

多孔 TiO₂ 为载体的 V₂O₅-WO₃ 脱硝催化剂制备和表征^{*}

袁泉东 卢晗锋 黄海凤[#]

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要 以硫酸氧钛为钛源, 氨水为沉淀剂, 制备得到大比表面积(60 m²/g)的锐钛矿 TiO₂ 载体。TiO₂ 载体具有多孔结构, 孔径集中在 5~12 nm, 孔体积达到 0.24 cm³/g。以多孔 TiO₂ 为载体, 采用浸渍法制备不同 V₂O₅ 负载量的 V₂O₅-WO₃ 催化剂, 利用拉曼(Raman)光谱、X 射线衍射(XRD)对催化剂进行表征, 并研究了不同 V₂O₅ 负载量催化剂的脱硝活性, 以及 NO 浓度和 NH₃/NO 摩尔比对催化剂活性的影响。结果表明, V₂O₅ 在 TiO₂ 表面高度分散, 当 V₂O₅ 负载量在 3% (质量分数) 以下时, 载体表面钒物种为单体钒, 表现出最好的脱硝活性, 在 280~450 °C 内 NO 转化率均能达到 90% 以上。该催化剂对不同进口 NO 浓度有较强的适应能力。采用该催化剂的脱硝工艺, NH₃/NO 摩尔比宜保持在 0.8~1.0。

关键词 脱硝 多孔 TiO₂ V₂O₅-WO₃ 选择性催化还原

Preparation and characterization of porous TiO₂ based V₂O₅-WO₃ catalyst for selective catalytic reduction of NO Yuan Quandong, Lu Hanfeng, Huang Haifeng. (College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014)

Abstract: Highly porous TiO₂ was prepared by: (1) precipitation of a titanyl sulfate solution by ammonia, (2) washing/cleaning of the precipitate, (3) roasting the clean precipitate at 550 °C for 3 h, and (4) grinding to save the 20-30 mesh fraction. Relative to most other TiO₂, the homemade particles had a much higher specific surface area (60 m²/g) and a higher pore volume (0.24 cm³/g) due to the more pores with diameters of 5-12 nm. The V₂O₅-WO₃ catalysts were prepared by loading 10% (by weight) of WO₃ and different amount (1%, 3%, 5% and 7%) of V₂O₅ on the TiO₂ particles by the impregnation method. The catalyst samples were characterized by Raman and XRD. The effects of V₂O₅ loading, NO concentration and molar ratio of NH₃/NO of the feed on selective catalytic reduction (SCR) of NO were determined. The results showed that the impregnated V₂O₅ was well dispersed on the surface of TiO₂ and that the V species were monomers when the V₂O₅ loading was 3% or less. More than 90% of NO was converted by the SCR at 280-450 °C. The catalysts were effective for treating a feed stream with changing NO concentration. Keeping the NH₃/NO of the feed within 0.8-1.0 was most cost effective.

Keywords: denitration; porous TiO₂; V₂O₅-WO₃; SCR

以 NH₃ 作为还原剂, 选择性催化还原(SCR) NO_x 具有高效性、高选择性和经济性等特点, 是目前消除固定源 NO_x 污染的主要技术^[1-3]。催化剂是脱硝反应的关键, 经过多年的工业实践和验证, 以锐钛矿型 TiO₂ 为载体的钒基脱硝催化剂表现出较高的活性、选择性和稳定性, 并在优化孔结构和添加助催化剂的情况下, 可抵抗烟气中 SO₂、飞灰、碱金属和砷的毒害, 是一类理想的脱硝催化剂^[4-6]。在此类催化剂中, TiO₂ 表面单层分散的单体钒是主要的脱硝活性位^[7,8]。目前, 普通的工业级 TiO₂ 比表面积只有 5~15 m²/g^[9], 单位质量的工业级 TiO₂ 载体表面只能负载少量的单体钒。因此, 在钒基脱硝催化剂制备上, 有必要增大具有稳定锐钛矿晶相的 TiO₂ 载体的比表面积。

为提高 TiO₂ 的比表面积, 许多学者采用溶胶-凝胶^[10]、超临界干燥^[11]、超临界萃取^[12] 等方法, 但这些方法操作复杂、成本高、无法大规模生产。笔者通过一种操作简单、成本低廉的氨水滴定硫酸氧钛沉淀方法合成了具有较大比表面积和多孔结构的 TiO₂, 并通过浸渍法制备不同 V₂O₅ 负载量的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化剂, 考察了催化剂表面结构和脱硝活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO₂ 载体的制备

将硫酸氧钛完全溶解于水中, 充分搅拌后滴入适量氨水, 此时会产生大量沉淀, 将沉淀物在室温中

第一作者: 袁泉东, 男, 1983 年生, 硕士研究生, 主要从事大气污染控制方面的研究。[#] 通讯作者。

^{*} 浙江省科技厅资助项目 (No. 2007C23034)。

静置 10 h, 过滤洗净后烘干 10 h, 再放入马弗炉中 550 °C 焙烧 3 h, 磨碎待用。

1.1.2 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂制备

将钨酸铵和偏钒酸铵按照一定的比例(助催化剂 WO₃ 质量分数为 10%, V₂O₅ 质量分数为 1%~7%)溶解于含草酸 5%(质量分数)的溶液中, 待充分溶解后将 TiO₂ 载体浸渍在配好的溶液中, 机械搅拌 1 h, 老化 1 h, 烘干后放于马弗炉中 550 °C 焙烧 6 h 取出, 制成 20~30 目的颗粒待用。催化剂按 V₂O₅ 负载量(以质量分数计, 下同)1%、3%、5% 和 7% 分别标记为 V-Ti-1、V-Ti-3、V-Ti-5 和 V-Ti-7。

1.2 材料表征

BET 测试采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 物理吸附仪(N₂ 吸附), 利用二参数 BET 方程计算比表面积。采用日本 Hitachi 公司 S24700 型场发射扫描电镜(SEM)测定样品的表面形貌, 场发射电压 15.0 kV。X 射线衍射(XRD)测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 XRD 仪(Cu 靶, Ka 辐射源, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 扫描范围 10°~80°, 步幅 0.04°)。拉曼(Raman)光谱测试采用法国 JOBINYVON 公司 LabRAM HR UV 激光显微拉曼光谱仪, 激发光源为空气冷却氩激光器, 波长 514 nm。

1.3 催化剂脱硝活性测试

催化剂脱硝活性测试在内径为 6 mm 的 U 形玻璃管反应器中进行。实验流程见图 1。反应器采用电加热, 温度由紧贴反应器外壁处的热电偶测量。烟气分析采用 testo350-XL 烟气分析仪, 用于测量出口的 O₂、NO、NO₂ 等气体浓度。

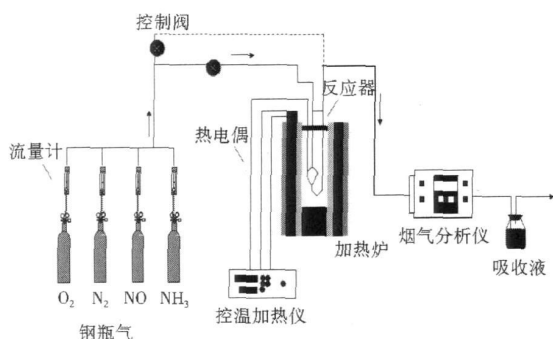


图 1 催化剂活性试验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

以钢瓶气配制模拟烟气, 烟气中包括 NO、O₂、N₂ 和 NH₃ 等, NH₃ 为还原气体。气体发生系统由钢瓶、减压器、质子流量控制器、连接管线等组成。烟气组成为 NO 670 mg/m³、NH₃ 380 mg/m³、O₂ 5% (体积分数) 和平衡气 N₂ (气体流量 60 L/h)。催化

剂 0.5 g, 粒径 20~30 目。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 载体结构表征

BET 测试发现, TiO₂ 比表面积可以达到 60.62 m²/g, 比工业级 TiO₂ 比表面积大 4 倍以上。TiO₂ 孔径分布见图 2。由图 2 可知, TiO₂ 具有多孔性质, 其孔径分布较宽, 主要集中在 5~12 nm, 平均孔径为 8.2 nm。通过计算得到孔体积为 0.24 cm³/g。

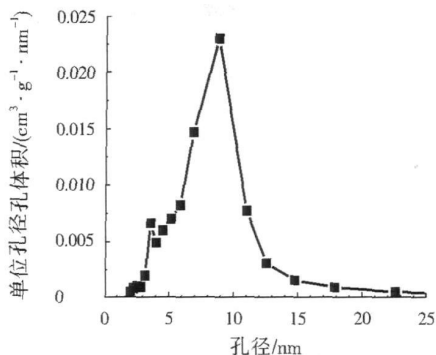


图 2 多孔 TiO₂ 载体的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of the porous TiO₂

图 3 为载体吸附/脱附等温线。由图 3 可知, TiO₂ 具有典型的 IV 类吸附等温线, 而此类吸附等温线通常表示样品具有中孔(2~50 nm)的结构特性。根据脱附滞后环判断, 载体呈现 H1 型滞后环。多孔材料的滞后环通常归结于热力学因素与孔连通性(网络影响)的共同作用。具有 H1 型滞后环的多孔材料一般认为是由近似球形颗粒经均匀排列而成的团块(刚性连接的颗粒聚集体)或密实体构成的圆柱孔。

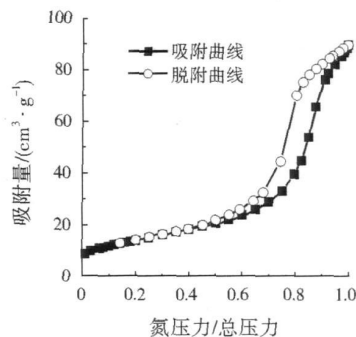


图 3 多孔 TiO₂ 载体的吸附/脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption and desorption isotherms of the porous TiO₂

图 4 为 TiO₂ 样品的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 多孔 TiO₂ 载体是由许多类似球形的颗粒集聚而成, 颗粒粒径在 10~100 nm。颗粒与颗粒之间存在大量气孔, 气孔的孔径在 5~15 nm, 这与图 2 所示的孔径分布十分吻合。图 5 为 TiO₂ 样品的 XRD 谱图。由图 5 可见, TiO₂ 样品只出现 TiO₂ 锐钛矿的晶

相结构。采用 Scherrer 公式计算得到, TiO₂ 样品平均粒径在 15.49 nm。

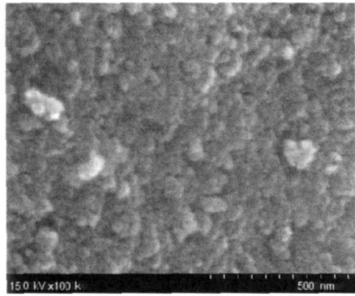


图4 多孔 TiO₂ 载体的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photomicrograph of the porous TiO₂

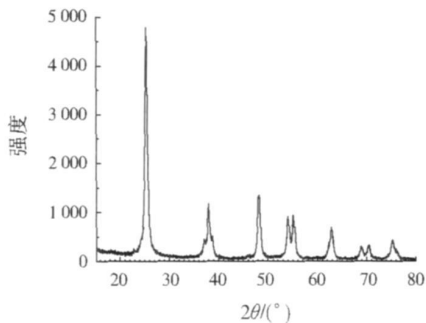


图5 多孔 TiO₂ 载体的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of the porous TiO₂

2.2 催化剂的 Raman 和 XRD 表征

图6为不同V₂O₅负载量催化剂的 Raman 谱图。由图6可见,随着V₂O₅负载量的增加,特征V=O(980 cm⁻¹)^[13]振动峰逐渐出现,此处的振动峰说明催化剂表面钒不再呈现单分子分散,出现了聚合钒。由此可知,在大比表面积的多孔 TiO₂载体上,V₂O₅单分子层的负载量在1%~3%;当V₂O₅负载量≥5%时,载体表面有少量聚合钒产生。

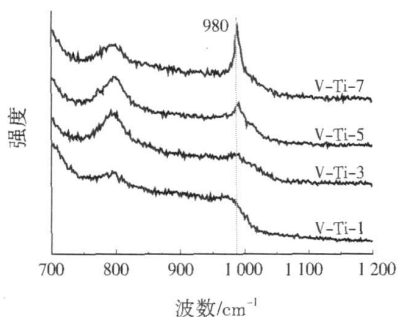


图6 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst samples

不同V₂O₅负载量催化剂的 XRD 谱图见图7。由图7可见,V-Ti-1、V-Ti-5和V-Ti-7都出现了锐钛矿型 TiO₂的衍射峰,没有出现V₂O₅的衍射峰,说明载体表面没有出现V₂O₅晶粒,即使V₂O₅负载量为7%时,钒物种在载体表面仍处于高度分散状态。

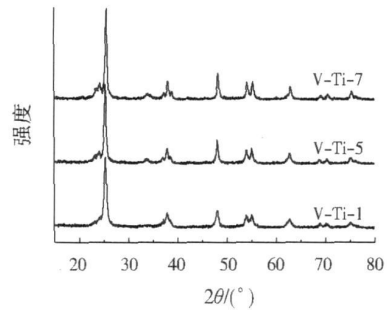


图7 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectra of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst samples

2.3 不同V₂O₅负载量催化剂脱硝活性测试

以多孔性 TiO₂为载体的V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂对NO的转化率见图8。由图8可见,在160~350℃内,4组催化剂的NO转化率随着温度的升高而升高,350℃时NO转化率均在90%以上;在350~420℃内,V₂O₅负载量为1%和3%的催化剂NO转化率略有增加,而V₂O₅负载量为5%和7%的催化剂NO转化率出现了下降趋势,并且含V₂O₅7%的催化剂的下降趋势比含V₂O₅5%的催化剂更加明显。这是因为在SCR反应中,温度的升高一方面促使NO反应速率升高,但另一方面又使NH₃的氧化反应开始发生,在产生NO的同时消耗了NH₃,从而使NO的转化率下降^[14,15]。V₂O₅负载量的提高虽然能促进SCR反应,但是表面聚合钒的生成却促进了副反应的发生。V₂O₅负载量为3%的催化剂在高温下的稳定性最好,其脱硝活性温度窗口为280~450℃。

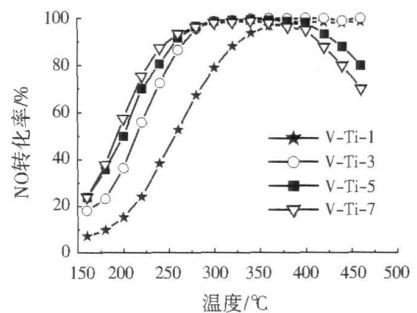


图8 不同温度下催化剂的脱硝性能

Fig. 8 Effects of temperature and V-Ti loading on SCR of NO

2.4 NO浓度和NH₃/NO摩尔比对催化剂活性的影响

以V-Ti-3催化剂为例,研究进口NO浓度和NH₃/NO摩尔比对催化剂活性的影响。图9显示了进口NO浓度对催化剂活性影响。由图9可见,随着进口NO浓度的增加,NO的转化率略有下降,当NO从270 mg/m³增加到2680 mg/m³时,NO转化率仅从98%下降到86%,说明催化剂对不同的进口NO浓度有较强的适应能力。

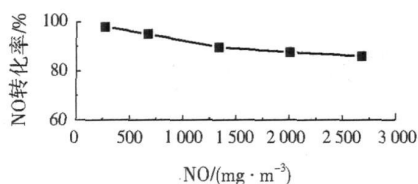
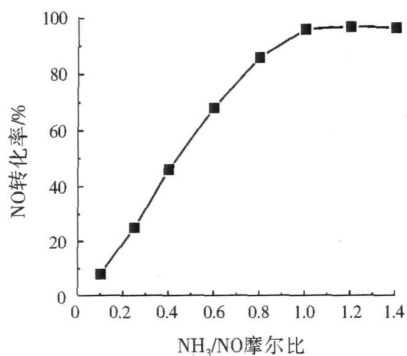


图9 进口 NO 浓度对催化剂活性的影响

Fig.9 Effect of NO concentration on SCR of NO

NH₃/NO 摩尔比是脱硝反应中的一项重要指标。NH₃/NO 摩尔比太低,会造成还原剂不足,使脱硝性能变差;NH₃/NO 摩尔比太高则会造 NH₃ 的浪费和泄漏,不但增加了成本,而且会造成二次污染。因此,在脱硝反应中应严格控制 NH₃/NO 摩尔比。NH₃/NO 摩尔比对催化剂活性的影响见图 10。由图 10 可见,当 NH₃/NO 摩尔比小于 1 时,NO 的转化率随着 NH₃/NO 摩尔比的增大而增大,几乎呈直线关系。当 NH₃/NO 摩尔比大于 1 时,NO 的转化率随着 NH₃/NO 摩尔比的增大几乎保持不变,在此情况下, NH₃/NO 摩尔比对催化剂的活性影响很小。为保证 NO 有较高转化率的同时减少 NH₃ 的使用量,在采用该催化剂的脱硝工艺中控制 NH₃/NO 摩尔比在 0.8~1.0 为宜。

图 10 NH₃/NO 摩尔比对催化活性的影响Fig.10 Effect of molar ratio of NH₃/NO on SCR of NO

3 结论

用沉淀法制备得到了具有较大比表面积和多孔结构的 TiO₂ 载体,其孔结构为密实体构成的圆柱孔,孔径集中在 5~12 nm。并通过浸渍法制备了不同 V₂O₅ 负载量的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化剂,当 V₂O₅ 负载量为 3% 时,表面钒可以在多孔 TiO₂ 载体表面以单分子层的形式存在,并具有很好的脱硝活性和高温稳定性,其脱硝活性温度窗口为 280~450 °C。该催化剂对不同进口 NO 浓度有较强的适应能力。采用该催化剂的脱硝工艺, NH₃/NO 摩尔比宜保持在 0.8~1.0。

参考文献

- [1] BOSCH H, JANSSEN F. Formation and control of nitrogen oxides[J]. Catal. Today, 1988, 2(4): 369-379.
- [2] FORZATTI P, NOVA I, BERETTA A. Catalytic properties in DeNO_x and SO₂-SO₃ reactions[J]. Catal. Today, 2000, 56(4): 431-441.
- [3] KOBAYASHI M, KUMA R, MASAKI S, et al. TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Appl. Catal. B, 2005, 60(3/4): 173-179.
- [4] TOPSOE N Y, TOPSOE H, DUMESIC J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia; I. combined temperature-programmed in-situ FT-IR and on-line mass-spectroscopy studies [J]. J. Catal., 1995, 151(1): 226-240.
- [5] ALEMANY L J, BERTI F, BUSCA G, et al. Characterization and composition of commercial V₂O₅ & z. sbnd, WO₃ & z. sbnd, Ti SCR catalysts [J]. Appl. Catal. B, 1996, 10(4): 299-311.
- [6] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts; a review [J]. Appl. Catal. B, 1998, 18(1/2): 1-36.
- [7] RAMIS G, CRISTIANI C, FORZATTI P, et al. On the consistency of data obtained from different techniques concerning the surface structure of vanadia-titania catalysts; reply to the comment of ISRAEL E. WACHS [J]. J. Catal., 1990, 124(2): 574-576.
- [8] WENT G T, LEU L J, BELL A T. Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO₂ (anatase)-supported V₂O₅ [J]. J. Catal., 1992, 134(2): 479-491.
- [9] 李锋, 金保升, 刘涛, 等. 以工业级锐钛型 TiO₂ 为载体 V₂O₅-WO₃ 型催化剂脱氮性能试验研究 [J]. 锅炉技术, 2006, 37(1): 10-16.
- [10] ECONOMIDIS N, COIL R F, SMIRNIOTIS P G. Catalytic performance of Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ loaded with V₂O₅ for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. Catal. Today, 1998, 40(1): 27-37.
- [11] DUTOIT D C M, SCHNEIDER M, BAIKER A. Titania-silica mixed oxides I. influence of sol-gel and drying condition on structural properties [J]. J. Catal., 1995, 153(1): 165-176.
- [12] REICHE M A, ORTELLI E, BAIKER A. Vanadia grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂ and SiO₂ aerogels structural properties and catalytic behaviour in selective reduction of NO by NH₃ [J]. Appl. Catal. B, 1999, 23(2/3): 187-203.
- [13] ALYEA E C, LAKSHMI L J, JU Z. Spectroscopic and activity studies on vanadia supported on titania and phosphorus-modified titania [J]. Langmuir, 1997, 13(21): 5621-5626.
- [14] OZKAN U S, CAI Y P, KUMTHEKAR M W, et al. Role of ammonia oxidation in selective catalytic reduction of nitric oxide over vanadia catalysts [J]. J. Catal., 1993, 142(1): 182-197.
- [15] SOYER S, UZUN A, SENKAN S, et al. A quantum chemical study of nitric oxide reduction by ammonia (SCR reaction) on V₂O₅ catalyst surface [J]. Catal. Today, 2006, 118(3/4): 268-278.

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2008-02-20)