

CeO₂ 修饰 Mn-Fe-O 复合材料及其 NH₃-SCR 脱硝催化性能

黄秀兵¹, 王鹏¹, 陶进长², 席作帅¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 广东省稀土开发及应用研究重点实验室, 广州 510310)

摘要: 氨选择性催化还原(NH₃-SCR)技术需要进一步研发在相对较低温度(<300 °C)下具有良好催化活性、高稳定性及环境友好的脱硝催化材料。本工作采用草酸共沉淀法制备 Mn-Fe-O 催化材料, 并对其进行不同含量 CeO₂ 修饰, 用于低温 NH₃-SCR 脱硝催化反应。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气吸附-脱附、X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温还原或脱附(H₂-TPR、NH₃-TPD)等手段对催化剂进行了表征。催化结果表明, 在相同反应条件下适量 CeO₂ 修饰后的 Mn-Fe-O 样品比纯 Mn-Fe-O 表现出更优异的 NH₃-SCR 脱硝催化性能, 在 80 °C 时 NO 转化率在 95% 以上, 且具有较高的 N₂ 选择性。CeO₂ 修饰提高了 Mn-Fe-O 氧化物表面的 Fe³⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 含量及表面酸性位点数量, 从而有助于 NH₃ 的吸附及催化反应的进行, 并且 Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 以及 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电子对之间的相互氧化还原反应提高了催化剂的氧化还原能力及稳定性。

关键词: 二氧化铈; 修饰; 铁锰氧化物; 脱硝

中图分类号: TB34 文献标识码: A

CeO₂ Modified Mn-Fe-O Composites and Their Catalytic Performance for NH₃-SCR of NO

HUANG Xiubing¹, WANG Peng¹, TAO Jinzhang², XI Zuoshuai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510310, China)

Abstract: The ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) technology is still necessary to further develop denitration catalytic materials which have good catalytic activity, high stability and environmental friendliness at relatively low temperature (<300 °C). In this work, the Mn-Fe-O catalyst was prepared by oxalate co-precipitation method and modified with different contents of CeO₂ for low temperature NH₃-SCR of NO. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction or desorption (H₂-TPR, NH₃-TPD). The catalytic results show that as compared with pure Mn-Fe-O sample, Mn-Fe-O modified with suitable CeO₂ content shows much better performance for NH₃-SCR with 95% conversion of NO and a high N₂ selectivity at 80 °C under the same reaction conditions. CeO₂ modification increases the content of Fe³⁺, Mn³⁺ and Mn⁴⁺, and the number of surface acid sites on the surface of Mn-Fe-O oxide, which contribute to the adsorption of NH₃ and the catalytic reaction. In addition, redox reactions among Fe²⁺/Fe³⁺, Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ and Ce³⁺/Ce⁴⁺ pairs improve the redox ability and stability of the catalyst.

Key words: ceria; modification; Fe-Mn oxide; NO removal

收稿日期: 2019-05-31; 收到修改稿日期: 2019-07-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB0605900); 国家自然科学基金青年基金(51802015); 广东省稀土开发及应用研究重点实验室开放基金(XTKY-201803)

National Key Research and Development Program of China (2018YFB0605900); National Natural Science Foundation of China (51802015); Open Fund of Guangdong Provincial Key Laboratory of Rare Earth Development and Application(XTKY-201803)

作者简介: 黄秀兵(1985-), 男, 副教授. E-mail: xiubinghuang@ustb.edu.cn

HUANG Xiubing (1985-), male, associate professor. E-mail: xiubinghuang@ustb.edu.cn

在众多大气污染物中, NO_x 的减排对缓解酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏等有重要作用。 NO_x 控制技术包括氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)、选择性非催化还原(SNCR)、活性炭吸附等。其中, NH_3 -SCR 因其净化效率高(90%以上)、工艺设备较为紧凑、运行可靠等优点, 在脱硝领域得到了青睐^[1]。目前, NH_3 -SCR 技术主要使用的催化剂是以 V_2O_5 为主要活性组分, WO_3 或 MoO_3 为助催化剂, TiO_2 为载体的体系, 在 300~450 °C 具有良好的催化效果, 但仍需克服 V_2O_5 的生物毒性、操作温度高、催化剂使用寿命低等问题^[2]。因此, 在相对较低温度(<300 °C)下具有良好催化活性、高稳定性及环境友好的脱硝催化材料引起了广泛关注^[3]。

近年来, 锰基催化剂因其多重价态及强氧化还原能力, 表现出出色的低温脱硝活性^[4]。You 等^[5]报道了具有优异低温 NH_3 -SCR 性能的 MnO_x - CeO_2 /石墨烯复合催化材料, 同时还发现该催化材料由于含有较多的高价锰、表面吸附氧及 MnO_x - CeO_2 与石墨烯之间强的相互作用力, 从而具有良好的耐 H_2O 和耐 SO_2 性能。与此同时, 广泛报道的还有不同金属(如铁、铈、钴、钛、镁等)掺杂或修饰的 MnO_x 催化剂^[6-10]。引入的金属元素改善了催化剂表面氧化还原性能, 提高了催化剂表面酸性, 最终改变了 MnO_x 催化剂的脱硝性能和稳定性等。铁基催化剂由于具有优异的氧化还原性能, 良好的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 切换能力以及廉价、环保等特性, 得到了广泛研究^[11-13], 但是其表面酸性比较弱, 因此人们经常将一些酸性物质(例如 WO_3)负载到 Fe_2O_3 表面以提高其 NH_3 -SCR 脱硝催化性能及抗水抗硫性^[14-15]。

近年来, Mn-Fe-O 复合氧化物被广泛用于低温 NH_3 -SCR 脱硝反应中。Tong 等^[16]研究了介孔二氧化硅负载不同 Mn/Fe 比例的 Fe-Mn-O 复合氧化物的低温 NH_3 -SCR 脱硝催化性能, 发现通过调控 Mn-Fe-O 的组成及焙烧温度可获得较好的催化性能。Yang 等^[17]研究发现 Mn-Fe 尖晶石氧化物在低温 NH_3 -SCR 脱硝反应中反应物空速和浓度对 N_2O 的选择性有重要影响。另外, Fe-Mn-O 复合氧化物 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 中 Fe^{n+} 和 Mn^{n+} 之间的电子传递有助于提高催化剂的使用寿命, 但 SO_2 和 H_2O 会大大降低催化活性^[18-19]。这是由于 H_2O 与 NH_3 、 NO 等反应物在催化剂表面存在竞争吸附, 也可使催化剂表面羟基化, 减弱催化材料的氧化能力, 抑制 NH_3 的氧化活化; 而 SO_2 经过催化氧化及与 H_2O 和 NH_3 反应后生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 会沉积在催化剂表面, 从而占据活性中心, 堵塞孔道结构, 阻碍反应物吸附等^[20-21]。因此, Fe-Mn-O 复合氧化物的低温

NH_3 -SCR 脱硝催化性能还有待提高。

二氧化铈以其杰出的储氧能力与环境友好的特点在脱硝催化剂领域得到了广泛关注, 例如 Ce-Ti 、 Ce-W 以及 Ce-Mn 等复合氧化物催化剂^[22-25]。相关报道显示 Ce 元素的掺杂或修饰可以提高 MnO_x 催化剂的抗硫中毒性能^[26], 但 CeO_2 修饰对 Mn-Fe-O 复合氧化物在低温 NH_3 -SCR 脱硝催化反应中的影响规律还有待研究。本工作采用草酸共沉淀法制备得到 Mn-Fe-O 复合氧化物, 并研究了不同 CeO_2 含量修饰对其在低温 NH_3 -SCR 脱硝催化反应中的影响规律。

1 实验方法

1.1 实验材料

无水乙醇、七水硫酸亚铁(分析纯, 北京化工厂); 六水硝酸铈、四水醋酸锰、二水草酸(Acros Organics 公司)。

1.2 催化材料的制备

采用草酸共沉淀法制备 Mn-Fe-O 催化材料^[27]。分别称取 3 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5 mmol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 75 mL 去离子水中, 再将配置好的金属盐溶液迅速倒入含有 10 mmol 二水草酸、75 mL 去离子水和 75 mL 乙醇的混合溶液中, 常温搅拌 6 h 后在 50 °C 下静置 10 h, 去离子水清洗 3 次后在 80 °C 干燥 12 h。干燥后, 以 2 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C, 并在空气气氛中保温 4 h, 得到 Mn-Fe-O 氧化物。电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, 简称 ICP-OES)测量结果显示 Mn-Fe-O 的锰离子和铁离子的摩尔比接近 1:2。

称取四份 0.3 g 的 Mn-Fe-O 氧化物分别加入到 150 mL 去离子水和 150 mL 乙醇的混合溶液中, 超声分散 30 min 并常温磁力搅拌 30 min 后, 将 10 mL 分别含有 0.01、0.05、0.1 和 0.3 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液滴加到上述溶液中, 常温搅拌 2 h 后滴加氨水, 调节溶液 pH=10。室温条件下磁力搅拌 3 h 后, 离心、去离子水清洗 3 次及 80 °C 烘箱干燥 12 h, 然后在 400 °C 马弗炉中保温 2 h, 得到 $\text{Ce}(x)/\text{Mn-Fe-O}$ 样品, x 代表实验过程中所加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量。

1.3 催化材料的表征

使用 Zeiss Evo 18 型扫描电子显微镜观察催化剂表面形貌。使用日本理学 Ultima IV 多功能射线衍射仪对催化剂的晶体结构进行分析。使用美国麦克 ASAP2020 综合吸附仪测定样品的比表面积及

孔隙度。通过 BET 法计算样品的比表面积, 使用 BJH 方法计算得到孔容和平均孔径大小。采用 ESCALab220i-XL 型电子能谱仪测定催化材料的 X 射线光电能谱(XPS)。使用 Quantachrome Autosorb-iQ-C 化学吸附仪和日本岛津 GC-214 C 型气相色谱仪的 TCD 完成 H₂ 的程序升温还原(H₂-TPR)。使用麦克 Autochem2920 仪器完成 NH₃ 的程序升温脱附(NH₃-TPD)实验, 用来分析催化剂表面酸度和对 NH₃ 的吸附能力。使用 Agilent ICPOES730 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定催化剂的元素含量。

1.4 催化性能的测试

使用电阻加热炉进行催化反应, 石英管的内径为 8 mm。入炉前, 在钢制气路外缠加热带来预热带气体, 以确保气体温度达到设定值。催化反应条件为: 500×10⁻⁶ NO、500×10⁻⁶ NH₃、5% O₂、10% H₂O(需使用时)和 100×10⁻⁶ SO₂(需使用时), 总气路流量为 300 mL/min。用奥地利 madur photon II 型红外烟气分析仪分析烟气的气体成分及浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

Ce(x)/Mn-Fe-O 样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 结果显示 Ce(x)/Mn-Fe-O 样品的衍射峰主要为 Fe₂O₃ 的特征峰, 未检测到锰氧化物的衍射峰, 说明 Mn 与 Fe 相互作用形成 Fe₂O₃ 相固溶体或不定型 MnO_x 均匀地分布在 Fe₂O₃ 晶体表面。随着 CeO₂ 修饰量的增加, Fe₂O₃ 的衍射峰强度逐渐减弱, 除了 Ce(0.3)/Mn-Fe-O 样品外, 其余各样品均未检测到明显的 CeO₂ 衍射峰, 这可能是由于分布在 Mn-Fe-O 氧化物表面的 CeO₂ 纳米颗粒降低了 Mn-Fe-O 氧化物的衍射强度。

2.2 催化材料的结构分析

Ce(x)/Mn-Fe-O 样品形貌如图 2 所示, 由图 2(a) 可知, Mn-Fe-O 样品呈长条状且长度不均匀, 而长条状物又由 Mn-Fe-O 纳米小颗粒组成, 并且颗粒与颗粒之间形成了纳米孔。表面修饰不同量 CeO₂ 以后, Ce(x)/Mn-Fe-O 样品的相貌和 Mn-Fe-O 基本一致, 但吸附在 Mn-Fe-O 氧化物表面的 CeO₂ 纳米颗粒分布越来越密集。在 Ce(0.01)/Mn-Fe-O 样品中, CeO₂ 在 Mn-Fe-O 表面分布稀疏, 且 CeO₂ 颗粒的粒径均匀性较好, 颗粒间未存在明显的黏连现象(图 2(b))。随着 CeO₂ 修饰量的增加, CeO₂ 在 Mn-Fe-O 表面的分布更加密集, 而且颗粒粒径均匀性变差, 颗粒间

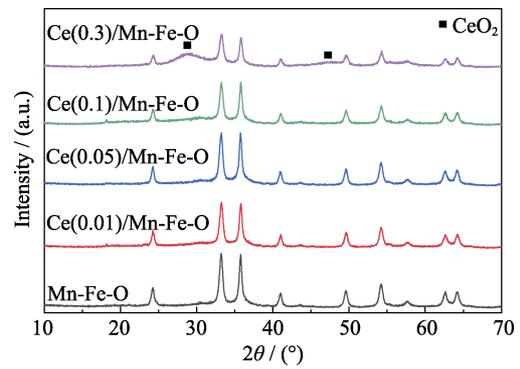


图 1 复合氧化物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the composites

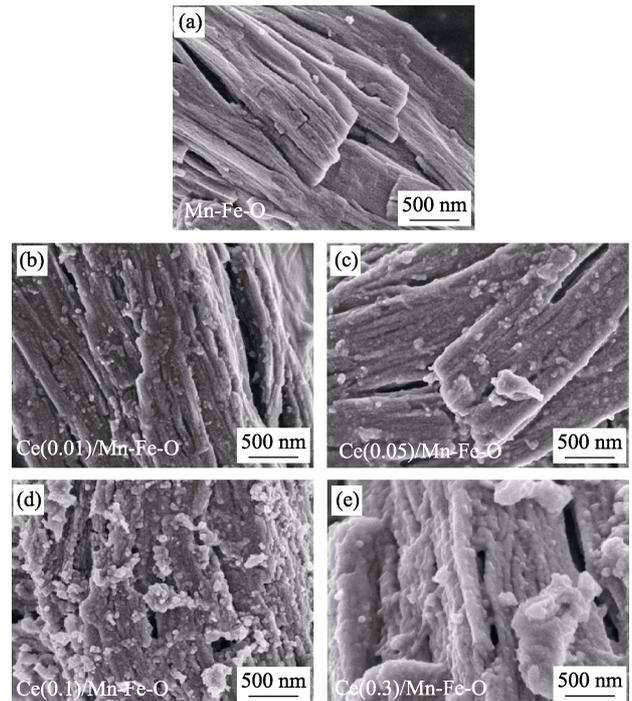


图 2 Ce(x)/Mn-Fe-O 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Ce(x)/Mn-Fe-O

出现了轻微的黏连现象(图 2(c))。随着 CeO₂ 修饰量进一步增加, CeO₂ 颗粒粒径均匀性更差, 颗粒间的黏连现象更明显, 特别是在 Ce(0.3)/Mn-Fe-O 样品中, CeO₂ 几乎完全包裹了 Mn-Fe-O 表面, CeO₂ 颗粒间严重黏结, 团簇成不规则块状。

图 3 是所制备样品的 N₂ 吸脱附曲线。Ce(x)/Mn-Fe-O 样品的 N₂ 等温吸附-脱附曲线均为 H3 滞后环的 IV 型曲线, 从图中可以看到, 样品在低压段与 N₂ 吸附作用较弱, 说明目标样品中微孔数量较少; 相对压力超过 0.9 后, 样品的 N₂ 吸附体积迅速增加, 说明样品中介孔(2~50 nm)较多, 可能是由于纳米颗粒堆积而出现的介孔, 这与样品的 SEM 微观结构相吻合。样品的结构特性如表 1 所示, 所有样品的比表面积在 140~150 m²·g⁻¹ 之间, 表明采用草酸共

沉淀法制备的 Mn-Fe-O 氧化物具有较高的比表面积。随着 CeO₂ 修饰量的增加,样品的比表面积、孔体积以及平均孔径整体呈降低趋势,这是由于 CeO₂ 在表面团聚并进入到 Mn-Fe-O 的孔道内。Ce(x)/Mn-Fe-O 样品的平均孔径在 7~9 nm 之间,属于介孔材料。

2.3 催化材料的表面活性物种分析

Fe-Mn-O 和 Ce(0.1)/Fe-Mn-O 的 Raman 谱图如图 4 所示。Fe-Mn-O 样品在 645 cm⁻¹ 处出现的振动峰可归属于 MnO_x 的 Mn-O-Mn 键弯曲振动以及 [MnO₆] 八面体中 Mn-O 键的伸展^[28],但峰强度较低,说明 Mn 元素均匀分布在 Fe₂O₃ 晶体表面或晶格中。Fe-Mn-O 样品在 300 cm⁻¹ 处的振动峰是由 Fe₂O₃ 的 Fe-O-Fe 弯曲振动形成的。经 CeO₂ 表面修饰后,Ce(0.1)/Fe-Mn-O 样品在 465 cm⁻¹ 处出现了 CeO₂ 较强的振动峰,说明 CeO₂ 成功修饰在 Fe-Mn-O 样品表面。修饰 CeO₂ 后,在 200~400 cm⁻¹ 范围内几乎观察不到 Fe-O 振动峰。另外,Mn-O 的振动峰移至 615 cm⁻¹,而且振动峰强度大大降低,这可能和修饰 CeO₂ 后 Mn-O 键的对称性发生了改变及 MnO_x 晶粒尺寸降低有关^[29]。

Mn-Fe-O 及 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 XPS 谱图如图 5 所示。由 XPS 全谱可知(图 5(a)),Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品只包含 Mn、Fe、Ce 和 O,其中 C 可能来源于表面吸附的 CO₂。由 Ce 3d XPS 谱图可知

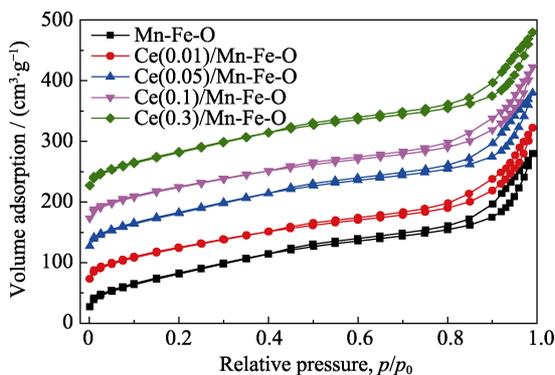


图 3 催化材料的 N₂ 吸脱附曲线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption curves of catalysts

表 1 Ce(x)/Mn-Fe-O 的结构属性

Table 1 Structure properties of Ce(x)/Mn-Fe-O

Sample	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
Mn-Fe-O	148.08	0.302	8.92
Ce(0.01)/Mn-Fe-O	145.42	0.290	7.82
Ce(0.05)/Mn-Fe-O	142.39	0.265	7.45
Ce(0.1)/Mn-Fe-O	142.31	0.262	7.36
Ce(0.3)/Mn-Fe-O	142.71	0.255	7.14

(图 5(b)), u₁、u₂ 和 u₃ 对应于 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 表面上的 Ce⁴⁺ 3d_{5/2} 的特征峰, v₁、v₂ 和 v₃ 对应于 Ce⁴⁺ 3d_{3/2} 的特征峰,而 u₁ 和 v₁ 则对应于 Ce³⁺ 的 XPS 特征峰^[30]。因此,Ce(0.1)/Mn-Fe-O 表面存在 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 的混合价态,使得表面易形成 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的氧化还原电子对。其中,Ce³⁺ 的存在有利于氧空位的形成及氧气的吸附与活化,从而促进 NO 低温氧化成为 NO₂,并与 NH₃ 反应生成 N₂ 和 H₂O。Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的 Mn 2p 和 Fe 2p XPS 谱图分别如图 5(c, d) 所示,其中 640.0~641.5、642.0~642.5 和 643.0~643.5 eV 的峰分别来自于 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺^[31],而 710.0~710.3 和 711.5~712.0 eV 处的特征峰分别来自于 Fe²⁺ 和 Fe³⁺。所有样品的元素组成都由 ICP-OES 测得,但不同价态元素组成通过各元素的 XPS 特征峰面积计算得到,如表 2 所示。随着 Ce(NO₃)₃·6H₂O 的添加量逐渐增加,复合物中 Ce 的含量逐渐增加。CeO₂ 修饰后,Mn-Fe-O 氧化物中 Fe³⁺、Mn³⁺ 及 Mn⁴⁺ 的含量逐步增加,其中 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 表面 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 所占的比例总和为五个样品中最高,达到 83%,而 70% 的 Fe³⁺ 含量也较高。进一步增加 CeO₂ 后,Ce(0.3)/Mn-Fe-O 样品中的 Mn³⁺ 及 Mn⁴⁺ 含量降低至 74%。因此,Ce(x)/Mn-Fe-O 样品中同时存在的 Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 以及 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电子对之间的相互氧化还原反应可以促进电子、离子传输,将有可能促进低温下 NH₃ 选择性还原 NO 的进行。

2.4 催化材料氧化还原能力分析

为了更好地分析材料表面不同酸性位点及其相应强度,对 Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品进行了 H₂-TPR 和 NH₃-TPD 测试。图 6(a) 的 H₂-TPR 结果显示,Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品在 100~800 °C 范围内均出现三个较为明显的还原峰,但各个峰的位置及峰面积略有不同。Mn-Fe-O 样品的第一个还原峰(约 310 °C)可归属于 Mn⁴⁺→Mn³⁺ 以及 Fe₂O₃→Fe₃O₄ 的还原峰,390 °C 的还原峰对应于

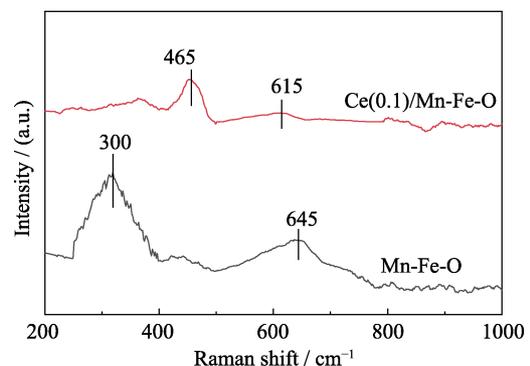


图 4 Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-FeO 样品的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectra of samples Mn-Fe-O and Ce(0.1)/Mn-Fe-O

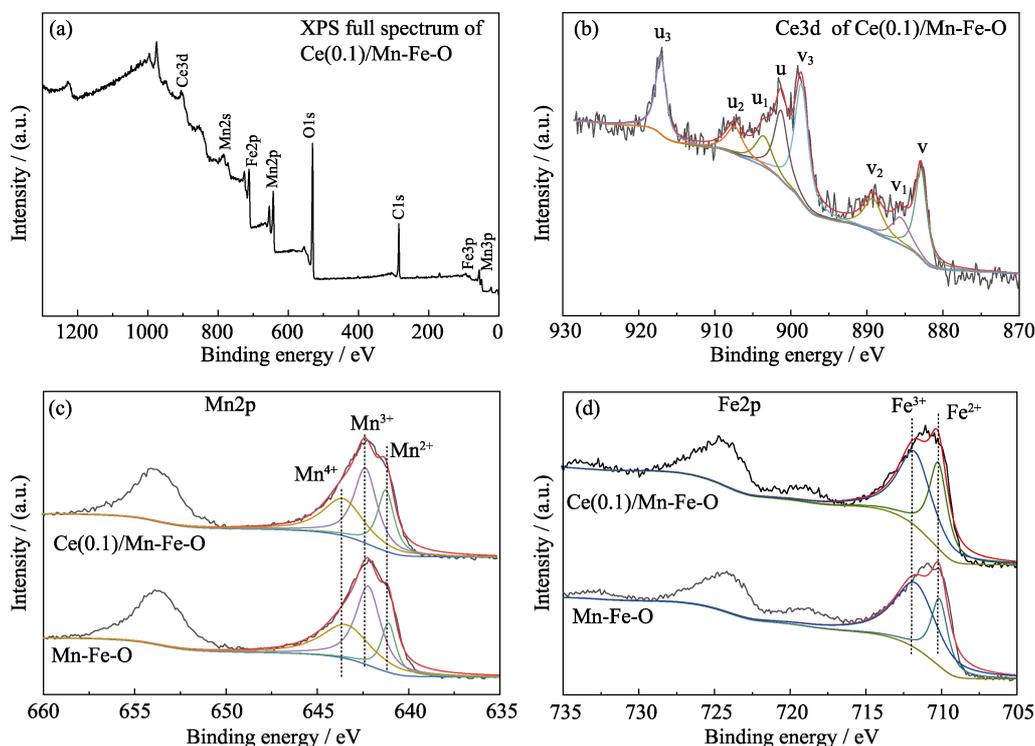


图 5 Mn-Fe-O 及 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of samples Mn-Fe-O and Ce(0.1)/Mn-Fe-O
(a) Full spectrum; (b) Ce3d; (c) Mn2p; (d) Fe2p

表 2 Ce(x)/Mn-Fe-O 复合材料表面离子含量

Table 2 Surface atomic content of Ce(x)/Mn-Fe-O composites

Sample	Ce : Mn : Fe molar ratio	Surface atomic content/%						
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
Mn-Fe-O	0 : 1.00 : 2.02	39	61	24	41	35	—	—
Ce(0.01)/Mn-Fe-O	0.01 : 1 : 2.02	35	65	20	42	38	19	81
Ce(0.05)/Mn-Fe-O	0.08 : 1 : 2.02	29	71	20	45	35	18	82
Ce(0.1)/Mn-Fe-O	0.17 : 1 : 2.02	30	70	17	45	38	19	81
Ce(0.3)/Mn-Fe-O	0.43 : 1 : 2.02	32	68	26	43	31	17	83

Mn³⁺→Mn²⁺以及 Fe₃O₄→FeO 的还原, 而 650 °C 的还原峰对应于 FeO→Fe。相比 Mn-Fe-O, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的三个还原峰分界不太明显, 分别为 380、425 和 550 °C, 但 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的起始还原温度及其在 550 °C 的还原峰位置比 Mn-Fe-O 更低, 而且其还原峰面积大大增加, 说明 CeO₂ 的修饰有助于低温下 Mn-Fe-O 的还原。

Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 NH₃-TPD 测试结果如图 6(b)所示, 从图中可以看出, 相比 Mn-Fe-O, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品在 125~300 °C 存在较宽的 NH₃ 脱附峰, 因此在 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品表面存在更多的酸性位点, 有利于 NH₃ 的吸附和脱附, 从而有可能提升其低温下的脱硝催化性能。由于吸附在布伦斯特(Bronsted)酸性位上的离子态 NH₄⁺热稳定性弱于吸附在路易斯(Lewis)酸性位上

的配位态 NH₃ 的热稳定性, 因此低于 200 °C 的脱附峰属于 Bronsted 酸性位点, 高于 200 °C 的脱附峰属于 Lewis 酸性位点。Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品在 500 °C 具有更为明显的脱附峰, 说明其还具有大量的 Lewis 酸性位点, 这可能是由修饰的 CeO₂ 引起的。

2.5 催化剂活性测试

对 Ce(x)/Mn-Fe-O 催化材料进行脱硝催化性能测试, 如图 7(a)所示。Ce(0.1)/Mn-Fe-O 和 Ce(0.05)/Mn-Fe-O 样品在 80 °C 时已表现出非常好的脱硝性能, 其 NO 转化率均在 95% 以上, 而此温度下 Mn-Fe-O 样品的 NO 转化率仅为 70%。Ce(0.1)/Mn-Fe-O 和 Ce(0.05)/Mn-Fe-O 在 120 °C 以下仍表现出 95% 以上的 NO 转化率, 比同温度下的 Mn-Fe-O 样品高 15%, 而且 Mn-Fe-O 对 NO 的转化率从 170 °C 开始下降, 因此 Mn-Fe-O 的活性温度窗口比 Ce(0.1)/

Mn-Fe-O 和 Ce(0.05)/Mn-Fe-O 样品更窄。但 Ce(0.3)/Mn-Fe-O 样品的 NO 转化率反而比 Mn-Fe-O 更低,

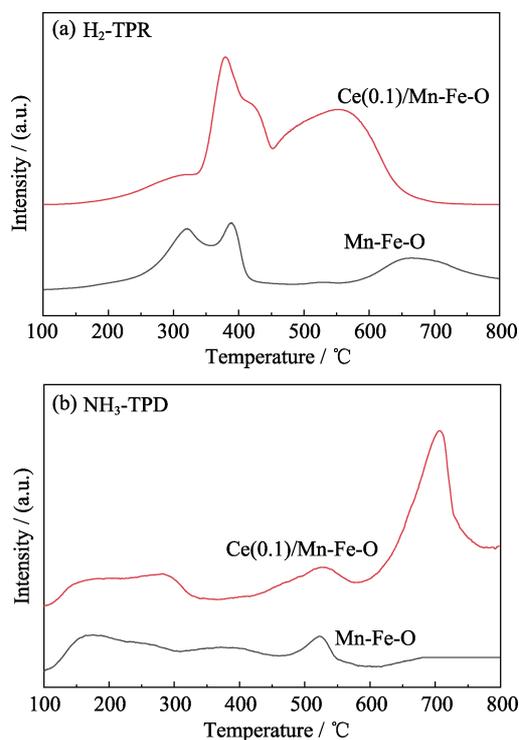


图 6 Mn-Fe-O 和 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的(a)H₂-TPR 和(b)NH₃-TPD 曲线

Fig. 6 (a) H₂-TPR and (b) NH₃-TPD curves of Mn-Fe-O and Ce(0.1)/Mn-Fe-O

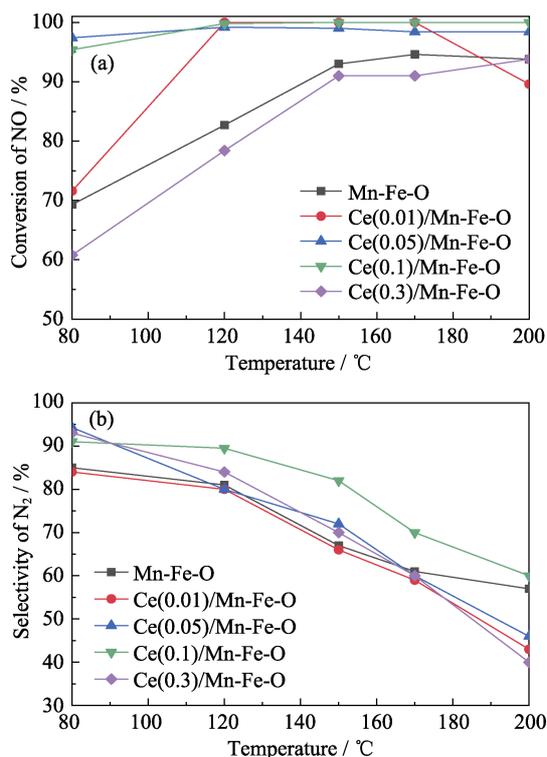


图 7 不同催化材料的 NH₃ 还原 NO 的催化性能

Fig. 7 Catalytic activity toward NH₃-SCR of NO over different catalysts

(a) Conversion of NO; (b) Selectivity of N₂

说明修饰过量的 CeO₂ 会降低 Mn-Fe-O 的脱硝催化性能。NO 转化率排序为: Ce(0.1)/Mn-Fe-O > Ce(0.05)/Mn-Fe-O > Ce(0.01)/Mn-Fe-O > Mn-Fe-O > Ce(0.3)/Mn-Fe-O。由图 7(b)可知, 随着反应温度的升高, 氨氧化等副反应的发生会使 N₂ 选择性发生不同程度的降低, 但 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品比其余样品有更高的 N₂ 选择性。考虑到 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的比表面积和孔体积较小, 但其具有最优的 NO 转化率及 N₂ 选择性, 说明在 Mn-Fe-O 氧化物表面修饰适量的 CeO₂ 能够改善 Mn-Fe-O 的表面活性, 从而提高其低温下的脱硝催化性能, 但修饰过多 CeO₂ 后, CeO₂ 会阻碍气体与催化活性中心的接触, 造成催化性能降低。

在 NH₃-SCR 反应中, 被普遍接受的反应路径是: NH₃ 首先吸附在催化活性位上, 然后与吸附在相邻或相同活性位上的 NO(L-H 机理)或者直接与气相 NO 或催化剂表面弱吸附的 NO(E-R 机理)反应生成中间物, 中间物进一步分解为 N₂ 和 H₂O。同时还还原催化剂表面的金属离子, 而还原的金属离子再被 O₂ 氧化, 形成了一个氧化还原循环^[32]。低温下 (<200 °C) 主要遵循 L-H 机理, O₂ 可将吸附在催化剂表面的 NO 氧化为 NO₂ 或 HNO₂, 并且进一步与吸附的 NH₃ 反应形成 NH₄NO₂, 最终分解为 N₂ 和 H₂O。随着反应温度的升高, 吸附在催化剂表面的 NH₃ 会被 O₂ 过度活化, 从而生成大量的 N₂O, 导致 N₂ 选择性下降。室温下(30 °C)的脱吸附平衡结果也发现混合气体尾气中可以检测到较多的 NO₂, 说明低温下 NO 在所制备催化剂表面能被氧化成 NO₂, 而且它更容易与 NH₃ 结合生成中间产物, 从而有利于提高低温下的脱硝催化性能。

在 120 °C 条件下通入 100×10⁻⁶ 的 SO₂ 和 10% 的 H₂O, 对 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品进行耐水耐硫测试。通入 SO₂ 或 H₂O 前, 样品先在 120 °C 下放置 2 h 以达到稳定反应的条件。从图 8 中可以看到, 通入 SO₂ 后, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 NO 转化率出现下降,

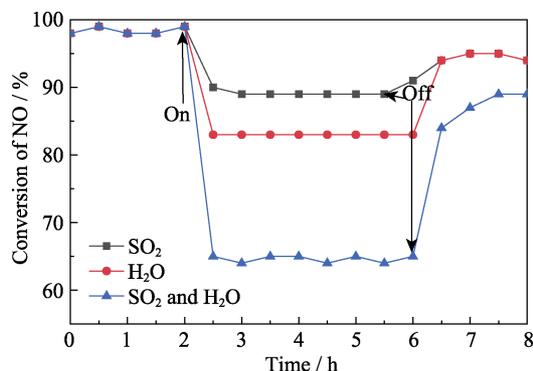


图 8 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的 SO₂ 和 H₂O 阶跃应答实验

Fig. 8 SO₂ and H₂O step response experiments for Ce(0.1)/Mn-Fe-O

经过 2 h 后, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 NO 转化率稳定在 87% 左右; 停止通入 SO₂ 后, NO 转化率迅速回升至 95%, 稍低于通入 SO₂ 前的 99%, 说明 Ce(0.1)/Mn-Fe-O 具有较好的耐硫性能。通入 10% H₂O 后, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的 NO 转化率下降至 83%; 停止通入 H₂O 后, 样品能够恢复到初始活性, 说明 H₂O 只是暂时降低样品的脱硝活性。通入 SO₂ 和 H₂O 的混合气体后, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 样品的脱硝活性急剧下降, NO 转化率迅速降低至 65%, 但停止通入后, 样品能够恢复到 90% 的 NO 转化率, 这主要是因为 H₂O 分子会与气体竞争吸附活性位点, 并且 SO₂ 在样品表面生成低温下难以分解的硫酸盐等物质也会覆盖部分活性点位, 从而导致催化活性的降低^[28]。

3 结论

1) 修饰适量的 CeO₂ 可提高 Mn-Fe-O 氧化物表面的 Fe³⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 含量及低温下的还原能力, 同时可增加表面酸性位点数量, 从而有助于 NH₃ 的吸附及催化反应的进行, 并且 Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 以及 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电子对之间的相互氧化还原反应提高了催化剂的氧化还原能力及稳定性。

2) 相比纯 Mn-Fe-O 催化剂, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 的低温脱硝性能最好, 在 80 °C 时, NO 转化率可达 95% 以上, 且有很高的 N₂ 选择性及较宽的活性温度窗。同时, Ce(0.1)/Mn-Fe-O 具有较好的耐水耐硫性能。但修饰过多 CeO₂ 反而不利于反应气与催化活性中心的接触, 造成催化性能下降。

因此, 修饰 CeO₂ 适量可改善过渡金属氧化物表面活性物质的含量及氧化还原能力, 这是提高催化活性的一种有效途径, 在环境治理、石油化工等领域具有重要的研究价值和应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG H L, LONG H M, LI J X, *et al.* Research progress in iron-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2019, **35(5)**: 753–768.
- [2] ZHENG Y J, JENSEN A D, JOHNSON J E. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2005, **60(3/4)**: 253–264.
- [3] JI J H, CHANG H Z, MA L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—a review. *Catal. Today*, 2011, **175(1)**: 147–156.
- [4] CHEN J, ZHENG Y Y, ZHANG Y B, *et al.* Preparation of MnO₂/MWCNTs catalysts by a redox method and their activity in low-temperature SCR. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2016, **31(12)**: 1347–1354.
- [5] YOU X C, SHENG Z Y, YU D Y, *et al.* Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO_x-CeO₂ oxides for NH₃-SCR at low temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **423**: 845–854.
- [6] CHEN H P, QI X, LIANG Y H, *et al.* Effect of Fe reduced-modification on TiO₂ supported Fe–Mn catalyst for NO removal by NH₃ at low temperature. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2019, **126(1)**: 327–339.
- [7] GONG P J, XIE J L, FANG D, *et al.* Effects of surface physicochemical properties on NH₃-SCR activity of MnO₂ catalysts with different crystal structures. *Chinese J. Catal.*, 2017, **38(11)**: 1925–1934.
- [8] WANG F M, SHEN B X, ZHU S W, *et al.* Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃-SCR with SO₂ tolerance. *Fuel*, 2019, **249**: 54–60.
- [9] FANG D, HE F, LIU X Q, *et al.* Low temperature NH₃-SCR of NO over an unexpected Mn-based catalyst: Promotional effect of Mg doping. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **427(B)**: 45–55.
- [10] YANG Y R, WANG M H, TAO Z L, *et al.* Mesoporous Mn-Ti amorphous oxides: a robust low-temperature NH₃-SCR catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8(24)**: 6396–6406.
- [11] XIONG Z B, WU C, HU Q, *et al.* Promotional effect of microwave hydrothermal treatment on the low-temperature NH₃-SCR activity over iron-based catalyst. *Chem. Eng. J.*, 2016, **286**: 459–466.
- [12] DU T Y, QU H X, LIU Q, *et al.* Synthesis, activity and hydrophobicity of Fe-ZSM-5@silicalite-1 for NH₃-SCR. *Chem. Eng. J.*, 2015, **262**: 1199–1207.
- [13] GAO F, KOLLAR M, KUKKADAPU R K, *et al.* Fe/SSZ-13 as an NH₃-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2015, **164**: 407–419.
- [14] LIU Z M, SU H, CHEN B H, *et al.* Activity enhancement of WO₃ modified Fe₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Chem. Eng. J.*, 2016, **299**: 255–262.
- [15] LIU F D, SHAN W P, LIAN Z H, *et al.* The smart surface modification of Fe₂O₃ by WO_x for significantly promoting the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, **230**: 165–176.
- [16] HUANG J, TONG Z, HUANG Y, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2008, **78(3/4)**: 309–314.
- [17] YANG S J, XIONG S C, LIAO Y, *et al.* Mechanism of N₂O formation during the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe spinel. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48(17)**: 10354–10362.
- [18] CHEN Z H, WANG F R, LI H, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Fe-Mn mixed-oxide catalysts containing Fe₃Mn₃O₈ phase. *Int. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51(1)**: 202–212.
- [19] XIONG S C, LIAO Y, XIAO X, *et al.* The mechanism of the effect of H₂O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe spinel. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5(4)**: 2132–2140.
- [20] JIANG B Q, WU Z B, LIU Y, *et al.* DRIFT Study of the SO₂ effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(11)**: 4961–4965.
- [21] JIN R B, LIU Y, WU Z B, *et al.* Relationship between SO₂ poisoning effects and reaction temperature for selective catalytic reduction of NO over Mn-Ce/TiO₂ catalyst. *Catal. Today*, 2010, **153(3/4)**: 84–89.
- [22] TANG C J, ZHANG H L, DONG L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6(5)**: 1248–1264.
- [23] LI J, PAN L, WANG J T, *et al.* Low-temperature removal of NO by spherical activated carbon loaded with MnO_x-CeO₂ and melamine. *Chinese J. Inorg. Mater.*, 2016, **31(11)**: 1205–1211.

- [24] ZHAO K, HAN W L, LU G X, *et al.* Promotion of redox and stability features of doped Ce-W-Ti for NH₃-SCR reaction over a wide temperature range. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **379**: 316–322.
- [25] MA Z R, WENG D, WU X D, *et al.* A novel Nb-Ce/WO_x-TiO₂ catalyst with high NH₃-SCR activity and stability. *Catal. Commun.*, 2012, **27**: 97–100.
- [26] CHANG H Z, CHEN X Y, LI J H, *et al.* Improvement of activity and SO₂ tolerance of Sn-modified MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**(10): 5294–5301.
- [27] HUANG X B, LIU L P, GAO H Y, *et al.* Hierarchically nanostructured MnCo₂O₄ as active catalysts for the synthesis of N-benzylideneaniline from benzyl alcohol and aniline. *Green Chem.*, 2017, **19**(3): 769–777.
- [28] FRANCE L J, YANG Q, LI W, *et al.* Ceria modified FeMnO_x—Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2017, **206**: 203–215.
- [29] SUN M, LAN B, YU L, *et al.* Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities. *Mater. Lett.*, 2012, **86**: 18–20.
- [30] HUANG X B, ZHENG H Y, LU G L, *et al.* Enhanced water splitting electrocatalysis over MnCo₂O₄ via introduction of suitable Ce content. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(1): 1169–1177.
- [31] HUANG X B, WANG P, ZHANG H, *et al.* CeO_{2-δ}-modified CuFe₂O₄ with enhanced oxygen transfer as efficient catalysts for selective oxidation of fluorene under mild conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**(1): 91–97.
- [32] XU L, LI X S, CROCKER M, *et al.* A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH₃ on MnO₃/CeO₂. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2013, **378**: 82–90.