

Ce 对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂抗 K 中毒性能的影响研究

黄 力¹, 岳彦伟¹, 纵宇浩¹, 王 虎¹, 李金珂¹, 高义博¹, 韩 沛^{2*}

(1. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111; 2. 内蒙古科技大学分析测试中心, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:为增强工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的抗 K 中毒性能, 对其进行 Ce 改性。采用 XRD、SEM、N₂-吸附脱附、H₂-TPR、XPS、NH₃-TPD、NH₃-DRIFTS 等表征手段, 分析了催化剂的物理性质和化学性质。使用固定床微型反应器, 研究了 Ce 对 V-Mo/Ti 催化剂脱硝性能、抗 K 中毒性能的影响。结果显示: Ce 的引入, 增加了 V-Mo/Ti 催化剂的脱硝活性。同时, 减轻了 V-Mo/Ti 催化剂因 K 中毒所引起的比表面积、还原性能、O_α/(O_α+O_β) 比率、酸性的下降。V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的脱硝活性明显优于 V-Mo-K/Ti 催化剂, 即 Ce 有效增强了 V-Mo/Ti 催化剂的抗 K 中毒性能。

关键词:V-Mo/Ti 脱硝催化剂; 抗 K 中毒性能; Ce 改性; 比表面积

中图分类号:TQ426, X511

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)05-0052-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Investigation of the effect of Ce on the K resistance of V-Mo/Ti de-NO_x catalyst

Huang Li¹, Yue Yanwei¹, Zong Yuhao¹, Wang Hu¹, Li Jinke¹, Gao Yibo¹, Han Pei^{2*}

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, Jiangsu, China; 2. Instrumental Analysis Center, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Industrial V-Mo/Ti catalyst for denitrification was modified by Ce in order to enhance its resistance to K. XRD, SEM, N₂-adsorption/desorption, H₂-TPR, XPS, NH₃-TPD, and NH₃-DRIFTS analyses were used to characterize the physiochemical properties of the different catalysts. Subsequently, the influence of Ce on the catalytic performance and K resistance of V-Mo/Ti catalyst was studied by a fix-bed micro-reactor. The results show that the presence of Ce can enhance the catalytic activity of V-Mo/Ti catalyst, and effectively reduce the negative impact of K on the BET surface area, reducibility, O_α/(O_α+O_β) ratio, and acidity of V-Mo/Ti catalyst. The catalytic activity of V-Mo-Ce-K/Ti catalyst is higher than that of the V-Mo-K/Ti catalyst. In other words, Ce enhances the K resistance of V-Mo/Ti catalyst.

Key words: V-Mo/Ti de-NO_x catalyst, K resistance, modified by Ce, specific surface area

0 引言

我国 1999 年引入选择性催化还原 (SCR) 技术,

用于燃煤电厂的烟气治理。发展至今, SCR 技术已在我国燃煤电厂普及应用, 助力燃煤电厂的超低排放改造基本完成^[1]。2018 年开始, 我国钢铁、水泥、

收稿日期: 2022-04-14

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20210001)。

作者简介: 黄力, 1986 年出生, 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 高级工程师, 长期从事脱硝催化剂方面的研究工作, E-mail: huangli@dtcg.com.cn; * 通讯作者: 韩沛, 1981 年出生, 男, 内蒙古包头人, 博士, 讲师, E-mail: solidking@163.com。

玻璃等非电行业成为大气污染治理的新重心。其中,钢铁行业超低排放改造进展显著,目前已有不少钢铁企业的烧结机采用 SCR 技术进行脱硝^[2]。

钒钛系脱硝催化剂 (V_2O_5 - WO_3 /TiO₂、 V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂) 是工业化程度最高的 SCR 脱硝催化剂。在实际工况下,催化剂的活性会受烟气飞灰中有毒元素的影响而逐步下降。已有的研究表明,飞灰中的碱金属 K、Na^[3],碱土金属 Ca、Mg^[4],重金属 Pb^[5],以及一些其他元素如 As^[6]、Se^[7]等,都会导致催化剂的失活。其中,碱金属的毒化作用最大。对于钢铁企业烧结机而言,受铁矿粉、溶剂、燃料等因素的影响,烧结机机头烟气飞灰中的碱金属含量较高,且 K₂O 的含量(约 20%)要高于 Na₂O 的含量(约 4%)^[8-9]。在实际烧结机脱硝项目中,部分失活脱硝催化剂上的 K₂O 含量可达 2%^[9-10]。研究表明,K 对钒钛系脱硝催化剂的毒化作用要高于 Na,会导致催化剂还原性能、酸性的下降,化学吸附氧含量的减少等,造成催化剂脱硝活性的降低^[11]。综上,为进一步推广 SCR 技术在钢铁行业应用,提升脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能,尤其是抗 K 中毒性能,势在必行。

添加助剂是增强催化剂抗碱金属中毒性能的有效手段之一。Kang 等采用共沉淀法向 CeTiO_x 脱硝催化剂中引入 Fe³⁺和 Zr⁴⁺,发现催化剂的抗 K 中毒性能得到了增强^[12]。我们之前的研究发现,对 V-Mo/Ti 催化剂进行 P 改性,可以有效提高其抗 Na 中毒性能^[13]。稀土元素 Ce 是钒钛基脱硝催化剂的常见助剂,可提升催化剂的协同汞氧化性能^[14],增强催化剂的抗 SO₂、H₂O 性能^[15]。但将 Ce 用于提高 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的抗碱金属性能,目前文献报道较少。

笔者采用浸渍法,分别制备了 V-Mo/Ti 和 V-Mo-Ce/Ti 脱硝催化剂小试样品,并采用模拟中毒法,向 V-Mo/Ti 和 V-Mo-Ce/Ti 催化剂上引入 1% 的 K₂O,研究了 Ce 对 V-Mo/Ti 催化剂物理化学性质的影响。随后,在固定床微型反应评价装置上对比了不同催化剂的脱硝活性,旨在明确 Ce 对 V-Mo/Ti 催化剂抗 K 中毒性能的提升作用,为脱硝催化剂在钢铁行业的普及和稳定运行提供技术路径。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

V-Mo/Ti 催化剂:称取 TiO₂,倒入三颈烧瓶中,加入偏钒酸铵、七钨酸铵的柠檬酸水溶液,80 ℃ 水

浴搅拌 2 h 后,烘干过夜,再于 550 ℃ 煅烧 2 h,制得催化剂。

V-Mo-Ce/Ti 催化剂:称取 TiO₂,倒入三颈烧瓶中,加入偏钒酸铵、七钨酸铵和硝酸铈的柠檬酸水溶液,80 ℃ 水浴搅拌 2 h 后,烘干过夜,再于 550 ℃ 煅烧 2 h,制得催化剂。

上述催化剂中, V₂O₅、MoO₃ 的质量分数分别为 1.5%、3%。V-Mo-Ce/Ti 催化剂中 CeO₂ 的质量分数为 6%。

K 中毒催化剂:将 V-Mo/Ti、V-Mo-Ce/Ti 两种脱硝催化剂研磨、过筛,分别称取一定量的催化剂粉末,置于三颈烧瓶中,倒入硝酸钾的水溶液,80 ℃ 水浴搅拌 2 h 后,烘干过夜,再于 550 ℃ 煅烧 2 h,制得催化剂。两种催化剂中, K₂O 的质量分数均为 1%。分别记为 V-Mo-K/Ti 和 V-Mo-Ce-K/Ti。

1.2 催化剂表征

XRD 分析在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪上进行。SEM 分析在美国 FEI 公司的 Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜上进行。粒径分析在日本 HORIBA 公司的 LA-950V2 型激光粒度仪上进行。孔结构分析在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2000 型比表面积测定仪上进行。H₂-TPR 分析在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上进行。XPS 测试在美国 Thermo 公司的 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪上进行。NH₃-TPD 分析在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上进行。NH₃-DRIFTS 测试在美国 Thermo 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。

1.3 催化剂评价

将催化剂破碎,过 10~20 目(1 700~830 μm)筛,量取 0.5 mL 催化剂颗粒,装填在固定床微型反应评价装置中。试验过程中的烟气采用钢瓶混合气,总流量 1 L/min,混合气含 0.05%(体积分数,下同)的 NH₃,0.05% 的 NO,5% 的 O₂,N₂ 为平衡气。反应前后的 NO 和 NO₂ 浓度使用奥地利 Madur 公司的 GA-21 plus 型烟气分析仪分析。按如下公式计算催化剂的脱硝效率:

$$\text{脱硝效率}\eta(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NO}_2]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}} - [\text{NO}_2]_{\text{出口}}}{[\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NO}_2]_{\text{入口}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

不同催化剂的 XRD 谱如图 1 所示。图中,新鲜催化剂和 K 中毒催化剂均只出现了锐钛矿型 TiO_2 的 X 射线特征衍射峰,无 V、Mo、Ce、K 元素相应氧化物的 X 射线衍射峰出现,说明上述金属氧化物在 TiO_2 载体上均匀分散。与 V-Mo/Ti 催化剂相比, V-Mo-Ce/Ti 催化剂的 X 射线衍射峰峰强略低。姚瑞等^[16]在制备 Ce 掺杂 Mn-Co/TiO₂ 催化剂时也发现了相似的现象,并认为这是由于 Ce 与 TiO_2 间的相互作用降低了 TiO_2 的结晶度。

图 2 为不同催化剂的 SEM 形貌。四种催化剂的 SEM 形貌均显示为不规则的颗粒,尺寸在 1 ~

3 μm ,说明金属氧化物的负载对催化剂的形貌不会产生明显影响。

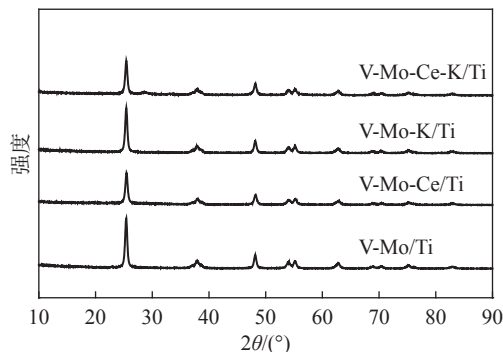
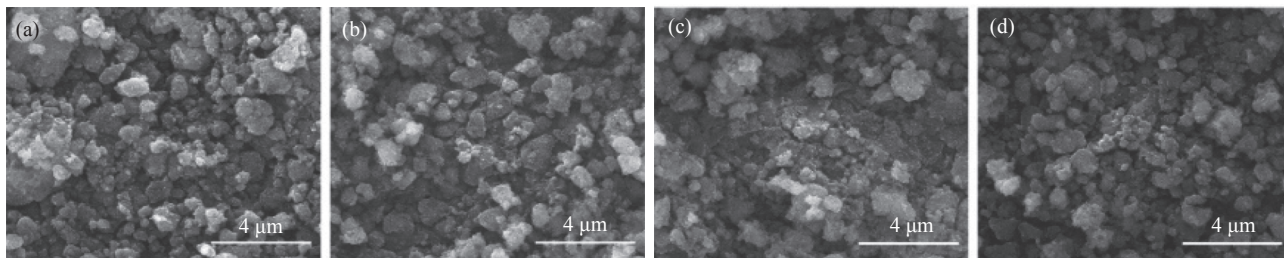


图 1 不同催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts



(a) V-Mo/Ti; (b) V-Mo-Ce/Ti; (c) V-Mo-K/Ti; (d) V-Mo-Ce-K/Ti

图 2 不同催化剂的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM profiles of different catalysts

表 1 列出了不同催化剂的粒径分析数据。四种催化剂的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别在 0.8 nm、0.95 nm 和 1.15 nm 附近,数据差异不大,说明金属氧化物的负载对催化剂晶粒大小的影响不大。

表 1 不同催化剂的粒径分析数据

Table 1 Distribution of particle size of different catalysts

催化剂	D_{10}/nm	D_{50}/nm	D_{90}/nm
V-Mo/Ti	0.78	0.95	1.13
V-Mo-Ce/Ti	0.77	0.93	1.12
V-Mo-K/Ti	0.81	0.99	1.20
V-Mo-Ce-K/Ti	0.79	0.96	1.17

表 2 给出了不同催化剂的孔结构分析数据。可以看出,向 V-Mo/Ti 催化剂上引入 6% 的 CeO_2 后,催化剂的比表面积和孔容降低,平均孔径增加,这是由于 CeO_2 堵塞了部分载体的微孔。K 中毒催化剂的比表面积和孔容较新鲜催化剂明显降低,平均孔径增大。Xiao 等^[17]在研究 K 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的性能影响时,也发现了同样的现象。并且认为,K 中毒催化剂比表面积和孔容的下降会降低催

化剂对 NH_3 的吸附能力,进而导致催化剂脱硝性能的降低。V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的比表面积和孔容均高于 V-Mo-K/Ti 催化剂,说明 Ce 的存在降低了 K 对催化剂孔结构的影响。

表 2 不同催化剂的孔结构分析数据

Table 2 Textural property 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
V-Mo/Ti	82.1	0.34	16.6
V-Mo-Ce/Ti	79.2	0.32	17.1
V-Mo-K/Ti	66.9	0.27	17.9
V-Mo-Ce-K/Ti	72.4	0.29	17.5

还原性能是脱硝催化剂活性的重要影响因素之一。图 3 显示了不同催化剂的 H_2 -TPR 分析结果,V-Mo/Ti 催化剂在 418 $^{\circ}\text{C}$ 处出现 H_2 还原峰,该峰是由催化剂上钒氧物种和钼氧物种的 H_2 还原峰叠加而成^[18]。V-Mo-Ce/Ti 催化剂在 459 $^{\circ}\text{C}$ 和 556 $^{\circ}\text{C}$ 处出现两个 H_2 还原峰。其中,低温 H_2 还原峰为催化剂上的钒氧物种、钼氧物种和 $\text{Ce}^{4+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}$ 的还原峰,高温 H_2 还原峰则对应催化剂上的 $\text{Ce}^{4+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}$ 和

CeO₂ 上活性氧的还原峰^[19-20]。V-Mo-Ce/Ti 催化剂的低温 H₂ 还原峰的峰顶温度较 V-Mo/Ti 催化剂高,可能的原因是 V-Ce 之间形成的强相互作用力增加了钒氧物种的还原难度。K 中毒后催化剂的还原性能明显下降,V-Mo-K/Ti 催化剂在 476、627 °C 出现 H₂ 还原峰,分别对应催化剂上钼氧物种、钒氧物种^[13]。相比之下,V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂在 481 °C 和 613 °C 处出现 H₂ 还原峰。整体而言,含 Ce 催化剂在 K 中毒后,还原性能的下降幅度较小。此外,由图 3 还可以看出,V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的高温 H₂ 还原峰峰顶温度(613 °C)低于 V-Mo-K/Ti 催化剂(627 °C),且该峰的峰面积也相对较小。这个现象说明,Ce 的存在缓解了碱金属对催化剂还原性能的负面影响。

进一步对催化剂进行 XPS 分析,结果如图 4 所示,对应的分析数据列于表 3 中。图 4(a) 为不同催化剂的 V_{2p} XPS 曲线。各催化剂在 517.2、516.4 eV 和 515.4 eV 处出现的峰分别对应催化剂上 V⁵⁺、V⁴⁺ 和 V³⁺ 物种。根据表 3, V-Mo/Ti 催化剂的 V⁵⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺) 比率为 0.26,向催化剂上负载

CeO₂ 后,该数据增加至 0.29。根据文献报道,这主要与 Ce-O-V 键的生成有关^[21]。K 中毒后催化剂的 V⁵⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺) 比率较新鲜催化剂有明显下降,V-Mo-K/Ti 和 V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的 V⁵⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺) 比率分别为 0.22 和 0.26。这是由于 K 在催化剂上沉积后,与活性组分作用,形成了 V-O-K 键^[22]。V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的 V⁵⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺) 比率高于 V-Mo-K/Ti 催化剂,说明 Ce 的存在,减少了 V-O-K 键的生成,即 Ce 减少了 K 与活性组分 V₂O₅ 的接触,这个现象与 H₂-TPR 的分析结果是一致的。

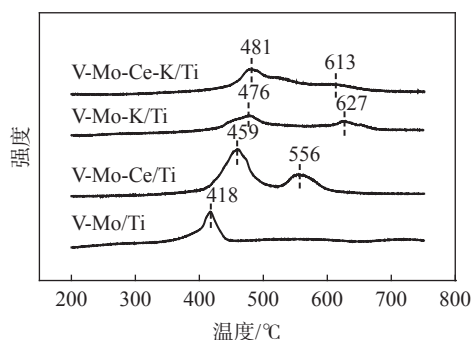


图 3 不同催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig. 3 H₂-TPR profiles of different catalysts

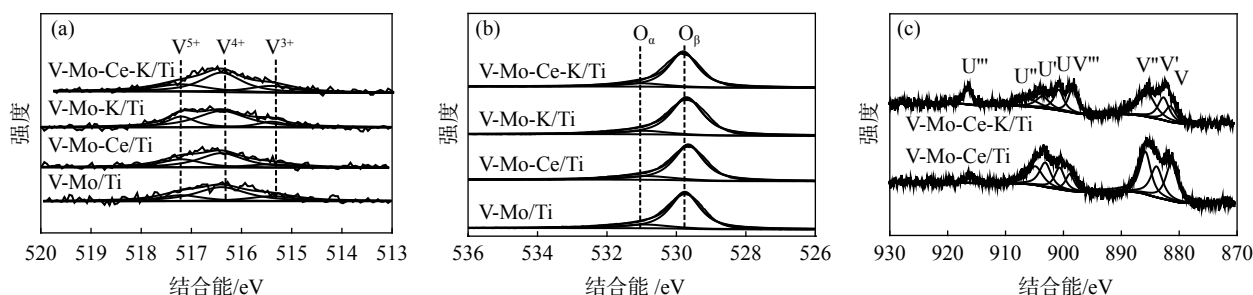


图 4 不同催化剂的 V_{2p} (a)、O_{1s} (b) 和 Ce_{3d} (c) 的 XPS 曲线
Fig. 4 XPS profiles of the V_{2p} (a), O_{1s} (b), and Ce_{3d} (c) of different catalysts

图 4(b) 为不同催化剂的 O_{1s} XPS 曲线。图中,位于 531 eV 附近的峰对应的是化学吸附氧 (O_α),530 eV 附近的峰归属催化剂上的晶格氧 (O_β)。O_α 是一种活泼氧类,可以促进“快速 SCR 反应”的进行^[23]。表 3 中的数据显示,向 V-Mo/Ti 催化剂中引入 Ce 后,催化剂的 O_α/(O_α+O_β) 比率由 0.14 升高至 0.16。当对催化剂进行 K 中毒后,催化剂的 O_α/(O_α+O_β) 比率降低。这是由于 K₂O 占据了催化剂表面的氧空位所造成的^[24]。V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的 O_α/(O_α+O_β) 比率高于 V-Mo-K/Ti 催化剂,验证了 Ce 对催化剂抗 K 中毒性能的提升作用。

图 4(c) 为不同催化剂的 Ce_{3d} XPS 图。图中,在 U'、V' 处的峰对应的是催化剂上的 Ce³⁺ 物种,而

在 U、U''、U'''、V、V''、V''' 处的峰归属 Ce⁴⁺。从表 3 中数据可以看出,V-Mo-Ce/Ti 的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 比率为 0.29,K 中毒后,该催化剂的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 下降至 0.24。可以推断,K 与 Ce 存在一定相互作用,影响了 CeO_x 物种中 Ce 的价态。

表 3 不同催化剂的 XPS 分析数据
Table 3 XPS analysis data of different catalysts

催化剂	V ⁵⁺ /(V ³⁺ +V ⁴⁺ +V ⁵⁺)	O _α /(O _α +O _β)	Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)
V-Mo/Ti	0.26	0.14	
V-Mo-Ce/Ti	0.29	0.16	0.29
V-Mo-K/Ti	0.22	0.10	
V-Mo-Ce-K/Ti	0.26	0.13	0.24

酸性是决定脱硝催化剂脱硝活性的另一重要因素。图 5(a) 为不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线。四种催化剂均在 275 ~ 525 $^{\circ}\text{C}$ 出现较宽的 NH_3 脱附峰。根据 NH_3 脱附峰的峰面积, 计算得到 V-Mo/Ti、V-Mo-Ce/Ti、V-Mo-K/Ti 和 V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的 NH_3 脱附量分别为 236.8、233.9、124.7 $\mu\text{mol/g}$ 和

169.5 $\mu\text{mol/g}$ 。V-Mo-Ce/Ti 催化剂的 NH_3 脱附量与 V-Mo/Ti 催化剂接近, 说明两种催化剂的酸量差异不大。V-Mo-K/Ti 催化剂的 NH_3 脱附峰面积较 V-Mo/Ti 催化剂有明显降低, 表明 K 的负载大幅降低了该催化剂的酸性。相比之下, V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂较 V-Mo-Ce/Ti 催化剂酸量的下降幅度较小。

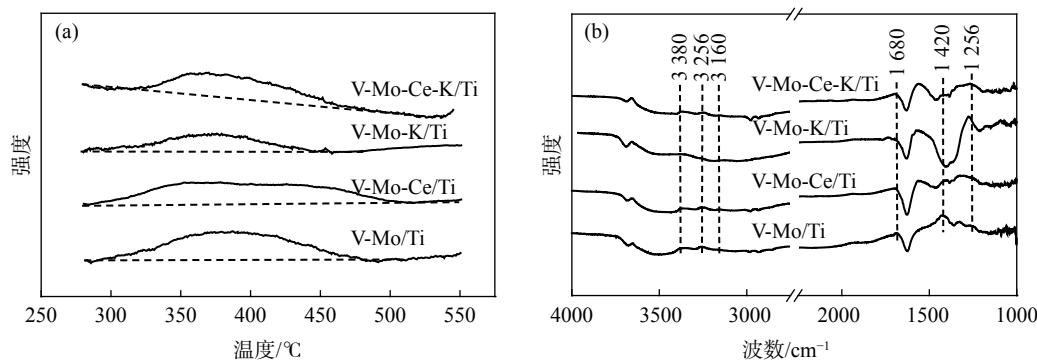


图 5 不同催化剂的 NH_3 -TPD 曲线 (a) 和 NH_3 -DRIFTS 曲线 (b)
Fig. 5 NH_3 -TPD (a) and NH_3 -DRIFTS (b) profiles of different catalysts

进一步对催化剂样品进行 NH_3 -DRIFTS 分析, 结果如图 5(b) 所示。首先, 将催化剂样品在 N_2 气氛下于 300 $^{\circ}\text{C}$ 预处理 30 min。冷却至室温后, 将进气切换为 0.1% 的 NH_3/N_2 混合气, 吸附 30 min。随后, 再将进气切换为 N_2 吹扫 30 min。升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 扫描得到图谱。图 5(b) 中, 3 100 ~ 3 400 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属催化剂上吸附的 NH_3 的 N-H 键, 1 680 cm^{-1} 和 1 420 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附在催化剂 Brønsted 酸位上的 NH_4^+ 的振动峰。1 256 cm^{-1} 处的吸收峰对应吸附在催化剂 Lewis 酸位上的配位 NH_3 对称振动峰^[25]。V-Mo-Ce/Ti 催化剂在 1 420 cm^{-1} 处的吸收峰的峰强略低于 V-Mo/Ti 催化剂, 其他峰的峰强差异不大, 说明 Ce 对 V-Mo/Ti 催化剂的酸性影响较小, 这与 NH_3 -TPD 的分析结果是吻合的。与 V-Mo/Ti 催化剂相比, V-Mo-K/Ti 催化剂在 3 380、3 256、3 160 cm^{-1} 和 1 680 cm^{-1} 处的吸收峰峰强明显降低, 1 420 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 表明 K 的负载大幅降低了 V-Mo/Ti 催化剂的酸性。K 中毒后的 V-Mo-Ce/Ti 催化剂仍保留了较高的酸性, 催化剂在 1 680、1 420 cm^{-1} 处的吸收峰的峰强较新鲜催化剂降低程度较小。结合 NH_3 -TPD 的分析结果, 可以认为, Ce 降低了 K 对催化剂酸性的毒化作用。

不同催化剂的脱硝性能如图 6 所示。图 6(a) 显示了四种催化剂在 250 ~ 430 $^{\circ}\text{C}$ 烟温区间内的脱

硝效率, 可以看出, 两种新鲜催化剂在 250 ~ 370 $^{\circ}\text{C}$ 烟温温度范围内, 脱硝效率随烟气温度的增加而增加。当烟温高于 370 $^{\circ}\text{C}$, 由于 NH_3 氧化等副反应的增加, 催化剂的脱硝效率逐步下降。与 V-Mo/Ti 催化剂相比, V-Mo-Ce/Ti 催化剂在低温区间 (250 ~ 310 $^{\circ}\text{C}$) 内的脱硝效率略有增长。高温区间内 (340 ~ 430 $^{\circ}\text{C}$), 二者的脱硝效率接近。可能的原因是 CeO_2 也具备一定的脱硝活性, 6% CeO_2 的添加为 V-Mo-Ce/Ti 催化剂提供了额外的脱硝活性位点。K 中毒造成了催化剂脱硝活性的明显下降, V-Mo-K/Ti 催化剂在 250 $^{\circ}\text{C}$ 烟温下的脱硝效率降低至 17.9%, 250 ~ 430 $^{\circ}\text{C}$ 烟温区间内最大的脱硝效率仅为 59.9%(430 $^{\circ}\text{C}$)。这是由于 K 中毒后, 催化剂的比表面积、还原性能、 $\text{O}_a/(\text{O}_a+\text{O}_b)$ 比率和酸性都有明显下降。V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的脱硝效率保持较好, 在 340 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 烟温区间内的脱硝效率仍能达到 80% 以上。

根据脱硝效率, 计算得出 V-Mo-K/Ti 和 V-Mo-Ce-K/Ti 两种催化剂的失活率 (失活率 = $\frac{\eta_{\text{新鲜}} - \eta_{\text{失活}}}{\eta_{\text{新鲜}}} \times 100\%$), 结果如图 6(b) 所示。由图 6 可知, 两种催化剂在低温区间 (250 ~ 310 $^{\circ}\text{C}$) 内的失活率较高, 说明 K 中毒对催化剂低温脱硝活性的影响更大。V-Mo-K/Ti 催化剂的失活率明显高于 V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂, 即 V-Mo-Ce/Ti 催化剂的抗 K 中毒性能较强。根据前文的分析结果可知, 这是由于

Ce 与 V、Ce 与 K 之间均有一定的相互作用,减少了 K 与 V 的直接接触,减轻了 K 对催化剂孔结构、

还原性能、 O_a 含量和酸性的负面影响。

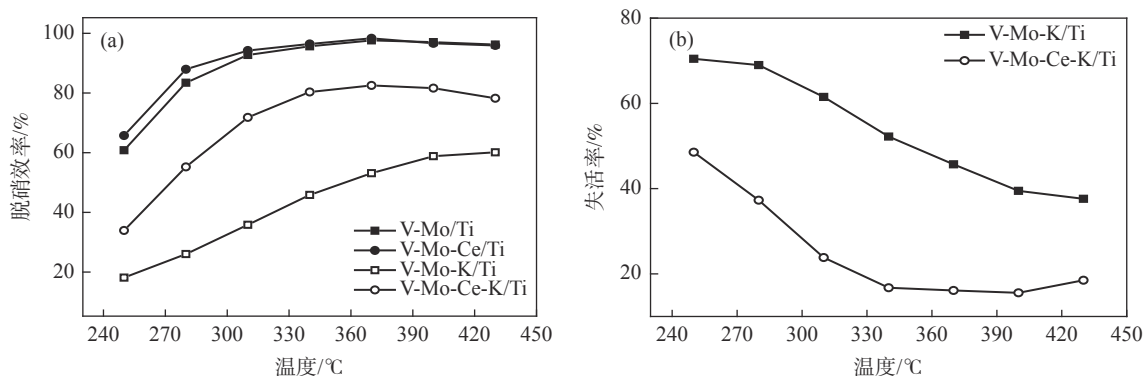


图6 不同催化剂的脱硝效率 (a) 和失活率 (b)
Fig. 6 NO_x conversion (a) and deactivate rate (b) of different catalysts

3 结论

1) 向 V-Mo/Ti 脱硝催化剂中引入 Ce 元素, 可以提升催化剂在低温区间内的脱硝活性。

2) K 中毒会造成 V-Mo/Ti 催化剂孔结构、还原性能、 $O_a/(O_a+O_b)$ 比率和酸性的显著下降, K 中毒催

化剂的脱硝活性较新鲜催化剂有大幅的降低。

3) Ce 的存在可以有效减轻 K 对催化剂孔结构、还原性能、化学吸附氧含量和酸性的负面影响, V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的失活率明显低于 V-Mo-K/Ti 催化剂, 即 Ce 的存在增强了 V-Mo-Ce/Ti 催化剂的抗 K 中毒性能, 后续可进一步开展催化剂的工业试验。

参考文献

- [1] Tang Changjin, Sun Jingfang, Dong Lin. Recent process on elimination of NO_x from flue gas via SCR technology under ultra-low temperature(<150 °C)[J]. CIESC Journal, 2020, 71(11): 4873-4884.
(汤常金, 孙敬方, 董林. 超低温(<150 °C)SCR脱硝技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(11): 4873-4884.)
- [2] Xing Yi, Zhang Wenbo, Su Wei, *et al.* Research of ultra-low emission technologies of the iron and steel industry in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(1): 1-9.
(邢奕, 张文伯, 苏伟, 等. 中国钢铁行业超低排放之路[J]. 工程科学学报, 2021, 43(1): 1-9.)
- [3] Qian Lixin, Yang Tao, Long Hongming, *et al.* Deactivation and regeneration of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the sintering flue gas[J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(4): 71-76.
(钱立新, 杨涛, 龙红明, 等. 烧结烟气V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂失活及再生[J]. 烧结球团, 2020, 45(4): 71-76.)
- [4] Li Xiang, Li Xiansheng, Yang R T, *et al.* The poisoning effects of calcium on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for the SCR reaction: Comparison of different forms of calcium[J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 16-24.
- [5] Ali Z, Wu Yangwen, Wu Yue, *et al.* Inhibition effects of Pb species on the V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A DFT supported experimental study[J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146582-146592.
- [6] Niu Tianqi, Wang Jia, Chu Huichao, *et al.* Deep removal of arsenic from regenerated products of spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts and its concurrent activation by bioleaching through a novel mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 420(1): 127722-127736.
- [7] Liu Zhong, Han Jian, Zhao Li, *et al.* Effects of Se and SeO₂ on the denitrification performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst[J]. Applied Catalysis A, General, 2019, 587: 117263-117272.
- [8] Chen Yong, Zheng Penghui, Fan Yanlin. The approach of SCR technology applied in sintering flue gas[J]. Scientific and Technological Innovation, 2021, 1: 173-174.
(陈勇, 郑鹏辉, 樊彦玲. 烧结烟气SCR脱硝技术探讨[J]. 科学技术创新, 2021, 1: 173-174.)
- [9] Wei Jinke, Zhang Qiang, Li Yongguang. Analysis on causation for deactivation of medium temperature denitration catalyst in sintering machine[J]. Hebei Metallurgy, 2021, 12: 75-79.
(韦晋科, 张强, 李永光. 烧结机中温SCR脱硝催化剂失活原因分析[J]. 河北冶金, 2021, 12: 75-79.)
- [10] Liu Xianbin, Duan Yankang, Ping Yuan, *et al.* Analysis on causation for deactivation of denitration in a sintering plant[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40: 238-241.
(刘显彬, 段言康, 平原, 等. 烧结厂脱硝催化剂的失活原因分析[J]. 现代化工, 2020, 40: 238-241.)

- [11] 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理机制与再生技术[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4129–4138.)
- [12] Kang Keke, Yao Xiangjiang, Huang Yike, *et al.* Insights into the co-doping effect of Fe^{3+} and Zr^{4+} on the anti-K performance of CeTiO_x catalyst for NH_3 -SCR reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125821–125833.
- [13] Huang Li, Zeng Yiqing, Chang Zhengfeng, *et al.* Promotional effect of phosphorus modification on improving the Na resistance of V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 506: 111565–111571.
- [14] Zhang Yanbin, Chen Yingzan, Guo Zheng, *et al.* Research progress of catalyst for simultaneous denitration and mercury removal[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(6): 9–16.
(张延兵, 陈英赞, 郭政, 等. 同步脱硝脱汞催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2021, 46(6): 9–16.)
- [15] Liu Xiaolong, Zhao Ziwei, Ning Ruliang, *et al.* Ce-doped V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 with low vanadium loadings as SCR catalysts and the resistance of H_2O and SO_2 [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 375–383.
- [16] Yao Rui, Yin Tao, Bai Zilong, *et al.* The effect of Ce-doping on NO catalytic oxidation on Mn-Co/ TiO_2 [J]. Chemical World, 2015, 10: 601–606.
(姚瑞, 尹涛, 柏子龙, 等. Ce掺杂对Mn-Co/ TiO_2 催化剂催化氧化NO的影响[J]. 化学世界, 2015, 10: 601–606.)
- [17] Xiao Haiping, Dou Chaozong, Ru Yu, *et al.* The effect of K salts on SO_2 - SO_3 conversion and denitration behavior over V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2019, 23: 41–51.
- [18] Huang Li, Wang Hu, Zong Yuhao, *et al.* Influence of yttrium on denitrification performance of V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 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_2 催化剂脱硝性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(3): 162–166.)
- [19] Liang Chen, Li Junhua, Ge Maofa. Promotional effect of Ce-doped V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21177–21184.
- [20] Ma Ziran, Wu Xiaodong, Feng Ya, *et al.* Low-temperature SCR activity and SO_2 deactivation mechanism of Ce-modified V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2015, 25: 342–352.
- [21] Chen Mengyin, Zhao Mengmeng, Tang Fushun, *et al.* Effect of Ce doping into V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35: 1206–1215.
- [22] Kong Ming, Liu Q C, Jiang Lijun, *et al.* K^+ deactivation of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst during selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Effect of vanadium content[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 518–526.
- [23] Yao Jia, Liu Shaoguang, Lin Wensong, *et al.* Study on performance of Ce-Cr-Ni / TiO_2 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_2 催化剂的CO-SCR性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 123–127.)
- [24] Wu Yanxia, Wang Xianzhong, Liang Hailong, *et al.* Effect of potassium salt deposition on denitration performance of V/Mo/Ti catalyst[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(7): 2343–2351.
- [25] Kong Ming, Liu Qingcai, Zhou Jian, *et al.* Effect of different potassium species on the deactivation of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR catalyst: Comparison of K_2SO_4 , KCl and K_2O [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 637–643.

编辑 杨冬梅

攀钢高端钛及钛合金项目取得突破性进展

8月20日下午2时,一支规格为208 mm×1 078 mm×8 000 mm、重8.1 t的TA1钛锭,从攀钢钛材公司高端钛及钛合金生产线电子束冷床炉(EB炉)顺利出炉。这标志着攀钢高端钛及钛合金生产线项目取得突破性进展,对填补攀枝花市钛型材生产、加工空白,完善攀西资源钛产业链有着重要意义。

高端钛及钛合金生产线是攀钢打造具有国际竞争力钛金属供应商的战略项目,设计年产钛锭5 000 t、年回收残钛2 000 t。此项目由电子束冷床炉工序、残钛回收工序及辅助工序组成,熔炼主要工艺装备从国外引进,采用自有高品质海绵钛和回收残钛作为原料。

据悉,高端钛及钛合金生产线正式投产后,将具备熔炼目前国内最大规格钛锭的能力。依托攀钢“钢钛联合”低成本生产优势,生产出适用于航空、航天、航海、医疗、化工、民用等领域的钛及钛合金产品。

摘自 https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/5151