

煅烧气氛对柠檬酸溶胶凝胶铁氧化物催化剂 低温 SCR 脱硝性能的影响

宋唯一, 朱宝忠, 孙运兰, 谢超越

(常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 煅烧气氛对催化剂的活性有重要影响, 为了优化柠檬酸溶胶凝胶铁氧化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$) 低温烟气脱硝催化剂的制备工艺, 明确煅烧气氛对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂低温脱硝性能的影响规律, 通过柠檬酸 (LA) 溶胶-凝胶法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 低温脱硝催化剂, 并采用 N_2 吸附-脱附 (BET)、X 射线粉末衍射 (XRD)、氢气升温还原 (H_2-TPR)、氨气升温脱附 (NH_3-TPD)、X 光电子能谱 (XPS) 等对催化剂进行了表征。结果表明: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 催化剂与 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 催化剂相比高温脱硝活性较差, 但具有更好的低温脱硝活性, 尤其在 $120\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 其脱硝效率达 $80\%\sim 100\%$; 且其 N_2 吸附-脱附曲线呈 H3 型滞后环 II 型等温线, 具有更大的孔径; 在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 具有典型的中低温 H_2 还原峰, 中低温还原能力强; 2 种气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂主要活性成分皆为 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 催化剂中 Fe^{3+} 含量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 催化剂 Fe^{3+} 含量高 3.24% , 表面吸附氧 O_β 含量高 48.24% ; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 催化剂中温和高温氨脱附峰均向高温方向移动, 其中高温氨脱附峰面积比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 催化剂脱附峰面积大, Lewis 酸位点数量多, 但 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 催化剂 Brönsted 酸位点比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 催化剂多, 这些因素使得空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂低温段的脱硝活性优于氨气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂的脱硝活性。

关键词: 煅烧气氛; 脱硝性能; 酸位点; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂; 低温

中图分类号: TQ53; TK11T

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)05-0056-08

Effect of calcination atmosphere on low-temperature denitrification of citric acid sol-gel iron oxide catalyst

SONG Weiyi, ZHU Baozhong, SUN Yunlan, XIE Chaoyue

(School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Calcination atmosphere has an important influence on the activity of catalyst. To optimize the preparation process of citric acid sol-gel iron oxide ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$) low-temperature denitrification catalyst and clarify the effects of calcination atmosphere on the low-temperature denitrification performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalyst, the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ catalysts were prepared by a citric acid (LA) sol-gel method and the catalysts were characterized by N_2 adsorption desorption (BET), X-ray powder diffraction (XRD), H_2 reduction by heating (H_2-TPR), NH_3 -temperature desorption (NH_3-TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ catalyst has poorer denitrification activity at high temperature compared with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ catalyst, while it has better denitrification performance at low temperature, especially at $120\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$, of which the NO_x conversions can reach $80\%\sim 100\%$. And its nitrogen adsorption-desorption curve is H3 type hysteresis loop II type isotherm with larger pores. The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ catalyst has a typical H_2 reduction peak of medium and low temperatures at $270\text{ }^\circ\text{C}$, which has strong reduction capacity. The main active ingredients of the catalysts calcined at two atmospheres are $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$. The contents of Fe^{3+} and surface adsorption oxygen O_β in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ catalyst are

收稿日期: 2020-08-06; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.IF20080602

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51676001); 江苏省六大人才高峰项目 (JNHB-097)

作者简介: 宋唯一 (1995—), 男, 江苏太仓人, 硕士研究生, 研究方向为高效燃烧及燃烧污染物减排。E-mail: 694356291@qq.com。通讯作者: 孙运兰, 教授, 从事高能燃料燃烧和燃烧污染物减排研究。E-mail: ylsun@cczu.edu.cn

引用格式: 宋唯一, 朱宝忠, 孙运兰, 等. 煅烧气氛对柠檬酸溶胶凝胶铁氧化物催化剂低温 SCR 脱硝性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(5): 56-63.

SONG Weiyi, ZHU Baozhong, SUN Yunlan, et al. Effect of calcination atmosphere on low-temperature denitrification of citric acid sol-gel iron oxide catalyst [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(5): 56-63.



移动阅读

3.24% and 48.24% higher than those of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$, respectively. For the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ catalyst, its peaks of ammonia desorption at moderate and high temperatures all move towards high temperature, and the peak area of ammonia desorption at high temperature is larger than that of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ catalyst, so there are more Lewis acid sites. However, the Bronsted acid sites of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ catalyst are more than those of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ catalyst. These factors are responsible for that the denitrification activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalyst calcined in air atmosphere at low temperature is better than that of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalyst calcined in argon atmosphere.

Key words: calcination atmosphere; denitrification performance; acid site; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{citric acid}$ catalyst; low temperature

0 引言

氮氧化物(NO_x)是大气污染的主要物质之一,是引起光化学烟雾、酸雨、臭氧空洞和温室效应等环境问题的主要因素。我国已成为世界第一大 NO_x 排放国,严重威胁我国生态环境和人类生活,制约着我国社会、经济的可持续发展。因此,降低 NO_x 排放已成为环境保护亟待解决的重要问题之一。相比于火电行业,非电行业的污染排放越来越大,尤其是水泥行业 NO_x 排放占全国 NO_x 排放总量的 10% ~ 12%^[1],是继火电和机动车之后的第三大污染源。水泥工业是我国国民经济建设的重要基础材料产业,为了降低水泥生产过程中污染物的排放,促进区域经济与环境协调发展,2013 年环保部要求水泥行业执行 GB 4915—2013《水泥工业大气污染物排放标准》,规定自 2014 年 3 月 1 日起,现有企业执行 NO_x 限制为 400 mg/m^3 ,重点地区企业执行其排放浓度限值 300 mg/m^3 。有些省市提出了更严格的标准,要求 NO_x 排放浓度小于 50 mg/m^3 。因此,降低水泥炉窑烟气中 NO_x 排放浓度将直接关系到我国水泥行业的稳定发展。

目前,水泥炉窑 NO_x 减排技术主要包括炉窑系统改进和非选择性催化还原烟气脱硝,但很难满足当前 NO_x 排放要求。烟气中 NO_x 减排的主流方法是采用选择性催化还原法(selective catalytic reduction, SCR)。在 SCR 脱硝技术中,催化剂是研究的核心内容。催化剂的制备过程对其活性影响很大。Li 等^[2]、Liu 等^[3]和 Andreoli 等^[4]用不同方法合成了 Mn-Ce 氧化物催化剂,发现这些物质在 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 具有很高的 NO 转化率。柠檬酸在金属离子的溶胶凝胶反应中起重要作用^[5-7]。Xiong 等^[8]通过微波辅助柠檬酸溶胶凝胶法制备了铁钨催化剂,发现柠檬酸含量增加促进了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的形成。Ning 等^[9]发现硝酸盐能参与柠檬酸干凝胶的扩散自燃,去除硝酸盐有助于优化磁性铁钨氧化物的结构和酸性位点。当前对新型脱硝催化剂发展主要集中在活性组分的优化、煅烧温度和煅烧时间等方面^[10],但对煅烧气氛影响催化剂活性的研

究较少。催化剂煅烧过程可以在不同气氛中进行,如 Li 等^[11]采用溶液燃烧和过氧化氢氧化两步法在没有空气的情况下点火合成了一种含磁性碳的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ 样品,并通过掺杂 W 减少了退火过程中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的不可逆转换过程。Huang 等^[12]研究了煅烧气氛对 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂氧化 CO 的影响,发现在氧化气氛中高温煅烧导致铜表面再分散,活性丧失,而在还原气氛下产生的铜表面烧结且活性增加。Bai 等^[13]研究了流动空气、静止空气和流动氮气对 $\text{PtSnNaMg}/\text{ZSM-5}$ 催化剂丙烷脱氢的影响。结果表明,在流动空气气氛中煅烧的 $\text{PtSnNaMg}/\text{ZSM-5}$ 催化剂具有最优的催化性能。Slimen 等^[14]在氮气气氛和氧气气氛下制备了 TiO_2/AC 催化剂,发现氮气气氛下煅烧的催化剂在紫外光条件下能够高速率降解亚甲基蓝;在氧气气氛下煅烧的催化剂能够提高可见光光催化剂活性。Klaysri 等^[15]制备了纳米晶体 TiO_2 和 Si 掺杂的 TiO_2 ,发现用溶剂热法制备的经氮气处理的 TiO_2 纳米催化剂在可见光照射下具有最高的光催化活性。煅烧气氛能使催化剂的颗粒尺寸、表面缺陷浓度、活性组分的价态和晶型结构发生变化,进而使催化剂的活性发生变化^[16-17]。虽然煅烧气氛对催化剂活性的影响有一些研究,但其对低温脱硝催化剂活性影响的研究较少。Xie 等^[18]、Qi 等^[19]和 Fang 等^[20]在氮气、氧气和空气气氛下煅烧制备了 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 基催化剂,发现不同煅烧气氛下制备的催化剂其活性组分不同。在氮气气氛中煅烧的催化剂低温脱硝活性最优。Yadav 等^[21]在静止空气、流动空气和 CO -空气的反应性气氛中煅烧制备了 MnCo_2O_4 脱硝催化剂,发现煅烧气氛不同,催化剂的脱硝活性存在很大差别。

综上,煅烧气氛对催化剂活性有重要影响。然而,其对柠檬酸作为助剂制备的铁基催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$)低温脱硝性能尚有较多未知因素。因此,本文采用不同气氛(空气和氩气)对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂进行煅烧,分析柠檬酸溶胶凝胶制备铁基催化剂的最佳煅烧气氛及作用机理,为下一步优化催化剂制备奠定理论基础。

1 试 验

1.1 催化剂制备

以柠檬酸(LA, AR, 国药集团化学试剂公司)和硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂公司)为前驱体,利用溶胶凝胶法构筑了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 低温SCR脱硝催化剂。根据载体和活性组分所需比例,称取一定质量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,放入烧杯中,加入去离子水配制成一定浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液;称取一定量LA,加入已配制好的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热中磁力搅拌2 h,之后放入鼓风干燥箱在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至干胶状。将干燥后的样品研磨筛分至 $0.250\sim 0.425\text{ mm}$ 在管式炉 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的氩气气氛中煅烧5 h后随炉冷却,得到所制备的催化剂样品,标记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$ 。

采用上述相同方法配制相同浓度的溶液、干燥、研磨筛分至 $0.250\sim 0.425\text{ mm}$,将筛分后的样品放在马弗炉 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧5 h后随炉冷却,得到空气气氛下制备的催化剂,标记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$ 。

1.2 催化剂活性测试

催化剂SCR脱硝活性测试在HP-WF51催化评价测试系统上进行。试验平台主要由配气系统、催化反应系统及烟气测试系统组成(图1)。本文采用模拟工业烟气进行测试,模拟烟气成分: NO 和 NH_3 浓度均为 400×10^{-6} , O_2 体积分数5%, N_2 为平衡气;催化剂用量约为 0.4 mL (0.3 g),粒径为 $0.250\sim 0.425\text{ mm}$;活性评价温度 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$;烟气总流量 $130\text{ mL}/\text{min}$,空速比为 $19\ 500\text{ h}^{-1}$;反应器进出口气体成分由烟气分析仪进行在线测定,测试中以 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 为1个升温区间,稳定 25 min 。

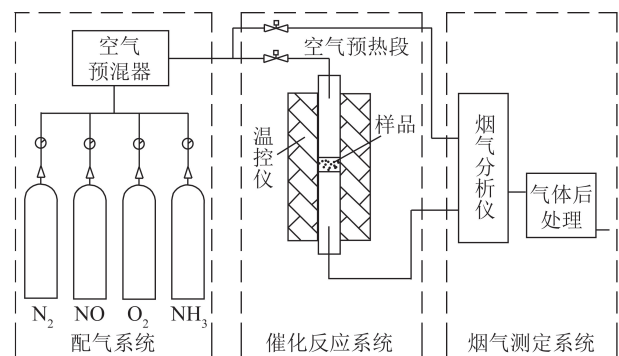


图1 试验平台原理

Fig.1 Schematic diagram of the experimental platform

催化剂活性评价通过 NO_x 转化效率 $\eta(\text{NO}_x)$ 衡量,即

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

式中, $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 分别为 NO_x 进、出口浓度,其中 $[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$ 。

1.3 催化剂表征

1.3.1 X-射线衍射(XRD)

催化剂的晶体结构采用德国布鲁克公司 BrukerD8 Advance 型 X 射线衍射仪测试。在 X 射线衍射仪上利用 $\text{Cu K}\alpha$ ($k=0.154\ 06\text{ nm}$) 获得 XRD 图谱,其中扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。在 XRD 图上,每个结晶相都有一组相应的线,其特性取决于物质本身的结构。

1.3.2 比表面积(BET)测定

采用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800MP)测定催化剂样品的比表面积。测定前,催化剂样品先预处理,预处理分为2个阶段:第1阶段预处理时间 30 min ,预处理温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$;第2阶段预处理时间 3 h ,预处理温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 。预处理完毕后在 77 K 恒温下进行氮气吸附。通过测定不同压力下催化剂对气体的吸附量得到等温吸附曲线,从而计算得出样品的比表面积。

1.3.3 X-光电子能谱(XPS)

用 X 射线光电子能谱(美国赛默飞世尔公司 K-Alpha 光谱仪)研究催化剂表面元素价态、含量和能级结构。测试条件为 $\text{Al}-\text{K}\alpha$ 激发源, 30 mA 目标电流, 15 kV 目标电压,小于 10^{-7} Pa 真空室压力和 0.1 eV 扫描步长。样品(O 、 Ni 、 Mn 、 Fe 和 Co)的结合能根据污染物碳($\text{C}1s=284.6\text{ eV}$)进行校准。

1.3.4 氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)

采用美国麦克公司 AutoChem II 型化学吸附仪测试分析催化剂表面氧化还原性能。测试条件为: $\text{H}_2\text{-TPR}$ 以高纯 Ar 为载气,先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 60 min ,样品用量 100 mg ,载气流量 $20\text{ mL}/\text{min}$,降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫 30 min 直至基线水平后,切换成 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ ($20\text{ mL}/\text{min}$),以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,还原反应前后氢气的浓度变化由热导池检测器分析。热导池温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$,桥电流 80 mA 。

1.3.5 氨气程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)

在美国 Micromeritics 公司 Auto Chem II 2920 自动吸附装置进行 NH_3 的程序升温脱附分析,并用 TCD 监测 NH_3 解吸量,以测试催化剂表面酸性。将 100 mg 催化剂样品置于反应管中并加热至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。而后在 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 He 气氛下预处理 60 min ,在 30 min 内冷却至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 $10\%\text{ NH}_3/\text{N}_2$ ($30\text{ mL}/\text{min}$)混合气体吸附 30 min 。吸附饱和后,用 He 以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 流速清洗,直到 TCD 检测器信号稳定。最后,在 He 气氛($30\text{ mL}/\text{min}$)中将温度从

100 °C 升高至 700 °C, 以获得表征曲线。

2 结果与讨论

2.1 煅烧气氛对 Fe₂O₃/LA 脱硝性能的影响

空气和氩气气氛下 300 °C 煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂的脱硝活性对比如图 2 所示。由图 2 可知, 低温段在空气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂脱硝性能明显优于氩气气氛下煅烧的催化剂脱硝性能, 尤其在 120~200 °C, 脱硝效率达 80%~100%。在高温段, 氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂脱硝性能优异, 在 240~300 °C, NO_x 转化率达 100%。由此可见, 空气气氛煅烧的催化剂, 脱硝温度窗口向低温方向移动; 而氩气气氛煅烧的催化剂, 其脱硝温度窗口向高温方向移动。这可能是 LA 在不同气氛下其反应的方式及产物不同, 从而使其脱硝活性温度窗口不同。

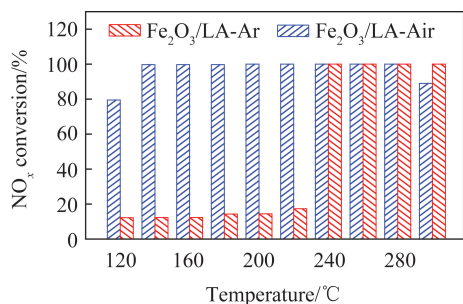


图 2 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂脱硝活性

Fig.2 Denitrification activity of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

2.2 煅烧气氛对 Fe₂O₃/LA 物理化学性质的影响

2.2.1 XRD 分析

空气和氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, 2 种气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂中均只检测到 γ -Fe₂O₃ 的衍射峰 (JCPDS 39-1346), 表明 2 种气氛煅烧的催化剂其活性组分均为 γ -Fe₂O₃, 但 γ -Fe₂O₃ 衍射峰强度和宽度不同。与氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂衍射峰相比, 空气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂衍射峰强度大且窄, 这说明在此条件下煅烧得到的催化剂结晶度比氩气气氛下煅烧的催化剂结晶度好, 但分散性差。根据式 (2) 计算了不同煅烧气氛下 Fe₂O₃/LA 催化剂晶粒尺寸 (L)^[22]。氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂晶粒尺寸 (2 nm) 明显小于空气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂晶粒尺寸 (9 nm), 所以其分散性相对较好。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中, λ 为 X 射线的波长, 取 0.154 05 nm; K 为与晶

体形状相关的常数, 通常取 0.9; β 为衍射峰的半峰宽; θ 为度数。

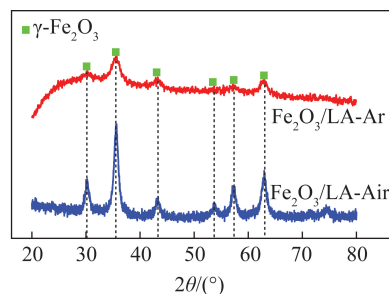


图 3 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

2.2.2 BET 分析

煅烧气氛会影响催化剂的比表面积等^[23], 因此测试了空气和氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂的比表面积、孔径和孔容, 如图 4~6 所示。

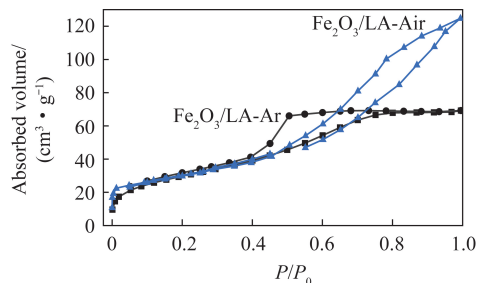


图 4 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 N₂ 等温吸附-脱附曲线

Fig.4 N₂ isothermal adsorption-desorption curves of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

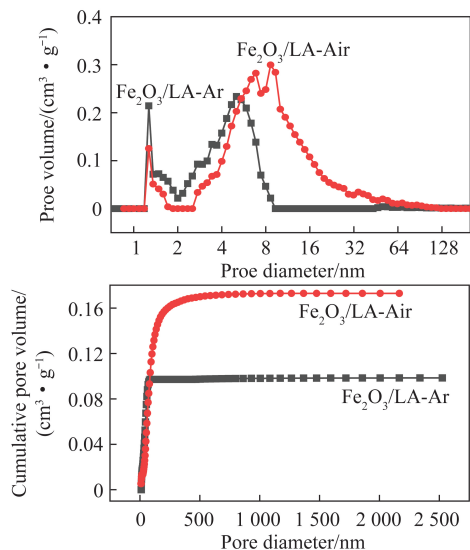


图 5 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂孔体积和累计孔体积分布

Fig.5 Pore volume and accumulative pore volume distribution of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

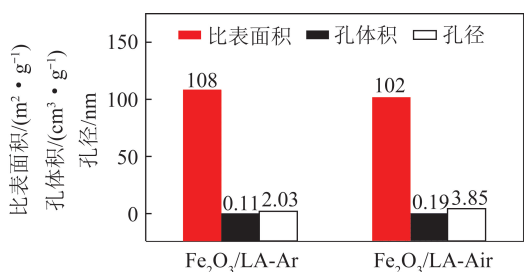


图6 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂比表面积、孔体积和孔径

Fig.6 Specific surface area, pore volume and pore size of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

由图4可知,空气气氛和氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 N₂等温吸附-脱附曲线明显不同。空气气氛煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂,其 N₂等温吸附-脱附曲线呈现明显的 II 型等温线 H3 滞后环特征,表明催化剂具有狭缝状孔道,孔径分布延伸至大孔范围。氩气气氛煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂的 N₂等温吸附-脱附曲线呈现 H1 型滞后环 IV 型曲线特性,表明催化剂存在微孔,且具有圆柱形孔隙几何构型,孔径具有较高的均匀性^[24]。

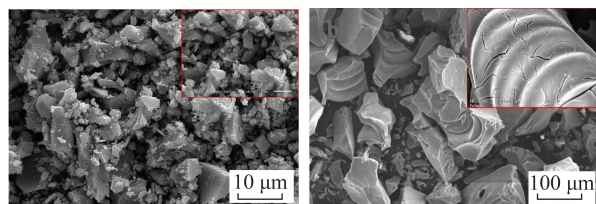
由图5可知,空气气氛煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂孔径主要分布在 2.2~31.0 nm,分布范围较广;氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂孔径主要分布在 2.0~8.0 nm。催化剂孔径较小,不利于气体分子的传输,从而影响催化剂吸附性能的提高,因此氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂在低温段的脱硝活性较低。然而,温度升高后,气体分子运动速率加快,传输速率增加,即使在小孔中也能传输,因此在高温段氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂脱硝活性提高。空气气氛煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂累计孔体积显著大于氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂累计孔体积,结合图2可知,催化剂的累计孔体积对其脱硝活性有一定影响。孔径在合理范围内,催化剂的累计孔径大,其脱硝活性高。

由图6可知,氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂比表面积略大于空气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂比表面积,但其孔体积和孔径均小于空气气氛煅烧的催化剂的孔体积和孔径。结合图2可知,催化剂的比表面积不是影响其脱硝活性的决定因素。

2.2.3 SEM 分析

不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 SEM 图和局部放大的 SEM 分析如图7所示。可知空气气氛煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂呈现明显的块状结构,块

状物表面覆盖有小的絮状物。氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂呈不规则的块状,表面较光滑。局部放大后发现,其表面有很多裂缝,这些裂缝增加了反应物气体分子与催化剂表面接触的机会,尤其在温度较高的情况,气体分子可以很容易扩散到这些裂缝里,加速 NO_x转化。



(a) 空气气氛 (b) 氩气气氛

图7 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 SEM 分析

Fig.7 SEM diagram of Fe₂O₃/LA catalyst calcined at different atmospheres

2.2.4 XPS 分析

为了比较煅烧气氛对催化剂表面活性物质价态及比例的影响,对空气和氩气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂进行了 XPS 分析,结果如图8所示。

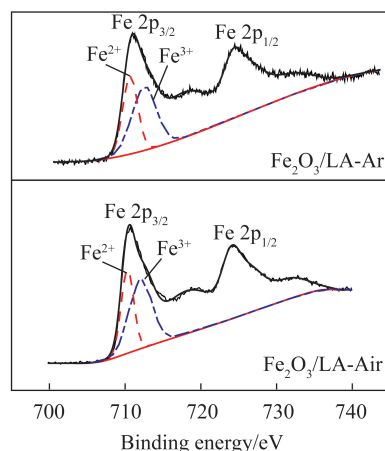


图8 不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 Fe 2p 轨道 XPS 谱图

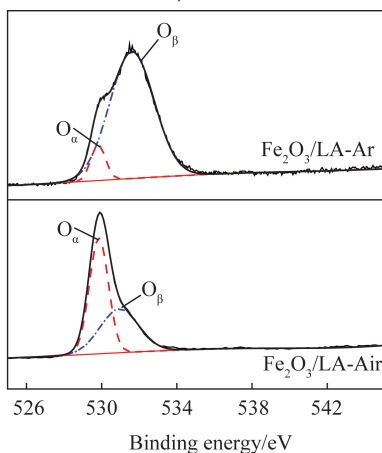
Fig.8 Fe 2p XPS spectra of Fe₂O₃/LA catalysts calcined at different atmospheres

由图8可知,不同气氛煅烧的催化剂 Fe 2p 曲线均有 3 个峰。2 个主峰对应的结合能分别为 Fe 2p_{3/2}(711 eV)和 Fe 2p_{1/2}(724 eV),同时在结合能 719 eV 处有一个卫星峰,通过更为精确的曲线拟合将 Fe 2p_{3/2}分为位于 710.6 和 712.6 eV 的 2 个特征峰,分别代表 Fe²⁺和 Fe³⁺^[25]。相关研究表明^[26], Fe³⁺含量增多使脱硝催化剂具有更优异的脱硝活性。不同气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂 XPS 分析结果见表1,可知空气气氛下煅烧的 Fe₂O₃/LA 催化剂相较于氩气气氛下煅烧的催化剂 Fe³⁺含量更高,这可能是其低温活性突出的原因之一。

表 1 不同气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 XPS 分析结果Table 1 XPS results of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalysts calcined at different atmospheres

样品	表面原子浓度/%			相对浓度/%	
	C	Fe	O	$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$	$\text{O}_\beta/(\text{O}_\beta+\text{O}_\alpha)$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Ar}$	52.51	10.46	37.03	56.86	91.50
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}-\text{Air}$	20.20	30.86	48.94	60.10	43.26

空气和氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 $\text{O}1s$ 轨道 XPS 谱图如图 9 所示。可知煅烧气氛对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 $\text{O}1s$ 轨道 XPS 曲线有较大影响, 曲线形状发生变化。对 $\text{O}1s$ 进行分峰拟合得到 2 个峰, 其结合能分别位于 529 eV 和 531 eV 附近, 对应于晶格氧 O_α 和表面吸附氧 O_β 。煅烧气氛对晶格氧 O_α 和表面吸附氧 O_β 峰的面积影响很大。分别对晶格氧 O_α 和表面吸附氧 O_β 峰的面积进行计算(表 1)。

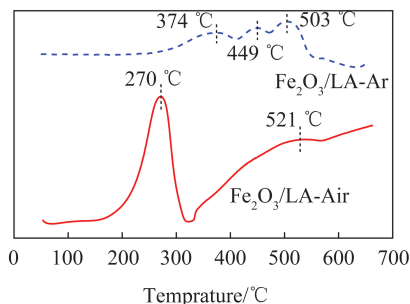
图 9 不同气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 $\text{O}1s$ 轨道 XPS 谱图Fig.9 $\text{O}1s$ XPS spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalysts calcined at different atmospheres

由表 1 可知, 氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂比空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂表面吸附氧 O_β 含量高, 这是因为柠檬酸在氩气气氛下煅烧形成碳, 相当于 Fe_2O_3 负载在碳表面。碳的吸附能力比较强, 因此其表面吸附氧 O_β 含量高。结合不同气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂脱硝活性发现, 在低温段, 虽然氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂表面吸附氧 O_β 含量高, 但其低温下的脱硝活性比空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂活性低, 说明表面吸附氧 O_β 并不能完全决定催化剂脱硝性能的优良。通常情况下, 催化剂中表面吸附氧 O_β 含量高, 催化剂的脱硝活性强, 但对氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂而言, 其脱硝活性还受其孔径和孔体积等因素的影响, 因此催化剂的脱硝活性是多因素综合作用的结果。

2.2.5 H_2 -TPR 分析

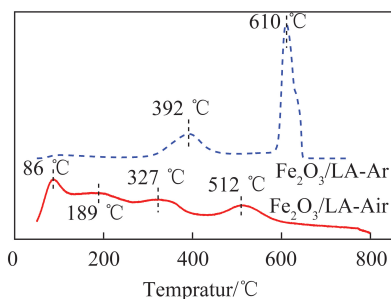
催化剂的氧化还原性能是影响其催化活性的关

键因素。为了比较煅烧气氛对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂氧化还原性的影响, 对不同气氛煅烧的催化剂分别开展了 H_2 -TPR 测试, 结果如图 10 所示。空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂第 1 个还原峰对应 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$ 的还原, 第 2 个还原峰对应 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的还原。与空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂不同, 氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 H_2 -TPR 曲线存在 3 个还原峰, 分别位于 374、449 和 503 $^\circ\text{C}$, 对应于 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 和含氧物质的还原^[27-29]。对比还原峰的位置发现, 氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂还原峰处于中高温区域, 而空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂还原峰位于低温和高温区域。即氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂和空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂比较, 中低温还原峰向高温方向移动, 而高温还原峰向低温方向移动。还原峰对应的温度高低是判断催化剂还原性能的依据。还原峰温度低, 表明催化剂的还原能力强^[30]。由此可以得出, 氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂中低温条件下其还原能力弱, 而高温条件下其还原能力强, 所以氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂在低温范围内脱硝活性低, 而在高温范围内其脱硝活性高。

图 10 不同气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 H_2 -TPR 谱图Fig.10 H_2 -TPR spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalysts calcined at different atmospheres

2.2.6 NH_3 -TPD 分析

催化剂的表面酸度对其脱硝性能影响显著^[31]。为了明确催化剂表面活性位分布及酸度变化是否受煅烧气氛的影响, 对不同气氛煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂进行了 NH_3 -TPD 测试, 结果如图 11 所示。

图 11 空气和氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 NH_3 -TPD 图谱Fig.11 NH_3 -TPD spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ catalysts calcined at air and argon atmospheres

由图 11 可知,空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂存在 4 个脱附峰,分别位于 86 和 189 °C 弱酸位点的低温脱附峰;位于 327 °C 中等强度酸位点的中温脱附峰和位于 521 °C 强酸位点的高温脱附峰。而氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂仅存在 2 个脱附峰,分别是位于 392 °C 中等强度酸位点的中温脱附峰和 610 °C 强酸位点的高温脱附峰。一般认为,归属于 Lewis 酸位点配位 NH_3 比归属于 Brönsted 酸位点的 NH_4^+ 具有更好的稳定性,因此 86~392 °C 的峰属于 Brönsted 酸位点,512~610 °C 的峰属于 Lewis 酸位点。 NH_3 脱附峰面积反映了催化剂酸性位点数量,脱附峰对应的温度反映了催化剂表面酸性的强弱^[32]。对比氩气气氛和空气气氛煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂发现,氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂中温脱附峰和高温脱附峰均向高温方向移动,表明在中高温条件下,催化剂的酸度增加。不仅如此,其中高温脱附峰的面积比空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂中高温脱附峰的面积大,表明此情况下催化剂的酸位点数量多,尤其是 Lewis 酸位点的数量比空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 Lewis 酸位点的数量显著增多,因此在较高温度情况下,氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂脱硝活性优异,而在低温段,空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 Brönsted 酸位点比氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂 Brönsted 酸位点多,所以空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂在低温段的脱硝活性优于氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂的脱硝活性。

3 结 论

1) 采用柠檬酸溶胶凝胶法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 低温脱硝催化剂,分别研究了空气气氛和氩气气氛煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂的脱硝活性。相较于氩气气氛下煅烧的催化剂,空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂在低温段(尤其是 120~200 °C)具有更为优

异的脱硝活性,其脱硝效率达 80%~100%。

2) 空气气氛煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂孔径主要分布在 2.2~31.0 nm,分布范围较广;氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂孔径主要分布在 2.0~8.0 nm,孔径较小,不利于气体分子传输,从而影响催化剂吸附性能的提高。

3) 催化剂中活性成分主要为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂具有更多 Fe^{3+} ,使其低温脱硝活性高于氩气气氛下煅烧的催化剂。表面吸附氧并不能完全决定催化剂的脱硝性能。

4) 氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂在中低温范围内还原能力减弱;在高温范围内,其还原能力增强。

5) 与空气气氛煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂比较,氩气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂中温脱附峰和高温脱附峰均向高温方向移动,其催化剂的酸度增加。不仅如此,其 Lewis 酸位点的数量相较于空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂显著增多;在低温段空气气氛下煅烧的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LA}$ 催化剂具有更多的 Brönsted 酸位点。

参考文献 (References):

- [1] 王修文,李露露,孙敬方,等. 我国氮氧化物排放控制及脱硝催化剂研究进展[J]. 工业催化,2019,27(2):1-23.
WANG Xiwen, LI Lulu, SUN Jingfang, et al. Analysis of NO_x emission and control in china and research progress in denitration catalysts[J]. Industrial Catalysts, 2019, 27(2): 1-23.
- [2] LE L, YONGFA D, XIN L. Ce-Mn mixed oxides supported on glass-fiber for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(5): 409-415.
- [3] LIU Z, YI Y, ZHANG S, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Mn-Ce mixed oxide catalyst at low temperatures [J]. Catalysis Today, 2013, 216: 76-81.
- [4] ANDREOLI S, DEORSOLA F A, Pirone R. MnO_x - CeO_2 catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature NH_3 -SCR [J]. Catalysis Today, 2015, 253: 199-206.
- [5] YANG W D, CHANG Y H, HUANG S H. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ materials via polymerizable complex process [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 3611-3618.
- [6] CANNAS C, MUSINU A, PEDDIS D, et al. Newsynthesis of ferrite-silica nanocomposites by a sol-gel auto-combustion [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6: 223-232.
- [7] YUE Z X, GUO W Y. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: The influence of pH value of solution [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2004, 270: 216-223.
- [8] XIONG Z B, NING X, ZHOU F, et al. Environment-friendly magnetic Fe-Ce-W catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Influence of citric acid content on its activitystructure

- relationship [J]. RSC Advances, 2018, 8:21915–21925.
- [9] NING X, XIONG Z B, YANG B, et al. The role of nitrate on the sol-gel spread self-combustion process and its effect on the NH_3 -SCR activity of magnetic iron-based catalyst [J]. Catalysts, 2020, 10(3):314.
- [10] SHEN K, ZHANG Y, WANG X, et al. Influence of chromium modification on the properties of MnO_x - FeO_x catalysts for the low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(4):617–623.
- [11] LI C X, XIONG Z B. Influence of ignition atmosphere on the structural properties of magnetic iron oxides synthesized via solution combustion and the NH_3 -SCR activity of W/ Fe_2O_3 catalyst [J]. Applied Catalysis A, 2020, 602:117726.
- [12] HUANG T J, YU T C, CHANG S H. Effect of calcination atmosphere on $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for carbon monoxide oxidation [J]. Applied catalysis, 1989, 52(1):157–163.
- [13] BAI L, ZHOU Y, ZHANG Y, et al. Effect of calcination atmosphere on the catalytic properties of PtSnNaMg/ZSM-5 for propane dehydrogenation [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(15):2013–2017.
- [14] SLIMEN H, LACHHEB H, QOURZAL S, et al. The effect of calcination atmosphere on the structure and photoactivity of TiO_2 synthesized through an unconventional doping using activated carbon [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2):922–929.
- [15] KLAISRI R, WICHADIT S, TUBCHAREON T, et al. Impact of calcination atmospheres on the physicochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 and Si-doped TiO_2 [J]. Ceramics International, 2015, 41(9):11409–11417.
- [16] BRANDENBERGER S, KRCHER O, TISSLER A, et al. The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts [J]. Catalysis Reviews, 2008, 50(4):492–531.
- [17] WANG E, HU L, LEI S, et al. Influence of calcination atmosphere on adsorptive performance of composite minerals materials [J]. Applied Clay Science, 2015, 118:138–150.
- [18] XIE J, FANG D, HE F, et al. Performance and mechanism about MnO_x species included in $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for SCR at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2012, 28:77–81.
- [19] QI K, XIE J, FANG D, et al. Performance enhancement mechanism of Mn-based catalysts prepared under N_2 for NO_x removal: Evidence of the poor crystallization and oxidation of MnO_x [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(5):845–851.
- [20] FANG D, HE F, XIE J, et al. Effects of atmospheres and precursors on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for NH_3 -SCR at low temperature [J]. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 2013, 28(5):888–892.
- [21] YADAV D, SINGH P, PRASAD R. MnCo_2O_4 spinel catalysts synthesized by nanocasting method followed by different calcination routes for low-temperature reduction of NO_x using various reductants [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10):5346–5357.
- [22] MONSHI A, FOROUGHI M R, MONSHI M R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD [J]. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2(3):154–160.
- [23] LAI S, SHE Y, ZHAN W, et al. Performance of Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Effect of the atmosphere during the preparation of catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424:232–240.
- [24] SCHILL L, PUTLURU S S R, FEHRMANN R, et al. Low-temperature NH_3 -SCR of NO on mesoporous $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}/\text{TiO}_2$ prepared by a hydrothermal method [J]. Catalysis Letters, 2014, 144(3):395–402.
- [25] ZHANG R R, LI Y H, ZHEN T L. Ammonia selective catalytic reduction of NO over Fe/Cu-SSZ-13 [J]. RSC Advances, 2014, 94(4):52130–52139.
- [26] WANG L Y, CHENG X X, WANG Z Q, et al. NO reduction by CO over iron-based catalysts supported by activated semi-coke [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 95:449–458.
- [27] CHEN B, LIU N, LIU X, et al. Study on the direct decomposition of nitrous oxide over Fe-beta zeolites: From experiment to theory [J]. Catalysis Today, 2011, 175(1):245–255.
- [28] MAUVEZIN M, DELAHAY G, COQ B, et al. Identification of iron species in Fe-BEA; Influence of the exchange level [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(5):928–935.
- [29] PARK J H, CHOUNG J H, NAM I S, et al. N_2O decomposition over wet- and solid-exchanged Fe-ZSM-5 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4):342–354.
- [30] LIU J, ZHAO Z, WANG J, et al. The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(1/2):185–195.
- [31] LIETTI L, NOVA I, RAMIS G, et al. Characterization and reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ de- NO_x SCR catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1999, 187(2):419–435.
- [32] 黄增斌, 李翠清, 王振, 等. 不同分子筛负载锰铈催化剂的低温 NH_3 -SCR 脱硝性能 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(11):1388–1393.
- HUANG Zengbin, LI Cuiqing, WANG Zhen, et al. Performance of Mn-Ce catalysts supported on different zeolites in the NH_3 -SCR of NO_x [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(11):1388–1393.