MnO_x和Fe₂O₃的酸化及组合用于NH₃-SCR脱硝反应的研究

刘珊珊^{1,2}, 王强^{1,2}, 张润铎^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 北京化工大学, 能源环境催化北京市重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: zhangrd@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-11-13; 接受日期: 2017-12-25; 网络版发表日期: 2018-05-18

国家自然科学基金(编号: 21477007, 21401007)和中央高校业务经费(编号: JD1719, PYVZ1701)资助项目

摘要 本文采用沉淀法合成了MnO_x和Fe₂O₃金属氧化物, 进而经通过硫酸酸化处理, 制备了SO₄²⁻/MnO_x和SO₄²⁻/Fe₂O₃两种催化剂, 并考察了其NH₃选择性催化还原(NH₃-SCR)氮氧化物的性能. 研究发现, 经硫酸酸化后, SO₄²⁻/MnO_x和SO₄²⁻/Fe₂O₃的脱硝活性得到了显著提升. 通过一系列表征证实, SO₄²⁻可以和Fe₂O₃形成固体超强酸, 从而显著提高Fe₂O₃的酸性, 有利于吸附和稳定碱性还原剂NH₃; 同时, MnO_x经酸化后, 氧化性受到一定程度的抑制, 有利于减少高温下氨氧化副反应的发生, 从而改善MnO_x和Fe₂O₃的脱硝效果. 本文还对改性后的SO₄²⁻/MnO_x和SO₄²⁻/Fe₂O₃进行组合, 形成3种组合催化剂, 发现组合催化可产生良好的协同效应, 发挥了各自在低温和高温的脱硝优势, 拓宽了高活性温度窗口(200~450°C; NO转化率>90%), 同时降低了副产物的生成, 提高N₂的选择性. 此外, 将适宜于高温脱硝的SO₄²⁻/Fe₂O₃放在前半段, 而将适宜于低温脱硝的SO₄²⁻/MnO_x放在后半段的组合方式, 可获得最佳的脱硝效果, 得到较高的N₂产率(>80%, 100~450°C), 既有效地优化了Mn基催化剂的N₂选择性, 又拓宽了Fe基催化剂的活性温窗.

关键词 NH₃-SCR, MnO_x, Fe₂O₃, 硫酸酸化, 组合催化

1 引言

随着我国汽车保有量的快速增长以及大量的煤炭和石油等化石燃料的广泛使用, 燃烧所产生的有害尾气的排放, 造成日益严重的大气污染, 对我国居民的生存环境和整个人类社会的发展产生了巨大的影响. 其中, 氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一, 包括NO和NO₂, 可产生酸雨、光化学烟雾、灰霾等一系列环境问题. 降低燃煤烟气的NO_x污染主要包括两种措

施: 炉内脱硝和烟气脱硝. 其中, 氨气选择性催化还原法(NH₃-SCR)是一种成熟可靠且具有良好性价比的烟气脱硝技术. 虽然V-W(Mo)/TiO₂催化剂已经在火电厂烟气脱硝净化上得到了商业应用, 但钒基催化剂存在着操作温度较高、活性温度窗口窄、高温下N₂选择性下降, 以及促进SO₂向SO₃氧化等问题^[1-3]. 因此, 新型高效NH₃-SCR脱硝催化剂的开发依然是今后研究的热点.

MnO_x简单氧化物具有一定的低温SCR脱硝活性,

引用格式: Liu S, Wang Q, Zhang R. The sulfation and combination of MnO_x and Fe₂O₃ catalysts for NH₃-SCR denitration reaction. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 620–629, doi: 10.1360/N032017-00187

但随着温度的升高, 氨氧化程度会加深, 进而导致 N_2 的选择性下降. 研究表明, 晶型各异的 MnO_x 具有不同的脱硝活性, 通过改变 MnO_x 制备方法和焙烧温度, 可以获得不同晶型的 MnO_x 氧化物. 其中, 通过柠檬酸法制备 MnO_x , 具有完善的 Mn_2O_3 晶型, 而通过固相反应法和共沉淀法制备的 MnO_x , 经过 350°C 焙烧, 会呈现部分的无定形态. 研究还发现, MnO_x 的结晶度越高, 其活性反而会越差; Mn的价态越高, 脱硝活性越好^[4]. Kapteijn等^[5]发现, 以 MnO_2 作为催化剂可获得最高的 NO_x 转化率; 而以 Mn_2O_3 作为催化剂具有最好的 N_2 选择性; 但由于 MnO_x 氧化性相对较强, 在高温下易生成大量的 NO_2 , 从而使反应过程中 N_2 选择性降低. Kang等^[6]利用化学气相沉积法, 将Mn负载到不同的氧化物载体上, 指出不同载体制备的催化剂活性有所差异, 活性次序如下: $MnO_x/TiO_2 \approx MnO_x/Al_2O_3 > MnO_x/SiO_2 > MnO_x/Y-ZrO_2$, 但是 MnO_x/TiO_2 催化剂在有水和硫存在的条件下, 脱硝活性会急剧下降. Zhang等^[7]利用超声法制备出活性组分高度分散, 酸性更强的 MnO_x/TiO_2 , 提升了催化剂在低温下(120°C)的脱硝活性. 通过添加Ce制备出的Mn-Ce/ TiO_2 , 低温活性和抗硫性得到显著提升^[8,9]. 而通过添加Fe, 也可提高催化剂的活性、 N_2 选择性, 并增强催化剂的抗水、抗硫能力^[10,11]. 总之, Mn基催化剂在低温下具有较好的脱硝性能, 但在 N_2 选择性以及抗水、抗硫性等方面仍存在着各种不同程度的缺陷.

铁(Fe)的氧化物具有来源广泛、价格便宜、无毒无害等优点. 在以Fe作为主要活性物质的催化剂中, Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环转化与钒基催化剂中 V^{5+}/V^{4+} 变换相似, 从而可以使其在 NH_3 -SCR反应中呈现良好的 NO_x 转化率. 同时, 铁基氧化物催化剂在中高温范围内, 可呈现出较高的 N_2 选择性^[12]. 此外, 为了改善 Fe_2O_3 的低温活性, 研究者将其负载到活性炭(AC)和活性炭纤维(AFC)上, 制备出 Fe_2O_3/AC ^[13]和 Fe_2O_3/ACF ^[14]催化剂, 这两种催化剂在 200°C 以下的SCR脱硝活性可通过碳材料负载得到一定的提升. 但是, 碳载体高温下, 自身容易被氧化而损耗; 而且载体中含有的其他金属杂质, 也会影响催化剂的SCR活性. 总之, 铁的氧化物是很有潜力、廉价、环境友好的一种脱硝催化剂, 但其低温 NH_3 -SCR脱硝性能尚待进一步提高.

本文利用硫酸酸化处理的方法, 对沉淀法制备的 MnO_x 和 Fe_2O_3 进行改性, 以期改善 NH_3 -SCR脱硝活性. 通过一系列的表征, 来探究 SO_4^{2-} 对于 MnO_x 和 Fe_2O_3 催

化剂理化性质和脱硝机制的影响, 并尝试通过两种改性催化剂 SO_4^{2-}/MnO_x 和 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 的有效组合, 进一步拓宽高活性温度窗口, 获得更优异的 NH_3 -SCR催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸铁(分析纯, 百灵威科技有限公司, 中国)、硝酸锰(分析纯, 麦克林, 中国)、浓硫酸(分析纯, 北化精细化学品有限责任公司, 中国)、氨水(分析纯, 光复精细化工研究所, 中国)、去离子水(分析纯, 北京化工大学, 中国)、一氧化氮(NO) (3.98%NO/Ar, 北京特种气体研究所, 中国)、氨气(NH_3) (4.02% NH_3 /Ar, 北温气体研究制造厂)、高纯氧(O_2) (99.99%, 海谱气体有限公司, 中国)、氩气(Ar) (99.99%, 海谱气体有限公司).

X射线衍射仪(XRD, D8-S4, 布鲁克AXS有限公司, 德国)、静态氮吸附仪(BET, JW-RB24, 精微高博科技公司, 中国)、X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, 热电公司, 美国)、气相色谱仪(GC 4000A, 东西色谱有限公司, 中国).

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂的制备

MnO_x 和 Fe_2O_3 催化剂采用氨水沉淀法制备. 具体制备方法如下: 首先称取适量的金属硝酸盐, 将它们溶于蒸馏水中并搅拌, 待完全溶解后得到金属盐溶液, 后向溶液中滴加氨水进行沉淀反应, 直至pH为9~10. 得到含有沉淀物的悬浮液, 并将悬浮液静置、老化12 h. 老化完成后, 经抽滤、洗涤, 获得氢氧化物滤饼; 将滤饼放置在 120°C 烘箱中进行干燥12 h, 后置于马弗炉中, 程序升温至 500°C 焙烧5 h. 最后将焙烧所得产物冷却至室温, 得到 MnO_x 和 Fe_2O_3 金属氧化物.

SO_4^{2-}/MnO_x 和 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 的制备方法: 在氨水沉淀过程, 用硫酸酸化处理进行改性. 沉淀的方法与前述方法相似, 不同之处在于将干燥后的前驱体放入1 mol/L的硫酸中酸化1 h, 将得到的固液混合物进行抽滤, 并同时洗涤得到酸化后滤饼, 然后放置在 120°C 烘箱中干燥12 h, 得到酸化后的样品; 将酸化后的样品放置在马弗炉中于 500°C 焙烧5 h, 得到相应的硫酸酸化的金属氧化物催化剂 SO_4^{2-}/MnO_x 和 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 .

由于单一催化剂的活性窗口具有一定的局限, 本文尝试利用两种催化剂间的协同效应, 将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ (A)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (B)进行组合. 反应气体进入石英管方向为前部, 离开石英管方向为后部. 组合催化剂中放在前部的称为前段催化剂, 放在后部的一段催化剂称为后段催化剂, 再按照3种组合方式A-B、B-A以及AB进行活性评价. 其中A-B表示A为前段催化剂, B为后段催化剂; B-A表示B为前段催化剂, A为后段催化剂; AB表示先将AB两种催化剂机械混合在一起(具体做法为量取体积相同的AB两种催化剂在研钵中研磨, 而后进行压片、粉碎、过筛以及活性评价). 在活性评价时, 各种组合方式的催化剂体积与单独一种催化剂的体积相同. 3种组合方法如图1所示.

2.2.2 催化剂活性评价

催化剂SCR活性测试在内径为6 mm的石英玻璃固定床反应器中进行, 催化剂用量为500 mg. 测试中模拟常压下某火电厂的烟气组成(体积分数)为1000 ppm NO/Ar、1100 ppm NH_3 /Ar、5% O_2 、Ar作为平衡气体. 反应的温度区间为 100°C ~ 450°C , 空速约为 30000 h^{-1} , 采用带有气体分析池(2.4 m光程)的红外光谱分析仪进行在线气体的定量分析. 测定前需要将待测试的催化剂进行压片、粉碎, 筛选出40~60目的颗粒, 进行活性的考察. N_2 浓度由HP5890气相色谱仪组装一个热导(TCD)检测器检测. NO转化率、 NO_2 和 N_2O 产率按以下公式计算:

$$\text{NO Conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{NO}_2 \text{ Yield} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\text{N}_2\text{O Yield} = \frac{2 \times [\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\text{N}_2 \text{ Yield} = \frac{2 \times [\text{N}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 分别为反应器的进出口NO体积分数, $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ 为氨气入口体积分数.

2.2.3 催化剂表征方法

X射线衍射(XRD)采用德国Bruker公司的D8-S4

图1 组合催化剂示意图

Figure 1 Schematic diagram of composite catalysts.

Advance型X射线衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15206\text{ nm}$)测定, 操作电压与操作电流分别为40 kV, 30 mA, 扫描范围为 $2\theta=20^\circ$ ~ 80° , 步长为 0.1° , 扫描时间为1 s.

N_2 吸附-脱附测试采用北京精微高博科技公司的JW-RB24 静态氮吸附仪, 测定催化剂的比表面积和孔结构参数. 测试时取100 mg 样品, 在 300°C 抽真空预处理1 h, 脱气完毕后, 以 N_2 为吸附质, 于 -196°C 下进行测定. 用BET方法测定样品的比表面积, 用BJH模型计算孔体积和孔径分布.

H_2 -TPR-MS表征是采用TCD检测器检测100 mg样品在5% (体积分数) H_2 /Ar气氛下 H_2 的消耗量. 反应器温度在 100°C ~ 750°C 范围内通过程序升温控制, 并在 H_2 -TPR装置后连接质谱对氢气还原催化剂后所产生的物质进行检测.

NH_3 -TPD分析采用Micromeritics Auto Chem II 2920型仪器. 取100 mg样品于 600°C 下5% (体积分数) O_2 /He(20 mL/min)气氛下预处理30 min, 冷却至 100°C 后, 使样品充分吸附 NH_3 , 吸附饱和后, 将反应器温度从 100°C 匀速升高至 600°C , 并用 N_2 气做载气吹扫样品, 用TCD检测器来检测气体中 NH_3 的信号.

XPS测试仪器为ThermoFisher Scientific公司(美国)的Escalab 250型X射线光电子能谱仪, 测试条件为真空度 $3.33 \times 10^{-6}\text{ Pa}$, Al $\text{K}\alpha$ 射线($h\nu=1486.6\text{ eV}$), C 1s校准结合能为 284.8 eV .

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射分析

图2为各催化剂 MnO_x 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样品的XRD表征图谱. 其中图2(a)为 MnO_x 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的图谱, 图2(b)为 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的图谱, 各图中底部为相关氧化物的标准峰位置. 通过对比可以发现, 酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 样品主要由 Mn_5O_8 和

图 2 MnO_x (a)和 Fe_2O_3 (b)催化剂酸化前后的XRD图
Figure 2 The XRD diagram of MnO_x , $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ (a) and Fe_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (b) catalysts.

Mn_2O_3 组成; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样品主要由 Fe_2O_3 组成. 且 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样品相应的 Mn_5O_8 、 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 的XRD峰强度明显低于 MnO_x 和 Fe_2O_3 样品中对应峰的强度. 这表明酸化导致催化剂样品的结晶度较酸化前有不同程度的降低. $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 中并没有看到S的相关衍射峰, 这说明S含量较低, 而且均匀分散于体相.

3.2 N_2 吸附-脱附分析

催化剂的比表面积、孔容和孔径数据见表1. 通过数据可以发现, 这几种氧化物催化剂的比表面积均不

超过 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 且硫酸酸化后催化剂的比表面积比酸化前有所降低, 孔容随之下降, 这可能是由于硫酸会破坏金属氧化物的部分孔结构, 从而使催化剂的比表面积有所降低. 虽然大比表面积对于 NH_3 -SCR反应有利, 但通过比表面积与催化活性对比可以看出, 比表面积对于这几种催化剂 NH_3 -SCR性能改善的贡献并不显著.

3.3 H_2 -TPR-MS分析

图3为各催化剂的 H_2 -TPR表征图. 从图中可以看出 MnO_x 呈现3个还原峰, 第一个肩峰(225°C)对应表面四价锰 $\rightarrow$ 三价锰的还原, 因为催化剂表面的物质更易于发生还原反应, 催化剂表面的Mn更容易被 H_2 还原, 第二个峰(332°C)是体相四价锰 $\rightarrow$ 三价锰还原所致, 第三个峰(450°C)则归属为三价锰 $\rightarrow$ 二价锰的还原^[8]. Song等^[15]制备了一系列的硫化 CeO_2 , 而硫化后的 CeO_2 相较于未硫化的 CeO_2 其还原峰移向高温段. $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的XRD结果表明, 该催化剂只含有 Mn_5O_8 和 Mn_2O_3 两种物质, 故 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的两个还原峰, 第一个峰(354°C)可归属为四价锰 $\rightarrow$ 三价锰的还原结果, 第二个峰(550°C)则应该是三价锰 $\rightarrow$ 二价锰的还原峰. 通过谱图可以发现, SO_4^{2-} 的引入改变了 MnO_x 的氧化还原性. $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 在 225°C 并没有出现小峰, 说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 表面的四价锰通过与 SO_4^{2-} 的作用使其氧活性有所降低. 另外两个峰则向高温出发生偏移, 更说明了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的氧化性较 MnO_x 变弱, 这表明 SO_4^{2-} 的引入对 MnO_x 的氧化性起到了一定的抑制作用. 通过这两个样品的活性对比, 可以发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的 NO_2 与 N_2O 的产率都有了明显下降, 可能是由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的氧化性受到一定程度上的抑制, 减少了SCR过程含氮中间体的深度氧化.

图3中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_2O_3 的 H_2 -TPR都出现了3个

表 1 MnO_x 和 Fe_2O_3 催化剂酸化前后的BET比表面积、孔容和孔径

Table 1 BET specific surface area, pore volume and pore diameter of MnO_x , $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$, Fe_2O_3 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts

样品	BET比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
MnO_x	49.3	0.15	5.9
$\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$	28.1	0.07	5.6
Fe_2O_3	29.3	0.07	7.4
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	22.3	0.05	5.5

图3 MnO_x 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 以及 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 H_2 -TPR图(网络版彩图)

Figure 3 H_2 -TPR diagram of MnO_x and $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ as well as Fe_2O_3 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (color online).

图4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR-MS图谱(网络版彩图)

Figure 4 H_2 -TPR-MS of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts (color online).

峰, 根据文献第一个峰归属为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原, 第二个和第三个峰重叠在一起, 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 的还原峰^[16]. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中S与Fe的相互作用改变了 Fe_2O_3 本身的性质. 从图3中可以看出, 虽然两个样品的出峰位置大致相同, 但是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的第一个还原峰面积明显要大, 通过对 H_2 -TPR后面连接质谱发现, 此峰是由于 SO_2 和 H_2S 气体生成的缘故, 即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的第一个还原峰为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原峰和 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ 的还原峰的重叠峰.

酸化后的样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的 SO_4^{2-} 可被 H_2 还原生成 H_2S 和 SO_2 . 为测定 H_2 还原 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂样品的产物, 在 H_2 -TPR装置后连接质谱来探究 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 样品的性质.

图4为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR-MS图谱. 从图中可以看出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 被还原后的尾气中出现少量 H_2S , 这从另一个角度说明了处理后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 中存在着 SO_4^{2-} 物种. 并且反应后的产物中并没有 SO_2 的出现, 这可能是由于样品中的 SO_4^{2-} 含量很少, 且稳定地存在体相之中. 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 被还原后的尾气中出现了 H_2S 、大量的 SO_2 和 H_2O . 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 不同, 在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 被 H_2 还原时产生了 SO_2 , 这说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中含S物种的量要比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 中高得多. 由两个样品的XPS S 2p谱图分析可以得到相同结论.

3.4 NH_3 -TPD分析

图5为各催化剂的 NH_3 -TPD图谱. 从图5可以看出, 酸化前的 MnO_x 与酸化后 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 吸附 NH_3 的性能

图5 各催化剂的 NH_3 -TPD图谱(网络版彩图)

Figure 5 NH_3 -TPD pattern of MnO_x , $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$, Fe_2O_3 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (color online)

相似, 在低温和高温下都没有明显的 NH_3 的脱附峰出现, 这说明这两种催化剂的酸性都不是很强. 这说明硫酸酸化并没有提高 MnO_x 的酸性, 这也与文献^[17]中报道的 MnO_x 与 SO_4^{2-} 并不能配位形成超强酸相一致. 可见, 酸化后 MnO_x 的酸性并没有明显提高, 可见, 酸性的改变并不是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂脱硝和 N_2 选择性改善的原因, 氧化性的控制是改善SCR性能的关键所在. Fe_2O_3 仅在200°C左右出现了很小的 NH_3 脱附峰, 这说明沉淀法制备的 Fe_2O_3 的酸量很少, 酸强度很弱. 而经过硫酸酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 则在300°C出现了很强的 NH_3 脱附峰, 这说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的酸性和酸强度得到了较大的提高. 这是因为酸化后的 Fe_2O_3 形成了固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 其作用机理为在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸中, SO_4^{2-} 会与金属氧化物表面的金属离子发生配

位作用, 主要有螯合式双配位态和桥式双配位态两种形式^[18].

这两种不同的吸附方式可以使氧化物催化剂形成不同的酸中心(图6, 7), 在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂表面螯合式双配位态的 SO_4^{2-} 会与金属离子相互作用, S=O的得电子能力较强, 因此会使金属离子的电子向S偏离, 使Fe-O键上电子云强烈偏移从而形成L酸. 因此, 硫酸根的引入显著增强了 Fe_2O_3 的酸性, 有利于高温下更好的稳定还原剂 NH_3 , 从而提高催化脱硝活性, 改善 N_2 选择性. 桥式双配位态的金属阳离子会吸附水分子, 从而在吸附的O处产生B酸位^[19]. 如果金属氧化物催化剂螯合式双配位态进一步吸收水分子后, 催化剂中的L酸位与B酸位存在着平衡(图8)^[20]. 总之, SO_4^{2-} 的引入大大加强了 Fe_2O_3 的酸性可以更好地吸附 NH_3 分子, 从而降低副反应的发生, 增强反应的活性与选择性.

3.5 XPS分析

图9(a)为 MnO_x 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 样品的Mn 2p_{3/2} XPS

图6 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 的配位形式
Figure 6 SO_4^{2-} and Fe^{3+} configuration.

图7 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 酸中心示意图
Figure 7 The acid center schematic diagram of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

图8 L酸、B酸相互转化示意图
Figure 8 L acid and B acid transformation schematic diagram.

对比谱图. 图中锰三种价态出峰位置为: Mn^{4+} (644.7 eV)、 Mn^{3+} (642.8 eV)和 Mn^{2+} (641.5 eV)^[4,21]. 通过分峰软件将酸化前的 MnO_x 催化剂在641.85 eV处的峰分峰后可得到3个峰, 与文献结果相一致. 结合样品的XRD分析可知该峰为3种氧化物共存状态形成的峰. 酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 中的Mn的峰向低结合能发生了偏移, 这可能是由于S与Mn电离能不同导致的. 而在639.5 eV处出现的峰为 Mn^{2+} 的结合能峰, 可能是因为 SO_4^{2-} 中的S与Mn发生作用形成了Mn-S键, 使 Mn^{2+} 的

图9 MnO_x 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 各催化剂的Mn 2p XPS (a), Fe 2p XPS (b), S 2p XPS (c)谱图(网络版彩图)
Figure 9 The Mn 2p XPS (a), Fe 2p XPS (b), S 2p XPS (c) spectra of MnO_x , $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$, Fe_2O_3 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts (color online).

结合能降低。

图9(b)为酸化前的 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的Fe 2p XPS谱图。通过谱图可以看出 Fe_2O_3 的Fe 2p谱图显示出两个主要峰,这两个峰的位置出现在724.3 eV (Fe 2p_{1/2})和710.6 eV (Fe 2p_{3/2}),通过分峰Fe 2p_{3/2}得到3个峰,分别为712.9、710.6以及707.7 eV。其中712.9和710.6 eV处的峰归属为 Fe^{3+} 峰,而707.7 eV处峰可归属为 Fe^{2+} 。酸化后Fe 2p XPS谱图变化差异不大,仅707.7 eV处的峰消失,这可能是 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应生成硫酸亚铁,易被氧化成为硫酸铁,进而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面2价铁离子全部转化成 Fe^{3+} 。有文献指出 Fe_2O_3 对 NH_3 -SCR反应更有利^[23]。

图9(c)为 MnO_x 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的S 2p XPS对比谱图。从图中可以看出,酸化前的 MnO_x 和 Fe_2O_3 没有S的峰出现,酸化后两种催化剂则明显地出现了S的峰。出峰位置在168.2 eV,根据文献报道此处的峰可以归结为 S^{6+} 的峰^[24]。这说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中S的存在形式应该为 S^{6+} ,由此可以推断, $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中确实存在 SO_4^{2-} 。而硫酸根应是以 MnSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的形式存在。因此可以推断少量 MnSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的存在应该可以提高催化剂的活性,这与Zhang等^[25]的研究结果相同。

表2为 MnO_x 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的表面元素含量、O与金属(Mn, Fe)元素比例结果以及 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 比例结果,通过对比可以发现,酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面O元素的含量分别比酸化前 MnO_x 和 Fe_2O_3 有了增加。这可能因为 SO_4^{2-} 负载在金属氧化物表面以后与金属元素相互结合^[26,27],由于S可以与4个O成键增加了氧化物表面O的含量,这与O 1s谱图分析所得到的结果吻合。而且发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的峰面积要比 MnO_x 中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的峰面积大,同时 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例也大幅提高。文献中

提到 Mn^{3+} 可以提高 NH_3 -SCR的 N_2 选择性,而 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的增加则有利于提高催化活性^[22,28]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的S含量要比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂表面的含量高,这可能是 Fe_2O_3 更容易与 SO_4^{2-} 结合的原因。 Fe^{2+} 主要存在于未酸化的催化剂中,其含量较低,因而在XRD图中显示。

3.6 催化剂 NH_3 -SCR活性评价

图10为前期制备出的几种金属氧化物催化剂以及组合式催化剂的 NH_3 -SCR活性评价图。其中图10(a, b)为 MnO_x 和 Fe_2O_3 以及酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 这4种催化剂的NO转化率和 N_2 产率,图10(c, d)代表各组合式催化剂的NO转化率和 N_2 产率,图10(e, f)展示了各催化剂的 NO_2 产率以及 N_2O 产率。

从图10(a)中可以看出,沉淀法制备的 MnO_x 在低温(100~200℃) NO转化率由35%增至100%。但是随着温度的升高,NO转化率逐渐降低,450℃时 MnO_x 几乎无NO的转化,这主要是由于高温发生 NH_3 氧化副反应,且反应过程产生了大量的 NO_2 和 N_2O 。而经过硫酸酸化后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 不但保持了 MnO_x 原有良好的低温NO转化率,而且在250~400℃副产物的产率大大降低(图10(e, f)),从而提高了反应的 N_2 选择性。而沉淀法制备的 Fe_2O_3 ,其NO转化率最高才能达到60%。经过硫酸酸化处理后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的活性进一步提高,其NO转化率在250~450℃范围内可达80%以上,反应过程中的副产物较少,其 N_2 选择性也较高。

为了体现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 在各自温度区间的优势,将这两种催化剂进行组合(图10(c, d))。A-B组合式催化剂为反应气体先经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 再经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的反应过程;B-A组合式催化剂则为反应气体先经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 后通过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 的反应过程,AB则是均匀混合两种催化剂得到的催化剂。从结

表2 各催化剂表面元素含量的XPS分析表

Table 2 XPS analysis of the content of surface element for catalysts

样品	原子浓度 (%)			原子比				
	M	O	S	O/M	S/M	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{4+}$	$\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$	$\text{M}^{4+}/\text{M}^{2+}$
MnO_x	28.8	71.2	—	2.5	—	0.63	0.28	0.09
$\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$	19.0	79.0	2.0	4.2	0.1	0.09	0.57	0.34
Fe_2O_3	19.6	80.4	—	4.1	—	0.16	0.84	—
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	12.2	81.8	5.9	6.7	0.5	—	1	—

图 10 各催化剂样品活性评价图. (a, b) 催化剂SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B), MnO_x和 Fe₂O₃的NO转化率和N₂产率图; (c, d) 催化剂SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B)及组合催化剂A-B, B-A和AB的NO转化率和N₂产率图; (e, f) 催化剂SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B), MnO_x, Fe₂O₃及组合催化剂B-A的NO转化率和N₂产率图(网络版彩图)

Figure 10 The activity evaluation of catalysts. NO Conversion (a) and N₂ yield (b) over SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B), MnO_x and Fe₂O₃; NO conversion (c) and N₂ yield (d) over SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B) and three combined catalysts A-B, B-A, and AB; NO conversion (e) and N₂ yield (f) over SO₄²⁻/MnO_x (A), SO₄²⁻/Fe₂O₃ (B), MnO_x, Fe₂O₃ and combined catalysts B-A (color online).

果中可以看出, 看出组合后的催化剂都继承了两种催化剂良好的催化活性, 且3种组合催化剂都起到了拓宽温度窗口, 减少反应副产物, 增加N₂产率的效果. 3种组合式催化剂NO转化率曲线在100~150°C和350~450°C出现了差异, 但总体NO转化率均优于SO₄²⁻/Fe₂O₃和SO₄²⁻/MnO_x的NO转化率. 而对比N₂产率(图10(d)) B-A式组合催化剂的N₂产率更是优于其他两种组合催

剂.

图10(f)中显示Fe₂O₃在100~250°C的N₂O生成量最低, 但在高温段生成了大量的N₂O, 从而使之N₂选择性降低. 经过酸处理后SO₄²⁻/Fe₂O₃不仅在低温段的N₂O产量低, 且在高温段(250~450°C)也具有较低的N₂O产量, 这是MnO_x和SO₄²⁻/MnO_x无法比拟的. 因而通过组合后, B-A式催化剂的N₂O生成量低于其他两种催

化剂。

由文献可知, Mn-Ce 基催化剂上的活性位点吸附 NH_4^+ , 与 NO_2 作用, 形成 NH_4NO_2 ^[29]中间物种, 最后可分解生成 N_2 和 H_2O ; 而 Fe-BEA 催化剂上 Fe 离子可以将 NO 氧化成 NO_2 , 与相邻位点吸附的 NH_4^+ 形成 $\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$, 再与 NO 气体反应生成 N_2 和 H_2O ^[30]。 Mn 系催化剂的 N_2O 生成量高的原因是由于高温下($250\sim 450^\circ\text{C}$)对 NH_3 的过度氧化, 进而导致 N_2 转化率较低。因此, B-A式组合催化剂在反应过程中, 前段催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (B)在低温段 NO 转化率低($\sim 30\%$), 多余未反应气体经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ (A)催化剂发生 NH_3 还原 NO 反应, NO 和 NH_3 的副反应少, 因而 NO 转化率高($\sim 95\%$)且 N_2 产率高($\sim 80\%$), 该状况下反应主要由 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂发挥作用; 到达高温段后, 前置的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂开始呈现出高 NO 转化率($\sim 100\%$)和 N_2 产率($\sim 90\%$), 大部分气体反应完全, 生成 N_2 。少量未反应的气体经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂也不会产生大量的副产物。而A-B式及AB式催化剂, 在高温时, NH_3 会经过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂, 将其过度氧化, 生成大量 N_2O , 从而导致 NH_3 -SCR过程中 N_2 选择性略低于B-A式组合催化剂。因而以B-A方式组合的催化剂副产物产率最低, 从而取得了最佳的 N_2 选择性(图10(d))。

4 结论

沉淀法制备 MnO_x 主要含有 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的催化剂在低温下具有较好的 NH_3 -SCR催化活性, Fe_2O_3 则在中高温具有催化优势。通过在合成过程中利用硫酸酸化处理合成出的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 酸化前活性都有了极大的改善。通过各种表征发现, 催化剂的比表面积对这两种催化剂活性影响不是很大。 H_2 -TPR结果显示, 在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ 催化剂中 SO_4^{2-} 与 Mn 相互作用从而抑制 MnO_x 过强的氧化性, 进一步降低了反应中氨氧化及含氮中间物种过度氧化的副反应的发生。 NH_3 -TPD表征说明, SO_4^{2-} 与 Fe_2O_3 结合可以大大提高 Fe_2O_3 催化剂的酸性, 从而增强催化剂在反应过程中氨吸附的能力。将两种改性后的催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ (A)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (B)通过不同方式(A-B、B-A和AB)组合后产生了良好的协同效应, 温度窗较宽, 在 $200\sim 450^\circ\text{C}$ NO 转化率均可达到 90% 以上; NO_2 和 N_2O 产率分别低于 10% 和 20% ; N_2 产率明显大幅提高, 在 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 可达到 75% 以上。而且发现将高温活性较好的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (B)催化剂放在前半段, 将低温活性好的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ (A)催化剂放在后半段, 可以获得最佳的脱硝效果, 且 N_2 选择性较高。

参考文献

- 1 Sun DR, Wu XW. *Yunnan Environ Sci*, 2003, 22: 47–50 (in Chinese) [孙德荣, 吴星五. 云南环境科学, 2003, 22: 47–50]
- 2 Wang H. Study of NO catalyst at room temperature. Master Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010. 1–80 (in Chinese) [王欢. 室温消除 NO 催化剂的研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2010. 1–80]
- 3 Tong ZQ. *Industrial Waste Gas Purification and Utilization*. Beijing: Chemical Industry Press, 2001 (in Chinese) [童志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001]
- 4 Tang X, Hao J, Xu W, Li J. *Catal Commun*, 2007, 8: 329–334
- 5 Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, Moulijn JA. *Appl Catal B-Environ*, 1994, 3: 173–189
- 6 Kang M, Park JH, Choi JS, Park ED, Yie JE. *Korean J Chem Eng*, 2007, 24: 191–195
- 7 Zhang Y, Zhao X, Xu H, Shen K, Zhou C, Jin B, Sun K. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 361: 212–218
- 8 Wu Z, Jin R, Liu Y, Wang H. *Catal Commun*, 2008, 9: 2217–2220
- 9 Wu Z, Jin R, Wang H, Liu Y. *Catal Commun*, 2009, 10: 935–939
- 10 Qi G, Yang RT. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 44: 217–225
- 11 Shen B, Liu T, Zhao N, Yang X, Deng L. *J Environ Sci*, 2010, 22: 1447–1454
- 12 Liu FD, Shan WP, Shi XY, Zhang CB, He H. *J Catal*, 2011, 32: 1113–1128 (in Chinese) [刘福东, 单文坡, 石晓燕, 张长斌, 贺泓. 催化学报, 2011, 32: 1113–1128]
- 13 Teng H, Hsu LY, Lai YC. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2369–2374
- 14 Marbán G, Fuertes AB. *Catal Lett*, 2002, 84: 13–19
- 15 Song Z, Zhang Q, Ning P, Liu X, Fan J, Huang Z. *J Rare Earths*, 2016, 34: 667–674

- 16 Apostolescu N, Geiger B, Hizbullah K, Jan M, Kureti S, Reichert D, Schott F, Weisweiler W. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 62: 104–114
- 17 Huang ZT, Geng JM. *Industrial Catalysis*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 192–196 (in Chinese) [黄仲涛, 耿建铭. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 2006. 192–196]
- 18 Gao Z, Chen JM, Yao YY. *J Higher Chem*, 1995, 16: 111–115 (in Chinese) [高滋, 陈建民, 姚宇宁. 高等学校化学学报, 1995, 16: 111–115]
- 19 Wang SJ, Chan SH, Hurng WM. *Mater Res Bull*, 1991, 26: 1379–1383
- 20 Tang XS, Zhu YF, Wang M. *Petrol Chem Ind*, 1984, 13: 282–289 (in Chinese) [唐新硕, 朱逸飞, 王明. 石油化工, 1984, 13: 282–289]
- 21 Liu F, He H, Zhang C, Feng Z, Zheng L, Xie Y, Hu T. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 96: 408–420
- 22 Liu F, He H, Ding Y, Zhang C. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 93: 194–204
- 23 Zhang Y, Zheng Y, Zou H, Zhang X. *Catal Commun*, 2015, 71: 46–50
- 24 Zhang Q, Zhang J, Song Z, Ning P, Li H, Liu X. *J Ind Eng Chem*, 2016, 34: 165–171
- 25 Zhang CP, Zhang XL, Wu XP, Zhang LF, Zhang HJ, Yang BJ. *Acta Sci Circums*, 2013, 33: 2686–2693
- 26 Ming CB, Ye DQ, Liang H. *J Environ Sci*, 2010, 30: 158 (in Chinese) [明彩兵, 叶代启, 梁红. 环境科学学报, 2010, 30: 158]
- 27 Kang M, Park ED, Kim JM, Yie JE. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 327: 261–269
- 28 Tang X, Li J, Sun L, Hao J. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 99: 156–162
- 29 Liu Z, Yi Y, Zhang S, Zhu T, Zhu J, Wang J. *Catal Today*, 2013, 216: 76–81
- 30 Ma L, Li J, Cheng Y, Lambert CK, Fu L. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 1747–1754

The sulfation and combination of MnO_x and Fe_2O_3 catalysts for NH_3 -SCR denitration reaction

Shanshan Liu^{1,2}, Qiang Wang^{1,2}, Runduo Zhang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Beijing Key Laboratory of Energy Environmental Catalysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: zhangrd@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Firstly, the metal oxide catalysts of MnO_x and Fe_2O_3 were prepared by precipitation method. Thereafter, $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ were prepared by acidification with sulfuric acid in the synthesis step. After investigating their activities for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 (NH_3 -SCR) in turn, it was found that the denitrification of the sulfating $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ were greatly improved. The characterization results showed that the introduction of SO_4^{2-} suppressed the redox activity of MnO_x and restrained ammonia oxidative reaction in high temperature; SO_4^{2-} and Fe_2O_3 can form solid super acid to greatly improve the acidity of Fe_2O_3 and in favor of adsorbing and stabilizing alkaline reducing agent. Finally, the denitrification properties of MnO_x and Fe_2O_3 were developed. In this paper, the modified $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ were combined to form three combined catalysts. After combination, the two catalysts produced a good synergistic effect, exhibited respective advantages at both low temperatures and high temperatures, and displayed wider high activity-temperature window (200–450 °C; NO conversion >90%), lower yield of the by-product and higher nitrogen selectivity. It was also realized that the combining way, which put the high temperature activity $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the first half unit and put the low temperature activity $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_x$ in the second half unit could achieve the best denitrification effect with higher N_2 yield (>80%, 100–450 °C). It is effective to optimize the nitrogen selectivity of the manganese-based catalyst and the board activity-temperature window of the iron-based catalyst.

Keywords: NH_3 -SCR, MnO_x , Fe_2O_3 , sulfuric acid acidification, combined catalysis

doi: [10.1360/N032017-00187](https://doi.org/10.1360/N032017-00187)