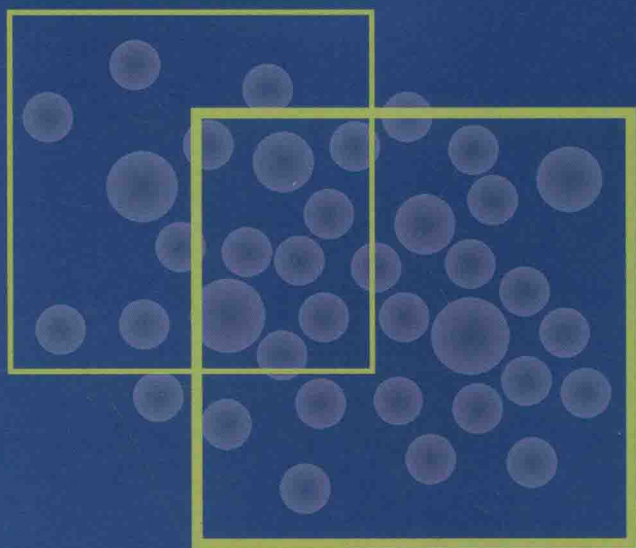


脱硝功能微孔滤料的 制备及性能

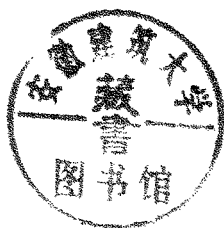
郑玉婴 著



科学出版社

脱硝功能微孔滤料的制备及性能

郑玉婴 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书对氮氧化物的危害及控制技术、Mn基低温脱硝催化剂制备技术、滤袋除尘器、过滤机理及同时除尘和脱硝技术等进行了概述。详细介绍了低温高效 $MnO_x/CNTs$ 脱硝催化剂、聚苯硫醚滤料负载 $MnO_2/CNTs$ 催化剂、多巴胺改性及其原位生成 MnO_2 催化剂、原位聚合法制备二氧化锰/聚吡咯@聚苯硫醚复合滤料、 TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料、 MnO_2-PPy /芳纶复合滤料等的制备及性能。本书可为脱硝功能复合滤料的制备和应用提供新的思路和方法,为其实现工业化应用提供实践基础和理论指导。

本书可供材料科学研究人员、工程技术人员和研究生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

脱硝功能微孔滤料的制备及性能 / 郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2017.3

ISBN 978-7-03-052325-9

I. ①脱… II. ①郑… III. ①烟气-催化-脱硝-技术-研究 IV. ①X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 052779 号

责任编辑: 贾 超 孙静惠 / 责任校对: 贾伟娟

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 华路天然

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本: A5(890×1240)

2017年3月第一次印刷 印张: 5 3/4

字数: 140 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

我国电厂大部分是燃煤电厂，煤炭的燃烧不仅产生大量的粉尘，而且还有 NO_x 等有毒气体。滤袋除尘器是目前公认的在治理烟厂尾气方面最有效的技术设备之一，其核心是滤料。随着滤袋除尘器的推广，粉尘逐渐得到了控制，但对于工业尾气中另一种有毒气体成分氮氧化物的排放，现在还没有有效的控制手段。由于高温选择性催化还原装置还存在不少缺点，而且在工业尾气净化系统中，除尘和脱硝是分别通过滤袋除尘器和 SCR 装置完成的，因此相对于污染物的单独脱除方法，本书提出将低温脱硝催化剂与滤袋相结合的工艺，制备脱硝功能复合滤料，一方面，提升了滤袋的性能，使其具有脱硝催化作用；另一方面，滤袋提供了气体与催化剂极好的接触场所，降低气体扩散的限制，可减少反应所需的催化剂。另外，对于已经使用滤袋除尘器的设备，完成氮氧化物的脱除只需要较小的改造和少量的额外资金投入。

本书以研究和开发新型高效脱硝功能聚苯硫醚复合滤料为目的，不仅使脱硝催化剂与 PPS 滤料间具有牢固的结合力，而且还要求制得的复合滤料具有优异的脱硝活性、透气性及催化稳定性，为工业化应用提供实践基础和理论指导。

国外对同时除尘和脱硝技术的研究进行得比较早，但也只有少量相关报道，而国内在这方面的研究几乎还是空白。这主要是由于过滤材料表面光滑，且化学性质稳定，为无机催化剂的附着带来巨大困难。本书的研究，可填补国内在这一领域的空白，为脱硝功能复合滤料的制备和应用提供新的思路和方法，促进我国脱硝技术的

发展和进步。本书是对所开展部分研究工作和取得成果的详细介绍和总结。

全书共 9 章。第 1 章介绍了氮氧化物的危害及控制技术、Mn 基低温脱硝催化剂制备技术、滤袋除尘器及其所用滤料的过滤机理及同时除尘和脱硝技术等方面的知识；第 2 章介绍了聚苯硫醚滤料的制备及表征；第 3 章叙述低温高效 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂的制备及性能；第 4 章叙述聚苯硫醚滤料负载 MnO_2/CNTs 催化剂的制备及性能；第 5 章介绍聚苯硫醚滤料的多巴胺改性及其原位生成 MnO_2 催化剂；第 6 章介绍原位聚合法制备二氧化锰/聚吡咯@聚苯硫醚复合滤料；第 7 章介绍表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料；第 8 章介绍 TiO_2 包裹的脱硝功能芳纶滤料的制备及其性能；第 9 章介绍 $\text{MnO}_2\text{-PPy}$ /芳纶复合滤料的制备及其性能。本书可为脱硝功能复合滤料的制备和应用提供新的思路和方法，为其实现工业化应用提供实践基础和理论指导，以期给予材料科学工作者、研究人员和工程技术人员参考。

在本书编写过程中，博士研究生汪谢和硕士研究生卢秀恋提供了研究工作内容，对本书的研究内容和成果做出了贡献，博士研究生张祥对本书内容进行了校对，在此对他们表示由衷的感谢。

由于作者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者批评指正。

著 者

2017 年 3 月

目 录

| | |
|---|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 课题研究背景 | 1 |
| 1.2 氮氧化物的危害、控制技术及 NH_3 -SCR 技术 | 2 |
| 1.2.1 氮氧化物的危害 | 2 |
| 1.2.2 氮氧化物的控制技术 | 3 |
| 1.2.3 NH_3 -SCR 技术 | 3 |
| 1.3 Mn 基低温脱硝催化剂研究现状 | 6 |
| 1.3.1 纯锰氧化物脱硝催化剂 | 7 |
| 1.3.2 以 TiO_2 为载体的 Mn 基脱硝催化剂 | 9 |
| 1.3.3 以碳质材料为载体的 Mn 基脱硝催化剂 | 11 |
| 1.3.4 其他载体的 Mn 基脱硝催化剂 | 12 |
| 1.4 滤袋除尘器及其所用滤料概述 | 13 |
| 1.4.1 滤袋除尘器 | 13 |
| 1.4.2 滤料的过滤机理 | 14 |
| 1.4.3 聚苯硫醚滤料 | 16 |
| 1.4.4 覆膜滤料 | 18 |
| 1.4.5 芳纶滤料 | 19 |
| 1.5 同时除尘和脱硝技术的研究状况 | 20 |
| 1.5.1 多孔陶瓷泡沫催化过滤器 | 20 |
| 1.5.2 戈尔催化覆膜滤料 | 21 |
| 1.5.3 催化剂直接负载的脱硝功能复合滤料 | 22 |
| 第 2 章 聚苯硫醚滤料的制备及表征 | 23 |
| 2.1 聚苯硫醚滤料的制备及参数 | 23 |
| 2.2 覆膜滤料的制备 | 24 |
| 2.3 聚苯硫醚滤料的表征 | 25 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.3.1 | 脱硝活性测试及其实验装置 | 25 |
| 2.3.2 | 结合强度测试 | 27 |
| 2.3.3 | 透气性能测试 | 27 |
| 2.3.4 | 程序升温还原测试 | 27 |
| 第3章 | 低温高效 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂的制备及性能 | 28 |
| 3.1 | 引言 | 28 |
| 3.2 | 低温高效 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂的制备 | 29 |
| 3.2.1 | 碳纳米管的酸化 | 29 |
| 3.2.2 | 高温煅烧法制备三种 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂 | 30 |
| 3.2.3 | 低温液相法制备 MnO_2/CNTs 脱硝催化剂 | 30 |
| 3.3 | 低温高效 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂的性能 | 31 |
| 3.3.1 | 碳纳米管酸化前后的结构及性能表征 | 31 |
| 3.3.2 | 三种 MnO_x/CNTs 脱硝催化剂的结构及性能研究 | 34 |
| 3.3.3 | MnO_2/CNTs 脱硝催化剂的结构及性能研究 | 40 |
| 3.4 | 本章小结 | 47 |
| 第4章 | 聚苯硫醚滤料负载 MnO_2/CNTs 催化剂的制备及性能 | 49 |
| 4.1 | 引言 | 49 |
| 4.2 | 聚苯硫醚滤料负载 MnO_2/CNTs 催化剂制备 | 50 |
| 4.2.1 | 催化剂的制备 | 50 |
| 4.2.2 | 表面活性剂分散法制备脱硝功能复合滤料 | 50 |
| 4.2.3 | 涂覆法制备脱硝功能复合滤料 | 51 |
| 4.2.4 | 抽滤法制备脱硝功能复合滤料 | 51 |
| 4.3 | 聚苯硫醚滤料负载 MnO_2/CNTs 催化剂性能 | 52 |
| 4.3.1 | 表面活性剂分散法制备脱硝功能复合滤料的性能与表征 | 52 |
| 4.3.2 | 涂覆法制备脱硝功能复合滤料的性能与表征 | 55 |
| 4.3.3 | 抽滤法制备脱硝功能复合滤料的性能与表征 | 60 |
| 4.3.4 | 提高复合滤料脱硝性能的途径分析 | 63 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.4 | 本章小结 | 66 |
| 第 5 章 | 聚苯硫醚滤料的多巴胺改性及其原位生成 MnO_2 催化剂 | 68 |
| 5.1 | 引言 | 68 |
| 5.2 | 多巴胺改性 PPS 滤料原位生成 MnO_2 催化剂的制备 | 69 |
| 5.2.1 | 多巴胺改性 PPS 滤料的制备 | 69 |
| 5.2.2 | 多巴胺改性 PPS 滤料原位生成 MnO_2 催化剂的制备 | 70 |
| 5.3 | 聚苯硫醚滤料的多巴胺改性及其原位生成 MnO_2 催化剂的性能 | 71 |
| 5.3.1 | 两种改性 PPS 滤料的结构和性能对比 | 71 |
| 5.3.2 | 反应条件对 PPS-PDA 滤料结构的影响 | 77 |
| 5.3.3 | MnO_2 /PPS-PDA 复合滤料的结构及性能研究 | 80 |
| 5.4 | 本章小结 | 89 |
| 第 6 章 | 原位聚合法制备二氧化锰/聚吡咯@聚苯硫醚复合滤料 | 91 |
| 6.1 | 引言 | 91 |
| 6.2 | 二氧化锰/聚吡咯@聚苯硫醚复合滤料的制备 | 93 |
| 6.3 | 原位聚合法制备二氧化锰/聚吡咯@聚苯硫醚复合滤料的性能 | 93 |
| 6.3.1 | 表面形貌及成分分析 | 93 |
| 6.3.2 | 透射电镜分析 | 96 |
| 6.3.3 | X 射线衍射分析 | 97 |
| 6.3.4 | 红外光谱分析 | 98 |
| 6.3.5 | 热重分析 | 98 |
| 6.3.6 | 拉伸强度分析 | 99 |
| 6.3.7 | 脱硝活性测试 | 100 |
| 6.3.8 | 结合强度测试 | 100 |
| 6.3.9 | 透气性能测试 | 101 |
| 6.3.10 | 催化稳定性能测试 | 102 |
| 6.3.11 | 高锰酸钾浓度对复合滤料结构和性能的影响 | 102 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 6.3.12 | 硫酸浓度对复合滤料结构和性能的影响 | 104 |
| 6.4 | 本章小结 | 106 |
| 第 7 章 | 表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料 | 108 |
| 7.1 | 引言 | 108 |
| 7.2 | TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料的制备 | 109 |
| 7.2.1 | 无定形 MnO_2 催化剂的制备 | 109 |
| 7.2.2 | TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料 | 110 |
| 7.3 | 表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 包裹的脱硝功能复合滤料的性能 | 110 |
| 7.3.1 | 催化剂负载量对 MnO_2/PPS 脱硝率的影响 | 110 |
| 7.3.2 | 扫描电镜分析 | 111 |
| 7.3.3 | 不同操作条件对复合滤料包裹效果的影响 | 114 |
| 7.3.4 | X 射线衍射分析 | 115 |
| 7.3.5 | X 射线光电子能谱分析 | 116 |
| 7.3.6 | 热重分析 | 118 |
| 7.3.7 | 脱硝活性测试 | 118 |
| 7.3.8 | NH_3 的瞬态响应实验 | 119 |
| 7.3.9 | 结合强度测试 | 120 |
| 7.3.10 | 透气性能测试 | 121 |
| 7.3.11 | 催化稳定性能测试 | 122 |
| 7.4 | 本章小结 | 123 |
| 第 8 章 | TiO_2 包裹的脱硝功能芳纶滤料的制备及性能 | 124 |
| 8.1 | 引言 | 124 |
| 8.2 | $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ -芳纶复合滤料的制备 | 125 |
| 8.3 | $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ -芳纶复合滤料的性能 | 126 |
| 8.3.1 | 催化剂负载量对复合滤料脱硝率的影响 | 126 |
| 8.3.2 | 不同制备条件对复合滤料表面形貌的影响 | 127 |
| 8.3.3 | 扫描电镜分析 | 128 |
| 8.3.4 | X 射线衍射分析 | 130 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 8.3.5 | 热重分析 | 130 |
| 8.3.6 | 脱硝活性测试 | 131 |
| 8.3.7 | 结合强度测试 | 132 |
| 8.3.8 | 透气性能测试 | 133 |
| 8.3.9 | 催化稳定性能测试 | 134 |
| 8.4 | 本章小结 | 134 |
| 第9章 | MnO₂-PPy/芳纶复合滤料的制备及性能 | 136 |
| 9.1 | 引言 | 136 |
| 9.2 | MnO ₂ -PPy/芳纶复合滤料的制备 | 137 |
| 9.3 | MnO ₂ -PPy/芳纶复合滤料的性能 | 138 |
| 9.3.1 | 高锰酸钾浓度对复合滤料结构和性能的影响 | 138 |
| 9.3.2 | 硫酸浓度对复合滤料结构和性能的影响 | 140 |
| 9.3.3 | 反应时间对复合滤料结构和性能的影响 | 143 |
| 9.3.4 | 脱硝活性测试 | 144 |
| 9.3.5 | X射线衍射分析 | 145 |
| 9.3.6 | 能谱仪测试分析 | 146 |
| 9.3.7 | 热重分析 | 146 |
| 9.3.8 | 拉伸强度分析 | 148 |
| 9.3.9 | 结合强度测试 | 149 |
| 9.3.10 | 透气性能测试 | 149 |
| 9.3.11 | 催化稳定性能测试 | 150 |
| 9.4 | 本章小结 | 151 |
| 结论 | | 153 |
| 参考文献 | | 158 |
| 索引 | | 173 |

第1章 绪 论

1.1 课题研究背景

空气污染是指人类生产、生活活动或自然界向空气排出各种污染物，其含量超过了环境的承载能力，使空气质量发生明显恶化，使人们的生活、工作、健康、资产以及自然环境等遭受恶劣影响或破坏^[1]。随着现代工业的迅速发展和化石燃料的大量使用，空气污染问题日益突出，且成为各个发达国家以及发展中国家所面临的难题，其中污染源主要包括固体颗粒物和有毒气体。

我国是一个燃煤大国，煤炭原料的燃烧会产生大量的污染物。据相关资料统计，空气污染物中 87%的二氧化硫(SO₂)、71%的一氧化碳(CO)、67%的氮氧化物(NO_x)和 60%的烟尘来源于煤炭原料的燃烧^[2]。在各种燃煤设备中，电厂锅炉排出的氮氧化物排放量占全国总排放量的 36.1%以上，烟尘的排放量也占到 40%以上，而且随着燃煤火电机组的不断发展，它们的比例将呈逐年上升的趋势^[3]。随着我国经济水平的发展和人们环保意识的增强，电厂燃煤锅炉的污染排放问题越来越受关注^[4]。

《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2011)规定新建电厂的烟尘排放量应低于 30mg/m³。随着人们对烟尘危害认识的加深和对环境保护要求的提高，烟尘排放的标准也将日益严格。

滤袋除尘器是目前公认的在治理工业粉尘和烟尘方面最有效的技术设备之一，其核心是滤料。近几年，随着滤袋除尘器的推广，空气中的粉尘逐渐得到控制。另外，烟气脱硫技术也已经日趋成熟，各种烟气脱硫项目也在有序地进行着。而对于氮氧化物的控制效果

却不太明显。随着氮氧化物的污染排放问题日益严重，国家于“十二五”期间加大了对氮氧化物排放的控制力度。环境保护部颁布实施的《火电厂氮氧化物防治技术政策》，引起了相关企业的高度关注。该政策鼓励的具有自主知识产权的新技术包括：烟气脱硝技术、脱硫脱硝协同控制技术以及氮氧化物资源化利用技术的研发和应用；低成本高性能催化剂原料、新型催化剂和失效催化剂的再生与安全处置技术的开发和应用。因此，研究一种新型高效的烟气脱硝工艺成为当前我国研究的重点之一。

1.2 氮氧化物的危害、控制技术及 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术

1.2.1 氮氧化物的危害

目前， NO_x 已与 SO_2 、 CO 齐名，成为造成空气污染的主要污染源之一^[5]，它一般由化石燃料和空气在高温燃烧时产生，主要包括一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO_2) 和一氧化二氮 (N_2O)，其中 NO 占 90%~95%， NO_2 占 5%~10%，而 N_2O 仅有 1% 左右。空气中的 NO_x 对人类健康和生态环境均有严重的危害^[6-9]。 NO 是无色无味的气体，其与血红蛋白中的氧结合能力很强，会严重影响血液的输氧能力并刺激人的眼睛、呼吸器官等，严重时甚至会诱发细胞癌变^[10]。另外， NO 还容易在空气中自发地被氧化成 NO_2 ，从而造成更严重的后果。 NO_2 为红棕色气体，可溶于水，它在紫外线的照射下，可与碳氢化合物发生反应并形成光化学烟雾，它对人体也同样具有极大危害，会引起哮喘、支气管炎、肺气肿，严重时可能会导致死亡。需要进一步说明的是，氮氧化物还是引起酸雨、二次微细颗粒物污染及地表水富营养化的主要原因。所以，严格控制 NO_x 的排放，已刻不容缓。

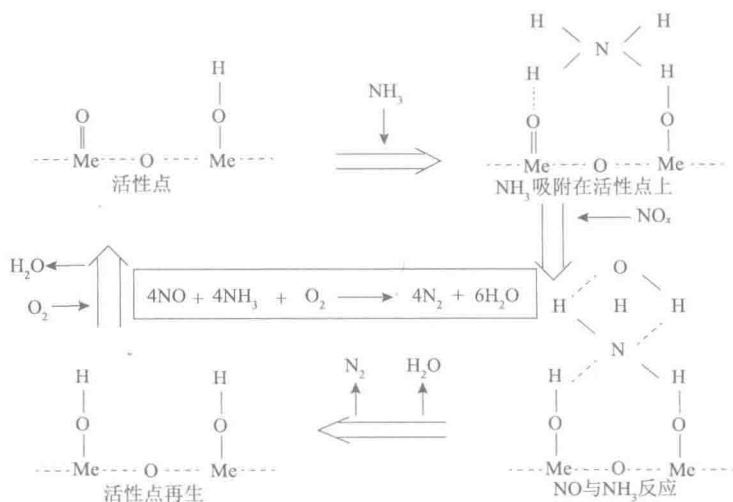
1.2.2 氮氧化物的控制技术

近几十年来, 各国已开发出多种烟气脱硝技术并成功应用在燃煤电厂等固定源^[11]。这些技术可归纳为两类, 即燃烧过程控制技术和尾气控制净化技术^[12]。燃烧过程控制技术是通过降低燃烧温度、选择一定的炉型、改进燃烧器的设计及调整炉内燃烧条件等方式实现的, 又称低 NO_x 燃烧技术。该技术的优点是投资和运行费用较低, 易于工业实施, 是当前应用最为广泛和有效的技术之一。但此技术最多可降低约 50% 的 NO_x 排放量。对于日益严格的排放要求来说, 还需要采用尾气控制净化技术^[13]。

尾气控制净化技术即 NO_x 脱除技术, 是指采用各种物理、化学手段将烟气中的 NO_x 固定下来或者还原为无毒的 N_2 和其他物质。按控制体系的状态, 又可分为湿法和干法: 湿法主要包括直接吸收法、络合吸收法、氧化吸收法以及生物净化法等, 干法包括吸附还原法、催化分解法及催化还原法。相对于湿法来说, 干法处理技术具有操作过程简单、装置运行稳定和脱除效率高等特点, 因而成为国际上研究得最多的技术。其中又以选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 技术最具工艺应用前景。该技术于 20 世纪 70 年代由日本率先应用在燃煤电厂烟气脱硝中, 历经多年的发展和完善, 现已成为控制 NO_x 排放的国际主流技术。

1.2.3 NH_3 -SCR 技术

在有氧条件下, 以氨气 (NH_3) 为还原剂的选择性催化还原反应 (NH_3 -SCR) 是控制 NO_x 排放的有效手段^[14-21], 它是将尾气中的 NO_x 还原成 N_2 和水。其反应原理如图 1-1 所示。

图 1-1 NH_3 -SCR 反应机理^[22]

上图包括以下几个步骤^[18, 23]：

- (1) NH_3 通过气相扩散作用到达催化剂表层；
- (2) NH_3 由表层经扩散作用至催化剂的微孔内；
- (3) NH_3 在催化剂的一些活性中心上发生吸附；
- (4) NO_x 从气相扩散至吸附态 NH_3 的表面；
- (5) NH_3 和 NO_x 发生氧化还原反应生成 N_2 和 H_2O ；
- (6) N_2 和 H_2O 通过微孔扩散作用达到催化剂表层；
- (7) N_2 和 H_2O 扩散至气相主体。

上述反应在没有添加催化剂的情况下，发生反应的理想温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$ ，但温度过高会引起还原剂 NH_3 氧化分解，使 NO_x 的还原速率迅速下降；当温度低于 800°C 时， NO_x 还原的速率非常缓慢，此时需要加入催化剂促进反应的进行。一般商业上常用于此反应的催化剂是以 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ （锐钛矿）混合 WO_3 或 MoO_3 作为活性组分^[24-27]。该催化剂在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 温度区间内有较高的脱硝活性和抗硫性能，但温度低于此范围时，脱硝活性不明显。

根据电厂锅炉的 SCR 反应器相对电除尘反应器和脱硫装置的安装位置,可将其分为高含尘 SCR (HD-SCR)、低含尘 SCR (LD-SCR) 和尾部 SCR (TE-SCR) 三种工艺(图 1-2)^[28]。在 HD-SCR 工艺中,SCR 反应器布置在锅炉省煤器和空气预热器之间^[29],这种布置的优点是烟气温度高,能够满足催化剂活性的要求,缺点是此时烟气中的烟灰量比较高,对催化剂磨损较严重;在 LD-SCR 工艺中,SCR 反应器布置在电除尘系统之后,脱硫装置之前,此时尾气中的烟尘较少,但 SO_2 中毒影响仍存在,而且尾气温度下降了许多,为满足催化剂的脱硝反应需另外安装蒸汽加热器和烟气换热器,因而增加了成本,其在工业应用上比较少见;对于 TE-SCR 工艺,其基本上可以避免催化剂中毒和磨损问题,大大提高了催化剂的使用寿命,但必须在它前端配置一个气体加热器,以使气体温度达到 SCR 反应所需的温度($300\sim 400^\circ\text{C}$)。

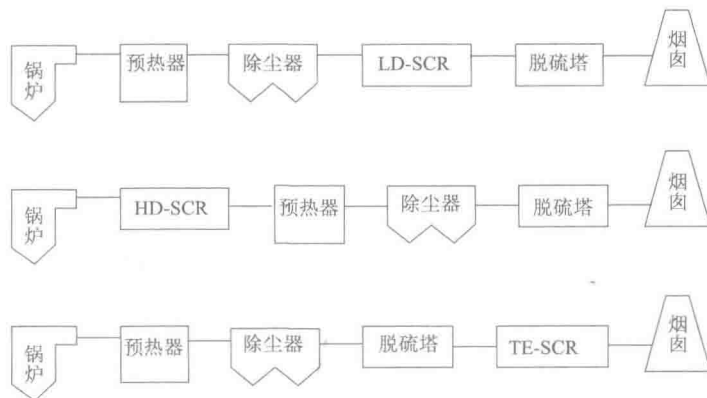


图 1-2 SCR 系统工艺布置图^[28]

表 1-1 列出了低温 SCR 技术和高温 SCR 技术的特点。

表 1-1 低温 SCR 技术和高温 SCR 技术的对比

| 脱硝类型 | 低温 SCR | 高温 SCR |
|---------------------|----------|----------|
| 运行条件 | 低灰低硫 | 高灰高硫 |
| 反应温度 | 100~200℃ | 350~400℃ |
| 催化剂失活 | 概率小 | 概率大 |
| NH ₃ 利用率 | 高 | 低 |
| 催化剂用量 | 小 | 大 |
| 可能引起的问题 | 不会引起下游堵塞 | 易造成堵塞和腐蚀 |

通过比较,可以发现低温 SCR 技术具有如下优点:①烟气经过除尘和脱硫装置后,流速降低,从而使气体在催化剂上停留的时间增加,脱硝效果明显增强;②经过脱硫后,烟气中不会产生 SO₃,从而抑制了 (NH₄)₂SO₄ 的生成,减少了 SO₂ 对催化剂的毒化作用;③氨的逃逸量较少^[27]。但该技术的难点在于:经除尘和脱硫工序后,尾气温度已降至 200℃ 以下,需要对烟气进行加热才能使商用催化剂发挥脱硝活性,这将大大增加脱硝所需的成本。因此研制和开发在低温下 (<200℃) 具有高脱硝性能的催化剂成为最近几十年国际上的研究热点之一^[30-35]。

当前,我国使用的脱硝催化剂几乎都是进口的,价格非常昂贵,且相关制备技术被跨国公司所垄断,这就极大地阻碍了我国烟气脱硝技术的进步和应用,因此研发出具有自主知识产权的低温脱硝催化剂及其相关技术变得至关重要。

1.3 Mn 基低温脱硝催化剂研究现状

近年来国内外对低温脱硝催化剂进行了广泛而深入的研究,其中催化剂活性组分主要集中在过渡金属的氧化物^[8, 36-40],如 Mn、Fe、

Ni、Cr、Co、Zr、Cu、La 等，及 Pt、Ra、Au 等一些贵金属。移动源为主的 SCR 反应中更多地使用贵金属催化剂，过渡金属氧化物催化剂主要用在固定源 NH_3 -SCR 技术中。锰氧化物由于存在多种易变价态，利于进行氧化还原反应，因此成为国内外低温脱硝催化剂的研究热点。一般将锰基脱硝催化剂分为纯锰氧化物脱硝催化剂和负载型锰氧化物脱硝催化剂^[41]，下面分别对其进行综述。

1.3.1 纯锰氧化物脱硝催化剂

研究纯锰氧化物催化剂可避免负载环节对催化剂造成的影响，而将研究目标集中到催化活性组分——金属氧化物上，可为探讨 NO_x 在催化剂上的 SCR 反应机理和优化催化剂活性组分的配方提供基础。研究表明，锰氧化物催化剂的结晶性和氧化态对其催化活性有巨大影响。Tang 等^[42]采用流变相法、低温固相法和液相共沉淀法制备了三种不同类型的纯 MnO_x 催化剂，研究发现无定形的结构和较大的比表面积是使催化剂具有较高低温活性的关键因素。Kapteijn 等^[36]以无载体的锰氧化物为催化剂，用 NH_3 选择性催化还原 NO，发现无载体催化剂的催化活性和 N_2 选择性是由催化剂的氧化态和结晶程度决定的，其中 Mn_2O_3 的活性和选择性最高，且反应产物的 N_2 选择性随温度的上升而下降。Kang 等^[43]采用碳酸钠沉淀法制备了高价态及高表面活性氧组分的锰氧化物催化剂，研究发现催化剂中主要存在无定形的 Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 ，还有残余的碳酸盐物种，它可以帮助催化剂表面吸附更多的 NH_3 ，从而有利于催化反应。

另外，元素掺杂对锰氧化物的性能也有着重要影响，一方面，可有效地减少烧结现象，提高催化剂的分散性和比表面积；另一方面，掺杂的金属原子与锰氧化物形成固溶体或新的晶相，从而有利于提高催化活性。其中最突出的例子就是 Ce 元素的掺杂，Mn-Ce 复金属材料氧化物催化剂是目前国外文献报道的低温脱硝催化剂中活性