

文章编号: 0253-2409(2007)01-0125-04

CeO₂/ACF 的低温 SCR 烟气脱硝性能研究

沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮, 吴春飞, 梁 材

(南开大学 环境科学与工程学院 天津 300071)

关键词: 低温 SCR; CeO₂; ACF

中图分类号: X51 文献标识码: A

Low temperature SCR of NO in flue gas on CeO₂/ACF

SHEN Bo-xiong, GUO Bin-bin, SHI Zhan-liang, WU Chun-fei, LIANG Cai
(College of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x using MnO_x and CeO₂ supported on viscose-based active carbon fibers (ACF) at 120 °C ~ 270 °C relatively lower than the temperature when using V₂O₅/TiO₂-anatase catalyst was studied. As a result, CeO₂/ACF shows a better catalysis than MnO_x/ACF, which is not affected by the reaction temperature. NO conversion of 85% is reached with the 10% -CeO₂/ACF catalyst at the whole temperature window. Furthermore, a series of MnO_x-CeO₂/ACF composite catalysts were studied. The results show that the loading method of catalyst affects its activity.

Key words: low temperature SCR; CeO₂; ACF

在氧存在下以 NH₃ 为还原剂的选择性催化还原烟气 NO_x 技术(SCR)已经工程化。工业中常用的催化剂,主要是 V₂O₅/TiO₂^[1] 或 V₂O₅-WO₃/TiO₂^[2] 在 300 °C ~ 400 °C 表现出高的 NO_x 脱除率。为此,选择性催化还原法(SCR)装置须安装在空气预热器之前和省煤器之后,以利用过程的烟气温度。但这里存在的高浓度粉尘和 SO₂ 容易引起催化剂中毒和使用寿命减少,因此,研究开发低温运行(< 300 °C)的 SCR 催化剂,使催化反应器能布置在除尘或/和脱硫之后,具有重要意义。同时烟道废气的温度会因生产装置负荷的变化而有较大的波动,这就要求催化剂具有较宽的高活性温度区间。

文献 [3, 4] 报道了 CuO/AC 在以 NH₃ 为还原剂的 SCR 反应中,可以达到 90% 以上的脱硝效率,但铜的氧化物对烟气中的二氧化硫比较敏感。Yoshikawa 等^[5] 用沥青基活性炭纤维负载锰制备的催化剂在低温下有高的 NO 脱除率,但其活性温度区间较窄。Singoredjo 等^[6] 将锰负载在氧化铝制备的低温催化剂在 150 °C 以下有高的 N₂ 选择性,但观察到有副产物 N₂O 的形成,并且由于存在醋酸盐与氧化铝载体之间的交互作用使得该催化剂对二氧化硫比较敏感。文献 [7 ~ 9] 提到用共沉淀方法制备的 MnO_x-CeO₂ 在低温具有高的 NO 脱除率,而且铈的

加入明显地影响到氧化锰的价态。

铈氧化物具有无毒、储量丰富等优点。文献 [10, 11] 报道丝光沸石与分子筛上负载 Ce 催化剂,不仅得到比较高的脱硝效率,而且可以把没有反应完全的 NH₃ 转化为 N₂, 减少了 NH₃ 的二次泄漏。而载体活性炭纤维直径小,孔隙直接开口于纤维表面,是一种典型的微孔炭,与沥青基活性炭纤维相比价格合理、比表面积大。本研究以负载在黏胶基活性炭纤维上的铈氧化物为主催化剂,进行烟气脱硝的低温 SCR 的初步研究,为探求较合理的低温催化剂提供依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 黏胶基活性炭纤维由南通苏通碳纤维有限公司提供,性质见表 1。

实验前先将活性炭纤维剪到一定尺寸,用浓硝酸预氧化 1 h,再用蒸馏水洗涤至中性,然后干燥。采用等体积浸渍法将预氧化烘干的活性炭纤维浸渍于质量分数为 1%、7%、10% 和 12% 的 Ce(NO₃)₃ 水溶液中,大致为 1 g 活性炭需要 20 mL 溶液。搅拌均匀后在密闭容器中静置 0.5 h 左右,水浴中焙干。然后在空气中 65 °C 干燥 12 h, 105 °C 干燥 6 h。干燥后的催化剂依次在管式炉中,300 °C 氮气气氛下,煅烧

收稿日期: 2006-06-18; 修回日期: 2006-09-14。

基金项目: 国家自然科学基金(90610018); 天津市科学基金(06YFJMJC06200)。

作者简介: 沈伯雄, (1971), 男, 博士, 主要从事固体废物处理、烟气尾气净化的研究。Tel: 022-23665629, E-mail: shenbx@nankai.edu.cn。

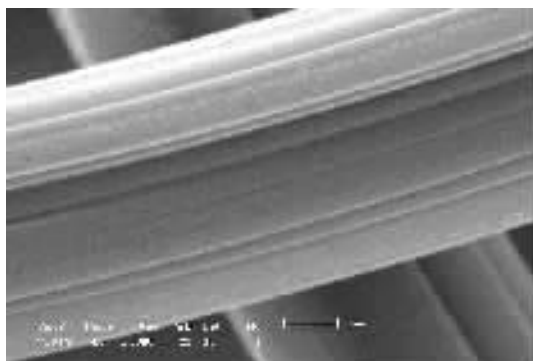
5 h, 逐渐冷却到室温。制得的催化剂记为 CeO_2/ACF 。同样方法制备的 MnO_x 催化剂记为 MnO_x/ACF 。对于 $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ 的制备也采用等体积浸渍法, 但不同的是采取了三种不同的浸渍顺序: ①先负载锰, 干燥、煅烧后负载铈, 记为 $\text{MnO}_x(\text{f})-\text{CeO}_2/\text{ACF}$; ②先负载铈, 干燥、煅烧后负载锰, 记为 $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2(\text{f})/\text{ACF}$; ③将锰的化合物和铈的化合物同时溶解配置溶液负载后干燥、煅烧, 记为 $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2/\text{ACF}$ 。

表 1 黏胶基活性炭纤维的性质

Table 1 Properties of examined support V-ACF

| Type | BET $\text{A}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | Saturation adsorption of benzene $w/\%$ | Saturation adsorption of iodine $w/10^{-3}$ | Kinding point $t/^\circ\text{C}$ |
|----------|--|--|--|--|
| STF-1300 | 1200 | 46 | 1100 | >500 |

1.2 催化剂活性测试 实验装置见图 1。模拟烟道气由钢瓶混合气提供, 其中 NO 为 $850 \times 10^{-4}\%$ 、 NH_3 为 $950 \times 10^{-4}\%$ 、 O_2 为 3.0% 以及 N_2 为载气组



成。催化剂质量和烟气流量比例即 W/F 为 $1 \text{ mg}/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 。气体流量由质量流量计控制。气体在进入反应器之前先通过气体混和器混合再经过预热器预热。进气口和出气口的 NO 体积分数由气囊收集用 KM900 烟气分析仪测定。

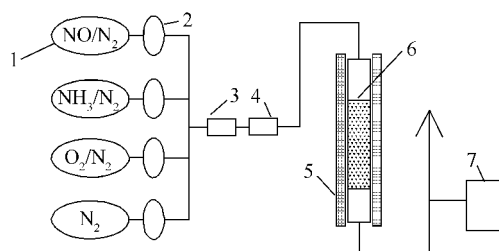


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Scheme of experiment apparatus

1 gas resources; 2 mass flow meter; 3 mixer;
4 pre-heater; 5 heater; 6 catalytic reactor;
7 flue gas analysis

2 结果与讨论

2.1 CeO_2 对 NO 脱除率的影响 图 2 为扫描电镜对 ACF 和 10% CeO_2/ACF 表面形态的缩影照片。

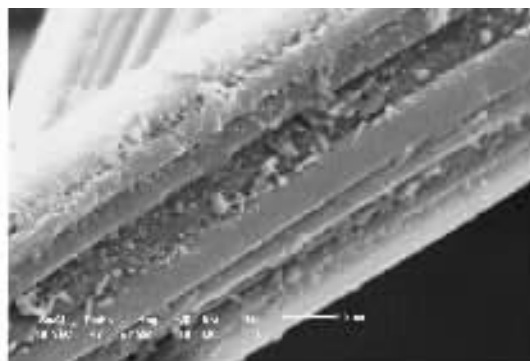


图 2 扫描电镜对催化剂表面形态缩影照片

Figure 2 SEM microphotographs of different catalysts (left, ACF; right, 10% CeO_2/ACF)

从图 2 中可以看出, 金属氧化物均匀负载在活性炭表面。图 3 显示了 $120^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ 的 ACF 和 10% CeO_2/ACF 的 NO 脱除率。由图 3 可见, ACF 的 NO 脱除率随着温度的升高出现了先增加后降低的趋势, 在 210°C 附近出现了最高值 23%, 而 10% CeO_2/ACF 在整个温度区间脱除率比较稳定, 维持在 85% 以上。可能是因为二者的反应机理不同。对于 ACF 催化剂, ACF 表面进行的是物理吸附, 反应初期 NO 吸附于 ACF 的表面和孔隙中, 随着吸附量的增加, 其可吸附的表面积及孔隙逐渐变少致吸附达到饱和, 饱和态的催化剂不能再吸附过多的 NO 以致后来脱除率逐渐下降, 饱和态时的 NO 脱

除率达到最高。而对于负载活性组分后的催化剂, 由于活性组分占据了 ACF 的大部分表面积和孔隙, 物理吸附就成为次要的过程; 相反在 CeO_2/ACF 表面发生了化学吸附, 此时真正起作用的是 CeO_2 , 并且 CeO_2 的加入很大程度上提高了催化剂的反应活性。另外, 从扫描电镜对二者的观察也可以看出, 负载前后的催化剂表面明显不同, 负载后的催化剂覆盖有起作用的催化组分。

2.2 CeO_2 负载量对 NO 脱除率的影响 图 4 显示了负载量为 1%、7%、10% 和 12% 的 CeO_2/ACF 在 $120^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ 时的 NO 脱除率。从图 4 可以看出, NO 脱除率不是随着 CeO_2 负载量的增加而线性增

加,而是在负载量为 10% 时脱除率最高,在整个低温区间脱除率在 85% 以上。NO 脱除率随温度升高的变化不明显。从图 4 中还可以看出,负载量为 1% 的 NO 脱除率最低为 10% 左右,最高仅有 21%;负载量为 7% 的 NO 脱除率最低为 26%,最高也仅为 41%;负载量为 12% 的 NO 脱除率最低为 47%,最高为 63%,虽然比 1% 和 7% 有所增加但没有 10% 的 NO 脱除率高。这说明 10% 为最佳负载量,并且 CeO₂/ACF 作为低温 SCR 催化剂具有较宽的温度区间。

对于 CeO₂ 负载量较低的催化剂,活性较低的原因可能是活性炭纤维表面覆盖的 CeO₂ 量比较少,催化剂表面的活性点不够。所以增加 CeO₂ 的负载量,即增加催化剂表面的活性炭,提高了其催化性能。但 CeO₂ 的负载量高到一定程度时(12%),活性降低,这可能是由于催化剂表面积下降,不利于 NH₃ 的吸收,从而降低其性能。

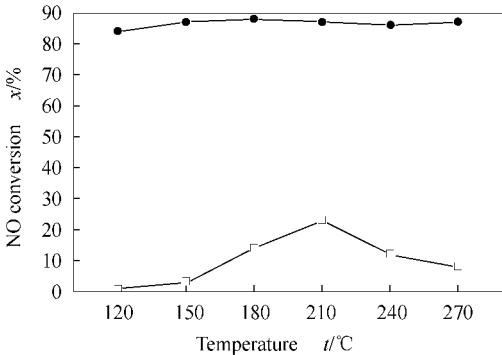


图 3 120 °C ~270 °C ACF 和 10% CeO₂/ACF 的 NO 脱除率

Figure 3 Effect of CeO₂ on De-NO_x reaction
● 10% CeO₂/ACF ; □ ACF

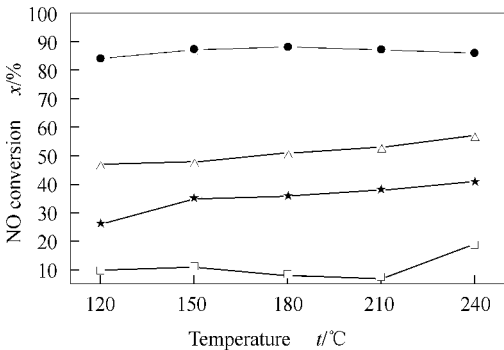


图 4 CeO₂ 负载量对 NO 脱除率的影响

Figure 4 Effect of CeO₂ loading on De-NO_x reaction
● 10% ; △ 12% ; ★ 7% ; □ 1%

2.3 MnO_x/ACF 和 CeO₂/ACF 对 NO 脱除率的比

较 关于 MnO_x 应用于低温 SCR 催化剂的研究在国内外文献中报道较多^[5~9]。Yoshikawa 等^[5]和 Singoredjo 等^[6]对 MnO_x 作为低温 SCR 的催化活性组分的研究结果表明,MnO_x 在低温具有较好的脱除 NO 的催化活性。而采用 CeO₂ 作为活性组分的催化剂研究,国内外的报道不多。

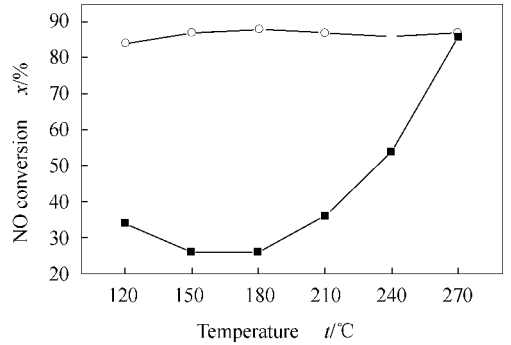


图 5 活性组分对 NO 脱除率的影响

Figure 5 Effect of metal kind on ACF for De-NO_x reaction
■ MnO_x/ACF ; ○ CeO/ACF

实验在相同的反应条件和制备条件下比较了负载量为 10% 的 CeO₂/ACF 和 MnO_x/ACF 在 120 °C ~270 °C 时的 NO 脱除效果。从图 5 可以看出,CeO₂/ACF 的 NO 脱除率随着温度的上升变化不明显,维持在 85% 左右,而 MnO_x/ACF 的 NO 脱除率随着温度的上升逐渐增加,分别为 34%、26%、26%、36%、54% 和 86%,在 270 °C 时达到最高值。由图 5 还可以看出,CeO₂/ACF 的 NO 脱除率明显高于 MnO_x/ACF 的 NO 脱除率,并且 CeO₂/ACF 的高活性温度区间较 MnO_x/ACF 的宽。Yoshikawa 等^[5]对 MnO_x/ACF 的研究表明,在有氧条件下 NO 转化为 NO₂,而在 Mn₂O₃ 表面 NO₂ 与 NH₃ 之间的反应要比 NO 活跃。文献 [7] 对于 MnO_x-CeO₂ 的研究表明 CeO₂ 同样具有将 NO 转化为 NO₂,提高低温 SCR 的 NO 脱除率。

2.4 MnO_x-CeO₂ 复合型催化剂对 NO 脱除率的影响 文献 [7 ~ 9] 中提到了采用共沉淀法制得 MnO_x-CeO₂ 催化剂具有较好的低温催化活性并且高于其单独成分的催化性能。基于国外研究的共沉淀法制得的 MnO_x-CeO₂/ACF 复合型催化剂,本实验比较了 1.1 节中所描述的方法制备的复合型催化剂(总负载量为 10%,MnO_x 和 CeO₂ 的质量比为 1:1)与负载量为 10% 的 MnO_x/ACF 和 CeO₂/ACF 对 NO 脱除率的影响。

从图 6 可以看出,对于 MnO_x-CeO₂/ACF 复合

型催化剂,活性最好的是 $\text{MnO}_x(\text{f})\text{-CeO}_2/\text{ACF}$ 催化

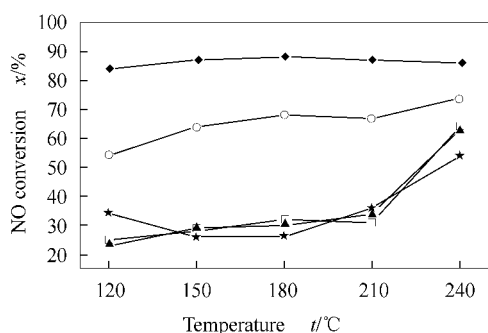


图6 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂负载方法对 NO 脱除率的影响

Figure 6 Effect of loading methods of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ on De- NO_x reaction

□ $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2(\text{f})$; ○ $\text{MnO}_x(\text{f})\text{-CeO}_2$;
▲ $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; ★ MnO_x ; ◆ CeO_2

剂,在整个温度区间的 NO 脱除率分别为 54%、64%、68%、67% 和 74%, 高于其他两种复合型催化剂,而低于负载量为 10% 的 CeO_2/ACF 。本实验制备的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ACF}$ 复合催化效果并没有超过同

参考文献:

- [1] LONG R Q, YANG R T. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V_2O_5 doped TiO_2 pillared clay catalysts[J]. Appl Catal B, 2000, 24(1): 13-21.
 - [2] JUNG S M, GRANGE P. Characterization and reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ supported on $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ catalyst for the SCR reaction[J]. Appl Catal B, 2001, 32(1-2): 123-131.
 - [3] PARK B J, PARK S J, RYU S K. Removal of NO over copper supported on activated carbon prepared by electroless plating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 217(1): 142-145.
 - [4] SINGOREDJO L, SLAGET M, VETAL W J. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over carbon supported copper catalysts[J]. Catal Today, 1990, 7(2): 157-165.
 - [5] YOSHIKAWA M, YASUTAKE A, MOCHIDA I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. Appl Catal A, 1998, 173(2): 239-245.
 - [6] SINGOREDJO L, KORVER R, KAPTEIJN F, MOULIJN J. Alumina supported manganese oxides for the low temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Appl Catal B, 1992, 1(4): 297-316.
 - [7] QI G, YANG R T, CHANG R. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Appl Catal B, 2004, 51(2): 93-106.
 - [8] MACHIDA M, UTO M, KUROGI D, KIJIMA T. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature: Sorptive removal of NO_x [J]. Chem Mater, 2000, 12(10): 3158-3164.
 - [9] IMAMURA S, SHONO M, OKAMOTO N, HAMADA A, ISHIDA S. Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxides[J]. Appl Catal A, 1996, 142(2): 276-288.
 - [10] ITO E, HULTERMANS R J, LUGT P M, BURGERS M H W, RIGUTTO M S, van BEKKUM H, van den BLEEK C M. Selective reduction of NO_x with ammonia over cerium-exchanged mordenite[J]. Appl Catal B, 1994, 4(1): 95-104.
 - [11] 梁斌, 邱礼有, CALIS H P A, van den BLEEK C M. Ce/ β -分子筛催化剂上 NH_3 选择还原 NO 反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 217-222.
- (LIANG Bin, QIU Li-you, CALIS H P A, van den BLEEK C M. Kinetics study of NH_3 selective catalytic reduction of NO over Ce/ β -zeolite catalysts[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1999, 13(3): 217-222.)

等条件下的 CeO_2/ACF 的效果。在 10% 相同负载量下,不同负载情况的催化性能顺序为: $\text{CeO}_2/\text{ACF} > \text{MnO}_x(\text{f})\text{-CeO}_2/\text{ACF} > \text{MnO}_x\text{-CeO}_2(\text{f})/\text{ACF} \approx \text{MnO}_x/\text{ACF} \approx \text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ACF}$ 。先负载锰再负载铈的催化效果高于先负载铈再负载锰的催化效果,原因可能是在 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2(\text{f})/\text{ACF}$ 中部分铈的催化剂被锰的催化剂所覆盖,这也说明在该实验条件下 CeO_2 的低温催化效果高于的 MnO_x 催化效果。

3 结 语

ACF 先经浓酸预氧化,然后再负载 CeO_2 催化剂,在 120 °C ~ 240 °C,负载量为 10% 时 NO 脱除率为 85% 以上且比较平稳,具有较宽的高活性温度区间。在 10% 相同负载量下, CeO_2/ACF 活性明显高于 MnO_x/ACF 的活性。对于总负载量为 10%, 质量比为 1:1 的不同负载顺序的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ACF}$ 复合型催化剂,先负载锰后负载铈的复合型催化剂比同等条件下不同负载顺序的复合型催化剂催化性能高。