文章编号：1001-3555(2016)06-0547-10

钠盐对 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂 NH_3-SCR 反应活性的影响

郭志敏[1]，袁　坚[1,2*]，彭小晋[1]，杨　霄[1]，许　博[2]
(1. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室，湖北 武汉 430070；
2. 河北省沙河玻璃技术研究院，河北 沙河 054100)

摘要：采用浸渍法制备了 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂，并通过浸渍不同浓度的 Na_2SO_4 和 NaCl，研究了不同的钠盐种类及含量对催化剂 NH_3-SCR 反应活性的影响，以考察催化剂的抗碱性，并采用 BET、XRD、XPS、FT-IR 和 NH_3-TPD 等测试技术对催化剂进行了结构与性能表征. 研究结果表明钠盐降低了催化剂的比表面积，导致催化剂表面 V^{5+}=O 和 V-OH 酸性位点数量以及表面化学吸附氧含量降低，从而降低了催化剂的反应活性. 催化剂钠盐中毒后 NO 转化率显著降低，脱硝温度窗口变窄.

关键词：氮氧化物；选择性催化还原；V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂；中毒
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

氮氧化物是世界公认的大气污染物之一，近年来它的排放对酸雨形成的贡献呈上升趋势，酸雨中硝酸根离子与硫酸根离子的比值上升趋势明显[1]，加强氮氧化物的污染控制已迫在眉睫.

我国玻璃行业烟气治理工作起步较晚，正面临着严峻的 NO_x 控制形势. 以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原(SCR)脱硝技术是目前应用最广的固定源脱硝技术[2-3]，并在燃煤电厂应用成熟[4]，但电厂锅炉和玻璃窑炉两者烟气存在很多不同之处[5]，平板玻璃熔窑 NO_x 初始浓度较高，一般在 2 000 mg/Nm^3 以上，以热力型 NO_x 为主. 烟气中的烟尘含量通常在 200 ~1 000 mg/Nm^3 之间，主要来源于燃料中的灰分燃烧后生成的烟尘、在加料过程中少部分被带入烟气中的配合料以及熔窑中易挥发物质高温挥发后冷凝产物，由于玻璃配合料中含有纯碱及用作澄清剂的芒硝[6]，这些含碱烟尘低温蓬松，降温过程中吸潮产生粘性，给除尘带来困难，因此，目前玻璃行业中 SCR 脱硝技术普遍采用高温高尘布置方式，玻璃窑炉高温烟气经过余热锅炉高温过热段，在进入第二段蒸发器之前引入脱硝系统，催化剂处于高尘烟气中，烟尘性质对催化剂活性会产生很大的影响.

有关碱金属对催化剂活性影响的研究，文献中大多集中于研究碱金属氧化物和少数的碱金属盐类化合物，且以 K 中毒为对象的研究较多. Shen 等[7]通过将 Mn-CeO_x/Zr- delaminated-clay 体系的催化剂浸渍 KNO_3 和 $NaNO_3$，经过一定温度煅烧制备了掺有 K_2O 和 Na_2O 的催化剂，发现催化活性降低是因为碱金属降低了 Mn 的还原能力，使催化剂比表面积降低，表面酸性位减少. Brian 等[8]研究了 KCl 和 K_2SO_4 气溶胶存在时 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂失活机理，实验发现 K 在催化剂中的扩散速率影响失活的快慢，扩散速率快，失活严重. Huang 等[9]制备了 V_2O_5/HWO 和 V_2O_5-WO_3/TiO_2 两种类型催化剂，比较了抗 K 中毒性，并指出 V_2O_5/HWO 体系的催化剂具有更好的抗碱金属中毒能力是因为 HWO 具有六方晶体结构和光滑的外表，可以使 V_2O_5 更均匀的分散在载体表面，且孔结构尺寸合理，利于 K 离子的扩散. Sandra 等[10]通过浸渍 K、Na、Mg、P、S 和 Zn 的方法模拟汽车尾气中的粉尘颗粒对 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂的中毒作用，研究发现 K 和 Na 使催化剂的中毒要比 Mg、Zn 严重很多，在 P 和 S 存在的条件下，因为生成了磷酸盐和硫酸盐，阻碍了碱金属与催化剂活性组分间相互作用，因此毒

收稿日期：2016-07-26；**修回日期**：2016-09-10.
基金项目：河北省科技支撑计划：玻璃熔窑烟气治理技术及示范(项目编号：15274010D)(Hebei Provincial Science and Technology Support Plan: Management Technology and Demonstration of Flue gas Denitration in Glass Furnaces. (NO. 15274010D)).
作者简介：郭志敏(1990-)，女，硕士生，主要从事玻璃熔窑烟气催化脱硝方面的研究(Guo Zhimin, born in 1990, female, master degree, mainly engaged in de-NOx catalysis research).
* 通讯联系人，E-mail：janeyuan@whut.edu.cn.

化作用变弱.

我们针对玻璃熔窑烟尘特性，研究 Na_2SO_4 和 NaCl 对 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂催化活性的影响，用浸渍法制备相应的催化剂样品，并采用 BET、XRD、XPS、FT-IR 和 NH_3-TPD 等测试技术对催化剂结构与性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偏钒酸铵(NH_4VO_3，国药集团化学试剂有限公司)、钨酸铵($H_{40}N_{10}O_{41}W_{12}\cdot xH_2O$，国药试剂)、草酸($C_2H_2O_4\cdot 2H_2O$，天津市凯通化学试剂有限公司)、二氧化钛($TiO_2$，纳米锐钛矿，阿拉丁试剂)、氯化钠(NaCl，国药试剂)、硫酸钠(Na_2SO_4，天津欧博凯化工有限公司)，以上试剂均为分析纯.

程序控温管式炉(SKGL-1200C，上海钜晶精密仪器制造有限公司)；烟气分析仪(Testo 350-XL，上海四捷仪器有限公司)；质量流量仪(D08 型，北京七星华创电子股份有限公司)；干燥箱；马弗炉；磁力搅拌器.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 钒钨钛催化剂的制备　将一定量的钨酸铵溶解于适宜浓度的草酸溶液中，待钨酸铵全部溶解之后加入一定量的粉末 TiO_2，85 ℃恒温磁力搅拌 2 h 后，置于 100 ℃烘箱干燥 12 h，再将干燥后的粉末置于马弗炉中 500 ℃焙烧 4 h，研磨成粉末即得到 WO_3/TiO_2.

将一定量的偏钒酸铵溶解于适宜浓度的草酸溶液中，待偏钒酸铵全部溶解之后，溶液由鹅黄色变成墨绿色，加入上述制备的 WO_3/TiO_2 粉末，85 ℃恒温磁力搅拌 2 h 后置于 100 ℃烘箱中干燥 12 h，再将干燥后的粉末置于马弗炉中 500 ℃焙烧 4 h，一部分压片、研磨、过筛，取粒径为 0.450 ~ 0.180 mm 的 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂颗粒用于催化活性表征；另一部分研磨成粉末，留作负载钠盐用. 控制 V_2O_5 占催化剂质量的 4%，WO_3 占催化剂质量的 9%. 样品记作 V-W/Ti.

1.2.2 催化剂的钠盐负载　采用浸渍法在 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂上负载 Na_2SO_4 和 NaCl. 分别配置一定浓度的 Na_2SO_4 和 NaCl 溶液，加入之前制备的粉末催化剂 V_2O_5-WO_3/TiO_2，在 0.8×10^5 Pa 的真空条件下浸渍 1 h 后，放入烘箱 100 ℃干燥 12 h，然后放入马弗炉 350 ℃煅烧 2 h，之后压片、研磨，取粒径为 0.450 ~ 0.180 mm 的颗粒用于催化活性表征. 负载 Na_2SO_4 的催化剂记作 NaS_xV-W/Ti，负载 NaCl 的催化剂记作 $NaCl_x$V-W/Ti，其中 x 表示催化剂 Na 与 V 的摩尔数之比.

1.3 催化剂的表征

玻璃窑炉粉尘取自玻璃厂(G1 和 G2)袋式除尘装置获取的烟尘，于 100 ℃干燥 12 h 后，用 X 射线荧光光谱仪和 X 射线衍射分别测试粉尘的组成和物相.

催化剂的组成分析采用 PANalytical B. V. 公司 Axios advanced 型 X 射线荧光光谱仪，样品经过压片处理后直接测试.

催化剂的比表面积和孔体积采用 Micromeritics 公司 ASAP 2020M 型全自动快速比表面及孔隙度分析仪，样品在 350 ℃脱气处理 4 h，于 -196 ℃下 N_2 静态吸附，催化剂的比表面积通过 BET 方法计算，孔容和孔径采用 BJH 方程通过 N_2 吸脱附等温线的脱附曲线计算.

催化剂的物相表征在德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行，辐射源为 CuK_α(λ = 0.154 nm)，2θ 转动范围 -10° ~ 168°，根据谢乐公式计算晶粒尺寸.

催化剂表面的元素价态和浓度分析在 Thermofisher 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪上进行，X 射线源是单色 AlK_α 射线($h\nu$ = 1 486.6 eV)，样品表面荷电效应的校正用 C 1s(E_b = 284.6 eV)来标定.

催化剂表面官能团的化学结构信息分析采用 Thermo Nicolet 公司 Nexus 型智能型傅立叶变换红外光谱仪，波数范围 400 ~ 4 000 cm^{-1}，样品使用 KBr 压片制备.

NH_3-TPD 分析是在意大利赛默飞世尔科技公司 TPDRO1100 型自动程序升温化学吸附仪上进行，实验称取 200 mg 样品，在 He 气中 350 ℃预处理 1 h，冷却至 100 ℃，之后通入 NH_3 吸附气 1 h 至吸附饱和，然后用 He 气吹扫 1 h，随后开始程序升温，TCD 记录信号值.

1.4 催化剂的活性评价

催化剂的活性测试在固定床反应器上进行，反应管是内径为 15 mm 的石英管，控制空速为 60 000 h^{-1}. 气体组成的体积分数为：NO：1×10^{-3}，NH_3：1×10^{-3}，O_2：13%，高纯 N_2 为载气，各路气体均用质量流量仪控制，气体总流量为 60 L/h，反应前后

NO 的含量用烟气分析仪检测.

催化剂的脱硝活性用 NO 的转换率(X)表示：

$$X(\%)=\frac{\varphi_{in}-\varphi_{out}}{\varphi_{in}}\times 100\%$$

其中 φ_{in} 表示反应器进口 NO 的体积分数，φ_{out} 表示反应器出口 NO 的体积分数.

2 结果与讨论

2.1 玻璃窑炉烟尘组分分析

玻璃熔窑烟尘 G1 和 G2 经 X 射线荧光光谱仪分析，其组成如表 1 所示. 烟尘的 XRD 分析结果见图 1，结果显示主要组成为 Na_2SO_4，经过计算，硫酸钠含量约占 90%.

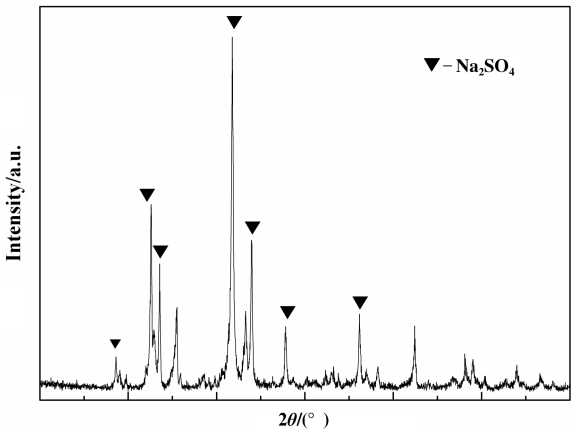


图 1 G1 玻璃厂窑炉烟尘的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the dust from G1 glass furnace

表 1 玻璃厂烟尘组成

Table 1 The composition of the dust from glass furnace

	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	〈C〉
G1	54.574	39.255	2.852	1.011	0.280	0.129	1.303	0.129	0.146	0.321
G2	53.722	36.949	3.296	1.827	0.489	0.311	2.411	0.148	0.608	0.239

2.2 XRF、XRD 和 BET 分析

表 2 为新鲜 V-W/Ti 催化剂和分别负载 Na_2SO_4 和 NaCl 后催化剂的 X 射线荧光分析结果，由表 2 可知，随着钠盐负载的增加，催化剂组成中硫酸根离子和氯离子含量依次增加.

表 2 V-W/Ti、NaS_xV-W/Ti 和 $NaCl_x$V-W/Ti 催化剂的组成

Table 2 The composition of V-W/Ti、NaS_xV-W/Ti and $NaCl_x$V-W/Ti catalysts

Samples	x	V_2O_5	WO_3	TiO_2	Na_2O	SO_3	n_{Na}/n_V
	0	4.183	9.236	86.581	0	0	0
	0.2	4.073	9.392	85.957	0.286	0.292	0.205
	0.5	4.204	9.562	84.728	0.726	0.780	0.507
NaS_xV-W/Ti	1	3.998	9.489	83.504	1.427	1.582	1.048
	2	3.879	8.982	81.680	2.623	2.836	1.985
	3	4.046	8.904	78.573	4.136	4.341	3.001
Samples	x	V_2O_5	WO_3	TiO_2	Na_2O	Cl	n_{Na}/n_V
	0	4.183	9.236	86.581	0	0	0
	0.2	3.943	9.159	86.307	0.274	0.317	0.204
	0.5	4.297	9.144	85.034	0.712	0.813	0.486
$NaCl_x$V-W/Ti	1	4.026	9.043	83.520	1.554	1.857	1.133
	2	4.060	9.120	81.351	2.594	2.875	1.871
	3	4.289	8.913	77.173	4.489	5.136	3.072

图2中A、B分别为经过Na_2SO_4和NaCl负载后催化剂的XRD谱图. 由图2可知, A、B图中样品在2θ为25.3°, 37.7°, 50.0°, 53.8°, 55°, 62.6°处出现了特征衍射峰, 可依次归属于锐钛矿相结构

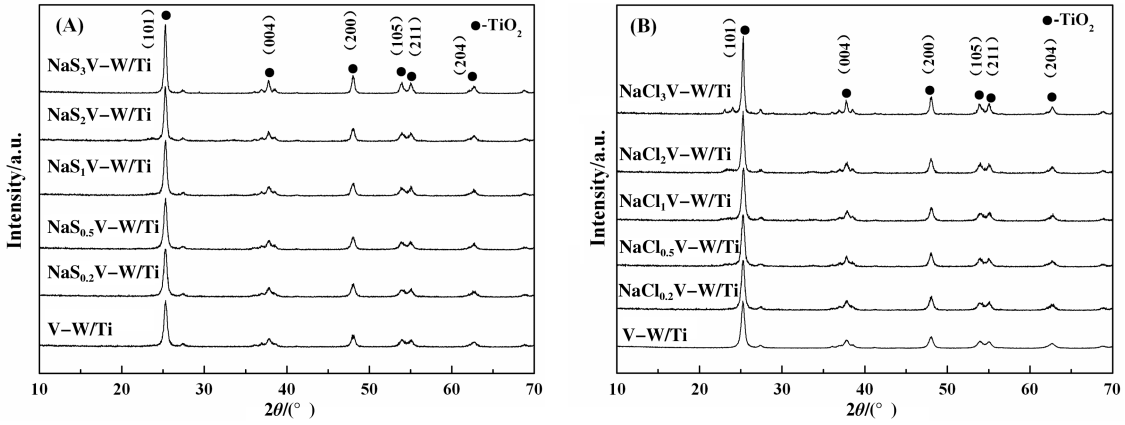


图2 NaS_xV-W/Ti(A)和$NaCl_x$V-W/Ti(B)催化剂的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of NaS_xV-W/Ti(A) and $NaCl_x$V-W/Ti(B) catalysts

TiO_2的(101), (004), (200), (105), (211), (204)晶面(JCPDS No. 71-1167). 未观察到V_2O_5、Na_2SO_4和NaCl的衍射峰. 此外, 从B图中可以观察到随着NaCl含量的增加, 锐钛矿TiO_2的衍射峰也随之增强, 晶粒尺寸增大, TiO_2结晶度增强, 这表明, V与Ti之间的相互作用随着NaCl加入量的增加而逐渐减弱[11]. 而对Na_2SO_4负载的催化剂, 峰强并未随着硫酸钠含量的增加发生显著变化, 这表明阴离子可影响Na^+与催化剂的相互作用.

新鲜V-W/Ti催化剂和分别负载Na_2SO_4和NaCl后催化剂的比表面积、孔体积和晶粒尺寸列于表3. 由表3可知, 负载Na_2SO_4和NaCl之后催化剂比表面积均有所下降, 但下降程度和钠盐含量并非线性关系, 孔容积和孔径呈一定的波动性, 但并不具有一定的规律, 这表明负载钠盐对催化剂的孔容和孔径并不产生显著影响, 也表明比表面积及孔结构的变化可能并不是钠盐影响催化剂活性的主要因素.

表3 V-W/Ti、NaS_xV-W/Ti和$NaCl_x$V-W/Ti催化剂的比表面积、孔体积和晶粒尺寸

Table 3 S_{BET}, pore volume and average crystallite size of the samples

Samples	x	S_{BET} /$m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume /$cm^3 \cdot g^{-1}$	Average pore diameter/nm	Crystallite size/nm
V-W/Ti	0	72.69	0.302	13.69	17.9
	0.2	70.22	0.357	14.32	21.2
	0.5	68.93	0.299	14.46	20.4
NaS_xV-W/Ti	1	69.74	0.345	13.97	20.3
	2	66.59	0.296	12.89	20.8
	3	68.43	0.263	13.72	21.2
	0.2	65.87	0.297	13.31	21.3
	0.5	63.78	0.275	13.43	21.5
$NaCl_x$V-W/Ti	1	60.69	0.197	16.42	21.9
	2	59.58	0.232	14.53	22.5
	3	53.81	0.178	15.95	22.7

2.3 NH_3-SCR 反应活性

图 3 为新鲜 V-W/Ti 催化剂和负载 Na_2SO_4 和 NaCl 之后的催化剂在不同温度下的 NO 转化率曲线，可以看出，随温度的升高，新鲜的 V-W/Ti 催

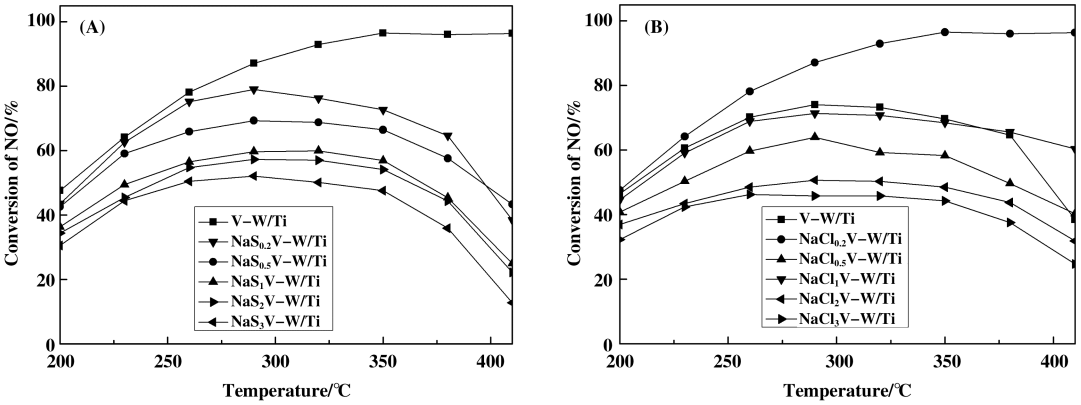


图 3 V-W/Ti 催化剂和分别负载 Na_2SO_4(A)和 NaCl(B)之后催化剂的 NO 转化率

Fig. 3 Conversion of NO over the V-W/Ti catalysts impregnated with Na_2SO_4(A) and NaCl(B) respectively

化剂的 NO 转化率逐渐升高，在 320 ~ 410 ℃的温度范围内，催化剂 NO 转化率均大于 90%. 负载钠盐之后催化剂的 NH_3-SCR 反应活性均降低，稳定的 NO 脱除温度窗口逐渐变窄，曲线变得平坦，例如，当负载的 Na/V 摩尔数之比为 3 时，在 350 ℃时负载 Na_2SO_4 和 NaCl 分别使 V-W/Ti 催化剂的 NO 转化率从 96% 下降到 48% 和 44%. 随着催化剂中 Na_2SO_4 和 NaCl 含量的增加，NO 转化率逐渐降低，且对比 A、B 图可以看出，负载 Na_2SO_4 和 NaCl 的催化剂，活性降低程度不同，NaCl 对催化剂活性的影响略大于 Na_2SO_4，这与图 1 XRD 图谱对应，掺入 NaCl 之后 TiO_2 的结晶度增强，晶粒尺寸增大，催化剂的比表面积降低.

进一步比较不同钠盐负载量的催化剂在 320 ℃时的 NO 转化率(图 4)，可见浸渍 NaCl 之后催化剂的活性降低均比 Na_2SO_4 显著，在 Na/V 为 2 和 3 时，这种差别尤为明显. 表明阴离子会影响催化剂的抗碱性.

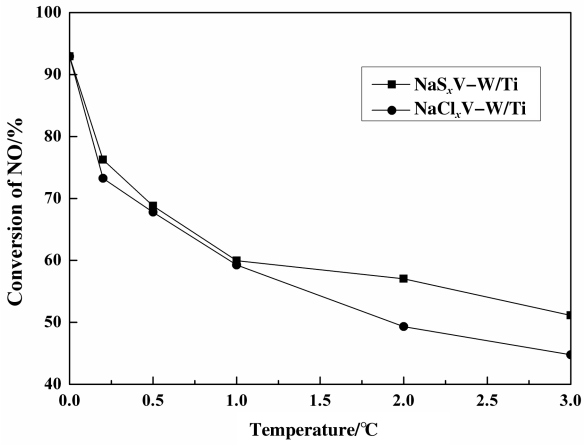


图 4 不同催化剂样品在 320 ℃时 NO 转化率随 Na/V 摩尔比增加的变化

Fig. 4 The variation of the catalytic activity with different ratio of Na/V at 320 ℃

2.4 XPS 表征

采用 XPS 技术分析了钠盐对 V-W/Ti 催化剂表面各元素化学状态的影响，结果见图 5. 图 5(A)为催化剂 Ti 2p 的 XPS 谱图. 从中可以看出，Ti 2p XPS 谱线是由两个峰组成，464.19 ~ 464.88 eV 和 458.51 ~ 459.18 eV 分别对应 Ti $2p_{1/2}$ 和 Ti $2p_{3/2}$[12]，这表明新鲜催化剂和负载钠盐之后催化剂中的 Ti 均以 Ti^{4+}的形式存在，负载 Na_2SO_4 和 NaCl 之后并未引起 Ti 元素氧化态的变化. 从图 5(A)中还可观察到负载钠盐之后催化剂 Ti 2p 的电子结合能向低能方向发生了微小的偏移，可能是由于负载钠盐后增强了 Ti 的亲电能力. 图 5(B)为负载钠盐后的 V-W/Ti 催化剂表面 V 2p XPS 图谱. 对该图谱采用曲线分峰和拟合后对各衍射峰进行了归属[13-15]，结果如表 4 所示. 3 种催化剂表面钒均以 V^{4+}和 V^{5+}两种形式存在，这与文献报道一致[16]. 但值得注意的是负载钠盐后的催化剂 V^{4+}所占比例由 0.67 分别增至 0.92 和 0.72. 在催化反应过程中 V^{5+}会以 V^{5+}-OH (Brönsted 酸性位)和 V^{5+} = O (Lewis 酸性位)两种形式存在，NH_3在 V^{5+}-OH 上发生吸附

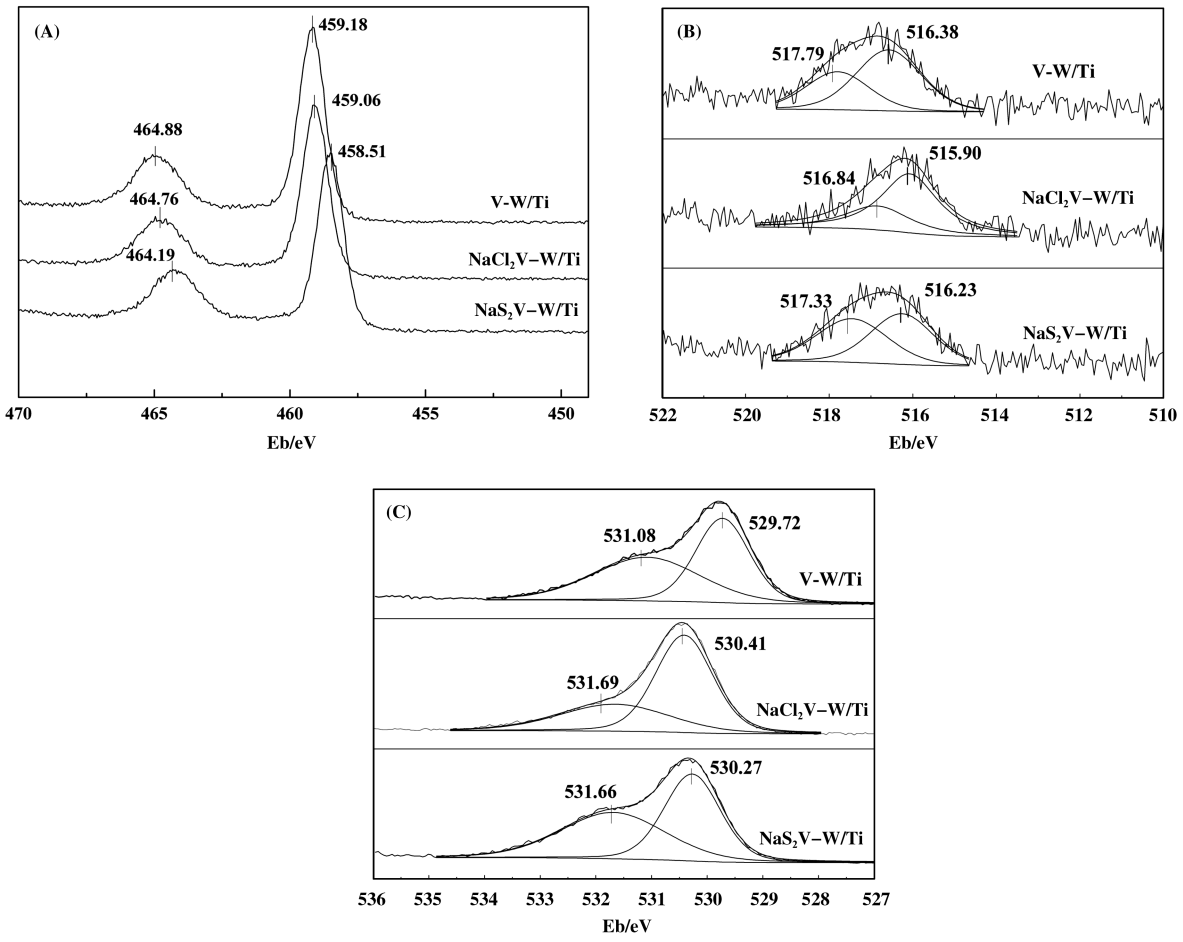


图5 催化剂的 Ti 2p (A), V 2p (B) 和 O 1s (C)图谱

Fig. 5 XPS spectra of Ti 2p (A), V 2p (B) and O 1s (C) over different catalysts

表4 催化剂的 XPS 数据

Table 4 XPS data of the catalysts

Samples	Peak BE /eV	Valence	$A(V^{4+})/A(V^{4+}+V^{5+})$	Peak BE /eV	Affiliation	$A(O_\alpha)/A(O_\alpha+O_\beta)$
V-W/Ti	516.38	V^{4+}	0.67	530.41	O_β	0.51
	517.79	V^{5+}		531.66	O_α	
$NaCl_2$V-W/Ti	515.90	V^{4+}	0.92	529.72	O_β	0.35
	516.84	V^{5+}		531.08	O_α	
NaS_2V-W/Ti	516.23	V^{4+}	0.72	530.27	O_β	0.50
	517.33	V^{5+}		531.69	O_α	

变成-NH_4^+后, 被邻近的 $V^{5+}=O$ 氧化形成-NH_3^+, 同时 $V^{5+}=O$ 被还原为 HO-V^{4+}. 然后-NH_3^+与 NO 气体反应生成-NH_3^+NO, 之后被分解为 N_2 和 H_2O, HO-V^{4+}在 O_2 作用下重新氧化为 $V^{5+}=O$[17-18]. 可见 V^{5+}-OH 和 $V^{5+}=O$ 是催化反应的活性位点, 当负载钠盐后 V^{5+}所占比例下降, 这也正好解释了负载钠盐后, 尤其是负载 NaCl 后, 催化剂 NO 转化率开始降低的现象. 图5(C)是 O 1s 的 XPS 图谱. 在较高结合能(531.08 ~ 531.69 cm^{-1})处的谱峰归属于表面化学吸附氧(O_α), 在较低结合能处(529.72 ~ 530.41

cm^{-1})的谱峰归属于晶格氧物种(O_β)[19-20]. 由图得知，当钠盐在催化剂表面沉积后化学吸附氧所占比例由 0.51 分别降低为 0.50 和 0.35. 因为表面化学吸附氧是最活跃的氧，在氧化还原反应中扮演着重要角色[21-24]，因此，负载钠盐后，尤其是负载 NaCl 后催化剂的活性降低.

2.5 傅里叶变换红外光谱分析

FT-IR 常被用来分析催化剂表面官能团的结构，我们利用 FT-IR 技术表征分析了不同形式的钠盐对催化剂表面官能团的影响，结果如图6所示.

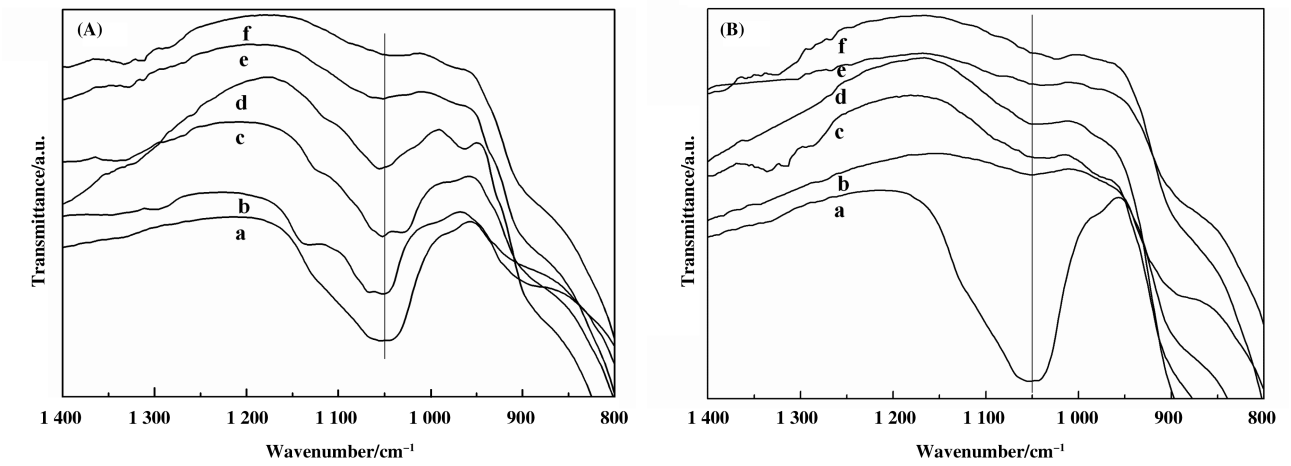


图 6 V-W/Ti 催化剂和分别负载 Na_2SO_4(A)和 NaCl(B)之后催化剂的红外图谱

Fig. 6 FT-IR spectra of V-W/Ti catalysts impregnated with Na_2SO_4(A) and NaCl(B) respectively

a-V-W/Ti catalyst, b-Na∶V=0.2∶1, c-Na∶V=0.5∶1, d-Na∶V=1∶1, e-Na∶V=2∶1, f-Na∶V=3∶1

图 A 和 B 分别为负载 Na_2SO_4 和 NaCl 后 V-W/Ti 催化剂的 FT-IR 谱图. 在 1 047 cm^{-1} 附近存在较为明显的特征峰，可归属于催化剂表面活性组分 V_2O_5 的 $V^{5+}=O$ 的伸缩振动[25]. 因此，新鲜催化剂 V-W/Ti 在 1 050 cm^{-1} 处出现的特征峰归属于 $V^{5+}=O$ 的伸缩振动. 从图中可以看出，随着负载的钠盐含量增加，催化剂 $V^{5+}=O$ 的标志峰逐渐减弱，负载 NaCl 的催化剂 $V^{5+}=O$ 吸收峰减弱程度远强于 Na_2SO_4，例如，A 图中负载 Na_2SO_4 后的催化剂，当 Na/V=2 时，$V^{5+}=O$ 峰变得非常微弱，而 B 图中 NaCl 沉积后的催化剂，当 Na/V=0.2 时，$V^{5+}=O$ 峰时已经很微弱甚至消失. 根据 Kamata 等[26]对商业钒钨钛催化剂的 FT-IR 研究，发现新鲜催化剂在 3 648 cm^{-1} 和 3 678 cm^{-1} 处存在较明显的特征峰，应该归属于 V-OH 和 Ti-OH. 在研究中并未检测到 3 648 cm^{-1} V-OH 的特征峰，可能是由于钒的含量较少，被 Ti-OH 特征峰掩盖.

2.6 NH_3-TPD 分析

NH_3 吸附能力是催化剂 SCR 脱硝活性的关键因素[27]，脱附温度的高低表示酸性的强弱，脱附温度越高，表示酸性越强，因此研究了钠盐对催化剂 NH_3 吸附能力的影响，结果如图 7 中 A 图所示. 为了更明确的比较 NH_3 吸附能力的区别，利用 Gaussian 法将 A 图中 TPD 的原始曲线分成 3 个峰(peak1，peak2，peak3)，并对 3 个峰的峰面积进行计算[28-29]，结果如 B 和 C 图所示. 各个样品的 peak 1 峰值对应的温度约为 150 ℃，此峰表示催化剂的物理吸附. 新鲜催化剂 peak2 最大峰值对应的温度是 220 ℃，NaS_2V-W/Ti 的 peak2 和 peak3 对应的温度分别为 190 和 281 ℃，$NaCl_2$V-W/Ti 的 peak2 和 peak3 对应的温度分别为 212 和 288 ℃，均对应于催化剂上 NH_3 的弱化学吸附. 而在高温度段只有新鲜催化剂在 320 ℃存在一个特征峰，此峰表示催化剂对 NH_3 的强化学吸附，即催化剂表面强酸位对 NH_3 的吸附. 正是由于负载钠盐后催化剂上不存在强酸位点或强酸位点很少，催化活性才会降低很多. 有文献指出[24] V_2O_5 表面只存在 Lewis 酸性位，它可以通过吸水变为 Brönsted 酸性位. 在 2.5 节中红外光谱分析显示钠盐沉积后催化剂表面 $V^{5+}=O$ 含量减少，因此经吸水后形成的 V-OH 含量也会相应的减少. 推测也可能是钠盐沉积在催化剂表面时，Na^+ 会占据 V-OH 位点，形成 V-ONa[29]，因此在负载钠盐后催化剂的 NH_3-TPD 图中为未得到强酸位点对应的峰.

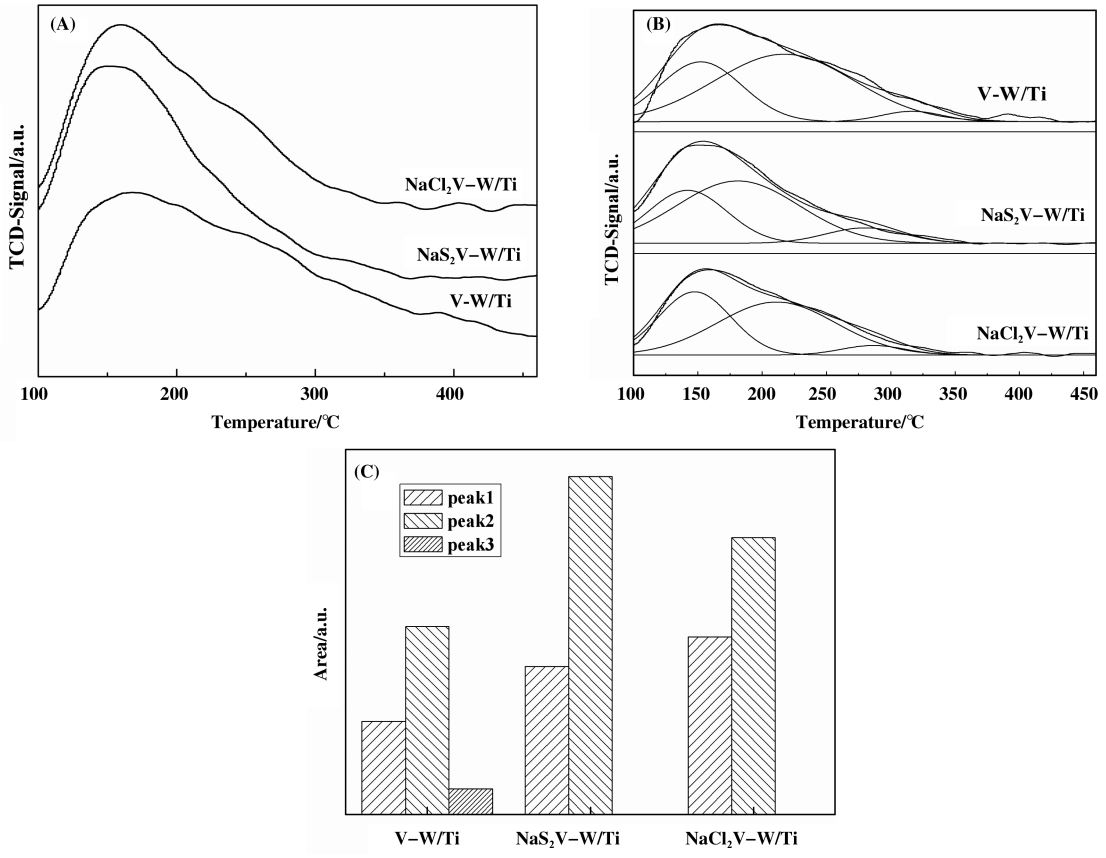


图 7 在 100 ~ 460 ℃范围内 NH_3-TPD 曲线

Fig7 NH_3-TPD curves in the 100 ~ 460 ℃ region of different samples

3 结论

采用浸渍法制备了 Na_2SO_4 和 NaCl 负载的 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂，两种钠盐负载均使催化剂的比表面积降低，催化剂表面 $V^{5+}=O$ 的峰强度变弱，催化剂表面酸性位点和表面吸附氧含量均下降，导致催化剂的 NO 转化率降低，活性温度反应窗口变窄. 钠盐中的阴离子影响 Na^+ 与催化剂的相互作用，与 Na_2SO_4 相比，负载 NaCl 之后催化剂中 TiO_2 的晶粒尺寸增大，NaCl 较 Na_2SO_4 降低催化剂活性程度更大.

参考文献：

[1] a. Xue Wen-bo(薛文博), Xu Yan-ling(许艳玲), Wang Jin-nan(王金南), *et al*. Ambient air quality impact of emissions from thermal power industry(全国火电行业大气污染物排放对空气质量的影响)[J]. *Chin Environ Sci*(中国环境科学), 2016, **36**(5): 281-288.
b. Li Hui-juan(李惠娟), Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), Zheng Xiao-ming(郑小明). Non-thermal-plasmacombined with selective catalytic reaction of NO by CH_4 over CuO/CeO_2/TiO_2/γ-Al_2O_3 catalyst(介质阻挡等离子体放电辅助 CuO/CeO_2/TiO_2/γ-Al_2O_3 催化剂脱除 NO 的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 157-164.
c. Liu Peng-fei(刘鹏飞), Lou Xiao-rong(娄晓荣), He Kai(何凯), *et al*. Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst(表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.
d. Wang Shu-jie(王舒捷), Zou Gu-chu(邹谷初), Xu Yao(徐尧), *et al*. Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x(Ce 基复合氧化物同时催化去除碳烟-NO_x 的性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.
[2] a. Liu Yun(刘云), Zhang Zhao-shun(张兆顺), Xu Li(徐力), *et al*. A study on storage-reduction of NO_x over Pd/Mn/Ba/Al catalyst(Pd/Mn/Ba/Al 催化剂的 NO_x 存储-还原性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*

(分子催化), 2011, **25**(3): 226-232.

b. Xu Yao(徐 尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shu-jie(王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-CoO_2 for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 $LiCoO_2$ 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 52-59.

c. Wang Jian(王 建), Zhang Hai-jie(张海杰), Xu Xiu-feng(徐秀峰). Catalytic decomposition of N_2O over $Cu_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ and $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ composite oxides (N_2O 在 $Cu_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ 和 $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ 复合氧化物催化剂上的分解反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 75-81.

[3] a. Gao Rui-rui(高蕊蕊), Lou Xiao-rong(娄晓荣), Bai Wen-jun(白文君), *et al.* Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3(制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH_3 选择催化还原 NO 反应中催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 563-574.

b. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵 辉), Liu Jin(刘 津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles(担载型 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.

c. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO_2 loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO_2 负载活化半焦光催化烟气脱硝) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 188-196.

[4] Gao Yan(高 岩), Luan Tao(栾 涛), Peng Ji-wei(彭吉伟), *et al.* DeNO_x performance of SCR catalyst for exhaust gas(燃煤电厂真实烟气条件下 SCR 催化剂脱硝性能) [J]. *Ciesc J* (化工学报), 2013, **64**(7): 2611-2618.

[5] Tang Zhi-Xiong(唐志雄), Chen Chao-ping(岑超平), Chen Xiong-bo(陈雄波), *et al.* Pilot-scale study on SCR technology applied in flue gas de NO_x of flat glass furnaces at low & middle temperatures(平板玻璃工业窑炉烟气中低温 SCR 脱硝中试研究) [J]. *Chin J Environ Eng*(环境工程学报), 2015, **9**(2): 827-822.

[6] Wang Cheng-yu(王承遇), Chen Min(陈 敏), Chen Jian-hua(陈建华). Glass Manufacturing Process(玻璃制造工艺) [M]. Chemical industry press(化学工业出版社), 2006.

[7] Shen BX, Yao Y, Chen J H, *et al.* Alkali metal deactivation of Mn-CeO_x/Zr-delaminated-clay for the low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **180**: 262-269.

[8] Olsen B K, Kügler F, Castellino F, *et al.* Poisoning of vanadia based SCR catalysts by potassium: influence of catalyst composition and potassium mobility [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**: 2249-2260.

[9] Huang Z W, Li T, Gao J Y, *et al.* Alkali-and sulfur-resistant tungsten-based catalysts for NO_x emissions control [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, **49**(24): 14460-14465.

[10] Dahlin S, Nilsson M, Bäckström D, *et al.* Multivariate analysis of the effect of biodiesel-derived contaminants on $V_2O_5WO_3/TiO_2$ SCR [J]. *Appl Catal B*, 2016, **183**: 377-385.

[11] Jiang Ye(姜 烨), Gao Xiang(高 翔), Wu Wei-hong(吴卫红). Kinetic study on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over V_2O_5/TiO_2 catalysts(V_2O_5/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO 反应动力学研究) [J]. *Appl Chem Indus*(应用化工), 2013, **42**(1): 1-7.

[12] Reddy B M, Rao K N, Reddy G K, *et al.* Characterization and catalytic activity of V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2 for selective oxidation of 4-methylanisole [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2006, **253**(1/2): 44-51.

[13] Haber J. Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2009, **142**(3/4): 100-113.

[14] Yang S X, Zhu W P, Jiang Z P, *et al.* The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO_2-TiO_2 catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**(24): 8499-8505.

[15] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, *et al.* Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. *Phys Chem*, 2000, **2**(6): 1319-1324.

[16] Hong S H, Hong S J, Hong S C, *et al.* US [P], 20050069477, 2005.

[17] Liu Q Y, Liu Z Y, Li C Y, *et al.* Adsorption and activation of NH_3 during selectiv catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Chin J Catal*, 2006, **27**(7): 636-646.

[18] Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **222** (1/2): 221-236.

[19] Min K, Kim D J, Park E D, *et al.* Two-stage catalyst system for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 at low temperatures [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2007, **327**

(2): 261-269.

[20] Bin G, He L, Lin Z, *et al*. Effect of ignition temperature for combustion synthesis on the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over $Ti_{0.9}Ce_{0.05}V_{0.05}O_{2-x}$ nanocomposites catalysts prepared by solution combustion route [J]. *Chem Eng J*, 2012, **181/182**(1385-8947): 307-322.

[21] Jing L Q, Sun X J, Shang J, *et al*. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **180**(3): 308-314.

[22] Shan W P, Liu F D, He H, *et al*. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **115/116**(4): 100-106.

[23] Liu Jian-dong(刘建东), Huang Zhang-gen(黄张根), Li Yao-zhe(李摇哲), *et al*. Ce modification on Mn/TiO_2/cordierite monolithic catalyst for low-temperature NO_x reduction(Ce 对 Mn/TiO_2/堇青石整体低温脱硝选择性催化还原催化剂的改性)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2014, **35**(3): 589-595.

[24] Song Zhong-xian(宋忠贤), Ning Ping(宁 平), Li Hao(李 昊), *et al*. Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO_2-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3(不同 Ce /Mn 摩尔比对 CeO_2-MnO_x 催化剂低温 NH_3 选择性催化还原 NO 的影响)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2015, **29**(5): 422-430.

[25] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, *et al*. Formation and reaction of ammonium sulfate salts on V_2O_5/AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures [J]. *J Catal*, 2003, **214**(2): 213-219.

[26] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand 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]. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, **139**(2/3): 189-198.

[27] Busca G, Lietti L, Rami G, *et al*. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Appl Catal B-Environ*, 1998, **18**(1/2): 1-36.

[28] Du Zhen(杜 振), Fu Yin-cheng(付银成), Zhu Yue(朱 跃). Study of poisoning mechanism for V_2O_5/TiO_2 catalyst(V_2O_5/TiO_2 催化剂中毒机理的试验研究)[J]. *Acta Scien Circum*(环境科学学报), 2013, **33**(1): 216-223.

[29] Nicosia D, Czekaj I, Krocher O. Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2008, **77**(3/4): 228-236.

The Effect of Sodium Salts on Catalytic Activity of V_2O_5-WO_3/TiO_2 over NH_3-SCR Reaction

GUO Zhi-min[1], YUAN Jian[1,2], PENG Xiao-jin[1], YANG Xiao[1], Xu Bo[2]

(1. *State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*;
2. *Glass and Technology Research Institute of Shahe*, *Shahe* 054100, *China*)

Abstract: The effect of different sodium salts on catalytic activity of V_2O_5-WO_3/TiO_2 over NH_3-SCR reaction was investigated in order to observe its selective catalytic reduction and alkali resistance. Fresh V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts containing different amounts of sodium compounds were prepared by means of impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectrometer, fourier transform infrared spectroscopy and temperature programmed desorption of ammonia. The results showed that the addition of sodium lowered specific surface areas, allowed the decrease of the number of $V^{5+}=O$ and V-OH acidic sites and resulted in a reduction of chemical adsorption oxygen on the surface, and therefore, leading to a lower catalytic activity and a narrower reaction temperature window.

Key words: nitri-oxide; selective catalytic reduction (SCR); V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts; poisoning