

水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究

唐 南, 黄 妍*, 李元元, 赵永谦, 周 婷, 张俊丰, 杨柳春

(湘潭大学 环境与资源学院, 环境工程与科学系, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 采用水热法制备了 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ 催化剂, 在固定床模拟燃煤烟气气氛下考察其脱硝活性, 并研究催化剂的抗水抗硫性能; 采用 XRD、BET、TEM、TG、XPS 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 技术对催化剂进行了表征. 结果表明, 一步水热法制备的 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$) 催化剂, 在 80 °C 时 NO_x 脱除率为 90%, 120 °C 脱硝效率达到 99%. 表征发现一步水热法合成的催化剂 Mn 和 Fe 之间存在较强的相互作用, Fe 的掺杂可降低锰的起始还原温度, 促进低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应. 且其较大的比表面积以及较低的晶化程度使其具有较高的催化 NO_x 活性. 采用液相沉积-两步水热法制备的催化剂 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5\text{HT}$ 在温度区间为 150~250 °C 内, NO_x 脱除效率达到 98% 以上, 同时该催化剂表现出较优的抗水抗硫性能, 10% H_2O 和 0.6% SO_2 同时作用 8 h, NO 转化率仍维持在 73% 左右, 优于一步水热法合成的催化剂, 且经 500 °C 活化再生后, 催化剂活性可基本恢复. 这可能是由于 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5\text{HT}$ 催化剂中, FeO_y 分散在 MnO_x 表面, 减少了硫酸铵盐和硫酸锰的沉积, 提高了催化剂抗硫抗水性能.

关键词: $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ 催化剂; 水热法; 抗水抗硫; 低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氮氧化物(NO 和 NO_2), 主要来源于汽车尾气, 化石燃料燃烧以及工业废气, 是大气污染的主要污染物之一. 它们会导致一系列严重的环境问题, 如光化学烟雾、酸雨、臭氧损耗和温室效应等^[1]. NH_3 选择性催化还原 NO (Selective catalytic reduction of NO with NH_3 , $\text{NH}_3\text{-SCR}$) 技术, 具有高选择性和高效性, 在固定源烟气脱硝中使用最广泛. SCR 催化剂是该技术的核心, 对实现 NO_x 的高效脱除至关重要^[2]. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 体系催化剂为目前工业上常用的商业催化剂, 反应温度一般在 350~400 °C 左右, SCR 脱硝装置一般置于除尘和脱硫装置之前, 但此段烟气中含有的大量灰尘、微量元素 (如 K、Na、Ca、As 等) 及 SO_2 等气体, 易使催化剂失去活性^[3-4]. 将脱硝装置置于除尘和脱硫装置之后时, 可有效避免上述问题. 但现在商用催化剂在该区域的温度 (<160 °C) 条件下, 难以保证其脱硝活性^[5]. 因此, 开发在低温段具有良好 SCR 活性的催化剂成为了烟气脱硝领域的一个重要研究方向.

目前研究的低温 SCR 催化剂的活性组分以过渡金属为主, 主要包括 V、Ce、Cu、Mn、Fe、Cr 等.

其中, Mn/TiO_2 、 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 及 Fe-MnO_x 等 Mn 系金属氧化物催化剂在低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应过程中显示出相对较高的活性. 氧化锰基催化剂在低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中表现出较高的催化性能^[6], 这很可能与锰的价电子结构有关, 锰价电子结构为 $3d^54s^2$, 即有 7 个价电子^[7], 相对其他过渡金属具有更多可变价态, 且在低温条件下各氧化态之间容易转换, 从而导致它对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应有较强的低温催化活性^[8]. 研究发现氧化锰的氧化态和晶体结构以及表面结构等多种因素决定着催化性能. 此外, 大量文献研究表明, 部分过渡金属元素作助剂可有效提高催化剂的低温脱硝活性^[9-10]. France 等^[11] 将 Ce 掺杂进 FeMnO_x 催化剂, 发现该催化剂在 90 °C 时低温 SCR 活性达到 95%, 研究发现 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 的存在是催化剂具有较高活性的原因之一. 根据文献报道发现, 铁锰催化剂多采用共沉淀法及柠檬酸法制备, 而对于水热法制备铁锰催化剂低温脱硝方面的研究鲜有报道. 我们以水热法制备了一系列 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ 脱硝催化剂, 研究不同投料方式对催化剂低温 SCR 脱硝性能及抗水抗硫性能的影响.

收稿日期: 2018-02-07; **修回日期:** 2018-03-25.

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金项目 (14K094) (The platform innovation fund project in hunan province college and universities (14K094)).

作者简介: 唐南 (1993-), 女, 硕士生, E-mail: 327399389@ qq.com. (Tang Nan (1993-), Female, Master degree candidate, E-mail: 327399389@ qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: xtuhy@ 163.com.

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

氧化锰纳米颗粒的制备：称取一定量的乙酸锰(0.02 mol)加入 10 mL 去离子水和 30 mL 乙二醇搅拌溶解，置于 100 mL 水热反应釜中，180 ℃ 反应 8 h，待反应釜冷却后收集洗涤，然后置于烘箱中 80 ℃ 干燥 24 h。记为 MnO_x。氧化铁纳米颗粒制备方法同上，记为 FeO_x。

一步水热法制备催化剂：称取乙酸锰、硝酸铁(各 0.02 mol)溶解于去离子水中(其中 Mn, Fe 摩尔比为 Fe/(Fe+Mn)=0.5)，加入一定量乙二醇溶液，用氨水调节 pH 为 11，磁力搅拌 20 min，然后将混合溶液置于 100 mL 水热反应釜中，180 ℃ 反应 18 h。待反应釜冷却，用无水乙醇和去离子水分离洗涤。分离物置于烘箱 80 ℃ 干燥 24 h，400 ℃ 氧气气氛下煅烧 3 h。记为 Fe/(Fe+Mn)=0.5。

两步水热法制备催化剂：将一定量的氧化锰溶液超声分散 30 min，加入硝酸铁溶液(其中 Mn, Fe 摩尔比为 Fe/(Fe+Mn)=0.5)，磁力搅拌条件下滴加氨水至 pH 为 2.7。将混合溶液移入 100 mL 水热反应釜，置于烘箱中 180 ℃ 水热反应 3 h，分离洗涤。所得固体 80 ℃ 干燥过夜。400 ℃ 氧气气氛下煅烧 3 h。记为 Fe/(Fe+Mn)=0.5HT

化学沉淀法制备催化剂：称取一定量的氧化锰纳米颗粒，加入去离子水，超声 20 min。一定量的硝酸铁溶液，在磁力搅拌条件下滴加氨水至 pH 为 2.7。混合两种溶液，60 ℃ 水浴 3 h，收集洗涤。置于烘箱中 80 ℃ 干燥 24 h。400 ℃ 氧气气氛下煅烧 3 h。记为 Fe/(Fe+Mn)=0.5CP

1.2 催化剂的评价

催化剂的活性测试在固定床反应器中进行。测试时，量取 1 mL 粒径 0.450~0.180 mm 的催化剂置于直径为 8 mm 石英反应管的中部。固定床反应器中烟气流量由质量流量计控制，模拟烟气的组成为：[NO]=[NH₃]=500 ppm，[O₂]=5%(体积百分含量)，N₂为载气，气体总流量 500 mL/min，GHSV=30 000 h⁻¹。测试温度范围为 50~250 ℃。气体中 NO_x 含量由氮氧化物分析仪(Quantachrome Instruments, 42i-HL, USA)实时在线检测。催化剂的活性(NO_x转化率)按下式进行计算：

$$X_{NO_x}(\%) = \frac{\phi(NO+NO_2)_{inlet} - \phi(NO+NO_2)_{outlet}}{\phi(NO+NO_2)_{inlet}}$$

1.3 催化剂的表征

1.3.1 比表面积测定(BET) 采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司 ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer 型 N₂ 吸附仪测试催化剂孔结构参数，包括比表面积、比孔容和孔径分布。利用 Brunauer Emmett Teller(BET) 方程计算催化剂的比表面积，采用 Barrett Joyner Halenda(BJH) 模型获取其比孔容及孔径分布。

1.3.2 射线衍射(XRD) 采用日本理学公司 Rigaku D/max 2500PC 转靶 X 射线衍射仪对催化剂进行 X 射线衍射 X-ray diffraction, XRD) 表征，以对其进行物相分析。测试条件：以 Cu 靶为辐射线源，管电压 50 kV，管电流 150 mA，步长 0.1，扫描速率 4 °/min，扫描范围 10°~90°。

1.3.3 程序升温还原(H₂-TPR) H₂-TPR 用来表征催化剂的氧化还原性能，在美国 Quantachrome 公司生产的 Chembet-3000 型全自动化学吸附仪上进行。还原气是 10% 的 H₂，平衡气为 He 气，在通入 H₂-He 气氛之前，催化剂在 200 ℃ 下 He 气氛中预处理 1 h，H₂-TPR 实验从室温开始以 10 ℃/min 速率升温至 800 ℃。

1.3.4 热重分析(TGA) 催化剂的热稳定性分析在梅特勒 TGA/DSC1SF/1382 型热分析仪上进行的，称取适量样品置于氧化铝坩埚内，以 N₂ 为载气(30 mL/min)，测试温度范围为室温至 500 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.3.5 透射电镜(TEM) 采用透射电镜(TEM, Philips 公司生产的 Philips T20ST 型)对制备的催化剂样品的形貌进行分析。TEM 工作电压 200 kV。

1.3.6 X 射线光电子能谱(XPS) X 射线光电子能谱(XPS)由英国公司生产的多功能电子能谱分析仪测定(型号, Axis Ultra DLD)，用以分析样品表面元素的组成、含量及价态。测定条件：单色 Al Kα 射线源，发射电流 10 mA。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性测试

前期研究了不同 Fe/Mn 比例对水热法制备的催化剂脱除 NO_x 效率的影响，筛选出 Fe/(Fe+Mn)=0.5 为最佳铁锰比。图 1 为水热法制备的 Fe/(Fe+Mn)=0.5、Fe/(Fe+Mn)=0.5HT、Fe/(Fe+Mn)=0.5CP、FeO_y 以及 MnO_x 催化剂活性测试结果图。由图可知，水热法制备的 FeO_y 催化剂最高活性

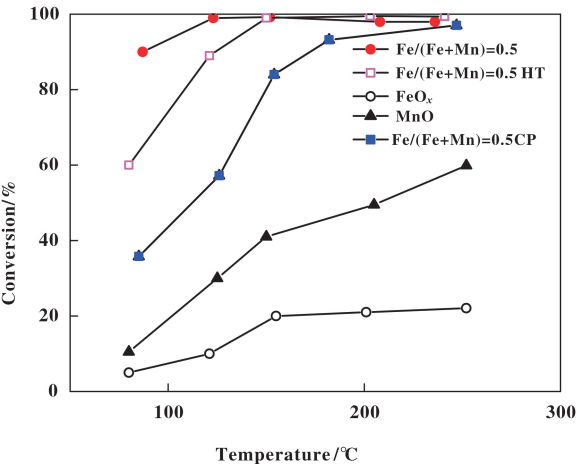


图 1 水热法制备的催化剂催化活性

Fig.1 NO conversion on Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method

Reaction conditions: [NO] = [NH₃] = 500 ppm,
[O₂] = 5% (vol) , GHSV = 30 000 h⁻¹

仅为 20%，MnO_x 催化剂在 250 °C 达到最高，NO_x 脱除率为 60%。而在(150~250 °C) 温区内，3 种方法制备的铁锰复合氧化物催化剂都有较高的 NO_x 脱除率，达到了 80%~100%。在低温区间内 (50~150 °C)，Fe/(Fe+Mn)= 0.5 催化剂催化活性明显高于其他两种方法制备的催化剂，120 °C 时，其 NO_x 脱除率达到 100%。

2.2 XRD

图 2 是水热法制备的不同催化剂 XRD 图谱。由图 2 可以看出水热法制备的纯 FeO_y 主要以 Fe₂O₃ 的形态存在，其 XRD 图谱在 2θ 为 24.1°、33.1°、35.6°、40.8°、57.5° 处的衍射峰与 Fe₂O₃ (ICDD PDF #87-1164) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(018) 晶面相吻合。纯 MnO_x 氧化物主要以 Mn₈O₅ 的形态存在，其 XRD 图谱在 2θ 为 28.7°、30.8°、36.3°、38.3°、48.5° 处的衍射峰与 Mn₈O₅ 的 (111)、

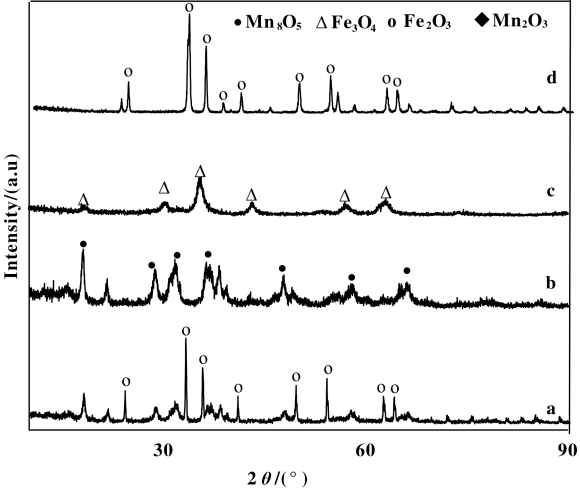


图 2 不同催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of FeO_y-MnO_x catalysts prepared by hydrothermal method

(a) Fe/(Fe+Mn)= 0.5HT, (b) Fe/(Fe+Mn)= 0.5

(201)、(220)、(221)、(130) 晶面相吻合。两步水热法制备的催化剂 Fe/(Fe+Mn)= 0.5HT，主要出现了赤铁矿 Fe₂O₃ 和 Mn₈O₅ 的衍射峰。采用一步水热法制备的催化剂 Fe/(Fe+Mn)= 0.5，其 XRD 图谱主要出现磁铁矿 Fe₃O₄ 的衍射峰，在 2θ 为 18.3°、30.1°、35.4°、37.1°、57.0°、62.6° 处的衍射峰分别与 Fe₃O₄ (ICDD PDF #88-0866) 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(511)、(440) 晶面对应^[12-13]。其 XRD 图谱中没有 Mn 相应氧化物特征衍射峰的出现。未出现的原因可能是 Mn 的氧化物在催化剂中分散度较高，或者是以无定形态存在，没有发生聚集^[14]。低的晶化程度有利于促进低温 NH₃-SCR 快速反应，这与催化剂活性测试结果相一致。

2.3 BET

对铁锰系列催化剂比表面积、孔容及平均孔径进行分析，结果如表 1 所示：纯铁、锰氧化物的比表

表 1 Fe-Mn 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of Fe-Mn catalysts

Samples	Surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	Average pore size/nm
Fe/(Fe+Mn)= 0.5	48.88	0.112	18.445
Fe/(Fe+Mn)= 0.5HT	39.43	0.168	56.600
FeO _y	10.31	0.014	19.000
MnO _x	23.34	0.248	124.440

面积较小,不同方法制备的铁锰催化剂表现出不同的表面物性,采用两步水热法制备的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂比表面积较小,仅为 $39.431\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 56.600 nm . 而一步水热法法制备的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂其比表面积为 $48.880\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 18.445 nm ,与 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂相比,比表面积增大,平均孔径降低. 结合 SCR 活性(图一)和 BET 结果分析,比表面积和催化活性有一定的相关性. 催化剂的表面是 NH_3 -SCR 反应发生的场所,比表面积越大,意味着催化剂表面能提供更多的活性位点,将有利于反应气体的吸附和活化,从而提高催化剂低温活性^[15].

2.4 H_2 -TPR 分析

催化剂的氧化还原能力同样对低温 NH_3 -SCR 活性有着重要的影响,我们通过 H_2 -TPR 实验测定各催化剂的氧化还原能力,结果如图 3 所示. 纯 FeO_x 在 $567\text{ }^\circ\text{C}$ 出现氢气还原峰并在 $>700\text{ }^\circ\text{C}$ 时有一宽峰,应该归结于 Fe_3O_4 到 FeO_x 和 FeO_x 到 Fe 单质的还原. 纯 MnO_x 在 481 和 $582\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了两个还原峰,在掺杂 Fe 后 Mn 的起始还原温度降低. 一步水热法制备的催化剂检测到两个氢气还原峰,分别位于 470 和 $665\text{ }^\circ\text{C}$. $470\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现的还原峰可能是 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} (或 Mn^{4+}) 共同的还原作用. ($\text{Mn}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\rightarrow\text{MnO}$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}$). $665\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现的氢气还原峰可能归属于 $\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}$ 单质的还原. 采用两步水热法制备的催化剂 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5\text{HT}$,检测到的两个还原峰分别位于 544 和 $702\text{ }^\circ\text{C}$. 氢气还原峰的温度明显高于一步水热法制

备的 $\text{FeO}_x\text{-MnO}_x$ 催化剂. 催化剂的氧化还原能力由还原峰温度表征,还原峰温度越低,催化剂的氧化还原能力越强. $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂还原峰温度更低,氧化还原能力更强,将有利于 NO 向 NO_2 的氧化,从而促进快速 SCR 的进行,提高催化剂的低温活性^[16-17].

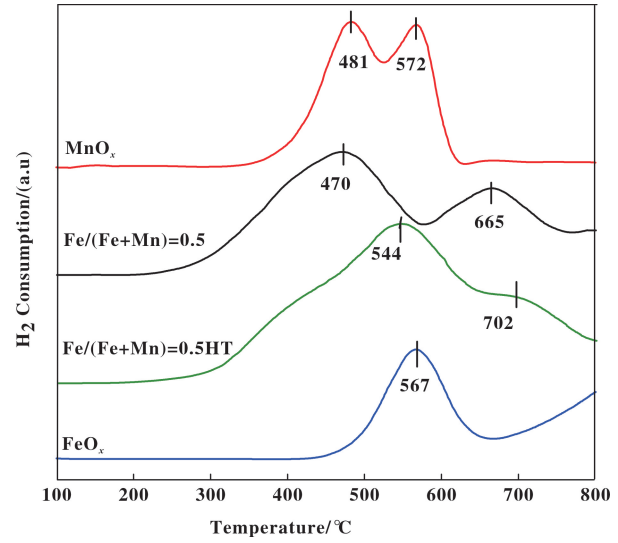


图 3 不同 $\text{FeO}_x\text{-MnO}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig.3 H_2 -TPR profiles of the $\text{FeO}_x\text{-MnO}_x$ catalysts

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)

表 2 为不同催化剂表面元素价态表征结果. 从表中可以看出采用一步水热法制备的催化剂表面 Mn/Fe 原子比要高于两步水热法催化剂,表明 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂其锰活性组分倾向于在催化剂表面分散,这也是催化剂具有高活性的原因之一.

表 2 Fe-Mn 催化剂的 XPS 测试结果

Table 2 Surface atomic distributions of Fe-Mn catalysts by XPS

Samples	Atomic concentration/(mol%)			Atomic ratio /%	
	Fe	Mn	O	$\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$	$\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$
$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$	19.15	34.10	45.12	28.51	48.3
$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5\text{HT}$	39.03	12.78	48.31	23.23	35.2

将 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 解迭为 3 个峰: $640.4.0\sim 640.7$, $641.8\sim 642.0$ 和 $644.0\sim 644.3\text{ eV}$ 分别对应于 Mn^{2+} , Mn^{3+} , 和 Mn^{4+}

经过峰面积积分计算可知 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂中 Mn^{4+} 相对含量为 48.3% ,明显高于二次水

热法制备的催化剂. 有研究表明较高含量的 Mn^{4+} 可以促进电子的迁移转化,加速氧化还原反应的循环. 另外,从表中可知,一步水热法制备的 Fe-Mn 催化剂的化学吸附氧相对含量为 28.5% ,而 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})\text{HT}$ 催化剂的化学吸附氧的相对含量约为

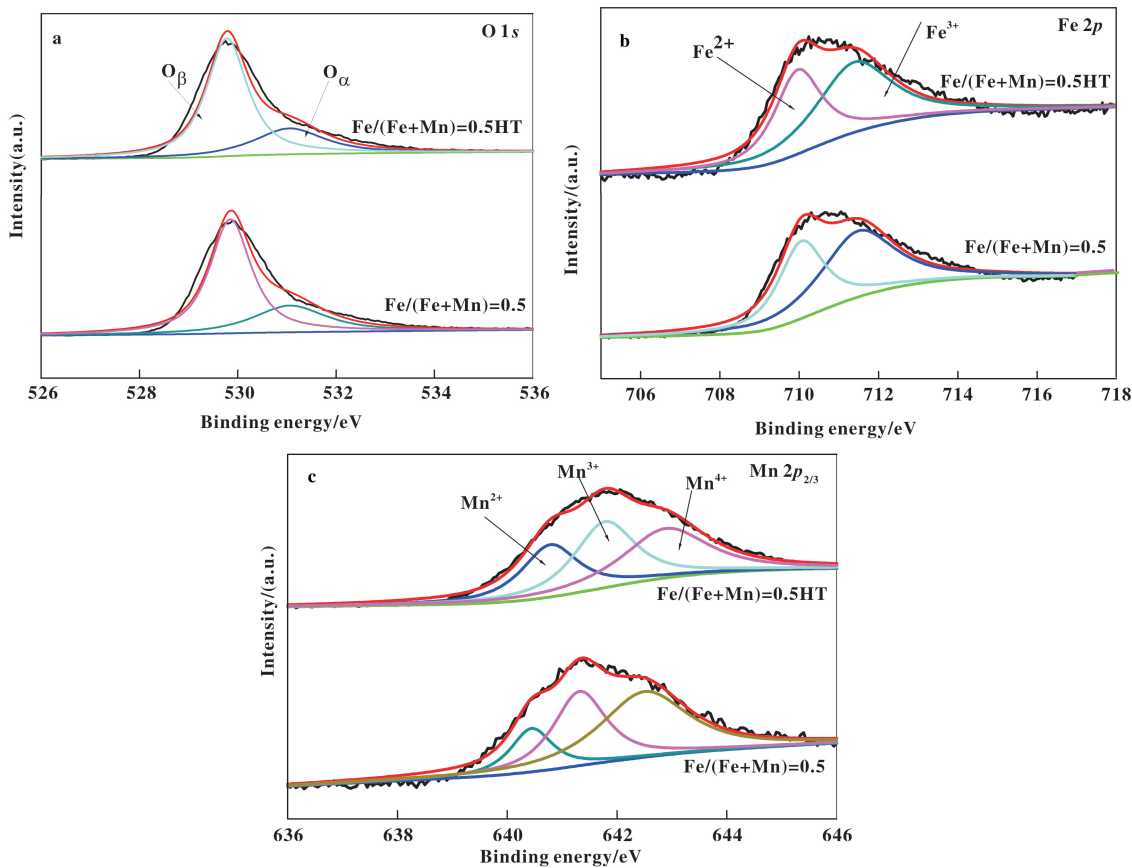


图 4 不同 $\text{FeO}_y\text{-MnO}_x$ 催化剂的 XPS 图谱
Fig.4 XPS spectra of the $\text{FeO}_y\text{-MnO}_x$ catalysts

23.2%. 大量研究表明, 催化剂表面的 O_α 含量越高 (即与 $(\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta)$ 的比值越大), 越有利于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的进行, 催化剂表现出越高的催化活性, 这是因为化学吸附氧比晶格氧具有更高的流动性, 在氧化反应中更活泼^[18]. 水热法制备的两种 Fe-Mn 催化

剂中锰物种和铁物种的结合能相差不大, 这说明活性物种的价态不是引起样品活性差异的主要原因.

2.6 催化剂 TEM 分析

图 5 是两种催化剂的 TEM 图, 两步水热法制备的催化剂 FeO_y 颗粒沉积在 MnO_x 颗粒表面, 分散

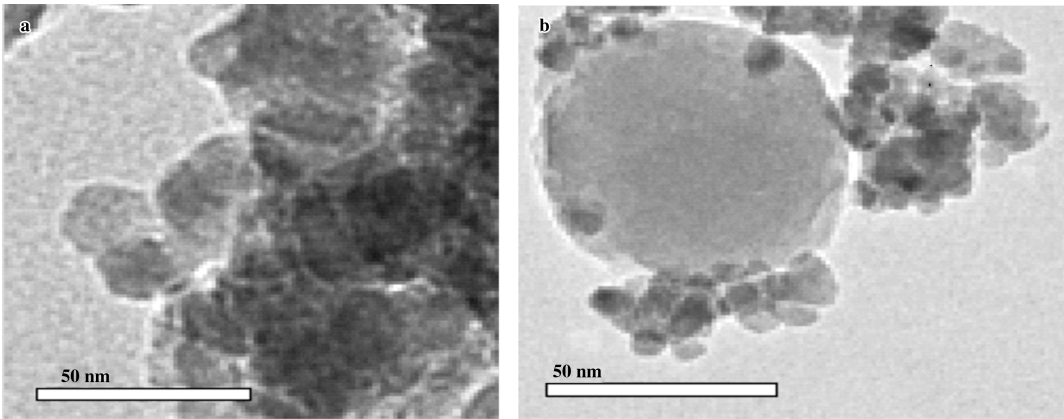


图 5 $\text{FeO}_y\text{-MnO}_x$ 催化剂的 TEM 图谱
Fig.5 TEM images of the $\text{FeO}_y\text{-MnO}_x$ catalysts
(a) $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$, (b) $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5\text{HT}$

性较好. MnO_x 纳米颗粒直径为 70 nm. 一步水热法用氨水将前驱体溶液 pH 值调至 11, 使 Fe^{3+} , Mn^{2+} 形成絮状共沉淀前驱体, 前驱体再通过水热反应, 在高温高压的环境下脱水. 金属氢氧化物的溶度积 $K_{\text{sp}0} = (\text{Mn}^{n+}) \cdot (\text{OH}^-)^n$, Mn, Fe 氢氧化物的溶度积分别为 1.9×10^{-13} , 4.0×10^{-38} . 通过计算可知溶液 pH=11 时, 两种离子都已经沉淀完全. 而采用两步水热法制备催化剂时, 为了使 Fe^{3+} 沉积在 MnO_x 表面, 调节溶液 pH 值为 2.7, 使 Fe^{3+} 开始沉积为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 避免溶液达到饱和状态, 发生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 自凝聚. 根据过饱和和机理^[19] 有两种成核方式: 一是均相成核, 当溶液过饱和度超过一定值时, 大量的晶核从溶液中快速生长, 并在自身基础上逐渐长大. 二是异相成核, 溶液中存在异相物质时, 晶核析出所需的过饱和度低于无异物时, 此时析出的晶核将优先沉积到异相物质表面, 并在此基础上继续长大.

2.7 SO₂对催化剂活性的影响

图 6 为 3 种不同方法制备的催化剂预先吸附 SO₂, 5 h 后切除 SO₂ 进气后 NO_x 脱除效率图. 由图

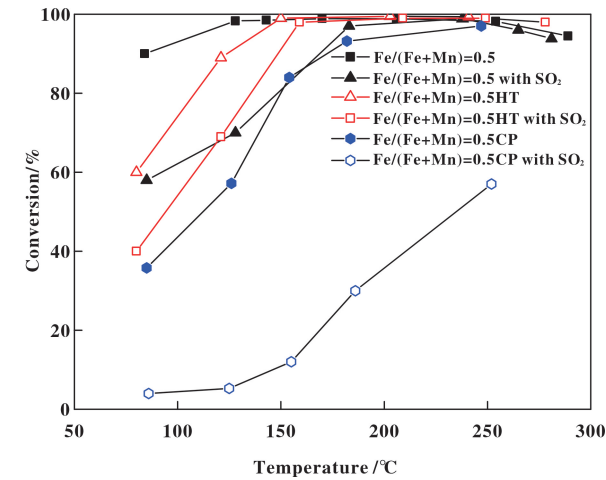


图 6 SO₂对催化剂活性的影响

Fig.6 Effect of SO₂ on NO conversion over Mn-Fe catalysts
Reaction conditions: [NO] = [NH₃] = 500 ppm,
[O₂] = 5% (vol) , GHSV = 30 000 h⁻¹

可知, 吸附 SO₂后, 3 种催化剂的 NO 催化氧化性能都有所下降, 其中反应温度为 120 °C 时, Fe/(Fe+Mn)= 0.5CP 催化剂活性下降 50%, 而 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 HT 催化剂活性下降仅为 20%. 反应温度

达到 150 °C 左右时采用二次水热负载 FeO_y 的 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 HT 催化剂已基本恢复到新鲜催化剂水平, 相比之下一步水热法制备的催化剂在 170 °C 才达到新鲜催化剂水平.

2.8 SO₂和 H₂O 对催化剂 SCR 活性的影响

反应温度为 150 °C 条件下, 10% H₂O 和 0. 6% SO₂同时通入对 3 种不同方法制备的 FeO_y-MnO_x 催化剂脱硝性能影响见图 7 所示. 由图 7 可知, 化学沉淀法制备的催化剂抗 SO₂ 和 H₂O 的性能最差, 8 h 后 SCR 活性仅为 45%. 在通入 H₂O 和 SO₂30 min 后, 水热法制备的 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 催化剂 NO 转化率从 99% 迅速下降至 80%, 之后缓慢下降, 180 min 后, NO_x 转化率降至 65%. 而二次水热负载 FeO_x 制备的 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 HT 催化剂, 在 10% H₂O 和 0. 6%SO₂气氛下反应 8 h, NO_x 脱除率维持在 73% 左右, 表现出最好的抗硫抗水性能.

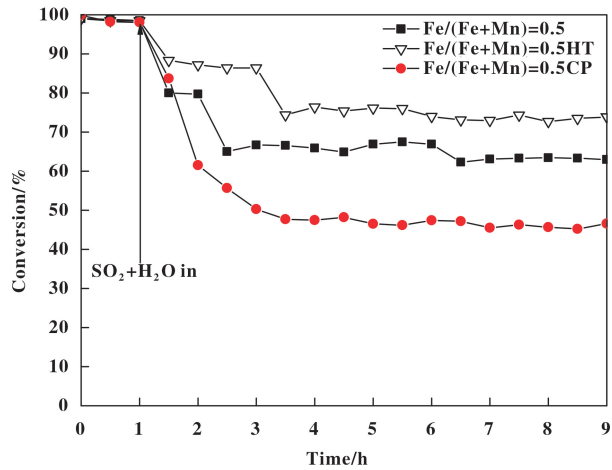


图 7 SO₂和 H₂O 对催化剂活性的影响

Fig.7 Effect of SO₂ and H₂O on NO conversion over Mn-Fe catalysts

Reaction conditions: [NO] = [NH₃] = 500 ppm,
[O₂] = 5% (vol) , 10% H₂O, 0. 6%SO₂, GHSV = 30 000 h⁻¹

2.9 热重分析

我们对比了 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 HT 和 Fe/(Fe+Mn)= 0.5 催化剂在抗水抗硫测试后的热稳定性, 结果如图 8 所示. 抗硫抗水后的两种催化剂均在 300 °C 以下和 300~500 °C 间出现明显的失重. 图中 300 °C 以下的初始失重与催化剂吸附水以及表面羟基有关, 300~500 °C 催化剂的失重是催化剂表面硫酸盐物种的分解导致的^[20-21]. 如图所示, 在测试温度区间为 300~500 °C 时, Fe/(Fe+Mn)= 0.5 催化剂

的重量损失为 1.38%，而 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂的重量损失仅为 0.28%。 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂重量损失明显低于 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂。此结果说明两步水热法制备的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂表面硫酸盐物种的量少于 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂。结合 TEM 图片可知，两步水热法二次水热制备的 FeO_x 氧化物分散在 MnO_x 表面，这可能在一定程度上减少了催化剂表面硫酸盐物种的沉积。

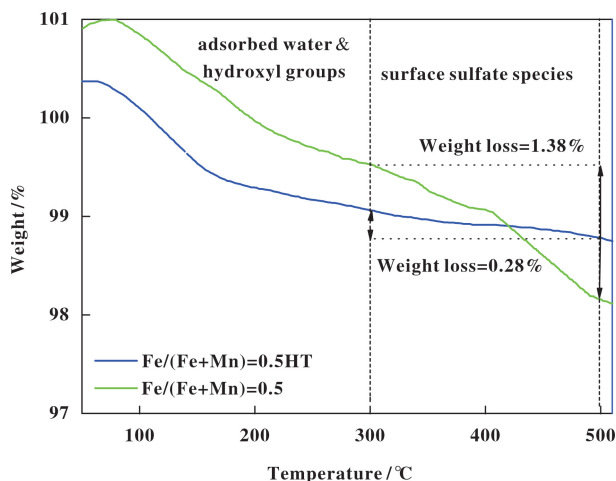


图 8 抗硫实验后的 FeO_x - MnO_x 催化剂 TGA 图谱

Fig.8 TGA curves of the catalysts after the SO_2 tolerance test

2.10 催化剂再生实验

将同时抗 SO_2 和 H_2O 实验后的两种催化剂在不同温度下活化再生，进行活性测试，结果如图所示。根据文献中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的热分解温度，将活化温度设定为 170、380 和 500 $^\circ\text{C}$ （比各自的热分解温度高出约 20~40 $^\circ\text{C}$ ）。从图中可看出经过不同温度活化后的两种催化剂脱硝活性都有一定程度提高，说明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 种硫酸盐在两种催化剂表面都有一定程度的沉积。 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ HT 催化剂在 500 $^\circ\text{C}$ 下活化后的脱硝性能已经基本恢复至新鲜催化剂的水平。 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂相较于两步水热法制备的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂活性恢复程度较低，500 $^\circ\text{C}$ 下活化后的催化剂脱除 NO_x 的效率只达到 90%。这可能是 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5$ 催化剂表面沉积的较多硫酸锰盐造成的（由文献可知硫酸锰盐的分解温度 > 500 $^\circ\text{C}$ ）^[22-23]。

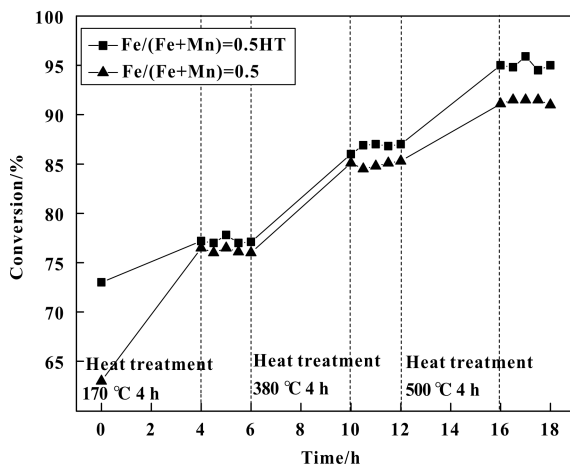


图 9 不同活化温度对催化剂活性恢复的影响

Fig.9 Effect of heat treatment temperature on

NO conversion rate

Reaction conditions: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$,

$[\text{O}_2] = 5\% (\text{vol})$, $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ h}^{-1}$

3 结论

我们采用水热法制备了 Fe-Mn 催化剂，结果发现焙烧温度为 400 $^\circ\text{C}$ ， $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ h}^{-1}$ 时，采用一步水热法和两步水热法制备的两种催化剂低温活性顺序为 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5 > (\text{Fe}+\text{Mn})=0.5 \text{ HT}$ ，以一步水热法制备的催化剂低温脱硝活性较好，在 120 $^\circ\text{C}$ 时达到 99%。Mn 和 Fe 之间存在较强的相互作用，Fe 的掺杂可降低起始还原温度，促进低温 NH_3 -SCR 反应。采用液相沉积-两步水热法制备的催化剂 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})=0.5 \text{ HT}$ 同时抗水抗硫性能较优，在 10% H_2O 和 0.6% SO_2 共同作用下 NO_x 转化率仅降低 26%。

参考文献：

- [1] Sun Y, Zwolińska E, Chmielewski AG. Abatement technologies for high concentrations of NO_x and SO_2 removal from exhaust gases: A review[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **46**(2): 119-142.
- [2] Zamudio MA, Russo N, Fino D. Low temperature NH_3 selective catalytic reduction of NO_x over substituted $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_4$ spinel-oxide catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(11): 6668-6672.
- [3] Qi C, Bao W, Wang L, et al. Study of the V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalyst synthesized from waste catalyst on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *J Catal*, 2017, **7**

- (4): 110–115.
- [4] Ma L, Li J, Ke R, *et al.* Catalytic performance, characterization, and mechanism study of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(15): 7603–7612.
- [5] Li X, Yan X, Zuo S, *et al.* Construction of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ /attapulgite nanocomposite for photo-SCR of NO_x at low temperature [J]. *Chem Eng J*, 2017, **320**: 211–221.
- [6] Yang S, Li J, Wang C, *et al.* Fe-Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Mechanism and structure-activity relationship [J]. *Appl Catal B- Environ*, 2012, **17/118**: 73–80.
- [7] Wang X, Wu S, Zou W, *et al.* Fe-Mn/ Al_2O_3 catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *J Catal*, 2016, **37**(8): 1314–1323.
- [8] Yang S, Wang C, Li J, *et al.* Chang H. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn-Fe spinel: Performance, mechanism and kinetic study [J]. *Appl Catal B- Environ*, 2011, **110**: 71–80.
- [9] Gao X, Du X-s, Cui L-w, *et al.* A Ce-Cu-Ti oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Catal Commun*, 2010, **12**(4): 255–258.
- [10] Hosseini S H, Asadnia A. Synthesis, characterization, and microwave-absorbing properties of poly role/ MnFe_2O_4 nanocomposite [J]. *J Nanomater*, 2012, **2012**: 1–6.
- [11] France L J, Yang Q, Li W, *et al.* Ceria modified Fe-MnO_x —Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. *Appl Catal B- Environ*, 2017, **206**: 203–215.
- [12] Zhang Y, Zheng Y, Wang X, *et al.* Preparation of Mn- FeO_x /CNTs catalysts by redox co-precipitation and application in low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. *Catal Commun*, 2015, **62**: 57–61.
- [13] Zhang Xin-li (张信莉), Wang Dong (王 栋), Peng Jian-sheng (彭建升), *et al.* Study on low temperature SCR denitrification of Mn modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst (煅烧温度对 Mn 改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂结构及低温 SCR 脱硝活性的影响) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2015, **43**(2): 243–250.
- [14] Wang Dong (王 栋), Zhang Xin-li (张信莉), Lu Chun-mei (路春美), *et al.* Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst by microwave pyrolysis and its SCR denitrification performance (微波热解制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂及其 SCR 脱硝性能) [J]. *J Chem Indus (China)* (化工学报), 2014, **65**(12): 4805–4813.
- [15] Zhong Biao-cheng (钟标城), Zhou Guang-ying (周广英), Wang Wen-hui (王文辉). Effect of Fe doping on the structure and properties of MnO_x catalyst and the mechanism of SCR reaction at low temperature (Fe 掺杂对 MnO_x 催化剂结构性性质及低温 SCR 反应机制的影响) [J]. *J Environ Sci (China)* (环境科学学报), 2011, **31**(10): 2091–2101.
- [16] Gao Feng-yu (高凤雨), Tang Xiao-long (唐晓龙), Yi Hong-hong (易红宏), *et al.* Alkail metalpoisoning and regeneration of commercial ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) SCR denitrification catalyst (商用 SCR 脱硝催化剂 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) 碱金属中毒及再生) [J]. *Chin Sci Bull* (科学通报), 2014, (26): 2560–2566.
- [17] Shen B, Wang F, Liu T. Homogeneous $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ pellets prepared by a one-step hydrolysis process for low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. *Pow Technol*, 2014, **253**: 152–157.
- [18] Zhang Xiao-peng (张晓鹏), Shen Bo-xiong (沈伯雄). Research of Mn/Ce-Zr O_2 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature (基于 Mn/Ce-Zr O_2 催化剂的低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能研究) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2013, **41**(1): 123–128.
- [19] Wang Pan (王 盼), Tang Xiao-long (唐晓龙), Yi Hong-hong (易红宏), *et al.* Preparation of core shell structure catalyst and Study on NO performance of low temperature catalytic oxidation (核壳结构催化剂的制备及其低温催化氧化 NO 性能研究) [J]. *J Cent Sou Univer (Sci Technol)* (中南大学学报 (自然科学版)), 2014, (1): 328–333.
- [20] Bai B, Li J, Hao J. 1D- MnO_2 , 2D- MnO_2 and 3D- MnO_2 for low-temperature oxidation of ethanol [J]. *Appl Catal B- Environ*, 2015, **164**: 241–50.
- [21] Cai S, Hu H, Li H, *et al.* Design of multi-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{MnO}(x)@ \text{CNTs}$ for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Improvement of catalytic activity and SO_2 tolerance [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(6): 3588–3598.
- [22] 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 NH_3 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.
- [23] Huang Ji-hui (黄继辉), Tong Hua (童华), Tong Zhi-quan (童志权), *et al.* Effect of H_2O and SO_2 on Mn-Fe/MPS catalyst for NH_3 reduction of NO at low temperature (H_2O 和 SO_2 对 Mn-Fe/MPS 催化剂用于 NH_3 低温还原 NO 的影响) [J]. *Chin J Proce Engineer* (过程工程学报), 2008, **8**(3): 517–522.

Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-Mn Catalysts Prepared by Hydrothermal Method

TANG Nan, HUANG Yan^{*}, LI Yuan-yuan, ZHAO Yong-qian, ZHOU Ting,
ZHANG Jun-feng, YANG Liu -chun

(*Department of Environmental Engineering and Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

Abstract: MnO_x-FeO_y catalysts were synthesized using hydrothermal method and then developed as catalysts for the low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃, in a fixed bed simulated coal-burning atmosphere. Although the activity of MnO_x-FeO_y catalyst was suppressed in the presence of H₂O and SO₂. The catalysts were characterized by XRD, BET, TEM, TG and H₂-TPR techniques. The NO_x removal rate of the catalyst prepared by one step hydrothermal method reached 90% at the temperature of 80 °C and 99% at 120 °C. It is found that there is a strong interaction between the catalyst Mn and Fe synthesized by one step hydrothermal method. The doping of Fe can reduce the initial reduction temperature of manganese and promote the NH₃-SCR reaction at low temperature. And its large specific surface area and low crystallization degree make it have high NH₃-SCR activity in the low temperature. The catalyst Fe/(Fe+Mn)=0.5HT was prepared by two step hydrothermal method. Its NO_x conversion reached more than 98% at the temperature of 150~250 °C, although the catalyst shows better water and sulfur resistance. In the presence of 10% H₂O and 0.6% SO₂ the NO_x conversion was more than 73%, when the Fe/(Fe+Mn)=0.5 catalyst drop to 65%. This may be due to the FeO_y deposition on the surface of MnO_x. This structure may reduce the deposition of ammonium sulfate and ferric sulfate on the catalyst. Addition, the effects of different activation temperatures on the activity of the catalyst were studied. When the regeneration temperature is 500 °C, the catalytic activity of Fe/(Fe+Mn)=0.5HT catalyst can be basically restored.

Key words: MnO_x-FeO_y; sulfur resistance; hydrothermal method; NH₃-SCR at low temperature