

椰壳活性炭氧化后负载硅基复合氧化物低温脱硝 催化剂的研究

邢帅, 姜宏, 熊春荣*, 马艳平

(海南大学 海南省特种玻璃实验室, 海口 570228)

摘要: 椰壳活性炭经硝酸氧化处理后做载体, 采用浸渍法负载含 SiO₂ 的复合氧化物, 用做低温脱硝催化剂. 在锰氧化物中添加 TiO₂, 可以提高催化剂的抗硫性能, 但低温脱硝活性降低. 然而在锰氧化物中添加 SiO₂, 不仅提高了催化剂的抗硫性能, 而且也提高了脱硝活性. TEM 结果表明加入 SiO₂ 可以有效的减小复合氧化物晶粒尺寸, 更提高了其在载体上的分散度. NH₃-TPD 结果显示加入 SiO₂ 后催化剂表面酸性显著增强. XPS 分析发现加入 SiO₂ 还增大了催化剂表面 Mn⁴⁺ 的相对含量. 此外, 经硝酸氧化处理过的椰壳活性炭, 表面含氧基团增加, 从而也大大提高了对 NH₃ 及 NO 的吸附容量. 在相同脱硝条件下, 与原料活性炭负载的催化剂比较, 硝酸氧化处理后的活性炭负载的催化剂具有更高的脱硝效率.

关键字: 低温脱硝; 活性炭; 浸渍法; SiO₂

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

氮氧化物(NO_x)是大气污染物之一, 是造成粉尘、酸雨、温室效应和臭氧层空洞的主要原因^[1]. 以 NH₃ 为还原剂的选择性催化还原(SCR)脱硝技术在国内外得到了广泛的关注和应用. 目前, 在工业生产中应用最广泛的脱硝催化剂是钒钛体系的催化剂^[2-5], 但是由于其较高的工作温度和较窄的调节窗口(300 ~ 400 °C), 催化剂需要放置于除尘装置和脱硫塔之前而与原始烟气直接接触, 使得催化剂极易受到污染失去活性, 同时活性组分钒毒性大, 对环境和人体都有较大的危害. 300 ~ 400 °C 之间的烟气还可以进行余热发电, 因此, 研发在 200 °C 左右脱硝效率高、抗硫性好的催化剂十分必要.

近年来, FeO_x^[6], CuO^[7], CeO₂^[8-9], MnO_x^[11-12] 等做为低温脱硝催化剂的活性组分得到了广泛的关

注. 其中, 负载型锰基催化剂受到最广泛关注. Wu 等^[13] 研究表明锰氧化物中丰富的氧空穴是其具有低温高脱硝活性的原因; Peng 等^[14] 报道称 MnO₂ 晶型决定了其催化活性, 并指出 α-MnO₂ 的低温脱硝活性高于 β-MnO₂. 氧化锰具有优越的脱硝性能, 但极易受到 SO₂ 的侵蚀而失去活性^[15-16]. 一方面烟气中的 SO₂ 气体与还原气体 NH₃ 反应, 生成在低温下难以分解的 (NH₄)₂SO₃, 它会覆盖在活性组分的表面从而阻断催化反应的进行; 另一方面, SO₂ 会使 MnO_x 硫酸化生成没有脱硝活性的 MnSO₄, 从而造成催化剂失活. TiO₂^[17] 具有很好的抗 SO₂ 侵蚀性能而被广泛的用作脱硝催化剂载体. 在脱硝反应中, 生成的硫化物或硫酸化物会优先沉积在载体 TiO₂ 上, 从而避免了硫化物覆盖催化剂活

收稿日期: 2016-01-11; **修回日期:** 2016-02-10.

基金项目: 特种玻璃产业关键技术的引进和集成应用(海南省重大科技项目); 触摸屏特种玻璃、液晶玻璃基板生产技术应用开发(国家科技支撑计划项目); 公共机构绿色节能关键技术研究及示范(国家科技支撑计划项目); 新型多孔增透(减反射)玻璃的生产试验(海南省重点研发项目)(Introduction and integrated application of key technology of special glass industry (Major science and technology projects of Hainan Province); Application and development of production technology of the touch screen special glass and liquid crystal glass substrate (National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China); Research and demonstration on Key Technologies of green energy saving in public organizations (National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China); Production test of new type porous (minus reflection) glass(Key research and development projects of Hainan Province)).

作者简介: 邢帅(1990-), 男, 硕士生(Xing Shuai(1990-), male, postgraduate student).

* 通讯联系人, E-mail: bearc_r82@hotmail.com.

性位而阻断催化反应的进行. 另外, 在 TiO_2 载体上生成的硫化物其稳定性也随之下, 在较低温度下就可以被分解, 从而达到增强催化剂抗 SO_2 侵蚀的能力.

本实验中, 我们选取椰壳活性炭为载体, 以锰的氧化物为活性中心, 同时加入 TiO_2 和 SiO_2 , 以浸渍法制备一种高催化活性、高抗硫性的低温 SCR 脱硝复合氧化物催化剂. 并采用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术手段对催化剂的结构性能进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂

四水乙酸锰, 分析纯; 正硅酸乙酯 (TEOS), 化学纯; 钛酸四丁酯 (TBOT), 分析纯; HNO_3 (65% ~ 67%), 分析纯; 无水乙醇, 分析纯; 以上试剂均购自阿拉丁试剂网. 椰壳活性炭 (粒径 0.900 ~ 0.450 mm), 购自河南铭泽科技环保有限公司, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 催化剂的制备

先对椰壳活性炭载体做氧化处理. 将 100 g 活性炭 (Raw-AC) 置于 2 000 mL 质量分数为 25% 的硝酸之中, 80 °C 下磁力搅拌 3 h, 过滤, 然后用煮沸的蒸馏水洗涤至中性, 100 °C 下烘干, 得氧化后的活性炭 (Oxidized-AC). 以氧化后的活性炭为载体, 采用浸渍法制备负载型氧化物脱硝催化剂. 以负载型锰钛硅氧化物催化剂 (MnO_x - TiO_2 - SiO_2 /Oxidized-AC) 为例, 在 60 mL 乙醇和水的混合溶剂 (体积比 2 : 1) 中, 常温加入 5.8 g 四水乙酸锰, 搅拌至完全溶解, 之后再依次加入 2.5 mL TEOS 和 6.5 mL TBOT, 不断搅拌至完全溶解, 得最终浸渍液, 溶液中 Ti : Mn : Si 摩尔比为 0.4 : 1 : 0.5. 将 20 g 氧化后的活性炭浸没于上述浸渍液中, 常温下磁力搅拌 12 h, 静置 12 h, 过滤, 在 80 °C 下烘干, 最后将烘干的样品在 N_2 保护下 550 °C 煅烧 5 h, 得 MnO_x - TiO_2 - SiO_2 /Oxidized-AC 脱硝催化剂. 实验中共制备了 4 种催化剂, 分别标示为 MnO_x /Oxidized-AC, MnO_x - TiO_2 /Oxidized-AC, MnO_x - SiO_2 /Oxidized-AC 和 MnO_x - TiO_2 - SiO_2 /Oxidized-AC.

1.3 催化剂的表征

负载氧化物的晶相采用 D/max-RA 型转靶 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析, Cu 靶 K_α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 射线, 40 kV 加速电压, 扫描速度为

4°/min. 催化剂上负载氧化物的颗粒大小通过 FEI-Tecna G2 F30S-Twin 仪对样品进行 TEM 测试. 样品经 KBr 压片后于 VECTOR22 FT-IR 型红外光谱仪上进行扫描, 扫描范围为 2 000 ~ 400 cm^{-1} . 催化剂锰的 X 射线光电子能谱 (XPS) 由 VG—Scientific ESCA-LAB MK II 分析仪测试, 以 $\text{Al } K_\alpha$ 为激发源, 对样品进行抽真空处理, 室温下采集测试图谱, 并以 C 1s (248.8 eV) 校准处理. 为了对比活性炭氧化前后对反应物 NH_3 的吸附能力, 采用 Autochem 2920 化学吸附仪对样品进行 NH_3 -TPD 测试. 将 50 mg 测试样品置于 30 mL/min 的 Ar 气氛下, 升温至 300 °C (10 °C/min), 恒温吹扫 60 min, 然后迅速降温至 50 °C, 再以 30 mL/min 的流量恒温吸附 2% NH_3 (Ar 为载气) 60 min, 最后再以 10 °C/min 的升温速度将温度升至 400 °C, 并以热导检测器 (TCD) 检测其脱附情况. 为了对比活性炭氧化前后对反应物 NO 的吸附能力, 对样品进行了 NO 吸附测试. 将 4 g 测试样品置于固定填充床内, 升温至 190 °C (10 °C/min), 将 NO 含量为 0.12% (N_2 为载气) 的气体以 300 mL/min 的流速吹过活性炭, 在气体出口处 NO 浓度由 testo 340 烟气分析仪进行测试.

1.4 催化脱硝

催化剂脱硝性能测试在自制的带有程序升温功能的固定床反应器上进行. 模拟烟气为在 N_2 中含有 0.12% NO, 0.12% NH_3 , 0.016% SO_2 , 8% O_2 , 每次实验催化剂用量为 4 g, 烟气流量为 300 mL/min. 反应后烟气中 NO 气体浓度由 testo 340 烟气分析仪进行分析, 为保证测试结果的准确性, 每次出口烟气浓度测试在反应平稳后进行. NO 的转化率计算公式如下:

$$\text{NO conversion (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{NO}_x]_{\text{Out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{In}}} \right)$$

其中 $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 表示反应后烟气中 NO 浓度, $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 表示反应前烟气中 NO 浓度.

1.5 催化剂抗硫性测试

为了比较催化剂的抗硫性能, 先将催化剂在自制的固定床反应器中用 SO_2 气体预处理. 将 4 g 催化剂置于固定床反应器中, 升温至 190 °C (10 °C/min), 达到设定温度后, 用体积浓度为 50% 的 SO_2 气体 (N_2 为载气) 侵蚀催化剂 3 h, 之后, 在 190 °C 下对侵蚀后的催化剂进行脱硝性能测试, 测试条件与 1.3 中所述相同.

2 结果与讨论

2.1 椰壳活性炭表面氧化处理

图1为活性炭载体被硝酸氧化前后的红外光谱图。1 040 ~ 1 070 cm^{-1} 处是醇类或脂类的C—O伸缩振动峰^[18], 1 400 cm^{-1} 处是酚类的C—OH弯曲振动峰^[19], 1 635 cm^{-1} 处是羧基或酯基的C=O伸缩振动峰^[20]。比较图1a与图1b发现, 经硝酸氧化后这三个峰都有明显的增强, 说明硝酸的氧化处理有效的增加了载体上的含氧基团的含量。

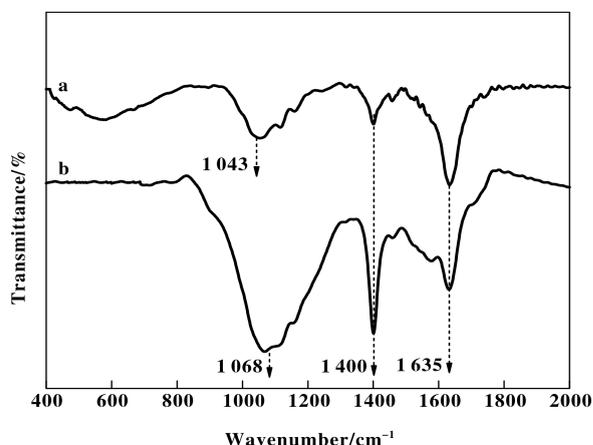


图1 硝酸氧化前后活性炭红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of active carbon before and after pretreated with nitric acid
(a) Raw-AC; (b) Oxidized-AC

为了研究活性炭表面氧化基团对 NH_3 及NO吸附的影响, 对硝酸氧化前后的活性炭做了 NH_3 -TPD测试和NO吸附测试。硝酸氧化处理前, 原料活性炭仅在60 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 范围内存在面积小、强度弱的 NH_3 脱附峰(图2a)。经硝酸氧化后, 活性炭在60 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 以及180 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 范围内都出现了很强的 NH_3 脱附峰(图2b)。60 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 范围内脱附的 NH_3 属于弱相互作用, 由于活性炭的上醇类、脂类或酯基的含氧基团会以氢键形式结合 NH_3 。而180 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 范围内脱附的 NH_3 属于强相互作用, 由于活性炭表面上的羧酸基团或酚类的C—OH会与碱性气体反应生产氨。活性炭被硝酸氧化后, 表面上的各类含氧基团增加, 提高了对 NH_3 的吸附量。此外, 也增加了对NO的吸附(图3b), 因为炭上的C—OH基团也会以氢键的形式吸附NO。由于烟气本体中NO的含量通常都小于20%, 而按比例添加的 NH_3 浓度也会很低, 硝酸氧化提高了两种反

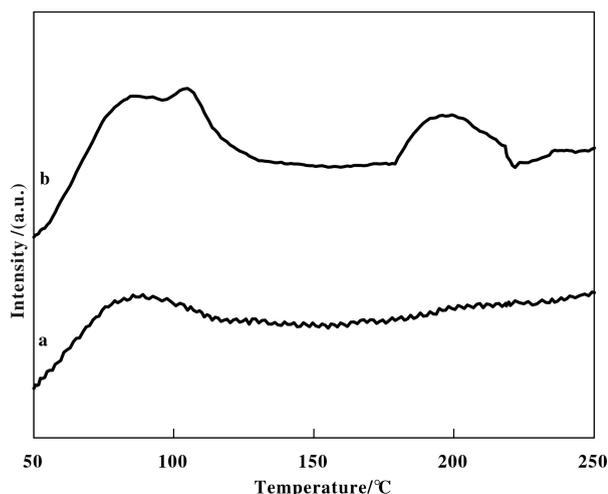


图2 硝酸氧化前后活性炭 NH_3 -TPD谱

Fig.2 NH_3 -TPD profiles of active carbon before and after pretreated with nitric acid
(a) Raw-AC; (b) Oxidized-AC

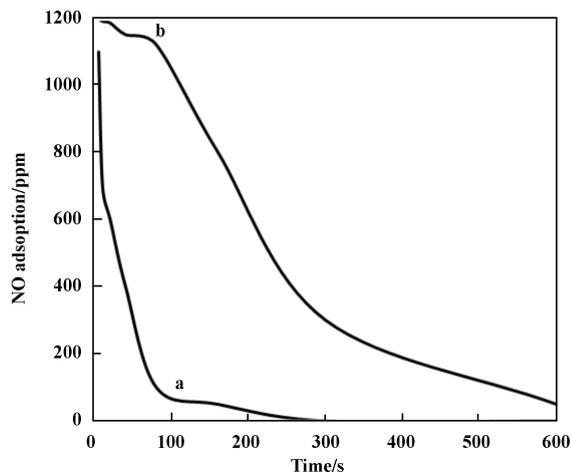


图3 硝酸氧化前后活性炭吸附NO图

Fig.3 NO adsorption of active carbon before and after pretreated with nitric acid
(a) Raw-AC; (b) Oxidized-AC

应气体在活性炭上的吸附量, 可以提高脱硝反应速度, 这对脱硝应该是非常有利的。因此, 下面的实验我们将以氧化处理后的活性炭作为脱硝催化剂的载体。

2.2 椰壳活性炭负载氧化物催化剂

图4为不同催化剂的XRD图谱。由图4a可知, 催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 在26.5°, 36.5°处出现了分别对应于晶面(201)和(210)的类金红石结构的斜直锰矿相 MnO_x (PDF:42-1316)和在34.9°、40.5°、58.6°以及70.1°处分别对应于晶面(111),

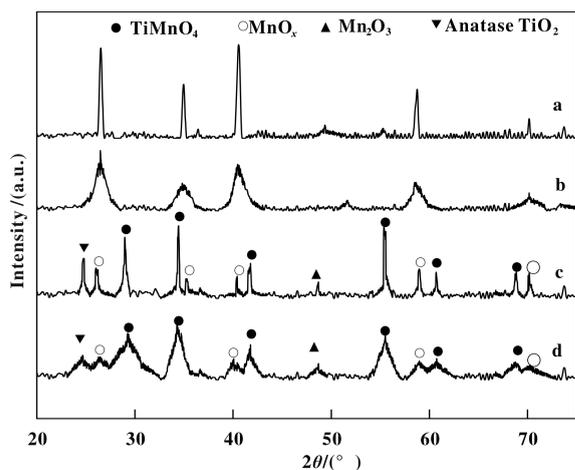


图4 不同催化剂的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the catalysts

(a) $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$; (b) $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$;(c) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (d) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$

(200), (312) 和 (311) 的方锰矿相 MnO (PDF: 07-0203), 在 49.5° 和 55.3° 处也出现了分别对应于晶面 (431) 和 (440) 的十分微弱的 Mn_2O_3 晶相峰, 说明在催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 中存在 3 种不同价态的 Mn. 加入 SiO_2 后, 图 4b 中显示催化剂 $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 中对应于锰氧化物的各衍射峰强

度减弱, 其中 36.5° 处以及对应于 Mn_2O_3 的弱衍射峰消失, 其余衍射峰变宽, 说明加入 SiO_2 后, 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 中锰氧化物的晶粒尺寸变小; 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ (图 4c) 的 XRD 谱除了原有晶相外, 还在 27° , 33.8° , 37° , 33.9° , 55.8° , 61° 及 69.3° 处出现了锰钛复合氧化物 TiMnO_4 的特征衍射峰, 分别对应于 (101), (220), (311), (222), (422), (511) 及 (531) 晶面; 同样, 加入 SiO_2 后催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ (图 3d) 中各衍射峰强度减弱, 峰宽变大, 晶粒减小. 因此, 加入 SiO_2 能有效限制氧化物晶粒的增长.

图 5 为这些催化剂的 TEM 图. 由图 5a 可知 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 活性组分分散较均匀, 同时部分晶粒发生团聚; $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 催化剂也出现了氧化物晶粒团聚现象, 且因晶粒团聚导致颗粒较大, 约 20 nm 左右 (图 5b). 分别加入 SiO_2 后, 有效抑制了活性组分的团聚, 活性炭表面氧化物颗粒分散非常均匀, 且尺寸明显减小, 大概 $6\sim 8\text{ nm}$ (图 5c, 5d). 这进一步说明了在氧化物中加入 SiO_2 不仅能有效减小催化剂活性组分的晶粒尺寸, 而且使其在载体上分散更加均匀, 这将有利于提高催化剂的活性.

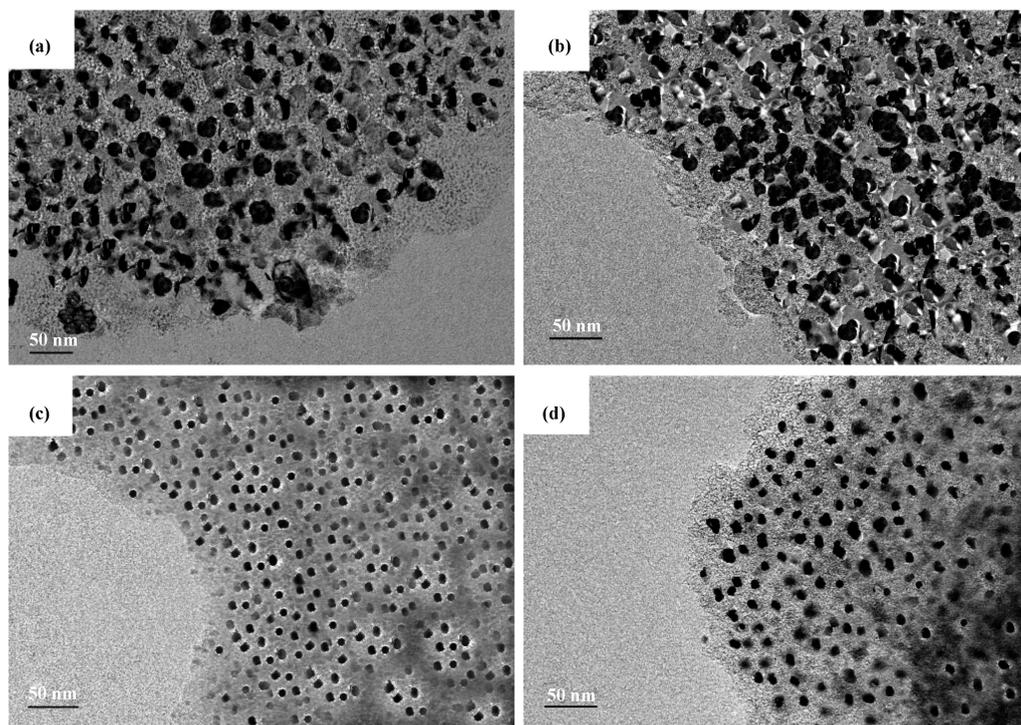


图5 不同催化剂的TEM图

Fig. 5 TEM images of the catalysts

(a) $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$; (b) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (c) $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (d) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$

图6为催化剂加入 SiO_2 前后的 NH_3 -TPD谱图. 对比 SiO_2 加入前后催化剂对 NH_3 的脱附峰强度可知(图6a与6b), 加入 SiO_2 后, 催化剂表面酸性明显提高, 对 NH_3 的吸附能力显著增强, 这是由

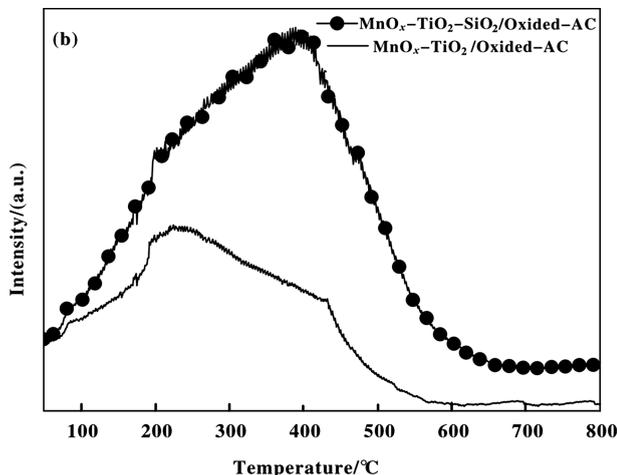
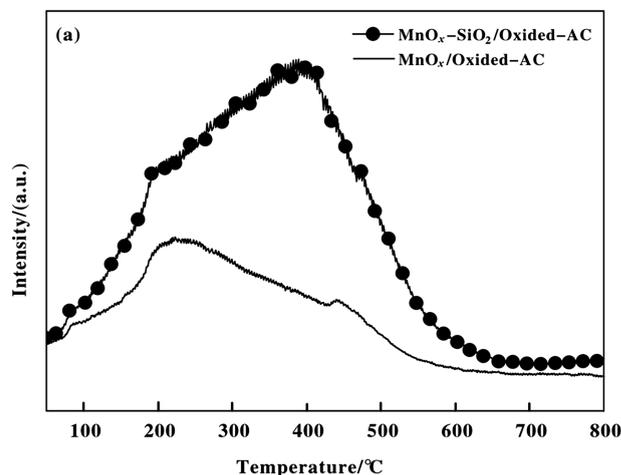


图6 SiO_2 加入前后催化剂的 NH_3 -TPD谱

Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of catalysts before and after SiO_2 added

在不同温度下, 测试了上述4种催化剂的脱硝活性(图7). 150 $^\circ\text{C}$ 时, 催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 的脱硝率仅为60%, 随着温度的升高, 其催化NO

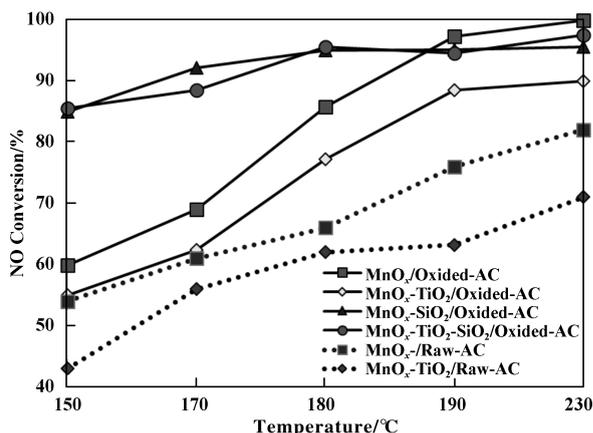


图7 不同温度下催化剂的脱硝催化活性

Fig. 7 Catalytic activities of de-NO over the catalysts at different temperatures

的转化效率随之升高, 190 $^\circ\text{C}$ 时, 脱硝率到达97%, 至230 $^\circ\text{C}$ 时, 达到约99%, 说明锰氧化物在高温时具有很强的脱硝活性. 而加入 SiO_2 对催化剂在低温范围内的脱硝效率有明显的促进作用, 150 $^\circ\text{C}$ 时催化剂 $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 的脱硝率为85%, 同比增长25%, 180 $^\circ\text{C}$ 时, 其脱硝率达90%以上, 并且, 随温度的升高, 其转化效率不断增高, 190 $^\circ\text{C}$

于 SiO_2 的加入使得活性组分在催化剂表面更为分散, 与反应气体接触面积增大, 促进了催化剂催化活性的提高, 与XRD测试和TEM测试结果相吻合.

时达94%, 至230 $^\circ\text{C}$ 时, 其效率与 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 接近. 根据前人研究发现加入 TiO_2 可以提高催化剂的抗硫性能^[21], 然而对比催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$, 加入 TiO_2 后, 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 的脱硝活性明显的下降, 150 $^\circ\text{C}$ 时其催化NO的转化效率仅为55%, 随温度的升高, 至230 $^\circ\text{C}$ 时其脱硝率也仅达90%左右. 为了改善含 TiO_2 催化剂的催化活性, 在 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 中添加 SiO_2 , 发现催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 的脱硝活性明显提高, 在150 $^\circ\text{C}$ 时其催化NO转化效率为85%, 至180 $^\circ\text{C}$ 时达90%以上, 且随温度的提高其脱硝效率也不断提高. 催化剂脱硝活性测试结果表明, SiO_2 的加入能有效提高氧化物催化剂在低温时的脱硝活性.

此外, 图7也对比了未经氧化的活性炭负载的催化剂的脱硝性能. 相同温度下, 以未经硝酸氧化处理的椰壳活性炭为载体的催化剂($\text{MnO}_x/\text{Raw-AC}$ 和 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Raw-AC}$), 其脱硝活性明显低于4种以氧化后的椰壳活性炭为载体的催化剂.

上述催化剂负载氧化物中不同元素含量见表1, 加入 SiO_2 后锰元素的负载量明显减小. 根据图7中不同温度下的脱硝率, 以活性组分锰为基准计算了各个催化剂的催化转换频率(TOF)^[22], 通过比较发现, 在氧化物脱硝催化剂中添加 SiO_2 , 可以明

表 1 4 种催化剂氧化物的元素含量及在脱硝实验中的 TOF 值

Table 1 Contents of the main elements in the supported oxides and their corresponding TOFs in the De-NO

Catalysts	Contents of element/%			TOF/(h ⁻¹) ^a			
	Mn	Ti	Si	150 °C	170 °C	190 °C	230 °C
MnO _x /Oxidized-AC	3.84			4.2	4.8	5.0	6.9
MnO _x -SiO ₂ /Oxidized-AC	1.05		2.01	13.9	15.1	17.9	15.6
MnO _x -TiO ₂ /Oxidized-AC	3.41	1.81		3.6	4.1	5.13	5.8
MnO _x -TiO ₂ -SiO ₂ /Oxidized-AC	0.98	2.73	1.87	17.3	17.8	19.1	19.7

a: TOF means molarity of converted NO over per Mn atom in unit time.

显提高锰的催化活性, 特别是在低温 (150 ~ 190 °C) 条件下, 对催化剂催化活性的提高更显著。

为进一步了解加入 SiO₂ 对催化剂活性中心元素价态以及表面结构的影响, 对催化剂表面做了

XPS 分析. 图 8 为 4 种催化剂表面 Mn 2p 的 XPS 谱图, 发现 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 的电子结合能峰均不对称, 说明催化剂活性中心存在不同价态的锰. 对 MnO_x/Oxidized-AC (图 8a) 的 XPS 峰进行分峰拟合,

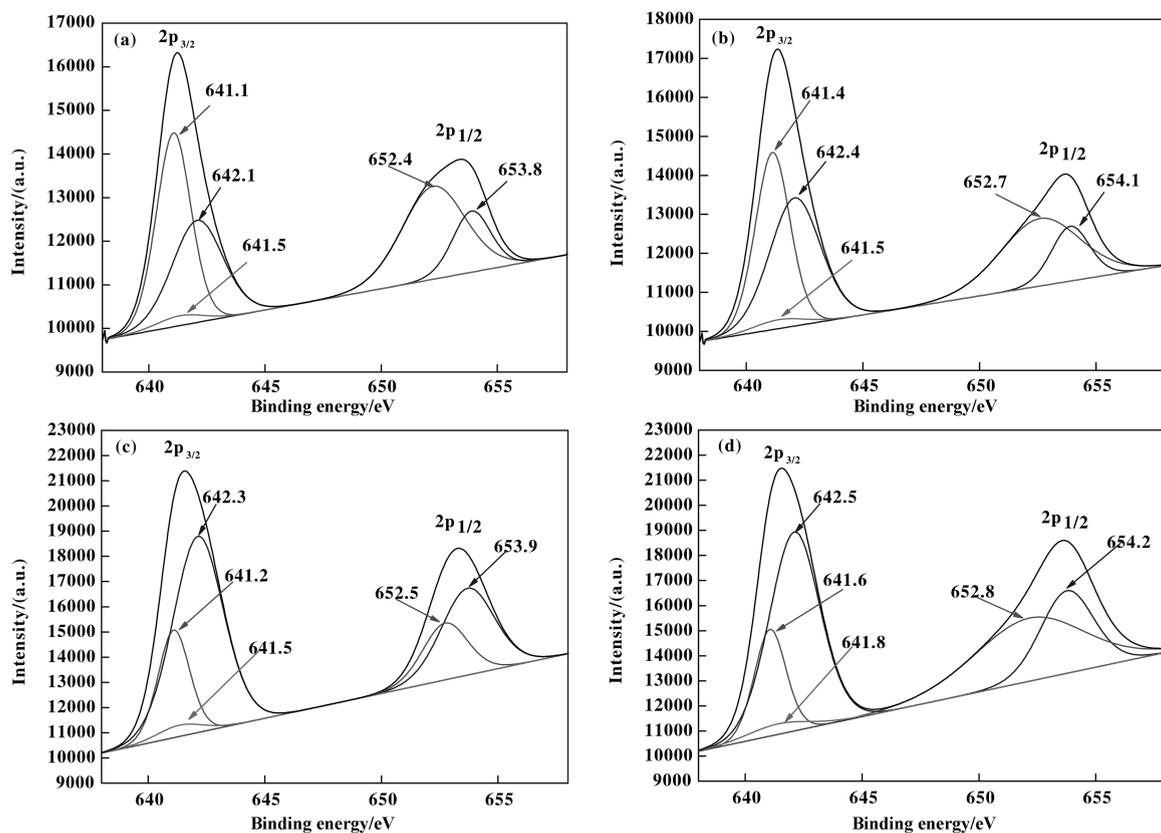


图 8 不同催化剂中 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig. 8 Mn 2p XPS spectra of different catalysts

(a) MnO_x/Oxidized-AC; (b) MnO_x-TiO₂/Oxidized-AC; (c) MnO_x-SiO₂/Oxidized-AC; (d) MnO_x-TiO₂-SiO₂/Oxidized-AC

在 640 eV 附近出现 3 个峰, 即 641.1、641.5 和 642.1 eV, 分别对应 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的 2p_{3/2} 结合能^[23], 这与 XRD 测试结果相吻合, 且 3 种价态的摩尔比 $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Mn}^{3+}) : n(\text{Mn}^{4+})$ 为 2.3 : 0.01 : 1, 即在催化剂表面锰元素主要以 Mn²⁺ 和 Mn⁴⁺ 的形式存在, 而作为中间价态的 Mn³⁺ 很少, 基

本可忽略不计. 加入 TiO₂ 后, 图 8b 发现催化剂 MnO_x-TiO₂/Oxidized-AC 的 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 的电子结合能均向高结合能方向偏移, 说明 Mn 与 Ti 之间产生了较为紧密的相互作用^[19], 且两种价态的摩尔比 $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Mn}^{4+})$ 减小为 1.8 : 1, Mn⁴⁺ 的相对含量增加 (Mn³⁺ 含量很少). 从图 4b 中的 XRD

衍射峰可知,这是由于锰钛复合氧化物 TiMnO_4 的形成致使催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 中 Mn^{4+} 相对含量增多. 有趣的是图 8c 与图 8d 中的 XPS 发现加入 SiO_2 同样使 Mn 2p 电子结合能向高能方向偏移, $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Mn}^{4+})$ 分别变为 1 : 1.9 和 1 : 2.1, Mn^{4+} 相对含量进一步增多. Cao 等^[24] 研究发现, Mn^{4+} 具有很强的氧化能力, 在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中能快速氧化 NH_3 , 有效提高 NO 的转化率. Pena D A 等^[25] 在 SCR 脱硝研究中同样证实了这一点. 加入 SiO_2 不仅提高了 Mn^{4+} 的含量, 同时还有效的减小了表面氧化物晶粒大小, 提高了其在载体上的分

散度, 因此低温条件下显著增强了催化剂的脱硝活性. 虽然加入 TiO_2 也可以提高 Mn^{4+} 的相对含量, 但在催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 中, 表面负载的氧化物颗粒由于严重团聚(见图 5b), 实验中脱硝活性反而下降.

脱硝催化剂的抗硫性能是非常重要的, 这 4 种催化剂在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 使用浓度为 50(v/v)% 的 SO_2 气体 (N_2 为载气) 侵蚀 3 h, 然后在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 测试了脱硝效率, 结果见图 9. 由图 9a 可知, 催化剂 $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$ 抵抗 SO_2 侵蚀能力很弱, 被 SO_2 侵蚀后, 其催化效率明显降低, 一开始降低了 14%, 随反应进

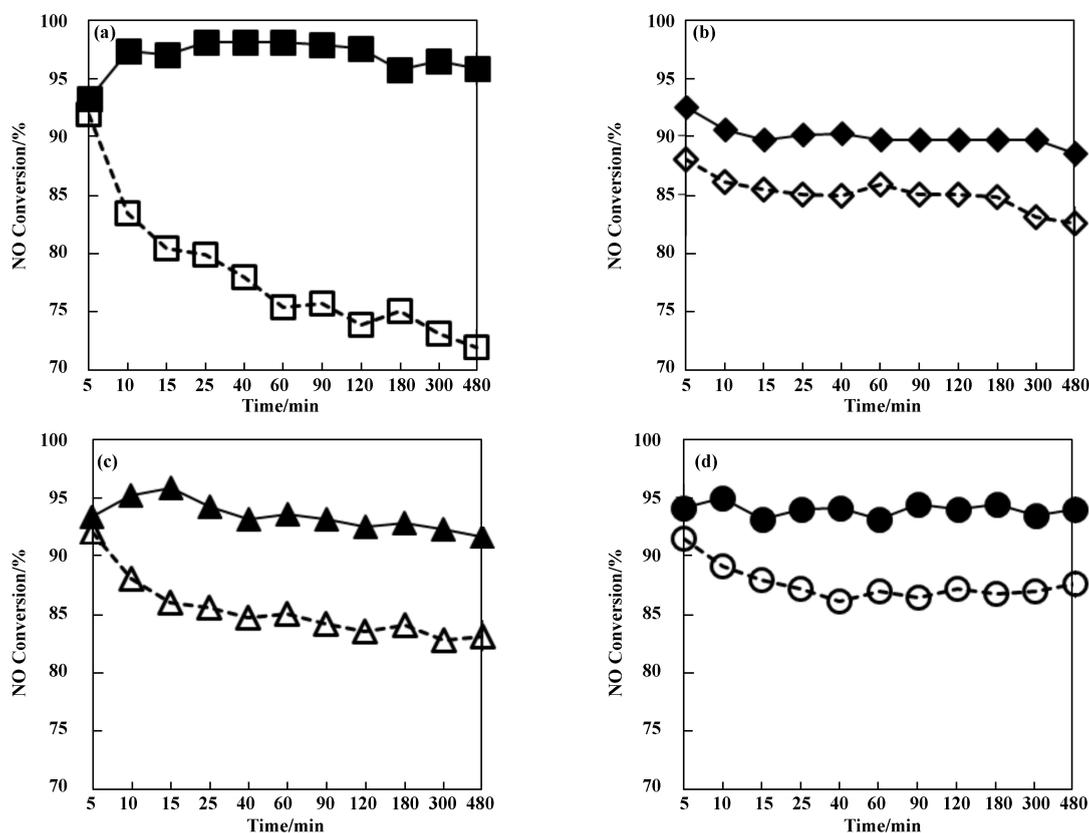


图 9 SO_2 侵蚀前后催化剂的脱硝催化活性

Fig. 9 Catalytic activities of the catalysts before and after pretreated with SO_2

(a) $\text{MnO}_x/\text{Oxidized-AC}$; (b) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (c) $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (d) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$

— Before pretreated with SO_2

--- After pretreated with SO_2

行其催化效率仍然不断降低, 当反应进行至 480 min 时, 催化剂的脱硝效率降低了 30% 以上; 图 9b 为 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 被 SO_2 侵蚀前后脱硝效率变化情况, 加入 TiO_2 后, 催化剂抗硫性明显增强, 被 SO_2 侵蚀后, 催化剂的脱硝活性降低了 6%, 但随着反应的继续, 脱硝效率不会再下降; 图 9c 为

$\text{MnO}_x\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 被 SO_2 侵蚀前后脱硝效率对比情况, 开始的时候, 脱硝反应效率降低了 7% 左右, 但之后催化剂的也同样不会下降, 说明加入 SiO_2 也可以提高氧化物脱硝催化剂的抗硫性能. 对于催化剂 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ (图 9d), 同时在锰氧化中添加 TiO_2 和 SiO_2 , 催化剂抗硫性能

改善更明显, 催化脱硝活性仅失活 6% 左右. 在脱硝反应中, 对 TiO_2 常用做载体的负载锰系的催化剂^[26-27], 反应中生成的硫化物或硫酸化物会选择性的避开锰的氧化物而优先沉积在载体 TiO_2 和其它改性组分上, 且热稳定性也会大大降低, 在较低温度下就可以被分解. 本实验中, 加入组分 SiO_2 后, 载体负载的活性组分锰晶粒尺寸减小, 且同时会被组分 TiO_2 及 SiO_2 分散, 有效保护了锰氧化物, 提高了催化剂的抗硫性能.

空速是 SCR 脱硝反应的一个重要参数, 它反映了混合气体与催化剂的接触时间, 决定了催化反应能否进行充分. 本实验中采用烟气流量 (mL/min) 来表示催化剂空速, 在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 时对不同烟气流量下的 4 种催化剂 (用量 4 g) 脱硝催化活性做了测试, 结果见图 10. 结果显示, 当混合烟气流量小于

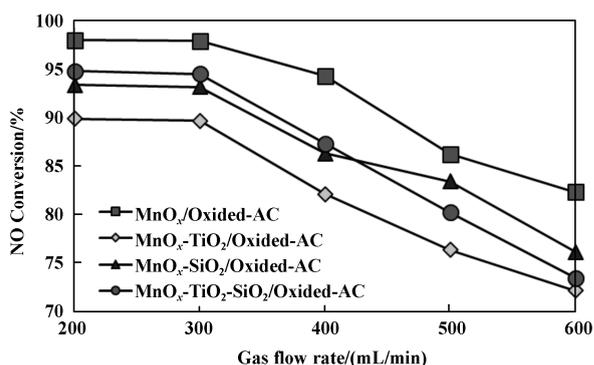


图 10 不同烟气流量下催化剂的脱硝催化活性
Fig. 10 Catalytic activities of de-NO over the catalysts at different gas flow rate

$300\text{ mL}/\text{min}$ 时, 4 种催化剂催化 NO 的转化效率都很高且稳定, 催化反应进行的比较彻底. 随着烟气流量的增加 ($>300\text{ mL}/\text{min}$), 催化剂脱硝率逐渐降低, 说明此时烟气流量已超过催化剂最大催化能力. 低空速条件下可以使反应气体与催化剂接触时间较长, 有利于反应的充分发生, 合适的烟气流量对提高催化反应效率至关重要. 因此本实验中以总气体流量为 $300\text{ mL}/\text{min}$ (催化剂 4 g) 进行脱硝实验.

为考察所制备催化剂的稳定性, 对脱硝反应后的催化剂 ($\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$ 和 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$) 做了 XRD (图 11) 和 XPS (图 12)

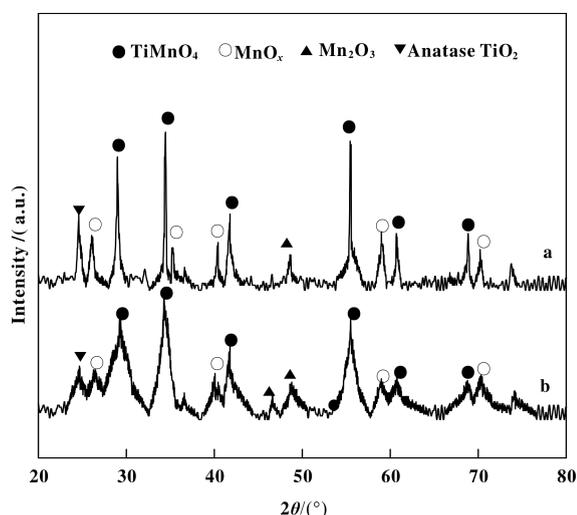


图 11 反应后催化剂的 XRD 图谱
Fig. 11 XRD patterns of the catalysts after reaction
(a) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$;
(b) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$

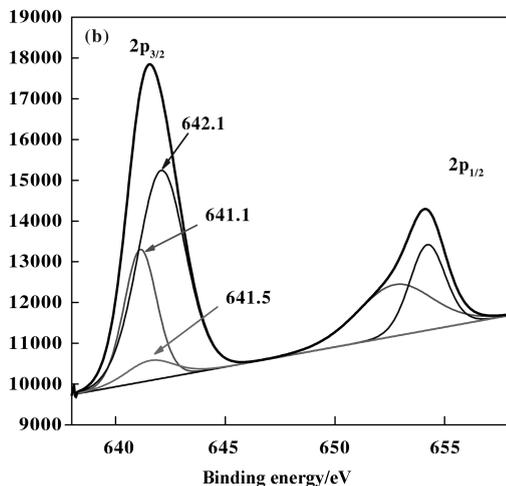
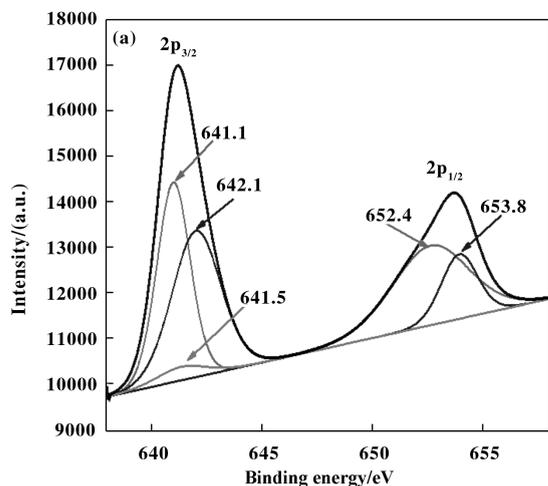


图 12 反应后催化剂中 Mn 2p 的 XPS 图谱
Fig. 12 Mn 2p XPS spectra of different catalysts after reaction
(a) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2/\text{Oxidized-AC}$; (b) $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Oxidized-AC}$

测试,脱硝反应在 190 °C、气体总流量为 300 mL/min 条件下进行. 对比反应前后两种催化剂的 XRD 图谱(图 4c 和图 11a、4d 和图 11b)发现,反应后两种催化剂的晶型结构不变,各衍射峰强度也基本保持一致,说明实验条件下的脱硝反应并没有改变两种脱硝催化剂的结构性能. 对比两种催化剂 Mn 2p 的 XPS 图谱(图 8b 和图 12a、图 8d 和图 12b)发现,反应后两种催化剂表面锰元素价态仍然主要以 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 的形式存在, Mn^{3+} 含量虽然有所增多,但依旧很少,摩尔比 $n(Mn^{2+}) : n(Mn^{3+}) : n(Mn^{4+})$ 分别变为 1.7 : 0.02 : 1 和 0.45 : 0.03 : 1, Mn^{4+} 的含量也相对增多,这是由于在反应过程中混合气体中存在的 O_2 将部分 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,使得催化剂表面不同价态锰元素含量发生了变化,但这种变化很轻微,基本可以忽略不计. 反应后催化剂的 XRD 和 XPS 测试结果表明,实验中所制备催化剂在实验条件下结构性能保持不变,催化剂稳定性良好.

3 结论

硝酸处理后的椰壳活性炭对 NH_3 及 NO 具有更高的吸附容量,可以提高催化剂表面反应物的浓度,因此所负载的复合氧化物脱硝催化剂表现了更好的催化活性. 为了提高催化剂的抗硫性能,在锰氧化物中复合 TiO_2 ,但由于氧化物颗粒在载体表面的团聚,降低了低温脱硝活性. 然而在锰氧化物中添加 SiO_2 ,不仅可以有效的减小复合氧化物晶粒尺寸,更提高了其在载体上的分散,增强了催化剂的表面酸性,提高了催化剂的脱硝活性与抗硫性能.

参考文献:

[1] a. Liang Z, Ma X, Lin H, *et al.* The energy consumption and environmental impacts of SCR technology in China[J]. *Appl Ener*, 2011, **88**(4): 1120-1129.
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_4 over $CuO/CeO_2/TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ catalyst(介质阻挡等离子体放电辅助 $CuO/CeO_2/TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂脱除 NO 的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 157-164.
c. Liu Peng-fei(刘鹏飞), Lou Xiao-rong(娄晓荣), He Kai(何凯), *et al.* Effects of surfactantson 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_x 催化还原性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.

- [2] a. Najbar M, Banas J, Korchowiec J, *et al.* Competition between NO reduction and NO decomposition over reduced V-W-O catalysts[J]. *Catal Today*, 2002, **73**(3): 249-254.
b. Gao Rui-rui(高蕊蕊), Lou Xiao-rong(娄晓荣), Bai Wen-jun(白文君), *et al.* Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 (制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH_3 选择催化还原 NO 反应中催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 563-574.
c. Xu Yao(徐尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shu-jie(王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-Co O_2 for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 $LiCoO_2$ 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 52-59.
- [3] a. Alemany L J, Berti F, Busca G, *et al.* Characterization and composition of commercial $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalysts (B248)[J]. *Appl Catal B-Environ*, 1997, **10**(4): 299-312.
b. Wang Shu-jie(王舒捷), Zou Gu-chu(邹谷初), Xu Yao(徐尧), *et al.* Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x (Ce 基复合氧化物同时催化去除碳烟- NO_x 的性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.
c. Zhu Rong-shu(朱荣淑), He Jian-sheng(何建昇), Yao Ze(姚泽), *et al.* Simultaneous removal of soot and NO_x with ruthenium-based Bi-noble metal catalysts(Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 68-74.
- [4] a. Yu W, Wu X, Si Z, *et al.* Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **283**: 209-214.
b. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO_2 loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO_2 负载活化半焦光催化烟气脱硝)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 188-196.
c. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵辉), Liu Jin(刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co con-

- stituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles(担载型 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.
- d. Song Zhong-xian(宋忠贤), Ning Ping(宁平), Li Hao(李昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO₂-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO₂-MnO_x 催化剂低温 NH₃ 选择性催化还原 NO 的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(5): 422-430.
- [5] Lietti L, Nova I, Ramis G, *et al.* Characterization and reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR catalysts[J]. *J Catal*, 1999, **187**(2): 419-435.
- [6] Zhu L, Zhang L, Qu H, *et al.* A study on chemisorbed oxygen and reaction process of Fe-CuO_x/ZSM-5 via ultrasonic impregnation method for low-temperature NH₃-SCR[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **409**: 207-215.
- [7] Kharas K C C, Liu D J, Robota H J. Structure-function properties in Cu-ZSM-5 NO decomposition and NO SCR catalysts[J]. *Catal Today*, 1995, **26**(2): 129-145.
- [8] Xu W, Yu Y, Zhang C, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6): 1453-1457.
- [9] Dong X, Wang J, Zhao H, *et al.* The promotion effect of CeO_x on Cu-SAPO-34 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. *Catal Today*, 2015, **258**: 28-34.
- [10] Zhang Y, Zhao X, Xu H, *et al.* Novel ultrasonic-modified MnO_x/TiO₂ for low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia[J]. *J Coll Inter Sci*, 2011, **361**(1): 212-218.
- [11] Pourkhalil M, Moghaddam A Z, Rashidi A, *et al.* Preparation of highly active manganese oxides supported on functionalized MWNTs for low temperature NO_x reduction with NH₃[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **279**: 250-259.
- [12] Kang M, Yeon T H, Park E D, *et al.* Novel MnO_x catalysts for NO reduction at low temperature with ammonia[J]. *Catal Lett*, 2006, **106**(1/2): 77-80.
- [13] Wu Z, Jin R, Wang H, *et al.* Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(6): 935-939.
- [14] Peng Y, Chang H, Dai Y, *et al.* Structural and surface effect of MnO₂ for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Proce Environ Sci*, 2013, **18**: 384-390.
- [15] Huang J, Tong Z, Huang Y, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **78**(3): 309-314.
- [16] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *et al.* Deactivation by SO₂ of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **16**(4): 327-337.
- [17] Smirniotis P G, Pena D A, Uphade B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on hombikat TiO₂[J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2001, **40**(13): 2479-2482.
- [18] Tseng H H, Wey M Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts[J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(5): 756-766.
- [19] Zhang C, Tjiu W W, Fan W, *et al.* Aqueous stabilization of graphene sheets using exfoliated montmorillonite nanoplatelets for multifunctional free-standing hybrid films via vacuum-assisted self-assembly[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(44): 18011-18017.
- [20] Shin S, Jang J, Yoon S H, *et al.* A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR[J]. *Carbon*, 1997, **35**(12): 1739-1743.
- [21] Smirniotis P G, Sreekanth P M, Peña D A, *et al.* Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH₃[J]. *Indus & Engin Chem Res*, 2006, **45**(19): 6436-6443.
- [22] Zhao Jin-hai(赵金海). The particle size and crystal surface effect of supported Fe and CoFe alloy catalysts in CO hydrogenation(负载型 Fe 和 CoFe 合金催化剂在 CO 加氢反应中的晶粒尺寸与晶面效应)[D]. Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2012.
- [23] Wagner C D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer, 1979.
- [24] Cao F, Xiang J, Su S, *et al.* The activity and characterization of MnO_x-CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Chem Engin J*, 2014, **243**: 347-354.
- [25] Pena D A, Uphade B S, Smirniotis P G. TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic

tic reduction of NO with NH₃; I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. *J Catal*, 2004, **221**(2): 421–431.

[26] Jin R, Liu Y, Wang Y, *et al.* The role of cerium in the improved SO₂ tolerance for NO reduction with NH₃ over Mn-Ce/TiO₂ catalyst at low temperature [J]. *Appl Catal*

B: Environ, 2014, **148**: 582–588.

[27] Sheng Z, Yufeng H, Jianming X, *et al.* SO₂ poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature NO_x reduction with NH₃ [J]. *J Rare Earths*, 2012, **30**(7): 676–682.

Research of Silicon-based Composite Oxides Supported on Oxided Cocount Shell Active Carbon as Denitration Catalyst at Low Temperature

XING Shuai, JIANG Hong, XIONG Chun-rong, MA Yan-ping

(*Special Glass Key Laboratory of Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228, China*)

Abstract: The cocount shell active carbon (AC) was pretreated with nitric acid, and supported the SiO₂ containing composite oxides by impregnation for denitration at low temperature. The introduction of TiO₂ in manganese oxide enhanced the resistance of catalyst to SO₂, but decreased the denitration activity at low temperature. Comparatively, addition of SiO₂ in the oxides improved not only the resistance of catalyst to SO₂ but also their denitration activity. TEM images indicated that SiO₂ might effectively reduce the crystal size of the composite oxides and improve the dispersion on the carrier surface. NH₃-TPD results showed that the surface acidity of catalysts was improved remarkably after the addition of SiO₂. Moreover, XPS results revealed that the relative content of Mn⁴⁺ in the oxides was increased as well. In addition, pretreating with nitric acid greatly increased the contents of the oxygen-containing groups on the AC surface, which would benefit the adsorption of NH₃ and NO. Under the same denitration conditions, the oxidized AC supported oxides exhibited higher denitration activities compared to those of the raw AC supported ones.

Key words: denitration at low temperature; active carbon; impregnation; SiO₂