文章编号: 1001-3555(2023)03-0264-10

Ho 改性 OMS-2 催化 CO 选择性还原 NO 的研究

罗冰冰,黄嘉玮,汪朱峰,苏亚欣*

(东华大学环境科学与工程学院,上海 201600)

摘要:采用水热法一步合成了 Ho 改性的氧化锰八面体分子筛催化剂 (Ho_x-OMS-2),并对其 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR) 性能进行了研究.研究结果表明,当 Ho/Mn 摩尔比为 0.05 时,Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂在 225 ℃ 时可实 现 98.3% 的 NO 转化率和 N₂ 选择性. Ho 的掺杂过量时会导致催化剂团聚.此外,在 0.02%SO₂ 存在时,Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂在 200~250 ℃ 时仍能保持 80% 以上的 NO 转化率,并具有较好的抗硫性能.通过 XRD、BET、XPS、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 对催化剂进行表征,探究 Ho 物种的掺杂对 OMS-2 催化剂的物理化学性质的影响.结果表明,Ho_x-OMS-2 催化剂低温活性的增强可归因于晶格膨胀、较低的结晶度、高比表面积、较高的 Mn⁴⁺含量、更多的表面 氧空位和 Brønsted 酸性位的生成等.

关键词: OMS-2; Ho 改性; CO-SCR; 抗 SO₂ 中图分类号: O643.32 文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.006

氮氧化物 (NO_x) 排放对大气的污染已经成为一 个严峻的全球性问题^[1-3], 而选择性催化还原 (SCR) 是目前应用最为广泛的脱硝技术, 其中 CO-SCR 可 以直接利用废气中存在的 CO 来还原 NO, 达到"以 废治废"的目的, 最具开发前景^[4-6]. 过渡金属氧化 物, 尤其是具有良好氧化还原性能的锰基氧化物, 由 于低成本和高脱硝活性等优点而被广泛关注^[7-8].

氧化锰八面体分子筛 (OMS-2) 是一种结构类 似于分子筛的催化剂^[9]. 因其独特的一维孔道结构、 温和的表面酸碱性和优秀的离子交换能力, 而被广 泛应用于催化氧化领域^[10-11]. Sun 等^[12] 研究了不同 方法制备的 OMS-2 催化剂对甲苯的催化氧化作用. 研究发现, 更多的可用晶格氧和更高的氧流动性是 回流法制备催化剂活性较高的原因. 为了进一步提 高 OMS-2 催化活性, 通常在催化剂中掺杂金属阳离 子来改变其物理化学性质. Ming 等^[13] 研究了不同 的金属阳离子掺杂对 OMS-2 催化剂的结构和 SCR 活性的影响, 发现掺杂的 M-OMS-2 催化剂的脱硝 性能随着其比表面积和 Brønsted 酸性位的增加而 增加. Zha 等^[14] 通过 XAFS 和原位 DRIFTS 研究发 现, Fe-OMS-2 催化剂优越的耐碱性能是由于 Fe 的 引入改善了 OMS-2 氧化还原物种、具有更多的酸 性位点、对 NO_x 具有更强的吸附作用等因素造成 的. 对于 CO-SCR 反应, OMS-2 催化剂在吸附和活 化 CO 方面表现出良好的性能, 从而有利于提高 SCR 催化脱硝性能. Li 等^[15]将 Co 掺入 OMS-2 的 晶体结构中并取代 Mn 以形成新的活性位点, 发现 Co²⁺、Co³⁺活性位点的形成有助于 CO 和 NO 的吸 附. OMS-2 催化剂虽然在 SCR 脱硝中表现出良好 的催化性能, 然而, 与其他锰基催化剂类似, OMS-2 催化剂存在较弱的 N₂ 选择性、抗硫性较差等 问题^[16].

Ho 是一种镧系稀土元素,具有半充满的 4f 和 空 5d 轨道,掺杂在催化剂中有助于提高界面电荷转移效率^[17].此外,Ho₂O₃ 表面具有的 Lewis 酸性位点,在选择性催化还原反应中起着积极的作用^[18-19]. Duan 等^[20]在 Ce-Ti 催化剂中引入 Ho,可以增强催化剂表面酸性,进而改善对碱金属 K 的耐受性并增强对 NO_x 物种的吸附. Zhang 等^[21]研究了 Ho 改性的 Mn/Ti 催化剂的失活机制,发现 Ho-Mn/Ti 催化剂表面吸附活化 NO 受 SO₂ 的影响较弱.

目前 Ho 掺杂的催化剂在 SCR-NO_x 尤其是在 以 CO 为还原剂的选择性催化还原脱硝反应方面的 研究数据和报道相对较少.因此在我们的研究中,采

收稿日期: 2022-11-29;修回日期: 2023-01-30.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52276103)(The National Natural Science Foundation of China (52276103)).

作者简介:罗冰冰(1996-), 男, 硕士, 研究方向: 燃烧污染物控制, Tel:19921143653, E-mail: luobing183@163.com(Luo Bing-bing(1996-), Male, Graduate student, Combustion pollutant control. Tel:19921143653, E-mail: luobing183@163.com).

^{*} 通信联系人, Tel:021-67792552, E-mail: suyx@dhu.edu.cn.

用水热法将 Ho 掺杂在 OMS-2 催化剂中, 合成了 Ho_x-OMS-2 催化剂, 并对其 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR)的性能进行了实验研究, 以期为 SCR-NO_x 提供基础参考数据.通过 XPS、XRD 和 H₂-TPR 等多种表征手段研究了在 CO-SCR 反应中, Ho 的掺杂对 OMS-2催化剂促进作用的机理.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用一步水热法合成了 Ho_x-OMS-2(x 表示催 化剂中 Ho 与 OMS-2 中 Mn 的摩尔比) 催化剂. 在 40 mL 去离子水中加入 4.092 g 的醋酸锰 (国药集 团,分析纯) 和一定质量的硝酸钬 (3AChem, 99.99%), 经磁力搅拌后形成混合溶液 A. 在 40 mL 去离子水 中加入 2.528 g 高锰酸钾 (国药集团,分析纯) 搅拌 均匀形成 B 溶液. 在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜 中先后移入 A 液、B 液, 混合均匀后密封, 在烘箱 中 120 ℃ 水热反应 4 h. 冷却至室温后,分别用去离 子水和无水乙醇多次离心除去生成物中的无机和有 机杂质, 100 ℃ 干燥处理 12 h. 将催化剂研磨至粒 径 0.50~0.45 mm 备用.

1.2 催化剂活性评价

催化剂的 CO-SCR 反应活性评价在固定床微型反应器中进行. 活性测试时,取 0.4g 催化剂放置于石英管 (内径 8 mm)中,两端放置石英棉,测试温度由室温程序升温至 300 ℃. 活性测试气体总流量为 200 mL·min⁻¹,其中各气体的体积分数分别为0.05%NO、0.05%CO、2%O₂、0.02%SO₂(用时), N₂为平衡气. 通过德国 MRU 烟气分析仪、气相色谱仪 (GC-4000A)分别测定 NO/NO₂. NO 转化率和N₂选择性计算方法如下:

NO conversion=
$$\frac{[NO]_{inlet} - [NO]_{outlet}}{[NO]_{inlet}} \times 100\%$$

$$N_2 selectivity = \frac{[NO]_{inlet} - [NO]_{outlet} - [NO]_{outlet} - 2[N_2O]_{outlet}}{[NO]_{inlet} - [NO]_{outlet}} \times 100\%$$

[NO]_{inlet}:进气口 NO 浓度; [NO]_{outlet}:出气口 NO 浓度.

[NO₂]_{outlet}:出气口 NO₂浓度; [N₂O]_{outlet}:出气口 N₂O 浓度.

1.3 催化剂的表征

SEM 表征:催化剂表面形貌通过日本日立公司 SU-8220 型扫描电镜测试,放大倍数为(18~5)×10⁵. XRD 表征: 催化剂的晶体结构通过日本理学公司 DMax-RB 型 X 射线衍射仪测试, 在 5°~80°范围内扫描, 扫描速率 2 (°)·min⁻¹, 测试结果通过 Jade 6.5 软件处理.

N₂吸附-脱附表征:催化剂的物理特性通过美 国麦克公司生产的全自动气体吸附仪 (3Flex)在 -196 ℃ 下以 N₂作为吸附质进行测试,测试前催化 剂需在 100 ℃ 下预处理 1 h. BET 和 BJH 方程分别 用来计算催化剂的比表面积和孔径大小及分布 情况.

ICP 表征: 通过美国 Leeman Prodigy 型电感耦 合等离子体原子发射仪测试催化剂元素含量.

XPS 表征:采用美国赛默飞世尔公司 Escalab 250Xi 型电子能谱仪器测试催化剂的元素组成和原 子价态,测试结果通过 Avantage 软件分峰处理.

H₂-TPR 表征:催化剂的还原性能通过固定床反 应器以及气相色谱仪 (GC-4000A) 测试.测试时,气 体总流量为 20 mL·min⁻¹, H₂体积分数分别为 5%, N₂ 为平衡气.以 3 ℃·min⁻¹的升温速率从 100 加热 到 760 ℃,检测器 TCD 测量 H₂ 含量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 CO-SCR 活性评价

图 1 比较了 OMS-2 和 Ho_x-OMS-2 催化剂在 150~300 ℃ 范围内的脱硝活性. 随着温度的升高, OMS-2 催化剂的 NO 转化率逐渐增大, 在 300 ℃ 时 达到最大值 67%. 不同负载量的 Hox-OMS-2 催化剂 的催化性能均优于 OMS-2, 其中 Hours-OMS-2 催化 剂在 200 ℃ 时 NO 转化率达到 94.9%, 225 ℃ 时为 98.3%. 此外, Ho01-OMS-2 拥有最宽的活性温度窗 口 (NO 转化率>80%), 但是其最佳活性温度向高温 区偏移.金属掺杂量过多时会对催化剂活性产生一 定的抑制作用,当 Ho/Mn 摩尔比为 0.2 时,催化剂 NO转化率出现明显下降,这可能是过量的钬掺杂 导致金属团聚并堵塞了催化剂的部分孔结构,从而 对催化剂性能产生了不利影响. 将 NO 直接转化为 无毒的 N₂ 有助于 NO 的减排, 但是在实际 CO-SCR 反应中生成反应中间体 N₂O 或 NO₂ 是不可避免的, 因此提供了催化剂 N,选择性的结果 (图 1(b)).在 OMS-2 催化剂上 NO 主要被 CO 还原为 N₂O^[3], 掺 杂 Ho 的催化剂, 其 N2 选择性随着温度的升高先增 加后减小. 其中 Ho005-OMS-2 在 200~250 ℃ 范围内 保持 90% 以上的 N₂选择性, 而 Ho₀₁-OMS-2 在



Fig.1 Evaluation of Ho_x-OMS-2 catalysts activity (a) NO Conversion; (b) N_2 Selectivity

(Reaction Conditions: NO=0.05%, CO=0.05%, $O_2=2\%$, N_2 =balance and GHSV=15 000 h⁻¹)

225~275 ℃ 范围内具有 90% 以上的 N₂ 选择性, 过量的 Ho 掺杂的催化剂 N₂ 选择性较差, 相较于 OMS-2 催化剂, 其 N₂ 选择性在小于 250 ℃ 时仍有 较大的提升.

2.2 SO₂ 对催化剂脱硝活性的影响

在实际的锅炉烟气和汽车尾气中存在一定量的 二氧化硫, SO₂ 的存在会导致催化剂中毒失活, 因此 催化剂的抗 SO₂ 能力是评价其性能的重要指标. 选 取催化活性最好的 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂进行了抗 硫脱硝实验, 测试结果如图 2(a) 所示. 0.02%SO₂ 存 在时, 催化剂的 NO 转化率受到一定程度的影响, 200 ℃ 时转化率减小了 5%, 225 ℃ 时 NO 转化率 下降较为明显,从 98.3% 降为 81%, 250~300 ℃ 时 催化剂活性受 SO₂ 影响较小.在 OMS-2 和 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂上进行了 3 h 的抗硫脱硝实验,结果 如图 2(b) 所示.在气体组分中通入 0.02%SO₂ 后, OMS-2 和 Ho_{0.05}-OMS-2 的 NO 转化率均出现了不同 程度的下降,其中 OMS-2 下降约 34%, Ho_{0.05}-OMS-2 下降约 17%. Ho_{0.05}-OMS-2 能在 3 h 内保持 80% 以 上的 NO 转化率,停止通入 SO₂ 后, NO 转化率恢复 到 93% 以上,而 OMS-2 在停止通入 SO₂ 后 NO 转 化率仅恢复到 54%.催化剂抗硫测试结果表明, Ho





(Reaction Conditions: NO=0.05%, CO=0.05%, $O_2=2\%$, $SO_2=0.02\%$, N_2 =balance and GHSV=15 000 h⁻¹)

的掺入提高了 OMS-2 催化剂的抗 SO₂ 中毒能力和 热稳定性.

2.3 SEM

图 3 是 OMS-2 和 Ho_x-OMS-2 催化剂的 SEM 图,图 3(a)可以观察到未掺杂活性金属的 OMS-2 具有明显的一维棒状结构,而掺杂稀土元素 Ho 后 催化剂表面微观结构发生了改变,呈现不规则的蜂 窝状结构,纳米棒消失.研究表明^[16]金属离子掺杂 可以改变 OMS-2 的形貌, 因此催化剂结构由棒状到 蜂窝状的转变可能是 Ho 取代了 OMS-2 骨架系统 中的部分 Mn 和增加的氧空位导致.相比于棒状 OMS-2, 蜂窝状的催化剂具有明显的孔道结构和较 大的比表面积, 催化剂性能将因此产生积极的影响. 催化剂负载过量时, 可以看到图 3(c) 中 Ho_{0.2}-OMS-2 催化剂团聚成块状结构, 一般情况下, 催化剂团聚 会对其活性产生不利的影响.



图 3 Ho_x-OMS-2 催化剂扫描电镜图 (a) OMS-2; (b) Ho_{0.05}-OMS-2; (c) Ho_{0.2}-OMS-2 Fig.3 SEM images of Ho_x-OMS-2 catalysts (a) OMS-2; (b) Ho_{0.05}-OMS-2; (c) Ho_{0.2}-OMS-2

2.4 XRD

图 4 显示了 OMS-2 和 Ho_x-OMS-2 催化剂的 XRD 谱图. OMS-2 谱图 中在 2*θ*=12.7°、18.1°、28.9°、





37.7°、42.2°、50.1°和56.5°处检测到归属于隐钾锰 矿 (K₂-_xMn₈O₁₆, PDF#42-1348, I4/m四方晶胞)的特 征峰,分别对应于(100)、(200)、(310)、(211)、 (301)、(411)和(600)晶面,这与OMS-2相关报道 一致^[22]. 谱图中未发现 Ho_xO_y 相对应的衍射峰,说 明 Ho 元素可能取代了 OMS-2 骨架系统中的 Mn, 并且高度分散.与 OMS-2 标准卡对比,所有掺杂 Ho的催化剂对应于(100)、(200)、(310)、(301)、 (411)、(600) 晶面的特征峰消失, 说明产生了晶格 缺陷.此外,对应于(211)晶面的峰值强度降低,这 是由于 Ho³⁺的离子半径 (0.09 nm) 大于 Mn⁴⁺(0.053 nm), OMS-2 骨架系统中的部分 Mn 离子被 Ho 离子 取代,形成 Mn-O-Ho键,导致晶格畸变和膨胀, 破坏了 OMS-2 的纳米棒状结构^[23], 这与 SEM 表征 结果相符. (211) 晶面的主峰强度降低同时说明了 Ho 的引入使得催化剂的结晶度减小,而催化剂较低 的结晶度有利于 SCR 反应的进行^[24], 这与催化剂活 性评价中 Ho_x-OMS-2 具有更好的低温催化性能结 果一致. XRD 分析结果表明, 晶格膨胀和较低的结 晶度可能是 Ho 改性催化剂具有较好低温催化性能 的原因.

2.5 BET

图 5 为催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线以及 孔径分布图. 根据 IUPAC 分类, OMS-2 和 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂的吸附曲线属于 II 类吸附等温线, Ho_{0.2}-OMS-2 催化剂则表现为IV类吸附等温线, 回 滞环均属于 H1 型, 说明催化剂是典型的介孔结构.



图 5 Ho_x-OMS-2 催化剂物理吸附/脱附等温曲线和孔径分布图 Fig.5 The nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of Ho_x-OMS-2 catalysts

在低 P/P₀ 区域, Ho_x-OMS-2 尤其是 Ho_{0.05}-OMS-2 催 化剂的斜率相对高于未掺杂的 OMS-2 催化剂, 表 明 Ho 的掺杂有助于增大催化剂的比表面积, 进一 步证明了催化剂较低的结晶度与 Ho 的掺杂有关. 在高 P/P₀ 区域, 滞后环形状的差异可能是由于催化 剂颗粒之间孔隙的相对比例和形态的不同导致^[25]. 图 5(b) 是催化剂的孔径分布曲线, 由图可以看出, 比起 OMS-2 催化剂, 引入活性金属 Ho 后催化剂孔 径分布明显加宽. 随着 Ho 负载量的增加, Ho_x-OMS-2 孔径逐渐减小, 孔径分布更加集中.

由表 1 可知,相比于纯 OMS-2, Ho 掺杂催化剂的比表面积明显增大.催化剂较大的比表面积有利于吸附反应气体,促进脱硝反应的进行^[26]. Ho_{0.05}-

OMS-2 比表面积由 75 提升到 282 m²·g⁻¹,这可能 是 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂具有较好脱硝活性的原因 之一. 然而, Ho 的掺杂过量时, Ho_{0.2}-OMS-2 催化剂 的活性并未表现出相应的规律. 结合 SEM 和活性 测试结果可知, 催化剂团聚虽然在一定程度上增大 了催化剂的比表面积, 但是会对其脱硝性能产生 不利影响. 此外, Ho_x-OMS-2 孔隙体积均大于 OMS-2, 平均孔径均小于 OMS-2. 较大的孔体积和较小的孔 径也可以解释为什么 Ho 掺杂的 OMS-2 催化剂的 比表面积比纯载体大得多. BET 分析结果表明较大 的比表面积是 Ho_x-OMS-2 催化剂具有较好催化活 性的原因, 但是比表面积不是影响其脱硝性能的关 键因素.

	Table 1 Specific surface area and pore structure of different catalysts										
	Catalyst	Ho/Mn mole ratio		Specific surface	V_{a}						
		In the reactant	ICP	area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	volume of pore/(cm ·g)	Average pore diameter/nm					
	OMS-2	_	_	75	0.37	19.76					
	Ho _{0.05} -OMS-2	0.05	0.055	282	0.87	11.77					
	Ho _{0.2} -OMS-2	0.2	0.196	303	0.42	4.85					

表1 不同催化剂的比表面积和孔结构

2.6 XPS

图 6 为催化剂的 O 1s、Mn 2p 和 Ho 4d 的 XPS 谱图,表 2 为催化剂的氧、锰和钬物种的 XPS 拟合 结果.如图 6(a) 所示, O 1s 谱图有两个峰, 通常把 529.2~530.0 eV 的峰归属于表面晶格氧 (用 O_a 表 示), 531.3~531.9 eV 的峰归属于表面吸附氧 (用 O_β 表示)^[27-29].在 SCR 反应中, O_β具有高流动性, 比 O_a 更容易参加反应, O_{β} 含量越高, 催化剂活性越好, 更 有利于 CO-SCR 反应的进行^[30]. 由表 2 可知, 相比 于纯 OMS-2 材料, Ho_x-OMS-2 的高催化活性与其 拥有更多的 O_{β} 物种有关.由于表面吸附的分子氧 (O_{β})被吸附在氧空位上, 所以可以用吸附氧的含量 来表示氧空位的含量^[7]. 更多的氧空位也可能是导 致 Ho_x-OMS-2 催化剂形貌发生改变的原因之一.



图 6 Hox-OMS-2 催化剂 XPS 谱图

(a) O 1*s*; (b) Mn 2*p*

Fig.6 XPS spectra of Hox-OMS-2 catalysts

(a) O 1s; (b) Mn 2p

表 2 催化剂表面原子浓度

Table 2 Atomic concentration on the catalyst surface

Catalyst	Surface atomic ratio /%							
Catalyst	Mn ²⁺ / Mn	Mn ³⁺ / Mn	Mn ⁴⁺ / Mn	Ο _α	O_{β}	O_{β}/O_{α}		
OMS-2	14.2	53.5	32.3	75.5	25.5	33.8		
Ho _{0.05} -OMS-2	13.0	44.2	42.8	56.3	43.7	77.6		
Ho _{0.2} -OMS-2	17.3	50.8	31.9	69.4	30.6	44.1		

Mn 2p 谱图 (图 6(b) 在 640.1、642.0 和 643.1 eV 处 分解为 3 个峰,分别对应于 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn^{4+[31-32]}, 表明 Mn 在催化剂中以 Mn²⁺、Mn³⁺和 Mn⁴⁺的形式 存在,其相对含量通过峰面积的比值来计算.相关研 究^[33-34] 表明锰基催化剂具有较好低温催化活性的 重要原因便是 Mn⁴⁺物种的存在,Mn⁴⁺可以促进 NO 氧化为 NO₂.此外,较低结晶度的 MnO₂ 有助于低温 氧化还原反应的进行^[26].从表 2 可以看出,适量的 Ho 掺杂可以提高催化剂表面 Mn⁴⁺含量,这可能是 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂具有较好低温催化活性的原因 之一. XPS 分析结果表明,Ho_x-OMS-2 催化剂具有 较好的低温催化活性与其具有较多的表面氧空位以 及含有 Mn⁴⁺有关.

2.7 H₂-TPR

OMS-2 和 Ho_x-OMS-2 催化剂的还原性能表征 结果如图 7 所示, OMS-2 催化剂在 200~380 ℃ 范 围内显示出一个肩峰和一个重叠的多峰. 主峰处, 氧 化 锰 的 还 原 过 程 遵循 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄→ MnO^[35], 低温肩峰的出现表明催化剂表面氧物种被 H₂还原^[36].400~520 ℃范围内的峰可能是属于 Ho_xO_y物种的还原峰^[37].研究表明金属掺杂会改变 OMS-2 催化剂氧化锰的还原温度、峰的形状和面 积,不会改变氧化锰的还原过程^[13].图 7 中可以看 到 Ho 的掺杂明显改变了 OMS-2 的还原性能,相比 于 OMS-2 催化剂, Ho_{0.05}-OMS-2 中属于氧化锰的还





原峰面积显著减小,新增的氧化钬还原峰拥有较大的面积,表明 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂中以氧化钬的还 原为主,氧化锰的还原过程受到抑制.结合活性测试 结果可知,这可能是 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂具有较好 的低温催化性能的原因之一.过量的 Ho 负载时,属 于氧化锰的还原峰面积增大,而氧化钬的还原峰面 积减小,这可能是团聚后的催化剂削弱了对氧化锰 还原过程的抑制作用,氧化锰的还原逐渐占据主导 地位,进而催化剂活性降低.此外,团聚后的 Ho_{0.2}-OMS-2 催化剂氧化锰和氧化钬还原峰均向低温区 偏移,但是在活性测试结果中 Ho_{0.2}-OMS-2 催化剂 并未表现出优秀的低温催化性能,这可能是团聚后 的催化剂结构更加不稳定,所以更容易被还原^[38].

2.8 NH₃-TPD

Ho_{0.05}-OMS-2和 OMS-2的酸性位点分布情况可由 NH₃-TPD 表征得出,结果如图 8 所示.根据 NH₃脱附峰出现的温度,把 100~300、300~500和大于



图 8 Ho_x-OMS-2 催化剂的 NH₃-TPD 曲线 Fig.8 NH₃-TPD profiles of the Ho_x-OMS-2 catalysts

500 ℃ 的脱附峰分别对应于弱 Brønsted 酸中心、强 Brønsted 酸中心和强 Lewis 酸中心脱附 NH₃ 所 形成.在小于 200 ℃ 的低温范围内,所有催化剂显 示出不同的脱附峰面积和强度,表明催化剂表面存 在一定量的弱酸性位点.在 385~417 ℃ 范围内,Ho 掺杂后的 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂出现了新的脱附峰, Ho 的掺杂有助于 OMS-2 催化剂表面 Brønsted 酸 性位点的生成.此外,相比于纯 OMS-2 催化剂,Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂在 612~647 ℃ 范围内属于 Lewis 酸 的脱附峰面积明显减小.结合催化剂活性测试分析 结果可以推测 Ho_{0.05}-OMS-2 催化剂优异的低温脱 硝活性和其表面的强 Brønsted 酸性位有关.

3 结论

采用水热法一步合成了 Ho 改性的 OMS-2 催 化剂 (Ho_x-OMS-2),并对其 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR)性能进行了评价.结合上述表征结果 可以得出以下结论:

(1) 与 OMS-2 相比, Ho_x-OMS-2 催化剂表现出 更具有吸引力的脱硝活性, 其中 Ho_{0.05}-OMS-2 催化 剂在 225 ℃ 可实现 98.3% 的 NO 转化率和 N₂ 选择 性, 但是过量的 Ho 掺杂会导致催化剂出现团聚现 象. 此外, 在 0.02%SO₂ 存在时, Ho_{0.05}-OMS-2 催化 剂在 200~250 ℃ 范围内仍能保持 80% 以上的 NO 转化率, 催化剂具有较好的抗硫性能.

(2) 基于 SEM、XRD、BET、XPS、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 的表征结果,提出了 Ho_x-OMS-2 催化 剂低温活性的增强可归因于晶格膨胀、较低的结晶 度、高比表面积、较高的 Mn^{4+} 含量、更多的表面 氧空位和 Brønsted 酸性位的生成等.

参考文献:

- Wittayakun J, Grisdanurak N, Kinger G, et al. Adsorption behavior of NO and CO and their reaction over cobalt on zeolite beta[J]. *Korean J Chem Eng*, 2004, 21(5): 950–955.
- Oton L F, Oliveira A C, de Araujo J C S, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina[J]. *Adv Powder Technol*, 2020, **31**(1): 464–476.
- [3] Yun L, Li Y Z, Zhou C Y, et al. The formation of CuO/OMS-2 nanocomposite leads to a significant improvement in catalytic performance for NO reduction by CO[J]. Appl Catal A-Gen, 2017, 530: 1–11.
- [4] a. Wu Zhuo-min(武卓敏), Shi Yong(石勇), Li Chunyan(李春艳), et al. Synthesis of bimetallic MOF-74-CoMn catalyst and its application in selective catalytic reduction of NO with CO(双金属MOF-74-CoMn催化 剂的制备及其CO选择性催化还原技术应用)[J]. Acta Chim Sin(化学学报), 2019, 77(8): 758-764.

b. Wang Zhu-feng(汪朱峰), Huang Jia-wei(黄嘉玮), Luo Bing-bing(罗冰冰), et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over Cu-doped Co₃O₄/C catalysts derived from ZIF-67(Cu改性ZIF-67衍生的Co₃O₄/C催 化剂的CO-SCR脱硝特性)[J]. J Mol Catal (China)(分 子催化), 2023, 37(1): 33-42.

c. Xu Guo-qiangu(徐国强), Su Ya-xin(苏亚欣), Wen Ni-ni(温妮妮), et al. Study on CH₄-SCR performance by Ga-Fe catalysts supported on Ti-pillared interlayered clays (Ti-PILC)(Ti-PILC负载Ga-Fe的CH₄-SCR脱 硝性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2022, **36**(4): 347-359.

[5] a. Yao X J, Xiong Y, Zou W X, *et al.* Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of Ce_xSn_(1-x)O(2) mixed oxides for NO reduction by CO[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 144: 152–165.

b. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), et al. Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction(凹凸棒石在烟气 SCR 脱硝催化反 应中的应用研究进展)[J]. J Mol Catal(China)(分子催 化), 2020, **34**(6): 546-558.

- [6] Abedi S, Niaei A, Namjou N, et al. Experimental and modeling study of CO-selective catalytic reduction of NO over perovskite-type nanocatalysts[J]. Period Polytech-Chem, 2020, 64(1): 46–53.
- [7] Wang Y S, Zhang C, Zhang L, *et al.* Anti-sulfur selective catalytic reduction of NO_x on Sb-doped OMS-2[J].
 Appl Catal A-Gen, 2022, 641: 118684.
- Zhang L, Wang S, Ni C J, *et al.* Ozone elimination over oxygen-deficient MnO_x based catalysts: Effect of different transition metal dopants[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, 229: 116011.
- [9] Lin Jia-wei (林嘉伟). Synthesis and characterization of Cu-OMS-2 and its performance in catalytic ozone decomposition(Cu-OMS-2的合成、表征及其催化分 解臭氧的性能)[D]. Guangzhou (广州): Guangzhou University (广州大学), 2018.
- [10] Iyer A, Galindo H, Sithambaram S, et al. Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, **375**(2): 295–302.
- Li Y Z, Fan Z Y, Shi J W, *et al.* Modified manganese oxide octahedral molecular sieves M'-OMS-2 (M'= Co, Ce, Cu) as catalysts in post plasma-catalysis for acetaldehyde degradation [J]. *Catal Today*, 2015, 256(1): 178–185.
- [12] Sun H, Chen S, Wang P, et al. Catalytic oxidation of toluene over manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) synthesized by different methods[J]. Chem Eng J, 2011, 178: 191–196.

- [13] Ming S J, Wang P P, Liu P, et al. Promotional effect of metal cations doping on OMS-2 catalysts for NH₃-SCR reaction[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122287.
- [14] Zha K W, Feng C, Han L P, *et al.* Promotional effects of Fe on manganese oxide octahedral molecular sieves for alkali-resistant catalytic reduction of NO_x: XAFS and in situ DRIFTs study[J]. *Chem Eng J*, 2020, **381**: 122764.
- Li L C, Wang Y S, Zhang L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x on MnO₂ octahe-dral molecular sieves (OMS-2) doped with Co[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(4): 396.
- [16] Wu X M, Yu X L, He X Y, et al. Insight into lowtemperature catalytic NO reduction with NH₃ on Cedoped manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(17): 10981–10990.
- [17] Wang X Y, Zhang Z G, Huang Z F, et al. Synergistic effect of N-Ho on photocatalytic CO₂ reduction for N/Ho co-doped TiO₂ nanorods [J]. *Mater Res Bull*, 2019, 118: 110502.
- [18] Mekhemer G A H. Surface acid-base properties of holmium oxide catalyst: In situ infrared spectroscopy[J]. Appl Catal A-Gen, 2004, 275(1/2): 1–7.
- [19] Li Wei(李伟), Zhang Cheng(张成), Li Xin(李鑫), et al. Influence of doping on the deNO_x performance of Mn-Ce/TiO₂ low temperature SCR catalyst(Ho 掺杂对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂的脱硝性能影响)[J]. J Fuel Chem Technol(燃料化学学报), 2017, 45(12): 1508-1513.
- [20] Duan C P, Guo R T, Liu Y Z, et al. Enhancement of potassium resistance of Ce-Ti oxide catalyst for NH₃-SCR reaction by modification with holmium[J]. J Rare Earth, 2022, 40(1): 49–56.
- [21] Zhang Y P, Li G B, Wu P, et al. Effect of SO₂ on the low-temperature denitrification performance of Homodified Mn/Ti catalyst[J]. Chem Eng J, 2020, 400: 122597.
- [22] Yang S, Zhao H J, Dong F, et al. Highly efficient catalytic combustion of o-dichlorobenzene over latticedistorted Ru/OMS-2: The rapidly replenishing effect of surface adsorbed oxygen on lattice oxygen[J]. Mol Catal, 2019, 470: 127–137.
- [23] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr Sect A Found Adv*, 1976, **32**(5): 751–767.
- [24] Ivanova S, Petit C, Pitchon V. A new preparation

method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2004, **267**(1/2): 191–201.

- [25] Genuino H C, Seraji M S, Meng Y T, et al. Combined experimental and computational study of CO oxidation promoted by Nb in manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Appl Catal B-Environ, 2015, 163: 361– 369.
- [26] Huang Tian-jiao (黄天娇). Research on the preparation and sulfur-poisoning regeneration of sintering gas DeNO_x catalysts for low-temperature SCR(烧结烟气 SCR 低温脱硝催化剂的制备及硫中毒再生研究)[D]. Nanjing (南京): Southeast University (东南大学), 2018.
- [27] Chang H Z, Chen X Y, Li J H, et al. Improvement of activity and SO₂ tolerance of Sn-modified MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperatures [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(10): 5294–5301.
- [28] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. Catal Commun, 2008, 9(13): 2217–2220.
- [29] Zhang Juan (张娟), Wu Peng (吴鹏), Li Guo-bo (李国 波), et al. Study on the selective reduction of NO by NH₃ over silicon-free residue carbon catalysts doped with Mn-Ce-M(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)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2022, **36**(3): 207–220.
- [30] Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 98(3/4): 180–185.
- [31] Hao Y X, Li L L, Lu Z M, et al. OMS-2 nanorods filled with Co-ion in the tunnels as efficient electron conduits and regulatory substance for oxygen reduction[J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 279: 119373.
- [32] Tao L Y, Bi X R, Zhang L P, et al. Na-doped OMS-2catalzyed highly selective aerobic oxidation of ethyl lactate to ethyl pyruvate under mild conditions[J]. Appl Catal A-Gen, 2020, 605: 117813.
- [33] Liu F D, He H, Ding Y, et al. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Appl Catal B-Environ, 2009, 93(1/2): 194–204.
- [34] Wu S G, Zhang L, Wang X B, et al. Synthesis, characterization and catalytic performance of FeMnTiO_x mixed oxides catalyst prepared by a CTAB-assisted process for mid-low temperature NH₃-SCR[J]. Appl Catal A-Gen, 2015, 505: 235–242.

- [35] Adjimi S, Garcia-Vargas J M, Diaz J A, et al. Highly efficient and stable Ru/K-OMS-2 catalyst for NO oxidation[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 219: 459–466.
- [36] Yang J, Zhou H, Wang L, et al. Cobalt-doped K-OMS-2 nanofibers: A novel and efficient water-tolerant catalyst for the oxidation of carbon monoxide[J]. Chem-CatChem, 2017, 9(7): 1163–1167.
- [37] Zhang Y P, Wu P, Li G B, *et al.* Improved activity of Ho-modified Mn/Ti catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2020, 27(21): 26954–26964.
- [38] Zha Kai-wen (查凯文). Structure-activity Relationship and in situ DRIFTS study of catalysts with novel structures for NH₃-SCR of NO(新结构脱硝催化剂的构效关 系及原位漫反射红外研究) [D]. Shanghai (上海): Shanghai University (上海大学), 2018.

Study on Ho-modified OMS-2 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by CO

LUO Bing-bing, HUANG Jia-wei, WANG Zhu-feng, SU Ya-xin*

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

Abstract: One-step hydrothermal synthesis method was used to prepare the Ho-doped Manganese oxide octahedral molecular sieves catalyst (Ho_x-OMS-2) and the reactivity for selective catalytic reduction of NO with CO (CO-SCR) was examined. The outcomes demonstrated that the Ho_{0.05}-OMS-2 catalyst displayed very attractive CO-SCR activity at 225 °C when the Ho/Mn molar ratio was 0.05, e.g., 98.3% NO conversion and N₂ selectivity. Furthermore, even in the presence of 0.02% SO₂, the Ho_{0.05}-OMS-2 catalyst can retain more than 80% NO conversion at 200~250 °C, and the catalyst has good sulfur resistance. SEM, XRD, BET, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD, and other techniques were used to characterize the catalysts and analyze how the presence of Ho species in Ho_x-OMS-2 affected their physicochemical properties and reactivity. The outcomes show that the lattice expansion, decreased crystallinity, high specific surface area, increased Mn⁴⁺ concentration, enhanced surface oxygen vacancies, and Brønsted acidic bit can all contribute to the improved low-temperature activity of Ho_x-OMS-2 catalysts.

Key words: OMS-2; Ho doping; CO-SCR; SO₂ resistance