

# MnO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>用于NH<sub>3</sub>选择性催化还原NO<sub>x</sub>的性能与抗SO<sub>2</sub>毒性研究

吴碧君<sup>1</sup>, 肖萍<sup>1</sup>, 马进<sup>1</sup>, 刘晓勤<sup>2</sup>

(1. 国电环境保护研究院, 江苏省南京市 210031; 2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏省南京市 210009)

## Performance and Tolerance to SO<sub>2</sub> of MnO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> With NH<sub>3</sub>

WU Bi-jun<sup>1</sup>, XIAO Ping<sup>1</sup>, MA Jin<sup>1</sup>, LIU Xiao-qin<sup>2</sup>

(1. State Power Environmental Protection Research Institute of China Guodian Corporation, Nanjing 210031, Jiangsu Province, China; 2. Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu Province, China)

**ABSTRACT:** The performances of Mn-W/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> and its resistance to different concentrations of SO<sub>2</sub> at various temperatures were investigated. The results suggest that WO<sub>3</sub> can increase the active sites and enhance the strength of acid. It is an excellent promoter of MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. The NO<sub>x</sub> conversion ranges from 80.3% to 99.6% during 100 °C to 350 °C at gaseous hourly space velocity (GHSV) 18 900 h<sup>-1</sup>, while N<sub>2</sub> product selectivity yields 100%~98.7% over Mn-W/TiO<sub>2</sub>. The NO<sub>x</sub> conversion maintains 98.5% at 120 °C in presence of 0.01% SO<sub>2</sub> and 6% H<sub>2</sub>O. The impact on catalytic activity will disappear if the temperature rises over 250 °C with SO<sub>2</sub> concentration above 0.01%. At 300 °C the NO<sub>x</sub> conversion can reach to 99% as high as the commercial V-W/TiO<sub>2</sub> catalyst's level with 0.07% SO<sub>2</sub> in the stream gas. The Mn-W/TiO<sub>2</sub> shows excellent performance for SCR NO with NH<sub>3</sub> and it is the one of best catalysts with strong resistance to SO<sub>2</sub> by now. It was found that the impact of SO<sub>2</sub> is reversible and the activity will recover spontaneously with the rise of temperature.

**KEY WORDS:** selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>; MnO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; performance; resistance to SO<sub>2</sub>

**摘要:** 研究了 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 用于 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 体系的催化反应性能, 探索了不同温度条件下该催化剂对抗不同 SO<sub>2</sub> 浓度的抗毒性能。结果显示 WO<sub>3</sub> 能够增加活性酸中心的数量和酸性, 是 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 非常有效的助催化剂。在气体体积空速 (gaseous hourly space velocity, GHSV) 为 18 900 h<sup>-1</sup> 时 100~350 °C 范围内, Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂还原 NO<sub>x</sub> 的转化率高达 80.3%~99.6%, N<sub>2</sub> 选择性达 100%~98.7%。当反应气中有 0.01% SO<sub>2</sub> 和 6% H<sub>2</sub>O 时, 120 °C NO<sub>x</sub> 转化率可维

持在 98.5%, 当 SO<sub>2</sub> 浓度超过 0.01% 时, 则需将反应温度升高到 250 °C 以上才可消除其干扰, 而当 SO<sub>2</sub> 浓度高达 0.07% 时, 300 °C 下转化率可长期维持在 99%, 达到了商用 V-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂的水平。对于 NH<sub>3</sub> 选择性还原 NO<sub>x</sub> 体系 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 显示了极好的催化性能, 是目前抗 SO<sub>2</sub> 毒性最强的催化剂之一。试验发现, 低温条件下, SO<sub>2</sub> 对 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂的影响是可逆的, 随着反应温度的提高, 活性将自然恢复。

**关键词:** NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO; MnO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; 性能; 抗 SO<sub>2</sub> 毒性

## 0 引言

氨选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 是减少固定源 NO<sub>x</sub> 排放的一个有效途径, 已经商业化运行的催化剂是采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、添加 WO<sub>3</sub> 或 MoO<sub>3</sub> 的钒基催化剂。该催化体系在 250~400 °C 具有较高的催化活性和选择性, 又因为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 同时可以催化 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>, 后者与 NH<sub>3</sub> 及烟气中的 H<sub>2</sub>O 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 与 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 当温度低于 300 °C 时便沉积在催化剂表面, 故所要求的温度范围为 300~400 °C。对于电站锅炉则将反应器置于省煤器与空气预热器之间<sup>[1-3]</sup>。烟气中的飞灰加大了催化剂的磨损和反应器床层的压降, 由于硫酸铵盐的沉积, 空气预热器需要作相应改造并增加清洗频率, 以避免传热效率降低<sup>[4-5]</sup>。对于排烟温度低于 250 °C 的其它工业锅炉和进行了余热利用的焚烧炉与窑炉, 钒基催化剂的活性不高。

研究具有低温活性的固定源 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的催化剂成为热点, 多篇文献报道了金属

锰氧化物的催化性能。Kapteijn、Tae 及 Singoredjo 分别对纯  $\text{MnO}_x$ 、天然锰矿石及  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  进行了试验,在 150~250 °C 获得了一定的活性<sup>[6-8]</sup>,Donovan 在 120 °C 和 175 °C 比较了负载在锐钛型  $\text{TiO}_2$  上的 7 种过渡金属氧化物的催化活性,以  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  的活性最高<sup>[9]</sup>。Qi 和 Yang 将  $\text{MnO}_x$  和氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )负载在  $\text{TiO}_2$  上,在 120~180 °C 范围内获得了较高的转化率和选择性<sup>[10]</sup>,随后他们在  $\text{MnO}_x$  中添加  $\text{CeO}_2$  形成  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  复合金属氧化物,获得了更高的低温活性<sup>[11-12]</sup>。分子筛负载的锰氧化物也有报导,伍斌等将  $\text{MnO}_2$  负载于 NaY 分子筛上制得  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  催化剂,150 °C、10% 的水蒸气存在时  $\text{NO}$  转化率达 90%<sup>[13]</sup>。Qi 和 Yang 在 USY 分子筛上负载  $\text{MnO}_x$  后浸渍 Ce 或 Fe,80 °C 时分别得到了 43% 和 50% 的转化率,180 °C 在 14%Ce-6%Mn/USY 催化剂上得到了 98% 的转化率<sup>[14]</sup>。

笔者曾对不同负载量、不同焙烧温度  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  进行了低温  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的研究,得到了最佳制备条件,80 °C 时即获得了 96.9% 的  $\text{NO}_x$  转化率,120 °C 接近 100%<sup>[15]</sup>。但是单一  $\text{MnO}_x$  的  $\text{N}_2$  选择性不高,25%  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  180 °C 时仅 93%,且抗  $\text{SO}_2$  毒性的能力很差,微量的  $\text{SO}_2$  即可使其失活,通过引入助催化剂形成  $\text{TiO}_2$  负载的二元金属氧化物后,可以提高  $\text{N}_2$  选择性和抗  $\text{SO}_2$  毒性<sup>[16-18]</sup>。笔者还发现  $\text{WO}_3$  对  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  有很好的助催化效果, $\text{Mn-W}/\text{TiO}_2$  是迄今为止在有低浓度  $\text{SO}_2$  存在时活性最强的低温  $\text{NH}_3$  选择性还原  $\text{NO}_x$  催化剂之一,值得作更深入的研究。本文将温度范围扩大,在不同  $\text{SO}_2$  浓度下进行毒性试验,分析失活原因,寻找各种气体条件下该催化体系下的适应性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用共沉淀与浸渍相结合的方法,将前驱体硝酸锰溶解于去离子水后加入  $\text{TiO}_2$ ,边搅拌边加入碳酸铵溶液形成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀,沉积在载体  $\text{TiO}_2$  上,过滤清洗后再加入钨酸铵,80 °C 加热搅拌,使其浸渍在已沉积的  $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  表面,直至水分完全蒸发,120 °C 烘干,在所需温度下焙烧 5 h,冷却后研磨,压成直径 0.15~0.2 cm(20~40 目)的颗粒。

### 1.2 催化剂表征

采用日本 BEL JAOAN INC 公司的 Belsorp II 比表面积测定仪测量样品的比表面积和孔容、孔径,样品在 200 °C 预处理 2 h,液氮 77 K 下吸附。

由吸附等温线和脱附等温线同时算得孔径、孔容。

采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测量 XRD,分析  $\text{MnO}_x$ 、 $\text{WO}_3$  在载体  $\text{TiO}_2$  表面的负载情况。

采用美国 Thermo Nicolet 傅里叶转换红外光谱仪测量催化剂的化学吸附特性,样品经 He 气 25 °C 下预处理 30 min,通入  $\varphi(\text{NH}_3)/\varphi(\text{He})=0.1\%$  氨稀释的氮气 30 min,记录红外吸收光谱。

氨的程序升温脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) 用美国 Quantachrome 公司的 ChemBET 3000 型脱附仪测量。精确称取样品 50 mg,先在 300 °C 下通入高纯 He 1 h 对样品进行预处理,再降至 100 °C,通入纯  $\text{NH}_3$  吸附 0.5 h,吹脱物理吸附 1 h,然后以 10 °C/min 的速度进行程序升温至 700 °C 左右,热导检测器测量脱附的  $\text{NH}_3$ ,记录电信号,基线走平后保温 1 h,以保证  $\text{NH}_3$  完全脱附。

### 1.3 催化活性评估

催化活性的测量采用固定床反应器,催化剂用量约 1 mL( $\approx 0.99$  g)。反应气体由  $\varphi(\text{NO})/\varphi(\text{He})=1\%$  与  $\varphi(\text{NH}_3)/\varphi(\text{He})=1\%$ (南京伟创特种气体有限公司提供)经 He 气稀释而成。反应条件:  $\varphi(\text{NO})=0.05\%$ (含约 5% 的  $\text{NO}_2$ ),  $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$ ,气体体积空速(gaseous hourly space velocity, GHSV)为  $12\,600\text{ h}^{-1}$ 。 $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽由去离子水蒸发产生,  $\text{SO}_2$  气体由预稀释气( $\varphi(\text{SO}_2)/\varphi(\text{He})=1\%$ )稀释而成。采用 KM9106 烟气分析仪(英国)测量反应器进、出口  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  浓度。为避免  $\text{NH}_3$  对烟气分析仪中化学传感器的损坏,出口气体通入磷酸溶液捕捉  $\text{NH}_3$  气。副产物  $\text{N}_2\text{O}$  由气相色谱(GC-9790)检测,其检测条件: Porapak Q 柱(柱温 60 °C)和热导检测器(测量温度 80 °C)。由于在低温下反应,为避免催化剂对  $\text{NO}_x$  吸附影响评估结果,试验前进行  $\text{NO}$  浓度平衡,进出口浓度差小于 5% 方可开始。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂表征结果

#### 2.1.1 X-衍射(XRD)光谱

图 1 给出了  $\text{Mn-W}/\text{TiO}_2$  的 XRD 光谱图,同时提供了纯  $\text{WO}_3$ 、纯  $\text{MnO}_x$  及纯  $\text{TiO}_2$  的 XRD 谱图。其中,  $\text{WO}_3$  和  $\text{MnO}_x$  都是在 400 °C 下焙烧制得的,  $\text{MnO}_x$  在 37.5 °C 和 57.1 °C 各有 1 个  $\text{MnO}_2$  的特征峰,表明其主要的晶型为  $\text{MnO}_2$ 。但 10%Mn-10%W/ $\text{TiO}_2$  上既没有  $\text{MnO}_2$  也没有  $\text{WO}_3$  的特征峰,可见  $\text{MnO}_x$  和  $\text{WO}_3$  全部负载在以锐钛型为主的  $\text{TiO}_2$  上。

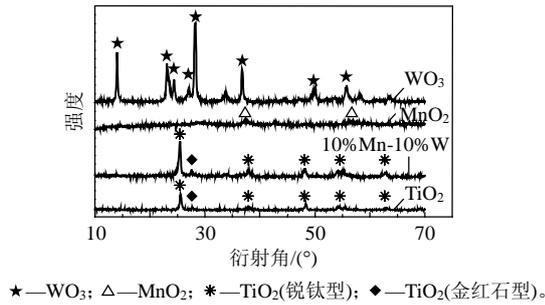


图1 Mn-W/TiO<sub>2</sub> XRD 谱图

Fig. 1 XRD profiles of Mn-W/TiO<sub>2</sub> catalysts

### 2.1.2 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱

采用傅里叶变换红外光谱研究了 NH<sub>3</sub> 在 MnO<sub>x</sub> 和 WO<sub>3</sub> 上的化学吸附状况,如图 2、3 所示。

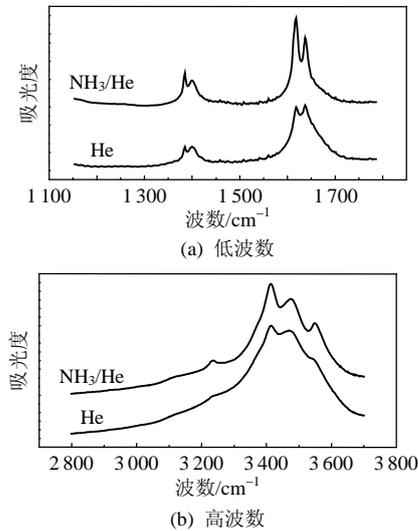


图2 NH<sub>3</sub> 在 MnO<sub>x</sub> 上化学吸附的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of pure MnO<sub>x</sub> exposed to NH<sub>3</sub>, balanced with He

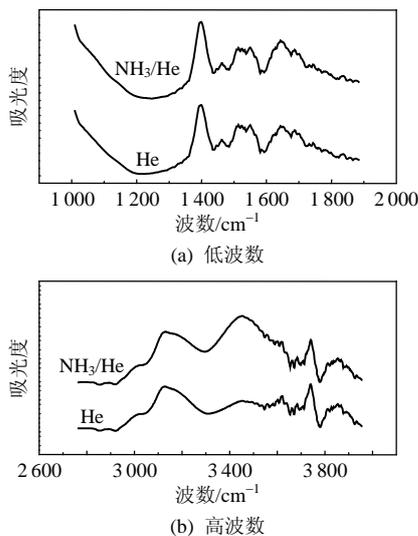


图3 NH<sub>3</sub> 在 WO<sub>3</sub> 吸附红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of WO<sub>3</sub> exposed to NH<sub>3</sub>, balanced with He

由图 2 可见,在 1605 cm<sup>-1</sup> 处有很强的 NH<sub>3</sub> 共轭吸附峰,为 NH<sub>3</sub> 以分子状态吸附在 Mn 离子的 Lewis 酸中心上<sup>[19]</sup>,在 1640 cm<sup>-1</sup> 处有较弱的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸附峰,在 3200~3600 cm<sup>-1</sup> 之间出现 3247、3430、3490、3548 及 3548 cm<sup>-1</sup> 4 个亚胺(-NH<sub>2</sub>)吸附峰。而 NH<sub>3</sub> 在 WO<sub>3</sub> 上的红外吸附谱图仅在 3450 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个较强的吸附峰(如图 3 所示),为亚胺(-NH<sub>2</sub>)在 W<sup>6+</sup> 上的吸附峰。由此可见,在 MnO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中, MnO<sub>x</sub> 但任了主要的活性中心, NH<sub>3</sub> 选择性还原 NO<sub>x</sub> 的反应主要发生在 Mn 离子的 Lewis 酸中心上, WO<sub>3</sub> 作为助催化剂同时提供了少部分活性中心。

### 2.1.3 氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)

利用 NH<sub>3</sub>-TPD 试验进一步研究 NH<sub>3</sub> 在 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的化学吸附特性,如图 4 所示,对照 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 TPD 谱图,在 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 上 NH<sub>3</sub> 的脱附峰增加了,出峰温度提高了,表明酸中心的数量增多了,酸性也增强了。可见,通过引入 WO<sub>3</sub> 提高了 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的酸强度,增加了活性中心的数量。这与 NH<sub>3</sub> 的 FT-IR 表征结果一致。

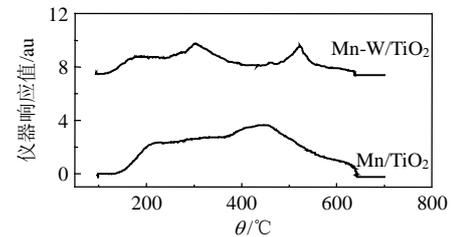


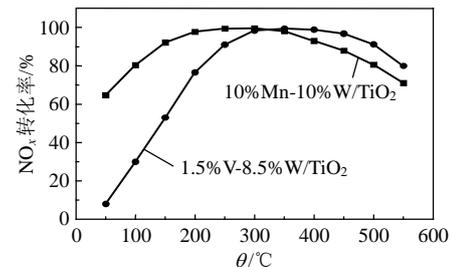
图4 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

Fig. 4 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of Mn-W/TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

## 2.2 催化性能试验结果

### 2.2.1 活性评估结果

图 5 是 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 在 GHSV 为 8900 h<sup>-1</sup> 下 50~550 °C 范围内转化率随温度变化曲线,该催化剂有极高的低温活性,50 °C 即可起活(50 °C 时 NO<sub>x</sub> 转化率 60%),随反应温度升高而增加,100 °C NO<sub>x</sub> 转化

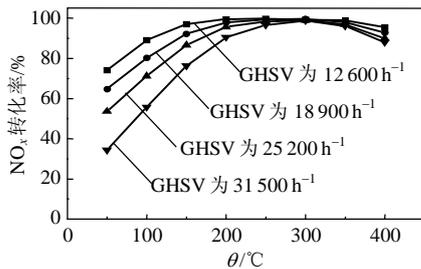


$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$ ,  $\text{O}_2$  4.8%, He 平衡, GHSV 为 8900 h<sup>-1</sup>。

图5 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 与 V-W/TiO<sub>2</sub> NO<sub>x</sub> 转化率随温度的变化  
Fig. 5 NO<sub>x</sub> conversion over Mn-W/TiO<sub>2</sub> and V-W/TiO<sub>2</sub> catalysts

率 80.3%，250~350 °C 达最大为 99.60%，350 °C 开始回落，至 400 °C 下降至 98.0%。相同条件下 1.5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-8.5%WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 转化率为 30.0%~99.4%。可见 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 比商用的 V-W/TiO<sub>2</sub> 适宜的温度范围宽得多。

Mn-W/TiO<sub>2</sub> 在 GHSV 为 2 600~31 500 h<sup>-1</sup> 范围内保持较高的 NO<sub>x</sub> 转化率，如图 6 所示，250~350 °C 范围内转化率在 98.8% 以上，GHSV ≤ 25 200 h<sup>-1</sup> 时 50 °C 即能起活，具有很高的低温活性。



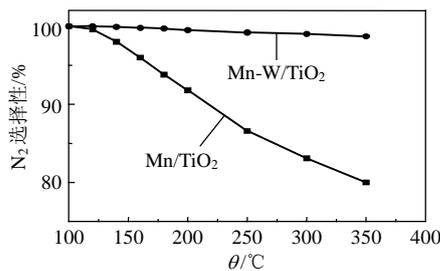
$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$ , O<sub>2</sub> 4.8%, He 平衡。

图 6 10%Mn-10%W/TiO<sub>2</sub> 不同空速下 NO<sub>x</sub> 转化率随温度的变化

Fig. 6 NO<sub>x</sub> conversion at various GHSV on 10%Mn-10%W/TiO<sub>2</sub> catalyst

### 2.2.2 选择性评估结果

Mn-W/TiO<sub>2</sub> 在很宽的温度范围内具有很高活性的同时保持了较高的选择性，如图 7 所示，当反应温度升至 350 °C，N<sub>2</sub> 选择性仍可保持在约 98.7%，而 25%Mn/TiO<sub>2</sub> 随温度升高而大大降低，至 350 °C 时仅约 80%。



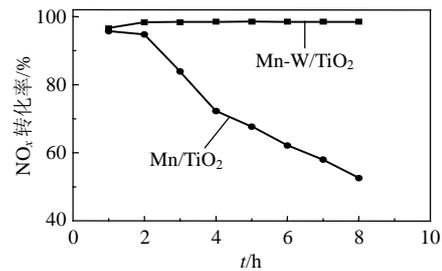
$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$ , O<sub>2</sub> 4.8%, He 平衡, GHSV 为 18 900 h<sup>-1</sup>。

图 7 Mn-W/TiO<sub>2</sub> N<sub>2</sub> 选择性随温度的变化  
Fig. 7 N<sub>2</sub> selection on Mn-W/TiO<sub>2</sub>

## 2.3 抗 SO<sub>2</sub> 毒性

### 2.3.1 低温抗低浓度 SO<sub>2</sub> 毒性试验结果

反应气体中含有 0.01%SO<sub>2</sub> 和 6%H<sub>2</sub>O，120 °C 低温条件下，Mn-W/TiO<sub>2</sub> 仍能保持较高的活性，NO<sub>x</sub> 转化率从开始时的 96.6% 略有升高，8 h 内一直保持在约 98.5%，而 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 8 h 后仅剩约 50%，如图 8 所示。



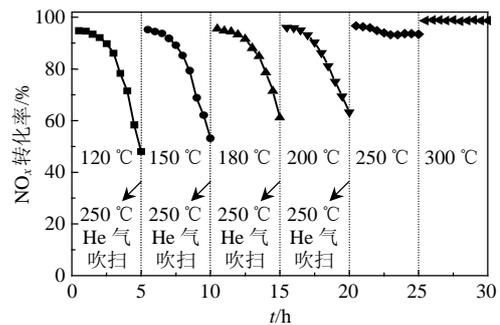
$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.06\%$ ,  $\varphi(\text{SO}_2)=0.01\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$ , O<sub>2</sub> 4.8%, He 平衡, GHSV 为 12 600 h<sup>-1</sup>。

图 8 0.01% SO<sub>2</sub> 存在时 120 °C Mn-W/TiO<sub>2</sub> 转化率随时间的变化

Fig. 8 NO<sub>x</sub> conversion on Mn-W/TiO<sub>2</sub> in the presence of 0.01%SO<sub>2</sub> at 120 °C

### 2.3.2 抗中高浓度 SO<sub>2</sub> 性能

将 SO<sub>2</sub> 浓度提高到 0.017%，在不同的温度下考验 SO<sub>2</sub> 耐受力，每个试验结束后将催化剂用 He 在 250 °C 吹脱 1 h，冷却至下一个温度点，绘制转化率随时间的变化曲线，如图 9 所示。可以看出，从反应开始至 5 h 后，120 °C 和 150 °C NO<sub>x</sub> 转化率降至约 50%，180 °C 和 200 °C 降至约 60%，250 °C 和 300 °C 5 h 后分别维持在 93.3% 和 98.4% 以上。可见当入口气体中 SO<sub>2</sub> 浓度达 0.017% 时，要保证 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂仍然具有足够高的催化活性，反应温度需提高到 250 °C 以上，而当温度升高至 300 °C 以上时，0.017%SO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 转化率的影响则完全消失。同时也发现，低温反应后失活的催化剂经过 250 °C 加热和 He 吹脱，活性即可恢复。

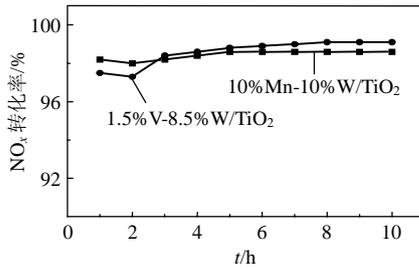


$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.06\%$ ,  $\varphi(\text{SO}_2)=0.017\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$ , O<sub>2</sub> 4.8%, He 平衡, GHSV 为 12 600 h<sup>-1</sup>。

图 9 0.017%SO<sub>2</sub> 浓度各温度下 NO<sub>x</sub> 转化率随时间的变化  
Fig. 9 NO<sub>x</sub> conversion on Mn-W/TiO<sub>2</sub> in the presence of 0.017%SO<sub>2</sub> at various temperatures

### 2.3.3 高温、高浓度 SO<sub>2</sub> 催化性能

300 °C、含有 0.07% (700 × 10<sup>-6</sup>)SO<sub>2</sub> 时，NO<sub>x</sub> 转化率随时间的变化如图 10 所示，尽管在开始时的 2 h 中，NO<sub>x</sub> 转化率略有下降(至 98.0%)，3 h 后便开始回升，至 5 h 时升至最高并维持在 98.6%。相同条件下商用的 V-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂，NO<sub>x</sub> 转化率从试



$\varphi(\text{NO})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{NH}_3)=0.06\%$ ,  $\varphi(\text{SO}_2)=0.07\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$ ,  
 $\text{O}_2$  4.8%, He 平衡, GHSV 为  $12\,600\text{ h}^{-1}$ 。

图 10 高  $\text{SO}_2$  浓度时  $300\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{NO}_x$  转化率随时间的变化  
 Fig. 10  $\text{NO}_x$  conversion in the presence of high  $\text{SO}_2$  at  $300\text{ }^\circ\text{C}$

验开始 2h 时的最低 97.3%，8h 达到最大，之后维持在 99.1%。可见，高温条件下 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出很好的抗高浓度 SO<sub>2</sub> 的能力，催化反应活性可与商用的 V-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂媲美。

### 2.3.4 失活原因分析

抗 SO<sub>2</sub> 毒性试验结果表明，150 °C 以下低温条件 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂可以抵御 0.01%SO<sub>2</sub>，而当 SO<sub>2</sub> 浓度在 0.015% 以上，欲长时间保持较高的催化活性，需将反应温度提高到 250 °C 以上。

为了寻找失活原因，将经过含 SO<sub>2</sub> 反应气体中使用过的 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂作 XRD 检测，图 11 分别给出了在 150 °C 和 300 °C 下使用 5h 以上以及新鲜催化剂样品的谱图，其中 150 °C 含 SO<sub>2</sub> 0.017%，300 °C 含 SO<sub>2</sub> 0.07%。由图 11 可见，3 个样品的 XRD 谱图完全相同，使用过催化剂的 XRD 中没有发现 MnSO<sub>4</sub> 的特征峰，说明催化剂表相中没有发生根本的化学转变。这与没有负载的 MnO<sub>2</sub> 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同，其主要的失活原因为 SO<sub>2</sub> 被反应气体中存在的 O<sub>2</sub> 氧化成的 SO<sub>3</sub> 致使 MnO<sub>x</sub> 转变成稳定的 MnSO<sub>4</sub><sup>[20]</sup>，在 747 °C 才能分解，537 °C 才能被 H<sub>2</sub> 还原。

由于 SO<sub>2</sub> 在氧的作用下少部份可以被氧化成

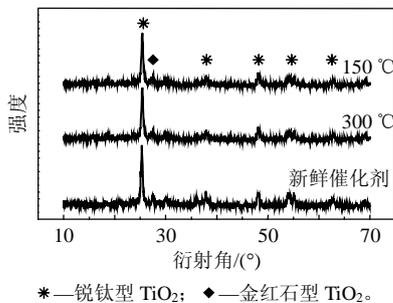


图 11 含 SO<sub>2</sub> 气体中使用前后 10%Mn-10%W/TiO<sub>2</sub> XRD 谱图

Fig. 11 XRD profiles of fresh and used 10%Mn-10%W/TiO<sub>2</sub>

SO<sub>3</sub>，SO<sub>3</sub> 与 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，低于 250 °C 时形成沉淀沉积在催化剂表面，导致比表面积、孔容、孔径的降低。为此，对新鲜的 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂和分别在 150 °C、含 0.017%SO<sub>2</sub> 与 300 °C、含 0.07%SO<sub>2</sub> 反应气体中使用过的催化剂作比表面积、孔容、孔径的测量，结果如表 1 所示。经低温、中高浓度 SO<sub>2</sub> 条件下使用过催化剂的表面积、孔容、孔径没有明显变化，结果仅略小于新鲜催化剂，说明硫酸铵盐的沉积不是构成催化剂失活的主要原因；而在高温、高浓度 SO<sub>2</sub> 气体中使用过的催化剂上述 3 项指标甚至略高于新鲜催化剂。

表 1 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 使用前后表面积、孔容、孔径  
 Tab. 1 Characterization of BET, pore volume and size for fresh and used Mn-W/TiO<sub>2</sub>

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
新鲜样品	55.712	0.2724	19.560
低温、中高浓度 SO <sub>2</sub> 使用过的催化剂	55.423	0.2705	19.306
高温、高浓度 SO <sub>2</sub> 使用过的催化剂	57.608	0.2813	19.580

除此以外，发现低温条件下 Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化氧化 SO<sub>2</sub> 的活性很低，O<sub>2</sub> 含量 4.8%、150 °C 下 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub> 的转化率仅 1.6%<sup>[21]</sup>，可见此条件下不足以形成 MnSO<sub>4</sub>，因此不会造成催化剂永久失活。

可以推断，低温时 SO<sub>2</sub> 及少量 SO<sub>3</sub> 与 NH<sub>3</sub> 竞争活性点，这种在 Mn 离子和 W 离子上的竞争吸附当反应气体中 SO<sub>2</sub> 超过一定浓度(如 0.015%)并且温度低于 250 °C 时变得不可忽略，吸附的 SO<sub>2</sub> 很难脱附，导致 NH<sub>3</sub> 与吸附态的 SO<sub>2</sub> 或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反应生成硫酸铵盐，而不是作为还原剂还原 NO<sub>x</sub>。

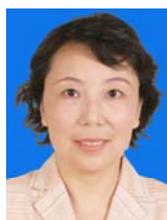
## 3 结论

WO<sub>3</sub> 作为 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 非常有效的助催化剂，其加入增加了活性酸中心的数量和强度，Mn-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂在保留 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 良好低温活性的同时提高了 N<sub>2</sub> 选择性，扩大了温度适用范围，改善了抗 SO<sub>2</sub> 毒性的能力。在 GHSV 为  $18\,900\text{ h}^{-1}$  时 100~350 °C 范围内，NO<sub>x</sub> 转化率为 80.3%~99.6%，N<sub>2</sub> 选择性为 100%~98.7%。反应气中有 0.01%SO<sub>2</sub> 和 6%H<sub>2</sub>O 时，120 °C NO<sub>x</sub> 转化率可维持在 98.5%；反应气中 SO<sub>2</sub> 浓度达 0.017% 时，250 °C 以上可消除 SO<sub>2</sub> 的干扰；而当 SO<sub>2</sub> 浓度高达 0.07% 时 300 °C NO<sub>x</sub> 转化率可长期维持在 99%，达到了商用催化剂中主要化学成份 V-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的水平。结果显示，对于 NH<sub>3</sub> 选择性

还原  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Mn-W/TiO}_2$  具有极好的催化性能、很宽的温度范围和广泛的应用领域,也是目前抗  $\text{SO}_2$  毒性最强的催化剂之一。

## 参考文献

- [1] Bosch H, Janssen F. Catalytic reduction of nitrogen oxides: a review on the fundamental and technology[J]. *Catalysis Today*, 1988, 2(4): 369-532.
- [2] Wood S C. Select the right  $\text{NO}_x$  control technology[J]. *Chemical Engineering Progress*, 1994, 90(1): 32-38.
- [3] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over oxide catalysts: a review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(1-2): 1-36.
- [4] 吴碧君, 王述刚, 方志星, 等. 烟气脱硝工艺介绍及其化学反应原理分析[J]. *热力发电*, 35(11): 59-60, 64.  
Wu Bijun, Wang Shugang, Fang Zhixing, et al. Technics of flue gas de $\text{NO}_x$  and their chemical reaction aspects[J]. *Thermal Power Generation*, 2006, 35(11): 59-60, 64(in Chinese).
- [5] 蔡明坤. 装有脱硝系统锅炉用回转式预热器设计存在问题和对策[J]. *锅炉技术*, 2005, 36(4): 8-12.  
Cai Mingkun. The problem and Solution in air-preheater design for boilers with de- $\text{NO}_x$  equipments[J]. *Boiler Tech.*, 2005, 36(4): 8-12(in Chinese).
- [6] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3(1): 173-189.
- [7] Tae S P, Soon K J, Sung H H, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with  $\text{NH}_3$  over natural manganese ore at low temperature[J]. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2001, 40(21): 4491-4495.
- [8] Singoredjo L, Korver R, Kapteijn F, et al. Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1992, 1(4): 297-316.
- [9] Donovan A P, Balu S U, Panagiotis G S.  $\text{TiO}_2$ -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  I: evaluation and characterization of first row transition metals [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221(2): 421-431.
- [10] Qi G S, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over iron and manganese oxides supported on titania [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(3): 217-225.
- [11] Qi G S, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 44(3): 217-225.
- [12] Qi G S, Yang R T, Chang R.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  at low temperatures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(2): 93-106.
- [13] 伍斌, 童志权, 黄妍.  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  催化剂上  $\text{NH}_3$  低温选择催化还原  $\text{NO}_x$ [J]. *石油化工*, 2006, 35(2): 178-182.
- Wu Bin, Tong Zhiquan, Huang Yan. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  over  $\text{MnO}_2/\text{NaY}$  catalyst at low temperature[J]. *Petrochemical Technique*, 2006, 35(2): 178-182(in Chinese).
- [14] Qi G S, Yang R T, Chang R. Low-temperature SCR of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over USY-supported manganese oxide-based catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2003, 87(1-2): 67-71.
- [15] 吴碧君, 刘晓勤, 王述刚, 等.  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  低温  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的研究与表征[J]. *燃烧科学与技术*, 2008, 14(3): 221-226.  
Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Wang Shugang, et al. Investigation and characterization on  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2008, 14(3): 221-226(in Chinese).
- [16] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等.  $\text{Mn-Fe/TiO}_2$  低温  $\text{NH}_3$  选择性还原  $\text{NO}$  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  $\text{Mn-Fe/TiO}_2$  for low-temperature selective reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(17): 51-56(in Chinese).
- [17] Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al.  $\text{TiO}_2$ -Supported mixed metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Chemical Research in Chinese University*, 2008, 24(5): 615-619.
- [18] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等.  $\text{TiO}_2$  负载的多元金属氧化物催化剂低温  $\text{NH}_3$  选择性还原  $\text{NO}_x$  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 supports on  $\text{TiO}_2$  for low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(23): 75-80(in Chinese).
- [19] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 176-181.  
Lu Yongquan, Deng Zhenhua. *Practical IR spectrum analysis*[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1989: 176-181(in Chinese).
- [20] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, et al. Deactivation by  $\text{SO}_2$  of  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts used for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  at low temperatures[J]. *Applied Catalysis B*, 1998(16): 327-337.
- [21] 吴碧君. 二氧化钛负载的金属氧化物催化剂  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2007.  
Wu Bijun. Study on  $\text{TiO}_2$ -supported metal oxides catalysts for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2007(in Chinese).



吴碧君

收稿日期: 2009-11-09。

作者简介:

吴碧君(19—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事火电厂环境保护工作, wubijun@nepri.com。

(编辑 李婧妍)