

综述与专论

# SCR 脱硝催化剂整体制备技术研究现状

金丽丽 叶剑娜

(煤科集团杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

**摘要:**整体化技术是 SCR 催化剂工业应用的关键,总结了目前研究较多的基底材料,同时结合了国内外脱硝催化剂整体化制备技术研究近况,对挤出成型法、表面涂覆法及涂层涂敷法三种主要成型技术进行了总结,分别提出各成型技术的优缺点。针对目前 SCR 脱硝技术近况,对催化剂整体化制备技术今后的研究进行了展望。

**关键词:**SCR;脱硝;整体化;

**中图分类号:**0643.36 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2015)04-0005-04

## MOLDING METHODS OF SCR De-NO<sub>x</sub> CATALYSTS: A REVIEW

JING Li-li, YE Jian-na

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou, 311201, China)

**Abstract:**The molding method is the key technology for low-temperature SCR (Selective Catalytic Reduction) catalysts used in SCR process. In this work, the substrate materials researched currently were summarized. Combined with the recent research at home and abroad in De-NO<sub>x</sub> catalyst monolithic technology, three main technology, such as the extrusion molding, surface coating and coat coating method are summarized, and meanwhile the advantages and disadvantages of this three molding technology is put forward. Based on the current SCR De-NO<sub>x</sub> technology research, the molding method of SCR catalysts is prospected.

**Key words:**SCR;De-NO<sub>x</sub>;Molding method

脱硝技术是近几年来最高效的 NO<sub>x</sub> 控制措施之一,而 NH<sub>3</sub>-SCR (Urea-based Selective Catalytic Reduction) 技术因其具有高效、高选择性、经济性及易操作等优点而被广泛采用处理热电厂、焚烧厂等烟囱尾气<sup>[1-3]</sup>,以及柴油车尾气<sup>[4]</sup>。目前研究较多且较为成熟的均为粉末催化剂,但粉末催化剂存在压降大、易吹扫、机械强度小等缺点,不能直接工业化应用。为保持烟气 SCR 脱硝装置的高通量和低压降,要求 SCR 催化剂具有整体性结构,因此成型工艺是 SCR 催化剂工业应用的关键技术<sup>[5]</sup>。

### 1 SCR 整体催化剂组成及材料

SCR 整体催化剂的结构包括基底(骨架结构)、载体以及活性组分,其中载体和活性组分是催化剂研发时期的主要研究对象,也是整体催化剂的主要成分。常见的整体催化剂基底结构有金属丝网<sup>[6]</sup>、蜂窝陶瓷堇青石<sup>[7]</sup>、粘土<sup>[8]</sup>、纤维材料<sup>[9,10]</sup>、纳米材料<sup>[11]</sup>等。

金属丝网作为载体具有在气固相之间较好的传质、传热效应,与传统的多孔整体型催化剂相比,催化剂的长度更短、使用量更少,气流压降相对较低,可以有效减小有发动机等的热能对催化剂的影响,使用寿命长<sup>[12,13]</sup>。商用的金属丝网表面

较光滑,因此在涂敷涂层及活性组分前,需要对金属丝网进行预处理,去除表面油脂等杂质,并破坏金属丝表面的一些结构,增加粗糙度,从而有效提高催化剂的负载<sup>[14]</sup>。一般的预处理方法有酸处理、点沉积法等。

蜂窝陶瓷堇青石作为载体具有如下优点:压降小;开放性直孔道可以处理含颗粒物、烟尘较多的废气;在移动源 SCR 系统中,机械强度高,耐受性强;热稳定性好,不易膨胀变形;价格低廉等<sup>[15]</sup>。外购的堇青石比表面积较小,不利于催化剂的涂敷,因此需要对其进行表面预处理。蜂窝陶瓷堇青石的预处理主要是酸处理<sup>[16]</sup>,目的是为了去除堇青石表面油脂、粉尘等杂质,再经干燥焙烧,以提高堇青石比表面积。但是酸处理易导致堇青石的机械强度降低,因此目前也有通过超声振荡法对堇青石进行预处理,不仅可以去除堇青石基底表面的杂质,提高其比表面积,而且不降低其本身的机械强度<sup>[17]</sup>。

粘土具有较大的比表面积、特殊的孔结构、表面酸性等优点,其中 Ti-PILC(柱状粘土)具有较好的抗水抗硫性,但粘土载体的热稳定性较差,仅在 300 °C~400 °C 范围内整体催化剂的活性较好。

纤维材料作为基底的主要有碳纤维、玻璃纤维等,Lili Zhu 等人将活性组分  $\text{CeO}_2$  负载于活性炭纤维(ACF),在最佳的活性组分负载量情况下,180 °C 活性最佳,达到 90% 的  $\text{NO}_x$  转化率,但是该整体催化剂低温及高温活性均不佳,主要原因为活性炭的活性窗口较窄。玻璃纤维作为基底,是先将载体涂敷在其表面,然后负载活性组分,虽然以纤维材料为基底的 SCR 催化剂有较好的活性,但该类催化剂机械强度较差,高空速、高尘条件时,催化剂易堵塞,压降较大,因此以纤维材料为基底的 SCR 催化剂仅适用于低空速的固定源尾气脱硝。

## 2 整体化制备技术研究进展

### 2.1 挤出成型法

挤出成型法是指将催化剂粉质原料、助剂、粘结剂等溶剂作用下充分混合均匀,然后将物料放入成型器,在外力的作用下,形成具有一定规格形状的整体型催化剂,最后经后续加工后得到所需产品。挤压成型技术可以一次成型,不易

磨损,适用于高空速环境下的烟气净化,但是需要耗费大量的原材料,且整体挤压法的制备过程需严格控制,如原材料及粘结剂的理化性质<sup>[18, 19]</sup>、热处理温度及其时间<sup>[20, 21]</sup>等均会影响整体催化剂的性能。如 Kobayashi M<sup>[22]</sup> 等采用挤压成型法将粉末  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  挤压成整体催化剂,具有较好的热稳定性;Maria Pia Rugger<sup>[23]</sup> 等采用挤压成型技术制备的  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  整体催化剂活性与粉末催化剂相比,由于成型后的催化剂活性位点分布不均匀而导致活性下降;Shen Yuesong 等<sup>[24]</sup>采用挤压成型法制备的钼改性的双组份 V-W-Ti-O 和 Cu-Al-O 整体催化剂,具有较高的粘结强度及热稳定性,但制备的过程繁琐且严格。

### 2.2 表面涂敷法

表面涂敷法是将粉体催化剂(包含载体及活性组分)用溶剂制成均匀的浆液,然后涂敷在基底结构上(蜂窝陶瓷、纤维材料及金属丝网等)。表面涂敷法的整体化制备技术包括载体的制备,活性组分涂敷在载体表面,粉体催化剂调成浆液,然后均匀地涂敷在基底结构表面,经干燥焙烧后得到所需的整体催化剂。这种制备技术最大的缺点是催化剂与基底的粘结度较差,高空速、高风量环境下,催化剂易被吹扫而脱落,而且粉体催化剂消耗量较大。Xu Haidi<sup>[25]</sup>等先采用共沉淀法制备  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  载体,然后采用浸渍法负载活性组分  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ,制得粉体催化剂,然后以水为溶剂将粉体催化剂配成均匀的悬浊液涂敷在堇青石表面,经干燥焙烧后制得  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  堇青石整体催化剂,该催化剂在最佳的 Mn/Ce 摩尔比(1:1)时活性最佳,但是该催化剂只在低风量(400 ml/min)、低 NO 含量(0.1%)条件下使用。Pranit S. Metkar<sup>[3]</sup>等先将外购的 H-ZSM-5 采用离子交换法制备成 Fe-ZSM-5,然后将粉末的 Fe-ZSM-5、粘结剂铝土和水混合配成浆液涂敷在预处理后的堇青石表面,干燥焙烧后得到所需的整体催化剂,催化剂在堇青石基底表面涂敷越厚,整体催化剂的活性越差,分析原因主要是催化剂涂敷越厚,不利于 SCR 反应物的扩散,在整个制备过程中,粉体催化剂的颗粒尺寸、浆液的粘稠度、pH 以及粘结剂的选择对这个催化剂的制备及活性均有影响,需要严格控制,步骤相对繁琐。

### 2.3 涂层涂敷法

涂层涂敷法是先将其载体组分以涂层形式涂敷在基底结构上,然后再将活性组分涂敷于涂层的表面,因此载体与活性组分分别是以层状结构负载于基底表面。Qingya Liu<sup>[26]</sup>等将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和尿素混合制得铝溶胶,然后将堇青石浸入溶胶溶液,经干燥焙烧后制得  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  涂层,然后以  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  为前体,以浸渍法负载  $\text{CuO}$  活性组分得到  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$  整体催化剂,同时制备了无涂层的  $\text{CuO}/\text{堇青石}$  和无活性组分的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$  催化剂做对比研究,结果发现  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$  活性最佳,经硫化作用后,依然保持着较好的活性。Nataliia Popovych<sup>[27]</sup>等将铝屑用  $\text{KOH}$  溶解形成偏铝酸钾溶液,该物质水解形成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,将预处理过的堇青石放入溶液中,使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  涂敷在堇青石表面,经干燥焙烧后得到所需的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层,然后活性组分以  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  为前体采用浸渍法负载  $\text{Ag}$ ,研究发现涂层负载量及活性组分负载量对整体催化剂的比表面积、晶体结构以及活性影响较大,在相同的活性组分负载量时,催化剂的脱硝活性随着涂层的增加而增加。以改性飞灰和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  采用复合挤压法制备的载体能满足 SCR 催化剂的载体要求,但是制备方法过于繁琐,也无法满足 SCR 催化剂的工业化制备<sup>[28]</sup>。Wang Jian-cheng<sup>[29]</sup>等以堇青石为基底,在其表面原位合成 ZSM-5 分子筛涂层,采用离子交换法和浸渍法制备了  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}/\text{堇青石}$  整体催化剂,研究发现以离子交换法制备的整体催化剂在  $240\text{ }^\circ\text{C}\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\text{NO}_x$  转化率在 90% 以上。涂层涂敷法与挤出成型法和表面涂覆法相比,其优势在于催化剂用量较少,载体与活性组分先后负载焙烧可以得到所需的结构,但负载过程中添加粘结剂必然会影响到整体催化剂的活性。

### 3 小结与展望

无论是固定源 SCR 技术还是移动源 SCR 系统,催化剂始终是最核心的因素,要求催化剂拥有较高的脱硝活性、高抗硫性、低氧化性、使用寿命长、压力损失小以及经济性。催化剂成型技术是 SCR 催化剂工业应用的关键步骤,了解目前较为常用的整体化制备技术,总结了以下几点不足之处:

① 操作步骤繁琐,对整体催化剂的影响因素

较多;

② 粘结剂的添加虽然可以有效提高催化剂的牢固度,但会导致活性下降;

③ 挤压成型和涂层涂敷法需耗费大量的粉体催化剂,提高了整体制备的成本,经济性较差;

④ 整体催化剂无法完全重现粉体催化剂的脱硝活性;

因此,催化剂的整体化制备技术可以在以上几点继续深入研究。

### 参考文献

- [1] Thiruvengadam A, Besch M. C., Carder D. K., et al. Influence of real-world engine load conditions on nanoparticle emissions from a DPF and SCR equipped heavy-duty diesel engine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1907-1913
- [2] Zhang Q, Qiu C, Xu H, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over monolith catalyst of  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 171-176
- [3] Metkar P. S., Salazar N, Muncief R, et al. Selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104(1-2): 110-126
- [4] 陶建忠, 李国祥, 佟德辉. 蜂窝载体负载 V2O5-WO3/TiO2  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  试验研究[J]. *车用发动机*, 2008, (6): 56-59
- [5] Martín J. C., Rasmussen S. B., Suárez S, et al. Effect of sulphuric acid pretreatment concentration on the behaviour of  $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$  monolithic catalysts in the lean  $\text{CH}_4\text{-SCR}$  process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91(1-2): 423-427
- [6] Jodowski P. J., Kryca J, Rogulska A, et al. Advantages of a wire gauze structured reactor with a zeolite ( $\text{Cu-USY}$ ) catalyst for  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  of  $\text{NO}_x$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 214: 319-326
- [7] 闫志勇, 高翔, 骆仲决. 整体型 V2O5-WO3-MoO3/TiO2 催化剂的制备[J]. *动力工程*, 2008, 28(5): 789-793
- [8] Shen B, Ma H, Yao Y. Mn-CeO<sub>x</sub>/Ti-PILCs for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperature [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 499-506
- [9] Zhu L, Huang B, Wang W, et al. Low-temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{CeO}_2$  supported on modified activated carbon fibers [J]. *Catalysis Communications*, 2011; 12(6): 394-398
- [10] Putluru S. S. R., Jensen A. D., Riisager A, et al. Alkali resistiv-

- ity of Cu based selective catalytic reduction catalysts: Potassium chloride aerosol exposure and activity measurements [J]. *Catalysis Communications*, 2012; 18: 41–46
- [11] Wang L, Huang B, Su Y, et al. Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic activity and characterization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 232–241
- [12] Sun H, Shu Y, Quan X, et al. Experimental and modeling study of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over wire mesh honeycomb catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(3): 769–775
- [13] 王婧姝, 牛晓巍, 韩炜. 以金属为载体催化剂上选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的研究[J]. *能源环境保护*, 2009, (005): 31–34
- [14] Del Río L, Marbín G. Stainless steel wire mesh-supported potassium-doped cobalt oxide catalysts for the catalytic decomposition of nitrous oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 39–46
- [15] Boger T, Heibel A. K., Sorensen C. M. Monolithic catalysts for the chemical industry[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2004; 43(16): 4602–11
- [16] Liu Q, Liu Z, Wu W. Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive on simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas over a monolithic cordierite-based CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147: S285–S9
- [17] 驱体对 Fe/β 催化 NH<sub>3</sub>-SCR 反应性能的影响 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(3): 576–580
- [18] 毛剑宏, 宋浩, 吴卫红, 等. 制备条件对蜂窝状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂孔结构及活性的影响研究[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(4): 300–305
- [19] Mohino F, Martin A. B., Salerno P, et al. High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 29(2): 125–136
- [20] Huang L. J., Geng L, Wang B, et al. Effects of extrusion and heat treatment on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V composite with a network architecture[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(3): 486–491
- [21] Wang X. J., Nie K. B., Hu X. S., et al. Effect of extrusion temperatures on microstructure and mechanical properties of SiCp/Mg–Zn–Ca composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 532: 78–85
- [22] Kobayashi M, Miyoshi K. WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3–4): 253–261
- [23] Ruggeri M. P., Nova I, Tronconi E. Experimental and modeling study of the impact of interphase and intraphase diffusional limitations on the DeNO<sub>x</sub> efficiency of a V-based extruded catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of Diesel exhausts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207–208: 57–65
- [24] Shen Y, Yu Y, Qiu T, et al. Preparation and Performance of Ceria Doped Two-Component deNO<sub>x</sub> Monolithic Catalysts at Low Temperature [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(6): 967–972
- [25] Xu H, Fang Z, Cao Y, et al. Influence of Mn/(Mn+Ce) Ratio of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Monolith Catalyst on Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Ammonia[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(11–12): 1927–1937
- [26] Liu Q, Liu Z, Su J. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated cordierite honeycomb supported CuO catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>: Surface properties and reaction mechanism[J]. *Catalysis Today* 2010, 158(3–4): 370–376
- [27] Popovych N, Kirienko P, Soloviev S, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite: Effect of the surface concentration of silver [J]. *Catalysis Today*, 2012, 191(1): 38–41
- [28] 孙旭光, 云端, 张鹏, 等. 改性飞灰作为 SCR 催化剂载体的成型方法和脱硝活性[J]. *燃烧科学与技术*, 2010, 16(002): 133–136
- [29] Wang J-c, Tian D, Han L-n, et al. In situ synthesized Cu-ZSM-5/cordierite for reduction of NO[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(2): 353–358.