

V₂O₅/ACF 催化剂低温下选择性催化还原 NO 的机理

侯亚芹^{1,2}, 黄张根¹, 马建蓉³, 郭士杰¹

¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001

² 中国科学院研究生院, 北京 100049

³ 太原科技大学环境与安全学院, 山西太原 030024

摘要: 将 V₂O₅ 担载在活性炭纤维 (ACF) 上制得 V₂O₅/ACF 催化剂, 并采用暂态响应实验和 NH₃ 吸附氧化实验等考察了影响 V₂O₅/ACF 催化剂上选择性催化还原 (SCR) 反应的关键因素. 结果表明, NH₃ 在催化剂表面的吸附是必要的, 而且该吸附是一个快速过程; 气相 O₂ 的存在有利于形成催化剂中所需的活性氧化态物种. NH₃ 吸附-脱附与原位质谱相结合的实验表明, V₂O₅/ACF 催化剂具有吸附 NH₃ 和将 NH₃ 氧化为 N₂H₂ 的能力, N₂H₂ 为 NH₃ 氧化的一种中间体.

关键词: 五氧化二钒; 活性炭纤维; 选择性催化还原; 氨; 吸附; 活化; 机理

中图分类号: O643 文献标识码: A

Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO at Low Temperature over V₂O₅/ACF Catalysts

HOU Yaqin^{1,2}, HUANG Zhanggen^{1,*}, MA Jianrong³, GUO Shijie¹

¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shangxi, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shangxi, China

Abstract: A novel V₂O₅/activated carbon fiber (ACF) catalyst for NO removal was prepared. The mechanism of selective catalytic reduction of NO was carried out by a transient response experiment and NH₃ adsorption and oxidation. The results show that NH₃ adsorption is necessary and is a fast process. The active sites can be easily formed in the presence of O₂. Adsorption and temperature-programmed desorption with online mass spectroscopy analysis were used to study the adsorption and oxidation behavior of NH₃ at 120 °C over the V₂O₅/ACF catalyst. The adsorbed NH₃ can be oxidized to N₂H₂ on the catalyst surface, and N₂H₂ is an intermediate of oxidized NH₃.

Key words: vanadium oxide; activated carbon fiber; selective catalytic reduction; ammonia; adsorption; activation; mechanism

我国煤烟型的大气污染严重危害生态环境和人们的身体健康, 影响经济的可持续发展, 因此控制燃煤 SO₂ 和 NO_x 的排放是我国构建和谐社会的重中之重. 目前, 最有效的脱硝手段是以 NH₃ 为还原剂的选择性催化还原 (SCR) 技术^[1], 而 SCR 技术的关键是高效稳定的催化剂. 由于低温脱硝可置于除尘器和 SO₂ 脱除装置之后, 可以有效降低能耗, 因而得到越来越多的关注. 近年来, 低温脱硝催化剂主要基于活性炭 (焦) 担载的 MnO_x, CuO 和 V₂O₅ 等^[2~4],

但在 H₂O 和 SO₂ 共存时, 这些催化剂容易失活. 这主要是由于过量沉积的硫酸铵盐堵塞了催化剂的孔道, 或者生成的金属硫酸盐在低温时脱硝活性较低.

我们前期研究发现, 将 V₂O₅ 担载在活性炭纤维 (ACF) 上制得的 V₂O₅/ACF 催化剂在 120~180 °C 具有较高的 SCR 活性和稳定性, 而且抗 H₂O 和 SO₂ 毒化能力较强^[5]. 但目前对其相关反应机理认识还很不足. 尽管人们在催化剂开发过程中也开展了大量的脱硝机理研究, 但这些研究大多基于工业应用

的 V_2O_5/TiO_2 催化剂^[6,7], 并主要形成了 Eley-Rideal 机理 (吸附态的 NH_3 与气相或弱吸附的 NO 反应)^[6-10] 和 Langmuir-Hinshelwood 机理 (吸附态的 NH_3 与吸附态的 NO 反应)^[6,7,11,12]. 在低温脱硝催化剂的反应机理方面, 朱珍平^[13]通过氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 实验推断 NH_3 主要以两种吸附态吸附在炭活性位, 即 B 酸位上的 NH_4^+ 和 L 酸位上的 NH_3 , 并推断 NH_4^+ 被邻近的钒中心氧化活化后与气相或弱吸附的 NO 反应 (如何活化尚不清楚). Marbán 等^[14]研究了 Mn_3O_4 /炭-陶瓷催化剂的脱硝机理, 认为参与 SCR 反应的 NH_3 有 $-ONH_2$ (吸附于 Mn_2O_3 的晶格氧上) 和 $-NH_4^+$ (吸附于 MnO 的 $-OH$ 上) 两种. 但活性炭纤维用于 SCR 研究报道较少.

本文采用暂态响应实验和 NH_3 吸附脱附与原位质谱结合的方法, 研究了 NH_3 在 V_2O_5/ACF 催化剂表面的吸附和氧化, 对 V_2O_5/ACF 催化剂上 SCR 反应机理的认识和低温脱硝催化剂的开发有初步的指导作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

V_2O_5/ACF 催化剂采用等体积浸渍法制备. 首先将载体粘胶基活性炭纤维 (比表面积为 $1032 \text{ m}^2/\text{g}$) 剪成一定尺寸, 在 110°C 下干燥 2 h, 然后放入 0.07785 g/ml 的偏钒酸铵/草酸水溶液等体积浸渍, 在室温下放置 3 h, 50°C 干燥 12 h, 110°C 干燥 6 h, 最后依次在 500°C 氩气 (100 ml/min) 下煅烧 8 h 和 250°C 空气中煅烧 5 h. V_2O_5 的担载量以 V_2O_5 的质量百分含量计算.

1.2 暂态响应实验

暂态响应实验首先由稳态实验 (即当催化剂 SCR 活性稳定时) 开始, 依次在反应气氛中去除和添加某一组分, 如 NO , O_2 和 NH_3 , 在此过程中, 以 N_2 为平衡气体, 始终保持总气体流量为 400 ml/min . NO 出口浓度以燃气分析仪 (KM9106, 英国 Kane 公

司) 连续在线检测. 气体组分切换步骤如图 1 所示.

1.3 NH_3 吸附氧化-脱附、程序升温脱附 (TPD) 和程序升温表面反应 (TPSR) 实验

采用含 0.15% NH_3 和 5% O_2 的 Ar 或含 0.15% NH_3 的 Ar 在 120°C 下于固定床反应器中进行 NH_3 的吸附氧化实验, 气体总流量为 100 ml/min . 当 NH_3 吸附接近或达到平衡后, 在同一温度下将气体切换为 100 ml/min 的 Ar 吹扫约 40 min 以除去物理吸附的 NH_3 . 然后在此条件下进行 TPD 实验, 升温速率为 10°C/min . 采用瑞士 Balzers 公司生产的 Omnistar QMS 422 型质谱仪在线检测反应器出口气体组成的变化. NH_3 的 $m/e = 17$, 会受到 H_2O 的干扰, 因此选择 $m/e = 15$ 为检测对象, 可能的产物 N_2 , NO 和 N_2O 的 m/e 测定值分别为 28, 30 和 44.

为了研究吸附态 NH_3 在 V_2O_5/ACF 催化剂上的氧化性, 当催化剂吸附 NH_3 饱和后, 通入 $NO+O_2$ 气体进行 TPSR 实验. 以燃气分析仪实时在线分析尾气组成变化情况.

2 结果与讨论

2.1 各反应气体的暂态响应实验结果

暂态响应实验通常被用来研究催化反应机理^[15], 本文采用暂态响应实验考察了影响 V_2O_5/ACF 催化剂上 SCR 过程的关键因素, 各反应气体的暂态响应实验结果如图 2 所示. 图 2(a) 为 NH_3 的暂态响应结果. 可以看出, 当 SCR 稳态反应后, 将 NH_3 从原料气中去除, NO 浓度随时间而逐渐增加, 增至其入口浓度时约需 9 min. 这说明在所采用的反应条件下, 有相当量的 NH_3 吸附于催化剂表面, 并在气相 NH_3 去除后继续与 NO 反应. 由于 SCR 反应过程中 NH_3/NO 摩尔比为 1, 因此可通过 NO 消耗量来计算催化剂表面吸附的 NH_3 用于 SCR 的反应量, 而 NO 消耗量可由 NO 出口浓度-时间曲线积分计算得出. 结果显示, NO 消耗量即催化剂表面

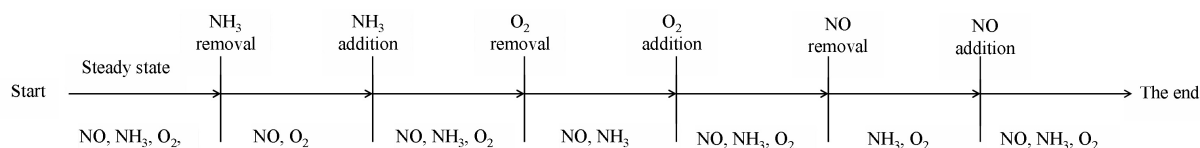


图 1 暂态响应实验反应气体组分切换流程示意图

Fig. 1. The stepwise removal-addition of reactants (NO , O_2 , and NH_3) in the transient response reaction.

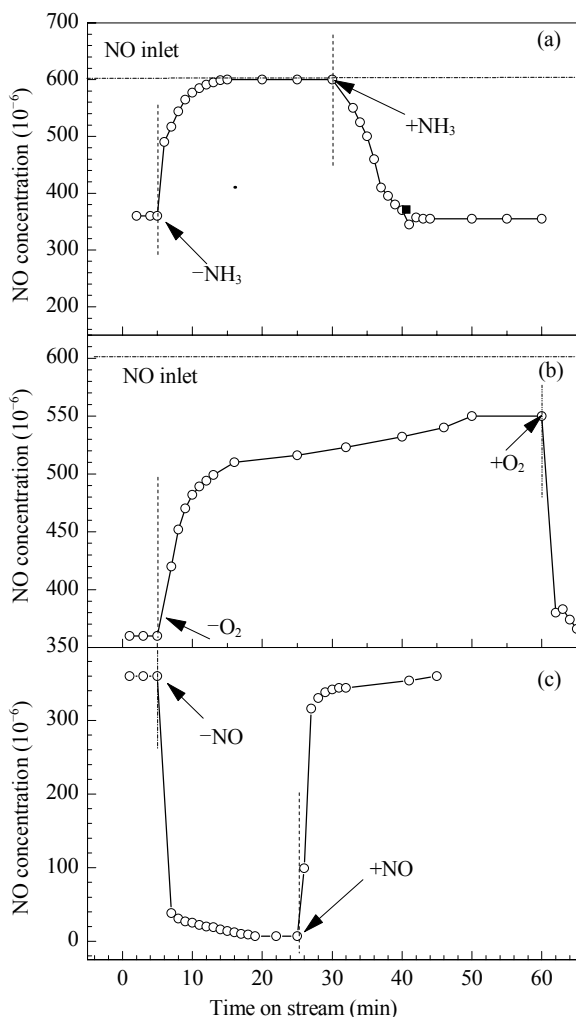


图 2 $2\%V_2O_5/ACF$ 催化剂上 SCR 反应过程中各反应气体的暂态响应

Fig. 2. The transient response of the reactants during the SCR reaction over $2\%V_2O_5/ACF$. (a) NH_3 ; (b) O_2 ; (c) NO . Initial reaction conditions: 0.4 g catalyst, 0.06% $NO + 0.06\% NH_3 + 4.7\% O_2$ in Ar, 400 ml/min, 180 °C.

吸附的 NH_3 用于反应的量为 $12.6 \mu\text{mol/g}$. 当 NH_3 重新加入反应气氛中时, NO 浓度在 10 min 内逐渐下降并达到新的稳态. 由此可见, NH_3 的吸附对于 V_2O_5/ACF 催化剂上的 SCR 反应是必要的, 随着 NH_3 覆盖度的逐渐增加, 反应速率逐渐提高, 表明 NH_3 的吸附是相当快的. 这与 Mochida 等^[16]报道的结果一致, 他们在研究活性炭纤维上的 SCR 机理时认为, 在 $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 的吸附是控制步骤.

图 2(b) 为 O_2 的暂态响应结果. 由图可见, 当从反应气氛中去除 O_2 后, NO 浓度在初始的 3 min 内快速升高至 0.047%, 然后增加速度减缓, 在 50 min 后达到新的稳态出口浓度 0.055%. 这说明 O_2 可加

速 SCR 反应, 无 O_2 存在下 NO 也可被 NH_3 还原, 但活性较低, 可能遵循反应 $6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$. 当 O_2 重新加入反应气时, NO 浓度在约 4 min 内即快速降低到准稳态水平, 随后持续缓慢降低. 这说明气相 O_2 的存在有利于形成催化剂中大多数所需的活性氧化物种.

图 2(c) 为 NO 的暂态响应结果. 由图可见, 反应稳态时将 NO 从原料气中去除, 出口 NO 浓度在 2 min 内急剧下降为 0.0038%, 随后下降的速率逐渐变慢, 15 min 后稳定在 0.0007%. 在无 NO 的情况下, NH_3 将在催化剂表面充分吸附. 当原料气中重新加入 NO 后, NO 浓度又很快恢复至实验初始值. 这说明气相 NO 和吸附态 NH_3 之间易于进行反应, 同时还说明, 对于 V_2O_5/ACF 催化剂上的 SCR 反应, NO 的吸附是不必要的. 因为如果 NO 在催化剂表面的吸附是必要的, 由于催化剂表面完全被吸附态 NH_3 所覆盖, 当 NO 重新加入的短时间内, NO 在表面的吸附预计微乎其微, 这时所发生的 SCR 反应在气相 NO 和吸附态的 NH_3 之间进行 (Eley-Rideal 机理). 如果遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理, 那么当 NO 重新加入的短时间内, 由于 NO 吸附层仍未建立, SCR 反应速率应该较低, 即出口的 NO 浓度将超过正常稳态水平, 然后随 NO 吸附层的逐渐形成恢复至稳态值, 但这种现象在实验中并未发现. 另外, 由于 NO 重新加入后 NO 转化率迅速恢复至原来水平, 说明在无 NO 阶段形成的表面 NH_3 物种至少在所采用的反应条件下是具有活性的, 不会引起催化剂失活.

2.2 NH_3 在 V_2O_5/ACF 表面的吸附与氧化

图 3 为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下 V_2O_5/ACF 对 NH_3 和 NH_3+O_2 的吸附和氧化结果. 从图 3(a) 上第二阶段可以看出, 通 NH_3+O_2 后 3 177 s 内, NH_3 出口浓度与未通气前相同, 3 177 s 后开始溢出, 随后浓度逐渐升高; 通入 NH_3+O_2 后 3 300 s 开始有少量的 NO 放出, 且浓度不断升高; 出口 N_2 信号始终保持不变, 表明无 N_2 释放. 值得强调的是, 在第二阶段后期, 如果 $m/e = 30$ 的信号归属于 NO , 那么此时系统中既有 NH_3 也有 NO 和 O_2 , 理应具备发生 SCR 反应的条件 $4NH_3 + 4NO + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$, 但是却没有观察到 N_2 的释放. 这说明第二阶段 $m/e = 30$ 的信号不应归属于 NO , 而可能是 NH_3 被氧化生成的中间体 N_2H_2 .

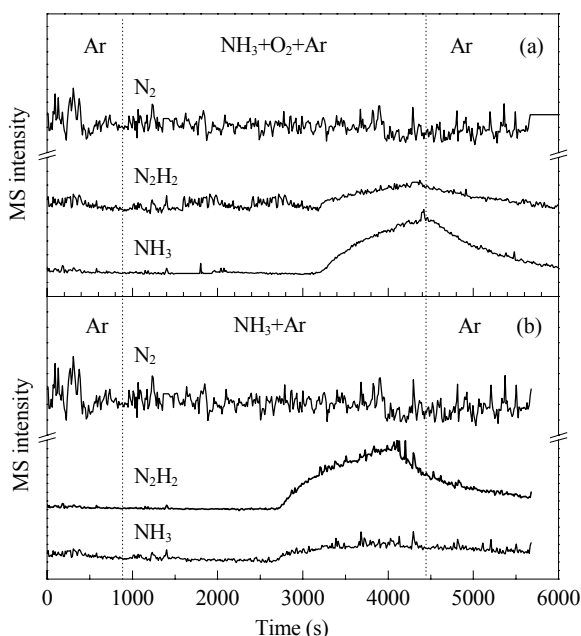


图 3 120 °C 条件下 NH_3 和 NH_3+O_2 穿过 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 床层后的尾气组成变化

Fig. 3. Effluent gas composition during NH_3+O_2 (a) or NH_3 (b) adsorption over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ at 120 °C. Reaction conditions: 100 ml/min, 0.15% $\text{NH}_3+5\%\text{O}_2+\text{Ar}$, 0.6 g catalyst.

文献[17]报道 N_2H_2 是一种 NH_3 氧化的中间体. 在本实验条件下, 经 NH_3 吸附氧化 1.0 h 后检测出口的 NO 浓度, 发现并无 NO 生成, 而且在 NH_3 吸附氧化的原位红外实验中可以检测到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 催化剂上存在 NH 或 N_2H_2 基团, 但并没有 NO. 因此, 我们认为 $m/e = 30$ 的信号不应该归属于 NO, 而更可能是 NH_3 被氧化生成的中间体 N_2H_2 . 从第三阶段可以看出, Ar 吹扫过程中有 NH_3 和 N_2H_2 放出, 且 NH_3 和 N_2H_2 的浓度随时间的延长逐渐降低.

为了判明 V_2O_5 在 NH_3 吸附和氧化中的作用, 在第二阶段没有 O_2 的条件下进行了重复实验, 结果见图 3(b). 可以看出, 第二阶段 NH_3 的溢出时间提前至 2 736 s, 表明无氧条件下, NH_3 也能吸附在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 催化剂表面, 只是在气相 O_2 存在时可以提高 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 催化剂对 NH_3 的吸附能力. 第二阶段 2 736~4 100 s 内, NH_3 和 N_2H_2 同时开始溢出, 且二者浓度都逐渐升高, 逐步接近平衡. 第三阶段的 Ar 吹扫过程中有 NH_3 和 N_2H_2 放出, 表明第二阶段有 NH_3 和 N_2H_2 的吸附发生, 且吸附的 NH_3 和 N_2H_2 能够在吹扫过程中同温脱附. 整个过程中 N_2 浓度一直保持不变, 表明无 N_2 释放.

2.3 吸附态 NH_3 与 NO 的反应性

关于 NO 和 NH_3 的 SCR 反应机理, 刘清雅等^[18]总结性地指出, NH_3 在催化剂表面的吸附和阶段氧化是 SCR 反应的核心, 为此本文在催化剂吸附 NH_3 饱和后, 考察了 NH_3 的活化情况, 即在 NH_3 吸附吹扫后, 通入气相 NO 进行表面反应, 结果如图 4 所示. 可以发现, 在所考察的时间内, NO 出口浓度均未到达其入口浓度 0.077%, 但是可以想象, 随着反应时间的延长, 最终 NO 出口浓度都会达到入口浓度. 对比三种催化剂可以看出, 在相同的反应时间内, 出口 NO 浓度顺序为 $\text{ACF} > 2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF} > 2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}+\text{O}_2$, 即担载 V 以及气相 O_2 存在均可提高 NH_3 反应活性.

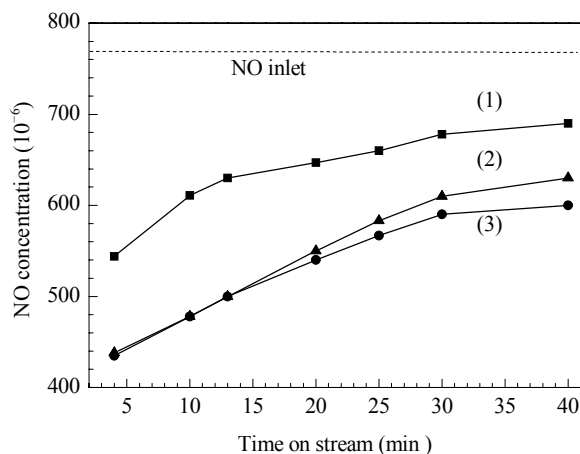


图 4 不同催化剂上吸附态 NH_3 与气相 NO 的表面反应

Fig. 4. Surface reaction of gaseous NO with adsorbed NH_3 on different catalysts obtained at 120 °C. (1) $\text{ACF}+\text{NH}_3$; (2) $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}+\text{NH}_3$; (3) $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}+\text{NH}_3+\text{O}_2$.

为了更清楚地理解 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 催化剂 SCR 反应的本质, 分别对以上三种催化剂 120 °C 下 NH_3 的恒温饱和和吸附量进行了积分计算. 理论上 SCR 反应过程中 NH_3 和 NO 的化学计量比为 1:1, 则可用反应消耗的 NO 量间接计算 NH_3 的活化量, 结果如表 1 所示. 由表可见, 作为载体的 ACF 不仅吸附 NH_3 的能力有限, 而且所吸附的 NH_3 在所考察的温度范围内反应活性也较差, 只有约 27.4% 的吸附态 NH_3 与 NO 反应而消耗. 而在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ 催化剂上, NH_3 吸附量大大增加, 并且 58.4% 的吸附态 NH_3 在 120 °C 可以和 NO 反应. 可见活性组分 V_2O_5 为体系提供了绝大多数的酸中心从而有利于 NH_3 的吸附乃至活化. 另外 O_2 的存在可以大大提高催化剂

表 1 不同催化剂上 NH_3 的吸附量与活化量的对比Table 1 Comparison of the amount and the reactivity of adsorbed NH_3 on different catalysts at 120 °C

Sample	Breakthrough time (s)	Adsorption (μmol)	Reacted (μmol)	Conversion (%)
ACF	1250	107.0	77.7	27.4
2% V_2O_5/ACF	2736	195.0	81.1	58.4
2% $V_2O_5/ACF+O_2$	3177	250.0	94.5	62.2

吸附和活化 NH_3 的能力, 所以为了获得较高的 SCR 活性, 气相 O_2 的存在必不可少. 然而所有催化剂上吸附态 NH_3 的转化率均未达到 100%, 这说明在所测温度和时间范围内, 并非所有吸附态 NH_3 都能参与 SCR 反应, 即 V_2O_5/ACF 催化剂上可能存在各种不同活性的酸中心, 而只有吸附到某些特殊酸性位上的 NH_3 才能在低温下与 NO 反应.

3 结论

采用暂态响应实验考察了 SCR 反应中各气体在 V_2O_5/ACF 催化剂上的反应行为. NH_3 的吸附对于 V_2O_5/ACF 催化剂上的 SCR 反应是必要的, 且随着 NH_3 覆盖度的逐渐增加, 反应速率逐渐增加. 催化剂中大多数所需的活性氧化态物种在气相 O_2 的存在下易于形成. NO 的吸附是不必要的, 气态 NO 即可参与 SCR 反应. V_2O_5/ACF 催化剂具有吸附 NH_3 和将 NH_3 氧化为 N_2H_2 的能力, 但是却没有检测到 N_2 的释放. 只有部分吸附态的 NH_3 能参与 SCR 反应, O_2 的存在促进了 NH_3 的吸附以及吸附态 NH_3 与 NO 的反应.

参 考 文 献

- 1 黄张根, 朱珍平, 刘振宇. 催化学报 (Huang Zh G, Zhu Zh P, Liu Zh Y. *Chin J Catal*), 2001, **26**: 532
- 2 Singoredjo L, Slagt M, Van Wees J, Kapteijn F, Moulijn J A. *Catal Today*, 1990, **7**: 157
- 3 Park B J, Park S J, Ryu S K. *J Colloid Interf Sci*, 1999, **217**: 142
- 4 Zhu Zh P, Liu Zh Y, Niu H X, Liu S J, Hu T D, Liu T, Xie Y N. *J Catal*, 2001, **197**: 6
- 5 侯亚芹, 黄张根, 马建蓉. 环境化学 (Hou Y Q, Huang Zh G, Ma J R. *Environ Chem*), 2009, **28**: 26
- 6 Bosch H, Janssen F. *Catal Today*, 1988, **2**: 369
- 7 Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. *Appl Catal B*, 1998, **18**: 1
- 8 Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. *J Catal*, 1980, **62**: 140
- 9 Topsøe N Y. *Science*, 1994, **265**: 1217
- 10 Wachs I E, Deo G, Weckhuysen B M, Andreini A, Vuurman M A, DeBoer M, Amiridis M D. *J Catal*, 1996, **161**: 211
- 11 Takagikawai M, Soma M, Onishi T, Tamaru K. *Can J Chem*, 1980, **58**: 2132
- 12 Kantcheva M, Bushev V, Klissurski D. *J Catal*, 1994, **145**: 96
- 13 朱珍平. [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所 (Zhu Zh P. [PhD Dissertation]. Taiyuan: Inst Coal Chem, CAS), 2000
- 14 Marbán G, Valdés-Solis T, Fuertes A B. *J Catal*, 2004, **226**: 138
- 15 Huang Zh G, Zhu Zh P, Liu Zh Y. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 361
- 16 Mochida I, Korai Y, Shirahama M, Kawan S, Hada T, Seo Y, Yoshikawa M, Yasutake A. *Carbon*, 2000, **38**: 229
- 17 Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. *Appl Catal A*, 1998, **173**: 239
- 18 刘清雅, 刘振宇, 李成岳. 催化学报 (Liu Q Y, Liu Zh Y, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 636