节能环保与综合利用

$yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 脱硝催化剂协同氧化CO的性能及反应机理

刘 俊[1a,2]，葛士伟[3]，贾 斌[1b]，吕登科[1b]，王 影[1b]，张国杰[1b]，张永发[1b]，陈建军[2]
(1. 太原理工大学 a. 化学学院; b. 化学工程与技术学院，山西 太原 030024; 2. 清华大学 环境学院，北京 100084;
3. 中国石化润滑油有限公司 华东分公司，上海 200137)

摘要: 钢铁工业烧结过程产生的NO_x和CO会对环境造成极大威胁，针对这两种有害气体的同时去除技术具有良好的发展前景。本文制备一种$yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂，采用氨选择性催化还原NO_x技术(NH_3-SCR)协同治理CO，该催化剂对NO_x还原和CO氧化都具有较高活性; 并通过XRD、XPS、Raman、NH_3-TPD、O_2-TPD、In-situ DRIFTs等表征方法深入探究NH_3-SCR协同氧化CO的反应机理。结果表明: 催化剂表面的酸性位点先与NH_3结合形成活性物质，而后与硝酸盐反应，符合Eley-Rideal(E-R)机理; 对于CO氧化反应，Cu能提供CO的吸附位点，并与催化剂表面的晶格氧反应生成CO_2，其中间产物为碳酸氢盐和碳酸盐，符合MvK机理的反应特征。该催化剂的研发对于烧结烟气超低排放具有重要的工业应用价值。

关键词: 选择性催化还原法; NH_3; 催化剂; NO_x; CO; 氧化性能; 反应机理
中图分类号: TF046.4; X701.7; O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8764(2023)02-0085-10
doi: 10.13403/j.sjqt.2023.02.027

Performance and reaction mechanism of $yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ denitration catalyst for co-oxidation of CO

LIU Jun[1a,2], GE Shiwei[3], JIA Bin[1b], LÜ Dengke[1b], WANG Ying[1b], ZHANG Guojie[1b], ZHANG Yongfa[1b], CHEN Jianjun[2]
(1. Taiyuan University of Technology a. College of Chemistry; b. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. East China Branch, Sinopec Lubricating Oil Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: Such two harmful gases as NO_x and CO produced in the sintering process of iron and steel industry will pose a great threat to the environment, and the simultaneous removal technology against them has a good development prospect. A $yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ catalyst is prepared in this paper, and the technology on selective catalytic reduction of NO_x (NH_3-SCR) by ammonia is used to treat CO synergistically. The catalyst has high activity for NO_x reduction and CO oxidation. XRD, XPS, Raman, NH_3-TPD, O_2-TPD, In-situ DRIFTs and other characterization methods are used to explore the reaction mechanism of NH_3-SCR co-oxidation of CO. The results show that the acidic site on the surface of the catalyst first combines with NH_3 to form an active substance, and then reacts with nitrate, which is in line with the Eley-Rideal (E-R) mechanism. For CO oxidation reaction, Cu can provide the adsorption site of CO and react with lattice oxygen on the catalyst surface to generate CO_2, in which the intermediate products are hydrogen carbonate and carbonate, which conforms to the reaction characteristics of MvK mechanism. The development of this catalyst has important industrial application value for ultra-low emission of sintering flue gas.

收稿日期: 2022-10-02; **修回日期:** 2022-10-18
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC3701900); 山西省自然科学研究面上项目(202203021211178)
作者简介: 刘 俊(1987—)，男，博士，讲师，从事烟气多污染治理技术方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Key words: selective catalytic reduction method; NH_3; catalyst; NO_x; CO; oxidizability; reaction mechanism

在钢铁冶炼过程中，煤和焦炭等固体燃料的燃烧会导致大气污染物的大量排放，而烧结过程所排放的烟气体量最大、污染物质量浓度最高[1]。NO_x的排放会引起光化学烟雾、酸雨和臭氧层破坏等环境问题[2]；此外，固体燃料燃烧不完全还会产生大量的CO，严重损害身体健康。因此有效降低NO_x和CO的排放量是十分必要的。

解决此问题的方法之一是将CO作为还原剂直接进行选择性催化还原NO_x(CO-SCR)，但是由于烟气中存在大量的O_2而难以实现[3]。目前，去除NO最有效且应用最为广泛的技术是以V_2O_5-WO_3/TiO_2为催化剂、NH_3为还原剂的氨选择性催化还原技术(NH_3-SCR)，但该催化剂在高于350 ℃温度下才有较好的脱硝效率[4]。基于此，研究NH_3-SCR技术协同氧化CO的双功能催化剂是非常有前景的。由于贵金属的价格昂贵、热稳定性差，限制了其在实际工业中的应用。近年来，过渡金属催化剂，特别是Cu基催化剂由于有着良好的氧化还原性能和丰富的酸性位点，受到了广泛的关注与研究。

大量研究者开始对Cu基催化剂在低温下的性能进行改善。如：XU等[5]对活性炭(AC)进行酸处理和负载Cu改性，发现其表现出优异的CO氧化性能；GANG等[6-7]探究出CuO在Al_2O_3载体上的最佳负载量为10.0%；HE等[8]比较了负载10% Cu的Al_2O_3和TiO_2催化剂，发现Cu/TiO_2的活性显著高于Cu/Al_2O_3，这是由于TiO_2具有较高的氧迁移率和较低的氧键强度。基于此，本文采用共沉淀法和湿浸渍法制备yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂，通过XRD、XPS、Raman、NH_3-TPD和O_2-TPD等方法表征该催化剂的催化性能，并通过In-situ DRIFTs探究NH_3-SCR协同氧化CO的反应机理。本文试验开发的NO_x和CO协同净化双功能催化剂，可为我国烧结烟气超低排放提供理论和技术支撑。

1 试验部分

1.1 材料制备

(1) $Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂载体的制备。采用共沉淀法制备混合金属氧化物$Ti_xSn_{1-x}O_2$，试验过程：① 取一定量的$Ti(SO_4)_2$和$SnCl_4$溶于去离子水中，并剧烈搅拌30 min；② 然后将其缓慢加入到剧烈搅拌的氨水溶液中，使溶液pH值达到10，将溶液继续搅拌2 h后陈化24 h，并离心洗涤至中性；③ 在110 ℃温度下干燥12 h，然后在500 ℃空气中煅烧4 h，将样品标记为$Ti_xSn_{1-x}O_2$。

(2) yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂的制备。采用湿浸渍法制备yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂样品，试验过程：① 将$Ti_xSn_{1-x}O_2$载体浸入含有一定量$Cu(NO_3)_2$的水溶液中搅拌30 min，将其加热至80 ℃，直至水分蒸发完；② 随后，将样品在105 ℃下干燥12 h，在450 ℃的空气中煅烧4 h；③ 将样品研磨至均匀的粉末状，并标记为yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$。

1.2 性能测试与表征方法

(1) yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂的性能测试。yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$催化剂的性能测试在固定床的反应器中进行。其中，通入气体的参数：NO、NH_3体积分数均为0.05%，CO体积分数为0.10%，O_2体积分数为5%，H_2O体积分数为5%(使用时)和SO_2体积分数为0.005%(使用时)，N_2为平衡气；总气体流量为100 mL/min，气体空速为60 000 mL/(g·h)。CO转化率、NO_x转化率和N_2选择性值的计算公式如下所示。

$$\alpha_{CO}=\frac{i_{CO}-o_{CO}}{i_{CO}}\times 100\% \tag{1}$$

$$\alpha_{NO_x}=\frac{i_{NO_x}-o_{NO_x}}{i_{NO_x}}\times 100\% \tag{2}$$

$$\gamma_{N_2}=\left(1-\frac{i_{2N_2O}+o_{NO_2}}{i_{NO}-o_{NO}+i_{NH_3}-o_{NH_3}}\right)\times 100\% \tag{3}$$

式中：α_{CO}、α_{NO_x}、γ_{N_2}分别为CO转化率、NO_x转化率、N_2选择性值，%；i_{CO}、i_{NO_x}、i_{NH_3}、i_{2N_2O}分别为CO、NO_x、NH_3、$2N_2O$进入反应器时的体积分数，%；o_{CO}、o_{NO_x}、o_{NO}、o_{NO_2}、o_{NH_3}分别为CO、NO_x、NO、NO_2、NH_3离开反应器时的体积分数，%。

(2) 催化剂表征方法。试验样品性能采用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱分析(XPS)、激光拉曼光谱测定(Raman)、氨气程序升温脱附

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

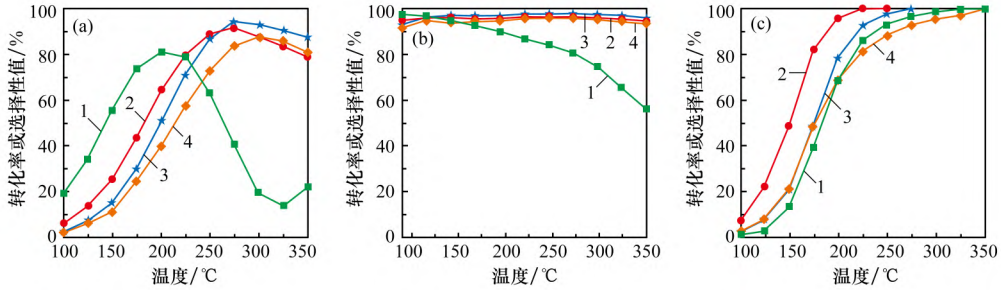
(NH_3-TPD)、氧气程序升温脱附(O_2-TPD)、原位漫反射傅里叶变换红外(In-situ DRIFTs)等方法进行表征。

2　结果与讨论

2.1　催化剂对 NO_x 还原和 CO 氧化性能的影响

2.1.1　Ti 与 Sn 的比例

$0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 催化剂对 NO_x 还原和 CO 氧化的性能随温度的变化如图 1 所示。由图 1(a)可知：与 $0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$($x\neq0$ 时)催化剂相比，$0.5Cu/SnO_2$ 在低温段(<275 ℃)虽然具有较高的 NO 转化率，但是其反应温度窗口狭窄，而且最高的 NO 转化率仅为 80%。由图 1(b)可知：在整个反应区间，$0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$($x\neq0$ 时)催化剂的 N_2 选择性稳定保持在 95% 左右；$0.5Cu/SnO_2$ 随着温度的升高表现出快速降低的趋势。由图 1(c)可知：在整个温度范围内该类催化剂表现出优异的转化率，其中$0.5Cu/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$在 225 ℃达到 100% 转化率。整体来看，当 Ti 与 Sn 的物质的量比为 1∶1时，NO 和 CO 有着较高的转化率和良好的 N_2 选择性。



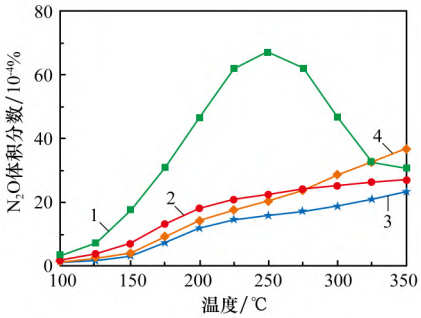
(a) NO 转化率；(b) N_2 选择性值；(c) CO 转化率

1—$0.5Cu/SnO_2$；2—$0.5Cu/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$；3—$0.5Cu/Ti_{0.6}Sn_{0.4}O_2$；4—$0.5Cu/Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_2$。

图 1　$0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 催化剂的 NO_x 还原和 CO 氧化性能

Fig. 1　NO_x reduction and CO oxidation Performance of $0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ catalyst

在 NH_3-SCR 反应中，催化剂的 N_2 选择性主要与 N_2O 的生成量有关。协同反应中副产物 N_2O 的生成量如图 2 所示。由图 2 可知：所有样品中 N_2O 生成量随着温度的升高而增加。$0.5Cu/SnO_2$ 催化剂的 N_2O 生成量随着温度的升高先增加后降低，这可能是由于 $0.5Cu/SnO_2$ 的氧化还原性相对于温度的敏感性很高，在高温段过高的氧化还原性使 NH_3 直接被氧化成 NO，参与 NH_3-SCR 的还原剂的量减少，导致其 NO 转化率降低，低温段的氧化性气氛不足以产生大量的 N_2O。



1—$0.5Cu/SnO_2$；2—$0.5Cu/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$；3—$0.5Cu/Ti_{0.6}Sn_{0.4}O_2$；4—$0.5Cu/Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_2$。

图 2　$0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 催化剂的 N_2O 生成量

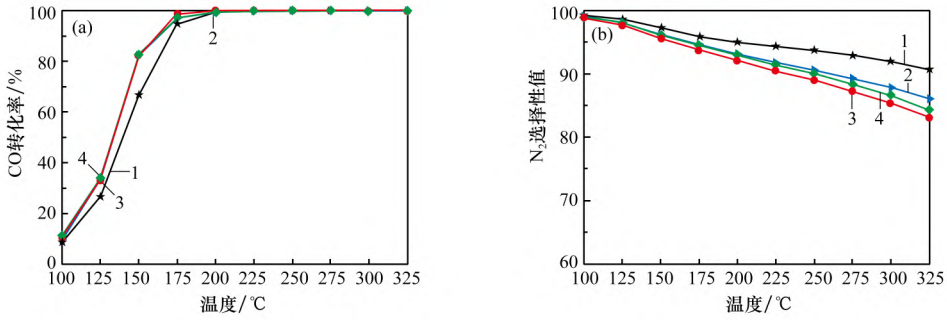
Fig. 2　The generation of N_2O over $0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ catalysts

2.1.2　Cu 负载量

不同 Cu 负载量催化剂对 NO 转化率及 N_2 选择性值的影响如图 3 所示。由图 3 可知：在 175～300 ℃范围内，$1.5Cu/TiSnO_2$ 的 NO 转化率都保持在 80% 以上，该催化剂具有较宽的反应温度窗口；在整个温度区间内，所有样品的 N_2 选择性值都保持在 80% 以上，满足协同反应对催化剂的基本要求。由此可知，每克 $TiSnO_2$ 载体的最优 Cu 负载量为 1.5 mmol。

协同脱除 NO_x 和 CO 的反应中，不同 Cu 负载催化剂对 CO 氧化性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知：所有样品的催化活性接近，这是由于 $0.75Cu/TiSnO_2$ 催化剂不仅需要参与到 NH_3-SCR 反应中还要进行 CO 氧化，两者存在的竞争关系导致活性位点不足。这表明双功能的催化剂需要更多的活性位点，这就需要催化剂载体具有较高的

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

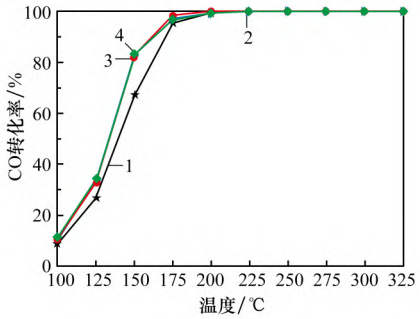


(a) NO 转化率；(b) N_2 选择性值

1—0.75Cu/$TiSnO_2$；2—1Cu/$TiSnO_2$；3—1.5Cu/$TiSnO_2$；4—1.75Cu/$TiSnO_2$。

图 3 不同 Cu 负载量催化剂对 NO 转化率及 N_2 选择性值的影响

Fig. 3 Effects of catalyst with different Cu loading amounts on NO conversion and N_2 selectivity



1—0.75Cu/$TiSnO_2$；2—1Cu/$TiSnO_2$；3—1.5Cu/$TiSnO_2$；4—1.75Cu/$TiSnO_2$。

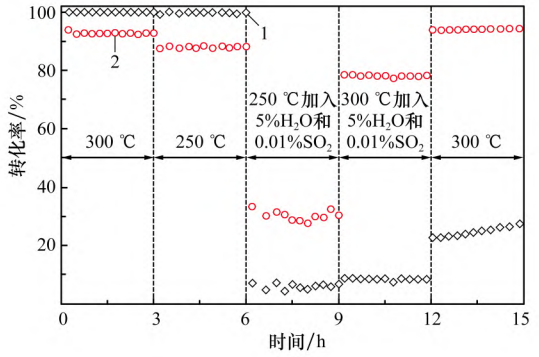
图 4 不同 Cu 负载催化剂对 CO 氧化性能的影响

Fig. 4 Effects of catalyst with different Cu loading amounts on CO oxidation performance

比表面积来分散活性物种。总体看来，1.5Cu/$TiSnO_2$ 催化剂具有最高的协同脱除 NO_x 和 CO 的性能。

2.2 催化剂的抗水抗硫性能

烧结烟气中存在一定量的水蒸气和 SO_2，其会对催化剂造成中毒，导致催化剂失活。因此，考察 1.5Cu/$TiSnO_2$ 催化剂的抗水抗硫能力，试验结果如图 5 所示。在理想条件下，该催化剂在 300 ℃和 250 ℃时能够对 NO_x 和 CO 保持较高的转化率。当 5% H_2O 和 0.01% SO_2 在 250 ℃注入反应体系后，两项转化率迅速降低，NO 转化率为 35% 左右，而 CO 转化率仅为 10%。当升温到 300 ℃时，NO 转化率快速上升，达到 80% 左右，但是 CO 转化率仍然没有较大提高。当切断水蒸气和 SO_2 供入时，CO 转化率为 20%～30%，并且呈现缓慢恢复的趋势，NO 转化率恢复到原来的水平。由于反应物的竞争吸附使得活性位点生成了硫酸盐[9]，进而使 SO_2 中毒。因此，水蒸气对催化剂的中毒是可逆的，而 SO_2 中毒不可逆。结合图 5 可知，催化剂表面生成的硫酸盐对 CO 氧化起到抑制作用，而对 NH_3-SCR 反应影响小，这是由于该催化剂具有较多的 NH_3-SCR 活性位点，丧失的活性位点不足以影响此反应。



1—CO 转化率；2—NO 转化率。

图 5 1.5Cu/$TiSnO_2$ 催化剂在 5%H_2O 和 0.01%SO_2 的忍耐性测试

Fig. 5 Tolerance test of 1.5Cu/$TiSnO_2$ catalyst in 5% H_2O and 0.01% SO_2

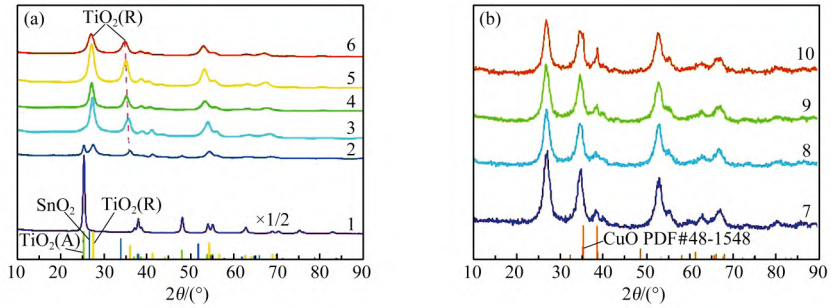
2.3 催化剂的表征

2.3.1 XRD 分析

0.5Cu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$ 样品的 XRD 图谱如图 6(a)所示。由图 6(a)可知：0.5Cu/$TiSnO_2$ 没有观测到 CuO 晶相，这是由于 CuO 在载体上均匀分散，没有发生团簇现象；随着 Sn 掺杂比的增加，$Ti_xSn_{1-x}O_2$ 载体的衍射峰位置逐渐向低角度移动；TiO_2(x = 1)的晶相结构由原来的锐钛矿型(PDF#21－1272)转变为较为稳定的金红石型 TiO_2(PDF#21－1276)；样品中没有单独出现 SnO_2 晶相，这是由于 SnO_2 被成功引入了到 TiO_2 的晶格中。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

不同 Cu 负载量的 $yCu/TiSnO_2$ 催化剂的 XRD 图谱如图 6(b)所示。由图 6(b)可知：在 $0.75Cu/TiSnO_2$、$1Cu/TiSnO_2$ 和 $1.5Cu/TiSnO_2$ 催化剂中，只能观察到 $TiSnO_2$ 载体的衍射峰，这表明 CuO 高度分散在了催化剂表面；当 $yCu/TiSnO_2$ 样品上的 Cu 负载量从 1.5 mmol 增加到 1.75 mmol 时，衍射峰在 $2\theta = 35.5°$和 $38.7°$处显示出明显的晶相，该晶相归属为 CuO(PDF#48－1548)的(1 1 －1)和(1 1 1)晶面。这表明在协同反应中，高分散的 $1.5Cu/TiSnO_2$ 的活性最高，是反应的活性组分。



(a) $0.5Cu/Ti_xSn_{1-x}O_2$；(b) $yCu/TiSnO_2$

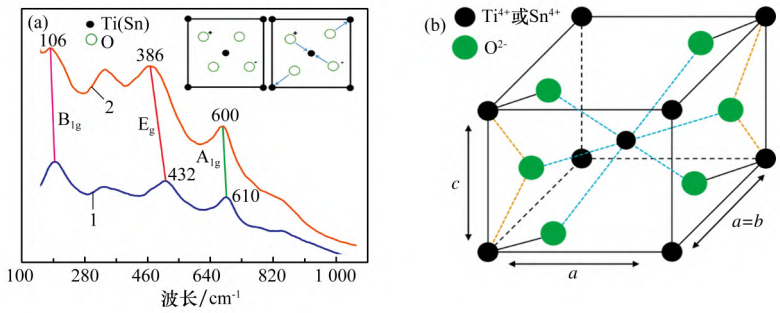
1—$0.5Cu/TiO_2$；2—$0.5Cu/Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_2$；3—$0.5Cu/Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$；4—$0.5Cu/Ti_{0.7}Sn_{0.3}O_2$；5—$0.5Cu/Ti_{0.6}Sn_{0.4}O_2$；6—$0.5Cu/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$；7—$0.75Cu/TiSnO_2$；8—$1Cu/TiSnO_2$；9—$1.5Cu/TiSnO_2$；10—$1.75Cu/TiSnO_2$。

图 6　$yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 6　The XRD diffraction patterns of $yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ catalysts

2.3.2　Raman 分析

$2Cu/TiSnO_2$ 和 $TiSnO_2$ 的 Raman 分析结果如图 7 所示。金红石(TiO_2)表面结构的空间群为 D_{4h}^{14}[P42/mnm(136)]。$TiSnO_2$ 载体上出现 3 个拉曼振动峰，即平行于 c 轴的 E_g(432 cm^{-1})、垂直于 c 轴的 B_{1g}(106 cm^{-1})和 A_{1g}(610 cm^{-1})[图 7(b)]。拉曼振动模式如图 7(a)中套图(沿 c 轴的视图)所示。当铜负载在 $TiSnO_2$ 表面时，金红石(1 1 0)晶面[图 7(a)]和 CuO 之间的 O^{2-} 相互作用导致振幅降低，进而使与该 O^{2-} 相关的 E_g 和 A_{1g}模式振动的拉曼位移减少。该结果表明，当负载的 CuO 在载体的最大分散能力范围内时，活性 CuO 和 $TiSnO_2$ 之间存在强烈的金属－载体相互作用。相比之下，铜的加入对 B_{1g}的影响不大，这是由于 O^{2-} 在 C_4 平面震动，使得拉曼位移最终几乎没有变化。



(a) Raman 分析；(b) $TiSnO_2$ 载体晶体结构示意

1—$TiSnO_2$；2—$2Cu/TiSnO_2$。

图 7　$2Cu/TiSnO_2$ 和 $TiSnO_2$ 催化剂的拉曼光谱分析

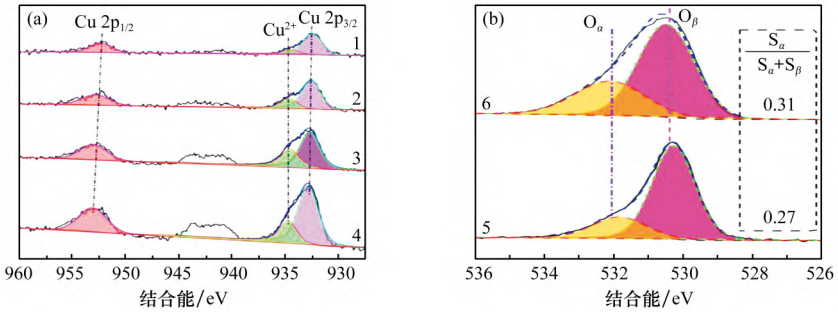
Fig. 7　Raman spectra of $2Cu/TiSnO_2$ and $TiSnO_2$ catalysts

2.3.3　XPS 分析

样品的 Cu 2p 和 O 1s XPS 光谱分析如图 8 所示。由图 8(a)可知：结合能约为 950～958 eV 和 930～938 eV 的两个主峰分别归属为 Cu $2p_{1/2}$ 和 Cu $2p_{3/2}$。由图 8(a)可知：934.7 eV 和 945.1～938.7 eV 附近的峰被认为是 Cu^{2+}，这表明催化剂

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表面上的 Cu 以 CuO 纳米粒子的形式存在。随着铜溶液负载量的增加，CuO 的质量分数先增加，然后保持稳定；当每克 $TiSnO_2$ 载体的 Cu 负载量达到 1.5 mmol 时，Cu^{2+} 的负载量达到最大值，CuO 可以被有效地分散在 $TiSnO_2$ 载体中。由图 8(b) 可知：534～530 eV 范围内的峰归属于表面吸附的氧(O_α)，而 532～528 eV 范围内的峰归属为晶格氧(O_β)。



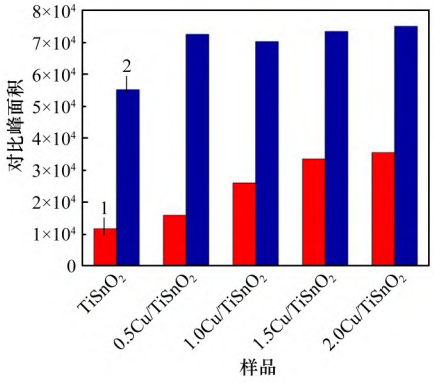
(a) yCu/$TiSnO_2$ 催化剂 Cu 2p 光谱；(b) 2Cu/$TiSnO_2$ 和 2Cu/TiO_2 催化剂 O 1s 光谱

1—0.5/$TiSnO_2$；2—1Cu/$TiSnO_2$；3—1.5Cu/$TiSnO_2$；4—2Cu/$TiSnO_2$；5—1.5Cu/TiO_2；6—1.5Cu/$TiSnO_2$。

图 8 不同 Cu 负载量催化剂的 XPS 光谱分析

Fig. 8 XPS spectral analysis of catalysts with different Cu loads

yCu/$TiSnO_2$ 的 XPS O 1s 光谱分析如图 9 所示。由图 9 可知：O_α 的质量分数随着 Cu 前驱体负载量的增加而增加。$S_\alpha/(S_\alpha+S_\beta)$ 由 O_α 和 O_β 的积分面积计算。很明显，由于 O_α 的迁移率高于 O_β，Cu/$TiSnO_2$ 上的 O_α 质量分数高于 2Cu/TiO_2，且 O_α 在氧化反应中比 O_β 更活跃。该结果表明，$TiSnO_2$ 载体具有更高的表面吸附氧性能。



样品对比峰面积：1—吸附氧；2—晶格氧。

图 9 yCu/$TiSnO_2$ 的 XPS O 1s 光谱

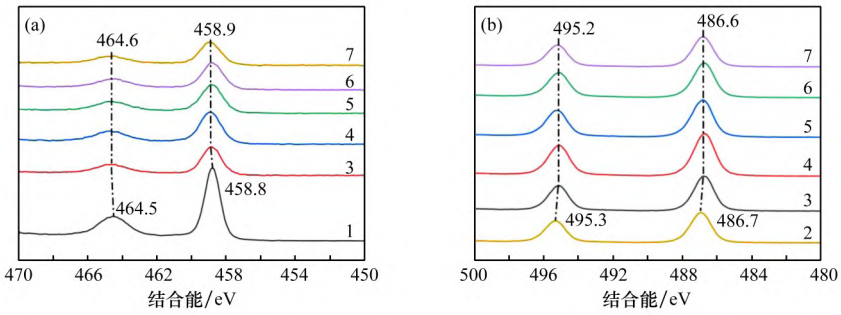
Fig. 9 O 1s XPS spectra of yCu/$TiSnO_2$

yCu/$TiSnO_2$ 催化剂的 XPS Ti 2p 和 Sn 3d 光谱分析如图 10 所示。由图 10(a) 可知，在 458.9 和 464.6 eV 处有两个峰，分别是 Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$。对于纯 TiO_2 载体，这些光电子峰略微向高结合能处转移，这表明 Ti^{4+} 的电离能受掺杂 Sn^{4+} 的影响。随着 Sn^{4+} 外层的额外电子被释放，Ti^{4+} 转变为更高价态以保持电荷平衡，导致 Ti^{4+} 周围的电子云密度降低。由图 10(b) 可知，Sn 3d 的两个光电子峰出现在 486.6 和 495.2 eV。对应于 Ti 2p，Cu/$TiSnO_2$ 中 Sn 3d 的结合能略低于纯 SnO_2 的结合能，这再一次证明 TiO_2 和 SnO_2 两种金属氧化物之间的电子存在相互作用。

2.3.4 O_2-TPD 分析

采用 NH_3-TPD 测试以阐明 yCu/$TiSnO_2$ 样品的表面酸性位点的种类，结果如图 11(a) 所示。由图 11(a) 可知：在 yCu/$TiSnO_2$ 催化剂上观察到 NH_3 的 3 个脱附峰。根据相关文献，α 峰归属于物理吸附的 NH_3，即弱吸附的 NH_3 和吸附在弱 Lewis 酸位点上的 NH_3；β 峰归属为吸附在强酸性位点上的 NH_3，该酸性位点主要由催化剂表面的 Cu^{2+} 离子提供；γ 峰归属于吸附在 Brønsted 酸位点上的 NH_3，并以 NH^{4+} 的形式存在。与 yCu/$TiSnO_2$ 相比，$TiSnO_2$ 载体主要提供 Brønsted 酸性位点，路易斯酸位较少。换句话说，yCu/$TiSnO_2$ 的 Lewis 酸位点以 CuO 活性物种为主。值得注意的是，随着 Cu 负载量的增加，β 峰逐渐向低温偏移。与 1.5Cu/$TiSnO_2$ 样品相比，2Cu/$TiSnO_2$ 的 β 峰面积变小，但没有发生峰位移。该结果证明强金属－载体相互作用可促进 β 峰向低温移动，有利于提高催化剂的低温 NH_3-SCO 活性。当每克 $TiSnO_2$ 载体上的 CuO 负载量超过 1.5 mmol 时，峰面积

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

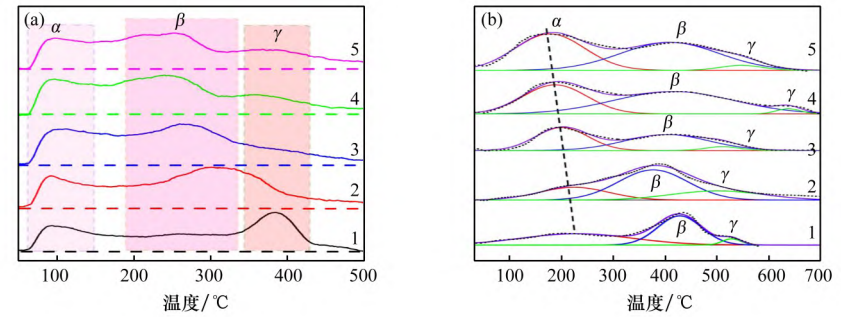


(a) Ti 2p; (b) Sn 3d

1—TiO_2; 2—SnO_2; 3—$TiSnO_2$; 4—0.5Cu/$TiSnO_2$; 5—1Cu/$TiSnO_2$; 6—1.5Cu/$TiSnO_2$; 7—2Cu/$TiSnO_2$。

图 10　$yCu/TiSnO_2$ 催化剂的 XPS 光谱

Fig. 10　XPS spectra of $yCu/TiSnO_2$ catalysts



(a) NH_3-TPD; (b) O_2-TPD

1—$TiSnO_2$; 2—0.5Cu/$TiSnO_2$; 3—1Cu/$TiSnO_2$; 4—1.5Cu/$TiSnO_2$; 5—2Cu/$TiSnO_2$。

图 11　$yCu/TiSnO_2$ 催化剂的 NH_3-TPD 和 O_2-TPD 曲线

Fig. 11　NH_3-TPD and O_2-TPD profiles of $yCu/TiSnO_2$ catalysts

变小，这说明该条件为最佳负载条件，催化剂具有最好的低温催化性能。

$yCu/TiSnO_2$ 样品的 O_2-TPD 曲线如图 11(b) 所示。由图 11(b) 可知：在 30 ~ 700 ℃ 的温度范围内观察到 3 个 O_2 解吸峰，该峰被标记为峰 α，且被归属为表面化学吸附氧；300 ~ 500 ℃ 中温区的 β 峰归属于催化剂表面的晶格氧的解吸峰[10]，高温区的 γ 峰被归属为内部晶格氧的还原峰。随着 Cu 负载量的增加，α 脱附峰逐渐向低温移动，并且表面化学吸附的含氧量增加。

3　反应机理

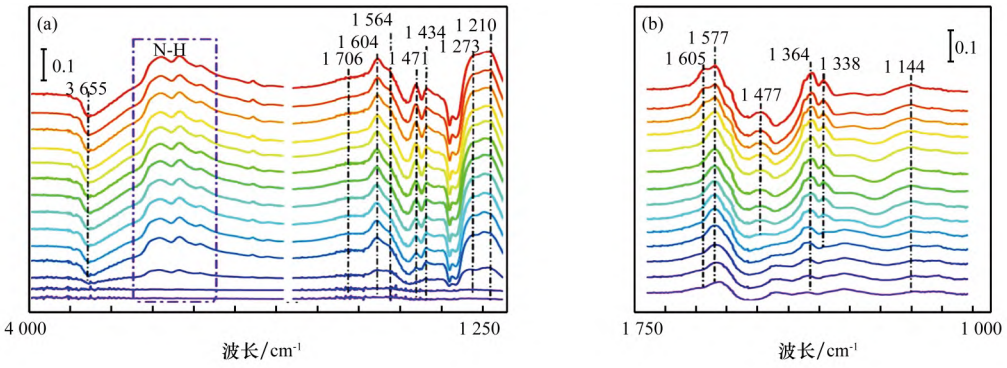
3.1　NH_3-SCR 反应

250 ℃下 NH_3 吸附的原位红外光谱分析如图 12(a) 所示。由图 12(a) 可知：在 3 655 cm^{-1} 观测到的负峰为催化剂表面的羟基(－OH) 提供的 Brønsted 酸位点被 NH_3 占据；3 500 ~ 3 000 cm^{-1} 区间的正峰为 Lewis 酸性位点吸附的 NH_3 的 N-H 键的伸缩振动峰[11]。在原位红外 1 800 ~ 1 100 cm^{-1} 指纹区出现 7 个伸缩振动峰，其中：1 604、1 273 和 1 210 cm^{-1} 是催化剂表面的配位氨 Lewis 酸性位点，1 706、1 471 和 1 434 cm^{-1} 可归属为对称及反对称的 Brønsted 酸位点[12]；1 564 cm^{-1} 归属为吸附的 NH_3 物种脱氢形成的酰胺基(－NH_2) 官能团。这些官能团及酸性位点随着时间的增加强度逐渐增大。

250 ℃下 NO + O_2 的原位红外吸附光谱如图 12(b) 所示。由图 12(b) 可知，1 605、1 577、1 477、1 364、1 338 和 1 144 cm^{-1} 6 个吸附峰分别对应吸附的 NO_2、双齿硝酸盐、单齿硝酸盐、线型亚硝酸盐、单齿硝酸盐和桥式硝酸盐[13]，这些峰也会随着时间的增加逐渐增强。

250 ℃下预吸附的 NH_3 吹扫 1 h 后与 NO + O_2 反应的原位红外光谱分析如图 13(a) 所示。由图 13(a) 可知，在反应 10 min 时，仍能观测到 NH_3 吸附在催化剂表面的酸性位点，其强度逐渐

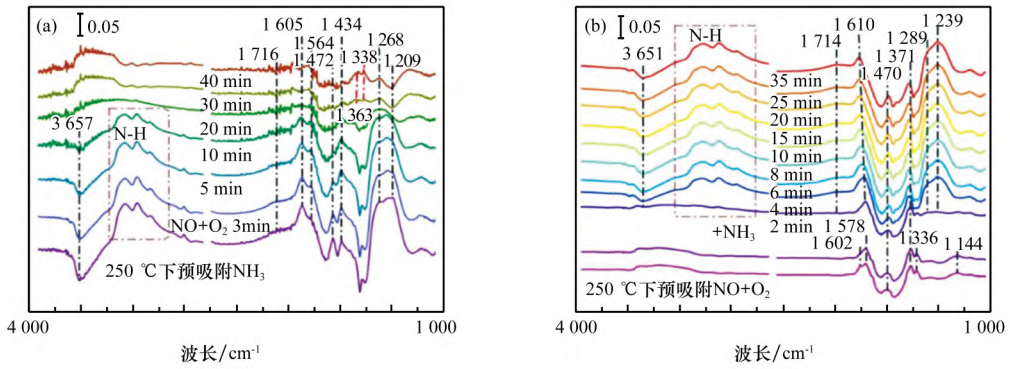
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) NH_3; (b) $NO + O_2$

图 12 1.5Cu/TiSnO$_2$ 的 NH$_3$ 吸附和 NO + O$_2$ 吸附的 In-situ DRIFTs 图谱

Fig. 12 In-situ DRIFTS results of NH_3 adsorption and $NO + O_2$ adsorption over 1.5Cu/TiSnO$_2$



(a) NH_3; (b) $NO + O_2$

图 13 1.5Cu/TiSnO$_2$ 预吸附 NH$_3$ 与 NO + O$_2$ 反应的 In-situ DRIFTs 图谱

Fig. 13 In-situ DRIFTs spectra of 1.5Cu/TiSnO$_2$ preadsorbed NH_3 reacting with $NO + O_2$

降低，这表明催化剂表面吸附的 NH_3 与 $NO + O_2$ 反应，促使催化剂表面的 NH_3 数量降低，导致强度降低。其中可以观测到催化剂表面的 Lewis 酸性位点的消耗速率高于 Brønsted 酸位点，这表明在催化剂表面的配位 NH_3 在参与 SCR 反应时比在 Brønsted 酸位点形成的 NH_4^+ 更加活跃。当反应进行到 20 min 时，催化剂表面的羟基得到释放，负峰消失。随着时间的增加，催化剂表面逐渐出现 1 363 和 1 338 cm^{-1}的红外振动峰，这是线型亚硝酸盐和单齿硝酸盐的伸缩振动峰，表明其在催化剂表面的活性高于双齿和桥式硝酸盐。

250 ℃下预吸附的 $NO + O_2$ 吹扫 1 h 后与 NH_3 反应的原位红外吸附光谱分析如图 13(b) 所示。由 13(b) 可以看出：催化剂表面的硝酸盐以及亚硝酸盐在 NH_3 参与反应 2 min 后迅速消失，其消失速率要高于预吸附的 NH_3 与 $NO + O_2$ 反应，这表明催化剂对 NH_3 的吸附能力高于硝酸盐；然后逐渐出现 NH_3 吸附在催化剂表面的酸性位点、羟基负峰和 N－H 键的伸缩振动峰。这表明催化剂表面的酸性位点先与 NH_3 结合，然后与硝酸盐反应，这与 NH_3-SCR 反应中的 Eley-Rideal(E-R) 机理完全吻合[14]。

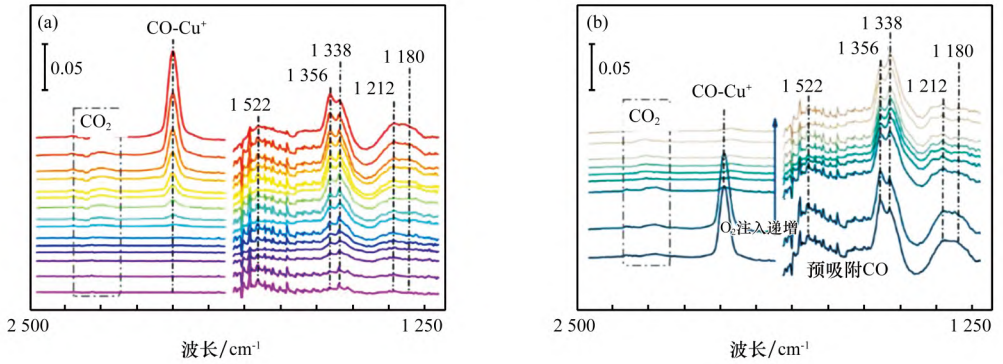
3.2 CO 氧化反应

250 ℃下催化剂吸附 CO 的原位红外光谱分析如图 14(a) 所示。由图 14(a) 可知：所有的峰都随着吸附时间的增加逐渐展现。2 350～2 250 cm^{-1}的小峰为吸附的 CO 与催化剂表面的晶格氧物种反应形成 CO_2。2 131 cm^{-1}为 CO 吸附在催化剂的 Cu 上，形成 CO-Cu^+。在催化剂表面还观测到碳酸氢盐(1 522 cm^{-1})、双齿碳酸盐(1 356、1 338 cm^{-1})和单齿碳酸盐(1 212、1 180 cm^{-1})[15]。通过对吸附 CO 的原位红外结果可以得出，Cu 作为提供 CO 的吸附位点，可与催化剂表面的晶格氧反应生成 CO_2，其中间产物为碳酸氢盐和碳酸盐[16]。

预吸附的 CO 与 O_2 反应的原位红外光谱分析如图 14(b) 所示。在 250 ℃时，遇到外界气相 O_2

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

补充晶格氧时，催化剂表面的活性位点吸附的 CO（2 131 cm^{-1}）又重新与晶格氧物种参与反应，强度迅速降低。这表明催化剂表面的晶格氧物种是参与 CO 氧化的活性氧物种。预吸附 CO 时，在催化剂表面形成的单齿碳酸盐（1 212、1 180 cm^{-1}）随着 O_2 的进一步注入，其反应系统强度降低，而形成的双齿碳酸盐没有明显的变化，这表明单齿碳酸盐在参与 CO 氧化时的活性高于双齿碳酸盐。



（a）CO 吸附；（b）预吸附 CO 与 O_2

图 14　1.5Cu/$TiSnO_2$ 的 CO 吸附和预吸附 CO 与 O_2 反应的 In-situ DRIFTs 图谱

Fig. 14　In-situ DRIFTs spectra of 1.5Cu/$TiSnO_2$ CO adsorption and pre-adsorbed CO reaction with O_2

Mars-van Krevelen（MvK）机理认为，催化剂表面必须存在可以提供一种吸附反应物分子的活性位点，并且该催化剂可以将气相 O_2 转化为晶格氧。可变价的 Cu 可以从 Cu^{2+} 相互转变为 Cu^+，这为吸附 CO 提供了可能。原位红外证明参与反应的氧是催化剂提供的晶格氧，因此可证明 CO 氧化的反应路径在 1.5Cu/$TiSnO_2$ 上以 MvK 机理的形式进行。

4　结　论

本文制备了一种采用选择性催化还原技术（NH_3-SCR）协同氧化 CO 的 $yCu/Ti_xSn_{1-x}O_2$ 催化剂，该催化剂对 NO_x 还原和 CO 氧化都具有较高活性。得到如下结论：

（1）当 Ti 与 Sn 的比例为 1∶1 时，催化剂的性能最佳；当温度高于 200 ℃ 时，NO 转化率超过 80%，CO 转化率接近 100%；当每克 $TiSnO_2$ 载体的 Cu 负载量为 1.5 mmol 时，催化剂有着较高的 NO 和 CO 转化率且 N_2 选择性良好，这归因于催化剂表面较多的酸性位点以及氧化还原中心。

（2）1.5Cu/$TiSnO_2$ 催化剂在含水含硫的恶劣工况下其协同性能下降，300 ℃ 时催化剂对于 CO 氧化的活性依旧很低，但是 NH_3-SCR 反应仍能表现出较高的转化率，说明催化剂表面生成的硫酸盐对 CO 氧化起到抑制作用，而对 NH_3-SCR 反应影响不大。

（3）在 250 ℃ 时催化剂表面大量的酸性位点可以吸附 NH_3，然后与 NO 和 O_2 反应，这符合 E-R 机理。对于 CO 氧化反应符合 MvK 机理，CO 分子还原 Cu^{2+} 在催化剂表面形成 CO-Cu^+，然后与催化剂表面晶格氧反应生成中间产物碳酸盐。

本文试验开发的 NO_x 和 CO 协同净化双功能催化剂，将为我国烧结烟气超低排放提供理论和技术支撑。

参考文献：

[1]　边瑶，王博，沈伯雄，等. 钢铁烧结烟气多污染物协同控制研究进展[J]. 现代化工，2022，42(12)：24－29.
BIAN Yao，WANG Bo，SHEN Boxiong，et al. Research progress on collaborative control of multiple pollutants in steel sintering flue gas [J]. Modern Chemical Industry，2022，42(12)：24－29.

[2]　LIU C，SHI J W，GAO C，et al. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3：A review [J]. Applied Catalysis A：General，2016，522：54－69.

[3]　HAMADA H，HANEDA M. A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide [J]. Applied Catalysis A：General，2012，421：1－13.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] 李永光,安璐,任翠涛,等. 烧结烟气低温SCR脱硝催化剂半工业化试验[J]. 中国冶金,2021,31(2):95-102.
LI Yongguang, AN Lu, RENG Cuitao, et al. Semi-industrial test of low-temperature SCR denitrification catalyst for sintering flue gas[J]. China Metallurgy, 2021, 31(2):95-102.

[5] XU Z, LI Y, LIN Y, et al. Loading mechanism and double-site reaction mechanism of Cu on activated carbon for enhanced oxidation of CO from flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129994-130001.

[6] LU Gang, GRONDELLE J V, ANDERSON B G, et al. Selective low temperature NH_3 oxidation to N_2 on copper-based catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 186: 100-109.

[7] LU Gang, ANDERSON B G, GRONDELLE J V, et al. NH_3 oxidation to nitrogen and water at low temperatures using supported transition metal catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 25: 179-185.

[8] HE S, ZHANG C, YANG M, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia from MAP decomposition[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58: 173-178.

[9] ZHANG N, HE H, WANG D, et al. Challenges and opportunities for manganese oxides in low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3: H_2O resistance ability[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 289: 121464-121475.

[10] LIU H, FAN Z, SUN C, et al. Improved activity and significant SO_2 tolerance of samarium modified CeO_2-TiO_2 catalyst for NO selective catalytic reduction with NH_3[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 671-683.

[11] ALI S, CHEN L, YUAN F, et al. Synergistic effect between copper and cerium on the performance of Cu_x-$Ce_{0.5-x}$-$Zr_{0.5}$ ($x=0.1\sim0.5$) oxides catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 210: 223-234.

[12] ZHANG Z, CHEN L, LI Z, et al. Activity and SO_2 resistance of amorphous $CeaTiO_x$ catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3: in situ DRIFT studies[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 7151-7162.

[13] WANG X, SHI Y, LI S, et al. Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 234-250.

[14] WAQIF M, BAZIN P, SAUR O, et al. Study of ceria sulfation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 11: 193-205.

[15] QI L, YU Q, DAI Y, et al. Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO_2 catalysts for CO oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 119: 308-320.

[16] KANG R, WEI X, BIN F, et al. Reaction mechanism and kinetics of CO oxidation over a $CuO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 565: 46-58.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net