



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905154

中图分类号 X513

文献标识码 A

段俊, 赵玲, 张羽. Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> 催化剂利用 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 选择性催化还原 NO 反应的机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 709-720.

DUAN Jun, ZHAO Ling, ZHANG Yu. Mechanism of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selective catalytic reduction reaction of NO by Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 709-720.

## Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> 催化剂利用 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 选择性催化还原 NO 反应的机理

段俊, 赵玲\*, 张羽

内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特 010021

第一作者: 段俊(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制。E-mail: 972445513@qq.com

\*通信作者: 赵玲(1981—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 大气污染控制。E-mail: nmzhl@hotmail.com

**摘要** 为提高 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 脱硝催化剂的低温脱硝性能, 采用浸渍法合成了几种由铈和 Keggin 型磷钨酸改性的 TiO<sub>2</sub> 催化剂。在模拟烟气的实验条件下, 考察了不同催化剂在 150~350 °C 的脱硝活性, 通过 XRD、FT-IR 和 SEM 对催化剂的理化性质进行了分析, 并且通过原位 FT-IR 探究并对比了不同催化剂在吸附 NO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 时产生的吸附物种。结果表明: 铈和磷钨酸的共掺杂大大提高了 TiO<sub>2</sub> 催化剂在中低温区的脱硝效率; Ce 和 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(HPW) 成功负载于 TiO<sub>2</sub> 上, 负载的 HPW 也保留了其 Keggin 结构, 而且负载后的催化剂表面更加光滑, 形态更加规则, 分散性更好; 原位 FT-IR 结果显示: Ce 和 HPW 的掺杂可以促进催化剂表面硝酸盐物质和丙烯吸附物种的形成; 同时发现无论是在预吸附 NO 还是在预吸附 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的情况下, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂表面发生的反应活性最高。由此提出了 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂的反应机理, 发现其反应中间体主要为无机硝酸盐、甲酸盐、乙酸盐和有机氮化合物。

**关键词** 磷钨酸; NO 还原; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR; 原位 FT-IR; 机理

近年来, 与传统的化学计量发动机相比, 柴油和其他贫燃汽油车辆因其更好的燃油效率和低 CO<sub>2</sub> 排放量而拥有广阔的发展前景<sup>[1]</sup>, 但三效催化剂对 NO<sub>x</sub> 的催化还原效果较差<sup>[2]</sup>。随着氮氧化物排放造成的环境污染问题的日趋严重, 在未来几年, 交通运输部门对氮氧化物排放的监管也将更为严格。因此, 有必要开发能够在柴油和其他贫燃汽油车辆的发动机处理系统之后还原 NO<sub>x</sub> 的催化系统<sup>[3]</sup>。为了解决这个问题, 许多学者研究了 NSR(NO<sub>x</sub> 储存还原) 技术以及以 NH<sub>3</sub> 或烃为还原剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 和 HC-SCR 催化体系<sup>[1]</sup>。HC-SCR 因其不必通过外部加入还原剂而引起人们的广泛关注<sup>[2]</sup>, 并且已有研究证明 HC-SCR 是一种有效且经济的技术<sup>[4]</sup>。研究表明, TiO<sub>2</sub> 不仅在光催化领域效果显著, 在 SCR 应用中也是一种优良的催化剂载体<sup>[5]</sup>。TiO<sub>2</sub> 具有强抗硫中毒能力、高比表面积<sup>[6]</sup>、低毒性和价格低廉的优势<sup>[7]</sup>。同时 Ce 基材料可以用作三效催化剂的重要组分, 它们能够储存和释放氧气, 进而起到促进 CO 和 NO 转化的作用<sup>[8]</sup>。王淑勤等<sup>[9]</sup>以 TiO<sub>2</sub> 为载体, 负载 Ce 和 Co 元素, 研究

收稿日期: 2019-05-26; 录用日期: 2019-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21567018, 21866022); 内蒙古自然科学基金资助项目(2017MS0214); 内蒙古自治区研究生科研创新项目(11200-12110201)

其脱硝性能,发现与纯  $\text{TiO}_2$  相比,其效率提高了近 50%。JIN 等<sup>[10]</sup>将 Mn-Ce 活性组分负载在  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上,发现在 80~150 °C, Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  的脱氮活性高于 Mn-Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此外,杂多酸 (HPAs) 因具有假液相特性、强氧化还原能力、活泼的晶格氧、强质子酸性、无毒和非挥发性的特点而引起关注<sup>[11]</sup>。研究<sup>[12]</sup>表明,极性分子(如  $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、吡啶)等可以进入 HPAs 内部,从而引发 HPAs 表面和内部反应。实验发现,  $\text{NO}_x$  的去除率与杂多酸的酸度密切相关,杂多酸的酸性越强,去除率越高。其中 HPW 酸性最强,具有最高的  $\text{NO}_x$  去除率。在 HPW 的各种结构中,已有研究探讨了 Keggin 型  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的物理化学和催化性质,并且已经证明它是一种可以用于均相或非均相的有效超级酸<sup>[12]</sup>。但是在实际应用中,纯杂多酸也存在很多缺点,如比表面积小 ( $<10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )、热稳定性低、机械强度差、在极性溶剂中溶解且难以回收,因此,应将其负载到载体上来克服这些缺点<sup>[13]</sup>。目前,负载磷钨酸的主要载体有活性炭、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、MCM-41、分子筛等中性载体<sup>[14]</sup>。

本研究采用浸渍法制备了  $\text{TiO}_2$ 、Ce- $\text{TiO}_2$  和 Ce 与  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) 共掺杂  $\text{TiO}_2$  3 种催化剂,模拟烟气进行脱硝活性测试,使用 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外 (FTIR) 和扫描电镜 (SEM) 对制备的催化剂进行表征测试,同时进行了原位傅里叶变换红外光谱实验,阐明 HPW 和 Ce 在 SCR 反应中的作用,推测其可能的反应机理,为进一步深入研究烃类选择性催化还原 NO 反应机理提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

通过浸渍法合成负载 Ce 和 HPW 的催化剂。首先,在剧烈搅拌下,将 2 份 0.3 g HPW 溶解在去离子水中;然后将 2 份 HPW 溶液 (15%) 逐滴分别加入到 2 g  $\text{TiO}_2$  中,剧烈搅拌 2 h,将沉淀物静置 12 h,100 °C 下干燥过夜,得到 HPW- $\text{TiO}_2$  粉末;将其中 1 份 HPW- $\text{TiO}_2$  样品在空气中 400 °C 下煅烧 4 h,得到 HPW- $\text{TiO}_2$ (CM),另一个未煅烧的样品标记为 HPW- $\text{TiO}_2$ (UCM)。

将 3 份 0.186 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3%) 溶解在去离子水中,完全溶解后,将硝酸铈溶液滴加到  $\text{TiO}_2$ 、HPW- $\text{TiO}_2$ (CM) 和 HPW- $\text{TiO}_2$ (UCM) 中,剧烈搅拌 2 h。然后将 3 个样品静置 12 h,100 °C 下干燥过夜。最后,将 2 g  $\text{TiO}_2$  与其他 3 个样品一起在空气气氛中 400 °C 煅烧 4 h,以获得  $\text{TiO}_2$ 、3%Ce- $\text{TiO}_2$ 、3%Ce-15%HPW- $\text{TiO}_2$ (CM) 和 3%Ce-15%HPW- $\text{TiO}_2$ (UCM) 催化剂,简称为  $\text{TiO}_2$ 、Ce- $\text{TiO}_2$ 、Ce-HPW- $\text{TiO}_2$ (CM) 和 Ce-HPW- $\text{TiO}_2$ (UCM)。

### 1.2 催化剂表征

采用具有  $\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ) 的 BRUKER D8 ADVANCE 衍射仪进行粉末 X 射线衍射 (XRD) 测试表征,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为  $11.8$  ( $^\circ$ ) $\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描角度为  $5^\circ\sim 80^\circ$ ;采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析催化剂的微观形貌;通过 BRUKER VERTEX 70 光谱仪获得傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 的数据,扫描波数为  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 催化剂活性测试

以固定床装置评价各催化剂的  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR 反应活性。U 型石英反应管内径为 5 mm,外径为 6 mm。催化剂用量为 0.2 g,粒径为 20~40 目。标准  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR 反应的初始气体条件为:  $[\text{NO}]=[\text{C}_3\text{H}_6]=0.1\%$ ,  $[\text{O}_2]=10\%$ ,以 He 作为平衡气,气体流量为  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,气体空速约为  $30000 \text{ h}^{-1}$ 。混合气体中 NO 浓度由化学传感器多组分气体分析仪进行监测,以 NO 脱除率  $\eta_{\text{NO}}$  表示催化剂脱硝效率,计算方法见式 (1)。

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO},\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_{\text{NO},\text{in}}$  为入口 NO 浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_{\text{NO},\text{out}}$  为出口 NO 浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 1.4 原位红外测试

原位 FT-IR 测试在 FT-IR 光谱仪 (BRUKER VERTEX 70) 上进行, 仪器分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。在每次实验运行前, 样品在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, Ar 气氛中以  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的总流速预处理 20 min, 除去吸附的杂质, 然后冷却至目标反应温度。在 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(或 NO+O<sub>2</sub>) 吸附实验中, 将样品在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下暴露于 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(或 0.1% NO+10% O<sub>2</sub>) 气流中 60 min, 然后 Ar 吹扫 10 min。在瞬态研究中, 首先将样品预先暴露于 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(或 0.1% NO+5% O<sub>2</sub>) 中, 在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下吸附 60 min, 然后用 Ar 吹扫 10 min, 随后将气体转换为 0.1% NO+5% O<sub>2</sub>(或 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 以获得 FT-IR 光谱的动态变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂的 XRD 结果如图 1 所示。据研究<sup>[7]</sup>, 在  $25.28^{\circ}$ 、 $36.84^{\circ}$ 、 $37.78^{\circ}$ 、 $38.42^{\circ}$ 、 $47.97^{\circ}$ 、 $53.79^{\circ}$ 、 $55.08^{\circ}$ 、 $62.70^{\circ}$ 、 $68.83^{\circ}$ 、 $70.32^{\circ}$  和  $75.03^{\circ}$  处出现的衍射峰对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征峰。在  $27.42^{\circ}$ 、 $36.06^{\circ}$ 、 $41.24^{\circ}$  和  $56.64^{\circ}$  处出现的衍射峰与金红石型 TiO<sub>2</sub> 的特征峰完全吻合。图 1 中未显示出 Ce 和 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 特征峰, 仅出现了 TiO<sub>2</sub> 的特征峰。而且随着 Ce 和 HPW 的掺杂, TiO<sub>2</sub> 衍射峰的强度逐渐减弱。这证明 Ce 和 HPW 的掺杂影响了 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构, 并且在载体表面上以非晶态高度分散。

图 2 是 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 的 SEM 图。图 2(a) 为纯 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图像, 其表面表现为具有不光滑表面和不均匀颗粒的聚集体。掺杂 Ce 后, Ce-TiO<sub>2</sub> 的形貌发生了明显的变化, 催化剂表面变得更加光滑。HPW 修饰的催化剂表现出与 Ce-TiO<sub>2</sub> 相似的形态和微观结构, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示。显然, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 的颗粒形态更规则, 分散性更好。这可能是由于各组分之间的强相互作用导致的, 这种相互作用有利于催化活性的增强, 可抑制 TiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚过程、干扰晶体颗粒的生长以及增加催化剂表面积。

TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 的 FT-IR 谱图如图 3 所示。据研究<sup>[15-16]</sup>, Ti—O、Ce—O、Ti—O—Ce 键的伸缩振动峰值出现在  $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。与 TiO<sub>2</sub> 的谱图相比, Ce-TiO<sub>2</sub> 相应的透射带呈蓝移状态, 这证明 Ce 成功掺入了 TiO<sub>2</sub> 骨架<sup>[17]</sup>。曲线 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 的趋势类似于曲线 TiO<sub>2</sub>, 峰值位置也存在蓝移现象, 表明 HPW、Ce 和 TiO<sub>2</sub> 在催化剂表面存在相互作用。

与 HPW 相关的 FT-IR 研究<sup>[18]</sup>指出, P—O<sub>a</sub> 是指连接杂原子 P 和金属氧化物簇 W<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 的一种氧原子, 其伸缩振动峰出现在大约  $1\ 083\text{ cm}^{-1}$  处, 并且在  $802\text{ cm}^{-1}$  处左右的峰可以归属于边缘共享 W<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 八面体与 W—O<sub>c</sub>—W 之间的拉伸。这几个特征峰可被用作证明 HPW 的 Keggin 结构存在的常用方法<sup>[19]</sup>。在图 3 中的  $800\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$  处, HPW 修饰的催化剂谱图存在 Keggin 结构典型振动带特征峰, 表明 Keggin 型聚阴离子成功负载在催化剂表面。与 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 相比, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 的 HPW 特征峰不明显, 这可能是由于在负载 HPW 后没有进行煅烧导致的, 使其没有很好地固定在催化剂表面上。

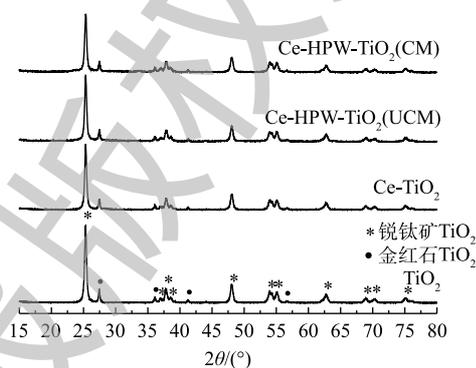


图 1 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts of TiO<sub>2</sub>, Ce-TiO<sub>2</sub>, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) and Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM)

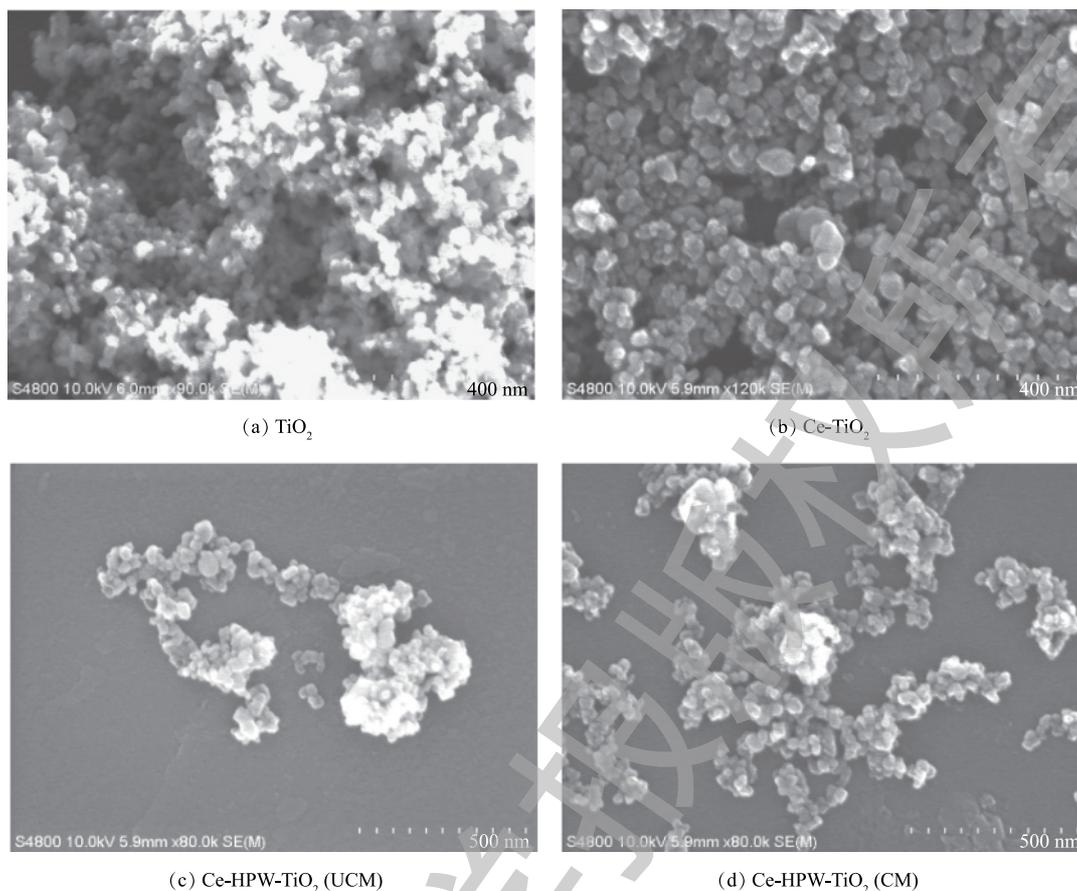


图2  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ce-TiO}_2$ 、 $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (UCM) 和  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (CM) 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the catalysts of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ce-TiO}_2$ ,  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (UCM) and  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (CM)

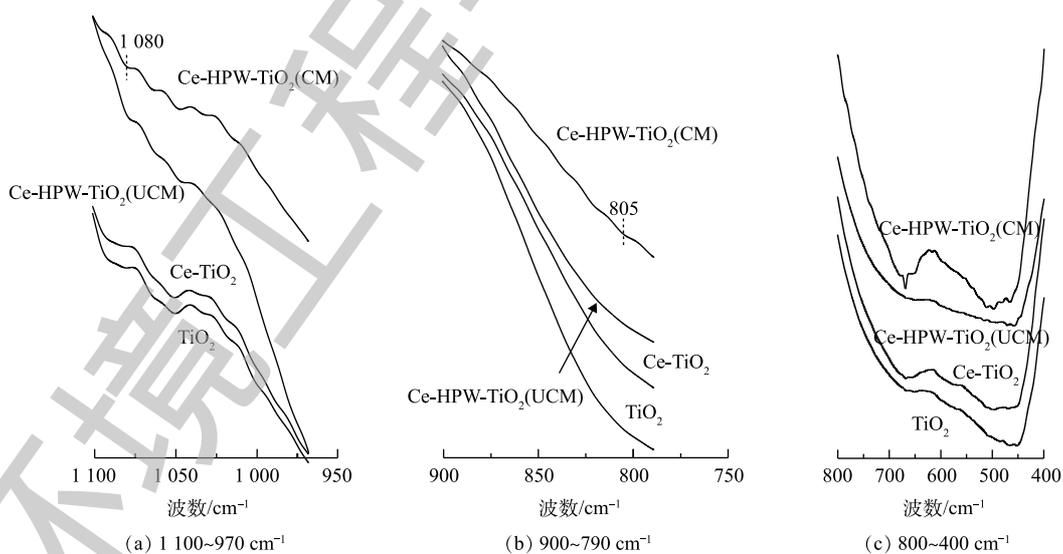


图3  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ce-TiO}_2$ 、 $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (UCM) 和  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (CM) 催化剂的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR spectra of the catalysts of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ce-TiO}_2$ ,  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (UCM) and  $\text{Ce-HPW-TiO}_2$  (CM)

## 2.2 催化剂活性测试

图4显示了纯  $\text{TiO}_2$  以及掺杂 Ce、HPW 后的催化剂的  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR 活性随温度的变化情况。由图4

可知, 在中低温范围内 (150~350 °C), 随着温度的升高, 各催化剂对 NO 的转化率均呈先增大后减小的趋势。NO 转化能力顺序为 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) > Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) > Ce-TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>。Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂显示最高的 NO 转化率, 约为 73%, 这说明 Ce 和 HPW 的共掺杂显著促进了催化剂在中低温区的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 脱硝活性。由此还可看出, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 虽然脱硝活性差距一直很小, 但中间煅烧过的催化剂即 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 的活性还是优于 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 的活性。

### 2.3 原位 FT-IR 分析

1) NO+O<sub>2</sub> 共吸附。采用原位 FT-IR 技术测定了 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 上的 NO<sub>x</sub> 吸附物种, 如图 5 所示。可以看出, 图 5 中出现了归属于螯合双齿硝酸盐 (1 035 cm<sup>-1</sup>)、单齿硝酸盐 (1 076、1 294、1 354、1 367、1 383、1 536 和 1 679 cm<sup>-1</sup>)、双齿硝酸盐 (1 163、1 305、1 543、1 566 和 1 580 cm<sup>-1</sup>)、桥联硝

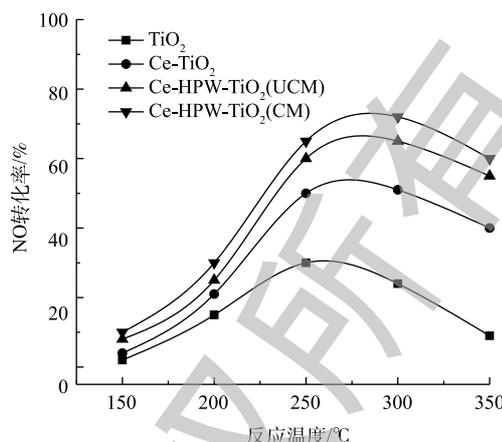


图 4 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂在不同反应温度下的 NO 转化率

Fig. 4 NO conversion of the catalysts of TiO<sub>2</sub>, Ce-TiO<sub>2</sub>, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) and Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) at the different reaction temperatures

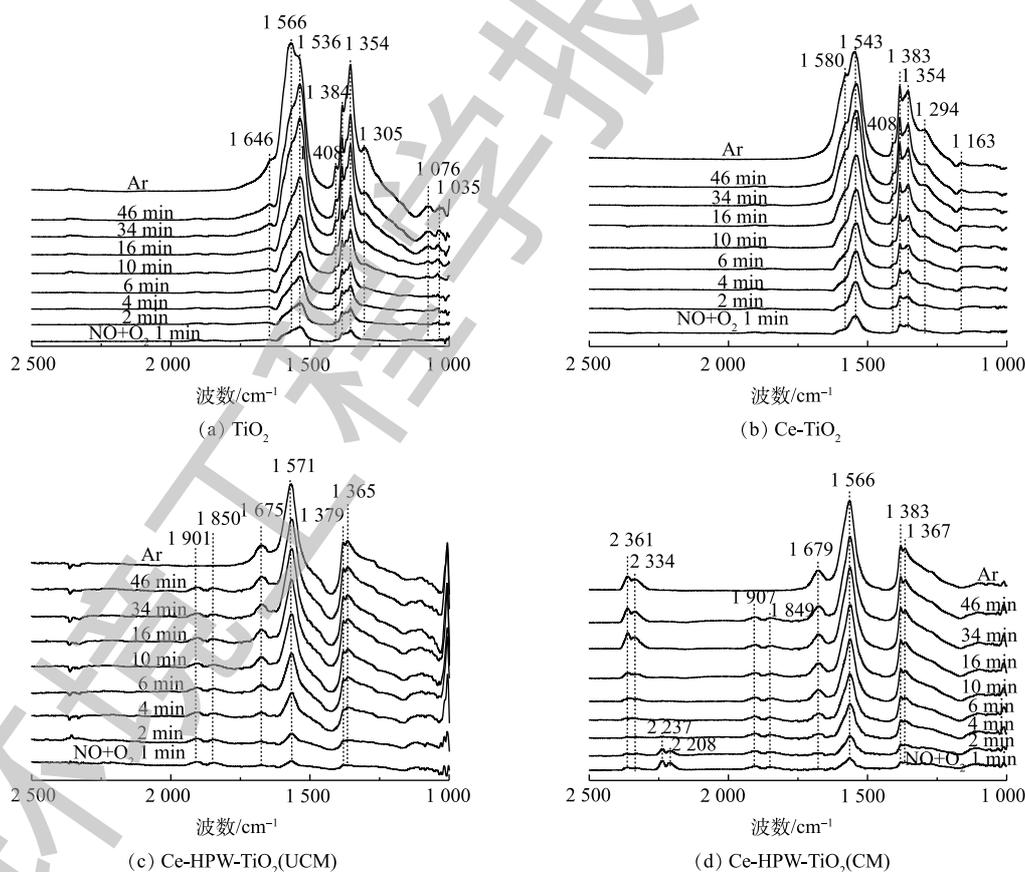


图 5 200 °C 下 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 催化剂吸附 NO+O<sub>2</sub> 的原位红外谱图

Fig. 5 In situ FT-IR spectra of NO+O<sub>2</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub>, Ce-TiO<sub>2</sub>, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) and Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) samples at 200 °C

酸盐 ( $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$ )、单齿亚硝酸盐 ( $1\ 408\ \text{cm}^{-1}$ )、气态吸附的  $\text{NO}$  ( $1\ 849\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 907\ \text{cm}^{-1}$ )、亚硝酸根离子 ( $\text{NO}^-$ ) ( $2\ 208\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 237\ \text{cm}^{-1}$ )、亚硝酸根阳离子 ( $\text{NO}^+$ ) ( $2\ 334\ \text{cm}^{-1}$ ) 和  $[\text{NO}_2]^+$  物种 ( $2\ 361\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[8, 20-27]</sup> 的特征峰, 这些特征峰的强度均随时间逐渐增强。 $\text{TiO}_2$  (图 5(a)) 催化剂在 Ar 吹扫 10 min 后,  $1\ 566\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰逐渐增强, 而  $1\ 536\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度逐渐降低。推测单齿硝酸盐不稳定, 转化为双齿硝酸盐。 $\text{Ce-TiO}_2$  的谱图与  $\text{TiO}_2$  相似, 但峰强度更高 (图 5(b)), 这表明 Ce 的负载促进了  $\text{TiO}_2$  对  $\text{NO}_x$  的吸附能力。由图 5(c) 可以明显地看出, 在将  $\text{NO}+\text{O}_2$  引入反应池 1 min 后, 立即出现了具有不同构型的硝酸盐物质。在 Ar 吹扫 10 min 后,  $1\ 850\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 901\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰消失, 这种现象归因于  $\text{NO}$  的气态吸附。图 5(c) 与图 5(b) 得到的硝酸盐的特征峰不同, 表明 HPW 的添加改变了由  $\text{Ce-TiO}_2$  吸附形成的硝酸盐物质。如图 5(d) 所示,  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{CM})$  与  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  催化剂上  $\text{NO}+\text{O}_2$  共吸附的原位 FT-IR 谱图基本相同。可以观察到, 位于  $2\ 334\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 361\ \text{cm}^{-1}$  处的峰随时间增强,  $2\ 208\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 237\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰在 2 min 后消失, 这种现象可能是由于吸附的  $\text{NO}^+$  和  $\text{O}_2$  之间的反应。此外, 图 5(d) 中的特征峰强度比图 5(c) 中的特征峰强度增强, 表明在二次浸渍之前, 煅烧样品有利于增加结晶度并由此增强吸附  $\text{NO}_x$  的能力。由此可知, Ce 和 HPW 的掺杂可以增加吸附在催化剂表面上的硝酸盐物质的数量。

2)  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附。图 6 为通入  $\text{C}_3\text{H}_6$  的过程中  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ce-TiO}_2$ 、 $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  和  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{CM})$  上吸附物种的动态变化情况。图 6 中的特征峰可归属于甲酸盐 ( $1\ 368$ 、 $1\ 382$ 、 $1\ 598$  和  $2\ 885\ \text{cm}^{-1}$ )、

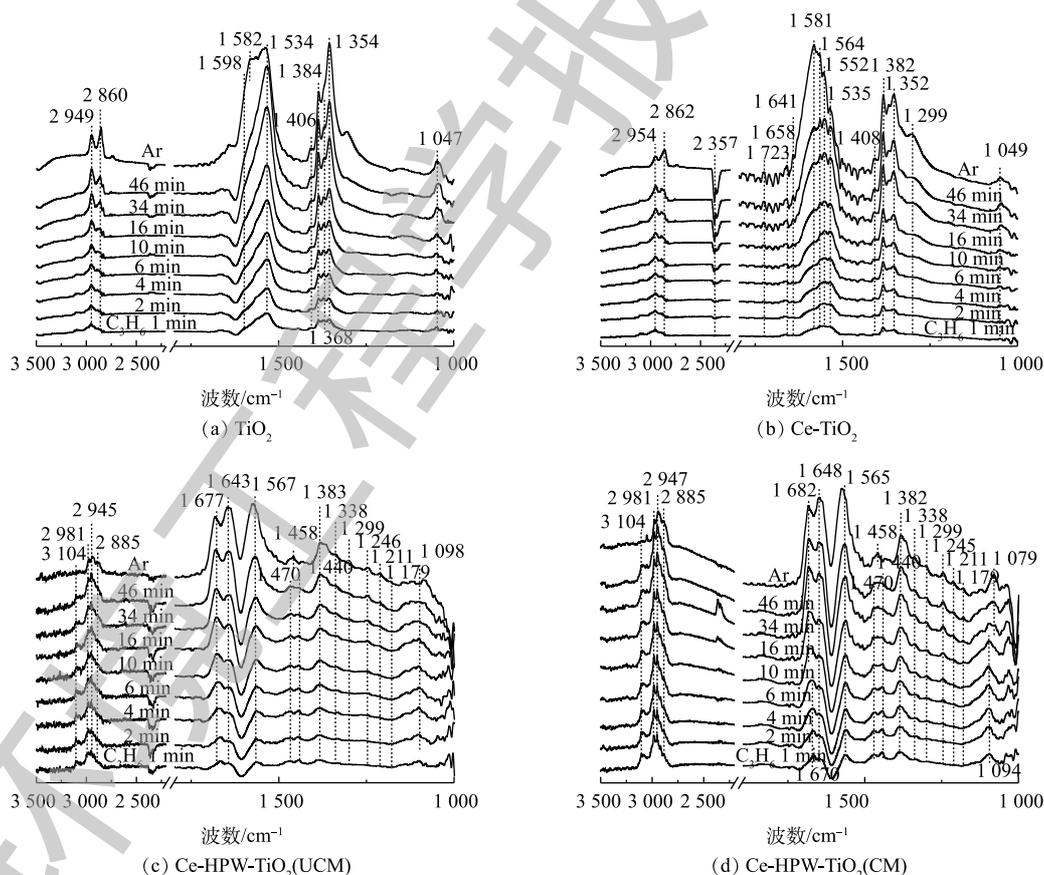


图 6 200 °C 下  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ce-TiO}_2$ 、 $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  和  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{CM})$  催化剂吸附  $\text{C}_3\text{H}_6$  的原位红外谱图

Fig. 6 In situ FT-IR spectra of  $\text{C}_3\text{H}_6$  adsorption on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ce-TiO}_2$ ,  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  and  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{CM})$  samples at 200 °C

乙酸盐(1458、1465、1535、1565、1582和2981 cm<sup>-1</sup>)、C—C振动(1049、1079、1094、1179、1211和1245 cm<sup>-1</sup>)、甲酸盐(COO<sup>-</sup>)振动特征峰(1352 cm<sup>-1</sup>)、H<sub>2</sub>O(1641 cm<sup>-1</sup>)、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>物种(1658 cm<sup>-1</sup>)、碳酸盐(1338、1408、1440、1470和1552 cm<sup>-1</sup>)、丙酮(1670、1682和1723 cm<sup>-1</sup>)、CO<sub>2</sub>(2357 cm<sup>-1</sup>)、烷烃的C—H伸缩振动峰(2862、2947和3104 cm<sup>-1</sup>)、甲酸盐的COO<sup>-</sup>不对称伸缩振动和CH变形振动峰(2954 cm<sup>-1</sup>)、碳氢化合物的C—C振动(1299 cm<sup>-1</sup>)和未反应的丙烯(1648 cm<sup>-1</sup>)<sup>[2,8,22,28-32]</sup>。由图6可知,所有特征峰强度都随时间的增加而增强。如图6(a)所示,对于TiO<sub>2</sub>催化剂,Ar吹扫10 min后,1368 cm<sup>-1</sup>和1598 cm<sup>-1</sup>处的特征峰消失,同时出现1582 cm<sup>-1</sup>处的新特征峰。这是由于甲酸盐稳定性较低,并转化成了乙酸盐。与TiO<sub>2</sub>相比,Ce-TiO<sub>2</sub>出现了更多的丙烯吸附物种(图6(a)),表明Ce的负载可促进TiO<sub>2</sub>对丙烯的吸附,从而产生更为丰富的C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸附物种。Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM)和Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM)催化剂对于C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的吸附具有相同的趋势。由图6(c)可以看出,以1440 cm<sup>-1</sup>和1470 cm<sup>-1</sup>为中心的特征峰强度先增加,然后逐渐减小,直到完全消失。同时出现了位于1458 cm<sup>-1</sup>的特征峰,这可能是由于碳酸盐不稳定,转化为乙酸盐。与Ce-TiO<sub>2</sub>相比,添加HPW的催化剂可增加丙烯的吸附种类,且主要吸附物种由乙酸盐转变为丙酮。

3) 预吸附的NO+O<sub>2</sub>物种与C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>之间的反应。预吸附的NO<sub>x</sub>物质与C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>在200℃下的反应的原位FT-IR谱图如图7(a)~图7(d)所示。由图7(a)可知,在TiO<sub>2</sub>上1567 cm<sup>-1</sup>处,峰强逐渐减弱,证明在反应过程中消耗了双齿硝酸盐,而双齿硝酸盐和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸附物种之间进行反应得到的COO<sup>-</sup>,

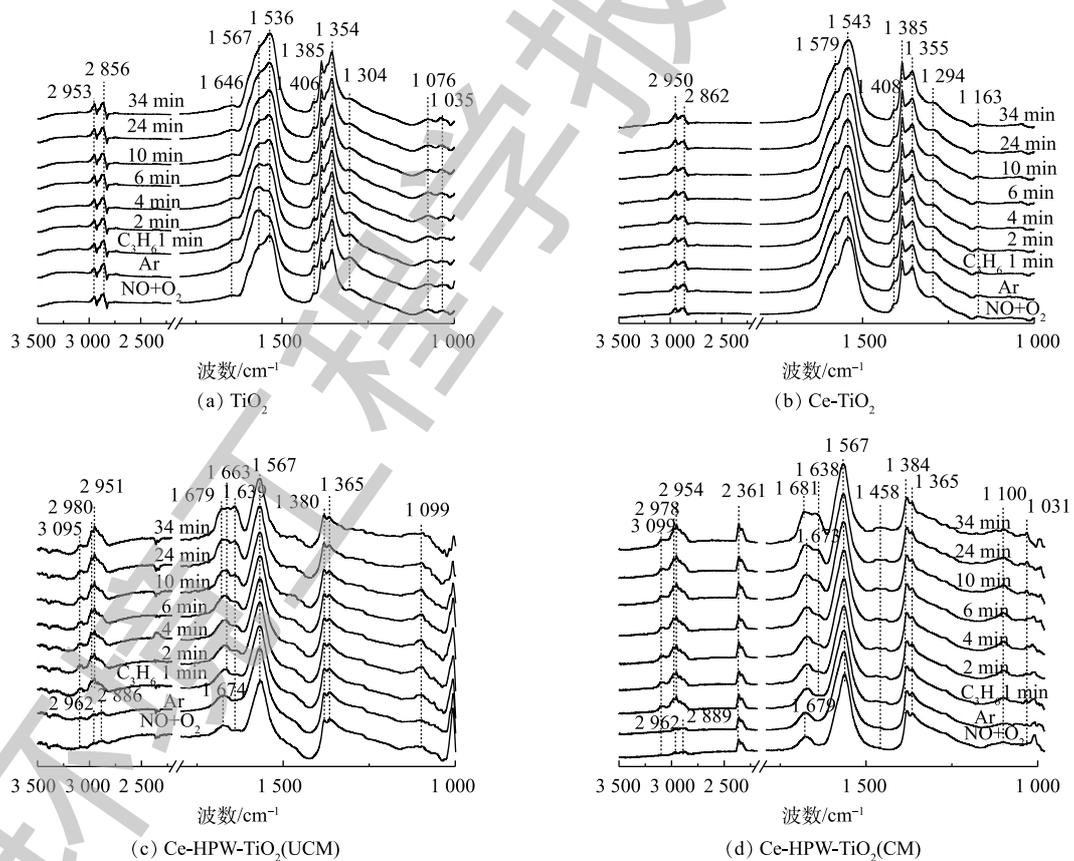


图7 200℃下TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM)和Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM)催化剂C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>与预吸附的NO<sub>x</sub>物种反应的原位红外谱图

Fig. 7 In situ FT-IR spectra of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reacted with pre-adsorbed NO<sub>x</sub> species on TiO<sub>2</sub>, Ce-TiO<sub>2</sub>, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) and Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) samples at 200℃

与预吸附的单齿硝酸盐共吸附,使得  $1\,536\text{ cm}^{-1}$  处的峰强增加。将气体切换为  $\text{C}_3\text{H}_6$  后,  $\text{Ce-TiO}_2$  催化剂未检测到表面物质的明显变化。由此可知,负载 Ce 对于优化  $\text{C}_3\text{H}_6$  与预吸附的  $\text{NO}+\text{O}_2$  物质之间的反应过程是无效的。

$\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  在预吸附  $\text{NO}+\text{O}_2$  后,催化剂表面覆盖着各种  $\text{NO}_x$  吸附物种,气体切换至  $\text{C}_3\text{H}_6$  后,归属于 C—H 弯曲振动的位于  $1\,099\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰强度在前 10 min 内逐渐增加,随后减小。同时单齿硝酸盐的强度逐渐下降甚至消失,  $2\,886\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,962\text{ cm}^{-1}$  处的 O—H 特征峰也消失,表明吸附的  $\text{NO}_x$  物种在这一反应过程中被消耗了。另外部分出现了由于  $\text{C}_3\text{H}_6$  氧化产生的  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1\,639\text{ cm}^{-1}$ )、双齿碳酸盐 ( $1\,663\text{ cm}^{-1}$ )、丙酮的 C=O 伸缩振动 ( $1\,679\text{ cm}^{-1}$ )、甲酸盐的 COO 不对称伸缩振动+CH 变形振动 ( $2\,951\text{ cm}^{-1}$ ) 和 CH 伸缩振动 ( $2\,980$  和  $3\,095\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,22,32-33]</sup> 等新峰,而且各特征峰的强度随时间的增加逐渐增强。但双齿硝酸盐物种相对稳定,因此,推断双齿硝酸盐在  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  催化剂上的反应是惰性的。 $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{CM})$  与  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  的红外谱图基本相似,通入  $\text{C}_3\text{H}_6$  后,归属于 C—H 弯曲振动 ( $1\,100\text{ cm}^{-1}$ ) 的特征峰在前 10 min 逐渐增强,随后减弱。同时归属于 C—C 振动 ( $1\,031\text{ cm}^{-1}$ ) 的特征峰在 10 min 后增强。表明 C—H 弯曲振动是在 10 min 内通入丙烯产生的,之后,该物质与吸附的  $\text{NO}_x$  物种进行反应而被消耗,同时这一反应过程也伴随着 C—C 振动的形成和积累。此外,单齿硝酸盐和双齿硝酸盐强度逐渐减弱甚至消失,位于  $2\,889\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,962\text{ cm}^{-1}$  处的 O—H 特征峰也逐渐消失,说明  $\text{NO}_x$  吸附物种被消耗了。在这一过程中,出现了归属于乙酸盐、在  $\text{C}_3\text{H}_6$  氧化过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1\,638\text{ cm}^{-1}$ )、亚硝酸乙酯 ( $1\,673\text{ cm}^{-1}$ )、甲酸盐的 COO 不对称伸缩振动+CH 的变形振动和 C—H 伸缩振动 ( $2\,978$  和  $3\,099\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,28,29,33]</sup> 的新特征峰,而且它们的强度随时间的延长而增强。随后  $1\,673\text{ cm}^{-1}$  处的峰位移动到归属于丙酮 C=O 伸缩振动<sup>[32]</sup> 的  $1\,681\text{ cm}^{-1}$  处,表明亚硝酸乙酯与吸附的  $\text{C}_3\text{H}_6$  物种进行了反应。观察到位于  $2\,361\text{ cm}^{-1}$  处的峰强略微增加,这要归因于  $[\text{NO}_2]^+$  和  $\text{CO}_2$  的共吸附。可以看出,负载 HPW 后,催化剂吸附形成的硝酸盐物种基本都可以与丙烯物种反应,在催化剂上形成了丰富的活性物质,参与到  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR 反应中。

4) 预吸附的  $\text{C}_3\text{H}_6$  物种与  $\text{NO}+\text{O}_2$  之间的反应。 $\text{NO}+\text{O}_2$  与预吸附的  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种在 4 种催化剂上反应的原位 FTIR 谱图如图 8(a)~图 8(d) 所示。 $\text{TiO}_2$  上发生的瞬态反应如图 8(a) 所示,归属于 C—C 振动的峰强度降低,同时归属于单齿硝酸盐 ( $1\,355$  和  $1\,385\text{ cm}^{-1}$ )、亚硝酸盐 ( $1\,406\text{ cm}^{-1}$ ) 和双齿硝酸盐 ( $1\,534$ 、 $1\,563$  和  $1\,583\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,22,30]</sup> 的峰强在原峰的基础上增加,表明吸附的  $\text{C}_3\text{H}_6$  物种和相应的  $\text{NO}_x$  吸附物种的共吸附。在  $1\,299$ 、 $2\,860$  和  $2\,949\text{ cm}^{-1}$  处的峰保持相对稳定。 $\text{Ce-TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  反应趋势相同,主要特征峰位置也相同。通入  $\text{NO}+\text{O}_2$  后,归属于 C—C 振动和表面碳酸盐的峰强大大降低。同时单齿硝酸盐 ( $1\,353$  和  $1\,384\text{ cm}^{-1}$ )、亚硝酸盐 ( $1\,408\text{ cm}^{-1}$ )、双齿硝酸盐 ( $1\,536$ 、 $1\,549$ 、 $1\,564$  和  $1\,580\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{CO}_2$  ( $2\,353\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,22,28,30]</sup> 的峰在原  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种峰的基础上逐渐增强,表明  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种和相应的  $\text{NO}_x$  吸附物种存在共吸附现象。在反应过程中,  $1\,299$ 、 $1\,408$ ~ $1\,536$ 、 $1\,641$ ~ $1\,723$ 、 $2\,862$  和  $2\,954\text{ cm}^{-1}$  处的其他特征峰保持相对稳定,这表明  $\text{Ce-TiO}_2$  催化剂上吸附的大多数  $\text{C}_3\text{H}_6$  物种在 SCR 反应中是惰性的。 $\text{CO}_2$  特征峰增强可能是由于在引入  $\text{NO}+\text{O}_2$  后,气体吸附的  $\text{C}_3\text{H}_6$  被氧化成  $\text{CO}_2$ 。所以 Ce 的负载对催化剂上  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种的反应活性有轻微的促进作用。

通入  $\text{NO}+\text{O}_2$  后,  $\text{Ce-HPW-TiO}_2(\text{UCM})$  上几乎所有  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种,如甲酸盐、乙酸盐、未反应的丙烯、烷烃的 C—H 伸缩 ( $\nu_{\text{CH}}$ ) 和 C—H 振动都减少,甚至消失,表明它们在与  $\text{NO}_x$  吸附物种反应的过程中被消耗了。同时观察到在  $1\,845$  和  $1\,904\text{ cm}^{-1}$  处,出现了归属于表面  $\text{NO}$ <sup>[8]</sup> 的新特征峰。位于  $1\,569\text{ cm}^{-1}$  处的乙酸盐特征峰在 4 min 后向低波数移动,最终与逐渐增强的  $1\,564\text{ cm}^{-1}$  处的双齿硝酸盐重叠<sup>[8]</sup>。 $1\,641\text{ cm}^{-1}$  (未反应的丙烯) 和  $1\,689\text{ cm}^{-1}$  (丙酮羰基 C=O 振动和单齿硝酸盐的共吸附<sup>[34]</sup>) 处的特征峰强度分别逐渐减小和增大,4 min 后,这 2 个特征峰均与逐渐增强的  $1\,668\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{NO}_3^-$ <sup>[35]</sup> 物种重叠。在反应过程中,没有出现亚硝酸盐,但出现了  $\text{NO}_3^-$ 。与  $\text{Ce-TiO}_2$  相比,HPW 的

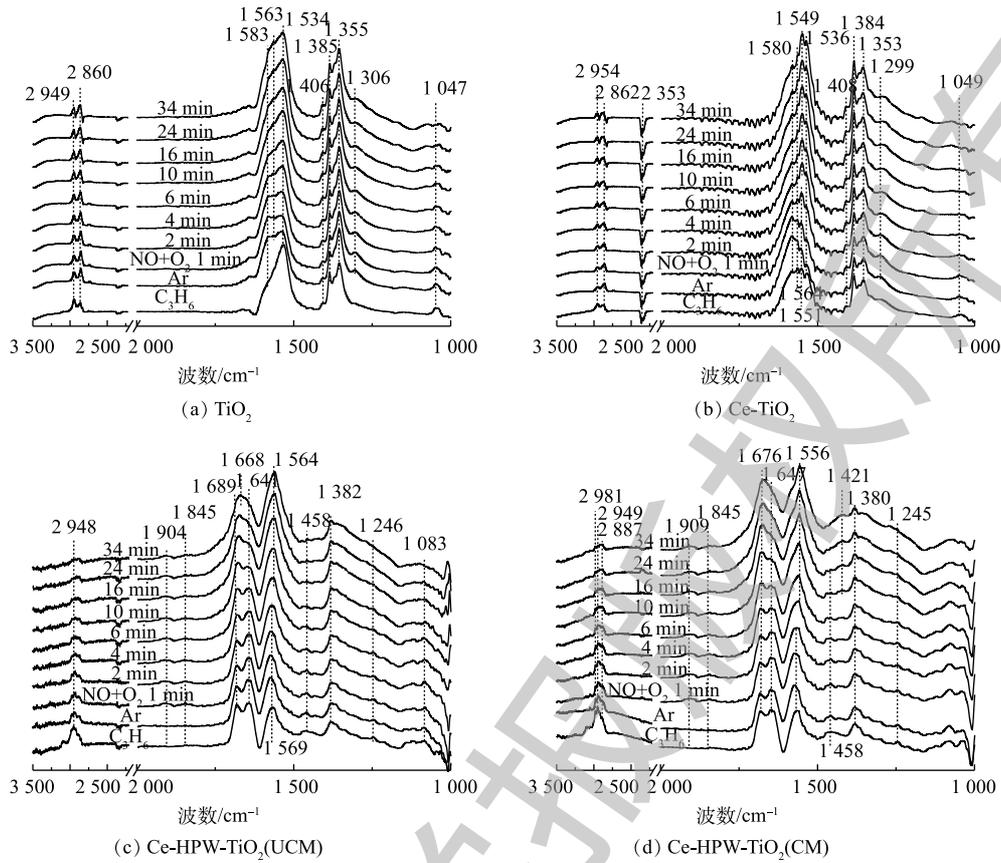


图 8 200 °C 下 TiO<sub>2</sub>、Ce-TiO<sub>2</sub>、Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (UCM) 和 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (CM) 催化剂 NO+O<sub>2</sub> 与预吸附的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 物种反应的原位红外谱图

Fig. 8 In situ FT-IR spectra of NO+O<sub>2</sub> reacted with pre-adsorbed C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> species on TiO<sub>2</sub>, Ce-TiO<sub>2</sub>, Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (UCM) and Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (CM) samples at 200 °C

负载丰富了参与 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 反应的活性物质。Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 趋势与 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(UCM) 基本相同, 甲酸盐、乙酸盐、未反应的丙烯、烷烃的 C—H 不对称伸缩振动和 C—H 振动都减少甚至消失, 且位于 1 458 cm<sup>-1</sup> 和 1 565 cm<sup>-1</sup> 处的乙酸盐分别在通入 NO+O<sub>2</sub> 2 min 和 6 min 后, 逐渐向较低的波数移动, 并逐渐与位于 1 421 cm<sup>-1</sup>(亚硝酸盐) 和 1 556 cm<sup>-1</sup>(双齿硝酸盐)<sup>[8, 30]</sup> 的特征峰重叠。归属于丙酮中羧基 C=O 振动的 1 676 cm<sup>-1</sup> 处特征峰一直在增强, 推断这是由于通入 NO+O<sub>2</sub> 后丙酮和亚硝酸酯<sup>[29]</sup> 共吸附造成的。上述结果表明 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) 上几乎所有的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 吸附物种都参与了 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 反应。

基于上述实验结果, 我们提出了可能存在的反应机理(如图 9 所示)。NO 被 O<sub>2</sub> 氧化为 NO<sub>2</sub>, 并在催化剂活性位上以硝酸盐的形式储存, 随后在 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 反应中, 与丙烯(通过产生甲酸盐, 乙酸盐, 亚硝酸酯和丙酮)产生相互作用, 最终得到氧化产物(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)。同时还可能存在一条平行反应路径, 即 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 通过吸附在催化剂活性位上产生甲酸盐、丙酮和未反应的丙烯, 这些吸附物种会进一步与 NO 和 O<sub>2</sub> 进行反应, 最终得到 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>。

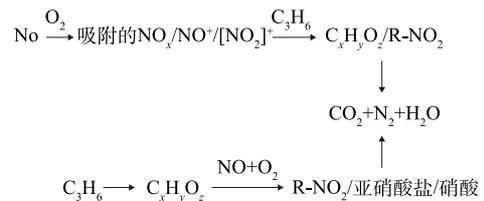


图 9 Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (CM) 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR 反应机理

Fig. 9 Mechanism of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction on Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> (CM) catalyst

### 3 结论

1) 用浸渍法制备了掺杂 Ce、HPW 的  $\text{TiO}_2$  催化剂, 在模拟烟气的情况下, 考察了各催化剂在中低温区的脱硝活性, 可以看出, Ce-HPW- $\text{TiO}_2(\text{CM})$  具有最佳的 NO 转化率, 大约为 73%。

2) 催化剂吸附 NO 和  $\text{C}_3\text{H}_6$  的原位 FT-IR 分析表明, Ce 和 Keggin 结构 HPW 的掺杂可以促进催化剂表面硝酸盐物质和丙烯吸附物种的形成。

3) 在瞬态反应过程中发现, 无论是在预吸附 NO 还是在预吸附  $\text{C}_3\text{H}_6$  的情况下, Ce-HPW- $\text{TiO}_2(\text{CM})$  催化剂表面发生的反应活性最高, 基本上所有的 NO 或  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸附物种都参与到了  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR 反应中。

4) 基于瞬态反应, 推出 Ce-HPW- $\text{TiO}_2(\text{CM})$  催化剂的反应机理, 发现该反应的中间体主要为无机硝酸盐、甲酸盐、乙酸盐和有机氮化合物。

5) Ce-HPW- $\text{TiO}_2(\text{UCM})$  和 Ce-HPW- $\text{TiO}_2(\text{CM})$  的活性测试、表征结果和 FT-IR 的研究表明, 在浸渍负载 HPW 后、负载 Ce 之前对样品进行 1 次煅烧, 有利于第 2 种活性物质的成功负载且有利于优化催化剂活性。

### 参考文献

- [1] MRAD R, COUSIN R, POUPIN C, et al. Propene oxidation and NO reduction over MgCu-Al(Fe) mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds[J]. *Catalysis Today*, 2015, 257: 98-103.
- [2] YUAN D L, LI X Y, ZHAO Q D, et al. A novel CuTi-containing catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for selective catalytic reduction of NO with  $\text{C}_3\text{H}_6$  under lean-burn conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 268-279.
- [3] AZIS M M, HÄRELIND H, CREASER D. On the role of  $\text{H}_2$  to modify surface  $\text{NO}_x$  species over Ag- $\text{Al}_2\text{O}_3$  as lean  $\text{NO}_x$  reduction catalyst: TPD and DRIFTS studies[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 5: 296-309.
- [4] 刘欣, 苏亚欣, 董士林, 等. Co/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite 催化  $\text{C}_3\text{H}_6$  选择性还原 NO 的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 743-753.
- [5] KIM Y J, KWON H J, NAM I S, et al. High de $\text{NO}_x$  performance of Mn/ $\text{TiO}_2$  catalyst by  $\text{NH}_3$ [J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(3/4): 244-250.
- [6] PUTLURU S S R, MOSSIN S, RIISAGER A, et al. Heteropoly acid promoted Cu and Fe catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia[J]. *Catalysis Today*, 2011, 176(1): 292-297.
- [7] YAO S H, CHEN S, SHI Z L. Preparation and photocatalytic activity of Ce,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  co-doped  $\text{TiO}_2$  hollow fibers[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2014, 27: 343-349.
- [8] LIU J, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Combined spectroscopic and theoretical approach to sulfur-poisoning on Cu-supported Ti-Zr mixed oxide catalyst in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2426-2436.
- [9] 王淑勤, 武金锦, 杜志辉. Co-Ce 共掺杂对  $\text{TiO}_2$  催化剂室温可见光催化脱硝性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(3): 361-369.
- [10] JIN R B, LIU Y, WU Z B, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Mn-Ce oxides supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A comparative study[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9): 1160-1166.
- [11] 宋忠贤. 固体酸改性  $\text{CeO}_2$  催化剂的制备及其  $\text{NH}_3$ -SCR 机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [12] WENG X L, DAI X X, ZENG Q S, et al. DRIFT studies on promotion mechanism of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  in selective catalytic

- reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 9-14.
- [13] 宋淑美, 王睿. 具有低温活性的高效脱硝催化体系研究进展[J]. *现代化工*, 2007, 27(s1): 108-112.
- [14] GÓMEZ-GARCÍA M A, PITCHON V, KIENNEMANN A, et al. Sorption-desorption of NO<sub>x</sub> from a lean gas mixture on H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·6H<sub>2</sub>O supported on carbon nanotubes[J]. *Topics in Catalysis*, 2004, 30-31(1/2/3/4): 229-233.
- [15] PALACIO M, VILLABRILLE P I, ROMANELLI G P, et al. Ecofriendly liquid phase oxidation with hydrogen peroxide of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone catalyzed by TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed xerogels[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 359(1/2): 62-68.
- [16] XUE W L, ZHANG G W, XU X F, et al. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 397-402.
- [17] WANG Y J, CUI Y X, SUO Y H, et al. Influences of cerium on structure and catalytic performance of n-heptane hydroisomerization of Ni-HPW/MCM-48[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(1): 46-55.
- [18] MICEK-ILNICKA A, BIELAŃSKA E, LITYŃSKA-DOBZYŃSKA L, et al. Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> as the catalyst for ethanol conversion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422: 91-98.
- [19] REN Z Y, TENG Y F, ZHAO L Y, et al. Keggin-tungstophosphoric acid decorated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoring as a new catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia[J]. *Catalysis Today*, 2017, 297: 36-45.
- [20] CHANSAI S, BURCH R, HARDACRE C, et al. The use of short time-on-stream in situ spectroscopic transient kinetic isotope techniques to investigate the mechanism of hydrocarbon selective catalytic reduction (HC-SCR) of NO<sub>x</sub> at low temperatures[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 281(1): 98-105.
- [21] GENG Y, XIONG S C, LI B, et al. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> grafted on CeO<sub>2</sub>: A high-performance catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(3): 856-866.
- [22] GUNNARSSON F, PIHL J A, TOOPS T J, et al. Lean NO<sub>x</sub> reduction over Ag/alumina catalysts via ethanol-SCR using ethanol/gasoline blends[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 42-50.
- [23] GUO R T, LI M Y, SUN P, et al. Mechanistic investigation of the promotion effect of Bi modification on the NH<sub>3</sub>-SCR performance of Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(49): 27535-27545.
- [24] JIANG H X, WANG Q Y, WANG H Q, et al. MOF-74 as an efficient catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26817-26826.
- [25] ZHA K W, CAI S X, HU H, et al. In situ DRIFTS investigation of promotional effects of tungsten on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/meso-TiO<sub>2</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> reduction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(45): 25243-25254.
- [26] ZHANG Q L, FAN J, NING P, et al. In situ DRIFTS investigation of NH<sub>3</sub>-SCR reaction over CeO<sub>2</sub>/zirconium phosphate catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 1037-1045.
- [27] HADJIIVANOV K. Identification of neutral and charged N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> surface species by IR spectroscopy[J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2000, 42(1/2): 71-144.
- [28] KRISTIANSEN T, MATHISEN K. On the promoting effect of water during NO<sub>x</sub> removal over single-site copper in hydrophobic silica APD-aerogels[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(5): 2439-2453.
- [29] SHIMIZU K, SATSUMA A. Selective catalytic reduction of NO over supported silver catalysts-practical and mechanistic aspects[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(23): 2677-2695.

- [30] SOBCZAK I, MUSIALSKA K, PAWLOWSKI H, et al. NO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> adsorption and coadsorption in oxygen excess: A comparative study of different type zeolites modified with gold[J]. *Catalysis Today*, 2011, 176(1): 393-398.
- [31] XU G Y, YU Y B, HE H. Silver valence state determines the water tolerance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(1): 670-680.
- [32] YU Y B, HE H, ZHANG X L, et al. A common feature of H<sub>2</sub>-assisted HC-SCR over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5): 1239-1245.
- [33] KAMEOKA S, KITA K, TANAKA S I, et al. Enhancement of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oxidation by O<sub>2</sub> in the presence of N<sub>2</sub>O over Fe ion-exchanged BEA zeolite catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 79(1/2/3/4): 63-67.
- [34] HAMADA S, HIBARINO S, IKEUE K, et al. Preparation of supported Pt-M catalysts (M=Mo and W) from anion-exchanged hydrotalcites and their catalytic activity for low temperature NO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3/4): 197-202.
- [35] LI Y H, DENG J L, SONG W Y, et al. Nature of Cu species in Cu-SAPO-18 catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR: combination of experiments and DFT calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(27): 14669-14680.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Mechanism of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selective catalytic reduction reaction of NO by Ce-HPW-TiO<sub>2</sub> catalyst

DUAN Jun, ZHAO Ling\*, ZHANG Yu

School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

\*Corresponding author, E-mail: nmzhl@hotmail.com

**Abstract** In order to improve the low-temperature denitration performance of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR denitration catalyst, several modified TiO<sub>2</sub> catalysts with ceria and Keggin-type tungstophosphoric acid were synthesized by impregnation method. Under the experimental conditions of simulated flue gas, the denitrification activities of different catalysts at 150~350 °C was investigated. The physicochemical properties of these catalysts were analyzed by XRD, FT-IR and SEM. In situ FT-IR was used to investigate and compare the adsorbed species produced on different catalysts when they absorbed NO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The results showed that the co-doping of cerium and phosphotungstic acid greatly improved the denitration efficiency of TiO<sub>2</sub> catalyst in the middle and low temperature regions. Ce and H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(HPW) were successfully supported on TiO<sub>2</sub>, and the supported HPW also retained its Keggin structure, and the catalysts after loading had more smooth surface, more regular shape, and better dispersion. The in situ FTIR spectra showed that the doping of Ce and HPW could promote the formation of nitrate and propylene adsorbed species on the surface of catalysts. At the same time, the surface of Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) catalyst had the highest reactivity whether it was pre-adsorbed with NO or C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Therefore, the reaction mechanism of Ce-HPW-TiO<sub>2</sub>(CM) catalyst was proposed, and the reaction intermediates were mainly inorganic nitrate, formate, acetate and organic nitrogen compounds.

**Keywords** phosphotungstic acid; NO reduction; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR; in situ FT-IR; mechanism