO₂/cordierite monolithic catalyst for low-temperature NO_x reduction [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(3): 589 - 595.)

- [4] Tang C, Zhang H, Dong L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 6(5): 1248 - 1264.
- [5] 杨青. Ce 改性铁锰复合氧化物低温选择性催化还原 NO_x 研究[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
(Yang Qing. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x over Ce modified FeMnO_x catalysts [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.)
- [6] 李露露. 铈基 NH₃ - SCR 催化剂的制备及其脱硝性能研究[D]. 南京:南京大学, 2017.
(Li Lu-lu. The research of preparation and performance of ceria-based catalyst in the NH₃-selective catalytic reduction [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.)
- [7] Xu W Q, Yu Y B, Zhang C B, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1453.
- [8] Cheng K, Song W Y, Cheng Y, et al. Selective catalytic reduction over size-tunable rutile TiO₂ nanorod microsphere-supported CeO₂ catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(12): 4478.
- [9] Ma Z R, Weng D, Wu X D, et al. A novel Nb-Ce/WO_x-TiO₂ catalyst with high NH₃-SCR activity and stability[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 27(19): 97.
- [10] Zong L Y, Zhang G D, Zhao H J, et al. One pot synthesized CeO₂-WO₃-TiO₂ catalysts with enriched TiO₂ (001) facets for selective catalytic reduction of NO with NH₃ by evaporation induced self-assembly method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 295 - 303.
- [11] 于赞. 基于快速 SCR 反应器的火电厂脱硝控制研究[D]. 北京:华北电力大学(北京), 2016.
(Yu Yun. Research on the control of denitrification in thermal power plant based on fast SCR reactor [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016.)
- [12] Chen L, Weng D, Wang J D, et al. Low-temperature activity and mechanism of WO₃-modified CeO₂-TiO₂ catalyst under NH₃-NO/NO₂ SCR conditions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 1804 - 1813.
- [13] Zhang R, Zhong Q, Zhao W, et al. Promotional effect of fluorine on the selective catalytic reduction at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 237 - 244.
- [14] Leng X S, Zhang Z P, Li Y S, et al. Excellent low temperature NH₃-SCR activity over Mn_aCe_{0.3}TiO_x (a = 0.1 ~ 0.3) oxides: influence of Mn addition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 33 - 43.
- [15] Fei Z Y, Yang Y R, Wang M H, et al. Precisely fabricating Ce-O-Ti structure to enhance performance of Ce-Ti base catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 930 - 939.