

# V、Mo 浸渍顺序对脱硝催化剂抗 Na 中毒性能的影响

黄力<sup>1</sup>, 岳彦伟<sup>1</sup>, 纵宇浩<sup>1</sup>, 李金珂<sup>1</sup>, 高义博<sup>1</sup>, 王虎<sup>1</sup>, 韩沛<sup>2</sup>

(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:** 制备不同浸渍顺序的钒钼系脱硝催化剂, 采用模拟中毒法制备相应的 Na 中毒催化剂。采用 XRF、XRD、N<sub>2</sub>-吸附脱附、H<sub>2</sub>-TPR、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD 表征手段, 分析催化剂的物理化学性质。使用固定床微型反应评价装置, 检测不同催化剂的脱硝性能和抗 Na 中毒性。结果显示: 浸渍顺序对钒钼系脱硝催化剂的晶型、孔结构影响较小。按先 V 后 Mo 的负载顺序制得 V-Mo/Ti 催化剂, 较共浸法制备的 VMo/Ti 催化剂具有更高的聚合钒物种含量、O<sub>α</sub> 含量和酸量。因此, 前者的脱硝活性较高。而采用先浸渍 Mo、后浸渍 V 所制备的 Mo-V/Ti 催化剂, V<sup>5+</sup>/(V<sup>3+</sup>+V<sup>4+</sup>+V<sup>5+</sup>) 比率失衡, 造成其脱硝活性下降。Na 会引起钒钼系脱硝催化剂比表面积、还原性能、酸性和 O<sub>α</sub> 含量的下降, 降低催化剂的脱硝活性。V-Mo/Ti 催化剂上 MoO<sub>x</sub> 物种分布在外层, 减少了 Na 对活性组分的影响。因此, 该催化剂的抗 Na 中毒性强于 VMo/Ti 和 Mo-V/Ti 催化剂。

**关键词:** 脱硝; 催化剂; 浸渍顺序; 抗 Na 中毒

中图分类号: TQ426; X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2023)S2-0074-06

## Effect of impregnation sequence of vanadium and molybdenum on the Na resistance of de-NO<sub>x</sub> catalyst

HUANG Li<sup>1</sup>, YUE Yanwei<sup>1</sup>, ZONG Yuhao<sup>1</sup>, LI Jinke<sup>1</sup>, GAO Yibo<sup>1</sup>, WANG Hu<sup>1</sup>, HAN Pei<sup>2</sup>

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

**Abstract:** A series of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> de-NO<sub>x</sub> catalysts were prepared by different impregnation sequences of vanadium and molybdenum. Subsequently, the corresponding Na poisoned catalysts were prepared. The physiochemical properties of the different catalysts were investigated in detail by means of XRF, XRD, N<sub>2</sub>-adsorption, H<sub>2</sub>-TPR, XPS and NH<sub>3</sub>-TPD analyses. The catalytic performance and Na resistance of the different catalysts were studied via a fixed-bed micro-reactor. The results show that the impregnation sequence had little impact on the crystal structure and pore structure of the catalyst. In comparison with VMo/Ti catalyst prepared by co-impregnation method, the V-Mo/Ti catalyst obtained by first impregnating V and then Mo possessed higher polymeric vanadate content, O<sub>α</sub>, and acidity. Consequently, V-Mo/Ti catalyst showed better catalytic performance. With regards to Mo-V/Ti catalyst which was prepared by first impregnating Mo, lower catalytic activity was observed because of the unbalance of its V<sup>5+</sup>/(V<sup>3+</sup>+V<sup>4+</sup>+V<sup>5+</sup>) ratio. The introduction of Na could decrease of the BET surface area, reducibility, and acidity of the catalyst, leading to the decline of the catalytic activity. For V-Mo/Ti catalyst, the MoO<sub>x</sub> species were located on the external layer of the catalyst, which could weaken the impact of Na on the active sites of the catalyst. Consequently, the Na resistance of this catalyst was superior to that of the VMo/Ti and Mo-V/Ti catalysts.

**Key words:** denitrification; catalyst; impregnation sequence; Na resistance

## 0 引言

我国燃煤电厂自 2015 年起全面推进超低排放

改造, 将燃煤烟气中 NO<sub>x</sub> 排放限值为 50 mg/m<sup>3</sup> 以下。截至 2021 年底, 整体超低排放改造基本完成。在众多超低排放脱硝技术中, 选择性催化还原

收稿日期: 2022-5-17; 责任编辑: 张鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.22051703

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20210001)

作者简介: 黄力(1986—), 男, 江苏南京人, 高级工程师。E-mail: huangl@dtcg.com.cn

通讯作者: 韩沛(1981—), 男, 内蒙古包头人, 讲师。E-mail: solidking@163.com

引用格式: 黄力, 岳彦伟, 纵宇浩, 等. V、Mo 浸渍顺序对脱硝催化剂抗 Na 中毒性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(S2): 74-79.

HUANG Li, YUE Yanwei, ZONG Yuhao, et al. Effect of impregnation sequence of vanadium and molybdenum on the Na resistance of de-NO<sub>x</sub> catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(S2): 74-79.

(SCR)技术最为普及<sup>[1-3]</sup>。

“十四五”以来,我国大气污染防治的重心由燃煤电厂转向钢铁、玻璃、水泥等非电行业。以钢铁行业为例,2018 年生态环境部发布《关于推进实施钢铁行业超低排放改造的意见》,启动了我国钢铁行业超低排放的进程。近 3 a,SCR 技术逐步开始在钢铁烧结机上投入使用<sup>[4-5]</sup>。不同于燃煤电厂,钢铁烧结机排放的烟气温度较低,且烟气飞灰中的碱金属氧化物(K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O)含量较高<sup>[6]</sup>。因此,需要 SCR 脱硝催化剂具备优良的低温脱硝活性和抗碱金属中毒性能。目前,通过对工业钒钛基 SCR 脱硝催化剂进行配方设计,可实现增强催化剂低温脱硝活性的目的。但针对催化剂抗碱金属中毒性能的提升,未有成熟的产业化技术。

现有报道中,多采用向 SCR 脱硝催化剂中引入助剂元素来增强其抗碱金属中毒性能。HU 等<sup>[7]</sup>向 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂上引入稀土元素 Ce,提高了催化剂的抗 Na 中毒性能。CAO 等<sup>[8]</sup>在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂制备过程中加入 Ce 和 Zr,增强了催化剂的抗 K 中毒性能。然而,引入助剂势导致催化剂制备工艺变化,且助剂氧化物在实际工况下的耐 SO<sub>2</sub>性也需进一步考察。若在传统 SCR 脱硝催化剂配方的基础上,通过调整催化剂的制备工艺来增强催化剂的抗碱金属中毒性能,具有重要意义。

工业钒钛基 SCR 脱硝催化剂通常采用浸渍法制备,浸渍工艺的调整必然会带来催化剂性能的变化。YU 等<sup>[9]</sup>分别采用湿法和干法浸渍工艺来制备 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂,发现湿法浸渍制得的催化剂的抗碱金属中毒性能更强。笔者制备了不同钒、钼浸渍顺序的催化剂,旨在开发一种简单、易行的制备工艺,为工业脱硝催化剂抗碱金属中毒性能的提升提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂制备

VMo/Ti 催化剂:采用共浸法制备,称取 TiO<sub>2</sub>,加入偏钒酸铵和七钼酸铵的水溶液,80 ℃水浴搅拌 2 h,烘干,再于 550 ℃煅烧 2 h,制得 VMo/Ti 催化剂。

V-Mo/Ti 催化剂:采用分步浸渍法制备,称取 TiO<sub>2</sub>置于偏钒酸铵的水溶液中,80 ℃水浴搅拌 2 h,烘干,再于 550 ℃煅烧 2 h,制得 V/Ti 粉末。将 V/Ti 粉末加至七钼酸铵的水溶液中,80 ℃水浴搅拌 2 h,烘干后于 550 ℃煅烧 2 h,制得 V-Mo/Ti 催化剂。

Mo-V/Ti 催化剂:采用先浸渍 Mo,再浸渍 V 的

分布浸渍工艺,具体工艺参数同 V-Mo/Ti 催化剂。

Na 中毒催化剂:采用浸渍法制备,将新鲜催化剂研磨,过 80~100 目筛。随后,将催化剂粉末加入到硝酸钠的水溶液中,80 ℃水浴搅拌 2 h,烘干后于 550 ℃煅烧 2 h,制得 Na 中毒催化剂,分别记为 VMo-Na/Ti、V-Mo-Na/Ti、Mo-V-Na/Ti。

### 1.2 催化剂表征

XRF 测试在 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪上进行。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。N<sub>2</sub>-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。H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 采用美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪进行测试。

### 1.3 催化剂评价

催化剂的脱硝性能在固定床微型反应评价装置上进行。催化剂装填量为 0.25 mL,烟气总流量为 1 L/min,体积空速为 240 000 h<sup>-1</sup>,烟气中含有体积分数为 0.05%的 NH<sub>3</sub>、0.05%的 NO、5%的 O<sub>2</sub>,其余为 N<sub>2</sub>。装置进出口的 NO、NO<sub>2</sub>浓度经美国 EMERSON 公司的 MPO 3000 型烟气分析仪分析,再通过公式(1)计算催化剂的脱硝效率  $\eta$ 。

$$\eta = \frac{w(\text{NO})_{\text{in}} + w(\text{NO}_2)_{\text{in}} - w(\text{NO})_{\text{out}} - w(\text{NO}_2)_{\text{out}}}{w(\text{NO})_{\text{in}} + w(\text{NO}_2)_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, $w$  为质量分数;in 为入口;out 为出口。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理化学性能

#### 2.1.1 XRF

采用 XRF 分析各催化剂的成分,表 1 为相关分析数据。6 种催化剂的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>质量分数分别在 1.45%和 3.00%附近,差异较小。Na 中毒催化剂上 Na<sub>2</sub>O 的负载量在 0.5%左右。

表 1 不同催化剂的 XRF 分析数据 %

催化剂	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
VMo/Ti	1.45	3.01	0
V-Mo/Ti	1.43	3.04	0
Mo-V/Ti	1.46	2.98	0
VMo-Na/Ti	1.44	2.97	0.49
V-Mo-Na/Ti	1.44	3.02	0.51
Mo-V-Na/Ti	1.47	3.01	0.50

#### 2.1.2 XRD

不同催化剂的 XRD 图如图 1 所示,可知所有催

化剂均只出现锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 X 射线衍射峰,未发现载体上负载的  $\text{VO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的 X 射线衍射峰,说明所负载的金属氧化物在催化剂载体上均匀分散,或晶粒尺寸太小,难以被检测出来。V-Mo/Ti、Mo-V/Ti 催化剂的 X 射线衍射峰峰强度略高于 VMo/Ti 催化剂,Na 中毒催化剂的 X 射线衍射峰的峰强度也高于相应的新鲜催化剂,这是由于煅烧次数的增加,提高了载体  $\text{TiO}_2$  的结晶度<sup>[10]</sup>。

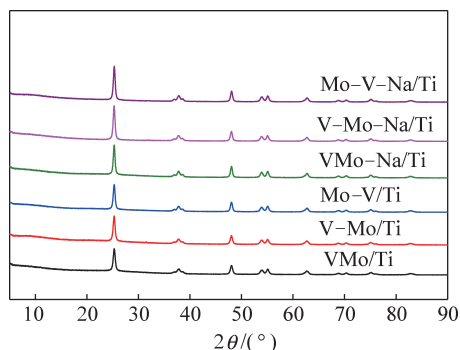


图 1 不同催化剂的 XRD 图

### 2.1.3 孔结构

表 2 为不同催化剂的孔结构分析数据。VMo/Ti、V-Mo/Ti 和 Mo-V/Ti 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径差异不大,表明浸渍顺序的变化并未引起催化剂孔结构显著变化。与新鲜催化剂相比,Na 中毒催化剂的比表面积和孔容降低明显,平均孔径增大,这是  $\text{Na}_2\text{O}$  堵塞部分载体孔道所致<sup>[11]</sup>。

表 2 不同催化剂的孔结构分析数据

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
VMo/Ti	76.7	0.34	17.6
V-Mo/Ti	75.2	0.33	18.1
Mo-V/Ti	74.9	0.33	18.0
VMo-Na/Ti	68.4	0.32	18.7
V-Mo-Na/Ti	66.4	0.31	19.4
Mo-V-Na/Ti	65.3	0.30	19.8

### 2.1.4 还原性能

图 2 显示了不同催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图。VMo/Ti 催化剂在 300~500 °C 出现一个还原峰,为催化剂上  $\text{VO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$  物种的还原峰叠加而成。V-Mo/Ti 催化剂的还原峰峰顶温度略高于 VMo/Ti 催化剂,造成这一现象可能的原因是催化剂经过 2 次煅烧工序,活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  的聚合程度增加,生成了较多的比单体钒更难还原的聚合态钒物种。李慧等<sup>[12]</sup> 研究 W(Mo)、V 负载顺序对 V-W(Mo)/Ti 脱硝催化剂性能的影响发现了类似现象。对于 Mo-V/Ti 催化

剂而言,其还原峰峰顶温度达到 432 °C,这是由于优先负载的  $\text{MoO}_3$ ,占据了  $\text{TiO}_2$  的负载位,导致后负载的  $\text{V}_2\text{O}_5$  负载位减少。同时,在二次煅烧工序的影响下,催化剂活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  的聚合程度进一步增加,导致催化剂的还原性能明显下降。VMo-Na/Ti 催化剂在  $\text{H}_2$ -TPR 图谱中出现 2 个还原峰,分别位于 471 和 586 °C。根据文献<sup>[10]</sup> 报道,低温和高温还原峰分别归属催化剂上钼物种和钒物种。V-Mo-Na/Ti 催化剂的还原峰峰顶温度低于 VMo-Na/Ti 催化剂,分别出现在 472、579 °C。与之相反,Mo-V-Na/Ti 催化剂的 2 个还原峰的峰顶温度均高于 VMo-Na/Ti 催化剂。这个现象说明采用先浸渍 V 再浸渍 Mo 方法制备的催化剂,还原性能受碱金属 Na 的影响要低于采用共浸法所制备的 VMo/Ti 催化剂。而若先浸渍 Mo,再浸渍 V,催化剂的还原性能会更易受 Na 负面影响。

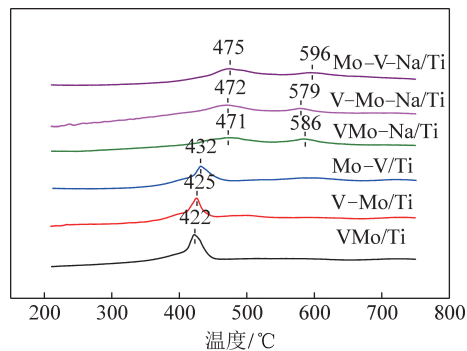


图 2 不同催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图

### 2.1.5 元素价态

不同催化剂的分析数据见表 3, XPS 图如图 3 所示。图 3(a) 为不同催化剂的 Ti 2p XPS 图,各催化剂均出现 Ti 2p<sub>3/2</sub> (458.6 eV) 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> (464.4 eV) 的特征峰,说明催化剂上的 Ti 元素以 +4 为主<sup>[13]</sup>。

表 3 不同催化剂的 XPS 分析数据

催化剂	$\text{V}^{5+}/$ ( $\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+} + \text{V}^{5+}$ )	$\text{Mo}^{6+}/$ ( $\text{Mo}^{5+} + \text{Mo}^{6+}$ )	$\text{O}_\alpha/$ ( $\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta$ )
VMo/Ti	0.48	0.92	0.09
V-Mo/Ti	0.46	0.94	0.12
Mo-V/Ti	0.39	0.92	0.15
VMo-Na/Ti	0.31	0.93	0.06
V-Mo-Na/Ti	0.38	0.95	0.09
Mo-V-Na/Ti	0.27	0.94	0.10

图 3(b) 为不同催化剂的 V 2p XPS 图。6 种催化剂在 517.2、516.4 和 515.4 eV 处出现 3 个特征峰,分别对应催化剂上的  $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{3+}$  物种<sup>[14]</sup>。根据表 3 可知,VMo/Ti 催化剂的  $\text{V}^{5+}/(\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+} + \text{V}^{5+})$

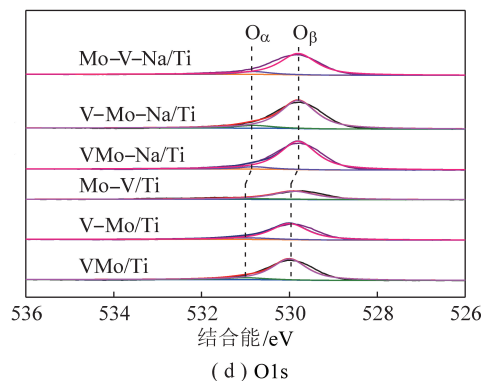
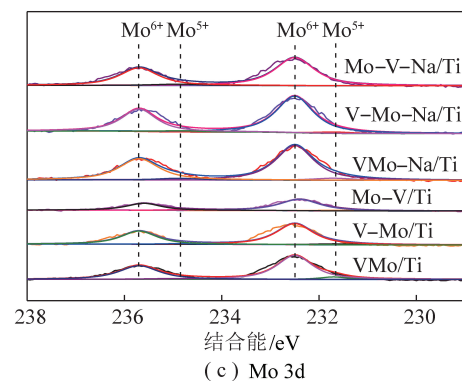
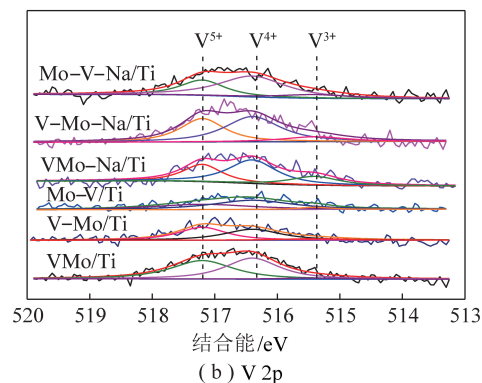
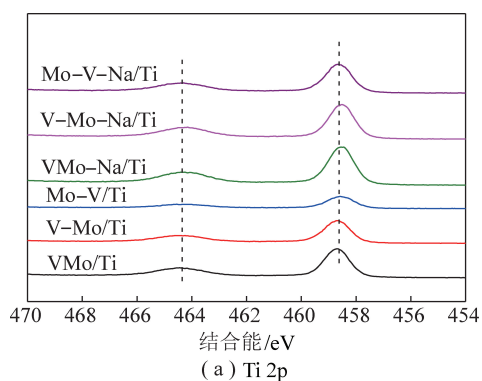


图 3 不同催化剂 XPS 图

比率为 0.48, V-Mo/Ti 和 Mo-V/Ti 催化剂的  $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率则分别为 0.46 和 0.40。这个现象与 3 种催化剂上  $VO_x$  物种结构有关。一般认为,钒钛系脱硝催化剂上单体钒的以高氧化态(5+)形式为主,聚合钒的氧化态则相对较低(3+,4+)<sup>[15]</sup>。根据  $H_2$ -TPR 的分析结果,VMo/Ti、V-Mo/Ti、Mo-

V/Ti 三种催化剂中,钒的聚合程度依次增加。由此,3 种催化剂的  $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率也按顺序依次降低。负载 Na 后,3 种催化剂的  $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率有不同程度的下降。Li 等<sup>[16]</sup> 在研究 Ce、Cu 对 V-W/Ti 催化剂的抗 K 中毒性能影响时,也发现了类似现象,并认为 V-O-K 键的生成是导致 K 中毒催化剂  $V^{5+}/(V^{4+}+V^{5+})$  比率降低的原因。根据表 3,VMo-Na/Ti、V-Mo-Na/Ti 和 Mo-V-Na/Ti 催化剂的  $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率分别为 0.31、0.38 和 0.27。即 3 种 Na 中毒催化剂中,V-Mo-Na/Ti 催化剂上 V 物种价态受 Na 影响最小。

图 3(c) 为不同催化剂的 Mo 3d XPS 图。6 种催化剂在 231.7、234.9 eV 处出现的特征峰对应催化剂上的  $Mo^{5+}$  物种,在 232.5 和 235.7 eV 处出现的特征峰归属  $Mo^{6+}$  物种<sup>[17]</sup>。由表 3 可知,3 种新鲜催化剂的  $Mo^{6+}/(Mo^{5+}+Mo^{6+})$  比率均  $\geq 0.92$ ,说明催化剂上的 Mo 的价态以 +6 为主。相比新鲜催化剂,Na 中毒催化剂的  $Mo^{6+}/(Mo^{5+}+Mo^{6+})$  比率有所增加,可能是由于  $Na_2MoO_4$  的生成所导致的。

图 3(d) 为不同催化剂的 O 1s XPS 图。3 种新鲜催化剂在 531 eV 处出现的特征峰为催化剂上化学吸附氧( $O_\alpha$ ),在 530 eV 处出现的特征峰则是晶格氧( $O_\beta$ )。VMo/Ti 催化剂的  $O_\alpha$  含量较低, $O_\alpha/(O_\alpha+O_\beta)$  比率为 0.09。采用分步浸渍法制备的 V-Mo/Ti 和 Mo-V/Ti 催化剂的  $O_\alpha/(O_\alpha+O_\beta)$  比率相对较高,分别达 0.12 和 0.16。这个现象与 V-Mo/Ti 和 Mo-V/Ti 催化剂上相对较高的聚合钒含量有关<sup>[18]</sup>。通常认为, $O_\alpha$  较为活泼,有利于脱硝反应的进行<sup>[19]</sup>。Na 中毒后,催化剂的  $O_\alpha/(O_\alpha+O_\beta)$  比率下降,会对催化剂的脱硝活性产生不利影响。此外,由图 3(d) 还可以看出,Na 中毒催化剂的 O 1s 特征峰结合能较新鲜催化剂也有所降低。文献[20]认为这是由于 Na 和催化剂上表面氧物种和晶格氧的强相互作用所引起。

### 2.1.6 酸性

图 4 显示了不同催化剂的  $NH_3$ -TPD 分析结果。新鲜催化剂在 200~450 °C 出现一个较宽的  $NH_3$  脱附峰。负载 Na 后,催化剂的  $NH_3$  脱附峰向低温方向移动,峰面积明显降低。这个现象说明引入 Na 降低了催化剂的酸量和酸强度。根据各催化剂的  $NH_3$  脱附峰峰面积,计算  $NH_3$  脱附量。按 VMo/Ti、V-Mo/Ti、Mo-V/Ti、VMo-Na/Ti、V-Mo-Na/Ti 和 Mo-V-Na/Ti 的顺序,脱附量分别为 281.5、295.4、311.2、113.0、162.5 和 93.2  $\mu mol/g$ 。VMo/Ti 和 V-Mo/Ti 催化剂相比,后者酸量略高。Mo-V/Ti

催化剂酸量在 3 种新鲜催化剂中最高,可能是该催化剂上  $V_2O_5$  的聚合程度最高。这个规律和  $H_2$ -TPR 的分析结果一致。Na 中毒催化剂的酸性较新鲜催化剂下降明显,这是由于 Na 会与催化剂中的 V—O—H 键作用,生成 V—O—Na 键,减少了催化剂的 Brønsted 酸位<sup>[21]</sup>。3 种 Na 中毒催化剂中,V—Mo—Na/Ti 催化剂的酸量最高,Mo—V—Na/Ti 催化剂的酸性最低。可认为 V—Mo/Ti 催化剂的酸性受 Na 的影响最小。反之,采用先浸渍 Mo,再浸渍 V 的制备方法,催化剂的酸位更易受 Na 毒化。

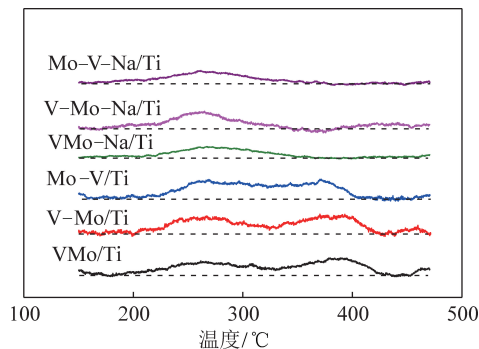
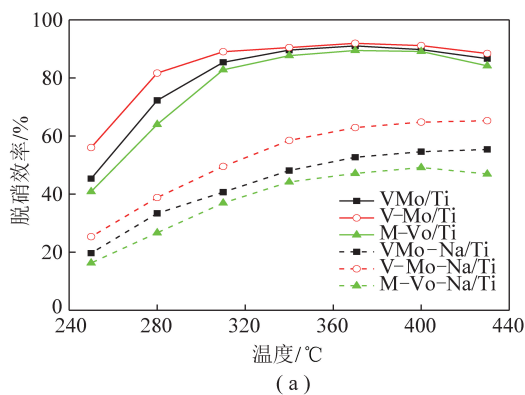


图 4 不同催化剂的  $NH_3$ -TPD 图

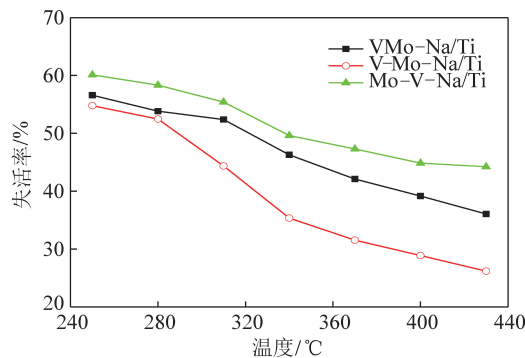
## 2.2 脱硝性能

图 5 显示了不同催化剂的脱硝性能( $\alpha$  为失活率)。图 5(a)中,VMo/Ti 催化剂在 250 °C 烟气温度下的脱硝效率为 45.3%。当烟气温度  $\geq 310$  °C,催化剂的脱硝效率达到 85% 以上。V—Mo/Ti 催化剂的整体脱硝活性要优于 VMo/Ti 催化剂,尤其在较低的烟气温度(250~280 °C)。当烟气温度为 280 °C 时,该催化剂的脱硝效率达 81.6%,较 VMo/Ti 催化剂高近 10%。研究表明,聚合态钒物种较单体钒的低温脱硝活性高<sup>[22]</sup>。调控催化剂上单体钒和聚合钒比例,可增强催化剂的低温脱硝活性。V—Mo/Ti 催化剂的聚合钒物种含量高于 VMo/Ti 催化剂,同时具备较高的  $O_x$  含量和酸量,因此显示了相对较高的脱硝效率。然而,采用先浸渍 Mo,再浸渍 V 工艺所制备的 Mo—V/Ti 催化剂,显示了 3 种新鲜催化剂中最差的脱硝活性。该催化剂在 250、280 °C 的烟气温度下,脱硝效率分别为 40.8% 和 64.0%。这是由于该催化剂的聚合态钒物种进一步增加,催化剂的  $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率降低明显,催化剂上高氧化态和低氧化态钒物种的比例失衡,影响了脱硝反应过程中  $V^{5+}$  和  $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$  之间的电子转移<sup>[23]</sup>,降低了催化剂的脱硝效率。

Na 会明显抑制催化剂的脱硝活性。图 5(a)中,VMo—Na/Ti 催化剂在 250~430 °C 的脱硝效率较 VMo/Ti 催化剂大幅降低。在 430 °C 的烟气温度下,



(a)



(b)

图 5 不同催化剂的脱硝效率和失活率

VMo—Na/Ti 催化剂的脱硝效率达到最大值,仅为 55.4%。V—Mo—Na/Ti 催化剂的脱硝效率也较 V—Mo/Ti 催化剂有了明显的下降,但整体脱硝效率优于 VMo—Na/Ti 催化剂。在 310~430 °C,V—Mo—Na/Ti 催化剂的脱硝效率较 VMo—Na/Ti 催化剂高 10% 左右。据 YU 等<sup>[24]</sup>报道,单体钒较聚合态钒物种更易与 K 结合。V—Mo/Ti 催化剂的聚合态钒物种含量高于 VMo/Ti 催化剂。更为重要的是,V—Mo/Ti 催化剂采用先浸渍 V,再浸渍 Mo 的工序,MoO<sub>x</sub> 物种以无定型状态负载在催化剂的外层,形成 TiO<sub>2</sub>-VO<sub>x</sub>-MoO<sub>x</sub> 夹层结构,在一定程度上减少了 Na 与 V 的直接接触。因此,V—Mo—Na/Ti 催化剂体现了相对较高的脱硝效率。此外,由图 5(a)还可以看出,Mo—V—Na/Ti 催化剂的脱硝效率低于 VMo—Na/Ti 催化剂,这是由于 Mo—V/Ti 催化剂中,V 物种负载在催化剂外层,与 Na 的接触几率要大大高于 VMo/Ti 和 V—Mo/Ti 催化剂,导致 Mo—V—Na/Ti 催化剂的还原性能、 $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率、酸性均低于 VMo—Na/Ti 和 V—Mo—Na/Ti 催化剂。

根据图 5(a)中的脱硝效率数据,分别计算 Na 中毒后 3 种催化剂的失活率( $\alpha = \frac{\eta_f - \eta_s}{\eta_f} \times 100\%$ ,  $\eta_f$ 、 $\eta_s$  分别为新鲜催化剂、失活催化剂脱硝效率),结果如图 5(b)所示。3 种催化剂的失活率按如下顺序排

列:  $V-Mo-Na/Ti < VMo-Na/Ti < Mo-V-Na/Ti$ , 即  $V-Mo/Ti$  催化剂体现了最佳的抗 Na 中毒性能。

### 3 结 论

1) 不同浸渍顺序对  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  脱硝催化剂的晶型、孔结构影响较小。

2) 相比  $VMo/Ti$  催化剂,  $V-Mo/Ti$  催化剂的聚合钒含量、 $O_\alpha$  含量、酸量较高, 从而脱硝活性更高。 $Mo-V/Ti$  催化剂上高氧化态和低氧化态钒物种的比例失衡, 导致其脱硝活性下降。

3) Na 会造成催化剂还原性能、酸性、 $O_\alpha$  含量的下降, 影响催化剂的脱硝活性。 $V-Mo-Na/Ti$  催化剂的脱硝活性明显高于  $VMo-Na/Ti$  和  $Mo-V-Na/Ti$  催化剂, 可能的原因是该催化剂上,  $MoO_x$  物种的分布状态减少了 Na 与活性组分的接触。 $Mo-V-Na/Ti$  催化剂的还原性能、 $V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}+V^{5+})$  比率、酸性在 3 种 Na 中毒催化剂中最低, 因而该催化剂的失活率最高。

### 参考文献:

[1] 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] 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] 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] 梁磊. 烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的制备及试验研究[J]. 烧结球团, 2021, 46(3): 86-92.

[5] 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.

[6] 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.

[7] HU Guang, YANG Jian, TIAN Yuanmeng, et al. Effect of Ce doping on the resistance of Na over  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  SCR catalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104: 112-118.

[8] CAO Jun, YAO Xiaojiang, YANG Fumo, et al. Improving the denitration performance and K-poisoning resistance of the  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst by  $Ce^{4+}$  and  $Zr^{4+}$  co-doping[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40: 95-104.

[9] YU Wenchao, WU Xiaodong, SI Zhichun, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 209-214.

[10] 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.

[11] CHEN Changming, WU Xiaodong, YU Wenchao, et al. Potassium poisoning of titania supported de $NO_x$  catalysts: Preservation of vanadia and sacrifice of tungsten oxide[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36: 1287-1294.

[12] 李慧, 陆强, 韩健, 等. 制备工艺对  $V_2O_5/TiO_2$  SCR 催化剂脱硝性能的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1986-1995.

[13] XU Wenqing, GAO Lei, YANG Yang, et al. Effects of  $MoO_3$  and  $CeO_2$  doping on the decomposition and reactivity of  $NH_4HSO_4$  on  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 30243-30253.

[14] GUO Xiaoyu, BARTHOLOMEW C, HECKER W, et al. Effects of sulfate species on  $V_2O_5/TiO_2$  SCR catalysts in coal and biomass-fired systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(1/2): 30-40.

[15] BROCLAWIK E, G6RA 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.

[16] LI Huirong, MIAO Jifa, SU Qingfa, et al. Improvement in alkali metal resistance of commercial  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  SCR catalysts modified by Ce and Cu[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 14707-14719.

[17] AL-KANDARI H, AL-KHARAFI F, AL-AWADI N, et al. The catalytic active sites in partially reduced  $MoO_3$  for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 295: 1-10.

[18] 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] JING Liqiang, XU Zili, SUN Xiaojun, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles [J]. Applied Surface Science, 2001, 180(3): 308-314.

[20] GAO Fengyu, TANG Xiaolong, YI Honghong, et al. The poisoning and regeneration effect of alkali metals deposited over commercial  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts on SCR of NO by  $NH_3$  [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(31): 3966-3972.

[21] 贾勇, 周军, 柏家串, 等. 钾、铈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.

[22] CHEN Chuanmin, GAO Yue, LIU Songtao, et al. Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39: 1347-1365.

[23] DONG Guojun, BAI Yang, ZHANG Yufeng, et al. Effect of the  $V^{4+(3+)}/V^{5+}$  ratio on the denitration activity for  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(5): 3588-3596.

[24] YU Wenchao, WU Xiaodong, SI Zhichun, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst [J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 209-214.