

W 掺入对 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化 脱硝性能的优化

付伟良, 沈岳松, 祝社民, 沈树宝

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ATS)为载体、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}$ (TZC)为催化活性组分, 采用挤出成型法制备系列整体式 TZC/ATS 及 W 掺入催化剂样品。研究了 W 掺入对催化剂 TZC/ATS 的氨气选择性催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$)脱除 NO 活性及抗 K_2O 、CaO 等毒性的影响, 比较了 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.08}\text{O}_{2.64}/\text{ATS}$ (TZCW_{0.4}/ATS)催化剂与 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗 K_2O 、CaO 等中毒性能, 并采用 $\text{N}_2\text{-BET}$ 、XRD、SEM 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 等技术手段分别表征了催化剂的比表面积、固相结构、微观形貌及表面酸性。结果表明, 当活性组分中 Ti/Zr/Ce/W 元素摩尔比为 4:1:1:0.4 时, TZCW_{0.4}/ATS 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 的效率最高、稳定性最好。W 掺入显著增强了催化剂的抗 K_2O 及 CaO 毒性能力, 且 TZCW_{0.4}/ATS 催化剂抗 K_2O 及 CaO 的中毒能力明显强于 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂。分析表明, W 掺入提高了 TZCW_{0.4}/ATS 催化剂的比表面积, 增加了催化剂的表面酸量, 从而优化了催化剂的脱硝性能。

关 键 词: $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂; W 掺入; 水泥烟气脱硝; 抗 K_2O 中毒; 抗 CaO 中毒

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Promotional Effect of Tungsten Incorporation on Catalytic Performance of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3

FU Wei-Liang, SHEN Yue-Song, ZHU She-Min, SHEN Shu-Bao

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Series TZC/ATS catalysts and the tungsten-added samples, with $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}$ (TZC for short) as active component and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ATS for short) as catalyst carrier, were prepared by extrusion method. Effects of tungsten incorporation on catalytic performance and tolerance towards K_2O and CaO poisoning of TZC/ATS for de NO_x by NH_3 selective catalytic reduction ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) were mainly studied, and anti K_2O and CaO poisoning abilities between the TZCW_{0.4}/ATS and the $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ were comparatively analyzed. Moreover, the specific surface, solid-phase structure, morphology and surface acidity of the catalysts were characterized by techniques of $\text{N}_2\text{-BET}$, XRD, SEM and $\text{NH}_3\text{-TPD}$, respectively. Results showed that the TZCW_{0.4}/ATS catalyst exhibited the highest catalytic activity and the best stability for de NO_x by $\text{NH}_3\text{-SCR}$ when the Ti/Zr/Ce/W molar ratio of the active component was 4:1:1:0.4. Furthermore, tungsten incorporation greatly enhanced the anti K_2O and CaO poisoning abilities of the TZCW_{0.4}/ATS catalyst, and these anti-poisoning abilities of the TZCW_{0.4}/ATS were much

收稿日期: 2014-04-13; 收到修改稿日期: 2014-06-08

基金项目: 江苏省环保科研课题(2012016); 国家自然科学基金(21106071, 51272105); 国家科技支撑计划(2012BAE01B03); 教育部博士点基金(20113221120004); 江苏省社会发展科技支撑计划(BE2013718)

Research Subject of Environmental Protection Department of Jiangsu Province of China (2012016); National Natural Science Foundation of China (21106071, 51272105); National Key Technology R&D Program of China (2012BAE01B03); New Teachers' Fund for Doctor Stations Sponsored by the Ministry of Education of China (20113221120004); Jiangsu Provincial Science and Technology Supporting Program (BE2013718)

作者简介: 付伟良(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: gnailiewuf@163.com

通讯作者: 沈岳松, 副研究员. E-mail: sys-njut@163.com; 祝社民, 教授. E-mail: zsm313@njtech.edu.cn

stronger than those of the $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$. The promotional effect on catalytic deNO_x performance was caused by increased specific surface area and enhanced surface acidity of the $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ catalyst after tungsten incorporation.

Key words: $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst; tungsten incorporation; cement flue gas deNO_x ; anti K_2O poisoning; anti CaO poisoning

氮氧化物(NO_x)是造成雾霾、酸雨、光化学烟雾及温室效应的罪魁祸首之一^[1]。我国是世界第一大 NO_x 排放国, NO_x 治理(烟气脱硝)成为国家“十二五”大气污染强治的重点^[2]。2013 年全国 NO_x 排放总量达到 2240 万吨, 水泥厂作为第二大 NO_x 排放固定源, 其烟气脱硝成为 NO_x 减排的重中之重。在众多烟气脱硝技术中, 选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)脱硝技术成熟、效率高、稳定性好, 成为当前国内外治理 NO_x 的主流技术, SCR 技术核心为脱硝催化剂。目前, 商业脱硝催化剂主要是国外知识产权的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 体系^[3-4]。但 V_2O_5 是剧毒物质, 接触时会严重损害人体^[5], 并且钒钛催化剂在生产、使用和废弃中都会产生二次污染, 难以处理。所以, 研发具有自主知识产权的环境友好型脱硝催化剂需求紧迫。

在水泥窑炉 SCR 烟气脱硝系统中, 脱硝催化剂装置安装在预热器后, 预热器的出口烟气温度一般在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ ^[6]。预热器出口的水泥窑炉烟气粉尘含量高, 富含碱金属和碱土金属, 这些粉尘进入 SCR 脱硝系统后, 会高速冲击催化剂, 且粉尘容易吸附在催化剂表面, 造成催化剂碱金属和碱土金属中毒, 导致催化剂失活。至今, SCR 脱硝技术在我国水泥工业中还没有应用先例^[7]。因而发展适用于水泥窑炉烟气脱硝用的环境友好型耐磨脱硝催化剂具有重要意义。

近年来, 国内外大量研究工作主要集中于贵金属、金属氧化物及离子交换型分子筛三大类催化剂。其中, 金属氧化物催化剂被视为最具发展前景的脱硝催化剂。本课题组前期从 SCR 脱硝基本活性要素出发, 发明了以稀土 CeO_x 为主要活性组分的环境友好型催化剂新体系^[8-12], 得到了同领域学者的广泛关注。铈基复合氧化物脱硝催化剂, 如 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ^[13]、 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[14]、 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ^[15]、 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ^[16]、 Ce-W ^[17]、 $\text{Mn-Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2$ ^[18]、 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ^[19]和 Ce-Zr-Ti ^[20]等, 在宽泛的活性温度窗口内均展现出高效的脱硝活性、 N_2 选择性和抗中毒性能。然而, 针对水泥窑炉烟气中粉尘含量高, 富含碱金属和碱土金属等工况条件, 尚未见相关脱硝催化剂的研究报道。本研究采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ATS)混合氧化物为催化剂载体, 以 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2.4}$ (TZC)复合

氧化物为催化活性组分^[20], 以 W 为助催化剂, 重点研究 W 掺入催化剂 TZC/ATS 对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 活性及抗 K_2O 、抗 CaO 等中毒性能的影响。

1 实验方法

1.1 新鲜催化剂样品的制备

依照载体中 Al/Si/Ti 元素摩尔比为 1:1:1, 分别称取定量拟薄水铝石粉(CP, 山东铝业公司鲁中实业贸易公司化学品氧化铝厂)、钛白粉(CP, 无锡拓博达钛白制品有限公司)和硅藻土(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 取上述 5wt%的拟薄水铝石粉, 添加去离子水和适量硝酸, 配制酸性铝溶胶; 将硅藻土、钛白粉及余下的拟薄水铝石粉干混均匀, 再加入到配制好的铝溶胶中, 经充分搅拌、捏合, 得到预处理好的载体前驱体。

依照活性组分中 Ti/Ce/Zr/W 元素摩尔比为 4:1:1:y (其中 $y = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$), 分别称取适量钛酸四丁酯(CP, 上海凌风化学试剂有限公司)、硝酸铈(AR, 上海试四赫维化工有限公司)、氧氯化锆(AR, 国药集团化学试剂有限公司)、偏钨酸铵(AR, 国药集团化学试剂有限公司)、乙酸(AR, 上海申博化工有限公司)、无水乙醇(AR, 无锡市亚盛化工有限公司), 配制浅黄色透明溶胶, 得到活性物质前驱体。

以载体氧化物的质量为基准, 活性组分氧化物占载体质量分数的 12%, 把载体前驱体、活性物质前驱体和有机成型剂倒入搅拌机中混合, 经混料、练泥、陈腐、挤出、干燥后, 在空气气氛下 550°C 焙烧 2 h 后即制得整体式催化剂样品, 将催化剂标记为 TZCW_y/ATS 。

1.2 中毒催化剂样品的制备

配制不同浓度的 KNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 将制备好的新鲜催化剂 TZC/ATS 和 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 样品分别浸入配制好的 KNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 经 550°C 焙烧 2 h 后, 重复浸渍、焙烧过程, 得到相应的 K_2O 和 CaO 负载量后, 即完成中毒催化剂样品的制备, 催化剂样品如表 1 所述。

表 1 K_2O 、 CaO 中毒催化剂样品Table 1 Catalysts loaded with different amounts of CaO

	Content/ wt%	TZC/ATS	TZCW _{0.4} /ATS
CaO	0.17	TZC/ATS- $Ca_{0.17}$	TZCW _{0.4} /ATS- $Ca_{0.17}$
	0.51	TZC/ATS- $Ca_{0.51}$	TZCW _{0.4} /ATS- $Ca_{0.51}$
	0.85	TZC/ATS- $Ca_{0.85}$	TZCW _{0.4} /ATS- $Ca_{0.85}$
	1.70	TZC/ATS- $Ca_{1.70}$	TZCW _{0.4} /ATS- $Ca_{1.70}$
K_2O	0.23	TZC/ATS- $K_{0.23}$	TZCW _{0.4} /ATS- $K_{0.23}$
	0.70	TZC/ATS- $K_{0.70}$	TZCW _{0.4} /ATS- $K_{0.70}$
	1.16	TZC/ATS- $K_{1.16}$	TZCW _{0.4} /ATS- $K_{1.16}$
	1.76	TZC/ATS- $K_{1.76}$	TZCW _{0.4} /ATS- $K_{1.76}$
	2.14	TZC/ATS- $K_{2.14}$	TZCW _{0.4} /ATS- $K_{2.14}$

1.3 催化剂的表征

采用日本理学公司 Rigaku D max/ RB 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶型进行分析, 扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$, Cu K α 靶(入射光波长为 0.154 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 扫描步长 0.02° 。将样品在 JFC-1600 型离子溅射仪上镀金后, 采用日本电子公司(JEOL)生产的 JSM-5900 型环境扫描电子显微镜(ESEM)观察催化剂样品的表面形貌。样品的氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)在 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET-3000 仪器上进行, 催化剂装填量为 100 mg, 用 30 mL/min 氩气在 450°C 下吹扫 1 h, 得到表面洁净的样品, 然后降至 100°C 后吸附 NH_3 至饱和, 切换成氩气, 在以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 600°C , 同时记录 NH_3 脱附曲线。

催化剂比表面积、孔容孔径采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020M V3.00H 型比表面积及微孔分析仪测定, 样品测试前经 350°C 真空处理 3 h, 以 N_2 为吸附质, 在 -196°C 进行测试。

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床反应器石英管内进行。石英管内径为 8 mm, 反应温度由程序控温炉控制, 模拟气体的组成为: NO (600 $\mu\text{L}/\text{L}$)、 NH_3 (600 $\mu\text{L}/\text{L}$)、 O_2 (6%), N_2 为载气, 空速为 5000 h^{-1} , 气流总量为 833 mL/min, 催化剂用量 6 g, 体积 10 mL。气体流量由专属质量流量计控制, 采用 ECOM-J2KN 烟气分析仪测试反应进出口 NO 的浓度值, 每个温度测试点均稳定反应 30 min 才开始读取 NO 的浓度值。对相同系列催化剂的 N_2 选择性具体测试分析方法见本课题组前期发表的文献[20]。催化剂的脱硝活性由反应前后 NO 的转化率($\eta\%$)表示, 具体计算公式如下:

$$\eta\% (NO) = ([NO]_{in} - [NO]_{out}) / [NO]_{in} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 W 掺入对 TZC/ATS 脱除 NO 活性的影响

图 1 为 W 掺入量不同的 TZCW_y/ATS 系列催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 的活性变化曲线。从图 1 可以看出, 在测试温度范围内, 催化剂的脱硝活性随反应温度总体呈抛物线变化趋势: 在 $250\sim 310^\circ\text{C}$ 内, 催化剂脱硝活性随反应温度升高呈上升趋势; 在 $310\sim 400^\circ\text{C}$ 内, 催化剂脱硝活性达到最大值并维持平稳; 当温度高于 400°C 时, 催化剂脱硝活性逐渐降低。在催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 化学反应未达到平衡之前, 随着反应温度的升高, 催化剂的表面活化能提高, 反应气体的热运动加剧, 吸附态的 NO 和 NH_3 的阶段氧化加快, 催化剂的脱硝活性逐渐增大。当 NH_3 -SCR 脱除 NO 化学反应达到平衡时, 催化剂脱硝活性达到极大值, 并在一定活性温度窗口内保持平稳。随着反应温度的进一步提升(400°C 以上), NH_3 的氧化分解占主导, 导致催化剂脱硝活性明显下降。图 1(a)是未掺 W 的 TZC/ATS 催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 的活性变化曲线, 340°C 时, 催化脱硝活性达到最高值 98%, 脱硝率 $>90\%$ 的活性温度窗口为 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 。

W 掺入后, TZCW_y/ATS 系列催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 的活性发生改变。图 1(b)为 Ti/Zr/Ce/W 元素摩尔比为 4:1:1:0.2 时, 在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 温度区间内, 催化剂 TZCW_{0.2}/ATS 与 TZC/ATS 的脱硝活性相当, 但在 $400\sim 460^\circ\text{C}$ 温度区间内, 催化剂 TZCW_{0.2}/ATS 的脱硝活性有了明显的提高, 可能原因是 W 组分的高温催化活性贡献所致, 亦或是 W 提高了 TZCW_{0.2}/ATS 催化剂的表面酸性, 因为表面酸性是决定催化剂高温活性的关键因素^[21]。当 Ti/Zr/Ce/W 元素摩尔比为 4:1:1:(0.3~0.4)时, 催化剂的脱硝活性随 W 掺入量的增加而升高, 且催化剂 TZCW_{0.4}/ATS

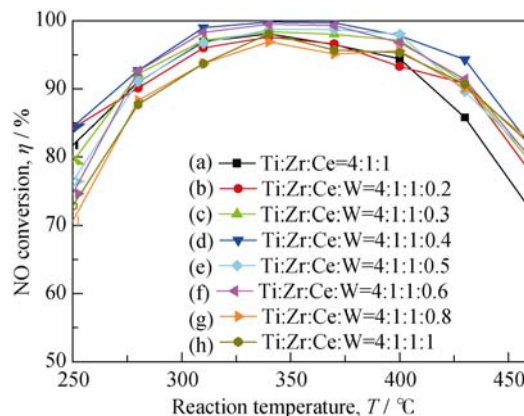


图 1 反应温度对催化活性的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on catalytic activity

在实验测试温度范围内脱硝活性最高、稳定性最好, 脱硝率 >90% 的活性温度窗口为 280~430℃。与 TZC/ATS 催化剂脱硝活性相比, 少量 W 的掺入不仅提高了催化剂的脱硝活性, 也拓宽了催化活性窗口, 这可能是由于 W 的掺入提高了催化剂的有效比表面积、改进了催化剂的氧化还原性能、增强了催化剂的表面酸性所致。Chen 等^[16]发现少量 WO_3 掺入增大了 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面积, 催化剂中产生更多的 Ce^{3+} , 改进了催化剂的氧化还原性能。Li 等^[22]发现少量 WO_3 掺入增加了铈锆固溶体催化剂的表面酸量。当 Ti/Zr/Ce/W 元素摩尔比为 4:1:1:(0.5~1) 时, 催化剂脱硝活性随着 W 含量的增加而逐渐降低。W 掺入过量时, 可能是 WO_3 组分富集结晶降低了催化剂的有效比表面积, 从而造成催化剂脱硝活性的下降。本课题组前期工作已经证实相同系列催化剂的 N_2 选择性接近 100%^[20]。

2.2 W 掺入对 TZC/ATS 抗 CaO 中毒性能的影响

图 2(a)和(b)为相同系列 CaO 的负载量分别对 TZC/ATS 及 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 活性的影响。比较图 2(a)和(b)中的催化活性变化曲线可以看出, 两种催化剂的脱硝活性均随 CaO 负载量的增加而降低。但是, 当两种催化剂负载相同质量的 CaO 时, $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂脱硝活性下降的幅度明显小于 TZC/ATS 催化剂, 说明 W 掺入明显增强了 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂抗 CaO 中毒的能力。

为了进一步评价 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂的抗 CaO 中毒能力, 将其与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗 CaO 中毒能力做了对比研究。图 2(c)是李锋等^[23]研究得出的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗 CaO 中毒情况。当 $\text{Ca}/\text{V}=2$ 时, 即 CaO 负载量约为 1.2wt%, 350℃ 时, 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 的效率下降至 40% 左右。而对于相同的反应温度 350℃ 时, 负载 1.7wt%CaO 的 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 的活性仍 >80%, 表明 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂抗 CaO 中毒的能力明显强于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。

2.3 W 掺入对 TZC/ATS 抗 K_2O 中毒性能的影响

图 3(a)和(b)为相同系列 K_2O 的负载量分别对 TZC/ATS 及 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 活性的影响。比较图 3(a)和(b)中的催化活性变化曲线可以看出, 两种催化剂的脱硝活性均随 K_2O 负载量的增加而降低。但是, 当两种催化剂负载相同质量的 K_2O 时, $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂脱硝活性下降的幅度明显小于 TZC/ATS 催化剂, 说明 W 掺入

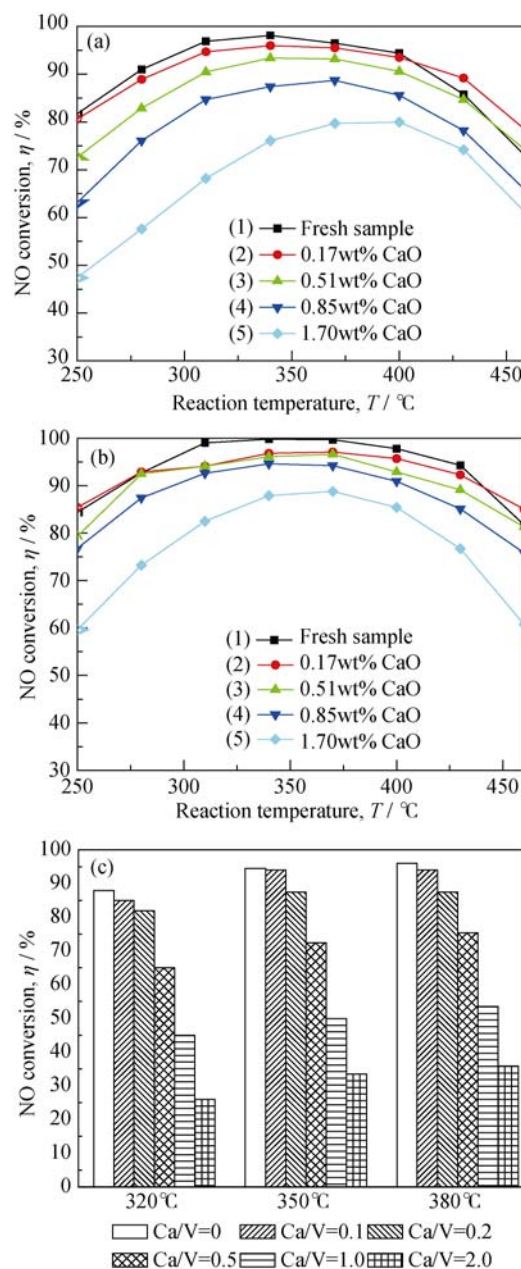


图 2 CaO 对催化脱硝活性的影响

Fig. 2 Effect of CaO on catalytic deNO_x activity
(a) TZC/ATS; (b) $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$; (c) 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ^[23]

明显增强了 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂抗 K_2O 中毒能力。为了进一步评价 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂的抗 K_2O 中毒能力, 将其与 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗 K_2O 中毒能力做了对比研究。图 3(c)是 Kamata 等^[24]研究得出的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗 K_2O 中毒情况, 当 K_2O 负载量约为 1wt%, 催化剂在整个测试温度范围内几乎没有活性。而对于 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂负载 1.16 wt% K_2O , 在 380℃ 时 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO 的活性仍保持在 80%, 表明 $\text{TZCW}_{0.4}/\text{ATS}$ 催化剂抗 K_2O 中毒的能力明显强于 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂。

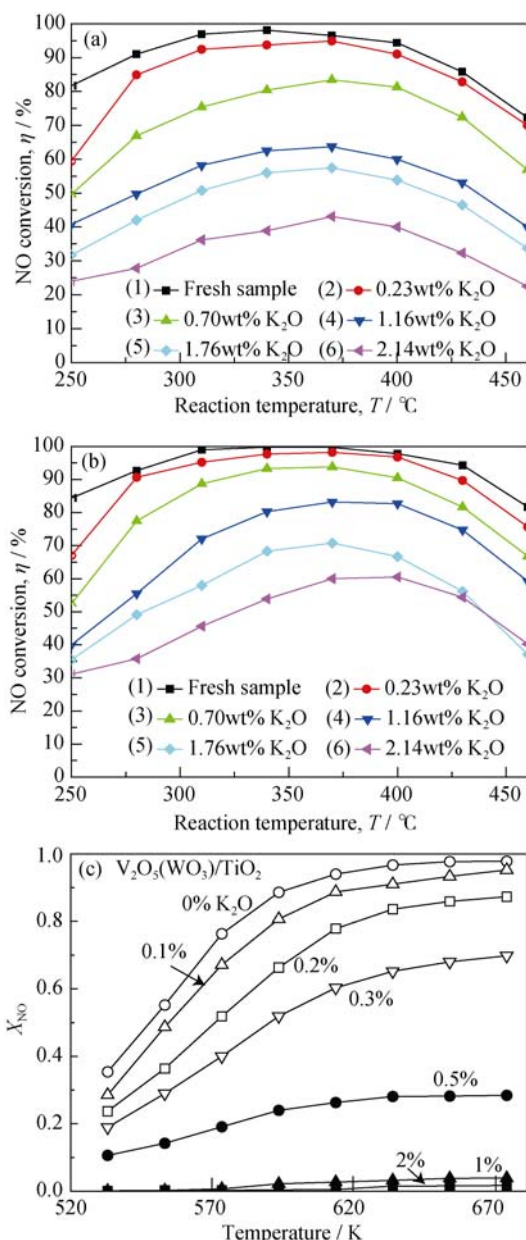
图 3 K_2O 对催化脱硝活性的影响

Fig. 3 Effect of K_2O on catalytic deNO_x activity (X_{NO} : NO conversion)

(a) TZC/ATS; (b) TZCW_{0.4}/ATS; (c) $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ [24]

2.4 催化剂织构参数分析

表 2 中分别为 TZC/ATS、TZCW_{0.4}/ATS、TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76} 和 TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.70} 的 BET 比表面积、孔容及平均孔径。

表 2 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Textual characteristics of catalyst samples

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	d_{pore}/nm
TZC/ATS	84.29	0.185	8.771
TZCW _{0.4} /ATS	91.11	0.181	7.962
TZCW _{0.4} /ATS-K _{1.76}	89.16	0.185	8.297
TZCW _{0.4} /ATS-Ca _{1.70}	85.60	0.176	8.231

由表 2 可以看出, TZCW_{0.4}/ATS 催化剂比表面积高于 TZC/ATS 催化剂的比表面积, 表明少量 W 掺入提高了催化剂的比表面积。W 掺入缩小了 TZCW_{0.4}/ATS 催化剂的平均孔径, 造成催化剂的孔容下降。TZCW_{0.4}/ATS 催化剂负载 K_2O 或 CaO 后, TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76} 及 TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} 催化剂的比表面积均有下降。表明 K_2O 或 CaO 负载均会造成催化剂比表面积降低。TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76} 催化剂的平均孔径增大, 致使催化剂孔容增大; TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} 催化剂的平均孔径增大, 而催化剂孔容减小, 主要是 CaO 易富集堵孔所致。

2.5 表面形貌分析

图 4(a)、(b)为 TZCW_{0.4}/ATS 催化剂不同放大倍数下的表面 SEM 照片。可以看出, 催化剂微观结构疏松多孔, 呈现类似珊瑚状结构, 大颗粒是由粒径约为 20~35 nm 左右的细小颗粒凝集而成, 为反应气体吸附提供了大量的接触面, 贡献了较大的比表面积。

2.6 固相结构分析

图 5 分别显示的是 TZC/ATS、TZCW_{0.4}/ATS、TZCW₁ATS、TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76} 及 TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} 五种催化剂粉末的 XRD 图谱。对照 PDF 卡片分析可知, $2\theta = 25.27^\circ$ 、 47.98° 及 37.70° 分别对应锐钛矿型 TiO_2 (PDF 71-1167) 的 (101)、(200) 和 (004) 晶面; $2\theta = 21.87^\circ$ 、 35.97° 及 31.21° 分别对应低温方石英 SiO_2 (PDF 76-0938) 的 (101)、(200) 和 (102) 晶面; $2\theta = 66.76^\circ$ 、 45.79° 及 37.60° 分别对应 $\gamma-Al_2O_3$ (PDF 01-1303) 的 (440)、(400) 和 (311) 晶面。在催化剂粉末晶相衍射峰中, 没有明显的 Zr、Ce、W、K、Ca 等组分晶相出现。因上述组分含量少, 可能其晶相衍射峰非常弱, 其细小纳米晶粒很好地分散在载体中难以被检测出来。低含量元素组成亦可能是以无定型相的形式存在。另外, 由离子尺寸影响因素可知, W^{6+} 离子半径 (0.062 nm) 与 Ti^{4+} 离子半径 (0.068 nm) 及 Zr^{4+} 离子半径 (0.080 nm) 分别符合 $|(r_1 - r_2)/r_1| \leq 15\%$ 、 $15\% \leq |(r_1 - r_2)/r_1| < 30\%$ [25], 则 W^{6+} 分别与 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 具备形成连续和有限固溶体的条件, 所以部分活性组分也可能是以固溶体的形式存在。

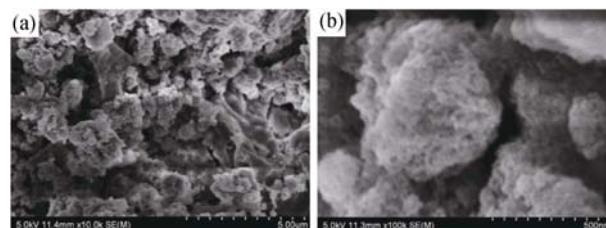


图 4 催化剂样品的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of TZCW_{0.4}/ATS

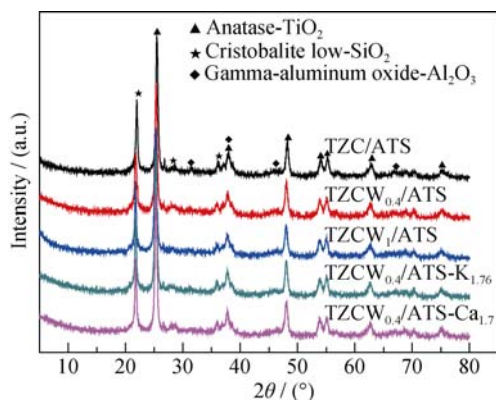


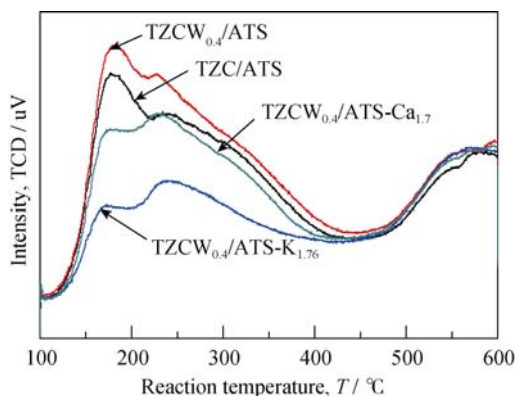
图 5 催化剂粉末 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of catalyst powders

Chen 等^[16]用 WO_3 掺入 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 时发现, 当 WO_3 含量 $\leq 10\%$ 时, XRD 图谱中亦没有出现明显的 WO_3 晶相。Si 等^[26]研究发现 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 固溶体材料中部分未固溶的钨组分在载体表面形成高分散的 WO_3 , 不但提高了 L 酸和 B 酸浓度, 促进了 NH_3 和 NO 在催化剂表面的吸附, 而且可以抑制 NH_3 在高温时氧化, 从而提高了高温催化活性。

2.7 催化剂表面酸性分析

图 6 显示的是 TZC/ATS、TZCW_{0.4}/ATS、TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76} 及 TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} 四种催化剂样品的 NH_3 -TPD 图谱。可以看出, 4 种催化剂的 NH_3 -TPD 图谱均在 177℃ 及 240℃ 两处出现 NH_3 脱附峰, 表明 4 种催化剂均有相同强度的弱、强 2 种酸性位。然而, 4 种催化剂样品的 NH_3 脱附峰的面积各不相同, 脱附峰总面积大小顺序为 TZCW_{0.4}/ATS > TZC/ATS > TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} > TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76}, 表明 4 种催化剂表面总酸量大小顺序相应为 TZCW_{0.4}/ATS > TZC/ATS > TZCW_{0.4}/ATS-Ca_{1.7} > TZCW_{0.4}/ATS-K_{1.76}。另外, 4 种催化剂的 NH_3 -TPD 图谱均在 590℃ 出现 NH_3 脱附峰, 且脱附峰面积均相同, 该 NH_3 脱附峰可能是由于钛白粉原料中存在的 SO_4^{2-} 在低温时吸

图 6 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of catalyst samples

附氨后, 在高温处硫酸盐的分解而导致^[27-29]。与 TZC/ATS 催化剂的表面酸量相比, TZCW_{0.4}/ATS 催化剂的弱、强酸性位的酸量均有提高。催化剂表面酸性是决定催化剂活性的关键因素之一。显然, 本催化剂样品表面酸量增加提高了催化剂的脱硝活性。负载碱性 K_2O 和 CaO 后, 催化剂酸量大幅度下降, 催化剂脱硝活性亦大幅度降低。由于碱性强度 $\text{K}_2\text{O} > \text{CaO}$, 则 K_2O 造成脱硝活性下降幅度大于 CaO 。

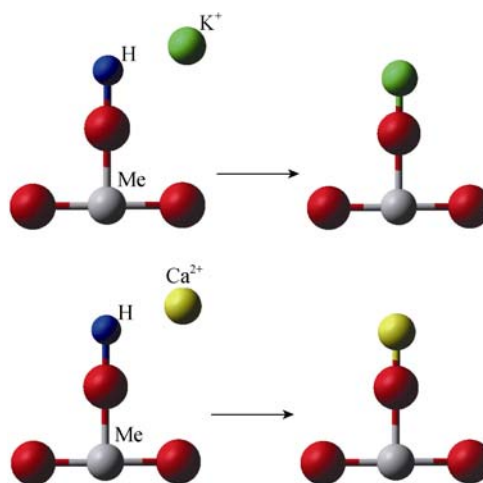
2.8 抗中毒机理

粉尘中 K_2O 、 CaO 造成催化剂中毒的原因主要分为两种: 一种是物理中毒, 催化剂的孔道堵塞, 活性中心被覆盖, 使气体与催化剂接触的有效活性比表面减小, 从而造成催化剂脱硝活性降低。另一种是化学中毒, 碱金属和碱土金属与催化剂表面接触时, 直接与活性位发生化学反应而使催化剂钝化, K_2O 及 CaO 化学中毒机理分别如图 7 所示:

强碱性 K_2O 造成脱硝催化剂化学中毒更为严重, K_2O 化学性质相对活泼, K^+ 容易通过热质质渗透到催化剂的体相中与催化剂中的活性位反应。而 CaO 化学性质相对稳定, 主要以富集堵孔为主。TZCW_{0.4}/ATS 催化剂的抗中毒能力优于 TZC/ATS 催化剂, 主要原因是 W 掺入提高了催化剂的表面酸量及催化剂的有效比表面积, 因而在同等中毒条件下, TZCW_{0.4}/ATS 中毒后的脱硝性能会优于 TZC/ATS 催化剂。

3 结论

- 1) 少量 W 掺入提高了 TCZW_y/ATS 催化剂脱硝活性, 活性组分中当 Ti/Ce/Zr/W 元素摩尔比为 4:1:1:0.4 时, 脱硝活性最佳。
- 2) 在负载相同量的 K_2O 、 CaO 时, TCZW_{0.4}/ATS

图 7 催化剂 K_2O 及 CaO 化学中毒机理Fig. 7 K_2O and CaO poisoning mechanism

催化剂抗中毒能力明显优于 TCZ/ATS 和 $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂。

3) W 掺入增加了 TCZW_{0.4}/ATS 催化剂的表面酸量和比表面积,这在一定程度上提高了催化剂的脱硝活性和抗 K_2O 、 CaO 中毒的能力。

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. *Appl. Catal B: Environ.*, 1998, **18(1/2)**: 1–36.
- [2] GAO ZHEN-NING, LIU GUO-CAI. The road of green twelfth five-year plan is under foot. *Environmental economics*, 2012(1): 16–33.
- [3] DUMESIC J A, TOPSOE N Y, TOPSOE H, *et al.* Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania. *J. Catal.*, 1996, **163(2)**: 409–417.
- [4] CASAGRANDE L, LIETTI L, NOVA I, *et al.* SCR of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $V_2O_5-MoO_3$ catalysts: reactivity and redox behavior. *Appl. Catal B: Environ.*, 1999, **22(1)**: 63–77.
- [5] LING XI-FENG, YANG RONG. Control effect on occupational hazards of a denitrification catalyst production base. *Journal of Occupational Health and Damage*, 2009, **24(3)**: 131–133.
- [6] ZHOU YONG-KANG. Research on de NO_x Technology of Flue Gas from Cement Kiln. The Proceedings of the Chinese Annual Conference on Cement Technology, 2012: 173–181.
- [7] FANG JING-RUI, MA ZHONG-CHENG, WANG LAN. Research progress on catalytic reduction technique for denitration of cement flue gas. *Environmental Pollution & Control*, 2013, **35(2)**: 85–92.
- [8] 祝社民, 沈岳松. 一种以铝基陶瓷为载体的烟气脱硝整体式催化剂及其制备方法. 中国, B01J23/10, CN101234345A. 2008. 08. 06.
- [9] 祝社民, 沈岳松, 许健, 等. 一种 SCR 烟气脱硝复合催化剂及其制备方法. 中国, B01J23/10, CN101352678A. 2009. 01. 28.
- [10] 祝社民, 沈岳松, 余勇, 等. 以硅基陶瓷为载体的烟气脱硝整体式催化剂及其制备方法. 中国, B01J23/10, CN101357328A. 2009. 02. 04.
- [11] 祝社民, 沈岳松, 周晨, 等. 一种烟气脱硝复合催化剂及其制备方法. 中国, B01D53/86, CN101380543A. 2009. 03. 11.
- [12] 沈岳松, 祝社民. 一种蜂窝状 SCR 脱硝复合氧化物催化剂及其制备方法. 中国, B01D53/56, CN102008952A. 2011. 04. 13.
- [13] XU W Q, YU Y B, ZHANG C B, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/ TiO_2 catalyst. *Catal. Commun.*, 2008, **9(6)**: 1453–1457.
- [14] SHEN Y S, ZHU S M, QIU T, *et al.* A novel catalyst of CeO_2/Al_2O_3 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Catal. Commun.*, 2009, **11(1)**: 20–23.
- [15] CASAPU M, KROCHER O, ELSENER M. Screening of doped MnO_x-CeO_2 catalysts for low-temperature NO-SCR. *Appl. Catal B: Environ.*, 2009, **88(3/4)**: 413–419.
- [16] CHEN L, LI J H, GE M F, *et al.* Enhanced activity of tungsten modified CeO_2/TiO_2 for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. *Catal. Today*, 2010, **153(3/4)**: 77–83.
- [17] CHEN L, LI J H, ABLIKIM W, *et al.* CeO_2-WO_3 mixed oxides for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over a wide temperature range. *Catal. Lett.*, 2011, **141(12)**: 1859–1864.
- [18] WU DA-WANG, ZHANG QIU-LIN, LIN TAO, *et al.* Effect of Fe on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 at low temperature over Mn/ CeO_2-TiO_2 catalyst. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(5)**: 495–500.
- [19] LIU C X, CHEN L, LI J H, *et al.* Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO_2 supported on TiO_2-SiO_2 for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46(11)**: 6182–6189.
- [20] SHEN Y S, MA Y F, ZHU S M. Promotional effect of zirconium additives on $Ti_{0.8}Ce_{0.2}O_2$ for selective catalytic reduction of NO. *Catal. Sci. Technol.* 2012, **2(3)**: 589–599.
- [21] LIETTI L. Reactivity of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ de- NO_x by transient methods. *Appl. Catal B: Environ.*, 1996, **10(4)**: 281–297.
- [22] LI YE, CHENG HAO, LI DE-YI, *et al.* Tungsta promotion of selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over ceria-zirconia catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, **29(6)**: 547–552.
- [23] 李锋. 以纳米 TiO_2 为载体的燃煤烟气脱硝 SCR 催化剂的研究. 江苏: 东南大学博士学位论文, 2006.
- [24] KAMATA H, TAKAHASHI K, ODENBRAND C U I. The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 over a $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ commercial selective catalytic reduction catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **139(2/3)**: 189–198.
- [25] 陆佩文. 无机材料科学基础. 南京: 东南大学出版社, 1996: 67–67.
- [26] 司知鑫. CuO_x/WO_x-ZrO_2 催化剂制备及其 NH_3 -SCR 催化机理研究. 北京: 清华大学工学博士学位论文, 2010.
- [27] FOTTINGER K, ZORN K, VINEK H. Influence of the sulfate content on the activity of Pt containing sulfated zirconia. *Appl. Catal A: General.*, 2005, **284(1/2)**: 69–75.
- [28] PEREIRA A L C, MARCHETTI S G, ALBORNOZ A, *et al.* Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. *Appl. Catal A: General.*, 2008, **334(1/2)**: 187–198.
- [29] HWANG C C, MOU C Y. Comparison of the promotion effect on sulfated mesoporous zirconia catalysts achieved by alumina and gallium. *Appl. Catal A: General.*, 2009, **365(2)**: 173–179.