

于国峰,顾月平,金瑞奔. 2013. Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温脱硝催化剂的抗硫性研究[J]. 环境科学学报, 33(8): 2149-2157

Yu G F, Gu Y P, Jin R B. 2013. Effects of SO<sub>2</sub> on the low-temperature SCR Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(8): 2149-2157

# Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温脱硝催化剂的抗硫性研究

于国峰<sup>1</sup>, 顾月平<sup>1</sup>, 金瑞奔<sup>2,\*</sup>

1. 浙江浙能长兴发电有限公司, 湖州 313000

2. 浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007

收稿日期: 2012-09-04

修回日期: 2012-11-11

录用日期: 2012-11-11

**摘要:** 在低温选择性催化还原(SCR)反应条件下考察了烟气残余 SO<sub>2</sub> 对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂选择性催化还原活性的影响, 同时对 SO<sub>2</sub> 的影响机理进行了探讨. 结果发现, Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 SO<sub>2</sub> 反应气氛中失活很快, 硫酸盐的沉积和活性组分的硫酸化是催化剂失活的重要原因; Ce 的加入可以有效地抑制催化剂活性组分的硫酸化, 同时还能降低硫酸盐在催化剂表面的稳定性, 从而可以提高催化剂的抗硫性.

**关键词:** 选择性催化还原(SCR); Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂; 抗硫性

文章编号: 0253-2468(2013)08-2149-09

中图分类号: X511, 0643.3

文献标识码: A

## Effects of SO<sub>2</sub> on the low-temperature SCR Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts

YU Guofeng<sup>1</sup>, GU Yueping<sup>1</sup>, JIN Ruiben<sup>2,\*</sup>

1. Zhejiang Energy Changxing Power Station, Huzhou 313000

2. Zhejiang Environmental Science and Design Institute, Hangzhou 310007

Received 4 September 2012;

received in revised form 11 November 2012;

accepted 11 November 2012

**Abstract:** Under conditions of low temperature SCR reaction, the effects of SO<sub>2</sub> on the SCR activity of Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts as well as its mechanism were investigated in detail in this paper. It was found that Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst would deactivate quickly in the SO<sub>2</sub> reaction atmosphere. The deposition of ammonium sulfate species on catalyst surface and the sulfation of catalyst active phase were proven to be the main reasons for the catalyst deactivation in the presence of SO<sub>2</sub> during SCR reaction. The addition of Ce could effectively inhibit the sulfation of catalyst active phase and decrease the stability of the formed sulfate species.

**Keywords:** selective catalytic reduction (SCR); Mn-Ce-Co/TiO<sub>2</sub> catalyst; SO<sub>2</sub> tolerance

### 1 引言(Introduction)

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)会引起酸雨、光化学烟雾等一系列环境问题, 是主要的空气污染物之一, 也是目前大气环境保护的重点和难点(Qi *et al.*, 2003; Eigenmann *et al.*, 2006). 选择性催化还原(Selective catalytic reduction, SCR)脱硝是目前世界上最主流的烟气脱硝技术, 其中, 催化剂是技术的核心. 但由于电厂燃煤烟气经脱硫后仍含有低浓度的 SO<sub>2</sub>, 在低温 SCR 反应条件下对催化剂有很强的毒化作用, 而目前对 SO<sub>2</sub> 的毒化机理却有着不同的认识: Xie 等

(2004)认为 SO<sub>2</sub> 的毒化作用主要是由于 NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在低温有氧条件下会在催化剂表面生成硫酸铵, 从而堵塞催化剂的活性位使其失活; Kijlstra 等(1998)认为, MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 SO<sub>2</sub> 存在下的快速失活是由于催化剂脱硝活性中心 Mn 氧化物被硫化生成 MnSO<sub>4</sub>, 从而导致了催化剂失活.

目前, 国内外有关低温 SCR 催化剂的研发主要集中在过渡金属氧化物上, 以 Mn、Co、Cu 为活性组分的较多(Kato *et al.*, 1981; Peña *et al.*, 2004). 研究表明, 低温催化活性最好的金属为 Mn, 其载体主要有 TiO<sub>2</sub>、分子筛、活性炭、SiO<sub>2</sub> 等, 其中, TiO<sub>2</sub> 为

基金项目: 浙江省环境污染控制重点实验室资助项目

Supported by the Funding Project of Zhejiang Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control Technology

作者简介: 于国峰(1986—), 男, E-mail: fengfengyu007@163.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: 584603317@qq.com

Biography: YU Guofeng(1986—), male, E-mail: fengfengyu007@163.com; \* Corresponding author, E-mail: 584603317@qq.com

现有良好的中温催化剂载体,可降低催化剂表面硫酸盐的稳定性,使活性组分在其表面处于高度分散状态;同时具有很好的储氧功能,可增加反应过程中催化剂表面氧的浓度,增加催化剂的催化活性 (Hellman *et al.*, 2009).

基于 Mn 氧化物优异的低温脱硝活性和 TiO<sub>2</sub> 载体的稳定性 (Jin *et al.*, 2010), 本文主要研究以 Mn 为活性组分、纳米 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂的低温抗硫性能, 考察 Ce 的掺杂对 Mn-Ti 系低温 SCR 催化剂抗 SO<sub>2</sub> 毒化性的影响。

## 2 实验 (Experimental)

### 2.1 催化剂制备

溶胶-凝胶法制备 Mn/TiO<sub>2</sub> 和金属元素 Ce 掺杂改性的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂. 将钛酸正丁酯、乙醇、水、乙酸及硝酸锰在室温下以一定比例进行混合, 经搅拌、静置、烘干、焙烧等过程, 制备的催化剂表示为 Mn(*x*) - M(*y*)/TiO<sub>2</sub>, 其中, *x* 表示 Mn/Ti 的物质的量比, *M* 表示掺杂金属, *y* 表示 M/Ti 的物质的量比。

### 2.2 催化剂活性及抗硫性测试

低温 SCR 脱硝实验装置如图 1 所示. 低温 SCR 反应在固定床反应器中进行, 各种反应气体的气源分别为 NH<sub>3</sub> 标气、NO 标气、SO<sub>2</sub> 标气及空气, 反应以 N<sub>2</sub> 作为平衡气体, 各种气体从压缩钢瓶出来后由质量流量计控制, 本催化反应典型的条件为: 800 × 10<sup>-6</sup> NO、800 × 10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>、100 × 10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub>、3% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为载气, 空速为 40000 h<sup>-1</sup>.

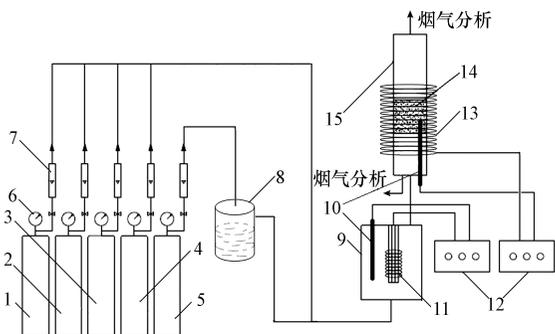


图 1 实验装置示意图 (1. 压缩空气钢瓶, 2. NH<sub>3</sub> 标气钢瓶, 3. NO 标气钢瓶, 4. SO<sub>2</sub> 标气钢瓶, 5. N<sub>2</sub> 纯气钢瓶, 6. 减压阀, 7. 质量流量计, 8. 水汽发生装置, 9. 气体预热混合器, 10. 热电偶, 11. 加热丝, 12. 温控仪, 13. 加热炉, 14. 催化剂, 15. SCR 反应器)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

使用美国热电公司的氮氧化物分析仪

(Thermo, Model 42i-HL) 和德图公司的烟气分析仪 (Testo T335) 测进出口 NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和 O<sub>2</sub> 的浓度; 使用美国热电公司的 SO<sub>2</sub> 分析仪 (Thermo, Model 43i-HL) 测进出口 SO<sub>2</sub> 浓度。

### 2.3 催化剂表征

催化剂样品的比表面积、孔径分布及孔容等通过 Micromeritics ASAP 2020 型吸附仪测定, 其中, 比表面积通过 BET 方法计算, 孔径分布通过对 N<sub>2</sub> 脱附等温线测定并使用 BJH 方法计算; X 射线衍射 (XRD) 表征采用 X-PertPor MPD 型 X 射线衍射仪, 扫描范围 10 ~ 90°. 催化剂样品的表面状态和原子组成通过 Thermo ESCALAB 250 型 X-射线表面光电电子能谱仪 (XPS) 测定. TG-DSC 研究采用德国耐驰公司的 Netzsch-STA-409 热重分析仪进行测定. 催化剂表面基团变化通过原位漫反射红外 DRIFT 实验测定, 实验在 Nicolet 6700 红外光谱仪上进行。

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 SO<sub>2</sub> 对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂 SCR 活性的影响

SO<sub>2</sub> 对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 这两个催化剂低温 SCR 活性的影响如图 2 所示. 由图可知, SO<sub>2</sub> 的存在对 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有明显的毒化作用, 其 NO 去除率在 SO<sub>2</sub> 的作用下在 6.5 h 内即从 93% 下降至 30%, 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在相同的实验条件相同时间内仍然能够保持近 84% 的 NO 去除率. 该结果表明在 Mn/TiO<sub>2</sub> 中添加适量的 Ce 可以有效地提高

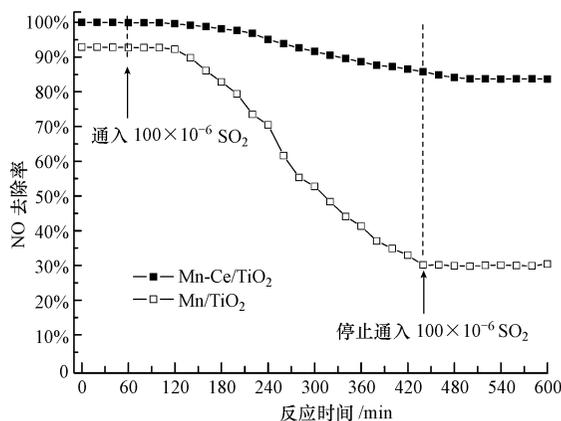


图 2 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中的 SCR 活性 ([NH<sub>3</sub>] = [NO] = 800 × 10<sup>-6</sup>, [O<sub>2</sub>] = 7%, [SO<sub>2</sub>] = 100 × 10<sup>-6</sup>, [H<sub>2</sub>O] = 3%, N<sub>2</sub> 作载气, 空速 40000 h<sup>-1</sup>, 反应温度 150 °C)

Fig. 2 SCR activities of Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> in the presence of SO<sub>2</sub>

催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 毒化性能. 当停止通入 SO<sub>2</sub> 后两个催化剂的活性都保持不变, 但均不能回到刚开始的水平.

### 3.2 SO<sub>2</sub> 对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂物化特性的影响

**3.2.1 BET 和 SEM 表征分析** 为考察反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂比表面积、孔容及表面形貌等物理特性的变化并与催化剂活性变化情况相联系, 对此进行了 BET 和 SEM 测试. 表 1 列出了反应前后催化剂的物理性质指标, 发现反应后 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 BET 比表面积和孔容都迅速下降, 分别从 125 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 28 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> 下降至 42 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 12 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>; 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面积和孔容虽也下降, 但下降程度远小于 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂. 表明 Ce 的加入可以有效地抑制催化剂在含硫气氛中反应时比表面积和孔容的损失.

表 1 反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的物理性质变化  
Table 1 Physical property of fresh and used Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts

催化剂	比表面积 /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容 /(10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 /nm
Mn/TiO <sub>2</sub> (反应前)	125	28	7.3
Mn/TiO <sub>2</sub> (反应后)	42	12	6.4
Mn-Ce/TiO <sub>2</sub> (反应前)	157	33	6.7
Mn-Ce/TiO <sub>2</sub> (反应后)	103	20	6.5

图 3 显示了反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径分布, 可以看出, Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径主要分布在 6 ~ 10 nm 之间, 这些孔道在反应后绝大部分消失; 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径分布更宽, 在 3 ~ 10 nm 之间都有一定数量的孔分布, 该催化剂在 6 ~ 10 nm 之间的部分孔道在反应后也大大减少, 但 3 ~ 6 nm 之间的孔道在反应后仍然大量存在, 可继续为反应提供活性点位, 保证催化剂的活性.

为进一步研究催化剂反应前后表面形貌的变化, 对催化剂进行了 SEM 表征分析, 结果如图 4 所示. 未反应前, Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的表面均比较光滑和均匀, 当在含硫气氛中反应后, 两个催化剂表面都生成了很多白色沉淀颗粒 (物质成分通过后面的 XRD 和 XPS 表征结果来确定); Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面这些白色颗粒的数量和密度要明显高于 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 并且其表面在反应后还生成了许多灰色突起状物质 (物质成分通过后面的

XRD 和 XPS 表征结果来确定), 催化剂表面变得凹凸不平, 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面在反应后则没有发生这个变化.

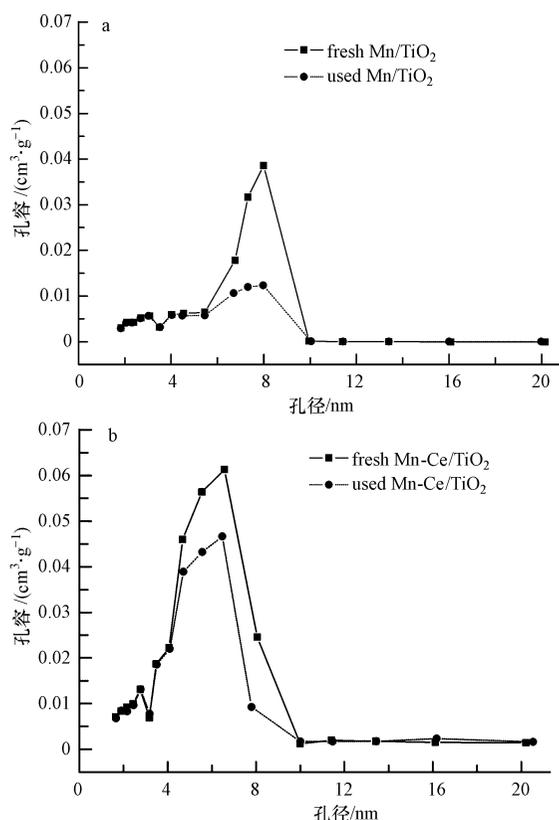


图 3 反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> (a) 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> (b) 催化剂的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of fresh and used Mn/TiO<sub>2</sub> (A) and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> (B) catalysts

**3.2.2 XRD 和 XPS 表征分析** SEM 的测试结果 (图 4) 表明, Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中反应后表面会生成物质. 为确定这些物质的种类, 对反应前后的催化剂分别进行了 XRD 和 XPS 表征分析, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 未反应的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂其 XRD 图谱含有 2 种类型的 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿和金红石) 及 MnTiO<sub>3</sub> (PDF#29-0902) 对应的峰; 反应后其 XRD 在 15.37°、18.80° 和 20.40° 处生成了几个新的峰, 前两个峰归属于 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (PDF#18-1406), 而后一个峰则是由 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (PDF#40-0660) 引起的. 而在未反应的 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上, 其 XRD 图谱只含有锐钛矿的峰, 而没有 MnTiO<sub>3</sub> 这个晶体对应的峰, 这可能是由于 Ce 的加入使催化剂的活性组分 (MnO<sub>x</sub>) 更加均匀地分布在 TiO<sub>2</sub> 载体上, 从而使结晶度变差; 反应后 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱上没有形成新的峰, 说明该催化剂在反

应后并没有生成晶体状的硫酸盐物质,或者其表面 硫酸盐的量很少,超出了 XRD 的检测范围.

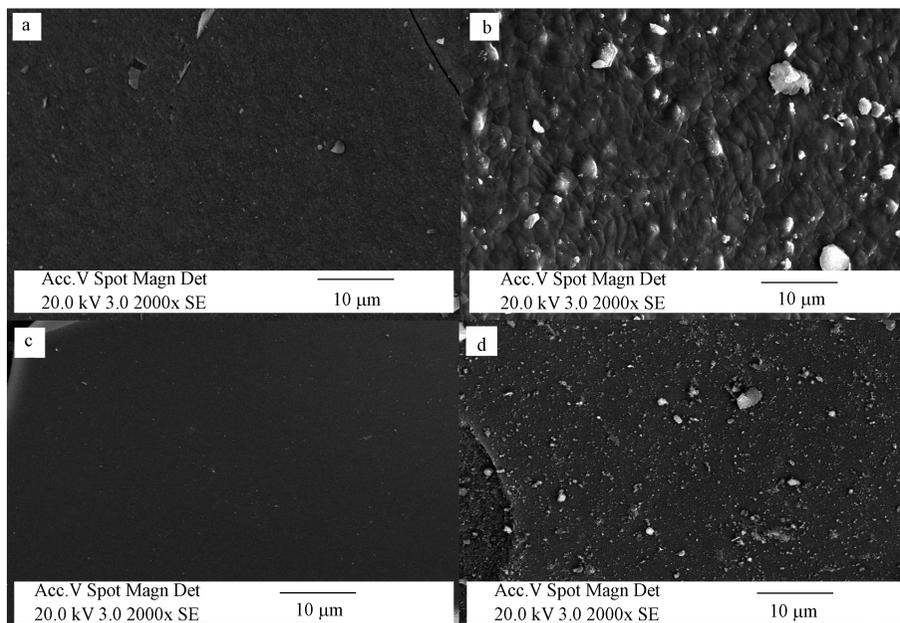


图 4 反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图谱 (a. 未反应的 Mn/TiO<sub>2</sub>, b. 反应后的 Mn/TiO<sub>2</sub>, c. 未反应的 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>, d. 反应后的 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>)

Fig. 4 SEM micrographs of fresh and SO<sub>2</sub> poisoned catalysts (a. fresh Mn/TiO<sub>2</sub>, b. used Mn/TiO<sub>2</sub>, c. fresh Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>, d. used Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>)

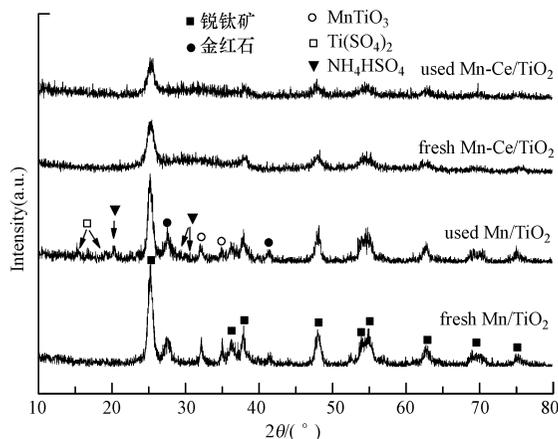


图 5 反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 X 射线衍射图谱 (XRD) 图谱

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> before and after SCR reaction

XPS 图谱用以确定反应前后催化剂表面元素形态和含量,表 2 列出了反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的表面各元素含量.可以看出,两个催化剂反应后表面 Ti 和 Mn 的含量都有一定程度的降低,并且可以检测到一定含量的 S 元素.其中, Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 Mn 和 Ti 元素的降低量和 S 元素的增加量均高于 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂.

表 2 反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的表面元素含量

Table 2 Surface atomic concentrations of Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> before and after SCR reaction

催化剂	表面元素含量				
	Mn	Ti	Ce	O	S
Mn/TiO <sub>2</sub> (反应前)	8.9%	21.7%	—	69.4%	—
Mn/TiO <sub>2</sub> (反应后)	5.9%	16.8%	—	73.5%	3.8%
Mn-Ce/TiO <sub>2</sub> (反应前)	11.8%	17.2%	4.9%	66.1%	—
Mn-Ce/TiO <sub>2</sub> (反应后)	10.7%	15.8%	4.3%	68.2%	1.0%

图 6a 显示了各种催化剂的 Mn 2p 轨道 XPS 能谱图.从图中可以发现, Mn 2p 轨道的 XPS 能谱包含了两个主峰,其中, Mn 2p<sub>1/2</sub> 的峰出现在 653.3 eV 处,而 Mn 2p<sub>3/2</sub> 的峰出现在 641.7 eV 处,对应于 Mn(3+) 和 Mn(4+) 共存的混合价态 (Zhang *et al.*, 2007), Mn(4+) 占较大比例. Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 轨道 XPS 峰在含硫气氛中反应后向高电子结合能方向产生偏移 (电子结合能变大 0.7 ~ 0.8 eV), 这种偏移很有可能是由于 Mn 元素的硫酸化所引起的, 这种类似的现象以前在硫酸化的 Pd 和 Zr 催化剂上被报道过 (Venezia *et al.*, 2009; Reddy *et al.*, 2002). 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 能谱图并未发生这种偏移, 说明掺杂 Ce 元素可能会有效地抑制催化剂表面 MnO<sub>x</sub> 的硫酸化.

对催化剂 Ti 元素 2p 轨道的能谱图也进行了分析,结果如图 6b 所示. 其中,每个催化剂在 458.6 和 464.3 eV 处均有两个 XPS 峰,对应于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 轨道,这两个峰的存在说明催化剂主要是以 Ti(4+) 形式存在 (Reddy *et al.*, 2006). Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中反应后,其 Ti 2p 轨道的 XPS 图谱在 459.9 eV 处出现了一个隆起的峰,该峰出现的位置和 Reddy 等 (2002) 报道的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 上面的 Ti 2p 的 XPS 峰非常接近,结合图 5 的 XRD 的测试结果,认为这个隆起的峰很可能是由

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 引起的. 而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 Ti 2p 轨道的 XPS 能谱图上却没有出现该隆起的峰,说明 Ce 的加入可以防止催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的硫酸化.

图 6c 显示了催化剂反应后 S 2p 轨道的 XPS 能谱图,其中,168.5 eV 处的峰是由于表面的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 引起的,而 169.2 和 169.7 eV 这两处的峰则对应于表面的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Romano *et al.*, 2005). Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂反应后其表面的硫酸盐和亚硫酸盐浓度均高于 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂反应后的情况,这也与表 2 中的结果相吻合.

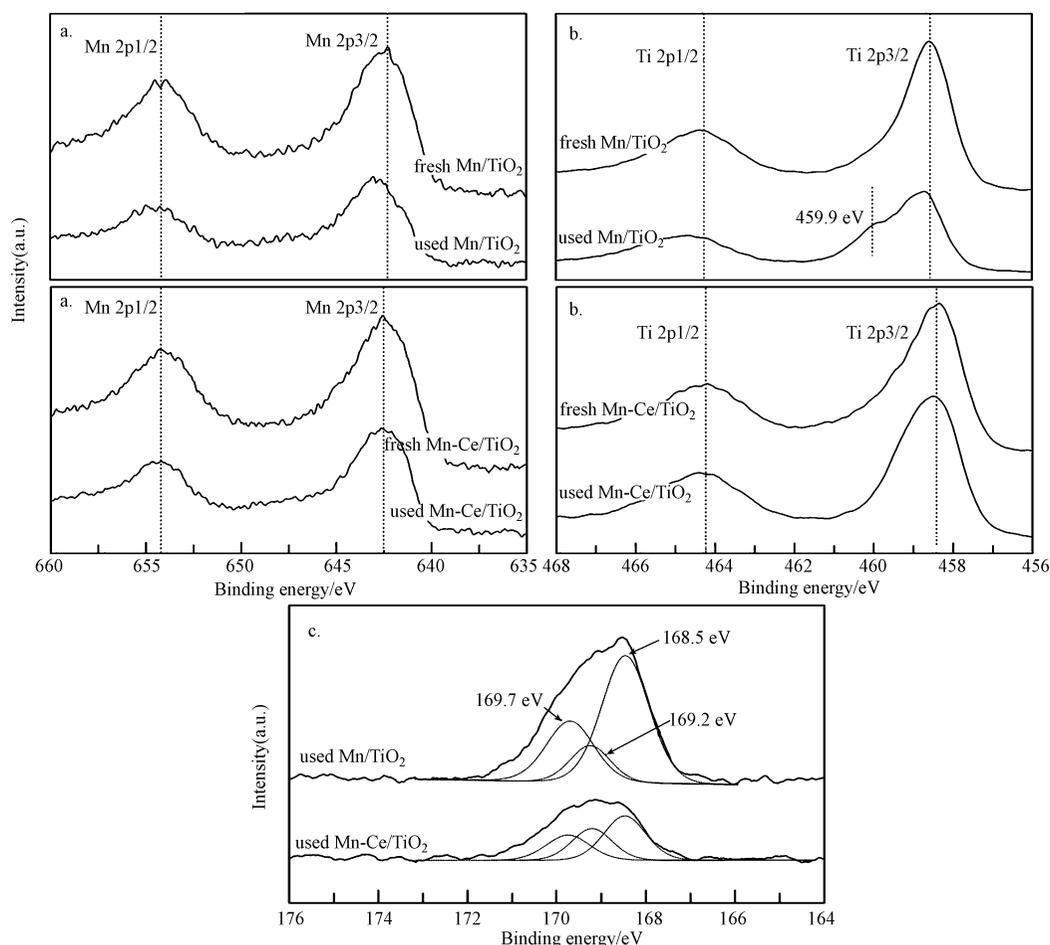


图 6 含硫条件下反应前后 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 图谱变化 (a. Mn 2p, b. Ti 2p, c. S 2p)

Fig. 6 XPS spectra for Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> before and after SCR reaction in the presence of SO<sub>2</sub> (a. Mn 2p, b. Ti 2p, c. S 2p)

3.2.3 硫酸盐在 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的稳定性研究 为考察 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中反应后其表面沉积的硫酸盐、硫酸盐的稳定性,对催化剂进行水洗再生处理(催化剂放入去离子水中反复水洗多次后放入烘箱内 105 °C 下烘 12 h,然后取出进行 SCR 活性实验),结果如图 7 所示. Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性在反应后为 30%

左右(图 2),该催化剂经水洗后活性恢复至 63%,而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在水洗后其活性则可以恢复到 95% 以上(图 7). 说明沉积在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的硫酸盐大部分都可以被水洗除去,而 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中反应后其表面上存在着不少不能被洗去的硫酸盐.

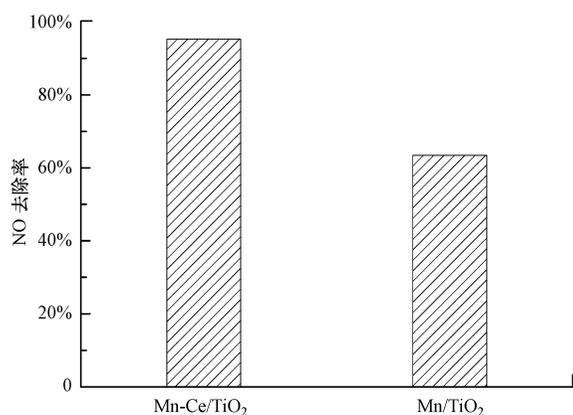


图7 在含硫气氛中反应后的 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂经水洗再生后的 NO 去除率(反应温度 150 °C, [NH<sub>3</sub>] = [NO] = 800 × 10<sup>-6</sup>, [O<sub>2</sub>] = 3%, N<sub>2</sub> 载气, 空速 40000 h<sup>-1</sup>)

Fig. 7 NO conversions of regenerated Mn/TiO<sub>2</sub> and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts by water washing (Reaction temperature 150 °C, [NH<sub>3</sub>] = [NO] = 800 × 10<sup>-6</sup>, [O<sub>2</sub>] = 3%, [H<sub>2</sub>O] = 3%, N<sub>2</sub> balance, GHSV 40000 h<sup>-1</sup>)

为考察硫酸盐在 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化

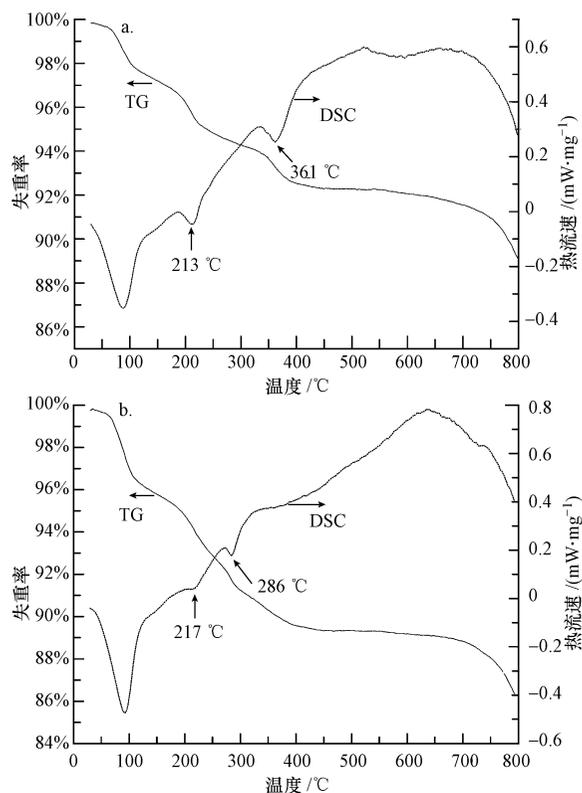


图8 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 沉积于 Mn/TiO<sub>2</sub> (a) 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> (b) 催化剂时的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 8 TG and DSC curves of NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> deposited on Mn/TiO<sub>2</sub> (a) and Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> (b) catalysts

剂上热稳定性的差异,将 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 沉积在这两个催化剂表面然后进行 TG-DSC 实验,结果如图 8 所示. 由图 8a 可知, Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TG 曲线上有 3 个明显的失重台阶, DSC 曲线上则有 3 个对应的放热峰,第一个峰出现在 90 °C 左右,是由水的蒸发引起的(Jin *et al.*, 2010), NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 的分解所引起的放热峰分别出现在 213 和 361 °C 处. Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 DSC 曲线上也有 3 个类似的峰(图 8b),但 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 在其表面分解所形成的两个 DSC 峰出现的位置有所不同,分别在 217 和 286 °C 处,第 2 个峰出现的温度要远低于其在 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的出峰温度,说明硫酸盐在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的热稳定性要远低于其在 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂上,即 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的硫酸盐在较低的温度下就能发生分解反应.

### 3.3 SO<sub>2</sub> 对 NH<sub>3</sub> 在 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 表面吸附的影响

以上比较了反应过程生成的硫酸盐对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的不同影响,本节将通过原位红外实验考察 SO<sub>2</sub> 对 SCR 反应中 NH<sub>3</sub> 在 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 这两个催化剂上吸附和反应能力的影响. 在图 9 和图 10 中,先在含氧气氛中往催化剂反应体系内通入 100 × 10<sup>-6</sup> 的 SO<sub>2</sub> 预处理 30 min,之后只通载气 He 吹扫 30 min,以扫描样品得到红外图谱作为背景图谱;然后通入 NH<sub>3</sub> 观察其在预处理后的催化剂上的吸附情况(图 9b 和图 10b),对 NH<sub>3</sub> 在未处理 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的吸附情况也进行原位红外扫描,将其结果作为参照(图 9a 和图 10a). 在图 9a 中,当 NH<sub>3</sub> 吸附在未经处理的 Mn/TiO<sub>2</sub> 表面时,930、966、1168、1456、1598、1687、3143、3256 和 3334 cm<sup>-1</sup> 等处形成一系列的红外峰,其中,1168、1229、1598 cm<sup>-1</sup> 处的几个峰是由催化剂 Lewis 酸性位上吸附的 NH<sub>3</sub> 振荡所引起的(Xu *et al.*, 2009; Tufano *et al.*, 1993),而 1456 和 1687 cm<sup>-1</sup> 处这两个较弱的峰归属于催化剂 Brönsted 酸性位上吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 振荡(Pena *et al.*, 2004; Matralis *et al.*, 1995),930 和 966 cm<sup>-1</sup> 这两个峰则是由催化剂表面弱吸附的 NH<sub>3</sub> 及气相中的 NH<sub>3</sub> 振荡所引起的. 在高波数段,3143 和 3256 cm<sup>-1</sup> 这两个峰归属于催化剂 Lewis 酸性位上吸附的 NH<sub>3</sub> 对称型伸缩振动( $\nu_s(\text{NH}_3)$ ),而 3350 cm<sup>-1</sup> 处的峰则是由催化剂 Lewis 酸性位上吸附的 NH<sub>3</sub> 非对称型伸缩振动引起的( $\nu_{as}(\text{NH}_3)$ )(Centeno *et al.*, 2001; Lietti

*et al.*, 1998). 在经 SO<sub>2</sub> 预处理的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂上 (图 9b), NH<sub>3</sub> 则主要吸附在催化剂 Brønsted 酸性位上. 与图 9a 相比, 1168 和 1229 cm<sup>-1</sup> 两处的峰完全消失, 1598 cm<sup>-1</sup> 处的峰大大减弱, 这些峰都是对应于 Lewis 酸性位上吸附的配位态 NH<sub>3</sub>; 而 1456 和

1687 cm<sup>-1</sup> 处这两个对应于 Brønsted 酸性位上吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的红外峰有所增强, 尤其是 1456 cm<sup>-1</sup> 这个峰和图 9a 相比大大增强. 该结果表明经过 SO<sub>2</sub> 预处理的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂其表面的 Lewis 酸性位基本消失, 而 Brønsted 酸性位则大大加强.

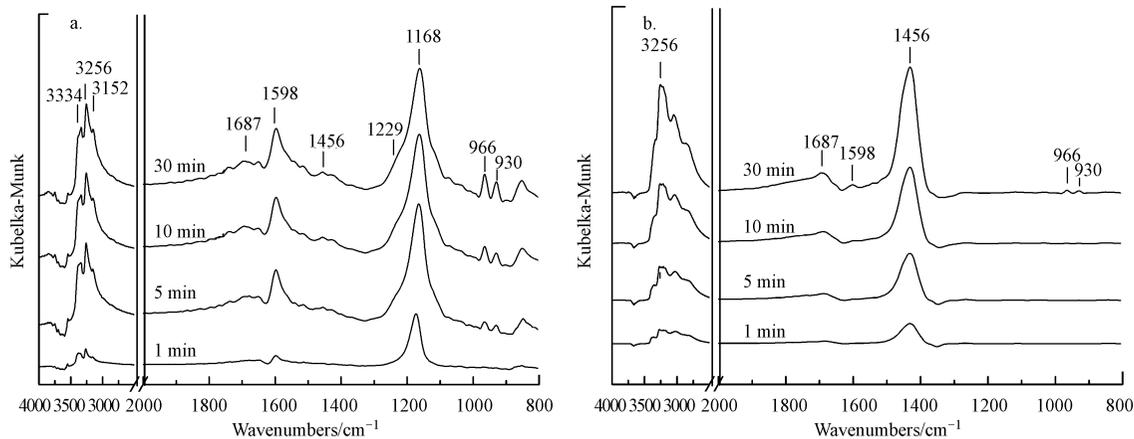


图 9 未处理的 (a) 和经 SO<sub>2</sub> 预处理 (b) 的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 150 °C 下吸附 NH<sub>3</sub> 不同时间后的 DRIFT 图谱

Fig. 9 DRIFT spectra of NH<sub>3</sub> adsorption on fresh (a) and SO<sub>2</sub>-pretreated (b) Mn/TiO<sub>2</sub> for various times at 150 °C

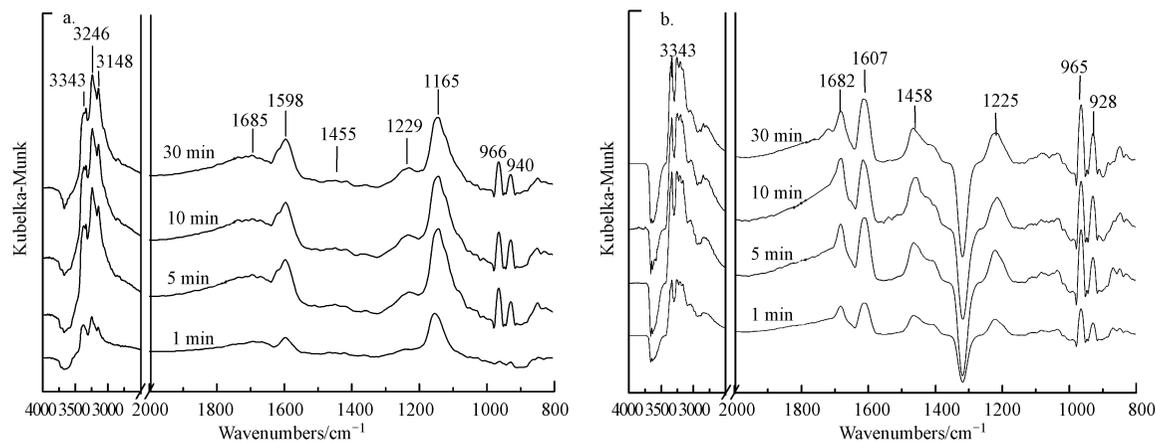


图 10 未处理的 (a) 和经 SO<sub>2</sub> 预处理 (b) 的 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 150 °C 下吸附 NH<sub>3</sub> 不同时间后的 DRIFT 图谱

Fig. 10 DRIFT spectra of NH<sub>3</sub> adsorption on fresh (a) and SO<sub>2</sub>-pretreated (b) Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> for various times at 150 °C

如图 10a 所示, 1168、1229、1455、1598 和 1688 cm<sup>-1</sup> 处的峰也都可以被观测到, 在经 SO<sub>2</sub> 预处理的 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上 (图 10b) 对应于 Brønsted 酸性位上吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 所形成的红外峰也大大加强 (1682 和 1458 cm<sup>-1</sup>); 但该催化剂上的 Lewis 酸性位并没有完全消失, 1607 和 1225 cm<sup>-1</sup> 这两个对应于催化剂 Lewis 酸性位上吸附的 NH<sub>3</sub> 的红外峰在图 10b 中仍然存在. 该结果表明 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 SO<sub>2</sub> 作用下其表面 Lewis 酸性位的损失可以得到有效的抑制.

### 3.4 SO<sub>2</sub> 对 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂毒化作用机理研究

综合上述研究结果发现, SO<sub>2</sub> 引起 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的失活主要是通过以下几方面的作用来实现的: 首先, 在含氧气氛中, SO<sub>2</sub> 会和 NH<sub>3</sub> 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, 该硫酸盐在 200 °C 下不会分解, 因此, 在低温 SCR 反应中会不断地沉积在催化剂表面, 堵塞催化剂表面的孔道, 大大减少催化剂的有效比表面积和孔容, 从而引起催化剂活性的降低; 此外, 原位红外实验的研究结果表明, SO<sub>2</sub> 的存在会引起

Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 Lewis 酸性位的大量消失(如图 9 中 1168、1229 和 1598 cm<sup>-1</sup> 这几个红外峰),因此, NH<sub>3</sub> 在其表面的吸附和活化将受到很大程度的影响, SCR 反应将会大大受阻;另外,再生实验的结果(图 7)也证实了在 SCR 反应过程中 SO<sub>2</sub> 的存在会使 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂上形成很多不可被水洗去的硫酸盐。

而在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上,由于 Ce 的加入会在催化剂上形成 Mn-Ce 固溶体,从而大大增强催化剂表面的 Lewis 酸性,因此, NH<sub>3</sub> 在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的吸附能力将大大加强,而 SO<sub>2</sub> 的吸附则会相应地被减弱。此外,根据 Peralta 等(2006)的报道, Ce 的存在会对催化剂表面的其他组分的硫酸化起到一个保护作用。由于 Ce 上含有很多电子空穴,会优先吸附 SO<sub>2</sub> 从而减少 SO<sub>2</sub> 对催化剂表面活性组分 MnO<sub>x</sub> 的硫酸化和 Lewis 酸性位的损失。因此,从原位红外图谱中发现,在 SO<sub>2</sub> 的作用下 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上面尽管会形成硫酸盐并增加催化剂表面的 Brönsted 酸性,但其表面仍然存在不少 Lewis 酸性位,可以继续保证 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附和活化。尽管 NO 的吸附在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上也被 SO<sub>2</sub> 大大抑制了,但 Lewis 酸性位上吸附的配位态 NH<sub>3</sub> 可以和气相中的 NO 发生 SCR 反应,一定程度上保证了催化剂的活性。综上所述, Ce 的加入对催化剂 Lewis 酸性位损失的抑制可以有效地提高催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 毒化作用。

此外,图 6、7 和 8 中再生实验、原位红外和 TG-DSC 实验的结果表明,硫酸盐在 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的稳定性要低于其在 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的稳定性。因此,在 SCR 反应过程中, Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 表面硫酸盐的沉积量要低于 Mn/TiO<sub>2</sub>, 并且这些硫酸盐中绝大部分是可以被去离子水洗去的硫酸盐。Phil 等(2008)在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 中添加了 Sb 等元素后也发现了类似的现象,并证明硫酸盐稳定性的降低是由于 Sb 等元素的掺入使得催化剂中 V—O—S 之间的键能减小,从而使硫酸盐化学键断裂的阻力变小,分解变易。但由于在低温环境下 SO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的反应及硫酸盐在催化剂表面的沉积仍然无法完全避免,因此,反应过程中 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性仍然会缓慢下降。

#### 4 结论(Conclusions)

1) 低温 SCR 反应时, SO<sub>2</sub> 的存在对 Mn/TiO<sub>2</sub> 催

化剂具有很明显的毒化作用,其 NO 去除率在 6.5 h 内从 93% 迅速下降至 30%;而在 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂中掺杂适量的 Ce 可以有效地提高催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 毒化性能, Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在相同的实验条件下仍然能够保持近 84% 的 NO 去除率。

2) Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在含硫气氛中反应后其表面会沉积一定浓度的硫酸盐,并且表面的 MnO<sub>x</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 都会被硫酸化;而在催化剂中掺杂 Ce 后,催化剂上 MnO<sub>x</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的硫酸化可以得到有效的抑制, Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面沉积的硫酸盐浓度要远低于 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂。

3) 通过再生、热重-差热及原位红外实验发现,硫酸盐在 Mn/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 这两个催化剂上的稳定性有较大差异,其中, Mn/TiO<sub>2</sub> 上的硫酸盐在 400 °C 以上仍部分存在,并且很大一部分不能被水洗除去,而 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的硫酸盐在 300 °C 以上即已完全分解,这些硫酸盐绝大部分可以通过简单的水洗完全去除。

4) 在含硫气氛下 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的失活有两个原因:首先,在含氧气氛中, SO<sub>2</sub> 会和 NH<sub>3</sub> 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, 该硫酸盐在低温下不分解,因此,会不断地沉积在催化剂表面,堵塞催化剂表面的孔道而引起催化剂活性的降低;此外, SO<sub>2</sub> 的存在会引起 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 Lewis 酸性位的大量消失,造成 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附和活化将受到很大程度的影响,同时还会明显地抑止 NO 在催化剂表面的吸附,因此, SCR 反应将会大大受阻。Ce 的加入会使 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附及催化剂 Lewis 酸性位的消失得到有效的抑制;此外, Ce 的加入减弱了硫酸盐在催化剂表面的稳定性,降低其分解和去除难度,从而减少了 SCR 反应过程中催化剂表面沉积的硫酸盐的数量。

**责任作者简介:** 金瑞奔(1983—),男,博士,高级工程师,主要研究方向:燃煤烟气污染治理技术的研究与开发。

#### 参考文献(References):

- Centeno M A, Carrizosa I, Odriozola J A. 2001. NO-NH<sub>3</sub> coadsorption on vanadia/titania catalysts: determination of the reduction degree of vanadium[J]. *Appl Catal (B: Environment)*, 29: 307-314
- Eigenmann F, Maciejewski M, Baiker A. 2006. Selective reduction of NO by NH<sub>3</sub> over manganese-cerium mixed oxides: relation between adsorption, redox and catalytic behavior [J]. *Appl Catal (B: Environment)*, 62: 311-318
- Hellman A, Gronbeck H. 2009. First-principles studies of NO<sub>x</sub>

- Chemistry on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J Phys Chem C*, 113: 3674-3682
- Jin R B, Yue L, Wu Z B, *et al.* 2010. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 78: 1160-1166
- Kato A, Marsuda S, Nakajima F, *et al.* 1981. Reduction of nitric oxide with ammonia on iron oxide-titanium oxide catalyst [J]. *J Phys Chem*, 85: 1710-1713
- Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *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: Environment)*, 16: 327-337
- Lietti L, Ramis G, Berti F, *et al.* 1998. Chemical structural and mechanistic aspects on NO<sub>x</sub> SCR over commercial and model oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 42: 101-116
- Matralis H K, Ciardelli M, Ruwet M, *et al.* 1995. Vanadia catalysts supported on mixed TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports: effect of composition on the structure and acidity [J]. *J Catal*, 157: 368-379
- Peralta M A, Milt V G, Cornaglia L M, *et al.* 2006. Stability of Ba, K/CeO<sub>2</sub> catalyst during diesel soot combustion: effect of temperature, water and sulfur dioxide [J]. *J Catal*, 242: 118-130
- Peña D A, Uphade B S, Reddy E P, *et al.* 2004. Identification of surface species on titania-supported manganese, chromium and copper oxide low-temperature SCR catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 108: 9927-9936
- Phil H H, Reddy M P, Kumar P A, *et al.* 2008. SO<sub>2</sub> resistant antimony promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> at low temperatures [J]. *Appl Catal (B: Environment)*, 78: 301-308
- Qi G, 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]. *Appl Catal (B: Environment)*, 44: 217-225
- Reddy B M, Sreekanth P M, Yamada Y, *et al.* 2002. Surface characterization of sulfate, molybdate and tungstate promoted TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts by XPS and other techniques [J]. *Appl Catal A*, 228: 269-278
- Reddy B M, Rao K N, Reddy G K, *et al.* 2006. Characterization and catalytic activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for selective oxidation of 4-methylanisole [J]. *J Mol Catal A*, 253: 44-51
- Romano E J, Schulz K H. 2005. A XPS investigation of SO<sub>2</sub> adsorption on ceria-zirconia mixed-metal oxides [J]. *Appl Surf Sci*, 246: 262-270
- Tufano V, Turco M. 1993. Kinetic modeling of nitric oxide reduction over a high surface area V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Appl Catal (B: Environment)*, 2: 9-26
- Venezia A M, Carlo G Di, Pantaleo G, *et al.* 2009. Oxidation of CH<sub>4</sub> over Pd supported on TiO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub>: effect of Ti(IV) loading and influence of SO<sub>2</sub> [J]. *Appl Catal (B: Environment)*, 88: 430-437
- Xie G Y, Liu Z Y, Zhu Z P, *et al.* 2004. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas using a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst sorbent: Deactivation of SCR activity by SO<sub>2</sub> at low temperatures [J]. *J Catal*, 224: 36-41
- 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: 4426-4432
- Zhang X, Jin L Y, Zhang S C, *et al.* 2009. Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor [J]. *J Power Sources*, 173: 1017-1023