



第18卷第10期2024年10月 Vol. 18, No.10 Oct. 2024

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

DOI 10.12030/j.cjee.202405104 中图分类号 X511 文献标识码 A

基于正交实验探究 Fe-Beta 分子筛催化剂 SCR 脱 硝性能

肖萌1,2, 岳俊杰1, 李彭辉1, 郭铭玉2,∞, 赵英杰2, 刘博群2, 崔少平2, 高靖2, 牛可2 1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384; 2. 交通运输部天津水运工程科学研究院 水路交通环 境保护技术实验室,天津 300456

摘 要 该研究采用正交实验探究并制备性能优异的 Fe-Beta 催化剂用于高效脱除氮氧化物。通过合成一系列 Fe-Beta 催化剂,并考察其在 NH,选择性催化还原 NO,反应中的催化性能,筛选出最优配方:硅铝比为 30、固液比为 1:20 g·mL⁻¹、采用 Fe(NO₃), 9H₂O 制备的前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹。Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂在 350~450 ℃ 内 NO 转化率在 90% 以上且具有优异的 N,选择性。此外, Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂具有良好的抗 SO,性和抗 H,O 性能以及优异的水热稳定性。表征结果表明,由于分子筛与金属离子之间存在协同作用,在 Beta 分子筛中添加适 量的铁 (2.18%) 时,会增加 SCR 反应活性位点数量,拓宽活性温度窗口。同时,Fe-Beta 催化剂具有较大的 BET 比表 面积、较均匀的粒径尺寸以及孔径分布均匀,有助于 NH,-SCR 反应进行。

关键词 Fe-Beta 催化剂; 分子筛; 选择性催化还原; 正交实验; 抗中毒性能; 水热稳定性

随着船舶行业不断发展,其尾气排放对周边环境造成了严重污染,在船舶发动机中柴油机占主导地位, 通常使用柴油作为燃料,因此,会排放大量 NO,(NO、NO2、N2O 等)^[1-2]。氮氧化物排放到大气中不仅会造成 酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏等环境问题,还会对人体健康带来极大的危害[3-5]。所以,有效控制氮氧化物 的排放具有重要意义。氨选择性催化还原 (NH₄-SCR) 是目前最有效的脱硝技术,而 NH₄-SCR 的核心是高效 催化剂^[6-7]。其中, V,O₅-WO₃/TiO, 和金属/分子筛 (如 Fe/ZSM-5) 作为 SCR 商用催化剂, 具有较高活性, 但 V,O,活性温度范围 (300~400 ℃) 窄、具有生物毒性且在低温和高 H,O 含量条件下活性较低、对 SO,氧化率 高^[8]。因此,开发高效且对环境友好的催化剂成为近些年的研究热点。近几十年,分子筛在 NH₃-SCR 反应中 得到了广泛的研究^[9-10]。常用的 SCR 分子筛主要有 ZSM-5、Beta、SSZ-13 等,过渡金属 (含有 Cu、Fe 等元 素) 改性的催化剂由于会具有高比表面积、丰富的表面酸性位、稳定的骨架结构,使其在 NH₃-SCR 反应中有 更好的催化活性、更宽的温度活性窗口、低成本、无毒无害等优点,因而受到广泛关注[11-12]。

在船舶高压 SCR 系统 (位于废气涡轮增压器之前) 中,柴油机的尾气进入排气总管后,先进入 SCR 反应 器,再进入涡轮增压器做功,流经 SCR 反应器的烟气温度较高 (>300 ℃),因此,SCR 催化剂需具备优异的 中高温活性[13-14]。近年来,Fe-Beta 被认为是最稳定的Fe 基分子筛 SCR 催化剂之一[15]。Fe-Beta 具有成本 低、中高温脱硝活性高、高温耐久性好等优点,因而被广泛研究,是一种极具应用前景的催化剂。为提高催 化剂的 NH₃-SCR 活性,本研究探究了 Fe-Beta 分子筛制备过程中的关键参数,并且分析了 SO,和 H₂O 对催 化剂的影响以及水热老化稳定性能。本研究采用离子交换法制备 Fe-Beta 催化剂,采用正交实验的方法,以 硅铝比 (25、30、40)、固液比 (1:20、1:50、1:100 g·mL⁻¹)、Fe 前驱体溶液浓度 (0.01、0.02、0.05 mol·L⁻¹),进行三因素三水平的正交实验。Fe 基分子筛催化剂多适用于中高温的 NH₃-SCR 反应,选取 450 ℃作为温度响应值,以确定 Fe-Beta 催化剂的最佳参数。采用 X 射线衍射 (XRD)、电感耦合等离子体

收稿日期: 2024-05-22 录用日期: 2024-09-05

基金项目:国家自然科学基金青年项目 (52200128);天津市自然科学基金青年项目 (23JCQNJC00500);中央级公益性科研院所基 本科研业务费专项资金项目 (TKS20230303) (TKS20240302)

第一作者: 肖萌 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为选择性催化还原脱硝催化剂, 18835547676@163.com 区通信作者: 郭铭玉(1992—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为选择性催化还原脱硝催化剂, gmytiwte@163.com

(ICP)、N₂物理吸附/脱附、透射电子显微镜 (TEM) 和能量色散光谱 (EDS) 等表征手段对催化剂的物理化学 性质进行了研究。此外,探究了 Fe-Beta 催化剂的抗中毒能力以及水热稳定性,为 Fe-Beta 催化剂的优化合 成及其实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 正交实验的设计

基于大量数据,正交实验可以科学地挑选出具有代表性的数据点,进行高效、简便的实验^[16]。在制备过 程中,分子筛的硅铝比、固液比、Fe 前驱体溶液浓度是影响催化剂的重要因素,也直接影响着催化剂的性 能,可以进一步调节催化剂的 SCR 活性、温度窗口、抗水抗硫性能等^[17]。不同的硅铝比会对分子筛的活性 造成影响,马江丽等^[18]采用离子交换法制备 Fe-Beta 分子筛时发现,硅铝比为 30 时,铁物种分散较为均 匀,Beta 分子筛具有更多的微孔结构和酸量,可以更有效地提升铁基分子筛的活性。采用离子交换法去制备

Fe 掺杂 Beta 沸石,通过改变 Fe(NO₃)₃ 溶液的体 积或者浓度,会导致不同的 Fe 离子交换量,不会 影响 Beta 沸石的结构和 Fe 的价态,但会影响 Fe 的离子交换能力,从而导致 Fe-Beta 催化剂的 活性不同。XIA 等^[19]使用不同量的 0.02 mol·L⁻¹ 的 Fe 盐溶液合成了 Fe 含量为 2%、6.3%、9% 的 Fe-Beta 催化剂,发现 Fe 含量为 6.3% 的 Fe/Beta-25-1:50 (0.02)催化剂表现出最高的活性,在 202~616 °C 内,NO 转化率>80%。因此,本实验 选取常用且适合的 Beta 硅铝比 (25、30、40)、固 液比 (1:20、1:50、1:100 g·mL⁻¹),Fe 前驱体溶 液浓度 (0.01、0.02、0.05 mol·L⁻¹)进行三因素三 水平正交实验,对实验参数进行组合,并控制整个 正交实验表格中每个因素出现了同等的次数,本实 验采用 L₆(3³) 正交表进行正交实验,实验结果见表 1。

表1 正交实验表 Table 1 Orthogonal experiment table

编号	硅铝比	固液比/(g·mL ⁻¹)	Fe前驱体浓度/(mol·L ⁻¹)
1	25	1:20	0.01
2	25	1:50	0.02
3	25	1:100	0.05
4	30	1:20	0.02
5	30	1:50	0.05
6	30	1:100	0.01
7	40	1:20	0.05
8	40	1:50	0.01
9	40	1:100	0.02

1.2 催化剂的制备

采用不同硅铝比、固液比、前驱体溶液浓度的离子交换法制备 Fe 掺杂 Beta 沸石,其中固体为 Beta 沸石的质量 (g),液体为铁盐溶液的体积 (mL)。分别选择硅铝比是 25、30、40 的 H-Beta 分子筛 (购自南开大学催化剂有限公司)。在离子交换过程中,将 3 g 的 H-Beta 加入到一定体积的固定浓度的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液中。配制 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液,确定固液比值。将固液混合物在 80 ℃ 的空气气氛下恒温搅拌 12 h 进行离子交换。然后用大量去离子水洗涤交换溶液,然后将固体样品从溶液中过滤,将滤饼置于 120 ℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥过夜。干燥后将样品研磨成粉末,在 550 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h 制备得到 Fe-Beta 粉末样品。将样品压片、粉碎至 20~40 目备用。Fe-Beta 样品标记为 Fe-Beta-X-Y(Z),其中 X 表示为硅铝比,Y 表示为固

液比 (S/L 比值), Z 表示为 Fe 盐溶液的浓度。最优的样品记为 Fe-Beta。制备 Fe-Beta 分子筛催化剂的实验过程见图 1。

1.3 样品的性能及表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试在 德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进 行,通过 X 射线衍射仪分析样品的物相,采用 Cu 靶 Kα 线 (λ =0.1540598 nm) 为辐射源,管电压 为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 5°·min⁻¹, 扫描角度 10°~60°;透射电子显微镜 (transmission





electron microscope, TEM) 显微照片是在 FEI-Talos F200S 电子显微镜上拍摄的。通过能量色散光谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 收集了表面扫描分析结果;元素分析在安捷伦 ICPOES 730 电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP)上进行,对样品的活性组分含量进行测定; N,物理吸附实验采用北京彼奥 德电子技术有限公司 Kubo-X1000 型孔径与比表面积分析仪对催化剂进行分析,催化剂比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算得到。

1.4 催化剂的活性评价及水热老化

Fe-Beta 催化剂的活性评价实验在自行搭建的固定床催化剂评价装置上完成。实验时每次催化剂的装填 高度为 1.00 cm(20~40 目),采用石英棉固定,热电偶从下方插入石英反应管,测量反应温度。

使用傅里叶变换红外光谱仪连接气体池可以检测 NO 的变化情况。SCR 反应条件: NO(体积分数 0.05%)、NH₃(体积分数 0.05%)、O₃(体积分数 5%)、H₂O(体积分数 5%)、SO₂(体积分数 0.01%), N₂作平衡 气, 总流量为 300 mL·min⁻¹, 反应体积空速为 64 000 h⁻¹。在温度为 200~500 ℃ 内间隔 50 ℃ 采集数据, 对 于不同温度的稳态反应,待反应 30~50 min 稳定后,进行 SCR 反应性能测试。NO 转化率和 N,选择性根据 式(1)和式(2)计算。

$$Q = \frac{C_{\rm NOA} - C_{\rm NOH}}{C_{\rm NOA}} \times 100\%$$
(1)

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{NO}_2 \text{H}_1} + 2C_{\text{N}_2 \text{O}_2 \text{H}_2}}{C_{\text{NO}_{\lambda}} + C_{\text{NH}_3 \text{A}} - C_{\text{NO}_{3} \text{H}_2} - C_{\text{NH}_3 \text{H}_2}}\right) \times 100\%$$
(2)

其中: Q为 NO 转化率, %; R为 N, 选择性, %; $C_{NO \lambda}$ 为反应入口 NO 的体积分数, %; $C_{NO \pm}$ 为反应出口 NO 的体积分数,%;C_{NO2出}为反应出口 NO2 的体积分数,%;C_{N20出}为反应出口 N2O 的体积分数,%; $C_{NH_3 \wedge}$ 为反应入口 NH,的体积分数,%; $C_{NH_3 \pm}$ 为反应出口 NH,的体积分数,%。

为了考察催化剂的水热稳定性,所选样品在石英管反应器中老化,使用含有 10% 水蒸气的空气,老化 温度为 700 ℃,老化时间为 24 h,将其标记为 Fe-Beta-水热老化样品,然后按上述条件进行活性测试。

2 结果与讨论

2.1 最佳制备参数确定

本研究选用硅铝比为 25、30、40, 固液比为 1:20、1:50、1:100 g·mL⁻¹, Fe 前驱体溶液浓度为 0.01、 0.02、0.05 mol·L⁻¹,作为三因素三水平,以 200~500 ℃ 的 NO 转化率作为响应值,进行正交实验,测试了 正交实验中 Fe-Beta 催化剂在 NH₃-SCR 反应中的 NO 转化率,结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着温度的 升高,不同催化剂的 NO 转化率均呈现先快速增加,后小幅增加的趋势;达到最大值后,会有不同程度的下

Table 2 Table of three-factor and three-level orthogonal experiment (NO conversion at 200~500 °C)

紽巳	建卸业	固液比/(g·mL ⁻¹) 浓度/(mol·L ⁻¹)	不同反应温度下的NO转化率/%							
细与 性阳比	性狗比		秋度/(IIIOI'L)-	200 °C	250 °C	300 °С	350 °C	400 °C	450 °С	500 °C
1	25	1:20	0.01	62.8	78.6	83.4	85.8	86.4	84.4	80.4
2	25	1:50	0.02	69.4	85.4	88.8	92.0	93.0	89.0	81.2
3	25	1:100	0.05	78.4	84.6	90.0	92.2	92.2	88.0	79.4
4	30	1:20	0.02	27.6	67.4	87.2	92.0	94.2	91.2	80.8
5	30	1:50	0.05	71.0	85.4	91.0	94.2	94.8	89.6	77.2
6	30	1:100	0.01	27.4	81.0	88.4	93.4	94.0	88.0	74.6
7	40	1:20	0.05	77.2	85.8	90.2	91.8	92.6	89.0	81.2
8	40	1:50	0.01	58.4	87.0	87.8	90.0	90.4	85.6	81.0
9	40	1:100	0.02	30.8	79.2	87.2	89.8	91.0	87.8	75.2

表 2 三因素三水平正交实验表 (200~500°C 的 NO 转化率)

Table 3 Table of three-factor and three-level orthogonal experiment (N₂ selectivity at 200~500 $^{\circ}$ C)

编号 硅铝固		固液比/(g·mL ⁻¹) 浓度/(mol·L ⁻¹) -	沈宙/(mol.I ⁻¹)。	不同反应温度下的N₂选择性/%						
洲夕 性阳比	200 °C		250 °C	300 ℃	350 ℃	400 ℃	450 ℃	500 °C		
1	25	1:20	0.01	96.75	97.00	97.28	97.66	98.83	98.87	98.90
2	25	1:50	0.02	96.22	96.96	97.08	97.87	98.40	98.87	98.86
3	25	1:100	0.05	96.96	97.08	97.72	97.09	98.82	98.84	98.82
4	30	1:20	0.02	93.77	97.34	98.10	98.44	98.07	98.73	98.79
5	30	1:50	0.05	95.99	95.81	95.68	96.07	97.64	97.74	97.85
6	30	1:100	0.01	85.16	94.49	93.31	96.04	96.35	98.42	98.20
7	40	1:20	0.05	95.64	96.66	95.45	95.85	98.01	98.80	98.81
8	40	1:50	0.01	95.97	98.10	97.79	96.25	98.71	98.81	98.83
9	40	1:100	0.02	90.21	96.83	96.56	98.27	98.46	98.6	98.28

降。Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂在中高温区间内脱硝性能显著,NO 转化率达到 90% 以上的温度窗口为 350~450 ℃。测试正交实验中 Fe-Beta 催化剂在 NH₃-SCR 反应中的 N₂ 选择性,结果如表 3 所示。由表 3 可

知, Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂具有优异的 N₂选择性,其在 300-500 ℃ 的温度区间的 N₂选 择性均在 98% 以上,这可能是因为在 Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂作用下,还原剂 NH₃ 有选择地 将 NO 和 NO₂ 还原成 N₂, NH₃ 氧化副反应发生较 少,从而提高了 N₂ 的选择性^[20]。

由表 2 和表 3 可知,采用离子交换法制备了 一系列的 Fe-Beta 催化剂,在中高温下表现出较高 的 NH₃-SCR 活性。Fe 基分子筛催化剂的还原温度 较高,催化氨氧化副反应的活性更低,多适用于中 高温范围内 (>300 ℃)的 NH₃-SCR 反应^[21-22]。通 过正交实验,Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂在中 高温区间内脱硝性能显著,NO转化率达到 90% 以上的温度窗口为 350~450 ℃,N₂ 选择性达



图 2 Fe-Beta 催化剂 450 °C 时的 NO 转化率 Fig. 2 NO conversion of Fe-Beta catalyst at 450 °C

到 98% 以上的温度窗口为 300~450 ℃, 故选取 450 ℃作为温度响应值, 如图 2 所示。

由表 4 中的极差 R 可知,对比硅铝比、固液比、Fe 前驱体溶液浓度这 3 个因素对催化剂在 450 °C 时的 NO 转化率的影响,Fe 前驱体溶液浓度的影响>硅铝比>固液比,说明 Fe 前驱体溶液浓度对该温度下催化剂活性影响最大。从表 4 中可以看出,各因素中均值最大代表该因素相对应的最优水平,当硅铝比为 30、固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe 前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹时理论上拥有最高的 NO 转化率,恰好是正交实验中的编号为 4 的实验样品。综合来看,在 350~500 °C 这个中高温区间内,当硅铝比为 30、固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe 前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹时会有更高的 NO 转化率。除此之外,固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe 前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 时会有更高的 NO 转化率。除此之外,固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe 前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 时会有更高的 NO 转化率。除此之外,固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe 前驱体溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 也会相较于固液比为 1:50 g·mL⁻¹、浓度为 0.05 mol·L⁻¹更节省原料,达到了低成本效果。

制备 Fe-分子筛催化剂时,过程中的各种条件、步骤以及前驱体等都有可能影响活性物种的含量和分布。Fe²⁺离子在溶液中容易被氧化成 Fe³⁺离子,因此,Fe 前驱体的选择是合成催化剂的重要因素。目前,常用的制备 Fe-分子筛 Fe 前驱体化合物是 Fe(NO₃)₃和 FeCl₃。KRISHNA 等^[23]合成的 Fe/ZSM-5 催化剂是由 320 ℃ 和 700 ℃ 的 FeCl₃ 升华为 H-ZSM-5 制备,结果表明 700 ℃ 的 FeCl₃ 升华制备的 Fe/ZSM-5 催化剂

具有更高的催化活性。张泽凯等^[24]以 Fe(NO₃)₃和FeCl₃作为前驱体,采用液相浸渍法 制备了Fe-β催化剂,甚至在400℃时,Fe/Siβ-Cl上NO_x转化率未超过30%,结果表明以 Fe(NO₃)₃为前驱体制得的催化剂活性明显优于 FeCl₃作为前驱体,这是由于Fe(NO₃)₃的应用改 善了铁活性物种在β分子筛上的分散度。因此, 本研究采用Fe(NO₃)₃·9H₂O、FeCl₃两种前驱体进 行了对比。

由表 5 可知,改变前驱体对 NO 转化率有较 大影响,当前驱体是 FeCl₃ 溶液、硅铝比为 30、 固液比为 1:20 g·mL⁻¹、浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 的催 化剂在 200~500 ℃下,均表现出低于前驱体是 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液的催化剂活性。综上结果可 知,采用硅铝比为 30、固液比为 1:20 g·mL⁻¹、浓 度为 0.02 mol·L⁻¹、前驱体为 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液 的配方进行后续的 SCR 性能测试。

2.2 催化剂活性及稳定性评价

在实际应用中, H₂O 和 SO₂ 是固定源和移动 源排放气体中影响催化剂 SCR 活性的重要因素^[25]。

conversion at 450 °C)							
项目	硅铝比	固液比/(g·mL ⁻¹)	浓度/(mol·L ⁻¹)	NO转化率/%			
1	25	1:20	0.01	84.4			
2	25	1:50	0.02	89.0			
3	25	1:100	0.05	88.0			
4	30	1:20	0.02	91.2			
5	30	1:50	0.05	89.6			
6	30	1:100	0.01	88.0			
7	40	1:20	0.05	89.0			
8	40	1:50	0.01	85.6			
9	40	1:100	0.02	87.8			
均值1	87.133	88.200	86.000	_			
均值2	89.600	88.067	89.333	—			
均值3	87.467	87.933	88.867	—			
极差R	2.467	0.267	3.333	_			
最优方案	30	1:20	0.02	_			

表4 正交实验结果及分析 (450 ℃ 的 NO 转化率)

Table 4 Orthogonal experiment results and analysis (NO

表 5 不同前驱体实验结果对比 (200~500°C 的 NO 转化率)

Table 5 Comparison of experimental results with different precursors (NO conversion at 200~500 °C)



图 3 Fe-Beta 催化剂 SCR 及瞬时中毒情况



通过 2.1 正交实验筛选出的最优配方制备 Fe-Beta 催化剂,并对其进行活性和稳定性测试 (图 3 和图 4)。如 图 3 和图 4 所示,使用该配方制备的 Fe-Beta 催化剂有着良好的催化活性和抗中毒性能。由图 3(a)可见,在 未中毒的情况下,350~450 ℃ 的 NO 转化率大于 90%; SO₂ 对于催化剂在 200~500 ℃ 的 NO 转化率几乎没 有影响;而通 H₂O 与同时通 H₂O 和 SO₂ 对中高温区间内的催化剂活性影响较大,在 300~450 ℃ 的 NO 转





化率降低了 11%~19%。综上所述,催化剂在 SO,中毒后, 300~500 ℃ 的 NO 转化率仍能大于 80%;在 H₂O 中毒、H₂O 和 SO₂ 同时中毒后, 300~500 ℃ 的 NO 转化率仍大于 70%, 有着良好的抗中毒性能。如图 3(b) 所示, Fe-Beta 催化剂在 200~500 ℃ 的 N, 选择性均大于 90%, 同时通 H,O 和 SO, 中毒对催化剂的 N, 选择性影响较小; 而通 SO, 中毒在 400~500 ℃ 的 N, 选择性仍大于 90%; 通 H,O 中毒在 300~500 ℃ 的 N, 选择性仍大于 80%。结果表明, 在中毒情况下, Fe-Beta 催化剂在中高温区间内仍具备优异的 N, 选择性。之后, 在 450 ℃ 进行催化剂的稳定性测试。如图 4 所示, 0~1 h 是新鲜 Fe-Beta 的活性数据, 经过 1 h 反应后通入 SO, 或 H,O 或 SO, 和 H,O。如图 4(a) 所示, 在 450 ℃ 时 SO, 对 Fe-Beta 催化剂影响较小, NO 转化率大致 稳定在 88%。H,O 中毒的催化剂出现明显的下降,最终稳定在约 80%,停止通入 H,O 后,催化剂的 NO 转 化率迅速恢复到初始值并保持稳定。SO,和 H,O 同时中毒时,催化剂出现更快速的下降趋势,最终稳定在 71%。停止通入 SO, 和 H,O 后,催化剂的 NO 转化率快速恢复到 90%~92%,这表明 H,O 和 SO, 对 Fe-Beta 催化剂中毒是可逆的。SO, 会和 NO, 形成竞争吸附, 形成的硫酸氢铵物种在催化剂表面的沉积会覆盖活 性位点和孔道,在 450 ℃下,Fe-Beta 催化剂有优异的抗硫性能,主要是由于升温过程中硫酸氢铵物种分 解,从而对 Fe-Beta 催化剂的活性影响较小^[26]。通入 H₂O 对催化剂的活性造成明显的抑制作用,主要归因 于 H₂O 和 NH₃ 分子在酸性位上的竞争吸附^[27]。停止通入 H₂O 后, H₂O 与该催化剂表现出可逆的抑制作用, 是因为羟基官能团发生凝聚、脱附,使得催化剂化学失活程度减小^[28]。由图 4(b) 可知,在中毒情况下,Fe-Beta 催化剂的 N,选择性均大于 80%,有着优异的 N,选择性。以上均表现出通过正交实验筛选制备的 Fe-Beta 催化剂对于 SO,、H,O 及 SO,和 H,O 同时中毒时具有良好的抗中毒性能和稳定性。

2.3 催化剂的水热稳定性

船舶 SCR 系统产生的烟气不可避免地含有水汽、SO2等组分,因此水热稳定性是分子筛催化剂实际应 用的一个重要考察因素^[29]。SCR 催化剂经常暴露 在高温高湿环境,容易导致 SCR 催化剂的不可逆 水热失活,因此,提高 SCR 系统的抗水热老化能 力成为研究者关注的重点[30-32]。提高分子筛催化剂 的水热稳定性的方法之一是掺杂金属离子,缓解高 温水热条件下 H,O 对分子筛骨架的破坏,防止骨 架脱铝,进而提高催化剂的水热稳定性[33]。因此, 为了研究水热老化对 SCR 活性的影响,将 2.1 正 交实验筛选出的最优配方制备 Fe-Beta 催化剂在 700 ℃ 下用含有 10% H₂O 的流动空气处理 24 h。 老化处理前后 Fe-Beta 催化剂的 NO 转化率如图 5 所示。由图可知,使用该配方制备的 Fe-Beta 催 化剂有着优良的水热稳定性能。在未水热老化之







前,200 ℃和250 ℃的 NO 转化率分别为27.6%和67.4%;而水热老化主要影响在低温200 ℃和250 ℃的情况下,其活性分别提升至45.8%和85.1%,相比于未水热老化处理分别提高了18.2%和17.7%。水热老化后,催化剂在中高温区(300~500 ℃)有小幅度提升催化活性的效果,表明低温SCR催化剂比高温SCR催化剂对水热老化更敏感。由PIETERSEJAZ等^[34]研究可知,分子筛的骨架结构、活性金属物种的稳定性这两个主要因素使金属负载分子筛催化剂在NH₃-SCR反应有较高的水热稳定性,带正电的金属物种可以平衡骨架负电荷,所以适量负载金属是可以达到稳定分子筛骨架结构的作用,从而可以增强水热稳定性。但如若负载过量的金属则会形成大量金属氧化物,反而会降低催化剂的催化活性以及水热稳定性^[35-36]。因此,在水热条件下,位于离子交换位置的金属离子对分子筛的骨架有保护作用。

此前,修东超等^[37] 制备的 Fe-Beta 催化剂在 750 ℃、10% H₂O 的条件下水热老化处理 5 h 后,200 ℃ 的 NO 转化率低于 40%,250~500 ℃ 的 NO 转化率达到 80% 以上。JIANG 等^[38] 制备了 Fe 的质量分数为 2% 的 Fe-Beta 催化剂在 700 ℃、10% H₂O 的条件下水热老化处理 24 h 后,300~475 ℃ 的 NO 转化率达到 80% 以上,并且在水热处理后均出现了氮氧化物还原活性的损失,这可能是铁物种迁移和团聚的结果,孤立 的活性位点聚集形成团簇,抑制了 SCR 反应的进行^[39]。与以上催化剂相比,本研究制备的 Fe-Beta 经过水热

处理后,不仅提升了 NO转化率,并且在 250~500 ℃ 内均达到 85% 以上。如图 5 所示,引 入适量的 Fe 物种,可以有效的提高催化剂骨架结 构的稳定性,从而增强其水热稳定性^[40-42]。

2.4 催化剂的物理化学性质

为探究正交实验筛选出的 Fe-Beta 在中高温区 具有较高活性的原因,进行了系列表征,分析结果 如下。

1) 催化剂的晶型结构。为了探究 Fe 的掺杂效 果和影响, Fe-Beta 催化剂的 XRD 图如图 6 所



示。由图 6 可知,掺杂 Fe 对样品的晶体结构影响不大,Fe-Beta 催化剂的 XRD 谱图中在 2*θ*=22.5° 处出现 Beta 型分子筛的特征衍射峰^[43],并表现出高结晶度,说明在 Beta 分子筛载体中引入铁并没有影响其 晶型,β型分子筛骨架结构仍然存在。同时,图谱中也没有观察到明显的铁氧化物特征衍射峰的存在,只检 测到 H-Beta 分子筛特征峰,表明 Fe 活性组分在 Fe-Beta 催化剂中分散良好,说明 Fe 元素可能以离子形式 存在于孔道中或以纳米颗粒的形式均匀分散在催化剂表面,从而促进 NH₃-SCR 反应的进行^[44-45]。DU 等 ^[46] 制备了不同 Zr/Cu 质量比的 Zr 改性 Cu-SSZ-13 催化剂,其 XRD 图谱中未观察到 ZrO₂ 衍射峰,结果表 明 Zr 元素可能以纳米颗粒形式均匀分散在催化剂表面或以离子形式存在于分子筛孔道中。FENG 等^[47] 制备 了 Ce 改性的 Cu/Fe-Beta 催化剂,XRD 图谱中的铜、铁和铈物种的衍射峰难以识别,表明所有的铜、铁和 铈物种均可很好地分散或迁移到催化剂表面的离子交换位点上。赵菲琳等^[48]采用液相离子交换法制备的 Fe-Beta 分子筛材料中,从 XRD 图谱中证实了 Fe 主要以离子形态和分散态的氧化物形式存在。

2) 催化剂的结构与形貌。图 7(a) 为 Fe-Beta 样品的 TEM 照片。由图 7(a) 可见, Fe-Beta 分子筛有较均 匀的粒径尺寸, 粒径集中在 200~400 nm。这可以使得催化剂在反应过程中具有更好的分散性, 这有助于提 高催化效率。马江丽等^[18] 制备的 Fe-Beta 分子筛晶粒大小均一, 粒径集中在 200~400 nm, 与本研究制备的 Fe-Beta 实验结果一致。Fe-Beta 催化剂的元素分布图如图 7(b)~(f) 所示,可以观察到 Fe、O、Al、和 Si 在 同一区域的元素分布图。由 EDS 图可见, Fe-Beta 催化剂中的 Fe 元素均匀地分散于沸石中, 这也与上述 XRD 的表征结果一致。

3) 催化剂的表面性质。采用 N₂ 吸附/脱附实验进一步探究了 Fe 对催化剂孔结构的影响 (图 8)。Fe-Beta 样品呈现微孔材料特征的 I 型等温线,表明 Fe 的掺入并未改变 Beta 沸石的微孔结构。另外,从孔径分 布曲线中可以看出,Fe-Beta 催化剂的孔径分布均匀,主要分布在 2.3~4 nm,使得反应的分子进入孔道更均 匀,有利于 NH₃-SCR 反应。BET 测试结果如表 6 所示。可见,Fe-Beta 具有较大比表面积,从而具有较高 的催化反应频率,也会为 NH₃-SCR 反应提供更多接触面积,进而提高催化剂的催化活性。Fe 基分子筛中的





Fig. 8 N2 adsorption/desorption and pore size distribution curves of Fe-Beta catalyst

Fe-Beta

Fe-Beta-水热老化

接触面积和特殊的微孔结构为 NH₃-SCR 反应提供 有效的反应位点。在 Beta 分子筛中引入 Fe 后, 孔径和孔体积都增大,这可能是在 Fe 离子交换过 程中发生了脱铝作用。水热老化后,比表面积略微 降低,对分子筛的影响是微弱的。通过 BET 表征 分析,说明了将 Fe 引入分子筛中具有较大的比表 面积和孔体积结构,并且孔径分布均匀,这些都是 其 NH₃-SCR 活性较高的原因。

表6	催化剂的	BET	测试结果	
Table 6	BET resu	lts of	the catalyst	s

468.18

455.70

(b) 孔径分布曲线

rable of BET results of the catalysis							
样显	比表面积/	总孔容/	平均孔径				
17111	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(cm^3 \cdot g^{-1})$	nm				
H-Beta	424.16	0.39	1.85				

0.45

0.42

1.90

1.86

4) 催化剂的成分。适当的 Fe 负载量可以提高 Fe-Beta 催化剂的 SCR 性能,本研究制备的 Fe-Beta 催化 剂中的 Fe 负载量为 2.18%,使其有优异的脱硝性能。然而随着 Fe 负载量的增加,过量的 Fe 物种聚集形成 Fe₂O₃,导致活性降低^[49]。所以 Fe 负载量也是影响 SCR 活性的重要因素。

为了明确制备参数对 Fe-Beta 催化剂的影响,采用离子交换法制备样品并且通过正交实验筛选出最佳配方,并对其选择性催化还原性能进行了研究。Fe/Beta-30-1:20 (0.02) 催化剂在中高温范围内表现出最高的催化活性,在 350~450 °C 内达到 90% 以上, N₂ 选择性在整个温度范围内超过 90%,且表现出优异的抗中毒性能。对 Beta 催化剂离子交换上适量的铁,织构影响不大,但对 Fe-Beta 催化剂的物理化学性质产生了显著影响。Fe-Beta 催化剂具有较大的 BET 比表面积、特殊的微孔结构、较好的活性组分分散度、离子交换上适当的 Fe 负载量,这是其具有优异催化性能的主要原因。因此,这些物理化学性质的差异影响了催化剂的 SCR 催化性能。由于分子筛与金属之间存在协同作用,会增加 SCR 反应活性位点数量,这使得 Fe-Beta 催化剂在较宽的温度窗口内具有优异的催化活性。

3 结论

1) 在硅铝比为 30、固液比为 1:20 g·mL⁻¹、Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 条件下可以合成较 高 NH₃-SCR 性能的 Fe-Beta 催化剂,此时得到的 Fe-Beta 在中高温范围内表现出较宽的活性温度窗口 (350~450 ℃), NO 转化率在 90% 以上,同时具备优异的 N₂选择性。

2) 当在 Beta 催化剂中离子交换上适量的铁 (2.18%) 时,对催化活性有显著的提升,拓宽了活性温度窗口。由于分子筛与金属离子之间存在协同作用,可增加 SCR 反应的活性位点数量。

4) Fe 元素可能以离子形式存在于孔道中或以纳米颗粒的形式均匀分散在 Fe-Beta 催化剂表面,引入的 Fe 元素可以显著增大催化剂的比表面积,对晶体的结构影响较小,并表现出高结晶度,孔径分布均匀,且有 较好的活性组分分散度,从而提高催化剂的 SCR 性能和抗中毒性能。

5) 该催化剂面临 SO₂、H₂O 中毒时均有良好的抗中毒性能,以及有良好的水热稳定性。该配方制备的催 化剂具有优异的 SCR 性能,并且可以实现全流程绿色低成本合成,可以为实际生产中制备 Fe-Beta 分子筛催 化剂提供的指导作用。

参考文献

- [1] 郭铭玉. 用于船舶发动机尾气中 NO_x 去除的抗硫 SCR 催化剂研究 [D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [2] 孙化栋.选择性催化还原技术在船舶上应用的现状分析[J].青岛远洋船员职业学院学报, 2012, 33(3): 26-29.
- [3] LU F X, HAN Y, JIANG J, et al. Unraveling the role of sodium in removing oxygen from propylene over Fe-based catalysts [J]. Catalysis Letters, 2024, 154(4): 1674-1682.
- [4] 张浩南, 陈耿, 朱颖颖. 铁基氨气选择性催化还原 (NH₃-SCR) 催化剂性能的研究进展 [J]. 化学世界, 2023, 64(1): 12-21.
- [5] LIU S, HUANG Y, LI S S, et al. Unique_x-Ce₂Zr₂O₈ superstructure promoting the NO_x adsorption-selective catalytic reduction (AdSCR) performance of the WO₃/CeZrO_x catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(43): 16685-16694.
- [6] 李翔辉. 水热处理对 Cu-SAPO-34 催化剂在 NH₃-SCR 反应中的影响[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [7] 张超,朱丽娜,郝敏彤,等.Fe基分子筛 NH₃-SCR 催化剂的研究进展[J]. 精细石油化工, 2021, 38(6): 75-80.
- [8] ZHANG Y, YANG S, ZHU X Y, et al. Effects of sulfation on hematite for selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 1445-1456.
- [9] NAGASE T, MIYAKAWA M, NISHIOKA M. Template-free mesoporous LTA zeolite synthesized using microwave heating in the flow system[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 306: 110375.
- [10] 王智远, 高宁宁, 王辉国, 等. X 分子筛的热稳定性研究[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(4): 82-88.
- [11] WANG X T, HU H P, ZHANG X Y, et al. Effect of iron loading on the performance and structure of Fe/ZSM-5 catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(2): 1706-1715.
- [12] 郑伟, 陈佳玲, 郭立, 等. 金属负载型分子筛催化剂在 NH₃-SCR 反应中水热稳定性的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(10): 1193-1207.
- [13] 李成隆. W 改性 Ce-Zr 催化剂 SCR 脱硝性能与机理研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
- [14] 翟广鹏. 稀土元素 Pr 改性 MnO_x 催化剂 SCR 脱硝性能与机理研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2022.
- [15] KLUKOWSKI D, BALLE P, GEIGER B, et al. On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 93(1/2): 185-193.
- [16] 黄一丹, 郭铭玉, 刘宪斌, 等. 涂覆式蜂窝状钒钨钛催化剂的 SCR 及抗中毒性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(8): 2624-2634.
- [17] 喻成龙, 黄碧纯, 杨颖欣. 分子筛应用于低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2015, 43(3): 143-150.
- [18] 马江丽,杨冬霞,于飞,等.不同硅铝比对 Fe-Beta 分子筛选择性催化还原性能的影响[J].功能材料,2020,51(5):5202-5207.
- [19] XIA Y, ZHAN W C, GUO Y, et al. Fe-Beta zeolite for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: influence of Fe content[J]. Chinese Journal of

Catalysis, 2016, 37(12): 2069-2078.

- [20] YANG C X, ZHANG K X, ZHANG Y K, et al. An environmental and highly active Ce/Fe-Zr-SO₄²⁻ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃: the improving effects of CeO₂ and SO₄²⁻[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106799.
- [21] SHAKYA B M, HAROLD M P, BALAKOTAIAH V. Simulations and optimization of combined Fe- and Cu-zeolite SCR monolith catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 278: 374-384.
- [22] XIA F T, SONG Z X, LIU X, et al. Improved catalytic activity and N₂ selectivity of Fe-Mn-O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature [J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(4): 2703-2717.
- [23] KRISHNA K, MAKKEE M. Preparation of Fe-ZSM-5 with enhanced activity and stability for SCR of NO_x[J]. Catalysis Today, 2006, 114(1): 23-30.
- [24] 张泽凯, 俞河, 廖冰冰, 等. 铁前驱体对 Fe/β 催化 NH₃-SCR 反应性能的影响[J]. 催化学报, 2012, 33(3): 576-580.
- [25] LIU J X, LIU J, ZHAO Z, et al. Fe-Beta@CeO₂ core-shell catalyst with tunable shell thickness for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Aiche Journal, 2017, 63(10): 4430-4441.
- [26] 李帅,朱娜,程扬健,等.NH,选择性催化还原 NO,的铜基小孔分子筛耐硫性能及再生研究[J].化学进展, 2023, 35(5): 771-779.
- [27] DENG J L, LIU J X, SONG W Y, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mo-Fe/beta catalysts: the effect of Mo loading amounts[J]. Rsc Advances, 2017, 7(12): 7130-7139.
- [28] 刘亭, 沈伯雄, 朱国营, 等. 抗水、抗 SO, 的低温选择性催化还原催化剂研究进展[J]. 环境污染与防治, 2008(11): 80-83.
- [29] 王鑫鑫. 酸处理载体对 CeO₂/ZrO₂ 催化剂 NH₃-SCR 脱硝性能影响研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
- [30] 王兵,廖香,何光耀,等.纳米化粉煤灰基高水热稳定性 Cu-SSZ-13 分子筛的合成及脱硝性能研究[J].环境科学学报, 2023, 43(8): 301-313.
- [31] GAO F, MEI D H, WANG Y L, et al. Selective catalytic reduction over Cu/SSZ-13: linking homo- and heterogeneous catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4935-4942.
- [32] SONG J, WANG Y L, WALTER E D, et al. Toward rational design of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts: implications from atomic-level understanding of hydrothermal stability [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12): 8214-8227.
- [33] 陈梦阳. 金属离子改性 Cu-SSZ-13 分子筛及其 NH₃-SCR 催化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [34] PIETERSE J A Z, PIRNGRUBER G D, VAN B J A, et al. Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N₂O decomposition[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2007, 71(1-2): 16-22.
- [35] ANDONOVA S, TAMM S, MONTREUIL C, et al. The effect of iron loading and hydrothermal aging on one-pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, 180: 775-787.
- [36] SHI X Y, LIU F D, SHAN W P, et al. Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 prepared by different methods for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(3): 454-464.
- [37] 修东超. 金属离子改性 Fe-Beta 分子筛在 NH₃-SCR 反应中的水热稳定性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [38] JIANG S Y, ZHOU R X. Ce doping effect on performance of the Fe/β catalyst for NO_x reduction by NH₃[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 133: 220-226.
- [39] SHWAN S, NEDYALKOVA R, JANSSON J, et al. Hydrothermal stability of Fe-BEA as an NH₃-SCR catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39): 12762-12772.
- [40] SHI J, ZHANG Y, ZHANG Z, et al. Water promotion mechanism on the NH₃-SCR over Fe-BEA catalyst[J]. Catalysis Communications, 2018, 115: 59-63.
- [41] KOVARIK L, WASHTON N M, KUKKADAPU R, et al. Transformation of active sites in Fe/SSZ-13 SCR catalysts during hydrothermal aging: a spectroscopic, microscopic, and kinetics study[J]. Acs Catalysis, 2017, 7(4): 2458-2470.
- [42] WANG J, FAN D, YU T, et al. Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu²⁺ species[J]. Journal of Catalysis, 2015, 322: 84-90.
- [43] 张宇博. Ce 改性 Fe-Beta 催化剂 NH, 选择性催化还原 NO, 的性能与机理研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2023.
- [44] DEVI T G, KANNAN M P. X-ray diffraction (XRD) studies on the chemical states of some metal species in cellulosic chars and the Ellingham diagrams[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 596-601.
- [45] ZHU L, ZHANG L, QU H, et al. A study on chemisorbed oxygen and reaction process of Fe-CuO_x/ZSM-5 via ultrasonic impregnation method for lowtemperature NH₃-SCR[J]. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2015, 409: 207-215.
- [46] DU H Y, YANG S, LI K, et al. Study on the performance of the Zr-modified Cu-SSZ-13 catalyst for low-temperature NH₃-SCR[J]. ACS Omega, 2022, 7(49): 45144-45152.
- [47] FENG X, CAO Y, LAN L, et al. The promotional effect of Ce on CuFe/beta, monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 697-706.
- [48] 赵菲琳,曾洁,校融,等. 镧掺杂 Fe-beta 分子筛 CO 选择性催化还原 N₂O 反应性能[J]. 中国环境科学, 2023, 43(3): 1044-1052.
- [49] REN L L, ZHANG T. Reduction of NO with methane over Fe/ZSM-5 catalysts[J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(6): 674-677.

(责任编辑:曲娜)

Investigation of SCR denitrification performance of Fe-Beta zeolite catalysts based on the orthogonal experiments

XIAO Meng^{1,2}, YUE Junjie¹, LI Penghui¹, GUO Mingyu^{2,*}, ZHAO Yingjie², LIU Boqun², CUI Shaoping², GAO Jing², NIU Ke²

1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. Laboratory of Environmental Protection in Water Transport Engineering, Tianjin Research Institute for Water Transport Engineering, Tanggu, Tianjin 300456, China

*Corresponding author, E-mail: gmytiwte@163.com

Abstract In this study, orthogonal experiments were used to investigate and prepare Fe-Beta catalysts with highly effective NO_x removal. A series of Fe-Beta catalysts were synthesized, and their catalytic performance in the selective catalytic reduction of NO_x reaction by $NH_3(NH_3-SCR)$ was investigated, the optimal formulations were screened out as follows: the $SiO_2:Al_2O_3$ ratio of 30, the solid-liquid ratio of $1:20 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and the precursor solution concentration of $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ prepared with $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$. The Fe/Beta-30-1:20 (0.02) catalyst showed higher than 90% NO conversion and had an excellent N_2 selectivity within 350~450 °C. In addition, the Fe/Beta-30-1:20 (0.02) catalyst had good SO_2 resistance and H_2O resistance as well as an excellent hydrothermal stability. The characterization results showed that the addition of Fe (2.18%) in the Beta zeolite enhanced the active sites for SCR reaction and widened the active temperature window due to the synergistic effects of zeolite and Fe ions. Meanwhile, the Fe-Beta catalyst possessed large BET specific surface area, more uniform particle size and pore size, which was conducive to the NH_3 -SCR reaction.

Keywords Fe-Beta; zeolite; selective catalytic reduction (SCR); orthogonal experiment; anti-poisoning properties; hydrothermal stability