



移动扫码阅读

王旭东,周腾腾,赵俊博,等. 飞灰负载 Cr-Cu-Mn 催化剂的中低温 SCR 脱硝性能及其机制[J]. 能源环境保护, 2022, 36(6): 61-69.

WANG Xudong, ZHOU Tengting, ZHAO Junbo, et al. Performance and mechanism of fly ash supported Cr-Cu-Mn catalyst for SCR denitrification at medium and low temperatures[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(6): 61-69.

飞灰负载 Cr-Cu-Mn 催化剂的中低温 SCR 脱硝性能及其机制

王旭东^{1,2}, 周腾腾^{1,2}, 赵俊博^{1,2}, 朱景泽^{1,2}, 吴方哲^{1,2},

刘笑男^{1,2}, 邢天翔^{1,2}, 窦金孝^{1,2,*}

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 辽宁先进煤焦化省重点实验室, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:选取煤基飞灰作为催化剂载体, 分别以 Cr_2O_3 和 CuO 、 Mn_2O_3 为主活性组分和助活性组分, 采用超声辅助浸渍法制备 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂并进行 SCR 脱硝实验。分析了 Mn 掺杂量对 Cr 基催化剂脱硝活性和抗水性的影响, 通过 BET、XRD、TPD、TPR、XPS 等手段对催化剂的理化性质进行表征。结果表明: Mn 的添加可以拓宽 Cr 基催化剂的脱硝活性温度窗, 促使 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂在 200 ~ 350 °C 温度区间内的脱硝效率达到 100%, 且具有良好的抗水性; 适当添加 Mn 可以提高催化剂表面酸性、氧化还原能力及表面吸附氧含量, 拓宽催化剂的脱硝温度窗并促进活性金属组分中铬、铜的电子转移 ($\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$)。

关键词: Mn 掺杂; 飞灰; 低温脱硝; 催化剂; NH_3 -SCR; 抗 H_2O

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)06-0061-09

Performance and mechanism of fly ash supported Cr-Cu-Mn catalyst for SCR denitrification at medium and low temperatures

WANG Xudong^{1,2}, ZHOU Tengting^{1,2}, ZHAO Junbo^{1,2}, ZHU Jingze^{1,2}, WU Fangzhe^{1,2},
LIU Xiaonan^{1,2}, XING Tianxiang^{1,2}, DOU Jinxiao^{1,2,*}

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
2. Key Laboratory for Advanced Coal and Coking Technology of Liaoning Province, Anshan 114051, China)

Abstract: $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ catalyst was prepared by the ultrasonic-assisted impregnation method using coal-based fly ash as the catalyst carrier, Cr_2O_3 as the main active component, and CuO and Mn_2O_3 as the metal additives. The SCR denitration experiments were carried out. The effects of Mn doping on the denitrification activity and steam-resistance of Cr-based catalysts were studied. The catalysts were characterized using BET, XRD, TPD, TPR and XPS analysis. The results showed that Mn doping could widen the temperature window of the denitrification activity of the Cr-based catalyst. Also, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ catalyst achieved a denitrification efficiency of 100% within the temperature range of 200 ~ 350 °C and had a good steam-resistance. The proper addition of Mn could improved the surface acidity, redox capacity, and adsorbed oxygen content on the catalyst surface, enlarged the denitrification temperature window of the catalyst and promoted the electron transfer of active metal components (Cr and Cu) ($\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$).

Key Words: Mn-doping; Fly ash; Low temperature denitrification; Catalyst; NH_3 -SCR; Resistance to H_2O

收稿日期: 2022-07-15; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 2022 年辽宁省大学生创新创业训练计划项目资助 (S202210146063); 辽宁省教育厅优秀人才培养项目 (2020LNQN21)

第一作者简介: 王旭东 (1999—), 男, 辽宁昌图人, 本科生, 主要研究方向为焦炉烟气脱硫、脱硝。E-mail: gwangxudong@163.com

通讯作者简介: 窦金孝 (1986—), 男, 山东临朐人, 副教授, 主要研究方向为煤和生物质清洁利用、烟气脱硫脱硝。E-mail: doujx123@163.com

0 引言

焦炉煤气加热产生的焦炉烟气中含有大量的氮氧化物(NO_x),减少 NO_x 的排放,已是摆在焦化行业面前的重大任务。因此,从高效、低成本控制污染物角度考虑,研究和开发适合我国焦炉烟气排放特征的低温高效脱除 SO_2 和 NO_x 的一体化技术具有重大的科学和实际意义^[1-2]。氨法选择性催化还原脱硝技术(NH_3 -SCR)则正是所需要的大力发展的脱硝技术。 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 作为 NH_3 -SCR脱硝催化剂已成为应用最广泛的催化剂之一^[3],但这种催化剂存在低温催化脱硝活性差、活性温度窗狭窄、易造成二次污染及价格昂贵等缺点^[4]。因此,研发无钒环保型催化剂,且廉价的材料制备催化剂并应用于低温脱硝工艺($<200\text{ }^\circ\text{C}$)已成为目前研究 NH_3 -SCR脱硝催化剂的热点话题^[5]。

SCR型催化剂主要由载体和活性组分组成。载体对脱硝过程有非常重要的作用,较大的比表面积能够为活性组分提供附着点位,提高活性组分的分散度。通过植入活性组分的方法可以有效改变载体表面的酸性以及其氧化还原性,同时,进一步提高了SCR型催化剂的总体脱硝性能^[5]。目前对于载体的研究主要集中在 TiO_2 、 Al_2O_3 、碳材料。马腾坤等^[6]使用 TiO_2 载体掺杂的 Mn - Ce/TiO_2 催化剂, TiO_2 载体经掺杂改性后,催化剂的比表面积、孔结构参数以及催化剂表面孔结构形貌均有不程度的改善,大大提高了催化剂脱硫脱硝能力。WANG^[7]等使用锆金属-有机骨架材料制备了 $\text{Pt}/\text{ZrO}_2@\text{C}$ 催化剂并用于 H_2 -SCR,该催化剂在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NO_x 转化率接近100%, N_2 选择性达到70%。冯阳等^[8]采用 AC/C 做载体制备了脱硝催化剂,结果表明:在反应温度 $150\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,催化剂的脱硝效率可达到90%以上。然而,这些催化剂载体制备工艺比较复杂,且价格比较昂贵。

采用煤基飞灰作为催化剂载体,不仅能够提高固体废弃物的利用率,而且飞灰原料易得、成本低,可以实现固体废物飞灰的资源化利用,从根本上解决催化剂成本较高的问题。宣小平等^[9]以改性飞灰负载氧化铜作为催化剂在 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度窗内其脱硝效率可以达到90%以上。陈熊波等^[10]以改性飞灰负载 Mn - Ce 作为催化剂,在温度为 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速为 $32\ 857\text{ h}^{-1}$ 时,该催化剂

的脱硝效率可达到90%以上。目前以飞灰为载体的催化剂存在脱硝温度窗较窄的问题,因此需要拓宽该类催化剂的脱硝温度窗。 Cr 基催化剂是学者研究较多的催化剂活性组分之一^[11]。王淑勤等^[12]制备 Cr 改性 ZnO 型无钒催化剂,与单一活性成分催化剂活性相比发现,利用溶胶-凝胶法制备 Cr 改性的 ZnO 作为SCR脱硝催化剂,改性后的催化剂催化活性高、效率高。 NO 催化效率可达76.8%,比纯 ZnO 提高了30.5%。Gao等^[13]通过研究钴的掺杂对 Cr_2O_4 载体脱硝性能的影响,发现铬基催化剂具有出色的抗水性能,但温度窗口相对比较窄。相关文献表明适当的锰掺杂不仅可以提高催化剂的脱硝活性,还可以拓宽脱硝温度窗^[14]。管静等^[15]对不同金属掺杂的 Mn 基催化剂进行了研究,发现 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, NO 转化率可达到将近100%。从上述的研究成果中可以看出 Mn 基催化剂因其具有相对其他负载金属基催化剂的良好催化脱硝性能被广大学者所关注^[16]。目前少有文献报道以 Cr 掺杂 Mn 组成复合活性组分用于烟气脱硝。

本文提出利用煤基飞灰(Fly Ash, FA)作为载体,以铬为主活性金属,掺杂铜、锰制备了 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 系列中低温脱硝催化剂,通过成分优化研究,在拓宽催化剂工作温度窗的同时提高低温催化脱硝活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用FA(抚顺中机热电有限公司)为载体,此FA为 SiO_2 (质量比56.13%), Al_2O_3 (质量比26.58%)以及少量其它的金属氧化物(具体见表1)。采用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为活性组分金属盐,氨水和磷酸作为反应试剂,以上所有试剂均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。催化剂的制备步骤如下:首先将飞灰(FA) $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h,得到干燥后的飞灰。取锥形瓶,向其中放入FA和硝酸盐,硝酸盐占FA质量比为10%,向锥形瓶中投入的硝酸盐,按硝酸镉与硝酸铜摩尔比为4:1,并固定硝酸铬和硝酸铜比例,按照硝酸铜:硝酸锰分别以2:1、1:1、1:2的摩尔比加入硝酸锰,加入蒸馏水进行搅拌,混合均匀后超声辅助处理1 h,然后向溶液中加入氨水,调节pH至9~10,继续超声处理2 h后,放入烘干箱12 h烘干。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$,空气环境下

煅烧 1 h, 得到样品催化剂 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x$ ($x=1, 2, 3$)。

所得催化剂破碎、筛分至 40~60 目备用。

表 1 飞灰的组分分析

Table 1 Component analysis of fly ash

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	其他
质量百分比/%	56.13	26.58	6.29	3.23	1.63	1.23	1.85	1.11	1.95

1.2 催化剂的活性测试

该催化剂的活性测试在直径为 2 cm 的石英管为反应器的固定床脱硝装置内进行, 实验装置简图如图 1 所示。取 5 g 催化剂放入反应器中, 模拟烟气分别通过质量流量计、气体混合装置、气体预热器、脱硝反应器最后尾气经过冷凝和浓磷酸处理, 一部分进入烟气分析仪 (德国, Testo 350) 进行分析, 另一部分经过处理排空。实验中的模拟烟气组成为 NO 、 NH_3 、 O_2 , 其中 NO 和 NH_3 体积百分比均为 0.1%, O_2 体积百分比为 5%, 剩余气体为 N_2 , 空速设定为 $6\,500\text{ h}^{-1}$ 。模拟烟气总流量为 1.2 L/min 。脱硝反应温度为 150、200、250、300、350、400 $^{\circ}\text{C}$ 。采用下式 (1) 计算催化剂的脱硝效率 η_{NO_x} 。

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{in} 表示模拟烟气进口 NO_x (NO 、 NO_2) 浓度, mg/m^3 ; C_{out} 表示模拟烟气出口 NO_x 浓度, mg/m^3 。

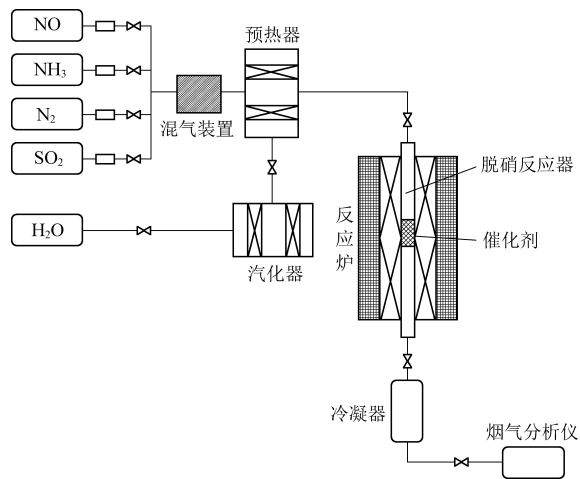


图 1 脱硝实验装置图

Fig. 1 Experimental installation diagram of denitrification

1.3 催化剂表征

比表面积及孔径分析仪 (Kubo-X1000, 北京彼奥德电子技术有限公司) 分析催化剂的比表面积与孔结构。采用 BET (Brunauer - Emmett - Teller) 公式计算催化剂的比表面积, 采用 BJH (Barrett - Johner - Halendar) 公式计算催化剂的平均孔径与孔径分布。

X-射线衍射 (XRD) (Rigaku Ultima IV, 日本理学公司) 分析催化剂的晶体结构。X 射线源选用 Cu 靶, 入射波长 0.154 2 nm, 工作电压 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$, 步长为 0.02° , 扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。

程序升温脱附 (NH_3 -TPD) (PCA-1200, 北京彼奥德电子技术有限公司) 分析催化剂酸碱性, 气体流速 30 mL/min , 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 结束实验。

程序升温还原 (H_2 -TPR) (PCA-1200, 北京彼奥德电子技术有限公司) 表征催化剂表面的氧化还原性能。气体流速为 $30 \sim 40\text{ mL/min}$, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 结束实验。

X 射线光电子能谱仪 (XPS) (ESCALAB 250) 分析催化剂活性组分的离子价态, 单色 Al 的 $\text{K}\alpha$ ($h\nu=1\,486.8\text{ eV}$), 功率 150 W, 通过能为 150 eV 窄谱 (高分辨), X 射线光斑直径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 进行实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

2.1.1 Mn 掺杂对 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$ 催化剂脱硝效果的影响

经大量实验研究后, 分别制备 FA 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$ 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$ 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 以及 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$ 5 种催化剂进行活性检测, 实验条件是在空速 = $6\,500\text{ h}^{-1}$, NO 和 NH_3 体积百分比均为 0.1%, 5% O_2 , N_2 做平衡气的条件下进行。测试结果如图 2 所示。不含活性组分的纯飞灰催化剂在整个温度窗的脱硝效率为 0, 说明纯飞灰对 NH_3 -SCR 脱硝反应没有影响。向载体飞灰中植入活性金属后, 脱硝效率明显增大。 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$ 催化剂的脱硝效率在 150 $^{\circ}\text{C}$ 时脱硝效率仅 30%, 随着温度的提高脱硝效率也明显提高, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时脱硝效率达到 100%, 但其相对温度窗比较窄。随着 Mn 的掺杂量的提高, 催化剂在 150 $^{\circ}\text{C}$ 时的脱硝效率最高可达 75%, 在温度为 180~350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 脱硝效率可达 80% 以上, 且在 200~350 $^{\circ}\text{C}$ 时脱硝效率达到 100%, 说明 Mn 的掺杂有利于提高催化剂中低温的脱硝效率, 并使催化剂的催化活性温度窗明显

拓宽。此结果可能与催化剂表面氧化还原能力、酸量的增加及活性金属的分散度有直接关联^[17]。

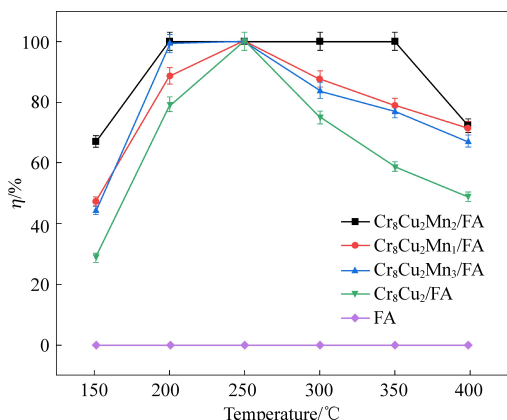


图2 不同种类催化剂在不同温度下的脱硝效率曲线

Fig.2 Denitrification efficiency curves of different kinds of catalysts at different temperatures

2.1.2 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂抗水性检测

将模拟烟气通入含量分别为 0、5%、10% 的水蒸气进行 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂脱硝实验,实验条件为空速 = $6\,500\text{ h}^{-1}$ 、NO 和 NH_3 体积百分比均为 0.1%、 N_2 为平衡气。实验结果如图 3 所示。结果表明: $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 催化剂通入 5% 与 10% 的水蒸气,脱硝效果与不通水蒸气时的脱硝效果几乎一致,烟气中水蒸气的存在对催化剂的脱硝效果几乎没有影响。因此, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 催化剂具有优良的抗水蒸气的特性。

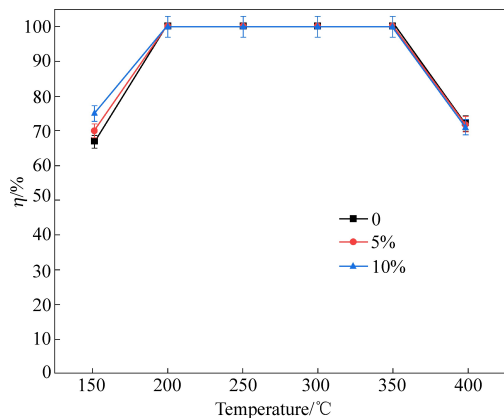


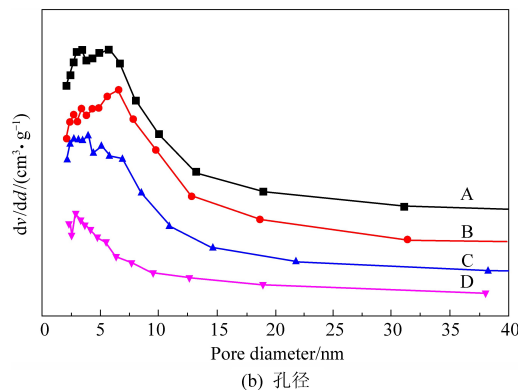
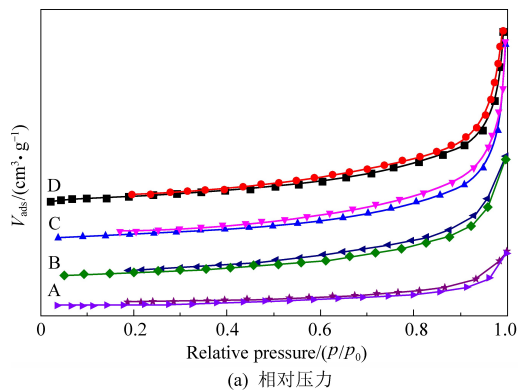
图3 不同水蒸气含量下 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂的脱硝效率曲线

Fig.3 Denitrification efficiency curves of $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ catalyst at different steam contents

2.2 BET 表征分析

图 4(a) 为不同活性组分催化剂的 N_2 吸-脱附曲线,如图所示催化剂的等温曲线属于第 IV 类,表现为介孔和大孔的孔壁吸附,滞后回环属于 H3 型,其特征表现为在较高的相对压力下并不会出

现吸附极限,且吸附量随着压力的增加而增加^[18]。图 4(b) 所示为不同活性组分催化剂的孔径分布图,由图可以看出催化剂的孔径主要集中在 2~10 nm,主要以介孔为主,有利于气体通过催化剂载体孔道,提高气-固反应传质速率,并且植入活性金属 Cu 和 Mn 后,催化剂的孔径并没有太大的变化,活性金属的植入对飞灰载体的整体孔结构并没有太大的影响。表 2 为不同活性组分催化剂的结构参数,相比于飞灰,植入活性组分后催化剂比表面积发生了变化,且活性组分不同,比表面积和孔径分布也不同。 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂的比表面积最大 ($36.29\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),孔径较小仅为 9.55 nm。该结果表明适当添加 Mn 的含量更有利于活性组分更好地分散在催化剂表面,较大的比表面积有利于提高催化剂的脱硝效率。载体的比表面积越大,活性组分 Cu、Mn 和 Cr 更加均匀分布在催化剂载体内外表面,提供更多的活性位点和增大参与催化脱硝反应的有效接触面积,进而提高 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 催化剂的脱硝效率^[19]。



A— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$; B— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$;
C— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$; D—FA

图4 不同催化剂的 BET 表征图

Fig.4 BET characterization of different catalysts

2.3 XRD 表征分析

不同催化剂的 XRD 表征如图 5 所示。由图 5 可以看出,在原飞灰及以飞灰为载体的催化剂中

表 2 不同催化剂的结构参数

Table 2 Structural parameters of different catalysts

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
FA	8.90	11.80	0.05
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$	35.43	11.17	0.20
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$	36.29	9.55	0.17
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$	31.62	7.75	0.12

的 $2\theta = 20.82^\circ$ 、 26.48° 、 34° 、 36.52° 、 39.9° 、 42.78° 、 46.2° 、 50.46° 、 60.12° 、 68.22° 位置均出现 SiO_2 晶体的衍射峰^[20],说明活性组分的加入并没有改变催化剂载体的晶体结构,但是相比于原飞灰的晶体结构,催化剂晶体中在 $2\theta = 26.42^\circ$ 、 55.16° 、 68.22° 的位置出现衍射峰,分别归因于 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 CuO ,进一步发现在 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 的曲线中所有晶体的衍射峰比较低,Mn 的添加使催化剂晶体峰的发生不同程度的降低。当 Mn 添加为 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 时,催化剂的晶体峰强度最低,这说明适当的添加 Mn 含量可以促进活性组分与载体飞灰之间的相互作用^[21],使催化剂的脱硝活性增大,脱硝效率提高,进一步表明活性组分 Mn 的可变价态和优异的氧化还原能力有利于提高低温 SCR 活性。

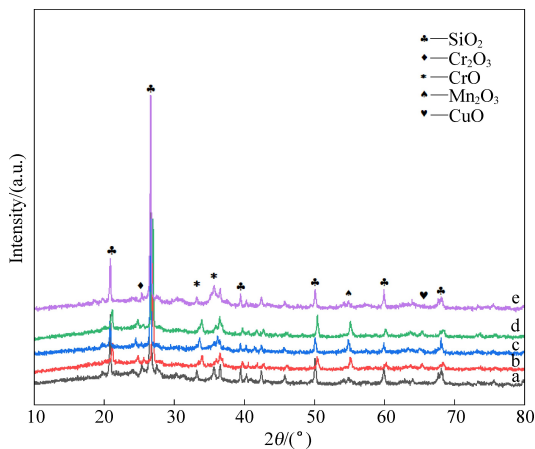


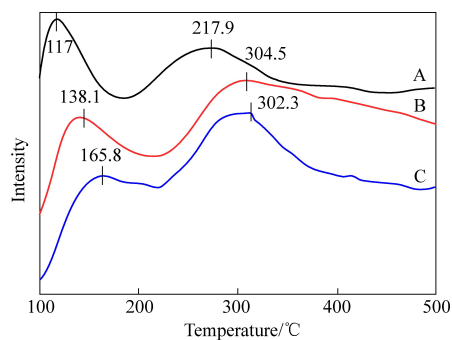
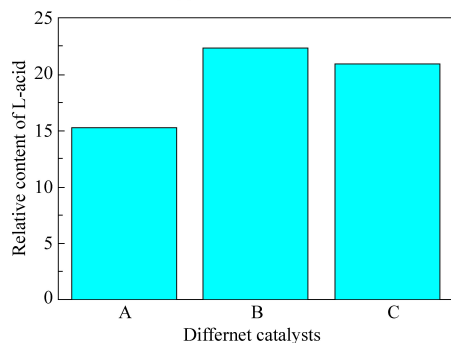
图 5 不同种类催化剂的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of different catalysts

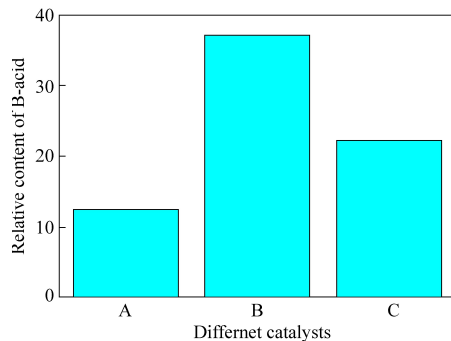
2.4 NH_3 -TPD 表征分析

对 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂进行 NH_3 程序升温脱附分析,小于 200°C 的低温氨气脱附峰属于吸附在弱酸性位 (Lewis 酸) 的氨气,大于 200°C 的高温氨气脱附峰属于吸附在中强酸性位 (Bronsted 酸) 上的氨气^[22]。图 6(a) 为 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ ($x=1\sim3$) 催化剂的 NH_3 脱附曲线,结果表明,催化剂出现的峰主要是两个衍射峰,图 6(b) 和图 6(c) 为

各催化剂 NH_3 -TPD 曲线峰拟合后的面积 (面积表示含酸量的相对强度),由图 6(b) 和图 6(c) 酸含量的相对强度谱图可知, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂无论是弱酸还是强酸性位,其占据比例最大,说明 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂的具有丰富的酸性位,且以强酸性为主。其中脱硝效率最佳的催化剂为 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂 (图 2),与其丰富的酸性位有直接的关系,丰富的酸性位使催化剂在催化过程中吸附更多的 NH_3 ,为催化脱硝反应提供大量的附着位点,更有利于催化剂脱硝活性的提高^[23]。

(a) NH_3 -TPD 谱图

(b) L-酸的相对含量



(c) B-酸的相对含量

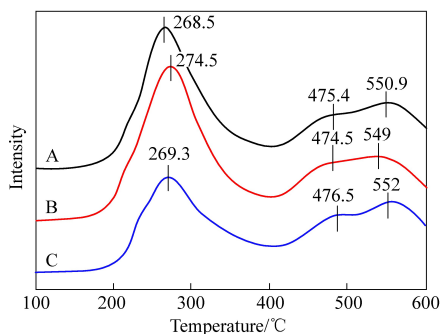
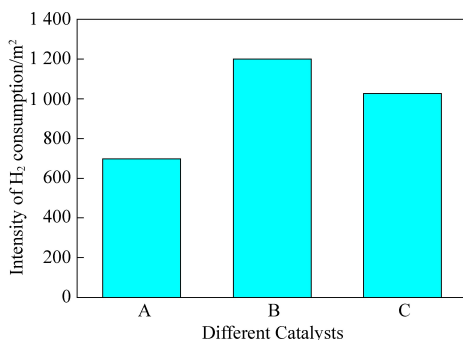
A— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$; B— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$;
C— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$

图 6 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图Fig.6 NH_3 -TPD patterns of the catalysts

2.5 H_2 -TPR 表征分析

在 H_2 -TPR 的表征中,峰位置表示催化剂在该温度条件下的还原能力,通过图中峰面积的大小可以对催化剂氧化还原能力的强弱进行判定。

图 7(a) 为 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x$ ($x=1\sim3$) 催化剂的 H_2 -TPR 曲线图, H_2 -TPR 曲线在 $250\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现明显的还原峰, 在 $400\sim600\text{ }^\circ\text{C}$ 时也出现两个微弱的还原峰。因此, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x$ ($x=1\sim3$) 催化剂的中温还原性较强, 高温还原性较弱。图 7(b) 为各催化剂 H_2 -TPR 曲线在 $250\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 时产生的峰进行拟合后的面积(面积表示 H_2 消耗量的相对强度), 由图

(a) H_2 -TPD 谱图A— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$; B— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$; C— $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$ (b) H_2 消耗量的相对强度图 7 催化剂的 H_2 -TPD 谱图和 H_2 消耗量的相对强度Fig.7 H_2 -TPD patterns of catalysts and intensity of H_2 consumption

2.6 XPS 表征分析

对 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$ 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$ 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 、 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$ 4 种催化剂进行 XPS 表征分析。表中 Cr^{5+}/Cr 、 Mn^{4+}/Mn 、 Cu^{2+}/Cu 分别表示高价态离子占总离子浓度的百分含量, $\text{O}_s/(\text{O}_s+\text{O}_l)$ 表示催化剂的表面吸附氧占表面吸附氧与晶格氧总和的百分含量, 结果如图 8~图 11 和表 3 所示。

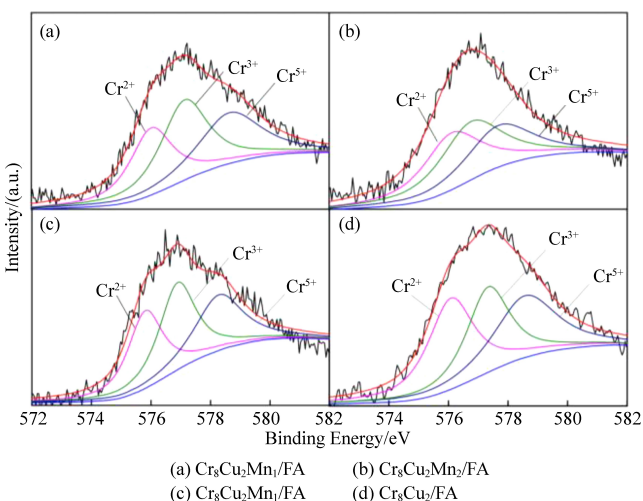


图 8 Cr 元素的 XPS 分析

Fig.8 XPS analysis of Cr

图 8 和图 9 分别为 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 轨道上的特征峰, 图 9 中 a、b、c 中波动幅度较大是因为其样本相对元素的含量较低, 对曲线进行分峰拟

7(b) 可知, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 催化剂面积最大, 所以该催化剂的氧化还原能力最强, 同时符合实际的脱硝效率结果(图 2)。 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2$ 催化剂在 $200\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的还原峰可归属于 $\text{Cr}^{5+}\rightarrow\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+$ 。在 $400\sim600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的还原峰可归属于 $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^0$ [24-26]。

合, 结果发现, 在 567 eV 、 578 eV 和 579 eV 3 个位置得到谱图所示的 3 个重叠峰, 这 3 个重叠峰分别为 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{5+} ; 在 641 eV 、 643 eV 和 644 eV

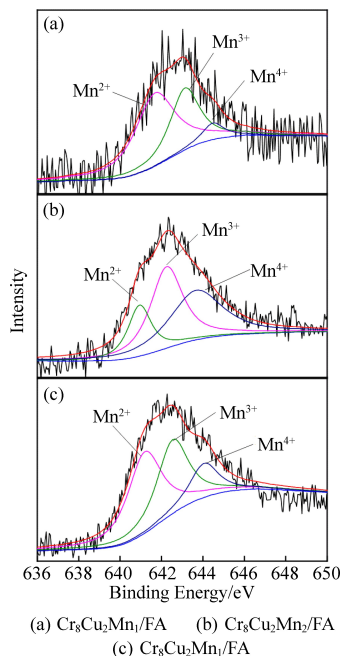


图 9 Mn 元素的 XPS 分析

Fig.9 XPS analysis of Mn

3 个位置得到谱图所示的 3 个重叠峰, 这 3 个峰可以分别解迭为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 。由表 3 数据可以得出, Mn 的加入使得 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂中 Cr^{5+}/Cr 含量降低, 说明 Mn 的加入促进了 Cr^{5+} 向

低价态转移,而在 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂中, Cr^{5+}/Cr 和 Mn^{4+}/Mn 的含量最多,说明 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$ 催化剂中随着 Mn 的植入量的增加,可以促进 Cr 离子高价态向低价态转移,这种转移提高了催化剂的脱硝能力和温度窗,与 TPR 结果一致^[27]。

图 10 为 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 上的特征峰,对曲线进行分峰拟合,结果发现,在 934 eV 和 936 eV 两个位置得到谱图所示的两个重叠峰,这两个峰可以分别解迭为 Cu^{2+} 和 Cu^+ 。由表 3 可以得出, Mn 的加入使得 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂中 Cu^{2+}/Cu 的含量增多,说明 Mn 的加入促进了 Cu 离子由低价态向高价态转移,而在 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂中, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$

催化剂 Cu^{2+}/Cu 的含量最少,说明 Mn 的加入会促进 Cu^{2+} 的增加,而 Cu^{2+} 的增加会降低脱硝效率, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂中 Cu^{2+}/Cu 的含量最少^[28],因此, $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂脱硝效果要比其他催化剂的脱硝效果强(图 2)。

图 11 为 O_{1s} 上的特征峰,对曲线进行分峰拟合,结果发现在 531 eV 和 533 eV 两个位置得到谱图所示的两个重叠峰,可以分别解迭为 O_l (晶格氧)和 O_s (表面吸附氧)。由表 3 可以得出, Mn 的加入使得 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 催化剂中 $\text{O}_s/(\text{O}_s+\text{O}_l)$ 的含量增多,说明 Mn 的加入会促进表面吸附氧的增加,较高的表面吸附氧,对催化剂的脱硝效果有促进作用^[29]。

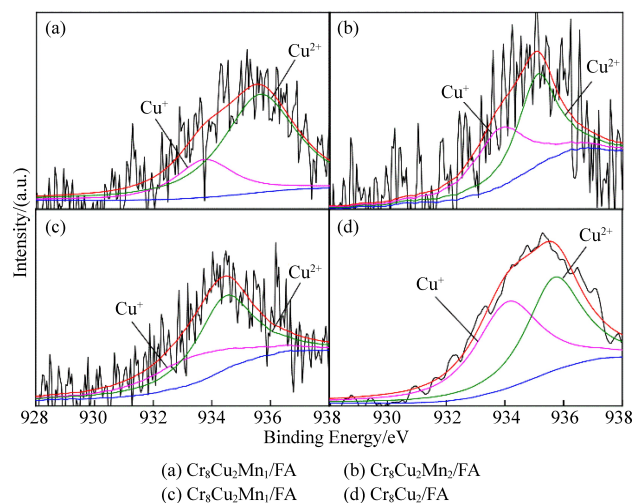


图 10 Cu 元素的 XPS 分析

Fig.10 XPS analysis of Cu

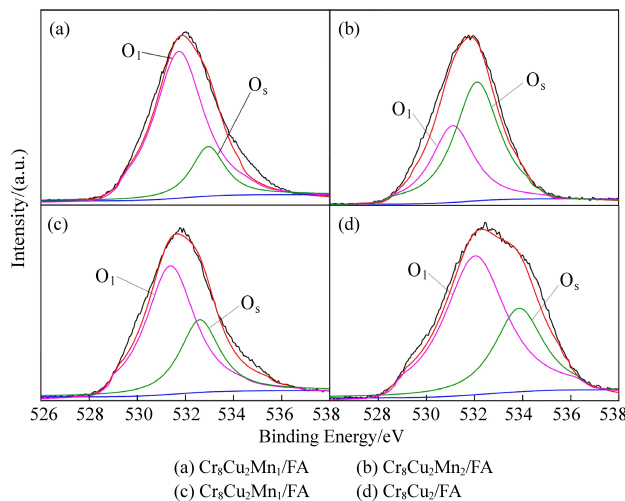


图 11 O 元素的 XPS 分析

Fig.11 XPS analysis of oxygen

表 3 不同催化剂的 XPS 分析

Table 3 XPS analysis of different catalysts

催化剂	原子浓度/%				离子浓度/%			
	Cr	Cu	Mn	O	Cr^{5+}/Cr	Cu^{2+}/Cu	Mn^{4+}/Mn	$\text{O}_s/(\text{O}_s+\text{O}_l)$
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2/\text{FA}$	13.53	3.35	—	83.12	42.45	42.15	—	55.49
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_1/\text{FA}$	10.55	2.41	3.25	83.79	28.27	76.45	6.91	18.85
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$	10.42	1.31	8.16	80.11	31.88	54.05	40.27	61.85
$\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_3/\text{FA}$	8.31	1.90	8.57	81.22	30.93	63.18	15.93	31.45

3 结 论

(1) 选取飞灰作为催化剂载体,以 Cr_2O_3 为主活性组分, CuO 和 Mn_2O_3 作为金属助剂。采用超声波辅助浸渍法制备得到 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_x/\text{FA}$ 脱硝催化剂。

(2) 在 180~200 °C 温度范围内 $\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{Mn}_2/\text{FA}$ 催化剂的脱硝效率可达 80% 以上,随着温度升高,在 200~350 °C 范围内,催化剂脱硝效率高

100%,且具有良好的抗水性。

(3) BET 和 XRD 结果显示,飞灰载体的孔径以介孔为主,有利于活性金属分散在载体表面,活性金属的加入,并没有改变催化剂的整体晶型结构。 NH_3 -TPD 结果显示,催化剂表面含有丰富的酸性位,且以 Bronsted 酸为主,提高了催化剂在中低温的脱硝活性。 H_2 -TPR 和 XPS 结果显示, Mn 的添加提高了催化剂的氧化还原能力,同时促进了 Cr 离子由高价态向低价态的转移, Cu 离子由低

价态向高价态转移($\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), 还提高了催化剂表面吸附的氧含量, 进而提高催化剂的脱硝效率, 拓宽了脱硝温度窗。

参考文献

- [1] 窦金孝, 赵永奇, 段晓谔, 等. 络合亚铁乙二醇-四丁基溴化铵低共熔溶剂协同吸收 SO_2 和 NO [J]. 化工进展, 2020, 39 (2): 453-460.
DOU Jinxiao, ZHAO Yongqi, DUAN Xiaoxu, et al. Co-adsorption of SO_2 and NO from flue gas using $\text{Fe}(\text{II})$ -EG-TBAB deep eutectic solvents [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (2): 453-460.
- [2] 李燕, 黄军, 林法伟, 等. $\text{Mn}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}$ 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 的中低温活性及机理研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48: 91-99.
LI Yan, HUANG Jun, LIN Fawei, et al. Medium and low temperature activity and mechanism of $\text{Mn}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}$ catalyst NH_3 selectively catalyzed reduction of NO [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48: 91-99.
- [3] 赵梦梦, 陈梦寅, 张鹏举, 等. 负载型 V_2O_5 - WO_3 / NiO - TiO_2 脱硝催化剂上 Ni 组分的催化作用 [J]. 粉末冶金工业, 2019, 29 (1): 42-49.
ZHAO Mengmeng, CHEN Mengyin, ZHANG Pengju, et al. Catalytic effect of Ni component on supported V_2O_5 - WO_3 / NiO - TiO_2 denitration catalyst [J]. Powder Metallurgy Industry, 2019, 29 (1): 42-49.
- [4] 戴豪波, 杜凯敏, 郑渭建, 等. NH_3 -SCR 脱硝催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41 (5): 40-44+48.
DAI Haobo, DU Kaimin, ZHENG Weijian, et al. Research progress of NH_3 -SCR denitration catalyst [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41 (5): 40-44+48.
- [5] 周海成, 高志芳, 龙红明, 等. 烧结烟气中 NO_x 治理技术及发展趋势 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27 (5): 77-88.
ZHOU Haicheng, GAO Zhifang, LONG Hongming, et al. NO_x treatment technology and development trend in sintering flue gas [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27 (5): 77-88.
- [6] 马腾坤, 房晶瑞, 孟刘邦, 等. TiO_2 载体对 Mn - Ce/TiO_2 催化剂脱硝活性的影响 [J]. 化工环保, 2017, 37 (1): 94-100.
MA Tengku, FANG Jingrui, MENG Liubang, et al. Effect of TiO_2 support on denitration activity of Mn - Ce/TiO_2 catalyst [J]. Chemical Industry and Environmental Protection, 2017, 37 (1): 94-100.
- [7] Wang Q, Sun W, Xie T, et al. Metal-organic framework (MOF) template based efficient $\text{Pt}/\text{ZrO}_2@ \text{C}$ catalysts for selective catalytic reduction of H_2 below 90°C [J]. Chemistry - An Asian Journal, 2019, 14: 416-421.
- [8] 冯阳, 遇治权, 于才渊, 等. 载体改性对 Fe - Mn/AC 低温选择性还原催化剂脱硝性能的影响 [J]. 石油学报 (石油加工), 2020, 36 (4): 702-711.
FENG Yang, YU Zhiqian, YU Caiyuan, et al. Effect of carrier modification on denitrification performance of Fe - Mn/AC low-temperature selective reduction catalyst [J]. Acta Petrologica Sinica (Petroleum Processing), 2020, 36 (4): 702-711.
- [9] 段晓谔, 窦金孝, 魏傲然, 等. 粉煤灰负载锰基催化剂低温脱硝活性及水硫抗性的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2022, 42 (11): 4102-4112.
DUAN Xiaozhen, DOU Jinxiao, WEI Aoran, et al. Experimental study on low-temperature denitrification activity and water sulfur resistance of fly ash-supported manganese-based catalyst [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42 (11): 4102-4112.
- [10] 陈雄波, 刘莹, 王雪漫, 等. 飞灰改性载体负载锰铈脱硝催化剂的制备与表征 [J]. 广东化工, 2019, 46 (24): 28-31.
CHEN Xiongbo, LIU Ying, WANG Xueman, et al. Preparation and characterization of manganese-cerium denitration catalyst supported by fly ash modified carrier [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46 (24): 28-31.
- [11] 应梦凡, 仲蕾, 陈杨, 等. 助剂修饰对氮化碳载铬催化剂脱硝性能的影响研究 [J]. 环境污染与防治, 2022, 44 (10): 1304-1307+1350.
YING Mengfan, ZHONG Lei, CHEN Yang, et al. Study on the effect of additive modification on the denitration performance of carbon nitride chromium-supported catalyst [J]. Environmental Pollution and Control, 2022, 44 (10): 1304-1307+1350.
- [12] 王淑勤, 李金梦, 刘建芝. Cr 改性 ZnO 型无钒催化剂对 SCR 脱硝性能的影响 [J]. 工业安全与环保, 2021, 47 (5): 80-85.
WANG Shuqin, LI Jinneng, LIU Jianzhi. Effect of Cr modified ZnO vanadium-free catalyst on denitrification performance of SCR [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2021, 47 (5): 80-85.
- [13] Gao E, Huang B, Zhao Z, et al. Understanding the co-effects of manganese and cobalt on the enhanced SCR performance for $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ spinel-type catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10: 4752-4765.
- [14] 李晨露, 唐晓龙, 易红宏, 等. Mn 基低温 SCR 催化剂的抗 H_2O 、抗 SO_2 研究进展 [J]. 化工进展, 2017 (3): 934-943.
LI Chenlu, TANG Xiaolong, YI Honghong, et al. Research-progress on anti- H_2O and anti- SO_2 catalysts for Mn -based low temperature SCR [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017 (3): 934-943.
- [15] 管静, 兰喜龙, 孙红, 等. 掺杂元素对 Mn 基催化剂 SCR 性能及抗硫性能的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39 (6): 2440-2446.
GUAN Jing, LAN Xilong, SUN Hong, et al. Effect of doping elements on SCR performance and sulfur resistance of Mn -based catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (6): 2440-2446.
- [16] 魏亚娟. 低温 NH_3 -SCR 脱硝锰基催化剂的合成及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017: 11-21.

- [17] 李海. Cu 掺杂磷钼杂多酸催化剂的低温 SCR 脱硝性能 [J]. 化工进展, 2019, 38 (6): 2784-2790.
LI Xiaohai. Low temperature SCR denitration performance of Cu-doped phosphomolybdenum-hybrid polyacid catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38 (6): 2784-2790.
- [18] 张涛, 朱成. 水泥-硅灰/粉煤灰体系强度, 收缩性能与微观结构研究 [J]. 硅酸盐通报, 2022, 41 (3): 903-912.
ZHANG Tao, ZHU Cheng. Study on strength, shrinkage properties and microstructure of cement-silica ash/fly ash system [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41 (3): 903-912.
- [19] 乔南利, 杨忆新, 刘清龙, 等. 载体物化性质对锰铈催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46 (6): 733-742.
QIAO Nanli, YANG Yixin, LIU Qinglong, et al. Effect of carrier physical and chemical properties on denitrification performance of manganese-cerium catalyst NH_3 -SCR [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46 (6): 733-742.
- [20] 王琪, 郝影娟, 陈爱平, 等. 钾修饰的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 和 TPR 表征 [J]. 应用化学, 2007 (5): 561-564.
WANG Qi, HAO Yingjuan, CHEN Aiping, et al. XRD and TPR characterization of potassium-modified $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007 (5): 561-564.
- [21] 李鑫. 高抗硫性能的 Mn 基低温 NH_3 -SCR 催化剂的制备及机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019: 6-9.
- [22] 李燕, 黄军, 林法伟, 等. $\text{Mn}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}$ 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 的中低温活性及机理研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48 (1): 91-99.
LI Yan, HUANG Jun, LIN Fawei, et al. Medium and low temperature activity and mechanism of $\text{Mn}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}$ catalyst NH_3 selective catalytic reduction of NO [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48 (1): 91-99.
- [23] 赵跃飞, 闫涛涛, 陈凯, 等. Mn 掺杂对尖晶石型 $\text{NiFe}_{(1.97)}\text{Pd}_{(0.03)}\text{O}_{(4-8)}$ 催化剂脱硝性能的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39 (2): 577-583.
ZHAO Yuefei, YAN Taotao, CHEN Kai, et al. Effect of Mn doping on denitrification performance of spinel-type $\text{NiFe}_{(1.97)}\text{Pd}_{(0.03)}\text{O}_{(4-8)}$ catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (2): 577-583.
- [24] 姚佳, 刘少光, 林文松, 等. Ce-Cr-Ni/ TiO_2 催化剂的 CO-SCR 性能研究 [J]. 现代化工, 2019, 39 (5): 123-127.
YAO Jia, LIU Shaoguang, LIN Wensong, et al. Study on CO-SCR performance of Ce-Cr-Ni/ TiO_2 catalyst [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39 (5): 123-127.
- [25] LIU J, LI X, LI R, et al. Facile synthesis of tube-shaped Mn-Ni-Ti solid solution and preferable Langmuir-Hinshelwood mechanism for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 289-301.
- [26] WANG Z, GUO R, SHI X, et al. The enhanced performance of Sb-modified Cu/ TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Applied Surface Science, 2019, 475: 334-341.
- [27] YANG G, ZHAO H, LUO X, et al. Promotion effect and mechanism of the addition of Mo on the enhanced low temperature SCR of NO_x by NH_3 over $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 743-752.
- [28] 张乾蔚, 王学涛. 不同金属改性 Ce-Mn/ZSM-5 催化剂的制备及性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2019, 47 (10): 1265-1272.
ZHANG Qianwei, WANG Xuetao. Preparation and properties of different metal modified Ce-Mn/ZSM-5 catalysts [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47 (10): 1265-1272.
- [29] FEI Z, YANG Y, WANG M, TAO Z, et al. Precisely fabricating Ce-O-Ti structure to enhance performance of Ce-Ti based catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 930-939.