

文章编号: 1001-3555(2022)04-0301-12

## 预硫化处理对 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 反应活性影响 及其反应机理研究

杨宝轩<sup>1</sup>, 周 娇<sup>2</sup>, 姚书恒<sup>3</sup>

(1. 北京太阳宫燃气热电有限公司, 北京 100028; 2. 西子清洁能源装备制造股份有限公司, 浙江 杭州 310021; 3. 上海电力股份有限公司, 上海 200010)

**摘要:** 通过对 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂进行 SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 气氛下的不同时间的预硫化处理并用于 NH<sub>3</sub>-SCR 反应, 研究了 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂物化特性随预硫化时间的演变规律, 以及预硫化对中低温活性及 NH<sub>3</sub>-SCR 反应路径的影响. 结果表明 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂表面氧化铈的硫酸化相当迅速, 在预硫化处理 0.5 h 后, 几乎所有的表面氧化铈都被硫酸盐化形成硫酸铈, 随着硫酸化时间增加到 1 和 1.5 h, Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂上沉积的硫缓慢增加. 活性测试表明预硫化后的催化剂对 SCR 活性的抑制作用随着反应温度的提高而减弱, 结合 NO-DRIFT、NH<sub>3</sub>-DRIFT 等多种原位表征, 结果表明预硫化后低温 NH<sub>3</sub>-SCR 活性大幅降低是由于生成硫酸铈后催化剂氧化还原能力大幅削弱, E-R 反应路径严重受阻. 随着反应温度的升高, SCR 活性逐渐不受硫酸铈沉积的影响, 一方面, 氧化还原性能的提高导致 E-R 反应路径逐渐恢复; 另一方面, 硫酸铈的生成促进了 NO 的活化, 增强了 L-H 反应路径, 两者共同导致了预硫化后较高的中温 NH<sub>3</sub>-SCR 活性.

**关键词:** NH<sub>3</sub>-SCR; 脱硝; 催化剂; 预硫化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.001

来自固定和移动污染源的氮氧化物(NO和NO<sub>2</sub>)对生态系统和人类有着极大的危害, 氨气选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)已被证明是控制燃煤NO<sub>x</sub>排放的最有效技术之一<sup>[1]</sup>. 作为NH<sub>3</sub>-SCR系统的核心, SCR催化剂在脱除氮氧化物以满足中国50 mg/m<sup>3</sup>的排放要求方面发挥着重要作用. 目前蜂窝状商用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂是应用最为广泛的催化剂, 然而这种商业催化剂仍然有几个缺点, 如钒的致癌性、较高的反应温度(>350 °C)和高温下的低N<sub>2</sub>选择性等<sup>[2]</sup>, 这些缺点限制了钒基催化剂在工业窑炉系统上的使用. 因此, 很多研究者着眼于开发具有优良低温SCR活性的环境友好型催化剂, 如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基<sup>[3]</sup>、CeO<sub>2</sub>基<sup>[4]</sup>、CuO<sub>x</sub>基<sup>[5]</sup>和MnO<sub>x</sub>基等多种催化剂<sup>[6]</sup>.

无毒的CeO<sub>2</sub>基催化剂因其高储氧量和优异的氧化还原性能而被认为是最佳的替代V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>的活性金属催化剂, 一系列基于CeO<sub>2</sub>的催化剂, 包括CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>、NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-CoO等都表现出卓越的中温SCR活性和N<sub>2</sub>选

择性<sup>[7-10]</sup>. 然而, 烟气中存在一定浓度的SO<sub>2</sub>可能会导致铈基催化剂的脱硝活性急剧下降, Xu等<sup>[11]</sup>借助DRIFT和SO<sub>2</sub>-TPD等表征手段研究了Ce/TiO<sub>2</sub>在300 °C下48 h抗SO<sub>2</sub>中毒机理, 结果表明前12 h的活性下降源于NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>的沉积, 后36 h的活性下降源于表面硫酸铈的生成. Kwon等<sup>[12]</sup>研究了Ce掺杂对V/Sb/TiO<sub>2</sub>催化剂的抗SO<sub>2</sub>性能影响, 结果发现Ce掺杂后NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>的生成受到抑制, 硫酸铈开始生成, 催化剂抗硫性能显著提升. Xu等<sup>[13]</sup>对V-W/TiO<sub>2</sub>和Ce-W/TiO<sub>2</sub>催化剂抗硫性进行对比研究, 结果表明V-W/TiO<sub>2</sub>催化剂表面仅有NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>生成, 而Ce-W/TiO<sub>2</sub>催化剂表面硫酸铈和NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>同时存在. 以上研究表明, Ce基催化剂在含SO<sub>2</sub>氛围下极易生成硫酸铈, 该硫酸铈的生成可能会导致其区别于新鲜Ce基催化剂的不同的SCR反应机制, 并导致不同的中低温SCR反应活性结果. 因此, 研究硫酸铈对Ce基催化剂物化特性及NH<sub>3</sub>-SCR反应活性的影响非常重要, 这将有助于进一步深入理解SO<sub>2</sub>中毒机制, 并为进一步提高Ce基催化剂抗SO<sub>2</sub>中毒能力提供理论基础.

收稿日期: 2022-05-03; 修回日期: 2022-05-28.

作者简介: 杨宝轩(1988-), 男, 本科、中级工程师, 主要从事燃机轮机电厂设备管理, 燃煤电站污染物减排装备与控制等方向的研究, E-mail: yangbx11@163.com (Yang Bao-xuan(1988-), Male, bachelor, Intermediate Engineer, Research subject: Combustion turbine plant equipment management, coal-fired power plant pollutant reduction equipment and control, E-mail: yangbx11@163.com).

我们通过在SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>气氛中进行不同时间的预硫化处理,得到了一系列用于NH<sub>3</sub>-SCR脱硝反应的预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂.通过BET、XRD、TG-DTG、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD和in-situ DRIFT对新鲜和不同时间预硫化的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂进行了表征,最终揭示硫酸铈生成对Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂物化特性及其SCR反应机制的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂(Ce/Ti摩尔比=0.25)的制备采用了单步溶胶-凝胶法,使用钛酸丁酯(中国四川科隆)、无水乙醇、乙酸、去离子水、硝酸和一定量的硝酸铈,在室温下连续剧烈搅拌,约3 h后,得到透明的淡黄色溶胶,然后将溶胶静置12 h形成凝胶,进而在90 °C下干燥12 h形成干燥的固体粉末,最后在450 °C煅烧6 h,并研磨催化剂过筛至粒径

$$\eta = \left( 1 - \frac{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

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

### 1.3 催化剂表征

BET测试采用JW-BK112仪器(中国北京JWGB科技有限公司)在-196 °C的整个相对压力范围内获得了N<sub>2</sub>的吸附-解吸等温线并应用BET和BJH方程,计算出比表面积、孔隙体积和平均孔径;TG-DTG测试是在热重分析仪(STA409C, NETISCH, 德国)中进行的,40 mg的样品放在铂金坩埚中,在高纯度N<sub>2</sub>气流(100 mL/min)中以10 °C/min的加热速度从室温到900 °C并保持1 min;XPS测试采用ESCALAB Mark II光谱仪(Vacuum Generators, UK)用Al KR辐射(1486.6 eV)观察表面成分的含量和化学状态,使用污染碳(BE=284.6 eV)对结合能进行校正;H<sub>2</sub>-TPR和NH<sub>3</sub>-TPD测试均采用FineSorb 3010化学吸附分析仪(FINETEC仪器, 中国);原位漫反射红外傅里叶变换光谱(in-situ DRIFTS)测试是在Nicolet Nexus 5700 FTIR光谱仪上进行的,该光谱仪配备了一个Harrick IR池和一个MCT检测器.

为0.450~0.180 mm;预硫化的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂是在180 °C下用体积分数为1.0 × 10<sup>-3</sup>的SO<sub>2</sub>和3%的O<sub>2</sub>(总流量为750 mL/min)处理0.5、1和1.5 h,然后用N<sub>2</sub>冲刷1 h去除物理吸附的SO<sub>2</sub>而得到的,这些催化剂被命名为Ce-TiO<sub>2</sub>-0.5hS、Ce-TiO<sub>2</sub>-1hS和Ce-TiO<sub>2</sub>-1.5hS.

### 1.2 催化剂活性测量

NH<sub>3</sub>-SCR反应是在一个固定床石英管反应器中进行的,该反应器是一个内径为16 mm的石英管,反应器外壁上放置了一个热电偶以控制炉子温度.反应条件控制如下:1 mL的催化剂,体积分数为6.0 × 10<sup>-4</sup>的NO,6.0 × 10<sup>-4</sup>的NH<sub>3</sub>,体积分数为3%的O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>作为平衡气,气体空速为40 000 h<sup>-1</sup>.当反应系统达到稳定状态30 min后,使用烟气分析仪(testo350)、Medi-Gas G200对出口NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O进行连续分析,氮氧化物转化率(η)和N<sub>2</sub>O选择性(S)计算公式如下:

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性评价

图1显示了新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>和不同时间预硫后Ce-TiO<sub>2</sub>的NO<sub>x</sub>转化率以及N<sub>2</sub>O选择性,从图中可以看出新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂在180~330 °C时显示出高于79%的脱硝活性,300 °C下时NO<sub>x</sub>转化率接近100%.预硫化处理0.5 h后,与新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂相比,NO<sub>x</sub>转化率在相对低温下大幅下降,而在210~300 °C的温度范围内没有观察到SCR性能的明显破坏,在330 °C时脱硝活性高于新鲜催化剂.随着预硫化时间增加到1.5 h,NO转化率进一步下降,SCR活性下降的温度范围扩大,SCR脱硝反应温度窗口进一步缩小.从图1(b)中可以看出,随着反应温度的升高,经过预硫处理后N<sub>2</sub>O选择性大幅下降,并随着硫酸化时间的延长而进一步下降.这里推测预硫后催化剂在330 °C下的SCR活性增强是由于氨的过度氧化受到抑制<sup>[14]</sup>,从而减少了NO和N<sub>2</sub>O副产物的形成.

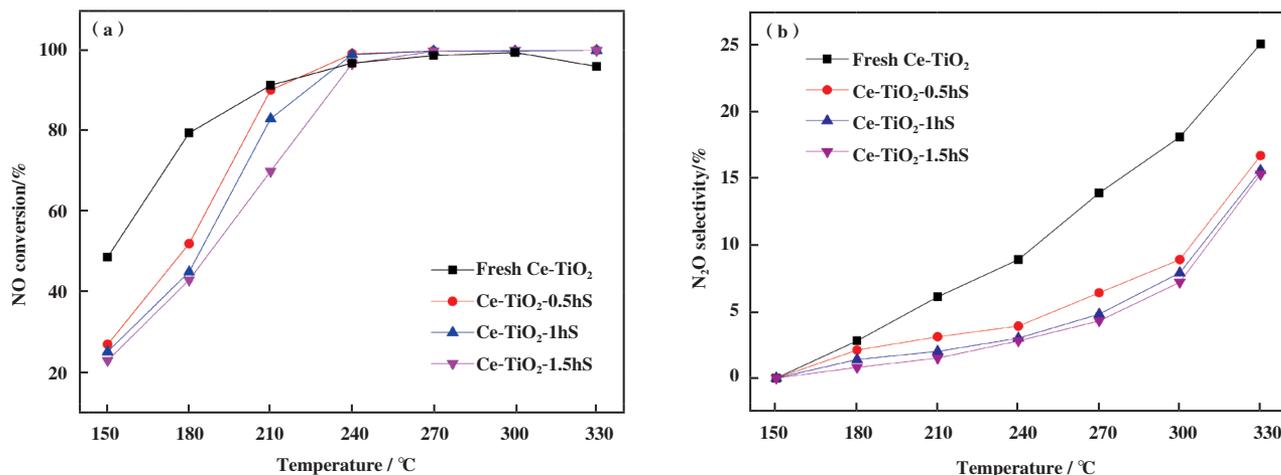


图1 新鲜以及0.5、1、1.5 h预硫后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的NO转化率和N<sub>2</sub>O选择性

Fig.1 NO conversion and N<sub>2</sub>O selectivity over fresh and sulfated Ce-TiO<sub>2</sub> for 0.5, 1 and 1.5 h

## 2.2 预硫化前后物化特性分析

### 2.2.1 XRD 以及 BET 分析

图 2 显示了新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 和预硫后催化剂的

XRD 及孔径分布图, 从图 2(a) 中可以看出, XRD 图谱中仅出现了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 氧化铈并未出现, 该结果表明溶胶凝胶法制备的催化剂能够较

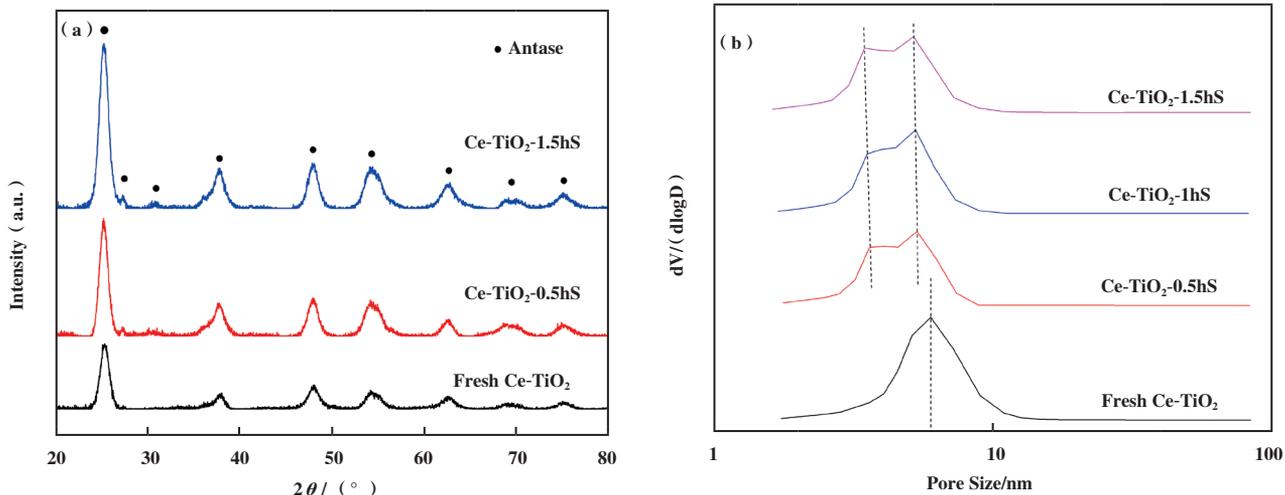


图 2 新鲜以及预硫后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图与孔径分布

Fig.2 XRD patterns (a) and pore size distribution (b) for fresh and pre-sulfated Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts

好地分散活性金属氧化物, 且预硫后催化剂的 XRD 图谱并无新的晶相衍射峰出现. 从表 1 和图 2(b) 可以看出, 新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂主要由介孔组成, 平均孔径为 6.03 nm, 对于预硫化后的 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂, 其最可几孔径分别为 5.33、5.27 和 5.22 nm, 并且出现了 3.60、3.50 和 3.40 nm 的几个新峰. 以上结果表明, 在预硫化处理 0.5 h 后, Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的孔隙结构被堵塞, 比表面积降低, 且随着预硫化时间的进一步增加, 催化剂孔隙结构变化不大.

表 1 新鲜以及预硫后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的结构参数

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

Samples	S <sub>bet</sub> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	V <sub>t</sub> / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Mean Pore Size/nm
Fresh Ce-TiO <sub>2</sub>	132.90	0.25	6.03
Ce-TiO <sub>2</sub> -0.5hS	127.10	0.18	5.33
Ce-TiO <sub>2</sub> -1hS	125.20	0.17	5.27
Ce-TiO <sub>2</sub> -1.5hS	124.90	0.17	5.22

### 2.2.2 TG-DTG分析

图3显示了0.5和1.5 h预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>的TG-DTG曲线, 预硫化后的催化剂的重量损失可以分为两个阶段, 第I阶段(25~250 °C)是由于样品上吸附的水的解吸, 后续TG曲线的拖尾现象可以归结为吸附在体相上的水的解吸. 前人的研究表明<sup>[15]</sup>, 硫酸铈的分解从550 °C开始, 分解过程由以567和630 °C为中心的两个步骤发生, Poston等<sup>[16]</sup>研究了稀土

金属硫酸盐的分解, 发现硫酸铈(IV)的分解温度比硫酸铈(III)的分解温度低, 分别在700和800 °C左右观察. 因此, 有理由推断第II阶段(650~900 °C)失重可以归结为预硫化过程中形成的Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的分解, 0.5和1.5 h预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂失重量分别为3.45%和4.31%. 这些结果表明, 预硫化处理过程中Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>两种物质沉积在Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂上, 并且其含量随着预硫化时间的

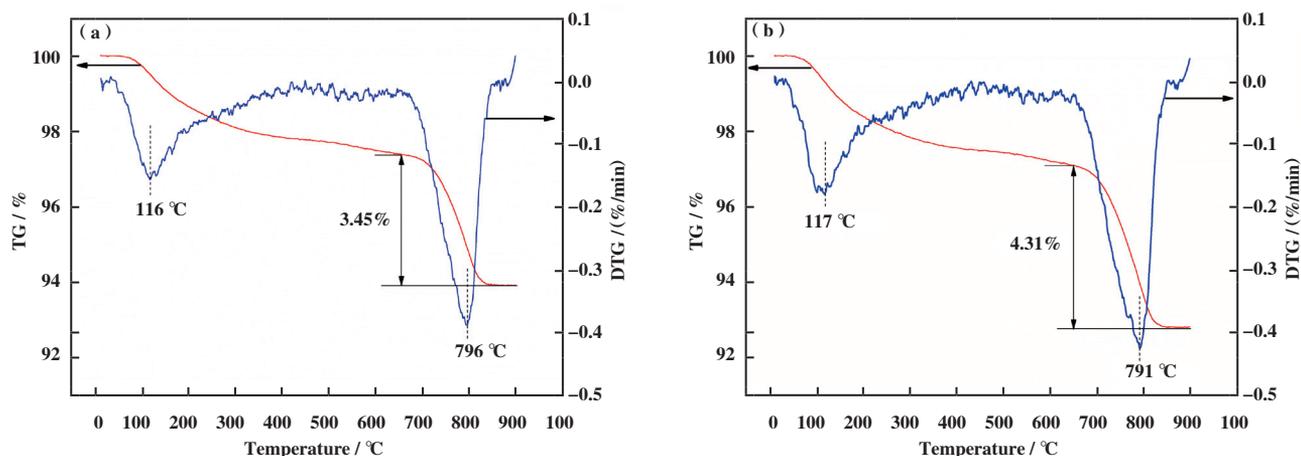


图3 0.5、1.5 h预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的TG-DTG曲线

Fig.3 TG-DTG profiles at 10 °C/min of the pre-sulfated Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts

(a). Ce-TiO<sub>2</sub>-0.5hS; (b). Ce-TiO<sub>2</sub>-1.5hS

增加而增加.

### 2.2.3 XPS分析

图4和表2总结了新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>和预硫化后催化剂的化学状态和表面原子浓度, 图4(a)显示了Ce 3d谱图被拟合成8个特征峰, 其中标记为u'''/v''', u''/v'', u'/v', u/v, v''', v'', v', v (O<sub>a</sub>+O<sub>β</sub>)也从26.7%分别增加到52.2%、53.6%和

v''和u/v的双峰可以归结为Ce<sup>4+</sup>, 标记为u'/v'的双峰归结为Ce<sup>3+</sup><sup>[17]</sup>. 表2中数据表明新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面上的Ce<sup>3+</sup>/Ce比率为25.6%, 经过0.5、1、1.5 h预硫化处理后增加到34.7%、41.9%和42.4%, 同时O<sub>a</sub>/(O<sub>a</sub>+O<sub>β</sub>)也从26.7%分别增加到52.2%、53.6%和

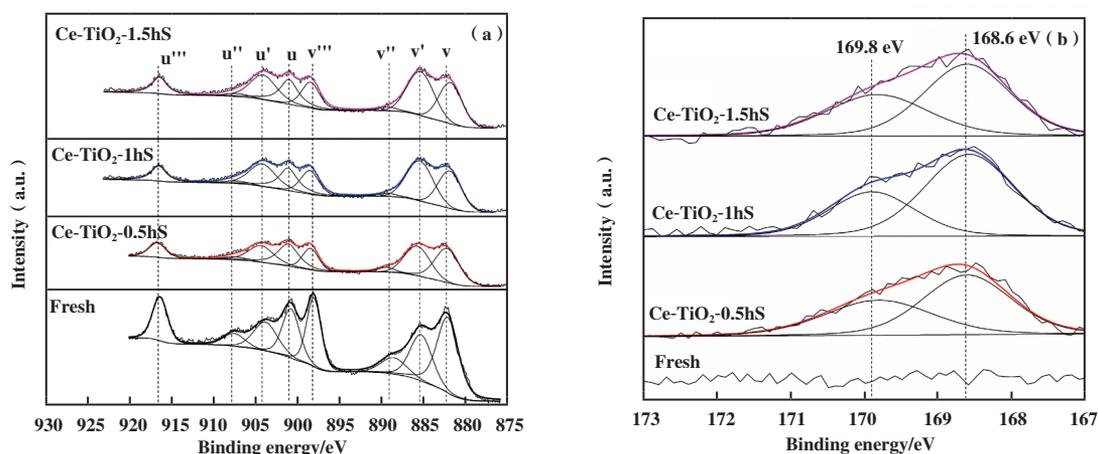


图4 新鲜及预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的XPS图谱

Fig.4 XPS results of fresh catalysts and pre-sulfated catalyst

(a). Ce 3d; (b). S 2p

表2 新鲜及预硫化后 Ce-TiO<sub>2</sub> 表面原子含量及价态比例

Table 2 The surface compositions of the samples derived from XPS data

Sample (Ce-TiO <sub>2</sub> )	Atomic concentration/%				Atomic ratio/%	
	Ce	Ti	O	S	Ce <sup>3+</sup> /Ce	O <sub>a</sub> /(O <sub>a</sub> +O <sub>β</sub> )
Fresh	6.07	24.95	59.97	—	25.60	26.70
Ce-TiO <sub>2</sub> -0.5hS	4.74	18.06	73.64	3.57	34.70	52.20
Ce-TiO <sub>2</sub> -1hS	4.12	17.38	74.39	4.11	41.90	53.60
Ce-TiO <sub>2</sub> -1.5hS	3.99	16.81	74.96	4.24	42.40	55.70

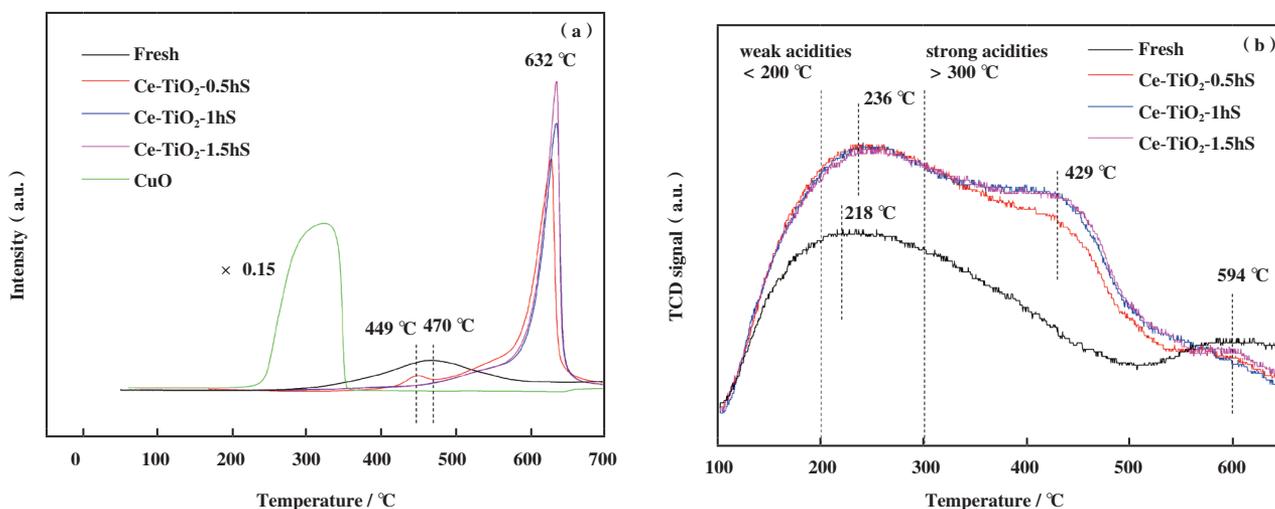
55.7%。一般来说, O<sub>a</sub>是在Ce<sup>4+</sup>到Ce<sup>3+</sup>的还原过程中产生的,根据以下反应<sup>[18]</sup>:  $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 2\text{e}^- / \text{V}_d^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{V}_d - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2$ , 符号V<sub>d</sub>代表由于Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的形成而去除晶格氧所产生的缺陷和氧空位,因此较高的O<sub>a</sub>/(O<sub>a</sub>+O<sub>β</sub>)比例总是伴随着较高的Ce<sup>3+</sup>/Ce。图4(b)显示了新鲜催化剂和预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的S 2p图谱,以168.6和169.8 eV为中心的峰归属于S 2p<sub>3/2</sub>和S 2p<sub>1/2</sub>,表明预硫化后催化剂表面产生了+6价态的硫组分。从表2中可以看出,随着预硫化时间的增加,S含量从3.57%增加到4.11%和4.24%,这一结果表明硫酸铈在预硫化处理的前0.5 h内迅速沉积在Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面,随后在接下来的1 h内缓慢沉积。

#### 2.2.4 H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD分析

催化剂的氧化还原特性是决定NH<sub>3</sub>-SCR脱硝活性的关键因素<sup>[19]</sup>,H<sub>2</sub>-TPR谱图结果如图5(a)所示,对于新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂,以470 °C为中心的还原峰(从250开始到688 °C结束)被认为是CeO<sub>2</sub>的逐步

还原峰:第一步是化学计量铈(Ce<sup>4+</sup>-O-Ce<sup>4+</sup>)的表面氧的还原,第二步是非化学计量铈(Ce<sup>3+</sup>-O-Ce<sup>4+</sup>)的表面氧的还原<sup>[20]</sup>。预硫化处理0.5 h后,还原峰温度降低至449 °C,CeO<sub>2</sub>还原所对应的H<sub>2</sub>消耗量由247降低至12.3 mmol,还原温度范围缩小到400~479 °C范围内,并在632 °C出现一个突出的峰,这可以归结为Ce-(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的还原。这一结果表明,经过0.5 h的预硫化处理后,表面的大部分CeO<sub>2</sub>被硫酸化,对于Ce-TiO<sub>2</sub>-1hS和Ce-TiO<sub>2</sub>-1.5hS催化剂,CeO<sub>2</sub>的还原峰完全消失,以632 °C为中心的Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的还原更加明显。

NH<sub>3</sub>的吸附能力在SCR反应中起着重要作用,它是NH<sub>3</sub>-SCR反应进行的第一步。NH<sub>3</sub>-TPD谱图结果如图5(b)所示,一般认为低于200 °C的解吸温度是弱酸性,而高于300 °C的吸附位点是强酸性<sup>[21]</sup>,在新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂上观察到两个解吸峰,中心温度为218和594 °C。经过预硫化处理后,解吸峰中心温度增加至236 °C,并出现了一个额外的位于429

图5 新鲜及预硫化后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 谱图Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR profiles and NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the fresh catalyst and sulfated catalysts

℃的NH<sub>3</sub>解吸峰,且TCD信号值明显增强,该结果表明预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>表面酸性位点和酸强度都在增加.

表3 新鲜及预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂H<sub>2</sub>消耗量

Table 3 H<sub>2</sub> consumption for each reduction peak over fresh and sulfated catalysts

Samples	H <sub>2</sub> consumption at 470 °C /mmol	H <sub>2</sub> consumption at 632 °C /mmol
Ce-TiO <sub>2</sub>	247.0	-
Ce-TiO <sub>2</sub> -0.5hS	12.3	382.0
Ce-TiO <sub>2</sub> -1hS	0.0	455.0
Ce-TiO <sub>2</sub> -1.5hS	0.0	501.0

### 2.2.5 预硫化对Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂物化特性影响小结

根据XPS、TG-DTG的结果可知,预硫化处理后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面产生了Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>两种物质,对XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR等表征所测的信号值进行归一化积分处理,结果如图6所示,H<sub>2</sub>-TPR结果表明在预硫化处理的0.5 h内,催化剂表面的可还原CeO<sub>2</sub>从2.47明显下降到0.12,随着硫酸化时间增加到1和1.5 h,表面的可还原氧化铈进一步减少到零;NH<sub>3</sub>-TPD结果表明,预硫化处理后催化剂的酸强度和酸位点明显增强,且随着硫酸化时间的增加,催化剂的氨吸附量缓慢增加;从XPS光谱中也得到了类似的硫含量的变化,这些结果表明,Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面的CeO<sub>2</sub>组分的硫酸化十分迅速,在0.5 h的预硫化处理后,大部分表面CeO<sub>2</sub>已被硫酸化.



对于预硫化的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂,NO的吸附主要是以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NO<sub>2</sub>的形式,且NO<sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>物种在2 min内同时出现,这一结果表明新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂和预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂存在着不同的NO活化机制,结合H<sub>2</sub>-TPR结果,这里推测预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂由于较弱的氧化还原能力,公式3中NO<sup>+</sup>的形成被阻断,公式4成为预硫后催化剂形成NO<sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要途径.有趣的是,预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>上吸附的NO<sub>2</sub>比在新鲜催化剂上吸附的NO<sub>2</sub>多得多,由于气

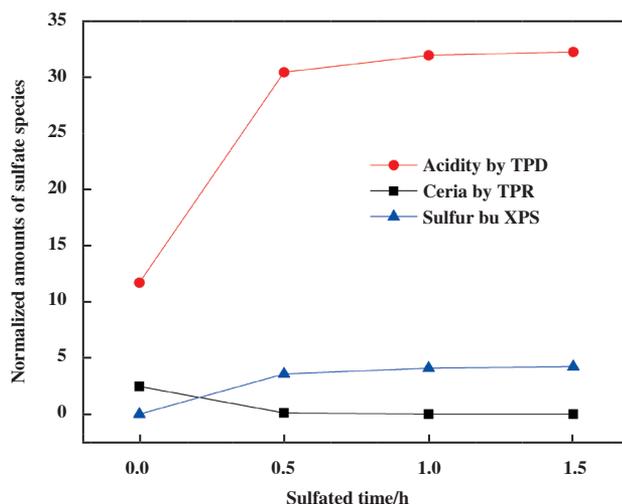


图6 NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR和XPS测得信号值的积分面积与预硫化时间的关系

Fig.6 Normalized amounts of signal measured by TPD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS as a function of sulfated time

## 2.3 预硫化前后NH<sub>3</sub>-SCR反应机理分析

### 2.3.1 NO-DRIFT分析

为了研究预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂对NO的吸附和活化影响,我们进行了瞬时的NO-DRIFT吸附实验,结果显示在图7(a)和7(b).图中以2250 cm<sup>-1</sup>为中心的宽带可以归因于NO<sup>+</sup>[22],随时间变化的NO<sup>+</sup>振动峰积分面积被计算并绘制于图7(c)和7(d),对于新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂,NO的吸附主要是以NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>2</sub>的形式存在,且NO<sup>+</sup>的振动峰出现时间先于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,根据Ruggeri等[23]的研究,新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>表面吸附态NO分步活化为NO<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的机制可以推测如下:

路中没有通入O<sub>2</sub>,因此推测NO可能被氧空位/缺陷上的吸附氧(O<sub>α</sub>)和增强的B酸位点(即金属-OH或S-OH)氧化[24].因此,硫酸铈的形成并没有抑制NO的氧化和活化能力[25-26],相反在本研究中,尽管氧化还原性受到抑制,但NO的氧化和活化能力得到了增强.

### 2.3.2 NH<sub>3</sub>-DRIFT分析

为了进一步明确预硫化处理前后催化剂表面对NH<sub>3</sub>的吸附变化,我们进行了NH<sub>3</sub>-DRIFT测试,结果

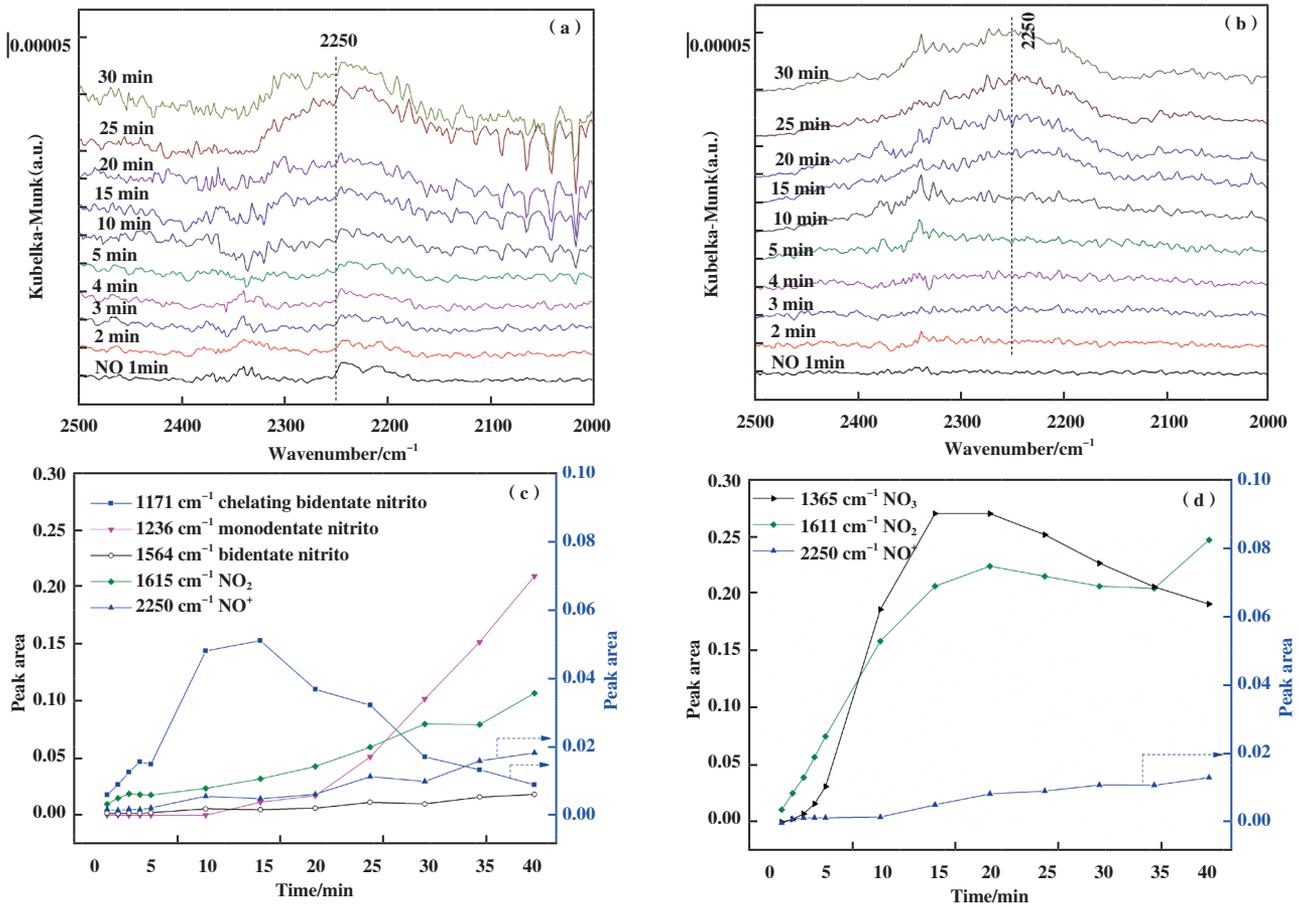


图 7 180 °C 下 NO 瞬态吸附的原位红外测试

(a) 新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂; (b) 预硫后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂; (c) 新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂吸附物种积分面积随时间变化;  
(d) 预硫后 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂吸附物种积分面积随时间变化

Fig.7 In-situ DRIFTS spectra of transient NO adsorption at 180 °C over (a) fresh Ce-TiO<sub>2</sub> range of 2500~2000 cm<sup>-1</sup>, (b) sulfated catalysts range of 2500~2000 cm<sup>-1</sup>, Integration area from in-situ DRIFTS of NO adsorption with time over (c) fresh Ce-TiO<sub>2</sub>, (d) pre-sulfated catalyst

如图 8(a) 和 8(b) 所示, 新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂在 1665、1593、1438 和 1164 cm<sup>-1</sup> 处出现振动峰, 其中 1665 和 1438 cm<sup>-1</sup> 的振动峰可归因于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子吸附在 B 酸位点上<sup>[27-28]</sup>, 1593 cm<sup>-1</sup> 的振动峰可归因于 NH<sub>3</sub> 被晶格氧过度催化氧化而形成的硝酸盐中间产物<sup>[29]</sup>, 1164 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰可以归因于吸附在 L 酸位点上的配位 NH<sub>3</sub>, 随着红外池温度的升高, 1173~1197 cm<sup>-1</sup> 的振动峰开始出现, 可归因于其他反应性配位 NH<sub>3</sub> 的吸附. 对于图 8(b) 所示的 1.5 h 预硫化 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂, 可以看到相比于新鲜催化剂, 预硫后催化剂可观察到较强的位于 1682 和 1430 cm<sup>-1</sup> 的 B 酸振动峰, 较弱的位于 1102 cm<sup>-1</sup> 处的 L 酸振动峰, 以及 1334 cm<sup>-1</sup> 处归因于 NH<sub>3</sub> 在 S = O 化学键上的吸附负峰. 与新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 催化剂的光谱相比, 没有观察到

过度氧化产生的位于 1593 cm<sup>-1</sup> 处对应于硝酸盐中间体对应的振动峰, 这表明预硫化处理后 NH<sub>3</sub> 的催化氧化受到抑制, 且酸位点主要以 B 酸位点的形式存在而不是 L 酸位点. 为了更直观地了解新催化剂和预硫化后催化剂随温度升高而发生的酸度变化, 我们计算了 B 酸和 L 酸位点的归一化面积, 如图 8(c) 所示, 经过预硫化处理后, B 酸量大幅增加. 因此可以推测, 图 5(b) NH<sub>3</sub>-TPD 谱图中以 236、429 和 594 °C 为中心的 3 个解吸峰都是吸附在 B 酸位点上的 NH<sub>3</sub> 的解吸峰.

### 2.3.3 E-R、L-H 反应机理分析

180、240 °C 下的 NO+O<sub>2</sub> 与预吸附的 NH<sub>3</sub> 的原位 DRIFTS 结果谱图见图 9(a) 和图 9(b), 从图中可以看出, 随着 NO+O<sub>2</sub> 的通入, 新鲜 Ce-TiO<sub>2</sub> 和预硫后催化

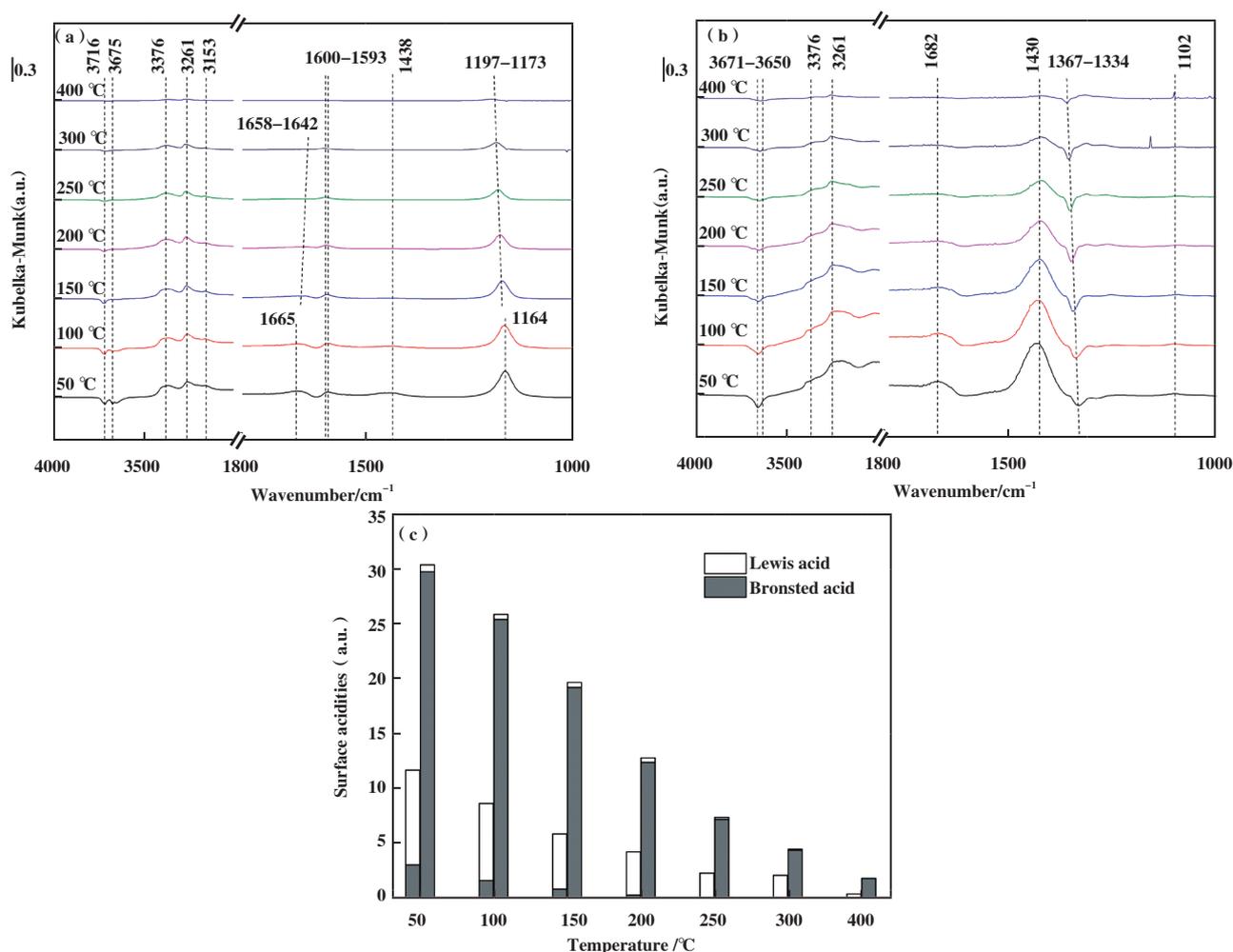


图8 新鲜及预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的酸性测试

(a)新鲜催化剂的NH<sub>3</sub>升温脱附原位红外;(b)预硫化后催化剂的NH<sub>3</sub>升温脱附原位红外;

(c)L酸、B酸积分面积(左:新鲜催化剂;右:预硫化后催化剂)

Fig.8 Acidity of the fresh and sulfated catalysts: (a) In-situ DRIFTS of NH<sub>3</sub> desorption over fresh Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst;

(b) In-situ DRIFTS of NH<sub>3</sub> desorption over sulfated catalyst;

(c) Normalized integration area calculated from in-situ DRIFTS (Left: fresh catalyst; Right: sulfated catalyst)

剂的吸附态NH<sub>3</sub>振动峰强度均在降低,为了进一步明确预硫化对E-R反应路径影响,吸附态NH<sub>3</sub>积分面积随时间变化被计算并见图9(c)和9(d),从图中可以看出,预硫化处理后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂在180 °C下的吸附态NH<sub>3</sub>积分面积下降量远远小于新鲜催化剂,而240 °C下两者积分面积下降量差值较小,该结果表明预硫化处理后催化剂180 °C下的吸附态NH<sub>3</sub>活性明显降低,而当反应温度提高至240 °C,吸附态NH<sub>3</sub>活性下降幅度较小。

180、240 °C下的NH<sub>3</sub>与预吸附的NO+O<sub>2</sub>的原位DRIFTS实验谱图见图10(a)和图10(b),对于新鲜的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂,1603 cm<sup>-1</sup>可以归结为吸附的

NO<sub>2</sub><sup>[30]</sup>, 1564 cm<sup>-1</sup>可以归结为双齿硝酸盐<sup>[31]</sup>, 1234 cm<sup>-1</sup>可以归结为单齿硝酸盐(O-N-O-)<sup>[32]</sup>, 1175 cm<sup>-1</sup>可以归结为螯合双齿硝酸盐(-O-N-O-)<sup>[33]</sup>.对于预硫化后的Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂,可以观察到1614、1430、1360和1278 cm<sup>-1</sup>处的振动峰,这些可以归结为表面硝酸盐物种(1614 cm<sup>-1</sup>为NO<sub>2</sub>, 1360 cm<sup>-1</sup>为游离NO<sub>3</sub><sup>-[34]</sup>), 1430和1278 cm<sup>-1</sup>的负峰可归因于表面SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>位点的S=O上的NO吸附<sup>[35]</sup>.从图中可以看出随着NH<sub>3</sub>通入时间的增加,新鲜Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面吸附态NO<sub>x</sub>吸附物种峰强度没有明显变化,且与NH<sub>3</sub>吸附峰共存,而预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>表面NO<sub>x</sub>吸附物种峰

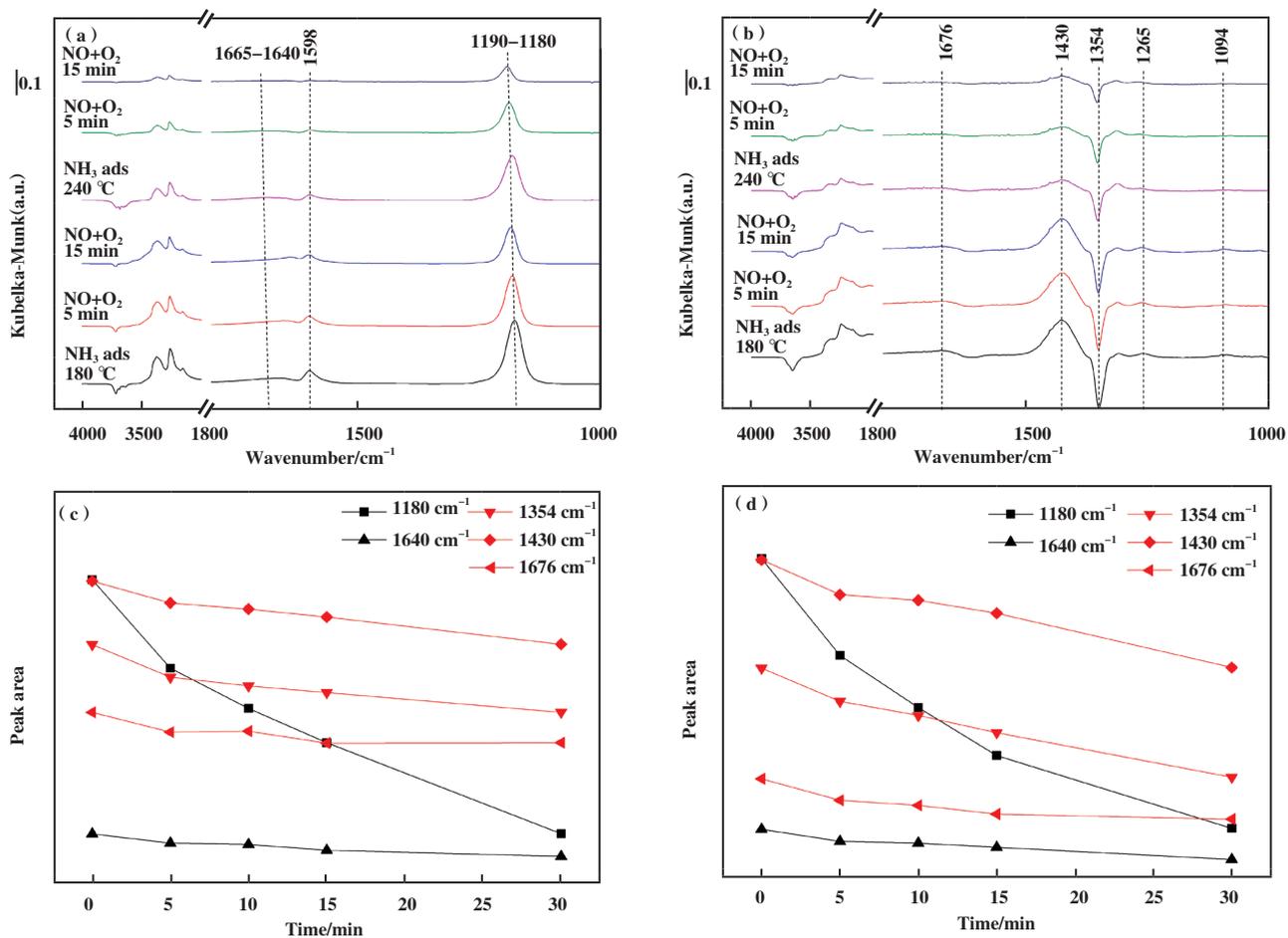


图 9 180、240 °C 下 NO+O<sub>2</sub> 和预吸附的 NH<sub>3</sub> 之间反应的原位 DRIFTS

Fig.9 In-situ DRIFTS of the reaction between NO+O<sub>2</sub> and pre-adsorbed NH<sub>3</sub> at 180 and 240 °C

(a) fresh Ce-TiO<sub>2</sub> and (b) pre-sulfated catalyst

Integration area of adsorbed NH<sub>3</sub> species over fresh and sulfated Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts at (c) 180 °C, (d) 240 °C

(The black dots represent the adsorbed NH<sub>3</sub> over fresh catalysts, the red dots represent the adsorbed NH<sub>3</sub> over sulfated catalyst)

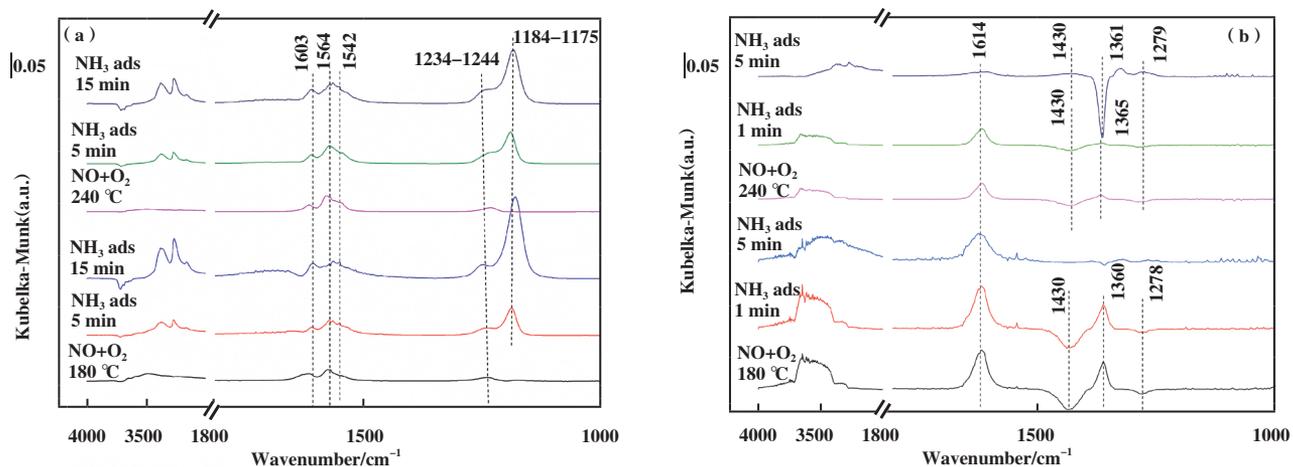


图 10 180、240 °C 下 NH<sub>3</sub> 和预吸附的 NO+O<sub>2</sub> 之间反应的原位 DRIFTS

Fig.10 In-situ DRIFTS of the reaction between NH<sub>3</sub> and pre-adsorbed NO+O<sub>2</sub> at 180 and 240 °C

(a) fresh Ce-TiO<sub>2</sub> and (b) pre-sulfated catalyst

强度能够观察到明显降低, 该结果表明新鲜催化剂不遵循L-H反应机理, 预硫化后引入的 $\text{SO}_4^{2-}$ 能够有效活化 $\text{NO}_x$ 吸附物种, 实现L-H反应路径的 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝反应.

### 2.3.4 预硫化对Ce-TiO<sub>2</sub>中低温NH<sub>3</sub>-SCR活性影响

据报道, SCR反应遵循吸附的NO和吸附的NH<sub>3</sub>物种之间的L-H反应途径, 以及吸附的NH<sub>3</sub>和气态NO之间的E-R反应途径. 因此, 早在20世纪90年代, Topsøe等<sup>[36]</sup>就指出SCR反应的进行取决于充分的氧化还原特性和丰富的NH<sub>3</sub>吸附的酸位. 如图1所示预硫化处理后的低温NH<sub>3</sub>-SCR活性受到极大抑制, 而中温NH<sub>3</sub>-SCR活性抑制程度较小, 结合NO、NH<sub>3</sub>等反应气体的DRIFT吸附谱图可知, 预硫化后催化剂对NO的氧化能力和对NH<sub>3</sub>的吸附能力都得到增强, 反应的DRIFT谱图结果表明预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂E-R反应路径被削弱, L-H反应路径被增强. 因此预硫化后低温活性的大幅降低可作如下推测: 预硫化处理后催化剂对NH<sub>3</sub>的吸附能力大大增强, 但由于大量硫酸铈的沉积较大程度削弱了催化剂的氧化还原能力, 而这正是低温NH<sub>3</sub>-SCR反应所需要的, 因此低温下E-R反应路径被阻碍, 尽管预硫化后Ce-TiO<sub>2</sub>对NO的氧化和活化能力得到提高, 但L-H反应路径的增强无法弥补E-R反应路径的缺失, 低温NH<sub>3</sub>-SCR活性大大降低; 中温下, 预硫化后催化剂的氧化还原性能得到改善, NH<sub>3</sub>与催化剂的吸附作用力减弱, 图9(c)和9(d)表明中温下硫酸铈的沉积对E-R反应路径的削弱作用降低, 而L-H反应路径得到进一步增强, 因此中温下NH<sub>3</sub>-SCR活性较高, 甚至在300 °C超过新鲜催化剂, 这可能是由于削弱的氧化还原性能抑制了NH<sub>3</sub>的过度氧化.

## 3 结论

我们研究了Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂物化特性随预硫化时间的演变规律, 并进一步通过原位红外测试揭示了预硫化处理对NH<sub>3</sub>-SCR反应路径的影响. 结果发现, Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂表面CeO<sub>2</sub>的硫酸化发生得十分迅速, 在预硫化处理0.5 h后, 大部分表面CeO<sub>2</sub>均被硫酸化, 随着硫酸化时间增加到1和1.5 h, Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂上硫的沉积是缓慢的. 对于预硫化Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂的失活机制, Ce-TiO<sub>2</sub>催化剂在预硫化处理后的低温失活主要是由于较低的氧化还原性能, 导致E-R反应路径被严重削弱. 随着反应温度的升高, NH<sub>3</sub>-SCR活性逐渐不受硫酸铈沉积的影响, 一方面,

氧化还原性能的提高导致E-R反应路径逐渐恢复; 另一方面, 硫酸铈的生成促进了NO的活化, 增强了L-H反应路径, 两者共同导致了预硫化后较高的中温NH<sub>3</sub>-SCR活性.

### 参考文献:

- [1] Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), *et al.* Research on the influence of calcined titanium dioxide to the newly-produced selective catalytic reduction catalyst and the mechanism(具焙烧服役史钛白粉对新制脱硝催化剂活性影响机制研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(5): 415–424.
- [2] a. Ding Xin(丁鑫), Li Guo-bo(李国波), Huang Jun(黄俊), *et al.* Study on denitration reaction mechanism of Pd modified multiactive site catalyst NH<sub>3</sub>-SCR(Pd改性多活性位点催化剂NH<sub>3</sub>-SCR脱硝反应机理研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 1–11.  
b. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction(凹凸棒石在烟气SCR脱硝催化反应中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(6): 546–558.
- [3] a. Chen Y X, Chao L, Chen J X, *et al.* Self-prevention of well-defined-facet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> against deposition of ammonium bisulfate in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(20): 11796–11802.  
b. 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<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-SCR reaction(Mn 负载量对nMnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂NH<sub>3</sub>-SCR催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 313–325.
- [4] Li X, Li X S, Li J H, *et al.* High calcium resistance of CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> SCR catalysts: Structure investigation and deactivation analysis [J]. *Chem Eng J*, 2017, **317**(1): 70–79.
- [5] Li B, Ren Z Y, Ma Z X, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> in the presence of SO<sub>2</sub> [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(6): 1719–1725.
- [6] Deng S C, Meng T T, Xu B L, *et al.* Advanced MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with preferentially exposed anatase {001} facet for low-temperature SCR of NO [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(9): 5807–5815.
- [7] Xiao X, Xiong S C, Shi Y J, *et al.* Effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst: Mechanism and kinetic study [J]. *J*

- Phys Chem C*, 2016, **120**(2): 1066–1076.
- [ 8 ] Zhan S H, Zhang H, Zhang Y, *et al.* Efficient NH<sub>3</sub>-SCR removal of NO<sub>x</sub> with highly ordered mesoporous WO<sub>3</sub>(x)-CeO<sub>2</sub> at low temperatures[ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **203**: 199–209.
- [ 9 ] Ma Z R, Wu X D, Si Z C, *et al.* Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalysts[ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **179**: 380–394.
- [ 10 ] Gao F Y, Tang X L, Yi H H, *et al.* Promotional mechanisms of activity and SO<sub>2</sub> tolerance of Co-or Ni-doped MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[ J ]. *Chem Eng J*, 2017, **317**(1): 20–31.
- [ 11 ] Xu W Q, He H, Yu Y B. Deactivation of a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst by SO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [ J ]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(11): 4426–4432.
- [ 12 ] Kwon D W, Nam K B, Hong S C. The role of ceria on the activity and SO<sub>2</sub> resistance of catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **166**: 37–44.
- [ 13 ] Xu L W, Wang C Z, Chang H Z, *et al.* New insight into SO<sub>2</sub> poisoning and regeneration of CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(12): 7064–7071.
- [ 14 ] Liu F D, Asakura K, He H, *et al.* Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **103**(3/4): 369–377.
- [ 15 ] Sohn J R, Lee S H, Cheon P W, *et al.* Acidic properties and catalytic activity of titanium sulfate supported on TiO<sub>2</sub> [ J ]. *Bull Korean Chem Soc*, 2004, **25**(5): 657–664.
- [ 16 ] 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**(1/4): 83–102.
- [ 17 ] Pfau A, Schierbaum K D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces: An XPS, UPS and HREELS study[ J ]. *Surf Sci*, 1994, **321**(1/2): 71–80.
- [ 18 ] Zhang G D, Huang X S, Yang X, *et al.* Comprehensive study the promotional mechanism of F on the Ce-Mo TiO<sub>2</sub> catalysts for wide temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance: The activation of the surface Ti F bonds[ J ]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(9): 2231–2244.
- [ 19 ] Wang H Q, Chen X B, Gao S, *et al.* Deactivation mechanism of Ce/TiO<sub>2</sub> selective catalytic reduction catalysts by the loading of sodium and calcium salts[ J ]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(3): 715–722.
- [ 20 ] 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 ]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(51): 20429–20442.
- [ 21 ] Liu Z M, Zhang S X, Li J H, *et al.* Novel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **158**: 11–19.
- [ 22 ] Hu W S, Zhang Y H, Liu S J, *et al.* Improvement in activity and alkali resistance of a novel V-Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **206**(5): 449–460.
- [ 23 ] Ruggeri M P, Nova I, Tronconi E, *et al.* In-situ DRIFTS measurements for the mechanistic study of NO oxidation over a commercial Cu-CHA catalyst[ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **166**: 181–192.
- [ 24 ] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce oxidessupported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A comparative study[ J ]. *Chemosphere*, 2010, **78**(9): 1160–1166.
- [ 25 ] Yang S J, Guo Y F, Chang H Z, *et al.* Novel effect of SO<sub>2</sub> on the SCR reaction over CeO<sub>2</sub>: Mechanism and significance[ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **136**(5): 19–28.
- [ 26 ] Liu F D, Asakura K, He H, *et al.* Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **103**(3/4): 369–377.
- [ 27 ] Dall'Acqua L, Nova I, Lietti L, *et al.* Spectroscopic characterisation of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> deNO<sub>x</sub>-SCR catalysts: Redox and coordination properties[ J ]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(21): 4991–4998.
- [ 28 ] Ramis G, Yi L, Busca G. Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub>. An FT-IR study [ J ]. *Catal Today*, 1996, **28**(4): 373–380.
- [ 29 ] Larrubia M A, Ramis G, Busca G. An FT-IR study of the adsorption of urea and ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts[ J ]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, **27**(3): L145–L151.
- [ 30 ] Liu F D, He H. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [ J ]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(40): 16929–16936.
- [ 31 ] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials[ J ]. *Catal Rev Sci Eng*, 1996, **38**(4):

- 439–520.
- [ 32 ] Peng Y, Li J H, Huang X, *et al.* Deactivation mechanism of potassium on the  $V_2O_5/CeO_2$  catalysts for SCR reaction: Acidity, reducibility and adsorbed- $NO_x$ [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2014, **48**(8): 4515–4520.
- [ 33 ] Martínez-Arias A, Soria J, Conesa J C, *et al.* NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide[ J ]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1995, **91**(11): 1679–1687.
- [ 34 ] Ruggeri M P, Sella 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.
- [ 35 ] Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged  $N_xO_y$  surface species by IR spectroscopy[ J ]. *Catal Rev Sci Eng*, 2000, **42**(1/2): 71–144.
- [ 36 ] Topsoe N Y. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line Fourier transform infrared spectroscopy[ J ]. *Science*, 1994, **265**(5176): 1217–1219.

## Effect of Pre-sulfation Treatment on $NH_3$ -SCR Performance over Ce-TiO<sub>2</sub> Catalyst and Its Reaction Mechanism

YANG Bao-xuan<sup>1\*</sup>, ZHOU Jiao<sup>2</sup>, YAO Shu-heng<sup>3</sup>

( 1. Beijing Taiyanggong Gas-fired Thermal Power Co., Ltd, Beijing 100028, China; 2. Xizi Clean Energy Equipment Manufacturing Co., Ltd., Hangzhou 310021, China; 3. Shanghai Electric Power Co., Ltd, Shanghai 200010, China )

**Abstract:** A series of sulfated Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction (SCR) were obtained by sulfation treatment in SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> atmosphere. The revolution of the physical and chemical properties over Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst has been investigated with the increase of sulfated time, as well as the sulfation effect on SCR activity and reaction mechanism. The sulfation of surface ceria over Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst is rather rapid and almost all the surface ceria is sulfated to form cerium sulfates in the first 0.5 h of sulfation treatment. With the increase of sulfated time to 1 and 1.5 h, the sulfation of surface ceria is inhibited as no ceria is existed on the surface, and the content of sulfur increased slowly. According to the activity result, the inhibition effect of sulfation on SCR activity is moderated with increase of reaction temperature. Combined with comprehension characterizations such as NH<sub>3</sub>-DRIFT and NO-DRIFT, the results indicated that the significant decrease of low temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity after pre-sulfation was due to the significant weakening of catalyst redox ability after the generation of cerium sulfate, inhibiting E-R reaction path severely. With the increase of reaction temperature, the SCR activity was gradually unaffected by the deposition of cerium sulfate. On the one hand, the improvement of redox performance led to the gradual recovery of the E-R reaction path; on the other hand, the generation of cerium sulfate promoted the activation of NO and enhanced the L-H reaction path, which together contributed to the higher medium-temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity after pre-sulfation.

**Key words:** NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction; denitrification; catalyst; pre-sulfation