

CeO₂ 改性 MnO_x/Al₂O₃ 的低温 SCR 法脱硝性能及机制研究

郭静, 李彩亭*, 路培, 崔华飞, 彭敦亮, 文青波

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要: 采用凝胶溶胶法制备大比表面积的 Al₂O₃ 载体, 等体积浸渍法配制负载 MnO_x 和 CeO₂ 组分的 CeO₂-MnO_x 催化剂。以 NH₃ 为还原剂, 一定的空气流速及合适的气体配比的条件下, 考察所制备的催化剂在 70~300℃ 范围内低温 SCR 法的脱硝性能及机制, 同时分别对催化剂进行 BET、XRD、SEM 等表征实验, 研究催化剂的理化性质。结果表明, 活性组分的负载量和焙烧温度对催化剂性能有很大的影响, 适量 CeO₂ 的加入提高催化剂的活性及稳定性。在负载不同质量分数的 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂中, 7% MnO_x/Al₂O₃ 显示了最大催化活性; 添加 CeO₂ 可极大的改善 MnO_x/Al₂O₃ 中 MnO_x 在载体表面的分散度, 并提高其催化活性, 4% 的 CeO₂ 是 MnO_x/Al₂O₃ 最佳的添加量。实验结果还表明 550℃ 为催化剂最佳的焙烧温度, 这与 MnO_x 形成不同的晶相有关, 而 CeO₂ 的添加影响 MnO_x 晶态, 同时提出了催化剂催化还原 NO 的机制。

关键词: 选择性催化还原(SCR); NO; MnO_x/Al₂O₃; CeO₂; 低温脱硝

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2240-07

Research on SCR Denitrification of MnO_x/Al₂O₃ Modified by CeO₂ and Its Mechanism at Low Temperature

GUO Jing, LI Cai-ting, LU Pei, CUI Hua-fei, PENG Dun-liang, WEN Qing-bo

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: The Al₂O₃, which has large specific surface area and is used as carrier, was prepared by sol-gel method in this study. Series catalysts of MnO_x, CeO₂ plus MnO_x supported on Al₂O₃ by isometric impregnation method. The SCR denitrification experimental conditions were as follows: NH₃ as reductive agent, certain gas velocity and suitable ratio of gas mixed was setup. Furthermore, the experiments of BET, XRD and SEM were also carried out respectively in order to obtain physicochemical properties of the prepared catalysts. The experimental results showed that the loading of active component and calcination temperature made a big difference to the catalysts' performance. With appropriate addition of CeO₂, MnO_x/Al₂O₃ exhibits better activity and stability. For MnO_x/Al₂O₃, the catalytic activity on NO was greatly influenced by its loaded content, and 7% MnO_x/Al₂O₃ showed superior catalytic activity among the MnO_x/Al₂O₃. The addition of CeO₂ could greatly improve the dispersibility of MnO_x on the carrier and increase its catalytic activity. The 4% CeO₂ addition was the optimum loaded mass percent. Furthermore, 550℃ is the best calcination temperature, as MnO_x formed different crystalline phases with temperature, at the same time, the addition of CeO₂ could affect MnO_x crystalline phase. The catalytic mechanism of SCR on NO was also discussed.

Key words: selective catalytic reduction(SCR); NO; MnO_x/Al₂O₃; CeO₂; low temperature denitrification

氮氧化物(NO_x)是一种量大面广的大气污染物,可引起酸雨、光化学烟雾等破坏生态环境并危及人体健康的一系列问题^[1]。根据能源预测结果和 NO_x 排放因子预测,到 2020 年我国 NO_x 排放量将达到 2 574 万 t,是 2002 年的 2 倍,煤炭燃烧是其中主要的来源之一,约占近 67% 左右^[2],在环境标准和大气污染现状的双重压力下,脱硝是我国大气污染控制领域的研究重点和难点^[3-5]。

SCR 法(选择性催化还原法)是目前国内外燃煤电厂应用最多且最成熟的有效去除氮氧化物的技术^[6],脱硝效率可达到 90% 以上,它一般以氨作还原剂,在空气预热器的上游注入含 NO_x 的

烟气,在催化剂的作用下 NO_x 被还原为 N₂ 和水,其中催化剂是决定脱硝效率的关键因素^[7],其操作温度为 300~400℃。SCR 反应器设置在电除尘器后、湿法脱硫装置前,催化剂受飞灰及杂质影响较小,但燃煤烟气的排放温度一般在 150~220℃,需对烟气进行再加热,消耗能源,探索低温经济脱硝催化剂成为氮氧化物控制技术未来的发展方向

收稿日期: 2010-08-26; 修订日期: 2010-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878080); 长沙市科技重大专项(K0902006-31); 湖南省产学研结合技术创新工程项目(2010XK6003)

作者简介: 郭静(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制, E-mail: guojing610@hnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ctli@hnu.edu.cn

和关键^[8].

目前国外学者也正积极的探索具有低温活性的脱硝催化剂. 活性组分 Mn 基催化剂在 SCR 法显示较好的低温脱硝活性, 有很好的发展前景, 如 MnO_x/Al₂O₃^[9,10]、MnO_x/TiO₂^[11]、MnO_x/NaY^[12]、MnO_x/AC^[13,14]、Mn-Ce/TiO₂^[15]. Qi 等^[16,17] 所研究的无载体的 MnO_x-CeO₂ 催化剂在 120 ~ 150℃ 内接近 100% 的脱硝效率, 是目前报道中最优的脱硝催化剂. 而唐晓龙等^[18] 制备的新型无载体的 MnO_x 在低温下也显示了较高的脱硝性能.

我国稀土资源丰富, 存储量大, 但开发应用较低. 本研究通过稀土元素 CeO₂ 对负载在 γ-Al₂O₃ 上 MnO_x 的改性, 制备一系列催化剂, 并通过 SEM、BET、XRD 等方法对催化剂进行理化性质表征, 探讨各种因素对脱硝性能的影响, 结合各种物相表征手段分析其影响脱硝活性的内在原因, 探索经济的低温脱硝催化剂的制备, 以期 SCR 催化剂的研究及工业化应用提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

异丙醇铝 (AIP, AR); 醋酸锰 [Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, AR]; 硝酸铈 [Ce(NO₃)₃·6H₂O, AR]; RE-52AAA 型旋转蒸发器: 上海嘉鹏科技有限公司; 气固相微型催化反应装置: 天津大学; 德国 testo350XL 烟气分析仪: 德国 testo; 北京七星华创 D07 系列质量流量计: 北京七星华创电子股份有限公司; BET: Autosorb-1C/TCD Automatic Chemisorption & Physisorption Analyser; XRD: BRUKER D-8 ADVANCE; SEM: 日立 HITACHI S-4800.

1.2 催化剂制备

称取适量异丙醇铝 (AIP), 配制合适的浓度比例, 在 80 ~ 85℃ 下水解, 在旋转蒸发器以 15 r/min 的速度搅拌 1h, 所得浆液中加入胶溶剂 HNO₃ 使其成胶, 溶胶为透明状, 继续搅拌 1 h, 然后打开真空泵, 减压蒸馏约 0.5 h, 将所得溶胶倒出放于表面皿中, 室温下老化 12 h, 形成凝胶, 最后将所得产物置于马弗炉中于 600℃ 焙烧 4 h, 从而制得 γ-Al₂O₃ 载体, 最后将所制得的产物碾磨为均匀颗粒密封保存以备使用.

采用等体积浸渍法制备催化剂. 首先称取一定量的醋酸锰 (MnO_x 的前体物), 分成 4 组分, 将其配制成不同浓度的醋酸锰溶液, 分别为 5%、7%、9%、11%, 再称取一定量的 γ-Al₂O₃ 将其浸渍于上述溶

液中, 室温下静置 24 h, 然后在鼓风干燥箱中 120℃ 下完全干燥, 最后将上述干燥产物置于马弗炉中 550℃ 使其完全分解, 即制取 MnO_x/Al₂O₃ 的催化剂.

复配 CeO₂ 和 MnO_x 双活性组分的催化剂方法步骤如下: 将一定量的醋酸锰和硝酸铈同时溶解于去离子水中形成溶液, 再称取一定量的 γ-Al₂O₃ 浸渍于上述所配制的溶液中, 室温下静置 24 h, 然后于鼓风干燥箱中 120℃ 下完全干燥, 最后将其在马弗炉中一定温度下使其完全分解, 从而获得复配组分的 CeO₂-MnO_x/Al₂O₃ 催化剂.

1.3 实验装置及活性测试

实验反应主要是在气固相微型催化反应装置上进行, 还包括配气系统和活性测试系统. 其中配气系统中实验气体由钢瓶提供, 包含 NO、O₂、NH₃ 和平衡气 N₂, 通过质量流量计控制气体流量, 气体经过质量流量计后混合均匀, 然后进入气固相微型反应装置与催化剂接触反应. 催化剂活性测试是由德国 testo350XL 型烟气分析仪测定出口 NO 的体积浓度.

实验中实验气体组分配比: NO 0.1%; NH₃ 0.11%; O₂ 5%; 其余为高纯 N₂ 作平衡气, 气体总流速为 250 mL·min⁻¹ (空速为 12 000 h⁻¹), 催化剂装填 0.500 0 g. 实验时, 质量流量计预热 15 min 后, 再设置各气体用量, 待显示仪示数稳定后即可开始程序升温控制. 最后在程序升温达到测定温度并稳定 3 min 后, 通过 testo350XL 型烟气分析仪测定出口 NO 体积浓度, 记录数据, 利用公式 (1) 计算催化剂催化效率:

$$\eta = \frac{c_{\text{进口}} - c_{\text{出口}}}{c_{\text{进口}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 NO 净化效率, %; $c_{\text{进口}}$ 为进口 NO 质量浓度, 根据气体配比其值为 1 227 mg·m⁻³; $c_{\text{出口}}$ 为出口 NO 质量浓度, 数据由实验测试所得, mg·m⁻³.

2 结果与讨论

2.1 BET 表征结果

表 1 为不同催化剂表面结构特征. 从中可以看出在所测试的催化剂中, 空白的 Al₂O₃ 的比表面积最大, 为 147.3 m²·g⁻¹. 随着 MnO_x 负载量的增加, 催化剂的比表面积逐渐下降, 但 4% CeO₂-7% MnO_x/Al₂O₃ 和 7% MnO_x/Al₂O₃ 的催化剂相比, 前者较后者比表面积有所降低, 但比表面积高于 11% MnO_x/Al₂O₃, 这可能与 CeO₂ 的添加量有关.

表 1 催化剂的 BET 结果

Table 1 BET results of catalysts

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
空白 Al_2O_3	147.3
5% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	144.9
7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	139.6
11% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	136.5
4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	139.1

催化剂比表面积降低的原因一方面可能是负载活性组分后,活性组分散布在 Al_2O_3 表面或者进入其微孔孔道内造成比表面积下降;另一方面,活性组分 MnO_x 与载体 Al_2O_3 之间发生一定反应,对比表面积造成影响.对 CeO_2 改性后的催化剂,在负载相同质量分数的活性组分,其比表面积大于单独负载 MnO_x 的催化剂,原因可能是 CeO_2 与 MnO_x 之间形成 CeMnO_x ,同时 CeO_2 具有稳定载体 Al_2O_3 的作用及保持催化剂较高比表面积的作用,从而使得其改性后的比表面积高于未改性的比表面积,这可能是 CeO_2 与载体之间发生某种反应的结果.

2.2 XRD 表征结果

图 1 为载体 Al_2O_3 及其改性后的 XRD 图谱以及反应后的图谱.可以明显地看出,载体 Al_2O_3 经过改性后,谱线变化不大,改性前后的谱线形状基本相同,图谱中也未出现 MnO_x 、 CeO_2 的特征谱线,说明通过这 2 种活性组分改性后并未改变载体的晶体结构特征,它们在载体表面以高度分散形式存在于载体的内外表面,并且保持无定形的结构.改性后的谱线相对出现未改性的谱线强度有所减弱,这可能与 2 种活性组分与载体之间的协同作用有关.反应后的催化剂相对未反应的催化剂及载体 Al_2O_3 特征峰强度减弱,反应并没有改变催化剂的结构特征,说明反应后的催化剂晶体的结构和特征没有改变,活

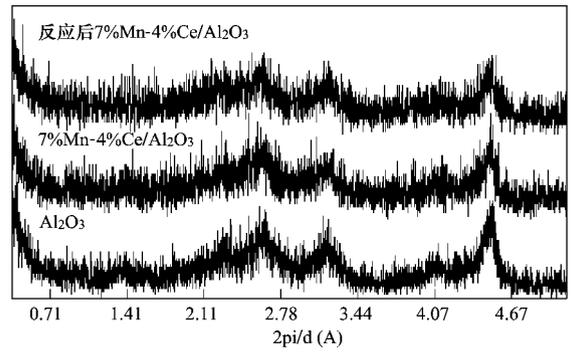


图 1 改性前后及反应后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of modified catalyst and after reaction

性组分仍以分散的无定形结构存在.

2.3 SEM 表征结果

图 2 为空白 Al_2O_3 及负载活性组分改性后 SEM 实验结果.图 2(a)为凝胶溶胶法制备的 Al_2O_3 载体在 20 000 的放大倍数下的 SEM 图,可以看出 Al_2O_3 载体为纳米结构,通过凝胶溶胶法改性后的载体能够提供完备的纳米结构,可以为活性组分提供合适的比表面积.

图 2(b)和图 2(c)分别为负载活性组分后的 SEM 图.图 2(b)中为 7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图,可以看出活性组分在载体表面很密集,但颗粒分布不均匀.而在图 2(c) 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中,可以看出活性组分在表面分散很均匀,颗粒为纳米结构,并且未出现有活性组分的团聚. CeO_2 的添加能很好的促进 MnO_x 在载体表面的分散,实验中发现添加 CeO_2 后的活性远远大于各单成分的催化活性,这可能与 CeO_2 与 MnO_x 结合后形成的复合物有关,这将在后面进行讨论.

2.4 SCR 脱硝性能测试

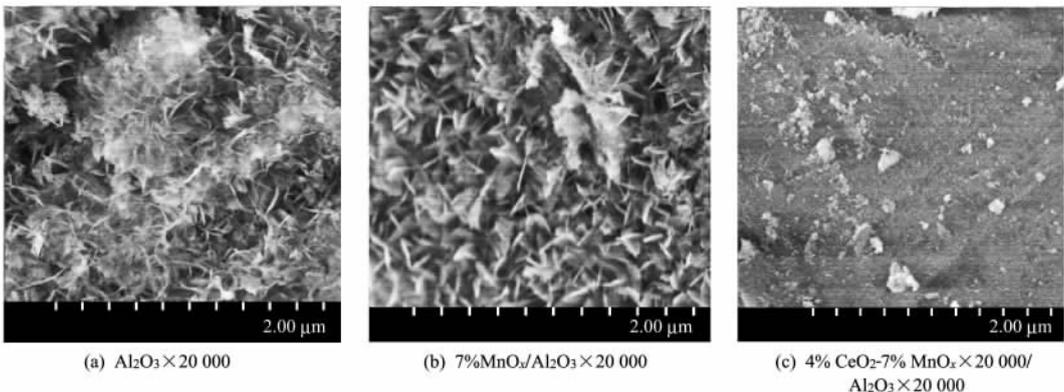


图 2 催化剂的 SEM 实验

Fig. 2 SEM experiment of the catalysts

2.4.1 活性组分 MnO_x 的负载量对催化剂性能的影响

图 3 为在焙烧温度 550℃ 空白载体及负载不同量的 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂上随温度变化选择性催化还原 NO 的结果。由于 Al₂O₃ 本身催化活性并不高, 并且稳定性较差, 操作窗口狭窄, 而通过负载 MnO_x 活性组分对其改性后, 其活性大大提高。活性组分负载量为 5% ~ 11%, 总体来说其催化效率相差不是很明显, 这很大程度上是由 Mn 基优越的低温脱硝性能以及活性组分在载体表面合理分散状态决定的, 分析图 3 可以得出不同负载量 MnO_x/Al₂O₃ 脱硝性能大小依次为: 7% MnO_x/Al₂O₃ > 9% MnO_x/Al₂O₃ > 5% MnO_x/Al₂O₃ > 11% MnO_x/Al₂O₃。随着温度升高, 脱硝效率也随之发生变化, 5% MnO_x/Al₂O₃ 和 11% MnO_x/Al₂O₃ 随着温度升高, 脱硝效率曲线为波折型上升, 而 7% MnO_x/Al₂O₃ 和 9% MnO_x/Al₂O₃ 的则为有序上升, 最后在 230 ~ 270℃ 范围内各自出现最佳反应温度, 其中 7% MnO_x/Al₂O₃ 在 250℃ 达到最大脱硝效率, 为 95%, 相比其他的最佳温度较低。当温度超过 300℃ 时, 出现不同程度的降低, 除了 7% MnO_x/Al₂O₃ 的催化剂外, 其他 3 种催化剂的催化效率相差不大, 降低趋势比较明显。而 7% MnO_x/Al₂O₃ 的催化剂显示了平稳的降低, 但其性能依然高于其余三者, 并且具有较宽的温度区间。

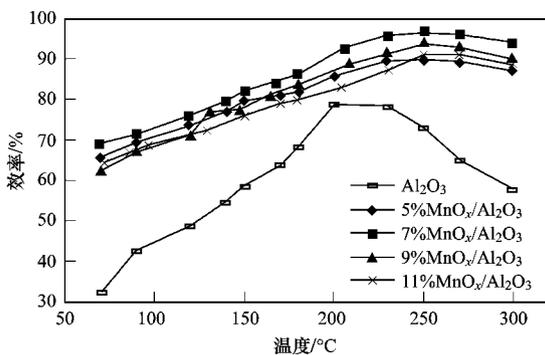


图 3 负载不同量 MnO_x/Al₂O₃ 的 NO 脱硝效率 (550℃)

Fig. 3 NO conversion of catalysts with different MnO_x loadings calcined at 550℃

由此可以得出 MnO_x 在 Al₂O₃ 载体表面的最佳负载量是 7%, 这个结论和前面比表面积中所得结论一致, 恰当的负载量不仅能保证足够的活性组分, 同时也不会造成比表面积的下降, 使其活性发挥最大作用。

2.4.2 CeO₂ 对 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂脱硝性能的影响

为了考察 CeO₂ 添加后对 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂性能的影响, 结合前述 MnO_x 的负载量对催化剂性能的影响, 以 7% MnO_x/Al₂O₃ 为基础, 制备负载 CeO₂ 不同质量分数的催化剂, 其质量分数依次为 2%、3%、4%、5%, 将制备的样品放入气固相催化反应装置, 研究催化剂的 NO 脱硝效率, 结果如图 4 所示。

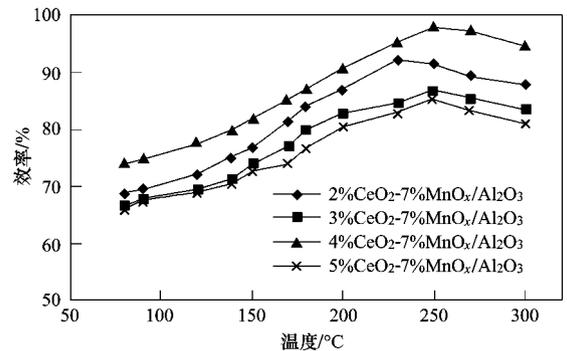


图 4 CeO₂ 的添加量对催化剂的脱硝效率影响

Fig. 4 Effects of the amount of CeO₂ addition to the catalysts NO conversion

从图 4 中可以看出, 所制备的 4 种催化剂脱硝效率随着温度的升高逐渐提高, 并且都存在最佳的催化温度, 但温度高于最佳温度后, 脱硝效率都有不同程度的下降。随着 CeO₂ 的负载量增加, 脱硝效率也相应的递增, 但添加 5% 的 CeO₂ 的催化剂的脱硝效率却下降, CeO₂ 的添加量对催化剂性能促进作用大小依次为 4% > 3% > 2% > 5%。在添加量变化不大的情况下, 3% 和 2% 的 CeO₂ 添加量有相似的变化趋势, 原因可能是添加 CeO₂ 不足无法提供足够的活性位, 增加 CeO₂ 的量后, 从而使脱硝效率增加。添加 4% CeO₂ 量的催化剂有很好催化脱硝性能, 随着温度的提高脱硝效率大幅度增加, 最大脱硝效率可达 98%, 之后活性有所降低, 但脱硝效率仍高于 94%, 有较宽的反应温度范围, 是 4 种催化剂中整体性能最优的。添加 5% CeO₂ 的催化剂活性却出现下降, 起始效率是 3 种催化剂中最低的, 总体趋势随着温度增加效率也递增, 达到最佳效率后出现明显的下降, 总体效率不高。所以 CeO₂ 的添加对 MnO_x 有明显影响, 4% CeO₂-7% MnO_x/Al₂O₃ 是最佳催化活性的配比。

同时对 11% MnO_x/Al₂O₃ 和 4% CeO₂-7% MnO_x/Al₂O₃ 的催化活性做了比较, 结果如图 5 所

示. 后者的催化活性远远高于前者, CeO_2 的加入明显的改善了催化剂的低温活性性能, 随着温度的升高, 脱硝效率递增明显, 总体上说, 两者相差可达 10% 左右. 究其原因, CeO_2 添加后催化剂的活性性能不仅仅是两者的相加, CeO_2 可以促进活性组分的分散, 改善 MnO_x 的低温催化活性, 同时还可以改变 MnO_x 晶体的状态, 这将在后面进行讨论, 以研究添加 CeO_2 后对催化剂作用的深层次的原因.

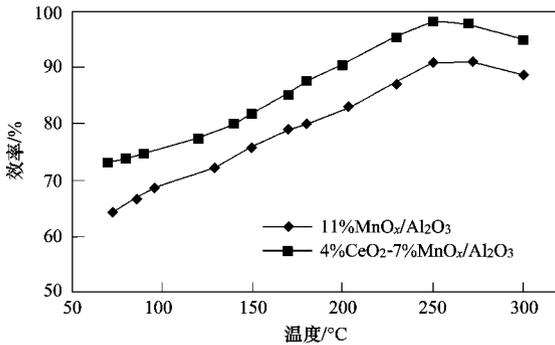


图 5 11% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱硝效率对比

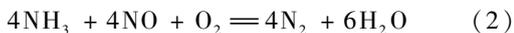
Fig. 5 Comparison of 11% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ on NO conversion

2.4.3 催化剂焙烧温度对其脱硝性能的影响

在焙烧温度 450、500、550、600°C 分别制备 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以考察催化剂最佳的焙烧温度, 图 6 为催化剂脱硝效率结果. 不同焙烧温度下所制备的催化剂, 活性均在 70% 以上, 450、500 和 600°C 的焙烧温度下, 催化剂最大活性在 91% 附近, 脱硝的最佳操作温度为 270°C, 并且具有相似的变化趋势, 但 600°C 的所制得的催化剂出现波动, 稳定性较差. 而 550°C 的催化剂最大活性可达 98%, 并且有较宽的操作温度, 其最佳温度为 250°C, 低于其他 3 种温度. 总体而言, 550°C 的催化剂有很好的低温脱硝性能, 较宽的适应区间和稳定性能.

2.5 催化剂表面反应机制分析

几乎所有的研究都一致认为在典型 SCR 反应条件下的化学反应式为:



对于 SCR 法反应机制大部分是在接近“真实”反应条件下获得的, 基本上他们都同时采用 2 种方法, 即经验方法和机制模型 (如 Langmuir-Hinshelwood 或 Eley-Rideal 模型)^[19]. 一般认为, 反应首先是 NH_3 吸附在催化剂表面, 之后吸附的 NH_3 和 NO 或者 HNO_2 反应生成 N_2 和 H_2O , 根据 E-R 机

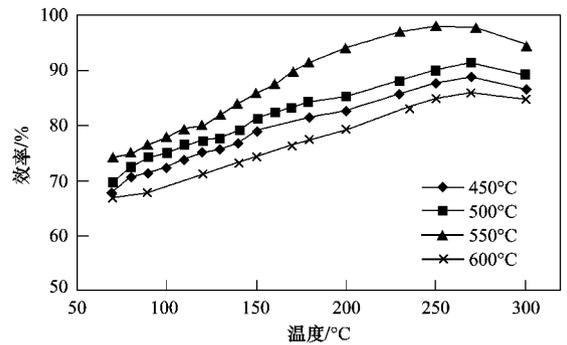
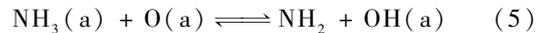
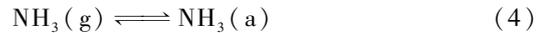


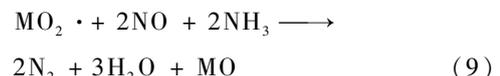
图 6 不同焙烧温度对 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硝效率的影响

Fig. 6 Effects of different calcined temperature on NO conversion of 4% CeO_2 -7% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

制, NH_3 以吸附态参与反应, 而 NO 直接以气态或者弱吸附态参与反应^[20]. 而 Ramis 等^[21] 认为吸附态的 NH_3 氧化脱氢形成的 NH_2 是反应必须的中间过程, 可用反应方程式 (3) ~ (6) 表示.

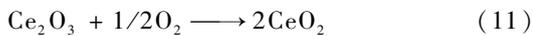
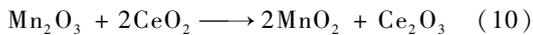


在以金属组分作为催化剂时, NO 的吸附使未配对的电子与金属的未配对 d 电子相配对, 这样很大程度可以削弱 N—O 键的强度, 从而使反应更易进行^[22]. Kang 等^[23] 认为金属氧化物如 CeO_2 、 CuO 和 MnO_x 等在 NH_3 作用下通过电子转移可以将 NO 氧化为 N_2 . Marbón 等^[24] 在研究 SCR 法催化还原 NO 的机制中发现催化剂 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 中活性组分 Mn_3O_4 起到电子转移的作用, 电子转移发生在 NO 、 O_2 和 NH_3 之间, 从而使得反应可以在低温下进行. Lu 等^[25] 也得出相似的结论, 即金属氧化物在 SCR 法中转移电子的作用使得催化剂具有较强的低温催化活性, 加速反应金属氧化物催化还原 NO 的机制归结为式 (7) ~ (9).

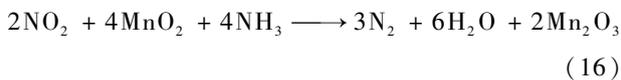
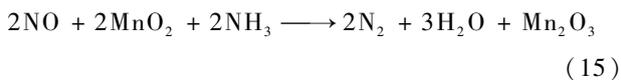
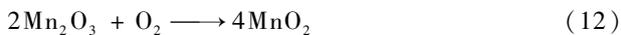


在 Al_2O_3 上未负载氧化物发现其催化还原 NO 的能力很低, 而负载活性组分后催化剂的活性大大提升, 尤其对经过 CeO_2 改性后催化剂有优越的脱硝能力, 较宽的温度范围, 以及很强的稳定性. 就载体而言, 其作用很大程度上是提供较大的比表面积

和有效的孔结构,使得活性组分能够有较大的暴露表面,使用少量的活性组分就能获得同样的表面积和活性;在 SCR 法中反应有时与催化剂的酸性有关,而 Al₂O₃ 表面有 L 和 B 酸性位,在反应时更易吸收碱性气体 NH₃,使得其具有一定的催化活性,但这种能力是很弱.未添加 CeO₂ 的氧化锰低温下主要以 Mn₂O₃ 和 MnO₂ 的形式存在,其平均价态为 2.85,而添加 CeO₂ 后,平均价态为 3.2. Imamura 等^[26] 研究发现 CeO₂ 的作用能明显改变氧化锰的氧化状态,通过低温下提供晶格氧给氧化锰,高温下释放晶格氧的形式起作用,同时,在 CeO₂ 改变 MnO_x 的价态的情况下,其主要存在形式为 CeO₂. 因此, MnO_x 和 CeO₂ 之间强烈的协同作用的机制可用式 (10) 和 (11) 表示.



结合以上所分析的,本实验所制备的催化剂机制可以归纳为:



最后其反应可用反应式 (2) 概括.

3 结论

(1) MnO_x 对凝胶溶胶法制备的 Al₂O₃ 的改性后,催化剂显示了一定的低温脱硝活性,7% 是 MnO_x 的最佳负载量.

(2) 经过 CeO₂ 对 MnO_x/Al₂O₃ 的改性后,催化剂显示了很好的低温脱硝性能,合适的 CeO₂ 负载量能使得保持优秀的催化性能和较宽的温度操作窗口,最佳负载量为 4%.

(3) 焙烧温度对制备催化剂有显著的影响,对本实验来说,在 550℃ 是最佳的焙烧温度,此时形成的活性组分结构有益脱硝.

(4) CeO₂ 对 SCR 法中催化剂中 MnO_x 的改性主要是通过传递氧改变 MnO_x 的价态实现提高催化剂的脱硝活性.

参考文献:

[1] Xu L S, Guo J, Jin F, *et al.* Removal of SO₂ from O₂-containing

flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃ [J]. *Chemosphere*, 2006, **62** (5): 823-826.

[2] 邹首民,王金南,洪亚雄. 国家“十一五”环境保护规划研究报告[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006. 80.

[3] Mochida I, Shirahama N, Kawano S, *et al.* NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area[J]. *Fuel*, 2000, **79** (14): 1713-1723.

[4] 罗瑶,李彩亭,路培,等. 新型 MnO_x/CNTs 催化剂低温选择性催化还原 NO[J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(10): 1844-1847.

[5] Guo Z C, Xie Y S, Hong I, *et al.* Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon [J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, **42** (15): 2005-2018.

[6] 王群敬,李彩亭,路培,等. ACF 负载复合金属氧化物催化还原 NO 的研究[J]. *环境工程学报* 2009, **3**(4): 711-715.

[7] 丁艳敏,李彩亭,曾光明,等. Mn/Fe-Mn 改性 HZSM-5 在 NH₃-SCR 中催化性能[J]. *环境科学学报*, 2009, **29** (12): 2572-2577.

[8] 朱景利,张金昌,马润宇,等. 改性贵金属催化剂催化还原脱除 NO[J]. *环境科学*, 2006, **27** (8): 1508-1511.

[9] Kijkstra W S, Brands D S, Smit H I, *et al.* Mechanism of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, **171** (1): 219-230.

[10] Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, *et al.* Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ catalysts at low temperature[J]. *Catalysis Today*, 1999, **50**: 133-140.

[11] Qi G S, Ralph T Y. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **44** (3): 217-225.

[12] Richter M, Trunschke A, Bentrup U, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell MnO_x/NaY composite catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **206** (1): 98-113.

[13] Marbin G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over NomexTM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides: Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **34** (1): 55-71.

[14] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida L. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. *Applied Catalysis A*, 1998, **173** (2): 239-245.

[15] Shen B X, Liu T, Zhao N, *et al.* Iron-doped Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Journal of Environmental Science*, 2010, **72** (9): 1447-1454.

[16] Qi G S, Yang R T, Chang R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **51** (2): 93-106.

[17] Qi G S, Yang R T. Performance and Kinetics study for low-

- temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst. Journal of Catalysis, 2003, **217**(2):434-441.
- [18] 唐晓龙,郝吉明,徐文国,等. 新型 MnO_x 催化剂用于低温 NH₃ 选择性催化还原 NO_x [J]. 催化学报, 2006, **27**(10): 843-848.
- [19] 宣小平,姚强,岳长涛,等. 选择性催化还原法脱硝研究进展 [J]. 煤炭转化, 2002, **25**(3):26-30.
- [20] Sjövall H, Blint R J, Olsson L. Detailed kinetic modeling of NH₃ SCR over Cu-ZSM-5 [J]. Applied Catalytic B: Environmental, 2009, **92**(1-2):138-153.
- [21] Ramis G, Yi L, Busca G, *et al.* Adsorption activation and oxidation of ammonia over SCR Catalysts [J]. Catalyst, 1995, **157**(2):523-535.
- [22] Joseph M, Fedeyko, Bin C, *et al.* Mechanistic study of the low temperature activity of transition metal exchanged zeolite SCR catalysts [J]. Catalysis Today, 2010, **151**(2010):231-236.
- [23] Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃ [J]. Catalysis Today, 2006, **111**(3-4):236-241.
- [24] Marbán G, Valdés-Solís T, Fuertes A B. Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄: Role of surface NH₃ species: SCR mechanism [J]. Journal of Catalysis, 2004, **226**(1): 138-155.
- [25] Lu P, Li C T, Zeng G M, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **96**(1-2):157-161.
- [26] Imamura S, Shono M, Okamoto N, *et al.* Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxides [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, **142**(2):279-288.