

试验研究

V₂O₅/TiO₂ 催化剂脱除 NO 的研究

杜英¹, 姚远²

(1.台州市环境监测中心站, 浙江 台州 318000;
2. 台州循环经济发展有限公司 浙江 台州 318000)

摘要: 采用了等体积浸渍法制备二氧化钛负载钒氧化物催化剂(V₂O₅/TiO₂), 研究了 V₂O₅ 负载量、反应温度、烟气流量、氨氮比以及运行时间各因素对 NH₃ 选择性催化还原 NO 反应(SCR)效率的影响。研究结果表明: 经过 500℃ 温度下煅烧, 烟气流量为 200ml/min, 负载量为 7wt% 的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂, 在 400℃ 温度下反应, NO 脱除率可达 70.5%。

关键词: V₂O₅/TiO₂; 催化剂; NO; 还原; 氨

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2014)01-0022-03

STUDY OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO OVER TITANIUM SUPPORTED VANADIUM CATALYSTS

DU Ying¹, YAO Yuan²

(1. Environment Monitor Center Station of Taizhou, Zhejiang Taizhou 318000, China;
2. Taizhou Circular Economy Development Co. Ltd, Zhejiang Taizhou 318000, China)

Abstract: V₂O₅/TiO₂ catalyst was prepared by impregnation method for low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃. The effects of different V₂O₅ loadings, reaction temperatures, and flow rates of flue gas, Ammonia ratio and reaction time were studied. The results showed that NO conversion of 7wt% V₂O₅/TiO₂ catalysts can reach 70.53% under 400℃ when the flow rates was 200ml/min flow rates and the calcination temperature was 500℃.

Keywords: V₂O₅/TiO₂ catalyst; Nitrogen oxygen; Reduction; Ammonia

氮氧化物(NO_x)是世界各国公认的主要大气污染物之一^[1], 氮氧化物主要包括 NO、NO₂、N₂O、NO₃、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅ 等。其中, 引起大气污染的主要因素是 NO 和 NO₂, 环境学中的 NO_x 通常是指这二者的总称^[2]。它的来源主要是煤等石化燃料的燃烧, 我国的能源利用主要以燃煤为主^[3,4], 燃煤烟气中排放的二氧化硫和氮氧化物占全国总排放量的 90%, NO_x 的危害主要包括^[5]: (1) 直接或间接危害人体健康; (2) 破坏生态环境; (3) 与大气中的氧结合形成硫酸盐和硝酸盐离子遇到水雾形成酸

雨、酸雾; (4) 会与碳氢化合物结合形成光化学烟雾; (5) 破坏臭氧层形成“臭氧洞”。随着我国国民经济的发展^[6], NO_x 的排放量日益增加, 而对 NO_x 的排放控制也势在必行。

烟气脱硝技术是一种 NO_x 生成后再进行控制的技术, 主要是通过各种物理、化学过程固定烟气中的 NO_x 或者使烟气中的 NO_x 还原为 N, 选择性催化还原法(SCR 法)具有高脱硝转化率和成熟的技术背景, 因此, 广泛应用于国内外燃煤烟气脱硝工况^[7]。该法用 NH₃ 做还原剂, 在烟气中加入氨, NO_x 在 300℃~400℃ 的催化剂层中分解为 N₂ 和 H₂O。因为没有副产物, 并且装置结构简单, 所以该法适用于处理大量的烟气。大部分 SCR 的催

化剂都为负载型催化剂,以锐钛矿型 TiO_2 为载体的钒基脱硝催化剂因为具有较高的活性、选择性和稳定性而成为理想的脱硝催化剂^[8]。

本文采用等体积浸渍法制备二氧化钛负载钒氧化物催化剂(V_2O_5/TiO_2),研究该催化剂 SCR 催化性能和制备工艺,重点研究活性组分的负载量、反应温度、烟气总流量等因素对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 8.1039g NH_4VO_3 和 3.859g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 置于烧杯中,加入约 70ml 蒸馏水配成溶液,冷却后移入 100ml 容量瓶中并定容到刻度线,做为钒氧化物的前驱体。称取一定质量的二氧化钛,采用等体积浸渍的方法制备不同负载量的 V_2O_5/TiO_2 的催化剂,将等体积浸渍后的催化剂放到 60℃烘箱中干燥过夜,然后再 110℃烘箱中干燥 5h。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的脱硝反应活性测试是在一个固定床玻璃反应器中进行,实验装置如图 1 所示。该装置由模拟烟气配制、固定床反应器及尾气分析系统三个部分组成。模拟烟道气体的组成为:450 ppm NO,500ppm NH_3 ,5.0vol% O_2 ,Ar 作为平衡气,400ppm SO_2 (当需要时)。将装有催化剂的反应管固定在高温炉中部,通入 Ar 气作为保护气,高温加热至实验温度后通入模拟烟气和还原剂 NH_3 进行脱硝活性评价,待反应稳定后,停止试验。反应进、出口成分由烟气分析仪进行检测^[9]。

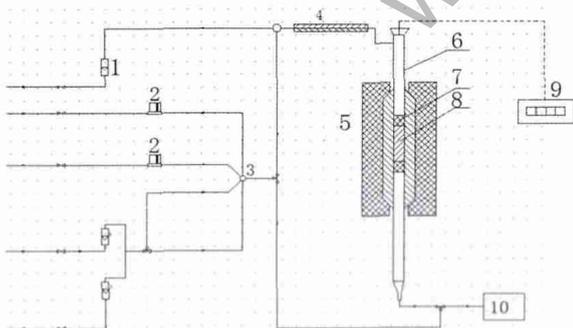


图 1 脱硝反应活性测试实验装置图

1.转子流量计;2.质量流量计;3.混合阀;4.预热器;5.反应器;6.反应管;7.石英棉;8.催化剂;9.程序升温控制器;10.烟气分析仪

1.3 催化剂活性评价指标

脱硝活性用 NO 转化率表示,计算公式如下:

$$NO \text{ Conversion}(\%) = \frac{C_{NO,in} - C_{NO,out}}{C_{NO,in}} \times 100\%$$

式中: $C_{NO,in}$ 为进口浓度,ppm; $C_{NO,out}$ 为出口浓度,ppm。

2 结果与讨论

2.1 V_2O_5 负载量的影响

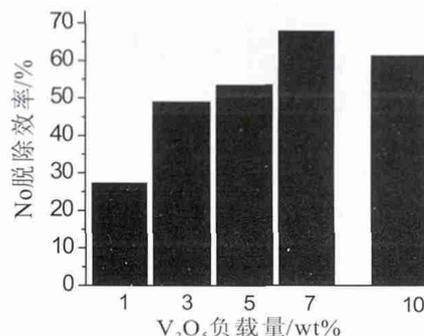


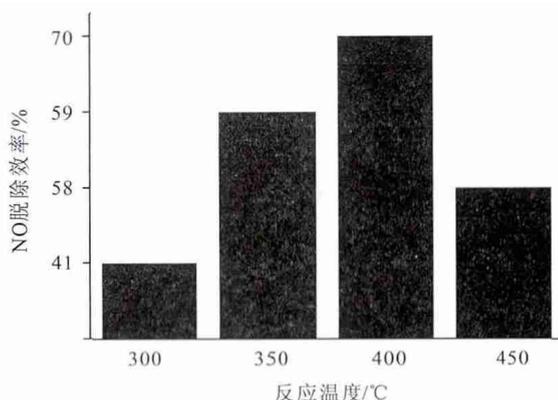
图 2 V_2O_5 的负载量对 V_2O_5/TiO_2 催化剂 SCR 活性的影响

图 2 为 V_2O_5 负载量不同时 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 SCR 活性变化。在纳二氧化钛上负载质量分数分别为 1、3、5、7、10% 的 V_2O_5 ,在以下相同的实验条件下进行烟气脱硝实验:煅烧温度为 500℃,反应温度为 400℃,催化剂用量为 300mg,烟气流量为 200ml/min。反应 3h。由图 2 可知,在低负载的时候,催化剂脱硝活性随着负载量增加而增加,活性组分增加到一定程度反而会对催化剂的活性产生抑制。由 Long R Q 等^[10]的研究可以知道,钒基是催化剂的活性中心,如果这时候提高催化剂中 V_2O_5 的质量分数,催化剂上的活性中心数目随着负载量的增加而增加,NO 脱除率也增大;但是当 V_2O_5 的质量分数过高时, V_2O_5 主要以结晶相存在,结晶态的 V_2O_5 催化活性较低,而且占据大量活性位,导致实际的活性中心数目减少,反而降低了催化剂的脱硝活性^[11,12]。

2.2 温度的影响

为考察 V_2O_5/TiO_2 催化剂的适宜温度范围,用最佳负载量制得的 V_2O_5/TiO_2 催化剂分别在 300℃、350℃、400℃、450℃ 下进行烟气脱硝实验(该温度区间的选择取决于实际应用中烟气脱硝装置一般所处的脱硝装置或微粒控制设备下游位置的温度)。

SCR 反应特性及温度的影响如图 3 所示。实验条件:煅烧温度为 500℃,负载量为 7wt%,催化剂用量为 300mg,烟气流量为 200ml/min。图 3 表明:当反应温度为 300℃时,NO 脱硝效率为 41%;当反应温度为 350℃时,NO 脱硝效率为 59%;当反应温度为 400℃时,NO 脱硝效率为 70%;当反

图3 反应温度对V₂O₅/TiO₂催化剂活性的影响

应温度为450℃时,NO脱硝效率为58%。由此可知随着温度的升高,NO脱除率提高,且在400℃时NO转化率达到70%。随着温度的继续升高,NO脱除率略有降低。因此,在反应温度为400℃时的催化剂具有最高的活性,过高或过低的反应温度都会抑制催化剂的活性。

2.3 进口气体流量的影响

给定条件下的烟气流量与NO脱除率关系如图4所示。实验条件:煅烧温度500℃,反应温度为400℃,负载量为7wt%,催化剂用量为300mg。由图4可看出:当进口气体流量为100ml/min时,NO脱硝效率为75%;当进口气体流量为200ml/min时,NO脱硝效率为70%;当进口气体流量为300ml/min时,NO脱硝效率为46.8%。结合实际工况条件,烟气流量为200ml/min比较适合实际烟气脱硝状况。

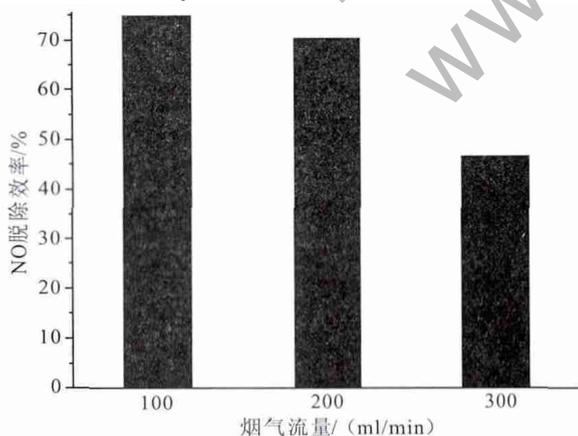


图4 烟气流量对NO脱除率的影响

2.4 稳定性实验

催化剂的稳定性实验,实验条件:煅烧温度500℃,反应温度为400℃,负载量为7wt%,催化剂用量为300mg,烟气流量为200ml/min时,反应50h,催化剂活性基本保持不变,结果见图5所示,

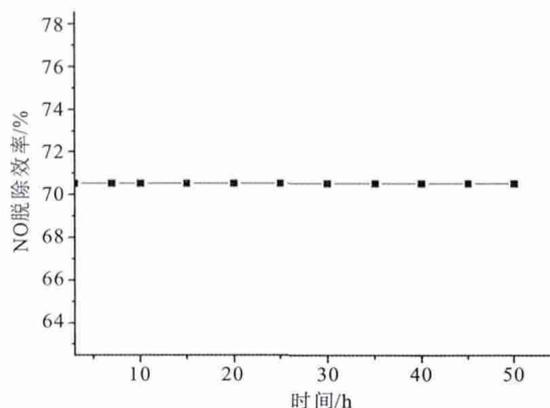


图5 催化剂的稳定性实验

说明该催化剂适合工业应用。

3 结论

本文考察了各种反应条件对催化剂催化活性的影响,由实验可知,当V₂O₅质量分数为7%时,反应温度为400℃,烟气流量为200ml/min时,催化剂的脱硝活性最高。而且催化剂反应50h,活性基本保持不变,说明V₂O₅/TiO₂催化剂具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] 李云涛,毛宇杰,钟秦,等.SCR催化剂的组成对其脱硝性能的影响[J].燃料化学学报,2009,37(5):601-606.
- [2] 刘子红,邱建荣,谭增强,等.改性活性碳纤维制备及脱除NO的实验研究[J].中国电机工程学报,2012,32(8):64-70.
- [3] 付银成,宋浩,吴卫红,等.V₂O₅/TiO₂的钾、钠、钙复合中毒及改性研究[J].能源环境,2011,25(2):40-44.
- [4] 黄辉,姜学东,邱瑞昌,等.新型流光放电等离子体烟气脱硫脱硝一体化技术[J].北京交通大学学报,2005,29(2):31-34.
- [5] 张春艳.板式V₂O₅/TiO₂催化剂的制备及其脱硝行为的研究[M].北京:化学工业出版社,2011:1-17.
- [6] 孙德荣,吴星五.我国氮氧化物烟气治理技术现状及发展趋势[J].云南环境科学,2003,22(3):47-50.
- [7] 王先鹏.板式V₂O₅/TiO₂催化剂的制备及性能研究[M].北京:化学工业出版社,2012:1-20.
- [8] Meunier F C,Zeniuk V,Breen J P.Mechanistic differences in the selective reduction of No by propene over cobalt and silver Promoted aluminum catalysis:kinetic and in situ DRIFTS study[J].Catalysis Today,2000,59(3):287-304.
- [9] 朱振峰,赵毅,贺睿华,等.V₂O₅/TiO₂基SCR脱硝催化剂的制备及其催化性能[J].工业催化,2009,17(9):8-11.
- [10] Long R Q,Yang R T.Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ doped TiO₂ clay catalysts[J].Applied Catalysis B: Environmental,2000,24(3):13-21.
- [11] Busca G,Lietti L,Ramis G,et al.Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO,by ammonia over omde catalysts:A review[J].Appl Catal B:1998,18(1/2):1-36.
- [12] Forzaty P.Present status and perspectives in de-NO,SCR catalysis[J].Appl Catal A,2001,222(1/2):221-236.45-68.