

文章编号: 0253-2409(2014)01-0101-09

宽工作温度烟气脱硝催化剂制备及反应机理研究

郭凤^{1,2}, 余剑², 牟洋², 初茉¹, 许光文²

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以溶胶-凝胶法制备介孔 TiO₂ 载体, 采用分步浸渍法制备了 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂, 借助 BET、NH₃-TPD、H₂-TPR、SEM、活性评价、In-situ FT-IR 等手段, 考察了催化剂的结构、酸性、还原性、脱硝活性及反应机理等。介孔 TiO₂ 载体比表面积为 158.6 m²/g, 制成催化剂后比表面积略有降低, 约为 136.7 m²/g。针对模拟烟气在 φ_{NH₃}/φ_{NO}=0.8 的条件下测试催化剂的脱硝活性温度窗口为 250~400 °C, 脱硝转化率达到 80%。NH₃-TPD 和 H₂-TPR 表征结果表明, 催化剂在活性温度范围内具有典型的表面酸性位, 载体 TiO₂ 与 V₂O₅ 之间存在的相互作用使得 V₂O₅ 还原温度降低。利用 In-situ FT-IR 研究 NH₃ 和 NO 在 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂表面吸附和氧化的反应过程发现, NH₃ 可同时吸附在 L 酸位和 B 酸位, NH₃ 在活性位上氧化脱氢形成 NH₂ 物种是 SCR 脱硝反应的控制步骤。研究 NO+O₂+NH₃ 反应时发现, 吸附 NH₃ 的催化剂引入 NO 和 O₂ 后, 共价吸附的 NH₃ 首先消失。选择性催化还原反应发生在吸附态 NH₃ 和气态或弱吸附态的 NO 之间, 该反应遵从 Eley-Rideal 反应机理。

关键词: 选择性催化还原; 脱硝; 原位红外光谱; NH₃ 吸附; 反应机理

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of catalyst with wide working-temperature and the reaction mechanism of flue gas denitration

GUO Feng^{1,2}, YU Jian², MU Yang², CHU Mo¹, XU Guang-wen²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst using the mesoporous support of TiO₂ made by sol-gel method was prepared with two-step impregnation method and tested for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃. The characterization of the catalyst with BET, NH₃-TPD, H₂-TPR, SEM, activity evaluation and in-situ FT-IR was made to have a deep understanding of the structure, acidity, redox property, catalytic performance, de-NO_x activity and the reaction mechanism. The mesoporous TiO₂ has a surface area of 158.6 m²/g, and the prepared de-NO_x catalyst has a slightly decreased surface area of 136.7 m²/g. The V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst enables the NO conversions to reach to about 80% at 250~400 °C and φ_{NH₃}/φ_{NO}=0.8, showing the feature of wide working-temperature for the catalyst. The surface adsorption of reactants characterized by in-situ FT-IR shows that NH₃ is adsorbed on both the Lewis and Brønsted acidic sites to generate a few different transformation species. The transformation from NH₃ to NH₂ is the rate-determining step for de-NO_x reaction in NH₃-SCR. It is found that the NH₃-SCR reaction occurs between the adsorbed NH₃ and gaseous NO, which follows the Eley-Rideal reaction mechanism.

Key words: selective catalytic reduction; de-NO_x; in-situ FT-IR; NH₃ adsorption; reaction mechanism

化石能源燃烧所产生的 NO_x 是大气主要污染物之一^[1]。中国以煤为主的能源结构, 决定了今后相当长的时期内, 燃煤发电仍是中国主要的用电来源。目前, 随着 SO₂ 排放控制技术的实施和推广, 中国 SO₂ 排放已逐步得到控制。然而, 对 NO_x 的控制却从近几年才开始实施, NO_x 排放量呈快速增加趋势。中国 NO_x 排放量的 80% 来自煤炭直接燃

烧^[2], 特别是用于电站、工业锅炉及民用锅炉等固定燃烧源, 减少固定燃烧源排放的 NO_x 是大气环境治理的重点。

氨气选择性催化还原 (SCR) 技术是目前应用最广泛、具有高效性、选择性和经济性的脱硝技术, 其中, 应用最多的催化剂是 V-W (Mo)-Ti 系列, 所需温度一般控制在 300~400 °C^[3~5]。催化剂是

收稿日期: 2013-05-03; 修回日期: 2013-07-05。

基金项目: 国家自然科学基金(21106156); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2010AA065004); 国际合作项目(2013DFA51530); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07030300)。

联系作者: 余剑, Tel: 010-82544905, E-mail: yujian@home.ipe.ac.cn; 许光文, Tel: 010-82544886, E-mail: gw Xu@home.ipe.ac.cn。

SCR技术的核心,其成本约占脱硝总成本的40%,而载体 TiO_2 占整个催化剂质量分数的80%左右,是成本的主要构成部分;并且载体的结构特性是形成高活性、宽工作温度催化剂的关键^[6]。载体 TiO_2 的制备方法主要分为水热法^[7~9]、沉淀法^[10~12]和溶胶-凝胶法^[13~16]。其中,溶胶-凝胶法制得的 TiO_2 比表面积较大,利于活性组分的负载,改善SCR催化剂的性能。

实验重点考察以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 载体,采用分步浸渍法负载 WO_3 与 V_2O_5 制备催化剂,对催化剂表面形态、酸性、脱硝性能进行表征,结合原位红外光谱法在线研究 NH_3 和 NO 在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂表面吸附和反应的过程,揭示利用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 载体进一步制备形成的脱硝催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 的催化反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与评价

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 载体:量取21 mL钛酸四丁酯溶于30 mL无水乙醇,加入7.2 g三乙醇胺,搅拌2 h后,依次向其中滴加4.6 mL去离子水和13 mL无水乙醇,继续搅拌0.5 h,得到淡黄色溶胶。经过处理得到黄色凝胶。将所得凝胶在110 °C烘箱中干燥4 h,然后在马弗炉内焙烧,以10 °C/min的升温速率升温至500 °C维持5 h,得到 TiO_2 粉体。

浸渍法负载助剂 WO_3 :将一定的偏钨酸铵与草酸溶于适量去离子水中配成溶液,然后加入一定量已筛分的催化剂载体,等体积浸渍5 h,然后旋转蒸发蒸干水分,110 °C干燥4 h,以10 °C/min的升温速率升温至500 °C维持5 h,即得 WO_3/TiO_2 。

浸渍法负载活性组分 V_2O_5 :取一定量的偏钒酸铵与草酸溶于适量去离子水中配成溶液。然后加入一定量已制得的 WO_3/TiO_2 等体积浸渍于相应量的偏钒酸铵溶液中5 h,然后旋转蒸发蒸干水分,分别在110 °C干燥4 h,以10 °C/min升温速率升温至500 °C维持5 h,最后得到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。

催化活性评价在固定床上进行,模拟烟气组成为 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成, N_2 为平衡气。 NO 、 NH_3 和 O_2 浓度分别为 600×10^{-6} 、 480×10^{-6} 和3% (体积分数),气体空速为 $60\,000\text{ h}^{-1}$,总流量为1 L/min。模拟烟气经过混合器、预热器进入反应器。进出口气体浓度由ABB-AO2020烟气分析仪在线监测。 NO 转化率计算公式如下:

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, x —转化率,%;

c_0 —反应器入口 NO 浓度, $\times 10^{-6}$;

c —反应器出口 NO 浓度, $\times 10^{-6}$ 。

1.2 催化剂的表征

In-situ FT-IR装置由真空系统、原位发射红外池及Bruker公司的VECTOR22红外光谱仪组成。装置流程示意图见图1,该系统具有制样简便、记录快速、灵敏度高等特点。实验操作方法:取干燥 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂100 mg在玛瑙研钵中研成粉末,转入制片模具中在10 MPa下将其压制成0.7 mm厚的圆片,固定催化剂压片于原位发射池底部,采用原位发射红外光谱技术对该催化剂上 NH_3 吸附、 NO 吸附及 $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ 的反应过程进行动态跟踪,波数 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描32次。红外池为石英材质,采用 ZnO 材质窗口,由热电偶自动控温,样品室采用循环水冷却。

NH_3 吸附、 NO 吸附及 $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ 的反应过程为,将催化剂压片小心地装入可控温的原位红外池中,通入流量为50 mL/min的Ar,然后以5 °C/min的速率从室温升到350 °C,恒温1 h,自然降到室温,抽真空到 10^{-2} Pa ,切换储存罐里的 NH_3 (NO)进入样品池中,当 NH_3 (NO)在样品上达到吸附饱和后,用高纯Ar以50 mL/min流量吹扫1 h,抽真空到 10^{-2} Pa ,然后进行程序升温脱附,大约每升温50 °C记录一次红外光谱。 $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ 的反应过程采用上述方法先吸附 NH_3 至饱和,然后通入 NO 与 O_2 的混合气体,然后进行程序升温脱附,每升温50 °C记录一次红外光谱。

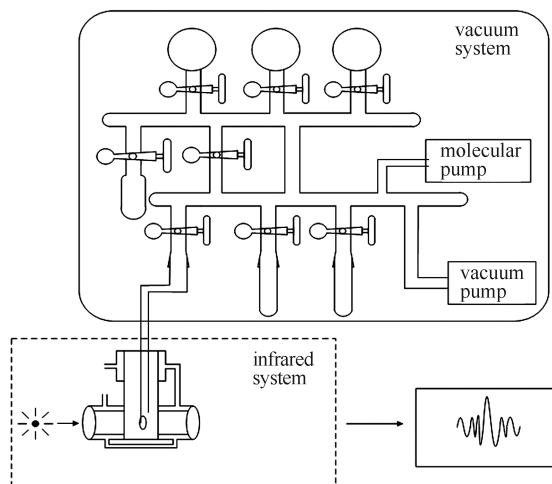


图1 原位红外实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for in-situ FT-IR

采用 PANalytical X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪分析物相结构, $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, $10^\circ \sim 90^\circ$ 连续扫描。

利用康塔公司的 Autosorb-1-MP 型比表面积和孔隙率分布仪测定了试样的比表面积。催化剂比表面积通过使用 N_2 吸附质, 在液氮稳定 (77 K) 条件下测定, 同时采用 BJH 方程计算。通过 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察了样品的形貌、测量了金属元素在催化剂中的分布。

NH_3 -TPD 测试采用美国康塔公司生产的全自动程序升温化学吸附仪表征样品的酸性, 样品用量为 0.1 g, 催化剂测试前先在 Ar 气氛中 300°C 吹扫 2 h, 脱除催化剂吸附的自由水与结合水。TPD 测试在 100°C 吸附 NH_3 , 吹扫后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C , 记录脱附曲线。

H_2 -TPR 测试采用美国康塔公司生产的全自动程序升温化学吸附仪表征催化剂还原温度, 样品用量为 0.05 g, 催化剂测试前先在 Ar 气氛中 300°C 吹扫 2 h, 脱除催化剂吸附的自由水与结合水。在 Ar 保护下冷却至 100°C 切换 H_2 , 100°C 维持 0.5 h, 随

后开始程序升温至 900°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气体流量控制在 $100 \text{ mL}/\text{min}$, 记录还原曲线。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理化学表征

以溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 及以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体制备的钒钨钛脱硝催化剂的典型结构特性见表 1 和图 2。由表 1 可知, 溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 为纳米粒子, 平均粒径为 37.7 nm , 比表面积为 $158.6 \text{ m}^2/\text{g}$; 负载活性组分 V_2O_5 和 WO_3 后比表面积降低至 $136.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径增为 43.9 nm 。由等温曲线吸附分支采用 BJH 方法计算得出的孔体积和孔径分布曲线见图 2。由图 2 可知, 横坐标所表示的孔径说明载体 TiO_2 样品中 10 nm 以下的孔占了大部分, 而以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体制备的钒钨钛脱硝催化剂样品中 12 nm 以下的孔占了大部分。这可能是由于经过多次焙烧后, 出现孔道坍塌合并, 孔径增大, 比表面积减小, 也可能由催化剂颗粒堆积造成的孔径增大, 此外, 纳米粒子的团聚造成催化剂的粒径增加。由此可见, 载体 TiO_2 和催化剂均属于介孔结构。

表 1 催化剂及载体的结构特性

Table 1 Textural properties of the fresh catalyst and TiO_2

Catalyst	BET surface area	Pore volume	Average pore	Particle size
	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	diameter d / nm	d / nm
TiO_2	158.6	0.15	4.95	37.7
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$	136.7	0.16	5.63	43.9

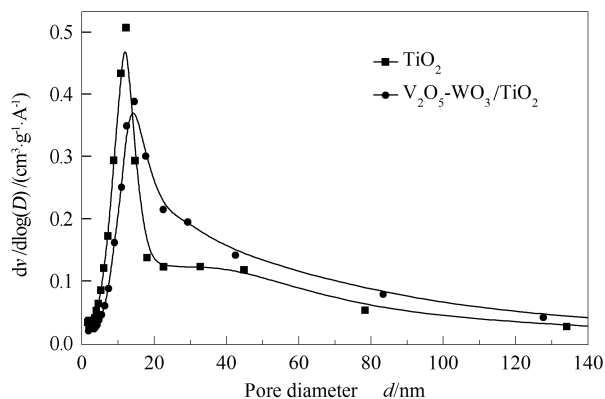


图 2 载体和催化剂的孔体积-孔径分布曲线

Figure 2 Pore volume versus pore diameter of the prepared support and catalyst

为了观察催化剂的形貌、微观结构及活性组分的分散程度, 本实验对溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体催化剂进行了 X 射线衍射分析及 SEM 分析, 结果见图 3 和图 4。

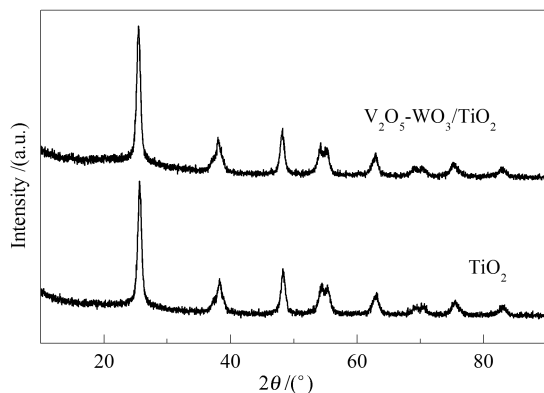


图 3 载体和催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns for the prepared support and catalyst

由图 3 可知, TiO_2 载体与催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 均在 25.4° 、 38.3° 、 48.2° 、 53.8° 、 55.2° 和 63.1° 处出现明显的衍射峰, 与锐钛型 TiO_2 X 射线衍射光谱图基本一致, 说明溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 载体为锐钛型 TiO_2 , 催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 的 XRD 谱

图中没有发现 V_2O_5 的衍射峰,表明 V_2O_5 处于高度分散状态。根据谢尔公式计算 TiO_2 载体与催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 的粒径分别为 35.4、41.0 nm。图 4 中催化剂的 SEM 测试分别在 1×10^4 、 5×10^4 和 8×10^4 倍条件下进行观察。由图 4 可知,粒子分散比较均匀,有少量团聚现象,平均粒径约为 30 nm,与 BET 和 XRD 计算结果基本一致。部分粒子的团聚

不利于活性位的分散,更倾向于使催化剂的活性组分被包埋,同时催化剂的比表面积会降低;而大部分粒子分散较好,催化剂高分散性有利于催化剂活性组分在催化剂载体上的均匀分散从而提高反应气体在活性组分上的有效碰撞率,有助于提高催化剂脱硝转化率。

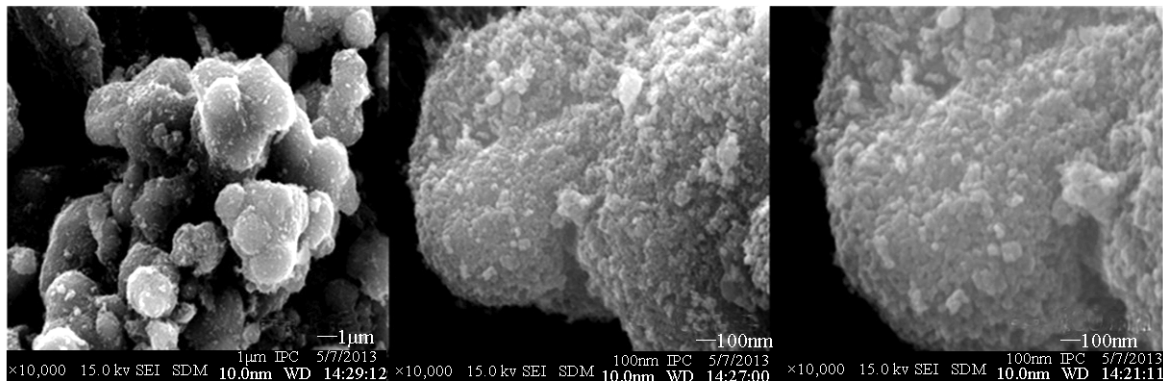


图 4 催化剂的 SEM 照片

Figure 4 SEM image for catalyst

2.2 催化剂的脱硝活性评价

以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 在不同温度下的脱硝效率见图 5。在 $NH_3/NO=0.8$ 、 O_2 体积分数为 3%、 N_2 为平衡气体,气体空速 (GHSV) = $60\ 000\ h^{-1}$ 条件下,以自制 TiO_2 为载体的催化剂随着温度的升高脱硝活性随之增加,在 250~400 °C 脱硝率基本稳定在理论转化率 80%,温度高于 400 °C 后,脱硝效率下降,450 °C 时活性降低到 70.7%。

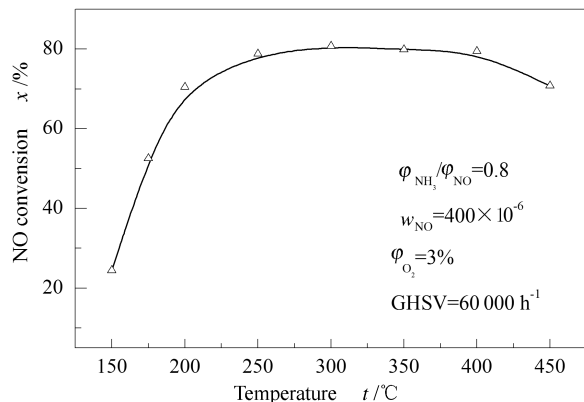


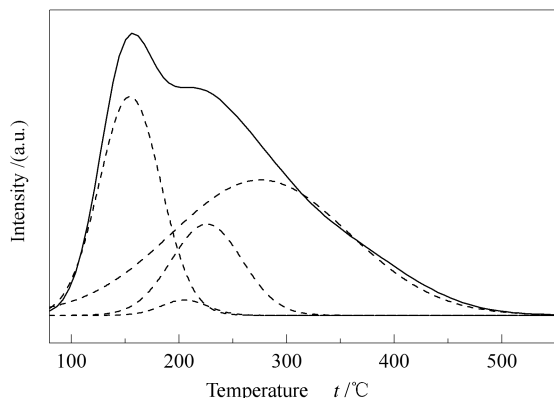
图 5 催化剂催化脱硝活性的评价曲线

Figure 5 Activity of the catalyst for denitration

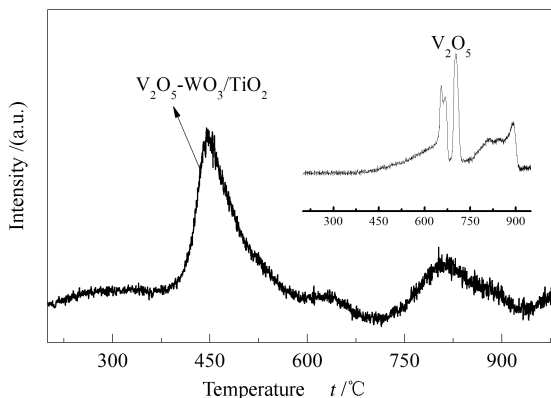
由此可见,溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂脱硝温度窗口宽,低温活性较好。原因可能是

由于溶胶-凝胶法制备 TiO_2 载体的催化剂与孔结构、比表面积、活性组分的分散性、催化剂酸性等有关。

烟气脱硝 SCR 催化剂的催化活性与其表面酸性密切相关,文献^[17,18]认为,在 NH_3 -TPD 谱图中,中强酸酸性位主要位于 250 °C 以上,而 250 °C 以下主要为弱酸酸性位;同时也认为 Lewis (以下简称 L 酸)酸性位主要位于 250 °C 以上,而 250 °C 以下主要为 Brønsted (以下简称 B 酸)酸性位。为了分析催化剂表面酸性对活性的影响作用,对溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的新鲜催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 进行 NH_3 -TPD 表征,结果见图 6。由图 6 可知,在整个脱附区间均有 NH_3 的释放,在 150、220 和 270 °C 处分别出现三个 NH_3 的脱附峰,150 和 220 °C 处的脱附峰归于弱酸中心,270 °C 处的脱附峰归于强酸中心, NH_3 -TPD 谱图分峰后发现催化剂表面同时具有弱酸、中强酸与强酸中心。由图 6 可知,在 150 和 220 °C 处的脱附峰强度大,说明弱酸量较大,活性评价时也可以看出其低温活性好,故说明弱酸的量显著影响催化剂的低温活性^[19]。Lietti 等^[20]指出,高温下催化剂的表面酸强度对催化反应影响较大。溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂也具有较多的表面中强酸位,高温下利于 NH_3 的吸附,从而在高温方向拓宽了 NH_3 -SCR 反应窗口。

图 6 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图Figure 6 NH_3 -TPD diagram of the catalyst

为了研究催化剂载体与活性组分之间的相互作用及活性组分在载体上的分散性,对催化剂进行 H_2 -TPR 表征。图 7 为溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体新鲜催化剂 H_2 -TPR 谱图。

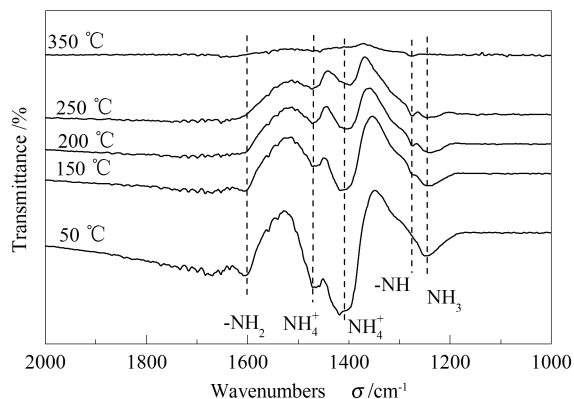
图 7 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Figure 7 H_2 -TPR profile for the catalyst

由图 7 可知,催化剂在还原过程中产生两个还原峰,450 °C 处 H_2 脱附峰为 V 氧化物的还原峰,还原峰面积为 587.6,载体与 V 的相互作用使得催化剂的还原温度低于纯 V_2O_5 的还原温度 700 °C。780 °C 处的峰归属于助催化剂 WO_3 的还原峰,低于纯 WO_3 的还原温度 1 077 °C^[21,22]。说明催化剂在还原过程中不仅活性组分 V_2O_5 被还原消耗氢气,而且助剂 WO_3 也会被还原消耗部分氢气;载体与活性组分、助剂之间的相互作用使得 V_2O_5 和 WO_3 的还原温度向低温偏移。相关文献指出^[23]载体 TiO_2 与 V_2O_5 之间的相互作用是因为形成复合物呈无定型态且含有少量的钒钛酸 ($\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{31-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 8$)) 微晶化合物。物质晶型的改变,导致了其还原温度低于 700 °C^[24]。显然以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂 V_2O_5 的还原温度低,还原能

力强,有利于活性向低温偏移。

2.3 反应机理分析

通过对溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 载体催化剂的活性评价测试结果进行分析,得出所制备的催化剂具有较宽的活性温度,且在 250 ~ 400 °C 脱硝转化率均可达到理论值 80%。为了进一步考察各气体在催化剂表面的吸附形态与微观反应机理,本实验采用原位红外光谱法在线研究 NH_3 和 NO 在催化剂表面吸附和反应的过程。图 8 为 NH_3 在新鲜催化剂表面吸附的原位红外光谱图。

图 8 催化剂 NH_3 吸附原位红外光谱图Figure 8 In-situ FT-IR spectra of NH_3 adsorbed on catalyst

由图 8 可知,在 1 248、1 274、1 410、1 465 和 1 604 cm^{-1} 位置出现了表面 NH_3 物种的吸附特征峰。 NH_3 吸附的红外光谱图特征峰的归属见表 2。随着温度的升高,在 1 248 cm^{-1} 处的 NH_3 吸收峰以及在 1 450 ~ 1 480 cm^{-1} 处的 NH_4^+ 的吸收峰强度逐渐减弱,说明随着温度的升高, NH_3 的物理吸附能力逐渐减弱,当温度升高至 350 °C 时,物理吸附的 NH_3 基本脱附完毕。然而,当温度升高至 150 °C 时,在 1 274 cm^{-1} 处开始出现 $-\text{NH}$ 的物种,这一现象可以说明,随着温度的升高催化剂表面吸附的氨物种已经部分解离生成新的物种 $-\text{NH}$ 。此外,当温度低于 250 °C 时,随着温度的升高峰强度降低的程度 B 酸位明显高于 L 酸位,但温度升高至 250 °C 时,L 酸位上的吸附物种几乎分解完全,这一结果与 NH_3 -TPD 的结果基本一致。由此可见,溶胶-凝胶法所制备的 TiO_2 为载体的催化剂主要以配位 NH_3 形式吸附在催化剂表面的 L 酸位和 B 酸位上,并且 L 酸位上的配位 NH_3 被氧化为 $-\text{NH}_2$ 。

以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体催化剂表面吸附 NO 的原位红外表征结果见图 9 和表 3。在 1 244、1 288、1 385、1 508、1 580 和 1 612 cm^{-1} 处出现

了表面 NO 物种的吸附特征峰。

表 2 NH₃ 吸附红外光谱图特征峰的归属

Table 2 Assignment of in-situ FT-IR band appeared for NH₃ adsorption

Wavenumber σ / cm^{-1}	Attribution	Reference
1 248	symmetric bending vibration of NH ₃ species on Lewis acid sites	[25]
1 274	symmetric bending vibration of NH ₄ ⁺ species on Lewis acid sites	[25]
1 410	symmetric bending vibration of NH ₄ ⁺ species on Brønsted acid sites	[26]
1 450 ~ 1 480	asymmetric bending vibration of NH ₄ ⁺ species on Brønsted acid sites	[27,28]
1 600 ~ 1 630	asymmetric and symmetric bending vibration of NH ₄ ⁺ species on Lewis acid sites	[25,26]
1 604	vibration of -NH ₂ species on Lewis acid sites	[25,27]

由图 9 可知,当温度升高至 150 °C 时,在 1 508 cm⁻¹处催化剂表面吸附的单齿硝酸盐物种已脱附完毕。当温度升至 250 °C 时,1 612 cm⁻¹处催化剂表面吸附的桥式硝酸盐物种特征峰基本消失,说明催化剂表面 NO 吸附转变的桥式硝酸盐物种性质更为稳定。从特征吸收峰强度分析,随着温度的升高峰强度整体呈下降的趋势,表明表面自由基浓度有所降低。而 1 385 cm⁻¹处对应的硝酸盐物种的特征峰在 50 ~ 250 °C 时特征峰强度随温度的升高反而增强,超过 250 °C 后时特征峰强度下降,说明温度的升高部分表面吸附的 NO 被氧化,而高于某一温度则发生解离脱附。但其余特征峰的强度随着温度升高逐渐减弱,高温总体上不利于 NO 吸附,随着温度升高 NO 先被氧化再逐渐从催化剂表面解

吸脱附出来。

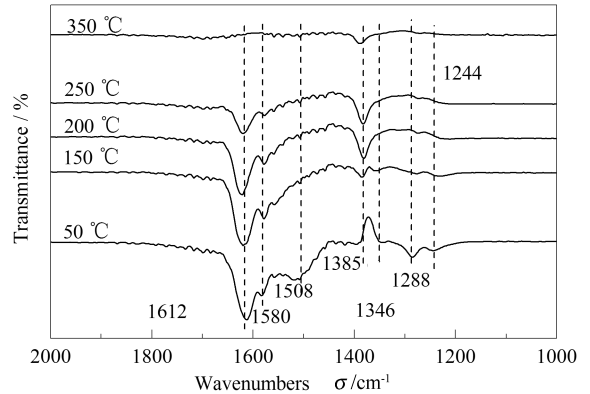


图 9 催化剂 NO 吸附原位红外光谱图

Figure 9 In-situ FT-IR spectra of NO adsorbed on catalyst

表 3 NO 吸附红外光谱图特征峰的归属

Table 3 Assignment of in-situ FT-IR band appeared in NO adsorption

Wavenumber σ / cm^{-1}	Surface species	Structure	Reference
1 240, 1 288, 1 580	chelating bidentate nitrate		[29,30,31]
1 385	nitrocompound		[32,33]
1 508	monodentate nitrate, nitrite		[28,30]
1 612	bridging bidentate nitrate		[31,32]

为了更好地考察 NH₃、NO 和 O₂ 在烟气 SCR 脱硝反应中的作用机制,进行原位红外暂态反应实验研究。催化剂压片吸附 NH₃ 饱和后,再通入 NO 和 O₂,原位监测催化剂表面吸收峰变化。表征结果

见图 10,50 °C 时在 1 279 cm⁻¹处催化剂表面 L 酸位对称弯曲振动峰发生红移现象;1 390 ~ 1 473 cm⁻¹处的光谱带与 1 405 和 1 450 ~ 1 480 cm⁻¹处对应的表面 B 酸位与硝基化合物和亚硝酸根峰带重叠明显

宽化。1 405、1 473 cm^{-1} 处表面 B 酸位的强度明显弱于仅吸附 NH_3 的红外光谱图, 而 1 274 cm^{-1} 处对应的 L 酸位峰强变化不明显。催化剂表面 L 酸位的吸收振动峰和 B 酸位的振动峰在通入 NO 和 O_2 后峰强随温度的升高而减弱的幅度明显高于图 8 中单独吸附 NH_3 的结果。在 1 473 和 1 604 cm^{-1} 处也出现 NO 弱的吸收峰, 可能与弱吸附的双齿硝酸盐和 $-\text{NO}_2$ 硝基化合物有关。因此, 该催化剂表面的脱硝反应过程是氨气优先吸附, NO 和 O_2 的通入后, B 酸位上吸附的 NH_3 被反应逐步消耗。由图 9 可知, 在 200 $^\circ\text{C}$ 时, 1 604 cm^{-1} 附近的 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰基本消失, 1 385、1 473 cm^{-1} 处的 NH_4^+ 在催化剂表面 B 酸位的对称与非对称弯曲振动峰明显, 而硝基化合物和亚硝酸基团吸收峰消失。对比图 9 与图 8 中 $-\text{NH}_2$ 与硝基化合物特征峰强度在该温度下仍有较强的吸收。由此可见, 200 $^\circ\text{C}$ 时, NH_3 已与催化剂表面吸附的硝基化合物和亚硝酸物种充分反应, 在 1 604 cm^{-1} 处 NH_3 在催化剂表面被晶格氧或者表面化学吸附氧部分氧化为 $-\text{NH}_2$ 为反应的控制步骤。这可能与溶胶-凝胶法所制备的 TiO_2 为载体的催化剂在 200 $^\circ\text{C}$ 时的脱硝活性已达到 70% 有关。

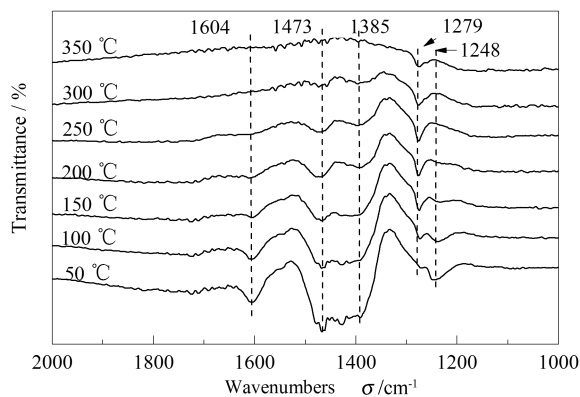


图 10 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{NH}_3$ 反应原位红外光谱图
Figure 10 In-situ FT-IR spectra of $\text{NO}+\text{O}_2+\text{NH}_3$ reaction on catalyst

图 11 为 150 $^\circ\text{C}$ 时 NH_3 、 NO 、 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 在溶胶-凝胶法所制备的 TiO_2 为载体的催化剂上的原料气体吸附和 SCR 反应的原位红外光谱图。 NH_3 与 $\text{NO}+\text{O}_2$ 反应的红外光谱图在 1 612 cm^{-1} 处并没有发现桥式硝酸盐的吸收峰, 在 1 405 cm^{-1} 处存在硝基化合物和亚硝酸根峰带与 NH_4^+ 在催化剂表面 B 酸的对称与非对称弯曲振动峰重叠并宽化。说明 NH_3 与 NO 在催化剂表面存在竞争吸附, 抑制了 NO 在催化剂表面的吸附。

因此, 根据原位红外的测试结果推测本实验以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体催化剂脱硝反应遵从 Eley-Rideal 反应机理^[34,35]。

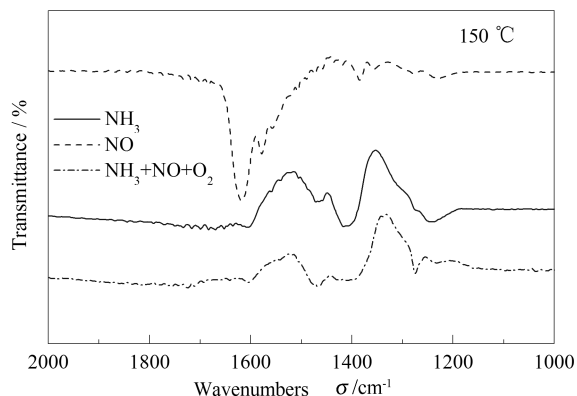
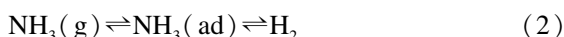


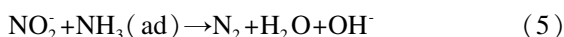
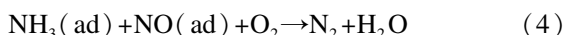
图 11 NH_3 、 NO 的吸附与 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{NH}_3$ 反应原位红外光谱对比图
Figure 11 Comparison of in-situ FT-IR spectra of NH_3 and NO adsorbed on catalyst and $\text{NO}+\text{O}_2+\text{NH}_3$ reactions on catalyst

即 NH_3 首先吸附在催化剂表面, 变成吸附态, 经过氧化脱氢形成 NH_2 物种, 再与气相或弱吸附态的 NO 及 O_2 反应生成 N_2 和 H_2O 。其中, NH_3 在催化剂表面被晶格氧或者表面化学吸附氧部分氧化为 $-\text{NH}_2$ 为反应的控制步骤。用如下反应形式来描述 NH_3 与 NO 在催化剂表面上的变化过程:

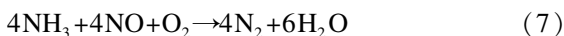
吸附:



表面反应:



总反应方程式为:



3 结 论

以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂活性温度窗口宽, NH_3 和 NO 体积比为 0.8, 气体空速为 60 000 h^{-1} 时活性温度窗口为 250 ~ 400 $^\circ\text{C}$, 脱硝转化率最高达到理论值 80%。

以溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂为纳米粒子, 粒子分散性好, 平均粒径为 43.9 nm。

NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR 表征以介孔 TiO_2 为载体的催化剂表面酸性位多, 载体 TiO_2 与 V_2O_5 之间的相互作用使得还原温度向低温偏移, 有利于催化剂

的低温活性提高。结合 NH_3 -TPD 与原位红外光谱得出低温时 B 酸位吸附的 NH_3 更容易脱附发生反应。

由原位红外光谱分析可知 NH_3 不仅能被吸附在 L 酸位,也能被吸附在 B 酸位。 NH_3 氧化脱氢形

成 NH_2 物种是反应的控制步骤。

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 为载体的催化剂的 SCR 反应发生在吸附态 NH_3 和气态 NO 或弱吸附态 NO 之间,宽温度脱硝 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂催化反应遵从 Eley-Rideal 反应机理。

参考文献

- [1] 冯杰,李文英,谢克昌,刘美蓉. 煤及煤焦化过程中 NO_x 前驱体释放规律研究[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(1): 35-38. (FENG Jie, LI Wen-ying, XIE Ke-chang, LIU Mei-rong. Study on the release of NO precursors during coal and its char gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(1): 35-38.)
- [2] 周昊,邱坤赞,王智化,翁安心,岑可法,樊建人. 煤种及煤粉细度对炉内再燃过程脱硝和燃尽特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2): 146-150. (ZHOU Hao, QIU Kun-zan, WANG Zhi-hua, WENG An-xin, CEN Ke-fa, FAN Jian-ren. Study of coal rank and fineness on NO_x reduction with coal reburning technology[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(2): 146-150.)
- [3] ALEMANY L J, LIETTI L, FERLAZZO N, FORZATTI P, BUSCA G, GIAMELLO E, BREGANI F. Reactivity and physic chemical characterization of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 De- NO_x catalysts[J]. J Catal, 1995, **155**(1): 117-130.
- [4] DEO G, WACHS I E. Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: The partial oxidation of methanol[J]. J Catal, 1994, **146**(2): 323-334.
- [5] DEO G, WACHS I E. Effect of additives on the structure and reactivity of the surface vanadium oxide phase in V_2O_5 / TiO_2 catalysts[J]. J Catal, 1994, **146**(2): 335-345.
- [6] 秦玉楠. 具有高活性及扩孔结构载体的 $\text{Mo-Co}/\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法及其性能优化[J]. 中国铝业, 2004, **28**(1): 26-29. (QIN Yu-nan. Preparation and fine performance of $\text{Mo-Co}/\text{r-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with the carrier of high activity and reaming structure[J]. China Molybdenum Industry, 2004, **28**(1): 26-29.)
- [7] 李振华,刘中清,燕青芝,王宜超,葛昌纯. 合成温度对二氧化钛纳米管的影响[J]. 功能材料, 2007, **38**(3): 485-487. (LI Zhen-hua, LIU Zhong-qing, YAN Qing-zhi, WANG Yi-chao, GE Chang-chun. The influence of synthesis temperature on the titania nanotube[J]. Journal of Functional Materials, 2007, **38**(3): 485-487.)
- [8] OH S W, PARK S H, SUN Y K. Hydrothermal synthesis of nano-sized anatase TiO_2 powders for lithium secondary anode materials[J]. J Power Sources, 2006, **161**(2): 1314-1318.
- [9] 兰章,吴季怀,林建明,黄妙良. 水热法可控合成二氧化钛纳米晶及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2012, **42**(7): 1029-1034. (LAN Zhang, WU Ji-huai, LIN Jian-ming, HUANG Miao-liang. Controllable hydrothermal synthesis of nanocrystal TiO_2 particles used in dye sensitized solar cells[J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, **42**(7): 1029-1034.)
- [10] 王卫伟,张志焜. 铁离子对二氧化钛晶型转变的影响[J]. 功能材料, 2003, **34**(4): 429-430. (WANG Wei-wei, ZHANG Zhi-kun. The influence of Fe^{3+} on crystalline phase transition of TiO_2 [J]. Journal of Functional, 2003, **34**(4): 429-430.)
- [11] 丁珂,田进军,王晟,叶庆国. 液相沉淀法制备纳米 TiO_2 及其光催化性能的研究[J]. 工业催化, 2004, **10**(12): 30-33. (DING Ke, TIAN Jin-jun, WANG Sheng, YE Qing-guo. Preparation of titania by liquid-phase precipitation and its photocatalytic properties [J]. Industrial Catalysis, 2004, **10**(12): 30-33.)
- [12] 姚杰,仲兆平,赵金笑. 不同方式合成纳米 TiO_2 载体在 SCR 脱硝催化剂制备中的应用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2012, **42**(4): 685-690. (YAO Jie, ZHONG Zhao-ping, ZHAO Jin-xiao. Nano- TiO_2 prepared from different ways and application in SCR De NO_x catalyst [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2012, **42**(4): 685-690.)
- [13] 薛寒松,李华基,易于,胡慧芳,孟翠. 铈掺杂二氧化钛纳米管的光催化性能[J]. 机械工程材料, 2008, **32**(6): 36-39. (XUE Han-song, LI Hua-ji, YI Yu, HU Hui-fang, MENG Cui. Photocatalytic property of cerium-doped titanium dioxide nanotubes [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, **32**(6): 36-39.)
- [14] 梁春华,吴峰. 钐离子掺杂二氧化钛光催化降解甲基橙研究[J]. 环境保护科学, 2008, **34**(2): 45-47. (LIANG Chun-hua, WU Feng. Study on methyl orange photocatalysis by samarium doping with titanium dioxide [J]. Environmental Protection Science, 2008, **34**(2): 45-47.)
- [15] 孙克勤,钟秦,李明波,李云涛,黄丽娜. V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 脱硝催化剂的制备及其性能研究[J]. 环境科学研究, 2007, **20**(3): 124-127. (SUN Ke-qin, ZHONG Qin, LI Ming-bo, LI Yun-tao, HUANG Li-na. Study on the preparation and property of SCR catalyst V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 [J]. Research of Environmental Sciences, 2007, **20**(3): 124-127.)
- [16] 沈伯雄,马娟. SiO_2 改性的 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂抗碱中毒性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(2): 247-251. (SHEN Bo-xiong, MA Juan. Alkali-resistant performance of V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst modified by SiO_2 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(2): 247-251.)
- [17] ARFAOUI J, BOUDALI L K, GHORBEL A, DELAHAY G. Effect of vanadium on the behaviour of unsulfated and sulfated Ti-pillared clay catalysts in the SCR of NO by NH_3 [J]. Catal Today, 2009, **142**(3/4): 234-238.
- [18] CHMIELARZ L, KUŚTROWSKI P, ZBROJA M, ŁASOCHA W, DZIEMBAJ R. Selective reduction of NO with NH_3 over pillared clays modified with transition metals [J]. Catal Today, 2004, **90**(1/2): 43-49.

- [19] ALEMANY L J, LIETTI L, FERLAZZO N, FORZATTI P, BUSCA G, GIAMELLO E, BREGANI F. Reactivity and physicochemical characterization of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ De-NO_x Catalysts[J]. *J Catal*, 1995, **155**(1): 117-130.
- [20] LIETTI L, ALEMANY J L, FORZATTI P, BUSCA G, RAMIS G, GIAMELLO E, BREGANI F. Reactivity of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. *Catal Today*, 1996, **29**(1/4): 143-148.
- [21] 孙闻东, 赵振波, 楚文玲, 郭川, 叶兴凯, 吴越. WO_3 /ZrO₂ 固体强酸催化剂上异丁烷-丁烯烷基化反应研究(I)-钨负载量和焙烧温度的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2000, **21**(3): 448-452.
(SUN Wen-dong, ZHAO Zhen-bo, CHU Wen-ling, GUO Chuan, YE Xing-kai, WU Yue. Studies on the alkylation of isobutane with butene over WO_3 /ZrO₂ strong solid acid (I)-effect of preparation, load of WO_3 and calcination temperature[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, **21**(3): 448-452.)
- [22] VERMAIRE D C, BERGE P C. The preparation of WO_3 /TiO₂ and WO_3 /Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction [J]. *J Catal*, 1989, **116**(2): 309-317.
- [23] GIAKOUMELOU I, FOUNTZOULA C, KORDULIS C, BOGHOSIAN S. Molecular structure and catalytic activity of V_2O_5 /TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃ in situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂ [J]. *J Catal*, 2006, **239**(1): 1-12.
- [24] RAO K N, REDDY B M, ABHISHEK B, SEO Y H, JIANG N, PARK S. Effect of ceria on the structure and catalytic activity of V_2O_5 /TiO₂-ZrO₂ for oxide hydrogenation of ethylbenzene to styrene utilizing CO₂ as soft oxidant [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **91**(3/4): 649-656.
- [25] CHEN L, LI J H, GE M F. DRIFT study on cerium-tungsten/titania catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**(24): 9590-9596.
- [26] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, POELS E K, BLIEK A. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ [J]. *J Catal*, 1997, **171**(1): 208-218.
- [27] JUNG S M, GRANGE P. Investigation of the promotional effect of V_2O_5 on the SCR reaction and its mechanism on hybrid catalyst with V_2O_5 and TiO₂-SO₄²⁻ catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, **36**(3): 207-215.
- [28] CENTENO M A, CARRIZOSA I, ODRIOZOLA J A. In situ DRIFTS study of the SCR reaction of NO with NH₃ in the presence of O₂ over lanthanide doped V_2O_5 /Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **19**(1): 67-73.
- [29] RAMIS G, YI L, BUSCA G, TURCO M, KOTUR E, WILLEY R J. Adsorption, activation and oxidation of ammonia over SCR catalysts [J]. *J Catal*, 1995, **157**(2): 523-535.
- [30] CHI Y, CHUANG S S C. Infrared study of NO adsorption and reduction with C₃H₆ in the presence of O₂ over CuO/Al₂O₃ [J]. *J Catal*, 2000, **190**(1): 75-91.
- [31] SUÁREZ S, JUNG S M, AVILA P, GRANGE P, BLANCO J. Influence of NH₃ and NO oxidation on the SCR reaction mechanism on copper/nickel and vanadium oxide catalysts supported on alumina and titania [J]. *Catal Today*, 2002, **75**(1/4): 331-338.
- [32] LI L, SHEN Q, CHENG J, HAO Z. Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters. II: Mechanism study by in situ FTIR spectra [J]. *Catal Today*, 2010, **158**(3/4): 361-369.
- [33] CENTI G, PERATHONER S. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, **132**(2): 179-259.
- [34] PÂRVULESCU V I, GRANGE P, DELMON B. Catalytic removal of NO [J]. *Catal Today*, 1998, **46**(4): 233-316.
- [35] 范红梅, 仲兆平, 金保升, 李锋, 刘涛, 翟俊霞. V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ 催化剂氨法 SCR 脱硝反应动力学研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006, **34**(3): 377-380.
(FAN Hong-mei, ZHONG Zhao-Ping, JIN Bao-sheng, LI Feng, LIU Tao, ZHAI Jun-xia. Kinetics study of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(3): 377-380.)