

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.03.004

溶胶凝胶法铈锆锰基脱硝催化剂制备及性能

李渊, 王旭超, 谭小耀

(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高铈锆锰基脱硝催化剂的低温脱硝性能, 采用溶胶凝胶法和溶胶凝胶法+浸渍法制备了一系列铈锆锰基脱硝催化剂, 通过 XRD、XPS、 N_2 -吸附脱附、 NH_3 -TPD、 H_2 -TPR、SEM/EDS 等手段对催化剂进行了表征, 对催化剂的脱硝性能进行了评价。结果表明: 在 100~350 °C 温度范围内, 空速为 220 000 h^{-1} 的条件下, 采用溶胶凝胶法制备的 CZM-0.2 催化剂展现出最好的低温脱硝性能; CZM-0.2 催化剂优异的低温脱硝性能主要与其较好的 Mn 分散度、较高的 Mn^{4+} 含量、较强的低温还原性能 (MnO_x 的逐步还原) 和较多的弱酸位点有关。

关键词: NH_3 -SCR; 铈锆锰基脱硝催化剂; 溶胶凝胶; 掺杂改性

中图分类号: O643.361

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)03-0023-09

Preparation and performance of CeO_2 - ZrO_2 / MnO_x -based de NO_x catalysts by sol-gel method

LI Yuan, WANG Xuchao, TAN Xiaoyao

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the low-temperature denitrification performance of CeO_2 - ZrO_2 -based denitrification catalysts, a series of CeO_2 - ZrO_2 / MnO_x -based de NO_x catalysts were prepared by sol-gel and sol-gel + impregnation methods. The catalysts were characterized by XRD, XPS, N_2 adsorption-desorption, NH_3 -TPD, H_2 -TPR, SEM/EDS, etc. The denitrification performance of the catalysts was evaluated. The results showed that the CZM-0.2 catalysts prepared by sol-gel method exhibited the best low-temperature de NO_x performance in the temperature range of 100~350 °C with a gas hourly space velocity of 220 000 h^{-1} . The excellent low-temperature de NO_x performance of CZM-0.2 catalyst was mainly related to its better dispersion of Mn, higher Mn^{4+} content, stronger low-temperature reduction performance (gradual reduction of MnO_x), and more weak acid sites.

Key words: NH_3 -SCR; CeO_2 - ZrO_2 / MnO_x -based de NO_x catalysts; sol-gel; doping modification

氮氧化物(NO_x)是大气污染的主要污染物之一, 它也是造成酸雨、光化学烟雾、温室效应重要的影响因素^[1-2], 所以对于氮氧化物的治理是一个严峻的考验。一直以来, 氨-选择催化还原(NH_3 -SCR)技术是国际公认去除氮氧化物最有效的方法^[3], NH_3 -SCR 脱硝技术一般以 NH_3 为还原剂, 在催化剂的作用下将 NO_x 还原为 N_2 , 所以催化剂是该技术的核心。

目前被用于 NH_3 -SCR 技术的脱硝催化剂主要有贵金属催化剂、分子筛催化剂、双功能催化剂和金属氧化物催化剂这四大类^[4], 其中在金属氧化物催化剂中钒基催化剂有着较好的脱硝性能, 而且在工业中应

用较广^[5-6]。但是由于钒基催化剂较窄的温度窗口、高温下较差的 N_2 选择性、钒的可挥发性和毒性已不能满足日益严格的排放法规的要求, 因此, 开发一种高活性、无毒、高稳定性的非钒基 NH_3 -SCR 催化剂具有重要意义^[7-8]。值得注意的是 CeO_2 具有优异的储氧性能, 鉴于氧气在 NH_3 -SCR 反应中的重要作用, 因此具有优异的储氧能力有利于提高催化剂的 NH_3 -SCR 活性^[9-10]。但纯 CeO_2 存在 NH_3 -SCR 活性很低、高温下的不稳定性会导致 NH_3 过度氧化和 N_2 选择性较差以及 CeO_2 表面酸性差这些缺点, 限制了其在 NH_3 -SCR 中的应用^[11-13]。为了解决以上问题通常会引入其他金属

收稿日期: 2023-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91745116)

通信作者: 李渊(1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为多孔材料的制备及其应用。E-mail: liyuan@tiangong.edu.cn

和无机酸溶液以此来提高纯 CeO_2 的 NH_3 -SCR 活性。在本课题组早期研究中,通过溶胶凝胶法制备了一种高活性和高稳定性的 $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 脱硝催化剂,但是其低温性能较弱。

研究发现, Mn 基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中表现出很好的低温性能, 由于锰多变的价态, Mn 基催化剂还表现出优异的氧化还原性能, 所以受到广泛关注。Sun 等^[14]将 MnO_x 通过浸渍法负载到 Ce-Zr 复合氧化物上, 结果表明, 在 Ce-Zr 复合氧化物中掺杂 Mn 能显著提高催化剂的 NH_3 -SCR 低温活性, 其催化剂的 NH_3 -SCR 活性提高的原因与其较大的比表面积和较强的氧化还原能力有关。鉴于此, 本文考虑将 Mn 引入早期制备的铈锆基催化剂中, 提高其低温催化性能。

本文采用溶胶凝胶法和溶胶凝胶法 + 浸渍法制备不同 Mn 含量的铈锆锰基催化剂, 并考察其低温脱硝性能, 重点研究 2 种不同制备方法对催化剂低温脱硝性能的影响, 并通过一系列表征手段考察了催化剂的物理化学性质。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

药品: 氧氯化锆、硝酸铈, 北方稀土有限责任公司产品; 硝酸锰、氨水, 天津市江天技术股份有限公司产品; 硫酸, 天津市风船化学试剂科技有限公司产品。

仪器: 精密电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有

限公司产品; 集热式恒温加热磁力搅拌器, 山东菏泽正红科教仪器有限公司产品; 电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司产品; 超声波清洗器, 巩义市予华仪器有限责任公司产品; 马弗炉, 天津环宇气体有限公司产品; 标准筛, 上虞市五星冲压筛具厂产品; 粉末压片机, 天津市科器高新技术公司产品; 皂膜流量计, 温岭福立分析仪器有限公司产品; BSD-PS1/2 系列全自动比表面及孔径分析仪, 北京贝士德仪器科技有限公司产品; D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司产品; AutoChem II 2920 型自动化学吸附仪, 美国麦克公司产品; NEXSA 型号的能谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司产品; Gemini SEM500 型超高分辨率热场发射扫描电镜, 德国 ZEISS 公司产品。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 溶胶凝胶法

分别以氧氯化锆和硝酸铈作为锆源和铈源, 用去离子水配成溶液, 将氧氯化锆溶液和硫酸(质量分数为 8.0%)混合于去离子水中($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 的质量比为 0.4)。将混合物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴连续搅拌 3 h, 溶液由无色逐渐变为乳白色, 然后用氨水(质量分数为 6.38%)作为沉淀剂加入其中, 边加边搅拌, 直至 pH 值大于 5, 继续在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下保温搅拌 2 h 后再加入硝酸铈和硝酸锰溶液, 再加入氨水调 pH 值至指定值, 再继续于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下保温搅拌 1 h 后过滤干燥, 将干燥的样品于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 得到的催化剂标记为 CZM-x (x 为锰氧化物的质量比, $x = 0.1, 0.2$) 整个制备工艺流程如图 1 所示。

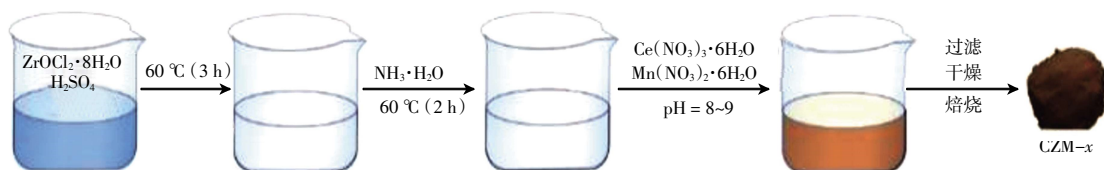


图 1 催化剂的溶胶凝胶法制备流程

Fig.1 Preparation of catalyst by sol-gel method

1.2.2 溶胶凝胶法+浸渍法

将氧氯化锆溶液和硫酸(质量分数为 8.0%)混合于去离子水中($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 的质量比为 0.4)。将混合物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴连续搅拌 3 h, 由无色逐渐变为乳白色, 然后用氨水(质量分数为 6.38%)作为沉淀剂加入其中, 边加边搅拌, 直至 pH 值大于 5, 继续在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下保温搅拌 2 h 后再加入硝酸铈溶液, 再加入氨水调 pH 值至指定值, 再继续 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下保温搅拌 1 h 后过滤干燥, 将干燥的样品于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 得到的催化剂标记为 CZ-0.4S。取 CZ-

0.4S 催化剂粉末一部分, 用等体积浸渍法制备铈锆锰基催化剂, 将 CZ-0.4S 催化剂粉末加入适量的硝酸锰溶液浸渍 12 h, 然后 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 将干燥样品于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 得到的催化剂标记为 IM-CZM-0.2, 整个制备工艺流程如图 2 所示。

1.3 催化剂表征

N_2 的吸附脱附: 采用 BSD-PS1/2 系列全自动比表面及孔径分析仪对催化剂的比表面积、孔容和孔径进行分析, N_2 作为吸附质, 在进行吸脱附之前, 样品先在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空处理 3 h, 去除杂质, 然后再在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$

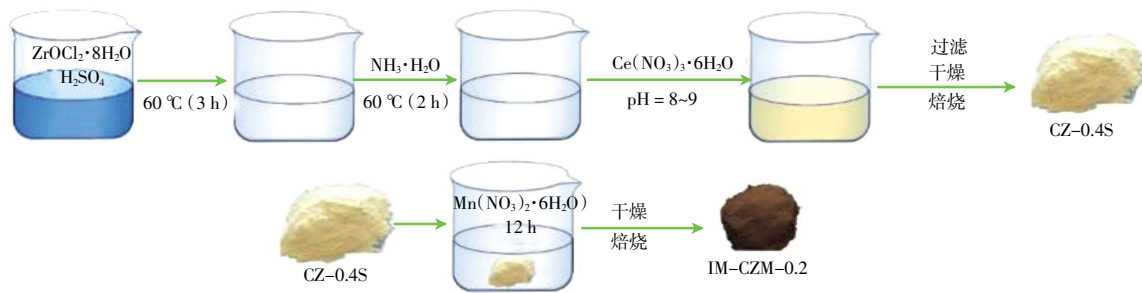


图2 溶胶凝胶法+浸渍法制备流程

Fig.2 Preparation of sol-gel + impregnation method

测定氮气在催化剂的吸附脱附等温曲线,用 brunauer-emmett-teller (BET)法计算其比表面积,用 barrett-joyner-halenda (BJH)法测定其孔容孔径。

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD): 采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪测定催化剂的物相结构,扫描范围 2θ : $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 $6^\circ/\text{min}$,用 $\text{CuK}\alpha$ (60 kV, 80 mA) 辐照来确定其晶体结构。

H_2 -程序升温还原 (H_2 -temperature-programmed reduction, H_2 -TPR): H_2 -TPR 测试采用具有 TCD 检测的 AutoChem II 2920 型自动化学吸附仪。测试前时,将催化剂在 Ar 氛围下进行预处理,将温度升至 500°C 并保持 1 h,然后冷却至室温,用吹扫速率为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 H_2 (体积分数为 10%)/Ar 混合气体吹扫,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 650°C ,记录曲线。

NH_3 -程序升温脱附 (NH_3 -temperature-programmed desorption, NH_3 -TPD): NH_3 -TPD 测试采用具有 TCD 检测的 AutoChem II 2920 型自动化学吸附仪。在进行测试前,先将催化剂样品在 500°C 下预处理 30 min,然后在 N_2 气氛下冷却至 50°C ,然后将预处理的催化剂样品暴露于 NH_3 中,通入 30 min NH_3 进行吸附,吸附至饱和,然后用 N_2 吹扫 1 h,去除物理吸附的 NH_3 ,最后,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C ,记录 NH_3 的脱附曲线。

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): XPS 测试采用 NEXSA 型号的能谱仪,对样品的组成元素及价态进行分析。

扫描电子显微镜/能量色散光谱仪 (scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer, SEM/EDS): 使用 Gemini SEM500 型超高分辨率热场发射扫描电镜观察分子筛形貌及晶粒尺寸,通过配备有牛津仪器的 X 射线能量色散光谱系统在 15 kV 下观察样品的各个元素的分散状态。

1.4 催化剂的脱硝评价

在固定床流动反应器上进行 NH_3 选择催化还原

NO 的评价。将催化剂置于石英管中,通入反应气体由 NO ($500\text{ mg}/\text{m}^3$)、 NH_3 ($500\text{ mg}/\text{m}^3$)、 O_2 (体积分数为 10%)、 CO_2 (体积分数为 5%)、 H_2O (质量分数为 5%)、 N_2 组成,其中 N_2 作为平衡气,气体总流量为 $1\ 100\text{ mL}/\text{min}$,评价温度为 $100\sim 350^\circ\text{C}$,气体体积空速 (GHSV) 为 $220\ 000\text{ h}^{-1}$ 。反应后的气体浓度由 MKS 公司生产的红外气体浓度检测器检测,整个活性评价装置流程图如图 3 所示。

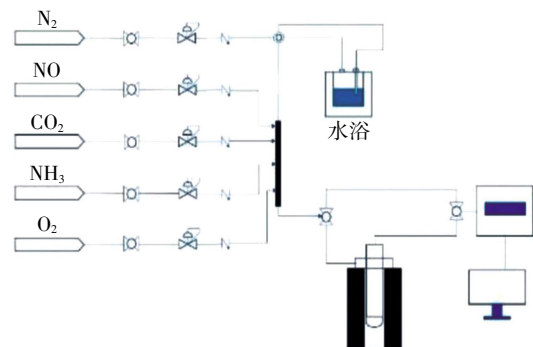


图3 活性评价装置流程

Fig.3 Activity evaluation device

NO 转化效率和 N_2 选择性计算如下:

$$\text{NO 转化率} = \frac{[\text{NO}]_{\text{输入}} - [\text{NO}]_{\text{输出}}}{[\text{NO}]_{\text{输入}}} \times 100\%$$

N_2 选择性 =

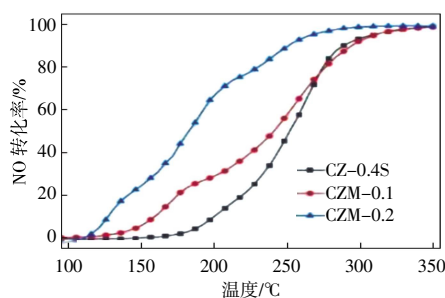
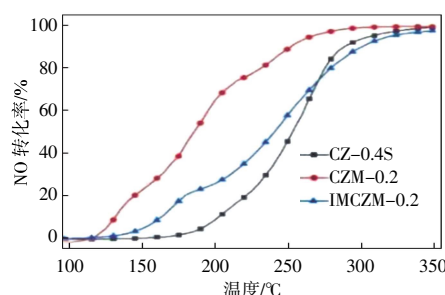
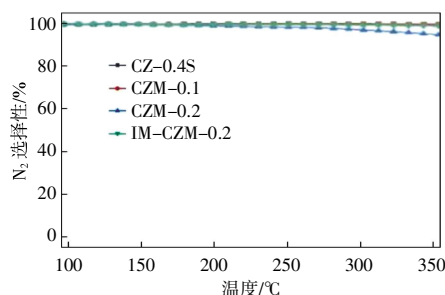
$$\left(1 - \frac{2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{输出}}}{[\text{NO}]_{\text{输入}} - [\text{NO}]_{\text{输出}} + [\text{NH}_3]_{\text{输入}} - [\text{NH}_3]_{\text{输出}}} \right) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂 NH_3 -SCR 性能评价

催化剂的 NH_3 -SCR 性能和 N_2 选择性如图 4 所示。

通过溶胶凝胶法制备得到的不同 Mn 含量的催化剂的 NO 转化率结果如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可知,在 $100\sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内, CZ-0.4S、CZM-0.1 和 CZM-0.2 催化剂的最高 NO 转化率均可达到 100%, 但是在

(a) CZ-0.4S、CZM-0.1 和 CZM-0.2 催化剂的 NH₃-SCR 性能(b) CZ-0.4S、CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 NH₃-SCR 性能(c) 不同催化剂的 N₂ 选择性图 4 催化剂的 NH₃-SCR 性能和 N₂ 选择性Fig.4 NH₃-SCR performance and N₂ selectivity of catalysts

低温区各个催化剂的 NO 转化率有着明显的不同,各催化剂的低温 NO 转化率的大小为: CZM-0.2 > CZM-0.1 > CZ-0.4S, 显然 Mn 的掺杂显著提高了铈钴基催化剂的低温催化性能。在 CZM-0.1 催化剂上,当温度在 100~275 °C 范围内,其相较于 CZ-0.4S 催化剂的脱硝性能略有提高,但是温度在 275~290 °C 范围内,其相较于 CZ-0.4S 催化剂的脱硝性能略有下降。而在 CZM-0.2 催化剂上,在整个温度范围内,展现出较好的脱硝性能,其 NO 转化率显著高于 CZM-0.1 和 CZ-0.4S 催化剂。

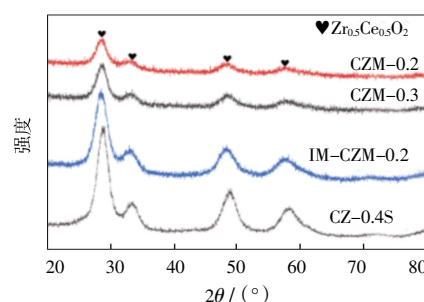
图 4(b)反映了不同制备方法对催化剂 NH₃-SCR 性能的影响。从图 4(b)中可以明显看出:与溶胶凝胶法+浸渍法制备的 IM-CZM-0.2 催化剂相比,采用的溶胶凝胶法制备的 CZM-0.2 催化剂的低温脱硝性能有了较大的提升,说明溶胶凝胶法可以更好地发挥 Mn 低温性能好的优点。N₂ 选择性也是 NH₃-SCR 催化反应中一重要指标,N₂ 选择性越好说明抑制 N₂O 副产物

的生成能力越强。因此,研究了不同催化剂上 N₂ 选择性与温度之间的关系,结果如图 4(c)所示,从图 4(c)可以得知,在 CZ-0.4S 催化剂上,整个温度范围内 N₂ 选择性几乎都维持在 100%。此外,当温度为 100 °C 时,在 CZM-0.1、CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂上,N₂ 选择性为 100%,随着温度的升高,当反应温度为 350 °C 时,3 种催化剂上的 N₂ 选择性分别下降至 98%、98% 和 94%,这说明 Mn 的负载会在一定程度上降低催化剂高温下的 N₂ 选择性。

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 XRD 结果

图 5 为 CZ-0.4S、CZM-0.1、CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 XRD 谱图。

图 5 CZ-0.4S、CZM-x 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 XRD 谱图
Fig.5 XRD patterns of CZ-0.4S, CZM-x and IM-CZM-0.2 catalysts

由图 5 可知,在 4 种催化剂中均存在着固溶体 Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 的特征峰(2θ = 29.2°, 34°, 48.9°, 58°),其特征峰分别归属于(101)、(110)、(200)和(211)晶面。同时发现 Mn 的掺杂并没有对 CZ-0.4S 催化剂的晶体结构造成显著影响,铈钴锰基催化剂依然保持着 Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 固溶体的结构,但是相较于 CZ-0.4S 催化剂衍射峰强度,IM-CZM-0.1、CZM-0.1 和 CZM-0.2 催化剂的衍射峰强度逐渐减弱。值得注意的是,在图 5 中并没有发现 Mn 物种的特征峰,说明 Mn 物种分散性较好,完全掺杂进入催化剂的晶体结构中。研究表明^[15],高分散的 Mn 能提高氧空穴的数量,对催化剂的低温脱硝活性有利。

2.2.2 N₂ 吸附脱附结果

不同催化剂的 N₂ 吸附脱附结果如图 6 所示。

图 6(a)为不同铈钴锰基催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线,根据 IUPAC 分类,图中所制备的催化剂的等温曲线属于 IV 类型,可归属于介孔材料。由图 6(a)还发现其在高 P/P₀ 也有一定吸附,说明 4 种样品也有少量大孔结构。BJH 孔径分布图如图 6(b)所示,由图 6(b)可见,催化剂的孔径分布基本在 2~7 nm 之间,

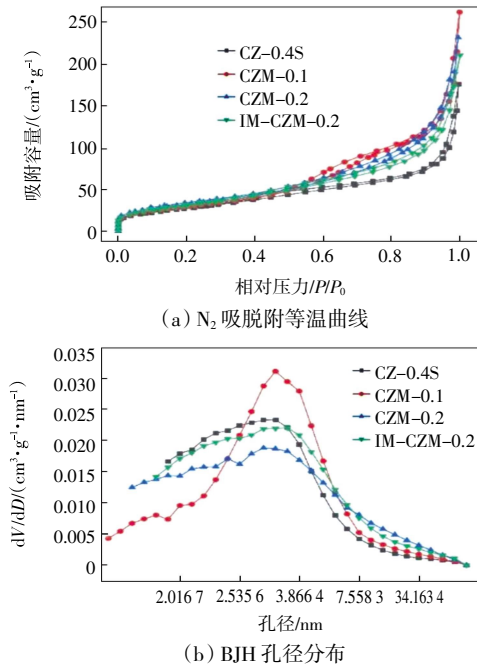


图 6 不同催化剂的 N₂ 吸附脱附结果

Fig.6 N₂ adsorption-desorption results of different catalysts

还兼具少量微孔和大孔结构。

这些催化剂的比表面积、孔径和孔体积如表 1 所示。

表 1 不同催化剂的比表面积、孔体积和孔径

Tab.1 Specific surface areas, pore volumes and pore sizes of different catalysts

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
CZ-0.4S	131.716 1	0.340 2	9.348 8
CZM-0.1	103.365 3	0.233 9	9.051 4
CZM-0.2	109.947 8	0.335 1	12.191 2
IM-CZM-0.2	115.499 5	0.300 3	8.791 2

由表 1 可知,相较于 CZ-0.4S 催化剂而言,Mn 的掺杂导致催化剂的比表面积、孔体积和孔径都有一定程度的下降,各催化剂比表面积的大小顺序为:CZ-0.4S(131.761 6 m²/g) > IM-CZM-0.2(115.499 5 m²/g) > CZM-0.2(109.947 8 m²/g) > CZM-0.1(103.365 3 m²/g)。比表面积的增加有助于改善活性物种的分散性,从而提高 NH₃-SCR 催化性能^[16],但是结合各个催化剂的 NH₃-SCR 测试结果发现:虽然 CZ-0.4S 催化剂有着较大的比表面积,但是其低温催化性能却低于 CZM-0.1、CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂,而且 IM-CZM-0.2 的低温活性低于 CZM-0.2,但是其比表面积却大于 CZM-0.2。这些现象说明对于活性较高催化剂而言,影响催化剂的低温脱硝性能的不仅仅只有比表面积这一个因素。

2.2.3 SEM/EDS 结果

图 7 为 IM-CZM-0.2 和 CZM-0.2 催化剂的 SEM 图。

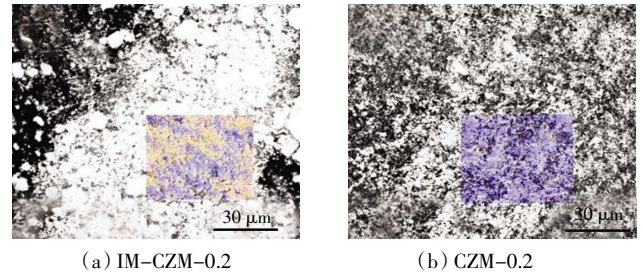


图 7 IM-CZM-0.2 和 CZM-0.2 催化剂的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of IM-CZM-0.2 and CZM-0.2 catalysts

由图 7 可以看出,IM-CZM-0.2 呈现出不规则的块状颗粒,而 CZM-0.2 催化剂分散比较均匀,说明采用浸渍法制备的催化剂造成团聚现象严重,大颗粒较多,而溶胶凝胶法可以短时间实现分子水平上的均匀掺杂,从而造成制备过程中催化剂粒度分布均匀,分散度较高,促使更多活性组分处于高度均匀的状态,这对提高 SCR 催化剂的脱硝性能非常重要。

图 8 为 IM-CZM-0.2 和 CZM-0.2 催化剂的 EDS 图像。

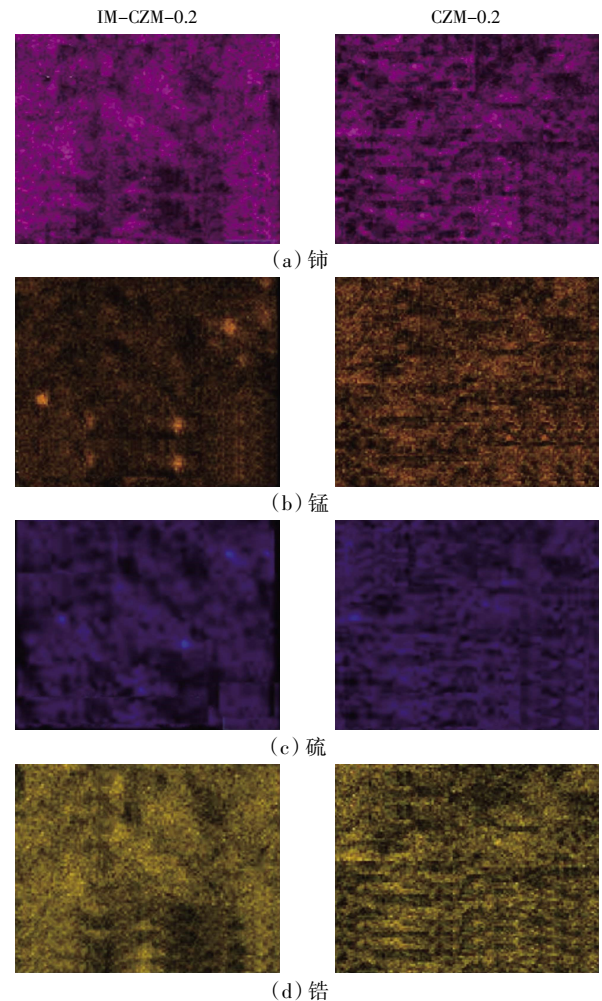


图 8 IM-CZM-0.2 和 CZM-0.2 催化剂的 EDS 图像

Fig.8 EDS images of IM-CZM-0.2 and CZM-0.2 catalysts

由图 8 可以看出, CZM-0.2 催化剂的元素分布更加均匀, 文献中指出高分散度的 Mn 在脱硝反应中起重要作用, 它以无定形态存在于催化剂表面, 提高氧空穴的数量, 这对催化反应是非常有利的^[17]。

2.2.4 XPS 结果

通过 XPS 分析了 IM-CZM-0.2 和 CZM-0.2 催化剂的表面元素的化学价态, 其中包括 Mn 2p、Ce 3d 和 O 1s 的 XPS 图谱, 如图 9 所示。

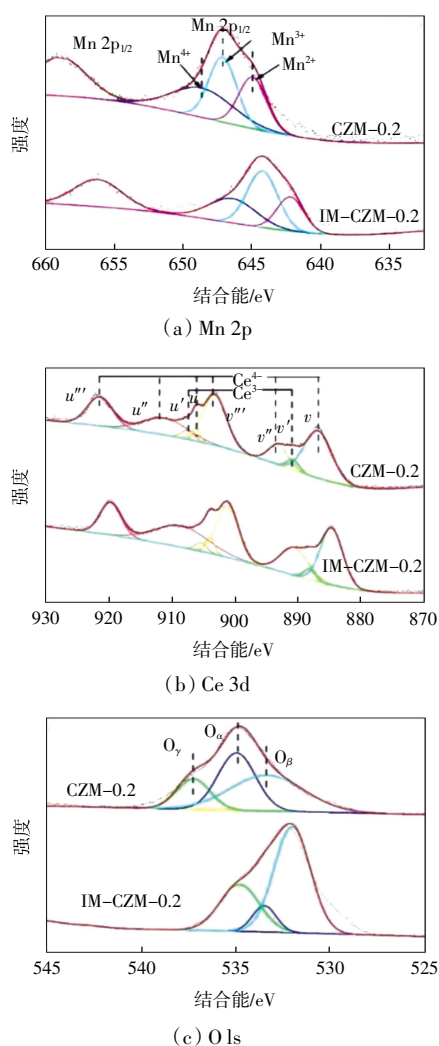


图 9 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 XPS 谱图

Fig.9 XPS spectra of CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 catalysts

由图 9(a)可知, 2 种催化剂的 Mn 2p 的 XPS 图谱含有 2 个特征峰, 据文献^[18]报道, 2 个主峰分别归于 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2}。Mn 2p_{3/2} 的特征峰可以拟合出 3 个子峰, 分别对应于 Mn⁴⁺、Mn³⁺和 Mn²⁺^[19]。根据峰面积计算了 Mn⁴⁺、Mn³⁺和 Mn²⁺的含量, 得到了 Mn⁴⁺/(Mn⁴⁺+Mn³⁺+Mn²⁺)的比值, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以观察到, CZM-0.2 催化剂的 Mn⁴⁺的含量(质量分数为 27.03%)明显高于 IM-CZM-0.2 催化

表 2 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 XPS 结果

Tab.2 XPS results of catalysts CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 at%

催化剂	Mn ⁴⁺ /(Mn ⁴⁺ +Mn ³⁺ +Mn ²⁺)	O _α /(O _α +O _β +O _γ)	Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)
CZM-0.2	27.03	37.25	5.08
IM-CZM-0.2	22.61	15.82	4.18

剂的 Mn⁴⁺的含量(质量分数为 22.61%)。据文献报道, Mn⁴⁺物种可以促进催化剂的低温催化性能, Mn⁴⁺物种可以通过在“快速 SCR”途径中加快 NO 氧化为 NO₂ 的反应速度来改善 NH₃-SCR 性能^[20]。2 种催化剂的 Mn 2p 的 XPS 图谱得出的结果表明, 通过溶胶凝胶法制备的 CZM-0.2 催化剂拥有更多的 Mn⁴⁺物种, 对催化剂的低温脱硝性能有更好的促进作用。

CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 Ce 3d 的 XPS 图谱如图 9(b)所示, 2 种催化剂的 Ce 3d 的光谱可以拟合出 8 个子峰, 分别标记为 u'''、u''、u'、u、v'''、v''、v'、v。标记为 u'和 v'的归属于 Ce³⁺, u'''、u''、u、v'''、v''和 v 的峰归属于 Ce⁴⁺。根据峰面积计算出 Ce³⁺和 Ce⁴⁺含量, 得到了 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)的比值, 结果如表 2 所示, CZM-0.2 催化剂表面的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)的比值为 5.08%, IM-CZM-0.2 催化剂表面的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)的比值为 4.18%, 显然 CZM-0.2 催化剂的 Ce³⁺含量更高。Ce³⁺物种可能导致静电不平衡, 从而增加氧空位、不饱和化学键和产生更多的表面活性氧^[21-24]。此外, 根据文献报道^[25], Ce⁴⁺物种的存在可以改善 Mn³⁺+Ce⁴⁺→Mn⁴⁺+Ce³⁺的氧化还原反应, 导致 Ce³⁺含量增加, 将会产生更多的氧空位和表面活性氧, 更多的氧空位和表面活性氧有利于将 NO 氧化成 NO₂, 极大地促进 NH₃-SCR 反应的进行^[26]。

CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 O 1s 的 XPS 图谱如图 9(c)所示, 显然 2 种催化剂的 O 1s 只有 1 个明显的特征峰, 由 3 个子峰组成: 六价硫上的氧化物(O_γ)、表面吸附氧物种(O_α)和晶格氧物种(O_β)^[24, 27-28]。表 2 中, 根据峰面积计算出 O_γ、O_α和 O_β的含量, 得出 O_α/(O_α+O_β+O_γ)比值。显然 CZM-0.2 催化剂的 O_α/(O_α+O_β+O_γ)比值(37.25%)高于 IM-CZM-0.2 催化剂的 O_α/(O_α+O_β+O_γ)比值(15.82%), 有着更多的 O_α。一般认为, O_α具有较高的迁移率, 相比于 O_β更具有活性, 所以 O_α在氧化反应中更容易将 NO 氧化为 NO₂, 也非常有利于活性中间体在整个 NH₃-SCR 反应体系中的循环, 因此丰富的 O_α有利于提高 NH₃-SCR 活性^[29-31]。

2.2.5 NH₃-TPD 结果

催化剂的酸性是影响 NH₃-SCR 性能的重要因素之一, 所以对 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂进行了

NH₃-TPD 测试,结果如图 10 所示。

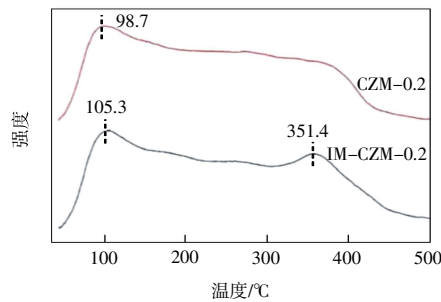


图 10 CZM-0.2 催化剂和 IM-CZM-0.2 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig.10 NH₃-TPD curves of CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 catalysts

由图 10 可以看出,2 种催化剂的 NH₃-TPD 曲线形状大体相同,都是在 40 °C 左右开始脱附,随着温度增高在 100 °C 左右 NH₃ 脱附达到最高峰,之后再随着温度的增高,NH₃ 脱附量逐渐减小,形成一个较长的峰尾,但是在 IM-CZM-0.2 催化剂上,NH₃ 脱附曲线在 351.3 °C 形成 1 个新峰,2 种催化剂的脱附峰在 500 °C 左右消失。由文献可知^[32],2 种催化剂的脱附峰,主要归因于弱酸位点上的 NH₃ 脱附(40~200 °C)和强酸位点上的 NH₃ 脱附(200~500 °C)。

表 3 汇总了 2 种催化剂的 NH₃-TPD 的定量结果。

表 3 CZM-0.2 催化剂和 IM-CZM-0.2 催化剂的 NH₃-TPD 结果

Tab.3 NH₃-TPD results of CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 catalysts

催化剂	峰温度/°C		NH ₃ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)		
	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2	峰(1+2)
CZM-0.2	98.7	—	3.67	—	3.67
IM-CZM-0.2	105.3	351.4	2.65	1.39	4.04

由表 3 可见,CZM-0.2 催化剂在 98.3 °C 的 NH₃ 脱附量为 3.67 mmol/g,明显高于 IM-CZM-0.2 催化剂在 105.3 °C 的 NH₃ 脱附量(2.65 mmol/g),但是 CZM-0.2 催化剂的总 NH₃ 脱附量(3.67 mmol/g)却小于 IM-CZM-0.2 催化剂(4.04 mmol/g)。根据以上结果,认为弱酸位点的多少是影响铈钨锰基催化剂的低温脱硝性能主要原因之一。

2.2.6 H₂-TPR 结果

为了考察 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 这 2 种脱硝催化剂的氧化还原性能,对 2 种催化剂进行了 H₂-TPR 测试,H₂-TPR 测试结果如图 11 所示。

由图 11 可见,IM-CZM-0.2 催化剂在 350.1 °C 和 508.5 °C 检测出 2 个 H₂ 还原峰,CZM-0.2 催化剂在

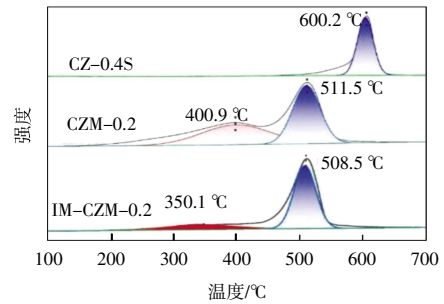


图 11 CZ-0.4S、CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.11 H₂-TPR curves of CZ-0.4S, CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 catalysts

400.9 °C 和 511.5 °C 检测出 2 个还原峰。由文献可知^[33-35],2 种催化剂在 500 °C 附近的还原峰可能是 CeO₂ 表面氧和晶格氧的还原,还可能包含硫酸盐物种的还原。根据文献可知^[36],Zr⁴⁺ 在 800 °C 以下是一个不可还原的阳离子,所以在此暂不考虑锆的还原。在 350 °C 和 400.9 °C 的峰主要归于 MnO_x 的逐步还原,MnO₂/Mn₂O₃→Mn₃O₄→MnO^[37]。尽管 2 种催化剂的低温峰均归于 MnO_x 的逐步还原,但是它们的峰面积的却相差很多,文献显示^[38],H₂-TPR 的还原峰面积对应着参与还原反应的物质的数量,显然在低温还原峰上,CZM-0.2 催化剂有着更多的参与还原反应的物质的数量。此外,相比于 IM-CZM-0.2 催化剂,CZM-0.2 催化剂开始发生还原的温度明显更低,说明在低温下 CZM-0.2 催化剂更容易发生氧化还原反应,MnO_x 的起始还原温度决定着 NH₃-SCR 反应的起始温度^[39],所以 CZM-0.2 催化剂有着更好的低温脱硝性能。与 CZ-0.4S 催化剂相比,加入锰之后的催化剂 H₂ 还原峰向低温方向移动,这表明 MnO_x 和 CeO₂ 之间的电子相互作用促进了表面 Ce⁴⁺ 的还原,说明锰的加入使催化剂更容易被还原^[37, 40]。

表 4 汇总了 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 这 2 种催化剂在 H₂-TRP 测试中 H₂ 的消耗量。

表 4 CZM-0.2 和 IM-CZM-0.2 催化剂的 H₂-TPR 结果

Tab.4 H₂-TPR results of CZM-0.2 and IM-CZM-0.2 catalysts

催化剂	峰温度/°C		H ₂ 消耗量/(mmol·g ⁻¹)		
	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2	峰(1+2)
CZM-0.2	400.9	511.5	1.77	2.29	4.06
IM-CZM-0.2	350.1	508.5	0.82	3.49	4.31

由表 4 可以发现,CZM-0.2 催化剂低温还原峰的 H₂ 的消耗量(1.77 mmol/g)明显高于 IM-CZM-0.2 催化剂(0.82 mmol/g),但是 CZM-0.2 催化剂的总 H₂ 的消耗量(4.06 mmol/g)却低于 IM-CZM-0.2 催化剂

(4.31 mmol/g), 结合 2 种催化剂的 NH_3 -SCR 性能测试结果推测, 催化剂较强的低温还原性能(MnO_x 的逐步还原)更有利于铈钴锰基催化剂的低温 NH_3 -SCR 活性。

3 结 论

本文为了提高铈钴催化剂的低温脱硝性能, 采用溶胶凝胶法制备铈钴锰基催化剂, 结果发现:

(1) 锰的加入明显提高了铈钴基催化剂的低温脱硝性能。本文采用溶胶凝胶法和溶胶凝胶法+浸渍法制备一系列铈钴锰基脱硝催化剂, 对 2 种不同制备工艺得到的催化剂的脱硝性能进行了对比, 发现在测试温度为 230 °C 的时候, CZM-0.2 催化剂的 NO 转化率达到 80%, 而 IM-CZM-0.2 催化剂的 NO 转化率只有 45%, 说明通过溶胶凝胶法制备的铈钴锰基催化剂拥有更好的低温脱硝性能。

(2) 通过溶胶凝胶法制备的催化剂其锰氧化物质量比为 0.2 时, 其催化剂的低温脱硝性能最好, 其较好的低温脱硝性能主要归因于其较好的 Mn 分散度、较高的 Mn^{4+} 含量、较强的低温还原性能(MnO_x 的逐步还原)和较多的弱酸位点。

参考文献:

- [1] 王旭睿. 氮氧化物危害及处理方法[J]. 当代化工研究, 2018 (10): 116-117.
WANG X R. Nitrogen oxide hazards and treatment methods[J]. Modern Chemical Research, 2018(10): 116-117 (in Chinese).
- [2] ZHU N, SHAN W P, LIAN Z H, et al. A superior Fe-V-Ti catalyst with high activity and SO_2 resistance for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 120970.
- [3] QI G, YANG R T. Characterization and FTIR studies of MnO_x - CeO_2 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(40): 15738-15747.
- [4] 王兰英. SO_4^{2-} 酸化 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 基催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
WANG L Y. The study of NH_3 -SCR performance over SO_4^{2-} acidified $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -based catalysts[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019(in Chinese).
- [5] AMIRIDIS M D, DUEVEL R V, WACHS I E. The effect of metal oxide additives on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20(2): 111-122.
- [6] KOWALCZYK A, ŚWIES A, GIL B, et al. Effective catalysts for the low-temperature NH_3 -SCR process based on MCM-41 modified with copper by template ion-exchange (TIE) method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 927-937.
- [7] SONG Z X, WANG L Y, ZHANG Q L, et al. Mechanisms study of silicotungstic acid modified CeO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Effect of pH values[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 91: 243-250.
- [8] WANG F M, SHEN B X, ZHU S W, et al. Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/ TiO_2 catalysts for low temperature NH_3 -SCR with SO_2 tolerance[J]. Fuel, 2019, 249: 54-60.
- [9] REDDY B M, KHAN A, YAMADA Y, et al. Structural characterization of CeO_2 - TiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ - TiO_2 catalysts by Raman and XPS techniques[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(22): 5162-5167.
- [10] BAIDYA T, GUPTA A, DESHPANDEY P A, et al. High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.78}\text{Sn}_{0.02}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2.5}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (10): 4059-4068.
- [11] MA L, SEO C Y, NAHATA M, et al. Shape dependence and sulfate promotion of CeO_2 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 246-259.
- [12] ZHANG L, PIERCE J, LEUNG V L, et al. Characterization of ceria's interaction with NO_x and NH_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(16): 8282-8289.
- [13] LIU S, YAO P, LIN Q J, et al. Optimizing acid promoters of Ce-based NH_3 -SCR catalysts for reducing NO_x emissions[J]. Catalysis Today, 2021, 382: 34-41.
- [14] SUN W B, LI X Y, MU J C, et al. Improvement of catalytic activity over Mn-modified CeZrO_x catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 91-97.
- [15] SAQER S M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ - Al_2O_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103(3/4): 275-286.
- [16] THIRUPATHI B, SMIRNIOTIS P G. Nickel-doped Mn/ TiO_2 as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH_3 : Catalytic evaluation and characterizations[J]. Journal of Catalysis, 2012, 288: 74-83.
- [17] 张晓鹏. 基于 Mn/Ce-ZrO₂ 催化剂的低温 NH_3 -SCR 脱硝性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2013.
ZHANG X P. Research of Mn/Ce-ZrO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature[D]. Tianjin: Nankai University, 2013(in Chinese).
- [18] CHEN L, REN S, LIU L, et al. Catalytic performance over Mn-Ce catalysts for NH_3 -SCR of NO at low temperature: Dif-

- ferent zeolite supports[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107167.
- [19] SUN C Z, LIU H, CHEN W, et al. Insights into the Sm/Zr co-doping effects on N₂ selectivity and SO₂ resistance of a MnO_x-TiO₂ catalyst for the NH₃-SCR reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 27-40.
- [20] LI G, WANG B D, WANG H Y, et al. Fe and/or Mn oxides supported on fly ash-derived SBA-15 for low-temperature NH₃-SCR[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 108: 82-87.
- [21] LIU X W, ZHOU K B, WANG L, et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3140-3141.
- [22] XIONG Z B, WANG W, LI J, et al. The synergistic promotional effect of W doping and sulfate modification on the NH₃-SCR activity of CeO₂ catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 522: 112250.
- [23] JIANG Y, XING Z M, WANG X C, et al. Activity and characterization of a Ce-W-Ti oxide catalyst prepared by a single step sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Fuel*, 2015, 151: 124-129.
- [24] HAN Z T, LI X D, WANG X X, et al. Insight into the promoting effect of support pretreatment with sulfate acid on selective catalytic reduction performance of CeO₂/ZrO₂ catalysts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2718-2729.
- [25] REN S, LI S L, SU Z H, et al. Poisoning effects of KCl and As₂O₃ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce/AC catalysts at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 540-547.
- [26] XIONG Z B, LI Z Z, LI C X, et al. Starch bio-template synthesis of W-doped CeO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃: Influence of ammonia titration[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 148: 109727.
- [27] WU Q, CHEN X P, MIJX, et al. The absence of oxygen in sulfation promotes the performance of the sulfated CeO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃: Redox property versus acidity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(2): 967-979.
- [28] WANG W, XIONG Z B, HE W F, et al. Influence of thiourea modification on the NH₃-SCR activity of CeO₂: Simultaneous tuning morphology and surface acidity[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 98: 322-333.
- [29] ZHANG P, WANG P L, CHEN A L, et al. Alkali-resistant catalytic reduction of NO_x by using Ce-O-B alkali-capture sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11970-11978.
- [30] XU W Q, YU Y B, ZHANG C B, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1453-1457.
- [31] YAN L J, WANG F L, WANG P L, et al. Unraveling the unexpected offset effects of Cd and SO₂ deactivation over CeO₂-WO₃/TiO₂ catalysts for NO_x reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7697-7705.
- [32] FANG C, ZHANG D S, CAI S X, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over nanoflaky MnO_x on carbon nanotubes in situ prepared via a chemical bath deposition route[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9199-9207.
- [33] ZHANG Y H, CUI M S, WANG H, et al. Effects of ammonia concentration in hydrothermal treatment on structure and redox properties of cerium zirconium solid solution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(4): 419-426.
- [34] CUI Y J, FANG R M, SHANG H Y, et al. The influence of precipitation temperature on the properties of ceria-zirconia solid solution composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 628: 213-221.
- [35] RUMRUANGWONG M, WONGKASEMJIT S. Synthesis of ceria-zirconia mixed oxide from cerium and zirconium glycolates via sol-gel process and its reduction property[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2006, 20(10): 615-625.
- [36] AZALIM S, FRANCO M, BRAHMI R, et al. Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1/2/3): 422-427.
- [37] YAO X J, MA K L, ZOU W X, et al. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of MnO-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperature[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(1): 146-159.
- [38] MIN L Z, LI W J, BO Z J, et al. Catalytic combustion of toluene over platinum supported on Ce-Zr-O solid solution modified by Y and Mn[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 742-746.
- [39] 李宏智. 锰铈(铈)复合氧化物低温选择性催化还原 NO 及反应机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- LI H Z. Study on selective catalytic reduction of NO by Mn-Ce-Zr composite oxide at low temperature and its reaction mechanism[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [40] 高杏. 锰铈(铈)复合氧化物的不同制备方法及其对 NO_x 催化消除的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014.
- GAO X. Study on different preparation methods of Mn-Ce (Zr) composite oxide and its catalytic elimination of NO_x[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2014 (in Chinese).

本文引文格式:

李渊,王旭超,谭小耀. 溶胶凝胶法铈铈锰基脱硝催化剂制备及性能[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(3): 23-31.

LI Y, WANG X C, TAN X Y. Preparation and performance study of CeO₂-ZrO₂/MnO_x-based deNO_x catalysts by sol-gel method[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(3): 23-31 (in Chinese).