



掺杂 CaO 对 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂低温抗硫中毒性能的影响

刘海岩^{1,2}, 王桂敏^{1,2}, 蔡俐^{1,2}, 刘小峰^{1,2}, 林建伟¹, 陈建军^{1,2,✉}, 李俊华^{1,2}

1. 清华大学盐城环境工程技术研发中心, 盐城 224000; 2. 清华大学大气污染物与温室气体协同控制国家工程研究中心, 北京 100084

摘要 针对中低温工业窑炉烟气脱硝技术需求, 采用等体积浸渍法, 以 V₂O₅ 为活性组分、MoO₃ 为助剂, 制备了钙掺杂的高钒高钼含量的 xCaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ (x 为样品中 CaO 质量百分数/%) 脱硝催化剂。在微型固定床反应器中, 对制备的 xCaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂进行以 NH₃ 为还原剂的选择性催化还原 NO 的反应活性及低温抗硫中毒性能评价。结果表明, 在反应气氛中通入 H₂O 和 SO₂ 时, 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂具有较好的脱硝性能, 且在 180 °C, 通入 H₂O 和 SO₂, NH₃-SCR 反应 65 h 以后, NO_x 转化率在 85% 以上, 表明 CaO 掺杂可以有效提高催化剂的低温抗 SO₂ 和 H₂O 中毒性能。采用 BET、XRD、H₂-TPR、Raman、in situ DRIFTS 等表征手段对制备的催化剂进行了进一步的表征分析, 结果表明, CaO 的掺杂可抑制 SO₂ 与催化剂表面活性钒物种的反应, 从而保护了催化剂表面的活性物种, 进而抑制了表面钒物种的团聚。

关键词 中低温脱硝; CaO 掺杂; 浸渍法; 低温抗硫中毒

氮氧化物 (NO_x) 是大气中直接或间接地危害人类和生态环境的主要污染物之一^[1-3]。在去除效率、稳定性和经济性方面, NH₃ 选择性催化还原 NO_x (selective catalytic reduction, SCR) 被称为烟气净化的最佳控制技术^[4]。催化剂是 SCR 技术的核心, 其中, V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂ 催化剂具有较高的 NO_x 脱除效率、选择性以及优异的抗 SO₂ 性能, 是目前工业上应用最为普遍的 SCR 商业催化剂^[5-8]。随着十三五期间电力行业完成超低排放改造, 我国工业烟气污染治理的主战场从电力行业转移到了工业窑炉等非电力行业。相对于电力行业, 这些工业窑炉排烟温度较低、工况不稳定、污染物浓度波动大。玻璃、焦化、垃圾焚烧、水泥等多个行业的工业窑炉其烟气温度一般都在 300 °C 以下 (如钢铁行业的焦炉烟气温度为 180~300 °C, 垃圾焚烧烟气温度仅为 180~300 °C)^[8]。基于此, 极有必要研发适用于中低温 (180~300 °C) 烟气条件的 SCR 脱硝催化剂。氮氧化物和 SO₂ 同时存于玻璃、焦化、水泥、垃圾焚烧发电等工业窑炉烟气中^[9-11]。因此, 针对这些行业的烟气治理, 需要同时考虑氮氧化物去除效率以及催化剂抗硫中毒性能。

钒基催化剂在高温下具有较强的抗 SO₂ 中毒能力, 但在低温下 (< 200 °C) 依然面临 SO₂ 中毒问题^[12]。一些关于钙对催化剂上 NO 还原的影响的研究已有报道, CHEN 等^[13] 发现, 在氧化钙质量分数超过 2% 时, 可导致明显的活性损失。高含量的 CaO 会极大地抑制表面氧物种和还原性, 使得催化剂失活^[14]。然而, 目前有研究发现烟气中的 SO₂ 可以调节碱金属毒化作用, 也可通过对载体的硫酸化或负载 S 物种, 来提高催化剂的抗碱金属性能。YU 等^[15] 研究了新鲜和经 KNO₃ 浸渍后 K 中毒的商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 蜂窝催化剂, 在添加了 0.15% SO₂ 后, 转化率由 40% 增加到 70%, 脱硝效率提高。同时, PUTLURU 等^[16] 研究表明, 相对于商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂, 载体硫酸化后的 V₂O₅/TiO₂、V₂O₅/ZrO₂ 均具有较好的耐碱金属性能。而熊尚超等^[17] 研究表明, VTi 催化剂易发生硫中毒且在碱金属 K 存在时也易失活, 但当 K 和 S 共存时, SCR 活性恢复到接近新鲜 VTi 的水平, 结果表明, K 和 S 共存时存在类似于以毒攻毒这样的拮抗效应。YANG 等^[18]

收稿日期: 2024-10-23 录用日期: 2025-02-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC3701600); 国家自然科学基金资助项目 (52070114)

第一作者: 刘海岩 (1988—), 女, 硕士, 中级工程师, 研究方向为烟气多污染物协同控制, lhys0614@126.com ✉通信作者: 陈建军 (1981—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为烟气多污染物协同控制等, chenjianjun@tsinghua.edu.cn

研究了 CaO 掺杂对 V_2O_5 - CeO_2 /TiO₂ 催化剂的中毒累积效应, 结果表明, 对于 CaO 中毒的催化剂, SO₂ 可促进 Brønsted 酸性位上氨的吸附, 在一定程度上抵消了氧化反应, 从而提高了 NH₃-SCR 的反应活性。尽管学者们已经对 SO₂ 调节碱金属毒化作用有一定的研究, 但目前的研究报道主要是 SO₂ 对碱金属毒化作用调节的机理研究, 鲜有碱金属掺杂调节 SO₂ 中毒的研究报道。

基于此, 本研究通过等体积浸渍法制备了 x CaO- V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂, 对其进行了脱硝性能评价以及长时间的抗 SO₂、H₂O 中毒性能测试, 并结合物理吸附、BET、H₂-TPR、Raman 和 in situ DRIFTS 等表征手段对实验结果进行分析, 获得了可用于 200 °C 以下, 具有较好 SO₂、H₂O 中毒性能的中低温脱硝催化剂。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

以锐钛矿型 TiO₂(安徽迪诺环保新材料科技有限公司, 纯度 98%) 为载体, 偏钒酸铵(阿拉丁, 纯度 AR 99%)、硝酸钙(AR)、钼酸铵(阿拉丁, 纯度 99.95%) 分别为 CaO、V₂O₅、MoO₃ 的前驱物, 采用等体积浸渍法制备催化剂。具体制备方法如下: 分别配制一定量的硝酸钙溶液、偏钒酸铵溶液以及钼酸铵溶液, 其中, 偏钒酸铵溶液配制过程中添加适量草酸加速其溶解, 然后取一定量的硝酸钙溶液加入至 TiO₂ 粉末中, 搅拌均匀后, 在 110 °C 下干燥 12 h、600 °C 焙烧 2 h 后获得 x CaO/TiO₂ 载体, 其中, x 为 CaO 的质量分数。而后将偏钒酸铵溶液和钼酸铵溶液加入到制备好的 x CaO/TiO₂ 载体中, 60 °C 水域条件下, 搅拌成泥浆状, 在 110 °C 下干燥 12 h、500 °C 焙烧 4 h, 获得 x CaO- V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ 催化剂 (V₂O₅、MoO₃ 质量分数分别为 3.5%、8%)。 x CaO- V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂-u 表示在 180 °C 下 H₂O 和 SO₂ 氛围中进行 NH₃-SCR 反应 65 h 后的催化剂。

1.2 催化剂活性/抗硫性评价

催化剂的 NH₃-SCR 脱硝活性测试评价采用微型常压固定床反应装置。催化剂的用量为 0.12 g(40~60 目), 反应气体组成(体积分数)为: 氨气, 0.03%; 一氧化氮, 0.03%; 二氧化硫, 0.035%(抗水硫测试); 一氧化碳, 0.4%; 二氧化碳, 5%; 水蒸气, 10%; 氧气, 16%; N₂ 为载气; 气体流量为 300 mL·min⁻¹; 空速(GHSV), 30 000 h⁻¹; 采用 FTIR(MKS6030HS) 气体分析仪, 在线连续监测进出口气体中各气体组分的浓度。NO_x 转化率和 N₂ 选择性根据式(1)和式(2)^[7,12] 计算。

$$C = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \left(1 - \frac{2C_5}{C_1 + C_3 - C_2 - C_4}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C 为 NO_x 的转化率, %; S 为 N₂ 选择性, %; C_1 为入口气体中 NO_x 的浓度, %; C_2 为出口气体中 NO_x 的浓度, %; C_3 为入口气体中 NH₃ 的浓度, %; C_4 为出口气体中 NH₃ 的浓度, %; C_5 为出口气体中 N₂O 的浓度, %。

1.3 催化剂表征

比表面积是影响催化剂脱硝性能的一项重要参数, 通过物理吸附分析仪(美国 Micromeritics ASAP 2460) 获得的氮气吸附-脱附曲线, 得到了 BET 比表面积和孔径分布。通过 X 射线衍射仪(XRD) 分析测试样品的晶体结构, 本测试采用的是日本 Rigaku 公司的 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪。测试条件为: 采用 Cu 靶辐射射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 10 °·min⁻¹, 扫描范围 10°~90°。

H₂-TPR 是用来测试催化剂样品的氧化还原能力强弱一种技术。在此研究过程中采用的是 AutoChem 2920 型化学吸附仪。首先在 N₂ 气氛下将 0.1 g 40~60 目的催化剂 350 °C 预处理 1 h, 待降到室温后将 N₂ 转换为 10% H₂/N₂ (50 mL·min⁻¹) 气体, 从室温以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序性升温至 650 °C, 使用热导检测器(TCD) 对信号进行采集。

DRIFTS 实验采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪, 该仪器带有漫反射原位池(Harrick 公司产, KBr 窗体) 和高灵敏度的 MCT 检测器, MCT 检测器需用液氮冷却至 -196 °C, 以降低噪声, 扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。催化剂样品选用研磨后的粉末, 实验前在 400 °C 下用 N₂ 预处理 1 h。

拉曼光谱分析采用 Horiba 公司 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱分析仪, 该设备配备 532 nm (Ventus LP 532) 激光光源和 Synapse CCD 探测器, 以及 Linkam CCR1000 原位池。累积次数 20, 累积时间 10 s。光谱扫描范围 800~1 200 cm⁻¹, 激发光源采用 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

采用浸渍法制备不同 CaO 含量的 $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 催化剂的活性和选择性如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 随着 CaO 掺杂量的提高, 在 100~180 °C 内 NO_x 转化率逐渐降低, N₂ 选择性先升高后降低。反应气中加入 H₂O 和 SO₂ 对催化剂活性的影响结果如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可以看出, CaO 掺杂量低于或等于 2% 时, NO_x 转化率明显高于 V₂O₅-MoO₃/TiO₂, 在 H₂O 和 SO₂ 存在时, 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂具有最佳的 NO_x 转化率。通过比较图 1(a) 和图 2(b) 发现, 在反应气中通入 H₂O 和 SO₂ 时, 尽管 $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂的 NO_x 转化率均有一定的降低, 但 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 和 1CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 仍表现出比 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 更优异的催化性能。

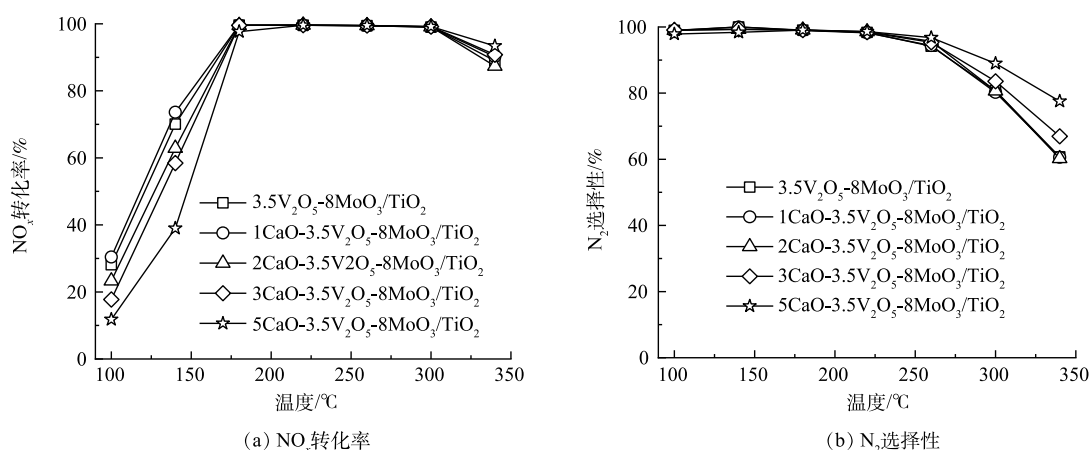


图 1 不同 CaO 含量对 $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NO_x 转化率和选择性的影响

Fig. 1 Effect of CaO content on the NO_x conversion rate and selectivity of $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts

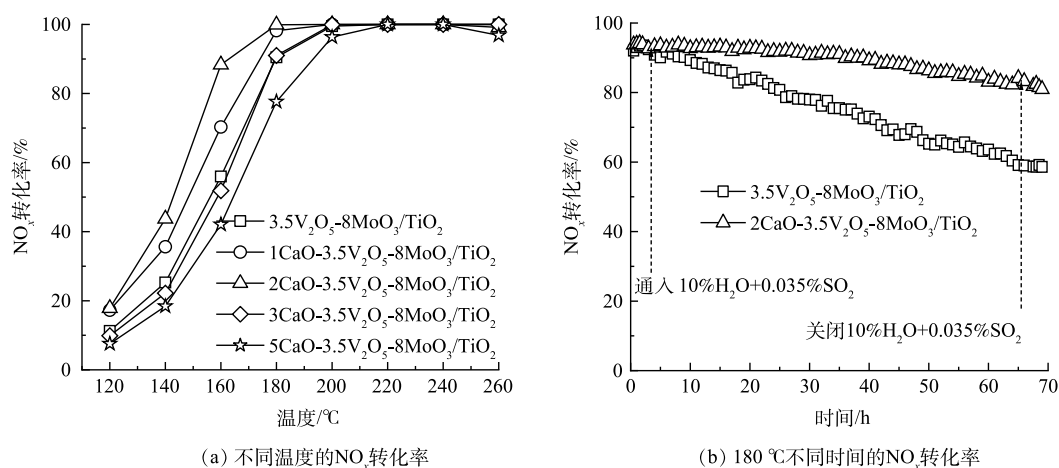


图 2 SO₂ 和 H₂O 对 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ and $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NO_x 转化率的影响

Fig. 2 Effect of SO₂ and H₂O on NO_x conversion rate of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ and $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts

为了进一步研究 H₂O 和 SO₂ 对 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂活性的影响, 在 180 °C、H₂O 和 SO₂ 存在条件下进行了稳定性实验, 结果见图 2(b)。由 2(b) 可知, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂经过 65 h

反应后, NO_x 转化率显著下降, 由 93.5% 下降至 59.1%, $2\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 经过 65 h 反应后, NO_x 转化率由 93.8% 降至 83.8%, 由上述结果可知, 与 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂相比, 2% CaO 的掺杂显著提高了催化剂的抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能, 使催化剂的失活速率明显减慢。以上结果表明, 掺杂 CaO 掺杂的催化剂对 SO_2 和 H_2O 的耐受性要明显高于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 。

综上所述, 通过比较 $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NO_x 转化率、 N_2 选择性及抗硫抗水性能, $2\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 的催化剂具有相对较好的脱硝性能。为了进一步研究 CaO 掺杂提高抗硫性能的原因, 后续实验和研究主要围绕抗硫稳定性实验前后的 $2\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 展开。

2.2 催化剂的表征结果

典型催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的测定结果见表 1。由表 1 可知, 新鲜粉末 $2\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面积略高于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 说明少量 CaO 的掺杂有助于提高催化剂的比表面积。对比抗水抗硫稳定性反应前后的催化剂可以看出, 反应后催化剂的比表面积、孔容略有下降, 平均孔径略有上升, 而这种下降和上升趋势, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂更为明显, 这可能是由于硫酸铵盐沉积于催化剂孔道造成的, 而这种沉积在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-u}$ 催化剂上相对更严重, 进一步说明 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-u}$ 催化剂中毒更为严重, 因此脱硝效率显著下降。

图 3 (a) 为新鲜和失活后的催化剂的氮吸附-解吸等温线, 根据 Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) 分类^[19], 他们均属于具有 H_3 型滞后环的 IV 型 (介孔毛细凝聚型), 即催化剂的孔隙类型属于狭缝型, 这种介孔在高压下达到吸附极限后, 会发生毛细凝集现象。该现象表明催化剂具有相互交错的三维孔结构。

图 3 (b) 为抗硫稳定性实验前后催化剂的孔径分布曲线。可见, 新鲜和失活后的催化剂孔径均集中分布在 1~15 nm, 但在失活的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-u}$ 催化剂中, 孔径为 1~3 nm 的孔明显减少。这是由于硫酸铵盐沉积于催化剂孔道造成, 而 $2\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 在反应前后的孔径分布未发生明显变化, 进一步说明 CaO 的掺杂抑制了硫酸盐的沉积。

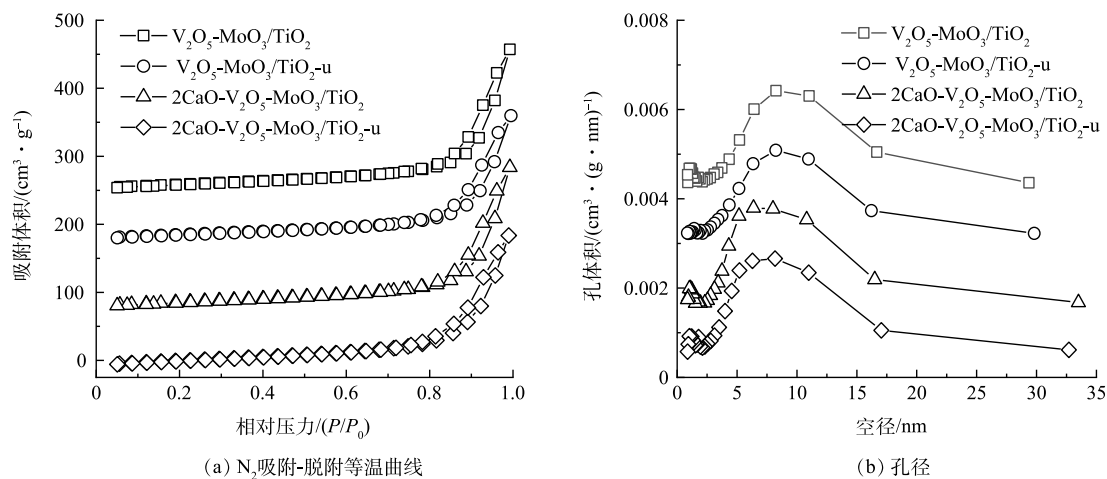


图 3 反应前后催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线及孔径分布图

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distributions of fresh and used catalysts

图 4 为抗硫稳定性实验前后催化剂的 XRD 谱图。由图 4 可知, 4 个样品的衍射峰以准锐钛矿二氧化钛峰 (PDF#73-1764) 为主, 并没有发现 V_2O_5 、 MoO_3 和 CaO 的衍射峰。这可能 V_2O_5 、 MoO_3 和 CaO 形成了非晶态或微晶太小, 低于 XRD 检测限, 也有可能是 V_2O_5 、 MoO_3 和 CaO 高度分散在载体表面^[20]。

通过 H_2 -TPR 测试来确定催化剂的氧化还原性能, 结果如图 5 所示。对于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂具有

2个重叠的峰, 分别位于 339 °C 和 416 °C, 第 1 个峰归因于 V⁵⁺→V³⁺的还原, 第 2 个峰归因于表面 Mo⁶⁺→Mo^{5/4+}的还原^[21]。而对于催化剂 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂, 这 2 个峰分别迁移至 369 °C 和 435 °C, 说明 CaO 的掺杂降低了催化剂的氧化还原性能。而在经过抗硫稳定性实验后, 这 2 个峰彻底重叠在一起, 且向高温偏移, 相对于 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂-u 催化剂, V₂O₅-MoO₃/TiO₂-u 向高温偏移的更严重, 说明氧化还原性能降低更为明显。以上结果进一步说明了 CaO 的掺杂有利于保护活性物种的氧化还原性。

用拉曼光谱法测定了抗硫稳定性实验前后催化剂表面氧化钒物种和氧化钼物种的分散结构, 结果如图 6 所示。已有研究表明, 1 028、991 和 928 cm⁻¹ 分别为单聚态氧化钒、晶体 V₂O₅ 和聚合态氧化钒基的特征峰^[22-24], 954 cm⁻¹ 归属于单体 MoO₄²⁻ 离子非对称伸缩振动峰^[25-26]。反应前 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂表面主要是单聚态钒氧物种, 而经抗硫性能测试后形成了晶体 V₂O₅, 说明抗硫稳定性实验后, 单聚态的钒氧物种被破坏, 发生了团聚, 因此, 催化活性有所降低。而对于 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂来说, 新鲜的催化剂表面钒主要以单聚态氧化钒、晶体 V₂O₅ 形式以及聚合态氧化钒存在, 而在进行抗硫反应后, 可促进了氧化钒的分散, 使得部分晶体 V₂O₅ 转变成单聚态氧化钒, 由于单聚态氧化钒和聚合态氧化钒具有较好的活性, 因此, 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂-u 催化剂虽然氧化还原性能也降低, 但具有较好的抗硫稳定性。这说明 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂-u 催化剂抗硫稳定性实验后, 酸度的提高增强了钒与载体的相互作用, 因此, 促进了氧化钒物种的分散性。

为了进一步揭示中毒机制, 使用原位漫反射傅立叶变换红外光谱 (in situ DRIFTS) 检测硫物种沉积过程和稳定态的硫物种, 测试过程在 180 °C 下通入 0.035% SO₂+10% H₂O+16% O₂, 结果如图 7 所示。由图 7(a) 可见, 在引入 H₂O+SO₂+O₂ 后, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂, 在 1 630、1 371、1 344、1 231、991、941 cm⁻¹ 处观察到正峰。其中 1 631 cm⁻¹ 归属于 H₂O 的弯曲振动特征峰, 1 371、1 178、991 cm⁻¹ 分别为聚合硫酸盐 (S₂O₇²⁻)、双齿硫酸盐、表面硫酸盐的特征峰^[27-34], 1 231 cm⁻¹ 为 HSO₄⁻的特征峰^[31], 950~800 cm⁻¹ 为亚硫酸盐相关的红外峰^[32]。此外, 在 2 046 cm⁻¹ 和 1 033 cm⁻¹ 处的峰来源于 V=O 的伸缩振动。V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂在此处观察到明显的倒峰, 表明吸附的 SO₂ 与表面的 V=O 反应, 消耗 V=O 产生倒峰。同时在 1 974 cm⁻¹ 也处观察到的倒峰, 此峰归属于 Mo=O 伸缩振动, 产生倒峰, 说明 SO₂ 与表面的部分 Mo=O 反应, 催化剂表面的活性组分被明显的硫酸化。2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 表面也产生了表面硫酸氢盐 (1 231 cm⁻¹)、表面硫酸盐 (1 371、1 178、991 cm⁻¹)、亚硫酸盐 (949 cm⁻¹) 的沉积, 但在 2 046 cm⁻¹ 处未产生明显倒峰, 在 1 974 cm⁻¹

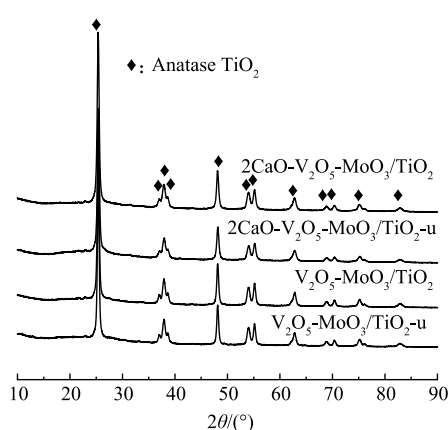


图 4 反应前后催化剂 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of fresh and used catalysts

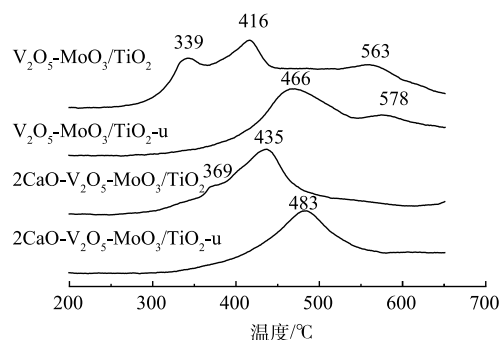


图 5 反应前后催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 5 H₂-TPR profiles of fresh and used catalysts

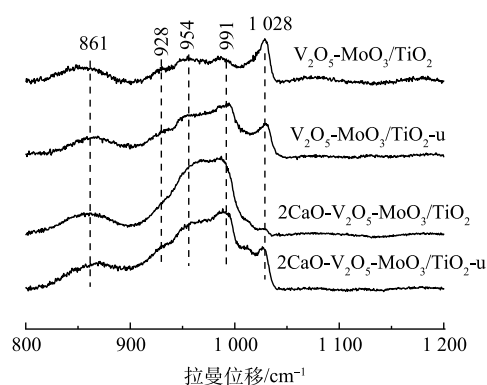


图 6 反应前后催化剂的拉曼谱图

Fig. 6 Raman spectra of fresh and used catalysts

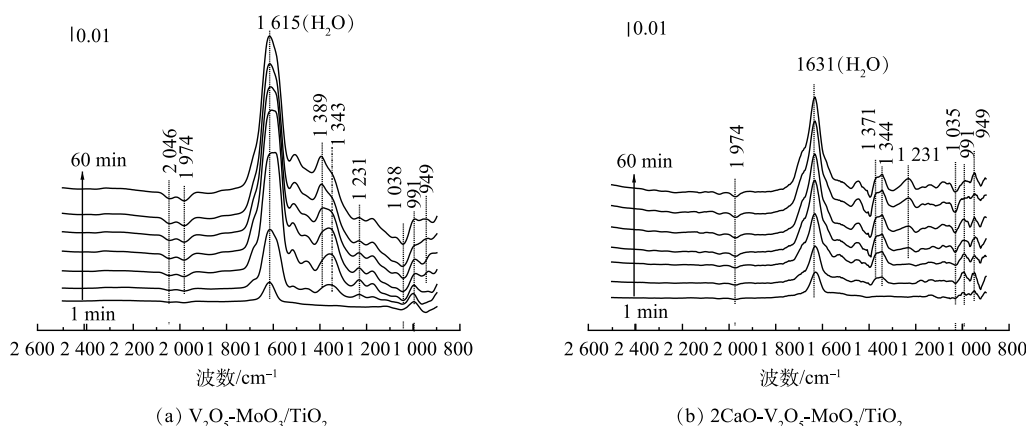


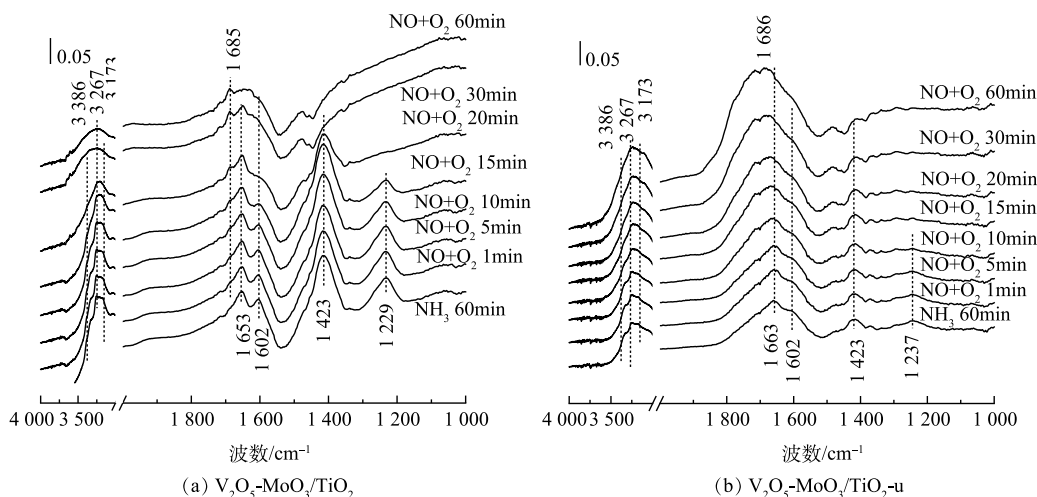
图 7 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 和 $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂在 $180^\circ C$ 通入 $SO_2+O_2+H_2O(g)$ 的原位红外图谱

Fig. 7 In situ DRIFTS of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ and $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts at $180^\circ C$ under a stream of 0.035% SO_2 , 16% O_2 and 10% H_2O mixture

和 1033 cm^{-1} 处出现微弱的倒峰, 相对于 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂, 硫酸盐物种的峰强度明显减弱, 说明 SO_2 与表面的 $V=O$ 和 $Mo=O$ 反应减弱, CaO 的掺杂抑制了 SO_2 与表面 $V=O$ 和 $Mo=O$ 的反应^[33], 因此, $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂具有较好的抗硫性能。

为揭示抗二氧化硫中毒的机理, 以及二氧化硫物种对氨吸附和活化的影响, 对反应前后 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 和 $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂进行了先 NH_3 吸附后 $NO+O_2$ 瞬态原位红外实验。反应前新鲜 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 和 $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂上先 NH_3 吸附后 $NO+O_2$ 瞬态原位红外实验光谱图如图 8(a) 和图 8(c) 所示。

通入 NH_3 60 min 后, 在 3386 、 3267 、 3173 、 1653 、 1602 、 1563 、 1423 、 1423 、 1237 cm^{-1} 处出现了一系列的 NH_3 物种的吸收峰。其中, 在 3367 、 3262 、 3172 cm^{-1} 处出现的峰归属于结合 NH_3 中 $N-H$ 伸缩振动峰, 1602 cm^{-1} 和 1229 cm^{-1} 处的峰的分别对应于吸附在 Lewis 酸位上的 NH_3 的对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动吸收峰^[35], 1423 cm^{-1} 和 1671 cm^{-1} 分别为 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰^[36]。在 1563 cm^{-1} 处出现 NH_2 的剪切振动峰^[37]。 CaO 的掺杂明显抑制了 NH_3 在 L 酸性位上的吸附, 降低了催化剂的酸性。当通入的气体转换成 $NO+O_2$ 时, 所有吸附在 Lewis 酸性位和 B 酸性位上的 NH_3 物种的吸收峰的强度均有所减弱, 并在通入 $NO+O_2$ 60 min 后消失。在通入 $NO+O_2$ 20 min 后, 在 1660 cm^{-1} 、 1477 cm^{-1} 处各出现了一个吸收峰, 分别归属为 N_2O_4 的吸收峰、单齿硝酸盐物种的吸收峰^[38-39]。说明在 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 和 $2CaO-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂表面吸附的 NH_3 物种在 NH_3-SCR 反应中具有较高的催化反应活性。



(a) $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

(b) $V_2O_5-MoO_3/TiO_2-u$

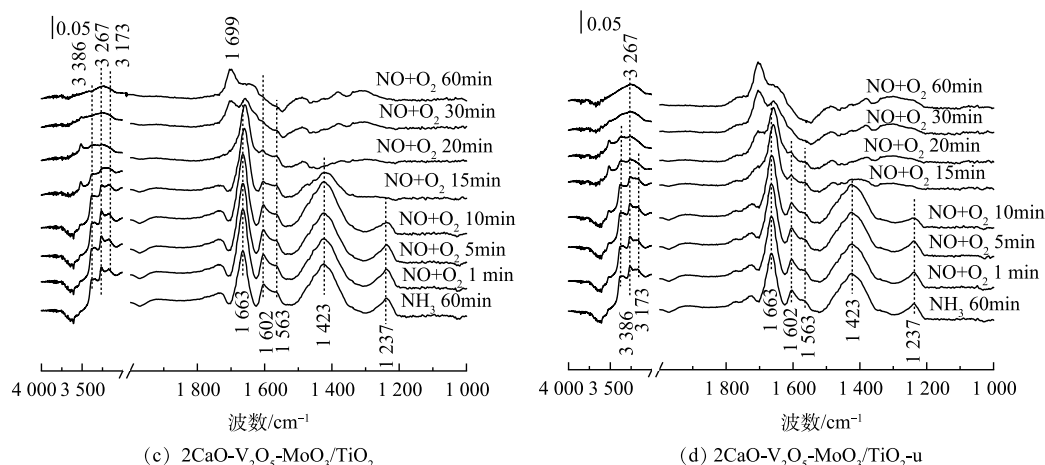


图8 反应前后 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 和 $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下先 NH_3 后通入 $NO+O_2$ 瞬态原位红外图谱
Fig. 8 In-situ infrared spectra of fresh and used V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 and $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalysts pre-adsorbed NH_3 and among the steam of $NO+O_2$ at $180\text{ }^\circ\text{C}$

反应后 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 和 $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂上先 NH_3 吸附后 $NO+O_2$ 瞬态原位红外实验光谱图如图8(b)和图8(d)所示,通过反应前后 NH_3 吸附60min的红外对比发现,抗水抗硫反应后 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂 NH_3 吸附能力明显减弱,结合 SO_2+O_2 吸附原位红外的结构,可得抗水抗硫反应后,吸附的 SO_2 与表面活性位点反应,形成硫酸盐,催化剂表面酸性位点减少,进一步解释了当 SO_2 通入时间为60h时,催化活性下降的原因。而 $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂上,抗水抗硫反应后, 1229 cm^{-1} 处,在Lewis酸位上的 NH_3 的振动吸收峰有轻微减弱,其他位置的峰未发生明显变化,说明酸性位点没有明显变化,进一步说明了掺CaO催化剂具有良好的抗硫性。

3 结论

1) 抗水抗硫反应后 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂孔径为 $1\sim 3\text{ nm}$ 的孔明显减少,硫酸铵盐沉积于催化剂孔道,堵塞了孔结构,导致 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂失活,而CaO的掺杂抑制了硫酸盐在催化上孔结构上的沉积,因此,具有较好的抗水抗硫性能。

2) 经抗水抗硫反应后,与 $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂相比, V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u的氧化还原性能降低更为明显,进一步说明CaO的掺杂有利于保护活性物种的氧化还原性,因此, $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂具有较好的抗水抗硫性能。

3) 抗水抗硫反应后, V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂上的单聚态的氧化钒物种被破坏,发生了团聚,形成晶体 V_2O_5 ,因此活性明显降低。而CaO的掺杂,促进了 $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂上氧化钒的分散,使得部分晶体 V_2O_5 转变成单聚态氧化钒,由于单聚态氧化钒和聚合态氧化钒具有较好的活性,因此, $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂虽然氧化还原性能也降低,但仍具有较好的性能。

4) CaO的掺杂抑制了 SO_2 与表面 $V=O$ 物种和表面 $Mo=O$ 反应,而且抗水抗硫反应后, V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 -u催化剂, NH_3 吸附能力明显减弱,推断抗水抗硫反应后,吸附的 SO_2 与表面活性位点反应,形成硫酸盐,催化剂表面酸性位点减少。而CaO的掺杂抑制了 SO_2 与表面活性物种的反应, $2CaO$ - V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 抗水抗硫反应后,酸性位点未发生明显变化,因此具有较好的抗水抗硫性能。

参考文献

- [1] 郝吉明,马广大,大气污染控制工程[M],北京:高等教育出版,2002.
- [2] 杨玲,李茂,李建军.SCR催化剂的研究进展[J].四川化工,2012,15:26-29.
- [3] 王玉云,沈岳松,纵宇浩,等.Co、Ni掺入对Pd-Rh型催化剂三效净化 C_3H_8 、CO、NO的影响[J].环境工程,2015,13(5):62-68.
- [4] MENG D M, ZHAN W C, GUO Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-Mn mixed oxide for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Effect of the calcination temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 420: 272-281.
- [5] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, POESLS E K, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over MnO_x/Al_2O_3 [J]. Journal of

- Catalysis, 2007, 171(1): 208-218.
- [6] 陈建军, 李俊华, 柯锐, 等. 钒和铈负载量对 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ 表面形态及催化性能的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28(9): 1949-1953.
- [7] 贾勇, 张松, 戴波, 等. 负载型磷酸氧钒低温脱硝催化剂的制备及其抗硫抗水性[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 125-133.
- [8] 尹荣强. 钒基催化剂抗中毒及一体化除尘脱硝催化滤管开发研究[D]. 北京: 清华大学, 2023.
- [9] 朱廷钰, 刘青, 李玉然, 等. 钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术[J]. *科技导报*, 2014, 32(33): 51-56.
- [10] 谢珊珊, 袁幸福, 罗坚, 等. 冶金烟气净化过滤脱硫脱硝一体化集成技术[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018, 10: 81-86.
- [11] DVORAK R, CHLAPEK P, JECHA D, et al. New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2010, 18(9): 881-888.
- [12] 喜静波, 陈涛, 袁磊. Ce-TiO₂ 催化剂在含 SO₂ 气氛下的 NH₃-SCR 中毒机理及其 Co₃O₄ 改性性能[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(4): 1283-1293.
- [13] CHEN L, LI J, GE M. The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170: 531-537.
- [14] LI X, CHEN J, LI J, et al. An efficient novel regeneration method for Ca-poisoning V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2016, 87: 45-48.
- [15] YU Y, WANG J, CHEN J, et al. Promotive effect of SO₂ on the activity of a deactivated commercial selective catalytic reduction catalyst: An in situ DRIFT study[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 16229-16234.
- [16] PUTLURU S S R, KRISTENSEN, S B, DUE-HANSEN, J, et al. Alternative alkali resistant deNO_x catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2012, 184: 192-196.
- [17] XIONG S C, CHEN J J, LIU H, et al. Like cures like: Detoxification effect between alkali metals and sulfur over the V₂O₅/TiO₂ deNO_x catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56: 3739-3747.
- [18] YANG Z, YANG G, LEI L, Poisoning process of the V₂O₅-CeO₂/TiO₂ catalyst by the cumulative effect of CaO[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35, 14876-14884.
- [19] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376-384.
- [20] 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.
- [21] XU Y F, WU X D, LIN Q W. SO₂ promoted V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2019, 570: 42-50.
- [22] BESSELMANN S, LOFFLER E, MUHLER M. On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V₂O₅/TiO₂ catalysts: a Raman and in situ DRIFTS study[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 162: 401-411.
- [23] KOBAYASHI M, HAGI M. V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂-SO₄²⁺ catalysts: Influence of active components and supports on activities in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ and in the oxidation of SO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63: 104-113.
- [24] YAN T, LIU Q, WANG S H, et al. Promoter rather than inhibitor: Phosphorus incorporation accelerates the activity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(4): 2747-2753.
- [25] KWON D W, PARK K H, HONG S C. Enhancement of SCR activity and SO₂ resistance on VO_x/TiO₂ catalyst by addition of molybdenum[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 315-324.
- [26] PANAAGIOTOU G D, PETSIS T, BOURIKAS K. Interfacial Impregnation Chemistry in the Synthesis of Molybdenum Catalysts Supported on Titania[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 11868-11879.
- [27] CHEN J P, YANG R T. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on SO₄²⁻/TiO₂ superacid catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 139(1): 277-288.
- [28] XIONG J, LI Y R, LIN Y T, et al. Formation of sulfur trioxide during the SCR of NO with NH₃ over a V₂O₅/TiO₂ catalyst[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(67): 38952-38961.
- [29] LI C, SHEN M, YU T, et al. The mechanism of ammonium bisulfate formation and decomposition over V/WTi catalysts for NH₃-selective catalytic reduction at various temperatures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(23): 15194-15206.
- [30] SHA G M S E, PHILIP C A. Solid acids from persulphated and perchlorated physical mixtures of zirconium and titanium hydroxides[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2002, 20(10): 977-993.
- [31] GUO Y Y, LUO L, MU B L, et al. Ash- and Alkali-Poisoning Mechanisms for Commercial Vanadium-Titanic-Based Catalysts[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 22418-22426.
- [32] WANG X M, DU X S, LIU S J, et al. Understanding the deposition and reaction mechanism of ammonium bisulfate on a vanadia SCR catalyst: A combined DFT and experimental study[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2020, 260: 118168.
- [33] LIN Y T, LI Y R, XU Z C, et al. Carbon consumption and adsorption-regeneration of H₂S on activated carbon for coke oven flue gas purification[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(43): 60557-60568.
- [34] GUO X, BARTHOLOMEW C, HECKER W, et al. Effects of sulfate species on V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts in coal and biomass-fired systems[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2009, 92(1-2): 30-40.
- [35] CASAPU M, KRCHER O, MEHRING M, et al. Characterization of Nb-containing MnO_x-CeO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(21): 9791.
- [36] QU R Y, GAO X, CEN K F, et al. Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142-143(5): 290.
- [37] LIU Z M, YI Y, LI J H, et al. A superior catalyst with dual redox cycles for the selective reduction of NO_x by ammonia[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(70): 7726-7728.
- [38] TROVARELLI A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. *Catalysis Reviews*, 1996, 38(4): 439-520.
- [39] UNDERWOOD G M, MILLER T M, GRESSIAN V H. Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(31): 6184-6190.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of anti-sulfur poisoning at low temperature by CaO-doped V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalysts

LIU Haiyan^{1,2}, WANG Guimin^{1,2}, CAI Li^{1,2}, LIU Xiaofeng^{1,2}, LIN Jianwei¹, CHEN Jianjun^{1,2,*}, LI Junhua^{1,2}

1. Research and Development Center of Environmental Engineering Technology in Yancheng, Tsinghua University, Yancheng 224000, China; 2. National Engineering Center for Synergetic Control of Air Pollutants and Greenhouse Gases, Beijing 100084, China

*Corresponding author, E-mail: chenjianjun@tsinghua.edu.cn

Abstract Considering the demand of flue gas denitrification technology in middle and low temperature industrial kilns, a series of $x\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts were prepared using incipient wetness impregnation method (x represents the mass percentage of CaO in the sample) when V₂O₅ and MoO₃ were taken as active components and additive, respectively. Its activity and anti-sulfur poisoning performance at low temperature were evaluated in a micro fixed bed reactor using NH₃ as the reductant for the selective catalytic reduction of NO. The results showed that when H₂O and SO₂ were introduced into the reaction atmosphere, the 2CaO-V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst had a better denitrification performance, and after 65 hours of NH₃-SCR reaction at 180 °C, the NO_x conversion rate was over 85%. The catalyst is identified to have an excellent resistance to the deactivation by SO₂ and H₂O at middle-low temperatures. The prepared fresh and used catalysts were characterized by BET, XRD, H₂-TPR, Raman, in situ DRIFTS. The results showed that the doped CaO could inhibit the reaction between SO₂ and the active vanadium species on the catalyst surface, then protecting them, thereby suppressing the aggregation of the surface vanadium species.

Keywords middle and low temperature denitration; CaO doping; impregnation method; the anti-sulfur poisoning at low temperature