

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.04.004

## $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/海泡石-凹凸棒土低温脱硝催化剂研究

谢爱娟<sup>1</sup>, 罗士平<sup>1</sup>, 陶宇炜<sup>2</sup>, 屠美倩<sup>1</sup>

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 信息化建设与管理中心, 江苏 常州 213164)

**摘要:**采用天然的海泡石 (Sepiolite, SEP) 和凹凸棒土 (Attapulgit, ATP) 复合作为催化剂载体, 负载活性组分  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, 从而制备一系列  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP 复合催化剂, 并应用于低温氨选择性催化还原脱硝技术。同时对优选的催化剂进行了抗 SO<sub>2</sub> 性能、N<sub>2</sub> 选择性吸附以及稳定性测试。结果表明, 当  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/SEP 中掺杂了 ATP 时, 催化剂表面的 Brønsted 酸位普遍提高, 促进了催化剂对 NH<sub>3</sub> 的吸附。活性测试结果表明, 当  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 质量分数为 7%、海泡石和 ATP 质量比为 1:1 时, 催化剂的脱硝效果最佳, 在 150 °C 就能达 95% 以上。证明 SEP 与 ATP 的复合不仅能提升  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的低温活性, 同时也可以有效地保护催化剂。

**关键词:**海泡石; 凹凸棒土;  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>; 选择性催化还原; NO<sub>x</sub> 转化率

中图分类号: X 831

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2018)04-0019-09

## Study on the Catalyst of $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/ Sepiolite-Attapulgit for Low Temperature Denitration

XIE Aijuan<sup>1</sup>, LUO Shiping<sup>1</sup>, TAO Yuwei<sup>2</sup>, TU Meiqian<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164 China; 2. Center of Information Development and Management, Changzhou University, Changzhou 213164 China)

**Abstract:** Using natural sepiolite (SEP) and attapulgit (ATP) as a co-catalyst carrier,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> was loaded onto the surface of SEP-ATP to obtain a series of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP catalysts, which was further applied in the denitration technology of NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub> SCR) for low temperature. Meanwhile, the anti-SO<sub>2</sub> performance, N<sub>2</sub> selective adsorption and stability test for optimized catalysts were also carried out. The results indicated that when ATP was doped in the  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/SEP, the Brønsteds on the surface of the catalyst were generally increased, which could promote the adsorption of NH<sub>3</sub>. The activity test results illustrated that when the mass fraction of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> was 7%, and the mass ratio of SEP and ATP was 1:1, the denitration effect of the catalyst was the best, and the NO<sub>x</sub> conversion could reach over 95% at 150 °C. It is proved that the combination of

收稿日期: 2018-02-14。

基金项目: 江苏省重点研发计划 (BE2016654); 常州市科技支撑计划 (CE20165022)。

作者简介: 谢爱娟 (1968—) 女, 江苏武进人, 硕士, 高级实验师。E-mail: xaj@cczu.edu.cn

引用本文: 谢爱娟, 罗士平, 陶宇炜, 等.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/海泡石-凹凸棒土低温脱硝催化剂研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(4): 19-27.

SEP and ATP can not only improve the low-temperature activity of the  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, but also effectively protect the catalyst.

**Key words:** sepiolite; attapulgite;  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>; selective catalytic reduction; NO<sub>x</sub> conversion

NO<sub>x</sub> 是一种大气污染物, 主要包含 NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O 等<sup>[1]</sup>。目前国内外 NO<sub>x</sub> 的控制主要采用选择性催化还原法(Selective Catalytic Reaction, SCR)脱硝技术, 该方法采用 NH<sub>3</sub> 作为还原剂, 将 NO<sub>x</sub> 选择性还原成 N<sub>2</sub>, 其优点为脱硝率高(90%以上)、无副作用、不会形成二次污染等<sup>[2-4]</sup>。

传统商业的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂应用较多的是钒基类催化剂(如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), 该类催化剂脱硝效率高(>85%)、N<sub>2</sub> 选择性强、稳定性好、对 SO<sub>2</sub> 的毒性具有很强的耐受性等<sup>[5-6]</sup>。但其活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有很强的毒性, 所需的反应温度较高(300~500 °C); 且 TiO<sub>2</sub> 作为载体, 其机械强度差, 不易成型<sup>[7-8]</sup>。因此, 开发新型的 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂成为必要。

MnO<sub>x</sub> 具有较强的氨活化性能和氧化能力, 是目前研究最广泛的低温 SCR 催化剂。Yang 课题组<sup>[9-11]</sup> 较早地对锰基氧化物的低温催化性能进行了大量的研究, 结果发现 Mn/Ti, Mn-Fe/Ti, Mn-Ce 等催化剂表现出了很好的低温 SCR 活性。由于 Mn 多变的价态结构和特殊的物理化学性质, 使得锰氧化物具有多种稳定的化合状态, 其表面的氧原子更活跃。因此, MnO<sub>x</sub> 低温 SCR 活性较好。在众多的锰基氧化物中,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 前期的研究有着很好的脱硝效果<sup>[12]</sup>。

海泡石(Sepiolite, SEP)是一种纤维状的含水镁铝硅酸盐矿物, 其结构单元中, 硅氧四面体镁和氧八面体进行相互交替, 从而具有链状和层状的过渡型结构特征, 这种独特的晶体结构, 使得它在一定程度上具有很好的催化性、吸附性以及多孔性, 可被用作一些活性组分(如 Zn, Fe, Mn 等)的载体。为此, 国内已经有一些科研工作者开始进行相关方面的探索性实验<sup>[13]</sup>, 证明海泡石作为催化剂载体具有一定的优越性。凹凸棒土(Attapulgite, ATP), 国内储量丰富, 是一种天然的水合镁铝硅酸盐矿, 因其物理化学性质优异, 而被广泛应用于各工业领域<sup>[14]</sup>。

因此, 本文将使用酸化后的海泡石与凹凸棒土复合, 共同作为催化剂的载体, 再负载活性组分  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, 从而制备得到  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/酸化后海泡石-凹凸棒土(标记为  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP)催化剂, 然后采用 TEM, BET, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD 等对催化剂的形貌结构进行表征分析, 并对催化剂在低温下的脱硝性能进行评价测试。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

海泡石(河南省内乡县富康石墨厂); 凹凸棒土(江苏南大紫金科技集团有限公司); 一水合硫酸锰(MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O), 过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 盐酸(HCl), 无水乙醇等试剂(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)等。

透射电子显微镜(TEM, JSM-2000, 日本电子公司); 比表面积分析仪(BET, ASAP2010C, 美国麦克仪器公司); H<sub>2</sub>-TPR 测试(2090, 美国麦克仪器公司); NH<sub>3</sub>-TPD 测试(TP5080, 美国康塔仪器公司); 烟气分析仪(KM9106, 凯恩国际有限公司); 固定床反应器(北京拓川科研设备股份有限公司)等。

### 1.2 催化剂的制备及改性

#### 1.2.1 海泡石和凹凸棒土的酸化

称取 100 g 海泡石原土, 向其中分别加入一定浓度的盐酸、硫酸和硝酸进行酸化, 待其中无气泡产

生后停止加酸。静置 48 h,过滤,洗涤至  $\text{pH}=7$ ,以除去白云石和碳酸钙等杂质。称取 100 g 的天然凹凸棒土,浸渍在 6.0 mol/L 的盐酸中,60  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴加热 24 h 后,抽滤,洗涤至  $\text{pH}=7$ ,以除去杂质<sup>[15]</sup>。

### 1.2.2 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 催化剂的制备

分别称取 4.95,4.85,4.75,4.65,4.50 g 酸化后的海泡石于 100 mL 烧杯中,加少量去离子水搅拌均匀。再分别向其中加入 0.097,0.291,0.485,0.679,0.972 g 的  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.131,0.392,0.654,0.917,1.311 g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  充分搅拌。然后转移至水浴锅中,80  $^{\circ}\text{C}$  水浴反应 2 h,得到棕色固体混合物,趁热抽滤,用去离子水洗涤多次后转移至烘箱中 70  $^{\circ}\text{C}$  下干燥,制得 1%~10% 的不同质量分数的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 催化剂。

### 1.2.3 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂的制备

量取 26.1 mL 89 g/L 的凹凸棒石浆料于 100 mL 烧杯中,向其中加入 2.325 g 酸化后的海泡石黏土,加入少量去离子水搅拌均匀。称取 0.679 g 的  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.917 g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  加入其中,搅拌均匀。转移至水浴锅中,80  $^{\circ}\text{C}$  水浴反应 2 h,得到棕色固体混合物,趁热抽滤,用去离子水洗涤多次后转移至烘箱中 70  $^{\circ}\text{C}$  下干燥,制得 SEP 和 ATP 质量比为 1:1、质量分数为 7% 的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂(标记为 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1))。然后按照同样的步骤制得 ATP 和海泡石质量比为 1:2,2:1 的质量分数为 7% 的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂以及质量分数为 7% 的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /ATP 催化剂。

## 1.3 催化剂活性测试

纳米颗粒状 SCR 复合催化剂活性测试装置是在北京拓川(TORCH)固定床的基础上改造设计而成。在该装置上对催化剂的脱硝活性( $\text{NO}_x$  Conversion)、氮气选择性( $\text{N}_2$  Selectivity)、抗  $\text{SO}_2$  及稳定性进行测试评价,其脱硝模拟装置如图 1 所示。

活性测试过程中,催化剂填充完毕后,按照先后顺序依次打开  $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{NO}$ ,根据空速要求调整进气流速,持续通气 30 min,使得催化剂吸附饱和,从而排除  $\text{NO}_x$  被吸附而带来的质量分数下降, $\text{NO}_x$  转化率和  $\text{N}_2$  选择性的计算公式参考文献<sup>[12]</sup>。

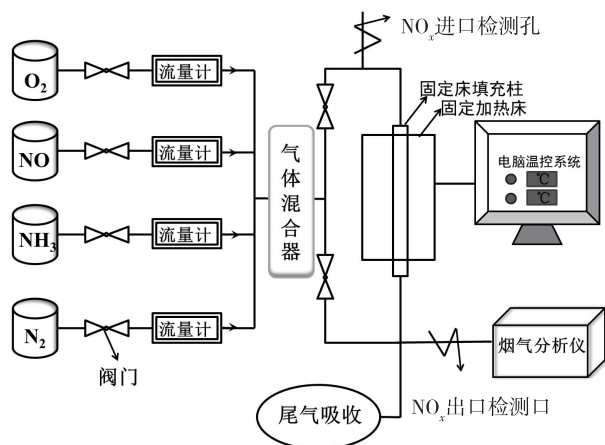


图1 脱硝模拟装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟气模拟装置基础参数筛选

#### 2.1.1 烟气中 $\text{O}_2$ 含量对 $\text{NO}_x$ 转化率的影响

选用整体结构的质量分数为 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1) 的催化剂考察烟气中  $\text{O}_2$  对  $\text{NO}_x$  转化率的影响。实验过程中的  $V(\text{NH}_3):V(\text{NO}_x)=1:1$ 、空速为 25 000  $\text{h}^{-1}$ ,结果如图 2 所示。在 50~400  $^{\circ}\text{C}$  的温度下, $\text{NO}_x$  转化率随着  $\text{O}_2$  含量(体积分数)增加而增加,在无  $\text{O}_2$  的模拟烟道气中,催化剂对  $\text{NO}_x$  的转化率很低,不到 30%,并且在 250~300  $^{\circ}\text{C}$ ,氧气含量为 7% 时, $\text{NO}_x$  转化率达最大值为 99.7%,这表明氧气的存在是对 SCR 反应有促进作用的。此外,从图中可以看到,当  $\text{O}_2$  含量从 0% 提高到 3% 时,

$\text{NO}_x$  转化率迅速增加,但是,当  $\text{O}_2$  含量从 3% 增加到 7% 时, $\text{NO}_x$  转化率增加幅度变小。 $\text{O}_2$  含量的增加对  $\text{NO}_x$  转化率有促进作用,在低氧气含量下(小于 3%)比在高氧气含量下(大于 3%)更明显。真实的烟道气中  $\text{O}_2$  含量大约为 3~10%,所以本实验的烟气模拟脱硝装置选择的  $\text{O}_2$  含量为 3%。

### 2.1.2 $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$ 对 $\text{NO}_x$ 转化率的影响

如图 3 所示,在  $\text{O}_2$  含量为 3%,空速为 25 000  $\text{h}^{-1}$  的情况下,选用 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂考察  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  对  $\text{NO}_x$  转化率的影响。由图中数据可以明显看出,随着  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  的增加,催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率也在逐步提高。当  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  从 0.6 增加到 1.0 时, $\text{NO}_x$  转化率明显增加。而当  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x) > 1.0$  时, $\text{NO}_x$  转化率增加幅度明显降低。在工业应用中, $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x) = 0.8 \sim 1.0$ , $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x) > 1.0$  并不常用,因为更大的  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  会使  $\text{NH}_3$  的利用率降低,产生漏氨。由于氨气本身是有害气体,过多的漏氨也会对大气产生污染。因此本实验的烟气模拟脱硝装置选择的  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x) = 1.0$ 。

### 2.1.3 空速比对催化剂 $\text{NO}_x$ 转化率的影响

空速是影响 SCR 催化反应的另一个重要因素。高空速使得气体在催化剂表面的停留时间短,气体还没有充分地、在催化剂表面反应,便被带离催化剂,以至于催化剂的催化活性降低。在  $\text{O}_2$  含量为 3%, $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  为 1.0 的情况下,模拟空速变化对  $\text{NO}_x$  转化率的影响,7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂测试结果如图 4 所示。由图可知,当空速从 15 000~25 000  $\text{h}^{-1}$  内,脱硝率变化不大。当空速从 25 000  $\text{h}^{-1}$  升高到 50 000  $\text{h}^{-1}$  时, $\text{NO}_x$  转化率的降低幅度增大,特别是在温度低于 250  $^{\circ}\text{C}$  和高于 350  $^{\circ}\text{C}$  时。同时它也表明,即使在 50 000  $\text{h}^{-1}$  的高空速下,在 250  $^{\circ}\text{C}$  和 350  $^{\circ}\text{C}$  的活性温度段,催化剂依然表现出很高的  $\text{NO}_x$  转化率。在工业 SCR 脱硝系统中,实际空速小于 50 000  $\text{h}^{-1}$ ,所以该催化剂可以满足真实烟道气中的空速变化。因此本实验的烟气模拟脱硝装置所选择的空速为 25 000  $\text{h}^{-1}$ 。

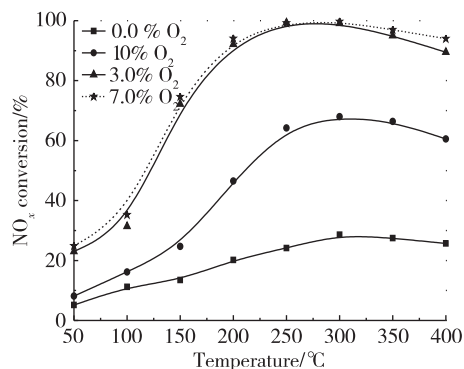


图 2  $\text{O}_2$  含量对  $\text{NO}_x$  转化率的影响

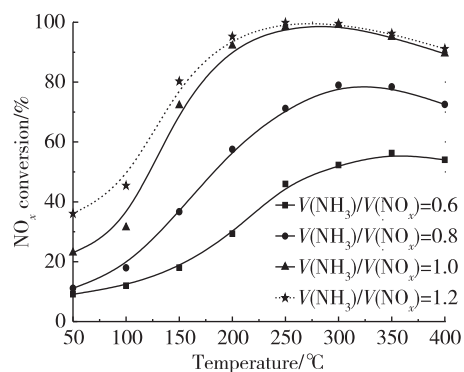


图 3  $V(\text{NH}_3)/V(\text{NO}_x)$  对催化剂  $\text{NO}_x$  转换率的影响

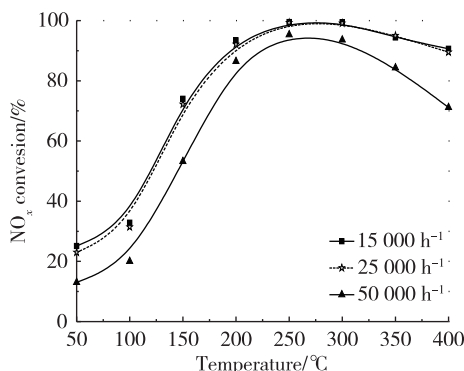


图 4 空速对催化剂  $\text{NO}_x$  转换率的影响



## 2.2 催化剂活性测试与表征

### 2.2.1 TEM 形貌分析

使用 TEM 测试来观察酸化前后载体外观形貌的变化,测试结果如图 5 所示。比较图 5(a)和图 5(b)可以看到,ATP 载体在酸化前后,外观基本保持相同,而图 5(c)中酸化前的海泡石棒状的表面包裹着很多的杂质,表面极其不光滑;而图 5(d)中酸化后的海泡石表面光滑,且无杂质在其表面团聚,这说明酸化能够彻底地将海泡石表面的杂质去除,使得海泡石棒状的表面光滑洁净。图 5(e)为  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  负载在海泡石表面后形成的结果,可以看出,图中圆柱状的海泡石表面明显分布着针状的以及无定型团聚状的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,这说明  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  在海泡石表面的包裹情况良好。图 5(f)是  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂的 TEM 图,图中分布着圆柱状的粗大海泡石晶束,以及碎棒状结构的 ATP,在它们表面还包裹着  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,并且  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  在 2 种载体表面的包覆情况良好,说明  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂已经成功制备。

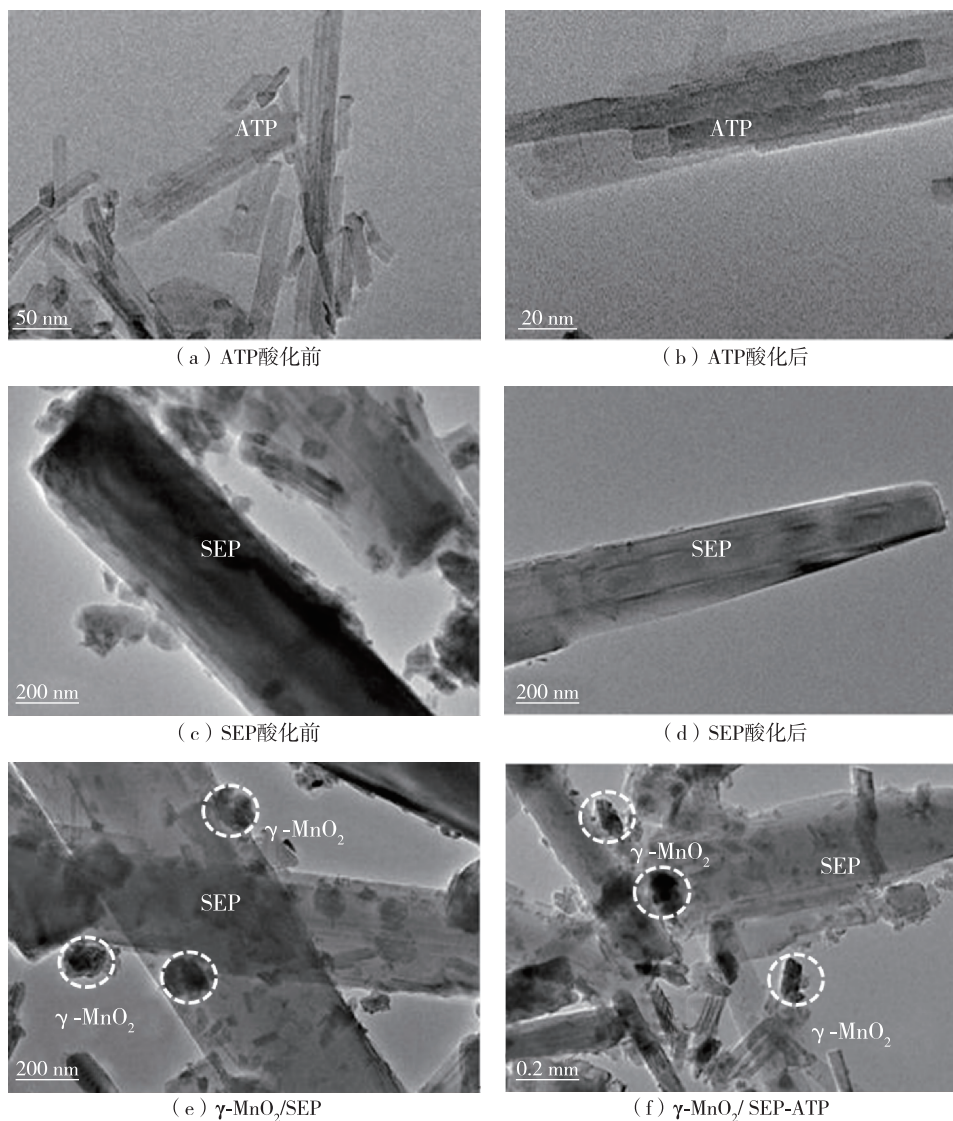


图 5 不同载体的 TEM 图

2.2.2 BET 测试分析

图 6 所示的是不同催化剂在温度为 77K 下的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线,根据 IUPAC 的分类标准,四种催化剂都符合第Ⅳ类吸附等温线,说明催化剂表面均有介孔结构<sup>[16]</sup>。图中,曲线 b,c,d 与曲线 a 相比最大吸附量出现了下降,说明 7% γ-MnO<sub>2</sub> 在海泡石和 ATP 混合作为载体的催化剂表面负载情况良好,影响了部分表面的孔道,从而导致了最大吸附量的下降,说明过多的负载量反而会掩蔽催化剂的活性位<sup>[17]</sup>,从而影响 NO<sub>x</sub> 转化率。

表 1 为 7% γ-MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP 催化剂的相关物理特性。从表中数据可知,7% γ-MnO<sub>2</sub> 负载 ATP 具有最大的比表面积和孔容。加入一定量的海泡石之后,比表面积和孔容出现了明显下降。结合催化剂表面性质的表征可以看出,γ-MnO<sub>2</sub> 在海泡石和 ATP 表面的负载情况良好。

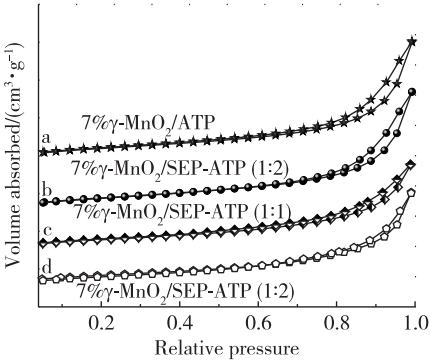


图 6 不同催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线图

表 1 7% γ-MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP 催化剂的相关物理特性

催化剂名称	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$D/nm$
7%γ-MnO <sub>2</sub> /ATP	161.110 3	0.022 3	6.201 5
7%γ-MnO <sub>2</sub> /SEP-ATP (1:2)	108.561 9	0.014 6	5.751 7
7%γ-MnO <sub>2</sub> /SEP-ATP (1:1)	74.827 6	0.010 3	1.632 4
7%γ-MnO <sub>2</sub> /SEP-ATP (2:1)	50.618 4	0.006 1	6.228 5

2.2.3 H<sub>2</sub>-TPR 测试分析

使用 H<sub>2</sub> 程序升温还原的方法,考察了不同比例催化剂的氧化还原性能。测试结果如图 7 所示。图中温度区间细分为Ⅰ,Ⅱ两区,分别代表不同种类的还原温度区间。从图中可以很明显地看出曲线 d 分别在 338 °C 和 585 °C 时具有 2 个 H<sub>2</sub> 还原峰,当其中掺杂了不同比例的海泡石之后,发现曲线 a,b,c 中 H<sub>2</sub> 还原峰位置均向低温方向偏移,其在Ⅰ,Ⅱ区的还原温度分别为 a: 254, 502 °C;b: 251, 451 °C;c: 241,438 °C,其中曲线 c 还原温度最低,进而更有利于低温 SCR 反应的进行。图中所出现的 2 个 H<sub>2</sub> 还原峰,是源于催化剂中 MnO<sub>2</sub> 被逐步还原,依次为: MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO。其中Ⅰ区的还原峰归因于 MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程,Ⅱ区的还原峰则属于 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO 产生的重叠峰<sup>[18]</sup>。结合前文的 7% γ-MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP (1:1) 的催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率的测试结果,催化剂出现的低温活性温度的偏移量和催化剂自身的氧化还原性能有着莫大的关联。继而从 H<sub>2</sub>-TPR 图中可以看到当载体海泡石和 ATP 的质量比为 1:1 时,催化剂的 H<sub>2</sub> 还原峰向低温偏移,表明催化剂脱硝性能也相应提升。

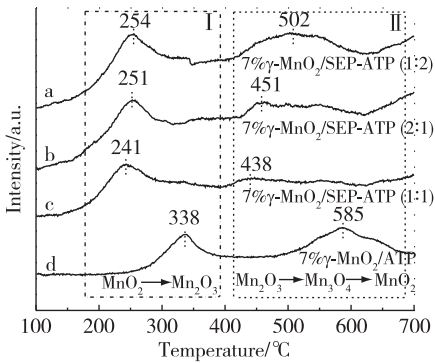


图 7 H<sub>2</sub>-TPR 分析谱图

图中所出现的 2 个 H<sub>2</sub> 还原峰,是源于催化剂中 MnO<sub>2</sub> 被逐步还原,依次为: MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO。其中Ⅰ区的还原峰归因于 MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程,Ⅱ区的还原峰则属于 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO 产生的重叠峰<sup>[18]</sup>。结合前文的 7% γ-MnO<sub>2</sub>/SEP-ATP (1:1) 的催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率的测试结果,催化剂出现的低温活性温度的偏移量和催化剂自身的氧化还原性能有着莫大的关联。继而从 H<sub>2</sub>-TPR 图中可以看到当载体海泡石和 ATP 的质量比为 1:1 时,催化剂的 H<sub>2</sub> 还原峰向低温偏移,表明催化剂脱硝性能也相应提升。

2.2.4 NH<sub>3</sub>-TPD 测试分析

催化剂表面酸性在 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝中起着至关重要的作用<sup>[19]</sup>。因此,NH<sub>3</sub>-TPD 被用来评估不同催化剂表面酸性的分布,分析结果如图 8 所示。图中在温度为 200~500 °C 处的 NH<sub>3</sub> 脱附峰归属于弱酸;在 550~750 °C 处的脱附峰则归属于强酸。其中 7% γ-MnO<sub>2</sub>/ATP 催化剂峰面积相对较小,待加入不同比例的海泡石后,催化剂的整体脱附峰面积都有所增大,尤其是当加入的海泡石与 ATP 的比例为 1:1 时,其催化剂的 Brönsted 酸吸附量最大,根据文献<sup>[20]</sup>报道,Brönsted 酸的存在将有利于低温 SCR

脱硝。因此,7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1)被选为后续进一步研究。

## 2.3 脱硝性能分析

### 2.3.1 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /海泡石催化剂脱硝性能的影响

为了考察海泡石作为载体对催化剂 SCR 脱硝活性的影响,将  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  作为活性组分,负载在其表面进行脱硝活性测试,测试结果如图 9 所示。从图 9 (a)中可以看出,1%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 在 300 °C 时具备 80% 以上的高  $\text{NO}_x$  脱除率,但其在 300 °C 以下的低温段表现一般。当继续增加  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  的含量超过 3% 时,催化剂在低温下的效果得到改善,其中 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 在 250 °C 时达到了 80% 以上的脱硝效率。继续增加  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  的含量达到 10% 时,催化剂活性的增长空间不大,甚至出现了下降。因此,质量分数为 7% 的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 为此体系下的最佳选择。与此同时,使用 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 和同含量下的 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /ATP 相比,催化剂的 SCR 活性明显存在着差距,使用 ATP 作为载体,在 200 °C 时具有接近 100% 的  $\text{NO}_x$  转化率。但由于凹凸棒土存在干燥收缩的弊端,将结构松散、耐高温的 SEP 与 ATP 进行混合,结合图 9 (b)中结果发现 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP 催化剂在 150 °C 时便达到了 95% 以上的  $\text{NO}_x$  转化率。由此说明 SEP 和 ATP 的组合取长补短,将  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  催化剂的低温活性更好地释放。

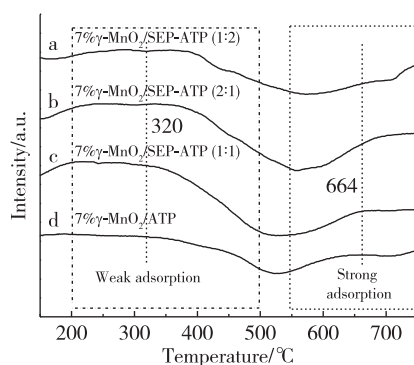


图 8  $\text{NH}_3$ -TPD 分析谱图

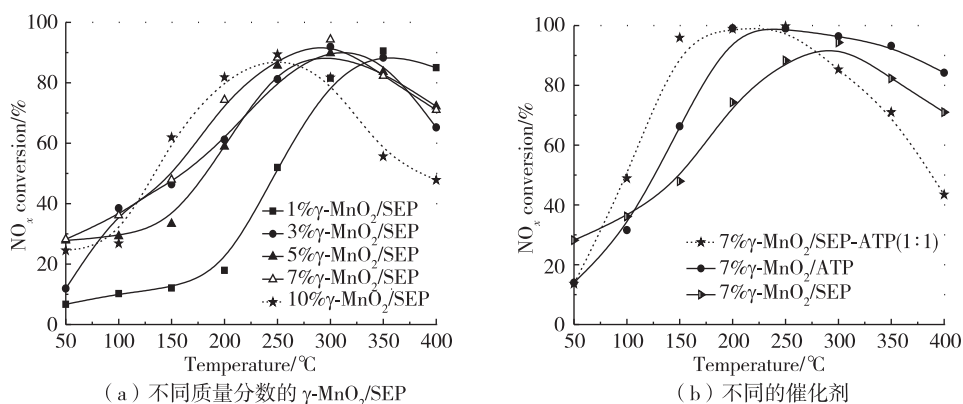


图 9 催化剂 SCR 脱硝转化率

### 2.3.2 催化剂抗硫性能测试

烟气中存在少量的  $\text{SO}_2$ , 对催化剂的活性有很强的抑制作用。故本实验对代表性催化剂 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP, 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1) 的抗 S 性能进行了测试, 采用 250 °C 反应温度, 其结果如图 10 所示。由图可知, 在通入  $\text{SO}_2$  后的前 100 min, 2 种催化剂的活性都明显下降, 说明  $\text{SO}_2$  对催化剂的活性有抑制作用, 从而影响到催化剂的脱硝效率。7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP 催化剂在未通入  $\text{SO}_2$  时具有 88% 的脱硝效率, 而通入  $\text{SO}_2$  后, 催化剂的活性明显下降, 其活性逐步稳

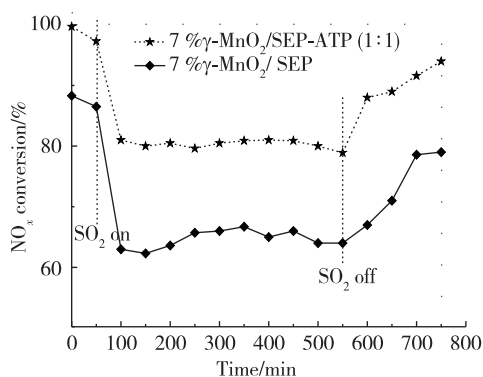


图 10 催化剂抗 S 性能测试

定在 63% 左右,在测试 500 min 后将  $\text{SO}_2$  阀门关闭,考察催化剂的恢复能力。催化剂的活性一开始几乎不变,50 min 后才逐渐升高,100 min 后才能恢复到 79% 的催化效率;而  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂在通入  $\text{SO}_2$  后,活性从 99.7% 迅速下降到 80% 左右,之后基本保持稳定。关闭  $\text{SO}_2$  后,随着温度的升高,生成的铵盐会分解,因此催化剂的脱硝率明显提升,并逐步恢复到 94% 的脱硝效率。

### 2.3.3 催化剂 $\text{N}_2$ 选择性测试

$\text{N}_2$  选择性同样是评价脱硝催化剂性能的重要指标。图 11 为 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$ , 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂在氨选择性催化还原测试中的  $\text{N}_2$  选择性图。从图中可看到,当反应温度在 250  $^\circ\text{C}$  以下时,2 种催化剂都有很高的氮气选择性,ATP 加入后其  $\text{N}_2$  选择性有一定程度的提升。但当反应温度高于 250  $^\circ\text{C}$  时,2 种催化剂的  $\text{N}_2$  选择性都下降较明显,其中, $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 的  $\text{N}_2$  选择性由 250  $^\circ\text{C}$  的 96% 降低到 73%,7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$  催化剂也由 250  $^\circ\text{C}$  的 91% 降到 70%,这与催化剂在 300  $^\circ\text{C}$  后出现活性下降是相一致的,说明了高温下副反应增多。但就整体而言,这 2 种催化剂在低温段有高的脱硝活性和  $\text{N}_2$  选择性。

### 2.3.4 催化剂稳定性测试

为了进一步考察催化剂的稳定性,选择 250  $^\circ\text{C}$  作为反应温度,在混合气氛下测试 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$  和 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂的稳定性,测试结果如图 12 所示。在 12 h 的持续反应中,7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$  和  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 催化剂都保持较好的稳定性, $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$  仅仅出现 3% 左右的  $\text{NO}$  转化率下降,而  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  (1:1) 在整个测试过程,脱硝性能尽管出现了略微的波动,但只有 1% 左右的波动,其脱硝率一直保持在 96% 以上。

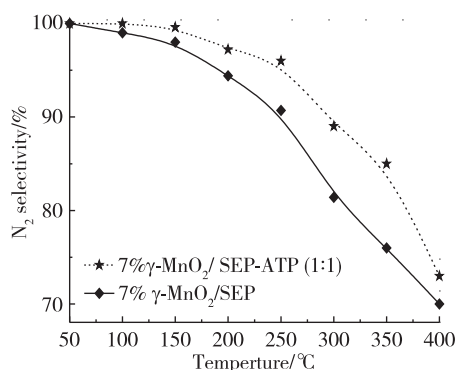


图 11 催化剂在 250  $^\circ\text{C}$  温度下的  $\text{N}_2$  选择性测试

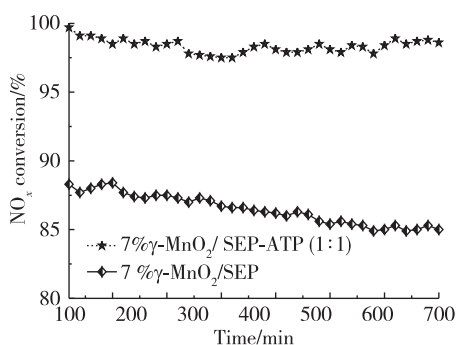


图 12 催化剂稳定性测试

## 3 结 论

将海泡石与 ATP 复合,共同作为催化剂的载体,再负载活性组分  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,从而制备得到一系列  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  催化剂,并采用 TEM, BET,  $\text{H}_2\text{-TPR}$ ,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  等手段对催化剂的表面性质和结构进行表征,同时对催化剂脱硝性能进行评估。结果表明:

1) 通过 TEM 图片观察可知,海泡石和 ATP 表面由酸化前的杂质团聚转变为酸化后的光滑洁净,适合用来作为催化剂的载体。

2)  $\text{H}_2\text{-TPR}$  的测试结果表明当海泡石与 ATP 的质量比为 1:1 时,催化剂的还原温度最低,有利于 SCR 反应的进行。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$  的测试结果表明此比例下催化剂表面的 Brönsted 酸位最多,有益于低温  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝。

3) 使用质量比为 1:1 的海泡石和 ATP 作为载体,制得的 7%  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP-ATP}$  催化剂。该催化剂在 150  $^\circ\text{C}$  时就出现了 95% 以上的脱硝效率,催化剂的低温活性较  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SEP}$  明显。



4) 催化剂的抗  $\text{SO}_2$  性能、 $\text{N}_2$  选择性及稳定性测试结果表明, 相比于  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP, 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1) 催化剂具有更优异的性能, 证明 7%  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /SEP-ATP (1:1) 是很有前景的低温脱硝催化剂。

### 参考文献:

- [1] LI J, CHANG H, MA L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over metal oxide and zeolite catalysts-a review[J]. Catalysis Today, 2011, 175: 147-156.
- [2] FORZATTI P, NOVA I, TRONCONI E, et al. Enhanced  $\text{NH}_3$  selective catalytic reduction for  $\text{NO}_x$  abatement[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121: 8516-8518.
- [3] XIONG S C, LIAO Y, XIAO X, et al. The mechanism of the effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on the low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over Mn-Fe spinel[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5: 2132-2140.
- [4] ZHANG L Y, SHI L, HUANG L, et al. Rational design of high-performance  $\text{DeNO}_x$  catalysts based on  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanocages derived from metal-organic frameworks[J]. ACS Catalysis, 2014, 4: 1753-1763.
- [5] DAHLIN S, NILSSON M, BÄCKSTRÖM D, et al. Multivariate analysis of the effect of biodiesel-derived contaminants on  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ /TiO<sub>2</sub> SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 377-385.
- [6] SONG L Y, CHAO J D, FANG Y J, et al. Promotion of ceria for decomposition of ammonia bisulfate over  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$ /TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 275-281.
- [7] MARTIN J A, YATES M, AVILA P, et al. Nitrous oxide formation in Low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with  $\text{V}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70 (1/2/3/4): 330-334.
- [8] SHAO D, LIU G F, QING H. Study on catalytic decomposition of dioxins by supported  $\text{CeO}_2$ -TiO<sub>2</sub>- $\text{V}_2\text{O}_5$  composite Catalyst[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25: 232-235.
- [9] 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.
- [10] QI G S, YANG R T. Characterization and FTIR studies of  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (40): 15738-15747.
- [11] 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.
- [12] LUO S P, ZHOU W T, XIE A J, et al. Effect of  $\text{MnO}_2$  polymorphs structure on the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over TiO<sub>2</sub>-Palygorskite[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 291-299.
- [13] 金胜明, 阳卫军, 唐漠堂. 海泡石表面改性及其应用试验研究[J]. 非金属矿, 2001, 24 (4): 23-25.
- [14] 张良, 姚超, 蒋凯, 等. 凹凸棒土有机表面改性的工艺研究[J]. 江苏工业学院学报. 2008, 20 (1): 9-12.
- [15] 关媛, 王少莽, 易广, 等. 酸化凹凸棒土的制备及其对苯胺的吸附性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29 (6): 15-25.
- [16] CAI S X, HU H, LI H R, et al. Design of multi-shell  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @ $\text{MnO}_x$ @CNTs for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ : improvement of catalytic activity and  $\text{SO}_2$  tolerance[J]. Nanoscale, 2016, 8: 3588-3598.
- [17] WANG X, ZHENG Y, XU Z, et al. Amorphous  $\text{MnO}_2$  supported on carbon nanotubes as a superior catalyst for low temperature  $\text{NO}$  reduction with  $\text{NH}_3$ [J]. RSC Advance, 2013, 3(29): 11539-11542.
- [18] SULTANA A, SASAKI M, HAMADA H. Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of  $\text{NO}$  with ammonia[J]. Catalysis Today, 2012, 185: 284-289.
- [19] LI Y, LI Y P, WANG P F, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over  $\text{MnFeO}_x$  nanorods[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 213-222.
- [20] XIE A J, ZHOU X M, HUANG X Y, et al. Cerium-loaded  $\text{MnO}_x$ /attapulgite catalyst for the low-temperature  $\text{NH}_3$ -selective catalytic reduction[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 49: 230-241.

(责任编辑:殷丽莉)