



Improvement of Sol-gel Method and Influence of Calcination Conditions on Properties of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalyst

Huixian Pan¹, Li Wang^{1, 2, *}, Shuanling He¹, Jie Wang¹

¹Energy and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China

²Key Laboratory of Resource-Oriented Treatment of Industrial Pollutants, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China

Email address:

973234219@qq.com (Huixian Pan), wangli@ces.ustb.edu.cn (Li Wang), 862504844@qq.com (Shuanling He),

1365206788@qq.com (Jie Wang)

*Corresponding author

To cite this article:

Huixian Pan, Li Wang, Shuanling He, Jie Wang. Improvement of Sol-gel Method and Influence of Calcination Conditions on Properties of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalyst. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 6, 2017, pp. 463-468. doi: 10.11648/j.sd.20170506.22

Received: October 2, 2017; Accepted: November 2, 2017; Published: November 21, 2017

Abstract: Modified sol-gel method was adopted to prepare $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ carrier of molar ratio 4:1, and the catalysts were prepared by impregnating with WO_3 and $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ sequentially. The carriers and catalysts were characterized by X ray diffraction (XRD) and electron scanning electron microscopy (SEM), and their $\text{NH}_3\text{-SCR}$ denitrification activity and sulfur resistance were investigated at low temperature. The results shown that mixing zirconium oxychloride with butyl titanate ethanol solution first and then titrating acetic acid inhibitor would have more Zr^{4+} substituted Ti^{4+} doping into the TiO_2 lattice, resulting in more lattice defects and active sites. The surface morphology of carriers were all nano particles, but the carrier prepared by modified method shown smaller particle size and better dispersion. The catalyst which was calcined at 200°C for 2.5h exhibited best $\text{NH}_3\text{-SCR}$ performance, its denitrification activity reached 98% at 100°C , and the NO_x conversion could be maintained at about 75% after continuously injecting SO_2 (100ppm) for 8h.

Keywords: Sol-Gel, Selective Catalytic Reduction, TiO_2 , ZrO_2

溶胶凝胶法的改进及煅烧条件对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂性能的影响

潘惠贤¹, 汪莉^{1, 2, *}, 贺拴玲¹, 王杰¹

¹能源与环境工程学院, 北京科技大学, 北京, 中国

²北京市工业典型污染物资源化处理重点实验室, 北京科技大学, 北京, 中国

邮箱

973234219@qq.com (潘惠贤), wangli@ces.ustb.edu.cn (汪莉), 862504844@qq.com (贺拴玲), 1365206788@qq.com (王杰)

摘要: 采用改良的溶胶凝胶法制备摩尔比4:1的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体, 以典型的分步浸渍法依次浸渍负载 WO_3 、 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$, 制备催化剂。通过X射线衍射(XRD), 电子扫描电镜(SEM)等技术手段对载体和催化剂进行表征, 并考察其低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝活性和抗硫性。结果表明, 先将氧氯化锆与钛酸丁酯乙醇溶液混合再滴定乙酸抑制剂, 会有更多的 Zr^{4+} 掺杂进入 TiO_2 晶格内, 产生较多的晶格缺陷和活性位点; 制备的载体均为纳米级颗粒, 改进制备方法后的载体粒径更小, 分散更均匀。煅烧温度为 200°C , 煅烧时间为2.5h的催化剂表现最佳, 100°C 时脱硝活性达到98%, 100°C 下持续通入 SO_2 (100ppm) 8h后, NO 转化率可维持在75%左右。

关键词: 溶胶凝胶法, 选择性催化还原, TiO_2 , ZrO_2

1. 引言

氮氧化物 (NO_x) 包括多种化合物, 如 NO 、 NO_2 、 N_2O 等, NO_x 能引起酸雨、光化学烟雾及 $\text{PM}_{2.5}$, 是大气中主要污染物之一。 NO_x 的来源主要有移动源排放和固定点源排放, 选择性催化还原 (SCR) 技术是控制固定源 NO_x 排放的主要技术, 其典型的商用催化剂是 V_2O_5 - WO_3 (MO_3)/ TiO_2 [1], 但是其活性窗口较高, 在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ [2], 为此需将 SCR 反应器置于除尘、脱硫之前, 烟气中高浓度的 SO_2 和粉尘极易造成催化剂的磨损和中毒[3]。经过除尘、半干法脱硫之后的烟气温度约为 $80\sim 150^\circ\text{C}$ [4], 研究低温催化活性较高且经济型较好的 SCR 催化剂具有重要意义。

Mn 系催化剂因为具有较高的 NH_3 -SCR 低温反应活性 [5], 成为研究热点, 主要分为非载体型和载体型催化剂两大类。 TiO_2 负载的 MnO_x 催化剂在低温 NH_3 -SCR 脱硝反应中表现出良好的催化性能, 应用最广。 TiO_2 具有较大的比表面积, 利于活性组分的分散, 利于 SCR 反应的进行 [6]。而 ZrO_2 同时拥有酸性、碱性、氧化性和还原性, 作为助催化剂和晶型转化抑制剂得到广泛的应用。以共沉淀法制备的 TiO_2 - ZrO_2 复合载体较之单纯的氧化物比表面积明显提高, 可达 $218\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [7]。 TiO_2 - ZrO_2 载体保持了 TiO_2 原有较强的抗硫性能, 而且热稳定性和比表面积有所提高 [8]。另有研究 [9] 表明, ZrO_2 掺杂可以增强 TiO_2 的 Lewis 酸性。 WO_3 能够拓展催化剂的表面积, 增加催化剂表面的酸性位, 对 MnO_x - TiO_2 催化剂有很好的改性作用 [10]。 Ce 元素以 Ce^{4+} 、 Ce^{3+} 存在于 Ce - MnO_x / TiO_2 - ZrO_2 催化剂中, 在反应中能起到传递电子、离子和储氧的作用, 提高催化剂的氧化还原能力 [11]。

本文在课题组研究的基础上, 采用溶胶凝胶法制备摩尔比为 4:1 的 TiO_2 - ZrO_2 载体, 并对制备方法进行改进以优化其性能, 通过 XRD, SEM 手段对载体进行表征, 并结合其在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 下的活性测试结果, 得到性能最佳的 TiO_2 - ZrO_2 载体。最后对 MnO_x - CeO_x / WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 催化剂的煅烧条件进行了筛选。

2. 实验

2.1. 载体和催化剂的制备

2.1.1. 载体的制备

采用溶胶凝胶法制备 TiO_2 - ZrO_2 载体, 共以三种方式制备以优化其性能。

原方法: 将适量钛酸丁酯与无水乙醇混合形成 A 液, 一定量氧氯化锆与无水乙醇混合形成 B 液, 将冰醋酸、蒸馏水和无水乙醇按一定体积比混合形成 C 液, 搅拌均匀。搅拌中用滴定管将 C 液滴入 A 液, 再将 B 液缓慢加入。继续搅拌, 得到均匀的淡黄色溶胶, 在室温下老化 72h, 烘箱中 105°C 干燥 24h 得黄色晶体, 研磨后放入马弗炉中 500°C 煅烧 3h, 最终得到 TiO_2 - ZrO_2 载体, 记为 TiO_2 - ZrO_2 (Y)。

改进滴定法: 将 A 液和 B 液混合搅拌, 再将 C 液滴入混合, 其它内容与原方法相同。得到载体记为 TiO_2 - ZrO_2 (D)。

改进反滴定: 将 A 液和 B 液混合搅拌, 滴入 C 液混合, 其它内容与原方法相同。得到载体记为 TiO_2 - ZrO_2 (F)。

2.1.2. 催化剂的制备

采用典型的分步浸渍法制备 MnO_x (x)- CeO_x (n)/ WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 催化剂。负载 W: 将一定量偏钨酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) 溶于一定浓度的柠檬酸溶液中, 在室温下匀速搅拌, 20min 后加入适量载体 (使 W 元素负载量为 10%), 继续搅拌, 超声, 70°C 水浴搅拌 60min, 继而置于烘箱中 90°C 干燥 12h, 研磨后放入马弗炉中, 在 500°C 下煅烧 3h, 得到 WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 催化剂。负载 Mn-Ce: 将适量硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 和硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于一定浓度的柠檬酸溶液中, 浸渍步骤与负载 W 相同 (使 Mn 元素负载量为 5%, Ce、Mn 摩尔比为 0.2), 煅烧温度和时间有所改变。得到 MnO_x - CeO_x / WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 催化剂。

2.2. 催化剂的表征

(1) X 射线衍射分析 (XRD): 采用 Rigaku (日本理学) DMAX-RB12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪分析催化剂颗粒的物相。在 40 mA 的电流强度、40 kV 加速电压下, 采用铜靶 (波长为 0.15406nm) , 并以 $20^\circ/\text{min}$ 的速度扫描, 其扫描角度是 $2\theta=10^\circ\sim 100^\circ$ 。

(2) 催化剂电镜扫描分析 (SEM): 采用美国 FEI 公司的 Quanta 3D FEG, 在 10kV 的条件下, 进行电镜扫描, 观察催化剂的表面形貌。

2.3. 催化剂活性测试

催化剂性能测试在固定床反应器中进行, 反应装置如图 1 所示。反应器为内径 7mm 的石英管, 催化剂所处为恒温区, 由预热箱式电阻炉加热, 称取 0.5g 样品进行测试, 模拟烟气组成为: 0.067% NO , $\text{Vol}(\text{NH}_3:\text{NO})=1.1$, 6% O_2 , 100ppm SO_2 , N_2 为平衡气, 气体流量 $300\text{mL}/\text{min}$, 空速 36000h^{-1} 。

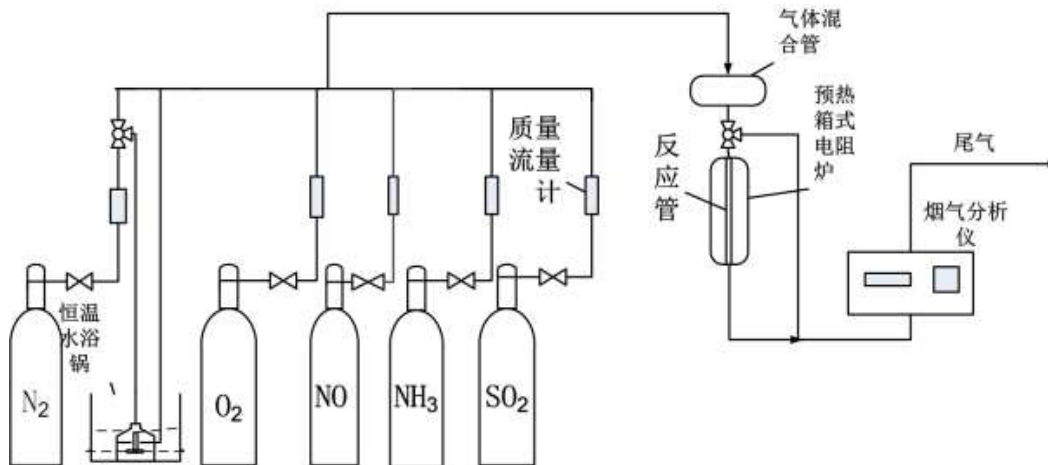


图1 SCR反应实验装置图。

NO_x的进出口浓度由烟气分析仪(thermo scientific model 42i-HL)测得,用公式(1)计算催化剂的NO_xconversion:

$$NO_x\text{conversion}(\%) = \frac{[NO_x]_{(in)} - [NO_x]_{(out)}}{[NO_x]_{(in)}} \times 100\% \quad (1)$$

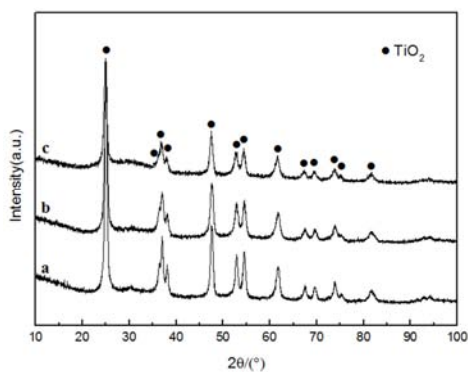
3. 结果与讨论

3.1. 载体和催化剂的表征

3.1.1. XRD表征

图2为TiO₂-ZrO₂(Y), TiO₂-ZrO₂(F)和TiO₂-ZrO₂(D)的X射线衍射图谱。从以下两个方面进行分析:

一方面,三种制备方法所得TiO₂-ZrO₂的XRD谱图中,所有衍射峰均归属于锐钛矿TiO₂,说明Zr⁴⁺的添加没有导致第二相产生。但相对于标准锐钛矿(JCPDS 65-5714),峰位均向小角度发生偏移,比如,标准锐钛矿对应于(101)晶面的角度为2θ=25.3°,而a、b、c谱图中对应的角度分别为2θ=25.060°, 25.060°, 24.899°,这可能是由于Zr⁴⁺(有效半径0.072nm)取代Ti⁴⁺(有效半径0.0605nm)掺杂进入TiO₂晶格内,导致TiO₂晶格常数变大,引起晶格畸变,产生了更多的晶格缺陷和活性位点, TiO₂-ZrO₂(D)载体角度偏移量最大。



(a). TiO₂-ZrO₂(Y) (b). TiO₂-ZrO₂(F) (c). TiO₂-ZrO₂(D)

图2 不同载体的XRD谱图。

另一方面,三种制备方法所得载体的峰强由大到小顺序为 TiO₂-ZrO₂(Y)>TiO₂-ZrO₂(F)>TiO₂-ZrO₂(D),利用Scherrer公式对TiO₂衍射峰占比最大的(101)晶面进行计算可得, TiO₂-ZrO₂(Y), TiO₂-ZrO₂(F)和TiO₂-ZrO₂(D)的平均粒径分别为15.94nm, 13.21nm, 11.89nm,说明TiO₂-ZrO₂(D)晶粒受抑制程度最大,粒径最小。

3.1.2. SEM表征

图3为三种不同方法制备的TiO₂-ZrO₂的扫描电镜图。由图可见,三种方法制备的载体晶粒均为纳米级,在10~20nm之间,但相对来说, TiO₂-ZrO₂(D)载体晶粒更加细小,而且分布均匀。与XRD表征结果相符。

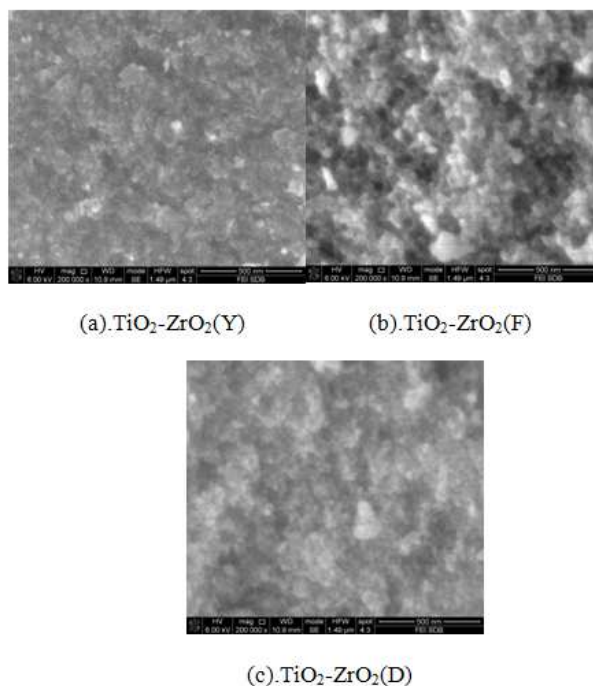


图3 不同载体的SEM电子扫描电镜图。

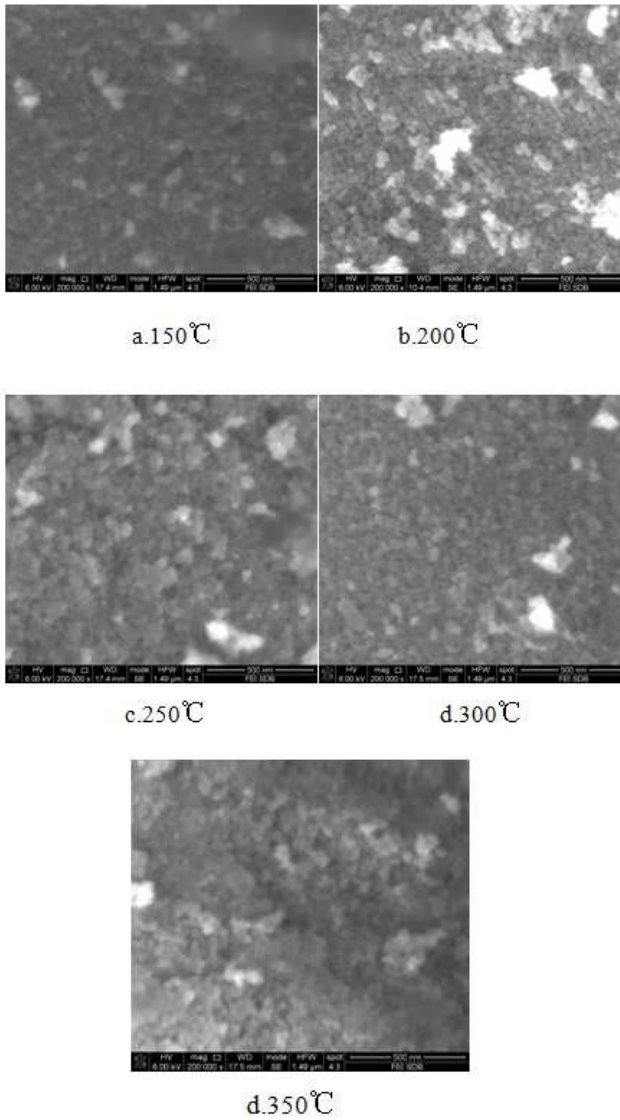


图4 不同煅烧温度催化剂的SEM图。

图5所示为不同煅烧时间催化剂的SEM电子扫描电镜图。a、b、c、d、e分别为煅烧时间为2h、2.5h、3h、3.5h、4h的催化剂。从图中可以看出，不同煅烧温度的催化剂表面形貌均为纳米级颗粒，从图中可以看出，煅烧时间为2.5h的催化剂样品颗粒尺寸最小，分散最均匀，有利于SCR反应的进行，其它催化剂颗粒出现了明显的团聚现象。

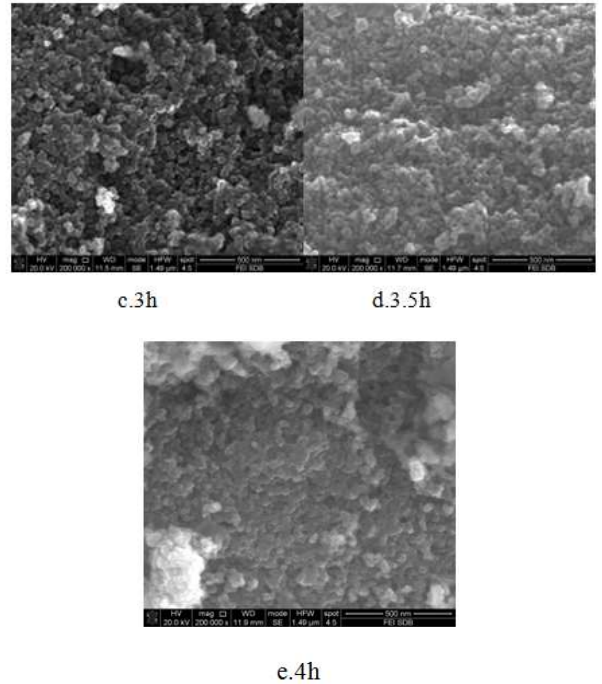
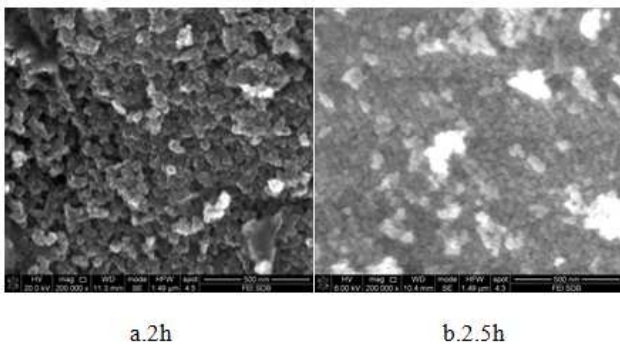


图5 不同煅烧时间催化剂的SEM图。

3.2. 催化剂的NH₃-SCR性能测试

3.2.1. 载体的活性测试

图6为三种不同方式所制备载体的NH₃-SCR活性测试结果。从图中可以看出，单独的TiO₂-ZrO₂载体也具有一定的活性，且在80°C~200°C范围内，随着温度的升高，三种方法制备的载体活性均呈上升趋势。其中TiO₂-ZrO₂(Y)和TiO₂-ZrO₂(F)的活性相差不大，80~200°C的活性在20%~25%左右，TiO₂-ZrO₂(D)的催化效率明显提高，80°C时NO_x转化率已达到30%，200°C时接近45%。

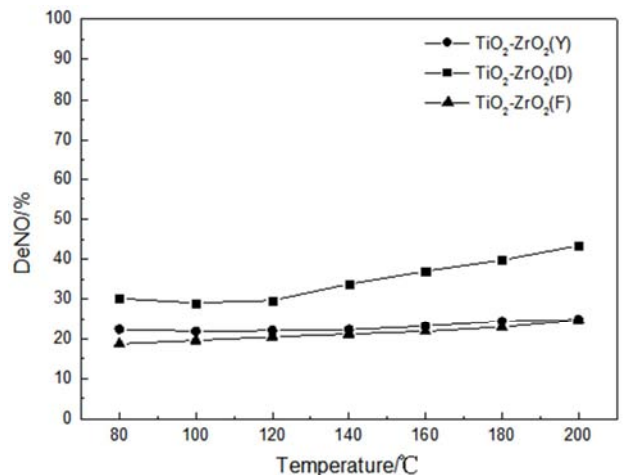


图6 不同载体的NH₃-SCR性能测试图。

结合XRD与SEM表征可知，这可能是由于TiO₂-ZrO₂(D)载体粒径更小，分散度更高，可以提供更大的比表面积，促进反应气体与催化剂表面活性成分的接触

和吸附。另外, $TiO_2-ZrO_2(D)$ 拥有更多的晶格缺陷和活性位点。

3.2.2. 不同煅烧温度对催化剂性能的影响

如图7, 图8所示为不同煅烧温度催化剂的活性测试和抗硫性测试结果, 煅烧时间均为2.5h。从图7中可以看出, 在 $80^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 之间, $200^{\circ}C$ 煅烧的催化剂 NO 去除率明显高于其它催化剂, $80^{\circ}C$ 时为80.7%, $100^{\circ}C$ 时达到98%。 $120^{\circ}C$ 之后, 除 $350^{\circ}C$ 煅烧的催化剂以外, 其它催化剂的活性相差不大, 均达到95%以上。图8所示为不同煅烧温度催化剂在 $100^{\circ}C$ 下的抗硫性测试结果。在持续通入8h的100ppm SO_2 之后, 煅烧温度为 $150^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ 的催化剂 NO_x 转化率分别为33.9%, 36.5%, 66.4%, 停止通入 SO_2 后继续下降至稳定, 说明 SO_2 对催化剂的毒化作用不可逆。 $200^{\circ}C$ 煅烧的催化剂在抗硫8h后 NO_x 基本维持在75%左右, 其停止通入 SO_2 后恢复至82%左右维持稳定, 说明 SO_2 对它的毒化作用部分可逆。

结合SEM表征结果, 煅烧温度为 $200^{\circ}C$ 的催化剂粒径较小且分散性更好, 更有利于SCR反应的进行。

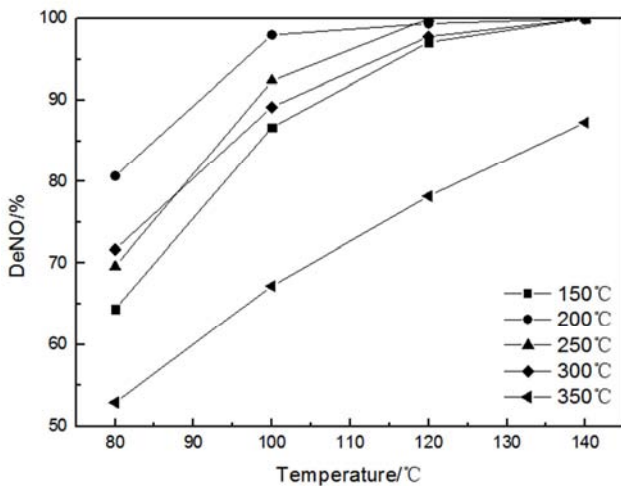


图7 不同煅烧温度催化剂的 NH_3 -SCR性能测试。

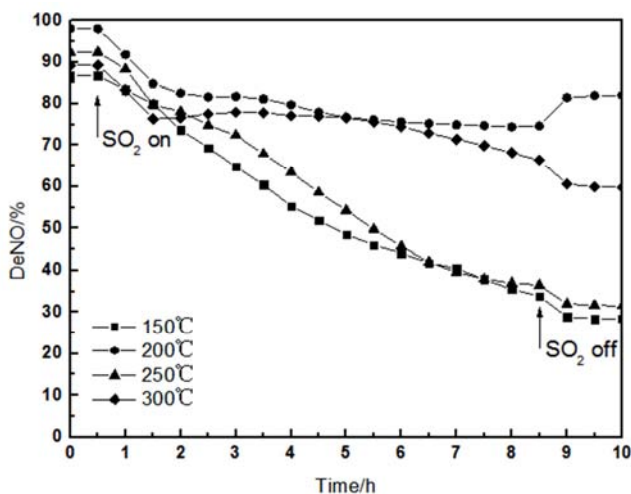


图8 不同煅烧温度催化剂的抗硫性测试。

3.2.3. 不同煅烧时间对催化剂性能的影响

如图9, 图10所示为不同煅烧时间催化剂的活性测试和抗硫性测试结果, 煅烧温度均为 $200^{\circ}C$ 。从图中可以看出, 煅烧时间从2h到4h, 催化剂在 $80^{\circ}C \sim 140^{\circ}C$ 内的 NO_x 去除率整体上呈先增大后减小的趋势, $100^{\circ}C$ 下的抗硫性表现与活性测试一致。在 $100^{\circ}C$ 时, 煅烧时间为2h, 2.5h, 3h, 3.5h, 4h的催化剂活性分别为87.3%, 98%, 92.1%, 95.8%和85%, 持续通入8h的100ppm SO_2 后 NO_x 去除率分别维持在44.6%, 75%, 49.1%, 52.4%, 39.5%。煅烧时间为2.5h的催化剂表现最佳。

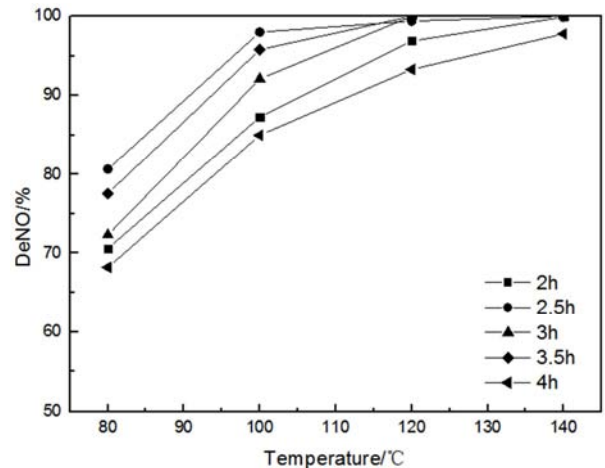


图9 不同煅烧时间催化剂的活性测试。

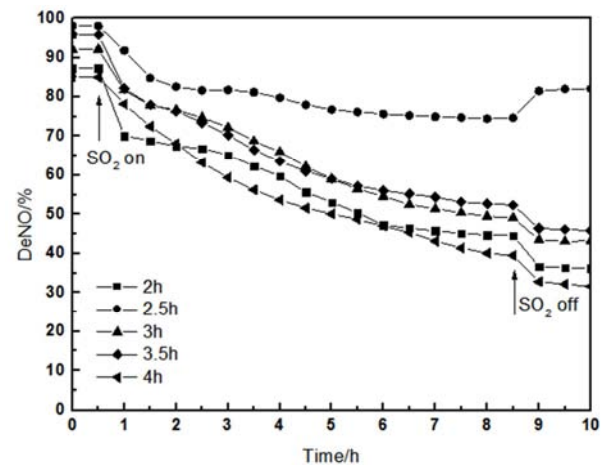


图10 不同煅烧时间催化剂的抗硫性测试。

结合SEM表征结果, 煅烧时间为2.5h的催化剂粒径较小且分散性更好, 对SCR催化反应有利。

4. 结论

在本项研究中, 采用溶胶凝胶法制备载体, 分步浸渍法制备催化剂。改进了 TiO_2-ZrO_2 载体的制备方法, 有更多的 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 掺杂进入 TiO_2 晶格内, 产生了较多的晶格缺陷和活性位点, 有利于催化活性的提高。通过改变催化剂的煅烧温度和煅烧时间优化其SCR性能, 结果表明, 煅烧温度为 $200^{\circ}C$, 煅烧时间为2.5h的催化剂性能最佳,

100°C的活性达到98%，持续通入100ppm的SO₂ 8h后NO_x去除率维持在75%左右。

致谢

本文由“国家重点研发计划”资助，项目编号：2017YFC0210300。

参考文献

- [1] Granger P, Parvulescu V I. Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5):3155.
- [2] Dong W K, Nam K B, Hong S C. Influence of tungsten on the activity of a Mn/Ce/W/Ti catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, at low temperatures [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 497:160-166.
- [3] Park E, Chin S, Kim J, et al. Preparation of MnO_x/TiO₂ ultrafine nanocomposite with large surface area and its enhanced toluene oxidation at low temperature. *Powder Technol*, 2011, 208(3): 740.
- [4] 卢熙宁, 宋存义, 童震松, 等. 钨掺杂TiO₂负载锰铈氧化物低温催化还原NO_x[J]. *北京科技大学学报*, 2014(9):1222-1232.
- [5] Li J, Chang H, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, over metal oxide and zeolite catalysts—A review [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1):147-156.
- [6] Chen J P, Yang R T. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on SO₄²⁻/TiO₂ superacid catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 139(1):277-288.
- [7] 韩承辉, 刘炳华, 张惠良, 等. TiO₂-ZrO₂的表征及其异丙醇催化转化性能[J]. *物理化学学报*, 2006,22(8):993-998.
- [8] Kazuhiro Ito, Shuichi Kakino, Keita Ikeue, et al. NO adsorption/desorption property of TiO₂-ZrO₂, having tolerance to SO₂, poisoning [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 74(1-2):137-143.
- [9] 王龙飞, 张亚平, 郭婉秋, 等. WO₃/TiO₂-ZrO₂脱硝催化剂制备及其NH₃活化机理 [J]. *化工学报*, 2015, 66(10):3903-3910.
- [10] 张亚平, 汪小蕾, 孙克勤, 等. WO₃对MnO_x/TiO₂低温脱硝SCR催化剂的改性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011,39(10):782-786.
- [11] 贞丽, 汪莉, 李强, 等. Ce-MnO_x/TiO₂-ZrO₂低温选择催化还原NO活性和抗毒性研究 [J]. *功能材料*, 2016, 47(10):10059-10064.