

锰基低温脱硝 催化剂

郑玉婴 著

非外借



科学出版社

锰基低温脱硝催化剂

郑玉婴 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

针对NO_x带来的环境问题,本书设计和制备了系列脱硝催化剂并负载在滤料上。系统研究了复合滤料的结构与性能,获得综合性能较好的脱硝功能复合滤料,实现同步除尘脱硝。本书为低温催化剂的制备和应用提供理论指导与实践基础。

本书可供材料科学及其相关领域科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

锰基低温脱硝催化剂 / 郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2018.3
ISBN 978-7-03-056844-1

I. ①锰… II. ①郑… III. ①锰-低温-脱硝-催化剂-研究
IV. ①TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 048819 号

责任编辑: 贾 超 孙 曼 / 责任校对: 杜子昂
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>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 3 月第 一 版 开本: A5(890×1240)

2018 年 3 月第一次印刷 印张: 7 7/8

字数: 200 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

固定源排放的 NO_x ($x=1,2$) 会引起一系列的环境问题。用 NH_3 选择性催化还原 NO 作为一种成熟的技术得到了商业应用, 其核心是催化剂。但是, 商业化的 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂存在运行温度窗口高 ($300\sim 400^\circ\text{C}$) 和钒基催化剂有毒等缺点。此外, 为减小灰分和 SO_2 的影响, 需将该催化剂安装在除尘和脱硫设备之后, 而此处的尾气温度 ($< 200^\circ\text{C}$) 低于现有催化剂的运行温度窗口。因此, 开发低温 ($< 200^\circ\text{C}$) 活性出色的选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 催化剂具有重要意义。另外, 现有 SCR 催化剂的制备通常用到复杂的高温煅烧和高压水热处理等方法。因此, 本书致力于简单制备低温活性较好的 SCR 催化剂, 并利用相关催化剂的形成机理将活性组分原位负载到除尘滤料表面, 赋予滤料脱硝功能。

采用碳酸钠原位沉淀法和聚多巴胺 (PDA) 法分别制备了一元 MnO_x/CNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{PDA}@\text{CNTs}$ 催化剂。碳酸钠原位沉淀法所制备的最佳催化剂在 $80\sim 180^\circ\text{C}$ 下的脱硝率为 $57.4\%\sim 89.2\%$, 其在 50ppm ($1\text{ppm}=10^6$, 后同) SO_2 (180°C) 中运行 5h 后的脱硝率为 56.0% 。为避免酸化碳纳米管 (acid-treated CNTs) 带来的污染, 并在 CNTs 表面引入功能化平台, 采用 PDA 法制得了 $\text{MnO}_2/\text{PDA}@\text{CNTs}$ 催化剂。

为改善一元锰基催化剂的低温 SCR 活性和抗 SO_2 性能, 分别利用一步等体积浸渍法 (乙醇做溶剂) 和室温氧化还原 (RM) 法制备了二元锰基催化剂。一步等体积浸渍法 (乙醇做溶剂) 有助于活

性组分的分散,得到了性能较好的 $\text{Mn-FeO}_x/\text{CNTs}$ 催化剂。为实现二元锰基催化剂的简单制备,利用室温氧化还原法分别制备了 $\text{Mn-FeO}_x/\text{CNTs-RM}$ 和 $\text{Mn-CeO}_x/\text{CNTs}$ 催化剂,提出了室温氧化还原反应的机理,为二元脱硝滤料的简单制备提供了思路。

为了探索三元锰基催化剂的低温 SCR 活性和抗 SO_2 性能,运用室温氧化还原法分别制备了 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-CuO-MnO}_2/\text{CNTs}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 催化剂。提出了三元锰基催化剂的形成机理,得到一种温和制备三元脱硝滤料的方案。

为实现聚苯硫醚 (PPS) 除尘滤料的脱硝功能化,利用相关氧化还原反应的机理和改性剂 (MF) 的作用将活性组分原位负载到 PPS 滤料表面,制备了二元 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{PPS-MF}$ 和三元 $\text{Mn-Fe-CeO}_x/\text{PPS-MF}$ 脱硝滤料,它们同时具有一定的抗 SO_2 性能。

采用原始纳米碳纤维 (CNFs) 作为载体,通过液相共沉淀法制备一系列的 $\text{Nf-MnO}_2/\text{CNFs}$ 脱硝催化剂。采用固化法、涂覆法和液相分散法等方法将 $\text{Nf-MnO}_2/\text{CNFs}$ 分散在 PPS 纤维表面上。研究不同方法制得的复合滤料的结合强度、脱硝活性和透气性。

利用氧化还原法在 PPS 滤料表面原位生成纳米花状二氧化锰;利用原位聚合法在滤料表面形成聚吡咯包覆层,使制得的复合滤料在结合强度、透气性能和催化稳定性上较纳米花状二氧化锰/聚苯硫醚复合滤料有明显优势,但脱硝率有一定程度的下降。

采用纳米碳纤维作为载体通过低温液相氧化还原法制备出了一系列的 MnO_2/CNFs 催化剂。通过超声分散将 MnO_2/CNFs 催化剂分散于芳纶滤料表面,然后通过多巴胺的自聚合反应,在其表面包覆一层聚多巴胺以增强催化剂与滤料之间的结合强度,从而制备出具有良好的透气性、结合强度和催化剂稳定性的脱硝功能复合滤料。

利用多巴胺的自聚合特性对芳纶滤料表面进行改性研究。多巴

胺的改性对芳纶滤料的结构并没有影响, 并且为下一步 MnO_2 的原位生成提供了丰富的酚羟基等基团, 以便于 Mn^{2+} 与之发生螯合作用, 最后通过氧化还原反应原位生成 MnO_2 。所制备的复合滤料的力学性能、结合强度、热稳定性等都非常优异。

本书以研究和开发新型高效脱硝功能复合滤料为目的, 不仅使脱硝催化剂与滤料间具有牢固的结合力, 而且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, 为其实现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, 但也只有少数的相关报道, 而国内在这方面的研究更少。这主要是由于过滤材料的表面光滑, 且化学性质稳定, 给无机催化剂的附着带来巨大困难。本书内容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 11 章。第 1 章介绍了 NO_x 排放现状及排放法规政策、固定源、 NO_x 控制技术现状及现状、SCR 脱硝技术及研究现状等方面的知识; 第 2 章介绍了一元锰基低温脱硝催化剂; 第 3 章介绍了二元锰基低温脱硝催化剂; 第 4 章介绍了三元锰基低温脱硝催化剂; 第 5 章介绍了负载二元和三元催化剂的聚苯硫醚复合滤料; 第 6 章介绍了低温高效 $\text{Nf-MnO}_2/\text{CNFs}$ 脱硝催化剂; 第 7 章介绍了负载 $\text{Nf-MnO}_2/\text{CNFs}$ 催化剂的聚苯硫醚复合滤料; 第 8 章介绍了聚苯硫醚滤料上原位生成纳米花状二氧化锰催化剂; 第 9 章介绍了聚多巴胺包覆的脱硝功能芳纶复合滤料; 第 10 章介绍了原位生成法制备的 $\text{MnO}_2\text{-PDA/芳纶}$ 复合滤料; 第 11 章为全书的理论与实践总结。本书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。

在本书编写过程中, 博士研究生张延兵、硕士研究生陈健和邹海强提供研究工作内容, 为本书的内容和研究成果付出了辛勤的努力。

力，做出了贡献，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。

作者

2018年3月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 氮氧化物的产生及危害	1
1.2 NO_x 排放现状及排放法规政策	3
1.3 固定源 NO_x 控制技术及其现状	6
1.4 SCR 脱硝技术及研究现状	8
1.5 SCR 反应的动力学研究	22
1.6 袋式除尘器研究现状	23
1.7 同时脱硝和除尘技术研究现状	24
第 2 章 一元锰基低温脱硝催化剂	26
2.1 引言	26
2.2 一元锰基低温脱硝催化剂的制备	27
2.3 一元锰基低温脱硝催化剂的性能	29
2.4 本章小结	50
第 3 章 二元锰基低温脱硝催化剂	52
3.1 引言	52
3.2 二元锰基低温脱硝催化剂的制备	53
3.3 二元锰基低温脱硝催化剂的性能及形成机理	55
3.4 本章小结	87
第 4 章 三元锰基低温脱硝催化剂	89
4.1 引言	89
4.2 三元锰基低温脱硝催化剂的制备	90
4.3 三元锰基低温脱硝催化剂的性能及形成机理	91
4.4 本章小结	114

第 5 章	负载二元和三元催化剂的聚苯硫醚复合滤料	116
5.1	引言	116
5.2	负载二元和三元催化剂的聚苯硫醚滤料的制备	117
5.3	负载二元和三元催化剂的聚苯硫醚滤料的性能	118
5.4	本章小结	133
第 6 章	低温高效 Nf-MnO ₂ /CNFs 脱硝催化剂	135
6.1	引言	135
6.2	Nf-MnO ₂ /CNFs 脱硝催化剂的制备	136
6.3	Nf-MnO ₂ /CNFs 脱硝催化剂的性能	138
6.4	本章小结	147
第 7 章	负载 Nf-MnO ₂ /CNFs 催化剂的聚苯硫醚复合滤料	148
7.1	引言	148
7.2	负载 Nf-MnO ₂ /CNFs 催化剂的聚苯硫醚复合滤料的制备	149
7.3	负载 Nf-MnO ₂ /CNFs 催化剂的聚苯硫醚滤料的表征	151
7.4	本章小结	170
第 8 章	聚苯硫醚滤料上原位生成纳米花状二氧化锰催化剂	172
8.1	引言	172
8.2	聚苯硫醚滤料上原位生成纳米花状二氧化锰催化剂的制备	173
8.3	聚苯硫醚滤料上原位生成纳米花状二氧化锰催化剂的性能	175
8.4	本章小结	191
第 9 章	聚多巴胺包覆的脱硝功能芳纶复合滤料	193
9.1	引言	193
9.2	PDA-MnO ₂ /CNFs-MX 脱硝功能复合滤料的制备	194
9.3	复合滤料的结构与性能	194
9.4	本章小结	203

第 10 章 原位生成法制备 MnO_2 -PDA/芳纶复合滤料	205
10.1 引言	205
10.2 复合滤料的制备	206
10.3 复合滤料的表征	207
10.4 本章小结	217
第 11 章 总结	219
参考文献	225
索引	240

第1章 绪 论

1.1 氮氧化物的产生及危害

大气中 90% 的氮氧化物 (NO_x) 源自燃料燃烧过程中的尾气排放^[1]。 NO_x 主要由 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 等化合物构成^[2]，其中 NO 和 NO_2 所占比例最大^[3]。统计表明，超过 50% 的 NO_x 来自固定源排放，其余主要来自移动源的汽车尾气^[1]。燃烧过程中 NO_x 的形成机理主要分为燃烧型、热力型和快速型机理^[4-6]。

1. 燃烧型 NO_x 形成机理 (有两条生成途径)

(1) 源自含氮化合物分解的 HCN 、 NH 、 NH_2 、 NH_3 和 CN 等按以下反应生成 NO ：



(2) 源自含氮化合物分解的 N 原子按以下反应生成 NO ：





2. 热力型 NO_x 形成机理

苏联科学家泽尔多维奇提出了 NO 的不分支链锁反应形成机理，又称泽尔多维奇机理。其反应式如下：

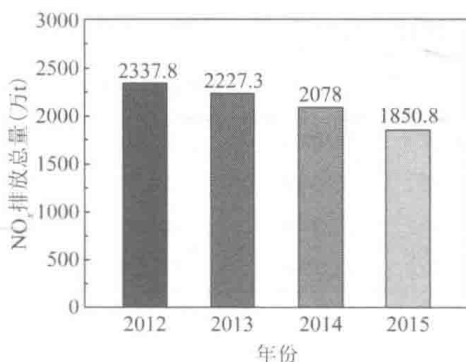


3. 快速型 NO_x 形成机理

上述两种机理难以解释碳氢化合物在火焰表面区域剧烈反应产生 NO。因此，Fenimore 等认为该反应首先按以下机理生成中间产物 CN 和 HCN，然后 HCN 依照式(1-1)~式(1-8)的机理生成 NO。



图 1-1 为中国环境保护部(以下简称环保部)公布的 2012~2015 年中国环境状况公报数据^[7-10]。由图可知，近年来我国 NO_x 的排放总量虽有所下降，但仍维持在较高水平。NO_x 作为一种主要的大气污染物，会带来一系列环境问题。例如，由 N₂O 引起的臭氧破坏(ozone depletion)和温室效应(greenhouse effect)，NO 带来的光化学烟雾(photo-chemical smog)现象和 NO₂ 诱发的酸雨(acid rain)。因此，NO_x 的控制排放仍是现阶段的研究重点。

图 1-1 2012~2015 年 NO_x 的排放总量

1.2 NO_x 排放现状及排放法规政策

表 1-1 和表 1-2 分别列出了 2012~2015 年我国能源生产及其消费总量现状^[11-14]。经计算, 2012~2015 年我国原煤产量占能源总产量的比例分别为 76.2%、75.4%、73.6%和 72.1%, 煤炭消费占能源消费总量的比例分别为 68.5%、67.4%、65.6%和 64.0%, 表明煤炭是现阶段我国能源生产和消费的主体。国务院办公厅在《能源发展战略行动计划(2014~2020 年)》中指出^[15], 2020 年煤炭消费总量将控制在 420000 万 t 左右, 其消费比例控制在 62%以内。上述结果表明, 在今后相当长时期内, 我国能源生产和消费的主体仍然是煤炭。

表 1-1 2012~2015 年国内能源产量(万 t 标煤)

年份	煤炭	石油	天然气	水电+核电+风电	能源总产量
2012	267493.1	29838.5	14392.7	39316.6	351040.8
2013	270523.0	30137.8	15786.5	42336.5	358783.8
2014	266333.4	30396.7	17007.7	48128.2	361866.0
2015	261002.0	30770.0	17738.0	52490.0	362000.0

表 1-2 2012~2015 年国内能源消费现状(万 t 标煤)

年份	煤炭	石油	天然气	水电+核电+风电	能源消费总量
2012	275464.5	68363.5	19302.6	39007.4	402138.0
2013	280999.4	71292.1	22096.4	42525.1	416913.0
2014	279328.7	74090.2	24270.9	48116.1	425806.1
2015	275200.0	77830.0	25370.0	51600.0	430000.0

表 1-3 是国家统计局发布的 2010~2014 年工业产品发电量年度报表数据^[16]。由表中数据可知, 2010~2014 年, 随着我国发电量的逐年增加, 火电发电量也呈现逐年递增现象。需要指出的是, 火电发电量所占比重虽有下降趋势, 但仍超过 75%, 表明火电仍是现阶段我国电力的主体。而煤炭在燃烧的过程中会释放出 NO_x 、烟尘和 SO_2 等污染物, 这将引发一系列环境和人体健康问题。

表 1-3 2010~2014 年国内工业产品发电量

指标	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年
发电量(亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$)	42071.6	47130.2	49875.5	54316.5	57944.6
火电发电量(亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$)	33319.3	38377.0	38928.0	42470.1	43616.2
水电发电量(亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$)	7221.7	6989.5	8721.0	9202.9	10728.8
火电发电量/发电量(%)	79.2	81.4	78.1	78.2	75.3

环保部公布的全国环境统计公报显示(图 1-2)^[17, 18]: 2013 年国内工业排放的 NO_x 和烟尘量分别为 1545.6 万 t 和 1094.6 万 t, 而 3102 家火电企业排放的 NO_x 和烟尘量分别达到 964.6 万 t 和 218.8 万 t, 分别占工业相关排放量的 62.4% 和 20.0%; 2014 年国内工业 NO_x 和烟尘的排放量分别为 1404.8 万 t 和 1456.1 万 t, 而 3288 家火电企业 NO_x 和烟尘排放量分别为 783.1 万 t 和 235.5 万 t, 分别占工业相关排放量的 55.7% 和 16.2%。与 2013 年污染物排放量相比, 2014 年虽有所下降, 但仍维持在高位。

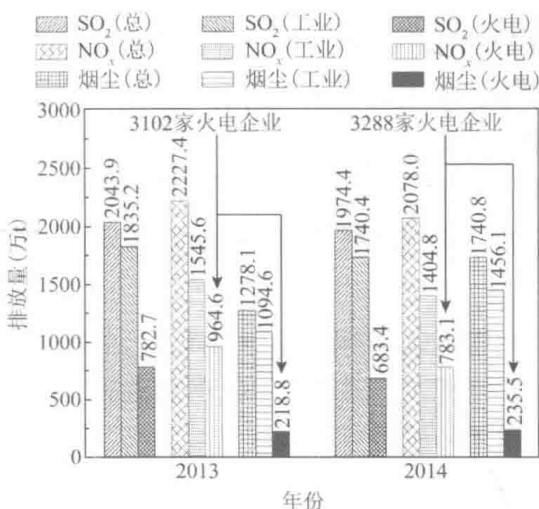


图 1-2 2013 年和 2014 年国内工业和火电行业 SO₂、NO_x 和烟尘的排放量

随着中国全面建设小康社会步伐的加快，人们对能源的生产和消费需求将增加。《能源与环境：中国 2020》^[19]中指出：依据煤炭消耗低方案估算，2020 年能源消费总量为 246500 万 t，煤炭的消费总量为 205236 万 t，煤炭消费占能源消费总量的比例为 83.3%，对应的 NO_x、烟尘和 SO₂ 的排放量将达到 2870 万 t、23352 万 t 和 2789 万 t。此外，加上汽车尾气排放的 NO_x，未来 NO_x 的排放量仍会增加，届时全国因环境问题而引起的城市早亡人数将达到 55 万，相应的经济损失达到 410 亿元。因此，NO_x 的控制排放任务仍较严峻。

针对 NO_x 减排的严峻性及 NO_x 带来的环境问题，国家制定了一系列政策和法规^[1-3, 20]：2012 年环保部公布了《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)，提高了各项污染物的指标，尤其加大了对 NO_x 的排放量控制，将燃煤电厂 2003 年 450ppm NO_x 排放标准提高到 100ppm。2013 年国务院印发《大气污染防治行动计划》，旨在应对大气污染问题，2014 年修订通过了 1989 年实施的《中华人民

共和国环境保护法》。上述法律法规旨在使人民的生活和生态环境得以保护和改善；使人民的身心健康得到保障；使经济和社会的发展得以可持续。

1.3 固定源 NO_x 控制技术及其现状

为解决固定源 NO_x 带来的环境问题，一系列 NO_x 控制技术得到了深入研究和广泛应用。固定源 NO_x 的控制技术分为燃烧前控制技术、燃烧控制技术和燃烧后控制技术三类^[21]。燃烧前控制技术的特点是采用各种技术降低燃料的含氮量，达到 NO_x 减排目的；燃烧控制技术是通过调整燃烧条件，抑制 NO_x 的生成或破坏已生成的 NO_x，又称低 NO_x 燃烧技术；燃烧后控制技术是利用非燃烧手段除去尾气中的 NO_x，又称烟气脱硝技术。需要指出的是，燃烧控制技术和燃烧后控制技术是研究和应用较为广泛的 NO_x 控制技术，而燃烧控制技术仅能降低 50% 的 NO_x 排放量，难以满足环保部公布的《火电厂大气污染物排放标准》中 100ppm NO_x 的排放标准。为此，需要结合燃烧后控制技术（烟气脱硝技术），实现尾气中 NO_x 的低排放量。

依据工作介质的差异，烟气脱硝技术包括干法脱硝技术和湿法脱硝技术^[3, 22]。干法脱硝技术包括选择性非催化还原法（SNCR）、选择性催化还原法（SCR）、吸附法（活性炭吸附法、分子筛吸附法）、催化氧化或富氧氧化法、化学氧化剂氧化法（气相氧化剂 ClO₂、Cl₂ 等）和同时脱硫脱硝法 [电子束照射法（EBA）和脉冲电晕等离子体化学处理法]。湿法脱硝技术包括稀硝酸吸附法、碱液吸附法、液相还原吸收法、液相络合吸收法、硝酸氧化法和化学氧化剂氧化法（液相氧化剂 K₂CrO₇、KMnO₄、H₂O₂ 等水溶液）。干法脱硝技术和湿法脱硝技术的特点分别见表 1-4 和表 1-5。

对比表 1-4 和表 1-5 可以发现，干法脱硝技术适用于连续性大

排气量尾气处理,且技术相对成熟,其中以 SNCR 和 SCR 脱硝技术最为成熟,且已成功用于商业。与 SNCR 脱硝技术相比,SCR 脱硝技术呈现环境友好、高选择性、高脱硝率(>90%)和低 NH_3 泄漏率(<5ppm)等优势^[23,24]。因此,我国烟气脱硝领域应以 SCR 脱硝技术为主,这也是 NO_x 排放标准要求高的国家(德国、日本和美国)所普遍采用的脱硝技术。

表 1-4 干法脱硝技术的特点

工艺技术	原理	优点	缺点	脱硝率	适用性	
选择性还原法	SCR	NH_3 、碳氢化合物等为还原剂,低温和催化剂作用下选择性还原 NO_x 为 N_2 和 H_2O	技术成熟,脱硝率高	投资大,技术复杂	> 80%	连续大排气量
	SNCR	NH_3 、尿素等为还原剂,950~1050℃下将 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O	投资少,费用低	适用温度范围窄	50%~70%	连续大排气量
	SCR+SNCR	高温区 SNCR 和尾部 SCR 法结合	脱硝率高	技术复杂	85%	连续大排气量
吸附法	活性炭吸附法	对低浓度 NO_x 吸附能力强	费用低	高温遇 O_2 会自燃	> 80%	吸附硝酸尾气
	分子筛吸附法	改性分子筛有强 NO_x 吸附能力	脱硝率高	操作复杂,能耗高	—	吸附硝酸尾气
同时脱硫脱硝法	EBA	高能电子使 O_2 、 H_2O 、 SO_2 和 NO 变成自由基或自由原子发生反应	同时脱硫脱硝	设备贵,投资高	—	—
	脉冲电晕等离子体化学处理法	脉冲放电形成的高能电子使 O_2 、 H_2O 成自由基,并与 NO 和 SO_2 反应	同时脱硫脱硝	成本较 EBA 低	—	处于中试阶段
氧化法	富氧氧化法	NO_x 在 O_2 或富 O_2 下被氧化	—	成本高	—	少量处理尾气
	化学氧化剂氧化法	NO_x 被气相 O_3 、 Cl_2 或 ClO_2 氧化	—	成本高	—	少有工业应用