

文章编号: 1001-3555(2022)03-0207-14

Mn-Ce-M 复合改性无硅残渣炭催化剂的 NH₃ 选择性还原 NO 性能研究

张娟¹, 吴鹏¹, 李国波¹, 张亚平^{1*}, 李冰玉¹, 杨宏强^{2*}, 沈凯¹, 王圣³, 巩峰¹

(1. 东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096; 2. 国家能源集团江苏电力有限公司, 江苏南京 210014;
3. 国家电力环境保护科学研究院, 江苏南京 210031)

摘要: 生物质作为极具潜力的可再生能源, 其热解制油技术备受关注, 副产物残渣炭的高值化利用是当下重要的研究内容之一. 脱硅处理不仅可实现硅的资源化利用, 同时可以实现炭材料的结构改性. 我们开展了残渣炭煮溶脱硅研究, 并基于最佳脱硅方式, 探究了不同金属 M(M: Ho、Sb、La、Nd) 对无硅残渣炭(FRB) 催化剂脱硝性能的影响规律. 结果表明: 煅烧预处理结合煮溶脱硅可以脱除 99% 以上的 SiO₂, 脱硅的同时理化性质显著改善, 表现出较大的比表面积(1923 m²/g)、丰富的介/微孔结构以及表面含氧官能团, 并促进了催化剂的 SCR 反应活性(250 °C 时 NO_x 脱除率可达 100%). 此外, Ho 改性无硅残渣炭脱硝催化剂具有最好的低温脱硝活性, 在 200~300 °C 范围内保持 80% 以上的脱硝效率. 表征结果显示, MnCeHo/FRB 催化剂具有较强的表面酸性和氧化还原性, 活性组分在载体上均匀分散, 且表面化学吸附氧较为丰富. 此外, In-situ DRIFTS 实验表明 MnCe/FRB 催化剂表面同时存在 E-R 和 L-H 机理, 但 E-R 机理占主要地位.

关键词: 无硅残渣炭; 碱溶脱硅; NH₃-SCR; 金属改性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.03.002

生物质能是世界第四大能源, 仅次于煤炭、石油和天然气. 据统计, 截至 2020 年, 我国主要生物质资源年生产量约为 3.49 × 10⁹ t, 全球生物质产量更是高达约 1.46 × 10¹¹ t/a, 而生物质利用仅占世界能源消耗总量的 14%^[1]. 随着社会发展和工业进步, 低品位生物质能源(木材及其它农业废弃物如秸秆、玉米芯等) 通常采用快速热解技术转化为高品位的气体、液体燃料(40%~60%) 以及残渣炭. 其中生物油通过改性可作为柴油等燃料的替代品, 热解气可通过合成二甲醚加以利用^[2], 副产物残渣炭中的 SiO₂ 在提取后可应用于高硅类工业^[3]. 然而, 脱硅后残渣炭的高值利用却鲜有人关注.

快速热解炭表面通常存在丰富的羧基和羟基等含氧官能团, 通过改性处理后具有很好的利用价值. 殷实等^[4]通过物理化学法活化快速热解炭, 制备了具有丰富微孔结构的活性炭, 可作为催化剂载体应用. 孔燕等^[3]研究指出, 稻壳炭脱硅后的比表面积和孔容积大幅增加, 气体吸附能力显著提高, 这有

利于催化活性的改善. Rhaman 等^[5]研究发现脱硅后的稻壳炭表面具有大量的烷基芳香炭结构和丰富的含氧官能团. 大量研究展现了残渣炭改性后的应用潜力和脱硅处理的有益效果.

此外, Pasel 等^[6-9]的研究表明生物炭/活性炭负载金属氧化物后低温脱硝性能显著改善, 其脱硝活性主要受比表面积、金属价态以及表面形貌等因素影响. 郑玉婴等^[10]指出, 常见价态 Mn 的脱硝活性强弱顺序为: MnO₂ > Mn₂O₃ > Mn₃O₄ > MnO, 其中 MnO₂ 表现出最高的活性. 同时, 掺杂其它金属(Ce、Fe、Cu 等^[11-14]) 可有效提高锰基脱硝催化剂的活性及抗中毒性, 其中 Mn-Ce 催化剂表现出优异的 SCR 脱硝活性^[15-16]. Chen 等^[17]研究发现将 Sm 掺杂到 MnO_x 改性的生物炭催化剂中, Mn⁴⁺Mn³⁺/Mnⁿ⁺ 和 O_a/O_b 的比值以及表面吸附氧均大幅增加, 促使 NO 被氧化还原转化为 N₂, 增强了该催化剂的低温活性. Wang 和 Yan 等^[18-19]采用水热法在活性半焦表面负载系列金属(La、Ce、Pr、Nd) 氧化物, 发现 10%CeO₂

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-04-15.

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1906704)(National key R&D plan of China(2019YFC1906704)).

作者简介: 张娟(1991-), 女, 山西忻州人, 研究生, 从事大气污染治理方面的研究, Tel: 15850501323, E-mail: zj18098843828@163.com (ZHANG Juan(1991-) male, Shanxi, Graduate student, Engaged in research on air pollution control. Tel: 15850501323, E-mail: zj18098843828@163.com).

* 通信联系人, Tel: 025-83790663, E-mail: amflora@seu.edu.cn.

表现出了最佳脱硝活性; La、Pr、Nd的掺杂使得CeO₂/ASC催化剂表面的氧空位浓度增加, 促进低温SCR脱硝反应的进行.

因此, 通过脱硅及活性组分负载改性后, 无硅残渣炭可作为一种新颖又有潜力的催化剂应用于低温脱硝领域. 基于此, 我们以快速热解技术制备的残渣炭为原材料, 通过不同碱溶方式对残渣炭进行脱硅处理, 进而调控其含硅量、孔隙结构及表面含氧基团等, 并进一步负载Mn、Ce及其他金属M(Ho/Sb/La/Nd)活性组分, 同时结合SCR催化活性测试和多种表征手段, 系统探究了无硅残渣炭催化剂的SCR脱硝性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验所用溶液均为分析纯(AR), 购自阿拉丁试剂有限公司.

1.1.1 脱硅残渣炭的制备

玉米秸秆在400 °C、200 mL·min⁻¹ N₂流量下快

速热解10 min, 制得副产物残渣基生物炭(简称残渣炭, 用RB表示). 将上述制备的残渣炭按以下方法进行煮溶脱硅, 制备脱硅残渣炭(即脱硅炭, 用DRB表示). 取未经脱硅处理的原始残渣炭作为对照组, 记为DRB1.

方法1: 取适量残渣炭与20%(质量分数)碱溶液(Na₂CO₃、NaOH)按一定固液比于圆底烧瓶混合均匀, 然后置于冷凝回流装置中磁力搅拌加热, 在100 °C下保持2 h. 煮溶后的悬浮液趁热洗涤、抽滤, 直至pH=7. 取滤饼于110 °C烘箱中干燥12 h, 制得脱硅炭.

方法2: 取适量残渣炭与NaOH粉末按一定比例(1 : 2.44/1 : 3/1 : 4)混合、研磨均匀; 然后将混合物置于管式炉内, 于800 °C的N₂氛围中保持2 h, 冷却至室温; 取煅烧后的样品按方法1进行煮溶处理. 不同之处在于将碱溶液分别更换为去离子水、20%和30%(质量分数)的碱溶液.

脱硅方案及样品命名见表1.

表1 脱硅炭制备方案

Table 1 The preparation scheme of desilicization residue carbon

Samples	Alkali solution desilication scheme
DRB1	400 °C Residue carbon
DRB2	20%(Mass fraction) Na ₂ CO ₃ Boil-dissolve+Residue carbon
DRB3	20%(Mass fraction) NaOH Boil-dissolve+Residue carbon
DRB4	1 : 2.44 NaOH calcination +Deionized water Boil-dissolve +Residue carbon
DRB5	1 : 3 NaOH calcination+Deionized water Boil-dissolve+Residue carbon
DRB6	1 : 4 NaOH calcination+Deionized water Boil-dissolve+Residue carbon
DRB7	1 : 3 NaOH calcination+20%(Mass fraction)NaOH boil-dissolve+Residue carbon
DRB8	1 : 3 NaOH calcination+30%(Mass fraction)NaOH boil-dissolve+Residue carbon

1.1.2 脱硅残渣炭催化剂的制备

MnCe改性脱硅炭催化剂: 按10%质量比取Mn和Ce的前驱体Mn(NO₃)₂和Ce(NO₃)₃·6H₂O和脱硅炭(DRB1~8)加入到适量的去离子水中(其中Mn : Ce=2 : 1)^[20], 在80 °C下超声搅拌1 h, 静置12 h, 继续恒温搅拌12 h. 所得溶液在105 °C下干燥12 h, 并在500 °C的N₂氛围中煅烧2 h, 所得样品分别记为MnCe/DRB1~8.

金属改性无硅炭基催化剂: 以脱硅率为99%的脱硅炭(DRB8)作为无硅炭(用FRB表示)进行负载, 在MnCe基础上掺杂金属M(Ho/Sb/La/Nd), 前驱体均选择硝酸盐溶液, 负载量均为10%, 摩尔比为

Mn : Ce : M=2 : 1 : 0.8, 所得样品记为MnCeM/FRB.

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔径分布由分析仪V-Sorb2800P型(京金埃谱科技有限公司生产)进行测试. 采用S-3000 N型扫描电子显微镜(日本日立)对催化剂样品的微观结构和表面形貌进行观测; 采用X射线荧光光谱仪(美国热电公司)测定样品中各组分含量; NH₃-TPD/H₂-TPR测试采用浙江泛泰仪器有限公司生产的FINSORB3010型程序升温化学吸附仪进行; XRD表征采用Dmax/RB型衍射仪(日本理学公司)进行. 反应气体在催化剂表面的吸附及脱附行为采用Nicolet6700型原位漫反射傅立叶红外

光谱仪(Thermo Fisher, 美国)进行测试分析。

1.3 催化剂活性测试

催化剂脱硝性能测试在配有三段式加热的固定床反应器(D_{out}=14 mm, D_{in}=10 mm)中进行。取0.2 g 催化剂置于反应管内恒温段。所有催化剂在活性测试前,均在300 °C下N₂吹扫30 min,以去除催化剂表

面杂质。随后冷却到50 °C并通入0.06% NO, 0.06% NH₃, 5%O₂的模拟气, N₂作为载气。活性测试实验温度范围为50~300 °C。出口NO_x浓度采用Testo350-XL 烟气分析仪(德图仪器国际贸易有限公司)测试。根据进出口浓度计算NO_x脱除效率和N₂选择性,具体公式如下:

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

$$\text{NO}_2 \text{ Selectivity} = \left(1 - \frac{2C_{\text{N}_2\text{O}(\text{out})}}{C_{\text{NO}_x(\text{in})} + C_{\text{NH}_3(\text{in})} - C_{\text{NO}_x(\text{out})} - C_{\text{NH}_3(\text{out})}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:CA_(in)和CA_(out)分别为反应物和产物的进出口浓度。

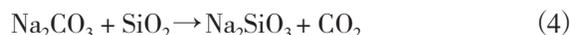
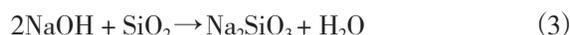
2 结果与讨论

2.1 脱硅条件对残渣炭脱硅效果及理化性质的影响

2.1.1 不同脱硅条件的脱硅率

表2和表3分别列出了不同脱硅条件下脱硅炭的氧化物组成和脱硅率。由表2可知,原始残渣炭DRB1中SiO₂含量为15.33%,占其灰分总量的52.11%。Na₂CO₃溶液煮溶后,DRB2中SiO₂的含量降低至2.46%,脱硅率达到83.92%。NaOH溶液煮溶制得脱硅炭(DRB3),其SiO₂脱除率达到90.59%。结果表明采用NaOH溶液煮溶脱硅具有更好的脱除效果。

在残渣炭碱溶脱硅过程中,部分SiO₂发生了如下反应:



在碱溶脱硅的基础上,按炭:碱=1:2.44煅烧得到的脱硅炭(DRB4)的SiO₂脱除率达到91.05%。进一步增大炭碱煅烧比例,脱硅炭DRB5和DRB6中SiO₂脱除率分别达到93.84%和95.78%。说明煅烧预处理有助于提高残渣炭的SiO₂脱除率,煅烧过程中发生反应:^[21]



在煅烧预处理的基础上,采用NaOH溶液煮溶进一步提高残渣炭的SiO₂脱除率,其中30%(质量分数)NaOH溶液煮溶的脱硅炭DRB8可脱除99.42%

表2 脱硅炭中氧化物含量/(质量分数)

Table 2 Oxide composition of desiliconization residue carbon/(Mass fraction)

Oxide	DRB1	DRB2	DRB3	DRB4	DRB5	DRB6	DRB7	DRB8
SiO ₂	15.33	2.46	1.44	1.37	0.94	0.65	0.62	0.09
K ₂ O	5.24	0.11	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
CaO	1.81	1.27	1.18	0.83	1.33	0.84	1.02	1.29
P ₂ O ₅	1.53	0.71	0.65	0.54	0.40	0.05	0.08	0.43
MgO	1.01	1.06	1.05	0.74	0.43	0.29	0.41	0.40
Na ₂ O	0.50	0.46	0.44	0.18	0.09	0.09	0.09	0.08
Al ₂ O ₃	0.46	0.25	0.23	0.14	0.10	0.05	0.10	0.02
MnO	0.32	0.12	0.10	0.09	0.17	0.16	0.15	0.12
Fe ₂ O ₃	0.30	0.10	0.10	0.15	0.47	0.38	0.60	0.12
SO ₃	0.28	0.17	0.12	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
ZnO	0.06	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03
CuO	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.01	0.08	0.08	0.08	0.04

表3 不同脱硅条件的脱硅率

Samples	Ash yield/% (Mass fraction)	SiO ₂ (ash)/ % (Mass fraction)	SiO ₂ (carbon) /% (Mass fraction)	Removal rate/% (Mass fraction)
DRB1	29.42	52.11	15.33	—
DRB2	8.53	36.40	2.46	83.92
DRB3	7.32	26.72	1.44	90.59
DRB4	12.79	33.46	1.37	91.05
DRB5	12.79	23.02	0.94	93.84
DRB6	10.75	24.31	0.65	95.78
DRB7	10.39	19.23	0.62	95.95
DRB8	8.13	3.36	0.09	99.42

的SiO₂, 仅含有0.09%的SiO₂, 可视为全部SiO₂在煮溶过程中发生了上述反应(4), 实现无硅残渣炭的制备.

2.1.2 比表面积和孔结构

图1为脱硅炭的N₂吸/脱附曲线和孔径分布曲线. 由图1(a)可知, 原始残渣炭和常规煮溶脱硅样品(DRB2和3)均呈现相似的N₂吸附情况, 吸/

脱附曲线没有闭合, 结合上述较小的比表面积和孔容, 可见其孔隙结构差, 吸附能力较弱. 煅烧预处理的脱硅炭呈现了相似的IV型等温吸/脱附曲线, 且出现了狭缝状的滞后环. 这可能是由于在煅烧阶段, NaOH与炭材料发生的化学反应(5)导致DRB4~8出现大量介孔结构. 图1(b)的孔径分布结果显示, 经煅烧预处理的脱硅炭最可几孔径

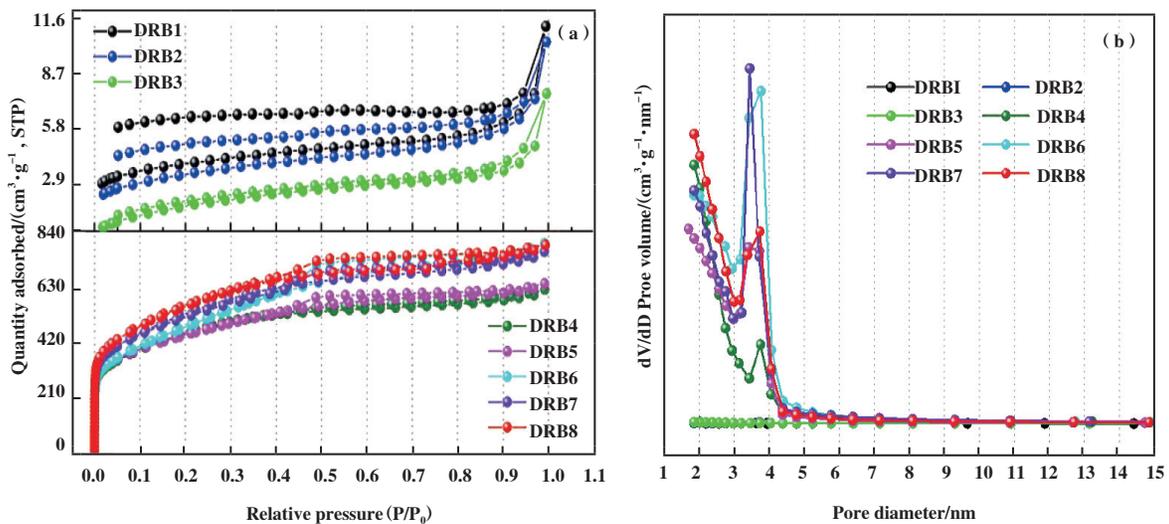


图1 不同脱硅条件下DRB的孔径分布及其吸/脱附曲线

Fig.1 Pore size distribution and adsorption/desorption curves of DRB under different desilication conditions

分散于3.3~3.9 nm之间. 随着碱炭比的增加, 最可几孔径增大(最大3.86 nm). 随着碱溶液浓度从0增加到30%(质量分数), 最可几孔径减小(最小3.42 nm).

表4汇总了不同脱硅炭(DRB)的比表面积、孔容和平均孔径. 由表4可知, 原始残渣炭(DRB1)的比表面积仅为13.28 m²/g, 经过NaOH和Na₂CO₃煮溶

处理后, 脱硅炭(DRB2和DRB3)的比表面积、孔容以及平均孔径进一步减小, 可能是由于煮溶过程中发生了微孔堵塞和大孔坍塌. 经煅烧预处理后, 脱硅炭(DRB4~8)的比表面积和孔容均大幅增加, 证明了煅烧处理对脱硅炭产生开孔、造孔和扩孔作用. 相比常规煮溶脱硅炭(DRB3), 煅烧预处理后的脱硅炭(DRB4)比表面积从7.24提高到1562.59 m²/g, 孔

表4 样品DRB的比表面积、孔容和平均孔径参数

Table 4 Parameters of S_{BET} , pore volume and average pore diameter of DRB samples

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	t-Plot micropore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	BJH Desorption average pore diameter(4V/A)/nm
DRB1	13.3	0.017	0.003	12.18
DRB2	11.8	0.016	0.001	5.03
DRB3	7.2	0.012	0.001	4.44
DRB4	1 562.6	0.973	0.151	2.98
DRB5	1 534.9	1.009	0.192	2.90
DRB6	1 722.7	1.246	0.043	3.17
DRB7	1 836.6	1.197	0.150	3.16
DRB8	1 923.1	1.237	0.154	2.93

容也大幅提高,并在炭碱比为1:4时达到最大,煅烧预处理后进一步采用30%(质量分数)NaOH溶液煮溶制得脱硅炭(DRB8)比表面积增大至1923.11 m²/g. 结果表明,经过煅烧预处理的脱硅炭具有丰富的微/介孔结构和较大的比表面积.

2.1.3 表面形貌

图2为脱硅炭的表面形貌图.由图可知,原始

残渣炭(DRB1)表面粗糙,在单一方向间或存在椭圆式狭长孔隙,孔隙壁面较厚.经常规煮溶脱硅后,脱硅炭(DRB2~3)孔隙的壁面厚度明显薄化,孔隙更为密集,在垂直方向呈片状结构.煅烧预处理后的脱硅炭(DRB4~8),孔隙大而密集.增大NaOH比例后,孔隙结构发生塌陷,但部分结构表面形貌仍存在不均匀.煅烧基础上,分别用20%和30%(质量分数)

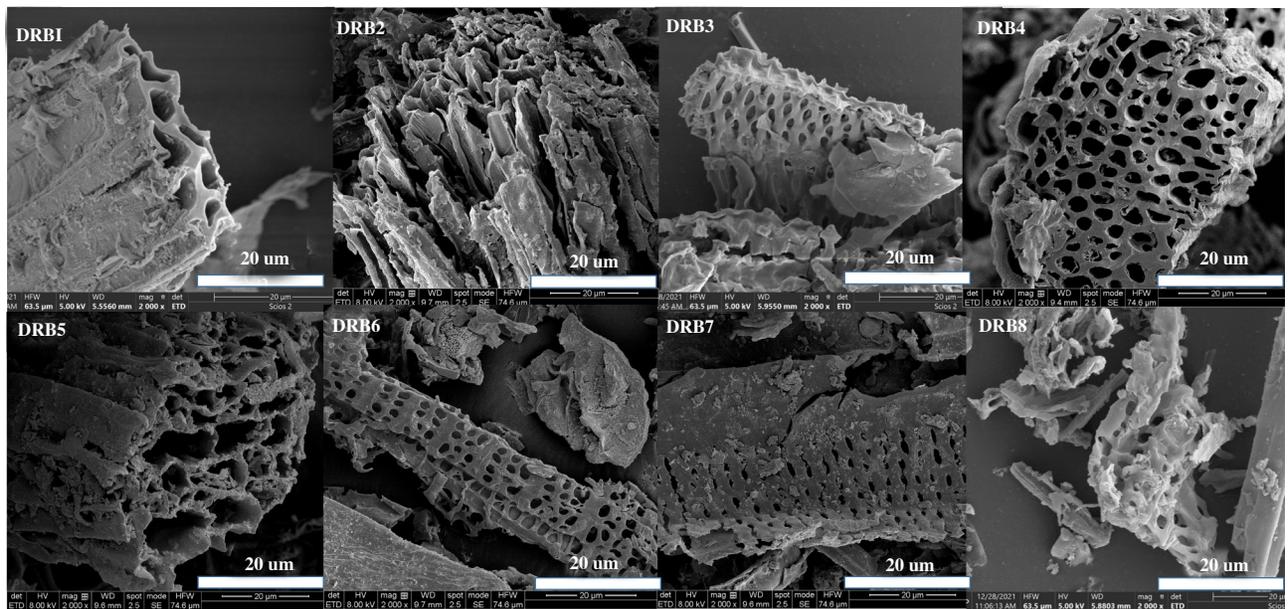


图2 不同脱硅条件下DRB的SEM图

Fig.2 SEM of DRB under different desilication conditions

NaOH煮溶的脱硅炭(图2.DRB7和图2.DRB8),其形貌结构在前面的基础上,出现聚集和坍塌结构.

2.1.4 表面含氧官能团

表面含氧官能团作为炭材料的重要理化性质,对其催化性能具有重要的影响,因此通过XPS测试

了脱硅炭C 1s和O 1s的精细能谱.图3中C 1s图谱显示,原始残渣炭DRB1的C 1s可分为5个峰,位于284.8、286.1、287.4、289.1 eV的峰分别对应化合态C-C(C-H)(I)、C-OH(C-O-C)(II)、C=O(III)、COOH(C-C=O)(IV),位于293.48 eV的峰为

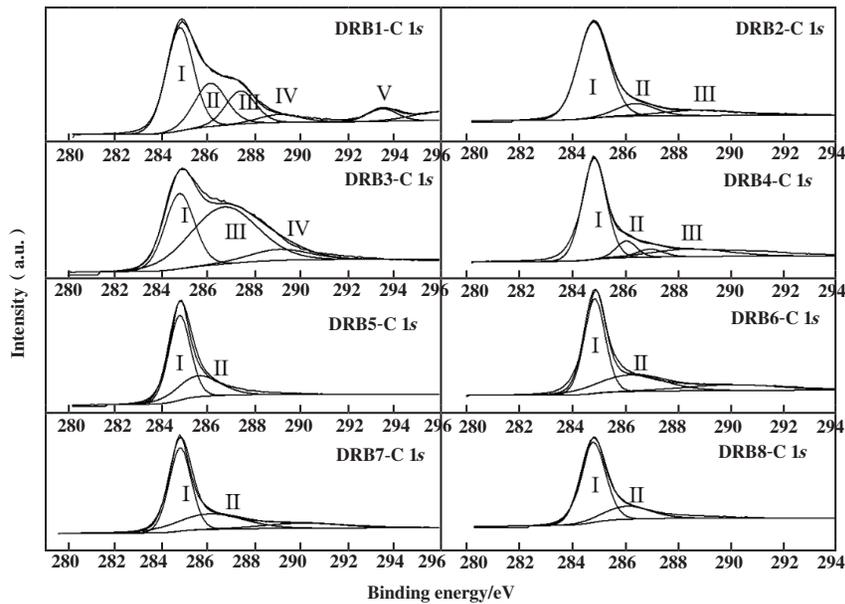


图3 不同脱硅条件下DRB的C 1s图谱

Fig.3 C1s spectra of DRB prepared under different desilication conditions

V 团峰^[22-23]. 脱硅后 C 1s 峰的数量有所减少, 主要为 C—C(C—H) (I) 和 C—OH(C—O—C) (II) 物种, 说明在脱硅过程中, 二次炭化作用消耗掉部分芳香炭和羟基炭, 煮溶过程中残渣炭孔隙内的碱溶液破

坏掉部分 C—H 和 C—O 键. 结果表明, 用 NaOH 直接煮溶丰富了脱硅炭表面的 C=O 化合物, 煅烧作用则加剧了 C—O 键的断裂.

图4为脱硅炭的 O 1s 光谱图, 图谱显示 O 1s

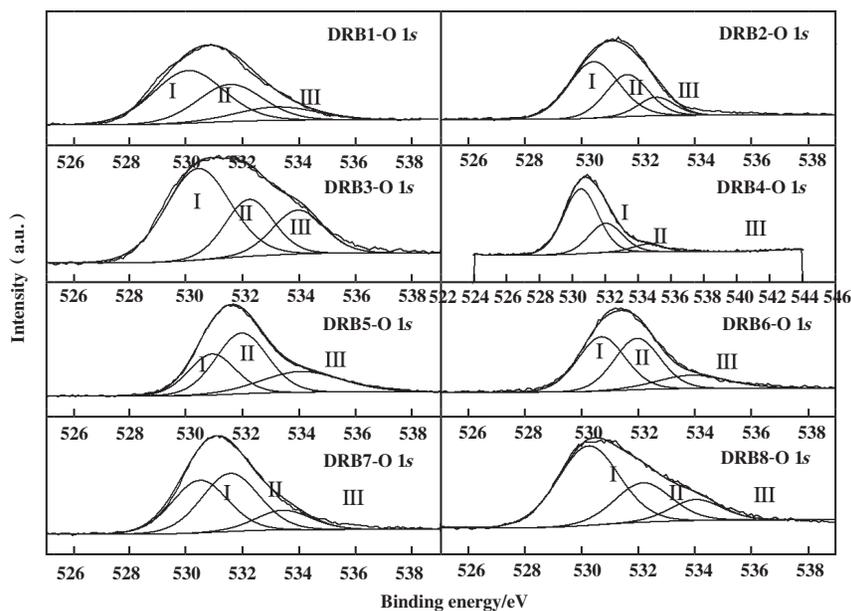


图4 不同脱硅条件下DRB的O 1s图谱

Fig.4 O 1s spectra of DRB prepared under different desilication conditions

主要有3个峰, 结合能位于 530.2~530.9 eV(-OH)、531.5~532 eV(C=O)和533 eV(C-O). 相比Na₂CO₃溶液, NaOH溶液煮溶后的炭样品含有更多C-OH. 煅烧预处理后, 脱硅炭(DRB3~5)的C-OH峰随着碱炭比的

增加进一步增强. 在煅烧预处理的基础上, 碱溶液煮溶脱硅后, 脱硅炭(DRB7~8)中C-OH峰的强弱差别较小. 此外随着碱溶液质量分数增加, C-O含量有所增多. 推测是由于煅烧和煮溶作用, 脱硅炭中C—

H 和 C—O 化合键发生不规则的断裂、重组等, 导致其表面理化性质不同^[23]. 含氧官能团的存在, 有利于后续无硅炭载体上活性组分的负载及 SCR 反应中氧化还原反应的进行.

2.2 不同脱硅条件对 MnCe 脱硝性能的影响

为了探究脱硅条件对 NO_x 催化还原反应的影响规律, 对负载相同比例 MnCe 的脱硅炭(DRB1~8) 催化剂进行 SCR 活性测试, 结果见图 5. 由图 5(a) 可知, 相比 Na₂CO₃, NaOH 溶液作用的脱硅炭基催化剂具有更好的低温活性, 在 150 °C 下的 NO_x 转化率提升 10% 左右, 并在 250 °C 达到 70%. 结合前述理化性质的分析, 推测是由于灰分的减少, 暴露出大量表面官能团结构, 同时 DRB3 具有丰富的表面含氧基团, 提高了其 NO_x 转化率. 相比常规煮溶(DRB3),

采用煅烧预处理的脱硅炭(DRB4), 起活温度大幅降低. 结合前述脱硅率和理化性质分析, 相比 DRB3, DRB4 的比表面积增大了 210 倍, 介孔结构更丰富, 煅烧作用使得脱硅炭具有优良的孔隙结构, 有利于 NO_x 的脱除. 由图 5(a), (b) 可知, 随着碱炭比的增加, 其脱硅率逐渐增加, 脱硝效率也进一步增强. DRB6 在 200 °C 时 NO_x 转化率高达 100%. 增加 NaOH 比例, 脱硅炭的炭化作用增强, 进一步激活其表面基团, 促进脱硅炭基催化剂的 SCR 活性. 由图 5(b) 可见, 在测试温度范围(50~300 °C) 内, 相比 30%(质量分数) NaOH 溶液, 20%(质量分数) NaOH 溶液煮溶的脱硅炭基催化剂(MnCe/DRB7) 具有最好的 NO_x 脱除效果, 在 250 °C 时脱硝效率达到 100%. 由脱硅炭的 N₂ 选择性(图(c), (d)) 可知, 煅烧预处理结合碱溶液

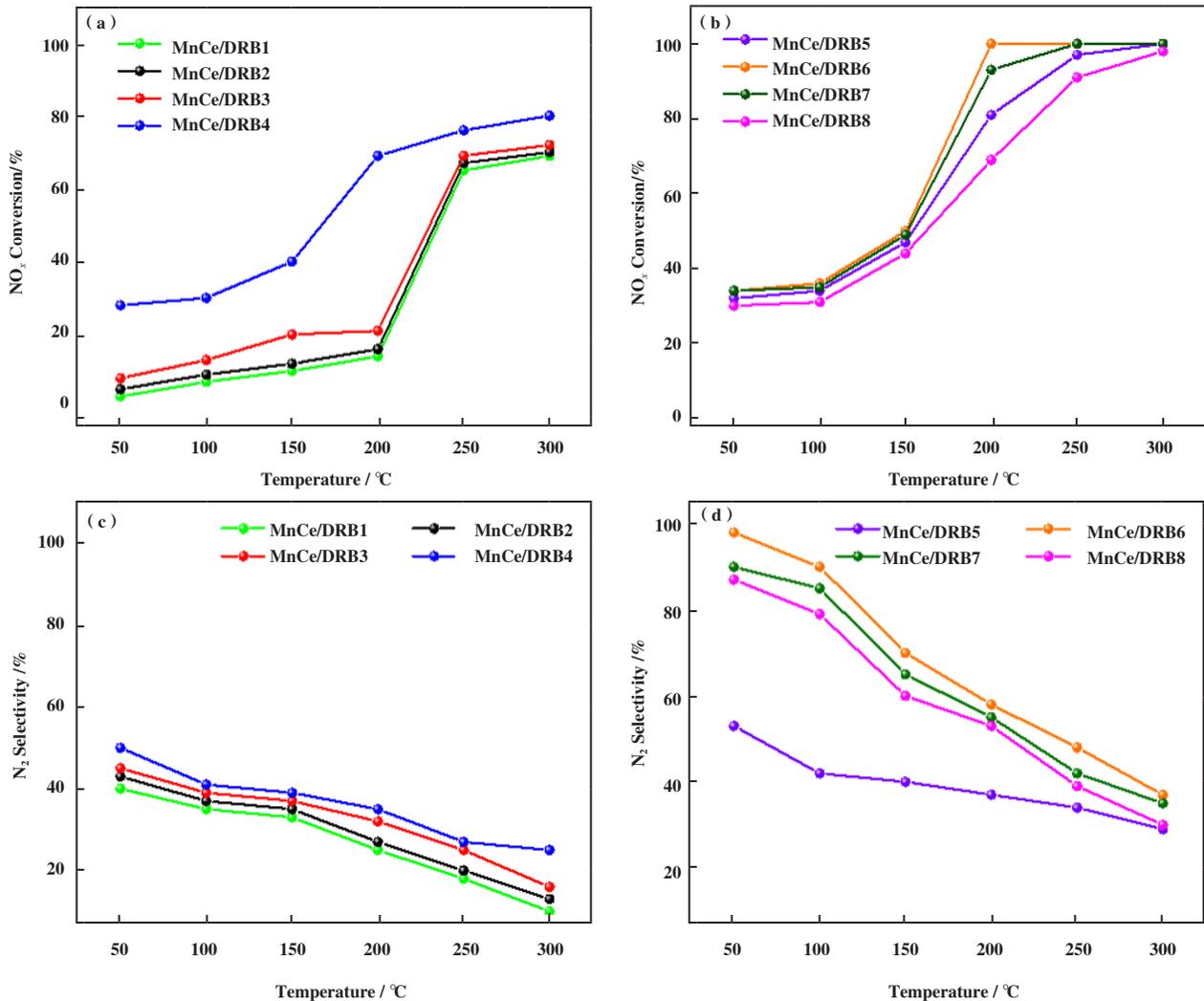


图 5 脱硅条件对 MnCe/DRB 脱硝性能的影响规律

Fig.5 Influence of desilication conditions on the de-NO_x performance of MnCe/DRB

((a), (b): NO_x conversion; (c), (d): N₂ Selectivity)

煮溶的脱硅炭(DRB5~8)表现出更好的 N_2 选择性. 温度升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 常规煮溶脱硅炭(DRB1~4)的 N_2 选择性最高, 仅为38%, 而煅烧结合碱溶液煮溶后的脱硅炭MnCe/DRB6, 其 N_2 选择性提高至90%, 说明煅烧结合碱溶处理有效提高了催化剂的低温 N_2 选择性.

上述活性测试表明, 残渣炭采用煮溶方法提取 SiO_2 , 该处理不仅没有弱化残渣炭的孔隙结构和表面基团, 反而增大其比表面积, 介孔结构和羟基基团更加丰富, 且剩余的固体产物脱硅炭在脱硝方面有较好的应用.

2.3 金属改性无硅炭脱硝催化剂研究

2.3.1 金属改性无硅炭催化剂脱硝性能

碱溶脱硅处理可实现残渣炭中99% SiO_2 的提取

利用, 剩余的无硅炭(FRB)可作为脱硝催化剂载体加以利用. 掺杂金属有利于提高炭基催化剂的脱硝活性^[24-26], 因此为了进一步研究无硅炭基催化剂的脱硝性能, 在MnCe负载的基础上采用4种金属M(M: Ho、Sb、La、Nd)对其进行改性, 所得无硅炭基催化剂(MnCeM/FRB)的脱硝活性测试见图6. 由图6(a)可知, 金属改性有效增强了无硅炭基催化剂的 NO_x 脱除能力, 尤其在低温条件下($50\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$). 相比未添加Ho的催化剂MnCe/FRB(即MnCe/DRB8), Ho改性使得催化剂低温活性明显提高. 在 $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 5种催化剂的脱硝活性如下: MnCeHo>MnCeSb>MnCeLa \approx MnCeNd>MnCe. 在整个测试温度范围内, MnCeHo/FRB催化剂表现出最好的脱除

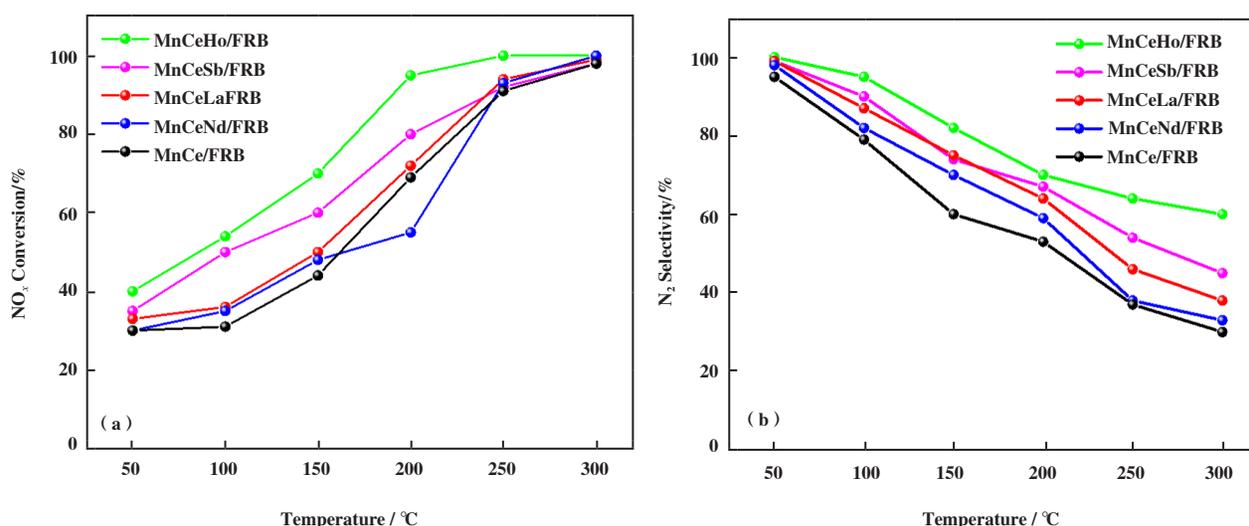


图6 金属M(Ho/La/Sb/Nd)掺杂MnCe/FRB催化剂的脱硝性能

Fig.6 De- NO_x performance of MnCe/FRB catalyst doped metal M (Ho/La/Sb/Nd)

效果, 其 NO_x 转化率在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到100%.

图6(b)为金属负载无硅炭基脱硝催化剂的 N_2 选择性结果. 由图可知, 在 $50\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 催化剂的 N_2 选择性随着温度的升高呈下降趋势. 温度升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 未改性的MnCe/FRB催化剂的 N_2 选择性仅为30%, 而Ho改性的MnCeHo/FRB的 N_2 选择性保持在60%以上, 说明金属掺杂有效提高了催化剂的选择性. 较高温度的低 N_2 选择性一方面可能是由于金属氧化物在FRB表面发生团聚所致^[27], 另一方面可能是高温下增强的氨氧化反应引起.

2.3.2 金属改性无硅炭脱硝催化剂的表征

2.3.2.1 比表面积和孔隙结构

为了探究金属改性MnCe/FRB催化剂的孔隙结构, 采用等温 N_2 吸/脱附进行分析测试. 图7为

催化剂的吸/脱附曲线和孔径分布. 结果显示, 所有无硅炭基催化剂均呈现介孔结构, 属于IV型等温吸/脱附曲线, 并伴随回滞环. 由孔径分布图可知, 不同金属浸渍无硅炭基催化剂的最可几孔径位于 $3\sim 4\text{ nm}$ 之间, 说明金属的掺杂没有引起催化剂物理结构的改变. 表5为催化剂的比表面积、孔容和平均孔径测试结果. 比表面积大小顺序为: MnCeLa/FRB>MnCeHo/FRB>MnCeSb/FRB>MnCeNd/FRB>MnCe/FRB. 可以发现金属负载后, 无硅炭基催化剂的比表面积和孔容均增大, 这可能是无硅炭孔道中硝酸盐在煅烧过程中产生了扩孔作用. 总体而言, 金属负载后催化剂比表面积增大, 丰富的介孔结构得以保持, 这有助于金属活性组分在表面的分散和更多活性位点的暴露, 进而促进反应

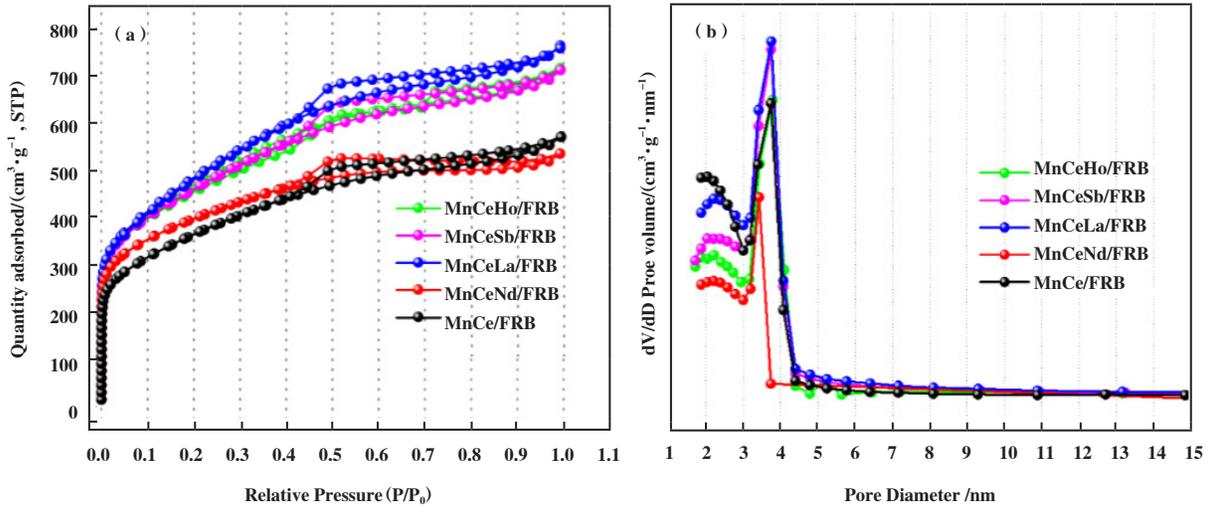


图 7 金属 M(Ho/La/Sb/Nd) 掺杂 MnCe/FRB 催化剂的吸附脱附曲线和孔径分布

Fig.7 The adsorption desorption curve and pore size distribution of MnCe/FRB catalyst doped metal M (Ho/La/Sb/Nd)

表 5 金属 M(Ho/La/Sb/Nd) 掺杂 MnCe/FRB 催化剂比表面积、孔体积和孔径参数

Table 5 The parameters of specific surface area, pore volume and pore diameter over MnCe/FRB catalyst doped metal M (Ho/La/Sb/Nd)

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	t -Plot micropore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	BJH Desorption average pore diameter $(4V/A)/nm$
MnCeHo/FRB	1 612.2	1.105	0.121	3.2
MnCeSb/FRB	1 572.4	1.101	0.139	3.0
MnCeLa/FRB	1 693.6	1.180	0.102	3.1
MnCeNd/FRB	1 320.5	0.897	0.202	2.9
MnCe/FRB	1 248.7	0.882	0.106	3.3

物分子的吸附和 SCR 反应的进行.

2.3.2.2 表面酸性和氧化还原性

为了探究金属改性无硅炭基催化剂表面的酸种

类和酸量分布, 采用 NH₃-TPD 对催化剂表面酸性进行测试(图 8(a)). 图中分布在 100~450 °C 之间的 NH₃ 脱附峰, 属于弱酸位点的 NH₃ 脱附. 位于 600~800 °C

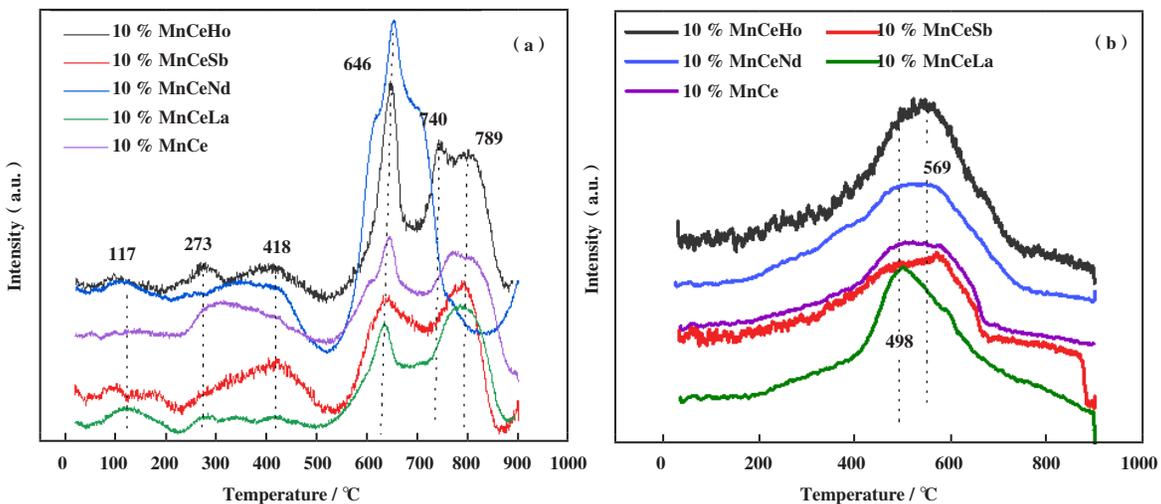


图 8 金属 M(Ho/La/Sb/Nd) 掺杂 MnCe/FRB 的测试图谱

Fig.8 (a) NH₃-TPD and (b) H₂-TPR of MnCe/FRB catalyst doped metal M (Ho/La/Sb/Nd)

(a) NH₃-TPD; (b) H₂-TPR

的高温区间的多个脱附峰属于中强酸,同时也可能是该类催化剂表面的含氧官能团分解产生^[28]. 相比其它催化剂, MnCeHo/FRB表面的酸性基团更加丰富,脱附峰面积更大,3种金属的协同作用更强. 说明金属的添加改变了Mn—O和Ce—O配位键和表面酸性分布,进而增强了SCR反应活性.

H₂-TPR测试用来评价催化剂的氧化还原性能. 由图8(b)可知,该系列催化剂在498~600 °C附近出现较为明显的H₂消耗峰,可以归于Mn⁴⁺→Mn³⁺和

Ce⁴⁺→Ce³⁺的还原过程^[29]. Yan等^[19]在进行MnCe/ASC的H₂还原峰测试时发现480 °C附近的还原峰代表MnO₂还原为Mn₂O₃. 研究表明,金属的掺杂易产生晶格缺陷,进而制造氧空位,促使表面氧转化为晶格氧,3种金属离子协同促进SCR氧化还原反应^[29].
2.3.2.3 组分晶相和表面氧形式

图9(a)为金属改性无硅炭催化剂的XRD图谱. 结果显示所有催化剂均未检测到明显的晶型,表明无硅炭基催化剂的活性组分可能呈无定型结构,活

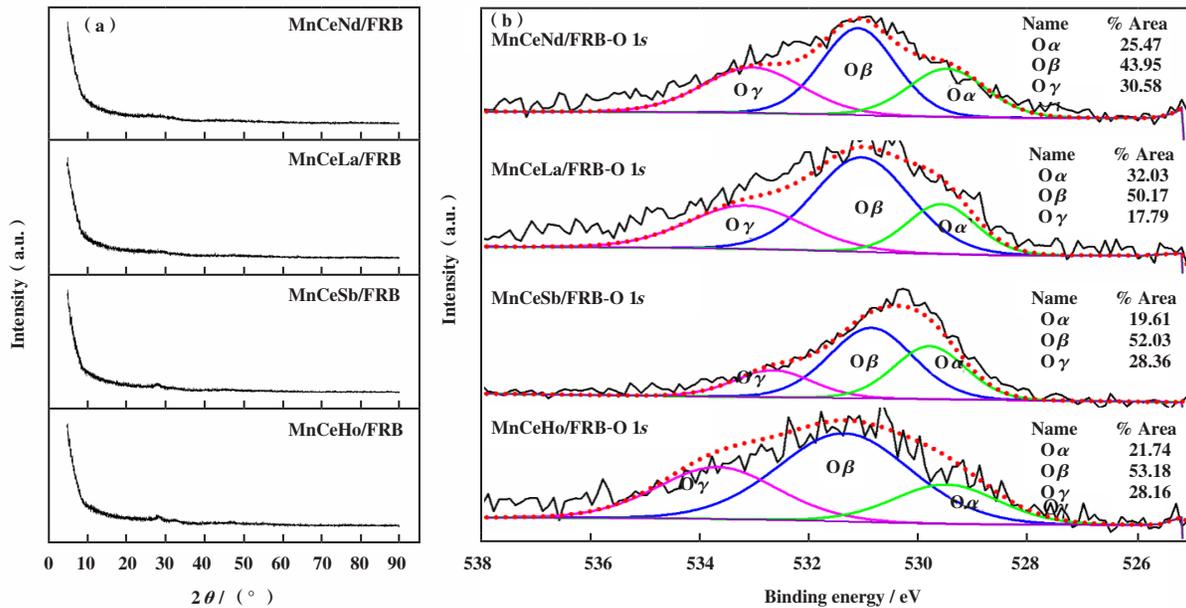


图9 金属M(Ho/La/Sb/Nd)掺杂MnCe/FRB催化剂的衍射图谱

Fig.9 (a) XRD and (b) XPS spectra of MnCe/FRB catalyst doped metal M (Ho/La/Sb/Nd)

((a) XRD; (b) XPS)

性组分在催化剂表面高度分散. 有研究表明,无定型结构更有利于SCR反应的进行^[29].

催化剂表面氧的存在形式和含量对催化活性的影响较大^[19],因此采用XPS手段对金属改性MnCe/FRB催化剂的表面氧进行研究. 由图9(b)可知,催化剂的O 1s图谱可分为3个相互叠加的峰,分别为晶格氧(529.4~529.8 eV)、化学吸附氧/-OH/氧空位(530.9~531.4 eV)以及水分子的氧(532.7~533.7 eV)^[30],分别记作O_α、O_β及O_γ. 其中,O_β通常被认为在SCR反应中活性较高. 由结果可知,相比其它催化剂,MnCeHo/FRB表面的O_β、O_γ的浓度含量更高,有助于形成更多的Lewis酸位点^[31],促进NH₃的吸附和SCR反应的进行,这与活性测试结果一致.

2.3.3 无硅炭催化剂的In-situ DRIFTS研究

2.3.3.1 NH₃在催化剂表面的吸附及反应

为了探究MnCe改性无硅炭(FRB)催化剂的

SCR反应机理,进行了不同条件(如NH₃、NO+O₂等)的原位红外反应模拟. 催化剂在200 °C、0.06% NH₃的条件下,随时间变化的表面吸附特性见图10(a). NH₃通入10 min后,在1224、1479、1604和3164~3349 cm⁻¹处检测到吸附峰,且随着时间的延长而逐渐增强,在30 min后基本保持稳定. 1604和1224 cm⁻¹处的谱带归属于Lewis酸位点上吸附的NH₃,其产生于-NH₂物质和N—H键的不对称弯曲振动. 1479和3164~3349 cm⁻¹处的谱带归属于吸附在Brönsted酸位点上的NH₄⁺物质^[32],该部分特征峰所处区域为N-H振动区^[33]. 由NH₃吸附的整体变化可知,该样品上存在Lewis酸位点和Brönsted酸位点. 将MnCe/FRB催化剂在200 °C下吸附0.06% NH₃ 30 min后,N₂吹扫一段时间,随后通入0.06% NO和5% O₂,随时间变化的红外谱图见图10(b). 随着NO+O₂的通入,位于1604、1224 cm⁻¹的NH₃吸附峰(Lewis

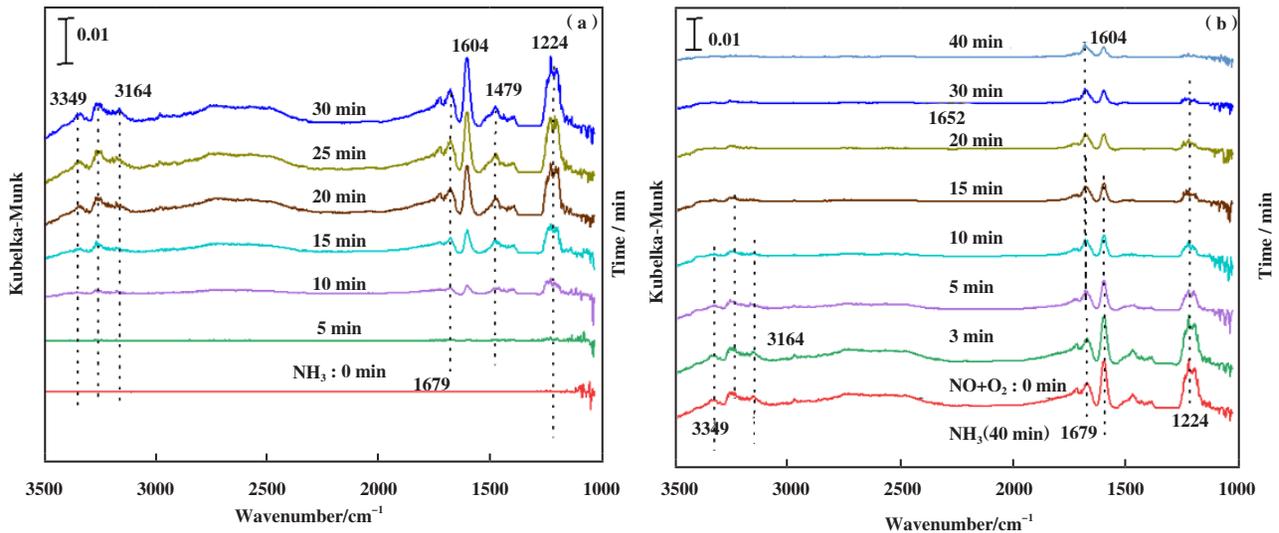


图 10 MnCe/FRB 在 200 °C 下暴露于(a) 0.06% NH₃ 和 (b) 吸附 NH₃ 40 min 后暴露于 0.06% NO+5% O₂ 中表面基团变化的图谱

Fig.10 In situ DRIFTS spectra of MnC/FRB exposed to (a) 0.06% NH₃ and (b) NH₃ adsorbed for 40 min at 200 °C exposed to 0.06% NO+5% O₂

酸位点)和形成于 1479 和 3164~3349 cm⁻¹ 的 NH₄⁺ 物质的吸附峰(Brönsted 酸位点)均逐渐下降. 值得注意的是, 位于 1224、1604 和 3164~3349 cm⁻¹ 处的吸附峰在通入 NO+O₂ 约 30 min 后显著降低, 而 1679 cm⁻¹ 处的吸附峰强度降低不明显, 说明 Lewis 酸位点上吸附的 NH₃ 的活性更高. 结果表明, 吸附态的 NH₃ 同气态的 NO 发生了 SCR 反应而被消耗, 证明了催化剂表面 E-R 机理的存在.

2.3.3.2 NO 和 O₂ 在催化剂表面的吸附及与 NH₃ 反应

图 11(a) 为 0.06% NO 和 5% O₂ 共吸附的 DRIFTS

图谱. 由图可知, NO+O₂ 通入 5 min 后, 在 1347 和 1625 cm⁻¹ 处出现两个较强的特征峰; 15 min 后, 在 1695 和 3126 cm⁻¹ 处新增两个吸附峰; 20 min 后, 1536 cm⁻¹ 处出现一个弱吸附峰. 3126 cm⁻¹ 处的吸附峰在 30 min 后明显减弱, 可能归属于 NO 与载体表面 H 形成 N-H 的键伸缩振动^[32]. NO 重组产生的 NO₂ 在 1625 cm⁻¹ 处以一个较强的吸附峰出现^[34]. 在 1347 cm⁻¹ 处的吸附峰归属于桥式亚硝酸盐, 1536 和 1695 cm⁻¹ 处分别由线性亚硝酸盐和顺式 N₂O₄²⁻ 产生. 这些峰随吸附时间的推移逐渐增强, 并在 30 min 后

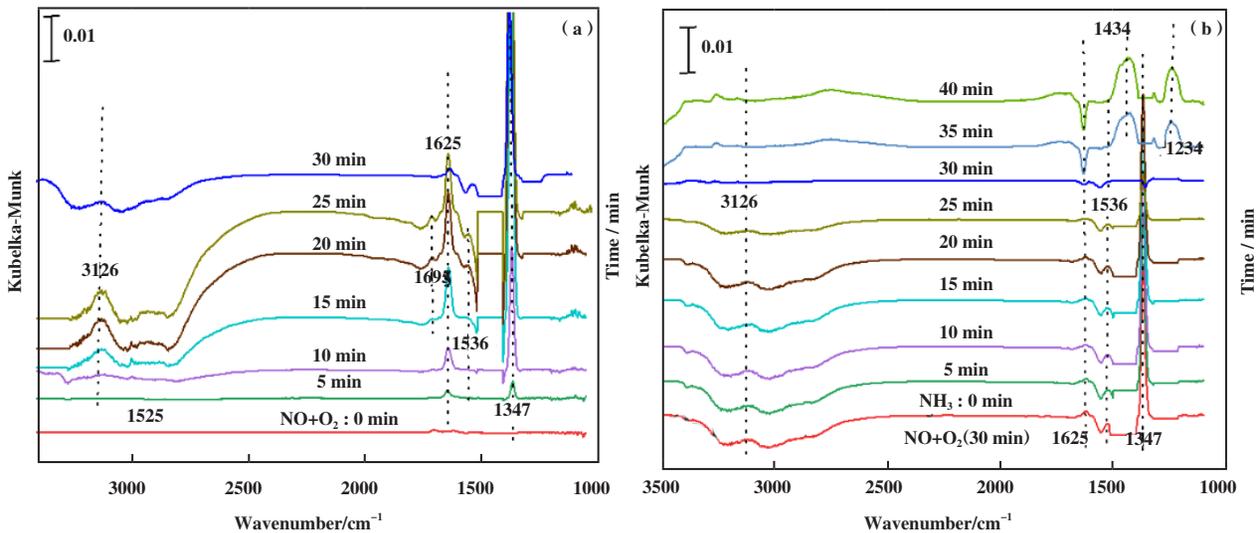


图 11 MnCe/FRB 在 200 °C 下暴露于(a) 0.06% NO+5% O₂ 和 (b) 吸附 NO 和 O₂ 30 min 后暴露于 0.06% NH₃ 中表面基团变化的图谱

Fig.11 In situ DRIFTS spectra of MnCe/FRB exposed to (a) 0.06% NO+5% O₂ and (b) 0.06% NH₃ after adsorbing NO and O₂ for 30 min at 200 °C

保持稳定. 表明 NO_2 比 NO 更易吸附在催化剂表面, NO 以 NO_2 的形式转化为亚硝酸盐或硝酸盐. 预吸附30 min NO 和 O_2 后, N_2 吹扫一段时间, 随后通入0.06% NH_3 , 红外图谱见图11(b). 由图可知, 1625 cm^{-1} 处的吸附峰(NO_2)在 NH_3 通入瞬间迅速减弱, 直至25 min后基本消失. 硝酸盐物种(~ 1347 和 1536 cm^{-1})的峰在30 min后才消失. 同时在 1234 和 1434 cm^{-1} 处检测到电子在 NH_3 和硝酸盐物质之间转移引起的红外吸收峰. 上述结果显示, 活性晶格氧与 NO 作用生成 NO_2 促进SCR反应, 反应遵循L-H机理. 吸附 NO 产生的硝酸盐物种一定程度上阻碍了 NH_3 的吸附, 因此E-R机理在SCR反应中发挥决定性作用.

3 结论

残渣炭脱硅处理不仅可实现硅的资源化利用, 还可保证残渣炭优异的物化性能, 进而制备脱硝催化剂以实现高值化利用. 采用不同碱溶脱硅方式对残渣炭进行脱硅处理, 并负载多种金属氧化物制备无硅残渣炭(FRB)低温脱硝催化剂. 通过活性测试和一系列表征技术, 系统考察了脱硅条件及活性组分负载对脱硅炭/无硅炭的物化性质和脱硝性能的影响规律. 结果表明, 煅烧预处理结合煮溶脱硅方式的脱硅率高达99%, 这归结于煅烧过程对炭材料较强的造孔、扩孔作用, 进而形成大量介孔结构, 丰富了脱硅炭表面的 $\text{C}=\text{O}$ 官能团结构. 性能测试结果表明, 煅烧结合煮溶方式处理后, 炭材料的脱硝效率显著提升, 并且随着碱炭比增加, 脱硝效率进一步提高. 其中, DRB6在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO_x 转化率可达到100%. 多种金属改性无硅炭后, MnCeHo/FRB 催化剂表现出最高的 NO_x 脱除效率, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 超过90%. 表征结果显示, 改性后催化剂具有较大的比表面积, 以及较强的表面酸性和还原性, 金属氧化物负载有效增加了催化剂表面的化学吸附氧和羟基氧, 进而提高了SCR反应活性. 原位红外实验结果表明 MnCe/FRB 催化剂表面的SCR反应同时遵循E-R和L-H机理, 且E-R机理起主导作用.

参考文献:

[1] Lin Mu-seng (林木森), Jiang Jian-chun (蒋剑春). Current status of biomass rapid pyrolysis technology (生物质快速热解技术现状) [J]. *Biomass Chem Eng* (生物质化学工程), 2006, **40**(1): 21–26.

[2] Wang Qi (王琦), Wang Shu-rong (王树荣), Wang Le

(王乐), *et al.* Experimental study on the production of bio-oil by rapid pyrolysis of biomass (生物质快速热裂解制取生物油试验研究) [J]. *J Eng Thermophys* (工程热物学报), 2007, **28**(1): 173–176.

- [3] Kong Yan (孔艳), Yao Chang-bin (姚常斌), Zeng Ming (曾鸣), *et al.* Preparation of activated carbon from rice husk and co-production of silica (稻壳制备活性炭联产 SiO_2 工艺) [J]. *Chin J Process Eng* (过程工程学报), 2015, **15**(4): 670–676.
- [4] Yin Shi (殷实), Zhu Ling-jun (朱玲君), Liu Yin-cong (刘银聪), *et al.* Study on the preparation of multi-level porous activated carbon by modification of *Eucalyptus serrata* (柳桉快速热裂解炭改性制取多级孔道活性炭的研究) [J]. *J Agr Mach* (农业机械学报), 2017, **48**(12): 306–310.
- [5] Rhaman M T, Haque M A, Rouf M A, *et al.* Preparation and characterization of activated carbon & amorphous silica from rice husk [J]. *Bangl J Sci & Indust Res*, 2015, **50**(4): 263–270.
- [6] a. Pasel J, Käbner P, Montanari B, *et al.* Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal B-Environ*, 1998, **18**: 199–213.
- b. Kong Hai-yu (孔海宇), Chen Han-di (陈翰迪), Yu Rui (喻瑞), *et al.* A combination of DFT and solid-state NMR study on the relationship between framework Al distribution and Brønsted Acidity in SSZ-39 zeolite (密度泛函理论结合固体核磁共振谱学研究SSZ-39分子筛骨架铝分布与Brønsted酸性关系) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(3): 215–225.
- [7] a. Jiang L J, Liu Q C, Zhao Q, *et al.* Promotional effect of Ce on the SCR of NO with NH_3 at low temperature over MnO_x supported by nitric acid-modified activated carbon [J]. *Res Chem Intermediat*, 2018, **44**: 1729–1744.
- b. Li Hang-hang (李航航), Zhao Wei (赵炜), Wang Qian (王谦), *et al.* Boron-modified vanadia/titania catalyst for low-temperature NH_3 -SCR of NO_x (B改性钒钛催化剂低温 NH_3 -SCR还原 NO_x) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 121–129.
- [8] Wang P, Li Y, Liu J, *et al.* Co-Ce-Ni ternary metal oxide modified N-activated carbon: The superior low temperature NH_3 -SCR performance [J]. *Chin Petro Process Petrochem Technol* (中国炼油与石油化工), 2021, **23**(2): 84–97.
- [9] Jie Y A, Shan R A, Tz A, *et al.* Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported

- Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. *Chem Eng J*, 2020, **379**: 122398–122398.
- [10] Zheng Yu-ying (郑玉婴), Wang Xie (汪 谢). Research progress of Mn-based low temperature SCR denitration catalysts (Mn基低温SCR脱硝催化剂的研究进展) [J]. *Funct Mater* (功能材料), 2014, **45**(11): 11008–11012.
- [11] Wan Y, Zhao W, Yu T, *et al.* Ni-Mn Bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **148/149**: 114–122.
- [12] Panagiotis G, Smirniotis, Donovan A, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on hombikat TiO₂ [J]. *J Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**: 2479–2482.
- [13] Xie S, Qin Q, Liu H, *et al.* MOF-74-M (M = Mn, Co, Ni, Zn, MnCo, MnNi and MnZn) for low-temperature NH₃-SCR and in situ DRIFTS study reaction mechanism [J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2020, **12**(43): 48476–48485.
- [14] Wang F, Shen B, Zhu S, *et al.* Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃-SCR with SO₂ tolerance [J]. *FUEL*, 2019, **249**: 54–60.
- [15] Zi Zhao-hui (訾朝辉), Zhu Bao-zhong (朱宝忠), Sun Yun-lan (孙运兰), *et al.* Low temperature SCR denitration performance of MnO_x/Al₂O₃ catalyst (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.
- [16] Qiao Ming (乔 明), Zhang Ji-yi (张继义), Zong Lu-yao (宗路遥), *et al.* Research progress in catalytic denitration technology-catalyst types, preparation methods and catalytic activity (催化脱硝技术研究进展—催化剂的种类, 制备方法及催化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 165–181.
- [17] Chen L, Yang J, Ren S, *et al.* Effects of Sm modification on biochar supported Mn oxide catalysts for low-temperature NH₃-SCR of NO [J]. *J Energy Inst*, 2021, **98**: 234–243.
- [18] Wang J, Zhang Y, Yan Z, *et al.* Low-temperature SCR of NO with NH₃ over activated semi-coke composite-supported rare earth oxides [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **309**: 1–10.
- [19] Yan Z, Qu Y, Liu L, *et al.* Promotional effect of rare earth-doped manganese oxides supported on activated semi-coke for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **24**: 24473–24484.
- [20] Yang Yang (杨 洋), Hu Zhun (胡 准), Mi Rong-li (米容立), *et al.* Effect of Mn loading on the catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR (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.
- [21] Wu J, Montes V, Virla L D, *et al.* Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH [J]. *Fuel Process Technol*, 2018, **181**: 53–60.
- [22] Krastev V, Petrov P, Dimitrov D, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study of carbon nitride films [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, **125**(1/3): 313–316.
- [23] Zhou Jie (周 洁). Study on the surface properties of pyrolytic carbon black and its resource application (热解炭黑的表面特性及其资源化应用研究) [D]. Hangzhou (杭州): Zhejiang University (浙江大学), 2006.
- [24] Du X, Xiang G, Fu Y, *et al.* The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the V₂O₅/TiO₂ catalyst [J]. *J Coll Inter Sci*, 2012, **368**(1): 406–412.
- [25] Yan Z, Qu Y, Liu L, *et al.* Promotional effect of rare earth-doped manganese oxides supported on activated semi-coke for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **24**: 24473–24484.
- [26] Dou Sheng-ping (窦生平), Zhao Wei (赵 炜), Zhang Kai (张 凯), *et al.* Study on the performance of Nd-doped V₂O₅/TiO₂ for low temperature NH₃ selective catalytic reduction of NO_x (Nd 掺杂 V₂O₅/TiO₂ 低温 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 50–57.
- [27] Ding Xin (丁 鑫), Li Guo-bo (李国波), Huang Jun (黄 俊), *et al.* Study on the reaction mechanism of NH₃-SCR denitration reaction on Pd-modified multi-active site catalysts (Pd 改性多活性位点催化剂 NH₃-SCR 脱硝反应机理研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 1–11.
- [28] Tan Shan (谭 珊). Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by modified Sargassum-based activated carbon (改性马尾藻基活性炭低温选择性催化还原 NO_x) [D]. Hangzhou (杭州): Zhejiang University (浙江大学), 2016.
- [29] Zhou Jing (周 静). Study on the performance of modified carbon-based catalysts for selective reduction and denitrication at low temperature (改性炭基催化剂低温选择性还原脱硝性能研究) [D]. Dalian (大连): Dalian University of Technology (大连理工大学), 2015.
- [30] Min K, Park E D, Ji M K, *et al.* Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, **327**(2): 261–269.
- [31] Peña D A, Uphade B S, Reddy E P, *et al.* Identification

- of surface species on titania-supported manganese, chromium, and copper oxide low-temperature SCR catalysts[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(28): 9927–9936.
- [32] Wu Li-cheng (吴里程), Wang Qian (王 谦), Zhao Wei (赵 炜). Effects of NH_4F on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature (NH_4F 对 NH_3 低温选择性催化还原 NO 的影响研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(1): 63–69.
- [33] Sayan S, Kantcheva M, Suzer S, *et al.* FTIR characterization of Ru/SiO₂ catalyst for ammonia synthesis[J]. *J Mol Struct*, 1999, **480/481**: 241–245.
- [34] Wen B, Yeom Y H, Weitz E, *et al.* NO_x reduction from diesel emissions over a non-transition metal zeolite catalyst: Effect of water in the feed[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2004, **48**(2): 125–131.

Study on the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Silicon-free Residue Carbon Catalysts Doped with Mn-Ce-M

ZHANG Juan¹, WU Peng¹, LI Guo-bo¹, ZHANG Ya-ping^{1*}, LI Bing-yu¹, YANG Hong-qiang^{2*}, SHEN Kai¹, WANG Sheng³, GONG Feng¹

(1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. China Energy Jiangsu Power Co., Ltd, Nanjing 210014, China; 3. State Power Environmental Protection Research Institute, Nanjing 210031, China)

Abstract: As a potential renewable energy, the technology of producing oil via biomass pyrolysis has attracted widespread attention. The high-value utilization of by-product residue carbon is recognized as a significant research content at present. Desiliconization not only promotes the resource utilization of silicon, but also the structure of carbon materials is greatly improved. In this paper, the research on desiliconization of residue carbon by boiling-dissolution was carried out. Based on the optimal desiliconization method, the effect of different metal M (M:Ho/La/Sb/Nd) on the denitration performance of silicon-free residue carbon (FRB) catalyst was explored. The results illustrated that more than 99% SiO₂ can be removed by the combination of calcination pretreatment and boiling-dissolution desiliconization, while the physicochemical properties of residue carbon were significantly improved after desiliconization. Residual carbon treated with the optimal method exhibited a large specific surface area (1923 m²/g), rich mesoporous/microporous structures and more oxygen-containing functional groups on the surface, which promoted the SCR activity of the catalysts (the NO_x removal rate of FRB was 100% at 250 °C). In addition, Ho-modified silicon-free residue carbon denitrification catalyst (MnCeHo/FRB) displayed the best low-temperature activity, maintaining more than 80% NO_x removal rate in the temperature range of 200~300 °C. The characterization results revealed the strong surface acidity and redox properties of the MnCeHo/FRB catalyst, as well as the uniformly dispersed active components and abundant surface chemisorbed oxygen. In situ DRIFTS experiments certified that both of E-R and L-H mechanisms existed on the surface of MnCe/FRB catalyst, while E-R mechanism was dominant.

Key words: silicon-free residue carbon; alkali-soluble desiliconization; NH₃-SCR; metal modification