

低温脱硝催化剂研究进展

华 淞 边飞超 石赛男

浙江菲达环保科技股份有限公司 浙江 诸暨 311800

摘要: 在传统挑选性催化还原技术(SCR)催化剂的基本上,各自以钒-钛系催化剂、固溶体金属催化剂和新式MnOx催化剂为要点详细介绍了近些年低温SCR催化剂的科学研究进度,基于此,文章内容关键剖析了低温脱硝催化剂的科学研究现况及其发展,期待可以有关工作中者给予有效的参照价值。

关键词: SCR; 低温脱硝; Mn基催化剂; 分子筛

引言: NO_x是空气中的关键环境污染物,对身体健康和生态自然环境有很大伤害。N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂O₄和N₂O₅是NO_x的关键方式,高浓度值NO可导致比较严重伤害NO进到身体后,会与血液中的血红蛋白浓度融合,减少血细胞携氧能力,造成机构氧气不足。除此之外,NO和NO₂是光有机化学环境污染的主要环境污染物,受阳光明显紫外线照射后会变成新的二次环境污染物,伤害自然环境。随着我国经济的迅速发展,氮氧化物的排出量日益提升,这关键是由于化石燃料的点燃及其机动车尾气排出。假如不采用进一步对策,未来我国氮氧化物排出量将持续提升,必然导致比较严重的自然环境风险。目前领域内选用的脱硝技术性关键是SCR脱硝技术性。1950年代美国Egelh-arcl企业首先创造发明了SCR脱硝技术性,日本在1960年代和70年代实现了商业化运用。目前SCR脱硝技术性关键基于氨的催化还原法,NH₃优先选择与NO_x反映转化成氮气和水分,无副物质,无二次环境污染。目前商业化的金属催化剂关键是V₂O₅-WO₃、MoO₃/TiO₂以TiO₂为媒介,V₂O₅为活力成分,WO₃或MoO₃为助剂。助剂提升金属催化剂的高低温活力,可合理抑止副反映的产生。该金属催化剂为中高端金属催化剂,活力温度窗口为300-400℃,低温下达不上预估的脱硝效果。除此之外,V对生态自然环境有危害,不利V基金属催化剂的未来发展,由于环保政策法规的全面规定,包含工业生产NO_x排放标准和柴油机NO_x排出限值规定等,SCR脱硝金属催化剂务必具备更低的毒副作用、更宽的温度窗口和更强的低温活力。因而,低温效率高、特性平稳、对自然环境无危害的低温SCR脱硝金属催化剂变成科学研究热点^[1]。

1 低温 SCR 脱硝技术的意义

除电力能源领域外,非电力能源领域(如玻璃、瓷器、混凝土等)的氮氧化物排出操纵是目前环境污染操纵的关键行业。目前电力行业脱硝金属催化剂的工作中

温度为300-400℃,没法达到非电力行业的烟气排出温度(低温120-300℃)。假如选用加温,会出现耗能大等缺陷,得不偿失。新《我国大气污染防治法》^[2]第40条要求,“钢铁、材料工业生产生产全过程中排出烟尘、硫化物、氮氧化物的,有色、原油、化工等公司务必选用清洁生产技术性,基本建设除尘、脱硫、脱硝等配套设施机器设备,或采用技术性更新改造等其他对策操纵空气环境污染物排出。因而,低温SCR技术性是实现《大气污染防治计划》目标的关键工程技术。作为SCR脱硝技术性的关键,低温SCR金属催化剂变成科学研究的要点,在低温脱硝中发挥着是十分关键的效果。

2 低温脱硝催化剂的研究现状

2.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂具备催化活力好、热稳定性强、应用使用寿命长等优良特点。Xu等人选用灌封法制取了不一样配制的贵金属催化剂Ag/Al₂O₃,并点评了在应用C₃H₆和H₂标准下的脱硝效果。结果说明,2%(w)Ag/Al₂O₃金属催化剂的催化特性效果最好是,在250-500℃的较宽温度范畴内主要表现出90%以上的脱硝率,但缺陷是同样温度范畴内还原剂的转化率尚需提升。XU等人选用溶胶-凝胶法制取的尖晶石金属催化剂Co-AlPd在H₂-SCR反映中主要表现出优异的耐水溶性,脱硝率在5%(w)H₂O的出现下可维持在200-275℃95%不会改变。LIU等制取的Pd-NiO/(Y 0.99 Ba 0.01)₂O₃。通过固态反映,它们可以在约200℃下维持优良的防潮性。兰扎等人选用初潮浸渍法,以Al₂O₃为媒介,C₃H₆为还原剂负荷Pt、Rh和Ag三种不一样的贵金属,调查了三种金属催化剂在较宽温度范畴内的脱硝率均说明催化活力高,其中Ag金属催化剂的催化效率在350-600℃时可达80%~100%,Pt和Rh金属催化剂的催化效率略小于Ag金属催化剂,但在200-400℃时C在低温标准下特性十分好,但Rh金属催化剂受水蒸气影响明显,而Pt金属催化剂的活力特性与还原

剂浓度值呈线性关系。贵金属金属催化剂的缺陷是：贵金属与SCR反映常见的还原剂 NH_3 产生空气氧化反映，必须拆换还原剂，减少了反映的经济性；与此同时，贵金属金属催化剂的抗硫特性较弱，贵金属本身价钱高，间距具体运用也有很长的路要走^[3]。

2.2 分子筛低温 SCR 脱硝催化剂

分子筛是一种硅铝酸盐，具备多孔骨架构造，可以被许多大正离子和水占有，构造匀称，是一种固体吸附剂或金属催化剂，可以挑选性地分离出来或反映不一样尺寸的分子结构。目前SCR脱硝金属催化剂科学研究的热点之一是负荷衔接金属的微孔分子筛或正离子互换金属催化剂，一般以Cu或Fe为活力成分。Cu基分子筛金属催化剂具备优良的低温催化能力；铁基分子筛金属催化剂可以在高温下维持较高的 NO_x 转化率；衔接金属氧化物 CeO_2 具备优良的氧化还原能力，在金属催化剂上具备很强的金属间互相效果。基于等容积浸渍法，有关学者讨论了微波干燥和一般干燥制取的负荷型铜基分子筛金属催化剂M-4Cu-ZSM-5和4Cu-ZSM-5的脱硝活力。科学研究结果说明，铜的引进可以显着提升ZSM分子筛的脱硝活力；在小于 200°C 的温度下，金属催化剂M-4Cu-ZSM-5的反硝化活力略高过4Cu-ZSM-5。有关科学研究工作人员以 β 分子筛、ZSM-5和USY为媒介，选用灌封法制取锰铈金属催化剂，并检测了金属催化剂的低温脱硝特性。实验结果说明，三种分子筛负荷型锰铈金属催化剂均具备优良的低温活力，Mn-Ce/USY金属催化剂在 107°C 时的 NO_x 转化率可达90%。活力成分 MnO_x 关键以非晶态遍布在金属催化剂表层，金属催化剂表层的弱酸在反映中起关键效果。赵等。各自以ZSM-5和SAPO-34为媒介制取了Cu-Mn/ZSM-5和Cu-Mn/SAPO-34双金属分子筛金属催化剂。实验结果说明，当Cu/Mn比为3:2时，Cu-Mn/ZSM-5和Cu-Mn/SAPO-34金属催化剂在 200°C 下的 NO_x 转化率各自做到65%和90%^[4]。

2.3 碳基催化剂

碳基材料具备比较大的比表面积和优良的有机化学可靠性，近些年常被作为制取金属催化剂的媒介材料。碳基材料可以在催化全过程中给予大量的酸性位点和碱性活力位点，对低温SCR反映有很好的推动效果。李等应用马尾藻处理过的活性炭（SAC）作为媒介，科学研究了以Ce，Mn和Cr为活力核心的金属催化剂的脱氮特性。结果说明，浸渍法制取的Cr/SAC金属催化剂效果最好是，在 250°C 范畴内，脱硝率做到90%以上，Cr原素的引进提升了脱硝率，扩宽了脱硝率。金属催化剂的温度窗口。YOU等人选用水热生成法制取了不一样占比的 MnO_x

- CeO_2 /石墨烯金属催化剂，较为了不一样制取方式对催化效率的影响。活力核心均匀分布在石墨烯表层，当 MnO_x 与 CeO_2 的摩尔比为8:1时，金属催化剂具备最大的催化活力。知名学者科学研究了Zr加上量对金属催化剂 MnO_x /MWCNTs的影响，结果说明当Zr负荷量为30%（w）时催化活力最佳。各种表现方式说明原素Zr推动 Mn_3+ 金属催化剂对 Mn^{4+} 的转换和 NH_3 的吸收。

2.4 碳材料催化剂

碳材料具备比表面积大、导热特性优良、有机化学可靠性好、吸附特性优良等优势，因而被普遍作为金属催化剂媒介。关键有碳纳米管（CNT）、活力碳化学纤维（ACF）、活性炭（AC）、石墨烯（GE）等。通过共沉积法制取了Mn-Fe/CNT金属催化剂。即在 $140\sim 180^\circ\text{C}$ 温度范畴内，当空速（GHSV）为 32000h^{-1} 时，脱硝效率可达80%以上。Yoshikawa等人通过将不一样的金属氧化物（ Fe_2O_3 、Co₂O₃和 Mn_2O_3 ）负荷到活力碳化学纤维上制取了几种金属催化剂，并检测了它们的脱硝特性。结果说明， Mn_2O_3 /ACF金属催化剂在温度为 100°C 时具备最大的脱硝活力， NO_x 转化率可达63%， 150°C 时可达92%。Xiao等人发觉 MnO_x - CeO_2 /GE金属催化剂（0.3%重量）是一种自然环境友善的 NO_x 操纵金属催化剂，该金属催化剂具备优异的抗 SO_2 和 H_2O 特性。除此之外，为了提升SCR催化活力和耐硫耐水特性，进一步科学研究了溶胶-凝胶法和超声浸渍法制取的 MnO_x - CeO_2 /GE系列产品金属催化剂的特性。科学研究发觉7wt%（Ce（0.3）- MnO_x ）/ TiO_2 -0.8wt%GE金属催化剂的特性最好是，金属催化剂在短时间内具备优异的抗硫特性，但长期性特性二氧化硫自然环境曝露尚需改进——逐步查验。

3 低温 SCR 脱硝催化剂存在的问题

据相关报道，在水蒸气出现的状况下，金属催化剂表层会构成一层水膜，造成对 NO_x 、 NH_3 和金属催化剂上活力位点的融合造成摩擦阻力。Jiang等人选用浸渍法制取了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 金属催化剂，科学研究了 H_2O 对 NH_3 挑选性催化还原 NO 金属催化剂特性的影响。结果说明， H_2O 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 金属催化剂的挑选性催化还原反应有一定的抑止效果，但与此同时又能抑止 N_2O 的转化成， H_2O 的出现会提升金属催化剂上的Brnsted酸位点。金属催化剂的表面积和金属催化剂的脱硝活力随着反映氛围中 H_2O 体积分数的提升而减少。目前觉得 SO_2 既可以提高也可以抑止金属催化剂的催化活力。有益的是， SO_2 在金属催化剂表层空气氧化转化成硫酸铵，硫酸铵先与 NO 反映，防止了金属催化剂的阻塞，提升了催化活力；有危害的是， SO_2 在金属催化剂表层构成太多的硫酸铵，阻塞金属催化

剂,减少金属催化剂的活力。高等。选用共沉积法生成了金属催化剂 $Mn(2)Ni(1)O_x$ 和 $Mn_xCo_3-xO_4$ 。实验结果说明,该金属催化剂在 $175^{\circ}C$ 、 $150 \times 10^{-6}SO_2$ 标准下 NO_x 转化率可达80%,说明该金属催化剂具备优良的低温活力和抗硫中毒了能力。关键缘故是该金属催化剂具备独特的尖晶石构造、价态跃迁和管理体系中的电子互相效果。 NO 在金属催化剂表层的关键吸附方式尽管遭受 SO_2 竞争吸附的抑止,但基本上并没有反映活力,对反映的影响可以忽视不计。Sun等人制取了掺杂Eu的 Mn/TiO_2 和 $Mn-Eu/TiO_2$ 低温SCR脱硝金属催化剂。 Mn/TiO_2 金属催化剂对 SO_2 的耐受力较弱,掺杂Eu原素后, SO_2 与金属催化剂上的活力位点通过L-H方式产生反映,与此同时金属催化剂上转化成的硫酸盐较少表层,促使 $Mn-Eu/TiO_2$ 金属催化剂具备优良的抗 SO_2 特性。

4 低温 SCR 脱硝催化剂的发展

低温SCR脱硝金属催化剂在挑选性催化、耐久度性、特性平稳性和催化效果等层面仍在科学研究中。在科学研究全过程中, SO_2 和水蒸气对金属催化剂有一定的危害效果,通过改善金属催化剂制取方式、挑选活力成分和适合的金属催化剂媒介,可以提升金属催化剂对 SO_2 和水蒸气的耐受力。因而,未来必须对低温SCR脱硝金属催化剂对水蒸气和 SO_2 的特性开展普遍的科学探究。

结束语

总而言之,低温脱硝金属催化剂的科学探究获得了一定进度。与其他种类的低温脱硝金属催化剂对比,金属氧化物金属催化剂脱硝率高、应用使用寿命长、成本低,基本上可以达到燃煤电厂的脱硝必须。低温脱硝金属催化剂的有关机理也慢慢被表明,是最有发展前途的低温脱硝金属催化剂。但目前,低温脱硝金属催化剂还出现很多难题必须有关学者进一步科学探究,比如,经过制取方式的更新改造和调节,金属催化剂对单一的 SO_2 或 H_2O 主要表现出优良的抵御能力,但当两者共存时,金属催化剂的耐受力必须提升,必须扩宽金属催化剂的工作中温度窗口。

参考文献

- [1]肖翠微,李婷.低温SCR锰系脱硝催化剂的研究进展[J].洁净煤技术,2021,22(1):95-100.
- [2]陈艳平,程党国,陈丰秋,等.Cu-ZSM-5分子筛催化分解及选择性催化还原 NO [J].化学进展,2021,26(S1):248-258.
- [3]高翔,卢徐节,胡明华.低温SCR脱硝催化剂综述[J].江汉大学学报:自然科学版,2021,42(2):12-18.
- [4]闫瑞宁.SCR反应催化剂的要求及影响因素研究[J].科技创新导报,2021,(22):102-103.