

# P 对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的性能影响研究

黄 力<sup>1</sup>, 王 虎<sup>1</sup>, 纵宇浩<sup>1</sup>, 常峥峰<sup>1</sup>, 高义博<sup>1</sup>, 李金珂<sup>1</sup>, 于 洋<sup>2</sup>

(1. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111; 2. 南京工程学院环境工程系, 江苏 南京 211167)

**摘 要:**为提升工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的活性, 采用浸渍法对其进行 P 改性。使用 XRD、N<sub>2</sub>-吸附脱附、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、UV-vis 等表征手段对催化剂的物化性质进行分析。随后, 在固定床微型反应器上测试了催化剂的脱硝活性。结果显示, 向 V-Mo/Ti 催化剂上负载 P 后, 催化剂的晶型和孔结构无明显变化。P 促进了催化剂上聚合钒的生成, 导致催化剂 (V<sup>3+</sup>+V<sup>4+</sup>)/V<sup>5+</sup> 比率、化学吸附氧含量的增加。煅烧温度的提升则会进一步促进这个增长趋势, 这对催化剂脱硝活性的提升有积极的影响。此外, P 的负载还会影响催化剂的酸性。当煅烧温度较低 (≤500 °C) 时, V-Mo-P/Ti 催化剂的酸量较高。继续升高煅烧温度, 催化剂上的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 增加, 导致其酸性下降。500 °C 煅烧制得的催化剂体现了优良的脱硝活性和抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能, 具有较好的工业应用前景。

**关键词:** V-Mo/Ti 催化剂; 脱硝; 改性剂; P; 煅烧温度

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0067-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.010

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
与作者  
聊科研

## Effect of P on catalytic performances of V-Mo/Ti denitration catalyst

Huang Li<sup>1</sup>, Wang Hu<sup>1</sup>, Zong Yuhao<sup>1</sup>, Chang Zhengfeng<sup>1</sup>, Gao Yibo<sup>1</sup>, Li Jinke<sup>1</sup>, Yu Yang<sup>2</sup>

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, Jiangsu, China; 2. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, Jiangsu, China)

**Abstract:** Industrial V-Mo/Ti denitration catalyst was modified by phosphorus (P) via impregnation method to enhance the catalytic performances. The catalyst was characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption and desorption, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and UV-vis. The denitration activities of the catalyst were tested on a fixed-bed micro-reactor. The results show that phosphorus has little impact on the crystallographic form and pore structure of the catalyst. The presence of P could increase the polymeric vanadate of the catalyst, leading to the increase of (V<sup>3+</sup>+V<sup>4+</sup>)/V<sup>5+</sup> ratio and chemisorbed oxygen. This tendency becomes more obvious with the increase of calcination temperature, which is beneficial to the improvement of denitration activities of the catalyst. Besides, the presence of P also affects the acidity of the catalyst. The V-Mo-P/Ti catalyst exhibits relatively higher acidity than that of the V-Mo/Ti catalyst at lower calcination temperatures (≤500 °C). However, high calcination temperature results in the increase of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the acidity of the catalyst decreases accordingly. The catalyst roasted at 500 °C exhibits the best catalytic activity and high resistance to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, possessing a promising perspective for industrial application.

**Key words:** V-Mo/Ti catalyst, denitration, modifier, phosphorus, calcination temperature

收稿日期: 2021-11-14

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20210001); 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: 黄力 (1986—), 男, 江苏南京人, 硕士, 高级工程师, 长期从事脱硝催化剂方面的研究工作, E-mail: stef0628@126.com。

## 0 引言

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是一种会造成平流层臭氧损耗、酸沉降、光化学烟雾等严重环境损伤的大气污染源。我国大气中 $\text{NO}_x$ 的主要来源为燃煤电厂排放的烟气,控制其排放量已成为治理大气环境的首要任务。目前,为实现 $\text{NO}_x$ 减排,国内燃煤电厂普遍采用了选择性催化还原(SCR)技术<sup>[1-3]</sup>。

SCR技术的核心为脱硝催化剂,按其结构不同又分为三种脱硝催化剂:蜂窝式、平板式和波纹板式。近年来,因其优异的抗堵灰性能、抗砷中毒性能,以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 为主要成分的平板式脱硝催化剂的市场份额不断提升<sup>[4]</sup>。然而,该催化剂仍然存在脱硝活性温度窗口较窄的缺点,当SCR装置入口烟气温度较低时,催化剂不能发挥良好的脱硝效果。为此,高效提升V-Mo/Ti脱硝催化剂的低温脱硝活性,已成为当今大气污染防治领域的研究热点之一。

通过添加助剂改性来提升脱硝催化剂活性是目前常见手段<sup>[5-7]</sup>。近期研究表明,向V-W/Ti脱硝催化剂中引入P元素,对催化剂的脱硝活性有显著影响。汪俊等<sup>[8]</sup>发现,1%的磷酸添加量可以增加V-W/Ti催化剂表面的酸位,同时增大催化剂的比表面积,催化剂在低温环境下的活性也会随之增加。Yan T等<sup>[9]</sup>的研究表明,向V-W/Ti催化剂上负载P后,催化剂的B酸、L酸位增加,脱硝活性增强。然而,目前关于P对V-Mo/Ti脱硝催化剂活性影响的研究报道较少。

笔者采用浸渍法,向工业V-Mo/Ti脱硝催化剂上负载P,通过在不同的温度下进行煅烧,制得一系列P改性V-Mo/Ti脱硝催化剂。随后使用固定床微型反应器,通过考察催化剂脱硝活性的变化,来研究煅烧温度对催化剂物理化学性质造成的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂制备

本试验所用的工业平板式脱硝催化剂产自于大唐南京环保科技有限责任公司,其 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 含量分别为1.8%和2.8%。将催化剂膏料从钢网上刮下后,研磨,过80~100目筛。随后,称取定量催化剂粉末,浸渍于磷酸水溶液(2.76 mol/L)中,放置在80℃水浴搅拌2h后,烘干,再在马弗炉中分别于400、450、500、550、600℃煅烧1.5h,制得不同温

度煅烧后的V-Mo-P/Ti脱硝催化剂。其中,以 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的质量计算,各催化剂中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的负载量均为1%。按煅烧温度从低到高的顺序,将各催化剂分别命名为P-400、P-450、P-500、P-550和P-600。

此外,制备一组对比样品。将工业平板式脱硝催化剂的膏料刮下后,分别在400、450、500、550、600℃煅烧1.5h,制得不同温度煅烧处理后的催化剂。

### 1.2 催化剂表征

XRD分析采用荷兰帕纳科公司X'Pert3 Powder型X射线粉末衍射仪进行测试。 $\text{N}_2$ -吸附脱附采用美国Micromeritics公司ASAP 2000型比表面积测定仪进行测试。XPS采用Thermo ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪进行测试。 $\text{H}_2$ -TPR采用美国Micromeritics公司AutoChem II 2920全自动化学吸附仪进行测试。UV-vis分析采用日本HITACHI公司U-3900H紫外分光光度计进行测试。 $\text{NH}_3$ -TPD采用美国Micromeritics公司的AutoChem II 2920全自动化学吸附仪上进行测试。FT-IR采用美国Thermo Scientific公司的Nicolet iS10型红外光谱仪进行测试。

### 1.3 催化剂评价

催化剂脱硝性能使用固定床微型评价装置进行测试。其催化剂装填量为0.15 mL。利用钢瓶混合气来模拟工业烟气,其混合气流量1 L/min、体积空速(单位时间内混合气体积流量与催化剂体积的比值) $\text{GHSV}=400\,000\text{ h}^{-1}$ 。混合气组成为:0.5% $\text{NH}_3$ 、0.5% $\text{NO}$ 、5% $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ ,其中 $\text{N}_2$ 为平衡气。随后采用美国Protea公司的AtmosFIR型烟气分析仪来分析反应前后的 $\text{NO}$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度。催化剂的脱硝效率按如下公式进行计算:

$$\text{脱硝效率}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}}}{[\text{NO}]_{\text{入口}}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

不同催化剂的XRD谱如图1所示。由图1可知,各催化剂均只显示锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 的特征衍射峰,无 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的衍射峰出现。结果表明,催化剂的制备过程对载体的晶型没有影响。并且, $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 均在载体上高度分散。

表1为不同催化剂的孔结构分析数据。V-Mo/Ti催化剂的比表面积和孔容相对较大,分别达到 $84.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.34\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。向催化剂中引入

P 后, 伴随煅烧温度的增加, 催化剂平均孔径随之增加, 而比表面积和孔容随之减小。这个现象说明, 催化剂上引入的 P 物种, 在一定程度上堵塞了催化剂的微孔。

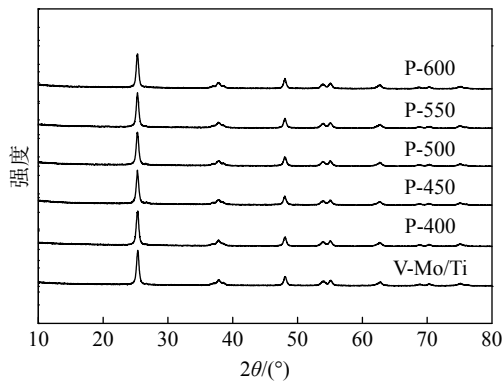


图 1 不同催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

采用 XPS 来分析催化剂上各元素价态, 其结果如图 2 所示, 相应的分析数据列于表 2 中。图 2(a) 为不同催化剂的 V 2p XPS 谱, 六种不同催化剂在结合能 517.2 eV、516.4 eV 和 515.4 eV 处的峰分别

归属于  $V^{5+}$ 、 $V^{4+}$  和  $V^{3+}$  的特征峰<sup>[10]</sup>。根据表 2, V-Mo/Ti 催化剂的  $(V^{3+}+V^{4+})/V^{5+}$  比率为 0.82。含 P 催化剂的  $(V^{3+}+V^{4+})/V^{5+}$  比率相对较高, 且随着煅烧温度的增加, 催化剂的  $(V^{3+}+V^{4+})/V^{5+}$  比率逐步增大。P-600 催化剂的  $(V^{3+}+V^{4+})/V^{5+}$  比率达到 1.04。根据文献报道可知, 单体钒以高氧化态 (5+) 为主要存在形式, 而聚合钒则主要以低氧化态 (3+、4+) 为形式存在<sup>[11]</sup>。由此可以推断, 向 V-Mo/Ti 催化剂上负载 P 后, 随着煅烧温度的增加, 催化剂上  $VO_x$  物种的结构有所改变。

表 1 不同催化剂的孔结构分析数据

Table 1 Analysis results of pore structure of different catalysts

| 催化剂     | 比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | 孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | 平均孔径/nm |
|---------|-----------------------------|----------------------------|---------|
| V-Mo/Ti | 84.8                        | 0.34                       | 15.2    |
| P-400   | 82.6                        | 0.32                       | 15.4    |
| P-450   | 81.4                        | 0.31                       | 15.6    |
| P-500   | 81.1                        | 0.30                       | 15.7    |
| P-550   | 80.7                        | 0.28                       | 16.1    |
| P-600   | 80.1                        | 0.25                       | 16.5    |

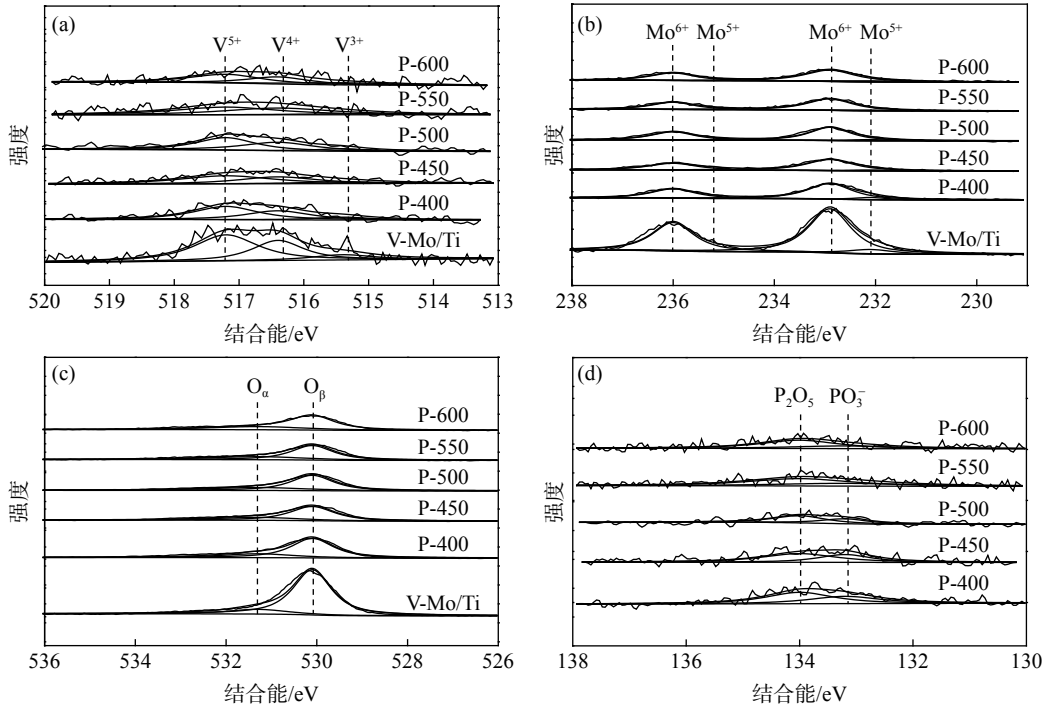


图 2 不同催化剂的 V 2p (a)、Mo 3d (b)、O 1s (c) 和 P 2p (d) XPS 谱图

Fig. 2 XPS of V 2p (a), Mo 3d (b), O 1s (c) and P 2p (d) of different catalysts

图 2(b) 为不同催化剂的 Mo3d XPS 谱, 图中 236 eV 和 232.9 eV 处的峰对应为  $Mo^{6+}$  的特征峰, 235.2 eV 和 232.1 eV 处的峰归属  $Mo^{5+}$ <sup>[12]</sup>。表 2 中

的数据显示, 六种催化剂的  $Mo^{6+}/(Mo^{5+}+Mo^{6+})$  比率均接近 1, 说明催化剂中的 Mo 元素主要以 +6 价存在。此外, 对比 V-Mo/Ti 催化剂, 含 P 催化剂的

$\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+}+\text{Mo}^{6+})$  比率随着煅烧温度的增加而略有降低。这个现象归因于部分  $\text{MoO}_3$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  发生反应, 生成了低价态的 Mo 物种<sup>[13]</sup>。

图 2(c) 为不同催化剂的 O 1s XPS 谱。各催化剂的 O 1s 谱峰经拟合后分为 2 个峰, 分别为位于 531.1 eV 处的化学吸附氧 ( $\text{O}_a$ ), 以及位于 530.1 eV 处的晶格氧 ( $\text{O}_b$ )。普遍认为,  $\text{O}_a$  是一种活泼氧类, 可以将 NO 氧化为  $\text{NO}_2$ , 促进“快速 SCR 反应” ( $2\text{NH}_3+\text{NO}+\text{NO}_2=2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$ ) 的进行<sup>[14-15]</sup>。根据表 2 中的数据, 含 P 催化剂的  $\text{O}_a/(\text{O}_a+\text{O}_b)$  比率较高, 增加煅烧温度, 催化剂的  $\text{O}_a/(\text{O}_a+\text{O}_b)$  比率进一步增加。这个趋势与催化剂的  $(\text{V}^{3+}+\text{V}^{4+})/\text{V}^{5+}$  比率变化是正相关的, 根据我们之前的研究<sup>[16]</sup>, 可以认为, 含 P 催化剂中  $\text{O}_a$  的增加, 是由于催化剂上聚合钒含量的增加所导致的。

图 2(d) 为不同催化剂的 P 2pXPS 谱。各催化剂在结合能 134 eV 和 133.2 eV 处的峰分别对应催化剂上的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{PO}_3^{-}$ <sup>[17]</sup>。由表 2 可知, P-400、P-450、P-500、P-550 和 P-600 催化剂的  $\text{PO}_3^{-}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{PO}_3^{-})$  比率分别为 0.40、0.39、0.38、0.33 和 0.31。即增加煅烧温度, 催化剂中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量也随之增加。这可能会对催化剂的脱硝活性产生一定的影响。

表 2 不同催化剂的 XPS 分析数据  
Table 2 XPS analysis data of different catalysts

| 催化剂     | $(\text{V}^{3+}+\text{V}^{4+})/\text{V}^{5+}$ | $\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+}+\text{Mo}^{6+})$ | $\text{O}_a/(\text{O}_a+\text{O}_b)$ | $\text{PO}_3^{-}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{PO}_3^{-})$ |
|---------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| V-Mo/Ti | 0.82                                          | 0.93                                             | 0.14                                 |                                                          |
| P-400   | 0.86                                          | 0.92                                             | 0.25                                 | 0.40                                                     |
| P-450   | 0.91                                          | 0.91                                             | 0.28                                 | 0.39                                                     |
| P-500   | 0.99                                          | 0.90                                             | 0.31                                 | 0.38                                                     |
| P-550   | 1.02                                          | 0.89                                             | 0.33                                 | 0.33                                                     |
| P-600   | 1.04                                          | 0.88                                             | 0.35                                 | 0.31                                                     |

不同催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱如图 3 所示。V-Mo/Ti 催化剂在 350 ~ 500 °C 出现  $\text{H}_2$  还原峰, 归属于催化剂上  $\text{VO}_x$  和  $\text{MoO}_x$  物种的还原<sup>[6]</sup>。由图 3 可知, 含 P 催化剂的  $\text{H}_2$  还原峰峰顶温度均高于 V-Mo/Ti 催化剂, 随着煅烧温度的进一步提升, 催化剂的  $\text{H}_2$  还原峰峰顶温度随之向高温方向移动。经计算, V-Mo/Ti、P-400、P-450、P-500、P-550 和 P-600 催化剂的耗氢量分别为 172.6、168.2、166.6、163.8、151.4、122.4  $\mu\text{mol/g}$ 。为解释这一现象, 需要说明的是, 钒钛系催化剂中的  $\text{VO}_x$  物种有三种形态: 单体钒、聚合钒和晶体钒。当催化剂中  $\text{V}_2\text{O}_5$  含量较

低时,  $\text{VO}_x$  物种主要以单体钒和聚合钒的形态存在。由于单体钒的还原难度低于聚合钒<sup>[18]</sup>, 结合 XPS 的分析结果, 可以推断, P 促进了催化剂上  $\text{VO}_x$  物种的聚合, 增加了催化剂的  $(\text{V}^{3+}+\text{V}^{4+})/\text{V}^{5+}$  比率, 增加了催化剂的还原难度。提高煅烧温度, 这个趋势更加明显。

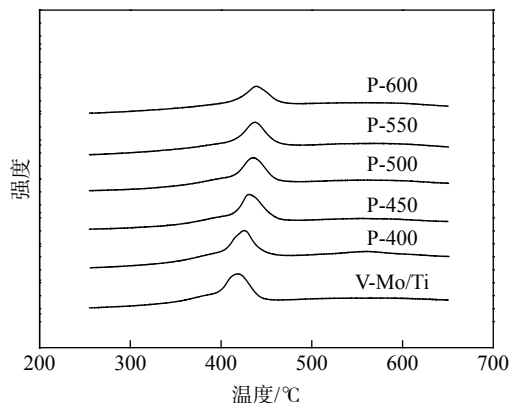


图 3 不同催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱  
Fig. 3  $\text{H}_2$ -TPR spectra of different catalysts

为验证上述推断, 针对不同催化剂进行了 UV-vis 分析, 结果如图 4 所示。通常认为, 随着钒钛系脱硝催化剂中  $\text{VO}_x$  物种的聚合程度提高, 催化剂的紫外吸收边波长不断增大<sup>[19]</sup>。由图 4 可知, V-Mo/Ti ~ P-600 催化剂的紫外吸收边波长由 418 nm 逐步增大至 442 nm, 说明催化剂中聚合钒的含量逐渐增加。这个现象与 XPS、 $\text{H}_2$ -TPR 的分析是吻合的。

酸性也是影响催化剂脱硝性能的重要因素。为此, 对六种催化剂进行了  $\text{NH}_3$ -TPD 分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可得, 不同催化剂均在 225 ~ 475 °C 出现  $\text{NH}_3$  脱附峰。经计算, V-Mo/Ti 催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附量为 171.0  $\mu\text{mol/g}$ , P-400 ~ P-600 催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附量则分别为 199.9、207.0、195.3、159.9、125.7  $\mu\text{mol/g}$ 。即当煅烧温度  $\leq 450$  °C 时, 含 P 催化剂的酸量较 V-Mo/Ti 催化剂高, 且随煅烧温度的增加, 酸量有所增加。当煅烧温度达到 500 °C, 催化剂的酸量开始下降。继续增加煅烧温度, 催化剂的酸量进一步减少。我们认为, 对于含 P 催化剂, 三种因素影响了催化剂的酸性。① P 的引入促进了聚合钒的增加, 进而增加了催化剂的酸量<sup>[16, 18]</sup>。② 含 P 催化剂上的  $\text{PO}_3^{-}$  的存在会为催化剂提供一定量的酸位<sup>[19]</sup>。③ 含 P 催化剂上的  $\text{P}_2\text{O}_5$  会覆盖催化剂上的部分酸位<sup>[20-22]</sup>。当负载 P 以后的煅烧温度较低时 ( $\leq 500$  °C), 催化剂上  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量较低, 催化剂的酸量较 V-Mo/Ti 催化剂高。当煅烧温度提升至 500 °C 以上, 催化剂上  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量增加, 导致其酸量减少。



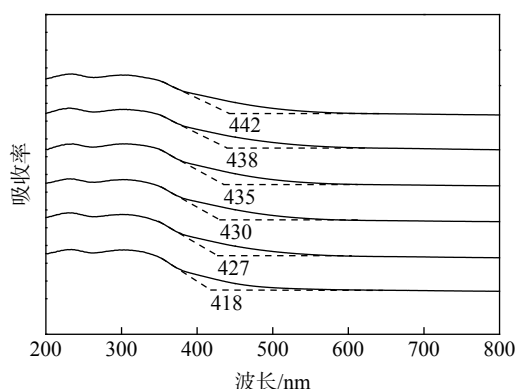


图 4 不同催化剂的 UV-vis 谱

Fig. 4 UV-vis spectra of different catalysts

六种催化剂的脱硝性能见图 6。为考察负载 P 以后不同的煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响, 首先进行对比试验, 将 V-Mo/Ti 催化剂分别在 400 ~ 600 °C 下煅烧 1.5 h, 并测试各催化剂的脱硝效率, 结果如图 6(a) 所示。可以看出, 六种催化剂的脱硝性能存在微小差异, 说明对 V-Mo/Ti 催化剂进行二次煅烧, 不会导致催化剂脱硝性能的明显变化。图 6(b) 对比了含 P 催化剂与 V-Mo/Ti 催化剂的脱硝效率。由图 6 可知, 含 P 催化剂的脱硝效率优于 V-Mo/Ti 催化剂。当煅烧温度位于 400 ~ 500 °C 区间内时, 煅烧温度的增加, 带来了催化剂脱硝效率的提升。而当煅烧温度高于 500 °C, 催化剂的脱硝效率开始出现下降。六种催化剂中, P-500

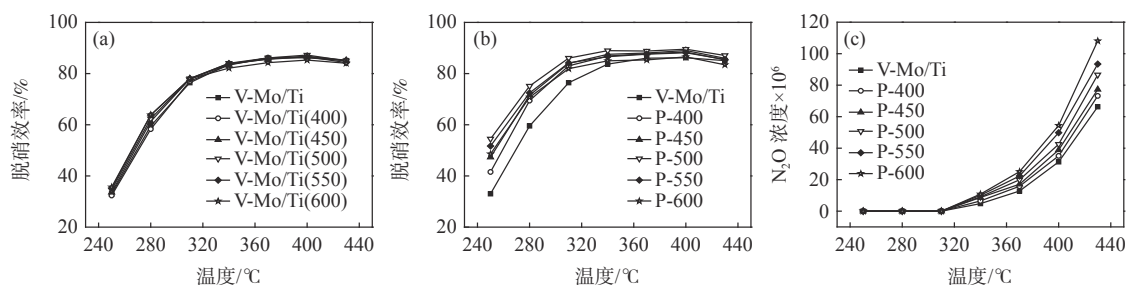
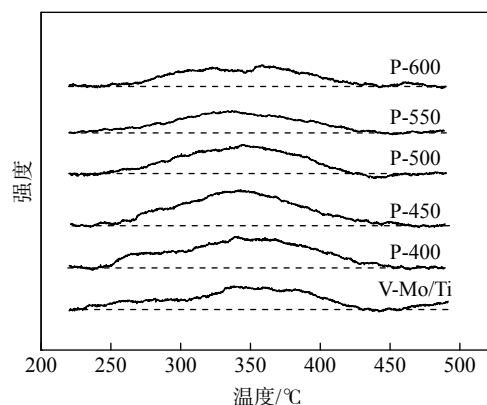
图 6 不同煅烧温度 V-Mo/Ti 催化剂的脱硝效率 (a)、不同煅烧温度 V-Mo-P/Ti 催化剂的脱硝效率 (b) 和 N<sub>2</sub>O 生成量 (c)Fig. 6 Denitration efficiency of V-Mo/Ti catalysts calcinated at different temperatures (a), denitration efficiency (b) and N<sub>2</sub>O concentration (c) of V-Mo-P/Ti catalysts calcinated at different temperatures

图 6(c) 为不同催化剂在脱硝反应过程中的 N<sub>2</sub>O 生成量。当反应温度 > 340 °C 时, N<sub>2</sub>O 开始生成。V-Mo/Ti 催化剂的 N<sub>2</sub>O 生成量相对较少, 反应温度为 430 °C 时对应的 N<sub>2</sub>O 生成量(质量分数)为  $66.3 \times 10^{-6}$ 。负载 P 以后, 随着煅烧温度的增加, 反应过程中催化剂的 N<sub>2</sub>O 生成量也随之增加。当反应温度为 430 °C 时, P-600 催化剂的 N<sub>2</sub>O 生成量增加至  $108.1 \times 10^{-6}$ 。这个现象与含 P 催化剂上增加的聚合钒有关, 因为聚合钒是脱硝反应过程中 N<sub>2</sub>O 生成

催化剂的脱硝效率最为优异。相比 V-Mo/Ti 催化剂, P-500 催化剂的 T80(脱硝效率 > 80% 的温度区间) 向低温方向的拓展约 30 °C。根据前人的研究<sup>[23]</sup>, 聚合钒较单体钒具有更高的脱硝活性。通过控制钒钛基催化剂上的聚合钒含量在合适的范围内, 有助于提升催化剂低温脱硝活性<sup>[18, 24]</sup>。并且, V-Mo-P/Ti 催化剂上较高的 O<sub>a</sub> 含量, 也会在一定程度上给催化剂的脱硝活性带来提升。因此可知, 含 P 催化剂的脱硝活性, 尤其是低温脱硝活性优于 V-Mo/Ti 催化剂。然而, 当煅烧温度提升至 500 °C 以上时, 催化剂的酸性开始降低, 因此导致催化剂的脱硝活性下降。

图 5 不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱Fig. 5 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of different catalysts

的主要因素<sup>[25]</sup>。

试验进一步考察了 P-500 催化剂的抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能, 其结果如图 7 所示。首先, 将催化剂置于 250 °C 下运行。2 h 后, 向模拟烟气中注入质量分数  $400 \times 10^{-6}$  的 SO<sub>2</sub> 和 5% H<sub>2</sub>O, 催化剂的脱硝效率开始下降。随着运行时间增至 10 h, 催化剂的脱硝效率降低到 33.7%。随后, 将反应温度提升至 310 °C, 催化剂的脱硝效率随之提升到 72% 左右。当运行时间增加至 18 h, 继续提升反应温度至 370 °C,

催化剂的脱硝效率提高至 80% 附近。继续运行 8 h 后, 切断模拟烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的注入, 催化剂的脱硝效率恢复到约 89%。对比图 6(b) 和图 7 中的数据, 可以看出, 随着反应温度的提高, 烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  对催化剂脱硝效率的负面影响逐步下降, 可能的原因是低温运行时, 催化剂表面会附着一定量的硫酸氢铵。P-500 催化剂在含  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  气氛下连续运行 24 h, 在停止  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  注入后, 催化剂的脱硝效率可以恢复到新鲜催化剂的水平, 说明该催化剂具备较好的抗  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  性能。

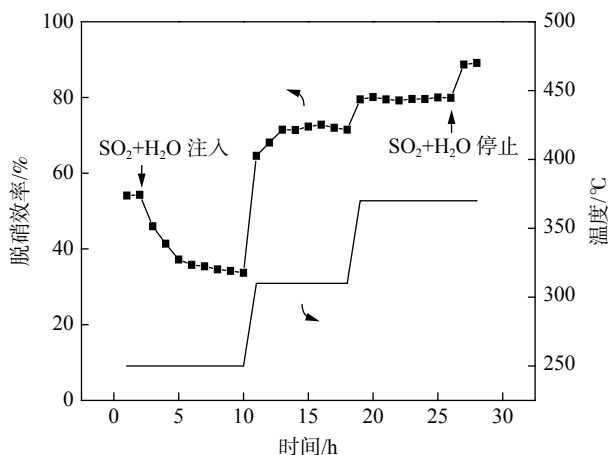


图 7 P-500 催化剂的抗  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  性能  
Fig. 7 Resistance of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  of P-500 catalyst

试验对反应前后的 P-500 催化剂进行 FT-IR 分析, 其结果如图 8 所示。图 8 中, 两种催化剂均出现 4 个红外吸收峰, 其中,  $545\text{ cm}^{-1}$  处的峰为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征峰<sup>[26]</sup>。 $1\,058\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{V}=\text{O}$  的不对称伸缩振动峰,  $1\,634\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  分别为水的弯曲振动和伸缩振动峰<sup>[27-28]</sup>。两种催化剂的红外谱图基本一致, 说明反应后的 P-500 催化剂与新鲜催化

剂相比, 表面没有硫酸盐生成, 催化剂的结构没有出现明显变化。

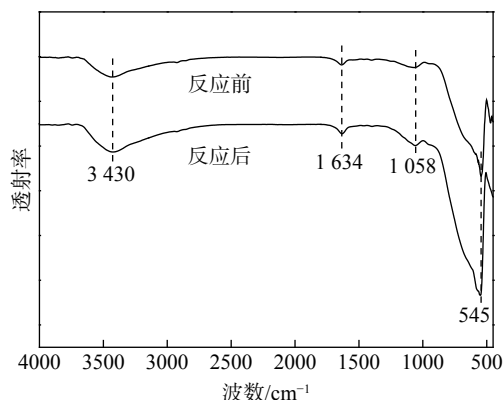


图 8 反应前后 P-500 催化剂的红外光谱  
Fig. 8 FT-IR spectra of P-500 catalyst before and after reaction

### 3 结论

1) P 的负载对催化剂的晶型和孔道结构影响不大。P 会促进 V-Mo/Ti 催化剂上聚合钒的生成, 从而增加催化剂的  $(\text{V}^{3+}+\text{V}^{4+})/\text{V}^{5+}$  比率以及其化学吸附氧含量。并且, 随着煅烧温度的增加, 这个趋势更加明显。

2) 负载 P 以后, 催化剂的酸性也受到影。较低的煅烧温度下 ( $\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), V-Mo-P/Ti 催化剂的酸量高于 V-Mo/Ti 催化剂。继续提高煅烧温度, 催化剂上的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量增加, 导致催化剂的酸性下降。

3) V-Mo-P/Ti 催化剂相比于 V-Mo/Ti 催化剂, 其脱硝活性更好。在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  下煅烧所制得的 P-500 催化剂, 体现了最佳的脱硝活性, 在烟气温度  $310\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内, 催化剂的脱硝效率在 85% 以上。同时, 该催化剂也具备较高的抗  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  性能。

### 参考文献

- [1] Shen Yuesong, Zhu Shemin, Shen Xiaodong. Research process on catalytic materials for selective catalytic reduction of nitrogen oxides[J]. Materials China, 2019, 38(12): 1125-1134.  
(沈岳松, 祝社民, 沈晓冬. 选择性催化还原脱硝催化材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(12): 1125-1134.)
- [2] Tang Changjin, Sun Jingfang, Dong Lin. Recent process on elimination of  $\text{NO}_x$  from flue gas via SCR technology under ultra-low temperature ( $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [J]. CIESC Journal, 2020, 71(11): 4873-4884.  
(汤常金, 孙敬方, 董林. 超低温 ( $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) SCR 脱硝技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(11): 4873-4884.)
- [3] Chen Huanzhe, He Haixia, Wan Yameng, et al. Research process of coal-fired flue gas denitrification technology[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(5): 1146-1155.  
(陈欢哲, 何海霞, 万亚萌, 等. 燃煤烟气脱硝技术研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1146-1155.)
- [4] Huang Li, Zong Yuhao, Wang Hu, et al. Effect of neodymium addition on the plate-type  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst for selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(2): 475-482.
- [5] Chao Jingdi, He Hong, Song Liyun, et al. Promotional effect of Pr-doping on the  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity over the  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  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  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2015,

- 36(3): 523–530.)
- [6] Huang Li, Wang Hu, Zong Yuhao, *et al.* Influence of yttrium on denitrification performance of  $V_2O_5$ - $MoO_3$ /TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(3): 162–166.  
(黄力, 王虎, 纵宇浩, 等. Y改性对 $V_2O_5$ - $MoO_3$ /TiO<sub>2</sub>催化剂脱硝性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(3): 162–166.)
- [7] Wu Yanxia, Liang Hailong, Chen Xin, *et al.* Effect of ZrO<sub>2</sub> doping on denitrification performance of  $V_2O_5$ - $MoO_3$ /TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(5): 107–119.  
(吴彦霞, 梁海龙, 陈鑫, 等. ZrO<sub>2</sub>掺杂对 $V_2O_5$ - $MoO_3$ /TiO<sub>2</sub>催化剂脱硝性能的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 107–119.)
- [8] Wang Jun, Wu Xianghao, Zhou Feixiang, *et al.* Modification of V-W/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR on low power load of power plant[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(8): 2244–2250.  
(汪俊, 吴相浩, 周飞翔, 等. 电厂低负荷下V-W/TiO<sub>2</sub>基NH<sub>3</sub>-SCR催化剂的低温改性[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2244–2250.)
- [9] Yan Tao, Liu Qi, Wang Shihao, *et al.* Promoter rather than inhibitor: Phosphorus incorporation accelerates the activity of  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(4): 2747–2753.
- [10] Guo Xiaoyu, Calvin Bartholomew, William Hecker, *et al.* Effects of sulfate species on  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> SCR catalysts in coal and biomass-fired systems[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2009, 92(1–2): 30–40.
- [11] Broclawik E, Góra A, Najbar M. The role of tungsten in formation of active sites for NO SCR on the V-W-O catalyst surface-Quantum chemical modeling(DFT)[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2001, 166(1): 31–38.
- [12] Al-Kandari H, Al-Kharafi F, Al-Awadia N, *et al.* The catalytic active sites in partially reduced MoO<sub>3</sub> for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane[J]. Applied Catalysis A:General, 2005, 295(1): 1–10.
- [13] Wang Penglu, Gao Shan, Wang Haiqiang, *et al.* Enhanced dual resistance to alkali metal and phosphate poisoning: Mo modifying vanadium-titanate nanotubes SCR catalyst[J]. Applied Catalysis A:General, 2018, 561(1): 68–77.
- [14] Yao Jia, Liu Shaoguang, Lin Wensong, *et al.* Study on performance of Ce-Cr-Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts in CO-SCR[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(5): 123–127.  
(姚佳, 刘少光, 林文松, 等. Ce-Cr-Ni/TiO<sub>2</sub>催化剂的CO-SCR性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 123–127.)
- [15] Shawn D Lin, Andreea C Gluhoi, Bernard E Nieuwenhuys. Ammonia oxidation over Au/MO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-activity, selectivity and FTIR measurements[J]. Catalysis Today, 2004, 90(1–2): 3–14.
- [16] Huang Li, Zong Yuhao, Wang Hu, *et al.* Influence of calcination temperature on the plate-type  $V_2O_5$ - $MoO_3$ /TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 124(2): 603–617.
- [17] Li Mingyuan, Guo Ruitang, Hu Changxing, *et al.* The enhanced resistance to K deactivation of Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR reaction by the modification with P[J]. Applied Surface Science, 2018, 436(1): 814–822.
- [18] Dong Guojun, Zhang Yufeng, Zhao Yuan, *et al.* Effect of the pH value of precursor solution on the catalytic performance of  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in the low temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(12): 1455–1463.
- [19] Tang Fushun, Xu Bolian, Shi Haihua, *et al.* The poisoning effect of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions doped on the  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2010, 94(1–2): 71–76.
- [20] Ki Bok Nam, Jong Hyeon Yeo, Sung Chang Hong. Study of the phosphorus deactivation effect and resistance of vanadium-based catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(41): 18930–18941.
- [21] Li Xiang, Li Junhua, He Xv, *et al.* Poisoning mechanism and regeneration process of the denitration catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2015, 34(12): 4129–4138.  
(李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4129–4138.)
- [22] Castellino F, Rasmuss S B, Jense A D, *et al.* Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2008, 83(1–2): 110–122.
- [23] Gregory T Went, Li-Jen Leu, Richard R Rosin, *et al.* The effects of structure on the catalytic activity and selectivity of  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> for the reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Catalysis, 1992, 134(2): 492–505.
- [24] Dong Guojun, Bai Yang, Zhang Yufeng, *et al.* Effect of the V<sup>4+(3+)</sup>/V<sup>5+</sup> ratio on the denitration activity for  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 5(39): 3588–3596.
- [25] Juan Antonio Martín, Malcolm Yates, Pedro Ávila, *et al.* Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2007, 70(1): 330–334.
- [26] Yang Jie, Li Xia, Du Hongwei, *et al.* Preparation and characterization of low-temperature La/Ce doped manganese-based denitration catalyst[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(3): 41–45.  
(杨洁, 李侠, 杜红伟, 等. 低温La/Ce掺杂锰基脱硝催化剂的制备及表征[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(3): 41–45.)
- [27] Jia Yong, Zhou Jun, Bai Jiachuan, *et al.* Hybrid regeneration of selective catalytic reduction denitration catalyst poisoned by arsenic and potassium[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(7): 1025–1032.  
(贾勇, 周军, 柏家串, 等. 砷、钾复合中毒选择性催化还原脱硝催化剂的再生[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 1025–1032.)
- [28] Huang Zhanggen, Zhu Zhenping, Liu Zhenyu, *et al.* Formation and reaction of ammonium sulfate salts on  $V_2O_5$ /AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures[J]. Journal of Catalysis, 2003, 214(2): 213–219.