

Ce 联合 Nb/Co 改性稀土尾矿催化剂 NH₃-SCR 性能及脱硝机理研究

侯丽敏^{1,2}, 王甜甜¹, 许杰¹, 高红敏¹, 武文斐^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院 内蒙古自治区高效洁净燃烧重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古科技大学 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 白云鄂博稀土尾矿含有 Fe、Ce 等利于催化脱硝的活性元素, 作为天然矿物对环境友好且成本低, 是作脱硝催化剂的天然原料, 但稀土尾矿催化剂温度窗口较窄(350~450 °C)。为拓宽稀土尾矿催化剂的温度窗口, 用 Ce、Nb、Co 改性稀土尾矿, 采用水热法制备了一系列 Ce-M(Nb, Co)改性稀土尾矿催化剂, 探究元素比例及元素种类对脱硝性能的影响。通过 BET、XRD、XPS、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 对改性稀土尾矿进行表征分析, 并利用原位红外技术对 Ce-Co 改性稀土尾矿的 NH₃-SCR 机理进行了探究。结果显示, Ce-Nb(2:1)改性稀土尾矿在 300~400 °C 脱硝效率最高为 85%, Ce-Co(2:1)改性稀土尾矿在 250~400 °C 脱硝效率能够达到 90%。Nb 和 Co 的加入提高了催化剂表面 CeCO₃F 的分散度, 暴露更多活性吸附位点。同时, 元素之间的相互作用促进了电子的转移, Nb⁵⁺ 的形成阻碍了 Ce⁴⁺ 的还原, 调节了氧化还原性能, 使得 Ce-Nb 改性稀土尾矿具有优异的 N₂ 选择性。而 Co 的加入提高了催化剂氧化还原能力, 使得 Co³⁺ 增加, 进而提高 Brønsted 酸性位的吸附强度, NH₄⁺ 及 Co³⁺-NH₂ 能够首先与 NO 反应, 形成 NH₃HNO 及 NH₂NO 等中间产物, 催化剂表面 NH₃-SCR 同时遵循 E-R 机理和 L-H 机理, E-R 机理占主导。

关键词: CeO₂; 过渡金属; 稀土尾矿; NH₃-SCR; 脱硝机理

中图分类号: TG146.4⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2588-11

煤炭是我国的主要能源消耗, 大量使用会产生 NO_x 这一危害较大并且难处理的大气污染物^[1], NO_x 的排放会带来温室效应、酸雨、光化学烟雾等环境问题, 同时对人体危害极大。国务院印发的《“十四五”节能减排综合工作方案》中已明确提出 2025 年 NO_x 排放总量要比 2020 年下降 10% 以上, 因此, 为确保完成“十四五”节能减排目标和实现碳达峰、碳中和, 优化设计 NO_x 脱除技术具有重要的现实意义。

在众多控制 NO_x 的方法中, 选择性催化还原 (NH₃-SCR) 技术已经成为目前世界范围内应用最广泛的烟气脱硝技术, 催化剂是该技术的核心。目前, 钒基催化剂是研究领域内较为成熟、商业应用最为广泛的催化剂体系, 但 V₂O₅ 价格昂贵且具有毒性, 如果处理不当, 会给环境带来二次污染, 因此, 研究绿色高效、无毒害的非钒基催化剂迫在眉睫。

CeO_x 具有多变的价态以及良好的氧化还原性能, 因此 Ce 元素被广泛应用于催化剂的改性研究。但纯

CeO_x 表面酸性弱, 易失活, 因此常通过元素掺杂、载体改性等手段来提升其活性。熊志波^[2]研究了 Ce 掺杂量对铁铈复合氧化物催化剂脱硝性能的影响, 随着摩尔分数增加, Ce 与 Fe 相互作用增强, 低温脱硝效率得到提升, 在 150~350 °C 脱硝效率能够达到 90% 以上。谢鹏^[3]探究了 Co-Ce 纳米复合材料的脱硝性能, 300 °C 以下最高能达到 74% 的 NO_x 转化率, Ce-Co 之间的协同作用使得 Co₃O₄ 与 CeO₂ 紧密结合形成异质复合结构, 协同作用随着 Co³⁺/Co³⁺+Co²⁺ 相对含量的升高而增强, 对催化剂的催化活性造成直接影响。吴尚等^[4]制备了 Mn-Ce-Fe-Co-O_x 催化剂, 其活性组分呈现出高度分散的无序丝绒状弱晶相, 增加了表面弱酸性位, 在 170 °C 脱硝效率达到 83.7%。Ali 等^[5]制备了 Fe_x-Nb_{0.5-x}-Ce_{0.5} 催化剂, 在 180~400 °C 范围内表现出 90% 以上的 NO_x 转化率, N₂ 选择性近 100%, Nb、Fe 和 Ce 之间的强相互作用增加了催化剂的表面积、氧化还原能力, 以及表面酸量, 增强了对 NH₃ 的吸附和活化, 从而利于吸附的硝酸盐和 NH₃ 物种参与反应

收稿日期: 2022-07-09

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909102); 内蒙古自然科学基金(2019ZD13, 2020BS05030); 国家自然科学基金(51866013); 内蒙古自治区本级事业单位引进人才科研启动支持经费

作者简介: 侯丽敏, 女, 1988 年生, 博士, 讲师, 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: neuhlm@163.com

中去。因此,多种适量元素之间的协同作用势必会利于脱硝催化剂脱硝活性的提高。

白云鄂博稀土尾矿作为天然矿物对环境友好且成本低,含有 Fe、Ce、Nb 等利于催化脱硝的活性元素,铁钨协同作用明显,各元素之间有着复杂的共生关系^[6],因此稀土尾矿是作脱硝催化剂的天然原料。但稀土尾矿催化剂温度窗口较窄(350~450 °C),为拓宽稀土尾矿催化剂的温度窗口,进一步添加了稀土尾矿中原有的矿物元素 Ce、Nb 及过渡金属元素 Co,制备了 Ce-M(Nb, Co)改性稀土尾矿催化剂,利用元素之间原有的协同关系来提高稀土尾矿催化剂的脱硝活性。

1 实验

1.1 催化剂制备

实验所用材料有内蒙古自治区包头市白云鄂博矿区的稀土尾矿、硝酸铈、草酸铌和硝酸钴固体颗粒。采用水热法制备了 Ce-M(Nb,Co)改性稀土尾矿催化剂,具体过程是:白云鄂博稀土尾矿经球磨后过筛(孔径 830 μm),根据不同的 Ce 与 M 之间的比例(1:1, 2:1, 3:1),称取定量硝酸铈及稀土尾矿,溶于水后,磁力搅拌 1 h,然后加入一定量硝酸钴或草酸铌,制成混合溶液,常温下磁力搅拌 2 h 后倒入水热反应釜,置于马弗炉中,120 °C 水热 12 h,取出后静置水洗,80 °C 烘干,制得 Ce-M(Nb, Co)改性稀土尾矿催化剂。

1.2 脱硝性能测试

NH₃-SCR 催化脱硝反应在固定床反应装置中进行。将气体 NO、NH₃、N₂ 和 O₂ 经混气箱混合,模拟工业烟气,在反应器(立式管式炉)中反应后,利用烟气分析仪监测气体浓度及组分的实时变化。实验混合气总流量为 100 mL/min,通入 500 μL/L NH₃ 和 500 μL/L NO, O₂ 体积分数为 6%, N₂ 作为平衡气,空速为 10 000 h⁻¹。将催化剂样品放入反应器中,反应温度为 200~500 °C,升温速率为 10 °C/min,每 50 °C 检测一次,脱硝效率(NO_x 转化率)及 N₂ 选择性评价指标分别用下式计算:

$$\eta_1 = \frac{\text{NO}_{x(\text{in})} - \text{NO}_{x(\text{out})}}{\text{NO}_{x(\text{in})}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{2\text{N}_2\text{O}_{(\text{out})}}{\text{NO}_{x(\text{in})} + \text{NH}_{3(\text{in})} - \text{NO}_{x(\text{out})} - \text{NH}_{3(\text{out})}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_1 为该工况下 NO_x 转化率; η_2 为该工况下 N₂ 选择性; NO_{x(in)} 为该工况下进口 NO_x 体积分数; NO_{x(out)} 为该工况下出口 NO_x 体积分数; NH_{3(in)} 为该工况下进口 NH₃ 体积分数; NH_{3(out)} 为该工况下出口 NH₃ 体积分

数; N₂O_(out) 为该工况下出口 N₂O 体积分数。

1.3 分析测试仪器

用 X 射线衍射仪 (SmartLab 9 kW) 测试催化剂的物相组成,扫描范围为 10°~90°;扫描速度为 5°/min;用比表面积及孔径分析仪 (3H-2000PS1) 检测比表面积、孔容和孔径;用化学吸附仪 (PCA-1200) 测试氧化还原性能和表面酸性位种类及分布;用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB250XI) 测试表面元素组成及价态变化情况。

原位红外 (in situ DRIFTS) 实验用傅里叶红外光谱分析仪 (DMA242CDSC204STA449C) 进行,通过催化剂表面的稳态反应和瞬态反应,分析催化过程中吸附态 NH₃ 和 NO_x 物种的存在形式及随温度的变化情况,分析 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂 NH₃-SCR 反应机理。在 400 °C 下使用 N₂ 对催化剂进行吹扫预处理 30 min,以去除催化剂表面及孔结构中的挥发性物质,对 400~50 °C 温度段内间隔 50 °C 记录背景光谱。降温至 50 °C 后,通入 NO+O₂/NH₃, 吸附 1 h 后通入 N₂, 随后以 10 °C/min 的速率升温至 400 °C,对 50~400 °C 温度段内间隔 50 °C 记录光谱。瞬态吸附分为 2 个部分,首先进行 NH₃ 预吸附,对催化剂在 200 °C 下 N₂ 吹扫 30 min 后,升温至 350 °C,通入 NH₃ 气体 1 h,关闭后 N₂ 吹扫 30 min,记录背景光谱,再通入 NO+O₂,同时开始依时间梯度记录光谱。第二部分为 NO+O₂ 预吸附,对催化剂在 200 °C 经 N₂ 吹扫 30 min 后,升温至 350 °C,通入 NO+O₂ 气体 1 h,关闭后 N₂ 吹扫 30 min,记录背景光谱,再通入 NH₃,同时开始依时间梯度记录光谱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 NH₃-SCR 脱硝活性

图 1a 和 1b 为 Ce-Nb 改性稀土尾矿和 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂的脱硝效率,图 1c 和 1d 为 Ce-Nb 改性稀土尾矿及 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂氮气选择性随温度的变化趋势。从图 1a 看出,Ce 与 Nb 最佳比例为 2:1,与 Ce 改性稀土尾矿相比,温度窗口由 250~400 °C 缩小为 300~400 °C,与 Nb 改性稀土尾矿相同。这说明在此样品中,Nb 元素抑制了 Ce 元素对低温催化活性的促进作用,Ce-Nb 之间的相互作用主要增强了中高温段的脱硝性能,脱硝效率提升约 5%,反应温度为 350 °C 时达到最高 NO_x 转化率 85%。不同元素比例催化剂按脱硝效率由高到低排序为 Ce-Nb(2:1)>Ce-Nb(3:1)>Ce-Nb(1:1),可以看出,活性元素的添加并不是越多越好。从图 1c 看出,随着 Nb 的引入,明显提升了催化剂的 N₂ 选择性,在反应温度窗口内均接近 100%。

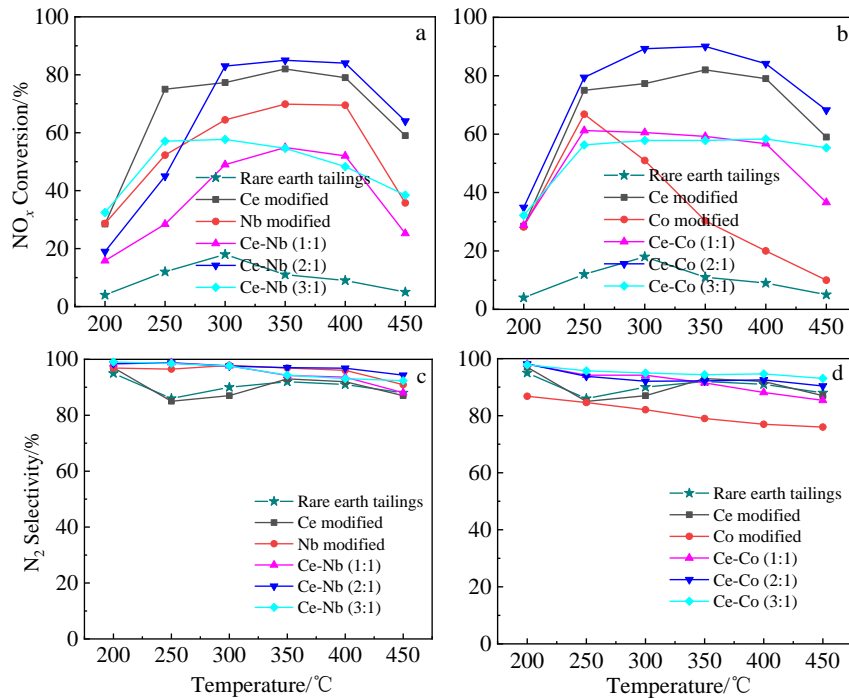


图 1 Ce-Nb 和 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂 NO_x 转化率及氮气选择性

Fig.1 NO_x conversion (a, b) and N₂ selectivity (c, d) of two kinds of catalysts: (a, c) Ce-Nb modified rare earth tailings, (b, d) Ce-Co modified rare earth tailings

从图 1b 看出, Ce 与 Co 最佳比例为 2:1。与 Ce 改性稀土尾矿催化剂相比, 脱硝效率提升 10%, 在 350 °C 能够达到 90% 以上, 且比 Co 改性稀土尾矿催化剂的温度窗口拓宽 100 °C, Ce-Co(1:1)和 Ce-Co(3:1)改性催化剂脱硝活性及变化趋势一致。进一步分析发现, Ce 含量过高或过低都会降低催化剂脱硝效率, 说明在 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中, Ce 起主导作用, Co 对 Ce 起调节作用, 活化活性组分, 使得 Ce-Co、Ce-Fe 之间的协同作用得到充分发挥, 从而促进脱硝活性的提高。图 1d 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂的 N₂ 选择性, 较 Ce 改性稀土尾矿催化剂有小幅提升, 较 Co 改性稀土尾矿催化剂提升 15%, 均在 90% 以上。

综上所述, 双元素改性中, 2 种元素达到最佳比例时会不同程度促进脱硝性能的提升。Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂同时具备优良的脱硝效率和 N₂ 选择性, 总体上优于 Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂。

2.2 催化剂表征结果与分析

2.2.1 物相组成分析

图 2a 为稀土尾矿催化剂 XRD 图谱, 图 2b 为 Ce 改性、Ce-Nb(2:1)和 Ce-Co(2:1)改性稀土尾矿催化剂的 XRD。由图 2a 可知, 稀土尾矿主要由萤石(CaF₂)、石英(SiO₂)等矿物组成, 并且还有一定量具有脱硝活性的赤铁矿(Fe₂O₃)及氟碳铈矿(CeCO₃F)。由图 2b 可知,

双元素改性稀土尾矿主要由氟碳铈矿(CeCO₃F)、石英(SiO₂)、赤铁矿(Fe₂O₃)、萤石(CaF₂)、白云石组成, 均没有出现 CeO_x 衍射峰, 说明 CeO_x 均匀分散在催化剂表面, 或以无定形形式存在。Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂 XRD 图谱中未见 CoO_x 的衍射峰, 说明 CoO_x 也均匀分散在稀土尾矿表面, 或保持无定形状态。与 Ce 改性稀土尾矿相比, Co 的引入使得 CeCO₃F 和 Fe₂O₃ 的结晶度略微降低, 提高了活性组分的分散度。Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂 XRD 图谱中, 在 40.04° 出现了 NbO₂ 的衍射峰, 在 14.26°、17.22°、24.06° 和 32.12° 出现了多个 Nb₂O₅ 的衍射峰。同时, 所有 CeCO₃F 的衍射峰强度较 Ce 改性稀土尾矿和 Ce-Co 改性稀土尾矿显著降低, 说明 Nb 抑制了活性物质的结晶, 对提高活性组分分散度有很强的促进作用, 从而提供更多的活性吸附位点, 并且已有研究表明, 当活性组分高度分散时, 其表面的缺陷位增多, 有利于反应物的吸附和活化^[7]。

需要说明的是, 图 2b 中 Ce-Nb(2:1)改性稀土尾矿催化剂和 Ce 改性稀土尾矿催化剂的 XRD 图谱中在 57° 和 68° 的峰为 Al₂O₃ 衍射峰, 这是由于球磨过程中球磨罐壁上的部分氧化铝被刮下混合在稀土尾矿中, 而在球磨 Ce-Co(2:1)改性稀土尾矿时使用玛瑙罐, 结果没有发现 Al₂O₃ 衍射峰。综合活性及多种表征结果表明, 混入的 Al₂O₃ 不会对改性稀土尾矿催化剂产生影响。

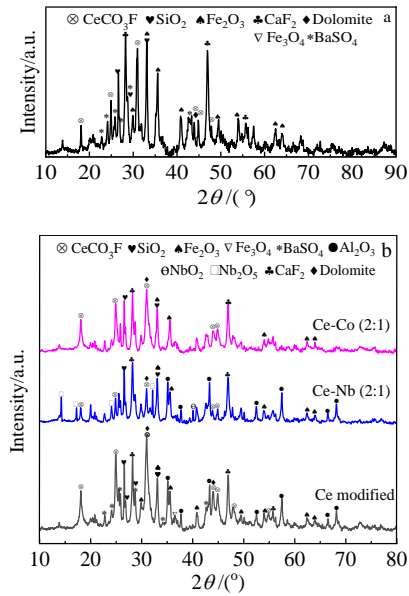


图 2 稀土尾矿催化剂和改性稀土尾矿催化剂 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of rare earth tailings (a) and modified rare earth tailings (b)

2.2.2 催化剂比表面积及孔结构分析

图 3 为 3 种催化剂在最优元素比例下的 N₂ 吸附-脱附等温线, 其中 Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂吸附量最低。3 种催化剂均表现出典型的 IV 型等温线, 并有 H3 型滞回环, 表明样品中存在的介孔主要由狭缝或裂纹状孔隙组成, 同时, 滞回环的出现表明此时介孔表面出现毛细凝聚体系^[8], 吸附现象主要在外表面发生, 说明 Ce 及其他元素通过相互作用可以很好地存在于催化剂表面参与反应。

表 1 列出了各催化剂的比表面积及孔结构测试结果。Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂的比表面积、孔容和孔径较 Ce 改性稀土尾矿催化剂有小幅下降, 这是由于 Nb 作为活性组分加入催化剂时, 在催化剂表面被

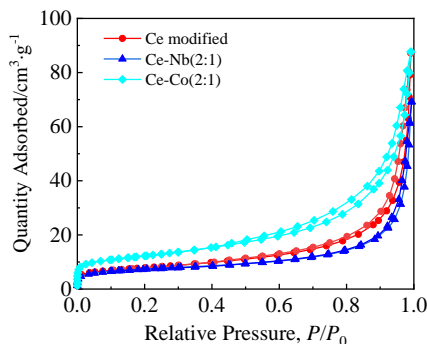


图 3 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of three catalysts

表 1 3 种催化剂比表面积及孔结构

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of catalysts

Catalyst	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Pore volume/mL·g ⁻¹	Pore size/nm
Ce modified	27.07	0.1349	19.92
Ce-Nb(2:1)	24.53	0.1070	17.45
Ce-Co(2:1)	42.20	0.1356	12.85

氧化为铌氧化物微粒, 微粒会堵塞稀土尾矿表面的微孔。而 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂比表面积明显增大, 比 Ce 改性稀土尾矿增加了 15 m²/g, 同时孔径减小、孔容增加, 说明 CoO_x 附着在孔道内部, 细化了孔径, 为气态反应物提供更多吸附位点, 其对应的脱硝效率也得到明显提升。这表明比表面积对脱硝效率产生重要影响, 掺杂的元素不同, 对催化剂比表面积和脱硝效率影响的结果和程度也不同。

2.2.3 催化剂氧化还原性能分析

图 4 为 Ce-Nb 和 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂的 H₂-TPR 曲线, 表 2 为测得的相同质量催化剂在相同时间段内耗氢量。从图 4a 中看出, 300~410 °C 间的峰为表面氧的还原峰, Ce 改性稀土尾矿催化剂 H₂-TPR 曲线中在 550 °C 左右的峰归属为 Fe₂O₃ 转化为 Fe₃O₄ 和表相 CeO₂ 的还原峰, 而 Fe₃O₄→FeO 与 FeO→Fe 的活化能和速率常数很相近, 则认为两步是一起完成的, 所以 750 °C 左右的还原峰为 Fe₃O₄→Fe 的还原峰或体相 CeO₂ 的还原峰^[9]。Nb 引入后, Fe₂O₃ 和表相 CeO₂ 的还原峰峰强明显减弱, 这是由于草酸铌在 200~330 °C 时内部结构发生变化, 开始分解为 Nb₂O₅^[10], 并分别与铁、铈氧化物发生反应抑制了铁氧化物和铈氧化物的氧化还原反应。此外, Ce-Nb(1:1) 改性稀土尾矿催化剂在 700~800 °C 有较宽的还原峰, 归属为 Fe₃O₄→Fe、体相 CeO₂ 以及 Nb₂O₅ 的还原, 而 Ce-Nb(2:1) 和 Ce-Nb(3:1) 改性稀土尾矿催化剂在 712 °C 附近的还原峰对应于 Fe₃O₄→Fe 和体相 CeO₂ 的还原, 827 °C 对应 Nb₂O₅ 的还原^[5]。这说明 Fe、Ce、Nb 之间存在明显的相互作用, 抑制了催化剂的活性组分在反应过程中的团聚, 进而有利于提高催化剂的稳定性^[11]。结合图 4a 和表 2 看出, Nb 的加入使得高温氧化还原性能略微提升, 但低温耗氢量显著下降, 导致整体氧化还原性能降低, 这可能是其低温活性低但 N₂ 选择性较高的原因。

从图 4b 看出, Ce-Co(2:1) 改性稀土尾矿催化剂有 6 个氧化还原峰, 290 °C 属于催化剂表面氧的还原峰, 410 °C 为 Co³⁺→Co²⁺ 的还原峰, 460 °C 为 Co²⁺→Co 的还原峰^[12], 520 °C 为表相 CeO₂ 和 Fe₂O₃→Fe₃O₄ 的

还原峰，705 °C 为 Fe₃O₄→FeO 的还原峰，860 °C 归属为 FeO→Fe 的还原峰，同时伴随着体相 CeO₂ 的还原。此外，Co 的加入降低了还原峰的起始温度，说明 Co 和 Ce 在最佳比例下相互作用使得催化剂更易氧化还原。从表 2 可以看出，Ce-Co(1:1)改性稀土尾矿耗氢量最大，为 15.08 mmol/g，但此时对应的活性明显降低，说明氧化还原能力过强会使氨进一步氧化，影响 SCR 脱硝活性。

2.2.4 催化剂表面元素价态分析

图 5a~5c 分别为各类改性催化剂中最优元素比例下 Ce 3d、Fe 2p、O 1s 的 XPS 图谱，表 3 为 Ce-M 改性稀土尾矿催化剂各元素价态占比。从图 5a 中看出，Ce 3d 可以分为 8 个子峰，u、v 分别代表 Ce 3d_{5/2} 和

Ce 3d_{3/2}，u₁、v₁ 归属于 Ce³⁺ 的结合能峰，v、v₂、v₃、u、u₂、u₃ 归属为 Ce⁴⁺ 的结合能峰，说明 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 同时存在于催化剂表面，且主要以 Ce⁴⁺ 形式存在。通过拟合分峰发现加入 Nb、Co 后，Ce 3d_{3/2} 的结合能峰明显向高结合能偏移，表面 Ce⁴⁺ 的活跃度提高，Nb 和 Co 与 Ce 之间分别发生式 (3) 和式 (4) 所示的反应：



同时，结合表 3 发现，Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中 Ce³⁺ 含量增加尤为明显，此处 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 之间的相互转化能够增加 Ce 改性稀土尾矿催化剂的氧空位并增大储释氧能力^[13]，与 H₂-TPR 结果相符。在 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中还发现其 Ce 3d_{5/2} 的峰较 Ce 改性稀土尾矿略微向低结合能偏移，证明了 Ce-Co 发生相互作用，Co₃O₄ 作为供电子基团使得催化剂电子云密度增加。

从图 5b 中看出，Fe 2p 有 4 个结合能峰，724.52~725.12 和 712.32~716.08 eV 归属为 Fe³⁺，710~712.38 和 718.81~721 eV 属于 Fe²⁺，催化剂表面同时存在 Fe³⁺ 和 Fe²⁺^[14-15]。Nb 引入后，结合能峰大部分向低结合能偏移，Fe 原子密度增加，利于增加 Lewis 酸位点。同时由表 3 可知，Fe³⁺ 占比提升至 78.18%，提供更多氧空位，促进了“快速 SCR”反应的进行。加入 Co 后，Fe 的峰向高结合能偏移，增强了 Ce 对 Fe 的强诱导作用，使得电子云排布发生变化，向 Ce 方向偏移，利于 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 之间的相互转化，如下式 (5) ~ (7)：



从图 5c 看出，O 1s 被分为 2 个子峰，在 530 eV 处的晶格氧物种记为 O_β，531.75~531.84 eV 附近的化学吸附氧(如 O²⁻ 和 O⁻)记为 O_α。通常情况下认为化学吸附氧 O_α 迁移率强，有助于 NO 快速氧化成 NO₂^[16-17]，加快“快速 SCR”反应进程。Nb 的加入使得催化剂表面 O_α 减少，出现少量 O_β，结合 H₂-TPR 及式(5)、(7) 分析原因为：Nb⁵⁺ 将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺，Fe³⁺ 占比增加，Fe²⁺ 含量减少，阻碍了 Fe²⁺ 将 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺，抑制了表相 CeO₂ 的还原，氧化还原能力降低，但晶格氧的出现调节了催化剂表面的氧化还原能力，提高了 N₂ 选择性。

通过 Co 2p 的 XPS 图谱 (图 5d) 看出，Co 2p_{3/2} 可以分为 2 个峰，其中 782.59 eV 对应 Co²⁺，780.92 eV 对应 Co³⁺^[18-19]，说明了 CoO_x 是以 Co₃O₄ 和 CoO 混合

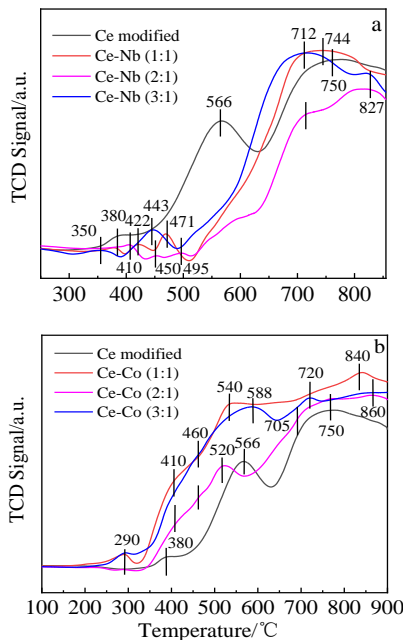


图 4 改性后催化剂 H₂-TPR 曲线

Fig.4 H₂-TPR curves of Ce-Nb modified rare earth tailings (a) and Ce-Co modified rare earth tailings (b)

表 2 催化剂耗氢量

Table 2 Hydrogen consumption of the catalyst

Catalyst	H ₂ consumption/mmol g ⁻¹
Ce modified	6.64
Ce-Nb(1:1)	4.87
Ce-Nb(2:1)	3.02
Ce-Nb(3:1)	5.45
Ce-Co(1:1)	15.08
Ce-Co(2:1)	11.12
Ce-Co(3:1)	14.11

的形式存在, 其中 Co³⁺ 占比为 50.73%, 是 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中的主要活性物种。通过 Nb 3d 的 XPS 图谱 (图 5d) 看出, 209.88 和 206.88 eV 归属为

Nb⁵⁺, 207.58 和 205.28 eV 归属为 Nb⁴⁺[5], Nb⁵⁺ 的大量存在促进了 Fe³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的形成, 见式(4)和式(7), 与前文分析一致。

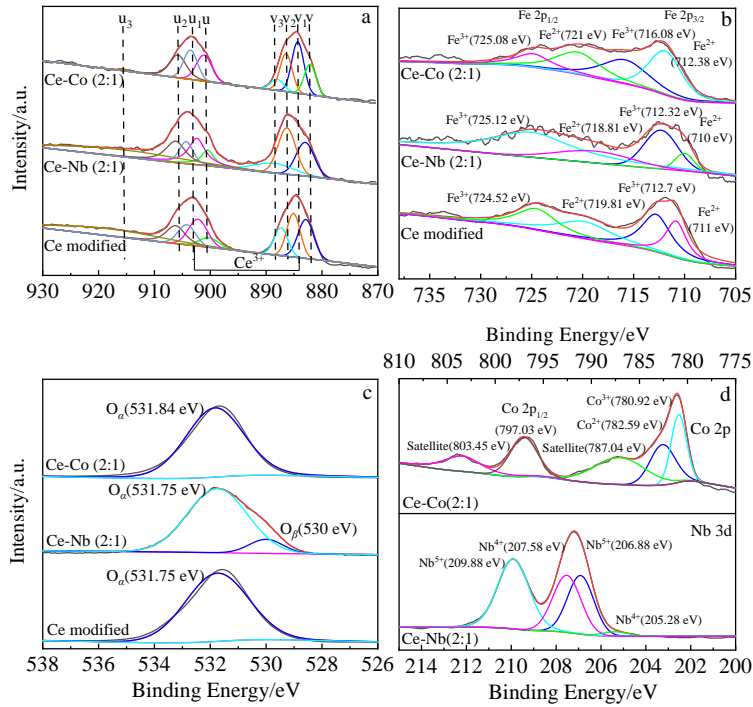


图 5 催化剂活性元素 XPS 图谱

Fig.5 XPS patterns of the catalysts' active elements: (a) Ce 3d, (b) Fe 2p, (c) O 1s, and (d) Co 2p and Nb 3d

表 3 催化剂活性元素各价态占比

Table 3 Valence ratio of each element of the catalyst			
Valence ratio/%	Ce modified	Ce-Nb(2:1)	Ce-Co(2:1)
Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)	24.8	25.8	40.6
Fe ³⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	54	78.18	46.78
O _α /(O _α +O _β)	100	88.93	100

2.2.5 催化剂表面 NH₃ 吸附能力分析

图 6a 和 6b 分别为 Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂及 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂的 NH₃-TPD 曲线, 表 4 为催化剂的 NH₃ 吸附量。一般认为低温下的 NH₃ 吸附峰对应吸附在 Brønsted 酸位点上的 NH₄⁺ [20], 300 °C 以上范围内峰对应于吸附在 Lewis 酸位点上的 NH₃ [21]。

由图 6a 看出, Nb 加入后出现 4 个吸附峰, 在 100~200 °C 之间的峰归属为 Brønsted 酸位点的弱吸附峰, 300~510 °C 之间的峰为 Lewis 酸位点的强吸附峰, Lewis 酸位点吸附峰位置较 Ce 改性稀土尾矿向高温偏移。这说明 Nb 的加入不仅增加了酸位点数量, 还增加了吸附位点的强度, 进而提高了中高温活性。从表 4 看出, Ce-Nb 改性稀土尾矿催化剂按 NH₃ 吸附量排序依次为 Ce-Nb(2:1)>Ce-Nb(1:1)>Ce-Nb(3:1), 与脱硝

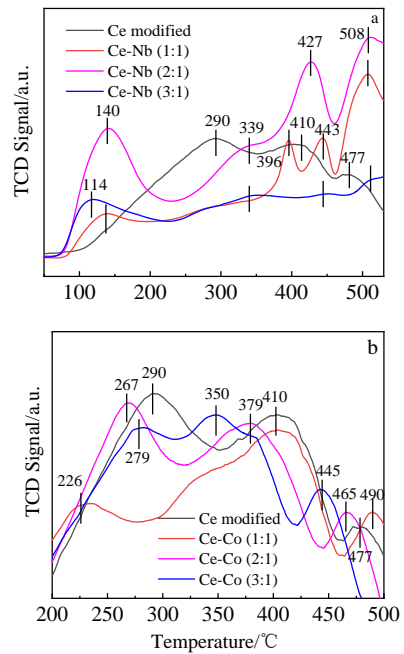


图 6 改性后催化剂 NH₃-TPD 曲线

Fig.6 NH₃-TPD curves of Ce-Nb modified rare earth tailings (a) and Ce-Co modified rare earth tailings (b)

表 4 催化剂 NH₃ 吸附量

Table 4 NH ₃ adsorption capacity of the catalyst	
Catalyst	NH ₃ adsorption/mmol g ⁻¹
Ce modified	11.5
Ce-Nb(1:1)	13.58
Ce-Nb(2:1)	22.54
Ce-Nb(3:1)	8.60
Ce-Co(1:1)	10.86
Ce-Co(2:1)	11.47
Ce-Co(3:1)	11.1

效率变化趋势一致, 吸附量大则脱硝效率高。这说明 Ce 元素占比过大时会抑制 Nb₂O₅ 发挥增加表面酸量的作用, 而适当的元素比例利于 Ce-Nb 之间发生相互作用, 使 Ce-O 的配位键长度增加, 从而使表面酸性增大^[22], 进而促进 NH₃ 在催化剂表面的吸附和活化。

由图 6b 看出, Co 的加入使吸附峰的起始温度随着 Ce-Co 比例的降低而向低温偏移, Co³⁺增加了中强酸位点和部分弱酸位点^[12], Brønsted 酸位在 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂表面占比增大, 并且有文献已证实了中强酸位点对 NH₃-SCR 反应有明显的促进作用^[23]。结合表 4 可以发现, Co 的引入使得 NH₃ 吸附量显著增加, 其中 Ce-Co(2:1)改性稀土尾矿吸附量最大, 同时具有最高脱硝活性, 这说明酸性位点对催化剂脱硝性能的提升很重要。

2.3 原位红外实验结果与分析

选取整体性能最优的 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂进行了 NH₃/NO+O₂ 吸附实验、NH₃/NO+O₂ 稳态实验和 NH₃/NO+O₂ 预吸附实验, 探讨催化剂表面吸附气体的吸附态、吸附稳定性及中间产物的形成和转化, 推断催化剂反应路径和反应机理。

2.3.1 催化剂表面 NH₃ 的吸附

图 7 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 时吸附 NH₃ 后随时间变化的红外图谱。NH₃ 通入 5 min 后, 在 1569 和 1170 cm⁻¹ 出现 Lewis 酸中心配位吸附的 NH₃ 吸附峰, 1647 和 1481 cm⁻¹ 处峰归属于 Brønsted 酸性位吸附的 NH₄⁺物种产生的振动峰^[24-25], 1371 cm⁻¹ 处的红外吸收峰属于 Brønsted 酸性位点上 NH₄⁺物种脱氢产物 N-H 键的变形振动^[26]。随着通入 NH₃ 时间的增加, 1647 和 1569 cm⁻¹ 处的峰消失, 在 1695, 1610 和 1251 cm⁻¹ 处出现 3 个新的吸附峰, 前两者为 Brønsted 酸性位点上 NH₄⁺物种, 后者对应 Lewis 酸中心配位吸附的 NH₃ 物种, 其中 NH₄⁺物种能够随时间变化稳定存在于催化剂表面, 推断 Co 的添加在 Brønsted 酸性位点上出现 Co³⁺的 NH₃ 吸附位点, 或产生

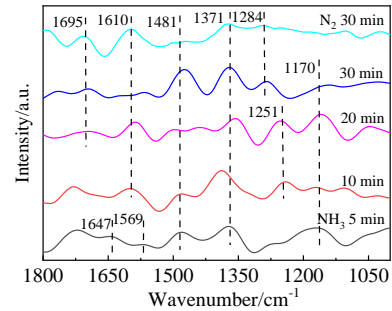


图 7 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NH₃ 吸附原位红外图谱

Fig.7 In situ FTIR spectra of NH₃ adsorption on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at 350 °C

Co³⁺-NH₂, 同时形成了新的 Co 离子 Lewis 酸性位^[11]。在 NH₃ 通入 30 min 后 1251 cm⁻¹ 处的吸收峰偏移至 1284 cm⁻¹。N₂ 吹扫 30 min 后, NH₄⁺物种(1481 cm⁻¹)和配位态的 NH₃ 物种(1284、1170 cm⁻¹)的峰明显减弱或消失, 但仍有 3 个 Brønsted 酸性位点吸附峰存在于催化剂表面, 这说明在 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中, Brønsted 酸性位点吸附物种随时间变化在催化剂表面的吸附强度高于 Lewis 酸性位。

图 8 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 50~400 °C 内 NH₃ 吸附原位红外谱图。在 50~200 °C 温度段内, 1685、1658、1471、1402 和 1359 cm⁻¹ 处为 Brønsted 酸性位吸附的 NH₄⁺物种, 1606、1525 和 1292 cm⁻¹ 处为 Lewis 酸性位配位吸附的 NH₃ 物种^[27], 1076 cm⁻¹ 则归属为 -NH₂ 的 N-H 振动峰^[28], 形成的温度较低, 表明 Co 的加入使得催化剂氧化能力增强, 与 H₂-TPR 分析相符。整体来看, NH₃ 吸附物种随着温度的升高易发生分解或偏移, Co 的存在易生成 CoO-H⁺酸性位^[12], 因此在 1664、1342 和 1323 cm⁻¹ 处出现新的 NH₄⁺物种吸附峰, 1577、1544、1269 和 1051 cm⁻¹ 处归属为 Lewis 酸性位配位吸附的 NH₃ 物种。这使得 250~400 °C 内 Brønsted 酸性位吸附能力较 Lewis 酸性位强, NH₃ 吸附物种丰富, 因此在该温度窗口内脱硝效率显著提升。

2.3.2 催化剂表面 NO+O₂ 的吸附

图 9 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NO+O₂ 吸附随时间变化的红外图谱。NO+O₂ 通入 5 min 后出现多个吸附峰, 1610 cm⁻¹ 为气态吸附 NO₂ 的特征峰^[23], 1703 和 1313 cm⁻¹ 归属为双齿硝酸盐^[29], 1517, 1386, 1211、1081, 1134 cm⁻¹ 分别为单齿硝酸盐、亚硝基(M-NO₂)化合物、桥式硝酸盐和连二次硝酸盐(cis-N₂O₂²⁻)^[12,30-31]。随着时间的增加, 1517 cm⁻¹ 偏移至 1510 cm⁻¹ 后消失; 亚硝基(M-NO₂)对应峰在 1386~1375 cm⁻¹ 之间

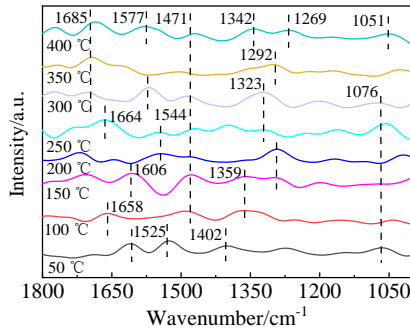


图 8 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在不同温度条件下 NH₃ 吸附原位红外图谱

Fig.8 In situ FTIR spectra of NH₃ adsorption on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at different temperatures

发生偏移, 30 min 后稳定存在于催化剂表面; 随时间增加氧化还原能力减弱, 双齿硝酸盐分解。NO+O₂ 通入 10 min 后出现单齿硝酸盐(1270 和 1421 cm⁻¹)^[32], 在 1170 和 1186 cm⁻¹ 出现新的桥式硝酸盐物种, 说明 Co³⁺ 与 NO₃⁻ 存在桥式双齿配位([2Co³⁺]=O₂NO)^[33] 的配位方式, 但经 N₂ 吹扫后桥式硝酸盐物种消失, 1135 cm⁻¹ 处又出现了连二次硝酸盐的吸收峰, 其余硝酸盐较稳定存在于催化剂表面。这说明 Co 元素存在时, 硝酸盐种类丰富且分配均匀, 各吸附物种共同促进 SCR 反应, 具有更好的 NO 吸附能力。

图 10 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 50~400 °C 内 NO+O₂ 吸附原位红外图谱。在 50~200 °C 温度范围内, 1687~1718 cm⁻¹ 之间偏移的峰为双齿硝酸盐物种, 1047 cm⁻¹ 处的峰归属为 cis-N₂O₂²⁻^[34], 随温度增加而分解, 1361 cm⁻¹ 为单齿亚硝酸盐物种, 其余均为单齿硝酸盐物种(1554、1492、1471、1405、1301 cm⁻¹)。

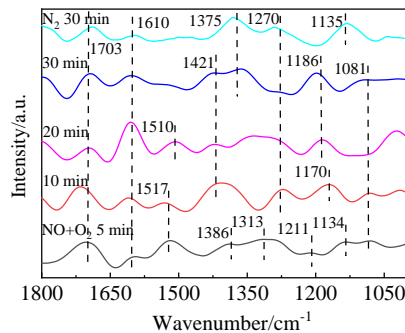


图 9 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NO+O₂ 吸附原位红外图谱

Fig.9 In situ FTIR spectra of NO+O₂ adsorption on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at 350 °C

200 °C 在 1600 cm⁻¹ 处出现了气态吸附 NO₂ 的特征峰, 不受温度影响, 一直存在于催化剂表面, 这利于快速反应的进行。随着温度的进一步升高, 1471 cm⁻¹ 处单齿硝酸盐的峰偏移至 1535 cm⁻¹ 处, 归属为双齿硝酸盐, 但由于此时 M-O 键极不稳定, 温度升高为 300 °C 时又转化为单齿硝酸盐(1486 cm⁻¹)。其余单齿硝酸盐对应峰随温度的增加发生不同程度偏移, 但在每个温度下都有至少一个单齿亚硝酸盐或单齿硝酸盐物种(1326、1274、1405 cm⁻¹), 在 1294 cm⁻¹ 出现新的双齿硝酸盐的峰, 400 °C 时消失, 并在 1135 cm⁻¹ 处发现微弱的 cis-N₂O₂²⁻ 物种的特征峰。结合脱硝效率分析, 350 °C 有较高脱硝效率归因于稳定吸附的 NO₂ 和众多单齿硝酸盐共同作用, 在该温度下吸收峰最强。这说明 Co 离子与 NO₃⁻ 配位方式以单齿配位(Co³⁺-ONO₂) 为主, 是 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中起主要促进作用的硝酸盐物种。

2.3.3 NH₃ 预吸附后催化剂表面瞬态反应分析

图 11 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NO+O₂ 与预先吸附的 NH₃ 物种反应的原位红外图谱。NH₃ 通入 60 min 后, 在 1674 和 1479 cm⁻¹ 出现 NH₄⁺ 物种的吸收峰, 1247 和 1141 cm⁻¹ 归属为配位吸附的 NH₃, 而 1371 和 1029 cm⁻¹ 分别归属为 NH₄⁺ 和 NH₃ 脱氢反应后中间产物 N-H 键振动。关闭 NH₃, 通入 NO+O₂ 后, 出现了单齿硝酸盐(1342 和 1510 cm⁻¹) 和气态吸附的 NO_x(1647 cm⁻¹), 1247 cm⁻¹ 处配位态的 NH₃ 与 Brønsted 酸性位的吸附物种全部消失, 说明该催化剂中 NH₄⁺ 及其配位中间产物较配位态的 NH₃ 活性高, 能够全部与 NO 反应, 增强了 E-R 机理, -NH₂ 与 NO 反应产生 NH₂NO^[35], NH₄⁺/NH₃ 与 NO 反应产生 NH₃HNO/NH₃NO, 进一步分解为 NH₂NO, 最终分解

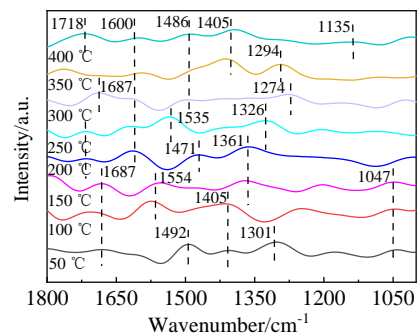


图 10 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在不同温度条件下 NO+O₂ 吸附原位红外图谱

Fig.10 In situ FTIR spectra of NO+O₂ adsorption on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at different temperatures

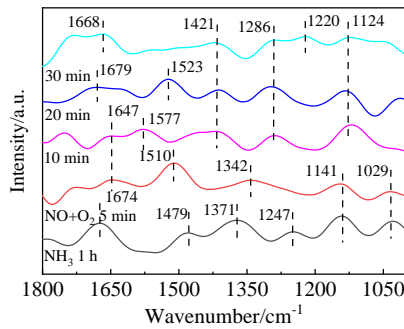


图 11 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NH₃ 预吸附后通 NO+O₂ 的原位红外图谱

Fig.11 In situ FTIR spectra of NO+O₂ and pre-adsorbed NH₃ on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at 350 °C

为 N₂ 和 H₂O^[36]。随着时间增加, 气态吸附的 NO_x 偏移至 1679 和 1668 cm⁻¹ 归属为双齿硝酸盐, 持续存在于催化剂表面, 占据活性位点。10 min 后, 配位态的 NH₃ 及 1342 cm⁻¹ 处单齿硝酸盐同时消失, 表明配位态的 NH₃ 与单齿硝酸盐反应, 遵循 L-H 机理, NH₃(ad) 与 NO₃⁻ 反应产生 NH₄NO₃, 直接分解为 N₂O^[37], 或进一步与 NO 反应产生 N₂、NO₂ 和 H₂O^[33], 利于“快速 SCR”反应的进行。通入 10 min 后, 在 1421、1286 和 1124 cm⁻¹ 出现单齿硝酸盐的吸收峰; 1510 cm⁻¹ 处单齿硝酸盐氧化, 转化为双齿硝酸盐(1577 cm⁻¹), 随着时间的增加, 氧化还原能力减弱, 又转化为单齿硝酸盐(1523 cm⁻¹)。通入 NO+O₂ 气体 30 min 后出现微弱的桥式硝酸盐(1220 cm⁻¹)吸收峰, 催化剂表面 NO 吸附物仍以单齿硝酸盐为主。

2.3.4 NO+O₂ 预吸附后催化剂表面瞬态反应分析

图 12 为 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NH₃ 与预先吸附的 NO+O₂ 物种反应的原位红外图谱。通入 NO+O₂ 气体 60 min 后, 在 1697 和 1035 cm⁻¹ 出现双齿硝酸盐物种, 1544 和 1400 cm⁻¹ 处则归属为单齿硝酸盐, 1207 cm⁻¹ 处较弱的峰为桥式硝酸盐。随后关闭 NO+O₂ 气体, 通入 NH₃ 气体 5 min 后, 在 1593 和 1215 cm⁻¹ 处出现了配位态的 NH₃ 物种, 在 1448 cm⁻¹ 处出现 NH₄⁺ 物种, 1317 和 1095 cm⁻¹ 则归属为配位态 NH₃ 氧化脱氢的中间产物(-NH₂)。单齿硝酸盐和双齿硝酸盐作为活性中间体与 NH₃ 吸附物种反应, 所有硝酸盐很快消失, 遵循 L-H 机理。随着 NH₃ 通入时间的增加, NH₄⁺ 在 1409~1492 cm⁻¹ 之间发生偏移, 并且随时间增加而减弱, 而在图 7 中发现 NH₄⁺ 不随时间发生变化, 说明此时 NH₄⁺ 偏移的原因是它能够一直存在于催化剂表面与 NO 吸附物种发生反应; 1095 cm⁻¹ 处

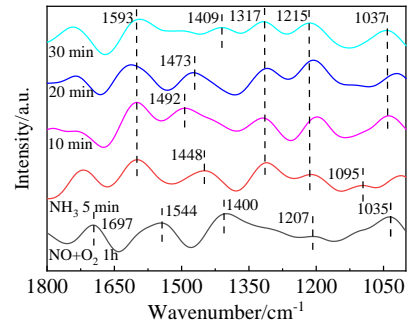


图 12 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂在 350 °C 下 NO+O₂ 预吸附后通 NH₃ 的原位红外图谱

Fig.12 In situ FTIR spectra of NH₃ and pre-adsorbed NO+O₂ on Ce-Co modified rare earth tailings catalyst at 350 °C

-NH₂ 的峰偏移至 1037 cm⁻¹, 峰强有所增加, 并且稳定于催化剂表面, 更多的 -NH₂ 参与到反应中去。

2.4 催化剂主要反应路径

通过前文分析发现, Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂的 NH₃-SCR 反应同时遵循 E-R 机理和 L-H 机理, E-R 机理占主导, 图 13 为反应机理示意图。

Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂中 Co³⁺ 增加了 Brønsted 酸性位, NH₄⁺ 及其脱氢中间产物(-NH₂)较配位态的 NH₃ 活性高, 前者能够优先与 NO 反应, 产生 NH₂NO, 增强 E-R 机理, NH₄⁺/NH₃ 与 NO 反应产生 NH₃HNO/NH₃NO, 进一步分解为 NH₂NO, 最终分解 N₂ 和 H₂O。而吸附态的 NH₃ 与硝酸盐反应时, 产生 NH₄NO₃, 直接分解为 N₂O, 或进一步与 NO 反应产生 N₂、NO₂ 和 H₂O, 利于“快速 SCR”反应的进行, 遵循 L-H 机理。

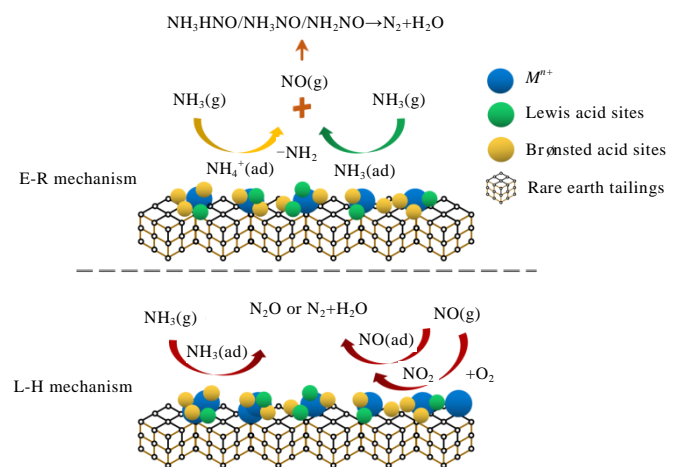
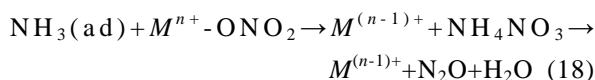
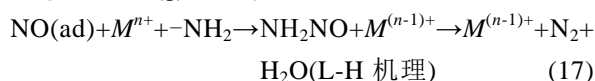
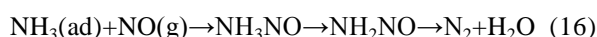
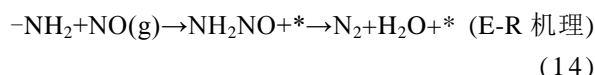
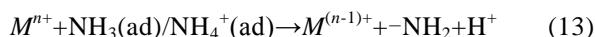
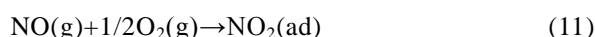


图 13 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂 NH₃-SCR 反应机理示意图

Fig.13 The mechanism diagram of NH₃-SCR on Ce-Co modified rare earth tailings

结合原位红外实验及各活性元素在催化剂表面的反应推断出 Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂可能主要存在以下反应路径, 其中 $M^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Co}^{3+}$:



3 结 论

1) Nb 和 Co 的加入提高了稀土尾矿催化剂表面 CeCO₃F 的分散度, 暴露更多活性吸附位点。

2) Nb、Co 与 Fe、Ce 元素之间的相互作用促进了电子的转移, 其中 Nb⁵⁺ 的大量存在阻碍了 Ce⁴⁺ 的还原, 调节了氧化还原性能, 使得 Ce-Nb 改性稀土尾矿具有优异的 N₂ 选择性; 而 Co 的加入增强了氧化还原能力, Co³⁺ 提高了 Brønsted 酸性位的吸附强度, NH₄⁺ 及 Co³⁺-NH₂ 能够首先与 NO 反应, 产生 NH₂NO。

3) 此外, Co 的加入还提高了 NO 吸附物种的丰富度和稳定性, 形成 Co³⁺-ONO₂、NH₄NO₃ 及 NH₂NO 等重要中间产物。Ce-Co 改性稀土尾矿催化剂表面 NH₃-SCR 同时遵循 E-R 机理和 L-H 机理, E-R 机理占主导, 优良的氧化还原性能和丰富的酸性位点共同促进 NH₃-SCR 脱硝活性的提升。

参考文献 References

- [1] Wang Jing(王 晶), Liao Changjian(廖昌建), Wang Haibo(王海波) *et al.* *Clean Coal Technology*(洁净煤技术)[J], 2022, 28(2): 99
- [2] Xiong Zhibo(熊志波). *Optimizing Study on Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Iron-based Catalysts*(铁基 SCR 脱硝催化剂改性研究)[D]. Jinan: Shandong University[D], 2013
- [3] Xie Peng(谢 鹏). *Preparation of Co/Ce Nanocomposites and Their Application in Catalytic Elimination of NO_x*(钴/铈纳米

- 复合材料的合成及其对催化脱除氮氧化物作用的研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017
- [4] Wu Shang(吴 尚), Guo Zhigang(郭志刚), Li Yinsheng(李银生) *et al.* *Power Equipment*(发电设备)[J], 2020, 34(4): 223
- [5] Ali S, Li Y S, Zhang T R *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2018, 461: 97
- [6] Hou Limin(侯丽敏), Yan Xiao(闫 笑), Qiao Chaoyue(乔超越) *et al.* *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2022, 40(2): 216
- [7] Ou Rui(欧 锐), Liu Mengting(刘梦婷), Lu Yutong(陆雨桐) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2021, 37(7): 1322
- [8] Muttakin M, Mitra S, Thu K *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2018, 122: 795
- [9] Jin H, Jittima M, Phornphimon M *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(3): 1523
- [10] Fu Xiaoming(傅小明), Yang Zaizhi(杨在志), Sun Hu(孙 虎). *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2017, 36(6): 507
- [11] Gong Xiangjun(贡湘君), Ye Fei(叶 飞), Liu Rong(刘 荣) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(10): 100 90
- [12] Qiu Lu(邱 露). *Study on Cobalt and Cerium Modified Mn/TiO₂ Catalysts for Low Temperature SCR of Nitrogen Oxides with NH₃*(Co 和 Ce 改性 Mn/TiO₂ 催化剂的 NH₃-SCR 低温脱硝研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [13] Zhang X D, Bi F K, Zhu Z Q *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 297: 120 393
- [14] Yang Y Q, Gu Y X, Lin H D *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2022, 608: 2884
- [15] Bai Y Z, Zhu J H, Luo H J *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2021, 514: 111 665
- [16] Chen J, Zhou L, Deng X *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 248: 122 910
- [17] Yang Y, Zhao S H, Bi F K *et al.* *Cell Reports Physical Science*[J], 2022, 3(8): 101 011
- [18] Yang Y, Zhao S H, Bi F K *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2022, 315: 121 550
- [19] Liu Xiong(刘 雄). *MnO_x-CoO_x Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at Low Temperature*(低温 NH₃-SCR 脱硝 MnO_x-CoO_x 复合氧化物催化剂的研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014
- [20] Zhang R D, Yang W, Luo N *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 146: 94
- [21] Yu Guofeng(于国峰), Gu Yueping(顾月平), Jin Ruiben(金瑞奔). *Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报)[J], 2013,

- 33(8): 2149
- [22] Fan Rong(樊荣), Yang Bo(杨波), Huang Qiong(黄琼) *et al.* *Journal of Nanjing Tech University, Natural Science Edition*(南京工业大学学报, 自然科学版)[J], 2020, 42(6): 751
- [23] Michalow-Mauke K A, Lu Y, Kowalski K *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2015, 5(10): 5657
- [24] Li L L, Wu Y H, Hou X Y *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2018, 58(2): 849
- [25] Sun J F, Lu Y Y, Zhang L, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2017, 56(42): 121 01
- [26] Yao Xiaojiang(姚小江), Ma Kaili(马凯莉), Zou Weixin(邹伟欣) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2017, 38(1): 146
- [27] Qin B, Guo R T, Zhou J, *et al.* *Fuel*[J], 2022, 329: 125 390
- [28] Chen L, Li J H, Ge M F. *Environmental Science & Technology*[J], 2010, 44(24): 9590
- [29] Song L Y, Zhang R, Zang S M *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2017, 147: 934
- [30] Chen Z D, Li N, Zhang K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(59): 247 77
- [31] Zhang Y B, Wang P, Zhao H Y *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2022, 338: 111 937
- [32] Liu Z M, Yi Y, Li J H *et al.* *Chemical Communications*[J], 2013, 49(70): 7726
- [33] Liu K, Liu F D, Xie L J *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2015, 5(4): 2290
- [34] Zeng Gai(曾盖). *Cr-Ce-Co Mixed-Oxide Catalysts for the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x with NH₃ at Medium-Low Temperature*(Cr-Ce-Co 催化剂中低温 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的机理研究)[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016
- [35] Liu T Y, Yang R J, Zhang G M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 568: 150 764
- [36] Liu J, Li X Y, Zhao Q D *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 200: 297
- [37] Xie S Z, Li L L, Jin L J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 146 014

Study on Denitration Performance and Mechanism of NH₃-SCR Catalyst for Modification of Rare Earth Tailings by Ce Combined with Nb/Co

Hou Limin^{1,2}, Wang Tiantian¹, Xu Jie¹, Gao Hongmin¹, Wu Wenfei^{1,2}

(1. Key laboratory of Efficient and Clean Combustion, School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Bayan Obo rare earth tailing contains Fe, Ce and other active elements conducive to catalytic denitration. As a natural mineral, it is environment-friendly and low-cost. It is a natural raw material for denitration catalyst, but the temperature window of rare earth tailings catalyst is narrow (350-450 °C). In order to broaden the temperature window, a series of Ce-M (Nb, Co) modified rare earth tailings catalysts were prepared by hydrothermal method, the effect of element ratio and element types on denitrification performance is investigated. The modified rare earth tailings were characterized and analyzed by BET, XRD, XPS, H₂-TPR and NH₃-TPD. Finally, the NH₃-SCR mechanism of Ce-Co modified rare earth tailings was explored by in situ DRIFTS technology. The steady-state reaction was carried out at 350 °C and the transient reaction was carried out at 50-400 °C, which can analyze the existing forms of adsorbed NH₃ and NO_x species in the catalytic process and their changes with temperature. The results show that the maximum denitration efficiency of Ce-Nb (2:1) modified rare earth tailings is 85% at 300-400 °C, and the denitration efficiency of Ce-Co (2:1) modified rare earth tailings can reach 90% at 250-400 °C. The addition of Nb and Co improves the dispersion of CeCO₃F on the catalyst surface and leads more active adsorption sites exposed. At the same time, the interaction between elements promotes the transfer of electrons. The existence of Nb⁵⁺ hinders the reduction of Ce⁴⁺, regulates the redox performance, and makes the Ce-Nb modified rare earth tailings have excellent N₂ selectivity. The addition of Co improves the redox capacity of the catalyst and increases Co³⁺. Further, the adsorption intensity of Brønsted acid sites is improved. NH⁴⁺ and Co³⁺-NH₂ can react with NO first, forming intermediate products such as NH₃HNO and NH₂NO. NH₃-SCR on the catalyst surface follows both E-R mechanism and L-H mechanism, and E-R mechanism is dominant.

Key words: CeO₂; transition metals; rare earth tailings; NH₃-SCR; denitration mechanism

Corresponding author: Wu Wenfei, Ph. D., Professor, School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: ww@imust.edu.cn