

功能材料

# 焙烧活化对 Mn/ATP 的组成及脱硫性能的影响

白鸿帆, 张智宏\*, 金 健, 曹晓艳

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以凹凸棒石(ATP)为载体,通过沉淀法及焙烧活化得到了 Mn/ATP。采用 XRD、TG、IR、SEM 和 H<sub>2</sub>-TPR 对 Mn/ATP 进行了表征,结合反应热力学计算分析了焙烧活化过程 Mn/ATP 活性成分的变化情况。通过固定床反应器,考察了常温条件下 Mn/ATP 的脱硫活性。结果表明:焙烧温度和焙烧方式对 Mn/ATP 的物相影响较大。静态空气中随着温度升高, MnCO<sub>3</sub> 分解生成 MnO<sub>2</sub>, 当氧气含量下降后 MnO<sub>2</sub> 逐渐分解生成较低价态锰氧化物。将焙烧方式改为动态空气,充足的氧气含量降低了 Mn/ATP 的活化温度,抑制了 MnO<sub>2</sub> 的分解反应。动态空气中 400 °C 焙烧活化制得 MnO<sub>2</sub>/ATP, 在 20 °C 下有最大脱硫活性, 穿透硫容为 172.0 mg/g。

**关键词:** 焙烧活化; MnO<sub>2</sub>/ATP; 常温脱硫; H<sub>2</sub>S; 功能材料

**中图分类号:** X701.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-5214(2018)11-1841-07

## Effect of Calcination Activation on Composition and Desulfurization Performance of Mn/ATP

BAI Hong-fan, ZHANG Zhi-hong\*, JIN Jian, CAO Xiao-yan

(College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

**Abstract:** Precursor of Mn/ATP was prepared by precipitation method using attapulgite (ATP) as carrier, Mn/ATP samples were obtained after high temperature calcinations. The obtained Mn/ATP samples were characterized by means of XRD, TG, IR, SEM and H<sub>2</sub>-TPR. The effect of roasting activation process on active components of Mn/ATP sample was analyzed by thermodynamic calculation. The desulfurization activity of Mn/ATP under normal temperature was investigated in a fixed bed reactor. The results showed that the calcination temperature and calcination method had great influence on Mn/ATP phase. In static air, MnCO<sub>3</sub> was converted to MnO<sub>2</sub> with the increase of temperature. When oxygen content decreased, MnO<sub>2</sub> was gradually converted into lower valence manganese oxides. While the roasting mode was changed from static air to dynamic air, sufficient oxygen content reduced the activation temperature of Mn/ATP and inhibited the decomposition reaction of MnO<sub>2</sub>. The MnO<sub>2</sub>/ATP sample roasted in dynamic air at 400 °C exhibited the maximum desulfurization activity at 20 °C and the breakthrough sulfur capacity reached 172.0 mg/g.

**Key words:** calcination activation; MnO<sub>2</sub>/ATP; normal temperature desulfurization; H<sub>2</sub>S; functional materials

**Foundation item:** Joint Forward-looking Research Project of Jiangsu Province (BY2014037-10)

一般合成气生产、天然气净化、金属冶炼、制药、造纸等工业生产中常有硫化氢排放,它是一种具有强烈刺激性的有毒气体<sup>[1]</sup>。在工业上,气态和溶液中的 H<sub>2</sub>S 对管道和生产设施的腐蚀性极强,即使微量的 H<sub>2</sub>S 对贵金属催化剂也有严重的毒害作用<sup>[2-3]</sup>。因此必须对气体中 H<sub>2</sub>S 进行净化处理。

凹凸棒石(ATP)是一种富含镁铝硅酸盐的多孔黏土矿物,它比表面积大、机械强度高,广泛用作吸附剂和催化剂载体<sup>[4-5]</sup>。单纯的 ATP 对 H<sub>2</sub>S 的脱除效果较差<sup>[6]</sup>,更多的是以其为载体制备脱硫剂。Li<sup>[7]</sup>等采用浸渍法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP 脱硫剂,使用 ATP 为载体,提高了铁氧化物分散度,在固定床系

收稿日期: 2017-11-09; 定用日期: 2018-03-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170913

基金项目: 江苏省产学研前瞻项目(BY2014037-10)

作者简介: 白鸿帆(1992—),男,硕士生。联系人: 张智宏(1966—),女,教授, E-mail: zzhfine@163.com。

统中,进行 H<sub>2</sub>S 气体脱硫实验,发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP 有较高的脱硫和再生性能。李澜<sup>[8]</sup>等研究发现凹凸棒黏土原料对 H<sub>2</sub>S 的脱除,以物理吸附作用为主,只有吸附作用并无转化。

锰的多种氧化物,例如 MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub>,对 H<sub>2</sub>S 都有脱硫活性<sup>[9-12]</sup>。很多文献都研究了锰脱硫剂在高温条件下脱除 H<sub>2</sub>S 以及脱硫剂的再生过程。Wang<sup>[12]</sup>等采用共沉淀法制备了 Mn/Al 吸附剂,在 850 °C 脱除 H<sub>2</sub>S,发现脱硫剂的硫容量随锰含量的增加而线性增加。5 次连续硫化再生循环表现出稳定的脱硫能力。郭婧<sup>[13]</sup>等采用共沉淀法制备的 Mn-Al 脱硫剂,在 850 °C 下进行了 H<sub>2</sub>S 吸附测试和再生实验,发现脱硫剂有较好的脱硫性能,但反应温度对脱硫剂影响较大,降低温度后脱硫性能显著下降,在低温脱硫上存在局限性。Zhang<sup>[14]</sup>等研究了 MnO<sub>2</sub> 负载活性炭(AC)在 40 °C 下吸附 H<sub>2</sub>S 气体,发现 AC 本身以物理吸附为主,吸附硫容较低。MnO<sub>2</sub> 负载改善了 AC 载体脱硫性能,脱硫为物理吸附和化学吸附相结合,使得脱硫剂的硫容增大,并未涉及吸附剂焙烧活化过程。Zhang<sup>[15]</sup>等采用超声辅助浸渍法制备 Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MCM-41 在 25 °C 下脱除 H<sub>2</sub>S 气体,讨论不同焙烧温度对吸附剂影响。发现焙烧温度在 550 °C 表现最佳脱硫性能,饱和硫容为 28.65 mg/g。

Mn 是多价态金属元素,价态可以从-2 到+7 价,在多数情况下以 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 形式存在,少量为 Mn<sup>3+</sup>。在用于常温脱除 H<sub>2</sub>S 方面,不同的锰氧化物制备条件不同,其价态和产物均会发生变化,从而影响脱硫效果。其活性高低和相互之间如何转化,文献中述之甚少。

本文以 ATP 为载体,通过沉淀法制备出 Mn/ATP 脱硫剂,考察了焙烧活化过程对脱硫剂前驱体分解的影响,并在常温条件下将得到的产物用于脱除 H<sub>2</sub>S。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

凹凸棒黏土,镁、钙、硅、铁、铝质量分数分别为 9.32%、0.52%、35.86%、5.15%、6.03%,比表面积为 262.3 m<sup>2</sup>/g,江苏南大紫金科技基因有限公司;N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 混合气体,其中 H<sub>2</sub>S 质量浓度为 600 μg/L,常州京华气体有限公司;其余试剂均为 AR,上海国药化学试剂有限公司。

### 1.2 Mn/ATP 的制备

将 ATP 与水制成质量分数 40% 的浆液。搅拌下,按  $m(\text{ATP}) : m(\text{MnO}_2) = 1 : 1$  的比例进行负载,1 mol/L 的 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 和 1 mol/L NaCO<sub>3</sub> 按摩尔比 1 : 1 并流加入,控制加入速度为 10 mL/min,反应完成后

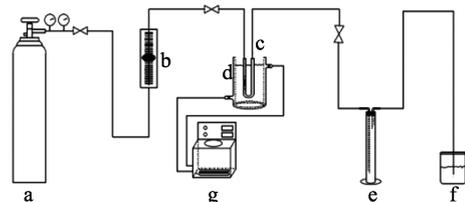
抽滤,用去离子水洗涤至中性,干燥,得到 Mn/ATP 前驱体。将前驱体在不同焙烧条件下活化处理得到的样品记为 Mn/ATP-*n*J 或 Mn/ATP-*n*D,其中 *n* 为不同的焙烧温度,J 表示在静态空气条件下焙烧,D 表示在动态空气下焙烧,空气流速为 80 mL/min。

### 1.3 Mn/ATP 的表征

XRD 表征在日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线上测定,铜靶,功率 4 kW,步进 0.02°;傅里叶红外光谱表征采用岛津 FTIR-8400S 光谱仪测定,将干燥的脱硫剂和 KBr 一起研磨成粉,压片,用于红外检测,波谱范围:4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率>0.85 cm<sup>-1</sup>;SEM 表征采用德国卡尔蔡司公司 SUPRA55 型场发射电子显微镜观察样品的形貌,加速电压为 5 kV;TGA 表征采用日本 Seiko 公司 EXSTAR6300 TG/DTA 型热重分析仪,空气流速为 80 mL/min,温度范围 50~800 °C。

### 1.4 Mn/ATP 的性能评价

采用固定床反应装置评价脱硫剂的吸附性能,如图 1 所示。



a—混合气钢瓶;b—转子流量计;c—U 型管反应器;d—夹套烧杯;e—H<sub>2</sub>S 吸收瓶;f—尾气吸收处;g—恒温槽

图 1 固定床反应装置

Fig. 1 Fixed bed reactor

取 0.15 g 粒度为 380~830 μm 脱硫剂装入  $\Phi 4.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  石英管,装填高度 25 mm。以 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的混合气体为模拟气体,H<sub>2</sub>S 的质量浓度为 600 μg/L,在室温 20 °C、气体流速 20 mL/min 条件下进行脱硫实验。出口 H<sub>2</sub>S 浓度采用上海天美科学仪器有限公司出品的 GC7890FP 型色谱仪检测,每 20 min 测试一次出口 H<sub>2</sub>S 浓度,出口 H<sub>2</sub>S 质量浓度大于 1 μg/L 即认为脱硫剂穿透,穿透硫容按下式计算:

$$S = \frac{\bar{v} \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \times 10^{-6}}{m}$$

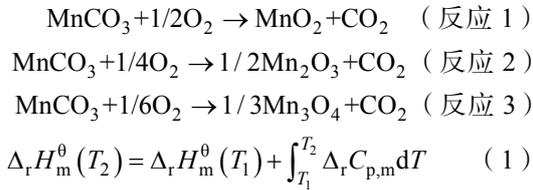
式中: $S$  为单位质量脱硫剂吸附 H<sub>2</sub>S 的量,mg/g; $C_{in}$  为 H<sub>2</sub>S 进口质量浓度,μg/L; $C_{out}$  为 H<sub>2</sub>S 出口质量浓度,μg/L; $m$  为总的脱硫剂的质量,g; $\bar{v}$  为穿透时间内混合气体的平均流速,mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应热力学计算

MnCO<sub>3</sub> 焙烧分解过程的反应式如下所示,根据标

准热力学数据, 通过 Kirchoff 公式 (1)、Gibbs-Helmholtz 公式 (2) 和 Arrhenius 公式 (3) 计算出标准吉布斯自由能变和标准平衡常数, 结果如表 1 所示。



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^0(T_2) &= T_2 \frac{\Delta_r G_m^0(T_1)}{T_1} - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^0(T_2)}{T^2} dT \quad (2) \\ K^0 &= \exp(-\Delta_r G_m^0 / RT) \quad (3) \end{aligned}$$

式中:  $\Delta_r H_m^0$  为标准摩尔反应焓 (kJ/mol);  $\Delta_r C_{p,m}$  为摩尔恒压反应热容 [kJ/(mol·K)];  $\Delta_r G_m^0$  为标准吉布斯自由能变 (kJ/mol);  $T$  为反应温度 (K);  $K^0$  为标准平衡常数;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

表 1 不同温度下反应的标准吉布斯自由能变 (kJ/mol) 和标准平衡常数  
Table 1  $\Delta_r G_m^0$  and  $K^0$  at different temperatures

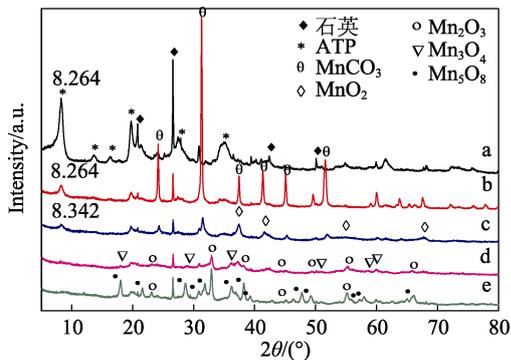
		温度/K							
		298.15	300	400	500	600	700	800	900
反应 1	$\Delta_r G_m^0$ /(kJ/mol)	-41.92	-42.07	-49.75	-57.09	-64.10	-70.78	-77.12	-83.12
	$K^0$	$2.2 \times 10^7$	$2.1 \times 10^7$	$3.1 \times 10^6$	$9.2 \times 10^5$	$3.8 \times 10^5$	$1.9 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$6.7 \times 10^4$
反应 2	$\Delta_r G_m^0$ /(kJ/mol)	-17.35	-17.59	-30.87	-44.28	-57.83	-71.52	-85.36	-99.33
	$K^0$	$1.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$4.7 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$	$2.5 \times 10^5$	$4.3 \times 10^5$	$6.7 \times 10^5$
反应 3	$\Delta_r G_m^0$ /(kJ/mol)	-4.54	-4.80	-19.28	-33.57	-47.67	-61.60	-75.34	-88.89
	$K^0$	6.2	6.9	$3.3 \times 10^2$	$3.2 \times 10^3$	$1.4 \times 10^4$	$3.9 \times 10^4$	$8.3 \times 10^4$	$1.4 \times 10^5$

根据吉布斯函数判断, 在恒温、恒压且非体积功 ( $W'$ ) 为 0 条件下, 自发反应的  $\Delta G < 0$ 。从表 1 可以看出, 随着温度的升高, 3 个反应的  $\Delta_r G_m^0$  都变小, 但反应 1 在低温时的  $\Delta_r G_m^0$  较小且变化较为缓慢。一般  $\Delta G$  越小说明反应进行的可能性越大。对比平衡常数  $K^0$ , 发现反应 1 平衡常数  $K^0$  随着温度的升高逐渐变小, 说明高温不利于  $\text{MnCO}_3$  分解为  $\text{MnO}_2$ , 较低温度时平衡常数较大, 反应能够完全进行。反应 2 和 3 的  $K^0$  随温度升高而增大, 在不同反应温度下, 反应 2 的  $K^0$  均大于反应 3, 说明升高温度有利于两反应进行, 反应 2 比 3 更占优势。根据计算推测  $\text{MnCO}_3$  首先分解为  $\text{MnO}_2$ , 升高温度后才会生成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 并且以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为主。

## 2.2 负载物相的 XRD 分析

### 2.2.1 静态空气焙烧温度对 Mn/ATP 的影响

静态空气下, Mn/ATP 前驱体在不同焙烧温度活化后进行 XRD 表征, 结果如图 2 所示。



a—ATP; b—100 °C; c—300 °C; d—400 °C; e—500 °C

图 2 Mn/ATP 在不同温度焙烧后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Mn/ATP samples calcined at different temperatures

从图 2 中的曲线 a 和 b 可以看出, ATP (PDF-#31-0783) 负载活性物后仅衍射峰强度有所下降, 说明负载后并未改变 ATP 的结构。焙烧温度为 300 °C 时, ATP 的主衍射峰从 8.246° 偏移到 8.342°, 衍射峰强度变弱, 说明晶体结构开始发生改变, 晶体内部结构失水导致了孔道发生“折叠作用”<sup>[16]</sup>。除了载体衍射峰外, 曲线 b 的谱图与  $\text{MnCO}_3$  (PDF#86-0172) 一致, 表明脱硫剂中负载的锰元素以  $\text{MnCO}_3$  形式存在。曲线 c 中  $\text{MnCO}_3$  特征峰强度减弱, 部分小峰消失, 出现了  $\text{MnO}_2$  衍射峰。 $\text{MnO}_2$  衍射峰峰形相对较宽且不尖锐, 说明在 300 °C 灼烧时, 部分  $\text{MnCO}_3$  发生分解反应生成了颗粒较小的  $\text{MnO}_2$ 。

曲线 d 中已无  $\text{MnCO}_3$  衍射峰, 说明在 400 °C 焙烧时,  $\text{MnCO}_3$  分解完全。在  $2\theta=23.1^\circ$ 、 $33.0^\circ$ 、 $38.2^\circ$ 、 $45.1^\circ$ 、 $49.3^\circ$ 、 $55.2^\circ$  和  $65.8^\circ$  出现的衍射峰与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (PDF-#41-1442) 的标准卡片相一致, 分别对应立方晶型  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 (211)、(222)、(400)、(332)、(431)、(440) 和 (622) 晶面。在  $2\theta=18.0^\circ$ 、 $28.9^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $50.7^\circ$ 、 $58.5^\circ$  和  $59.8^\circ$  出现的衍射峰分别对应四方晶型  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF-#24-0734) 的 (101)、(112)、(211)、(105)、(321) 和 (224) 晶面。表明制备的脱硫剂中负载的锰元素以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的形式存在。 $\text{MnCO}_3$  在静态空气下分解时, 反应消耗  $\text{O}_2$  在较低温度下生成  $\text{MnO}_2$ , 焙烧温度升高和较低的  $\text{O}_2$  分压促进了  $\text{MnO}_2$  转化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。

当焙烧温度升高到 500 °C 时 (曲线 e),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  衍射峰随温度升高强度增强且峰形尖锐, 表明  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  结晶度增大。同时出现了单斜晶型  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (PDF-#39-1218) 的衍射峰, 这时锰氧化物为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ 。

2.2.2 动态空气焙烧温度对 Mn/ATP 的影响

图 3 为动态空气中不同焙烧温度下制得的脱硫剂及脱硫后 XRD 图。

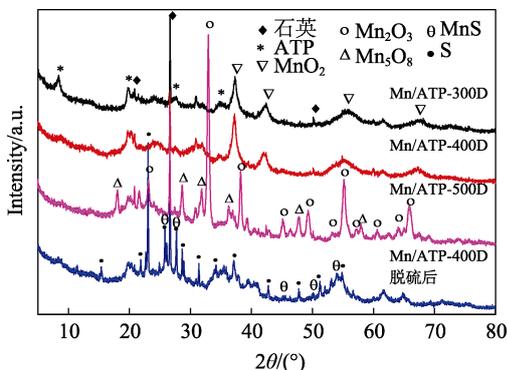


图 3 动态空气中不同焙烧温度和脱硫后 Mn/ATP 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of Mn/ATP samples calcined at different temperatures in dynamic air and after desulfurization

通过图 3 发现，在动态空气下焙烧活化，Mn/ATP-300D 已无 MnCO<sub>3</sub> 的衍射峰，2θ=37.3°、42°、55°和 67°处有明显 MnO<sub>2</sub> 的衍射峰，没发现其他锰氧化物。这时 MnCO<sub>3</sub> 完全分解生成 MnO<sub>2</sub>，说明较高氧含量有助于 MnCO<sub>3</sub> 分解反应进行，降低了活化温度。继续升高温度，Mn/ATP-400D 的 XRD 图中未出现新的物相，MnO<sub>2</sub> 衍射峰强度增强，结晶度增大。在图 2d 中，Mn/ATP-400J 活性物则由 MnO<sub>2</sub> 转化为较低价态的 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，说明较高氧含量会抑制 MnO<sub>2</sub> 转化为其他价态的锰氧化物。图 3 中，焙烧温度至 500 °C 时，MnO<sub>2</sub> 衍射峰消失，出现了 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 的衍射峰，说明在动态空气中，焙烧温度达到 500 °C 时，MnO<sub>2</sub> 转化生成 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>。Mn/ATP-400D 脱硫后 MnO<sub>2</sub> 的衍射峰消失，出现了单质 S (PDF#08-0247) 和 MnS (PDF#40-1289)，说明了脱硫剂吸附 H<sub>2</sub>S 后，MnO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 反应生成 MnS 和 S。

2.3 前驱体的 TGA 分析

在空气气氛下，分别对 Mn/ATP 前驱体和 ATP 进行了 TGA 表征，如图 4、5 所示。

从图 4 可以看出，Mn/ATP 前驱体在整个过程中总失重为 26.19%。第一失重区间为脱硫剂表面物理吸附水和沸石水引起，失重率为 4.05%。第二失重区间为部分结晶水的脱除和 MnCO<sub>3</sub> 分解，质量损失为 16.54%。第三失重区间为对应氧化锰的转化和剩余结晶水脱除，失重率为 4.03%<sup>[17]</sup>，总失重率为 26.19%。

Mn/ATP 前驱体是由 ATP 和 MnCO<sub>3</sub> 组成的复合材料。用 2.1 节中反应 (1)~(3)，依据图 5 中 ATP 失重率与 MnO<sub>x</sub> 的理论失重率按照质量比计算得到

MnO<sub>x</sub>/ATP 的理论失重率。发现 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP 的理论失重率 26.28% 与 Mn/ATP 前驱体总失重率 26.19% 相接近，说明最终产物为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。第二失重区间 16.54% 大于 MnO<sub>2</sub>/ATP 的理论失重率 15.36%，可认为 MnCO<sub>3</sub> 在空气中首先分解生成 MnO<sub>2</sub>，然后 MnO<sub>2</sub> 分解生成 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 继续失重。这一结果与 XRD 测试和热力学理论推测相一致。

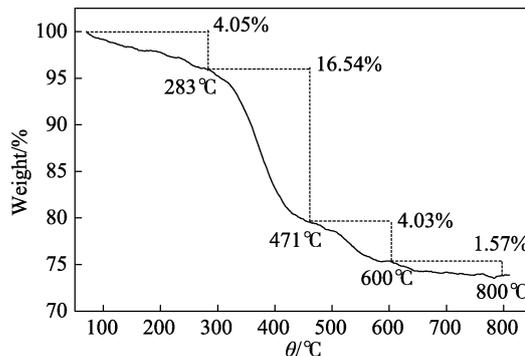


图 4 Mn/ATP 前驱体的 TGA 曲线  
Fig. 4 TGA curve of Mn/ATP precursor

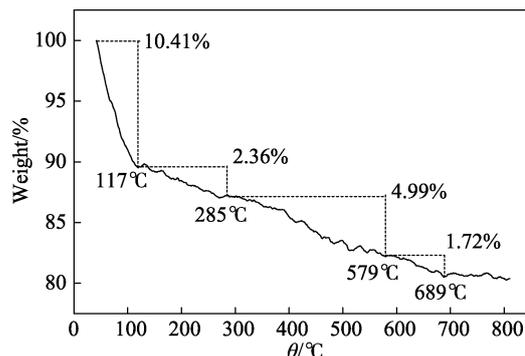


图 5 ATP 的 TGA 曲线  
Fig. 5 TGA curve of ATP

2.4 Mn/ATP 的 IR 分析

静态空气不同焙烧温度下 Mn/ATP 的红外谱图见图 6。

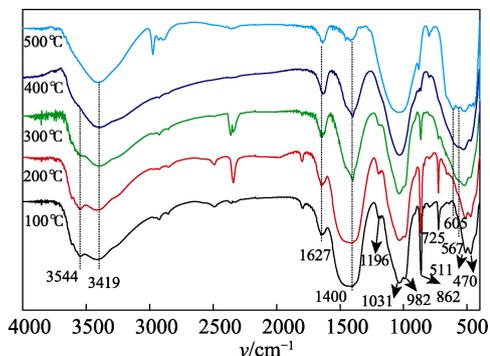


图 6 不同焙烧温度下 Mn/ATP 的 FTIR 谱图  
Fig. 6 FTIR spectra of Mn/ATP samples calcined at different temperatures

图 6 中 3544 与 3419 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰分别对应 ATP 中结晶水与沸石水和表面吸附水的伸缩振动

峰;  $1627\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为沸石水和表面吸附水的弯曲振动吸收峰;  $1196\text{ cm}^{-1}$  是层间 Si—O—Si 的振动吸收峰, 并且  $1031$  和  $982\text{ cm}^{-1}$  分别对应于 Si—O 键的伸缩振动;  $470\text{ cm}^{-1}$  和  $511\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是硅氧四面体片层的变形和 Si—O—Si 基团的弯曲振动峰<sup>[18-19]</sup>。说明 ATP 负载氧化锰后, 并未改变其结构, 但随着焙烧温度升高, 在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $3544$ 、 $1196$  和  $982\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰减弱, 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时吸收峰消失, 说明焙烧温度高于  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  使得载体 ATP 结构发生改变, 骨架开始收缩。  $1400$  和  $862\text{ cm}^{-1}$  处为碳酸盐的振动吸收峰, 随着焙烧温度的升高而减弱。相反,  $567$  和  $605\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Mn—O 振动峰<sup>[15,20]</sup>, 随着焙烧温度的升高而增强, 说明前驱体  $\text{MnCO}_3$  随着活化温度的升高逐渐分解, 生成了氧化锰。

### 2.5 Mn/ATP 的 SEM 分析

焙烧温度为  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  在不同方式焙烧后的 SEM 图见图 7。

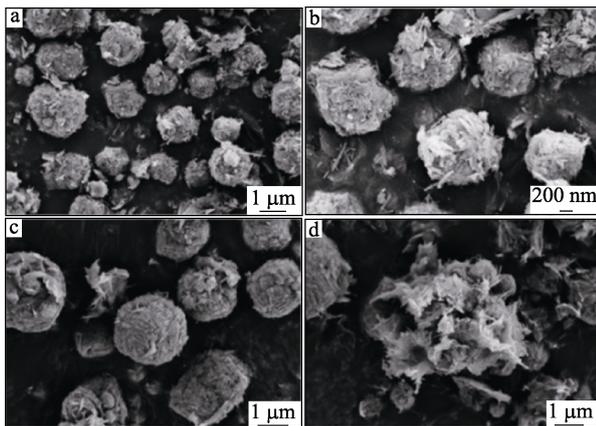


图 7  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  在静态 (a, b) 和动态 (c, d) 空气条件焙烧后的 SEM 图

Fig. 7 SEM micrographs of  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  samples prepared in static (a,b) and dynamic (c,d) air conditions

从图 7 中可以看出,  $\text{MnO}_2$  负载 ATP 后,  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  形貌都变为球形, 从表面依然可以看到氧化锰小颗粒负载 ATP 棒晶上, 针状棒晶聚集组成球状颗粒。对比  $\text{MnO}_2/\text{ATP-400J}$  脱硫剂,  $\text{MnO}_2/\text{ATP-400D}$  脱硫剂的形状更加规则。微球颗粒分散均匀团聚现象较弱, 大小不均一, 直径范围为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。从破裂的颗粒可以看出脱硫剂颗粒内部形成丰富的孔道。

### 2.6 Mn/ATP 的 $\text{H}_2$ -TPR

相同焙烧温度, 不同焙烧方式  $\text{Mn/ATP}$  的  $\text{H}_2$ -TPR 图见图 8。由图 8 可以看出, 两者均出现了 2 个还原峰, 峰型几乎相同, 还原峰温度发生偏移, 以出峰温度由低到高分别记为 a 和 b 还原峰, 可认为  $\text{Mn/ATP-400J}$  脱硫剂中 a 还原峰对应  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ , b 还原峰对应  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ ;  $\text{Mn/ATP-400D}$

脱硫剂中 a 还原峰对应  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ , b 还原峰对应  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ <sup>[15,21]</sup>。  $\text{Mn/ATP-400J}$  脱硫剂的两还原峰分别出现在  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $409\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而  $\text{Mn/ATP-400D}$  的还原峰向低温偏移, 峰温分别为  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 说明相比  $\text{Mn/ATP-400J}$  脱硫剂,  $\text{Mn/ATP-400D}$  更容易被还原, 脱硫剂与  $\text{H}_2\text{S}$  反应, 有更高的脱硫活性<sup>[22]</sup>。

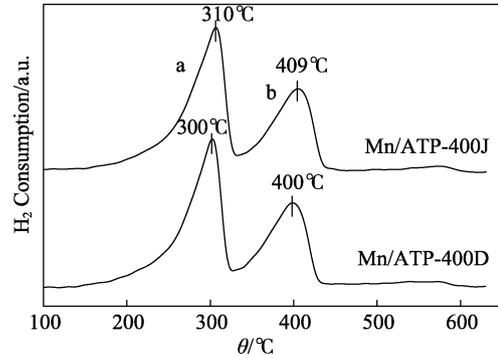


图 8 动态和静态空气下焙烧后  $\text{Mn/ATP}$  的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线  
Fig. 8  $\text{H}_2$ -TPR curves of  $\text{Mn/ATP}$  samples after roasting in dynamic and static air

### 2.7 脱硫性能

#### 2.7.1 焙烧温度对 $\text{Mn/ATP}$ 性能的影响

静态空气下, 脱硫剂  $\text{Mn/ATP-nJ}$  的穿透曲线和硫容图分别见图 9 和图 10。

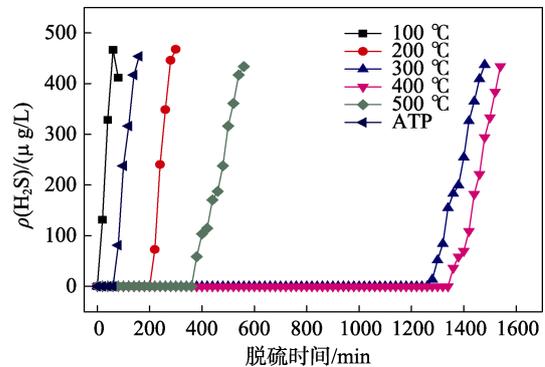


图 9 不同焙烧温度下  $\text{Mn/ATP}$  和 ATP 的穿透曲线  
Fig. 9 Breakthrough curves of  $\text{Mn/ATP}$  samples and ATP at different calcination temperatures

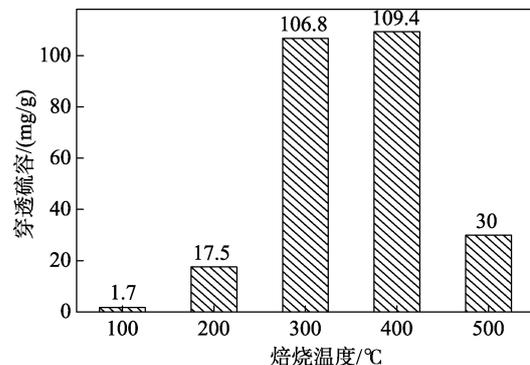


图 10 不同焙烧温度下  $\text{Mn/ATP}$  的穿透硫容  
Fig. 10 Sulfur capacity of  $\text{Mn/ATP}$  samples at different calcination temperatures

从图 9 中可以看出, ATP 的穿透时间很短, 负载 Mn 后, 脱硫剂穿透时间随着焙烧温度的增加而发生了变化。在 400 °C 时穿透时间最长。ATP 对 H<sub>2</sub>S 的脱除以物理吸附为主, 脱硫能力较弱。负载 Mn 后, Mn/ATP-100J 的穿透硫容低于 ATP, 锰元素以 MnCO<sub>3</sub> 存在时几乎没有脱硫活性, 负载后由于遮盖了部分 ATP 的表面, 反而穿透硫容低于 ATP。从图 10 中可以看出, 穿透硫容随着温度变化趋势与穿透时间相一致, 焙烧温度小于 300 °C 时, 脱硫剂脱硫活性较低, 温度达到 300 °C 后, 脱硫剂硫容明显增大。MnCO<sub>3</sub> 分解逐渐转化为有脱硫活性的锰氧化物<sup>[23]</sup>。焙烧温度由 300 °C 变为 400 °C 时, MnCO<sub>3</sub> 随着温度的升高逐渐分解完全。但并未完全生成活性高的 MnO<sub>2</sub>, 而是转化为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 导致穿透硫容增加较小。当焙烧温度升为 500 °C 时, 转化为较低活性的 Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 导致穿透硫容大幅降低。ATP 和 MnO<sub>2</sub>/ATP 穿透硫容相差较大, 说明 MnO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>S 吸附中起主要作用。

2.7.2 焙烧方式对 Mn/ATP 性能的影响

相同温度时, 焙烧方式对 Mn/ATP 对穿透硫容和穿透时间的影响见表 2。

表 2 不同焙烧方式下 Mn/ATP 的穿透硫容

Table 2 Sulfur capacity of Mn/ATP samples by different roasting methods

	静态空气			动态空气		
	300 °C	400 °C	500 °C	300 °C	400 °C	500 °C
穿透硫容/(mg/g)	106.77	109.35	30.0	167.46	172.0	21.5
穿透时间/min	1300	1360	380	2060	2140	260

从表 2 可以看出, 焙烧温度为 300 °C 和 400 °C, Mn/ATP-D 脱硫性能均大于 Mn/ATP-J, Mn/ATP-D 脱硫剂比 Mn/ATP-J 穿透硫容增加约 50%, 焙烧温度为 500 °C 时, 穿透硫容均大幅降低。结合 XRD 分析结果, 说明 Mn/ATP-400D 有最佳脱硫性能, 相比其他锰氧化物, MnO<sub>2</sub> 脱硫活性最高。

2.7.3 脱硫温度对 Mn/ATP 性能的影响

为考察常见环境温度下, 脱硫剂脱硫性能的变化, 测定了 Mn/ATP-400D 在不同脱硫温度下的穿透硫容, 结果见表 3。

表 3 不同脱硫温度下 Mn/ATP-400D 的穿透硫容

Table 3 Sulfur capacity of Mn/ATP-400D at different desulfurization temperatures

	脱硫温度/°C		
	5	20	35
穿透硫容/(mg/g)	136.4	172.0	196.4
穿透时间/min	1700	2140	2420

从表 3 可以看出, 随着脱硫温度的升高, Mn/ATP-400D 的穿透硫容及穿透时间均逐渐增加。说明活性物是 MnO<sub>2</sub> 时, 升高温度, 加快了硫化反应速率, 有利于脱除硫化氢。在脱硫温度为 5 °C 时, 脱硫剂依然有 136.4 mg/g 的穿透硫容, 说明脱硫剂在常见的环境温度范围内均有较好脱硫活性, 但穿透硫容和温度仍然有高度的相关性。

2.7.4 粒径对 Mn/ATP 性能的影响

不同粒径条件下 Mn/ATP 的穿透硫容和穿透时间结果如表 4 所示。表 4 中随着粒径的增加, Mn/ATP 的硫容逐渐减小, 当粒径在 830~1700 μm 范围时, 穿透硫容变为 87.6 mg/g; 与 380~830 μm 时的脱硫性能相比, 穿透硫容减少约 50%。穿透时间呈现相同的变化规律。在相同的空速下, 颗粒粒径的增加, 使内扩散成为主要的传质阻力, 活性物的利用率降低, 导致出口 H<sub>2</sub>S 浓度升高, 穿透硫容降低。

表 4 不同粒径 Mn/ATP 的穿透硫容

Table 4 Sulfur capacity of Mn/ATP samples with different particle sizes

	粒径/μm		
	250~380	380~830	830~1700
穿透硫容/(mg/g)	187.3	172.0	87.6
穿透时间/min	2300	2140	1080

2.7.5 Mn/ATP 的脱硫再生性能

对于脱硫剂的再生, 可通过去除生成的单质硫, 并通入含氧气体使金属硫化物恢复成金属氧化物。本文采用常规的溶剂萃取加空气再生。常温下 CCl<sub>4</sub> 萃取并在 400 °C 空气再生, 可恢复穿透硫容 24.94%, 累计穿透硫容达 28.82%。可见在和制备 MnO<sub>2</sub>/ATP 温度和气氛一致的条件下再生, 并在原来的高空速、低硫化氢浓度、常温的条件下脱硫, 再生脱硫剂的硫容不理想。由于锰氧化物的制备与气氛、温度高度相关, 而不同的锰氧化物适用的脱硫温度有很大差异, 在后续的研究中需引起关注。

3 结论

(1) 以凹凸棒黏土为载体制得 Mn/ATP 前驱体, 锰元素以碳酸锰的形式存在, 几乎无脱硫活性。经过焙烧活化得到 MnO<sub>2</sub>/ATP 脱硫剂。脱硫剂为球形, 微球颗粒分散均匀, 直径在 1~2 μm 之间。不同的锰氧化物常温脱除硫化氢能力有很大差异。

(2) 焙烧气氛决定了活性物的物相。动态空气气氛中焙烧前驱体, 可以在 300 °C 形成单一的活性物 MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/ATP 在焙烧温度达 400 °C 时脱硫活性最高。在室温 20 °C, 气速 20 mL/min, 脱硫剂的穿透硫容为 172.0 mg/g。而在静态空气中焙烧, 温

度为 300 °C 时,  $\text{MnCO}_3$  开始分解生成  $\text{MnO}_2$ , 随着焙烧温度升高,  $\text{MnO}_2$  逐渐分解生成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ , 无单一  $\text{MnO}_2$  的生成, 因而脱硫活性较低。

(3) 锰氧化物的脱硫活性与脱硫温度密切相关。常见的环境温度下, 升高温度有利于提高  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  的硫容。后续研究中, 应扩大  $\text{MnO}_2/\text{ATP}$  的脱硫温度, 以对其应用有更全面的认识。

#### 参考文献:

- [1] Lonkar S P, Pillai V, Abdala A, *et al.* In-situ formed graphene/ZnO nanostructured composites for low temperature hydrogen sulfide removal from natural gas[J]. RSC Advances, 2016, 6: 81142-81150.
- [2] Ma Y, Chen Z, Gong H. Study on selective hydrogen sulfide removal over carbon dioxide by catalytic oxidative absorption method with chelated iron as the catalyst[J]. Renewable Energy, 2016, 96: 1119-1126.
- [3] Zhang J F, Tong Z Q. Study on catalytic wet oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  into sulfur on Fe/Cu catalyst[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2006, 15(1): 63-69.
- [4] Zhou X, Huang X, Xie A, *et al.*  $\text{V}_2\text{O}_5$ -decorated Mn-Fe/attapulgite catalyst with high  $\text{SO}_2$  tolerance for SCR of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326(15): 1074-1085.
- [5] Wang X, Zhong D, Hou H, *et al.* Catalytic degradation of PNP and stabilization/solidification of Cd simultaneously in soil using microwave-assisted Fe-bearing attapulgite[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 747-756.
- [6] Zhang Zhihong (张智宏), Liu Xingxing (刘幸幸), Li Mengzhou (李蒙舟), *et al.* Preparation and performance of desulfurizer CuO/ATP at ambient temperature[J]. CIESC Journal (化工学报), 2013, 64(7): 2604-2610.
- [7] Li L, Wang Q N, Chen J Y. Desulfurization and regeneration properties study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{attapulgite}$  removing  $\text{H}_2\text{S}$ [J]. Applied Mechanics & Materials, 2012, 152/153/154: 348-353.
- [8] Li Lan (李澜), Wang Qingning (王青宁), Yu Shurong (俞树荣), *et al.* Attapulgite desulfurizer for gas phase removal of  $\text{H}_2\text{S}$ [J]. Environmental Pollution & Control (环境污染与防治), 2006, 28(8): 572-575.
- [9] Wakker J P, Gerritsen A W, Mouljin J A. High temperature  $\text{H}_2\text{S}$  and COS removal with MnO and FeO on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  acceptors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(1): 139-149.
- [10] Xia H, Chang X, Liu B. High-temperature  $\text{H}_2\text{S}$  removal performance over ordered mesoporous La-Mn-supported  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  sorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321(1): 277-285.
- [11] Zeng B, Yue H, Liu C, *et al.* Desulfurization behavior of Fe-Mn-based regenerable sorbents for high-temperature  $\text{H}_2\text{S}$  removal[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1860-1867.
- [12] Wang J, Liang B, Parnas R. Manganese-based regenerable sorbents for high temperature  $\text{H}_2\text{S}$  removal[J]. Fuel, 2013, 107(9): 539-546.
- [13] Guo Jing (郭婧), Wang Ju (王菊), Liang Bin (梁斌). Preparation and characterization of manganese-based regenerable sorbents for high temperature  $\text{H}_2\text{S}$  removal[J]. CIESC Journal (化工学报), 2013, 64(7): 2580-2586.
- [14] Zhang J, Wang L, Song H, *et al.* Adsorption of low-concentration  $\text{H}_2\text{S}$  on manganese dioxide-loaded activated carbon[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(9): 6087-6104.
- [15] Zhang J, Wang G, Wang W, *et al.* Effect of calcination temperature on desulfurization performance over  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  supported on MCM-41 at low temperatures[J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(6): 6003-6012.
- [16] Vanscoyoc G E, Serna C J, Ahlrichs J L. Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation[J]. American Mineralogist, 1979, 64: 215-223.
- [17] Zhang Jie (张杰), Tang Dingguo (唐定国), Liu Haowen (刘浩文), *et al.* Preparation of dimanganese trioxide by decomposing manganese carbonate under high temperature[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2013, 42(4): 1-4.
- [18] Suárez M, Garcia E. Ftir spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet[J]. Applied Clay Science, 2006, 31(1): 154-163.
- [19] Weng Shifu (翁诗甫), Xu Yizhuang (徐怡庄). Fourier transform infrared spectroscopy analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [20] Zhang J, Wang G, Wang W, *et al.* Preparation of manganese dioxide loaded activated carbon adsorbents and their desulfurization performance[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, 90(13): 2633-2641.
- [21] Ivanova S, Petit C, Pitchon V. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 267(1): 191-201.
- [22] Jing H U, Sun K, Daiping H E, *et al.* Amorphous manganese oxide for catalytic aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(12): 1025-1027.
- [23] Yang Z, Zhang Y, Zhang W, *et al.* Nanorods of manganese oxides: synthesis, characterization and catalytic application[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(3): 679-684.
- [24] waterborne polyurethane for improved color stability[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(5): 3543-3550.
- [25] Fan Meigong (樊美公), Yao Jiannian (姚建年). Light functional materials science[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2013: 15-43.
- [26] Satapathi S, Li L, Kumar A, *et al.* Strong two-photon-induced fluorescence from a highly soluble polythiophene[J]. Optics Communications, 2011, 284(14): 3612-3614.
- [27] Baek S H, Kim B K. Synthesis of polyacrylamide/polyurethane hydrogels by latex IPN and AB crosslinked polymers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 220(1): 191-198.
- [28] Zhang S W, Jiang J Q, Yang C, *et al.* Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 1-8.
- [29] Wieczorek W, Such K, Florjanczyk Z, *et al.* Polyether, polyacrylamide,  $\text{LiClO}_4$  composite electrolytes with enhanced conductivity[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(27): 6840-6850.

(上接第 1840 页)

- [21] Tao C, Han X, Bao J, *et al.* Preparation of waterborne polyurethane with outstanding fluorescence properties and programmable emission intensity[J]. Polymer International, 2017, 66(6): 770-778.
- [22] Shi P, Jiang Q, Zhao X, *et al.* Study of the one-photon and two-photon properties of two water-soluble terpyridines and their zinc complexes[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(17): 8041-8048.
- [23] Wang Zhonghua (王中华). Synthesis of polyacrylamide and its derivatives[J]. Henan Chemical Industry (河南化工), 1989(1): 19-21.
- [24] Han Feilong (韩飞龙). Synthesis and swelling behaviors of physical crosslinking type polyurethane hydrogels[D]. Hefei: Anhui University (安徽大学), 2016.
- [25] Zhu Chunli (朱春柳). Preparation and properties of solid electrolytes based on nonionic waterborne polyurethane[D]. Hefei: Anhui University (安徽大学), 2016.
- [26] Han Xixi (韩曦曦). Synthesis and performance of a novel fluorescent poly(caprolactone)-type polyurethane[D]. Hefei: Anhui University (安徽大学), 2017.
- [27] Mao H, Wang C, Wang Y. Synthesis of polymeric dyes based on