

于国峰, 韦彦斐, 金瑞奔, 等. 2012. Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性研究[J]. 环境科学学报, 32(7): 1743-1749

Yu G F, Wei Y F, Jin R B, et al. 2012. Study on the DeNO_x activity of the Mn-Ce-Co/TiO₂ catalyst at low temperature[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(7): 1743-1749

Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性研究

于国峰¹, 韦彦斐², 金瑞奔², 朱虹², 顾震宇², 潘理黎^{1,*}

1. 浙江工业大学 环境工程系, 杭州 310014

2. 浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007

收稿日期: 2011-09-28

修回日期: 2011-10-26

录用日期: 2011-11-02

摘要:以纳米 TiO₂ 为载体, 通过浸渍法制备一系列改性 Mn-Ce/TiO₂ 脱硝催化剂. 通过实验考察不同元素组分催化剂的脱硝活性, 同时探讨金属氧化物掺杂对提高催化剂低温脱硝活性的机理. 活性测试结果显示, Co 掺杂能最有效地提高 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂在低温段的 SCR 脱硝活性, 在 $n(\text{Co}):n(\text{TiO}_2)=0.08\sim 0.10$ 、体积空速为 35100 h⁻¹ 的条件下, 催化剂在 120 °C 时就能达到 80% 以上的 NO 去除率, 140 °C 左右时的 NO 去除率接近 100%. BET、XRD、TPR、TPD 等表征测试结果表明, Co 掺杂可改进 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的物化特性, 增加催化剂表面的活性酸位点及活性氧数量, 提高催化剂的氧化还原能力, 从而提高 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂低温 SCR 脱硝活性.

关键词:选择性催化还原(SCR); 低温; 活性; Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂

文章编号: 0253-2468(2012)07-1743-07

中图分类号: X701

文献标识码: A

Study on the DeNO_x activity of the Mn-Ce-Co/TiO₂ catalyst at low temperature

YU Guofeng¹, WEI Yanfei², JIN Ruiben², ZHU Hong², GU Zhenyu², PAN Lili^{1,*}

1. Department of Environment Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

2. Zhejiang Environmental Science and Design Institute, Hangzhou 310007

Received 28 September 2011;

received in revised form 26 October 2011;

accepted 2 November 2011

Abstract: A series of Mn-Ce/TiO₂ catalysts was prepared by impregnation method with TiO₂ as the carrier. Results of DeNO_x activity tests indicated that Co doping could most significantly enhance the low-temperature SCR activity of the catalyst. It was showed that the most active Mn-Ce mixed-oxide catalyst with a Co loading of 0.08 ~ 0.10 yielded 80% NO conversion at 120 °C to 100% at 140 °C with the space velocity of 35100 h⁻¹. These catalysts were characterized by surface area measurement (BET), x-ray diffraction (XRD) and temperature programmed desorption (TPD). The results showed that the surface acidity and the oxygen storage capacity of the Mn-Ce/TiO₂ catalyst were improved by the introduction of Co. Temperature programmed reduction (TPR) results verified that the redox property of Mn-Ce/TiO₂ was enhanced by Co doping. Therefore, Ce modification could effectively enhance the low-temperature SCR activity of Mn-Ce/TiO₂.

Keywords: selective catalytic reduction (SCR); low-temperature; activity; Mn-Ce-Co/TiO₂ catalyst

1 引言 (Introduction)

氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一, 主要来源于火力发电厂等固定源排放的烟气和机动车尾气等(Taylor *et al.*, 1993). 对 NO_x 的排放控制包括燃烧过程控制和燃烧后烟气脱硝两方面, 其中, 选择性催化还原(Selective catalytic reduction, SCR)脱硝是目前世界上最主流的烟气脱硝技术, 该技术是在含氧气氛下, 还原剂优先与烟气中氮氧化物反应生成氮气和水的催化反应过程, 其中, 催化

剂是该技术的核心(Liu *et al.*, 2006).

目前, 工业化应用最广泛的 SCR 烟气脱硝催化剂主要是 V₂O₅/TiO₂ 和 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂, 具有较高的活性及抗硫性, 但其活性温度在 300 ~ 400 °C 之间(Busca *et al.*, 1998), 因此, 只能将 SCR 反应器布置于省煤器和除尘器之间. 但国内现有锅炉中在该位置大多没有预留脱硝空间, 给 SCR 反应器的布置带来了很大的困难, 同时未经除尘的烟气中含有大量的飞灰, 进而大大缩短了催化剂的寿命. 因此, 迫切需要研制开发可布置在除尘或脱硫之后

基金项目: 浙江省环境污染控制重点实验室资助项目

Supported by the Founding Project of Zhejiang Environmental Polluted Control Research Key Laboratory

作者简介: 于国峰(1986—), 男, E-mail: fengfengyu007@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: panll@zjut.edu.cn

Biography: YU Guofeng(1986—), male, E-mail: fengfengyu007@163.com; * Corresponding author, E-mail: panll@zjut.edu.cn

(烟道气的温度 $< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时仍残余微量 SO_2 等), 且具有高活性和较强抗毒性的 SCR 催化剂 (Qi *et al.*, 2004). 目前, 国内主流 SCR 催化剂的研究主要集中在载体和活性组分上, 载体物质主要有活性炭、 TiO_2 、活性氧化铝和金属离子分子筛 ZSM-5 等, 活性组分主要是贵金属和金属氧化物等. 例如, 沈伯雄等 (2008) 利用活性炭纤维制备了 $\text{Mn-CeO}_x/\text{ACFN}$ 复合催化剂, 发现其在 $80\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温范围具有很高的催化活性; 吴碧君等 (2007) 采用共沉淀沉积法制备了 $\text{Mn-Fe}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 并在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时即获得了 92.5% 的 NO 转化率; 寻洲等 (2008) 采用浸渍法制备了 $\text{Mn-Ce-Fe}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 发现该催化剂也具有很高的低温催化活性; Qi 等 (2005) 的研究也发现浸渍法制备的 $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ 催化剂具有良好的脱硝性能. 可见, 国内外对低温高活性脱硝催化剂载体及活性组分都进行了大量的研究. 在载体方面, TiO_2 因具备优良的机械特征和理想的孔结构特征, 常被用来作为催化吸附剂的载体. 在活性组分方面, 由于金属元素之间存在协同作用, 故多元复合催化剂的活性被认为优于单一组分催化剂. 在掺杂了 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ce 及 Cu 等金属元素的催化剂中, 以 $\text{Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ 低温 SCR 脱硝活性最高 (Jin *et al.*, 2010), 这些过渡金属在催化剂中存在多种价态, 能在催化反应中起到传递电子、离子和贮氧的作用. 此外, 还有研究结果表明 (Delbecq *et al.*, 1996), 适当掺杂金属元素可有效地减少催化剂烧结现象, 且催化剂的热稳定性和使用寿命都能得到很大程度的改善. 作为极具应用前景的低温 SCR 金

属氧化物催化剂还需要进行更深入的研究, 因此, 本文以纳米 TiO_2 为载体, 采用浸渍法制备不同的 $\text{Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ 低温脱硝催化剂, 通过实验考察不同元素组分催化剂的脱硝活性, 同时探讨金属氧化物掺杂对提高催化剂低温脱硝活性的机理. 以为低温 SCR 工艺实现工业化应用奠定基础.

2 实验 (Experiment)

2.1 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂, 称取适量硝酸锰、硝酸铈及铬、铁、铜、钴的硝酸盐和纳米 TiO_2 均匀混合于水溶液中, 经搅拌后静置, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥后置于马弗炉中煅烧, 之后冷却研磨成不同粒级备用.

2.2 催化剂活性评价

取 40~60 目催化剂颗粒用于低温脱硝活性测试, 反应在固定不锈钢反应管中进行, 反应气分别为: NH_3 标气、NO 标气、 SO_2 标气, 氧气由压缩空气供应, 反应以 N_2 作载气. 各种气体由压缩钢瓶出来后通过质量流量计控制流量. 模拟烟气组成为: 800×10^{-6} NO、 800×10^{-6} NH_3 、3% O_2 , 体积空速 (GHSV) = 35000 h^{-1} . 反应气体在气体预热器中混合、预热后进入反应器, 该反应器中填充 3 mL 催化剂, 反应器内部直径 1 cm, 反应温度为 $80\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$. 在反应的初始阶段, 先进行吸附饱和实验, 即当反应器入口和出口 NO_x 浓度达到平衡后再引入 NH_3 进行 SCR 反应. 实验装置如图 1 所示.

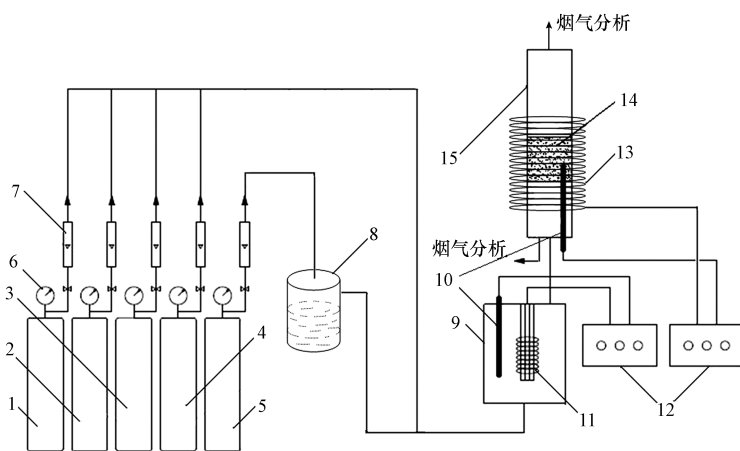


图1 实验装置示意图(1. 压缩空气钢瓶, 2. NH_3 标气钢瓶, 3. NO 标气钢瓶, 4. SO_2 标气钢瓶, 5. N_2 钢瓶, 6. 减压阀, 7. 质量流量计, 8. 水汽发生装置, 9. 气体预热混合器, 10. 热电偶, 11. 加热丝, 12. 温控仪, 13. 加热炉, 14. 催化剂, 15. SCR 反应器)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices (1. gas cylinder of compressed air, 2. gas cylinder of NH_3 , 3. gas cylinder of NO, 4. gas cylinder of, 5. gas cylinder of pure N_2 , 6. pressure relief valve, 7. mass flowmeter, 8. steam generator, 9. gas preheater and mixer, 10. thermocouple, 11. electric wire, 12. temperature controller, 13. heat furnace, 14. catalyst, 15. SCR reactor)

使用美国 Thermo Model 42i-HL 型氮氧化物分析仪和德国 Testo T335 烟气分析仪测量进出口 NO 及 O₂ 浓度;使用 Thermo Model 43i-HL SO₂ 型分析仪测 SO₂ 浓度;采用纳氏试剂分光光度法测 NH₃ 浓度.

2.3 催化剂表征

使用 Micromeritics ASAP 2020 型吸附仪测量样品的比表面积和孔容、孔径,样品在 200 °C 下预处理 2 h,液氮 77 K 下吸附.由吸附等温线和脱附等温线同时算出孔径、孔容.程序升温脱附(TPD)及程序升温还原(TPR)分析在 TP-5000 III 多用吸附仪上进行,使用 TCD 检测器,升温速率 10 °C·min⁻¹,温度范围 30 ~ 800 °C.催化剂的 X 射线衍射(XRD)表征采用 X-PertPor MPD 型 X 射线衍射仪(3 kW),激发电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.02°·s⁻¹,停留时间 0.2 s·°C⁻¹,扫描范围 10 ~ 90°.催化剂样品的表面状态和原子组成通过 Thermo ESCALAB 250 型 X-射线表面光电子能谱仪(XPS)测定,使用 Al 靶 KQ 辐射,功率为 200 W,分析面积为 0.8 mm²,全程扫描的通能为 187.85 eV,窄程扫描的通能为 29.45 eV,样品室真空度为 1.2 × 10⁻⁸ Torr (1 Torr = 133.322 Pa).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 不同金属元素掺杂对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝活性的影响

制备不同金属元素(以 M 表示)掺杂的 Mn-Ce-M/TiO₂ 催化剂,其中 $n(M)/n(TiO_2) = 0.1$.图 2 结果表明,掺杂不同金属元素对催化剂活性影响较

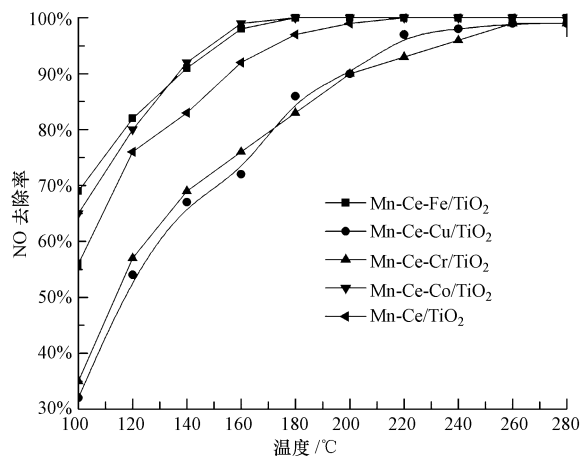


图 2 掺杂不同金属元素的 Mn-Ce/TiO₂ 系催化剂 SCR 活性-温度曲线

Fig. 2 SCR activities of various metal doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts as a function of temperature

大,加入 Co 或 Fe 元素之后催化剂的活性有了显著的提高,尤其是 Co 的加入使催化剂的低温活性有了很大的提高,在 120 °C 就能达到 80% 以上的 NO 去除率,140 °C 左右时 NO 去除率接近 100%. Cr、Cu 的加入反而使活性下降,在 180 °C 以下活性差距明显,但在 220 °C 以上的高温段,反应活性趋于一致,均可达到近 100% 的 NO 去除率.

3.2 金属元素 Co 掺杂量对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝活性的影响

图 3 显示了 Co 元素不同掺杂量对催化剂活性影响(掺杂后的催化剂表示为 Mn-Ce-Co_y/TiO₂,下标 y 表示 Co 与 TiO₂ 物质的量比).由图可知,在 130 °C 时催化剂均可到 80% 的 NO 去除率,160 °C 时催化剂脱硝活性均可到 100%,说明掺杂适量的 Co 可较大程度地提高催化剂活性.当 Co 掺杂量(即 $n(Co)/n(TiO_2)$)大于 0.1 时,催化剂脱硝活性的提高并不明显.

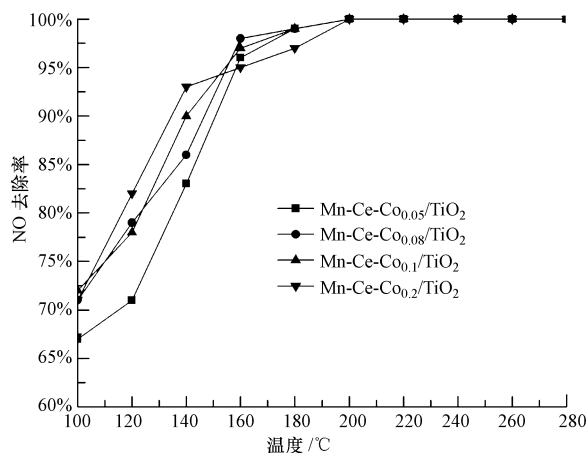


图 3 不同 Co 元素掺杂量的 Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂 SCR 活性-温度曲线

Fig. 3 Effect of Co concentration on the SCR activity of Mn-Ce/TiO₂ catalyst

3.3 催化剂表征

为进一步解释图 2 和图 3 所反应的现象,对 Mn-Ce/TiO₂ 及不同 Co 掺杂量的 Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂进行 BET 测试、XRD 表征、H₂-TPR 及 NH₃-TPD 等测试.

3.3.1 比表面积和孔结构分析 表 1 给出了不同量 Co 元素掺杂前后 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面积及相应孔结构变化.由表 1 可知,掺杂元素 Co 的催化剂,其比表面积及孔容均有提高,孔径则相应下降,表明 Co 的加入改变了 Mn-Ce/TiO₂ 的物化特性,且这

种特性的改变有利于脱硝催化反应进行,提高反应气体在催化剂内的接触面积和反应速率。

表 1 不同含量 Co 掺杂后的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂比表面积和孔结构特性

Table 1 Surface area and pore structure of Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalyst

催化剂	BET 比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔容 /(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm
Mn-Ce/TiO ₂	65	0.161	6.1
Mn-Ce-Co _{0.05} /TiO ₂	67	0.172	5.9
Mn-Ce-Co _{0.08} /TiO ₂	72	0.181	5.7
Mn-Ce-Co _{0.1} /TiO ₂	75	0.178	5.7
Mn-Ce-Co _{0.2} /TiO ₂	80	0.188	5.3

3.3.2 XRD 分析 由图 4 可知,催化剂图谱 a、b 几乎一致,均出现对应 Ce_xTi_y 复合氧化物的 XRD 衍射峰;在图谱 a 中,38.7° 处出现金红石对应的 XRD 峰,其余均为锐钛矿峰,说明 Co 掺杂不影响 Mn、Ce 在载体 TiO₂ 上分散;在 34° 处,出现 Mn_xTi_yO_z 复合氧化物对应峰,这是 Co 元素促使金属 Mn 在载体 TiO₂ 表面反应形成的;在 39° 处出现 CoTiO₃ 的 XRD 峰,说明掺杂的 Co 在载体 TiO₂ 表面反应形成复合氧化物,这些对 SCR 反应都具有促进作用 (Wu *et al.*, 2007)。

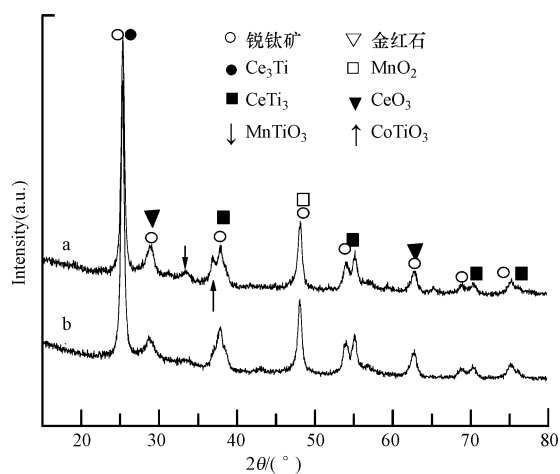


图 4 元素 Co 掺杂前后 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱 (a. Mn-Ce-Co/TiO₂; b. Mn-Ce/TiO₂)

Fig. 4 XRD patterns of Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts (a. Mn-Ce-Co/TiO₂; b. Mn-Ce/TiO₂)

观察图 5 可知,在图谱 d、c 的 31°、34° 处均出现对应 CoTiO₃ 复合物的衍射峰,在图谱 a、b 中只看见在 34° 处出现一个较弱衍射峰,表明随着 Co 掺杂量的增加,Co 在载体 TiO₂ 上反应形成 Co_xTi_{1-x}O

复合氧化物的量也随之增加,从而促进 SCR 反应进行,但 Co 增加到一定量后并未发现 Co_xTi_{1-x}O 复合氧化物进一步增加,这与前面提到的活性测试结果是一致的。

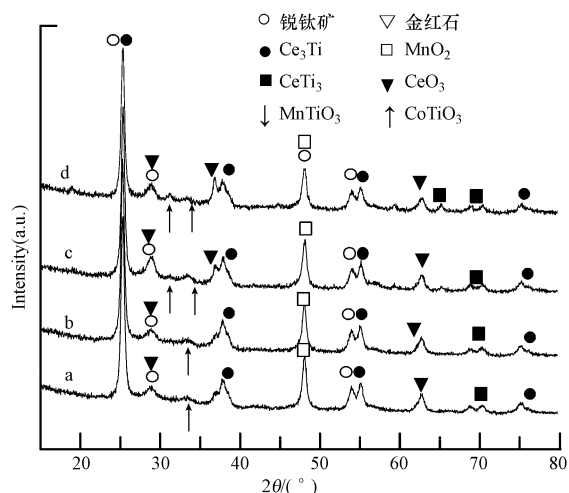


图 5 不同 Co 掺杂量的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂 XRD 图谱 (a. Mn-Ce-Co_{0.05}/TiO₂; b. Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂; c. Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂; d. Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂)

Fig. 5 XRD patterns of various concentrations of Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts (a. Mn-Ce-Co_{0.05}/TiO₂; b. Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂; c. Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂; d. Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂)

3.3.3 催化剂表面元素分析(XPS) Mn 2p、Ce 3d 和 O 1s 轨道的电子能谱图如图 6 所示。由图 6 可知,Mn 2p 轨道出现 2 个主峰,Mn 2p_{1/2} 的峰出现在 654.1 eV 处,Mn 2p_{3/2} 的峰出现在 642.5 eV 处,分别对应 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 共存的混合价态 (Zhang *et al.*, 2007),其中, Mn⁴⁺ 占较大比例;Ce 3d 轨道的 XPS 图谱比较复杂,其中, u^{III}、u^{II}、u 和 v^{III}、v^{II}、v 这几个峰对应的是 Ce⁴⁺,而 u^I 和 v^I 这两个峰对应的是 Ce³⁺ (Romeo *et al.*, 1993),可以看出在 Mn-Ce/TiO₂ 系列催化剂中,Ce 主要是以 +4 价的形态存在。

催化剂 O 1s 轨道的电子能谱主要有两个峰,分别对应表面晶格氧和化学吸附氧,其中,晶格氧(表示为 O_β) 出现在 529.2 ~ 531.0 eV,而化学吸附氧(表示为 O_α) 出现在 531.3 ~ 532.0 eV (Kang *et al.*, 2007)。从图 6c 中可以看出,当催化剂中掺杂 Co 后,催化剂表面化学吸附氧所对应的 XPS 峰面积有所增加,这是因为 Co 的加入会引起催化剂表面电子失衡,形成氧空穴和未饱和的化学键,从而增加表面化学吸附氧的浓度 (Yang *et al.*, 2006)。化学吸附氧是在氧化反应中最为活跃的氧化物种,空穴导

电,对 O₂ 的吸附有利,被吸附的氧分子通过与催化剂发生协同配位、电子转移、解离吸附或进入氧化物的晶格等一系列过程而得到活化,其中形成的活性氧是非常活泼的,极易与被吸附的 NO 发生反应,而 NO 的氧化是 SCR 反应重要步骤,因此,对 SCR

活性提高有利,这也与催化剂的 H₂-TPR 结果吻合.但需注意,催化剂氧化性过强,在 SCR 反应中有可能促使二氧化硫转化为三氧化硫,氨转化为氮氧化物.

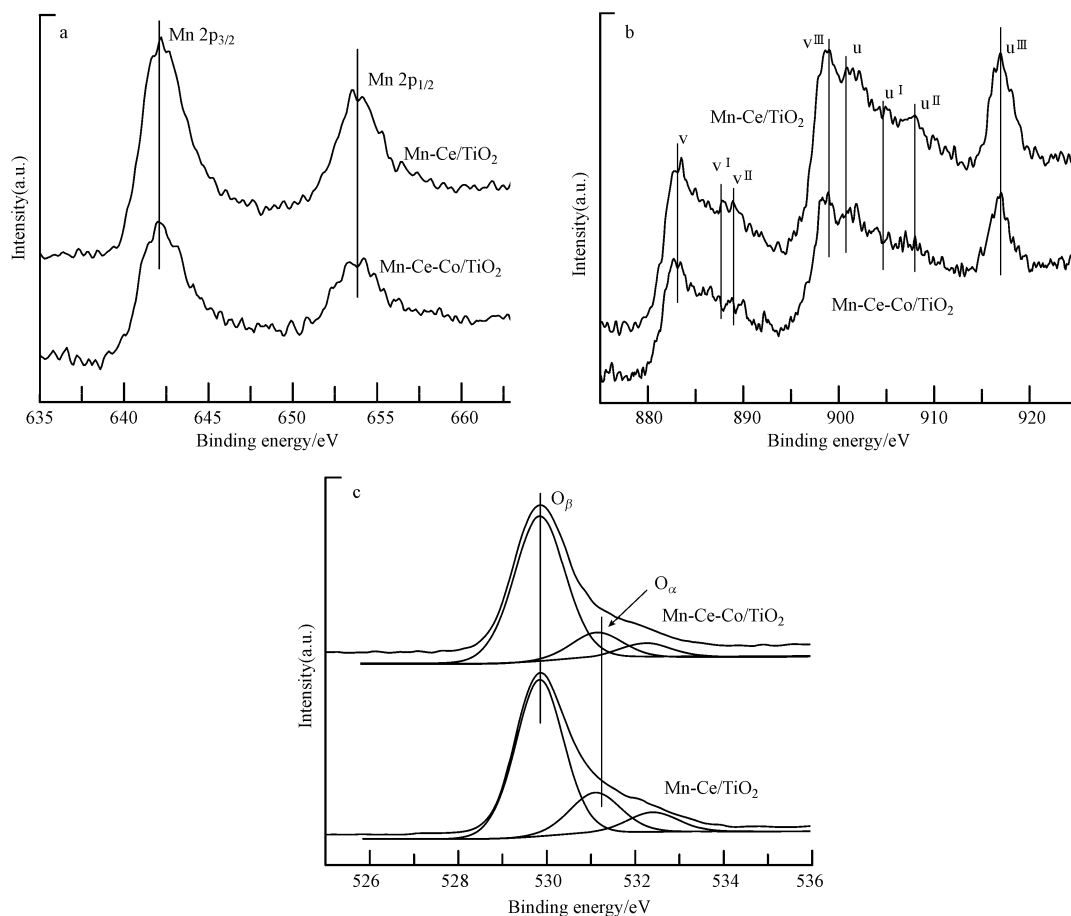


图 6 Mn-Ce/TiO₂、Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂 Mn 2p (a)、Ce 3d (b)、O 1s (c) 轨道 XPS 能谱图

Fig. 6 Mn 2p (a), Ce 3d (b), O 1s (c) XPS spectra of Mn-Ce/TiO₂ and Mn-Ce-Co/TiO₂ catalysts

3.3.4 H₂-TPR 测试 图 7 是催化剂氢气-程序升温还原 (H₂-TPR) 测试结果, Mn-Ce/TiO₂ 催化剂在 200 ~ 500 °C 的温度段出现一个连续较宽还原峰,该峰是由于催化剂和 H₂ 发生 MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO 连续反应 (Zhang *et al.*, 2007); 在 4 个 Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂上该峰同样可以被观测到,且峰面积增加很大,这说明 Co 的加入使催化剂的贮氧能力增强,催化剂的氧化还原能力提高,这是 Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂 SCR 活性较 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂有很大提高的原因.

Mn-Ce-Co_{0.05}/TiO₂ 催化剂的图谱与 Mn-Ce/TiO₂ 比较,同样只有一个还原峰出现,出峰温度区间较 Mn-Ce/TiO₂ 宽,位于 200 ~ 550 °C 处.说明即便

掺杂微量的 Co 也可较大程度地增强 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的氧化还原能力,这与前面提到的脱硝活性增强有着密切关系.

Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂ 催化剂的图谱上出现了两个较大的氢气还原峰,第一个峰的中心位置在 340 °C 左右,第二个峰的中心位置大约在 540 °C,这两个峰分别对应 MnO₂ → MnO 和 Co₃O₄ → CoO (Tang *et al.*, 2008) 的转化过程.同时,该催化剂氢气还原峰的峰面积相较 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂有较大提高,且出峰迅速,说明催化剂掺杂 Co 后氧化还原能力得到了较大程度的提高.

比较 Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂、Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂ 及 Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂ 图谱发现, Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂ 与

Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂ 几乎相同,这两个催化剂图谱与 Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂ 相比,只是在 420 °C 及 380 °C 左右多出现一个还原峰,究其原因可能是 Co 掺杂量增加覆盖了部分 Mn 氧化物,但随着温度升高, Mn 氧化物也逐渐发生 MnO₂ → MnO 这个过程.此外, Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂图谱较 Mn-Ce/TiO₂ 而言,在 500 °C 以上高温段均出现一个还原峰,该峰对应于 Co₃O₄ → CoO₂ 的还原过程 (Tang *et al.*, 2008), 尤其是 Mn-Ce-Co_{0.08}/TiO₂、Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂、Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂ 这 3 个催化剂,说明 Co 的活性温度不仅在低温段,而且在高温段也有增强,且没有降低 Mn、Ce 活性的现象.

比较 Mn-Ce-Co_{0.1}/TiO₂、Mn-Ce-Co_{0.2}/TiO₂ 催化剂图谱发现,随着 Co 掺杂量增加,对应还原峰面积并未随之增大,因此,认为 $n(\text{Co})/n(\text{TiO}_2) = 0.1$ 是较理想掺杂量,这与活性测试结果吻合.掺杂 Co 的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂氧化还原能力的提高有利于催化剂在 SCR 反应中将 NO 氧化成 NO₂ 这重要的中间反应,以及增强对 NH₃ 的氧化反应产物,从而提高 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 SCR 活性 (Li *et al.*, 1999).

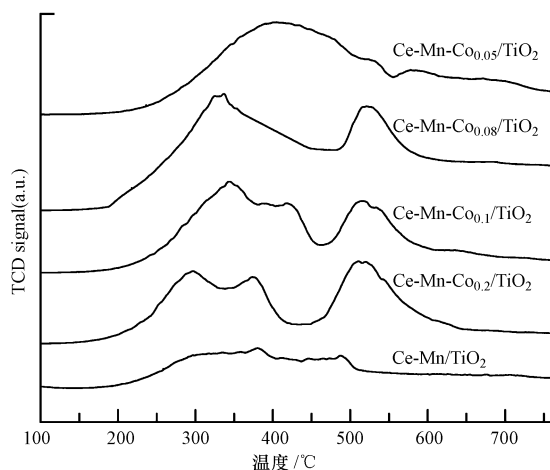


图 7 元素 Co 掺杂前后 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱
Fig. 7 H₂-TPR profiles of various concentrations of Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts

3.3.5 NH₃-TPD 测试 在 SCR 反应中,催化剂表面酸性点位的多少直接决定了 NH₃ 在表面的吸附及参与化学反应的能力.为了考察 Co 掺杂对 Mn/TiO₂ 催化剂表面酸性的影响,进行了氨气-程序升温吸附-脱附 (NH₃-TPD) 实验,结果如图 8 所示.观察可知, Mn-Ce/TiO₂ 和 Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂在 100 ~ 320 °C 温度段均有两个明显的脱附峰,该峰对应催化剂弱酸性位吸附的 NH₃. 在 500 ~ 750 °C 高温段催化

剂均出现 3 个相似峰, Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂的第一个高温段脱附峰出现的温度点较低,峰面积较小;两个催化剂在高温段第二个脱附峰出现的温度点基本一致,不同的是 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂在此处峰面积较大;第三个高温段脱附峰几乎完全一样.此高温段出现 3 个 NH₃ 脱附峰是由于 Lewis 酸位和 Brønsted 酸位这类强酸性位上吸附的 NH₃ 在这个温度段脱附的结果 (Vishwanathan *et al.*, 2004). 总体而言, Mn-Ce/TiO₂ 和 Mn-Ce-Co/TiO₂ 两个催化剂的 TPD 图谱相差不大,说明 Co 的掺杂对催化剂表面酸性位增加作用不如氧化还原能力那么明显.

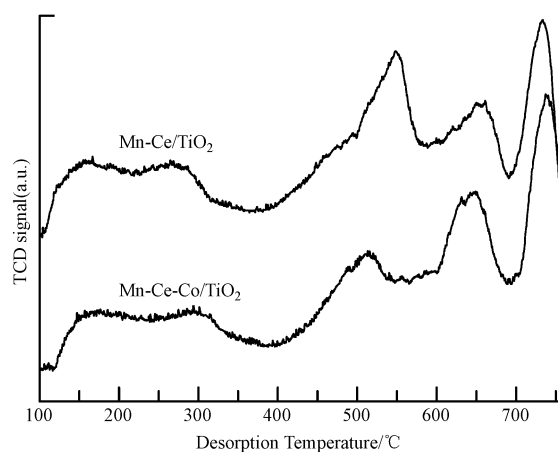


图 8 Mn-Ce/TiO₂ 和 Co 掺杂 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 图谱

Fig. 8 NH₃-TPD patterns of Mn-Ce/TiO₂ and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts

4 结论 (Conclusions)

1) 通过比较 Co、Fe、Cu、Cr 等金属元素掺杂对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂活性的影响发现, Co 掺杂对催化剂活性提高最为明显,在 120 °C 就能达到 80% 以上的 NO 去除率, 140 °C 左右时 NO 去除率接近 100%. BET 测试显示,掺杂 Co 后各催化剂的比表面积及孔容均有提高,表明掺杂 Co 元素改善了 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂物化特性,提高催化活性. XPS 测试结果表明, Mn、Ce 元素会形成 Mn-Ce 固熔体,对催化剂的物理化学性质产生很大影响,可增加催化剂表面活性氧数量,提高催化剂氧化还原能力. NH₃-TPD 测试表明,掺杂 Co 略能提高 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面酸性,增强对 NH₃ 的化学吸附能力,有利于 SCR 反应进行.

2) Co 的掺杂量对活性也有影响, Co 含量过低

时,活性改善不明显,含量过高,对活性贡献不大,发现 $n(\text{Co})/n(\text{TiO}_2) = 0.08 \sim 0.10$ 为最佳配比。 H_2 -TPR 结果显示,即使少量 Co ($n(\text{Co})/n(\text{TiO}_2) = 0.05$) 加入也可较大程度地增强 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的氧化还原能力,但 Co 掺杂量过多时 ($n(\text{Co})/n(\text{TiO}_2) = 0.10 \sim 0.20$), 催化剂氧化还原能力增加幅度不明显,这也与活性测试数据相吻合。由此可知,元素 Co 掺杂可使催化剂贮氧能力增强,氧化还原能力提高,能较大程度地提高 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝活性。

责任作者简介:潘理黎(1958—),男,教授,主要研究方向为废水、废气处理新技术新设备的研究与开发。E-mail: panll@zjut.edu.cn.

参考文献(References):

- Busca G, Liett L, Ramis G, *et al.* 1998. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts. A review[J]. *Appl Catal*, 18: 1-36
- Elbecq F D, Sautet P. 1996. Electronic and chemical properties of the Pt₈₀Fe₂₀ alloy surface: a theoretical study of the adsorption of atomic H, CO, and unsaturated molecules[J]. *J Catal*, 164: 152-165
- Jin R B, Yue L, Wu Z B, *et al.* 2010. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study[J]. *Chemosphere*, 78: 1160-1166
- Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* 2007. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures[J]. *Appl Catal A*, 327: 261-269
- Li Z, Stephanopoulos F M. 1999. On the promotion of Ag-ZSM-5 by cerium for the SCR of NO by methane[J]. *J Catal*, 182(2): 313-327
- Liu Z M, Woo S I. 2006. Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology[J]. *Catal Rev*, 48:43-89
- Qi G, Yang R T, Chang R. 2004. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. *Appl Catal B*, 51: 93-106
- Qi G, Yang R T. 2005. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis Environmental*, 60(12):13-22
- Romeo M, Bak K, Fallah J E, *et al.* 1993. XPS study of the reduction of cerium dioxide[J]. *Surf Interface Anal*, 20: 508-512
- 沈伯雄,史展亮,施建伟,等.2008.基于 Mn-CeO₂/ACFN 的低温 SCR 脱硝[J]. *化工进展*, 27(1):87-91
- Shen B X, Shi Z L, Shi J W, *et al.* 2008. Research on DeNO by low temperature SCR based on Mn-CeO₂/ACFN[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 27(1): 87-91 (in Chinese)
- Tang C W, Wang C B, Chen S H. 2008. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS[J]. *Thermochimica Acta*, 473: 68-73
- Taylor K C. 1993. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 35: 457-481
- Vishwanathan V, Jun K W, Kim J W, *et al.* 2004. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts[J]. *Appl Catal A*, 276: 251-255
- 吴碧君,刘晓勤,肖萍,等.2007. Mn-Fe/TiO₂ 低温 NH₃ 选择性还原 NO 催化活性及其反应机制[J]. *中国电机工程学报*, 27(17):51-56
- Wu B J, Liu X Q, Xiao P, *et al.* 2007. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/TiO₂ for low-temperature selective reduction of NO with NH₃[J]. *Proceedings of the CSEE*, 27(17): 51-56 (in Chinese)
- Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, *et al.* 2007. Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO_x/TiO₂ prepared by sol-gel method[J]. *J Hazard Mater*, 145: 488-494
- 寻洲,童华,黄妍,等.2008. Mn-Ce-Fe/TiO₂ 低温催化还原 NO 的性能[J]. *环境科学学报*, 28(9):1733-1738
- Xun Z, Tong H, Huang Y, *et al.* 2008. Reduction of NO with Mn-Ce-Fe/TiO₂ catalyst at low temperature [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(9): 1733-1738 (in Chinese)
- Yang S X, Zhu W P, Jiang Z P, *et al.* 2006. The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 252: 8499-8505
- Zhang X, Ji L Y, Zhang S C, *et al.* 2007. Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor [J]. *J Power Sources*, 173: 1017-1023