

# Catalyst Preparation on NO<sub>x</sub> Removal from Diesel Exhaust

Jia Liu<sup>1</sup>, Tian Xie<sup>2,3\*</sup>, Hong Hu<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Haldor Topsoe Catalyst (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin

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

<sup>3</sup>Wengfu Group Co., Ltd., Fuquan Guizhou

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

Received: Jan. 5<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jan. 20<sup>th</sup>, 2017; published: Jan. 23<sup>rd</sup>, 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 O<sub>3</sub> atmosphere and causes environmental pollution. It is imperative to purify diesel exhaust. We elaborate catalyst preparation process, principle and composition on NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>的催化剂制备简述

刘佳<sup>1</sup>, 解田<sup>2,3\*</sup>, 胡宏<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>托普索催化剂(天津)有限公司, 天津

<sup>2</sup>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

<sup>3</sup>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 $\text{NO}_x$ 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 $\text{CO}_2$ 的排放而得到广泛的使用。然而,柴油车尾气中所含的HC,CO, $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_2$ 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 $\text{NO}_x$ ,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 $\text{NO}_x$ 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 $\text{NO}_x$ 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 $\text{NO}_x$ 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 $\text{NH}_3$ 为还原剂使 $\text{NO}_x$ 转化为 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

## 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1000kg的3%草酸溶液,然后在搅拌状态下缓慢加入120kg偏钒酸铵,加料结束后,恒温搅拌2h。同时在B组分预混罐中加入500kg的去离子水,在搅拌状态下缓慢加入500kg偏钨酸铵,加料结束后,恒温搅拌2h。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30min后,制得活性组分溶液。将载体全部浸入活性溶液中静置5min,取出后用高压空气吹扫15s。经干燥5h后,再 $500^\circ\text{C}$ 煅烧5h,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。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 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:

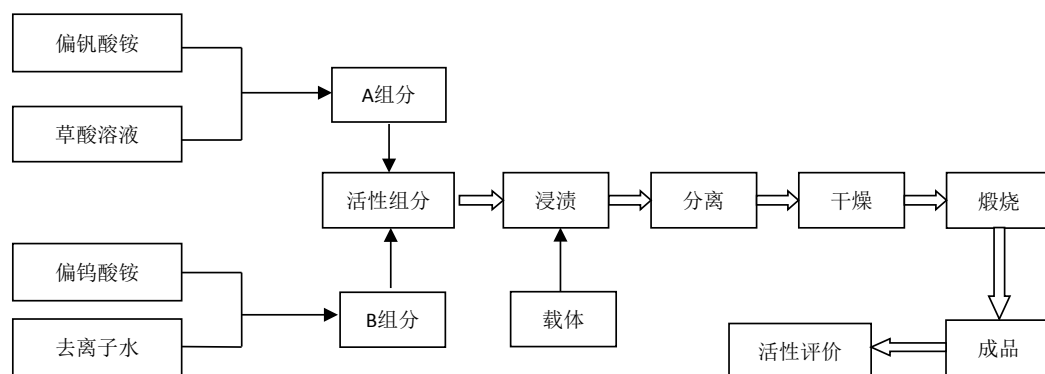
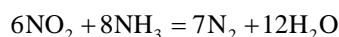
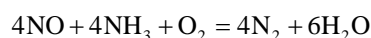


Figure 1.  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  catalyst preparation process

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<sub>x</sub> catalysts in different temperature  
**表 1.** 不同温度下催化剂对 NO<sub>x</sub> 的脱除率

反应温度(°C)	250	300	350	400	450	500
NO <sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 物种;随着钒负载量增加,催化剂表面出现聚合态 VO<sub>x</sub> 物种,在达到单层分散阈值后形成结晶态 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,但结晶态的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sub>x</sub> 物种、聚合态 VO<sub>x</sub> 物种,导致实际的活性中心数目减少,从而降低了催化剂 NO<sub>x</sub> 的脱除率[12] [13]。若催化剂的工作温度过高,容易造成 WO<sub>3</sub> 晶体烧结,导致催化剂 NO<sub>x</sub> 的脱除率的下降。另外,WO<sub>3</sub> 质量分数过大会屏蔽活性物质 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。综合考虑,本文中控制催化剂的成品中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的比例 2%~3%,WO<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> 和 1500 ppm NH<sub>3</sub>,热空气为载气,反应空速 30,000 h<sup>-1</sup>。反应进出口气体 NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> 的 NH<sub>3</sub>(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,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在催化剂产品中的比例 2%~3%,WO<sub>3</sub> 在产品中的比例 8%~11%。

2) 该催化剂在 250°C~500°C 的范围内 NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂脱除柴油车尾气中 NO<sub>x</sub> 的影响[J]. 催化学报, 2014, 35(12): 2020-2028.
- [5] 姜焯, 高翔, 吴卫红, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂上 NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub> CeO<sub>2</sub> 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) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> Catalysts: Influence of Active Components and Supports on Activities in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> and in the Oxidation of SO<sub>2</sub>. *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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *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](mailto:hjctet@hanspub.org)