SCR 脱硝催化剂的碱热联合失活

于艳科^{①②③}, 陈进生^{①②*}, 孟小然^{①②③}, 何焱^{④*}, 王金秀^{①②}

① 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021;

② 中国科学院宁波城市环境观测研究站, 宁波 315800;

③ 中国科学院大学, 北京 100049;

④ 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049

* 联系人, E-mail: jschen@iue.ac.cn; chi_he@mail.xjtu.edu.cn

2013-12-24 收稿, 2014-03-27 接受, 2014-07-02 网络版发表

宁波市科技创新团队(2011B82003)和中国科学院战略性先导科技专项(XDB05050500)资助

摘要 选择性催化还原法(SCR)脱硝催化剂在实际运行过程中会同时发生热失活和化学失活. 本文采用不同的焙烧温度模拟催化剂长时间运行所受到的高温影响, 制备了碱热联合失活的催化剂, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原位红外漫反射光谱(DRIFT)、N₂ 吸附脱附、X 射线光电子能谱(XPS)等方法对失活前后的催化剂进行了表征, 并测试了催化剂样品的脱硝效率. 结果表明, 处理温度为 600 和 700℃ 时, 碱热联合失活的催化剂的脱硝效率(80.7%和 75.8%), 明显低于热失活的催化剂(87.9%和 85.9%). 高温会引起催化剂烧结和酸性位改变, 从而导致催化剂比表面积下降和 Brønsted 酸性位弱化, 引起催化剂的失活. 碱金属的沉积会改变催化剂的酸性位, 引起 Brønsted 酸性位的弱化, 进一步加剧催化剂的失活. 研究还发现, 碱金属的沉积会增加催化剂的热稳定性, 阻碍高温条件下催化剂中锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相的转变.

关键词

SCR 催化剂
联合失活
碱金属
高温
酸性位

氨气选择性催化还原法(NH₃-SCR)是一种有效控制电厂烟气 NO_x 排放的方法, 该工艺利用 NH₃ 在催化剂的作用下与 NO, NO₂ 和 O₂ 反应生成 N₂ 和 H₂O, 达到去除烟气中 NO_x 的目的, 在燃煤电厂等固定源中得到大规模的采用^[1,2]. 催化剂是氨气选择性催化还原法的核心, 已经得到广泛商业使用的 NH₃-SCR 催化剂主要是 V₂O₅-WO₃/TiO₂^[3], 其中 V₂O₅ 是 SCR 催化剂中主要的活性物质; WO₃ 是助催化剂并可以提高催化剂的热稳定性; TiO₂ 是催化剂的载体, 使用的是锐钛矿型 TiO₂, 可以提供较大的比表面积并且对 SO₂ 有很强的抵抗能力^[4]. 一般认为, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化下的 NH₃-SCR 反应按照 Eley-Rideal(E-R)机理进行. Topsøe 等人^[5]采用原位红外光谱和在线质谱研究了 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理, 认为催化

剂中存在的 Brønsted 酸性位(V⁵⁺=OH)在反应中起主要作用, NH₃ 首先被 Brønsted 酸性位吸附形成-NH₄⁺, 继而 H 转移到 V⁵⁺=O 上形成 H-O-V⁴⁺, 同时-NH₄⁺失去 H 形成-NH₃⁺; -NH₃⁺与气相 NO 结合形成-NH³⁺NO, 然后分解成 N₂ 和 H₂O; 而产生的 H-O-V⁴⁺则被 O₂ 氧化重新形成 V⁵⁺=O. 商业应用的 SCR 催化剂主要有蜂窝式、平板式和波纹式 3 种型式, 蜂窝式和平板式催化剂在燃煤电厂中应用较多^[3,6].

与其他催化剂一样, SCR 催化剂在使用过程中会出现活性下降的现象. SCR 催化剂的失活原因可分为 3 类: 物理失活、化学失活和热失活^[7]. 物理失活一般指烟尘积聚在催化剂的通道中引起堵塞以及烟气长期冲刷下导致的催化剂破损. 化学失活主要指烟气的杂质元素与催化剂的活性位发生反应, 改变活

引用格式: 于艳科, 陈进生, 孟小然, 等. SCR 脱硝催化剂的碱热联合失活. 科学通报, 2014, 59: 2567-2574

Yu Y K, Chen J S, Meng X R, et al. The deactivation of De-NO_x SCR catalyst by combining alkali doping and thermal treatment (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 2567-2574, doi: 10.1360/N972013-00068

性位的结构;或者杂质元素沉积在催化剂上,堵塞催化剂的孔结构.碱金属、碱土金属、铅等重金属和P、Cl等都可以引起SCR催化剂的化学失活^[8-11].另外,烟气中的SO₂在O₂存在下转变为SO₃,继而与烟气或者催化剂中的物质反应,生成的硫酸盐沉积在催化剂表面,也会引起催化剂活性的下降^[12].已有的研究发现,碱金属对活性位的结构影响很大,少量的碱金属沉积即可引起催化剂活性的明显下降^[8-11].热失活指催化剂在高温下出现烧结和锐钛矿晶型转变,而引起催化剂比表面积和活性的下降^[13].

目前,对SCR催化剂失活的研究多集中在化学失活,特别是碱金属引起的失活^[8,10,11],关于热失活的研究相对较少.SCR催化剂中的TiO₂使用的是锐钛矿型,处于热力学的不稳定状态,高温下会向金红石相转变^[13].虽然SCR催化剂的运行温度相对较低(300~400℃),但由于实际的使用时间很长,一般需在24000h以上;另外,SCR催化剂在运行中,因锅炉负荷的变化会引起烟气温度的波动,会出现瞬时超过400℃的现象,因此,SCR催化剂在长期的运行中出现热烧结和晶型转变的可能性很大^[13].Madia等人^[14]发现V的含量对SCR催化剂热失活有很大影响,V的含量越高,催化剂的热稳定性越差.Casanova等人^[15]研究了稀土元素对SCR催化剂的改性,发现部分稀土元素可以和游离的V₂O₅整合,从而增加催化剂的热稳定性.在SCR催化剂的使用过程中,烟气中的碱金属沉积在催化剂表面的现象较为普遍,并引起催化剂活性的下降,但碱金属的沉积对催化剂热失活的影响目前仍不清楚.为了更好地了解实际运行情况下SCR催化剂的失活机理,本文制备了碱热联合失活催化剂、热失活催化剂和碱中毒催化剂,比较了不同失活方式的催化剂活性,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸附-脱附、FT-IR、拉曼光谱、X射线光电子能谱(XPS)和原位红外漫反射光谱(DRIFT)等对失活前后的催化剂进行了表征,以进一步探寻催化剂的失活机理.

1 实验

(i) 失活催化剂的制备. 催化剂采用的是某厂家生产的蜂窝式SCR催化剂,通过X射线荧光光谱(XRF)测得其主要成分的质量百分比为:TiO₂(86.28%),SiO₂(3.81%),WO₃(3.00%),CaO(1.56%)和V₂O₅(1.38%).SiO₂和CaO应主要来自于为增加催化

剂的机械强度而添加的玻璃纤维等物质中.催化剂被制成4孔×4孔×5cm的长方体样品.将新鲜催化剂样品(Fresh)浸渍在0.5%的KNO₃溶液中60min,先在120℃下烘干2h,然后在500℃下焙烧3h,得到碱中毒的催化剂样品(J-0.5).为了模拟实际运行情况下SCR催化剂长期处于较高温度对催化剂带来的影响,将新鲜的催化剂样品和碱中毒后的催化剂在600、700和800℃空气氛围下分别焙烧4h,得到热失活的催化剂样品(R-600, R-700和R-800)和碱热联合失活的催化剂样品(L-600, L-700和L-800).

(ii) 表征方法. N₂吸附-脱附等温线测试使用美国Quantachrome公司的NOVA 1200e型物理吸附仪,样品先在300℃下抽真空处理3h,然后在-196℃下测定,采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面积.XRD使用荷兰PANalytical公司的X'pert PROMPD型X射线衍射仪,Cu Kα射线.法国HORIBA Jobin Yvon公司的LabRAM Aramis型拉曼光谱仪,激发波长532nm,扫描范围200~1200cm⁻¹,扫描次数32次,采集时间2s/次.红外光谱在德国Bruker公司的Vertex 70型傅里叶变换红外光谱仪上进行,扫描次数32次,分辨率为4cm⁻¹,扫描范围400~4000cm⁻¹.SEM采用日本Hitachi公司的S-4800型扫描电子显微镜.XPS采用美国Thermo Fisher Scientific公司的ESCALAB 250型光电子能谱仪,分辨率0.050eV.原位-DRIFT在配有原位漫反射附件的德国Bruker公司Vertex 70型傅里叶变换红外光谱仪上进行,使用液氮冷却的MCT检测器,扫描范围1000~2000cm⁻¹,分辨率4cm⁻¹,扫描次数100次.样品粉末先在450℃下使用N₂吹扫45min,而后降温至150℃,采集背景;然后通入5%NH₃/N₂15min后,用N₂吹扫10min再采集光谱.将0.1g催化剂样品在HNO₃和HF中溶解后,使用美国PerkinElmer公司的Optima 7000DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试样品中的钾含量.

(iii) 脱硝效率的测试. 采用自制的脱硝效率测试装置对催化剂的脱硝效率进行测试.装置分为5个部分:配气系统、流量控制和混合系统、固定床反应器、烟气分析系统和尾气吸收系统.固定床反应器采用的是点加热式圆柱形不锈钢管,尺寸为Φ62mm×700mm.催化剂样品用石英棉缠好后放入反应器中.采用德国Testo公司的Testo-350型烟气分析仪在线分析进出口烟气中的NO和O₂浓度.测试条件:

空速 (SV)=7500 h⁻¹(0.1 MPa, 273 K), C(NO)=700 mg/m³, O₂ 体积分数 $\varphi(\text{O}_2)$ =3%, 氨氮摩尔比 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})$ =1.00 或者 0.70, 以 N₂ 为载气. 测试温度为 380°C, 稳定时间为 40 min. 催化剂样品的脱硝效率由下面的公式计算得到:

$$x = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO},\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\%,$$

式中, x 为催化剂的脱硝效率(%), $C_{\text{NO},\text{in}}$ 为进口 NO 浓度(mg/m³), $C_{\text{NO},\text{out}}$ 为出口 NO 浓度(mg/m³).

2 结果和讨论

2.1 表征结果

图1是催化剂样品的 XRD 图谱. 商业 SCR 催化剂仅出现锐钛矿 TiO₂的衍射峰, 表明 V₂O₅和 WO₃在载体上具有良好的分散性. 催化剂在600和700°C焙烧4 h后仅显示出锐钛矿 TiO₂衍射峰(图1(a)), 表明催化剂样品的 TiO₂载体晶型未发生改变. 但经过800°C空气氛围下处理4 h后, XRD 结果中出现了 CaWO₄和金红石 TiO₂的衍射峰, 表明在800°C下催化剂中的 W_xO_y 和含 Ca 的物质会发生固相反应形成 CaWO₄, 且催化剂中锐钛矿 TiO₂开始向金红石相转变(图1(a)). 采用谢乐公式根据锐钛矿 TiO₂[101]面的半峰宽和峰位置(2θ =25.29°, 25.27°, 25.34°, 25.34°)计算得到的 Fresh, R-600, R-700和 R-800中锐钛矿 TiO₂晶粒尺寸分别为23.7, 23.8, 26.1和52.2 nm. 可见, 随着处理温度的增加, 锐钛矿 TiO₂会发生烧结致使晶粒尺寸增加. 与热失活后的催化剂一致, 经过600和700°C处理后的碱热失活催化剂样品的 XRD 图谱没有发生明显

变化, 仍保持为锐钛矿 TiO₂的衍射峰. 经过800°C处理后的碱热失活催化剂中出现了 CaWO₄的衍射峰, 但没有出现金红石的衍射峰, 表明 L-800样品的热失活程度没有 R-800高. 采用谢乐公式根据锐钛矿 TiO₂[101]面的半峰宽和峰位置(2θ = 25.35°, 25.30°, 25.33°, 25.32°)计算得到 J-0.5, L-600, L-700和 L-800中锐钛矿 TiO₂晶粒尺寸分别为23.7, 23.7, 32.6和43.5 nm, 可见经过碱处理后的催化剂在高温处理后, 也会出现烧结的现象.

图2是 Fresh, J-0.5, R-800和 L-800催化剂样品的 SEM 结果. 与新鲜催化剂相比, 碱中毒催化剂的表面颗粒分布未发生明显变化(图2(b)), 这与 XRD 的结果一致. 但经过800°C处理后的催化剂样品颗粒聚集, 粒径增加, 发生了明显的烧结现象(图2(c)); 并且出现立方体颗粒, 可能是金红石 TiO₂^[16]. 碱浸渍后的催化剂经800°C处理后, 其表面颗粒虽然出现了聚集现象, 但聚集程度较低(图2(d)). 这与 XRD 的结果一致, 表明经过800°C处理后, 热处理对 L-800的影响要低于 R-800.

不同处理方式催化剂样品的比表面积、孔容和平均孔径测试结果见表1. 在 600°C下处理 4 h后, 催化剂的比表面积已经开始出现下降. 随着处理温度的继续增加, 催化剂的比表面积急剧下降, 平均孔径也出现明显的变化. 高温对 SCR 催化剂的孔结构影响很大, 会引起比表面积的下降和孔径的改变. 样品的平均孔径基本随处理温度的增加而增加, 但需要注意的是 R-800 样品的平均孔径要明显低于其他高温处理的样品, 这可能与 R-800 中形成了新的微孔有关. Odenbrand 等人^[17]也观察到催化剂的平均孔径随着

图1 催化剂样品的 XRD 谱图

(a) 热失活样品; (b) 碱热失活样品

图 2 催化剂样品的 SEM 照片
(a) Fresh; (b) J-0.5; (c) R-800; (d) L-800

表 1 催化剂样品的比表面积、孔容和平均孔径

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
Fresh	53.1	0.3104	11.7
J-0.5	57.2	0.2954	10.3
R-600	50.7	0.3040	12.0
L-600	47.6	0.3178	13.4
R-700	38.4	0.3058	15.9
L-700	33.4	0.2733	16.3
R-800	10.7	0.0722	13.4
L-800	17.7	0.1802	20.3

烧结程度的增加出现先增加后降低的现象, 并认为在高温下 V 晶体的烧结速度要高于 TiO_2 的烧结速度, 中孔中 V 晶粒尺寸的增加会使中孔转变为微孔, 而引起孔径的下降. 但此次实验在 XRD 结果中未检测到明显归属于 V 的衍射峰, 这可能与催化剂中 V 含量较低以及 V_2O_5 的衍射峰与 CaWO_4 的衍射峰部分重叠等因素有关. 而碱热失活后的催化剂孔径则随处理的温度增加而增加, 在 800°C 时并未出现下降的现象, 因此可以认为 L-800 的热烧结程度要低于 R-800, 这与 XRD 的表征结果一致.

SCR 催化剂中 V 的价态会影响催化剂表面的氧化还原能力, 从而对催化剂的活性产生影响^[18].

Fresh, J-0.5, R-800 和 L-800 样品的 XPS 结果见表 2. 与新鲜催化剂相比, 碱处理后的催化剂中 V 的结合能未发生变化, 表明 K 的沉积不会明显影响催化剂中 V 的价态. 但经过高温处理后, V 的结合能有较明显的提高, 表明高温处理会使 V 向更高价态转变, 这主要是因为催化剂中的 V 在高温下与 O_2 发生反应所致. V 向高价态的转变会降低催化剂表面的还原能力, 引起催化剂活性的下降^[18]. 另外, 经过高温处理后, 催化剂中 Ti 的结合能变小, 表明 Ti 的结合能与催化剂的烧结程度有关^[19]. O 1s 的测试结果表明催化剂中含有化学吸附氧(O_α)和晶格氧(O_β)两种形式, 高温处理下, 催化剂中的 O_α 与 O_β 的比值出现降低趋势, 表明高温会导致催化剂的氧化性能增加^[10,18].

图 3 是催化剂样品的红外光谱结果. 由于 SCR 催化剂中的钒含量比较低, 钒基的峰在红外谱图中一般比较微小, SCR 催化剂的红外光谱结果与锐钛矿

表 2 催化剂样品中 Ti, V 和 O 的结合能(eV)

样品	Ti 2p _{1/2}	V 2p _{3/2}	O _α	O _β	O _α /O _β
Fresh	464.7	516.5	531.2	530.1	0.64
J-0.5	464.5	516.5	531.3	529.9	0.64
R-800	464.3	517.0	530.6	529.8	0.51
L-800	464.4	516.8	530.9	529.8	0.55

图3 催化剂样品的红外谱图

TiO_2 的红外光谱相似, 在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内显示出一个很宽的峰^[16]. 随着处理温度的增加, 热失活后的催化剂在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱结果发生了较大变化, 峰的形状逐渐变平缓并在 800°C 处理下分裂成 2 个峰, 这与 SCR 催化剂的烧结及在 800°C 下部分金红石的形成有关^[16]. 碱浸渍后的催化剂在经过高温处理后, 其红外谱图的变化趋势与热失活后的催化剂变化趋势一致.

图 4 是催化剂样品的拉曼光谱实验结果. 新鲜催化剂在 $394, 513$ 在 635 cm^{-1} 处出现了 3 个锐钛矿 TiO_2 的拉曼峰; 在 1010 和 1027 cm^{-1} 处附近出现了弱的 $\text{V}=\text{O}$ 基的峰; 在 800 cm^{-1} 出现的峰可以归属于 W-O-W ^[13,14]. 经过 600 和 700°C 处理后催化剂的拉曼光谱结果变化较小, 但其锐钛矿的拉曼峰出现微小的红移, 表明催化剂中 TiO_2 粒子的聚集会导致其拉

曼峰位置出现红移^[20]. 经过 800°C 处理后的催化剂, 其拉曼光谱结果发生了较大的变化, 这应与高温下催化剂的烧结和部分锐钛矿向金红石的转变有关. 金红石 TiO_2 会在 442 和 616 cm^{-1} 出现拉曼峰^[13], R-800 在 603 cm^{-1} 附近出现的 1 个宽峰应该是锐钛矿和金红石的峰重叠所致, 同样, 在 400 cm^{-1} 附近出现的宽峰也是两者的峰重叠所致. R-800 样品在 1020 和 1040 cm^{-1} 处的微弱峰基本消失, 说明高温会导致表面 V 的存在状态发生变化, 可能是 TiO_2 的粒径增大并将表面的 V 掩盖. 经过碱处理后的催化剂在高温焙烧后, 其拉曼峰也出现了微小的红移. 800°C 处理后的碱浸渍催化剂拉曼峰与新鲜催化剂相比变化不大, 仍保持为锐钛矿的拉曼峰, 表明碱浸渍后的催化剂在 800°C 时对热失活的抵抗能力要高于没有经过碱浸渍的催化剂, 但是在 1020 和 1040 cm^{-1} 处属于 $\text{V}=\text{O}$ 的微弱峰也基本消失, 说明 TiO_2 的烧结对 V 的存在形式有很大影响. 结合 XRD, SEM, N_2 吸附-脱附和拉曼光谱结果, 可以认为, 钾的沉积会影响锐钛矿 TiO_2 向金红石的转变, 这应该与钾和催化剂中 V 结合并改变了 V 的结构有关. 已有研究发现, 催化剂中 V 对 TiO_2 的晶型转变有很大的影响, 游离的 V_2O_5 会促进 TiO_2 向金红石转变, 当加入稀土元素后, 稀土元素会与游离的 V_2O_5 整合从而增加催化剂的热稳定性^[15]. 催化剂中的 K 可能在高温下与游离的 V_2O_5 反应生成 KVO_3 , 从而增加了催化剂的热稳定性^[21].

NH_3 的吸附是 SCR 反应中的关键步骤. 催化剂样品的原位-DRIFT 结果见图 5. 在吸附 NH_3 后, 新鲜催化剂在 1437 和 1676 cm^{-1} 处出现的峰可以归属于

图4 催化剂样品的拉曼光谱
(a) 热失活样品; (b) 碱热失活样品

图5 催化剂样品的原位-DRIFT 结果
(a) 热失活样品; (b) 碱热失活样品

Brønsted 酸(V-OH), 而在 1597 cm^{-1} 处出现的峰归属于 Lewis 酸, 两者的峰强度基本一致^[22]. 经过 600 和 700℃ 处理后的催化剂在这三处仍存在明显的峰, 但 1437 cm^{-1} 处峰强度与 1597 cm^{-1} 处的比值明显下降. 而经过 800℃ 处理后的催化剂在 1437 cm^{-1} 处的峰几乎消失, 仅在 1676 和 1597 cm^{-1} 处有微小的峰. 若用 1437 cm^{-1} 处的峰强度与 1597 cm^{-1} 处的比值来代表催化剂中 Brønsted 酸和 Lewis 酸的相对含量^[22] (Fresh, R-600, R-700 和 R-800 的值分别为 0.95, 0.58, 0.56, 0.22), 可以发现随着处理温度的增加, 该比值逐渐降低, 表明高温处理对 Brønsted 酸性位的影响较大. 高温下, V-OH 会失去 H 从而形成 Lewis 酸^[23]. 经过碱金属处理后, 催化剂在 1437 cm^{-1} 处的峰强度相对

1597 cm^{-1} 处明显下降(J-0.5 的值为 0.26), 表明碱金属的沉积对 Brønsted 酸性位的影响较大. K 会取代 V-OH 上的 H 形成 V-OK, 造成 Brønsted 酸含量的降低. 高温和碱沉积都会导致 Brønsted 酸性位的弱化, 从而引起催化剂的失活.

2.2 脱硝效率测试结果

催化剂样品在 380℃ 的脱硝效率测试结果见图 6. 从图 6(a)中可以看出, 虽然热处理可以导致催化剂的比表面积大幅下降, 但其脱硝效率并未出现显著的降低. 在 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1.00$ 时, 经过 700℃ 处理后的催化剂其脱硝效率为 85.4%, 相比新鲜催化剂(91.0%)下降了 6.1%, 但比表面积相比新鲜催化剂下降 27.7%, 可见 SCR 催化剂比表面积的下落不一定会直接导致其脱硝效率出现明显的下降, 这与以往的研究结果相一致^[13]. 经过 800℃ 处理后的催化剂其脱硝效率出现了明显下降, 在 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1.00$ 时, 脱硝效率由 91.0%下降到了 77.2%, 表明 CaWO_4 和金红石 TiO_2 的生成是催化剂出现严重热失活的标志之一. 但当 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=0.70$ 时, 新鲜催化剂样品和热失活样品的脱硝效率相差不大, 都在 65%左右. 可见, 当催化剂失活时, $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})$ 仍对催化剂的脱硝效率有较大影响. 从图 6(b)中可以看出, 碱浸渍后催化剂的脱硝效率下降明显, 由 91.0%下降到了 72.6%, 说明碱金属的沉积对催化剂活性的影响很大. 经过碱浸渍后的催化剂经高温处理后, 其脱硝效率都有一定程度的上升. K 沸点较低(773°C), 高温可能会引起 K 的流失. 但采用 ICP-OES 测得 Fresh, J-0.5, L-600, L-700 和 L-800 中 K 的含量分别为 145, 1127, 1126,

图6 脱硝效率测试结果
(a) 热失活样品; (b) 碱热失活样品

945 和 946 $\mu\text{g/g}$, 随着焙烧温度的增加, K 的含量有降低的趋势, 但并不明显, 高温并未造成催化剂中 K 的大量流失. 但高温可能会改变 K 在催化剂中结合形式, 例如形成 KVO_3 等, 从而使催化剂的活性有所提高. 与未经碱浸渍的催化剂一样, 碱浸渍后的催化剂的活性随着处理温度的增加而降低, 表明烧结程度越高, 活性下降越明显. 但是, 同种温度处理下的碱热失活催化剂的活性明显低于仅在高温下处理的催化剂, 在 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})=1.00$ 时, L-600 和 L-700 的脱硝效率分别为 80.7% 和 75.8%, 低于 R-600 和 R-700 的脱硝效率(87.9% 和 85.9%). 但 L-800 的脱硝效率(76.7%)和 R-800 的脱硝效率(77.2%)差别较小, 说明在 800°C 时, 高温引起的热失活是催化剂失活的主要原因. 综合以上结论, 可以认为, 催化剂在实际运行过程中, 碱金属沉积应当是前期失活的主要原因; 但随着运行时间的增加, 热失活有可能会成为主要的

失活原因.

3 结论

高温会引起锐钛矿 TiO_2 的晶粒尺寸增加和锐钛矿 TiO_2 向金红石转变, 而且会形成 CaWO_4 等新物质, 导致催化剂的比表面积下降, 但是比表面积的降低并不一定会导致催化剂活性的明显下降. 高温还会引起催化剂 Brønsted 酸性位的弱化, 对催化剂的活性产生不利影响. 高温下碱金属的沉积会弱化催化剂的 Brønsted 酸性位, 并进一步加剧了催化剂的失活. 催化剂在运行过程中, 碱金属沉积是催化剂前期失活的主要原因; 但随着运行时间的增加, 热失活有可能会成为催化剂失活的主要原因. 另一方面, K 会在高温下与游离的 V_2O_5 反应形成 KVO_3 , 从而阻碍了锐钛矿相 TiO_2 向金红石相的转变. 因此, 碱金属的沉积会在一定程度上提高催化剂的热稳定性.

参考文献

- 1 李俊华, 陈建军, 郝吉明. 控制大气污染化工技术的研究进展. 化工进展, 2005, 24: 1-7
- 2 Forzatti P. Environmental catalysis for stationary applications. Catal Today, 2000, 62: 51-65
- 3 Forzatti P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis. Appl Catal A, 2001, 222: 221-236
- 4 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂. 化学进展, 2012, 24: 445-455
- 5 Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles. J Catal, 1995, 151: 241-252
- 6 朱林, 吴碧君, 段玖祥, 等. SCR 烟气脱硝催化剂生产与应用现状. 中国电力, 2009, 42: 61-64
- 7 Bartholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation. Appl Catal A, 2001, 212: 17-60
- 8 Chen J P, Yang R T. Mechanism of poisoning of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for the reduction of NO by NH_3 . J Catal, 1990, 125: 411-420
- 9 Lisi L, Lasorella G, Malloggi S, et al. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts. Appl Catal B, 2004, 50: 251-258
- 10 Nicosia D, Czekaj I, Krocher O. Chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ SCR catalysts by additives and impurities from fuels lubrication oils and urea solution—Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals. Appl Catal B, 2008, 77: 228-236
- 11 杜振, 付银成, 朱跃. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中毒机理的试验研究. 环境科学学报, 2013, 33: 216-223
- 12 于艳科, 何焜, 陈进生, 等. 电厂烟气脱硝催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 失活机理研究. 燃料化学学报, 2012, 40: 1359-1365
- 13 Nova I, Lietti L, Giamello E, et al. Study of thermal deactivation of a de- NO_x commercial catalyst. Appl Catal B, 2001, 35: 31-42
- 14 Madia G, Elsener M, Koebel M, et al. Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process. Appl Catal B, 2002, 39: 181-190
- 15 Casanova M, Scherzmann K, Llorca J, et al. Improved high temperature stability of NH_3 -SCR catalysts based on rare earth vanadates supported on $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$. Catal Today, 2012, 184: 227-236
- 16 Cristallo G, Roncari E, Rinaldo A, et al. Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$. Appl Catal A, 2001, 209: 249-256
- 17 Odenbrand C U I. Thermal stability of vanadia SCR catalysts for the use in diesel applications. Chem Eng Res Des, 2008, 86: 663-672
- 18 Paganini M C, Dall'Acqua L, Giamello E, et al. An EPR study of the surface chemistry of the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst: Redox behaviour and state of V(IV). J Catal, 1997, 166: 195-205
- 19 Reddy B M, Ganesh I, Reddy E P. Study of dispersion and thermal stability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts by XPS and other techniques. J Phys Chem B, 1997, 101: 1769-1774

- 20 Kelly S, Pollak F H, Tomkiewicz M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 2730–2734
- 21 Bulushev D A, Rainone F, Kiwi-Minsker L, et al. Influence of potassium doping on the formation of vanadia species in V/Ti oxide catalysts. *Langmuir*, 2001, 17: 5276–5282
- 22 Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U I. The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst. *J Mol Catal A*, 1999, 139: 189–198
- 23 Lin C H, Bai H. Surface acidity over vanadia/titania catalyst in the selective catalytic reduction for NO removal—*In situ* DRIFTS study. *Appl Catal B*, 2003, 42: 279–287

The deactivation of De-NO_x SCR catalyst by combining alkali doping and thermal treatment

YU YanKe^{1,2,3}, CHEN JinSheng^{1,2}, MENG XiaoRan^{1,2,3}, HE Chi⁴ & WANG JinXiu^{1,2}

¹ Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China;

² Ningbo Urban Environment Observation and Research Station-NUEORS, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315800, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴ School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Thermal and chemical deactivation processes can occur simultaneously during the operation of selective catalytic reduction (SCR) systems using De-NO_x catalysts. The prolonged exposure of De-NO_x catalysts to high temperature conditions was simulated using different calcination temperatures. Samples of different SCR catalysts combined with alkali/thermal deactivation were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), *in-situ* DRIFT, N₂ adsorption-desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption-desorption. The NO conversion properties of the catalysts were also measured. The results showed that the NO conversion of the combined alkali/thermally deactivated catalyst was lower than that of the thermally deactivated catalyst when the calcination temperatures were 600 and 700°C, respectively. The use of high temperatures can lead to a decrease in the specific surface area of the catalyst and the weakening of its Brønsted acidic sites. The deactivation caused by the high temperature conditions was intensified by the accumulation of alkali metals, which led to the weakening of the Brønsted acidic sites on the surface of the catalyst. These results also indicated that the accumulation of alkali metals could enhance the thermal stability of the catalysts and hinder their transformation from anatase to rutile.

SCR catalysts, combining deactivation, alkali metal, high temperature, acid site

doi: 10.1360/N972013-00068