

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023092401 CSTR:32061.14.hjhx.2023092401

安风霞, 陈辉, 张强. MnO_x/Ce-ZrO₂ 低温 SCR 催化剂的镁中毒及再生实验[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1074-1082.

AN Fengxia, CHEN Hui, ZHANG Qiang. Experimental study on magnesium poisoning and regeneration of MnO_x / Ce-ZrO₂ low-temperature SCR catalyst[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 1074-1082.

MnO_x/Ce-ZrO₂ 低温 SCR 催化剂的镁中毒及再生实验*

安风霞^{1,2} 陈 辉¹ ** 张 强¹

(1. 国家能源集团科学技术研究院有限公司, 南京, 210023; 2. 东南大学 能源与环境学院, 南京, 210096)

摘要 锰基氧化物在低温下去除 NO 的高活性和高选择性得到了较多的研究, MnO_x/Ce-ZrO₂ 低温催化剂具有很好的抗 H₂O 和 SO₂ 性能, 但烟气中存在的碱土金属 (Mg、Ca) 会造成催化剂的中毒。为了深入探究碱土金属 (Mg) 对催化剂性能的影响和中毒催化剂的再生机理, 并进一步对中毒催化剂进行再生实验, 探究其再生机理, 采用共沉淀法制备了 MnO_x/Ce-ZrO₂ 催化剂, 并用浸渍法模拟不同负载量的碱土金属 Mg 对催化剂中毒程度的影响。结果表明, Mg 的添加会导致催化剂中毒, 且负载量越大, 中毒程度越深。运用 BET、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、XPS 等手段对新鲜催化剂和中毒催化剂进行了表征。结果表明, 虽然 Mg 中毒后的催化剂晶型未发生变化, 但其比表面积和 Lewis 酸位酸量降低、氧化还原能力减弱、表面吸附氧浓度减少, 导致催化剂的失活。对 Mg 负载量为 0.2 的催化剂的再生实验表明, 酸洗后脱硝活性有了很大程度的恢复, 在 180 ℃ 之后甚至超过了新鲜催化剂的效率。BET 和 NH₃-TPD 结果表明, 酸洗之后的中毒催化剂的比表面积和表面酸度基本恢复到新鲜催化剂的水平, 这是催化剂活性恢复的主要原因。

关键词 SCR 催化剂, 失活, 中毒, 再生, 碱土金属。

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Experimental study on magnesium poisoning and regeneration of MnO_x / Ce-ZrO₂ low-temperature SCR catalyst

AN Fengxia^{1,2} CHEN Hui¹ ** ZHANG Qiang¹

(1. China Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing, 210023, China; 2. College of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract The high activity and high selectivity of manganese-based oxides in removing NO at low temperature have been studied. MnO_x/Ce-ZrO₂ low temperature catalyst has good anti-H₂O and SO₂ performance, but the alkali soil metals (Mg, Ca) existing in flue gas will cause the poisoning of catalyst. In order to further explore the influence of alkali soil metal (Mg) on the performance of catalyst, and the regeneration mechanism of poisoning catalyst, and further explore the regeneration mechanism, MnO_x/Ce-ZrO₂ catalyst was prepared by precipitation method, and the influence of alkali soil metal Mg on the degree of poisoning. The results showed that the addition of Mg can cause catalyst poisoning, and the deeper the load is. BET, XRD, by other means, H₂-TPR, NH₃-TPD, XPS and so on. The results showed that although the crystal form of the catalyst did not change after Mg poisoning, its specific surface area and Lewis acid amount, reduced redox capacity, and reduced

2023年9月24日收稿(Received: September 24, 2023).

* 国家重点研发专项 (2022YFC3701504) 资助。

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFC3701504).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: 649156385@qq.com

surface adsorbed oxygen concentration led to the inactivation of the catalyst. Regeneration experiments with the catalyst with a Mg load of 0.2 showed a substantial recovery of denitrification activity after acid wash, even exceeding the efficiency of the fresh catalyst after 180°C. BET and NH₃-TPD results show that the specific surface area and surface acidity of the poisoned catalyst are basically restored to the level of fresh catalyst, which is the main reason for the recovery of catalyst activity.

Keywords SCR catalyst, deactivation, poisoning, regeneration, alkaline-earth metals.

氮氧化物(NO_x)主要来源于化石燃料的燃烧,会形成酸雨,导致光化学烟雾,产生温室效应等^[1-3],极大的威胁了人体健康和生态环境。目前应用最为广泛的脱硝技术之一是选择性催化还原法(SCR), $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂应用较广泛,活性较高,活性温度窗口窄(300—400 °C),催化剂安装在电厂锅炉除尘和脱硫设备之前,烟道气中存在大量的飞灰和SO₂,容易导致催化剂失活,降低催化剂的使用寿命,增加运行成本^[4-5]。而且,钒基催化剂毒性大,高温条件下易挥发性及其产生的会造成环境的二次污染。因此,开发新型的可以置于脱硫和除尘设备之后的低温 SCR 催化剂已经成为烟气脱硝研究的热点。

近年来,锰基氧化物因其在低温下去除 NO 的高活性和高选择性得到了广泛的研究^[6-8]。然而 MnO_x 比表面积较小,催化剂结构不稳定,并且易被 SO₂ 和 H₂O 等中毒,因而在实际应用中不适宜单独使用。Baidya 等^[9-10]研究表明, Ce-ZrO₂ 载体是三效催化剂中的常用载体,铈具有优异的储氧能力和较好的氧化还原性质,铈的掺杂增大了催化剂表面活性氧浓度,从而增强催化剂对 NH₃ 的吸附能力,并且能减少催化剂在煅烧过程中比表面积的损失,提高催化剂的低温催化活性。Shen 等^[11]的研究成果指出铈可以改善催化剂抗 SO₂ 的性能。Kambur 等^[12]认为锆不但氧离子传导能力强,而且能改善催化剂的热稳定性和机械性能,因此广泛应用于催化行业。另外,Liu 等^[13]研究表明,锆铈的共掺杂显著提高了晶格氧的传导能力,进而提高对 NO 的催化能力。相关文献^[14-15]表明 Ce-ZrO₂ 载体在三效催化剂系统中取得了良好的效果。因此,本文将 Mn 负载在 Ce-ZrO₂ 载体上,研究其低温 SCR 催化活性。

低温 SCR 催化剂可布置在脱硫设备之后,但脱硫后烟气中存在的碱土金属(Mg、Ca)仍会造成催化剂的中毒。Yang 等^[16]研究成果表明,碱土金属易沉积在催化剂表面,堵塞孔道,从而影响 SCR 的性能。南开大学张晓鹏^[17]对烟气中 H₂O 和 SO₂ 对低温催化剂的毒化作用、机理、影响程度进行了研究, $\text{Mn}/\text{Ce-ZrO}_2$ 低温催化剂具有很好的抗 H₂O 和 SO₂ 性能。杨志琴^[18]对以纳米 ZrO₂ 为载体的低温 SCR 催化剂的制备及性能进行了研究,研究结果表明,8%Fe-10% MnO_x -CeO₂-ZrO₂ 催化剂具有良好的低温活性和热稳定性,可用于 SO₂ 含量较低的烟气的低温脱硝处理,研究结果也为以纳米 ZrO₂ 为载体的 SCR 催化剂的工业化应用奠定了实验研究基础和理论依据。目前关于碱土金属对低温 SCR 催化剂中毒特性的研究报道还较少,因此开展此方面的研究具有重要的现实意义^[19]。

因此,本文利用模拟中毒法使 $\text{MnO}_x/\text{Ce-ZrO}_2$ 中毒,通过活性测试和 N₂-BET, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, XPS 等表征测试研究了 Mg 对催化剂性能的影响,同时考察了再生实验,探究其再生机理,旨在为催化剂中毒和再生的应用提供理论基础。

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 催化剂的制备

Ce-ZrO_2 载体的制备: 室温条件下,将定量的 Ce(NO₃)₂ 和 Zr(NO₃)₂(摩尔比 Ce:Zr=9:1)溶解于去离子水中,磁力搅拌条件下,缓慢的滴入 NH₃·H₂O 溶液(3 mol·L⁻¹)至 pH 为 11,继续搅拌 2 h,静置 1 h,随后将得到沉淀物用去离子水反复过滤和洗涤直至 pH 值接近 7,并在 120°C 下干燥 12 h,最后将其在 500 °C 下焙烧 5 h,得到 Ce-ZrO₂ 载体。

$\text{MnO}_x/\text{Ce-ZrO}_2$ 催化剂的制备: 将计算好的 Mn(NO₃)₂ 溶液浸渍在已制备的 Ce-ZrO₂ 载体上(Mn/(Ce+Zr)的摩尔比为 0.4:1),静置 4 h 后,将其在 120 °C 下干燥 12 h,最后在 500°C 下焙烧 5 h,即得到 $\text{MnO}_x/\text{Ce-ZrO}_2$ 催化剂(记为 MCZ)。

1.2 催化剂的中毒

中毒催化剂制备: 将 MCZ 平均分成四份, 将不同量的 $Mg(NO_3)_2$ 溶液分别浸渍于其中 3 份 (Mg 与 Mn 的摩尔比分别设为 0.1、0.2、0.5), 静置 4 h 后, 将其在 $120^\circ C$ 下干燥 12 h, 最后在 $500^\circ C$ 下焙烧 5 h, 即得到不同 Mg 负载比例的中毒催化剂, 分别记为 Mg0.1-MCZ、Mg0.2-MCZ、Mg0.5-MCZ.

1.3 催化剂的再生

选取中毒催化剂(Mg0.2-MCZ)进行再生研究, 将 Mg0.2-MCZ 置于 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中浸泡 3 h, 去离子水洗涤 pH 至中性, 过滤后于 $100^\circ C$ 烘箱内干燥 12 h, 得到的材料记为 ZSMg0.2-MCZ.

1.4 催化剂活性评价

SCR 脱硝实验反应在固定床微反应器中进行(图 1), 选取催化剂粒径 60 目至 100 目以防止气路的堵塞. 实验的工况条件: 反应温度范围为 $100—220^\circ C$; 模拟烟气组成为 NO 为 $600\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$, NH_3 为 $600\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$, O_2 为 5%, 背景气、平衡气均为氩气; 烟气流速为 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 空速比为 108000 h^{-1} . 为进一步排除催化剂吸附的影响, 实验开始前, 将催化剂放入反应器中, 通入 NO 气体, 确保反应体系中 NO 浓度均匀不变.

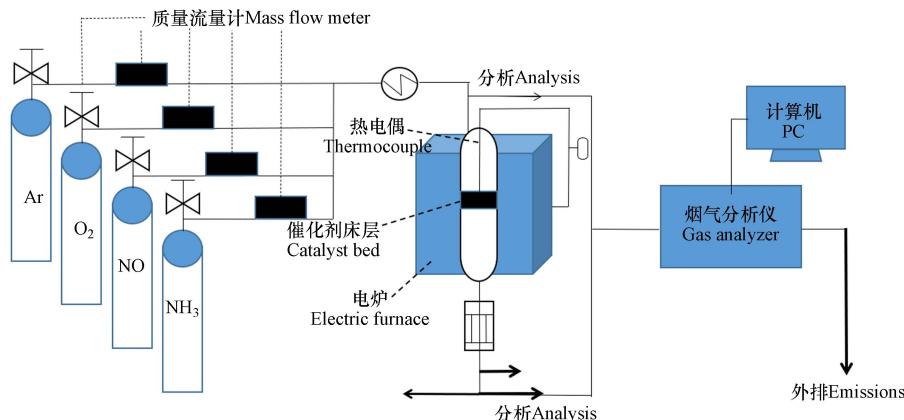


图 1 选择性催化还原实验装置示意图

Fig.1 Schematic representation of the experimental setup for selective catalytic reduction

采用烟气分析仪(Model 60i, 德国赛默飞世尔)测定反应过程前后 NO 的含量来计算 NO 转化率, 其公式为:

$$\eta_{NO} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{NO} 表示 NO 转化率, C_{in} 表示进口 NO 浓度, C_{out} 表示出口 NO 浓度.

1.5 催化剂的表征

催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径测定采用美国康塔公司 Autosorb-1 型物理吸附仪; 催化剂晶相结构采用日本理学 D/max 2550PC 型衍射仪测定; H_2 -TPR, NH_3 -TPD 测试采用美国康塔公司 ChemBET TPR/TPD 型化学吸附仪; XPS 分析采用英国 KRATOS 公司 XSAM800 型电子能谱仪, 以 $Al-K\alpha$ 作为激发源.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 中毒催化剂的表征结果

2.1.1 催化剂的质构特性

表 1 为 4 种催化剂的比表面积和粒径分布, 由表 1 可知, 随着 Mg 负载量的提高, 催化剂的比表面积明显减小, 总孔体积也有轻微下降. 研究认为^[20], 由于碱土金属的沉积, 能堵塞催化剂的孔道和降低其比表面积, 影响催化反应的传质过程和催化剂对反应气体的吸附和活化能力, 从而降低 NOx-SCR 脱硝转化率. 此外, 添加 Mg 会导致催化剂平均孔径微小波动, 但无明显的规律.

表 1 四种催化剂的质构特性

Table 1 Structural properties of the four catalysts

样品 Samples	BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ BET surface area	总孔隙体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Total pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter
MCZ	51.572	0.082	3.817
Mg0.1-MCZ	46.092	0.081	3.814
Mg0.2-MCZ	44.093	0.079	3.816
Mg0.5-MCZ	38.564	0.072	3.814

2.1.2 XRD 分析

催化剂的晶型结构在某种程度上决定了其催化性能, 图 2 为 4 种催化剂的 XRD 衍射图。4 个样品中均只发现 CeO_2 和 Mn_2O_3 两种衍射峰, 但未检测出 ZrO_2 的衍射峰, 可能的原因是 ZrO_2 均匀分散在催化剂中, 且分散度较高, 另一个可能的原因是在催化剂合成中 Zr 插入了 CeO_2 晶格中。3 种催化剂中 Mn_2O_3 的衍射峰均较弱, 说明锰在 3 种催化剂中的结晶度较低, 分散度较高。研究表明, 高分散的锰能提高氧空穴的数量, 能促进催化活性^[21]。另外, 图 2 中未检测到 Mg 及其相关物质的衍射峰, 表明 Mg 的添加不影响催化剂的晶型, 也进一步说明了低温 SCR 催化剂的碱金属中毒并不是催化剂的晶型变化导致的^[22]。

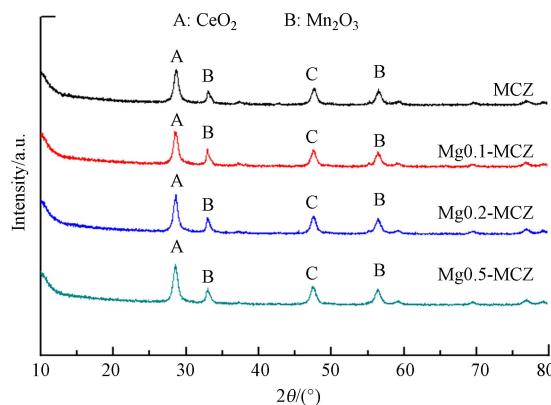


图 2 四种催化剂的 XRD 衍射图

Fig.2 The XRD diffraction patterns of the four catalysts

2.1.3 H_2 -TPR 分析

采用 H_2 -TPR 技术考察 Mg 对催化剂表面氧化还原行为的影响。图 3 为 4 种催化剂的 H_2 -TPR 谱图。可以看出 MCZ 出现了 4 个还原峰, 280 °C 左右的还原峰可归属于 MnO_2 到 Mn_2O_3 的转化, 385 °C 和 460 °C 左右的还原峰可分别归属于 Mn_2O_3 到 Mn_3O_4 和 Mn_3O_4 到 MnO 的转化。此外, 510 °C 左右的还原峰可认为是体相吸附氧的还原^[23]。一般认为, 催化剂还原温度越低, 催化剂在 SCR 反应中的还原能力越强。而随着 Mg 负载量的提高, 催化剂的还原峰逐渐向高温方向移动, 说明 Mg 的添加能够提高 MnO_x 的稳定性而使其还原能力减弱。并且当 Mg 负载量为 0.5 时, 第一个和最后一个还原峰已基本消失, 表明处于这两个温度的氧化还原反应也已基本停止, 进一步验证了碱土金属对催化剂表面活性成分的氧化还原性能的影响。

2.1.4 NH_3 -TPD 分析

采用 NH_3 -TPD 分析了表面酸位酸量结果。如图 4 所示, 4 种催化剂均存在两个明显的脱附峰, 位于 100—400 °C 的峰, 反映了催化剂表面弱酸的分布, 与物理吸附在催化剂表面的 NH_3 和与表面 Brønsted 酸结合形成的 NH_4^+ 的脱附行为相关; 位于 500—650 °C 的峰, 反映了催化剂表面强酸的分布, 与吸附在催化剂 Lewis 酸酸位上 NH_3 的脱附行为相关^[24]。随着 Mg 负载比例的增加, 低温段的 Brønsted 酸位没有发生明显的变化, 而高温段的 Lewis 酸位酸量则越来越低, 从而降低了其对 NH_3 的吸附能力, 造成催化剂活性的下降。另外, 3 种中毒催化剂的吸附峰形状相似, 表明 Mg 的添加没有形成新的酸位点。

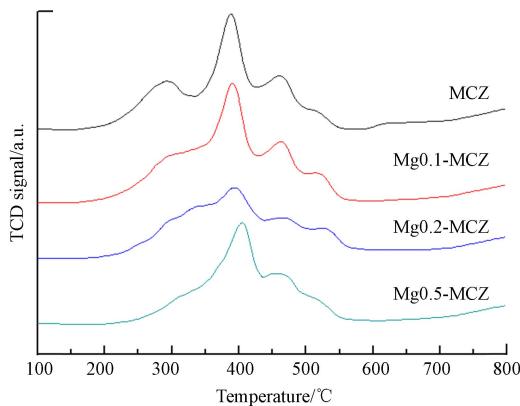


图3 四种催化剂的H₂-TPR图
Fig.3 The H₂-TPR plots of the four catalysts

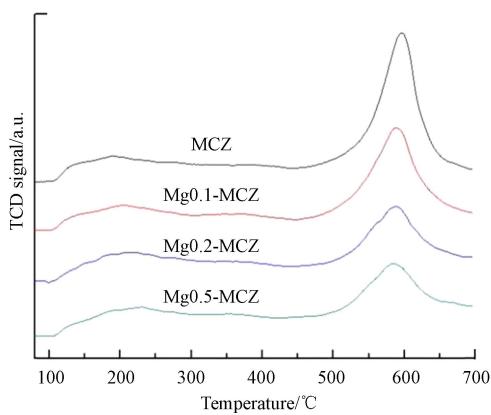


图4 四种催化剂的NH₃-TPD图
Fig.4 The NH₃-TPD plots of the four catalysts

2.1.5 XPS分析

采用XPS分析了Mg中毒对催化剂表面状态和元素价态。如图5所示,对于O1s,结合能在529.0—530.0 eV(记为O_α)处的晶格氧,结合能在531.3—531.9 eV(记为O_β)处的化学吸附氧以及结合能在532.7—533.5 eV(记为O_γ)处的羟基氧^[25]。催化剂表面上化学吸附氧能够形成强氧化性的自由基,可以置换空气中的氧和吸附在催化剂上的分子,强化NH₃等物质在催化剂表面的吸附和氧化^[25—26]。因此化学吸附氧的增加积极影响了SCR反应。表2为分峰拟合结果得出的两种氧原子的比值,可以看出,随着Mg负载量的增加,表面化学吸附氧含量逐渐降低,主要是由于MgO与氧形成对催化剂表面氧空位的竞争,在催化剂表面的氧空位形成强吸附,使化学吸附氧峰降低,因此催化剂的氧化还原能力逐渐减弱,导致催化剂活性逐渐降低。

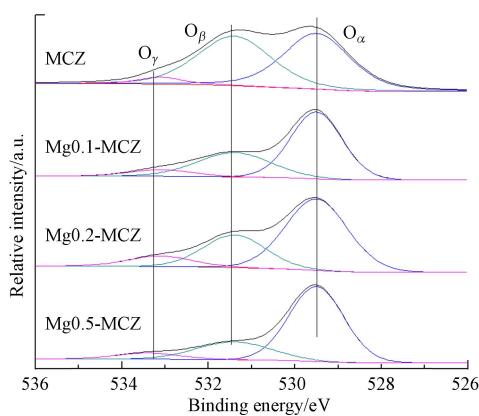


图5 四种催化剂的XPS图
Fig.5 The XPS plots of the four catalysts

表 2 两种不同氧原子的比值

Table 2 Ratios of the two different oxygen atoms

样品 Samples	晶格氧 O_α	化学吸附氧 O_β	羟基氧 O_γ
MCZ	0.48	0.47	0.05
Mg0.1-MCZ	0.61	0.32	0.07
Mg 0.2-MCZ	0.62	0.28	0.10
Mg 0.5-MCZ	0.71	0.23	0.07

2.2 中毒催化剂的活性测试结果

图 6 为新鲜催化剂 MCZ 及负载不同 Mg 含量后的催化剂的脱硝效率比较。由图 6 可知, MCZ 的脱硝效率随温度升高而升高, 且在 160—220 °C 之间保持 90% 以上的脱硝效率, 在 200 °C 时, 效率最高达到了 97%。碱土金属 Mg 的添加使脱硝效率明显降低, 在 Mg 负载量为 0.1 时, 对催化剂的中毒作用较小, 在 200 °C 时仍能达到 95.4% 的脱除效率。而随着 Mg 负载量的继续增加, 效率降低则越来越明显, 当 Mg 负载量为 0.5 时, 催化剂的最高效率也只有 47.6%, 说明 Mg 对催化剂产生了严重的中毒作用。

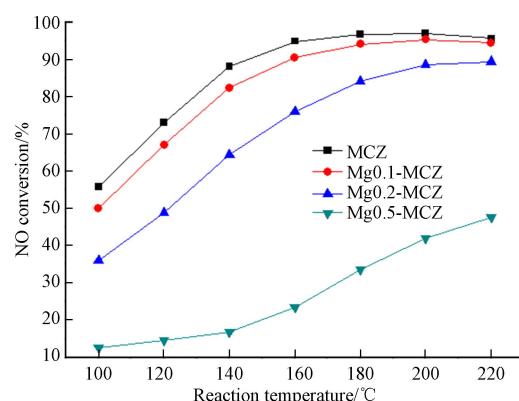


图 6 不同温度下 Mg 对催化剂脱硝效率的影响

Fig.6 Effect of Mg on catalyst denitration efficiency at different temperatures

2.3 再生催化剂的活性测试结果

2.3.1 催化剂的质构特性

Mg 负载量为 0.2 的催化剂酸洗前后比表面积和粒径分布的差异如表 3 所示。由表 3 可知, 经过酸洗后催化剂比表面积上升明显, 达到了 $50.835 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 已经接近于新鲜催化剂水平, 这表明酸洗使中毒催化剂微孔及表面的碱土金属和其它微小的颗粒物被清洗下来, 有效的恢复了催化剂的比表面积, 利于催化反应的进行。另外, 总孔体积和平均孔径也均有小幅度的增长, 说明酸洗后中毒催化剂表层上的颗粒变得更小且分散均匀, 甚至较新鲜催化剂表层的颗粒更小且分散更均匀, 颗粒的均匀也使得微孔变的更多, 从而降低了催化反应过程中产生的传质阻力, 有利于催化活性的恢复。

表 3 三种催化剂的质构特性

Table 3 The textural properties of three catalysts

样品 Samples	BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) BET surface area	总孔隙体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Total pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter
MCZ	51.572	0.082	3.817
ZSMg0.2-MCZ	50.835	0.083	3.825
Mg0.2-MCZ	44.093	0.079	3.816

2.3.2 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析

中毒催化剂酸洗再生后的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 对比谱图如图 7 所示, 可以看出酸洗后中毒催化剂没有形成新的酸位点, NH_3 脱附峰面积明显增大, 具体表现在低温段的 Brönsted 酸位没有发生明显的变化, 而高温段的 Lewis 酸位酸量明显增加, 进一步结合表 4 计算出的催化剂表面酸度分析, 再生催化剂的表面

酸度已经接近于新鲜催化剂。对于硫酸再生处理催化剂，一般认为经酸洗再生后催化剂表面形成 SO_4^{2-} 基团，有利于对 NH_3 的吸附，根据 $\text{NO}_x\text{-SCR}$ 反应机理， NH_3 在催化剂表面的吸附是 $\text{NO}_x\text{-SCR}$ 反应进行的决定步骤，因此催化剂表面酸位点的恢复对脱硝活性的提高有促进作用。

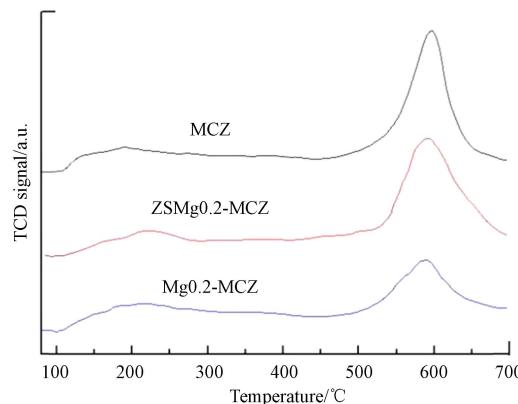


图 7 3 种催化剂的 NH_3 -TPD 图
Fig.7 NH_3 -TPD profiles of three catalysts

表 4 三种催化剂的表面酸度

Table 4 Surface acidity of the three catalysts

Samples	表面酸度/(mmol·g ⁻¹) Surface acidity
MCZ	3.79
ZSMg0.2-MCZ	3.71
Mg0.2-MCZ	3.40

2.4 再生催化剂的活性测试结果

中毒催化剂酸洗再生后的脱硝活性对比曲线如图 8 所示。可以看出，中毒催化剂经 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液酸洗后，极大程度的恢复了脱硝活性，在 100—140 °C 范围内，脱硝效率比新鲜催化剂低 10% 左右，160 °C 之后与新鲜催化剂的脱硝效率差异逐渐减小，在 180 °C 时脱硝活性完全恢复，随着温度的继续升高，催化剂的脱硝效率甚至超过了新鲜催化剂，在 220 °C 时脱硝效率达到了 100%。结合表征分析可得出，酸洗可以去除中毒催化剂表面及孔洞内的碱土金属，增加催化剂的酸性，而且能够在催化剂表面形成新的硫酸盐组分，与吸附的水相互作用生成 Lewis 酸性位点，增加 NH_3 的吸附量，从而提高脱硝效率。

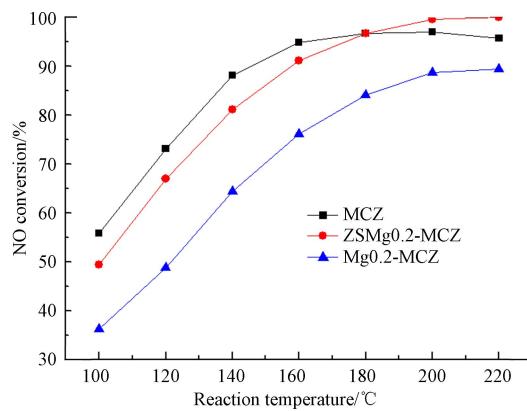


图 8 酸洗再生后催化剂的脱硝活性
Fig.8 Effects of de- NO_x performance after acid washing

3 结论(Conclusion)

(1) $\text{MnO}_x/\text{Ce-ZrO}_2$ 低温 SCR 催化剂具有较宽的活性窗口，在 160—220 °C 之间能保持 90% 以上

的脱硝效率,在 200 °C 时,效率最高达到了 97%.

(2)碱土金属 Mg 的添加会导致 MnO_x/Ce-ZrO₂ 催化剂中毒,且负载量越大,催化活性越低,中毒程度越深. BET、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、XPS 等表征结果表明,虽然 Mg 中毒后的催化剂晶型未发生变化,但其比表面积和 Lewis 酸位酸量降低、氧化还原能力减弱、表面吸附氧浓度减少,这些都导致了催化剂的失活.

(3)对 Mg 负载量为 0.2 的催化剂的再生实验表明,酸洗后极大程度地恢复了脱硝活性,在 180 °C 之后催化剂的脱硝效率甚至超过了新鲜催化剂,在 220 °C 时脱硝效率达到了 100%. BET、NH₃-TPD 表征结果显示酸洗之后中毒催化剂的比表面积、表面酸度和化学吸附氧浓度基本恢复到新鲜催化剂的水平,说明酸洗可以去除中毒催化剂表面及孔洞内的碱土金属,增加催化剂的酸性,而且能够在催化剂表面形成新的硫酸盐组分,与吸附的水相互作用生成 Lewis 酸性位点,增加 NH₃ 的吸附量,从而提高脱硝效率.这是催化剂活性恢复的主要原因.

(4)本文通过对中毒催化剂的酸洗再生进行初步的研究和表征机理分析,为催化剂中毒和再生处理提供了一定的理论基础,对延长催化剂的使用寿命,降低生产成本,避免环境污染等具有重要的现实意义.

参考文献 (References)

- [1] 郑长乐. 脱硝催化剂再生技术研究进展 [J]. 电力科技与环保, 2019, 35(1): 10-12.
ZHENG C L. Research progress on the regeneration of de NO_x catalyst [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(1): 10-12 (in Chinese).
- [2] 陆超, 朱文韬, 郭博闻, 等. 火电厂 SCR 脱硝催化剂工艺特性评价试验 [J]. 电力科技与环保, 2019, 35(1): 7-9.
LU C, ZHU W T, GUO B W, et al. Evaluation test of technology characteristic of SCR denitration catalyst of thermal power plant [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(1): 7-9 (in Chinese).
- [3] 郭丽颖, 朱林, 侯健, 等. 燃气轮机 NO_x 控制技术及催化剂应用的现状与展望 [J]. 电力科技与环保, 2019, 35(1): 13-15.
GUO L Y, ZHU L, HOU J, et al. Present situation and expectation of gas turbine nitrogen oxide control technology and catalyst applications [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(1): 13-15 (in Chinese).
- [4] LIU Z M, IHL WOO S. Recent advances in catalytic DeNO_x Science and technology [J]. *Catalysis Reviews*, 2006, 48(1): 43-89.
- [5] CHEN L, LI J H, GE M F. The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2/3): 531-537.
- [6] LONG R Q, YANG R T, CHANG R. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ over Fe-Mn based catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2002(5): 452-453.
- [7] GUO R T, ZHOU Y, PAN W G, et al. Effect of preparation methods on the performance of CeO₂/Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(6): 2022-2025.
- [8] 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.
- [9] BAIDYA T, GUPTA A, DESHPANDEY P A, et al. High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of Ce_{1-x}Sn_xO₂ and Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pd_{0.02}O_{2-δ} [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4059-4068.
- [10] WU Z B, JIN R B, WANG H Q, et al. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(6): 935-939.
- [11] SHEN B X, YAO Y, MA H Q, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂-pillared clays catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(11/12): 1803-1811.
- [12] KAMBUR A, POZAN G S, BOZ I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115/116: 149-158.
- [13] LIU Z M, WANG K C, ZHANG X Y, et al. Study on methane selective catalytic reduction of NO on Pt/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ and its application [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(1): 66-70.
- [14] SI Z C, WENG D, WU X D, et al. Lattice oxygen mobility and acidity improvements of NiO-CeO₂-ZrO₂ catalyst by sulfation for NO_x reduction by ammonia [J]. *Catalysis Today*, 2013, 201: 122-130.
- [15] CAO F, XIANG J, SU S, et al. The activity and characterization of MnO_x-CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 347-354.
- [16] YANG D, LI J H, WEN M F, et al. Enhanced activity of Ca-doped Cu/ZrO₂ for nitrogen oxides reduction with propylene in the presence of excess oxygen [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139(1/2): 2-7.

- [17] 张晓鹏. 基于 Mn/Ce-ZrO₂ 催化剂的低温 NH₃-SCR 脱硝性能研究 [D]. 天津: 南开大学, 2013.
ZHANG X P. Research of Mn/Ce-ZrO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature[D]. Tianjin: Nankai University, 2013 (in Chinese).
- [18] 杨志琴. 以纳米 ZrO₂ 为载体的低温 SCR 催化剂的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2011.
YANG Z Q. Preparation and properties of low-temperature SCR catalyst supported on nano-ZrO₂[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2011 (in Chinese).
- [19] 周凯, 庄柯, 姚杰, 等. 燃气电厂蜂窝式 SCR 脱硝催化剂性能检测与评估 [J]. 电力科技与环保, 2021, 37(1): 18-23.
ZHOU K, ZHUANG K, YAO J, et al. Performance assessment and analysis of honeycomb SCR denitration catalyst in gas power plant[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2021, 37(1): 18-23 (in Chinese).
- [20] SONG H, OZKAN U S. Changing the oxygen mobility in Co/ceeria catalysts by Ca incorporation: Implications for ethanol steam reforming[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2010, 114(11): 3796-3801.
- [21] TANG X L, HAO J M, XU W G, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(3): 329-334.
- [22] 沈伯雄, 陈建宏, 姚燕, 等. 碱土金属对 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-PILC 催化剂 SCR 活性影响研究 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1487-1491.
SHEN B X, CHEN J H, YAO Y, et al. Effects of alkali metals on catalyst of MnO_x-CeO₂/ZrO₂-PILC in the low-temperature selective catalytic reduction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(12): 1487-1491 (in Chinese).
- [23] ETTIREDDY P R, ETTIREDDY N, MAMEDOV S, et al. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(1/2): 123-134.
- [24] JIN R B, LIU Y, WU Z B, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnCe oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9): 1160-1166.
- [25] WANG H Q, CHEN X B, GAO S, et al. Deactivation mechanism of Ce/TiO₂ selective catalytic reduction catalysts by the loading of sodium and calcium salts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(3): 715-722.
- [26] JING L Q, XU Z L, SUN X J, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 180(3/4): 308-314.