

锰系低温脱硝催化剂的研究进展

卢素红^{1*}, 李克伦², 黄凤林¹, 孙波¹, 王晓雯¹

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065;

2. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 710070)

摘要:综述了近年来国内外有关锰基催化剂的研究进展,较为全面地总结了该系列催化剂的NH₃-SCR反应性能、活性中心类型、助剂的影响、载体的选择,并展望了该领域未来可能的发展趋势。

关键词:脱硝;低温;NH₃-SCR;锰基催化剂

中图分类号:O643.36;X701.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0051-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.012

Progress of manganese-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x

LU Su-hong^{1*}, LI Ke-lun², HUANG Feng-lin¹, SUN bo¹, WANG Xiao-wen¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 710070, China)

Abstract: The research progress of the manganese-based catalyst for selective catalytic reduction of NH₃ (NH₃-SCR) is reviewed. Several aspects including the performance of catalyst, the structure of active sites, the effects of additives and the selection of carriers have been discussed in detail. The development trend of manganese-based catalyst in this field in the future is also prospected.

Key words: denitrification; low-temperature; NH₃-SCR; manganese-based catalyst

随着能源需求的迅猛增长,大量化石燃料消耗造成氮氧化物(NO_x)不断增加。目前,大量的NO_x排放已造成多种环境问题,诸如酸雨、臭氧破坏和地表水富营养化等。NO_x的控制与治理在我国发展较晚,形势严峻。据统计,我国2010年的NO_x排放量为2 274万t,主要源于火电厂、机动车、水泥窑和燃煤工业锅炉等固定源^[1]。随着《大气污染防治法》和《火电厂大气污染物控制排放标准》(GB 13223—2011)的实施,国内对NO_x的排放控制将日趋严格。目前,火电厂燃煤锅炉烟气中氮氧化物的排放限值已由400 mg/m³降至100 mg/m³。

作为NO_x排放控制的先进技术,氨选择性催化还原法(NH₃-SCR)具有高的脱硝效率,已成为国际主流脱硝技术^[2]。其中,催化剂是NH₃-SCR的技术核心,得到世界各国的重视。在众多催化剂体系中,锰基催化剂因其高的低温性能而受到关注。本文中综述了近年来国内外有关低温锰基NH₃-SCR催化剂的研究进展,较为全面地总结了该系列催化剂主组分MnO_x、助剂和载体的选择及其对催化剂性能的影响,并展望了该领域未来可能的发展方向和研究热点。

1 主组分MnO_x影响

锰基催化剂所具有高的低温催化性能主要与Mn物种丰富的可变价态有关。这是因为,Mn元素的价层电子构型为3d⁵4s²,MnO_x中不同价态Mn的d轨道上的电子处于半充满状态,如Mn²⁺为3d⁵,Mn⁴⁺为3d³,d轨道上的电子容易向NH₃和O₂转移,诱导、促进NH₃-SCR反应的发生和进行,从而表现出良好的低温(110~300℃)转化性能^[3]。

研究表明,不同价态的Mn物种具有不同的SCR性能。Kapteijn等^[4]在MnO_x/Al₂O₃催化剂上发现多种价态的Mn物种,这些Mn物种在NH₃-SCR反应中的活性差别很大,经比表面积归一化后的SCR活性顺序依次为MnO₂>Mn₅O₈>Mn₂O₃>Mn₃O₄>MnO。进一步地,Peña等^[5]和Wang等^[6]分别研究了TiO₂和多壁碳纳米管(MWCNTs)作载体负载的Mn基催化剂,二者结果共同表明,MnO₂较Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO具有更高的SCR性能。分析认为,MnO₂较高的SCR活性主要与其相对易还原的特性有关。

收稿日期:2015-10-19

基金项目:西安石油大学博士科研启动资助项目(134010155);陕西省大学生创新创业训练计划资助项目(1034,1360)

作者简介:卢素红(1984-),女,博士,讲师,研究方向为环境催化,通讯联系人,029-88382695, lusuohong@xsyu.edu.cn。

2 助剂类型影响

除了主组分 MnO_x 的影响,不同类型助剂的添加也将促进催化剂的性能。根据已有研究,这些助剂主要包括 $\text{Ce}^{[7]}$ 、 $\text{Fe}^{[8]}$ 、 $\text{Nb}^{[9]}$ 、 $\text{Sn}^{[10]}$ 等。

2.1 Ce 助剂

Ce 作为助剂具有良好的效果,可同时提高催化剂的反应活性和稳定性。①活性方面:催化剂活性的提高主要与 CeO_2 具有出色的储氧能力和氧化还原特性有关。沈伯雄等^[11]以 Ti-Zr 共柱撑改性有机膨润土(Ti-Zr-OPILC)为载体,通过浸渍法制备了催化剂 Mn-Ce/Ti-Zr-OPILC,该催化剂在反应温度 220°C 、体积空速 $40\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、 $n(\text{NH}_3):n(\text{NO})=1$ 、初始 NO 体积分数 6×10^{-4} 和 O_2 体积分数 3.6% 条件下,其 NO 转化率高达 95%。②稳定性方面:催化剂稳定性的提高主要与 Ce 抑制 Ti、Mn 的硫酸化和促进硫酸铵等沉积物失稳有关^[12]。Jin 等^[13]通过原位漫反射红外进行研究发现, SO_2 的吸附物种优先与 Ce 作用形成相应的硫酸盐,从而有助于保护活性物种 MnO_x 不被硫酸化。

除了单独 CeO_2 对 Mn 基催化剂具有促进作用外,反应过程中 CeO_2 的硫化或硫酸化可进一步提高 CeO_2 的 NO 转化性能。Gu 等^[14]的研究表明, CeO_2 的硫酸化有助于活性物种的生成继而促进 NH_3 的吸附。Yang 等^[15]对比研究了 CeO_2 硫酸化前后的脱硝机理,尽管 CeO_2 和硫酸化的 CeO_2 上的反应均遵循 Eley-Rideal 机理,即 NH_3 与 Ce^{4+} (或 Ce-O) 吸附、活化生成 $-\text{NH}_2$ 后参与 $\text{NO}(\text{g})$ 反应,但 $-\text{NH}_2$ 易被未硫酸化 CeO_2 中的 Ce^{4+} 氧化生成 NO,而 $-\text{NH}_2$ 在硫酸化的 CeO_2 上则主要与 SO_4^{2-} 作用而提高催化剂的性能^[15]。

2.2 Fe 助剂

作为一种廉价且高效的助剂,Fe 在 Mn 基催化剂中得到广泛应用。Qi 等^[8]发现 Fe 的添加可提高 MnO_x - CeO_2 催化剂的 NO 转化率和 N_2 选择性。时博文等^[16]发现 Fe 改性后的 Fe-Mn/FA-PG 催化剂不仅具有更高的低温 SCR 活性,还表现出更广的低温活性区间。其中,Fe-Mn/FA-PG 催化剂反应温度窗口的拓宽主要与 Fe 在一定程度上削弱 MnO_x 的高温氧化性而抑制 NH_3 催化氧化等副反应有关。此外,Fe 的添加还显著提高催化剂的抗 SO_2 和 H_2O 性能^[8]。Shen 等^[17]的研究表明,Fe 对 Mn-Ce/ TiO_2 催化剂抗 SO_2 性能的提高主要与氧化铁抑制催化剂

上硫酸盐的生成有关。

2.3 Nb 助剂

作为新型助剂,Nb 近年来在国内外研究中得到应用。Casapu 等^[9]研究 MnO_x - NbO_x - CeO_2 催化剂发现,Nb 的添加不仅增大了酸量,还因增强 Nb-Mn 相互作用而生成 MnNb_2O_6 ,这两方面的结合有助于提高催化剂上酸中心和氧化中心的分散度,从而促进 NH_3 的吸附-活化并控制 MnO_x 的氧化能力,最终提高了催化剂的性能。类似地,Qu 等^[18]也发现 NbO_x - CeO_2 催化剂中 Nb 的添加促进 NO_x 与 NH_3 反应并拓宽催化剂的工作窗口 ($200 \sim 450^\circ\text{C}$)。分析认为, NbO_x - CeO_2 催化剂性能的提高不仅与 Nb 提高催化剂的酸量(包括 B 酸和 L 酸,其中 B 酸和 L 酸中心分别与 Nb-OH 和 Nb=O 有关)有关,还与 Nb 促进 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 转化而促进氧在 Ce^{3+} 上吸附-活化有关。总之,Nb 对催化剂性能的显著影响表现为短程效应^[18]。

2.4 Sn 助剂

李俊华课题组^[10,19]对 Sn 助剂进行了详细研究。在 110 、 220°C 条件下, SnO_2 - MnO_x - CeO_2 催化剂 [$\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Mn} + \text{Ce}) = 0.1$] 的 NO_x 转化率分别达到 62%、94%,均远高于 MnO_x - CeO_2 催化剂的 18%、56%^[19]。进一步地,在反应条件为体积分数 $1 \times 10^{-3}\ \text{NO}$ 、 $1 \times 10^{-3}\ \text{NH}_3$ 、 $\text{GHSV} = 35\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,NO 在 Sn(0.1)Mn(0.4)Ce $_x$ 催化剂上的转化率达到 98%,随着反应温度升高 ($110 \sim 230^\circ\text{C}$) NO 完全转化^[10]。研究表明,以上 SnO_2 - MnO_x - CeO_2 催化剂活性的提高与 Sn 提高 Mn-Ce 催化剂中活性物种的价态和可还原性有关。此外,Sn 作为助剂还可以显著提高催化剂的 N_2 选择性、抗中毒 (SO_2 和 H_2O) 性能,这可能与 SnO_2 - MnO_x - CeO_2 催化剂上 L 酸的形成和增强有关。

3 载体类型影响

根据负载情况,锰基低温 SCR 催化剂主要分为非负载型和负载型。相比非负载催化剂,负载型锰基催化剂因具有更大的比表面和稳定的结构而得到重视。负载型锰基低温 SCR 催化剂的脱硝活性随载体不同而差异巨大。目前,负载型锰基低温 SCR 催化剂的载体主要包括 TiO_2 、层柱分子筛、碳基材料等。

3.1 TiO_2 载体

作为中温催化剂的优良载体, TiO_2 (特别是锐钛矿)也常被选作低温 SCR 催化剂的载体。Kang

等^[20]比较了 TiO₂、 γ -Al₂O₃、ZrO₂ 和 SiO₂ 负载的 Mn 基低温 SCR 催化剂,脱硝活性由高到低依次为 MnO_x/TiO₂ \approx MnO_x/ γ -Al₂O₃ > MnO_x/SiO₂ > MnO_x/ZrO₂。相比其他,TiO₂ 载体的优异性能主要与以下有关:①TiO₂ 表面比较丰富的 L 酸位有利于 NH₃ 的吸附-活化;②TiO₂ 具有强的抗 SO₂ 性能,有利于保持 SCR 催化剂的稳定性^[21];③相比 γ -Al₂O₃,烟气中 SO₂ 氧化生成的 SO₃ 与 NH₃ 反应生成的铵盐在 TiO₂ 表面的稳定性较差,有利于保持 SCR 催化剂稳定性^[21]。

3.2 层柱分子筛

层柱分子筛是国际上近年来正大力研究开发的一种新型催化材料。它是利用黏土的可膨胀性及层间离子的可交换性,将各种金属阳离子等作为插层剂植入黏土层间,形成一种具有分子筛结构的柱状金属氧化物。沈伯雄课题组^[21-22]详细研究了层柱分子筛为载体在低温 SCR 脱硝中的应用。以改性层柱黏土(PILC)为载体,将 Ti-PILC、Zr-PILC 及 Fe-PILC 3 种层柱黏土分别作载体的催化剂进行对比研究,发现其催化活性非常接近,在测试温度窗口内都具有很好的脱硝活性^[22]。进一步地,沈伯雄等^[11]制备了载体 Ti-Zr 共柱撑有机膨润土(Ti-Zr-OPILC),并将其通过浸渍法制得 Mn-Ce/Ti-Zr-OPILC 催化剂,在反应温度 220℃、体积空速 40 000 h⁻¹、 $n(\text{NH}_3):n(\text{NO})=1$ 、初始 NO 体积分数为 6×10^{-4} 、O₂ 体积分数为 3.6% 时,催化剂 Mn-Ce/Ti-Zr-OPILC 的 NO 转化率高达 95%。

3.3 碳基材料

近年来,碳基材料为载体的低温脱硝催化剂受到广泛关注。这些材料主要包括活性炭(AC)、活性炭纤维(ACF)、碳纳米管(CNTs)。可以发现,除了形貌结构的差异外,它们均具有孔隙结构发达、比表面积大、吸附性强、化学稳定性好的特点,因而适合于制备高性能的负载型低温脱硝催化剂。

3.3.1 活性炭(AC)

吴海苗等^[23]通过浸渍法制备了活性炭负载的 Mn 基催化剂,发现单金属组分时 Mn 的 SCR 活性比 Cu、Cr、Fe 高。此外,多组分催化剂催化脱硝效率要比单组分的脱硝效率高,所有催化剂中,Mn-Fe/AC 催化剂脱硝效率最高且性能最稳定。

为进一步提高 AC 负载催化剂的性能,AC 氮化处理的技术得到应用。Grzybek 等^[24]研究表明,AC 经 NH₃ 或尿素氮化处理后可提高 Mn 基催化剂的 SCR 活性、N₂ 选择性和抗 H₂O 性能,这与 AC 表面

存在大量的含 N 官能团有关。与氮化处理技术相比,尽管硝酸氧化也使 AC 表面生成含 N 官能团,但这部分官能团含量低且不稳定。

3.3.2 活性炭纤维(ACF)

相比 AC,ACF 具有纤维和较为单一的微孔结构,从而有利于 SCR 反应中反应物的吸附与转化。Yoshikawa 等^[25]对比了 AC 和 ACF 负载 Mn 基催化剂的 SCR 性能,研究发现,尽管 AC 也具有高的比表面,但 AC 中的介孔和大孔结构不利于反应体系中 NH₃ 和 NO 的吸附;相反,MnO_x/ACF 催化剂在 150℃ 条件下的 NO 转化率高达 92%,这与 ACF 中的微孔(<2 nm)结构密切相关。

ACF 所负载催化剂的 SCR 性能与 ACF 的制备原料、工艺相关,不同结构和性质致使 ACF 所负载催化剂的性能不同。①原料方面:相比石油和煤的沥青基 ACF,聚丙烯腈基 ACF 所具有最佳的 SCR 性能与其表面丰富的含 N 官能团有关^[26],这与 AC 氮化处理后提高催化剂的性能密切相关。②工艺方面:沈伯雄等^[27]发现经 400℃ 煅烧、锰摩尔分数为 40% 的 Mn-CeO_x/ACFN 复合催化剂在 80~150℃ 低温范围具有很高的催化活性,并且在 NH₃/NO 为 1.08、NO 初始体积分数 6.5×10^{-4} 、O₂ 体积分数在 3.6% 时具有较高的 NO 脱除效率。Marbán 等^[28]对比研究了不同氧化方式对 ACF 载体的处理效果及其对所负载催化剂的影响,相比空气、硫酸和双氧水,经硝酸处理的 ACF 所负载的催化剂具有最佳性能,这可能与改性导致载体表面酸量增大和 Mn 的负载量增加有关。与 AC 类似,ACF 经 NH₃ 处理后具有优异的 SCR 性能,从而进一步说明含 N 官能团促进催化剂 SCR 性能的提升^[26]。

3.3.3 碳纳米管(CNTs)

CNTs 可从多方面提高锰基催化剂的 NH₃-SCR 性能,包括比表面积和分散度的提高以及高活性 MnO₂ 的形成等。Fan 等^[29]对比经改性的 AC 和 CNTs 发现,改性 CNTs 可提高 Mn-CeO_x/TiO₂ 催化剂在 100~250℃ 的 SCR 性能,这与 CNTs 提高催化剂的比表面和 NH₃/NO_x 吸附能力有关。此外,CNTs 负载 SCR 催化剂性能的提高还与活性组分在 CNTs 上的高度分散有关。Wang 等^[30]发现多壁 CNTs(MWCNTs)的外径尺寸与所制备的 MnO_x/MWCNTs 催化剂性能密切相关,在体积分数 1×10^{-3} NH₃、5% O₂ 条件下,MnO_x/MWCNTs(外径 100 nm)催化剂具有最佳的 SCR 性能,这是因为具有该外径尺寸的 MWCNTs 有利于促进催化剂中具

有高活性 MnO_2 的生成。

可以发现,碳基材料在低温脱硝反应中的应用广泛,目前研究重点集中在碳载体的类型选择和改性方面。

4 结论与展望

锰基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中具有良好的低温性能,从而具有巨大的潜在应用价值。本文中通过对锰基低温脱硝催化剂进行综述,分析主组分、助剂和载体对锰基低温脱硝催化剂的结构和性能影响,得出以下结论。

(1)不同价态 Mn 物种的催化性能各异,总体而言, MnO_2 具有最佳的 NH_3 -SCR 性能。

(2)助剂的添加可以提高催化剂的性能,包括转化率、选择性、寿命和工作窗口等。所有助剂中,Ce 助剂得到的研究最多,其不仅能提高催化剂的性能,而且延长了催化剂的寿命;Fe 助剂可以使 NO 转化率和 N_2 选择性提高,并降低生产成本;作为新型助剂,Nb 和 Sn 因在催化性能方面的突出作用而得到关注。

(3)作为常规载体, TiO_2 增大催化剂的表面 L 酸量,有利于提高催化剂的抗 SO_2 性能,改善催化剂的稳定性;层柱分子筛具有可膨胀性及层间离子可交换性的特点,其负载的催化剂高温催化性能良好;碳基材料类型丰富,经改性后可作为高性能的低温脱硝催化剂载体。

目前,低温脱硝催化剂的研究方向主要为:①低温下高的催化活性和选择性;②良好的抗毒物(SO_2 和 H_2O 等)的性能;③良好的机械强度和热稳定性。因此,通过合理地选择和配置主组分、助剂和载体,结合制备工艺的改进,锰基低温脱硝催化剂的性能有望得到进一步提升。

参考文献

- [1] 中国环境保护产业协会脱硫脱硝委员会. 我国脱硫脱硝行业 2011 年发展综述[J]. 中国环保产业,2012,(6):20-26.
- [2] 中国环境保护产业协会脱硫脱硝委员会. 我国脱硫脱硝行业 2012 年发展综述[J]. 中国环保产业,2013,(7):8-20.
- [3] 江博琼. Mn/TiO_2 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备及其反应机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.
- [4] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Applied Catalysis, 1994, 3(2/3): 173-189.
- [5] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO

with NH_3 I. Evaluation and characterization of first row transition metals[J]. Journal of Catalysis, 2004, 221(2):421-431.

- [6] Wang L S, Huang B C, Su Y X, *et al.* Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Catalytic activity and characterization[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192:232-241.
- [7] Xu L, Li X S, Crocker M, *et al.* A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH_3 on $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 378:82-90.
- [8] Qi G S, Yang R T, Chang R. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(2):93-106.
- [9] Casapu M, Krocher O, Mehring M, *et al.* Characterization of Nb-containing MnO_x - CeO_2 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(21):9791-9801.
- [10] Chang H Z, Li J H, Chen X Y, *et al.* Effect of Sn on MnO_x - CeO_2 catalyst for SCR of NO_x by ammonia; Enhancement of activity and remarkable resistance to SO_2 [J]. Catalysis Communications, 2012, 27:54-57.
- [11] 沈伯雄, 吴灼徐, 马宏卿, 等. Mn-Ce/Ti-Zr-柱撑膨润土催化剂低温选择性催化还原法脱硝[J]. 化工环保, 2012, 32(6):552-556.
- [12] 金瑞奔. 负载型 Mn-Ce 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备、反应机理及抗硫性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010.
- [13] Jin R B, Liu Y, Wang Y, *et al.* The role of cerium in the improved SO_2 tolerance for NO reduction with NH_3 over Mn-Ce/ TiO_2 catalyst at low temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148/149:582-588.
- [14] Gu T T, Liu Y, Weng X L, *et al.* The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2010, 12(4):310-313.
- [15] Yang S J, Guo Y F, Chang H Z, *et al.* Novel effect of SO_2 on the SCR reaction over CeO_2 : Mechanism and significance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 136/137:19-28.
- [16] 时博文, 张先龙, 杨保俊, 等. 铁锰氧化物负载粉煤灰-凹凸棒石的脱硝研究[J]. 安徽化工, 2012, 38(1):22-26.
- [17] Shen B X, Liu T, Zhao N, *et al.* Iron-doped Mn-Ce/ TiO_2 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(9):1447-1454.
- [18] Qu R Y, Gao X, Cen K F, *et al.* Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142/143:290-297.
- [19] Chang H Z, Chen X Y, Li J H, *et al.* Improvement of Activity and SO_2 Tolerance of Sn-Modified MnO_x - CeO_2 Catalysts for NH_3 -SCR at Low Temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10):5294-5301.
- [20] Kang M, Park J H, Choi J S, *et al.* Low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia over supported manganese oxide catalysts[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(1):191-195.

软段在结晶态与无定形态之间的转变实现能量的吸收与释放,硬段在其中起到骨架的作用,在相变温度以上限制软段材料流动,从而使材料在相变温度以上仍保持固态。

高毅等^[15]将固-液相变材料聚乙二醇(PEG)与扩链剂 1,4-丁二醇(BDO)、多元醇改性的二苯基甲烷二异氰酸酯(改性 MDI)反应合成了聚氨酯固-固相变材料(PUPCM)。在该 PUPCM 中,PEG 构成软段与相变单元,BDO 与改性 MDI 构成硬段。结果表明,PUPCM 中呈现出明显的球晶形貌,但是随着温度的升高,晶体逐渐消失。由于硬段的存在,晶粒尺寸要比纯 PEG 的小。当温度高于纯 PEG 熔融温度时,硬段起到支架作用,禁止软段随意流动,使 PUPCM 宏观保持固态。实验同时表明,随着 PUPCM 中 PEG 含量的增加,相变焓值增加,储热能力增强。Alkan 等^[16]将二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)分别与 PEG1000(平均分子质量为 1 000)、PEG6000(平均分子质量为 6 000)、PEG10000(平均分子质量为 10 000)直接进行聚合反应(等摩尔比),合成了 9 种不同类型的聚氨酯型相变材料。研究表明,硬段的种类及软段的分子质量对聚氨酯型相变材料的性能有重要的影响。随着软段 PEG 分子质量的增加,合成的相变材料的相变焓值增加。当温度高于 100℃时,PEG1000-IPDI 和 PEG1000-TDI 2 种相变材料已融化为液态,而其他 7 种材料在宏观上依然保持固态。Chen 等^[17]以葡萄糖为扩链剂,与 PEG8000(平均分子质量为 8 000)、MDI 反应生成 PUPCM 的预聚物,然后将该预聚物与不同比例的 PEG8000 聚合,得到一系列不

同 PEG8000 质量分数的 PUPCM。发现随着 PEG8000 含量的增加,PUPCM 的相变焓值增加。但是当第二次添加的 PEG8000 质量分数超过 70%时,聚氨酯相变材料在加热时即转变为液态,不能作为固-固相变材料使用。

为了提高 PUPCM 的相变焓值,增强高分子固-固相变材料的储热能力,Xi 等^[18]以一种新型的四羟基化合物对苯二甲酸二甘油酯(TABE)为扩链剂与支化单元,通过与 PEG6000、MDI 反应,合成了一种具有支链结构的 PUPCM。在该 PUPCM 中,扩链剂 TABE 的支化单元为相变单元 PEG6000 提供了更多的反应空间,使聚合物分子的主链与支链上均含有相变单元,从而使该 PUPCM 具有较高的相变焓值。实验结果表明,尽管该 PUPCM 中 PEG6000 的质量分数仅为 80%,但是该 PUPCM 的熔融焓与结晶焓却分别高达 153.5 J/g 和 143.9 J/g。实验同时表明,该 PUPCM 具有良好的热稳定性能,经过 100 次的循环升降温实验,PUPCM 的相变温度与相变焓值未发生明显改变。费鹏飞等^[19]利用季戊四醇和二羟甲基丙酸反应得到一种脂肪族八羟基化合物(OHTE),并以该 OHTE 为扩链剂与支化单元,与 PEG6000、MDI 反应合成了一种多支化的 PUPCM。通过与扩链剂分别为丁二醇、季戊四醇的 PUPCM 对比,发现随着扩链剂中支化单元支化度的增加,PUPCM 的相变温度逐渐降低。这表明,通过选择不同官能度的扩链剂可以对 PUPCM 的相变温度进行调控,从而可合成出适于不同温度要求的高分子固-固相变材料。Liao 等^[20]以超支化聚酯(Boltorn[®]H20)作为扩链剂,与液化 MDI、PEG6000 反应,合成了超支化 PUPCM,并在此基础上,向合成原料中添

(上接第 54 页)

- [21] 刘亭. 锰钼基低温选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂的研究[D]. 天津:南开大学,2011.
- [22] 杨晓燕. 基于层柱粘土的低温 SCR 脱硝催化剂制备研究[D]. 天津:南开大学,2011.
- [23] 吴海苗,王晓波,归柯庭. 以活性炭为载体的负载型催化剂的 SCR 脱硝性能[J]. 东南大学学报:自然科学版,2013,43(4): 814-818.
- [24] Grzybek T, Klinik J, Samojeden B, *et al.* Nitrogen-promoted active carbons as DeNO_x catalysts I. The influence of modification parameters on the structure and catalytic properties[J]. Catalysis Today, 2008,137(2/3/4):228-234.
- [25] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. Applied Catalysis A:General,1998,173(2):239-245.

- [26] Zhu L L, Huang B C, Wang W H, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres[J]. Catalysis Communications,2011,12(6):394-398.
- [27] 沈伯雄,史展亮,施建伟,等. 基于 Mn-CeO_x/ACFN 的低温 SCR 脱硝[J]. 化工进展,2008,27(1):87-91.
- [28] Marbán G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over Nomex TM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001,34(1):43-53.
- [29] Fan X Y, Qiu F M, Yang H S, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over Mn-CeO_x/TiO₂-carbon nanotube composites[J]. Catalysis Communications,2011,12(14):1298-1301.
- [30] Wang X, Zhen Y Y, Lin J X. Highly dispersed Mn-Ce mixed oxides supported on carbon nanotubes for low-temperature NO reduction with NH₃[J]. Catalysis Communications,2013,37:96-99. ■