Fe 改性对 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化抗 Pb 中毒机理研究

周小辉[1]，邢相栋[2]，李惠子[2]，张 英[1]，沈正华[2]
（1. 山东钢铁股份有限公司 莱芜分公司，山东 济南 250000；2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院，陕西 西安 710055）

摘要：$MnCoO_x$ 催化剂低温 CO 氧化性能优异，但烧结烟气中存在的重金属 Pb 容易导致催化剂中毒失活。本文制备了 Fe 改性的高抗 Pb 中毒 $MnCoO_x$ 催化剂，并利用 XRD、BET、H_2-TPR、XPS、CO-TPD 等表征分析揭示了 Fe 改性对 $MnCoO_x$ 催化剂抗 Pb 中毒性能的增强机理。机理研究表明：Fe 改性 $MnCoO_x$ 催化剂在 180 ℃时的 CO 转化率接近 100%，在 1% Pb 中毒后仍保持 90.6% 的 CO 转化率，抗 Pb 中毒性能显著提升。Fe 的引入不仅增大了催化剂比表面积，有效抑制了铅诱导的活性组分烧结团聚；还促进了高活性 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 物种的生成与稳定，从而保留了 CO 吸附活性位点。此外，Fe 改性还削弱了 Pb 物种对催化剂低温还原性及表面碳酸盐分解的抑制作用。

关键词：Mn-Co 催化剂；Fe 改性；CO 催化氧化；Pb 中毒
中图分类号：X757；O643.36 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－8764(2026)03－0134－10
doi：10.13403/j.sjqt.2026.03.056

Mechanistic study on Pb poisoning resistance in CO oxidation over Fe-modified $MnCoO_x$ catalysts

ZHOU Xiaohui[1], XING Xiangdong[2], LI Huizi[2], ZHANG Ying[1], SHEN Zhenghua[2]
(1. Laiwu Branch of Shandong Iron & Steel Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China;
2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: The $MnCoO_x$ catalyst exhibits excellent performance for low-temperature CO oxidation, but it easily poisoned and deactivated by lead (Pb) present in sintering flue gas. This study employed Fe modification to enhance the Pb resistance of $MnCoO_x$ catalysts. Various characterization techniques including XRD, BET, H_2-TPR, XPS, and CO-TPD were utilized to investigate the enhancement mechanism of Fe modification on both the low-temperature CO oxidation activity and Pb resistance of $MnCoO_x$ catalysts. The mechanism study reveals that Fe-modified $MnCoO_x$ catalyst achieved nearly 100% CO conversion at 180 ℃ and maintained 90.6% CO conversion after poisoned by 1% Pb, showing significantly improved Pb resistance. The introduction of Fe not only increases the specific surface area of the catalyst to effectively inhibit the Pb-induced sintering and agglomeration of active components, but also promotes the generation and stabilization of highly active Mn^{3+} and Co^{3+} species, thereby preserving the active sites for CO adsorption. Furthermore, the Fe modification weakens the inhibitory effect of Pb species on the low-temperature reducibility and surface carbonate decomposition of the catalyst.

Key words: $MnCoO_x$ catalyst; Fe modification; CO catalytic oxidation; Pb poisoning

钢铁行业产生的低温烧结烟气中含有多种大气污染物，其中 CO 的排放占比最大，达到钢铁行业排放总量的 36%[1]。CO 直接外排会危害人体健康，并造成光化学污染等一系列环境问题[2-3]，在“碳达峰、碳中和”背景下，烧结烟气 CO 治理工作势在必行。在众多 CO 脱除方法中，催化氧化

收稿日期：2025－07－18；**修回日期**：2025－08－23
基金项目：陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-422)；陕西省创新能力支撑计划(2023-CX-TD-53)；国机重型机械装备集团股份有限公司青年科技基金项目(QNJJ-2024－09)
作者简介：周小辉(1981—)，男，工程师，硕士，从事冶金环保方面的工作。
通信作者：邢相栋(1983—)，男，教授，从事大气污染防治方面的研究。

法由于操作简单、能耗低，是目前最有效的 CO 治理技术[4-5]，该技术的关键是开发高性能的 CO 氧化催化剂。Au 等贵金属催化剂在低温下表现出优异 CO 氧化活性，但是由于成本高昂，难以应用于大规模工业烧结烟气的治理，因而开发高性能的非贵金属低温催化剂成为当前研究的热点。

近年来，Cu、Mn、Ce、Fe、Co 等过渡金属氧化物表现出较高的 CO 氧化活性，其中 $MnCoO_x$ 催化剂低温 CO 氧化活性高，是目前最有前景的工业烟气 CO 治理催化剂之一[6-7]。然而，实际烧结烟气成分复杂，包含多种易于导致催化剂中毒的组分。其中 Pb 是烧结烟气中含量最多的重金属，相关学者已经开展了关于 Pb 对催化剂性能的影响机理[8-9]。然而，目前关于 Pb 对 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化的影响机制尚不清楚。

Pb 对催化剂 CO 氧化活性的抑制会阻碍 $MnCoO_x$ 催化剂在烧结烟气中的工业应用，抗 Pb 中毒性能的提升是该催化剂在实际烧结烟气 CO 脱除使用的基础。相关研究者已经提出了相应的策略来提高催化剂抗 Pb 中毒性能[10-12]。JIANG 等[10]制备了 W 改性 CeO_2/TiO_2 催化剂，W 促进了 CeO_2/TiO_2 催化剂中 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转换，增加了氧空位和活性氧物种的含量，提高了催化剂的抗 Pb 中毒性能。CENH 等[11]发现在 Mn-Ce/AC 催化剂中掺杂 Cu 可以增强氧化还原性，并且缓解由于 Pb 中毒导致的比表面积减小，提高了抗 Pb 中毒能力。可见，利用过渡金属氧化物对催化剂改性增加活性位点或构筑牺牲保护位点，进而提高抗 Pb 中毒性能是简单而又高效的方法。

Fe_2O_3 由于具有氧化还原性能优异、储氧能力强、成本低且对环境友好的特点[13-14]，广泛的用于增强催化剂活性。XUAN 等[15]的研究表明在 CeO_2-WO_3 催化剂中添加 Fe_2O_3 可以增强催化剂的抗 Pb 性，Fe_2O_3 参与了反应的氧化还原循环，在 Pb 中毒后催化剂仍能保持较高的氧化还原性。并且相比于 WO_3，Pb 更倾向于和 Fe_2O_3 结合，保护了 WO_3 不被毒化。ZHANG 等[16]在 MnO_x-CeO_2/含钛高炉渣催化剂中掺杂 Fe，显著提高了催化剂的抗 Pb 性。FeO_x 以不同价态的 Fe^{n+} 形式参与 Mn^{n+} 的电子循环，增强了催化剂的氧化还原性和活性中间体的反应性。可见，Fe_2O_3 是提高 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化抗 Pb 中毒性能的潜在改性剂。然而，Fe_2O_3 改性对 $MnCoO_x$ 催化剂抗 Pb 中毒性能的影响规律及机理尚不明确。因此，本文将揭示 $MnCoO_x$ 催化剂 Pb 中毒机理，系统分析了 Fe_2O_3 改性对 $MnCoO_x$ 催化剂抗 Pb 中毒性能的增强机制，以期可为开发应用于实际烧结烟气 CO 脱除的高抗 Pb 中毒性能催化剂奠定基础。

1　试验方法

1.1　催化剂制备

1.1.1　新鲜催化剂制备

试验采用共沉淀法 $MnCoO_x$ 催化剂：分别配制 0.4 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液、0.6 mol/L 的 $Co(NO_3)_2$ 溶液、0.6 mol/L 的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液和 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液备用。取适量的上述溶液在烧瓶中混合。其中，$KMnO_4$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 的摩尔比为 1.5∶1.0，Mn 和 Co 的摩尔比为 1∶1。然后在常温条件下，逐滴加入 Na_2CO_3 溶液，直至 pH = 9 ~ 11。接着将溶液加热至 60 ℃，搅拌 3 h，自然静置冷却，之后进行抽滤，并用去离子水对滤渣进行多次洗涤，得到滤饼。将滤饼放置于干燥箱内于 100 ℃干燥 12 h。最后放入马弗炉中在 500 ℃的空气气氛下焙烧 5 h，由此制得催化剂，记为 $MnCoO_x$ 催化剂。

Fe 改性催化剂用浸渍法制备。将 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 加入到新鲜催化剂的溶解液里（Fe 与 Mn 的摩尔比为 1∶1），持续搅拌，直至混合体系均匀一致。将膏状催化剂转移至超声波清洗器中，采用超声辅助浸渍处理 1 h。超声结束后，样品转移至 110 ℃鼓风干燥箱中干燥 12 h。干燥后的固体经研磨后，置于马弗炉中在空气气氛中于 500 ℃焙烧 5 h，所得催化剂记为 $FeMnCoO_x$。

1.1.2　Pb 中毒催化剂的制备

中毒催化剂用浸渍法制备。取一定量的 $Pb(NO_3)_2$ 固体溶于去离子水中，将得到的 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液等体积浸渍在已称量好的 $MnCoO_x$ 和 $FeMnCoO_x$ 催化剂上，Pb 的负载量为 1%。中毒催化剂制备步骤同新鲜催化剂，分别记为：Pb-$MnCoO_x$ 和 Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂。

1.2 催化剂表征

试验采用全自动比表面积及孔隙分析仪测定 4 种催化剂的比表面积和孔径分布。每个样品在 120 ℃下干燥 5 h，测量前在液氮温度(－197 ℃)下进行 N_2 吸附/解吸实验。H_2 程序升温还原(H_2-TPR)利用全自动程序升温化学吸附仪检测。进料的总流速(10% H_2/Ar)为 50 mL/min，样品以 10 ℃/min 升温到 900 ℃。CO 程序升温脱附(CO-TPD)在全自动程序升温化学吸附仪上进行。采用 Cu Kα 辐射(40 kV，40 mA)，在全自动 X 射线粉末衍射仪上对样品进行 XRD 分析。XPS 测试在 0～1 200 eV 的结合能范围内进行全谱扫描，能量步长设置为 1 eV，并以 C 1s 峰(284.6 eV)作为内标对结合能进行校正。此外，采用扫描电子显微镜(SEM)表征了催化剂的表面微观形貌，并利用附带的能谱仪(EDS)分析了样品的元素分布。

1.3 催化剂活性测试

将 300 mg 催化剂放入内径为 8 mm 的 U 形反应管中，催化剂在 U 形反应管中的位置调节至与固定床反应器的恒温区一致，用石英棉在催化剂两端作为支撑，U 形反应管内的温度由 K 型热电偶测量。经流量计控制和混气装置形成 CO、O_2 体积分数分别为 1.5%、10% 的混合气体，平衡气(N_2)通入固定床反应器，气体流速为 300 mL/min。反应前的气体和反应后的气体由气相色谱仪在线检测。CO 转化率计算方法如式(1)所示。

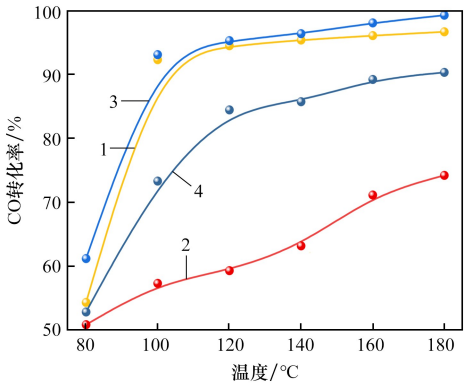
$$X_{CO} = \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \times 100\% \qquad (1)$$

式中：X_{CO} 为 CO 转化率，%；x_1 和 x_2 分别表示反应前后混合气体中 CO 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化性能分析

新鲜催化剂和中毒催化剂的 CO 活性测试的结果如图 1 所示。由图 1 可知，对于 $MnCoO_x$ 催化剂，在 100～180 ℃的温度范围内，CO 转化率保持在 90% 以上，在 180 ℃时最高转化率为 96.7%。Fe 改性后，$FeMnCoO_x$ 催化剂的活性进一步提高，在 180 ℃时的 CO 转化率达到 99.3%。Pb 中毒后，两种催化剂的催化性能表现出不同程度的下降。$Pb\text{-}MnCoO_x$ 催化剂在 180 ℃时的 CO 转化率为 74.1%，相比于新鲜催化剂降低了 22.6%，且低温下的活性损失更大。而 $Pb\text{-}FeMnCoO_x$ 催化剂在 180 ℃时的 CO 转化率为 90.6%，仅降低 8.7%。Pb 中毒后 $FeMnCoO_x$ 催化剂的 CO 氧化活性明显高于 $MnCoO_x$ 催化剂，表明 Fe 改性可以有效提高 $MnCoO_x$ 催化剂的抗 Pb 中毒性能。



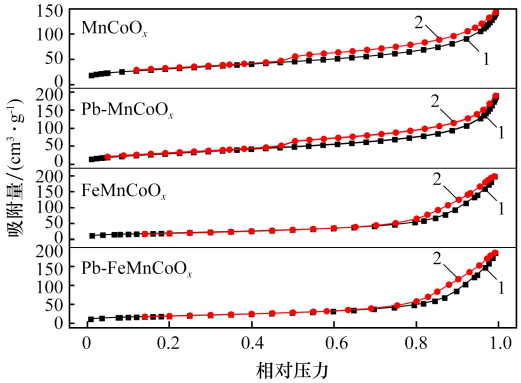
1—$MnCoO_x$；2—$Pb\text{-}MnCoO_x$；3—$FeMnCoO_x$；4—$Pb\text{-}FeMnCoO_x$。

图 1 不同催化剂 CO 转化率

Fig. 1 CO conversion over different catalysts

2.2 孔隙结构分析

为了明确 Fe 改性和 Pb 中毒对 $MnCoO_x$ 催化剂表面孔隙结构的影响，进行了 N_2 吸附－解吸试验，所得等温线如图 2 所示。



1—吸附；2—脱附。

图 2 催化剂的 N_2 吸附－脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of the catalyst

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类，图 2 中 4 条等温线均属于 IV 型，并且表现出滞后回线，其特征为在介孔中存在毛细管凝聚现象[17]。催化剂对应的 BET 比表面积及孔径参数如表 1 所示。由表 1 可知，新鲜的 $MnCoO_x$ 催化剂

的比表面积为 105 m^2/g，孔体积为 0.206 cm^3/g。Fe 改性后，催化剂比表面积、孔体积显著上升，分别提高到 112 m^2/g 和 0.212 m^3/g，有利于反应气体的吸附，并为活性位点的形成提供更大的空间。然而，Pb-$MnCoO_x$ 催化剂的 BET 比表面积、孔体积分别降至 74 m^2/g 和 0.201 m^3/g，可能是 Pb 进入催化剂孔隙，破坏了表面结构。Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂的比表面积、孔体积相较于新鲜催化剂也有所降低，但是大于 Pb-$MnCoO_x$ 催化剂，这表明掺杂 Fe 能减轻 Pb 中毒对催化剂孔隙结构的破坏作用。

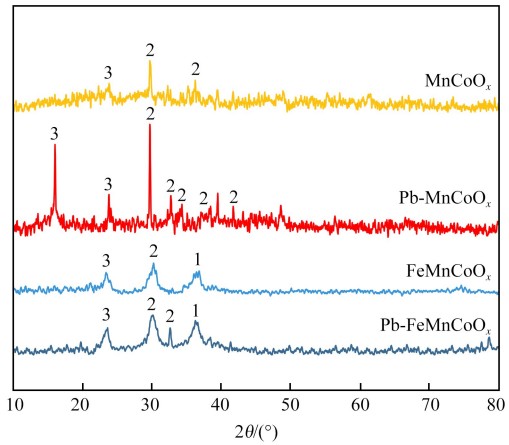
表 1　催化剂孔结构数据

Table 1　Pore structure data of the catalyst

催化剂	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3\cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
$MnCoO_x$	105	0.206	7.77
$FeMnCoO_x$	112	0.212	7.76
Pb-$MnCoO_x$	74	0.201	7.79
Pb-$FeMnCoO_x$	85	0.206	7.78

2.3　物相组成分析

采用 XRD 对催化剂的物相组成进行分析，结果如图 3 所示。由图 3 可知，4 种催化剂均出现了 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的衍射峰，但是没有观察到 Co 氧化物相关的衍射峰，这表明 Co 在催化剂表面高度分散，以无定形状态存在。在掺杂 Fe 的 XRD 图谱中可以观察到 Fe_2O_3 的衍射峰。与 $MnCoO_x$ 催化剂相比，Pb-$MnCoO_x$ 催化剂中与 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 相关的衍射峰强度略有增强，这表明 Pb 的引入增加了 Mn 氧化物在催化剂表面的结晶度。而与 $MnCoO_x$ 催化剂相比，$FeMnCoO_x$ 催化剂的 Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 衍射峰强度有所降低，说明 Fe 的存在可以降低催化剂 Mn 氧化物结晶度。由 Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂的 XRD 图谱可知，其表面的 Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 结晶度相较 Pb-$MnCoO_x$ 催化剂明显降低，证明 Fe 改性可有效抑制 Pb 中毒诱导的催化剂表面 Mn 氧化物的结晶度增强，提高活性组分在催化剂表面的分散性。



1—Fe_2O_3；2—Mn_3O_4；3—Mn_2O_3。

图 3　催化剂 XRD 分析

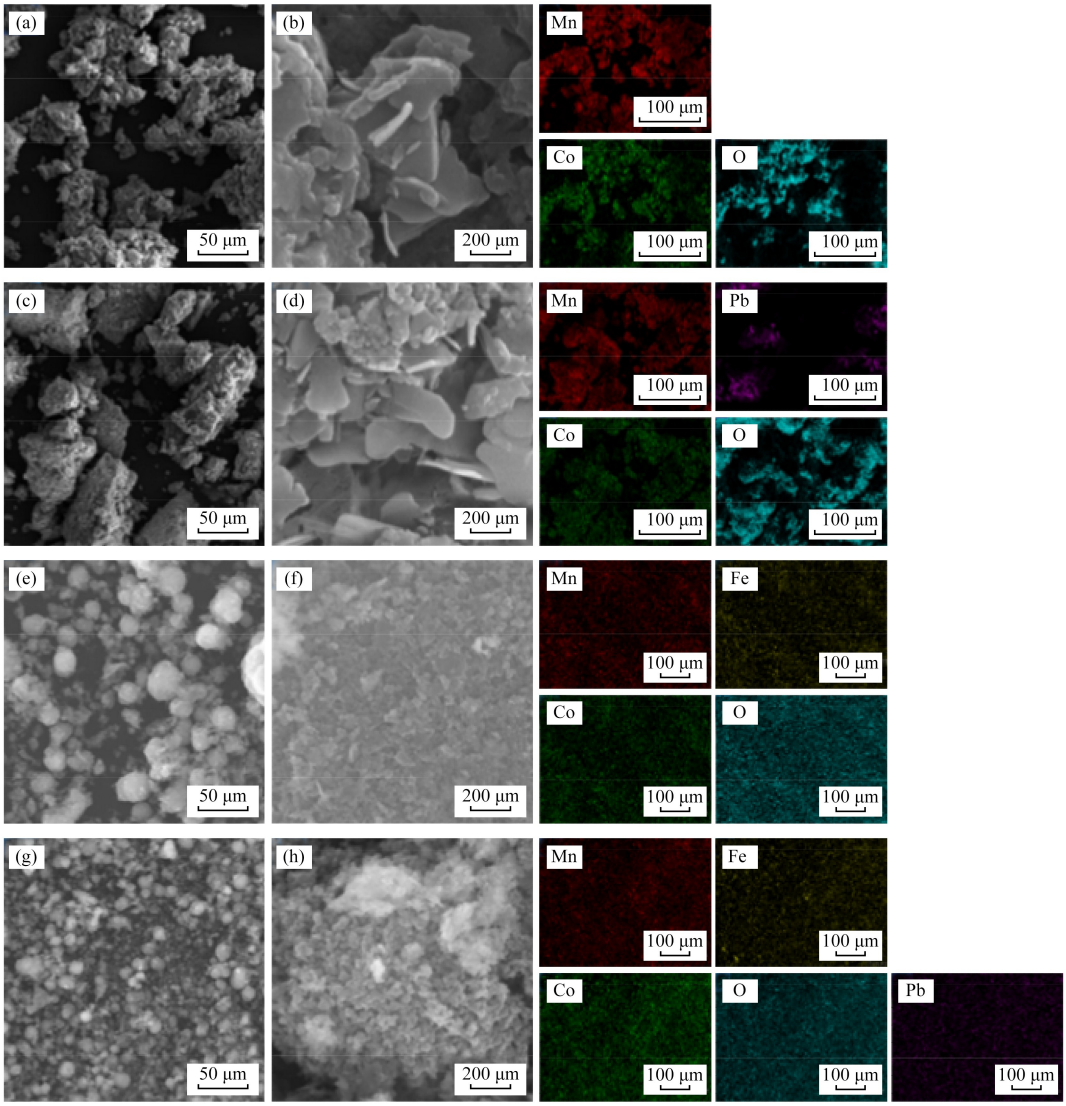
Fig. 3　XRD analysis of catalysts

2.4　微观形貌分析

利用 SEM-EDS 观察了催化剂的微观形貌和元素分布，结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，两种新鲜催化剂都具有丰富的孔隙结构，有利于反应过程中 CO 的吸附和反应。对于 Pb 中毒的 Pb-$MnCoO_x$ 和 Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂，孔隙数量明显减少，可能是 Pb 物种堵塞造成的，这与前述 BET 比表面积分析的结果相一致。由 EDS 结果可以发现新鲜催化剂上 Mn、Co 和 Fe 原子均匀分布，且原子间紧密排布，有利于形成强相互作用，促进电子转移。Pb 中毒后，催化剂上 Pb 与其他原子紧密接触，这可能会占据活性位点，抑制 CO 和 O_2 的吸附活化，降低催化活性。

2.5　表面元素化学状态分析

采用 XPS 分析了新鲜和中毒催化剂表面元素的化学状态，结果如图 5(a)可知，Mn 2p 存在两个不对称峰，其结合能分别为 642.0 eV 和 654.0 eV，依次对应于 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$。对于 3 种催化剂的 Mn $2p_{3/2}$ 峰，其光谱可解卷积为位于 643.5、642.2、640.9 eV 的3 个特征峰，依次归属于 Mn^{4+}、Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 物种[18-19]。利用拟合峰的面积计算了各物种的占比，如表 2 所示。先前的研究表明，较高的 Mn^{3+} 物种比例有利于 CO 催化氧化反应[20]。由表 2 可以发现，$FeMnCoO_x$ 催化剂的 Mn^{3+} 物种质量分数为 36.3%，高于 $MnCoO_x$ 催化剂上的 34.1%，证明 Fe 改性能够促进 Mn^{3+} 物种的形成。Pb 中毒后，Pb-$MnCoO_x$ 和 Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂上 Mn^{3+} 物种的质量分数分别减少至 21.6% 和 30.8%，Pb 引起的 Mn^{3+} 物种含量降低可能是 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化



(a)、(b) $MnCoO_x$；(c)、(d) Pb-$MnCoO_x$；(e)、(f) $FeMnCoO_x$；(g)、(h) Pb-$FeMnCoO_x$

图 4 催化剂 SEM 和 EDS 分析

Fig. 4 SEM and EDS analysis of the catalyst

活性降低的原因之一。Pb-$FeMnCoO_x$ 催化剂上 Mn^{3+} 物种的含量显著高于 Pb-$MnCoO_x$ 催化剂，表明 Fe 可以减少 Pb 对 Mn^{3+} 物种的抑制作用。

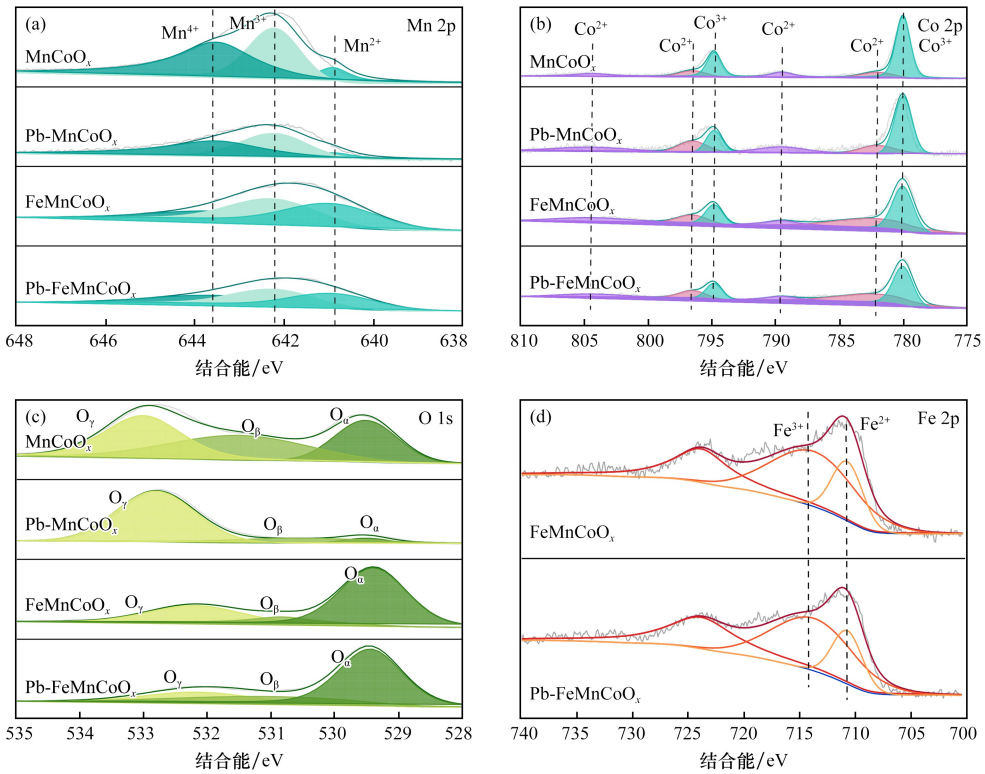
由图 5(b)可知，Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 峰依次位于 780.0 eV 和 795.0 eV 处。对 Co 2p 光谱进行解卷积，结果显示存在 Co^{2+} 物种(782.0 eV 和 796.5 eV)和 Co^{3+} 物种(780.0 eV 和 794.8 eV)以及 Co^{2+} 的卫星信号(789.5 eV 和 804.4 eV)[21-22]。结合相关催化作用机制研究，CO 分子在 Co 基催化剂表面的吸附行为与 Co^{3+} 活性位点密切相关，Co^{3+} 离子的八面体配位结构能够提供适宜的电子环境，通过形成 Co^{3+}-CO 配位键实现对 CO 分子的化学吸附，是 CO 吸附的关键位点[23]。因此，催化剂中 Co^{3+} 物种的相对含量直接影响催化剂的 CO 氧化活性。Co^{3+} 物种的相对含量如表 2 所示，发现其顺序：$FeMnCoO_x$ > $MnCoO_x$ > Pb-$FeMnCoO_x$ > Pb-$MnCoO_x$，与 CO 氧化活性的顺序一致。这表明 Fe 掺杂能够有效促进 $MnCoO_x$ 催化剂表面 Co^{3+} 活性位点的生成，可能归因于 Fe、Co 之间的电子相互作用，即 Fe 物种的引入改变了 Co 离子的氧化还原环境，促使更多 Co^{2+} 物种被转化为 Co^{3+} 物种，从而形成了更多有利于 CO 吸附的活性位点。在 Pb 中毒后，Fe 改性催化剂上仍然保持了较多的 Co^{3+} 物种，抗 Pb 中毒性能提高。

从图 5(c)可知，催化剂的 O 1s 轨道都可以拟合为 3 个峰，529.0 eV 附近的峰对应表面晶格氧(O_α)，531.0 eV 和 532.0 eV 处的峰分别归属于表面化学吸附氧(O_β)和弱结合氧物种(O_γ)[24-25]。O_α物种通常作为活性氧物种将 CO 氧化为 CO_2。结合表 2 可看出，$MnCoO_x$催化剂的 O_α物种质量分数为 28.9%，引入 Fe 后，O_α物种增加到 30.1%，这可能是 $FeMnCoO_x$催化剂活性显著提高的原因之一。此外，可以发现 Fe 改性后催化剂 O_α物种特征峰的结合能向更高的位置偏移，可能是由于 Fe 和 Mn、Co 间相互作用，改变了相应晶格氧周围的电子状态。Pb 中毒后，Pb-$MnCoO_x$催化剂的 O_α物种质量分数显著降低至 8.7%，进而导致 CO 氧化活性降低。Pb-$FeMnCoO_x$催化剂上的 O_α物种质量分数减少为 23.6%，比 Pb-$MnCoO_x$催化剂高出 14.9%。可见，掺杂 Fe 可以有效削弱 Pb 中毒对 O_α物种的抑制。

由图 5(d)可知，711.4 eV 和 723.8 eV 的结合能归因于这些催化剂的 Fe $2p_{3/2}$和 Fe $2p_{1/2}$的特征峰。Fe $2p_{3/2}$可解卷积为位于710.7～711.2 eV 和 712.8～713.7 eV 附近的两个峰，分别对应于 Fe^{2+}和 Fe^{3+}，表明催化剂中 Fe 以 Fe^{2+}和 Fe^{3+}的形式存在[26-27]。Fe^{2+}和 Fe^{3+}的共存可以形成氧化还原循环电子偶，促进电子迁移，提高催化活性。先前的研究表明，Fe^{3+}的存在更有利于催化氧化过程[28]。结合表 2 可看出，$FeMnCoO_x$催化剂表面的 Fe^{3+}比例高于 Pb-$FeMnCoO_x$催化剂，可能是 Pb 与 Fe^{3+}物种作用，导致其含量降低，从而保护了 Mn^{3+}与 Co^{3+}。

2.6　氧化还原性分析

催化剂 H_2-TPR 曲线和相应的 H_2消耗量如图 6 所示。由图 6(a)可知，$MnCoO_x$催化剂在 100～600 ℃的温度区间内呈现出 3 个还原峰，依次标记为 α、β 和 γ。200～400 ℃的还原峰属于 $Co^{3+}\rightarrow Co^{2+}$以及 $Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$的还原峰(α、β)。400～550 ℃的还原峰属于 $Co^{2+}\rightarrow Co^0$以及 $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$的还原峰(γ)。可以注意到，对于 $MnCoO_x$催化剂，α、β 和 γ 还原峰分别在 232、342 ℃和 446 ℃。对于 Pb-$MnCoO_x$催化剂，α、β 和 γ 还原峰分别向高温方向移动到266、378 ℃和474 ℃，



(a) Mn 2p；(b) Co 2p；(c) O 1s；(d) Fe 2p

图 5　催化剂 XPS 分析

Fig. 5　XPS analysis of the catalysts

表 2 XPS 分析得到的催化剂表面组成及相关参数

Table 2 Surface compositions and relative parameters of the catalyst by XPS

催化剂	Mn^{3+}/%	Co^{3+}/%	O_α/%	Fe^{3+}/%
$MnCoO_x$	34.1	62.6	28.9	—
$FeMnCoO_x$	36.3	67.4	30.1	71.3
$Pb\text{-}MnCoO_x$	21.6	56.5	8.7	—
$Pb\text{-}FeMnCoO_x$	30.8	60.4	23.6	53.4

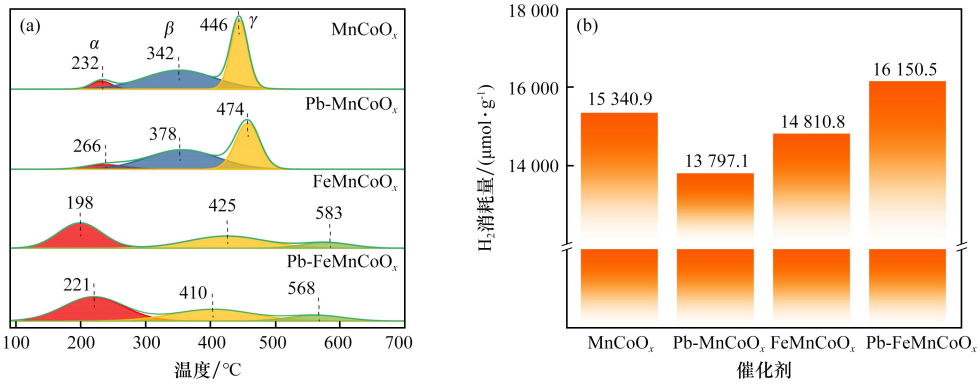
这表明 Pb 中毒削弱了催化剂的还原能力，从而导致催化剂 CO 氧化活性降低。对于 $FeMnCoO_x$ 催化剂，出现了 198 ℃处的低温还原峰，Fe 改性可以增强催化剂的低温还原性。Pb 中毒后，$Pb\text{-}FeMnCoO_x$ 催化剂初始还原峰升高至 221 ℃，远低于 $Pb\text{-}MnCoO_x$ 催化剂，证明 Fe 改性可以减轻 Pb 催化剂还原性的抑制作用。此外，由图 6(b)可知，Fe 改性后催化剂的 H_2 消耗量增多，表明氧化还原位点增加。而 Pb 中毒后催化剂的 H_2 消耗量减少，表明 Pb 中毒破坏了催化剂的氧化还原位点。同时，Fe 改性催化剂在 Pb 中毒之后仍然保持了较高的 H_2 消耗量。催化剂 H_2 消耗量的大小顺序：$FeMnCoO_x$ > $MnCoO_x$ > $Pb\text{-}FeMnCoO_x$ > $Pb\text{-}MnCoO_x$，这与催化活性的结果相一致。

2.7 CO 吸附性能分析

试样采用 CO-TPD 研究了催化剂 CO 吸附性能，结果如图 7 所示。由图 7 可知，$MnCoO_x$ 催化剂上有两个 CO 脱附峰，可归因于两种不同形式的吸附态 CO。催化剂在 CO-TPD 测试之前已经在 350 ℃的 N_2 气氛中吹扫 1 h，化学吸附氧已被去除，因而碳酸盐峰的形成源于晶格氧和 CO 分子的结合，反应遵循 M-v-K 机理。首先，一部分 CO 在相对较低的温度下与表面晶格氧发生反应，生成表面碳酸盐。温度在 100 ℃左右时，表面碳酸盐开始分解，转化为 CO_2 并从催化剂活性位点释放。其次，另一部分吸附在催化剂表面的剩余 CO 与晶格氧结合生成双齿碳酸盐，并在 200 ~ 500 ℃的高温范围内转化为 CO_2 释放。低温范围内(100 ~ 200 ℃)解离的碳酸盐物种对于 CO 氧化活性至关重要，加之本研究的催化剂主要在低温范围应用，因而主要关注低温峰。$MnCoO_x$ 催化剂低温峰温度是 105 ℃，而 $Pb\text{-}MnCoO_x$ 催化剂上低温峰温度升到了 122 ℃，这证明 Pb 中毒抑制了表面碳酸盐的分解，降低了 CO 氧化反应速率。相比于 $MnCoO_x$ 催化剂，$FeMnCoO_x$ 催化剂上表面碳酸盐分解温度降低，Fe 改性可以促进碳酸盐物种分解为 CO_2。此外，$Pb\text{-}FeMnCoO_x$ 催化剂的低温峰温度为 114 ℃，低于 $Pb\text{-}MnCoO_x$ 催化剂的低温峰温度，说明掺杂 Fe 可以提高 Pb 中毒催化剂上碳酸盐物种的分解速率。

2.8 催化剂抗中毒机理讨论

Pb 中毒会导致 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化性能显著降低，而 Fe 改性可以在提高 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化活性的同时增强抗 Pb 中毒性能。XRD 分析结果表明，Pb 中毒会导致 Mn 氧化物结晶度增强，而 BET 分析发现 Pb 会减小催化剂的比表面积和孔体积，这不利于反应气体的吸附活化。XPS 分析发现 Pb 中毒后高活性的 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 物种含量降



(a) 催化剂 H_2-TPR 曲线；(b) H_2 消耗量

图 6 催化剂 H_2-TPR 曲线和相应的 H_2 消耗量

Fig. 6 H_2-TPR profiles of the catalysts and the corresponding H_2 consumption

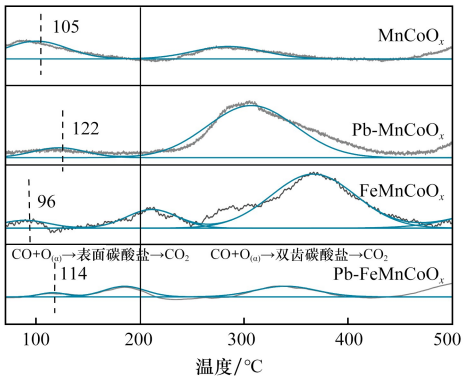


图 7　催化剂 CO-TPD 分析

Fig. 7　CO-TPD analysis of catalysts

低，主要活性氧物种 O_α 占比减小。此外，Pb 中毒抑制了催化剂的氧化还原性，这是 Pb 中毒后催化剂低温活性显著降低的重要原因。由 CO-TPD 结果可知，Pb 中毒导致 CO 吸附活化位点减少，且抑制了碳酸盐物种的分解，这显著降低了 CO 氧化反应速率。

基于以上，本文提出了 $MnCoO_x$ 催化剂 Pb 中毒机理及 Fe 改性催化剂抗中毒机制。$MnCoO_x$ 催化剂上的 CO 氧化反应主要遵循 M-v-K 机理。主要过程：CO 分子与活性金属位点 M(M 为 Mn、Co 和 Fe)物种相互作用，从而生成反应中间体M-CO，如式(2)所示。Pb 中毒后催化剂高活性含量 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 降低，相应 M-CO 的数量也减少。Fe 掺杂增加了催化剂表面 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 物种的数量，有利于 M-CO 物种的形成，提高反应速率。且在 Pb 中毒后，Pb 优先和 Fe 氧化物作用，保护了 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 物种，催化剂的抗 Pb 性能提升。随后，M-CO物种直接与位于 M-M 界面的 O_α 物种发生反应，产生碳酸盐物种并形成氧空位，如式(3)所示。Pb 中毒后催化剂表面 O_α 物种含量降低，导致催化活性下降。Fe 掺杂增加了催化剂表面晶格氧，可以为式(3)提供更多活性氧物种。随后，碳酸盐进一步分解为 CO_2 并从催化剂表面解离至空气，如式(4)所示。Pb 中毒后碳酸盐的分解被抑制，导致 CO 氧化反应活性降低，而 Fe 改性可以有效缓解 Pb 对碳酸盐分解的抑制作用。最终，氧空位由气相 O_2 填充，如式(5)所示，至此完成一个完整的氧化还原循环，CO 氧化反应得以持续进行。

$$CO + M \rightarrow M - CO \quad (2)$$

$$M - O_\alpha - M + M - CO \rightarrow M - V_o - M + M - CO_3 \quad (3)$$

$$M - CO_3 \rightarrow CO_2 \quad (4)$$

$$M - V_o - M + 1/2O_2 \rightarrow M - O_\alpha - M \quad (5)$$

3　结　论

(1)Fe 改性在提高 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化活性的同时增强了其抗 Pb 性，在 1% 的 Pb 中毒后可以在 180 ℃时保持 90.6% 的 CO 转化率。

(2)Fe 的加入提高了 $MnCoO_x$ 催化剂的比表面积、孔体积，缓解了由于 Pb 导致的金属氧化物结晶，抑制了 Pb 中毒导致的还原性降低。

(3)Fe 掺杂抑制了 Pb 对催化剂表面高活性 Co^{3+} 和 Mn^{3+} 物种含量的降低，在增强 CO 吸附活化能力的同时保护了 CO 吸附位点不被 Pb 破坏。

参考文献：

[1]　廖继勇，郑浩翔，甘敏，等．烧结烟气 CO 的产生及治理途径：生成机理及排放规律[J]．烧结球团，2021，46(2)：1－7.

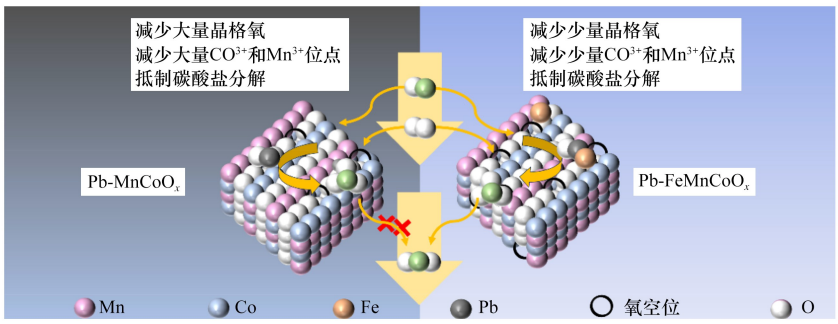


图 8　Fe 改性 $MnCoO_x$ 催化剂 CO 氧化抗 Pb 中毒机理模型

Fig. 8　Mechanism model of anti-Pb poisoning by CO oxidation with Fe-modified $MnCoO_x$ catalyst

LIAO Jiyong, ZHENG Haoxiang, GAN Min, et al. Generation and governance way of CO in sintering flue gas: Formation mechanism and emission law[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(2):1 – 7.

[2] 龙红明,丁龙,赵贺喜,等. 典型钢铁生产流程烟气中CO减排研究进展[J]. 钢铁,2023,58(8):1 – 12.
LONG Hongming, DING Long, ZHAO Hexi, et al. Research progress of CO removal in flue gas of typical steel production process[J]. Iron and Steel, 2023, 58(8):1 – 12.

[3] 郭泽浩,王延江,佘雪峰,等. 铜铈基整体式催化剂CO催化氧化性能及中试试验[J]. 烧结球团,2024,49(6):78 – 86.
GUO Zehao, WANG Yanjiang, SHE Xuefeng, et al. CO catalytic oxidation performance and pilot test of Cu-Ce monolithic catalyst[J]. Sintering and Pelletizing, 2024, 49(6):78 – 86.

[4] 崔兵,陈庆荣,王忠泉,等. 磷钨酸辅助构建WO_3修饰的Pt基催化剂CO催化氧化活性和抗硫性能[J]. 化工进展,2025,44(11):6376 – 6386.
CUI Bing, CHEN Qingrong, WANG Zhongquan, et al. Catalytic CO oxidation activity and sulfur resistance of Pt-based catalyst modified by WO_3 with phosphotungstic acid assist[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2025,44(11):6376 – 6386.

[5] 龚天龙,刘弼华,张志波,等. Se掺杂改性对Pt/TiO_2催化剂结构及其CO催化性能的影响[J]. 烧结球团,2024,49(6):96 – 103.
GONG Tianlong, LIU Bihua, ZHANG Zhibo, et al. Effect of Se doping modification on structure of Pt/TiO_2 catalyst and its CO catalytic performance[J]. Sintering and Pelletizing,2024,49(6):96 – 103.

[6] 王雅琪,李金晓,宋仁升,等. 钴基催化剂用于富氢条件下CO优先氧化研究进展[J]. 现代化工,2023,43(9):71 – 75.
WANG Yaqi, LI Jinxiao, SONG Rensheng, et al. Research progress on cobalt-based catalysts for preferential oxidation of CO in H_2-rich stream[J]. Modern Chemical Industry,2023,43(9):71 – 75.

[7] FENG C L, LIU X L, ZHU T Y, et al. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts[J]. Environmental Science and Pollution Research,2021,28(20):24847 – 24871.

[8] 甘敏,马世辉,范晓慧,等. 钢铁烟气CO催化剂失活机制及其改进方法研究进展[J]. 烧结球团,2024,49(6):1 – 10.
GAN Min, MA Shihui, FAN Xiaohui, et al. Research progress on deactivation mechanism and its improvement method of CO catalyst in steel gas[J]. Sintering and Pelletizing,2024,49(6):1 – 10.

[9] WANG M M, REN S, JIANG Y H, et al. Insights into co-doping effect of Sm and Fe on anti-Pb poisoning of Mn-Ce/AC catalyst for low-temperature SCR of NO with NH_3[J]. Fuel,2022,319:123763.

[10] JIANG Y, YANG L, HAN D, et al. The enhanced Pb resistance of CeO_2/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 by the modification with W[J]. Molecular Catalysis,2021,514:111839.

[11] WANG M M, GUO R T, REN S, et al. Revealing M(M = Cu, Co and Zr) oxides doping effects on anti-$PbCl_2$ poisoning over Mn-Ce/AC catalysts in low-temperature NH_3-SCR reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2022,643:118749.

[12] TANG X G, WU P J, WANG Y, et al. Recent advances in heavy metal poisoning mechanism and regeneration methods of selective catalytic reduction (SCR) denitration catalyst[J]. Fuel,2024,355:129429.

[13] SHEN Z H, XING X D, WANG S X, et al. High activity of CuO/#-Fe_2O_3 for low temperature CO oxidation: Effect of support crystal types in catalyst design[J]. Journal of the Energy Institute,2023,110:101339.

[14] LIU R H, LIU H X, XU B J, et al. The effect of Fe_2O_3 doping on a Pt/Co_3O_4 catalyst for CO oxidation: Improvement of thermal stability and catalytic activity[J]. Process Safety and Environmental Protection,2024, 189:1 – 10.

[15] XUAN Y, WANG B, GAO C, et al. Substantially enhanced anti-lead poisoning performance on the CeO_2-WO_3 pairs supported by red mud: Sacrificial effect of Fe_2O_3[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138165.

[16] ZHANG H D, KONG M, LIU J, et al. Promotion of Fe doping on MnO_x-CeO_2/Ti-bearing blast furnace slag low-temperature SCR catalyst with excellent Pb resistance[J]. Chemical Engineering Journal,2024,480:148155.

[17] ZHU B Z, CHEN W Q, WANG J H, et al. Heavy metal poisoning resistance of a co-modified $3Mn_{10}$ Fe/Ni low-temperature SCR deNO_x catalyst[J]. Environmental

Science and Pollution Research,2021,28(12):14546 – 14554.

[18] XU J C,WANG S,ZHANG C Y,et al. Exploring the role of oxygen species on β-and γ-MnO_2 catalyst under in-plasma catalysis configuration at different temperature in CO oxidation using operando TPR-DRIFTS-MS[J]. Journal of Alloys and Compounds,2024,978:173462.

[19] LIY,WAN Y,LI Y P,et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn_2O_3-doped Fe_2O_3 hexagonal microsheets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(8):5224 – 5233.

[20] MORE R,MORE P. Highly facile Co^{2+} and Mn^{3+} species supported on hydroxyapatite catalyst for carbon monoxide oxidation at a lower temperature[J]. Bulletin of Materials Science,2022,45(3):111.

[21] GHIASSEE M, REZAEI M, MESHKANI F, et al. Preparation of the Mn/Co mixed oxide catalysts for low-temperature CO oxidation reaction[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(1): 379 – 388.

[22] LIU C F,WANG X F,WEN C H,et al. Discerning and modulating critical surface active sites for propane and CO oxidation over Co_3O_4 based catalyst[J]. Applied Surface Science,2023,617:156572.

[23] NYATHI T M, FADLALLA M I, FISCHER N, et al. Support and gas environment effects on the preferential oxidation of carbon monoxide over Co_3O_4 catalysts studied in situ[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,297:120450.

[24] 刘俊,葛士伟,贾斌,等. yCu/$Ti_xSn_{1-x}O_2$脱硝催化剂协同氧化 CO 的性能及反应机理[J]. 烧结球团,2023,48(2):85 – 94.
LIU Jun, GE Shiwei, JIA Bin, et al. Performance and reaction mechanism of yCu/Ti_x Sn_{1-x} O_2 denitration catalyst for co-oxidation of CO[J]. Sintering and Pelletizing,2023,48(2):85 – 94.

[25] ZHOU Z J, ZHANG J B, LIU Y J. Promoted low-temperature CO oxidation activity of CeO_2 by Cu doping: The important role of oxygen vacancies[J]. Fuel,2024, 359:130434.

[26] ZHA K W, WU S P, ZHENG Z H, et al. Insights into boosting SO_2 tolerance for catalytic oxidation of propane over Fe_2O_3-promoted Co_3O_4/halloysite catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(34):12482 – 12492.

[27] WANG P,LI X,ZOU Y,et al. Fe_2O_3 catalyst doped with MnO_x for low-temperature CO oxidation[J]. Process Safety and Environmental Protection,2025,195:106783.

[28] ZHU M T,ZHANG K F,DU W P,et al. Highly active and water tolerant Pt/MFe_2O_4(M = Co and Ni) catalysts for low temperature CO oxidation[J]. Applied Catalysis A: General,2021,619:118142.

广　告　目　次

封面	湖南中冶长天重工科技有限公司	前彩 11	南京三埃工控有限公司
封二	襄阳中和机电技术有限公司	前彩 12 – 13	北京金都泰拓冶金技术研究有限公司
封三	河南好运祥耐材有限公司	前彩 14 – 15	北京顺泰克科技有限公司
封底	河北同业冶金科技有限责任公司	前彩 16	焦作市迈科冶金机械有限公司
前彩 1	湖南宏德陶瓷科技有限公司	前彩 17	成都利君实业股份有限公司
前彩 2 – 3	朝阳重型机器有限公司	前彩 18	江苏鑫华能环保工程股份有限公司
前彩 4 – 5	湖南中冶长天重工科技有限公司	前彩 19	江阴市创裕机械有限公司
前彩 6 – 7	唐山助纲炉料有限公司	前彩 20	厦门川亿机械设备有限公司
前彩 8	秦皇岛秦冶重工有限公司	前彩 21	鞍山市明阳金属材料有限公司
前彩 9	华基环保(武汉)有限公司	前彩 22	中冶长天炉窑工程技术公司
前彩 10	长沙天为华信环保装备有限公司		