

罗晶,童志权,黄妍,等. 2010 H₂O 和 SO₂对 Cr-Ce/TiO₂催化氧化 NO 性能的影响[J]. 环境科学学报, 30(5): 1023– 1029

Luo J Tong Z Q, Huang Y, *et al.* 2010 Effects of H₂O and SO₂ on a Cr-Ce/TiO₂ catalyst for NO catalytic oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(5): 1023– 1029

H₂O 和 SO₂ 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化氧化 NO 性能的影响

罗晶,童志权*,黄妍,夏斌,罗河

湘潭大学环境科学与工程系,湘潭 411105
收稿日期: 2009-09-08 修回日期: 2009-12-09 录用日期: 2010-03-01

摘要: 采用浸渍法在最佳制备条件下制备了新型 Cr-Ce/TiO₂ 催化剂,并对催化剂进行了 BET 和 XRD 表征.同时,考察了反应温度、H₂O 和 SO₂ 对该催化剂催化氧化 NO 性能的影响,并对中毒催化剂进行了 FT-IR 分析,讨论了中毒机理.结果表明, Cr-Ce/TiO₂ 催化剂具有良好的 NO 氧化活性,在空速为 10000 h⁻¹、O₂ 体积分数 8% (φ)、NO 进口体积分数 700×10⁻⁶ (φ) 条件下,反应温度 250℃ 时 NO 转化率可达到 59.7%, 330℃ 时 NO 转化率可达到最大值 80.7%.单独加入 10% (φ) H₂O 或 300×10⁻⁶ (φ) SO₂ 都可使催化剂活性降低,但在较高温度时影响较小. 330℃ 下单独通入 SO₂ 和同时通入 H₂O 与 SO₂ 10 h 后,由于催化剂表面生成了少量硫酸盐和亚硫酸盐,活性下降并维持在 62.4% 左右,能够满足对 NO_x 进行高效吸收的要求;停止通入 H₂O 和 SO₂ 后,催化剂活性恢复到 71.6%,加热处理后活性能进一步恢复到 78.3%.该催化剂具有比文献中报道的其它 NO 氧化催化剂更强的抗 H₂O 和 SO₂ 毒化能力.

关键词: Cr-Ce/TiO₂ 催化剂; NO 催化氧化; H₂O; SO₂

文章编号: 0253-2468(2010)05-1023-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Effects of H₂O and SO₂ on a Cr-Ce/TiO₂ catalyst for NO catalytic oxidation

LUO Jing TONG Zhiquan*, HUANG Yan XIA Bin LUO He
Department of Environmental Science & Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105
Received 8 September 2009 **received in revised form** 9 December 2009 **accepted** 1 March 2010

Abstract Chromium-cerium catalysts supported on TiO₂ was prepared by impregnation under the optimum conditions and characterized by X-ray diffraction (XRD), and specific surface area measurement (BET). The effects of reaction temperature, H₂O and SO₂ on catalytic oxidation of NO were investigated. The deactivation mechanisms in the presence of H₂O and SO₂ were analyzed by FT-IR. The results showed that Cr-Ce/TiO₂ yielded a 59.7% NO conversion at 250 °C, and 80.7% at 330 °C when the space velocity was 10000 h⁻¹, O₂ and NO concentrations were 8% (φ) and 700×10⁻⁶ respectively. The activity of catalyst declined in the presence of only 10% (φ) H₂O or 300×10⁻⁶ (φ) SO₂ but this negative effect could be counteracted by increasing the reaction temperature. After reacting for 10 h in the presence of only SO₂ or H₂O and SO₂ together a few sulfates and sulfites formed on the surface of the catalyst and NO conversion was maintained at 62.4% which also satisfied the demands of highly efficient absorption of NO_x. The activity of the deactivated catalyst could recover to 71.6% after removing H₂O and SO₂ and further recover to 78.3% after heat treatment. The catalyst showed substantial poison resistance for H₂O and SO₂ compared with other reported catalysts for NO oxidation.

Keywords Cr-Ce/TiO₂ catalysts; NO catalytic oxidation; H₂O; SO₂

1 引言 (Introduction)

氮氧化物 (NO_x) 是主要的大气污染物之一,并可能导致酸雨、温室效应及臭氧层破坏三大全球性环境问题.大气中 90% 以上的 NO_x 来源于燃烧过程,烟气 NO_x 中 93% 是 NO,因此,NO 的脱除是控制 NO_x 排放的关键.随着 NH₃ 选择性催化还原技术

(SCR) 的工业化应用,此技术消耗大量还原剂——氨及部分未反应氨逃逸造成二次污染的缺点日益突显(童志权等, 2007). NO 催化氧化法是在催化剂作用下,先将 NO 部分氧化为 NO₂,使氧化度 (即 NO₂/NO_x 体积比) 达到 50% ~ 60% (此时 NO_x 的吸收速率和吸收效率最高),再用湿法脱硫吸收剂吸收的方法(童志权, 2001). 此方法有望实现湿法一

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (No. 07JJ4003)
Supported by the Project of Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 07JJ4003)
作者简介: 罗晶 (1985—), 女, E-mail: hjoinghope@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: tzq@xtu.edu.cn
Biography: LUO Jing (1985—), female, E-mail: hjoinghope@163.com; * Corresponding author, E-mail: tzq@xtu.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

步同时脱硫脱氮,且反应过程不会造成二次污染.近年来,NO催化氧化技术已受到广泛关注,研究也主要集中在寻找一种既具有高催化氧化NO活性,又抗H₂O和SO₂毒性的高效催化剂方面.

20世纪70年代,高安正躬等(1975a, 1975b)研究了 γ -Al₂O₃负载的过渡金属氧化物催化剂对NO氧化的活性,以及SO₂和H₂O对这些催化剂活性的影响,发现在 300×10^{-6} (φ) SO₂、300℃条件下,Cr催化剂活性受SO₂的影响较小.鲁文质等(2000)也研究了 γ -Al₂O₃负载过渡金属氧化物催化剂对NO氧化的活性,并对TD₂上负载金属氧化物催化剂的活性进行了探讨,结果显示,在空速 12000 h^{-1} 、300℃时,Cr/TD₂催化剂上的NO转化率可接近50%. Shiba等(1996)研究了TD₂负载Cr和Cu的催化剂,发现350~400℃下NO转化率可达到60%. 罗立新等(1997)对多孔瓷体(灼烧型)上负载金属氧化物催化氧化NO的活性进行了研究,发现Cr氧化物的活性最好.研究表明,Cr/TD₂催化剂上存在大量Brønsted酸位和Lewis酸位,可阻碍催化剂对酸性气体SO₂的吸附(Peña *et al.*, 2004). CeO₂具有很强的储氧能力和氧化还原能力,能促进NO向NO₂转化(Qi *et al.*, 2004; Krishna *et al.*, 2007; Tkhamirov *et al.*, 2006). TD₂作为载体被广泛地应用于NO催化氧化和催化还原中(Yung *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; 郑足红等, 2008; Busca *et al.*, 1998; 寻洲等, 2008),它具有对活性组分分散性高、易负载的特点和稳定的抗SO₂性能,甚至在硫酸化的基础上可提高其活性.

因此,本研究采用纳米TD₂负载铬、铈氧化物,用浸渍法制备出新型CrCe/TD₂催化剂,用于NO催化氧化的研究.同时,考察此催化剂在不同反应温度下的活性,并重点研究CrCe/TD₂催化剂的抗毒性能及H₂O和SO₂影响该催化剂活性的机理.期望研制出来的催化剂具有较高的催化氧化NO活性及抗H₂O和SO₂毒性的能力,并从中毒机理出发为提高催化氧化NO催化剂抗毒性能的研究提供参考.

2 实验部分 (Experimental)

2.1 催化剂制备

载体锐钛矿型纳米TD₂由南京海泰纳米材料有限公司提供. CrCe/TD₂催化剂(Cr为Cr₂O₃, Ce为CeO₂)采用浸渍法制备,首先将Ce(NO₃)₃·6H₂O

(分析纯)和Cr(NO₃)₃·9H₂O(分析纯)溶解于100 mL蒸馏水中($n(\text{Cr}):n(\text{Ce}) = 2:1$, Cr₂O₃和CeO₂总负载量为30%),再加入10 g TD₂,磁力搅拌2 h,常温下静置1 h,120℃干燥12 h,然后在指定温度下于马弗炉中焙烧6 h,自然冷却后,筛取粒径为200~350 μm的催化剂备用.

2.2 催化剂活性评价

催化剂氧化NO活性测试在内径为25 mm的固定床不锈钢管反应器中进行,实验装置与流程见图1. 催化剂置于反应器中部,反应温度由管式电炉控制,反应原料气在线配制. 各气体流量由转子流量计控制. 为了避免NO与O₂在反应器之前的管路或混合器中发生自然氧化而影响实验结果,O₂直接加入到反应器中. 当需向反应器中通H₂O时,将N₂和NO/N₂预先通过一个用电炉加热的装有蒸馏水的洗气瓶(实验前做一组预测实验,得到水浴温度与水蒸气体积分数之间的关系曲线),将水蒸气携带进入混合瓶,与其它气体混合后通入反应器. 为防止水蒸气在混和瓶和管道中冷凝,对混和瓶、洗气瓶与反应器间管路恒温加热保温. 不作抗SO₂/H₂O实验时,倒出洗气瓶6中的水,并关闭SO₂/N₂钢瓶3进、出口NO、NO₂和SO₂体积分数分别由美国Thermo Environmental Instruments公司生产的42C-HL NO/NO_x分析仪和43C-HL SO₂分析仪进行在线检测. 为防止反应器出口气体直接进入分析仪后造成水蒸气在分析仪内凝结,反应器出口气体在进入分析仪前先通过一个冷凝瓶. NO氧化率(η)计算公式如下:

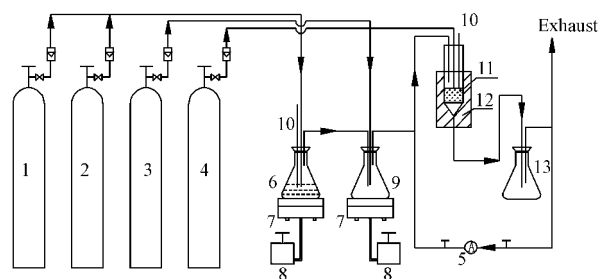


图1 氧化活性评价装置及流程示意图(1 N₂, 2 NO/N₂, 3 SO₂/N₂, 4 O₂, 5 42C-HL NO/NO_x分析仪/43C-HL SO₂分析仪, 6 增湿瓶, 7 电炉, 8 调压器, 9 混和瓶, 10. 温度计, 11. 不锈钢管反应器, 12 管式电炉, 13. 安全瓶)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus (1 N₂, 2 NO/N₂, 3 SO₂/N₂, 4 O₂, 5. 42C-HL NO/NO_x analyzer/and 43C-HL SO₂ analyzer, 6. Humidifier, 7. Electric cooker, 8. Voltage regulator, 9. Mixing bottle, 10. Thermometer, 11. Stainless steel tube reactor, 12. Tubular furnace, 13. Safe trap)

$$\eta = \varphi(\text{NO}_2) / (\varphi(\text{NO}_2) + \varphi(\text{NO}))$$
式中, $\varphi(\text{NO}_2)$ 、 $\varphi(\text{NO})$ 分别为出口 NO₂、NO 体积分数.

2 3 催化剂表征

BET测试采用英国马尔文仪器有限公司生产的 NOVA-1000比表面积及孔径分析仪, He作载气, N₂作吸附气. XRD 物相分析采用德国布鲁克公司的 D8-ADVANCE 型 X射线衍射仪测定, CuKα 靶, 扫描范围 2θ= 10°~ 80°, 管电压 40 kV, 电流 80 mA. FT-R测试采用 BunkerEQUINOX55分光仪. 将样品与 KBr以 1:100 比例混合、研磨、压片. 所有活性测试后的样品都用 N₂在相应的反应温度下吹扫 4 h以脱除反应过程中物理吸附的杂质, 冷却至室温, 然后取样进行分析.

3 结果 (Results)

3 1 催化剂制备参数的确定

为确定所用催化剂的制备参数, 本研究前期曾对具有不同 Cr/Ce(物质的量比)、活性组分负载量和焙烧温度的 CrCe/TiO₂催化剂分别进行了活性测试. 结果表明, Cr/Ce物质的量比为 2:1、活性组分负载量为 30%、350 °C下焙烧 6 h 的 CrCe/TiO₂催化剂具有最佳的催化氧化活性. 同时, 对该催化剂进行了 BET和 XRD表征, 表 1列出了 TiO₂载体和 CrCe/TiO₂催化剂的 BET比表面积和孔径、孔容测试结果. 由表 1可知, 负载了活性组分 Ce₂O₃和 CeO₂后的催化剂, 其比表面、孔径和孔容与载体 TiO₂相比都有所下降. 这是由于在合成催化剂过程中, 活性组分占据了部分载体孔道, 使得表面积降低, 孔径、孔容减小. 图 2为最佳参数条件下制备的 CrCe/TiO₂催化剂的 XRD谱图. 如图 2所示, CrCe/TiO₂催

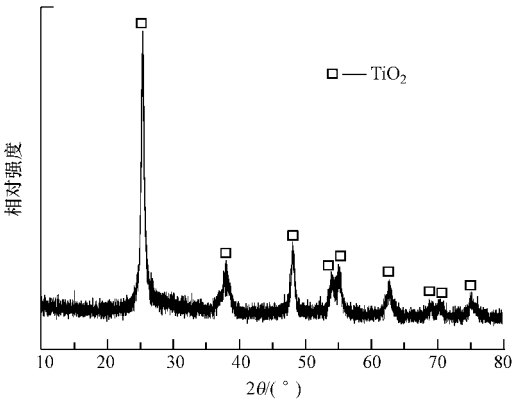


图 2 CrCe/TiO₂催化剂的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of CrCe/TiO₂

化剂上只出现了明显的 TiO₂特征峰, 未观察到 Ce₂O₃和 CeO₂晶相, 表明活性组分 Ce₂O₃和 CeO₂都以无定形态存在, 分散度很好, 这也是催化剂具有高活性的原因之一.

表 1 TiO₂和 CrCe/TiO₂催化剂的 BET比表面积测试结果
Table 1 BET specific surface areas of TiO₂ and CrCe/TiO₂

样品	BET表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 / nm	孔容 / (cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂	109 683	7 911	0.357
CrCe/TiO ₂	86 399	3 410	0.202

3 2 反应温度对 NO氧化活性的影响

在空速 10000 h⁻¹、O₂体积分数 8%、NO进口体积分数 700×10⁻⁶、N₂作平衡气的条件下, 考察了 150~ 350 °C范围内 CrCe/TiO₂催化氧化 NO的活性, 其结果及在相同条件下通过计算 NO氧化率与温度之间的热力学函数关系所得的平衡曲线如图 3所示. 由图 3可知, 随着温度的升高, 反应速率加快, NO转化率逐渐增加, 250 °C时 NO转化率可达到 59.7%, 330 °C时 NO转化率达到最大值 80.7%; 之后, 由于反应受热力学平衡的限制, 随温度升高转化率反而下降. 在实验过程中发现, 每一次升高温度的初期, 均伴有出口 NO和 NO₂浓度升高的过程, 升高的程度随温度的升高逐渐变得不明显. 表明该催化剂低温时具有强吸附性能, 温度升高, 部分被吸附的 NO和 NO₂被解吸出来.

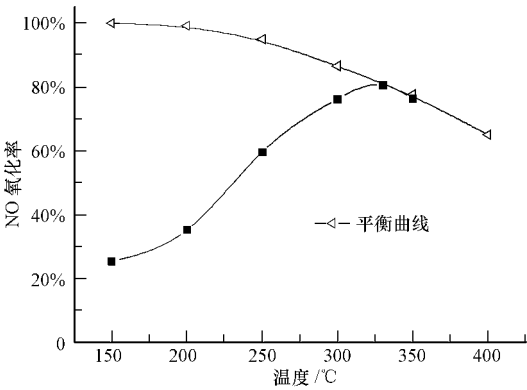


图 3 反应温度对 NO 转化率的影响

Fig 3 Effect of reaction temperature on NO conversion

3 3 抗毒性能研究

3 3 1 抗 H₂O 毒化性能 在空速 10000 h⁻¹、O₂体积分数 8%、NO 进口体积分数 700×10⁻⁶、N₂作平衡气条件下, 10% (φ)的 H₂O 对 CrCe/TiO₂催化氧化 NO活性的影响如图 4所示. 由图 4可知, H₂O 的加

入在一定程度上降低了催化剂的活性. 150℃下 H₂O 对氧化活性有一定影响, 但影响不大; 在 150~250℃之间, 随着温度的升高, 有 H₂O 和无 H₂O 两种情况下 NO 转化率的差值增大, 250℃时差值最大; 而在 250~350℃之间, 有 H₂O 存在的情况下, NO 转化率随温度升高而增大, 最高活性温度点向高温方向移动, 350℃时 NO 转化率最高, 为 65%, 两种情况下 NO 转化率的差值减小.

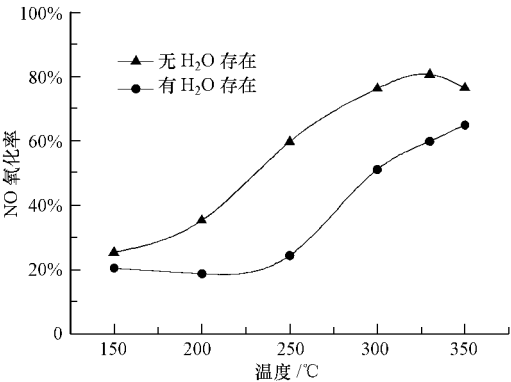


图 4 H₂O 对催化剂活性的影响

Fig 4 Effect of H₂O on catalytic activity of Cr-Ce/TiO₂

3.3.2 抗 SO₂ 毒化性能 在空速 10000 h⁻¹、O₂ 体积分数 8%、NO 进口体积分数 700 × 10⁻⁶、N₂ 作平衡气的条件下, 300 × 10⁻⁶ (φ) SO₂ 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化氧化 NO 活性的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 150℃下, SO₂ 的存在对 NO 氧化存在一定的促进作用, NO 转化率可达到 38.4%, 高于无 SO₂ 时的 25.4%. 而当反应温度大于 175℃时, 表现出 SO₂ 对 NO 氧化的阻碍作用. 这种阻碍作用随着反应温度的升高变得不明显, 但最高活性温度点也向高温方向移动, 350℃下 NO 转化率为 78.6%. 研究表明, SO₂ 在 120

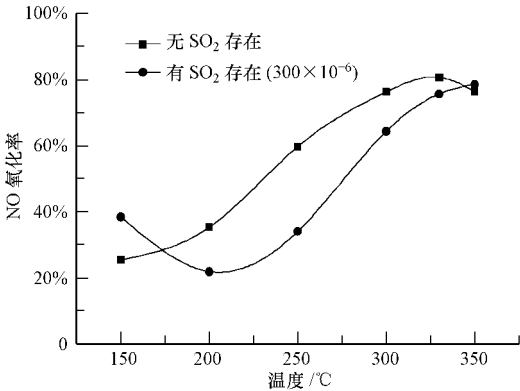


图 5 SO₂ 对催化剂活性的影响

Fig 5 Effect of SO₂ on catalytic activity of Cr-Ce/TiO₂

~150℃的低温条件下也可促进 Co₃O₄/Al₂O₃ 和 Nd/Y-Al₂O₃ 上 NO 的氧化 (赵秀阁等, 2000; 李平等, 2001), 与本研究相似. 其原因是 SO₂ 在氧化物催化剂上的吸附比 NO₂ 更强. 通入 SO₂ 初期, SO₂ 的强吸附改变了载体表面的结构和酸性, 促使活性位上的 NO 脱附出来, 使在反应器后测量出的 NO₂ 量较多, 表现出较高的转化率.

为了进一步考察 SO₂ 在不同温度下对催化剂活性的影响, 将新鲜 Cr-Ce/TiO₂ 催化剂在 250℃和 330℃下进行 SO₂ 的暂态响应实验, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 待反应稳定 2h 后, 向反应器中通入 300 × 10⁻⁶ (φ) SO₂, 10h 后 250℃和 330℃下 NO 转化率分别降低了 21.8% 和 19.5%. 切断 SO₂ 后, 250℃下催化剂活性有少量恢复, 但远低于通入 SO₂ 之前的水平; 而 330℃下的催化剂活性稳定在 61.2%, 不再恢复, 催化剂出现中毒现象.

为了考察催化剂两种活性组分的抗 SO₂ 毒化能力, 将负载量均为 30% 的 Cr₂O₃/TiO₂ 和 CeO₂/TiO₂ 在 300 × 10⁻⁶ (φ) SO₂、330℃下进行活性测试. 图 6 结果显示, Cr₂O₃/TiO₂ 受 SO₂ 的影响较小, 但随着反应时间的延长, 催化剂活性也略有下降, 通入 SO₂ 10h 后 NO 转化率下降了 7% 左右, 且切断 SO₂ 后, 活性无法恢复; SO₂ 对 CeO₂/TiO₂ 催化剂的活性影响较大, 通入 SO₂ 10h 后, NO 转化率下降了 20%, 但切断 SO₂ 后 NO 转化率从 10% 恢复到 17.8%.

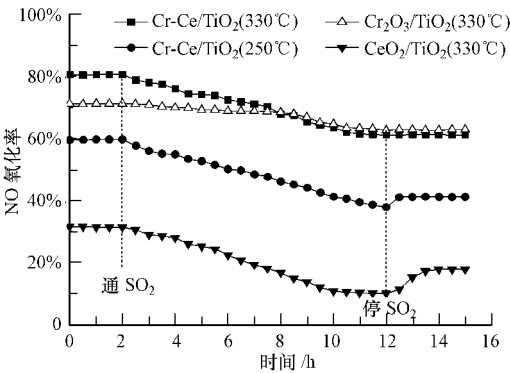


图 6 Cr-Ce/TiO₂、Cr₂O₃/TiO₂、CeO₂/TiO₂ 上 SO₂ 的暂态响应实验

Fig 6 Step transient response of SO₂ on Cr-Ce/TiO₂, Cr₂O₃/TiO₂ and CeO₂/TiO₂

3.3.3 同时抗 H₂O、SO₂ 毒化性能 图 7 表示在空速 10000 h⁻¹、O₂ 体积分数 8% (φ)、NO 进口体积分数 700 × 10⁻⁶ (φ)、N₂ 作平衡气、330℃下 H₂O 和 SO₂ 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化氧化 NO 活性的综合影响. 由

图 7 可知, 当向反应气中通入 10% (φ) H_2O 和 300×10^{-6} (φ) SO_2 10 h 后, NO 转化率从 80.7% 下降到 62.4%, 并基本稳定在此水平. 移去 H_2O 和 SO_2 2 h 后 NO 转化率恢复到 71.6%, 并保持稳定. 将在上述条件下反应 18 h 后的催化剂在 350 °C 下热处理 6 h 之后在 330 °C 下进行活性测试, 稳定反应 10 h 后发现, 再生后催化剂活性始终保持在 78.5%, 接近但未恢复到原有的 80.7% 水平.

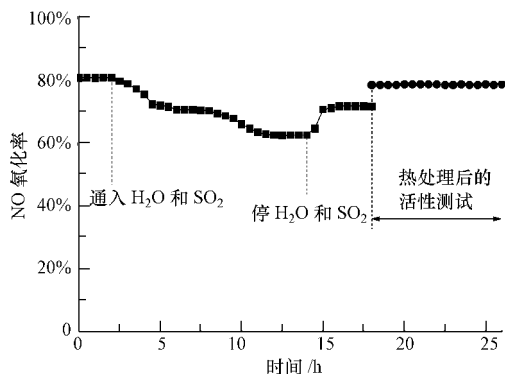


图 7 在 10% H_2O 和 300×10^{-6} (φ) SO_2 存在下的活性测试

Fig 7 Activity test under 10% H_2O and 300×10^{-6} (φ) SO_2

4 讨论 (Discussion)

4.1 抗 H_2O 毒化机理

为研究抗 H_2O 中毒的机理, 将 250 °C 和 330 °C 下抗水实验的时间延长到 10 h 并对抗水实验前后的催化剂样品进行了 FT-IR 分析. 图 8 为新鲜催化剂、330 °C 和 250 °C 抗水实验后催化剂的 FT-IR 测试结果. 谱线中 1635 cm^{-1} 处的峰是 H_2O 特征峰 (Sreekanth *et al.*, 2006), 在谱线 c 上存在明显的硝酸根特征峰 (1385 cm^{-1}) (Qi *et al.*, 2004). 此前的研究 (Mochida *et al.*, 1994; Mochida *et al.*, 1997; Giles *et al.*, 2000) 认为, H_2O 抑制 NO 氧化反应的主要原因是: ① NO 和 O_2 反应生成 NO_2 , 后者与 H_2O 反应生成 HNO_3 , 进而使部分活性组分转化为硝酸盐; ② H_2O 阻碍 NO 的动态吸附. 由图 4 可知, 在 150 °C 下, 由于反应刚开始, 生成的 NO_2 和 HNO_3 量较少, 催化剂表面尚未被硝酸盐化, 这时仅表现出 H_2O 吸附的影响, 对 NO 转化率的影响不大; 在 150~250 °C 的低温区, 随着反应的进行, 催化剂部分表面被硝酸盐化, 低温下硝酸盐的分解量较少, NO 转化率降低, 与无 H_2O 的差距增大; 在 250~350 °C 的高温区, H_2O 在催化剂表面的吸附量减小, H_2O 占据的活性位也随之减少, 同时, 催化剂表面生成的硝酸

盐的分解速度加快, 恢复了部分活性位, 使 NO 转化率随温度升高而增大. 由图 8 可知, 谱线 b 上没有明显的硝酸根特征峰, 说明 330 °C 下催化剂表面生成的硝酸盐已基本分解完全.

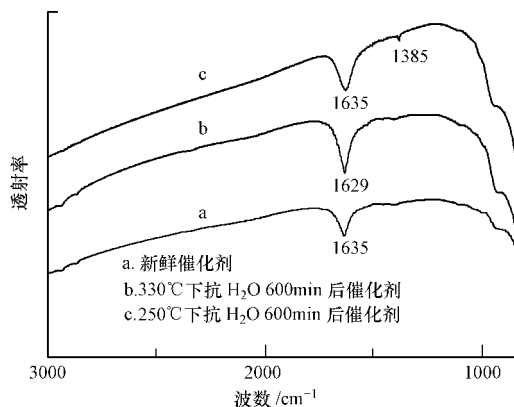


图 8 新鲜 $Cr-Ce/TiO_2$ 和抗水实验后催化剂的 FT-IR 图谱

Fig 8 FT-IR spectra of fresh $Cr-Ce/TiO_2$ catalysts and catalysts used under 10% H_2O

4.2 抗 SO_2 毒化机理

对新鲜 $Cr-Ce/TiO_2$ 催化剂、图 6 中实验后的各催化剂以及在 330 °C 下用 300×10^{-6} (φ) SO_2 处理 10 h 的 TiO_2 进行 FT-IR 测试, 结果如图 9 所示, 谱线中 1635 cm^{-1} 处的峰为水的特征峰. 根据文献报道 (Pretsch *et al.*, 1981), 图中 1044 1058 1127 1131 cm^{-1} 处的峰都归属于硫酸根特征峰. 从图 9 中可以看出, 分别在 250 °C 和 330 °C 下进行抗 SO_2 实验后的 $Cr-Ce/TiO_2$ 催化剂的 FT-IR 谱线 a、b 与新鲜 $Cr-Ce/TiO_2$ 催化剂谱线 c 相比, 出现了 1044 cm^{-1} 和 1131 cm^{-1} 两处的硫酸根特征峰. 谱线 a、b 的形状几乎相同, 只是谱线 b 中 1131 cm^{-1} 处的特征峰稍强, 说明在 250 °C 时催化剂表面生成的硫酸盐比 330 °C 时稍多. 图 9 中谱线 d、e、f 分别是在 330 °C 下进行抗 SO_2 实验后的 Ce_2O_3/TiO_2 、 CeO_2/TiO_2 、 TiO_2 的 FT-IR 谱线. 从谱线 f 中 1127 cm^{-1} 处的特征峰可看出, 经过抗 SO_2 实验后 TiO_2 表面生成了 Ti 的硫酸盐物种. 而谱线 d、e 上还出现了 1058 cm^{-1} 处特征峰, 这说明 Ce_2O_3/TiO_2 、 CeO_2/TiO_2 催化剂表面除生成了 Ti 的硫酸盐外, 还分别生成了 Cr 和 Ce 的硫酸盐物种. 因此, 在 330 °C 下进行抗 SO_2 实验后, $Cr-Ce/TiO_2$ 催化剂表面生成了 Cr、Ce 和 Ti 的硫酸盐物种. 比较谱线 d 和 f 谱线 d 上 1127 cm^{-1} 处的硫酸根特征峰变弱, 说明 Ce_2O_3 的负载可能改变了载体的结构, 提高了 TiO_2 的抗硫性能.

综上所述, SO_2 影响 Cr-Ce/TiO_2 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 氧化活性的原因应该归结为 SO_2 的竞争吸附和硫酸盐的生成.

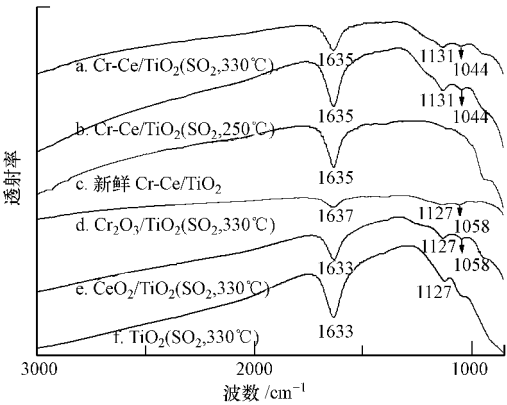


图 9 新鲜 Cr-Ce/TiO_2 和抗 SO_2 实验后各催化剂样品的 FT-IR 图谱

Fig 9 FT-IR spectra of fresh Cr-Ce/TiO_2 and the catalysts after reacting under SO_2

4.3 同时抗 H_2O 和 SO_2 毒化机理

图 10 为新鲜催化剂、 330°C 下同时抗 H_2O 和 SO_2 实验后催化剂和 350°C 下热处理后催化剂的 FT-IR 测试结果. 由图 10 可知, 与谱线 a 相比, 谱线 b 出现了 1123 cm^{-1} 和 937 cm^{-1} 两个特征峰, 根据文献 (Pretsch *et al.*, 1981)可知, $1000\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ 范围的峰为硫酸根特征峰, $980\sim 1225\text{ cm}^{-1}$ 为亚硫酸根特征峰, 可认为这两处峰为硫酸根峰和亚硫酸根峰的叠加. 在谱线 c 上, 1123 cm^{-1} 处的特征峰转移到 1130 cm^{-1} , 而 937 cm^{-1} 处的峰消失. 原因可能如下: ①反应过程中生成亚硫酸盐, 经过 350°C 热处理

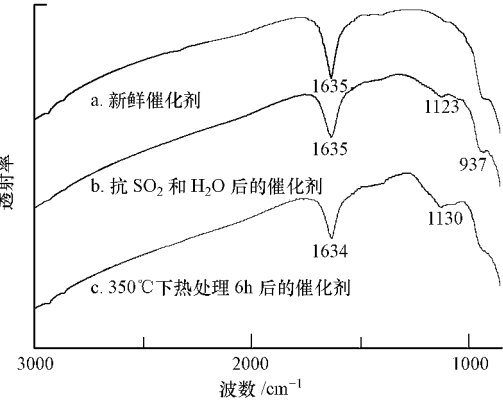


图 10 抗 H_2O 和 SO_2 实验前后、热处理后的 Cr-Ce/TiO_2 催化剂 FT-IR 图谱

Fig 10 FT-IR spectra of fresh used under H_2O and SO_2 , and heat treated samples

6 h后, 亚硫酸盐彻底分解, 只剩下 1130 cm^{-1} 处硫酸盐的峰; ②反应过程中部分 SO_2 被氧化产物 SO_3 , 进而与 H_2O 结合生成 H_2SO_4 , 并吸附在催化剂上; 350°C 热处理过程中催化剂上吸附的 H_2SO_4 分解为 SO_3 和 H_2O (H_2SO_4 的分解温度为 340°C), 以气体形式排出, 故谱线上硫酸根峰变弱. 金属 Cr 和 Ce 的硫酸盐的分解温度都在 650°C 以上, 所以, 350°C 热处理后催化剂活性虽能大部分恢复, 但不能恢复到原有水平, H_2O 和 SO_2 对催化剂的共同毒化作用不可逆. 图 10 中谱线 b 上没有硝酸根特征峰, 表明在 330°C 下进行的同时抗 H_2O 和 SO_2 实验中, 催化剂表面生成的硝酸根已经全部分解 (与图 8 中谱线 b 相同).

综上所述, H_2O 和 SO_2 同时存在时影响 Cr-Ce/TiO_2 氧化活性的原因应该归结为 H_2O 和 SO_2 的竞争吸附以及硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐的生成. 由于硝酸盐在较高温度下易分解, 所以当反应温度较高时, 催化剂生成硝酸盐对催化剂活性的影响基本可以消除.

由图 9 和图 10 可看出, 无论是单独抗 SO_2 还是同时抗 H_2O 和 SO_2 实验后, Cr-Ce/TiO_2 催化剂上生成的硫酸盐特征峰并不强, 所以, 经过 10 h 抗 H_2O 和 SO_2 实验后, 催化剂活性仍然有 62.4% 左右, 能够满足对 NO_x 进行高效吸收的要求; 切断 H_2O 和 SO_2 后催化剂活性能恢复到 71.6%, 热处理再生后活性能进一步恢复到 78.5%, 说明 Cr-Ce/TiO_2 催化剂具有比较强的抗 H_2O 和 SO_2 毒化能力.

5 结论 (Conclusions)

1) Cr-Ce/TiO_2 催化剂具有良好的 NO 氧化活性, 在空速 10000 h^{-1} 、 O_2 体积分数 8% (φ)、 NO 进口体积分数 700×10^{-6} (φ)条件下, 反应温度为 250°C 时 NO 转化率可达到 59.7%, 330°C 时 NO 转化率可达到最大值 80.7%.

2) 10% (φ) H_2O 的加入使催化剂活性降低, 反应温度为 250°C 时, H_2O 对催化剂活性的影响较大; 高于 250°C 时, H_2O 对催化剂活性的影响随温度的升高而减小.

3) 330°C 下, 在 10 h 单独抗 SO_2 和 10 h 同时抗 H_2O 和 SO_2 实验后, Cr-Ce/TiO_2 催化剂的活性都降低并保持在 62.4% 左右, 能够满足对 NO_x 进行高效吸收的要求; 切断 H_2O 和 SO_2 后催化剂活性能恢复到 71.6%, 350°C 下热处理后活性能进一步恢复到

78.5%, 说明 Cr-Ce/TiO_2 催化剂具有较强的抗 H_2O 和 SO_2 毒化能力。

4) 红外分析结果表明, H_2O 和 SO_2 的竞争吸附以及硫酸盐和硝酸盐的生成是导致催化剂活性下降的主要原因, 但在较高反应温度下, 因硝酸盐分解, 其影响基本可以消除。

责任作者简介: 童志权 (1942—), 教授, 博士生导师, 享受国务院特殊津贴专家。主要研究方向为工业废气治理和大气环境影响评价。编著出版专著和教材 6 部、发表论文 80 多篇、主持完成‘九五’国家重点攻关项目; 主持完成省部级重点科研项目 6 项、获准国家专利 6 项。

参考文献 (References):

- Busca G, Lietti L, Rami G, *et al* 1998 Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 18(1-2): 1—36
- Giles R, Cant N W, K^Lgel M, *et al* 2000 The effect of SO_2 on the oxidation of NO over Fe-MFI and Fe-ferrierite catalysts made by solid-state ion exchange [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 25(2-3): 75—81
- Krishna K, Bueno-Lopez A, Makkee M, *et al* 2007 Potential rare-earth-modified CeO_2 catalysts for soot oxidation Part III: Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O_2 and $\text{NO} + \text{O}_2$ [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 75(3-4): 210—220
- 李平, 赵越, 卢冠忠, 等. 2001. SO_2 对低温 NO 催化氧化活性的增强效应 [J]. 宁夏大学学报 (自然科学版), 22(2): 175—177
- Li P, Zhao Y, Lu G Z, *et al* 2001 Activity enhancement by SO_2 on NO catalytic oxidation at low temperatures [J]. *Journal of Ningxia University (Natural Science Edition)*, 22(2): 175—177 (in Chinese)
- 鲁文质, 赵秀阁, 王辉, 等. 2000. NO 的催化氧化 [J]. 催化学报, 21(5): 423—427
- Lu W Z, Zhao X G, Wang H, *et al* 2000 Catalytic oxidation of NO [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 21(5): 423—427 (in Chinese)
- 罗立新, 刘敏, 李绍算. 1997 NO 催化氧化的初步研究 [J]. 环境工程, 15(4): 30—33
- Luo L X, Liu M, Li S Q. 1997. Initial research on catalysis oxidation of NO [J]. *Environmental Engineering* 15(4): 30—33 (in Chinese)
- Mochida I, Kismori S, Hironaka M, *et al* 1994 Oxidation of NO into NO_2 over active carbon fibers [J]. *Energy & Fuels* 8(6): 1341—1344
- Mochida I, Kawabuchi Y, Kawano S, *et al* 1997 High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibres of moderate surface area for oxidation of NO to NO_2 at room temperature [J]. *Fuel* 76(6): 543—548
- Pea D A, Uphade B S, Smimiotis P G. 2004 TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. *Journal of Catalysis* 221(2): 421—431
- Pretsch E, Seibl J, Simon W, *et al* 1981 Tabellen zur Strukturalkilung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden [M]. Berlin: Springer Verlag H 60
- Qig, Yang R T, Chang R. 2004 MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 51(2): 93—106
- Srekanth P M, Pen⁴ D A, Smimiotis P G. 2006. Titania supported bimetallic transition metal oxides for low-temperature SCR of NO with NH_3 [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals* 45: 6444—6449
- Shiba K, Hinoe H, Wakihara M. 1996. Catalytic oxidation of NO to NO_2 over Cr/TiO_2 and Cu/TiO_2 under oxidizing atmosphere [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 58(1): 133—137
- 高安正躬, 安念芳昭, 神崎恭一, 等. 1975a 金属氧化物催化剂上 NO 的氧化及 CO 对反应的影响 [J]. 燃料协会志, 54(577): 314—318
- Takayasu M, Annen Y, Kanzaki T, *et al* 1975a NO catalytic oxidation over supported metal oxides and effects of CO [J]. *Journal of Fuel Society of Japan* 54(577): 314—318 (in Japanese)
- 高安正躬, 安念芳昭, 森田义朗. 1975b SO_2 和 H_2O 对 NO 氧化反应的影响 [J]. 燃料协会志, 54(583): 930—935
- Takayasu M, Annen Y, Morita Y. 1975b Effects of SO_2 and H_2O on NO oxidation [J]. *Journal of Fuel Society of Japan*, 54(583): 930—935 (in Japanese)
- Tikhonov K, Krocher Q, Elsener M, *et al* 2006. MnO_x (CeO_2 mixed oxides) for the low-temperature oxidation of diesel soot [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 64(1-2): 72—78
- 童志权, 莫建红. 2007 催化氧化法去除烟气中 NO_x 的研究进展 [J]. 化工环保, 27(3): 193—199
- Tong Z Q, Mo J H. 2007. Advances in removal of NO_x in flue gas by catalytic oxidation process [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 27(3): 193—199 (in Chinese)
- 童志权. 2006 大气污染控制工程 [M]. 北京: 机械工业出版社. 312
- Tong Z Q. 2006 Air Pollution Control Engineering [M]. Beijing: China Machine Press 312 (in Chinese)
- Wang Q, Park S Y, Choi J S, *et al* 2008 $\text{Co/K}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ catalysts prepared by ion exchange method for NO oxidation to NO_2 [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 79(2): 101—107
- 寻州, 童华, 黄妍, 等. 2008 Mn-Ce-Fe/TiO_2 低温催化还原 NO 的性能 [J]. 环境科学学报, 28(9): 1733—1738
- Xun Z, Tong H, Huang Y, *et al* 2008. Reduction of NO with Mn-Ce-Fe/TiO_2 as catalyst at low temperature [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(9): 1733—1738 (in Chinese)
- Yung M M, Holmgren E M, Ozkan U S. 2007. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. *Journal of Catalysis* 247(2): 356—367
- 郑足红, 童华, 童志权, 等. 2008 低温高活性 NO 氧化催化剂 Mn-V-Ce/TiO_2 的制备与性能 [J]. 过程工程学报, 8(6): 1204—1212
- Zheng Z H, Tong H, Tong Z Q, *et al* 2008. Preparation of low temperature and high activity Mn-V-Ce/TiO_2 catalyst and its catalytic performance on NO oxidation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering* 8(6): 1204—1212 (in Chinese)
- 赵秀阁, 王辉, 肖文德, 等. 2000 SO_2 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化氧化 NO 的影响 [J]. 催化学报, 21(3): 239—242
- Zhao X G, Wang H, Xiao W D, *et al* 2000 Effect of SO_2 on catalytic oxidation of NO over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 21(3): 239—242 (in Chinese)