

不同载体对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂性能影响研究

岳彦伟¹, 黄 力^{2,3*}, 卢陆洋⁴, 王素芹^{2,3}, 徐 顺^{2,3},
王 虎¹, 纵宇浩¹, 谢兴星¹

(1. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111; 2. 江苏集萃托普索先进催化技术研究所, 江苏 苏州 215132;
3. 江苏集萃托普索清洁能源研发有限公司, 江苏 苏州 215132; 4. 东南大学成贤学院, 江苏 南京 210088)

摘 要: 选用了两种比表面积的 TiO₂ 制备了 V-Mo/Ti 脱硝催化剂。采用 XRD、N₂-吸附脱附、H₂-TPR、Raman、NH₃-TPD、O₂-TPD、SO₂-TPD 对不同催化剂的物理化学性质进行了分析。通过固定床微型反应评价装置, 对不同催化剂的脱硝性能进行了考察。通过全尺寸脱硝催化剂中试评价装置, 对比了不同催化剂的 SO₂/SO₃ 转化率。结果显示: V-Mo/Ti 脱硝催化剂中, 当小比表面积 TiO₂-A 和大比表面积的 TiO₂-B 的质量比为 75:25 时, 催化剂与全用小比表面积 TiO₂-A 制得的催化剂相比, 聚合态钒物种的含量降低, 催化剂的还原性能提升, 酸性略有下降, 催化剂的 O₆ 含量明显增加, 表明催化剂的脱硝性能增强。继续增加大比表面积 TiO₂-B 的质量比至 50%, 催化剂的酸性下降明显, 导致催化剂的脱硝活性下降。大比表面积的 TiO₂-B 的用量增加可以降低催化剂的 SO₂/SO₃ 转化率。总体而言, 当小比表面积 TiO₂-A 和大比表面积的 TiO₂-B 的质量比为 75:25 时, 制备的 V-Mo/Ti 脱硝催化剂展示了较优的脱硝效果。

关键词: V-Mo/Ti 脱硝催化剂; 载体 TiO₂; 比表面积; 脱硝性能

中图分类号: TQ426, X511

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0034-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.006

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 different support on the catalytic performance of V-Mo/Ti De-NO_x catalyst

Yue Yanwei¹, Huang Li^{2,3*}, Lu Luyang⁴, Wang Suqin^{2,3}, Xu Shun^{2,3},
Wang Hu¹, Zong Yuhao¹, Xie Xingxing¹

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, Jiangsu, China; 2. Jiangsu JITRI-Topsøe Institute of Advanced Catalytic Technology, Suzhou 215132, Jiangsu, China; 3. Jiangsu JITRI-Topsøe Clean Energy R&D Co., Ltd., Suzhou 215132, Jiangsu, China; 4. Southeast University Chengxian College, Nanjing 210088, Jiangsu, China)

Abstract: V-Mo/Ti de-NO_x catalysts were prepared by two kinds of TiO₂ with different BET surface area. XRD, N₂-adsorption, H₂-TPR, Raman, NH₃-TPD, O₂-TPD, and SO₂-TPD analysis were used to characterize the physiochemical properties of the different catalysts. The catalytic performances of the catalysts were tested via a fixed-bed micro-reactor, and the SO₂/SO₃ conversion of the different cata-

收稿日期: 2024-03-22

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20210001)。

作者简介: 岳彦伟, 1996 年出生, 男, 甘肃临洮人, 本科, 助理工程师, 主要从事烟气脱硝催化剂的研究, E-mail: yueyw@dtcg.com.cn; * 通讯作者: 黄力, 1986 年出生, 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 正高级工程师, 长期从事脱硝催化剂方面的研究工作, E-mail: stef0628@126.com。

lysts were tested through a pilot-scale reactor. The results show that the catalyst prepared by $\text{TiO}_2\text{-A}$ and $\text{TiO}_2\text{-B}$ (75%:25%) possesses lower content of the polymeric vanadate, higher reducibility, relatively lower acidity, and higher O_a amount than that of the catalyst prepared with pure $\text{TiO}_2\text{-A}$. As a result, the former catalyst exhibits higher catalytic activity. However, the acidity of the catalyst decreases obviously when 50% $\text{TiO}_2\text{-B}$ is used, leading to the decline of the catalytic performance. What is more, the using of $\text{TiO}_2\text{-B}$ can decrease the SO_2/SO_3 conversion of the catalyst. Overall, the catalyst prepared with 75% $\text{TiO}_2\text{-A}$ and 25% $\text{TiO}_2\text{-B}$ displays the best catalytic performance.

Key words: V-Mo/Ti De- NO_x catalyst, support TiO_2 , BET surface area, catalytic performance

0 引言

氮氧化物(NO_x)控制是我国大气污染防治的重点工作之一。“十三五”以来,随着超低排放改造工作的深入推进,我国燃煤电厂的 NO_x 减排已取得显著成效^[1]。据中国电力企业联合会发布的《中国电力行业年度发展报告 2023》,2022 年全国电力烟尘、 SO_2 、 NO_x 排放量分别约 9.9、47.6、76.2 万 t,处于国际领先水平。此外,从 2018 年开始,我国对钢铁、水泥、焦化等非电领域的 NO_x 控制也逐步收紧,工业脱硝技术的应用场景也随之向上述领域扩展^[2-3]。

选择性催化还原(SCR)技术是目前应用最广的脱硝技术。工业脱硝催化剂以钒钛基催化剂为主,按结构不同可分为蜂窝式、平板式和波纹板式三种。其中,平板式脱硝催化剂是以不锈钢钢网作为基体, V_2O_5 、 MoO_3 和 TiO_2 为主要组分。催化剂工业生产过程中,通常采用辊压的方式,将催化剂膏料压制在不锈钢钢网上,再经过烘干、煅烧等工序后制得成品。与蜂窝式、波纹板式催化剂相比,平板式脱硝催化剂的机械强度更高,且具备更为优异的抗堵灰性能,因而更适合在高尘烟气环境中应用^[4]。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性温度窗口一般在 320 ~ 420 $^{\circ}\text{C}$,化学寿命 24 000 h。为匹配钢铁、水泥等非电行业的应用要求,催化剂低温脱硝性能的提升成为现阶段脱硝催化剂领域的研究热点之一。

近年来,针对脱硝催化剂低温性能的提升,主要包括增加活性组分用量、助剂元素掺杂和载体改性等方面。增加活性组分 V_2O_5 的用量可以有效提升催化剂的低温活性,但会增加生产成本,加大生产难度,同时也会造成催化剂 SO_2/SO_3 转化率的增大。助剂元素掺杂方面,研究表明,向脱硝催化剂上引入 Ce、Sb 等元素^[5-7]可以改善催化剂的还原性能、表面酸性,强化催化剂的低温活性。然而,掺杂助剂的脱硝催化剂仍需要进一步的工业应用进行验证。载体改性方面,钒钛基脱硝催化剂是典型的负载型催化剂,载体 TiO_2 不仅可以为活性组分提供支撑骨

架,其比表面积和孔结构也会对催化剂的活性产生影响^[8]。为进一步提升钒钛基脱硝催化剂的低温活性,研究者尝试通过优化载体 TiO_2 的比表面积和孔结构的方式来改善活性组分的结构和分布。近年来制备复合载体的研究报道较多,周惠等^[9]通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合载体,发现 SiO_2 的存在可以提高 V_2O_5 和 WO_3 在催化剂表面的分散程度,有利于催化剂脱硝活性的提升。李泽清等^[10]采用共沉淀法制备了 Ge-TiO_2 载体,发现 V-Mo/Ge-TiO_2 催化剂较 V-Mo/Ti 催化剂具备更高的低温脱硝活性。然而,在工业生产中,使用溶胶-凝胶法或共沉淀法去制备复合载体,操作较为复杂。若能开发出简便易行的催化剂载体优化方案,对于工业脱硝催化剂的应用推广具有重要的意义。

笔者使用两种不同比表面积的 TiO_2 ,通过调节两种载体的配比,制备了三种 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂。并且分析对比了三种催化剂的物理化学性质,考察了不同催化剂的脱硝性能的差异。旨在为工业 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂的性能提升和应用拓展提供参考。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

试验所用的小比表面积 $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\text{-A})$ 来源于安徽迪诺环保新材料科技有限公司,大比表面积 $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\text{-B})$ 来源于深圳美礼联钛业股份有限公司。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂在大唐南京环保科技有限公司的产线上制备。首先,称取一定量的 TiO_2 置于混料机中,开启搅拌并缓慢加入以草酸为分散剂的偏钒酸铵和七钼酸铵溶液,室温下连续搅拌 1 h,然后依次向混料机中加入羟丙基纤维素、聚乙二醇和玻璃纤维。三种物质的加入量分别为 TiO_2 质量的 2%、5% 和 2%。继续搅拌 1 h 后,形成催化剂膏料。将催化剂膏料从混料机中取出后,通过辊轮,将膏料压制在不锈钢钢网上,经红外线烘干,压褶裁剪制得催化剂单板。最后再将催化剂单板置

于马弗炉中,于 550 ℃ 煅烧 2 h, 制得催化剂成品。按 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 的质量比 100:0、75:25 和 50:50, 分别制备三种 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂, 依次命名为 Cat-1、Cat-2 和 Cat-3。三种催化剂的 V_2O_5 和 MoO_3 含量一致, 分别为 1.5% 和 2.5%。

1.2 催化剂表征

采用英国 Malvern Panalytical 公司的 Aeris 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析测试。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2000 型比表面积测定仪进行 N_2 -吸附脱附测试。采用美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 2 920 全自动化学吸附仪进行 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 和 O_2 -TPD 测试。采用英国 Renishaw Paar 公司 Renishaw inVia 型显微拉曼光谱仪进行 Raman 测试。采用日本 HITACHI 公司 U-3 900 H 紫外分光光度计进行 UV-vis 测试。

1.3 催化剂评价

使用固定床微型反应评价装置对催化剂进行脱硝性能测试。将催化剂从单板上刮下后过筛, 控制颗粒粒径在 250 ~ 375 μm , 再量取 0.5 mL 过筛的催

化剂颗粒装填在石英管反应器中。脱硝性能评价时, 体积空速 120 000 h^{-1} , 压力 0.1 MPa。混合气组成: 0.05% 的 NH_3 , 0.05 % 的 NO , 5% 的 O_2 , N_2 为平衡气。测试温度区间 200 ~ 400 ℃, 每 30 ℃ 为一个测试数据点。升温至测试温度后, 等待 30 min, 再使用美国 EMERSON 公司的 MPO 3 000 型烟气分析仪分析尾气中的 NO 、 NO_2 和 N_2O 浓度。催化剂的脱硝效率按公式(1)进行计算。

$$\text{脱硝效率} = \frac{[\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NO}_2]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}} - [\text{NO}_2]_{\text{出口}}}{[\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NO}_2]_{\text{入口}}} \times 100\% \quad (1)$$

使用全尺寸脱硝催化剂中试评价装置对催化剂进行 SO_2/SO_3 转化率测试。图 1 为装置的流程图。检测方法参考 GB/T 38 219-2019《烟气脱硝催化剂检测技术规范》。将 25 片催化剂单板置于反应器中, 使用瑞士 Metrohm 公司的 Eco IC 型离子色谱分析反应前后 SO_3 的浓度, 使用美国 MKS 公司的 MultiGas 6 030 型傅里叶红外气体分析仪分析烟气中的 SO_2 浓度。

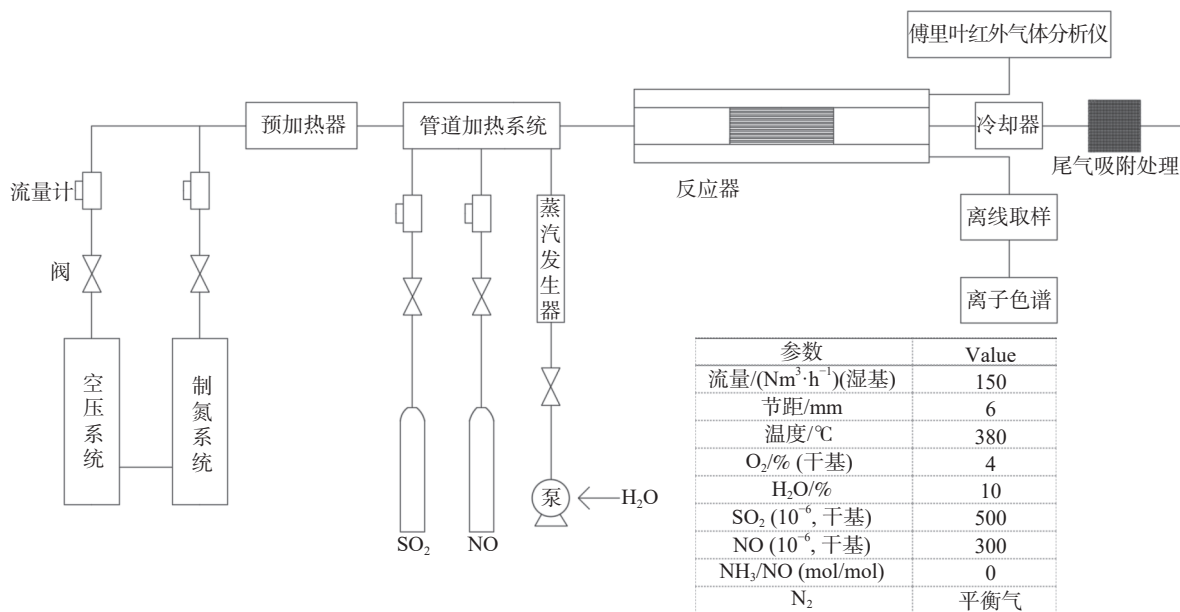


图 1 全尺寸脱硝催化剂中试评价装置简易流程示意

Fig. 1 Simplified process diagram of pilot-scale reactor for full scale denitration catalyst

催化剂的 SO_2/SO_3 转化率按公式(2)计算。

$$\text{SO}_2/\text{SO}_3 \text{ 转化率} = \frac{[\text{SO}_3]_{\text{出口}} - [\text{SO}_3]_{\text{入口}}}{[\text{SO}_2]_{\text{入口}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

图 2 显示了不同催化剂的 XRD 谱。由图 2 可

知, 三种催化剂均只显示了锐钛矿型 TiO_2 (PDF#21-1 272) 的特征衍射峰, 说明催化剂的制备过程没有破坏载体 TiO_2 的晶型。此外, 图 2 也没有发现 V_2O_5 、 MoO_3 的特征衍射峰出现, 说明两种氧化物在载体 TiO_2 上分散均匀, 或含量较低, 难以被 XRD 检出。

表 1 为不同催化剂的孔结构分析数据。 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 、

TiO₂-B 的比表面积分别为 84.6、245.3 m²/g。使用 TiO₂-A 制得的 Cat-1 催化剂的比表面积和孔容较 TiO₂-A 均有一定程度的降低,这是由于 V 和 Mo 的负载将载体的部分孔道堵塞。同时,高温煅烧过程也会造成载体部分孔结构的坍塌。使用了 25% 的 TiO₂-B 后,催化剂的比表面积和孔容较 Cat-1 有所增大。进一步提高 TiO₂-B 的用量,这个趋势更加明显。Cat-3 催化剂的比表面积和孔容分别达到 86.3 m²/g 和 0.39 cm³/g。

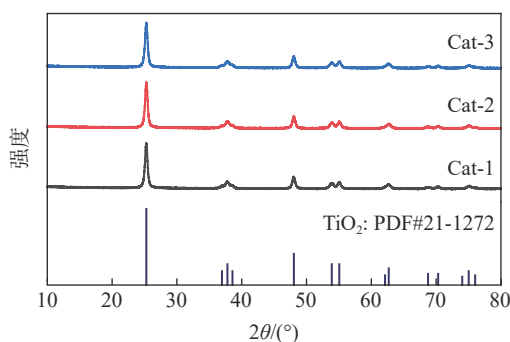


图2 不同催化剂的XRD测试

Fig. 2 XRD spectra of different catalysts

表1 不同催化剂的孔结构分析数据

Table 1 Pore structure data of different catalysts

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
TiO ₂ -A	84.6	0.37	17.3
TiO ₂ -B	245.3	0.42	14.7
Cat-1	70.6	0.31	20.1
Cat-2	75.9	0.35	18.6
Cat-3	86.3	0.39	16.0

不同催化剂的 H₂-TPR 图如图 3 所示。由图 3 可知, Cat-1 催化剂在 300 ~ 500 °C 的温度范围内出现 H₂ 还原峰,对应催化剂上 VO_x 和 MoO_x 物种的还原^[11]。Cat-2 催化剂的比表面积大于 Cat-1 催化剂,较高的比表面积有利于活性组分的分散,因而 Cat-2 催化剂的 H₂ 还原峰的峰顶温度低于 Cat-1 催化剂,表明 Cat-2 催化剂的还原性能优于 Cat-1 催化剂。当催化剂载体中 TiO₂-A 和 TiO₂-B 的配比为 1:1 时,催化剂的比表面积进一步增大,活性组分的分散程度也进一步增加。因此, Cat-3 催化剂显示了最低的 H₂ 还原峰峰顶温度 (417 °C)。

一般认为,钒钛基催化剂的活性组分 VO_x 物种的分散程度越高,就越容易被还原,即催化剂的 H₂ 还原峰的峰顶温度就越低。为进一步明确 Cat-1、Cat-2 和 Cat-3 三种催化剂中 VO_x 物种的分散程度

差异,对催化剂进行 Raman 光谱分析,结果如图 4 所示。图中,三种催化剂在 797 cm⁻¹ 处出现的拉曼吸收峰归属催化剂上的 MoO₃^[12]。1 068 cm⁻¹ 处出现的拉曼吸收峰对应催化剂上的单体钒物种^[13]。Cat-1 催化剂在 955 cm⁻¹ 处的拉曼吸收峰为聚合态钒物种中的 V-O-V 键的吸收峰^[14]。与之相比, Cat-2 催化剂相应的拉曼吸收峰向低波数方向偏移至 951 cm⁻¹, Cat-3 催化剂则进一步偏移至 948 cm⁻¹,这个趋势和 H₂-TPR 的分析结果是吻合的,即随着大比表面积 TiO₂ 质量分数的增加,催化剂的比表面积和随之增大,催化剂活性组分 VO_x 物种的分散程度也随之提高。

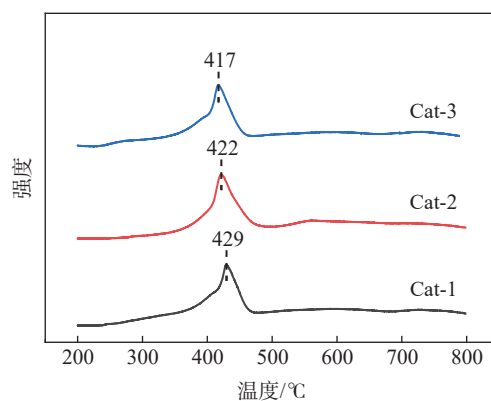
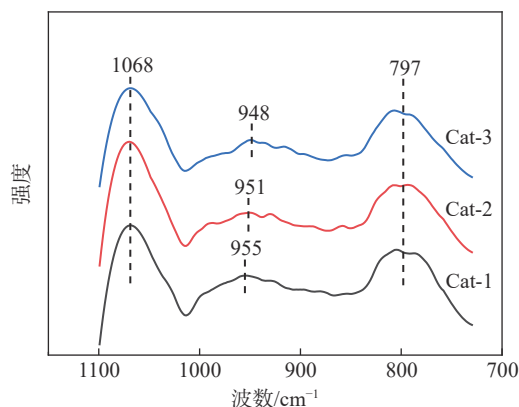
图3 不同催化剂的H₂-TPR表征Fig. 3 H₂-TPR characterization of different catalysts

图4 不同催化剂的Raman光谱

Fig. 4 Raman spectra of different catalysts

为进一步分析催化剂上活性组分的分散程度,对不同催化剂进行 UV-vis 分析,结果如图 5 所示。一般认为,脱硝催化剂中 VO_x 物种的聚合程度越高,分散度越低时,催化剂的紫外吸收边波长越大^[15]。由图 5 可以看出, Cat-1 催化剂的紫外吸收边波长为 393 nm。使用 TiO₂-B 后,催化剂的紫外吸收波长向低波长方向移动。Cat-2、Cat-3 催化剂的紫外

吸收边波长分别移动至 390 nm 和 386 nm。这个现象与 H_2 -TPR 和 Raman 的分析结果是一致的。

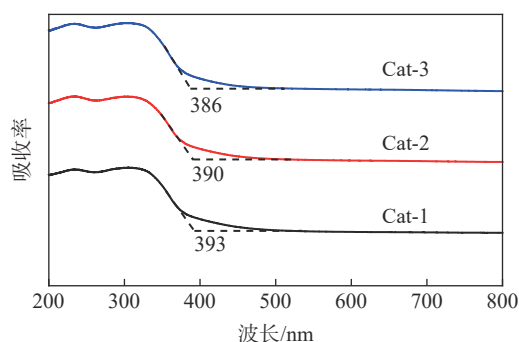


图 5 不同催化剂的 UV-vis 光谱
Fig. 5 UV-vis spectra of different catalysts

催化剂的酸性也是影响脱硝活性的重要因素。采用 NH_3 -TPD 对比了不同催化剂的酸性, 结果如图 6 所示。三种催化剂在 50 ~ 550 °C 范围内出现一个宽的 NH_3 脱附峰, 经 Gaussian 拟合后, 分为 α 、 β 和 γ 三个峰。其中, α 峰对应催化剂上物理吸附以及吸附在催化剂弱酸位上的 NH_3 ; β 峰归属吸附在催化剂中强酸位上的 NH_3 ; 峰顶温度在 420 °C 附近的宽 NH_3 脱附峰 γ 对应吸附在催化剂强酸位上的 NH_3 。表 2 列出了三种催化剂的总的 NH_3 脱附峰的峰面积, 以及不同峰与总峰的面积比。由表 2 可知, 随着 TiO_2 -B 用量的增加, 催化剂的总 NH_3 脱附峰峰面积逐步下降, 说明催化剂的总酸量降低。并且, $(\beta+\gamma)$ 峰面积/总峰面积的比值也随 TiO_2 -B 用量的增加而降低, 说明催化剂的中强酸量也逐步下降。与 Cat-1 催化剂相比, Cat-2、Cat-3 催化剂的 α 峰、 β 峰的峰顶温度明显向低温方向移动, γ 峰的峰顶温度也略有降低, 说明使用 TiO_2 -B 后, 催化剂的酸强度也有所降低。根据我们之前的研究, 该现象是由催化剂上聚合态钒物种含量的降低导致^[16]。

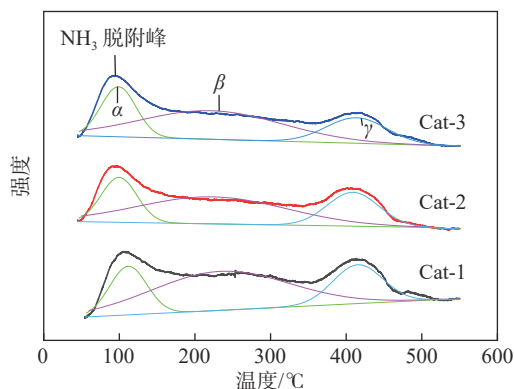


图 6 不同催化剂的 NH_3 -TPD 测试
Fig. 6 NH_3 -TPD testing of different catalysts

表 2 不同催化剂的 NH_3 脱附峰
Table 2 NH_3 desorption peaks of different catalysts

催化剂	总峰面积	$(\beta+\gamma)$ 峰面积/ 总峰面积/%	出峰位置/°C		
			α	β	γ
Cat-1	2.51	79.9	111.7	233.6	415.4
Cat-2	2.19	77.9	99.6	222.8	410.9
Cat-3	2.00	75.7	98.9	221.5	410.5

图 7 为不同催化剂的 O_2 -TPD 谱。Cat-1 催化剂分别在 100、430 °C 和 640 °C 处出现 O_2 脱附峰。其中, 低温峰归属于催化剂上物理吸附的 O_2 , 中温脱附峰为催化剂上的化学吸附氧 (O_a), 而高温峰则对应催化剂的晶格氧^[17]。与 Cat-1 催化剂相比, Cat-2 催化剂的中温 O_2 脱附峰的峰面积有所增大。进一步增加催化剂载体中 TiO_2 -B 的含量至 50%, 这个趋势更加明显。Cat-3 催化剂显示了最大的中温 O_2 脱附峰峰面积。通常而言, 钒钛基催化剂上的 O_a 具备较高的氧化活性, 可以促进 NO 向 NO_2 的转化, 从而加速 SCR 反应的进行^[18]。

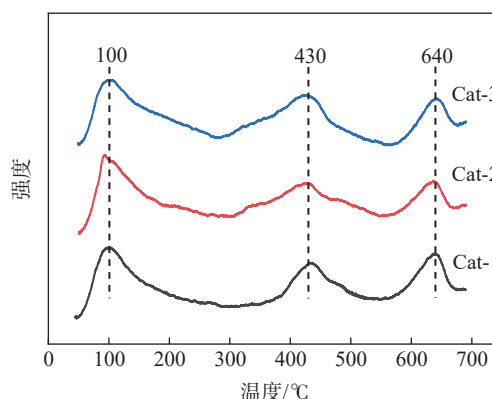


图 7 不同催化剂的 O_2 -TPD 测试
Fig. 7 O_2 -TPD testing of different catalysts

催化剂在 260 ~ 400 °C 烟气温度范围内的脱硝效率如图 8 所示。Cat-1 催化剂在 300 °C 温度以下的脱硝效率偏低, 260、290 °C 烟气温度下的脱硝效率分别为 40.7%、71.1%。相比之下, Cat-2 催化剂的低温脱硝活性有明显提升。260 °C 时, 脱硝效率提升至 52.2%。290 °C 烟气温度下的脱硝效率达到 78.3%。为解释这一现象, 需要说明的是, 钒钛基脱硝催化剂的还原性、酸性和化学吸附氧含量都是脱硝活性的重要影响因素, 三者之间的匹配程度决定催化剂的脱硝性能^[19]。根据前文的分析, Cat-2 催化剂的还原性能、 O_a 含量要高于 Cat-1 催化剂, 酸性略低于 Cat-1 催化剂。脱硝活性方面, Cat-2 催化剂优于 Cat-1 催化剂, 这个现象说明 Cat-2 催化剂的

还原性、酸性和 O_a 含量的匹配程度更好。此外,由图8还可以看出,Cat-3 催化剂的脱硝效率明显低于 Cat-1 催化剂,这是由于当 TiO_2 -B 的用量达到 50% 时,催化剂的中强酸酸量明显降低,从而影响了催化剂的脱硝活性。

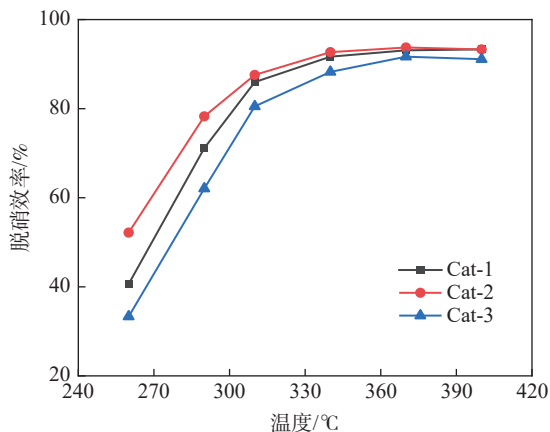


图8 不同催化剂的脱硝效率

Fig. 8 Denitration efficiency of different catalysts

图9为不同催化剂在脱硝性能测试温度窗口内的 N_2O 生成量。由图9可以明显看出,随着载体中 TiO_2 -B 用量的增加,脱硝反应过程中, N_2O 的生成量逐步降低,这个现象和催化剂中聚合态钒物种的含量有关^[20]。

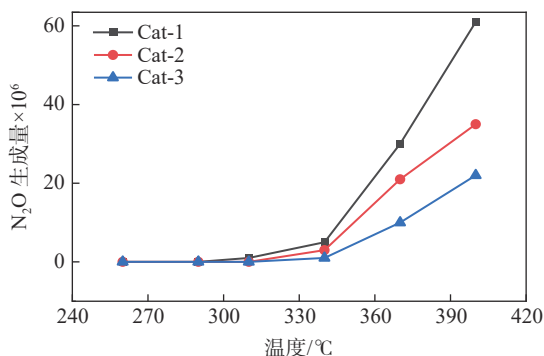


图9 不同催化剂的 N_2O 生成量

Fig. 9 N_2O production amount of different catalysts

对于钒钛基催化剂,除脱硝性能外,催化剂的 SO_2/SO_3 转化率也是重要的指标。 SO_2/SO_3 氧化率过高,催化剂在脱硝反应过程中将烟气中的 SO_2 氧化生成的 SO_3 就较多。 SO_3 会进一步和烟气中的 NH_3 反应,生成 NH_4HSO_4 (ABS)。ABS 会覆盖在催化剂表面,堵塞催化剂孔道,导致催化剂活性降低。为比较不同催化剂的 SO_2/SO_3 转化率,对催化剂进行 SO_2 -TPD 分析,结果如图10所示。Cat-1 催化剂在 430 °C 和 630 °C 附近分别出现 SO_2 脱附峰,分别对应催化剂表面吸附的 SO_2 和化学吸附在催化剂上的 SO_2 ^[21]。一般认为,位于 430 °C 的 SO_2 脱附

峰与催化剂的 SO_2/SO_3 转化率有关^[22]。由图10可知,Cat-2 催化剂在 430 °C 附近的 SO_2 脱附峰峰面积较 Cat-1 催化剂有明显减小。对于 Cat-3 催化剂,低温 SO_2 脱附峰的峰面积进一步下降。这个现象说明,提高载体中 TiO_2 -B 的用量有利于减少 SO_2 在催化剂上的吸附,这对降低催化剂的 SO_2/SO_3 转化率有积极的作用。

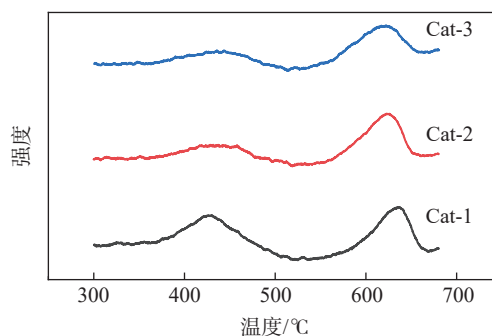


图10 不同催化剂的 SO_2 -TPD 测试

Fig. 10 SO_2 -TPD profiles of different catalysts

Cat-1 催化剂的 SO_2/SO_3 转化率为 0.33, Cat-2、Cat-3 催化剂的 SO_2/SO_3 转化率依次降低至 0.27 和 0.21,即 TiO_2 -B 用量的增加有利于降低催化剂的 SO_2/SO_3 转化率。产生这个现象的原因主要有两个,一是 TiO_2 -B 用量的增加减少了 SO_2 在催化剂上的吸附,从而减少了 SO_3 的生成。二是 TiO_2 -B 用量的增加增加了活性组分的分散程度,减少了聚合态钒物种的生成。聚合态钒物种中的 V-O-V 氧桥对 SO_2 的氧化能力远高于单体钒物种中的 V=O 键^[23]。由此表明,催化剂的 SO_2/SO_3 转化率随 TiO_2 -B 用量的增加而降低。

3 结论

1) V-Mo/Ti 脱硝催化剂的载体组成会影响催化剂的物理化学性质,相比用小比表面积 TiO_2 -A 制备的催化剂,按小比表面积 TiO_2 -A 和大比表面积 TiO_2 -B 的质量比 75:25 制备的催化剂上的聚合态钒物种含量较低,催化剂的还原性能较高,酸性略有下降, O_a 含量较多,有利于催化剂脱硝活性的提升。

2) 当催化剂载体中小比表面积 TiO_2 -A 和大比表面积的 TiO_2 -B 的质量比为 50:50 时,催化剂的酸性下降明显,导致催化剂脱硝活性降低。

3) 使用大比表面积 TiO_2 -B 可以降低催化剂对 SO_2 的吸附性能,有利于降低催化剂 SO_2/SO_3 转化率,当小比表面积 TiO_2 -A 和大比表面积的 TiO_2 -B 的质量比为 75:25 时,制得的催化剂脱硝性能最优。

参考文献

- [1] Zhu Fahua, Xu Yueyang, Sun Zunqiang, *et al.* Practice and enlightenment of ultra-low emission and energy-saving retrofit of coal-fired power plants in China[J]. Electric Power, 2021, 54(4): 1-8.
(朱法华, 许月阳, 孙尊强, 等. 中国燃煤电厂超低排放和节能改造的实践和启示 [J]. 中国电力, 2021, 54(4): 1-8.)
- [2] Wang Yaxin, Liu Jun, Yi Honghong, *et al.* Research progress of desulfurization and denitration technologies for sintering flue gas in iron and steel industry[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(9): 253-261.
(王雅新, 刘俊, 易红宏, 等. 钢铁行业烧结烟气脱硫脱硝技术研究进展 [J]. 环境工程, 2022, 40(9): 253-261.)
- [3] Li Yongchun, Wang Yali, Wang Jianfeng, *et al.* Development and research status of coal combustion catalyst[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(2): 531-540, 553.
(李永春, 王亚丽, 王剑锋, 等. 燃煤催化剂的发展及研究现状 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(2): 531-540, 553.)
- [4] Li Feng, Yu Chengzhi, Zhang Peng, *et al.* Application of plate-type SCR de-NO_x catalyst in the high dust and high arsenic flue gas of coal-fired power plant[J]. Huadian Technology, 2010, 32(5): 8-11.
(李锋, 於承志, 张朋, 等. 平板式催化剂在电厂高尘、高砷燃煤烟气脱硝中的应用 [J]. 华电技术, 2010, 32(5): 8-11.)
- [5] Jung M G, Shin J H, Kwon D W, *et al.* Promotional effects of Me (Sb, La, Ce, Mo) additives on the NH₃-SCR activity and SO₂ durability of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 183: 911-924.
- [6] Huang Li, Yue Yanwei, Zong Yuhao, *et al.* Investigation of the effect of Ce on the K resistance of V-Mo/Ti de-NO_x catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 52-58.
(黄力, 岳彦伟, 纵宇浩, 等. Ce 对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂抗 K 中毒性能的影响研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(5): 52-58.)
- [7] Chen M Y, Wei X X, Liang J, *et al.* Effects of CrO_x species doping on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ at low temperature[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2022, 135: 1767-1783.
- [8] Ma Tengku, Fang Jingrui, Meng Liubang, *et al.* Research progress on application of titanium dioxide in SCR denitration catalyst at low temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(6): 1734-1737.
(马腾坤, 房晶瑞, 孟刘邦, 等. TiO₂ 载体在 SCR 脱硝催化剂中应用的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1734-1737.)
- [9] Zhou Hui, Huang Huacun, Dong Wenhua. Effect of SiO₂ doped over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(8): 4677-4684.
(周惠, 黄华存, 董文华. SiO₂ 掺杂对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化性能的影响 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4677-4684.)
- [10] Li Zeqing, Zhang Xinfeng, Chen Hongping. Effect of Ge doping on performance of V-Mo-O/TiO₂ catalyst removing NO_x at low temperature[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(8): 168-174.
(李泽清, 张鑫丰, 陈红萍. Ge 改性 TiO₂ 对 V-Mo-O/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性的影响 [J]. 现代化工, 2023, 43(8): 168-174.)
- [11] Huang X, Peng Y, Liu X, *et al.* The promotional effect of MoO₃ doped V₂O₅/TiO₂ for chlorobenzene oxidation[J]. Catalysis Communications, 2015, 69: 161-164.
- [12] Qiu Y, Liu B, Du J, *et al.* The monolithic cordierite supported V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 264-272.
- [13] Dong G J, Bai Y, Zhang Y F, *et al.* Effect of the V⁴⁺⁽³⁺⁾/V⁵⁺ ratio on the denitration activity for V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39: 3588-3596.
- [14] Yu W C, Wu X D, Si Z C, *et al.* Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 209-214.
- [15] Tang F S, Xu B L, Shi H H, *et al.* The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94(1-2): 71-76.
- [16] Huang L, Zong Y H, Wang H, *et al.* Influence of calcination temperature on the plate-type V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2018, 124(2): 603-617.
- [17] Chen H F, Xia Y, Fang R Y, *et al.* The effects of tungsten and hydrothermal aging in promoting NH₃-SCR activity on V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalysts[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 639-646.
- [18] Yao Jia, Liu Shaoguang, Lin Wensong, *et al.* Study on performance of Ce-Cr-Ni/TiO₂ 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/TiO₂ 催化剂的 CO-SCR 性能研究 [J]. 现代化工, 2019, 39(5): 123-127.)
- [19] Dong Guojun, Zhang Yufeng, Zhao Yuan, *et al.* Effect of the pH value of precursor solution on the catalytic performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ in the low temperature NH₃-SCR of NO_x[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(12): 1455-1463.
- [20] Martín J A, Yates M, Ávila P, *et al.* Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1-4): 330-334.
- [21] Dong Wook Kwon, Kwang Hee Park, Heon Phil Ha. The role of molybdenum on the enhanced performance and SO₂ resistance of V/Mo-Ti catalysts for NH₃-SCR[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1167-1177.
- [22] Zheng Chengqiang, Cheng Teng, Yang Linjun, *et al.* Effect of SiO₂ addition on NH₄HSO₄ decomposition and SO₂ poisoning over V₂O₅-MoO₃/TiO₂-CeO₂ catalyst[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 91: 279-291.
- [23] Casagrande L, Lietti L, Nova I, *et al.* SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 22(1): 63-77.