

张翠平,张先龙,吴雪平,等. 2013. SO<sub>2</sub>对 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂低温脱硝的影响机理研究[J]. 环境科学学报,33(10):2686-2693  
Zhang C P, Zhang X L, Wu X P, et al. 2013. The mechanism of SO<sub>2</sub> influence on the denitration of MnO<sub>x</sub>/PG catalysts at low temperature[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,33(10):2686-2693

## SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂低温脱硝的影响机理研究

张翠平,张先龙\*,吴雪平,张连凤,张恒建,杨保俊

合肥工业大学化学工程学院,合肥 230009

收稿日期:2012-12-19 修回日期:2013-01-20 录用日期:2013-01-20

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了锰氧化物负载凹凸棒石(MnO<sub>x</sub>/PG)低温 SCR 催化剂,通过 SO<sub>2</sub> 暂态响应、程序升温表面反应(TPSR)等实验技术研究了烟气中 SO<sub>2</sub> 对催化剂 SCR 脱硝活性的影响行为. 采用程序升温脱附(TPD)、BET 比表面及孔径分布测定、XPS 等表征技术对催化剂硫中毒的机理及化学本质进行了深入分析. 结果表明,低温下烟气中 SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂的 SCR 脱硝活性存在显著的抑制作用,催化剂中毒主要由烟气中 SO<sub>2</sub> 的催化氧化引起. 一方面 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub> 后与 NH<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub>O 竞争反应形成复杂的硫酸铵盐堵塞催化剂孔道,另一方面与活性组分 MnO<sub>2</sub> 结合形成 MnSO<sub>4</sub> 使得部分活性组分形态发生变迁. 其中硫酸铵盐的形成可通过适当的热处理得以去除,而 MnSO<sub>4</sub> 则不可恢复,但催化剂 SCR 活性却显著增加,表明 MnSO<sub>4</sub> 的形成不是催化剂失活的主要因素. 吸附态的硫可显著增加催化剂表面酸性,因此对 SCR 活性有促进作用. 催化剂失活主要机理为:由气相 SO<sub>2</sub> 的连续氧化并与 NH<sub>3</sub> 相结合形成硫酸铵盐,并且在低温下难以分解,以致堵塞催化剂活性中心.

**关键词:**MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂;硫酸铵盐;MnSO<sub>4</sub>;热处理

文章编号:0253-2468(2013)10-2686-08 中图分类号:X701 文献标识码:A

## The mechanism of SO<sub>2</sub> influence on the denitration of MnO<sub>x</sub>/PG catalysts at low temperature

ZHANG Cuiping, ZHANG Xianlong\*, WU Xueping, ZHANG Lianfeng, ZHANG Hengjian, YANG Baojun

School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009

Received 19 December 2012; received in revised form 20 January 2013; accepted 20 January 2013

**Abstract:** MnO<sub>x</sub>/PG, as low temperature SCR catalysts, were prepared by means of pore volume impregnation. Influences of SO<sub>2</sub> on the MnO<sub>x</sub> catalysts at low temperature were investigated by transient response of SO<sub>2</sub> and temperature programmed surface reaction (TPSR). Catalysts were characterized by TPD, BET surface area and XPS, and the mechanism of SO<sub>2</sub> deactivation was discussed. The results indicated that SO<sub>2</sub> in the flue gas obviously inhibited the catalyst's activities for SCR at low temperature. Catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> was mainly responsible for the poisoning of the MnO<sub>x</sub>/PG catalysts. On one hand, SO<sub>2</sub> was oxidized to SO<sub>3</sub> and then reacted with NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O to form complicated ammonium sulfates, which were then deposited on the surface of catalysts and blocked the pore; On the other hand, MnSO<sub>4</sub> was formed due to the combination of SO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, which partly changed the morphology of active species. The ammonium sulfates can be removed by appropriate heat treatment, while MnSO<sub>4</sub> cannot be recovered in the SCR. SCR activity of the MnO<sub>x</sub>/PG catalyst was enhanced obviously after heat treatment for the poisoned catalysts, which indicated that the formation of MnSO<sub>4</sub> was not the key factor for the deactivation of catalysts. The adsorbed sulfur can enhance the surface acidity of catalysts significantly and thus improve the catalyst's activity. The main mechanism of the deactivation for MnO<sub>x</sub>/PG catalysts was that SO<sub>2</sub> in the flue gas was oxidized continuously and formed ammonium sulfate with NH<sub>3</sub>. The ammonium sulfates were difficult to decompose in low temperature, which resulted in the blocking of active sites.

**Keywords:** MnO<sub>x</sub>/PG catalysts; ammonium sulfates; MnSO<sub>4</sub>; heat treatment

### 1 引言(Introduction)

氮氧化物是引起酸雨、光化学烟雾等环境问题的主要空气污染物之一,也是目前大气环境保护的重点和难点(Qi *et al.*, 2003). 各国对 NO<sub>x</sub> 的排放

都有严格的限制,且标准越来越高. 我国自 2004 年开始对 NO<sub>x</sub> 收取排污费,从此烟气脱硝在我国大规模开展(刘炜等,2006). SCR 技术是目前最应用广泛的脱硝技术,具有脱硝率高、选择性好、装置结构简单、没有副产品等优点. 其中催化剂是 SCR 技术

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 40902020,51002042);高等学校博士学科点专项科研新教师基金(No. 20090111120019);中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2011HGQL1003)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No. 40902020,51002042), the Special Research Foundation of Doctor Program (No. 20090111120019) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. 2011HGQL1003)

**作者简介:**张翠平(1987—),女,E-mail:lanqier5221@126.com; \* 通讯作者(责任作者),E-mail:zhangxianlong@yahoo.com.cn

**Biography:** ZHANG Cuiping (1987—), female, E-mail:lanqier5221@126.com; \* **Corresponding author**, E-mail:zhangxianlong@yahoo.com.cn

的核心,催化剂的组成、结构、寿命等直接影响 SCR 系统的脱硝活性. 目前已经研究出多种适合我国大部分电厂锅炉 SCR 脱硝的低温高活性催化剂,其中锰基催化剂低温 SCR 脱硝活性更优,如 Mn/TiO<sub>2</sub> (Donovan *et al.*, 2004)、Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (王辉等, 2001)、MnO<sub>x</sub>-RP/SP/CP (Li *et al.*, 2011)、Mn-Ce-Co/TiO<sub>2</sub> (于国峰等, 2012) 等. 本课题组前期对 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂的研究发现, 250 °C 时 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂脱硝率可达 95% 以上 (李金虎等, 2010; Zhang *et al.*, 2012). 然而, 烟气中的 SO<sub>2</sub> 对脱硝催化剂有很强的毒害作用, 低温段尤为严重, 即便是脱硫后仍会有少量 SO<sub>2</sub> 残存; 而且在低温情况下, 尾气中低浓度 SO<sub>2</sub> (约 100 mg·m<sup>-3</sup>) 更易吸附于催化剂表面, 造成催化剂中毒 (黄海凤等, 2011; Kijlstra *et al.*, 1998). 硫中毒现象一直是低温催化剂实际应用中所面临的瓶颈问题, 欲突破瓶颈, 开发出具有高实用性、高活性、高抗硫性的低温催化剂必须究其根源, 因此研究 SO<sub>2</sub> 对催化剂脱硝活性的影响及其机理具有重要的学术价值和现实意义, 是烟气净化领域未来发展的重要理论基础.

沈伯雄等对 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/ACF 催化剂的研究发现, 在 SO<sub>2</sub> 存在的催化剂中毒主要归因于硫酸铵盐沉积和金属硫酸盐形成两方面的原因 (Shen *et al.*, 2010); Kijlstra 等 (1998) 研究发现, SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的毒害并非由于 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的形成或硫酸铵盐的沉积, 而是因为表面 MnSO<sub>4</sub> 的形成使活性组分减少所致; Chang 等 (2012) 研究了 SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的 SCR 低温脱硝活性影响, 发现在 SO<sub>2</sub> 存在时, 活性组分 MnO<sub>x</sub> 优先被硫酸化, 转化为 MnSO<sub>4</sub>, 然后 CeO<sub>2</sub> 被进一步硫酸化, 导致活性组分减少, 从而降低了脱硝活性. 为深入剖析 SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂的低温活性影响机理, 本文针对低温 SCR 脱硝工艺, 运用 SO<sub>2</sub> 暂态响应、TPRS、BET、XPS 等方法对新鲜 MnO<sub>x</sub>/PG 及不同条件处理后的催化剂进行活性评价和表征测试, 考察其失活机理.

## 2 实验部分 (Experiment)

### 2.1 实验材料

载体凹凸棒石来自安徽省明光市官山凹凸棒石粘土矿, 纯度 > 90%. 所用试剂为 50% 的 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 由国药集团化学试剂有限公司提供, 纯度为 AR. 实验所用气体均由南京特种气体有限公司提供.

### 2.2 催化剂的制备

取适量的纯凹凸棒石, 研磨, 筛选出 20 ~ 40 目的颗粒, 在空气氛围中于 300 °C 环境下煅烧 2 h 制得催化剂载体. 采用等体积浸渍法制备催化剂, 量取一定量 50% 的硝酸锰溶液, 加入适量去离子水, 以 1:1.2 的料液比 (1 g 凹凸棒石载体需 1.2 mL 溶液浸渍, 既保证溶液完全吸收, 又保证了凹凸棒石本身结构不被破坏) 加入制备好的凹凸棒石颗粒混合均匀; 室温下浸渍 24 h 后, 在 50 °C、110 °C 下分别干燥 5 h、10 h, 然后在空气氛围下 300 °C 煅烧 3 h, 即制得负载一定质量分数的凹凸棒石负载锰氧化物 (MnO<sub>x</sub>/PG) 催化剂, 其中  $x$  表示 Mn 的原子质量分数.

### 2.3 催化剂活性评价

催化剂的脱硝活性评价在常压固定床反应器中进行, 反应器采用内径为 15 mm、高为 80 mm 的竖式石英管, 由管式电炉加热. 活性评价装置由模拟烟气、固定床反应器和分析检测三大部分构成, 反应流程如图 1 所示. 催化剂用量为 2 g, 模拟烟气由 NO、NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、SO<sub>2</sub> 混合而成, 原料气组成为 0.06% NO、0.06% NH<sub>3</sub>、0.04% SO<sub>2</sub> (如需要时)、3% O<sub>2</sub>、Ar 作平衡气, 气体总流量为 350 mL·min<sup>-1</sup>, 空速为 6000 h<sup>-1</sup>. 采用烟气分析仪 testo350-XL 及 testo300XL-I 分别测量反应器进出口气体的 NO、NO<sub>2</sub> 及 SO<sub>2</sub> 浓度.

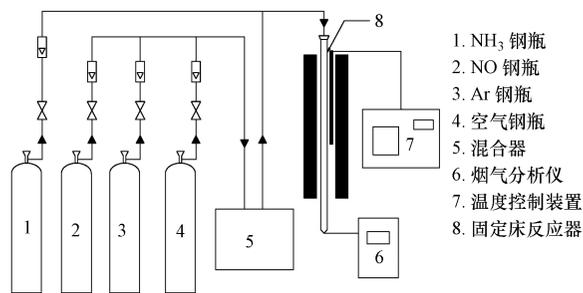


图 1 脱硝活性评价装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for activity test

### 2.4 催化剂的表征

2.4.1 暂态响应实验 暂态响应实验是在活性评价装置上进行. 200 °C 下, 在 SCR 反应过程中, 首先在没有 SO<sub>2</sub> 状态下使催化剂脱硝活性达到稳定状态, 然后通入体积分数为 0.04% 的 SO<sub>2</sub>, 同时改变 Ar 流量以保持气体总流量不变, 检测其脱硝率; 待脱硝率稳定后, 将 SO<sub>2</sub> 切断, 以等流量载气 Ar 替换; 催化

剂脱硝率再次达到稳定后,切断所有气体,在 Ar 保护气氛下升温至 300 °C,对催化剂进行热处理后,降温至反应温度,恢复 SCR 反应条件,检测热处理后催化剂脱硝活性;活性稳定后再次通入 0.04% 的 SO<sub>2</sub>,测催化剂脱硝率,以研究催化剂对 SO<sub>2</sub> 的敏感性,探究反应机理。

**2.4.2 比表面积及孔分布测定** 采用比表面积测定仪测量样品的比表面积和孔容、孔径。样品经 50 °C 预处理 2 h,在 77 K 下进行氮吸附。在等温条件下,通过测定不同压力下催化剂对气体的吸附量,获得等温吸附线;采用 BET 方程算出催化剂的比表面积,孔容和孔径分别用 BJH 和压汞法计算得到,并绘制出相应的孔径分布图。

**2.4.3 XPS** X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征在合肥工业大学采用美国 Thermo ESCALAB 250 光电子能谱仪完成。单色 Al K $\alpha$ ,功率 1500 W,500  $\mu$ m 束斑,能量分析器固定透射能为 20 eV,用以分析 SO<sub>2</sub> 毒化后催化剂表面的 Mn 和 S 元素组分含量及价态。

**2.4.4 TPSR** 程序升温表面反应(Temperature programmed surface reaction, TPSR)是在石英反应管和管式电炉中常压下进行的。取 2 g 催化剂样品于直径为 15 mm 的石英管中,50 °C 下通入过饱和 NH<sub>3</sub> 后,切断 NH<sub>3</sub>,通入 0.06% NO、3% O<sub>2</sub>,Ar 为平衡气,气体总流量为 350 mL·min<sup>-1</sup>,以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的速率从 100 °C 升温至 350 °C,检测升温过程中出口 NO 及 NO<sub>2</sub> 的浓度。依照 SCR 主要反应方程式(1)可知, NH<sub>3</sub> 与 NO 的理论比为 1:1,以 NO 的消耗量确定催化剂表面具有 SCR 活性的 NH<sub>3</sub> 吸附量,以此比较新鲜 MnO<sub>x</sub> 催化剂与热处理后催化剂对 NH<sub>3</sub> 的吸附量。



### 3 实验结果与讨论(Results and discussion)

#### 3.1 SO<sub>2</sub> 的暂态响应

图 2 所示为 200 °C 时 PG 和 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的 SO<sub>2</sub> 暂态响应及中毒后催化剂热处理后活性评价曲线。从图中可以看出,在 SCR 条件下,PG 和 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂活性稳定之后,新鲜催化剂在无 SO<sub>2</sub> 气氛中的 NO 转化率稳定在 87%,通入 SO<sub>2</sub> 后催化剂活性急剧降低,在 6 h 内 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的脱硝率从 87% 降至 25%,而 PG 脱硝活性从 45% 降至 20%,并基本达到稳定状态,随后切断 SO<sub>2</sub>,PG 及 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的脱硝活性并没有恢复。该结果

表明,凹凸棒石本身对 SCR 反应有一定的催化活性,并且也易于受到 SO<sub>2</sub> 的毒化影响;对于 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂而言,这种毒化作用更为显著。结果同时表明,在低温条件下,SO<sub>2</sub> 对脱硝催化剂的毒化具有不可逆性,这与黄海凤等(2011)、张峰(2010) 等对 Mn-Fe-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的抗硫性研究结果一致。分析认为,一方面可能由于 SO<sub>2</sub> 本身能够与 NH<sub>3</sub> 发生竞争反应,消耗还原剂 NH<sub>3</sub>;另一方面可能由于 SO<sub>2</sub> 部分被催化氧化为 SO<sub>3</sub> 并与 NH<sub>3</sub> 形成了热稳定性较好的硫酸铵盐,沉积在催化剂表面,覆盖了催化剂的活性中心,堵塞了催化剂孔道,导致催化剂活性降低(Wu *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009)。此外,部分 MnO<sub>2</sub> 可能与 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 反应,使得活性组分的性能和形态发生了改变。

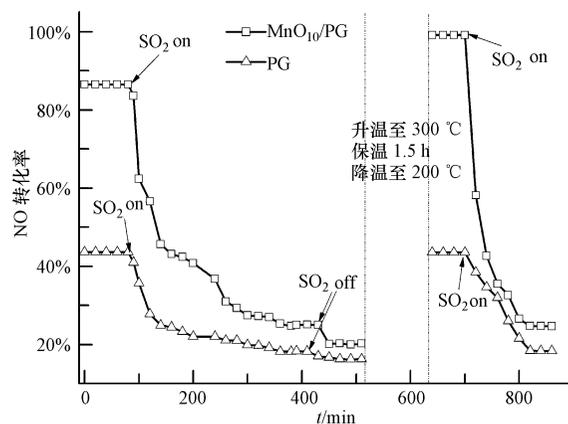


图 2 200 °C, PG 及 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的 SO<sub>2</sub> 的暂态响应及热处理后性能评价实验

Fig. 2 SO<sub>2</sub> transient response and heated performance evaluation for pure PG and MnO<sub>10</sub>/PG catalysts at 200 °C

催化剂脱硝活性稳定以后,切断所有气体,在 Ar 保护气氛下对毒化后的催化剂升温至 300 °C 进行热处理 2h 后,再降温至 200 °C 进行无 SO<sub>2</sub> 脱硝反应。结果显示,毒化后的凹凸棒石经热处理后脱硝活性恢复,其脱硝率与新鲜剂并无明显差异;而毒化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂经热处理后活性恢复,NO 转化率达到 100%,显著高于新鲜催化剂的 NO 转化率。但再次通入 SO<sub>2</sub> 后,发现热处理活性恢复后 2 种催化剂脱硝活性仍然大幅度下降,表明热处理后尽管脱硝活性恢复并略有提升,但对于气相中 SO<sub>2</sub> 的毒化作用仍不具有抵抗性。分析认为,PG 毒化后仅有硫酸铵盐生成,而 MnO<sub>10</sub>/PG 毒化后,除硫酸铵盐外还有 MnSO<sub>4</sub> 存在。相关文献表明,300 °C 下,仅 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>,而在通常运行条件下

NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>的熔点为 147 °C (Wu *et al.*, 2009; 曹忠良等, 1982), 热处理过程中 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 熔化并进一步升华, 在气流作用下排出, 硫酸锰与活性组分重新裸露出来; 对比二者可以推测硫酸铵盐对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂失活起重要作用. 热处理后催化剂中可能残留部分 [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 增加了催化剂表面酸性位, 增强了催化剂对 NH<sub>3</sub> 的吸附, 从而使得热处理后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂脱硝活性得以提升. 综上可知, MnSO<sub>4</sub> 的存在对 MnO<sub>10</sub>/PG 脱硝率的升高起着至关重要的作用, 吸附态的 SO<sub>2</sub> 对催化剂脱硝活性起促进作用, 气相 SO<sub>2</sub> 的存在则是催化剂中毒的根本原因.

### 3.2 O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化率影响

为了检验在 SCR 过程中气相 SO<sub>2</sub> 的形态变迁以及在催化剂上积存情况, 本文对不同气氛下反应器出口 SO<sub>2</sub> 的逸出行为进行了研究. 图 3 所示为 200 °C 下, 反应器入口 SO<sub>2</sub> 体积分数为 0.04% 时, O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 的存在对 SO<sub>2</sub> 出口体积分数的影响. 由图可以看出, 不通入 O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 时, SO<sub>2</sub> 出口体积分数变化表现为典型的吸附曲线, 曲线平稳后 SO<sub>2</sub> 脱除率约为 8% 左右, 可能是由于被催化剂表面的晶格氧所氧化或者是吸附作用所贡献. 当 O<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 单独存在时, 吸附曲线的末端 SO<sub>2</sub> 脱除率相差很小, 均在 20% 左右; 表明 O<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 单独存在均对 SO<sub>2</sub> 在催化剂上的脱除具有一定的促进作用, 由此证明催化剂上 SO<sub>2</sub> 的氧化以及 SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 的结合都有所发生. 两者共同存在时, SO<sub>2</sub> 脱除率为 28%, 大量 SO<sub>2</sub> 被催化剂表面的晶格氧及气态 O<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub>, 表明 SO<sub>2</sub> 的氧化以及 SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 的反应形成了协同效应, 大幅增加了 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的积存, 一方面可能形成了硫酸铵盐, 另一方面也可能使得表面活性组分与 SO<sub>3</sub> 结合形成了金属硫酸盐. 在 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂上, SO<sub>2</sub> 的氧化与姜伟平 (2012) 对 CuO/PG 脱硫剂上 SO<sub>2</sub> 的氧化研究结果基本一致. 由此可以说明, 有 SO<sub>2</sub> 存在时, 部分 SO<sub>2</sub> 被氧化后与 NH<sub>3</sub> 或 MnO<sub>x</sub> 反应生成硫酸铵盐及硫酸锰; 部分 SO<sub>2</sub> 则是直接与 NH<sub>3</sub> 或 MnO<sub>x</sub> 结合, 生成亚硫酸铵盐或硫酸锰, 然后进一步氧化生成硫酸铵盐或硫酸锰, 其可能的反应如下 (张文山等, 2009):

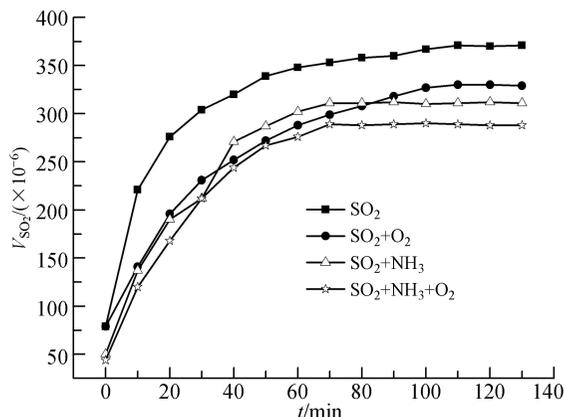
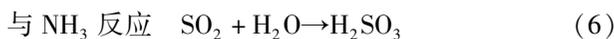
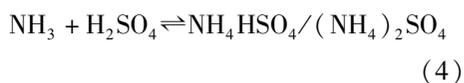


图 3 200 °C 时, O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 氧化率影响 (2 g MnO<sub>10</sub>/PG, 气体体积分数: SO<sub>2</sub>: 4 × 10<sup>-4</sup>, NH<sub>3</sub>: 6 × 10<sup>-4</sup>, O<sub>2</sub> 3%, GHSV = 6000 h<sup>-1</sup>)

Fig. 3 The influence of O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> for the oxidation rate of SO<sub>2</sub> at 200 °C

### 3.3 不同条件处理下的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的 BET 及孔径分布图

为进一步确定 SCR 脱硝过程中 SO<sub>2</sub> 对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的毒化作用是由于含硫化合物的形成并堵塞表面所引起, 对经不同反应路径后或不同条件下处理后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂 (以 MnO<sub>10</sub>-a 表示) 进行了 BET 比表面及孔径分布分析. 在 SCR 过程中, 200 °C 下 SO<sub>2</sub> 毒化后的催化剂以 MnO<sub>10</sub>-b 表示; 毒化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂在 Ar 保护气下经 300 °C 热处理活性恢复后的样品以 MnO<sub>10</sub>-c 表示; 为研究硫酸铵盐对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂活性的单因素影响, 用等体积浸渍法将与毒化后催化剂中含量等同的硫酸铵盐 (总质量分数为 0.6%, 硫酸铵与硫酸氢铵质量比为 1:1) 负载在新鲜 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂上, 室温浸渍 24 h 后 50 °C 下烘干, 以 MnO<sub>10</sub>-d 表示; 为单独研究 MnSO<sub>4</sub> 对新鲜催化剂的影响, 200 °C 下, 将新鲜催化剂在 SO<sub>2</sub> (体积分数为 0.04%)、O<sub>2</sub> (3%)、Ar (平衡气, 总流量为 350 mL · min<sup>-1</sup>) 气氛下进行预硫化处理, 催化剂样品以 MnO<sub>10</sub>-e 表示.

不同条件处理后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的比表面积、孔径、孔径数据如表 1 所示. 可以看出, 200 °C 下, 经 SO<sub>2</sub> 毒化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂比表面积降低了约 20%, 孔体积有所降低, 孔径大幅提高, 而催化剂脱硝率降低约 65%, 催化剂比表面积的降低与脱

硝率降低不成正比由此可以推断,SCR 过程中生成的硫酸铵盐及硫酸锰覆盖在催化剂表面,堵塞催化剂孔道,且以活性组分周围小孔为主;毒化后的催化剂经热处理后,比表面积、孔容均略大于毒化后催化剂,但仍低于新鲜剂,孔径略有降低,表明热处理过程中孔道中的沉积物部分分解,这也是热处理后催化剂活性恢复的重要原因之一. 负载硫酸铵盐及硫化处理后的  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂的比表面积和孔容均低于新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂且高于毒化后催化

剂,孔径大于新鲜剂但略小于毒化后催化剂;由此表明,硫酸铵盐与  $\text{MnSO}_4$  的共同存在是导致新鲜催化剂比表面积、孔容下降和孔体积增大的原因,同时也进一步验证了  $\text{SO}_2$  对  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂脱硝活性影响因素的推断(时博文,2012;高彦杰,2009).

为更加明确不同条件处理下  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂的孔径分布变化,对其进行孔径分布分析,结果如图 4 所示. 对比图 4a、4b 可以看出,毒化后催化剂中 2~5 nm 介孔体积明显低于新鲜剂,与表 1 中的

表 1 不同条件处理后的  $\text{MnO}_{10}$  催化剂的 BET

Table 1 BET of  $\text{MnO}_{10}$  catalysts treated by different conditions

编号	处理	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p / \text{nm}$
$\text{MnO}_{10}\text{-a}$	新鲜催化剂	109.069	0.492	17.102
$\text{MnO}_{10}\text{-b}$	200 °C、 $\text{SO}_2$ 毒化	86.790	0.447	23.624
$\text{MnO}_{10}\text{-c}$	毒化后 Ar 保护气下 300 °C 热处理恢复	90.731	0.481	23.529
$\text{MnO}_{10}\text{-d}$	新鲜催化剂等体积浸渍法负载硫酸铵盐	94.807	0.460	23.462
$\text{MnO}_{10}\text{-e}$	新鲜催化剂在 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、Ar 气氛下预硫化	93.446	0.451	23.615

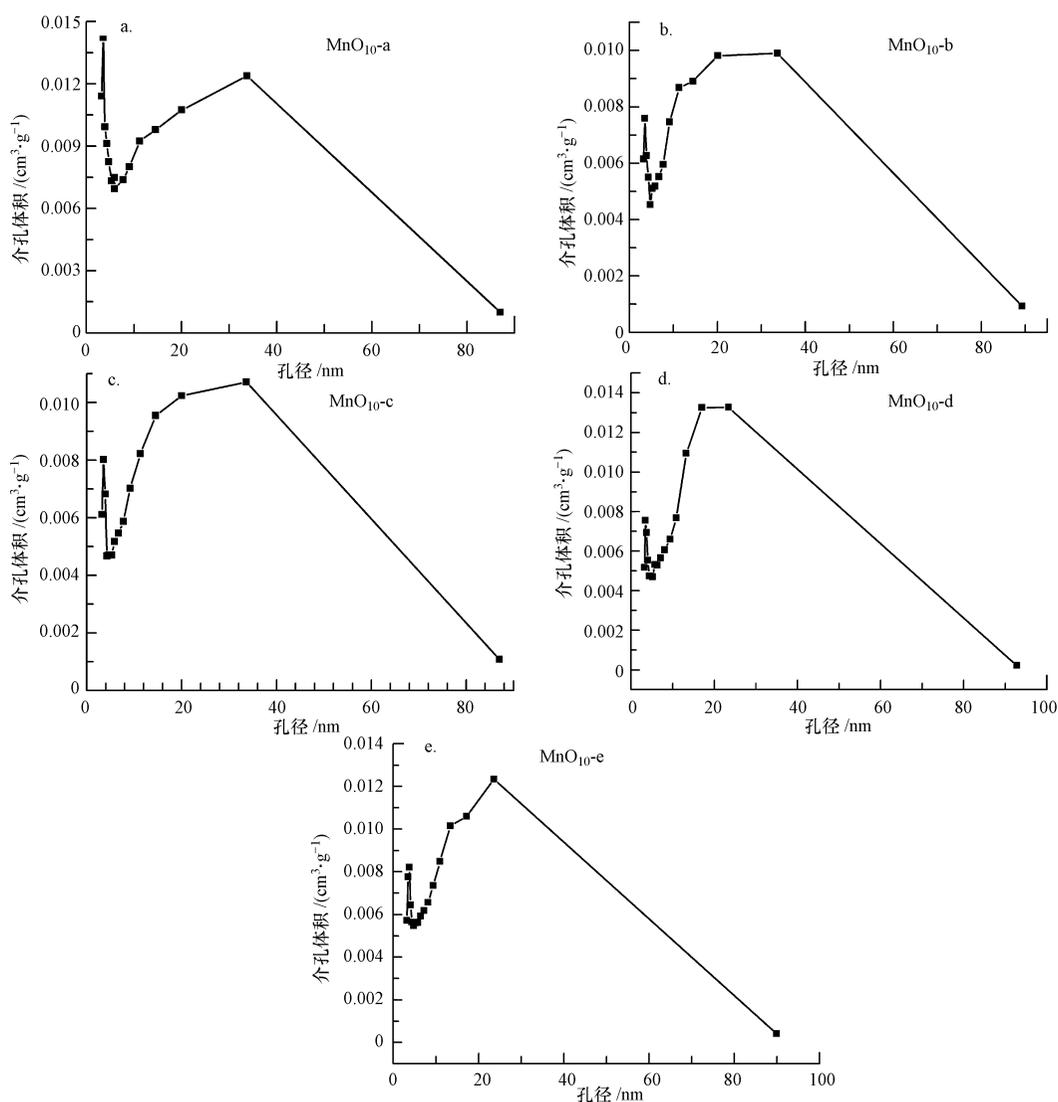


图 4 不同条件处理下的  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂的孔径分布图

Fig. 4 The pore size distribution of  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  catalysts prepared by different conditions

数据分析结果一致;如图 4c 所示,热处理后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂中 2~5 nm 及 20~50 nm 介孔体积均有所增大;从图 4d、4e 所示的孔径分布图也可以看出,介孔体积明显低于新鲜 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂. 综合不同条件处理后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的比表面积、孔径、孔径数据及其孔径分布图,基本可以断定:SO<sub>2</sub> 存在时,催化过程中有硫酸铵盐及 MnSO<sub>4</sub> 生成,附着于催化剂表面,主要堵塞催化剂活性组分周围的 2~5 nm 介孔,降低其脱硝活性,介孔量决定 SCR 活性.

### 3.4 XPS

前文所述,SO<sub>2</sub> 氧化后形成 SO<sub>3</sub> 可能会与催化剂活性组分 MnO<sub>2</sub> 发生反应,或者说 MnO<sub>2</sub> 可能部分的参与了 SO<sub>2</sub> 的氧化,从而形成了不可恢复的 MnSO<sub>4</sub>. 因此,对毒化后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂进行了 XPS 分析,其 Mn 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图如图 5 所示. 在图 5a 的 S 2p 谱图中,S 2p 的单峰在 168.18 eV,等量 S<sup>4+</sup> 和 S<sup>6+</sup> 同时存在时的结合能为 167.5 eV (Roman *et al.*, 1997),毒化后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的 S 2p 谱图中单峰结合能偏移至 168.18 eV (偏移量为 +0.68 eV),结合能越高,表明该元素价态越高. 因此,毒化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂中的 S<sup>6+</sup> 和 S<sup>4+</sup> 同时存在,且 S<sup>6+</sup> 含量高于 S<sup>4+</sup> 含量,以 S<sup>6+</sup> 为主 (Shen *et al.*, 2010),由此可知毒化后的催化剂中的 S 主要以 [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 的形式存在.

图 5b 的 Mn 2p 谱图中,Mn 2p<sub>3/2</sub> 两个 XPS 峰对应的结合能分别为 640.28 与 642.3 eV, Li 等 (2007) 研究发现, MnO<sub>2</sub> 的结合能为 642.3 eV,这说明 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂中 MnO<sub>x</sub> 主要以 MnO<sub>2</sub> 的形式存在,这与之前时博文 (2012) 的研究结果一致. Mn<sup>0</sup> 的结合能为 639.0 eV (Min *et al.*, 2007), Mn<sup>3+</sup> 的结合能为 641.0 eV (Shen *et al.*, 2010), 640.28 eV 介于两者之间,因此推断其为 Mn<sup>2+</sup> 对应的结合能. 从谱图中可以看出, Mn<sup>2+</sup> 的单峰明显高于 MnO<sub>2</sub> 峰位,表明毒化后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂中 Mn<sup>2+</sup> 的含量高于 Mn<sup>4+</sup>,且由 XPS 元素含量分析 (未在文中列出) 可知, Mn<sup>2+</sup> 含量约为 Mn<sup>4+</sup> 含量的两倍,即约 75% 质量分数的活性组分 MnO<sub>2</sub> 被硫酸化. 由此证明, SO<sub>2</sub> 的催化氧化伴随了大部分活性组分 MnO<sub>2</sub> 被还原为 Mn<sup>2+</sup> 的过程,意味着毒化过程中的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂上 MnSO<sub>4</sub> 的形成是确定的. 结合 2.1 节可知,催化剂在含有 SO<sub>2</sub> 气氛中 SCR 脱硝失活后,表面形成的硫酸铵盐可通过适当的热处理得以分解,而 MnSO<sub>4</sub>

则不可恢复,但部分 MnSO<sub>4</sub> 的形成并不对催化剂的 SCR 活性形成显著的不利影响,相反,部分残留的 [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 则有利于催化剂的 SCR 活性.

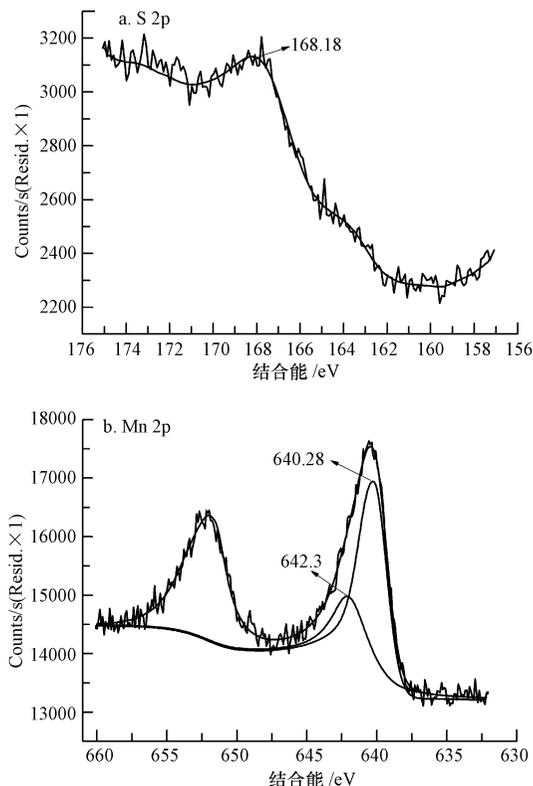


图5 毒化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的 Mn 2p 和 S 2p XPS 谱图  
Fig. 5 XPS spectra of Mn 2p and S 2p for poisoned MnO<sub>10</sub>/PG catalysts

### 3.5 负载硫酸铵盐与硫化后的 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂 SCR 活性评价

为深入研究硫酸铵盐与 MnSO<sub>4</sub> 对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂脱硝活性的影响,分别对负载硫酸铵盐及硫化后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂进行活性评价,结果如图 6 所示. 低温段,较之新鲜 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂,两者脱硝活性均有大幅降低;150 °C 时, MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂载铵后脱硝活性由 78.9% 降至 59%,硫酸化后降至 42.3%;200 °C 时,前者脱硝率由 98.3% 降至 84.8%,后者降至 68.5%,但均高于毒化后催化剂脱硝率. 由此进一步验证了 SO<sub>2</sub> 使 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂低温脱硝活性降低是硫酸铵盐与 MnSO<sub>4</sub> 共同作用的结果. 而 250 °C 时新鲜催化剂与载铵后和硫酸化后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂脱硝率几乎相等,高于 250 °C 时,两者脱硝率甚至远大于新鲜剂. 由此表明:硫酸铵盐与 MnSO<sub>4</sub> 对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的失活都起着至关重要的作用,且温度越高毒化作用越不明显,高于

250 °C 时甚至对催化剂脱硝活性起促进作用. 可以推断, 负载硫酸铵盐后的  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂随着温度升高, 硫酸铵盐逐渐分解为硫酸氢铵, 达到熔点后硫酸氢铵熔化进而升华, 在反应器及催化剂表面形成的酸性氛围促进了  $\text{NH}_3$  的吸附, 且  $\text{NO}$  能与  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  反应生成  $\text{N}_2$ , 从而促进了催化剂的脱硝活性. 而  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂在预硫化过程中一部分  $\text{MnO}_2$  转化为  $\text{MnSO}_4$ , 活性组分减少, 且  $\text{MnSO}_4$  极易吸水, 造成催化剂脱硝率降低; 但 250 °C 以上的高温使硫酸锰失水 (栗海锋等, 2008), 且  $\text{MnSO}_4$  可能对  $\text{NO}$  与  $\text{NH}_3$  的反应具有一定的催化活性, 从而提高了催化剂脱硝率.

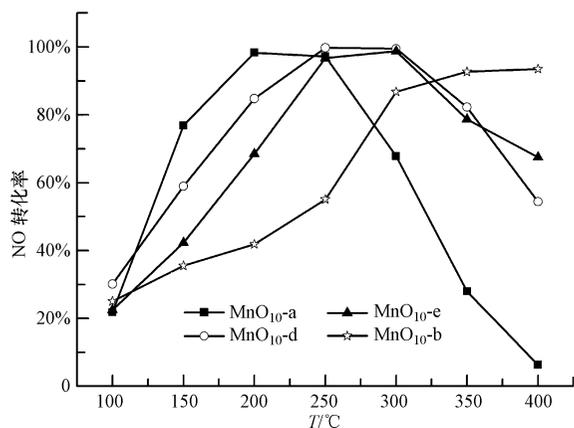


图 6 负载硫酸铵盐及硫化后的  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂活性评价

Fig. 6 The activity evaluation of  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  loaded by ammonium sulfate or under sulfuration

### 3.6 新鲜 $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$ 与热处理后 $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$ 催化剂的程序升温表面反应 (TPSR)

图 7 所示为新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  与热处理活性恢复后  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂的 TPSR 曲线. 图中  $\text{MnO}_{10}\text{-a}$  曲线分别表示 100 ~ 350 °C 时, 新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂在  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}$  与  $\text{Ar}$  (平衡气, 气体总流量为  $350 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 气氛下的脱硝率变化;  $\text{MnO}_{10}\text{-a} + \text{NH}_3$  与  $\text{MnO}_{10}\text{-c} + \text{NH}_3$  曲线分别表示新鲜催化剂与热处理后  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂在 50 °C 下吸附  $\text{NH}_3$  至饱和, 随后切断  $\text{NH}_3$ , 在相同温度、相同气氛下的脱硝率曲线. 图 8 所示为 TPSR 过程中相应的出口  $\text{NO}_2$  体积分数曲线. 可以看出, 50 ~ 350 °C 时在没有吸附  $\text{NH}_3$  的情况下, 新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂脱硝率仅为 20% 左右, 且从 280 °C 开始才有  $\text{NO}_2$  生成, 随着温度升高,  $\text{NO}_2$  出口体积分数逐渐增大, 即有大量  $\text{NO}$  被氧化为  $\text{NO}_2$ ; 而吸附  $\text{NH}_3$  后, 新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂脱硝率大幅上升, 100 °C 时从 5% 升至 40% 以上,

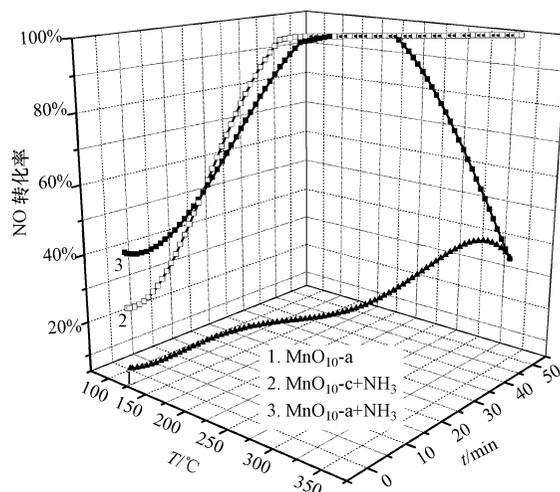


图 7 新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  与热处理后  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  的氨的吸脱附曲线

Fig. 7  $\text{NH}_3$  adsorption and desorption curve for fresh and heated  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  Reaction conditions: heating rate ( $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $V_{\text{NO}} = 6 \times 10^{-4}$ , 3%  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  as balance, total flue rate:  $350 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , GHSV:  $6000 \text{ h}^{-1}$ )

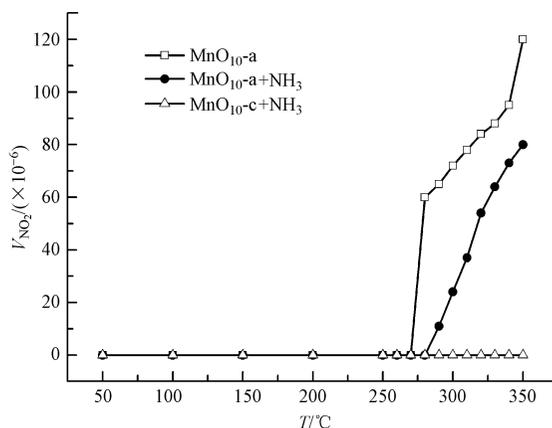


图 8 新鲜  $\text{MnO}_{10}$  与热处理后  $\text{MnO}_{10}$  的氨的脱附过程中  $\text{NO}_2$  出口体积分数

Fig. 8  $\text{NO}_2$  volume fraction of fresh and heated  $\text{MnO}_{10}$  in the process of  $\text{NH}_3$  desorption

230 ~ 270 °C 时脱硝率达 100%, 表明新鲜  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂对  $\text{NH}_3$  的吸附活化能力较强, 与此前时博文 (2012)、刘清雅 (2007) 等对  $\text{NH}_3$  的吸脱附研究结果一致, 270 °C 以后开始逐渐下降. 与此同时, 随着温度升高, 开始有少量的  $\text{NO}_2$  生成, 意味着吸附的  $\text{NH}_3$  已逐渐消耗; 而热处理后  $\text{MnO}_{10}/\text{PG}$  催化剂在 210 °C 脱硝率达 100%, 且直至反应结束仍无下降趋势, 且 TPSR 过程中无  $\text{NO}_2$  生成. 由此可知: 无  $\text{NH}_3$  时, 新鲜催化剂脱除  $\text{NO}$  仅为催化剂本身对  $\text{NO}$  的吸附与氧化; 吸附  $\text{NH}_3$  后,  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  的反应使得

NO<sub>2</sub>的出口体积分数显著降低.在TPSR过程中,热处理后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂脱硝率整体水平高于新鲜剂,同时无出口 NO<sub>2</sub>产生,表明经适当热处理后的催化剂对 NH<sub>3</sub>的吸附活化能力大大增强,从而提高了热处理后 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂的脱硝活性.

#### 4 结论(Conclusions)

1) 低温段,SO<sub>2</sub>对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂脱硝活性起明显抑制作用.SCR过程中,部分 SO<sub>2</sub>被氧化为 SO<sub>3</sub>;NH<sub>3</sub>及 MnO<sub>2</sub>一方面与 SO<sub>3</sub>反应生成硫酸铵盐及 MnSO<sub>4</sub>;另一方面可直接与 SO<sub>2</sub>反应,生成的亚硫酸铵盐,催化剂表面的晶格氧及其气相 O<sub>2</sub>进一步将其氧化为硫酸铵盐,硫酸铵盐与 MnSO<sub>4</sub>附着在催化剂表面,主要堵塞催化剂的介孔,降低其脱硝率,其中硫酸铵盐对催化剂失活起决定性作用.

2) 300 °C 热处理对 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂活性恢复效果显著,其热处理后脱硝活性甚至高于新鲜剂.主要有两方面的原因:一是因为热处理过程中 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>,NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>在高温下进一步熔化升华脱离催化剂表面,使得比表面积部分恢复,且催化剂表面的活性组分 MnO<sub>2</sub>重新裸露出来,参与 SCR 反应;二是热处理后催化剂中残留的 [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>增加了催化剂的表面酸性,增强了催化剂对 NH<sub>3</sub>的吸附活化能力,从而提高了 MnO<sub>10</sub>/PG 催化剂活性.

**责任作者简介:**张先龙(1978—),男,毕业于中国科学院研究生院,合肥工业大学化工学院副教授,硕士生导师,主要从事环保、催化领域的研究. E-mail: zhangxianlong@ yahoo.com.cn.

#### 参考文献(References):

曹忠良,王珍云. 1982. 无机化学反应方程式手册[M]. 长沙:湖南科学技术出版社. 315-317

Chang H Z, Li J H, Chen X Y, *et al.* 2012. Effect of Sn on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for SCR of NO<sub>x</sub> by ammonia; Enhancement of activity and remarkable resistance to SO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Communications*, 27: 54-57

Donovan A P, Balu S U, Panagiotis G S. 2004. 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 Catalysts*, 221: 421-431

高彦杰. 2009. 低温选择性催化还原脱硝催化剂的制备及性能研究 [D]. 南京:南京理工大学. 40-46

黄海凤,俞河,张峰,等. 2011. 低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原脱硝催化剂 Mn<sub>1</sub>Fe<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>/TiO<sub>2</sub>抗硫再生性能研究[J]. *中国电机工程学*

报,31(35): 29-30

姜伟平. 2012. 改性凹凸棒石干法烟气脱硫性能的研究 [D]. 合肥:合肥工业大学. 35-45

Kijlstra W S, Biervliet M, Eduard K Poels, *et al.* 1998. Deactivation by SO<sub>2</sub> of MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures [J]. *Appl Catal B*, 16: 327-336

Li J H, Chang H Z, Ma L, *et al.* 2011. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts—A review [J]. *Catalysis Today*, 175(1): 147-156

李金虎,张先龙,陈天虎,等. 2010. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸脱附[J]. *催化学报*, 31(4): 454-459

Li J H, Chen J J, Rui K, *et al.* 2007. Effects of precursors on the surface of Mn species and the activities for NO reduction over MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Catalysis Communication*, 8: 1896-1900

刘清雅,刘振宇,李成岳. 2007. NH<sub>3</sub>在选择性催化还原过程中的吸附与活化[J]. *催化学报*, 27(7): 636-646

刘炜,童志权,罗婕. 2006. Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒性性能 [J]. *环境科学学报*, 26(8): 1240-1245

Min K, Eun D P, Ji M K, *et al.* 2007. Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures [J]. *Appl Catal A*, 327: 261-269

Qi G S, Yang R T. 2003. 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)*, 44(3): 217-225

Roman E, Segovia J L D, Martin-Gago J A, *et al.* 1997. Study of the interaction of SO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> (110) surface [J]. *Vacuum*, 48: 597-600

Shen B X, Liu T. 2010. Deactivation of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub>/ACF Catalysts for Low-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR in the Presence of SO<sub>2</sub> [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 26(11): 3009-3015

时博文. 2012. 凹凸棒石负载过渡金属氧化物低温 SCR 脱硝催化剂的制备与表征 [D]. 合肥:合肥工业大学. 40-52

粟海峰,高家利,文衍宣,等. 2008. MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 热解制备四氧化三锰反应动力学 [J]. *化工学报*, 59(2): 359-365

王辉,赵秀阁,肖文德,等. 2001. NO 在负载型金属氧化物催化剂上的氧化反应机理 [J]. *华东理工大学学报*, 27(1): 6-10

Wu Z B, Jin R B, Wang H Q, *et al.* 2009. Effect of ceria doping on SO<sub>2</sub> resistance of Mn/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Catal Commun*, 10(6): 935-939

Xu W Q, He H, Yu Y B. 2009. Deactivation of a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst by SO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *J Phys Chem C*, 113(11): 4426-4432

于国峰,韦彦斐,金瑞奔,等. 2012. Mn-Ce-Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂低温脱硝活性研究 [J]. *环境科学学报*, 32(7): 1743-1749

张峰. 2010. 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

张文山,石朝军,杨先贵,等. 2009. SO<sub>2</sub> 还原 MnO<sub>2</sub> 矿制取硫酸锰的研究 [J]. *中国锰业*, 27(4): 7-8, 24

Zhang X L, Shi B W, Wu X P, *et al.* 2012. A novel MnO<sub>x</sub> supported palygorskite SCR catalyst for lower temperature NO removal from flue gases [J]. *Advanced Materials Research*, 356: 975-978