

TiO₂负载的二元金属氧化物催化剂低温NH₃选择性还原NO_x的研究

吴碧君¹, 刘晓勤¹, 肖萍², 王述刚¹

(1. 南京工业大学化学化工学院, 江苏省南京市 210009; 2. 国电环境保护研究院, 江苏省南京市 210031)

Binary Metal Oxides Supported on TiO₂ for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x With NH₃

WU Bi-jun¹, LIU Xiao-qin¹, XIAO Ping², WANG Shu-gang¹

(1. Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu Province, China;

2. State Power Environmental Protection Research Institute of China Guodian Corporation, Nanjing 210031, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: The manganese-based binary metal oxides supported on titanium dioxide (MnO_x-A/TiO₂) were prepared, where A means Fe₂O₃, WO₃, MoO₃ and Cr₂O₃. Their catalytic activity, N₂ selectivity and SO₂ poisonous tolerance were investigated. The catalytic performance at low temperature decreased in the following order: Mn-W/TiO₂>Mn-Fe/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂, while N₂ selectivity: Mn-Fe/TiO₂>Mn-W/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂. In presence of 0.01% SO₂ and 6% H₂O, the NO_x conversion of Mn-W/TiO₂, Mn-Fe/TiO₂, Mn-Mo/TiO₂ maintained 98.5%, 95.8% and 94.2% respectively after 8 h at 120 °C at GHSV 12 600 h⁻¹. As effective promoters, WO₃ and Fe₂O₃ can increase N₂ selectivity and the resistance to SO₂ of MnO_x/TiO₂ significantly. The Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) spectra of NH₃ showed that unlike Fe₂O₃, WO₃ also provides part of Lewis acid sites. In presence of low concentration of SO₂, Mn-W/TiO₂ exhibited excellent catalytic performance for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃.

KEY WORDS: selective catalytic reduction of NO with NH₃; low-temperature selective catalytic reduction; binary metal oxides; Fourier transform infrared spectrum; NH₃ temperature programmed desorption

摘要: 在TiO₂负载的锰氧化物(MnO_x/TiO₂)中引入第2种组分, 制成二元金属氧化物(MnO_x-A/TiO₂)催化剂, A分别为Fe₂O₃、WO₃、MoO₃、Cr₂O₃, 试验研究低温催化活性、N₂选择性及抗SO₂毒性。结果表明, 低温催化活性从高到低依次为: Mn-W/TiO₂>Mn-Fe/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂; N₂选择性: Mn-Fe/TiO₂>Mn-W/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂, Mn-Fe/TiO₂和Mn-W/TiO₂保持了较高低温催化活性的同时提高了N₂选择性。当反应气中含有φ(SO₂)=0.01%和

φ(H₂O)=6%, 空速为12 600 h⁻¹、120 °C、8 h后NO_x转化率Mn-W/TiO₂、Mn-Fe/TiO₂、Mn-Mo/TiO₂分别保持在98.5%、95.8%及94.2%。由此得出, WO₃、Fe₂O₃为MnO_x有效的助催化剂, 可大大提高MnO_x/TiO₂的选择性和抗SO₂毒性的能力。傅里叶变换红外光谱显示, 与Fe₂O₃不同, WO₃也提供了部分Lewis酸活性点, 说明在有低浓度SO₂存在下, Mn-W/TiO₂显示了极好的低温NH₃选择性还原NO_x的催化活性。

关键词: NH₃选择性催化还原NO; 低温选择性催化还原; 二元金属氧化物; 傅里叶变换红外光谱; 氨程序升温脱附

0 引言

氨选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)是减少固定源NO_x排放的一个有效途径, 已经商业化运行的催化剂采用V₂O₅/TiO₂、添加WO₃或MoO₃的钒基催化剂, 温度范围300~400 °C, 对于电站锅炉需要将反应器置于省煤器与空气预热器之间、除尘器之前, 以避免硫酸铵盐沉积和烟气再热消耗能量^[1-2]。大量飞灰的存在使催化反应的条件非常苛刻, 使用寿命大大降低。为最大限度地减少压降, 工业上通常将催化剂组件加工成陶瓷蜂窝式或不锈钢斜板式^[3-5]。安装了SCR反应器的空气预热器也需作相应改造并增加清洗频率^[6], 对于排烟温度低于250 °C的其他工业锅炉和进行了余热利用的焚烧炉与水泥窑炉^[7], 钒基催化剂的活性则显不足。

近年来研究和开发作为固定源NH₃选择性催化还原NO_x的低温活性催化剂成为热点, 其中以金属锰氧化物(MnO_x)的报道最多。纯MnO_x、天然锰矿

石及 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已发现在 150~250 °C 具有一定的活性^[8-10]。Donovan A 比较了负载在锐态型 TiO_2 上的 7 种过渡金属氧化物的催化活性,在 120 °C 和 175 °C, V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 氧化物中以 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的活性最高^[11], 作为最有前途的低温 NH_3 还原 NO_x 的金属氧化物催化剂, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 需要作更加深入的研究。Qi 和 Yang 发现 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 在 120~180 °C 范围具有较高的 NO_x 转化率和 N_2 选择性^[12], 而 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合金属氧化物在 120 °C 时的低温活性更高^[13-14]。本文作者曾制备 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 并进行了表征和催化反应机理的探讨^[15]。在对不同负载量、不同焙烧温度的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 进行低温 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的研究后, 得到最佳制备条件。本文通过引入第 2 种组分减少 MnO_x 的负载量, 形成 TiO_2 负载的二元金属氧化物, 寻找有效的助催化剂, 在保持较高的低温活性的同时, 提高 N_2 选择性和抗 SO_2 毒性的能力。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的制备

采用沉积法, 将硝酸锰溶解后与 TiO_2 混合, 加入碳酸铵溶液形成氢氧化锰 $\text{Mn}(\text{OH})_x$ 沉淀, 沉积在载体 TiO_2 上, 过滤清洗, 120 °C 烘干后在所需要的温度下焙烧 5 h, 冷却后研磨, 压成直径 0.15~0.2 cm (20~40 目) 的颗粒, 载体选择以锐态晶型为主的德国赛(Degussa)P25 型纳米 TiO_2 (德国产)。

1.1.2 $\text{Mn-Fe}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Mn-Cr}/\text{TiO}_2$ 的制备

采用共沉淀法, 以一定量的硝酸铁或硝酸铬与硝酸锰一起溶解于一定量的去离子水, 加入经过预处理的 TiO_2 , 在不断搅拌过程中缓慢加入碳酸铵溶液形成氢氧化物共沉淀、沉积在 TiO_2 上。用去离子水清洗过滤, 重复上述干燥、焙烧过程及研磨、筛分与压片过程。

1.1.3 $\text{Mn-W}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Mn-Mo}/\text{TiO}_2$ 的制备

采用共沉淀与浸渍相结合的方法, 硝酸锰溶解于去离子水后加入 TiO_2 , 加入碳酸铵溶液形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 沉积在载体 TiO_2 上, 过滤清洗, 加入钨酸铵或钼酸铵, 在 80 °C 左右加热搅拌, 使其浸渍在已沉积的 $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 表面, 直至水分蒸发完为止。再用与上述相同的过程与条件制成 20~40 目的颗粒。

1.2 催化活性评估

催化活性的测量采用固定床反应器, 催化剂用量约

1 mL (约 0.99 g)。反应气体由 NO 和 NH_3 的预稀释气体(南京伟创特种气体有限公司提供)经 He 气稀释而成, 其中预稀释气体的浓度 $\varphi(\text{NO})/\varphi(\text{He})=1\%$, $\varphi(\text{NH}_3)/\varphi(\text{He})=1\%$, 反应条件为: $\varphi(\text{NO})=0.05\%$ (含 5% 左右的 NO_2), $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$, 空速为 $12\ 600\ \text{h}^{-1}$ 。 H_2O 蒸汽由去离子水蒸发产生, SO_2 气体也是由预稀释气($\varphi(\text{SO}_2)/\varphi(\text{He})=1\%$) 稀释而成。采用 KM9106 烟气分析仪(英国产)测量反应器进、出口气体的 NO 、 NO_2 浓度。为避免 NH_3 对烟气分析仪中化学传感器的损坏, 出口气体通入磷酸溶液捕捉未反应完的 NH_3 气。副产物 N_2O 由气相色谱(GC-9790)检测, Porapak Q 柱(柱温 60 °C), 热导检测器(测量温度 80 °C)。由于在低温下反应, 为避免催化剂对 NO_x 吸附影响评估结果, 试验前进行 NO 浓度平衡, 进出口浓度误差要求小于 5%。还原剂 NH_3 由已知浓度的预稀释气体用 He 气稀释而成, NH_3 入口气体浓度由配制时的气体分压与预稀释气体浓度计算得出。

1.3 催化剂的表征

采用日本 BEL JAOAN INC 公司的 Belsorp II 比表面积测定仪测量样品的比表面和孔容、孔径, 样品在 200 °C 预处理 2 h, 液氮 77 K 下吸附。由吸附等温线和脱附等温线同时算出孔径、孔容。

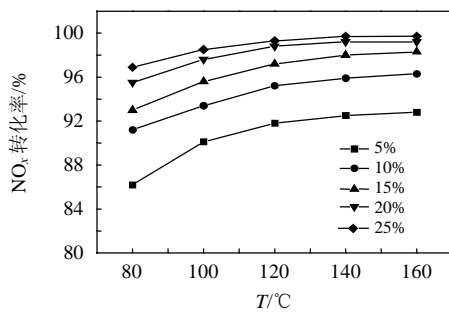
采用美国 Thermo Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪测量催化剂的化学吸附特性, 样品经 He 气 25 °C 下预处理 30 min, 通入 $\varphi(\text{NH}_3)/\varphi(\text{He})=0.1\%$ 气体 30 min 后记录红外吸收光谱。

氨的程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 是用美国 Quantachrome 公司的 ChemBET 3000 型脱附仪测量的。精确称取样品 50 mg, 先在 300 °C 下通入高纯 He 1 h 对样品进行预处理, 再降至 100 °C, 通入纯 NH_3 吸附 0.5 h, 吹脱物理吸附 1 h, 然后以 10 °C/min 的速度进行程序升温至 700 °C 左右, 热导检测器测量脱附的 NH_3 , 记录电信号, 基线走平后保温 1 h, 以保证 NH_3 完全脱附。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的催化活性与选择性

图 1 给出了由 5% 到 25% (以 Mn 计), 负载量的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ NO_x 转化率随温度变化曲线, 负载量达 15% 时, 温度由 80 °C 升高至 160 °C, NO_x 转化率由 93.0% 提高到 98.3%, 负载量 25% 时, 120 °C 转化率接近 100%。可见 Mn 的负载量 $\geq 15\%$ 时 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 具有较高的低温活性。



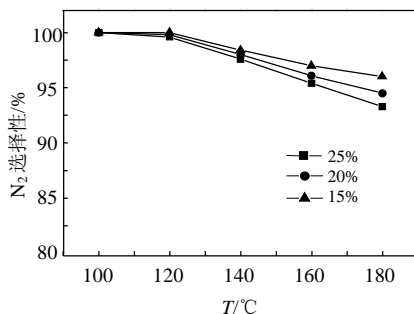
$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$, He 平衡

图 1 不同负载量 MnO_x/TiO₂ NO_x 转化率随温度的变化
Fig. 1 NO_x conversion on different loadings of MnO_x/TiO₂

对这 3 种负载量 MnO_x/TiO₂ 进行不同温度下 N₂ 选择性的测量发现, 120 °C 以下得到了 100% 的选择性, 而高于 120 °C 时选择性随着负载量的增加而下降, 如图 2 所示, 180 °C、15% 负载量的 MnO_x/TiO₂ 选择性降到 96%, 25% 负载量只有 93.3% 左右。

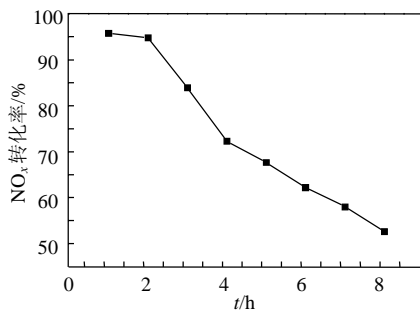
当反应气体中有 0.01% SO₂ 和 6% H₂O 存在时, 120 °C、8 h 后 NO_x 转化率很快降至 53% 左右, 如图 3 所示, 低温条件下少量的 SO₂ 即可使 MnO_x/TiO₂ 失活。

可见, 对于 MnO_x/TiO₂ 体系, 增加 Mn 的负载量在提高低温活性的同时降低了 N₂ 选择性, 其抗 SO₂ 毒性的能力也急需改善。



$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$, He 平衡

图 2 不同负载量 MnO_x/TiO₂ N₂ 选择性随温度的变化
Fig. 2 N₂ selection on different loadings of MnO_x/TiO₂



$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$,
 $\varphi(\text{SO}_2)=0.01\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$, 120 °C

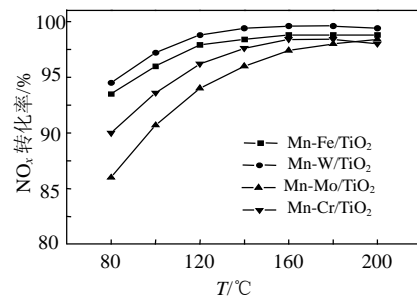
图 3 SO₂ 和 H₂O 存在时 25% MnO_x/TiO₂ NO_x 转化率
Fig. 3 NO_x conversion on 25% MnO_x/TiO₂ in presence of SO₂ and H₂O

2.2 复合金属氧化物的改进

2.2.1 活性的提高

图 4 是 4 种 TiO₂ 负载的锰基二元金属氧化物低温 NH₃ 选择性还原 NO_x 活性评估结果, 催化剂组成为 15% MnO_x-10% A/TiO₂, A 代表第二组份金属氧化物, 分别为 Fe₂O₃、WO₃、MoO₃、Cr₂O₃ (下同)。

由图 4 看出, 4 种 TiO₂ 负载的二元金属氧化物中 Mn-W/TiO₂ 低温活性最高, 80~160 °C NO_x 转化率达 94.5%~99.6%, 其次是 Mn-Fe/TiO₂, 为 93.5%~98.8%, 高于相同负载量的单组分 MnO_x/TiO₂ 催化剂 (15% MnO_x/TiO₂)。另外 2 种催化剂也有一定的低温活性, 其中 Mn-Mo/TiO₂ 相对差一些, 但随着反应温度的提高, 转化率呈明显上升趋势。其低温活性由高到低的顺序为 Mn-W/TiO₂ > Mn-Fe/TiO₂ > Mn-Mo/TiO₂ > Mn-Cr/TiO₂。

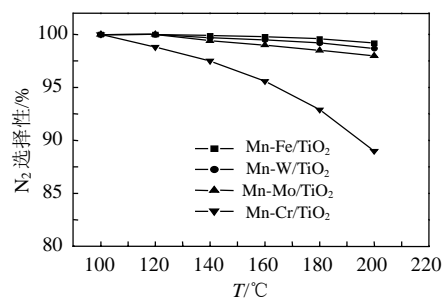


$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$, He 平衡

图 4 二元金属氧化物 NO_x 转化率随温度的变化
Fig. 4 NO_x conversion on binary metal oxides

2.2.2 选择性的提高

图 5 给出 4 种 TiO₂ 负载的二元金属氧化物 N₂ 选择性随反应温度的变化曲线, Mn-Fe/TiO₂、Mn-W/TiO₂ 及 Mn-Mo/TiO₂ 在反应温度范围内有较高的 N₂ 选择性, 温度由 100 °C 升至 200 °C 时选择性由 100% 分别降至 99.2%、98.7%、98.0%, 180 °C 时达 99.6%、99.2%、98.5%, 较相同负载量的 MnO_x/TiO₂ 的选择性提高 5% 以上。相反, 180 °C 时, Mn-Cr/TiO₂ 的选择性同比减少 5%。N₂ 选择性顺序



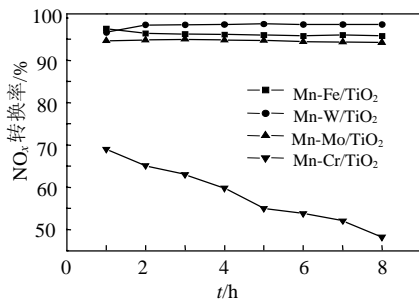
$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$, He 平衡

图 5 二元金属氧化物 N₂ 选择性随温度的变化
Fig. 5 N₂ selection on binary metal oxides

由高到低为Mn-Fe/TiO₂>Mn-W/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂。

2.2.3 抗SO₂毒性的提高

在 120 °C 低温条件下考验反应气体含有 $\varphi(\text{SO}_2)=0.01\%$ 和 $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$ 时 4 种 TiO₂ 负载的二元金属氧化物 SO₂ 的耐受性。如图 6 所示, 不同的复合金属氧化物 NO_x 转化率随时间的变化有明显差异, Mn-Fe/TiO₂ 从 97.5% 2 h 内稍有下降, 之后一直稳定在 95.8%; Mn-W/TiO₂ 则从开始时的 96.6% 略有上升, 8 h 以后仍然保持 98.5%; Mn-Mo/TiO₂ 变化不大, 8 h 后维持在 94.2%; 而 Mn-Cr/TiO₂ 从 69% 迅速下降到 48.2%, 与纯 MnO_x/TiO₂ 相似, 8 h 后活性减少至 50% 左右。4 种催化剂抗 SO₂ 毒性顺序为 Mn-W/TiO₂>Mn-Fe/TiO₂>Mn-Mo/TiO₂>Mn-Cr/TiO₂, 以 Mn-W/TiO₂ 最高, 120 °C 下 8 h 后仍保持 98.5% 的转化率, Qi 和 Yang 的 Mn-Fe/TiO₂ 和 MnO_x-CeO₂ 催化剂在相似的条件转化率分别从近 100% 降低到 85% 和 95% 左右^[12-13]。



$\varphi(\text{NO})=0.05\%$, $\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=4.8\%$,
 $\varphi(\text{SO}_2)=0.01\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O})=6\%$, 120 °C

图 6 SO₂ 存在时 NO_x 转化率的改善

Fig. 6 Promoting effect of SO₂ on NO_x conversion

2.3 表征结果与分析

2.3.1 比表面、孔容、孔径

比表面积(BET)、孔容、孔径表征如表 1 所示, 4 种二元金属氧化物比表面积以 Mn-Fe/TiO₂ 最高, 为 65.38 m²/g, Mn-W/TiO₂ 次之为 61.07 m²/g, 孔容与孔径均以 Mn-W/TiO₂ 最小, 分别为 0.297 cm³/g 和 19.48 nm, 这可能是其 N₂ 选择性和抗 SO₂ 毒性都比较高的原因之一, 而 Mn-Mo/TiO₂ 和 Mn-Cr/TiO₂ 的孔径明显大于其他样品, 也可以解释 N₂ 选择性不高的原因。4 个二元复合样品中比表面积、孔容、孔径总体上以 Mn-Fe/TiO₂ 与相同金属负载量的 MnO_x/TiO₂ 最接近。

2.3.2 NH₃ 吸附红外光谱

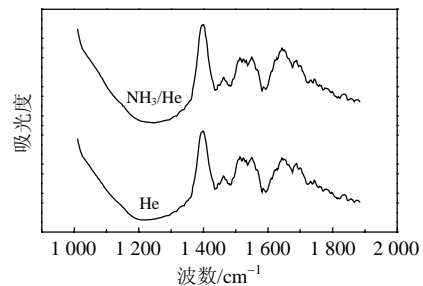
作者在对 MnO_x 和 Fe₂O₃ 进行 NH₃ 吸附傅里叶变换红外光谱分析时发现, NH₃ 主要是以共轭键吸

表 1 复合金属氧化物的比表面、孔容及孔径
Table 1 Characterization of BET, pore volume and pore size

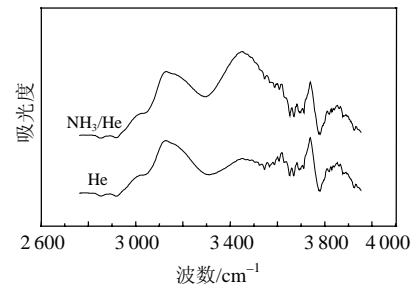
样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/(nm)
Mn-Fe/TiO ₂	65.38	0.332	20.31
Mn-W/TiO ₂	61.07	0.297	19.48
Mn-Mo/TiO ₂	47.53	0.353	29.71
Mn-Cr/TiO ₂	56.89	0.341	29.98
25%MnO _x /TiO ₂	69.25	0.355	20.49

附在 Mn 的 Lewis 酸中心上, 少量以离子键 NH₄⁺ 吸附在 Brønst 酸中心上, 而在 Fe₂O₃ 上没有明显的吸附峰^[15], Mn-Fe/TiO₂ 中起主要作用的是 Mn, Fe 是助催化剂。本文对 WO₃ 进行 NH₃ 吸附红外表征, 如图 7 所示, 在 3450 cm⁻¹ 处有 1 个较强的吸附峰, 为亚胺(-NH₂)在 W⁶⁺ 上的吸附峰, 这和 Lietti 等所做的对 WO₃/TiO₂ 进行 NH₃ 吸附傅里叶变化红外光谱分析有所不同, 后者在 3200 cm⁻¹~3400 cm⁻¹ 共有 3 个吸收峰, 除此外 在 1200 cm⁻¹ 和 1603 cm⁻¹ 处存在较强的 NH₃ 共轭吸附, 在 1440 cm⁻¹ 和 1660 cm⁻¹ 还有 NH₄⁺ 吸附峰^[16-17], 吸收峰的强度和数量甚至超过了 V₂O₅/TiO₂, 故他们认为 WO₃/TiO₂ 的 Lewis 酸和 Brønst 活性比 V₂O₅/TiO₂ 更强。

图 8 所示对 MnO_x 进行 NH₃ 吸附红外光谱图, 在 1605 cm⁻¹ 处有很强的 NH₃ 共轭吸附峰^[18], 在 3200 到 3600 cm⁻¹ 之间出现 3247、3430、3490、3548 及 3548 cm⁻¹ 4 个亚胺(-NH₂)吸附峰, 在 1640 cm⁻¹ 处还有较弱的 NH₄⁺ 吸附峰。



(a) 低波数



(b) 高波数

He 平衡

图 7 NH₃ 在 WO₃ 吸附红外光谱

Fig. 7 FT-IR spectra of WO₃ exposed to NH₃

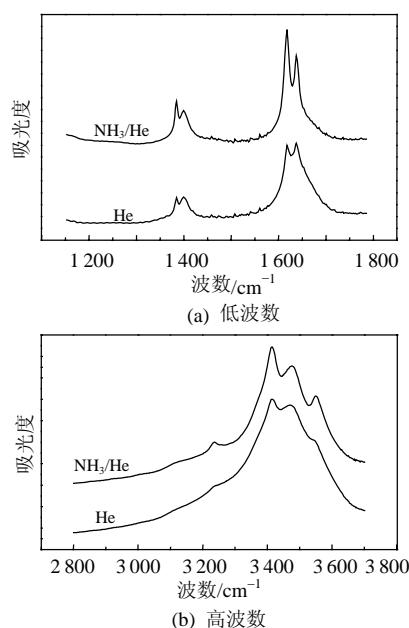


图 8 NH_3 在 MnO_x 吸附红外光谱
Fig. 8 FT-IR spectra of MnO_x exposed to NH_3

从图 7 和图 8 的红外光谱结果可以得出在 Mn-W/TiO_2 催化剂中, 起主要作用的仍然是 Mn , WO_3 作为助催化剂也提供了部分 Lewis 酸活性点。这与商用的钒基催化剂不同, NH_3 在未负载的 V_2O_5 上几乎全部吸附在 Brønst 酸中心上, 负载的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 也是以 Brønst 酸中心为主, 仅有少量的 Lewis 酸中心^[19-20]。而对于低温 SCR 至关重要的则是 Lewis 酸活性点。

NH_3 吸附傅里叶变化红外光谱表征结果与活性评估结果完全一致, Mn-W/TiO_2 具有比高 Mn-Fe/TiO_2 更高的低温活性和抗 SO_2 毒性的能力。

2.3.3 NH_3 程序升温脱附

利用 NH_3 -TPD 试验进一步研究 NH_3 在催化剂上的化学吸附特性, 如图 9 给出了 NH_3 -TPD 谱图, 对照 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$, 4 种二元金属氧化物 NH_3 的脱附温度明显升高, 同时峰的数量也增加了, 说明这些催化剂的酸性有所增强, 酸的种类增加了。 Mn-Fe/TiO_2 、 Mn-W/TiO_2 、 Mn-Mo/TiO_2 有 3 个峰, 第 3 个峰的出峰温度在 500°C 以上, Mn-Cr/TiO_2 虽只有 2 个峰, 但第 2 个峰对应温度为 600°C 左右, 远高于 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 脱附峰的出峰温度。可见通过引入 Fe_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 及 Cr_2O_3 形成二元金属氧化物提高 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的酸强度, 因此能提高催化活性。

3 结论

在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 中添加第 2 种组份形成 4 种锰基二元金属氧化物催化剂, 以改善其选择性与抗 SO_2

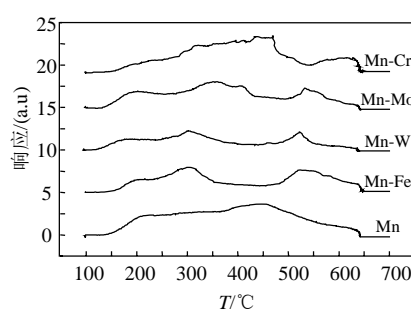


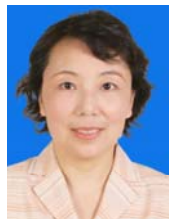
图 9 TiO_2 负载的复合金属氧化物 NH_3 -TPD 谱图
Fig. 9 NH_3 -TPD spectra of mixed metal oxides supported on TiO_2

毒性。结果表明, 二元金属氧化物的酸性均有所增强, Mn-Fe/TiO_2 、 Mn-W/TiO_2 具有很高的低温活性和 N_2 选择性, 80°C 时 NO_x 转化率分别达 93.5% 和 94.5%, 180°C N_2 选择性高达 99.6% 和 99.2%, 反应气体中有 0.01% SO_2 和 6% H_2O 存在时, 120°C NO_x 转化率仍然可维持在 96.6% 和 98.5%; MoO_3 的加入可提高 N_2 选择性和抗 SO_2 毒性, 但低温活性有所下降。可见 Fe_2O_3 与 WO_3 是 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 有效的助催化剂。 NH_3 红外吸附光谱显示, 与 Fe_2O_3 有所不同的是, WO_3 上也存在 Lewis 酸中心, 因此具有更加显著的助催化效果, 在有低浓度 SO_2 存在时, Mn-W/TiO_2 是一种活性较强的低温 NH_3 选择性还原 NO_x 催化剂。进一步的研究将是对高浓度 SO_2 条件下催化活性的考验及催化剂的耐久性试验, 论证实际烟气条件下应用的可行性。

参考文献

- [1] Bosch H, Janssen F. Catalytic reduction of nitrogen oxides—A review on the fundamental and technology [J]. Catalysis Today, 1988, 2(4): 369-532.
- [2] 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]. Applied Catalysis B: Environmenta, 1998, 18(1-2): 1-36.
- [3] Wood S C. Select the right NO_x control technology [J]. Chemical Engineering Progress, 1994, 90(1): 32-38.
- [4] 吴碧君, 王述刚, 方志星, 等. 烟气脱硝工艺介绍及其化学反应原理分析[J]. 热力发电, 2006, 35(11): 59-60, 64.
Wu Bijun, Wang Shugang, Fang Zhixing, et al. Technologies of flue gas de- NO_x and their chemical reaction aspects[J]. Thermal Power Generation, 2006, 35(11): 59-60, 64(in Chinese).
- [5] 朱崇兵, 金保升, 李锋等. 蜂窝状 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂脱硝性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(29): 45-50.
Zhu Chongbing, Jin Baosheng, Li Feng, et al. Study on De NO_x performance of honeycomb $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(29): 45-50 (in Chinese).
- [6] 蔡明坤. 装有脱硝系统锅炉用回转式预热器设计存在问题和对策 [J]. 锅炉技术, 2005, 36(4): 8-12, 77.
Cai Mingkun. The problem and solution in air pre-heater design for

- boilers with de-NO_x equipments[J]. Boiler Technology, 2005, 36(4): 8-12, 77(in Chinese).
- [7] 周清浩, 孔祥忠. 2006 中国水泥科技发展年度报告(下)[J]. 中国水泥, 2007, (5): 27-30.
Zhou Qinghao, Kong Xiangzhon. Annual report of science and technology development for China cement in 2006(section 2), China Cement, 2007, (5): 27-30(in Chinese).
- [8] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1994, 3 (1): 173-189.
- [9] Tae S P, Soon K J, Sung H H, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH₃ over natural manganese ore at low temperature[J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2001, 40(21): 4491-4495.
- [10] Singoredjo L, Korver R, Kapteijn F, et al. Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, 1(4): 297-316.
- [11] Donovan A P, Balu S U, Panagiotis G S. TiO₂-supported metal oxide catalysts for low- temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. Journal of Catalysis, 2004, 221(2): 421-431.
- [12] Qi G S, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 217-225.
- [13] Qi G S, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(2): 434-441.
- [14] Qi G S, Yang R T, Chang R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(2): 93-106.
- [15] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等. Mn-Fe/TiO₂低温NH₃选择性还原NO催化活性及其反应机制[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 51-56.
Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/TiO₂ for low-temperature selective reduction of NO with NH₃ [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(17): 51-56(in Chinese).
- [16] Lietti L, Svachula J, Forzatti P, et al. Surface and catalytic properties of Vanadia-Titania system in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides[J]. Catalysis Today, 1993, 17(1-2): 131-140.
- [17] 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]. Catalysis Today, 1996, 29(1-4): 143-148.
- [18] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]: 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [19] Inomata N, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition[J]. Journal of Catalysis, 1980, 62(1): 140-148.
- [20] Inomata M, Miyamoto A, Ui T, et al. Activities of vanadium pentoxide/titanium dioxide and vanadium pentoxide/aluminum oxide catalysts for the reaction of nitric oxide and ammonia in the presence of oxygen [J]. Industrial Engineering Chemical Production Research Development, 1982, 21(3): 424-428.



吴碧君

收稿日期: 2008-5-29。

作者简介:

吴碧君(1963—), 女, 博士研究生, 主要从事火电厂环境污染治理工作, wubijun@nepri.com;

刘晓勤(1958—), 女, 博士生导师, 教授, 主要从事吸附分离及工业催化方面的研究。

(实习编辑 张媛媛)