

二氧化钛的制备及其为载体的脱硝催化性能研究*

陈永珍, 韩颖, 陈金发, 冯自平

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要 以工业化生产的偏钛酸为原料, 制备出颗粒均匀的球形二氧化钛颗粒。通过扫描电子显微镜、X射线衍射、BET比表面积、激光粒度分布等测试方法, 分析表征了颗粒的结构形态及表面理化性质。以所制备的二氧化钛为载体, 以偏钒酸铵为 V_2O_5 (活性物质) 的前驱体, 制备脱硝催化剂, 考察催化剂的脱硝活性, 结果表明, 当燃烧温度为 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所制备的催化剂的脱硝效率为 75% 。

关键词 选择性催化还原 二氧化钛 脱硝催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Research on Preparation of TiO_2 and the Performance of $deNO_x$ Catalyst Supported on TiO_2 Carrier

CHEN Yongzhen, HAN Ying, CHEN Jinfa, FENG Ziping

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Spherical uniform particles of TiO_2 were prepared using the titanate of industrial production as raw material. Structural morphology, surface physical and chemical properties of TiO_2 were studied by SEM, XRD, BET and EDS. Using the prepared TiO_2 as the carrier, V_2O_5 as the active component, catalyst of selective catalytic reduction (SCR) for $deNO_x$ was prepared and denitrification activity of the catalyst was studied. The results showed that the denitrification rate of this catalyst was above 75% when the temperature was at $370\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words selective catalytic reduction (SCR), anatase- TiO_2 , $deNO_x$ catalyst

0 引言

氮氧化物是大气的主要污染物之一, 会给生态环境和人类生活生产带来严重危害^[1,2]。由于选择性催化还原法脱硝技术具有高效率的特点, 在世界范围内得到了广泛的应用, 催化剂作为该技术的核心, 具有重要的研究意义。在脱硝催化剂的制备中, 催化剂载体对催化剂的机械强度、使用寿命以及催化活性等有重要影响^[3]。本工作以某工厂硫酸法生产钛白粉的中间产物偏钛酸为原料, 制备锐钛型二氧化钛, 通过浸渍法进行活性物质的负载, 制备催化剂。通过扫描电子显微镜、X射线衍射、BET比表面积、激光粒度分布等测试方法, 分析表征二氧化钛材料的结构形态及表面理化性质。通过本实验搭建的催化剂活性评价装置测试催化剂的活性。

1 实验

1.1 样品制备

(1) 二氧化钛的制备

以某工厂生产的干偏钛酸为原料, 称取干偏钛酸 30 g , 加上少量去离子水, 搅拌至偏钛酸分散于去离子水中, 加入浓硫酸 0.4 g , 搅拌 1.5 h 后, 以 $150\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的升温速率, 从室

温升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 即完成焙烧, 研磨后得到二氧化钛样品。

(2) 催化剂的制备

称取草酸 0.1 g , 加入适量水溶解草酸, 称取偏钒酸铵 0.065 g 溶解于草酸溶液中, 接着加入二氧化钛 5 g 、三乙醇胺 1 滴 , 磁力搅拌 1 h , 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h , 后于马弗炉中焙烧, 100 min 从室温升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后焙烧 5 h 即得所需催化剂。取 $40\sim 60$ 目的催化剂进行脱硝性能测试。

1.2 样品表征

采用荷兰帕纳科 X 射线衍射仪对样品相结构和相组成等特性进行表征, 采用日立 s4800 场发射扫描电子显微镜来观察样品的微观形貌, 采用康塔仪器公司 ASI QM002-2 全自动比表面与孔径分析仪, 通过氮气吸脱附方法测试材料的比表面积及介孔分布等特性。

1.3 催化剂性能测试

催化剂活性测试是在自行组装设计的固定床反应器中进行, 流程图见图 1。实验装置主要由高压钢瓶、气体转子流量计、反应器、温度控制仪、烟气分析仪等组成。对催化剂脱除 NO 的活性进行测量, 模拟混合烟气由 N_2 、 O_2 、NO 组成, NH_3 作为还原气体, 在进入反应器前与模拟烟气混合。图 1 中浓磷酸用于吸收反应剩余的 NH_3 , 以避免溢出的 NH_3 对检测器测量准确性产生影响^[4,5]。取催化剂 0.24 g , 气体流量

* 广东省省级科技计划项目(2013B091500049; 2013B010403022)

陈永珍: 女, 1985 年生, 硕士, 工程师, 主要从事新型材料方面的开发 E-mail: chenyz@ms.giec.ac.cn

分别为 O₂ 200 mL/min、N₂ 800 mL/min、NO 20 mL/min、NH₃ 22 mL/min。

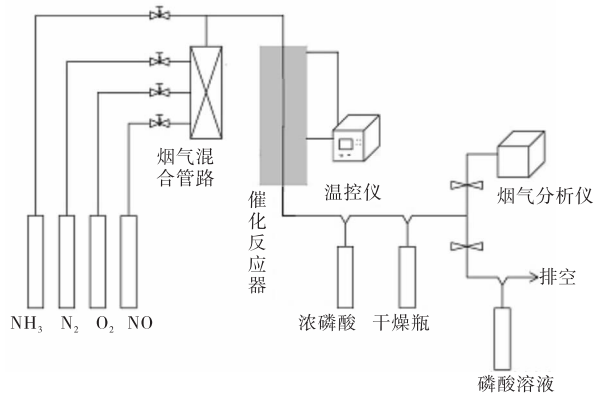


图1 催化反应活性评价装置
Fig. 1 Catalytic reaction activity evaluation of devices

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛样品表征结果分析

图2为所制备二氧化钛的SEM图片,可以看出,颗粒大小均匀,尺寸约为1 μ m,颗粒分散性较好,无明显的团聚现象,由微球组成,在颗粒表面有丰富的细小微孔,将有利于催化活性材料的负载。粒度大小和分布的均匀性对催化剂的成型均有较大的影响。图3为二氧化钛EDS能谱分析结果,可以看出,样品主要含有Ti、O元素,图中的C元素则是由于采用了导电胶进行辅助测试导致导电胶中含有C。

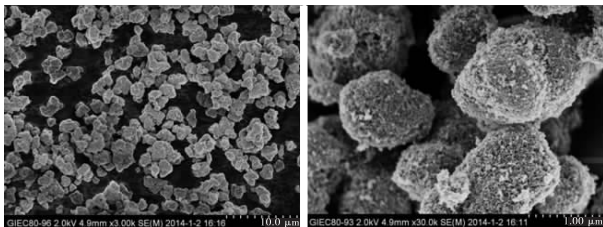


图2 二氧化钛的SEM图
Fig. 2 SEM morphologies of TiO₂

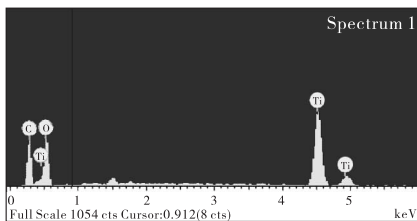


图3 二氧化钛能谱图
Fig. 3 EDS morphology of TiO₂

图4为所制备样品的XRD衍射图。结果表明,经过与标准图谱进行对比,所制备的二氧化钛为锐钛型TiO₂,无其它杂峰^[6],与EDS分析结果一致。通过Scherrer公式进行计算,得到材料的晶粒粒径即一次粒径约为20 nm。

图5为通过氮气脱附方法所得的二氧化钛材料的比表面积及孔径分布图。结果表明,该二氧化钛的比表面积为84

m²/g,平均孔径为17 nm,总孔容约为0.36 cm³/g,为介孔材料,较大的孔隙及比表面积有利于催化剂活性材料的负载。图6为二氧化钛激光粒度分布图,测试结果表明,该材料颗粒的平均粒径为1.2 μ m,与SEM测试结果相一致。脱硝催化剂企业对纳米钛白粉的二次粒度(D50)要求一般为1~1.2 μ m,且粒度分布要较为均匀。本方法所制备的二氧化钛可以达到企业的要求。

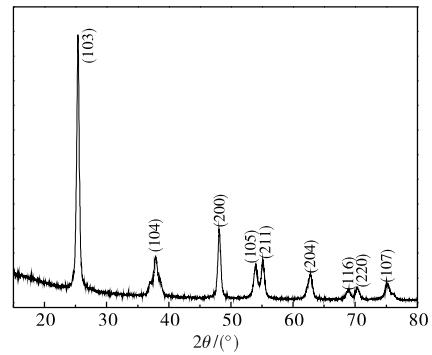


图4 二氧化钛衍射图谱
Fig. 4 XRD spectrum of TiO₂

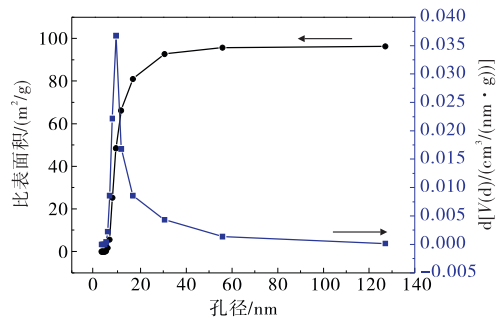


图5 二氧化钛比表面积分布图
Fig. 5 Specific surface area distribution of TiO₂

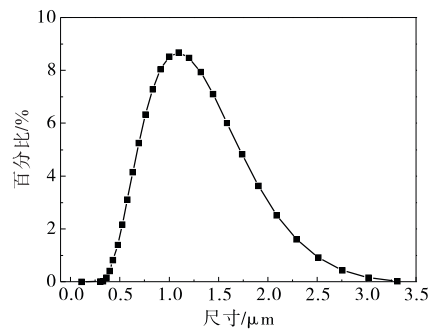


图6 二氧化钛激光粒度分布图
Fig. 6 Laser particat sizer distribution of TiO₂

2.2 催化剂活性测试

SCR脱硝技术是指在催化剂和氧气存在的条件下,在较低的温度范围(280~420 $^{\circ}$ C)内,还原剂有选择地将烟气中的NO_x还原成为N₂和H₂O来减少NO_x排放的技术^[7]。以二氧化钛为载体,钒氧化物为活性组分,制备选择性还原脱硝催化剂,在不同的温度下,考察催化剂的脱硝性能。

(下转第273页)

- metal clusters in the mesopores of mechanically strong silica-polymer aerogel composites[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2004, 30(1):43
- 25 Gao T, et al. Lightweight and thermally insulating aerogel glass materials[J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 2014, 117(2):799
- 26 Boday D J, Loy D A, Defriend K A, et al. Polymer-silica nanocomposite aerogels with enhanced mechanical properties using chemical vapor deposition(CVD) of cyanoacrylates[J]. *Mater Res Soc Symposium Proceed*, 2008, 1007:153
- 27 Liu S L, Yan Q F, Tao D D, et al. Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 89(2):551
- 28 Woignier T, Primera J, Alaoui A H. Mechanical behaviour of nano composite aerogels[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2011, 58(2):385
- 29 陈力, 冯坚, 李永清, 等. 烧结助剂对自增韧 Si₃N₄ 陶瓷显微结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(4):382
- 30 赵南, 冯坚, 姜勇刚, 等. 纤维增强 Si-C-O 气凝胶隔热复合材料的制备与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(10):1473
- 31 冯军宗, 冯坚, 王小东, 等. 纤维增强气凝胶柔性隔热复合材料的制备[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(S2):170
- 32 王衍飞, 等. SiO₂ 气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架复合材料的制备及性能[J]. *国防科学技术大学学报*, 2008, 30(6):24
- 33 Zhang Z H, Shen J, Ni X Y, et al. Mechanical reinforcement of silica aerogel insulation with ceramic fibers[C]//IEEE International Nanoelectronics Conference. INEC, 2008:371
- 34 高庆福. 纳米多孔 SiO₂、Al₂O₃ 气凝胶及其高效隔热复合材料研究

[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2009

- 35 Zhao S Y, Zhang Z, Sèbe G, et al. Multiscale assembly of superinsulating silica aerogels within silylated nanocellulosic scaffolds: Improved mechanical properties promoted by nanoscale chemical compatibilization[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(15):2326
- 36 Wu H J, Liao Y D, Ding Y F, et al. Engineering thermal and mechanical properties of multilayer aligned fiber-reinforced aerogel composites[J]. *Heat Transfer Eng*, 2014, 35(11-12):1061
- 37 Kim G S, et al. Effect of mixing on thermal and mechanical properties of aerogel-PVB composites[J]. *J Mater Sci*, 2003, 38:1961
- 38 Zhang J, Gao Y W, Feng J C, et al. Graphene-oxide-sheet-induced gelation of cellulose and promoted mechanical properties of composite aerogels[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(14):8063
- 39 Luo R Y, Ni Y F, Li J S, et al. The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by K₂Ti₆O₁₃ whiskers[J]. *Mater Sci Eng*, 2011, 528:2023
- 40 Li S, Wang C A, Hu L F. Improve heat insulation and mechanical properties of highly porous YSZ ceramics after silica aerogels impregnation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(10):3223
- 41 胡良发, 汪长安, 孙陈诚, 等. 氧化钇稳定氧化锆多孔陶瓷的制备与性能[J]. *宇航材料工艺*, 2010(2):55
- 42 Chen K, Bao Z H, Du A, et al. One-pot synthesis, characterization and properties of acid-catalyzed resorcinol/formaldehyde cross-linked silica aerogels and their conversion to hierarchical porous carbon monoliths[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 62(3):294

(上接第 265 页)

经过前期的探索实验可知,最佳的活性窗口介于 320~370 °C 之间,因此,本工作主要对该最佳活性窗口进行测试及计算,其中,脱除效率 = $(1 - \frac{NO_{x, \text{out}}}{NO_{x, \text{in}}}) \times 100\%$, 结果如图 7 所示,在 300~350 °C 的范围内,随着温度的升高,NO_x 的脱除效率迅速增加;而在 350~370 °C 的范围内,NO_x 的脱除效率随着温度的升高变化较小,脱硝效率由 72.5% 增加到 75%。当烟气温度高于其反应温度时,催化剂通道与微孔发生变形,导致有效通道和面积减少,会加速催化剂的老化^[8]。综上,本研究制备的催化剂最佳反应温度为 350~370 °C。

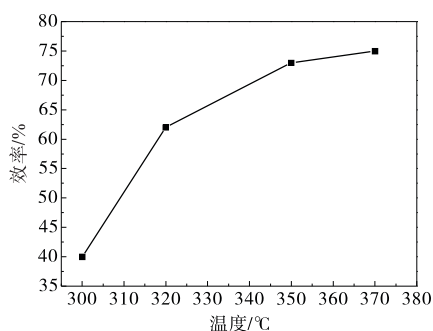


图 7 催化剂在不同温度下的脱硝活性

Fig. 7 The denitrification activity of catalysts at different temperature

3 结论

采用工业钛白粉中间产物作为前驱体,制备脱硝催化

剂,用负载材料二氧化钛,结果表明,所制备的二氧化钛为介孔材料,比表面积达到 84 m²/g,颗粒平均粒径为 1.2 μm,具有良好的物理化学特性。以所制备的二氧化钛为负载材料,钒氧化物为活性物质,所制备的催化剂具有良好的脱硝性能,脱硝效率达到 75%。

参考文献

- 1 Mauzerall Denise L, Sultan Babar, Kim Namsoug, et al. NO_x emissions from large point sources; variability in ozone production, resulting health damages and economic costs [J]. *Atmos Environ*, 2005, 39:2851
- 2 胡和兵, 王牧野, 吴勇民, 等. 氮氧化物的污染与治理方法[J]. *环境保护科学*, 2006, 32(4):5
- 3 张桂红. 堇青石基钒系 SCR 脱硝催化剂的制备工艺及脱硝性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2010:4
- 4 张新堂, 李振兴. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的制备[J]. *合成材料老化与应用*, 2015, 44(1):77
- 5 席文昌, 刘清才, 杨剑, 等. 以堇青石和二氧化钛为载体脱硝催化性能[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(6):2262
- 6 苗义高, 高家诚. 具有(010)晶面的锐钛矿 TiO₂ 纳米柱状晶的水热合成及光催化性能的研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(专辑 24):9
- 7 夏怀祥, 段传和, 等. 选择性催化还原法(SCR)烟气脱硝[M]. 北京:中国电力出版社, 2012
- 8 段传和, 夏怀祥, 等. 燃煤电站 SCR 烟气脱硝工程技术[M]. 北京:中国电力出版社, 2009