## 以堇青石蜂窝陶瓷为载体的新型钒氧化物脱氮催化剂 研究

#### 田柳青,叶代启\*

(华南理工大学环境科学与工程系,广州 510640, E mail :lqtian @scut .edu .cn)

摘要:以 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/堇青石蜂窝陶瓷为载体,以 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>为活性组分,用于氨法选择性催化还原烟气中 NO的新型 催化剂,并对该催化剂的活性性能和微观结构进行了评价和表征.同时,将该催化剂的活性性能与其它几种活性组分相同但 载体、制备方法、结构不同的催化剂进行了对比.对比结果表明,该新型催化剂能取得最好的选择性催化还原氮氧化物催化性 能.BET、FT-IR、XPS表征实验结果表明,其高催化活性得益于大比表面积及大孔体积,而 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/堇青石蜂窝陶瓷载体 及其制备方法对获得好的催化剂构型起了至关重要的作用.

关键词:选择性催化还原;钒氧化物;整体式催化剂;堇青石蜂窝陶瓷

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004) 01-0007-07

# Catalytic Performance of a Novel Ceramic Supported Vanadium Oxide Catalyst for NO Reduction with $NH_3$

TIAN Liu-qing, YE Dai-qi

(Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guzngzhou 510640, China Email:latian@scut.edu.cn)

**Abstract :** A novel Ti  $O_2/Al_2 O_3/cera mic cordierite honeycomb(CC)-supported V_2 O_5- MOO_3- WO_3 monolithic catalyst was studied for the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub>. The effects of reaction temperature, space velocity, NH<sub>3</sub>/NO ratio and oxygen content on selective catalytic reduction(SCR) activity were evaluated. Two other V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- MOO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub> monolithic catalysts supported on Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/CC or TiO<sub>2</sub>/CC support, two types of pellet catalysts supported on TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, as well as three types of pellet catalysts V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- MOO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- MOO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> were tested for comparison. The experiment results showed that this catalyst had a higher catalytic activity for SCR with comparison to others. The results of characterization showed, the preparation method of this catalyst can give rise to a higher Brunauer, Emmett, Teller (BET) surface area and pore volume, which was strongly related with the highly active performance of this catalyst. At the same time, the function of the combined carrier of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> cannot be excluded.$ **Key words**selective catalytic reduction; vanadium oxide; monolithic catalyst; cordierite honeycomb

废气中的氮氧化物可采用多种催化方法净 化[1,2].目前钒系催化剂已广泛应用于选择性催化 还原氮氧化物(selective catalytic reduction of NO, SCR)的工艺中.为了降低压力损失,工业上通常使 用采用挤出方法制成的 V2 O5- WO3- M0O3- TiO2 催 化剂[3,4].然而.负载型催化剂与挤出式催化剂相比 存在许多优点、例如、较高的活性组分的比表面、较 高的机械强度、更好的传热性能和更快速的启动性 能[5].已经有许多文献对这两者做出比较,除上列 性能差异之外、负载型的催化剂在高于 573 K 时只 需要较少的活性组分就可以获得挤出式催化剂在相 同温度下能达到的催化活性[6].针对负载型催化剂 的这些优点,本文主要报道一种新型的负载于堇青 石蜂窝陶瓷上的用于选择性催化还原废气中 NO. 的催化剂(V2O5-WO3-MOO3/TiO2/Al2O3/CC)的催 化性能与表面性质 同时考察了在相同条件下另外

几种催化剂的催化性能与表面性质.

- 1 实验部分
- 1.1 催化剂制备

按制备方法和催化剂载体的不同,将所研究的 催化剂分为3大类,催化剂中各组分的比例如表1 所示(其中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: WO<sub>3</sub>: MoO<sub>3</sub> 质量比例均为1:1: 8).

(1)负载在堇青石蜂窝陶瓷上的整体式催化剂
 V<sub>2</sub>Q<sub>5</sub>-WQ<sub>3</sub>-MoQ<sub>3</sub>/TiQ<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>/CC, V<sub>2</sub>Q<sub>5</sub>-WQ<sub>5</sub>-MoQ<sub>3</sub>/TiQ<sub>2</sub>/CC和 V<sub>2</sub>Q<sub>5</sub>-WQ<sub>5</sub>-MoQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>/CC.

收稿日期:2002-12-24;修订日期:2003-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(29100028);广东省自然科学基金 项目(920111);广东省重大科技项目(2KB06601S)

作者简介:田柳青(1974~),女,硕士,主要从事工业废气净化技术的研究与工业应用.

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E- mail : cedgye @scut .edu .cn

复合的催化剂载体 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC, TiO<sub>2</sub>/CC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC采用溶胶-凝胶法(Sol-gel method)制 备.采用商业蜂窝陶瓷,规格为:400cpsi,直径 30mm,高度 50mm,BET 表面积 8.0m<sup>2</sup>/g.对于 TiO<sub>2</sub>/CC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC 载体,将蜂窝陶瓷浸渍在 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O)•bH<sub>x</sub>•cH<sub>2</sub>O 胶体或者 Ti(OH)<sub>4</sub> 胶 体中,然后再在 393 K 下烘干 1 h,经过几次浸渍-烘 干-浸渍,当达到了设定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 负载量后, 在 773 K 下焙烧 2h.而在 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC 载体时, 将已焙烧的负载了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的载体再用相同的方法在 其上负载 TiO<sub>2</sub>,然后同样在 773 K 下焙烧 2h.

在复合载体上负载活性  $V_2 O_5$ -  $WO_3$ -  $MoO_3$  组分 采用浸渍法.先将制备好的载体浸渍在偏钒酸铵、钼 酸铵和钨酸铵的混合水溶液中,然后在 393 K 下烘 干 1 h,最后在 773 K 下焙烧 2 h.

(2)采用溶胶-凝胶法制备的负载型颗粒状催化
 剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

载体为 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 颗粒,是由(Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>• *n* H<sub>2</sub> O)•*b* H<sub>x</sub>• *c* H<sub>2</sub> O 胶体在 773 K 下焙烧 2h 后,经过筛而成的直 径为 1.0~1.6 mm 的颗粒状物质.Ti O<sub>2</sub> 在 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 上 的负载仍然采用溶胶-凝胶法.而活性组分在 Ti O<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 载体上的负载也仍然采用与整体式 催化剂相同的浸渍法.

(3)采用浸渍法制备的颗粒状催化剂 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>Mo O<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- Ti O<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- Mo O<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- Ti O<sub>2</sub> 和
V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- Mo O<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.

表 1	惟111 剂的组成	

Table 1	Components	of	catalysts
---------	------------	----	-----------

催化剂1)	组成 (质量比)		
M/ Ti $O_2$ / Al <sub>2</sub> $O_3$ / CC	$(V_2 O_5^- WO_3^- M_0 O_3)$ : Ti $O_2$ : Al <sub>2</sub> $O_3$ : CC = 2.5: 3: 13: 100		
M/ Ti $O_2$ / CC	$(V_2 O_5 WO_3 MoO_3)$ : TiO <sub>2</sub> : CC = 1:13:100		
M/ $Al_2 O_3 / CC$	$(V_2 O_5 WO_3 MoO_3)$ : TiO <sub>2</sub> : CC = 2.5: 13: 100		
$M/ \ Ti  O_2/ \ Al_2  O_3$	$(V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3)$ : Ti O <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1: 0. 2: 6		
M/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2 O_5$ - $WO_3$ - $MoO_3$ : $Al_2 O_3 = 1:6$		
M- Ti O <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$(V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3)$ : Ti O <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1: 1. 4: 6		
M- Ti O <sub>2</sub>	$(V_2 O_5 WO_3 MoO_3)$ : Ti $O_2 = 1$ : 6		
M- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$(V_2 O_5 - Mo O_3 - WO_3)$ : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1: 6		

 M: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>; CC: 堇青石蜂窝陶瓷(ceramic cordierite honeycomb)

按催化剂的相应组成,将偏钒酸铵、钼酸铵和钨酸铵的混合水溶液与 TiO<sub>2</sub> 粉末,(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O)• *b*H<sub>x</sub>•*c*H<sub>2</sub>O或者它们的混合物相混合,搅拌均匀并 在 473 K 下烘干至水分完全蒸发 .然后 ,将蒸干的物 质在 773 K 下焙烧 2h ,碾碎并过筛至直径为 1.0 ~ 1.6 mm.

1.2 催化剂 De NO<sub>x</sub> 性能评价

催化剂的 NH<sub>3</sub> 法选择性催化还原 NO 的催化 性能评价在内径为 33 mm、以石英为材质的连续流 固定床催化反应器中进行.4 种反应气体:NO, NH<sub>3</sub>,O<sub>2</sub> 和平衡气 N<sub>2</sub> 用来模拟工业废气.各路气体 流量采用可耐腐蚀的质量流量控制器和数字显示仪 进行控制.反应气体先经过混合器中混合均衡后再 进入反应器.

反应前后气体中的 NO和 O<sub>2</sub> 浓度采用配置有 NO和 O<sub>2</sub> 传感器的 FSI 在线烟气分析仪测定分析. 尾气中 NH<sub>3</sub> 及 NO<sub>2</sub> 采用美国华瑞 R-505 检测仪在 线检测.

1.3 催化剂及载体的表征

采用的表征手段有:FT-IR, XPS 和 BET 比表 面积及孔结构.

(1) 催化剂构型分析 在 AS AP 2010 M 快速比 表面和孔径分布测定仪上进行.采用静态吸附法,以 氮气为分析气体和饱和压力测定气体、氦气为回填 气和测量自由空间气体,在 77 K 下测定催化剂样品 的 BET 比表面积和孔径分布.先以 343 K 脱气 1 h, 再以 423 K 脱气 3 h 以上.脱气完毕,称量脱气后的 样品重,再将样品管装入样品端口进行比表面积和 孔径分布分析.孔容和孔径的确定采用 BJH 法.

(2)傅立叶变换的红外光谱分析(FT-IR) 室
温下在德国 Bruker 公司的 Vector 33 FT-IR 红外光
谱仪(分辨率 0.3cm<sup>-1</sup>)上进行.自支撑样品直径 *d*=15 mm,质量 15 mg ±1 mg,由负载在陶瓷载体上的
催化剂活性组分刮下后压片.

(3) X-光电子能谱分析(XPS) XPS 在美国 PHI Quatum2000 电子能谱仪上表征.在真空度优 于  $5 \times 10^{-7}$  Pa 的高真空条件下,使用 Al K<sub>a</sub> 靶(hV= 1486.6e V),通能 20e V,并在  $5k V \cdot 100 \mu A/cm^2$ 的条 件对样品表面进行 Ar<sup>+</sup>刻蚀.表面原子浓度计算采 用元素灵敏度因子法<sup>[7]</sup>.

2 催化剂催化活性评价

为了排除其它因素的影响,无论是对催化性能的评价还是对表面性质的表征试验,各种催化剂都 是在相同的条件下进行.除此之外,各种催化剂的活 性组分 V<sub>2</sub> O<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub> 的比例也保持相等.

2.1 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/ CC 整体式负

载型催化剂的催化活性

这种新型的以双氧化物为复合载体的催化剂的 催化性能评价结果,如反应气体氧含量、 $NH_3/NO$ 、 空速和反应温度与 NO去除率的关系曲线分别列于 图 1 ~ 4.从实验结果可得,这种新型负载型催化剂 可以令人满意地达到与文献报道中商业整体挤出式  $V_2 O_5^- MoO_3^- WO_3^- TiO_2$  催化剂相近似的催化活性.

(1) 氧含量对催化性能的影响 图 1 表示了当 空速和氨氮比分别恒定在 SV = 10000 h<sup>-1</sup>和 NH<sub>3</sub>/ NO = 1.0 时,在各种温度下 NO 去除率随着反应气 体氧含量变化的规律.从图 1 中可知,氧含量越大, NO 去除率越高,但是,氧含量并未对 NO 去除率产 生很大的影响.从图 1 中还可以得到,当氧含量在 5%~7%范围内,正是近似于工业废气中的氧含量 时,可以获得较高的去除率.



 $(SV = 10000 h^{-1}, NH_3 / NO = 1.0)$ 

图 1 各温度下氧含量对 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>5</sub>- M<sub>6</sub>Q<sub>3</sub>/ Ti Q<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> Q<sub>2</sub>/ CC 催化剂 NO转化率的影响

Fig.1 The effect of oxygen on the No removal at various temperatures for catalyst  $V_2 O_5$ -  $WO_3$ -  $MoO_3/ TiO_2/ Al_2 O_3/ CC$ 

(2) NH<sub>3</sub>/ NO 对催化性能的影响 图 2 表示了 当空速和反应气体氧含量分别恒定在 SV = 10000 h<sup>-1</sup>和 5 %时,在各种温度下 NH<sub>3</sub>/ NO 比的变化对 NO 去除率的影响.从图 2 中可知, NO 去除率随着 NH<sub>3</sub>/ NO 的提高而增大,但是同样地,氨氮比对 NO 去除率的影响也不大.当 NH<sub>3</sub>/ NO 在 1.2 ~ 1.6 的 范围内时,可以得到较高的 NO 去除率,而当 NH<sub>3</sub>/ NO = 1.2 时已经可以获得令人满意的去除率.

(3)反应温度对催化性能的影响 如图 3 所示, 当温度在 673 K ~ 723 K 的范围内时, NO 转化率-反 应温度曲线可以获得一个峰值,这表明这种催化剂 的最佳工作温度在 673 K 附近.当空速为10000h<sup>-1</sup>、 反应温度为 673 K 时, NO 去除率高达 92 %.很显 然,低空速时容易获得高的去除率.并且,在不同的 空速下工作,催化剂的最佳反应温度也不同.空速越

#### 低、最佳反应温度也越低、



(SV=10000h<sup>-1</sup>,含氧量=5%)

#### 图 2 各温度下 NH<sub>8</sub>/ NO比对 V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>- WO<sub>8</sub>- MoO<sub>8</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>8</sub>O<sub>2</sub>/ CC 催化剂 NO转化率的影响

Fig.2 The effect of NH<sub>3</sub>/ NO ratio on the NO removal at various temperatures for catalyst V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MOO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CC



(含氧量=5%,NH<sub>3</sub>/NO=1.0)

### 图 3 各空速下反应温度对 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>5</sub>- MoQ<sub>5</sub>/

#### TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC催化剂NO转化率的影响

Fig.3 The effect of reaction temperature on the NO removal at various space velocity for catalyst  $V_2 O_3$ - WO\_3- MOO\_3/ TiO\_2/ Al\_2 O\_3/ CC



(含氧量=5%,NH<sub>3</sub>/NO=1.0)

图 4 各反应温度下空速对 V<sub>2</sub>Q<sub>7</sub>-WQ<sub>7</sub>-MoQ<sub>3</sub>/TiQ<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>/CC催化剂 NO转化率的影响

Fig.4 The effect of space velocity on the NO removal at various temperatures for catalyst  $V_2 O_5^- WO_3^- MO O_3 / Ti O_2 / Al_2 O_3 / CC$ 

(4) 空速对催化性能的影响 图 4 显示了空速

对 NO转化率的影响.当反应温度高于 573 K 时,提 高空速导致 NO 转化率的降低.而当温度在 573 K 时是一个例外.

**2**. 2 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>3</sub>- MoQ<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub> Q<sub>3</sub>/ CC 和 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>3</sub>-MoQ<sub>3</sub>/ Ti Q<sub>2</sub>/ CC 整体式催化剂的催化活性

为了研究氧化物载体(TiO,、Al,O,或TiO,/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)对这类整体式负载型催化剂催化性能的影 响,另外 2 种以单独负载有 TiO2 或 Al2 O3 的堇青石 为载体的催化剂的催化活性也在相同的条件下被评 价,以示对比.这2种催化剂 V2O5-M0O3-WO3/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/CC表现出与 前述的以双氧化物为载体的新型催化剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC大不相同的评价结果, 如图 5 所示.首先,负载在双氧化物 Ti O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/CC 载体上的新型催化剂的 SCR 催化活性比负载在单 独氧化物 TiO<sub>2</sub>/CC 或 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CC 载体上的催化剂的 活性要高得多;其次, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC 的催化性能比 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ CC 的好,尤 其是当反应温度高于 639 K 时.值得注意的是,载体 其中含有 TiO, 的 2 种催化剂都可以在较低的反应 温度条件下就可以有较好的性能,这表明,含有 TiO2 的催化剂比未含有 TiO2 的催化剂更适于在相 对较低的温度下工作.



(SV=6000h<sup>-1</sup>,含氧量=5%,NH<sub>3</sub>/NO=1.0)



Fig.5 The influence of reaction temperature on the NO removal for various monolithic catalysts

2.3 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>3</sub>- MoQ<sub>3</sub>/ Ti Q<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> Q<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub> Q<sub>5</sub>- WQ<sub>3</sub>-MoQ<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub> Q<sub>3</sub> 负载型颗粒状催化剂的催化活性

为了考察堇青石在该新型整体式负载型催化剂 中的作用,还制作并评价了 2 种不以堇青石为载体 的负载型颗粒状催化剂  $V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3 / TiO_2 /$  $Al_2 O_3 和 V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3 / Al_2 O_3,结果如图 6 所示.$ 显而易见,这 2 种负载型颗粒状的催化剂的活性比整体式负载型催化剂的活性要低得多.





2.4 以沉淀法制备的 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>- Ti O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>- Ti O<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 颗粒状催化剂的催化活性

图 7 为用浸渍法制备的颗粒状催化剂在空速 SV=15×10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/(g•h)、氧含量 5%和氨氮比 NH<sub>3</sub>/NO=1.0条件下的评价结果.可以发现,这 3 种催化剂的催化活性大小的顺序为: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.特别的是, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>在15×10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/(g•h)空速条件下可以获得 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC 催化剂在 6000h<sup>-1</sup>空速下所获得的高NO去除率.





#### 图 7 反应温度对各共沉淀法制备的颗粒催化剂 NO转化率的影响

Fig.7 The effect of reaction temperature on NO removal for particlecatalysts prepared by in precipitation method

#### 3 催化剂表征

#### 3.1 催化剂构型分析

各种催化剂及其载体的 BET 和 BJH 比表面积 以及孔容、孔径的表征结果分别列于表 2.如表 2 所 示,对于以堇青石蜂窝陶瓷为载体的催化剂,陶瓷载 体的表面积和孔体积非常低,当在其上负载了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为载体后,其表面积和孔体积得到了显著 的增加,而在其上负载 TiO<sub>2</sub>作为载体却几乎没有对 增大比表面积产生影响.当扣除了堇青石的贡献后, 新型催化剂可以获得与负载型颗粒状催化剂相当的 比表面积.在3类催化剂中,共沉淀法制备的颗粒状 催化剂的比表面积最大.可以观察到,在用共沉淀法制备的3种颗粒状催化剂中,同样是以添加了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体的催化剂可以获得较大的比表面积和 孔体积.对于共沉淀型催化剂,加有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的可获得 较大的表面积和孔体积,而 M-TiO<sub>2</sub>型亦较 M/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC 为大.

表 2 催化剂比表面积,孔容与孔径

	样品1)	BET 表面积/m <sup>2</sup> •g <sup>-1</sup>	BJH <b>孔容</b> / c m <sup>3</sup> • g <sup>-1</sup>	BJH 平均孔径/Å
	M/ Ti O <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CC	36. 41 59 (223. 2521) <sup>2)</sup>	0.051637(0.314799)	50.3342
	M/ Ti O <sub>2</sub> / CC	2.8755 (10.1919)	0.004992(0.014805)	69.3309
	M/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CC	35.8655 (255.3126)	0.051620(0.365607)	50.0492
	M/ Ti O <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163.9821	0.207922	48.3561
1隹1七剂	M/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185.4356	0.209436	44.1016
	M- Ti O <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238.9487	0.370577	53.9715
	M- Ti O <sub>2</sub>	103.9100	0.225122	82.0193
	M- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	263.6692	0.405492	52.0010
样品 <sup>1)</sup> M/ TiC M/ Al <sub>2</sub> M/ TiC M/ Al <sub>2</sub> M/ TiO M/ Al <sub>2</sub> M/ TiO M/ Al <sub>2</sub> M/ TiO M/ Al <sub>2</sub> M/ TiO M/ Al <sub>2</sub> CC 载体 TiO <sub>2</sub> / A LiO <sub>2</sub> / A TiO <sub>2</sub> / A	TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CC	35.2566	0.055697	51.7546
	TiO <sub>2</sub> / CC	3.1233	0.005350	60.5893
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CC	39.5305	0.062842	50.2399
	CC	1.8512	0.002952	66.8341
载体	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	$Al_2 O_3$	216.1840	0.251852	41.8315
	$TiO_2$ - $Al_2O_3$			
	TiO <sub>2</sub>	231.5815	0.311647	52.5422
	$Al_2 O_3$	216.1840	0.251852	41.8315

Table 2 The	surface	area more	volume and	more d	lia matar c	of catalact

1) M: V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>; CC: 堇青石蜂窝陶瓷 2) 括号中的数值为经校正排除堇青石蜂窝陶瓷影响后的结果.

#### 3.2 傅立叶变换的红外光谱(FT-IR)

M/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC, M/TiO<sub>2</sub>/CC和 M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CC的 FT-IR测试结果列于图 8.分别在 1180、960 和 766cm<sup>-1</sup>观察到 3 个强峰,在 1028 cm<sup>-1</sup>和 960cm<sup>-1</sup>观察到 2 个肩峰.文献[9]指出,960 cm<sup>-1</sup> 和 760cm<sup>-1</sup>处的 IR 峰可认为是由 M─O(M:V, Mo和 W)和 MOOTi 键,而 1030 cm<sup>-1</sup>和 900cm<sup>-1</sup>处的肩峰分别是干燥条件下的 V─O和 Mo─O.3种催化剂的 IR 峰强度各不相同,大小 顺序依次为:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/CC > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-



图 8 各种钒系催化剂的 FFIR 反射图谱



 $W\,O_3^- \,\,Mo\,O_3/\,\,Ti\,O_2/\,\,Al_2\,O_3/\,\,CC \ > \ V_2\,O_5^-\,\,W\,O_3^-\,\,Mo\,O_3/\, Al_2\,O_3/\,\,CC \ . \label{eq:VO3}$ 

催化剂的表面酸性也通过吡啶吸附法进行了测定.在 M/ Ti O<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/ CC 的谱图上观察到 1448 cm<sup>-1</sup> 位置的 IR 峰,代表了 Louise 酸中心的存在.

#### 3.3 X射线光电子能谱

图 9 列出了反应前后新型  $V_2 O_3$ -  $WO_3$ -  $MoO_3$ -TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC催化剂表面 O 1s 的 XPS 能谱.图 10 列出了反应前后该催化剂表面 W4f 的 XPS 能 谱.对比图 9,反应后的峰高和峰宽均下降,表明在 经过反应后,催化剂的表面氧物种发生了很大的变 化.特别的是,反应后的表面吸附氧降至 0.在 XPS 谱图上无法观察到 V和 Mo,这可能是由于此 2 种 元素的含量太少引起.而反应前后均在 35、36 和 36.5e V<sup>-1</sup>观察到 W物种,分别代表 W<sup>4+</sup>、W<sup>5+</sup>和 W<sup>6+</sup>,如图 10 所示.

4 讨论

4.1 TiO2和 Al2O3 的影响

除 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ CC 之外,所有含有



图 9 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC催化剂在 O 1s 上的 XPS 谱图

Fig .9 XPS spectrum of catalyst V2 O5- WO3- MOO3/ TiO2/ Al2 O3/ CC in the region of O1s



图 10 V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>/ Ti O<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/ CC 催化剂在 W4f 上的 XPS 谱图 Fig.10 XPS spectrum of catalyst V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>- WO<sub>5</sub>- MoO<sub>5</sub>/ Ti O<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/ CC in the region of W4f

TiO<sub>2</sub>的样品都表现出适宜的催化活性.它们在低温 下获得高转化率的特性,可以解释为得益于活性相 与 TiO<sub>2</sub>之间的协同作用,如 Wachs 等报道的,V-O Ti 在表面上的桥联可以促使催化剂的催化活性提 高<sup>[8]</sup>.此外,表面酸性也是影响反应的另一个重要 因素<sup>[9]</sup>.在催化剂的制备过程中,TiO<sub>2</sub>载体上存在 一定量的酸性中心,钒络合离子吸附在这些酸性中 心上,可以得到较好的活性组分分散性,从而获得高 催化活性.因为在浸渍过程中,TiO<sub>2</sub>表面上的 Lewis 和 Bronsted 酸中心都倾向于共享由所吸附的钒络 合阴离子提供的电子对<sup>[10-12]</sup>.

根据 BET 测试结果, TiO<sub>2</sub> 的比表面积和孔体 积大大小于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积和孔体积,并且, TiO<sub>2</sub> 也不易于在堇青石上负载,因此 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ CC 催化剂的 BET 比表面积很小,导致了较低 的 NO转化率.

相反地, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 拥有很大的比表面积, 而且很容 易在堇青石上形成分散且结合牢固的负载层.因此, 负载在 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>/蜂窝陶瓷上的样品都可获得 较高的 BET 比表面积和孔体积, 虽然, 在其上取得 的 NO转化率并不高.比表面积较高而转化率较低 的这一现象,可以解释为缺乏金属氧化物和载体之 间的强相互作用, 也就是说, 缺乏表面的 V-O Ti 强 相互作用导致催化剂的活性不高[6].

综上所述,单独将 Ti O<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 负载在堇青石 上作为载体无法获得活性最佳的催化剂.而如果将 Ti O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 双氧化物负载在堇青石上作为载体,不 仅可以充分利用了活性组分与载体 Ti O<sub>2</sub> 之间的协 同作用,而且,还利用了 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 的大比表面积的优 势,从而使可产生协同作用的活性组分和 Ti O<sub>2</sub> 载体 在 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 和堇青石上形成一个充分分散的活性层. 催化剂活性评价的结果证明了,这样制备而得到的 催化剂,因为具有取得高活性所必须的适宜的表面 酸性和好的表面性质,所以获得了高的催化活性.

#### 4.2 堇青石蜂窝陶瓷的影响

从活性评价结果得知,用共沉淀法制备的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- WO<sub>5</sub>- TiO<sub>2</sub>样品在 15×10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/(g•h) 的空速下可以获得与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC相当的高 NO转化率.然而,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC整体式催化剂的反应是在空 速为 6000h<sup>-1</sup>下进行,这一空速如果以活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>和 MoO<sub>3</sub>的量来换算,相当于 25×  $10^4$  cm<sup>3</sup>/(g•h).很显然,事实上 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC的活性远远高于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- MoO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>的活性.其差别来自于堇青石蜂窝陶瓷作为载 体所产生的影响.利用堇青石蜂窝陶瓷作为载体.为 活性组分的充分分散提供了有利条件.活性组分得 以在其上再借助  $Al_2 O_3$  的作用形成一个高表面积、 大孔体积的  $V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3$  活性相薄层,使活性 相的表面积/体积的比值得到了很大的提高.因此, 在  $V_2 O_5^- WO_3^- MoO_3 / TiO_2 / Al_2 O_3 / CC 催化剂中,利$  $用堇青石蜂窝陶瓷为载体,使活性组分 <math>V_2 O_5^- WO_3^ MoO_3$  在  $TiO_2 / Al_2 O_3 / CC 载体上分散负载,不仅可$ 以提高催化剂的物理和机械性能,而且能够提高活性组分的利用率,此外,还能够促进反应物和产物在催化剂上的扩散.

与此相反地,对于单纯使用 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 或 TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 为载体的催化剂,即使催化剂的制备方法也 是浸渍法,因为它们没有利用堇青石蜂窝陶瓷有目 的地形成一层高比表面积的活性相薄层,没有利用 蜂窝陶瓷的孔道作为气流的通道而无法获得好的 内、外扩散条件,所以出现了活性评价结果中所观察 到的低 NO转化率.

4.3 表面活性中心的影响

FT-IR结果表明.3种整体式催化剂表面上的 M-O(M:V、Mo和W)和 MOTi物种的表面密 度大小排序为: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/ CC > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- $WO_3$ -  $MoO_3$ /  $TiO_2$ /  $Al_2O_3$ /  $CC > V_2O_5$ -  $WO_3$ -  $MoO_3$ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CC.显而易见,TiO<sub>2</sub>的含量越高,M一O和 M-O-Ti的IR峰强度越大,这一结论与如前所述的 TiO,与金属氧化物活性组分之间的协同作用有很 好的对应.NH3 的吸附主要发生在 M-O 和 M-O Ti上<sup>[13]</sup>,但是,实验数据并没有反映出 M-O 和 M-O-Ti活性中心密度的增大促进了催化剂的活性. 综合考虑表面积的影响,这3种催化剂表面活性中 心的总数目大小排序为: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/  $Al_2 O_3 / CC > V_2 O_5$ -  $WO_3$ -  $MoO_3 / Al_2 O_3 / CC > V_2 O_5$ -WO<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/CC,这一排序与催化剂的活性测 定结果相符. 例如, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CC 催化剂拥有最大的比表面积、较高的活性中心密 度,展现出最高的催化活性.

与 IR 的测试结果相一致, XPS 实验也测定出 催化剂表面的活性 O和 W物种.如图 9 和图 10 所 示,反应前后催化剂表面的活性氧物种的总量发生 了很大的变化,尤其是反应后表面吸附氧的量降至 零,这一现象的发生说明反应消耗了表面氧.

5 结论

综合比较以钒氧化物、钼氧化物和钨氧化物为

活性组分、以不同方法制备的 3 种不同形态和结构 催化剂的实验结果表明,负载在堇青石蜂窝陶瓷和  $Al_2O_3$ 、Ti $O_2$  双氧化物上的整体式催化剂  $V_2O_5$ -WO\_5<sup>-</sup> MoO\_3/TiO\_2/Al\_2O\_3/堇青石具有最好的 SCR 催 化性能.分析结果表明,该催化剂的高活性得益于载 体 TiO\_2、Al\_2O\_3 和堇青石蜂窝陶瓷,以及催化剂的结 构.活性组分在双氧化物上的负载,不仅利用了活性 组分与 TiO\_2 之间的协同作用,而且利用  $Al_2O_3$  在陶 瓷上的充分分散和紧密结合得到大比表面且牢固的 负载层;活性组分利用堇青石蜂窝陶瓷作为载体,不 仅可以提高催化剂的物理性能和机械性能,而且提 高了活性相的活性,并增强了反应气体和产物在催 化剂上的扩散.

参考文献:

- [1] 赵宗彬,李文,李保庆.半焦负载钙和铁催化还原 NO的研究 [J].环境科学,2001,22(5):17~20.
- [2] 徐春保,吴胜利,苍大强,寿秋爽,李敏,邓勇.金属氧化物对 CO还原 NO反应的催化作用[J].环境科学,1999,20(1):30 ~32.
- [3] Khodayari R, Ingemar Odenbrand CU. Regeneration of commercial TiO<sub>2</sub>- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- WO<sub>3</sub> SCR catalysts used in bio fuel plants
   [J]. Appl. Catal., B, 2000, 30: 87 ~ 99.
- [4] Economidis N V, Peria D A, Smirniotis P G. Comparison of TiO<sub>2</sub>- based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of aging the vanadium precursor solution[J]. Applied Catalysis B, 1999, 23: 123~134.
- [5] Buenoa JMC, Bethkeb G K, Kungb MC, Kungb HH. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and SiO<sub>2</sub> support. Catal [J]. Today, 1998, 43:101~110.
- [6] Kleemann M, Elsener M, Koebel M, Wokaun A. Investigation of the ammonia adsorption on monolithic SCR catalysts by transient response analysis[J]. Applied Catalysis B, 2000, 27: 231 ~ 242.
- [7] 陆家和,陈长彦,等.表面分析技术[M].北京:电子工业出版 社,1998.249~252.
- [8] Wachs IE, Deo G, Weckhuysen BM, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over supported vanadia catalysts[J].
   J. Catal., 1996, 161:211.
- [9] Amiridis MD, Duevel RV, Wachs IE. The effect of metal oxide additives on the activity of  $V_2 O_5 / TiO_2$  catalyst for the selective catalytic reduction of nitric oxide by a mmonia[J]. Appl. Catal., 1999, **20**:111~122.
- [10] Ye D, Satsuma A, Hattori T, Murakami Y. Factors determining the selective exposure of (010) plane of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst supported on various TiO<sub>2</sub>[J]. Res. Chem. Intermedz, 1995, 21, (2): 95~114.
- [11] Ye Daiqi, Liang Hong, Huang Zhongtao. Study on the interaction between the active phase and support on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst
   [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 1993, 9(4): 501 ~ 508.
- [12] Ye Daiqi, Tian Liuqing, Liang Hong. Effect of TiO<sub>2</sub> surface properties on the SCR activity of NO<sub>x</sub> emission abatement catalyst[J]. Environmental Sciences, 2002, 14 (4):530 ~ 535.
- [13] Forzatti P. Present status and perspectives in de NO<sub>x</sub> SCR catalysis[J]. Appl.Catal.A, 2001, 222: 221 ~ 236.