文章编号: 1001-3555(2015)05-0422-09

# 不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO<sub>2</sub> -MnO<sub>x</sub> 催化剂低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 的影响

宋忠贤<sup>1</sup>, 宁 平<sup>1</sup>, 李 吴<sup>1</sup>, 张秋林<sup>1\*</sup>, 张金辉<sup>1</sup>, 张腾飞<sup>1</sup>, 黄真真<sup>2</sup> (1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650000;2. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以高锰酸钾和硝酸锰为锰源,采用改进的共沉淀法制备了不同 Ce/Mn 摩尔比的 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂.以 NH<sub>3</sub> 为还原剂,考察了催化剂低温(小于 150 ℃)NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 的性能.并采用 XRD, BET, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD 和 XPS 等手段对催化剂的物理化学性质进行表征.结果表明, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂在 50 ~ 150 ℃温度区间内表 现出了良好的催化活性.引入适量的 Ce 可以有效地改变催化剂的晶粒大小,增强其氧化还原能力;而 Mn 的加入,促进了其低温 SCR 活性.当 Ce/Mn 摩尔比为1:3 时(C1M3),低温活性最佳,在 82 ~ 150 ℃温度区间内 NO 去除率达到 90% 以上,这主要是由于 C1M3 催化剂有较高含量的表面吸附氧、大量的弱酸性位点、良好的氧化还原性能以及表面较高含量的 Mn<sup>4+</sup>物种.

关键词:选择性催化还原;低温活性;酸性位点;Mn<sup>4+</sup>物种

中图分类号: 0643 文献标志码: A

氮氧化物 $(NO_x)$ 是大气主要污染物之一<sup>[1-2]</sup>. 以NH,为还原剂的选择性催化还原(SCR)脱硝技 术是目前工业上最有效地去除固定源 NO<sub>x</sub> 的方法, 所用催化剂的反应温度须在 300 ℃以上<sup>[3-4]</sup>.为达 到所需温度,烟气脱硝反应器须安装在锅炉省煤器 与空气预热器之间.因而催化剂受到高浓度烟尘的 磨损、冲刷和飞灰中杂质的污染.并且,烟温过高 还会使催化剂烧结、失活. 而对于中国现有的大多 数锅炉来说,省煤器、空气预热器和锅炉组装为一 体, 若采用该法进行脱硝, 须对现有尾气处理系统 进行大规模改造以适应催化温度需要,实施成本较 高<sup>[5]</sup>.因此,适用于尾气处理系统末端低温 SCR 技 术脱硝成为该领域的热点. 低温 SCR 技术脱硝装置 放置于脱硫工序之后,催化剂可在较"洁净"的环境 下工作, 延长了催化剂寿命, 更适应我国现有国 情. 但经过湿法脱硫和换热后的尾气温度在 80~ 150 ℃之间, 传统催化剂在此温度区间内无法正常 工作.因此,低温 SCR 催化剂成为了研究的热点.

在已有的低温 SCR 催化剂研究中, Mn 和 Cu

基催化剂显示了较好的低温活性,如  $MnO_{x'}$ A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>,  $MnO_{x'}/TiO_{2}^{[7]}$ ,  $MnO_{x'}/ZSM-5^{[8]}$ ,  $MnO_{x'}/MWNTs^{[9]}$ 和 Cu/SAPO-34<sup>[10]</sup>,但这些催化剂的最佳 活性区域均高于 150 °C. Kapteijn<sup>[11]</sup>和 Singoredjo<sup>[12]</sup>分别对纯  $MnO_{x}$ 及  $MnO_{x'}/Al_{2}O_{3}$ 进行了试验, 在 150~250 °C获得了一定的活性.Qi 等<sup>[13]</sup>所研究 的无载体  $MnO_{x}$ -CeO<sub>2</sub> 催化剂是低温活性较好的 SCR 催化剂,在 120~150 °C 内获得接近 100% 的  $NO_{x}$ 转化率,但低温活性与实际应用仍有差距.

CeO<sub>2</sub> 因其良好的氧化还原性能和较高的储氧 释氧能力而被用作机动车尾气净化催化剂载 体<sup>[14-16]</sup>.因此,CeO<sub>2</sub>的引入能提高催化剂在低温 下的可还原性.但是,锰基催化剂低温 NH<sub>3</sub>-SCR 催 化性能与其结构、表面酸性和锰氧化物可还原性等 多种因素有关,对锰基催化剂中助剂的助催化作用 尚有不同看法<sup>[17-20]</sup>.要进一步促进锰基催化剂的 低温催化效果,须探讨 Ce、Mn 组分的含量对低温 催化剂结构、元素的化学价态、酸含量以及氧化还 原性能与低温 SCR 催化活性之间的关系.

收稿日期: 2015-07-25; 修回日期: 2015-08-15.

基金项目: 基金项目:国家自然科学基金支持项目(No. U1137603 and No. 2130704), 云南省人陪基金(14118682)以及云南省研究生学术新人 奖资助(National Natural Science Foundation of China (No. U1137603, No. 21307047), Training Project of Yunnan Province (14118682) and Academic Newcomer Award of Yunnan Province).

作者简介: 宋忠贤(1986-), 男, 博士生. 研究方向: 环境催化(Song Zhong-xian (1986-), male, Phd condidate. Research Field: Environment Catalysis).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, Tel:0871-65170905, E-mail: qiulinzhang\_kmust@163.com.

我们采用 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)、X 射 线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、N<sub>2</sub> 吸 附-脱附(BET)、H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试, 并结合 NO 选择性催化还原(SCR)反应评价等方法 研究 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂中 Ce、Mn 组分含量对 SCR 活性的影响.

## 1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂.以 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,KMnO<sub>4</sub>和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为前驱体 源,将其按 Mn/Ce 比为4:1,3:1,2:1,1:1, 1:2,1:3 溶解在去离子水中.其中 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ KMnO<sub>4</sub>为2:3.加入高锰酸钾,可促进其氧化还原 性能,有利于其低温 SCR 活性.用饱和碳酸铵和氨 水作为沉淀剂,调节溶液 pH 值达到 10.于80℃搅 拌5h,静置陈化12h后.过滤,洗涤,并在550℃ 焙烧,得到催化剂粉末,分别记为 C1M4,C1M3, C1M2,C1M1,C2M1和 C3M1.各催化剂均经过研 磨、压片、过筛,再用于活性测试.

#### 1.2 催化剂表征

XRD 的测定: X 射线衍射由德国布鲁克生产的 Bruker D8 Advance 测试,主要参数为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.02°. 扫描速率 6°/min, 扫描范围 2 $\theta$  = 10° ~ 70°.

BET 的测定:用美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 3020 型物理吸附仪上测试比表面积、平均 孔径和孔容.催化剂样品在 300 ℃下抽真空预处理 4 h 后,以  $N_2$ (在-196 ℃下)为吸附质进行测量.

XPS 的测定:催化剂分析在美国 PE 公司生产 的 ULVAC PHI 5000 Versa Probe-II 型电子能谱仪上 进行.以 Al Kα 作为激发源,对样品进行抽真空 (真空度小于 8×10<sup>-6</sup> Pa)处理,室温下采集图谱, 用 C 1s(284.8 eV)校准.

H<sub>2</sub>-TPR 的测定:取样品 50 mg,在流量为 30 mL/min 的 Ar 气氛下以 10 ℃/min 升温速率升温至 400 ℃,恒温吹扫 40 min,以除去表面的吸附气体. 然后降温至 60 ℃,在 30 mL/min H<sub>2</sub>/Ar(H<sub>2</sub>=5%) 的气流下以 10 ℃/min 升温速率升温至 900 ℃,检测器为 TCD.

NH<sub>3</sub>-TPD 的测定: 样品 100 mg, 在流量为 30 mL/min 的 He 气氛下以 10 ℃/min 升温速率升温至 400 ℃, 恒温吹扫 40 min,以除去表面的吸附气体.

然后降温至 100 ℃,以 30 mL/min 的流量恒温吸附 2% NH<sub>3</sub>+He 30 min,然后以 10 ℃/min 升温速率升 温至 500 ℃,检测器为 TCD.

#### 1.3 催化活性评价

催化活性评价在固定床石英管(i. d. = 10 mm) 中进行. 模拟烟气组成为: 0.08% NO, 0.08% NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 平衡气为 N<sub>2</sub>, 催化剂用量为 0.4 mL, 空速为 60 000 h<sup>-1</sup>, 反应后的气体通过烟气分析仪 (COM · J2KN)检测 NO<sub>x</sub> 的浓度. 为避免气流的波 动对测试结果造成的影响, 反应活性结果的测试均 在反应稳定 30 min 后进行.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂的活性评价

不同 Ce/Mn 摩尔比 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 SCR 活性结果见图 1. 由图 1 可知, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂 具有良好的低温活性. 在空速为 60 000 h<sup>-1</sup> 下,



Fig. 1 Catalytic activity of  $CeO_2$ -MnO<sub>x</sub> catalysts with different Ce/Mn ratios at low temperature Reaction conditions: 0.08% NO, 0.08% NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>, GHSV = 60 000 h<sup>-1</sup>

C1M1 催化剂在 91 ℃时 NO 的转化率达到 90%.随着 Ce/Mn 摩尔比值降低,催化剂低温 SCR 催化活性明显增加.当 Ce/Mn 摩尔比值达到一定值时,低温活性随着 Ce/Mn 摩尔比值的降低反而下降.当Ce/Mn 的比值增大时,其低温 SCR 活性明显降低. 当反应温度为 150 ℃时,C3M1 催化剂的 NO 的转化率仅仅达到 52%.由此可知 C1M3 具有最佳的低 温催化活性且在 82~150 ℃温度区间内 NO 的转化 率达到 90% 以上.

#### 2.2 空速的影响

为进一步考察 C1M3 的 SCR 低温催化性能, 我 们测试了 C1M3 催化剂在不同空速下的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性.如图 2 所示,随着空速的增加, NO 的低温催 化活性下降.在空速为 40 000 h<sup>-1</sup> 时,在 70~150 ℃之间 NO<sub>x</sub> 的转化率达到 90% 以上.空速为 60 000 h<sup>-1</sup> 和 100 000 h<sup>-1</sup> 时, NO 的转化率分别在 82 ℃和 83 ℃达到了 90%.由此可知, C1M3 催化 剂在高空速下仍有较好的 SCR 低温催化性能.



Fig. 2 Effect of space velocity on catalytic activity of C1M3 catalysts Reaction conditions: 0.08% NO, 0.08% NH<sub>3</sub>,

 $5\%~O_2$  , balance  $N_2$ 

#### 2.3 XRD 分析

不同 $CeO_2$  -  $MnO_x$  催化剂的 XRD 图谱见图3.

由图可知,不同 Ce/Mn 摩尔比值的 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催 化剂均表现出了立方萤石相的 CeO<sub>2</sub>(PDF: 65-5923)相. 随着 Mn 含量的增加, 衍射峰强度减弱, 且在 C1M3 和 C1M4 催化剂上检测到斜四方相 MnO<sub>2</sub>(PDF: 65-2821). 这表明锰氧化物主要以无 定型或微晶的形式存在. 随着 CeO<sub>2</sub> 含量增加时, 峰强度增强,且衍射峰宽变窄. 这表明在 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂中,随着 Ce/Mn 摩尔比值的减小,催 化剂的晶粒尺寸减小. 由此可知 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂 的物相结构受 Ce/Mn 摩尔比影响.



图 3 不同 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 XRD 图谱 Fig. 3 XRD patterns of different CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalysts

#### 2.4 BET 分析

表1显示了不同 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径.对于 C1M1 催化剂,其相应的数值分别为 62.3 m<sup>2</sup>/g、0.2157 m<sup>3</sup>/g 和 12.3 nm. 当 Ce/Mn 摩尔比值减小时,相比于 C1M1, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的比表面积和总孔容均增大.当

表 1 不同  $CeO_2$ -MnO<sub>x</sub> 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 characterization of BE	, Total por	e volume and Average	pore diameter for	r different CeC	$O_2 - MnO_x$	catalysts
--------------------------------	-------------	----------------------	-------------------	-----------------	---------------	-----------

Sample	$BET/(m^2 \cdot g^{-1})$	Total pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm
C1M1	62.3	0.2157	12.3
C1M2	73.3	0.2289	11.4
C1M3	97.3	0.2740	9.36
C1M4	78.0	0.2555	11.7
C2M1	101.8	0.2854	9.78
C3M1	111.0	0.2047	6.6

Ce/Mn 摩尔比增大时, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的比表面 积同样表现出增大的趋势.结合活性图可知, C3M1

具有最大的比表面积但其催化活性最差. 由此可知, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>催化剂的比表面积不是决定其 SCR

活性的唯一因素.

#### 2.5 XPS 分析

表面 Ce, Mn 含量见表 2. 在样品 C1M3 和 C1M4 中, 表面 Mn 含量较高, Ce 含量较低, 对于 C3M1 催化剂, 表面 Ce/Mn≈6, 相对于理论值偏差 较大. 说明当 Ce/Mn 含量达到一定值时(Ce/Mn=

1:3),催化剂中 Ce 将会向体相迁移,占据了体相 Mn 的活性位,从而抑制了 Mn 向体相的迁移,导致 Mn 物种在 C1M3 催化剂表面分布较多.当 Ce/Mn= 1:4 时 Mn 物种将会在催化剂表面团聚,使得活性 位点大大减少,抑制 SCR 的催化活性.因此,催化 剂 C1M3 的低温活性最佳.

Table 2 Surface atomic concentration of different CeO2-MnOx catalysts							
Sample –	Surface atomic concentration/%						
	Ce	Mn	$Mn^{4+}/Mn^{4+}+Mn^{3+}$	$Ce^{3+}/Ce^{4+}+Ce^{3+}$	$O_{\alpha}/O_{\alpha}+O_{\beta}$		
C1 M1	24	22	23	10	25		
C1 M2	21	24	22	14	23		
C1 M3	18	26	28	15	27		
C1 M4	15	28	27	17	26		
C2M1	31	16	20	13	26		
C3M1	41	7	18	9	18		

表 2 不同  $CeO_2$ -Mn $O_x$  催化剂表面各元素浓度

图 4 为 Ce3d 能谱图,其中 Ce<sup>4+</sup>的特征峰标记 为 u、u"、u"、v、v"和 v",而 Ce<sup>3+</sup>的特征峰分别标 记为 u'和 v'<sup>[21]</sup>.由图 4 可见,不同 Ce/Mn 摩尔比例





的 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂中均存在 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>,并且主 要以 Ce<sup>4+</sup>形式存在. Ce<sup>3+</sup>含量由大到小的顺序为: C1M4>C1M3>C1M2>C2M1>C1M1>C3M1. 文献报 道<sup>[22]</sup>,较高的 Ce<sup>3+</sup>将会促进其氧化还原性能,从而 增强催化活性. 在 Ce 3d 的图谱中,催化剂 C1M3 和 C1M4 的峰强度较弱; C3M1 的峰强度显著增强, 表明适量 Ce 的加入, Ce 氧化物在催化剂表面分散 较好,将会增强催化剂表面氧的储存和释放,有助 于提高 NH<sub>3</sub> 的氧化. 当过量加入时, Ce 氧化物将 会在催化剂表明团聚,使得表面 Ce 含量增加,导 致催化剂表面活性位点减少,影响低温催化效果. 由此可知,不同的 Ce/Mn 摩尔比直接影响其表面 Ce<sup>3+</sup>含量,从而影响其催化活性.

在 SCR 反应中,催化剂表面氧含量参与 NH<sub>3</sub>的活化以及 NO 的氧化,因此催化剂的表面氧含量与其催化活性密切相关.因此,对催化剂的氧元素进行了 XPS 分析.图 5 为 O 1s 的图谱.据文献报



图 5 不同催化剂中 O1s 的 XPS 图谱 Fig. 5 O1s XPS spectra of different catalysts

i<sup>[23]</sup>,表面吸附氧记为 O<sub>a</sub>(521.3~531.9 eV),晶 格氧记为 O<sub>β</sub>(529.3~530 eV).结合表 2 可知, CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂表面氧含量降低的顺序为 C1M3 (27%) > C1M4 = C2M1(26%) > C1M1(25%) > C1M2 (23%)>C3M1 (18%).表面吸附氧 O<sub>α</sub> 是强 氧化物种,它的存在有助于形成强氧化性的物质, 有利于 NO 和 NH<sub>3</sub> 等物质在催化剂表面的吸附和氧 化<sup>[24]</sup>.对于 C3M1 催化剂,其表面吸附氧含量明显 减少,导致其氧化还原的能力的下降,从而抑制了 催化剂 C3M1 的低温活性.其它催化剂拥有较高的 表面氧含量,促进了氧化还原的能力,有利于 NH<sub>3</sub> 的氧化.由此可知,表面氧含量增加,反应体系氧 流动性增强,进而促进 NH<sub>3</sub> 的部分氧化,从而增强 其低温催化活性.

图 6 为催化剂 Mn2p 的 XPS 图谱. 由图 6 可 知,随着Ce/Mn摩尔比值的降低, Mn2p<sub>1/2</sub>的电子



图 6 不同催化剂中 Mn2p 的 XPS 图谱 Fig. 6 Ce3d XPS spectra of different catalysts

结合能向高结合能偏移,表明随着 Mn 含量的增加, 催化剂中 Ce 与 Mn 之间的相互作用增强.为了探 讨 Mn 氧化物价态对催化活性的影响,对 Mn 元素 进行了价态分析.由表 2 可知,催化剂 C1M3 中 Mn<sup>4+</sup>/(Mn<sup>4+</sup>+Mn<sup>3+</sup>)的比值最大,说明该催化剂的 表面 Mn<sup>4+</sup>的比例较大.Cao 等<sup>[25]</sup>研究表明,在 NH<sub>3</sub>-SCR 中, Mn<sup>4+</sup>的存在明显促进了 NO 的转化 率.Peña 等<sup>[26]</sup>在 SCR 反应中也证实了这一点.由 于 Ce(具有良好的储氧释氧能力)的引入,催化剂 中 Ce 和 Mn 之间相互作用,提高了催化剂的氧化 还原性能.在大量 Mn<sup>4+</sup>存在的环境下,加强了对 NH<sub>3</sub> 的氧化,从而提高其低温活性.因此,Mn<sup>4+</sup>对 提高低温催化活性起了重要的作用.

#### 2.6 H<sub>2</sub>-TPR 的分析

CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 的结果见图 7. 由图 7 可知, C3M1 催化剂在 100~600 ℃之间出现



图 7 不同 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱 Fig. 7 H<sub>2</sub>-TPR profiles of different CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalysts

了 3 个还原峰,其他催化剂均出现了两个还原峰. 一般来讲,对于 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂,较低温度的 H<sub>2</sub> 还原峰可归属为 MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>2</sub>→Mn<sub>4</sub>O<sub>3</sub>;较高温 度的 H<sub>2</sub> 还原峰为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MnO 和 CeO<sub>2</sub>→Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 还原相互叠加的结果<sup>[27]</sup>.显然,在 150~350 ℃内, C1M3,C1M4 和 C2M1 催化剂的峰强度强于其他催 化剂,表明 C1M3,C1M4 和 C2M1 催化剂拥有较多 的高价态锰氧化物.对于单一的 MnO<sub>x</sub>,还原温度 为 350~570 ℃<sup>[28]</sup>,CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的还原温度 均向低温段偏移,C1M3 催化剂的还原起始温度最 低(约为 124 ℃).说明 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂中 Ce 和 Mn 之间存在着较强的相互作用,增强了其还原能 力,且 C1M3 的氧化还原性能最佳.

#### 2.7 NH<sub>3</sub>-TPD 的分析

根据 Eley-Rideal 和 Langmuir-Hinshelwood SCR 两种反应机理<sup>[29-31]</sup>,无论哪种机理,NH<sub>3</sub>都要被吸 附在催化剂的表面上,然后和气体中的 NO 或者吸 附在催化剂表面上的 NO 反应,而这与催化剂的表 面酸性直接相关<sup>[32]</sup>.因此,探讨催化剂的低温活性 与其表面上的酸含量之间的联系是十分必要的. CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱结果如图 8 所 示.由图可知,催化剂 C1M3 和 C2M1 的 NH<sub>3</sub> 脱附 峰的起始温度分别在 83 和 94 ℃,且在 83 ~ 350 ℃ 温度区间内脱附峰的面积较大;另外,对于 C2M1 和 C1M2 催化剂,均表现出了较大 NH<sub>3</sub> 脱附峰的面 积,表明 C1M3,C1M2 和 C2M1 催化剂有较多的弱 酸.因此,C1M3,C1M2 和 C2M1 催化剂均表现出 了良好的低温催化活性.而其它催化剂的 NH<sub>3</sub> 脱附





峰的面积相对较小,尤其是 C3M1 催化剂,峰强度 明显减弱.并且,NH<sub>3</sub> 脱附峰的起始温度为 116 ℃.结合图 1 可知,催化剂的弱酸含量越高,低温 活性越好;NH<sub>3</sub> 起始脱附峰的温度越低,表明 NH<sub>3</sub> 在该催化剂上越容易被吸附、活化,从而促进了 SCR 的催化活性.

#### 2.8 讨论

在 SCR 低温反应中(<200 ℃),反应主要遵循 Eley-Rideal (E-R) 机理: NH<sub>3</sub> 首先被表面酸吸附, 活化,与气相中的 NO 发生反应生成 NH<sub>3</sub><sup>+</sup> NO<sub>3</sub> 和 NH<sub>2</sub>NO(ads),此机理的限速步骤为 NH<sub>3</sub> 的部分氧 化<sup>[33-34]</sup>. Ding 等<sup>[35]</sup>研究表明对于无载体的 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂,当 Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>共存时,可增强对 NH<sub>3</sub> 的部分氧化,其反应机理如下:

$$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O \tag{1}$$

$$Mn_2O_3 + CeO_2 \rightarrow MnO_2 + Ce_2O_3 \tag{2}$$

$$Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CeO_2 \tag{3}$$

对于 CeO<sub>2</sub> 的添加, 增强了反应中氧的流动性: 2CeO<sub>2</sub>↔Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+O, 使反应(2)能更好的进行, 表面  $Mn^{4+}$ 比例增加, 进而促进对 NH<sub>3</sub> 氧化, 导致 SCR 低 温活性的提高. 如图 9a 所示, 随着 Ce/Mn 摩尔比 的降低, 催化剂对 NH<sub>3</sub> 氧化能力明显增强. 在 C1M3 催化剂中,  $Mn^{4+}$ 比例最高, 对 NH<sub>3</sub> 氧化能力 最强, 对于 C3M1 催化剂, NH<sub>3</sub> 氧化能力明显较弱, 这与其具有较低的表面  $Mn^{4+}$ 密切相关. 由此可知,



Fig. 9 NH<sub>3</sub> oxidation activity (a) and the surface  $Mn^{4+}$  ratios (b) over the CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalysts.

Reaction conditions: 0.08%  $\rm NH_3$  , 5%  $\rm O_2$  , balance  $\rm N_2$  , GHSV= 60 000  $\rm h^{-1}$ 

对于 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化,可通过对不同 Ce/Mn 摩尔 比的探究,来调变在低温条件下催化剂 NH<sub>3</sub> 氧化的 能力,从而提高低温 SCR 活性.

一般认为在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中, NO 的转化主要 有 3 种方式<sup>[36]</sup>:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{4}$$

$$4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{5}$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \tag{6}$$

其中反应(4)为主反应,但反应(5)的速率远 大于反应(4)和(6)<sup>[37]</sup>.因此,当反应体系中出现 NO<sub>2</sub>时,SCR反应将优先按照反应(5)进行,反应 速率将明显提高.对于 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>催化剂,表面  $Mn^{4+}$ 含量在整个表面锰氧化物所占的比例(图9b) 为:C1M3(28%)>C1M1(23%)>C3M1(18%). 由 Ce<sup>4+</sup>+Mn<sup>3+</sup>→Ce<sup>3+</sup>+Mn<sup>4+</sup>可知,Mn<sup>4+</sup>增多,意味着 Ce<sup>3+</sup>含量增多,可促进氧空位数量增加,这将有利 于其氧化还原性能的提高,能更好地将 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>,从而提高 SCR 催化性能.如图 10 所示, C1M3 催化剂在 50~150 °C 温度区间内有较多的 NO<sub>2</sub> 生成,对于 C3M1 催化剂,在 150 °C 时仅有少 量的 NO<sub>2</sub> 生成.因此,通过调变不同 Ce/Mn 摩尔 比,CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂拥有不同比例的 Mn<sup>4+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>,从而导致不同的氧化能力,有利于 NO 和 NH<sub>3</sub> 的氧化,进而提高 SCR 活性.而过高或过低的 Ce/Mn 摩尔比将导致催化剂储氧量的降低,因而 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 低温 SCR 活性也随之下降.





## 3 结论

研究了不同 Ce/Mn 摩尔比例对 CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> 催 化剂的低温催化活性影响. 结果表明当 Ce/Mn = 1:3 时, C1M3 催化剂表现出了最佳的低温活性, 在 82~150 ℃温度区间内 NO 的转化率达到了 90% 以上. 同时, C1M3 具有优越的低温 SCR 活性,与 其拥有较强的氧化还原性能和较多的表面酸性位点 密切相关. 此外, C1M3 催化剂表面具有较大比例 的 Mn<sup>4+</sup>,较高含量的 Mn 氧化物以及表面吸附氧  $O_{\alpha}$ , 有利于 NH<sub>3</sub> 的吸附与氧化,有效的促进了 NO 的 SCR 低温活性.

#### 参考文献:

[1] a. Wang Shu-jie(王舒捷), Zou Gu-chu(邹谷初), Xu
Y(徐尧), et al. Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO<sub>x</sub>(Ce 基复合氧化物同)

时催化去除碳烟-NO<sub>x</sub>的性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.

b. Yu Hua-liang(俞华良), Chen Ming-xia(陈铭夏), Zou Gu-chu(邹谷初), *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulatesand NO<sub>x</sub> on K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts(K/LiCoO<sub>2</sub>的制备及其同时催化去除碳烟和 NO<sub>x</sub> 的性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(1): 49–54.

c. Feng Yu(封 煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi (江 治), et al. Photocatalysis activity of Pt/TiO<sub>2</sub> toward low concentration NO abatement(TiO<sub>2</sub> 负载 Pt 对光催化 去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.

[2] a. Xu Yao(徐尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shujie(王舒捷), et al. Solution combustion synthesis of Li-CoO<sub>2</sub> for simultaneously catalytic removal of soot and NO<sub>x(</sub>溶液燃烧法制备 LiCoO<sub>2</sub> 及其同时催化去除碳烟 和 NO<sub>x</sub>性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催 化), 2015, 29(1): 52-59.

b. Li Hui-juan(李惠娟), Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), Zheng Xiao-ming(郑小明). Non-thermal-plasmacombined with selective catalytic reaction of NO by CH<sub>4</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst(介质阻挡等离子体 放电辅助 CuO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂脱除 NO 的 研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2014, **28**(2): 157-164.

- [3] Li Fei(李飞), Xiao De-hai(肖德海), Zhang Yi-bo(张一波), et al. A Novel Ce-P-O Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>(用于 NH<sub>3</sub>选择催化还原 NO 反应的新型 Ce-P-O 催化剂)[J]. Chin J Catal(催化学报), 2010, 31(8): 938-942.
- [4] Ma Zhao-xia, Yang Hang-sheng, Li Qian, et al. Catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over Fe-Cu-O<sub>x</sub>/CNTs-TiO<sub>2</sub> composites at low temperature[J]. Appl Catal A: Gener, 2012, 2012(427/428): 43-48.
- [5] Tang Xiao-long(唐晓龙), Hao Ji-ming(郝吉明), Xu Wen-guo(徐文国), et al. Novel MnO<sub>x</sub> Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>(新型 MnO<sub>x</sub> 催化剂用于低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还 原 NO<sub>x</sub>)[J]. Chin J Catal(催化学报), 2006, 27 (10): 843-848.
- [6] Aguero F N, Barbero B P, Gambaro L, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Appl Catal B: Envir, 2009, 91(1/2): 108-112.
- [7] Liu Yue, Gu Ting-ting, Wang Yan, et al. Influence of Ca doping on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature

selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3 [J]$ . Catal Commun, 2012, **18**: 106–109.

- [8] Tang Xing-fu, Li Jun-hua, Sun Liang, et al. Origination of N<sub>2</sub>O from NO reduction by NH<sub>3</sub> over β -MnO<sub>2</sub> and α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Appl Catal B: Envir, 2010, 99 (1/2): 156-162.
- [9] Pourkhalil M, Moghaddam A Z, Rashidi A, et al. Preparation of highly active manganese oxides supported on functionalized MWNTs for low temperature NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub>[J]. Appl Surf Sci, 2013, 279: 250-259.
- [10] Wang Jun, Yu Tie, Wang Xin-quan, et al. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO<sub>x</sub> reduction by ammonia-SCR[J]. Appl Catal B: Envir, 2012, 127: 137-147.
- [11] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Appl Catal B*: *Envir*, 1994, 3(2/3): 173-189.
- [12] Singoredjo L, Korver R, Kapteijin F, et al. Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Appl Catal B; Envir, 1992, 1(4); 297-316.
- [13] Qi G S, 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: Envir, 2004, 51(2): 93-106.
- [14] Liu Hao-yue(刘皓月), Fei Zhao-yang(费兆阳), Dai Yong(戴勇), et al. Structure characterization and catalytic performance of high surface area Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts in HCl oxidation(高比表面 Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的 结构表征及其 HCl 催化氧化性能)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化). 2014, 28(4): 329-335.
- [15] Lin Jun-min(林俊敏), Fu Ming-li(付名利), Zhu Wen-bo(朱文波), et al. An investigation of surface reactive species on MnO<sub>x(0.4)</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst towards soot oxidation(氧化碳烟的 MnO<sub>x(0.4)</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂表面活 性物种研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(2):165-173.
- [16] Liu Peng-fei(刘鹏飞), Luo Xiao-rong(娄晓荣), He Kai(何凯), et al. Effect of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolith-ic honeycomb catalyst(表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO<sub>x</sub> 催化还原性能的影响) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(3): 227-233.
- [17] Wu Zhong-biao, Jiang Bo-qiong, Liu Yue. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania

for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Appl Catal B*: *Envir*, 2008, **79** (4): 347–355.

- [18] Liu Zhi-ming, Yi Yang, Zhang Shao-xuan, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce mixed oxidecatalyst at low temperatures [J]. Catal Today, 2013, 216: 76-81.
- [19] Gu Ting-ting, Jin Rui-ben, Liu Yue, et al. Promoting effect of calcium doping on the performances of MnO<sub>x</sub>/ TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. Appl Catal B: Envir, 2013, **129**: 30-38.
- [20] Zhou Chang-cheng, Zhang Ya-ping, Wang Xiao-lei, et al. Influence of the addition of transition metals (Cr, Zr, Mo) on the properties of MnO<sub>x</sub>-FeO<sub>x</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia[J]. J Coll Inter Sci, 2013, **392**: 319-324.
- [21] Zhang Qiu-lin, Qiu Chun-tian, Xu Hai-di, et al. Lowtemperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over monolith catalyst of MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Catal Today*, 2011, **175**(1): 171–176.
- [22] Liu Cai-xia, Chen Liang, Chang Hua-zhen, et al. Characterization of CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. Catal Commun, 2013, 40: 145-148.
- [23] Shen Bo-xiong, Zhang Xiao-peng, Ma Hong-qing, et al. A comparative study of Mn/CeO<sub>2</sub>, Mn/ZrO<sub>2</sub> and Mn/Ce-ZrO<sub>2</sub> for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> in the presence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O[J]. J Envir Sci, 2013, 25(4): 791–800.
- [24] Zhao Bin-xia(赵彬侠), Zhang Xiao-li(张小里), Li Hong-ya(李红亚), et al. Catalytic activities of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts in wet air oxidation of pesticide wastewater (湿式氧化吡虫啉农药生产废水的 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化 剂性能研究)[J]. Chem J Chin Univer(高等学校化学 学报), 2009, **30**(5): 965-970.
- [25] Cao Fan, Xiang Jun, Su Sheng, et al. The activity and characterization of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Chem Engin J, 2014, 243: 347-354.
- [26] Wu Da-wang(吴大旺), Zhang Qiu-lin(张秋林), Lin Tao(林涛), et al. Effect of Fe on the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> at low temperature over Mn/ CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst (Fe 对 Mn/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 的影响)[J]. J Inorg Mater (无机材料学报), 2012, 27(5): 495-500.
- [27] Liu Zhi-ming, Yi Yang, Zhang Shao-xuan, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce

mixed oxide catalyst at low temperatures [J]. Catal Today, 2013, 216: 76-81.

- [28] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Appl Catal B: Envir, 1994, 3(2/3): 173-189.
- [29] Li Xu, Li Xiao-song, Crocker M, et al. A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> on MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>[J]. J Mol Catal A: Chem, 2013, 378: 82-90.
- [30] Jin Rui-ben, Liu Yue, Wu Zhong-biao, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A comparative study [J]. Chemosphere, 2010, 78 (9): 1160 1166.
- [31] Liu Fu-dong, Asakurab K, He Hong, *et al.* Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal B*: *Envir*, 2011, **103**(3/4): 369–377.
- [32] Liu Yue(刘越), Jiang Bo-qiong(江博琼), Wu Zhongbiao(吴忠标). The role of NH<sub>3</sub> in the low-temperature

selective catalytic reduction of NO over MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(以 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 作为催化剂的低温 SCR 反应过程中还原 剂 NH<sub>3</sub> 的作用)[J]. ActaSci Circum(环境科学学 报), 2008, **28**(4): 671-675.

- [33] Lin Tao, Zhang Qiu-lin, Li Wei, et al. Monolith manganese-based catalyst supported on ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR reaction at low temperature[J]. Acta Physico-Chim Sin, 2008, 24(7): 1127-1131.
- [34] Qi G S, Yang Ralph T. A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH<sub>3</sub> [J]. Chem Commun, 2003, 7: 848-849.
- [35] Ding Z Y, Li L X, Wade Daniel, et al. Supercritical water oxidation of NH<sub>3</sub> over a MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. Indus & Engin Chem Res, 1998, 37(5): 1707-1716.
- [36] Guido B, Maria A L, Laura A, et al. Catalytic abatement of NO<sub>x</sub>: Chemical and mechanistic aspects [J]. *Catal Today*, 2005, 107/108: 139–148.
- [37] Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines [J]. *Catal Today*, 2000, **59** (3/4): 335-345.

## Effect of Ce/Mn Molar Ratios on the Low-Temperature Catalytic Activity of CeO<sub>2</sub> -MnO<sub>x</sub> Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>

SONG Zhong-xian, NING Ping, LI Hao, ZHANG Qiu-lin, ZHANG Jin-hui, ZHANG Teng-fei, HUANG Zhen-zhen

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract:  $CeO_2$ -MnO<sub>x</sub> catalysts were prepared by improved co-precipitation method using potassium permanganate and manganese nitrate as manganese sources, and the effect of different Ce/Mn molar ratio on the SCR performance was investigated. The catalysts were characterized by XRD, BET, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD and XPS. The results indicated that the CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catslysts exhibited the excellent catalytic activity at 50 ~ 150 °C. The crystal sizes and redox properties of CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalysts were dramatically affected with the addition of Ce speices, and the introduction of Mn species could contribute to the low-temperature catalytic activity. When the Ce/Mn molar ratio was 1 : 3 (C1M3), the C1M3 catalyst showed the best catalytic activity and above 90% NO conversion was obtained at 82 ~ 150 °C. The excellent SCR activity of C1M3 was attributed to its higher surface oxygen species, its excellent redox property, its abundant weak acid sites and its higher surface Mn<sup>4+</sup> species, which were dependent on the Ce/Mn malor ratios.

Key words: selective catalytic reduction; low-temperature catalytic activity; acid sites; Mn<sup>4+</sup> species