

## 球形活性炭负载 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 和三聚氰胺 的低温脱硝行为研究

李 军<sup>1</sup>, 潘 磊<sup>1</sup>, 王际童<sup>1</sup>, 龙东辉<sup>1</sup>, 乔文明<sup>1,2</sup>, 凌立成<sup>1</sup>

(华东理工大学 1. 化学工程联合国家重点实验室; 2. 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘 要:** 以  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  为活性组分, 以三聚氰胺为还原剂, 制备了球形活性炭(SAC)负载  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  和三聚氰胺的复合催化剂, 并考察了该催化剂在低温下(120~180℃)对 NO 的选择性催化还原(SCR)反应行为。实验还利用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X 射线衍射(XRD)和低温  $\text{N}_2$  吸附法等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 当反应温度为 180℃、空速为 6000  $\text{h}^{-1}$ 、NO 和  $\text{O}_2$  浓度分别为 0.1% 和 8% 时, 负载 8% Mn(摩尔比 Mn:Ce 固定为 1:1)和 10% 三聚氰胺的催化剂可在 8.8 h 内实现 99% 的  $\text{NO}_x$  转化率。煅烧温度高于 400℃ 将促使  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  形成更大的晶体颗粒和更加规整的晶型结构, 从而降低其 melamine-SCR 活性。三聚氰胺负载量高于 15% 将造成催化剂比表面积和孔容的急剧减小, 最终导致其稳态  $\text{NO}_x$  转化率的下降。而金属氧化物负载量的增加和反应温度的升高都有利于 Melamine-SCR 反应, 且在较宽的 NO 和  $\text{O}_2$  浓度范围内, 催化剂的稳态  $\text{NO}_x$  转化率都能维持在 99% 左右。

**关 键 词:** 球形活性炭;  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ; 三聚氰胺; NO; 选择性催化还原

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Low-temperature Removal of NO by Spherical Activated Carbon Loaded with $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ and Melamine

LI Jun<sup>1</sup>, PAN Lei<sup>1</sup>, WANG Ji-Tong<sup>1</sup>, LONG Dong-Hui<sup>1</sup>, QIAO Wen-Ming<sup>1,2</sup>, LING Li-Cheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;  
2. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, East China University of Science and Technology, Ministry of Education, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A spherical activated carbon (SAC) loaded with  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  and melamine was prepared as the catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO at low temperature (120–180℃). Physical and chemical properties of the catalysts were characterized by scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption technologies, respectively. The results show that about 99%  $\text{NO}_x$  conversion for 8.8 h at 180℃ is achieved over the catalyst with 10% melamine and 8% Mn loading (the mole ratio of Mn:Ce was fixed at 1:1) under the condition of 0.1% NO, 8%  $\text{O}_2$  and a space velocity of 6000  $\text{h}^{-1}$ . When the calcination temperature is higher than 400℃, the melamine-SCR activity is decreased obviously due to the crystallinity of the metal oxides increasing. When melamine loading is more than 15%, the specific surface area and pore volume of the catalysts decrease significantly, leading to a decline in the stationary-state  $\text{NO}_x$  conversion. However, the increase of metal oxides loading and reaction temperature is found to be beneficial to melamine-SCR reactivity, and the stationary-state  $\text{NO}_x$  conversion is always maintained at about

收稿日期: 2016-03-01; 收到修改稿日期: 2016-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51302083, 51172071, 51272077, 21506061)

National Natural Science Foundation of China (51302083, 51172071, 51272077, 21506061)

作者简介: 李 军(1986–), 男, 博士研究生. E-mail: lijun8540870@163.com

通讯作者: 乔文明, 教授. E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

99% over a wide concentration range of NO and O<sub>2</sub>.

**Key words:** spherical activated carbon; MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>; melamine; NO; selective catalytic reduction

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是大气主要污染物之一,作为诱发光化学烟雾和酸雨的重要前驱体,给生态环境和人类健康造成了巨大的危害<sup>[1]</sup>。与燃煤电站排放的含 NO<sub>x</sub> 的烟气不同,某些化工和制药企业、航运业以及采用生物质锅炉的工厂所排放的废气具有总流量较小,NO<sub>x</sub> 浓度较高,排放温度较低,且呈间歇性排放的特点,其对排放周边局部区域大气环境的污染已不容忽视<sup>[2]</sup>。目前,低温脱硝催化剂的研究主要集中在以 MnO<sub>x</sub> 为活性组分的 Mn 基催化剂<sup>[3-4]</sup>以及 Ce<sup>[5-6]</sup>、Fe<sup>[7]</sup>等氧化物改性的 Mn 基催化剂,虽然上述催化剂在 80~220℃ 的温度范围内具有较高的脱硝效率,但其脱硝过程中仍需采用具有毒性和腐蚀性的 NH<sub>3</sub> 为还原剂,且 NH<sub>3</sub> 加入量受废气中 NO<sub>x</sub> 浓度波动的影响而难以精确控制,容易造成二次污染<sup>[8]</sup>。因此,开发一种对 NO<sub>x</sub> 浓度波动不敏感且更加安全环保的低温 NO<sub>x</sub> 脱除技术,已成为工业脱硝领域的一个重要课题。

有文献指出<sup>[9-13]</sup>,在室温下,担载在活性炭材料上的尿素可以有效地将废气中的 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub> 而脱除。在该脱硝技术中,NO 首先在活性炭的催化作用下与废气中的 O<sub>2</sub> 发生反应而被氧化为 NO<sub>2</sub>,随后 NO<sub>2</sub> 与担载在活性炭表面的尿素发生选择性催化还原反应(SCR)而生成 N<sub>2</sub>。近期, Lu 等<sup>[14-15]</sup>制备了同时担载 La、Ce 等氧化物和尿素的活性炭纤维(ACF)催化剂,并考察了其对 NO 的脱除活性,结果显示金属氧化物代替 ACF 成为主要的催化活性中心,并显著提高了样品的 urea-SCR 反应活性。该类脱硝技术将作为还原剂的尿素直接担载到催化剂上,脱硝过程中无须将尿素分解为 NH<sub>3</sub>,且对污染物浓度波动不敏感,具有良好的商业应用前景。但是,尿素的熔点温度(132℃)较低,该 urea-SCR 的反应温度要求控制在 90℃ 以下,难以满足上述工业领域的脱硝要求。

有研究指出<sup>[16-17]</sup>,具有 -NH<sub>2</sub>、氰基或酰胺类官能团的部分含 N 化合物可以作为还原剂用于 NO<sub>x</sub> 的选择性催化还原反应。选用含有 -NH<sub>2</sub> 和均三嗪环结构且熔点较高(250℃)的三聚氰胺代替尿素作为还原剂,可以提高和拓宽其反应温度范围。此外,根据形状不同,活性炭材料通常分为粉末活性炭、粒状活性炭、纤维状活性炭以及球形活性炭等。与其它类型的活性炭相比,球形活性炭形状规整、机械强度高并具有光滑的球形外表,在固定床使用时填充密度均匀,对气体或液体的流体阻力小<sup>[18]</sup>。因此,

本工作以球形活性炭(SAC)为载体,制备了担载 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 与三聚氰胺的球形活性炭催化剂,报道了一种基于 melamine-SCR 反应的低温脱硝技术,并系统考察了金属氧化物的煅烧温度及担载量、三聚氰胺担载量与反应条件(反应温度、NO 和 O<sub>2</sub> 浓度、空速)对 melamine-SCR 反应的影响,初步提出 melamine-SCR 的反应机理,以期为该低温脱硝技术的商业应用提供扎实的理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

#### 1.1.1 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 在 SAC 上的担载

SAC 购自上海合达炭素有限责任公司,过筛后选取粒径范围为 500~800 μm 的 SAC 备用。采用等体积浸渍法,将 SAC 浸渍在一定浓度的乙酸锰与硝酸铈的混合水溶液中(摩尔比 Mn:Ce=1:1),在室温下静置 24 h 后再在真空 60℃ 干燥 24 h。干燥后的样品随后转移至管式炉中,在 N<sub>2</sub> 气氛下,以 2℃/min 的升温速率从室温加热至 300~600℃ 并保温 6 h。在整个煅烧过程中,N<sub>2</sub> 流量保持在 100 mL/min。通过调节所用乙酸锰和硝酸铈混合溶液的浓度,即可制得金属氧化物担载量不同的催化剂。最终制得的炭基 Mn-Ce 催化剂标记为 T-X(Mn-Ce)/SAC,其中,T 代表煅烧温度,X 代表 Mn 元素的担载量,这里为 Mn 元素相对载体 SAC 的质量百分比。

#### 1.1.2 三聚氰胺在炭基 Mn-Ce 催化剂上的担载

称取一定量的三聚氰胺溶解在 90℃ 的热水中,将上述制得的炭基 Mn-Ce 催化剂浸渍于该水溶液中,随后将其转移至 90℃ 烘箱中干燥 24 h。通过调节所用三聚氰胺水溶液的浓度,即可制得三聚氰胺担载量不同的复合催化剂。最终制备的复合催化剂样品标记为 T-X(Mn-Ce)/SAC-Y,其中,Y 表示三聚氰胺的担载量,这里为三聚氰胺相对载体 SAC 的质量百分比。例如,400℃ 煅烧、Mn 元素担载量为 SAC 载体质量的 8%、三聚氰胺担载量为 SAC 载体质量的 10% 的样品标记为 400-8(Mn-Ce)/SAC-10。

### 1.2 样品表征

采用 Quadrasorb SI 型全自动氮气吸附仪在 -196℃ 下通过低温 N<sub>2</sub> 吸附法测定样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线。样品比表面积由 BET 方法计算得出,记为

$S_{\text{BET}}$ 。以相对压力为 0.996 时的吸附量计算样品的总孔体积( $V_t$ ), 微孔孔容( $V_{\text{mic}}$ )和微孔比表面积( $S_{\text{mic}}$ )则由密度函数理论(DFT)计算得出。在 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜上观察样品的表面形貌, 操作电压为 15 kV, 并用附带的能谱仪对样品表面的元素分布进行检测分析。样品的 X 射线衍射(XRD)图谱由 D/MAX 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪测定(Cu K $\alpha$  射线, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速率 0.010/s)。

### 1.3 活性评价

在内径为 10 mm 的固定床反应器中进行负载三聚氰胺的炭基 Mn-Ce 复合催化剂的 SCR 活性评价实验, 模拟废气的体积组成为: 0.01%~0.1% NO、0%~8% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气, 气体总流量为 100 mL/min。反应温度控制在 120~180 ℃, 体积空速控制在 3000~30000 h<sup>-1</sup>。反应尾气中 NO、NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的浓度用 ECO PHYSICS CLD62 型化学发光 NO/NO<sub>x</sub> 分析仪进行在线检测。活性评价实验中 NO 的转化率(NO conversion)、NO<sub>2</sub> 的产率(yield of NO<sub>2</sub>)和 NO<sub>x</sub> 的转化率(NO<sub>x</sub> conversion)用下面公式计算得出:

$$\text{NO conversion} = (C_{\text{NO}, \text{in}} - C_{\text{NO}, \text{out}}) / C_{\text{NO}, \text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{NO}_2 \text{ yield} = C_{\text{NO}_2, \text{out}} / C_{\text{NO}, \text{in}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{NO}_x \text{ conversion} = (C_{\text{NO}, \text{in}} - C_{\text{NO}_x, \text{out}}) / C_{\text{NO}, \text{in}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $C_{\text{NO}, \text{in}}$  表示反应器进口 NO 的浓度, %;  $C_{\text{NO}, \text{out}}$  表示反应器出口 NO 的浓度, %;  $C_{\text{NO}_2, \text{out}}$  表示反应器出口 NO<sub>2</sub> 的浓度, %;  $C_{\text{NO}_x, \text{out}}$  表示反应器出口 NO<sub>x</sub> 的浓度, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM-EDS、XRD 和 BET 分析

图 1 为催化剂 400-8(Mn-Ce)/SAC 的 SEM 照片及 Mn、Ce 元素的 Mapping 图。由图 1(a)、(b)可知, SAC 具有良好的球形度, 且在负载  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  之后, 其外表面依然光滑, 没有出现金属氧化物的晶体颗粒。图 1(c)、(d)也表明, Mn、Ce 金属氧化物在 SAC 表面分布均匀, 没有出现局部团聚现象。

图 2 是不同温度煅烧的 8(Mn-Ce)/SAC 的 XRD 图谱, 由图可见, 在实验采用的煅烧温度范围内, 样品的 XRD 图谱均只显示出具有立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> 相的衍射峰, 这是由于 Mn<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>具有结构相似性, Mn<sup>3+</sup>可以替代 Ce<sup>4+</sup>掺杂于 CeO<sub>2</sub> 晶体的立方萤石结构中而形成  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  的固溶体, 该结果与诸多文献报道一致<sup>[19-22]</sup>。另外, 从图 2 还可以看出, 在较低煅烧温度( $\leq 400^\circ\text{C}$ )下制备样品的 XRD 图谱, 具有较低的峰强度和较宽的峰面, 说明金属氧化物

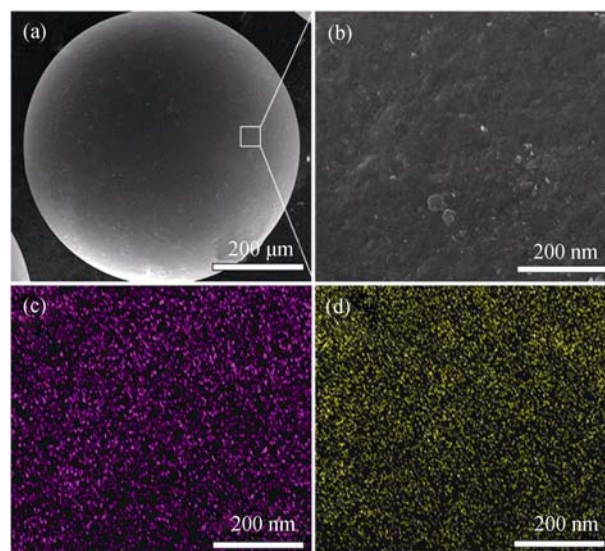


图 1 400-8(Mn-Ce)/SAC 的 SEM 照片(a,b)及 Mn、Ce(c,d)金属氧化物在 400-8(Mn-Ce)/SAC 上的分布

Fig. 1 SEM images of (a, b) 400-8(Mn-Ce)/SAC, (c) Mn and (d) Ce mapping on 400-8(Mn-Ce)/SAC

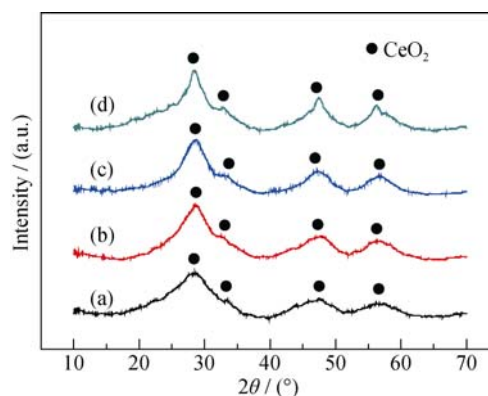


图 2 不同温度煅烧的 8(Mn-Ce)/SAC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of 8(Mn-Ce)/SAC calcinated at different temperatures

(a) 300℃; (b) 400℃; (c) 500℃; (d) 600℃

在载体表面分散良好。进一步提高煅烧温度, 样品的 XRD 衍射峰增强且变得愈发尖锐, 说明煅烧温度升高会促使金属氧化物形成更大的晶体颗粒和更加规整的晶型结构。

图 3 为 SAC 及不同三聚氰胺负载量的 400-8(Mn-Ce)/SAC 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 其孔结构参数列于表 1, 由此可知, SAC 为典型的微孔活性炭, 随着金属氧化物和三聚氰胺的负载, 催化剂的比表面积和孔容逐渐下降。

### 2.2 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 的 melamine-SCR 反应曲线

图 4 为 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 上三聚氰胺与 NO 的反应曲线, 由图 4 可见, 在反应最初的 8.8 h 内, NO<sub>x</sub> 与 NO 转化率相等且皆维持在 99%左右, 将

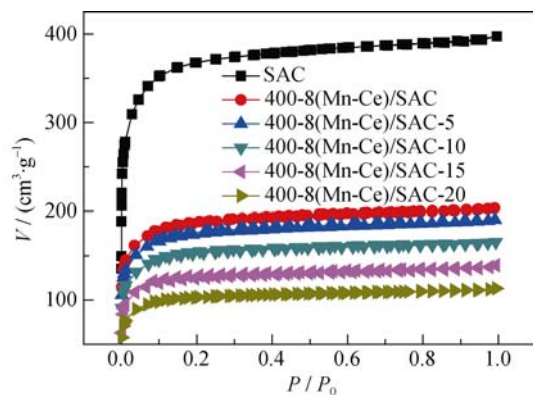


图 3 SAC 及不同三聚氰胺加载量的 400-8(Mn-Ce)/SAC 的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SAC and 400-8(Mn-Ce)/SAC with different melamine loadings

此定义为稳态  $NO_x$  脱除阶段。在此稳态脱除阶段, 反应器出口尾气中没有检测到  $NO_2$ , 随着反应进行,  $NO_x$  转化率最终降为 0,  $NO$  转化率则最终稳定在 20%, 与  $NO_2$  的产率基本持平。该结果表明, 在稳态脱除阶段, 催化剂上加载的三聚氰胺与  $NO$  反应迅速, 表现出极高的 melamine-SCR 反应活性, 待还原剂消耗完毕, 催化剂就失去了对  $NO$  的脱除能力,

表 1 SAC 及三聚氰胺加载量不同的 400-8(Mn-Ce)/SAC 的孔结构参数

Table 1 Porosity parameters of SAC and 400-8(Mn-Ce)/SAC with different melamine loadings

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
SAC	1411	1295	0.62	0.52
400-8(Mn-Ce)/SAC	710	648	0.32	0.26
400-8(Mn-Ce)/SAC-5	661	603	0.29	0.25
400-8(Mn-Ce)/SAC-10	578	528	0.26	0.22
400-8(Mn-Ce)/SAC-15	476	428	0.22	0.17
400-8(Mn-Ce)/SAC-20	392	355	0.18	0.14

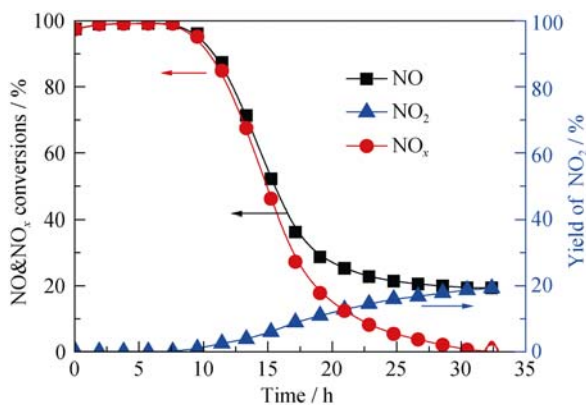


图 4 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 的 melamine-SCR 反应曲线

Fig. 4 Reactivity of  $NO$  with melamine on 400-8(Mn-Ce)/SAC-10

Reaction conditions: 0.1%  $NO$ , 8%  $O_2$ , balance  $N_2$ , reaction temperature = 180°C, space velocity = 6000  $h^{-1}$

这时所有消耗掉的  $NO$  均被  $O_2$  氧化为  $NO_2$ 。

### 2.3 煅烧温度对 melamine-SCR 反应的影响

图 5 显示了煅烧温度对 melamine-SCR 反应的影响, 由图 5 可知, 300°C 煅烧样品不存在  $NO_x$  稳态脱除阶段, 而 400°C、500°C 和 600°C 煅烧样品都具有明显的  $NO_x$  稳态脱除阶段, 其  $NO_x$  稳态脱除率皆维持在 99% 左右,  $NO_x$  稳态脱除时间则随煅烧温度升高而逐渐下降。结合图 2 分析, 在 300°C 煅烧时, 催化剂上加载的乙酸锰可能分解不完全, 导致金属氧化物的催化活性较低; 而在高于 400°C 煅烧时, 锰铈金属氧化物将形成更大的晶体颗粒和更加规整的晶型结构, 从而不利于 melamine-SCR 反应。

### 2.4 金属氧化物加载量对 melamine-SCR 反应的影响

图 6 显示了金属氧化物加载量对 melamine-SCR 反应的影响。金属氧化物加载量较低的 400-2(Mn-Ce)/SAC-10 的 melamine-SCR 反应活性较低, 且不存在  $NO_x$  稳态脱除阶段; 随着金属氧化物加载量的提高, 400-4(Mn-Ce)/SAC-10、400-6(Mn-Ce)/SAC-10 与 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 的  $NO_x$  稳态脱除率分别为 89%、98% 和 99%。该结果充分表明, 锰

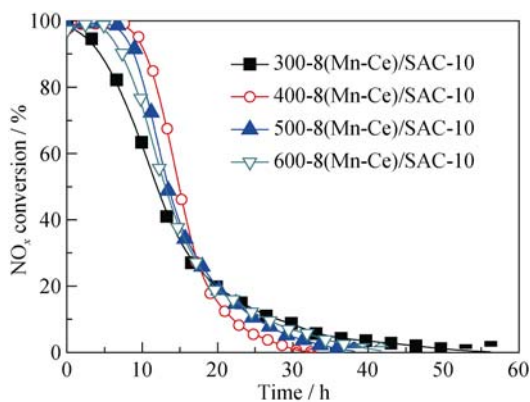


图 5 煅烧温度对 melamine-SCR 反应的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on  $NO_x$  conversion over melamine-supported catalysts

Reaction conditions: 0.1%  $NO$ , 8%  $O_2$ , balance  $N_2$ , reaction temperature = 180°C, space velocity = 6000  $h^{-1}$



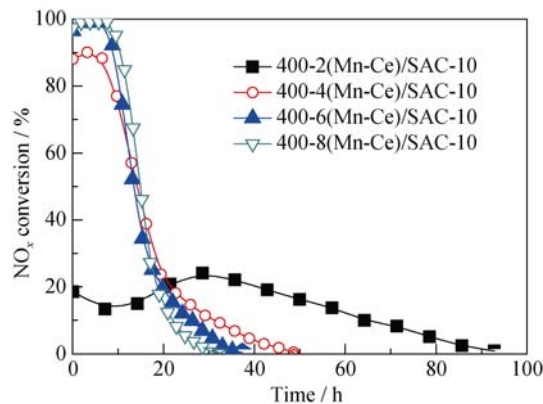


图 6 金属氧化物负载量对 melamine-SCR 反应的影响  
Fig. 6 Effect of metal oxides loading on NO<sub>x</sub> conversion over melamine-supported catalysts  
Reaction conditions: 0.1% NO, 8% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>, reaction temperature = 180℃, space velocity = 6000 h<sup>-1</sup>

钵金属氧化物是 melamine-SCR 反应的主要催化活性中心, 提高金属氧化物的负载量可以增加反应的活性位, 从而显著提高样品的 melamine-SCR 反应活性。

2.5 三聚氰胺负载量对 melamine-SCR 反应的影响

图 7 为三聚氰胺负载量对 melamine-SCR 反应的影响。没有负载三聚氰胺的 400-8(Mn-Ce)/SAC 的 NO<sub>x</sub> 转化率经 5.6 h 后迅速降 0; 而负载了三聚氰胺的样品则表现出较高的 SCR 反应活性, 且随着三聚氰胺负载量的增加, 其 NO<sub>x</sub> 的稳态脱除时间延长。当三聚氰胺负载量高于 15% 时, 样品的 NO<sub>x</sub> 稳态脱除率略有降低, 结合表 1 的数据分析, 主要原因在于三聚氰胺负载量较高, 会部分堵塞催化剂的孔道结构, 同时催化剂表面的金属氧化物活性位也可能被还原剂大量覆盖, 最终降低了其 SCR 反应活性。

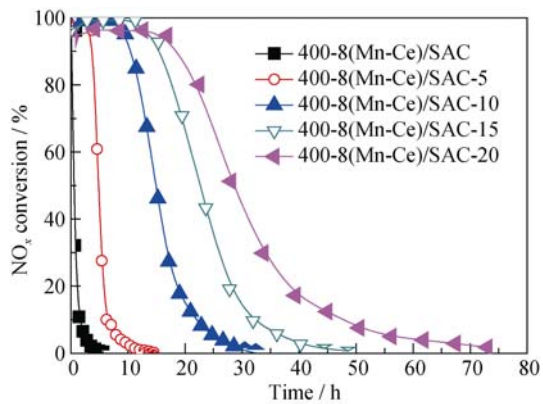
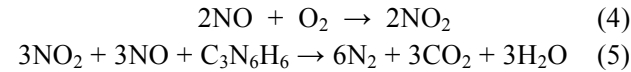


图 7 三聚氰胺负载量对 melamine-SCR 反应的影响  
Fig. 7 Effect of melamine loading on NO<sub>x</sub> conversion over melamine-supported 400-8(Mn-Ce)/SAC  
Reaction conditions: 0.1% NO, 8% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>, reaction temperature = 180℃, space velocity = 6000 h<sup>-1</sup>

表 2 给出了复合催化剂上负载的三聚氰胺与反应消耗的 NO 的物料衡算。由表 2 可知, 在 NO<sub>x</sub> 的稳态脱除时期, 反应消耗的 NO 与催化剂上负载的三聚氰胺的摩尔比约为 6:1, 表明三聚氰胺分子中的 6 个 N 原子均参与了 NO 的还原反应而生成 N<sub>2</sub>。有文献指出<sup>[23-24]</sup>, NO 在 Mn-Ce 基催化剂表面的吸附和氧化是其低温 SCR 反应的关键步骤, 据此推测, Melamine-SCR 可能的反应方程式为:



2.6 反应温度对 melamine-SCR 反应的影响

图 8 为反应温度对 melamine-SCR 反应的影响, 在 120~180℃ 的反应温度范围内, 样品的稳态 NO<sub>x</sub> 转化率均维持在 97% 以上, 其 NO<sub>x</sub> 稳态脱除时间则随反应温度升高而明显延长, 这可能是由于较高的反应温度有利于三聚氰胺中均三嗪结构的开环和重排反应, 从而形成反应活性较高的酰胺或胺类官能团<sup>[16-17]</sup>。

表 2 反应掉的 NO 与所负载的三聚氰胺的摩尔比  
Table 2 Mole ratio of reacted NO to melamine supported on 400-8(Mn-Ce)/SAC

Material balance	400-8(Mn-Ce)/SAC-5	400-8(Mn-Ce)/SAC-10	400-8(Mn-Ce)/SAC-15	400-8(Mn-Ce)/SAC-20
Amount of melamine on sample / × 10 <sup>-4</sup> mol	2.02	4.04	6.06	8.08
Breakthrough time(BTT) /h	4.20	8.80	13.80	18.50
Total amount of supplied net NO until BTT / × 10 <sup>-4</sup> mol	11.30	23.70	37.10	49.80
Ratio of reacted NO to supplied net NO /%	99.50	99.60	99.40	96.80
Amount of removed NO / × 10 <sup>-4</sup> mol	11.20	23.60	36.90	48.20
Mole ratio of reacted NO to melamine on the catalyst	5.50	5.80	6.10	6.00

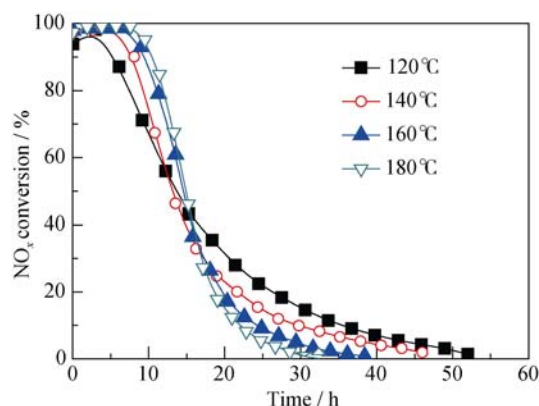


图 8 反应温度对 melamine-SCR 反应的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on  $\text{NO}_x$  conversion over 400-8(Mn-Ce)/SAC-10

Reaction conditions: 0.1%  $\text{NO}$ , 8%  $\text{O}_2$ , balance  $\text{N}_2$ , space velocity = 6000  $\text{h}^{-1}$

## 2.7 $\text{NO}$ 和 $\text{O}_2$ 浓度对 melamine-SCR 反应的影响

图 9 给出了  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  浓度对 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 上 melamine-SCR 反应的影响结果, 由图 9(a) 可知, 随着  $\text{NO}$  进气浓度的升高( $\text{O}_2$  浓度固定为 8%), 样品的  $\text{NO}_x$  稳态脱除时间明显缩短, 但其稳态  $\text{NO}_x$

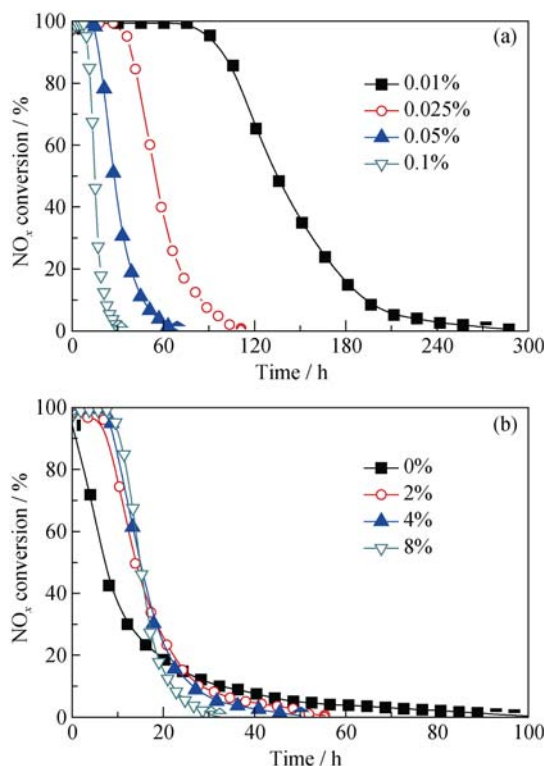


图 9  $\text{NO}$  与  $\text{O}_2$  浓度对 melamine-SCR 反应的影响

Fig. 9 Effect of (a)  $\text{NO}$  concentration and (b)  $\text{O}_2$  concentration on  $\text{NO}_x$  conversion over 400-8(Mn-Ce)/SAC-10

Reaction conditions: 0.01%~0.1%  $\text{NO}$ , 0~8%  $\text{O}_2$ , balance  $\text{N}_2$ , reaction temperature = 180°C, space velocity = 6000  $\text{h}^{-1}$

转化率几乎不受  $\text{NO}$  浓度波动的影响, 始终维持在 99% 左右。

由图 9(b) 可知( $\text{NO}$  浓度固定为 0.1%), 当进气中不存在  $\text{O}_2$  时, 样品的  $\text{NO}_x$  转化率由起始的 95% 经历 101 h 后才逐渐降为 0, 这可能是由于  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  固溶体中的晶格氧参与了 melamine-SCR 反应。当  $\text{O}_2$  浓度为 2% 时, 样品的稳态  $\text{NO}_x$  转化率即可达到 97%, 随着  $\text{O}_2$  浓度的进一步升高, 样品的稳态  $\text{NO}_x$  转化率接近 100%。

## 2.8 空速对 melamine-SCR 反应的影响

图 10 为空速对 melamine-SCR 反应的影响, 当空速为 3000  $\text{h}^{-1}$  和 6000  $\text{h}^{-1}$  时, 样品存在明显的  $\text{NO}_x$  稳态脱除阶段, 且其稳态  $\text{NO}_x$  转化率均接近 100%, 其  $\text{NO}_x$  稳态脱除时间则随空速的提高而明显缩短。随着空速增大至 15000  $\text{h}^{-1}$  和 30000  $\text{h}^{-1}$ , 反应气体在催化剂床层的停留时间缩短, 导致样品的 SCR 反应活性下降。

## 3 结论

1) 当反应温度为 180°C 时, 400°C 煅烧、Mn 担载量为 8% 的复合催化剂表现出极高的 melamine-SCR 活性, 且随着三聚氰胺担载量的增加, 其  $\text{NO}_x$  稳态脱除时间也相应延长。并且在  $\text{NO}_x$  稳态脱除阶段, 催化剂上担载的三聚氰胺即与  $\text{NO}$  完全反应而生成  $\text{N}_2$ , 说明 melamine-SCR 反应具有优异的选择性。

2) 在较宽的实验条件范围内, 400-8(Mn-Ce)/SAC-10 的稳态  $\text{NO}_x$  转化率均接近 100%, 且几乎不受  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  浓度波动与空速变化的影响。这说明 melamine-SCR 工艺可以满足废气排放工况复杂的化工及航运领域的脱硝要求。

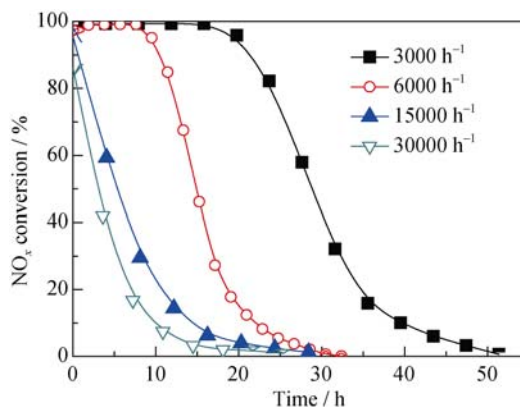


图 10 空速对 melamine-SCR 反应的影响

Fig. 10 Effect of space velocity on  $\text{NO}_x$  conversion over 400-8(Mn-Ce)/SAC-10

Reaction conditions: 0.1%  $\text{NO}$ , 8%  $\text{O}_2$ , balance  $\text{N}_2$ , reaction temperature = 180°C

## 参考文献:

- [1] BOSCH H, JANSSEN F. Catalytic reduction of nitrogen oxides: A review on the fundamentals and technology. *Catalysis Today*, 1988, **2(4)**: 369–532.
- [2] YUAN CONG-HUI, LIU HUA-YAN, LU HAN-FENG, *et al.* Catalytic oxidation-reductive absorption process for  $\text{NO}_x$  removal in humid waste gas. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, **2(9)**: 1207–1212.
- [3] YAO YAO, ZHANG SHU-LE, ZHONG QIN, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO over manganese supported on  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, **39(9)**: 694–701.
- [4] AN ZHONG-YI, ZHUO YU-QUN, CHEN CHANG-HE. Influence of calcinations temperature on the catalytic activity of  $\text{Mn/TiO}_2$  for NO oxidation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, **42(3)**: 370–376.
- [5] GUO JING, LI CAI-TING, LU PEI, *et al.* Research on SCR Denitrification of  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  modified by  $\text{CeO}_2$  and its mechanism at low temperature. *Environmental Science*, 2011, **32(8)**: 2240–2246.
- [6] LI LI, HUANG HUA-CUN, WEI TENG-YOU, *et al.* Influence of cerium additive on selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{MnO}_x/\text{ACFN}$  catalyst. *Chemical industry and Engineering progress*, 2013, **32(11)**: 2655–2660.
- [7] WANG YAN-LI, LI XIAO-XIAO, ZHAN LIANG, *et al.* Effect of metal additives on the catalytic performance of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  supported on activated carbon honeycomb in NO removal at low temperature. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, **42(11)**: 1365–1371.
- [8] OZKAN U S, KUMTHEKAR M W, CAI Y P. Selective catalytic reduction of nitric oxide over vanadia/titania catalysts: temperature-programmed desorption and isotopically labeled oxygen-exchange studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, **33(12)**: 2924–2929.
- [9] SHIRAHAMA N, MOCHIDA I, KORAI Y, *et al.* Reaction of  $\text{NO}_2$  in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **52(3)**: 173–179.
- [10] SHIRAHAMA N, MOCHIDA I, KORAI Y, *et al.* Reaction of NO with urea supported on activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **57(4)**: 237–245.
- [11] MIYAWAKI J, SHIMOHARA T, SHIRAHAMA N, *et al.* Removal of  $\text{NO}_x$  from air through cooperation of the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and urea on activated carbon fiber at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **110**: 273–278.
- [12] WANG Z, WANG Y L, WANG D J, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with urea supported on pitch-based spherical activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49(14)**: 6317–6322.
- [13] WANG Z, WANG Y L, LONG D H, *et al.* Kinetics and mechanism study of low-temperature selective catalytic reduction of NO with urea supported on pitch-based spherical activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50(10)**: 6017–6027.
- [14] ZENG Z, LU P, LI C, *et al.* Selective catalytic reduction (SCR) of NO by urea loaded on activated carbon fiber (ACF) and  $\text{CeO}_2/\text{ACF}$  at 30°C: The SCR mechanism. *Environmental Technology*, 2012, **33(11)**: 1331–1337.
- [15] LU P, ZENG Z, LI C T, *et al.* Room temperature removal of NO by activated carbon fibres loaded with urea and  $\text{La}_2\text{O}_3$ . *Environmental Technology*, 2012, **33(9)**: 1029–1036.
- [16] CHEN H Y, VOSKOBOINIKOV T, SACHTLER W M H. Reaction intermediates in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  over Fe/ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 1999, **186(1)**: 91–99.
- [17] JOUBERT E, COURTOIS X, MARECOT P, *et al.* The chemistry of  $\text{DeNO}_x$  reactions over  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ : the oxime route to  $\text{N}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$ . *Journal of Catalysis*, 2006, **243(2)**: 252–262.
- [18] YANG JUN-BING, KANG FEI-YU. Activated carbon spheres and their applications. *Materials Review*, 2002, **16(5)**: 59–61.
- [19] MACHIDA M, KUROGI D, KIJIMA T, *et al.*  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  binary oxides for catalytic  $\text{NO}_x$  sorption at low temperatures. Selective reduction of sorbed  $\text{NO}_x$ . *Chemistry of Materials*, 2000, **12(10)**: 3165–3170.
- [20] MACHIDA M, UTO M, KUROGI D, *et al.* Solid-gas interaction of nitrogen oxide adsorbed on  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ : a DRIFTS study. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**: 900–904.
- [21] QI G, YANG R T. Characterization and FTIR studies of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108(40)**: 15738–15747.
- [22] QI G, YANG R T, CHANG R.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **51(2)**: 93–106.
- [23] ETTIREDDY P R, ETTIREDDY N, SMIRNIOTIS P G, *et al.* Investigation of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over  $\text{Mn/TiO}_2$  catalysts through transient isotopic labeling and in situ FT-IR studies. *Journal of Catalysis*, 2012, **292**: 53–63.
- [24] XIE J L, FANG D, CHEN X L, *et al.* Performance and mechanism about  $\text{MnO}_x$  species included in  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  catalysts for SCR at low temperature. *Catalysis Communications*, 2012, **28**: 77–81.