

# 整体式 $V_2O_5-MoO_3-CeO_x/TiO_2$ /堇青石 SCR 脱硝催化剂的制备

赵春林, 梁海龙, 陈鑫, 吴彦霞, 唐婕, 胡利明

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

**摘要:** 采用涂覆法在堇青石蜂窝陶瓷上负载 Ce 元素改性的  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  脱硝催化剂。首先对涂覆浆料的固含量与粘度的关系及涂覆浆料中有机粘结剂的选择做了研究与优化, 筛选出最佳的固含量及有机粘结剂。其次, 研究了在  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  脱硝催化剂中添加 Ce 元素后的脱硝催化活性。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等手段对其微观形貌和晶型进行了表征。结果表明: 固含量为 32%, 羧甲基纤维素钠作为有机粘结剂时, 催化剂粉体上载率高, 涂层牢固不易脱落。与  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  相比,  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x/TiO_2$  在 180~260 °C 的中低温脱硝活性显著提高, 活性温度窗口明显拓宽。

**关键词:**  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ; SCR 脱硝; 涂覆法

中图分类号: TQ426.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-222-04

氮氧化物 ( $NO_x$ ) 是主要的大气污染物之一, 是导致酸雨、二次细颗粒物等问题的前体物。随着我国国民经济的持续增长和能源消耗量的增加, 中国  $NO_x$  排放总量逐渐上升。工业、火力发电和交通运输是  $NO_x$  排放的主要贡献者, 三者之和占全部排放总量的 90% 左右<sup>[1]</sup>。鉴于  $NO_x$  对人类生产生活以及生态环境带来极大的危害, 控制  $NO_x$  的生成和排放是十分重要的问题。目前, 在  $NO_x$  脱除技术中, 选择性催化还原 (SCR) 是国际上应用最为广泛的烟气脱硝技术, 其脱硝率可达到 85%~99%<sup>[2,3]</sup>。SCR 的原理是还原剂 (通常为  $NH_3$ ) 在催化剂作用下选择性地 将  $NO_x$  还原为  $N_2$  的方法, 其技术核心是催化剂。蜂窝状 SCR 催化剂比表面积大、活性高、耐磨性好, 适用于各种烟气状况, 目前占据市场份额 75%。

涂覆法制备蜂窝催化剂是将一定配比的催化剂前驱体、水、粘结剂、表面活性剂等制成催化剂浆料, 再把催化剂浆料涂覆于蜂窝陶瓷载体表面上形成含有催化剂前驱体涂层的整体式蜂窝催化剂。与整体挤出式蜂窝催化剂相比, 涂覆法制备蜂窝催化剂方法简单、原料用量小、催化剂分散于堇青石蜂窝表面利用率高。催化剂涂层质量的好坏是决定整个催化剂性能的重要因素。因此, 开发牢固度高、负载量高且制备工艺简单的催化剂涂层制备技术对堇青石整体式脱硝催化剂

的工业化发展具有重要意义<sup>[4]</sup>。

商业化的钒系脱硝催化剂主要用于火电厂的脱硝, 温度窗口在 300~400 °C, 为高温脱硝催化剂。L. Tian 等<sup>[5]</sup>用  $TiO_2/Al_2O_3$  涂覆蜂窝状堇青石, 而后负载  $V_2O_5-MoO_3-WO_3$  制备的整体催化剂, 活性组分和载体之间表现出特殊的相互作用, 提高了催化剂的物理和机械性能, 促进了反应物和产物的扩散, 从而提高催化剂的活性, 在 400~450 °C 下  $NO$  的转化率可达 92%。近年来, 开发中低温脱硝催化剂是研究热点之一, 并取得了较好的效果, 因为可以直接将脱硝系统配置于除尘和脱硫装置之后, 这样便无需对现有的窑炉系统进行大的改造, 不但可以提高余热利用率, 而且在安装空间上和经济上都有较大优势。锰系催化剂的低温脱硝效果非常好, 但是抗硫性较差<sup>[6-8]</sup>。当钒系催化剂中的钒含量提高时, 中低温脱硝催化活性也明显增强, 并且钒系催化剂的抗硫性较强。由 Ce 良好的储氧性能, 且可以稳定载体并促进活性组分的分散, 对脱硝过程有一定的促进作用<sup>[9]</sup>。

本研究利用涂覆法制备蜂窝状钒系中低温 SCR 催化剂, 并对制备工艺及其性能进行研究。通过测试浆料的粘度, 选择最优的固含量。对涂覆浆料中有机粘结剂进一步筛选, 使得涂覆浆料不易脱落。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等手段对脱硝催化

收稿日期: 2017-07-15

作者简介: 赵春林, 女, 1986 年生, 博士, 高级工程师, 中国建筑材料科学研究总院陶瓷科学研究所, 北京 100024, 电话: 010-51167727, E-mail: zhaochunlin@cbmamail.com.cn

剂的性能进行表征。与  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$  相比, Ce 改性的  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$  在 180~260 °C 的中低温脱硝活性显著提高, 活性温度窗口明显拓宽。

## 1 实验

将草酸溶于水, 加入偏钒酸铵待其溶解后, 依次加入钼酸铵、六水合硝酸铈。待溶解后, 再向该溶液中加入钛白粉, 在室温下连续搅拌 1 h。制备的  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$  催化剂, 其中  $V_2O_5$  负载量为 3.5%,  $MoO_3$  负载量为 4%, 调节 Ce/V 的摩尔比为  $X(X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)$ 。脱硝催化剂表示为  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x(X)/TiO_2$ 。向上述水溶液中加入质量分数为 30% 的酸性硅溶胶、质量分数为 1% 的有机粘结剂(羧甲基纤维素钠、聚乙二醇)、吐温-20 混合均匀, 搅拌 1 h, 得到涂覆浆料。通过调节催化剂前驱体及钛白粉的质量, 制备固含量为 20%、25%、30%、32%、35%、40% 的涂覆浆料。涂覆浆料中加入 4 g 质量分数为 30% 的酸性硅溶胶, 7.5 g 质量分数为 1% 的羧甲基纤维素钠, 0.5 g 吐温-20 混合均匀。

将整块堇青石蜂窝(孔径为 5 mm×5 mm)切割成形状为 3×3 孔, 长度为 50 mm 的块体。然后将堇青石蜂窝浸入到配置好的浆液中, 一定时间后取出, 用适当压力的气流吹掉多余的浆料, 在 60 和 110 °C 下逐步烘干, 然后在 500 °C 恒温焙烧 3 h, 即得到蜂窝状 SCR 脱硝催化剂。涂层负载量  $\omega$  以公式 (1) 进行计算:

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_0$  为涂覆前堇青石蜂窝陶瓷载体的质量,  $m_1$  为涂覆后堇青石蜂窝陶瓷的质量。

采用旋转粘度计(NXS-11A)对涂覆浆料的粘度进行表征。采用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司, 日本)对合成的材料进行物相分析, 以  $Cu K\alpha$  靶作为辐射源, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 步宽 0.02, 扫面速度为 2°/min, 衍射角的扫描范围为 10°~80°。场发射环境扫描电子显微镜(Quanta 250 FEG, 美国 FEI Company)观察材料的表面形貌。

将蜂窝状 SCR 脱硝催化剂放入介质为水的超声波清洗器中, 超声 2 h 后计算脱落率<sup>[10]</sup>, 超声脱落率  $\eta$  以公式 (2) 进行计算:

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $m_0$  为堇青石蜂窝陶瓷载体质量,  $m_1$  为超声前堇青石蜂窝陶瓷载体及催化剂涂层总质量,  $m_2$  为超声后堇青石蜂窝体陶瓷载体及催化剂涂层总质量。

采用标准钢气瓶进行配制模拟烟气及选择性催化

还原脱硝试验装置, 总烟气流量  $1.67 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , NO 为  $500 \mu\text{L/L}$ ,  $\text{NH}_3$  为  $500 \mu\text{L/L}$ ,  $\text{O}_2$  浓度为 6% (V/V), GHSV (每小时气体空速) =  $5000 \text{ h}^{-1}$ , 分别测定 180、200、220、240、260 °C 等 5 个温度点的 NO 转化率。模拟烟气经过预热后通过放置脱硝催化剂的反应器进行 SCR 反应, 进出口烟气用烟气分析仪 (Testo350, 德国) 监测氮氧化物浓度, NO 转化率的计算公式 (3) 如下所示。

$$\text{NO 转化率} = \frac{\text{进口 NO 浓度} - \text{出口 NO 浓度}}{\text{进口 NO 浓度}} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同固含量对浆料粘度的影响

利用旋转粘度仪测试各浆料的粘度, 固含量与粘度的关系如下图 1 所示。固含量为 32% 时, 浆料的粘度为 225 mPa·s, 涂覆浆料流动性好。固含量为 35% 时, 浆料的粘度为 296 mPa·s, 随着固含量的增加, 浆料的流动性变差, 不易于进入堇青石蜂窝的孔道。固含量较低时, 催化剂活性组分在堇青石上的负载量也低。因此, 涂覆浆料的固含量最优为 32%。

### 2.2 不同有机粘结剂对浆料粘度和涂层性能的影响

选择羧甲基纤维素钠、聚乙二醇 2 种添加剂加入涂覆浆料中已加入 4 g 质量分数为 30% 的酸性硅溶胶, 0.5 g 吐温-20 混合均匀, 考察对浆料及涂层性质的影响, 结果见表 1。未添加黏结剂的涂覆浆料涂层脱落率较大, 达 35.01%; 添加少量的甲基纤维素钠、聚乙二醇可增加涂层的负载量并提高涂层牢固度, 但加入过多易使浆料粘稠, 造成涂覆浆料进入蜂窝通道阻力加大, 不再适宜涂覆, 加入质量分数为 1% 羧甲基纤维素钠 7.5 g, 粘度与脱落率达到最优。

### 2.3 脱硝催化剂的宏观与微观结构

堇青石蜂窝及涂覆浆料并烧结后的蜂窝状脱硝催

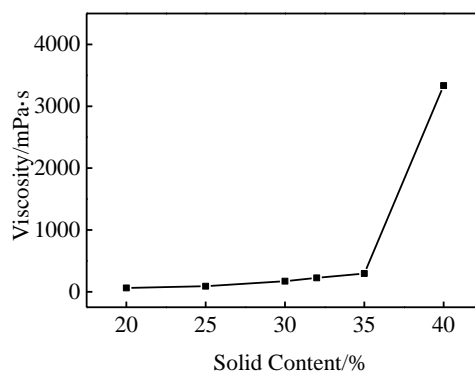


图 1 不同固含量浆料的粘度测试

Fig.1 Viscosity test of the slurry with different solid contents

表 1 不同有机粘结剂的浆料粘度和涂层性能

Table 1 Slurry viscosity and coating properties of different additives

Organic additives	Amount of additive (1%, g)	Viscosity/ Pa·s	Mass fraction of coating, ω/%	Expulsion rate of coating, η/%
None	0	0.17	10.54	35.01
Polyethylene glycol	3	0.21	12.63	21.47
	7.5	0.27	15.23	16.52
	12	0.45	18.65	15.95
Sodium carboxymethyl cellulose	3	0.19	13.58	17.63
	7.5	0.23	19.12	13.26
	12	0.37	19.36	12.94

化剂见插图 2a, 催化剂涂层均匀的分布在堇青石蜂窝的孔道中。从图 2b 中可以看到蜂窝状催化剂表面有丰富的孔道, 增加了比表面积, 因此, 反应气体在催化剂上的扩散性较好, 因而具有良好的活性。图 2c 为经放大倍数后观察的表面, 催化剂颗粒堆叠在一起, 粒径 200~500 nm。

2.4 X 射线衍射分析

图 3 为钛白粉、 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  和  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$  的 XRD 图谱。由图 3 可知, 所制备的  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  (图 3b) 及  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$  (图 3c) 在  $10^\circ\sim90^\circ$  表现出单一的锐钛矿型二氧化钛的 X 射线衍射峰, 并且催化剂 XRD 图上并没有呈现  $V_2O_5$  等氧化物的衍射峰, 说明  $V_2O_5$  及其他氧化

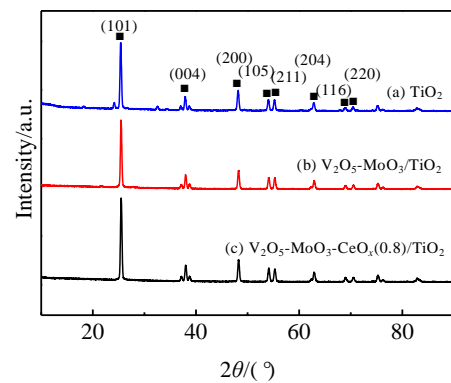


图 3 钛白粉、 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  和  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$  的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $TiO_2$  (a),  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  (b), and  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$  (c)

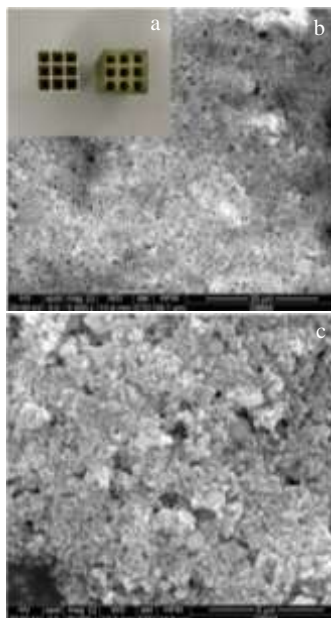


图 2 蜂窝状脱硝催化剂  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$  的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of honeycomb denitration catalyst  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x(0.8)/TiO_2$ : (a, b) cordierite honeycomb and (c) honeycomb denitration catalyst

物在催化剂表面呈现高度分散或以无定形态存在。

2.5 涂覆蜂窝状催化剂的活性评价

在  $V_2O_5$  质量分数为 3.5%,  $MoO_3$  质量分数为 4% 的条件下, 添加 Ce 元素, Ce/V 的摩尔比对  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  催化剂 NO 转化率的影响见图 4。由图 4 可见, 随

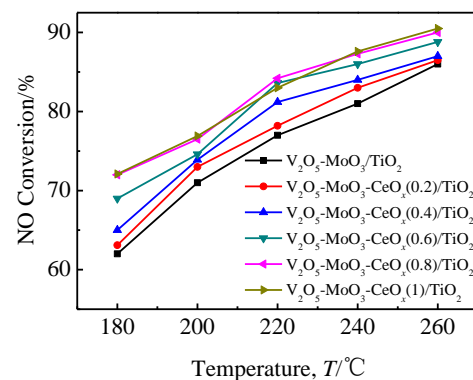


图 4  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x/TiO_2$ /堇青石脱硝活性测试曲线

Fig.4 Denitration activity test curves of honeycomb denitration catalyst  $V_2O_5-MoO_3-CeO_x/TiO_2$

着催化剂中 Ce 含量增加, 180~220 °C 的温度范围内, NO 转化率提高 10%。Ce/V 的摩尔比从 0.8~1 时, 脱硝活性增幅较小。

### 3 结 论

1) 采用涂覆法在堇青石蜂窝陶瓷上负载  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x/TiO_2$  脱硝催化剂。固含量为 32%, 羧甲基纤维素钠作为有机粘结剂时, 催化剂粉体上载率高, 涂层牢固不易脱落。

2) 由于 Ce 良好的储氧性能, 对脱硝过程有一定的促进作用。因此, 随着催化剂中 Ce 含量增加, 在 180~260 °C 的温度范围内, NO 转化率明显的提高。

#### 参考文献 References

- [1] Zhou Tao(周涛), Liu Shaoguang(刘少光), Tang Mingzao(唐名早). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2009, 37(2): 317
- [2] Gu Weirong(顾卫荣), Zhou Mingji(周明吉), Ma Wei(马薇) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2012, 31(7): 1493
- [3] Lv Junying(吕君英), Gong Fan(龚凡), Guo Yaping(郭亚平). *Industrial Catalysis*(工业催化)[J], 2006, 14(1): 40
- [4] Li Haiying(李海英), Zhou Yong(周勇), Wang Xuehai(王学海) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(14): 134
- [5] Tian L, Ye D, Liang H. *Catal Today*[J], 2004, 78(1-4): 159
- [6] Jiang B, Liu Y, Wu Z. *J Hazard Mater*[J], 2009, 162(2-3): 1249
- [7] Tang X, Hao J, Yi H, Li J. *Catal Today*[J], 2007, 126(3): 406
- [8] Lin T, Zhang Q L, Li W *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2008, 24(7): 1127
- [9] Huang Y, Tong Z Q, Wu B *et al. J Fuel Chem Technol*[J], 2008, 36(5): 616
- [10] Wang Xuehai(王学海), Lv Haiying(吕海英), Tong Zhifeng(佟智丰). *Industrial Catalysis*(工业催化)[J], 2014, 22(2): 114

## Preparation of Monolithic $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x/TiO_2$ /Cordierite SCR Denitration Catalyst

Zhao Chunlin, Liang Hailong, Chen Xin, Wu Yanxia, Tang Jie, Hu Liming  
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** The  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x/TiO_2$  catalyst was coated on the cordierite honeycomb ceramics by a coating method. Firstly, the relationship between the solid content and the viscosity of the coating slurry and the choice of the organic binder in the coating slurry were studied and optimized, and the best solid content and the organic binder were screened out. Secondly, the catalytic activity of denitration in  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x/TiO_2$  catalyst was studied. The morphology and the crystal forms were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The results show that when the solid content is 32%, sodium carboxymethyl cellulose is used as the organic binder, the loading rate of the catalyst powder is high and the coating is firm. Compared with  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$ , the denitrification activity of  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $CeO_x/TiO_2$  at 180~260 °C is significantly improved, and the active temperature window is obviously broadened.

**Key words:**  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$ ; SCR denitration; coating method

Corresponding author: Zhao Chunlin, Ph. D., Senior Engineer, Ceramics Science Institute, China Building Materials Academy, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-51167727, E-mail: zhaochunlin@cbmamail.com.cn