

Nb 对 MnTiO_x 在烧结烟气的 NH_3 -SCR 低温催化活性及抗钾毒化的促进作用

喻 瑞^{1,2*}, 朱 繁¹, 史 光¹, 崔俊明², 张维萍²

(1. 中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176; 2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 钢铁行业的烧结烟气中存在大量的氮氧化物 (NO_x), 严重破坏环境, 并威胁人类健康. 目前 NO_x 脱除 (DeNO_x) 最有效的方法是氨气选择性催化还原法 (NH_3 -SCR). 在众多 NH_3 -SCR 催化剂中, MnTiO_x 催化剂表现出较好的低温活性, 具有较好的烧结烟气脱硝应用前景. 但实际应用中, MnTiO_x 容易受到以 K 为代表的碱金属物种的毒化. 因此, 采用 Nb 针对性地对 MnTiO_x 进行改性, 以提高催化剂的抗碱金属中毒性能. 我们考察了引入不同 Nb 含量对 MnTiO_x NH_3 -SCR 反应性能和抗碱金属性能的影响. Nb 改性后的 MnTiO_x 催化剂相较于原催化剂, 其反应性能和抗碱金属 K 中毒的性能均具有显著提高. 结果表明, 当 Nb 含量较低时, K 会在催化剂上形成较为明显的钾锰氧化物物种, 减少催化剂上酸性位点的数量和强度, 并降低 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 这是催化剂 K 中毒后反应活性降低的原因. 引入 Nb 后, 增加了催化剂的酸性位点、 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 并且 K 中毒之后, 这些物种下降的幅度明显减少, 因此引入 Nb 后使得催化剂的反应活性和抗碱金属中毒性能大幅提升.

关键词: NH_3 -SCR; 低温活性; 抗钾中毒; MnTiO_x 氧化物; Nb 改性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.004

氮氧化物 (NO_x) 是一种重要的大气污染物, 能造成酸雨、光化学烟雾等重大环境污染问题. 此外, 它具有生物毒性, 会严重威胁人类的健康^[1-4]. 钢铁工业是世界上所有工业化国家的基础工业之一, 而钢铁行业的烟气是 NO_x 重要的污染物来源^[5]. 在钢铁工业中 NO_x 主要来源于烧结烟气 (占钢铁行业总 NO_x 排放量的 50% 以上)^[6-7]. 因此高效脱除钢铁烧结烟气中的 NO_x 具有重要的环保意义.

目前, 最为有效的 NO_x 脱除 (DeNO_x) 方法是氨气选择性催化还原法 (NH_3 -SCR), 而 NH_3 -SCR 反应最关键的就是 NH_3 -SCR 催化剂^[8-11]. 目前常见的烧结烟气脱硝催化剂为钒钛基催化剂^[12-16], 其活性温度窗约为 280~320 °C, 但在实际应用中烧结烟气温度普遍较低 (120~150 °C), 这意味着需要消耗大量能源将烧结烟气补热至钒基催化剂的反应温度区间, 才能有较好的脱硝效果, 这个过程中会产生大量的 CO_2 , 不利于实现“双碳”战略. 此外, 钒具有生物毒性, 也会严重威胁人类健康. 因此, 研究人员开始关注具有优异的低温 NH_3 -SCR 反应性能的 Mn 基氧化物^[17-18]. 一般认为, Mn 基氧化物对二氧化硫

(SO_2) 的毒化较为敏感^[19-22], 但实际生产中, 烧结烟气进入脱硝工序前要经过脱硫工序脱除烟气中的 SO_2 , 此时绝大部分 SO_2 已被脱除. 然而, 烟气烧结灰里含有大量的 KCl 和 K_2SO_4 , 这些碱金属盐会与催化剂表面的酸性位点发生化学反应, 造成催化剂化学失活, 从而限制了锰基催化剂的应用^[23-24]. 综上所述, 针对烧结烟气中 NO_x 的脱除, 需要开发高效、低费、稳定抗碱金属中毒的环境友好型低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂技术.

针对上述问题, 研究人员对锰基催化剂上碱金属中毒的机制做了一些初步研究, 但均未提出具体的提升方法^[23-24]. Jiang 等^[25] 发现在 CeTi 催化剂中掺杂 Nb 后, 催化剂的 B 酸位点明显增加, 从而提高了催化剂抗碱金属 K 中毒的性能, 但该改性方法并未应用于锰基催化剂. 因此, 我们通过引入 Nb 对 Mn 基催化剂进行改性, 拟提高催化剂的抗碱金属中毒性能, 并通过相应的表征来阐明催化剂性能提升的机理, 为推出新型的具有较高低温活性和抗碱金属中毒性能的 NH_3 -SCR 催化剂提供可能, 助力国家节能减排的发展目标和发展绿色钢铁战略规划.

收稿日期: 2024-05-07; 修回日期: 2024-06-17.

作者简介: 喻瑞 (1993-), 男, 博士后, 工程师, 研究方向为烟气除尘脱硫脱硝. Tel: 010-67835463, *E-mail: yurui@ceri.com.cn (Yu Rui (1993-), male, postdoctor, engineer, mainly engaged in research of DeNO_x of flue gas. Tel: 010-67835463, *E-mail: yurui@ceri.com.cn).

1 实验部分

1.1 催化剂制备

锰钛氧化物的制备: 称取一定量一水合硫酸锰, 溶于适量去离子水中, 再加入钛酸丁酯 (Mn/Ti 的摩尔比为 0.4), 加氨水调节 pH 值为 10, 在 25 °C 下搅拌 12 h; 将所得混合物抽滤, 再将所得固体于 170 °C 烘箱中干燥 12 h, 最后在马弗炉中于 550 °C 焙烧 6 h, 得到催化剂记作 $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$.

铌改性催化剂的制备: 称取适量水合草酸铌, 溶于 1.5 mL 去离子水中, 将其浸渍于 1 g $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上, 再将所得固体放入 170 °C 烘箱中干燥 12 h, 随后再放入马弗炉中于 550 °C 焙烧 6 h, 得到的催化剂记作 $\text{Nb}_y\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ ($y=0.03, 0.04, 0.05$).

钾中毒催化剂的制备: 称取 0.078 g 硝酸钾, 溶于 1.5 mL 去离子水中, 浸渍于 1 g $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 及 $\text{Nb}_y\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ ($y=0.03, 0.04, 0.05$) 上, 再将所得固体放入 170 °C 烘箱中干燥 12 h, 接着放入马弗炉中于 550 °C 焙烧 6 h, 得到的催化剂记作 $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 及 $\text{K-Nb}_y\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ ($y=0.03, 0.04, 0.05$).

1.2 仪器表征

采用 Optima 7300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES) 对催化剂样品内金属元素的含量进行测试. 称取一定量催化剂固体样品, 并将其溶于盐酸中, 然后取其溶液测定不同金属元素的含量.

对催化剂的物相进行 X-射线衍射 (XRD) 测试, 采用的仪器为 Rigaku D/Max 2400. 采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 04\ \text{nm}$) 为射线源, 管电压是 40 kV, 管电流为 200 mA, 扫描速度 $10\ (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描角度 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$.

催化剂的比表面积和孔容量分析是在 Micro-meritics 3FLEX 型 (美国) 微孔物理分析仪上进行的. 在测量前, 样品在真空 200 °C 脱气处理 4 h, 之后在 $-196\ ^{\circ}\text{C}$ 下使用氮气吸脱附 BET 法进行测定.

氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 实验在型号为 FINETEC FINESORB 3010C (浙江泛泰) 的化学吸附仪上进行. 首先称取 50 mg 样品, 置于 He 气氛下 300 °C 预处理, 再降至室温. 接着, 通入 1% NH_3/N_2 吸附, 再通入 He 吹扫, 以 $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 450 °C, 并利用 TCD 检测器检测记录信号变化. 氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验在型号为 FINETEC FINESORB 3010C (浙江泛泰) 化学吸附

仪上进行. 称取 50 mg 样品, 先在 Ar 气氛下 300 °C 预处理, 再降至室温. 通入 5% H_2/Ar , 以 $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 850 °C, 并利用 TCD 检测器检测记录信号变化.

X-射线光电子能谱 (XPS) 测试采用 ESCALAB 250Xi 仪器 (美国 Thermo Fisher Scientific) 以单色 Al 靶为射线源对催化剂表面组分的价态以及元素组成进行分析. 另外, 将 C 1s 的结合能定为 284.6 eV 进行校准.

原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (*In-situ* DRIFTS) 实验在 Thermo Fisher Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 采用 PIKE 公司原位漫反射反应池, 分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$, 窗片为 KBr 材质. 利用低温 MCT 检测器, 每次采样扫描 64 次. 通入氨气前采集背景, 后续通入 $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NH}_3$ 吸附, 至谱图不再变化为止.

1.3 催化性能测试

NH_3 -SCR 反应在自制常压固定床石英管 (内径 5 mm) 中进行. 粉末状催化剂压片成型后, 粉碎后筛选粒径 0.280~0.450 mm. 催化剂测试前在空气中 300 °C 处理 60 min. 反应混合气组成为 $613\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\ \text{NO}$, $347\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\ \text{NH}_3$, 5% H_2O , 10% O_2 (N_2 为平衡气). 气体体积空速 (GHSV) 为 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$. 从 50 °C 开始反应, 程序升温到指定反应温度, 在每个温度点等待反应达到稳态后收集数据. 反应前后的 NO 浓度及 N_2O 浓度由瑞士 ECO Physics CLD60 型氮氧化物分析仪和德国 Sick Maihak S710 型烟气分析仪在线检测. NO 转化率依据下述公式计算 (“in” 和 “out” 分别表示气体在反应管入口和出口位置):

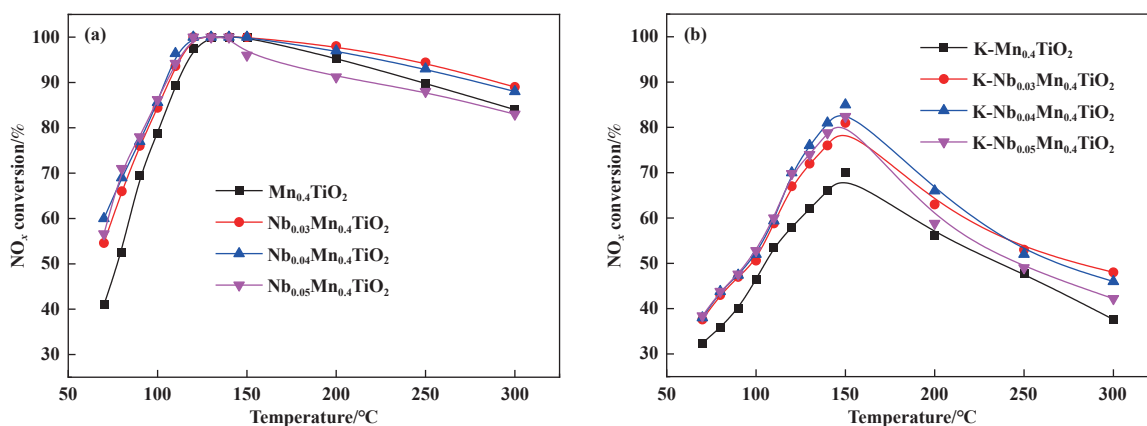
$$\text{NO}_x \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (1)$$

$$\text{Conv.}(\text{NO}_x, \%) = \frac{n(\text{NO}_x)_{\text{in}} - n(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{n(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂反应性能

图 1(a) 显示了不同 Nb 含量改性前后催化剂的 NO_x 转化率随温度变化的趋势. 从图中可以看出, 在 150 °C 以下, Nb 改性后的催化剂 NO_x 转化率均高于未改性的 $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂, 并且随着 Nb 含量的增加, 反应活性越来越高. 例如, $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂在 70 °C 时 NO_x 转化率仅为 50%, 而在同温度下, $\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂 NO_x 转化率为 60% (比

图1 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 催化剂的 NO_x 转化率Fig.1 NO_x conversions of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

$\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 高出了约 10%)。当温度高于 200 °C 时, 催化剂反应活性随温度升高而下降, 这是由于在此温度区间催化剂发生了氨氧化副反应^[26]。在这个区间里, $\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 和 $\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂的反应活性仍高于 $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$, 这可能是引入适量的 Nb 后提高了催化剂的酸性, 抑制了氨氧化反应。值得注意的是, 在这个区间里 Nb 含量最高的催化剂 $\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 的反应活性反而低于催化剂 $\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$, 这可能是过量 Nb 会和 Mn 发生相互作用, 增强了催化剂中 Mn 的氧化能力, 具体原因将在后续进行讨论。

图 1(b) 是催化剂在 3% K(ICP 测试得出) 中毒后的反应性能。从图中可以看出, 相较于新鲜催化剂, K 中毒后的催化剂反应性能均有不同程度的下降。其中, $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 下降的程度最为严重, 在 150 °C 时达到最高 NO_x 转化率 (70%), 而 Nb 改性的催化剂在该温度下 NO_x 转化率均高于 80%。总体来说, K 中毒

后, Nb 改性的催化剂反应性能远优于 $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂, 这说明 Nb 改性后, 催化剂的抗碱金属中毒性能确实得到显著提高。综合来看, $\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂具有最佳的反应性能和抗钾中毒性能。

2.2 表征分析

XRD 分析: 图 2 是催化剂 K 中毒前后的 XRD 谱图。从图中可以看出, 新鲜催化剂上的主要信号为金红石相 TiO_2 的特征衍射峰^[23-24]。值得注意的是, Nb 含量最高的 $\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂, 在 32.8° 处出现了一个新的衍射峰, 该特征衍射峰可归属为 Nb_2O_5 ^[27], 这说明过量 Nb 有可能在催化剂上发生聚集, 导致该催化剂活性下降, 这与反应结果相一致。对于 K 中毒的催化剂而言, $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 和 $\text{K-Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂在 12.2° 和 17.3° 处出现两个明显的衍射峰, 这些峰是钾锰氧化物的特征衍射峰^[23-25], 说明在这两个催化剂上, 聚集着大颗粒的钾锰氧化物, 因此他们的反应活性下降更为明显, 而 K-

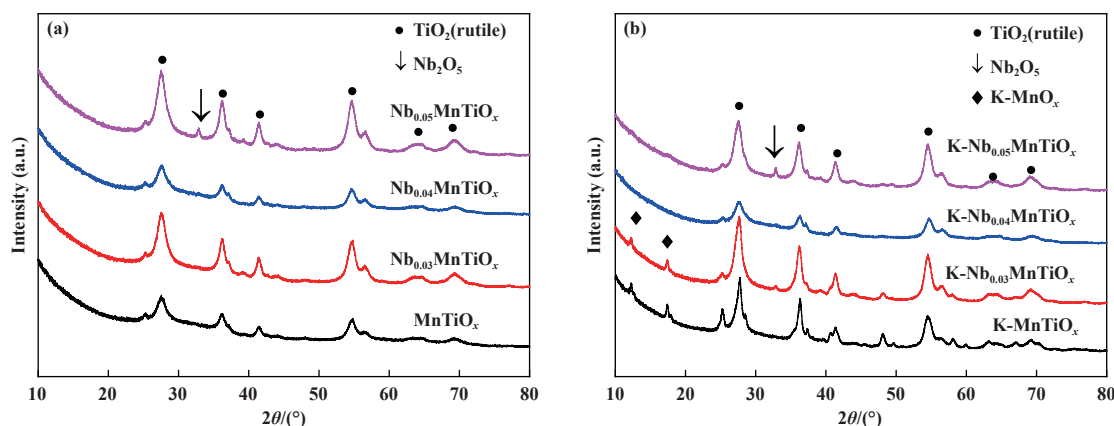


图2 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

$\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 和 $\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上没观测到这些信号, 相应的, 其反应活性下降比较轻微. 上述结果说明, 引入 Nb 后可能会抑制 K 与 Mn 发生相互作用, 降低 K 对活性中心 Mn 的毒化, 从而提高催化剂的抗碱金属性能, 这与反应结果一致.

BET 分析: 图 3 是催化剂 K 中毒前后的 N_2 吸脱附曲线. 从图中可以看出, 所有催化剂的 N_2 吸脱附曲线均为典型的 IV 型等温吸脱附曲线, H3 型回滞环, 这意味着其具有介孔结构^[9]. 从图 4 中也可看出, 催化剂的孔径 D_{Pore} 大部分位于 4 nm 左右,

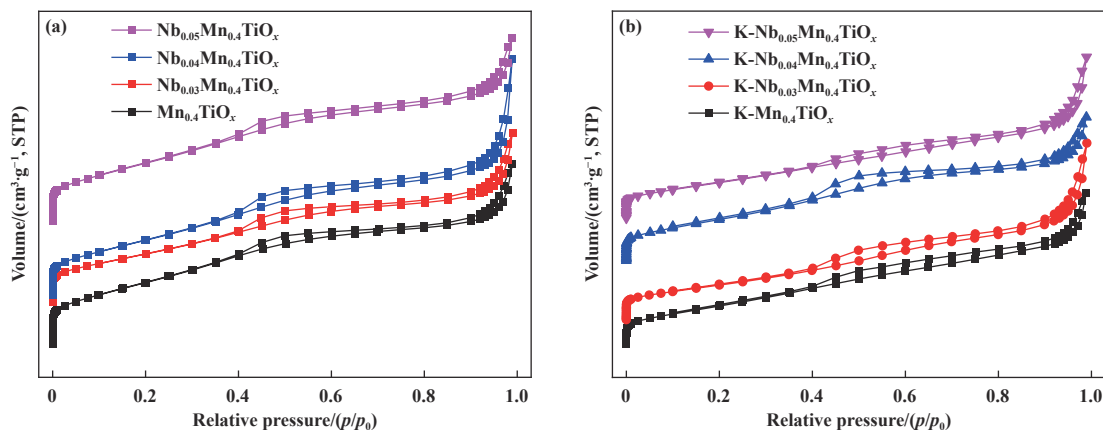


图 3 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 催化剂的氮气吸脱附曲线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

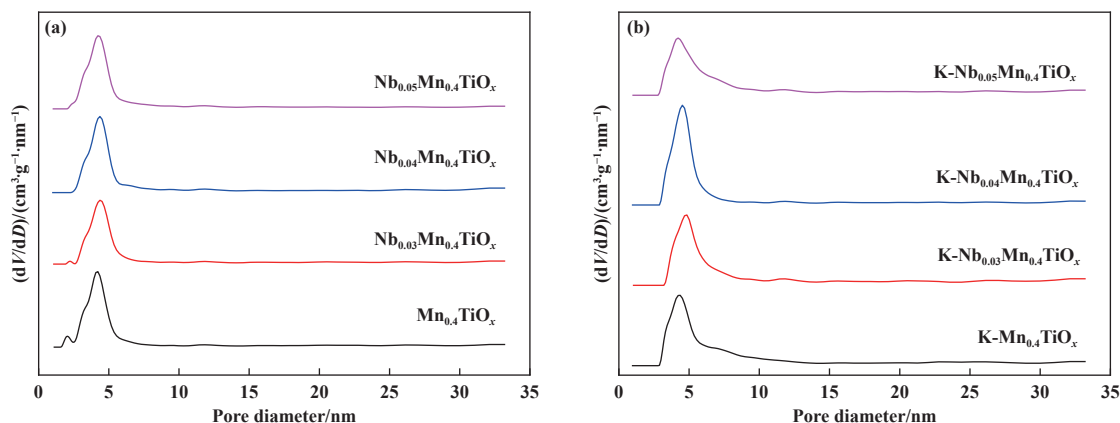


图 4 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 催化剂的孔径分布图

Fig.4 Particle size distribution curves of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

这也与 N_2 吸脱附曲线结果一致. 表 1 列出了催化剂的表面物理性质. 从表中可以看出, K 中毒后所有催化剂的比表面积 S_{BET} 和孔容 V_{Pore} 均有不同程度的降低, 这说明 K 中毒可能会形成毒化物种覆盖催化剂表面, 降低催化剂比表面积, 堵塞催化剂孔道, 从而导致催化剂失活, 这也与文献 [23–24] 报道的结果一致. 其中, $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂的比表面积下降幅度最大, 从 198 下降至 $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相应地, 其催化活性下降幅度也最大; 而另一方面, 催化剂 $\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 的比表面积下降幅度最小, 从 171 下降至 $133 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相应地, 其活性下降幅度最小, 反应活性也最高.

表 1 不同 Nb 含量催化剂的表面物理性质

Table 1 Surface physical properties of catalysts with different

Nb contents			
Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{Pore} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{Pore} $/\text{nm}$
$\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	198	0.179	4.220
$\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	161	0.159	4.367
$\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	171	0.188	4.368
$\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	180	0.179	4.222
$\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	124	0.143	4.367
$\text{K-Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	111	0.149	4.842
$\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	133	0.140	4.520
$\text{K-Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	113	0.138	4.221

NH_3 -TPD 分析: 图 5 是催化剂的 NH_3 -TPD 谱图. 新鲜催化剂在 200、250、280 $^{\circ}\text{C}$ 处有 3 个脱附峰, 它们可分别归属为 B 酸、弱 L 酸及强 L 酸上吸附的 NH_3 ^[23-24]. 随着 Nb/Ti 摩尔比增加至 0.04, 其总酸量逐渐从 190 增加至 310 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2). 该结果表明引入 Nb 后能增加催化剂的酸量, 这与文献报道的结果一致^[9, 25]. 而当 Nb/Ti 摩尔比继续增加至 0.05 时, 催化剂的总酸量反而下降, 这可能是过量的 Nb 聚集在催化剂表面导致的, 这也与 XRD 结果符合. 对 K 中毒的催化剂而言, 脱附峰的温度较

于新鲜催化剂明显降低, 说明 K 中毒会导致催化剂酸性减弱. 此外, K 中毒总酸量相较于新鲜催化剂均有不同程度的下降 (表 2), 其中不含 Nb 的 $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂下降幅度最为明显 (从 190 下降至 60 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 而 $\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 中毒催化剂总酸量最高为 160 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 上述结果表明 K 中毒会降低催化剂的酸量和酸强度, 这可能导致催化剂失活, 而引入 Nb 后, 能够有效抑制酸量的减少和酸强度的减弱, 有利于催化剂抗 K 中毒性能的提高, 这之前文献报道的一致.

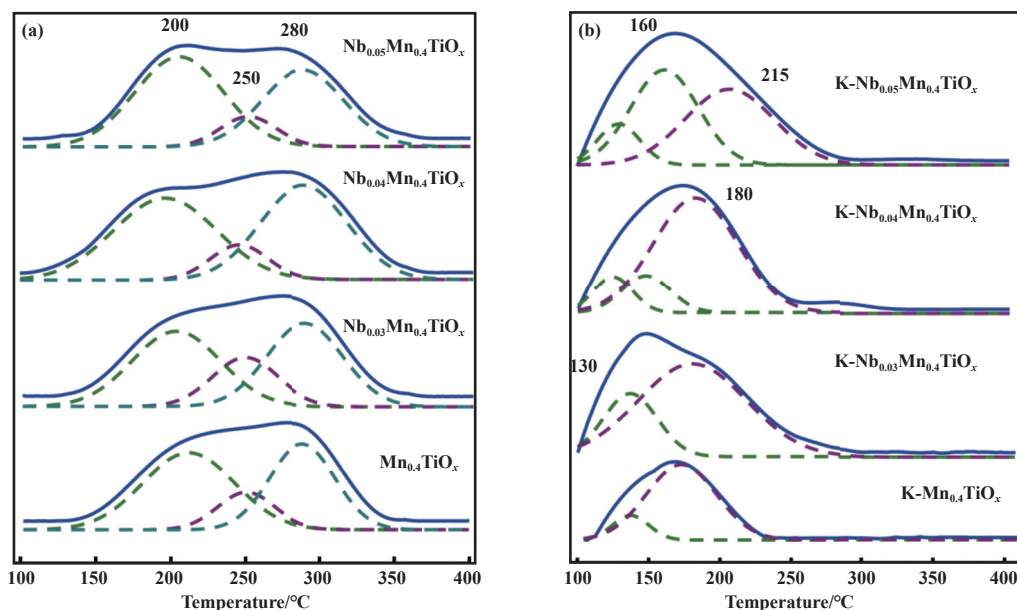


图 5 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 的催化剂 NH_3 -TPD 谱图

Fig.5 NH_3 -TPD spectra of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

表 2 不同 Nb 含量催化剂的酸量

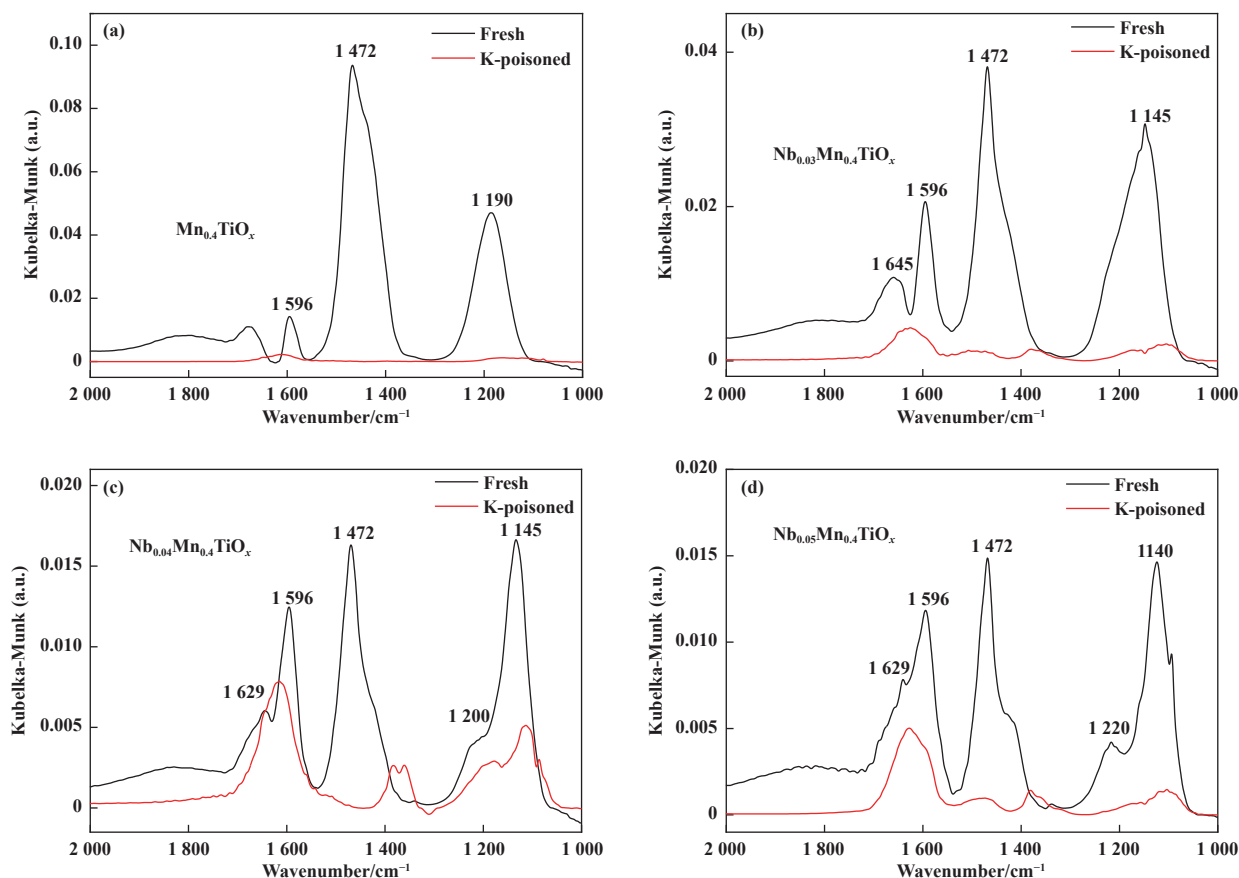
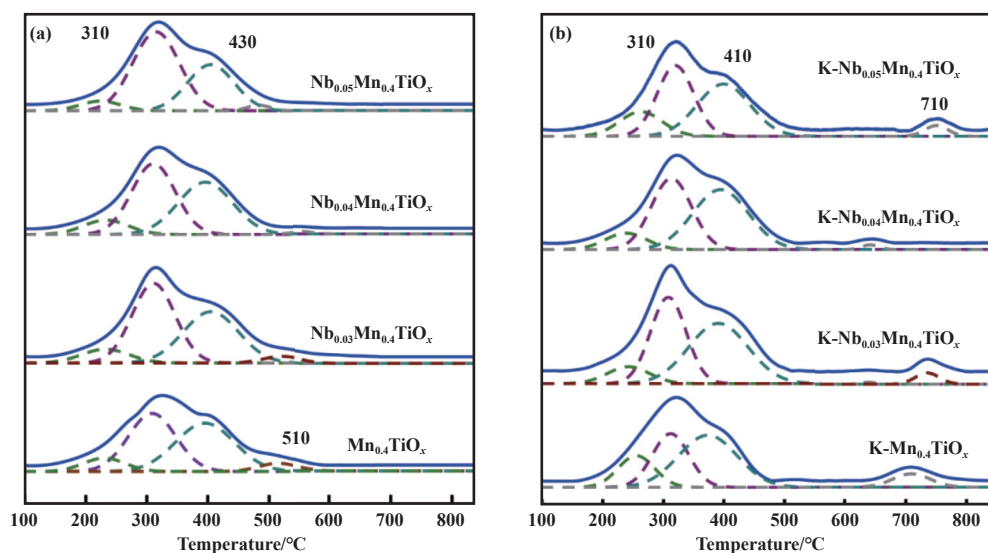
Table 2 Quantitative analysis of NH_3 -TPD from Fig.5

Sample	Total acidity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$
$\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	190
$\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	271
$\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	310
$\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	279
$\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	60
$\text{K-Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	124
$\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	160
$\text{K-Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	143

NH_3 -DRIFTS 分析: 图 6 是四种催化剂毒化前后的吸附 NH_3 后的 DRIFT 谱图. 图中位于 1 645~1 600 以及 1 472 cm^{-1} 处的峰可归属为 B 酸吸附的 NH_4^+ ,

而位于 1 220~1 190 和 1 145 cm^{-1} 处的信号可归属为 L 酸吸附的 NH_3 ^[25]. 由图可知, 所有催化剂在 K 中毒后, 其酸量均有不同程度的降低, 其中 $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上 DRIFTS 信号几乎消失, 说明该催化剂在 K 中毒后酸量损失最大. 随着 Nb 含量的增加, K 中毒催化剂的酸量损失逐渐减少. NH_3 -DRIFTS 结果与 NH_3 -TPD 结果相一致, 都表明 K 中毒会降低催化剂的酸量, 这可能会导致催化剂失活, 而引入 Nb 后, 能够有效抑制酸量的减少, 增强了催化剂抗 K 中毒性能.

H_2 -TPR 分析: 图 7 是四种催化剂毒化前后的 H_2 -TPR 谱图. 图 7(a) 中有 3 个分别位于 310~330、430 和高于 510 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰, 它们分别归属为 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原信号^[23-24, 27]. 根据谱图和定量结果 (表 3), 可以

图 6 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 的催化剂 NH_3 -DRIFTS 谱图Fig.6 NH_3 -DRIFTS of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents图 7 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 的催化剂 H_2 -TPR 谱图Fig.7 H_2 -TPR spectra of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

看出 $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上 MnO 物种最多, 其耗氢量约 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; 而随着 Nb 含量的增加, Mn 物种中 +2 价物种比例逐渐下降, 而 +4 价物种比例逐渐

上升, 这说明 Nb 会提高催化剂中 Mn 的价态. 根据文献 [23–24], +4 价的 MnO_2 比例越高, 其氧化还原性能越强, 这可能导致催化剂低温活性的提升.

表 3 不同 Nb 含量催化剂的耗氢量

Table 3 Quantitative analysis of H_2 -TPR from Figure 7

Sample	H_2 -consumption/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$			
	310~330 $^{\circ}\text{C}$	430 $^{\circ}\text{C}$	>510 $^{\circ}\text{C}$	Total
$\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	859	764	60	1 683
$\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	930	754	50	1 734
$\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	1 000	720	23	1 743
$\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	1 102	583	20	1 705
$\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	600	638	99	1 337
$\text{K-Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	680	633	66	1 379
$\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	712	628	35	1 375
$\text{K-Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	738	561	50	1 349

相较于新鲜催化剂, K 中毒后的催化剂上+4 价 MnO_2 的比例有不同程度的下降, 同时+2 价 MnO 的耗氢量均有不同程度的增加, 说明 K 中毒会降低催化剂的价态, 弱化其氧化还原性能, 从而使得活性下降, 这也与反应结果一致. 根据定量结果, $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上+4 价 MnO_2 总量最少 ($600 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 与之对应, 其中毒后性能最差. 而随着 Nb 含量的提升, +4 价 MnO_2 总量逐渐升高, 这说明 Nb 能够有效抑制 Mn 价态的下降, 从而提升催化剂的抗碱金属中毒性能.

XPS 分析: 图 8 是四种催化剂 K 中毒前后的 Mn 2p 谱图. 图 8(a) 中有两个主要的峰, 分别归属为 Mn $2p_{1/2}$ 信号 (650~658 eV) 和 Mn $2p_{3/2}$ 信号 (638~648 eV). 对 Mn $2p_{3/2}$ 信号而言, 有 3 个分别位于 641.3、642.1、643.7 eV 的信号峰, 它们分别

归属为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的信号^[23-24, 27]. 根据谱图和定量结果, 可以看出 $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上+4 价 Mn 物种最少, 占总 Mn 物种的 29.2%; 而随着 Nb 含量的增加, Mn 物种中+4 价比例逐渐上升至 37.7%, 这说明 Nb 会提高催化剂中 Mn 的价态, 这与 H_2 -TPR 结果一致. 而对于 K 中毒的催化剂而言, 其+4 价 Mn 的比例明显减少, 说明 K 中毒会降低催化剂的价态, 弱化其氧化还原性能, 从而使得活性下降, 这也与 H_2 -TPR 结果一致. 根据定量结果 (表 4), $\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上+4 价 Mn 比例下降最为严重 (从 29.2% 下降至 19.6%), 对应其中毒后性能最差. 而随着 Nb 含量的提升, 这种 Mn 价态下降的趋势逐渐被减弱, 这说明 Nb 能够有效抑制 Mn 价态的下降, 进而能够提升催化剂的抗碱金属中毒性能.

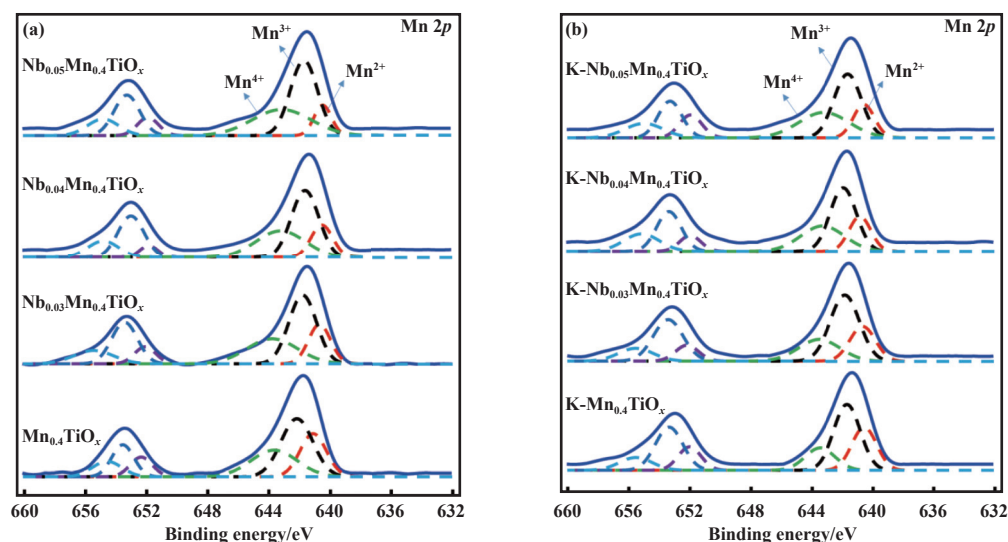


图 8 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 的催化剂 Mn 2p XPS 谱图

Fig.8 Mn 2p XPS spectra of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

表 4 不同 Nb 含量催化剂的上元素的比例

Table 4 Elemental surface analysis of the three catalyst samples (by XPS)

Sample	$x(\text{Mn}^{4+}/\text{Mn})/\%$	$x(\text{O}_\beta/\text{O})/\%$
$\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	29.2	34.5
$\text{Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	31.2	37.0
$\text{Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	34.2	38.6
$\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	37.7	39.1
$\text{K-Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	19.6	22.2
$\text{K-Nb}_{0.03}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	24.2	30.2
$\text{K-Nb}_{0.04}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	31.6	35.7
$\text{K-Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$	34.0	35.8

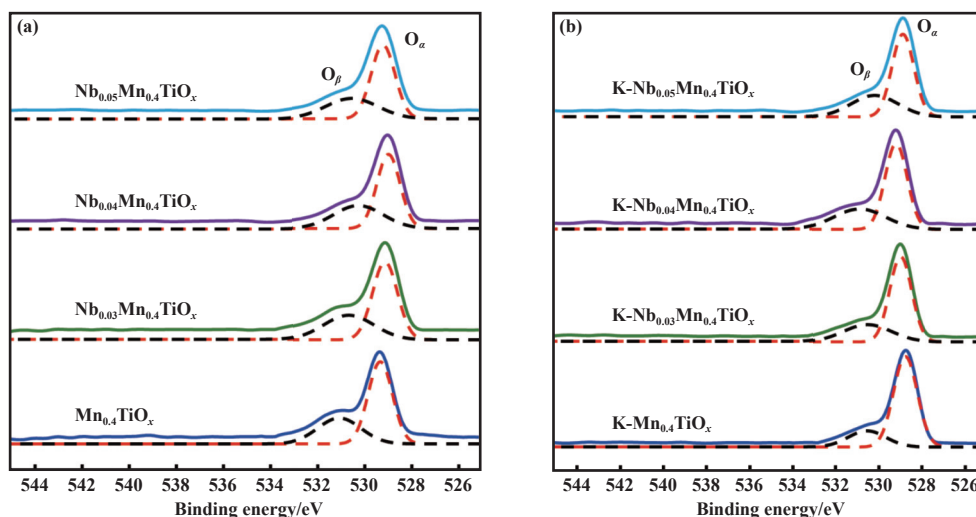


图 9 不同 Nb 含量新鲜 (a) 和 K 中毒 (b) 的催化剂 O 1s XPS 谱图

Fig.9 O 1s XPS spectra of fresh (a) and K-poisoned (b) catalysts with different Nb contents

剂上 O_β 的比例仅从 39.1% 下降至 35.8%。这说明 Nb 能够有效稳定活性氧物种, 从而提升催化剂的抗碱金属中毒性能。

综上所述, K 中毒会减少催化剂上酸性位点数量和强度, 也会降低 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 从而降低催化剂的反应活性。引入 Nb 后, 增加了催化剂上酸性位点、 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 并且 K 中毒之后, 这些物种的下降幅度明显减少, 这导致了引入 Nb 后催化剂的反应活性和抗碱金属中毒性能的提升。

3 结论

Nb 改性后的 MnTiO_x 催化剂相较于原催化剂, 其抗碱金属 K 中毒的性能显著提高。当 Nb 含量较低时, K 会在催化剂上形成较为明显的钾锰氧化物

物种。图 9 是四种催化剂钾中毒前后的 O 1s 谱图。图 9 中有位于 529.4 和 531.1 eV 的信号分别归属为晶格氧物种 (O_α) 和活性氧物种 (O_β)。其中 O_β 活性较高, 被认为是主要影响催化剂氧化还原性能的物种^[23-25, 27]。换言之, 此物种比例越高, 催化剂的低温活性越高。从定量结果可知, 随着 Nb 含量的增加, O_β 比例从 34.5% 上升至 39.1%, 说明引入 Nb 后可以增大催化剂 O_β 的比例, 从而有利于提高催化活性。另一方面, K 中毒的催化剂中, O_β 含量均有不同程度的降低, K- $\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化剂上 O_β 下降比例最大, 从 34.5% 下降至 22.2%, 而随着 Nb 含量的增加, 这种下降的趋势显著降低, K- $\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{TiO}_x$ 催化

物种。NH₃-TPD 和 NH₃-DRIFTS 结果表明, K 中毒会减少催化剂的酸性位点数量和强度; 另外 H₂-TPR 和 XPS 结果表明 K 中毒也会降低 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 这是催化剂 K 中毒后反应活性降低的主要原因。Nb 的引入增加了催化剂的酸性位点、 Mn^{4+} 和活性氧物种的比例, 并且 K 中毒之后, 这些物种下降的幅度明显减少, 从而使得引入 Nb 后催化剂的反应活性和抗碱金属中毒性能得到提升。

参考文献:

- [1] Wang Ya-xin(王雅新), Liu Jun(刘俊), Yi Hong-hong(易宏宏), *et al.* Research progress of desulfurization and denitration technologies for sintering flue gas in the iron and steel industry(钢铁行业烧结烟气脱硫脱硝技术研究进展)[J]. *Environ Eng(环境工程)*, 2022, 40(9):

- 253–261.
- [2] Yu R, Kong H Y, Zhao Z C, *et al.* Rare-earth yttrium exchanged Cu-SSZ-39 zeolite with superior hydrothermal stability and SO₂-tolerance in NH₃-SCR of NO_x[J]. *ChemCatChem*, 2022, **14**(10): e202200228.
- [3] Yu R, Zhao Z, Huang S, *et al.* Cu-SSZ-13 zeolite-metal oxide hybrid catalysts with enhanced SO₂-tolerance in the NH₃-SCR of NO_x[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **269**: 118825.
- [4] Yu R, Zhao Z, Shi C, *et al.* Insight into the synergic effect of Fe-SSZ-13 zeolite and FeMnTiZrO_x Catalyst with enhanced reactivity in NH₃-SCR of NO_x[J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(4): 2216–2227.
- [5] Zhao He-xi(赵贺喜), Li Jie(李 婕), Ding Long(丁 龙), *et al.* Low-temperature denitrification mechanism for sintering flue gas on MnCeTiO_x catalyst(基于 MnCe-TiO_x 催化剂的烧结烟气低温脱硝机理)[J]. *Iron & Steel(钢铁)*, 2024, **59**(7): 169–178.
- [6] Shi Xia-yi(史夏逸), Dong Yan-ping(董艳苹), Cui Yan(崔 岩). Analysis and comparison of sintering gas denitrification technology(烧结烟气脱硝技术分析及比较)[J]. *China Metallurgy(中国冶金)*, 2017, **27**(8): 56–59.
- [7] Cui Yan(崔 岩), Zhou Xiang(周 向), Zhu Fan(朱 繁), *et al.* The pilot-scale test on low temperature SCR Denitration of sintering flue gas(烧结烟气低温 SCR 脱硝中试研究)[J]. *Environ Sci Technol(环境科学与技术)*, 2019, **42**(S1): 173–176.
- [8] Sun G, Yu R, Xu L, *et al.* Enhanced hydrothermal stability and SO₂-tolerance of Cu-Fe modified AEI zeolite catalysts in NH₃-SCR of NO_x[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(12): 3898–3911.
- [9] Qin B, Guo R T, Wei L G, *et al.* A highly effective NbMnCeO_x catalyst for NH₃-SCR and *in situ* DRIFTS for investigating the reaction mechanism[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, **10**(6): 108564.
- [10] Yu Fei(于 飞), Ma Jiang-li(马江丽), Ren De-zhi(任德志), *et al.* Effect of iron sites and synthesis procedure of Fe-beta catalysts on NH₃-SCR performance(铁基分子筛活性位点的制备控制及对 NH₃-SCR 活性的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2022, **36**(4): 321–329.
- [11] Li Bao-zhong(李宝忠), Wang Kuan-ling(王宽岭), Li Ying-xia(李英霞). Study on NH₃-SCR reaction mechanism over MnZSM-5 catalyst(MnZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理的研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2022, **36**(4): 313–320.
- [12] Zhao Meng-meng(赵梦梦), Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhang Peng-ju(张鹏举), *et al.* Influence of SiO₂-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by co-precipitation method on SCR performance(共沉淀法掺杂 SiO₂ 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂 SCR 性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2017, **31**(3): 223–235.
- [13] Li Hang-hang(李航航), Zhao Wei(赵 炜), Wang Qian(王 谦), *et al.* Boron-modified vanadia/titania catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x(B 改性钒钛催化剂低温 NH₃-SCR 还原 NO_x)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2021, **35**(2): 121–129.
- [14] Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhao Meng-meng(赵梦梦), Yu Hai-tao(余海涛), *et al.* Effect of TiO₂ modulation by SnO₂ on the structure and SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts(SnO₂ 改性 TiO₂ 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂结构和 SCR 性能影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2017, **31**(1): 61–73.
- [15] Lee M S, Kim S I, Jeong B, *et al.* Ammonium ion enhanced V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction with ammonia[J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(10): 2677.
- [16] Zyrkowski M, Motak M, Samojeden B, *et al.* Deactivation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ DeNO_x catalyst under commercial conditions in power production plant[J]. *Energies*, 2020, **13**(23): 6200.
- [17] Zi Zhao-hui(訾朝辉), Zhu Bao-zhong(朱宝忠), Sun Yun-lan(孙 运 兰), *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over MnO_x/Al₂O₃ catalysts(MnO_x/Al₂O₃ 催化剂低温 SCR 脱硝性能)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2018, **32**(3): 249–260.
- [18] Yang Yang(杨 洋), Hu Zhun(胡 准), Mi Rong-li(米容立), *et al.* Effect of Mn loading on catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ in NH₃-SCR reaction(Mn 负载量对 nMnO_x/TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2020, **34**(4): 313–325.
- [19] Shi Guang(史 光), Zhu Fan(朱 繁), Yu Rui(喻 瑞). Research progress in sulfur tolerance of NH₃-SCR catalysts(NH₃-SCR 脱硝催化剂抗硫性能的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(4): 405–418.
- [20] Yu Y K, Yi X F, Zhang J L, *et al.* Application of ReO_x/TiO₂ catalysts with excellent SO₂ tolerance for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(15): 5125–5134.
- [21] Lin H F, Zhao S Y, Li J T, *et al.* The effect of SO₂ on the structural evolution of a supported Mn₂V₂O₇ catalyst and its DeNO_x performance[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(16): 5598–5605.

- [22] Fan H, Fan J, Chang T, *et al.* Low-temperature Fe-MnO₂ nanotube catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(19): 6553–6563.
- [23] Zheng J, Gui X. Potassium poisoning effects on sol-gel Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. *ChemistrySelect*, 2023, **8**(21): e202202315.
- [24] Guo R T, Wang Q S, Pan W G, *et al.* The poisoning effect of Na and K on Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃: A comparative study[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **317**: 111–116.
- [25] Jiang Y, Han D, Yang L, *et al.* Improving the K resistance effectively of CeO₂-TiO₂ catalyst by Nb doping for NH₃-SCR reaction[J]. *Process Saf Environ*, 2022, **160**: 876–886.
- [26] Zhang N Q, Li L C, Guo Y Z, *et al.* A MnO₂-based catalyst with H₂O resistance for NH₃-SCR: Study of catalytic activity and reactants-H₂O competitive adsorption[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **270**: 118860.
- [27] Lian Z H, Liu F D, He H, *et al.* Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperatures[J]. *Chem Eng J*, 2014, **250**: 390–398.

Promotion Effect of Nb-modification of MnTiO_x Catalysts in Low-temperature NH₃-SCR Reactivity and K-resistant

YU Rui^{1,2*}, ZHU Fan¹, SHI Guang¹, CUI Jun-ming², ZHANG Wei-ping²

(1. MCC Capital Engineering & Research Incorporation Ltd., Beijing 100176, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The flue gas from sintering process in the steel industry contains a large amount of nitrogen oxides (NO_x), which seriously damages the environment and threatens human health. The most effective DeNO_x method is selective catalytic reduction by NH₃ (NH₃-SCR). Among the numbers of NH₃-SCR catalysts, MnTiO_x catalyst exhibits excellent low-temperature activity and has good prospects for DeNO_x of sintering flue gas. However, in actual application, MnTiO_x is very sensitive to alkali metal (e.g. K) poisoning. Therefore, in this paper, MnTiO_x was modified by Nb to improve the resistance of alkali metal K poisoning. This paper investigated the effect of different Nb content on the NH₃-SCR reaction performance and K-resistance of MnTiO_x. The Nb-modified MnTiO_x catalysts showed significantly higher low-temperature NH₃-SCR performance and alkali metal K-resistance than the original catalyst. The results suggested that when the Nb/Ti mole ratio was less than 0.04, K-poisoning formed obvious K-Mn oxide species on the catalyst, reducing the number and strength of acidic sites, and decreasing the proportion of Mn⁴⁺ and active oxygen species, which might be responsible for the decreased reaction activity after K poisoning. Nb-modification increases the number and proportion of acidic sites, Mn⁴⁺, and active oxygen species on the catalyst, and the decrease of these species after K poisoning is significantly reduced, which leads to the improvement of the reaction activity and resistance to alkali metal K poisoning of the MnTiO_x catalysts after Nb-modification.

Key words: NH₃-SCR; low-temperature reactivity; K-resistance; MnTiO_x metal oxide; Nb-modification