

过渡金属掺杂对 MnO_x-CeO_2 低温 SCR 性能的影响

孙雨霖¹, 王智化¹, 唐海荣², 班云飞¹, 刘佩希¹, 何勇¹, 朱燕群¹

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 中国核动力研究设计院, 成都 610213)

摘要: 通过水解驱动氧化还原法合成了掺杂过渡金属的 $2Mn-Ce-M$ (M 为 Fe, Cu, Ni, Cr) 催化剂, 考察了过渡金属掺杂对低温 SCR 脱硝性能的影响。其中 $2Mn-Ce-0.2Cr$ 催化剂比表面积较大, 氧化还原能力适中, 具有丰富的酸性位点和氧空位、最高的化学吸附氧含量及酸位强度, 有利于低温下 NH_3-SCR 反应的顺利进行。 $2Mn-Ce-0.2Cr$ 催化剂的低温 NH_3-SCR 活性最好, 能在 $100 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温度区间内保持 80% 以上的 NO_x 转化率, 在 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO_x 转化率更是达到 99.1%, 为中低温催化还原烟气中的 NO_x 提供了新思路。此外, $2Mn-Ce-0.2Cr$ 还具有良好的抗硫抗水能力, 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 加入 40×10^{-6} 的 SO_2 反应 5 h, 其催化活性稳定在 98%; 在 3% 的水蒸气下, 其效率保持在 95% 以上。

关键词: 过渡金属掺杂; MnO_x-CeO_2 ; 低温 SCR; 水解驱动氧化还原法

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)01-0017-08

Influence of Transition-metal Doping on MnO_x-CeO_2 Catalyst for Selective Catalytic Reduction at Low Temperature

Sun Yulin¹, Wang Zhihua¹, Tang Hairong², Ban Yunfei¹, Liu Peixi¹, He Yong¹, Zhu Yanqun¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: The $2Mn-Ce-M$ catalysts (M = Fe, Cu, Ni, Cr) were synthesized by hydrolysis driving redox method to investigate the effect of transition metal doping on the SCR performance at low temperature. Among them, $2Mn-Ce-0.2Cr$ catalyst has larger specific surface area, moderate redox capacity, rich acid sites and oxygen vacancies, and the highest chemisorption oxygen content and acid site strength, which is conducive to the smooth progress of NH_3-SCR reaction at low temperature. Meanwhile, the $2Mn-Ce-0.2Cr$ catalyst has the best low-temperature NH_3-SCR activity. It can maintain more than 80% NO_x conversion in the wide temperature range of $100 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ and reach 99.1% NO_x conversion at $125 \text{ }^\circ\text{C}$, which provides a new idea for NO_x catalytic reduction in flue gas at medium and low temperature. It also has good resistance to sulfur and water. With 40×10^{-6} SO_2 added at $150 \text{ }^\circ\text{C}$, its catalytic activity stabilized at 98% after 5 hours of reaction. What's more, its efficiency remained above 95% with the introduction of 3% water vapor.

Keywords: transition-metal doping; MnO_x-CeO_2 ; low-temperature SCR; hydrolysis driving redox method

收稿日期: 2023-02-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52125605); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2022ZFJH004).

作者简介: 孙雨霖(1999—), 女, 博士研究生, sunyulin@zju.edu.cn.

通信作者: 王智化, 男, 博士, 教授, wangzh@zju.edu.cn.

氮氧化物(NO_x)是化石燃料燃烧造成的主要空气污染物之一。 NO_x 作为空气污染的主要来源,会导致臭氧层消耗、酸雨、光化学烟雾、温室效应和 $\text{PM}_{2.5}$ 等一系列环境问题。目前, NO_x 的治理常采用 NH_3 选择性催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$)的方法。商业 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 多采用 WO_3 或 MoO_3 改性的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,但由于其工作温度一般在 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,通常需要安装在除尘器和脱硫装置的上游^[1-3]。催化剂容易受颗粒物、重金属飞灰、碱金属气溶胶、 H_2O 和 SO_2 等影响,致使其活性下降,缩短使用寿命。因此,开发低温性能好、烟气适应性强的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂,调整催化剂位置至低温段,是非常有必要的。

近年来, MnO_x 因为具有丰富的多价态Mn物种和良好的低温氧化还原能力,在低温SCR领域受到了广泛研究。但是单金属锰基催化剂在低温下容易受 SO_2 影响而失活,难以应用于实际烟气环境中。稀土元素和过渡金属元素,如Cu、Fe、Ce等,常被用作掺杂元素对 MnO_x 进行改性^[4-8]。其中 CeO_2 具有优异的储氧能力和氧化还原性能,因此常作为掺杂元素,来提高催化剂的催化活性和抗 SO_2 中毒的能力^[9]。此外,第三金属的掺杂可以进一步提高 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的低温脱硝效率。Xiong等^[10]发现,在 Mn/CeO_2 催化剂上引入Ti元素可以提高催化剂的脱硝效率,在 $175\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化剂的 NO_x 转化率超过90%。Zhang等^[11]发现,含有10% WO_3 的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂在 $162\sim 374\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温度范围内表现出最高的 NO_x 转化率。Chen等^[12]采用水解驱动氧化还原的方法制备了 $3\text{Mn}1\text{Ce}$ 催化剂,有效提升了催化剂的催化活性,但没有研究催化剂的抗硫性能,且过渡金属掺杂影响不明。

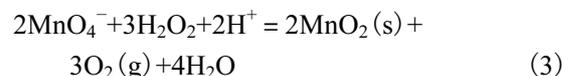
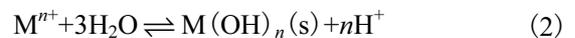
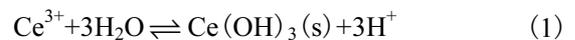
为了进一步提高催化剂的性能,本文采用水解驱动氧化还原的方法,以 2Mn-Ce 为基底,掺杂Fe、Cu、Ni、Cr过渡金属元素,探究其在低温下的催化活性。并通过XRD、BET、XPS、TPD、TPR等表征手段,对催化剂的物理化学性质进行了分析,探讨了催化剂在低温下具有较好的脱硝性能的原因。

1 实验材料和方法

1.1 催化剂制备与表征

本文采用水解驱动氧化还原法^[9],制备了负载过渡金属的 $2\text{Mn-Ce-}0.2\text{M}$ (M为Fe、Cu、Ni、Cr)催化剂(即Mn、Ce、M物质的量之比为 $2:1:0.2$)。如式(1)~(3)所示,该方法是通过金属离子(Ce^{3+} 、 M^{n+})在水中水解产生金属沉淀物和 H^+ , H^+ 驱动 H_2O_2 和

KMnO_4 发生氧化还原反应,并产生 MnO_2 沉淀,从而生成复合金属氧化物。具体如下:按计量比称取 KMnO_4 ($\geq 99.0\%$,国药)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.0\%$,阿拉丁)和 $\text{M}(\text{NO}_3)_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M为Fe、Cu、Ni、Cr)($\geq 98.5\%$,国药)(Mn、Ce、M物质的量之比为 $2:1:0.2$)充分溶解于300 mL去离子水中,制得溶液A。将 0.1 mol/L 的 H_2O_2 (30%,国药)溶液滴加到溶液A中,剧烈搅拌,产生大量沉淀物。将过滤、洗涤后的沉淀物在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥12 h后,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中煅烧3 h并退火,制得 $2\text{Mn-Ce-}0.2\text{Fe}$ 、 $2\text{Mn-Ce-}0.2\text{Cu}$ 、 $2\text{Mn-Ce-}0.2\text{Ni}$ 和 $2\text{Mn-Ce-}0.2\text{Cr}$ 催化剂。此外,还采用相同方法制备了 2Mn-Ce 催化剂,作为对照组进行活性测试及相关表征。



采用Quantachrome Autosorb IQ3吸附仪,在77 K液氮条件下测定催化剂的氮气吸附脱附曲线等信息,获得催化剂的比表面积(BET)、孔容和平均孔径;通过X射线多晶衍射仪(Rigaku D/max 2550PC)测定X射线衍射数据,采用单色Cu K α 靶衍射($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),最大输出功率为18 kW,测量区间为 $10\sim 80^\circ$;通过搭配有标准Al K α 源(1486.6 eV)的光电子能谱仪(Thermo Scientific Escalab 250Xi)测得XPS谱图。此外,程序升温还原和吸附($\text{H}_2\text{-TPR}$ 、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、 $\text{O}_2\text{-TPD}$)在化学吸附分析仪(Micromeritics AutoChem II 2920)上完成。

1.2 实验装置

在固定床反应器中测试了几种负载过渡金属的 2Mn-Ce-M (M为Fe、Cu、Ni、Cr)催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性,试验系统如图1所示。

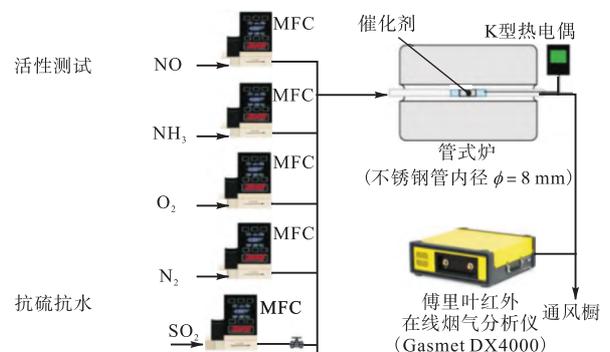


图1 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性测试系统示意

Fig.1 Experimental set-up of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ activity test system

配气系统中,各反应气都由钢瓶气供应(N₂ 纯度 99.999%, O₂ 纯度 99.999%, (0.2%) NO/N₂, (0.3%) NH₃/N₂), N₂ 作为平衡气体,各支路流量通过质量流量计组(Alicat Scientific, Inc.)控制,NO 和 NH₃ 的初始体积分数都为 200 × 10⁻⁶, O₂ 体积分数为 5%, 总气量为 300 mL/min. 反应在管式炉中进行,采用内径为 8 mm 的不锈钢管,反应温度由内嵌式 K 型热电偶实时监测. 在活性试验中,将 0.15 g 催化剂(40 ~ 60 目)与适量石英砂混合后置于反应管内,通过添加石英砂保证体积空速比(GHSV)约为 50 000 h⁻¹. 其中,试验系统中烟气各组分的浓度(NO、NO₂ 和 NH₃ 等)由傅里叶红外在线烟气分析仪(Gasmet DX4000)实时测得,NO 转化率通过式(4)计算:

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}} - \varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}}{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: η 为 NO 的转化率; $\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}$ 和 $\varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}$ 分别为 NO_x 的进出口体积分数,这里 NO_x 为 NO 与 NO₂ 之和, 10⁻⁶.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性

试验中 2Mn-Ce-M(M 为 Fe, Cu, Ni, Cr) 催化剂的 NH₃-SCR 的活性结果如图 2 所示. 在测试温度范围内,各催化剂的催化活性都随着温度的升高而增大,达到最高转化率之后,又由于 NH₃ 的部分氧化导致转化率下降. 各催化剂的活性按下列顺序降低: 2Mn-Ce-0.2Cr > 2Mn-Ce-0.2Cu > 2Mn-Ce-0.2Fe > 2Mn-Ce > 2Mn-Ce-Ni.

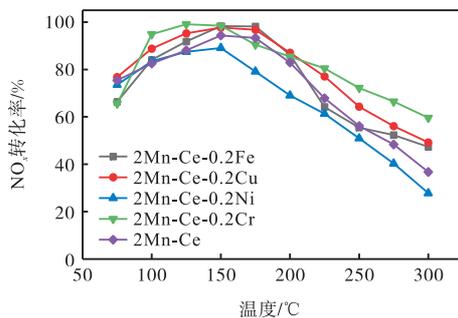


图 2 掺杂不同过渡金属 2Mn-Ce 催化剂的低温活性
Fig.2 Catalytic low temperature activity of 2Mn-Ce catalyst after doping with different metals

其中 2Mn-Ce-0.2Cr 催化剂的 NH₃-SCR 活性整体最好,在 100 °C 时,其 NO_x 转化率达到 90% 以上. 在 125 °C 时,2Mn-Ce-0.2Cr 实现了 99.1% 的 NO_x 转化率,并在 100 ~ 225 °C 的宽温度区间内均能实现

80% 以上的 NO_x 转化率. 在 2Mn-Ce 上掺杂 Fe、Cu 后,在 150 °C 下,2Mn-Ce-0.2Fe 和 2Mn-Ce-0.2Cu 的转化率分别达到 98.3% 和 97.7%,较掺杂前分别提高 3.9% 和 3.3%. 而在 2Mn-Ce 上掺杂 Ni 后,催化剂的活性下降,在 150 °C 下的 NO_x 转化率仅为 89.1%.

2.2 XRD 表征

如图 3 所示,在 2Mn-Ce 上观察到了 MnO₂ 相(JCPDS#44-0141)和 CeO₂ 相(JCPDS#34-0394)的特征衍射峰,说明 Ce 在 MnO_x 晶体表面具有良好的分散性,并形成了 Mn-Ce 复合金属. 在 2Mn-Ce 上掺杂 Fe、Cu、Ni、Cr 后,催化剂在 2θ = 30° 形成了一个宽峰,且其衍射峰强度较弱,没有观察到掺杂金属所对应的特征峰. 表明催化剂的掺杂金属以无定形态或非晶态存在于催化剂载体中,其结晶程度较低、粒径较小,Mn、Ce 与掺杂金属间具有较强的相互作用^[13],这有利于提升催化剂的低温 NH₃-SCR 活性.

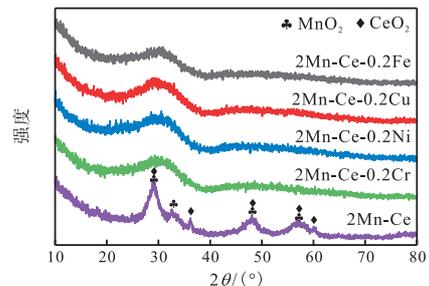


图 3 不同催化剂样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of different catalyst samples

2.3 BET 表征

N₂ 吸脱附曲线如图 4 所示. 从孔径分布曲线可以看出,催化剂中富含 2 ~ 30 nm 的介孔,其 N₂ 吸脱附曲线均为带有 H3 型滞后回环的第 IV 类等温线,这说明材料中的介孔结构可能比较不规整. 催化剂的比表面积和孔结构参数如表 1 所示,发现采用水解驱动氧化还原法制备的 2Mn-Ce 催化剂普遍具有较大

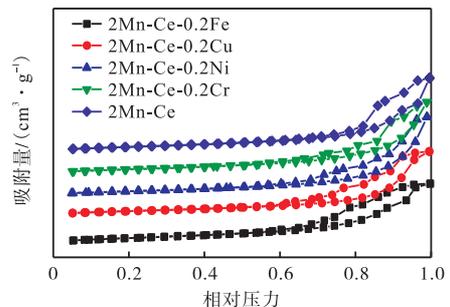


图 4 不同催化剂样品的 N₂ 吸脱附曲线
Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms of the catalyst samples

的平均孔径和较高的比表面积,这说明在氧化还原反应过程中产生的大量 O₂ 抑制了小颗粒的团聚^[12]. 掺杂 Cu、Ni、Cr 后,催化剂的比表面积和平均孔径有所下降,这可能是由于所掺杂的金属元素进入了 2Mn-Ce 催化剂的孔隙中. 其中 2Mn-Ce-0.2Fe 催化剂具有最高的比表面积(178.8 m²/g),但其孔容和平均孔径却最小. 2Mn-Ce-0.2Cr 具有相对较高的比表面积、孔容和平均孔径,这有利于活性位点的吸附、降低传质阻力,从而促进 SCR 反应发生^[14].

表 1 催化剂样品的孔结构参数

Tab.1 Pore structural parameters of the catalyst samples

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容 ¹⁾ / (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径 ²⁾ / nm
2Mn-Ce	166.5	0.63	13.39
2Mn-Ce-0.2Fe	178.8	0.53	9.26
2Mn-Ce-0.2Cu	148.5	0.57	11.03
2Mn-Ce-0.2Ni	153.4	0.69	13.22
2Mn-Ce-0.2Cr	159.3	0.64	12.45

注:1)BJH 脱附孔总体积;2)BJH 脱附平均孔径.

2.4 NH₃-TPD 表征

NH₃-TPD 测试结果如图 5 所示,根据脱附峰的温度范围,可将曲线大致分为 3 个区域,分别对应弱酸位 (<300 °C)、中强酸位 (300 ~ 600 °C) 和强酸位 (>600 °C)^[15]. 弱酸和中强酸位点与物理吸附、化学吸附的 NH₃ 物种有关,强酸与 NH₄⁺ 的脱附有关^[16]. 催化剂各酸位点的 NH₃ 脱附量见表 2, NH₃ 脱附量的大小可以反映该酸位的强度和数量.

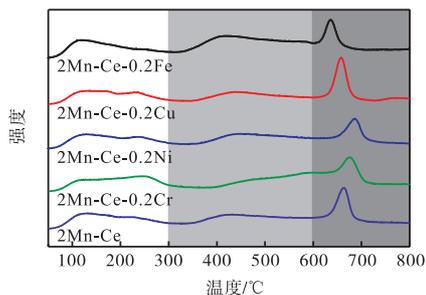


图 5 不同催化剂样品的 NH₃-TPD 图谱

Fig.5 NH₃-TPD profiles of the catalyst samples

表 2 催化剂样品的 NH₃ 脱附量

Tab.2 NH₃ desorption quantity of the catalyst samples

催化剂	总脱附量/ (g ⁻¹)	中强酸位/ (g ⁻¹)	强酸位/ (g ⁻¹)
2Mn-Ce-0.2Fe	45.53	37.41	8.13
2Mn-Ce-0.2Cu	56.77	41.59	15.18
2Mn-Ce-0.2Ni	43.77	35.85	7.92
2Mn-Ce-0.2Cr	70.82	55.83	14.99
2Mn-Ce	48.05	37.11	10.94

相比较其他催化剂,2Mn-Ce-0.2Cr 催化剂在 100 ~ 300 °C 间有一个大宽峰,且其具有最高的中强酸位脱附量和总脱附量,说明它具有更多的酸位点和更高的酸强度,这可能是其在低温下具有更好的 SCR 性能的原因. 而 2Mn-Ce-0.2Ni 具有最低的 NH₃ 脱附量,这可能是导致其催化性能最差的原因之一.

2.5 O₂-TPD 表征

O₂-TPD 曲线如图 6 所示. 从图中可以看出,催化剂具有 α、β、θ 等 3 个脱附峰. 一般来说,物理吸附氧、化学吸附氧和表面活性氧对应于 500 °C 以下的低温脱附峰,亚表面及体相晶格氧对应于 500 °C 以上的高温脱附峰^[17]. 2Mn-Ce-0.2Cr 在 460 °C 下的脱附峰对应于化学吸附氧,该峰面积较大,说明其具有丰富的化学吸附氧物种. 化学吸附氧物种有利于 NO 氧化为 NO₂,从而促进“快速 SCR”反应,有利于提高催化剂的催化效率^[12].

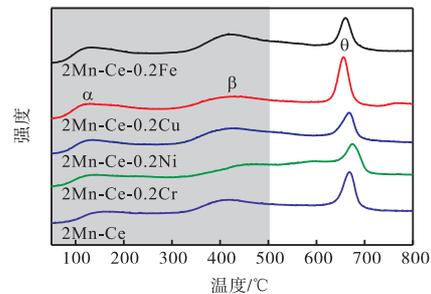


图 6 不同催化剂样品的 O₂-TPD 图谱

Fig.6 O₂-TPD profiles of the catalyst samples

2.6 H₂-TPR 表征

从图 7 中可以看出,2Mn-Ce 出现了 3 个还原峰,中心位于 273 °C、348 °C 和 388 °C 的峰不严格对应于 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄→MnO 的还原^[18]. 样品在 TPR 测试中的 H₂ 消耗量顺序为: 2Mn-Ce-0.2Ni (3.76 mmol/g_{cat}) < 2Mn-Ce (3.8 mmol/g_{cat}) < 2Mn-Ce-0.2Fe (3.92 mmol/g_{cat}) < 2Mn-Ce-0.2Cr (4.18 mmol/g_{cat}) < 2Mn-Ce-0.2Cu (4.35 mmol/g_{cat}). 2Mn-Ce-0.2Cr 催化剂在 306 °C 形成了一个大的复合峰,相较于 2Mn-Ce 催化剂,它的还原峰一定程度上向低温区移动,说明掺杂 Cr 后,催化剂在低温下的氧还原性能得到了提升.

一般来说,TPR 测试中消耗 H₂ 越多,样品中的还原性物种越多. 2Mn-Ce-0.2Ni 的 H₂ 消耗量最低,说明其氧化还原性能最差. 而 2Mn-Ce-0.2Cr 的 H₂ 消耗量较大,这说明它含有较多的还原性物种,促使它的氧化还原性能提升. 而对于 2Mn-Ce-0.2Cu,虽然其还原峰向低温区大幅偏移,也具有较大的 H₂ 消耗量,但是过强的氧化还原性能可能会导致 NH₃ 的过

度氧化,生成一系列副产物,不利于 SCR 反应的顺利进行.

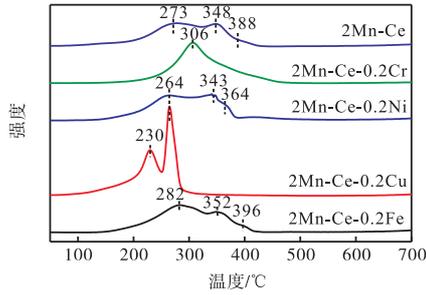


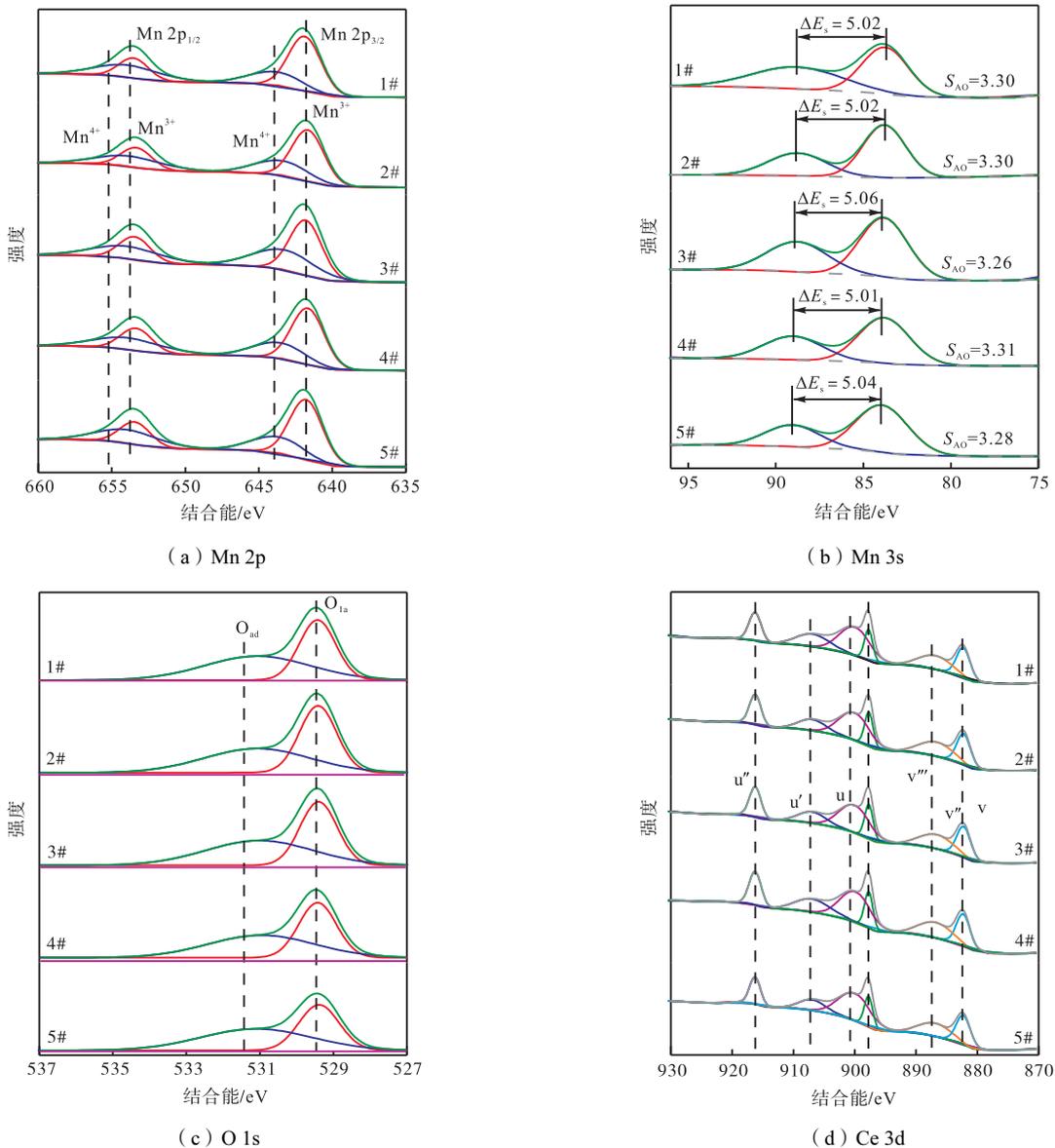
图 7 不同催化剂样品的 H₂-TPR 图谱
Fig.7 H₂-TPR profiles of the catalyst samples

2.7 XPS 分析

XPS 测试结果如图 8(a) ~ (d) 所示. 图 8(a) 中

展示了催化剂的 Mn 2p 图谱, Mn 2p_{3/2} 曲线通过分峰拟合分为两个位于 ~ 643.5 eV、~ 641.7 eV 的特征峰,分别对应于 Mn⁴⁺、Mn³⁺物种^[19]. Mn 2p_{3/2} 图谱中各物种的结合能及比例在表 3 中列出.

通过对 Mn 的价态分析发现,这些 MnO_x 催化剂的 Mn³⁺和 Mn⁴⁺结合能的位置相近,催化剂表面上的 Mn³⁺的含量总体多于 Mn⁴⁺. 掺杂 Cu、Ni、Cr 后,催化剂中 Mn⁴⁺的比例略微升高. 而添加 Fe 后,催化剂上 Mn⁴⁺的含量有所降低,说明催化剂表面上的 Mn 可能被加入的 Fe 物种还原了. 有文献表明, Mn⁴⁺有利于 SCR 反应的发生,但相对较高量的 Mn³⁺可能导致高浓度的氧缺陷和氧空位,氧空位有利于氧化反应中氧的吸附、活化和迁移^[20]. 因此, Mn³⁺和 Mn⁴⁺之间可能存在一个最佳比例,使得催化剂的活性增强.



1# — 2Mn-Ce-0.2Fe; 2# — 2Mn-Ce-0.2Cu; 3# — 2Mn-Ce-0.2Ni; 4# — 2Mn-Ce-0.2Cr; 5# — 2Mn-Ce

图 8 不同催化剂样品的结合能图谱

Fig.8 Biding energy spectrum of the catalyst samples

表3 催化剂样品的 Mn 2p 和 Mn 3s 图谱数据

Tab.3 Mn 2p and Mn 3s spectrum of the catalyst samples

催化剂	Mn ⁴⁺		Mn ³⁺		S _{AO}
	结合能/eV	比例/%	结合能/eV	比例/%	
2Mn-Ce-0.2Fe	643.7	27.8	641.9	68.2	3.30
2Mn-Ce-0.2Cu	643.5	30.9	641.6	67.8	3.30
2Mn-Ce-0.2Ni	643.3	33.9	641.8	66.9	3.26
2Mn-Ce-0.2Cr	643.6	31.0	641.6	69.1	3.31
2Mn-Ce	643.7	29.3	641.8	69.7	3.28

图 8(b)中展示了 4 种锰氧化物的 Mn 3s 图谱, 分别解卷积后按照式(5)计算样品中锰的平均氧化价态(S_{AO}), 其中 ΔE_s 为两峰的结合能差值^[21], Mn₂O₃(Mn³⁺)的 ΔE_s 大于等于 5.3 eV, 而 MnO₂(Mn⁴⁺)的 ΔE_s 约为 4.7 eV. S_{AO} 一定程度上代表了催化剂上整体的锰物种价态, 各催化剂的 S_{AO} 相差不大, 其中 2Mn-Ce-0.2Cr 的 S_{AO} 略大于其他催化剂, 认为其锰的平均氧化态可能较高, 有利于 NH₃-SCR 反应的进行.

$$S_{AO} = 8.956 - 1.126\Delta E_s \quad (5)$$

图 8(c)展示了催化剂的 O 1s 图谱及解卷积后的曲线, 氧物种按结合能的大小顺序, 分别对应化学吸附氧 O_{ad} 和晶格氧 O_{la}, 其中化学吸附氧 O_{ad} 代表催化剂的表面吸附氧物种. 氧物种的结合能及比例在表 4 中列出. 各催化剂的化学吸附氧的含量顺序如下: 2Mn-Ce(56.5%) > 2Mn-Ce-0.2Cr(53.8%) > 2Mn-Ce-0.2Fe(53.7%) > 2Mn-Ce-0.2Cu(52.8%) > 2Mn-Ce-0.2Ni(50.6%). 可以看出, 上述催化剂的化学吸附氧比例均高于晶格氧的比例. 研究表明, 化学吸附氧 O_{ad} 具有更高的氧迁移率, 因此它比晶格氧 O_{la} 具有更好的活性^[22]. 此外, 大量的化学吸附氧 O_{ad} 物种有利于 NO 氧化为 NO₂, 可以促进“快速 SCR”反应的发生. 掺杂金属后, 催化剂的化学吸附氧比例略微下降, 说明原 2Mn-Ce 催化剂的晶体结构可能发生了改变. 其中 2Mn-Ce-0.2Cr 具有较高的化学吸附氧比例和最好的催化性能, 说明 O_{ad} 可以加速低温下的 NH₃-SCR 反应, 提高催化剂的性能. 而 2Mn-Ce-0.2Ni 具有最低的 O_{ad}/O_{la} 比例, 导致其催化活性的

表4 催化剂样品的 O 1s 图谱数据

Tab.4 O 1s spectrum of the catalyst samples

催化剂	O _{la}		O _{ad}		O _{ad} /O _{la}
	结合能/eV	比例/%	结合能/eV	比例/%	
2Mn-Ce-0.2Fe	529.4	46.3	531.0	53.7	1.16
2Mn-Ce-0.2Cu	529.4	47.2	531.3	52.8	1.12
2Mn-Ce-0.2Ni	529.5	49.4	531.1	50.6	1.02
2Mn-Ce-0.2Cr	529.5	46.2	531.0	53.8	1.16
2Mn-Ce	529.4	43.5	531.1	56.5	1.30

降低.

图 8(d)展示了催化剂的 Ce 3d 图谱, 将每个样品分成 6 个结合能峰, 标记为 v、v'', v''', u、u' 和 u'', 其中, v' 和 u' 峰代表了 Ce³⁺ 物种, 其他的峰则是代表了 Ce⁴⁺ 物种^[20]. Ce 物种的相对含量在表 5 中列出. 催化剂中的 Ce 以 Ce⁴⁺ 为主, Ce³⁺ 所占比例较小; 此外, 有研究表明, Ce³⁺ 可以促进氧空位的形成, 并增强氧物种在催化剂表面的流动性^[23]. 2Mn-Ce-0.2Cr 催化剂具有最大的表面 Ce³⁺ 相对含量, 促进了低温下的 NH₃-SCR 反应.

表5 催化剂样品的 Ce 3d 图谱数据

Tab.5 Ce 3d spectrum of the catalyst samples

催化剂	(Ce ³⁺ /Ce)/%	(Ce ⁴⁺ /Ce)/%
2Mn-Ce-0.2Fe	14.8	85.2
2Mn-Ce-0.2Cu	14.9	85.1
2Mn-Ce-0.2Ni	11.5	88.5
2Mn-Ce-0.2Cr	15.3	84.7
2Mn-Ce	10.8	89.2

2.8 抗硫抗水性能

选取活性最好的 2Mn-Ce-0.2Cr 催化剂, 在 150 °C 下开展了抗硫、抗水性能测试, 结果如图 9 所示. 加入较低浓度的 SO₂(40 × 10⁻⁶) 下, 2Mn-Ce-0.2Cr 的催化活性基本不变, 5 h 后仍稳定在 ~98.0%. 当 SO₂ 体积分数为 80 × 10⁻⁶ 时, 催化剂活性在 5 h 后下降为 ~73.0%, 出现一定程度的失活. 当 SO₂ 体积分数提升至 120 × 10⁻⁶ 时, 催化剂严重失活, 在 5 h 后活性下降至 ~53.6%, 发生不可逆的硫中毒. 这说明 2Mn-Ce-0.2Cr 对低浓度的 SO₂ 具有较好的耐受能力, 而高浓度的 SO₂ 则会使其快速失活. 在抗水测试中, 加入 1% 的水蒸气后, 催化剂的活性略微下降至 ~97.6%. 水蒸气体积分数升高到 3% 后, 催化剂活性下降的程度略微变大, 基本稳定在 ~96.0%. 停止通入水蒸气后, 催化剂活性基本恢复至正常水平, 说明水蒸气对催化剂的影响是可逆的.

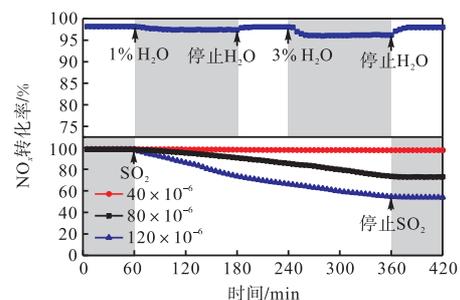


图9 催化剂抗硫抗水测试

Fig.9 Sulfur and water resistance tests of catalyst samples

3 结 论

本文采用水解驱动氧化还原的方法, 制备了一系列掺杂过渡金属元素的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂, 探究其在低温下的 SCR 催化活性, 并得出以下结论:

(1) 各催化剂的活性按下列顺序降低: $2\text{Mn-Ce-0.2Cr} > 2\text{Mn-Ce-0.2Cu} > 2\text{Mn-Ce-0.2Fe} > 2\text{Mn-Ce} > 2\text{Mn-Ce-Ni}$. 其中 2Mn-Ce-0.2Cr 具有最好的催化活性, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO_x 转化率达到 90% 以上. 在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 它实现了 99.1% 的 NO_x 转化率, 并在 $100\sim 225\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温度区间内都保持 80% 以上的 NO_x 转化率.

(2) 采用水解驱动氧化还原法制备的催化剂结晶程度较低、粒径较小, 金属间具有较强的相互作用. 它们普遍具有较大的平均孔径和较高的比表面积, 这有利于活性位点的吸附、降低传质阻力.

(3) 2Mn-Ce-0.2Cr 具有最高的中强酸位脱附量和总脱附量, 说明它具有更多的酸位点和更高的酸强度, 酸性可能是影响催化剂活性的重要因素之一. 2Mn-Ce-0.2Cr 的还原峰一定程度上向低温区移动, 且含有较多的还原性物种, 促使它的氧化还原性能提升.

(4) 各催化剂表面上都有相对较高的 Mn^{3+} , 这可能导致高浓度的氧缺陷和氧空位, 使得催化剂的活性增强. 其中 2Mn-Ce-0.2Cr 具有最高的化学吸附氧比例和 Ce^{3+} 含量, 有利于 NO 氧化为 NO_2 , 促进“快速 SCR”反应的发生, 加速其在低温下的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应.

(5) 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 2Mn-Ce-0.2Cr 对低浓度的 SO_2 具有较好的耐受能力, 而高浓度的 SO_2 则会使其快速失活; 在水蒸气体积分数 3% 时, 催化剂的效率保持在 95% 以上, 停止通入水蒸气后其活性基本恢复.

参考文献:

- [1] Roy S, Baiker A. NO_x storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(9): 4054-4091.
- [2] 杨 柳, 毕德贵, 朱志祥, 等. 高温条件下氨还原剂脱硝特性试验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(1): 112-118.
Yang Liu, Bi Degui, Zhu Zhixiang, et al. Denitration characteristics of ammonia reductant at high temperature[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(1): 112-118(in Chinese).
- [3] 舒 淘, 苏 胜, 谢玉仙, 等. 温度与氧气浓度对 NH_3 还原 NO 特性耦合影响研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(1): 67-75.
Shu Tao, Su Sheng, Xie Yuxian, et al. Coupling effect of temperature and O_2 on the reduction of NO by NH_3 [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(1): 67-75(in Chinese).
- [4] Xu G, Guo X, Cheng X, et al. A review of Mn-based catalysts for low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$: NO_x removal and $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ resistance[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(15): 7052-7080.
- [5] Wang D, Peng Y, Xiong S, et al. De-reducibility mechanism of titanium on maghemite catalysts for the SCR reaction: An in situ DRIFTS and quantitative kinetics study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 556-564.
- [6] Gao F, Tang X, Yi H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO_2 tolerance of Co-or Ni-doped $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 20-31.
- [7] Yang J, Ren S, Zhang T, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122398.
- [8] 崔立峰, 吕 誉, 李云强, 等. $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 对 Cu-ZSM-5 选择性催化还原 NO_x 的反应活性及抗老化性能的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(6): 676-684.
Cui Lifeng, Lü Yu, Li Yunqiang, et al. Effect of doping $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ on the SCR for removal of NO_x and anti-aging performance of Cu-ZSM-5 catalyst[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(6): 676-684(in Chinese).
- [9] 高 翔, 卢徐节, 胡明华. 低温 SCR 脱硝催化剂综述[J]. *江汉大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(2): 12-18.
Gao Xiang, Lu Xujie, Hu Minghua. Review on low-temperature SCR denitration catalysts [J]. *Journal of Jiangnan University*, 2014, 42(2): 12-18(in Chinese).

- [10] Xiong Y, Tang C, Yao X, et al. Effect of metal ions doping ($M = \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) on the catalytic performance of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 495: 206-216.
- [11] Zhang Q, Qiu C, Xu H, et al. Novel promoting effects of tungsten on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ monolith catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16(1): 20-24.
- [12] Chen J, Chen X, Xu W, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x -based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 825-835.
- [13] Jiang L, Liu Q, Ran G, et al. V_2O_5 -modified Mn-Ce/AC catalyst with high SO_2 tolerance for low-temperature NH_3 -SCR of NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 810-821.
- [14] Chen L, Ren S, Liu L, et al. Catalytic performance over Mn-Ce catalysts for NH_3 -SCR of NO at low temperature: Different zeolite supports[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022: 107167.
- [15] Thirupathi B, Smirniotis P G. Nickel-doped Mn/ TiO_2 as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH_3 : Catalytic evaluation and characterizations[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 74-83.
- [16] Jiang B, Deng B, Zhang Z, et al. Effect of Zr addition on the low-temperature SCR activity and SO_2 tolerance of Fe-Mn/Ti catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(27): 14866-14875.
- [17] Zhao S, Shi J W, Niu C, et al. FeVO_4 -supported Mn-Ce oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(20): 6770-6781.
- [18] Ma C, Wen Y, Yue Q, et al. Oxygen-vacancy-promoted catalytic wet air oxidation of phenol from $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(43): 27079-27088.
- [19] Larsson A C, Einvall J, Sanati M. Deactivation of SCR catalysts by exposure to aerosol particles of potassium and zinc salts[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 41(4): 369-379.
- [20] Cellier C, Ruaux V, Lahousse C, et al. Extent of the participation of lattice oxygen from $\gamma\text{-MnO}_2$ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature[J]. *Catalysis Today*, 2006, 117(1-3): 350-355.
- [21] Hou J, Li Y, Mao M, et al. Tremendous effect of the morphology of birnessite-type manganese oxide nanostructures on catalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 14981-14987.
- [22] Liu F, He H. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(40): 16929-16936.
- [23] Lu X, Song C, Jia S, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over cerium and manganese oxides supported on TiO_2 -graphene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 776-784.

(责任编辑:梁 霞)