

摘 要

本文对部分钛基钒系催化剂和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备工艺及其活性组分变化、反应过程系统参数变化等对 NO 的脱除性能的影响进行了理论和试验研究。

研究了钛基钒系和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法及制备过程中重要参数的控制范围。采用平均粒度为 25 目的不规则颗粒状堇青石载体研究了涂层法制备整体型催化剂时催化剂负载量与浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度的关系,应用单位表面积载体的负载量,可以将试验结果外推到已知表面积的任何形状成型载体。

对采用混合法制备的不同成分比例的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂及采用浸渍法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品,通过静态氮物理化学吸附法、场发射扫描电子显微镜、透射电镜和 X-射线衍射技术与机理性积分反应器上对各种催化剂的活性评价试验相结合,分析研究了催化剂中活性组分和助剂的含量变化对催化剂活性的影响,结果发现 V_2O_5 、 MoO_3 、 Ag 在载体中的负载量存在最佳范围。

对不同催化剂抵抗 SO_2 氧化的性能进行了试验研究。钛基钒系催化剂对 SO_2 氧化作用的抵抗能力与催化剂的组分及含量密切相关。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性较差,且 V_2O_5 含量越高,抗硫性越差。添加了 WO_3 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性能得到了一定的提高,而 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性能则明显优于前两种催化剂。

H_2O 蒸汽会导致两种催化剂活性的降低,10%的水蒸气含量将使两种催化剂上 NO 的转化率基本上都下降了 20%左右。但是水蒸气对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响在高温区域明显要轻于低温区域。

研究了反应温度、空速值、还原剂与 NO 的摩尔比、氧浓度、NO 初始浓度等因素对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂活性的影响。该催化剂最佳活性点温度(指 NO 转化率最大时所对应的反应温度)约为 370°C , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂最佳活性点温度为 470°C 左右。对于两类催化剂来说,随空速值的减小、摩尔比、氧含量,NO 初始浓度的增加,NO 转化率均呈增加趋势。

研究了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 反应的动力学特性,计算出反应活化能为 58166J/mol ,指前因子为 1035081 s^{-1} 。通过对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上反应气体的扩散研究,得到了催化剂内反应物 NO 的浓度分布方程,和内外扩散有效因子的计算公式,导出了催化剂宏观反应速率方程。内扩散有效因子仅为反应温度的函数,外扩散有效因子也是温度的函数,但其与流体质量速度有关。

针对自制的实验室 SCR 反应装置,建立了反应器内温度分布、浓度分布及反应

体积计算以及催化剂内部沿厚度的浓度分布等数学模型,应用所建模型分析了反应器高度方向温度分布规律、浓度分布规律以及催化剂内的浓度分布规律,模型计算值与试验数据能够很好的吻合。分析了反应温度、NO 初始浓度的变化对反应体积的影响,并应用所建模型对 600MW 锅炉机组的实际 SCR 反应器进行了结构计算。

关键词:选择性催化还原 NO 试验研究 V_2O_5/TiO_2 催化剂 Ag/Al_2O_3 动力学
数学模型

Abstract

Based on experiments and theoretical analyses, the preparation technology of the titanium radical vanadium department and $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts had been studied in this paper, also the effects of the factors such as active species and parameter changes during reaction process on the performance of NO removal.

The preparation method of the titanium radical vanadium department and $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts had been studied, and the value scopes of key parameters for preparation process were given. The influences of the impregnation time, the concentration and the temperature of maceration extract on the loading quality of the catalyst with the graininess cordierite carrier had been researched when we used impregnation method for preparing integral catalyst. The conception of special loading quality was set up, which could make use of the test result extrapolate to the any molding carrier as long as the surface area and the shape were known.

The physical-chemical characteristics of the catalysts including the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with heterogeneity scale were determined by N_2 adsorption, XRD, ETM, and Electron microscope, and the catalytic activity of each catalyst was investigated in a fix-bed integral reactor. Combined with the characterization results, the effect of the content change of the active constituent and accessory ingredient in the catalyst was analyzed. As a result, it was found that the loading quality of the V_2O_5 , MoO_3 and Ag was existing best value.

Experimental studies were conducted for different catalysts to verify the characters of resisting SO_2 oxidation. For the titanium radical vanadium department catalyst, the ability of resisting SO_2 oxidation was relative closely with its components and quantities. The character of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst was inferior, and the more the quantity of V_2O_5 , the more inferior it became. The ability improved some extent by adding WO_3 . Furthermore, the ability of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst was better remarkably than the former two.

Increasing vapor input would debase the activity of both catalysts. When vapor content was added more 10%, the NO conversion decreased about 20%. However, the effect of vapor on $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in low temperature was more obviously than that in high temperature.

The influence of the reaction temperature, space velocity, input ratio, O_2 concentration and NO initial concentration on catalytic activity was explored. According to the experiment results, the highest active site temperature is 370°C for $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

catalyst, and the highest active site temperature of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst is 470°C . The impact of the reaction temperature, space velocity, input ratio, O_2 concentration and NO initial concentration on NO conversion with two kinds of catalysts was similar. When the space velocity was minished or the input ratio, O_2 concentration and NO initial concentration increased, the NO conversion would be enhanced.

The dynamics characteristic of the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst was investigated comprehensively for the selective reduction of NO with NH_3 . The dynamics equation educed by Eley-Rideal mechanism could conjunct the data from dynamics experiment very well. The calculated reaction activation energy was 58166J/mol , and the pre-exponential factor was 1035081 s^{-1} .

The mathematical model was developed to calculate the distribution of temperature, and concentration, and the dosage of the catalyst in a bench-scale reactor. Using this model, the temperature and the concentration distribution on the high way of reactor and the distribution of concentration inside of catalyst were analyzed. Comparing the simulation results with the experimental results, the model calculation value was very similar with test data. Effects of reaction temperature and NO initial concentration on the reaction volume were analyzed, and the calculation of structure design for 600MW unit was also conducted.

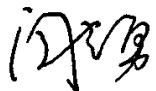
Key words: selective catalytic reduction, NO, experimental research, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, catalyst, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, kinetics, mathematical model

学号 10208110

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的
研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其
他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机
构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献
均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：



签字日期：


2006年9月14日

学位论文版权使用授权书

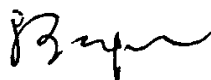
本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，
有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和
借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库
进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：



导师签名：



签字日期：

2006年9月14日

签字日期：

2006年9月14日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

第一章 绪论

化石燃料的燃烧是导致大气中 NO_x 含量逐年增高的主要原因。目前我国 NO_x 排放量已接近 1600 万吨, 其中 67% 来源于煤的直接燃烧^[1]。据有关研究的估算, 到 2010 年, 我国的 NO_x 排放量将达到 2194 万吨^[2]。由此可见, 如果不加强控制, NO_x 将对我国大气环境造成严重的污染。在未来十年内, 伴随着环境保护法的诞生以及 NO_x 排放控制标准的日趋完善, 电站锅炉氮氧化物排放的控制必将日趋严格。因此在火力发电厂中采用有效的 NO_x 排放控制措施是势在必行的。目前有很多氮氧化物排放控制技术在电站中得到了实际应用, 还有一些技术处于研究开发阶段。本章对这些方法进行了简单的介绍, 重点综述了选择性催化还原法脱除烟气中 NO_x 技术的应用和国内外研究现状。

1.1 NO_x 排放控制方法

燃煤电站锅炉排放的 NO_x 的控制主要有燃烧控制、炉内喷射和烟气净化三大方面的技术。

燃烧过程中 NO_x 的控制技术主要通过改变燃烧条件及燃烧器结构的方法来降低 NO_x 的排放。是目前应用最广泛、相对简单、经济并且有效的方法。包括低氧燃烧技术、空气分级燃烧、燃料分级燃烧、烟气再循环、低 NO_x 燃烧器等方法。这些方法一般可使烟气中 NO_x 降低 20%~60%。

炉内喷射脱硝实际上是在炉膛上部喷射某种物质, 使其在一定的温度条件下还原已生成的 NO_x , 以降低 NO_x 的排放量。它包括喷水、喷二次燃料和喷氨等。但喷水和二次燃料的方法, 尚存在着如何将 NO 氧化为 NO_2 和解决非选择性反应的问题, 因此, 目前还不成熟。比较成熟的方法是喷氨法, 它是一种选择性降低 NO_x 排放量的方法。当不采用催化剂时, NH_3 还原 NO_x 的反应只能在 950~1050℃ 这一狭窄的温度范围内进行, 因此这种方法又称为选择性非催化脱硝法。氨的喷入地点一般在炉膛上部烟气温度在 950~1050℃ 的区域内。采用该方法要解决好两个问题: 一是氨的喷射点选择, 要保证在锅炉负荷变动的情况下, 喷入的氨均能在 950~1050℃ 范围内与烟气反应; 二是喷氨量的选择要适当。采用该方法一般可使 NO_x 降低 30%~70%。

烟气处理脱硝技术分为湿法和干法。湿法烟气脱硝一般可利用燃煤锅炉已装设的烟气洗涤脱硫装置, 只要进行适当改造, 或调整运行条件, 就可将烟气中的 NO_x 在洗涤过程中除去。也可以增设专门的湿法洗涤脱硝装置。该方法由于需要加装将 NO 氧化为 NO_2 的设备, 因此虽然效率高, 但系统复杂, 用水量大, 并有水的污染, 因此燃煤锅炉很少采用。

干法烟气脱硝技术是应用较多的一类, 包括采用催化剂来促进 NO_x 进行还原反

应的选择性催化脱硝法、电子束照射法和电晕放电等离子体同时脱硫脱硝法。选择性催化还原法(SCR 法)脱硝的反应温度取决于催化剂的种类,因此,催化剂室应布置在尾部烟道中相应的位置。该方法能达到 80%~90%的 NO_x 脱除率,因此,对于环保要求日益严格的地区,有相当好的应用前景。选择性催化还原脱硝法的系统主要由反应器、催化剂和氨储存和喷射系统所组成。反应器在锅炉烟道中的布置有三种可能方案,即布置在空气预热器前温度为 350℃左右的位置(简称前置式布置);布置在静电除尘器和空气预热器之间(简称中间布置)及布置在 FGD 之后(简称后置式布置)。

电子束照射同时脱硫脱硝技术是利用电子加速器产生的电子束流辐照经除尘后的烟气(主要含 SO_2 、 NO_x 、 N_2 、 H_2O),经电离、激发、分解等作用,生成活性很强的离子和激发态分子,再经化学反应,生成一系列便于除掉或回收的新物质。

电晕放电等离子体同时脱硫脱硝技术是利用电晕放电过程中产生的活化电子(5-20eV)与气体分子进行碰撞,产生 OH、H、N、O 等自由基和 O_3 。这些活性物种引发的化学反应首先把气态的 SO_2 和 NO_x 转变为高价氧化物,然后形成 HNO_3 和 H_2SO_4 。在有氨注入的情况下,进一步生成硫酸铵和硝酸铵等细颗粒气溶胶。产物用常规方法(ESP 或布袋)收集,完成从气相中的分离。该方法的 NO_x 脱除率相当可观,其投资和运行费用也相对较低,但目前由于脉冲电源等技术尚不成熟,因此,距离大规模工业应用还有一段距离。

1.2 国内外 SCR 技术的应用现状

SCR 法是在七十年代末八十年代初首先由日本发展起来的。从八十年代中期开始在几年时间里迅速在日本、西欧、美国等国家的电站得到了应用。在日本、联邦德国应用更为广泛,1984-1986 年间,联邦德国有 60 多座电站开始试验采用不同方法脱硝,试验后的结果表明 SCR 法是最好的方法。首先该方法的脱硝率高达 90%,一般能使 NO_x 含量从 1800mg/m^3 左右降低到 200mg/m^3 以下。其次不产生再次有害环境的副产品而且 NH_3 利用率高。到了九十年代在联邦德国有 140 多座电站使用了 SCR 法,总容量达到 30000MW。其中 60%采用了高飞灰方式,40%采用了低飞灰方式。90%的 SCR 装置应用在燃煤电厂,5 套用于燃油电厂,3 套用于褐煤电厂。在工业方面,还用于玻璃熔化炉、垃圾焚化炉以及硫酸生产。当然 SCR 法与其他环保装置一样也有其缺点。这种方法虽然工艺简单但是价格昂贵,投资和运行费用均较高。这是制约其发展的重要因素。特别是在发展中国家,在尚未掌握制造技术的情况下,采用这项技术所需费用较高。根据国外电站的投资估算,用于环保的投资约占总投资的 28%,其中用于脱硝的投资约占 6.3%,脱硫约占 12.4%。以发电成本计算,脱硝约占 6.1%,脱硫约占 11.5%。到目前为止,全世界应用 SCR 烟气处理技术的电站燃煤锅炉容量已超过 200GW。其中,日本安装有 SCR 装置的机组容量约有 23.1GW;欧

洲安装有 SCR 装置的机组容量约有 55GW；美国安装有 SCR 装置的机组容量超过 100GW^[3]。

目前我国火电厂烟气脱硝工作刚刚起步，国内已建成的大型选择性催化还原 (SCR) 脱硝工程基本是采用全套进口或引进技术及关键设备的方法。在福建漳州后石电厂引进日立技术建成并投入运行了 SCR 烟气脱硝装置，该厂对已投运的 6 台机组均采用了引进的 SCR 烟气脱硝系统，并与炉内浓淡分离低 NO_x 燃烧器配合使用。江苏徐州阌山发电厂引进美国 Fuel Tech 公司技术、浙江宁海电厂引进日立技术、广东台山电厂引进 Topose 技术、厦门嵩屿电厂引进日本 IHI 技术、江苏太仓电厂引进日立技术和广东恒运发电厂引进德国鲁奇技术的烟气脱硝装置正在建设中。近期拟在北京高井发电厂、山西漳山发电厂、长沙发电厂、滇东发电厂建设烟气脱硝装置。

1.3 SCR 技术的研究现状

SCR 技术发展至今虽已有三十多年，但由于催化理论和反应机理研究上的欠缺，致使该项技术远未达到完善的程度。因此，对 SCR 技术的研究也从未停止过。目前的研究主要集中在以下几个方面：

①新型催化剂的开发研究。如 FeO、MnO、In₂O₃ 等作为活性组分，反应物在催化剂活性基团上的吸附机理，生成的前驱体化学性质及其在催化反应中的作用机理等。

②新式载体（如 pillared clay、sepolite 等）的性质及其与活性组分、助催化剂之间的协调机理。

③催化剂成型技术。在目前的蜂窝状、板式等结构基础上，开发新材料，增大催化剂的孔隙率，使催化剂变得强度更大、重量更轻、比表面积更大，更便于安装、检修及更换。

④在抗失活机理和抗失活成分上研究的更深入。对添加很多稀土元素（Ce、In、Se 等）化合物的抗失活性能进行研究。

⑤反应动力学方面的研究。

⑥SCR 系统的优化设计、可靠性、安全性方面的研究。

这些研究有些方面已经取得了很大的进步，有些方面还处于探索阶段，但总的来讲，对 SCR 技术的不断完善，起到了非常重要的作用。这些研究可以笼统的分为两大部分，以 NH₃ 为还原剂的 SCR 技术研究以及非氨法以碳烃类（包括 CO、H₂）为还原剂的 SCR 技术研究，下面分别介绍。

1.3.1 氨法（以 NH_3 为还原剂）SCR 技术的研究

以 NH_3 为还原剂的 SCR 技术研究一直是 SCR 技术研究的重点，也是目前研究最完善、唯一能够工业化的 SCR 技术。但近年来，在新型催化剂的研制开发、反应机理及毒化作用机理和抗毒措施等方面又有了很大的发展。

1.3.1.1 催化剂及载体的研究

催化剂的研究一直是 SCR 技术的研究热点。在 SCR 技术工业化以前，最早作为活性组分被研究的物质是贵金属，主要有 Pt、Pb、Rh、Ru 等。将这些贵金属负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等不同的载体上制成的催化剂在 NO_x 选择性还原过程中表现出很高的活性，而且使用温度较低（低于 300°C ），但由于贵金属催化剂成本高，因此在实际应用上并不具有很好的竞争优势。而且存在以下问题：① SO_2 对贵金属催化剂的活性影响很大。② 贵金属催化剂的选择性一般较差，反应过程中会生成 N_2O ，造成二次污染。③ 当烟气中 NO 和 NO_2 同时存在时，催化剂活性不高，一般需要先将 NO_2 还原为 NO ，这无疑将增加投资并使系统复杂化。因此贵金属催化剂难以在燃煤电站中应用。

金属氧化物催化剂是催化剂研究领域最具吸引力的方向，各国学者对可能的金属氧化物的催化活性进行了相当广泛的研究。其中以美国的 Bosch 为代表的学者对大量的金属氧化物进行了研究，这其中又以钒氧化物的研究为最多。他们对纯氧化钒（不用载体）和各种氧化物（ Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 等）作载体担载的氧化钒的活性进行了多方面的研究^[4-14]。结果表明，纯的氧化钒在催化 NO 还原的反应中，并没有太好的活性，而担载在氧化物上的氧化钒却都表现出一定的活性，特别是以锐钛矿型 TiO_2 作载体的催化剂，表现出良好的活性而且在 SO_2 存在的条件下，也并没有导致催化活性的大幅度降低，除此之外还具有助催化作用。这是由于 TiO_2 和氧化钒之间具有良好的亲和性从而使氧化钒均匀的分散在载体当中的缘故^[6-7]。日本学者 Miyadera 等人对纯的铁、铜、铬和锰的氧化物以及负载在多种载体上的上述氧化物也进行了广泛的研究，并且将过渡金属及其氧化物引入到沸石和分子筛等多孔结构的物质中，结果发现很多氧化物具有较好的催化活性（如 MnO_2 ），而且一些过渡金属氧化物（如氧化铈）的引入，可以提高催化剂的整体活性并抑制 SO_2 的氧化和水蒸气的毒化。日本学者村上^[15]等对许多金属氧化物进行研究发现，各种金属氧化物的活性顺序为： $\text{CuO} \approx \text{FeO} \approx \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{ZnO} \approx \text{Co}_3\text{O}_4 \approx \text{SnO}_2 \approx \text{TiO}_2 > \text{NiO}$ 。另外还有一些研究指出其它的活性顺序，户松好男所研究的各种氧化物的活性顺序为： $\text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3$ ^[15]。而山崎宪一郎所排出的活性顺序为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} \approx \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{U}_3\text{O}_8 > \text{WO}_3$ ^[15]。总的来看，有效的金属氧化物系列催化剂都属于 CuO 系， V_2O_5 系、 Fe_2O_3 系、 Mn_2O_3 系、 Cr_2O_3 系、 CeO 系，而且都是复合物。一般 CuO 系用于处理 500ppm 以下的 NO_x ， V_2O_5 系可处理 500ppm 以上的且含有 SO_2 和 H_2O 的 NO_x 。一般来说， H_2O 的存在会导致 NO 的转化率下降，以 CuO 作催化剂

时, 该现象更明显。研究结果表明, 对水蒸气毒化作用的抵抗能力顺序为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3$ [15]。水蒸气的这种作用还随 NH_3 的添加量的增多而有所缓和。以至看不到 H_2O 的影响。根据这种现象, 可以认为 H_2O 所引起的活性下降是因为 H_2O 对 NO 的还原有抑制作用。Winter [16] 认为, 金属氧化物表面存在的氧缺陷是 NO 分解的活性中心, 其催化活性与金属—氧键的强弱有关。

分子筛催化剂是目前催化剂研究领域的又一个热点 [17-21]。分子筛催化剂具有较宽的 SCR 反应温度窗口, 和高温下良好的热稳定性及低的 SO_2 氧化能力。如用铁离子交换的酸性分子筛在高达 600°C 的温度条件下亦具有非常高的 NO_x 脱除活性。分子筛催化剂热稳定性及限制其硫酸盐化的趋势随着 Si/Al 比的增加而得到强化。自从用 Co 交换 Y-分子筛, 发现钴离子和分子筛形成的络合物具有高的 SCR 活性后, 很多离子交换的分子筛催化剂得到了深入研究 [22-25], 伊藤等将 Ce 负载于丝光沸石和 ZSM-5 上, 发现催化剂在 $250\sim 560^\circ\text{C}$ 范围内有高活性, 而且由于 Ce 的引入, 可使过量的氨完全被氧化为 N_2 。岩本正和 [26] 用 Cu 和 Co , Cu 和 Ni , Cu 和 La , Cu 和 Ce 进行离子交换的沸石进行了脱除 NO 的实验研究。结果这些催化剂都对 NO 有很好的作用。国内也有一些学者对不同的分子筛催化剂进行了研究。四川大学的梁斌 [27] 等人研究了用 Ce 离子交换 β -分子筛所得到的催化剂, 发现该催化剂具有很好的 SCR 活性, 由于 Ce 离子的交换, 使得催化剂与 O_2 的交换速度增大, 加快了活性位的再生速度, 从而提高了催化活性。表 1-1 列出了各类催化剂的主要性能比较。

表 1-1 各类催化剂的主要性能比较

催化剂	离子交换的分子筛	贵金属	负载型金属氧化物
催化活性	中—高	高	中—高
选择性	高	低	高
活性温度	高	低	较高
活性温度窗口	中	狭窄	中
H_2O 对活性的抑制	很强	弱	中
SO_2 对活性的抑制	中	弱	中

载体的研究也是催化剂研究的一部分, 目前研究的新型催化剂载体有柱撑粘土 (pillared clay)、海泡石 (sepolite) 等。有报道称 [28], Fe_2O_3 负载于经脱铝的 TiO_2 -pillared clay 上, 具有比工业用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 更高的活性。但是至今为止, 这些研究仅限于实验室阶段, 离实际应用还有较大的距离。也有研究报道了使用活性炭和活性焦以及电厂锅炉排出的飞灰 [29] 作为 SCR 催化剂的载体, 并且在低温下具有较高的 SCR 活性。

由于目前只有钒系催化剂得到了实际应用, 因而在这一领域的研究远比其它催化剂的研究深入。本文对该类催化剂作一重点综述。

1、钒系催化剂的一般性质

钒系催化剂一般都是由 TiO_2 作载体（也有添加部分 SiO_2 或 Al_2O_3 形成复合载体的情况），其上负载 V_2O_5 为主要活性组分，另外还可以采用 WO_3 、 MoO_3 等作为助催化剂。该类型催化剂比表面积一般都不是很大（ $<100\text{m}^2/\text{g}$ ），催化剂的内孔一般均为中孔。起效温度约为 $160\sim 200^\circ\text{C}$ ，最佳活性点温度约为 $320\sim 380^\circ\text{C}$ ，最高使用温度一般低于 500°C 。催化剂中含有的 V_2O_5 ，随含量的不同，会以不同的形态出现。当负载量较小时，会以等轴聚合体的不饱和形态均匀分散在载体 TiO_2 中，形成起主要催化作用的活性中心；但当含量较大时，就会以饱和结晶态在载体中出现不均匀的堆积，由于结晶态的 V_2O_5 催化活性很低，因此这种堆积占据了部分活性位，从而降低了催化剂的催化活性。另外作为催化剂中主要活性组分的 V_2O_5 虽能有效的将 NO_x 还原成 N_2 ，但同时也会促使 SO_2 氧化成为 SO_3 。因此，催化剂中 V_2O_5 含量通常都较低。而对于高硫煤， V_2O_5 含量则更低。

在 NO_x 和 NH_3 的 SCR 反应中,Chen 和 Yang^[14]研究添加 WO_3 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂特性的影响，结果发现： WO_3 的加入可增加 SCR 催化剂的反应活性、抗毒性、Bronsted 酸度、催化剂的热稳定性，同时还会抑制 SO_2 的氧化反应。 WO_3 的含量通常大到 10%（重量比）^[14,41]，而且 WO_3 本身也是 SCR 催化剂之一，比 V_2O_5 有更广的适用温度范围，因此在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中添加 WO_3 可以加大其适用温度范围。

2、催化剂表面酸性^[30-33]

单一载体的成品催化剂表面的酸性度一般取决于载体的酸碱度。而酸性的大小在很大程度上影响着表面活性中心的性质。在催化剂中一般会形成两种不同性质的酸性中心，称为 Bronsted 酸和 Lewis 酸。一般氧化物的酸性由形成氧化物后多余出的电荷极性而定，多出负电荷为 Bronsted 酸，多出正电荷则为 Lewis 酸。在 TiO_2 载体中， Ti^{4+} 的配位数为 6，而氧的配位数为 2，每个 Ti-O 键之净电荷为 $(4/6) + (-2/2) = (-1/3)$ ，六个键总计多出 $6 \times (-1/3) = -2$ 电荷，需二个氢离子来平衡其电荷，故钛原子的位置应属于 Bronsted 酸基。

氧化钛对硫的毒化具有较高的忍耐力，这是因为氧化钛与硫反应后所产生的钛硫化物 TiOSO_4 可在 300°C 以上分解，催化剂表面不会有钛硫化物存在。而氧化铝与硫反应后所产生的铝硫化物在 770°C 仍不会分解，从而会阻塞氧化铝的孔洞。但是 TiO_2 在实用上缺乏耐磨性且价格较贵，表面积小，因此为了弥补氧化钛单独使用的缺陷，有些催化剂采用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的复合载体。对于这类复合载体，其酸性度往往看哪种成分占主要地位。 Ti^{4+} 及 Si^{4+} 的配位数分别为 6 及 4，而 TiO_2 与 SiO_2 中之 O_2 的配位数分别为 3 及 2。当氧化物混合后，正价离子仍保留原来的配位数（即 6 及 4），其中硅原子与四个键相连，每个键分别得到 $+4/4=1$ 电荷，而相连接的每个氧原子将负二价电荷分给三个键，即每个键为 $-2/3$ ，因而每个 Si-O 键的净电荷为 $(+1) + (-2/3) = 1/3$ ，

而四个键共多出了 $4 \times (1/3) = 4/3$ 电荷。由于多出正电荷, 故硅原子位置成为 Lewis 酸, 因此整个催化剂酸性为 Lewis 酸性。如以氧化钛为主成分时, 前已讨论, 将形成 Bronsted 酸基。

3、催化剂载体表面酸性与活性的关系

试验结果表明^[32]: 催化剂载体的比表面积与载体氧化物的酸碱度大小有很大关系。酸性时比表面积较大, 随着载体氧化物碱性的增加, 比表面积逐渐减少。这是由于酸性氧化物的结晶性能大大强于碱性氧化物。因此当载体为酸性时, 结晶状态很好, 形成的内孔比较清晰通畅, 易于活性组分的浸入, 从而使活性组分均匀分散在载体中而很少在催化剂表面聚积, 使得催化剂具有较高活性; 而当载体为碱性氧化物时, 结晶性能较差, 易造成结构塌陷, 所成内孔杂乱模糊, 使活性组分的浸入阻力增大, 从而增大了活性组分在催化剂表面的聚积程度而降低活性。

催化剂的研究虽然取得了丰硕的成果, 但也存在着许多的不足。目前对催化剂的作用机理仍然没有系统和完整的理论, 催化剂的表征还不完善, 如对于 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 用振动光谱和 NMR 技术可以检测出单独的 V、W 和 Mo 物种, 但对于 V-Mo 和 V-W 氧化物种及他们在反应中的作用还不是完全清楚^[34]。另外, SCR 反应需要的活性位数目、W 氧化物和 SO_4^{2-} 在催化剂表面上的作用等等, 目前还不完全清楚。况且大部分研究工作是在实验室条件或理想条件下进行的, 离工业应用相去甚远, 因此有必要尽快将这些研究结果在实际工况条件下进行检验, 以推进研究成果向生产力的转化。此外由于 SCR 反应往往伴随着副反应的发生, 且烟气中含有若干影响催化反应过程的成分 (如水蒸气、 SO_x 、重金属、灰尘等), 因此催化剂的活性和选择性变得异常复杂, 所有这些都有待于各国学者的进一步研究。

1.3.1.2 反应机理的研究

以 NH_3 为还原剂的 SCR 技术研究的另一个重要领域是反应机理的研究, 在这一领域有很多学者进行了长期的探索和实践, 取得了许多重要的成果^[35-45]。但遗憾的是, 至今仍然没有一个世人公认的反应机理问世, 关于 NH_3 为还原剂的 SCR 反应机理目前主要有两种不同观点: 一种观点认为 SCR 催化反应遵从 Langmuir-Hinshelwood 机理。即反应物通过在催化剂表面相邻的活性中心上吸附而结合 (大多数表面反应被认为是通过这种方式完成的)。另一种观点认为反应遵从 Eley-Rideal 机理。即多相反应是吸附在活性中心上的一种反应物和气相中的另一种反应物结合, 而非在相邻活性中心位吸附物种结合。两种观点都得到了部分试验的验证。围绕这两种观点, 各国学者提出了许多机理模型, 下面介绍几种典型的机理模型:

1、在纯的 V 氧化物催化剂上, Murakami^[46,47] 等认为反应的进行是按照 Eley-Rideal 机理进行的。氨吸附在 Bronsted 酸性中心上, 形成铵离子, 铵离子物种通过活化络合物与气态 NO 反应后生成 N_2 、 H_2O 及饱和酸性中心, 而饱和酸性中心又与 O_2 反应还

原为 Bronsted 酸性中心和 H_2O , 参见下面的机理模型示意图。

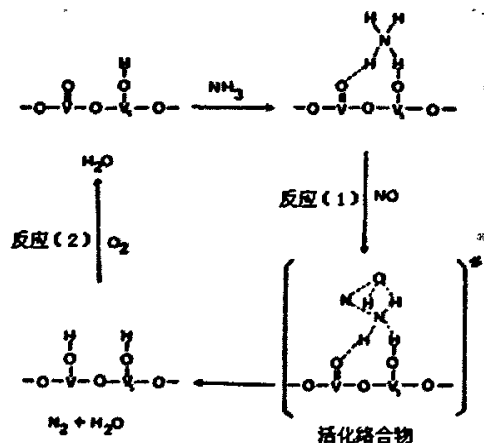


图 1-1 Murakami 提出的机理模型

2、氨吸附在聚钒酸盐物种 A 上, 生成中间物种 $\text{V}-\text{ONH}_2$ (D)。认为 D 是 SCR 反应过程中关键的中间物^[46,48]。机理示意图如下:

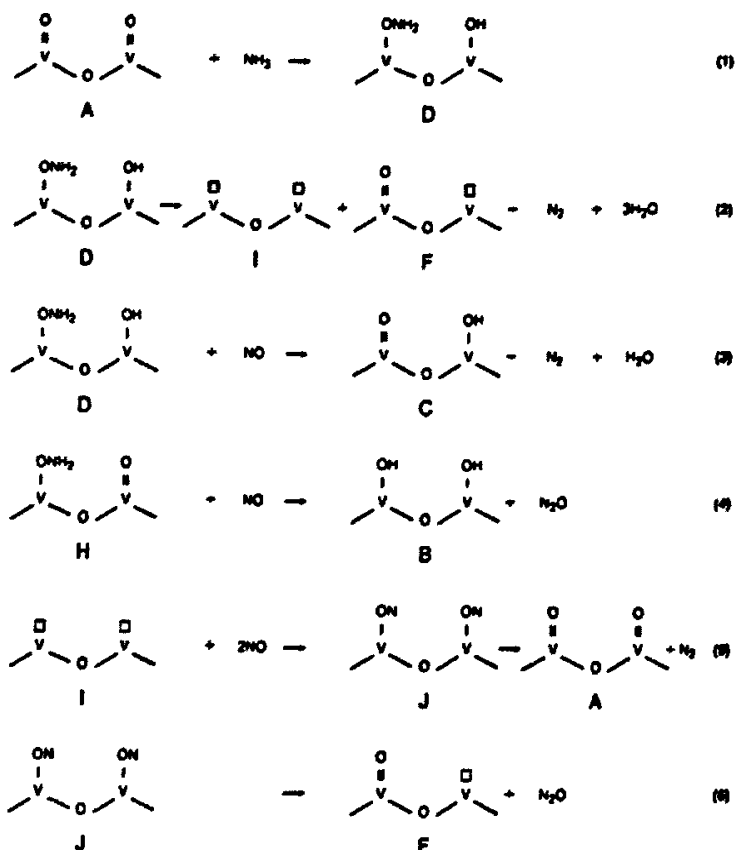


图 1-2 $\text{V}-\text{ONH}_2$ 中间产物机理模型

3、Ozkan^[49-51]等人提出一种相似的物种作为 NH_3 氧化成 NO 的前驱物(步骤 1+2)。

他们也提出另一物种 (V-ONH_3)，通过 V=O 与 NH_3 的反应生成。这个物种被认为是氨形成 N_2 和 N_2O 的前驱体 (分别是步骤 3+4 和 3+5,) 或者是 NH_3+NO 生成 N_2O 的前驱物。

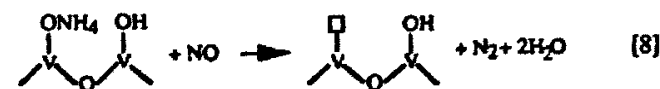
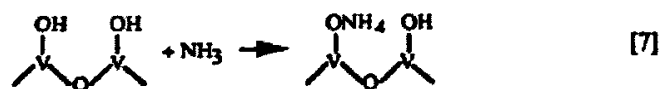
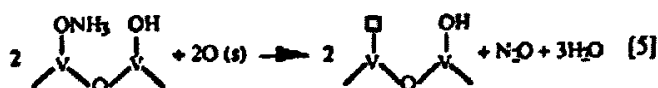
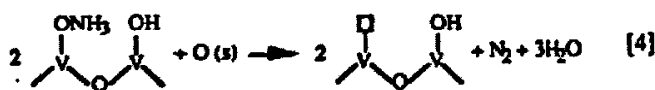
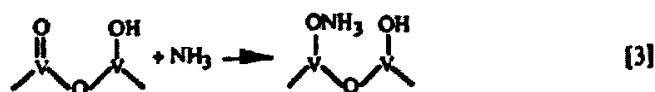
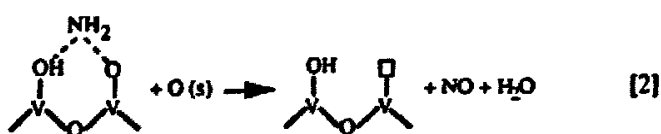
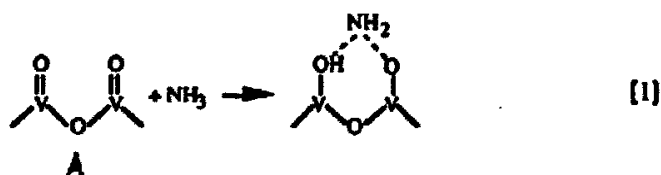


图 1-3 Ozkan 提出的机理模型

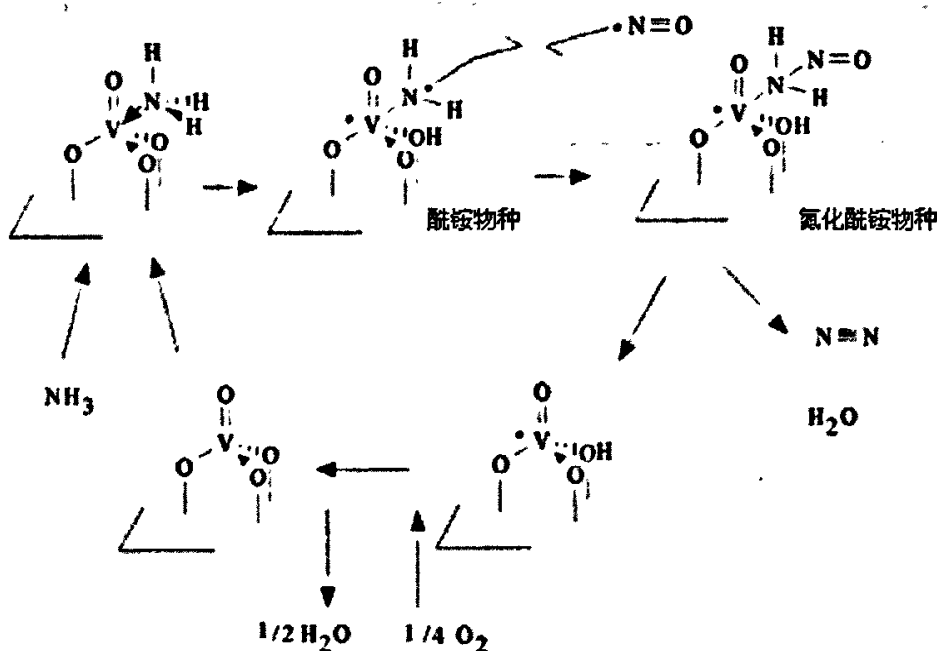
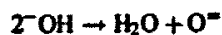
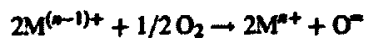
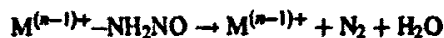
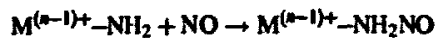
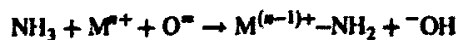
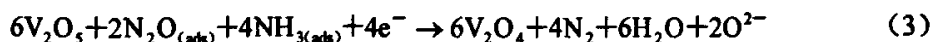
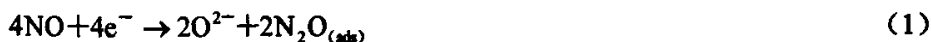
4、Ramis 提出“酰胺-氮化酰胺”机理^[52]


图 1-4 Ramis 提出的机理模型

 5、Marangozis 提出的机理^[53]


步骤 (1) 和 (2) 分别对应于 NO 和 O₂ 的化学吸附；步骤 (3) 吸附态 N₂O 和 NH₃ 反应，步骤 (4) 是催化剂的再氧化反应。这个机理不是基于试验根据，与公认

的反应机理特性不一致。

6、基于稳态条件下原位 Ftir 研究得出以下机理^[54-56]：

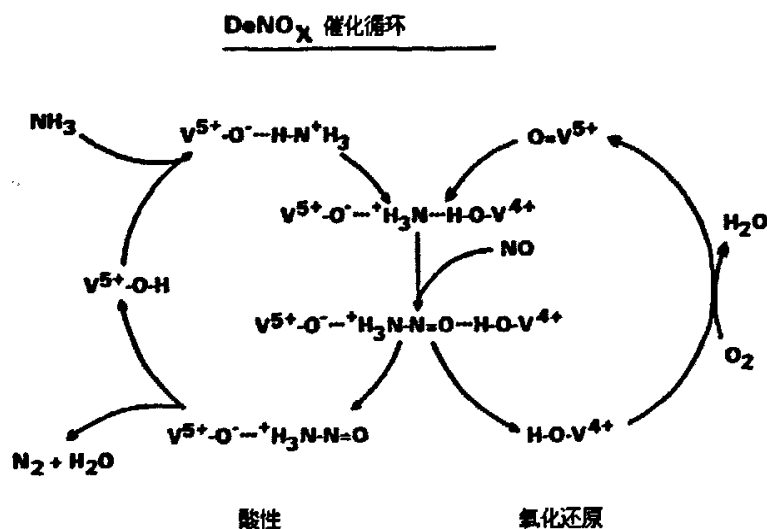


图 1-5 Ftir 提出的机理模型

总之，关于 NH₃ 为还原剂的 SCR 反应过程的机理研究非常活跃，出现了很多机理模型，这些模型虽然都得到了部分试验的验证，但是否真正反映了 SCR 的实际反应过程，尚需进一步的实践检验。

1.3.1.3 抗毒性的研究

燃料在燃烧过程中释放出来的特定组分 (CaO、MgO、K、Na、As、Cl、F) 可以使催化剂中毒。这些成分通过扩散进入并占据催化剂微孔内的活性中心而使催化剂失活。催化剂中毒是催化剂钝化 (催化效果降低) 的主要原因。催化剂抗毒性的研究也是 SCR 技术研究领域中一个重要分支。SCR 技术的核心就是催化剂，而催化剂性质的核心是催化剂的活性。催化剂的活性随不同的评价条件而不同。在实验室中消除了内外扩散影响进行评价的是催化剂的本征活性，它反映了催化剂的最高催化效能。但有很多因素会影响本征活性，譬如扩散条件 (包括内外扩散)，反应温度、空速、NH₃/NO、O₂ 浓度、NO 初始浓度等，考虑了这些影响后的催化剂活性称为宏观活性。而当催化剂工作在恶劣条件下时，会有很多物质降低其活性，这一过程就是催化剂中毒过程。关于钒系催化剂的中毒问题，很多学者进行了相关的研究。

Zhanggen Huang 等人对催化剂活性变化作了一些研究，活性炭承载的 V₂O₅ 催化剂在 SO₂ 和 H₂O 存在情况下失活主要是由于 (NH₄)₂SO₄ 沉淀在催化剂表面，高水分导致较高的失活速度。催化剂失活的速度取决于 (NH₄)₂SO₄ 的生成和消耗速度。高 V₂O₅ 负载量将导致催化剂的高度氧化和大量的 (NH₄)₂SO₄ 生成^[57]。但温度较低时 (250℃ 以下) SCR 反应中生成的主要是 (NH₄)₃H(SO₄)₂^[58]。一般情况下，由于 SO₂ 和 H₂O 导

致高度失活的催化剂可通过再生处理来恢复活性，如采用 $0.5\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 清洗可使催化剂的活性恢复到原来的 92%^[59]。但该方法不能使活性达到原来的水平^[60]。金属氧化物的存在虽然将使催化剂在短期内很好地保持催化剂活性，但在 SO_2 的作用下长期运行将失活^[61]。

K_2O 、 NaO 等碱性物质对 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性有影响， K 、 Na 会与 V_2O_5 反应生成 KVO_3 、 NaVO_3 ，与 NH_3 的吸附产生竞争，而破坏了活性氮介质 NH_4^+ 的生成，从而导致催化剂失活^[62]。另外，碱性物质的增加，会使载体氧化物的 PH 值增大，在高温的烧结下，会使催化剂晶型改变而造成结构坍塌，堵塞内孔而导致活性降低。因此，如烟气中 K_2O 、 NaO 的含量增加，则催化剂的失活现象就更严重^[63]。对于大多数应用场合，避免水蒸气的凝结，可排除这类情况的发生。对于燃煤锅炉，发生碱金属中毒的情况比较少，因为煤灰中多数的碱金属是不溶的；对于燃油锅炉，中毒的危险较大，主要由于水溶性碱金属含量较高。如果锅炉燃用生物质燃料，中毒现象会变得严重，这是因为这些燃料中水溶性的 K 含量较高。

CaO 中毒的机理是 CaO 与 SO_3 反应生成 CaSO_4 ，覆盖催化剂表面，隔绝烟气与催化剂的接触，从而降低催化剂活性。针对这个机理，单纯增加催化剂毛细孔孔径可能不解决问题，因为无论如何，毛细孔的尺寸总不可能大过灰尘颗粒直径。使催化剂表面光滑，降低灰尘沉积的速度将使 CaO 中毒有所缓解（图 1-6）。

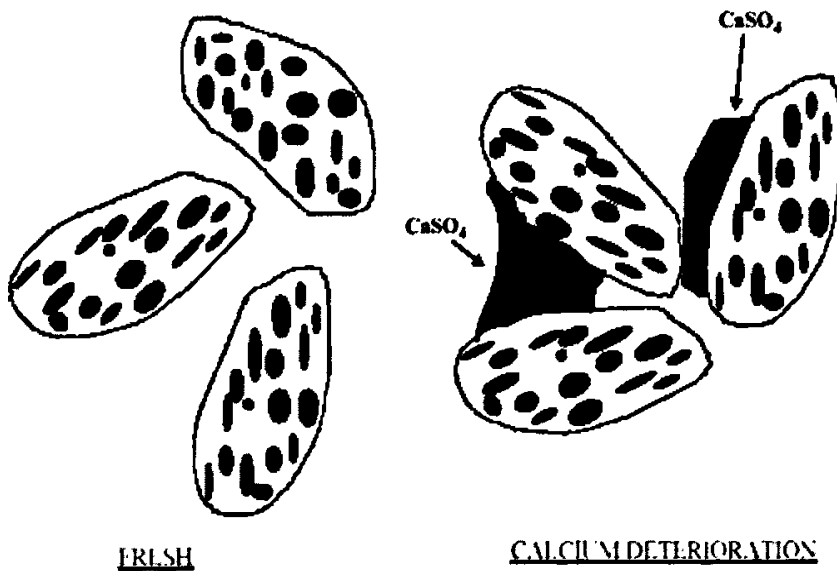


图 1-6 CaO 中毒的机理示意

砷 (As) 来源于煤，在烟气中以挥发性 As_2O_3 的形式存在，同时也会吸附在飞灰颗粒上，如图 1-7 所示。 As 导致的催化剂中毒，对于液态排渣炉和飞灰再循环的过程来讲尤其严重，后者还会导致循环过程中砷的富集。Friederike C. Lange 等人^[64]认为，以氧化物形式存在的砷，它的中毒影响归结于其碱性。 As_2O_3 导致 OH^- 根被新

物种 As-OH （分布于表面的砷酸盐物种）所取代。催化剂砷中毒后，氨不会吸附到中毒的催化剂活性点，从而导致催化剂活性的降低（见图 1-8）。

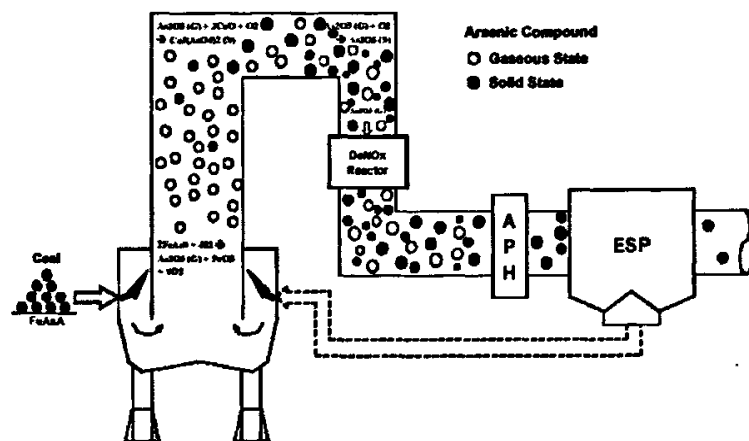


图 1-7 砷的存在形态

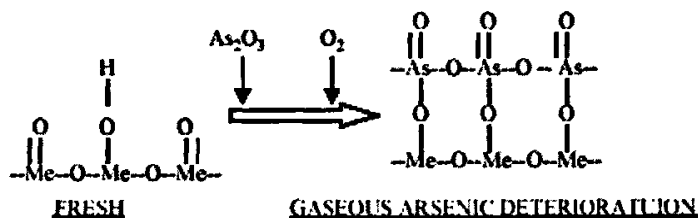


图 1-8 砷导致的催化剂中毒机理示意

除以上常见的中毒型式外，卤素氢化物也会导致催化剂中毒。 HCl 使催化剂失活的原因是 HCl 与 SCR 催化剂接触引起催化剂上氧化钒的损失（形成挥发性的氯化钒），以及与氨反应生成氯化物 NH_4Cl 。但是，碱金属氯化物的形成降低了 Na 的负载量，促进了 SCR 反应。 HCl 在某种程度上恢复了催化剂表面的酸性，但是因为 HCl 产生的酸性点的性质不同，因此这种恢复不能认为是催化剂再生。

温度对于 SCR 活性也有较大的影响。对于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 的热力型失活也有相关的研究，一些研究结果表明催化剂长期工作在温度较高的烟气中并没有获得应有的经济优势，这主要是由于催化剂被逐渐烧结失活所造成的。Farokhbag Moradi 等人的研究结果表明，催化剂失效过程中，外部环境温度是一个重要的参数。当升高温度时，亚微观粒子（ $<1\mu\text{m}$ ）在催化剂失活中的作用将被加强^[65]。Reiche 等人研究了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 以及 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 在不同温度下的活性变化，结果发现，当温度高于 500°C 时催化剂将严重失活^[66]。

综上所述，钒系催化剂的失活主要是烟气中的 SO_2 、 H_2O 造成的，而烟气中含有

的 K、Na、Se、Ca、Cl、F 等物质也会造成催化剂的失活。另外温度是造成催化剂失活的另一重要原因。

1.3.2 非氨法（以碳烃、CO、H₂ 为还原剂）SCR 技术的研究

非氨法 SCR 催化剂一般以低碳烃类物质作为还原剂还原烟气中的 NO_x。该技术是为了弥补 NH₃ 法 SCR 技术的缺陷而发展起来的。在这一领域，研究的非常活跃。各国学者对与采用不同的还原剂的 SCR 反应进行了相当广泛的研究，取得了许多重要的结果^[67-88]。目前这些研究主要体现在对催化剂本身（包括载体和活性组分）的研究和反应机理的研究上。

1.3.2.1 催化剂和载体的研究

1990 年，Iwamoto^[89]等首先报道了 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂上 HC 对 NO 的选择催化还原，这一发现掀起了该领域的研究热潮。此后，其他研究者相继进行了类似的研究。这些研究大体上分为三个方向，即负载贵金属型催化剂的研究，金属氧化物催化剂的研究以及离子交换分子筛催化剂的研究。

在负载贵金属催化剂的研究领域，比较有代表性的是 Burch^[90,91]，他在研究 C₃H₆ 还原 NO 反应时发现 Pt/Al₂O₃ 是一种很好的低温活性催化剂，最佳活性点对应的温度为 250℃ 左右。而且发现采用不同方法制备的 Pt/Al₂O₃ 催化剂，NO 的最大转化率不同。NO 的最大转化率越高，对应的反应温度则越低。Cortes^[92]等人考察了载体对 Pt 催化剂活性的影响，发现活性大小顺序为 Pt-USY>Pt-ZSM-5≈Pt/活性炭>>Pt/Al₂O₃。而这些催化剂活性差异的原因是载体的酸性不同而导致的对烃类的活化能力不同。Pt 催化剂对碳氢化合物选择性还原 NO_x 的反应具有良好的催化活性（特别是用丙烯作还原剂时），但是其选择性低。在 Pt/SiO₂ 催化剂上 NO 主要被还原为 N₂O，在 γ-Al₂O₃、ZSM-5、USY 以及活性炭负载的 Pt 催化剂上，N₂ 的选择性仅在 15%~30%，在 Pt/Al₂O₃ 催化剂中添加 La、Ce、Ba、Cs 等均使其活性温度范围变大，但对 N₂ 的选择性无明显影响，因此，Pt 催化剂的应用受到了很大限制，因为 N₂O 需要二次处理，这在投资、系统组成和运行组织上都将带来很大问题。氧化物负载的 Ag 催化剂也是研究得较多的一类。该类催化剂研究的代表人物是日本学者 Miyadera^[93]，他发现 Ag/Al₂O₃ 是一种活性很高的 NO 还原催化剂，其活性甚至高于 Pt/Al₂O₃ 催化剂。即使反应气中存在 10% 的水汽，NO 的最高转化率还可以超过 70%，而非贵金属催化剂的活性却因水汽的存在而大大降低。Keshavaraja^[94]等人用共沉淀法制备了纳米 Ag/Al₂O₃，它对 (NO+CH₄+O₂) 的反应有非常好的催化活性，在接近 10000 l/h 的空速下，NO 的最高转化率可以达到 90% 以上，在 24h 反应时间内没有观察到失活现象。即使在 SO₂ 和 H₂O 存在时，80h 反应后催化活性还可以达到很高，显示出良好的应用前景。因此，Ag/Al₂O₃ 催化剂被认为是最有希望率先实现工业化的催化剂之一。以 Rh 为主的贵金

属催化剂能同时消除 CO、烃类和 NO，这类催化剂由于它的三效性能，具有其它催化剂不可替代的地位，但由于贵金属资源十分稀少，因此，该类催化剂的普及应用也受到了很大的限制。Ueda^[95,96]等对 Au 催化剂进行了研究，发现 Au 催化剂在丙烯选择性还原 NO 中的活性与载体氧化物有关，活性由高到低的顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \sim \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{ZnO}$ ，对沉积—沉淀法制备的 Au/ Al_2O_3 ；催化剂 NO 选择性还原为 N_2 的最高转化率在 427℃ 时达到 70%，并且水蒸气的存在对催化活性有一定促进作用。当 O_2 浓度由 6% 增加到 20% 的过程中，NO 在 450℃ 时的转化率仍维持在 60% 左右。Au/ Al_2O_3 催化剂与一定量的 Mn_2O_3 机械混合后，其低温催化活性有了明显的提高。总之，负载贵金属型催化剂由于它的高活性和稳定性，一般比较适用于低温下 NO 的还原，但其价格上不具备竞争优势。

金属氧化物催化剂是 C_3H_6 还原 NO 反应过程中研究最多的一类催化剂。该类催化剂的活性根据氧化物种类、载体形式以及在载体上负载量的不同而不同。一般常用的载体为 Al_2O_3 ，也有用 SiO_2 等作为载体的催化剂。 Al_2O_3 具有比较高的热稳定性，并且表面的酸性位有利于含氮物种的吸附与还原，是金属氧化物催化剂比较理想的载体。Maunula^[97]等对采用溶胶-凝胶法制备的 Al_2O_3 负载 In、Ga、Co、Sn、Ag 等金属的催化剂进行了详细的研究，认为 In/ Al_2O_3 催化剂具有最高的催化活性。而 Miyadera^[98]等用浸渍法制备的 Al_2O_3 负载 In、Ga、Zn、Sn、Ag 催化剂，NO 的最高转化率的顺序为 $\text{Ga}(98\%) > \text{In}(88\%) > \text{Ag}(81\%) > \text{Zn}(74\%) > \text{Sn}(70\%)$ ，而在 10% 水存在的条件下，最高转化率的顺序为 $\text{Ag}(71\%) > \text{In}(70\%) > \text{Sn}(62\%) > \text{Zn}(52\%) > \text{Ga}(36\%)$ ， SO_2 的存在导致 Sn/ Al_2O_3 催化剂的失活是可逆的，而对于 In、Ga、Zn/ Al_2O_3 催化剂来说却是不可逆的。Ag/ Al_2O_3 催化剂在 SO_2 和水存在的条件下，显示出高的催化活性，这也说明该催化剂的应用前景十分看好。Ag/ Al_2O_3 催化剂的活性与活性组分 Ag 的负载量有直接关系，含 Ag 量太少，无法在载体表面形成足够多的活性中心，而含 Ag 量高了则会造成 Ag 粒子的沉积，导致活性降低。Bethke^[99]等研究发现，Ag/ Al_2O_3 催化剂中 Ag 的最佳负载量为 2% (wt)。在异相催化中，碱金属的加入可以提高催化剂的选择性及寿命。2% Ag/ Al_2O_3 催化剂中加入 Cs，催化活性有了较明显的提高，并且活性温度范围变大。另外催化剂活性还与制备方法有关，朱天乐等人研究认为，用溶胶-凝胶法制备的 Ag/ Al_2O_3 催化剂比用浸渍法制备的催化剂具有更宽的活性温度范围和更好的热稳定性^[100]。Ag/ Al_2O_3 在甲醇作还原剂的条件下，加入 SO_2 会提高 NO_x 转化率并提高活性温度范围约 100℃^[101]。Ag/ Al_2O_3 催化剂对 SO_2 的存在不敏感，一般在低温区域， SO_2 的存在会促进 NO 的转化，而在高温区，一般会阻碍 NO 的转化。在丙烷与丙烯的混合物作还原剂的条件下， SO_2 的存在对 NO 的还原也起到促进作用^[102]。一般，随着还原剂烷烃中碳原子数的增多，Ag/ Al_2O_3 催化剂的活性温度范围向低温方向移动，并且 NO 的转化率明显提高。水蒸气对 Ag/ Al_2O_3 催化剂的活性影响一般都是负面的，但也有例外，当正辛烷作还原剂时，水蒸气的存在使

NO 的转化率提高,这是由于水蒸气的存在降低了催化剂表面羧酸盐、碳酸盐物种的沉积,而这些物种的沉积能导致催化剂中毒^[103]。除 Ag 催化剂外, Ga 是金属氧化物催化剂中研究较多的另一种催化剂。在甲烷选择性还原 NO 的反应中, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂显示了与 Ga-ZSM-5 相似的活性与选择性,被认为是目前甲烷选择性还原 NO 中活性最高的氧化物催化剂。在 Al_2O_3 上高分散的 Ga_2O_3 是其具有高活性和高选择性的主要原因^[104]。不同制备方法制得的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂受 SO_2 的影响不同,溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂比浸渍法与共沉淀法制备的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂抗 SO_2 中毒能力强^[105]。在 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中加入 SnO_2 ,其抗水中毒能力明显提高,且 SnO_2 的最佳负载量为 5%^[106]。 CoO 、 CuO 和 Ag 的加入提高了 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的低温催化活性,水蒸气的存在使 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性有了明显的提高,其中在 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,NO 在 350℃ 时的转化率由无水蒸气存在时的 42% 提高到 91%。但是该类催化剂受 SO_2 和水蒸气的影响较大,一般 SO_2 和水蒸气的存在使其活性明显下降,但有趣的是在水蒸气和 SO_2 共存条件下, $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的低温催化活性^[107]。 Co 催化剂也是研究的较多的一类,它在 NO_x 的选择性催化还原中表现出较高的活性^[108,109],以 Co 作催化剂时,乙烯、丙烯、丙烷是较好的还原剂,而甲醇、乙醇作还原剂时选择性较差,会有大量 N_2O 生成。因此,在 NO_x 的选择性催化还原中,催化剂-还原剂的组合也是值得探讨的一个方面。还有一些研究是针对 Cu 和钙铁矿型复合氧化物催化剂的,在 $\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$ 的反应中, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂也具有较好的活性,而其活性在很大程度上取决于制备方法以及 Cu 的含量^[110]。钙铁矿型复合氧化物催化剂在 NO_x 的选择性催化还原反应中活性很低^[111]。总之,对金属氧化物催化剂的研究取得了很大的成果,尤其是发现了 Al_2O_3 负载的 In、Ag、Ga 等催化剂显示出了良好的应用前景。这对于将来能够采用无毒的低碳烃类还原剂的 SCR 技术无疑是一个很好的信息。但是这些催化剂还存在着各自的问题,还有待于研究者们继续研究和解决。

分子筛催化剂对烃类物质选择性还原 NO_x 具有高的催化活性,并且活性温度范围比较宽,早在 20 世纪 90 年代初就引起人们的广泛关注。研究发现,离子交换的分子筛催化剂,分子筛的孔结构、硅铝比以及金属离子的性质和交换率对其催化还原 NO_x 的活性有显著的影响,此外,在分子筛中引入稀土离子以及碱土金属离子对催化剂的催化活性也有影响。在 ZSM-5 负载的稀土金属催化剂中, Ce-ZSM-5 与 Pr-ZSM-5 具有较高的催化活性。且 Ce-ZSM-5 与 Mn_2O_3 或 CeO_2 混合后,低温催化活性明显提高。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Sn-ZSM-5}$ 催化剂,水蒸气的存在使其催化还原 NO_x 的转化率由原来的 40% 增大到近 80%^[112]。在 In/H-ZSM-5 与 Pd/H-ZSM-5 催化剂中分别加入 Ir 与 Co,其催化活性也有明显的提高^[113]。这是由于第二种活性组分的加入,使 NO 氧化为 NO_2 和 NO_2 被碳氢化合物还原分别在不同的活性位上进行。 H-ZSM-5 的催化活性高于 Na-ZSM-5 ,这是由于酸性位的存在有利于选择性催化还原反应的进行。

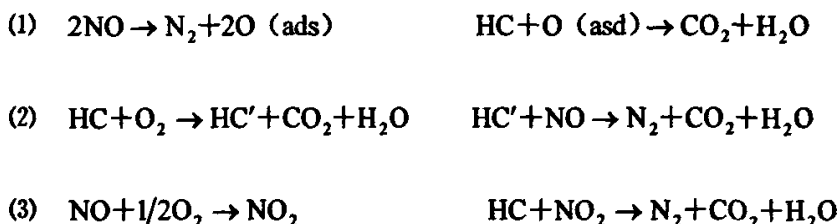
在 H-ZSM-5 与 Na-ZSM-5 催化剂中分别引入 Ag 离子, 催化活性大大提高, Ag 的加入, 活化了甲烷, 使选择性催化还原反应在较低的温度下便可以发生^[114]。Ce-Ag-ZSM-5 催化剂也具有较高的活性, Ce 与 Ag 在分子筛上的共存是其具有高活性的必要条件^[115]。Pd 与 Co 的协同效应使 Pd/Co/HZSM-5 催化剂具有较高的活性, Ren^[116]等发现在 Co/HZSM-5 催化剂中, 加入 Mg、Ca、Ba 导致其活性降低; 而加入 Zn 时, 催化活性明显提高, 这是由于 Zn 的加入抑制了甲烷与氧气的燃烧反应, 从而更有利于其还原 NO_x。Sato^[117]等研究了 Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Ag 离子交换的皂石型催化剂在丙烯选择性还原 NO_x 的反应中的活性, 发现 Cu 与 Ag 离子交换的皂石型催化剂活性较高, 水蒸气的存在抑制了 Cu 离子交换的皂石型催化剂的催化活性, 但是提高了 Ag 离子交换的皂石型催化剂的活性, 并且 Ag 的负载量为 7%~8% 时活性最高。还有很多学者对分子筛催化剂进行了研究。Held^[118]等研究了各种金属离子交换分子筛催化剂的活性以及不同还原剂的影响, 如 HC、NH₃、尿素等。Montreuil^[119]等报导在 Cu-ZSM-5 催化剂上醇能有效地选择还原 NO。Inui^[120]等研究了有氧气氛中金属硅酸盐催化剂上 HC 选择还原 NO 反应。Ogura^[121]等报导 Pd/Co/H-ZSM-5 催化剂上甲烷还原 NO 具有很好的活性及稳定性。最近, Misono^[122]等的研究表明, Ce-Zeolites 催化剂对 NO 的还原具有催化活性。Nakatsuji^[123]等研究了复合氧化物 LaCoO₃ 及 Ti-丝光沸石催化剂对 NO 还原的催化作用, 发现具有高活性和选择性。

有关烃类物质作还原剂的催化剂得到了相当广泛的研究, 这些研究总的来说, 在催化剂反应活性、常规的抗毒化性能方面得到了许多可喜的成果, 但是这些结果毕竟只是在实验室中取得的, 距离实际应用还有很长的路要走。

1.3.2.2 反应机理的研究

HC 还原 NO 的反应机理研究一直是被各国学者关注的热点问题, 因为到目前为止, 人们对 HC 还原 NO 的反应机理仍然没有彻底搞清。关于这个问题, 主要有两种不同的观点: 一种观点认为反应过程遵从“分解机理”; 另一种观点则认为反应过程按照还原机理进行^[105,124-127]。

“分解机理”按照以下步骤进行:



即 NO 分解生成 N₂, HC 与表面吸附氧发生氧化反应, 并调整活性金属离子的氧化状态; 一些由 HC 氧化产生的中间产物与 NO 发生选择性还原反应, 生成 N₂; 由

NO 和 O₂ 产生的 NO₂ 优先与 HC 反应并生成 N₂。

“还原机理”则认为通过某一种反应步骤形成 N₂，而该反应步骤包括两种化学物种之间的反应。

Meunier^[128]等通过研究 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 还原 NO 的反应过程发现，Ag/Al₂O₃ 催化剂上 Ag 负载量的不同导致了 C₃H₆ 还原 NO 的机理的不同。如下图所示，含 Ag 量 1.2% 的催化剂，Ag 以 Ag⁺ 形式存在，它的作用是使 NO 被氧化为无机的 ad-NO_x 物种，无机的 ad-NO_x 物种与 C₃H₆ 反应生成有机的 R-NO_x 物种，这些 R-NO_x

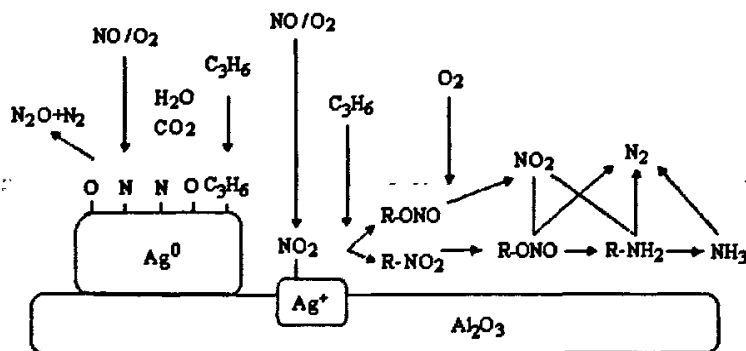


图 1-9 Meunier 提出的机理模型

物种进一步反应放出 N₂；而含 Ag 量 10% 的催化剂，为分解机理。Burch^[129]等人研究了 1%Pt / Al₂O₃ 催化剂上碳氢化合物还原 NO 的机理，根据产物分析结果，认为反应过程为碳氢化合物首先还原表面 Pt-O 为金属 Pt，然后在新形成的金属 Pt 位置上发生 NO 吸附/离解，这也是分解机理的例子。

总之，关于反应机理的研究还很不透彻，尽管发现了许多机理可以得到试验结果的验证，但还是不能得出确切的反应机理，有关这方面的研究还需要更多的努力。

1.4 本课题的研究目的和主要内容

1.4.1 课题背景及研究目的

社会经济的快速发展，对电力工业的发展提出了更高要求，我国目前火电装机容量已超过 3.25 亿 KW，而且还在逐年攀升。但化石燃料的用量增大，也造成了越来越严重的环境污染问题，为了实现可持续发展战略，国家在控制 NO_x 排放方面制定了严格的标准，因此有害气体的排放就成为制约电力工业发展的瓶颈，如果不彻底解决 SO₂、NO_x 的排放所造成的污染，也就谈不上装机容量的增大。在目前应用的脱硝技术中，SCR 是应用最多、效率最高而且是最成熟的技术之一。该技术的基本原理是采用适当的还原剂在催化剂的作用下与烟气中的 NO_x 发生反应，生成 N₂、H₂O 或其它无害化合物。因此多年来 SCR 的研究主要是围绕还原剂的种类和性质及相应的

催化剂的配制和催化活性、催化反应特性和机理、化学反应动力学、NO 的吸附和脱附等方面进行,但所有这些研究均以催化剂的研究为基础。因此催化剂的组成、结构、催化活性以及钝化失活等方面的研究长时间得到研究者的重视。到目前为止,全世界应用 SCR 烟气处理技术的电站燃煤锅炉容量已超过 200GW。而我国火电厂烟气脱硝刚刚起步,国内已建成的大型选择性催化还原(SCR)脱硝工程目前只有福建漳州后石电厂的六台 600MW 机组。是采用全套引进日立技术建设成功的。在建和待建项目有浙江宁海电厂引进日立技术、广东台山电厂引进 Topose 技术、厦门嵩屿电厂引进日本 IHI 技术、江苏太仓电厂引进日立造船技术和广东恒运发电厂引进德国鲁奇技术、北京高井发电厂和浙江乌沙山发电厂建设的烟气脱硝装置。在催化剂的研发领域,目前国外主要以 Topsøe 公司(主要生产波浪型催化剂)、CORMETECH 公司(主要生产蜂窝结构的钛-钒基商业催化剂)、德国 ARGILLON 公司(主要生产宽使用范围的平板型和蜂窝型催化剂)、Hitachi(日立公司)(主要提供板型 SCR 催化剂)及美国 SK 公司为主。而我国至今还没有独立研制开发商业催化剂的能力。国外公司生产的催化剂价格很高(估计比国内自行制造的价格要高出 30%~50%),按照我国的国情,是难以承受的。况且受中国煤炭资源和燃料供应政策的制约,燃料供应呈现出复杂性和多样性,火电厂燃煤的品质通常较差,灰含量(30%~40%)普遍较高,砷含量在(9.6~21.0) $\mu\text{g/g}$ 变化。这就决定了中国火电厂的烟气脱硝装置不能完全照搬国外现有的 SCR 技术。因此如果国内的催化剂自主研发成功,国外催化剂将基本失去竞争优势。国内现有多家单位也在进行催化剂的研发工作,但大部分仍在实验室阶段,个别单位虽已完成小试,但还有许多工作要做。我国是人口大国,正在向经济大国迈进,SCR 的现有市场和潜在市场都十分可观。因此目前 SCR 研发力量和投入都还远远不够。如果依赖进口,则高昂的价格和大量的后续投入都是我国现有经济实力难以承受的。所以必须加快 SCR 技术的自主开发。而 SCR 技术的核心与关键是高效能催化剂的研制与开发。

本项目的研究正是在这样的背景下提出的。现有的用于 SCR 技术的催化剂各组成成分的合理配比及制备工艺是属于保密性技术,再加上催化剂的组成及配比与煤灰特性密切相关,因此必须对催化剂中各组成成分比例变化对脱硝性能的影响进行深入研究,结合我国电厂燃煤特性,明确各成分间的协同作用机理,找出成分比例变化对脱硝性能的影响规律,进而研究制备符合我国电力燃煤特点的高活性,较好的水热稳定性、高强度,较长使用寿命,较低成本的 SCR 催化剂。最终使电厂 NO_x 排放水平大大低于国家现有排放标准,这将带来可观的社会效益和经济效益。

大量文献结果表明, V_2O_5 (以 NH_3 为还原剂)是目前发现的所有 SCR 催化剂中,综合效果最好的。而作为助催化剂的 WO_3 的适量添加可以提高催化剂的稳定性,拓宽催化剂的使用温度范围并减轻 SO_2 的氧化作用。另一种活性成分 MoO_3 也有较好的 SCR 活性且对 SO_2 的氧化作用很弱,加之与 TiO_2 和 WO_3 有很好的协同作用,因

此如采用部分 MoO_3 取代相应的 V_2O_5 , 则可以在保证一定的催化剂活性前提下达到较好的抑制 SO_2 氧化的目的。

本文重点研究以 V_2O_5 为主要活性成分、以 MoO_3 为辅助活性成分、 WO_3 为助催化剂所组成的复合型催化剂的制备工艺（包括颗粒状催化剂和堇青石蜂窝陶瓷作支撑体的整体型催化剂）、各组成成分的不同对比对催化剂活性的影响、不同组分含量催化剂的抗水抗硫性能等，从而筛选出效果最好（各组分配比最合理）的催化剂，然后以该配方催化剂为研究对象，研究不同运行操作条件对脱硝性能的影响、动力学特性，并建立相关数学模型进行模拟研究。

考虑到在烟气温度较高的区域内，以 NH_3 为还原剂的钒系催化剂的应用将受到限制（当反应温度超过 450°C 后， NH_3 的氧化反应速率将逐渐加剧），因此本文对可用于非氨 SCR 法脱硝的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂也进行了相应的研究。研究了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法、活性组分不同对比对催化剂活性的影响、抗水抗硫特性等，从而筛选出配比合理的催化剂，并针对该催化剂，研究不同运行操作条件对脱硝性能的影响。

1.4.2 课题主要研究内容

本课题将在前人研究的基础上，通过深入了解催化作用机理和化学反应机理，明确化学反应中催化作用的本质和规律，从而找到符合要求的活性成分及相应的载体并根据活性组分和载体的性质选择制备工艺，然后对不同配比的催化剂活性进行对比研究，最终选择出高效的催化剂。按照化学反应工程的相关理论和研究方法对所选催化剂的催化活性、外部因素的影响等进行全面、详细的考察，一方面以检验外部条件对催化剂活性的影响规律，以进一步优化催化剂配方，另一方面可以为工业运行探寻最佳操作条件。通过动力学的研究，了解所制备的催化剂理论上的最大催化能力以及所受到的内外扩散的影响程度。它是进一步研究的基础，也是催化剂走向实用必不可少的研究内容。数学模型的研究将为反应器设计、放大提供理论依据。为解决工业应用中关心的转化率随温度的变化规律、催化剂用量、反应器结构尺寸、最适入口烟气温度选择等问题打下必要的基础。具体研究内容如下：

第一章综述了国内外 SCR 技术领域特别是催化剂研究领域的研究现状、发展方向等。

第二章研究了以 TiO_2 为载体， V_2O_5 为活性成分及 V_2O_5 为活性成分、 WO_3 为辅助成分的催化剂，还有 TiO_2 为载体， V_2O_5 、 MoO_3 双活性成分、 WO_3 为辅助成分的不同组分比例的颗粒状催化剂的制备工艺及物化性能表征；研究了采用涂层法制备以堇青石蜂窝陶瓷为支撑体的最优组分配比的 V_2O_5 - WO_3 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 整体式催化剂的方法，并探讨了相关条件对催化剂负载量的影响。

第三章通过自建的催化反应机理性试验台,对上述不同组分配比的颗粒状催化剂进行了活性评价,进而结合表征结果研究了催化剂活性组分含量、 SO_2 及 H_2O 含量对活性的影响,确定了最优组分配比。同时以最优组分配比的催化剂为对象,研究了各种因素对催化剂脱硝性能的影响,包括:温度、 NO 浓度、 NH_3/NO 、空速、 O_2 浓度等因素对反应过程的影响,以寻求最优运行条件。另外建立了小型反应器试验台架,研究了传热、传质、扩散等物理条件对整体式 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂反应过程的影响。

第四章对最优组分配比的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 颗粒状催化剂进行了本征动力学试验,并采用试验和理论结合的方法分析得出了本征动力学数据。以制备出的整体型催化剂为对象,研究了内外扩散对本征动力学方程的影响,得出了反应这种影响大小的参数—催化剂有效因子的计算公式,进而得出了 SCR 反应的宏观速率方程,这是进行理论模拟研究的基础。

第五章在第四章动力学研究所建立的速率方程基础上,以自制的实验室催化反应器为研究目标,建立了反应器内高度方向 NO 浓度分布模型、温度分布模型、不同温度下催化剂内 NO 浓度分布模型以及反应体积的计算等数学模型,通过试验在可能的范围内检验了模型的可靠性,并应用所建模型,对反应器内的浓度、温度等进行了理论分析,并应用所建模型,预测了 600MW 机组实际 SCR 反应器的结构性能。为下一步的中试和进一步放大提供理论依据。

第六章作为传统 SCR 技术的拓展,研究了最有希望得到工业化应用的用于非氨法 SCR 技术中 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法;通过物化表征和活性评价,研究了不同活性组分含量对催化剂活性的影响;研究了温度、 NO 浓度、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}$ 、空速、 O_2 浓度等因素对反应过程的影响,为该催化剂的实际应用作了有益的基础性工作。

第二章 钒系催化剂的制备及表征

在采用选择性催化还原法(SCR)脱除锅炉排烟中 NO_x 的技术中,催化剂的活性及成本是该技术的关键,催化剂的活性关系到整个系统的工作效率和运行成本。一般来说,催化剂的活性是靠组成催化剂的载体和适当的活性组分之间的密切协同作用而产生的,在这一领域,经过长时间的实践和经验的积累,逐渐形成了一些有关催化作用机理并可以指导催化剂设计及制备的局部理论。

最早的局部催化理论是泰勒根据气体在催化剂表面上的吸附和毒物的作用提出了活性中心理论。它的核心内容是认为催化剂的活性并不是来自于催化剂的全部表面,而只有催化剂晶体的边、角、晶面以及晶体结构中的缺陷等才具有活性。1929年巴兰金提出了几何对应原理,发展了活性中心理论,他认为催化剂的晶格是活性中心,晶格的结构和几何尺寸与反应分子的几何尺寸相对应而且具有能量结合条件就能发生催化作用。在活性中心理论的基础上,柯巴杰夫1939年提出了活性基团理论,该理论认为:催化剂的活性中心是由催化剂表面上未形成结晶的几个原子形成的^[130]。近几十年来,又先后出现了电子理论和其它的新理论,但都有待于进一步完善和试验验证。总之,目前对于催化作用的解释,仍然是以活性中心和活性基团理论为主。

对于 NH_3 选择性还原 NO_x 的钛基钒系催化剂,在几十年里,得到了国内外众多学者的研究^[131-148]。大部分的研究结果认为^[149-151]:催化剂中起催化作用的是钒和氧组成的不饱和的等轴聚合体—聚钒酸盐。它在反应过程中吸附了 NH_3 分子生成了 $\text{V}-\text{ONH}_2$ 、 $\text{V}-\text{ONH}_3$ 等重要的中间产物,这些中间产物再与催化剂表面的O原子和气相中的NO形成 N_2 、 H_2O 、 N_2O 等最终产物。

催化剂在制备过程中,由于药品质量、操作条件、制备工艺等各方面因素的影响,一般会或多或少的影响其活性,而这些影响往往无法靠感性认识去了解,因此需要通过科学的方法,采用专门仪器设备对制备出的催化剂进行物理化学方面的测试,以了解催化剂的物相组成、微观形貌、表面酸碱性等重要指标。而这些就是催化剂表征研究所要解决的问题。本章将对制备出的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂系列进行表征,以了解催化剂的相关性质。

本章基于对催化剂的以上认识,以工业应用为目标,研究了混合法制备颗粒状钛基钒系催化剂的方法,制备了不同成分比例的粒状催化剂并进行了表征。同时研究了用涂层法制备堇青石蜂窝陶瓷负载的 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 整体式催化剂的方法,及浸泡液浓度、浸泡时间和浸泡液温度对催化剂负载量的影响。

2.1 原料、试剂与试验设备

2.1.1 原料与试剂

本文的研究着眼于 SCR 催化剂的实际应用,因此在原料的选择与购置上,全部采用国产产品。试验所用的主要原料和试剂列于表 2-1。

表 2-1 试剂和原料的规格

试剂与原料	规格
偏钒酸铵 (NH_4VO_3)	分析纯
钨酸铵 ($\text{N}_5\text{H}_{17}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	分析纯
钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	分析纯
TiO_2 、	化学纯
盐酸 (HCl)	分析纯
草酸	分析纯
磷酸	分析纯

2.1.2 试验仪器

在催化剂的制备过程中所用到的仪器设备主要有:

电磁搅拌加热器、机械搅拌器。

箱式电阻炉。为上海意丰电炉有限公司制造的型号为 SX2-12-13, 额定温度为 1300°C , 配 KSY-12-16 电阻炉温度控制器, 控制温度 $\leq 1600^\circ\text{C}$ 的箱式电炉。

电热鼓风干燥箱。型号 101-2, 室温 $\sim 300^\circ\text{C}$, 由上海锦屏仪器仪表有限公司通州分公司制造。

精密电子天平。型号 AE240S, 由梅特勒-托利多 (METTLER TOLEDO) 仪器 (上海) 有限公司制造。

恒温水浴箱。上海精宏实验设备有限公司生产的型号为 DK 的恒温水浴。

除以上设备外, 还需采用系列标准筛对催化剂颗粒进行筛分。

2.2 颗粒状钛基钒系催化剂制备工艺的研究^[152-157]

2.2.1 催化剂组分的选择

以 TiO_2 为载体, V_2O_5 作为活性成分, WO_3 作为辅助成分的催化剂是用氨作还原剂选择性催化还原烟气中 NO 的常用催化剂, 也是目前早已用于工业运行的催化剂,

但在我国, 至今还没有具有自主知识产权的应用于电站 SCR 技术的实用催化剂, 本课题对于 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的研究制备主要是为了适应我国日益严格的环保要求, 探索 SCR 反应的内在规律, 寻求适应我国煤种特性的实用型催化剂。

催化剂主要活性成分为 V_2O_5 , 在采用氨作还原剂时, 它对烟气中的氮氧化物的还原具有相当高的活性。而且与其它氧化物相比, 具有良好的水、热稳定性。但是它的缺点是同时对烟气中 SO_2 的氧化过程也具有很强的催化活性。

WO_3 作为一种助催化剂, 可以抑制 SO_2 的氧化过程, 并拓宽催化剂有效温度窗口。

MoO_3 本身也是一种活性成分, 它对烟气中的氮氧化物的还原也具有比较高的催化活性, 且对 SO_2 的氧化过程表现出较低的催化活性。但单纯采用 MoO_3 作活性成分的催化剂与 V_2O_5 催化剂相比, 活性较低但成本却大大提高。因此, 考虑到我国电站燃煤含硫量普遍较高的实际, 本文研究的催化剂采用 V_2O_5 为主要活性组分, 掺加部分 MoO_3 作为辅助活性成分, 以期保证良好的脱硝性能的前提下, 尽量减少 SO_2 的氧化程度, 从而有效的提高催化剂的抗硫性能, 延长使用寿命。另外, 添加一定量的 WO_3 作为助催化剂, 进一步抑制 SO_2 的氧化并拓宽催化剂有效温度窗口。

载体采用 TiO_2 , 它具有比表面积较大, 易成型, 最重要的是它对 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 具有良好的亲和性, 能够使三者均匀的弥散在载体中, 最大限度的发挥活性组分的催化作用。

2.2.2 催化剂制备方法的研究

催化剂的制备方法很多, 主要包括: 沉淀法、浸渍法、离子交换法、溶胶凝胶法、混合法等。

沉淀法的优点是: 可以使各种催化剂组分达到分子分布的均匀混合, 而且最后的形状与尺寸不受载体形状的限制, 还可以有效地控制孔径大小和分布。缺点是当两种或两种以上金属化合物同时存在时, 出于沉淀速率和次序的差异, 会影响固体的最终结构, 重现性较差。

浸渍法有以下优点: 第一, 附载组分多数情况下仅仅分布在载体表面上、利用率高、用量少、成本低, 这对贵重金属型负载催化剂特别有意义, 可节省大量贵金属; 第二, 可以用市售的、已成形的、规格化的载体材料, 省去催化剂成型步骤。第三, 可通过选择适当的载体, 为催化剂提供所需物理结构特性, 如比表面、孔半径、机械强度、热导率等。是一种简单易行而经济的方法。缺点是其焙烧热分解工序常产生废气污染。另外, 催化剂在载体上的负载属于“平面负载”, 长期受到烟气冲刷将会使

活性物质受到磨损而流失。

离子交换法一般适用于分子筛催化剂的制备，工艺较复杂，成本较高。

溶胶凝胶法的特点是各组分在载体中分布十分均匀，稳定性好，组分含量易于准确控制。所得催化剂比表面积较大，孔径分布均匀，机械强度较高。但在溶胶过程中，对胶体溶液的 PH 值要求很高，难以准确掌握，不太适于大规模的生产，且相对混合法与浸渍法来说，工艺过程复杂，成本较高。

混合法是将组成催化剂的原料进行机械混合后整体成型(分为干式混合法和湿式混合法)。对该方法来说，载体也就是承担体。该方法与常用的浸渍法相比具有以下特点：催化剂整体一次成型，工艺简单；活性组分在载体中分布比较均匀；磨损对催化剂活性影响很小；相对于浸渍法的“平面负载”来说，混合法属于“立体负载”，活性组分耗量大。该方法特别适合大量生产，因此，绝大多数电厂实用催化剂都采用混合法。

综合以上各方法的特点，本文采用了类似于湿式混合或粉体浸渍的方法进行了颗粒状钛基钒系催化剂的制备，而对于整体型催化剂的制备则采用了涂层法(类似于浸渍法)。理由如下：

传统的混合法是将组成催化剂的原料(包括载体、活性成分、助催化剂)按一定比例进行机械混合后挤压成型，因而很难做到混合均匀，容易出现组分分布不均，造成活性组分的浪费而加大成本。本文采用的方法是将组成催化剂的活性成分和助催化剂分别制成一定浓度的溶液，然后进行混合制成混合溶液，再将载体与溶液混合并加入适量胶凝剂制成胶体，接下来进行老化、脱水、干燥、焙烧。如此制得的催化剂活性组分分布均匀，减小了活性组分用量而节约成本。对于整体式催化剂，采用上述的催化剂胶体溶液对规整载体进行涂覆(或多次涂覆)制备出涂层式催化剂，该方法与传统的混合法一次成型技术相比，可选用市售的成型载体，因此容易保证催化剂强度，这对于采用 TiO_2 作载体的催化剂尤为重要，首先，作为载体的锐钛矿型氧化钛当焙烧温度高于 600°C 后，极易转变成比表面积很小的金红石型氧化钛而使催化剂活性大幅降低，因此钛基钒系催化剂焙烧温度一般低于 550°C ，在这一温度下，很难保证整体型催化剂的强度。其二，由于催化剂采用涂层，因此可大大减少活性组分用量，因而大幅节约成本。其三，只要适当选择催化剂的涂层厚度，即可减轻或消除烟气冲刷造成的活性成分流失，从而保证催化剂活性的相对稳定。

2.2.2.1 溶液制备方法

催化剂各组分的合理配比及制备工艺一般来说都是被保密的，很难找到可直接操作的方案。为此本文进行了大量的试验，用以探索催化剂制备过程中有关因素对催化剂性能的影响。其中有关溶液配置方面主要进行了以下试验：

- 1、 偏钒酸氨溶解规律与温度、浓度、时间、PH 值的关系试验。
- 2、 钨酸铵、钼酸铵溶解规律与温度、浓度、时间 PH 值的关系试验。
- 3、 不同浓度混合液与 TiO_2 配比的成胶性能试验。

通过以上试验找出了偏钒酸氨、钨酸铵、钼酸铵的理想溶解条件（浓度、温度、时间）以及催化剂浆液的理想成胶条件。

2.2.2.2 颗粒状钛基钒系催化剂制备方法

本文颗粒状钒系催化剂的制备采用类似于粉体浸渍的方法。

首先根据以上试验得出的条件制备活性组分混合溶液。

按照适当的比例称取偏钒酸铵、钨酸铵、钼酸铵，先将偏钒酸铵放入一定量的质量分数为 5% 的草酸溶液在 $50\sim 56^\circ\text{C}$ 下加热搅拌，直至全部溶解并无絮状物产生，然后加入钨酸铵继续搅拌并维持温度，直至固体物全部溶解后加入钼酸铵再继续搅拌并维持温度，待溶液中无固体物后即制成所需浓度的活性组分混合液。

根据催化剂各成分的比例要求，称取适量二氧化钛加入活性组分混合液中制成催化剂浆液，并加入适量磷酸以增加催化剂的强度。在恒温水浴中搅拌（必要时人工搅拌），直至蒸干水分。然后在电热鼓风干燥箱中 200°C 下干燥 3 小时，马弗炉中空气气氛中 550°C 下焙烧 4 小时即制得 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。

为研究不同组分含量对催化剂活性的影响，本文分别制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂系列、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂系列和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂系列，制备方法同上。

根据前人研究的结果，钒系催化剂中 V_2O_5 与 TiO_2 的质量比一般不超过 6%， WO_3 与 TiO_2 的质量比一般小于 10%^[153,155,157]，因此本文制备的钒系催化剂中 V_2O_5 含量控制在 1%~6%（指 V_2O_5 与 TiO_2 的质量比）， WO_3 含量控制在 3%~15%，而 MoO_3 含量由于没有足够的参考数据，本文采用了较大的变化范围，控制在 42%（指 V_2O_5 与 MoO_3 的质量比）以下。制备出的不同组分含量的催化剂样品如表 2-2 所示。

表 2-2 制备出的催化剂样品组分

催化剂样品序号	组成成分及比例	样品形状
—	TiO_2	200 目粉面
VT1	$\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=1: 100$	80~16 目颗粒，下同
VT2	$\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=2: 100$	颗粒
VT3	$\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=3: 100$	颗粒
VT4	$\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=4: 100$	颗粒
VT5	$\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=5: 100$	颗粒

VT6	$V_2O_5: TiO_2=6: 100$	颗粒
VWT1	$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 3: 100$	颗粒
VWT2	$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 6: 100$	颗粒
VWT3	$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 9: 100$	颗粒
VWT4	$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 12: 100$	颗粒
VWT5	$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 15: 100$	颗粒
VWMT1	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 6: 100$	颗粒
VWMT2	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 8: 100$	颗粒
VWMT3	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 12: 100$	颗粒
VWMT4	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 24: 100$	颗粒
VWMT5	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 30: 100$	颗粒、长方体蜂窝状
VWMT6	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 36: 100$	颗粒
VWMT7	$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 42: 100$	颗粒

制备出的部分催化剂照片见图 2-1。

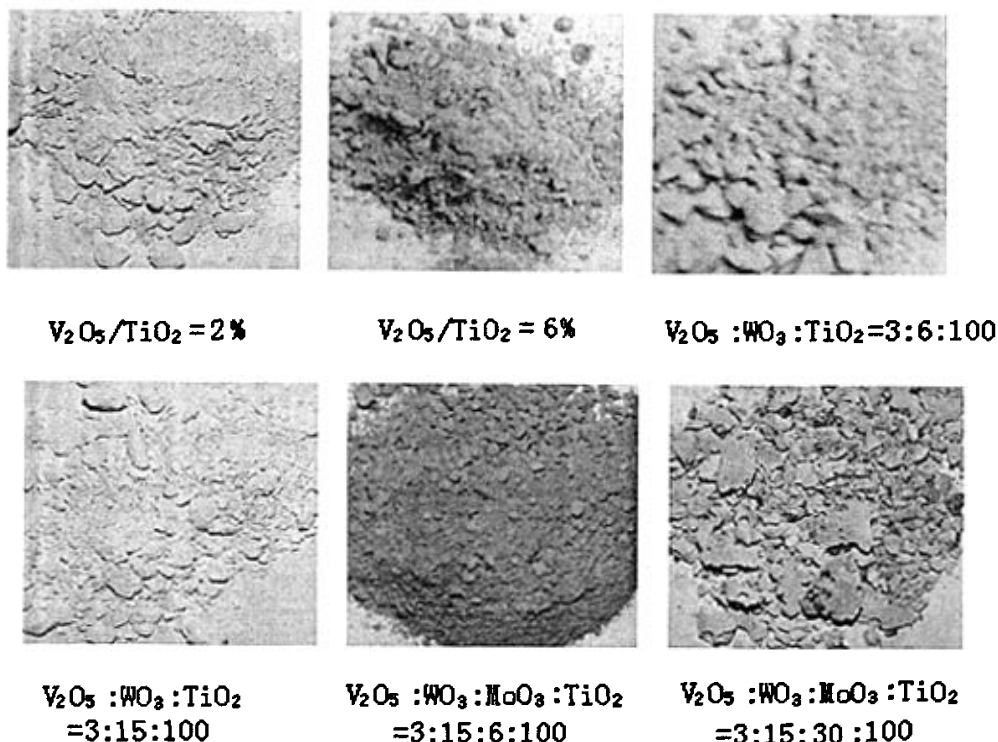


图 2-1 制备出的钒系催化剂照片

从制备出的催化剂外形特征来看，对于 V_2O_5/TiO_2 催化剂来说，添加 V_2O_5 后，由原来的白色载体变淡黄色催化剂，随着 V 的添加量增多，颜色逐渐变深；在该催化剂基础上添加 WO_3 后，催化剂颜色变成暗黄色， WO_3 添加量增加，催化剂逐渐变

成灰黄色；继续加入 MoO_3 后，催化剂颜色变为土灰色，随 MoO_3 含量增加，颜色变化不大，但催化剂的硬度明显增大。

2.3 钛基钒系催化剂的表征

在探索新的催化剂和对现有的催化剂进行改进和提高的过程中，催化剂表征技术起着极其重要的作用。为了适应催化剂的研究和工业生产，现代科学技术提供了一系列新的研究和测试方法，例如，用于测定比表面积和孔结构的物理化学吸附法；用于催化剂体相结构研究的 X-射线衍射法和热谱法；用于研究表面结构和表面化合物的红外光谱法；直接观察催化剂表面微观形貌的电子显微镜法以及催化剂电学和磁学性质的电子顺磁共振和核磁共振法等等。本文采用了物理化学吸附法（BET）、电子显微镜法（SEM）和 X-射线衍射法（XRD）对催化剂进行了表征研究，目的在于了解催化剂颗粒的孔结构物理特性、化学组成和结构、表面微观形貌等情况，以起到从理论上指导催化剂制备的作用。

2.3.1 仪器设备及方法

1、BET 表征仪器及方法

BET 表征所用仪器为静态氮物理化学吸附仪，它采用稳态容积方法，在低于常温的恒定温度下，通过测量在某个平衡压力的情况下进入多孔物质表面和内部孔隙的或者从多孔物质表面和内部孔隙中排出的液氮量的大小来得到多孔物质的孔径分布等结构参数。当液氮分子进入多孔物质或者从多孔物质中排出的时候，样品的压力会发生改变直到达到新的平衡。

仪器由美国 Quantachrome Instruments 公司生产，型号为 Autosorb-1-C。该仪器可以进行比表面积、孔容、孔径的测试。

试验方法是：样品在 1.5Pa，200℃下脱气 4 小时后称重，在液氮温度（77K）下进行比表面积和孔径分布测试。比表面积采用多点参数 BET 方程计算，孔径和孔容的确定采用 BJH 法计算。

2、场发射扫描电子显微镜(FSEM)表征仪器及方法

本文利用场发射扫描电子显微镜(FSEM)对钛基钒系催化剂进行了电镜扫描，以了解催化剂的微观形貌和构造，并对部分催化剂式样进行了能谱测试（EDS）。场发射扫描电镜是用于观察和测定样品的形貌和颗粒大小的一种测试手段。其原理是利用一束细聚焦的电子束，在样品的表面进行逐点扫描，产生各种电子信号，其中包括二次电子、背散射电子、俄歇电子、特征 X 射线和各种不同能量的光子。这些信号来自样品中特定的发射体积，能表征样品的许多特征，如成分、表面形貌、晶体结构等，

然后用探测器分类收集这些电子信号,通过信号处理系统转换成放大图像。(注:FSEM 照片中标明了基准尺度,由基准尺度可大致测量图中晶粒的尺寸)。为提高样品表面的导电性,提高 SEM 照片的质量,一般须对导电性较差的样品先进行喷金处理。

仪器基本概况如下:主机为 FEI(美国)公司生产的型号为 SIRION-100 的场发射电子扫描显微镜。主要附件包括 EDAX(美国)公司生产的型号为 GENESIS4000 的 X-射线能量色散谱仪(X-ray Energy Dispersion Spectroscopy,简称 EDS 或 EDX)、EDAX-TSL(美国)公司生产的型号为 OIM 的背散色电子衍射仪(Backscatter electron diffractometer 简称 EBSD 或 EBSP)、RAITH(德国)公司生产的型号为 ELPHY QUANTUM 的电子束光绘系统(E-Beam lithography)。

3、X-射线衍射表征仪器及方法

X-射线衍射法是对催化剂物相结构进行分析和表征的仪器。晶体衍射 X 射线的现象是由散射现象引起的。在散射过程中,X 射线被原子内电子散射,但波长不变。只有在满足一定的几何条件时,才能由这样的散射产生衍射线,此条件可以用布拉格定律或劳埃方程两种形式中任何一种来表示。所有的包括衍射位置和强度的晶体衍射花样是物质的基本物理性质,它不仅可用作物质的快速鉴定,也可用来对物质的结构作完全的解释。

本试验所用仪器为日本生产的 X-射线衍射仪。在该仪器上,对 $V_2O_5:TiO_2=(2、3、4、5、6):100$ 和 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2=3:15:(12、18、24、30、36):100$ 的催化剂样品进行了 XRD 表征研究。

测试条件:Cu 靶, $K\alpha 1$ 射线,固体探测器。管电压 40KV,管电流 80mA。步进扫描,扫描范围 $5\sim 80^\circ$,步宽 0.02,波长 1.5406,数据由衍射仪自带的工作站处理而得。

4、透射电子显微镜(TEM)表征仪器及方法

仪器为 JEOL JEM-200CX 型透射电镜。

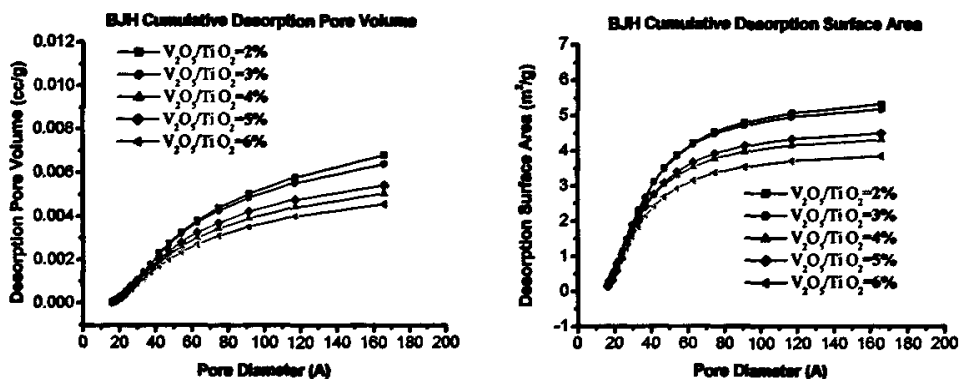
测试条件:样品先在乙醇溶液中超声分散,取悬浮液滴在镀碳膜的铜网上,空气条件下自然风干,然后在透射电镜下观察样品颗粒的微观形貌。

2.3.2 表征结果分析

2.3.2.1 催化剂孔结构特性及微观形貌分析

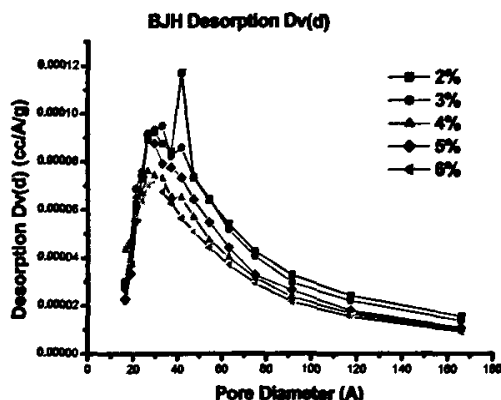
为了了解催化剂的孔结构特性及微观形貌,本文对制备出的各种成分比例的催化剂进行了 BET 测试及电镜扫描(包括场发射电镜扫描和透射电镜扫描)。图 2-2 示出了 V_2O_5/TiO_2 催化剂孔容、比表面积、及孔容对孔径的微分试验结果,图例中百分

比指 V_2O_5 与 TiO_2 的质量百分比。从图中可以看出：本试验制备的 V_2O_5/TiO_2 催化剂所成内孔基本上属于中孔范围，绝大部分内孔孔径都集中在 $100\sim 200\text{\AA}$ 之间，均匀



a 一孔容随粒径的累积变化

b 一比表面积随粒径的累积变化



c 一孔容对孔径的微分

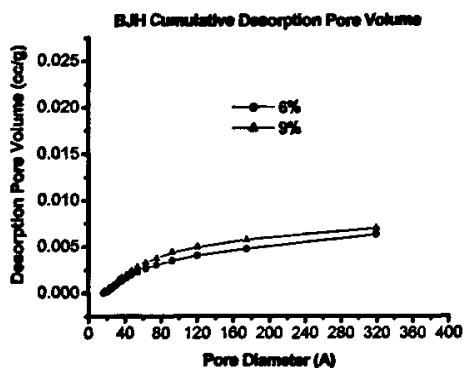
图 2-2 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 BET 结果

性较高。由于原材料 TiO_2 比表面积较小，因此，制备出的催化剂比孔容和比表面积都比较小。图中还可以看出，当活性组分负载量变化时，会对比孔容和比表面积产生影响。基本规律是，活性组分含量越高，比孔容和比表面积值就越小，但减小的幅度却越来越小。

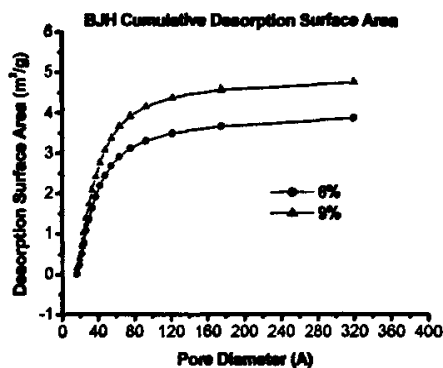
图 2-3 给出了 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂孔容、比表面积、及孔容对孔径的微分试验结果，图例中的百分比指 WO_3 与 TiO_2 的质量百分比。从图中可以看出，与不添加 W 相比，孔径和孔容的变化不大，但比表面积却随 W 添加量的增加而略有增加，这是由于 W 的分子质量很大，分子较小，因此其占有同样体积时，外表面积就大。

$V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的试验结果见图 2-4，图例中的百分比指 MoO_3 与

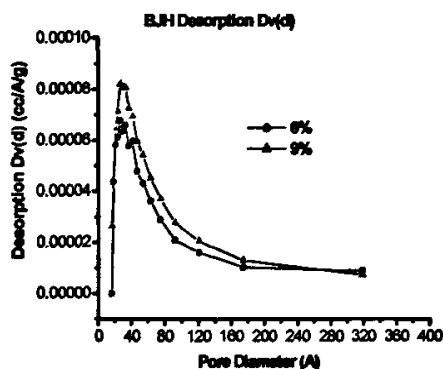
TiO₂ 的质量百分比。可以看出, Mo 的添加, 基本未改变比孔容, 但却降低了催化剂的比表面积, 而孔径却有所增加。



a—孔容随粒径的累积变化

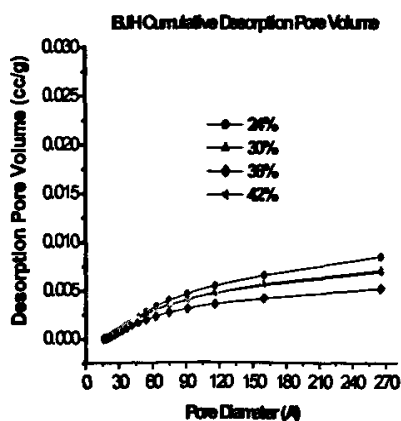


b—比表面积随粒径的累积变化

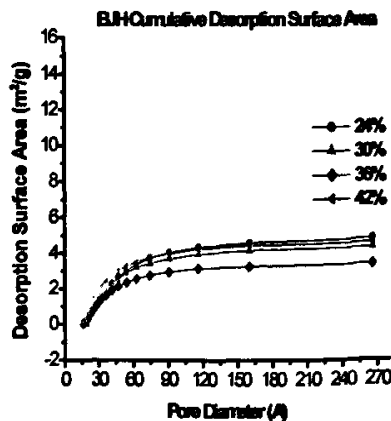


c—孔容对孔径的微分

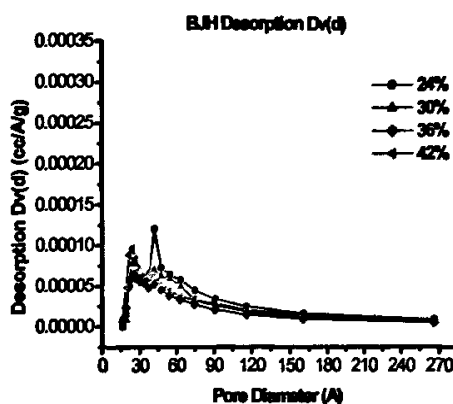
图 2-3 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂 BET 结果



a—孔容随粒径的累积变化



b—比表面积随粒径的累积变化



c—孔容对孔径的微分

图 2-4 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的 BET 结果

通过对以上三种催化剂不同成分比例的样品 BET 表征结果的分析可以看出：在载体 TiO_2 中添加活性成分及助催化剂成分将使制成的催化剂的表面积低于原有 TiO_2 载体的比表面积，且随着上述各成分添加量的增加，催化剂的比表面积降低的也越多，但对比孔容积的影响不大，而孔径却随着活性组分及助剂含量的增加而略有增加。有关这一现象本文将结合场发射扫描电镜的表征结果进行分析。

在 TiO_2 载体中添加不同含量的 V_2O_5 时，比表面积、比孔容积和孔径的变化情况示于图 2-5~2-7，其它有关的试验和计算结果列于表 2-3。其中颗粒密度是通过汞置

表 2-3： 不同成分比例催化剂样品的颗粒特性

Sample	Multipoint BET S_g (m^2/g)	Pore Volume V_g (cm^3/g)	Average Pore Diameter (10^{-10} m)
TiO_2	7.816	0.02649	135.6
$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 3: 100$	4.104	0.0213	207.6
$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 6: 100$	4.159	0.02150	206.8
$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 9: 100$	4.201	0.0216	205.7
$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 12: 100$	4.251	0.0214	201.4
$V_2O_5: WO_3: TiO_2=3: 15: 100$	4.409	0.02295	208.2
$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 12: 100$	5.627	0.02213	157.3
$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 24: 100$	3.974	0.0216	217.7
$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 30: 100$	3.246	0.02031	250.3
$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 36: 100$	2.917	0.01986	272.3
$V_2O_5: WO_3: MoO_3: TiO_2=3: 15: 42: 100$	2.85	0.01887	146.3

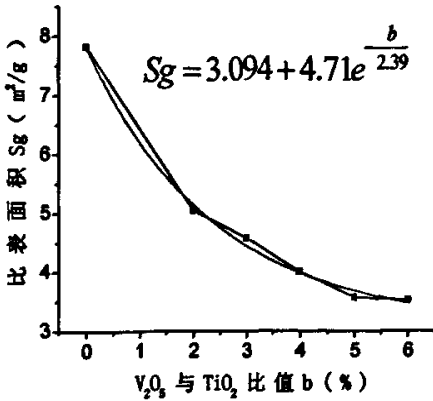


图 2-5 不同 V_2O_5 含量对比表面积的影响

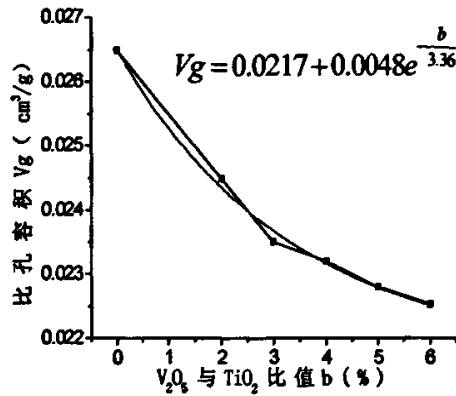


图 2-6 不同 V_2O_5 含量对比孔容积的影响

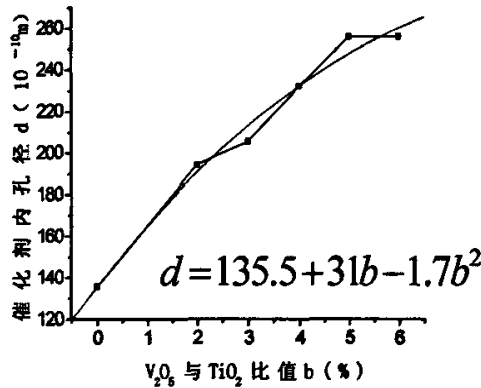
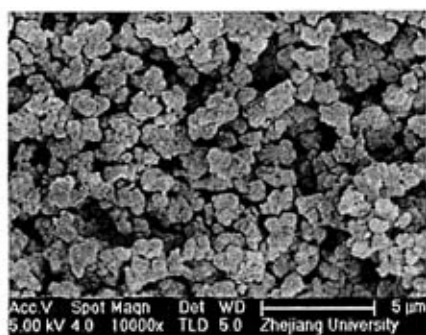


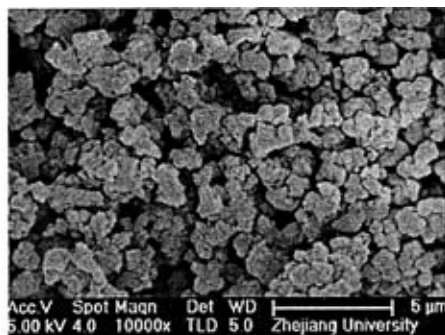
图 2-7 不同 V_2O_5 含量对孔径的影响

换试验得出的, 由于汞分子结构的特点, 使得液态汞难以进入催化剂的内孔, 但却能填满催化剂颗粒之间的空隙, 根据这一性质就可以测出催化剂的颗粒密度。堆密度是针对粒径 16~30 目的催化剂进行测量得出的。其中, V_2O_5 : WO_3 : MoO_3 : TiO_2 = 3: 15: 30: 100 催化剂的颗粒密度 $1.635g/cm^3$, 堆密度 $1.145g/cm^3$, 孔隙率 0.0433~0.03247。

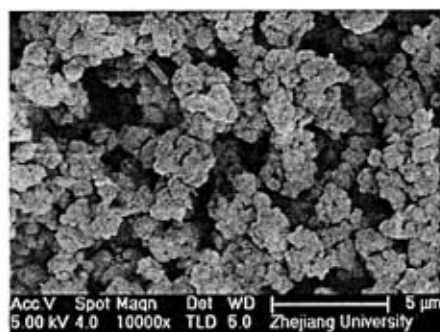
为了了解催化剂的微观形貌, 本文利用场发射扫描电子显微镜(FSEM)对钛基钒系催化剂进行了微观形貌的观察试验和研究。图 2-8 给出了钛基钒系催化剂放大 10000 倍条件下的 FSEM 照片。观察照片 a, 可以看出, TiO_2 晶相是由很多微小颗粒组成的, 呈高均匀分散状态, V_2O_5 添加后, 当添加量很小时 (<3%), 从微观形貌上看, 差别并不明显 (图 2-8b), 但是添加量接近 3% (图 2-8c) 的颗粒微团与前述相比已明显增大, 颗粒之间所形成的内孔孔径也随之变大, 当添加量到 5% 后, 颗粒



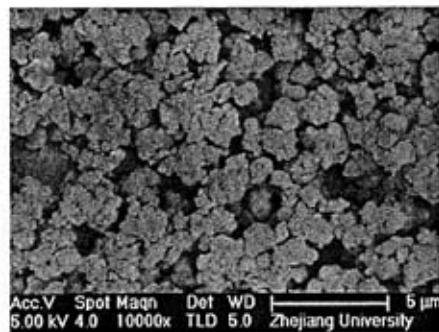
a-TiO₂



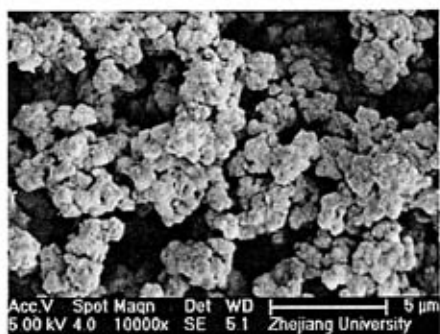
b-V₂O₅: TiO₂=2:100



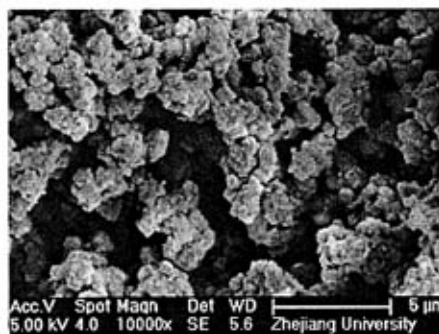
c-V₂O₅: TiO₂=3:100



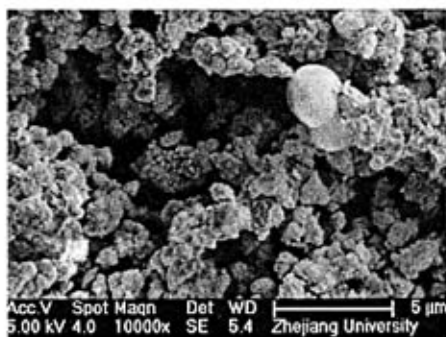
d-V₂O₅: TiO₂=4:100



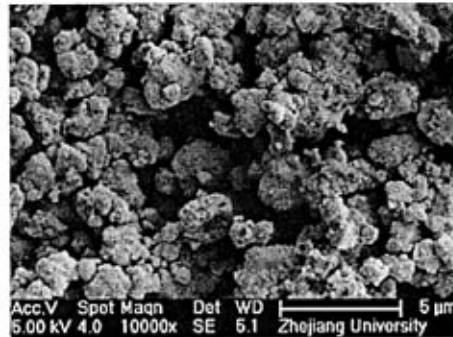
e-V₂O₅: TiO₂=5:100



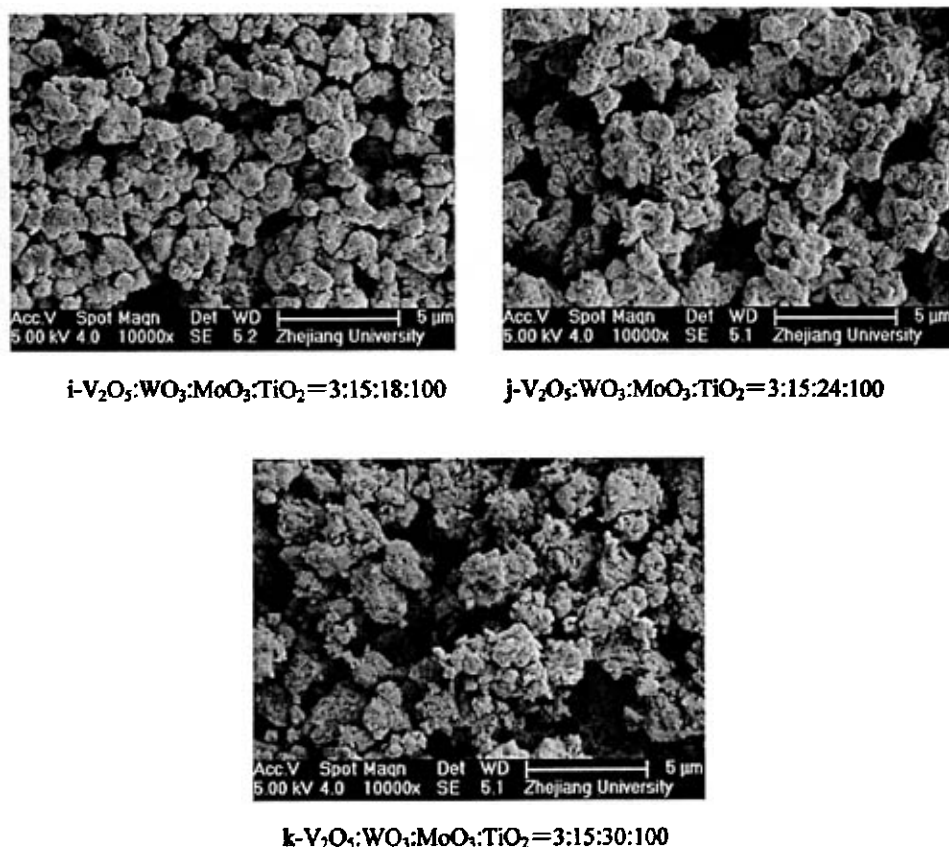
f-V₂O₅: TiO₂=6:100



g-V₂O₅:WO₃:MoO₃:TiO₂=3:15:6:100

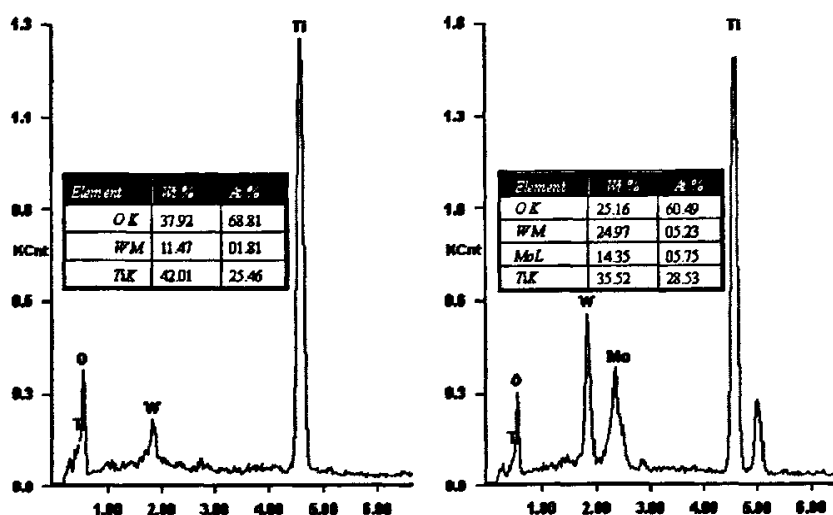


h-V₂O₅:WO₃:MoO₃:TiO₂=3:15:12:100


 图 2-8 TiO_2 及钒基钨系催化剂的 FET 照片

微团已经呈现出胶凝状的大颗粒团，内孔也变得很大，这和 BET 的表征结果是十分吻合的。大颗粒团的产生，封闭了很多细小的微孔，也正因此，催化剂的比表面积才会产生下降的现象，这就解释了 BET 表征中随着添加物种增多，比表面积下降较多，孔径略有增大，而比孔容却变化不大的现象。由于总体上 V_2O_5 的添加量很小，因此在电镜下，无法观测到 V 物种的存在，采用 EDS 能谱分析的方法，仍然无法看到 V 物种的存在。

观察照片 g~k，可以看出，随 Mo 的添加量逐步增多，颗粒微团同样有增大的迹象，但是可以明显看出，此时样品的微观形貌与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 相比，发生了很大的变化，那就是与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 表面相对光滑的颗粒微团相比，后者的颗粒表面及孔隙内，出现了很多细小的结晶颗粒，而且随着 Mo 的添加量增大，以上情况就越明显，这充分说明，这些细小的颗粒一定与 Mo 的物种有关。下图 2-9 给出了照片 g 和 k 中心处的 EDS 谱图。图 2-9 (a) 是照片 g 中心位置的 EDS 谱，由于 Mo 的添加量只有 6:100，因此，在 EDS 谱图中没有检测到 Mo 物种的存在，对比照片 c 和 g，也无法看出太大区别，但对比照片 c 和 k，就可以发现二者存在着很大区别，照片 k 中的颗粒表面明



a—照片 g 中心处的 EDS 谱

b— V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 / TiO_2 催化剂的 EDS 谱

图 2-9 钛基钒系催化剂的 EDS 谱图

显比 c 图中的颗粒表面粗糙，而且多出了很多细小的颗粒团，从该图中心点 EDS 谱图 2-9 (b) 可以看出，Mo 有着极强的衍射峰。这充分说明了这些细小颗粒确实与 Mo 物种有关的结论。

本文对 V_2O_5 : TiO_2 =3:100 和 V_2O_5 : WO_3 : TiO_2 =3:15:100 的催化剂样品在透射电镜上进行了对比。见图 2-10: 可以看出， V_2O_5 晶相比较均匀的分散在 TiO_2 机体中，

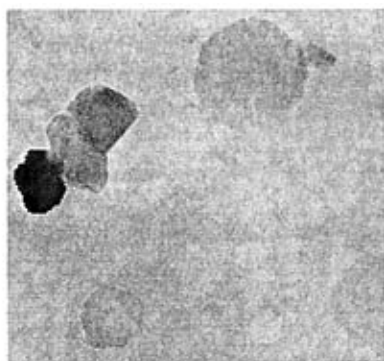
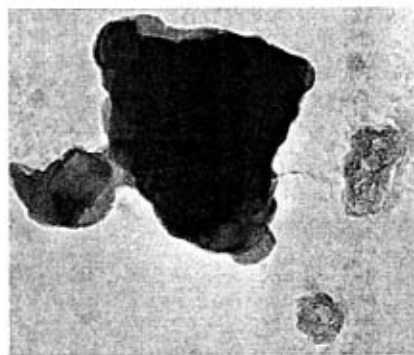
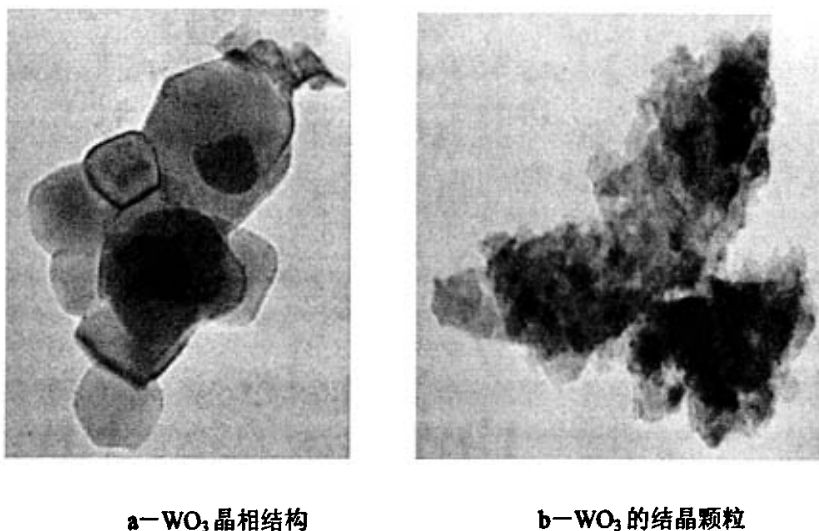
a— V_2O_5 : TiO_2 =3:100b— V_2O_5 : WO_3 : TiO_2 =3:15:100

图 2-10 催化剂透射电镜照片

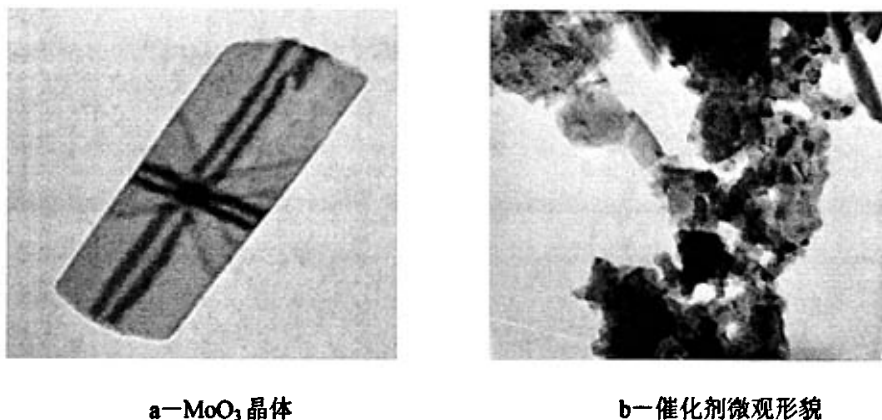
它与 TiO_2 共同形成的结晶颗粒比单纯 TiO_2 颗粒大的多，而 WO_3 与 TiO_2 形成的结晶颗粒比 V_2O_5 颗粒又大的多。这与扫描电镜的结果是一致的，即随着活性组分和助剂的添加，结晶颗粒将变大，从而加大了内孔的孔径。

WO_3 在催化剂中的结晶相结构与颗粒微观形貌如图 2-11 所示，可以看出， WO_3 晶相结构基本呈不规则多面体结构，这种结构相对于四面体、六面体等规则结构的晶

图 2-11 WO₃ 晶相及颗粒微观形貌的 TEM 照片

体来说, 其表面积更大, 更容易吸附其它晶相而组成共晶体, 因此含有 WO₃ 晶相所成的颗粒团较大且呈絮状, 这可以从图 2-11b 看出, 这样的结构非常容易形成大的颗粒团, 从而使颗粒内部的比表面积下降, 但孔径却会增大, 这和扫描电镜的表征结果是一致的。

对 V₂O₅:WO₃:MoO₃:TiO₂=3:15:30:100 催化剂样品进行了透射电镜的观察, 见图 2-12。图 2-12a 示出了 MoO₃ 晶体的结构, b 示出了 V₂O₅:WO₃:MoO₃:TiO₂=3:15:30:100

图 2-12 V₂O₅:WO₃:MoO₃:TiO₂=3:15:30:100 催化剂 TEM 照片

催化剂样品的微观形貌, 可以看出: WO₃、MoO₃ 在 TiO₂ 中的分布比较均匀。

综上所述, 本文制备的钛基催化剂内孔一般在 100~200Å 之间, 属中孔结构且孔分布均匀, 这将非常有利于反应气体向孔内的扩散。在载体 TiO₂ 中添加活性成分及助催化剂成分将使制成的催化剂的表面积低于原有 TiO₂ 载体的比表面积, 且随着上述各成分添加量的增加, 催化剂的比表面积降低的也越多, 但对比孔容积的影响不大,

而孔径却随着活性组分及助剂含量的增加而略有增加。这是由于 V、W、Mo 物种的添加会使细小的 TiO_2 颗粒发生凝聚现象，由此封闭了许多微孔而形成了较大的内孔，因此导致了表面积下降，孔径增大的现象。

2.3.2.2 催化剂物相组成分析

为进一步了解催化剂物相组成，在 X-射线衍射仪上进行了物相表征，测试样品为 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = (2, 3, 4, 5, 6):100$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{MoO}_3:\text{TiO}_2 = 3:15:(12, 18, 24, 30, 36):100$ 。图 2-13 给出了 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = (2, 3, 4, 5, 6):100$ 的催化剂样品的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出 TiO_2 载体和含钒物种的衍射峰主要都出现在衍射角 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 的范围内， $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 2\%$ 的样品只有 TiO_2 衍射峰出现，这可能是由于 V 物种含量过小且高度分散在载体中而无法观测到，而 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 3\%$ 的样品则在 $2\theta = 24^\circ$ 处出现了 V_3O_7 的物种； $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 4\%$ 的样品除出现 V_3O_7 物种衍射峰外，还在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处出现了 V_6O_{13} 物种的衍射峰； $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 5\%$ 的样品仍可见

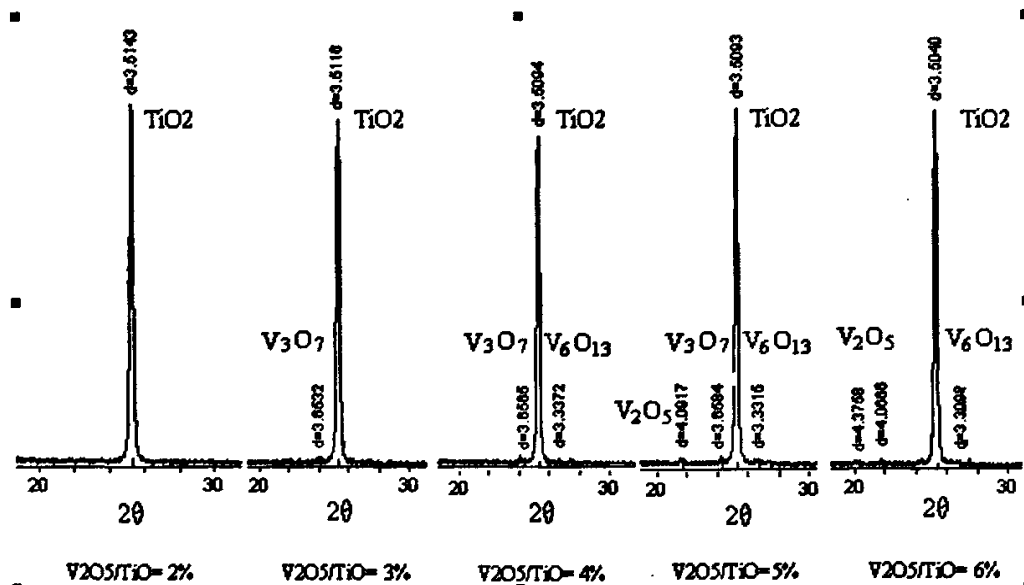


图 2-13 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 衍射图谱

V_3O_7 和 V_6O_{13} 的衍射峰，但衍射强度较 4% 样品为弱，但是该样品却在 $2\theta = 22^\circ$ 处出现了 V_2O_5 ； $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 6\%$ 的样品在 20° 和 22° 处均出现了 V_2O_5 ， 26.5° 处也出现了 V_6O_{13} 物种的衍射峰，但强度已比前述样品更弱，而 V_3O_7 物种的衍射峰则不再出现。 V_3O_7 和 V_6O_{13} 物种是以等轴聚合的钒基型式存在的，它们正是催化剂的活性中心，而 V_2O_5 结晶相很少有催化作用，因此以上的 XRD 表征结果告诉我们：在 TiO_2 载体上负载 V_2O_5 作为活性成分的催化剂，当 V_2O_5 的负载量小时， V_2O_5 主要以等轴聚合的钒基型式（ V_3O_7 和 V_6O_{13} ）存在，而这样的钒基才是催化剂的活性中心，当 V_2O_5 负载量较大时（超过 6%），则 V_2O_5 主要以结晶相存在，而这样的结晶相的催化作用则十分有限。因此，可以得到的结论是，理想的 V_2O_5 负载量应为 V_2O_5 ：

$\text{TiO}_2=3:100$ 或 $4:100$ 。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 表征图谱见图 2-14, 它表示了 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{MoO}_3:\text{TiO}_2=3:15:30:100$ 催化剂样品的 SRD 谱图。从图中可以看出: 每个样品都存在 TiO_2 、 V_3O_7 、 WO_3 、 MoO_3 、的衍射峰, 但 WO_3 是以 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的 W-O 基的形态出现, 而 Mo 的存在除了以 MoO_3 的结晶态存在外, 还与 W、O 形成了 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 的更复杂的基团。根据催化剂的作用机理, 只有具备不饱和电子的基团才具有催化作用, 因此可以推定, 正是 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 这种基团才具有催化作用, 而 MoO_3 则不起催化作用, 同样道理可以知道 WO_3 的作用也是通过 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 来实现的。从图谱中可以看出, 随 MoO_3 的含量增大, $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 的衍射峰逐步增强, 在 30 和 36 两种样品上, 可观测到很强的 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 衍射峰, 这可以得出以下结论, 催化剂中 MoO_3 的存在方式主要以 MoO_3 和 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 共存, 起催化作用的是后者, 而 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 的量少于 MoO_3 , 因此必须负载足够多的 MoO_3 才可以起到催化作用, 这就是为什么 MoO_3 在催化剂中所占比例很大的原因。从图谱中还可以看出: $\text{MoO}_3:\text{TiO}_2=30:100$ 的样品与 $\text{MoO}_3:\text{TiO}_2=36:100$ 的样品相比, 后者的 MoO_3 衍射峰的强度明显超过前者, 也就是说, 在增加

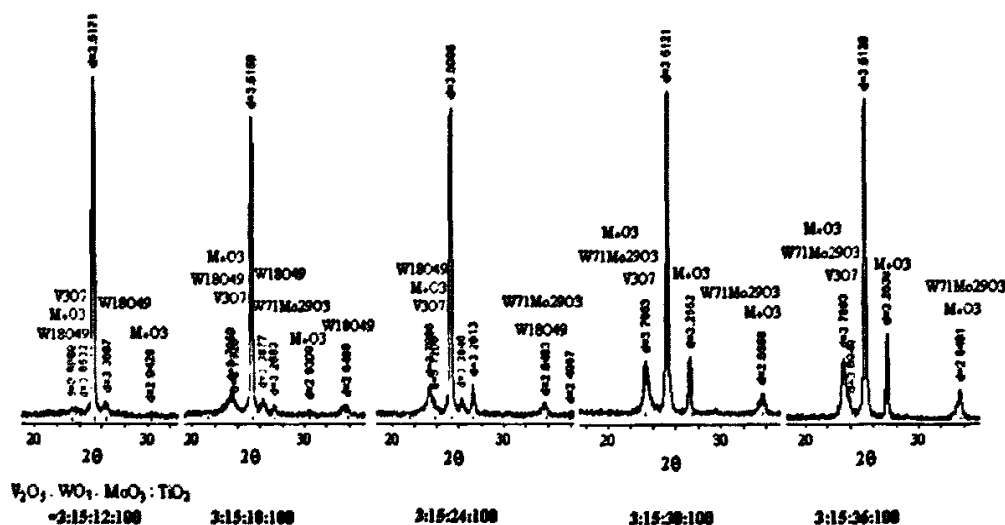


图 2-14 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 表征图谱

MoO_3 含量时, 结晶态 MoO_3 和 $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 基团都将增多, 但前者的增加幅度大于后者, 由此可以得出结论, MoO_3 的负载量一定存在最佳值, 负载量太小, $\text{W}_{71}\text{Mo}_{29}\text{O}_3$ 基团数量不足, 难以对催化过程产生实质性影响; 负载量太大则 MoO_3 含量增多, 占据活性位, 降低了催化效果, 同时造成浪费。本试验的最佳值即为 $\text{MoO}_3:\text{TiO}_2=30:100$ 。这一点在第三章的试验中得到证实。

根据表征结果及第三章的试验研究结果表明, 对于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂来说, 采用本文的制备方法, 最合适的成分配比应为: $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{MoO}_3:\text{TiO}_2=3:15:30:100$ (质量比), 因此, 本文将采用该配比进行整体型催化剂的制备。

2.4 整体型 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂制备工艺研究

2.4.1 成型载体上催化剂负载量影响因素的试验研究

负载量的大小与载体表面积的大小有直接的关系,在试验研究中,若采用成型的载体进行试验研究,一则耗费巨大,二则工作量惊人,因此,本试验采用平均粒度为 25 目的不规则颗粒状瑾青石载体研究负载量与各影响因素的关系。

由于同样重量的颗粒状载体和成型载体所能提供的外表面积有很大差别,因此如果用颗粒状载体的试验结果外推到成型载体,必须考察同样表面积的负载量才有可比性。为此本文采用单位外表面积上催化剂的负载量进行研究,即:

$$M_b = \frac{M}{S} \quad (2-1)$$

式中:

M_b — 单位外表面积上催化剂的负载量, $g/g \cdot cm^2$ 。

M — 载体上催化剂的负载量, g/g 。

S — 载体的表面积, cm^2 。

在研究单位外表面积上催化剂的负载量随浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度等因素的变化规律时,必须知道样品的表面积,表面积可由以下方法计算:

采用汞置换试验(在量筒中放入已知重量的催化剂样品,然后将已知容积的汞倒入量筒,静置一段时间,使汞充满全部空隙后,读出此时容积,减掉原来的汞容积即可得到颗粒体积,于是可计算出催化剂颗粒密度)测量出样品颗粒的颗粒密度,则可求出一定重量的颗粒体积;假设颗粒均为圆球体,其直径等于颗粒筛分的平均粒径,由此求出单个圆球的体积,这样就可得到球体的数量,进而求出圆球颗粒的总表面积,将该表面积值除以颗粒的形状系数,就可得到实际颗粒的表面积。经推导,可得计算公式如下:

$$S = \frac{3G}{\psi \rho_p r} \quad (2-2)$$

式中:

G — 载体颗粒的重量, g 。

ψ — 载体颗粒的形状系数,本文根据粉体力学的文献^[158]数据取为 0.65。

ρ_p — 载体的颗粒密度,经汞置换试验测得其值为 $1.41g/cm^3$ 。

r —假设颗粒为球体的半径,在数值上等于筛分孔径的 $1/2$,本文所用的瑾青石颗粒平均粒径为 1.1mm ,故: $r=0.55\text{mm}$ 。

由上述公式可求出 1g 瑾青石颗粒的表面积为: 60cm^2 。

为了研究瑾青石蜂窝陶瓷上催化剂的负载量与浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度等因素的关系,进行了如下试验:

各称取重量为 1g 的瑾青石试样 24 份,取其中 6 份浸入质量浓度为 25% 、温度约为 15°C 的催化剂浆液中,每份试样的浸泡时间分别为 10 分钟、 20 分钟、 30 分钟、 60 分钟、 120 分钟、 240 分钟。取出后 110°C 下干燥 2 小时, 500°C 下焙烧 3 小时,冷却到室温后称重,计算负载量。再取 6 份试样,分别浸入质量浓度为 5% 、 10% 、 20% 、 30% 、 40% 、 50% 的催化剂浆液中,浸泡时间为 20 分钟,取出后 110°C 下干燥 2 小时, 500°C 下焙烧 3 小时,冷却到室温后称重,计算负载量。余下的 12 份试样浸入质量浓度为 25% ,温度分别为 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 的催化剂浆液中, 6 份浸泡 20 分钟,另外 6 份浸泡 240 分钟,取出后 110°C 下干燥 2 小时, 500°C 下焙烧 3 小时,冷却到室温后称重,计算负载量。

2.4.1.1 浸泡时间的影响

浸泡时间对瑾青石载体上催化剂负载量的影响试验结果见图 2-15 (浸泡液质量浓度为 25% 、温度约为 15°C)。从图中可以看出,当浸泡时间从 10 分钟增至 60 分钟时,随着浸泡时间的延长,催化剂的负载量几乎呈直线关系增加,再延长浸泡时间,负载量的增量逐渐减小,约 240 分钟后达到饱和,此后,再延长浸泡时间,负载量几乎没有变化。这说明一次浸泡,催化剂的负载量是有限度的,因此若要求比较大的负载量时,就应该采用多次负载的方法。

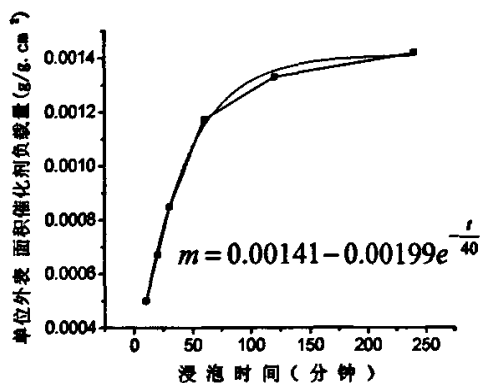


图 2-15 浸泡时间与负载量的关系

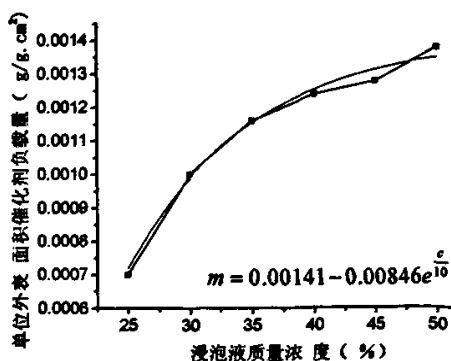


图 2-16 浸泡液浓度与负载量的关系

2.4.1.2 浸泡液浓度的影响

浸泡液浓度对负载量的影响试验结果见图 2-16 (浸泡时间为 20 分钟、浸泡液温度约为 15°C)。在质量浓度为 $25\%\sim 45\%$

%的范围内,随着浓度的增加,负载量也随之增加,但增加幅度逐渐减小,但当浓度超过 45%时,负载量随浓度的增加会很快地增加,这是由于浓度超过 45%后,催化剂浆液已接近糊状而使粘度迅速增加所导致的,此时虽然负载量很大,但催化剂在载体表面的分布已不均匀,因此实际操作中,一般不要超过 45%的浓度。

2.4.1.3 浸泡液温度的影响

图 2-17 所示为载体在不同温度的浸泡液中(质量浓度为 25%)浸泡 20 分钟的试验结果。可以看出随温度的增加,负载量也随之增加,但增加量并不大,而且当温度超过 70℃后,变化已经很小了。

图 2-18 是载体在不同温度的浸泡液中(质量浓度为 25%)浸泡 240 分钟的试验结果,可以看出,在任何温度下,负载量几乎相等,由此可以得出以下结论:在足够长的时间内,浸泡液温度只影响催化剂在载体上达到饱和负载量的时间也就是负载速度,而对于负载量影响不大。

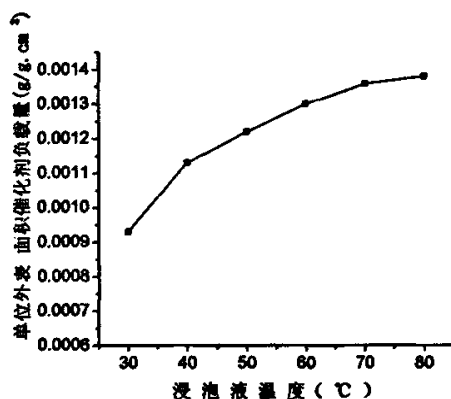


图 2-17 浸泡液温度与负载量的关系 A

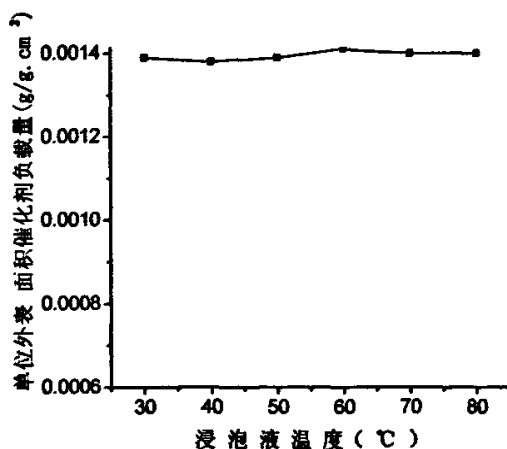
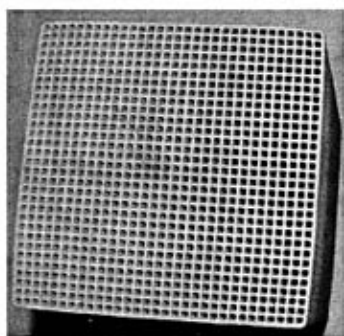


图 2-18 浸泡液温度与负载量的关系 B

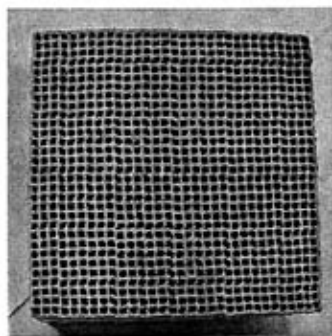
2.4.2 整体型催化剂制备方法

整体型催化剂的制备是在找到催化剂各组分最佳配比后进行的,只制备一种最佳成分比例的钒系整体型催化剂。根据前述研究结果及第三章的活性评价,确定的最佳成分比例为 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2$ (质量比) = 3: 15: 30: 100, 本节整体型催化剂制备就以该配比进行。具体制备方法如下:

称取适量偏钒酸铵、钨酸铵、钼酸铵、二氧化钛(按 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2$ 质量比为 3: 15: 30: 100 的比例), 溶于草酸溶液中, 然后加入适量磷酸以增加催化剂的强度, 从而制成催化剂浆液。根据前人研究结果, 催化剂负载量一般为 8%~15%, 根据以上试验结果及分析, 整体式催化剂制备选用的浸泡液浓度为 40%, 将预先处理好的空白瑾青石蜂窝陶瓷载体在上述浆液中浸泡 20 分钟(该条件下负载量即可满足催化要求)后取出, 用压缩空气吹干残液, 110℃下干燥 3 小时, 500℃下焙烧 3 小时, 即制得以瑾青石蜂窝陶瓷为支撑体的整体式催化剂。蜂窝陶瓷采用江西置顺陶瓷有限公司生产的 100mm×100mm×150mm 规格的瑾青石陶瓷载体。上述制备的整体式催化剂, 经称重测量载体上催化剂的负载量为 8% (质量比), 如按图 2-16 的结果计算(从曲线上查出浓度为 40% 时单位外表面积上催化剂的负载量为 0.00126, 乘以 1g 催化剂外表面积 60cm², 即得负载量), 则负载量为 7.6%, 可见二者比较接近, 这也验证了 2-2 计算出的表面积是符合实际的。图 2-19 为制备出的整体催化剂照片。



瑾青石蜂窝陶瓷支撑体



整体型 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂

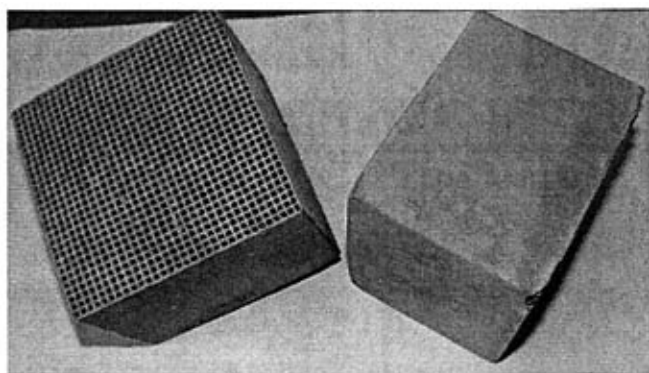


图 2-19 整体型 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂

2.5 结论

本章介绍了催化剂制备过程中所采用的药品及仪器设备的性能。研究了颗粒状的钛基钒系催化剂和铝基银系催化剂制备过程中各主要成分的溶解特性与浓度、温度、时间、PH 值等因素的关系,从而找出了溶液制备过程中上述参数的理想控制范围。对不同成分比例的 V_2O_5/TiO_2 、 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 、 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂采用静态氮物理化学吸附法、场发射扫描电子显微镜、透射电镜和 X-射线衍射技术对制备出的各种规格的催化剂样品进行了催化剂孔结构特性、表面微观形貌和物相组成的研究;重点研究了采用涂层法制备整体型催化剂时催化剂负载量与浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度的关系,为了使颗粒状试样的试验结果能够推广到整体型试样,以掌握整体式催化剂负载量的控制,采用了单位外表面积催化剂的负载量进行试验研究,得到的主要结论如下:

- 1、 本文研制的钛基催化剂内孔绝大多数为中孔(100~200Å),且分布均匀,有利于催化反应的进行。在载体 TiO_2 中添加活性成分或助催化剂成分会降低催化剂的表面积,且添加量越多,比表面积降低的也越多,但对孔容的影响不大,而孔径却随着活性组分含量的增加而略有增加。
- 2、 活性组分 V_2O_5 在 TiO_2 载体中的存在形态随负载量的不同而不同,当负载量较小时, V_2O_5 以不饱和等轴聚合形态 V_3O_7 和 V_6O_{13} 的形态出现,当负载量超过一定值后(本试验结果为 5~6%之间),会形成对催化不起作用的 V_2O_5 结晶态而占据大量活性位,降低催化效果。因此 V_2O_5 在 TiO_2 中的负载量存在最佳值。
- 3、 另一活性组分 MoO_3 在 TiO_2 载体中是以 MoO_3 的结晶态和 $W_{71}Mo_{29}O_3$ 的不饱和形态存在的, $W_{71}Mo_{29}O_3$ 的生成量随 MoO_3 负载量的增加并不成线性关系,其增加幅度落后于 MoO_3 的增加幅度,而起催化作用的是 $W_{71}Mo_{29}O_3$, MoO_3 结晶态不起催化作用,反过来会产生堆积,占据活性位而削弱催化效能。因此为达到一定的催化效果,必须使 $W_{71}Mo_{29}O_3$ 达到一定的数量,这意味着要增加更多的 MoO_3 结晶态,因此, MoO_3 的负载量也存在最佳值。
- 4、 采用涂层法制备整体式 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂,在浸泡时间为 4 小时以内时,瑾青石蜂窝陶瓷载体上催化剂的负载量随浸泡时间的增加而增加。但增幅逐渐减小;当浸泡时间超过 4 小时时,负载量将达到饱和,不再随时间的增加而增加。
- 5、 当浸泡液浓度在 25%~45%的范围内,随着浓度的增加,负载量也随之增加,但增加幅度逐渐减小,但当浓度超过 45%时,负载量随浓度

的增加会很快地增加，因此实际操作中一般不要超过 45% 的浓度。

- 6、 在足够长的时间内，浸泡液温度只影响催化剂在载体上达到饱和负载量的时间，而对于负载量影响不大。
- 7、 在采用单位外表面积催化剂的负载量的条件下，采用颗粒状瑾青石载体研究催化剂负载量与浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度的关系的试验结果，可以用于任何形状已知表面积的成型载体。

第三章 钒系催化剂脱硝性能的试验研究

由 TiO_2 作载体, V_2O_5 和 MoO_3 作为活性成分、 WO_3 作为辅助成分的催化剂是国内外研究较多且已成功应用于工业生产的催化剂。该类催化剂在降低锅炉烟气中 NO_x 排放过程中, 采用 NH_3 作为还原剂, 具有很好的催化活性。Laura 等人^[159,160]的研究结果表明: 上述催化剂在 SCR 反应中的活性在一定范围内随着 V 负载量的增加而增加, 所谓反应的“温度窗口”(获得较高 NO 转化率的温度范围)也随着 V 负载量的增加而扩大, 并且向着低温方向移动。W 和 Mo 的添加大大提高了催化剂的活性, 也就是说, WO_3 和 MoO_3 在 SCR 反应中充当了催化助剂的作用。另外 MoO_3 的添加较 WO_3 的添加来说使得催化剂活性有更大的提高。田柳青等人^[161]对采用不同物质作载体负载 V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 的催化剂进行了研究, 结果表明: 载体性质对催化剂活性有很大影响, TiO_2 和 V 氧化物具有良好的协同作用, 利用这一性质, 在采用含有一定量的 TiO_2 作载体的条件下, 可以获得很好的催化活性。钟秦等人^[157]研究了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的有关性质, 得到的结论是: 适宜的反应温度和接触时间分别为 310°C 和 0.2 秒, 催化剂中 V_2O_5 含量在 1.4~4.5% 时, 随 V_2O_5 含量的增加, 催化效果增强, 但当 V_2O_5 含量超过 6.6% 后, 催化效果将下降。在各种条件都处于理想状态时, 催化剂的脱硝率可达 90% 以上。

前已述及, 催化剂的活性是 SCR 技术中的关键。虽然催化剂活性由载体和活性组分的性质和它们之间良好的协调作用而得以产生, 但这是由物理化学结构决定的理论活性, 在实际反应过程中还会受到很多外部因素的影响而降低甚至受到某些物质的毒害而完全失去活性。了解并掌握各种因素对催化剂的影响规律, 对催化剂的实际应用有着重要的意义。因此, 本章对催化剂实际应用过程中, 直接影响催化剂活性的一些操作条件和可能会出现的影响因素进行了较全面的研究, 以期寻找出催化剂的最佳操作条件, 为今后的实际应用打下良好的基础。

本章试验采用的工况均为催化剂本征条件下的工况, 即催化反应过程不受内外扩散等物理条件的影响, 反应速率完全取决于化学因素。

3.1 试验条件的确定

催化剂活性测定、外部因素的影响以及本征动力学试验均在自制的机理性管式反应装置中完成, 但是在采用管式反应器测试相关数据时, 气体在反应器内的流动和扩散状况将会对测试结果产生较大影响, 因此应创造试验条件以消除这些因素对测试结果的影响。

3.1.1 管壁效应和床层过热度影响

对于管内装载催化剂的反应器来说, 由于管壁处是光滑壁面与颗粒之间的接触,

相比于颗粒之间的接触, 通流面积要大一些, 因此导致壁面处气流速度大于床层内部的气流平均速度, 这就是所谓的管壁效应。研究指出^[162]: 当 $\frac{d_r}{d_g} > 12$ (d_r —反应器管径, d_g —催化剂颗粒直径) 时, 可以消除管壁效应, 但是, 对于热效应较大的反应, 若满足上述条件时, 将会使床层的散热出现问题, 因为催化剂床层横截面中心与其径向间的温差由下式决定:

$$\Delta t = \frac{\omega Q d_r^2}{16\lambda} \quad (3-1)$$

式中 ω —单位体积催化剂的反应速率, $\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{h}$;

Q —反应热, kcal/mol ;

d_r —反应管直径, cm ;

λ —催化剂床层的有效传热系数, $\text{kcal}/\text{cm} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

由上式可以看出, 温差与反应速率、反应热和反应器直径的平方成正比, 与导热系数成反比。因此若增大 $\frac{d_r}{d_g}$, 则会使温差大幅上升, 另外, λ 随催化剂颗粒减小将下降,

这样, 当为了消除内扩散影响而减小粒径时, 将会增大温差, 因此合理选择反应器管径和催化剂粒径是保证活性测试数据可靠性的重要环节。本文参考了国内外同行的设计数据, 结合催化剂特性, 将反应器内径选为 6mm, 催化剂粒子平均直径为 0.6mm。这样就兼顾了管壁效应和床层过热度影响的消除。

3.1.2 外扩散过程的影响

通过催化剂床层的流体质量流速大小对外扩散过程有很大的影响, 但对内扩散过程和表面化学反应过程的影响不大。因此可以在其它条件相同且接触时间不变的情况下, 固定反应器截面积而同时改变流体质量流速和催化剂装量进行多次试验, 每次试验测定进口流体质量速度和反应器出口转化率, 当转化率不再增加

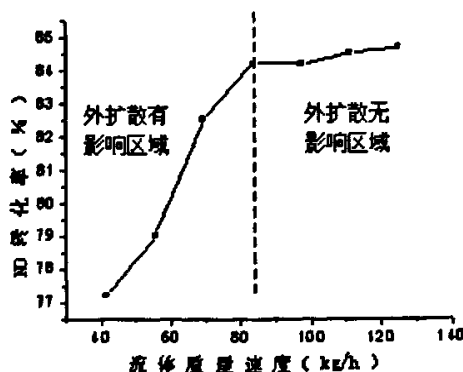


图 3-1 空速值 6000、 O_2 为 6%、NO 初始浓度为 1000ppm、 NH_3/NO 为 1、 400°C 条件质量速度与 NO 转化率间的关系

时,所对应的流体质量速度就是外扩散无影响的临界值。但是温度不同时,外扩散对反应过程的影响也不同,原因是温度对传质系数和反应速率常数的影响不同,温度升高时,二者都增加,但反应速率常数的增加远大于传质系数的增加,因此,高温时的外扩散阻力能够忽略时,在其它条件不变的前提下,低温同样可以不考虑,反之则不然。综上所述,本文在 6000 的空速值、400℃(温度上限)条件下进行了条件试验,测试流量范围为 40~280ml/min(20℃情况下),分别计算出对应的催化剂装量和质量流速列于表 3-1,试验结果见图 3-1,可以看出,当进口流量达到 60ml/min(对应的质量速度为 83.4kg/h)以上,催化剂装量大于 0.6ml 时,反应器出口转化率基本保持不变,即反应不受外扩散控制。

表 3-1 外扩散影响条件试验参数

项目	试验参数值						
体积流量 (ml/min) 20℃	30	40	50	60	70	80	90
催化剂装量 (ml)	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
质量速度 (kg/h) (400℃)	41.7	55.6	69.5	83.4	97.3	111	125

3.1.3 内扩散过程的影响

在催化剂一定的前提下,如外扩散的影响已消除,则内扩散对催化反应的影响程度仅取决于催化剂颗粒的粒度,因此,改变粒度进行试验,可得出关键组分的宏观转化速率。随粒度减小,宏观转化速率增大,当粒度减小到一定值后,转化速率不再增加,此时的催化剂粒度为临界粒度,当试验所用催化剂粒度小于临界粒度时,反应不受内扩散控制。本试验在催化剂粒度为 16~80 目之间进行了测试,结果表明,当催化剂粒度大于 40 目以后,内扩散的影响已很小。

试验在消除了外扩散影响的条件下进行,温度 400℃、气体流量为 60ml/min、催化剂装量为 0.5ml(空速为 7200h⁻¹)、NO 浓度为 1000ppm、O₂ 含量为 6%、NH₃/NO=1,试验结果见图 3-2。

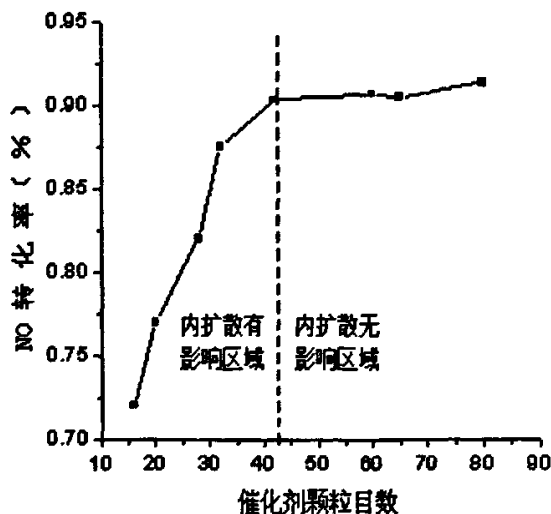


图 3-2 催化剂粒径和 NO 转化率的关系

3.2 钛基钒系催化剂的活性研究

催化剂活性是催化剂最重要的性质,它是衡量催化剂催化效能大小的指标,活性的表示方法大致分两类:一类是工业生产中衡量催化剂生产能力大小的;另一类是实验室里用来筛选催化剂或进行理论研究的。工业催化剂的活性,通常以单位体积(或重量)催化剂在一定条件下(指温度、压力、反应物浓度和空速)在单位时间内,所能得到的产品产量来表示,一般常以产物的产量换算成转化率(x)表示。在实验室里,通常采用催化剂的比活性来表示。比活性是指单位催化剂表面上所呈现的催化活性。

活性测试大致可分为流动法和静态法两类,流动法是将反应混合物以一定的空速通入充填催化剂的反应器。然后分析反应后的混合气体组成,或者在某些情况下,分析一种反应物或反应产物。静态法是在封闭系统内反应到系统达到热力学平衡的情况下,取样分析混合物组成,该方法主要适用于分子数改变的反应,一般用于基础研究。本文将采用流动法在管式反应器上对催化剂活性进行测试。考虑到兼顾理论研究和实际应用的需要,本研究在氨氮比的选择上,采用了理论上完全反应所需要的 1:1 的工况以及工业上为防止氨泄漏常采用的 0.8:1 的工况进行对比研究。

3.2.1 试验装置及试验方法

活性评价在图 3-3 所示的机理性试验装置上进行,试验考察了 $V_2O_5:TiO_2$ 为 3:100, $V_2O_5:WO_3:TiO_2$ 为 3:15:100 和 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2$ 为 3:15:30:100 的三种颗粒状催化剂的活性,为了考察试验结果的可重复性,本试验对每一催化剂样品进行了三次相同的试验。进行试验之前,首先将烟气分析仪器、流量控制仪器预热一定时间,然后向装有催化剂的反应器内通入 N_2 进行吹扫,以清除系统内的残留气体,然后通入被测气体分析 NO 初始浓度,之后缓慢升温,在每一个测温点需等待温度稳定后方可进行测试。测试时每个数据至少重复测量 5 次,取平均值记录。

试验装置及仪器设备情况如下:

1、自制微型固定床连续积分反应装置(如图 3-3 所示)

反应器为长 450mm,内径 5mm 的石英管,反应器中心管壁处设有热电偶测量反应温度,平均粒度 45 目的催化剂颗粒装填量为 1ml,试验所用气体 NO 、 NH_3 、 O_2 、 N_2 由钢瓶提供,通过质量流量计控制流量进入混合器,得到稳定的混合气体后进入反应器,水蒸气按所需浓度和温度下的水蒸气折算成室温条件下的水量,然后采用微量自动注射器直接注入反应器高温区域。气体加热采用高温定碳炉,温度控制采用可控硅控制系统。

2、质量流量计及控制系统

质量流量计采用北京七星华创公司生产的 D07 系列。质量流量控制系统及数显装置为北京七星华创公司生产的 D08 系列。

3、高温定碳炉

上海实验电炉厂生产的 SK2-2.5-13TS。

4、烟气分析仪器

德国制造 testo 350 XL 烟气分析仪和美国制造 NGA2000 罗斯蒙特烟气分析仪。

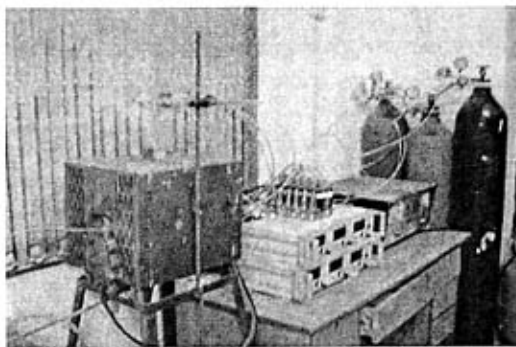
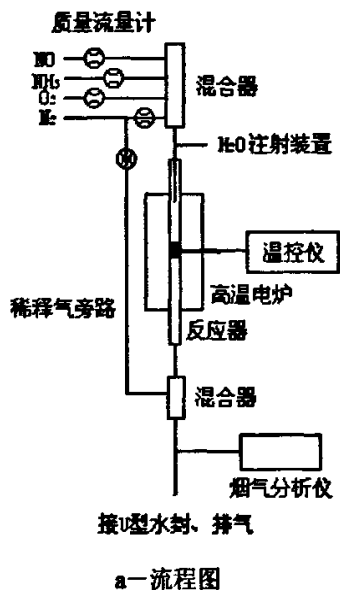
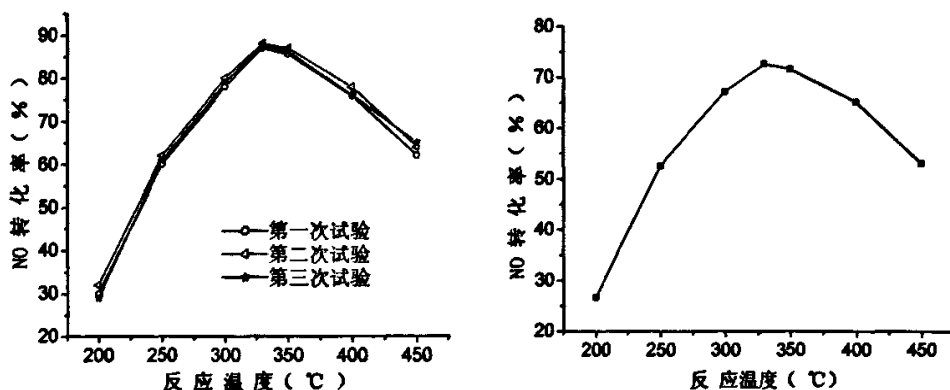


图 3-3 微型固定床连续积分反应装置

3.2.2 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的活性研究

本试验分别测试了 NH₃/NO 为 1 和 0.8 的条件下催化剂的活性。首先测试进口 NO 体积百分比，然后通过缓慢升温在线检测出口 NO 含量，测试仪器进口前装有冷却装置，以保证仪器的气体入口温度在允许范围内。测试在 100~450℃ 范围内进行，记录范围为 200~450℃。

从活性检测结果图 3-4 可以看出：催化剂的起效温度约为 165℃，250℃ 左右表现出良好的活性，300~400℃ 间达到最佳活性范围，本催化剂活性峰值温度点约为 330℃。另外，当氨氮比为 0.8 时，最大 NO 转化率约为 73%，而氨氮比为 1 时，最大转化率为 86%。



a—空速 12000 h^{-1} , $NH_3/NO=1$,

$O_2=6\%$, $NO=1000\text{ ppm}$

b—空速 12000 h^{-1} , $NH_3/NO=0.8$,

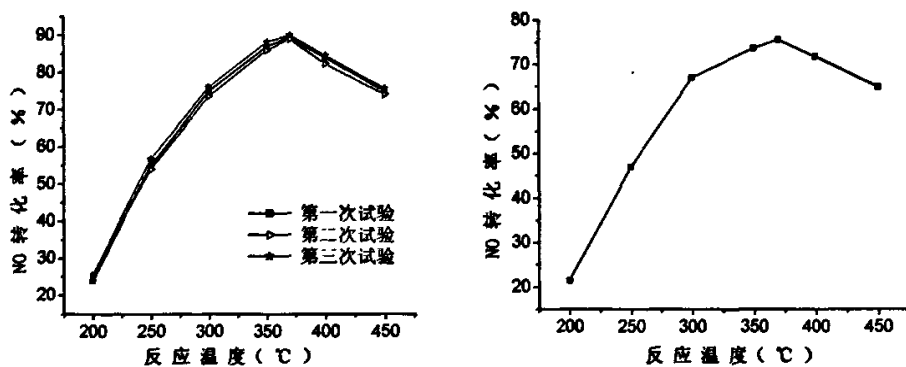
$O_2=6\%$, $NO=1000\text{ ppm}$

图 3-4 V_2O_5/TiO_2 催化剂活性评价

3.2.3 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的活性研究

测试方法与 3.2.2 相同，结果见图 3-5。

催化剂的起效温度约为 183°C ， 260°C 左右 NO 转化率可达 60%（氨氮比为 1）， $300\sim 450^\circ\text{C}$ 间达到最佳活性范围，本催化剂活性峰值温度点约为 370°C 。当氨氮比为 0.8 时，最大 NO 转化率约为 75%，而氨氮比为 1 时，最大转化率接近 90%。



a—空速 12000 h^{-1} , $NH_3/NO=1$,

$O_2=6\%$, $NO=1000\text{ ppm}$

b—空速 12000 h^{-1} , $NH_3/NO=0.8$,

$O_2=6\%$, $NO=1000\text{ ppm}$

图 3-5 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂活性评价

3.2.4 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的活性研究

图 3-6 示出了 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的活性测试结果，测试温度范围为

100~450℃, 起效温度约为 160℃, 然后随温度升高, 活性值缓慢升高, 温度达到 200℃时, 活性值升高幅度大大增加, 250℃即可升到 60%, 280~440℃范围内, 活性都保持在 80%以上, 最佳活性点温度出现在 370℃左右, 可达 95% (氨氮比为 1)。氨氮比为 0.8 时, 最大 NO 转化率接近 77%。

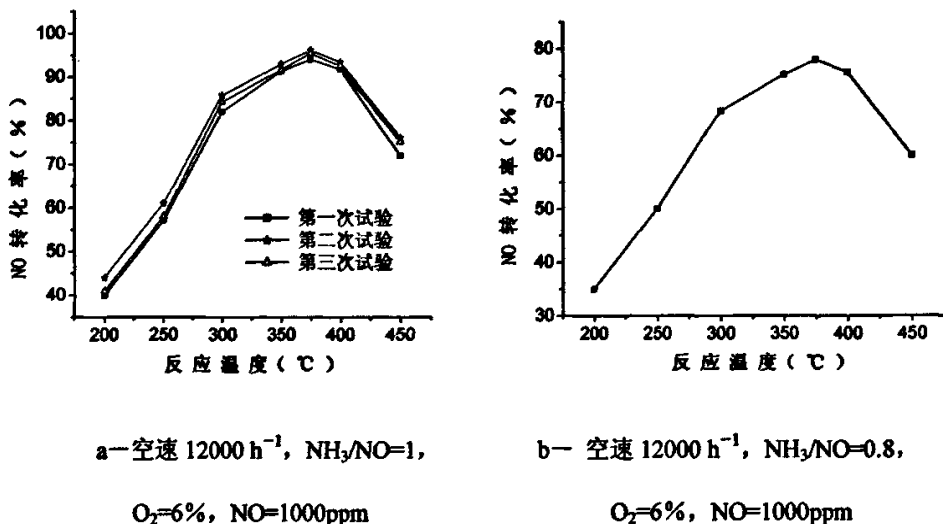
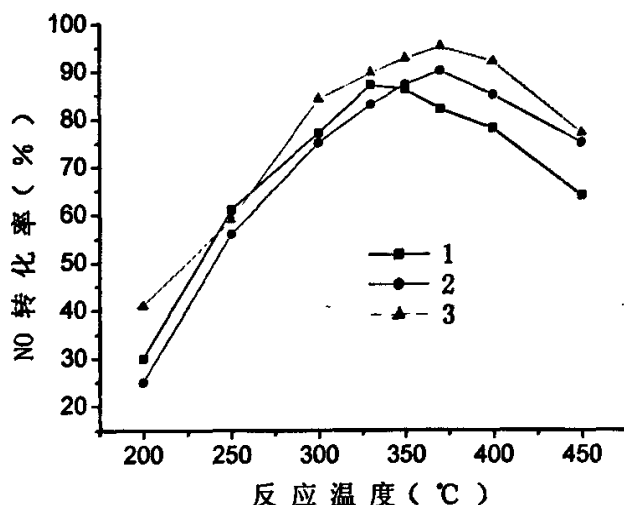


图 3-6 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂温度与活性的关系

3.2.5 三种催化剂活性的比较

以上三种催化剂都属于钛基钒系催化剂, 所不同的是第一种催化剂只有 V_2O_5 一种活性成分, 而第二种催化剂在第一种催化剂中添加了一定量的助催化剂 WO_3 , 从图 3-7 的比较图可以看出, 不添加 WO_3 的催化剂, 温度窗口很窄, 这是由于 NO 的还原反应与温度的关系及其密切, 只有接近 300℃, 才有较大的转化率, 而超过 360℃后, 由于氨的氧化反应加剧, 反而导致 NO 浓度增加, 因此, NO 综合转化率下降很快。 WO_3 的添加, 起到了两个作用, 一是使催化剂的温度窗口整体向高温区移动, 1:5 (指 $V_2O_5:WO_3$) 的添加量大约使温度窗口向高温区移动了 40℃, 二是使催化剂温度窗口略有拓宽, 上述添加量约拓宽温度窗口 10~20℃。但是可以看出, WO_3 的添加并没有提高催化剂峰值活性, 因此可以认为 WO_3 的添加会增大催化剂使用的温度范围, 但不能提高活性。第三种催化剂是在第二种的基础上又添加了 MoO_3 , 明显看出, MoO_3 的添加并没有移动最高活性温度, 但却使温度窗口的范围扩大了许多, 不仅如此, MoO_3 的添加还导致了催化剂活性的整体增加。这是由于 MoO_3 本身也是活性成分, 而 MoO_3 的起效温度范围低于 V_2O_5 , 因此低温时, NO 转化率要高于不加 MoO_3 的催化剂, 况且 MoO_3 对氨的氧化作用要大大弱于 V_2O_5 , 因此高温时, NO 下降幅度较小, 相互叠加的结果, 导致了催化剂活性温度窗口的扩大。至于催化剂整体活性的增加, 主要是由于在 V_2O_5 催化剂中, 钒的添加量最高只能到 3%, 再高的话,

就将使 V_2O_5 产生结晶相从而导致晶相的堆积因此限制了催化作用的发挥。而 MoO_3 的加入, 相当于又添加了一部分活性组分, 这样就使得活性基团的总数量增加了, 却又不会像多余的 V_2O_5 产生堆积现象(当然, MoO_3 的添加量不能过大, 否则, 也会造成过多的 MoO_3 晶相堆积而影响活性), 从而提高了催化剂的整体活性。



曲线 1 为 V_2O_5/TiO_2 催化剂

曲线 2 为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂

曲线 3 为 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂

图 3-7 三种催化剂的活性比较

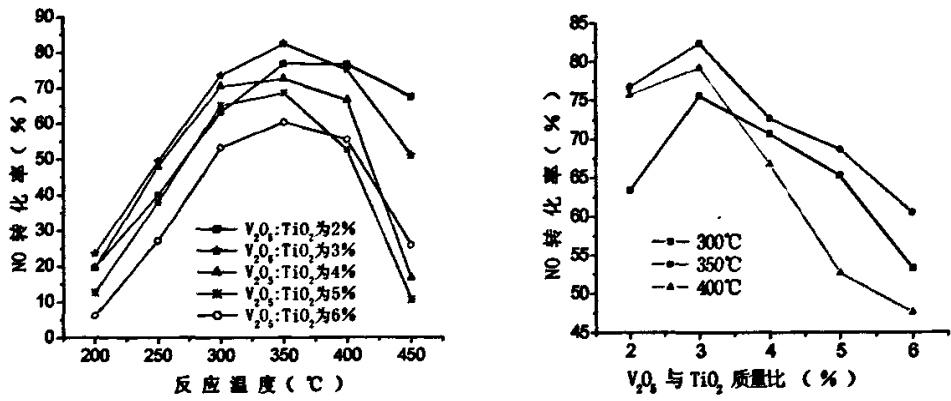
3.3 催化剂组分含量对活性的影响

催化剂中各种不同成分的添加量对催化剂活性影响很大, 特别是 V_2O_5 的含量影响最大, 下面分别进行讨论。试验是在在 3.2.1 节所述的试验装置上进行的。

3.3.1 催化剂中 V_2O_5 含量对反应性能的影响

为了探讨 V_2O_5 的含量对催化剂活性的影响, 本试验制备了不同 V_2O_5 含量的催化剂, 采用以下的条件进行了活性测试。试验的空速为 15000 h^{-1} , 氨与一氧化氮摩尔比为 1, 氧的体积分数为 6%, NO 初始浓度为 1000ppm。不同 V_2O_5 含量情况下反应温度与 NO 转化率的关系示于图 3-8。图中可以看出: 随着催化剂中 V_2O_5 含量的增加, NO 转化率也增加, 但当其含量超过 4%~5% 时, NO 转化率反而下降。这主要是由于 V_2O_5 在载体 TiO_2 上的分布形式不同而造成的。红外光谱研究表明^[131], 当 V_2O_5 的量较低时 (5% 以下), V_2O_5 可以均匀分布于 TiO_2 载体上, 并且以等轴聚合的钛基钒

系形式存在，而这种存在方式是催化剂起催化作用的活性中心所在。当 V_2O_5 的负载量超过 5% 时，它在 TiO_2 之上形成新的结晶区— V_2O_5 结晶区，而结晶区的存在对催化没有作用，反过来却覆盖了大量的活性中心，占据了大量的活性表面，从而降低



a-不同 V_2O_5 含量催化剂温度与 NO 转化率关系 b-催化剂中 V_2O_5 含量与 NO 转化率关系

图 3-8 反应温度与 NO 转化率的关系

了催化剂的催化性能。本试验中制备了 V_2O_5 含量 (V_2O_5/TiO_2) 为 2%、3%、4%、5%、6% 的五个样品，从图中可以看出， V_2O_5 含量为 3% 的催化剂具有最佳的催化效果，这一结论与前人的研究结果基本吻合^[45, 131]。

3.3.2 催化剂中 WO_3 含量对反应性能的影响

WO_3 是钛基钒系催化剂中重要的助催化剂，它的加入将有助于提高催化剂性能稳定性，拓宽催化剂的使用温度范围，更重要的是它可以减轻烟气中 SO_2 的氧化从而延长催化剂的寿命。图 3-9 给出了空速 12000 h^{-1} ， $NH_3/NO=1$ ， O_2 体积分数 6%，NO 初始浓度 1000ppm，350°C 条件下，不同的 W 含量，NO 转化率的变化曲线。从图中可以看出，随 WO_3 含量的增加，NO 转化率也增加，但增加幅度逐步减小，在本试验 WO_3 的负载量范围内，NO 的转化率最高升到与 V_2O_5/TiO_2 催化剂同样的数值，这一试验结果说明了这样的问题：

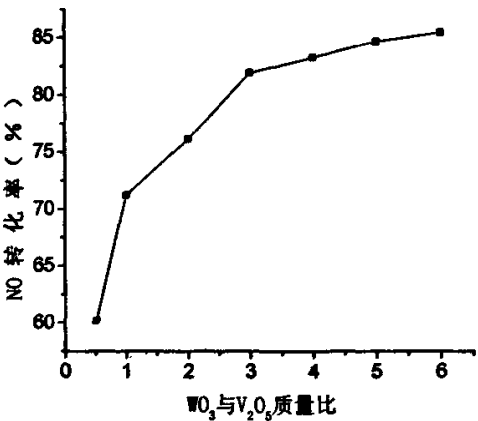


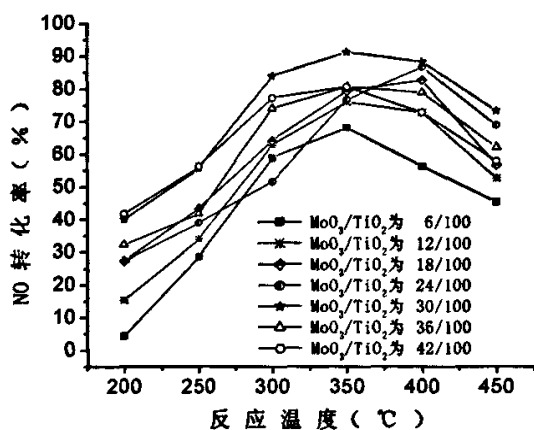
图 3-9 WO_3 添加量对 NO 转化率的影响

题：在 V_2O_5/TiO_2 催化剂上添加 WO_3 时，如果 WO_3 含量较小 ($WO_3/V_2O_5 < 3$)，将

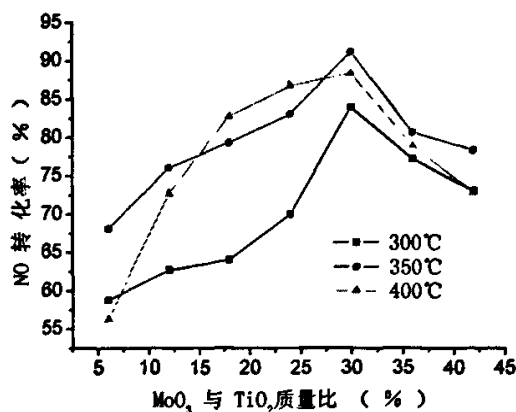
会降低催化剂活性,这可能是由于过小的 WO_3 添加量无法与钛基钒系形成对催化反应有效的活性基团,但却占据了部分原来的活性中心,从而降低了催化剂的活性。从试验结果看,当 $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 达到 3 以上时,NO 转化率可以达到比较满意的数值,而 WO_3 含量过大,对 NO 转化率的增加作用就不明显了,而且也不经济,因此,本研究配方中将 $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 选为 5。

3.3.3 催化剂中 MoO_3 含量对反应性能的影响

MoO_3 本身可以独立作为活性成分组成催化剂,本试验加入 MoO_3 的目的是为了强化催化剂的抗硫性能。图 3-10 表示了空速 12000 h^{-1} , $\text{NH}_3/\text{NO}=1$, O_2 体积分数 6%, NO 初始浓度为 1000ppm 条件下,不同的 Mo 含量,NO 转化率的变化曲线。本试验制备了 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 分别为 6%、12%、18%、24%、30%、36%、42%的催化剂 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2=3\%$, $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=15\%$),试验结果表明, MoO_3 添加量的不同,对 NO 转化率有很大影响,添加量过大或过小,都会降低催化剂的活性,只有添加量适



a



b

图 3-10 MoO_3 添加量对 NO 转化率的影响

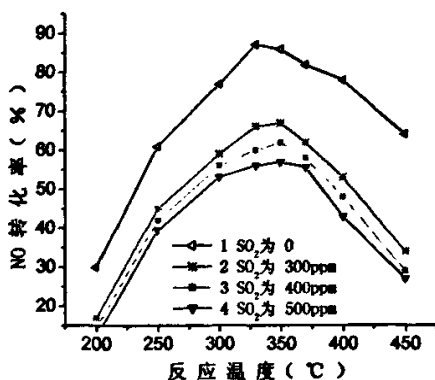
中,才会使活性高于不含 Mo 的催化剂,这可能是因为添加量过小,Mo 不能与已有的成分形成有效基团,或者是有效基团过少,而添加量过大就会出现不起催化作用的 MoO_3 结晶相,这些结晶相的存在会覆盖催化剂表面活性中心,减小活性表面积,从而降低催化剂活性。本试验结果得出的结论是 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2=30\%$ 时,催化剂的脱硝效果最好。

3.4 催化剂抗硫性能及水蒸气含量对催化剂反应性能的影响

3.4.1 催化剂抗硫性能的优化研究

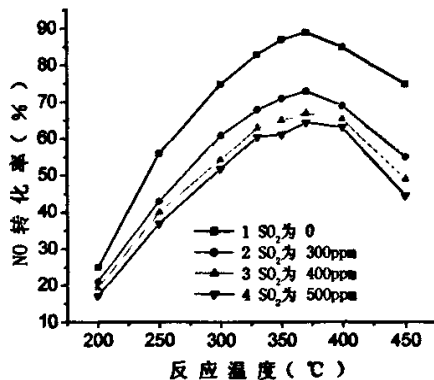
为了研究不同组分钒系催化剂对 SO_2 氧化的抵抗性能,本文对 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ 为 3:100, $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ 为 3:12:100 以及 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{MoO}_3:\text{TiO}_2$ 为 3:15:30:100 的催化剂分别进行了不同 SO_2 浓度的影响试验。 SO_2 浓度分别为 300ppm、400ppm、500ppm。

图 3-11 a 给出了 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ 为 3:100 的催化剂上 SO_2 浓度的试验结果,可以看出: SO_2 的存在导致 NO 转化率下降了约 22%,这种影响在高温区域尤其严重,而在低温区域,NO 转化率下降幅度较小。还可以看出不同的 SO_2 浓度对催化剂活性的影响也不同,随着 SO_2 浓度的增加 NO 转化率的下降幅度也增大。另外, SO_2 还会使



a- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,空速 12000h^{-1} ,

$\text{NH}_3/\text{NO}=1$, $\text{O}_2=6\%$ 、 $\text{NO}=1000\text{ppm}$



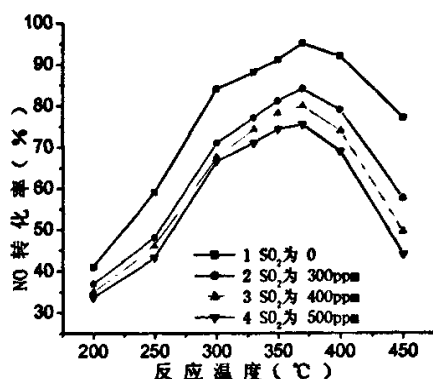
b- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,空速 12000h^{-1} ,

$\text{NH}_3/\text{NO}=1$, $\text{O}_2=6\%$ 、 $\text{NO}=1000\text{ppm}$

图 3-11 SO_2 对催化剂活性影响

得最高活性点温度向高温区移动。图 3-11 b 给出了 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ 为 3:12:100 的催化剂样品上 SO_2 对 NO 转化率的影响曲线,在该样品上, SO_2 对 NO 转化率的影响规律和上一样品基本一致,所不同的是,由于 WO_3 的添加,使得 SO_2 的影响减弱。添加了 MoO_3 的催化剂样品的试验结果可从图 3-12 a 看出,添加 MoO_3 使 SO_2 对 NO 转

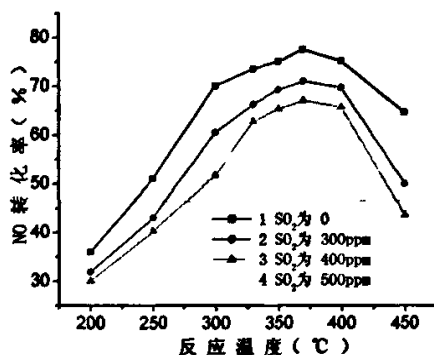
化率的影响有较大的降低。以上结果说明 V_2O_5/TiO_2 催化剂的抗硫能力较弱, 添加 WO_3 后, 催化剂抗硫性能有所提高, 而 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的抗硫性能是三种催化剂中最好的。图 3-12 b 给出了 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2$ 为 3:15:30:100 的催化剂在氨氮比为 0.8 工况下的试验结果, 可以看出: 与氨氮比为 1 的工况相比, 影响趋势相差不大, 但总体上的活性均有所降低。以上各试验当 SO_2 的浓度降至 0 时, 催化剂会缓慢恢复到原来的活性水平。这说明 SO_2 的毒化作用是非永久性的。



a- $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂,

空速 $12000h^{-1}$, $NH_3/NO=1$,

$O_2=6\%$ 、 $NO=1000ppm$



b- $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂,

空速 $12000h^{-1}$, $NH_3/NO=0.8$,

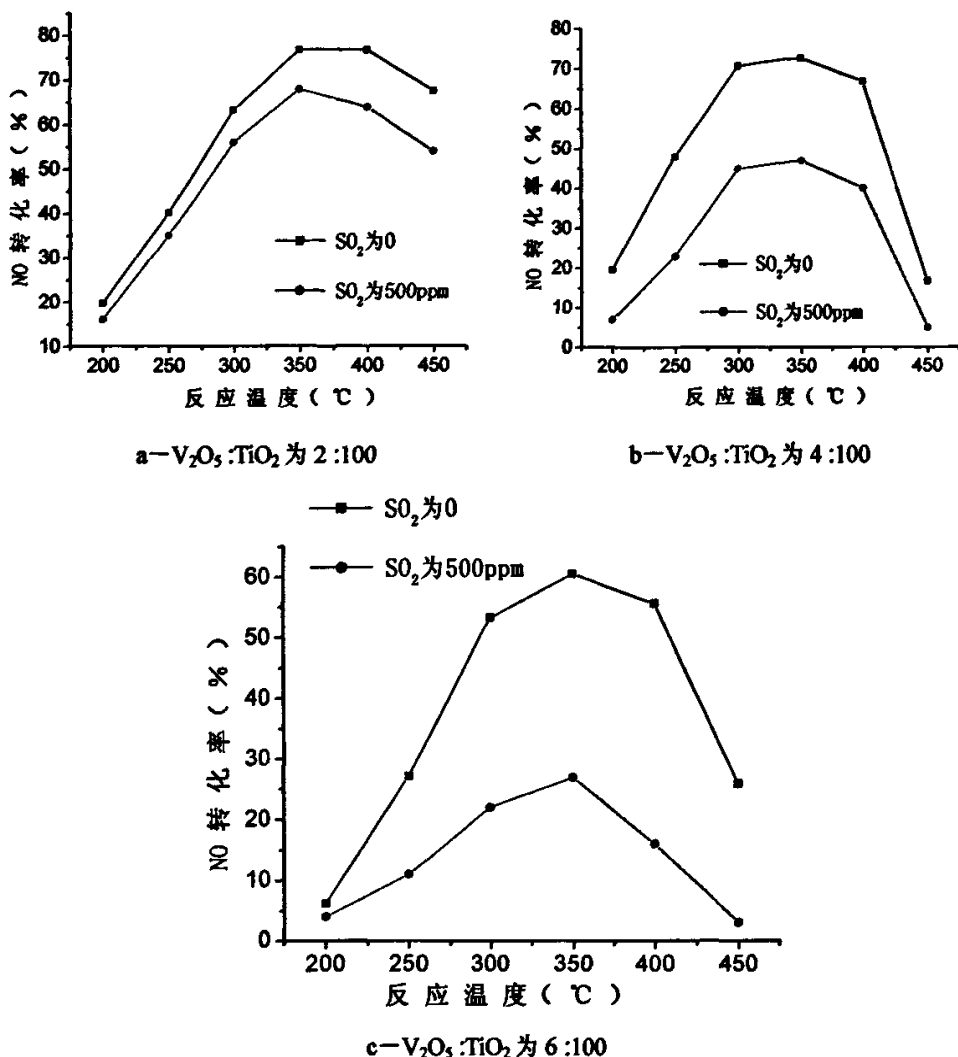
$O_2=6\%$ 、 $NO=1000ppm$

图 3-12 SO_2 对催化剂活性影响

通过以上的分析可以看出, 钒系催化剂总体上讲, 抵抗 SO_2 氧化的能力较弱, 这是因为 V_2O_5 本身对 SO_2 的氧化具有很强的催化作用 (工业上 SO_3 生产的催化剂大多为 V_2O_5), 由此可见, 对钒系催化剂来说, 很难消除 SO_2 的氧化现象。也就是说, 在一定空速下, SO_2 的存在势必导致钒系催化剂本征活性的下降 (除此而外后面讲到的水蒸气、内扩散过程都将影响催化剂本征活性), 国外在工业应用上, 一般都采用减小空速 (即增大催化剂体积) 的办法, 来保证较大的 NO 转化率, 因此, 工业应用的 SCR 反应体系的空速一般控制在 3000~7000 范围。

本文为了研究不同 V_2O_5 含量的催化剂对 SO_2 氧化的抵抗能力, 对 $V_2O_5:TiO_2$ 分别为 2:100、4:100 和 6:100 的催化剂进行了 SO_2 的影响试验。

由图 3-13 可以看出, 不同 V_2O_5 含量的催化剂对 SO_2 氧化的抵抗能力是不同的, V_2O_5 含量越高, NO 转化率降低幅度越大, 即 SO_2 的影响就越大。这是因为 V_2O_5 在 SO_2 氧化为 SO_3 的过程中, 也起到了催化作用, 而且在该催化过程中, 最佳活性范围对应的 V_2O_5 含量要高于 NO 还原为 N_2 过程的最佳 V_2O_5 含量, 因此 V_2O_5 含量越高, SO_2 的转化率越高, 而 NO 的转化率则越低。从该意义上讲, 对于含硫量高的煤种,



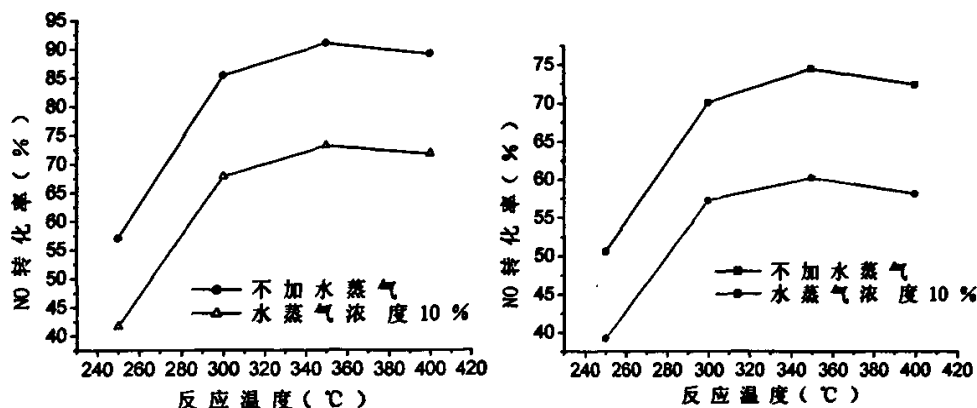
试验条件: 空速 12000 l/h、 $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ 、 $\text{O}_2=6\%$ 、NO 初始浓度 1000ppm

图 3-13 SO_2 对不同 V_2O_5 含量的催化剂活性影响

采用低钒负载量的催化剂将更有利,也就是说,对于电站锅炉烟气处理用的催化剂来说,在设计催化剂配方上,要结合煤种特性进行综合考虑,特别是对含硫量的高的煤种,在催化剂成分配比上,要格外注意 V 的用量。

3.4.2 水蒸气对催化剂反应性能的影响

本文对 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3:\text{MoO}_3:\text{TiO}_2$ 为 3:15:30:100 的催化剂进行了添加水蒸气试验,以考察水蒸气对催化剂活性的影响。水蒸气采用注水汽化的方式由微量注射装置注入,加水量按折算到不同温度下水蒸气体积分数的 10%进行计算,试验除测试有水蒸气工况外,对加水前后工况也进行了测试。结果发现,对于氨氮比为 1 的情况,在添加 10%水蒸气的情况下,NO 转化率下降 15~20%,对于氨氮比为 0.8 的工况,同样的



a—空速 12000 h^{-1} 、 $NH_3/NO=1$

b—空速 12000 h^{-1} 、 $NH_3/NO=0.8$

$O_2=6\%$ 、NO 初始浓度 1000ppm

$O_2=6\%$ 、NO 初始浓度 1000ppm

图 3-14 水蒸气对 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂活性影响

水蒸气含量使得 NO 转化率下降了 10~15%，而且高温区的影响要大于低温区。这可能是由于水分子参与了催化剂表面的竞争吸附，而且水蒸气的吸附热要小于 NH_3 的吸附热，因此，水分子的吸附占据了大量的活性位，致使催化剂表面 NH_3 分子吸附量减小，从而降低了催化剂活性。试验结果见图 3-14。

3.5 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂反应性能的影响因素

影响催化剂反应性能的因素有很多，其中主要的有温度、空速、氨氮比、氧浓度、NO 初始浓度等等，温度的影响已在活性研究中进行了分析，本节将应用 3.2.1 节所述的试验装置在 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2=3:15:30:100$ 的催化剂上对采用 NH_3 作还原剂的 SCR 反应过程进行变条件试验，探讨以上因素对催化反应性能的影响规律。氨氮比的选择，仍然采用理论上完全反应所需要的 1:1 的工况以及工业上为防止氨泄漏常采用的 0.8:1 的工况进行对比研究。

3.5.1 空速对催化剂反应性能的影响

空速值对催化剂反应性能的影响主要是体现在气体与催化剂的接触时间上，空速值的倒数就表示了接触时间的概念。因此，随空速值的增大，反应气与催化剂的接触时间缩短，致使反应有效时间减少，从而降低了 NO 转化率。图 3-15 表示了不同反应温度条件下 NO 转化率与空速值的关系。由图可以看出在一定的空速范围内 (40000 l/h 以下) 随空速值增大，不同反应温度下 NO 转化率均下降，但下降幅度不同。对应于转化率最大的温度区域 ($350\sim 400^\circ\text{C}$)，其 NO 转化率降低幅度要低于其它温度区域 NO 转化率的下降幅度。而低温区域 ($200\sim 250^\circ\text{C}$) NO 转化率下降幅度最大，这主要是由于：空速值的不同，将改变外扩散过程对反应速率影响的大小。这种影响对不同温度区域是不同的，由于温度对反应速率的影响是遵从阿累尼乌斯定律呈指数

递增形式，而扩散的影响则与温度的平方根成正比，因此，在低温区域，由于扩散条件变化对反应速率的影响要大于高温区域。

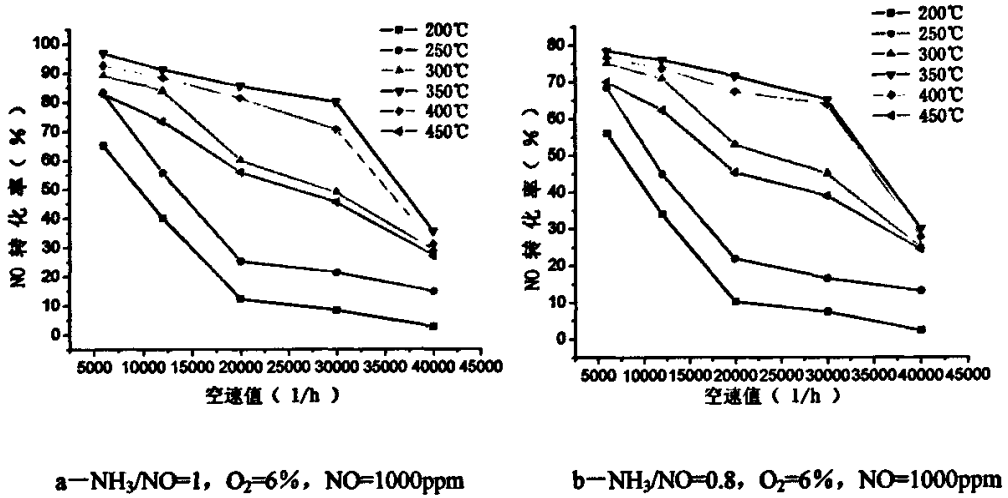


图 3-15 空速对 NO 转化率的影响

3.5.2 NH_3/NO (摩尔比) 对催化剂反应性能的影响

图 3-16 给出了空速 12000 h^{-1} ， O_2 体积分数 6%，NO 初始浓度 1000ppm，300℃ 条件下 NH_3/NO 与 NO 转化率的关系。本试验研究了 NH_3/NO 从 0.7 变化到 1.5 的范围内的 NO 转化率变化情况，可以看出 NH_3/NO 小于 1 时，NO 转化率较低， NH_3/NO 从 0.7 增大到 1，NO 转化率基本呈直线迅速增加，当 NH_3/NO 等于 1 时，NO 转化率可达 85%，此后，继续增大氨气含量，NO 转化率将以比较平缓的速度增大，但增大幅度逐步减小。这可以从化学反应方程式得到解释，由于 NH_3 还原 NO 的反应过程中，二者的摩尔数相同，因此只有 NH_3

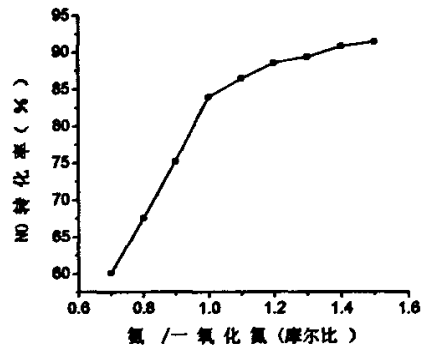
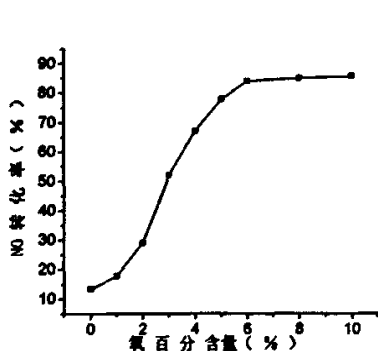


图 3-16 氨氮比对 NO 转化率的影响

和 NO 以相同的摩尔数参加反应，才会使反应进行彻底，而 $\text{NH}_3/\text{NO}<1$ 则意味着前者的摩尔数小于后者，这将导致一部分 NO 因缺少还原剂而无法反应。当 NH_3/NO 大于或等于 1 时，气体组成已达到了理想值，此时转化率就将受制于催化剂本身对 NH_3 的吸附能力，由于本试验采用了较大的空速，因此转化率最高只能到 85%，若要进一步提高转化率，只能减小空速值，亦即加大催化剂用量。

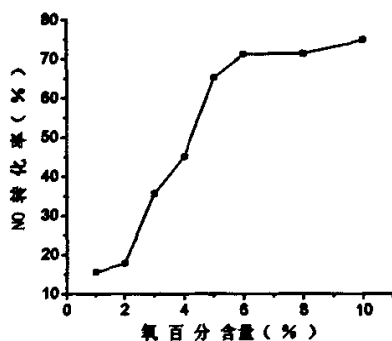
3.5.3 O₂ 含量对催化剂反应性能的影响

氧含量对 SCR 反应过程有重要影响,图 3-17 给出了氧含量与 NO 转化率的关系。由图可见,无氧条件下 NO 转化率不足 15%,然后随氧含量从 0 增大到 6%时 NO 转化率将增加到 85%左右,随后再继续增大氧含量,NO 转化率变化不大。NO 转化率在 2~4%之间有一个突升现象。从图中还可以看出,氨氮比为 0.8 的工况与 1 的工况相比,所反应出的规律基本是一致的,只是达到的最高转化率不同。



a—空速 12000 h⁻¹、NH₃/NO=1、

NO=1000ppm、T=300℃



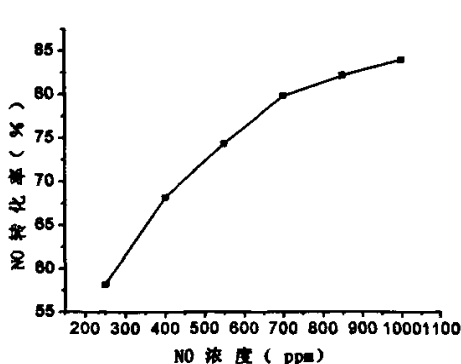
b—空速 12000 h⁻¹、NH₃/NO=0.8、

NO=1000ppm、T=300℃

3-17 氧含量对 NO 转化率的影响

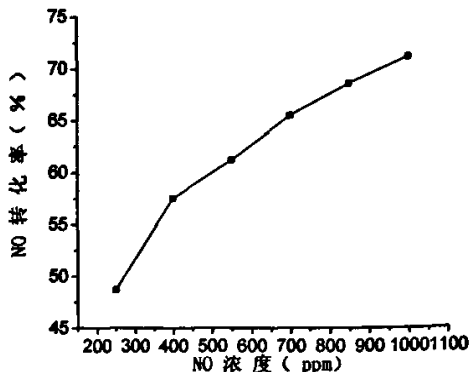
3.5.4 NO 初始浓度对催化剂反应性能的影响

图 3-18 给出了 NO 体积浓度与 NO 转化率的关系。本试验研究了 NO 进口浓度从 250ppm 到 1000ppm 的范围内变化时 NO 转化率的变化情况,可以看出 NO 转化率



a—空速 12000h⁻¹、NH₃/NO=1、

O₂=6%、T=300℃



b—空速 12000h⁻¹、NH₃/NO=0.8、

O₂=6%、T=300℃

图 3-18 NO 初始浓度对催化剂反应性能的影响

随 NO 进口浓度的增加而提高,但幅度逐渐减小。这是由于化学反应速率与 NO 的浓度遵从以下关系:

$$r_{\text{NO}} = k_p C_{\text{NO}} \quad (3-2)$$

r_{NO} —用 NO 浓度变化表示的化学反应速率。

k_p —反应速率常数。

C_{NO} —NO 摩尔浓度。

由于 k_p 为只与温度有关的常数,因此当温度一定,NO 浓度越大,反应就越快,NO 的转化率也越大。

3.6 整体型催化剂脱硝性能的试验研究

3.6.1 试验方法及装置

3.6.1.1 试验目的及方法

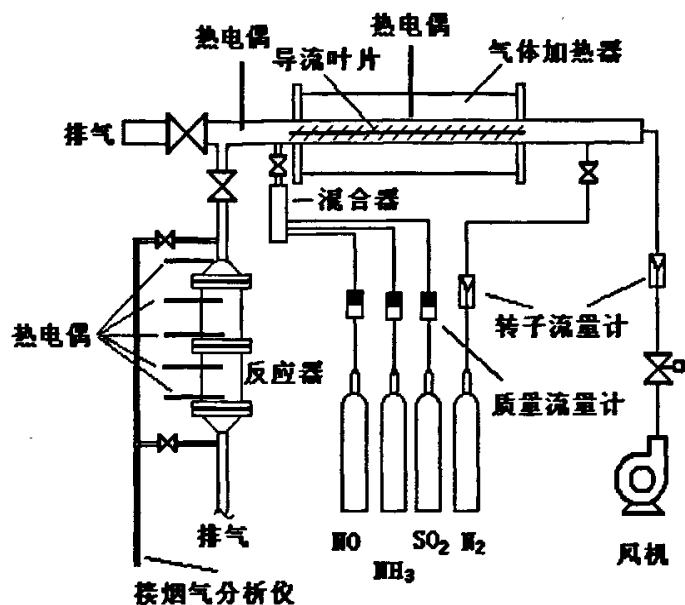
实际的 SCR 催化剂一般都采用由长方体模块组成的整体型结构,这与前述的颗粒状催化剂存在着很大差异。颗粒状催化剂可以通过控制催化剂粒度而减轻或消除内扩散对反应过程的影响,而整体型催化剂则无法避免内扩散过程带来的影响。因此在机理性试验台上得出的本征试验结果是不能用于实际生产过程的。本节采用 2.4 节的方法制备出的与实际 SCR 催化剂结构相似的整体型催化剂,在小型反应装置上进行了模拟试验,以考察扩散过程对催化剂脱硝性能的影响。

试验采用模拟烟气进行,所需 NO、NH₃、N₂ 等由钢瓶供气, O₂ 由空气提供。反应器内装入 3~6 块催化剂,每块尺寸为 100×100×50 (单位 mm)。反应气体通入加热器内混合并加热到设定温度后进入反应器,反应器内不同位置的温度由热点偶温度计测量,进出口设有烟气取样点连接烟气分析仪对气体进行分析。

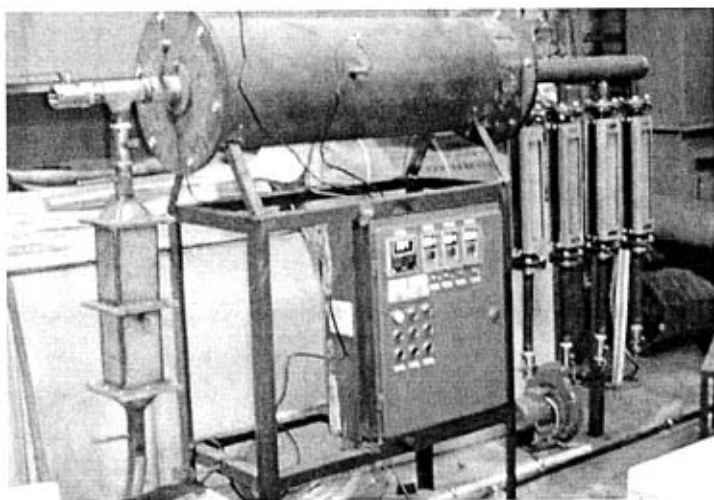
3.6.1.2 试验装置

试验装置为自制设备。由反应器、气体加热器、风机、气体混合器、排气管路和排气旁路等组成。配有温度测量和控制系统、流量测量和控制系统、烟气分析和检测装置。反应器由 104mm×104mm×200mm 的三段不锈钢容器连接而成,块状催化剂装入其中,在每两块催化剂之间的中心点处,设有热点偶用来测量反应器不同高度处气流中心的温度,反应器进出口处分别设有烟气取样口与烟气分析仪相连以便测量分析烟气成分,反应器外面加包 15cm 厚的硅酸铝保温层。加热器内芯为不锈钢管,内装

螺旋状绕流器，钢管外侧包覆硅碳管，两段功率为 5KW 的电阻丝均匀绕制在硅碳管外侧。见图 3-19。



a—整体型催化剂试验装置流程



b—试验台照片

图 3-19 整体型催化剂试验装置

3.6.2 外扩散过程对整体型催化剂脱硝性能的影响

本文在整体型催化剂反应装置上采用不同的质量流速对外扩散过程的影响进行

了试验研究, 试验方法与 3.1.2 节类似。试验过程保证空速值为 3000h^{-1} 不变, 催化剂装量为 0.0005 、 0.001 、 0.0015 、 0.002 、 0.0025 、 0.003m^3 , 对应的烟气流量为 1.5 、 3 、 4.5 、 6 、 7.5 、 $9\text{m}^3/\text{h}$, 平均反应温度为 400°C , $\text{NH}_3/\text{NO}=1$, O_2 含量为 8% , NO 初始浓度为 1000ppm 。结果见图 3-20。

从图中可以看出, 在试验所选的流量范围内, 对应不同的流量(反应气体质量流速不同) NO 转化率基本没有变化, 这说明外扩散过程在本试验条件范围内基本没有影响。这主要是在整体型催化剂中, 在一定的气体流速范围内, 内扩散过程是影响反应速率的主要因素, 是反应过程的速控步骤, 即反应过程的阻力绝大部分来自于内扩散过程, 而外扩散过程的阻力与内扩散过程相比完全可以忽略。这一结论与前人的研究结果是相符的。

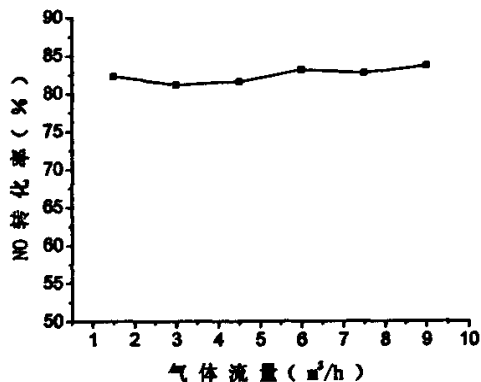


图 3-20 反应气体流量与 NO 转化率的关系

3.6.3 反应温度对整体型催化剂脱硝性能的影响

在机理性试验台中, 由于反应器直径及催化剂装量很小, 因此反应过程放出的热量可被气体迅速带走而使得体系近似于等温。但在本试验装置中, 由于反应器尺寸及反应放热量较大, 体系无法做到等温, 因此反应温度沿反应器高度方向是变化的。本试验采用平均温度作为定性温度来考察脱硝性能与温度的关系。图 3-21 给出了空速 3000h^{-1} 、 NO 浓度 1000ppm 、 O_2 含量 $>6\%$ 、 NH_3/NO 等于 1 条件下进口温度和转化率之间关系的试验结果。

曲线 1 是在机理性试验台上用粒状催化剂得出的无扩散影响时转化率与温度的关系, 曲线 2 为整体型催化剂上得出的有内扩散影响时转化率与温度的关系。可以看出, 由于扩散阻力的存在, 使得 NO 转化率有较大幅度的下降(空速不变)。从上节的试验结果可知, 扩散的影响主要是内扩散, 而催化剂涂层的厚度越大, 内扩散阻力也越大。有研究表明^[163,164], 催化剂涂层的厚度超过 $50\mu\text{m}$, 则更深处的催化剂的效果将变得较差。本催化剂平均厚度约 $50\mu\text{m}$, 因此,

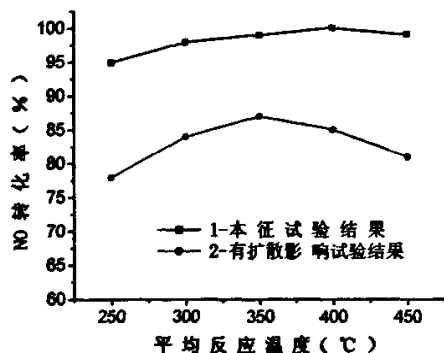


图 3-21 反应温度对 NO 转化率的影响

催化剂均有催化效果,这一点可以从后面的催化剂内浓度分布图(图 5-9)得到证实。

3.6.4 催化剂用量与 NO 转化率之间的关系

为了考察烟气流一定条件下,催化剂不同用量(空速值变化)与 NO 转化率的关系,本文在整体型催化剂反应装置中进行了相关试验。试验中反应气体平均温度为 400℃,氧浓度>6%, $\text{NH}_3/\text{NO}=1$,NO 初始浓度为 1000ppm,采用 6 块催化剂组合进行试验(每块催化剂体积为 0.0005m^3),气体流量保持 $5\text{m}^3/\text{h}$ 。在装入不同体积的催化剂情况下,分别测试反应器出口 NO 的转化率,试验数据绘于图 3-22。

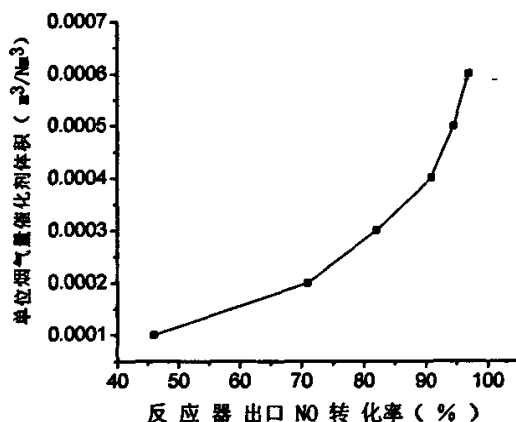


图 3-22 催化剂用量与 NO 转化率的关系

从图中可以看出,当要求的出口 NO 转化率升高时,所需催化剂体积按指数规律增加。

3.6.5 反应器内温度沿高度的变化试验

由于 NH_3 选择性还原 NO 的反应为放热反应,因此,理论上反应器出口气温要高于进口气温,这种现象是十分不利的,有可能造成催化剂的超温烧损,为此本节对反应器内温度的变化情况进行了试验研究,为方便起见,采用反应器相对高度 ζ 作为定性参数,相对高度 ζ 定义为反应器内某位置到进口的距离与反应器整体高度之比,文中出现的所有相对高度含义均与此相同。试验条件为:反应器进口混合气流量 $10\text{m}^3/\text{h}$,NO 进口浓度为 1000ppm (摩尔分率为 10^{-3}), $\text{NH}_3/\text{NO}=1$, O_2 含量>6%,反应器进口气体

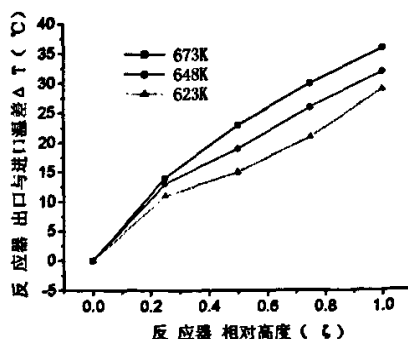


图 3-23 反应器内温度沿高度变化

温度分别为 623K、648K、673K，试验结果见图 3-23。可以看出，沿反应器内烟气流动方向，烟气温度是逐步升高的。

3.6.6 反应器内 NO 浓度沿高度的变化试验

反应器内 NO 浓度沿高度的分布也是 SCR 工艺中的一个重要指标，通过对反应器内关键组分浓度分布状况的研究，可以了解反应进行的程度，这对于合理设计反应器结构，调整反应器运行参数有很大的指导意义。本节在空速 3000h^{-1} ，NO 进口浓度为 1000ppm（摩尔分率为 10^{-3} ）， $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ ， O_2 含量 $>6\%$ ，不同进口温度的条件下，研究了反应器内 NO 浓度的分布规律（见图 3-24）。

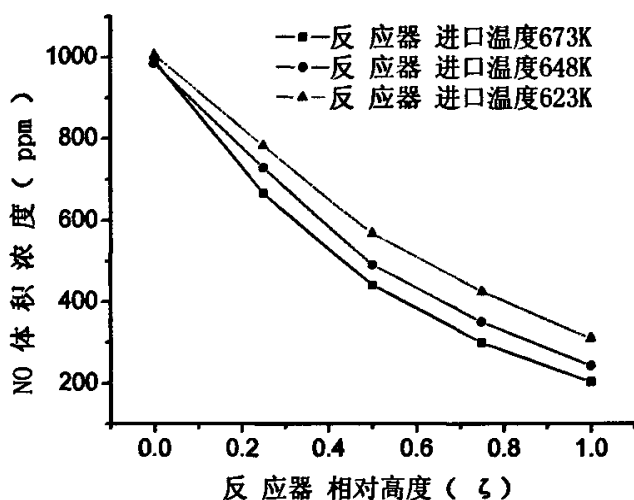


图 3-24 反应器高度方向 NO 浓度分布

可以看出，不同温度下，反应器内 NO 浓度沿反应器高度逐渐减小，但减小幅度不同。入口温度越高，则浓度减少越快，这是由于在所取的进口温度范围内，进口温度越高，越使得反应温度接近最佳活性温度范围，得到的 NO 转化率就越大，从而使得浓度降低幅度较大。

3.7 结论

本章利用机理性微反应器在消除了内外扩散影响的前提下对不同成分比例的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂进行了活性评价，结合第二章的表征结果，分析了催化剂中活性组分和助剂的含量变化对催化剂活性的影响；研究了 SO_2 、 H_2O 蒸汽对不同组分配比催化剂活性的影响，从而确定了最合适的催化剂成分配比，并以该配比的催化剂为研究对象，研究了温度、空速、氨氮比、NO 初始浓度、氧浓度等重要因素对催化剂活性的影响规律。在本征条件下，应用机

理性试验台完成了 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2=3:15:30:100$ 催化剂的动力学实验, 为后续的动力学分析提供了基础数据。在整体型催化剂反应装置上, 采用自制的整体型催化剂 (组分配比为 $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2=3:15:30:100$) 研究了扩散过程对催化剂脱硝性能的影响。得到的主要结论如下:

- (1) WO_3 的添加, 起到了两个作用, 一是使催化剂的温度窗口整体向高温区移动, 二是使催化剂温度窗口略有拓宽, 但 WO_3 的添加不能提高催化剂峰值活性。 MoO_3 的添加不会改变最高活性温度, 但却使温度窗口的范围扩大了许多, 另外 MoO_3 的添加还导致了催化剂活性的整体增加。
- (2) V_2O_5/TiO_2 催化剂的抗硫能力较弱, 添加 WO_3 后, 催化剂抗硫性能有所提高, 而 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的抗硫性能是三种催化剂中最好的。
- (3) 水蒸气的存在导致了催化剂活性的降低, 10% 的水蒸气量将使催化剂活性下降 10~20% 左右 (氨氮比不同, 下降幅度也不同)。
- (4) 本文通过试验得到的最合适钒系催化剂组分配比为: $V_2O_5:WO_3:MoO_3:TiO_2=3:15:30:100$ 。
- (5) 有很多外部因素会对催化剂的活性产生影响, 其中温度和空速是两个最重要的因素。本文所研制的催化剂起效温度约为 180°C , 最高活性点温度约为 370°C ($V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂) 在 500°C 以下均有较好的催化活性, 即“温度窗口”为 $180\sim 500^\circ\text{C}$ 。随空速值的增加, NO 转化率下降。此外, NH_3/NO 、NO 初始浓度、 O_2 浓度等因素对 NO 转化率也有较大影响。
- (6) 整体型催化剂的 SCR 反应过程中, 在一定的气体流速范围内, 内扩散过程是影响反应速率的主要因素, 是反应过程的速控步骤, 而外扩散过程的阻力与内扩散过程相比完全可以忽略。
- (7) 对于整体型催化剂 SCR 反应系统来说, 当要求的出口 NO 转化率升高时, 所需催化剂体积按指数规律增加。反应器内沿烟气流动方向, 烟气温度是逐步升高的。另外不同温度下, 反应器内 NO 浓度沿反应器高度逐渐减小, 但减小幅度不同。入口温度越高, 则浓度减少越快。

第四章 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂动力学分析

动力学研究的内容主要包括本征动力学研究和宏观动力学研究。催化剂本征动力学研究的目的是掌握催化剂在理论上可能达到的最大效能；宏观动力学则研究受到实际生产中不同因素影响和干扰后能起到的实际催化效果。本征动力学是研究化学反应本身的速率变化规律的，而化学反应本身的速率只与反应组分的温度、浓度以及催化剂的性质有关，而与反应器大小、型式无关。它是从化学反应的机理出发来进行研究的，只有对反应机理有一个明了的认识，才能够搞清化学反应本身速率的变化规律。本征速率方程的建立方法是：首先根据假定的化学反应机理得到化学反应速率的一般表达式，进行适当简化后，得到速率方程。通过对影响反应速率的各种因素的分析，拟定适当的试验条件，以消除温度和反应物浓度之外的其它因素的影响，就可以得到本征化学反应速率方程。反应速率方程中的动力学参数需通过试验加以确定。但是实际上的化学反应过程不可避免的存在着反应物、产物的传递和扩散，伴随着反应热的吸收或放出。而这些因素与反应器的大小、型式密切相关并且同时影响着反应物系的温度和浓度。也就是说，实际的反应过程有很多因素对本征速率方程的结果构成影响，特别是催化剂的微孔特性对反应过程有着很大影响。因此，宏观动力学的主要任务就是找出这些因素的影响规律，对本征的结果进行合理的修正，从而得出符合生产实际的反应速率表达方式。有关动力学方面的研究国内外有许多文献报道^[45,47,165-168]。这些研究大部分采用 Eley-Rideal 机理的假设得到反应过程的各步基元反应来推导动力学方程，采用理论和试验结合的方法求取动力学参数。绝大部分研究结果认为：氨选择性催化还原 NO 的反应在一定温度范围内为一级不可逆放热反应，各种钒基催化剂的反应本征活化能大约在 45000~70000 J/mol 之间。本章采用动力学的常规研究方法，对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应进行动力学的分析和研究。重点研究了催化剂微孔特性对反应过程的影响，并采用内扩散有效因子表示了该影响的程度。

4.1 化学反应机理

对钛基钒系催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应机理，前人做过大量研究。本文在第一章中已作过介绍，目前的研究尚无法证明两种观点中哪一个更接近真实的反应机理，但化学反应速率方程的建立可以采用任意一个假定的机理，因为化学反应速率方程是适应性极强的多参数模型，方程中的各种常数成为可调参数，通过调整这些参数，总可以得到足够精度的速率方程来很好的关联实验数据，但是试验得到的动力学数据能够与假定机理得到的速率方程很好的吻合，并不能说明机理就是正确的，而只能说明该假定机理是可能的反应机理。换句话说：动力学实验数据与假定机理得到的速率方程相符合，只是证明机理正确的必要条件。

本文采用Murakami^[169]等提出的机理进行动力学的分析。该机理认为氨以极快的速度吸附在催化剂表面的Bronsted酸性中心上, 然后按照Eley-Rideal机理与气相中的NO进行反应。

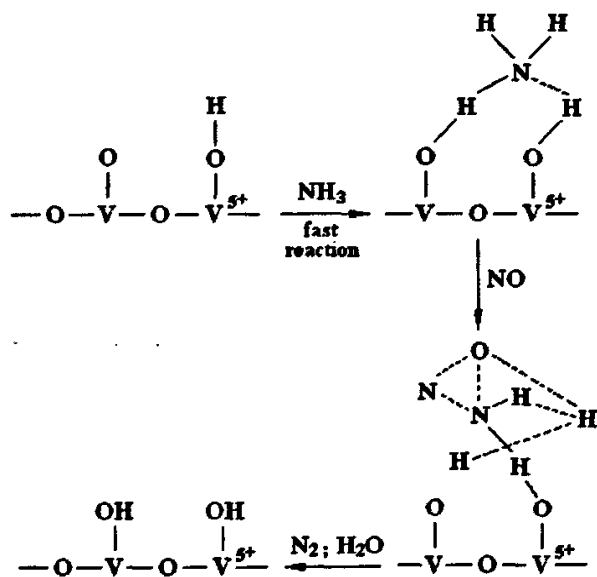


图 4-1 Murakami 提出的机理模型

4.2 本征动力学试验

本征动力学实验是在 3.2.1 节所述的微型固定床积分反应器上进行的, 试验进行过程中消除了内、外扩散的影响, 为了使反应过程中体系内的温度保持恒定, 催化剂的装载量采用了 0.2ml, 这样体系中的放热量可以被反应气体迅速带走, 从而保证体系中的温度变化十分微小。试验过程中的反应气体采用钢瓶供应, NO 浓度 1000ppm、 O_2 含量 8%、 NH_3/NO 等于 1.2, 在该条件下测试不同空速下的转化率与温度的关系。得到的结果绘于图 4-2。

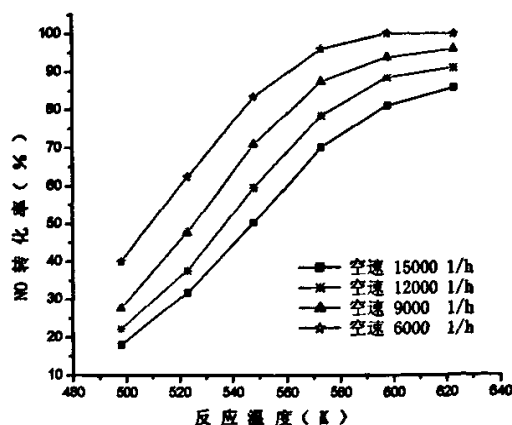


图 4-2 空速值对 NO 转化率的影响

本文通过动力学试验研究了空速值分别为 6000、9000、12000、15000 h^{-1} 时, NO 转化率与温度的关系, 从图 4-2 可以看出, 随空速值增大, 即接触时间缩短, 不同温度下的 NO 转化率皆降低, 根据此图可以进行动力学参数的求解。

4.3 本征速率方程

本征速率方程是在本征动力学试验基础上得到的。根据前述的机理假定, $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应按照 Eley-Rideal 机理进行, 这种机理是表面反应为速控步骤的机理, 它是以一个吸附着的反应物分子与另一个未被吸附的气相分子进行表面反应为控制步骤的一级不可逆反应。

反应方程式为:



该反应的速率一般形式可以写成

$$r_{NO} = k_p C_{NO}^a C_{NH_3}^b C_{O_2}^c C_{H_2O}^d \quad (4-2)$$

Inamata^[169]研究了钛基钒系催化剂上的反应, 得出了以下结论: 当在富氧、 $NH_3/NO > 1$ 的条件下, 则上式可简化为:

$$r_{NO} = k_p C_{NO} \quad (4-3)$$

即:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -k_p C_{NO} \quad (4-4)$$

该式经过转换可得:

$$-\ln(1-X) = k_p \tau \quad (4-5)$$

根据动力学试验结果图 4-2 中的不同空速值, 计算出气相物质与催化剂表面的接触时间分别为: 0.6s、0.4s、0.3s、0.24s。

以 τ 为横坐标, $\ln(1-X)$ 为纵坐标画图 4-3, 可见试验数据符合方程 (4-5), 满足直线关系。再取 225℃、250℃、275℃、300℃时 (转化率没有达到 100% 的曲线) 曲线的斜率 k_i ($t=225^\circ\text{C}$ 、250℃、275℃、300℃), 以 $\ln(k_i)$ 为纵坐标, T^{-1} 为横坐标作图 4-4, 可以看出曲线基本为一直线, 说明反应

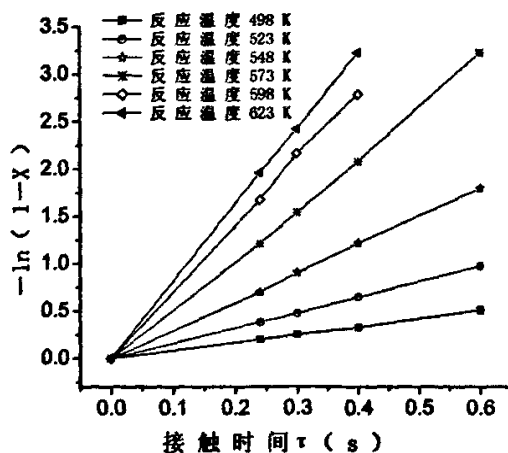


图 4-3 动力学分析曲线 1 (速度常数确定)

为动力学控制，无扩散、传质的影响。

根据阿累尼乌斯定律，反应速度常数：

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4-6)$$

两边取对数得：

$$\ln(k_i) = \ln(A_0) - \frac{E}{RT} \quad (4-7)$$

由此计算出反应活化能为 58166J/mol，指前因子为 1035081 1/s。

将动力学参数代入 (4-3) 式，得到动力学方程：

$$r_{\text{NO}} = 1.035 \times 10^6 e^{-\frac{6996}{T}} C_{\text{NO}} \quad (4-8)$$

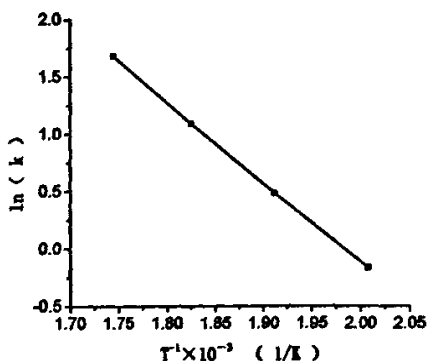


图 4-4 动力学分析曲线 2

4.4 宏观动力学研究方法^[170]

在催化剂表面进行的化学反应属于气固多相反应，在这类反应体系中，化学反应的实现必须以反应物和催化剂表面之间的相互接触为前提。因此气—固之间的多相反应过程至少应包括以下步骤：

(1) 气相反应物由气相主体扩散并穿过固态试样表面的边界层到达外表面，即气相反应物的外传质步骤；

(2) 反应物扩散到催化剂颗粒的内部孔隙中，即内扩散步骤；

(3) 反应物在催化剂表面经过吸附生成活性中间产物等一系列转化，生成产物，再经新相晶核的形成与长大、反应产物脱附等转变过程，实现界面(或局部)化学反应步骤；

(4) 气体产物扩散到催化剂外表面；

(5) 气体产物穿过边界层进入气相主体。

其中步骤 (1) 和 (5) 属于外扩散过程，(2) 和 (4) 属于内扩散过程，(3) 为化学反应过程。以上三个过程为串联过程，因此，在不同的条件下，均有可能成为速率控制步骤。

外扩散步骤取决于系统内的流体动力学条件，可以通过改变流场结构、流速大小、催化剂几何形状及反应器尺寸进行控制。一般在现在的化工生产和电站 SCR 反应过程中，都可以将外扩散的影响完全消除。

内扩散步骤取决于催化剂内的孔结构、催化剂厚度、颗粒密度等因素，是影响反

应速率的主要步骤。

化学反应步骤的速率已经由本征动力学研究确定，因此实际的宏观动力学问题，主要就是确定内外扩散过程对本征速率产生了多大的影响（主要是内扩散的影响），而这一影响的大小，往往用催化剂的有效因子来表示。

催化剂有效因子包括外扩散有效因子 η_x 和内扩散有效因子 η ，它们的定义如下：

$$\text{外扩散有效因子 } \eta_x = \frac{\text{外扩散有影响时颗粒外表面处的反应速率}}{\text{外扩散无影响时颗粒外表面处的反应速率}}$$

$$\text{内扩散有效因子 } \eta = \frac{\text{内扩散对过程有影响时的反应速率}}{\text{内扩散对过程无影响时的反应速率}}$$

而催化剂的总有效因子 η_0 定义为：

$$\eta_0 = \frac{\text{内外扩散都有影响时的反应速率}}{\text{无扩散影响时的反应速率}}$$

因此宏观动力学方程就可以通过本征动力学方程乘以催化剂有效因子 η_0 而得到。

4.5 宏观速率方程的建立^[170-172]

4.5.1 流体与催化剂外表面间的浓度差与温度差

多相催化反应的第一步是反应物向催化剂颗粒外表面的扩散传递，该步骤的速率为：

$$N_{NO} = k_G a_m (C_{NO_g} - C_{NO_s}) \quad (4-9)$$

而伴随传质过程的同时，催化剂外表面向流体的传热速率为：

$$q = h_s a_m (T_s - T_G) \quad (4-10)$$

当反应过程达到定态时，传热量应等于反应放热量：

$$q = (-R_{NO})(-\Delta H_r) \quad (4-11)$$

传质 j 因子和传热 j 因子的定义为：

$$j_D = \frac{k_G \rho}{G} (S_C)^{\frac{2}{3}} \quad (4-12)$$

$$j_H = \frac{h_s}{GC_p} (\text{Pr})^{\frac{2}{3}} \quad (4-13)$$

而 j_D 和 j_H 均为雷诺数的函数，函数形式与床层结构有关。对于固定床：

$$\varepsilon j_D = \frac{0.357}{\text{Re}^{0.359}} \quad (4-14)$$

$$\varepsilon j_H = \frac{0.395}{\text{Re}^{0.36}} \quad (4-15)$$

根据传热与传质类比原则，对于固定床：

$$j_D = j_H \quad (4-16)$$

由 (4-9) ~ (4-11) 可得：

$$k_G a_m (C_{\text{NO}_G} - C_{\text{NO}_s}) (-\Delta H_r) = h_s a_m (T_s - T_G)$$

将 (4-12) 和 (4-13) 代入并整理得：

$$T_s - T_G = (C_{\text{NO}_G} - C_{\text{NO}_s}) \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} \left(\frac{\text{Pr}}{S_c} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{j_D}{j_H} \right) \quad (4-17)$$

对本试验气体而言， $\frac{\text{Pr}}{S_c} \approx 1$ ，于是，(4-17) 式可简化为：

$$T_s - T_G = (C_{\text{NO}_G} - C_{\text{NO}_s}) \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} \quad (4-18)$$

此式即为催化剂外表面与流体主体的温度差和浓度差的关系，基本是线性关系。由该式可知，只有当浓度差很大时，催化剂表面与流体主体才会有较大的温差，而在消除了外扩散影响后，催化剂表面与流体主体的浓度差会很小，因此，可以认为催化剂表面的温度与流体主体的温度大致相等。这一结论对于讨论催化剂内浓度分布时非常有用。

4.5.2 催化剂外扩散有效因子

为了确定外扩散对反应的影响，不考虑内扩散影响和相间传热。则外扩散无影响时的反应速率为 $k_w C_{\text{NO}_G}$ ，而外扩散有影响时反应速率为 $k_w C_{\text{NO}_s}$ ，则：

$$\eta_x = \frac{k_w C_{\text{NO}_s}}{k_w C_{\text{NO}_G}} = \frac{C_{\text{NO}_s}}{C_{\text{NO}_G}} \quad (4-19)$$

对于定态过程,

$$k_G a_m (C_{NO_G} - C_{NO_s}) = k_w C_{NO_s} \quad (4-20)$$

解上式得:

$$C_{NO_s} = \frac{C_{NO_G}}{1 + Da} \quad (4-21)$$

将 (4-21) 代入 (4-19) 得一级不可逆反应外扩散有效因子

$$\eta_s = \frac{1}{1 + Da} \quad (4-22)$$

其中 $Da = \frac{k_w}{k_G a_m}$ 称为丹克莱尔数, 是化学反应速率与外

扩散速率之比。

4.5.3 多孔催化剂内反应组分的浓度分布

由于小型反应器和工业反应器内的催化剂都是正方体孔道的蜂窝式结构, 催化剂是薄片型, 因此, 取如图 4-5 所示的薄片催化剂作为研究对象。在其上进行一级不可逆反应, 设该催化剂颗粒是等温的, 孔隙结构均匀, 各向同性。其上取厚度 dZ 的微元, 对此微元作反应物 NO 的物料衡算:

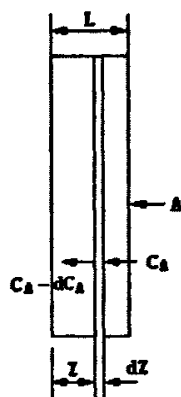


图 4-5 薄片催化剂

$$aD_e \left(\frac{dC_{NO}}{dZ} \right)_{Z+dZ} - aD_e \left(\frac{dC_{NO}}{dZ} \right)_Z = k_p a C_{NO} dZ \quad (4-23)$$

而 $\left(\frac{dC_{NO}}{dZ} \right)_{Z+dZ} = \left(\frac{dC_{NO}}{dZ} \right)_Z + \frac{d}{dZ} \left(\frac{dC_{NO}}{dZ} \right) dZ$, 代入 (4-23) 式化简后可得:

$$\frac{d^2 C_{NO}}{dZ^2} = \frac{k_p}{D_e} C_{NO} \quad (4-24)$$

这就是薄片催化剂上进行一级不可逆反应时的反应扩散方程, 其边界条件为:

$$\begin{aligned} Z=L, \quad C_{NO} &= C_{NO_s} \\ Z=0, \quad dC_{NO}/dZ &= 0 \end{aligned} \quad (4-25)$$

联立 (4-24) 和 (4-25) 求解, 得:

$$\frac{C_{NO}}{C_{NO_s}} = \frac{\text{ch}(\phi Z/L)}{\text{ch}\phi} \quad (4-26)$$

这就是薄片催化剂内反应物 NO 的浓度分布方程, 其中 $\phi = L \sqrt{\frac{k_p}{D_s}}$ 。

4.5.4 催化剂微孔特性对反应速率的影响——内扩散有效因子

催化剂的微孔特性对反应速率有很大的影响, 这种影响体现在微孔特性对内扩散过程的影响。影响的大小一般通过内扩散有效因子来体现。由于内扩散的存在, 催化剂颗粒内的浓度分布不均匀, 因此此时的化学反应速率应以平均反应速率计算:

$$\bar{r} = \frac{1}{L} \int_0^L k_p C_{NO} dz \quad (4-27)$$

将 (4-26) 代入 (4-27) 可得:

$$\bar{r} = \frac{k_p C_{NO_s}}{L \cosh \phi} \int_0^L \cosh\left(\frac{\phi z}{L}\right) dz = \frac{k_p C_{NO_s} \tanh \phi}{\phi} \quad (4-28)$$

而内扩散无影响时的反应速率为:

$$r = k_p C_{NO_s} \quad (4-29)$$

将 (4-28) 和 (4-29) 代入催化剂内扩散有效因子的定义式, 化简后得:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (4-30)$$

这就是薄片催化剂上进行一级不可逆反应的内扩散有效因子计算式。式中的 ϕ 为梯尔模数, 其计算式为:

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_p}{D_s}} = L \sqrt{\frac{k_p \tau_m}{V_s \rho_p D_k}} \quad (4-31)$$

$$D_k = 9.7 \times 10^3 r_s \sqrt{T/M} \quad (4-32)$$

$$De = \frac{9.7 \times 10^3 r_s \sqrt{T/M}}{\tau_m} V_s \rho_p \quad (4-33)$$

4.5.5 催化剂总有效因子及宏观动力学方程

当内外扩散都有影响时, 对一级反应可以有如下关系成立:

$$(-R_{NO}) = k_G a_m (C_{NO_g} - C_{NO_s})$$

$$\begin{aligned}
 &= \eta k_w C_{NO_2} \\
 &= \eta_0 k_w C_{NO_0}
 \end{aligned}
 \quad (4-34)$$

由以上各式，可以导出：

$$\eta_0 = \frac{\eta}{1 + \eta Da} \quad (4-35)$$

将丹克莱尔数的定义 $Da = \frac{k_w}{k_G a_m}$ 和薄片催化剂的内扩散有效因子计算式 $\eta = \frac{th\phi}{\phi}$

代入 (4-35) 再进行整理后得：

$$\eta_0 = \frac{th\phi}{\phi(1 + \frac{\phi th\phi}{Bi_m})} \quad (4-36)$$

其中 $Bi_m = \frac{k_G L}{D_e}$ ，称为传质的拜俄特数，它表示内外扩散阻力的相对大小。

故可得宏观反应动力学方程为：

$$\mathfrak{R} = \eta_0 k_p C_{NO} \quad (4-37)$$

在应用宏观速率方程时，首先通过试验求得本征动力学方程，然后根据反应器内流体力学特性，计算出雷诺数，求出传质系数 k_G ，进而求出外扩散有效因子，再结合 BET 表征结果，根据催化剂结构特性计算出内扩散有效因子，从而得到催化剂总有效因子 η_0 ，将 η_0 代入 (4-37)，即可得到宏观速率方程。

以下内容将对 (4-37) 式进行具体求解。

(1) 拜俄特数的计算：

$$Re = d_p G / \mu = 5.64$$

$$\varepsilon j_D = 0.357 / Re^{0.359} = 0.192,$$

$$\varepsilon = b^2 / (b+t)^2 = 0.425 \quad \text{故: } j_D = 0.451$$

反应器内 NO 在空气中的扩散系数 D:

$$D = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1.75} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{P \left[(\sum V)_1^{\frac{1}{3}} + (\sum V)_2^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (4-38)$$

$$= 2.06 \text{ cm}^2/\text{s} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Sc = \mu / \rho D = 0.306$$

$$k_G = \frac{j_D G}{\rho (S_c)^{\frac{1}{3}}} = 0.168 \text{ m/s}$$

催化剂中 NO 的有效扩散系数:

$$D_e = \frac{V_g \rho_p D_k}{\tau_m} = \frac{0.02031 \times 1.635 \times 2.21 \times 10^{-3} \sqrt{T}}{5} = 1.47 \times 10^{-5} \sqrt{T} \text{ cm}^2/\text{s}$$

将 k_G 、 D_e 及 L 代入拜俄特数计算式得:

$$Bi_m = \frac{k_G L}{D_e} = 5725 T^{-\frac{1}{2}}$$

由于本文研究的催化反应温度 $250^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$, 代入梯尔模数 ϕ 的计算公式 (4-39),

可知, $0.345 < \phi < 2.03$, 因此 $0.000459 < \frac{\phi \text{th}\phi}{Bi_m} < 0.0092$, 故外扩散影响可忽略, 于是:

$$\eta_0 = \frac{\text{th}\phi}{\phi(1 + \frac{\phi \text{th}\phi}{Bi_m})} = \frac{\text{th}\phi}{\phi}$$

由于本文是在 400°C , 进口流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 条件下计算的拜俄特数, 而在试验过程中的所有工况的进口流量都远大于 $1 \text{ m}^3/\text{h}$, 因此, 可认为外扩散在试验过程中始终无影响。

(2) 梯尔模数的计算

根据 (4-31) 式, 将已知条件代入, 可得:

$$\phi = 1327 T^{\frac{1}{4}} e^{\frac{3498}{T}} \quad (4-39)$$

(3) 内扩散有效因子计算:

将梯尔模数值代入 (4-30) 得:

$$\eta = \frac{\text{th}(1327 T^{\frac{1}{4}} e^{\frac{3498}{T}})}{1327 T^{\frac{1}{4}} e^{\frac{3498}{T}}} \quad (4-40)$$

计算中所用参数的数据来源及计算法列于表 4-1

表 4-1 计算参数汇总

参数名称	符号	来源	单位	计算公式或数值
速率常数	k_p	本征试验	1/s	公式 4-8
催化剂厚度	L	根据催化剂负载量和密度计算	m	5×10^{-6}
曲节因子	τ_p	参考文献取值试算	—	5
比孔容积	V_p	BET 表征结果	cm^3/g	0.02031
催化剂颗粒密度	ρ_p	汞置换试验实测	g/cm^3	1.635
努森扩散系数	D_k	计算	cm^2/s	$2.21 \times 10^{-11} T^{1.5}$
催化剂平均孔径	$2r_p$	BET 表征结果	m	250.3×10^{-10}
单通道特征尺寸	d_p	按催化剂单通道尺寸计算	m	2.1×10^{-3}
气体动力粘度	μ	按空气 400℃ 查表	kg/m·s	3.3×10^{-4}
反应器空截面积	S	反应器尺寸	m^2	0.01
流体质量速度	G_0	按空气进口流量 $1m^3/h$ 计算	$kg/m^2 \cdot s$	0.0888
催化剂单通道边长	b	催化剂尺寸	m	2.1×10^{-3}
催化剂单通道壁厚	t	催化剂尺寸	m	1.224×10^{-3}
床层空隙率	ε	按公式 $\varepsilon = b^2 / (b+t)^2$ 计算		0.425
NO 扩散体积	ΣV_1	按文献[162]计算		11.17
空气扩散体积	ΣV_2	按文献[162]计算		20.1
NO 扩散系数	D	按 5-38 计算	m^2/s	2.06×10^{-4}
空气密度	ρ	按 400℃ 查表	m^3/kg	0.524

附：催化剂厚度计算：

$$\text{单位体积催化剂表面积 } S_c = 4(\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon)/t = 811 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\text{每块催化剂体积 } V = 0.1 \times 0.1 \times 0.05 = 0.0005 \text{ m}^3$$

$$\text{每块催化剂面积 } S = S_c V = 0.406 \text{ m}^2$$

每块催化剂负载的催化剂重量 33.2g，所占体积 V_r 为重量除以颗粒密度，即 = $33.2/1.635 = 20.03 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ，由此得催化剂厚度为 $L = V_r/S = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$

将求出的催化剂有效因子、速率常数等代入 (4-37)，即可得出宏观速率的具体表达式：

$$R = \eta_0 k_p C_{NO} = 780 T^4 e^{\frac{1}{T} - \frac{3498}{T}} \text{th}(1327 T^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{T} - \frac{3498}{T}}) C_{NO} \quad (4-41)$$

该式即为采用本文的实验室反应装置，在 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 整体型催化剂上

采用 NH_3 为还原剂进行 NO 脱除反应的宏观速率方程, 这是进行理论模拟研究的基础。

4.6 结论

在第三章本征动力学试验的基础上, 应用 Eley-Rideal 机理, 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应进行了动力学分析, 确定了相关动力学参数, 得到了本征动力学方程; 结合 BET 表征结果, 对催化剂内外扩散有效因子进行了求解, 得到了宏观动力学方程。得到的主要结论如下:

- (1) 在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应符合 Eley-Rideal 机理, 根据试验结果计算出反应活化能为 58166J/mol , 指前因子为 1035081 s^{-1} 。
- (2) 通过对薄片催化剂上反应气体的扩散研究, 得到了催化剂内反应物 NO 的浓度分布方程, 根据该方程, 可以对催化剂内部不同厚度处的扩散情况加以了解。
- (3) 得出了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂内外扩散有效因子的计算公式。内扩散有效因子仅为反应温度的函数, 外扩散有效因子也是温度的函数, 但其与流体质量速度有关, 对应不同的质量速度, 将得到不同的外扩散有效因子。
- (4) 本文在消除外扩散后即可得出 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂宏观反应速率方程的具体表达式:

$$R = \eta_0 k_p C_{\text{NO}} = 780 T^4 e^{\frac{1}{T} - \frac{3498}{T}} \text{th} \left(1327 T^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{T} - \frac{3498}{T}} \right) C_{\text{NO}}$$

该方程是 SCR 反应器所有数学模型的基础。

本章符号说明:

r_{NO} — 以 NO 转化量计算的反应速率 $\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$

k_p — 按催化剂颗粒体积计算的速率常数, $1/\text{s}$

C_{NO} 、 C_{NH_3} 、 C_{O_2} 、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — 分别为 NO、 NH_3 、 O_2 、 H_2O 的摩尔浓度, mol/m^3

α 、 β 、 γ 、 δ — 分别为 NO、 NH_3 、 O_2 、 H_2O 的反应级数

τ — 接触时间, s

X —NO 转化率, %

E —NO 分子反应活化能, J/mol

R —气体常数, J/mol·K

k_G —传质系数, m/s

a_m —扩散面积 m^2

T_s —催化剂外表面温度, K

T_G —气流主体温度, K

ΔH_r —反应热, kJ/kg·K

j_D —传质 j 因子

j_H —传热 j 因子

S_c —施密特数, $S_c = \mu / \rho D$, 其中 μ 为混合气体粘度、 ρ 为混合气体密度、 D 为混合气体扩散系数。

Pr —普朗特数, $Pr = C_p \mu / \lambda_f$, 其中 C_p 为气体定压比热、 λ_f 为流体的导热系数。

Da —丹克莱尔数

D_e —催化剂有效扩散系数, m^2/s

D_k —气体在孔内的努森扩散系数, m^2/s

D —气体扩散系数, m^2/s

C_{NO_0} —气相中 NO 浓度, mol/m^3

C_{NO_s} —催化剂外表面处 NO 浓度, mol/m^3

L —催化剂厚度, m

ϕ —梯尔模数。

τ_m —曲折因子, 考虑孔口扩散的修正系数

V_g —催化剂比孔容积, m^3/kg

ρ_p —催化剂颗粒密度 (表观密度) kg/m^3

\mathfrak{R} —NO 的转化速率, $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$

C_{NO}^0 —NO 初始摩尔浓度, mol/m^3

Bi_m —催化剂的拜俄特数。表示内外扩散速率的相对大小

k_G —流体的传质系数, m/s

ε —床层空隙率

Re —流体在单通道内的雷诺数

d_p —单通道特征尺寸

μ —流体动力粘度,

b —单通道截面边长, m

t —通道壁厚, m

第五章 SCR 反应过程的模拟研究

一种新催化剂从配方研究筛选到工业规模生产,要经过多次放大试验。放大方法基本采用数学模型法。国外有很多学者对反应器内装填整体式催化剂进行了数学模拟研究^[173-175],这些研究大都是针对单通道并基于绝热条件下按照 Eley-Rideal 机理模型进行的,而且所建立的相关数学模型基本上都是一维的,即认为单通道内沿径向不存在温度和浓度梯度(通道内的流动为活塞流)。这对于实际反应器来说,是合理的。因为在实际反应器中,外扩散对催化反应的影响远小于内扩散对催化反应的影响,因此外扩散的影响都是忽略的。本文在第五章动力学研究的基础上,以自制的实验室催化反应器为研究目标基于自行研制的整体式 $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂上进行的 NH_3 选择性还原 NO 的反应,建立了反应器内温度分布模型、浓度分布模型、反应体积的计算模型以及催化剂内部 NO 浓度的分布模型。应用所建模型,对反应器内的物理化学过程进行了定量的分析并通过试验检验了模型的计算结果。结论表明:模型计算值与试验结果能够很好的吻合。这充分说明了用一维模型处理 SCR 反应过程具有良好的准确性。

5.1 数学模型的建立^[171,172,176]

蜂窝状整体型催化剂内部有相当多的正方形栅格作为气体通道,假设每一通道完全相同、单通道横截面积为 S_i (只是用来计算催化剂体积的假想面积,而不是气体的通流面积,见图 5-1),反应器总横截面积为 S ,则通道数 n 为 S/S_i 。

以单个气体通道为研究对象,并作如下假定:

- 1、气体在通道内的流动满足活塞流条件。
- 2、气相主体沿径向温度与浓度无梯度。
- 3、传热与传质阻力集中于催化剂表面。
- 4、忽略气固两相之间的热传导和管道内的辐射换热。
- 5、反应器内为绝热过程。

5.1.1 反应器内温度、浓度分布的模拟

根据前面所做的假设,反应器内温度和浓度沿径向不存在梯度,而只沿反应器长度方向变化。即温度、浓度的变化应该是反应器长度方向位置变量的函数。而作为反应物系中

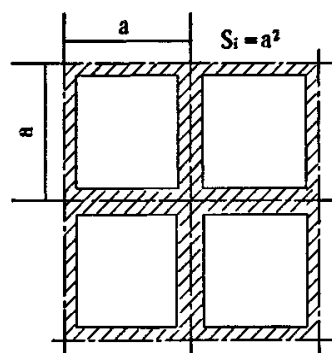


图 5-1 通道示意图

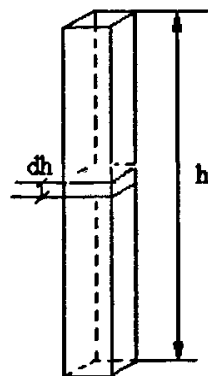


图 5-2 微元体

最关键的组分 NO 的转化率也随位置变化而变化。因此,可以将温度和浓度变为转化率的函数,这样,就使得计算得到简化,因为出口处转化率容易测出。为此,在反应器单通道截面上,取高度为 dh 的微元(图 5-2),对此微元应用质量和能量平衡定律可得到以下方程:

$$\frac{Gw_{\text{NO}}^0}{M_{\text{NO}}} \times \frac{dx_{\text{NO}}}{dh} = \eta_0(-r_{\text{NO}}) \quad (5-1)$$

$$Gc_p \times \frac{dT}{dh} = \eta_0(-r_{\text{NO}})(-\Delta H_r) \quad (5-2)$$

$$h = 0, T = T_0, X_{\text{NO}} = 0 \quad (5-3)$$

(5-1) 与 (5-2) 两式相除得:

$$\frac{dT}{dx_{\text{NO}}} = \frac{w_{\text{NO}}^0(-\Delta H_r)}{M_{\text{NO}}c_p} \quad (5-4)$$

该式就是用微分形式表示的温度与转化率的方程。式中的 c_p 为混合气体的定压比热容,它是温度的函数。对于 SCR 反应器内的温度范围,气体的定压比热容变化不大,因此,大部分情况可用平均定压比热容代替,即将其看成常数。积分 (5-4) 式得:

$$T - T_0 = \lambda(x_{\text{NO}} - x_{\text{NO}}^0) \quad (5-5)$$

其中 $\lambda = \frac{w_{\text{NO}}^0(-\Delta H_r)}{M_{\text{NO}}\bar{c}_p}$ 而式中的 ΔH_r 为反应热,可以通过化学反应方程式求

出,因此 λ 可以求出,代入 (5-5) 即可求给定转化率下的温度。

根据转化率的定义,可以直接得到 NO 浓度与转化率的关系:

$$C_{\text{NO}} = C_{\text{NO}}^0(1 - x_{\text{NO}}) \frac{273}{T} \quad (5-6)$$

式 (5-5) 可以写成:

$$x_{\text{NO}} = \frac{T - T_0}{\lambda} \quad (5-7)$$

代入 (5-6) 得:

$$C_{\text{NO}} = \frac{273C_{\text{NO}}^0}{T} \left(1 - \frac{T - T_0}{\lambda}\right) \quad (5-8)$$

由 (5-2) 可得:

$$dh = \frac{G\bar{C}_{pT}dT}{\eta_0(-r_{NO})(-\Delta H_r)} \quad (5-9)$$

积分该式并将 (5-8) 代入整理得:

$$h = \int_{T_0}^T \frac{G\bar{C}_{pT} TdT}{273C_{NO}^0\eta_0k_p(-\Delta H_r)(1-\frac{T-T_0}{\lambda})} \quad (5-10)$$

此式即为温度沿反应器高度的分布方程, 式中的 η_0 用 (4-40) 计算, k_p 为本征速率常数, 可按 (4-8) 计算, ΔH_r 可根据化学反应方程式 (4-1) 计算得出。其它参数在进口气体流量、NO 摩尔分率和初始温度 T_0 确定后均可计算得出, 然后取不同的温度值即可用辛普森积分法计算 h 而得到 h 和 T 的关系。在得出温度沿反应器高度的分布规律后, 根据 (5-8) 可以得出浓度沿反应器高度的分布规律。

5.1.2 反应体积 (催化剂体积) 计算的数学模型

反应体积即催化剂体积是指反应器内催化剂所占的空间体积, 包括催化剂内部的气体通道所占的体积。它是化学反应工程中需要解决的一个十分重要的问题, 对于一定的生产过程, 只有知道了反应体积, 才能根据催化剂的结构参数得出催化剂的用量, 进行催化剂的外形设计, 从而才能进行反应器的设计。

对 (5-1) 式积分, 可得:

$$h_r = \frac{Gw_{NO}^0}{M_{NO}} \int_{X_{NO}^0}^{X_{NO}^1} \frac{dX_{NO}}{\eta_0(X_{NO}, T)[-r_{NO}(X_{NO}, T)]} \quad (5-11)$$

(5-11) 式两端同乘以反应器单通道横截面积, 即可得单通道催化剂体积:

$$V_r = F_{NO}^0 \int_{X_{NO}^0}^{X_{NO}^1} \frac{dX_{NO}}{\eta_0(X_{NO}, T)[-r_{NO}(X_{NO}, T)]} \quad (5-12)$$

反应器内催化剂总体积为:

$$V = nV_r \quad (5-13)$$

5.2 模型求解

为了检验模型的可靠性以及对反应器内部工况进行定量分析, 本节在给定初始条件和边界条件的情况下对模型进行了具体求解。反应器有关数据及试验条件列于表 5-1:

表 5-1 计算数据汇总表

参数	符号	单位	数据来源	公式或结果
进口气温	T_0	℃	给定工况	400

气体流量	D_0	m^3/s	给定工况	10
NO 摩尔分率	y_{no}^0	%	给定工况	0.1
反应热	ΔH_r	kJ/kmol	根据化学方程式计算	1627468
气体平均定压比热	$C_{p, \text{m}}$	$\text{kJ}/\text{kmol} \cdot \text{K}$	取 250~450℃ 平均值查表	29.7
反应器进口空截面积	S	m^2	根据催化剂几何尺寸计算	0.01
进口气体质量速度	G	$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	根据 D_0 、 S 、 ρ 、 T_0 计算	0.888
气体密度	ρ	kg/m^3	按 400℃ 查表	0.524
NO 进口摩尔浓度	C_{no}^0	mol/m^3	按公式 $y_{\text{no}}^0 P / RT_0$ 计算	0.01783
催化剂通道数	n	个	根据催化剂几何尺寸计算	961

温度沿反应器高度的分布方程:

将 η_0 、 r_{no} 和各已知条件代入 (5-10), 得:

$$h = 3.62 \times 10^{-9} \int_{673}^T \frac{T^{3/4} e^{\frac{3498}{T}} dT}{\left(1 - \frac{T - 673}{54.8}\right) \text{th}(1327T^{-0.25} e^{-\frac{3498}{T}})} \quad (5-14)$$

根据此式, 限定 h 在 0~0.3m 范围内, 即可得到温度沿反应器高度的变化关系。

浓度沿反应器高度的分布:

根据 (5-14) 和 (5-8) 即可确定浓度分布。

反应体积计算:

将已知条件代入 (5-12) 和 (5-13) 即可求得整体催化剂的体积 V :

$$V = 8.05 \times 10^{-8} \int_0^{X_{\text{no}}} \frac{(673 + 54.8X_{\text{no}})^{\frac{3}{4}} e^{\frac{3498}{673 + 54.8X_{\text{no}}}} dX_{\text{no}}}{(1 - X_{\text{no}}) \text{th}[1327(673 + 54.8X_{\text{no}})^{\frac{1}{4}} e^{\frac{3498}{673 + 54.8X_{\text{no}}}}]} \quad (5-15)$$

(5-15) 式是以 X_{no} 为单一变量的函数积分式, 只要给定转化率就可以用辛普森法求解积分, 从而计算出催化剂体积, 本文用 matlab 软件对以上的模型进行了具体求解。

5.3 结果与讨论

5.3.1 内扩散的影响

根据催化剂内扩散有效因子的计算公式 (4-40) (计算数据见表 4-1), 可计算出不同反应温度 (反应器内平均温度) 下催化剂内扩散有效因子的数值, 将二者关系绘于图 5-3, 可以看出, 低温时, η 值很大, 此时内扩散影响较小,

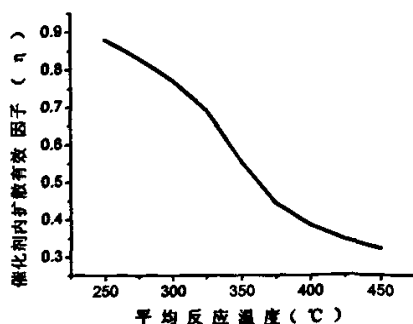


图 5-3 内扩散有效因子与温度关系

反应主要是动力学控制，而高温时， η 值很小，此时内扩散影响很大，反应为内扩散控制。

在催化剂的实际应用中，应尽量减小内扩散的影响，即增大 η 值。根据 (4-30) 和 (4-33) 可知，对于一定厚度的催化剂涂层而言，如要增大 η 值，则需增大孔径和内比表面积，而这是矛盾的，因此工业上一般采用的方法是，在催化剂制备过程中加入不同的造孔剂，焙烧后形成大小不同的内孔，大孔提供气体顺畅的扩散通道，小孔则可提供更多的反应表面来实现内比表面积的增加。

5.3.2 催化剂体积与转化率的关系

为达到一定的转化率而需要的催化剂体积是 SCR 技术中非常关心的一个实际问题。本文采用公式(5-15)建立的模型分析了自制的整体型催化剂反应装置中催化剂体积与 NO 转化率之间的关系，计算条件：反应气体平均温度为 400℃，氧浓度>6%， $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ ，NO 初始浓度为 1000ppm，气体流量保持 $5\text{m}^3/\text{h}$ 。为便于比较，将图 3-24 的试验结果和本节模型计算值同绘于图 5-4 中，可以看出，催化剂体积随 NO 转化率的增加是以指数形式增加的，当 NO 转化率从 82% 提高到 92% 即增加 10% 时，催化

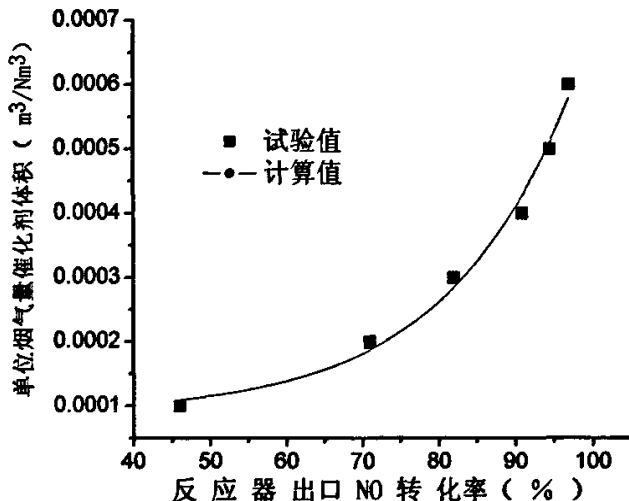


图 5-4 催化剂体积与反应器出口转化率的关系

剂体积几乎翻了一番。由此可见，在较高的转化率基础上继续追求更高的 NO 脱除率，将付出相当大的代价，这在实际生产过程中，可能是不合理的。因此，NO 脱除率的选择应该结合环境保护要求和电力生产的经济性综合考虑，以求得到最佳的经济和社会效益。从图中还可以看出模型计算值与试验数据基本相符。

5.3.3 反应器进口烟气温度的对反应所需催化剂体积的影响

在第三章的试验中,已经了解了反应温度对 NO 转化率有着非常大的影响,即在一定的催化剂用量(其它条件不变)的前提下,改变反应温度,将使 NO 转化率发生变化;从而可以推知:如果要求保持转化率为定值,那么改变反应器入口的烟温,无疑会使催化剂体积发生变化。

根据前面建立的催化剂体积的计算模型(5-12)式,可以计算出反应器入口温度与所需的反应体积之间的关系,图 5-5 表示了计算结果,计算过程中 NO 转化率选定为 85%,烟气流量为 $10\text{Nm}^3/\text{h}$, NO 初始浓度选为 1000ppm。可以看出,随入口烟温的升高,单位烟气流量所需要的催化剂体积基本上是以指数形式减小的,这是由于温度对催化反应速率的影响是遵从阿累尼乌斯定律而以指数形式表现的。因此图 5-5 表现出的规律是符合实际情况的,这也从侧面说明了前面建立的催化剂体积计算模型(5-12)是暗合了阿累尼乌斯定律的。

值得指出:反应器入口温度的选择,除了要考虑在一定的转化率下尽量使催化剂用量最少外,还应考虑到反应器内温度沿反应器高度方向变化的情况,而使得大部分催化剂处于最佳反应区域,而不能只保证进口烟温在最佳反应温度区域内。

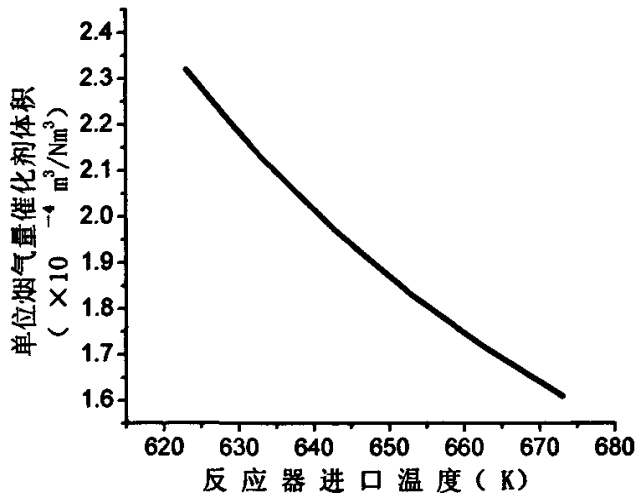


图 5-5 反应器入口温度与所需的反应体积之间的关系

5.3.4 NO 初始浓度对反应所需催化剂体积的影响

在第三章里,通过试验讨论了 NO 初始浓度对 NO 转化率的影响。本节通过反应体积的计算模型(5-12)对该影响进行理论分析。图 5-6 表示了计算条件为反应器进口温度 400°C , 烟气流量 $10\text{Nm}^3/\text{h}$, NO 转化率 85%的情况下, NO 初始浓度与反应体积

的关系。可以看出,随着 NO 初始浓度的增大,所需的反应体积几乎成直线关系减小,这一规律可以从化学反应宏观速率表达式得到解释:化学反应速率与 NO 的浓度成正比,而反应速率大小与催化剂用量也基本上是正比关系,由此可见 NO 初始浓度与反应体积基本上是正比关系。

这一规律说明了对不同浓度的 NO,催化剂的作用效果是不同的,也就是说,对于反应器内的催化剂来说,处于不同层面的催化剂所起的催化效果也是不同的。最先接触烟气的催化剂具有最好的催化效果,而沿着烟气前进的方向,催化剂所起的效果会越来越差,烟气出口处的催化剂效果最差。但随着反应的不断进行,最上层催化剂会逐渐失活,此时后面的催化剂的效果会逐渐增大。因此在运行过程中催化剂的更换总是先换最上层,然后按上下顺序逐次更换。

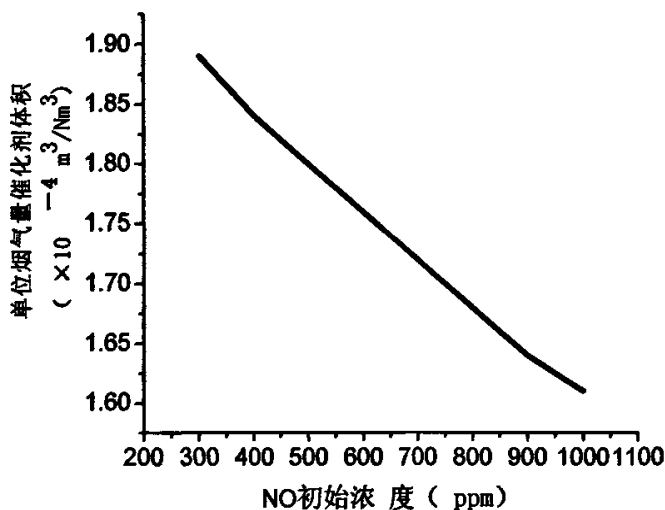
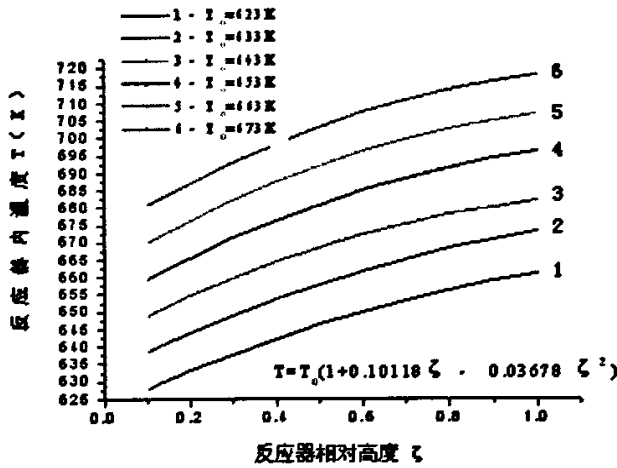


图 5-6 NO 初始浓度与反应体积的关系

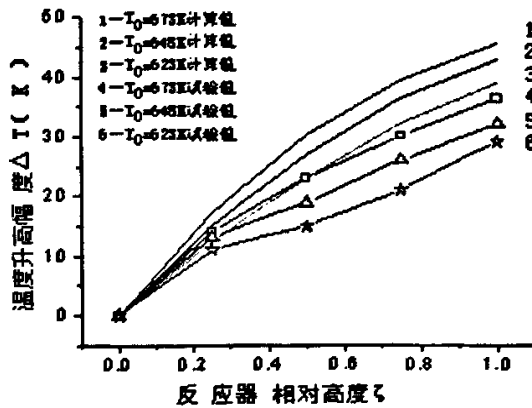
5.3.5 反应器内温度沿高度的分布

反应器内温度是实际 SCR 反应过程中的一个十分重要的参数,确切了解反应器内温度的分布规律,可避免在实际生产过程中造成催化剂超温烧毁的严重后果,并且可以最大限度的使更多的催化剂处于最佳活性温度区域内,提高催化剂利用效率。由于 NH_3 还原 NO 的反应为放热反应,因此,反应器出口气流的实际温度要高于进口气流的温度。本文应用反应器内温度分布数学模型对实际反应器内温度的升高状况进行了理论分析,分析条件为:反应器进口混合气流量 $10\text{m}^3/\text{h}$, NO 进口浓度为 1000ppm (摩尔分率为 10^{-3}), $\text{NH}_3/\text{NO}=1$, O_2 含量 $>6\%$, 结果见图 5-7a。为了与试验结果进行比较,图 5-7b 中绘出了反应器进口气体温度分别为 623K、648K、673K 的计算值 (其它参数与 5-7a 相同) 及第三章图 3-25 的试验值结果。从图中可以看出,当气流

入口温度一定的情况下,反应器内的温度沿高度方向约升高 30~50℃,根据 Hegedus^[177]的研究结果,对不同的催化剂及不同的进口温度,温升值在 13~150℃间。另外不同的入口温度下升高的趋势是一致的,只是幅度不同。在可能的进口温度范围内,随入口温度升高,反应器出口气温的升高幅度增大。该现象对催化剂的工作有很大影响。如果入口温度控制不当,将有可能使得催化剂内部温度超过催化剂界限温度而导致催化剂烧毁失活。因此在实际 SCR 反应过程中,控制好入口气体温度是十分必要的,它一方面要保证绝大部分催化剂工作在最佳活性温度范围内,另一方面还要保证催化剂不至于超温毁损,这要根据催化剂性质、锅炉尾部受热面烟气温度分布、及运行过程中烟气温度的波动范围等诸多因素综合考虑。图中的试验结果与模型计算结果存在着较大的误差,分析原因如下:模型是假定在绝热条件下建立的,但实际上反应器尺寸相对细长,不可避免的与外界存在着热交换,尽管采取了有力的保温措施,实



a



b

图 5-7 不同入口温度下反应器内气流温度沿反应器高度的分布

际上对于单通道仍然很难做到绝热操作, 因此使得实际测量的出口气温低于理论值。而实际的 SCR 反应器中, 横截面积通常在几十甚至几百平方米, 气体通道多达数百万, 因此对于单通道来说, 反应放热量远大于其与环境的换热量, 几乎是绝热过程, 因此模型对大反应器的适应性要好于小反应器。

根据图 5-7 的结果, 对曲线进行了多项式拟合, 得到如下公式:

$$T = T_0 (1 + 0.10118\zeta - 0.03678\zeta^2) \quad 5-24$$

该式为 (5-10) 式的简化公式, 可以对催化剂内的温度分布进行估算。

5.3.6 反应器内 NO 浓度沿高度的分布

反应器内 NO 浓度分布是 SCR 系统设计中又一重要参考指标, 通过对反应器内关键组分浓度分布状况的研究, 可以了解反应进行的程度, 这对于合理设计反应器结构, 调整反应器运行参数有很大的指导意义。本文采用前面推导过的数学模型对 NO 浓度在反应器内的分布进行了理论上的分析及试验测试。分析及试验工况与 5.3.5 工况相同。图 5-8 是反应器进口气体不同温度的条件下, NO 浓度沿高度的分布情况, 为了便于与试验值比较, 图中绘入了第三章图 3-26 的试验结果。从图中可以看出,

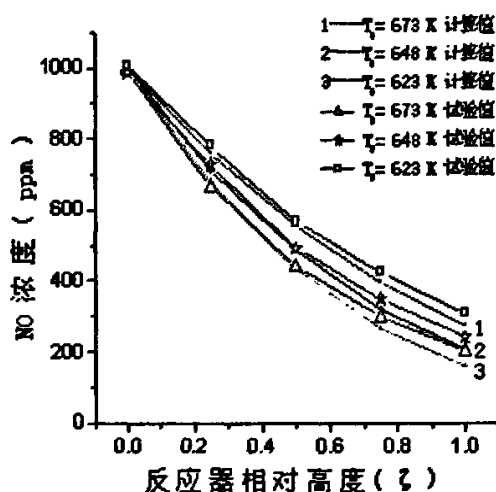


图 5-8 不同温度下反应器内 NO 浓度沿高度的分布

不同温度下, 反应器内 NO 浓度沿反应器高度逐渐减小, 但减小幅度不同。入口温度越高, 则浓度减少越快, 这一结论与 Marek 等人的研究结果一致^[178]。分析原因是由于在所取的进口温度范围内, 进口温度越高, 越使得反应温度接近最佳活性温度范围, 得到的 NO 转化率就越大, 从而使得浓度降低幅度较大。由此可见: 生产中转化率的确定必须与入口气温统筹考虑, 既要追求经济效益, 又要保证安全性。从图中还可以看出: 理论计算值和试验值总体上具有较好的一致性, 误差出现的原因也是由

于实际过程很难做到绝热操作而导致的。为了方便计算,对图中曲线进行了数据拟合,得到如下的经验公式:

$$C_{NO} = \frac{C_{NO,IN}^0(273 - 0.505T_0\zeta + 0.183\zeta^2)}{T_0(1 + 0.10118\zeta - 0.03678\zeta^2)} \quad 5-25$$

该式可以用来估算反应器内的浓度分布情况。它是(5-8)和(5-10)联立后的简便算法。

5.3.7 催化剂内 NO 浓度沿催化剂厚度的分布

在第五章里,已经导出了催化剂浓度沿催化剂厚度的分布方程:

$$\frac{C_{NO}}{C_{NOs}} = \frac{\text{ch}(\phi Z/L)}{\text{ch}\phi}$$

令: $\frac{C_{NO}}{C_{NOs}} = c$, $\frac{Z}{L} = \zeta$, 则可得无量纲浓度沿催化剂无量纲厚度的分布方程:

$$c = \frac{\text{ch}(\phi\zeta)}{\text{ch}\phi} \quad (5-26)$$

$$\text{而 } \phi = 1327T^{-\frac{1}{4}}e^{\frac{3498}{T}}.$$

根据内扩散有效因子计算模型和反应器数学模型推导所作的假定,催化剂内温度均一、反应器内径向温度无梯度,因此催化剂内温度约等于流体温度。取反应器进口温度为 400℃ (673K), 气体流量 10m³/h, NO 的浓度为 1000ppm。考察反应器不同高度处催化剂内浓度分布状态。根据 5.3.5 节的结果,在反应器不同高度上温度分布列于表 5-2:

表 5-2 反应器不同高度上温度分布

无量纲高度	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
气流温度	680.4	687	693	698.4	703.2	707.3	710.9	713.9	716.3	718.1
梯尔模数 ϕ	1.52	1.593	1.661	1.724	1.781	1.831	1.875	1.912	1.942	1.965

根据表中结果,计算不同温度下无因次浓度值绘于图 5-9, 图中 ζ 表示从催化剂表面算起的深度与催化剂层厚度的比值。从图中可以看出:不同的反应温度下,催化剂内浓度分布是位置参数的函数,在催化剂表面,NO 浓度与气相主体中 NO 浓度相等,而随着气流向催化剂内部的扩散,NO 浓度逐渐减少,这是由于随着 NO 向催化剂内部的扩散,化学反应也在不断进行,而反应的结果是消耗了一部分扩散进来的 NO,由于内扩散的影响,使得 NO 向催化剂更深处的扩散阻力大于向浅处扩散的阻

力, 因此使得催化剂内远离催化剂表面的部位 NO 浓度较低。从图中还可以看出, 在催化剂内相同的位置, 由于反应温度的不同, 而导致了浓度数值也不同, 温度升高, NO 浓度降低, 但降低的幅度逐渐减小。这是由于反应温度升高后, 使得化学反应速率加快, 因此消耗的 NO 量将增大, 从而导致浓度降低。而降低幅度逐渐减小是由于在本文的分析中所选取的温度范围是最佳活性点对应的温度区域, 在此温度区域内, 随着温度的升高, 虽然 NO 的转化速率增大, 但同时, NH_3 的氧化反应速率也将增大,

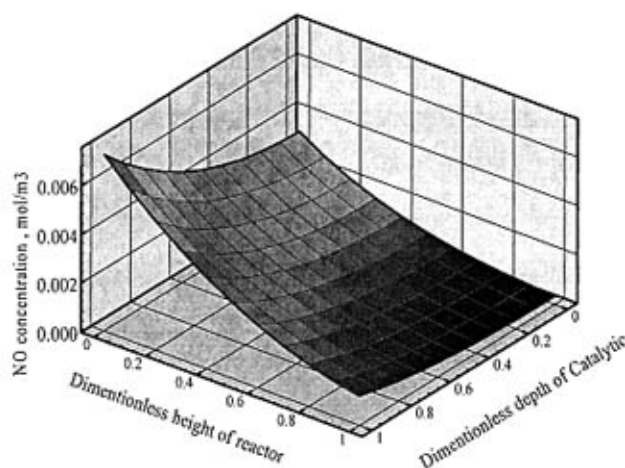
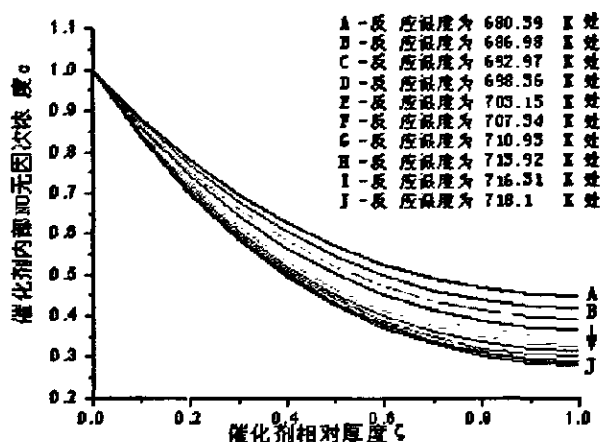


图 5-9 催化剂内 NO 浓度分布

NH_3 氧化的结果, 将产生新的 NO 来补充被还原掉的 NO, 因而 NO 的宏观浓度的降低幅度将减小。图中的曲线形式基本上是指数衰减形式, 这是由于反应速率是指数递增的形式, 因此其消耗掉的 NO 量也是指数递增规律, 因此剩余的 NO 量 (即催化剂内 NO 浓度) 即为指数衰减分布。图 5-9 说明, 在 SCR 反应过程中, 只有一定厚度的催化剂具有催化作用, 而超过这一厚度内部的催化剂将不起催化作用, 这一结论和

其他研究者的结论是一致的^[173,177]。因此,在催化剂制备过程中,要考虑这一现象,用最小的催化剂负载量来满足催化作用,当然还要研究催化剂磨损规律,以便选择催化剂厚度时,留出磨损裕量。以上是理论分析的结果,由于催化剂厚度通常在几百微米以下,且催化剂内部的蜂窝状通道尺寸很小,因此使得催化剂内部的浓度测量十分困难,因此很难采用试验手段验证。

5.4 实际 SCR 反应器结构计算

建立数学模型的目的就在于指导实际 SCR 反应器设计及运行,本节将采用前面建立的有关数学模型对 600MW 锅炉机组的 SCR 反应器结构尺寸进行初步计算,为实际的 SCR 反应器设计提供必要的参考依据。

5.4.1 烟气中 NO_x 排放特性试验及锅炉有关参数

本文的计算对象选为某电厂 5# 锅炉,它是日本 IHI 公司利用美国 FW 技术制造的一次再热、亚临界、自然循环箱式汽包炉,100%BMCR 工况下的蒸发量为 2045.27t/h,设计煤种为晋北烟煤,实际燃用的煤种有平朔混煤、大同优混煤、大同末煤(在秦皇岛港口配制)、富兴煤

(由大同、平朔等地的煤在秦皇岛港口配制)、神华混煤(神府东胜煤田产煤和山西河东煤田产煤配制),从煤质分析资料看,设计煤种及实际煤种的成分差别不大。

为了掌握该电厂烟气中 NO_x 的排放规律,进行了相关试验。试验主要通过对锅炉负荷、省煤器出口氧量及过燃风 OAP/SAP 开

度三个方面的调整,对 NO_x 排放进行测试,以找出 NO_x 排放规律。有关的 NO_x 排放数据结果见图 5-10,由图可以看出,随着烟囱内烟气含氧量的增加,排烟氮氧化物的生成量也呈增加趋势,烟囱氧量从 5% 增加到 6.7%,排烟中的 NO 浓度从 380ppm 增加到 507ppm。

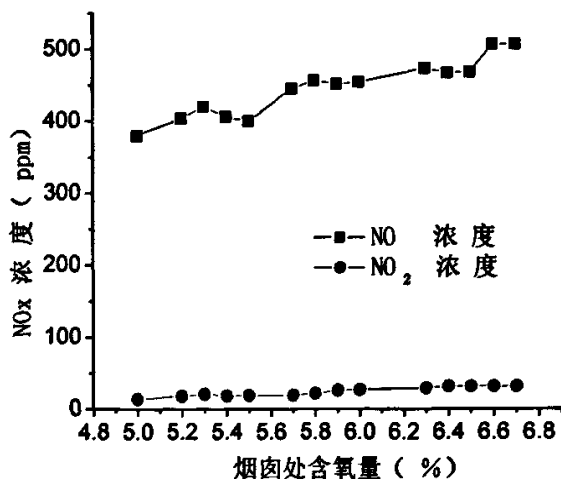


图 5-10 过剩氧量与 NO_x 排放值之间的关系

运行实际监测和有关试验结果均表明, 在以上煤种各种成分的变更范围内, NO_x 排放量基本维持在 400~500ppm(折合为 6% 含氧量), 变化不大。本文在实际计算过程中, 将烟气中 NO 浓度取为 500ppm 进行预测。

计算过程中涉及到的锅炉有关参数汇总于表 5-3 中。

表 5-3 锅炉及烟气有关数据汇总

项目名称	符号、单位	来源	数值
烟气量	D_0 、 NM^3/h	设计数据	1900000
烟气中 NO 含量	C_{no} 、ppm	试验数据	500
反应器宽度	a 、 m	参照后石电厂数据选取	20
反应器深度	b 、 m	参照后石电厂数据选取	10
进口气温	T_0 、 $^\circ\text{C}$	选定	400
NO 摩尔分率	y_{no}^0 、%	试验数据	0.05
反应器进口空截面积	S 、 m^2	计算	200
烟气密度	ρ 、 kg/m^3	按 400 $^\circ\text{C}$ 查表	0.524
进口气体摩尔流率	F_{no}^0 、 mol/s	根据 D_0 、 y_{no}^0 、 T_0 计算	29
NO 进口摩尔浓度	C_{no}^0 、 mol/m^3	按公式 $y_{\text{no}}^0 P / RT_0$ 计算	0.008915

5.4.2 反应体积及催化剂用量计算

在前面的内容里, 已经得出催化剂反应体积的计算模型:

$$V_r = F_{\text{no}}^0 \int_{X_{\text{no}}^0}^{X_{\text{no}}^1} \frac{dX_{\text{no}}}{\eta_0(X_{\text{no}}, T) [-r_{\text{no}}(X_{\text{no}}, T)]}$$

对于实际 SCR 反应器来说, 由于 NO 初始浓度、烟气流量等参数发生了变化, 因此需对以上模型的相关参数进行修正, 修正方法是将模型中涉及到的 NO 的摩尔分率、初始摩尔浓度、烟气量等参数改为现有数据。修正后的模型为:

$$V_r = 1.53 \times 10^{-2} \int_{X_{\text{no}}^0}^{X_{\text{no}}^1} \frac{(673 + 27.4X_{\text{no}})^{\frac{3}{4}} e^{\frac{3498}{673 + 27.4X_{\text{no}}}} dX_{\text{no}}}{(1 - X_{\text{no}}) \text{th} [1327(673 + 27.4X_{\text{no}})^{\frac{1}{4}} e^{\frac{3498}{673 + 27.4X_{\text{no}}}}]}$$

根据此式即可计算实际 SCR 反应器所需要的反应体积, 继而可根据反应器截面积计算催化剂的高度, 或根据反应时间定出催化剂层的高度来求得反应器截面积, 这样就得到了反应器设计的基础数据。催化剂用量的计算可根据载体型式及催化剂负载量以及空隙率进行计算, 如采用载体与催化剂混合式, 则可根据空隙率直接得到催化

剂用量。图 5-11 为 NO 的目标转化率与所需的反应体积之间的关系。根据该图, 当要求的 NO 转化率为 90% 时, 需要的催化剂体积为 819.6m^3 , 反应器截面积为 200m^2 , 则需要的催化剂层高度为 4.098m , 该数据与漳州后石电厂的数据 (4.2m) 基本相符。若将催化剂分三层布置, 则每层高度约为 1.4m , 这与后石电厂的层高是完全相等的。参照国内外同类反应器结构, 可将催化剂层间距取为 1m , 整流栅高度为 1.6m , 反应器出口直段距离取为 1m , 这样, 反应器的主体段高度约为 9m 。

综上所述, 反应器结构尺寸为 $20 \times 10 \times 9$ ($\text{m} \times \text{m} \times \text{m}$)

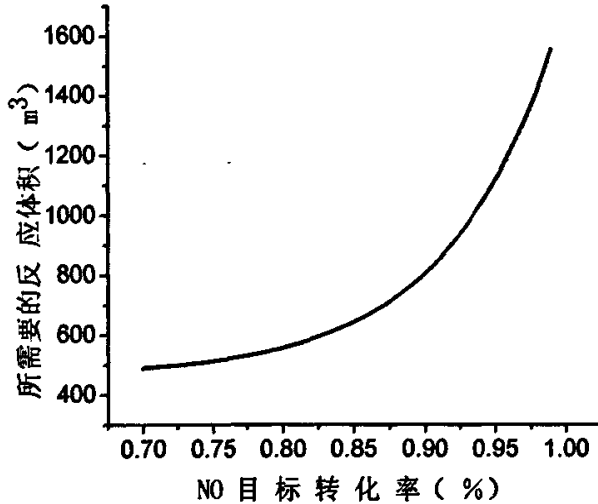


图 5-11 NO 的目标转化率与所需的反应体积之间的关系

5.5 结论

本章在第四章动力学研究所建立的速率方程基础上, 以自制的实验室催化反应器为研究目标, 建立了反应器内高度方向 NO 浓度分布模型、温度分布模型、不同温度下催化剂内 NO 浓度分布模型以及反应体积的计算等数学模型, 通过试验在可能的范围内检验了模型的可靠性, 并应用所建模型, 对反应器内的浓度、温度等进行了理论分析, 得到的主要结论如下:

- 1、内扩散过程对催化剂上进行的 NO 还原反应有很大影响, 内扩散阻力的存在, 使得 NO 转化率有较大幅度的下降(空速不变)。催化剂涂层的厚度越大, 内扩散阻力也越大。催化反应在低温区域进行时, 反应主要受动力学控制, 而在高温区域进行时, 反应则受控于内扩散过程。
- 2、反应器入口烟气温度、NO 初始浓度的变化, 对反应体积有很大影响。在一定范围内, 当入口烟温升高时, 反应体积将按指数规律减小。因此在实际工程应用中, 要注意烟气温度区域的选择, 根据烟气特性, 选择合

适的催化剂体积。

- 3、 气流入口温度一定的情况下,反应器内的温度沿高度方向是逐渐增高的,而且不同的入口温度下温度升高的规律大体一致。这一结论对实际工程应用具有重要意义,因此在入口烟温的选择上,必须将安全性与经济性统筹考虑,既要保证大部分催化剂工作在最佳温度区域,又要保证不使催化剂超温烧损。这要根据催化剂性质、锅炉尾部受热面烟气温度分布、及运行过程中烟气温度的波动范围等诸多因素综合考虑。
- 4、 不同温度下,反应器内 NO 浓度沿反应器高度逐渐减小,但减小幅度不同。入口温度越高,则浓度减少越快。
- 5、 不同的反应温度下,催化剂内浓度分布是位置参数的函数,在催化剂表面,NO 浓度与气相主体中 NO 浓度相等,而随着气流向催化剂内部的扩散,NO 浓度逐渐减少。在催化剂内相同的位置,由于反应温度的不同,而导致了浓度数值也不同,温度升高,NO 浓度降低,但降低的幅度逐渐减小。

本章符号说明:

r_{NO} —以 NO 转化量计算的反应速率 $\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$

X—NO 转化率, %

ϕ —梯尔模数

η —内扩散有效因子

η_0 —催化剂总有效因子

\mathfrak{R} —NO 的转化速率, $\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$

G—单通道中 NO 质量流量, kg/s

w_{NO}^0 —NO 初始质量分率, %

M_{NO} —NO 分子量

h—反应器长度, m

\bar{c}_p —反应气体产物平均比热容, $\text{J/mol}\cdot\text{K}$

ΔH_r —反应热, J/mol

C_{NO} —NO 摩尔浓度, mol/m³

C_{NO}^0 —NO 进口处摩尔浓度, mol/m³

ζ —反应器无因次高度、催化剂无因次厚度

c —无因次浓度

第六章 非氨 SCR 法 Al 基 Ag 催化剂脱硝性能研究

氨法 SCR 技术是目前国际上最成熟的技术,而在我国,该技术的研究才开始起步。迫于环境保护方面的压力,我国电站锅炉排放的 NO_x 已经到了非治理不可的地步,考虑到环保政策的日益严格及巨大的脱硝市场潜力,优先发展国产 SCR 技术是明智的选择,而 SCR 技术中的首选就是氨法 SCR 技术。这是因为采用氨法技术可以在较短时间内实现该技术的完全自主化。但是,也应看到氨法 SCR 技术毕竟存在着缺陷,由于环保要求,采用氨法的 SCR 技术氨的泄漏量必须小于 3ppm,因此,工业上为满足环保要求必须严格控制氨氮比在 0.8 左右,这无疑限制了 NO_x 的转化效果。因此采用碳烃类物质作还原剂的非氨 SCR 催化剂最近十几年得到了广泛研究,自从 1990 年,日本的 Iwamoto^[179]发现 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂上丙稀成功的还原 NO 后,该领域的研究一直很活跃,各国学者在很多催化剂上采用 H_2 、CO 及烷烃类还原剂进行 NO_x 的脱除进行了尝试,取得了较好的效果,其中, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂被认为是最有希望工业化的催化剂。对于该催化剂的催化作用机理,目前大部分观点认为,催化剂中的 Ag—O 键是起催化作用的关键^[151-153]。Miyadera^[93]发现 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在反应气中存在 10% 的水蒸气的条件下,NO 的最高转化率也可以超过 70%,表现出良好的水蒸气抑制性能。Keshavaraja^[94]等人用共沉淀法制备了纳米 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$,它对 $(\text{NO}+\text{CH}_4+\text{O}_2)$ 的反应有非常好的催化活性,在接近 10000 1/h 的空速下,NO 的最高转化率可以达到 90% 以上,在 24h 反应时间内没有观察到失活现象,即使在 SO_2 和 H_2O 存在时,80h 反应后催化活性仍可以保持很高的水准, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂良好的抗水、抗硫性能说明该催化剂的应用前景十分看好。 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性与活性组分 Ag 的负载量有直接关系,含 Ag 量太少,无法在载体表面形成足够多的活性中心,而含 Ag 量过高则会造成 Ag 粒子的沉积,导致活性降低。Bethke^[99]等研究发现, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ag 的最佳负载量为 2% (wt)。另外催化剂活性还与制备方法有关,朱天乐等人研究表明:采用溶胶—凝胶和浸渍法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的最佳 Ag 负载量分别为 4%—6% 和 2% 左右,最佳 Ag 负载量下,两种方法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的最大活性相同。不过,溶胶—凝胶法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更宽的活性温度范围^[100]。 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 SO_2 的存在不敏感,一般在低温区域, SO_2 的存在会促进 NO 的转化,而在高温区,一般会阻碍 NO 的转化。在丙烷与丙烯的混合物作还原剂的条件下, SO_2 的存在对 NO 的还原也起到促进作用^[102]。

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂目前已成功的应用于机动车尾气处理上,但在电站锅炉烟气中 NO_x 的治理方面,尚未做到工业应用。有关这方面的研究目前国内外也相对较少。

鉴于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出的良好的应用前景,也为了将来的发展打下一定的基础,本文对非氨法 SCR 技术的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了探索性研究。研究制备了负载型 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并在本章中对制备的不同 Ag 负载量的催化剂进行了 BET、

FSEM 及 XRD 表征, 以了解催化剂内部结构特征、孔特性和物相组成特性等物化性质。采用微型反应器对不同成分比例的催化剂样品进行了活性评价, 并结合表征结果, 对 Ag 负载量对催化剂活性的影响进行了分析和讨论。本章还在机理性试验装置上研究了温度、空速、 C_3H_6/NO 摩尔比、NO 初始浓度、 O_2 初始浓度、 SO_2 浓度、水蒸气含量等因素的变化对催化剂活性的影响规律。

6.1 Ag/Al₂O₃ 催化剂的制备方法研究^[180-185]

6.1.1 原料与试剂

本文在制备 Ag/Al₂O₃ 催化剂时采用的主要原料与试剂列于表 6-1 中。这些试剂均为国产产品。催化剂制备所需的仪器设备与第二章所述的钒系催化剂制备设备相同。

表 6-1 主要原料与试剂

试剂与原料	规格
硝酸铝 Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	分析纯
铝粉 Al	分析纯
硝酸银 (AgNO ₃)	分析纯

6.1.2 催化剂制备

在钛基钒系催化剂上采用 NH₃ 作为还原剂的 SCR 技术是目前最成熟的 SCR 技术。但多年来, 各国学者也在探索着采用非氨还原剂还原烟气中氮氧化物的 SCR 技术。其中 Ag/Al₂O₃ 催化剂上采用烃类还原剂(如 C₃H₆)选择性催化还原烟气中 NO_x 的技术是研究的较多的一类技术, 本文对 Ag/Al₂O₃ 催化剂的制备方法也进行了相应的研究。考虑到 Ag 是较贵重的金属, 因此为节约成本, 本文采用溶胶凝胶与浸渍相结合的方法进行催化剂的制备。载体的制备采用溶胶凝胶法, 活性组分的负载采用等体积浸渍法。

为了掌握制备工艺, 本文进行了铝粉在硝酸铝溶液中的融解特性与温度、浓度、时间、PH 值的相关试验(成胶特性试验), 找出了成胶过程中需控制的主要参数: 温度、浓度、PH 值及溶解时间的理想值范围。具体制备方法如下:

将 Al(NO₃)₃·9H₂O(分析纯)和铝粉(200 目)按质量比为 6:1 加入去离子水中混和, 调节溶液密度为 $1.08 \sim 1.12 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, PH 值为 3.5~4, 在 90℃ 下加热搅拌直至铝粉完全溶解, 制得铝溶胶溶液。

将上述铝溶胶溶液加热蒸干水分, 200℃ 下干燥 2 小时, 600℃ 下焙烧 3 小时, 即制得活性 Al₂O₃。将 Al₂O₃ 进行 BET 表征, 得出其比孔容积, 根据 Ag 负载量配制相

应浓度的 AgNO_3 溶液，使得与被浸渍式样孔体积相等的溶液中含有的 Ag 等于负载量，然后称量出与孔体积相等的溶液，将式样浸于其中 4 小时，取出后在 110°C 下干燥 2 小时， 600°C 下焙烧 3 小时，即制得 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

为了研究活性组分含量变化对催化剂脱硝性能的影响，本文制备了不同活性成分比例的催化剂样品，分别为：

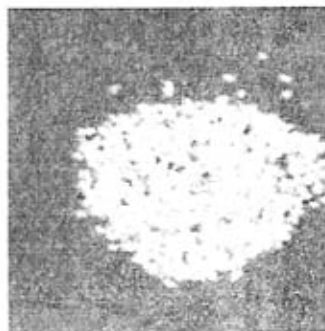
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ （质量比）=1%、2%、3%、4%、5%、6%，共 6 个样品。

制备出的催化剂见图 6-1。

本文制备出的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，为白色多孔颗粒状，在空气中长时间放置，变成暗黑色（吸收水分），图中照片是催化剂放置 90 天后所拍，因此呈黑色。



Al_2O_3 载体



新鲜 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂



保存三个月的催化剂照片

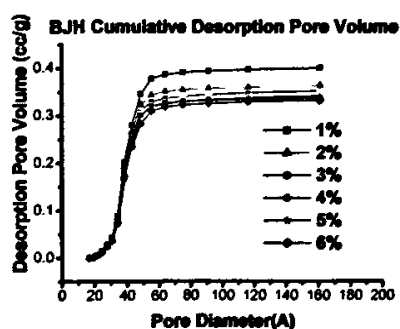
图 6-1 制备出的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品

6.2 Ag/Al₂O₃ 催化剂的表征

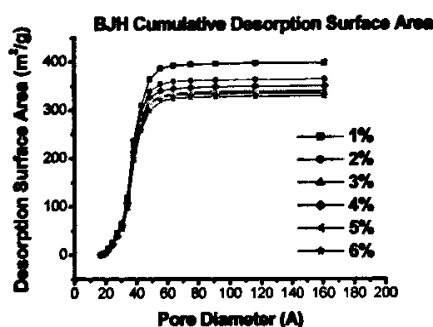
在第二章里, 采用 BET、FSEM、XRD 等手段对钛基钒系催化剂进行了表征, 对于了解催化剂的性质和催化作用机理起到了很大作用。本章仍采用这些研究手段对所制备出的不同 Ag 负载量的催化剂进行微观形貌和物相结构的研究和表征。

6.2.1 Ag/Al₂O₃ 催化剂的微观形貌表征

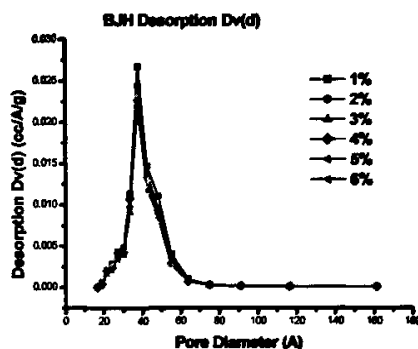
为了研究催化剂的孔结构特性和表面微观形貌, 对不同成分比例的 Ag/Al₂O₃ 催化剂进行了 BET 表征和场发射扫描电镜表征。图 6-2a 给出了催化剂比孔容对孔径的分布累积结果, 从图中可以看出, 随着 Ag 负载量的增加, 比孔容呈下降趋势, 但下降趋势逐渐变缓。不同孔径微孔所贡献的比孔容积下降规律和累积结果的下降趋势相同。图 6-2b 是比表面积对孔径的分布累积结果, 它的变化规律与比孔容变化规律大体相同, 只是可以看出, 在孔径达到 60Å 以后, 比表面积曲线要比比孔容积曲线平



a—催化剂比孔容对孔径的分布累积结果



b—比表面对孔径的分布累积



c—孔容对孔径的微分

图 6-2 Ag/Al₂O₃ 催化剂 BET 表征结果

的多, 这说明大孔在比表面积上的贡献与其在比孔容积上的贡献相比, 要小的多, 这

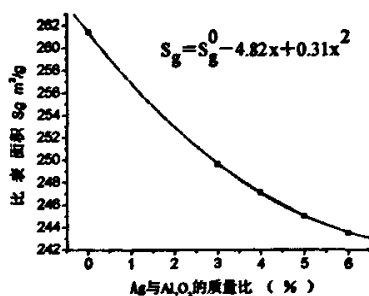
是由于随孔径的增加,容积是成立方关系增加的,而面积的增加则为平方关系,因此会出现上述情况。图 6-2c 示出了孔容对孔径的微分结果,可以看出,孔径的分布大部分在 40~50Å 之间,非常均匀,这对于催化反应是有利的,因为孔径分布均匀,则气流在催化剂内部的扩散阻力就接近,因此,会使催化剂内孔中反应组分的浓度均匀,反应进行顺畅。BET 表征的有关试验和计算结果汇总于表 6-2。

表 6-2 不同 Ag 含量催化剂样品的颗粒特性

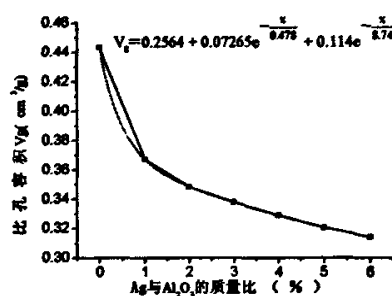
催化剂样品	比表面积 S_g m^2/g	孔容 V_g cm^3/g	孔径 d_n $10^{-10}m$	堆密度 g/cm^3	颗粒密度 $\rho_p g/cm^3$	真密度 g/cm^3	孔隙率 ϵ_p
Ag/Al ₂ O ₃ =1%	293.8	0.3673	50.00	—	—	—	—
Ag/Al ₂ O ₃ =2%	270.8	0.3482	51.43	0.688	1.72	4.3	0.599
Ag/Al ₂ O ₃ =3%	249.6	0.3378	54.13	—	—	—	—
Ag/Al ₂ O ₃ =4%	247.1	0.3289	53.24	—	—	—	—
Ag/Al ₂ O ₃ =5%	245.0	0.3204	52.31	—	—	—	—
Ag/Al ₂ O ₃ =6%	243.5	0.3141	51.60	—	—	—	—
空白 Al ₂ O ₃	261.4	0.4433	67.83	0.685	1.71	7.07	0.758

表中堆密度的计算是以 2mm 颗粒直径为对象的。

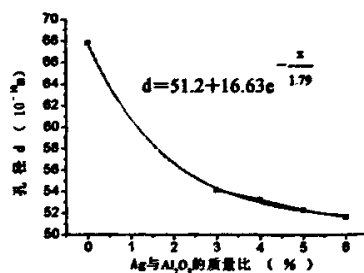
图 6-3 表示了比表面积、比孔容积和孔径与 Ag 负载量的关系。



a—比表面积与 Ag 负载量关系



b—比孔容与 Ag 负载量关系



c—孔径与 Ag 负载量关系

图 6-3 比表面积、比孔容积和孔径与 Ag 负载量的关系

可以看出在 Ag 负载量从 1%变化到 6%，比表面积、比孔容积和孔径都呈下降趋势。

为了了解催化剂内部颗粒的微观形貌，在场发射扫描电镜下观察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3=4\%$ 的样品。图 6-4a 是该催化剂放大 50000 倍的 FSEM 照片，b 是放大 100000 倍的

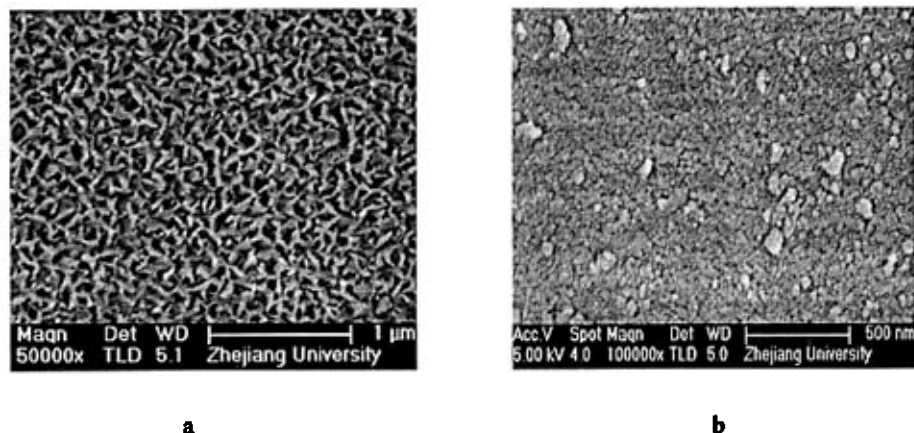


图 6-4 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3=4\%$ 的催化剂样品 FSEM 照片

照片。从照片中可以看出，该催化剂颗粒呈麦片状，孔隙分布十分均匀，可以推断组分分布也应该十分均匀，为了证实这一推断，利用 X 射线能量色散谱仪(EDS)对样品的不同部位进行了能谱分析，结果见图 6-5，从谱图和数据表中可以看出，不同位置的组分含量相差甚微，说明催化剂内部的载体和活性成分分布非常均匀，这也佐证了 BET 的分析结果。

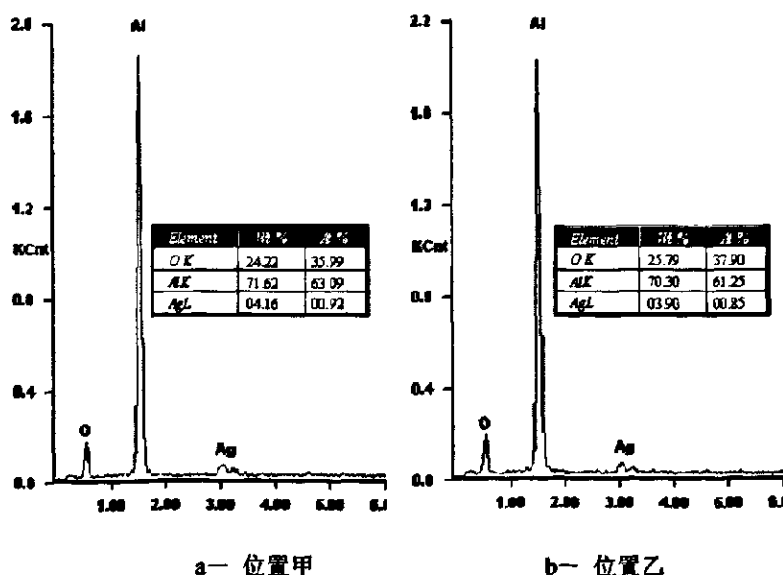


图 6-5 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3=4\%$ 的催化剂样品的 EDS 谱图

6.2.2 Ag/Al₂O₃ 催化剂的物相表征

为了了解 Ag/Al₂O₃ 催化剂内部的物相结构,本文对不同 Ag 负载量的催化剂样品进行了 XRD 表征,结果见图 6-6。6-6a 为 Ag:Al₂O₃=1% 的催化剂样品的 XRD 谱图,图中只观察到 Al₂O₃ 的两个衍射峰,分别出现在 $2\theta = 32^\circ$ 和 37.6° 处,并没有含 Ag 物种的衍射峰,这是由于 Ag 的含量太小的缘故;b 是 Ag: Al₂O₃=2% 的样品,可以看出 32° 处的 Al₂O₃ 衍射峰消失了,取而代之的是在 $2\theta = 33^\circ$ 处出现的 Ag₂O 衍射峰,随着 Ag 负载量从 2 变化到 5,都出现了 Ag₂O 衍射峰(4-5b~e),而除了 Ag: Al₂O₃=5% 的样品外,其它的样品并未见 Ag₂O 衍射峰增强,当 Ag 负载量为 Ag: Al₂O₃=6% 时,可以看到,在 31.2° 附近又出现了 Al₂O₃ 衍射峰,而 Ag₂O 衍射峰则消失了。根据前人的研究结果^[186],在 Ag/Al₂O₃ 催化剂中起催化作用的物质是 Ag₂O 中的 Ag—O 键,而不是单质 Ag 粒子,当 Ag 负载量高时,会导致 Ag 粒子的出现并

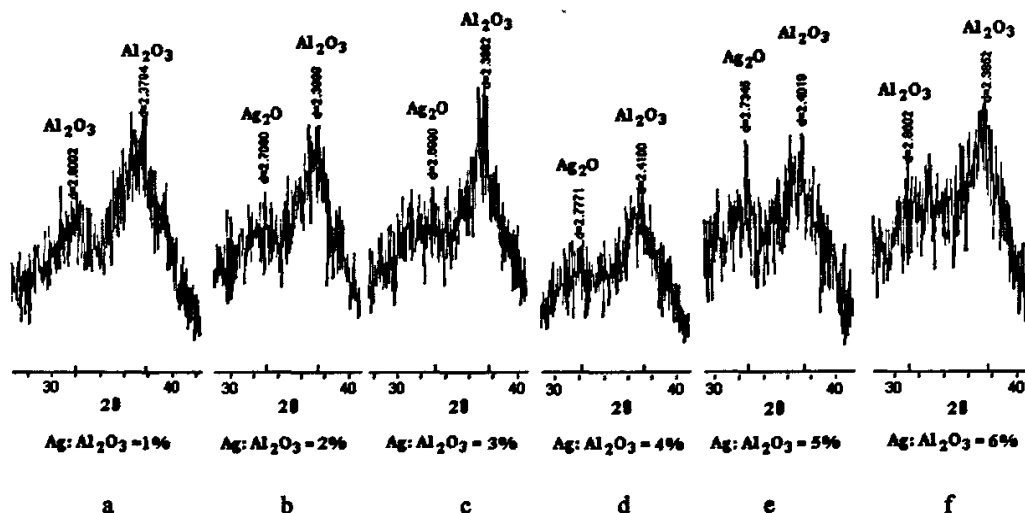


图 6-6 不同 Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱

造成堆积,从而占据表面活性位,引起催化剂的效能下降。由此看来,上述的谱图中,只有 b、c、d、e 四种催化剂才可能具有较好的催化效果。也就是说,Ag 的负载量应该在 2%~5% (Ag/Al₂O₃) 之间。

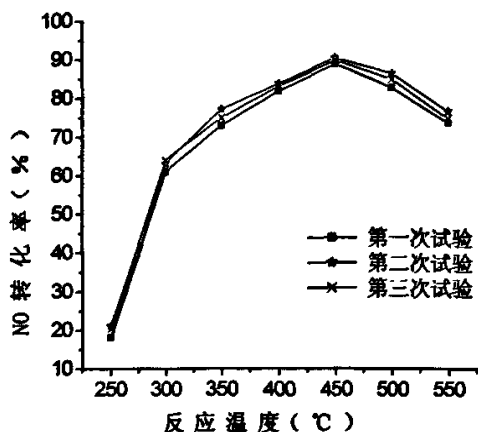
6.3 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性研究

本文在 3.2.1 所述的机理性试验装置上对 Ag/Al₂O₃ 为 2% 的催化剂进行了活性测试(见图 6-7),活性评价的温度范围为 200~550℃,本试验制得的 Ag/Al₂O₃ 催化剂起效温度约为 220℃。当反应温度达到 300℃ 以上时,NO 转化率可以超过 60%,最高活性点温度大约出现在 470℃,NO 转化率达到 93% 左右。大约在 370~530℃ 范围内,NO 转化率可以维持在 80% 以上的水平,这是一个很宽的温度窗口,说明该催化剂具有很好的活性。为了保证测试结果的可靠性,本文对该催化剂在相同的条件下

进行了三次试验，从图中可以看出，试验结果具有良好的重复性。

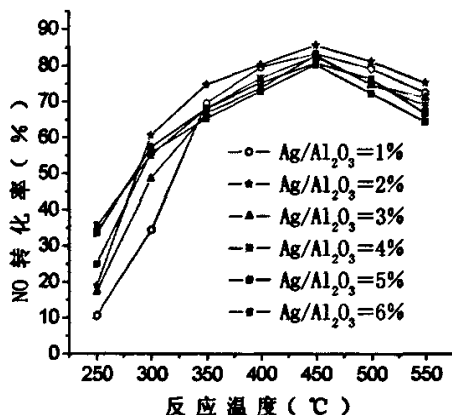
6.4 Ag 负载量对催化剂活性的影响

Ag/Al₂O₃ 催化剂中，作为活性成分 Ag 的负载量大小，直接影响着催化剂的活性。本文制备了 Ag:Al₂O₃ 分别为 1:100、2:100、3:100、4:100、5:100、6:100 的六种式样，并在相同条件下分别进行了活性试验，结果见图 6-8。总体上讲，不同 Ag 含量的催化剂活性有较大差别，在与最佳活性点温度相邻的温度范围内（370~500℃），活性差距较小（约 7% 左右），而偏离这一范围，活性差距明显加大，特别是在低温区域，

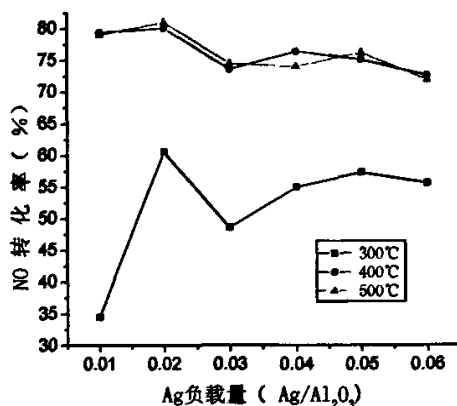


空速 10000 h⁻¹、C₃H₆/NO=1、
O₂=6%、NO=1000ppm

图 6-7 Ag/Al₂O₃ 催化剂的活性与温度的关系



a



b

空速 10000 h⁻¹、C₃H₆/NO=1、
O₂=6%、NO=1000ppm

图 6-8 不同 Ag 负载量温度与 NO 转化率的关系

活性偏差更大（偏差达到 25%）。这可能是由于在不同的温度下，催化剂活性中心被利用的程度不同所导致的。催化剂对反应过程起催化作用的是活性中心，而活性中心的作用是降低反应物分子的反应活化能，温度较高时活化能较低，反应容易进行，而低温时，则相反，反应不易进行，因此，Ag 含量低的催化剂本身活化中心数目较少，与活化中心多的（Ag 负载量大的）催化剂相比，反应更加不易进行，故而对活

性中心的利用程度也较差；而温度高时，随着活化能的降低，反应物分子对活性中心的利用程度趋于完善，就使得 Ag 含量不同的催化剂出现了低温区域比高温区域活性差别更大的现象。至于温度超过 500℃ 以上时出现上述现象，则主要是由于活性中心数量上的差别和反应物浓度的差别造成的。由于高温区域， C_3H_6 的氧化反应加剧，致使反应物中 C_3H_6 与 NO 的摩尔比下降，从而造成还原剂不足，而高浓度的反应总是比低浓度的反应速率大，从而造成了高温区域不同银含量的催化剂活性差别大于最佳活性温度区域。

本试验制备的 Ag 负载量不同的催化剂催化活性的顺序由大到小排列为：

2:100 样品 > 1:100 样品 > 3:100 样品 \approx 4:100 样品 > 5:100 样品 > 6:100 样品

这样的结果已经通过 BET 和 SRD 表征得到了解释：负载量小于 2%，活性中心的数量不足，而负载量超过 2%，单质态 Ag 粒子的聚集加重，致使作为活性中心的 Ag—O 键物种减少，从而降低了反应活性。

6.5 影响 NO 转化率的因素

影响催化剂反应性能的因素主要有温度、空速、反应气体摩尔比、氧浓度、NO 初始浓度等等，温度的影响已在活性研究中进行了分析，本节将应用 3.2.1 节所述的试验装置对 Ag 催化剂上采用 C_3H_6 作还原剂的 SCR 反应过程进行变条件试验，探讨以上因素对催化反应性能的影响规律。本节试验所用的催化剂如无特殊说明，均指 Ag/Al₂O₃（质量比）=2% 的催化剂。

6.5.1 空速对 NO 转化率的影响

空速是指单位体积的催化剂在单位时间内处理的烟气量，空速值的倒数即为接触时间的概念，因此空速值变化就意味着反应物与催化剂的接触时间发生变化，因此空速值是 SCR 反应过程中一个非常重要的参数。本文在 C_3H_6 /NO 为 1，氧含量为 6%、400℃、NO 初始浓度 1000ppm 条件下测定了空速值对 NO 转化率的影响状况，试验所选空速分别为 6000、12000、18000、24000、30000 h⁻¹。试验结果见图 6-9 可以看出，空速增大 NO 转化率基本上呈直线关系降低。因此在某些必须增大转化率的场合，譬如环保要求严格的情况下，可以在外扩散影响不大，而技术经济比较合理的前提下，采用小空速生产，这样就可以提高 NO 的转化率，从

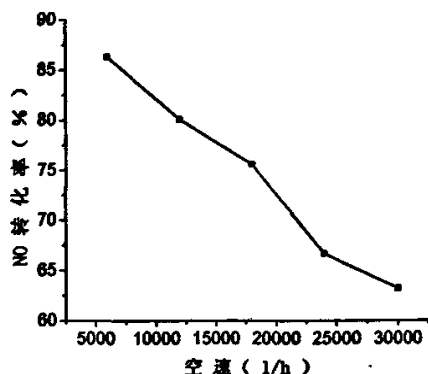


图 6-9 空速对 NO 转化率的影响

而满足高转化率的要求。

6.5.2 C_3H_6/NO 对 NO 转化率的影响

C_3H_6/NO (摩尔比) 对催化剂脱硝性能的影响可以从图 6-10 看出。当 C_3H_6/NO (摩尔比) 为 0.7 时, NO 转化率只有 53% 左右, 随着 C_3H_6/NO (摩尔比) 从 0.7 增大到 1.0, NO 转化率迅速上升, 达到 80% 以上, 而此后继续增大 C_3H_6/NO (摩尔比) 一直到 2, NO 转化率只是略有增加, 这说明随着 C_3H_6/NO (摩尔比) 的增大, NO 转化率增加, 而在 C_3H_6 浓度低时, 这种影响更大。因此, 在实际操作中只要使 C_3H_6/NO

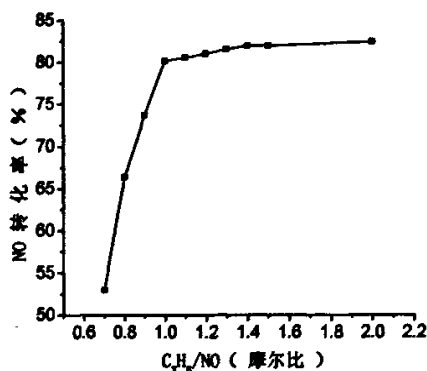


图 6-10 C_3H_6/NO 对 NO 转化率的影响

(摩尔比) 略大于 1, 即可达到理想的效果。试验条件为空速 $10000h^{-1}$ 、反应温度 $400^{\circ}C$ 、氧体积分数为 6%, NO 初始浓度为 1000ppm。

6.5.3 O_2 含量对 NO 转化率的影响

O_2 对催化剂反应性能的影响是很大的, 如图 6-11 所示, 无氧条件下 NO 转化率只有 15% 左右, 2% 以下的氧含量对增加 NO 转化率作用也不大, 当氧含量超过 3% 以后, NO 转化率以较快的速度增加。氧含量达到 6%~7% 时, NO 转化率达到最大值, 此后, 继续增大氧含量, NO 转化率则会下降, 这是由于 O_2 氧化碳氢化合物的能力随氧含量和反应温度提高而增大。理论上讲, NO 转化率的峰值应该出现在反应方程式中 O_2 化学计量比对应的浓度附近。但实际上出现转化率峰值时对应的含氧量远

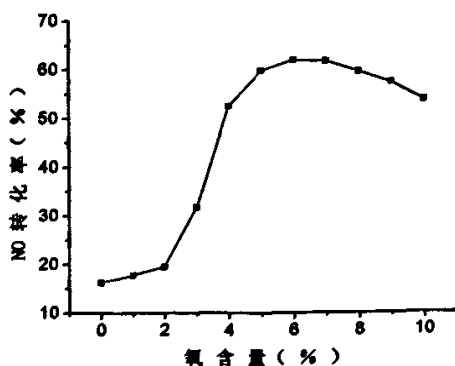


图 6-11 O_2 含量对 NO 转化率的影响

大于理论值, 这可能是由于氧在催化剂上的吸附速率远比 C_3H_6 和 NO 为小的缘故造成的。上述试验结果的试验条件为: 空速 $10000h^{-1}$ 、反应温度 $300^{\circ}C$ 、 C_3H_6/NO 为 1、NO 初始浓度为 1000ppm。

6.5.4 NO 初始浓度对 NO 转化率的影响

NO 初始浓度对 NO 转化率也有较大的影响, 图 6-12 给出了 NO 初始浓度随转化率的变化曲线, 可以看出, 随进口 NO 浓度的升高, NO 转化率逐步升高, 但升高的幅度却逐渐减小。这是由于化学反应速率与浓度有近似于正比的关系, 因此, 进口浓度的大小直接影响 NO 的转化率。试验条件为空速 10000h^{-1} 、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}$ 为 1、氧体积分数为 6%, 反应温度为 400°C 。

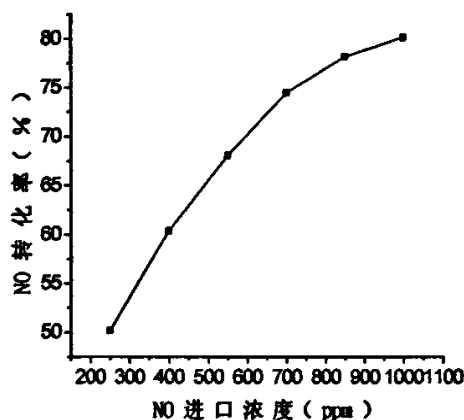


图 6-12 NO 初始浓度对 NO 转化率的影响

6.5.5 SO_2 含量对 NO 转化率的影响

为了研究 SO_2 含量对 NO 转化率的影响, 本文在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1% 的催化剂上采用以下条件进行了试验研究: 空速 10000h^{-1} 、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}$ 为 1、氧体积分数为 6%, NO 初始浓度为 1000ppm, SO_2 分别为 300ppm、400ppm、500ppm。试验结果见图 6-13。

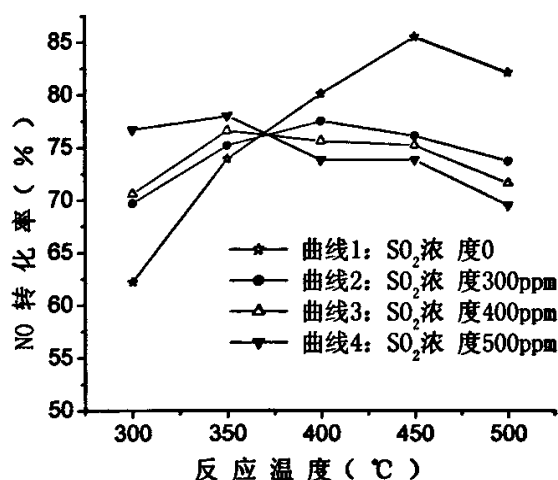


图 6-13 SO_2 含量对 NO 转化率的影响

显然, SO_2 对 NO 转化率的影响具有两重性, 在高温和低温区域具有相反的效果, 当温度低于 370°C (近似值) 时 SO_2 对 NO 转化有促进作用, 而当温度高于 370°C 时, SO_2 的存在反过来阻碍 NO 的转化。而且这种促进或阻碍的作用随着 SO_2 的含量增加而增强。

6.5.6 水蒸气含量对 NO 转化率的影响

在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1% 的催化剂上采用空速 10000h^{-1} 、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}$ 为 1、氧体积分数为 6%, NO 初始浓度为 1000ppm 的反应条件, 进行了添加水蒸气试验。水蒸气采用注水汽化的方式由微量注射装置注入, 加水量按折算到不同温度下水蒸气体积分数 10% 计算, 试验中首先测试无水工况, 然后添加水蒸气进行测试, 测试完成后, 恢复到无水状态再进行测试。试验结果见图 6-14, 可以看出, 水蒸气的加入使得 NO 转化率有较大幅

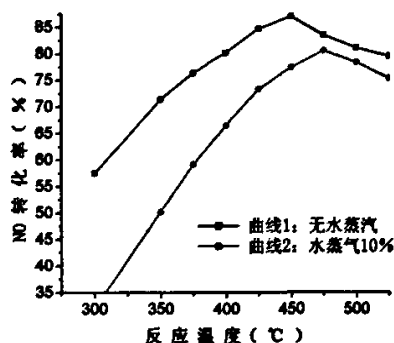


图 6-14 添加水蒸气对 NO 转化率的影响

度的下降, 而在低温时, 下降幅度远大于高温时的下降幅度。另外水蒸气的加入还将导致活性点峰值温度向高温区移动约 20°C , 当停止向系统加水后, 短时间内 NO 转化率曲线基本恢复到无水蒸汽存在的水平。

Miyadera^[186,187]的研究认为, 几乎所有的烷烃类催化剂与水蒸气共存时, NO 的转化率都将受到不利影响。研究指出: 水蒸气对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的毒化作用是由 C_3H_6 催化还原 NO 的 SCR 反应过程的机理决定的。目前大多数研究者认为^[103,188,189]: C_3H_6 催化还原 NO 的反应是按照以下过程进行的:

NO 首先被氧化为 NO_2 (这一过程既可自发进行也会受到催化作用的加速), NO_2 被催化剂表面吸附成为 NO_3^- 表面物种, 该物种和气相中的 NO_2 均可生成 CH_3ONO 和 CH_3NO_2 物种, 而这两种物质只有少数可分解为 N_2 , CO_2 和 H_2O , 大部分分解为 $\text{Ag}-\text{NCO}$ 和 $\text{Al}-\text{NCO}$, $\text{Ag}-\text{NCO}$ 和 $\text{Al}-\text{NCO}$ 与气相中的 O_2 、 NO_x 继续反应生成 N_2 、 CO_2 和 H_2O , 而这一过程的速率控制步骤是 CH_3ONO 和 CH_3NO_2 分解为 $\text{Ag}-\text{NCO}$ 和 $\text{Al}-\text{NCO}$ 的过程。

以上过程中如果添加了水蒸气后, 催化剂将中毒而减少 CH_3ONO 和 CH_3NO_2 的生成, 并且阻碍它们进一步转化成 $\text{Al}-\text{NCO}$ 和 $\text{Ag}-\text{NCO}$ 这一控速步骤的进行, 使这些反应中间产物的浓度低于无水蒸汽存在时体系中的浓度, 从而降低了反应速度。

值得指出, 水蒸气对催化剂的毒化作用只是参与了催化剂表面的竞争吸附, 因此

它导致的催化剂中毒是暂时性的, 停止向系统加水蒸气后, 转化率又将恢复到原来的水平, 这一点, 本文也通过试验得到了证明。

6.6 结论

本章研究了采用等体积浸渍法制备 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的方法, 进行了铝粉在硝酸铝溶液中的融解特性与温度、浓度、时间、PH 值的相关试验(成胶特性试验), 找出了成胶过程中需控制的主要参数: 温度、浓度、PH 值及溶解时间的理想值范围。并制备了不同 Ag 负载量的催化剂样品。采用静态氮物理吸附法、场发射扫描电镜法和 X-射线衍射法对不同活性组分 Ag 负载量的催化剂进行了表征研究; 分析了 Ag 的负载量对催化剂活性的影响; 采用微型反应器对不同的催化剂进行了活性评价, 并研究了不同的试验条件下, 各外部因素对 NO 脱除率的影响规律, 得到的主要结论是:

- (1) 在采用 C_3H_6 作还原剂时, 在适宜的温度范围内, 催化剂具有良好的 DeNO_x 活性。活性大小与催化剂中活性组分 Ag 的负载量及其在催化剂表面的分布形态有直接的关系。本催化剂最佳 Ag 负载量为 2%。
- (2) 有许多因素影响 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO 的转化率, 其中温度、空速是最为重要的。反应活性随温度的增加呈现出单峰曲线形式, 最高活性点温度约为 470°C , 起效温度约为 220°C 。空速、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}$ 、 O_2 浓度、NO 初始浓度等的影响规律基本和钒系催化剂相同。
- (3) SO_2 对该催化剂有很大影响。 SO_2 在低温下会促进 NO 的转化, 但高温时将阻碍 NO 的转化。
- (4) 在添加 10% 水蒸气条件下, NO 转化率大约平均下降了 15~20%, 但是水蒸气对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响在高温区域明显要轻于低温区域。

第七章 全文总结

目前 NO_x 排放控制中效果最好的技术是选择性催化还原法 (SCR 法)。该方法的基本原理是采用适当的还原剂在催化剂的作用下与烟气中的 NO_x 发生反应, 生成 N_2 、 H_2O 或其他无害化合物。由此可见, SCR 技术的核心是选择合适的催化剂。在现有的催化剂中, 只有钛基钒系催化剂得到了工业应用, 相应的采用 NH_3 为还原剂。而其它催化剂由于各种原因至今未能在实际中应用。但是有很多催化剂都具有实际应用的前景。如采用 Al_2O_3 作载体的 Ag 催化剂, 配以 C_3H_6 为还原剂显示出很好的应用前景。

本文研究了钛基钒系催化剂和 Al_2O_3 负载的 Ag 催化剂的制备方法, 通过对制备出的催化剂样品的物化表征及活性评价, 分析了催化剂中活性组分、助剂的含量对催化剂活性的影响规律, 从而找出催化剂的最佳配比。通过在自制的机理性试验装置上进行的试验, 研究了不同外部条件的变化对催化剂的活性影响规律, 并对催化剂的抗水、抗硫性能进行了研究。研究了 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上, NH_3 还原 NO 反应的动力学特性, 建立了小型试验装置研究了扩散、传质、传热过程对催化剂活性的影响, 并在动力学研究的基础上, 建立了实验室反应器的数学模型。通过以上研究得到的主要结论:

- 1、 本文研制的钛基催化剂和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的内孔绝大多数为中孔 ($100\sim 200\text{\AA}$), 且分布均匀, 有利于催化反应的进行。在载体 TiO_2 中添加活性成分或助催化剂成分会降低催化剂的表面积, 且添加量越多, 比表面积降低的也越多, 但对孔容的影响不大, 而孔径却随着活性组分含量的增加而略有增加。
- 2、 钒系催化剂活性组分 V_2O_5 、 MoO_3 的含量存在最佳值。 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性组分 Ag 的含量也存在着最佳值。本文通过物化表征和试验测定得到的不同成分的最佳含量为 $\text{V}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2=3\%$, $\text{MoO}_3: \text{TiO}_2=30\%$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3=2\%$ 。
- 3、 采用涂层法制备整体式 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂时, 催化剂在载体上的负载量与浸泡时间、浸泡液浓度有关, 而在一定的浸泡时间内, 催化剂的负载量与浸泡液温度也有关。在采用单位外表面上催化剂的负载量的条件下, 用不规则颗粒状瑾青石载体研究催化剂负载量与浸泡时间、浸泡液浓度、浸泡液温度的关系的试验结果, 可以用于任何形状已知表面积的成型载体。
- 4、 温度、空速、反应气体摩尔比、氧浓度、NO 初始浓度等会对催化剂的活性产生影响, 其中温度和空速是两个最重要的因素。本文所研制的

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂起效温度约为 180°C , 最高活性点温度约为 370°C , 在 500°C 以下均有较好的催化活性。 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂起效温度为 220°C 左右, 最高活性点温度为 470°C 左右, 在 600°C 下具有活性。空速值、进料比、氧含量、 NO 初始浓度对两种催化剂的影响规律大致相仿。

- 5、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫能力较弱, 添加 WO_3 后, 催化剂抗硫性能有所提高, 而 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性能是三种催化剂中最好的。
- 6、 H_2O 蒸汽的存在会导致两种催化剂活性的降低, 10% 的含水量将使两种催化剂活性基本上都下降了 15~20% 左右。但是水蒸气对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响在高温区域明显要轻于低温区域。
- 7、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 还原 NO 的反应符合 Eley-Rideal 机理。根据试验结果计算出反应活化能为 58166J/mol , 指前因子为 1035081 s^{-1} 。
- 8、通过对薄片型 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上反应气体的扩散研究, 得到了催化剂内反应物 NO 的浓度分布方程, 和内外扩散有效因子的计算公式。内扩散有效因子仅为反应温度的函数, 外扩散有效因子也是温度的函数, 但其与流体质量速度有关。在得到扩散有效因子的前提下, 导出了催化剂宏观反应速率方程, 该方程是 SCR 反应器所有数学模型的基础。
- 9、反应器入口烟气温度、 NO 初始浓度的变化, 对反应体积有很大影响。在一定范围内, 当入口烟温升高时, 反应体积将按指数规律减小; 当 NO 浓度降低时, 所需的反应体积基本上按直线规律增加。
- 10、反应器入口气流温度一定的情况下, 反应器内的温度沿高度方向是逐渐增高的, 而且不同的入口温度下温度升高的规律大体一致。不同温度下, 反应器内 NO 浓度沿反应器高度逐渐减小, 但减小幅度不同。入口温度越高, 浓度减少越快。这一结论对实际工程应用具有重要意义, 因此在入口烟温的选择上, 必须将安全性与经济性统筹考虑, 既要保证大部分催化剂工作在最佳温度区域, 又要保证不使催化剂超温烧损。这要根据催化剂性质、锅炉尾部受热面烟气温度分布、及运行过程中烟气温度的波动范围等诸多因素综合考虑。
- 11、不同的反应温度下, 催化剂内浓度分布是位置参数的函数。在催化剂表面, NO 浓度与气相主体中 NO 浓度相等, 而随着气流向催化剂内部的扩散, NO 浓度逐渐减少。在催化剂内相同的位置, 由于反应温度的不同, 导致了浓度数值也不同, 温度升高, NO 浓度降低, 但降低的幅度逐渐减小。
- 12、内扩散过程对催化剂上进行的 NO 还原反应有很大影响, 内扩散阻力的存在, 使得 NO 转化率有较大幅度的下降(空速不变)。催化剂涂层的厚度越大, 内扩散阻力也越大。催化反应在低温区域进行时, 反应主要受动力学控制,

而在高温区域进行时, 反应则受控于内扩散过程。工程上减小内扩散的方法一般是在催化剂制备过程中加入不同的造孔剂, 焙烧后形成大小不同的内孔, 大孔提供气体顺畅的扩散通道, 小孔则可提供更多的反应表面来实现内比表面积的增加从而减小内扩散阻力、增大催化剂活性。

本文主要创新点:

- 1、 基于国产原料, 对钒系催化剂进行了组分配比的优化研究, 得到了较优配方。在整体型钒系催化剂制备过程中, 创新性地采用粉体浸渍法和混合法相结合的工艺制备催化剂涂层。该方法可灵活控制涂层厚度, 以保证不同烟气磨损条件下的催化剂活性。
- 2、 创新性地研究了适用于燃煤锅炉的非氨法 SCR 技术中 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的配方以及制备工艺、组分配比对脱硝性能的影响。
- 3、 针对整体型 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 选择性还原 NO 的反应体系进行了模拟研究, 建立了有实际工程应用价值的 SCR 反应器相关数学模型, 并与试验结果取得了良好的一致性。

存在的不足:

本文研究制备了部分不同成分含量的钛基钒系催化剂和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并研究了它们的相关性质。考察了外部条件的变化对催化剂活性的影响。研究了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的本征动力学特性及扩散、传质、传热对本征反应速率的影响, 建立了小型反应器的数学模型, 得到了一些有益的结果。但是 SCR 技术的研究在我国还处于起步阶段, 还有相当多的工作有待完成, 加之作者水平有限, 使得本文的工作尚未达到完善的程度:

- 1、 关于催化作用机理和催化反应机理的研究还需要进一步深入, 以便从更深的层面上掌握催化作用的本质, 从而探索并发现效果更好的催化剂。
- 2、 有关催化剂抗毒性能和使用寿命的问题是 SCR 实际生产过程中十分重要的问题, 限于时间和精力, 本文对该方面的研究较少, 尚需作更深入的研究。
- 3、 还需进一步完善试验装置的结构, 提高测量和控制精度 (尤其是控温精度), 这样将会使研究工作的水平得以进一步提高。

对进一步研究的建议:

- 1、 加强催化作用机理和催化反应机理的研究。重点研究 V-O 基的产生及其对 NH_3 、 O_2 等物质的吸附形式, 生成的 V-NOH_2 、 V-NOH_3 等前驱体的条件以及前驱体转化为产物的过程条件, Bronsted 酸性中心和 Lewis 酸性中心的形成机理及其对 NH_3 的吸附机理。

- 2、 在实际烟气条件下考察催化剂的性能，进一步完善催化剂配方。
- 3、 在现有基础上尝试添加稀土化合物等增加活性及抗水、抗硫能力。
- 4、 进一步研究烟气中的汞、砷、等对催化剂的毒化机理。寻找并添加抗毒物质，以减轻毒化作用。

参考文献

- [1] 曾汉才。燃烧与污染[M]。武汉，华中理工大学出版社，1992。
- [2] IEA Greenhouse Gas R&D Programme 10th Anniversary Report[R].(1991-2001), 2002.11
- [3] Ph. Courty, B.Raynal, B. Rebours, M. Prigent. Exhaust gas catalytic reduction of nitrogen oxides over NiFe_2O_4 — NiCr_2O_4 solid solutions. Ind[J]. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980,19,226-231.
- [4] Bosch H, Janssen F J. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides A Review on the Fundamentals and Technology[J]. Catalysis Today,1998(2):369
- [5] Bosch H, Julian R,Ross H et al.Mechanism of the Reaction of Nitric Oxide, Ammonia, and Oxygen over VanadiaCatalysts[J]. *J. Phys. Chem.* 1987, 91:6633-6638
- [6] J.R.Regalbuto, T.Zheng, J.T.Miller, The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over cobalt mordant catalysts[J]. catalysis Today 1999,54:495-505
- [7] F.C.Meunier, V.Zuzaniuk, J.P.breen, M.Olsson, J.R.H.Ross, 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: 287-304
- [8] E.A.Paukshits, Infrared spectroscopy to study the mechanism of catalytic reaction on molecular scale from diffusion to limiting stage kinetics[J]. Molecular catalysis A: Chemical ,2000, 158:37-44
- [9] Richard G. Herman, John W.Sale, Harvey G.Stenger. Monitoring aging and deactivation of emission abatement catalysis[J]. Topics in Catalysis, 2002,18(3-4) : 251-257
- [10] V.I.Pavulescu, P.Grange, B.Delmon, Catalytic removal of NO[J]. Catalysis Today,1998, 46 : 233-316
- [11] Joseph P.Dunn, Prashanth R.Koppula, Harvey G.Stenger, Israael E.Wachs, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998,19:103-117
- [12] C.Shen, S.Kawi, Kinetic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene on Pt/MCM-41 catalyst[J]. Catalysis Today , 2001,68 :245-254
- [13] I.Nova, L.Lietti, L.Casagrande, L.Dall etc. Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 De-NO_x SCR catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental

1998,17:245-258

- [14] R. T. Yang, J. P. Chen, E. S. Kikkinides et al. Pillared Clays as Superior Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃[J].Ind. Eng. Chem. Res. 1992,31, 1440-1445
- [15] 周汝中译。催化剂的有效实际应用[M]。化学工业出版社, 北京, 1988, 503—511
- [16] Winter E R S. The Decomposition of Nitric Oxide by Metallic Oxides[J].J Catal.1971,22:158~167
- [17] Baltensperger U, Markus A, Heinz W et al. Use of Positron-Emitting ¹³N for Studies of the Selective Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania Catalyst at Very Low Reactant Concentrations[J]. *Phys Chem*, 1993,97, 12325-12330
- [18] Michael G. Grothaus, Magdi K et al. A Synergistic Approach for the Removal of NO_x and PM from Diesel Engine Exhaust.Ieee Pulsed Power Conference, 1999 - ieeexplore.ieee.org
- [19] R T Yang, J P Chen, E S Kikkinides et al. Pillared Clays as Superior Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃[J].Ind Eng ChemRes. 1992,31:1440-1445
- [20] Rusty M, Pittman, Alexis T et al .Raman Studies of the Structure of Nb₂O₅/TiO₂ [J]. *Phys Chem*. 1993,97, 12178-12185
- [21] 伍斌, 童志权, 黄妍. MnO₂/NaY 催化剂上 NH₃ 低温选择性催化还原 NO_x[J]. 石油化工, 2006 ,35 (2):178-181
- [22] Masakazu Iwamoto, Hidenori Yahiro, Kenji Tanda et al. Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites[J]. *Phys Chem*. 1991,95, 3727-3730
- [23] H. V. Brand L. A. Curtiss L. E. Iton. Computational Studies of Acid Sites in ZSM-5: Dependence on Cluster Size[J]. *Phys. Chem*. 1992, 96,1125-1132 7725
- [24] Takayuki Komatsu, Takeshi Ogawa, Tatsuaki Yashima. Nitrate Species on Cu-ZSM-5 Catalyst as an Intermediate for the Reduction of Nitric Oxide with Ammonia[J] *Physical Chemistry*, 1995,99(35):197-199
- [25] Masakazu Anpo, Masaya Matsuoka, Yasushi Shioya.Preparation and Characterization of the Cu+/ZSM-5 Catalyst and Its Reaction with NO underUV Irradiation at 275 K. In Situ Photoluminescence, EPR, and FT-IR Investigations[J].*Phys Chem*. 1994, 98: 5744-5750
- [26] 岩本正和, 公开特许公报, 平 2—251247, 1990

- [27] 梁斌,邱礼有.Ce/ β -分子筛催化剂上 NH_3 选择还原NO反应动力学研究[J].高校化学工程学报, 1999, 13 (3), 217-222.
- [28] Kioovsky J R, Koradia P B, Lim C T. Evaluation of a new zeolitic catalyst for NOx reduction with NH_3 [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980,19,218-225.
- [29] Saracco G, Specchia S, Specchia V. Catalytically Modifide fly-ash filters for NOx reduction with NH_3 [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51(24):5289-5295.
- [30] Umit S, Ozkan,, Yeping Caiet al. Mechanistic Studies of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Anatase) Catalysts through Transient Isotopic Labeling at Steady State[J]. Phys. Chem. 1995, 99, 2363-2371
- [31] Makoto Inomata, Kenji Marl, Akira Miyamoto et al. Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts. 1. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Anatase), $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Rutile), and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Mixture of Anatase with Rutile)[J]. Phys Chem. 1983, 87: 754-761
- [32] Fred Roozeboom, A. Jos van Dillen, John W. Geus, et al. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 4. The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide[J] Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 1981, 20, 304-309
- [33] G Ramis, G Busca, C Cristianiet al. Characterization of Tungsta-Titania Catalysts [J]. Langmuir, 1992, 8, 1744-1749
- [34] Xuan XiaoPing, Yao Qiang, Yue ChangTao et al. Progress in Study of the Selective Catalytic Reduction of NOx [J]. Coal Conversion, 2002, 25 (3) :27.
- [35] W S Kijlstra, D S Brands, E K Poels et al. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts at low temperature[J]. Catal Today, 1999, 50:133-240
- [36] J Bruck, H G Lintz. Combined kinetic and potentiometric measurements of the reduction of nitrogen monoxide on vanadia titania catalysts[J]. Chemical Engineering and Processing 1999, 38 :571-577
- [37] J R Regalbuto, T Zheng, J T Miller. The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NOx SCR by methane over cobalt mordenite catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 54 :495-505
- [38] E.A. Paukshtis, Infrared spectroscopy to study the mechanism of catalytic reaction on molecular scale from diffusion to limiting stage kinetics[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 158 :37-44
- [39] C Shen, S Kawi. Kinetic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene on Pt/MCM-41 catalyst[J]. Catalysis Today, 2001, 68 : 245-254
- [40] A Beretta, G Groppi, L Majocchi et al. Potentialities and draw-backs of the

- experimental approach to the study of high T and high GHSV kinetics[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 187:49-60
- [41] I Nova, L Lietti *et al.* Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported Vanadia-tungsta commercial catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2000, 60:73-82
- [42] I Nova, L Lietti, E Tronconi *et al.* Transient response method applied to the analysis of the DeNO_x-SCR reaction, *Chemical Engineering Science*[J]. 2001 56: 1229-1237
- [43] M Koebl, M Elscner. Selective catalytic reduction of NO over commercial DeNO_x-catalysts: experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters, *PILS0009-2509* (97) 00383-7
- [44] A Santos, A. Bahamonde, M. Schmid *et al.* Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (SCR) monolithic reactors, *Chemical Engineering and Processing* [J] 1998, 37:117-124
- [45] 张润铎, 全燮, 杨风林等. 蜂窝状筛网催化剂上 NH₃ 选择性催化还原 NO 的动力学[J]. *大连理工大学学报*, 2002, 42 (2) : 158-162
- [46] V I PaÅrvulescu, P Grange, B Delmon. Catalytic removal of NO[J]. *Catalysis Today* 1998, 46: 243
- [47] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen Under the Dilute Gas Condition [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 62: 140
- [48] R.A. Rajadhyaksha, G. Hausinger, H. Zeilinger *et al.* Vanadia supported on titania-silica. Physical characterization and activity for the selective reduction of nitric oxide [J] *Appl Catal.*, 1989, 51(1):67-79
- [49] U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar. Mechanistic studies on vanadia catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide using N-15 and O-18 isotopic labeling [J]. *J Catal.* 1994, 39 (1):121-124
- [50] U. Baltensperger, M. Ammann, U.K. Bocher *et al.* Use of positron-emitting ¹³N for studies of the selective reduction of NO by NH₃ over vanadia/titania catalyst at very low reactant concentrations [J]. *Phys Chem*, 1993, 97(47) :12325-12330.
- [51] U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar *et al.* Effect of crystal morphology in selective catalytic reduction of nitric oxide over V₂O₅ catalysts [J]. *Applied Catalysis A.*, 1993, 96(2):365-381
- [52] Ramis G, Li Yi, Busca G *et al.* Adsorption Activation and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 157: 523
- [53] Marangno J. Comparison and Analysis of Intrinsic Kinetics and Effectiveness

- Factors for the Catalytic Reduction of NO with Ammonia in the Presence of Oxygen[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31: 987
- [54] J.A. Dumesic, N.-Y. Topsoe, H. Topsoe et al. Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania[J].Catal. 163 (1996) 409.
- [55] V. Tufano, M. Turco. Kinetic modelling of nitric oxide reduction over a high-surface area V_2O_5 - TiO_2 catalyst [J].Appl. Catal B 2 ,1993, 9-26
- [56] M. Turco, L. Lisi, R. Pirone et al. Effect of water on the kinetics of nitric oxide reduction over a high-surface-area V_2O_5/TiO_2 catalyst[J].Appl. Catal. 1994,B 3(2-3):133-149
- [57] Zhanggen Huang, Zhenping Zhu, et.al, Combined effect of H_2O and SO_2 on V_2O_5/AC catalysts of NO reduction with ammonia at lower temperatures, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 361-368
- [58] Zhanggen Huang, Zhenping Zhu, et.al, Formation and reaction of ammonium sulfate salts on V_2O_5/AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures, Journal of Catalysis 214 (2003) 213-219
- [59] Raziye Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand,Regeneration of commercial TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 SCR catalysts used in bio fuel plants, Applied Catalysis B: Environmental 30 (2001) 87-99
- [60] Raziye Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand, Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: effect of sulphate groups on the activity, Applied Catalysis B: Environmental, 33 (2001) 277-291
- [61] Zhengping Zhu, Zhenyu Liu, et.al, Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V_2O_5/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO_2 , Applied Catalysis B: Environmental ,30 (2001) 267-276
- [62] Hiroyuki Kamata, Katsumi Takahashi, The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 /over a V_2O_5 (WO_3) / TiO_2 commercial selective catalytic reduction catalyst[J], Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 139, 1999, 189-198
- [63] L. Lisi, et al. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental 50 (2004) 251-258
- [64] Friederike C. Lange, et al. Infrared-spectroscopic investigation of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide. Applied Catalysis B: Environmental 8 (1996) 245~265
- [65] Farokhbag Moradi, Jan Brandin, et.al, Deactivation of oxidation and SCR catalysts

- used in flue gas cleaning by exposure to aerosols of high-and low melting point salts, potassium salts and zinc chloride, *Applied Catalysis B: Environmental*[J]. 2003, 46:65-76
- [66] M.A. reiche, E.Ortelli, et.al, Vanadia grafted on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 and SiO_2 aerogels Structural properties and catalytic behaviour in selective reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* , 1999,23:187-203
- [67] Hiroto Imai, Toshiyuki Ogawa, Kazuo Sugimoto et al . Comparison of activities in selective catalytic reduction of NO_x by C_3H_8 over Co/MFI, Fe/MFI, and H/MFI zeolite catalysts[J].*Applied Catalysis B: Environmental*[J]. 2005, 55: 259-265
- [68] Valerie Houel, David James, Paul Millington et al.A comparison of the activity and deactivation of $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ and Cu/ZSM-5 for HC-SCR under simulated diesel exhaust emission conditions [J] .*Journal of Catalysis* , 2005, 230: 150-157
- [69] Jens Becka,Jürgen Brandenstein, Sven Unterberger et al. Effects of sewage sludge and meat and bone meal Co-combustion on SCR catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental* ,49 (2004) 15-25
- [70] Zhijiang Li , Maria Flytzani-Stephanopoulos. On the Promotion of Ag-ZSM-5 by Cerium for the SCR of NO by Methane[J].*Journal of Catalysis*, 1999,182: 313-327
- [71] A. Keshavarajal, X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos. Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts[J].*Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) L1-L9
- [72] Ya-Huei Chin, Walter E. Alvarez et al . Sulfated zirconia and tungstated zirconia as effective supports for Pd-based SCR catalysts[J].*Catalysis Today* ,62 (2000) 159-165
- [73] K. A. Bethke and H. H. Kung . Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C_3H_6 [J].*Journal of Catalysis* ,172, 93-102 (1997)
- [74] J.R.Regalbuto, T.Zheng, J.T.Miller, The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over cobalt mordant catalysts[J]. *catalysis Today* 54(1999) 495-505
- [75] F.C.Meunier, V.Zuzaniuk, J.P.breen, M.Olsson, J.R.H.Ross, 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* 59(2000) 287-304
- [76]E.A.Paukshits, Infrared spectroscopy to study the mechanism of catalytic reaction on molecular scale from diffusion to limiting stage kinetics[J]. *Molecular catalysis A: Chemical* 158(2000) 37-44

- [77] Richard G. Herman, John W. Sale, Harvey G. Stenger. Monitoring aging and deactivation of emission abatement catalysis, *Topics in Catalysis*[J]. 2002, 18(3-4): 251-257
- [78] V.I. Pavulescu, P. Grange, B. Delmon. Catalytic removal of NO[J]. *Catalysis Today*, 1998, 46: 233-316
- [79] Joseph P. Dunn, Prashanth R. Koppula, Harvey G. Stenger, Israel E. Wachs, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 19(1998) 103-117
- [80] C. Shen, S. Kawi, Kinetic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene on Pt/MCM-41 catalyst[J]. *Catalysis Today* 68 (2001) 245-254
- [81] I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande et al. Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 De-NO_x SCR catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 245-258
- [82] 余运波, 贺泓. Ag/ Al_2O_3 选择性催化丙烯还原氮氧化物表面反应机理的原位红外光谱研究[J]. *催化学报*, 2003, 24 (5): 386-390
- [83] 朱天乐, 郝吉明, 周中平. Ag/ Al_2O_3 催化剂用于碳氢化合物选择性还原 NO[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(5): 473-476
- [84] 万颖, 王正, 马建新. C_3H_6 和 NO 在 Cu-Al-MCM-41 催化剂上的反应和吸附行为[J]. *华东理工大学学报*, 2002, 28 (3): 286-288
- [85] 顾立军, 谢颖, 郑慧玲等. C_3H_6 选择性催化还原 NO 催化剂 Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的研究[J]. *煤炭转化*, 2003, 26 (3): 85-87
- [86] 周黎明, 陈光文, 王树东. 丙烯选择催化还原 NO 的研究[J]. *化工学报*, 2003, 54 (2): 200-203
- [87] 李俊华, 郝吉明, 傅立新等. 富氧条件下 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 C_3H_6 选择性还原 NO[J]. *复旦学报 (自然科学版)*, 2003, 42 (3) 286-294
- [88] 万颖, 王正, 马建新. 含金属分子筛上 NO_x 选择性催化还原研究进展 II 含贵金属分子筛体系和 HC-SCR 反应机理 [J]. *分子催化*, 2002, 16 (3): 235-240
- [89] Iwamoto M, Mizuno N, Yahiro H et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbon in oxidizing atom-sphere [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1992, 75: 1285-1298.
- [90] Burch B, Millington P J. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen[J]. *Appl catal B*, 1994,

4(1): 65-94

- [91] 孔科, 邱显清, 朱起明. 烃类选择性催化还原 NO 的研究进展[J]. 天然气化工, 2001, 26: 52-57
- [92] Carcia-Cortes J M, Perez-Ramirez J, et al. Comparative study of Pr-based catalysts on different supports in the low temperature deNO_x-SCR with propene[J]. Appl Catal B, 2001, 30(3-4): 399-408
- [93] Miyadara T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propane and oxygen-containing compounds[J]. Appl Catal B, 1993, 2(2-3): 199-205
- [94] Keshavaraja A, She X, Stephanopoulos M F. Selective catalytic reduction of NO with methane over γ -alumina catalysts[J]. Appl Catal B, 2000, 27(1): 1-9
- [95] Atsushi Ueda, Takeshi Oshima, Masatake Haruta. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides[J]. Appl Catal, 1997, B12: 81-93
- [96] Atsushi Ueda, Masatake Haruta. Reduction of nitrogen monoxide with propene over Au/A₂O₃ mixed mechanically with Mn₂O₃[J]. Appl Catal, 1998, B18: 115-121
- [97] Teuvo Maunula, Yoshiaki Kintaichi, Megumu Inaba et al. Enhanced activity of In and Ga-supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean conditions[J]. Appl Catal, 1998, B15: 291-304
- [98] T Miyadara. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds[J]. Appl. Catal, 1993, B2: 199-205
- [99] K A. Bethke and H. H. Kung. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C₃H₆[J]. Journal of Catalysis, 1997, 172: 93-102
- [100] 朱天乐, 黎维彬, 郝吉明. 富氧条件下在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性还原 NO[J]. 环境科学, 2000, 21: 7-10
- [101] Tianle Zhu, Jiming Hao, and Weibin Li. Enhancing effect of SO₂ on selective catalytic reduction of NO by methanol over Ag/Al₂O₃[J]. Chem Lett, 2000, 478-479.
- [102] T N Angelidis, N Kruse. Promotional effect of SO₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with propane/propene over Ag/ γ -Al₂O₃[J]. Appl Catal, 2001, B 34: 201-212.

- [103]Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satauma, Tadashi Hattori. Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons[J]. Appl Catal. 2000, B 25: 239-247
- [104]Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satauma, Tadashi Hattori. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons on Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal, 1998, B 16: 319-326
- [105]Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Hideaki Hamada. Effect of SO₂ on the catalytic activity of Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of NO with propene in the presence of oxygen[J]. Appl Catal, 2001, B 31: 251-261
- [106] Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Hideaki Hamada. Activity enhancement of SnO₂-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts by coexisting H₂O for the selective reduction of NO with propene[J]. Appl Catal, 1999, B 20: 289-300
- [107] Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Hideaki Hamada. Enhanced activity of metal oxide-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ for NO reduction by propene[J]. Catal Today, 1999, 54: 391-400
- [108]Daniela Pietrogiacomini, Simonetta Tuti, Maria Cristina Campa et al. Cobalt supported on ZrO₂ catalysts characterization and their activity for the reduction of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂[J]. Appl Catal, 2000, B 28: 43-54
- [109]Teuvo Maunula, Juha Aho1a, Hideaki Hamada. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x/alumina catalysts in lean conditions[J]. Appl Catal, 2000, B 26: 173-192
- [110] LaiyuanChen, Tatsuro Horiuchi, Toshihiko Osaki et al. Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method[J]. Appl Catal, 1999, B 23: 259-269
- [111]Florina-Corina Buciuman, Emmanuel Joubert, Jean Christophe Menezo et al. Catalytic properties of La_{0.8}A_{0.2}MnO₃(A=Sr, Ba, K, Cs)and LaMn_{0.8}B_{0.2}O₃(B=Ni, Zn, Cu)perovskites: 2. Reduction of nitrogen oxides in the presence of oxygen[J]. Appl Catal, 2001, B 35: 149-156
- [112]M Misono, K Kondo. Catalytic removal of nitrogen monoxide over rare earth ion-exchanged zeolites in the presence of propene and oxygen[J]. Chem Lett, 1991, 1001-1002
- [113]M. Ogura, E Kikuchi. Intrapore catalysis in NO reduction with methane on Ir/In/H-ZSM-5 catalyst[J]. Chem Lett, 1996, 1017-1018

- [114] Chuan shi, MoJie Cheng, Zhenping Qu et al. On the selectively catalytic reduction of NO_x with methane over Ag-ZSM-5 catalysts[J]. Appl Catal, 2002, B 36: 173-182
- [115] Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos. On the promotion of Ag-ZSM-5 by cerium for the SCR of NO by methane[J]. J Catal, 1999, 182: 313-327
- [116] Lili Ren, Tao Zhang, Dongbai Liang et al. Effect of addition of Zn on the catalytic activity of a Co/H-ZSM-5 catalyst for the SCR of NO_x with CH₄ [J]. Appl Catal, 2002, B 35: 317-321
- [117] Azurite Sato, Takanori Fujimoto, Sakunobbu Kanai et al. Catalytic performance of silver ion-exchange saponite for the selective reduction of nitrogen monoxide in the presence of excess oxygen[J]. Appl Catal, 1997, B13: 27-33
- [118] Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Tanda, K.; Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ASM-5 Zeolites [J]. Physical chemistry, 93-95, 1991
- [119] Montreuil C N, Shelef M. Selective reduction of nitric oxide over Cu-ZSM-5 zeolite by water-soluble oxygen-containing organic compounds [J]. Appl Catal, B1, L1, 1992
- [120] Kominami H, Inoue M, Inui T. Formation of niobium double oxides by the glycothermal method[J]. Catalysis Today, 1993, 16 (3-4): 309-317
- [121] M Ogura, Y Sugiura, M Hayashi et al. Reduction of nitric oxide with methane on Pd/Co/H-ZSM-5 catalysts: cooperative effects of Pd and Co[J]. Catalysis Letters, 1996, 42(3-4): 185
- [122] M Misono, Kondo K. Catalytic Removal of Nitrogen Monoxide Over Rare-Earth Ion-Exchanged Zeolites in the Presence of Propene and Oxygen[J]. Chem Lett, 1001-1002, (1990)
- [123] Nakatsuji T et al. Workshop on the Frontiers of Catalytic Science and Technology[M], Catal Soc, Jpn, Tokyo, p274, 1991
- [124] Iwamoto M. Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen[J]. Catal Today, 1996, 29(1-4): 29
- [125] Erol Seker, Erdogan Gulari. Activity and N₂ selectivity of Sol-Gel prepared Pt/alumina catalysts for selective NO_x reduction[J]. J Catal, 2000, 194: 4-13
- [126] Ken-ichi Shimidu, Atsushi Satsuma, Tadashi Hattori. Metal oxide catalysts for selective reduction of NO_x by hydrocarbons: toward molecular basis for catalyst design[J]. Catalysis Survey from Japan, 2000, 4: 115-123

- [127]朱波, 罗梦飞, 袁贤鑫. 选择性催化还原 NO 反应的研究进展[J], 环境科学进展, 1996, 14(5):31-40
- [128]F C Meunier, J P Breen, V Zuzaniuk et al. Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over alumina and silver-aluminacatalysts[J]. J Catal, 1999; 187: 493-505
- [129] R Burch, M D Coleman. An investigation of the NO/H₂/O₂ reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions[J].Appl Catal, 1999, B 23:115-121
- [130]王文兴. 工业催化[M]. 化学工业出版社, 北京: 1978, 12.
- [131] 曲红霞, 钟秦. NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的实验研究[J]. 南京理工大学学报, 2002, 26 (1) : 68-71.
- [132] Long R Q, Yang R T .Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia[J]. Journal of Catalysis,1999, 188:332-339
- [133] Huang Zhanggen, Zhu Zhenping, Liu Zhenyu. Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures[J].Applied Catalysis B, 2002,139 : 361-368
- [134] Nicolaos V, Economidis, Donovan A.Comparison of TiO₂-based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of aging the vanadium precursor solution [J].Applied Catalysis B, 1999,123: 123-134
- [135]James A Sullivan,Joseph Cunningham,M A Morris et al.Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO_x by NH₃[J].Applied Catalysis B,1995,7:137-151
- [135] R.Q. Long, M.T. Chang, R.T. Yang.Enhancement of activities by sulfation on Fe-exchanged TiO₂-pillared clay for selective catalytic reduction of NO by ammonia [J] .Applied Catalysis B: Environmental 33 (2001) 97-107
- [137] Centeno M A , Carrizosa I , Odriozola J A . In situ DRIFTS study of the SCR reaction of NO with NH₃ in the presence of O₂ over lanthanide doped V₂O₅/Al₂O₃ catalysts [J].Applied Catalysis B: Environmental 19 (1998) 67-73
- [138] Silvia Suárez, Seong Moon Jung, Pedro Avila et al.Influence of NH₃ and NO oxidation on the SCR reaction mechanism on copper/nickel and vanadium oxide catalysts supported on alumina and titania[J] .Catalysis Today 75 (2002) 331-338
- [139]Gongshin Qi , Ralph T Yang .Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst [J]. Journal of Catalysis ,217 (2003)

- [140] Pio Forzatti. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis[J].Applied Catalysis A, 222 (2001) 221-236
- [141] Luca Lietti. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transient methods [J]. Applied Catalysis B, 10(1996)281-297
- [142] Raziye Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: effect of sulphate groups on the activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental 33 (2001) 277-291
- [143] R. Q. Long, R. T. Yang. Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe³⁺-Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207: 274-285
- [144] Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ doped TiO₂ pillared clay catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental 24 (2000) 13-21
- [145] Israel E Wachs, Goutam Deo, Bert M Weckhuysen et al. Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161: 211-221
- [146] Raziye Khodayari, C U Ingemar Odenbrand. Selective catalytic reduction of NO_x: a mathematical model for poison accumulation and conversion performance[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 1775-1785
- [147] R.Q. Long, R.T. Yang. The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO₂-pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 87-95
- [148] G Madia, M Elsener, M Koebel. Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process[J]. Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 181-190
- [149] Nagase H, Eguchi K I, et al. Improvement of micro algal NO_x removal in bubble column and airlift reactors[J]. J of Fern Boeig, 1998, 86(4): 421-423.
- [150] Svachula J, Ferlazzo N, Forzatti P, et al. Selective reduction of NO_x by NH₃ over honeycomb DeNO_xing catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(6): 1053-1060.
- [151] Shimizu K-I, Shibata J, Yoshida H, et al. Appl Catal B, 2001, 30(1/2): 151
- [152] Martinez A A, Fernandez G M, Iglesias J A et al. Appl Catal B, 2000, 28(1): 29
- [153] 贺泓, 张润铎, 余运波等. 富氧条件下氮氧化物的选择性催化还原[J], 催化学报, 2003, 34 (10) : 788-794
- [154] Zhang RunDuo, Quan Xie, Yang FengLin et al. Selective Catalytic Reduction of NO

- with NH_3 on wire Mesh Honeycomb [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23 (1): 47-50.
- [155] Hyoung Lim Koh, Sang Ho Lee and Kyung Lim Kim. The Effect of MoO_3 addition to $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *React.Kinet.Catal.Lett.* 2000, 71 (2) 239-244
- [156] Laura Casagrande, Luca Lietti, Isabella Nova, Pio Forzatti. SCR of NO by NH_3 over TiO_2 -supported V_2O_5 - MoO_3 catalysts: reactivity and redox behavior. *Applied Catalysis B: Environmental* 22(1999) 63-77
- [157] 曲红霞, 钟秦. NH_3 选择性催化还原 NO 的试验研究. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2002, 26 (1) 68-71
- [158] 谢洪勇. 粉体力学与工程[M]. 化学工业出版社, 2003.5: 7-8.
- [159] Luca Lietti, Isabella Nova, Pio Forzatti. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 over TiO_2 -supported V_2O_5 - WO_3 and V_2O_5 - MoO_3 catalysts. *Topics in Catalysis* 11/12 (2000) 111-122
- [160] Laura Casagrande, Luca Lietti, Isabella Nova, Pio Forzatti and Alfons Baiker. SCR of NO by NH_3 over TiO_2 -supported V_2O_5 - MoO_3 catalysts: reactivity and redox behavior. *Applied Catalysis B: Environmental*. 22 (1999) 63-77
- [161] 田柳青. 氨选择性还原烟气中 NO_x 的试验研究[D]. 中国广州, 华南理工大学, 2003, 4
- [162] 王文兴. 工业催化[M]. 化学工业出版社, 北京: 1978, 115.
- [163] Tronconi E, Beretta A. The Role of Inter-and Intra-phase Mass Transfer in the SCR—DeNO_x Reaction over Catalysts of Different Shapes[J]. *Catal Today*, 1999, 52 (2-3): 249-258.
- [164] Zhou Liming, Chen Guangwen, Wang Shudong et al. Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide by Propylene[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(2): 199-203.
- [165] Svachula J, Ferlazzo N, Forzatti P et al. Selective Reduction of NO_x by NH_3 Over Honeycomb DeNO_xing Catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32: 826.
- [166] Orlik S N, OstaDyuk V A, Martsenyukukharuk M G. Selective Reduction of Nitrogen-oxides with Ammonia on $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ Catalysts[J]. *Kinet Katal*, 1995, 36: 284.
- [167] Pinoy L J, Hosten L H. Experimental and Kinetic Modeling Study of DeNO_x on an Industrial V_2O_5 - WO_3/TiO_2 Catalyst[J]. *Catalysis Today*, 1993, 17: 15.

- [168] Miyamoto A, Kobayashi K, Inomata M, et al. Nitrogen-15 tracer investigation of the mechanism of the reaction of NO with XH_2 on Vanadium oxide catalysts [J]. *J Phys Chem*, 1982, 86: 2945-2950.
- [169] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the Reaction of NO and NH_3 On Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen Under the Dilute Gas Condition [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 62: 140
- [170] 李绍芬. 化学与催化反应工程 [M]. 化学工业出版社, 北京, 1986
- [171] 毛在砂, 陈家镛. 化学反应工程学基础 [M]. 科学出版社, 北京, 2004, 2.
- [172] 罗康碧, 罗明河, 李沪萍. 反应工程原理 [M]. 科学出版社, 北京, 2005, 3.
- [173] Marek A, Buzanowski, Ralph T. Simple Design of Monolith Reactor for Selective Catalytic Reduction of NO for Power Plant Emission Control [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29: 2074 -2078
- [174] Oh S H, Gavendish J C. Mathematical Modeling of Catalytic of Catalytic Converter Lightoff [J]. *AIChE J*, 1985, 31: 943-949
- [175] Omar B, William R E. Mathematical Modeling of Homogeneous-Heterogeneous Reactions in Monolithic Catalysis [J]. *Combustion Science and Technology*, 1982, 29: 1-13
- [176] Lintz H G, Turek T. Intrinsic kinetics of nitric oxide reduction by ammonia on a vanadia- titania catalyst [J]. *Applied Catalysis A*, 1992, 85: 13-25
- [177] Hegedus L L. Temperature Excursions in Catalytic Monoliths [J]. *AIChE J*, 1975, 21: 849- 853
- [178] 林西平译. 新型催化材料 [M]. 石油工业出版社, 北京, 1984, p340-342.
- [179] Iwamoto, M.; Yahiro, H; Tanda, K; Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ASM-5 Zeolites [J]. *Physical chemistry*, 1991, 93-95
- [180] Miyadera T. Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst [J]. *Applied Catalysis. B*: 1997, 13 (2) 157-166
- [181] 刘志明, 郝吉明, 朱天乐等. 富氧条件下 NO_x 催化净化的研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3 (8) : 42-47
- [182] Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds [J]. *Applied Catalysis. B*: 1993, 2 (2-3) 199-205

- [183]王丽琼, 王大祥, 张兴燕等。不同原料制备 γ - Al_2O_3 蜂窝陶瓷涂层的研究[J]。工业催化, 2002, 10 (3): 53。
- [184]余运波, 贺泓。Ag/ Al_2O_3 选择性催化丙烯还原氮氧化物表面反应机理的原位红外光谱研究[J]。催化学报, 2003, 24 (5): 385-390。
- [185]朱天乐, 黎维彬, 郝吉明。富氧条件下在 Ag/ Al_2O_3 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO [J]。环境科学, 2000, 21 (2): 8。
- [186]Ukisu Y, Miyadera T, Abe A. Infrared study of catalytic reduction of lean NO_x with alcohols over alumina-supported silver catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 1996, 39(3-4): 265
- [187] Efthimiadis E A, Lionta G D, Christoforou S C. The effect of CH_4 , H_2O and SO_2 on the NO reduction with C_3H_6 [J]. *Catal. Today*. 1998 40(1) 15-26
- [188]Z.Chajar, M Primet, H Praliaud, et al . Nitrogen dioxide effect in the reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere[J]. *Catal lett.*1994 ,28(1).33-40
- [189]H.Hamada. Selective Reduction of NO by Hydrocarbons and Oxygenated Hydrocarbons over Metal Oxide Catalysts[J] .*Catal Today*,1994,22(1):21-40.

致 谢

本文是在骆仲泱教授、高翔教授、岑可法院士的悉心指导下完成的。

三位导师踏实勤奋的工作作风、严谨求实的治学态度、诚实守信的生活理念给我留下了极深刻的印象，鞭策着我，鼓舞着我！我是幸运的，不惑之年，再次回到校园，能够得到这样的明师指点，此生之大幸！

衷心感谢三位导师的教诲！谢谢！！

课题研究过程中得到了施正伦教授的大力支持和帮助，在此表示十分感谢！

感谢流化床研究室的方梦祥教授、程乐鸣教授、王勤辉教授、周劲松教授、王树荣副教授、余春江副教授在课题研究过程中给予的指导！

试验台的建造是在陈永强、陈吉富、洪文祥三位师父的帮助下完成的，特别是陈永强师父倾注了大量的心血，在此对三位表示诚挚的谢意！

本文的研究工作得到了浙江大学催化研究所的蒋晓原教授、环资学院吴祖成教授、材化学院邱广明博士的许多帮助，在此表示深深的谢意！

本课题的部分试验工作是和同组师弟吴杰硕士共同完成的，在此对他的大力协助表示深深的谢意！

感谢同组姜烨博士生、王建华硕士、王琪博士生、陈山硕士生在试验过程中的大力协助！

感谢郭瑞堂博士生、魏恩宗博士、吴学成博士生、胡长兴博士生、徐飞博士生在课题研究过程中给予的无私的帮助！

感谢黄贵芝、左娟娟老师在工作中的支持和帮助！

感谢徐鸿博士生、邢守祥博士生、刘海蛟博士生、何红玉博士生、马志刚博士生、谭永杰博士生、王俊琪博士生、滕斌博士、王恩宇博士、王文龙博士、王鹏博士生、王涛博士生、刘耀鑫博士、董若凌博士在工作和生活中对我的关心和帮助！

感谢曾经帮助过我、鼓励过我的所有老师和同学们！

最后，感谢我的妻子—中国计量学院珊丹副教授，我的博士学位凝聚了她大量的心血，没有她无私的奉献和鼎力的支持，现在的一切都是难以想象的！谢谢！！

闫志勇

2006年3月于浙江大学求是园

攻读博士学位期间的主要成果

发表及录用的论文:

- 1、闫志勇, 高翔, 吴杰等. $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 催化剂制备及 NH_3 选择性还原烟气中 NO_x 的试验研究. 动力工程. 录用.
- 2、闫志勇, 高翔, 吴杰等. Ag/Al_2O_3 催化剂上 C_3H_6 选择性还原脱除烟气中 NO . 热力发电. 录用.
- 3、闫志勇, 高翔, 吴杰等. NH_3 选择性催化还原烟气中 NO 的反应动力学分析. 动力工程. 录用.
- 4、王建华, 高翔, 闫志勇, 骆仲泐, 倪明江. 以多孔陶瓷为载体的 $V_2O_5-WO_3-SiO_2/TiO_2$ 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO 的实验研究[J]. 能源工程, 2005, 1, 11-15
- 5、闫志勇、骆仲泐、高翔、岑可法. NH_3 选择性催化还原 NO 数学模型. 浙江大学学报(工学版). 录用.

获奖项目:

“切园燃烧煤粉锅炉分级燃烧降低 NO_x 排放技术的应用研究”

获内蒙古自治区科学技术进步二等奖。本人为项目负责人, 第一完成人, 获奖时间: 2004 年 12 月。