

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2017.07.013

低温下CO选择性催化还原NO_x的实验研究

刘凯杰¹, 于庆波¹, 王奎明¹, 王春鹏²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 重庆宗申通用动力机械有限公司, 重庆 401320)

摘 要: 进行了CO作为还原剂选择性催化还原低温烟气中NO_x的实验. 主要考察了反应温度、活性金属负载质量比、活性金属种类3个因素对脱硝效率及CO转化率的影响. 结果表明: 考察温度窗口内(100~180℃), 随着反应温度的升高, Cu-Co/Al₂O₃催化剂的NO脱除率逐渐升高, Cu-Mn/Al₂O₃催化剂的NO脱除率先升高后降低, CO转化率不断增大; 随着活性金属负载质量比的改变, 实验工况下Cu-Co/Al₂O₃和Cu-Mn/Al₂O₃催化剂活性金属负载质量比均为1.5时催化剂的脱硝性能最优; Cu-Mn/Al₂O₃的整体NO脱除率高于Cu-Co/Al₂O₃; 8种催化剂中活性金属负载质量比为1.5的Cu-Mn/Al₂O₃催化剂在160℃下脱硝效果最好.

关 键 词: 低温; 一氧化碳(CO); 选择性催化还原(SCR); 脱硝; 催化剂

中图分类号: X 701.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2017)07-0972-06

Experimental Study on Selective Catalytic Reduction of NO_x With CO at Low-Temperature

LIU Kai-jie¹, YU Qing-bo¹, WANG Kui-ming¹, WANG Chun-peng²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Chongqing Zongshen General Power Machine Co., Ltd., Chongqing 401320, China. Corresponding author: YU Qing-bo, E-mail: yuqb@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The experiment of selective catalytic reduction of NO_x with CO in flue gas at low temperature was carried out. The study focused on the effect of action temperature, the load proportion of active metal and the type of active metals on the denitrification efficiency and the conversion of CO. The results show that, within the experimental temperature range, with the rise of reaction temperature, the NO conversion with Cu-Co/Al₂O₃ catalyst increases, the conversion of NO increases at first and then decreases with Cu-Mn/Al₂O₃ catalyst, and the conversion of CO increases. In the experimental conditions, as the load proportion of active metal changes, when the $m(\text{Cu})/m(\text{Co})$ and $m(\text{Cu})/m(\text{Mn})$ is 1.5, the catalyst has the best denitrification efficiency. The overall NO conversion with Cu-Mn/Al₂O₃ is better than that with Cu-Co/Al₂O₃. Comprehensive comparison of the eight catalysts shows that the Cu-Mn/Al₂O₃ catalyst with 1.5 load proportion of active metal has the best denitrification efficiency at 160℃.

Key words: low temperature; carbon monoxide (CO); selective catalytic reduction (SCR); denitrification; catalyst

氮氧化物(NO_x)是危害大气的主要污染物之一,NO为其主要组成成分.钢铁行业NO_x排放量占全国总排放量的8%.烧结(含球团)工序外排的NO_x占钢铁行业总排放量的45%~65%^[1].如不采取有效的控制措施,到2020年中国NO_x年

排放量将达到2 900万吨的规模^[2].

目前,脱硝技术主要有物理吸附法、强制氧化法、催化氧化法、选择性还原法等.在众多的脱硝技术中,选择性催化还原(selective catalytic reduction)法以其脱硝效率高的特点在工业上被

收稿日期: 2016-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51576035).

作者简介: 刘凯杰(1994-),男,河南周口人,东北大学博士研究生;于庆波(1966-),男,山东莱阳人,东北大学教授,博士生导师.

广泛应用. CO 作为还原剂的选择性催化还原法 (CO-SCR) 以其能同时脱除工业废气中的 CO 和 NO 被认为是具有可能大规模推广应用的脱硝技术. 国内外研究中, Tauster 和 Murrell 首先提出利用 CO 选择性催化还原 NO 的研究思路^[3]; 富氧状态下 Ir, Pt, Pd 等贵金属元素也具有一定的脱硝性能^[4-6]; Spassova 等的研究表明 Co, Cu, Ce 三种金属氧化物负载于 Al₂O₃ 上具有催化协同作用, 能提高催化剂在低温下的催化活性^[7]; Li 等、Lyu 等和 Ge 等的实验研究表明 Cu-M/Al₂O₃ (M = V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) 在 200 ~ 300 °C 时, 在 CO 气氛下均具有一定的脱硝性能^[8-10]. 目前国内关于烟气脱硝的研究大部分局限在高温反应窗口, 对低温烟气来说, 如果将烟气加热到反应温度, 耗能巨大, 经济性差, 因此开发低温脱硝催化剂是目前较为可行的解决办法之一.

本文在高氧 (O₂ 体积分数 16%) 实验气氛下, 通过小型热态实验, 研究了反应温度、活性金属负载质量比、活性金属种类等因素与 NO 脱除率、CO 转化率的关系, 旨在得出操作参数对 NO 脱除率的影响, 并在实验所用催化剂中筛选出实验气氛下低温脱硝效果最佳的催化剂.

1 实验装置和参数

实验系统如图 1 所示. 实验中利用转子流量计和质量流量计控制气体流量, 小型配气罐作为气体预混装置, 直径为 12 mm 的 U 型不锈钢管为反应器, 利用温控仪控制反应温度, 通过烟气分析仪进行气体成分分析.

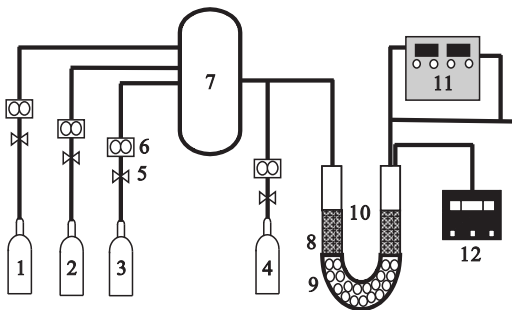


图 1 实验系统图
Fig. 1 Illustration of experimental system
1—N₂ 钢瓶; 2—CO 钢瓶; 3—NO 钢瓶; 4—O₂ 钢瓶; 5—阀门; 6—流量计; 7—混合器; 8—蓄热体; 9—催化剂小球; 10—U 型反应器; 11—烟气分析仪; 12—温控仪.

在进行实验之前, 将 Al₂O₃ 小球经过去离子水处理并在 120 °C 干燥箱内干燥 12 h 以上, 同时采用试剂 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O 和

50% Mn(NO₃)₂ 溶液配置相应浓度的浸渍液. 接着采用浸渍法将活性金属硝酸盐前驱体浸渍在惰性载体 Al₂O₃ 的表面, 通过在 120 °C 下干燥 12 h, 450 °C 下煅烧 6 h 的过程使硝酸盐分解, 形成 Cu-Co/Al₂O₃ 和 Cu-Mn/Al₂O₃ 两种催化剂.

实验过程中需要测定的参数有反应器一氧化氮入口气体浓度、一氧化氮出口气体浓度、一氧化碳入口气体浓度、一氧化碳出口气体浓度和总反应时间.

根据所测参数, 通过计算 NO 脱除率和 CO 转化率获得 CO 作为还原剂在低温下的脱硝效果, NO 的脱除率 D_1 为

$$D_1 = \frac{c_{\text{NO},\text{in}} - c_{\text{NO},\text{out}}}{c_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

CO 的转化率 D_2 为

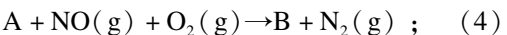
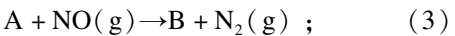
$$D_2 = \frac{c_{\text{CO},\text{in}} - c_{\text{CO},\text{out}}}{c_{\text{CO},\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中: $c_{\text{NO},\text{in}}$ 为一氧化氮入口气体浓度, mol/L; $c_{\text{NO},\text{out}}$ 为一氧化氮出口气体浓度, mol/L; $c_{\text{CO},\text{in}}$ 为一氧化碳入口气体浓度, mol/L; $c_{\text{CO},\text{out}}$ 为一氧化碳出口气体浓度, mol/L.

2 实验设计与热力学分析

本文以 Al₂O₃ 为载体, 选取 Cu-Co, Cu-Mn 两种不同的金属氧化物组分, 总负载质量分数为 10%, 考察了 $m(\text{Cu})/m(\text{Co}) = 1, 1.5, 2, 2.5$, $m(\text{Cu})/m(\text{Mn}) = 1, 1.5, 2, 2.5$ 各四种负载质量比下制备的催化剂在 NO 体积分数 0.055%, CO 体积分数 0.9%, O₂ 体积分数 16%, 载气为 N₂, 空速为 10 000 h⁻¹ 的高氧实验工况下, 在 100, 120, 140, 160, 180 °C 时, 1 h 反应过程中平均的 NO 脱除率.

载体表面的金属活性位成分主要为 CuO/Cu₂O, Co₃O₄/CoO, MnO₂/Mn₃O₄. 在 CO, NO, O₂, N₂ 同时存在的气氛下金属活性位与不同气体主要发生以下化学反应 (A 指低价态活性位, B 指高价态活性位):



式(3)~式(5)是实验中脱硝反应的期望反应, 对催化剂脱硝性能起决定作用, 式(6)是脱硝过程中催化剂在氧气下的氧化失活反应. 对两类催化剂的不同成分 (Co₃O₄/CoO, MnO₂/Mn₃O₄

两组金属氧化物)与实验气氛反应的过程进行热力学计算,可得到吉布斯自由能变 ΔG 随温度变化的曲线,如图 2 所示. 本文将利用吉布斯自由能的方法来分析部分结果.

从图 2 中可以看出,在 80 ~ 200 °C 范围内, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 两组金属氧化物在实验气氛下参与的化学反应的吉布斯自由能变 ΔG 均小于 0,说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 在实验温度窗口内参与的脱硝反应均能自发进

行;另外,对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 两组金属氧化物而言,式(5)(CO 与高价态活性位 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 反应生成 $\text{CoO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$)的吉布斯自由能变均低于式(6)(低价态活性位 $\text{CoO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 和 O_2 反应生成 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$),说明相比于催化剂在氧气下的氧化失活反应,CO 参与的还原反应更易进行,因此 CO 气氛在一定程度上能抑制活性位在 O_2 气氛下的失活,从而提高催化剂的使用寿命.

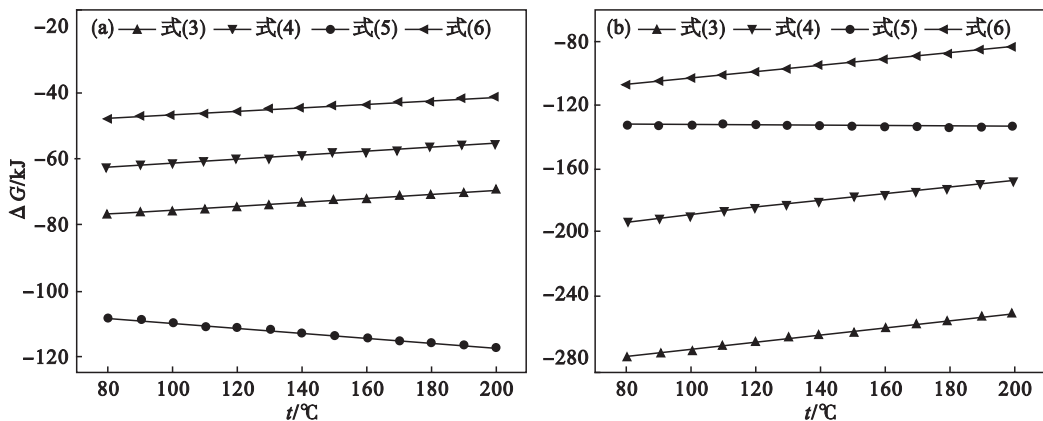


图 2 实验中化学反应的吉布斯自由能变与温度关系

Fig. 2 Relations between Gibbs free energy change of experimental reaction and temperatures

(a)— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$; (b)— $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

3 实验结果分析

3.1 反应温度的影响

图 3 表示催化剂的 NO 脱除率与反应温度之间的关系,从图中可以看出,对于不同金属负载质量比 $m(\text{Cu})/m(M)$ (M 指 Co 或 Mn)的催化剂,在实验考察温度窗口(100 ~ 180 °C)内: $\text{Cu}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO 脱除率随反应温度的升高而升高,反应温度在 180 °C 下其 NO 脱除率分别为 69.89% ($m(\text{Cu})/m(\text{Co})=1$), 80.05% ($m(\text{Cu})/m(\text{Co})=1.5$), 73.76% ($m(\text{Cu})/m(\text{Co})=2$), 62.23% ($m(\text{Cu})/m(\text{Co})=2.5$). 这是因为由图 2 可以看出,对于活性金属 Co,式(5)(CO 与处于氧化态的催化剂活性位发生的还原反应)的吉布斯自由能变在整个反应中始终处于最小,即在实验温度窗口及 CO, NO , O_2 , N_2 共存的实验气氛下, $\text{Cu}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性位上 CO 参与的还原反应比氧化反应更易进行;同时式(5)为催化剂活性位从氧化态变为还原态的过程,对催化剂脱硝性能起着关键性作用,并且反应温度升高,CO 参与的还原反应速率加快. $\text{Cu}-\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO 脱除率随着反应温度的升高表现出先

升高后降低的趋势,反应温度在 160 °C 下其 NO 脱除率最高,分别为 75.74% ($m(\text{Cu})/m(\text{Mn})=1$), 81.77% ($m(\text{Cu})/m(\text{Mn})=1.5$), 79.8% ($m(\text{Cu})/m(\text{Mn})=2$), 70.59% ($m(\text{Cu})/m(\text{Mn})=2.5$). 这是因为如果温度过低,CO 参与的还原反应速率就会偏慢,低价态活性位生成速率较低,NO 脱除率就比较低,同时由图 2 可知,对于活性金属 Mn,式(3)和式(4)的吉布斯自由能变皆小于式(5),表明实验中催化剂活性位更易于从低价态转化为高价态,而催化剂低价态活性位才具有脱硝能力,温度过高高价态活性位生成速率高于低价态生成速率,催化剂组分中高价态活性位不断增多,从而限制 NO 的脱除,所以温度过高 NO 脱除率反而变小.

图 4 表示催化剂的 CO 转化率与反应温度之间的关系,对于不同金属负载质量比 $m(\text{Cu})/m(M)$ 的催化剂,在实验考察温度窗口内,温度的升高对 CO 与处于氧化态的催化剂活性位(CuO , Co_3O_4 , MnO_2)之间的还原反应有着促进作用,温度越高 CO 参与的还原反应速率越快,在反应时间均为 1 h 时,其反应速率直接决定 CO 的转化率,所以随着温度的升高,CO 转化率不断增大.

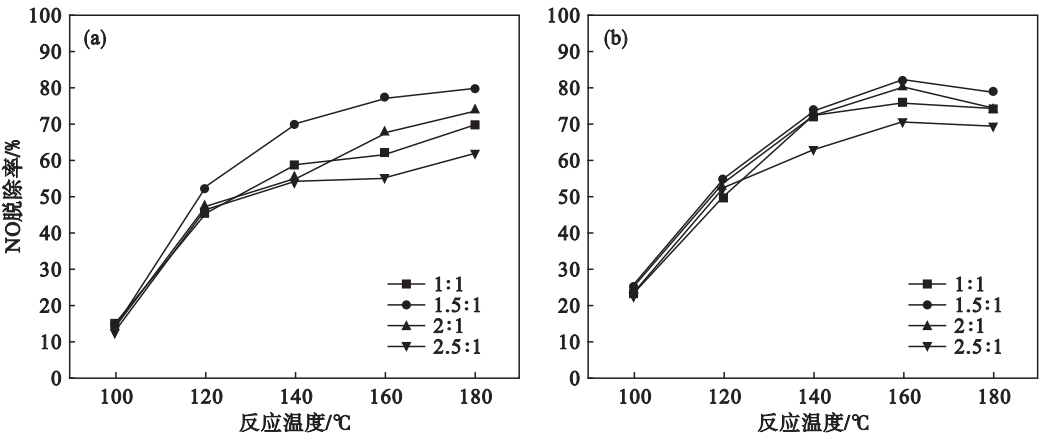


图 3 不同活性金属负载质量比下 NO 脱除率与反应温度关系
Fig. 3 Relations between NO conversion and reaction temperature with different load proportions of active metal
(a)—Cu—Co/Al₂O₃ 催化剂；(b)—Cu—Mn/Al₂O₃ 催化剂.

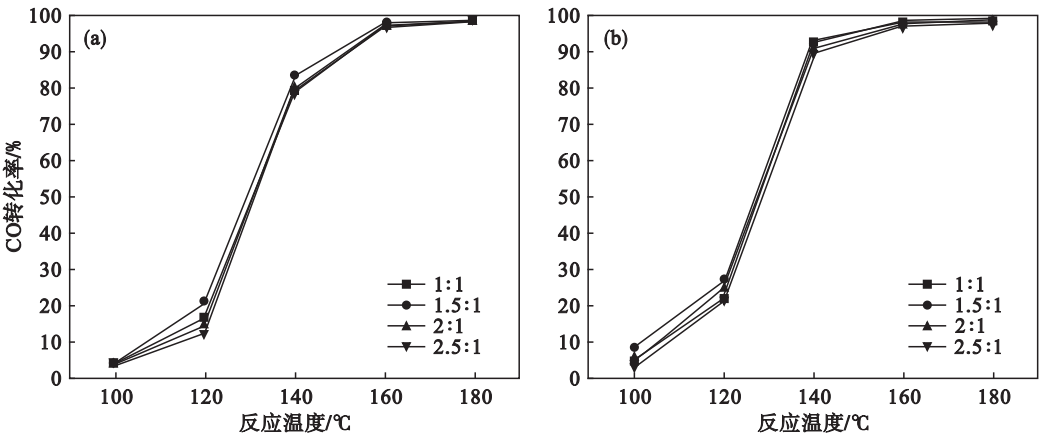


图 4 不同活性金属负载质量比下 CO 转化率与反应温度关系
Fig. 4 Relations between CO conversion and reaction temperature with different load proportions of active metal
(a)—Cu—Co/Al₂O₃ 催化剂；(b)—Cu—Mn/Al₂O₃ 催化剂.

3.2 活性金属负载质量比的影响

图 5 表示催化剂的 NO 脱除率与活性金属负载质量比之间的关系,由该图可知,对处于不同反应温度的催化剂而言,在实验考察不同活性金属负载质量比 $m(\text{Cu})/m(\text{M})$ (1, 1.5, 2, 2.5) 内, Cu—Co/Al₂O₃ 和 Cu—Mn/Al₂O₃ 催化剂的脱硝

效果均在金属负载质量比为 1.5 时最佳. 对 Cu—Co/Al₂O₃ 催化剂而言, $m(\text{Cu})/m(\text{Co})$ 为 1.5 时其 NO 脱除率在 140, 160, 180 °C 下分别为 70.08%, 77.24%, 80.05%; 对 Cu—Mn/Al₂O₃ 催化剂而言, $m(\text{Cu})/m(\text{M})$ 为 1.5 时其 NO 脱除率在 140, 160, 180 °C 下分别为 73.44%, 81.77%, 78.22%.

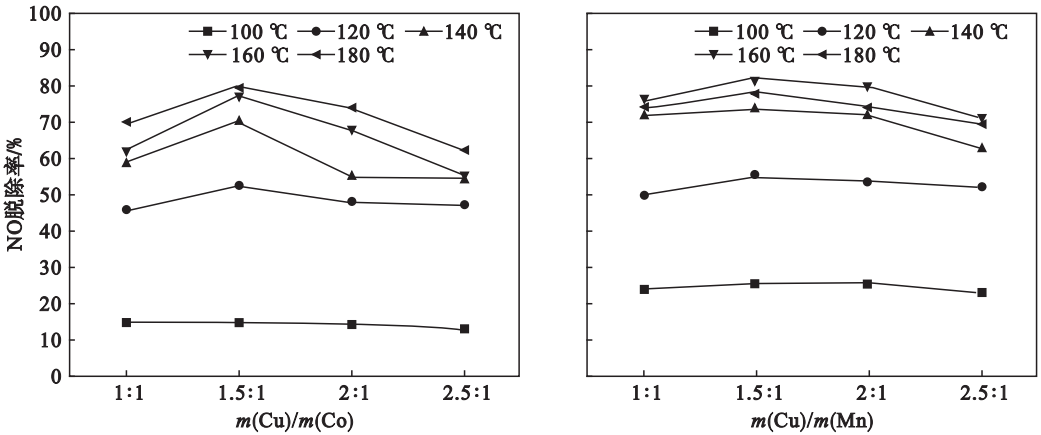


图 5 不同反应温度下 NO 脱除率与活性金属负载质量比关系
Fig. 5 Relations between NO conversion and load proportion of active metal at different reaction temperatures

这是因为不同金属氧化物之间能产生催化协同作用,同时催化剂的脱硝性能也会随活性位金属之间负载质量比的不同而有所差异^[10],对 Cu-Co/Al₂O₃ 和 Cu-Mn/Al₂O₃ 催化剂而言,当其他条件相同时, $m(\text{Cu})/m(M)$ 为 1.5 时其协同作用最佳. 另一方面,由 3.1 节可知,温度较低时式(5)反应速率较低,从而影响 NO 脱除率,故在 100 ℃ 与 120 ℃ 的反应温度下 $m(\text{Cu})/m(M)$ 不同,NO 脱除率没有明显差距,均比较低.

图 6 表示催化剂的 CO 转化率与活性金属负

载质量比之间的关系,在实验考察的不同金属负载质量比 $m(\text{Cu})/m(M)$ 中,催化剂的 CO 转化率随金属负载质量比的不同无明显变化. 对 Cu-Co/Al₂O₃ 和 Cu-Mn/Al₂O₃ 催化剂而言,在催化剂活性位上 CO 与活性金属高价态氧化物(CuO, Co₃O₄, MnO₂) 发生反应,即式(5),在反应时间均为 1 h 时,其反应速率直接决定实验过程 CO 转化率,对于同种催化剂,反应温度对式(5)的反应速率起主要影响,所以对于同种活性金属的催化剂,在相同温度下 CO 转化率无明显差异.

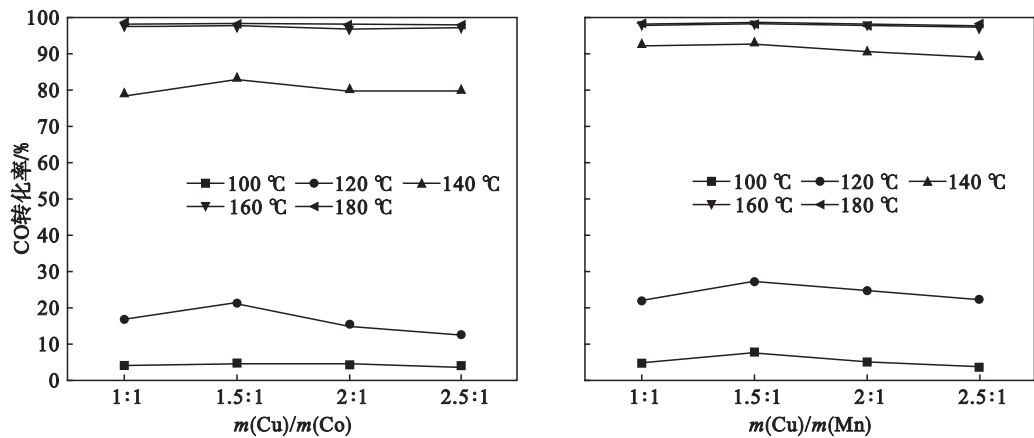


图 6 不同反应温度下 CO 转化率与活性金属负载质量比关系

Fig. 6 Relations between CO conversion and load proportion of active metal at different reaction temperatures

3.3 活性金属种类的影响

图 7 表示不同活性金属种类下催化剂的 NO

脱除率和反应温度之间的关系.

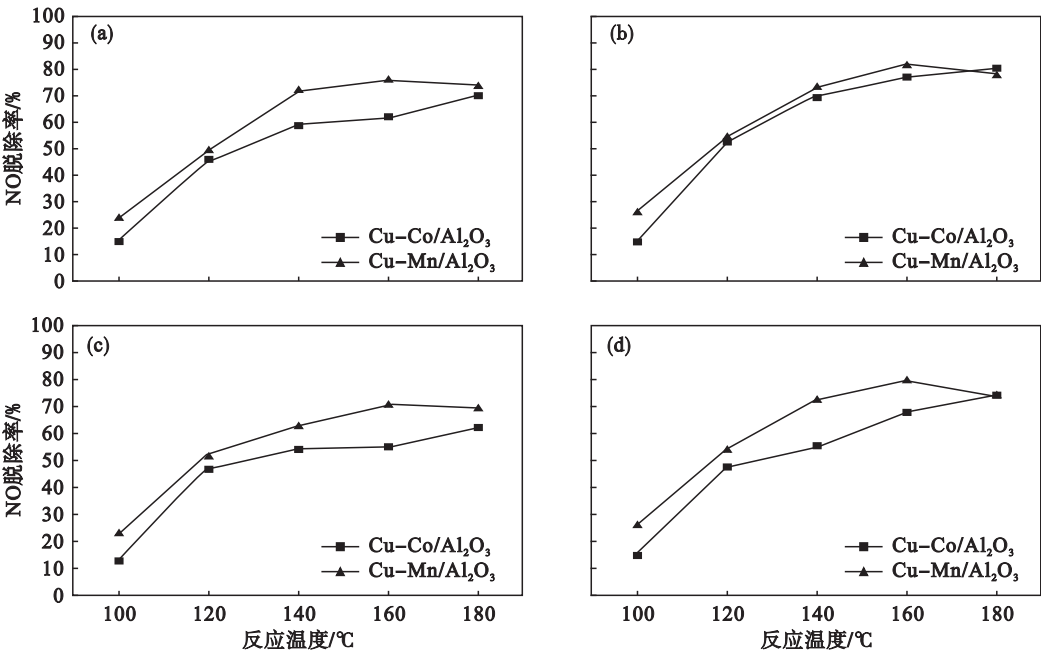


图 7 不同活性金属种类下 NO 脱除率与反应温度关系

Fig. 7 Relations between NO conversion and reaction temperature for different active metals
(a)— $m(\text{Cu})/m(M) = 1:1$; (b)— $m(\text{Cu})/m(M) = 1.5:1$; (c)— $m(\text{Cu})/m(M) = 2:1$; (d)— $m(\text{Cu})/m(M) = 2.5:1$.

由图 7 中不同温度下 NO 脱除率可以看出,当反应工况、活性金属负载质量比相同的条件下,Cu-Mn/Al₂O₃ 的整体 NO 脱除率明显高于 Cu-Co/Al₂O₃,这是因为由催化剂活性位在实验气氛下发生的化学反应式可知,催化剂的低价态活性位才具有脱硝能力.由图 2 可知,对于 Mn 和 Co 两种活性位,前者式(5)的吉布斯自由能变更小,即相同温度下,处于氧化态的 MnO₂比 Co₃O₄更容易被 CO 还原,由此可以推断,相比于 Cu-Co/Al₂O₃ 催化剂,Cu-Mn/Al₂O₃ 催化剂活性位上的 Mn 元素更容易以低价态的锰的氧化物 Mn₃O₄ 存在.同时,处于低价态的锰的氧化物与铜的氧化物之间的协同作用提高了催化剂的低温脱硝性能^[10],所以实验工况下 Cu-Mn/Al₂O₃ 的整体 NO 脱除率高于 Cu-Co/Al₂O₃.

4 结 论

1) 反应温度是影响催化剂脱硝性能的主要因素,考察温度窗口内(100~180℃),Cu-Co/Al₂O₃ 催化剂的 NO 脱除率随着反应温度的升高而升高,在 180℃时脱硝性能最佳;Cu-Mn/Al₂O₃ 催化剂的 NO 脱除率随着温度的升高先升高后降低,在 160℃时脱硝性能最佳.

2) 活性金属负载质量比($m(\text{Cu})/m(\text{M})$)对催化剂的 NO 脱除率有着很大的影响,不同负载质量比导致催化效率有所差异,本实验工况下 $m(\text{Cu})/m(\text{Co})$ 和 $m(\text{Cu})/m(\text{Mn})$ 均为 1.5 时催化剂的脱硝性能最佳.

3) 不同活性金属种类的催化剂 NO 脱除率有明显的差异,实验工况下 Cu-Mn/Al₂O₃ 的整体 NO 脱除率高于 Cu-Co/Al₂O₃.

4) 随着反应温度的升高 CO 转化率不断增大,而不同 $m(\text{Cu})/m(\text{M})$ 下的 CO 转化率却无明显差异.

5) 对实验结果进行整体分析,8 种催化剂中活性金属负载质量比($m(\text{Cu})/m(\text{M})$)为 1.5 的 Cu-Mn/Al₂O₃ 催化剂在 160℃下脱硝效果最好,此时 NO 脱除率为 81.77%.

参考文献:

[1] 王青,殷旭,樊响.冶金行业烧结烟气同时脱硫脱硝技术分

析[C]//全国冶金能源环保生产技术会论文集.本溪,2013:576-583.

(Wang Qing, Yin Xu, Fan Xiang. Technology analysis of simultaneous desulfurization and denitrification for sintering flue gas of metallurgical industry [C]//Proceedings of the National Metallurgical Energy and Environmental Protection Production Technology. Benxi, 2013; 576-583.)

[2] 司知鑫,翁端,吴晓东,等.中国温室气体减排与选择性催化还原脱硝材料[J].科技导报,2009,5(5):87-95.

(Si Zhi-chun, Weng Duan, Wu Xiao-dong, et al. Green house gas emission reduction and materials for selective catalytic reduction of NO_x in China [J]. *Science & Technology Review*, 2009, 5(5): 87-95.)

[3] Tauster S J, Murrell L L. The NO-CO reaction in the presence of excess O₂ as catalyzed by iridium [J]. *Journal of Catalysis*, 1976, 41(1): 192-195.

[4] Ogura M, Kawamura A, Matsukata M, et al. Catalytic activity of Ir for NO-CO reaction in the presence of SO₂ and excess oxygen [J]. *Chemistry Letters*, 2000, 12(2): 146-147.

[5] Wang J A, Cuán A, Salmones J, et al. Studies of sol-gel TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 230(1): 94-105.

[6] Chen L F, González G, Wang J A, et al. Surfactant-controlled synthesis of Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst for NO reduction by CO with excess oxygen [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243(1/2/3/4): 319-328.

[7] Spassova I, Velichkova N, Nihtianova D, et al. Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu Co catalysts in NO reduction with CO [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 354(2): 777-784.

[8] Li D, Yu Q, Li S S, et al. The remarkable enhancement of CO-pretreated CuO-Mn₂O₃/gamma-Al₂O₃ supported catalyst for the reduction of NO with CO: the formation of surface synergetic oxygen vacancy [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(20): 5668-5679.

[9] Lyu Y Y, Liu L C, Zhang H L, et al. Investigation of surface synergetic oxygen vacancy in CuO-CoO binary metal oxides supported on gamma-Al₂O₃ for NO removal by CO [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 390(1): 158-169.

[10] Ge C Y, Liu L J, Yao X J, et al. Treatment induced remarkable enhancement of low-temperature activity and selectivity of copper-based catalysts for NO reduction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(6): 1547-1557.