低温脱硝催化剂抗水性研究进展

摘要：现阶段，随着科技不断的创新和发展，低温脱硝催化剂的实验室研究已经相对成熟，但是实际工业烟气中一般含有一定含量的H2O，其对于催化剂的毒害作用是限制该技术工业化应用的一个瓶颈。

1低温脱硝催化剂

1.1分子筛催化剂

所谓的分子筛催化剂是通过将分子筛(USY、ZSM-5、BETA、FUA等)当作载体，通过离子交换负载金属离子(Cu、Mn、Fe等)组成的，具有较高的脱硝活性、较好的选择性和较宽的温窗。采用浸渍法，以分子筛为载体制备了不同Cu含量的Cu/ZSM-5催化剂，SCR催化结果表明当含有8%的Cu时，催化剂的活性**，**可达到97%，且空速对其影响较小。通过制备Mn-Fe/ZSM5催化剂去除柴油机尾气中的NOx，实验说明其具有**的催化活性和N2选择性，Mn(20)-Fe(10)/ZSM5催化剂在200-300°C时有着近100%的催化效率，但抗硫性不佳，催化剂与SO2反应使活性组分盐化，生成MnSO4使催化剂**失活。总的说来，分子筛催化剂同样存在易受SO2和水蒸汽毒化而失活的问题。

1.2负载型Mn基催化剂

将MnOx或Mn掺杂其他金属的复合氧化物作为活性组分，负载在TiO2、Al2O3、分子筛、炭基材料等载体上得到的负载型Mn基催化剂较非负载型Mn基催化剂表现出更好的催化活性和脱硝效率。因为活性组分均匀地分散在载体表面，改变了载体的孔结构、比表面积和表面酸碱性，而且活性组分之间、活性组分与载体之间的协同作用提供了一定的脱硝活性，因而负载型Mn基催化剂表现出较好的低温脱硝活性。以CNTs为载体，Mn-FeOx为活性组分，用共沉淀法制得的Mn-Fe/CNTs催化剂在空速3200h-1、反应温度140～180°C范围内，NO转化率在80%～100%。在酸处理后的ACF上同时负载5%Mn和5%Ce制得5%Mn-5%Ce/ACF负载型脱硝催化剂，在反应温度90°C时可以达到90%的NOx转化率，在120～250°C时NOx转化率维持在100%。以上研究结果显示，Fe、Ce、Cu等活性组分与Mn元素的协同作用使Mn在催化剂表面分布更加均匀，为反应提供了更多的活性位点，同时增加了Mn4+的数量;金属氧化物改变了载体的比表面积、孔结构、酸碱性等物理化学性质，这些是负载型Mn基催化剂表现出优良低温脱硝活性的原因。

1.3金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂的活性组分和载体都由金属或金属氧化物构成的。常见的活性组分包括V、Mn、Fe、Ce等(过渡)金属元素及其氧化物，常见的载体有TiO2、SiO2等。金属氧化物催化剂在中高温区间具有较高的脱硝活性，其水热稳定性比分子筛类催化剂好，但是中低温活性较低，抗硫性不佳，目前主要通过改进制备方法、添加助剂、采用复合催化材料等途径，制取低温反应段催化性能良好的催化剂。通过对Ce/TiO2催化剂添加P进行改性，发现了改性后的催化剂可提高对于钾的耐受性，未加钾时200°C时有着近100%的催化效率，改性后不仅提高Ce的还原性，同时增强了催化剂的表面酸性。使用溶胶凝胶法将金属Sb掺杂至MnTiOx催化剂中并考察其活性和抗硫抗水性能，实验表明在138-367°C的温窗下，催化剂的NOx去除率均在90%以上;在通入600ppm的SO2和5%的H2O情况下，催化剂活性仅下降至90%且停止通入后可恢复。表征结果表明，Sb的引入可促进催化剂表面形成更多可还原物质、Mn4+和表面吸附氧，大大提高催化剂的氧化还原性能，促进催化效率的提高。采用共沉淀法制备了Mo掺杂的Mo(x)-MnOx催化剂，发现Mo:Mn=2:1时的低温效果**，100°C时催化效率即达到80%，在150-300°C范围内效率稳定在98%左右;同时催化剂也有着一定的抗硫抗水性能，在通入10%H2O和100ppm的SO2后，催化效率降低至70%，停止通入后可以迅速恢复。

表征结果显示，Mo的掺杂可以诱导催化剂颗粒状晶体转化为长形的纳米棒，增大比表面积，产生更多的酸性位点和表面吸附氧，共同促进SCR效率的提高。总的来说，选用适宜的活性组分制备的金属催化剂有着较好的低温脱硝效果，150°C温度下的脱硝率**可达90%以上，然而催化活性普遍易受烟气中SO2和水蒸汽的影响而下降，至今尚未得到有效的解决。

2提高抗水性的方法概述

工业烟道气含有一定量的水蒸汽，而水蒸汽的存在会降低NOx转化率，主要原因是由于水蒸汽与NO和NH3在催化剂表面发生物理吸附竞争。这就要求催化剂不仅要具有低温高活性的催化性能而且要具有优良的抗水性。因此，为了提高催化剂的抗水性，可以提高催化剂表面的疏水性能或者通过增加催化剂表面氧的空位来提高吸附和氧化NO的能力，消除H2O对硝酸根类物质的吸附竞争。研究发现，将锰氧化物掺入其他元素或负载到载体上，可以提高低温锰基催化剂的抗水性能。采用水热法制备的MnOx-CeO2催化剂具有较理想的低温脱硝效率以及良好的抗水性能，这是

由于Mnn+掺入到CeO2晶格形成铈基固溶体(含Mn-O-Ce结构)以及高温高压环境加强了MnOx和CeO2之间的电子相互作用。Xiong等将Mn负载到SiO2处理后的Ce-TiOx载体上，得到的催化剂具有良好的抗水性能。研究发现在Mn催化剂上掺入其他元素并负载到载体上可以进一步提高催化剂的抗水性。

3催化剂由于Ni的加入

使MnO2占主导地位，Mn4+浓度的提高增强了催化性能，而且此催化剂有极其优良的抗H2O性能，在10%H2O作用下240h内可维持100%的NOx转化率(200℃)，研究认为Mn和Ni之间形成的高氧化还原电位对可能是高抗H2O性能的原因。研究发现采用共沉淀法制备的Mn-CO-Fe/TiO2催化剂具有良好的低温脱硝活性，在温度为160℃时，H2O的存在对催化剂的脱硝活性几乎没有影响。另外研究者还发现Co氧化物在低温下脱硝效率较高，并且在钴基催化剂中掺杂碱性金属可以提高抗水能力。

3.1添加助剂

通过掺杂一种或者几种不同的金属作为助剂来改变催化剂的活性组分，利用不同金属氧化物相互掺杂来改变催化剂的一些性质，进一步提高催化剂的抗水性。CeO2由于具有丰富的表面氧空位以及较强的氧化还原能力，利用Ce4+和Ce3+的氧化还原转变可以有效地储存并且释放氧，而这种吸附态的氧对于NO与NH3的反应来说是至关重要的。

3.2改变催化剂形貌

催化剂的形貌对于低温脱硝活性的影响也受到了很多学者们的关注。天津大学的Li等人以炭微球为模板剂，通过溶剂热的方法，合成了具有独特结构的中空微球催化剂，而实验表明，该催化剂对脱硝具有更强的抗水能力，作者通过表征分析推测其原因可能是因为中空微球表面的Mn3+和吸附态的氧含量更高，催化剂表面的路易斯酸性更强。

结语

经过对低温脱硝催化剂的研究发现，锰基催化剂凭借其优良的低温活性受到广泛关注，但是由于大多数研究都是在实验室中进行的，模拟烟气中并没有含H2O，而实际工业锅炉烟气H2O都占有一定的比重，对催化剂的毒害作用非常明显，因此，如何提高催化剂的抗水性，开发出适用于大规模工业化应用的高稳定性催化剂仍然是未来的重点研究对象。（作者:方晓燕邢晓军）

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/158559.html