

V_2O_5/TiO_2-SiO_2 表面酸性对选择性催化还原 NO 及 抗碱金属性能的影响

胡石磊¹ 叶代启* 付名利

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备出不同配比的 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 催化剂, 运用低温氮吸附-脱附、XRD、FTIR 对催化剂进行表征, 对 NH_3 法选择性催化还原氮氧化物(SCR)的行为及抗碱金属性能进行了研究。结果显示复合催化剂比表面积达 $125\sim 413\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表面酸强和酸量不同程度增加, 其中载体中含 50% SiO_2 的催化剂(V5ST)表面酸量最大, 在典型 SCR 反应温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Lewis 酸很稳定, Brönsted 酸稍有减少。V5ST 相比传统催化剂 V_2O_5/TiO_2 表现出更佳 SCR 活性和抗中毒性能, 其原因可能是部分钾优先与催化剂表面酸结合, 从而降低了对钒活性物种的毒害。不同温度下失活程度的对比表明: 低温条件下 SCR 活性主要依赖于 B 酸, 随反应温度升高, 稳定的 L 酸逐渐开始发挥主导作用, 失活程度相应较低。

关键词: 钛硅复合载体; 表面酸; 选择性催化还原; 钾中毒

中图分类号: O613.72; O614.41+1; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1113-06

Effect of Surface Acidity on NO Reduction and Resistance Towards Alkali Poisoning over V_2O_5/TiO_2-SiO_2

HU Shi-Lei¹ YE Dai-Qi* FU Ming-Li

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract: TiO_2-SiO_2 with various compositions prepared by a Sol-gel method. Vanadia loaded on TiO_2-SiO_2 were characterized with N_2 adsorption-desorption, XRD and FTIR. The catalytic behavior in selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 and resistance towards alkali poisoning were also investigated. The results showed that composite catalysts were with high surface area of $125\sim 413\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. A significant increase of surface acid number and strength were also observed. Catalyst with 50% SiO_2 (V5ST) showed the highest amounts of surface acid centers. The Lewis acid sites remained stable and Brönsted ones decreased slightly in typical SCR temperature of $350\text{ }^\circ\text{C}$. V5ST presents superior catalytic performance and resistance towards alkali poisoning in comparison with a traditional catalyst V_2O_5/TiO_2 . The reason might be that part of potassium on the surface of the catalyst preferentially interacted with acidic sites on the support, preventing vanadium species from being poisoned. The comparison of the deactivation degrees of the SCR catalysts at different temperatures indicated that SCR reactivity mainly depended on Brönsted acid at low temperature. As temperature rose up, the steady Lewis acid sites played the dominant role, which resulted in lower degree of deactivation.

Key words: TiO_2-SiO_2 composite support; surface acidity; selective catalytic reduction; potassium poisoning

氨法选择性催化还原氮氧化物, 由于其具有的高效性、高选择性和高经济性, 被广泛应用于固定源

烟气中氮氧化物的脱除。传统的 V_2O_5/TiO_2 系列显示出很高的催化活性^[1-3], 但是在有毒害物质(如碱金

收稿日期: 2008-03-01。收修改稿日期: 2008-04-23。

广东省重大科技项目(No.2KB0661S)资助。

*通讯联系人。E-mail: cedqye@scut.edu.cn

第一作者: 胡石磊, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 工业废气催化净化。

属)存在的场合其活性迅速降低表现出严重的失活现象。Kamata等^[4]认为是通过抑制吸附的 NH_3 对表面钒物种的还原过程导致失活; Bulushev等^[5]则认为碱金属对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{SCR}$ 活性影响主要是通过中毒酸位以降低其对 NH_3 的吸附量和吸附活性,继而降低SCR活性;因此碱金属中毒本质成为探讨的焦点。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合载体相比 TiO_2 具有更大的比表面积和显著增强的酸性^[6],已有研究者将其应用于SCR反应^[7,8]。本工作对系列不同配比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂表面酸作了详细的红外表征,着重研究碱金属导致催化剂中毒的作用。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合载体采用溶胶-凝胶法制备。根据设计载体中 TiO_2 和 SiO_2 的不同含量,将一定量的正硅酸乙酯(汕头光华化学厂A.R.)加入稀硝酸($0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)(广州东红化工A.R.)溶液,控制温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 并剧烈搅拌,预水解1 h;缓慢滴加一定量的钛酸丁酯(天津科密欧试剂C.P.),继续搅拌0.5 h后静置12 h,制备过程中钛酸丁酯:硝酸:水=1:2:50(物质的量的);(以5ST为例,正硅酸乙酯:11.2 mL;钛酸丁酯:17.4 mL; HNO_3 :54 mL)100 $^\circ\text{C}$ 干燥12 h,500 $^\circ\text{C}$ 焙烧4 h;冷却后碾磨、筛分。

根据 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2\text{-SiO}_2=3:100$ (质量比),将 NH_4VO_3 (天津博迪化工A.R.)加入到5%草酸(天津大茂化学试剂A.R.)溶液加热至完全溶解;将复合载体浸渍其中,于恒温水浴锅内搅拌均匀;200 $^\circ\text{C}$ 干燥2 h,500 $^\circ\text{C}$ 焙烧3 h,即得催化剂样品。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 采用相同方法制备,系列3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂,按载体中 SiO_2 含量0%,10%,30%,50%,70%,90%分别记为VT,V1ST,V3ST,V5ST,V7ST,V9ST。

碱金属中毒实验:设计 $K/V=0.5$ (物质的量的比),将催化剂于 KNO_3 (天津永大化学试剂A.R.)溶液浸渍2 h,200 $^\circ\text{C}$ 干燥2 h,450 $^\circ\text{C}$ 焙烧3 h,得所需中毒样品。

1.2 催化剂表征

1.2.1 低温氮吸附-脱附

在ASAP2010比表面积分析仪上进行,采用静态吸附法,以氮气为分析气体并测定饱和压力,在77 K下通过测定不同吸附压力下的吸附体积,利用BET方程计算催化剂样品的比表面积。测试前样品在300 $^\circ\text{C}$ 下脱气处理2 h。

1.2.2 X射线衍射分析(XRD)

采用的仪器是北京普析MSAL XD-3衍射仪在室温下进行表征。仪器以Cu靶, $K\alpha$ 为射线源, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$,管压36 kV,电流20 mA,速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,衍射角度(2θ): $20^\circ\sim 80^\circ$ 。结合线性分析技术,根据X射线衍射峰的半宽高,用Sherrer方程计算样品粒径。

1.2.3 傅立叶变换透射红外分析(FTIR)

德国Bruker公司EQUINOX55型傅立叶变换红外光谱仪上进行测试。扫描时间64 s,波数范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。测试时将催化剂研磨成粉末与KBr混合后压片(1wt%样品),在设定条件下分析。

1.3 SCR活性评价

SCR反应催化剂活性评价在固定床反应装置中进行。实验模拟配气: $\text{NO}\,0.1\%$, $\text{NH}_3\,0.1\%$, $\text{O}_2\,5\%$,Ar为平衡气。各气体通过质量流量计控制混合后进入反应器。催化剂为粒径 $0.2\sim 0.6\text{ mm}$ 颗粒催化剂,以1:5质量比与石英砂混合填充于反应器内。常压下进行反应,温度范围 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 。每个工况需预先稳定1 h后开始测试。NO测试采用武汉天虹TH-990S NO_x 分析仪分析。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 低温氮吸附-脱附表征结果

载体 $\text{ST}(S_{\text{BET}})$ 及催化剂 $\text{VST}(S_{\text{BET}})$ 比表面积结果见表1。添加 SiO_2 后的复合载体比表面积显著增大,随着 SiO_2 含量增加而增大。负载 V_2O_5 后所有催化剂比表面积均出现轻微下降。Wachs等^[9]认为单体钒的理论单层分散密度为 $2.3\sim 2.5\text{ moles of VO}_x/\text{nm}^2$,同样负载量的 V_2O_5 在复合载体催化剂表面则能得到高度分散, V_2O_5 的聚集得到有效抑制。

2.1.2 XRD表征结果

复合载体及催化剂XRD表征结果见图1。系列载体均在500 $^\circ\text{C}$ 焙烧4 h制得。 SiO_2 对 TiO_2 晶相转变有显著影响,纯 TiO_2 衍射图中出现少量的金红石相,而添加了少量的 SiO_2 后合成的复合载体中几乎全部为锐钛矿相。锐钛矿相 TiO_2 是公认的“高活性载体”,能够促使钒高度分散形成独立的单体钒活性中心和多聚态钒物种^[1];此外由于锐钛矿相 TiO_2 是亚稳态的,转变为金红石相则会导致比表面积的降低,不利于气固相反应充分进行。由图发现随着 SiO_2 量增加,锐钛矿相晶粒从22.9 nm减小至

表 1 V_2O_5 负载前后比表面积、 VO_x 表面密度、复合载体结构性质
Table 1 BET surface area, VO_x surface density and structure properties

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Grain size / nm	Sample	$S_{\text{BET}}' / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\text{VO}_x / \text{nm}^2$
TiO_2	42	22.9	VT	31	6.3
1ST	144	14.3	V1ST	125	1.6
3ST	268	9.2	V3ST	242	0.8
5ST	360	8.1	V5ST	329	0.6
7ST	419	7.6	V7ST	373	0.5
9ST	485	7.3	V9ST	413	0.5

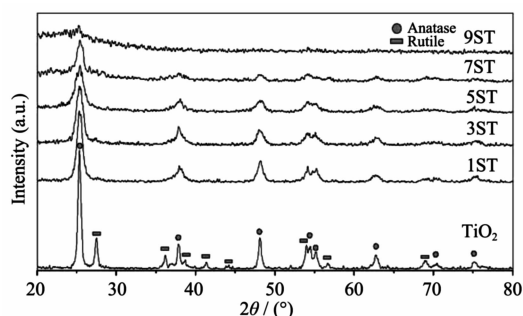


图 1 不同配比的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ with various compositions

7.3 nm。以上结果表明 SiO_2 含量对复合载体晶相和晶粒大小有重要影响,实验中 10% SiO_2 即可有效抑制金红石相形成和晶粒长大。

负载 3% V_2O_5 催化剂衍射图(未标出)除强度略有差别外,形状、衍射峰位置与载体 XRD 图基本相同,在 20.26°处均未出现 V_2O_5 特征峰。

2.1.3 FTIR 表征结果

系列催化剂的红外谱图如图 2 所示,在波数 400~1 200 cm^{-1} 范围内具体研究 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 间相互作用,复合载体催化剂在 800 cm^{-1} 附近的峰归属于 Si-O-Si 对称伸缩振动峰,在 1 080~1 100 cm^{-1} 则为 Si-O-Si 非对称伸缩振动峰。对比 VT 催化剂,V1ST~

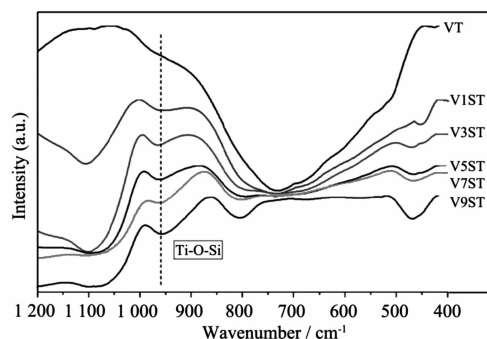


图 2 不同配比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ with different compositions

V9ST 在波数 960 cm^{-1} 附近均出现了明显的 Ti-O-Si 伸缩振动峰,表明本工作制备的复合载体催化剂中 TiO_2 和 SiO_2 通过化学成键结合,而非简单的机械混合^[10]。正是由于 Ti-O-Si 键合结构所引起的电子不平衡性,使得复合载体表面产生大量的酸。

2.1.4 $\text{NH}_3\text{-IR}$

为研究复合催化剂表面酸性,在同等操作条件下进行了 NH_3 吸附的红外分析见图 3(室温),对比 VT 催化剂,添加 10% SiO_2 后的 V1ST 催化剂在波数 1 630 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 附近吸附峰均增强,分别对应 Lewis 酸位上吸附的 NH_3 分子和 Brønsted 酸位上吸附的 NH_4^+ ,由此可知向 TiO_2 中添加 SiO_2 同时提高催化剂的 L 酸和 B 酸。由于 Ti 原子电负性弱于 Si 原子,复合载体中 TiO_4 中的电子向 SiO_4 传递导致 Ti 原子上正电荷增加,因而生成了大量的 L 酸和 B 酸位^[11]。随着复合载体中 $\text{SiO}_2\%$ 含量增加催化剂表面酸量不断增大,实验中 V5ST 具有最大 NH_3 吸附量,继续增加 $\text{SiO}_2\%$ 开始出现吸附量减少趋势。

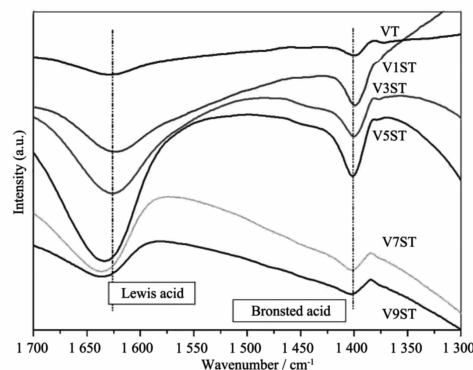
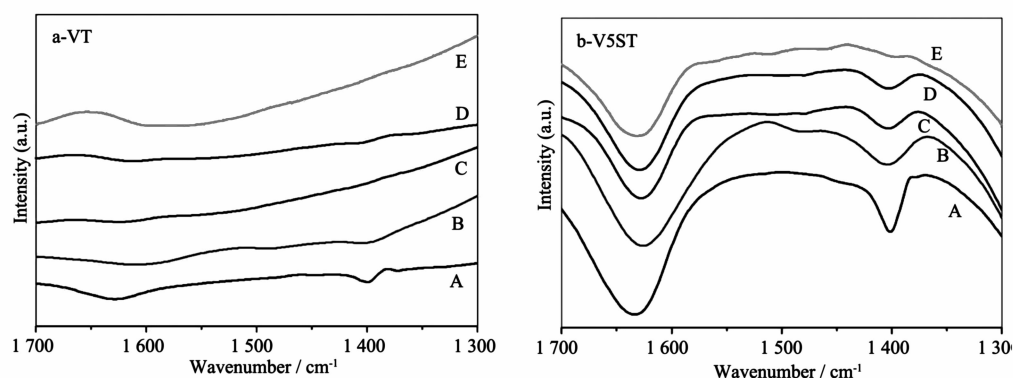


图 3 室温下 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NH_3 吸附 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of ammonia adsorption over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ at room temperature

图 4a,b 分别为 VT 与 V5ST 在不同温度下 L 酸和 B 酸 NH_3 吸附量的变化行为。在室温下,VT 在 L 酸和 B 酸位上均存在 NH_3 的吸附,升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 时开始减弱,继续升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,在相应的波数范围内



(A)room temperature, (B)150 °C, (C)250 °C, (D)350 °C, (E)450 °C

图 4 催化剂 Brønsted 酸和 Lewis 酸随温度演变 FTIR 谱图

Fig.4 Evolution of Brønsted acid and Lewis acid over catalyst as a function of temperature

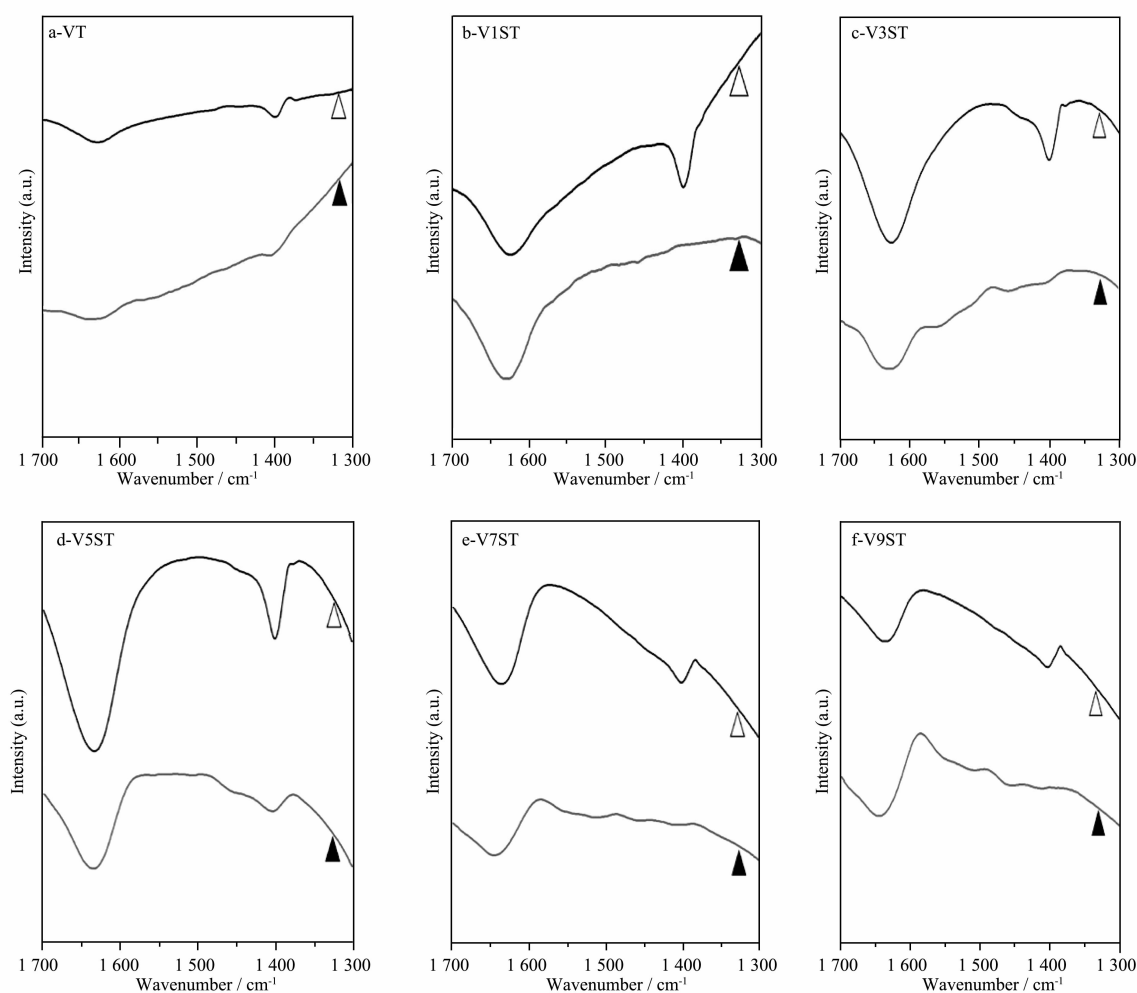


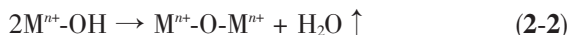
图 5 钾中毒前后催化剂表面 Brønsted 酸和 Lewis 酸变化 FTIR 谱图 (中毒前△,中毒后▲)

Fig.5 Evolution of Brønsted acid and Lewis acid over catalysts before and after potassium-doping (fresh△, poisoned▲)

几乎已检测不到 NH_3 的吸附,此时催化剂表面 NH_3 已全部脱附,说明 VT 表面酸强较弱。而对 V5ST 研究发现,随着温度升高在波数 1400 cm^{-1} 附近 B 酸

位 NH_3 的吸附量有所减少,继续升温至 450 °C 才消失。L 酸位则相对要稳定即使温度高达 350 °C 。相关文献^[12]研究认为 B 酸位吸附 NH_3 随温度升高的脱附

过程伴随着 H_2O 的脱除行为, 随着吸附位上 NH_3 的脱附-OH 发生键合, 可表示为以下过程: ($\square$ 表示空位)



复合催化剂的强酸性提供了更为稳定的 NH_3 吸附位; 对 L 酸位 NH_3 脱附行为研究 Bai 等^[13]认为 L 酸位 NH_3 吸附脱附速率常数受温度影响很小, 而可能跟载体的热稳定性有关。

碱金属 K_2O 中毒后的催化剂的 NH_3 吸附红外分析见图 5。对比中毒前后谱图(a-f)发现, 催化剂 NH_3 吸附量显著降低, 尤其 B 酸位吸附的 NH_4^+ , 仅 V5ST 尚有少量吸附, 其余催化剂表面几乎没发现, 而 L 酸则表现得相对稳定。与活性测试结果相关联, 可以认为其中毒机制主要是减少 B 酸量并钝化 B 酸位致使催化剂表面对 NH_3 的吸附能力减弱, 进而降低 SCR 活性。

2.2 活性评价结果

NH_3 法 SCR 脱除 NO 的过程中, 当 O_2 含量 > 2%, $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NO}} \geq 1$ 时, 反应满足 Eley-Rideal 机理, NH_3 和 O_2 对反应速率的影响可以忽略, 两者的反应级数均为零级。此时反应速率仅与 NO 有关, 成一级反应^[1]。SCR 一级反应单位体积催化剂的反应速率 $k(\text{s}^{-1})$ 表示如下:

$$k = - \frac{F_0}{c_{\text{NO}_0} V_{\text{cat}}} \ln(1-X)$$

F_0 : 反应气体流量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$; c_{NO_0} : NO 初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; V_{cat} : 催化床层体积, cm^3 ; X : NO 转化率, %。

由图 6 系列 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂中, 在温度区间 250~500 $^{\circ}\text{C}$ 内 V5ST 具有最佳的催化活性。添加少量 SiO_2 的 V1ST, 以及含大量 SiO_2 的 V7ST, V9ST 等的 k 值相对 VT 均出现下降的现象, 欲达到相似的脱除率则需提高钒含量。但负载等量 V_2O_5 条件下, V5ST 比 VT 具更优的 NO 催化转化性能。这可能是由于复合载体表面酸在反应中发挥作用的结果(图 3)。丰富的表面酸可在短时间内大量吸附并活化反应气氛中的 NH_3 , 从而提高 NO 的脱除效率^[14,15]。基于 Eley-Rideal 机理的钒钛系催化剂的研究^[16]认为, Brønsted 酸和 V=O 均为关键的反应活性位, 就载体性质方面可以认为 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上 V5ST 显著的催化活性跟其表面酸性有关, 尤其是 Brønsted 酸位。结合图 4 对比结果: 250 $^{\circ}\text{C}$ VT 酸位几乎完全消失, 继续升温催化剂表面则难以提供足够的活性位, 致使

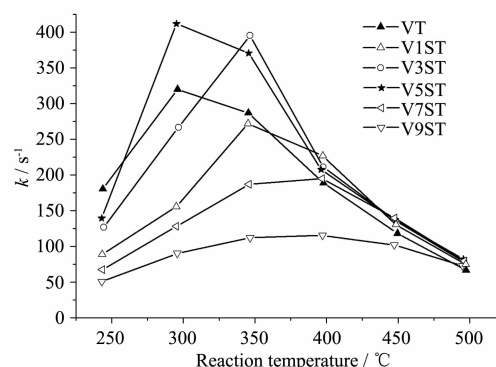
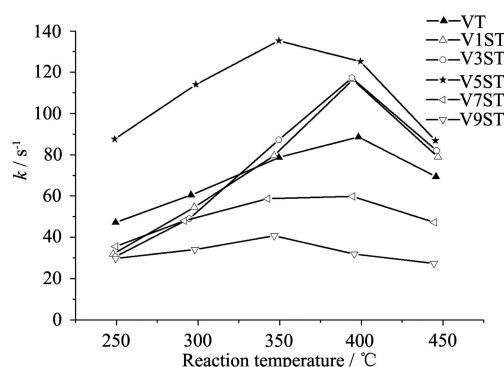


图 6 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 上 SCR 一级反应速率常数

Fig.6 First-order rate constant for NO SCR over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



(Reaction conditions: NO 0.1%, NH_3 0.1%, O_2 5%, balanced by Ar, Gas Hourly Space Velocity(GHSV)=6500 h^{-1})

图 7 钾中毒后 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 上 SCR 一级反应速率常数

Fig.7 First-order rate constant for NO SCR over K-doped $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

其反应速率出现下降; 而 V5ST 相对要稳定得多, 即使温度达 350 $^{\circ}\text{C}$ Brønsted 酸量也仅稍有减少, 高温条件下 NO 转化率很大程度上依赖于 B 酸的稳定性。

在实验中以 $n_{\text{K}}/n_{\text{V}}=0.5$ 进行催化剂的中毒研究, 其活性测试结果如图 7。对比图 6 所有催化剂 SCR 活性均出现不同程度的降低, 其中 V5ST 具最强抗中毒性能; 系列催化剂最佳反应温度存在向高温移动的趋势, 该结果与 Johannes 等^[17]的研究结果有所不同。他们在 $\text{K}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 的研究中认为 K_2O 的添加降低了 SCR 活性, 对 NH_3 的氧化性能却未有影响或甚至有促进作用, 导致最佳反应温度点向低温移动。而在本工作的催化体系中可能的原因是在低温条件下 SCR 活性主要依赖于 B 酸, K_2O 与 B 酸的结合抑制了 NH_3 的吸附和活化导致活性大幅降

低;随着反应温度升高稳定的 L 酸位逐渐开始发挥主导作用,其失活程度相应较低,继续升温则 NH_3 氧化程度加重导致 NO 脱除速率降低。

3 结 论

实验对催化剂表面酸性与 SCR 活性及抗碱金属毒害能力进行了相关探讨,采用溶胶-凝胶法制备的复合载体具有高比表面积,催化剂活性组分高度分散;系列催化剂具有不同的表面酸,其中 V5ST 催化剂表面酸量最大,在典型 SCR 反应温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Lewis 酸仍然很稳定,Brönsted 酸仅稍有减少; K_2O 中毒后 VT 和 V5ST 的 Brönsted 酸几乎完全消失,可知钾易与 B 酸结合从而降低对 NH_3 的吸附量和吸附活性;V5ST 相比传统催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 表现出更佳的 SCR 活性和抗碱金属中毒性能,分析原因应该是部分钾优先与催化剂表面酸结合,从而降低对钒活性物种的毒害;不同温度下失活程度的对比结果表明,低温条件下 SCR 活性主要依赖于 B 酸, K_2O 与 B 酸的结合抑制了 NH_3 的吸附和活化导致活性大幅降低,随着反应温度升高稳定的 L 酸逐渐开始发挥主导作用,其失活程度相应较低。

参考文献:

- [1] Busca G, Lietti L, Ramisa G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**,**18**:1~36
- [2] TIAN Liu-Qin(田柳青), YE Dai-Qi(叶代启). *Environ. Sci. (Huanjing Kexue)*, **2004**,**25**(1):7~13
- [3] Choo S T, Yim S D, Nam I S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**44**:237~252
- [4] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U I, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1999**,**139**:189~198
- [5] Bulushev D, Rainone F, Kiwi M L. *Langmuir*, **2001**,**17**:5276~5282
- [6] Li Z J, Hou B, Xu Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:1395~1405
- [7] Pârvulescu V I, Boghosian S, Pârvulescu V, et al. *J. Catal.*, **2003**,**217**:172~185
- [8] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**60**:173~179
- [9] Wachs I E, Weckhuysen B M. *Appl. Catal. A*, **1997**,**157**:67~90
- [10] Gao X, Wachs I E. *Catal. Today*, **1999**,**51**:233~254
- [11] Jung S M, Dupont O, Grange P, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **208**:393~401
- [12] Reiche M A, Ortelli E, Baiker A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**,**23**:187~203
- [13] Bai H, Lee S H, Lin C H. *J. Environ. Eng. ASCE*, **2001**,**127** (8):735~741
- [14] LIU Qing-Ya(刘清雅), LIU Zhen-Yu(刘振宇), LI Cheng-Yue(李成岳), et al. *Chinese J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2006**, **27**(7):636~646
- [15] Ye D Q, Tian L Q, Liang H. *J. Environ. Sci.*, **2002**,**14**(4):530~535
- [16] Topsoe N Y, Dumesic J A. *J. Catal.*, **1995**,**151**:226~240
- [17] Due-Hansen J, Kustov A L, Rasmussen S B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**26**:161~176