

# FCC 再生装置中不同氧体积分数下铁基催化剂的脱硝性能研究

刘璐, 张强\*, 郭丽丽

(重质油国家重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

**摘要:**利用初湿浸渍法制备铁基催化剂, 考察了不同负载量和不同载体制备催化剂在不同氧体积分数下的脱硝活性。结果表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的负载量越大, 适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  可调的范围越宽。当负载量为 32%,  $\text{O}_2$  体积分数为 2.2% 时 NO 转化率可达 100%。随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量的增加, 活性位数目增加。当比较不同载体的脱硝活性时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂表现出更宽的  $\text{O}_2$  活性适用范围, 且随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的负载量增加, 结晶度增加, 适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  可调的范围越宽。推测  $\text{O}_2$  的适用范围与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结晶度有关。由 NO-TPD 发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有更强的 NO 吸附能力, 有利于促进脱硝活性。

**关键词:**铁基催化剂; 氧体积分数; 负载量; 载体

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.027

## Study on denitration performance of iron-based catalysts under different oxygen volume content in FCC regenerator

LIU Lu, ZHANG Qiang\*, GUO Li-li

(State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The iron-based catalysts are prepared by the initial wet impregnation method. The denitration activity of catalysts with different loading amount and different carriers are investigated under different oxygen volume contents. The results show that the larger the loading amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , the wider the adjustable range of  $\text{O}_2$  suitable for denitration environment. When the loading amount is 32wt.%, the NO conversion can reach 100% with the  $\text{O}_2$  content being 2.2vol.%. With the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loading amount, the number of active sites increase gradually. When comparing the denitration activity of catalysts with different carriers, the catalyst using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as carrier exhibits a wider activity range of  $\text{O}_2$ . With the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loading amount, the crystallinity increases, and the range of  $\text{O}_2$  volume content suitable for denitration environment is wider. It is presumed that the suitable  $\text{O}_2$  range may be related to the crystallinity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It is found by NO-TPD that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has stronger ability to adsorb NO and can promote denitration activity.

**Key words:** iron-based catalysts; volume content of oxygen; loading amount; carrier

近年来,随着工业发展,工业废气的排放对环境造成很大的影响。其中氮氧化物是主要的污染物。 $\text{NO}_x$  主要是由于燃煤发电厂和己二酸(尼龙单体)制造厂等固定源以及汽车、火车等移动源排放的废气所造成的<sup>[1]</sup>。催化裂化(FCC)作为炼油厂的二次加工手段,所产生的  $\text{NO}_x$  主要来源于原油自身所带的氮。CO 是大气污染物以及 FCC 烟气主要成分,使 CO 催化还原 NO 备受关注。但反应过程受到很多因素影响,从而要充分利用 CO 催化还原 NO 也会受到很多限制<sup>[2]</sup>。

FCC 再生温度为 680~750℃, 由于再生形式的

不同会出现富氧气氛,氧气体积分数严重影响催化剂的脱硝活性,且目前对其影响的具体研究较少。Li 等<sup>[3]</sup>在研究 FCC 催化剂再生条件下的脱硝活性时发现,当气体体积比  $\text{O}_2/\text{CO} > 0.25$  时,催化剂几乎没有脱硝活性;当  $\text{O}_2/\text{CO} < 0.25$  时,NO 转化率迅速增加到 100%。由此可见, $\text{O}_2$  的存在阻碍了 NO 转化。该作者在之后的研究中又发现, Pt/SAPO-34 尽管在  $\text{O}_2$  存在的条件下,也可以促进 CO 还原 NO 的反应进行<sup>[4]</sup>。目前研究者多采用贵金属催化剂提高脱硝剂脱硝活性,主要包括钨基、铈基、铟基等脱硝剂。部分研究者认为, Ir 是唯一可以促进 NO

收稿日期:2017-08-15

基金项目:重油大分子预裂化理论研究-质子裂化及酸性位软硬性的影响(21406270)

作者简介:刘璐(1992-),女,硕士研究生,研究方向为石油与天然气加工,17806251994@163.com;张强(1979-),女,博士,副教授,研究方向为石油与天然气加工,通讯联系人, girlzhangqiang@163.com。

竞争吸附能力的贵金属<sup>[5-7]</sup>。但此类脱硝剂成本高昂,资源稀缺,不适合实际应用。目前对于 FCC 中富氧条件下 CO 还原 NO 还没有找到适合的催化剂体系,因此找到一种经济富氧脱硝活性高的催化剂具有重要的意义。

过渡金属 Fe 具有多个价态,具备可变价态是能够发生氧化还原反应的必要条件<sup>[8]</sup>。笔者采用初始浸渍法制备了铁基催化剂,考察其在不同氧体积分数下的脱硝活性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

称取 5 g 准备的各类载体,按照样品  $m(M)/[m(M)+m(\text{载体})]=A\%$  分别称取相应质量的金属盐类晶体(其中 M 为某种金属元素, A 为 M 的质量分数),加水充分溶解,采用初湿浸渍法分次将配制好的金属盐溶液浸渍于载体上,每步之后将浸渍完的催化剂体系移至烘箱中烘干,待浸渍完成后,将烘干的催化剂移至马弗炉中 700℃ 焙烧 2 h。研磨并筛取 80~180 目颗粒作为将要评价的催化剂备用。

### 1.2 催化剂的活性测试

$\text{NO}_x$  脱除催化剂的催化活性的考察:利用固定床微型反应器(反应器内径  $\varphi=8\text{ mm}$ )测试脱硝催化剂活性,催化剂的填装量为 0.600 g,反应温度为 700℃。利用 Testo 350EPA 烟气分析仪测定所收集气样中  $\text{NO}_x$  的含量。通过 MT-50 型流量计控制流量,灵活调节反应混合气中  $\text{N}_2$ 、CO、 $\text{NO}_x$  的体积分数;反应气的组成为  $\text{NO}_x$  的体积分数为 0.1%, CO 的体积分数为 4%,流量为 200 mL/min,通过调节  $\text{N}_2$  流量来调控气体。脱硝率计算式如下:

$$E = [(C_{v,\text{in}} - C_{v,\text{out}})/C_{v,\text{in}}] \times 100\%$$

其中: $C_{v,\text{out}}$ 为加入脱硝催化剂后烟气中  $\text{NO}_x$  的体积分数,%; $C_{v,\text{in}}$ 为未加脱硝催化剂前烟气中  $\text{NO}_x$  的体积分数,%。

### 1.3 催化剂的表征

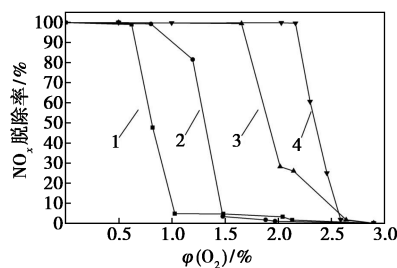
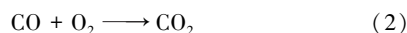
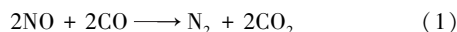
利用荷兰 Panalytical 公司生产的 X'Pert PRO MPD 衍射仪进行催化剂的物相检测,该检测仪的各项参数为:Cu 靶,  $K\alpha$  射线,管电压为 45 kV,管电流是 40 mA,扫描范围为 10~75°。利用美国 Quantachrome 公司生产的 ChemBET-3000 化学吸附仪进行  $\text{H}_2$ -TPR(NO-TPD)实验,首先称量 0.100 0 g 样品放入吸附管中,试验所用的还原气为 10%  $\text{H}_2$  和

90%  $\text{N}_2$  所组成的混合气体,气体的体积流量为 30 mL/min,以 10℃/min 速率程序升温至 800℃,获得该催化剂体系的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线。脱硝催化剂的比表面积和孔结构分析采用美国 Micromeritics 公司所生产的 Microstar 3000 多功能吸附仪,运用  $\text{N}_2$  静态吸附容量法来测定催化剂的比表面积、孔径尺寸和孔容大小。具体的步骤如下:首先将待测样品于 300℃ 条件下脱气处理 5 h,然后在液氮温度下(77.3 K)以高纯氮为吸附介质来测定样品的吸/脱附等温线。分别用 BET 公式计算催化剂的比表面积,用 BJH 法求得催化剂的孔径大小。利用日本日立公司 S-4800 冷场扫描电子显微镜(SEM)观测样品的形貌和颗粒大小,放大倍数为 200~700 000,加速电压为 10 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁负载量对催化剂脱硝活性影响

不同负载量  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化剂脱硝性能如图 1 所示。由图 1 可以看出,催化剂体系表现出一定的反应规律,在相同氧气体积分数下,脱硝反应活性随着活性金属负载量增高而增强。当负载量为 5%,  $\text{O}_2$  体积分数低于 0.75% 时,NO 转化率可以达到 50% 以上。由于 FCC 再生装置中  $\text{O}_2$  体积分数会远远超过此体积分数,因此改变了催化剂负载量以调节适用脱硝环境的  $\text{O}_2$  体积分数。在氧气体积分数低于 0.6% 时,各负载量的催化剂脱硝率都在 99% 以上。当  $\text{O}_2$  体积分数为 1.0% 时,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  几乎没有脱硝效果,但通过增加负载量,此条件下 NO 转化率有了明显的提高。由此得出, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的负载量越大,适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  体积分数范围越宽。在此过程中主要进行以下 2 个反应<sup>[9]</sup>:



1—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 2—10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ;  
3—15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 4—32%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

图 1 不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化性能

JunLi 等在研究 O<sub>2</sub> 对 Fe 基催化剂脱硝性能影响时提出如图 2 的反应途径,说明在反应过程中,O<sub>2</sub> 与 NO 存在着一定的竞争吸附<sup>[10]</sup>,当 O<sub>2</sub> 存在时,更易促使反应(2)的发生。负载量越大,载体上的脱硝活性位越多,可吸引更多的 NO<sub>x</sub> 和 CO 分子在活性位上通过 Fe 的催化作用发生反应,所以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的负载量越大,催化脱硝效果越好。

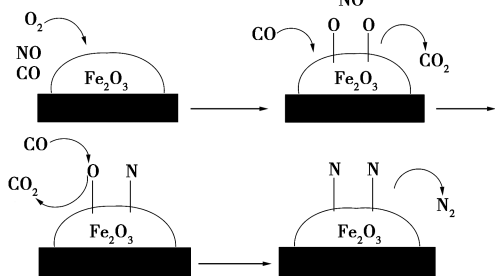
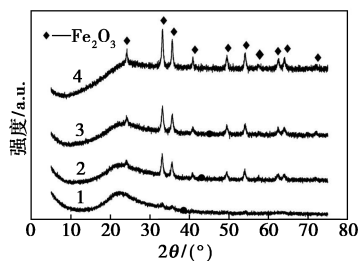


图 2 在有氧条件下 CO 还原 NO 的反应途径<sup>[10]</sup>

不同 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 X 射线衍射图如图 3 所示。据 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的标准卡片可知 2θ = 24.138、33.184、35.678、40.910、49.447、54.092、57.740、62.445、64.089、72.027°均为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰。将 XRD 谱图与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准卡片对比,每种负载量的催化剂均有这 10 个特征衍射峰且没有其他未匹配的杂峰。由此表明元素铁在 SiO<sub>2</sub> 载体表面上可能的存在形式为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随着金属铁负载量的增加,峰强度增加,半峰宽减小,结晶度增加,晶相更完整。综合分析 XRD 结果与反应评价结果发现:高负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更有利于提高脱硝活性。



1—5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 2—10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>;  
3—15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 4—32% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 3 不同 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 X 射线衍射图

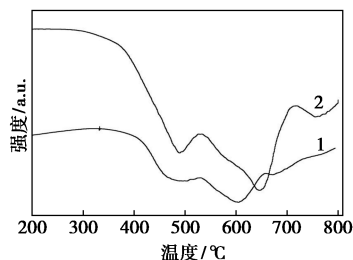
不同 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的物理性质如表 1 所示。从表 1 中可以看出,SiO<sub>2</sub> 载体的比表面积为 289.3 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 11.41 nm,属于介孔(2~50 nm)材料。当 SiO<sub>2</sub> 负载 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

后,比表面减少,且随着负载量的增加,比表面逐渐减小。主要原因是浸渍的金属前驱物铁离子经过 700℃ 焙烧后形成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒堵在较小的孔道中使孔道数减小所致。采用 Scherrer 公式计算得到的不同负载量催化剂上 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶粒大小分别为 2.3、13.6、14.0 nm,由此证明晶粒逐渐长大。随着负载量增加,孔径逐渐减小也证明了以上观点。由于随着 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种在载体上的负载量逐渐增大,超出载体表面所能承载的单层负载量后,大量的金属物种会在载体的某些部位聚集,进一步导致载体孔径尺寸的减小。NO 与 CO 的分子直径分别为 0.317 nm 和 0.376 nm,都远远小于平均孔径,所以金属聚集并不会影响到分子的扩散。

表 1 不同 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的物理性质

催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶粒 大小/nm
SiO <sub>2</sub>	289.3	11.41	1.186	—
5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	240.9	11.32	1.056	2.3
10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	235.9	11.19	0.944	13.6
15% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	220.9	11.02	0.852	14.0

不同铁质量分数的催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,温度在 450~500℃ 的升温段,伴随着大量的氢气消耗,说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始大量被还原。催化剂负载的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始大量还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。进一步升温,在 550~650℃ 升温段,伴随着很宽的还原峰,原因是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原为 FeO。在 650~800℃ 的升温段,还原峰为 FeO 还原为 α-Fe,在 SiO<sub>2</sub> 上活性组分与载体间相互作用较弱,因此出现了铁氧化物明显的还原峰。随着 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的增加,耗氢量大大增加,低温还原峰位置几乎没变,高温还原峰出现的位置向高温方向移动,说明随着负载量的增加,催化剂不易被还原,但在 700℃ 反应评价



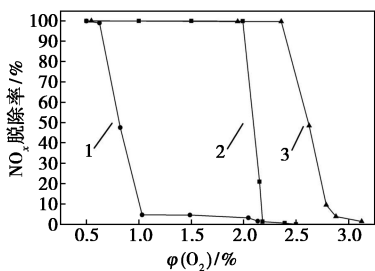
1—5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 2—15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 4 不同 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR

中,15%负载量的催化剂活性更好,所以在此过程中催化剂氧化还原能力并不是决定性因素,反而负载量增加促进了氧气消耗,提高脱硝活性。

## 2.2 载体对催化剂活性的影响

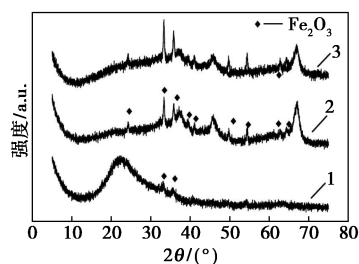
以5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为活性组分比较不同载体以及催化剂制备方法对脱硝性能的影响,结果如图5所示。由图5可以看出,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的脱硝活性以及适用于脱硝环境  $\text{O}_2$  体积分数范围明显高于5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,在5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  上, $\varphi(\text{O}_2) > 1\%$ 时即几乎失活。这是由于NO在 $\text{SiO}_2$ 表面吸附能力较差。比较不同负载量  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  时出现了与  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  相似的实验现象,负载量越大, $\text{O}_2$  适用的活性范围越宽。在9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, $\text{O}_2$  体积分数为2.65%时,NO转化率仍可以达到50%。



1—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 2—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3—9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

图5 载体以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量对脱硝活性的影响

采用不同载体制备的5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载型催化剂的X射线衍射图如图6所示。由图6可以看出,在5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍法制备的催化剂的X射线衍射图中,主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰  $2\theta = 24.262^\circ$ 、 $35.785^\circ$ 、 $39.461^\circ$ 、 $49.706^\circ$ 、 $54.360^\circ$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征峰  $2\theta = 245.790^\circ$ 、 $65.307^\circ$ 。说明浸渍法制备的催化剂活性组分铁在载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  结晶度很高。在5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化剂的X射线衍射图中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰很弱。说明在5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化剂中,活性组分铁被高度分散。结合以上数据可知,结晶度的增加拓宽了适用于脱硝环境  $\text{O}_2$  体积分数。由5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的反应评价结果以及XRD谱图同样可以得到以上结论,在  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上随着负载量的增加,结晶度增加,适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  体积分数范围也有所增加,说明结晶度对  $\text{O}_2$  体积分数范围有一定影响。由此推测:适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  活性范围与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的结晶度有关。



1—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 2—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
3—9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

图6 不同载体以及不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量催化剂的X射线衍射图

不同载体制备催化剂的物理性质如表2所示。从表2中可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的比表面积为  $172.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , $\text{SiO}_2$  载体的比表面积远远大于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。尽管  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比表面积小,但5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  仍然表现出较宽的适用于脱硝环境  $\text{O}_2$  体积分数,说明比表面积大小不一定是决定性因素<sup>[11]</sup>。通过 Scherrer 公式计算得到5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶粒大小分别为2.3 nm和10.8 nm。Wu等<sup>[12]</sup>在研究  $\text{CeO}_{2-x}$  晶粒大小时发现,晶粒越小表面  $\text{Ce}^{3+}$  容量越大,越有利于NO以及CO的吸附<sup>[13]</sup>。在此反应中,尽管在  $\text{SiO}_2$  上  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶粒更小,但  $\text{SiO}_2$  比表面积相对较大, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  分布很分散,所以相对更难捕捉到NO。

表2 不同载体制备的催化剂的物理性质

催化剂	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒 大小/nm
$\text{SiO}_2$	289.3	11.41	1.186	—
5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	240.9	11.32	1.056	2.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	172.9	3.56	0.254	—
5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	132.1	4.03	0.254	10.8

对不同载体制备的2种催化剂样品进行扫描电镜分析,结果如图7所示。由图7可以看出,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性成分均已在催化剂表面有较好的分布。5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化剂上活性成分粒径明显要小于5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且其活性组分的分散性更优,表观粒径均匀,无明显聚集结块现象。相反5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上活性组分聚集现象严重,可发现其结晶度很高,此结果与XRD结果相同。进一步证实结晶度越高,适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  活性范围越宽。

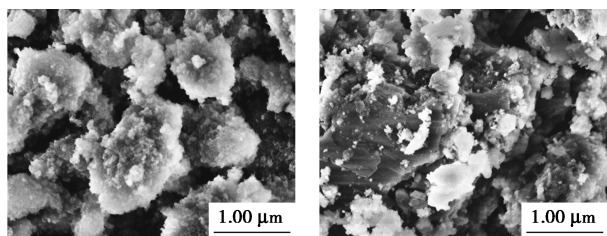
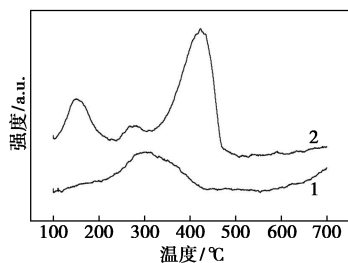
(a) 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (b) 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 

图 7 不同载体制备的催化剂的 SEM 图

不同载体制备的催化剂的 NO-TPD 谱图如图 8 所示。由图 8 可以看出,在 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  的 NO-TPD 上出现了 1 个脱附峰,其脱附温度约为  $300^\circ\text{C}$ ,在 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上出现 3 个脱附峰,分别在  $150$ 、 $275$ 、 $425^\circ\text{C}$  左右,其中,在  $425^\circ\text{C}$  左右处可见 1 个脱附量较大的脱附峰,其脱附温度明显高于 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 。由此可见 NO 在 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上更难脱附,即 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附 NO 能力要高于 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,所以 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  表现出相对较弱的脱硝活性。

1—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 2—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 图 8 不同载体制备催化剂的 NO-TPD<sub>3</sub>

### 3 结论

采用浸渍法制备铁基催化剂,随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量的增加,活性位数目逐渐增多,结晶度逐渐增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  对 NO 的吸附能力有所增加,进而削弱了  $\text{O}_2$  竞争吸附的影响。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  相比于  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  得到更宽的适用于脱硝环境的  $\text{O}_2$  活性范围,对于负载量的影响  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  表现出与  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  相似的规律。由此推测, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的结晶度对  $\text{O}_2$  活性范围有较大的影响。由 NO-TPD 结果发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  有比  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  强的 NO 吸附

能力,所以,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  表现出更好的富氧脱硝活性。

### 参考文献

- [1] 杜琰,谢鲜梅,王志忠.氮氧化物  $\text{NO}_x$  的催化消除[J].太原理工大学学报,2003,34(5):535-539.
- [2] 徐春明,杨朝合.石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,2009:354-355.
- [3] Li J, Luo G, Wei F. A multistage  $\text{NO}_x$  reduction process for a FCC regenerator[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2): 296-302.
- [4] Li J, Luo G, Chu Y, et al. Experimental and modeling analysis of NO reduction by CO for a FCC regeneration process[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184(2): 168-175.
- [5] You-Jung Song, Yaritza MLópez-De Jesús, Paul TFanson, et al. Kinetic evaluation of direct NO decomposition and NO-CO reaction over dendrimer-derived bimetallic Ir-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154: 62-72.
- [6] Wögerbauer C, Maciejewski M, Baiker A. Reduction of nitrogen oxides over unsupported iridium; Effect of reducing agent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(1): 11-27.
- [7] Mostafa Nawardali, Eduard Iojoiu, Patrick Gélin, et al. Influence of the pretreatment on the structure and reactivity of Ir/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the selective reduction of nitric oxide by propene [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 220: 129-139.
- [8] 柳召刚,张蕊,李梅,等.掺杂型 Y-Ce/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化剂的制备及脱硝性能研究[J].现代化工,2015(11):118-121.
- [9] Sierra-Pereira C A. Reduction of NO with CO on CuO or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , catalysts supported on  $\text{TiO}_2$ , in the presence of  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , and water steam[J]. Fuel, 2014, 118(1): 137-147.
- [10] Li J, Wang S, Zhou L, et al. NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255(7): 126-133.
- [11] 梁晓佳,齐文义,朱建华.用于 CO 还原 NO 的  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的制备及性能评价[J].现代化工,2016(2):83-86.
- [12] Wu L, Wiesmann H J, Moodenbaugh A R, et al. Oxidation state and lattice expansion of  $\text{CeO}_{2-x}$  nanoparticles as a function of particle size [J]. Phys Rev B, 2004, 69(12): 125415-125417.
- [13] Guo Li-li, Liu Lu, Zhu Xiao-lin, et al. Effect of Mg/Al molar ratios on NO reduction activity of CO using Ce-La/Mg $\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$  catalysts [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(6): 723-730. ■