

# 低温 $\text{NH}_3$ 选择性催化还原脱硝催化剂 $\text{Mn}_1\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}/\text{TiO}_2$ 抗硫再生性能研究

黄海凤, 俞河, 张峰, 周小燕, 卢晗锋

(浙江工业大学, 浙江省 杭州市 310014)

## Study on the Sulfur Tolerance and Regeneration of $\text{Mn}_1\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}/\text{TiO}_2$ Catalyst for Low Temperature $\text{NH}_3$ -Selective Catalytic Reduction

HUANG Haifeng, YU He, ZHANG Feng, ZHOU Xiaoyan, LU Hanfeng  
(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang Province, China)

**ABSTRACT:**  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  was prepared by coprecipitation method, activity, the sulfur tolerance and regeneration of catalysts in selective catalytic reduction (SCR) of NO with  $\text{NH}_3$  were tested. The results showed  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  had the best catalytic behavior and excellent sulfur tolerance, the NO conversion could get up to 100% at 140 °C. The deactivation behavior of  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  was reversible when the concentration of  $\text{SO}_2$  in flue was lower than or equal to 80 mg/m<sup>3</sup>. However the concentration of  $\text{SO}_2$  was higher than 80 mg/m<sup>3</sup>, the catalyst was poisoned irreversibly because of nitrate and sulfate formed on the surface. But the poisoned catalyst could be regenerated after washed by water, the activity could return to the catalytic behavior of fresh catalyst.

**KEY WORDS:**  $\text{NH}_3$ -selective catalytic reduction; low-temperature;  $\text{Mn}_1\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}/\text{TiO}_2$  catalyst; sulfur tolerance; regeneration

**摘要:** 通过共沉淀法制备了  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  催化剂, 以  $\text{NH}_3$  为还原剂, 考察了催化剂的脱硝性能及抗硫再生性能。结果表明,  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂表现出最佳的脱硝活性和优良的抗硫性能, 在 140 °C 时 NO 转化率可达到 100%。在烟气中通入的  $\text{SO}_2$  浓度小于等于 80 mg/m<sup>3</sup> 时, 催化剂只发生可逆性中毒, 当  $\text{SO}_2$  浓度大于 80 mg/m<sup>3</sup> 时, 在催化剂表面会生成硝酸盐及硫酸盐等物质导致不可逆失活, 但中毒失活催化剂在经水洗后可实现再生, NO 的转化率可基本恢复至新鲜催化剂水平。

**关键词:**  $\text{NH}_3$  选择性催化还原; 低温;  $\text{Mn}_1\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}/\text{TiO}_2$  催化剂; 抗硫性; 再生

## 0 引言

固定点源排放的  $\text{NO}_x$  是造成酸雨、光化学烟雾的主要污染物, 选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)技术是控制固定点源  $\text{NO}_x$  污染的主要技术, 而高活性、高稳定性催化剂是这一技术的关键<sup>[1]</sup>。目前适用于高温脱硝(高于 300 °C)的  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  系催化剂已成功得到工业化应用, 但存在催化剂磨损过快, 硫酸铵堵塞管路的问题。而低温脱硝(SCR 系统置于脱硫-除尘装置之后)技术可以有效地避免粉尘、碱金属对催化剂的冲蚀, 因而引起研究人员的高度关注, 但经过脱硫除尘之后, 烟气自身温度仅为 120~250 °C, 同时尾气中仍含有低浓度的  $\text{SO}_2$ <sup>[2]</sup>, 而且在低温情况下, 尾气中低浓度  $\text{SO}_2$ (约为 100 mg/m<sup>3</sup>)更易吸附于催化剂表面, 造成催化剂中毒, 因此开发出低温下(低于 200 °C)具有高活性、高抗硫性的催化剂具有重要意义。

Donovan<sup>[3]</sup>通过对各种不同复合氧化物催化剂的比较发现,  $\text{MnO}_x$  催化剂具有较高的低温催化活性和抗硫性能。近年来, 研究人员通过采用不同的制备方法<sup>[4-5]</sup>、添加助剂<sup>[6-8]</sup>等方式对  $\text{MnO}_x$  进行改性, 使得催化剂低温活性和抗硫性进一步提高, 吴碧君等<sup>[9]</sup>研究发现氧化铁作为助剂能够促使活性组分分散均匀, 提高 NO 转化率和  $\text{N}_2$  选择性; 刘炜等<sup>[10]</sup>采用浸渍法制备了  $\text{Mn-Ce}/\text{TiO}_2$  催化剂, 经过研究发现, 该催化剂不仅在低温条件下具有高的催

基金项目: 浙江省科技厅重大专项项目(2007C03004-2)。

The Science and Technology Department of Zhejiang Province (2007C03004-2).

化活性,而且受  $\text{SO}_2$  影响较小,表现出较强的抗硫性; QI 等<sup>[11-12]</sup>研究表明 Ce 具有良好的储氧和氧化还原能力,能促使 NO 转化为  $\text{NO}_2$ ,从而有利于 SCR 反应,提高催化剂的低温活性。目前,研究者关注较多的是添加一种助剂来改性金属氧化物催化剂,而同时添加铁、铈 2 种金属氧化物作为助剂对  $\text{MnO}_x$  改性的研究国内外报道较少,另外通过添加两种助剂提高  $\text{MnO}_x$  催化剂的低温活性和抗硫性也是一种有趣的尝试。论文采用共沉淀法制备了  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  催化剂,并以  $\text{NH}_3$  为还原剂,对催化剂脱硝活性和抗硫性进行了研究,分析讨论了催化剂中毒机制以及再生工艺,为我国电厂低温脱硝催化剂的开发提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

本文采用共沉淀法<sup>[13]</sup>制备  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  催化剂:取一定量  $\text{TiOSO}_4$  在水浴中搅拌,使其完全溶解,然后按一定的比例加入醋酸锰、硝酸铁和硝酸铈,充分搅拌 2 h。滴加 25% 氨水溶液(质量浓度),控制终点 pH 值为 10~11,继续搅拌 2 h。过滤、洗涤,得到的固体在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,  $450^\circ\text{C}$  焙烧 6 h,然后压片、过筛为粒径  $0.5\sim 0.8\text{mm}$  的颗粒。样品记为  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$ 。 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  中 Mn 负载量为 20%,摩尔比  $n(\text{Mn})/[n(\text{Fe})+n(\text{Ce})]=1$ ,其中  $x$  分别为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0。

### 1.2 催化剂表征

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪, Ni 滤波, Cu 靶, Ka 辐射源,管电压为 40kV,管电流为 50 mA,扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,步幅  $0.04^\circ$ 。

红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)采用 Nicolet 205 FT-IR 光谱仪分析,波数范围  $400\sim 4\,000\text{cm}^{-1}$ ,用 KBr 压片制样品,测试温度  $22^\circ\text{C}$ ,相对湿度 50%。

X 射线荧光光谱(X ray fluorescence spectrometry, XRF)采用 ARL ADVANT'X IntelliPowerTM 4200X 射线荧光光谱仪,分析元素范围: Be(4)-U(92);检测浓度范围: 0~100%。

### 1.3 脱硝活性和抗硫性评价

催化剂在自制的管式 SCR 反应器中进行评

价<sup>[14]</sup>。催化剂颗粒粒径  $0.5\sim 0.8\text{mm}$ ,装载量为  $0.5\text{g}$ 。以钢气瓶来模拟烟气组成,包括  $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{N}_2$ ,其中  $\text{NH}_3$  为还原剂,  $\text{N}_2$  为稀释气。模拟烟气中  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1$ ,  $\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=5\%$ ,  $\text{SO}_2$  的浓度范围为  $40\sim 200\text{mg}/\text{m}^3$ (根据 GB13271—2001 锅炉大气污染物排放标准规定,排放浓度限值为  $100\text{mg}/\text{m}^3$  确定),气体流速为  $1\text{L}/\text{min}^{-1}$ ,空速为  $60000\text{h}^{-1}$ (反应时间为  $0.06\text{s}$ ),气体流量、组成由 D07-19CM 型质量流量计(精度为  $\pm 1\%$ )调节和控制,气体分析采用德图 TESTO350-XL 烟气分析仪(精度为  $\pm 5\%$ ),为了保证数据的稳定性和准确性,每个工况至少稳定 30 min。

### 1.4 催化剂再生方法

1) 热再生法:硫中毒催化剂样品在流速为  $400\text{mL}/\text{min}$  的  $\text{N}_2$  气流中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至一定温度,恒温吹扫 6 h,然后在  $\text{N}_2$  气氛中降至  $140^\circ\text{C}$ 。

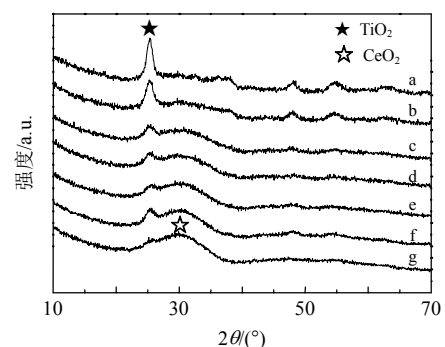
2) 热还原再生法:在  $\text{N}_2$  气体中混合一定比例的还原性气体<sup>[15]</sup>,在高温环境中利用  $\text{NH}_3$  作为还原性气体与催化剂表面形成的金属盐发生反应,实现催化剂的再生过程。

3) 水洗再生法:将中毒后的催化剂利用去离子水清洗两次,过滤并用压缩空气吹干,并放入烘箱烘干,然后在  $450^\circ\text{C}$  焙烧 3 h。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同 Mn/Fe/Ce 摩尔比催化剂 XRD 表征

图 1 为各催化剂的 XRD 谱图,由图可知,催化剂 XRD 衍射峰均较弱,说明催化剂中氧化物的



a— $\text{Mn}_1\text{Fe}_1/\text{TiO}_2$ ; b— $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$ ; c— $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}/\text{TiO}_2$ ;  
d— $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ ; e— $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}/\text{TiO}_2$ ;  
f— $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}/\text{TiO}_2$ ; g— $\text{Mn}_1\text{Ce}_1/\text{TiO}_2$ 。

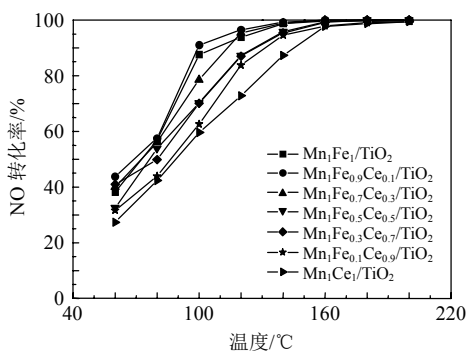
图 1  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  催化剂 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  catalysts

晶相结构不完善。XRD 图谱中没有出现锰和铁的氧化物特征峰, 表明 Mn 和 Fe 在  $\text{TiO}_2$  载体上并没有形成完整的金属氧化物晶相, 在载体表面高度分散。锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰随着 Ce 助剂增加而逐渐削弱并宽化, 同时也出现了  $\text{CeO}_2$  的特征峰, 表明 Ce 与 Mn、Fe、Ti 易形成氧化物固溶体,  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿晶相被破坏<sup>[16]</sup>。

## 2.2 Mn/Fe/Ce 不同摩尔比例对催化剂活性的影响

由图 2 可知, 随着反应温度的升高, 催化剂的脱硝活性相应得到提高, 其中  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂在  $100^\circ\text{C}$  时 NO 转化率为 91%, 表现出了最好的脱硝活性, 在反应温度为  $140^\circ\text{C}$  时催化剂的 NO 转化率可达 100%。 $\text{Mn}_1\text{Fe}_1/\text{TiO}_2$  催化剂比  $\text{Mn}_1\text{Ce}_1/\text{TiO}_2$  催化效果要好, 表明铁氧化物的助催化性能要好于铈氧化物。而  $\text{Mn}_1\text{Fe}_1/\text{TiO}_2$  催化剂和  $\text{Mn}_1\text{Ce}_1/\text{TiO}_2$  催化剂在相同的反应温度下催化活性均低于  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂, 由此可以看出较之单组分助剂的加入, 最优比例双组分助剂的加入更能提高催化剂的活性, 缘于少量 Ce 的加入有助于催化剂表面氧的存储和释放<sup>[17-18]</sup>, 有助于提高 NO 氧化率, 进而提高催化剂的活性; 当 Ce 的含量继续增加时, 催化剂表面形成的 Ce 氧化物会发生聚集形成晶相, 使得催化剂表面活性位减少, 影响催化剂的催化效果, 这与 XRD 表征衍射图谱中结果相对应。



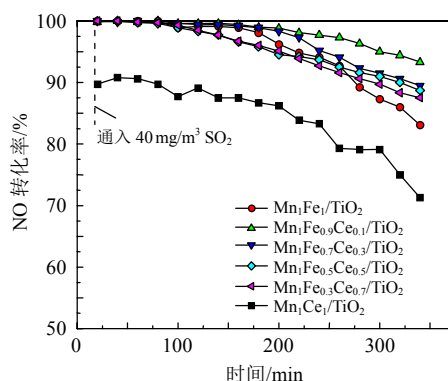
$\rho(\text{NO})=670 \text{ mg/m}^3$ ,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=5\%$ ,  
 $T=140^\circ\text{C}$ , 空速= $60\,000 \text{ h}^{-1}$ (反应时间 0.06 s)。

图 2 不同温度下催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  的 NO 转化率

Fig. 2 NO conversion of  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  at different temperatures

## 2.3 不同催化剂的抗硫性

从图 3 可知, 模拟气源中含有  $40 \text{ mg/m}^3$  的  $\text{SO}_2$  时, 在通入  $\text{SO}_2$  最初的 120 min 时间段内催化剂能够保持较高的活性, 但随着反应的进行催化活性缓



$\rho(\text{NO})=670 \text{ mg/m}^3$ ,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=5\%$ ,  
 $\rho(\text{SO}_2)=40 \text{ mg/m}^3$ ,  $T=140^\circ\text{C}$ , 空速= $60\,000 \text{ h}^{-1}$ (反应时间 0.06 s)。

图 3  $\text{SO}_2$  对  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  的 NO 转化率的影响

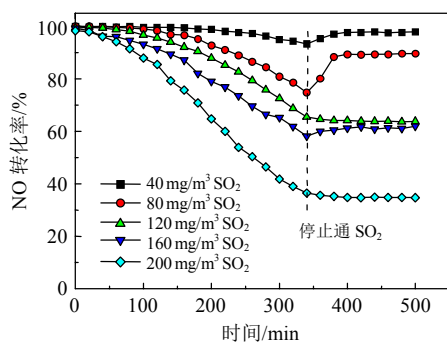
Fig. 3 NO conversion of  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Ce}_x/\text{TiO}_2$  effected by  $\text{SO}_2$

慢下降。在 360 min 反应时间内, 催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  对 NO 转化率下降到 93.3%, 而催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_1/\text{TiO}_2$  对 NO 转化率下降到 83.1%, 催化剂  $\text{Mn}_1\text{Ce}_1/\text{TiO}_2$  对 NO 转化率从 90.8% 下降到 71.3%。可见通过同时添加适量 Fe 和 Ce 作为助剂的催化剂的抗硫性能要好于  $\text{Mn}_1\text{Fe}_1/\text{TiO}_2$  和  $\text{Mn}_1\text{Ce}_1/\text{TiO}_2$  二元金属氧化物催化剂, 催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  表现出最优的抗硫性能。因为催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化活性以及抗硫性均最优, 所以本实验以催化剂  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  为研究对象, 对其进行下一步研究。

## 2.4 催化剂 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$ 抗硫性及再生性能

### 2.4.1 不同浓度的 $\text{SO}_2$ 对 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$ 催化活性的影响

图 4 给出了不同浓度  $\text{SO}_2$  对  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝活性的影响。 $\text{SO}_2$  存在时催化剂的活性均随反应进行而下降,  $\text{SO}_2$  浓度越高, 催化剂活性下降越快。 $\text{SO}_2$  浓度为  $40 \text{ mg/m}^3$  时, 对 NO 转化率影响较小, 在反应 6 h 内 NO 转化率仍维持 93.3% 以上。 $\text{SO}_2$  浓度增加至  $200 \text{ mg/m}^3$  时, NO 转化率下降到 36.5%, 催化剂中毒较严重。停止通入  $\text{SO}_2$  后, 在其浓度大于  $80 \text{ mg/m}^3$  反应过程中中毒的催化剂均为永久性失活。这是因为  $\text{SO}_2$  浓度较高时, 一方面很容易形成硫酸铵及亚硫酸铵物质, 附着于催化剂表面阻塞催化剂孔道, 导致催化剂失活; 另一方面  $\text{SO}_2$  会与活性组分结合生成硫酸盐物质, 使活性位减少。催化剂表面形成硫酸盐物质是慢慢累积的过程, 当  $\text{SO}_2$  浓度较低时形成的硫酸盐物质少, 从而占据的活性位较少, 因此在相同条件下  $\text{SO}_2$  浓度



$\rho(\text{NO})=670 \text{ mg/m}^3$ ,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1$ ,  $\alpha(\text{O}_2)=5\%$ ,  
 $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$ , 空速=60 000  $\text{h}^{-1}$ (反应时间 0.06 s)。

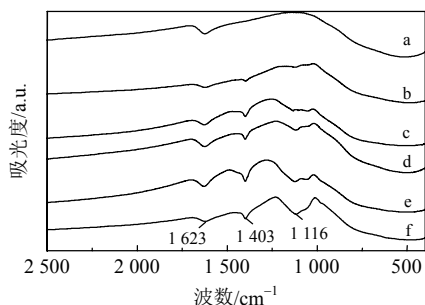
图4 不同浓度的  $\text{SO}_2$  对  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  的 NO 转化率的影响

Fig. 4 Effect of different concentration of  $\text{SO}_2$  on the NO conversion of  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  catalyst

越大催化剂活性下降越快。反应过程中  $\text{SO}_2$  小于等于  $80 \text{ mg/m}^3$  时催化剂活性为可逆失活,  $\text{SO}_2$  浓度较低时可认为  $\text{SO}_2$  在催化剂表面主要与 NO 发生竞争吸附, 在反应时间内, 有少量的活性位点被占据,  $\text{SO}_2$  停止通入后, 很快从活性位上脱附, 从而使催化剂活性能够恢复。而当  $\text{SO}_2$  浓度较大时, 活性位点上  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  可能经过进一步反应形成亚硫酸盐和硫酸盐物质, 堵塞催化剂内孔道, 从而完全占据催化剂的活性位, 此时催化剂为永久性失活<sup>[16]</sup>。

#### 2.4.2 FT-IR 表征分析

$\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂  $\text{SO}_2$  中毒前后的傅里叶红外光谱见图 5。催化剂在  $1623 \text{ cm}^{-1}$  处均出现红外吸收峰, 该峰归属于样品中水的 O—H 键伸缩振动<sup>[19]</sup>, 在  $517 \text{ cm}^{-1}$  区域出现了宽吸收峰, 该吸收峰归属为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的吸收峰<sup>[20]</sup>。从图 5 中可以观察到, 中毒后的催化剂在  $1116$ 、 $1403 \text{ cm}^{-1}$  出现



a—新鲜催化剂; b— $40 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  中毒催化剂; c— $80 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  中毒催化剂; d— $120 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  中毒催化剂; e— $160 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  中毒催化剂; f— $200 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  中毒催化剂。

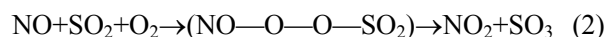
图5 反应前后  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  样品的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of fresh and poisoned  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  catalyst

了新的峰, 根据文献[21-22]在  $1116 \text{ cm}^{-1}$  处可归属为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 在  $1403 \text{ cm}^{-1}$  处归属为  $\text{NO}_3^-$ 。在低温时(低于  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\text{NO}_2$  可以与  $\text{NH}_3$  反应生成硝酸盐物质, 反应式:



另外在  $\text{SO}_2$  存在时也会发生下列反应:



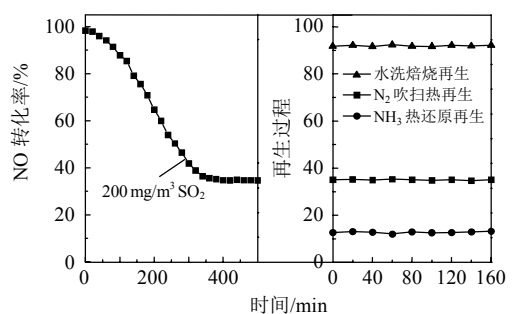
此类反应会导致硝酸盐及硫酸盐物质存留在催化剂表面, 堵塞催化剂孔道, 从而导致催化剂的催化活性下降。

#### 2.4.3 催化剂再生性能

由于制备 SCR 催化剂成本较高, 如果能开发可重复利用并能保持高活性的催化剂, 便可节约成本投入, 降低催化剂消耗, 因此本实验考察了中毒后的  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂再生性能。

由图 6 可以看出,  $\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂在  $200 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  影响中毒后对 NO 转化率下降至 36% 左右, 通过 3 种方法再生后活性评价看出, 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  氮气吹扫 6 h 热再生后, 催化剂活性与再生前基本不变, 催化剂对 NO 转化率维持在 36% 左右; 通过氨气热还原再生后催化剂活性反而又有所下降, 催化剂对 NO 转化率维持在 13% 左右; 而通过水洗后催化剂的活性可恢复至 92% 左右。由实验结果, 表明催化剂表面形成可溶性的硝酸盐及硫酸盐物质, 在水洗过程中, 硫酸盐溶于水使得催化剂表面活性位重新“裸露”出来, 经焙烧后, 催化剂活性基本恢复至初始水平。而热再生并没有使催化剂活性恢复, 曹忠良<sup>[23]</sup>指出亚硫酸铵的分解温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 硫酸铵在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以上分解, 由于热再生温度为  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 因此可断定催化剂中毒的主要原因不是硫酸铵和亚硫酸铵的沉积, 而是由于催化剂表面的活性组分与  $\text{SO}_2$  结合导致活性位减少造成。因此热再生并不能恢复催化剂活性, 而水洗再生能恢复催化剂活性。氨气热还原再生时不能将附着在催化剂表面的硫酸盐等物质去除, 而且由于  $\text{NH}_3$  与催化剂上吸附态的  $\text{NO}_2$  反应进而增加了催化剂表面铵盐的形成, 从而造成催化剂活性又有所下降。由此可知制备的  $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}/\text{TiO}_2$  催化剂可通过简便的水洗工艺实现催化剂再生, 具有较好的可重复再生性能。

由于烟气中  $\text{SO}_2$  浓度越高时催化剂中毒越严



$\rho(\text{NO})=670 \text{ mg/m}^3$ ,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1$ ,  $\phi(\text{O}_2)=5\%$ ,  
 $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$ , 空速= $60000 \text{ h}^{-1}$ , 反应时刻 0.06 s.

图 6 Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> 中毒再生后的 NO 转化率

Fig. 6 NO conversion of the regenerated

Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>

重, 因此可知催化剂中毒情况与 SO<sub>2</sub> 浓度有较大的关系。为此论文对催化剂中毒前后的硫化物含量进行了 XRF 表征, 表征结果见表 1。

表 1 Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XRF 表征结果

Tab. 1 XRF test results of Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst

催化剂	硫化物/%
新鲜催化剂	0.01
80 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> 中毒催化剂	0.67
200 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> 中毒催化剂	0.77
中毒水洗再生后催化剂	0.03

通过 XRF 表征可知, 新鲜的 Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂含硫化物质量分数仅为 0.01%, SO<sub>2</sub> 中毒后的催化剂硫化物的含量明显升高。当烟气中含有 80 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 时, 反应后的催化剂含硫量达 0.67%, SO<sub>2</sub> 浓度为 200 mg/m<sup>3</sup> 时中毒催化剂含硫量达 0.77%, 这与红外表征结果一致, 催化剂表面形成了硫化物。烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度越高, 催化剂中毒后形成的硫化物含量越多, 催化剂中毒越严重, 可见形成的硫化物是造成催化剂活性下降的重要原因。通过水洗再生后, 催化剂中硫化物的含量明显下降, 其含量仅有 0.03%, 通过水洗将盐类清洗掉, 催化剂的活性能够基本恢复至新鲜催化剂水平, 说明催化剂上形成的硫化物为可溶性的盐类, 催化剂具有较好的可重复再生性能。

### 3 结论

制备的 Mn<sub>1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 140 °C 时对 NO 转化率可达 100%, 同时, 在低浓度 SO<sub>2</sub> 存在时该催化剂表现出优良的抗硫性能; SO<sub>2</sub> 浓度大于 80 mg/m<sup>3</sup> 时, 催化剂表面生成硝酸盐及硫酸盐会导致不可逆失活。通过 3 种再生方法比较, 水洗工艺

可实现催化剂再生, 催化活性可基本恢复至新鲜催化剂水平。

### 参考文献

- [1] Yan Zhiyong, Gao Xiang, Wu Jie. Experimental study on preparation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts and selective reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(2): 282-291.
- [2] Wu Zhongbiao, Jin Ruiben, Liu Yue, et al. Ceria modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> as a superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low-temperature[J]. Catalysis Communications, 2008, 13(9): 935-939.
- [3] Donovan A P, Balu S U, Panagiotis G S. TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I Evaluation and characterization of first row transition metals[J]. Journal of Catalysis, 2004, 221(2): 421-431.
- [4] 黄海凤, 张峰, 卢晗锋, 等. 不同制备方法对低温 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 结构与性能的影响[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 80-85.  
Huang Haifeng, Zhang Feng, Lu Hanfeng, et al. Effect of preparation methods on the structures and Performance of MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR [J]. CIESC Journal, 2010, 61(1): 80-85(in Chinese).
- [5] Wu Zhongbiao, Jiang Boqiong, Liu Yue. Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3): 488-494.
- [6] Qi Gongshin, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 217-225.
- [7] 唐幸福, 李俊华, 魏丽斯, 等. 氧化还原沉淀法制备 MnO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂及其对 NO 的 NH<sub>3</sub> 选择催化还原性能[J]. 催化学报, 2008, 29(6): 531-536.  
Tang Xingfu, Li Junhua, Wei Lisi, et al. MnO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Catalysts Synthesized by a redox coprecipitation method for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(6): 531-536(in Chinese).
- [8] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等. TiO<sub>2</sub> 负载的二元金属氧化物催化剂低温 NH<sub>3</sub> 选择性还原 NO<sub>x</sub> 的研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 75-80.  
Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al. Binary metal oxides supported on TiO<sub>2</sub> for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 75-80(in Chinese).
- [9] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等. Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> 低温 NH<sub>3</sub> 选择性还原 NO 催化活性及其反应机制[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 51-56.



- Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> for low-temperature selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(17): 51-56(in Chinese).
- [10] 刘炜, 童志权, 罗婕. Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒化性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1240-1245.
- Liu Wei, Tong Zhiquan, Luo Jie. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(8): 1240-1245(in Chinese).
- [11] Qi G, Yang R T. Performance and kinetics study for low temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2000, 217(2): 434-441.
- [12] Machida M. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> binary oxides for catalytic NO<sub>x</sub>-sorption at low temperatures selective reduction of sorbed NO<sub>x</sub>[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(10): 3165-3170.
- [13] 卢晗锋, 袁泉东, 黄海凤. 共沉淀法制备多孔 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物的结构特点[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 713-718.
- Lu Hanfeng, Yuan Quandong, Huang Haifeng. Structure of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by co-precipitation [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(5): 713-718(in Chinese).
- [14] 黄海凤, 曾立, 卢晗锋, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 制备及其选择性催化还原脱硝活性[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(5): 871-877.
- Huang Haifeng, Zeng Li, Lu Hanfeng. Preparation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(5): 871-877(in Chinese).
- [15] 沈伯雄, 施建伟, 杨婷婷, 等. 选择性催化还原脱氮催化剂的再生及其应用评述[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 64-67.
- Shen Boxiong, Shi Jianwei, Yang Tingting, et al. Regeneration technologies of SCR catalysts and their applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(1): 64-67(in Chinese).
- [16] 张峰. SCR 脱硝催化剂的抗硫再生性能和整体化制备研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- Zhang Feng. Study on the performance of sulfur tolerance and regeneration and preparation of the monolithic catalyst for SCR denitration[D]. Hang Zhou: Zhejiang University of Technology, 2010(in Chinese).
- [17] 郑足红, 童华, 童志权, 等. Mn-V-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温催化还原 NO 性能研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 3(38): 343-350.
- Zhen Zuhong, Tong Hua, Tong Zhiquan, et al. Catalytic reduction of NO over Mn-V-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts at low reaction temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 3(38): 343-350(in Chinese).
- [18] 赵清森, 孙路石, 向军, 等. CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化吸附剂的脱硝性能[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(8): 52-57.
- Zhao Qingsen, Sun Lushi, Xiang Jun, et al. Selective Catalytic Reduction of NO over CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(8): 52-57(in Chinese).
- [19] Othman I, Mohamed R M, Ibrahim F M. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 189(1): 82-83.
- [20] 彭峰, 任艳群, 叶代启. SnCl<sub>4</sub> 对纳米二氧化钛晶相结构的低温转变控制研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(7): 711-716.
- Peng Feng, Ren Yanqun, Ye Daiqi. Study on crystalline phase transformation of nano-sized TiO<sub>2</sub> in the low temperature by using SnCl<sub>4</sub>[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(7): 711-716(in Chinese).
- [21] 伍斌, 黄妍, 郑毅, 等. SO<sub>2</sub> 对 Mn-Cu-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温选择催化还原 NO 的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(5): 960-964.
- Wu Bin, Huang Yan, Zhen Yi, et al. Effect of SO<sub>2</sub> on selective catalytic reduction of NO over Mn-Cu-Ce/TiO<sub>2</sub> at low temperature[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(5): 960-964(in Chinese).
- [22] Uddin M A, Ishibe K, Wu Shengji. Effects of SO<sub>2</sub> on NO adsorption and NO<sub>2</sub> formation over TiO<sub>2</sub> low-temperature SCR catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(6): 1672-1676.
- [23] 曹忠良, 王珍云. 无机化学反应方程式手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1982: 48-49.
- Cao Zhongliang, Wang Zhenyun. Inorganic chemical reaction equations manual[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1982: 48-49(in Chinese).



黄海凤

收稿日期: 2011-06-27。

作者简介:

黄海凤(1954), 女, 教授, 主要从事大气污染控制研究, hhf66@zjut.edu.cn;

卢晗锋(1977), 男, 博士, 副教授, 长期从事环境催化、催化新材料研究, luhf@zjut.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)