DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202504040

Mn-Ce-O_x 低温催化氧化 NO 及促进船舶 SCR 效率的研究

张天鹏[1]，席鸿远[1]，周　松[1]，张　钊[2]，孙　昂[1]

（1. 哈尔滨工程大学动力与能源工程学院，哈尔滨 150001；2. 重庆交通大学航运与船舶工程学院，重庆 400742）

摘要：甲烷（CH_4）催化氧化可以有效处理液化天然气（LNG）船舶 CH_4 逃逸，但也催化氧化了尾气中的 NO. 为了研究 LNG 船舶 CH_4 氧化装置对选择性催化还原（SCR）系统的影响，基于自行搭建的脱硝试验平台，构建基于锰铈氧化物（Mn-Ce-O_x）催化剂与商业钒基催化剂的联合催化反应体系，研究了反应温度、催化剂种类、空速和杂质气体干扰对 Mn-Ce-O_x 催化氧化 NO 和促进催化还原 NO_x 的影响. 结果表明：NO 体积分数从 0.05% 升到 0.20%、O_2 体积分数从 17.00% 降到 5.00% 时，NO 氧化效率小幅度降低. 在脱硝效率方面，相同条件下 Mn-Ce-O_x 大幅度促进了 SCR 的脱硝效率，在反应温度为 180 ℃、空速为 21 356 h^{-1} 且摩尔比 $n(NO)/n(NH_3)$ 为 1.0∶1.1 时脱硝效率可以达到 86.80%，并可以将整体催化剂体积降低 50.7%，进而降低 SCR 系统的占用空间.

关键词：船舶；选择性催化还原；催化氧化；氧化效率

中图分类号：TK437　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）04-0349-08

Research on catalytic oxidation of NO at low temperature and promoting efficiency of SCR on ships by Mn-Ce-O_x

Zhang Tianpeng[1]，Xi Hongyuan[1]，Zhou Song[1]，Zhang Zhao[2]，Sun Ang[1]

（1. College of Power and Engineering，Harbin Engineering University，Harbin 150001，China；
2. School of Shipping and Marine Engineering，Chongqing Jiaotong University，Chongqing 400742，China）

Abstract：Methane（CH_4）catalytic oxidation can effectively deal with CH_4 slip from liquefied natural gas（LNG）ships，but it also catalyzes the oxidation of NO in the exhaust gas. In order to study the impact of CH_4 oxidation unit on the selective catalytic reduction（SCR）system of LNG ships，a joint catalytic reaction system based on Mn-Ce-O_x catalyst and commercial vanadium based catalyst was constructed on a self-built denitrification experimental platform. The effects of reaction temperature，catalyst type，space velocity and impurity gas interference on the catalytic oxidation of NO and catalytic reduction of NO_x by Mn-Ce-O_x were studied. The results indicate that，when the NO volume fraction is elevated from 0.05% to 0.20% and the O_2 volume fraction is decreased from 17.00% to 5.00%，the oxidation efficiency of NO slightly declines. Under the same conditions，Mn-Ce-O_x significantly enhances the denitration efficiency of SCR. Under conditions of a reaction temperature of 180 ℃，a space velocity of 21 356 h^{-1} and a mole ratio $n(NO)/n(NH_3)$ of 1.0∶1.1，the denitration efficiency can reach 86.80%，and the overall catalyst volume can be reduced by 50.7%，thereby reducing the occupied space of the SCR system.

Keywords：ship；selective catalytic reduction；catalytic oxidation；oxidation efficiency

随着国际海事组织（IMO）对温室效应气体排放的重视，目前航运业面临脱碳挑战[1]. 液化天然气（LNG）船舶可以降低约 20% 的碳排放，有较大的应用市场，但低压 LNG 发动机存在甲烷（CH_4）逃逸问题，较为制约 LNG 船舶发展[2-3]. 同时，LNG 船舶发动机带来的氮氧化物（NO_x）排放污染问题已经受到世界各国的重视[4-6]，各国早已纷纷立法限制其排放，且法规日益严格.

催化氧化法是目前 LNG 船舶逃逸 CH_4 主要的处理方法，将氧化催化剂放置在涡轮增压器前，利用

收稿日期：2025-01-05；**修回日期**：2025-04-22.

基金项目：国家自然科学基金资助项目（52371367）；黑龙江省重点研发计划资助项目（2024ZXDXC03）；重庆市技术创新与应用发展专项面上资助项目（2022TIAD-GPX0060）.

作者简介：张天鹏，博士研究生，zhangtianpeng0213@163.com.

通信作者：席鸿远，博士，研究员，xhy_9999@163.com.

废气温度和 O_2，将逃逸的 CH_4 氧化为 CO_2 和 H_2O[7]. 为了满足 NO_x 排放的控制要求，NH_3 选择性催化还原（NH_3-SCR）是目前船舶尾气脱硝领域最常用的方法[8-9]. 因此，针对 LNG 船舶废气后处理问题，CH_4 氧化装置与 NH_3-SCR 系统的联合使用是行之有效的方法，但催化氧化装置在催化氧化 CH_4 的同时，也会催化氧化发动机尾气中的 NO.

目前，传统选择性催化还原（SCR）反应器入口的 NO_x 以 NO 为主，NO 体积分数达到了 NO_x 总量的 90%～95%[10-11]，因而在传统 SCR 内部发生的催化还原反应主要是标准 SCR 反应. 加装 CH_4 氧化装置会增加尾气中 NO_2 的比例，促进快速 SCR 的进行，而在低温条件下快速 SCR 反应速率是标准 SCR 的 17 倍[12-13]. 因此，有必要对加装 CH_4 氧化装置后的 NO 氧化效率、SCR 系统脱硝效率及整体装置体积的影响进行研究.

锰氧化物（$MnNO_x$）中锰（Mn）元素因其多价态特性，具有良好的氧化能力，锰基催化剂可以用于 CH_4 的催化氧化，Xu 等[14]使用 α-MnO_2、γ-MnO_2 和 δ-MnO_2 催化剂进行 CH_4 的催化氧化试验，发现 α-MnO_2 表面由于存在大量的 Mn-O-Mn，因而具备更好的氧化能力. 锰基催化剂在有机物处理领域也得到应用，Bi 等[15]使用 Mn-MIL-100 和 Na_2CO_3 溶液制备的 Mn-Na 催化剂因催化剂表面良好的 Mn^{3+} 分布，在 209 ℃时对甲苯的处理效率达到了 90%. Bai 等[16]制备了不同晶格的 MnO_2 催化剂用于氧化甲苯和丙酮，并且通过原位漫反射红外傅里叶变换光谱（DRIFTS）证实，苯甲酸和甲酸是决定甲苯和丙酮完全氧化速率的关键中间体. Chen 等[17]制备了暴露（110）、（100）或（310）面的 MnO_2 纳米棒，对其催化氧化氯苯进行了研究，并进一步使用铂（Pt）和钼（Mo）进行修饰，发现 Pt 增强了 MnO_2 的活性，但促进了多氯副产物的产生，而 Mo 的修饰抑制了多氯副产物的生成，并提高了催化剂耐久性. 近些年，锰基催化剂也用于 NO 的催化氧化. 鲁文质等[18]使用不同金属氧化物对 NO 进行了催化氧化试验，过渡金属催化剂催化活性顺序为：Mn＞铬（Cr）＞钴（Co）＞铜（Cu）＞铁（Fe）＞镍（Ni）＞锌（Zn），其中，Mn/Al_2O_3 催化剂在温度为 300 ℃、空速为 3 000 h^{-1} 时对 NO 的催化氧化效率可达 74%. Gao 等[19]采用共沉淀法制备了球形 Mn-Co 尖晶石催化剂，在摩尔比 n（Co）/n（Mn）为 5∶1、焙烧温度为 450 ℃及焙烧时间为 5 h 的条件下，在 250 ℃时的 NO 氧化效率达到了 90%，并且揭示了 Co 和 Mn 离子协同作用（$Co^{2+} + Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+} + Co^{3+}$；$Co^{3+} + Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} + Co^{2+}$）. Li 等[20]采用共沉淀法制备了一系列锰钴铈氧化物（Mn-Co-Ce-O_x）催化剂，对 NO 进行了低温催化氧化试验，结果表明：单金属氧化物催化剂中，MnO_x 催化剂催化能力最强，且对 MnO_x 进行 Co、铈（Ce）元素掺杂可以提高 NO 氧化效率. 王仲霞[21]通过掺杂制备了 $Ru_{(x)}Mn_{(y)}/TiO_2$ 催化剂，探究了钌（Ru）掺杂量、反应温度和体积空速对 NO 转化率的影响，结果表明：$Ru_{(10)}Mn_{(90)}/TiO_2$ 对 NO 催化氧化活性最佳，在 300 ℃时 NO 氧化效率达到 80.1%. MnO_x 催化剂虽然可以有效催化氧化 NO，但使用 Ce 改性后的锰铈氧化物（Mn-Ce-O_x）催化剂 NO 催化氧化能力、抗硫耐水能力及与 SCR 催化剂联合使用的脱硝性能仍未明确.

基于此，笔者使用 Mn-Ce-O_x 催化剂与五氧化二钒-三氧化钨/二氧化钛（V_2O_5（WO_3）/TiO_2）催化剂，以 LNG 船舶排放的 NO_x 为研究对象，通过自行搭建的脱硝试验平台，研究反应温度、催化剂种类、空速和杂质气体等因素对 Mn-Ce-O_x 催化氧化 NO 与促进催化还原 NO_x 性能的影响.

1 试验平台及计算方法

1.1 试验平台

船舶发动机尾气具有成分复杂、气流量大和温度较低的特点，笔者搭建了一套模拟处理船舶发动机尾气中 NO_x 的试验系统，如图 1 所示.

试验装置包括气瓶、减压阀、配气仪、气阀、程序升温炉、反应器及气体分析仪等.

在试验系统中利用 O_2、NO 和 N_2 等气瓶，通过配气仪配制理想混合气来模拟船用发动机的尾气，由气阀切换控制混合气并通过主路反应器进行反应，或通过旁路进行混合气组分体积分数测量；将催化剂加入反应器中，使用程序升温炉对反应器进行加热，进而模拟船舶发动机尾气温度；通过气体分析仪对反应前、后各组分体积分数进行测量，方便转化效率的计算.

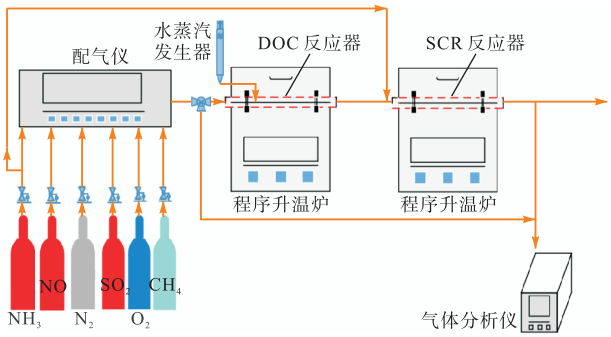


图 1 试验系统示意

Fig.1 Schematic of experimental system

1.2　催化剂的制备

采用共沉淀法进行 Mn-Ce-O_x 催化剂的制备，将去离子水、四水醋酸锰（$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$）与聚乙二醇（$H(OCH_2CH_2)_nOH$）混合搅拌均匀，然后在充分搅拌下加入高锰酸钾（$KMnO_4$）、六水硝酸铈（$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$）到溶液中，其中四水醋酸锰和高锰酸钾摩尔比为 1.5∶1.0，质量比 m(Mn)∶m(Ce)为 7∶3. 将混合物在室温下稳定搅拌 6 h，然后用去离子水多次过滤和洗涤，随后在 100 ℃的烘箱中干燥 12 h，最后，催化剂在马弗炉中煅烧 4 h，煅烧温度为 300 ~ 800 ℃，马弗炉的升温速率为 10 ℃/min. 所用试剂均为分析纯.

1.3　催化剂的表征

为了对催化剂的物相、表面物种化学态、比表面积和孔径分布有更为明确的认识，笔者对催化剂进行表征，表征方法如表 1 所示.

表 1　催化剂表征方法及测量仪器

Tab.1　Characterization method and measuring instrument of catalyst

表征方法	仪器
X 射线衍射（XRD）法	日本理学 Smartlab
X 射线光电子能谱（XPS）法	Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi
比表面及孔隙度分析（BET）法	Quantachrome

1.4　催化性能评价指标

试验中使用气体分析仪对反应器前、后气体组分体积分数进行了测量，试验中，首先将催化剂加热到设定温度并保持 2 h，进行热稳定，期间使用纯 N_2 进行吹扫. 然后配制反应气体流入装有催化剂的反应器进行反应，在仪器数值稳定后，记录数据，停止反应气体通气，使用 N_2 吹扫气路至气路干净，防止气路内残余气体影响到下一个点的反应. 每一个工况点重复 3 次试验，取 3 次测量的平均值作为试验数据. 如果 3 次试验数据中有数据与平均值的差值超过平均值的 3%，对该试验点进行多次测量，确保误差在 3% 以内. 测量参数通过计算可以评估试验平台催化氧化 NO 和催化还原 NO_x 的效果.

NO 氧化效率 η_{NO} 的计算式为

$$\eta_{NO}=\frac{V_{NO_x,\,out}-V_{NO,\,out}}{V_{NO,\,in}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：$V_{NO,\,in}$ 为混合气体反应前的 NO 体积分数；$V_{NO,\,out}$ 为混合气体反应后的 NO 体积分数；$V_{NO_x,\,out}$ 为混合气体反应后的 NO_x 体积分数.

SCR 反应器脱硝效率 η_{NO_x} 的计算式可表示为

$$\eta_{NO_x}=\frac{V_{NO_x,\,in}-V_{NO_x,\,out}}{V_{NO_x,\,in}}\times 100\% \tag{2}$$

式中 $V_{NO_x,\,in}$ 为混合气体反应前的 NO_x 体积分数.

2　催化剂表征结果分析

2.1　XRD 表征结果分析

图 2 为 Mn-Ce-O_x 催化剂样品的 XRD 图谱. 可以看出，催化剂样品与 CeO_2（JCPS#34-0394）在衍射角为 28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°、69.4°、76.7°和 88.4° 处存在相同的衍射峰，对应于晶面（111）、（200）、（220）、（311）、（222）、（400）、（331）和（422），说明 Ce 元素掺杂后的 Mn-Ce-O_x 催化剂中 Ce 物质为 CeO_2，且在图谱中没有观察到其他 Ce 物质的存在.

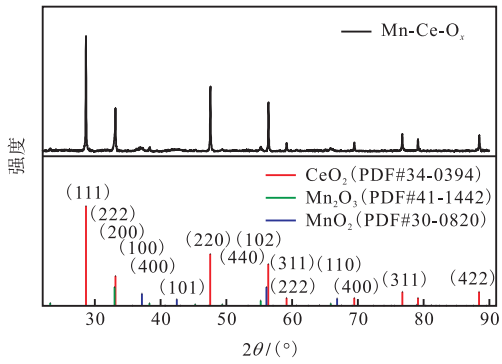


图 2　Mn-Ce-O_x 催化剂 XRD 图谱

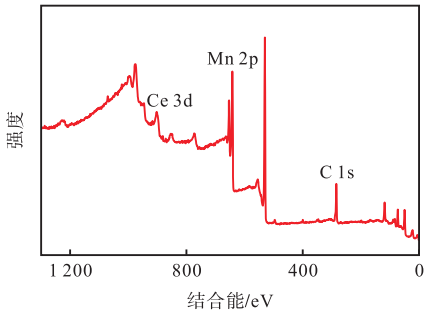
Fig.2　XRD spectra of Mn-Ce-O_x catalyst

在衍射角为 33.0°（222）、38.2°（400）和 55.2°（440）处观察到的衍射峰与 Mn_2O_3（JCPS#41-1442）的衍射峰保持一致，还观察到 Mn-Ce-O_x 催化剂 XRD 图谱存在与 MnO_2（JCPS#30-0820）相同的衍射峰和晶面（37.1°（100）、42.4°（101）、56.0°（102）和 66.8°（110）），但并未在 Mn-Ce-O_x 催化剂 XRD 图谱上观察到 Mn 和 MnO 相对应的衍射角和衍射峰，说明 Mn-Ce-O_x 催化剂表面并未含有 Mn 和 MnO，催化剂制备中由于焙烧温度的设定，含锰的物质只存在 Mn_2O_3 和 MnO_2.

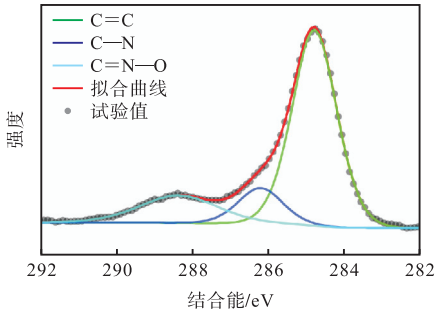
2.2　XPS 表征结果分析

图 3 为 Mn-Ce-O_x 催化剂样品的 XPS 图谱. 图 3（a）的 XPS 全谱分析表明，Mn-Ce-O_x 催化剂存在 Ce 和 Mn 金属元素，随后在图 3（b）中使用 C 1 s 标准谱峰对整个催化剂 XPS 图谱进行了电荷移位，C 1 s 图谱在 284.8、286.0 和 288.5 eV 处展示了 C—C、C—N 和 O—C=O 共 3 个特征峰. 图 3（c）中，Mn 2p 图谱没有表现出 Mn 单质相对应的特征峰，由 XRD 分析已知催化剂样品中含有 Mn_2O_3 和 MnO_2（图 2），采用 Mn_2O_3 和 MnO_2 的标准图谱进行非线性最小二乘法峰拟合（NLS），拟合曲线与测量曲线重合，印证了 XRD 的表征结果. 根据拟合结果显示，Mn_2O_3 和 MnO_2 的

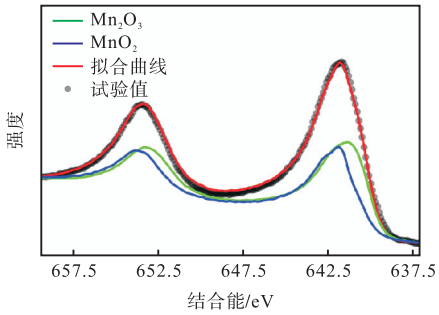
相对摩尔比为 54∶46. 在对图 3(d)中 Ce 3d 图谱进行数据分析时，考虑到 Mn_2O_3 会对 Ce 3d 图谱造成影响，并且在图 2 的 XRD 分析中已知催化剂样品中 Ce 物质为 CeO_2，使用 Mn_2O_3 和 CeO_2 的标准图谱进行 NLS 拟合，拟合曲线与测量值基本一致，所以 Mn-Ce-O_x 催化剂表面金属化学态为 Mn^{3+}、Mn^{4+}和 Ce^{4+}.



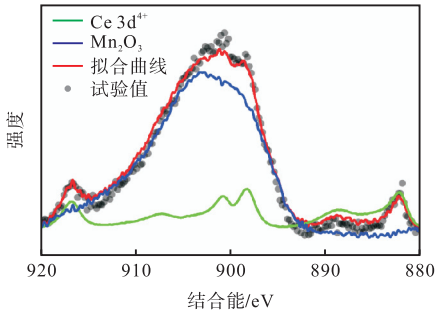
(a) 全谱



(b) C 1s



(c) Mn 2p



(d) Ce 3d

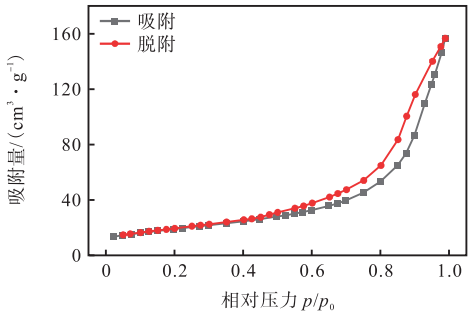
图 3　Mn-Ce-O_x 催化剂 XPS 图谱

Fig.3　XPS spectra of Mn-Ce-O_x catalyst

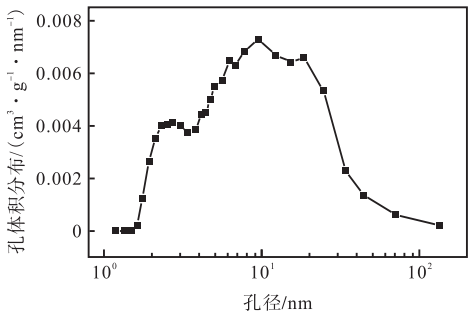
2.3　BET 表征结果分析

图 4 示出 Mn-Ce-O_x 催化剂的 BET 图谱. 由图 4(a)可知，Mn-Ce-O_x 的 N_2 吸、脱附曲线为 H3 型迟滞环曲线，在高压力区域没有表现出吸附限制. H3 型迟滞环曲线常见于层状结构产生狭缝的介孔或大孔材料，由大量颗粒聚集体构成，且孔网中填充了部分孔凝聚物，说明 Mn-Ce-O_x 催化剂的孔径主要为介孔或大孔，同时也说明了 Mn-Ce-O_x 催化剂的表面孔结构特点.

从图 4(b)孔径分布可以看出，Mn-Ce-O_x 催化剂样品属于典型的介孔分布，BJH 理论方法 N_2 吸附下测得孔径分布主要在 2.5 nm 和 10.0 nm 左右，与图 4(a)的孔径分析相对应. 采用 BET 方法测得催化剂样品的比表面积为 67.13 m^2/g，另外测得催化剂孔容为 0.242 3 cm^3/g，平均孔径为 14.44 nm，说明 Mn-Ce-O_x 催化剂具有较大的比表面积和孔容.



(a) N_2 吸附、脱附曲线



(b) 孔径分布

图 4　Mn-Ce-O_x 催化剂 BET 图谱

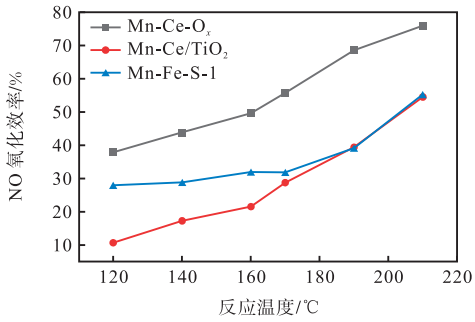
Fig.4　BET spectra of Mn-Ce-O_x catalyst

3　NO 催化氧化试验

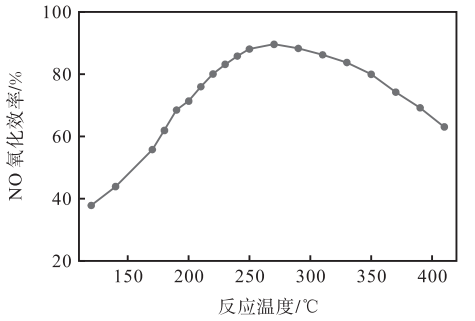
3.1　反应温度对 NO 催化氧化的影响

发动机不同工况下的排气温度存在变化，为了研究催化反应系统和发动机的匹配性，需对宽温域下的 NO 催化反应进行研究. 考虑到催化剂的载体和过渡金属的掺杂会影响催化剂性能[22-23]，因而笔者不仅对 Mn-Ce-O_x 催化剂的催化性能进行研究，还设置了锰基催化剂对照组(Mn-Ce/TiO_2 和 Mn-Fe-S-1). 试验设置 NO 体积分数为 0.10%、O_2 体积分数为 13.00% 且 CH_4 体积分数为 0.40%，N_2 作为平衡气，催化剂用量为 7.1 g，空速为 10 950 h^{-1}，结果如图 5 所示.

图 5(a)中，3 种催化剂的 NO 氧化效率随试验反应温度的升高而升高，这是因为温度升高可以满足分子间的断键能量需求，以及促进反应物 NO 吸附和产物 NO_2 脱附，使得整体反应速率加快，从而提升了 NO 的氧化效率. 3 种催化剂中 Mn-Ce-O_x 催化剂的催化性能最优，在 210 ℃时使用 Mn-Ce-O_x 催化剂可以达到 76.00% 的 NO 氧化效率，而 Mn-Ce/TiO_2 催化剂和 Mn-Fe-S-1 催化剂的 NO 氧化效率仅为 54.50% 和 55.30%.



（a）催化剂种类对 NO 催化氧化的影响



（b）反应温度对催化剂 Mn-Ce-O_x 的 NO 催化氧化影响

图 5　不同种类催化剂的催化氧化性能

Fig.5　Catalytic oxidation performance of different kinds of catalysts

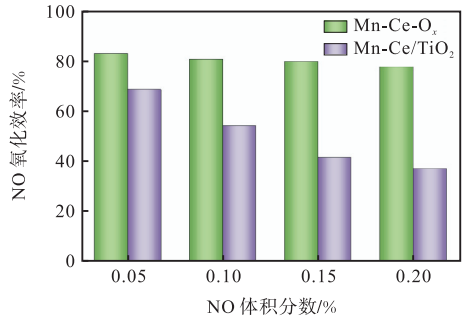
为了研究更大温度范围内 NO 氧化效率的变化趋势，使用 Mn-Ce-O_x 催化剂在温度为 120 ~ 410 ℃下进行了 NO 催化氧化试验. 图 5(b)中，当继续升高温度时，NO 的氧化效率呈先增加、再降低的趋势，在温度为 410 ℃时 NO 的氧化效率仅为 63.10%，这是因为在温度较低时，温度升高会促进 NO 氧化反应的进行，如反应 R(1)所示；当反应温度继续增大时，会逐渐促进 NO_2 分解反应的进行，如反应 R(2)所示，当温度升高到一定时，NO_2 分解反应速率大于 NO 氧化反应速率，所以呈 NO 氧化效率降低的趋势.

$$2NO+O_2\rightarrow 2NO_2 \qquad R(1)$$

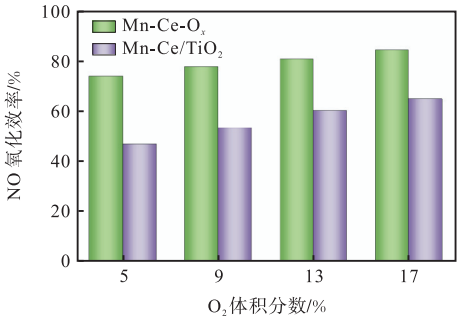
$$2NO_2\rightarrow 2NO+O_2 \qquad R(2)$$

3.2　NO、O_2、CO_2 和 NO_2 对 NO 催化氧化的影响

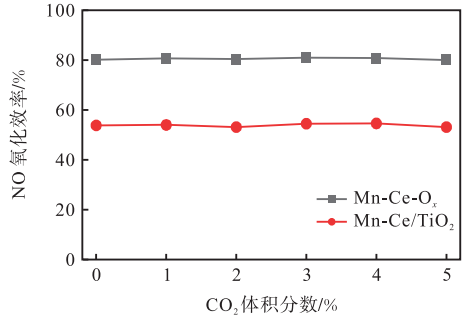
图 6 为 NO、O_2、CO_2 和 NO_2 体积分数对 NO 氧化效率的影响. 进气温度、运行工况等因素都可以影响 LNG 船舶的燃烧，进而导致 NO_x 排放不同，需对不同 NO 体积分数下的 NO 氧化效率进行研究. 设置反应温度为 220 ℃，O_2、NO 和 CH_4 体积分数分别为 13.00%、0.10% 和 0.40%，N_2 作为平衡气，空速为 10 950 h^{-1}.



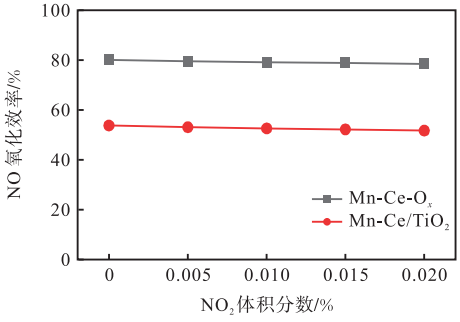
（a）NO 体积分数对 NO 催化氧化的影响



（b）O_2 体积分数对 NO 催化氧化的影响



（c）CO_2 体积分数对 NO 催化氧化的影响



（d）NO_2 体积分数对 NO 催化氧化的影响

图 6　NO、O_2、CO_2 和 NO_2 体积分数对 NO 氧化效率的影响

Fig.6　Effects of volume fraction of NO, O_2, CO_2, and NO_2 on the oxidation efficiency of NO

由图 6(a)可知，随着 NO 体积分数从 0.05% 升高到 0.20%，Mn-Ce-O_x 催化剂和 Mn-Ce/TiO_2 催化剂的 NO 氧化效率降低了 5.30% 和 31.30%. NO 在催化剂表面的催化反应本质为气-固相催化反应，涉及到 Mars-van Krevelen 机理或 Langmuir-Hinshelwood 机理[24]，在不同的催化剂上反应机理可能存在不同. 笔者的研究中，随着 NO 体积分数的增加，NO 氧化效率稍有降低，其原因是 NO 氧化过程中其中一条反应路径是 O_2 吸附在活性位点后再与 NO 反应，而随着 NO 体积分数的增加，部分活性位点被 NO 占据，导致反应无法进行，因而随着 NO 体积分数的增加，NO 氧化效率有所降低. Mn-Ce-O_x 催化剂表现出更好的催化性能是因为 Mn-Ce-O_x 催化剂较大的比表面积可以提供更多的活性位点，高效进行 NO 的氧化过程. Mn-Ce/TiO_2 催化剂由于在制备时使用了醋酸锰作为前驱体，会导致催化剂表面活性位点分散较差，降低催化剂的氧化性能[25].

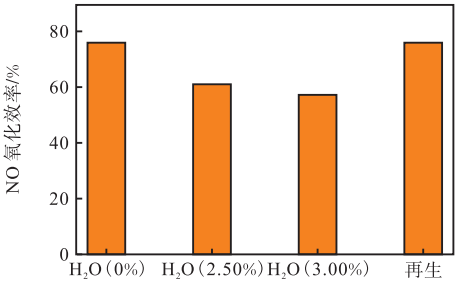
由图 6(b)可知，当 O_2 体积分数从 5.00% 增加到 17.00% 时，Mn-Ce-O_x 和 Mn-Ce/TiO_2 两种催化剂的 NO 氧化效率分别增加了 10.30% 和 19.80%，O_2 体积分数的增加可以加快催化剂表面上因 NO 氧化而被消耗的晶格氧的补充，从而促进反应进行. 由图 6(a)和图 6(b)可以看出，Mn-Ce-O_x 催化剂的抗扰动能力更强. 由图 6(c)和图 6(d)可知，设定体积分数下的 CO_2 和 NO_2 对 NO 催化氧化效率几乎不存在影响.

3.3 H_2O 和 SO_2 对 NO 催化氧化的影响

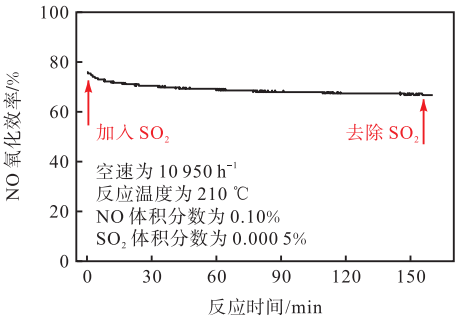
LNG 船舶废气中的 H_2O 和 SO_2 是影响催化反应进行的主要因素，因而对 NO 催化氧化反应进行抗水性和抗硫性的研究十分重要. 结合 LNG 发动机尾气特点及试验室条件，使用新鲜催化剂，设置 H_2O 体积分数为 2.50% 和 3.00%、SO_2 体积分数为 0.000 5%、NO 体积分数为 0.10%、O_2 体积分数为 13.00% 且 CH_4 体积分数为 0.40%，N_2 作为平衡气，空速为 10 950 h^{-1}. 图 7 为 H_2O 和 SO_2 对 NO 催化氧化的影响.

图 7(a)中，H_2O 对 NO 催化氧化存在抑制作用，加入 2.50%(体积分数)的 H_2O 后，NO 氧化效率从 76.00% 降到 61.20%，随着 H_2O 体积分数增加到 3.00%，NO 氧化效率降低到 57.30%. 在再生试验中去除 H_2O 后 NO 氧化效率恢复到 76.00%. 说明 H_2O 对 NO 催化氧化的抑制主要是因为催化剂表面的竞争性吸附，去除 H_2O 后，催化剂表面吸附的 H_2O 开始脱附，对催化剂并未造成中毒.

图 7(b)中，SO_2 加入后，随着反应时间的增加，Mn-Ce-O_x 催化剂的 NO 催化氧化效率从 76.00% 降至 66.77%，氧化效率降低了 9.23%，在去除 SO_2 气体后，NO 氧化效率并未得到有效恢复. 这是因为 H_2O 仅吸附在催化剂表面并未改变催化剂，SO_2 会与催化剂表面的活性位点进行反应生成硫酸盐和亚硫酸盐，改变了催化剂表面结构，堵塞并破坏了催化剂表面的活性位点，造成催化剂化学中毒. 去除 SO_2 后，催化剂表面的硫酸盐和亚硫酸盐并不会分解、脱附，催化剂表面结构没有得到恢复，导致其再生后活性并未得到恢复.



(a) H_2O 体积分数对 NO 催化氧化的影响



(b) SO_2 体积分数对 NO 催化氧化的影响

图 7 H_2O 和 SO_2 体积分数对催化剂 Mn-Ce-O_x 的 NO 催化氧化影响

Fig.7 Effect of volume fraction of H_2O and SO_2 on catalytic oxidation of NO of Mn-Ce-O_x catalyst

4 Mn-Ce-O_x 催化剂对 SCR 脱硝效率的影响

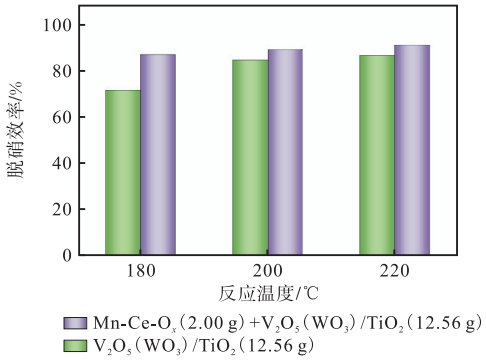
Mn-Ce-O_x 催化剂对 NO 的氧化会对 SCR 造成影响. 设置 NO 体积分数为 0.10%、NH_3 体积分数为 0.11%、O_2 体积分数为 13.00% 且 CH_4 体积分数为 0.40%，N_2 作为平衡气，反应温度为 180 ℃，空速为 21 356 h^{-1}.

4.1 Mn-Ce-O_x 催化剂对 SCR 脱硝效率的影响

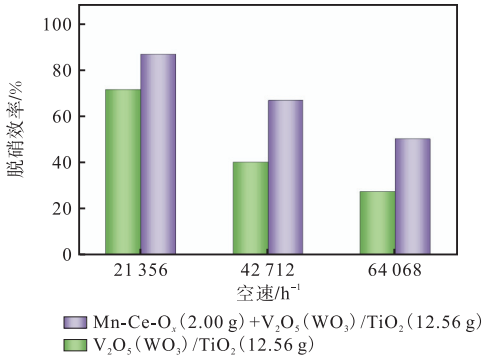
图 8 为 Mn-Ce-O_x 催化剂对 SCR 脱硝效率的影响. 可以看出，相较于使用 V_2O_5(WO_3)/TiO_2 催化剂的传统 SCR，经由 Mn-Ce-O_x 催化剂对尾气中的 NO 进行催化氧化，再使用 V_2O_5(WO_3)/TiO_2 催化剂对尾气中的 NO_x 进行脱除的新型 SCR，因其可以进行快速 SCR 反应，从而具备更高的脱硝效率和抗空速干扰能力.

图 8(a)中，当反应温度为 180 ℃时，传统 SCR 的脱硝效率为 71.37%，新型 SCR 的脱硝效率为 86.80%. 随着反应温度的升高，可以观察到新型 SCR 和传统 SCR 脱硝效率的差距在减小，这是由于温度增加后，反应 R(1)和 R(2)的反应速率差距在逐渐缩小，也说明新型 SCR 具有更好的低温催化性能.

图 8(b)中，空速对 SCR 脱硝效率的影响较大，当气体流量从 2 L/min 增大到 6 L/min 时，新型 SCR 的脱硝效率从 86.80%降低到 50.40%，降低了 36.40%，传统 SCR 的脱硝效率从 71.37%降低到 27.51%，降低了 43.86%，因为 Mn-Ce-O_x 催化剂在低温下将一部分的 NO 氧化为 NO_2，因而 SCR 内发生的反应为快速 SCR 反应和标准 SCR 反应的混合反应，相较于标准 SCR 反应，快速 SCR 低温下的反应速率远大于标准 SCR 反应. 随着空速增大，反应气体停留在催化剂区域的时间缩短，得益于快速 SCR 高的反应速率，部分快速 SCR 反应仍可以顺利进行，因而与传统 SCR 相比，新型 SCR 的抗空速干扰能力有所增强.



（a）不同反应温度



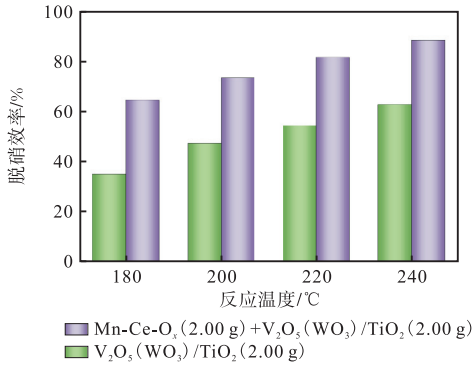
（b）不同空速

图 8　Mn-Ce-O_x 对 SCR 脱硝效率的影响

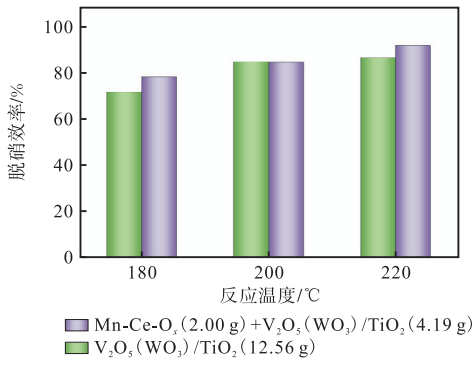
Fig.8　Effect of Mn-Ce-O_x catalyst on denitration efficiency of SCR

4.2　Mn-Ce-O_x 催化剂对 SCR 体积的影响

图 9 为 SCR 催化剂不同填充量下的脱硝性能对比. 图 9(a)中，将 SCR 催化剂填充质量设为 2.00 g 时，新型 SCR 相较于传统 SCR 脱硝性能仍然有较大的领先，当反应温度为 180 ℃和 240 ℃时，分别领先了 29.00%和 25.50%，随着反应温度的升高，领先幅度将会逐渐减小. 图 9(b)中，将新型 SCR 中 Mn-Ce-O_x 催化剂和 $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂填充量分别设为 2.00 g 和 4.19 g、传统 SCR 催化剂填充量设为 12.56 g 时，新型 SCR 的脱硝效率仍领先于催化剂填充量不变的传统 SCR. 在反应温度为 180 ℃时，新型 SCR 的脱硝效率领先了 6.59%，且新型 SCR 整体催化剂填充量只占传统 SCR 的 49.3%，表明使用 Mn-Ce-O_x 催化剂可以大幅降低现有的 SCR 体积.



（a）新型 SCR 和传统 SCR 脱硝效率



（b）新型 SCR 和传统 SCR 催化剂填充量

图 9　SCR 催化剂不同填充量下的脱硝性能对比

Fig.9　Comparison of denitration performance of SCR catalyst with different filling amounts

5　结　论

（1）试验表明，Mn-Ce-O_x 催化剂的 NO 催化氧化性能最优，210 ℃时氧化效率为 76.00%，NO 的氧化效率随着反应温度的升高，在 270 ℃以前呈增加趋势、在 270 ℃以后呈降低趋势.

（2）增大 NO 体积分数会由于催化剂活性位点的不足导致 NO 氧化效率降低，增大 O_2 体积分数会促进 NO 氧化反应的进行.

（3）当 H_2O 体积分数从 0%增加到 3.00%时，NO 氧化效率降低了 18.70%，在 SO_2 气氛下反应 150 min，催化剂性能永久降低了 9.23%.

（4）在脱硝效率方面，在同一温度或同一空速下

加装催化装置会促进 SCR 脱硝效率；新型 SCR 可以在满足 NO_x 排放法规需求下，将整体催化剂填充量降低 50.7%，进而降低 SCR 系统的占用空间.

参考文献：

[1] 马冬. 强化船舶排放污染治理[J]. 环境，2018，(5)：78-80.

[2] Al-Douri A，Alsuhaibani A S，Moore M，et al. Greenhouse gases emissions in liquified natural gas as a marine fuel：Life cycle analysis and reduction potential[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering，2022，100(6)：1178-1186.

[3] 周洪杰，张明，席鸿远，等. 预燃室及喷射阀对双燃料发动机性能的影响[J]. 内燃机学报，2024，42(2)：134-143.

[4] 徐斌. 史上最严的 IMO Tier Ⅲ法规即将生效[J]. 船舶工程，2015，37(11)：103-104.

[5] 李昕蕾. 全球海洋环境危机治理：机制演进、复合困境与优化路径[J]. 学术论坛，2022，45(2)：1-15.

[6] 闫艳，黄善波，姜烨，等. CeO_2/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO 反应动力学研究[J]. 工程热物理学报，2015，36(2)：437-440.

[7] 费轲，阳昌真，赵梦奇，等. SCS 法制备 Co_3O_4 催化氧化低浓度甲烷[J]. 环境科学与技术，2023，46(10)：121-128.

[8] 刘涵子，王海名，由长福. 铁基分子筛高温 NH_3-SCR 反应性能及机理研究[J]. 工程热物理学报，2022，43(8)：2019-2024.

[9] Xia C，Zhu Y，Zhou S，et al. Simulation study on transient performance of a marine engine matched with high-pressure SCR system[J]. International Journal of Engine Research，2023，24(4)：1327-1345.

[10] Bayramoglu K，Özmen G. Design and performance evaluation of low-speed marine diesel engine selective catalytic reduction system[J]. Process Safety and Environmental Protection，2021，155：184-196.

[11] Zeng Y，Rong W，Zhang S，et al. Promoting NH_3-SCR denitration via CO oxidation over CuO promoted V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts under oxygen-rich conditions[J]. Fuel，2022，323：124357.

[12] Zheng F，Liu C，Ma X，et al. Review on NH_3-SCR for simultaneous abating NO_x and VOCs in industrial furnaces：Catalysts' composition，mechanism，deactivation and regeneration[J]. Fuel Processing Technology，2023，247：107773.

[13] Gao C，Shi J W，Fan Z，et al. 'Fast SCR' reaction over Sm-modified MnO_x-TiO_2 for promoting reduction of NO_x with NH_3[J]. Applied Catalysis A：General，2018，564：102-112.

[14] Xu J，Zhang T，Sun Y，et al. Bridge-type Mn-O-Mn sites promoting catalytic methane oxidation and carbonate desorption over Mn-based oxides[J]. Catalysis Science and Technology，2023，13(20)：5978-5988.

[15] Bi F，Feng X，Zhou Z，et al. Mn-based catalysts derived from the non-thermal treatment of Mn-MIL-100 to enhance its water-resistance for toluene oxidation：Mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal，2024，485：149776.

[16] Bai B，Huang Y，Chen J，et al. Ultrathin MnO_2 with strong lattice disorder for catalytic oxidation of volatile organic compounds[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2024，653：1205-1216.

[17] Chen G，Cai Y，Zhang H，et al. Pt and Mo Co-decorated MnO_2 nanorods with superior resistance to H_2O，sintering，and HCl for catalytic oxidation of chlorobenzene[J]. Environmental Science and Technology，2021，55(20)：14204-14214.

[18] 鲁文质，赵秀阁，王辉，等. NO 的催化氧化[J]. 催化学报，2000(5)：423-427.

[19] Gao F，Chu C，Zhu W，et al. High-efficiency catalytic oxidation of nitric oxide over spherical MnCo spinel catalyst at low temperature[J]. Applied Surface Science，2019，479：548-556.

[20] Li K，Tang X，Yi H，et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-O_x catalyst[J]. Chemical Engineering Journal，2012，192：99-104.

[21] 王仲霞. Ru 掺杂 Mn/TiO_2 催化氧化 NO 的研究[J]. 广东化工，2023，50(13)：16-19.

[22] Zheng Z，Zhang C，Li J，et al. Insight into the effect of exposed crystal facets of anatase TiO_2 on HCHO catalytic oxidation of Mn-Ce/TiO_2[J]. Journal of Hazardous Materials，2024，474：134710.

[23] Li P，Xu D，Cheng X，et al. Mn-Fe bimetallic oxide catalytic oxidation combined with ultrafiltration for treating secondary effluent：EfOM molecular transformation and membrane fouling control mechanism[J]. Chemical Engineering Journal，2024，495：153507.

[24] Zhang H， Fang S，Hu Y. Recent advances in single-atom catalysts for CO oxidation[J]. Catalysis Reviews，2022，64(3)：491-532.

[25] Wang X，Zhou J，Jiang C，et al. Precursor and dispersion effects of active species on the activity of Mn-Ce-Ti catalysts for NO abatement[J]. Korean Journal of Chemical Engineering，2019，36：1991-1999.