

Mn-HAP 基低温 SCR 催化剂的制备及抗硫中毒性能

陈亚玲^{1,2}, 舒松^{1,2}, 王劭鑫^{1,2}, 李建军^{1,2}

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 成都 610000; 2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 成都 610000)

摘要: 低温选择性催化还原(SCR)脱硝是工业烟气末端治理的重要技术, 强化催化剂硫抗性是低温 SCR 领域内亟待解决的问题。本研究以羟基磷灰石(HAP)为载体、Mn 为活性组分通过共沉淀法成功合成了 Mn-HAP 低温(100~200℃)脱硝催化剂, 探究了其脱硝性能及金属硫酸盐和硫酸铵的中毒特性。结果表明: 以 HAP 作为活性组分 Mn 的载体能一定程度上提高催化剂的抗硫性。当反应温度为 140 ℃时, SCR 催化剂脱硝效率达到 100%, 金属硫酸盐相较硫酸铵对催化剂低温脱硝活性的影响更显著, 120 ℃时脱硝效率分别降低 37.40%和 8.83%。不同手段分析表明, 不同表面硫物种均会不同程度地降低催化剂比表面积并改变活性 Mn 氧化态。金属硫酸盐显著降低 Mn⁴⁺/Mn 比例是造成催化剂失活的主要原因。

关键词: 羟基磷灰石; 低温 NH₃-SCR; SO₂ 抗性; 金属硫酸盐; 硫酸铵

中图分类号: TB34 文献标志码: A

Mn-HAP SCR Catalyst: Preparation and Sulfur Resistance

CHEN Yaling^{1,2}, SHU Song^{1,2}, WANG Shaoxin^{1,2}, LI Jianjun^{1,2}

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610000, China; 2. National Engineering Research Center for FGD, Chengdu 610000, China)

Abstract: Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) denitrification is an important technology for the end treatment of flue gas and enhancing sulfur resistance of catalysts is a challenge demanding prompt solution in the field of low-temperature SCR. Here, a Mn-HAP catalyst for nitrogen removal at low temperature (100~200 °C) was successfully synthesized by co-precipitation method using hydroxyapatite (HAP) as carrier and Mn as an active component, and then its denitrification performance and resistance to fight against metal sulfate and ammonium sulfate poisoning were studied. The results showed that the sulfur resistance of the catalyst could be improved to a certain extent by using HAP as Mn active substance carrier. When the reaction temperature was 140 °C, the denitrification efficiency of the SCR catalyst reached 100%. Meanwhile, the effect of metal sulfate on the denitrification activity at low temperature was more significant than that of ammonium sulfate, and the denitrification efficiency under the two sulfate species at 120 °C was reduced by 37.40% and 8.83%, respectively, as compared with that of fresh catalyst. Different characterization analysis indicated that different surface sulfur species could reduce the specific surface area

收稿日期: 2022-01-13; 收到修改稿日期: 2022-04-14; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0214404); 四川省重大科技专项(2019KJT0067-2018SZDZX0019); 中国石油化工有限公司项目(320033); 四川大学遂宁市校市战略合作专项资金(2020CDSN-12) National Key Research and Development Program of China (2019YFC0214404); Major Science and Technology Special Project of Sichuan Province (2019KJT0067-2018SZDZX0019); China Petroleum & Chemical Corporation Project (320033); Special Fund Project for School-city Strategic Cooperation of SuiNing, Sichuan University (2020CDSN-12)

作者简介: 陈亚玲(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: chenyalng@stu.scu.edu.cn

CHEN Yaling (1997-), female, Master candidate. E-mail: chenyalng@stu.scu.edu.cn

通信作者: 李建军, 教授. E-mail: jjli@scu.edu.cn

LI Jianjun, professor. E-mail: jjli@scu.edu.cn

and change the oxidation state of active Mn to various degrees. The main reason for catalysts deactivation is that the metal sulfate can significantly decrease the proportion and oxidation-reduction performance of Mn^{4+} . Therefore, this study provides an important direction for improving the sulfur resistance of SCR catalysts.

Key words: hydroxyapatite; low-temperature NH_3 -SCR; SO_2 resistance; metal sulfate; ammonium sulfate

NO_x 是形成雾霾、光化学污染等大气污染的主要污染物之一^[1-3]。选择性催化还原(SCR)是工业中应用最广泛的 NO_x 末端治理技术^[4]。工业上广泛应用的 TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 催化剂存在一些问题,如受限于催化温度窗口(300~400 °C),催化剂应用在高温、高尘、高硫的烟气环境中,易导致催化剂烧结、堵塞和中毒,缩短其使用寿命,提高了运行成本;另外钒的生物毒性也局限了其应用^[5]。因此,研究者们致力于开发活性范围在 100~200 °C,置于脱硫装置末端的低温 SCR 催化剂。近年来大量实验室开发的催化剂表现出了优异的低温活性^[6-8],但是大多数催化剂的硫抗性严重不足,因此提高硫抗性是解决低温 SCR 催化剂应用问题的重要思路。

催化剂载体的性质将对催化剂的活性和抗中毒性起重要的作用。羟基磷灰石(HAP)化学式为 $\text{Ca}(\text{I})_4\text{Ca}(\text{II})_6(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$,是一种具有较好吸附性、离子交换性和酸碱调节性的可再生材料^[9]。HAP 具有 C 位(Ca^{2+})和 P 位(PO_4^{3-})两类不同的酸碱结合位点,C 位优先吸附酸分子,P 位更容易结合碱性分子,从而表现出较好的酸碱调节性^[10]。此外,HAP 的晶格非常灵活,具有更好的离子交换性能和可调节的酸碱吸附能力。目前改性 HAP 用于去除 NO 的报道很少,Kumar 等^[11]首次报道了 HAP 负载 Ag 在烟气脱硝中的应用,Ag-HAP 在富氧气氛下丙烯对 NO 的催化性能,结果表明 Ag 负载量为 1.5%的 Ag-HAP 催化剂在 375 °C 能够达到最高 70%的脱硝效率,这可能是由于 HAP 表面的磷酸基团促进了 Ag_2O 在催化剂表面的分散。此外,HAP 是一种良好的脱硫催化剂载体,具有较好的抗硫性^[12]。

过渡金属氧化物(CeO_x 、 FeO_x 、 MnO_x 、 AlO_x)在低温 NH_3 -SCR 中表现出良好的催化活性,其中 MnO_x 表现出卓越的性能,但对 SO_2 中毒抵抗性差^[13]。HAP 中的阳离子 Ca^{2+} 可以被多种过渡金属离子(Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+})取代^[14],Sebastiano 等^[15]采用离子交换法制备了 Fe-HAP,并与 Cu-HAP 进行 NH_3 -SCR 活性比较,研究发现 HAP 表面的 Ca^{2+} 易被阳离子取代。综上,将 Mn 负载到 HAP 上

有望利用其特性,对活性位点产生保护作用,提高其抗硫性。

金属硫酸盐(MSO_4)和铵盐($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{HSO}_4$)是导致催化剂失活的主要中毒产物^[16]。迄今为止,大多数研究都集中在铵盐的作用上,研究者指出铵盐占据了催化剂的活性位点,导致低温下 NO_x 转化率的下降^[17-18],有关金属硫酸盐的影响研究很少。同时,金属掺杂改性 HAP 在脱硝催化剂方面有较大的应用潜能, NO_x 催化转化活性好,但目前改性 HAP 在低温 NH_3 -SCR 中运用研究较少,仍亟待开发。

本研究进行了硫酸铵和金属硫酸盐中毒对 Mn-HAP 低温脱硝性能的影响研究,通过共沉淀法合成以 HAP 为载体、Mn 为活性组分的低温脱硝催化剂(CPF)。研究其中毒机制及对脱硝性能的影响作用,进而为提高低温 SCR 催化剂的抗硫性提供重要思路。

1 实验方法

1.1 新鲜催化剂及硫化催化剂的制备

采用共沉淀方法合成新鲜催化剂(CPF)^[19],催化剂制备与硫化如图 1 所示。将 6.612 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40.00 mL 水中并添加 3.00 mL MnNO_3 (50%,质量分数)试剂配制成溶液 A,将 3.169 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于 40.00 mL 水中配制成溶液 B;然后在 40 °C 恒温水浴锅中将溶液 B 缓慢加入到溶液 A 中剧烈搅拌。随后用蠕动泵以 10.00 mL/min 的速率向混合溶液中加入浓氨水(35%,质量浓度)调节 pH 至 10.00。混合悬浊液在 40 °C 下搅拌 8 h 后继续在 40 °C 下沉积 12 h,再过滤并用去离子水洗涤至洗涤液为中性。催化剂在 105 °C 下干燥 12 h 后破碎,选取粒径在 550~880 μm (18~30 目)之间的样品,在空气气氛的马弗炉中以 10 °C/min 速率从室温升温至 300 °C 并煅烧 2 h 得到 CPF。

将上述催化剂装入石英固定床反应管中,在 150 °C 下持续通入含硫气体 2 h。气体总流速为 700 mL/min,体积空速(GHSV)为 20000 h^{-1} ,含硫气

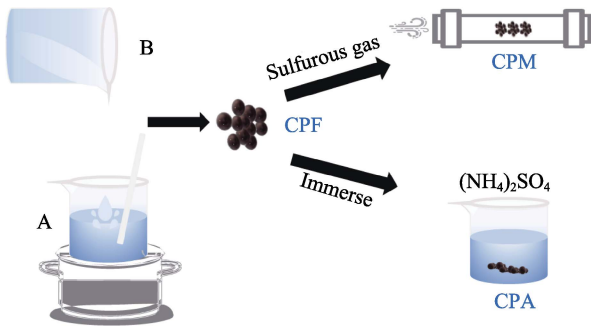


图 1 催化剂制备与中毒示意图

Fig. 1 Schematic illustration for preparing and poisoning catalysts

体成分: $[\text{SO}_2]=200 \times 10^{-6}$, $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]=5\%$ (体积分数), $[\text{O}_2]=10\%$ (体积分数), 以 N_2 作为平衡气。硫化 2 h 后, 关闭 SO_2 、 H_2O 和 O_2 气路, 用 N_2 吹扫催化剂 30 min, 去除催化剂表面弱吸附的杂质气体后得到 CPM。

另外, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(0.2 mol/L)等体积浸渍 CPF, 处理 2 h 后, 在 105°C 空气气氛下干燥 12 min 后得到 CPA, 其表面硫酸铵的理论质量分数为 5%。

1.2 SCR 脱硝性能测试

在图 2 所示的一体化催化剂活性评价装置中测试 SCR 性能。催化剂被装载于固定床玻璃反应管中, 模拟烟气量为 $700 \text{ mL}/\text{min}$, 体积空速(GHSV)为 20000 h^{-1} , 气体组分为: $600 \times 10^{-6} \text{ NO}$, $600 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$, $10\% \text{ O}_2$ 及 N_2 载气(体积分数)。通过电加热炉控制反应温度从 80°C 逐渐升高 300°C , 每隔 40°C 取一次样, 每个温度点停留 30 min。通过 Gasboard-3000 烟气分析仪实时监测出口 NO 浓度。NO 去除效率(%)用下式计算:

$$\text{NO removal efficiency} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂物理化学性能表征

采用康塔 QUADRASORB SI 仪器进行 N_2 吸脱附测试, 通过 BET 方法计算催化剂的比表面积、孔容和平均孔径大小。采用 DX-2700 X 射线衍射仪

($\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$)分析催化剂的晶体结构。采用 SDT Q600 热重分析仪进行催化剂的热重分析(TG)。通过 XSAM-800 型电子能谱仪分析催化剂的元素组成。在 TP5090 多用吸附仪上进行 H_2 的程序升温还原(H_2 -TPR)和 NH_3 的程序升温脱附(NH_3 -TPD), 用于分析催化剂的氧化还原能力和 NH_3 吸附能力。

2 结果与讨论

2.1 低温 NH_3 -SCR 脱硝活性

2.1.1 不同中毒方式催化剂和羟基磷灰石(HAP)的脱硝活性

新鲜催化剂(CPF)和硫化催化剂脱硝活性如图 3(a)所示, 不同硫化方法显著影响催化剂的活性。整体来看, 金属硫酸盐对催化剂的影响显著大于浸渍硫酸铵对催化剂活性的影响。CPF 与 CPA 在 140°C 脱硝效率达到 100%。相比于 CPF, CPM 与 CPA 在 120°C 时脱硝效率分别下降了 37.40% 和 8.83%。在 $220\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度区间, CPF 与硫化催化剂的脱硝效率均能达到 100%。

与其他研究者制备的 Mn 基催化剂对比, 本研究制备的 CPM 展现出较高的硫抗性(如表 1 所示), 表明 HAP 在提高催化剂的硫抗性方面具有极大潜力。

2.1.2 CPF 抗硫性研究

为探究 CPF 的抗硫性, 通入 $50 \times 10^{-6} \text{ SO}_2$ 后, CPF 脱硝活性发生明显改变。如图 3(a)所示, 烟气温度大于 180°C 以上, 通入 SO_2 对 CPF 的脱硝效率没有影响; 烟气温度低于 180°C , 通入 SO_2 后 CPF 在 120 和 140°C 的脱硝活性分别下降 38.89% 和 15.89%。通入 SO_2 脱硝活性降低的原因可能与 CPM 催化剂中毒原因一致。另外可以看出, 纯 HAP 样品在 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 范围几乎没有活性, 负载 Mn 元素后活性显著增加, 表明 Mn 元素起主要催化作用。

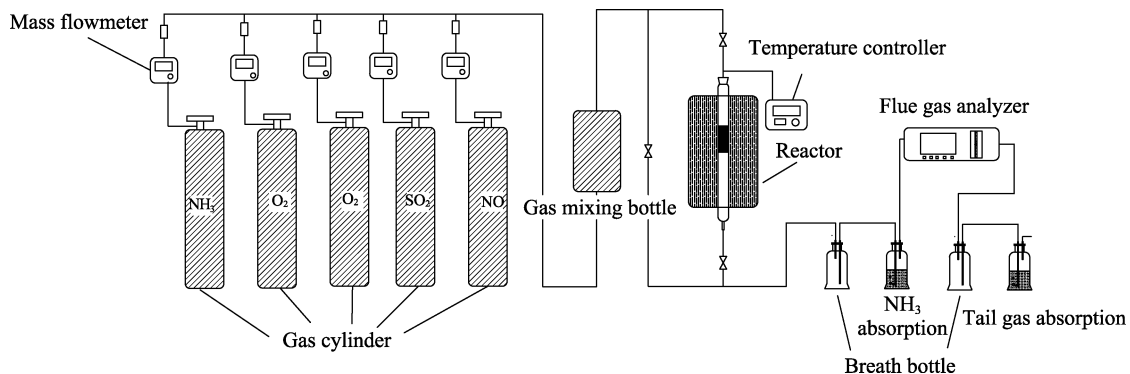


图 2 脱硝活性评价装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of denitration activity evaluation device

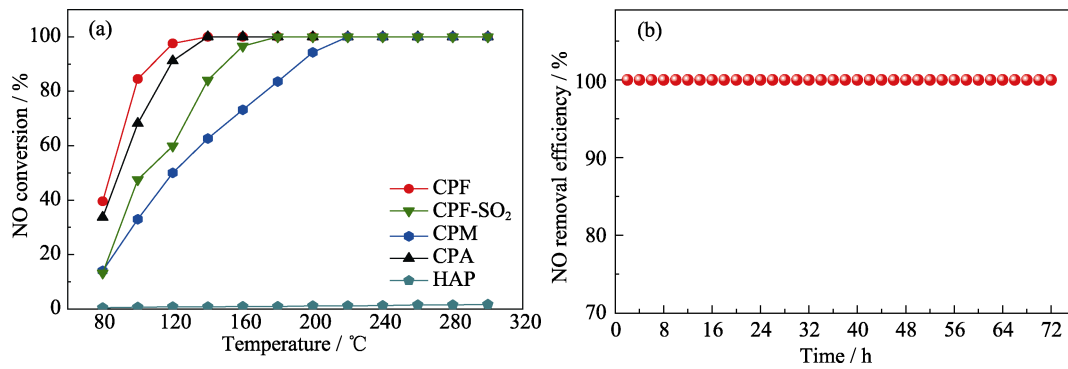


图 3 (a)CPF、CPM、CPA 和 HAP 的 SCR 活性以及 CPF 的抗硫性测试和(b)CPF 稳定性测试图

Fig. 3 (a) SCR activity of CPF, CPM, CPA, and HAP, and sulfur resistance test of CPF and (b) stability test of CPF
Colorful figures are available on website

表 1 不同催化剂活性对比

Table 1 Activity comparison of different catalysts

Catalyst	Preparation method	NO conversion/%	Temperature and condition	Ref.
Mn-HAP	Co-preparation	62.60	140 °C, 200×10 ⁻⁶ SO ₂ , 2 h	This research
NB-C-P	Hydrothermal	45.00	150 °C, 250×10 ⁻⁶ SO ₂ , 2 h	[20]
MnO ₂	Oxalic acid co-precipitation	17.65	150 °C, 200×10 ⁻⁶ SO ₂ , 2 h	[21]
MnCrO _x	Hydrothermal redox reaction	37.46	150 °C, 50×10 ⁻⁶ SO ₂ , 2 h	[22]

2.1.3 CPF 稳定性研究

为探究 CPF 的稳定性, 在 140 °C, 其余条件相同的条件下进行稳定性测试。如图 3(b)所示, CPF 在 72 h 内始终维持 100%的脱硝活性, 表明 CPF 在低温 SCR 反应中具有应用前景。

2.2 催化剂催化及中毒机理研究

2.2.1 催化剂晶体结构与表面物性分析

(1) X 射线衍射(XRD)分析

XRD 测试用于分析 CPF 与羟基磷灰石(HAP)的晶体结构, 如图 4(a)所示。HAP 的 XRD 图谱在 2θ=25.80°, 31.62°, 32.78°, 46.53°, 49.44°处均有明显的衍射峰, 与 HAP 的标准卡片 JCPDS 25-0166 对应一致, 且无其他明显杂峰, 表明成功合成 HAP 晶体。但并未检测出 MnO_x 的特征衍射峰, 说明 MnO_x

在 HAP 表面含量太少无法检测到, 或者多以无定形形式存在于 HAP 中, 且 Mn 的共沉淀掺杂未导致 HAP 结构的变化。

(2) 氮气等温吸附曲线分析

对新鲜与硫化催化剂进行 N₂ 吸脱附测试分析表面物性。图 5 为硫化前后催化剂的 N₂ 吸脱附等温线图与孔径分布图, 并通过计算得到催化剂的比表面积(S_{BET})、总孔容和平均孔径, 总结于表 2。由图 5(a)可知, 根据 IUPAC 分类, 硫化前后催化剂均为 III 型等温线, H3 型回滞环^[23], 表现出典型的介孔特性, 孔是由片状颗粒堆积形成的狭缝孔。通过孔径分布图可知, 催化剂的孔径分布主要集中在 2~20 nm 范围内。由图 5(b)可知, CPA 与 CPF 的孔径分布有所差异, 主要表现为孔径在 2~7 nm 范围的

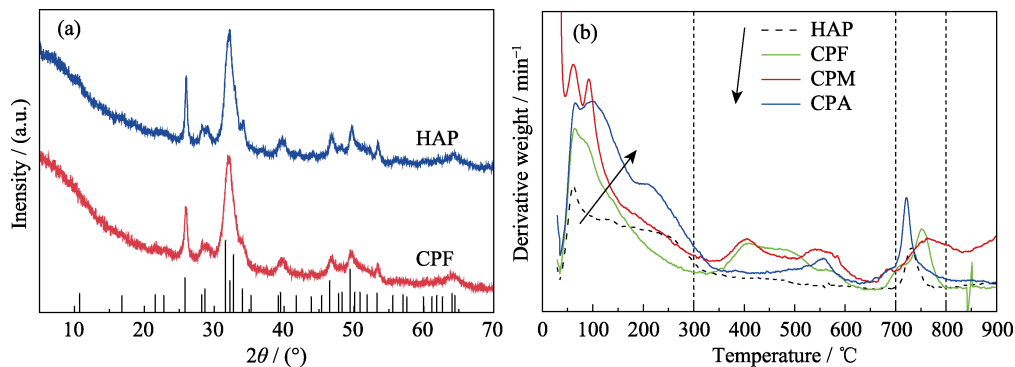


图 4 催化剂的(a)XRD 图谱和(b)DTG 曲线

Fig. 4 (a) XRD patterns and (b) DTG curves of catalysts

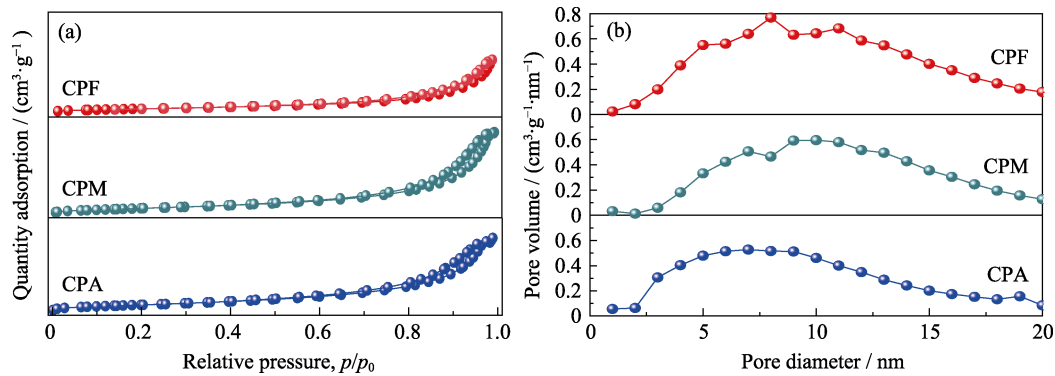
图 5 CPF、CPM 和 CPA 的(a) N_2 吸附等温线和(b)孔径分布图Fig. 5 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of CPF, CPM, and CPA

表 2 新鲜催化剂与中毒催化剂物理参数

Table 2 Physical parameters of fresh catalysts and toxic catalysts

Sample	Specific area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
CPF	153.6	0.5500	13.49
CPM	117.3	0.4600	14.11
CPA	133.2	0.4300	11.57

孔数量增加, 这有可能是由于硫酸铵盐聚集形成的大颗粒堵塞了大孔, 造成小孔数量增加。CPM 表现出与 CPA 相反的规律, 孔径在 2~7 nm 范围的孔数量相比于 CPF 略有减少, 这可能是由于金属硫酸盐聚集形成的小颗粒堵塞了小孔, 造成大孔数量增加, 这表明 CPM 与 CPA 的硫化产物聚集产生的颗粒尺寸有较大差异。

催化剂的比表面积越大, 能够提供的活性位点越多, 有利于反应物质的吸附与活化, 促进催化反应的进行^[24]。由表 2 可知, CPF 比表面积最大 ($153.63 \text{ cm}^2/\text{g}$), 其次是 CPA ($133.24 \text{ cm}^2/\text{g}$) 和 CPM ($117.31 \text{ cm}^2/\text{g}$), 与图 3(a) 所示的脱硝效率对应, 表明硫化催化剂表面的硫化物堵塞了孔隙, 降低了比表面积, 从而进一步减少了活性位点^[25]。

2.2.2 催化剂的化学性质分析

(1) 微商热重分析(DTG)

对载体 HAP 及硫化前后的样品进行了 DTG 分析, 结果如图 4(b) 所示。在 20~300 °C 范围内, 所有样品出现的明显失重峰对应其表面吸附水、结合水以及羟基等的分解^[26-27]。载体 HAP 在 700~800 °C 出现的失重峰对应 HAP 向磷酸钙的转化过程。CPF 在 300~650 °C 出现的失重峰对应 $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ 的物相变化^[15,26,28], 700~900 °C 出现的失重峰对应 $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ 及载体 HAP 的分解^[29]。CPM 的出峰位置与 CPF 类似, 区别是 700~900 °C 峰面积更大, 这可归因于金属硫酸盐分解造成的额外失重^[30]。

CPA 在 150~320 °C 出现了铵盐的分解峰^[31], 这表明两种硫化方式在催化剂表面形成了预期的两种硫物种(金属硫酸锰和硫酸铵), 改变了其活性及热稳定性等性质。

(2) X 射线衍射(XPS)分析

利用 XPS 分析硫化过程对催化剂表面元素化学价态的影响。如图 6(a) 所示, Mn 2p_{3/2} 谱图可分为三处峰: Mn^{2+} (640.7~641.0 eV), Mn^{3+} (641.9~642.2 eV) 和 Mn^{4+} (643.1~643.4 eV)^[32-33]。所有催化剂在 646.6 eV 处均显示出 MnO 的卫星峰。研究表明, MnO_x 在低温下的 NH_3 -SCR 脱硝活性顺序为 $MnO_2 > Mn_2O_3 > Mn_3O_4 > MnO$ ^[34]。 Mn^{4+} 是 CPM 脱硝效率较高的主要原因, 当通入 SO_2 时, SO_2 与 MnO_x 发生反应, 减小 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比值, 降低 NO_x 转化率^[35], 因此减少 Mn^{4+} 会降低催化剂的氧化还原性能, 抑制 SCR 反应的进行。催化剂中 Mn 的各个价态含量如表 4 所示。CPF 中 Mn^{4+}/Mn 最高, 为 0.730; 其次为 CPA (0.641) 和 CPM (0.310), 这与脱硝活性相对应, 表明 Mn^{4+} 含量是影响 SCR 催化剂脱硝活性的重要因素。

如图 6(b) 所示, O1s 的 XPS 分为三个峰, 结合能为 528.8~529.6、530.2~530.8 和 532.0~532.3 eV 的峰分别对应晶格氧(O_{lat})、表面吸附氧(O_{ads})和吸附水^[36]。如表 3 所示, 催化剂 O_{ads} 含量顺序为: CPA (0.12) > CPF (0.095) > CPM (0.079)。催化剂中毒后, 表面氧含量发生了变化。有研究表明, 吸附氧的氧化性以及移动性强于晶格氧^[37], 具有更高的活性, 可以促进 NO 氧化为 NO_2 ^[24], 并补充 SCR 反应过程中消耗的晶格氧^[38]。CPM 的 O_{ads} 含量最低, 这与脱硝活性对应。SCR 反应中化学吸附氧比例并非越高越好, 而是存在一个最佳值^[39], 催化剂氧化过强, 在反应中可能促进 NH_3 转化为 NO_x , 导致脱硝活性降低^[40], 由此推测, CPF 的 O_{ads}/O 处于适中比例, 更有利于低温 NH_3 -SCR 反应的进行。

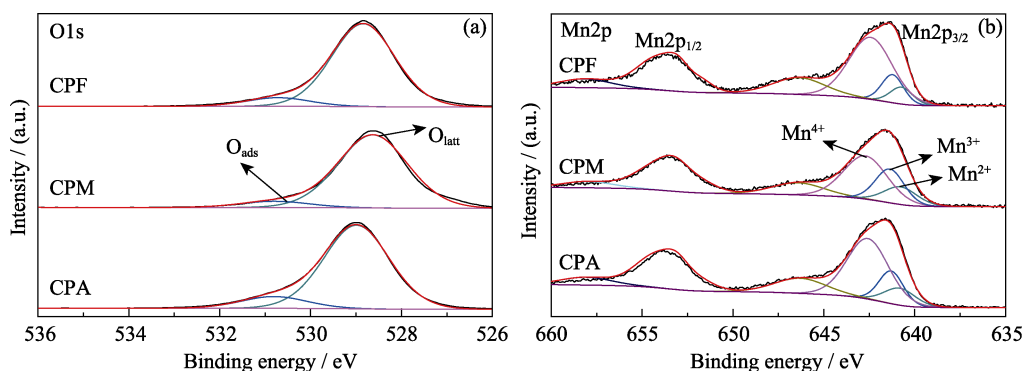


图 6 CPF、CPM 和 CPA 的(a)Mn2p 和(b)O1s 的 XPS 图谱
Fig. 6 (a) Mn2p and (b) O1s XPS spectra of CPF, CPM and CPA

表 3 新鲜催化剂与中毒催化剂表面 Mn 和 O 的 XPS 分析结果

Table 3 XPS results of Mn and O on the surface of fresh catalysts and toxic catalysts

Sample	O			Mn		
	O _{latt} /O	O _{ads} /O	O _{ads} /O _{latt}	Mn ²⁺ /Mn	Mn ³⁺ /Mn	Mn ⁴⁺ /Mn
CPF	0.9050	0.0950	0.1050	0.06510	0.1670	0.7300
CPM	0.9210	0.0790	0.0860	0.10000	0.5900	0.3100
CPA	0.8760	0.1230	0.1410	0.13500	0.2240	0.6410

2.2.3 表面活性基团在催化剂中毒中的作用

(1) H₂-TPR 分析

测量 H₂-TPR 曲线用于研究表面活性基团对硫化前后催化剂氧化还原性能的影响, 结果如图 7(a) 所示。在 SCR 反应中, 催化剂的氧化还原性能对脱硝活性影响至关重要。H₂-TPR 曲线还原峰对应 MnO₂→Mn₂O₃→Mn₃O₄→MnO 的逐步还原^[20]。CPF 与 CPA 的 H₂-TPR 曲线有两个还原峰, 300~350 °C 的还原峰对应 MnO₂ 或 Mn₂O₃ 向 Mn₃O₄ 的还原^[41], 400~500 °C 的还原峰对应 Mn₃O₄ 向 MnO 的还原^[42]。CPF, CPM 和 CPA 的第一个还原峰温度分别为 328、485 和 349 °C。还原峰温度越低, 表明其氧化还原性能越强。CPM 与 CPA 起始还原峰温度都向高温偏

移, 表明硫化后催化剂氧化还原性能下降, CPM 氧化还原性能下降最明显, 对应最大的脱硝活性下降比例。

(2) NH₃-TPD 分析

NH₃-TPD 实验用于分析催化剂的表面酸性, 结果如图 7(b) 所示。催化剂的 NH₃ 解吸曲线有 3 个不同的温度范围^[43]: ① NH₃ 在 200 °C 以下的脱附峰是由于物理吸附或者弱酸性位点的吸附造成的; ② 200~500 °C 的脱附峰来源于 Bronsted 酸位点, 属于中强酸位点的脱附; ③ 高于 500 °C 的解析峰主要来源于 Lewis 酸位点, 属于强酸位点的氨脱附或催化剂高温下分解溢出来的气体。

解吸峰的面积和强度越大, 代表酸位点越多, 能吸附活化越多的氨^[44]。NH₃ 的吸附与活化是低温 NH₃-SCR 反应中的关键步骤, 而催化剂的 Lewis 酸位和氧化还原能力则是决定其对 NH₃ 吸附活化能力的重要因素^[45]。三种催化剂在 200 °C 以下的脱附峰没有明显区别。在 200~500 °C 之间, 脱附峰面积大小依次为: CPF>CPM>CPA。与活性结果不一致, 这是由于 CPM 催化剂表面形成的 SO₄²⁻ 增加了 NH₃ 的吸附量。200~500 °C 温度区间的其余峰为 Bronsted 酸位点对 NH₃ 的吸附。500~700 °C 的脱附峰面积大

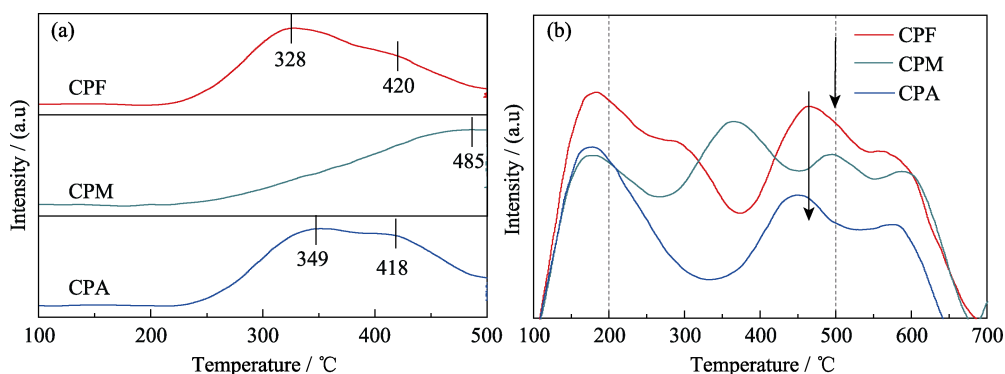


图 7 CPF、CPM 和 CPA 的(a)H₂-TPR 曲线和(b)NH₃-TPD 曲线
Fig. 7 (a) H₂-TPR and (b) NH₃-TPD curves of CPF, CPM and CPA

小依次为: CPF>CPA>CPM, 与脱硝结果一致, 表明 Lewis 酸位点对活性具有一定影响。研究发现, 在催化剂表面存在 Lewis 酸位, 且 Bronsted 酸位很弱甚至缺失的情况下, 催化剂仍达到最佳活性, 表明在低温 NH₃-SCR 反应中, Bronsted 酸位并非必要^[46]。上述结果表明, Lewis 酸位点会对催化剂的脱硝活性产生一定影响, 但催化剂的脱硝活性主要是受其表面 Mn⁴⁺含量以及氧化还原能力的影响。

3 结论

研究以羟基磷灰石(HAP)为载体, 引入 Mn 元素, 探究硫酸铵和金属硫酸盐对 CPF 催化剂低温 SCR 性能的不同影响。低温 SCR 脱硝活性为: CPF>CPA>CPF-SO₂>CPM, HAP 作为催化剂载体一定程度上能提高催化剂的抗硫性。Mn 的共沉淀掺杂以及硫化未改变载体 HAP 的结构, 且 MnO_x 主要以无定形形式存在于 HAP 载体中。TGA 与 XRD 分析表明, 硫化催化剂生成了与预期相同的两种硫物种, 并且产生的硫化物会堵塞催化剂的孔隙, 降低比表面积, 进而影响催化剂的 SCR 活性。XPS、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 分析表明硫化催化剂 MnO_x 的表面浓度和氧化态明显不同, 较高的 Mn⁴⁺/Mn 对应较高的低温 SCR 脱硝活性, Mn⁴⁺含量直接影响催化剂的氧化还原性能。硫化催化剂 Lewis 酸位点数量减少, 表明 Lewis 酸位对 SCR 脱硝反应起着重要作用。综上所述, 载体与催化剂的性质共同影响脱硝活性。较高的 Mn⁴⁺含量以及氧化还原性能是促使催化剂在低温区实现优良 SCR 活性的主要因素, Lewis 酸位对催化剂的活性有一定影响。金属硫酸盐显著降低了 Mn⁴⁺/Mn 比例, 这是造成催化剂失活的主要原因。

参考文献:

[1] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH₃ 选择性催化还原 NO 的非钒基催化剂研究进展. 催化学报, 2011, **32(7)**: 1113–1128.

[2] HUANG X B, WANG P, TAO J Z, XI *et al.* CeO₂ modified Mn-Fe-O composites and their catalytic performance for NH₃-SCR of NO. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(5)**: 573–580.

[3] CHEN J, ZHENG Y Y, ZHANG Y B, *et al.* Preparation of MnO₂/MWCNTs catalysts by a redox method and their activity in low-temperature SCR. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(12)**: 1347–1354.

[4] 谭青, 冯雅晨. 我国烟气脱硝行业现状与前景及 SCR 脱硝催化剂的研究进展. 化工进展, 2011, **30(S1)**: 709–713.

[5] LI J, CHANG H, MA L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts: a review. *Catalysis Today*, 2011, **175(1)**: 147–156.

[6] PUTLURU S S R, SCHILL L, JENSEN A D, *et al.* Mn/TiO₂ and

Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 628–635.

[7] LEE S, CHOI S, MIN C, *et al.* Study of variation of internal target volume between 4DCT and slow-ct in respiratory patterns using respiratory motion phantom. *Med. Phys.*, 2014, **41**: 180.

[8] 沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮, 等. CeO₂/ACF 的低温 SCR 烟气脱硝性能研究. 燃料化学学报, 2007(1): 125–128.

[9] IBRAHIM M, LABAKI M, GIRAUDON J-M, *et al.* Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **383**: 121139.

[10] SILVESTER L, LAMONIER J F, VANNIER R N, *et al.* Structural, textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(29)**: 11073–11090.

[11] KUMAR P A, REDDY M P, JU L K, *et al.* Novel silver loaded hydroxyapatite catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by propene. *Catalysis Letters*, 2008, **126(1)**: 78.

[12] BOUKHA Z, GONZALEZ-PRIOR J, DE RIVAS B, *et al.* Synthesis, characterisation and behaviour of Co/hydroxyapatite catalysts in the oxidation of 1,2-dichloroethane. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, **190**: 125–136.

[13] FAN Z, SHI J W, GAO C, *et al.* Gd-modified MnO_x for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: the promoting effect of Gd on the catalytic performance and sulfur resistance. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 820–830.

[14] ROBLES-AGUILA M J, REYES-AVENDANO J A, MENDOZA M E. Structural analysis of metal-doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calcium hydroxyapatite synthesized by a Sol-Gel microwave-assisted method. *Ceramics International*, 2017, **43(15)**: 12705–12709.

[15] CAMPISI S, GALLONI M G, BOSSOLA F, *et al.* Comparative performance of copper and iron functionalized hydroxyapatite catalysts in NH₃-SCR. *Catalysis Communications*, 2019, **123**: 79–85.

[16] GARCIABORDEJE E, PINILLA J, LAZARO M, *et al.* Role of sulphates on the mechanism of NH₃-SCR of NO at low temperatures over presulphated vanadium supported on carbon-coated monoliths: 1. *Journal of Catalysis*, 2005, **233(1)**: 166–175.

[17] WANG Y, LI X, ZHAN L, *et al.* Effect of SO₂ on activated carbon honeycomb supported CeO₂-MnO_x catalyst for NO removal at low-temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54(8)**: 2274–2278.

[18] ZHANG P, CHEN T, ZOU X, *et al.* V₂O₅/hematite catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, **35(1)**: 99–107.

[19] CHEN H, XIA Y, HUANG H, *et al.* Highly dispersed surface active species of Mn/Ce/TiW catalysts for high performance at low temperature NH₃-SCR. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 1195–1202.

[20] FANG X, LIU Y, CHEN L, *et al.* Influence of surface active groups on SO₂ resistance of birnessite for low-temperature NH₃-SCR. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **399**: 125798.

[21] LI Y, LI Y, WANG P, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over MnFeO_x nanorods. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 213–222.

[22] LIU Y, GUO R, DUAN C, *et al.* A highly effective urchin-like MnCrO_x catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Fuel*, 2020, **271**: 117667.

[23] XIAO X, SHENG Z, YANG L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over a manganese and cerium oxide/graphene composite prepared by a hydrothermal method.

- Catalysis Science & Technology*, 2016, **6(5)**: 1507–1514.
- [24] GAO F, TANG X, YI H, *et al.* Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 20–31.
- [25] HUANG Z, ZHU Z, LIU Z. Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39(4)**: 361–368.
- [26] FANG X, LIU Y, CEN W, *et al.* Birnessite as a highly efficient catalyst for low-temperature NH₃-SCR: the vital role of surface oxygen vacancies: 33. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59(33)**: 14606–14615.
- [27] WANG J, ZHANG P, LI J, *et al.* Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: effect of water. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49(20)**: 12372–12379.
- [28] PANGILINAN C D C, KURNIAWAN W, HINODE H. Effect of MnO_x/TiO₂ oxidation state on ozone concentration in a nonthermal plasma-driven catalysis reactor. *Ozone: Science & Engineering*, 2016, **38(2)**: 156–162.
- [29] PARK M Y, KIM Y J, CHOI S M, *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyapatite using ammonium hydroxide and ethylenediaminetetraacetic acid: synthesis and characterization of hydroxyapatite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, **36(7)**: 1806–1811.
- [30] LEE T, BAI H. Metal sulfate poisoning effects over MnFe/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low-temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57(14)**: 4848–4858.
- [31] FANG N, GUO J, SHU S, *et al.* Effect of calcination temperature on low-temperature NH₃-SCR activity and the resistance of SO₂ with or without H₂O over Fe-Mn-Zr catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **93**: 277–288.
- [32] GAO F, TANG X, YI H, *et al.* Novel Co- or Ni-Mn binary oxide catalysts with hydroxyl groups for NH₃-SCR of NO_x at low temperature. *Applied Surface Science*, 2018, **443**: 103–113.
- [33] JI J, LU X, CHEN C, *et al.* Potassium-modulated δ-MnO₂ as robust catalysts for formaldehyde oxidation at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **260**: 118210.
- [34] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, ANDREINI A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, **3(2)**: 173–189.
- [35] BONINGARI T, ETTIREDDY P R, SOMOGYVARI A, *et al.* Influence of elevated surface texture hydrated titania on Ce-doped Mn/TiO₂ catalysts for the low-temperature SCR of NO_x under oxygen-rich conditions. *Journal of Catalysis*, 2015, **325**: 145–155.
- [36] LIU Z M, ZHU J Z, LI J H, *et al.* Novel Mn-Ce-Ti mixed-oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(16)**: 14500–14508.
- [37] LIU F. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(40)**: 16929–16936.
- [38] JARRIGE J, VERVISCH P. Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90(1)**: 74–82.
- [39] 杨超, 刘小青, 黄碧纯, 等. Zr 改性 MnO_x/MWCNTs 催化剂的结构特征与低温 SCR 活性. *物理化学学报*, 2014, **30(10)**: 1895–1902.
- [40] 于国峰, 韦彦斐, 金瑞奔, 等. Mn-Ce-Co/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性研究. *环境科学学报*, 2012, **32(07)**: 1743–1749.
- [41] WANG X, ZHENG Y, XU Z, *et al.* Amorphous MnO₂ supported on carbon nanotubes as a superior catalyst for low temperature NO reduction with NH₃. *RSC Advances*, 2013, **3(29)**: 11539–11542.
- [42] WANG L, HUANG B, SU Y, *et al.* Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH₃: catalytic activity and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **192**: 232–241.
- [43] JIN R, LIU Y, WU Z, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: a comparative study. *Chemosphere*, 2010, **78(9)**: 1160–1166.
- [44] 王淑勤, 李金梦, 杜志辉. Ce、Co 共掺 TiO₂ 催化剂选择性催化还原脱硝性能研究. *环境污染与防治*, 2021, **43(4)**: 475–480.
- [45] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, SMIT H I, *et al.* Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ reactivity of adsorbed NH₃ and NO complexes. *Journal of Catalysis*, 1997, **171(1)**: 219–230.
- [46] PEÑA D A, UPHADE B S, SMIRNIOTIS P G. TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: I. evaluation and characterization of first row transition metals. *Journal of Catalysis*, 2004, **221(2)**: 421–431.