

金属氧化物 MoO_3 (WO_3) 和 V_2O_5 对烟气脱硝催化性能试验*

范红梅¹ 仲兆平¹ 金保升¹ 李 锋¹ 翟俊霞² 刘 涛¹

(1 东南大学能源与环境学院, 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 南京, 210096

2 南京工程学院基础部, 南京, 210013)

摘 要 以纳米级锐钛型 TiO_2 为载体, 负载 V_2O_5 和 WO_3 (或 MoO_3) 制备催化剂, 研究不同催化剂组分对 NO 和 NO_2 脱除率以及 N_2O 生成量的影响. 结果表明, V_2O_5 的加入使得 MoO_3 (WO_3) / TiO_2 催化剂的活性和选择性得到了改善. MoO_3 (WO_3) 的加入主要是改善了催化剂表面的活性位数量, 从而使得 V_2O_5 / TiO_2 基催化剂表现出更高的活性.

关键词 V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , DeNO_x .

V_2O_5 / TiO_2 基脱硝 (DeNO_x) 催化剂中的金属氧化物添加剂起着至关重要的作用, 有些添加剂能增加催化剂的活性 (如 MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5), 有些则对催化剂的活性没有太大影响 (如 GeO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2), 而有些添加剂能使催化剂出现中毒 (如 MnO_3 , GaO_3 , LaO_3 , SnO_2 和 ZnO). MoO_3 和 WO_3 被认为是促进 V_2O_5 / TiO_2 基催化剂活性提高的最佳添加剂^[1]. MoO_3 和 WO_3 对催化剂活性的贡献, 目前国际上还存在争议^[1], Ram is 等指出金属氧化物添加剂增加了钒的活性位数量, 从而增加了催化剂的活性, Chen 等指出金属氧化物添加剂增加了催化剂表面的酸性位, 从而提高了催化剂的活性. Michael 通过 NH_3 程序解析过程说明不同催化剂的酸性位和催化剂活性之间的关系得出结论认为: MoO_3 和 WO_3 对 V_2O_5 / TiO_2 基脱硝催化剂的作用基本一致, MoO_3 (或 WO_3) 的加入增加了 V_2O_5 / TiO_2 催化剂表面酸性位数量, 从而提高了催化剂的活性.

本文对自制的 V_2O_5 / TiO_2 (锐钛型) 基脱硝催化剂进行活性试验, 在此基础上分析 MoO_3 (或 WO_3) 及 V_2O_5 对催化剂活性影响的贡献.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

使用浸渍法在 TiO_2 载体表面负载活性物质制备 V_2O_5 / TiO_2 , MoO_3 / TiO_2 , WO_3 / TiO_2 , V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 和 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 等催化剂, 为使催化剂保持一定的还原性, 制备过程添加一定量的草酸^[2]. 催化剂中 WO_3 和 MoO_3 含量分别为 10% 和 6% (重量比)^[3].

在二元催化剂的制备中, 将纳米 TiO_2 粉末在浸渍液热溶液中连续搅拌 3h, 随后在烘箱中 105℃ 干燥 12h, 马弗炉 450℃ 煅烧 5h, 煅烧物经冷却、粉碎、筛分至特定的粒径备用.

三元催化剂的制备采用分步法, 即在 TiO_2 表面负载 WO_3 或 MoO_3 后再负载 V_2O_5 , 制备中取粒径小于 0.1mm 的二元催化剂作为负载基体, 具体步骤同二元催化剂的制备.

1.2 催化剂活性试验

在内径为 10mm 的不锈钢管式固定床反应器 (自制) 中进行, 使用温控仪控制反应温度, 控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$. 采用钢瓶气模拟烟气成分. 试验中进气组成为 NO_x 1.2806 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (95% NO + 5% NO_2), NH_3 0.707 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, O_2 5%, 其余为 N_2 . 催化剂 3g (粒径为 0.4—1mm). 使用德国产 Rosemount NGA 2000 烟气分析仪在线测量进出口 NO , NO_2 , O_2 和 N_2O 浓度, 计算 NO 和 NO_2 的脱除率以及 N_2O 的生成量. 为避免 NH_3 对 NO_x 测试的影响, 烟气在进入 NGA 2000 之前用磷酸溶液洗涤脱除 NH_3 ^[4].

2006 年 8 月 31 日收稿.

* 教育部新世纪优秀人才资助计划 (NCET-05-0469); 中国博士后科学基金 (2004035090) 资助项目.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

使用 SHIMADZU (日本) 公司生产的 XD-3A X 射线衍射仪测试催化剂的 XRD 谱图, 结果见图 1, 在衍射角 2θ 为 25.4° , 48.2° , 38.3° , 53.8° 和 55.2° 的峰值最强, 在这些峰值上的 $d(\text{\AA})$ 分别为 3.51, 1.89, 2.37, 1.70 和 1.67, 这与锐钛型 TiO_2 图谱中最强峰的 $d(\text{\AA})$ 为 3.52, 1.89, 2.38, 1.70 和 1.67 几乎完全一致, 说明催化剂的主相为锐钛型 TiO_2 , 即在 450°C 煅烧温度未使纳米 TiO_2 发生从锐钛型向金红石型的转变。

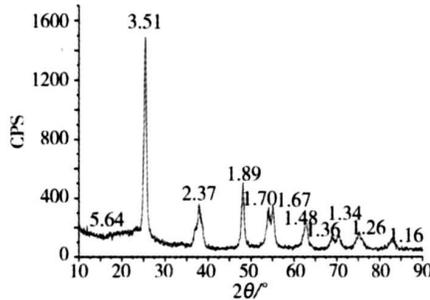


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig 1 X-ray diffraction pattern of catalyst sample

2.2 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 1% V_2O_5 -6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 的 De NO_x 性能

在 $250\text{--}400^\circ\text{C}$ 温度范围内, 实验工况: $\text{NH}_3/\text{NO} = 1.1$, $\text{O}_2 = 5.98\%$, $\text{NO}_x = 1.2806 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (其中 NO 占 95%, NO_2 占 5%), $\text{AV} = 15600 \text{ h}^{-1}$ 。通过改变温度来研究 1% V_2O_5 -10% WO_3/TiO_2 , 1% V_2O_5 -6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 10% WO_3/TiO_2 催化剂对 NO 和 NO_2 的脱除情况和 N_2O 的生成情况 (图 2)。经过测定 MoO_3 和 WO_3 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 基催化剂活性的贡献基本一致, 这里仅以 MoO_3 为例进行分析讨论。

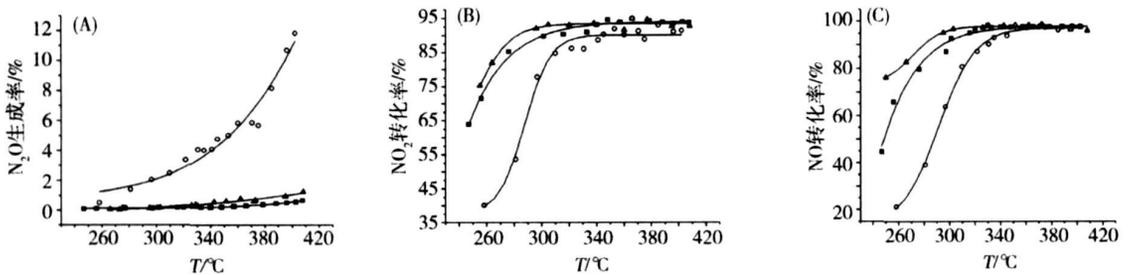


图 2 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 与其对应的二元催化剂在不同温度下的催化性能

■ 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ○ 6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ △ 1% V_2O_5 -6% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Fig 2 Catalytic activity of V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and the corresponding binary catalysts at different reaction temperatures

如图 2(A) 所示, 当温度低于 330°C 时, V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂在实验条件下有少量的 N_2O 生成 (生成率约为 0.2%), 而 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在 260°C 时就有 1% 的 N_2O 生成, 这说明了 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 与 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂在实验条件下除了进行 NO 和 NH_3 生成 N_2 的主反应外, 还会以不同的方式产生 N_2O , 其中以 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂对 N_2O 的生成尤为明显, 其反应式^[5]为:



从图 2(A) 还可以看出, 在温度较低的情况下 (低于 330°C), $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催

化剂对 N_2O 的生成率很低 (接近于 0), 随着温度的升高, N_2O 的生成率有较大增加 (400℃时 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 对 N_2O 的生成率约为 0.6%, $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 对 N_2O 的生成率约为 1.2%), $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 在 330℃时对 N_2O 的生成率为 3%, 400℃时 N_2O 的生成率达 11.8%。这是因为许多对选择性催化还原 (SCR) 反应具有活性的催化剂同时对 NH_3 选择性催化氧化 (SCO) 反应也具有活性 (其反应温度要高于 SCR 反应)^[6]。即温度高于 330℃时, 催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 及其 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$, 除了对 NO 的 SCR 反应具有活性外, 对 NH_3 的 SCO 反应也具有活性, 其反应式为:

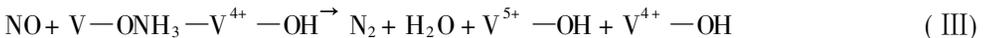
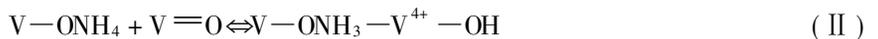


从图 2(C)可以看出: 催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 及其 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 在试验条件下对 NO 的转化率随温度的上升而上升, 当温度达到 380℃时 NO 转化率达到最大值 (96% 左右), 之后随着温度的进一步上升略有下降。在温度 < 380℃时, 随反应温度的提高, 化学反应速率提高, NO 的转化率上升; 当温度 > 380℃时, 虽然 DeNO_x 反应速率仍然在提高, 但由于 NH_3 发生副反应 (反应 (3) 和 (4)), 不仅使实际 NH_3/NO 比有所下降, 而且还会有一定量的 NO 生成, 从而使得 NO 转化率略有下降。

催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 及其 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 对 SCR 反应都表现出不同的活性和选择性。由图 2(B)和 (C)可见, 催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 有效活性温度区间较宽, 在 260℃就已经具备了明显的活性 (在 NH_3/NO 为 1.1 的化学当量比的情况下, NO 的转化率为 78%, NO_2 的转化率为 75%), 在相同的实验条件下 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 对 NO 的转化率为 55%, 对 NO_2 的转化率为 70%, 而 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 对 NO 的转化率只有 20% 左右, 对 NO_2 的转化率为 40% 左右。因此催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 对 SCR 反应的活性要好于 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$, 并且活性随着以下的顺序增加 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2 > V_2\text{O}_5/T\text{D}_2 > M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 。

在相同的实验条件下 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 对 N_2O 的生成率为最低, $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 次之, $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 为最高, 即催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 与其对应的二元催化剂 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 相比, 选择性随着以下的顺序增加 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2 > V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2 > M\text{oO}_3/T\text{D}_2$, 由此可见, $V_2\text{O}_5$ 的加入使得 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 催化剂的活性和选择性都得到了改善。

在 NH_3/NO 为 1.1 的化学当量比的情况下, 催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 在低温阶段比 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 和 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 表现出更高的活性, 而当温度高于 350℃时, 催化剂 $V_2\text{O}_5-M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 对 NO 的转化率与 $V_2\text{O}_5/T\text{D}_2$ 、 $M\text{oO}_3/T\text{D}_2$ 相比基本接近, 最佳反应温度区间的上限也大致相同 (大概在 380—390℃之间)。之所以有这样的结果, 可能是由以下原因造成的: 根据 Dumescic 提出的 SCR 反应机理如下^[7]:



步骤 I: 氨气在催化剂表面的 $V^{5+}-\text{OH}$ 酸性位上吸附, 形成表面吸附物种 $V-\text{ONH}_4$; 步骤 II: 催化剂表面的吸附物种 $V-\text{ONH}_4$ 与活性位发生反应形成活性物质 $V-\text{ONH}_3-V^{4+}-\text{OH}$; 步骤 III: 催化剂表面的活性物质 $V-\text{ONH}_3-V^{4+}-\text{OH}$ 与气态或弱吸附的 NO 发生反应生成 N_2 和 H_2O ; 步骤 IV: 脱除催化剂表面的一 OH 基团, 生成 H_2O ; 步骤 V: 催化剂表面的还原位 V^{3+} 氧化成活性位 $V-\text{O}$; 步骤 VI: H_2O 在催化剂表面的 $V^{5+}-\text{OH}$ 酸性位上的竞争吸附过程。由此可知: 催化剂的氧化还原特性除了与催化剂表面的活性位 ($V-\text{O}$) 数量有关外, 还与催化剂表面的酸性位数量有关。

Lietti 指出, 在低温条件下催化剂活性位数量是控制 SCR 反应的主要因素^[8], 而在高温条件下, 对 NH_3 的吸附和活化起重要作用的表面酸性位 ($V^{5+}-\text{OH}$) 则起着很重要的作用。从图中可以看出,

Mo的加入提高了低温阶段的 NO_x 的转化率, 而对高温阶段的 NO_x 的转化率的影响并不明显. 由此可以推断 Mo的加入主要是改善了催化剂表面的活性位数量, 从而使得催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ 在低温阶段比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T D}_2$ 表现出更高的活性.

2.3 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$ 和 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 的 DeNO_x 性能

从图 3(A)可以看出 NO 的脱除率随温度上升不断提高, 低于 320°C 时, 催化剂 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 对 NO 转化率高于 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$, 随着温度的上升, 两者的 NO 的转化率均趋于平缓, 而且相差更小. 如图 3(B)所示, 在低于 270°C 时, 两种催化剂对 NO_2 的转化率相差不多, 但是随着温度的提高, 对 NO_2 的转化率都有不同程度的提高, 其中 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 的提高幅度要大于 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$, 这可能是由于在高温煅烧过程中, 催化剂中的 MoO_3 在载体 T D_2 的颗粒上热分散性能比 WO_3 好而造成的结果^[9].

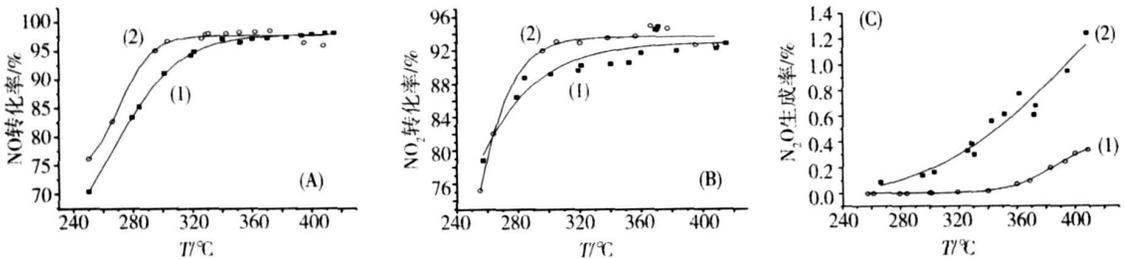


图 3 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{T D}_2$ 在不同温度下的催化活性

(1) 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$, (2) 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$

Fig 3 The catalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{T D}_2$ catalysts at different reaction temperature

由图 3(C)可见, 对于催化剂 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$, 温度低于 350°C 时几乎无 N_2O 的生成, 随着温度升高 N_2O 的生成率有所增加, 但增加的幅度不大, 即使温度达到 410°C 时 N_2O 的生成量仍然很低 (约为 0.3%), 而对于 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂, 随着温度升高, N_2O 生成率显著提高. 410°C 时 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂对 N_2O 的生成率已经逼近 1.3%, 是同样条件下 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂的四倍. 在实际 SCR 使用范围 ($300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$), 催化剂 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$ 生成的 N_2O 的量不是很明显, 与 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂相比选择性较好, 对 NO 的转化率与 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 相比基本接近, 虽然 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10% WO}_3/\text{T D}_2$ 对 NO_2 的转化率比 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-6% MoO}_3/\text{T D}_2$ 略低, 但 NO_2 在烟气中的含量较低 (低于 10%). 因此, 经过综合比较, 建议商业催化剂中应较多采用 V-W-T 型催化剂.

3 结论

(1) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂与其对应的二元催化剂除了进行 NO 和 NH_3 生成 N_2 的主反应外, 还会以不同的方式产生 N_2O , 其中 $\text{MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂对 N_2O 生成尤为明显. 在高温下, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂及其对应的二元催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T D}_2$ 和 $\text{MoO}_3/\text{T D}_2$, 除了对 NO 的 SCR 反应具有活性外, 对 NH_3 的 SCO 反应也具有活性. 在试验条件下, 三种催化剂对 NO 的转化率先随温度的上升而上升, 当温度达到 380°C 时 NO 转化率达到最大值, 之后随着反应温度的进一步上升 NO 转化率略有下降.

(2) 三种催化剂的活性为: $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{T D}_2 > \text{MoO}_3/\text{T D}_2$. 选择性为: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T D}_2 > \text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2 > \text{MoO}_3/\text{T D}_2$. V_2O_5 的加入使得 $\text{MoO}_3/\text{T D}_2$ 催化剂的活性和选择性都得到了改善. 而且 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{T D}_2$ 在低温阶段比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{T D}_2$ 表现出更高的活性.

参 考 文 献

- [1] Amiris M D, Duevel R V, Wachs I E. The Effect of Metal Oxide Additives on the Activity of V_2O_5 - TiO_2 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **20**: 111—122
- [2] Luis J A Lm any, Luca L ietti, Pio Forzatti. Reactivity and Physico-Chemical Characterization of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 De NO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1995, **155**: 117—130
- [3] L ietti L, Nova I, Ramis G et al., Characterization and Reactivity of V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 De NO_x SCR Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, **187**: 419—435
- [4] Koebel M, Elsener M, Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial De NO_x -Catalysts: Experimental Determination of Kinetic and Thermodynamic Parameters. *Chemical Engineering Science*, 1998, **53** (4): 657—669
- [5] Silvia Suarez, Seong Moon Jung, Pedro A vila et al., Influence of NH_3 and NO Oxidation on the SCR Reaction Mechanism on Copper/Nickel and Vanadium Oxide Catalysts Supported on Alumina and Titania. *Catalysis Today*, 2002, **75**: 331—338
- [6] 宣小平, 姚强, 岳长涛, 选择性催化还原法脱硝研究进展. 煤炭转化, 2002, **25** (3): 26—31
- [7] Dumesic J A, Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania. *Journal of Catalysis*, 1996, **163**: 409—417
- [8] L ietti L, Alkm any J L, Forzatti P et al., Reactivity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 Catalyst in the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Catalysis Today*, 1996, **29**: 143—148
- [9] 刘涛, SCR多元催化剂脱硝性能试验研究及数值模拟. 东南大学硕士学位论文, 2006

EXPERIMENTAL STUDY OF CONTRIBUTION OF METAL OXIDE $M\text{O}_3$ (WO_3) AND V_2O_5 ON THE CATALYSTS FOR THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE BY AMMONIA

FAN Hong-mei¹ ZHONG Zhao-ping¹ JIN Bao-sheng¹ LI Feng¹ ZHAI Jun-xi² LIU Tao¹

(1 School of Energy and Environment, Key Laboratory of Clean Coal Power

Generation and Combustion Technology of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China

2 Basic Department, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 210013, China)

ABSTRACT

An experimental investigation was conducted to study the contribution of effects of catalyst components on De NO_x performance of V_2O_5 -based Catalyst grafted on nano-grade anatase TiO_2 . The experiment indicates that $M\text{O}_3$ (WO_3) / TiO_2 are active SCR catalysts even in the absence of V_2O_5 . The presence of V_2O_5 has significant promoting effect on the activity and selectivity of $M\text{O}_3$ (WO_3) / TiO_2 catalyst. The oxide additive $M\text{O}_3$ (WO_3) has increased the reduction of the active vanadia site so that the ternary V_2O_5 - $M\text{O}_3$ (WO_3) / TiO_2 show a higher reducibility than the binary V_2O_5 / TiO_2 catalyst.

Keywords V_2O_5 , $M\text{O}_3$, WO_3 , De NO_x .