

钒钛材料与应用

Zn 对工业 V-Mo/Ti 脱硝催化性能的影响

纵宇浩¹, 黄 力¹, 常峰峰^{1,2}, 王 虎¹, 周 军¹, 李金珂¹

(1.大唐南京环保科技有限公司,江苏 南京 211111; 2.南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094)

摘 要: 采用浸渍法将不同含量的 Zn 负载到工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂上,评价其 NH₃ 选择性催化还原 NO 的活性。采用 XRD、N₂-吸附脱附、NH₃-TPD、H₂-TPR 和 NO-TPD 等,对催化剂进行理化表征。结果表明,Zn 的负载,没有改变 V-Mo/Ti 催化剂的晶型结构,但降低了 V-Mo/Ti 催化剂的比表面积、还原性能,减少催化剂的酸量,降低了催化剂对 NO 的吸附性能,从而降低脱硝催化剂的催化性能。同时,采用 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液对 Zn 中毒的催化剂进行清洗,可以有效去除催化剂上负载的 Zn。

关键词: 脱硝催化剂; SCR; V-Mo/Ti; Zn; 吸附性能

中图分类号: X756,TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)06-0030-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Zn on Catalytic Performances of Industrial V-Mo/Ti De-NO_x Catalyst

Zong Yuhao¹, Huang Li¹, Chang Zhengfeng^{1,2}, Wang Hu¹, Zhou Jun¹, Li Jinke¹

(1.Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, Jiangsu, China; 2.School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: Different contents of Zn was loaded on V-Mo/Ti catalyst by impregnation method, and the activity of selective catalytic reduction of NO by NH₃ was evaluated. The catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD, H₂-TPR and NO-TPD. The results show that Zn loading does not change the crystal structure of V-Mo/Ti catalyst, but reduces the specific surface area and reduction performances of V-Mo/Ti catalyst. Furthermore, Zn loading reduces the acid content as well as the NO adsorption performance of the catalyst, decreasing the catalytic denitration performances of the catalyst. With 0.5 mol/L H₂SO₄ solution for washing the Zn poisoned catalyst, the Zn loaded on the catalyst can be effectively removed.

Key words: de-NO_x catalyst, SCR, V-Mo/Ti, Zn, adsorption performance

0 引言

选择性催化还原(SCR)技术已广泛应用在国内外燃煤锅炉的脱硝工程中,在脱硝催化剂的作用下,

将烟气中的氮氧化物(NO_x)转化为 N₂ 和 H₂O^[1-3]。工业脱硝催化剂以 V-Mo(W)/TiO₂ 为主,设计寿命通常为 24 000 h,在实际工况中,受烟气飞灰中金属元素的影响,催化剂的脱硝活性会随时间的延长而

收稿日期: 2020-05-25

基金项目: 江苏省科技成果转化专项资金项目(BA2017095); 江苏省博士后科研资助计划(2018K076C); 中国博士后科学基金(2019M651632)。

作者简介: 纵宇浩(1987—),男,安徽宿州人,汉族,硕士,工程师,长期从事脱硝催化剂产品性能研究及新产品的开发, E-mail: zongyh@dtcg.com.cn。通讯作者: 黄力,电话: 18151002500, Email: huangli@dtcg.com.cn。

逐步降低。

造成脱硝催化剂中毒的元素一般包括碱金属 (K、Na)^[3]、碱土金属 (Ca、Mg)^[4]、As^[5]、P^[6] 等。近年来,随着研究的不断深入,燃煤锅炉烟气中重金属对脱硝催化剂的毒化作用也逐步受到重视。Yu Y K 等^[7]发现向商用 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化剂上负载 Pb、K、Na、Ca 等元素后,催化剂的比表面积、酸性性能和还原性能均有下降,导致催化剂的脱硝活性降低。Ali Z 等^[8]的研究表明,Pb 会导致商用 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 脱硝催化剂表面酸性和还原性能的下降。并且,Pb 与 Mo 形成的 PbMoO₄,会在催化剂表面团聚,进一步降低催化剂的脱硝活性。赵梦梦等^[9]发现 Ni 会与 V 形成 Ni₃V₂O₈ 固溶体,使催化剂表面 Bronsted 酸含量减少,同时降低催化剂的还原性,对催化剂有毒化作用。

Zn 是燃煤锅炉烟气中含有重金属元素之一。在生物质锅炉中,Zn 是烟气中主要的重金属元素^[10]。然而,Zn 元素对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的毒化作用,目前的研究报道较少。笔者采用浸渍法,向工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂上负载不同含量的 Zn,通过固定床微型评价装置,考察了催化剂脱硝性能的变化。并且,通过系列表征手段,考察了 Zn 的存在对催化剂物理化学性质的影响。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂取自大唐南京环保科技有限公司。将脱硝催化剂研磨、过筛(40~60 目,即 420~250 μm),取一定量的催化剂粉末,按照 V/Zn 原子比 1:0.2、1:0.5、1:1 的比例,浸渍在不同浓度的硝酸锌水溶液中,80℃水浴搅拌 2 h,烘干后,于空气气氛中 500℃焙烧 2 h,制得不同 Zn 负载量的 V-Mo/Ti 脱硝催化剂。将试验所用的 V-Mo/Ti 催化剂,以及按照 V/Zn 原子比 1:0.2、1:0.5、1:1 所制得的催化剂,依次命名为 ZN-1、ZN-2、ZN-3 和 ZN-4。

1.2 催化剂表征

XRD 分析在荷兰帕纳科公司的 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪上进行。N₂-吸附脱附在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2000 型比表面积测定仪上进行。催化剂的粒径采用 LA-950V2 型激光粒度仪分析。H₂-TPR、NH₃-TPD 和 NO-TPD 在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 全自动化学吸

附仪上进行。XRF 在 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪上进行。

1.3 催化剂评价

催化剂的脱硝性能在固定床微型反应器上进行。催化剂装填量 1 mL。采用 NO、NH₃、O₂ 和 N₂ 的混合气来模拟工业烟气,混合气流量为 1 L/min。其中,反应器入口 NO、NH₃、O₂ 的体积浓度分别为 0.05%、0.05% 和 5%,N₂ 为平衡气。采用奥地利 Madur 公司的 GA-21plus 型烟气分析仪分析反应前后的 NO、NO₂ 浓度,并按以下公式计算脱硝效率:

$$\eta(\%) = \frac{\varphi(\text{NO})_{\text{入口}} - \varphi(\text{NO})_{\text{出口}}}{\varphi(\text{NO})_{\text{入口}}} \times 100\%$$

1.4 催化剂清洗

将负载 Zn 的 V-Mo/Ti 催化剂浸渍在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中,45℃水浴搅拌 1.5 h,经过滤、洗涤后,烘干,制得酸洗后的催化剂。

2 结果与讨论

图 1 为不同催化剂的脱硝性能。可见,ZN-1 催化剂的脱硝效率相对较高,在烟气温度为 250℃时,催化剂的脱硝效率就可以达到 80%以上。当烟气温度大于 310℃时,催化剂的脱硝效率稳定在 95%以上。负载 Zn 后,催化剂的脱硝效率开始下降。ZN-2 催化剂在烟温为 250、280℃和 310℃时的脱硝效率分别降至 73.7%、88.3%和 94.1%。当 V/Zn 原子比为 1:0.5 时,催化剂的脱硝效率进一步降低。继续降低 V/Zn 原子比至 1:1,这个趋势更加明显。ZN-4 催化剂在烟温为 250℃时的脱硝效率降低至 54.1%,催化剂的最大脱硝效率仅为 94.8%。

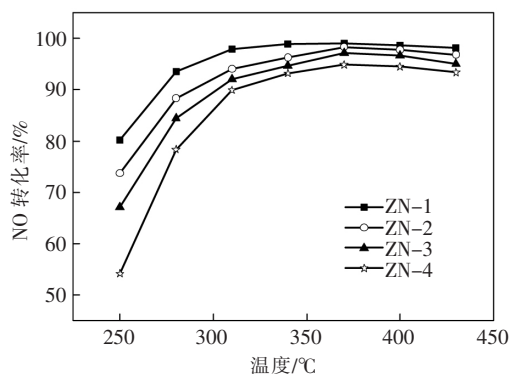


图1 不同催化剂的脱硝性能

Fig.1 NO_x conversion by different catalysts

为明确 Zn 对 V-Mo/Ti 催化剂脱硝性能影响的原因,对试验中的催化剂进行表征分析。图 2 为不同催化剂的 XRD 谱。由图 2 可以看出,ZN-1 催化剂在 $2\theta = 25.5^\circ$ 、 37.1° 、 48.3° 、 54.1° 、 55.3° 、 62.8° 、 70.3° 和 75.3° 出现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰^[1]。负载 Zn 后,催化剂的 XRD 衍射峰出峰位置和峰强与 V-Mo/Ti 催化剂一致,说明 Zn 的负载没有影响催化剂载体的晶型。

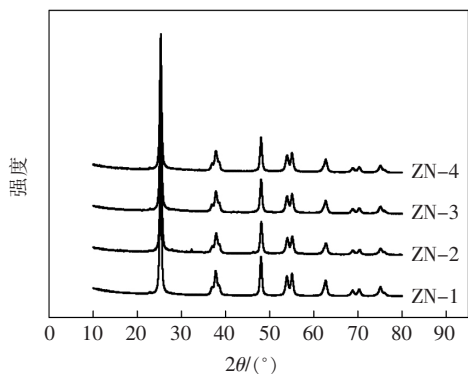


图 2 不同催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

表 1 列出了不同催化剂的孔结构分析数据。ZN-1 催化剂的比表面积和孔容较高,分别为 $82.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.313 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。与之相比,ZN-2 催化剂的比表面积和孔容略有下降,平均孔径增加。继续增加 Zn 的负载量,催化剂的比表面积和孔容的降低幅度更加明显。Guo R T 等^[3]在研究 Zn 和 Pb 对 Ce/TiO₂ 脱硝催化剂的毒化作用时也发现了类似的现象,并认为这是由于 Zn 或 Pb 的负载,造成了催化剂微孔的堵塞和催化剂颗粒的团聚。在试验中,四种催化剂的 D_{50} 和 D_{90} 基本一致,因此负载 Zn 后催化剂孔结构的变化,主要与微孔的堵塞有关。

表 1 不同催化剂的孔结构分析数据
Table 1 Porosity of different catalysts

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	D_{50}/nm	D_{90}/nm
ZN-1	82.78	0.313	15.1	1.12	1.45
ZN-2	76.55	0.296	15.9	1.09	1.43
ZN-3	69.13	0.275	16.7	1.11	1.44
ZN-4	59.24	0.231	17.6	1.12	1.43

采用 NH_3 -TPD 分析催化剂的酸性性能,结果如图 3 所示。ZN-1 催化剂在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 出现 NH_3 脱附峰。随着 Zn 负载量的逐步增加,催化剂的 NH_3

脱附峰峰面积随之下降。这个现象说明,Zn 对催化剂的表面酸性具有中和作用。

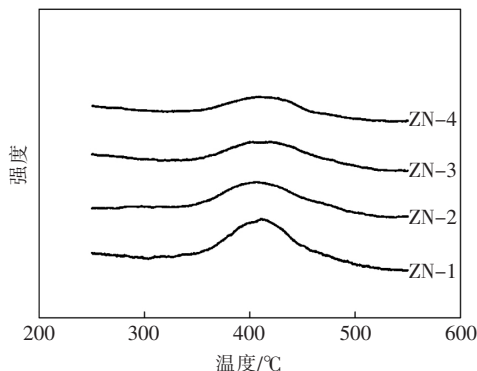


图 3 不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.3 NH_3 -TPD curves of different catalysts

图 4 为不同催化剂的 H_2 -TPR 曲线。ZN-1 催化剂在 410°C 出现耗氢峰,对应催化剂上 VO_x 和 MoO_x 物种的还原^[3]。随着 Zn 负载量的增加,催化剂的耗氢峰峰顶温度逐步向高温方向移动。这个现象说明 Zn 的添加,降低了 V-Mo/Ti 催化剂的还原性能。可能的原因是,类似碱金属,Zn 的存在抑制了催化剂中 $\text{V}^{5+} = \text{O}$ 向 H-O-V^{4+} 的还原。Guo R T 等^[4]在研究 Pb、Zn 对 Mn/TiO₂ 的毒化作用时,也发现了类似的现象。

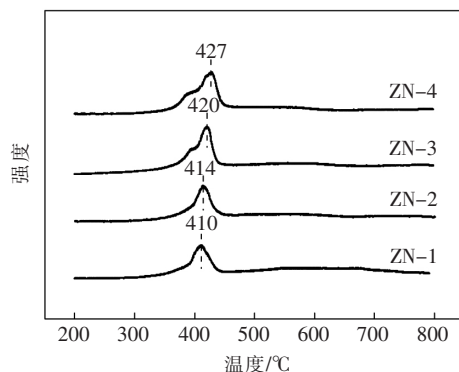


图 4 不同催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig.4 H_2 -TPR curves of different catalysts

图 5 为不同催化剂的 NO -TPD 曲线。在 $100 \sim 700^\circ\text{C}$ 范围内,四种催化剂均显示了两个 NO 的脱附峰。其中,位于低温段的 NO 脱附峰为物理吸附在催化剂上的 NO ,而高温段的 NO 脱附峰则对应催化剂上硝酸盐的分解峰^[3]。由图 5 可以看出,随着 V/Zn 原子比的降低,催化剂的 NO 脱附峰峰面积逐渐减小,说明催化剂对 NO 的吸附能力逐步减弱。

结合表 1 中的数据,这个现象可能与催化剂比表面积的降低有关。

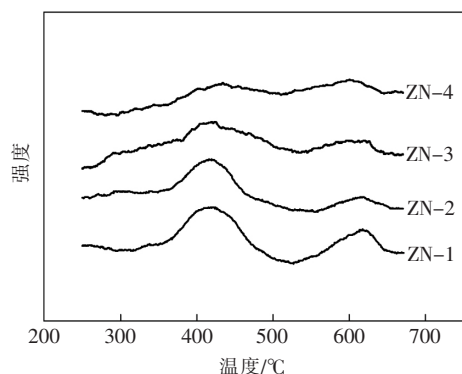


图 5 不同催化剂的 NO-TPD 曲线

Fig.5 NO-TPD curves of different catalysts

根据文献报道,SCR 脱硝反应遵循 E-R 机理: ① NH_3 吸附在催化剂的酸位上形成 $-\text{NH}^{4+}$; ② $-\text{NH}^{4+}$ 被

$\text{V}^{5+}=\text{O}$ 氧化成为 $-\text{NH}_3^+$, $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 同时被还原为 $\text{H}-\text{O}-\text{V}^{4+}$; ③ $-\text{NH}^{3+}$ 与气相或者弱吸附的 NO 反应,生成 N_2 、 H_2O ; ④ $\text{H}-\text{O}-\text{V}^{4+}$ 被 O_2 氧化为 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ [6-11]。催化剂的酸性性能和还原性能是催化剂脱硝活性的重要因素。在试验中,Zn 的负载减少了催化剂的酸量,降低了催化剂的还原性能,从而导致了 V-Mo-Zn/Ti 催化剂脱硝效率的降低。此外,NO 吸附性能的下降,也会对催化剂的脱硝活性,产生一定的负面影响。

采用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液对负载 Zn 的催化剂进行清洗。表 2 列出了清洗前后催化剂的 XRF 分析数据,可以看出,酸洗对催化剂上的 Zn 具有明显的去除效果,去除效率 95% 以上。这是由于酸洗过程中,ZnO 与 H_2SO_4 反应,生成了水溶性良好的 ZnSO_4 。然而,由表 2 还可以看出,酸洗过程也导致了催化剂上 V_2O_5 和 MoO_3 含量的下降。因此,需要对清洗后的催化剂进行活性组分和助剂的补充后,才能继续使用。

表 2 不同催化剂的 XRF 分析结果
Table 2 XRF analysis results of different catalysts

催化剂	清洗前 / %			清洗后 / %			去除率 / %
	V_2O_5	MoO_3	ZnO	V_2O_5	MoO_3	ZnO	
ZN-2	1.60	2.53	0.29	1.49	2.31	0.01	96.55
ZN-3	1.59	2.51	0.70	1.52	2.35	0.03	95.71
ZN-4	1.58	2.52	1.42	1.47	2.2	0.06	95.77

3 结论

1) 向 V-Mo/Ti 催化剂上负载重金属元素 Zn,会导致催化剂比表面积和孔容的下降,当催化剂负载的 V : Zn 摩尔比为 1 : 1 时,比表面积、孔容由 $82.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.313 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降到 $59.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.231 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2) Zn 的添加还会造成 V-Mo/Ti 催化剂酸量的降低,还原性能的下降,以及催化剂对 NO 吸附性能的减弱,从而导致催化剂脱硝效率的降低,250 °C 时,催化剂脱硝效率由 80.19% 降低到 54.13%。

3) 采用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液清洗可以有效去除催化剂上负载的 Zn,去除效率 95% 以上。

参考文献

- [1] Chen C M, Gao Y, Liu S T, et al. Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39: 1347-1365.
- [2] Liu Z S, Yu F, Ma C H, et al. A critical review of recent progress and perspective in practical denitration application [J]. Catalysts, 2019, 9: 771-810.
- [3] Ning R L, Chen L, Li E W, et al. Applicability of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for the SCR denitrification of aluminum calcining flue gas [J]. Catalysts, 2019, 9: 220-231.
- [4] Zhao Li, Han Jian, Wu Yangwen, et al. Study on alkaline earth metal poisoning of vanadium-titanium based SCR denitration catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(3): 1419-1426.
(赵莉, 韩健, 吴洋文, 等. 钒钛基 SCR 脱硝催化剂碱土金属中毒 [J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1419-1426.)
- [5] Yao Yan, Wang Lele, Li Letian, et al. Arsenic deactivation of honeycomb SCR catalysts in coal-fired power plants [J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(10): 31-36.

- (姚燕,王乐乐,李乐田,等.燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂砷中毒分析[J].热力发电,2018,47(10):31-36.)
- [6] Castellino F, Rasmussen S B, Jensen A D, *et al.* Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83: 110-122.
- [7] Yu Y K, Wang J X, Chen J S, *et al.* Regeneration of commercial selective catalyst reduction catalysts deactivated by Pb and other inorganic elements [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47: 100-108.
- [8] Ali Z, Wu Y W, Wu Y, *et al.* Inhibition effects of Pb species on the V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A DFT supported experimental study [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525(30): 146582-146586.
- [9] Zhao Mengmeng, Chen Mengying, Zhang Pengju, *et al.* Catalytic effect of Ni component on supported V_2O_5 - WO_3 /NiO-TiO₂ denitration catalysts [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2019, 29(1): 42-49.
- (赵梦梦,陈梦寅,张鹏举,等.负载型 V_2O_5 - WO_3 /NiO-TiO₂ 脱硝催化剂上 Ni 组分的催化作用[J].粉末冶金工业,2019,29(1):42-49.)
- [10] Larsson A C, Einvall J, Andersson A, *et al.* Targeting by comparison with laboratory experiments the SCR catalyst deactivation process by potassium and zinc salts in a large-scale biomass combustion boiler [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 1398-1405.
- [11] Chao Jingdi, He Hong, Song Liyun, *et al.* Promotional effect of Pr-doping on the NH₃-SCR activity over the V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ catalyst [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(3): 523-530.
- (晁晶迪,何洪,宋丽云,等.Pr 掺杂对 V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 反应活性的影响[J].高等学校化学学报,2015,36(3):523-530.)
- [12] Guo R T, Lu C Z, Pan W G, *et al.* A comparative study of the poisoning effect of Zn and Pb on Ce/TiO₂ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 136-139.
- [13] Dong G J, Bai Y, Zhang Y F, *et al.* Effect of the $V^{4+}(3+)/V^{5+}$ ration on the denitration activity for V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(5): 3588-3596.
- [14] Guo R T, Wang Q S, Pan W G, *et al.* The poisoning effect of heavy metals doping on Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 407: 1-7.
- [15] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2020, 78(9): 1160-1166.
- [16] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction(SCR) of nitric oxide by ammonia I. Combined temperature programmed in situ FTIR and on-line mass spectroscopy studies [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1): 226-240.
- [17] 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]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1): 241-252.

编辑 杨冬梅

(上接第 29 页)

- (庄立军,杨锦铭.含钒酸钙废渣制备五氧化二钒研究[J].铁合金,2017(10):31-34.)
- [5] Zhang Yi. Clean production technology of sub molten salt and efficient utilization of resources [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- (张懿.亚熔盐清洁生产技术与资源高效利用[M].北京:化学工业出版社,2016.)
- [6] Yan Hong, Wang Shaona, Du Hao, *et al.* Reaction rules of carbonization-ammonium process producing vanadium oxide [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(9): 2023-2031.
- (闫红,王少娜,杜浩,等.钒酸钙碳化铵化生产钒氧化物的反应规律[J].中国有色金属学报,2016,26(9):2023-2031.)
- [7] Office of Panzhihua Resource Comprehensive Utilization. Collections of scientific research reports of Panzhihua resource comprehensive utilization(Third volume) [R]. 1985: 295-296.
- (攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编(第三卷下)[R].1985:295-296.)

编辑 杨冬梅