

Mn-Mo-W-O_x 脱硝催化剂活性组分的配伍优化

金奇杰^{1,2}, 睦国荣¹, 刘青¹, 沈岳松^{1,2*}, 李慧远^{1,3}, 祝社民^{1,2*}

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 210009;

3. 山东天璨环保科技有限公司, 山东 淄博 255086)

摘要: 采用等体积浸渍法制备系列 Mn-Mo-W-O_x/堇青石和 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂, 用于选择性催化还原 NO。通过 Mn、Mo、W 3 种元素不同配比对催化剂配伍进行优化, 确立 Mn-Mo-W-O_x 最佳配比。采用 XRD、N₂-BET、Py-IR、SEM 以及 XPS 等表征分析催化剂的固相结构、比表面积、酸量、表面形貌和表面元素。结果表明: 当 Mn/Mo/W 元素摩尔比为 10:0.5:1, 载体为 TiO₂ 时, 催化剂的催化性能最优。适量 Mo 掺入 Mn-W-O_x 催化剂可以增大其比表面积, 提高催化剂表面 L 酸酸量以及 Mn⁴⁺ 离子浓度, 从而有效提高了催化剂高温活性。载体替换为 TiO₂ 时催化剂的比表面积和酸量明显提高, 从而增强了催化剂的脱硝性能。

关键词: Mn-Mo-W-O_x; 配方优化; 选择性催化还原; NO

中图分类号: X701.3; O643.3

文献标志码: A

柴油机尾气是氮氧化物(NO_x)的排放源之一, 严重污染生态环境^[1]。柴油机尾气净化已经成为大气污染治理的重点^[2]。常见的脱硝催化剂有贵金属、金属氧化物和分子筛等 3 类^[3], 金属氧化物因其较低的成本、较高的活性和选择性以及抗水热老化性能而有望成为脱硝催化剂工业应用的主流。目前商业应用最为广泛的脱硝催化剂是钒钛体系, 但钒钛催化剂在促进 NO_x 减排的同时, 也易产生有毒固体废弃物, 造成二次污染^[4]。因此, 在柴油机尾气净化领域研发利用选择性催化还原脱除 NO_x 的环境友好型催化剂成为一种迫切需求。

目前, 脱硝催化剂的活性组分主要有 MnO₂^[5-7]、CeO₂^[8-10]、V₂O₅^[11-13]、CuO^[14]、Fe₂O₃^[15-16] 等。其中 MnO_x 由于其特殊的价层电子构型使 Mn 元素具有 +2、+3、+4、+5 等多种不同的价态, 而不同价态 Mn 离子的相互转化能够使锰基脱硝催化剂具有较强的氧化还原能力^[17]。另外, 锰基催化剂表面通常易形成不稳定的氧空位和氧迁移且具有较多的化学吸附氧, 而作为脱硝反应中活性

最高的氧物种, 化学吸附氧浓度的增加对催化活性的提高具有重要促进作用^[18]。WO₃ 和 MoO₃ 作为固体强酸, 可以增强催化剂的酸性, 促进 NH₃ 等反应气体分子在催化剂上的吸附, 同时具有优异的抗硫中毒性能, 因此常被用作助催化剂掺入以提升脱硝催化剂的催化性能^[19-22]。另外, 由于堇青石(简称 CC)瓷片的固体酸性不如催化剂工业应用中常见的 TiO₂, 且活性组分与 TiO₂ 的相互作用通常也强于 CC 瓷片, 即 CC 瓷片作为催化剂载体时其催化活性通常不如 TiO₂ 为载体。因此, 课题组在优化活性组分配比时通常以 CC 瓷片为载体, 以强化不同元素比例组分之间的活性区别。在确定活性组分最佳配比后, 将载体替换为 TiO₂, 从而获得性能优异的脱硝催化剂。

我们旨在通过 Mn、Mo、W 3 种元素不同配比对催化剂配伍进行优化, 同时采用 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附/脱附(N₂-BET)、吡啶吸附红外(Py-IR)、氨气程序升温吸附脱附(NH₃-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术表征催化剂的固相结

收稿日期: 2016-12-20; **修回日期:** 2017-03-01。

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0205500), 国家自然科学基金(51272105), 江苏省社会发展科技支撑计划(BE2013718), 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)(National Key Research and Development Program of China (2016YFC0205500), National Natural Science Foundation of China (51272105), Jiangsu Provincial Science and Technology Supporting Program (BE2013718), Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD))。

作者简介: 金奇杰(1991-), 男, 硕士研究生。E-mail: qijiejie@163.com。(Jin Qi-jie(1991-), male, master degree).

* 通讯联系人, E-mail: sys-njut@163.com; E-mail: szsm313@163.com.

构、比表面积、酸性及表面元素化学信息,探究催化活性影响因素,考察 Mn、Mo、W 元素摩尔比选择性催化还原 NO 的影响,确立 Mn-Mo-W-O_x 最佳配比,然后将载体替换为 TiO₂,从而获得性能优异的脱硝催化剂,为后期催化剂在柴油机尾气的工业应用奠定基础.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别称取适量硝酸锰溶液(50%, 国药化学集团有限公司)、(NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O (AR, 国药化学集团有限公司)、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (AR, 国药化学集团有限公司)、C₆H₈O₇·H₂O (AR, 国药化学集团有限公司)和去离子水混合,搅拌均匀直至溶液呈澄清透明,制得前驱体溶液.称取粒度为 5~8 mm 堇青石(宜兴非金属化工机械厂)瓷片作为载体,将 CC 瓷片置入 10% 的稀硝酸溶液中煮沸 30~60 min,去离子水清洗至清洗液 pH 值为 6.5~7. 根据我们的前期工作可知,堇青石的 NH₃-SCR 脱硝活性非常低,主要起机械增强和负载活性组分的作用^[23].

将预处理好的 CC 瓷片浸入催化剂活性组分前驱体溶液中,室温浸渍 30 min 后置于干燥箱 60 °C 烘干,再以 5 °C·min⁻¹ 升温速度经马弗炉 500 °C 保温 2 h 焙烧,分别重复以上浸渍、干燥、焙烧过程数次,直至活性组分负载量达到 12%.

TiO₂ 为载体时催化剂的制备:分别称取适量硝酸锰溶液、偏钨酸铵、钼酸铵、柠檬酸和去离子水混合,搅拌均匀直至溶液呈澄清透明,制得前驱体溶液,再将适量 TiO₂ 浸渍并干燥焙烧.

1.2 催化剂的表征

采用日本理学公司 Rigaku D max/RB 型 X 射线衍射仪对催化剂进行分析,扫描范围 10 °~80 °,Cu Kα 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 10 °·min⁻¹. 采用日本电子公司(JEOL)生产的 JSM-5900 型扫描电镜观察催化剂样品的表面形貌. 采用 AXIS ULTRA DLD 进行 X 射线光电子能谱测试,样品在 100 °C 下干燥 24 h.

催化剂比表面积、孔容孔径采用的设备为美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020M V3.00H 型比表面积及微孔分析仪,样品测试前经 350 °C 真空处理 3 h,以 N₂ 为吸附质,在-196 °C 进行测试. 催化剂载体的酸性以吡啶为探针分子,采用 Frontier 傅里

叶红外光谱仪分别在常温、100 和 300 °C 下测试,光谱分辨率为 2 cm⁻¹. 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)在 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET-3000 仪器上进行,用 30 mL·min⁻¹ 氨气在 450 °C 下吹扫 1 h,得到表面洁净的样品,然后降至 100 °C 后吸附 NH₃ 至饱和,切换成氦气,再以 10 °C·min⁻¹ 升至 600 °C.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床反应器石英管内进行,石英管内径为 8 mm,外径为 10 mm. 反应温度由程序控温炉控制,模拟的气体的组成为: NO (1 000 ppm)、NH₃(1 000 ppm)、O₂(10%)、N₂ 为载气,空速 5 000 h⁻¹,气流总量 1 000 mL·min⁻¹,催化剂用量 12 mL. 气体流量由专属质量流量计控制,采用德国 MRU VarioPlus 烟气分析仪测试反应进出口 NO_x 的浓度值,每个温度测试点均稳定反应 30 min 后读取 NO_x 的浓度值. 催化剂的脱硝活性由式 1 所示: $\eta = ([NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}) / [NO_x]_{in} \times 100\%$ (1)

2 结果与讨论

2.1 催化活性

2.1.1 二元活性组分催化活性 图 1 为不同 Mn/Mo 摩尔比的 Mn-Mo-O_x 系列催化剂 NH₃-SCR 的活性变化曲线. 可以看出,不同 Mn、Mo 配比的二元

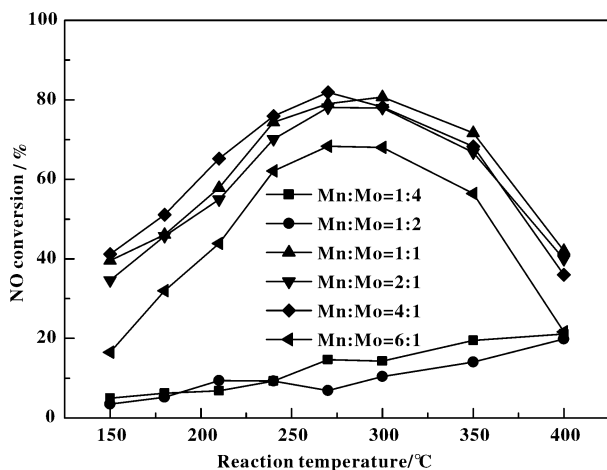


图 1 反应温度对 Mn-Mo-O_x 催化活性的影响

Fig.1 Effects of reaction temperature on catalytic activity over Mn-Mo-O_x

活性组分配方,当 Mo 元素的摩尔质量高于 Mn 元素的摩尔质量时,其在 150~400 °C 的温度窗口内,催化剂的脱硝活性呈现直线上升的趋势但均处于较

低水平;随着 Mn 元素的增加且高于 Mo 元素的摩尔质量时,活性曲线呈抛物线状,催化剂的最佳脱硝活性温度点会逐渐向低温区域偏移.当 Mn : Mo=4 : 1 且反应温度为 270 ℃ 时,催化剂的脱硝活性最佳,可达 81.87%,且在 200 ~ 365 ℃ 温度范围内,催化活性高于 60%.

图 2 为不同 Mn/W 摩尔比的系列催化剂 NH₃-SCR 的活性变化曲线.可以看出,与 Mn-Mo-O_x 催

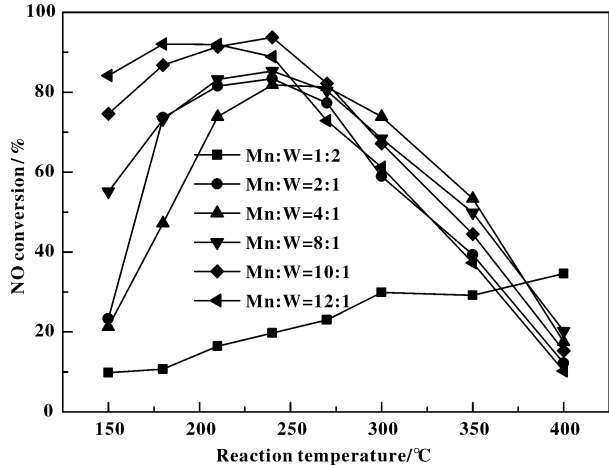


图 2 反应温度对 Mn-W-O_x 催化活性的影响
Fig. 2 Effects of reaction temperature on catalytic activity over Mn-W-O_x

化剂相比, Mn/W 摩尔比逐渐变化时 Mn-W-O_x 催化剂脱硝活性遵循类似的变化规律.不同 Mn、W 配比的二元活性组分配方,当 W 元素的摩尔质量高于 Mn 元素的摩尔质量,催化剂在 150 ~ 400 ℃ 温度窗口内的脱硝活性普遍较低;随着 Mn 元素相对含量的增加,活性曲线呈抛物线状,催化剂的低温活性明显提高,最佳活性温度点逐渐向低温段偏移.当 Mn : W=10 : 1 时,催化剂在 240 ℃ 达到最佳脱硝活性,最佳脱硝活性为 93.75%,且在 180 ~ 300 ℃ 温度范围内,催化活性高于 65%.虽然 Mn : W=12 : 1 时催化剂在 200 ℃ 以下活性更高,但 240 ~ 400 ℃ 温度范围内活性均有所下降.综合考虑催化剂的整体活性和应用脱硝领域,取 Mn : W = 10 : 1 为 Mn-W-O_x/CC 催化剂的最佳配方.

图 3 为不同 Mo/W 摩尔比的系列催化的脱硝活性变化曲线.可以看出,与 Mn-Mo-O_x 和 Mn-W-O_x 系列催化剂相比,不同 Mo/W 配比的二元活性组分配方,催化剂在 150 ~ 400 ℃ 的温度窗口内的脱硝活性普遍较低.另外,脱硝活性随着温度升高而增

加,这可能是因为 W 元素能够提高催化剂的高温活性.

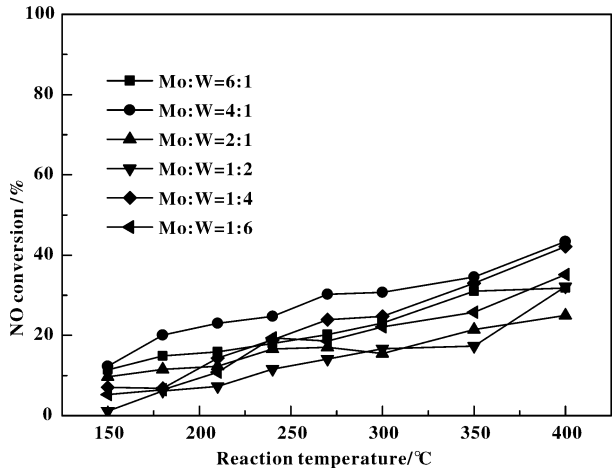


图 3 反应温度对 Mo-W-O_x 催化活性的影响
Fig. 3 Effects of reaction temperature on catalytic activity over Mo-W-O_x

综合比较 Mn、Mo 和 W 3 种元素不同配比制备的 Mn-Mo-O_x、Mn-W-O_x 和 Mo-W-O_x 系列催化剂脱硝活性,确定二元复合氧化物活性组分的最佳配比为 Mn : W=10 : 1 (简称为 Mn-W-O_x/CC),可以作为三元复合氧化物活性组分的基础.

2.1.2 三元活性组分催化性能 图 4 为 Mn、Mo、W 3 种元素不同配比的系列催化剂 NH₃-SCR 的活

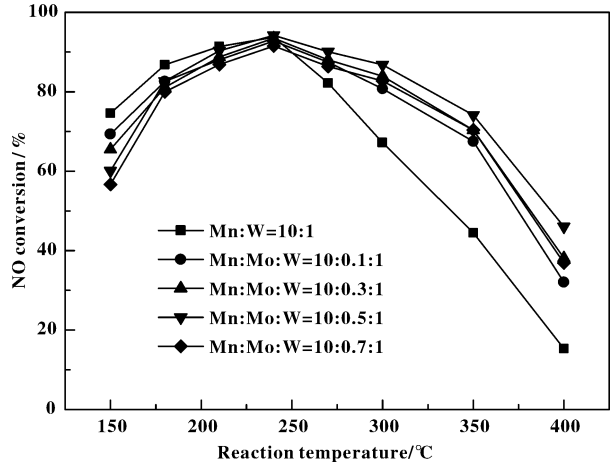


图 4 反应温度对 Mn-Mo-W-O_x 催化活性的影响
Fig. 4 Effects of reaction temperature on catalytic activity over Mn-Mo-W-O_x

性变化曲线.可以看出,Mo 元素的掺入对催化剂的脱硝活性有着显著的影响.在 Mn-W-O_x/CC 的条件下,掺入少量的 Mo 即会使得催化剂的高温活性

($>270\text{ }^{\circ}\text{C}$) 具有明显的提升, 而当 $\text{Mn}:\text{Mo}:\text{W}=10:0.5:1$ 时, 催化剂的高温活性提升幅度最大, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应温度下催化活性提高 30.74% . 另外, 与 $\text{Mn-W-O}_x/\text{CC}$ 催化剂相比, Mo 元素的添加会使催化剂低温活性有所下降, 且随着 Mo 相对含量的增加其下降趋势也在逐渐增大. 综合考虑 Mo 掺入对 $\text{Mn-W-O}_x/\text{CC}$ 催化活性的影响, 选择 $\text{Mn}:\text{Mo}:\text{W}=10:0.5:1$ 为三元活性组分的最佳配比, 其最高活性在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 94.2% , 且在 $150\sim375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 催化活性高于 60% .

图 5 是在 $\text{Mn}:\text{Mo}:\text{W}=10:0.5:1$ 条件下, 载体对催化剂活性的影响曲线. 可以看出, 载体对

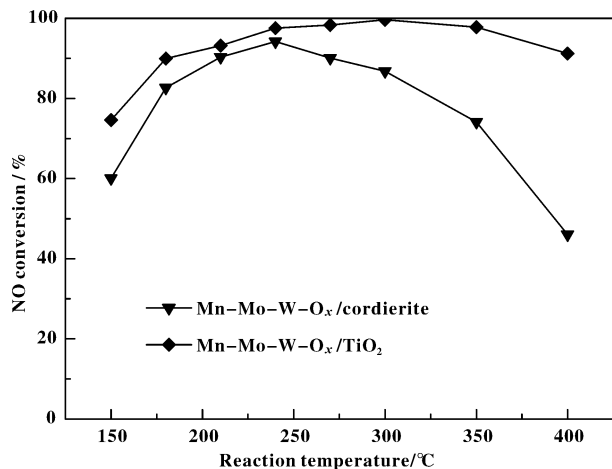


图 5 载体对 Mn-Mo-W-O_x 催化活性的影响

Fig. 5 Effects of catalyst carrier on catalytic activity over Mn-Mo-W-O_x

催化剂的脱硝活性有着显著的影响. 以 TiO_2 为载体, Mn 、 Mo 和 W 为最佳配比时, 催化剂的整体活性均得以提高, 尤其是高温活性提升幅度最大. $\text{Mn-Mo-W-O}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最高活性 (99.63%), 且其在 $200\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时活性均高于 90% . 这可能是因为 TiO_2 的比表面积、酸性、氧化还原性等性能都高于堇青石.

图 6 是 $\text{Mn-Mo-W}/\text{TiO}_2$ 催化剂 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下分别通入 5% 水蒸气, 200 ppm SO_2 和两者共混时催化剂脱硝活性随时间的变化以及 20 h 后停止通入, $\text{Mn-Mo-W}/\text{TiO}_2$ 催化活性随时间的恢复情况. 可以看出, 对于单纯的通入 H_2O , 催化剂活性变化并不明显, 长时间的通入对催化活性也基本无影响, 即单独的少量 H_2O 对催化活性没有影响, 主要是因为水蒸气在催化剂表面的竞争吸附对于 NH_3 来说

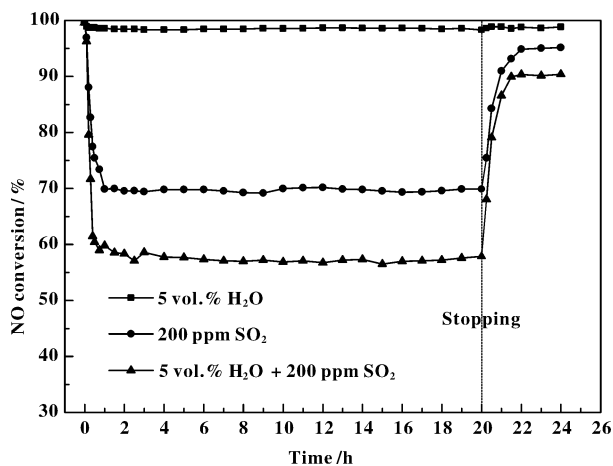


图 6 $\text{Mn-Mo-W-O}_x/\text{TiO}_2$ 抗中毒能力测试

Fig. 6 NO conversions of $\text{Mn-Mo-W-O}_x/\text{TiO}_2$ in the presence of H_2O and SO_2

相对微弱, 不影响 NH_3 在催化剂表面吸附脱附过程. 当单独通入 SO_2 时, 催化剂活性下降, $1\sim2\text{ h}$ 后基本维持稳定. 最后, 当 SO_2 和水蒸气同时通入体系时, 催化剂活性下降更为明显, 主要由于温度过低 ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, NH_3 、 H_2O 和 SO_2 之间极易反应生成硫酸铵盐, 严重堵塞催化剂表面活性位. 20 h 后, 催化剂活性部分恢复, 主要由于部分硫酸铵盐的分解, 但相对于初始活性, 活性仍呈下降趋势, 主要是由于温度过低, 催化剂表面的一些孔道严重堵塞, 硫酸铵盐很难在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分解.

2.2 固相结构

图 7 表述的是不同温度焙烧的 4 组催化剂 XRD 谱图. 核对 PDF 卡片后分析可知, 图谱中有 4 个主要晶相: $2\theta=10.45^{\circ}$ 、 21.72° 、 28.44° 等衍射峰

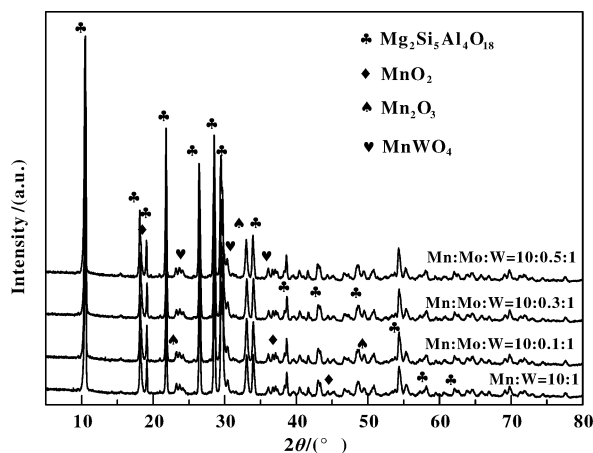


图 7 不同催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of different catalysts

对应 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$ (PDF 89-1485) 晶相; $2\theta = 23.08^\circ$ 、 32.87° 、 55.04° 等衍射峰对应 Mn_2O_3 (PDF 78-0390) 晶相; $2\theta = 19.11^\circ$ 、 37.12° 、 45.06° 等衍射峰对应 MnO_2 (PDF 44-0992) 晶相; $2\theta = 18.35^\circ$ 、 29.80° 、 30.26° 等衍射峰对应 MnWO_4 (PDF 72-0478) 晶相. 另外, Mo 和 W 元素处于同一副族, 物理化学性质相似, 且 MnWO_4 和 MnMoO_4 的 XRD 衍射峰位置近乎重叠. 掺入 Mo 后图谱中没有出现对应的衍射峰, 可能原因是 Mo 以 MnMoO_4 的形式存在于催化剂中. 最后, Mo 掺入后催化剂的峰强和位置均没有明显的变化, 说明 Mo 掺入对催化剂活性的影响不是因晶相变化造成.

2.3 织构参数

表 1 是 3 组 Mn-Mo-W-O_x 催化剂的比表面积、孔容以及平均孔径数据. 可以看出, Mn-Mo-W-O_x

表 1 催化剂载体的比表面积、孔容和平均孔径
Table 1 Textual characteristics of Ti-Si-O_x

Sample	S_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{pore} / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_{pore} /nm
Mn-W-O _x /CC	1.19	0.006	21.99
Mn-Mo-W-O _x /CC	2.56	0.012	19.13
Mn-Mo-W-O _x /TiO ₂	60.0	0.278	18.52

系列催化剂为介孔催化材料. Mn-W-O_x/CC 的比表面积为 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 21.99 nm. MoO_3 相

对含量的增加, 催化剂平均孔径减小, 导致总孔容有所增大. Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂比表面积增大为 $2.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径减小为 19.13 nm. 另外, 当载体替换为 TiO_2 时, 催化剂的比表面积增大为 $60.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 比表面积增大能够有更多的酸性位点暴露在反应气体中且能够更好地吸附 NO, NH_3 等反应气体分子. 因而当适量 Mo 掺入 Mn-W-O_x 催化剂, 比表面积增大时, 其脱硝活性有所提高; 而载体为 TiO_2 时催化剂活性最高.

2.4 固体酸性

图 8 (a)、(b)、(c) 分别表述的是 Mn-W-O_x/CC、Mn-Mo-W-O_x/CC 和 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂的吡啶吸附红外光谱谱图. 据文献报道, 吡啶与 Bronsted 酸形成的 PyH^+ 在 1540 cm^{-1} 附近出现特征峰, 而与 Lewis 酸形成的配合物 Py-L 特征峰则出现在 1450 和 1590 cm^{-1} 附近^[24-25]. 可以看出, Mn-W-O_x/CC、Mn-Mo-W-O_x/CC 以及 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂均在 1450 cm^{-1} 附近出现特征峰, 而 1540 cm^{-1} 附近没有明显的特征峰, 即 Mn-W-O_x/CC、Mn-Mo-W-O_x/CC 以及 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂均主要显 L 酸性. 另外, 温度升高时 Mn-W-O_x/CC 的特征峰面积下降较为明显, Mn-Mo-W-O_x/CC 的特征峰面积减小趋势不明显, 而 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂即使在 300°C 时其特征峰仍然较为明显. 换言之, Mo 掺入后, Mn-Mo-W-O_x/CC 在高温下具有更多的酸性位, 而载体为 TiO_2 时催化剂具有最多的酸性位.

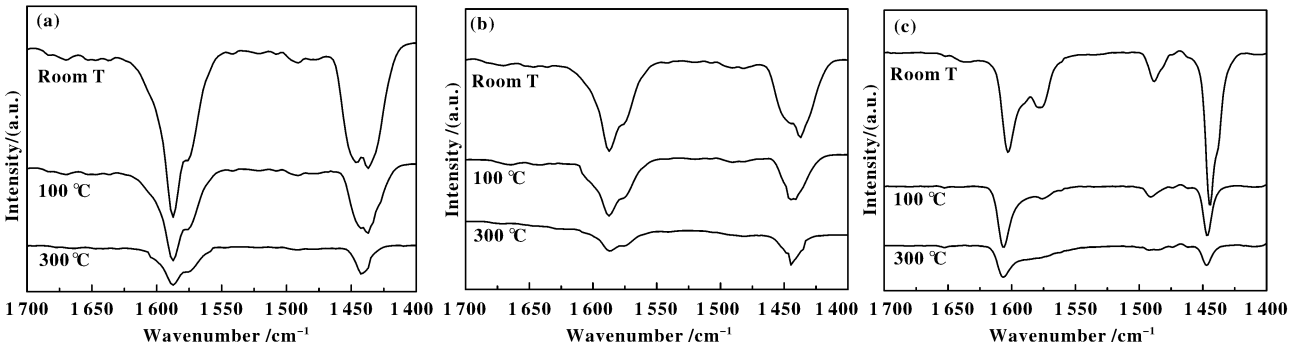


图 8 (a) Mn-W-O_x/CC, (b) Mn-Mo-W-O_x/CC 和 (c) Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂的 Py-IR 谱图

Fig. 8 Py-IR spectra of (a) Mn-W-O_x/CC, (b) Mn-Mo-W-O_x/CC and (b) Mn-Mo-W-O_x/TiO₂

据文献报道, L 酸能够吸附 NO, 即当催化剂载体 L 酸酸量增加时表面能够更易吸附 NO 并与其反应生成 NO_2 ^[26-27]. 反应气体中适量 NO_2 的生成, 有利于脱硝反应的进行和活性的提高^[28]. 因此, 适量

Mo 掺入 Mn-W-O_x/CC 或者载体为 TiO_2 , 使得 Mn-Mo-W-O_x/CC 和 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 表面 L 酸酸量较大时, 催化剂具有较好的脱硝活性, 而 Mn-W-O_x/CC 催化剂的活性尤其是高温活性相对较差.

表 2 催化剂载体表面 B 酸和 L 酸分布及浓度
Table 2 Concentration and distribution of Bronsted and Lewis sites on Ti-Si-O_x

Sample	100 ℃ /(μmol · g ⁻¹)		300 ℃ /(μmol · g ⁻¹)	
	B	L	B	L
Mn-W-O _x /CC	0	8.34	0	2.28
Mn-Mo-W-O _x /CC	0	14.77	0	6.79
Mn-Mo-W-O _x /TiO ₂	0	32.50	0	13.50

2.5 表面形貌

图 9(a)、(b) 分别为载体是堇青石时 Mn-W-O_x/CC 和 Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂在 5 000 放大倍数下的表面形貌 SEM 照片. 可以看出, Mn-W-O_x/CC 催化剂的颗粒尺寸较大, 直径为 5 μm 左右; 与 Mn-W-O_x/CC 相比, Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂部分

颗粒直径减小为 2 ~ 3 μm. 可能是因为 Mo 掺入后抑制了 Mn-W-O_x/CC 催化剂部分晶粒生长, 使得催化剂平均粒径减小. 众所周知, 粒径的减小有利于脱硝催化剂获得更大的比表面积, 同时使反应气体更易于与催化剂接触, 对催化脱硝活性的提高具有一定的增益作用.

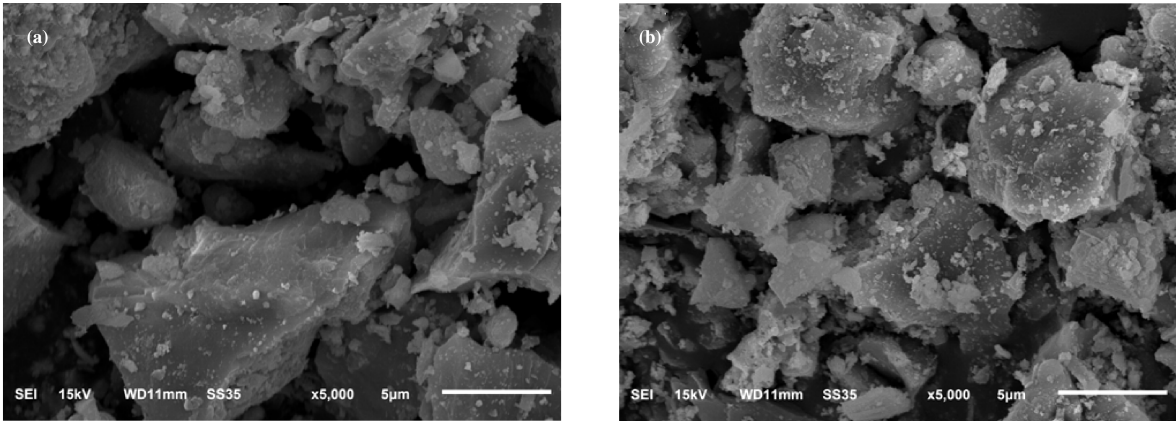


图 9 Mn-Mo-W-O_x 系列催化剂样品的扫描电镜照片
Fig. 9 SEM images of Mn-Mo-W-O_x

2.6 表面元素分析

图 10(a)、(b)、(c)、(d) 分别为 Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂 Mn 2p、O 1s、W 4f 和 Mo 3d 的 XPS 图谱. 表 3 是依据 XPS 积分面积计算得出的催化剂表面原子浓度. 如图 10(a) 所示, Mn 2p 谱图在 653.6 和 641.7 eV 左右分别代表 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2}, 其中 Mn 2p_{3/2} 谱图可以分为 642.8 和 641.8 eV 分成两个峰, 分别归因于 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺[29]. 据文献报道, MnO_x 的 SCR 活性与其价态有关, 其大小顺序为 MnO₂>Mn₂O₃>MnO[30]. Mo 掺入后催化剂表面 Mn⁴⁺ 离子浓度增加, 可能是因为 Mo 的掺入抑制了 Mn⁴⁺ 向 Mn³⁺ 转化, 这有利于脱硝催化活性的提高. 另外, Mo 掺入后催化剂中 Mn 2p 谱峰没有明显偏移, 说明 Mo 掺入后 Mn 的化学环境没有明显变化.

如图 10(b) 所示, O 1s 谱峰由两种表面氧化物组成: 化学吸附氧(532 eV 左右, 标记为 O_α)和晶格氧(530 eV 左右, 标记为 O_β) [30-31]. Mn : W=10 : 1 时催化剂 O_α/(O_α+O_β) 的比值为 0.71, 而适量 Mo 掺入时催化剂表面的 O_α/(O_α+O_β) 的比值降为 0.64. 如图 10(b) 所示, 化学吸附氧浓度的变化主要是因为 Mo 掺入后催化剂表面晶格氧浓度增大, 可能是由于 Mo 的掺入提高了催化剂表面高价态金属氧化物的相对含量. 文献中报道在 SCR 脱硝反应中化学吸附氧是活性最高的氧化物, 对氧化反应具有重要促进作用[18,32]. 换言之, 化学吸附氧浓度的增加对脱硝活性的提高具有促进作用. 这可能是适量 Mo 掺入后 Mn-W-O_x/CC 催化剂低温活性有所降低的一个重要原因.

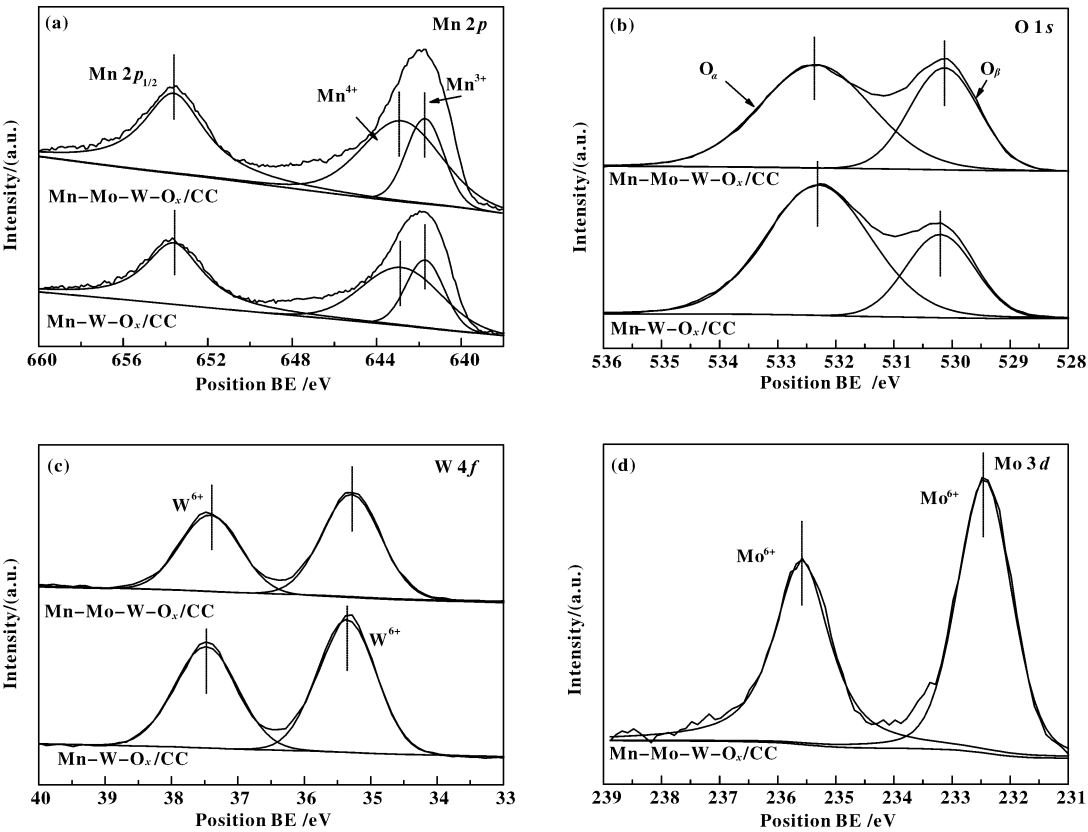


图 10 Mn-Mo-W-O_x 系列催化剂的 XPS 谱图 (a) Mn 2*p*; (b) O 1*s*; (c) W 4*f*; (d) Mo 3*d*

Fig. 10 XPS spectra of Mn-Mo-W-O_x(a) Mn 2*p*; (b) O 1*s*; (c) W 4*f*; (d) Mo 3*d*

表 3 催化剂表面原子浓度		
Table 3 Atomic ratios of different catalysts		
Sample	O _α /(O _α +O _β)	Mn ⁴⁺ /(Mn ³⁺ +Mn ⁴⁺)
Mn-W-O _x /CC	0.71	0.63
Mn-Mo-W-O _x /CC	0.64	0.69

图 10 (c) 是 Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂 W 4*f* 的 XPS 图谱. 可以看出, Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂表面 W 元素的电子结合能与纯 WO₃ 相同^[33], 即催化剂表面 W 元素是以 +6 价形式存在, 与 XRD 结果 (MnWO₄) 吻合. 文献报道 WO₃ 有利于催化剂表面电子传输和氧化还原性能的提高^[34]. 另外, Mo 掺入 Mn-W-O_x/CC 催化剂后 W 4*f* 向低电子结合能偏移, 表明 MnO₂、MoO₃ 和 WO₃ 的相互作用随着 Mo 的掺入而有所降低. 这可能是 Mo 掺入提高 Mn-W-O_x/CC 催化剂脱硝活性的一个原因. 最后, 如图 10 (d) 所示, Mn-Mo-W-O_x/CC 催化剂中 Mo 元素的电子结合能与 MoO₃ 相同^[35], 即催化剂表面 Mo 元素是以 +6 价形式存在, 与 XRD 猜想结果 (MnMoO₄)

吻合.

3 结论

以堇青石瓷片为载体, 通过 Mn、Mo、W 3 种元素的不同配比对催化剂进行配伍优化, 得到催化剂组分最佳配比, 然后将载体替换为 TiO₂ 制备出脱硝性能优异的催化剂. 研究发现, 适量 Mo 掺入 Mn-W-O_x/CC 催化剂可以增大其比表面积, 提高催化剂表面 L 酸酸量以及 Mn⁴⁺ 离子浓度, 从而有效提高了催化剂高温活性. TiO₂ 作为载体也可以显著提高催化剂的比表面积和酸量, 从而明显增强催化性能. 另外, Mo 掺入后催化剂化学吸附氧浓度的降低可能是其低温活性降低的主要原因. Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ 催化剂脱硝性能最优, 5 000 h⁻¹ 空速条件下, 催化剂最高活性在 300 ℃ 时达到 99.6%. 最后, 以 TiO₂ 为载体, 在 Mn、Mo、W 3 种元素最佳配比的条件下, 催化剂具有一定的抗中毒能力但仍然需要后期通过组分掺杂或工艺改进来提高, 以满足工业应用催化剂的性能要求.

参考文献:

- [1] a. Xing Shuai (邢帅), Jiang Hong (姜宏), Xiong Chun-rong (熊春荣), *et al.* Research of silicon-based composite oxides supported on oxidized cocount shell active carbon as denitration catalyst at low temperature (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) [J]. *J Mol Catal(Chin)* (分子催化), 2016, **30** (2): 140–150.
- 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. Xu Yao (徐尧), Zou Gu-chu (邹谷初), Wang Shu-jie (王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-CoO₂ for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 LiCoO₂ 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.
- d. 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.
- [2] a. Chen J H, Cao F F, Qu R Y, *et al.* Bimetallic cerium-copper nanoparticles embedded in ordered mesoporous carbons as effective catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *J Coll Interf Sci*, 2015, **456**: 66–75.
- b. Tang Fu-shun (唐富顺), Zhao Hui (赵辉), Liu Jin (刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles9 担载型 Co/ SM-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.
- c. 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.
- d. 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 NH₃ (制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH₃ 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.
- e. 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 TiO₂ loaded on semi-coke prepared by sol-gel method (溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 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.
- [3] a. Wang Lu-yuan (王鲁元), Cheng Xing-xing (程星星), Wang Zhi-qiang (王志强), *et al.* Recent research progress in catalytic reduction of NO_x at low temperature (低温催化脱硝技术的研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2016, **35**(7): 2222–2235.
- b. Su Qian (苏潜), Huang Yan (黄妍), Zhang Yin (张颖), *et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH₃ of Cu-SAPO-34 (铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 151–158.
- c. Yu Rui (喻瑞), Zhao Zhen-chao (赵侦超), Zhang Zhen-yu (张振宇), *et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH₃ (Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH₃-SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428–434.
- [4] Zhang S L, Zhong Q. Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃ [J]. *J Sol Sta Chem*, 2015, **221**: 49–56.
- [5] Zhou L L, Li C T, Zhao L K, *et al.* The poisoning effect of PbO on Mn-Ce/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **389**: 532–539.
- [6] Qiu L, Pang D D, Zhang C L, *et al.* In situ IR studies of Co and Ce doped Mn/TiO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **357**: 189–196.
- [7] Li Jun (李军), Pan Lei (潘磊), Wang Ji-tong (王际童), *et al.* Low-temperature removal of NO by spherical activated carbon loaded with MnO_x-CeO₂ and melamine (球形活性炭担载 MnO_x-CeO₂ 和三聚氰胺的低温脱硝行为研究) [J]. *J Inorg Mater* (无机材料学报), 2016, **31**(11): 1–7.
- [8] Jin Q J, Shen Y S, Zhu S M. Effect of fluorine additive

- on CeO₂(ZrO₂)/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Coll Interf Sci*, 2017, **487**: 401–409.
- [9] Tao F, Yang S S, Yang P, *et al.* Effects of support property on the catalytic performance of CeO₂-ZrO₂-CrO_x for 1,2-dichloroethane oxidation [J]. *J Rare Earths*, 2016, **34**(4): 381–389.
- [10] Li Jian-guang (李建光), Huang Yan (黄妍), Peng Li-li (彭莉莉). Performance of a novel CeO₂/HBEA catalyst for NO reduction with NH₃ and its property against the effect of H₂O and SO₂ (新型 CeO₂/HBEA 催化剂上 NH₃ 低温还原 NO 活性及抗毒性能研究) [J]. *J Mol Catal(Chin)* (分子催化), 2012, **26**(1): 52–61.
- [11] Lian Z H, Liu F D, He H. Effect of preparation methods on the activity of VO_x/CeO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(1): 389–396.
- [12] Zhao X, Huang L, Li H R, *et al.* Highly dispersed V₂O₅/TiO₂ modified with transition metals (Cu, Fe, Mn, Co) as efficient catalysts for the selective reduction of NO with NH₃ [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(11): 1886–1899.
- [13] Liu X, Li J H, Li X, *et al.* NH₃ selective catalytic reduction of NO: A large surface TiO₂ support and its promotion of V₂O₅ dispersion on the prepared catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(6): 878–887.
- [14] Yu Y K, Chen J S, Wang J X, *et al.* Performances of CuSO₄/TiO₂ catalysts in selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(2): 281–287.
- [15] Ma L J, Ma H B, Gao N X, *et al.* Controllable synthesis of α-Fe₂O₃ nanotubes with high surface area: Preparation, growth mechanism, and its catalytic performance for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *J Mater Sci*, 2016, **51**(4): 1959–1965.
- [16] Wang Dong (王栋), Zhang Xin-li (张信莉), Peng Jian-sheng (彭建升), *et al.* Effect of calcination temperature on selective catalytic reduction of NO_x over γ-Fe₂O₃ catalysts prepared with microwave assistance (煅烧温度对 γ-Fe₂O₃ 催化剂结构及其脱硝活性的影响) [J]. *Res Environ Sci(环境科学研究)*, 2015, **28**(5): 808–815.
- [17] Jiang H, Wang C, Wang H, *et al.* Synthesis of highly efficient MnO_x catalyst for low-temperature NH₃-SCR prepared from Mn-MOF-74 template [J]. *Mater Lett*, 2016, **168**: 17–19.
- [18] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(13): 2217–2220.
- [19] Chang H Z, Li J H, Yuan J, *et al.* Ge, Mn-doped CeO₂-WO₃ catalysts for NH₃-SCR of NO_x: Effects of SO₂ and H₂ regeneration [J]. *Catal Today*, 2013, **201**: 139–144.
- [20] Guo Zhi-min (郭志敏), Yuan Jian (袁坚), Peng Xiao-jin (彭小晋), *et al.* The effect of sodium salts on catalytic activity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ over NH₃-SCR reaction (钠盐对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 反应活性的影响) [J]. *J Mol Catal(Chin)* (分子催化), 2016, **30**(6): 547–556.
- [21] Kwon D W, Nam K B, Hong S C. Influence of tungsten on the activity of a Mn/Ce/W/Ti catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **497**: 160–166.
- [22] Xia H, Liu B S, Li Q, *et al.* High capacity Mn-Fe-Mo/FSM-16 sorbents in hot coal gas desulfurization and mechanism of elemental sulfur formation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **200**: 552–565.
- [23] Zong Yu-hao (纵宇浩), Shen Yue-song (沈岳松), Wang Yu-yun (王玉云), *et al.* Compatibility optimization and de-NO_x influencing factors of Ce-Sn-W-O_x catalyst (Ce-Sn-W-O_x 催化剂的配伍优化及脱硝影响因素) [J]. *Chin J Environ Engineer (环境工程学报)*, 2015, **9**(3): 1329–1336.
- [24] Lercher J A, Gründling C, Eder-Mirth G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules [J]. *Catal Today*, 1996, **27**: 353–376.
- [25] Jing G H, Li J H, Yang D, *et al.* Promotional mechanism of tungsten on selective catalytic reduction of NO_x by methane over In/WO₃/ZrO₂ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **91**(1/2): 123–134.
- [26] Zhang S L, Zhong Q, Shen Y G, *et al.* New insight into the promoting role of process on the CeO₂-WO₃/TiO₂ catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *J Coll Interf Sci*, 2015, **448**: 417–426.
- [27] Wang Z Q, Sklyarov A V, Keulks G W. TPD study of the interaction of oxygen and NO with reduced Cu/ZSM-5 [J]. *Catal Today*, 1997, **33**(1/3): 291–302.
- [28] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnCe oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [J]. *Chem*, 2010, **78**(9): 1160–1166.
- [29] Zhou A Y, Yu D Q, Yang L, *et al.* Combined effects Na

- and SO₂ in flue gas on Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃ simulated by Na₂SO₄ doping [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **378**: 167–173.
- [30] Luo S P, Zhou W T, Xie A J, *et al.* Effect of MnO₂ polymorphs structure on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over TiO₂-palygorskite [J]. *Chem Engineer J*, 2016, **286**: 291–299.
- [31] Meng D M, Zhan W C, Guo Y, *et al.* A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature: Promotional role of Sm and its catalytic performance [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(10): 5973–5983.
- [32] Jin Q J, Shen Y S, Zhu S M, *et al.* Effect of praseodymium additive on CeO₂(ZrO₂)/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Rare Earths*, 2016, **34**(11): 1111–1120.
- [33] Li J Y, Song Z X, Ning P, *et al.* Influence of calcination temperature on selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over CeO₂-ZrO₂-WO₃ catalyst [J]. *J Rare Earths*, 2015, **33**(7): 726–735.
- [34] Ke D N, Liu H J, Peng T Y, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles [J]. *Mater Lett*, 2008, **62**(3): 447–450.
- [35] Mesquita T J, Chauveau E, Mantel M, *et al.* A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **270**: 90–97.

Compatibility Optimization of Mn-Mo-W-O_x Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃

JIN Qi-jie^{1,2}, SUI Guo-rong¹, LIU Qing¹, SHEN Yue-song^{1,2,*}, LI Hui-yuan^{1,3}, ZHU She-min^{1,2,*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2. Jiangsu Collaborative Innovation Center For Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

3. Shandong Gemsky Environmental Technology Co, Zibo 255086, China)

Abstract: A series of Mn-Mo-W-O_x/cordierite and Mn-Mo-W-O_x/TiO₂ catalysts were prepared by volumetric impregnation method and tested for selective catalytic reduction of NO by NH₃. Mn-Mo-W-O_x compatibility was designed to obtain the optimum proportion. These catalysts were characterized by XRD, N₂-BET, Py-IR, SEM and XPS to analyze the phase structure, specific surface area, acid content and the catalyst surface element. Results showed that the catalyst with the Mn/Mo/W molar ratio of 10 : 0.5 : 1, supported on TiO₂, exhibited the best catalytic activity for NH₃-SCR. The appropriate addition of Mo could enlarge the specific surface area, increase the amount of Lewis acid sites and the concentration of Mn⁴⁺, which was beneficial for the catalytic activity at the high temperatures. In addition, TiO₂ as the catalyst carrier could increase the specific surface area and the amount of acid sites, so that the catalytic performance would be enhanced.

Key words: Mn-Mo-W-O_x; formula optimization; selective catalytic reduction; NO