

Ti-Zr-V-O 复合催化材料的制备及其选择性催化还原 NO

沈岳松¹, 祝社民¹, 丘泰¹, 沈树宝²

(南京工业大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 生命科学与制药工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Ti-Zr-V-O 一体化脱硝复合催化材料, 研究了锆掺杂对钛钒复合催化材料脱硝活性的影响, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、傅里叶红外光谱 (FT-IR) 及 N₂ 物理吸附 (BET 法) 等测试手段, 分别考察了锆掺杂对钛钒复合氧化物晶型、结晶形貌、组成、官能团结构及比表面积的影响. 实验结果表明, 锆掺杂可以稳定锐钛矿晶型, 细化晶粒、抑制晶体生长, 改变催化剂的结晶形貌, 增强固体酸性, 从而优化 Ti-Zr-V-O 复合催化剂的催化性能. 在 Ti-Zr-V-O/ATS 陶瓷颗粒整装催化剂存在下, 以 NH₃ 为还原剂进行 NO 的选择性催化还原脱除, 锆掺杂明显拓宽了催化活性温度窗口, 往高温区偏移 100℃; 反应温度为 300℃ 时, NO 转化率提高了 17.3%.

关键词: 钛钒复合催化材料; 溶胶-凝胶; 锆掺杂; 脱硝

中图分类号: TQ050

文献标识码: A

Preparation of Ti-Zr-V-O Catalytic Composite Material and its Selective Catalytic Reduction of NO

SHEN Yue-Song¹, ZHU She-Min¹, QIU Tai¹, SHEN Shu-Bao²

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A series of Ti-Zr-V-O catalytic composite materials were prepared by sol-gel method. Effect of doping zirconium on catalytic NO_x activities of Ti-V-O composite catalysts was investigated, and effects of doping zirconium on crystal form, crystalline morphology, chemical composition, functional group structure and specific surface area of titanium-vanadium composite oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Energy spectrum analysis (EDS), Fourier infrared spectrum (FT-IR) and N₂ physical adsorption (BET method) respectively. The experimental results show that doping zirconium can inhibit anatase crystalline transformation, refine grain size, change the crystalline morphology and enhance the solid acidity of Ti-V-O composite catalysts. Consequently, the catalytic properties of Ti-Zr-V-O composite catalysts are improved. In the process of selective catalytic reduction of NO over Ti-Zr-V-O/ATS ceramics monolithic catalysts, using NH₃ as reducing agent, doping zirconium widens the catalytic active zone to high temperature area about 100℃, and the highest NO conversion at 300℃ is increased by 17.3%.

Key words: Ti-Zr-V-O catalytic composite materials; sol-gel; doping zirconium; deNO_x

NO_x 是大气主要污染物之一, 来源于机动车尾气, 火电厂及大中型工业锅炉. 钢铁、水泥等生产中产生的废气, 是酸雨和光化学烟雾的主要原因. 我国每年 NO_x 排放量达 2.2×10^6 kg, 每年因酸雨污染造成的

损失高达 1100 亿元^[1]. 国家要求已建和新建火电厂要逐渐把脱硝系统列入建设规划, 到 2010 年, 至少有 2 亿 6 千瓦的机组容量脱硝系统需要新建和改造, 有 650 亿左右的市场规模, 其中脱硝催化剂占 30% ~ 40%^[2-4]. 当前

中国燃煤电厂烟气脱硝的核心技术催化剂全部依靠进口,价格十分昂贵.研发有自主知识产权的烟气脱硝催化剂已成为我国环保领域的燃眉之急.

目前,商用主流催化剂主要是 V_2O_5 (WO_3 , MoO_3)/ TiO_2 ^[5].该催化剂成本昂贵,原料有毒,易产生二次污染.主要原因之一是助催化剂 WO_3 和 MoO_3 原料本身昂贵、添加量大且有毒性.本工作试图通过 ZrO_2 掺杂,替代 WO_3 及 MoO_3 而成为新型脱硝助催化剂.旨在通过 ZrO_2 掺杂改良钛钒催化材料的性能,从而达到拓宽催化剂活性温度窗口,增强催化剂的抗毒性能.并以 ATS 陶瓷^[6]为载体,制备了 Ti-Zr-V-O 一体化新型复合脱硝整装催化剂.主要研究了 ZrO_2 掺杂对 Ti-V-O 复合催化材料脱硝活性的影响.其研究内容涉及催化材料的制备、活性测试和催化材料显微结构表征等.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

先将钛酸丁酯(CP,上海凌峰化学试剂有限公司)与无水乙醇按(AR,上海宏图化学试剂厂)体积比为 17:20 配制 A 液,再将冰醋酸(AR,广东汕头西陇化工厂)、蒸馏水、无水乙醇按体积比为 12:5:35 以先后顺序加入配制 B 液,然后按体积比为 37:52 将 B 液滴加到 A 液中,搅拌 20~30min,制得钛溶胶;按 Ti:Zr 摩尔比为 3:1,往上述纯钛溶胶中加入氧氯化锆(AR,国药化学集团有限公司),继续搅拌 30min,即制得钛锆复合溶胶.

将偏钒酸铵(AR,上海凌峰化学试剂有限公司)与草酸(AR,上海试剂三厂)按摩尔比为 1:1 进行配料,加入蒸馏水搅拌直至完全溶解配制钒溶液;然后按钛钒摩尔比为 3:1 的配比将钒溶液分别加入上述纯钛溶胶和钛锆复合溶胶中,均混合搅拌 30~60min,即制得橙黄色的钛钒复合溶胶和钛锆钒混合溶胶.

将预处理好的 ATS 瓷片分别浸渍在钛钒复合溶胶和钛锆钒混合溶胶中,取出后经 80℃ 保温 12h 干燥,再经马弗炉 450℃ 焙烧保温 2.5h,重复浸渍、干燥和焙烧 1~4 次,直到达到要求的负载量,即完成 Ti-V-O/ATS 陶瓷和 Ti-Zr-V-O/ATS 陶瓷颗粒整装脱硝复合催化剂的制备.

1.2 催化剂的表征

热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析采用德国耐驰公司 STA449C 型差热分析仪,测试温度区间为 30~500℃,升温速度为 10℃/min,氧气气氛.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 型扫描电子显微镜

(SEM)观察催化剂样品的表面形貌.采用日本理学 Rigaku D max/RB 型 X 射线衍射(XRD)仪对催化剂样品的晶相进行分析,扫描范围为 5°~80°,Cu K α 靶(入射光波长为 0.154nm),管电压 40kV,管电流 40mA,扫描速度 10℃/min,扫描步长为 0.02°.红外光谱分析采用 Brucker IFS66V 型 FT-IR 光谱仪.采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020M V3.00H 型比表面积及微孔分析仪,液 N_2 低温吸附,BET 法测定催化剂的比表面积及孔径分布,测试条件为 90℃ × 1h, 350℃ × 4h.

1.3 脱硝催化活性的评价

模拟典型的工业脱硫后的烟气组成,实验具体设计为 NO(600×10^{-6})、 NH_3 (600×10^{-6})、 O_2 (5%)、 N_2 为载气,空速为 5000h⁻¹.气体流量由专属流量计控制,采用岛津 2014 型气相色谱在线检测经选择性催化还原反应前后的 NO 浓度.反应器为 $\phi 8$ mm 石英管,管外用纳博热程控炉进行保温.其中催化剂粒度为 25~16 目,堆积体积 5mL,堆积长度 10cm.分别测定 150、200、250、300、350、400、450℃ 等 7 个温度点的 NO 转化率.其中,NO 转化率(%) = $[(NO_{in} - NO_{out})/NO_{in}] \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

图 1(a)、(b)分别是经 80℃ 保温 12h 干燥后的催化剂前驱体干溶胶粉体的 TG-DSC 分析曲线.从图 1(a)可以看出,伴随升温过程,样品有两个阶段的失重.第一阶段在 30~150℃ 之间失重 11.51%,同时 DSC 曲线在 70.4℃ 左右对应一个吸热峰,此为样品中乙醇和水分挥发而引起的;第二阶段在 150~500℃ 之间失重 21.08%,同时在 DSC 曲线上 185℃ 有一个放热峰,这是由于样品中有机物燃烧引起的;288℃ 左右出现的放热峰是 TiO_2 由无定形缓慢向锐钛矿转变的结果;300℃ 以后没有明显的失重现象,可以认为此后的化学变化是由锐钛矿相 TiO_2 缓慢地向金红石型 TiO_2 转变所致.

从图 1(b)可以看出,伴随升温过程,样品也有两个阶段的失重.第一阶段在 30~200℃ 之间失重 20.68%,同时 DSC 曲线在 76.3℃ 左右对应一个宽大的吸热峰,此为样品中乙醇和水分挥发而引起的;第二阶段在 200~500℃ 之间失重 21.45%,同时在 233℃ 左右时,DSC 曲线上有一个放热峰,这是钛酸丁酯的水解和醇解产物受热分解所致;309℃ 左右出现的放热峰是 TiO_2 由无定形缓慢向锐钛矿转变的结果;350℃ 以后没有明显的失重现象,可以认为此后的化

学变化是由锐钛矿相 TiO_2 缓慢地向金红石型 TiO_2 转变所致. 两曲线不同的是锆掺杂后, TiO_2 由无定形缓慢向锐钛矿转变的温度升高, 主要是锆具有抑制 TiO_2 晶粒生长的作用.

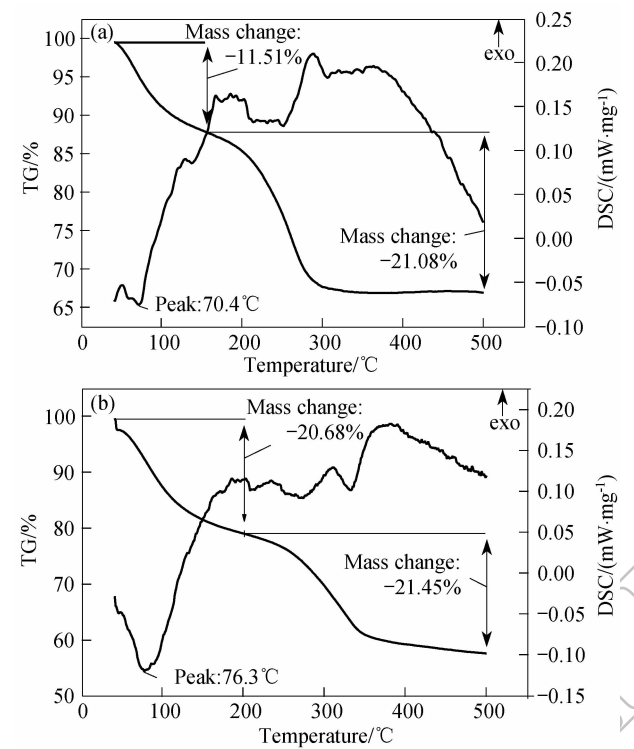


图1 催化剂前躯体的热重-差示扫描量热分析曲线
Fig.1 TG-DSC curves of the catalyst precursors
(a) Ti-V-O catalysts; (b) Ti-Zr-V-O catalysts

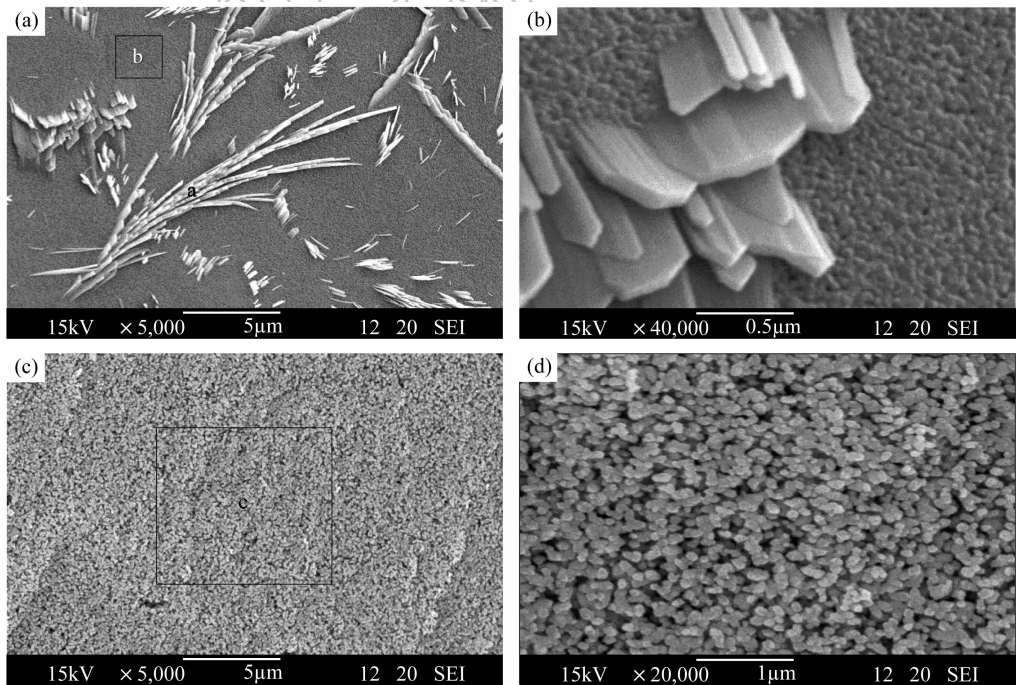


图2 催化剂样品的扫描电镜照片
Fig.2 SEM photographs of catalyst samples
(a), (b) Ti-V-O catalysts; (c), (d) Ti-Zr-V-O catalysts

2.2 SEM-EDS 表面形貌分析

图2(a)(b)分别是Ti-V-O复合催化材料表面形貌SEM照片,图2(c)(d)分别是Ti-Zr-V-O复合催化材料的表面形貌SEM照片. 由图2(a)(b)可知,在低放大倍数下,大晶须形如细长稻粒条状错落分布在细小晶粒底层;在高放大倍数下,大晶须形如板柱镶嵌生长在细小颗粒底层,底层细小晶粒平均粒径约为50nm,颗粒堆积较为紧密. Ti-V-O催化材料机械强度较Ti-Zr-V-O催化剂高,说明大晶须起到了纤维增强作用. 结合图2(a)a、b区域能谱分析可知(表1),大颗

表1 催化剂样品的能谱分析数据

Table 1 EDS analysis data of catalyst samples

Sample	Element	k-ratio	ZAF	Element	
				at%	wt%
a point	Mg-K	0.0000	1.946	0.00	0.00
	Ti-K	0.3975	1.104	24.24	43.90
	V-K	0.1329	1.129	7.79	15.00
	O-K	-	5.977	67.97	41.10
b area	Mg-K	0.0023	1.973	0.49	0.46
	Ti-K	0.2145	1.106	12.96	23.71
	V-K	0.2959	1.130	17.18	33.43
	O-K	-	6.284	69.37	42.39
c area	Mg-K	0.1505	1.234	5.92	18.57
	Ti-K	0.3044	1.103	20.37	33.58
	V-K	0.0946	1.119	6.04	10.59
	O-K	-	5.579	67.67	37.26

粒晶须与小颗粒底层化学元素成分相同,而含量不同.由能谱定量分析可知,大颗粒晶须a点Ti:V元素摩尔比为3:4,而小颗粒底层b区域Ti:V元素摩尔比为3.1:1.0,表明大颗粒中V的摩尔含量几乎是小颗粒底层中的4倍左右,说明钒主要富集在大颗粒晶须处.结合XRD晶相分析可知,钒主要是以 V_2O_5 及 $TiVO_4$ 的晶型存在.

由图2(c)、(d)可知,晶粒大小均匀分散,错落有致,平均粒径约为100 nm,晶粒堆积比较疏松,且晶粒间空隙分布均匀.图片中并未出现类似Ti-V-O复合催化剂形貌图中的大颗粒晶须存在,说明锆掺杂起到了很好地抑制晶粒生长、细化晶粒的作用.结合XRD晶相分析可知,锆掺杂过后,Ti-Zr-V-O复合氧化物体系存在多种晶型,由于各种晶型取向不同,导致晶粒细化、界面和孔结构增多.韩承辉等^[7]研究认为,由于 TiO_2 和 ZrO_2 之间发生强相互作用,抑制了晶化过程.由c区域能谱分析可知(表1),Ti:V摩尔比约为3.4:1.0,此与实验原料设计配比相当,没有出现元素组分偏析结晶现象.

2.3 XRD 晶相分析

图3是催化组分溶胶分别经450℃保温2.5h焙烧制得的钛钒和钛锆钒复合氧化物催化剂的XRD图谱.图3(a)中的(200)、(010)、(101)、(400)、(011)、(301)、(020)晶面皆归属为 V_2O_5 ,属正交晶系,(101)、(103)、(200)、(213)、(116)晶面皆归属为锐钛矿型 TiO_2 ,属四方晶系,(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(220)、(310)、(301)晶面皆归属为金红石型 TiO_2 ,属四方晶系.与此同时, $TiVO_4$ 晶型的 2θ 角度对应的特征峰恰好完全与金红石型 TiO_2 特征峰重叠.由图3(b)可以看出,锆掺杂后,Ti-Zr-V-O复合催化剂除形成锐钛矿、金红石、 $TiVO_4$ 等晶型外,还出现了明显的特征衍射峰为 $2\theta = 25.338^\circ$ 、 27.512° 、 30.954° 、 37.301° 、 42.206° 的 $ZrTiO_4$ 晶相,以及 $2\theta = 27.512^\circ$ 、 37.301° 、 42.206° 、 55.404° 的 VO_2 晶相.但是,由两衍射图谱比较可以看出,锆掺杂后, 2θ 为 27.512° 的特征峰强度明显减弱,同时该特征峰又是金红石型 TiO_2 、 $ZrTiO_4$ 、 VO_2 的特征晶相重峰,说明锆掺杂后金红石型 TiO_2 明显减少.可见,锆掺杂起到了很好的抑制锐钛矿晶型转变的作用.Ferreira等^[8]认为,该抑制作用是由离子半径不同($Zr^{4+}/Ti^{4+} = 0.072/0.064$)的 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 导致相变应变能的增加而引起,锆掺入量越多,与之成正比的应变能变化量则越大,抑制作用则更强烈.与纯锐钛矿衍射峰相比,锆掺入后锐钛矿相(101)衍射峰明显向左偏移,这是由于 Zr^{4+} 半径较 Ti^{4+} 大,锆掺杂引起 TiO_2 晶格畸变.

很显然,锆掺杂后,有大量无定型馒头峰出现,经热重-差热分析可知,该无定形体主要是向锐钛矿晶

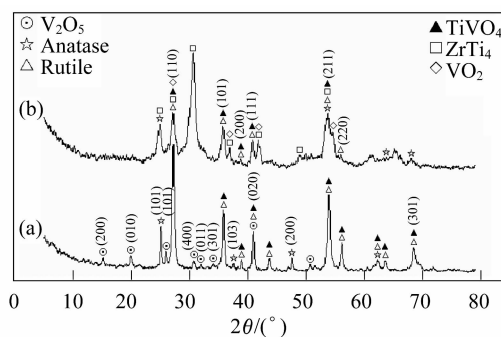


图3 催化剂样品的XRD粉末衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of catalyst powders

(a) Ti-V-O catalysts; (b) Ti-Zr-V-O catalysts

型转变的无定形 TiO_2 .同时,锆掺杂后, V_2O_5 晶相峰微弱,几乎没有出现.曲虹霞等^[9]研究认为,催化剂烧结时,活性组分 V_2O_5 自发分散在载体 TiO_2 表面上,由于 V_2O_5 含量较少而形成单层分布,并以等轴聚合的钒基形式存在,因此不出现晶相衍射峰;如果 V_2O_5 含量超过单层分布阈值,在载体表面就会出现 V_2O_5 的结晶区,从而降低催化剂的活性.

另由图3分析可知,钛锆钒复合形成了部分 $ZrTiO_4$ 及 $TiVO_4$.由于离子尺寸因素的影响,掺杂的 Zr^{4+} 的离子半径(0.072nm)与 Ti^{4+} 的离子半径(0.064nm),以及 V^{5+} 离子半径(0.059nm)与 Ti^{4+} 的离子半径(0.064nm)均满足 $(r_1 - r_2)/r_1 < 15\%$ ^[10],所以 TiO_2 能与 ZrO_2 形成连续型固溶体.锆掺杂后,除了形成 $ZrTiO_4$ 和 $TiVO_4$ 复合氧化物外,还有部分 VO_2 存在.可见,在高温下, V^{5+} 部分被还原成 V^{4+} ,从而产生了供电子的碱性位,同时说明钛锆复合氧化物中可能存在着氧空位缺陷.

2.4 FT-IR 红外分析表征

图4是经450℃保温2.5h焙烧制得的Ti-V-O复合催化材料和Ti-Zr-V-O复合催化材料的FT-IR谱图.一般研究^[11]认为纯 V_2O_5 的特征波数有1053、815、580、515、465、370 cm^{-1} 等;纯金红石型 TiO_2 的特征波数有650、445、330、280 cm^{-1} 等;纯锐钛矿型 TiO_2 的典型吸收峰为569.181~646.105 cm^{-1} ^[12].对照上述特征波数可知,波数524.543 cm^{-1} 为 TiO_2 的特征吸收峰.1016.902 cm^{-1} 为 V_2O_5 的特征吸收峰.3390.245 cm^{-1} 为催化剂样品中物理吸附水的伸缩振动吸收峰,1623.769和1631.483 cm^{-1} 均为催化剂样品和KBr中结构水及物理吸附水的弯曲振动吸收峰.很显然,锆掺杂后,红外谱图(b)中并未出现1016.902 cm^{-1} 的特征吸收峰.即锆掺杂后,Ti-Zr-V-O复合催化剂中没有 V_2O_5 相生成,这与XRD晶相分析研究结果一致.同时,谱图(b)中水的振动吸收峰强度较谱图(a)的高,说明Ti-Zr-V-O催化剂易与水发生作用.

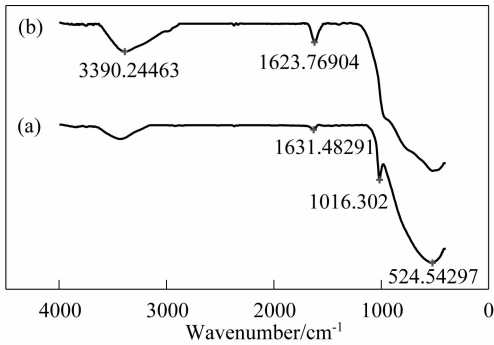


图4 催化剂样品的红外谱图
Fig.4 FT-IR spectra of catalyst samples
(a) Ti-V-O catalysts; (b) Ti-Zr-V-O catalysts

2.5 催化剂比表面分析

经450℃保温2.5h烧成的Ti-V-O催化材料和Ti-Zr-V-O催化材料的比表面积 S_{BET} 分别为12.65和12.67 m^2/g 。可以看出锆掺杂没有对Ti-V-O催化材料的比表面积产生影响,锆掺杂前后催化材料比表面积几乎相同。毛东森^[13]和喻瑶^[14]等研究表明锆掺杂显著提高了 TiO_2 的比表面积。但是,本实验锆掺杂并没有引起Ti-Zr-V-O复合催化材料比表面积的增加,这主要是因为钒氧化物熔点较低,已形成的低熔点物质密实度高;另外,结合图5的 N_2 吸附和脱附等温线及图6的孔容分布曲线可知,该催化材料不属于介孔结构材料,催化剂比表面积不高。说明锆掺杂对催化剂脱硝活性的影响不是因为比表面积的变化而引起的结果。

催化剂样品的 N_2 吸附和脱附等温线如图5所示。等温线有一滞后环,属于Langmuir IV型物理吸附等温线,具有中等孔固体不受限制的单分子层—多分子层的吸附特征。等温线前半段($P/P_0 < 0.6$)上升缓慢,主要是微孔填充;后半段($P/P_0 > 0.6$)上升很快,原因是在催化剂孔内部发生了毛细孔凝聚现象,导致吸附量急剧增加。同时,在毛细孔凝聚作用区,吸附线和脱附线不重合,出现滞后环。而锆掺杂形成的

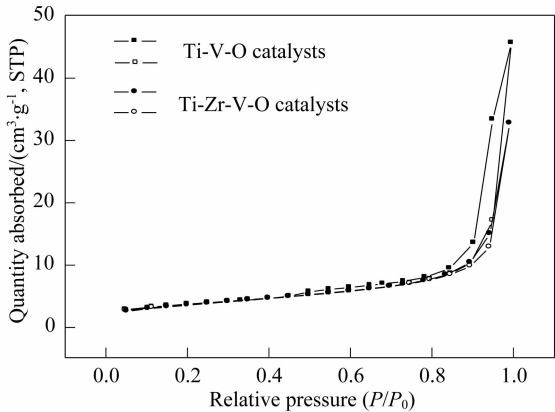


图5 催化剂样品的 N_2 吸附/脱附等温线
Fig.5 N_2 adsorption/desorption isotherms of catalyst samples

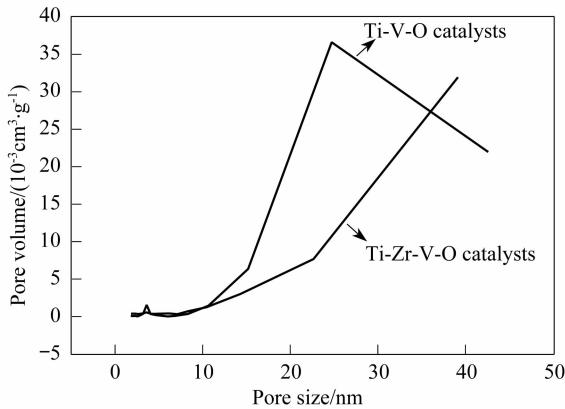


图6 催化剂样品的孔容分布曲线
Fig.6 Pore volume distribution plots of catalyst samples

Ti-Zr-V-O复合催化剂相对于Ti-V-O复合催化剂滞后环非常小,几乎没有。由图6孔容分布曲线可知,是因为该催化剂属于大孔结构材料。

图6为孔容随孔径变化的曲线。由孔容分布可知,Ti-V-O复合催化剂在3.6nm处出现一个小孔容峰,说明3.6nm为局部中小孔孔容的可几分布,同时在24.66nm出现一个比较宽化的大孔容峰,说明24.66nm为中孔的最可几孔径分布,但是该孔容峰较为宽化,说明孔径大小分布相对分散。结合SEM形貌分析可知,微、中孔主要是因为底层细小晶粒紧密堆积而成,同时,大孔主要是因为大晶粒镶嵌堆积形成。而锆掺杂形成的Ti-Zr-V-O复合催化剂孔容分布在0~50nm范围内,并没有相应的孔容峰出现,而是孔容伴随孔径的增大而逐渐增大,由增加趋势形成的不完全孔容峰可以看出,最可几孔径分布将在>50nm的大孔区域,该孔主要是由锆掺杂细化形成的粒径约为100nm的晶粒堆积形成。

2.6 锆掺杂对Ti-V-O复合催化材料脱硝活性的影响

图7是负载质量均为8wt%左右的Ti-V-O/ATS和Ti-Zr-V-O/ATS两种颗粒整装脱硝复合催化剂,以 NH_3 为还原剂,进行选择性催化还原NO的脱硝实验。NO的转化率伴随反应温度变化的曲线如图7所示。在实验设计的温度范围内,Ti-V-O/ATS催化剂的最佳脱硝催化活性温度窗口为200~250℃,最佳活性实验温度点为200℃,此时NO转化率为98.2%,该催化剂的催化活性区间较窄。而Ti-Zr-V-O/ATS催化剂的最佳脱硝催化活性温度窗口为200~350℃,最佳活性实验温度为300℃,此时NO转化率为99.1%。很显然,锆掺杂促使Ti-Zr-V-O选择性催化还原NO的活性区间向高温区偏移,并且拓宽了活性温度窗口近100℃。此活性温度窗口恰与 V_2O_5 (WO_3 , MoO_3)/ TiO_2 催化剂活性区间相当,说明 ZrO_2 起到了很好的替代

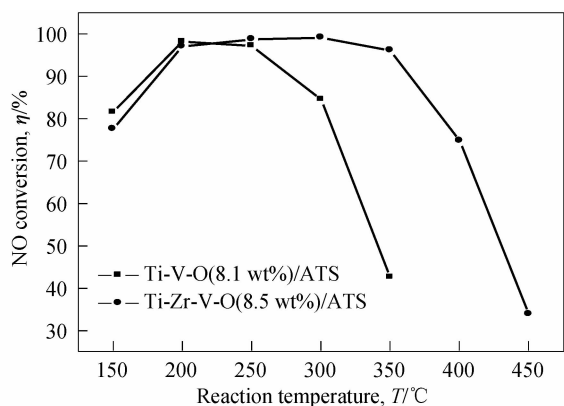


图7 反应温度对催化活性的影响

Fig.7 Effect of reaction temperature on catalytic activity

助催化剂 WO_3 和 MoO_3 的效果. SCR 多相催化反应一般都遵循 Langmuir-Hinshelwood 和 Eley-Rideal^[15] 两种机理. 温度较低时, Langmuir-Hinshelwood 机理占主导地位; 温度高于 200°C 时, SCR 反应中 Eley-Rideal 机理占主导地位. 依据 Eley-Rideal 反应机理, 吸附在活性中心上的 NH_3 与气相或是微弱吸附的 NO 结合, 而非在相邻活性中心位吸附物种结合. NH_3 选择吸附在催化剂表面上的酸性中心位并得到活化, 气相中的 NO 分子与其反应, 并消耗催化剂表面活性氧而生成 N_2 和 H_2O , 气相中的氧通过催化剂体内传递而更新表面氧, 从而完成催化循环. Lahousse^[16] 和韩承辉等^[7] 分别采用 2,6-二甲基吡啶和 NH_3 作为探针分子进行了红外光谱研究表明, 锆掺杂明显增强了 TiO_2 表面的固体酸性, 钛锆复合氧化物的表面 B 酸中心增多, NH_3 选择性吸附相应增强, 催化活性得到提高. 同时, 由 XRD 衍射图谱晶相分析可知, 锆掺杂导致部分新的 VO_2 晶相生成. 可见, 钛锆钒复合氧化物内部可能有大量氧空位或氧缺陷存在, 这为催化剂表面的氧传递更新提供了轨道, 从而进一步促进了催化活性的提高.

鉴于电子因素的影响, 催化剂的表面除了大量酸碱活性中心外, 还存在大量的氧化还原活性中心. 由于 ZrO_2 本征禁带宽度 (7.8eV) 大于锐钛矿型 TiO_2 (3.2eV), 锆掺杂引发的掺杂能级可能导致了电子跃迁的禁带宽度变大, 从而导致电子跃迁所需的热激发能增大. Kitiyanan 等^[17] 研究表明, TiO_2 - ZrO_2 复合氧化物电子禁带宽度约为 3.27eV , 比纯锐钛矿型二氧化钛禁带宽度要高. 因而锆掺杂促使 Ti-Zr-V-O 复合催化剂活性温度窗口往高温区偏移.

3 结论

锆掺杂显著优化了溶胶-凝胶法制备的 Ti-Zr-V-O 一体化复合脱硝催化剂的催化性能. 锆掺杂明显细化了催化剂晶粒, 很大程度上抑制了锐钛矿晶型的转变, 制备的钛锆钒复合氧化物催化剂活性窗口明显宽化, 催化活性显著提高. 基于 Ti-Zr-V-O 作为脱硝催化剂, 以 NH_3 为还原剂, 进行 NO 的选择性催化还原脱除, 锆掺杂明显拓宽了催化活性温度窗口, 往高温区偏移 100°C ; 反应温度为 300°C 时, NO 转化率提高 17.3% .

参考文献:

- [1] 鞠振树. 科技情报开发与经济, 2006, **20**(16): 135-136.
- [2] 李振中. 中国科技产业, 2006, (2): 48-52.
- [3] 董志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001: 287-289.
- [4] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 北京: 化学工业出版社, 2002: 284-284.
- [5] Pio Forzatti. *Appl. Catal. A: General*, 2001, **222**(1-2): 221-236.
- [6] Zhu S M, Shen Y S, Wang J L, et al. *J. Rare Earth*, 2007, **25**(4): 457-461.
- [7] 韩承辉, 刘炳华, 张惠良, 等. 物理化学学报, 2006, **22**(8): 993-998.
- [8] Yang J, Ferreira J M F. *Materials Research Bulletin*, 1998, **33**(3): 389-394.
- [9] 曲虹霞, 钟秦. 环境科学与技术, 2004, **27**(6): 23-24.
- [10] 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2001: 67-67.
- [11] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 281-316.
- [12] 孙克勤. 选择性催化还原脱硝的理论及实验研究. 南京理工大学博士论文, 2007.
- [13] 毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄. 催化学报, 2004, **25**(6): 501-510.
- [14] 喻瑶, 林涛, 张丽娟, 等 (Yu Yao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(1): 71-76.
- [15] Părvulescu V I, Boghosian S, Părvulescu V, et al. *J. Catal.*, 2003, **217**(1): 172-185.
- [16] Lahousse C, Aboulayt A, Maugé F, et al. *J. Mol. Catal.*, 1993, **84**(3): 283-297.
- [17] Kitiyanan Athapol, Yoshikawa Susumu. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(29-30): 4038-4040.