

低温选择性催化还原 NO_x 的研究

李俊华*, 陈建军, 唐晓龙, 林绮纯, 郝吉明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

关键词: 选择性催化还原, NO_x, MnO_x, V₂O₅-WO₃/TiO₂, 表面形态

NH₃ 选择性催化还原 NO_x 是固定源脱硝的主要技术之一, 目前广泛采用的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂工作温度一般在 300~450 °C, 在不改造现有锅炉的情况下, 需要对烟气重新加热, 增加了运行费用; 同时, 高温下钒基催化剂容易将 SO₂ 氧化成为 SO₃ 而腐蚀管路。因此开发高活性的低温 SCR 催化剂, 实现较低温度下去除氮氧化物一直是科学界和工业界的梦想。许多过渡金属的氧化物具有低温 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 活性, 其中锰氧化物 (MnO_x) 由于其优异的低温活性而得到广泛的研究^[1-3]。这类催化剂以 MnO_x 为活性组分, 添加 Ce、Fe、Cu 等元素为助剂, 在 80~200 °C 的温度区间能达到 100% 的 NO_x 转化率。本研究采用不同的制备方法, 制备纳米氧化物催化剂及负载型催化剂, 考察其低温催化还原 NO_x 性能, 同时借助 BET、XRD、TG、XPS、原位红外等手段对催化剂进行表征, 分析探讨低温选择性还原 NO_x 机理及抗水和二氧化硫性能。

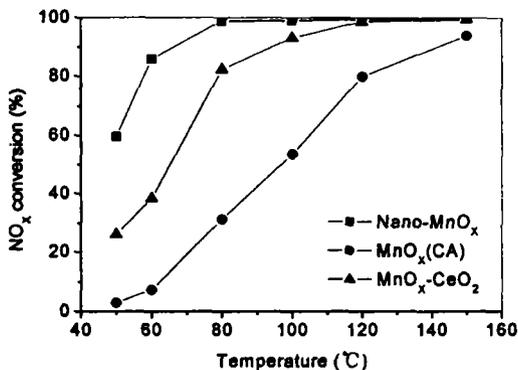


图 1 三种 Mn 基催化剂的 SCR 活性对

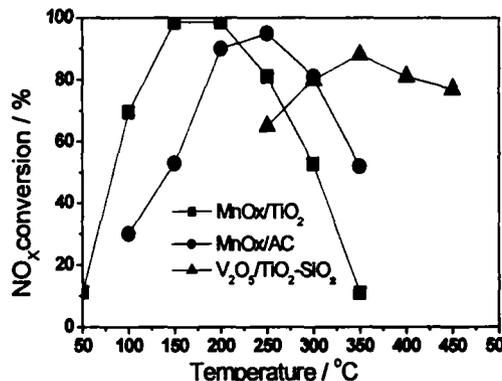


图 2 不同载体催化剂选择性还原 NO_x 的活性

采用柠檬酸法、共沉淀法、溶胶凝胶法、浸渍法等制备了 MnO_x、MnO_x-CeO₂、MnO_x-ZrO₂、Ag-Mn、Mn-Fe-Ce、Mn-Cu-Ce、Mn-V-Ce、Pd-Mn-Ce、Pt-Mn-Ce 和 MnO_x/AC 催化剂。图 1 和图 2 给出了部分催化剂的低温 SCR 活性。结果表明 Nano-MnO_x 催化剂是目前相关研究中低温活性最好, 且活性温度窗口较宽, 在测试温度区间内活性无下降趋势, 50 °C 时即可起活, 80 °C 即可获得大于 90 % 的 NO_x 转化率。添加 100 ppm SO₂ 和 2.8 % H₂O 后, 催化剂活性下降较多, 最终稳定在 70 % 左右, 停止添加后, 活性可以逐渐恢复, 但与最初活性相比有所差异, 这是因为 SCR 反应温度较低, 仅为 80 °C, 催化剂上吸附的部分 SO₂ 在此温度下难以脱附, 占据了一定的催化活性位, 由此影响了催化剂的 SCR 活性。

利用堇青石载体, 原位技术制备活性炭涂层。采用改进的超声波协同浸渍法能够显著提高活性组分最佳负载量, 可提高至 8 %, 并且低温活性有了显著的提高。100 °C 时 Mn-Ce/AC/C 上的 NO_x 转化率即可达到 75 %, 添加了 3 % 的 Pd 后, NO_x 转化率提高到 80 %; 150~280 °C 温度区域内, NO_x 转化率大于 90 %。

参考文献 (略)

*联系人: 李俊华, 男, 博士, 副教授, 从事环境催化与大气污染控制研究。E-mail:lijunhua@tsinghua.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20437010) 和科技奥运专项 (20637001)