

文章编号: 1003-9015(2009)05-0871-07

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>制备及其选择性催化还原脱硝活性

黄海凤<sup>1</sup>, 曾立<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>2</sup>, 周春何<sup>1</sup>, 陈银飞<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 化学工程与材料科学学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 以硫酸氧钛和硅溶胶为原料, 通过共沉淀法制备得到高比表面积的TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合氧化物(Ti/Si=1:1 atom), 并以此复合氧化物为载体用浸渍法制备了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>脱硝催化剂, 考察了催化剂脱硝性能。结果表明, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合氧化物载体出现较多的隧道孔, 提高了载体的比表面积, 同时Ti元素更易分布在复合氧化物的表面。相比较于纯TiO<sub>2</sub>, 以复合氧化物为载体的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>催化剂表现出更好的活性温度窗口, 催化剂表面酸性更强, 催化剂对NH<sub>3</sub>的吸附性能更好, 在低的NH<sub>3</sub>/NO摩尔比情况下(0.8~1.0 mol·mol<sup>-1</sup>), 仍然具有较好的脱硝活性, 反应温度280~350℃时, 脱硝率可达到98%。

**关键词:** 脱硝; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂; 选择性催化还原;

中图分类号: TQ426.64; X511

文献标识码: A

## Preparation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>

HUANG Hai-feng<sup>1</sup>, ZENG Li<sup>1</sup>, LU Han-feng<sup>2</sup>, ZHOU Chun-he<sup>1</sup>, CHEN Yin-fei<sup>2</sup>

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Using titanyl sulfate and silica sol as raw materials, the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides (Ti/Si = 1:1 atom) with high specific surface area was prepared by coprecipitation method. Then, the prepared TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides were used as the support to prepare the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst by the impregnation method, and the catalytic behavior of the prepared catalyst used for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH<sub>3</sub> was investigated. The results show that the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides has high specific surface area and many tunnel holes, which results in the better distribution of active element Ti on the surface of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides. Comparing with the catalyst with the support of pure TiO<sub>2</sub>, the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst shows better activity temperature window and stronger surface acidity, which would promote the adsorption capability of NH<sub>3</sub> on the surface of the catalyst. Using the prepared catalyst, the conversion ratio of NO can be up to 98% at the temperature range between 280°C and 380°C, and even under low NH<sub>3</sub>/NO molar ratio (0.8~1.0 mol·mol<sup>-1</sup>), the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst still shows good catalytic activity for reduction of NO with NH<sub>3</sub>.

**Key words:** denitration; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst; SCR

## 1 前 言

目前 NO<sub>x</sub> 对大气的污染已成为全球性的环境问题<sup>[1]</sup>。如何有效控制 NO<sub>x</sub> 排放已成为当前环境保护中令人关注的重要课题。目前, 世界上许多国家对电厂、锅炉排放的 NO<sub>x</sub> 治理采用燃烧后烟气脱硝技术。其中选择性催化还原技术(SCR) 由于没有副产物, 不形成二次污染、装置简单并且脱除效率高(可达 90%

收稿日期: 2008-10-14; 修订日期: 2009-01-18。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 浙江工业大学教授, 学士。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

以上)、运行可靠,便于维护,是现阶段世界上应用最为广泛的烟气脱硝技术<sup>[2]</sup>。采用 SCR 技术的关键问题是选择优良的催化剂。当前各国研制的催化剂种类繁多,已经在工程中应用的催化剂主要是以  $\text{TiO}_2$  为载体, $\text{V}_2\text{O}_5$  为活性物质, $\text{WO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  作为助催化剂。但工业级  $\text{TiO}_2$  比表面积普遍在  $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  以下,表面氧化钒易形成聚合钒形态存在,导致催化剂表面活性位减少,以及对烟气中  $\text{SO}_2$  氧化能力提高,造成系统中热交换管硫酸铵的堵塞<sup>[3,4]</sup>。因此有必要提高载体  $\text{TiO}_2$  的比表面积,以期提高活性物种在表面的分散性能,提高催化剂利用效率,减少气路堵塞。本文以廉价的硫酸氧钛和硅溶胶为原料,采用共沉淀法合成了  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物,以此为载体制备了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂,对催化剂进行了表征,并研究了催化剂  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的过程。

## 2 实验部分

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的制备

取一定量  $\text{TiOSO}_4$  在  $60^\circ\text{C}$  水浴搅拌,使其完全溶解,然后加入一定量硅溶胶(含 30%(wt)的  $\text{SiO}_2$ ),搅拌并静置 1 h 得到混合溶液。滴加 25%(wt)氨水溶液,控制终点 pH 值为 10~11。生成悬浮液在  $40^\circ\text{C}$  下静置 10 h。过滤、洗涤,得到固体在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 10 h,然后在  $550^\circ\text{C}$  焙烧 5 h,最后过筛,得到小于 100 目的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  摩尔比为 1:1)复合氧化物粉末。

纯  $\text{TiO}_2$  载体制备,  $\text{TiOSO}_4$  溶液中不加入硅溶胶,其它步骤与上相同。

### 2.2 脱硝催化剂的制备

催化剂制备采用一步浸渍法,浸渍液为偏钒酸铵、钨酸铵溶液,制备过程添加一定量的草酸有助于溶解。将钨酸铵和偏钒酸铵按照一定的比例溶解于含草酸的溶液中,待充分溶解后将制备好的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  样品浸渍在溶液中,机械搅拌 1 h,老化 1 h,烘干后放于马弗炉中  $550^\circ\text{C}$  焙烧 6 h,压片、过筛得到 20~30 目颗粒。

### 2.3 催化剂表征

#### 2.3.1 比表面积、孔结构测定

Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品于  $250^\circ\text{C}$  下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算;孔径分布的测定采用 BJH 法并以吸附等温线的脱附支为基准。

#### 2.3.2 SEM 表征

SEM 分析采用日本 Hitachi 公司 S24700 型场发射扫描电镜测定样品的表面形貌,场发射电压 15.0 kV。

#### 2.3.3 XRD 表征

XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪, Ni 滤波, Cu 靶, Ka 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 50 mA,扫描范围  $10\sim 80^\circ$ ,步幅  $0.04^\circ$ 。

#### 2.3.4 Raman 光谱

拉曼光谱测试采用法国 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。

#### 2.3.5 催化剂表面总酸量测定

采用吸附指示剂正丁胺滴定法测定催化剂的总酸量。具体步骤如下:将高温活化后的粉状催化剂用环己烷(少量)于超声波提取 30 min,而后加入几滴甲基红指示剂,用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  正丁胺的苯溶液缓慢滴定,待甲基红指示剂由红色变成黄色时,表示到达滴定终点,记下所消耗的滴定剂正丁胺的溶液体积  $V_1$ 。催化剂的酸量( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )按式(1)计算:

$$C_2 = C_1 \times \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中  $C_2$  为催化剂的酸量( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_1$  为正丁胺量浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V_1$  为正丁胺溶液的体积(mL),  $V_2$  为催化剂的质量(g)。

### 2.4 催化剂脱硝活性评价

催化剂在自制管式 SCR 反应器中进行评价。反应器为外部电加热,反应管催化剂床层旁放置热电偶测

量温度,平均粒度 20~30 目的催化剂颗粒装填量为 0.5 g, 1.0 g 石英砂作为稀释剂。以钢气瓶来模拟烟气组成,烟气中包括  $NO$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $SO_2$  等,  $NH_3$  为还原气体, 气体流量、组成由质量流量计调节和控制。气体分析采用德图 TESTO350-XL 烟气分析仪,为了保证数据的稳定性和准确性,每个工况至少稳定 10 min。实验装置及流程见图 1。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 载体织构表征

$TiO_2-SiO_2$  复合氧化物和纯  $TiO_2$  的织构表征结果见表 1。可以看出,  $SiO_2$  的加入使得  $TiO_2-SiO_2$  复合氧化物比表面积达到  $192.54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔体积达到  $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均晶粒尺寸为 2.96 nm, 相对纯  $TiO_2$  有显著提高。纯  $TiO_2$  样品的平均孔尺寸有 8.2 nm。  $SiO_2$  的加入, 使复合氧化物平均孔径变小为 6.2 nm。

图 2 为样品的 SEM 图。从图可知两个样品均出现 10 nm 左右的孔道, 这些孔道周围为密集的纳米粒子, 这说明所得到的  $TiO_2-SiO_2$  复合氧化物的孔道是由近似球形

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。从 SEM 观察,  $TiO_2-SiO_2$  样品的“隧道孔”分布比  $TiO_2$  样品均匀。用能谱(EDS)分析样品表面元素分布(见表 1)可知,  $TiO_2-SiO_2$  样品的 Ti/Si 摩尔比为  $1.28 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 超出体相的 Ti/Si 摩尔比, 说明 Ti 元素更易分布在材料的表面。

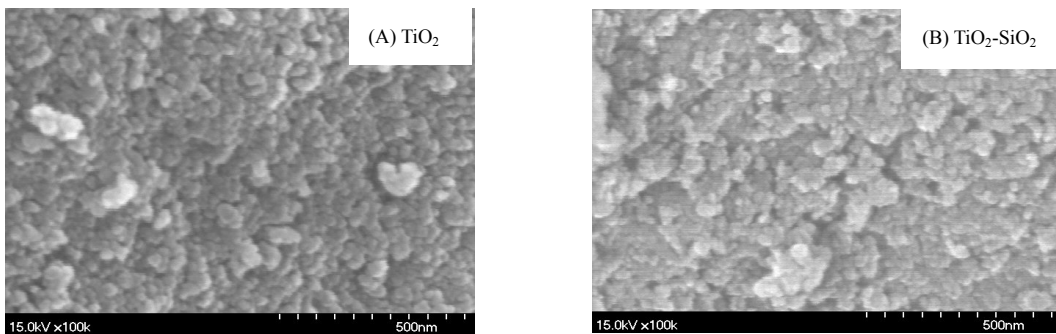


图 2 载体扫描电镜(SEM)图

Fig.2 The SEM images of supports

#### 3.2 催化剂表征

催化剂的织构表征结果见表 2。可以看出, 负载活性组分后, 催化剂的比表面积和孔容都有所下降, 而粒径则有所上升。酸量测试表明,  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂的总酸量较  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂有显著的提高, 从  $790.51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  提高到  $1976.74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在催化剂用量相同情况下, 一般酸量值越大, 催化剂对  $NH_3$  的吸附能力越强。

图 3 为催化剂的 XRD 谱图。可以看出,  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂出现了锐钛矿型  $TiO_2$  和  $WO_3$  的 X 射线衍射峰, 而在  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂中  $TiO_2$  和  $WO_3$  的特征衍射峰有了明显的减弱, 并且没有出现  $SiO_2$  特征峰, 说明  $SiO_2$  为无定型结构。采用 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸发现(见表 2),

表 1  $TiO_2$  和  $TiO_2-SiO_2$  复合氧化物织构性质

Table 1 The texture properties of  $TiO_2-SiO_2$  mixed oxides

Sample	Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size / nm	Average particle size / nm	Ti/Si atomic ratio on surface
$TiO_2$	60.62	0.16	8.2	15.48	/
$TiO_2-SiO_2$	192.54	0.31	6.2	2.96	1.28

表 2 催化剂织构性质及酸性

Table 2 The texture proerties and acidity of catalysts

Catalysts	Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Average particle size / nm	Pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Acid value / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
$V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$	91.36	6.88	0.16	1976.74
$V_2O_5-WO_3/TiO_2$	45.82	19.62	0.12	790.51

$V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂平均粒径为 6.88 nm,  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂的平均粒径为 19.62 nm。这表明  $SiO_2$  掺杂后, 与  $TiO_2$  发生相互作用, 从而减小了颗粒尺寸, 并提高了  $TiO_2-SiO_2$  复合氧化物的比表面积, 促进了活性物质在载体表面分散。

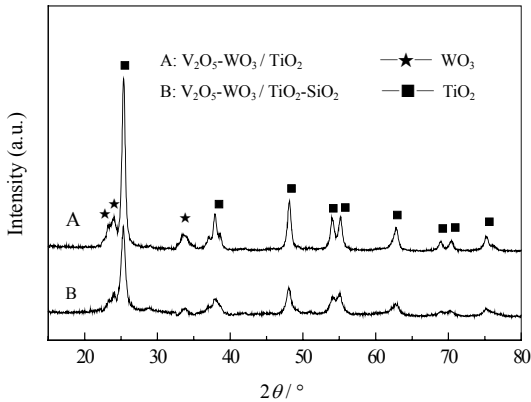


图3 催化剂的XRD图  
Fig.3 XRD patterns of catalysts

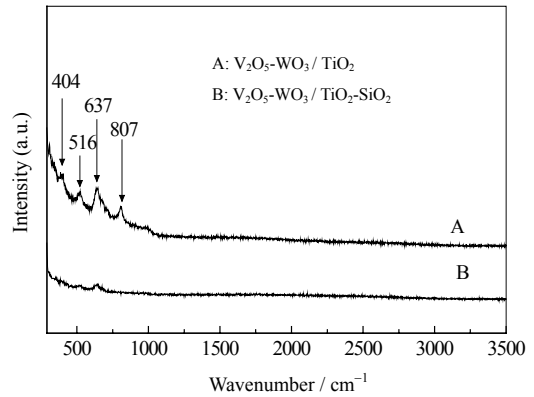


图4 催化剂的Raman谱图  
Fig.4 The Raman spectra of catalysts

图4为催化剂的Raman谱图。 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂(图4A)在  $404\text{ cm}^{-1}$  处出现的拉曼特征峰是  $V_2O_5$  晶相的 V-O-V 键特征振动, 表明  $V_2O_5$  在纯  $TiO_2$  载体表面部分以聚合态形式存在<sup>[5]</sup>; 在  $516\text{ cm}^{-1}$ 、 $637\text{ cm}^{-1}$  处为锐钛矿型  $TiO_2$  的拉曼特征峰<sup>[6,7]</sup>;  $807\text{ cm}^{-1}$  则是  $WO_3$  的特征峰<sup>[8]</sup>。而  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂(图4B)在  $637\text{ cm}^{-1}$  的  $TiO_2$  拉曼特征峰强度有明显的减弱, 在  $404\text{ cm}^{-1}$ 、 $516\text{ cm}^{-1}$ 、 $807\text{ cm}^{-1}$  处均没有观察到相应的特征峰。可知,  $SiO_2$  的加入会与  $TiO_2$  发生反应, 使  $TiO_2$  粒径变小, 从而使特征峰减弱, 这与 XRD 的结果一致。 $TiO_2-SiO_2$  复合氧化物相对纯  $TiO_2$  载体, 能提高活性组分  $V_2O_5$  和  $WO_3$  在载体表面的分散性, 不易产生聚合, 这可能与  $SiO_2$  增大了复合氧化物的比表面积和孔体积有关。

## 4 催化剂脱硝活性

### 4.1 温度影响

在钒基催化剂上采用  $NH_3$  作还原剂脱除 NO 的 SCR 反应过程一般是按以下化学反应方式进行的<sup>[9]</sup>:



温度对催化剂反应性能的影响是至关重要的, 在 NO 初始浓度  $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $NH_3/NO=1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 氧体积含量 5%, 空速为  $60000\text{ h}^{-1}$  时温度对催化剂脱硝活性的影响见图5。试验所制备的催化剂随温度升高,

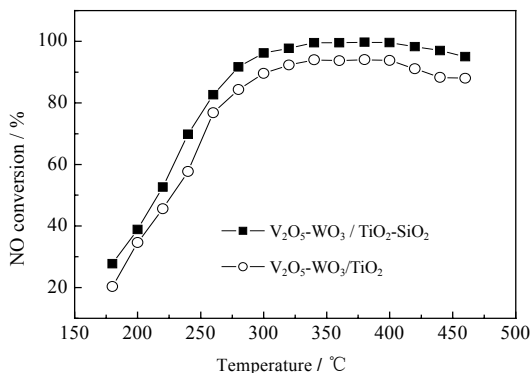


图5 温度对脱硝性能的影响  
Fig.5 Effect of temperature on NO conversion

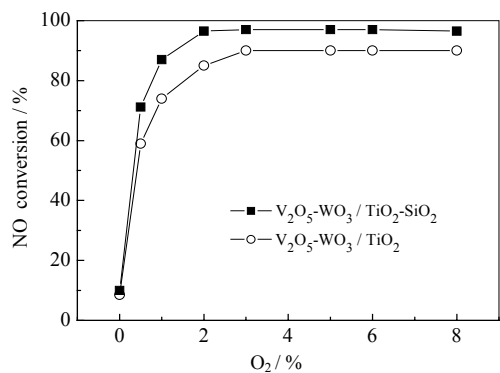


图6 氧含量对脱硝性能的影响  
Fig.6 Effect of  $O_2$  concentration on NO conversion

NO 转化率也逐步升高, 当温度升至  $350^\circ\text{C}$  左右达到峰值(99.5%)。在此阶段中, 反应过程主要按反应式(2)进行。可以看出  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  的脱硝活性较普通  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂有了明显提高。这是由于  $SiO_2$  的加入, 提高了复合氧化物比表面积、总孔容、平均粒子尺寸等方面的性能; 促进了  $V_2O_5$  的分散, 从而提高了催化剂脱硝性能<sup>[10]</sup>。当温度高于  $400^\circ\text{C}$  时, NO 转化率将下降, 这主要是由于温度升高导致氨的氧化, SCR 过程中的副反应占主导地位,  $NH_3$  参与反应式(3)、式(4)和式(5)的反应, 不仅使实际参与的 SCR 反应的  $NH_3$  减少, 而且会有  $N_2O$  和 NO 生成, 导致 NO 脱除率下降<sup>[11,12]</sup>。

#### 4.2 氧气浓度影响

图 6 给出了在  $350^\circ\text{C}$ , NO 初始浓度  $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $NH_3/NO$  摩尔比为  $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 空速  $60000\text{ h}^{-1}$  时, NO 脱除率随  $O_2$  浓度改变的变化情况。由图可见, 在无氧情况下两种催化剂的 NO 脱除率均非常低, 只有 9% 左右。当氧含量从 0% 增大到 1% 时, 两种催化剂的 NO 脱除率随之迅速增大; 当氧含量大于 2% 后,  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂脱硝率达到 99% 以并保持稳定, 不再随氧含量的增大而提高<sup>[13]</sup>。可以得出, 催化剂  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  对富氧条件有更好的适应性。

#### 4.3 氨气浓度影响

$NH_3/NO$  摩尔比是一个关键因素<sup>[14]</sup>, 在实际工业操作中, 如果  $NH_3/NO$  摩尔比太低, 会导致还原剂不足, 脱硝性能较差; 而  $NH_3/NO$  摩尔比太大, 虽然脱硝效率较高, 但会造成还原剂浪费及  $NH_3$  逃逸。逃逸的  $NH_3$  不仅会污染环境, 而且会与烟气中的水蒸汽、 $SO_3$  发生如下式(6)的反应, 生成硫酸氢铵, 并在反应器下游的设备和管道上沉积, 引起堵塞、腐蚀和压降等问题。因此要求催化剂对氨的利用率越高越好(也就是在低氨比情况下, 得到较好的脱硝性能)。



图 7 给出了在 NO 初始浓度为  $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 氧含量 5%, 空速  $60000\text{ h}^{-1}$ ,  $350^\circ\text{C}$  条件下  $NH_3/NO$  摩尔比和 NO 转化率关系。由图可见,  $NH_3/NO$  摩尔比从  $0\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  升至  $0.8\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  过程中, 两种催化剂的 NO 去除率均随着  $NH_3/NO$  摩尔比的增大几乎呈线性增加。当  $NH_3/NO$  摩尔比达到  $0.8\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  时,  $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂脱硝率达到 94%, 已达到较高的脱硝活性; 而此时  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂脱硝率只有 80%, 还需要进一步提高  $NH_3/NO$  摩尔比到  $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  才能得到最佳脱除率。一般在 SCR 工业运行中, 需要控制尾气中氨的泄漏量小于  $5\times 10^{-4}\%$ (vol), 因此运行过程中的  $NH_3/NO$  摩尔比一般控制在  $0.8\sim 0.9\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  左右。 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$  催化剂在较小的  $NH_3$  使用量情况下, 仍然能表现出良好的脱硝活性, 因此能更好的适应 SCR 工业运行的要求。

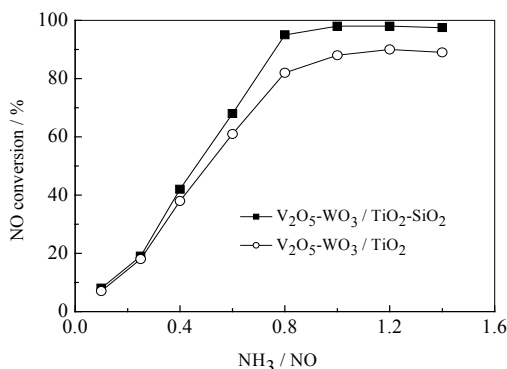


图 7  $NH_3/NO$  摩尔比对催化活性的影响

Fig.7 Effect of  $NH_3$  to No mole ratio on NO conversion

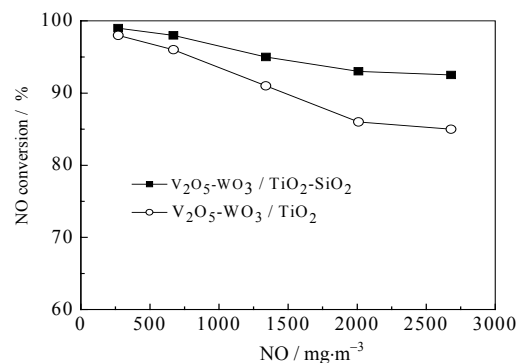


图 8 NO 浓度对脱硝性能的影响

Fig.8 Effect of NO concentration on NO conversion

#### 4.4 NO 浓度影响

NO 进口浓度对催化剂的脱硝活性也有较大的影响。图 8 显示的是  $NH_3/NO$  摩尔比为  $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 氧含量 5%, 空速  $60000\text{ h}^{-1}$ ,  $350^\circ\text{C}$  时 NO 进口浓度对催化剂活性的影响。可以看出, 当进口 NO 浓度较低时两个样品都有很好的脱硝活性, NO 脱除率均接近 100%; 随着 NO 进口浓度逐渐升高, 样品的活性均

有所下降。当 NO 进口浓度从  $270 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  增大到  $2680 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂的 NO 脱除率始终能保持在 92% 以上, 而普通  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂则降至 85% 以下。这显示了新型  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂对 NO 进口浓度的变化有良好适应性。

#### 4.5 $\text{SO}_2$ 氧化性

$\text{V}_2\text{O}_5$  由于对  $\text{SO}_2$  氧化具有很强的催化作用, 烟气中生成的  $\text{SO}_3$  易与氨气发生反应, 生成硫酸铵, 从而导致换热器堵塞。因此在实际工况中, 要求严格控制脱硝催化剂对  $\text{SO}_2$  的氧化率。我们在 NO 初始浓度为  $670 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_3/\text{NO}$  摩尔比为  $1 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 氧含量 5%, 空速  $60000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度为  $1000 \times 10^{-6}$  的情况下, 考察了催化剂在  $\text{SO}_2$  存在时的脱硝活性及  $\text{SO}_2$  的氧化性。从图 9 可以看出,  $\text{SO}_2$  的存在会使催化剂发生不同程度的钝化, 导致脱硝活性下降。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂在温度较低时对  $\text{SO}_2$  的氧化率随温度上升而有所增加, 在温度超过  $360^\circ\text{C}$  以后才有较明显的升高, 当温度达到  $430^\circ\text{C}$  时  $\text{SO}_2$  的氧化率还低于 1%。同时, 脱硝率一直能保持在 80% 以上, 直到  $450^\circ\text{C}$  才有所下降。因此可认为,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂对  $\text{SO}_2$  具有低氧化性。

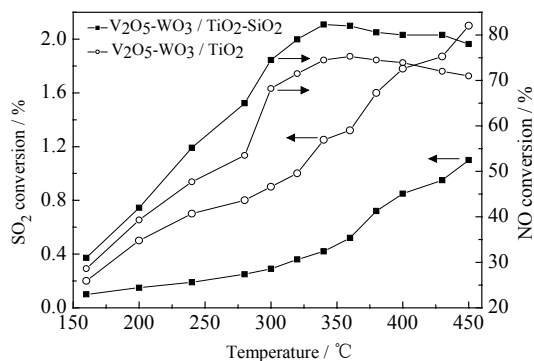


图 9 催化剂对  $\text{SO}_2$  的氧化性  
Fig.9  $\text{SO}_2$  oxidation of different catalysts

## 5 结 论

(1) 以  $\text{TiOSO}_4$  和硅溶胶为原料, 通过氨水滴定共沉淀方法可以制备出多孔、高比表面积的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物。复合氧化物呈现锐钛矿晶相,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  存在相互作用。

(2)  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂相对于  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂在比表面积、孔径、总酸量上有了显著提高, 增强了催化剂对  $\text{NH}_3$  的吸附能力, 减小了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂中  $\text{TiO}_2$  晶体的粒径, 提高了活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  的分散度。

(3)  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂最佳反应温度为  $300\sim 400^\circ\text{C}$ , 在富氧、低  $\text{NH}_3/\text{NO}$  摩尔比情况下, 仍具有较高的脱硝活性。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂随进口 NO 浓度的增加, 脱硝率表现较为稳定, 显示出对不同的进口 NO 浓度的较强适应能力。

(4)  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  催化剂在  $430^\circ\text{C}$  时对  $\text{SO}_2$  的氧化率低于 1%, 对  $\text{SO}_2$  具有良好的低氧化性。

#### 参考文献:

- [1] WANG Hai-qiang(王海强), WU Zhong-biao(吴忠标). Technique of  $\text{NO}_x$  pollution control for flue gas(烟气氮氧化物脱除技术的特点分析) [J]. *Energy and Environment*(能源与环境), 2004, (3): 27.
- [2] YAN Zhi-yong(闫志勇), GAO Xiang(高翔), WU Jie(吴洁) *et al.* Experimental study on preparation of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts and selective reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂制备及  $\text{NH}_3$  选择性还原  $\text{NO}_x$  的试验研究) [J]. *Journal of Power Engineering*(动力工程), 2007, 27(2): 282-291.
- [3] LI Feng(李锋), JIN Bao-sheng(金保升), LIU Tao(刘涛) *et al.* Experimental study of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  De $\text{NO}_x$  catalysts over commercial anatase  $\text{TiO}_2$  (以工业级锐钛型  $\text{TiO}_2$  为载体  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  型催化剂脱氮性能试验研究) [J]. *Boiler Technology*(锅炉技术), 2006, 37(1): 10-16.
- [4] ZHANG Hui(张惠), FANG He-liang(方和良), Li Wei(李伟) *et al.* Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{CH}_4$  over H-USY supported  $\text{MnO}_x$  catalysts (H-USY 负载  $\text{MnO}_x$  催化剂上  $\text{CH}_4$  选择催化还原  $\text{NO}_x$  性能的研究) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*(高校化学工程学报), 2006, 20(5): 820-821.
- [5] Su Q, Pan XJ, Xie E Q *et al.* Influence of temperature on the microstructure of  $\text{V}_2\text{O}_5$  film prepared by DC magnetron sputtering [J]. *Rare Metals*, 2006(25): 82-86.
- [6] Gao X, Bare S R, Fierro J L G *et al.* Preparation and in-situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102 (29): 5653-5666.
- [7] XU Bo-lian(许波连), FAN Yi-ning(范以宁), LIU Liu(刘浏) *et al.* Dispersion state and catalytic property of V-O species on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

- catalyst surface ( $V_2O_5/TiO_2$  催化剂表面钒氧化物物种的分散状态和催化性能) [J]. **Science in China (Series B)**(中国科学(B)), 2002, 32(3): 235-242.
- [8] TONG Hai-xia(童海霞), CHEN Qi-yuan(陈启元), YIN Zhou-lan(尹周澜). Preparation and photocatalytic activity of  $TiO_2$  photocatalyst coated with  $WO_3$  (包覆型催化剂  $WO_3-TiO_2$  的制备及其光催化性能) [J]. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**(中国有色金属学报), 2008, 18 (4): 684-685.
- [9] Guido B, Luca L, Gianguido R *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: 1-6.
- [10] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S *et al.*  $TiO_2-SiO_2$  and  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$  catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by  $NH_3$  [J]. **Appl Catal B**, 2005, 60(3/4): 173-179.
- [11] Tronconi E, Lietti L, Forzatti P *et al.* Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-De $NO_x$  reaction [J]. **Chemical Engineering Science**, 1996, 51(11): 2965-2970.
- [12] Cui O, Bahamonde A, Avila P *et al.* Kinetic study of the selective reduction of nitric oxide over vanadia-tungsta-titania/sepiolite catalyst [J]. **Appl Catal B**, 1994, 5: 117-131.
- [13] 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): 1236.
- [14] YUAN Quan-dong(袁泉东), LU Han-feng(卢晗峰), HUANG Hai-feng(黄海凤). Preparation and characterization of porous  $TiO_2$  based  $V_2O_5-WO_3$  catalyst for selective catalytic reduction of NO (多孔  $TiO_2$  为载体的  $V_2O_5-WO_3$  脱硝催化剂的制备和表征) [J]. **Environmental Pollution & Control**(环境污染与防治), 2008, 30(6): 58-61.