

TiO₂-蒙脱土复合载体在平板式脱硝催化剂中的应用

常峥峰, 黄力, 王虎, 纵宇浩, 周军

(大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111)

摘要: 为提升平板式脱硝催化剂性能, 以 TiO₂-蒙脱土、TiO₂-酸改性蒙脱土为复合载体进行催化剂的制备。采用 XRF、XRD、N₂-吸附脱附、拉曼光谱、H₂-TPR、NH₃-TPD 等表征手段对催化剂的物理化学性能进行分析。结果显示: 与传统 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂相比, 采用上述复合载体制备的脱硝催化剂具有更高的比表面积和耐磨强度。V₂O₅-MoO₃/TiO₂-蒙脱土催化剂中碱金属元素 (Na、K) 的存在, 降低了催化剂的还原性能和酸性性能, 对催化剂的脱硝活性有负面影响。相比蒙脱土, 酸改性蒙脱土的比表面积较高, 碱金属元素含量降低, 所以 V₂O₅-MoO₃/TiO₂-酸改性蒙脱土催化剂的脱硝活性较高。此外, 该催化剂还具备优良的抗 SO₂、H₂O 性能。

关键词: 脱硝; 蒙脱土; 复合载体; 平板式

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.006

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0030-06

氮氧化物 (NO_x) 是一种重要的大气污染物, 主要来源于燃煤电厂的烟气排放, 会造成酸雨、臭氧空洞、光化学烟雾等环境问题^[1]。为有效控制 NO_x 排放, 我国燃煤电厂自 2010 年起大力推进脱硝工程建设。各类脱硝技术中, 选择性催化还原 (SCR) 技术以其脱硝效率高、占地面积小等优势, 普及率较高^[2]。

脱硝催化剂是 SCR 技术的核心, 常见的活性组分包括 V₂O₅、CeO₂、MnO₂ 等, 载体则以 TiO₂ 为主。TiO₂ 耐硫性较强, 但存在比表面积小、强度低等缺点^[3], 需要进一步改性。已有的研究报告中, 通过制备 TiO₂-ZrO₂^[4]、TiO₂-SnO₂^[5]、TiO₂-SiO₂^[6]、TiO₂-矿物材料^[7] 等复合载体, 可以有效提升 TiO₂ 的比表面积, 有利于催化剂脱硝性能的提高。其中, TiO₂-矿物材料复合载体的制备工艺简单、价格低廉, 具有较高的应用前景。

蒙脱土是一种硅酸盐天然矿物材料, 具有比表面积大、热稳定性高、吸附性强等优点, 在工业催化领域应用广泛, 蒙脱土一般呈质地紧实的

黏土块状, 在实际应用中, 通常需要对蒙脱土进行酸化改性, 调变其酸性、组成和结构, 以满足不同催化反应需求^[8]。本文以 TiO₂-蒙脱土为载体, 制备平板式脱硝催化剂。研究了蒙脱土、酸改性蒙脱土的添加对催化剂物理性能、化学性能的影响。并对催化剂进行脱硝性能评价, 考查了催化剂的脱硝性能。

1 实验部分

1.1 蒙脱土酸改性

按固液比 1:50, 称取一定量的蒙脱土 K-10 (Aladdin), 置于 25% 的硫酸溶液中, 90℃ 水浴搅拌 4 h, 过滤、水洗、烘干, 于马弗炉中 450℃ 焙烧 4 h 后, 制得酸改性蒙脱土。

1.2 催化剂制备

实验用平板式脱硝催化剂在大唐南京环保科技有限公司的脱硝催化剂生产线上制备。

V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂: 称取一定量的 TiO₂, 置于混料机中, 加入偏钒酸铵和七钼酸铵的草酸

收稿日期: 2020-12-08

基金项目: 江苏省科技成果转化专项资金项目 (BA2017095); 江苏省博士后科研资助计划 (2018K076C)、中国博士后科学基金 (2019M651632)

作者简介: 常峥峰 (1988-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为大气烟气治理。

溶液,混捏 1.5 h。随后,依次加入聚乙烯醇、玻璃纤维,继续混捏 0.5 h,形成催化剂膏料。再通过辊轮将催化剂膏料涂覆在不锈钢钢网上,经充分干燥,在空气气氛中 550℃ 煅烧 2 h 后制得,记为 MM-1。

V₂O₅-MoO₃/TiO₂-蒙脱土催化剂:称取一定量的 TiO₂ 和蒙脱土或酸改性蒙脱土(质量比 8.5:1.5),置于混料机中,加入偏钒酸铵和七钼酸铵的草酸溶液,混捏 1.5 h。随后,依次加入聚乙烯醇、玻璃纤维,继续混捏 0.5 h,形成催化剂膏料。再通过辊轮将催化剂膏料涂覆在不锈钢钢网上,经充分干燥,在空气气氛中 550℃ 煅烧 2 h 后制得。将 V₂O₅-MoO₃/TiO₂-蒙脱土催化剂记为 MM-2, V₂O₅-MoO₃/TiO₂-酸改性蒙脱土催化剂记为 MM-3。

1.3 催化剂表征

XRF 在 X 射线荧光光谱仪上进行。XRD 在 X 射线粉末衍射仪上进行。N₂-吸附脱附在比表面积测定仪上进行。耐磨强度在磨耗测试仪上进行。拉曼光谱在显微拉曼光谱仪上进行。H₂-TPR 和 NH₃-TPD 在美全自动化学吸附仪上进行。

1.4 催化剂评价

催化剂的脱硝性能评价在固定床微型反应器上进行,图 1 为该装置的流程。

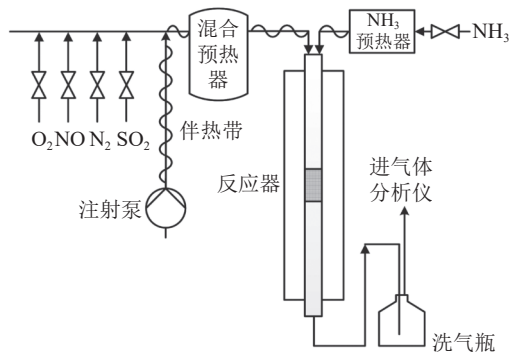


图 1 催化剂脱硝性能评价装置流程

Fig.1 Flowchart of the equipment for the catalyst activity evaluation

催化剂装填量 0.25 mL,模拟烟气流量为 1 L/min。模拟烟气中 NO 浓度 670 mg/m³,NH₃/NO 摩尔比 1, O₂ 浓度为 5%, N₂ 为平衡气。采用奥地利 Madur 公司的 GA-21plus 型烟气分析仪分析反应前后的 NO、NO₂ 浓度,并按以下公式计算脱硝效率:

$$\text{脱硝效率}(\%) = \frac{\varphi(\text{NO})_{\text{入口}} - \varphi(\text{NO})_{\text{出口}} - \varphi(\text{NO}_2)_{\text{出口}}}{\varphi(\text{NO})_{\text{入口}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

表 1 为不同催化剂的 XRF 分析数据。三种催化剂的 V₂O₅ 和 MoO₃ 含量基本一致。MM-2 催化剂的 Na₂O、K₂O 含量较高,分别为 0.11% 和 0.21%,主要来自蒙脱土。经酸改性后,蒙脱土的层间 Na⁺、K⁺ 被 H⁺ 置换、溶出,MM-3 催化剂的 Na₂O、K₂O 含量由此降低。

表 1 不同催化剂的 XRF 分析结果/%
Table 1 XRF results for the different catalysts

催化剂	V ₂ O ₅	MoO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
MM-1	1.43	2.89	0.07	0.01
MM-2	1.45	2.86	0.11	0.21
MM-3	1.42	2.88	0.08	0.09

图 2 为不同催化剂的 XRD 图。三种催化剂均显示了锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰^[9]。MM-2 和 MM-3 催化剂在 26.7° 出现的衍射峰,为蒙脱土中石英的特征衍射峰^[10]。三种催化剂中,锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰的峰强基本一致,说明蒙脱土的添加没有改变 TiO₂ 的晶型。此外,图 2 中没有出现 V₂O₅、MoO₃ 的衍射峰,表明两种氧化物在催化剂上均匀分散。

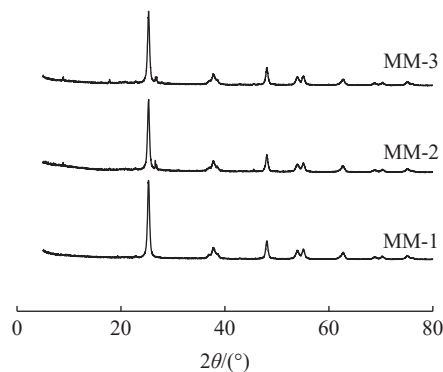


图 2 不同催化剂的 XRD

Fig.2 XRD patterns of the different catalysts

图 3 显示了不同样品的 N₂-吸附脱附等温线。TiO₂ 以及三种催化剂的吸附脱附等温线均为 IV 型。蒙脱土和酸改性蒙脱土均表现出 IV 型吸附脱附等温线,蒙脱土的迟滞环接近 H4 型,酸改性蒙脱土为 H3 型。这是由于酸改性过程中,蒙脱土的部分 Al-O 八面体和层间结构被破坏,导致蒙脱土的裂隙孔向片状粒子堆积而成的平行板狭缝孔

转变^[11]。

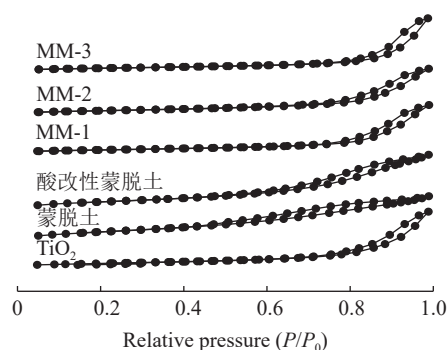


图3 不同蒙脱土的 N_2 -吸附脱附等温线
Fig.3 N_2 -adsorption-desorption isotherms of the different samples

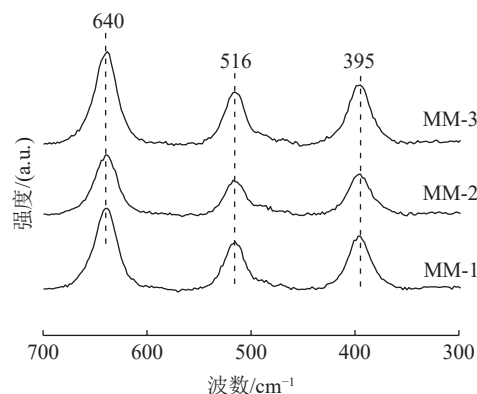
表2列出了不同样品的孔结构分析数据。由表2可知,蒙脱土的比表面积为 $210.22 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容 $0.364 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。经酸改性后,蒙脱土的比表面积、孔容明显增加,平均孔径降低。这个现象与蒙脱土的孔道结构的变化有关。采用 TiO_2 为载体所制备的 MM-1 催化剂,比表面积和孔容分别为 $76.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.312 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。MM-2 和 MM-3 催化剂的比表面积、孔容接近,均高于 MM-1 催化剂。较高的比表面积将有利于活性组分 VO_x 物种在催化剂上的分散,从而对催化剂的脱硝性能产生影响^[10]。此外,表2还列出了不同催化剂的耐磨强度数据。可以看出,MM-2 与 MM-3 催化剂的耐磨强度也明显优于 MM-1 催化剂,说明复合载体的使用,有利于改善催化剂的机械性能。

表2 不同催化剂的孔结构分析数据和机械性能
Table 2 Textural properties and attrition strength of the different catalysts

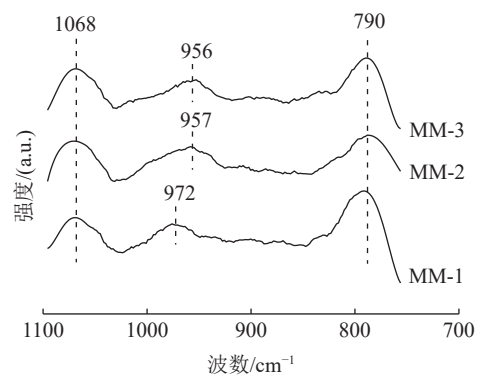
催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	耐磨强度/ ($\text{mg} \cdot 100 \text{ r}^{-1}$)
TiO_2	82.43	0.361	17.24	-
蒙脱土	210.22	0.364	8.09	-
酸改性蒙脱土	253.48	0.425	5.74	-
MM-1	76.01	0.312	17.61	74.8
MM-2	95.91	0.339	14.26	55.4
MM-3	97.56	0.348	14.15	54.9

采用拉曼光谱分析不同催化剂上 VO_x 物种的分散状态,结果见图4。由图4(a)可以看出,MM-1、MM-2 和 MM-3 催化剂均在 640 cm^{-1} 、 516 cm^{-1} 和 395 cm^{-1} 处出现锐钛矿型 TiO_2 的特征吸收峰^[12],说明蒙脱土的添加没有影响载体 TiO_2 的晶型,与 XRD 的分析结果一致。图4(b)

中,三种催化剂在 1068 cm^{-1} 、 790 cm^{-1} 处出现拉曼吸收峰,分别归属催化剂上单体钒^[13],以及 MoO_3 ^[14]。MM-1 催化剂在 972 cm^{-1} 处出现的拉曼吸收峰为催化剂上聚合钒中 V-O-V 键的吸收峰^[15]。与之相比,MM-2 和 MM-3 催化剂对应的拉曼吸收峰分别偏移至 957 cm^{-1} 和 956 cm^{-1} ,说明 MM-2 和 MM-3 催化剂上聚合钒的含量相对较低,即复合载体的使用,有利于催化剂上 VO_x 物种的分散。



(a) $300-700 \text{ cm}^{-1}$



(b) $750-1100 \text{ cm}^{-1}$

图4 不同催化剂的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of the different catalysts

VO_x 物种的分散程度会对催化剂的还原性能产生影响。为此,对不同催化剂进行 H_2 -TPR 分析,结果见图5。MM-1 催化剂在 420°C 出现耗氢峰,对应催化剂上 VO_x 和 MoO_x 物种的还原^[16]。MM-3 催化剂在 401°C 出现耗氢峰。这是由于 MM-3 催化剂比 MM-1 催化剂具有更大的比表面积,有利于活性组分 VO_x 的分散。根据文献报道,分散态的 VO_x 物种较聚合态的 VO_x 物种更易被还原^[17]。从而,MM-3 催化剂展现出了较 MM-1 催化剂更好的还原性能。然而,值得注意的是,

MM-2 催化剂的比表面积与 MM-3 催化剂基本一致,却在 437℃ 出现耗氢峰,显示了较差的还原性能。这是由于 MM-2 催化剂中带有较高的碱金属元素,在催化剂上形成了 V-O-K(Na) 键,导致了催化剂还原性能的降低^[18]。

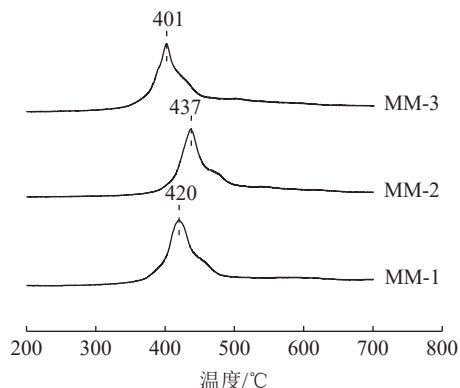


图5 不同催化剂的 H₂-TPR
Fig.5 H₂-TPR profiles of the different catalysts

图6为不同催化剂的 NH₃-TPD 图。TiO₂ 在 400~550℃ 之间出现 NH₃ 脱附峰。TiO₂-蒙脱土复合载体的 NH₃ 脱附峰峰面积较小,说明载体酸性较低。相比之下,TiO₂-酸改性蒙脱土的总酸量明显多于 TiO₂-蒙脱土。这个现象可能是由于在酸处理过程中,蒙脱土的层间 Na⁺、K⁺被 H⁺置换,且部分八面体位置上的 Al³⁺、Mg²⁺被溶出,导致其酸量增加^[19]。MM-1 催化剂在 300~500℃ 之间出现一个宽 NH₃ 脱附峰。MM-2 催化剂同样在 300~500℃ 之间出现 NH₃ 脱附峰,但峰面积较 MM-1 显著减少。可能的原因包括:(I) 相比 MM-1 催化剂,MM-2 催化剂上活性组分的聚合程度较低,从而催化剂的酸量较低^[20]; (II) MM-2 催化剂中含有的相对较高的碱金属元素含量,会取代催化剂

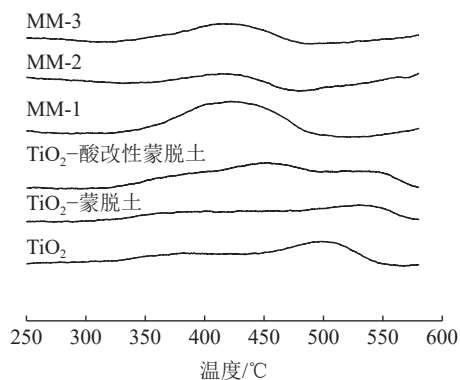


图6 不同催化剂的 NH₃-TPD
Fig.6 NH₃-TPD profiles of the different catalysts

Brønsted 酸性位 (V-OH) 中的 H,生成 V-O-K(Na),导致催化剂的酸量的下降^[21]。MM-3 催化剂的 NH₃ 脱附峰峰面积较 MM-2 催化剂有所增加,是由于酸改性过程中,蒙脱土中的碱金属元素得到了一定的脱除。

图7为不同催化剂的脱硝效率图。可以看出,MM-1 催化剂在低温段 (<310℃) 的脱硝活性偏低。脱硝反应温度为 250℃、280℃ 时,催化剂的脱硝效率分别为 35.1% 和 60.5%。当脱硝反应温度大于 310℃ 时,催化剂的脱硝效率达到 80% 以上。使用 TiO₂-蒙脱土为载体所制备的催化剂,脱硝活性较 MM-1 催化剂有所降低,脱硝活性温度窗口收窄。相比之下,MM-3 催化剂显示了较佳的脱硝性能,在 250℃ 时脱硝效率达到 52.5%,340℃ 时脱硝效率达到 95% 以上。

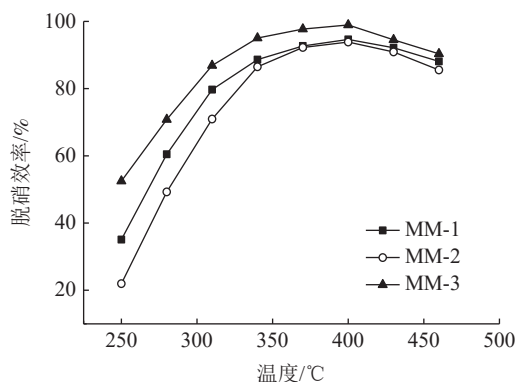


图7 不同催化剂的脱硝性能
Fig.7 NO_x conversion of the different catalysts

为解释这一现象,需要说明的是,还原性能和酸性性能对于钒钛系脱硝催化剂的脱硝性能有重要影响^[22]。与 MM-1 催化剂相比,MM-3 催化剂的还原性能明显提高,酸性性能略有降低,从而催化剂的脱硝性能有所增加。对于 MM-2 催化剂,受碱金属元素的影响,催化剂的还原性能和酸性性能为较低,导致催化剂的脱硝性能不佳。

进一步对 MM-3 催化剂进行抗 SO₂、H₂O 性能测试,结果见图8。当烟气温度为 310℃ 时,催化剂的初始脱硝效率为 86.5% 左右。运行 1 h 后,向烟气中注入 571 mg/m³ 的 SO₂ 和 3% 的 H₂O,催化剂的脱硝效率降低至 78.3% 左右。继续运行 10.5 h 后,停止 SO₂ 和 H₂O 的注入,催化剂的脱硝效率恢复到 86.5% 附近。当烟气温度为 370℃ 时,MM-3 催化剂的初始脱硝效率为 97.6% 左右,随着 571 mg/m³ 的 SO₂ 和 3% 的 H₂O 的注

入, 催化剂的脱硝效率降低并稳定在在 91.5% 附近。同样, 切断 SO_2 和 H_2O 的注入后, 催化剂的脱硝效率恢复到初始水平。这个现象说明, MM-3 催化剂具有良好的抗 SO_2 、 H_2O 性能。

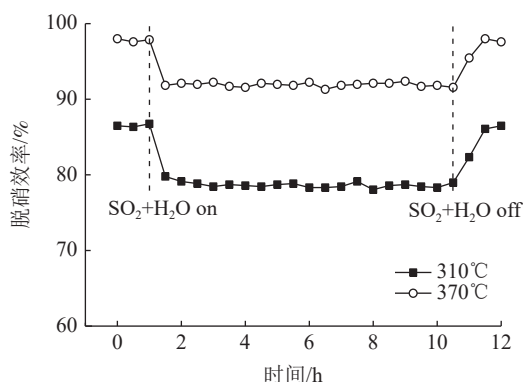


图 8 MM-3 催化剂的抗 SO_2 、 H_2O 性能
Fig.8 SO_2 and H_2O resistance of MM-3 catalyst

3 结 论

(1) 以 TiO_2 -蒙脱土复合载体制备的 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -蒙脱土催化剂, 与传统 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂相比较, 具有更高的比表面积和孔容, 同时具备更高的耐磨强度。

(2) 蒙脱土中含有的碱金属元素 (Na、K), 会对 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -蒙脱土催化剂的还原性能和酸性性能产生负面影响, 导致催化剂脱硝性能的降低。

(3) 对蒙脱土进行酸改性, 可提升其比表面积、孔容, 以及表面酸性, 降低蒙脱土中的 Na、K 含量, V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -酸改性蒙脱土催化剂显示了优良的脱硝性能, 以及抗 SO_2 、 H_2O 性能。

参考文献:

- [1] Liu Z S, Yu F, Ma C H, et al. A critical review of recent progress and perspective in practical denitration application[J]. Catalysis, 2019, 9(9):771-810.
- [2] 王康, 朱林, 吴碧君, 等. SO_2 对燃煤电厂选择催化还原脱硝催化剂性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(13):323-327.
- WANG K, ZHU L, WU B J, et al. The effect of SO_2 on the performance of selective catalytic reduction denitrification catalysts for coal-fired power plants[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(13):323-327.
- [3] 李鹏, 张亚平, 肖睿, 等. 整体式 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 - ZrO_2 催化剂用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x [J]. 中南大学学报 (自

然科学版), 2013, 44(4):1719-1726.

LI P, ZHANG Y P, XIAO R, et al. Monolithic V_2O_5 - WO_3/TiO_2 - ZrO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2013, 44(4):1719-1726.

[4] 朱孝强, 黄亚继, 沈凯, 等. ZrO_2 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表征及催化还原 NO_x [J]. 环境化学, 2012, 31(4):443-449.

ZHU X Q, HUANG Y J, SHEN K, et al. Characterization of ZrO_2 doped $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst and catalytic reduction of NO_x [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(4):443-449.

[5] 喻明娥, 李彩亭, 王琰, 等. 以改性 TiO_2 - SnO_2 为载体的 SCR 脱硝催化剂性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7):3733-3738.

YU M E, LI C T, WANG Y, et al. Performance of SCR denitration catalyst supported by modified TiO_2 - SnO_2 [J]. Environmental Engineering Journal, 2016, 10(7):3733-3738.

[6] 马晓宇, 梁雨, 崔素萍, 等. 稻壳灰制备 TiO_2 - SiO_2 复合载体脱硝催化材料[J]. 材料导报 B:研究篇, 2018, 32(11):3984-3988.

MA X Y, LIANG Y, CUI S P, et al. Preparation of TiO_2 - SiO_2 composite carrier denitrification catalytic material from rice husk ash[J]. Materials Review B:Research, 2018, 32(11):3984-3988.

[7] 马腾坤, 孔晓华, 房晶瑞, 等. Mn-Ce/ TiO_2 催化剂载体掺杂非矿材料改性对其脱硝活性的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(6):1-4.

MA T K, KONG X H, FANG J R, et al. Effect of modification of Mn-Ce/ TiO_2 catalyst carrier with non-mineral materials on its denitration activity[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(6):1-4.

[8] 李宝茹, 李政, 安霞, 等. 酸改性蒙脱土负载杂多酸的制备及其催化乙醇制乙烯[J]. 太原理工大学学报, 2017, 48(1):30-35.

LI B R, LI Z, AN X, et al. Preparation of acid-modified montmorillonite-supported heteropolyacid and its catalysis for the production of ethylene from ethanol[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2017, 48(1):30-35.

[9] 晁晶迪, 何洪, 宋丽云, 等. Pr 掺杂对 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 NH_3 -SCR 反应活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(3):523-530.

CHOU J D, HE H, SONG L Y, et al. Effect of Pr doping on the activity of V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst NH_3 -SCR[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(3):523-530.

[10] Okada K, Arimitsu N, Kameshima Y, et al. Solid acidity 2: 1 type clay minerals activated by selective leaching[J]. Applied Clay Science, 2006, 31:185-193.

[11] 黄贵秋, 颜曦明, 钟书明, 等. 酸活化蒙脱土催化乙二醇

合成哌嗪和三乙烯二胺[J]. *石油化工*, 2018, 47(12):1338-1344.

HUANG G Q, YAN X M, ZHONG S M, et al. Acid-activated montmorillonite catalyzed the synthesis of piperazine and triethylenediamine from ethylenediamine[J]. *Petrochemical Industry*, 2018, 47(12):1338-1344.

[12] Choo S T, Lee Y G, Nam I S, et al. Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Applied Catalysis A: General* 2000, 200: 177-188

[13] Dong G J, Bai Y, Zhang Y F, et al. Effect of the V⁴⁺(³⁺)/V⁵⁺ ration on the denitration activity for V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39:3588-3596.

[14] Qiu Y, Liu B, Du J, et al. The monolithic cordierite supported V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:264-272.

[15] Yu W C, Wu X D, Si Z C, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283:209-214.

[16] Laura C, Luca L, Isbella N, et al. SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 1999, 22(1):63-77.

[17] Tang F S, Zhuang K, Yang F, et al. Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity

of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(6):933-940.

[18] Du X S, Gao X, Qiu K Z, et al. The reaction of poisonous alkali oxide with vanadia SCR catalyst and the afterward influence: A DFT and experimental study[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119(4):1905-1912.

[19] Wallis P J, Gates W P, Patti A F, et al. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9:980-986.

[20] Huang L, Zong Y H, Wang H, et al. Influence of calcination temperature on the plate-type V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124:603-617.

[21] 贾勇, 周军, 柏家串, 等. 砷、钾复合中毒选择性催化还原脱硝催化剂的再生[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(7):1025-1032.

JIA Y, ZHOU J, BAI J C, et al. Regeneration of selective catalytic reduction denitrification catalyst with arsenic and potassium compound poisoning[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(7):1025-1032.

[22] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia I. Combined temperature programmed in situ FTIR and on-line mass spectroscopy studies[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1):226-240.

Application of TiO₂-Montmorillonite Composite Carrier in Plate-type De-NO_x Catalyst

Chang Zhengfeng, Huang Li, Wang Hu, Zong Yuhao, Zhou Jun

(Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the catalytic property of the plate-type De-NO_x catalysts, TiO₂-montmorillonite and TiO₂-acid treated montmorillonite were used as the composite carriers for the preparation of the catalyst. XRF, XRD, N₂-adsorption, Raman, H₂-TPR and NH₃-TPD analysis were carried out to investigate the physical and chemical properties of the catalysts. The result shows that the BET surface area and the attrition strength of the catalysts with the using of composite carriers are higher than that of the traditional V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst. Alkali metal element (Na, K) contained in the montmorillonite has negative effect on the reducibility and acidity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂-montmorillonite catalyst, which is unfavorable for the catalytic performance. The acid treatment improves the BET surface area of the montmorillonite, and decreases the alkali metal element content simultaneously. As a result, the catalytic activity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂-acid treated montmorillonite catalyst is relatively high. Additionally, this catalyst also exhibits well SO₂ and H₂O resistance.

Keywords: De-NO_x; Montmorillonite; Composite carrier; Plate-type