

文章编号: 0253-2409(2017)01-0113-10

平板式 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 型 SCR 催化剂 的中低温脱硝和抗中毒性能研究

蔺卓玮, 陆强*, 唐昊, 李慧, 董长青, 杨勇平

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

摘要: 针对中低温锅炉烟气脱硝技术需求的特点, 采用等体积浸渍法, 以 V_2O_5 为活性组分、 MoO_3 为助剂, 制备了高钒高钼含量的 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 型粉末和平板式 SCR 脱硝催化剂, 考察了活性组分和助剂含量对催化剂活性以及抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能的影响, 对反应前后的催化剂进行了微观表征, 并针对最优催化剂研究了其在不同烟气工况下催化剂的脱硝性能。结果表明, 提升 V_2O_5 负载量可以有效提高催化剂的脱硝活性; MoO_3 助剂的添加也可以提高催化剂的脱硝活性。XPS、XRF、FT-IR 等表征结果表明, MoO_3 的含量会影响催化剂中 V^{4+}/V^{5+} 的比值, 其相对含量的增加有利于催化剂中非化学计量钒物种的形成以及化学吸附氧比例的增加, 钼与钒物种间的交互作用是抑制 SO_2 和 H_2O 对催化剂的毒化作用的关键。3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 平板式催化剂在温度为 200 $^{\circ}C$ 、空速为 3 500 h^{-1} 含 SO_2 和 H_2O 烟气条件下, 经 30 d 连续反应, 脱硝效率稳定维持在 82% 左右, 该催化剂在中低温下具有优异的抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能以及稳定性。

关键词: 中低温脱硝; 平板式催化剂; V_2O_5 ; MoO_3 ; 抗中毒

中图分类号: X51

文献标识码: A

Research on the middle-low temperature denitration and anti-poisoning properties of plate V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 SCR catalysts

LIN Zhuo-wei, LU Qiang*, TANG Hao, LI Hui, DONG Chang-qing, YANG Yong-ping

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,
North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Considering the technical requirements for middle-low temperature denitration of flue gas, a series of powder and plate type V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 SCR catalysts were prepared using incipient wetness impregnation method with V_2O_5 as the active component and with MoO_3 as the promoter. Experiments were performed to investigate the effects of active component and promoter contents of the catalysts on the activities and the resistance to deactivation by SO_2 and H_2O . The characterization of the fresh and used catalysts was conducted, and the optimal catalyst was further studied to reveal the denitration performance under different flue gas conditions. The results indicate that the activities of the catalysts are enhanced with the increase of V_2O_5 loadings. Also, the addition of MoO_3 can promote the catalytic activity. The characterization results from XRF, XPS, FT-IR and other analysis suggest that the MoO_3 content could affect the V^{4+}/V^{5+} ratio in the catalyst. The increase in relative MoO_3 content is favorable for the formation of non-stoichiometry vanadium species as well as the rise of chemical adsorption oxygen. Therefore, the interactions between molybdenum and vanadium species might be an essential reason for the resistance to the deactivation by SO_2 and H_2O . The denitrification efficiency of 3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 plate catalyst keeps steady around 82% after 30 days test in the presence of SO_2 and H_2O at temperature of 200 $^{\circ}C$ and space velocity of 3 500 h^{-1} . The catalyst is identified to have an excellent resistance to the deactivation by SO_2 and H_2O under middle-low temperatures.

Key words: middle-low temperature denitration; plate catalyst; V_2O_5 ; MoO_3 ; resistance to deactivation

氨选择性催化还原法(NH_3 -SCR)脱除 NO_x 是目前主流的固定源 NO_x 脱除技术, 该技术的核心是 SCR 脱硝催化剂。目前, 商用 SCR 脱硝催化剂主要是以 V_2O_5 为活性成分、 WO_3 (或 MoO_3) 为助剂、

TiO_2 为载体的 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 型蜂窝、平板或波纹板式催化剂。该催化剂在燃煤电厂已有广泛应用, 其适用的温度为 300–420 $^{\circ}C$ ^[1]。当温度低于 300 $^{\circ}C$ 时, 该催化剂无法适用, 主要原因在于: 第

Received: 2016-08-29; Revised: 2016-11-16.

* Corresponding author. Tel: 010-61772030, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn.

The project was supported by the Major State Basic Research Development Program of China (973 project, 2015CB251501) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2016YQ05, 2015ZZD02).

国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2015CB251501)和中央高校基本科研业务费(2016YQ05, 2015ZZD02)项目资助

一方面,烟气中的 SO_3 (包括烟气中原本存在的 SO_3 以及部分 SO_2 被 SCR 催化剂氧化所形成的 SO_3) 与 NH_3 反应生成硫酸氢铵,硫酸氢铵在该温度条件下具有黏性,易吸附烟气中的飞灰、堵塞催化剂孔道造成催化剂失活;第二方面,商业钒钛体系的催化剂在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右具有最佳的脱硝性能,随着烟气温度的降低,其脱硝性能随之下降,因此,当在低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的烟气中使用时,容易造成脱硝效率不达标及氨逃逸超标等问题;第三方面, V_2O_5 活性成分会与 SO_2 反应生成部分 VOSO_4 ,造成催化剂活性下降。然而,当燃煤电厂处于低负荷运行时,烟气温度一般会低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,此时常规 SCR 脱硝催化剂必须停止使用(停止喷氨);此外,除火电行业以外,钢铁冶炼、玻璃制造等多个行业的工业锅炉其烟气温度一般都在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下(如钢铁行业的焦炉烟气温度为 $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$,烧结机烟气温度仅为 $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$,玻璃窑炉脱硝段烟气温度为 $230\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$)^[2,3]。基于此,极有必要研发适用于中低温($180\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$)烟气条件的 SCR 脱硝催化剂。

目前,世界各国对中低温 SCR 脱硝催化剂的研究主要集中于以锰、铈、钒等的金属氧化物作为主要活性组分的催化剂体系。其中,锰基和铈基催化剂在中低温条件下具有良好的脱硝性能,但在含硫烟气条件中活性组分会与 SO_2 、 H_2O 发生反应,生成硫酸盐,造成催化剂的不可逆失活,限制了其工业应用^[4-7]。对于钒基催化剂,在目前商用催化剂的基础上,通过提高 V_2O_5 的含量,也可以在中低温烟气条件下具有较好的脱硝性能,但增加 V_2O_5 也会促进 SO_2 的氧化生成更多的 SO_3 ^[8],导致 SO_3 与 NH_3 反应生成易沉积堵塞催化剂的 NH_4HSO_4 。因此,如何在提高催化剂脱硝活性的基础上,降低催化剂对 SO_2 的氧化以及减少硫酸铵盐在催化剂表面的沉积是目前钒基催化剂研究的重点。Kobayashi 等^[9]以共沉淀法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ (TSM) 催化剂,具有较好的中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能, V_2O_5 在复合 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 载体表面形成了高活性聚合钒酸盐物种从而提高了 SCR 活性,且更多的酸性位降低了 SO_2 的氧化率;朱繁等^[10]研究制备了 $3\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}6\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,发现随着催化剂中 V_2O_5 负载量的增加, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的选择性催化还原活性和 SO_2 氧化活性均呈上升趋势, MoO_3 的负载对催化剂的 SO_2 氧化活性有明显抑制作用;Phil 等^[11]通过量子化学计算发现, Sb 元素

的加入降低了硫酸氢铵与催化剂之间的 M-O 键能,使硫酸氢铵更容易分解,从而使催化剂具有较好的抗 SO_2 性能。尽管学者们已经对钒基催化剂的中低温脱硝性能有了一定的研究,但目前的研究报道主要是基于粉末状催化剂的短时间实验探索,鲜有面向实际工业应用的成型催化剂的性能研究报道。

基于此,本研究采用等体积浸渍法制备了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 型中低温粉末和平板式 SCR 脱硝催化剂,对其进行了脱硝性能评价以及长时间的抗 SO_2 、 H_2O 中毒性能研究,并结合物理吸附、XRF、XPS 和 FT-IR 等表征手段对实验结果进行分析,获得了可用于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下烟气脱硝的中低温平板式 SCR 脱硝催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 粉末催化剂的制备

以锐钛矿型 TiO_2 (重庆新华钛白粉厂,纯度 98%) 为载体,偏钒酸铵(阿拉丁,纯度 99%)、仲钼酸铵(阿拉丁,纯度 99.95%) (或偏钨酸铵(阿拉丁,纯度 $81\% - 83\%$ (as MoO_3))) 分别为 V_2O_5 、 MoO_3 (或 WO_3) 的前驱物,采用等体积浸渍法制备催化剂。具体制备方法如下:分别配制一定量的偏钒酸铵溶液以及仲钼酸铵(或偏钨酸铵)溶液,其中,偏钒酸铵溶液配制过程中添加适量单乙醇胺加速其溶解,然后将溶液依次加入至 TiO_2 粉末中,搅拌均匀后超声振荡 2 h ,并在室温下静置 24 h ,而后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后获得 $x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MoO}_3(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂,其中, x 为 V_2O_5 的质量分数, y 为 MoO_3 (或 WO_3) 的质量分数,催化剂记为 $\text{F-}x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (或 $\text{F-}x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}y\text{WO}_3/\text{TiO}_2$)。

1.1.2 平板式催化剂的制备

按照等体积浸渍法原则,配制一定量的偏钒酸铵水溶液和仲钼酸铵水溶液。将一定量的 TiO_2 加入和料机后,分别将偏钒酸铵溶液、七钼酸铵溶液添加至和料机中,待充分搅拌后将成型助剂(高岭土)均匀添加至和料机内,继续搅拌 2 h 后取出放入自封袋中避光保存 24 h ;将陈腐后的物料经辊压涂覆、干燥、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后,制得 $x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 平板式催化剂,其中, x 为 V_2O_5 的质量分数, y 为 MoO_3 的质量分数,催化剂记为 $\text{B-}x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 。

1.2 催化剂脱硝性能以及抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能评价

粉末催化剂经研磨、筛分为 60–80 目颗粒后放入固定床反应器内进行脱硝性能评价; 平板式催化剂经裁剪成等长度不同宽度的长方形后, 均匀插入固定床反应器内进行脱硝性能评价。实验装置示意图见图 1。

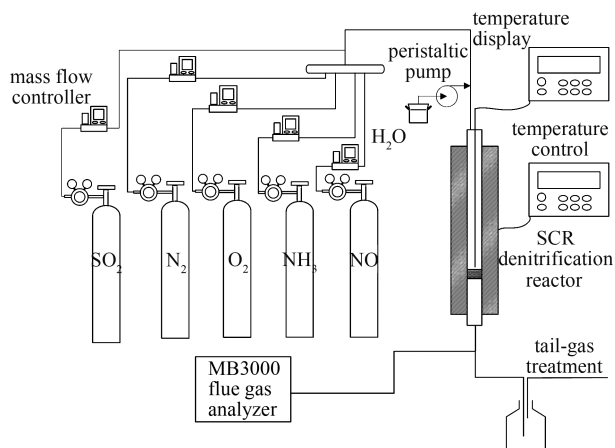


图 1 SCR 脱硝实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the SCR experimental setup

装置主要由气体钢瓶、质量流量计、SCR 脱硝反应器、控温系统、傅里叶红外烟气分析仪、尾气处理、进水系统等部分构成。实验中, 将催化剂放置于 SCR 脱硝反应器中, 各气体流量由质量流量计精确控制, 在混气罐中混合后进入脱硝反应器。实验采用 ABB 公司 MB3000 型傅里叶红外烟气分析仪检测反应器进出口处模拟烟气中的气体浓度。为评价催化剂的抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能, 对催化剂在含 SO_2 和 H_2O 烟气条件下进行长时间反应, 考察脱硝效率随反应时间的变化趋势。

典型烟气工况: 温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, NO 为 550 mg/m^3 , NH_3 为 311 mg/m^3 , SO_2 为 500 mg/m^3 , O_2 体积分数为 3%, H_2O 体积分数为 5%, N_2 平衡气, 空速为 $3\,500\text{ h}^{-1}$, 总流量为 2.5 L/min 。 NO_x 的脱除率计算公式如下:

$$\eta = \frac{\varphi_{NO_{x,in}} - \varphi_{NO_{x,out}}}{\varphi_{NO_{x,in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\varphi_{NO_{x,in}}$ 、 $\varphi_{NO_{x,out}}$ 分别为脱硝反应器入口、出口的 NO_x 浓度。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔容、孔径分析采用氮气物理吸附法 (ASAP2020 型物理吸附仪) 进行测定, 测试前将样品先于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 抽真空处理 1 h, 再于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 抽真空处理 6 h; 然后在液氮温度下根据静态法测量

材料的吸附-脱附等温线; 比表面积采用 BET 方程计算, 孔容、孔径采用 BJH 法计算得到。

XRF 测试采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪, X 射线管靶: 铑靶 (Rh), X 射线管压: 60 kV (Max) / 150 mA (Max) , 检测浓度: 10^{-6} –100%, 最小分析微区: 直径 $250\text{ }\mu\text{m}$, 最大扫描速率: $300(^{\circ})/\text{min}$ 。

XPS 分析采用 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 以单色 $Al\text{ K}\alpha$ ($h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$) 为射线源, 功率 150 W , $500\text{ }\mu\text{m}$ 束斑, 以表面污染碳的 $C\text{ }1s$ 电子结合能 (284.6 eV) 进行校准。

FT-IR 分析采用 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪, 其光谱为 $4\,500$ – 400 cm^{-1} , 扫描 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} ; 称取催化剂样品 1 mg 压片, 以 KBr 为背景, 并保证自支撑片表面光滑且完好无裂缝。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成对脱硝性能的影响

2.1.1 V_2O_5 和 MoO_3 负载量对粉末催化剂脱硝性能的影响

不同 V_2O_5 负载量的 $F-xV_2O_5-10MoO_3/TiO_2$ 催化剂在不同温度下的脱硝效率见图 2(a)。由图 2(a) 可知, 随着温度的升高, 催化剂的脱硝效率显著提升。以 $F-1V_2O_5-10MoO_3/TiO_2$ 催化剂为例, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其脱硝效率为 16.8%; 当温度升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 脱硝效率提高至 97.4%。 V_2O_5 负载量对催化剂脱硝效率有着明显的影响, 当烟气温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 各催化剂脱硝效率都很高 (均在 97% 以上); 当烟气温度为 150 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着 V_2O_5 负载量的提升, 脱硝效率呈先上升后略微下降趋势: V_2O_5 负载量低于 3% 时, 脱硝效率随 V_2O_5 负载量增加而显著提升; 在 3%–5% 时脱硝效率增长缓慢, 并在 5% 时达到最大值, 之后随 V_2O_5 负载量的增加, 脱硝效率反而略有下降, 这可能是由于过高的负载量使得 V_2O_5 在催化剂表面积聚, 导致催化剂比表面积减小, 活性位点减少^[12]。

不同 MoO_3 负载量的 $F-3V_2O_5-xMoO_3/TiO_2$ 催化剂在不同温度下的脱硝效率见图 2(b)。由图 2(b) 可知, 随着温度的升高, 催化剂的脱硝效率显著提升, 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 MoO_3 含量为 4%–10% 时脱硝效率均可达 99.7%。 MoO_3 作为助剂能够一定程度提高催化剂的脱硝活性: 在烟气温度为 150 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 当 MoO_3 负载量低于 6% 时, 催化剂脱硝效率随 MoO_3 负载量的增加而提高, 在 6% 时达到最大, 脱硝效率分别为 33.4% 和 80.8%; MoO_3 负载量在 6%

-10% 时脱硝效率变化不大, 超过 10% 时随负载量

的增大脱硝效率开始有较明显下降。

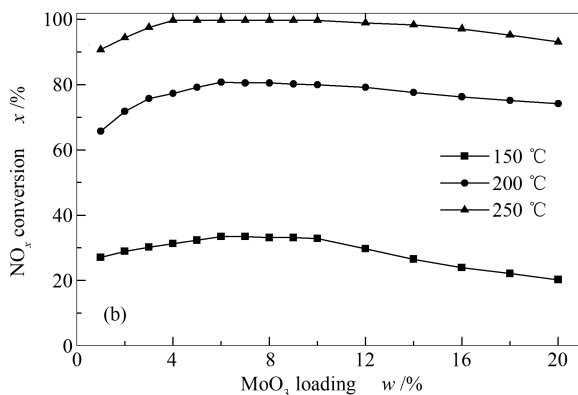
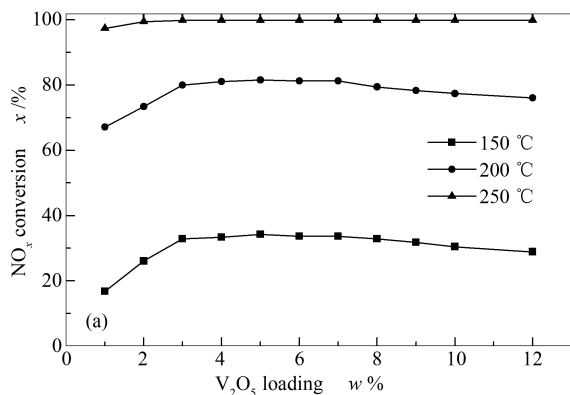


图 2 V_2O_5 和 MoO_3 负载量对催化剂脱硝效率的影响

Figure 2 Effects of V_2O_5 (a) and MoO_3 (b) loadings on denitrification efficiency of the catalysts

(space velocity $24\,000\ h^{-1}$, NH_3/NO (volume ratio) = 1.0)

2.1.2 粉末催化剂抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能

对于 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 型催化剂, 当 V_2O_5 负载量为 3% 时对脱硝效率的提升最为显著, 当负载量为 5% 时脱硝效率达到最大, 而更高的负载量已无提升效果; 对于 MoO_3 , 当其负载量为 6% 时催化剂脱硝效率达到最大。综合考虑催化剂的脱硝效率, 并考虑到 V_2O_5 会促进 SO_2 氧化而 MoO_3 则可抑制 SO_2 氧化^[10], 选择 F-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 、F-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂进行抗 SO_2 和 H_2O 中毒实验, 并以 F-5 V_2O_5 -10 WO_3 / TiO_2 催化剂作为对照, 实验结果见图 3。

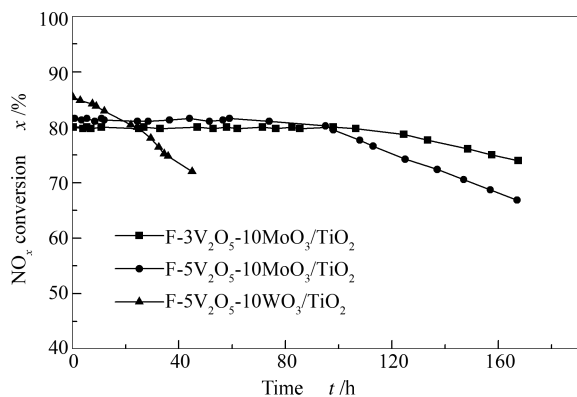


图 3 SO_2 和 H_2O 对 F-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 、F-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 、F-5 V_2O_5 -10 WO_3 / TiO_2 催化剂的影响

Figure 3 NO_x conversions over F-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 , F-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 and F-5 V_2O_5 -10 WO_3 / TiO_2 catalysts in the presence of SO_2 and H_2O

(temperature $200\ ^\circ C$, space velocity $24\,000\ h^{-1}$, NH_3/NO (volume ratio) = 1.0)

由图 3 可知, F-5 V_2O_5 -10 WO_3 / TiO_2 催化剂经过 45 h 反应后, 脱硝效率显著下降, 从 85.6% 下降

至 72.0%, 降幅为 13.6%; F-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂经过 168 h 反应后, 脱硝效率从 81.6% 下降至 66.8%, 降幅为 14.8%; F-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂经过 168 h 反应后, 脱硝效率从 80.0% 下降至 73.9%, 降幅为 6.1%。由上述结果可知, 与 WO_3 相比, MoO_3 的使用显著提高了催化剂的抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能, 使催化剂的失活速率明显减慢; 此外, V_2O_5 负载量由 5% 降至 3%, 虽然催化剂初始脱硝效率略有降低, 但效率衰减明显减缓, 表明过高的 V_2O_5 负载量会加快催化剂的失活, 这可能是由于 V_2O_5 负载量的增加会导致 SO_2 氧化率升高, 硫酸铵盐的生成增多, 使得催化剂失活速率加快^[10,13]。

2.1.3 平板式催化剂抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能

在粉末催化剂基础上, 制备了平板式 B-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 和 B-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂, 并进行抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能测试, 实验结果见图 4。由图 4 可知, B-5 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂在开始 7 d 之内脱硝效率基本稳定, 但是从第 8 d 开始脱硝效率逐渐下降, 至第 17 d 脱硝效率从初始的 87.1% 下降至 83.4%, 降幅为 3.7%; 而 B-3 V_2O_5 -10 MoO_3 / TiO_2 催化剂在 30 d 内脱硝效率基本稳定在 80% 左右。和粉末状催化剂相比, 平板式催化剂抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力显著提升, 可能的原因在于, 一方面, 平板式催化剂平行于烟气流通方向布置, 催化剂之间有充足的直线缝隙保证烟气流通过程中可以将生成的硫酸铵盐带走, 使其不易附着于催化剂表面; 而粉末催化剂堆积于反应器内, 烟气在催化剂细小颗粒间的曲折缝隙间流通, 使得硫酸铵盐难以被烟气带走, 而更多的附着在催化剂表面; 另一方面, 成型助剂中 SiO_2 的引入可能使得催化剂对 SO_2 的氧化能力减

弱^[14],从而提高催化剂的抗中毒能力。

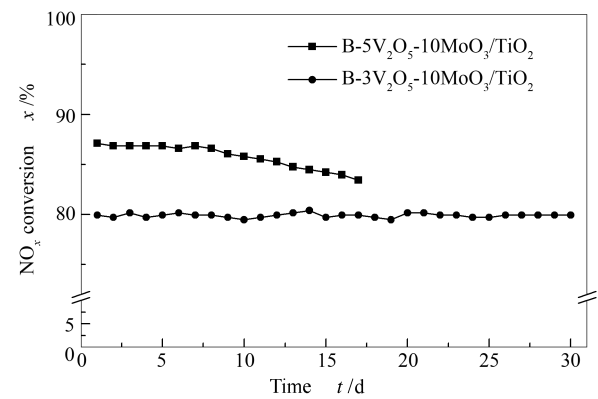


图 4 SO₂ 和 H₂O 对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 与 B-5V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂的影响
Figure 4 NO_x conversions over B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ and B-5V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ catalysts in the presence of SO₂ and H₂O (temperature 200 °C, space velocity 3 500 h⁻¹, NH₃/NO (volume ratio) = 1.0)

2.2 催化剂的表征

基于以上实验研究可知, B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂具有优异的稳定性,为进一步探究催化剂理化性质与其脱硝活性及抗 SO₂ 和 H₂O 中毒性能的关系,对典型催化剂进行了详细的分析表征。

2.2.1 物理吸附分析

典型催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的测定结果见表 1。由表 1 可知,新鲜粉末催化剂的比表面积和孔容随着 V₂O₅ 负载量的增大而显著减小;和新鲜粉末催化剂相比,新鲜平板式催化剂的比表面积和孔容都较低,这可能是两者制备工艺的不同以及成型助剂的添加所致。对比反应前后的催化剂可以看出,反应后催化剂的比表面积、孔容均有所下降,平均孔径均有所上升,这可能是由于硫酸铵盐沉积于催化剂孔道造成的。

表 1 催化剂的比表面积和孔结构
Table 1 Specific surface area and pore structure of the catalysts

Sample	Catalyst	Specific surface area	Pore volume	Average pore diameter
		A/(m ² ·g ⁻¹)	v/(cm ³ ·g ⁻¹)	d/nm
1	F-3V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (fresh)	71.43	0.32	17.8
2	F-5V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (fresh)	50.64	0.25	19.6
3	B-3V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (fresh)	54.32	0.23	16.7
4	B-5V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (fresh)	49.04	0.22	18.0
5	F-3V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (after SCR)	62.09	0.28	18.0
6	F-5V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (after SCR)	35.78	0.17	19.9
7	B-3V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (after SCR) *	26.64	0.16	24.4
8	B-5V ₂ O ₅ -10MoO ₃ /TiO ₂ (after SCR)	38.14	0.18	19.3

* duration time of the SO₂ and H₂O deactivation experiment; NO. 5 and NO. 6 catalysts were 167 h, NO. 7 catalyst was 120 d and NO. 8 catalyst was 17 d

2.2.2 XRF 分析

典型催化剂 XRF 分析结果见表 2。

表 2 催化剂中各组分含量
Table 2 Each component content of the catalysts

Sample	Content w/%					
	V ₂ O ₅	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂
1	2.86	8.66	—	—	—	88.27
2	4.98	8.62	—	—	—	86.22
3	2.70	8.04	6.59	5.37	—	75.82
4	4.80	7.96	6.38	5.18	—	74.39
5	2.80	8.46	—	—	1.64	86.19
6	4.74	8.25	—	—	5.43	80.70
7	2.51	7.33	6.21	4.49	8.47	69.06
8	4.34	7.54	6.25	4.93	4.52	71.45

*: annotation; duration time of the SO₂ and H₂O deactivation experiment; NO. 5 and NO. 6 catalysts were 167 h, NO. 7 catalyst was 120 d and NO. 8 catalyst was 17 d

2.2.3 XPS 分析

催化剂 V 2p_{3/2} 轨道的电子能谱见图 5。由图 5 可知,1-8 号催化剂中 V 元素主要以 V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 形式存在^[15],其中,1-4 号新鲜催化剂 V⁴⁺/V⁵⁺ 比值分别为 0.906、0.578、0.898、0.574,5-8 号反应后催化剂 V⁴⁺/V⁵⁺ 比值分别为 0.784、0.477、1.171、0.481。对于新鲜催化剂,1 和 3 号样品 V⁴⁺/V⁵⁺ 值基本相同,为 0.90 左右,2 和 4 号样品 V⁴⁺/V⁵⁺ 值基本相同为 0.57

左右。 V^{4+}/V^{5+} 比值是影响催化剂脱硝活性的重要因素之一,非化学计量钒物种的存在($V^{n+}, n \leq 4$)有利于电子的传递,在一定范围内,相同条件下 V^{4+}/V^{5+} 值与催化剂脱硝活性成正相关^[16,17]。根据 Sang 等^[18] 的报道,钨负载量对 V-W/TiO₂ 催化剂中 V^{4+}/V^{5+} 比值有显著影响,其原因在于,钨元素负载量的不同会影响 W^{n+} -O- $V^{5+(4+)}$ 物种中电子在 $V^{5+(4+)}$ 和 W^{n+} 之间的传递,从而引起 V^{4+}/V^{5+} 值的变化,由此推测,Mo 的负载量也会影响 V^{4+}/V^{5+} 值的变化。本组催化剂中,虽然 Mo 的绝对含量都相同,但 1、3 号和 2、4 号催化

剂中 Mo/V 值有明显的差别,由此导致两组催化剂 V^{4+}/V^{5+} 的差异;2、4 号样品较 1、3 号样品 V 负载量更高,但 V^{4+}/V^{5+} 值较后者更低,两者综合影响造成 2、4 号催化剂脱硝活性仅略优于 1、3 号催化剂。

经抗 SO₂ 和 H₂O 中毒实验后的催化剂,5、6、8 号样品相对新鲜催化剂 V^{4+}/V^{5+} 比值均有所下降,而 7 号较 3 号样品 V^{4+}/V^{5+} 比值反而有所升高,这可能也是 7 号催化剂在稳定性实验中脱硝效率没有明显下降的原因之一。

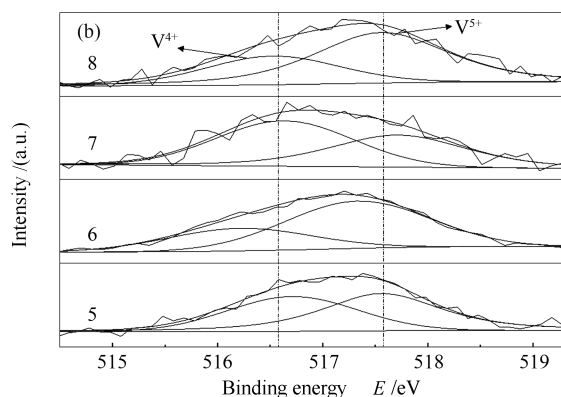
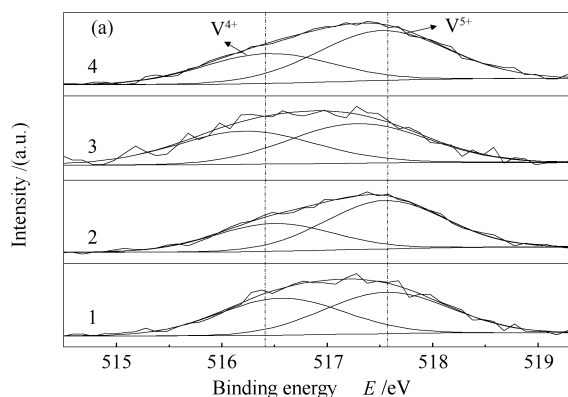


图 5 新鲜催化剂和反应后催化剂的 V 2p_{3/2} XPS 谱图

Figure 5 V 2p_{3/2} XPS spectra of the fresh catalysts (a) and used catalysts (b)

催化剂 Mo 3d 轨道的电子能谱见图 6。由图 6 可知,催化剂中 Mo 元素大部分以 Mo⁶⁺ 形式存在,Mo⁵⁺ 含量很少^[19,20]。其中,1-4 号新鲜催化剂样品中 Mo⁶⁺ 所占百分比 ($Mo^{6+}/(Mo^{5+}+Mo^{6+})$) 分别为 95.51%、95.22%、96.91%、95.00%,5-8 号反应后

催化剂样品中 Mo⁶⁺ 所占百分比 ($Mo^{6+}/(Mo^{5+}+Mo^{6+})$) 分别为 94.06%、93.40%、92.22%、94.76%。1-4 号新鲜催化剂 Mo⁶⁺ 含量基本相同,均在 95% 以上,反应后的 5-8 号催化剂 Mo⁶⁺ 比例均有小幅下降。

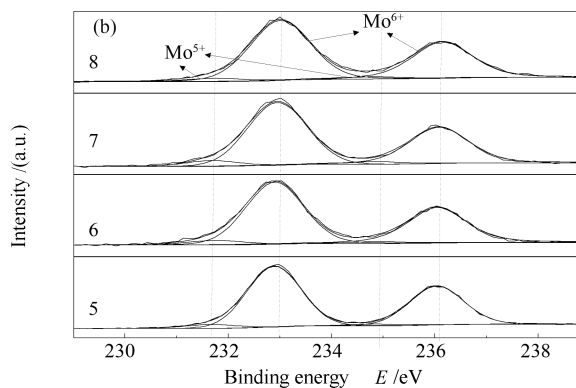
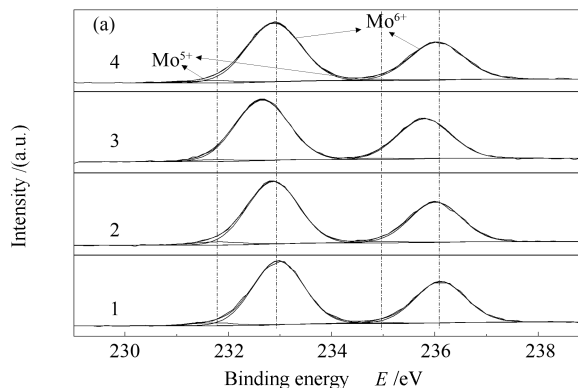


图 6 新鲜催化剂和反应后催化剂的 Mo 3d XPS 谱图

Figure 6 Mo 3d XPS spectra of the fresh catalysts (a) and used catalysts (b)

催化剂 O 1s 轨道的电子能谱见图 7。由图 7 可知,结合能位于 530.2-530.4 eV 的氧为晶格氧 (O^{2-} , 记为 O_{β}),位于 531.3-531.5 eV 的氧为表面吸附氧 (O^{2-} , 记为 O_{α}),位于 532.6-533.0 eV 的氧

为化学吸附水产生的表面氧 (O^{-} , 记为 O_{α}')^[21,22]。1-4 号新鲜催化剂样品中化学吸附氧的比例 ($O_{\alpha}'/(O_{\beta}+O_{\alpha}+O_{\alpha}')$) 分别为 12.29%、12.72%、12.24%、14.25%,较为接近。5-8 号反应后催化剂样品中化

学吸附氧的比例 ($O_{\alpha}/(O_{\beta} + O_{\alpha} + O_{\alpha}')$) 分别为 15.52%、14.47%、26.14%、23.02%，与反应前相比均有所升高，由高到低顺序为 7>8>5>6。催化剂表面化学吸附氧能促进 SCR 反应的进行^[23,24]，但 7 号

催化剂脱硝效率并没有高于 8 号催化剂，表明催化剂表面化学吸附氧的比例只是一定程度影响氧化还原反应的进行，并不对催化剂脱硝活性起决定作用。

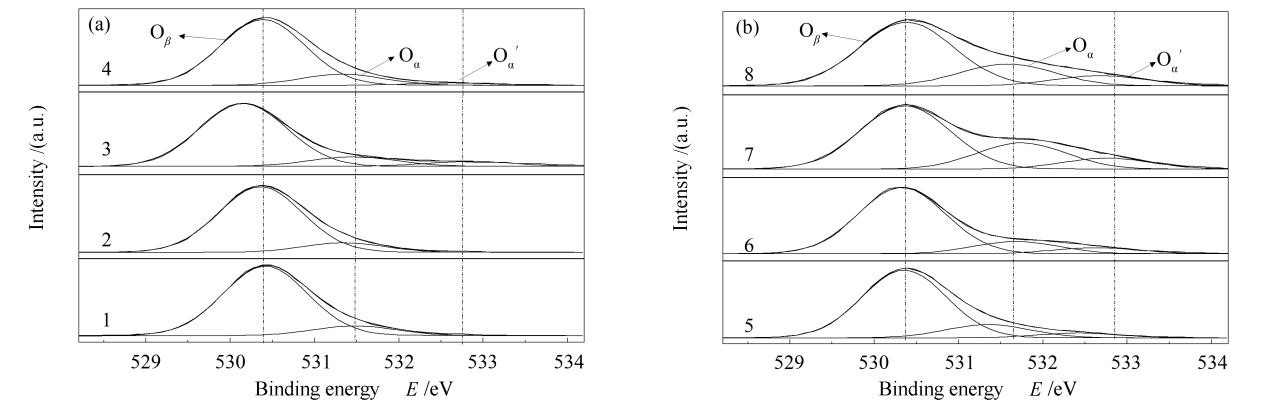


图 7 新鲜催化剂和反应后催化剂的 O 1s XPS 谱图
Figure 7 O 1s XPS spectra of the fresh catalysts (a) and used catalysts (b)

催化剂 S 2p_{3/2} 轨道的电子能谱见图 8。由图 8 可知，1-4 样品 S 2p 谱图微弱，其 S 含量可以忽略不计。由图 8 可知，5-8 号催化剂样品中的 S 主要以 SO₄²⁻ 形式存在，表明催化剂表面存在硫酸氢盐。由于 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 中 S 2p_{3/2} 的谱峰基本重合^[25,26]，无法通过 XPS 测试判断催化剂表面硫酸铵盐的形式。

与经历 7 d 抗中毒实验的 6 号粉末催化剂相比，硫酸铵盐的沉积更少；而 7 号催化剂特征峰强度较大是由于其累计进行了 120 d 的抗 SO₂ 和 H₂O 中毒实验。1-4 号新鲜催化剂以及 8 号催化剂在 1 376 cm⁻¹ 处出现较明显的归属于 V=O 基团的特征峰^[28]，而 5、6、7 样品该位置峰不明显，可能是由于沉积的硫酸铵盐覆盖在 V=O 基团上，使其特征峰减弱；1 632 cm⁻¹ 归属于 H₂O 的弯曲振动特征峰，可能是样品未干燥完全造成的。

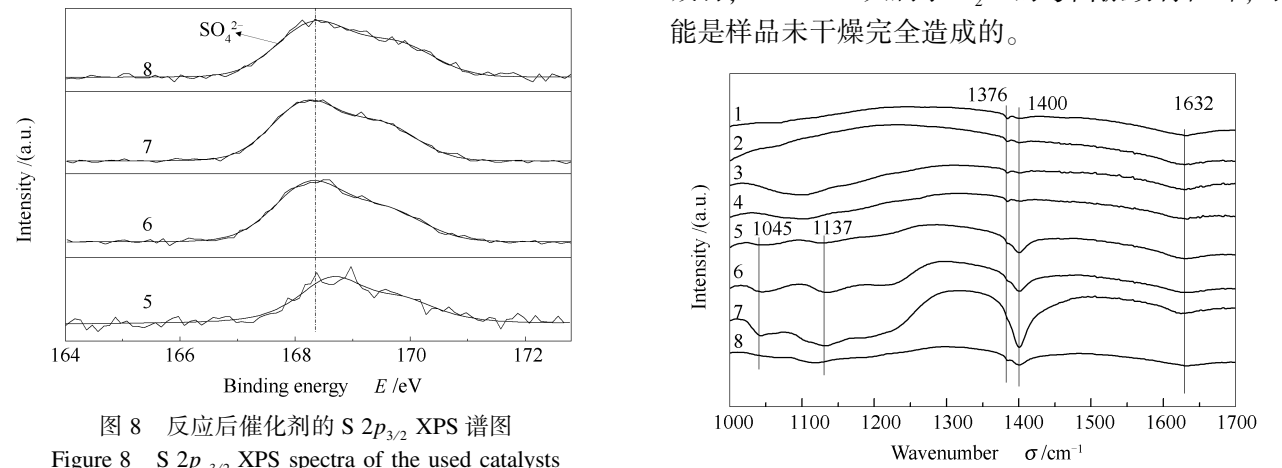


图 8 反应后催化剂的 S 2p_{3/2} XPS 谱图
Figure 8 S 2p_{3/2} XPS spectra of the used catalysts

2.2.4 FT-IR 分析

催化剂的红外光谱表征结果见图 9。由图 9 可知，与 1-4 号新鲜催化剂相比，5-8 号反应后催化剂在 1 400 cm⁻¹ 处新增了归属于 NH₄⁺ 的特征峰，在 1 045、1 137 cm⁻¹ 处新增了属于硫酸根的特征峰，表明催化剂上有不同程度硫酸铵盐的沉积^[27]。根据 NH₄⁺、SO₄²⁻ 特征峰相对强度的不同，可以判断 8 号板式催化剂经历 17 d 抗 SO₂ 和 H₂O 中毒实验后，

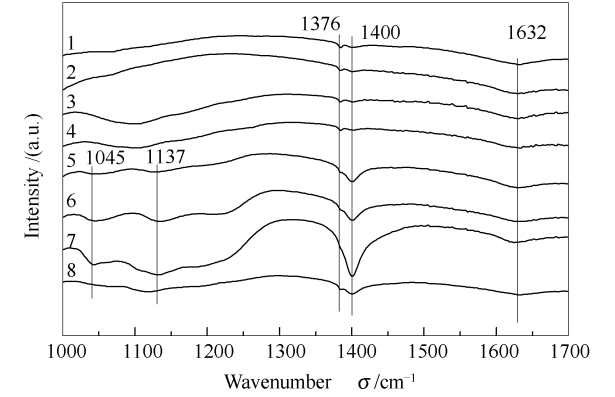


图 9 新鲜催化剂和反应后催化剂的 FT-IR 谱图
Figure 9 FT-IR spectra of the fresh and used catalysts

2.3 烟气条件对催化剂脱硝性能的影响

鉴于 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂具有优异的稳定性，可望用于大规模的工业应用，因此，进一步深入考察不同烟气条件下催化剂的适应性，研究了温度、NO_x 浓度、SO₂ 浓度和空速等因素对该催化剂脱硝效率的影响，结果见图 10。

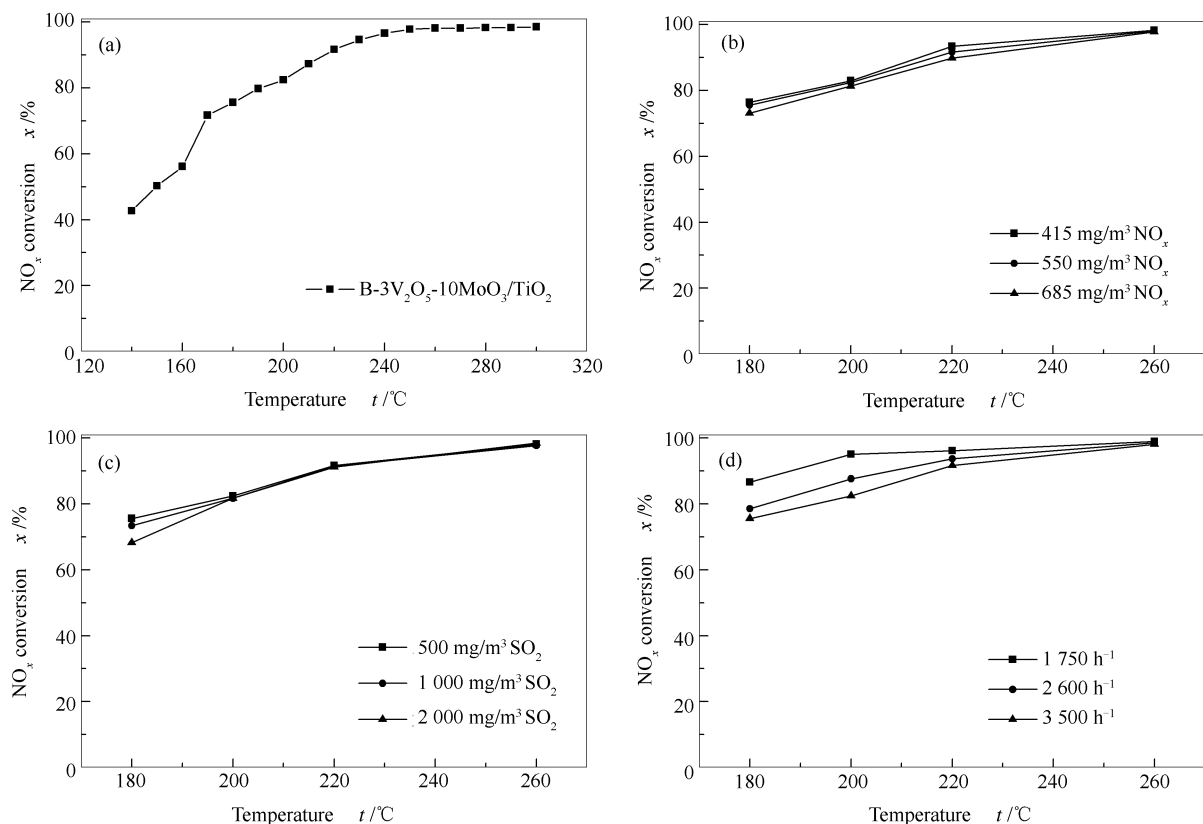


图 10 温度、NO_x 浓度、SO₂ 浓度、空速对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂脱硝效率的影响
Figure 10 Effects of temperature (a), NO_x concentration (b), SO₂ concentration (c), space velocity (d) on denitrification efficiency over B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ catalyst

烟气温度对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂脱硝性能的影响见图 10(a)。由图 10(a)可知,当反应温度在 140–250 °C 时,催化剂的脱硝效率随着反应温度的升高而迅速增加,从 42.7% 提高到 97.8%;继续升高温度,催化剂脱硝效率缓慢增加后趋于稳定。B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂在 180–300 °C 脱硝效率可达 75% 以上。

烟气中 NO_x 浓度对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂脱硝性能的影响见图 10(b)。由图 10(b)可知,随烟气中 NO_x 浓度的增加催化剂脱硝效率略有下降,在温度为 200 °C, NO_x 浓度为 415、550、685 mg/m³ 时,催化剂脱硝效率分别为 83.0%、82.4%、81.3%,可见催化剂对 NO_x 浓度有很好的适应性。

图 10(c) 为烟气中 SO₂ 浓度分别为 500、1 000、2 000 mg/m³ 时对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂脱硝性能的影响。由图 10(c) 可知,当烟气温度的 200 °C 以上时,烟气中 SO₂ 浓度对催化剂脱硝效率没有影响;而在 180 °C 时,高浓度的 SO₂ 会造成催化剂脱硝效率较大幅度的下降,SO₂ 浓度从 500 mg/m³ 提高到 2 000 mg/m³ 后催化剂脱硝效率从 75.6% 下降至 68.3%,这可能是由于低温下催化

剂的活性较低,SO₂ 浓度越高,与 NO、O₂ 的竞争吸附作用影响越显著^[29]。

图 10(d) 为反应空速对 B-3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂脱硝性能的影响。由图 10(d) 可知,反应温度越低,空速对催化剂脱硝效率的影响越大,180 °C 时空速从 1 750 h⁻¹ 提高到 3 500 h⁻¹ 时催化剂脱硝效率从 86.6% 下降至 75.6%,而在 260 °C 时空速对催化剂脱硝效率影响较为微弱,空速从 1 750 h⁻¹ 提高到 3 500 h⁻¹ 时催化剂脱硝效率从 99.0% 下降至 98.1%。空速对催化剂脱硝效率的影响主要体现在气体与催化剂的接触时间上,随着空速的增大,反应气与催化剂接触时间缩短,使反应进行不彻底,脱硝效率降低。

3 结 论

针对中低温烟气脱硝的技术需求,本研究考察了不同 V₂O₅ 和 MoO₃ 负载量的粉末和平板式 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 型脱硝催化剂的脱硝以及抗 SO₂ 和 H₂O 中毒性能。实验结果表明,平板式 3V₂O₅-10MoO₃/TiO₂ 催化剂在 180–300 °C 具有较高的脱硝效率,而且该催化剂在含 SO₂ 和 H₂O 的烟气条件

下,经 30 d 连续反应,脱硝效率稳定维持在 82% 左右。平板式催化剂的结构特点使得其抗硫中毒能力较粉末催化剂显著提升,而且该催化剂在中低温条件下对烟气工况如 NO_x 浓度、 SO_2 浓度和空速等具有良好的适应性。通过对催化剂的分析表征发现,

催化剂脱硝效率下降主要是由于表面沉积了硫酸铵盐阻碍 SCR 反应的进行,钼元素的加入会影响催化剂中 V^{4+}/V^{5+} 比值,其相对含量的增加有利于催化剂中非化学计量钒物种的形成,钼与钒物种间的交互作用是提高催化剂抗硫中毒性能的关键。

参考文献

- [1] 丁健,刘清才,孔明,林凡,杨剑,任山. 燃煤烟气中砷对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 脱硝催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(4): 495-499.
(DING Jian, LIU Qing-cai, KONG Ming, LIN Fan, YANG Jian, REN Shan. Influence of arsenic in flue gas on the performance of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst in selective catalytic reduction of NO_x [J]. J Fuel Chem Technol, 2016, **44**(4): 495-499.)
- [2] 江博琼. Mn/TiO_2 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备及其反应机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
(JIANG Bo-qiong. The preparation of Mn/TiO_2 series low-temperature SCR de NO_x catalysts and its reaction mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.)
- [3] 唐志雄,岑超平,陈雄波,陈定盛,曾文豪. 平板玻璃工业窑炉烟气中低温 SCR 脱硝中试研究[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(2): 817-822.
(TANG Zhi-xiong, CEN Chao-ping, CHEN Xiong-bo, CHEN Ding-sheng, ZENG Wen-hao. Pilot-scale study on SCR technology applied in flue gas de NO_x of flat glass furnaces at low & middle temperatures[J]. Chin J Environ Eng, 2015, **9**(2): 817-822.)
- [4] 李哲,汪莉,负丽,王振南,李梦霞,李鑫. $Cr-MnO_x/TiO_2-ZrO_2$ 低温选择催化还原 NO 的活性及抗毒性能[J]. 工程科学学报, 2015, (8): 1049-1056.
(LI Zhe, WANG Li, YUN Li, WANG Zhen-nan, LI Meng-xia, LI Xin. Activity and antitoxic properties of $Cr-MnO_x/TiO_2-ZrO_2$ for low-temperature selective catalytic reduction of NO[J]. Chin J Eng, 2015, (8): 1049-1056.)
- [5] GAO X, JIANG Y, LUO Z, FU Y, ZHONG Y, CHEN K. Preparation and characterization of CeO_2/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catal Commun, 2010, **11**(5): 465-469.
- [6] XU W, HE H, YU Y. Deactivation of a Ce/TiO_2 catalyst by SO_2 in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. J Phys Chem C, 2009, **113**(11): 4426-4432.
- [7] 彭悦. 选择性催化还原氮氧化物铈基催化剂的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
(PENG Yue. Selective catalytic reduction of NO_x on cerium-based catalysts[D]. Changchun: Jilin University, 2012.)
- [8] 刘亚明,束航,徐齐胜,张玉华,杨林军. SCR 脱硝过程中 SO_2 催化氧化的原位红外研究[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(8): 1018-1024.
(LIU Ya-ming, SHU Hang, XU Qi-sheng, ZHANG Yu-hua, YANG Lin-jun. FT-IR study of the catalytic oxidation of SO_2 during the process of selective catalytic reduction of NO with NH_3 over commercial catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(8): 1018-1024.)
- [9] KOBAYASHI M, KUMA R, MORITA A. Low temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 over V_2O_5 supported on TiO_2 - SiO_2 - MoO_3 [J]. Catal Lett, 2006, **112**(1/2): 37-44.
- [10] 朱繁,何洪,李坚,吴林彦,杨品,邓志鹏. V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂的 NO_x 选择性催化还原及 SO_2 氧化活性[J]. 工业催化, 2012, **20**(9): 71-76.
(ZHU Fan, HE Hong, LI Jian, WU Lin-yan, YANG Pin, DENG Zhi-peng. Activities of NO selective catalytic reduction and SO_2 oxidation over V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalysts[J]. Ind Catal, 2012, **20**(9): 71-76.)
- [11] PHIL H H, REDDY M P, KUMAR P A, JU L K, HYO J S. SO_2 resistant antimony promoted V_2O_5/TiO_2 catalyst for NH_3 -SCR of NO_x at low temperatures[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **78**(3/4): 301-308.
- [12] 闫东杰,玉亚,黄学敏,刘树军,刘颖慧. SO_2 对 $Mn-Ce/TiO_2$ 低温 SCR 催化剂的毒化作用研究[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(2): 232-238.
(YAN Dong-jie, YU Ya, HUANG Xue-min, LIU Shu-jun, LIU Ying-hui. Poisoning effect of SO_2 on $Mn-Ce/TiO_2$ catalysts for NO reduction by NH_3 at low temperature[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, **44**(2): 232-238.)
- [13] SHI Y J, SHU H, ZHANG Y H, FAN F M, ZHANG Y P, YANG L J. Formation and decomposition of NH_4HSO_4 during selective catalytic reduction of NO with NH_3 over V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts[J]. Fuel Process Technol, 2016, **150**: 141-147.
- [14] KOBAYASHI M, KUMA R, MASAKI S, SUGISHIMA N. TiO_2 - SiO_2 and V_2O_5/TiO_2 - SiO_2 catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **60**(s3/4): 173-179.
- [15] GAN L, GUO F, YU J, XU G. Improved low-temperature activity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 for denitration using different vanadium precursors[J]. Catal, 2016, **6**(2).
- [16] ARNARSON L, RASMUSSEN S B, FALSIG H, LAURITSEN J V, MOSES P G. Coexistence of square pyramidal structures of oxo Vanadium (+5) and (+4) species over low-coverage VO_x/TiO_2 (101) and (001) anatase catalysts[J]. J Phys Chem C, 2015, **119**(41): 23445-23452.
- [17] LÁZARO M J, BOYANO A, HERRERA C, LARRUBIA M A, ALEMANY L J, MOLINER R. Vanadium loaded carbon-based monoliths for the on-board NO reduction; Influence of vanadia and tungsten loadings[J]. Chem Eng J, 2009, **155**(1/2): 68-75.
- [18] SANG H C, CHO S P, LEE J Y, HONG S H, HONG S C, HONG S I. The influence of non-stoichiometric species of V/TiO_2 catalysts on selective catalytic reduction at low temperature[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, **304**(1): 166-173.
- [19] YAN W, SHEN Y, ZHU S, JIN Q, LIU Y, LI X. Promotional effect of Molybdenum additives on catalytic performance of CeO_2/Al_2O_3 ,

- for selective catalytic reduction of NO_x [J]. Catal Lett, 2016, **146**(7): 1221–1230.
- [20] KORNELAK P, SU D S, THOMAS C, CAMRA J, WESELUCHA-BIRCZYNSKAET A, TOBA M. Surface species structure and activity in NO decomposition of an anatase-supported V-O-Mo catalyst[J]. Catal Today, 2008, **137**(2/4): 273–277.
- [21] AL-KANDARI H, AL-KHARAFI F, AL-AWADI N, EI-DUSOUQUI O M, ALI S A, KATRIB A. The catalytic active sites in partially reduced MoO_3 for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane[J]. Appl Catal A: Gen, 2005, **295**(1): 1–10.
- [22] LIU J, LI X, ZHAO Q, KE J, XIAO H, LÜ X. Mechanistic investigation of the enhanced NH_3 -SCR on cobalt-decorated Ce-Ti mixed oxide: In situ, FTIR analysis for structure-activity correlation[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, **200**: 297–308.
- [23] FANG J, BI X, SI D, JIANG Z, HUANG W. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO_2 - TiO_2 mixed oxides[J]. Appl Surf Sci, 2007, **253**(22): 8952–8961.
- [24] GU T, LIU Y, WENG X, WANG H, WU Z. The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Catal Commun, 2010, **12**(4): 310–313.
- [25] KWON D W, PARK K H, HONG S C. Enhancement of SCR activity and SO_2 resistance on VO_x/TiO_2 catalyst by addition of molybdenum[J]. Chem Eng J, 2016, **284**: 315–324.
- [26] AUDI A A, SHERWOOD P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of sulfates and bisulfates interpreted by $X\alpha$ and band structure calculations[J]. Surf Interface Anal, 2000, **29**(4): 265–275.
- [27] 曹政, 黄妍, 彭莉莉, 李建光. V_2O_5 - Sb_2O_3 - TiO_2 催化剂低温 NH_3 还原 NO 及其抗 H_2O 和 SO_2 毒化性能[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(4): 456–462.
(CAO Zheng, HUANG Yan, PENG Li-li, LI Jian-guang. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V_2O_5 - Sb_2O_3 - TiO_2 at low temperature and resistance to H_2O and SO_2 poisoning[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(4): 456–462.)
- [28] 束航, 张玉华, 范红梅, 张亚平, 杨林军. SCR 脱硝中催化剂表面 NH_4HSO_4 生成及分解的原位红外研究[J]. 化工学报, 2015, **66**(11): 4460–4468.
(SHU Hang, ZHANG Yu-hua, FAN Hong-mei, ZHANG Ya-ping, YANG Lin-jun. FT-IR study of the formation and decomposition of ammonium bisulfates on the surface of SCR catalyst for nitrogen removal[J]. J Chem Ind Eng, 2015, **66**(11): 4460–4468.)
- [29] 黄继辉, 童华, 童志权, 张俊丰, 黄妍. H_2O 和 SO_2 对 Mn-Fe/MPS 催化剂用于 NH_3 低温还原 NO 的影响[J]. 过程工程学报, 2008, **8**(3): 517–522.
(HUANG Ji-hui, TONG Hua, TONG Zhi-quan, ZHANG Jun-feng, HUANG Yan. Effects of H_2O and SO_2 on Mn-Fe/MPS catalyst for NO reduction by NH_3 at lower temperatures[J]. Chin J Process Eng, 2008, **8**(3): 517–522.)