

钒和钨负载量对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 表面形态及催化性能的影响

陈建军, 李俊华*, 柯锐, 康守方, 郝吉明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列不同钒和钨负载量的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂样品, 对样品 NH_3 选择性催化还原 NO 性能进行了评价, 并用 BET、XRD、XPS 等手段对催化剂样品的表面形态进行了表征. 研究发现, 钒的负载量对催化剂的比表面积和催化活性有显著影响, 当钒负载量从 1% 升高到 8% 时, 催化剂比表面积下降了 $16\text{ m}^2/\text{g}$, 最高活性温度降低了约 100°C . 钨起到稳定剂和助剂的双重作用, 当钒负载量为 1% 时, 钨负载量从 0 升高到 6%, 催化剂比表面积仅下降了 $3\text{ m}^2/\text{g}$, 而活性温度窗口向高温和低温各拓宽了约 50°C . 研究表明钒和钨负载量都能影响催化剂表面的 VO_x 物种, 但对催化剂的表面晶型没有明显影响.

关键词: $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂; 负载量; 表面形态; 选择性催化还原

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1949-05

Effect of Vanadium and Tungsten Loadings on the Surface Characteristics and Catalytic Activities of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Catalysts

CHEN Jian-jun, LI Jun-hua, KE Rui, KANG Shou-fang, HAO Ji-ming

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts with different vanadium and tungsten loadings were prepared by impregnation method. The activities of selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 were measured and surface characteristics of those samples were characterized. It is found that both the surface areas and catalytic activities are influenced by vanadium loadings. When the vanadium loadings increased from 1% to 8%, the catalyst surface areas decreased by $16\text{ m}^2/\text{g}$, while the highest activity temperature was reduced by about 100°C . Tungsten acts as stabilizer and promoter of the SCR catalyst. When the vanadium loading was 1%, an increase of tungsten loadings from 0 to 6% resulted in the decrease of the catalyst surface areas by only $3\text{ m}^2/\text{g}$, while the activity window was expanded to both high and low temperature range each by about 50°C . Vanadium and tungsten loadings have an effect on the surface VO_x , but do not change the surface crystal structure of the catalysts.

Key words: $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts; loadings; surface characteristics; SCR

烟气中排放的 NO_x 是主要的大气污染物之一, 排放到大气中的 NO_x 不仅是酸雨的重要前驱体, 还能与碳氢化合物反应生成光化学烟雾. 烟气中的 NO_x 有多种去除技术^[1-5], 其中 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂上 NH_3 选择性催化还原技术 (selective catalytic reduction, SCR) 较为常见. 众所周知, 钒和钨负载量对催化剂的活性有重要影响, 商业催化剂中钒的含量一般较低 ($<2\%$) 而钨的含量相对较高 (约占 9%)^[6, 7], 该体系虽然被学者研究较多^[8-15], 但研究重点都放在与商业催化剂接近的低钒负载量的样品, 少有在较大范围内对钒和钨的负载量进行研究的报道^[16, 17]. 本实验制备了不同钒 (1% ~ 8%, 以 V_2O_5 重量计, 下同) 和钨 (0 ~ 9%, 以 WO_3 重量计, 下同) 负载量的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 利用 BET、XRD、XPS 等手段对制备的催化剂样品进行了表征, 在大负载量范围内系统研究了钒和钨负载量对

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂表面形态和催化性能的影响.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

本实验采用 AEROSIL® 工艺生产的高分散 TiO_2 为载体, 用浸渍法制备了不同钒和钨负载量的三元 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂. 首先将所需剂量的偏钒酸铵和仲钨酸铵溶解在 10 mL 草酸水溶液中, 调节溶液的 pH 值并放置陈化 12 h, 然后将 4 g TiO_2 载体浸渍在上述溶液中, 搅拌均匀后超声浸渍 2 h, 110°C 干燥 12 h, 然后 500°C 焙烧 5 h 即得到所需的催化剂. 本研究中采用以下符号表示催化剂: V1W3Ti 表示负载了

收稿日期: 2006-10-30; 修订日期: 2007-02-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20437010); 科技奥运项目 (20637001)

作者简介: 陈建军 (1981 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: chenjj04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lijunhua@tsinghua.edu.cn

1%钒和3%钨的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂.

1.2 催化剂的表征和活性评价

采用标准 N_2 吸附法在 77 K 下 QUANTA SORB (quanta chrome corporation)比表面测定仪上测定催化剂的比表面积;催化剂物相结构分析选用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪,在管电压 40 kV 和管电流 120 mA 的条件下,采用 CuK_{α} 射线,在 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 范围内,扫描速度为 $8^{\circ}/min$;催化剂样品的 X 射线光电子能谱(XPS)分析采用 PHI-5300 ESCA 系统,采用 Al/Mg 双阳极靶,分析结果用 $Cl1s$ 校正;催化剂的活性评价在内径为 9 mm、石英材质的连续流固定床反应器中进行,待评价的催化剂经过研磨、40~60 目过筛后装入反应床中,每次装载量为 0.5 g,用 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 来模拟工业烟气,配气总流量为 $300\text{ cm}^3/min$, NO 、 NH_3 和 O_2 的体积分数分别为 0.05%、0.05% 和 3%, N_2 为平衡气,反应后的气体用 KM9106 烟气分析仪分析尾气中 NO_x 的含量.

2 结果与讨论

2.1 钒和钨负载量对催化剂表面形态的影响

图 1 显示了钒和钨负载量对催化剂比表面积的影响.载体 TiO_2 的比表面积为 $60.44\text{ m}^2/g$ (图 1 中未显示), $V1Ti$ 和 $V1W3Ti$ 的比表面积与载体 TiO_2 相当.随着钒和钨的负载量的提高,催化剂的比表面积有不同程度的降低,这主要是因为钒和钨的氧化物分散在载体 TiO_2 的表面占据了 TiO_2 上的孔道.从图 1 中可以看出,从 $V1Ti$ 到 $V8Ti$,样品的比表面积由 $60\text{ m}^2/g$ 下降到 $44\text{ m}^2/g$,下降了 $16\text{ m}^2/g$,而从 $V1Ti$ 到 $V1W6Ti$,样品的比表面积从 $60\text{ m}^2/g$ 下降到 $57\text{ m}^2/g$,仅降低了 $3\text{ m}^2/g$,说明钒和钨二者之中钒的负载量对催化剂比表面积的影响较大.另外,随着钒负载量的提高,二元 V_2O_5/TiO_2 催化剂比表面积降低较快,而三元 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 样品表面积虽然降低,但降低程度明显比二元 V_2O_5/TiO_2 样品减缓,说明钨能减缓催化剂比表面积的降低,起到稳定剂的作用.

图 2 是不同催化剂的 XRD 谱图.本研究中使用载体 TiO_2 存在金红石和锐钛矿 2 种晶型,其中 $2\theta = 25.3-38-48$ 为锐钛矿型, $2\theta = 27.5-36-54.1$ 为金红石型^[16].从图 2 可看出,不同钒和钨负载量样品的 XRD 谱除峰强度上略有差别外,衍射峰的形状和位置与载体完全相同.钒和钨负载量对催化剂样品的 XRD 谱图没有明显影响,值得注意的是,当钒和钨的负载量达到 8% 和 9% 时,XRD 仍未检测到钒和钨

的氧化物晶体,说明钒和钨的氧化物在载体表面高度分散,形成很少或者未形成晶体.

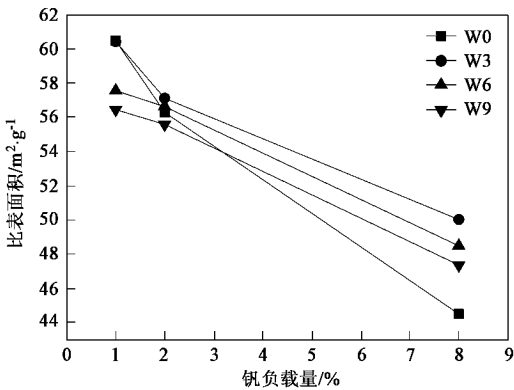


图 1 催化剂的比表面积与钒、钨负载量的关系

Fig.1 Relationships between surface areas of different catalysts and vanadium and tungsten loadings

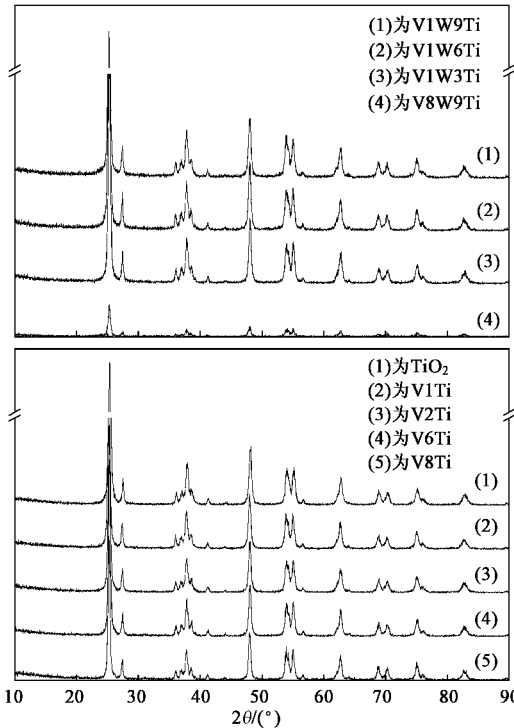


图 2 不同催化剂样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

为了进一步分析钒和钨负载量对表面活性物相的影响,笔者选取了 $V1Ti$ 、 $V8Ti$ 、 $V8W9Ti$ 进行了 XPS 分析.图 3 是 3 种催化剂的 $V\ 2p_{3/2}$ XPS 分析谱图,可以看出,当钒负载量较低时,表面存在多种 VO_x 物种,随着钒负载量的提高,表面 VO_x 转变为单一的 V_2O_5 物种(517.3 eV).添加钨后,由于钨和钒的相互作用,表面单一的 V_2O_5 物种又转变为多种 VO_x 物种.

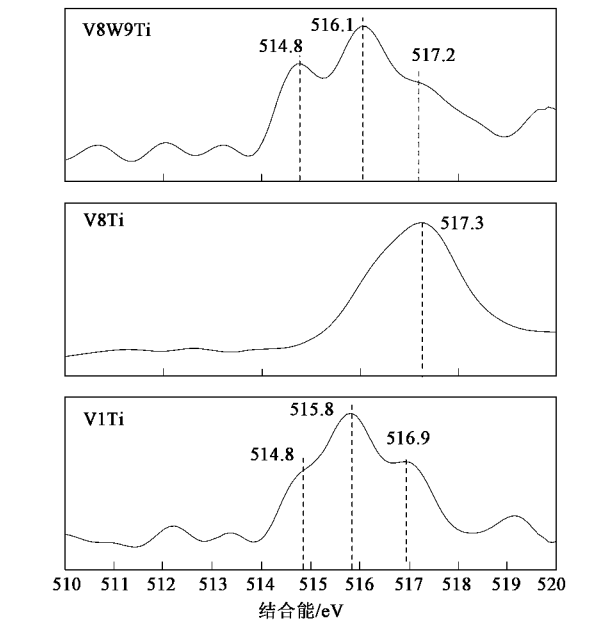


图 3 不同催化剂的 V 2p_{3/2} XPS 谱图

Fig.3 V 2p_{3/2} spectra of different catalysts

笔者又根据文献[6, 17, 18]对每个衍射峰进行了归属,结果如表 1 所示.从表 1 中可以看出,3 种催化剂表面都存在 V⁵⁺,说明 V₂O₅ 是重要的活性组分之一[19].随着钒负载量的提高,表面钒物种趋向单一.添加钨后,单一的 V₂O₅ 物种出现多样化,说明钨通过与钒的相互作用而影响表面 VO_x 物种.

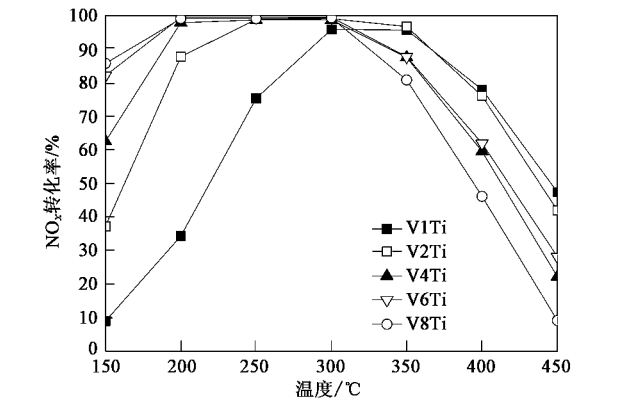
表 1 催化剂样品表面钒物种的归属情况

Table 1 Assignments of surface V species on different catalysts				
样品	E _b /eV	V 2p _{3/2} 偏离值/eV	归属	参考文献
V1Ti	514.8	-0.3	V ²⁺	[18]
	515.8	+0.1	V ³⁺	[18]
	516.9	0	V ⁵⁺	[6]
V8Ti	517.3	-0.1	V ⁵⁺	[18]
V8W9Ti	514.8	-0.3	V ²⁺	[18]
	516.1	-0.2	V ⁴⁺	[18]
	517.2	-0.2	V ⁵⁺	[18]

2.2 钒和钨负载量对催化剂活性的影响

图 4 是不同钒负载量的二元 V₂O₅/TiO₂ 催化剂催化活性随温度的变化关系.从图 4 中可以看出,随着钒负载量的提高,V₂O₅/TiO₂ 催化剂 300℃ 以下低温活性显著提高,V1Ti 催化剂在 250℃ 时具有 75% 的 NO_x 去除率,300℃ 时 NO_x 去除率达到 95% 左右;V2Ti 催化剂在 200℃ 就达到 85% 的 NO_x 去除率,而 V8Ti 催化剂在 150℃ 就有 80% 的 NO_x 去除效率.V8Ti 与 V1Ti 相比,最高活性温度降低了约 100℃.

V8Ti 较小的比表面积和较高的低温活性表明 V₂O₅ 具有优异的催化活性.但是,催化剂中高温区(300℃ 以上)的活性并不随钒负载量的提高而增强,除 V2Ti 与 V1Ti 的活性相当外,其余样品的活性均低于 V1Ti.催化剂中高温活性的丧失,主要是因为还原剂 NH₃ 被氧化导致参与 NO 还原反应的 NH₃ 减少[20].



反应条件:气体总流量为 300 cm³/min, NO、NH₃ 和 O₂ 的体积分数分别为 0.05%、0.05% 和 3%,下同

图 4 不同钒负载量的催化剂样品的活性随温度的变化关系

Fig.4 Relationships between activities and temperature over catalysts with different vanadium loadings

图 5 是相同条件下制备的 V1Ti 和 V1W6Ti 催化剂的 SCR 活性曲线.可以看出,2 个样品的活性曲线形状相同,均为火山型曲线.但添加钨后,催化剂的活性温度窗口向低温和高温区各拓宽了约 50℃.

在同一实验条件考察了不同钨负载量对催化剂选择性催化还原 NO 反应的影响.从图 6 中可以看出,低钒(1%)负载量下催化剂在 300℃ 以下的低温活性随钨负载量的提高而升高,而 300℃ 以上

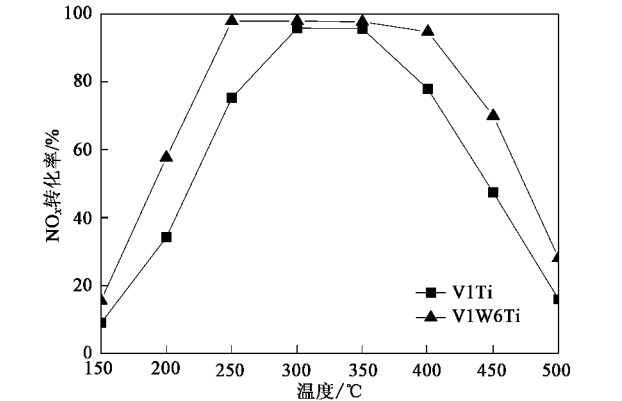


图 5 添加钨和不添加钨的催化剂活性比较

Fig.5 Activities of catalysts with and without tungsten

V1W6Ti 样品的活性较好,V1W9Ti 样品的活性最差;高钒(8%)催化剂样品的最高活性温度较低钒(1%)样品降低了约 100℃,与仅负载钒的样品结论相同.高钒样品 200℃以下活性亦随着钨负载量的增加而提高,而 200℃以上 V8W9Ti 活性最差.说明钨能提高催化剂低温区的催化活性,但高钨负载量(9%)也导致了高温区部分活性的丧失.

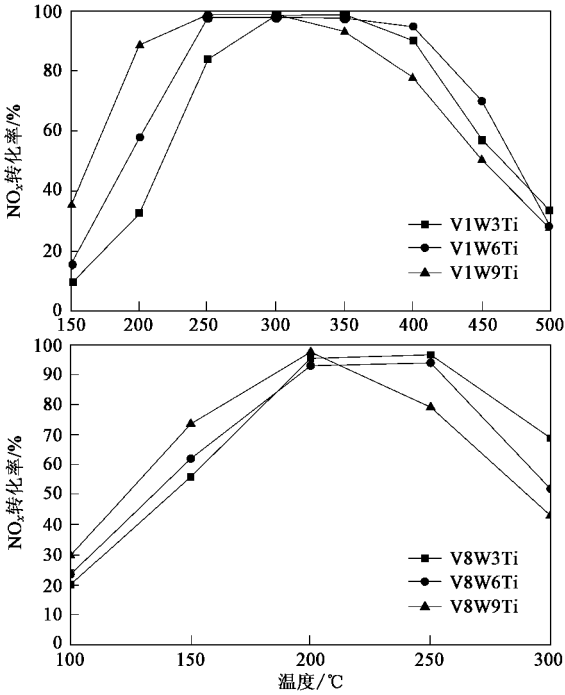


图 6 钨负载量对催化活性的影响

Fig.6 Effect of tungsten loadings on the catalyst activities

3 结论

(1)随着钒负载量的提高,V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂表面积变小,表面 VO_x 趋向单一的 V₂O₅ 物种,同时催化剂的活性,特别是低温活性随之提高.

(2)钨的添加能抑制由于钒的加入而导致的催化剂比表面积的丧失,使催化剂保持一定的比表面积,起到稳定剂的作用.同时,钨影响催化剂表面的钒氧物种,拓宽了催化剂活性窗口,起到助剂的作用,但高的钨添加量(9%)也带来了高温活性的降低.

(3)高钒高钨负载量样品因为钒和钨在载体表面未形成晶体,或者形成晶体的颗粒大小低于 XRD 的检测限而未检出钒和钨氧化物的晶体.根据活性测试结果,形成钒或者钨的氧化物晶体不是催化剂具有活性的必要条件.钒和钨负载量虽影响表面

VO_x 物种,但对催化剂表面晶型没有明显影响.

参考文献:

[1] Zhou C Q, Deng X H, Pan Z Q. Simultaneous removing SO₂ and NO by a new system containing cobalt complex [J]. J Environ Sci, 2006, 18(3): 567 ~ 571.

[2] Yu G, Yu Q, Jiang Y L, et al. Characteristics of NO reduction with non-thermal plasma [J]. J Environ Sci, 2005, 17(4): 627 ~ 630.

[3] 崔翔宇, 郝吉明, 傅立新, 等. 富氧条件下 Ag、Co 和 Cu/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO 的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 18 ~ 22.

[4] 刘志明, 郝吉明, 傅立新, 等. 富氧条件下 SnO₂/Al₂O₃ 催化剂上丙烯选择性还原 NO_x 的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 7 ~ 12.

[5] 沈德树, 赵欣, 甘海明. 烟气中 SO₂/NO_x 同时吸收催化脱除的研究[J]. 环境科学, 1994, 15(5): 40 ~ 42.

[6] Vedrine J C. Industrial features [J]. Catal Today, 2000, 56(4): 333 ~ 334.

[7] Lietti L, Forzatti P, Bregani F. Steady-state and transient reactivity study of TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ de-NO_x catalysts: Relevance of the vanadium-tungsten interaction on the catalytic activity [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(11): 3884 ~ 3892.

[8] 田柳青, 叶代启. 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[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 7 ~ 13.

[9] 曲虹霞, 钟秦. 选择性催化还原 NO_x 的 V₂O₅/TiO₂ 催化特性研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 23 ~ 24.

[10] Lietti L, Nova I, Forzatti P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts [J]. Top Catal, 2000, 11(1-4): 111 ~ 122.

[11] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U. Kinetics of the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial SCR catalyst [J]. J Catal, 1999, 185(1): 106 ~ 113.

[12] 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-Environ, 1998, 18(1-2): 1 ~ 36.

[13] Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, et al. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. Catal Today, 1996, 29(1-4): 143 ~ 148.

[14] Alemany L J, Berti F, Busca G, et al. Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts [J]. Appl Catal B-Environ, 1996, 10(4): 299 ~ 311.

[15] Alemany L J, Lietti L, Ferlazzo N, et al. Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts [J]. J Catal, 1995, 155(1): 117 ~ 130.

[16] Djerad S, Tifouti L, Crocoll M, et al. Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts [J]. J Mol Catal A-Chem, 2004, 208(1-2): 257 ~ 265.

[17]

Centeno M A, Carrizosa I, Odriozola J A. “*In situ*” DRIFTS study of the SCR reaction of NO with ammonia over a high loading (15% weight) vanadia-titania catalyst [J]. Phys Chem Chem Phys, 1999, 1(2): 349 ~ 354.

[18]

Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 226.

[19]

Shubin A A, Lapina O B, Courcot D. Characterization by solid state ⁵¹V NMR spectroscopy [J]. Catal Today, 2000, 56(4): 379 ~ 387.

[20]

Lietti L. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transition methods [J]. Appl Catal B-Environ, 1996, 10(4): 281 ~ 297.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1)数据源于:中国科学技术信息研究所.2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社.2006.202.
2)《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号