

焙烧气氛对 V-Mo-P/TiO₂ 催化还原脱硝性能的影响吴雪莲¹, 程 会¹, 余 通¹, 张昭军¹, 王 琪¹, 魏凤玉¹, 王梦瑜²

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 高值催化转化与反应工程安徽省重点实验室, 合肥 230009;

2. 合肥中亚环保科技有限公司, 合肥 230051)

摘 要: 为探究不同性质的气体对 V-Mo-P/TiO₂ 催化剂催化活性的影响, 采用浸渍-焙烧法制备了 V-Mo-P/TiO₂ 催化剂, 考察了空气、氮气和氢气 3 种焙烧氛围对脱硝活性的作用, 并对 3 种气氛焙烧催化剂进行了表征。结果表明: 在空气氛围中焙烧的催化剂通过提高 V⁵⁺ 含量的占比, 进一步增加活性组分聚合钒的含量, 来提高其氧化还原能力; 通过促进催化剂表面形成 V⁵⁺-OH 结构来提高 B 酸酸性位点数量, 这两者均能提高催化剂表面对 NH₃ 吸附并活化, 使其再与催化剂表面形成桥式或双齿硝酸盐迅速反应生成 N₂ 和 H₂O, 从而使其反应过程主要遵循 L-H 机理。其表面丰富的化学吸附氧 O_a 能加速 NO 氧化成 NO₂ 的形成, 从而促进快速选择性催化还原。这些因素使空气氛围下焙烧的 V-Mo-P/TiO₂ 催化剂在低温段的 NO 脱除率优于氮气和氢气氛围下焙烧的催化剂。

关键词: 焙烧气氛; V-Mo-P/TiO₂ 催化剂; 选择性催化还原; 脱硝

中图分类号: X701 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1952-10

网络出版时间: 2025-05-26



选择性催化还原(SCR)技术因脱硝效率高、操作成本低等优点广泛应用于垃圾焚烧、燃煤电厂和水泥厂等工业脱硝工艺中^[1-4]。目前商用 SCR 催化剂主要是以 V₂O₅ 为活性组分, 以金属氧化物 WO₃、MoO₃ 为助剂, 以锐钛矿 TiO₂ 为载体的钒基催化剂, 在 320~420 °C 有较好的脱硝活性^[5-7]。

催化剂的焙烧工艺对催化剂的结构和性能有较大的影响。岳颜伟等^[8]发现向 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 中引入 H₂O 和 O₂ 能增大催化剂的比表面积和孔体积, 而在 N₂ 气氛中煅烧的催化剂活性组分的分散性和还原性均比较差。当提高 O₂ 含量时, 催化剂的酸性、还原性及化学吸附氧量也随之增大, 其脱硝性能也会提高。最终在 5% H₂O 含量下的空气氛围中煅烧的催化剂其活性最佳。同样在 MnO_x/TiO₂ 基 SCR 催化剂中, 焙烧气氛对其催化组分及催化性能也有较大影响, 在 N₂ 气氛中得到的催化剂低温脱硝效率最优^[9]。催化剂活性组分的前驱体在不同气氛焙烧过程中可能产生还原、氧化、燃烧、分解等化学过程, 形成不同的

活性结构, 从而对反应性能产生影响。

采用浸渍-焙烧法制备 V-Mo-P/TiO₂ 催化剂, 考察了空气、氢气和氮气 3 种焙烧氛围对催化剂 [3%(质量分数, 下同)V-6%Mo-P/TiO₂] 的活性组分和脱硝性能的影响。

1 实验

1.1 原料

钛白粉(TiO₂), 同兴环保科技股份有限公司; 草酸[C₂H₂O₄·2H₂O, 分析纯(AR)]、偏钒酸铵(NH₄VO₃, AR)、磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄, AR]和四水合钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, AR], 均购自国药集团化学试剂有限公司; 去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

将 0.83 g 草酸加入 50 mL 去离子水中搅拌溶解, 加入 0.39 g 偏钒酸铵, 加热至 100 °C, 搅拌至溶液变为深蓝色, 再加入 0.70 g 四水合钼酸铵、0.11 g 磷酸氢二铵溶解, 最后加入 9.1 g TiO₂, 搅拌浸渍 2 h,

收稿日期: 2024-10-16。 修订日期: 2024-11-19。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(PA2024GDSK0101)。

第一作者: 吴雪莲(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王 琪(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-10-16. Revised date: 2024-11-19.

First author: WU Xuelian (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 2102602164@qq.com

Correspondent author: WANG Qi (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangqi@hfut.edu.cn

然后在 108 °C 烘箱中烘干 12 h, 得到 3%V-6%Mo-P/TiO₂ 催化剂前驱体。将前驱体研磨、压片、破碎和筛分至 40~60 目后置于固定床反应器中, 通入不同气体(空气、氮气和氢气)在 450 °C 焙烧 4 h, 得到不同的催化剂样品, 分别命名为 Air-450 °C、N₂-450 °C 和 H₂-450 °C。

1.3 催化剂的表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 PANalytical X-Pert PRO MPD 的 X 射线衍射(XRD)仪对催化剂进行物质结构分析, 采用 Cu 靶, 2 θ 为 5°~80°范围内, 扫描速度为 4(°)/min。采用美国康塔仪器公司生产的 NOVA2200e 型比表面积分析仪测定催化剂的孔道结构。根据 BET 公式计算比表面积, 通过 BJH 法从等温线的解吸分支确定孔隙体积、平均孔径。利用美国赛默飞世尔科技公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测定催化剂表面元素价态, 射线光源为单色 Al-K α (1486.6 eV)。

催化剂的 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)在天津先权工贸发展有限公司生产的 TP-5080-D 型全自动多用吸附仪装置上进行: 每次称取 50 mg 样品, 载气为 5%H₂/Ar, 气体流量为 30 mL/min。在相同装置上进行 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)用来表征催化剂表面酸性、O₂ 程序升温脱附(O₂-TPD)用来表征催化剂表面对 O₂ 吸附性能以及 NO 程序升温脱附(NO-TPD)用来表征催化剂表面对 NO 吸附性能: 称取 100 mg 样品, 处理气为 NH₃(O₂ 或 NO), 载气为 He, 气体流量为 30 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度为 100~800 °C。

利用美国珀金埃尔默仪器有限公司生产的 PE Spectrum II 型红外光谱仪进行吡啶吸附测试(Py-FT IR)来表征催化剂表面酸性位点种类及强弱, 测定条件: 扫描范围为 2000~1000 cm⁻¹, 扫描次数为 4 次, 扫描分辨为 4 cm⁻¹。

1.4 脱硝性能评价

催化剂的脱硝活性评价是在固定床反应器中进行的, 反应装置流程图如图 1 所示。取适量的石英棉放于石英管恒温区, 准确称取 1.0 g V-Mo-P/TiO₂ 催化剂于石英管中, 打开 N₂、NO、Air 和 NH₃, 调节总的气体流量为 1400 mL/min, NO 浓度为 500 mg·m⁻³, O₂ 体积分数为 8%, NH₃/NO 体积比为 1:1, 在 80~300 °C 范围内测试催化剂的活性。通过德国 MRU 公司生产的 OPTIMA7 烟气分析仪对脱硝尾气进行检测。

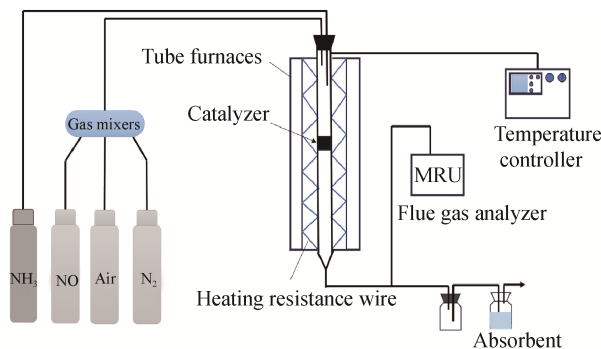


图 1 催化剂评价装置流程示意图

Fig. 1 Schematic flow diagram of the catalyst evaluation unit

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为不同焙烧氛围制备催化剂的 XRD 谱。从图 2 可以看到 3 种催化剂的 XRD 谱基本一致, 催化剂在 2 θ =25.3°、37.9°、48.1°、54.1°、55.3°、62.9°、69.0°和 75.3°处出现对应于锐钛矿型 TiO₂ 的(101) (004) (200) (105) (211) (204) (116)以及(215)晶面的衍射峰(JCPDS 21-1272), 未发现 MoO₃ 和 V₂O₅ 物种的衍射峰。这说明活性组分 V-Mo-P 物种在 TiO₂ 表面高度分散, 或以无定形的形式存在^[10], 因此无法检测。

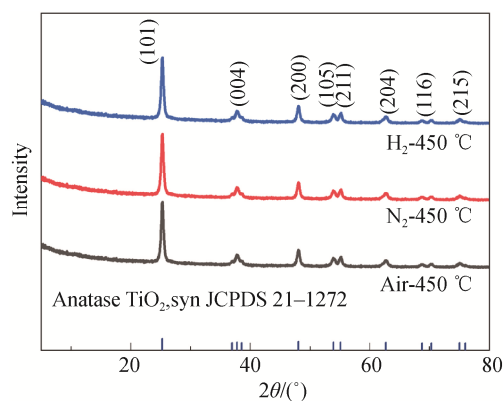


图 2 不同焙烧氛围制备的催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of catalysts calcinated under different atmospheres

2.2 催化剂的 N₂ 吸附-脱附分析

表 1 为不同氛围下焙烧催化剂的孔结构分析数据。载体 TiO₂ 的比表面积大约为 94.55 m²/g, 制成催化剂后比表面均有不同程度的下降。氢气和氮气中焙烧的催化剂比表面积略有下降; 而在空气氛围中焙烧的催化剂比表面积和平均孔径降低较多, 这

可能是因为催化剂前驱体中的草酸在空气中焙烧时发生燃烧,产生局部高温,导致活性组分发生部分烧结,造成空气中焙烧的催化剂比表面积和孔容积下降。从图3催化剂的孔径分布图也可以看出,3种气氛焙烧的催化剂最佳孔径在10 nm左右,而氢气中焙烧的催化剂在10 nm左右分布频率更高。从孔容积可以看到,氢气气氛的也明显高于其他2种气氛焙烧催化剂。

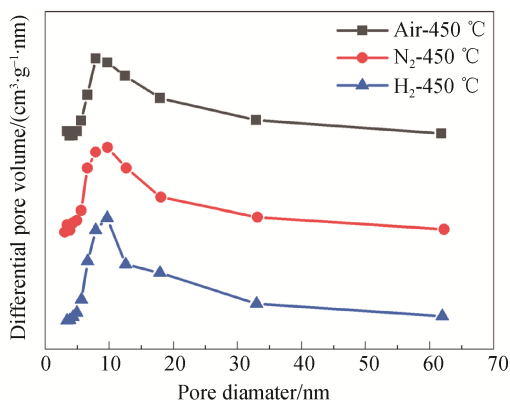


图3 不同气氛下焙烧催化剂孔体积分布

Fig. 3 Pore volume distribution of catalysts calcined under different atmospheres

表1 不同焙烧氛围制备的催化剂的比表面积、孔体积和孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of catalysts calcined under different atmospheres

Catalyst	Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size d/nm
Air-450 °C	78.30	0.293	7.886
N ₂ -450 °C	85.75	0.299	9.758
H ₂ -450 °C	91.61	0.388	9.693
TiO ₂	94.55	0.336	9.690

2.3 XPS 分析

图4是3种气氛焙烧催化剂的XPS谱。V(2p)解谱数据如图4a和表2所示,在516.4 eV和517.4 eV结合能处出现了归属于 $\text{V}^{5+}(2\text{p}_{3/2})$ 和 $\text{V}^{4+}(2\text{p}_{3/2})$ 的峰^[11]。由于催化剂制备过程中加入了

草酸,因此在焙烧过程中起到一定的还原作用,因而催化剂中都存在一定 V^{4+} 的峰,其中空气、氮气和氢气中焙烧的催化剂中 $\text{V}^{4+}/(\text{V}^{4+}+\text{V}^{5+})$ 的比例分别为0.440、0.482和0.538,说明还原气氛下产生较多的 V^{4+} 。

XPS谱峰面积从大到小依次为: H_2 -450 °C、 N_2 -450 °C、Air-450 °C,峰面积越大,说明表面V物种含量越高,这也与催化剂比表面积顺序一致。进一步说明空气焙烧的催化剂活性组分发生部分烧结,表面暴露的活性物种减少。

图4b为Mo(3d)的XPS精细谱。可以看到,Mo的价态基本为+6价,在233 eV和236 eV附近出现的能谱峰分别归属于 $\text{Mo}^{6+} 3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{6+} 3\text{d}_{3/2}$,说明在焙烧条件下催化剂中Mo物种较难被还原。从表4的XPS峰面积占比来看,其中空气、氮气和氢气气氛中焙烧的催化剂Mo/V的比例为4.419、3.092和2.985,说明在氧化性气氛中具有较高的Mo/V。有研究显示^[2],加入七钼酸铵作为前驱体,可以增加溶液酸性的同时, MoO_x 可以诱导可还原的 VO_x 聚合物的形成。

焙烧气氛的改变对晶格氧和化学吸附氧的分布也会有影响,相关催化剂的O(1s)的XPS谱图如图4c所示。可以看出,各催化剂在530.2 eV和531.5 eV附近出现的吸收峰可分别归属于与金属(V、Mo或Ti)键合的晶格氧 O_β 和化学吸附氧 O_α ^[12-13]。表3催化剂表面O原子浓度和表4可以看出,受到焙烧气氛的改变,在空气、氮气和氢气焙烧气氛中催化剂 $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$ 比值分别为0.277、0.257和0.258,其O/V比值分别为33.018、22.389和20.677。从原子浓度可以看出,空气气氛中焙烧的催化剂其 O_α 占比更大。有研究显示^[14],在低温脱硝时, O_α 含量越高,其氧化能力就越强,更容易使 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, NO_2 进一步参与NO、 NH_3 的快速SCR反应生成 N_2 和 H_2O 。

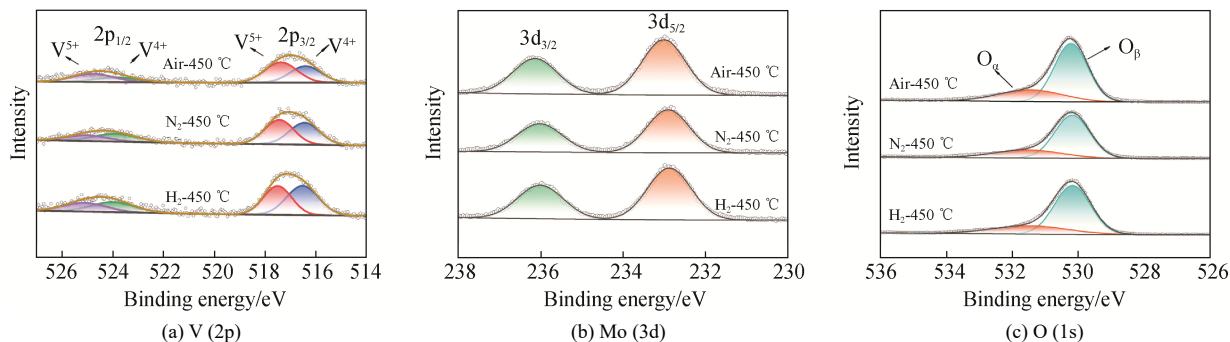


图4 不同焙烧氛围制备的催化剂的XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of catalysts calcined under different atmospheres

表 2 不同焙烧气氛制备的催化剂表面 V 和 Mo 的 XPS 解谱数据

Table 2 XPS spectra of V and Mo on the surface of catalysts calcinated under different atmospheres

Catalysts	V ⁴⁺ (2p _{3/2})		V ⁵⁺ (2p _{3/2})		Molar ratio of V ⁴⁺ /(V ⁴⁺ +V ⁵⁺)	Mo ⁶⁺ (3d _{5/2})	
	B.E./eV	Area	B.E./eV	Area		B.E./eV	Area
Air-450 °C	516.4	1755.0	517.4	2231.5	0.440	233.0	10 642.7
N ₂ -450 °C	516.4	2122.6	517.4	2281.3	0.482	232.9	8047.7
H ₂ -450 °C	516.5	3030.6	517.5	2609.5	0.538	232.9	10 055.3

B.E is binding energy.

表 3 不同焙烧气氛制备的催化剂 XPS 表征中表面 O 原子浓度

Table 3 Concentration of O atoms on the surface of catalysts calcinated under different atmospheres

Catalyst	O _α		O _β		O _α /(O _α +O _β)
	B.E./eV	Area	B.E./eV	Area	
Air-450 °C	531.5	36 404.3	530.2	95 221.4	0.277
N ₂ -450 °C	531.5	25 316.1	530.2	73 282.6	0.257
H ₂ -450 °C	531.5	30 104.0	530.2	86 518.7	0.258

表 4 不同焙烧气氛制备的催化剂 XPS 表征中表面 V、Mo 和 O 积分面积及原子浓度

Table 4 Surface V, Mo and O integration area from XPS characterization and atomic concentration of catalysts calcinated under different atmospheres

Catalyst	Area			Molar ratio of Mo/V	Molar ratio of O/V
	V	Mo	O		
Air-450 °C	3986.5	17 614.6	131 625.7	4.419	33.018
N ₂ -450 °C	4403.9	13 618.5	98 598.7	3.092	22.389
H ₂ -450 °C	5640.1	16 834.5	116 622.7	2.985	20.677

2.4 H₂-TPR 分析

图 5 为不同焙烧气氛下得到催化剂的 H₂-TPR 曲线。从图 5 可以观察到有 3 种类型的钒物种, 分别为 507 °C 以下的单体钒(V=O)物种, 537 °C 左右的聚合钒(V-O-V)物种和 579 °C 左右的大块无定形的 V₂O₅ 物种^[11]。对 3 种催化剂的还原峰进行分

峰拟合并积分得到表 5, Air-450 °C、N₂-450 °C 和 H₂-450 °C 3 种催化剂在小于 490 °C 范围内为单体钒的还原, 对应的积分面积占比为 35.9%、41.1% 和 42.1%。H₂-450 °C 催化剂由于在还原性气氛中焙烧致使其拥有较大的比表面积, 且有部分钒物种被还原, 故在 H₂-TPR 中没有第 1 个还原峰。3 种催化剂在 560 °C 附近的还原峰为聚合钒物种的还原, 对应的积分面积占比大小依次为: Air-450 °C、H₂-450 °C、N₂-450 °C, 说明聚合钒更容易在空气中形成。而氮气和氢气中焙烧的催化剂在 630 °C 还存在大块无定形的 V₂O₅ 物种的还原, 积分面积占比分别为 20% 和 12.8%。在 H₂-TPR 曲线没有发现 Mo 的还原峰。

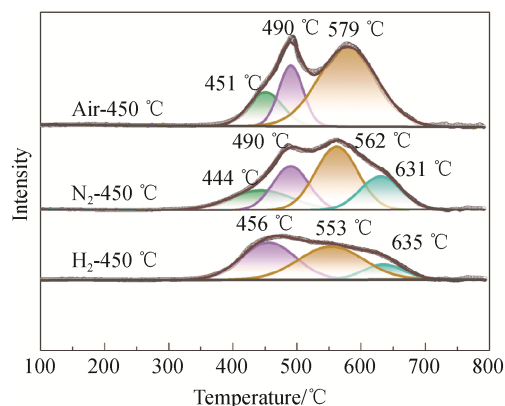


图 5 不同焙烧气氛制备的催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig. 5 H₂-TPR curves of catalysts calcinated under different atmospheres

表 5 不同焙烧气氛制备催化剂的 H₂-TPR 还原峰积分面积占比Table 5 Integral area share of H₂-TPR reduction peaks for catalysts prepared with different roasting atmospheres

Catalysts	Peak I		Peak II		Peak III		Peak IV	
	Temperature/°C	Area Percentage/%	Temperature/°C	Area Percentage/%	Temperature/°C	Area Percentage/%	Temperature/°C	Area Percentage/%
Air-450 °C	451	15.8	490	20.1	579	64.1		
N ₂ -450 °C	444	18.1	490	23.0	562	38.9	631	20.0
H ₂ -450 °C			456	42.1	553	45.2	635	12.8

2.5 O₂-TPD 分析

通过 O₂-TPD 对 3 种催化剂表面化学吸附氧进行研究, 结果如图 6 所示。黄力等^[15]研究指出, 钒基催化剂在低于 200 °C 的脱附峰主要归因于催化剂表面对 O₂ 的物理吸附, 而在 200~600 °C 范围内的脱附峰则归属于化学吸附氧 O_α。此外, 高于 600 °C 的脱附峰则与催化剂上的晶格氧 O_β 相关。而化学吸附氧 O_α 的存在有利于促进脱硝反应的进行^[8]。根据图 6 所示, 这 3 种催化剂在 145 °C 及 200 °C 左右均显示出物理吸附峰, 并在 355~600 °C 的范围内观察到 2 个明显的 O_α 脱附峰, 在 600 °C 以上的温度下则出现了 2 个 O_β 脱附峰。

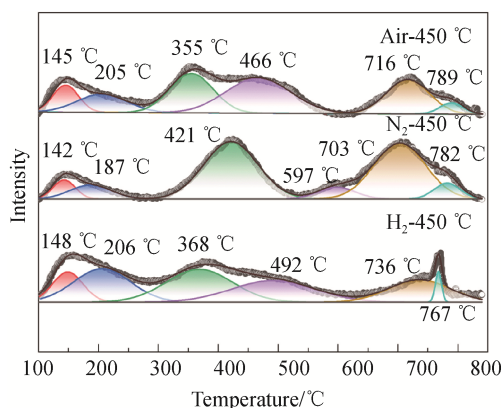


图 6 不同焙烧氛围制备的催化剂的 O₂-TPD 曲线

Fig. 6 O₂-TPD curves of catalysts prepared with different roasting atmospheres

对 O₂-TPD 曲线进行拟合, 结果如表 6 所示。可以看到空气、氮气及氢气气氛焙烧的催化剂中, O_α 积分面积的占比分别为 69.7%、51.7%和 72.2%,

表 6 不同焙烧氛围制备催化剂的 O₂ 脱附峰积分面积占比

Table 6 Percentage of integrated area of O₂ desorption peaks for catalysts prepared in different roasting atmospheres

Catalysts	Peak III		Peak IV		Peak V		Peak VI		Peak III & Peak IV
	Temperature/°C	Area	Temperature/°C	Area	Temperature/°C	Area	Temperature/°C	Area	Area
		Percentage/%		Percentage/%		Percentage/%		Percentage/%	
Air-450 °C	355	29.8	466	39.9	716	25.8	789	4.53	69.7
N ₂ -450 °C	421	45.3	597	6.40	703	42.2	782	7.37	51.7
H ₂ -450 °C	368	39.6	492	32.6	736	24.9	767	3.44	72.2

表 7 不同焙烧氛围制备催化剂的 NH₃ 脱附峰积分面积占比

Table 7 Percentage of integrated area of NH₃ desorption peaks for catalysts prepared with different roasting atmospheres

Catalysts	Peak I		Peak II		Peak III		Total area
	Temperature/°C	Percentage/%	Temperature/°C	Percentage/%	Temperature/°C	Percentage/%	
Air-450 °C	173	29.8	258	45.9	396	24.3	754
N ₂ -450 °C	171	29.8	261	49.0	374	18.1	684
H ₂ -450 °C	168	29.8	251	45.3	350	21.0	667

但 Air-450 °C 催化剂的 O_α 吸附峰向低温方向移动, 说明低温下更有利于氧物种的吸附, 反之 H₂-450 °C 催化剂不利于脱硝反应。这一结果与 XPS 谱中对 O 元素的解析结果高度一致。

2.6 NH₃-TPD 分析

催化剂表面酸性位点是影响 NH₃-SCR 反应的另一个重要因素, 直接影响催化剂表面对 NH₃ 的吸附。图 7 为不同焙烧氛围得到的催化剂的 NH₃ 脱附曲线。在 170 °C 附近出现低温吸附峰为弱酸性吸附位点, 260 °C 左右出现的峰对应于中强酸吸附位点, 在 350 °C 以上的峰则对应于强酸性位点的 NH₃ 脱附峰^[16]。

对 NH₃ 脱附峰积分得表 7。从表 7 可以看到, 空气、氮气和氢气气氛中焙烧的催化剂在 170 °C 附近出现的弱酸性位点面积一样, 而在 255 °C 附近和在 350 °C 以上峰面积占比分别为 45.9%、49.0%和

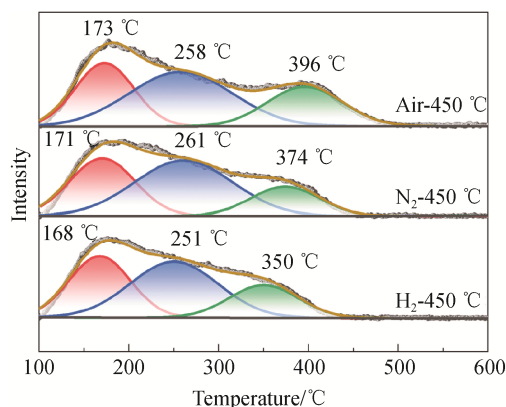


图 7 不同焙烧氛围制备的催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 7 NH₃-TPD curves of catalysts prepared with different calcination atmospheres

45.3%以及 24.3%、18.1%和 21.0%，对比峰Ⅱ和峰Ⅲ两者和的酸性位点数量知，Air-450 °C 催化剂的 NH₃ 脱附量较其他 2 种催化剂多，酸性位点数量从大到小的顺序为：Air-450 °C、N₂-450 °C、H₂-450 °C。

2.7 Py-FT IR 分析

采用 Py-FT IR 进一步了解催化剂表面酸性位点种类，结果如图 8 所示。从图 8 及表 8 可以看出 3 种催化剂均在 1450 cm⁻¹ 和 1540 cm⁻¹ 处出现 L 酸 (V⁵⁺=O) 和 B 酸 (V⁵⁺-OH) 位点吸附的吡啶，还有一部分酸量则是由 Mo 的氧化物提供^[16-17]。选取测试温度在 200 °C 时 Air-450 °C、N₂-450 °C 和 H₂-450 °C 的催化剂进行对比，如表 8 所示，发现空气气氛中焙烧能同时增加催化剂的 B 酸和 L 酸酸性位点的数量，其中 B 酸酸性位增加较多，3 种催化剂的 B 酸占比大小顺序为：Air-450 °C、N₂-450 °C、H₂-450 °C。空气、氮气和氢气气氛中焙烧的催化剂 B 酸积分面积占比分别为 60.2%、46.6%和 13.8%，这也和 NH₃-TPD 表征结果基本一致。

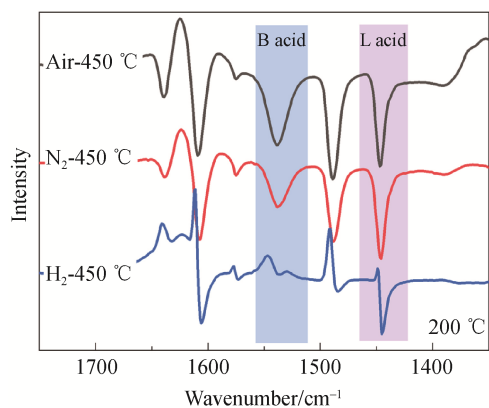


图 8 不同焙烧气氛制备的催化剂的 Py-FTIR 谱

Fig. 8 Py-FTIR curves plots of catalysts calcinated under different atmospheres

表 8 不同焙烧气氛制备的催化剂的 Py-FTIR 谱积分面积占比

Table 8 Percentage of integrated area of Py-FTIR spectra of catalysts prepared in different roasting atmospheres

Catalysts	Peak area			Peak area percentage/%	
	B acid	L acid	B+L	B acid	L acid
Air-450 °C	1020	675	1695	60.2	39.8
N ₂ -450 °C	584	670	1254	46.6	53.4
H ₂ -450 °C	61	420	481	13.8	86.2

2.8 NO-TPD 分析

图 9 为 3 种催化剂的 NO-TPD 曲线。有研究表明^[18-21]，在 140 °C 和 190 °C 附近出现的脱附峰分别归属于物理吸附的 NO 物种和亚硝酸盐物种，在 380 °C 附近的峰则为催化剂表面形成具有良好热稳定性的桥式硝酸盐或双齿硝酸盐物种，其中这两种硝酸盐均为反应过程的活性中间产物，可以与催化剂表面吸附并活化的 NH₃ 物种进一步反应生成 N₂ 和 H₂O。

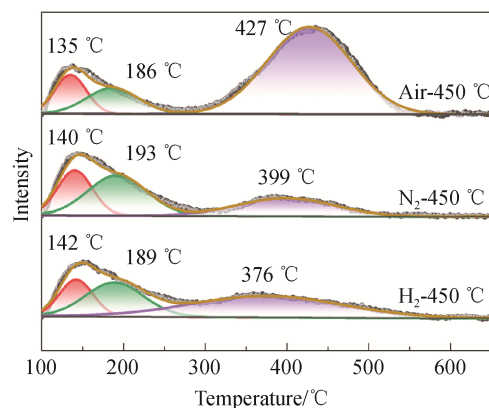


图 9 不同焙烧气氛制备的催化剂的 NO-TPD 曲线

Fig. 9 NO-TPD curves of catalysts calcinated under different atmospheres

表 9 不同焙烧气氛制备的催化剂的 NO 脱附峰积分面积占比

Table 9 Percentage of integrated area of NO desorption peaks for catalysts prepared with different roasting atmospheres

Catalysts	Peak I		Peak II		Peak III		Total area
	Temperature/°C	Percentage/%	Temperature/°C	Percentage/%	Temperature/°C	Percentage/%	
Air-450 °C	135	12.1	186	13.6	427	74.1	448
N ₂ -450 °C	140	27.2	193	42.1	399	30.7	254
H ₂ -450 °C	142	17.3	189	30.3	376	52.3	277

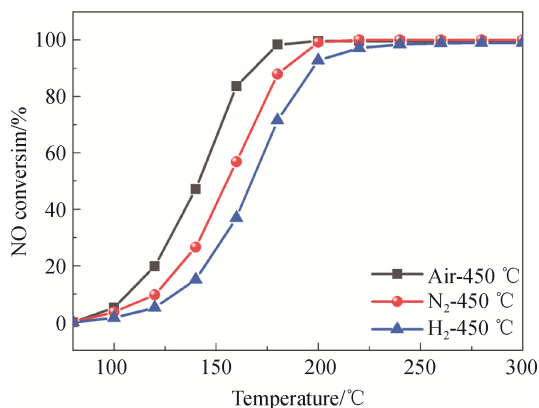
对 NO 脱附峰进行积分得表 9，对比 3 种催化剂可以发现，3 种催化剂物理吸附 NO 区别不大，吸附量也比较小，而在 400 °C 附近 Air-450 °C 催化剂表面 NO 的脱附量积分面积占比高达 74.1%，这也就意味着其表面形成更多的桥式硝酸盐或双齿硝

酸盐，有研究显示^[22]，桥式硝酸盐或双齿硝酸盐是有助于 NH₃-SCR 反应。

2.9 催化剂的脱硝效率

不同气氛焙烧催化剂的脱硝活性评价结果如图 10 所示。从图 10 可以看到，NO 转化率均随温度升

高而增大,可以看出在 3 种氛围中焙烧得到的催化剂其脱硝性能有明显差异,其中在空气中焙烧催化剂低温催化活性最佳,在低温 180 °C 时 NO 转化率就达到 98% 以上。



Reaction conditions: $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=50 \text{ mL/min}$, $[\text{O}_2]=8\%$, balance N_2 , and GHSV about $42\,000 \text{ h}^{-1}$.

图 10 不同焙烧氛围制备的催化剂在不同温度下的脱硝性能
Fig. 10 Denitrification performance at different temperatures of catalysts calcined under different atmospheres

根据前文的分析, V-Mo-P/TiO₂ 催化剂的氧化还原能力和酸性位对其低温脱硝有着重要的影响。其反应机理示意图如图 11 所示。在低温条件下, NH₃ 在酸性位点上被吸附并激活,随后与催化剂表面吸附的 NO₂/NO₃ 发生脱硝反应,这一过程遵循 L-H 机理。而在较高温度环境中,表面吸附的 NH₂ 与游离的 NO 直接反应,进行脱硝过程,该反应更倾向于按 E-R 机理进行^[23]。

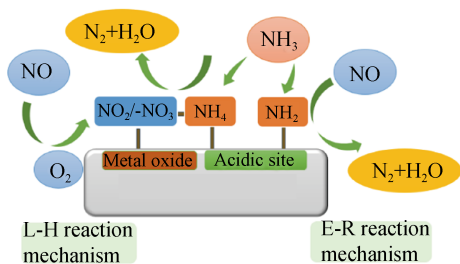


图 11 NH₃-SCR 反应的 L-H 机理和 E-R 机理
Fig. 11 L-H mechanism and E-R mechanism of NH₃-SCR reaction

在空气气氛中进行焙烧能够有效促进催化剂表面聚合钒物种的生成。研究表明^[22],活性位点中的聚合钒中的 V—O 键和 B 酸酸性位点(V⁵⁺-OH)的存在,使得催化剂能够更高效地吸附并活化 NH₃ 物种。活化后的 NH₄⁺与催化剂表面形成桥式或双齿硝酸盐,能够迅速反应并生成 N₂ 和 H₂O。对于 Air-450 °C 催化剂而

言,其反应机制遵循 L-H 机理,相比之下, N₂-450 °C 和 H₂-450 °C 催化剂则更倾向于发生 E-R 机理。

另外,在空气气氛下焙烧的催化剂生成较多具有强氧化性的 V⁵⁺,能增加表面化学吸附氧 O_a,从而加快 NO 氧化至 NO₂ 的速率,促进脱硝反应向快速 SCR 反应转变^[8,14,24]。如图 12 所示,其中快速 SCR 反应速率远远高于标准 SCR 反应速率。因此综合以上因素,所以脱硝活性从高到低依次为:空气、氮气、氢气。

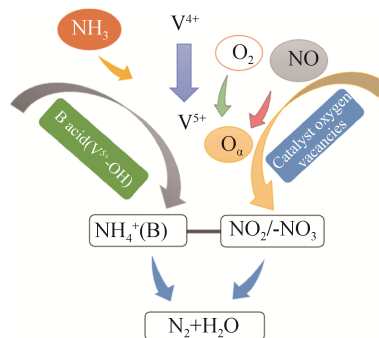
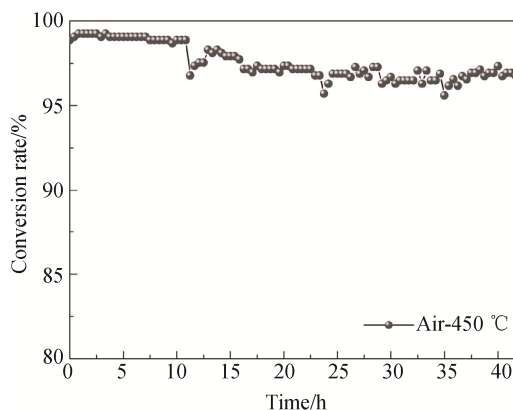


图 12 钒钼钛催化剂脱硝反应机理示意图
Fig. 12 Schematic diagram of denitrification reaction mechanism of vanadium, molybdenum and titanium catalysts

为了评估 Air-450 °C 催化剂的稳定性,在温度保持在 180 °C 的条件下,对催化剂进行了长达 40 h 的脱硝活性评价,结果如图 13 所示。可以看出,在 40 h 的测试过程中催化剂的脱硝活性基本保持稳定,其脱硝效率在初始阶段高达 99%,即便经过长时间的测试,最终也仅下降至 95%,下降幅度仅在 4% 左右。这充分表明,经过空气气氛中焙烧处理的催化剂拥有极强的稳定性,并且具有卓越的耐久性。



Reaction conditions: $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=50 \text{ mL/min}$, $[\text{O}_2]=8\%$, balance N_2 , and GHSV about $42\,000 \text{ h}^{-1}$.

图 13 空气焙烧氛围制备的催化剂在 180 °C 时脱硝稳定性测试
Fig. 13 Stability test of denitrification of catalysts prepared in air-roasted atmosphere at 180 °C

3 结论

采用浸渍法制备了 V-Mo-P/TiO₂ 低温脱硝催化剂, 分别研究了空气、氮气和氢气气氛焙烧的 V-Mo-P/TiO₂ 催化剂的脱硝活性, 其催化剂活性大小顺序为: 空气、氮气、氢气。通过 H₂-TPR 和 XPS 表征发现, 空气气氛中焙烧的催化剂其表面不仅暴露 V⁵⁺ 占比较大, 且含有丰富的化学吸附氧 O_a, 而 O_a 又进一步加速 NO 氧化成的 NO₂, 参与脱硝时的“快速 SCR”反应。而且通过 NH₃-TPD、Py-FTIR 及 NO-TPD 表征发现, 空气 450 °C 焙烧的催化剂拥有更丰富的 B 酸位点, 而 B 酸和聚合钒更容易吸附活化 NH₃ 物种, 使其进一步和催化剂表面形成的桥式或双齿硝酸盐迅速反应生成 N₂ 和 H₂O, 从而促进 SCR 脱硝反应在低温下按照 L-H 机理发生反应。

参考文献:

- [1] DAMMA D, ETTIREDDY P, REDDY B, et al. A review of low temperature NH₃-SCR for removal of NO_x[J]. Catalysts, 2019, 9(4): 349.
- [2] GAO Y, WU X D, RAN R, et al. Effects of MoO on dispersion of vanadia and low-temperature NH₃-SCR activity of titania supported catalysts: Liquid acidity and steric hindrance[J]. Appl Surf Sci, 2022, 585: 152710.
- [3] 贾昭昭. 聚合态钒基脱硝催化剂的调控及其抗碱金属中毒机理[D]. 上海: 上海大学, 2022.
JIA Zhaozhao. Modulation of vanadium-based denitrification catalysts in the polymeric state and their mechanism of resistance to alkali metal poisoning[D]. Shanghai: Shanghai University, 2022.
- [4] LI Y Y, ZHANG T R, NIU X Y, et al. Vanadium-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Synthesis, poisoning mechanism, regeneration methods and research prospects[J]. Fuel, 2024, 365: 131184.
- [5] 周涛, 刘少光, 唐名早, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 317–324.
ZHOU Tao, LIU Shaoguang, TANG Mingzao, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(2): 317–324.
- [6] 张梦岩, 官贞珍, 袁一帆, 等. 低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂抗水抗硫策略及研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 54–59.
ZHANG Mengyan, GUAN Zhenzhen, YUAN Yifan, et al. Mod Chem Ind, 2023, 43(4): 54–59.
- [7] 谭晨晨, 韩宇轩, 吴鹏, 等. 三维有序大孔结构脱硝催化剂制备及其抗重金属中毒机理[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1608–1620.
TAN Chenchen, HAN Yuxuan, WU Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1608–1620.
- [8] 岳彦伟, 黄力, 王素芹, 等. 焙烧气氛对高 V₂O₅ 含量 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 脱硝催化性能的影响[J]. 化工环保, 2024, 44(2): 257–264.
YUE Yanwei, HUANG Li, WANG Suqin, et al. Environ Prot Chem Ind, 2024, 44(2): 257–264.
- [9] QI K, XIE J L, FANG D, et al. Performance enhancement mechanism of Mn-based catalysts prepared under N₂ for NO_x removal: Evidence of the poor crystallization and oxidation of MnO_x[J]. Chin J Catal, 2017, 38(5): 845–851.
- [10] 宋丽云, 邓世林, 周宜芸, 等. V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂的 NH₃-SCR 性能: 载体的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(6): 71–76.
SONG Liyun, DENG Shilin, ZHOU Yiyun, et al. Mater Rep, 2023, 37(6): 71–76.
- [11] WANG R N, ZHANG Y L, FAN X, et al. Cobalt-/ pH-modified V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst with enhanced activity for the low-temperature selective catalytic reduction process[J]. Catalysts, 2023, 13(5): 844.
- [12] 张师波. 过渡金属掺杂 Mn 基催化剂的制备及低温 NH₃-SCR 脱硝性能研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2022.
ZHANG Shuaibo. Preparation of transition metal doped Mn-based catalysts and performance study of low temperature NH₃-SCR denitrification [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2022.
- [13] QIU Y, LIU B, DU J, et al. The monolithic cordierite supported V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR[J]. Chem Eng J, 2016, 294: 264–272.
- [14] 王露珠, 安家康, 张涛, 等. 氮掺杂钒钛蜂窝式催化剂低温脱硝性能[J]. 化工进展, 2023, 42(11): 5747–5755.
WANG Luzhu, AN Jiakang, ZHANG Tao, et al. Chem Ind Eng Prog, 2023, 42(11): 5747–5755.
- [15] 黄力, 岳彦伟, 纵宇浩, 等. 钒钛基脱硝催化剂的热稳定性研究[J]. 工业催化, 2022, 30(10): 41–46.
HUANG Li, YUE Yanwei, ZONG Yuhao, et al. Ind Catal, 2022, 30(10): 41–46.
- [16] 陈国荣. 改性钒基催化剂合成及其选择催化还原 NO 研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2019.
CHEN Guorong. Synthesis of modified vanadium-based catalysts and study of their selective catalytic reduction of NO [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2019.
- [17] 程钊. Ti 基氧化物催化剂的制备、表征及对 NH₃-SCR 反应的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
CHENG Kai. Preparation, characterisation and study of Ti-based oxide catalysts for NH₃-SCR reaction [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [18] 高飞. CO-SCR 脱硝催化剂的制备及抗水抗硫性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2023.
GAO Fei. Preparation and water and sulphur resistance of CO-SCR denitrification catalysts [D]. Shihezi: Shihezi University, 2023.
- [19] 崔立峰, 吕誉, 李云强, 等. CeO₂/ZrO₂ 对 Cu-ZSM-5 选择性催化还原 NO_x 的反应活性及抗老化性能的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2023, 29(6): 676–684.
CUI Lifeng, LÜ Yu, LI Yunqiang, et al. J Combust Sci Technol, 2023, 29(6): 676–684.
- [20] ALI S, CHEN L Q, YUAN F L, et al. Synergistic effect between copper and cerium on the performance of Cu_x-Ce_{0.5-x}-Zr_{0.5} (x = 0.1–0.5) oxides catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 210: 223–234.
- [21] 许俊强, 张丹, 郭芳, 等. 新型高效高稳定 NO_x 催化还原用分子筛催化剂的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 241–250.
XU Junqiang, ZHANG Dan, GUO Fang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(2): 241–250.
- [22] 谢玉仙, 刘涛, 苏胜, 等. 工业窑炉烟气氧含量对钒钛系催化剂 NH₃-SCR 脱硝反应的影响[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4410–4418.

- XIE Yuxian, LIU Tao, SU Sheng, et al. CIESC J, 2022, 73(10): 4410–4418.
- [23] 陈子逸. 低温钒基 SCR 脱硝催化剂的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2021.
- CHEN Ziyi. Study of low-temperature vanadium-based SCR denitrification catalysts [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2021.
- [24] WANG X M, DU X S, YANG G P, et al. Chemisorption of NO₂ on V-based SCR catalysts: A fundamental study toward the mechanism of “fast SCR” reaction[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(33): 20451–20458.

Effect of Calcination Atmosphere on Catalytic Reduction Denitrification Performance of V–Mo–P/TiO₂

WU Xuelian¹, CHENG Hui¹, YU Tong¹, ZHANG Zhaojun¹, WANG Qi¹, WEI Fengyu¹, WANG Mengyu²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Value-Added Catalytic Conversion and Reaction Engineering, Hefei 230009, China; 2. Hefei Zhongya Environmental Protection Technology Co. Ltd., Hefei 230051, China)

Extended Abstract

Introduction Selective catalytic reduction (SCR) technology is widely used due to the advantages of high denitrification efficiency and low operating cost. The existing commercial SCR catalysts are mainly vanadium-based catalysts with V₂O₅ as an active component, metal oxides WO₃ and MoO₃ as additives, and anatase TiO₂ as a carrier. They have a good denitrification activity at 320–420 °C, but have a poor activity at a low temperature. The denitrification activity of vanadium-based catalysts is mainly related to their redox capacity, acidic sites, and chemisorbed oxygen. In order to improve their denitrification activity, in this work, V–Mo–P/TiO₂ catalysts were prepared by an impregnation-roasting method. The effect of roasting atmospheres (*i.e.*, air, hydrogen, and nitrogen) on the active components and denitrification performance of vanadium-molybdenum-titanium catalysts (V–Mo–P/TiO₂) was investigated.

Methods A certain amount of oxalic acid was added into deionized water and dissolved under stirring. Ammonium metavanadate was then added into the solution, heated at 100 °C and stirred until the solution became dark blue. Afterwards, ammonium molybdate and diammonium hydrogen phosphate were added into the solution. TiO₂ was added and impregnated into the solution under stirring for 2 h, and then dried in an oven at 108 °C for 12 h to obtain a precursor of V–Mo–P/TiO₂ catalysts. The precursor was ground, pressed, and sieved to 40–60 mesh and placed in a fixed-bed reactor, and then roasted in different gases (*i.e.*, air, nitrogen, and hydrogen) at 450 °C for 4 h to obtain different catalyst samples, which were named Air-450 °C, N₂-450 °C, and H₂-450 °C, respectively.

The structure of the catalysts was analyzed by a model PANalytical X-Pert PRO MPD X-ray diffractometer (XRD, PANALYTEC Co., the Netherlands). The pore structure of the catalysts was determined by a model NOVA2200e specific surface area analyzer (Kantar Instruments Co., USA). The surface elemental valence of the catalysts was characterized by a model ESCALAB250Xi Instrument (Thermo Co., USA). The elemental valence states on the catalyst surface were determined by an X-ray photoelectron spectroscope (XPS). The redox capacity and surface acidity of the catalysts were characterized with H₂-TPR and NH₃-TPD, respectively, and the NO adsorption on the catalyst surface was determined with NO-TPDe. Pyridine adsorption test (Py-FT IR) was performed using a model PE Spectrum II infrared spectrometer (PerkinElmer Co., USA) to characterize the types and strengths of the acidic sites on the catalyst surface.

The catalyst activity was tested in a fixed-bed reactor at a gas flow rate of 1400 mL/min, a NO concentration of 500 mg·Nm³, an O₂ concentration of 8%, and an NH₃:NO volume ratio of 1:1 at 80–300 °C. The catalysts were used in a fixed-bed reactor with a gas flow rate of 1400 mL/min, a NO concentration of 500 mg·Nm³, an O₂ concentration of 8%, and an NH₃:NO volume ratio of 1:1. The denitrification tail gas was examined by a model OPTIMA7 flue gas analyzer (MRU Co., Germany) to calculate the denitrification efficiency of the catalyst.

Results and discussion At 100–250 °C, the NO conversion of Air, N₂, and H₂ catalysts increases with the increase of temperature. Clearly, the denitrification performance of the catalysts obtained by roasting in three atmospheres is different, and the denitrification activity in different gases follows an order of Air > N₂ > H₂, in which the catalysts roasted in air have the optimum low-temperature catalytic activity.

The ratios of V⁴⁺/(V⁴⁺+V⁵⁺) in the catalysts roasted in air, nitrogen, and hydrogen are 0.440, 0.482, and 0.538, respectively, indicating that more V⁴⁺ is produced in a reducing atmosphere. Roasting in air can oxidize V⁴⁺ to V⁵⁺ to a certain extent, thus increasing the percentage of V⁵⁺ on the catalyst surface and the amount of chemisorbed oxygen O_a. From the results of H₂-TPR reduction, the corresponding integral area sizes are Air-450 °C > N₂-450 °C > H₂-450 °C, indicating that polymerized vanadium is more easily formed in air. From the results of the NH₃-TPD desorption, the NH₃ desorption of the Air-450 °C catalyst is more than that of other two catalysts, and the number of acidic sites is in the following order of Air-450 °C > N₂-450 °C > H₂-450 °C. The results of Py-FT IR further show that the acidic sites on the surfaces of the three catalysts are mainly of B-acid and L-acid. Roasting in air can increase the number of B- and L-acidic sites of the catalysts simultaneously, in which the B-acidic sites increased integrated

areas of the catalysts roasted in air, nitrogen, and hydrogen are 1695, 1254 and 481, respectively, which are also basically consistent with the results of the NH₃-TPD characterization. The results of NO-TPD desorption indicate that the catalyst surface at Air-450 °C is more prone to forming highly active bridged or double-toothed nitrates. The V—O bond and B acidic sites in polymerized vanadium make it easier for the catalyst to adsorb and activate NH₃ species, which then reacts rapidly with the bridged or double-dentate nitrates to generate N₂ and H₂O. The reaction process mainly follows the L-H mechanism. The abundant O_a on its surface accelerates the formation of NO oxidized to NO₂, promoting a rapid SCR reaction. The V-Mo-P/TiO₂ catalysts roasted in air are superior to those roasted in nitrogen and hydrogen in terms of NO removal in the low-temperature section.

Conclusions V-Mo-P/TiO₂ catalysts for low-temperature denitrification were prepared by an impregnation method, and the denitrification activities of V-Mo-P/TiO₂ catalysts roasted in air, nitrogen, and hydrogen atmospheres were investigated. The order of their catalytic activities was as follows: air > nitrogen > hydrogen. The results of H₂-TPR and XPS revealed that the catalysts roasted in air had a larger proportion of exposed V⁵⁺ on their surfaces, and contained abundant chemisorbed oxygen O_a, which further accelerated the oxidation of NO to NO₂, and participated in the “fast SCR” reaction of denitrification. Moreover, the catalysts roasted in air at 450 °C were characterized by NH₃-TPD, Py-FT IR and NO-TPD, and the results indicated that the catalysts possessed more abundant B acid sites, and the B acid and polymerized vanadium were more prone to adsorption of activated NH₃ species, which further reacted with the bridged and double-toothed nitrate formed on the surface of the catalysts to generate N₂ and H₂O, thus promoting the SCR denitrification reaction by L-H mechanism.

Keywords calcination atmosphere; V-Mo-P/TiO₂ catalysts; selective catalytic reduction; denitrification