



Fe-Mn/ETS-10 催化剂制备及其 CO-SCR 的脱硝性能

付国友¹, 何汉兵^{1,2,3}, 张 丽¹, 马 英⁴

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002;
4. 永清环保股份有限公司, 长沙 410001)

摘 要: 通过高温固相法制备不同负载量的 Fe-Mn/ETS-10 催化剂, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外仪(IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱分析(XPS)等对催化剂进行表征, 考察了不同负载量对 Mn-Fe/ETS-10 形貌、结构组成、以及选择性催化还原(SCR)性能的影响。结果表明: Fe-Mn/ETS-10 催化剂具有良好的均一性和分散性, 并保持 ETS-10 原有形貌、晶型; 5%Fe-1%Mn/ETS-10 具有更多的活性位和更高的脱硝性能。CO-SCR 催化性能测试结果显示, 5%Fe-1%Mn/ETS-10 在脱硝温度 300 °C 和 400 °C 时脱硝率分别达到 80%和 85%; 最佳的 Fe-Mn/ETS-10 催化剂负载比(5%Fe-1%Mn/ETS-10)可以提高 SCR 反应的催化活性。

关键词: Fe-Mn 催化剂; 催化脱硝; CO-SCR 催化性能; ETS-10 分子筛

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2616-11

中图分类号: TB333

文献标志码: A

氮氧化物(NO_x)是大气污染和生态破坏的主要污染源之一, 会产生酸雨、臭氧层空洞等诸多环境问题。选择性催化还原技术(SCR)是脱硝的主流途径, 催化剂及还原剂的选择是核心。CO 是一种典型的还原剂^[1-2], 被广泛用于选择性催化还原 NO(CO-SCR), 同时, 广泛存在于汽车尾气及工业废气中, 因此, 可达到以废治废的目的^[3], 此外 CO、 NO_x 和 SO_2 ^[4]之间可以很好地相互作用, 从而可用于同时脱硫脱硝^[5]。目前, 研究最多的脱硝催化剂是金属氧化物催化剂, 主要包括 Pt、Pd、Ir 等贵金属催化剂, 以及 Fe、Ni^[6]、Co^[7]、Mn、Cu^[8-9]、Ce^[10]等过渡金属催化剂。贵金属资源有限, 成本过高, 发展受到限制。因此, 脱硝领域开发低价环保型催化剂受到越来越多的关注。

1989 年, Engelhard 公司首次报道合成钛硅酸盐 ETS-10(组成为 $(\text{Na,K})_2\text{Si}_5\text{TiO}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 具有典型的微孔结构^[11]。ETS-10 框架由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体组成, 两者通过氧桥相连。ETS-10 三维结构中包含 5 元环、7 元环和 12 元环, 不同孔道之间可以互通。

其微孔相对较大($0.76 \text{ nm} \times 0.49 \text{ nm}$), 比表面积和孔体积较高, 独特的钛骨架配位, 使其具有良好的热稳定性和选择性^[12]。

ETS-10 既具有铝硅酸盐沸石的离子特性又具有结晶硅酸盐分子筛的非极性特性^[13], 因此, 在催化氧化^[14]、离子交换^[15]、光催化^[16]和分子吸附分离^[17]等领域有广阔的应用前景。关于 ETS-10 在脱硝领域的研究较少。BORDIGA 等^[18]利用红外光谱证明 Cu-ETS-10 在 NO 分解中具有催化活性。SULTANA 等^[19]采用浸渍法制备了 Mn/ETS-10 用于 NH_3 -SCR。SONG 等^[20]制备高活性的 Cu-ETS-10 钛硅酸盐催化剂用于 NO_x 氨气选择性催化还原。JIN 等^[21]通过挤压成型法用 CeO_2 改性了一系列 Mn-Mo-W-O_x/TiO₂-SiO₂ 催化剂, 用于协同催化去除 CO, NO 和 C_3H_8 。上述研究表明, ETS-10 在脱硝领域的应用及反应机理尚待研究, 然而关于 ETS-10 载体用于 CO-SCR 体系的研究少有报道。

研究表明, 铁锰金属负载于分子筛、 Al_2O_3 、TiO₂、碳纳米管等, 制备成负载型催化剂具有理想的 SCR 活

基金项目: 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大科技成果转化资助项目(2017GK4010); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40378); 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金课题资助项目(HB201908); 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金资助项目(JKF20-02)

收稿日期: 2019-12-19; **修订日期:** 2020-05-13

通信作者: 何汉兵, 副教授, 博士; 电话: 13875985605; E-mail: hehanbinghbb@163.com

性。WANG 等^[22]通过浸渍法制备一系列铁掺杂量不同的 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂,考察铁改性催化剂的 NH₃-SCR 活性,发现通过引入铁显著增强了快速 SCR 反应和 NO 氧化过程中的催化活性。ZHOU 等^[23]选择 Beta 分子筛作为载体,制备 Fe-Mn/Beta 催化剂,研究其在富氧条件下 C₃H₆-SCR 性能,350 °C 最高可达 99.4% 脱硝率。WANG 等^[24]制备了一系列 Fe-Mn/Al₂O₃ 催化剂并进行了低温选择性催化研究(NH₃-SCR),研究了 Fe-Mn 比例对 NO 转化率和催化剂失活的影响,其高活性归因于铁和锰氧化物更高的分散度、更好的氧化还原性能和表面酸度、更多的表面吸附氧和更低的结合能。HUANG 等^[25]制备了蜂窝状 Ho 改性的 Fe-Mn/TiO₂ 催化剂,研究了结构助剂等对成型催化剂 NH₃-SCR 性能的影响。ZHANG 等^[26]采用氧化还原共沉淀法制备用于 NH₃-SCR 体系的 Mn-FeO_x/CNTs 催化剂,催化剂具备非晶态结构,高形态稳定性,化学吸附的氧含量高,还原性强,在 32000 h⁻¹ 的高空速下于 140~180 °C 表现出 80%~10% 的脱硝率。Fe-Mn 催化剂表现出高的催化活性^[27]及抗水抗硫性^[28]。

因此,选用 Fe、Mn 负载于 ETS-10 上制成催化剂进行研究。以钛硅分子筛负载过渡金属作为脱硝催化剂,研究其脱硝活性,讨论负载型催化剂中过渡金属铁及锰存在形态与 CO-SCR 反应催化活性之间的关系。

1 实验

1.1 催化剂制备

采用高温固相法制备负载型 Fe-Mn/ETS-10 催化剂。

1.1.1 ETS-10 载体制备

通过水热法制备 ETS-10 初始凝胶组成: $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=5.5:1.0:3.7:0.95:171:2.82$ 。其具体量为: 1.56 g H₂SO₄ 和 4.32 g Ti(SO₄)₂, 溶于 18 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 记为 A 溶液; 5.34 g NaOH 和 3.21 g KF·2H₂O, 溶于 23 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 记为 B 溶液; 将 A、B 溶液均匀混合, 均匀搅拌 4 h, 置于 50 mL 聚四氟乙烯高压釜中, 200 °C 恒温反应 48 h, 经过离心、洗涤、干燥, 得到 ETS-10 白色粉末。

1.1.2 Fe-Mn/ETS-10 催化剂制备

实验前期已完成 Fe/ETS-10 负载量探索实验, 得到 Fe 与 ETS-10 质量比为 5%。选择在 5%Fe/ETS-10 基础上分别负载不同比例的 Mn, 质量比设定为

5%Fe-*x*Mn/ETS-10(*x*=0%、0.5%、1%、2.5%、5%, 其中 *x* 为 Mn 与 ETS-10 质量分数)。

按照计算好的比例, 准确称量 ETS-10 样品, 硝酸铁, 50%(质量分数)硝酸锰溶于无水乙醇。2) 在水浴 80 °C 条件下搅拌蒸干, 烘干 12 h。3) 研磨 0.5 h, 置于马弗炉中以 5 °C/min 升温速度升到 550 °C (此最佳温度由前期烧结温度条件实验所确定), 保温 4 h, 再自然降温至室温, 即得到目标产物。

1.2 催化剂物化性能表征

采用日本 Rigaku D 公司 TTR III 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对所合成的材料进行物相结构的检测, Cu 靶 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 扫描范围 2θ 为 10°~80°, 扫描速度为 10 (°)/min; JSM-6360LV 型电子扫描显微镜对材料进行表面微观形貌观察和能谱面扫描元素成分分析; Nico-let6700 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对分子结构进行定性定量分析; Thermo Fisher 公司 ESCALABXi+ 测定固体表面的电子结构和表面组成的化学成分。

1.3 催化剂脱硝性能表征

通过实验室对合成的催化剂进行脱硝性能检测实验。实验体系由配气系统、催化系统、检测系统 3 个部分组成, 配气系统由装有 CO、NO 标准气的钢瓶和配气仪组成, 催化系统由固定反应器和管式电阻炉组成, 检测系统为德国 MRU 公司 VARIO PLUS 型增强型烟气分析仪。

采用抗高温石英棉将 0.5 g 催化剂固定于石英管中部, 放置于程序控温的管式电阻炉中进行反应。在 500 °C 下, 1% CO+99% N₂ (摩尔分数) 微还原气氛中, 催化剂预处理 1 h。然后通入反应气体: $w(\text{CO})=600 \times 10^{-6}$, $w(\text{NO})=500 \times 10^{-6}$, 平衡气氛为氮气, 再经过程序性升温控制以 5 °C/min 的速度从 50 °C 升至 600 °C 进行脱硝率测试。利用烟气分析仪检测并实时记录出口处 NO 浓度脱硝率(η)计算公式如下:

$$\eta = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为进口处 NO 浓度; β 为出口处 NO_x 浓度, 包括 NO 和 NO₂。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征及分析

图 1(a) 所示为 ETS-10 的 XRD 谱, 在 12.3°、12.9°、20.1°、23.8°、24.7°、25.8°、27.1°、31.8°、35.3°、35.6°、

36.5°、37.0°处出现衍射峰,分别对应 ETS-10 的(101)、(004)、(105)、(200)、(202)、(116)、(204)、(109)、(217)、(208)、(224)、(110)和晶面^[29-30]。这是 ETS-10 分子筛结构的特征,与模拟的衍射峰位置相对应^[31-32]。图 1(b)所示为 Fe-Mn/ETS-10 样品的 XRD 检测结果。将 Fe、Mn 负载到 ETS-10 上后,主要衍射峰位置均未发生变化,说明 Fe、Mn 的负载不会影响 ETS-10 的晶体结构。衍射峰的强度略有降低,尤其是 2θ 为 24.7°和 35.6°位置,分别对应原 ETS-10 的(202)和(208)晶面。

在 Fe-Mn/ETS-10 的 XRD 谱中未观察到较为明显的与 Fe 和 Mn 物种相关的峰。根据相关文献表明,在本实验条件下,Fe 及 Mn 物质的存在形式一般是氧化物(Fe_2O_3 , MnO_2 等)^[33-34],在图谱中未出现明显氧化物衍射峰。可以推断,铁、锰物质以无定形态存在,或尺寸非常小的金属氧化物颗粒分散在样品中,小于

XRD 谱的极限检测值^[35]。

2.2 SEM 表征及分析

图 2 所示为 ETS-10 及 Fe-Mn/ETS-10 样品扫描电子显微镜图片。图 2(a)可看出,ETS-10 为截取顶端的双锥体,形貌规整,晶体尺寸为 3 μm 左右,与文献[30]相符,辅助验证成功合成 ETS-10。图 2(b)~(f)为 Fe-Mn/ETS-10 样品形貌,对比图 2(a)可看出,ETS-10 载体形貌基本保持,有小颗粒包覆在 ETS-10 基体的表面,推测小颗粒为锰及铁氧化物颗粒。

5%Fe-1%Mn/ETS-10 样品的 X 射线能谱元素面分布分析(SEM-EDAX)结果如图 3 所示,分别为扫描区域,Na、K、Ti、Si、O、Mn、Fe 的分布图,证实了 Fe 和 Mn 物质的存在,且在 ETS-10 载体表面分散均匀。

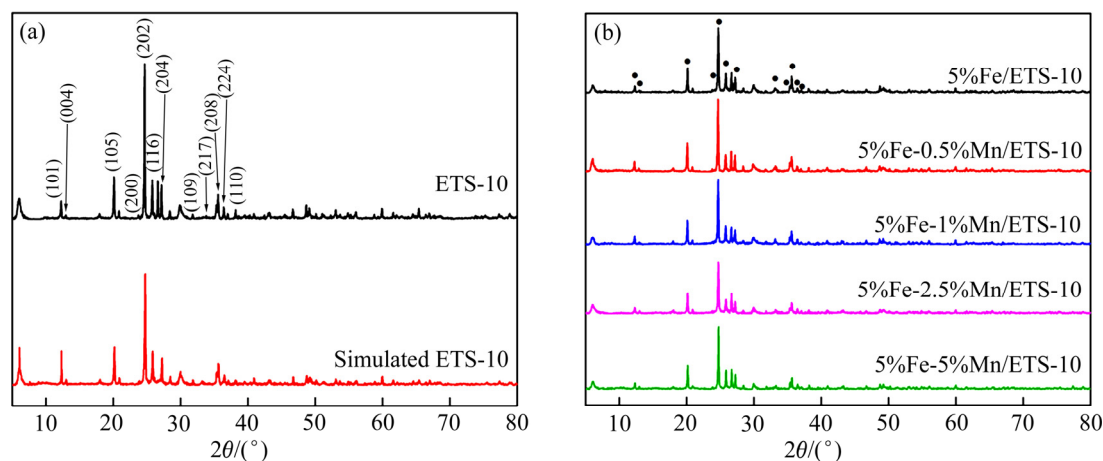


图 1 ETS-10 与 Fe-Mn/ETS-10 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ETS-10(a) and Fe-Mn/ETS-10(b)

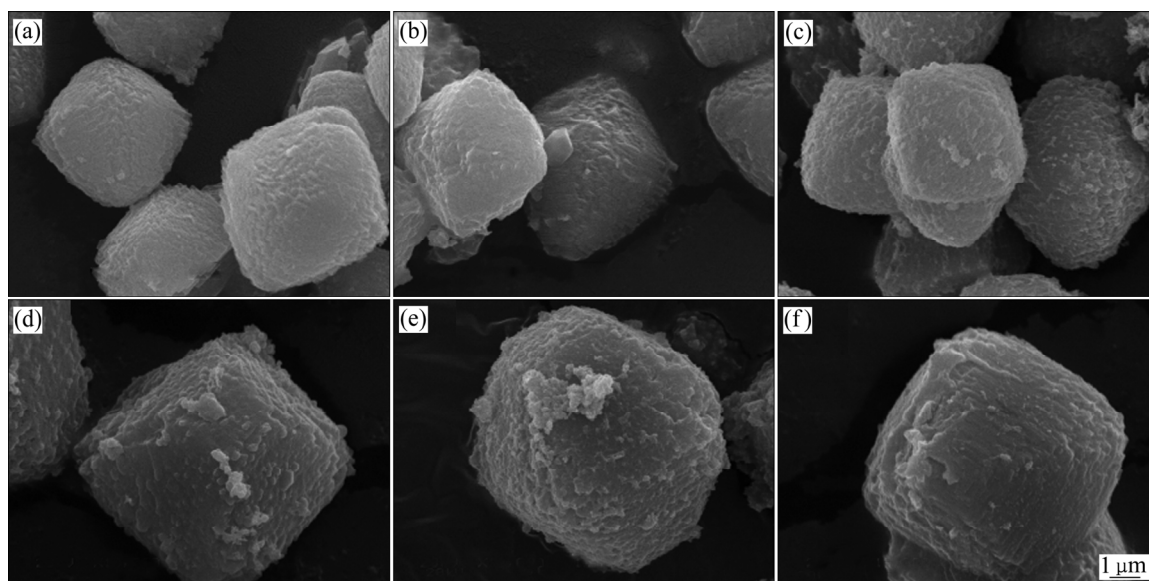


图 2 ETS-10 与 Fe-Mn/ETS-10 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of ETS-10 and Fe-Mn/ETS-10: (a) ETS-10; (b) 5%Fe/ETS-10; (c) 5%Fe-0.5%Mn/ETS-10; (d) 5%Fe-1%Mn/ETS-10; (e) 5%Fe-2.5%Mn/ETS-10; (f) 5%Fe-5%Mn/ETS-10

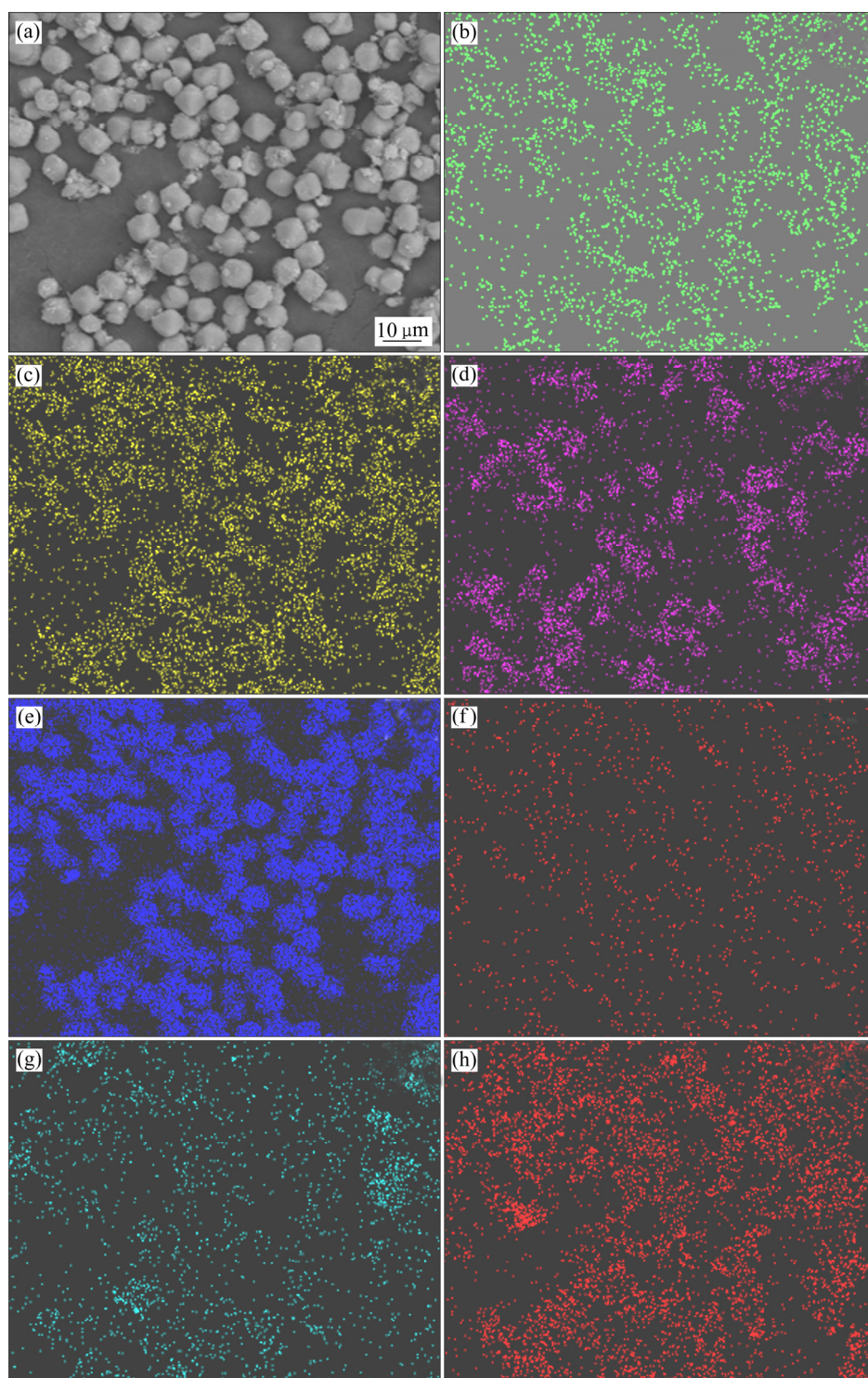


图 3 5%Fe-1%Mn/ETS-10 的 SEM 像及相应的元素面扫描分布

Fig. 3 SEM image and EDAX element mappings distribution of 5%Fe-1%Mn/ETS-10: (a) SEM image; (b) Na; (c) K; (d) Ti; (e) Si; (f) O; (g) Mn; (h) Fe

2.3 FTIR 表征及分析

图 4 所示为 FTIR 谱。样品 ETS-10 在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰的强度和位置与文献 [36–37] 中的相符。其中 547.69 cm^{-1} 对应于 Si—O 振动特征峰以及 O—Ti—O 弯曲振动特征峰, 744.40 cm^{-1}

处的峰对应 Ti—O 伸缩振动特征峰, 在 973.89 cm^{-1} 处的峰是由于 ETS-4 中的 Si—O—Ti 键出现在 ETS-10 中引起的, 1029.81 cm^{-1} 处的峰对应 Si—O 伸缩振动特征峰, 1637.29 cm^{-1} 的吸收峰以及从 3200 cm^{-1} 到 3600 cm^{-1} 的宽峰是水分子伸缩振动特征峰和弯曲振

动特征峰。通过分析红外光谱图,可以辅助验证 ETS-10 分子筛的成功合成,同时表明 ETS-10 沸石是稳定的催化剂载体。Fe-Mn/ETS-10 材料中的 Mn, Fe 物质及其氧化物仍无法通过 FTIR 光谱检测到明显特征峰^[38-39],推测是由于合成的 Fe-Mn/ETS-10 样品中的 Mn 和 Fe 含量低。

2.4 XPS 表征及分析

对 Fe-Mn/ETS-10 进行 XPS 检测,通过计算不同负载比例样品中 Fe、Mn 价态及含量,对比分析其可能的脱硝能力高低顺序。图 5 所示为 Fe-Mn/ETS-10 的 Fe 2p 光谱,其中 Fe 2p_{3/2} 峰、Fe 2p_{1/2} 峰、Fe³⁺ 卫星峰^[40]如图所示,负载材料中金属 Fe 主要以二价和三

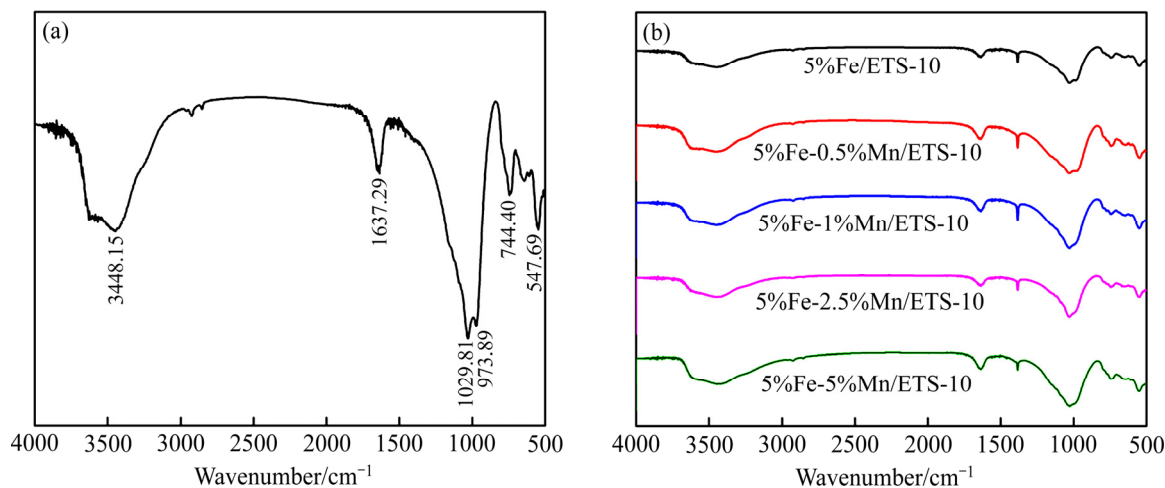


图 4 ETS-10 与 Fe-Mn/ETS-10 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of ETS-10(a) and Fe-Mn/ETS-10(b)

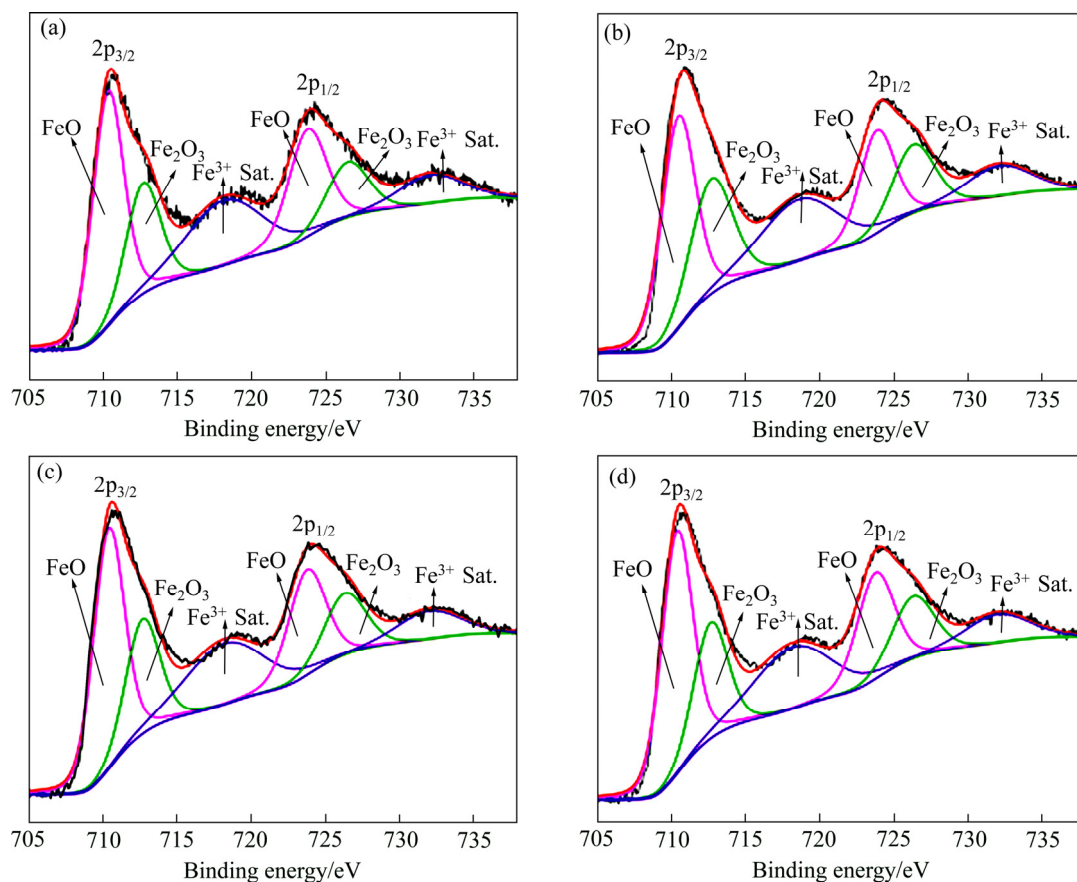


图 5 Fe-Mn/ETS-10 的 Fe 2p 光谱

Fig. 5 Fe 2p XPS spectra of Fe-Mn/ETS-10: (a) 5%Fe-0.5%Mn/ETS-10; (b) 5%Fe-1%Mn/ETS-10; (c) 5%Fe-2.5%Mn/ETS-10; (d) 5%Fe-5%Mn/ETS-10

价态形式存在。Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 较低结合能位置, 分别对应 710.3 eV 和 723.8 eV, 归属于 Fe²⁺; Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 较高结合能位置, 对应 712.7 eV 和 726.510 eV, 归属于 Fe³⁺^[41]; 另外卫星峰也归属于 Fe³⁺。

通过图 5 可以通过峰面积计算 Fe-Mn/ETS-10 中的不同 Fe 物种的相对含量, 结果如表 1 所示。通常 NO_x 的吸附和还原性能取决于催化剂表面上的 Fe 种类与 Fe 含量密切相关, 还原反应可看成两个关键步骤: 1) CO 在催化剂表面的吸附, 导致晶体内氧分子的损失, 从而产生与还原的金属表面耦合的氧空位; 2) NO 在还原的表面上的吸附, 然后与游离(非键合)CO 反应^[42]。催化剂包含的游离的铁离子和小的铁氧化物颗粒可以充当 NO_x 吸附的活性中心^[43], Fe₂O₃ 通过产生氧空位使铁在 Fe³⁺和 Fe²⁺状态之间穿梭, 催化剂的脱硝性能受其反应控制, 因此分离的和低聚的 Fe³⁺物种及小的 Fe₂O₃ 团簇是 CO-SCR 反应的活性物质^[44-45]。催化剂表征结果表明, Fe 物种分布的重要性, 高 Fe³⁺量增加了 NO_x 的吸附量, 而更好的 Fe 物种分

表 1 Fe-Mn/ETS-10 中 Fe 元素含量分析

Table 1 Analysis of Fe element content in Fe-Mn/ETS-10

Sample	Mass fraction/%		
	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ sat
5%Fe-0.5%Mn/ETS-10	47.37	24.92	27.71
5%Fe-1%Mn/ETS-10	43.20	30.28	26.51
5%Fe-2.5%Mn/ETS-10	46.82	26.39	26.79
5%Fe-5%Mn/ETS-10	46.74	25.35	27.91

布提高了催化活性。5%Fe-1%Mn/ETS-10 中不同 Fe 物种的相对含量较均匀。同时, 5%Fe-1%Mn/ETS-10 中 Fe³⁺物种及 Fe₂O₃ 含量最高, 及活性中心的含量最多, 因此, 有利于脱硝反应的进行。

图 6 所示为 Fe-Mn/ETS-10 的 Mn 2p 光谱, 其中 Mn₂O₃ 线、MnO₂ 线如图所示, 金属 Mn 在样品中主要以三价和四价态形式存在, 其光谱在高结合能处没有出现振动峰, 说明在催化剂表面不存在 Mn²⁺物种。

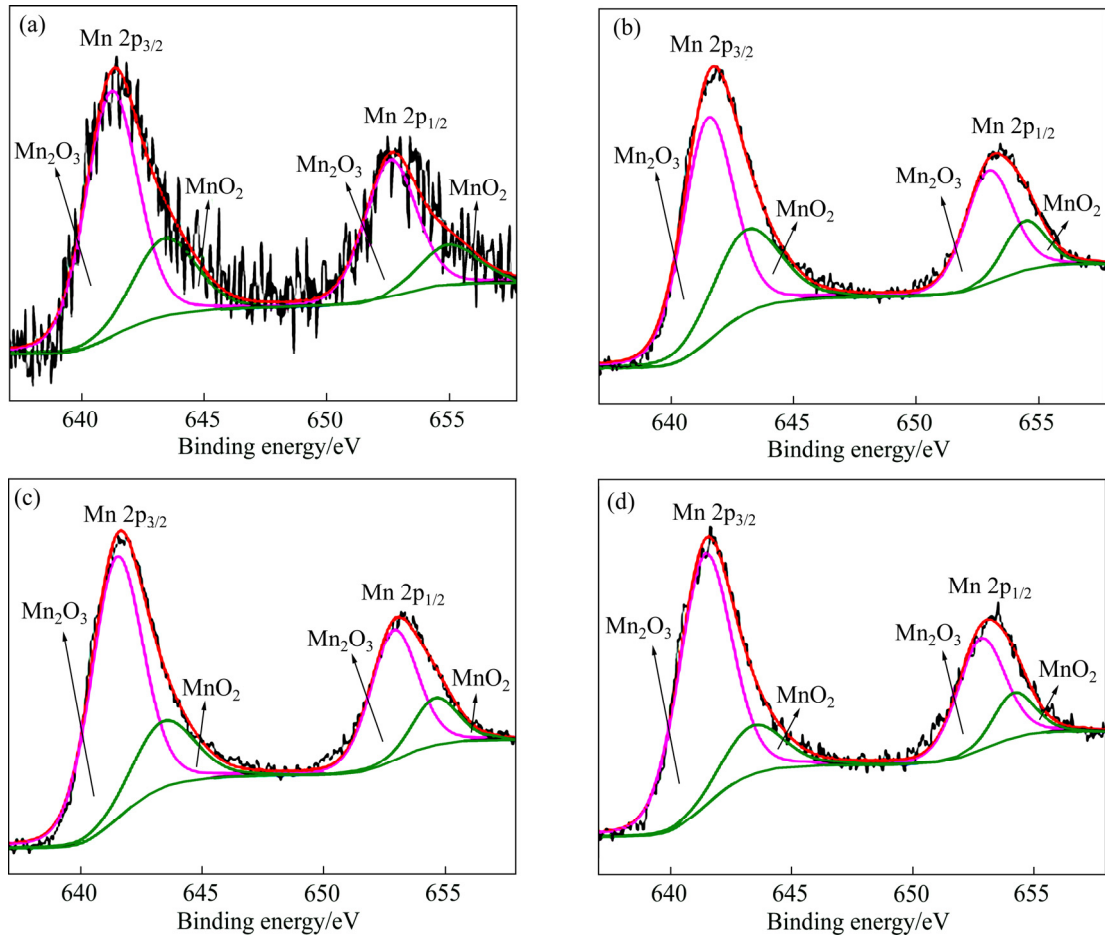


图 6 Fe-Mn/ETS-10 的 Mn 2p 光谱

Fig. 6 Mn 2p XPS spectra of Fe-Mn/ETS-10: (a) 5%Fe-0.5%Mn/ETS-10; (b) 5%Fe-1%Mn/ETS-10; (c) 5%Fe-2.5%Mn/ETS-10; (d) 5%Fe-5%Mn/ETS-10

Mn 2p_{3/2} 出现在约 641.4 eV, Mn 2p_{1/2} 出现在约 653.2 eV^[46]。根据研究表明^[47], Mn 2p_{3/2} 的较高结合能和 Mn 2p_{1/2} 的较低结合能位置分别对应 641.2 eV 和 652.6 eV, 为 Mn³⁺; Mn 2p_{3/2} 的较高结合能和 Mn 2p_{1/2} 较低的结合能位置对应 643.4 和 655.0 eV, 为 Mn⁴⁺, 实验数据的拟合结果如图 6 所示。

通过图 6 可以通过峰面积计算 Fe-Mn/ETS-10 中的不同 Mn 物种的相对含量, 结果如表 2 部分所示。其中, 锰氧化物表现出 Mn³⁺和 Mn⁴⁺价态, 多价态使锰氧化物表现出优异的氧化还原性能, 表面存在多种类型的不稳定活性氧^[48], 有利于提高催化活性。在所有过渡金属氧化物中, Mn₂O₃ 表现出稳定的 CO 氧化性能。5%Fe-1%Mn/ETS-10 中 Mn³⁺/Mn⁴⁺比例最高, 有利于三价及四价离子之间的转换, 这与其脱硝性能最佳直接相关。

表 2 Fe-Mn/ETS-10 中 Mn 元素含量分析

Table 2 Analysis of Mn in Fe-Mn/ETS-10

Sample	Mass fraction/%		Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺
	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	
5%Fe-0.5%Mn/ETS-10	73.57	26.43	0.359
5%Fe-1%Mn/ETS-10	68.80	31.20	0.454
5%Fe-2.5%Mn/ETS-10	75.89	24.11	0.318
5%Fe-5%Mn/ETS-10	79.36	20.64	0.260

2.5 催化剂 CO-SCR 活性测试及分析

图 7 所示为催化剂在 50~600 °C 的脱硝活性曲线, 由图可知, 不同负载比例的 Fe-Mn/ETS-10 样品的脱硝性能均随着温度的升高呈增强趋势。对比发现, 在 50~600 °C 范围内, 5%Fe-1%Mn/ETS-10 脱硝活性较其

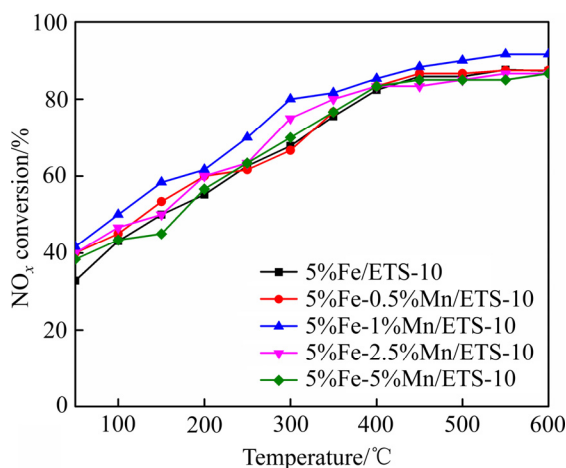


图 7 Fe-Mn/ETS-10 的脱硝率曲线

Fig. 7 Denitrification rate curves of Fe-Mn/ETS-10

他样品更高; 300 °C 时, 5%Fe-1%Mn/ETS-10 脱硝活性达到 80.00%; 在 400 °C 时, 5%Fe-1%Mn/ETS-10 脱硝活性达 85.33%; 之后, 脱硝率持续上升。其他比例样品在 400 °C 脱硝率达到 80% 以上。由脱硝性能对比可以看出 Mn-Fe 双金属负载对催化剂的改性主要体现在低温脱硝性能的提高。不同负载比例中 5%Fe-1%Mn/ETS-10 为活性最高的催化剂, 优异的催化活性与其高还原性, 更多的结构缺陷和铁与锰的协同作用有关^[49]。

3 分析与讨论

根据前文 XRD 和 XPS 等表征可分析得到, 双金属负载的 Fe-Mn/ETS-10 催化剂, 催化活性受两个方面的影响: 1) 孤立的铁离子 Fe³⁺、Fe₂O₃ 活性位点的数量; 2) 材料中锰氧化物的不同组合(MnO₂, Mn₂O₃)可以在不同温度范围内调整催化性能, 因此拓宽了活性窗口。

对于 CO-SCR 反应, 当催化剂与反应气体 NO 和 CO 接触时, NO 分子优先吸附在活性部位上, 形成不同的吸附态 NO 物种, 然后被诱导解离为 N 和 O, 之后解离的 N 原子与 NO 分子结合形成 N₂O。最后, CO 分子和中间产物 N₂O 转变为气态 CO₂ 及最终产品 N₂。普遍认为反应遵循 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理^[50]。其中, NO 的解离是通过 CO 去除 NO 的关键步骤, 氧空位可以激活 N—O 键以促进 NO 的解离^[51]。

在 Fe-Mn/ETS-10 催化剂中, Fe₂O₃ 产生氧空位使铁在 Fe³⁺和 Fe²⁺价态转换; 同时, 铁和锰之间的相互作用可以有效地产生表面协同氧空位活性中心, 表面协同氧空位只能在双金属催化剂中生成, 而不能在单金属或单金属的机械混合物中生成^[52]。由于表面氧空位及表面协同氧空位的共存, Fe-Mn 双金属催化剂活性提高。

同时, 对于 NO+CO 反应, Fe³⁺+Mn³⁺ ↔ Fe²⁺+Mn⁴⁺ 氧化还原平衡, 可以促进电子在各种活性组分之间的转移和交换。因此, 平衡比例的铁物种(Fe³⁺、Fe²⁺)及锰物种(Mn³⁺、Mn⁴⁺), 多价态金属离子比例影响电子转移效率, 削弱 N—O 键强度, 有助于被吸附的 NO 物种的解离, 从而可以增强 CO 还原 NO 的催化活性。这就是 5%Fe-1%Mn/ETS-10 脱硝活性最高的原因。

4 结论

1) 通过高温固相法成功制备出 Fe-Mn/ETS-10 催

化剂,对催化剂材料的结构、表面形貌、结构、物相组成表征发现,烧结过后的催化剂保持其 ETS-10 载体原有的晶体结构,保持原有截取顶端的八面锥体形貌,铁及锰金属以高度分散的氧化物形式存在于 ETS-10 载体表面,参与脱硝反应。

2) 在 5%Fe-1%Mn/ETS-10 比例下催化剂脱硝活性最高:温度为 300 ℃及 450 ℃时,其脱硝率分别达到 80%及 90%。

3) Fe-Mn/ETS-10 催化剂中,铁与锰的协同作用有利于活性物质的产生,使 Fe, Mn 物质不同价态的分布更平均,促进 $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ 氧化还原平衡反应,提高低温下样品脱硝活性。

REFERENCES

- [1] PATEL A, SHUKLA P, PAN Guan-ting, CHONG S, RUDOLPH V, ZHUA Zhong-hua. Influence of copper loading on mesoporous alumina for catalytic NO reduction in the presence of CO[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2350–2361.
- [2] LIU Tang-kang, QIAN Jun-ning, YAO Yan-yan, SHI Zhang-fu, HAN Li-ying, LIANG Cai-yuan, LI Bin, DONG Li-hui, FAN Min-guang, ZHANG Ling-ling. Research on SCR of NO with CO over the $\text{Cu}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}$ mixed-oxide catalysts: Effect of the grinding[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 430: 43–53.
- [3] OTON L F, OLIVEIRA A C, DE ARAUJO J C S, ARAUJO R S, DE SOUSA F F, SARAIVA G D, LANG R, OTUBO L, SILVA DUARTE G, CAMPOS A. Selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 464–476.
- [4] ZHANG Li, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen, PENG Ya-guang, HE Han-bing, YUAN Yi. Catalytic reduction of SO_2 by CO over $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2960–2965.
- [5] 张 丽, 秦毅红, 陈白珍. CO- NO_x - SO_2 体系化学平衡分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(1): 27–33.
ZHANG Li, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen. Chemical equilibrium analysis of CO- NO_x - SO_2 system[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2015, 46(1): 27–33.
- [6] 龙佳驹, 何汉兵, 李忠濮, 张 慧. Ni 掺杂型 OMS-2 低温抗硫脱硝性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(8): 8084–8090.
LONG Jia-ju, HE Han-bing, LI Zhong-pu, ZHANG Hui. Low-temperature and anti-sulfur catalytic performance of $\text{Ni}_x\text{-OMS-2}$ for NO-CO[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(8): 8084–8090.
- [7] 何汉兵, 马小鹏, 李忠濮, 张 慧, 任 倩. 钴铁双金属有机骨架及其炭化产物的低温脱硝性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(12): 12001–12006.
HE Han-bing, MA Xiao-peng, LI Zhong-pu, ZHANG Hui, REN Qian. Low-temperature catalytic performance of cobalt-iron bimetallic organic framework and its carbonized products for NO-CO[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(12): 12001–12006.
- [8] ZHANG Li, HUANG Lei, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen. Structure and denitration performance of carbon-based catalysts prepared from Cu-BTC precursor[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(5): 980–988.
- [9] WANG Jian-cheng, CHEN Ying, TANG Lei, BAO Wei-ren, CHANG Li-ping, HAN Li-na. One-step hydrothermal synthesis of Cu-SAPO-34/cordierite and its catalytic performance on NO_x removal from diesel vehicles[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3330–3336.
- [10] 李立清, 吴绍康, 李海龙, 马卫武, 杨建平, 赵永椿, 张军营. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂低温协同控制燃煤 NO_x 与汞[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(3): 1049–1057.
LI Li-qing, WU Shao-kang, LI Hai-long, MA Wei-wu, YANG Jian-ping, ZHAO Yong-chun, ZHANG Jun-ying. Simultaneous removal of NO_x and mercury over $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst at low flue gas temperature[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(3): 1049–1057.
- [11] KUZNICKI S M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites, US Patent 4853202[P]. 1989–08–01.
- [12] SHIRAISHI Y, TSUKAMOTO D, HIRAI T. Selective photocatalytic transformations on microporous titanasilicate ETS-10 driven by size and polarity of molecules[J]. *Langmuir*, 2008, 24(21): 12658–12663.
- [13] MANI F, SAWADA J A, KUZNICKI S M. A comparison of the adsorptive behaviour of ETS-10, 13X and highly siliceous ZSM-5[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 214: 32–40.
- [14] DATTA S J, YOON K B. Co-ETS-10 and Co-AM-6 as active catalysts for the oxidation of styrene to styrene oxide and benzaldehyde using molecular oxygen[J]. *Chinese Journal of*

- Catalysis, 2015, 36(6): 897–905.
- [15] SHARIATY P, LASHAKI M J, HASHISHO Z, SAWADA J, KUZNICKI S, HUTCHEON R. Effect of ETS-10 ion exchange on its dielectric properties and adsorption/microwave regeneration[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 420–427.
- [16] REN Yuan-hang, GU Min, HU Yi-chen, YUE Bin, JIANG Lei, KONG Zu-ping, HE He-yong. Preparation and photocatalytic activity of lanthanide loaded microporous titanosilicate ETS-10 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(1): 123–128.
- [17] SORRIBAS S, COMESANA-GANDARA B, LOZANO A E, ZORNOZA B, TELLEZ C, CORONAS J. Insight into ETS-10 synthesis for the preparation of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ gas separation[J]. RSC Advances, 2015, 5(124): 102392–102398.
- [18] BORDIGA S, PAZE C, BERLIER G, SCARANO D, SPOTO G, ZECCHIANA A, LAMBERTI C. Interaction of N₂, CO and NO with Cu-exchanged ETS-10: A compared FTIR study with other Cu-zeolites and with dispersed Cu₂O[J]. Catalysis Today, 2001, 70: 91–105.
- [19] SULTANA A, SASAKI M, HAMADA H. Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia[J]. Catalysis Today, 2012, 185(1): 284–289.
- [20] SONG Li-yun, ZHAN Zong-cheng, LIU Xiao-jun, HE Hong, QIU Wen-ge, ZI Xue-hong. NO_x selective catalytic reduction by ammonia over Cu-ETS-10 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7): 1030–1035.
- [21] JIN Qi-jie, SHEN Yue-song, SUI Guo-rong, TAO Xing-jun, PAN You-chun, ZHU She-min. Synergistic catalytic removals of NO, CO and HC over CeO₂ modified Mn-Mo-W-O_x/TiO₂-SiO₂ catalyst[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(2): 148–155.
- [22] WANG Tao, WAN Zhen-tian, YANG Xiao-chu, ZHANG Xin-yu, NIU Xiao-xuan, SUN Bao-min. Promotional effect of iron modification on the catalytic properties of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts in the Fast SCR reaction[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 169: 112–121.
- [23] 周 峰, 李梦雨, 赵辉爽, 伍士国, 叶必朝, 苏亚欣. 富氧条件下 Fe-Mn/Beta 选择性催化丙烯还原氮氧化物[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(6): 751–761.
- ZHOU Hao, LI Meng-yu, ZHAO Hui-shuang, WU Shi-guo, YE Bi-chao, SU Ya-xin. Selective catalytic reduction of nitric oxide with propylene in excess oxygen over Fe-Mn/Beta catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(6): 751–761.
- [24] WANG Xiao-bo, WU Shi-guo, ZOU Wei-xin, YU Shuo-han, GUI Ke-ting, DONG Lin. Fe-Mn/Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37: 1314–1323.
- [25] 黄天娇, 张亚平, 庄 柯, 陆 斌, 朱一闻, 沈凯. 蜂窝状 Ho 改性 Fe-Mn/TiO₂ 催化剂的制备及其低温选择催化还原 (SCR) 脱硝性能[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(3): 319–327.
- HUANG Tian-jiao, ZHANG Ya-ping, ZHUANG Ke, LU Bin, ZHU Yi-wen, SHEN Kai. Preparation of honeycombed holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalyst and its performance in the low temperature selective catalytic reduction of NO_x[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(3): 319–327.
- [26] ZHANG Yan-bing, ZHENG Yu-ying, WANG Xie, LU Xiu-lian. Preparation of Mn-FeO_x/CNTs catalysts by redox co-precipitation and application in low-temperature NO reduction with NH₃[J]. Catalysis Communications, 2015, 62: 57–61.
- [27] 唐 南, 黄 妍, 李元元, 赵永谦, 周 婷, 张俊丰, 杨柳春. 水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究[J]. 分子催化, 2018, 32(3): 240–248.
- TANG Nan, HUANG Yan, LI Yuan-yuan, ZHAO Yong-qian, ZHOU Ting, ZHANG Jun-feng, YANG Liu-chun. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2018, 32(3): 240–248.
- [28] 李晨露, 唐晓龙, 易红宏, 高凤雨, 李婧颖, 储 超, 张润草. Mn 基低温 SCR 催化剂的抗 H₂O、抗 SO₂ 研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 934–943.
- LI Chen-lu, TANG Xiao-long, YI Hong-hong, GAO Feng-yu, LI Jing-ying, CHU Chao, ZHANG Run-cai. Review on manganese based catalysts resistant to H₂O and SO₂ for SCR reduction at low temperature[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 934–943.
- [29] GALIOGLU S, ISMAIL M N, WARZYWODA J, SACCO A, AKATA B. Preparation and microstructural characterization of oriented titanosilicate ETS-10 thin films on indium tin oxide surfaces[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 131(1/3): 401–406.
- [30] JI Zhao-xia, ISMAIL M N, CALLAHAN J, DENNIS M, PANDOWO E, CAI Zhu-hua, GOODRICH T L, ZIEMER K S, WARZYWODA J, SACCO J A. The role of silver nanoparticles on silver modified titanosilicate ETS-10 in

- visible light photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 2011, 102(1/2): 323–333.
- [31] ZHU Chao-jie, SHEN Run-sheng, FANG Zhong-xue, ZHANG Lei, WU Dong-fang, WU Meng-yu, TANG Tian-di, FU Wen-qian, CHEN Qun. Basic mesoporous zeolite ETS-10 supported Ni catalyst with bi-functional properties for efficiently catalyzing arenes fluorination[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 117: 63–68.
- [32] ANDERSON M W, TERASAKI O, OHSUNA T, PHILIPPOU A. Structure of the microporous titanasilicate ETS-10[J]. *Nature*, 1994, 367(6461): 347–351.
- [33] XU Wen-jin, ZHANG Guang-xu, CHEN Han-wei, ZHANG Guo-meng, HAN Yang, CHANG Yi-chuan, GONG Peng. Mn/beta and Mn/ZSM-5 for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with ammonia: Effect of manganese precursors[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(1): 118–127.
- [34] XIN Ying, LI Qian, ZHANG Zhao-liang. Zeolitic materials for deNO_x selective catalytic reduction[J]. *Chem Cat Chem*, 2018, 10(1): 29–41.
- [35] CANEPA A L, ELIAS V R, VASCHETTI V M, SABRE E V, EIMER G A, CASUSCELLI S G. Selective oxidation of benzyl alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials[J]. *Applied Catalysis A (General)*, 2017, 545: 72–78.
- [36] SU L L F, ZHAO X. S. Synthesis and characterization of microporous titanasilicate ETS-10 with different titanium precursors[J]. *Journal of Porous Materials*, 2006, 13(3/4): 263–267.
- [37] NGUANG S Y, WONG S R, LAW J S, KHOO L C, LAM W H, CHAN E S, MOH P Y. Enhancing adsorption property of Engelhard Titanosilicate-10 through incorporation of graphene oxide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 252: 125–139.
- [38] DEYU S, DHAL G C, MOHAN D, PRASAD R. Low-temperature complete oxidation of CO over various manganese oxide catalysts[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(4): 755–763.
- [39] GOTIC M, MUSIC S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 834/836: 445–453.
- [40] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [41] ARONNIEMI M, SAINIO J, LAHTINEN J. Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method[J]. *Surface Science*, 2005, 578(1/3): 108–123.
- [42] ZHANG Xing-yu, MA Chun-yuan, CHENG Xing-xing, WANG Zhi-qiang. Performance of Fe-Ba/ZSM-5 catalysts in NO+O₂ adsorption and NO+CO reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(10): 7077–7088.
- [43] RIVALLAN M, RICCHIARDI G, BORDIGA S, ZECCHINA A. Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO₂, NO, N₂O) on Fe-zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264(2): 104–116.
- [44] CHENG Dang-guo, ZHAO Xiao-xu, CHEN Feng-qiu, ZHAN Xiao-li. Effect of preparation method on iron-containing AlPO-5 for selective catalytic reduction of N₂O with methane in the presence of steam[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(10): 1450–1453.
- [45] REDDY B V, KHANNA S N. Self-stimulated NO reduction and CO oxidation by iron oxide clusters[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(6): 068301.
- [46] LÜ Gang, BIN Feng, SONG Chong-lin, WANG Kun-peng, SONG Jin-ou. Promoting effect of zirconium doping on Mn/ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Fuel*, 2013, 107: 217–224.
- [47] LIU Yang, LI Xiao-Song, SHI Chuan, LIU Jing-Lin, ZHU Ai-Min, JANG Ben-WL. Ozone catalytic oxidation of adsorbed benzene over AgMn/HZSM-5 catalysts at room temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(8): 2589–2598.
- [48] LIU Tang-kang, YAO Yan-yan, WEI Long-qing, SHI Zhang-fu, HAN Li-ying, YUAN Hao-xuan, LI Bin, DONG Li-hui, WANG Fan, SUN Chuan-zhi. Preparation and evaluation of copper-manganese oxide as a high-efficiency catalyst for CO oxidation and NO reduction by CO[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(23): 12757–12770.
- [49] TARJOMANNEJAD A, FARZI A, NIAEI A, SALARI D. NO reduction by CO over LaB_{0.5}B'_{0.5}O₃ (B=Fe, Mn, B'=Fe, Mn, Co, Cu) perovskite catalysts, an experimental and kinetic study[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 200–211.
- [50] BAXTER R J, HU P. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(11): 4379–4381.

- [51] ZHANG Yu, ZHAO Ling, DUAN Jun, BI Si-ning. Insights into deNO_x processing over Ce-modified Cu-BTC catalysts for the CO-SCR reaction at low temperature by in situ DRIFTS[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 116081.
- [52] XIONG Yan, YAO Xiao-jiang, TANG Chang-jin, ZHANG Lei, CAO Yuan, DENG Yu, GAO Fei, DONG Lin. Effect of CO-pretreatment on the CuO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalyst for NO reduction by CO[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(12): 4416–4425.

Preparation of Fe-Mn/ETS-10 catalyst and its CO-SCR denitrification performance

FU Guo-you¹, HE Han-bing^{1,2,3}, ZHANG Li¹, MA Ying⁴

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Key Laboratory of Environmental Protection Mining and Metallurgy Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;

4. Yongqing Environmental Protection Co., Ltd., Changsha 410001, China)

Abstract: Fe-Mn/ETS-10 catalysts with various compositions were synthesized by high temperature solid state reaction. These catalysts were characterized by X-ray diffractometry(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(IR), scanning electron microscopy(SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The effect of different amounts of Fe-Mn/ETS-10 on the morphology, composition and the catalytic reduction performance was studied. The results show that Fe-Mn/ETS-10 has good uniformity and dispersion, the morphology and crystal structure of ETS-10 are kept. 5%Fe-1%Mn/ETS-10 has more active sites and higher deNO_x performance. The catalysts activity of CO-SCR results show that denitrification rates of 5%Fe-1%Mn/ETS-10 are 80% and 85% at 300 °C and 400 °C, respectively. So, it is concluded that an optimal Fe-Mn/ETS-10 catalyst support ratio (5%Fe-1%Mn/ETS-10) enhances the catalytic activity in the selective catalytic reduction reaction.

Key words: Fe-Mn catalyst; catalytic denitrification; CO-SCR catalyst property; ETS-10 Molecular sieve

Foundation item: Project(2017GK4010) supported by the Scientific Technology of Strategic Emerging Industries and Major Achievement Transformation of Hunan Province, China; Project(2019JJ40378) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(HB201908) supported by Open Foundation of State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control; Project(JKF20-02) supported by Open Foundation of Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Anhui University of Technology, Ministry of Education, China

Received date: 2019-12-19; **Accepted date:** 2020-05-13

Corresponding author: HE Han-bing; Tel: +86-13875985605; E-mail: hehanbinghbb@163.com

(编辑 李艳红)