



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209100 中图分类号 TQ426.94 文献标识码 A

张鑫丰, 李泽清, 陈红萍. Ge-Mn 共掺杂对 V-Mo-O/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 156-164. [ZHANG Xinfeng, LI Zeqing, CHEN Hongping. Effect of Ge-Mn co-doping on low-temperature denitrification activity of V-Mo-O/TiO₂ catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 156-164.]

Ge-Mn 共掺杂对 V-Mo-O/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性的影响

张鑫丰¹, 李泽清¹, 陈红萍^{1,2,✉}

1. 华北理工大学 化学工程学院, 唐山 063009; 2. 河北省环境光电催化材料重点实验室, 唐山 063009

摘要 采用共沉淀法制备 Ge-Mn 共改性 TiO₂ 载体, 考察了 V-Mo-O/Ge-xMn-TiO₂ 催化剂的低温氨选择性催化还原 (NH₃-SCR) 活性和抗硫稳定性。Ge-Mn 的加入可显著提高催化剂在低温窗口下的脱硝活性, 且具有较高的 N₂ 选择性和抗硫稳定性。当 Ge:Mn:Ti 的原子摩尔比为 0.004:0.04:1, 在 140 °C 时脱硝活性为 92%。催化剂的 N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、H₂-TPR、XRD 和 XPS 分析结果表明: Mn 加入使催化剂的介孔增加, 表面总酸性位和中高强度酸性位量显著增加, 从而增加了催化剂对 NH₃ 的吸附活化和对 SO₂ 吸附的抑制; Mn 与 V、Mo、Ge 活性组分发生了强电子相互作用, 使 V⁵⁺ 含量增加, 且使低温活性组分的氧化还原循环易于进行, 进而增加了催化剂的低温脱硝活性。这说明增加的表面总酸性位和中高强度酸性位量、增加的 V⁵⁺ 和由此形成的低温条件促进了活性组分氧化还原循环, 最终提高了催化剂的低温活性和高抗硫稳定性。本研究可为低温脱硝催化剂的研发及应用提供参考。

关键词 共改性; 低温; SCR; 载体; 催化剂

近年来, 氨选择性催化还原法 (NH₃-SCR) 是对低温烟道气中氮氧化物 (NO_x) 的有效控制办法。该方法的关键是开发低温高稳定性脱硝催化剂。这类催化剂有低温 Mn 基催化剂^[1]、中温的 V-Mo(W)-O/TiO₂^[2]、中温 Cu 基催化剂^[3] 和 Ce 基催化剂等^[4]。Mn 基催化剂低温活性好, 但抗硫稳定性差。LIU 等^[5] 通过 Eu 改性 Mn/TiO₂ 催化剂, 提高了表面 Mn⁴⁺ 含量, 并有效地降低了 TiO₂ 的结晶度, 使催化剂抗硫性较 Mn/TiO₂ 有很大提升, 能有效抗硫的同时 NO 转化率从 20% 提升到 80%。ZHANG 等^[6] 通过 Sb 改性了 Mn/PG (凹凸棒石催化剂), 提高了活性组分的分散度, 且 SbO_x 会优先与 SO₂ 反应, 保护了活性组分, 减少了 MnSO₄ 的生成, 使催化剂抗硫抗水脱硝活性得到显著提升, 但脱硝效率呈下降趋势。本课题组在提高 Mn 基催化剂的抗硫性方面开展了大量研究^[7-10], 制得了低温活性和抗硫性较好的 Mn 基催化剂。对抗硫后的催化剂进行表征发现, 催化剂表面仍有一定量的硫存在, 且载体晶型也会发生细微改变。改性后的 Mn 基催化剂抗硫性虽得到一定提升, 但其工业应用中的稳定性仍有待验证。降低 Cu 基催化剂和 Ce 基催化剂的活性温度也是研究热点。但 Cu 基催化剂^[11-12] 和 Ce 基催化剂^[13-14] 的活性温度通常都在 250 °C 以上, 故不能满足低温脱硝要求。

收稿日期: 2022-09-17; 录用日期: 2022-11-28

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (B2017209111); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2015116)

第一作者: 张鑫丰 (1999—), 男, 硕士研究生, 2426269897@qq.com; ✉通信作者: 陈红萍 (1970—), 博士, 教授, chenhpwxy@126.com

V-Mo(W)-O/TiO₂ 为传统商用催化剂, 在温度高于 300 °C 时具有较高的活性和抗硫性。但低于该温度时, 则存在脱硝效率低、易发生硫中毒等现象。为提高钒基催化剂的低温活性和抗硫性, 从载体改性、助剂添加、优化制备方法等方面对钒基催化剂进行了改性处理。通过调节载体表面酸性和孔结构、调节催化剂的活性组分价态、晶型、活性组分分散度和添加其他低温活性组分等办法可提高其低温活性和抗硫性^[15-16]。MARBERGER 等^[17]通过酸性 SiO₂ 对载体表面进行修饰以增加 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 表面酸性, 阻止了 TiO₂ 载体的烧结, 从而使催化剂的活性和稳定性明显提升。LI 等^[18]通过 Nb 掺杂增加了 CeVO 催化剂的氧空位和表面酸性, 增加了 Ce³⁺和 V⁵⁺的表面物种含量, 使催化剂在 210~420 °C 时的 NO_x 维持在 90% 以上, 并且拥有很好的抗硫性。CHEN 等^[19]通过采用 N₂ 和 H₂ 非热等离子体处理法制备了 V-Ce-Ni/TiO₂ 催化剂, 提高了活性组分的分散度, 增加了催化剂表面酸性, 从而提升了催化剂的低温活性, 使得催化剂在 230 °C~350 °C 的 NO 转化率接近 100%。这表明通过改性钒基催化剂可降低其活性温度, 且提升其抗硫性。然而, 在 220 °C 以下, 低温钒基催化剂的 SCR 活性仍然很差。因此, 在脱硝过程中, 降低催化剂活性温度, 且拥有较好抗硫稳定性, 仍是低温脱硝催化剂研究热点。

基于 V-Mo(W)-O/TiO₂ 较好的抗硫稳定性^[20-21] 和本课题组前期制备的 Ge 改性低温钒基催化剂^[22], 采用 Ge 稳定 TiO₂ 晶型, 增加其表面的酸性位, 调变 TiO₂ 与 V、Mo 之间的电子作用, 使催化剂表现出低温高活性和高抗硫稳定性, 但仍不能满足低温烟道气脱硝要求。本研究通过进一步掺杂 Mn 改善催化剂低温活性, 优化载体对 V-Mo 活性组分的电子效应, 制备出具有低温高脱硝活性和高稳定性的 V-Mo-O/(Ge-Mn-TiO₂) 催化剂, 并对其进行活性和结构性能表征, 从而探究其低温高活性和高稳定性的机理, 以期对低温烟气中氮氧化物的控制技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

1) Ge-Mn 共改性 TiO₂ 载体 (Ge-Mn-TiO₂) 的制备。采用共沉淀法制备载体, 将 10.015 8 g 硫酸氧钛溶于去离子水中, 并在 60 °C 下水浴加热搅拌 0.5 h; 将 0.026 3 g 氧化锆溶解于 21% 的碳酸氢铵中得到氧化锆溶液; 将 0.614 0 g 乙酸锰溶于 10 mL 去离子水中, 得到乙酸锰溶液; 将氧化锆和乙酸锰溶液同时缓慢滴入含有硫酸氧钛溶液的烧瓶中, 然后缓慢滴加氨水 (25%) 至 pH 为 9, 并不断搅拌 2 h; 经抽滤、洗涤, 得到锆锰钛复合沉淀物, 于烘箱中 110 °C 干燥 12 h, 后于空气气氛管式炉中 500 °C 恒温焙烧 4 h, 制得 Ge-xMn-TiO₂ (x 为 Mn 和 Ti 原子摩尔比, 分别为 0.02:1、0.04:1、0.1:1、0.4:1) 载体。根据文献 [22], 确定 Ge/Ti 原子比为 0.004。

2) 前驱体制备。采用浸渍法负载活性组分, 将与载体的质量分数为 3% (以 V₂O₅ 计) 的偏钒酸铵、6% (以 MoO₃ 计) 的钼酸铵作为 V、Mo 的前驱体, 制得的催化剂记为 V-Mo-O/Ge-xMn-TiO₂ 和 V-Mo-O/Ge-TiO₂。催化剂经过研磨、压片、粉碎并过筛 40~60 目后, 用于催化剂脱硝性能评估和表征。

1.2 催化剂活性测试

SCR 脱硝催化剂活性评价装置如图 1 所示。模拟烟气由 NO (体积分数 0.1%), NH₃ (体积分数 0.1%)、O₂ (体积分数 7%) 和 N₂ (平衡气) 组成。采用 42i-HL 高浓度 NO-NO₂-NO_x 分析仪检测反应器进出口气体中的 NO 体积分数。活性测试的温度区间为 120~260 °C。抗硫稳定性测试在 200 °C、SO₂ 体积分数为 0.01% 的模拟烟气条件下进行, 持续时间为 40 h。

NO 转化率和 N₂ 选择性采用式 (1)~(2) 计算。

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{N_2} = \left(1 - \frac{[NO_x]_{out} - [NO]_{out}}{[NO]_{in} - [NO]_{out}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中： η_{NO} 代表NO转化率； S_{N_2} 代表 N_2 选择性。

1.3 催化剂结构表征

采用北京贝士德比表面及孔径分析仪 (3H-2000PMI) 来测定催化剂的比表面积及孔径。采用德国布鲁克 DA ADVANCE A25 X射线衍射仪对样品粉末进行XRD测试, 得到晶体结构。扫描是 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 内, 扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长为0.02。采用美国康塔 ChemBETPulsarTPD/TPR 全自动化学吸附分析仪对样品进行 NH_3 -

TPD和 H_2 -TPR分析。将粒径为0.25~0.38 mm的样品 (50 mg) 置于反应管中。具体操作详见文献[23]。采用 Thermo Scientific K-Alpha (美国 Thermo 公司) X-射线光电子能谱仪对催化剂进行表面元素分析。以 $Al-K\alpha$ 射线 (1486.6eV) 为X射线激发源, 样品表面的荷电用C 1s (284.8 eV) 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性分析

对 Ge-Mn 共改性 TiO_2 负载催化剂 V-Mo-O/Ge- x Mn- TiO_2 催化剂的低温活性进行考察, 并与无 Mn 掺杂的 V-Mo-O/Ge- TiO_2 催化剂进行比较。由于烟道气中的 NO_x 95% 以上都是 NO, 故主要考察 NO 的转化率, 结果如图 2 所示。在低于 $180^\circ C$ 的温度区间, Mn 掺杂后催化剂活性明显提高。当 Mn/ TiO_2 =0.04 时, 催化剂表现出最高的低温活性, 在 $140^\circ C$ 时脱硝效率达到 92%。这表明 Ge-Mn 共掺杂改性可显著提高 V-Mo-O/ TiO_2 催化剂的低温活性。然而, Mn 含量进一步增加时, 活性逐渐下降, 这是由于 Mn 增加会阻碍 TiO_2 与 V、Mo 之间的相互作用, 从而导致催化剂活性降低。图 2 (b) 为催化剂 N_2 选择性测试结果, Ge-Mn 共掺杂改性对整个测试温度区间内催化剂的 N_2 选择性基本没有影响。

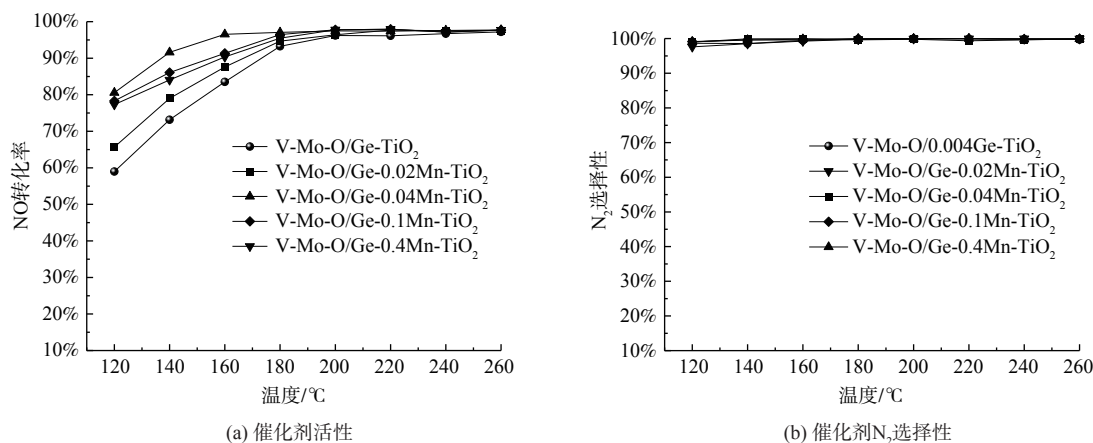


图 2 Ge-Mn 共掺杂前后催化剂的脱硝活性和 N_2 选择性对比

Fig. 2 Comparison of denitrification activity and N_2 selectivity of catalysts before and after Ge-Mn co-doping

为考察改性剂对催化剂抗硫稳定性的影响, 对 V-Mo-O/Ge-0.04Mn- TiO_2 进行 $200^\circ C$ 时、体积分数 0.01% SO_2 的抗硫稳定性测试, 结果如图 3(a) 所示。 SO_2 的加入对催化剂活性并没有影响, 持续 40 h 脱硝活性始终保持在 98% 以上。图 3(b) 表明, 在抗硫稳定性测试中, 催化剂的 N_2 选择性始终

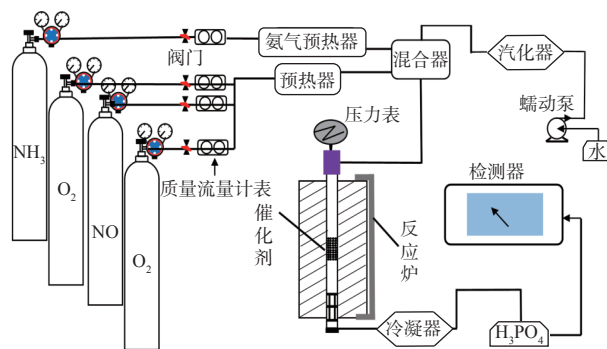


图 1 SCR 脱硝催化剂活性评价装置图

Fig. 1 SCR denitration catalyst activity evaluation device diagram

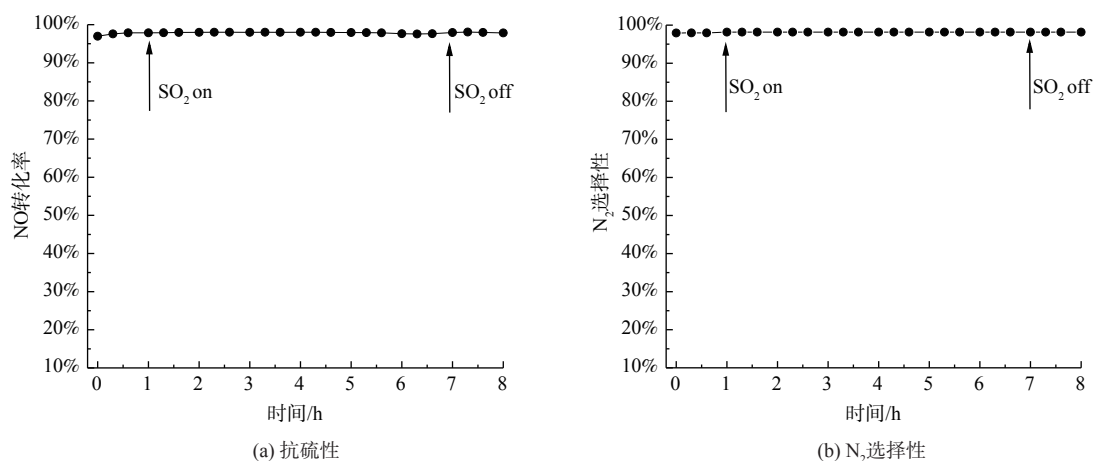


图 3 V-Mo-O/Ge-0.04Mn-TiO₂ 催化剂的抗硫性及氮气选择性

Fig. 3 The SO₂ resistance and N₂ selectivity of the V-Mo-O/Ge-0.04Mn-TiO₂ catalyst

保持在 98% 以上, 这说明 Ge-Mn 共掺杂改性后的催化剂具有低温高抗硫稳定性。

2.2 N₂ 吸附-脱附分析

为考察 Ge-Mn 共掺杂对催化剂的孔结构及比表面积的影响, 并对催化剂进行 N₂ 吸附-脱附测试, 与 Ge 掺杂改性催化剂做对比, 结果如图 4 所示。

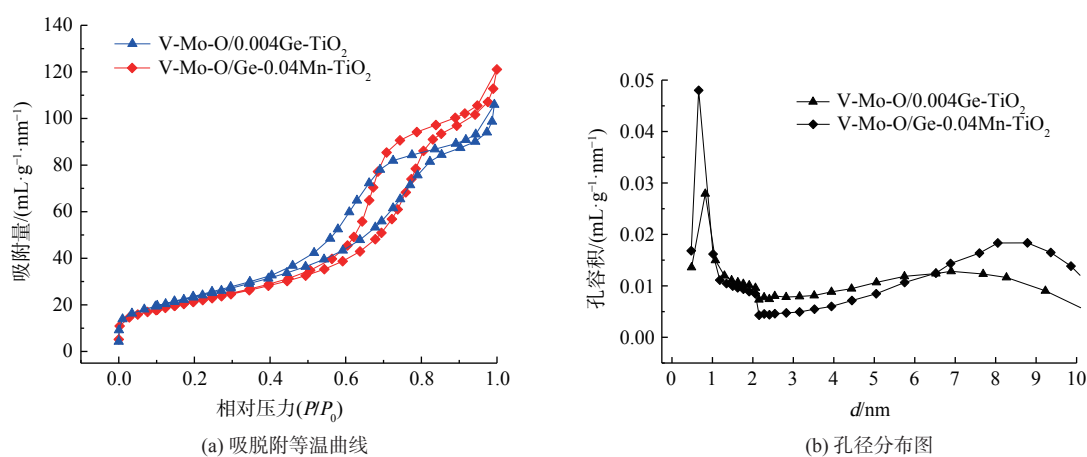


图 4 催化剂等温吸附脱附曲线与孔径分布图

Fig. 4 Adsorption and desorption isotherms and pore distribution of catalysts

Ge-Mn 共改性后, 催化剂的介孔略有变化。采用多点法计算催化剂的 BET 比表面积发现, V-Mo-O/0.004Ge-TiO₂ 的 S_{BET} 为 $85.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 V-Mo-O/Ge-0.04Mn-TiO₂ 的 S_{BET} 为 $80.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表面积降低了 $5.23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过孔径分布图发现, 大于 6.5 nm 的孔容积增加了 48.98%。活性数据表明, Ge-Mn 共改性后催化剂的低温活性明显提高。这说明低温较大的孔更有助于反应物料的进出, 可通过降低传质阻力来增大低温脱硝反应速率。

2.3 XRD 分析

为考察改性组分对催化剂表面活性组分存在晶型的影响, 对 Ge-Mn 共掺杂改性 TiO₂ 负载催化剂进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示。Ge-Mn 共掺杂改性后, 主要呈现 2θ 为 25.3° 、 37.9° 和 48.1° 处的 TiO₂ 锐钛矿特征衍射峰 (ICDD PDF#21-1272), 以及在 2θ 为 33.0° 、 55.2° 处的 Mn₂O₃ 特征衍射峰

(ICDD PDF#41-1442)。且 Mn 掺杂后, TiO_2 衍射峰强度降低且衍射峰位置略有偏移。根据离子半径分析, Ge^{4+} 的离子半径为 53 pm, Mn^{3+} 的离子半径为 64.5 pm, Ge 离子半径远小于 Ti^{4+} (60.5 pm) 的离子半径, 对 TiO_2 晶格畸变影响较小。而和 Ti^{4+} 的离子半径相近的 Mn^{3+} 离子则会挤入晶格, 从而导致 TiO_2 结晶度降低且发生一定畸变。图中并未观察到活性组分 V、Mo 的特征衍射峰。这说明活性组分在载体表面分布均匀, 呈不定形状态存在或存在晶粒低于检测限, 故高分散的活性组分和非晶态及锐钛矿晶型 TiO_2 有利于催化剂表现出低温高活性^[24]。

2.4 NH_3 -TPD 分析

在 NH_3 -SCR 反应中, 催化剂表面的酸性位含量和种类对 N_2 的选择性和低温活性具有重要的影响, 故对催化剂样品进行 NH_3 -TPD 表征来分析 Ge-Mn 共掺杂改性对催化剂表面酸量和酸强度的影响^[25], 结果如图 6 所示。Ge-Mn 共改性后氨脱附峰面积明显提高, 尤其是中高温脱附峰面积有较大提高, 且各脱附峰的温度均降低了约 40 °C。这说明 Mn 的加入增加了催化剂表面的总酸位数量, 尤其是增加了中强酸位数量, 同时使酸强度略有降低。酸性位的增加和酸强度的降低有利于 NH_3 的吸附, 并抑制 SO_2 的吸附和深度氧化, 而中强酸性位的增加则更有利于 NH_3 的吸附活化^[26], 从而使催化剂表现出低温高活性和抗硫稳定性。

2.5 H_2 -TPR 分析

对 Ge-Mn 共掺杂改性负载催化剂进行了 H_2 -TPR 分析以考察催化剂表面的氧化还原性, 结果如图 7 所示。V-Mo-O/Ge-0.04Mn-TiO₂ 在 350 °C 到 650 °C 出现较宽的还原峰。446.6 °C 的还原峰归为 MnO_2 还原为 Mn_2O_3 的还原峰^[27], 512.1 °C 为分散的 V_2O_5 的还原峰^[28], 569.4 °C 为 Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 和 MoO_3 还原为 Mo_2O_3 的还原峰^[29], 619.3 °C 为 GeO_2 的还原峰^[30], 而 V-Mo-O/Ge-TiO₂ 还原峰仅出现在 363.2 °C 和 532.5 °C, 分别归为高度分散的 V_2O_5 (V^{5+}) 物种的还原和分散的 V_2O_5 的还原峰, 以及八配位的 Mo^{6+} — Mo^{5+} — Mo^{4+} 的还原峰^[31]。活性数据表明, 将 Ge-Mn 共改性后, 催化剂的还原温度总体降低, 且呈现很宽的还原峰。这说明改性后的催化剂在低温下更易于发生氧化还原反应, 且容易形成各元素的氧化还原反应的接力, 使催化剂表面始终具有带活性的 Mo^{6+} 和 V^{5+} 组分, 并通过有氧条件下的氧化还原循环使催化剂呈现低温高活性。

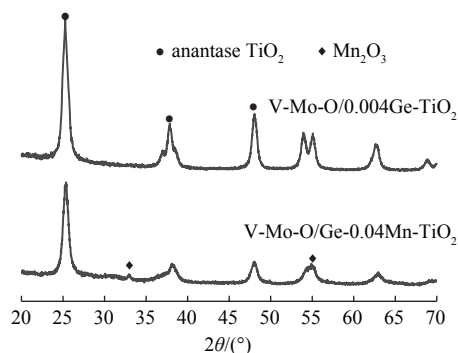


图 5 催化剂 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of catalysis

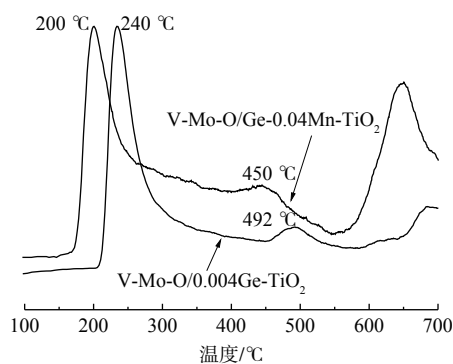


图 6 催化剂 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 6 NH_3 -TPD patterns of catalysis

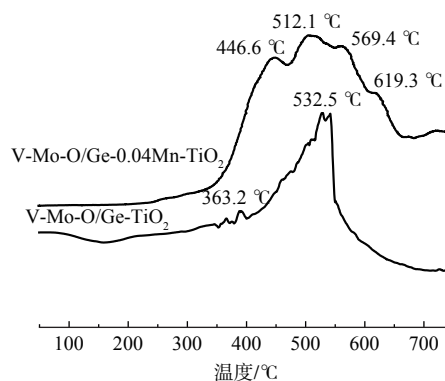


图 7 载体和催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 7 H_2 -TPR patterns of catalysis

2.6 XPS 分析

为考察催化剂改性前后表面各元素价态变化对催化活性的影响,对改性催化剂进行了XPS分析,得到V2p、Mo3d、Ge3d、Mn2p、Ti2p和O1s的结合能谱图,结果如图8所示。图8(a)V2p XPS结合能峰表明,加入Mn后V2p的结合能明显增加,且峰宽变窄。这说明V主要以V⁵⁺形式存在。图8(b)为Mo的3d XPS谱图,图中236.0 eV和232.8 eV 2个峰分别属于Mo3d_{3/2}和Mo3d_{5/2}。加入Mn后,催化剂的Mo3d结合能降低了0.3 eV,这表明低价态的Mo⁵⁺含量增加。图8(c)中Ge 3d的结合能降低了0.5 eV,这说明加入Mn后,催化剂表面Ge的价态降低,Ge²⁺含量增加。对Mn2p的XPS曲线进行分峰拟合,Mn2p_{3/2}分峰的结合能分别为641.1 eV、642.3 eV和643.5 eV,对应Mn²⁺、Mn³⁺和Mn⁴⁺,这说明Mn主要以这3种价态存在。在Ti2p XPS谱图中,459.7 eV和

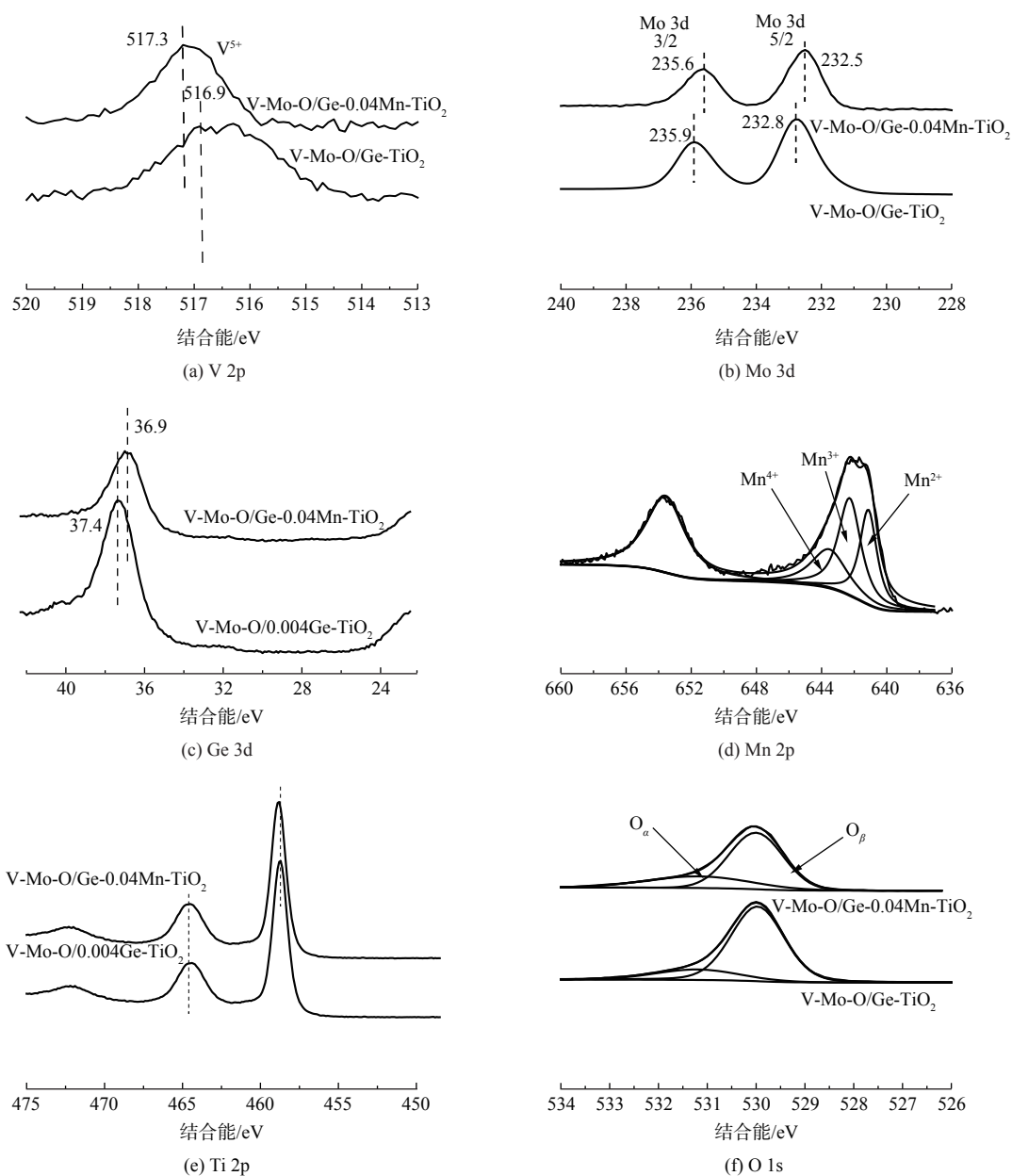


图 8 催化剂各元素的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS patterns of catalyst elements

464.4 eV 的峰值归因于 $Ti2p_{3/2}$ 和 $Ti2p_{1/2}$, 为 Ti^{4+} 的特征峰。而 Mn 改性后, 催化剂的 $Ti2p$ 结合能向高结合能移动, 这说明 Mn 掺杂后 Ti 的电负性增加, 吸收电子的能力增加有利于中高温酸性位点的增加, 与 NH_3 -TPD 分析结果相对应^[32]。

结合 H_2 -TPR 分析可知, 加入 Mn 可使催化剂表面元素周围的电子云发生变化, 使 V^{5+} 、 Mo^{5+} 、 Ge^{2+} 含量增加。基于文献^[33-34] 和课题组前期研究, 这些表面元素在 NH_3 -SCR 反应过程中发生 $V^{5+}-V^{4+}$ 、 $Mo^{5+}-Mo^{6+}$ 、 $Ge^{2+}-Ge^{4+}$ 和 $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ 之间的转化, 而 Mn^{3+} 很容易被 O_2 氧化为 Mn^{4+} , 而 Mn 与其余 3 个组分间的电子转移, 又可使具有活性的 V^{5+} 在参与催化反应后快速完成自身还原, 从而达到低温快速氧化还原的催化循环。

对抗硫前后催化剂进行 XPS 分析发现: 催化剂各元素结合能基本没有发生变化, 且催化剂表面 S 含量基本没有变化; 新鲜催化剂表面硫含量为 0.34% (原子含量, 采用硫酸氧钛为 Ti 源制备残余的硫), 抗硫后催化剂表面硫含量为 0.36%, 可认为催化剂表面没有硫酸铵盐生成。同时, 不同元素间的相互作用也会导致催化剂表面 O 的结合能发生变化, 对 O1s 进行分峰拟合, 将催化剂表面氧分为晶格氧 (O_β) 和化学吸附氧 (O_α)。 O_β 结合能为 529.7 eV, O_α 结合能为 531.5 eV。将拟合结果列于表 1 中, Mn 催化剂改性后的化学吸附氧 ($O_\alpha/O_\alpha+O_\beta$) 的比例由 22.36% 升至 27.95%, 而化学吸附氧的增加也增强了催化剂表面对 NH_3 的络合吸附活化。

表 1 催化剂表面 O1s 分峰拟合结果

Table 1 Fitting results of O1s peaks on catalyst surface

样品名称	O_α	O_β	$O_\alpha/O_\alpha+O_\beta$
V-Mo-O/0.004Ge-TiO ₂	294,912	84,937	22.36%
V-Mo-O/Ge-0.04Mn-TiO ₂	231,062	64,141	27.95%

同时, 不同元素间的相互作用也会导致催化剂表面 O 的结合能发生变化, 对 O1s 进行分峰拟合, 将催化剂表面氧分为晶格氧 (O_β) 和化学吸附氧 (O_α)。 O_β 结合能为 529.7 eV, O_α 结合能为 531.5 eV。将拟合结果列于表 1 中, Mn 催化剂改性后的化学吸附氧 ($O_\alpha/O_\alpha+O_\beta$) 的比例由 22.36% 升至 27.95%, 而化学吸附氧的增加也增强了催化剂表面对 NH_3 的络合吸附活化。

2.7 Ge-Mn 共改性 TiO₂ 负载 V-Mo 脱硝催化剂脱硝性能的机理

通过对催化剂的表征分析发现, 具有合适孔径、丰富的表面酸性位和中强酸位、高含量的 V^{5+} 使催化剂表现出较好的低温活性和抗硫稳定性。V-Ti 催化剂中高 V^{4+}/V^{5+} 和高 Mo^{6+} 含量能表现出较好的低温脱硝活性^[35], 与本研究得出的高 V^{5+} 含量和低 Mo^{5+} 催化剂有高低温活性相矛盾。分析其原因, 本催化剂体系多了一个 Mn 离子掺杂, 而 Mn 的加入, 不仅降低了活性组分的还原温度, 且形成了一个较宽温度范围的还原峰。这表明活性组分和掺杂离子的还原不是单一过程, 而是存在还原相互影响的作用。由于 Mn 离子容易被 O_2 氧化, 基于 H_2 -

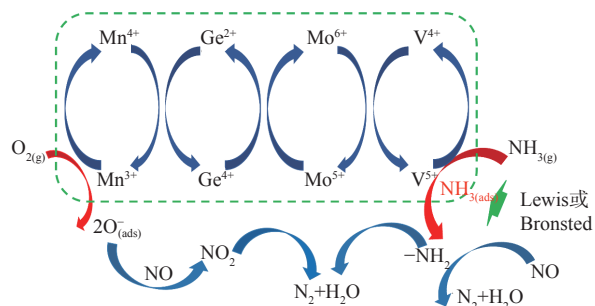


图 9 催化剂中组分发生氧化还原反应机理图

Fig. 9 Diagram of redox reaction mechanism of components in catalyst

TPR 和 XPS 分析结果可知: Mn 主要以 +3 和 +4 状态存在, Mn^{3+} 很容易被 O_2 氧化成 Mn^{4+} ; 由于 Mn^{4+} 可将 Mo^{5+} 氧化成 Mo^{6+} , 而 Mo^{6+} 又容易将 V^{4+} 氧化成 V^{5+} ; V^{5+} 表现很强的吸附活化 NH_3 的催化作用, 从而提高了催化剂的脱硝活性。而所形成的活性组分的氧化还原循环的存在, 也抑制了 NH_3 的深度氧化, 表面丰富的酸性位也抑制了 SO_2 的吸附和深度氧化, 从而使催化剂表现出较高的低温活性、高选择性和高抗硫性。结合 V 基催化剂的 NH_3 -SCR 脱硝反应机理^[36], 梳理催化剂的脱硝反应机理如图 9 所示。

3 结论

1) Ge-Mn 共改性 TiO_2 载体负载 V、Mo 活性组分后, 催化剂的低温活性显著增加, 140 °C 时脱硝活性即达到 92%, 且在 SO_2 存在下, 40 h 保持活性不降低, 具有高耐硫稳定性。

2) Ge-Mn 共改性 TiO_2 后, 使所制备催化剂表面总酸性位和中高强度酸性位得到显著增加, 同

时 Mn 与 V、Mo、Ge 活性组分发生了相互作用,使 V⁵⁺含量增加,且形成了低温易发生的活性组分氧化还原循环,从而提高了催化剂的低温活性和高抗硫稳定性。

3) Ge-Mn 共改性 V-Mo-O/Ge-Mn-TiO₂ 催化剂不仅具有商用 V-Mo-O/TiO₂ 催化剂的高抗硫性,而且表现出较好的低温活性,可为低温烟道气中 NO_x 的脱除提供参考。

参 考 文 献

- [1] ZHU H T, SONG L Y, LI K, et al. Low-temperature SCR catalyst development and industrial applications in China[J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 341.
- [2] ISABELLA NOVA, ENRICO TRONCONI, Kinetic study of the NO/NO₂-NH₃ SCR reactions over a V₂O₅-WO₃/TiO₂ commercial catalyst for the after treatment of Diesel engines exhausts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2009, 42(26): 183-190.
- [3] ZHANG S T, PANG L, CHEN Z, et al. Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 catalysts for deNO_x in diesel exhaust: Current status, challenges, and future perspectives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 607: 117855.
- [4] LIU W J, LONG Y F, LIU S N, et al. Promotional effect of Ce in NH₃-SCO and NH₃-SCR reactions over Cu-Ce/SCR catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 107: 197-206.
- [5] LIU J, GUO R T, LI M Y, et al. Enhancement of the SO₂ resistance of Mn/TiO₂ SCR catalyst by Eu modification: A mechanism study[J]. *Fuel*, 2018, 223: 385-393.
- [6] ZHANG X L, LV S S, ZHANG X C, et al. Improvement of the activity and SO₂ tolerance of Sb-modified Mn/PG catalysts for NH₃-SCR at a low temperature[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 101: 1-15.
- [7] 魏永林, 陈红萍, 侯欣辛等, Fe-Mn/TiO₂低温NH₃-SCR脱硝催化剂的SO₂中毒机理[J]. *功能材料*, 2021, 52(4): 4132-4139.
- [8] 魏永林, 陈红萍, 侯欣辛, 等, 低温脱硝催化剂抗硫性能研究[J]. *河北冶金*, 2021(2): 1-6.
- [9] 杨旭, 陈红萍, 齐雪. 脱硝催化剂的硫中毒机理研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(2): 20-24.
- [10] HOU X X, CHEN H P, LIANG Y H, et al. La modified Fe-Mn/TiO₂ catalysts to improve SO₂ resistance for NH₃-SCR at low-temperature[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, 24: 291-299.
- [11] CHEN C M, GAO Y, LIU S T et al. Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1347-1365.
- [12] LIU T K, WEI L Q, YAO Y Y, et al. La promoted CuO-MnO_x catalysts for optimizing SCR performance of NO with CO[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 546: 148971.
- [13] WANG Y, LI G G, ZHANG S Q, et al. Promoting effect of Ce and Mn addition on Cu-SSZ-39 zeolites for NH₃-SCR reaction: Activity, hydrothermal stability, and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124782.
- [14] ZHANG K, WANG J J, GUAN P F, et al. Low-temperature NH₃-SCR catalytic characteristic of Ce-Fe solid solutions based on rare earth concentrate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 128: 110871.
- [15] WU Z B, JIN R B, LIU Y, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2217-2220.
- [16] NIU Y Q, SHANG T, HUI S E, et al. Synergistic removal of NO and N₂O in low-temperature SCR process with MnO_x/Ti based catalyst doped with Ce and V[J]. *Fuel*, 2016, 185: 316-322.
- [17] MARBERGER A, FERRI D, RENTSCH D, et al. Effect of SiO₂ on co-impregnated V₂O₅/WO₃/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Catalysis Today*, 2019, 320: 123-132.
- [18] LI Y, ZHANG Z, ZHAO X, et al. Effects of Nb-modified CeVO₄ to form surface Ce-O-Nb bonds on improving low-temperature NH₃-SCR deNO activity and resistance to SO₂ & H₂O[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125799.
- [19] CHEN G, XU J, YU H, et al. Effect of the non-thermal plasma treatment on the structure and SCR activity of vanadium-based catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122286.
- [20] SALAZAR M, CRUZ A, CADENA A A, et al. Effect of the electronic state of Ti on M-doped TiO₂ nanoparticles (M=Zn, Ga or Ge) with high photocatalytic activities: A experimental and DFT molecular study[J]. *Material Science in Semiconductor Processing*, 2017, 58: 8-14.
- [21] ZHANG W G, LV D. Preparation and characterization of Ge/TiO₂ one-dimensional photonic crystal with low infrared-emissivity in the 8~14 μm band[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 124: 110747.
- [22] 李泽清. 低温抗硫抗碱钒基脱硝催化剂的研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2022.
- [23] 侯欣辛. 助剂对Fe-Mn催化剂低温抗硫脱硝活性的影响[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.
- [24] MUHAMMAD S A, NASRUDIN A R, PANDEY A K, et al. Improved electron transfer of TiO₂ based dye sensitized solar cells using Ge as sintering aid[J]. *Optik*, 2018, 157: 134-140.
- [25] FRANCOIS G, CHRISTOPHE G, NOLVEN G, et al. Individual amounts of Lewis and Brønsted acid sites on metal oxides from NH₃ adsorption equilibrium: Case of TiO₂ based solids[J]. *Catalysis Today*, 2020, 168: 259-268.
- [26] INHAK S, HWANGHO L, SE W J, et al. Understanding the dynamic behavior of acid sites on TiO₂-supported vanadia catalysts via operando DRIFTS under SCR-relevant conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 382: 269-279.

- [27] GAO Y, WU X D, RAN R, et al. Effects of MoO_x on dispersion of vanadia and low-temperature NH₃-SCR activity of titania supported catalysts: Liquid acidity and steric hindrance[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152710-152719.
- [28] ZHANG D J, MA Z R, WANG B D, et al. Effect of manganese and/or ceria loading on V₂O₅-MoO₃/TiO₂ NH₃ selective catalytic reduction catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 379(23): 305-312.
- [29] CHEN L, LI J H, GE M F, et al. The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(26): 531-539.
- [30] MUHAMMAD S M, PULLUR A K, HEON P H. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO₂-added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152(26): 28-37.
- [31] MITRAN G, NEATU F, PAVEL O D, et al. Behavior of molybdenum-vanadium mixed oxides in selective oxidation and disproportionation of toluene[J]. *Materials*, 2019, 12(5): 748-756.
- [32] GONG P J, XIE J L, CHENG X K, et al. Elucidate the promotional effects of Sn on Ce-Ti catalysts for NH₃-SCR activity[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(3): 1053-1063.
- [33] LIU X S, SUI Z M, CEHN H F, et al. Structures and catalytic performances of Me/SAPO-34 (Me=Mn, Ni, Co) catalysts for low-temperature SCR of NO_x by ammonia[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 137-149.
- [34] LI C, SRIRIM V, LIU Z Y, et al. Sequentially prepared Mo-V-Based SCR catalyst for simultaneous HgO oxidation and NO reduction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 614: 12.
- [35] DONG W K, KWANG H P, HEON P H, et al. The role of molybdenum on the enhanced performance and SO₂ resistance of V/Mo-Ti catalysts for NH₃-SCR[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1167-1177.
- [36] HU W S, ZHANG S, QI X, et al. Mechanistic investigation of NH₃ oxidation over V-0.5Ce(SO₄)₂/Ti NH₃-SCR catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 112: 1-4.
- (责任编辑: 靳炜)

Effect of Ge-Mn co-doping on low-temperature denitrification activity of V-Mo-O/TiO₂ catalyst

ZHANG Xinfeng¹, LI Zeqing¹, CHEN Hongping^{1,2,*}

1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China; 2. Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, Tangshan 063009, China

*Corresponding author, E-mail: chenhpwxy@126.com

Abstract Ge-Mn co-modified TiO₂ support was prepared by co-precipitation method, and the activity and sulfur resistance of low-temperature ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) and sulfur resistance of V-Mo-O/Ge-xMn-TiO₂ catalysts were investigated. Compared with traditional V-Mo-O/TiO₂ catalysts, the addition of Ge-Mn significantly improved the denitrification activity of the catalyst at low temperature window, and at the same time had high N₂ selectivity and stable sulfur resistance. When the Ge:Mn:Ti atomic molar ratio was 0.004:0.04:1, the denitrification activity could reach 92% at 140 °C. The N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD, H₂-TPR, XRD and XPS analysis results of the catalyst showed that the addition of Mn increased the mesoporosity of the catalyst, meanwhile the total surface acid sites and the amount of medium and high strength acid sites increased significantly, which increased the catalyst's adsorption activation of NH₃ and inhibition of SO₂ adsorption. Mn interacted with the active components of V, Mo, and Ge, which increased the content of V⁵⁺ and facilitated the redox cycle of the active components at low temperature, thus the low-temperature denitrification activity of the catalyst was increased. Therefore, the increase of total surface acid sites, medium-strength acid sites, high-strength acid sites, and V⁵⁺ content and the formation of a low-temperature facile redox cycle of active components improved the catalyst's low-temperature activity and high sulfur resistance stability.

Keywords Co-modification; low temperature; SCR; carrier; catalyst