



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105078 中图分类号 X511 文献标识码 A

玉亚, 潘永宝, 李娟, 等. 3 种制备方法对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的性能影响及成本分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2220-2228. [YU Ya, PAN Yongbao, LI Juan, et al. Performance comparison and cost analysis of Mn-Ce/TiO₂ catalyst made by different preparation methods[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2220-2228.]

3 种制备方法对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的性能影响及成本分析

玉亚^{1,✉}, 潘永宝², 李娟¹, 李亚静¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055; 2. 陕西现代建筑设计研究院, 西安 710048

摘要 制备方法对催化剂的性能和成本有重要影响。选择共沉淀法、浸渍法和溶胶凝胶法制备 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂, 在 90~220 °C 对比测试不同方法制得催化剂样品的低温 SCR 性能, 利用 BET、SEM、XRD、FT-IR、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 分析样品的物理化学性质, 并对 3 种方法的实验室制备过程进行成本分析。结果表明: 共沉淀法和浸渍法制备的催化剂低温 SCR 性能均较好, 在反应温度为 150 °C 的条件下, 催化剂的脱硝效率达到 100%; 制备方法不仅会影响催化剂的比表面积、表面形貌, 还会对催化剂的氧化还原能力和表面酸性位产生影响; 成本由低到高依次为浸渍法、溶胶凝胶法、共沉淀法。3 种方法制得同样质量的催化剂时, 采用浸渍法所消耗的药剂最少, 而且浸渍法制备过程最短, 操作最简单。本研究可为锰基低温脱硝催化剂的制备提供参考。

关键词 低温 SCR; Mn-Ce/TiO₂; 制备方法; 催化剂性能; 成本分析

NO_x 是造成城市灰霾天气、光化学烟雾、大气酸沉降等一系列环境问题的根源之一^[1]。SCR 技术是工业上应用最为广泛的烟气脱硝技术^[2]。低温 SCR 装置可置于除尘或脱硫装置之后而不加热烟气, 使脱硝系统具有较低能耗且易于改装到锅炉烟气净化系统中^[3]。另外, 由于非电力行业工业窑炉排烟温度低, 难以直接使用电力行业成熟的高温 SCR 脱硝工艺控制 NO_x 的排放, 而选择性非催化还原 (selective non-catalytic reduction, SNCR) 氮氧化物净化效率较低, 难以满足排放标准。因此, 低温 SCR 脱硝技术将成为该领域主要脱硝工艺^[4]。催化剂是制约低温 SCR 脱硝技术发展的核心问题, 其活性直接影响 SCR 系统的整体效果^[5]。锰铈系催化剂表现出 Mn、Ce 两种金属的性质, 具有良好的低温 SCR 脱硝活性^[6-7], 是低温 SCR 催化剂领域热点, 如催 Mn-Ce/ASC^[8]、Mn-Ce/ATP^[9]、MnO_x-CeO₂-Al₂O₃^[10] 和 Ce-Mn/TiO₂^[11] 等。

不同制备方法对催化剂的物理性质和化学性质均有不同影响。贺丽芳等^[12]采用浸渍法、氨水共沉淀法和机械混合法制备了 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂, 并测试其脱硝性能。结果表明, 采用氨水共沉淀法制备的 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂显示出优越的 SCR 催化活性, 不仅低温催化活性好、反应温度窗口宽, 且热稳定性好。廖伟平等^[13]采用浸渍法、沉淀沉积法及新型共沉淀法制得 Mn-Ce/TiO₂ 脱硝催化剂。结果表明, 新型共沉淀法制备的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂有更高的低温活性。因此, 催化剂制备方法不仅影响催化剂性能, 且影响催化剂成本。

收稿日期: 2021-05-14; 录用日期: 2022-05-06

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2020SF-432); 陕西省现代建筑研究院科研项目 (XDKY-2021-03)

第一作者: 玉亚 (1981—), 硕士, 工程师, yuyayy@163.com; ✉通信作者

基于此, 拟采用常用的3种催化剂制备方法——共沉淀法、浸渍法、溶胶凝胶法来制备 Mn-Ce/TiO₂, 对比3种方法制备出催化剂的结构特点和活性, 并分析制备过程和成本, 以对比出催化剂的最佳制备方法, 以期对锰基低温脱硝催化剂的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备方法

1) 共沉淀法。将一定质量的 TiOSO₄·XH₂SO₄·8H₂O 完全溶解于水中, 在 60 °C 下水浴加热, 然后加入一定比例的 Mn(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O, 搅拌 0.5 h, 混合均匀。将 NH₄OH 缓慢滴加到上述溶液中, 至 pH=9~10 为止。搅拌 2 h、老化 3 h, 过滤收集沉淀物, 并用去离子水洗涤至中性, 在 105 °C 烘箱中干燥 12 h, 在马沸炉中 500 °C 下焙烧 3 h 后, 研磨、筛分。选择 40~60 目颗粒备用, 记作 Mn-Ce/TiO₂(C)。

2) 浸渍法。将一定比例的 Mn(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于去离子水中, 取一定质量钛白粉置于活性组分溶液中, 搅拌均匀, 浸渍 12 h, 然后放入烘箱内在 105 °C 干燥 12 h, 置于马弗炉中 500 °C 下焙烧 3 h 后, 研磨、筛分。选择 40~60 目颗粒备用, 记作 Mn-Ce/TiO₂(I)。

3) 溶胶凝胶法。A 液的配制: 取适量的钛酸丁酯与一定比例的无水乙醇混合, 加入适量冰乙酸抑制钛酸丁酯水解, 待溶液充分混合后加入适量 CTAB。B 液的配制: 取适量六水合硝酸铈晶体溶于适量的蒸馏水及相应比例的无水乙醇中, 按一定比例加入适量 50% 硝酸锰溶液, 并调节 pH 至 1~2。催化剂的制备: 将 B 液倒入酸式滴定管, 匀速滴加到 A 液中, 滴定过程中将 A 液置于磁力搅拌器上持续搅拌, 滴定完成后放置一定时间老化后形成凝胶, 然后将其放置于烘箱内在 105 °C 下干燥 12 h, 最后放置马弗炉中于 500 °C 下煅烧 5 h, 研磨、筛分, 选择 40~60 目颗粒备用, 记作 Mn-Ce/TiO₂(S)。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的 SCR 活性评价在固定床反应器中进行(图 1), 空速 (GHSV) 20 000 h⁻¹, 气体流量 1 000 mL·min⁻¹。其中 NO 体积分数为 600×10⁻⁶, NH₃ 体积分数为 600×10⁻⁶, [NH₃]/[NO] 为 1, O₂ 为 5%, N₂ 作为平衡气。通过德国 MGA5 VARIO PLUS 烟气分析仪持续监测 NO、NO₂ 的浓度。NO_x 转化率、N₂ 选择性和 N₂O 生成率分别通过 (1)、(2) 和 (3) 式计算得到。

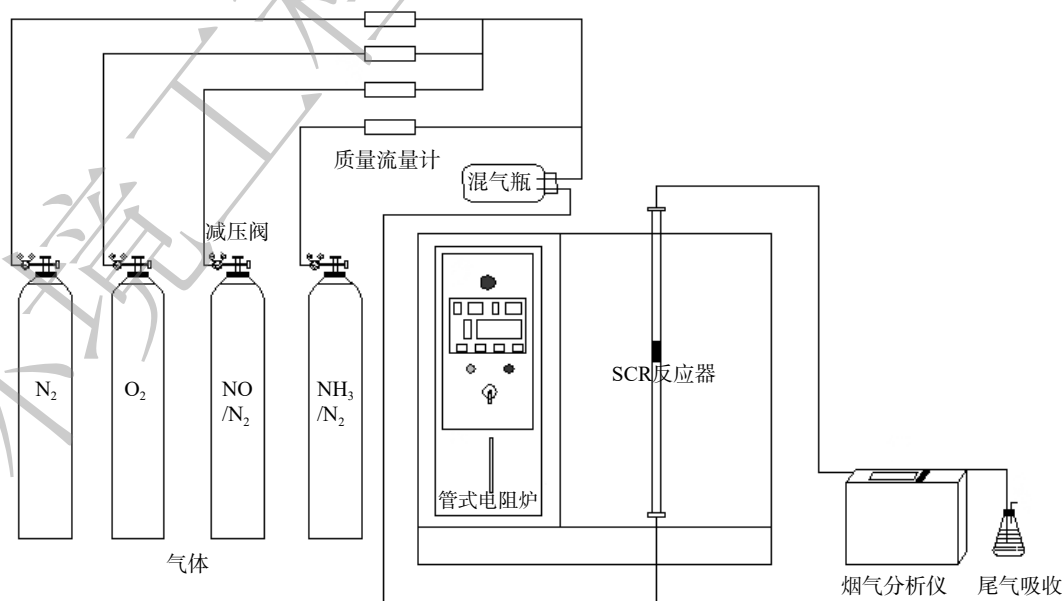


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental equipment

NO_x 转化率、 N_2 选择性和 N_2O 生成率分别通过 (1)、(2) 和 (3) 式计算得到。

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

$$S_{\text{N}_2} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 2 \times 100\% \quad (3)$$

1.3 催化剂的表征

催化剂样品表面形貌采用日本日立 S-570 型电子扫描电镜进行分析。首先对样品进行喷金，工作电流 10 mA，时间 100 s。SEM 表征实验时，扫描电镜选用 SEI 模式，加速电压 15 kV。催化剂进 BET 表征采用北京金埃谱 V-SorbX800 型比表面积仪测定。先取一定质量的样品，在 120 °C 下预处理 2 h，再进行测试。

样品的晶型结构采用日本理学 UltimanIV 型 X-射线衍射仪对催化剂进行测定。测试条件为：聚焦光 $\text{K}\alpha$ 射线与 Cu 靶，角速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，步长 0.02，扫描角 $5 \sim 90^\circ$ ，操作电流 40 mA，电压 40 V，功率为 1.6 kW。

样品官能团采用 Nicolet iS50 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 进行分析。首先将催化剂与适量 KBr 混合研磨，压片后测定。测定条件：扫描范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ，以分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ ，扫描 64 次。

采用 ChemSorb 2 720 对样品进行程序升温还原及程序升温脱附。 H_2 -TPR 实验时，首先进行预处理：样品质量 100 mg、温度为 300 °C、He 气氛下预处理时间 30 min。然后冷却至室温并通入 H_2 -He，待基线稳定后，以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 900 °C。 NH_3 -TPD 实验时，对样品进行预处理后，通入吸附气 NH_3 30 min，并用 He 气吹扫至基线稳定后，以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 1 000 °C。

2 结果与分析

2.1 催化剂的活性测试

图 2 是不同制备方法的催化剂 90~220 °C 时 NO 转化率的变化。催化剂的低温 SCR 活性顺序依次为：共沉淀法 > 浸渍法 > 溶胶凝胶法。其中，共沉淀法制备的催化剂脱硝效果最好，在 120 °C 时共沉淀法制备的催化剂的 NO 转化率达到 90%，浸渍法制备的催化剂的 NO 转化率约为 75%，溶胶凝胶法制备的催化剂 NO 转化率仅为约 25%；温度升至 150 °C 以上时，共沉淀法和浸渍法制备的催化剂 NO 转化率都保持在 100%，而溶胶凝胶法制备的催化剂转化率不到 50%，在温度继续升高到 200 °C 时，NO 转化率才达到 90%。这说明 3 种催化剂的制备方法中，共沉淀法与浸渍法制备的催化剂都有着良好的低温 SCR 性能。

图 3 为 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂低温环境下温度对 N_2 选择性和副产物 N_2O 的生成率的影响。在 90~220 °C 时，随温度增加 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 N_2 选择性逐渐下降，而副产物 N_2O 随温度增加生成量增加。反应温度为 150 °C 时，NO 转化率为 100%， N_2 选择性大于 90%，副产物 N_2O 的生成率小于 10%。

2.2 催化剂的抗水性

水蒸气是烟气中的固有成分之一，一般烟气中水含量为 5%~20%。在反应条件为 NH_3 、NO 的

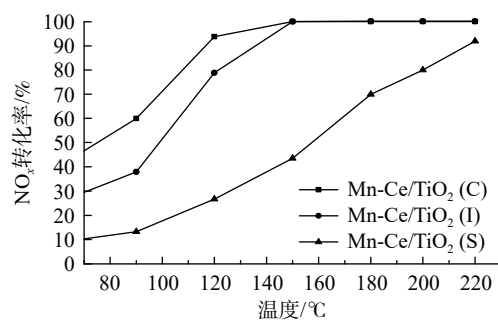


图 2 不同制备方法的催化剂的活性测试

Fig. 2 Activity test of catalysts made by different preparation methods

体积分数为 0.06%、O₂ 体积分数为 5%、GHSV 为 20 000 h⁻¹、平衡气为 N₂、反应温度 150℃ 时, 通入 5% 水蒸气观察水对不同制备方法下 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝效率的影响, 结果如图 4 所示。结果表明水对催化剂活性表现出一定抑制作用。

在 150℃ 下通入 5% 水后, 浸渍法制备 Mn-Ce/TiO₂ 的 NO_x 去除率降至约 68%, 停止通入水后活性恢复到 80%, 表明催化剂对水有一定的抗中毒能力。溶胶凝胶法制备 Mn-Ce/TiO₂ 的 NO_x 去除率基本维持在约 85%, 但当通入 H₂O 后, 催化剂的 NO_x 去除率便有所下降, 并最终稳定在约 80%。当停止通入 H₂O 后, 催化剂活性基本可以恢复到 H₂O 通入前的水平。这表明 H₂O 引起的催化剂失活是可逆的。H₂O 对催化剂的抑制作用, 可能主要是由于在催化剂表面 H₂O 与弱吸附态的 NO 产生了竞争吸附, 并使得 H₂O 最终占据了 NO 的弱吸附位, 使 NO 在催化剂活性位点上的吸附减少, 进而使催化剂脱硝活性得到抑制^[14]。另外, H₂O 本身即为 SCR 催化还原反应产物之一, H₂O 的存在在自然不利于 SCR 催化还原反应向 NO_x 去除方向 (即 H₂O 生成方向) 进行。当反应温度为 150℃ 时, 停止通入 H₂O, 吸附在催化剂上的 H₂O 很快就因蒸发而除去, H₂O 对催化剂活性产生的抑制作用便得到解除。

2.3 催化剂的抗硫性

研究当温度为 150℃、SO₂ 为 0.08% 时, 不同制备方法下 Mn-Ce/TiO₂ 的抗硫性能, 结果见图 5。实验 1 h 后, 向反应环境中通入 0.08% SO₂, 2 种不同催化剂的活性均迅速下降, 但反应一段时间后达到稳定。浸渍法制备 Mn-Ce/TiO₂ 去除率从 98% 降至 63%; SO₂ 使催化剂失活的主要原因可能是由于 SO₂ 和氨气反应生成硫酸盐遮挡催化剂的活性位, 使催化剂表面变得粗糙, 阻碍 NH₃ 与 NO_x 反应从而使得脱硝效率降低。而且, 通入 SO₂ 会使催化剂在低温下的氧化还原性变差, 这也是其活性变差的原因之一。

向溶胶凝胶法制备催化剂通入 SO₂ 后, 该催化剂活性显著降低, NO_x 去除率由约 85% 降至约 42%。而且, 在停止通入 SO₂ 后, 经过一段时间, 催化剂脱硝活性仍不能自行恢复。这说明在此反应条件下, SO₂ 对催化剂的毒化作用明显, 并且引起的催化剂失活不可自行恢复。

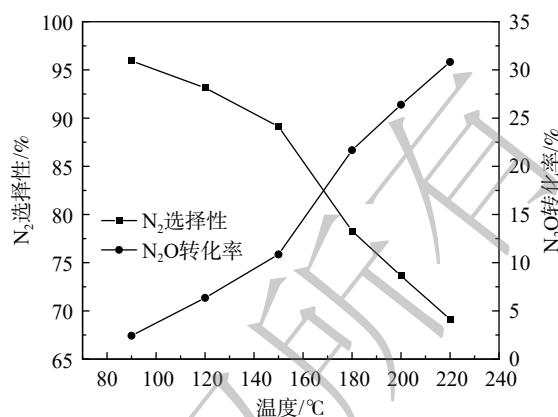


图 3 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 N₂ 选择性和 N₂O 生成率

Fig. 3 N₂ selectivity and N₂O formation rate of Mn-Ce/TiO₂ catalysts

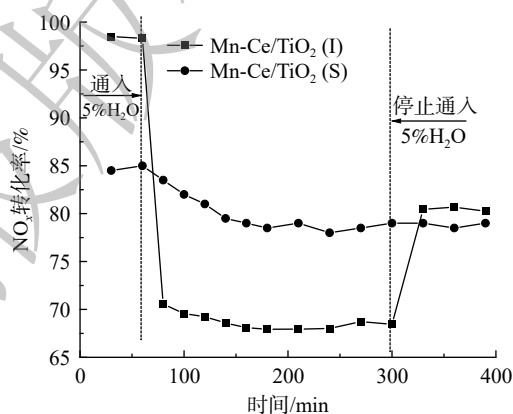


图 4 H₂O 对催化剂活性的影响

Fig. 4 Effect of H₂O on the activity of the catalyst

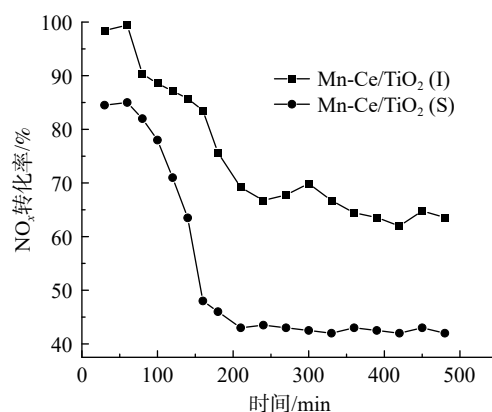


图 5 不同催化剂抗硫性

Fig. 5 Sulfur resistance of different catalysts

2.4 催化剂的表征分析

1) BET 表征。表 1 为 3 种不同方法制备催化剂的比表面积、孔容及平均孔径。共沉淀法制备的催化剂比表面积最大, 为 $80.12\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 依次是溶胶凝胶法和浸渍法, 分别为 77.68 和 $73.95\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比催化剂的活性顺序: 共沉淀法>浸渍法>溶胶凝胶法, 这与活性顺序基本一致。在通常情况下, 当催化剂表面活性组分分布均匀时, 催化剂的比表面积越大, 其活性越高。溶胶凝胶法比表面积大于浸渍法, 活性却比浸渍法差, 可能是由于其表面活性组分分布较为不均匀, 这点可从 SEM 表征分析中观察到。同时, 这也说明 BET 比表面积不是催化剂高 SCR 活性的决定性因素^[15]。另外, 从催化剂样品的平均孔径数据可见, 共沉淀法和浸渍法制备的催化剂平均孔径较小, 催化剂内部含有的中孔较多, 这更有利于气体在催化剂表面的传质。

2) SEM 分析。通过扫描电镜可得到催化剂样品的表面形貌特征, 图 6 是 3 种催化剂样品的 SEM 图。共沉淀法制备催化剂样品的表面平整光滑, 无烧结团聚现象; 浸渍法制备的催化剂样品, 活性组分在催化剂表面分散均匀, 呈现球状分布; 溶胶凝胶法制备的催化剂表面活性组分分布不均匀, 局部有团聚现象, 这会影响催化剂的脱硝性能。因此, 共沉淀法及浸渍法制得催化剂的脱硝效果优于溶胶凝胶法制得的催化剂。

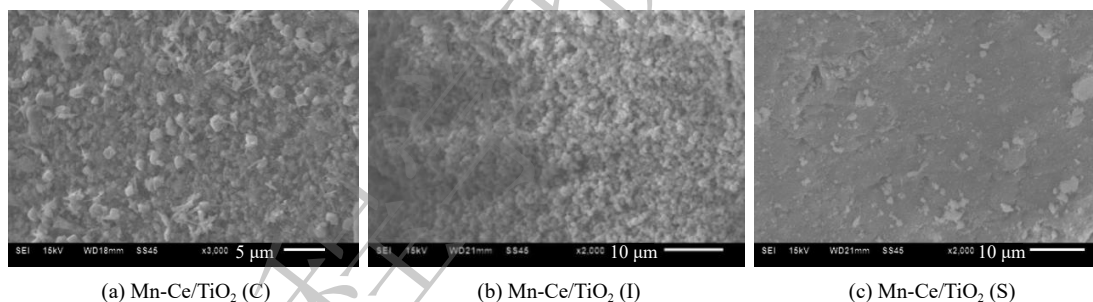


图 6 不同制备方法的催化剂的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of catalysts prepared by different methods

3) XRD 分析。为研究不同方法制备 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的晶型结构, 对样品进行了 XRD 表征, 表征结果见图 7。3 种催化剂对应的 XRD 衍射图谱上均未见金红石 TiO₂ 的相关特征峰。另外, 观察催化剂表面的活性物质形态, 在共沉淀法和浸渍法制备催化剂表面没有观察到锰氧化物衍射峰。其原因可能是, Mn 在载体 TiO₂ 分散度高或以无定型形态分布。在溶胶凝胶法制备催化剂表面观察到 Mn₃O₄ 和 MnTiO₃ 的衍射峰, 这说明活性物质 Mn 在载体上以晶体结构分布。MnTiO₃ 的出现表明 Mn 与 Ti 的相互作用较差^[16], 因此, 其脱硝效果比其他 2 种方法制得催化剂差。

4) FT-IR。催化剂样品的 FT-IR 谱图见图 8。3 组样品在 3443cm^{-1} 、 1636cm^{-1} 和 1401cm^{-1} 三处均出现了特征峰。 3443cm^{-1} 和 1636cm^{-1} 两处出现的特征峰分别对应 H₂O 中的 H—O 的弯

表 1 不同制备方法的催化剂的比表面积、孔容及平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of the catalysts prepared by different methods

催化剂种类	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
Mn-Ce/TiO ₂ (C)	80	0.44	22.19
Mn-Ce/TiO ₂ (I)	74	0.85	46.19
Mn-Ce/TiO ₂ (S)	78	1.58	81.40

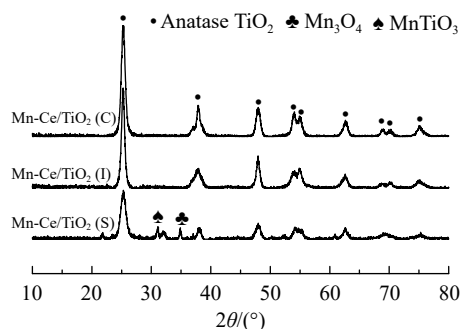


图 7 不同方法制备催化剂的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of catalysts prepared by different methods

曲振动峰与伸缩振动峰^[17]。波长 1401cm^{-1} 处出现的特征峰为 NH_4^+ 的弯曲振动峰, 其生成应该来自于 SCR 反应过程中吸附于催化剂表面酸性位上的反应气体 NH_3 ^[18]。共沉淀法制备的催化剂特征峰最强, 这也与催化剂的活性顺序一致。FT-IR 表征分析说明活催化剂的制备方法对催化剂的官能团特征峰的强度有影响, 但是对催化剂特征峰的种类没有影响。

5) NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR 分析。为进一步研究制备方法对催化剂的氧化还原能力和酸性位点的影响, 对催化剂样品进行了 NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR 表征分析。由图 9(a) 可见, 溶胶凝胶法在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 有 2 个明显的 NH_3 的脱附峰。此温度段的峰属于催化剂表面弱酸性位对 NH_3 吸附产生的脱附峰。观察共沉淀法和浸渍法制备催化剂, 其样品在约 730°C 出现了脱附峰, 对应的是催化剂强化学吸附的 NH_3 分解而成的 N_2 脱附峰^[19], 属于催化剂表面的强酸性位。通常, 催化剂表面酸性位点的强弱对催化剂氧化还原能力有较大影响, 3 种催化剂的 NH_3 -TPD 分析结果也与其脱硝效率一致。

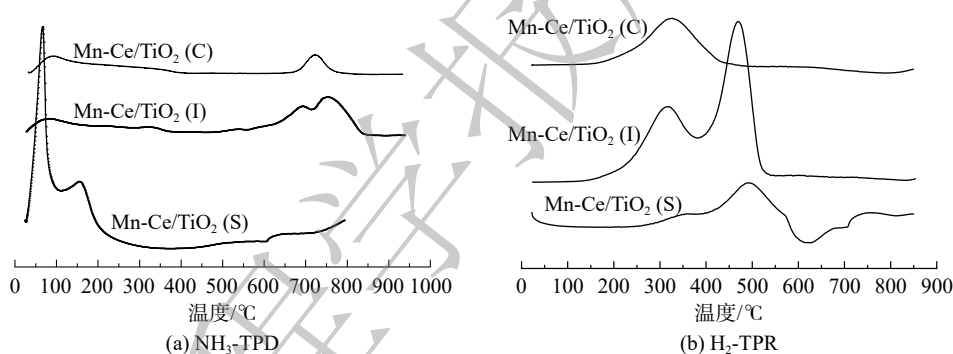


图 9 不同方法制备催化剂的 NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR

Fig. 9 NH_3 -TPD curves and H_2 -TPR profiles of catalysts prepared by different methods

图 9(b) 是催化剂 H_2 -TPR 图谱。对于不同方法制备的 Mn-Ce/TiO_2 , 在温度为 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 时有 2 个重叠的氧化还原峰^[20], 较低温度处的还原峰是锰氧化物的还原峰, 主要来自于为 MnO_2 和 Mn_2O_3 向 Mn_3O_4 的转变或 Mn_3O_4 向 MnO 转变^[21], 较高温度处的还原峰为铈氧化物的还原峰, 为 CeO_2 向 Ce_2O_3 的转化^[22]。共沉淀法制备催化剂表面的氧化还原峰, 属于锰氧化物还原峰; 浸渍法制备催化剂表面有 2 种还原峰; 而溶胶凝胶法制备催化剂表面仅观察到铈氧化物的还原峰。对比共沉淀法和浸渍法, 明显看出溶胶凝胶法制备催化剂的锰氧化物还原峰对应高温较高。这是由于 MnO_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 的还原^[23], 这说明催化剂中 MnO_2 的量减少, 从 XRD 分析中可看到同样结果。参考文献 [24] 得知, MnO_x 的低温 SCR 活性遵循以下规律 $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$ 。因此, 催化剂的氧化还原能力顺序为共沉淀法 > 浸渍法 > 溶胶凝胶法。

6) XPS 分析。催化剂 XPS 表征分析结果见图 10。图 10(a)、(b) 分别表示了 Ce 3d 和 Mn 2p 的 XPS 谱图。Ce 3d XPS 图谱较为复杂, 对其能谱峰分峰拟合后可得到 Ce $3d_{5/2}$ 和 Ce $3d_{3/2}$ 两类峰, $u_1(882.9\text{eV})$ 、 $u_2(885.6\text{eV})$ 、 $u_3(888.3\text{eV})$ 和 $u_4(898.9\text{eV})$ 为 Ce $3d_{5/2}$ 能谱峰, 而 $v_1(901.8\text{eV})$ 、 $v_2(904.6\text{eV})$ 、 $v_3(907.5\text{eV})$ 和 $v_4(916.8\text{eV})$ 为 Ce $3d_{3/2}$ 能谱峰。其中, u_1 、 u_3 、 u_4 和 v_1 、 v_3 、 v_4 的能谱峰主要对应 Ce^{4+} 化合物, 而 u_2 和 v_2 的能谱峰主要对应 Ce^{3+} 化合物^[25]。因此, CeO_x 主要以 CeO_2 和 Ce_2O_3 的氧化态存在。估算得到催化剂 CeO_2 峰面积所占比例约为 88.4%, 说明在 CeO_x 中 CeO_2 占绝大部分。

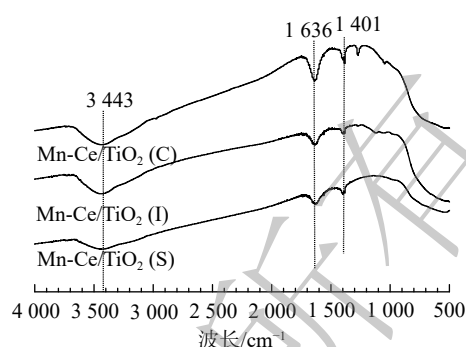


图 8 不同制备方法的催化剂的 FT-IR 图

Fig. 8 FT-IR spectra of catalysts prepared by different methods

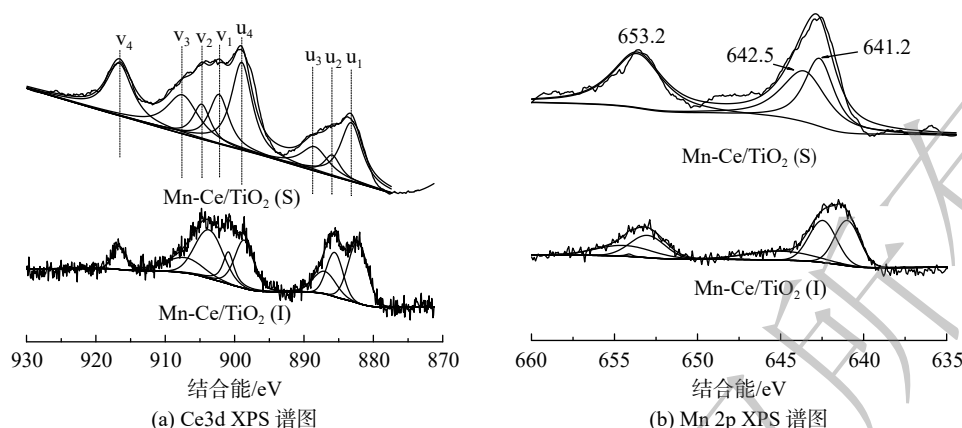


图10 不同催化剂的XPS谱图

Fig. 10 XPS spectra of different catalysts

CeO₂ 作为催化剂级的活性助剂，在催化过程中主要起到储存氧的作用，可加强 MnO₂ 与 Mn₂O₃ 之间的转化。而两者在价态转化和电子传递过程中形成表面空穴氧，有利于配位态 NH₃ 与 NO 反应形成的中间产物彻底降解为无害产物^[26-27]。

图10(b)为不同方法制备 Mn-Ce/TiO₂ 的 Mn 2p XPS 谱图。浸渍法制备的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂位于约 653.3 eV 和 641.5 eV 的 2 个主峰分别是 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2}^[28-29]。对 Mn 2p_{3/2} 进行分峰拟合，即得到 644.3 eV Mn⁴⁺，642.4 eV Mn³⁺，640 eV Mn²⁺。Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 Mn⁴⁺/Mn 比值约为 20.70%。锰铈钛催化剂中由 MnO_x 作为活性物质，NO 去除率由高到低依次为：MnO₂> Mn₃O₈> Mn₂O₃> Mn₃O₄。因此，Mn-Ce-Sb_{0.2}/TiO₂ 催化剂在低温下具有更高的 NO_x 去除率。溶胶凝胶法制备的催化剂 Mn 2p XPS 图谱表明 Mn 的 2p 轨道都出现了 2 个主要能谱峰，分别为 641.5 eV 处的 Mn 2p_{3/2} 能谱峰和 653.2 eV 处的 Mn 2p_{1/2} 能谱峰。其中，Mn 2p_{3/2} 峰为可分峰拟合为 2 个峰，分别是 641.2~641.8 eV 处 Mn₂O₃(Mn³⁺) 的能谱峰，以及 642.0~642.6 eV 处 MnO₂(Mn⁴⁺) 的能谱峰^[25]。KAPTEIJN 等^[27]研究了 MnO_x 与脱硝催化剂活性关系的实验，发现 Mn 的价态对催化剂的活性影响较大，即主要几种 MnO_x 活性为 MnO₂> Mn₃O₈> Mn₂O₃> Mn₃O₄。

2.5 催化剂的成本分析

1) 药剂成本。3 种方法制备 10 g 的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的药剂成本依次为 9.78 元、2.70 元和 32.11 元。其中，浸渍法制备催化剂使用的药剂成本最低，依次是溶胶凝胶法，共沉淀法(表 2)。从 3 种制备方法过程使用的药剂可见，活性组分锰、铈元素的前驱体都一样，都是使用硝酸锰和硝酸铈。主要区别在于载体二氧化钛的前驱体不同，分别是酞酸丁酯，钛白粉，硫酸氧钛。这 3 种前驱体的单价由高到低依次是：硫酸氧钛>酞酸丁酯>钛白粉，硫酸氧钛的成本最高，因此，共沉淀法制备的催化剂药剂成本较高。另外，制备同样质量的催化剂成品，所使用的药品量不一样，也是 3 种方法制备催化剂成本不同的原因。

表 2 不同制备方法的综合对比

Table 2 Comprehensive comparison of different preparation methods

制备方法	成本/元	制备过程	NO 转化率 (90~220 °C)
浸渍法	2.70	常温浸渍 12 h+烘干 12 h+焙烧 500 °C 3 h	90 °C, 其 NO 转化率 45%; 120 °C, NO 转化率 83%; 150 °C 以上, NO 转化率 100%。
共沉淀法	32.11	水浴加热搅拌 0.5 h+老化 3 h+过滤洗涤 2 h+烘干 12 h+焙烧 500 °C 3 h。	90 °C, 其 NO 转化率 60%; 120 °C, NO 转化率 93%; 150 °C 以上, NO 转化率 100%。最优
溶胶凝胶法	9.78	磁力搅拌器 3 h+老化 12~24 h+烘干 12 h+焙烧 500 °C 5 h	180 °C, NO 转化率 69%; 220 °C, NO 转化率 91%。

2) 综合分析。浸渍法制备催化剂成本较另外2种方法明显较低,共沉淀法催化剂成本较高,溶胶凝胶法次之。另外,从制备过程可见,制备过程中的能耗:共沉淀法>溶胶凝胶法>浸渍法,制备过程时长:溶胶凝胶法>浸渍法>共沉淀法。浸渍法制备催化剂过程简单,且耗时较短。共沉淀法和溶胶凝胶法在制备催化剂原液过程中,均需关注液体状态。这2种方法不仅历时较长,且考虑到商业化生产,在生产过程中无法做到大批量快速生产。结合催化剂的脱硝性能,共沉淀法和浸渍法制备催化剂都具有优异低温SCR性能。因此,3种制备方法中,浸渍法成本最低,所制得的催化剂有着良好的SCR性能。

3 结论

1) 制备方法对催化剂有较大影响,不仅体现在对催化剂脱硝性能的影响,还影响着催化剂的物理化学性质。采用共沉淀法、浸渍法、溶胶凝胶法制备的催化剂,其SCR活性顺序为共沉淀法>浸渍法>溶胶凝胶法。其中,共沉淀法和浸渍法制备催化剂都有着优异的低温SCR性能,在温度高于150℃时,其NO转化率能达到100%。

2) BET及SEM表征表明,共沉淀法比表面积最大,且活性组分分布均匀。溶胶凝胶法虽然比表面积比浸渍法大,但其活性组分分布不均匀。溶胶凝胶法制备的催化剂表明锰氧化物以MnTiO₃和Mn₃O₄形式存在,说明活性组分Mn与在载体Ti的相互作用较差。共沉淀法和浸渍法催化剂其氧化还原峰温度更低,因此,低温SCR活性较高。共沉淀法和浸渍法制备催化剂表面呈强酸性位,而溶胶凝胶法制备的催化剂表面仅观察到弱酸性位点,所以其对NH₃的吸附能力较差。

3) 对3种方法进行成本分析,成本由低到高依次是浸渍法<溶胶凝胶法<共沉淀法。浸渍法制备过程历时较短,且操作简单,制备同样质量的催化剂所消耗的药剂最少,是一种较为经济的制备方法。

参考文献

- [1] 郝吉明,马广大,王书肖.大气污染控制工程[J].北京:高等教育出版社,2010:389-404.
- [2] 唐晓龙,郝吉明,徐文国,等.固定源低温选择性催化还原NO_x技术研究进展[J].环境科学学报,2005,25(10):1297-1305.
- [3] BUSCA G, LARRUBIA M A, ARRIGHI L, et al. Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects[J]. Catalysis Today, 2005, 107/108: 139-148.
- [4] 梁海龙,吴彦霞,霍艳丽.低温SCR脱硝催化剂实现需求“量身定制”[J].中国建材,2018,426(06):125-126.
- [5] 张文伯,苏伟,邢奕.工业烟气选择性催化氧化脱硝催化剂研究进展[C]//《环境工程》2019年全国学术年会论文集,2019:219-224.
- [6] JIN R B, LIU Y, WU Z B, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study[J]. Chemosphere, 2010, 78(9): 1160-1166.
- [7] STANCIULESCU M, CARAVAGGIO G, DOBRI A, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn-containing catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 123/124(23): 229-240.
- [8] REN S, YANG J, ZHANG T S, et al. Role of cerium in improving NO reduction with NH₃ over Mn-Ce/ASC catalyst in low-temperature flue gas[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 133: 1-10.
- [9] QI N Y, DAN H J, LI X H. Effect of Cu Doping on the SCR Activity of Mn-Ce/ATP Catalyst[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2018, 91(1): 136-142.
- [10] WANG C, YU F, ZHU M Y, et al. Highly selective catalytic reduction of NO_x by MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by self-propagating high-temperature synthesis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75(01): 127-138.
- [11] XU Q, YANG W J, CUI S T, et al. Sulfur resistance of Ce-Mn/TiO₂ catalysts for low-temperature NH₃-SCR[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(3): 171846.
- [12] 贺丽芳,刘建东,黄伟,等.制备方法对Mn-Ce/ZSM-5催化剂低温选择性催化还原NO性能的影响[J].高等学校化学学报,2012,33(11): 2532-2536.
- [13] 廖伟平,杨柳,王飞,等.不同制备方法的Mn-Ce催化剂低温SCR性能研究[J].化学学报,2011,69(22): 2723-2728.
- [14] SHEN B X, ZHANG X P, Ma H Q, et al. A comparative study of Mn/CeO₂, Mn/ZrO₂ and Mn/Ce-ZrO₂ for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the presence of SO₂ and H₂O[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(4): 791-800.
- [15] LI X, LI Y. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Ce-Mo-O_x catalyst[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(1): 165-171.
- [16] 闫东杰,李亚静,玉亚,等.碱金属沉积对Mn-Ce/TiO₂低温SCR催化性能影响[J].燃料化学学报,2018,46(12): 116-122.
- [17] YAMAMOTO A, TERAMURA K, HOSOKAWA S, et al. Effects of SO₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a TiO₂

- photocatalyst[J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(2): 1-7.
- [18] CENTENO M A, CARRIZOSA I, ODIRIOZOLA J A. NO-NH₃ coadsorption on vanadia titania catalysts: determination of the reduction degree of vanadium[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2001, 29(4): 307-314.
- [19] 汪洋. NO气体在TiO₂表面的吸附行为[J]. *化学学报*, 2006, 64(15): 1611-1614.
- [20] ANDREOLI S, DEORSOLA F A, PIRONE R. MnOx-CeO₂ catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature NH₃-SCR[J]. *Catalysis Today*, 2015, 253: 199-206.
- [21] WAN Y P, ZHAO W R, TANG Y, et al. Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, s 148/149(6): 114-122.
- [22] 黄继辉, 童华, 童志权, 等. H₂O和SO₂对Mn-Fe/MPS催化剂用于NH₃低温还原NO的影响[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(16): 517-522.
- [23] WANG X, ZHENG Y Y, XU Z, et al. Amorphous MnO₂ supported on carbon nanotubes as a superior catalyst for low temperature NO reduction with NH₃[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(29): 11539-11542.
- [24] POURKHALIL M, MOGHADDAM A Z, RASHIDI A, et al. Preparation of highly active manganese oxides supported on functionalized MWNTs for low temperature NO_x reduction with NH₃[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279(Complete): 250-259.
- [25] PAPAARAZZO E. Some notes on XPS Mn2p and Ce3d spectra of MnOx-Ceria catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2012, 185(1): 319-321.
- [26] WU Z B, JIN R B, LIU Y, et al. Ceria modified MnO₂/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 2217-2220.
- [27] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, ANDREINI A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Appl Catal B*, 1994, 3(2-3): 173.
- [28] YE Q, ZHAO J S, HUO F F, et al. Nanosized Ag/ α -MnO₂ catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 603-609.
- [29] JARRIGE. J, Vervisch. P. Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂-based catalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2009, 90(1): 74-82.

(责任编辑: 靳炜)

Performance comparison and cost analysis of Mn-Ce/TiO₂ catalyst made by different preparation methods

YU Ya^{1,*}, PAN Yongbao², LI Juan¹, LI Yajing¹

1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Modern Architecture Design & Research Institute, Xi'an, 710048, China

*Corresponding author, E-mail: yuyayy@163.com

Abstract The preparation method has important influence on the performance and cost of the catalyst. Mn-Ce/TiO₂ catalysts were prepared by co-precipitation method, impregnation method and sol-gel method, and the low-temperature SCR performances of the catalysts were tested at 90~220 °C. The physical and chemical properties of the catalyst samples were analyzed by BET, SEM, XRD, FT-IR, H₂-TPR and NH₃-TPD. And the cost analysis of the catalysts prepared by the three methods was carried out. The results showed that the performances of the catalysts prepared by the co-precipitation method and the impregnation method both were better, and the denitrification efficiencies of the catalysts reached 100% at the reaction temperature of 150 °C. The preparation method would not only affect the specific surface area and surface morphology of the catalyst, but also affect the redox capacity and surface acidity of the catalyst. The cost of the three methods from low to high was impregnation method, sol-gel method, coprecipitation method. When the three methods were used to prepare catalysts of the same quality, the impregnation method consumed the least amount of reagents, the impregnation method took the shortest time and the operation of which was the simplest.

Keywords low-temperature SCR; Mn-Ce/TiO₂; preparation method; catalyst performance; cost analysis