

## 共沉淀法制备 Cr-Mn 复合氧化物及其低温催化还原 NO<sub>x</sub> 性能

李雪辉, 李 华, 高 翔, 陈志航, 杨 青, 王芙蓉, 王乐夫

华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510640

**摘要:** 采用共沉淀法制备了一系列具有 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 晶相的新型 Cr-Mn 复合氧化物催化剂并用于低温有氧条件下氨选择性催化还原 (SCR) NO<sub>x</sub>。结果表明, NO<sub>x</sub> 转化率随着 Cr/(Cr+Mn) 摩尔比从 0.1 到 0.4 的增加而升高。其中 Cr(0.4)-MnO<sub>x</sub> 具有较高的低温活性, 在 140 °C, 空速为 30 000 h<sup>-1</sup> 的条件下, NO<sub>x</sub> 转化率可高达 90%。利用 N<sub>2</sub> 吸附法, X 射线衍射及 X 射线光电子能谱对系列催化剂进行了表征, 发现通过添加 Cr 元素, 可形成新型 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 活性物相; 由于 Cr 元素对催化剂表面电子性能具有调变作用, Mn 元素主要以高氧化态形式 Mn<sup>4+</sup> 及 Mn<sup>3+</sup> 富集, 不仅可以促进对 NO 的氧化, 而且有利于对 NH<sub>3</sub> 的吸附和活化, 从而使该催化剂具有较好的低温 SCR 活性。

**关键词:** 共沉淀; 氮氧化物; 选择性催化还原; 氨; 低温; 铬; 锰

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Preparation of Cr-Mn Mixed Oxide by Coprecipitation and Its Performance for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>

LI Xuehui\*, LI Hua, GAO Xiang, CHEN Zhihang, YANG Qing, WANG Furong, WANG Lefu

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

**Abstract:** A series of Cr-Mn mixed-oxide catalysts comprising a novel CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> crystal phase were prepared by the coprecipitation method and applied to low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in the presence of O<sub>2</sub>. The experimental results showed that the NO<sub>x</sub> conversion increased with the increase of Cr content and peaked at the Cr(0.4)-MnO<sub>x</sub> catalyst with the molar ratio of Cr/(Mn+Cr) = 0.4, which yielded nearly 90% NO<sub>x</sub> conversion at 140 °C with a high space velocity of 30 000 h<sup>-1</sup>. The characterization of N<sub>2</sub> adsorption, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the addition of Cr generated the novel CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> crystal phase and adjusted the surface electronic properties, leading to the enrichment of higher oxidation states Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>3+</sup> on the surface. This promotes the oxidation of NO and is helpful for the adsorption of NH<sub>3</sub>, so that the catalyst exhibits higher low-temperature SCR activity.

**Key words:** coprecipitation; nitrogen oxide; selective catalytic reduction; ammonia; low-temperature; chrome; manganese

燃油、燃煤等静态污染源中排放的 NO, NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 是大气中氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 的主要来源之一。一直以来, 以煤炭为主要能源结构的格局使得我国面临着越来越严重的 NO<sub>x</sub> 污染问题<sup>[1]</sup>。在控制静态污染源中 NO<sub>x</sub> 排放的诸多方法中, 催化法具有独特的优势。例如, 有研究采用 Mn-Fe/MPS 催化剂通过选择性催化氧化法<sup>[2]</sup>; 而利用钒系催化剂的氨选择性催化还原法 (NH<sub>3</sub>-SCR) 是得到商业化应用的主要技术之一<sup>[3]</sup>。由于钒系催化剂在较高的温度下 (> 300 °C)

才具有足够的活性, 故工业上的 SCR 装置布局主要有两种: 其一是直接置于烟道气出口处以保证催化剂在较高的温度下运转, 但高尘烟气、大量的微量元素 (如 K, Na, Ca, As 等) 及 SO<sub>2</sub> 等极易造成催化剂的中毒、失活; 其二是将 SCR 装置安装于除尘、脱硫单元的下流, 虽可以避免上述问题, 但在较低温度下, 传统催化剂的活性非常低而需要对烟气进行再加热, 从而导致能量利用不合理及投资增加等。因此, 开发低温高效 SCR 催化剂有着重要意义。已有的研

收稿日期: 2010-07-30. 接收日期: 2010-12-21.

联系人: 李雪辉. E-mail: cexhli@scut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20876063); 广东省自然科学基金 (06025654).

研究表明, 系列过渡金属氧化物催化剂, 如  $\text{MnO}_x$ - $\text{SnO}_2$ <sup>[4]</sup>,  $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[5]</sup>,  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[6]</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$ /活性碳<sup>[7]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[8]</sup>,  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$ <sup>[9]</sup>和  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ <sup>[10]</sup>等具有一定的低温活性. 但最佳催化活性温度尚偏高 (> 160 °C), 催化活性范围较窄. 前期研究表明, 采用柠檬酸法可制备出具有较好低温 SCR 性能的系列  $\text{CrMnO}_x$  复合氧化物催化剂, 且其主要活性物相为  $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ <sup>[11]</sup>. 本文尝试采用共沉淀法制备具有同样物相的系列  $\text{CrMnO}_x$  复合氧化物催化剂且具有相近的低温  $\text{NH}_3$ -SCR 活性, 从而进一步说明  $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$  为该系列复合氧化物催化剂的活性相.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

以氨水为沉淀剂, 采用共沉淀法制备系列催化剂. 具体步骤如下: 配制 0.5 mol/L 的乙酸锰和硝酸铬溶液, 将两种溶液按所需 Cr/Mn 摩尔比同时滴加至浓度为 2.5 mol/L 的适量氨水中且强力搅拌, 静置 12 h. 再经过滤、洗涤, 将得到的滤饼在 120 °C 下干燥 12 h. 最后在 650 °C 下焙烧 3 h, 压片、研磨、过筛得到 60~100 目的颗粒备用. 系列催化剂用  $\text{Cr}(a)\text{-MnO}_x$  来表示, 其中  $a$  表示催化剂中  $\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$  的摩尔比. 同法制得纯  $\text{CrO}_x$  及  $\text{MnO}_x$  催化剂.

### 1.2 催化剂性能评价

催化剂活性测试在固定床石英管反应器中进行. 反应温度由程序升温仪控制, 配制的模拟混合气含有 0.1%  $\text{NO}$ , 0.1%  $\text{NH}_3$ , 3%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气. 催化剂用量为 2.3 g, 混合气的总流速为 860 ml/min (空速为 30 000  $\text{h}^{-1}$ ). 反应前后气体中  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  以及  $\text{O}_2$  经德国 MRU 公司 SWG-300 烟气分析仪在线分析,  $\text{N}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}$  采用 4890D 气相色谱在线检测. 稳态下  $\text{NO}_x$  的转化率及  $\text{N}_2$  的选择性分别由下式计算:

$$X(\text{NO}_x) = \frac{([\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NO}_2]_{\text{in}}) - ([\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}})}{([\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NO}_2]_{\text{in}})}$$

$$S(\text{N}_2) = \frac{[\text{N}_2]_{\text{out}}}{[\text{N}_2]_{\text{out}} + [\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}$$

式中下标 in 和 out 分别表示入口 (进料) 和出口 (尾气).

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪上进行. 测试条件:  $\text{Cu K}_\alpha$  靶, Ni 滤波,

射线长 0.154 nm, 电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$ . 比表面积和孔径分布由 Micromeritics 公司 ASAP2400 型比表面积分析仪测量.  $\text{N}_2$  为吸附质, 在 -196 °C 下吸附, He 作载气. X 光电子能谱 (XPS) 分析在 Physical Electronics 公司 Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 谱仪上进行, 工作条件: 210 W ( $I = 15 \text{ mA}$ ,  $U = 14 \text{ kV}$ ),  $\text{Al K}_\alpha$  (1 486.6 eV), 结合能以 C 1s 线 (284.6 eV) 作对比, 测量精度为 0.3 eV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合氧化物与纯氧化物的催化性能

首先对共沉淀法制备的含有等摩尔比的 Cr/Mn 复合氧化物  $\text{Cr}(0.5)\text{-MnO}_x$ , 纯  $\text{CrO}_x$  和  $\text{MnO}_x$  的低温催化性能进行比较. 图 1 结果表明, 复合氧化物催化剂在低温下表现出良好的催化性能, 120 °C 下  $\text{NO}_x$  转化率接近 70%, 140 °C 下  $\text{NO}_x$  转化率达 82% (且  $\text{N}_2$  选择性为 100%); 纯  $\text{MnO}_x$  具有一定的催化性能, 120 及 140 °C 下,  $\text{NO}_x$  转化率分别为 60% 及 76%; 而纯  $\text{CrO}_x$  的低温催化活性非常低. 由此推测,  $\text{Cr-MnO}_x$  复合氧化物催化剂的主要活性组分为 Mn, Mn 有利于吸附态  $\text{NH}_3$  的活化<sup>[12]</sup>; 通过加入 Cr 后, 可提高复合氧化物的催化活性.

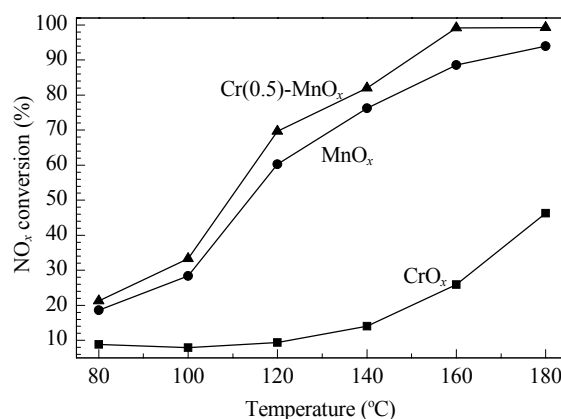


图 1  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$  及  $\text{Cr}(0.5)\text{-MnO}_x$  催化剂上  $\text{NH}_3$ -SCR 活性

Fig. 1. The catalytic activity of  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ , and  $\text{Cr}(0.5)\text{-MnO}_x$  ( $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Mn})$  molar ratio = 0.5) catalysts. Reaction conditions: 0.1%  $\text{NO}$ , 0.1%  $\text{NH}_3$ , 3%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  balance, GHSV = 30 000  $\text{h}^{-1}$ .

上述催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示. 沉淀法制得的  $\text{CrO}_x$  氧化物的主要物相是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ICDD PDF #84-1616  $2\theta = 33.6^\circ, 36.3^\circ, 54.9^\circ$ );  $\text{MnO}_x$  氧化物的主要物相是  $\text{MnO}$  (ICDD PDF #78-0424  $2\theta = 35.1^\circ$ ,

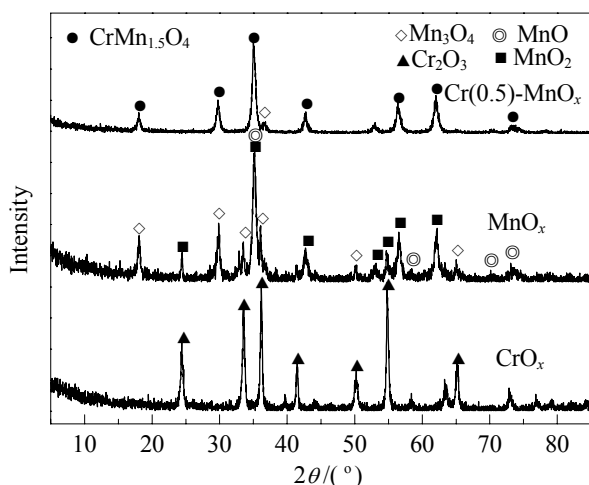


图2 CrO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> 及 Cr(0.5)-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 XRD 谱  
Fig. 2. XRD patterns of CrO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, and Cr(0.5)-MnO<sub>x</sub> samples.

40.6°, 58.7°), MnO<sub>2</sub> (ICDD PDF #73-1539  $2\theta = 21.8^\circ, 35.1^\circ, 36.8^\circ$ ) 及 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICDD PDF #80-0382  $2\theta = 32.4^\circ, 36.1^\circ, 59.9^\circ$ ). 但对于 Cr(0.5)-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物, 没有出现上述铬氧化物的衍射峰, 其主要是由 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (ICDD PDF #71-0982  $2\theta = 35.1^\circ, 61.9^\circ, 29.8^\circ$ ) 以及 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 物相组成. 其中 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 为主要物相. 因此, 利用共沉淀法制备该系列催化剂, 同样可生成含 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 物相的复合氧化物, 且其活性与柠檬酸法接近.

## 2.2 Cr 含量对复合氧化物催化性能的影响

具有不同 Cr/(Mn+Cr) 摩尔比的系列催化剂的催化活性如图 3 所示. 随着催化剂中 Cr 含量的增加,

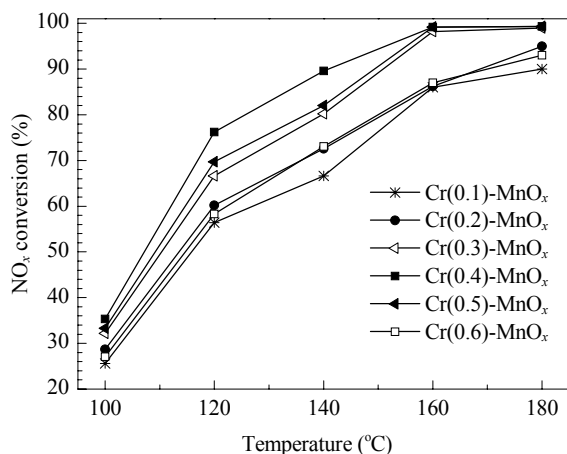


图3 Cr 含量对 Cr-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物催化性能的影响

Fig. 3. The catalytic activity of Cr-MnO<sub>x</sub> with different Cr contents. Reaction conditions: 0.1% NO, 0.1% NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> balance, GHSV = 30 000 h<sup>-1</sup>. The number after Cr in the sample means Cr/(Mn+Cr) molar ratio.

NO<sub>x</sub> 转化率先升高后降低. 当 Cr/(Mn+Cr) 摩尔比为 0.4 时具有最高的活性: 120 °C 下, NO<sub>x</sub> 转化率接近 80%; 140 °C 时, NO<sub>x</sub> 转化率可达到 90% (且 N<sub>2</sub> 选择性为 100%); 进一步增加 Cr 的含量, 复合氧化物的催化活性有所下降.

不同 Cr/(Mn+Cr) 摩尔比的系列催化剂的 XRD 物相分析结果如图 4 所示. 对 Cr(0.1)-MnO<sub>x</sub>, 其主要物相是 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD PDF #89-4836,  $2\theta = 23.1^\circ, 33.0^\circ, 55.2^\circ$ ), 以及少量的 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, 说明 Cr 的加入, 可以生成 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 物相. 随着 Cr 含量的增加, CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 物相逐渐增加. 当 Cr/(Mn+Cr) 为 0.4 时, 复合氧化物具有最强的 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 物相衍射峰, 该比例与该物相的化学计量比一致. 但是, 当 Cr/(Mn+Cr) 为 0.6 时, 主要物相则变成了 MnCrO<sub>3</sub> (ICDD PDF #73-1539,  $2\theta = 33.0^\circ, 33.4^\circ, 35.1^\circ$ ) 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 催化性能显著下降. 由此进一步说明, CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 物相是复合氧化物催化还原 NO<sub>x</sub> 的主要活性物相. 与采用柠檬酸法制备的系列复合氧化物催化剂相比, 采用共沉淀法制备的系列催化剂的 XRD 衍射峰的强度更强且杂峰少, 说明采用共沉淀法时前驱体之间的反应更充分. 系列复合氧化物的比表面积及孔径分布数据表

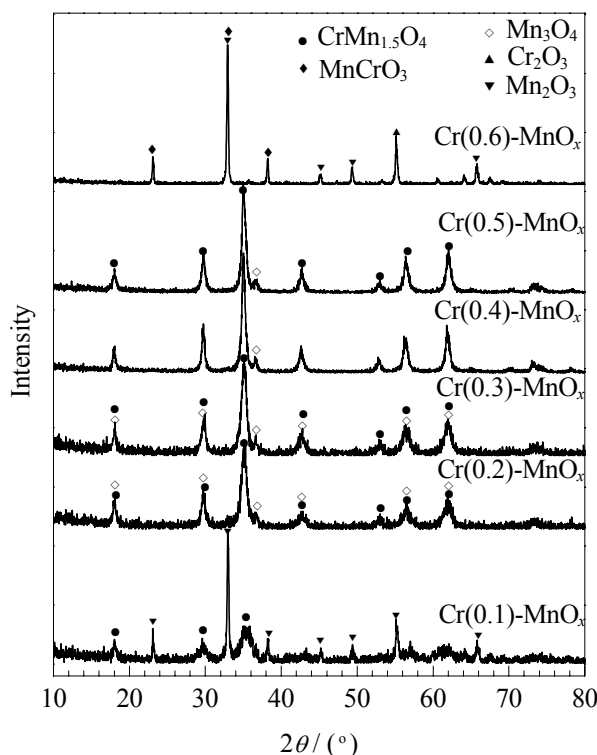


图4 不同 Cr 含量 Cr-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物的 XRD 谱  
Fig. 4. XRD patterns of Cr-MnO<sub>x</sub> with different Cr molar ratios.

表 1 不同催化剂样品的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of different catalyst samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Average pore diameter (nm)
Cr(0.1)- $\text{MnO}_x$	8.5	0.075	49.5
Cr(0.2)- $\text{MnO}_x$	13.9	0.104	34.2
Cr(0.3)- $\text{MnO}_x$	16.4	0.111	28.8
Cr(0.4)- $\text{MnO}_x$	33.6	0.197	20.9
Cr(0.5)- $\text{MnO}_x$	35.6	0.176	21.8
Cr(0.6)- $\text{MnO}_x$	37.3	0.193	19.3

明(表1),复合氧化物催化剂的比表面积和孔体积均随Cr/(Cr+Mn)比例的变化表现出一定的正相关性,即随着Cr含量的增加,复合氧化物催化剂的比表面积和孔体积增大,但平均孔径减小,较好地反映了 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 相态的形成过程.虽然样品的比表面积等参数与其活性没有必然的关联性,但是,较大的比表面积及合适的孔径分布,也会对低温SCR过程有一定的影响.例如,具有最佳活性的Cr(0.4)- $\text{MnO}_x$ 催化剂,有最大的孔体积和较大的比表面积,从而为较多的活性组分参与催化剂结构相的形成提供可能.

### 2.3 复合氧化物表面的XPS分析

系列复合氧化物的XPS表面分析结果(表2)表明,对于Cr(0.1)- $\text{MnO}_x$ , Cr(0.2)- $\text{MnO}_x$ , Cr(0.3)- $\text{MnO}_x$ 及Cr(0.6)- $\text{MnO}_x$ 四种催化剂,表面Cr的浓度基本上与其化学配比一致,说明在共沉淀过程中,各组分混合充分.但是,对于Cr(0.4)- $\text{MnO}_x$ , Cr(0.5)- $\text{MnO}_x$ 两种复合氧化物,前者Cr和Mn的添加量符合 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相的化学计量比,Cr基本上以 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 的形式存在;而对于后者,由于Cr过量,Mn基本上以 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相的形式存在.也就是说,这两种复合氧化物中非 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相态的含量较少,这与XRD分析相互印证.由于 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相中Mn的含量较Cr高,从这两种复合氧化物表面元素分布来看,Cr的

表 2 不同催化剂样品表面的原子含量

Table 2 Atom percentage of different catalyst samples (determined by XPS)

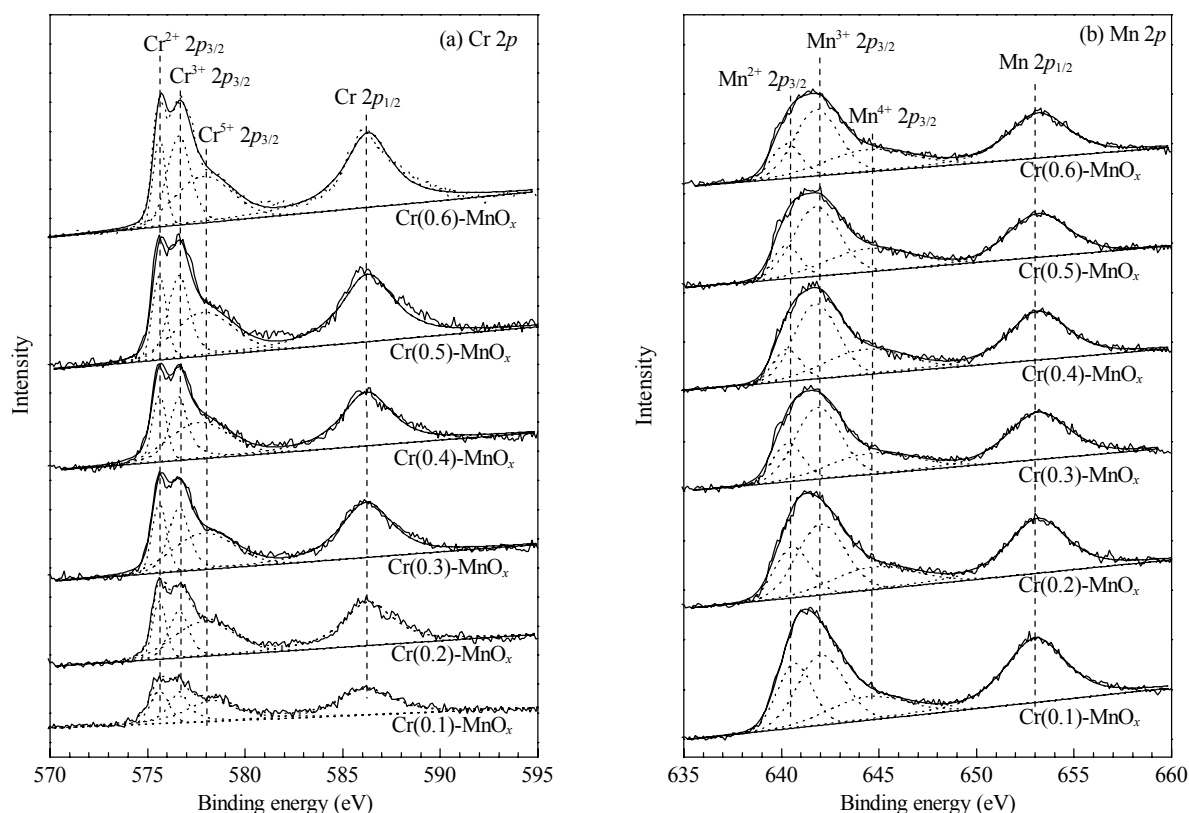
Sample	Atom concentration (%)		Cr/(Cr+Mn)
	Cr	Mn	
Cr(0.1)- $\text{MnO}_x$	3.6	21.0	0.12
Cr(0.2)- $\text{MnO}_x$	3.7	13.6	0.19
Cr(0.3)- $\text{MnO}_x$	4.8	12.4	0.30
Cr(0.4)- $\text{MnO}_x$	11.1	19.2	0.36
Cr(0.5)- $\text{MnO}_x$	13.2	16.3	0.46
Cr(0.6)- $\text{MnO}_x$	19.6	12.2	0.60

表面浓度低于设定值.这不仅进一步说明 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相为这两种复合氧化物的主要物相,而且说明在 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 物相中Mn具有向表面富集的倾向,从而可以增加对 $\text{NH}_3$ 的吸附而有利于提高催化剂活性.

随着Cr含量的增加,Cr- $\text{MnO}_x$ 催化剂的Cr 2p谱峰强度逐渐增强,Mn 2p谱峰强度逐渐减弱(图5).其中Cr 2p<sub>3/2</sub>和Cr 2p<sub>1/2</sub>的XPS特征峰分别在576.2 eV和586.2 eV附近.通过线性积分分峰,Cr 2p<sub>3/2</sub>谱可分别归属于位于575.5~575.7 eV及576.6~576.7 eV的“低价Cr”和位于577.8~578.3 eV处的“高价Cr”两类.其中处于575.5~575.7 eV和576.6~576.7 eV的“低价Cr”可分为Cr<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>[13–15],“高价Cr”可归属为更高价态的Cr,如Cr<sup>5+</sup>(578.0~578.8 eV)[16,17]或Cr<sup>6+</sup>(579~580 eV)[18,19].线性积分分峰的结果表明,共沉淀法制备的系列催化剂高价态的Cr主要以Cr<sup>5+</sup>形式存在.随着Cr/(Cr+Mn)摩尔比的增加,催化剂表面Cr<sup>2+</sup>含量基本保持不变,但Cr<sup>3+</sup>的含量呈增加的趋势(见表3);相应地,Cr<sup>5+</sup>的含量呈现降低的趋势,且其结合能也逐步向低结合能方向偏移.对于Cr(0.6)- $\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,由于主要物相已由 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 转变为 $\text{CrMnO}_3$ ,三种价态的Cr离子含量有较大的变化,催化活性大幅度降低.由此也说明,特定的物相结构决定催化剂活性.

如图5(b)所示,Mn 2p<sub>3/2</sub>和Mn 2p<sub>1/2</sub>的特征峰位于641.6和653.6 eV附近.通过线性积分,可将Mn 2p进行分峰拟合,得到Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>3+</sup>和Mn<sup>4+</sup>的特征峰,分别位于640.3~640.7,641.8~642.0和644.3~644.7 eV.这与文献[20]中有关 $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$ 复合氧化物的XPS结果一致.

通过峰面积积分,得到Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>3+</sup>,Mn<sup>4+</sup>三种价态的百分含量,结果列于表3.不同Cr含量Cr- $\text{MnO}_x$ 催化剂表面均存在三种价态的Mn,对于Cr(0.1)- $\text{MnO}_x$ 催化剂主要物相是 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (见图4),低价态的Mn元素较多,表面Mn的平均价态也是最低(见表4);随着Cr/(Cr+Mn)摩尔比的增加,Cr- $\text{MnO}_x$ 催化剂表面各价态Mn含量发生显著变化,其中Mn<sup>3+</sup>,Mn<sup>4+</sup>含量逐渐增加,Mn<sup>2+</sup>含量逐渐减少,Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>原子比升高,表面Mn元素平均价态增大.这说明Cr的加入有利于催化剂表面的Mn向高价态转变.当Cr/(Cr+Mn)=0.4(即达到 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 化学计量比,低温SCR活性最佳摩尔比)时,Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>3+</sup>,Mn<sup>4+</sup>

图 5 不同 Cr 含量 Cr-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物的 XPS 谱Fig. 5. XPS spectra of the Cr-MnO<sub>x</sub> with different Cr contents.表 3 Cr(a)-MnO<sub>x</sub> 催化剂样品中各元素结合能及对应的价态分布Table 3 Binding energy of the elements and the percent of differential valence states in the Cr(a)-MnO<sub>x</sub> samples

Sample	<i>E<sub>b</sub></i> of Cr 2 <i>p</i> (eV)			<i>E<sub>b</sub></i> of Mn 2 <i>p</i> (eV)		
	Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>5+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
Cr(0.1)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (20.9%)	576.6 (29.9%)	578.2 (49.1%)	640.7 (30.1%)	642.0 (44.8%)	644.4 (25.1%)
Cr(0.2)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (19.9%)	576.6 (27.0%)	578.1 (53.2%)	640.6 (25.2%)	642.0 (48.1%)	644.7 (26.7%)
Cr(0.3)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (20.9%)	576.6 (32.6%)	578.0 (46.5%)	640.3 (18.7%)	641.9 (52.1%)	644.6 (29.1%)
Cr(0.4)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (20.1%)	576.6 (33.2%)	577.8 (46.8%)	640.3 (14.1%)	641.8 (52.8%)	644.3 (33.1%)
Cr(0.5)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (20.3%)	576.6 (35.9%)	577.8 (43.8%)	640.6 (24.1%)	642.0 (46.5%)	644.7 (29.4%)
Cr(0.6)-MnO <sub>x</sub>	575.6 (18.4%)	576.6 (37.6%)	578.1 (44.0%)	640.3 (16.9%)	641.8 (49.6%)	644.4 (33.5%)

The data in parentheses are the surface concentration of different Mn and Cr valence states.

含量分别为 14.1%、52.8% 和 33.1%，Mn 的平均价态达到最大 (Mn<sup>3.189+</sup>)，Mn<sup>2+</sup> 含量最小。结合以上关于催化剂中 Cr 元素价态变化趋势，说明高价态的 Mn 及低价态 Cr 的存在有利于 NO<sub>x</sub> 的转化。对于具有最高催化活性的 Cr(0.4)-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物，其表面 Cr/(Cr+Mn) 摩尔比低于其化学计量比 (见表 2)，而表面 Cr、Mn 元素价态的计算值最大 (见表 4)。

研究表明，对于 SCR 过程，直接催化 NH<sub>3</sub> 还原 NO 为 N<sub>2</sub> 非常困难，然而 NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> 在 100 °C 左右即可快速分解而生成 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，因此 NO 被氧化为 NO<sub>2</sub>

表 4 不同催化剂样品表面元素的平均价态及 Mn 离子的富集情况

Table 4 The average valence and Mn<sup>3+</sup> enrichment on the surface of Cr-MnO<sub>x</sub> with different Cr contents

Sample	Average valence			(Mn <sup>4+</sup> +Mn <sup>3+</sup> )/Mn	Mn <sup>4+</sup> /Mn <sup>3+</sup>
	Cr	Mn	(CrMn <sub>1.5</sub> )		
Cr(0.1)-MnO <sub>x</sub>	3.770	2.950	8.195	69.9%	0.56
Cr(0.2)-MnO <sub>x</sub>	3.868	3.014	8.389	74.8%	0.56
Cr(0.3)-MnO <sub>x</sub>	3.721	3.104	8.377	81.3%	0.56
Cr(0.4)-MnO <sub>x</sub>	3.738	3.189	8.522	85.8%	0.63
Cr(0.5)-MnO <sub>x</sub>	3.673	3.054	8.254	75.9%	0.63
Cr(0.6)-MnO <sub>x</sub>	3.696	3.165	8.444	83.1%	0.68

是其速控步骤<sup>[21]</sup>. 从 NO, O<sub>2</sub> 及 NH<sub>3</sub> 形成 NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> 的过程来看, 其前提条件是 NO 被氧化为 NO<sub>2</sub>, 低温下能快速将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 的催化剂具有较高的低温 SCR 活性<sup>[22, 23]</sup>. 因此, Cr(0.4)-MnO<sub>x</sub> 复合氧化物表面的 Mn 以高氧化态形式 (Mn<sup>4+</sup> 及 Mn<sup>3+</sup>) 富集, 对于将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 是有利的; 此外高氧化态的 Mn 元素存在, 提供更多的空穴, 这对于吸附具有孤对电子的 NH<sub>3</sub> 也十分有利. 因此, 通过添加 Cr 元素, 可极大地对该新型催化剂体系的表面价态进行调变并有利于提高低温 SCR 过程活性.

### 3 结论

采用共沉淀法可制备出具有以 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 为活性物相的系列 Cr-Mn 复合氧化物低温 SCR 催化剂. 其中 Cr(0.4)-MnO<sub>x</sub> 催化剂在较高的空速下具有较好的低温催化还原 NO<sub>x</sub> 性能. 通过添加 Cr 元素, 可形成新型 CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 活性物相, 由于 Cr 元素对催化剂表面电子性能具有调变作用, Mn 元素主要以高氧化态形式 (Mn<sup>4+</sup> 及 Mn<sup>3+</sup>) 富集, 不仅可以促进对 NO 的氧化, 而且有利于对 NH<sub>3</sub> 的吸附, 从而使该催化剂具有较高的低温 SCR 活性.

### 参 考 文 献

- Huo H, Zhang Q, Wang M Q, Streets D G, He K B. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**: 4856
- Zhang J F, Huang Y, Chen X. *J Natur Gas Chem*, 2008, **17**: 273
- Johnson T V. *Int J Engine Res*, 2009, **10**: 275
- 唐幸福, 李俊华, 魏丽斯, 郝吉明. 催化学报 (Tang X F, Li J H, Wei L S, Hao J M. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 531
- Chen J P, Yang R T, Buzanowski M A, Cichanowicz J E. *Ind Eng Chem Res*, 1990, **29**: 1431
- Singoredjo L, Korver R, Kapteijn F, Moulijn J. *Appl Catal B*, 1992, **1**: 297
- Zhu Zh P, Liu Zh Y, Niu H X, Liu Sh J. *J Catal*, 1999, **187**: 245
- Ke R, Li J H, Liang X, Hao J M. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2096
- Qi G, Yang R T. *Chem Commun*, 2003: 848
- 马建蓉, 刘振宇, 黄张根, 刘清雅. 催化学报 (Ma J R, Liu Zh Y, Huang Zh G, Liu Q Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 91
- 陈志航, 李雪辉, 高翔, 江燕斌, 吕扬效, 王芙蓉, 王乐夫. 催化学报 (Chen Zh H, Li X H, Gao X, Jiang Y B, Lü Y X, Wang F R, Wang L F. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 4
- 李金虎, 张先龙, 陈天虎, 刘海波, 施培超. 催化学报 (Li J H, Zhang X L, Chen T H, Liu H B, Shi P Ch. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 454
- Maetaki A, Kishi K. *Surf Sci*, 1998, **411**: 35
- Liu B P, Nakatani H, Terano M. *J Mol Catal A*, 2002, **184**: 387
- Sainio J, Eriksson M, Lahtinen J. *Surf Sci*, 2003, **532**: 396
- Trunschke A, Hoang D L, Radnik J, Lieske H. *J Catal*, 2000, **191**: 456
- Russo N, Fino D, Saracco G, Specchia V. *J Catal*, 2005, **229**: 459
- Karamullaoglu G, Dogu T. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 7079
- Hoang D L, Farage S, Dittmar A, Trunschke A, Lieske H, Martin A. *Catal Lett*, 2006, **112**: 173
- Qi G, Yang R T. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 15738
- Notoya F, Su C, Sasako E, Nojima S. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**: 3732
- Koebel M, Elsener M, Madia G. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**: 52
- Long R Q, Yang R T. *J Catal*, 2002, **207**: 224