

V₂O₅-WO₃/TiO₂烟气脱硝催化剂的载体选择

朱崇兵¹, 金保升¹, 仲兆平¹, 李 锋², 翟俊霞³

(1. 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室(东南大学), 江苏省南京市 210096; 2. 中电投远达环保工程有限公司, 重庆市渝北区 400060; 3. 南京工程学院基础部, 江苏省南京市 210013)

Selection of Carrier for V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalyst

ZHU Chong-bing¹, JIN Bao-sheng¹, ZHONG Zhao-ping¹, LI Feng², ZHAI Jun-xia³

(1. Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology (Southeast University), Ministry of Education, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China; 2. China Power Investment Corporation YUANDA Environment Protection Engineering Co.Ltd, Yubei District, Chongqing 400060, China; 3. Department of Basic Course, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 210013, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Four kinds of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, based on different TiO₂ carriers were prepared. De-NO_x performances of the catalysts were studied using bench scale selective catalytical reduction (SCR) reactor and compared with commercial catalyst. Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray (SEM-EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray fluorescence (XRF) and thermo-gravimetric (TG) were employed to investigate the micro structure of the catalysts. The experiment result shows that nano-grade anatase type TiO₂ with 8%~10% sulfate, prepared by sulfuric acid method, is suitable for De-NO_x SCR catalyst preparation, and shows higher De-NO_x activity at broad temperature windows, and good selectivity. The generation of V₃Ti₆O₁₇ by the nano-grade TiO₂, prepared by chloridate method, lowered NO conversion rate and this type of TiO₂ is not suitable as the catalyst carrier. NO conversion rate of catalyst based on commercial TiO₂ is in the range of 80%~85% at 355~420 °C, [NH₃]/[NO]=0.9~1.0. It can be used for lower De-NO_x requirement at lower price. The performance of catalyst base on TiO₂ prepared by tetrabutyl orthotitanate sol is not as good as the catalyst base on TiO₂ prepared by sulfuric acid method. The manufacturing process is complicated and not suitable for wide application.

KEY WORDS: V₂O₅-WO₃/TiO₂; catalyst carrier; selective catalytical reduction; De-NO_x; nano-grade anatase TiO₂

摘要:在选择性催化还原试验台上对4种不同TiO₂为载体制备的催化剂的脱硝性能进行测试,采用BET、X射线衍射、傅里叶转换红外光谱、扫描电镜-能谱分析、X射线荧光分析和热重分析等技术进行微观表征,并与商业催化剂进

行对比。以硫酸法制备的纳米级锐钛型TiO₂适合作为选择性催化还原催化剂载体,制备的催化剂脱硝效率高,温度窗口宽,选择性好,其中硫酸盐质量分数为8%~10%时最为有利;以氯化法制备纳米TiO₂过程中,生成了V₃Ti₆O₁₇的聚合物导致NO脱除率较低,因此不适合作为催化剂载体。以工业级TiO₂为载体制备的催化剂氨氮比为1.0时,在355~420 °C的温度范围内NO脱除率为80%~85%,但由于成本很低,因此可以用于脱硝要求不高的场合。由钛酸丁酯溶胶法制备TiO₂为载体制备的SCR催化剂性能不及硫酸法制备的纳米级锐钛型TiO₂制备的催化剂,且操作复杂,技术难度大,不适宜推广。

关键词: V₂O₅-WO₃/TiO₂; 催化剂载体; 选择性催化还原; 烟气脱硝; 纳米级锐钛型TiO₂

0 引言

NH₃法选择性催化还原(selective catalytical reduction, SCR)脱硝技术是目前效率最高、最成熟、应用最广泛的电厂烟气脱硝技术,在国内外电厂中得到了广泛应用^[1-5]。该项技术的核心是催化剂,最常用的催化剂为蜂窝状、板状或波纹板状等整体式V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂,具有温度窗口宽、活性高、选择性强和抗硫性好等优点,是主要的商用SCR催化剂^[1-6]。

目前商业催化剂大多以锐钛型TiO₂为催化剂载体,并且制备过程要抑制TiO₂的金红石化^[1,5-7]。文献中关于SCR催化剂载体TiO₂的性质和制备工艺对催化剂性能影响的介绍较少。在V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂中,TiO₂占总重量的80%~90%。且对催化剂成本和性能均有较大影响。目前只有少数

国外厂家可以生产适用于SCR催化剂的TiO₂载体,该类型的TiO₂载体的制备工艺为保密技术。为了实现SCR催化剂的国产化,对TiO₂载体的研究非常必要。

本文与国内纳米级TiO₂生产厂商合作,选取不同TiO₂作为载体制备颗粒状V₂O₅-WO₃/TiO₂,采取脱硝性能测试和微观表征的方法进行研究,为SCR催化剂的国产化奠定基础。

1 试验部分

1.1 载体TiO₂的制备及选用

选用4种TiO₂,即工业级锐钛型TiO₂,纳米级锐钛型TiO₂(硫酸法制备),纳米级锐钛型TiO₂(氯化法制备),以钛酸丁酯为原料制备的TiO₂。

工业级锐钛型TiO₂颗粒取自南京某公司。该公司TiO₂的制备工艺为硫酸法,即将含钛的矿砂在硫酸中溶解,得到钛、铁及其他金属的硫酸盐溶液,经结晶、沉淀、过滤、冲洗、煅烧后得锐钛型二氧化钛中间体。

合作方提供的纳米级锐钛型TiO₂采用液相法,通过沉淀和溶胶-凝胶组合工艺制备得到,分为硫酸法和氯化法,其中硫酸法是以硫酸氧钛为原料,氯化法是以TiCl₄为原料。

2种方法制备的纳米TiO₂的表面酸性^[8-9]有所不同,氯化法制备的TiO₂表面只有路易斯酸位,而硫酸法制备的TiO₂表面还有少量的布朗斯特酸位,即硫酸法制备的TiO₂表面的路易斯酸性较弱,布朗斯特酸性较强。

实验室以钛酸丁酯为原料制备高比表面积TiO₂。钛酸丁酯的粘度较大,为了防止局部沉淀形成硬的团聚体,使用异丙醇为溶剂,混合均匀制成钛酸丁酯/异丙醇溶液,然后向该溶液中缓慢滴加去离子水进行水解反应。为了抑制反应过速,水解在酸性介质中进行,同时强力搅拌防止形成不均匀沉淀及凝胶,凝胶老化稳定后,经干燥及热处理即可制得高比表面积的TiO₂。将浓度为65%的硝酸溶液在75℃下缓缓滴加到钛酸丁酯和异丙醇的混合溶液中,在磁力搅拌器上不停搅拌,制成黄色透明胶体,钛酸丁酯、水和异丙醇混合液的摩尔比为14:40:10^[8]。在胶体中缓慢加入聚乙烯醇并不断搅拌,聚乙烯醇添加量为钛酸丁酯的1/2(摩尔数),待胶体凝胶后,室温下老化5h,然后烘箱内80℃干燥12h,120℃干燥24h,得到干燥凝胶,碾磨后在540℃高温焙烧2h,使其

中的醇和聚乙烯醇分解。

不同原料和制备工艺制备的TiO₂性质有明显的差别,并对制备的催化剂性能有较大影响,故需对TiO₂载体的制备工艺进行选择。

1.2 V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂的制备

参照商业配比制备催化剂,即1%V₂O₅-10%WO₃/TiO₂(重量比),通过湿法分步浸渍法在TiO₂载体表面负载WO₃后再负载V₂O₅,在浸渍制备之前,将TiO₂粉体在105℃烘箱干燥1h,冷却后,粉碎筛分至粒径小于0.1mm。将TiO₂粉末在钨酸铵溶液中加热搅拌4h、随后在烘箱中于105℃干燥12h、马弗炉450℃焙烧5h,焙烧物经冷却、粉碎、筛分至0.1~0.3mm范围后在偏钒酸铵溶液中加热搅拌,烘箱中于105℃干燥12h,马弗炉450℃焙烧5h,产物冷却后破碎并筛分为0.3~1mm 1%V₂O₅-10%WO₃/TiO₂催化剂。

试验还与一种国外商业SCR蜂窝状催化剂进行对比,将其干燥、碾磨、粉碎、筛分至与自制催化剂同一粒径范围。

为表述方便,以下称工业级锐钛型TiO₂制备的催化剂为A,硫酸法制备的TiO₂为载体的催化剂称为B,氯化法制备的TiO₂为载体的催化剂称为C,以钛酸丁酯为原料制备的TiO₂为载体的催化剂称为D,商业催化剂称为E。

1.3 脱硝性能试验

脱硝试验在不锈钢管式固定床SCR反应器中进行(图1),内径为10mm。催化反应器为外部电加热,用插入催化剂层的热电偶测量温度。温控仪控制反应温度(精度为±1℃)。

试验采用标准钢瓶气模拟电厂烟气^[5-6]。由于典型烟气NO_x中NO占95%以上^[1],NO₂的影响很小,可以忽略,所以试验中的NO_x采用NO代替。进气

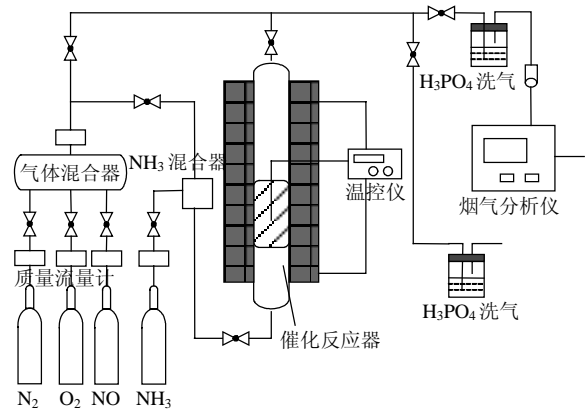


图1 SCR脱硝试验装置

Fig. 1 Experimental equipment of SCR

组成为 $\varphi(NO)=1\ 000\ \mu L/L$ 、 $\varphi(O_2)=5\%$ ， N_2 为平衡气，还原剂采用钢瓶 $\varphi(NH_3)=1\ 000\ \mu L/L$ ，总烟气量 $72\ L/h(STP)$ 。分别取 $3\ g$ 粒径为 $0.3\sim 1\ m$ 的不同催化剂进行测试。空速比 $n_{SV}=2.4\times 10^4\ h^{-1}$ 。各路气体经质量流量计后进入气体混合器混合再进入 NH_3 混合器。 NH_3 直接通过 NH_3 混合器通入反应器^[7-8]。

每个工况稳定 $10\ min$ 。气体组分采用 Rosemount NGA 2000 烟气分析仪测量，该仪器可在线测量 NO 、 NO_2 、 O_2 、 SO_2 和 N_2O 浓度。据此计算 NO 脱除率和 N_2O 生成率，其中 N_2O 生成率为 N_2O 生成量与 NO 进口值的比值。为避免 NH_3 对 NO_x 测试的影响，烟气在进入 NGA 2000 之前用磷酸溶液洗涤脱除 NH_3 ^[8]，管道全程保温。

因本文的重点是对几种载体的性能进行比较，故采用了较为理想的状态，实际烟气中含有的 SO_2 等其他气体以及飞灰等对催化剂的影响本文未考虑，在今后将作进一步研究。

1.4 微现结构表征及仪器

催化剂比表面积采用 Nova 1000 比表面测定仪测定比表面积和孔结构，扫描电镜 SEM 采用 EDAX-9100 扫描电子显微镜-X 射线能谱仪(荷兰飞利浦公司)测量。XRD 使用 XD-3AX 射线衍射仪测试。采用 Vector 22 FT-IR 红外光谱仪(Bruker 公司，德国)进行 FT-IR 分析。在 TGA92 热重-差热分析仪(Setaram 公司，法国)上对催化剂进行热重分析。对部分材料还采用 X 荧光(XRF)分析，使用的仪器为 ARL-9800(瑞士 ARL 公司)。

2 试验结果与讨论

2.1 脱硝性能

5 种不同催化剂的 NO 脱除率结果如图 2，其中：A 为以工业锐钛型 TiO_2 为载体的催化剂，B 为以硫酸法纳米级锐钛型 TiO_2 为载体的催化剂，C 为以氯化法纳米级锐钛型 TiO_2 为载体的催化剂，D 为以钛酸丁酯法制备的锐钛型 TiO_2 为载体的催化剂，E 为商业催化剂。催化剂 B 的 NO 脱除性能最好，低于 $320\ ^\circ C$ 时， NO 脱除率会随着温度的升高而升高；在高于 $320\ ^\circ C$ 时，脱除率随温度升高增幅不明显，保持相对稳定($95\%\sim 98\%$)； $400\ ^\circ C$ 时， NO 脱除率达到最大值(98.13%)；之后随温度的进一步升高而略有下降。SCR 催化剂在应用中需有一个较宽的温度窗口，即反应温度在此范围内波动， NO 脱除率基本保持不变。从图中观察 B 的 NO 脱除率大于 95% 的温度窗口为 $320\sim 420\ ^\circ C$ ，甚至优于商业催化剂 E($335\sim$

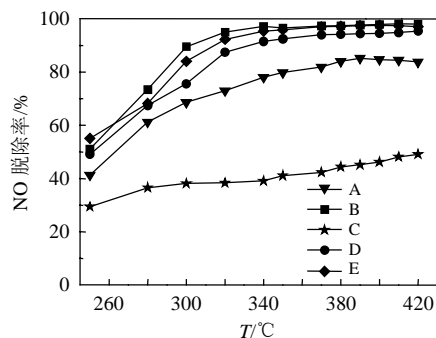


图 2 5 种催化剂的 NO 脱除率

Fig. 2 NO conversion of five kinds of catalysts

$420\ ^\circ C$)，并且其最高 NO 脱除率可达 98.13% ，大于商业催化剂 E(97.19%)。可见硫酸法纳米级 TiO_2 是一种理想的 SCR 催化剂载体。D 的 NO 脱除效率在 $340\ ^\circ C$ 以上时达到 $90\%\sim 95\%$ ，略低于 E，温度窗口和最大转化率略差于 B。B 的脱硝性能较好，因为 B 中含有的硫酸盐对催化剂的脱硝活性具有促进作用；以工业 TiO_2 为载体的催化剂 A，虽然其性能不及 B、E 这些以纳米 TiO_2 为载体的催化剂，但其性能相对稳定。图中可见，虽然 A 的 NO 脱除率稍低，但在温度窗口内性能稳定，在 $355\sim 420\ ^\circ C$ 范围内 NO 转化率保持在 $80\%\sim 85\%$ ，对于脱硝要求不是很高的场合可以应用。以氯化法 TiO_2 为载体的催化剂 C 的 NO 脱除率在 $250\sim 420\ ^\circ C$ 内远低于其他催化剂，只有 $35\%\sim 50\%$ 。表明氯化法制备的纳米 TiO_2 不适合作为 SCR 催化剂载体。

如图 3 所示，在 $260\sim 400\ ^\circ C$ 范围内，B 的 N_2O 生成率始终较低($<0.5\%$)，即 B 的选择性优于其他 4 种催化剂。商业催化剂 E 的 N_2O 的生成率随温度升高明显增加，在 $390\ ^\circ C$ 时， N_2O 生成率达 1.17% (商业催化剂 E 含有一定量的 SiO_2 ，会促进 N_2O 的生成^[6,10-11])。A、D 的 N_2O 的生成率相对较低， $400\ ^\circ C$ 左右只有 1% ，表明 2 种催化剂的选择性也较好。C 的 N_2O 的生成率为 1.02% ($400\ ^\circ C$)，选择性最差。

从 NO 脱除率和选择性 2 方面都说明以硫酸法

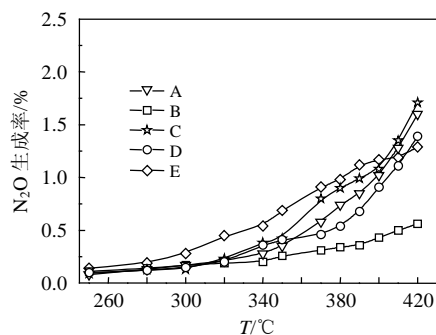


图 3 5 种催化剂的 N_2O 生成率

Fig. 3 N_2O generation of five kinds of catalysts

制备的纳米TiO₂是理想的催化剂载体。总体上认为,工业级TiO₂制备的催化剂A虽然NO脱除率不及商业催化剂,但其温度窗口较宽,选择性较好,并且工业TiO₂的成本低,可以应用于脱硝要求不高的场合。而氯化法制备的纳米TiO₂不适合作为SCR催化剂载体。钛酸丁酯溶胶-凝胶法制备的锐钛型TiO₂为载体制备的催化剂的脱硝性能尚可,但不及硫酸法制备的纳米级TiO₂,且加工工艺复杂,不适合推广。

2.2 载体中硫酸盐对催化剂活性的影响

前述试验确定硫酸法制备的纳米级锐钛型TiO₂适宜作为SCR催化剂载体,其中含有的硫酸盐对催化剂性能具有促进作用,以下考察不同含量的硫酸盐对催化剂性能的影响。硫酸盐可以在TiO₂粉体的制备阶段加入,通过控制洗涤过程来控制其中的硫酸盐含量。合作方提供了不同硫酸盐含量的纳米级锐钛TiO₂载体,粉体的硫酸盐含量采用XRF测量,分别为2.02%,4.83%,8.23%,12.57%和19.52%。实验室分别制备1%V₂O₅-10%WO₃/x%SO₃-TiO₂(重量比)催化剂,在SCR反应器中测试不同硫酸盐含量的催化剂活性,测试条件同前。

不同硫酸盐含量的催化剂在320、350和380℃的NO脱除率见图4,不同温度下,当硫酸盐质量分数<8.23%时,NO脱除率均随硫酸盐含量的增加而有所提高,表明硫酸盐对V₂O₅-WO₃/TiO₂基催化剂的SCR反应具有促进作用;当硫酸盐质量分数达到8%~10%时NO脱除率达最大值;硫酸盐含量进一步增加,NO脱除率有所下降。

因此,V₂O₅-WO₃/TiO₂基催化剂的制备中,选用硫酸法制备的硫酸盐质量分数为8%~10%的纳米锐钛TiO₂粉体作为SCR催化剂载体较为合理。

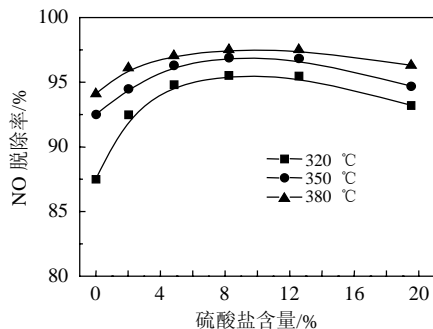


图4 硫酸盐含量对催化剂NO脱除率的影响
Fig. 4 Effect on NO conversion of catalysts with different sulfate content

2.3 微观结构比较

2.3.1 BET比表面积

试验使用的TiO₂原料及制备的催化剂的BET表

面积见表1。

表1 5种TiO₂载体及其制备催化剂的比表面积

催化剂代号	A	B	C	D	E
TiO ₂ 粉体	7.82	136	223	186	—
催化剂	7.58	70.1	56.1	60.2	52.3

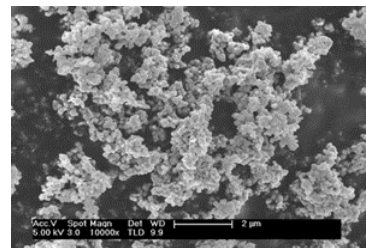
根据合作方提供的性能测试数据,C的比表面积最大,呈现白色疏松粉末,粒度分布均匀,平均粒度为5nm;B的比表面积略小,堆积密度略大,其平均粒度稍大于C粉体,为5~10nm;自制的粉体D的性质与B类似;A比表面积最小,低于8m²/g,平均粒度则高达20~30μm。

制备的催化剂的比表面积相对于原始TiO₂粉体都有不同程度的降低,原始粉体比表面积越大、平均粒度越小的载体材料制备后的催化剂的比表面积下降越多。制备的催化剂中,B的比表面积最大,达70.1m²/g,比商业催化剂E略大,C、D的比表面积与E相当,A的比表面积最小。值得注意的是原始粉体C比表面积大于B,而制备的催化剂却低于B,这除了是TiO₂载体自身发生团聚缩水之外,也和V₂O₅与比表面积大、平均粒度小的载体TiO₂晶粒发生反应导致比表面积下降有关^[10-12]。

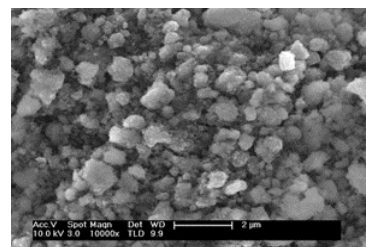
2.3.2 SEM-EDX分析

采用扫描电镜对催化剂A、B和E的SEM-EDX进行分析,见图5。

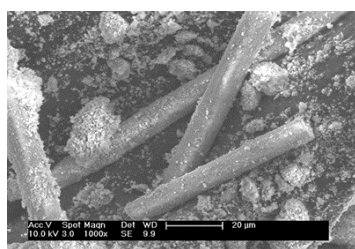
A催化剂中晶粒结合成珊瑚状,颗粒晶度在80~100nm。晶粒彼此团聚导致比表面积较小;B催化剂中颗粒分布较均匀,有一定粒径分布,堆积紧密,比表面积较大。这与BET测试结果一致。图5(c)、图6为商业催化剂E的SEM图谱和EDX图



(a) A



(b) B



(C) E

图 5 催化剂 A、B、E 的 SEM 图

Fig. 5 SEM of catalyst A, B, E

谱,从SEM图中可以发现催化剂由粉体和纤维状物质组成,通过EDX图谱和半定量分析结果发现纤维状物质主要是玻璃体物质,其作用是增强催化剂的机械强度,粉体中主要成分为 TiO_2 ,其次为 Al_2O_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 NiO 、 Fe_2O_3 等, Al_2O_3 和 SiO_2 主要来源于玻璃纤维, NiO 和 Fe_2O_3 是在 TiO_2 制备中引入的, WO_3 是在催化剂制备过程中添加的,V的含量较低,在EDX图谱中未检出。虽然EDX与测点的位置密切相关,是半定量分析,只能作为参考,但可认定商业催化剂E为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂。因E中玻璃纤维含有的 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等会扩散到催化剂中造成轻微中毒,使其脱硝活性略有下降,导致E的活性比B略低;E的 N_2O 生成率高于B(选择性较差)与催化剂中含有较多量的 SiO_2 使 N_2O 的生成量增加有关。

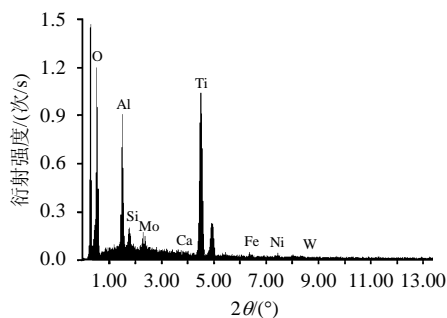


图 6 商业催化剂 E 的 EDX 图

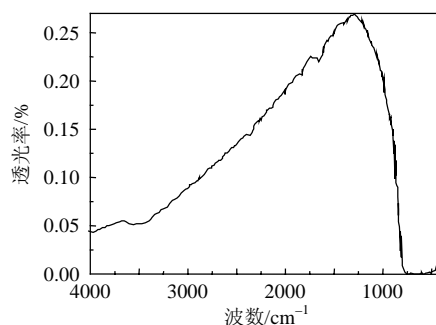
Fig. 6 EDX of commercial catalyst E

2.3.3 FT-IR 分析

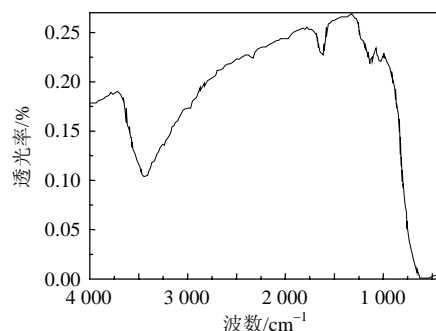
试验中对催化剂A、B和E的FT-IR的图谱进行了比较见图7:其中B和E的FT-IR图谱形状和吸收峰比较接近,而A的FT-IR图谱略有差异,这可以解释B和E的脱硝性能相似,而与A相差较大;3张图中均观察到明显的 TiO_2 吸收峰(在 $500 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$),说明在催化剂中 TiO_2 载体是以锐钛型存在,450℃的煅烧温度未使载体发生金红石化^[13-14]。

2.3.4 XRD 分析

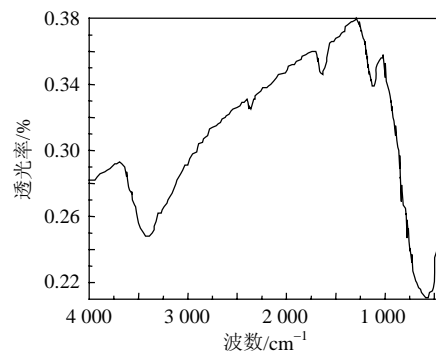
采用XD-3AX射线衍射仪分析5种催化剂的晶相结构,列出A、B、C、E的XRD图,见图8。B



(a) A



(b) B



(c) E

图 7 催化剂 A、B、E 的 FT-IR 图

Fig. 7 FT-IR of catalyst A, B, E

的XRD图中仅观察到锐钛型 TiO_2 的特征峰,金红石型 TiO_2 的特征峰不明显。A、E与B的衍射特征峰几乎完全相同,主相为锐钛型 TiO_2 ,即450℃的煅烧温度未使 TiO_2 发生锐钛型向金红石型的相变;而C的XRD图与其他的相差较大,除了包括有锐钛型 TiO_2 外,还含有较多量的 $V_3Ti_6O_{17}$ 的聚合物,即 V_2O_5 和 TiO_2 发生反应,生成了新物质钒钛聚合物,这种物质对SCR反应无活性,并且使活性物质 V_2O_5 的量大幅减少,因此C的SCR活性大幅下降,另外由于这种作用会造成比表面积的减少,因此,尽管C的原始粉体比表面积大于B,但制备的催化剂比表面积却小得多。生成 $V_3Ti_6O_{17}$ 聚合物的原因是C粉体的比表面积很大,粒径很小,有助于 V_2O_5 和 TiO_2 晶粒之间发生反应^[15],且氯化法制备的锐钛纳米 TiO_2 中的微量Cl元素也对这个聚合反应有促进作用。

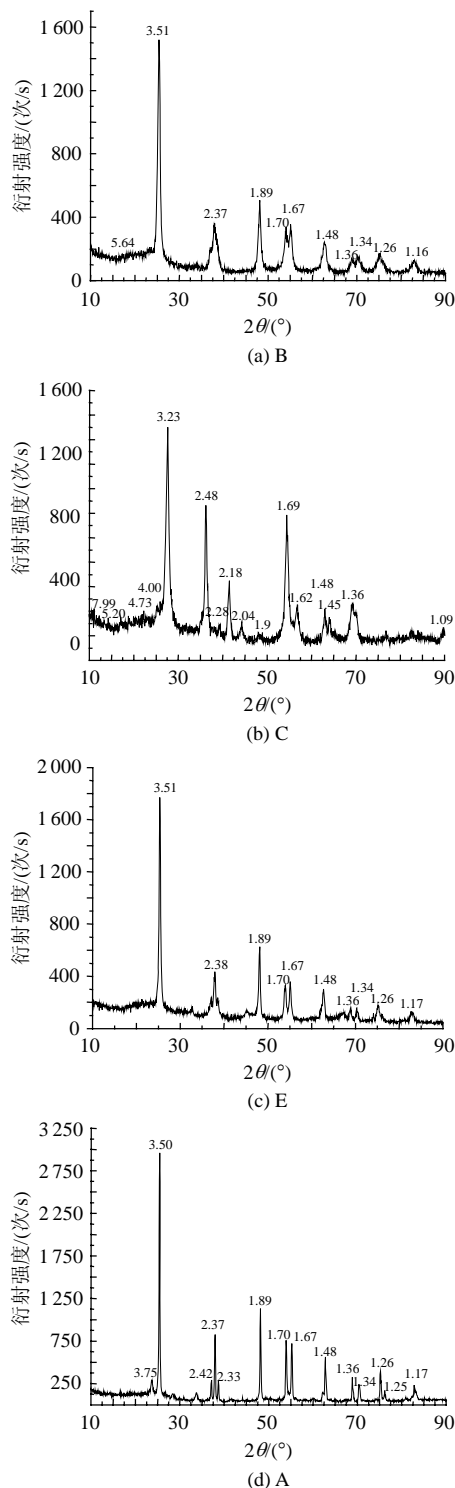


图8 催化剂A、B、E的XRD图

Fig. 8 XRD of catalyst A, B, E

用^[13,16-17]。所以催化剂载体TiO₂粉体并非比表面积越大、晶粒度越小越好，很大程度上取决于TiO₂的晶型结构、微观特性和制备工艺。因此，以氯化法制备的纳米级锐钛型TiO₂不适宜作催化剂的载体。

2.3.5 TG分析

由于硫酸盐分解生成的SO₃与烟气中的H₂O、逃

逸的NH₃反应生成硫酸氢铵，会引起腐蚀、堵塞等问题。试验中选择1%V₂O₅-10%WO₃/2.02%SO₃-TiO₂(重量比)的催化剂样品进行热稳定性分析以考察催化剂载体中的硫酸盐是否会在反应条件下分解，热重分析在TGA92常压热重-差热分析仪上进行，将样品从室温加热到1000℃，加热速率为20℃/min，观察重量变化，考察催化剂的热稳定性和相变情况。图9中有2个失重峰，130℃为中心的失重峰认为是催化剂中的水峰，持续到300℃附近达到稳定，300~650℃之间催化剂的质量相对稳定，高于650℃，催化剂开始剧烈失重，出现了以750℃为中心的失重峰，分析认为该峰为硫酸盐分解产生的失重峰，持续加热到900℃，此阶段的失重率为1.9%，与添加的硫酸盐含量接近，950℃后催化剂重量有轻微增加，此时TiO₂载体发生金红石化。

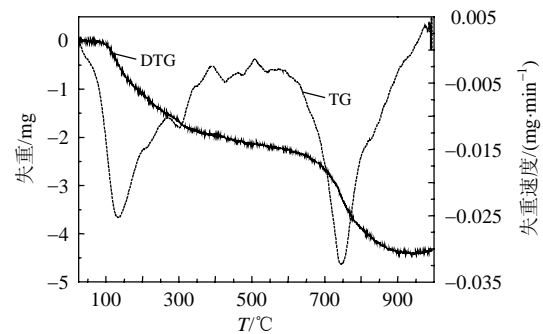


图9 1%V₂O₅-10%WO₃/2.02%SO₃-TiO₂的TG曲线

Fig. 9 TG curve of 1%V₂O₅-10%WO₃/2.02%SO₃-TiO₂

由此可见，在工业应用温度范围内(300~450℃)，含硫酸盐的催化剂的热稳定性好，650℃以下硫酸盐不会分解。在650~900℃，其中的硫酸盐会分解，950℃以上TiO₂会发生金红石化。因此认为V₂O₅-WO₃/TiO₂基催化剂的制备中，选用硫酸法制备的硫酸盐质量分数为8%~10%的纳米锐钛TiO₂粉体作为SCR催化剂载体较为理想。

3 结论

在SCR试验台上对4种不同TiO₂为载体制备的催化剂的活性进行测试，结合BET、XRD、FT-IR、SEM-EDX、XRF、TG等技术进行微观表征，并与商业催化剂进行对比，选择适用于燃煤电厂脱硝的SCR催化剂的TiO₂载体。得到以下结论：

(1) 以硫酸法制备的纳米级锐钛型TiO₂适合作为SCR催化剂载体，制备的催化剂脱硝效率高，温度窗口宽，选择性好。

(2) 在硫酸法制备的纳米级锐钛型TiO₂中硫

酸盐质量分数为 8%~10% 比较合适。

(3) 以氯化法制备纳米级锐钛型 TiO_2 过程中, 生成了 $V_3Ti_6O_{17}$ 的聚合物导致 NO 脱除率较低, 因此不适合作为催化剂载体。

(4) 工业级 TiO_2 制备的催化剂氮氮比为 1.0 时, 在 355~420 °C 的温度范围内 NO 脱除率为 80%~85%, 但由于成本很低, 因此可以用于脱硝要求不高的场合。

(5) 由钛酸丁酯溶胶法制备的 TiO_2 为载体的 SCR 催化剂性能不及硫酸法制备的纳米级锐钛型 TiO_2 制备的催化剂, 且操作复杂, 技术难度大, 不适宜推广。

参考文献

- [1] 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: Environmental, 1998, 18(3): 1-36.
- [2] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(11): 1-4.
Wang Zhizhua, Zhou Junhu, Wei Linsheng, et al. Experimental research for the simultaneous removal of NO_x and SO_2 in flue gas by O_3 [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(11): 1-4(in Chinese).
- [3] 沈伯雄, 孙幸福. 天然气先进再燃区脱硝效率影响因素的实验与模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(5): 146-149.
Shen Boxiong, Sun Xingfu. Study on the parameters that influence the efficiency of de-no in advanced natural gas reburning area by experimental and kinetic model[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(5): 146-149 (in Chinese).
- [4] Forzatti P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222(2): 221-236.
- [5] Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, et al. Reactivity of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Catalysis Today, 1996, 29(5): 143-148.
- [6] 庞斯莱特 G. 催化剂的制备 III: 制备非均相催化剂的科学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [7] Lietti L, Nova I, Ramis G, et al. Characterization and reactivity of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ De- NO_x SCR catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 187(1): 419-435.
- [8] Alemany L, Lietti L, Ferlazzo N, et al. Reactivity and physicochemical characterization of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ De- NO_x catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1995, 155(6): 117-130.
- [9] Alemany L, Berti F, Busca G, et al. Characterization and composition $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 1996, 10(1): 299-311.
- [10] Inomata M, Miyamoto A, Toshiaki U, et al. Activities of V_2O_5/TiO_2 and V_2O_5/Al_2O_3 catalysts for the reduction of NO and NH_3 in the presence of O_2 [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1982, 21(3): 424-428.
- [11] Lietti L, Nova I, Ramis G, et al. Characterization and reactivity of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ De- NO_x SCR catalysts[J]. Journal of catalysis, 1999, 187(5): 419-435.
- [12] Chen Jianping, Preparation, Characterization and deactivation of the catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [D]. Buffalo: State University of New York at Buffalo, 1993.
- [13] Orsenigo C, Lietti L, Tronconi E, et al. Dynamic investigation of the role of the surface sulfates in NO_x reduction and SO_2 oxidation over $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 1998, 37(6): 2350-2359.
- [14] Ciambelli P, Fortuna M E, Sannino D, et al. The influence of sulphate on the catalytic properties of $V_2O_5-TiO_2$ and WO_3-TiO_2 in the reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Catalysis Today, 1996, 29(4): 161-164.
- [15] Krocher O, Elsener M. Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution I. Catalytic studies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(1): 241-253.
- [16] Joseph R, Gulari E. Estimating the temperatures of the NO_x storage sites in a lean NO_x trap during oxidation reactions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(1): 40-52.
- [17] Due-Hansen J, Boghosian S, Kustov A, et al. Vanadia-based SCR catalysts supported on tungstated and sulfated zirconia: Influence of doping with potassium[J]. Journal of Catalysis, 2007, 1(1): 1-15.

收稿日期: 2007-12-12。

作者简介:

朱崇兵(1978—), 男, 博士研究生, 研究方向为燃煤电站烟气脱硝系统及催化剂研究, zhucb1978@126.com;

金保升(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为热能工程与环境工程, bsjin@seu.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)