

Catalyst Preparation on NO_x Removal from Diesel Exhaust

Jia Liu¹, Tian Xie^{2,3*}, Hong Hu^{2,3}

¹Haldor Topsoe Catalyst (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin

²State Key Laboratory of Efficient Utilization of Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Fuquan Guizhou

³Wengfu Group Co., Ltd., Fuquan Guizhou

Email: liuj7588@126.com, *huhong-9@163.com

Received: Jan. 5th, 2017; accepted: Jan. 20th, 2017; published: Jan. 23rd, 2017

Abstract

Diesel has a good economy and reliability, with a high thermal energy efficiency and a large power, so a large of diesel is produced. However, diesel exhaust destroys O₃ atmosphere and causes environmental pollution. It is imperative to purify diesel exhaust. We elaborate catalyst preparation process, principle and composition on NO_x removal from diesel exhaust. Moreover, their activities are characterized by a simulated rig. The product reaches National IV emission standards.

Keywords

Catalyst, Diesel, Exhaust

脱除柴油车尾气NO_x的催化剂制备简述

刘佳¹, 解田^{2,3*}, 胡宏^{2,3}

¹托普索催化剂(天津)有限公司, 天津

²中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 福泉

³瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 福泉

Email: liuj7588@126.com, *huhong-9@163.com

收稿日期: 2017年1月5日; 录用日期: 2017年1月20日; 发布日期: 2017年1月23日

摘要

柴油车热效高, 功率大, 具有良好的经济性和可靠性, 所以柴油车的生产现已得到突飞猛进的发展。但

*通讯作者。

柴油车尾气的排放破坏了大气的臭氧层,造成了环境污染,对柴油车尾气的净化处理势在必行。介绍了脱除柴油车尾气 NO_x 催化剂的生产工艺,催化原理及催化剂的组成,并在模拟装置上活性测试。产品满足国IV排放标准。

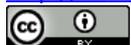
关键词

催化剂, 柴油车, 尾气

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前沿

柴油车因空燃比高,氧过量,使燃油燃烧充分,节省了燃料,增大了功率,降低了CO、碳氢化合物和 CO_2 的排放而得到广泛的使用。然而,柴油车尾气中所含的HC, CO, NO_x , SO_2 和颗粒物(PM)等破坏了大气的臭氧层,造成了环境污染,对柴油车尾气的净化处理势在必行[1] [2]。为了减少柴油车污染物排放,世界各国制定和实施了严格的排放法规和标准,我国重型柴油车排放标准国III、国IV、国V已于2006年发布,国IV排放标准已于2014年7月1日实施。

目前发展了三种尾气净化催化技术用于净化柴油车尾气:尿素-选择性催化还原(SCR)催化剂用于净化 NO_x ,氧化型催化剂(DOC)用于净化HC和CO,带催化剂涂层的颗粒物捕集器(DPF)用于净化PM。选择性还原(SCR)是一种净化贫燃条件下柴油车尾气中 NO_x 的主流技术之一,具有燃油经济性高,脱硝效率高和对柴油含硫量要求低等优势[3];因此成为柴油车国IV阶段排放标准的首选技术路线。该技术的核心是开发具有高活性、宽操作温度窗口的催化剂,应用于柴油车尾气 NO_x 催化净化。钒基催化剂具有脱硝效率高、选择性好、抗硫中毒性能高等优点,在欧洲柴油车脱除尾气中 NO_x 得到广泛应用[4]。

本文介绍了采用普通浸渍法制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 型催化剂,以尿素提供的 NH_3 为还原剂使 NO_x 转化为 N_2 和 H_2O 。

2. 催化剂制备

将载体浸渍在活性组分的水液中,当浸渍平衡后,分离剩余液体,经干燥、煅烧活化处理得到所需要的催化剂成品,工艺流程如图1。在A组分预混罐中加入1000 kg的3%草酸溶液,然后在搅拌状态下缓慢加入120 kg偏钒酸铵,加料结束后,恒温搅拌2 h。同时在B组分预混罐中加入500 kg的去离子水,在搅拌状态下缓慢加入500 kg偏钨酸铵,加料结束后,恒温搅拌2 h。将上述A组分溶液和B组分溶液全部加入到混合罐中,搅拌30 min后,制得活性组分溶液。将载体全部浸入活性溶液中静置5 min,取出后用高压空气吹扫15 s。经干燥5 h后,再 500°C 煅烧5 h,制得催化剂产品。

3. 结果与讨论

3.1. 活性组分

活性组分是草酸钒和偏钨酸铵的水溶液,在催化剂成品中以 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 存在。 V_2O_5 是一种结构敏感的催化剂,V=O键在反应中起关键的作用。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 型催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应方程式为:

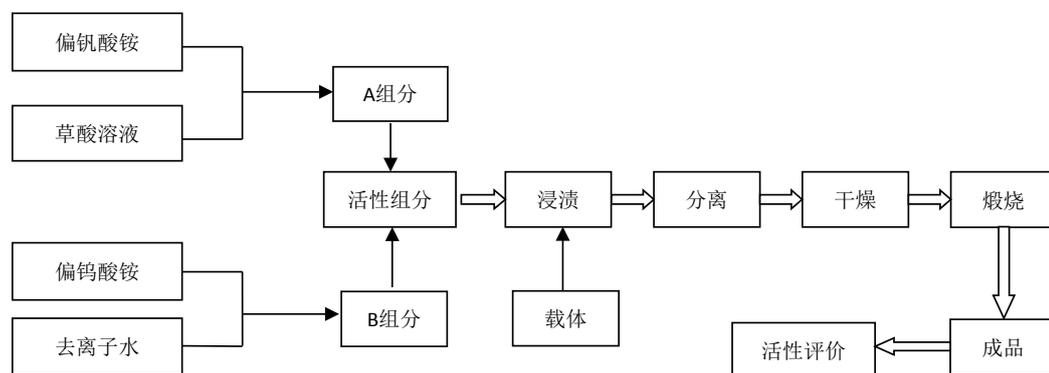
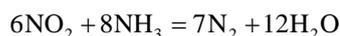
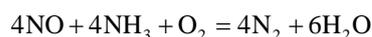


Figure 1. V_2O_5/WO_3-TiO_2 catalyst preparation process

图 1. 制备 V_2O_5/WO_3-TiO_2 型催化剂工艺流程



目前为大多数研究者所接受的是 Eley-Rideal 机理模型，即 NH_3 强吸附于催化剂表面，生成 NH_4^+ ，与气相中的 NO_x 发生反应， O_2 在 SCR 反应过程中起促进作用[5]。

WO_3 作为助催化剂，能有效提高脱硝性能，并使催化剂具有更好的水热稳定性，是一种很好的 SCR 助催化剂。第一， WO_3 的加入能改善 V_2O_5 与 TiO_2 之间的电子作用，提高催化剂的选择性和稳定性，抑制 V_2O_5/TiO_2 催化剂烧结，增加了比表面积[6]。第二， WO_3 的加入还增加了 B 酸性和催化还原性，从而增加了催化剂的反应活性[7]。

3.2. 载体

载体是主要承载尾气净化催化剂的材料，为催化剂提供一个有效的表面和合适的孔结构，让催化剂获得一定的力学强度，提高催化剂的热稳定性能，与活性组分形成新的化合物，减少活性组分的用量[8]。本文中的载体采用是整体蜂窝式，已经广泛应用在汽车尾气处理和其他尾气处理。这些催化剂特点为低的阻力，因为要处理的气体入口压力低且流量大。整体蜂窝式载体由许多平行的薄壁多孔的直通道构成，如天然的蜂巢。通道截面的形状可也是六边形，但在装配式催化材料制造中四边形、三角形和正弦曲线形应用更加普遍。整体蜂窝式载体主要成分是锐钛型 TiO_2 ，具有良好的电子传递能力和高抗硫中毒性能；与其他载体相比，钒物种在锐钛型 TiO_2 表面分散良好，并具有丰富的表面分布态。为了提高载体的机械强度引入 SiO_2 ，这样延长催化剂的使用寿命，满足柴油车的使用要求，降低维护费用[9]。

3.3. 浸渍及分离

浸渍即将含有活性组分的溶液与载体充分接触，使活性组分在载体表面分布更加均匀，催化效果更好[10] [11]。溶液通过毛细管抽吸被引入载体的微细孔隙内，溶液中活性金属前驱体从溶液中迁移到载体表面。浸渍结束后用高压空气将载体通道内富余活性组分溶液吹出，回收后重复利用。

3.4. 干燥及煅烧

经过上述步骤后，活性组分被摊铺为薄层形式吸附在载体上。将吸附活性组分的载体放在较低温度下温和干燥，同时保证气流流经载体通道。气流从孔隙内将水分带走，活性组分浓度升高到饱和值，在与载体作用生成的晶种上结晶。煅烧过程中草酸钒和偏钨酸铵分解， V^{4+} 被氧化为 V^{5+} ，最终得到 V_2O_5/WO_3-TiO_2 型催化剂。 V_2O_5 在催化剂表面存在单独的 VO_x 物种、聚合态 VO_x 物种以及结晶态 V_2O_5 。

Table 1. The conversion rate of De-NO_x catalysts in different temperature
表 1. 不同温度下催化剂对 NO_x 的脱除率

反应温度(°C)	250	300	350	400	450	500
NO _x 脱除率(%)	82	90	99	95	91	87

当钒负载量低时,催化剂表面主要存在单独的 VO_x 物种;随着钒负载量增加,催化剂表面出现聚合态 VO_x 物种,在达到单层分散阈值后形成结晶态 V₂O₅,但结晶态的 V₂O₅ 体积较大,本身催化活性会大幅下降,同时会掩盖催化活性强的单独的 VO_x 物种、聚合态 VO_x 物种,导致实际的活性中心数目减少,从而降低了催化剂 NO_x 的脱除率[12][13]。若催化剂的工作温度过高,容易造成 WO₃ 晶体烧结,导致催化剂 NO_x 的脱除率的下降。另外,WO₃ 质量分数过大会屏蔽活性物质 V₂O₅。综合考虑,本文中控制催化剂的成品中 V₂O₅ 的比例 2%~3%,WO₃ 的比例 8%~11%。

3.5. 产品评价

催化剂活性检测在模拟反应装置上进行。将产品放入反应装置中,反应气体组成为 1000 ppm NO_x 和 1500 ppm NH₃,热空气为载气,反应空速 30,000 h⁻¹。反应进出口气体 NO_x 浓度由尾气分析仪在线检测,在 250°C~500°C 内选择测试点,在每个测试点稳定 15 min 后进行数据记录,计算 NO_x 的脱除率,计算公式如下,测试结果见表 1。在 250°C~500°C 的范围内 NO_x 的脱除率达到 80% 以上,满足国 IV 排放标准的要求。

$$\text{脱除率}\% = \frac{\text{催化剂前的气体浓度} - \text{催化剂后的气体浓度}}{\text{催化剂前的气体浓度}} \times 100\%$$

4. 结论

1) 本文介绍的 V₂O₅/WO₃-TiO₂ 型催化剂的生产工艺简洁,生产参数易于控制,产品的合格率达到 97% 以上。产品对柴油车尾气中 NO_x 的 NH₃(尿素)-SCR 的净化效果满足国 IV 排放标准。但催化剂活性、成本、毒性等方面考虑,V₂O₅ 在催化剂产品中的比例 2%~3%,WO₃ 在产品中的比例 8%~11%。

2) 该催化剂在 250°C~500°C 的范围内 NO_x 的脱除率达到 80% 以上且具有较强抗硫能力。

参考文献 (References)

- [1] Kašpar, J., Fornasiero, P. and Hickey, N. (2003) Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives. *Catalysis Today*, **77**, 419-449. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X)
- [2] Schultz, M.G., Diehl, T., Brasseur, G.P. and Zittel, W. (2003) Air Pollution and Climate-Forcing Impacts of a Global Hydrogen Economy. *Science*, **302**, 624-627. <https://doi.org/10.1126/science.1089527>
- [3] Skalska, K., Miller, J.S. and Ledakowicz, S. (2010) Trends in NO_x Abatement: A Review. *Science of the Total Environment*, **408**, 3976-3989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001>
- [4] 庞磊, 范驰, 邵丽娜, 等. 制备方法对 V₂O₅/WO₃-TiO₂ 催化剂脱除柴油车尾气中 NO_x 的影响[J]. 催化学报, 2014, 35(12): 2020-2028.
- [5] 姜焯, 高翔, 吴卫红, 等. V₂O₅/TiO₂ 催化剂上 NH₃ 选择性催化还原 NO 反应动力学研究[J]. 应用化工, 2012, 41(12): 2047-2049.
- [6] Gongshin, Q. and Yang Ralph, T. (2003) Performance and Kinetics Study for Low Temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x CeO₂ Catalyst. *Catalysis*, **217**, 434. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00081-2)
- [7] Kobayashi, M. and Hagi, M. (2006) V₂O₅ WO₃/TiO₂ SiO₂ Catalysts: Influence of Active Components and Supports on Activities in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ and in the Oxidation of SO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.015>
- [8] 翟步英, 刘奇, 潘雄. 柴油车尾气净化催化剂发展趋势[J]. 材料导报, 2011, 25(11): 418-421.

- [9] 繆明锋, 钟秦, 李云涛, 等. 活性组分含量和复合载体对 SCR 催化剂脱硝活性的影响[J]. 化工环保, 2011, 31(6): 553-556.
- [10] Alemany, L., Lietti, L., Ferlazzo, N., *et al.* (1995) Reactivity and Physicochemical Characterization of V_2O_5/WO_3-TiO_2 De- NO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, **155**, 117-130. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1193>
- [11] Bahamonde, A., Beretta, A., Avila, P., *et al.* (1996) An Experimental and Theoretical Investigation of the Behavior of a Monolithic Ti-V-W Catalyst in the Reduction of NO_x with NH_3 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 2516-2521. <https://doi.org/10.1021/ie9507179>
- [12] Wachs, I.E. and Weckhuysen, B.M. (1997) Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports. *Applied Catalysis A: General*, **157**, 67-90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00021-5)
- [13] Madia, G., Elsener, M., Koebel, M., Raimondi, F. and Wokaun, A. (2002) Thermal Stability of Vanadia-Tungsta-Titania Catalysts in the SCR Process. *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 181-190. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00099-1)

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org