

铈基高效抗硫催化剂的构建及 NH_3 -SCR 反应研究

王 昊¹, 苏 博¹, 姚 亮¹, 刘 君¹, 陈宋璇¹, 张润铎²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

[摘 要] 基于复合结构原则, 构建 ZSM-5 分子筛与氧化铈的核壳结构催化剂, 研究核壳结构对于 NH_3 -SCR 催化性能的影响, 特别是抗水抗硫以及水热稳定性的探究。研究发现 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 核壳催化剂不仅表现出良好的 NH_3 -SCR 性能, 还具有较好的 SO_2 耐受性。结合系列表征分析发现核壳催化剂中铈与铜的协同作用能改善催化剂的脱硝性能, 同时 ZSM-5 分子筛能提供大量的酸性位点, 有利于 NH_3 的吸附和转化。 CeO_2 外壳不仅能够稳定铜离子的存在并减少 CuO_x 团聚物的生成, 还能产生更多的氧空穴及吸附氧物种, 有利于改善低温段催化活性。此外, SO_2 耐受性试验也证明了 CeO_2 外壳可以有效抑制硝酸盐和硫酸铵类物质的形成, 表现为较高的 SO_2 耐受性。因此, 核壳结构催化剂的构建对推动脱硝催化剂的市场化应用很有意义。

[关键词] 核壳结构; NH_3 -SCR; 氧化还原性; 抗 SO_2 中毒性; ZSM-5 分子筛; 氧化铈; 脱硝催化剂

[中图分类号] X758; TG14 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0118-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.017

在 NH_3 -SCR 的工业化应用中, 不仅要考虑催化剂的催化性能和成本, 还应该考虑催化剂的使用寿命。因此, 研究如何提高催化剂的 SCR 活性, H_2O 和 SO_2 的耐受性以及高温水热稳定性具有十分重要的研究意义^[1]。近年来, 在金属氧化物催化剂中加入添加剂以提高对水和二氧化硫耐受性的研究受到了广泛关注^[2]。R. Jin 等^[3]指出 Ce 修饰的 Mn/TiO_2 催化剂可通过抑制表面硫酸盐的形成提高 SCR 反应过程中的 SO_2 耐受性。此外, Q. Yan 等^[4]指出二氧化铈掺杂的新型催化剂($\text{Cu}_4\text{Al}_1\text{O}_x$ 层状氧化物)表现出了很好的抗水、抗硫性能。以上研究表明 Ce 的添加可以改善抗硫性能, 此外, Ba、Ti、Cr、Eu 等添加剂也可以提高 SO_2 的耐受性^[5]。对于一些特殊结构的分子筛催化剂, 本身就表现出一定的

抗硫性能, 如 Cu-CHA 分子筛催化剂优异的抗 SO_2 性能取决于其超小孔径(3.8 Å), 该孔径小于 SO_2 的动力学直径(4.112 Å)^[6]。然而, 对分子筛催化剂进行元素修饰以提高其抗硫性能的研究却鲜有报道, 因此极具研究价值。

本文主要合成了一系列分子筛与氧化物组成的核壳催化剂, 其中, ZSM-5 和 CeO_2 分别作为核或壳, 并研究催化剂的脱硝性能及抗硫中毒性能。研究发现 CeO_2 壳层不仅能抑制 H_2O 和 SO_2 的中毒, 而且还与铜离子产生协同作用以促进低温活性, 通过表征及原位 DRIFTS 分析, 揭示出了主要的毒害硫酸盐物种, 为催化剂的实际化应用提供思路。

1 试验介绍

1.1 试验原料

本试验制备催化剂所需的化学试剂主要有正硅酸四乙酯(阿拉丁, 分析纯), 偏铝酸钠(阿拉丁, 分析纯), 氢氧化钠(阿拉丁, 分析纯), 四丙基氢氧化铵(阿拉丁, 分析纯), 六水合硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁, 分析纯), 聚乙烯吡咯烷酮(Sigma-Aldrich, 分析纯), 六亚甲基四胺(国药集团, 分析纯), 去离子水。

[收稿日期] 2022-08-15 [修订日期] 2022-09-27

[录用日期] 2022-10-02 [出版日期] 2022-10-28

[作者简介] 王昊(1992—), 男, 博士, 山西太原人, 主要从事氮氧化物的催化治理及催化剂的研发。

[通信作者] 陈宋璇(1987—), 男, 硕士, 江西抚州人, 高级工程师, 从事固废处理及大气污染物防治方面的研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划资助(2019YFC1904600)。

[引用格式] 王昊, 苏博, 姚亮, 等. 铈基高效抗硫催化剂的构建及 NH_3 -SCR 反应研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 118-127.

1.2 催化剂制备

1) CeO_2 @ZSM-5 合成。首先将 0.2 g 纳米片 CeO_2 分散在体积比为 1:1 的 20 mL 乙醇/ H_2O 混合物中并搅拌 5 min, 在超声 10 min 后得到分散良好的溶液。随后在 50 °C 下加入 ZSM-5 的前驱液 (100 SiO_2 : 2 Al_2O_3 : 14.5 Na_2O : 10 TPA^+ : 4000 H_2O) 并搅拌 5 h 以除去乙醇, 在移入反应釜之前加入一定量的水以保持恒定体积。在 170 °C 烘箱中结晶 3 d, 通过后续处理得到 CeO_2 @ZSM-5 样品。

2) ZSM-5@ CeO_2 合成。将 1 g ZSM-5 分散在乙醇和 H_2O 的混合液中搅拌 30 min, 超声 10 min 得到分散良好的混合液。接着加入聚乙烯吡咯烷酮搅拌 2 h, 然后加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和六亚甲基四胺, 搅拌 1 h 后进行老化处理, 并经离心、干燥煅烧得到 ZSM-5@ CeO_2 样品。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射仪分析 (XRD): 采用 Bruker D8 衍射仪, 具有 Cu $\text{K}\alpha$ 射线和镍过滤器 ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$), 进行晶体结构的表征分析, 测量范围 2θ 为 5 ~ 50°, 步长为 0.1°, 步速为 1 s。

X 射线荧光分析 (XRF): 采用日本理学生产的型号为 3271E 的光谱仪, 确定所制备催化剂结构中金属元素的含量。

N_2 吸附/脱附表征: 采用康塔公司生产的型号为 ASAP 2460 的分析仪在 -196 °C 条件下进行测试; 比表面积采用 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 方法对吸附/脱附等温线进行分析计算得到, 孔径分布采用非局部密度泛函理论 (NLDFT) 方法分析计算得到。测试前, 样品要在 300 °C 的真空条件下进行 10 h 的脱气预处理。

TEM 电镜表征: 采用型号为 JEM-2100PLUS 的高分辨率透射电子显微镜进行表征, 以分析样品在高倍率下的局部结构和晶面结构。

2 催化剂的作用原理

在现阶段的 NH_3 -SCR 反应研究中, 虽然催化剂的种类不同, 但对于反应机理已普遍达成共识, 认为 NH_3 -SCR 反应起始于 NH_3 和 NO 在催化剂表面的吸附。目前, 根据 NH_3 和 NO 的吸附状态提出了 2 种反应机理: Eley - Rideal 机理 (简称 E-R 机理) 和 Langmuir-Hinshelwood 机理 (L-H 机理)。

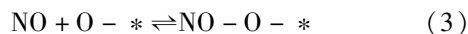
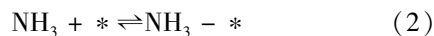
2.1 E-R 机理

E-R 机理即 NH_3 快速吸附于催化剂表面的活性中心, 再与气相中的 NO 反应, 形成中间产物, 最后分解成 H_2O 和 N_2 , 氧气再将催化剂活性点氧化恢复, 进入下一个反应循环。反应步骤可分解为: ① NH_3 扩散至催化剂表面; ② NH_3 在催化剂活性中心上发生化学吸附形成亚氨基; ③ NO 扩散至催化剂表面; ④ 吸附态的 NH_3 与气相中的 NO 反应, 生成中间产物; ⑤ 中间产物分解, 生成最终产物 N_2 和 H_2O ; ⑥ N_2 和 H_2O 向外扩散, 离开催化剂表面。

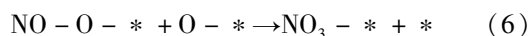
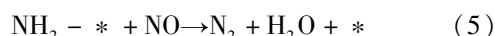
2.2 L-H 机理

L-H 机理认为 NH_3 和 NO_x 分别吸附在催化剂表面的相邻活性位, 形成亚氨基和吸附态的 NO 物种, 然后相互作用形成产物 N_2 和 H_2O 。

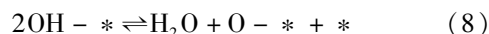
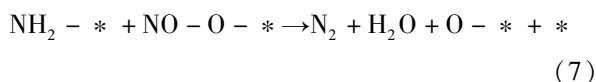
具体的反应步骤描述见式 (1) ~ (8), 反应式中 * 表示活性吸附位点。



E - R 机理



L-H 机理



3 NH_3 -SCR 性能评价分析方法

采用外标法来测定 NH_3 -SCR 反应过程反应物及产物的浓度变化。通过对标准浓度气体不同气流量的线性分析, 拟合出峰面积与浓度的线性关系, 进而分析实际反应过程中气体的浓度变化。根据浓度数据可以分析出反应过程中 NO 转化率、 NH_3 转化率、 N_2 产率、 NO_2 产率以及 N_2O 产率, 计算公式见式 (9) ~ (13)。

$$\eta(\text{NO}) = \frac{(\text{NO})_{\text{inlet}} - (\text{NO})_{\text{outlet}}}{(\text{NO})_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\eta(\text{NH}_3) = \frac{(\text{NH}_3)_{\text{inlet}} - (\text{NH}_3)_{\text{outlet}}}{(\text{NH}_3)_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (10)$$

$$Y(\text{N}_2) = \frac{2(\text{N}_2)_{\text{outlet}}}{(\text{NO})_{\text{inlet}} + (\text{NH}_3)_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (11)$$

$$Y(\text{NO}_2) = \frac{(\text{NO}_2)_{\text{outlet}}}{(\text{NO})_{\text{inlet}} + (\text{NH}_3)_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (12)$$

$$Y(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2(\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}}{(\text{NO})_{\text{inlet}} + (\text{NH}_3)_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (13)$$

式中: $(\text{NO})_{\text{inlet}}$ 为入口 NO 浓度; $(\text{NO})_{\text{outlet}}$ 为出口 NO 浓度; $(\text{N}_2)_{\text{outlet}}$ 为出口 N_2 浓度; $(\text{NH}_3)_{\text{inlet}}$ 为入口 NH_3 浓度。

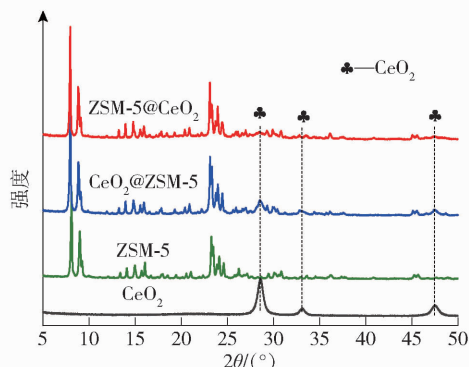
4 结果与讨论

4.1 催化剂理化性质表征结果与讨论

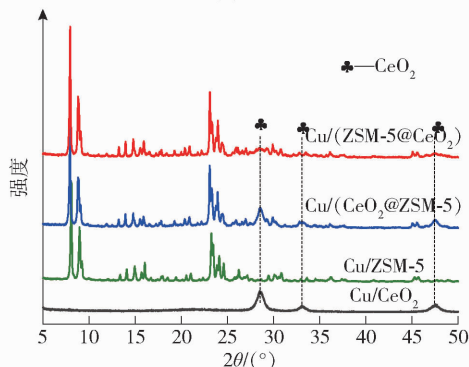
通过 XRD 表征技术对 Cu/CeO_2 、 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 、 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 和 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 核壳催化剂的晶体结构进行分析(图 1)。可以发现核壳结构样品的主衍射峰与 MFI 完全吻合,表明催化剂主体结构为 ZSM-5 分子筛。同时观察到 CeO_2 的特征衍射峰强度很低,在 $\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2$ 样品上几乎不可见,这是因为外层的 CeO_2 粒径非常小或形成了薄膜,使得衍射角度过小,表现为强度较低的特征衍射峰。对比铜离子交换前后样品的骨架特征峰,没有观察到明显的差异,表明催化剂在离子交换过程

中能够保持结构稳定。

HR-TEM 用于表征所有样品的形貌及核壳结构(图 2)。从图中可以看到 CeO_2 样品表现为纳米片状结构,并且相应的区域电子衍射(SAED)光斑也揭示了不同的暴露晶面((1 1 1)、(2 2 0)等),这表明该纳米片是由 CeO_2 的小晶粒堆积形成的^[7]。在 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 样品上可以观察到一些分散的 CuO 颗粒(约为 2 nm),但由于其分散度较好因此没有被 XRD 检测到(图 1(b))。对于核壳结构催化剂,可以观察到 $\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5$ 样品的外表面成功地被堆积的 ZSM-5 颗粒“层”覆盖。由晶格条纹形成的清晰分界线以及 SAED 不同晶面的衍射光斑进一步证明了核壳结构的形成(图 2 中((f),(h)))。



(a) 载体



(b) Cu改性后样品

图 1 CeO_2 和分子筛基催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD results of catalysts

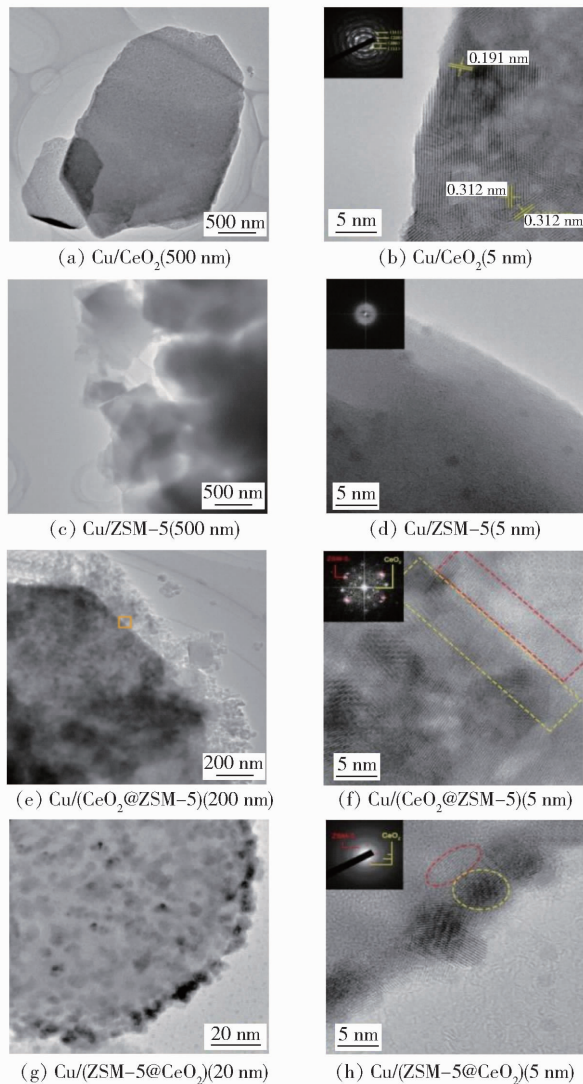


图 2 铜离子交换后样品的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of samples

图 3 中显示出 N₂ 吸脱附试验数据,可以观察到比表面积遵循 Cu/(CeO₂@ZSM-5)(374 m²·g⁻¹) > Cu/ZSM-5(370 m²·g⁻¹) > Cu/(ZSM-5@CeO₂)(319 m²·g⁻¹) > Cu/CeO₂(79 m²·g⁻¹) 的顺序,表明 CeO₂ 作为壳可以在一定程度上降低比表面积。催化剂样品的基本结构信息如表 1 所示,硅铝比和铜负载量保持在相近的水平,排除了多因素的干扰。

4.2 核壳结构催化剂的氧化还原性能及 Cu 物种分析

图 4 是催化剂的 H₂-TPR 结果,可以反馈样品的氧化还原性能。Cu/CeO₂ 样品表现出了 4 个还原峰,分别归属于铜物种的还原(150~250℃,485℃)和晶格氧物种(>750℃)的还原^[8]。对于核壳结构

表 1 不同样品的化学元素组成,比表面积和孔容积一览表

Table 1 Element composition and structures information of different catalysts

催化剂	Si/Al 比 ^①	Ce/wt% ^①	Cu/wt% ^①	BET/m ² ·g ⁻¹ ^②	V _{micro} /cm ³ ·g ⁻¹
Cu/CeO ₂	—	97.0	3.00	79	0.023
Cu/ZSM-5	10.2	—	2.95	370	0.125
Cu/(CeO ₂ @ZSM-5)	9.9	13.0	2.87	374	0.136
Cu/(ZSM-5@CeO ₂)	9.8	12.5	2.92	319	0.121

注:① 值通过 ICP-OES 测得;② 值通过 BET 方法计算得到

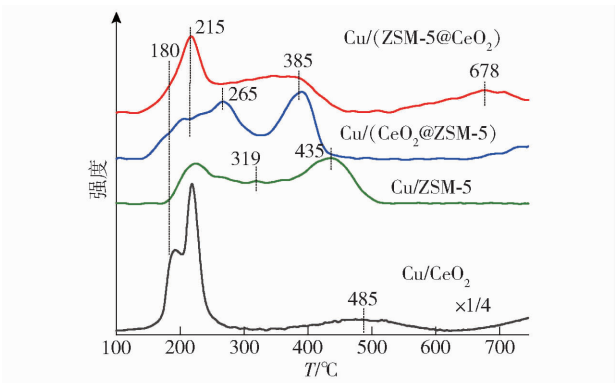


图 4 铜离子交换后催化剂的 H₂-TPR 结果

Fig. 4 H₂-TPR results of Cu ion-exchanged catalysts

催化剂 [Cu/(CeO₂@ZSM-5) 和 Cu/(ZSM-5@CeO₂)], 可以看到还原峰位置与 Cu/ZSM-5 的还原峰略有不同,核壳结构催化剂的初始还原峰偏向更低温度(180℃),表明 Ce 的存在能够改善低温脱硝活性。已有文献报道 CeO₂ 附近的铜物种更容易被氢气还原^[9],结合试验现象分析出 CeO₂ 与铜离子

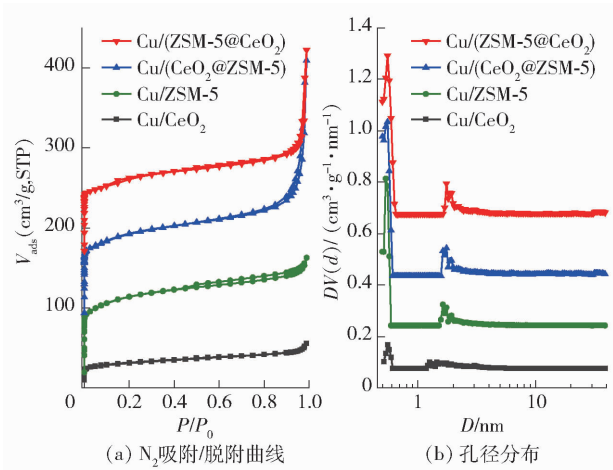


图 3 不同核壳催化剂的性能

Fig. 3 Performances of different core/shell catalysts

之间的协同效应可降低铜离子的还原温度。另外,可以观察到 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 样品在 215℃ (Cu²⁺→Cu⁺) 处的还原峰强度明显低于 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品,而在 265℃ (CuO→Cu⁰) 处的还原峰强度却远超 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品,表明 CeO₂ 壳可以有效保护 ZSM-5 中孤立的 Cu²⁺ 并减少 CuO 的形成,而 ZSM-5 作为外壳更倾向于生成 CuO 物种,由此也可揭示出 CeO₂ 与铜离子之间存在协同效应。Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品在高温段的还原峰(678℃)与 Cu/CeO₂ 样品表现出了相似的趋势,通过分析指出这是由表面 CeO₂ 中晶格氧的还原造成的。基于上述观察,可以推断出铜离子与 CeO₂ 壳的协同效应对于改善催化剂的氧化还原性起着关键作用,同时 CeO₂ 壳也可以保护 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 催化剂中孤立的 Cu²⁺,这将有利于提高 NH₃-SCR 的反应活性。

铜离子交换催化剂的 XPS 结果如图 5 所示,通过观察可以发现这 3 个样品中 Cu²⁺ 的峰值强度相近,而 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品中 Cu⁺ 物种的峰强

度高于 Cu/ZSM-5 和 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 样品中的峰强度。由于 CeO₂ 壳可以保护孤立的 Cu²⁺ 并提高其氧化还原性,而 XPS 测试前样品必须在高真空中进行预处理,这就使得部分 Cu²⁺ 自还原形成 Cu⁺,因此 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品表现出更高的 Cu⁺ 物种峰。从 O 1s XPS 结果(图 5(b))中可以观察到样品上存在 3 种 O 物种^[10]。CeO₂ 样品中显示出大量的晶格氧物种,而 Cu/ZSM-5 样品则具有更多的一OH 或表面吸附水,在 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 样品上几乎没有观察到晶格氧物种的峰,表明 CeO₂ 核被 ZSM-5 完全包裹以致 X 射线无法穿透外壳,因此,无法检测到 CeO₂。对于 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品,尽管可以观察到 3 种氧物种,但仍以吸附氧物种和表面一OH 或吸附水为主,表明表面的 CeO₂ 壳层非常薄,极易被 X 射线穿透并检测到内部的

ZSM-5 核。此外,图 5(c) 中显示了 CeO₂、Cu/(CeO₂@ZSM-5) 和 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品的 Ce 3d XPS 谱图,可将该光谱分为 Ce⁴⁺ (t, t'', t''', u, u'', u''') 和 Ce³⁺ (t', u') 物种峰^[11]。可以看出, Cu/(CeO₂@ZSM-5) 样品上 Ce 物种的峰强度非常低,这也证实了前面所述的 ZSM-5 壳的致密包裹使得 X 射线几乎无法穿透。Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品显示出了与 CeO₂ 相似的物种峰,表明 CeO₂ 作为外壳并不会改变其价态分布。表 2 中总结出了由 XPS 测得的表面元素的相对含量,可以发现 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 样品表面上几乎没有 Ce,而 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品表面上 Si 和 Al 的含量较低,由此可以确认核-壳结构的存在。值得注意的是, Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品表面上的铜含量要高于其他样品,由此也可证明 CeO₂ 壳与铜物种之间存在相互作用,

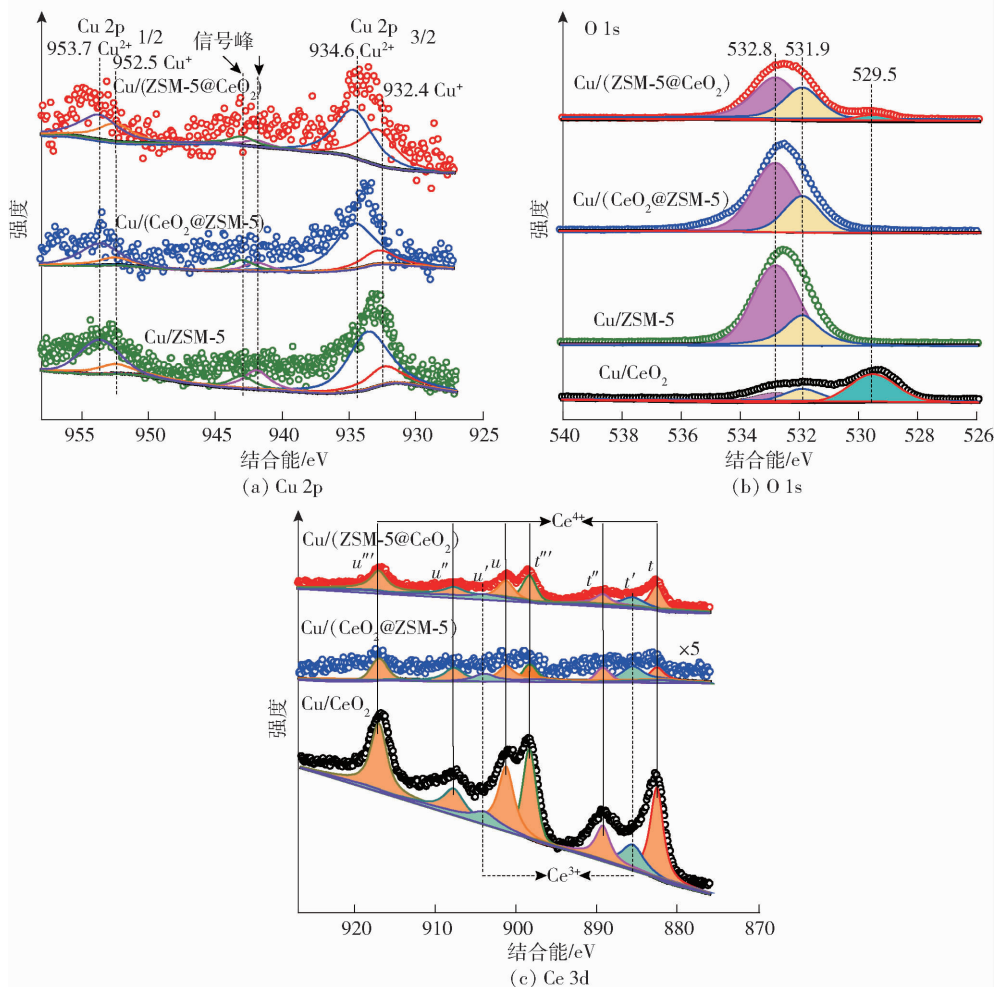


图 5 铜离子交换催化剂的 XPS 结果

Fig. 5 XPS results of Cu ion-exchanged catalysts

使得铜离子在界面处富集。更重要的是, Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品表面的吸附氧物种相对含量最大,这可能是由 ZSM-5 核与 CeO₂ 壳之间产生的

界面效应造成的。据报道,表面吸附氧物种具有更高的迁移率,可以改善样品的氧化还原性并促进 NH₃-SCR 活性(与 H₂-TPR 相对应)^[12]。

表 2 铜离子交换的核壳催化剂的 XPS 表面元素分析结果一览表
Table 2 XPS elemental analysis of Cu ion-exchanged core-shell catalysts

催化剂	表面元素浓度/mol%					Si/Al 摩尔比	Cu/Al 摩尔比	O _{ads} /O
	O	Al	Si	Cu	Ce			
Cu/CeO ₂	61.58	—	—	3.74	34.68	—	—	22.2
Cu/ZSM-5	61.94	3.17	34.45	0.44	—	10.87	0.14	29.9
Cu/(CeO ₂ @ZSM-5)	68.27	2.16	29.35	0.17	0.05	13.59	0.08	30.6
Cu/(ZSM-5@CeO ₂)	70.71	1.83	19.73	0.53	7.20	10.78	0.29	33.0

4.3 催化剂活性评价结果分析

将 Cu/CeO₂、Cu/ZSM-5 以及核壳结构的 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 和 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品在 8% O₂, 5% H₂O, 1 000 ppm NH₃, 1 000 ppm NO, GHSV = 80 000 h⁻¹ 的条件下进行 NH₃-SCR 性能测试(图 6)。从结果中可以清楚地看到核壳结构催化剂在低温下表现出优异的催化活性,特别是 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品,在 225 ℃ 到 500 ℃ 的温度范围内基本实现了 NO 的完全转化,表明核与壳的协同作用可以改善催化剂的氧化还原性质并进一步促进低温活性。由于温度升高会导致铜物种发生迁移和结块,形成的氧化铜团聚物会加快高温下 NH₃ 的非选择性催化氧化反应速率,使得与 NO 反应的 NH₃ 量减少,会显著降低高温段的脱硝活性。从活性图中可以看到在高温下仅有 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品可以保持较好的脱硝性能,表明 CeO₂ 外壳可以有效抑制高温下氧化铜团聚物的形成。

4.4 核壳结构催化剂 NH₃-SCR 构效关系分析

综上所述,核壳结构催化剂具有良好的 NH₃-SCR 催化活性,这归因于 ZSM-5 和 CeO₂ 中酸性和氧化还原特性的协同作用。根据 H₂-TPR 结果可以证明 CeO₂ 的存在使初始还原峰向低温迁移,进而改善低温脱硝活性。更准确地说,CeO₂ 外壳可以与铜离子产生协同作用:一方面,部分铜离子在离子交换过程中被引入氧化铈的空位以形成 Cu—O—Ce 结构,这些不饱和和配位结构可以增加表面氧的迁移,从而产生更多的表面吸附氧物种(通过 XPS 验证),以此来改善低温脱硝活性;另一方面,CeO₂ 外壳可以保护 ZSM-5 分子筛的骨架结构和交换位点处的

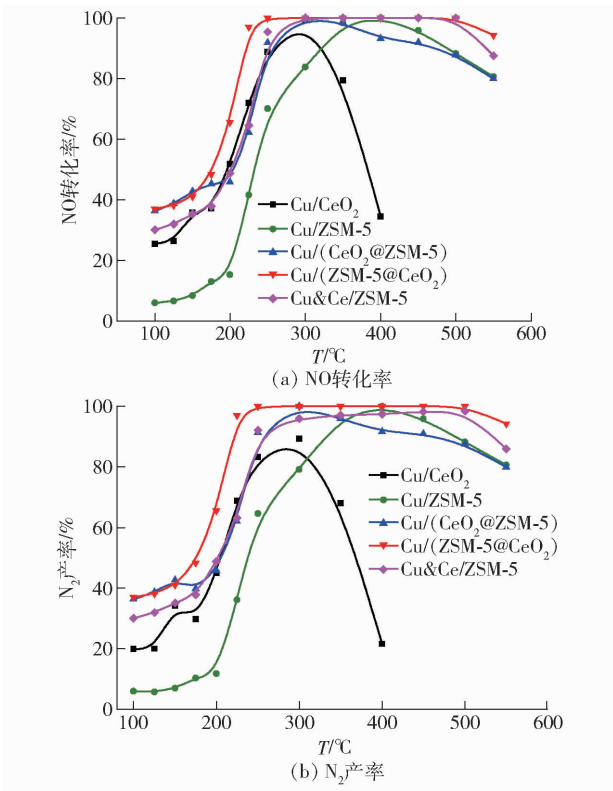


图 6 核壳结构催化剂的脱硝性能评价
Fig. 6 NH₃-SCR results of catalysts

孤立 Cu²⁺, 并能抑制表面 CuO 团簇的形成。由此可以证明 CeO₂ 与 ZSM-5 分子筛形成的核壳结构在 NH₃-SCR 反应中具有高效的协同催化作用,详细的作用机制原理如图 7 所示。

4.5 核壳结构抗 SO₂ 中毒性能分析

在脱硝催化剂的实际应用中,抗 SO₂ 中毒性能是评估催化性能的重要指标之一。为此,针对核壳

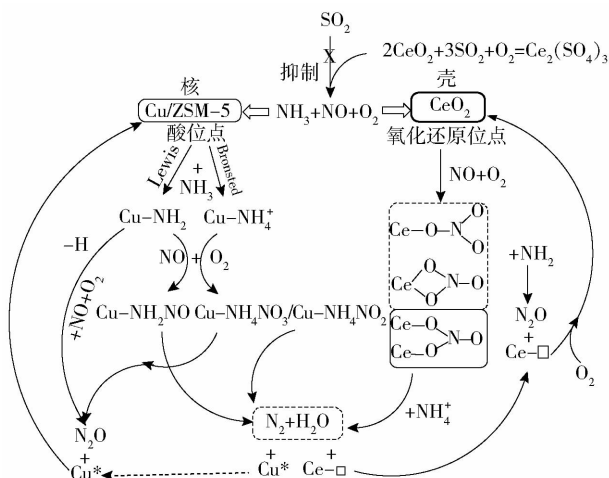


图7 核壳结构催化剂上 NH_3 -SCR 反应过程中的氧化还原循环示意

Fig.7 Schematic illustration of the redox catalytic cycle of the NH_3 -SCR over core-shell structure catalysts

催化剂的抗 SO_2 中毒性能进行了研究分析,在反应气中引入 200 ppm SO_2 来测定其 NO 转化率。如图 8 所示,核壳结构催化剂比 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 样品表现出更高的 SO_2 耐受性,特别是 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 样品在引入 SO_2 后仍能保持 90% 以上的 NO 转化率,并在切断 SO_2 后活性有所回升。已有文献报道, SO_2 的引入会形成硫酸盐物种,从而阻塞活性位点或使活性位中毒失活 (CuSO_4),进而切断反应路径^[13],为了更细致地分析抗硫中毒机理,围绕催化剂展开了深入分析。

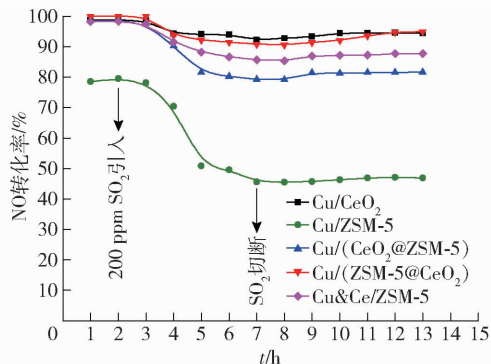
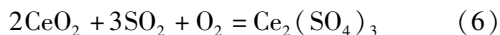


图8 铜改性分子筛催化剂在 275 °C 下的抗硫试验

Fig.8 SCR activities of Cu based catalysts in the presence of SO_2 at 275 °C

4.6 核壳结构催化剂表面硫物种 XPS 分析

使用 XPS 来分析反应后样品的表面硫酸盐物种(图 9,表 3),可以看到反应前后不同样品的表面氧、铈和硫物种的变化不同。从 $\text{O } 1\text{s}$ XPS 结果中可以看到反应后的 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 样品比未反应的样品具有更多的表面氧物种,反应后的 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 样品中表面氧物种略有增加,对于反应后的 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 样品几乎未观察到表面氧物种的变化,这表明 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 和 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 样品表面上有硫酸盐物种的沉积,从而增加了表面氧物种^[14]。从 $\text{Ce } 3\text{d}$ XPS 的结果中只观察到了微小的变化,通过对比反应前后样品表面的 $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ 比例,可以发现反应后样品中 Ce^{3+} 的相对含量大于未反应样品中 Ce^{3+} 的相对含量,结合文献可以发现 SO_2 在 O_2 存在的条件下能与 CeO_2 反应,如式(6)所示^[15]。



通过分析反应后样品的表面硫物种($\text{S } 2\text{p}$)可以在 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 样品上观察到许多硫酸盐的能谱带,包含亚硫酸铵(166.6, 167.4 eV)、硫酸铵(168.3 eV)、硫酸铝(169.5 eV)和硫酸铜(170.1 eV)物种^[16-17],而在反应后的 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 样品上没有观察到清晰的物种峰,表明 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 样品表面几乎没有硫酸盐生成。值得注意的是,在反应后的 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 样品上仅在 168.8 eV 处观察到了硫酸铈的物种峰^[18]。基于上述现象,可以推断出 SO_2 会优先与 CeO_2 反应生成硫酸铈,推断依据有 2 个:① CeO_2 为壳时没有观察到硫酸铵和硫酸铝等物种的峰,同时仅有 1 个硫酸铈的峰,表明 CeO_2 与 SO_2 反应生成硫酸铈从而抑制了其他硫酸盐的生成;② CeO_2 为核时在样品外表面并没有观察到硫酸盐的物种峰,但是在反应后的 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 表面却观察到了硫酸盐物种,结合 $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5@ \text{CeO}_2)$ 样品的 $\text{S } 2\text{p}$ 结果可以证明 SO_2 会优先与 CeO_2 核发生反应并在催化剂内部生成硫酸铈,由于 XPS 穿透性的限制而无法检测到沉积在内部的硫酸盐,因而在 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 样品的 $\text{S } 2\text{p}$ 结果中没有观察到明显的硫酸盐物种峰。此外,在 $\text{Cu}/(\text{CeO}_2@ \text{ZSM}-5)$ 样品内部生成的硫酸盐物种会阻塞 $\text{ZSM}-5$ 分子筛的孔道结构并降低 SCR 活性,表现为较差的抗硫性能。

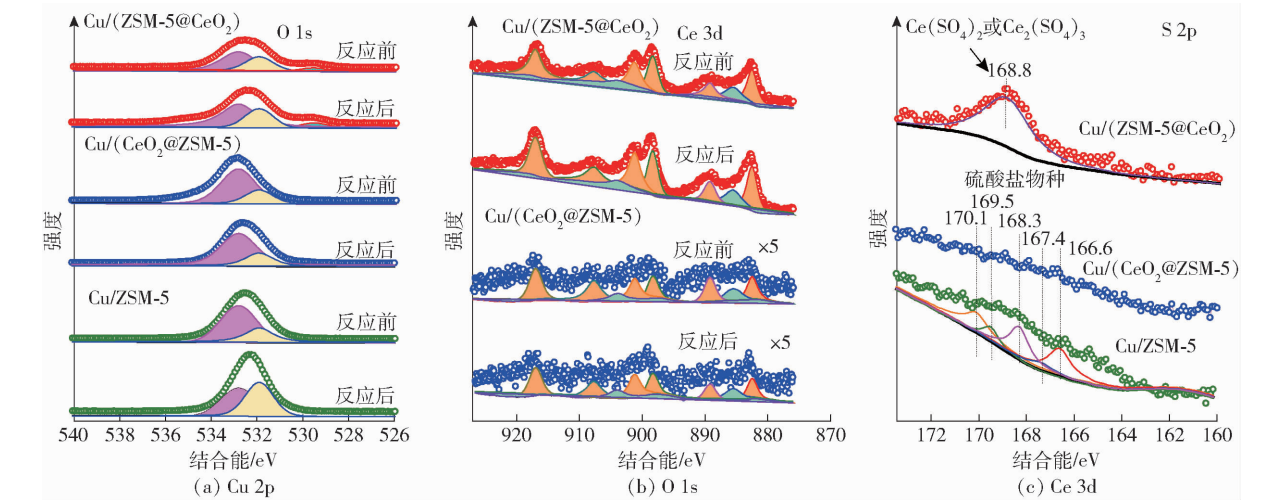


图 9 SO₂ 反应后样品的 XPS 结果

Fig. 9 XPS results of the reacted samples

表 3 反应后样品的 XPS 表面元素分析结果一览表

Table 3 Surface element analysis of reacted samples determined by XPS

催化剂	表面元素浓度/mol%						Ce ³⁺ / (Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺)	O _{ads} /O
	O	Al	Si	Cu	Ce	S		
Cu/ZSM-5	61.94	3.17	34.45	0.44	—	—	—	22.2
Cu/(CeO ₂ @ZSM-5)	68.27	2.16	29.35	0.17	0.05	—	15.5	24.3
Cu/(ZSM-5@CeO ₂)	70.71	1.83	19.73	0.53	7.20	—	10.7	30.7
Cu/ZSM-5(反应后)	62.81	4.76	30.17	0.26	—	2.00	—	51.0
Cu/(CeO ₂ @ZSM-5)(反应后)	66.64	4.09	27.04	0.35	0.37	1.50	20.6	27.2
Cu/(ZSM-5@CeO ₂)(反应后)	65.59	6.57	20.99	0.87	3.82	2.17	14.6	35.8

4.7 核壳结构催化剂抗硫性的原位红外机理分析

依据上述结果可以发现 CeO₂ 为壳的样品具有较好的抗硫性能,为了细致分析 SCR 反应中 SO₂ 中毒的机理,在 200 ℃下对 Cu/ZSM-5 和 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品进行了原位 DRIFTS 研究。如图 10 所示,首先将样品在 SCR 气氛(NH₃ + NO + O₂)中吸附 40 min,然后用 He 吹扫 30 min,随后引入 200 ppm SO₂ 来观察物种峰的变化。可以观察到 1 152、1 157、1 193、1 195 和 1 208 cm⁻¹处出现了物种的信号峰,这与 Lewis 酸位点上吸附的 NH₃ 有关^[19],在 1 270和 1 305 cm⁻¹处出现的物种峰归属于硝酸盐物种^[20]。随着反应时间的增加,Cu/ZSM-5 样品上的硝酸盐物种迅速增加,而 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品上表现为吸附在 Lewis 酸位点上的 NH₃ 峰以及非常弱的硝酸盐物种峰,这表明在 Cu/ZSM-5 样品的表面出现大量硝酸盐物种的沉积,而 Cu/(ZSM-5@

CeO₂)样品的 CeO₂ 壳可以有效抑制硝酸盐的沉积。在引入 SO₂ 后,可以发现硝酸盐物种迅速减少,并且在 10 min 后出现与 SO₂ 吸附相关的新物种峰(1 292、1 297、1 315、1 332 cm⁻¹)^[21]。值得注意的是,Cu/ZSM-5 样品上吸附在酸性位点的 NH₃ 在 20 min 内先下降至消失随后又逐渐增加,并在 1 180 cm⁻¹处伴随着一个新峰的出现,这可以归属于硫酸盐物种((NH₄)₂SO₄,NH₄HSO₄等)^[22]。Cu/(ZSM-5@CeO₂) 样品上的 SO₂ 吸附峰在 20 min 出现随后下降,并伴随着 1 108 cm⁻¹处硫酸铈物种峰的出现^[23],在整个反应过程中没有观察到其他硫酸盐物种的生成,由此可以表明硫酸铈的存在可以抑制其他硫酸盐的形成,即 SO₂ 优先与 CeO₂ 反应生成硫酸铈,CeO₂ 外壳对活性位点具有很好的保护作用,表现为较强的抗硫中毒性能。

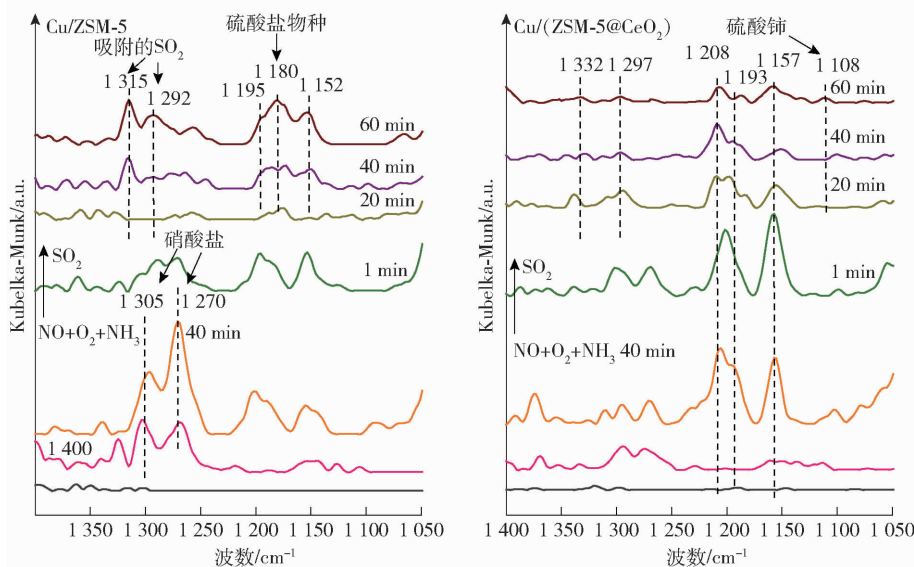


图 10 不同核壳催化剂的原位 DRIFTS 结果

Fig. 10 *In situ* DRIFTS study over different catalysts

5 结论

本文设计合成了 ZSM-5 为核, CeO_2 为壳的 $\text{Cu}/(\text{ZSM-5}@ \text{CeO}_2)$ 核壳催化剂, 并表现出理想的脱硝性能和 SO_2 耐受性, 得出主要结论如下。

1) 基于 H_2 -TPR 表征, 可以证明 $\text{Cu}/(\text{ZSM-5}@ \text{CeO}_2)$ 样品具有最佳的低温活性。这是由于 CeO_2 壳可以在外表面产生更多的吸附氧物种, 与铜离子产生协同作用, 从而表现为更好的低温活性。

2) SO_2 耐受性试验表明, CeO_2 外壳会优先与 SO_2 反应生成硫酸铈, 从而抑制了其他硫酸盐物种的生成, 这有效地保护了分子筛核中的铜活性物种, 使其表现出较高的催化活性。

综上, $\text{Cu}/(\text{ZSM-5}@ \text{CeO}_2)$ 样品表现出了优异的低温活性和宽泛的活性温窗, 同时 CeO_2 外壳能有效保护活性位点, 使其表现出优异的抗硫中毒性能, 可为工业化脱硝催化剂的开发应用提供新思路。

参考文献

- [1] ZHAO H, ZHAO Y, LIU M, et al. Phosphorus modification to improve the hydrothermal stability of a Cu-SSZ-13 catalyst for selective reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 252: 230–239.
- [2] HOU X, CHEN H, LIANG Y, et al. Pr-doped modified Fe-Mn/ TiO_2 catalysts with a high activity and SO_2 tolerance for NH_3 -SCR at low-temperature [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(1): 1041–1048.
- [3] JIN R, LIU Y, WANG Y, et al. The role of cerium in the im-

proved SO_2 tolerance for NO reduction with NH_3 over Mn-Ce/ TiO_2 catalyst at low temperature [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 148–149: 582–588.

- [4] YAN Q, GAO Y, LI Y, et al. Promotional effect of Ce doping in $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -LDO catalyst for low-T practical NH_3 -SCR: steady-state and transient kinetics studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117749.
- [5] LIU J, GUO R, LI M, et al. Enhancement of the SO_2 resistance of Mn/ TiO_2 SCR catalyst by Eu modification: a mechanism study [J]. *Fuel*, 2018, 223(1): 385–393.
- [6] CHEN B, XU R, ZHANG R, et al. Economical way to synthesize SSZ-13 with abundant ion-exchanged Cu^+ for an extraordinary performance in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ammonia [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13909–13916.
- [7] LIU S, ZHANG R, LI P, et al. Morphology effect of diverse ceria with active tungsten species on NH_3 -SCR behaviors [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 241–253.
- [8] WANG W, ZHU Q, DAI Q, et al. Fe doped CeO_2 nanosheets for catalytic oxidation of 1, 2-dichloroethane: effect of preparation method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 1037–1046.
- [9] WANG W W, YU W Z, DU P P, et al. Crystal plane effect of ceria on supported copper oxide cluster catalyst for CO oxidation: importance of metal-support interaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 1313–1329.
- [10] WANG H, PENG B, ZHANG R, et al. Synergies of Mn oxidative ability and ZSM-5 acidity for 1, 2-dichloroethane catalytic elimination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 118922.

- [11] LIU S, WANG H, WEI Y, et al. Core-shell structure effect on CeO_2 and TiO_2 supported WO_3 for the NH_3 -SCR process[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 485: 110822.
- [12] MAI H X, SUN L D, ZHANG Y W, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(51): 24380–24385.
- [13] HUANG X, DONG F, ZHANG G, et al. Modification of composite catalytic material $\text{Cu}_m\text{V}_n\text{O}_x$ @ CeO_2 core-shell nanorods with tungsten for NH_3 -SCR[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 16366–16380.
- [14] LUO T, GORTE R J. Characterization of SO_2 -poisoned ceria-zirconia mixed oxides[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 53(2): 77–85.
- [15] ZHANG L, LI L, CAO Y, et al. Getting insight into the influence of SO_2 on $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 165: 589–598.
- [16] FRANCE L J, YANG Q, LI W, et al. Ceria modified FeMnO_x -Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 206: 203–215.
- [17] GAUDIN P, FIOUX P, DORGE S, et al. Formation and role of Cu^+ species on highly dispersed $\text{CuO}/\text{SBA}-15$ mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 153: 129–136.
- [18] RODRIGUEZ J A, JIRSAK T, FREITAG A, et al. Interaction of SO_2 with CeO_2 and Cu/CeO_2 catalysts: photoemission, XANES and TPD studies[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62(2–4): 113–119.
- [19] CHEN Y, WANG J, YAN Z, et al. Promoting effect of Nd on the reduction of NO with NH_3 over CeO_2 supported by activated semi-coke: an *in situ* DRIFTS study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(4): 2251–2259.
- [20] XU L, LI X S, CROCKER M, et al. A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH_3 on $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2013, 378: 82–90.
- [21] WU Q, GAO H, HE H. Conformational analysis of sulfate species on $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by means of theoretical and experimental vibration spectra[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(16): 8320–8324.
- [22] YAMAGUCHI T, JIN T, TANABE K. Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(14): 3148–3152.
- [23] TUMULURI U, LI M, COOK B G, et al. Surface structure dependence of SO_2 interaction with ceria nanocrystals with well-defined surface facets[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(52): 28895–28905.

Construction of cerium-based high-efficiency sulfur-resistant catalyst and NH_3 -SCR reaction

WANG Hao¹, SU Bo¹, YAO Liang¹, LIU Jun¹, CHEN Song-xuan¹, ZHANG Run-duo²

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

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

Abstract: Based on the principle of compound structure, the core-shell structure of ZSM-5 zeolite and CeO_2 catalyst was constructed, and the effect of core-shell structure on catalytic performance, especially H_2O and SO_2 tolerance and hydrothermal stability was explored. It was found that $\text{Cu}/(\text{ZSM}-5 @ \text{CeO}_2)$ core-shell catalyst exhibited superior NH_3 -SCR performance and good SO_2 tolerance. Through a series of characterization analysis, it show that the synergistic action of Ce and Cu in the core-shell catalyst can improve the denitration performance of the catalyst, and ZSM-5 zeolite can provide a large number of acidic sites, enabling the adsorption and conversion of CeO_2 shell can not only stabilize the existence of copper ions and reduce the formation of CuO_x aggregates, but also produce more oxygen vacancy and adsorb oxygen species, which improved the catalytic activity at low temperature. In addition, the SO_2 tolerance test also proves that CeO_2 shell can effectively inhibit the formation of nitrate and ammonium sulfate, showing high SO_2 tolerance. Therefore, the construction of core-shell catalyst is of great significance to promote the practical application of NO_x -removal catalyst.

Key words: core-shell structure; NH_3 -SCR; redox ability; SO_2 tolerance; ZSM-5 molecular sieve; cerium oxide; NO_x -removal catalyst