



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210021

中图分类号 X511

文献标识码 A

孙朋琨, 张宇晴, 童华. Ce 掺杂对 MnO_x 在低温等离子体协同下的脱硝性能影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1533-1542. [SUN Pengkun, ZHANG Yuqing, TONG Hua. Effect of Ce doping on the denitrification performance of MnO_x in the presence of low temperature plasma[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1533-1542.]

Ce 掺杂对 MnO_x 在低温等离子体协同下的脱硝性能影响

孙朋琨, 张宇晴, 童华✉

北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

摘 要 低温等离子体活化反应气组分、改变催化反应历程, 甚至对催化剂本身产生影响, 从而使催化剂展现出一些优异特性。其中, 低温等离子体协同下的 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的高活性备受关注。采用水热沉积法合成纳米 Mn-Ce 催化剂, 在等离子体协同下对 NH_3 -SCR、 N_2 氧化、和 NO 氧化催化活性进行了考察与分析。结果表明, 纳米 Mn-Ce 催化剂比纳米 MnO_2 具有更宽的 SCR 活性区间、较好的水与硫耐受性。这是由于, 一方面 Ce 的引入促进了 MnO_2 分散; 另一方面, 等离子体产生的 O 活性物种能够增加 Mn-Ce 中 Mn^{4+} 和晶格氧含量, 从而触发更强快速 SCR 反应、促进 NO_x 消除。 SO_2 会消耗等离子体产生的活性物种, 并与 NH_3 反应, 从而阻碍 NO 转化, 但 Ce 掺杂会改变 Mn 基催化剂的晶型结构并提升抗硫性。本研究可为低温等离子体去除 NO 的实际应用提供参考。

关键词 低温等离子体; NH_3 -SCR; Mn-Ce 催化剂; 协同催化

大气中的氮氧化物是产生雾霾和酸雨的主要原因之一^[1]。 NH_3 -SCR 作为最有效的 NO_x 还原方法, 广泛应用于燃煤发电厂烟气净化等领域。低温等离子体 (NTP) 能够在 O_2 存在时产生非常高浓度的活性氧, NO 被活性氧 O 或 O_3 氧化为 NO_2 ^[2]。然而, 由于等离子体中存在大量高活性物质, 在转化过程中还会产生副产物 N_2O ^[3] 或发生逆反应抑制 NO 的去除^[4], 反应如式 (1)~(2) 所示。



等离子体-催化剂协同催化已被证明是一种有效提高催化效果的手段, 并且多种热催化领域的催化剂都已被证实会在与 NTP 结合时表现出协同作用^[5]。LI 等^[6]研究等离子体并提高了用烃类作为还原剂的 SCR 性能, 亦证明了等离子体通过产生醛提高了对 NO_x 的还原能力。ZHU 等^[7]的研究表明 NTP 和 Mn-Cu/ZSM5 催化剂的组合显著提高了 NO 的去除效率。等离子体-催化剂的协同效应还体现在等离子体的应用能使催化剂的形态发生变化^[8]、改变催化的反应途径^[9]。进一步研究发现, 催化剂的纳米特征能导致电场增强、多孔催化剂中微放电的形成及放电类型的改变^[10]。近年来, 由于过渡金属 Mn 具有多种氧化态, 能在 NH_3 -SCR 过程中提供自由电子而广泛应用于快速

收稿日期: 2022-10-08; 录用日期: 2023-02-17

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1807902)

第一作者: 孙朋琨 (1998—), 男, 硕士研究生, 807313146@qq.com; ✉通信作者: 童华 (1970—), 男, 博士, 副教授, tonghua@mail.buct.edu.cn

SCR的研究^[11]。CeO₂具有特殊的氧化还原能力和高储氧性能,也常被作为催化剂助剂用于各种催化反应^[12]。然而,目前低温等离子体作用下Ce掺杂对强化MnO_x基催化剂性能机制尚未清楚。

本研究合成纳米Mn基催化剂,通过其催化氧化性、SCR活性、XRD、XPS等表征与分析等手段以探讨Ce掺杂对MnO₂在等离子体中NH₃-SCR的作用,以及等离子体对该型催化剂产生结构变化的影响,同时对等离子体条件下催化剂疏水耐受性进行分析,以期NTP协同NH₃-SCR去除NO的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

本实验催化剂采用水热沉积法制备,将KMnO₄和Ce(NO₃)₃·6H₂O按照一定物质的量比例溶于去离子水中,将混合后的溶液密封放置在干燥箱中90℃反应24h。过滤洗涤后的样品在105℃干燥12h,并过筛得到40~60目催化剂。Mn和Ce的摩尔比为1/1,记作Mn-Ce,同时以相同方法制备α-MnO₂。上述样品在含SO₂气氛中反应后表示为MnO₂-PS、Mn-Ce-PS。

XRD表征采用德国Bruker公司的D8 Advance型X射线衍射仪,Cu Kα辐射源,扫描范围为2θ=3°~80°,管电流40 mA,管电压40 kV。XPS表征采用美国Thermo ESCALAB 250Xi对催化剂表面的元素组成、含量进行测定,光源为Al Kα(1 486.6 eV)射线,能谱采用C1s的标准结合能284.5 eV进行校正,采用Avantage软件对谱图进行分峰拟合。样品形貌使用日立SU8020型扫描电子显微镜分析,扫描工作电压为15 kV。

1.2 实验系统

催化剂活性测试装置由配气系统、等离子体反应装置和气体分析系统组成,“一段式”介质阻挡放电协同催化还原脱硝实验流程如图1所示。NH₃、NO、O₂、SO₂、H₂O及N₂平衡气模拟反应气体由质量控制器控制进入反应器。将装有去离子水的锥形瓶放在水浴锅中加热以产生水蒸气,通过氮气流与进料气体混合后通入反应器。反应在室温条件下进行,气体流量1 300 mL·min⁻¹,其中NO进口质量浓度为535.7 mg·m⁻³,NH₃进口质量浓度为265.6~607.1 mg·m⁻³,[NH₃]/[NO]为1,O₂为8%,SO₂进口质量浓度为1 142.9 mg·m⁻³,N₂为平衡气。进出口处气体浓度由Testo Pro.350烟气分析仪测量,O₃质量浓度由UV-1000V臭氧检测仪测得。

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体反应器由2个电极和1个石英管组成。石英管长200 mm,内径8 mm。高压电极是直径为2 mm的不锈钢棒,同轴安装在石英管内。石英管外紧密缠绕200目铜网作为负极,在等离子体反应器的放电区填充催化剂。

石英管外紧密缠绕200目铜网作为负极,在等离子体反应器的放电区填充催化剂。

1.3 性能评价指标

催化活性实验中,根据式(3)计算NO_x的转化率。放电能量密度(SIE)是低温等离子体降解NO效果评价的重要参数之一^[13],根据式(4)进行计算。NO、NH₃氧化率分别通过式(5)和(6)-计算。

$$\eta_{\text{NO}_x} = \left(\frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

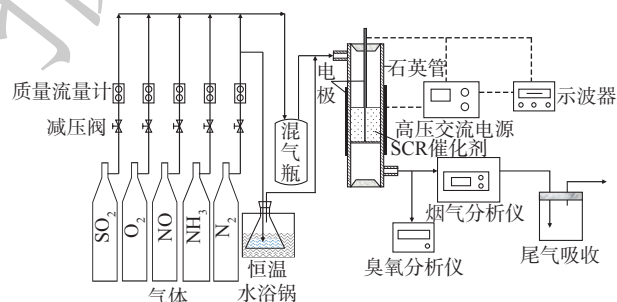


图1 实验系统流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

$$\text{SIE} = \frac{P}{Q} \quad (4)$$

$$\text{NO氧化率} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{out}} - [\text{NO}_2]_{\text{in}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{NH}_3\text{氧化率} = \frac{[\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中: η_{NO_x} 为 NO_x 去除率; P 为反应器放电功率, W; Q 为模拟废气的流速, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

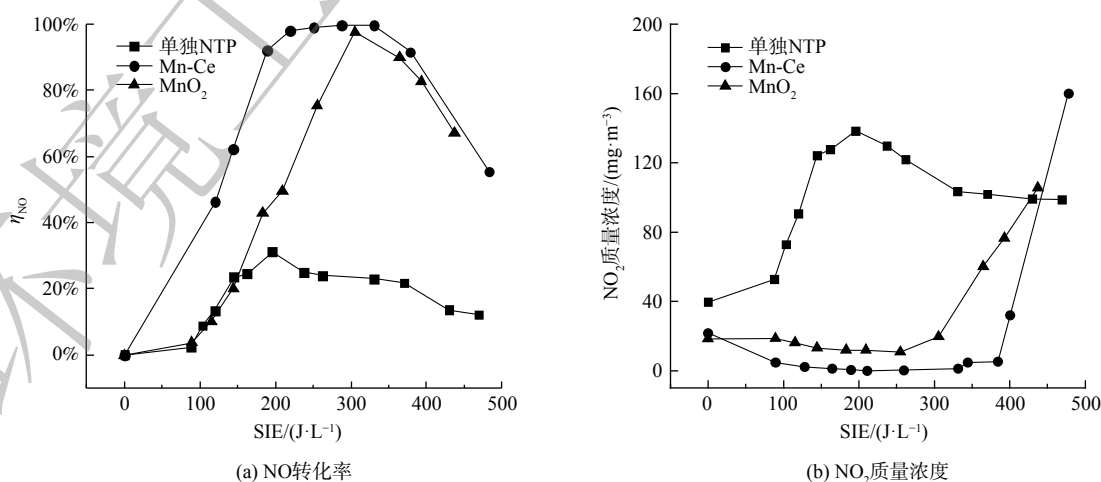
2 结果与讨论

2.1 低温等离子作用下的 NH_3 -SCR 反应

图2比较了在低温等离子条件下无催化剂、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 及 Mn-Ce 催化剂在 NO 转化率和 NO_2 质量浓度的变化。当没有催化剂参与反应时, 图2(a) 显示出 NO 的转化率最高只有 25%, 仅依靠高能电子与气体组分碰撞产生的活性粒子与 NO 反应^[13], NO 转化率低。由于 O_2 的解离能为 4.81 eV, 小于 N_2 的解离能 9.79 eV^[14], 在能量密度较小时, O_2 比 N_2 更容易解离, NO 主要通过 O 和 O_3 生成 NO_2 。因此, 从图2(b) 可发现, 在 SIE 达到 $200 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前, NO_2 质量浓度一直升高。其反应机理可如式 (7)~(10) 所示^[15]。



当在反应器中加入催化剂后, NO 的去除率均得到了较大幅度的提升。图2(a) 表明 MnO_2 催化剂在 $300 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最高 NO 转化率 97%。同时, 图2(b) 表明, 在 SIE 达到 $280 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前, NO_2 质量浓度维持在约 $16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 保持不变。这说明 NO 没有被大量氧化。但 MnO_2 催化剂能量密度反应窗口较窄, SIE 仅为约 $300 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而图2(a) 显示 Mn-Ce 催化剂在 $200 \sim 380 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 下保持了 90% 以上的 NO 转化率, 并且在 $380 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 前 NO_2 质量浓度均小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与单纯等离子体放电相比, 能量密度相对较低时, Mn-Ce 催化剂使得 NO_2 质量浓度大幅降低。这表明由 NO 氧化产生的 NO_2 通过快速 SCR 反应参与了 NO 的去除。



注: 反应条件为NO质量浓度 $535.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NH_3 质量浓度 $304.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 O_2 体积分数8%、 N_2 为平衡气, 空速为 $78\,600 \text{ h}^{-1}$ 。

图2 不同催化剂的 NO 转化率和 NO_2 浓度与能量密度关系

Fig. 2 Relationship between NO conversion rate and NO_2 concentration and energy density of different catalysts

比较图3中填充催化剂前后反应器伏安特性曲线发现,随着电压的升高,放电通道的数量和强度均增加,故放电电流也随之增加。催化剂的加入引起催化剂表面附近电场的增强,这是由于催化剂颗粒表面的局部高曲率,以及在介电材料存在引起的电荷累积和极化效应^[16]。这也表明催化剂存在时放电起始电压更低,并且前期在相同电压下产生的电流更大。

2.2 催化氧化 NO 活性

JANSSENS 等^[17]发现,当反应温度为 200 ℃ 时, NH_3 -SCR 反应可被认为是 NO 氧化和快速 SCR 反应的耦合,即发生反应 $2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。因此,催化剂对 NO 的催化氧化活性可决定其 NH_3 -SCR 反应的活性。为此,进行了等离子协同下 NO 氧化活性测试,结果如图4所示。

在无催化剂存在时,NO 氧化率随能量密度变化关系与图2曲线变化一致。这也说明了空管反应器中 NO 的浓度变化主要由等离子体产生的活性粒子对 NO 的氧化而引起。3 种条件下 NO 氧化活性的顺序为: $\text{Mn-Ce} > \text{MnO}_2 > \text{无催化剂}$,这与其 NTP-SCR 活性基本一致。2 种催化剂对 NO 的氧化率均随能量密度的增加而上升,且 Mn-Ce 的 NO 氧化率要明显高于 MnO_2 。这表明 Ce 的引入提高了 Mn 基催化剂的 NO 氧化活性,从而使其在低温下具有较高的 NH_3 -SCR 活性。同时,图2表明,能量密度大于 $300 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 MnO_2 和 Mn-Ce 的 NO 转化率开始下降,这是由于能量密度的增加使得 Mn 基催化剂氧化 NH_3 生成 NO,如图5所示。

2.3 催化氧化 N_2 活性

在 NTP 协同催化去除 NO 过程中,影响催化剂性质及 NO 去除反应路径的主要是等离子体放电产生的 O 活性物种^[18]。以 N_2/O_2 为气体组分,分析比较 NTP 放电过程中不同催化剂体系中物质变化及反应前后 Mn-Ce 性质的变化,进而研究 NTP 对催化剂的影响,结果如图6所示。在没有催化剂的条件下,随着能量密度的增加, NO_2 在能量密度为 100~

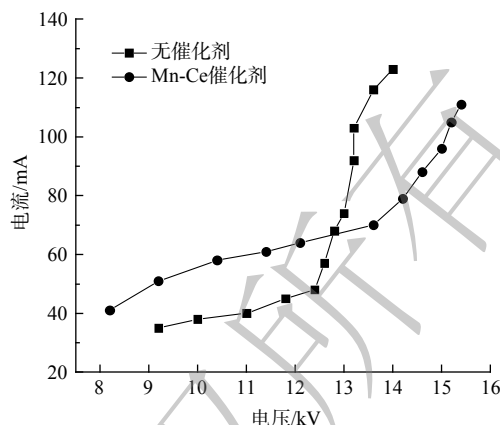
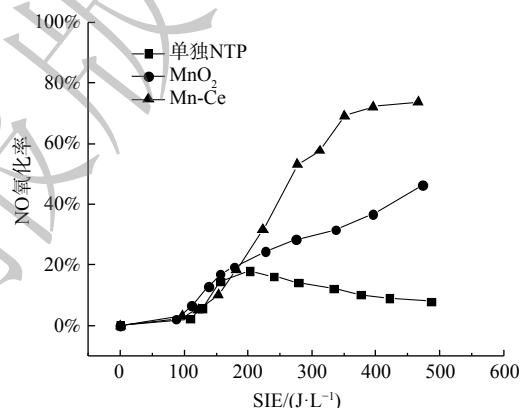


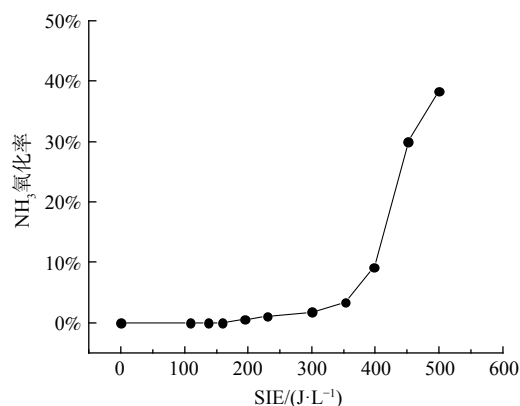
图3 空管放电和 Mn-Ce 催化剂体系放电伏安特性曲线
Fig. 3 Voltammetry characteristics of empty tube discharge and Mn-Ce catalyst system



注: 反应条件为 NO 质量浓度 $535.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, O_2 体积分数 8%, N_2 为平衡气, 空速为 $78\,600 \text{ h}^{-1}$ 。

图4 NO 催化氧化活性

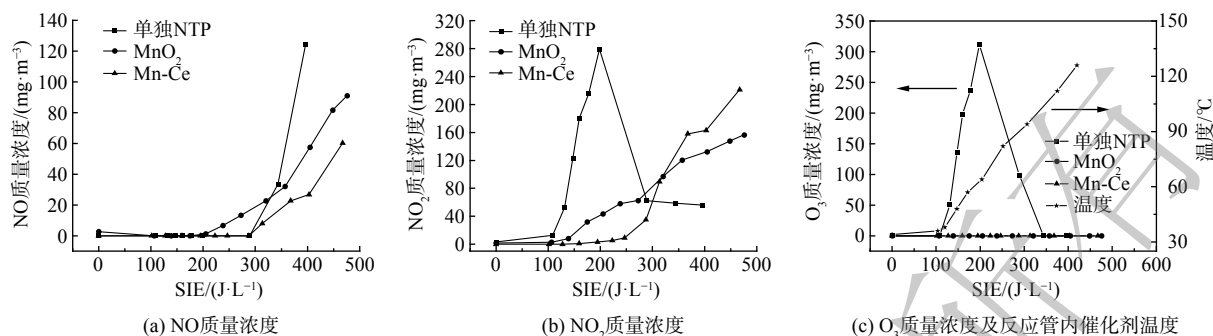
Fig. 4 Catalytic oxidation activity of NO



注: 反应条件为 NH_3 质量浓度 $304.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, O_2 体积分数 8%, N_2 为平衡气, 空速为 $78\,600 \text{ h}^{-1}$ 。

图5 Mn-Ce 催化剂氨氧化率

Fig. 5 Ammonia oxidation rate of Mn-Ce catalyst



注: 反应条件为O₂体积分数8%, N₂为平衡气, 空速为78 600 h⁻¹。

图6 N₂/O₂反应体系中NO、NO₂、O₃含量及温度随能量密度的变化关系

Fig. 6 Variation of NO, NO₂ and O₃ contents with energy density in N₂/O₂ reaction system

200 J·L⁻¹时发生急剧上升, 此段NO始终没有产生, 并且O₃含量变化趋势基本上与NO₂吻合。这说明在臭氧存在时更容易形成NO₂而不是NO。随能量输入的增加, 反应管内温度上升臭氧开始分解, 体系中NO含量开始上升。

在Mn-Ce催化体系中, NO₂在能量密度159 J·L⁻¹开始生成, 此初始值高于无催化时生成NO₂的初始能量密度。JIA等^[19]发现, 臭氧在不同晶型的Mn基催化剂表面均会发生分解, 在Mn-Ce催化剂测试过程中一直没有检测到臭氧存在, 这也证明了能量密度低时NO₂的生成与臭氧相关。在Mn-Ce体系中, 能量密度为287 J·L⁻¹时检测到NO的存在, 与无催化剂存在时NO产生的初始能量密度相近, 因此臭氧对NO的产生影响较小。在能量密度为300~400 J·L⁻¹时, 3种体系中NO生成量关系为无催化剂>MnO₂催化剂>Mn-Ce催化剂。Mn原子通过氧化过程将增加了电子转移到臭氧中的能力, 这导致臭氧更快被分解为原子^[20], 促进了NO向NO₂的氧化。

2.4 低温等离子对Mn-Ce催化剂的影响

DBD放电产生等离子体会对催化剂产生影响, 改变催化剂的表面性质^[21]。化学吸附氧在催化还原过程中发挥了重要的作用。图7(a)显示了在N₂/O₂气氛中经等离子体处理前后Mn-Ce催化剂O1s区域的XPS光谱。DANIELLE等^[22]发现, 结合能在531 eV的O1s峰属于化学吸附氧(O_{ad}), 结合能在529.5 eV的峰归属于晶格氧(O_b)。与新鲜催化剂相比, 等离子体处理后的O_{ad}/O_b从0.61下降到0.54, 由于Mn-Ce催化剂的加入导致臭氧浓度减少, 因此催化剂化学吸附氧含量的变化可能由催化剂分解臭氧而产生。臭氧在Mn基催化剂上的分解会使部分Mn³⁺可转化为Mn⁴⁺, 发生反应式见式(13)和(14)。此过程导致晶格氧O_b的增加^[23]。因此, 可初步得出引起Mn价态的变化是臭氧分解对催化剂的主要影响, 这也与Mn的价态变化结果相对应。

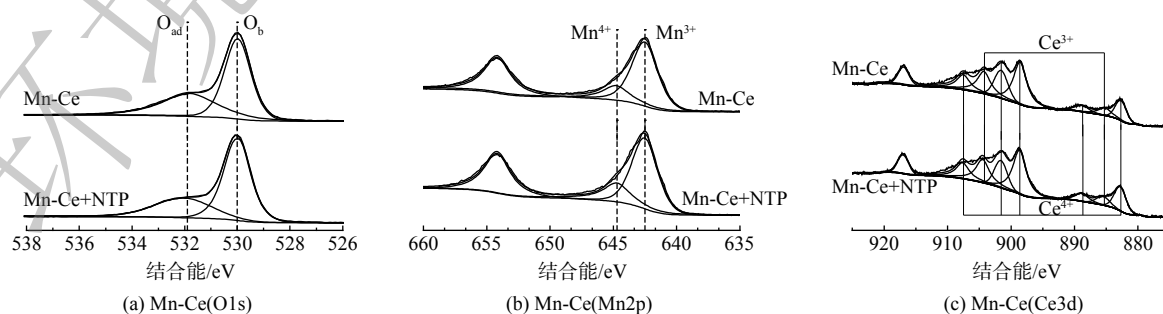


图7 Mn-Ce催化剂放电反应前后XPS谱图

Fig. 7 XPS spectra of Mn-Ce catalyst before and after discharge reaction



催化剂上 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 光谱如图 7(b) 所示, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰经过分峰拟合后, 分成 Mn^{4+} (644.7 eV) 和 Mn^{3+} (642.5 eV)。比较等离子体反应前后 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的比例发现, Mn^{4+} 的比例增加。有研究表明, Mn^{4+} 组分对 NO 的氧化有明显的作用^[24], 并且 Mn^{4+} 含量的增加相应的晶格氧含量也会增加, 对应 XPS 结果中 $\text{O}_\beta/\text{O}_{\text{ad}}$ 比例的增大。

YANG 等^[20] 发现, Ce^{3+} ($3d^{10}4f^1$ 初始电子态) 对应位于 903.7 eV 和 885.3 eV 结合能的能带, 而结合能位于 907.4 eV、901.1 eV、898 eV、888 eV 和 882.1 eV 的峰对应于 Ce^{4+} 离子。 Ce^{3+} 取代 Ce^{4+} 时会造成晶格缺陷, 有利于表面氧空位的形成, 可加快活性氧的流动性。图 7(c) 显示等离子处理后催化剂 $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+})$ 比例增加了 1.23%, 这表明其更容易吸附氧物质和活化还原剂。

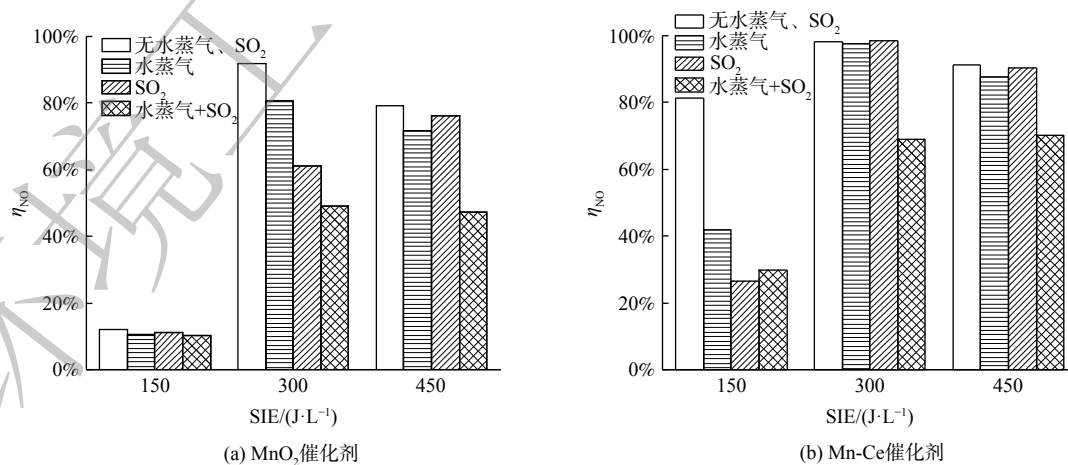
2.5 抗中毒性能

图 8 说明了 H_2O 和 SO_2 在不同能量密度下对 2 种催化剂的 SCR 活性的影响。结果表明, 与单独存在 H_2O 或 SO_2 的情况相比, 初始气体中 H_2O 和 SO_2 的共存更明显地导致了 SCR 活性的降低。当系统中存在 H_2O 时, SO_2 能被 $\text{O}^\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化, 发生反应式为式 (15) 和 (16)。氧化产物能与水反应生成 H_2SO_4 ^[25]。



造成催化剂失活的原因可能是还原剂 NH_3 与 SO_2 氧化生成的硫酸根离子在催化剂表面生成硫酸盐, 覆盖催化剂活性位点并减少了参与还原 NO 反应的氨量。另外, 催化剂的活性组分可能在 SO_2 和 H_2O 存在的条件下流失并硫酸化, 从而导致催化剂造成不可逆失活。

为分析等离子体条件下 H_2O 和 SO_2 造成催化剂失活的原因, 在不同的氨气初始含量下进行 SO_2 瞬态响应实验, 能量密度为 $300 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果如图 9 所示。当使用 MnO_2 催化剂时, NH_3 初始质量浓度的改变对催化剂脱硝活性及对 H_2O 和 SO_2 的耐受性显示出一定的差别。 NH_3 量小于初始



注: 反应条件为 NO 质量浓度 $535.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NH_3 质量浓度 $304.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 O_2 体积分数 8%、水蒸气体积分数 10%、 SO_2 质量浓度 $1144.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 N_2 为平衡气, 空速为 78600 h^{-1} 。

图 8 水蒸气和 SO_2 对不同催化剂 NO 去除效率的影响

Fig. 8 Effects of steam and SO_2 on NO removal efficiency of different catalysts

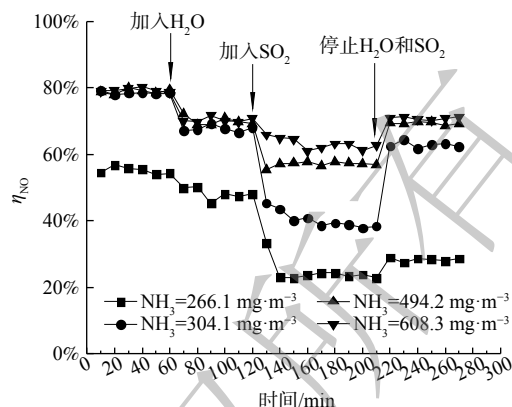
NO量时表现出最低的NO转化率,并且加入H₂O和SO₂后,根据NO_x含量变化看出反应器中不再发生SCR反应,NO的转化全部归于等离子体对NO的氧化。当NH₃/NO>1时,水蒸气对等离子催化脱硝的影响与氨含量无关。这表明通入的氨首先被SO₂消耗,过剩的氨参与NO的还原。中断SO₂和H₂O的通入后,MnO₂不能恢复到初始活性,造成了不可逆失活。ZOU等^[26]发现,当烟气中同时存在NO和SO₂时,SO₂的吸附能力远高于NO,故SO₂占据Mn的活性位点,催化剂被硫酸化。

使用Mn-Ce催化剂时,与MnO₂相比,在不同氨浓度下均能得到最高的NO转化率(图10)。水蒸气的加入对Mn-Ce催化剂转化NO只有非常微弱的影响。当NH₃质量浓度为227 mg·m⁻³时,水蒸气和SO₂的加入造成NO去除率下降,但与MnO₂反应结果不同。如图11所示,Mn-Ce体系中NO_x转化率并未降至0,而是维持在约18%,氨并未完全被SO₂消耗。在停止通入水蒸气和SO₂后,Mn-Ce催化剂的NO转化率能够恢复至初始水平。Mn-Ce催化剂与MnO₂相比显示出更高的脱硝活性及耐水耐硫性。这可能是由于Ce的掺杂提高了MnO_x的分散性及活性位点数量^[27],并且Ce与SO₂反应更敏感,因此在催化剂表面上减少了NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄的形成^[28]。

2.6 催化剂结构与形貌分析

等离子体反应前后的催化剂XRD光谱如图12所示。反应前MnO₂的XRD衍射峰尖锐且较窄,这说明MnO₂有非常明显的结晶,对照α-MnO₂的标准特征峰,所得MnO₂的XRD图谱与其标准图谱完全一致,结合图13(a)和(c),制备的MnO₂为α-MnO₂纳米棒。当气体组分中存在SO₂放电反应后,MnO₂的XRD图谱出现了新的衍射峰,已证明为MnSO₄。该物质的生成引起了催化剂表面形貌的改变,并且减少了催化剂中活性组分Mn的位点数量造成催化剂活性降低。同时,对比放电前后MnO₂的XRD图谱发现,经过放电使得对应的峰更加尖锐和宽泛。等离子作用后杂峰的出现表明放电对催化剂产生了负面影响。

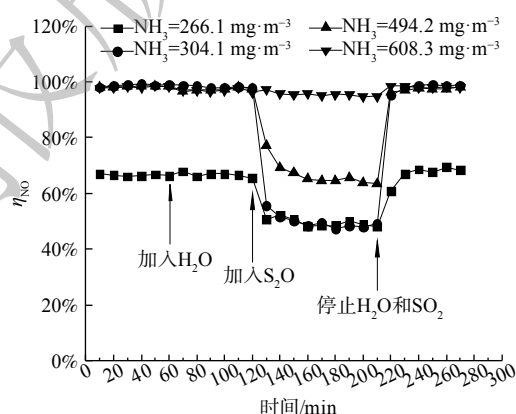
Mn-Ce和Mn-3Ce催化剂XRD图谱表明,掺杂Ce后催化剂的衍射峰较宽。这说明2种催化剂的结晶度都不高,并且Mn-Ce催化剂中未出现MnO₂特征峰。28.4°、47.4°和56.3°代表了CeO₂的典型特征峰。其中,28.4°以结晶形式出现(111)晶面的立方体二氧化铈。对比反应前后Mn-Ce、Mn-3Ce可知,锰氧化物和铈氧化物未出现明显的新衍射峰。这表明晶格未发生变化,加入硫后附着在表面的硫酸盐以无定型态分散分布。



注:反应条件为NO质量浓度535.7 mg·m⁻³、O₂体积分数8%、水蒸气体积分数10%、SO₂质量浓度1 144.1 mg·m⁻³,空速=78 600 h⁻¹,N₂为平衡气。

图9 不同NH₃浓度下H₂O和SO₂对MnO₂催化剂NTP-SCR的影响

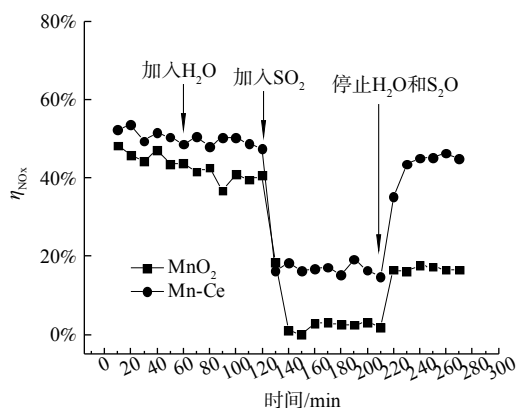
Fig. 9 Effects of H₂O and SO₂ on MnO₂ catalyst NTP-SCR under different ammonia concentrations



注:反应条件为NO质量浓度535.7 mg·m⁻³、O₂体积分数8%、水蒸气体积分数10%、SO₂质量浓度1 144.1 mg·m⁻³,空速为78 600 h⁻¹,N₂为平衡气。

图10 不同氨浓度NH₃条件下H₂O和SO₂对Mn-Ce催化剂NTP-SCR的影响

Fig. 10 Effects of H₂O and SO₂ on Mn-Ce catalyst NTP-SCR under different ammonia concentrations



注：反应条件为NO质量浓度535.7 mg·m⁻³、NH₃质量浓度266.1 mg·m⁻³、O₂体积分数8%、水蒸气体积分数10%、SO₂质量浓度144.1 mg·m⁻³、N₂为平衡气，空速为78 600 h⁻¹。

图 11 不同催化剂在 H₂O 和 SO₂ 条件下的 NO_x 转化率

Fig. 11 NO_x conversion of different catalysts under H₂O and SO₂ conditions

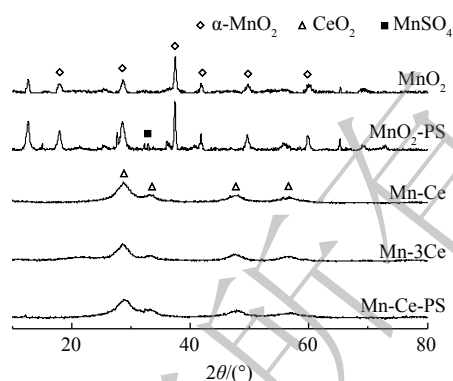


图 12 MnO₂ 和 Mn-Ce 催化剂加入 SO₂ 前后 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of MnO₂ and Mn-Ce catalysts before and after adding SO₂

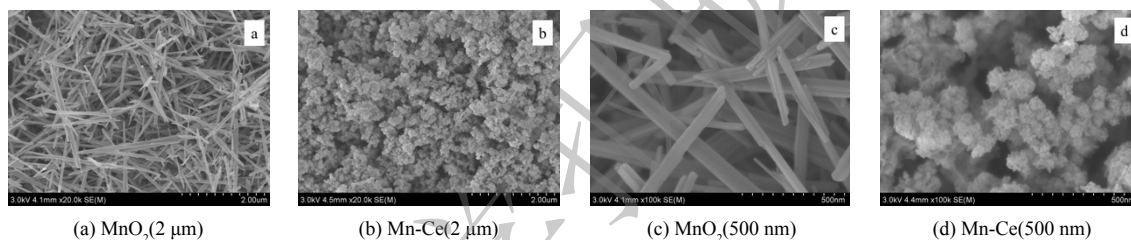


图 13 MnO₂ 和 Mn-Ce 催化剂 SEM 图

Fig. 13 SEM micrographs of the catalysts

与 MnO₂ 相比, Mn-Ce 催化剂的锰衍射峰消失。这说明 MnO_x 以无定型形式存在, 这可能是由于锰氧化物高度分散在催化剂表面、锰氧化物已进入氧化铈的晶格中所导致。结合图 13 (b) 和 (d), Mn-Ce 催化剂为纳米花形貌, 并且拥有更丰富的孔结构。Ce 掺杂后对催化剂的结晶度和结晶粒度产生了影响, 削弱了等离子体和 SO₂ 对催化剂晶型结构的负面影响, 从而提高了催化活性。

2.7 脱硝机理分析讨论

与普通的 SCR 反应不同, 等离子体协同条件下会改变气体组分和催化剂性能。等离子体在空管部分能产生多种活性粒子, 直接与 NO 发生碰撞^[18]。在此过程中, NO 大部分被转化为 NO₂。除了 NO 在高能粒子作用下被氧化为 NO₂ 之外, 部分 NO 也能在 Mn-Ce 催化剂的晶格氧上氧化为 NO₂, 并且 Mn 基催化剂中的 Mn⁴⁺有利于 NO 氧化为 NO₂。在 SCR 反应中, Mn⁴⁺被还原为 Mn³⁺, 在 O₃ 和 O 自由基等活性物质作用下 Mn³⁺可快速氧化为 Mn⁴⁺, 从而加速了 NO 催化氧化和快速 SCR 反应。快速 SCR 反应方程式如式 (17)、(18) 所示^[29]。



3 结论

1) 相比与单独等离子体放电和 MnO₂, Mn-Ce 催化剂协同低温等离子体脱硝过程中拥有更高的脱硝效率和更宽的 SCR 反应活性区间。在室温、200~380 J·L⁻¹ 条件下, Mn-Ce 催化剂的 NO 去除率保持在 90% 以上。2) 在低温等离子体条件下, Mn-Ce 催化剂氧化 NO 能力更强, 会促进“快速

SCR”反应发生。3) Mn-Ce 催化剂能分解等离子体产生的 O₃, 并使 Mn-Ce 上的 Mn⁴⁺和晶格氧含量更高, 更有利于 NO 的催化还原。4) SO₂ 的加入会被等离子体氧化并首先消耗 NH₃, 从而阻碍 SCR 反应的发生。Ce 的掺杂能减少硫酸盐的生成, 改变催化剂的晶型和微观形貌, 增加活性位点的数量, 使得耐水耐硫性得到提升。

参考文献

- [1] LIU Z S, YU F, MA C H, et al. A Critical Review of Recent Progress and Perspective in Practical Denitration Application[J]. *Catalysts*, 2019, 9: 771-810.
- [2] SCHIEFERSTEIN M, KOHSE-HÖINGHAUS K, STUHL F. Temperature Dependence of the Rate Constants of the Reaction O+NO+M→NO₂+M (M = He, NO, N₂, CH₄)[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1983, 87: 361-366.
- [3] TALEBIZADEH P, BABAIE M, BROWN R, et al. The role of non-thermal plasma technique in NO_x treatment: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 886-901.
- [4] JIANG B Q, ZHAO S, WANG Y L, et al. Plasma-enhanced low temperature NH₃-SCR of NO_x over a Cu-Mn/SAPO-34 catalyst under oxygen-rich conditions[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 286: 119886.
- [5] WALLIS A E, WHITEHEAD J C, ZHANG K. Plasma-assisted catalysis for the destruction of CFC-12 in atmospheric pressure gas streams using TiO₂[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 113: 29-33.
- [6] LEE B J, KANG H-C, JO J, et al. Consideration of the role of plasma in a plasma-coupled selective catalytic reduction of nitrogen oxides with a hydrocarbon reducing agent[J]. *Catalysts*, 2017, 7: 325-339.
- [7] ZHU T, ZHANG X, NIU W F, et al. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ Using a Combination of Non-Thermal Plasma and Mn-Cu/ZSM5 Catalyst[J]. *Catalysts*, 2020, 10: 1044-1060.
- [8] GUO Y F, YE D Q, CHEN K F, et al. Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ[J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2006, 245: 93-100.
- [9] WANG L, ZHAO Y, LIU C Y, et al. Plasma driven ammonia decomposition on a Fe-catalyst: eliminating surface nitrogen poisoning[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3787-3789.
- [10] TU X, WHITEHEAD J C. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2012, 125: 439-448.
- [11] ZHOU C C, ZHANG Y P, WANG X L, et al. Influence of the addition of transition metals (Cr, Zr, Mo) on the properties of MnO_x-FeO_x catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by Ammonia[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 392: 319-324.
- [12] WANG K L, LIU X Z, TU S H, et al. Low temperature catalytic performance of manganese and cerium complex oxide catalyst towards toluene[C]// Shenzhen: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020: 431-438.
- [13] TALEBIZADEH P, RAHIMZADEH H, ANAGHIZI S J, et al. Experimental study on the optimization of dielectric barrier discharge reactor for NO_x treatment[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23: 3283-3293.
- [14] LIN H, GAO X, LUO Z Y, et al. Removal of NO_x with radical injection caused by corona discharge[J]. *Fuel*, 2004, 83: 1349-1355.
- [15] CAO X, ZHAO W X, ZHANG R X, et al. Conversion of NO with a catalytic packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. *Plasma Science and Technology*, 2017, 19: 67-74.
- [16] LIANG W J, MA L, LIU H, et al. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(10): 1390-1395.
- [17] JANSSENS T V W, FALSIG H, LUNDEGAARD L F, et al. A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 2832-2845.
- [18] WANG J G, YI H H, TANG X L, et al. Oxygen plasma-catalytic conversion of NO over MnO_x: Formation and reactivity of adsorbed oxygen[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100: 227-231.
- [19] JIA J B, ZHANG P Y, CHEN L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 189: 210-218.
- [20] YANG C, YANG J, JIAO Q R, et al. Promotion effect and mechanism of MnO_x doped CeO₂ nano-catalyst for NH₃-SCR[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 4394-4401.
- [21] WITVROUWEN T, PAULUSSEN S, SELS B. The use of non-equilibrium plasmas for the synthesis of heterogeneous catalysts[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9(8): 750-760.
- [22] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2: 1319-1324.
- [23] KONOVA P, STOYANOVA M, NAYDENOV A, et al. Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2006, 298: 109-114.
- [24] TANG X L, GAO F Y, XIANG Y, et al. Low temperature catalytic oxidation of nitric oxide over the Mn-CoO_x catalyst modified by

- nonthermal plasma[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 64: 12-17.
- [25] DING J, ZHONG Q, ZHANG S L. Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by catalytic ozonation over Ce-Ti catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 128: 449-455.
- [26] ZUO J L, CHEN Z H, WANG F R, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over novel Mn-Zr mixed oxide catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 2647-2655.
- [27] YANG X C, XIAO H P, LIU J, et al. Influence of Ce-doping on MnO_x -ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO/NO_2 with NH_3 [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 125: 1071-1084.
- [28] FRANCE L J, YANG Q, LI W, et al. Ceria modified FeMnO_x —Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 206: 203-215.
- [29] ZHU L, YANG H, ZHONG Z P, et al. NH_3 -SCR performance of Mn-Fe/ TiO_2 catalysts at low temperature in the absence and presence of water vapor[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2016, 227: 476.
- (责任编辑: 靳炜, 宋冀营)

Effect of Ce doping on the denitrification performance of MnO_x in the presence of low temperature plasma

SUN Pengkun, ZHANG Yuqing, TONG Hua*

School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author, E-mail: tonghua@mail.buct.edu.cn

Abstract Non-thermal plasma activates the reaction gas components, changes the catalytic reaction process, and even affects the catalyst itself, thus reflecting some excellent characteristics. Among them, the high activity of NH_3 selective catalytic reduction of NO_x under the cooperation of non-thermal plasma has attracted much attention. In this study, nano-Mn-Ce catalysts were synthesized by hydrothermal deposition to investigate the catalytic activities of NH_3 -SCR, oxidation activities of N_2 and NO under the cooperation of plasma. The results showed that nano-Mn-Ce had wider SCR activity interval and better water and sulfur tolerance than nano- MnO_2 . The reason was that, on the one hand, the introduction of Ce could promote the dispersion of MnO_2 , and on the other hand, the O-active species produced by plasma could increase the content of Mn^{4+} and lattice oxygen in Mn-Ce, thereby triggering a stronger fast SCR reaction and promoting NO_x elimination. SO_2 consumed the active species generated by plasma and react with NH_3 , thus hindering NO conversion. However, Ce doping changed the crystal structure of Mn-based catalyst and improved sulfur resistance. This study can provide reference for the practical application of non-thermal plasma removal of NO .

Keywords non-thermal plasma; NH_3 -SCR; Mn-Ce catalyst; synergistic catalysis