

# Mn-Fe-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO

郭凤<sup>1,2</sup>, 余剑<sup>1</sup>, 朱剑虹<sup>1,3</sup>, 刘云义<sup>2</sup>, 许光文<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 沈阳化工学院化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 3. 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

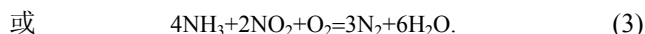
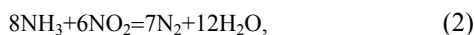
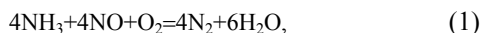
**摘要:** 采用浸渍法制备了 MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂用于低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原烟气中 NO, 考察了 Mn, Fe, Ce 含量及焙烧温度对 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 的活性和抗水性能的影响. 在气体体积空速(GHSV)=24000 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO=0.8(φ), 350℃焙烧和烟气含 3%(φ) O<sub>2</sub> 的条件下, 该系列催化剂的脱硝活性为 MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>>MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>>MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, 且在 200℃时 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 的脱硝率为 95%. 对含 10%(φ)水蒸汽的烟气, MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 的脱硝活性维持在 87%; 在 10%(φ)水蒸汽和 100×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 共存条件下, 短时间内脱硝活性维持在 55%.

**关键词:** 选择性催化还原; 低温脱硝; 催化剂

**中图分类号:** TK6      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1192-06

## 1 前言

氮氧化物是引起酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境等一系列问题的主要空气污染物之一, 也是目前大气环境保护的重点和难点<sup>[1,2]</sup>. 最近几年, 大量的方法被用于研究减少氮氧化物排放, 其中, 氨气对氮氧化物的选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)是目前最重要的一种烟气脱硝方法<sup>[3,4]</sup>, 其主要反应方程为



烟气脱硝的商业 SCR 催化剂的组成为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>(锐钛矿)<sup>[3]</sup>, 其运行温度一般在 350~400℃, 难以在烟气处理系统末端应用, 且安装运行费用较高. 我国现有电厂锅炉省煤器和空气预热器(催化剂活性温度区间)间没有预留空间, 且大量工业锅炉和窑炉等工业燃煤设备的排烟温度均在 200℃左右, 限制了主流中温 SCR 脱硝技术的推广. 研制匹配我国现有电厂锅炉、工业锅炉和窑炉等设备的低温脱硝催化剂, 为控制 NO<sub>x</sub> 污染提供一条可行的途径具有重要意义.

国内外低温 SCR 催化剂研发集中在利用过渡金属氧化物, 以 Mn, V, Fe, Co, Cu 作为活性组分的较多, 如 M-Mg-Al(M=Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)<sup>[4]</sup>, MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>, Mn-CeO<sub>x</sub><sup>[3]</sup>, M(Mn, Cu, Cr, Co, Fe, V, Ni)/TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>, Ti<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu)<sup>[7]</sup>, Fe-Mn/TiO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, Mn-M(Cu, Cr)/TiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup> 等. 研究表明, 低温催化活性最好的金属为 Mn, 其载

体主要有 TiO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub>、分子筛、活性炭、SiO<sub>2</sub> 等, 其中 TiO<sub>2</sub> 为现有的中温催化剂载体<sup>[9]</sup>, 可降低催化剂表面硫酸盐的稳定性, 使活性组分在其表面处于高度分散状态. 而 CeO<sub>2</sub> 作为载体时具有很好的储氧功能, 可增加反应过程中催化剂表面氧的浓度, 增加催化剂的催化活性<sup>[3]</sup>.

基于 Mn 氧化物优异的脱硝低温活性和 TiO<sub>2</sub> 载体的稳定性, 本工作主要研究以 Mn 为活性组分、纳米 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂的低温活性及抗硫抗水性能, 考察了助剂 Fe, Ce 加入量及催化剂的制备条件对催化剂性能的影响, 并通过 XRD, FT-IR, TG-DTA, SEM 与 NH<sub>3</sub>-TPD 对催化剂进行了表征分析.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

纳米 TiO<sub>2</sub>(南京海泰纳米材料有限公司, 比表面积为 79 m<sup>2</sup>/g), Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(上海国药化学试剂集团, 分析纯), NO, NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub>(大连大特气体有限公司), O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>(北京京城气体有限公司), 去离子水等.

### 2.2 仪器和设备

催化活性实验装置如图 1 所示, 使用模拟烟气, 其组成为 NO 600×10<sup>-6</sup>, NH<sub>3</sub> 480×10<sup>-6</sup>, O<sub>2</sub> 3%(φ), N<sub>2</sub> 为平衡气, 并在需要时加入 10%(φ)水蒸汽. 质量流量计(北京汇博龙公司)控制流量. 产生蒸汽的水量由医用微型注射泵(浙江大学医学仪器有限公司)控制, 在 200℃加热蒸发后由烟气带入反应管. 气体体积空速(Gas Hourly

Space Velocity, GHSV)为 24000 h<sup>-1</sup>(室温), 总流速为 400 mL/min. 进出口 NO 浓度由 ABB-AO2020 烟气分析仪(德国 ABB 公司)在线监测.

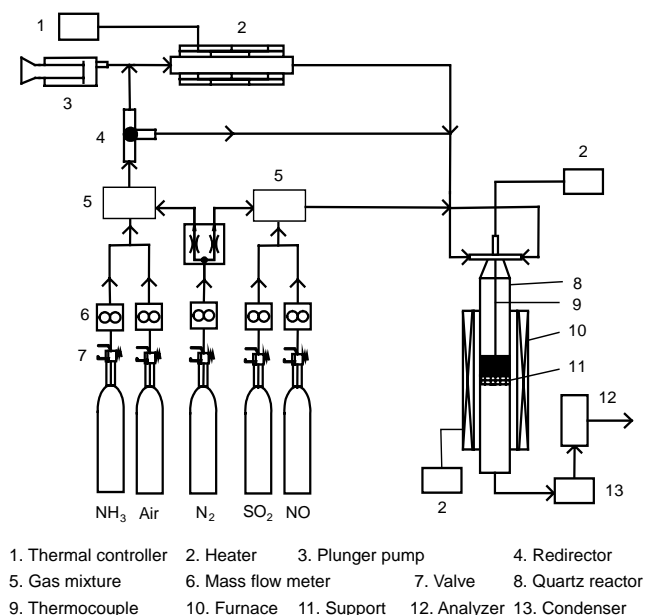


图1 催化活性实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for testing catalyst activity

### 2.3 催化剂制备与性能测试

采用等体积浸渍法制备催化剂. 称取一定量 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于少量去离子水中, 加入一定量纳米 TiO<sub>2</sub>, 搅拌混合形成浆态, 室温静置 6 h 后, 80 °C 真空干燥器干燥 6 h, 5 °C/min 程序升温至固定温度后焙烧 3 h, 冷却后研磨筛分, 取粒径 50~60 目(250~270 μm)的用于催化活性评价. 文中 MnO<sub>2</sub>(x)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(y)-CeO<sub>2</sub>(z)/TiO<sub>2</sub> 代表催化剂的组成及含量(ω).

FT-IR 分析使用 Bruker 公司的 VECTOR22 红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围 500~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次; 采用 PANalytical X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪分析物相结构, Cu Kα 射线(λ=0.15418 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA), 连续扫描范围为 10°~90°; 通过 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品的形貌; 样品的酸性表征在实验室自组装的 NH<sub>3</sub>-TPD 分析仪中进行, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 20~500 °C; 催化剂焙烧前采用热重分析仪(北京恒久科学仪器厂)对其进行 TG-DTA 分析, 确定前躯体的最低分解温度.

活性评价实验过程: 取 1 g 催化剂装入石英反应管中, 连接反应管路, 检查气密性, 开启 ABB 在线烟气

分析仪及电脑记录软件, 然后开启分别装有 NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub> 和空气的钢瓶, 测定入口 NO 浓度, 然后在烟气流经催化剂的条件下程序升温至 300 °C(或 400 °C), 再降温至 200 °C, 稳定 1 h 后开启微量注射泵使加热的水蒸汽进入催化剂反应管, 考察其抗水效果. NO 脱除率定义为烟气通过催化反应后 NO 降低的浓度 C<sub>0</sub>-C 与初始烟气中 NO 浓度 C<sub>0</sub> 之比.

NH<sub>3</sub>-TPD 测试方法: 先将催化剂样品在 Ar 气氛中 400 °C 吹扫 1 h, 除掉催化剂吸附的水分及其他杂质, 在 Ar 保护下冷却至 50 °C 后再通入吸附气体 NH<sub>3</sub>, 连续吸附饱和后再通 Ar 气吹扫 2 h, 用过程质谱(ProLine Mass Spectrometer, Ametek)在线监测至 NH<sub>3</sub> 浓度不再降低, 随后开始程序升温脱附, 升温速率为 10 °C/min, 气体流量均控制在 100 mL/min.

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂表征

图 2 所示催化剂 XRD 谱图表明, 在衍射角 2θ 为 25.4°, 38.3°, 48.2°, 53.8° 和 55.2° 的峰值最强, 这与锐钛型 TiO<sub>2</sub> 谱图中最强峰几乎完全一致, 说明催化剂的主相为锐钛型 TiO<sub>2</sub>. 在 350 °C 焙烧的催化剂 XRD 谱图 a, b, c 中没有发现 MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 的衍射峰, 表明这些金属氧化物处于无定型态, 且高度分散. 但 500 °C 焙烧后的 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 谱图 d 中具有明显的 CeO<sub>2</sub> 特征吸收峰, 可能缘于焙烧温度升高, CeO<sub>2</sub> 颗粒易发生团聚而在 TiO<sub>2</sub> 表面形成 CeO<sub>2</sub> 晶粒.

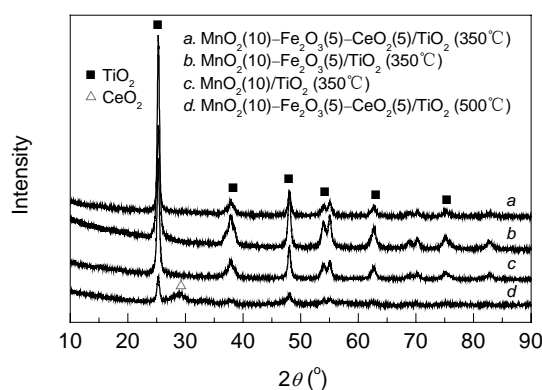


图2 不同温度下焙烧催化剂样品的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD spectra of catalyst samples calcined at different temperatures

由图 3 所示催化剂的红外图谱可知, 670 cm<sup>-1</sup> 的峰为 Ti—O—Ti 伸缩振动峰<sup>[10,11]</sup>, 1000~1100 cm<sup>-1</sup> 的峰与 CeO<sub>2</sub> 表面的碳酸盐形成有关<sup>[12]</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是 Ce—O 键伸缩振动峰<sup>[11,12]</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> 左右出现的

吸收带缘于 O—H 键的伸缩振动, 而  $546\text{ cm}^{-1}$  左右的小峰指示 Fe 的特征吸收峰. 还可以看出 Fe, Ce 的加入使  $\text{TiO}_2$  含量相对减小, 因此  $\text{TiO}_2$  吸收峰强度相应减弱. 图 3 还表明各金属在  $\text{TiO}_2$  表面都以金属氧化物形式存在.

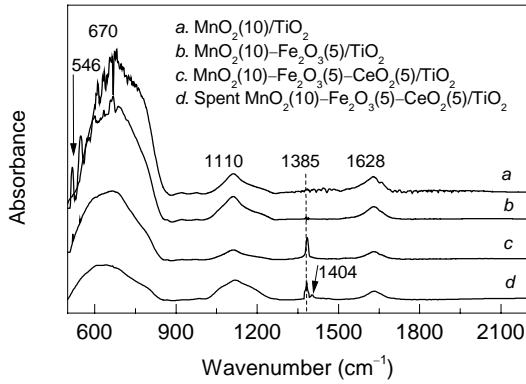


图3 不同催化剂样品的 FT-IR 图谱  
Fig.3 FT-IR spectra of different catalyst samples

图 4 为催化剂  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  焙烧前的 TG-DTA 图. 图中  $100\text{ }^\circ\text{C}$  出现的失重峰通常认为是水峰, 分别在  $180, 200$  和  $240\text{ }^\circ\text{C}$  出现的失重峰与硝酸铁、硝酸铈、乙酸锰的分解有关. 由图可以看出,  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时催化剂的主要金属盐已分解完全.

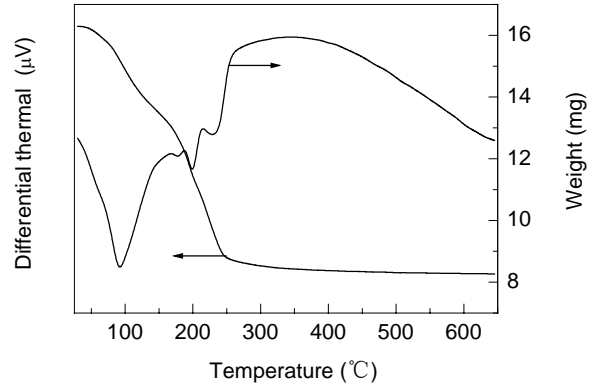


图 4 未焙烧  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  样品的 TG-DTA 图  
Fig.4 TG-DTA diagram of uncalcined  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$

对最佳配比催化剂  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的产品进行了表面结构 SEM 分析. 从图 5(a)的低倍图片上可以看出, 催化剂表面为疏松结构, 而图 5(b), 5(c)的高倍图片表明催化剂颗粒均由纳米粒子组成, 平均粒径在  $100\text{ nm}$  左右. 疏松结构的催化剂缘于纳米粒子的团聚, 且为无固定规则的几何形态. 而附着于聚合物表面的细小颗粒可能为催化剂的活性氧化物组分.

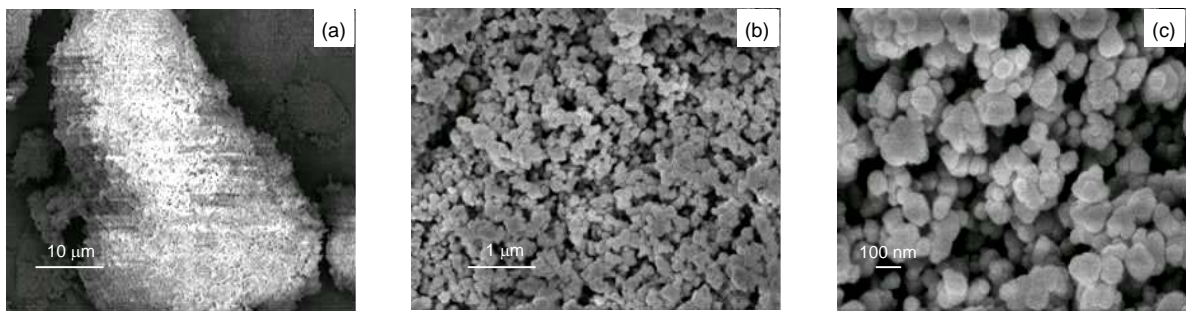


图 5 催化剂  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  的 SEM 图  
Fig.5 SEM images of catalyst  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$

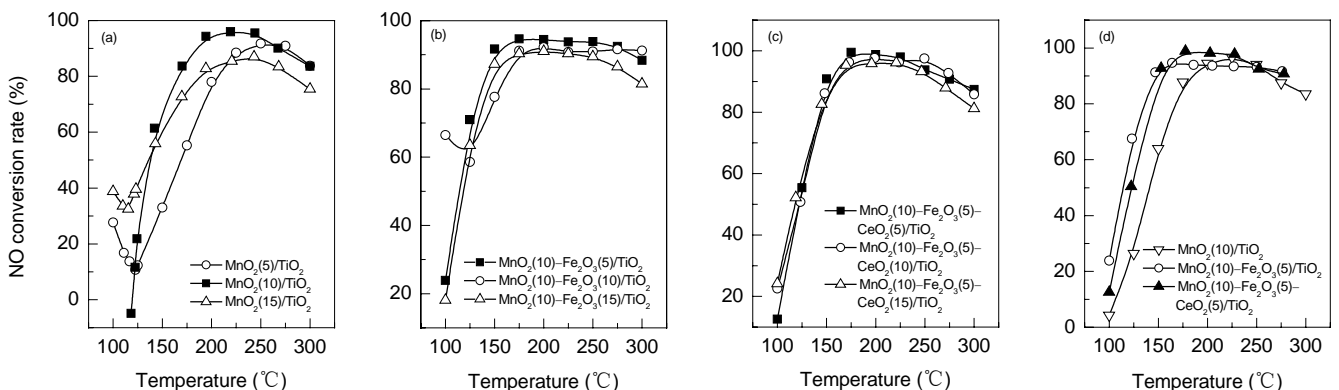


图 6 不同组分对催化剂 SCR 活性的影响  
Fig.6 Effects of catalysts with different compositions on SCR activity

### 3.2 基本催化活性

考察了各种金属氧化物含量对催化剂低温活性及活性温度窗口的影响(焙烧温度 350 °C). 从图 6(a)可看出, MnO<sub>2</sub> 含量对催化剂活性影响最大, 随锰含量增加, 催化剂活性窗口偏向低温区间, 但含量超过 10%后, 整体活性反而降低. 这可能与 MnO<sub>2</sub> 在载体表面的分散粒度有关. 图 6(b), 6(c)分别单独考察了引入 Fe 与 Ce 对催化剂活性的影响, 可以看出, Fe, Ce 的添加量对催化剂的低温活性影响不大, Fe, Ce 添加量均为 5%时的低温活性较好. 图 6(d)对比了 MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的低温活性, 说明 Fe, Ce 作为催化助剂添加量很少时即有明显的促进作用. 图 6 中各曲线的最高脱硝率均在 80%以上, 超过 NH<sub>3</sub>/NO=0.8( $\varphi$ ) 的理论值, 表明 NO 可能在催化剂表面直接分解成 N<sub>2</sub>.

在 200 °C 反应温度下, 水蒸汽对不同组成催化剂的 SCR 活性的影响如图 7 所示. 加入 10%( $\varphi$ )的水蒸汽后所有催化剂的催化活性都出现不同程度的降低, 而后达到稳定. 停止水蒸汽供给, 催化活性很快恢复到初始值. 水蒸汽引起催化活性降低可能是由于水蒸汽在活性位上发生了吸附<sup>[13]</sup>, 降低了 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附量. 停止加水蒸汽后, 其在催化剂表面的吸附作用消失, NO 的转化率恢复. Fe 的引入提高了催化剂的抗水性能, 但 Ce 的引入对抗水性能改变不大.

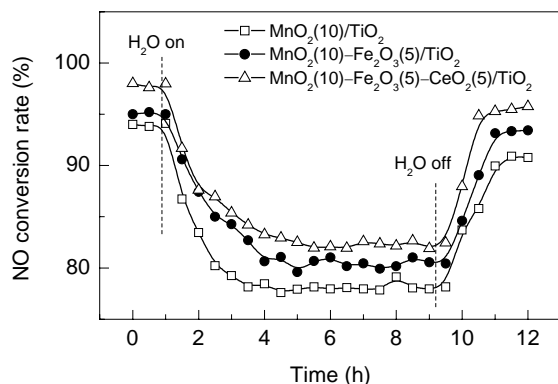


图 7 水蒸汽对催化剂 SCR 活性的影响  
Fig.7 Effect of steam content on SCR activity of catalysts

### 3.3 焙烧温度影响

图 8 为焙烧温度对 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性及抗水性能的影响. 不同焙烧温度下的低温活性顺序为 350 °C>400 °C>450 °C>500 °C>300 °C. 300 °C 焙烧的催化剂活性最低, 可能缘于催化剂前躯体分解不完全. 随焙烧温度提高活性逐渐降低可能是由于不同焙烧温度使活性组分在催化剂表面的存在形态及价态不同. 图 2 曲线 d 表明, 500 °C 焙烧的催化

剂与 350 °C 焙烧的催化剂相比出现了明显的 CeO<sub>2</sub> 吸收峰, 表明在该温度下, Ce 在表面以晶粒形式存在, 分散程度不如 350 °C 焙烧的催化剂.

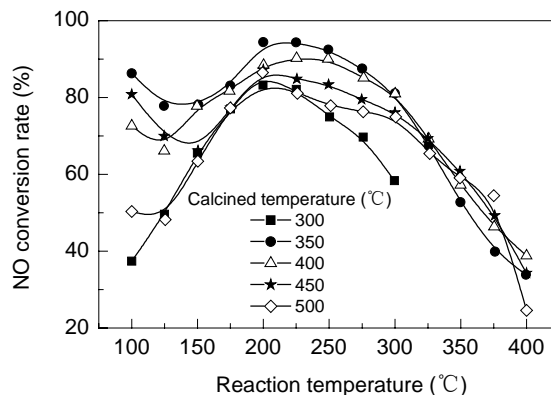


图 8 焙烧温度对催化剂 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 活性的影响  
Fig.8 SCR activity of MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

在反应温度 200 °C 下 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 的抗水效果如图 9 所示, 350 °C 焙烧的催化剂抗水效果最佳, NO 转化率可达 87%. 但水蒸汽的导入引起了催化活性降低, 降低幅度在 400 °C 焙烧时最低, 表明该温度下焙烧可能有利于提高催化剂的抗水性能, 但改善程度需进一步确认.

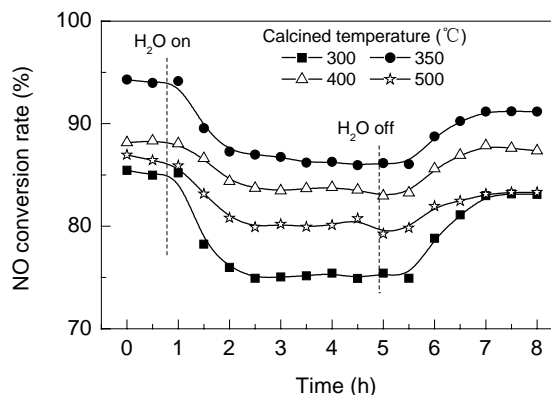


图 9 水蒸汽对催化剂 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> SCR 活性的影响  
Fig.9 Effect of steam content on SCR activity of catalyst MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub>

### 3.4 同时抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽性能

考察了 350 °C 焙烧的催化剂 MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> 在反应温度 200 °C 下 SO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 共存时的低温活性. 实验中同时加入 100×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 和 10%( $\varphi$ )水蒸汽, 脱硝活性如图 10 所示. 同时加入 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽后, NO 的转化率迅速下降, 而后趋于稳定, 烟气中除去 SO<sub>2</sub>

和水蒸汽后, NO 的转化率逐渐恢复至 70%。水蒸汽在活性位的竞争吸附降低了  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附量, 同时亚硫酸氢铵或硫酸铵的生成可能覆盖表面活性中心, 抑制了  $\text{NH}_3$  对 NO 的选择性催化还原反应, 从而降低催化活性。图 3 曲线 *d* 表明, 反应后催化剂的红外谱图在  $1110\text{ cm}^{-1}$  处的峰宽增加是因为有  $\text{SO}_4^{2-}$  生成, 在  $1404\text{ cm}^{-1}$  处的峰是  $\text{NH}_4^+$  的伸缩振动峰, 表明催化剂表

面有硫酸铵沉积, 去除  $\text{SO}_2$  和水蒸汽后 NO 转化率有所上升, 但低于初始值, 说明催化剂存在部分失活。但从图 10 可以看出, 短时间内该催化剂对低浓度  $\text{SO}_2$  和水蒸汽有一定的抗毒化能力。

### 3.5 $\text{NH}_3$ -TPD 测试

为了进一步分析催化剂酸性对催化活性的影响, 设计了 2 组  $\text{NH}_3$ -TPD 实验。图 11(a) 中 3 种催化剂均有 2 个  $\text{NH}_3$  脱附峰, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以前出现的第 1 个吸附峰是催化剂对  $\text{NH}_3$  的物理吸附, 第 2 个峰面积强度明显大于第 1 个峰, 出现在  $110\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  之间, 被认为是 L 酸吸附位。从图知, 第 2 个峰出现的最低温度向低温偏移且温度跨度随 Fe 和 Ce 的加入而增加, 这与催化剂加入 Fe 和 Ce 促进了低温活性的结论一致。

图 11(b) 为不同焙烧温度下催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 吸附曲线, 可以看出不同温度焙烧的催化剂均出现 2 个脱附峰: 物理吸附峰与 L 酸吸附峰。从 L 酸吸附峰的面积大小可推测出催化剂的酸性强弱与图 8 的低温活性顺序一致。在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的催化剂酸量最小, 高温焙烧导致酸性降低可能与活性组分在催化剂表面的形态发生改变有关。同时, 酸量大说明催化剂的活性位多, 导致在水蒸汽存在时活性也大。

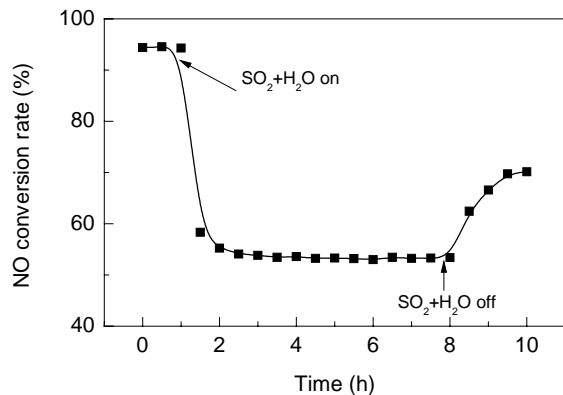


图 10  $\text{SO}_2$  和水蒸汽对  $350\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  催化剂 SCR 活性的影响

Fig.10 Effect of  $\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$  content on SCR activity of  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  calcined at  $350\text{ }^\circ\text{C}$

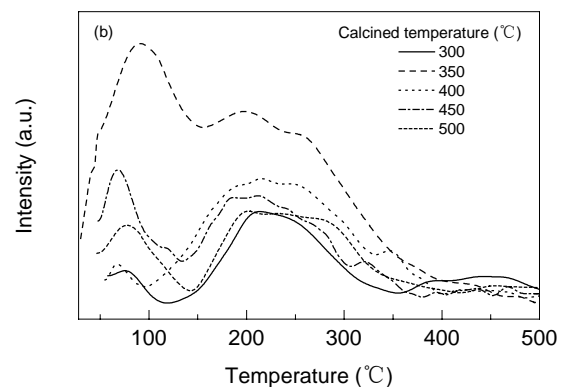
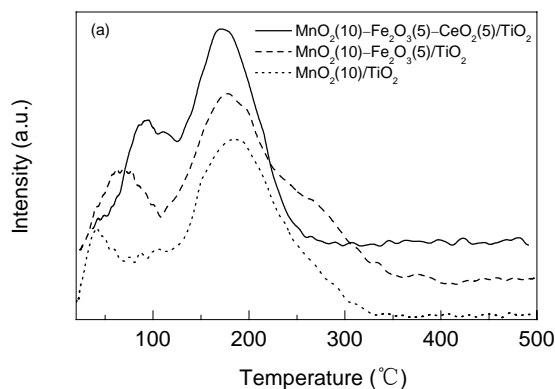


图 11 不同催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig.11  $\text{NH}_3$ -TPD diagrams of different catalysts

## 4 结论

(1) 考察了催化剂中锰、铁、铈氧化物含量及制备过程中焙烧温度对催化活性的影响, 表明  $350\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的组成为  $\text{MnO}_2(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3(5)\text{-CeO}_2(5)/\text{TiO}_2$  的催化剂的低温 SCR 活性及抗水性能最好。

(2) 抗水性实验表明, 在反应温度  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速  $24000\text{ h}^{-1}$ 、加入  $10\%(\varphi)$  水蒸汽的条件下, NO 转化率达  $80\%$  以上, 停止加水蒸汽后 NO 的转化率基本完全恢复。

(3) 短时间的抗硫抗水性测试表明, 在  $5\text{ h}$  内 NO

转化率维持在  $55\%$ , 但催化剂部分失活。

(4) 对催化剂的 XRD 及 SEM 表征发现, Mn, Fe, Ce 氧化物在  $\text{TiO}_2$  表面处于高度分散状态, 且表面结构疏松, 均有纳米粒子团聚现象。

(5)  $\text{NH}_3$ -TPD 酸性测试表明, 催化剂表面存在 Lewis 酸性中心, 且酸量与催化剂的活性及抗水性能有关。

### 参考文献:

- [1] Qi G, Yang R T. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Iron and Manganese Oxides Supported on Titania [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2003, 44(3): 217-225.

- [2] Eigenmann F, Maciejewski M, Baiker A. Selective Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over Manganese-Cerium Mixed Oxides: Relation between Adsorption, Redox and Catalytic Behavior [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2006, 62(3/4): 311-318.
- [3] Qi G, Yang R T, Chang R. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxides Prepared by Co-precipitation for Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> at Low Temperatures [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2004, 51(2): 93-106.
- [4] Chmielarz L, Kusrowski P, Rafalska-Lasocha A. Catalytic Activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites in SCR of NO with Ammonia [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2002, 35(3): 195-210.
- [5] Singoredjo L, Korver R, Kapteijn F. Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia [J]. Appl. Catal. B: Environ., 1992, 1(4): 297-316.
- [6] Smirniotis P G, Srekanth P M, Peña D A, et al. Manganese Oxide Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>: A Comparison for Low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(19): 6436-6443.
- [7] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. TiO<sub>2</sub>-supported Metal Oxide Catalysts for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I. Evaluation and Characterization of First Row Transition Metals [J]. J. Catal., 2004, 221(2): 421-431.
- [8] Roy S, Viswanath B, Hegde M S. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Ti<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>2.8</sub>(M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu) [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(15): 6002-6012.
- [9] Srekanth P M, Peña D A, Smirniotis P G. Titania Supported Bimetallic Transition Metal Oxides for Low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(19): 6444-6449.
- [10] 刘成林, 张新夷, 韦世强. 酞菁铜掺杂 TiO<sub>2</sub> 微腔的光谱特性和精细结构 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 1966-1969.
- [11] 陈其凤, 姜东, 徐耀. 溶胶-凝胶-水热法制备 Ce-Si/TiO<sub>2</sub> 及其可见光催化性能 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(4): 617-623.
- [12] 郝仕油, 吕天喜. 多孔纳米 Ce-M-O (M=Pr, La) 粉末的微波诱导燃烧合成及其表征 [J]. 化学学报, 2008, 66(10): 1203-1208.
- [13] 刘炜, 童志权, 罗婕. 2006. Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒性性能 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1240-1245.

## Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Fe-Ce/TiO<sub>2</sub>

GUO Feng<sup>1,2</sup>, YU Jian<sup>1</sup>, ZHU Jian-hong<sup>1,3</sup>, LIU Yun-yi<sup>2</sup>, XU Guang-wen<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China;

2. School of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China;

3. Chemical Engineering Institute, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

**Abstract:** Manganese-iron-cerium-titania oxide (MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) catalysts were prepared with impregnation method and tested for selective catalytic reduction of NO with ammonia at about 200 °C. The catalysts were characterized by XRD, FT-IR, TGA and FE-SEM. The denitration activity and inhibition effect of steam were studied at varied contents of Mn, Fe, Ce and calcination temperatures. The results demonstrated that their low temperature activity was subject to an order of MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>> MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>>MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. The achieved best performance was over a catalyst of MnO<sub>2</sub>(10)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5)-CeO<sub>2</sub>(5)/TiO<sub>2</sub> calcined at 350 °C. The realized NO conversion rate was over 95% at 200 °C at GHSV=24000 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO=0.8( $\varphi$ ) and with 3%( $\varphi$ ) O<sub>2</sub>. NO conversion rate was reduced to 87% with 10%( $\varphi$ ) steam in the flue gas and to 55% when 100×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> was further included into the gas.

**Key words:** selective catalytic reduction; low temperature denitration; catalyst