

# 工业 VMoTi 脱硝催化剂配方优化及氧化还原性研究

Study on Industrial VMoTi Denitrification Catalysts Recipe Optimization and Redox Ability

刘欣<sup>1</sup> 李俊华<sup>1</sup> 李想<sup>1</sup> 江晓明<sup>2</sup> 王虎<sup>2</sup> 李倩<sup>2</sup>

(1. 清华大学 环境学院 北京 100084; 2. 大唐南京环保有限责任公司 江苏 南京 211100)

**摘要:** 通过工业上的浸渍方法,制备了应用于燃煤电厂脱硝的不同配方的钒钼基脱硝催化剂,对已有活性配方进行了优化。利用 XRD、 $N_2$ -TPD、 $H_2$ -TPR 等技术对催化剂的物理性能、物相分析及氧化还原性进行了表征,解释了催化剂的构效关系。氮氧化物脱除率效果显示,在  $NO$  及  $NH_3$  浓度为  $500 \mu L/L$ 、 $O_2$  体积分数为 5%、烟气空速达到  $60000 h^{-1}$  的条件下,催化剂达到了在  $200 \sim 400^\circ C$  范围内脱硝效率在 90% 以上的效果, $N_2$  选择性在  $250^\circ C$  以下高于 60%,满足了电厂低负荷运行的需要。催化剂比表面积为  $59.86 m^2/g$ 。试验表明工业脱硝钒钼钛基催化剂高钒含量的最佳配方(质量百分比)为 3% V-6% Mo-TiO<sub>2</sub>,低钒含量活性最佳配方为 1% V-7.5% Mo-TiO<sub>2</sub>。氢气程序控温还原表征,钒含量及钼含量的提高明显增强了催化剂的氧化还原性,钼的出现提高了钒物种在催化剂表面的分散性,同时提供了更多氧化还原位点,从而导致了低温效果提高的结果。

**关键词:** 脱硝 VMoTi 催化剂; 低温活性; 构效关系

**Abstract:** In order to enhance the de $NO_x$  catalyst efficiency used in the power plant, it used a traditional impregnation method to prepare a set of V-Mo-TiO<sub>2</sub> catalyst samples. The NO performance,  $N_2$  selectivity and applicability were tested.  $N_2$ -TPD, XRD were used to characterize the catalyst structural and textural properties.  $H_2$ -TPR was used to evaluate the redox ability. A simulated flue gas concentration was applied in the activity test. As a result, the best catalyst had a 90% above NO performance in the temperature range of  $200 \sim 400^\circ C$ , the  $N_2$  selectivity was above 60% under  $350^\circ C$ . NO and  $NH_3$  concentration of  $500 \mu L/L$ , 5 vol%  $O_2$  and the GHSV of  $60000 h^{-1}$  was the simulated flue gas condition. The best performance catalyst with high V content was 3% V-6% Mo-TiO<sub>2</sub>. The best performance catalyst with low V content was 1% V-7.5% Mo-TiO<sub>2</sub>. Characterizations showed that the existence of MoO<sub>3</sub> enhanced the dispersion of vanadium species on the surface and provided excess active redox sites, thus promoted the SCR performance at low temperature.

**Key words:** De $NO_x$  VMoTi Catalysts; low temperature activity; structure - activity relationship

中图分类号: X701.7

文献标识码: B

文章编号: 1674-8069(2016)01-006-04

## 0 引言

本文研究了广泛应用于燃煤电厂烟气脱硝的钒钼钛型催化剂。火力发电尾气中  $NO_x$  排放是  $PM_{2.5}$  最重要的前体物之一<sup>[1]</sup>,据统计,占到总  $NO_x$  排放的 30% 以上。2012 年 1 月开始实施的《火电厂大气污染物排放标准》规定自 2014 年 1 月 1 日起,重点地区现有火力发电锅炉及燃气机组  $NO_x$  排放限值为  $100 mg/m^3$ <sup>[2]</sup>。因此,选择性催化还原技术成为有效减排  $NO_x$  的关键,技术核心是研发高效的脱硝催化剂。

燃煤电厂  $NH_3$ -SCR 脱硝技术所使用的商业催

化剂主要有 VWTi 催化剂及 VMoTi 催化剂两种。其中活性物种  $V_2O_5$  在载体表面形成单分散物种,是 SCR 反应的活性中心<sup>[5-10]</sup>。锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 是 SCR 催化剂的最理想载体,钒物种和催化剂助剂能在该载体表面形成均匀单分散,利于活性中心数量的增加。WO<sub>3</sub> 及 MoO<sub>3</sub> 是钒基催化剂中常用的助剂,可以防止锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 向金红石相转变,保持载体的比表面积和表面活性中心数量。我国现在所用的催化剂主要为 VWTi 型催化剂,对 VWTi 型催化剂的研究和应用已经比较完备。而 VMoTi 型催化剂具备良好的抗 As 中毒性能<sup>[11-15]</sup>,目前,对于 VMoTi 催化剂的催化反应活性及选择性的系统研究报道较

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478241); 大唐南京环保有限责任公司资助项目(20142000109)

少。电厂低负荷运行需要催化剂窗口向低温拓展,改变 VMoTi 体系催化剂配方,从而使其在低温区间也具备高氮氧化物转化效率和氮气选择性迫在眉睫。同时,随着我国优质煤资源的减少,对于具备优良抗中毒能力的 VMoTi 催化剂的需求逐渐增加。因此,本研究从 VMoTi 体系催化剂出发,对其最佳配方及物理化学性能进行了充分研究,为 VMoTi 型催化剂生产及实际应用提供了理论支持。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂原料

试验原料如表 1 所示。

表 1 催化剂原料

名称	规格	厂家
二氧化钛(锐钛矿)	分析纯	深圳美礼联钛业有限公司
偏钒酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
仲钨酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
草酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 1.2 催化剂制备

通过浸渍法制备了  $V_2O_5$  质量百分含量为 1%、2%、3%、 $MoO_3$  质量百分含量为 6%、7.5%、9% 的  $V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2$  催化剂。具体制备方法为:称量适量仲钨酸铵及二氧化钛粉末,加入 300 ml 去离子水进行混合,磁力搅拌 30 min 形成溶液 A。称量适量偏钒酸铵及 0.4 g 草酸,加入 100 ml 去离子水混合,磁力搅拌 30 min 形成溶液 B。混合溶液 A 及溶液 B,磁力搅拌转速 300 r/min,加热温度为 80℃ 进行隔夜加热蒸干,制得粉末。将粉末加入马弗炉中,空气气氛下 110℃ 干燥 4 h, 5℃/min 升温速率升温至 500℃,保持 4 h,制备成为催化剂。制备的催化剂分别命名为  $x\%_y\%$  其中  $x$  及  $y$  分别为  $V_2O_5$  及  $MoO_3$  的质量百分数。

### 1.3 催化剂表征

利用物理吸附仪(Quantachrome, Autosorb-1)测试载体及催化剂的 BET 比表面积,在物理吸附试验之前,样品现在 300℃ 条件下加热 4 h。样品的 X 射线衍射图谱(XRD)采用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/max-2200)测试,使用的 X 射线光源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15405$  nm, 电流电压分别为 40 kV 和 200 mA, XRD 图谱测量范围 10~80°, 扫描速度 10/min。

采用程序升温仪(Micromeritics, ChemiSorb2720-TPx)进行了  $H_2$ -TPR 试验,测定了催化剂的氧化还原性能。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂活性及选择性利用固定反应床催化反应系统进行测试。首先将催化剂粉末样品压片、研磨、过筛,得到 40~60 目颗粒样品称量 0.200 g, 样品加入反应床中,通入模拟混合烟气进行测试。其中,模拟烟气以  $N_2$  为载气, NO 及  $NH_3$  浓度为 500  $\mu$ L/L, 5%  $O_2$ , 烟气总流速为 200 mL/min。催化剂活性、催化剂选择性分别按照下式进行计算。

$$C = ([NO]_{in} - [NO]_{out}) / [NO]_{in} \times 100\%$$

$$S = \left( 1 - \frac{2 [N_2O]_{out}}{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out} + [NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}} \right)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

通过  $N_2$  的吸附脱附曲线计算得到的催化剂的比表面积如表 2 所示。从表中可以看出,活性物种  $V_2O_5$  的加入会降低催化剂的比表面积,催化剂助剂  $MoO_3$  虽然也会使催化剂的比表面积降低,但是其降低的作用没有  $V_2O_5$  明显。这是由于在烧结过程中,表面具有钒和钨的载体表面自由能会降低,导致载体晶粒更加容易被烧结和团聚。

表 2 载体及催化剂的比表面积

样品名称	催化剂比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$
$TiO_2$	90.00
1%_6%	76.64
1%_7.5%	74.39
1%_9%	70.20
2%_6%	65.24
3%_6%	59.87

催化剂 XRD 试验结果如图 1 所示。催化剂样品中衍射峰为锐钛矿型二氧化钛的特征衍射峰。XRD 谱图中没有出现明显的  $V_2O_5$  衍射峰,说明钒物种在载体表面负载均匀。XRD 中没有明显的  $MoO_3$  衍射峰,说明  $MoO_3$  作为催化剂助剂,由于含量较低,以单分散的无定形形态存在于载体表面。

催化剂的氧化还原性由  $H_2$ -TPR 试验进行测试,试验结果如图 2 所示。 $H_2$ -TPR 曲线的第一个

还原峰主要由  $V^{5+}$  还原为  $V^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$  还原为  $Mo^{4+}$  两个还原峰叠加的。试验表明,钒含量的增加会使催化剂的低温氧化还原性提高,因此还原峰会随着钒含量增加向低温方向移动,由 1%\_6% 的 524℃ 降低到了 3%\_6% 的 473℃。Mo 含量的不同也会影响催化剂的氧化还原性,但是其影响与钒物种相比很小。钒物种在含量低于 7% 的状态下会以单分散的形式存在于载体表面,钼的添加会在催化剂载体表面形成无定形氧化钼,促进钒物种的分散,从而提高  $V=O$  键的数量,加大催化剂的整体氧化还原性。随着钒含量的提高,氧化还原性提高,但是更多的团聚现象使得整体的  $H_2$  还原量并没有显著上升。

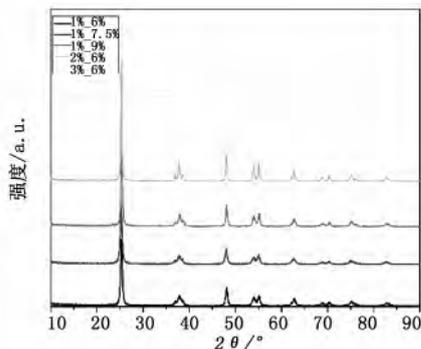


图1 催化剂的 XRD 谱图

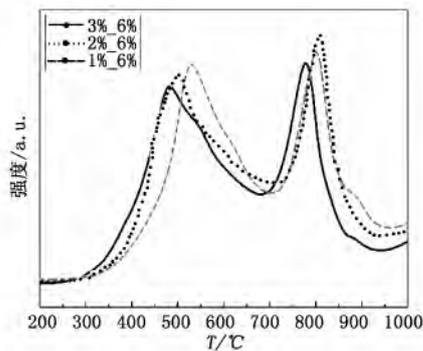


图2 不同钒含量的  $H_2$ -TPR 曲线

## 2.2 催化剂活性评价

不同钒含量及钼含量制备成的催化剂的 NO 转化率在 150℃ ~ 500℃ 的活性曲线如图 3 所示。从图中可以看出,随着反应温度的升高,所有钒基催化剂都表现出温度逐渐升高,NO 转化率活性显著提高至 100%,在一定温度范围内保持 100%,温度高于一定范围转化率下降的相同的 NO 转化率趋势。在  $MoO_3$  含量一定,随着  $V_2O_5$  的负载量由 1% 逐渐升高至 3% 的过程中,催化剂的低温性能显著提高,高温性能同时下降,活性温度窗口整体向低温部分

移动。在钒含量相同的情况下,随着钼含量的增加,催化剂低温活性先升高后降低,从试验结果可知,最佳的钼含量为 7.5%。

该组试验中,催化剂综合活性最佳的样品为 3% ~ 6%,其在 200℃ 开始 NO 转化率达到 93%,并在 200℃ ~ 400 摄氏度活性均保持在 90% 以上。根据实际生产需要,对低钒催化剂活性进行分析。在钒含量为 1% 时最佳的催化剂样品为 1% ~ 7.5%,其温度窗口为 250℃ ~ 400℃。

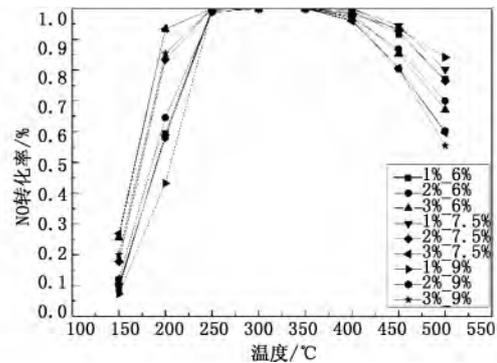


图3 催化剂的 NO 转化率曲线

不同钒含量及钼含量制备成的催化剂的  $N_2$  选择性在 150℃ ~ 500℃ 的选择性曲线如图 4 所示。

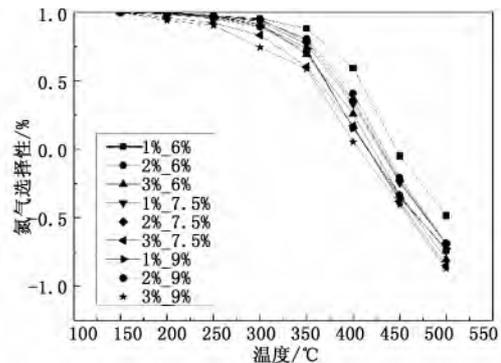


图4 催化剂的  $N_2$  选择性曲线

从图 4 可以看出,随着温度的升高,催化剂的选择性会显著降低,所有样品都出现了这一趋势。在温度高于 300℃ 范围时,样品出现明显的  $N_2$  选择性降低的情况。高钒条件下,钒物种的增加显著增强了  $NH_3$  的活化过程,在提高低温 SCR 反应速率的同时,也增加了副反应生成  $N_2O$  及  $NH_3$  过氧化生成  $NO_x$  的趋势,使得高温 NO 转化率和  $N_2$  选择性同时降低。

NO 转化率和  $N_2$  选择性结果表明, $V_2O_5$  -  $MoO_3/TiO_2$  催化剂的活性剂选择性主要与活性物种

$V_2O_5$  的含量相关,钒物种不超过单分散极限含量时,钒基催化剂的氧化还原能力与  $V_2O_5$  的负载量成正比,这和上节中的  $H_2$ -TPR 数据相吻合。催化剂中的钼含量也对活性及选择性有影响,但是影响与钒物种的影响相比并不大, $MoO_3$  在载体表面以无定型形式存在,为催化剂提供了额外的酸性位,使得不同的钼含量的催化剂拥有不同的催化活性。钼含量过高会导致钼氧化物与催化剂表面  $VO_x$  物种竞争表面空间,导致多聚态钒氧物种形成,对反应活性起到了抑制的作用。

### 3 结语

(1) 钒钼钛催化剂体系中,高钒负载量时,钒含量 3%,钼含量为 6% 时,其在 200℃ 开始 NO 转化率 达到 93%,并在 200℃~400℃ 活性均保持在 90% 以上,综合活性最佳。低钒负载量时,钒含量 1%,钼含量为 7.5% 时,250℃~450℃ 活性均保持在 90% 以上,综合活性最佳。

(2) 钒钼钛体系中,活性物种钒是影响催化剂氧化还原性的主要因素,催化助剂钼是影响催化剂酸性的主要因素。

(3) 催化剂表面钼的存在促进了催化活性中心钒物种的分布,使得催化剂活性向低温方向移动。

#### 参考文献:

- [1] Seinfeld J, Pandis S. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, 2nd Edition [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2006.
- [2] 桑 琦, 乐园园, 徐 晗. 火电厂大气污染物排放标准、现状及减排技术[J]. 浙江电力, 2011(12): 42-46.
- [3] Resini C, Montanari T, Nappi L, et al. Selective catalytic reduction of  $NO_x$  by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: Characterisation and catalytic activity[J]. Journal of Catalysis, 2003, 214(2): 179-190.
- [4] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic as-

pects of the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1): 1-36.

- [5] 杨 垒. 火电厂脱硝技术与应用以及脱硫脱硝一体化发展趋势[J]. 科技风, 2014(18): 46-47.
- [6] Svachula J, Alemany L, Ferlazzo N, et al. Additions and corrections - oxidation of  $SO_2$  to  $SO_3$  over honeycomb DeNO<sub>x</sub> ingcatalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33(6): 1644-1644.
- [7] Stakheev A Yu, Mytareva A I, Bokarev D A, et al. Combined catalytic systems for enhanced low-temperature  $NO_x$  abatement [J]. Catalysis Today, 2015, 258(1): 183-189.
- [8] Finocchio E, Baldi M, Pistarino C, et al. A study of the abatement of VOC over  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$  and alternative SCR catalysts [J]. Catalysis today, 2000, 59(3/4): 261-268.
- [9] 商雪松, 陈进生, 赵金平, 等. SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究[J]. 燃料化学学报, 2011(6): 465-470.
- [10] 贺 泓, 李俊华, 何 洪, 等. 环境催化-原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [11] 张晓鹏. 基于 Mn/Ce-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的低温  $NH_3$ -SCR 脱硝性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2013.
- [12] Schwidder M, Kumar M S, Klementiev K, et al. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content (I): Relations between active site structure and catalytic performance [J]. Journal of Catalysis, 2005, 231(2): 314-330.
- [13] Thomson J, Nixon S, Croudace I W, et al. Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites) [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 184(2): 535-547.
- [14] Ramis G, Busca G, Bregani F, et al. Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction [J]. Applied Catalysis, 1990(64): 259-278.

收稿日期: 2015-11-02; 修回日期: 2015-12-10

作者简介: 刘欣(1990-), 男, 北京人, 在读硕士研究生, 研究方向为燃煤电厂及工业窑炉脱硝催化剂制备。E-mail: 1034915526@qq.com

## 加入“万方数据—数字化期刊群”的声明

为了实现期刊编辑、出版工作的网络化,我刊已入网“万方数据—数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的稿件,将一律由编辑部统一纳入“万方数据—数字化期刊群”,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投他刊或特别声明另作处理。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

“万方数据—数字化期刊群”是国家“九五”重点科技攻关项目。本刊全文内容按照统一格式制作,读者可上网查询浏览本刊内容。

本刊编辑部