

Ti-Al-Si-O_x 脱硝催化剂载体的组分优化及性能研究

沈岳松, 纵宇浩, 眭国荣, 韩冰, 祝社民

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用挤出成型法制备系列 Ti-Al-Si-O_x 脱硝催化剂载体, 评价其 NH₃ 选择性催化还原 NO 的活性。通过正交实验优化 Ti-Al-Si-O_x 配方, 采用液 N₂-BET、ESEM 及 XRD 分别表征载体的比表面积、孔容孔径分布、微观形貌和固相结构; 采用阿基米德法测试载体的吸水率、开气孔率和体积密度。结果表明, 当 Ti/Al/Si 摩尔比为 1:0.2:0.1 时, TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体 NH₃-SCR 脱除 NO 活性及轴向抗压碎强度匹配最好。当空速为 7200 h⁻¹, 载体在 450~550℃ 内 NH₃-SCR 脱除 NO 效率均 >80%, 494℃ 脱除 NO 效率达到最大值 85.8%; 载体抗压碎强度为 6.17 MPa, 比表面积为 89.1 m²/g, 开气孔率达 63.0%, 吸水率达 48.3%, 介孔最可几分布为 8.1 nm, 次可几分布为 3.7 nm。TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 脱硝催化剂载体具备优异的性能。

关键词: Ti-Al-Si-O_x 脱硝催化剂载体; 组分优化; 正交实验; 性能研究

中图分类号: X701 文献标识码: A

Component Optimization and Performance of Ti-Al-Si-O_x deNO_x Catalyst Carrier

SHEN Yue-Song, ZONG Yu-Hao, SUI Guo-Rong, HAN Bing, ZHU She-Min

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

Abstract: A series of Ti-Al-Si-O_x deNO_x catalyst carriers were prepared by extrusion method and tested for selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃. The Ti-Al-Si-O_x formulas were designed and optimized by orthogonal experiments, and the specific surface area, pore volume and size distributions, micro-morphology and solid-phase structure of the carriers were characterized by N₂-BET, ESEM and XRD, respectively. Moreover, the water adsorption, open porosity and bulk density of the carriers were measured by Archimedes method. Results showed that the catalytic activity for NH₃-SCR of NO and the axial crush strength of the TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x carrier matched the best when the Ti/Al/Si molar ratio was equal to 1:0.2:0.1. Under gas hourly space velocity (GHSV) of 7200 h⁻¹, the TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x obtained more than 80% NO removal in active temperature range of 450-550℃, and obtained the maximum catalytic activity of 85.8% at 494℃. The axial crushing strength of the TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x was 6.17 MPa, its specific surface area was 89.1 m²/g, its open porosity was 63.0%, its water adsorption was 48.3%, the most probable meso pore distribution was 8.1 nm and the second probable pore distribution was 3.7 nm. In conclusion, the TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x deNO_x catalyst carrier possesses excellent performance.

Key words: Ti-Al-Si-O_x deNO_x catalyst carrier; component optimization; orthogonal experiment; performance study

收稿日期: 2014-07-14; 收到修改稿日期: 2014-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(21106071, 51272105); 教育部博士点基金(20113221120004); 江苏省社会发展科技支撑计划(BE2013718); 江苏省环保科研课题(2012016); 江苏省优势学科资助(PAPD)
National Natural Science Foundation of China (21106071, 51272105); New Teachers' Fund for Doctor Stations Sponsored by the Ministry of Education of China (20113221120004); Jiangsu Provincial Science and Technology Supporting Program (BE2013718); Research Subject of Environmental Protection Department of Jiangsu Province of China (2012016); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD)

作者简介: 沈岳松(1981-), 男, 副研究员. E-mail: sys-njut@163.com

通讯作者: 祝社民, 教授. E-mail: zsm313@njtech.edu.cn

烟气脱硝是国家“十二五”大气污染治理的重点。选择性催化还原(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 的主流技术和发展方向^[1]。催化剂为 SCR 脱硝技术核心, 占 SCR 系统初投资的 40%~60%^[2], 具有超千亿元的脱硝催化剂市场。载体是催化剂必不可少的重要组成部分, 低成本高性能环境友好型载体的研制成为制约脱硝催化剂产业化的关键技术之一。

目前, 脱硝催化剂载体主要有 TiO₂^[3-4]、SiO₂^[5]、Al₂O₃^[6]、活性炭^[7]及堇青石^[8]等。单一组分载体存在催化活性差、机械强度低、烧结性能差、易粉化和热稳定性差等问题, 严重影响脱硝催化剂的活性和稳定性。二元或多元氧化物载体可以弥补单一组分氧化物载体的性能缺陷。Zhao 等^[9]研究报道了不同载体负载 CeO₂ 催化剂的脱硝活性为 Ce/TiO₂<Ce/TiO₂-20SiO₂≈Ce/TiO₂-3.5Al₂O₃<Ce/TiO₂-20SiO₂-3.5Al₂O₃, 固体表面酸性是催化剂 NH₃-SCR 脱除 NO_x 的主要活性因素之一^[10], Si 和 Al 的掺入使得复合氧化物表面电荷过剩, 从而增加了表面酸性位^[11-12]。Sabu 等^[13]研究表明 TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ 三元氧化物与 SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂ 及 Al₂O₃-TiO₂ 等二元氧化物相比, 其酸量最高。本课题组研制的 Ti_{0.8}Zr_{0.2}Ce_{0.2}O_{2.4}/Al₂O₃-TiO₂-

SiO₂ 催化剂具有优异的 NH₃-SCR 脱硝性能^[14]。然而, 目前有关 Ti-Al-Si-O_x 脱硝催化剂载体的系统性研究尚未见报道。

本研究旨在制备高性价比环境友好型 Ti-Al-Si-O_x 脱硝催化剂载体, 通过正交设计优化载体组分配比, 研究 Ti/Al/Si 元素配比对载体 NH₃-SCR 脱除 NO 活性和轴向抗压碎强度的影响。采用阿基米德法测试载体的开气孔率、吸水率及体积密度, 采用液氮物理吸附/脱附(BET 法)、环境扫描电镜(ESEM)、X 射线衍射(XRD)等表征催化剂的比表面积、孔容孔径分布、微观形貌及固相结构, 以此确立 Ti-Al-Si-O_x 载体最优配比。

1 实验方法

1.1 Ti-Al-Si-O_x 组分配比设计

选择 L₂₅(5⁶) 正交表格设计 Ti-Al-Si-O_x 组分配比, 如表 1 所述。以 Ti、Al、Si 三种元素为三因素, 以各元素物质的量为因素水平, 每个因素共设置 5 水平。其中, Ti 因素 5 水平为: 1(0.2 mol)、2(0.4 mol)、3(0.6 mol)、4(0.8 mol)、5(1 mol); Al 因素 5 水平为: 1(0.05 mol)、2(0.1 mol)、3(0.2 mol)、4(0.3 mol)、

表 1 正交设计因素水平和实验结果
Table 1 Orthogonal design factor levels and experimental results

Factors levels	1	2	3	T _r /°C	η _{max} /%	S _c /MPa	Factors levels	1	2	3	T _r /°C	η _{max} /%	S _c /MPa
	A	B	C					A	B	C			
1	0.2	0.05	0.05	426-590	82.71	7.13	14	0.6	0.3	0.05	456-590	80.77	8.89
2	0.2	0.1	0.1	456-542	74.02	9.33	15	0.6	0.4	0.1	456-590	74.04	10.23
3	0.2	0.2	0.2	456-590	74.34	6.93	16	0.8	0.05	0.3	402-590	82.65	4.66
4	0.2	0.3	0.3	494-590	69.46	7.93	17	0.8	0.1	0.4	402-542	73.43	6.31
5	0.2	0.4	0.4	494-542	68.72	8.98	18	0.8	0.2	0.05	456-590	85.29	6.90
6	0.4	0.05	0.1	426-590	86.27	9.57	19	0.8	0.3	0.1	456-590	84.31	6.60
7	0.4	0.1	0.2	426-590	82.4	7.62	20	0.8	0.4	0.2	456-590	80.88	7.31
8	0.4	0.2	0.3	426-590	78.94	10.45	21	1	0.05	0.4	456-590	81.53	4.06
9	0.4	0.3	0.4	426-590	78.13	9.23	22	1	0.1	0.05	402-590	92.42	3.55
10	0.4	0.4	0.05	456-590	81.63	17.17	23	1	0.2	0.1	402-590	85.8	6.17
11	0.6	0.05	0.2	456-590	76.92	4.92	24	1	0.3	0.2	402-590	84.38	6.81
12	0.6	0.1	0.3	456-590	76.44	6.15	25	1	0.4	0.3	402-590	79.83	7.00
13	0.6	0.2	0.4	426-542	76.92	6.57							
Active temperature range	k ₁	105.6	168.8	162.8	Maximum activity	k ₁	73.85	82.02	84.56	k ₁	8.06	6.07	8.73
	k ₂	158	148.4	153.2		k ₂	81.47	79.94	80.89	k ₂	10.81	6.59	8.38
	k ₃	154.4	153.2	162.8		k ₃	77.02	80.26	79.78	k ₃	7.35	7.40	6.72
	k ₄	164	155.2	160		k ₄	81.51	79.41	77.46	k ₄	6.36	7.89	7.24
	k ₅	183.2	139.6	126.4		k ₅	84.79	77.02	75.95	k ₅	5.52	10.14	7.03
	Range	77.6	29.2	36.4		Range	10.94	5	8.61	Range	5.29	4.07	2.01
	Optimal scheme	A5	B1	C1/C3		Optimal scheme	A5	B1	C1	Optimal scheme	A2	B5	C1

5(0.4 mol); Si 因素水平与 Al 因素水平设置相同。其它参数在同一条件下保持不变。正交实验以 Ti-Al-Si-O_x 选择性催化还原 NO 的活性 $\geq 60\%$ 的温度区间(简称 T_i)和最高活性值(简称 η_{\max})作为评价载体脱硝性能的两个基本参数,并以载体轴向抗压碎强度(简称 S_c , ≥ 6 MPa)作为基准,以此筛选确立最优载体配比。

1.2 载体制备

按照 L₂₅(5⁶) 载体配方设计,分别称取适量钛白粉(CP, 无锡拓博达钛白制品有限公司),高粘拟薄水铝石(CP, 山东铝业公司鲁中实业贸易公司化学品氧化铝厂, Al₂O₃ $\geq 90\%$),硅藻土(AR, 国药集团化学试剂有限公司, SiO₂ $\geq 85\%$)及羧甲基纤维素(粘结剂)。将上述原料倒入混料机中均匀混合,快速搅拌 30 min 后,过 $\phi 250$ μm 标准筛造粒。再将造粒好原料放进捏合机中,添加适量的蒸馏水,混合练泥 2 h,待陈腐老化和除杂后,通过挤压成型制备圆柱状载体坯体,待坯体干燥后,再将其置入马弗炉中,以 5°C/min 升温速度至 500°C 保温 2 h 焙烧,即制备完成 Ti-Al-Si-O_x 载体样品,载体尺寸(直径 \times 长度)为 $\phi 3.0$ mm \times (2.0~8.0) mm。

1.3 载体脱硝活性评价

载体活性测试是在固定床反应器上进行,反应器为内径 8 mm、外径 10 mm 的石英管,反应温度由电加热炉通过程序控温仪控制,量取 10 mL 载体置于反应器中部。反应气体设定如下: NO_{in}(930 ppm), NH_{3in}(930 ppm), O_{2in}(10 vol %), GHSV 为 7200 h⁻¹, 气体总流量为 1200 mL/min。活性测试前载体加热至 200°C 用混合气吹扫 30 min,避免载体的物理吸附影响实验结果。每个测试温度点均稳定反应 30 min 以上才开始读取 [NO] 浓度值。采用 ECOM-J2KN 烟气分析仪在线测定反应前后 [NO] 浓度值。脱硝活性以反应前后 NO 转化率表示: NO 转化率(%) = $(1 - [\text{NO}]_{\text{out}}/[\text{NO}]_{\text{in}}) \times 100\%$ 。

1.4 性能测试表征

采用阿基米德法测试载体的体积密度、开气孔率和吸水率;采用压力试验机测试载体的轴向抗压碎强度。

采用日本理学 Rigaku D max/RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析载体的固相结构。扫描范围为 10°~80°, 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 3°/min,扫描步长为 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)观察载体的微观形貌。

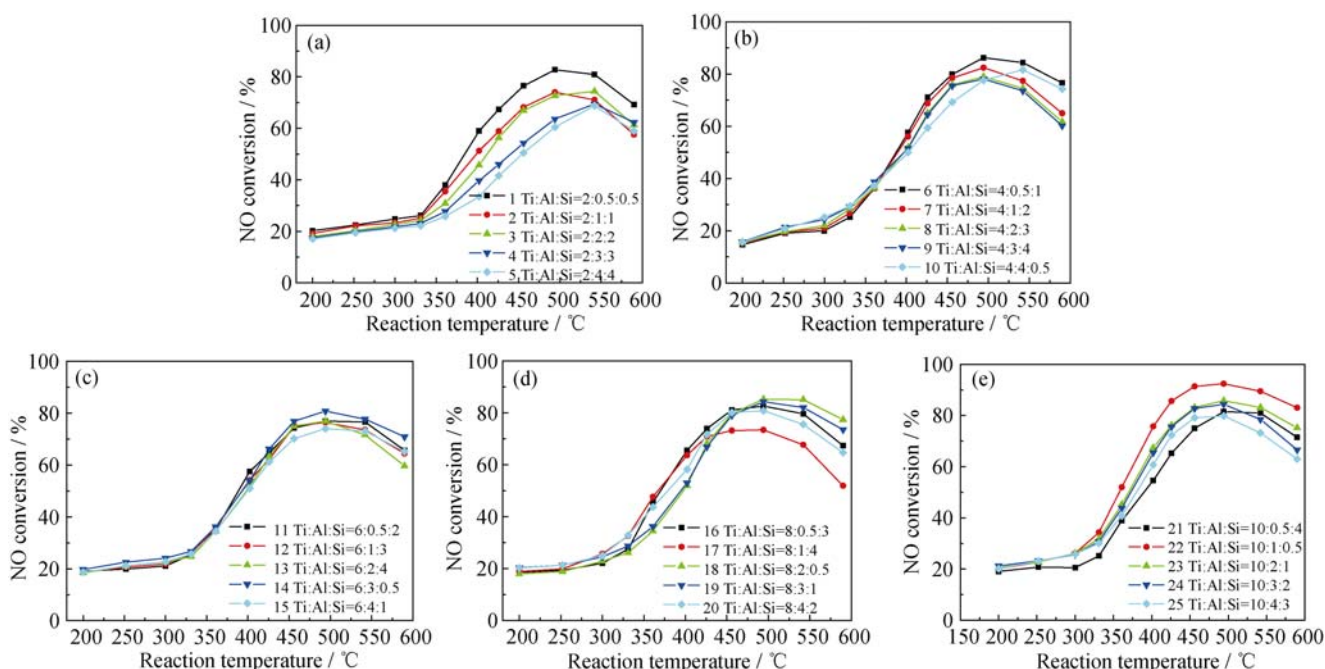
采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020M V3.00H 型比表面积及微孔分析仪测定载体比表面积及孔容孔径分布,样品测试前经 350°C 真空处理 3 h,以 N₂ 为吸附质,在 -196°C 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 载体活性分析

图 1(a~e)表述的是 Ti-Al-Si-O_x 系列载体 NH₃-SCR 脱除 NO 的活性变化曲线。由脱硝活性变化趋势可知, Ti-Al-Si-O_x 系列载体催化活性伴随反应温度的升高总体呈勺子状变化趋势。在 200~331°C 内,随反应温度的升高,载体表现较弱的催化活性,略有增加,主要是载体对 NO 物理吸附的贡献。在 331~450°C 内,随着反应温度继续上升, Ti-Al-Si-O_x 系列载体脱硝活性迅速增加,主要原因是反应温度升高,反应气体分子在催化剂表面吸附脱附速率变大,活化分子数增加,有效碰撞次数变多,反应速率也随之变大, NO 转化率随之提高^[15]。在 450~550°C 内,载体脱硝活性达到最高值,且随反应温度升高而相对平稳,为载体的脱硝活性温度窗口;在测试温度点 494°C,脱硝活性达到极大值。550°C 以后,载体脱硝活性随反应温度升高而明显下降,一方面可能是 NH₃ 的氧化消耗所致^[16],另一方面,载体化学吸附 NH₃ 或 NO 的能力已经弱于由于温度过高给予 NH₃ 或 NO 的动能,造成脱硝活性下降。

在测试温度区间内, Ti-Al-Si-O_x 脱硝活性的大小又因各载体组分元素配比不同而表现各异。图 2(a~c)分别表述的是由正交实验表 1 计算得出的脱硝活性温度区间、最佳脱硝效率和抗压碎强度随 Ti、Al、Si 三因素效应变化的曲线图。由图 2 可知,随着 Ti 含量的增多, NO 脱除率和脱硝活性温度区间均先增大后减小再增大,水平 5 是最佳值点。随着 Al 含量的增多, NO 脱除率和脱硝活性温度区间均先减小后增大再减小,水平 1 是最佳值点。随着 Si 含量的增多, NO 转化率呈减少趋势,水平 1 是最佳值点;脱硝活性温度区间呈先减小后增大再减小,水平 1 或 3 是最佳值点。随着 Ti、Al、Si 含量的变化, NO 脱除率和脱硝活性温度区间变化趋势类似,且都有最佳值。由表 1 可知,影响脱硝活性温度区间及最高活性值的因素顺序均为 Ti>Si>Al。综合分析三因素对脱硝活性温度窗口和最佳脱硝效率两指标的影响,载体组分最佳配比为 Ti/Al/Si = 1:0.05:0.05。然而,载体的轴向抗压碎强度不能满足要求。随着 Ti 含量的增多,载体轴向抗压碎强度先增大后减小,水平 2

图1 Ti-Al-Si-O_x 系列载体 NH₃-SCR 脱除 NO 活性变化Fig. 1 Activity variations of Ti-Al-Si-O_x for NH₃-SCR of NO

(a) Samples 1-5; (b) Samples 6-10; (c) Samples 11-15; (d) Samples 16-20; (e) Samples 21-25

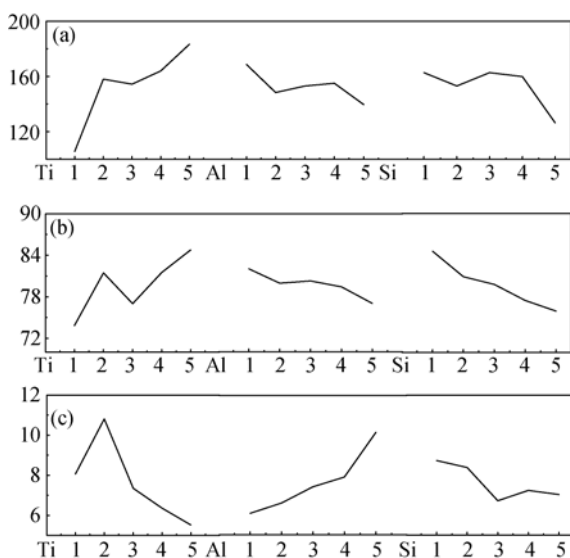


图2 因素效应变化曲线

Fig. 2 Factors effect curves

(a) DeNO_x active temperature range; (b) Highest deNO_x efficiency; (c) Axial crush strength

是最佳值点; 随着 Al 含量的增多, 载体轴向抗压碎强度呈增大趋势, 水平 5 是最佳值点; 随着 Si 含量的增多, 载体轴向抗压碎强度先减小后增大再减小, 水平 1 是最佳值点。由此可得载体轴向抗压碎强度的最佳配比是 Ti/Al/Si= 0.4:0.4:0.05, 达到 17.2 MPa, 影响载体轴向抗压碎强度的因素顺序为 Al>Ti>Si。综合分析各因素对各指标的影响, 载体组分最佳配比为 Ti/Al/Si=1:0.2:0.05, 定义此配比为 26 号样品。

图3表述的是经正交实验得出 1、6、14、18、23、26 号同时满足轴向抗压碎强度且脱硝活性高的样品与最佳理论配比 26 号样品的脱硝活性对比图。由实验对比可知, 26 号样品在低温区间活性变差, 不是最佳活性配比。当 Ti/Al/Si 元素摩尔比为 1:0.2:0.1 时, 23 号 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体 NH₃-SCR 脱除 NO 效果及载体轴向抗压碎强度匹配最好。当空速为 7200 h⁻¹, 温度为 450~550℃, 载体脱除 NO 效率均>80%, 最佳活性温度点为 494℃, 脱硝效率达到 85.8%, 轴向抗压碎强度为 6.17 MPa。

2.2 Ti-Al-Si-O_x 载体气孔率、体积密度和吸水率

表 2 分别表述的是 10、22、23 号载体的吸水

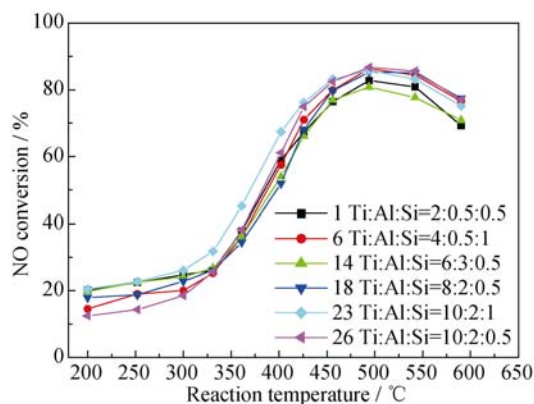
图3 Ti-Al-Si-O_x 系列载体脱硝活性评价结果Fig. 3 The catalytic activities of the Ti-Al-Si-O_x carriers for NH₃-SCR of NO

表 2 载体的吸水率、气孔率和体积密度

Table 2 Water absorption, porosity and bulk density of carrier

Sample	TiO ₂ mass content /%	Al ₂ O ₃ mass content /%	SiO ₂ mass content /%	Water adsorption /%	Open porosity /%	Volume density /(g·cm ⁻³)
10	57.72	36.85	5.43	43.0	58.4	1.36
22	90.79	5.80	3.41	48.3	63.0	1.30
23	83.13	10.62	6.25	47.7	62.7	1.31

率、开气孔率和体积密度。对比数据分析可知, TiO₂ 含量最少及 Al₂O₃ 含量最多的 10 号载体体积密度最大, 吸水率和开气孔率最小。TiO₂ 含量最多及 Al₂O₃ 含量最少的 22 号载体体积密度最小, 吸水率和开气孔率最大。23 号载体的吸水率、开气孔率和体积密度与 22 号载体相当。TiO₂ 含量增多及 Al₂O₃ 含量减少可以提高载体的开气孔率和吸水率, 而降低载体体积密度。由表 1 可知, 23 号载体的轴向抗压碎强度几乎为 22 号载体的 2 倍, 耐烟气粉尘冲刷能力更强。载体开气孔率和吸水率增大, 有利于反应气体内外扩散传质, 有利于催化活性组分在载体表面的镶嵌负载^[17]。载体密度基本上决定了催化剂的密度, 所制得的载体密度基本上能使相应催化剂的密度控制在 1.2~1.5 g/cm³, 能有效克服烟气对催化剂床层的冲击力。鉴于原料成本: 钛白粉>拟薄水铝石>硅藻土, 则 23 号样品性价比最高。

2.3 载体比表面积及孔容孔径分布

表 3 分别给出了 23、10 及 22 号样品的比表面积, 并给出了 23 号 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体的孔容和平均孔径。可以看出, 10 号样品的比表面积较小, 23 号与 22 号比表面积相当。TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体为介孔材料, 平均孔径为 10.9 nm, 具有较大的比表面积和孔容。

图 4 表述的是 23 号 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体的吸附-脱附等温线和孔容孔径分布图。此等温线属 IUPAC 分类中的 IV 型, 吸附等温线与脱附等温曲线的互相不重合形成滞回环, 属 BJH 模型中的 H1 型^[18]。H1 是均匀孔模型, 为直筒孔。临界温度以下, 气体在中孔载体上发生吸附时, 首先形成单分子吸附层; 当单分子层吸附接近饱和时, 开始发生多分子层的吸附特征; 当相对压力达到与发生毛细凝聚的

Kelvin 半径所对应的特定值($P/P_0=0.66$)时开始发生毛细孔凝聚, 出现滞后环。其中, 滞后环的始点, 表示最小毛细孔开始凝聚; 滞后环的终点, 表示最大的孔被凝聚液充满。在中压 $P/P_0=0.66\sim 0.80$ 阶段, 吸附量随相对压力的增加比较缓慢, 表示孔分布较宽; 在高压 (0.90~1.00) 阶段, 吸附量上升较快, 反映出载体中大孔或粒子堆积孔情况。从 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体孔容随孔径变化的曲线可以看出, 分别在 3.7 nm 和 8.1 nm 处出现孔容峰, 且 8.1 nm 处孔容峰最突出, 表示介孔载体存在两处最可几孔分布, 且 8.1 nm 处孔分布最广。TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体复杂的多尺寸孔道结构有利于反应气体分子的内外传质。

2.4 ESEM 分析

图 5 为 23 号 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体不同放大倍数下的 ESEM 照片。可以看出, 载体微观结构疏松多孔, 类似珊瑚状结构, 大颗粒是由粒径约为 20~35 nm 左右的细小纳米颗粒凝集而成, 内部孔结构主要是粒子堆积间隙。细小颗粒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。

2.5 XRD 固相结构分析

图 6 分别表述的是钛白粉及 10、22、23 号载体样品的 XRD 粉末衍射图谱。对钛白粉 XRD 图谱分析可知, 2θ 为 25.31°、37.79°、48.05°、53.38°、55.07° 及 62.69° 分别对应锐钛矿型 TiO₂ (PDF 71-1166) 的

表 3 样品比表面、总孔容及平均孔径

Table 3 Specific surface area, total volume and average pore size of carrier

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
23	89.1	0.24	10.9
10	78.6	—	—
22	89.3	—	—

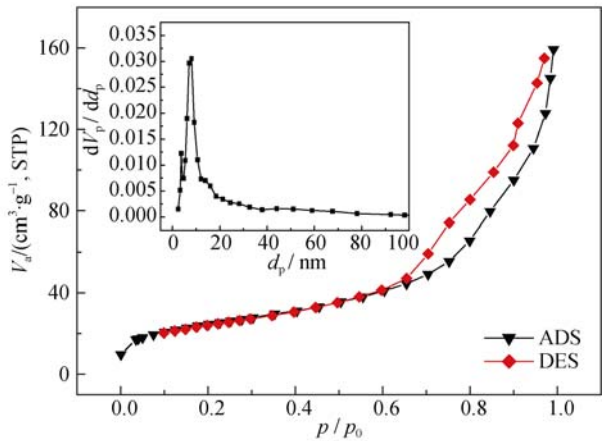
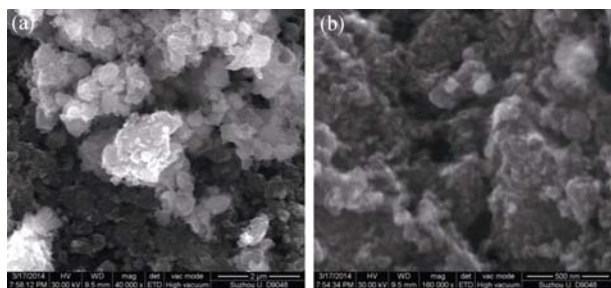
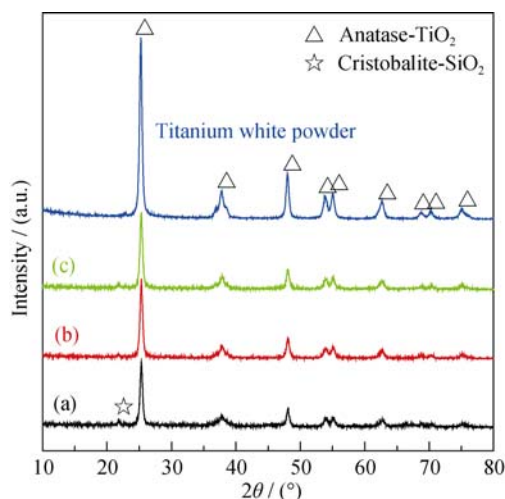


图 4 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 的 N₂ 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线
Fig. 4 N₂ adsorption/desorption isotherms and the BJH pore size distribution plot (inset) of TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x

图5 TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x不同放大倍数的ESEM照片Fig. 5 ESEM photographs of TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x with different magnifications图6 钛白粉及Ti-Al-Si-O_x样品的XRD粉末衍射图谱Fig. 6 X-ray diffraction patterns of titanium white powder and Ti-Al-Si-O_x powders

(a) 10, Ti:Al:Si=4:4:0.5; (b) 22, Ti:Al:Si=10:1:0.5; (c) 23, Ti:Al:Si=10:2:1

(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面, 属四方晶系。掺入 Al 及 Si 组分后, 10、22、23 号 Ti-Al-Si-O_x 系列载体的主晶相也为锐钛矿型 TiO₂; 另在 2θ 为 21.81° 出现较弱的特征衍射峰, 对应方石英型 SiO₂ (PDF 76-941) 的 (101) 晶面; 未观测到明显的 Al₂O₃、Al-Si-O_x 固溶体及 Ti-Al-O_x 固溶体晶相衍射峰。与钛白粉 XRD 特征衍射峰相比, Ti-Al-Si-O_x 载体特征衍射峰强度明显减弱, 主要是因为复合氧化物中 TiO₂ 含量降低造成的。鉴于离子尺寸因素的影响^[19]: 由于 Ti⁴⁺ 的离子半径 (0.0605 nm) 与 Al³⁺ 离子半径 (0.0535 nm) 满足 $|(r_1-r_2)/r_1| \times 100\% < 15\%$, Al₂O₃ 与 TiO₂ 有条件形成连续固溶体; Al³⁺ 离子半径 (0.0535 nm) 与 Si⁴⁺ 离子半径 (0.04 nm) 满足 $15\% < |(r_1-r_2)/r_1| \times 100\% < 30\%$, Al₂O₃ 与 SiO₂ 可以形成有限固溶体。然而, Ti-Al-Si-O_x 系列载体 XRD 图谱中未检测到明显的 Ti-Al-O_x 固溶体及 Al-Si-O_x 固溶体的特征晶相衍射峰, 可能是因为 Al₂O₃ 与 TiO₂ 及 SiO₂ 与 Al₂O₃ 固溶量小, 或以无定型存在, 或以细

小纳米晶高度分散不足以分辨。

3 结论

Ti-Al-Si-O_x 载体 NH₃-SCR 脱除 NO 活性高, 轴向抗压碎强度高, 开气孔率大、吸水率大、比表面积较大, 具有合适的孔分布, 为脱硝催化剂提供了优异的载体性能。通过正交设计优化载体组分配比, 实验结果表明: 当 Ti/Al/Si 元素摩尔比为 1:0.2:0.1 时, TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体 NH₃-SCR 脱除 NO 的活性及轴向抗压碎强度匹配最好。当空速为 7200 h⁻¹, 在 450~550℃ 内, TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_x 载体脱除 NO 效率均 > 80%, 494℃ 时脱除 NO 效率达到最大值 85.8%; 载体轴向抗压碎强度达 6.17 MPa, 比表面积为 89.1 m²/g, 开气孔率达 63.0%, 吸水率达 48.3%, 介孔的最可几分布为 8.1 nm, 次可几分布为 3.7 nm。

参考文献:

- [1] FORZATTI P. Present status and perspectives in deNO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **222**(1/2): 221-236.
- [2] WANG CHUN-LAN, SONG HAO, HAN DONG-QIN. Development and application of recycling technology of SCR denitration catalytic agent. *China Environmental Protection Industry*, **2014**(4): 22-25.
- [3] SHEN YUE-SONG, ZHU SHE-MIN, QIU TAI, *et al.* Preparation of Ti-Zr-V-O catalytic composite material and its selective catalytic Reduction of NO. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(3): 457-462.
- [4] HA HEON PHIL, MADDIGAPU PRATAP REDDY, PULLUR ANIL KUMAR, *et al.* SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **78**(3/4): 301-308.
- [5] XU HAI-TAO, SHEN YUE-SONG, SHAO CHENG-HUA, *et al.* A novel catalyst of silicon cerium complex oxides for selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(5): 721-726.
- [6] SHEN YUE-SONG, ZHU SHE-MIN, QIU TAI, *et al.* A novel catalyst of CeO₂/Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Catalysis Communications*, 2009, **11**(1): 20-23.
- [7] ZHANG YANG, HE SHENG, DU ZHEN, *et al.* Experimental study on preparation of the activated carbon-supported vanadium oxide catalyst. *Thermal Power Generation*, **2014**(7): 124-130.
- [8] WANG JIAN-CHENG, TIAN DONG, HAN LI-NA, *et al.* In situ synthesized Cu-ZSM-5/cordierite for reduction of NO. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, **21**(2): 353-358.
- [9] ZHAO WEN-RU, TANG YU, WAN YA-PING, *et al.* Promotion

- effects of SiO_2 or/and Al_2O_3 doped $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **278**: 350–359.
- [10] JUNG S M, GRANGE P. Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ SCR catalyst influence of SO_4^{2-} content. *Catalysis Today*, 2000, **59**(3/4): 305–312.
- [11] KOZO TANABE, TAKASHI SUMIYOSHI, KATSUE SHIBATA, *et al.* A new hypothesis regarding the surface acidity of binary metal oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, **47**(5): 1064–1066.
- [12] SHEN YUE-SONG. A novel hypothesis of micro-region acid site regarding the surface acidity of binary oxides. *RSC Advances*, 2012, **2**: 5957–5960.
- [13] SABU K R P, RAO K V C, NAIR G G R. A comparative study on the acidic properties and catalytic activities of TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**(6): 1920–1925.
- [14] FU WEI-LIANG, SHEN YUE-SONG, ZHU SHE-MIN, *et al.* 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 . *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1294–1300.
- [15] 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 等. 催化作用基础. 北京: 科学出版社, 2005: 97–98.
- [16] SILVIA S, SEONG M J, PEDRO A, *et al.* Influence of NH_3 and NO oxidation on the SCR reaction mechanism on copper/nickel and vanadium oxide catalysts supported on alumina and titania. *Catalysis Today*, 2002, **75**(1-4): 331–338.
- [17] SHEN YUE-SONG, ZHU SHE-MIN, QIU TAI. Preparation of meso-porous titania-coating monolithic de NO_x catalyst supporter. *Journal of Materials Engineering*, 2009(2): 74–78.
- [18] 黄仲涛. 工业催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 2004: 223–226.
- [19] 陆佩文. 无机材料科学基础. 南京: 东南大学出版社, 1996: 67–67.