

# Ce 掺杂对钒钨钛催化剂脱硝性能的影响

陈宏, 仲兆平\*, 周峻伍

(东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 211189)

**摘要:** 对钒钨钛 (V-W-Ti) 催化剂进行 Ce 掺杂制备了  $Ce_xV_1W_7/Ti$  ( $x\%$  为  $CeO_2$  负载量, 以催化剂总质量计, 下同), 采用 XRD、 $N_2$  吸附-脱附、SEM、XPS、FTIR 对其进行了表征, 通过  $NH_3/NO$ -TPD 表征了  $NH_3$  和  $NO$  在催化剂表面的吸附强弱分布, 并测试了不同  $CeO_2$  负载量下催化剂的脱硝性能, 经密度泛函理论计算探究了催化剂的失活机理。结果表明,  $CeO_2$  的负载增加了催化剂表面化学吸附氧的比例和 Brønsted 酸性位点, 减少了催化剂表面  $V^{4+}$  的比例和 Lewis 酸性位点; 适当的  $CeO_2$  负载量能显著提高 V-W-Ti 催化剂的中低温活性, 但负载量过多会降低催化剂的高温活性,  $CeO_2$  负载量为 1% 的钒钨钛催化剂 ( $Ce_1V_1W_7/Ti$ ) 表现最佳, 其在全温度 (200~400 °C) 段的脱硝活性均优于 V-W-Ti, 在 260 °C, 空速为  $6 \times 10^4 h^{-1}$  的反应条件下,  $NO_x$  脱除率从 79.01% 增至 99.19%, 在含有  $H_2O$ 、 $SO_2$  的气氛中, 其  $NO_x$  脱除率从 58.33% 升至 74.55%。Ce 的掺杂降低了催化剂表面氧空位的形成能, 改变了催化剂表面的酸位强弱, 强化了  $SO_2$  在催化剂表面的吸附,  $SO_2$  中毒后的催化剂表面会沉积硫酸铵盐, 在  $H_2O$  的协同作用下, Ce 掺杂后催化剂表面更易沉积硫酸铵盐, 这是催化剂失活的主要原因。

**关键词:** 选择催化还原; Ce 掺杂;  $SO_2$  中毒; 计算化学; 催化技术

中图分类号: TQ426; X511 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1550-11

## Effect of Ce doping on denitrification performance of V-W-Ti catalyst

CHEN Hong, ZHONG Zhaoping\*, ZHOU Junwu

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China)

**Abstract:**  $Ce_xV_1W_7/Ti$  ( $x\%$  refers to the  $CeO_2$  loading, based on the total mass of catalyst, the same below) was prepared by Ce doping of vanadium, tungsten and titanium (V-W-Ti) catalyst and characterized by XRD,  $N_2$  adsorption-desorption, SEM, XPS and FTIR. The adsorption strength distribution of  $NH_3$  and  $NO$  on the catalyst surface was characterized by  $NH_3/NO$ -TPD. The influence of  $CeO_2$  loading on the denitrification performance of the catalyst was investigated, while the deactivation mechanism was analyzed by density functional theory calculation. The results showed that the  $CeO_2$  loading increased the chemisorbed oxygen ratio and Brønsted acid sites, but decreased the  $V^{4+}$  ratio on the catalyst surface and Lewis acid sites, on the catalyst surface. Appropriate  $CeO_2$  loading could significantly improve the activity of V-W-Ti catalyst at low temperature, while excessive loading reduced the catalyst activity at high temperature. The V-W-Ti catalyst containing 1%  $CeO_2$  loading ( $Ce_1V_1W_7/Ti$ ) showed the best performance, with its denitrification activity much better than that of V-W-Ti at all temperatures (200~400 °C). Under reaction conditions of 260 °C and space velocity  $6 \times 10^4 h^{-1}$ , the  $NO_x$  removal rate increased from 79.01% to 99.19%. In an atmosphere containing  $H_2O$  and  $SO_2$ , the  $NO_x$  removal rate increased from 58.33% to 74.55%. Ce doping reduced the oxygen vacancy formation energy on the catalyst surface, changed the strength of the acid site on the catalyst surface, and strengthened the adsorption of  $SO_2$  on the catalyst surface. Ammonium sulfate was deposited on the catalyst surface after  $SO_2$  poisoning. Under the synergistic action of  $H_2O$ , ammonium sulfate was more likely to be deposited on the catalyst surface after Ce doping,

收稿日期: 2023-08-13; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230660

基金项目: 江苏省科技成果转化专项资金项目 (BA2022073); 清洁高效燃煤发电与污染控制国家重点实验室开放课题 (D2022FK076)

作者简介: 陈宏 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 220210468@seu.edu.cn. 联系人: 仲兆平 (1965—), 男, 教授, E-mail: zzhong@seu.edu.cn.

which was the main reason for catalyst deactivation.

**Key words:** selective catalytic reduction; Ce doping; SO<sub>2</sub> poisoning; computational chemistry; catalysis technology

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是大气中主要的污染物之一,是形成光化学烟雾和酸雨的重要原因,主要由人为活动产生<sup>[1]</sup>。目前工业中大规模应用的氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)脱硝催化剂主要为钒钨钛(V-W-Ti)催化剂,其具有脱硝效率高、耐中毒性能强等优点<sup>[2]</sup>。V-W-Ti催化剂的工作温度为300~400℃,在许多中低温脱硝环境中,其脱硝效率难以满足需求,且烟气中的粉尘、SO<sub>2</sub>等成分会对催化剂活性和寿命造成较大影响<sup>[3-4]</sup>。因此,针对不同应用环境下烟气脱硝的实际需求,对V-W-Ti催化剂的改性研究主要集中于拓宽反应温度窗口,增强其耐SO<sub>2</sub>和碱(土)金属中毒性能上。

CeO<sub>2</sub>具有优良的贮氧释氧能力,高温下,在Ce氧化物的Ce<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>之间的氧化-还原变换过程中,易产生具有较高迁移率的不稳定氧空位和大体积的氧自由基,进而生成非化学计量比的CeO<sub>2-x</sub>物种<sup>[5]</sup>。将其作为SCR催化剂的活性物质,可能会提升催化剂的氧化还原能力,进而提高反应速率。XU等<sup>[6]</sup>使用浸渍法在锐钛型TiO<sub>2</sub>上负载不同质量的CeO<sub>2</sub>,结果表明,所有Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂都表现出优良的N<sub>2</sub>选择性和对SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O的高耐受性。LIU等<sup>[7]</sup>通过改变WO<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>前驱体的浸渍顺序获得了对于SO<sub>2</sub>具有不同耐受性的催化剂,研究发现,浸渍顺序会影响到催化剂表面活性物种的元素价态,其中Ce<sup>3+</sup>的比例越大,催化剂的脱硝性能越好。LIU等<sup>[8]</sup>对商用V-W-Ti催化剂进行Ce改性,结果表明,Ce的引入有助于提高SCR催化剂的表面酸性和氧化还原性能。然而,关于CeO<sub>2</sub>添加量对V-W-Ti催化剂表面元素状态和酸性位点的影响以及SO<sub>2</sub>失活机理仍有待进一步的研究。

本研究拟选择V-W-Ti催化剂作为对象,对其进行Ce改性优化,通过实验研究改性前后催化剂脱硝活性、耐H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>中毒性能的变化,结合SEM、XPS、程序升温脱附(NH<sub>3</sub>/NO-TPD)等表征分析和密度泛函理论(DFT)计算,探究CeO<sub>2</sub>添加量对催化剂性能的影响和催化剂的SO<sub>2</sub>失活机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸铈、偏钒酸铵,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;二氧化钛、钨酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·xH<sub>2</sub>O,相对分子质量(简称分子量)为3042.58]、草酸,AR,国药集团化学试剂有限公

司;去离子水,自制。

VARIO PLUS 增强型烟气分析仪,德国MRU公司;Ultimax IV型X射线衍射仪,日本Rigaku公司;SIGMA HD场发射扫描电子显微镜,德国Carl Zeiss公司;V-Sorb 2800TP型比表面积及孔径分析仪,北京金埃谱科技有限公司;EscaLab 250XI型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司;FINESORB-3010全自动程序升温化学吸附仪,浙江泛泰仪器有限公司;Vector22傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司。

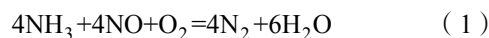
### 1.2 催化剂的制备

采用分步浸渍法浸渍活性组分,先负载CeO<sub>2</sub>,再负载V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>。其中,CeO<sub>2</sub>负载量为0~4%(以催化剂总质量为基准,下同),V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>负载量为1%,WO<sub>3</sub>负载量为7%。

以Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti(下标代表CeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>在催化剂中的质量分数分别为1%、1%和7%)的制备为例,称取0.025 g六水合硝酸铈,加入装有20 mL去离子水的烧杯中,在60℃水浴中搅拌下,待其充分溶解后,加入0.910 g TiO<sub>2</sub>粉末,并继续加热搅拌4 h,再将混合浆液放入烘箱,在105℃下干燥12 h,得到的固体置于马弗炉中进行煅烧,从室温以5℃/min的升温速率升至350℃煅烧1 h,再以2℃/min的升温速率升至450℃煅烧3 h。冷至室温后,筛分,过180目筛,得到表面负载有CeO<sub>2</sub>的TiO<sub>2</sub>(CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)粉末。称取0.013 g偏钒酸铵、0.030 g草酸和0.077 g钨酸铵在20 mL去离子水中溶解后得到V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>前驱体溶液,往其中倒入0.920 g CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>粉末,按照CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>的制备步骤和条件,混合浆液经水浴搅拌、烘干、煅烧后,冷却至室温,筛分至40~60目,即得1 g催化剂Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti。制备V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti时省去CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>的制备过程,直接使用180目的TiO<sub>2</sub>粉末浸渍V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>前驱体溶液,其余步骤不变。

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的SCR脱硝活性测试在内径为10 mm的石英玻璃固定床中进行,主要反应式如式(1)所示:



模拟烟气中含有体积分数为0.05%的NO(以模拟烟气总体积为基准,下同)、0.05%的NH<sub>3</sub>和3%的O<sub>2</sub>,在催化剂耐H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>等实验中,还含有0.05%的SO<sub>2</sub>和10%的H<sub>2</sub>O,平衡气为N<sub>2</sub>。除NH<sub>3</sub>外,其余气体进入主反应段前经过预热段预热,预热段温

度比反应段低 30 °C。模拟总流量为 1 L/min。催化剂用量在反应空速 (GHSV) 为  $6 \times 10^4$  和  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  下分别为 1.0 和 0.5 mL, 气体各组分体积分数稳定时长在 20 min 以上后进行数据采样。

$\text{NO}_x$  脱除率 ( $X_1$ )、NO 氧化率 ( $X_2$ ) 和  $\text{N}_2$  选择性 ( $S$ ) 的计算公式分别为:

$$X_1 / \% = \frac{\varphi_1 - \varphi'_1}{\varphi_1} \times 100 \quad (2)$$

$$X_2 / \% = \frac{\varphi_2 - \varphi'_2}{\varphi_2} \times 100 \quad (3)$$

$$S / \% = \left( 1 - \frac{2 \times \varphi'_4}{\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi'_1 - \varphi'_3} \right) \times 100 \quad (4)$$

式中:  $\varphi_1$ 、 $\varphi'_1$  分别为进、出固定床的气体中  $\text{NO}_x$  的体积分数, %;  $\varphi_2$ 、 $\varphi'_2$  分别为进、出固定床的气体中 NO 的体积分数, %;  $\varphi_3$ 、 $\varphi'_3$  分别为进、出固定床的气体中  $\text{NH}_3$  的体积分数, %;  $\varphi'_4$  为出固定床的气体中  $\text{N}_2\text{O}$  的体积分数, %。

#### 1.4 催化剂表征

用 XRD 表征催化剂的晶体形态, 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。用 SEM 表征催化剂的表面形貌, 放大倍数为  $1 \times 10^5$  倍。催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线在 77 K 下进行测试, 测试前催化剂在 250 °C 下真空预处理持续 5 h, 比表面积通过多点 BET 方程计算, 孔容及孔径分布通过 BJH 方法测定。用 XPS 表征催化剂表面元素状态, 使用 Avantage 软件基于污染碳 C 1s (248.8 eV) 对数据进行校正和分峰拟合。使用  $\text{NH}_3/\text{NO}$ -TPD 表征  $\text{NH}_3$  和 NO 在催化剂表面的吸附强弱分布, 催化剂测试前使用高纯 He 在 400 °C 吹扫 1 h, 冷却至 80 °C 后通入体积分数为 5% 的  $\text{NH}_3$  或 NO ( $\text{N}_2$  为载气) 吸附 1 h, 再于高纯 He 气中吹扫 1 h, TCD 信号基线稳定后, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升温至 700 °C, 在线检测  $\text{NH}_3/\text{NO}$  信号变化。用 FTIR 表征催化剂吸附  $\text{NH}_3$  后表面基团的红外振动情况, 测试前催化剂与溴化钾混合后压片, 波数范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.5 DFT 计算设置

所有 DFT 计算均在 DMol<sup>3</sup> 程序包中进行。使用 GGA-PW91 作为交换关联函数, 价电子波函数使用极化函数展开的双数值基组 (DNP 基集) 处理, 考虑偶极校正。周期性结构的真空层厚度为 1.5 nm, K 点网格选择  $4 \times 2 \times 1$ , 原子截断半径为 0.5 nm。以下阈值用于几何优化: 自洽场能量为  $1 \times 10^{-5}$  Hartree (1 Hartree = 2625.5 kJ/mol), 能量梯度为  $2 \times 10^{-2}$  Hartree/nm, 原子最大位移  $5 \times 10^{-4}$  nm。在所有计算中, 最顶层的  $\text{TiO}_2$  及其上方的结构完全松弛, 而其他  $\text{TiO}_2$  层保持固定。

氧空位形成能 ( $E_{\text{VO}}$ , kJ/mol) 按下式计算:

$$E_{\text{VO}} = E(\text{MO}_{x-1}) + \frac{1}{2} E(\text{O}_2) - E(\text{MO}_x) \quad (5)$$

式中:  $E(\text{MO}_{x-1})$  为形成氧空位后的结构能量, kJ/mol;  $E(\text{O}_2)$  为 1 个  $\text{O}_2$  分子的能量, kJ/mol;  $E(\text{MO}_x)$  为形成氧空位前的结构能量, kJ/mol。从公式 (5) 可以看出,  $E_{\text{VO}}$  越小, 即结构表面氧活性越高, 越容易形成氧空位。

气态分子的吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ , kJ/mol) 按下式计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_a + E_s) \quad (6)$$

式中:  $E_{\text{total}}$  为吸附构型的体系能量, kJ/mol;  $E_a$  为分离的吸附质的能量, kJ/mol;  $E_s$  为吸附基底的能量, kJ/mol。  $E_{\text{ads}}$  为负值表示吸附放热,  $|E_{\text{ads}}|$  越大即吸附放热越多, 吸附构型越稳定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NH}_3$ -SCR 活性测试

图 1 为反应空速为  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  下催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝活性测试结果。

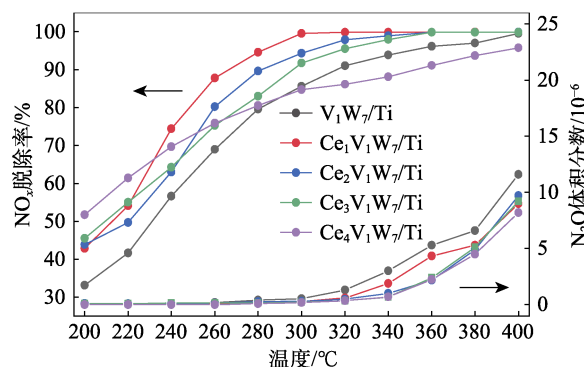


图 1  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{NO}_x$  脱除率和  $\text{N}_2\text{O}$  体积分数  
Fig. 1  $\text{NO}_x$  removal rate and  $\text{N}_2\text{O}$  volume fraction of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$

从图 1 可以看出,  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  相比于  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ , 200~400 °C 下的  $\text{NO}_x$  脱除率均有所提升。如果以  $\text{NO}_x$  脱除率 80% 作为合格标准,  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  催化剂的工作温度下限为 260 °C。随着  $\text{CeO}_2$  负载量继续增加, 催化剂在中低温段 (200~260 °C) 的  $\text{NO}_x$  脱除率先升后降, 但中高温 (260~400 °C) 下的  $\text{NO}_x$  脱除率有所降低, 这种变化趋势随  $\text{CeO}_2$  负载量的增加而加剧。在中低温段 (200~260 °C),  $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  具有较佳的  $\text{NO}_x$  脱除率, 但其在 300~400 °C 的  $\text{NO}_x$  脱除率低于  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ 。这可能是由于  $\text{TiO}_2$  表面的负载活性位点过多地被  $\text{CeO}_2$  占据, V 物种的活性不能充分表现。

从图 1 还可以看出, 所有催化剂在同一温度下的  $\text{N}_2\text{O}$  生成量较接近, 总体上,  $\text{N}_2\text{O}$  生成量随  $\text{CeO}_2$  负载量的增加而略有减少, 表明在 V-W-Ti 催化剂中添加  $\text{CeO}_2$  能减少反应中  $\text{N}_2\text{O}$  的生成。

在  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  的反应空速下, 各催化剂的  $\text{N}_2$  选择性如图 2 所示。从图 2 可以看出, 由于各催化剂在  $200 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2\text{O}$  生成量极低, 所以该温度段的  $\text{N}_2$  选择性接近 100%。随着反应温度的升高, 各催化剂的  $\text{N}_2$  选择性逐渐降低。在中高温 ( $260 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 段, 随着催化剂中  $\text{CeO}_2$  负载量的增加, 由于  $\text{N}_2\text{O}$  生成量有所降低, 因此催化剂的  $\text{N}_2$  选择性总体上呈增加趋势。所有催化剂在各温度下的  $\text{N}_2$  选择性都超过 97%, 具有良好的  $\text{N}_2$  选择性。

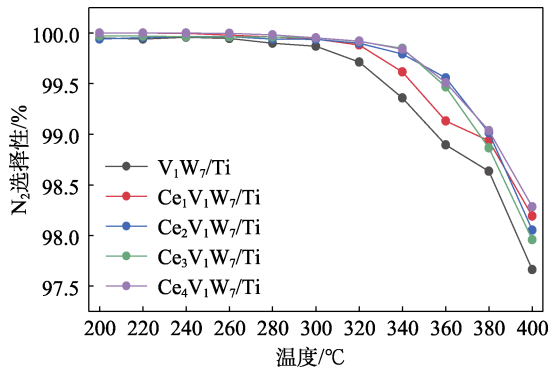


图 2  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{N}_2$  选择性  
Fig. 2  $\text{N}_2$  selectivity of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$

## 2.2 反应空速对催化剂脱硝性能的影响

图 3 为不同空速 [ $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  (虚线)、 $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  (实线)] 下,  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ 、 $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ 、 $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性测试结果。

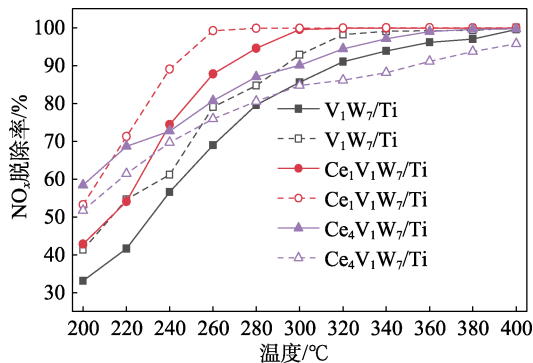


图 3 不同空速下  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{NO}_x$  脱除率  
Fig. 3  $\text{NO}_x$  removal rate of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  at different GHSV

从图 3 可知, 温度为  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  和  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  在  $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  空速下的  $\text{NO}_x$  脱除率分别为 79.01% 和 99.19%, 相比于  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  空速下 68.90% 和 87.74% 的  $\text{NO}_x$  脱除率均有大幅提升。这是因为, 反应空速降低后, 由于  $\text{NH}_3$  等气态分子在催化剂表面停留的时间更久, 反应更充分, 因此, 所有催化剂的  $\text{NO}_x$  脱除率均有提升。温度越低, 由反应空速降低所致的  $\text{NO}_x$  脱除率提升越明显。总体上,  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的脱硝性能最好, 在  $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  反应空速下, 其在  $260 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{NO}_x$  脱除率超过 99%。

## 2.3 煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

图 4 是在反应空速为  $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  条件下对催化剂制备过程中最高煅烧温度分别为  $425$ 、 $450$ 、 $475$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时制备的  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  进行  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝活性测试结果。

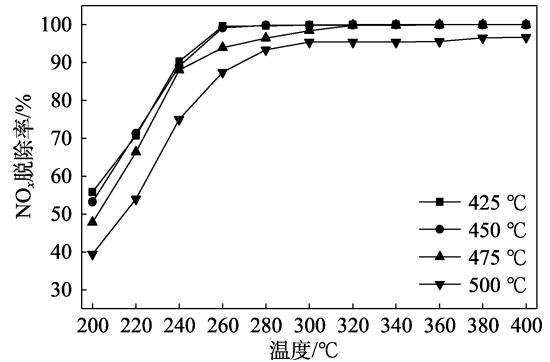


图 4 煅烧温度对  $\text{NO}_x$  脱除率的影响  
Fig. 4 Effect of calcination temperature on  $\text{NO}_x$  removal rate

从图 4 可以看出, 煅烧温度为  $425$ 、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 催化剂的  $\text{NO}_x$  脱除率接近, 煅烧温度高于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  后, 催化剂的脱硝活性随着煅烧温度的升高出现一定程度的下降, 特别是低温 ( $200 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 段的脱硝性能下降较为明显。这是因为, 煅烧温度越高, 成型催化剂的结构强度越大, 越有利于实际的使用, 因此, 在保证催化剂脱硝活性的基础上, 选择  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  作为颗粒状催化剂制备过程中的最高煅烧温度。

## 2.4 $\text{CeO}_2$ 负载量对 $\text{NO}$ 氧化性能的影响

图 5 为在  $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  空速下, 不同  $\text{CeO}_2$  负载量 ( $0$ 、 $1\%$ 、 $4\%$ ) 催化剂的  $\text{NO}$  氧化率测试结果。测试过程不通入  $\text{NH}_3$ 。

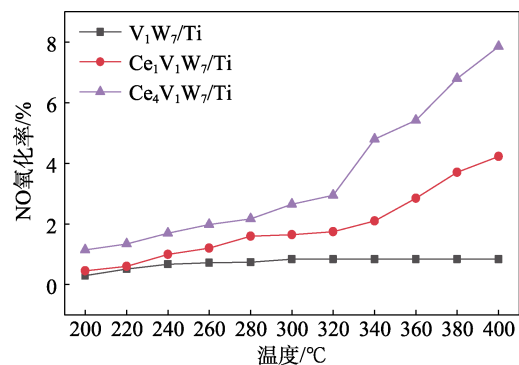


图 5  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{NO}$  氧化率  
Fig. 5  $\text{NO}$  oxidation rate of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$

从图 5 可以看出, 催化剂的  $\text{NO}$  氧化率随着  $\text{CeO}_2$  负载量的增加和反应温度的升高而增加,  $\text{NO}$  氧化率的增加导致了反应中  $\text{NO}_2$  浓度的增加。在中低温段 ( $200 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{NO}_2$  的存在能通过快速 SCR 反应的途径提高催化剂的  $\text{NO}_x$  脱除率<sup>[9]</sup>。因此, Ce 改性后可通过提高催化剂的氧化能力, 从而提升其



中低温段 (200~260 °C) 脱硝活性。中高温段 (260~400 °C) 的反应气氛中虽然相比中低温段 (200~260 °C) 含有更多的 NO<sub>2</sub>, 但由于 V 氧化物本身在高温下具有良好的脱硝活性, 故此时 Ce 的引入对催化剂 NO<sub>x</sub> 脱除率的增益并不明显, 过量负载 CeO<sub>2</sub> 甚至可能会影响 V 物种的活性表达, 从而降低催化剂在中高温段 (260~400 °C) 的脱硝性能。

2.5 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 对催化剂脱硝性能的影响

图 6 为在 6×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> 空速下, 对不同 CeO<sub>2</sub> 负载量 (0、1%、4%) 催化剂进行 SO<sub>2</sub> 的耐受性测试 (NH<sub>3</sub>-SCR) 结果。

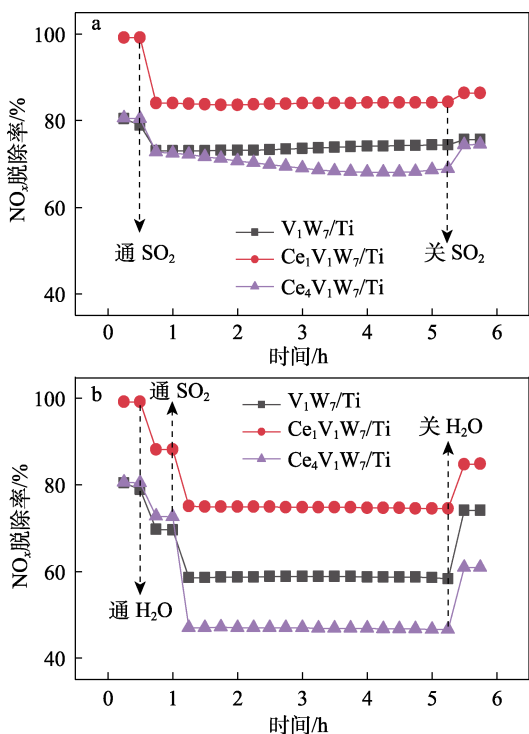


图 6 260 °C 下, SO<sub>2</sub>(a)、H<sub>2</sub>O (b) 对 NO<sub>x</sub> 脱除率的影响  
Fig. 6 Effects of SO<sub>2</sub> (a) and H<sub>2</sub>O (b) on NO<sub>x</sub> removal rate at 260 °C

从图 6a 只含有 SO<sub>2</sub> 的反应气氛结果可以看出, 3 种催化剂的 NO<sub>x</sub> 脱除率均出现了不同程度的降低, 但总体上均表现出较好的耐中毒性能, 当停止通入 SO<sub>2</sub> 后, 均能部分恢复活性。通入 SO<sub>2</sub> 后, V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的 NO<sub>x</sub> 脱除率从 80.55% 降至 74.40%, 降幅最小, 说明 V-W-Ti 催化剂对 SO<sub>2</sub> 具有最好的耐受性; Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的 NO<sub>x</sub> 脱除率从 99.18% 降至 84.29%, 降幅最大。Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 在未通入 SO<sub>2</sub> 的 NO<sub>x</sub> 脱除率和 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 接近, 但通入 SO<sub>2</sub> 后, 其 NO<sub>x</sub> 脱除率降低至 68.95%, 低于改性前。

从图 6b 可以看出, 在模拟烟气中通入 H<sub>2</sub>O 后, 3 种催化剂的 NO<sub>x</sub> 脱除率均有所降低, 且降幅接近, 但 H<sub>2</sub>O 对催化剂脱硝性能的负面影响没有 SO<sub>2</sub> 强烈。当模拟烟气中同时含有 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 时, 催化剂

的 NO<sub>x</sub> 脱除率迅速下降, Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的降幅最大, NO<sub>x</sub> 脱除率为 46.69%, V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的降幅最小, NO<sub>x</sub> 脱除率为 58.33%, Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的 NO<sub>x</sub> 脱除率为 74.55%, 降幅均比在 SO<sub>2</sub> 气氛中大。这可能是因为, 在含有 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的气氛中, 会比不含 H<sub>2</sub>O 时生成更多的硫酸铵盐沉积在催化剂表面, 此时 H<sub>2</sub>O 充当了加剧催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒的“助剂”, 使得催化剂脱硝活性降幅更大<sup>[10-12]</sup>。虽然负载 CeO<sub>2</sub> 后的催化剂对 SO<sub>2</sub> 的耐受性有所降低, 但因为 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的初始脱硝活性较好, 所以即使在含有 SO<sub>2</sub> 的气氛中, 它仍具有最佳的脱硝活性。

2.6 催化剂稳定性测试

图 7 为 Ce 改性前后催化剂的稳定性测试结果。测试温度 260 °C、空速为 6×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>-SCR 活性测试 12 h。

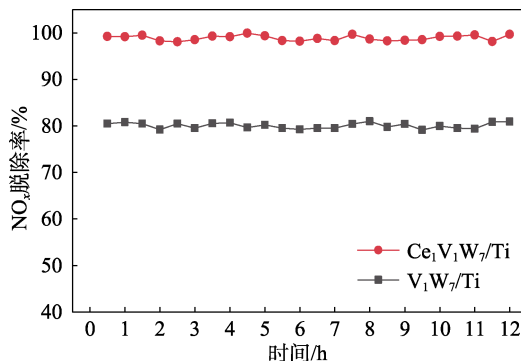


图 7 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 及 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的稳定性  
Fig. 7 Stability of V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti and Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti

从图 7 可以看出, 12 h 内 2 种催化剂的 NO<sub>x</sub> 脱除率总体上均能保持稳定, 波动范围不超过 2%, 说明浸渍法制备的颗粒状脱硝催化剂在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中具有良好的稳定性。

2.7 表征分析

2.7.1 XRD 分析

图 8 为煅烧温度为 450 °C 时制备的 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti、Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti、Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 和不同煅烧温度下制备的 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的 XRD 谱图。

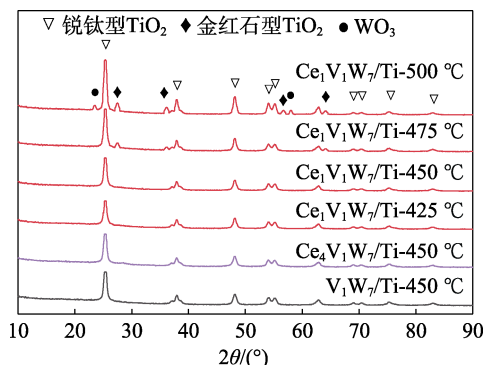


图 8 Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti

从图 8 可以看出, 煅烧湿度为 450 °C 时, CeO<sub>2</sub> 负载量为 0、1%、4% 的催化剂均只检测到锐钛型 TiO<sub>2</sub>, 表明 Ce、V、W 氧化物的结晶程度非常小, 主要为无定形态, 能均匀地分散在 TiO<sub>2</sub> 表面<sup>[13]</sup>。随着 CeO<sub>2</sub> 负载量的增加, TiO<sub>2</sub> 在 2θ 为 25.3° 处衍射峰强度出现了轻微的下降。

在煅烧温度为 475 °C 和 500 °C 的 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 检测出金红石型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 表明煅烧温度高于 450 °C 会使载体锐钛型 TiO<sub>2</sub> 部分转变为金红石型。随着煅烧温度的增加, TiO<sub>2</sub> 的锐钛型和金红石型衍射峰变得尖锐, 表明随着煅烧温度的升高, TiO<sub>2</sub> 在煅烧过程中发生了烧结, 使得颗粒尺寸变大。煅烧温度为 500 °C 的 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 检测出 WO<sub>3</sub> 的衍射峰, WO<sub>3</sub> 是负载在 TiO<sub>2</sub> 上质量分数最多的成分, 在高温下相比于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 更易烧结, 由非晶态向晶态转化, 从而降低其在载体上的分散度。结合 2.3 节结果可知, 载体和活性组分的烧结和团聚是煅烧温度过高导致催化剂脱硝活性下降的主要原因。由于煅烧温度越高, SCR 成型催化剂的结构强度越大, 越有利于实际的使用(耐烟气冲蚀), 因此在保证催化剂脱硝活性的基础上, 选择 450 °C 作为颗粒状催化剂制备过程中的最高煅烧温度, 并对此温度下制备的催化剂开展后续表征分析。

2.7.2 BET 分析

图 9 为各催化剂的孔径分布图, 其他结构分析汇总见表 1。其中, Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S 是经过 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 耐受性测试的 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti。从图 9 可以看出, 催化剂的孔径主要分布在 5~15 nm 范围内, 这表明 CeO<sub>2</sub> 添加前后催化剂在反应中主要是介孔主导反应物的吸附。

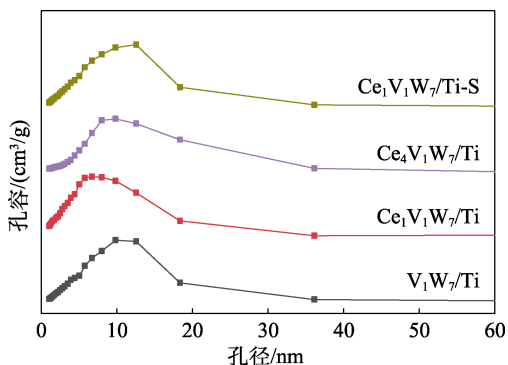


图 9 Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的孔径分布

Fig. 9 Pore size distribution of Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti

表 1 Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的结构参数

Table 1 Structural parameters of Ce<sub>x</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
V <sub>1</sub> W <sub>7</sub> /Ti	77.7	0.326	11.6
Ce <sub>1</sub> V <sub>1</sub> W <sub>7</sub> /Ti	74.6	0.318	9.9
Ce <sub>4</sub> V <sub>1</sub> W <sub>7</sub> /Ti	69.0	0.293	10.9
Ce <sub>1</sub> V <sub>1</sub> W <sub>7</sub> /Ti-S	63.0	0.288	11.8

从表 1 可以看出, CeO<sub>2</sub> 负载后催化剂的比表面积和孔容有轻微下降, 降低程度与 CeO<sub>2</sub> 负载量正相关。Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S 的比表面积和孔容相比于 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 有一定程度的降低, 平均孔径略有增加。表明催化剂在含有 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 的气氛中表面生成的硫酸铵盐主要沉积在催化剂表面的微孔中。比表面积的大小往往和催化剂表面暴露的活性位点数量相关, Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 的脱硝活性相比 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 有所提高, 但其比表面积不是最大, 且 3 种催化剂的比表面积差距较小。因此, 添加 CeO<sub>2</sub> 对 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 性能的影响并不是通过改变催化剂比表面积和孔结构等表面结构参数实现的。

2.7.3 SEM 分析

图 10 为 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti、Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti、Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 和 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S 的 SEM 图。

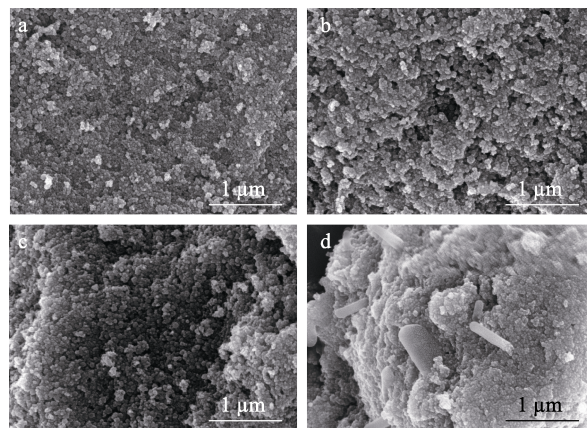


图 10 V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (a)、Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (b)、Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (c) 和 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S (d) 的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (a), Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (b), Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti (c) and Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S (d)

从图 10 可以看出, V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 表面的层状结构较为平坦, 颗粒分布均匀, 具有良好的分散性。负载 1% 和 4% CeO<sub>2</sub> 后, 催化剂表面颗粒团聚现象略有增加, 但与改性前相比, 总体上仍保持了相对一致的形貌特点。相比于 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti, Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti-S 的表面观测到了条状形貌的物质, 其体积相比催化剂表面的颗粒更大, 应该是沉积在催化剂表面的硫酸铵盐, 它们附着在催化剂表面, 会遮盖表面的活性位点, 导致催化剂的比表面积下降, 降低了催化剂的脱硝活性。

图 11 是 Ce<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti、Ce<sub>4</sub>V<sub>1</sub>W<sub>7</sub>/Ti 中 Ce 元素的 Mapping 图。从图 11 可以看出, CeO<sub>2</sub> 都成功地负载在载体上, 并均匀地分散在催化剂表面, 并未因 CeO<sub>2</sub> 负载量的增加而出现分布不均匀的现象。

综上所述, 添加 CeO<sub>2</sub> 对催化剂表面形貌的影响较小, 且在含有不同 CeO<sub>2</sub> 负载量的催化剂中, CeO<sub>2</sub>

都具有良好的分散度,进一步验证了 BET 表征分析结果。

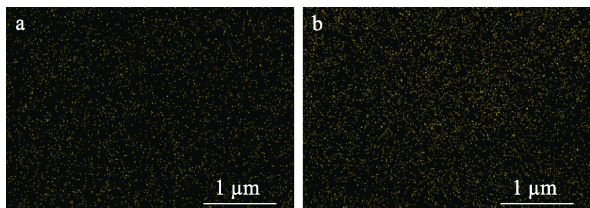


图 11  $Ce_1V_1W_7/Ti$  (a) 和  $Ce_4V_1W_7/Ti$  (b) 的 Ce Mapping 图  
Fig. 11 Ce Mapping of  $Ce_1V_1W_7/Ti$ (a) and  $Ce_4V_1W_7/Ti$ (b)

表 2  $Ce_xV_1W_7/Ti$  表面原子摩尔分数及元素状态  
Table 2 Surface atomic molar fraction and elemental state of  $Ce_xV_1W_7/Ti$

催化剂	摩尔分数/%							
	Ce	V	W	Ti	O	$O_{ads}/(O_{ads}+O_{latt})$	$V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$	$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$
$V_1W_7/Ti$	—	2.94	6.61	17.06	73.39	9.01	52.29	—
$Ce_1V_1W_7/Ti$	1.59	2.62	5.03	16.13	74.63	13.86	43.84	54.09
$Ce_4V_1W_7/Ti$	5.87	2.40	4.86	15.49	71.38	16.09	23.51	21.71

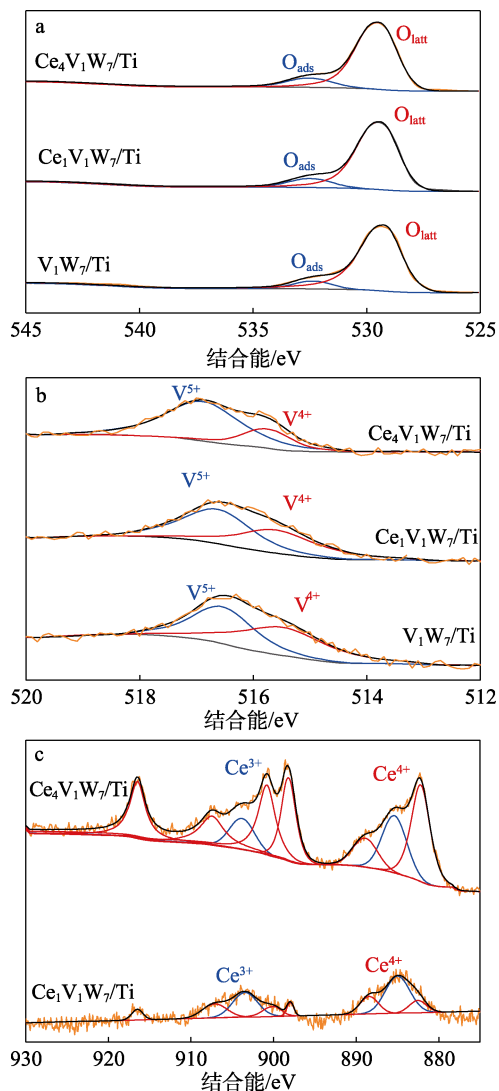


图 12  $Ce_xV_1W_7/Ti$  的 O 1s (a)、V 2p (b) 和 Ce 3d (c) 的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectra of  $Ce_xV_1W_7/Ti$  for O 1s (a), V 2p (b) and Ce 3d (c)

### 2.7.4 XPS 分析

催化剂表面元素的化学价态是影响其性能的重要因素,为进一步探究  $CeO_2$  添加对催化剂的影响,对  $CeO_2$  负载量为 0、1%、4% 的催化剂进行了 XPS 表征,催化剂表面原子摩尔分数及元素状态见表 2,各元素的 XPS 谱图见图 12。

催化剂表面的氧化物种通常以化学吸附氧 ( $O_{ads}$ ) 和晶格氧 ( $O_{latt}$ ) 的形式存在<sup>[14-15]</sup>,如图 12a 所示, $O_{latt}$  和  $O_{ads}$  分别在 529.2~530.3 和 531.1~532.5 eV 的结合能处出峰。

$CeO_2$  负载后,催化剂表面  $O_{ads}$  的比例有所增加。 $O_{ads}$  包含  $O_2^-$ 、 $O^-$  和  $-OH$  基团等活性氧物种,其相比  $O_{latt}$  具有较高的迁移率,在氧化反应中具有很高的活性,其中  $-OH$  基团可成为 Brønsted 酸性位点,从而强化对  $NH_3$  的吸附<sup>[16]</sup>。

从图 12b 可以看出,  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  分别在 515.7~516.0 和 516.4~517.2 eV 的结合能处出峰<sup>[17]</sup>。添加  $CeO_2$  后,催化剂表面 V 物种的价态受到显著影响,  $V^{4+}$  占比随着  $CeO_2$  负载量的增加而下降,即  $CeO_2$  负载后减少了催化剂表面  $V^{4+}$  的比例,这可能是由于  $CeO_2$  在第一步被浸渍后, Ce-Ti 表面暴露的  $TiO_2$  相对减少,能够和  $TiO_2$  强结合的钒氧化物减少。在 V-W-Ti 催化剂中,  $V^{4+}$  的比例越高,催化剂的活性越好,而  $CeO_2$  添加后导致  $V^{4+}$  占比下降,进而削弱 V 物种原本的脱硝活性<sup>[18]</sup>。  $V^{5+}$  有利于  $SO_2$  的氧化, Ce 改性后催化剂对  $SO_2$  的耐受性降低可能就是由于  $V^{5+}$  占比的增加<sup>[19]</sup>。

如图 12c 所示,  $Ce^{3+}$  在结合能 884.9~885.5 和 903.4~903.9 eV 处出峰,  $Ce^{4+}$  在结合能 882.2~882.5、888.4~889.0、897.9~898.3、899.9~900.9、907.0~907.5 和 916.5 eV 处出峰<sup>[20]</sup>。  $CeO_2$  负载量从 1% 增至 4% 后,  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  的质量分数都有明显增加,但  $Ce_1V_1W_7/Ti$  中  $Ce^{3+}$  占比高于  $Ce_4V_1W_7/Ti$ , 原因是一方面  $CeO_2$  负载量越多,其在催化剂中越易发生团聚,使其结晶程度提高,更有利于  $Ce^{4+}$  的形成,另一方面  $Ce_1V_1W_7/Ti$  中 Ce 氧化物的结晶程度比  $Ce_4V_1W_7/Ti$  低,更多地以无定形态存在,有利于  $Ce^{3+}$  的形成。  $Ce^{3+}$  可以提供电荷不平衡,有利于催化剂表面不饱和化学键和氧空位的形成,说明  $CeO_2$  添加量过多不利于表现 Ce 的活性<sup>[8]</sup>。综上所述, Ce 掺



杂后, 催化剂表面的  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  之间的氧化还原循环可以提供丰富的不饱和化学键和电子空穴, 提高催化剂的 NO 氧化活性。

### 2.7.5 $\text{NH}_3/\text{NO}$ -TPD 分析

图 13 为  $\text{CeO}_2$  负载量为 0%、1%、4% 的催化剂进行的  $\text{NH}_3/\text{NO}$ -TPD 测试结果。

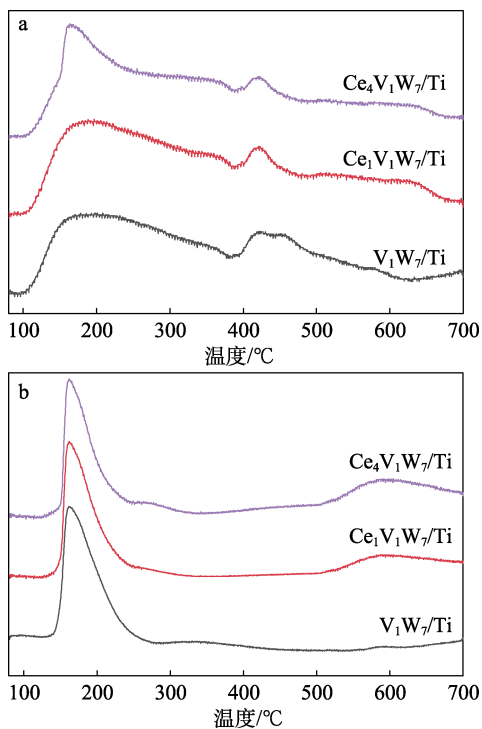


图 13  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的  $\text{NH}_3$ -TPD (a) 和  $\text{NO}$ -TPD (b) 谱图  
Fig. 13  $\text{NH}_3$ -TPD (a) and  $\text{NO}$ -TPD (b) profiles of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$

如图 13a 所示,  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  在 100~400 °C 内有一个宽且高的  $\text{NH}_3$  解吸峰, 对应于催化剂表面的弱酸和中酸位点, 在 400~500 °C 内有一个中酸的解吸峰;  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的弱酸和中酸对应的解吸峰面积有所增加, 强酸位的脱附峰面积有所减少;  $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  在 100~400 °C 内的  $\text{NH}_3$  解吸峰变得尖锐, 400~500 °C 内的强酸解吸峰面积大幅减小, 其中高温性能不理想, 可能是由于较多的强酸位点转变为弱酸位点或失去酸性, 从而使得高温下吸附态的  $\text{NH}_3$  数量减少导致的。 $\text{NH}_3$ -TPD 结果表明, 少量的 Ce 掺杂能增加 V-W-Ti 催化剂表面弱酸量和中酸量, 但会减少强酸量, 能显著提高催化剂的中低温效率。通过对比发现, 催化剂表面酸性位点的数量与催化剂的脱硝性能测试结果一致, 这说明酸性位点的数量和强弱是影响催化剂脱硝性能的重要因素之一。

如图 13b 所示, 各催化剂在 150~250 °C 均内有一个尖锐的 NO 解吸峰, 这是催化剂表面物理吸附

的 NO 在加热过程中脱附形成的。在 500~700 °C 内出现了宽且矮的 NO 解吸峰, 表明负载  $\text{CeO}_2$  增加了催化剂表面的 NO 强吸附位点, 强化了催化剂对 NO 的化学吸附。催化剂在高温下的 NO 解吸峰随着  $\text{CeO}_2$  负载量的增加而变高, 但  $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  在高温段的脱硝活性却低于  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ , 说明化学吸附态的 NO 对催化剂的高温脱硝性能影响微弱。

综合图 13 可以认为, Ce 改性前后催化剂, 在反应中主要是吸附的  $\text{NH}_3$  与气相或物理吸附的 NO 发生反应, 即反应遵循 Eley-Rideal 机理<sup>[21]</sup>。

### 2.7.6 FTIR 分析

图 14 为吸附  $\text{NH}_3$  后的  $\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ 、 $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$ 、 $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的 FTIR 谱图。

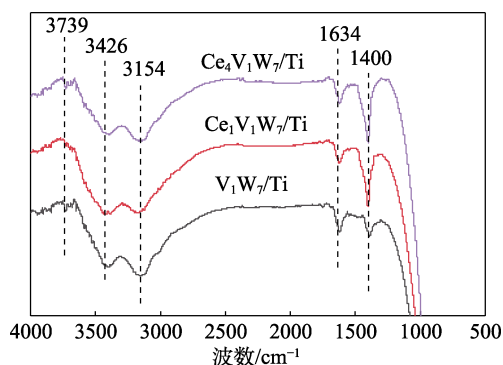


图 14  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  的 FTIR 谱图  
Fig. 14 FTIR spectra of  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$

从图 14 可以看出, 3739、3426  $\text{cm}^{-1}$  处为催化剂表面羟基的伸缩振动峰, 3154  $\text{cm}^{-1}$  处为 Lewis 酸位上配位态  $\text{NH}_3$  的对称伸缩振动峰, 1634  $\text{cm}^{-1}$  处为 Lewis 酸位上配位态  $\text{NH}_3$  的非对称伸缩振动峰, 1400  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{NH}_4^+$  在 Brønsted 酸位上的非对称伸缩振动峰<sup>[22-25]</sup>。负载 1%  $\text{CeO}_2$  后,  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  催化剂在 1400  $\text{cm}^{-1}$  处峰有所增强, 在 1634  $\text{cm}^{-1}$  处峰有所减弱, 这表明  $\text{CeO}_2$  负载后增加了催化剂表面的 Brønsted 酸位数量, 减少了 Lewis 酸位数量; 负载 4%  $\text{CeO}_2$  时,  $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7/\text{Ti}$  催化剂 Lewis 酸位和 Brønsted 酸位的变化不大, 说明 Brønsted 酸位的增强是 Ce 掺杂提升 V-W-Ti 催化剂性能的重要因素。结合 XPS 的结果, 认为 Ce 掺杂后催化剂增加的表面化学吸附氧包含了新形成的 Brønsted 酸位<sup>[8]</sup>。

## 2.8 DFT 计算

### 2.8.1 模型构建与氧空位形成能计算

参照 GAO 等<sup>[26]</sup>对  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (V/Ti) 进行 Cr、Fe 等元素掺杂改性的 DFT 模拟, 搭建了 Ce 掺杂改性的  $\text{CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (Ce-V/Ti) 模型。

氧空位是催化剂制备过程中表面形成的重要缺陷, 在 SCR 反应中, 氧空位极易吸附  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$ ,



吸附 O<sub>2</sub> 可以促进 NO 的氧化, 从而增强快速 SCR 反应, 吸附 N<sub>2</sub>O 可以促进其分解, 提高催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性<sup>[27]</sup>。V/Ti 和 Ce-V/Ti 形成氧空位前后的结构如图 15 所示, V/Ti 的 E<sub>VO</sub> 为 13398 kcal/mol, 这表明 V/Ti 极难形成氧空位; Ce-V/Ti 在 V 的位置形成氧空位的 E<sub>VO</sub> 为 47 kcal/mol, 在 Ce 的位置形成氧空位的 E<sub>VO</sub> 为 -30 kcal/mol, 在该位置形成氧空位是放热过程, 即 Ce 掺杂降低了催化剂表面的氧空位形成能, 且不仅使得 Ce 端氧空位形成变得容易, 还使得 Ce 周围的 VO<sub>x</sub> 物种形成氧空位所需的能量变小, 难度降低。因此, Ce 掺杂后催化剂表面具有更多的氧空位, 结合 XPS 和 FTIR 的结果, Ce 引入后催化剂表面增加的化学吸附氧, 主要是氧空位和 Brønsted 酸性位点。

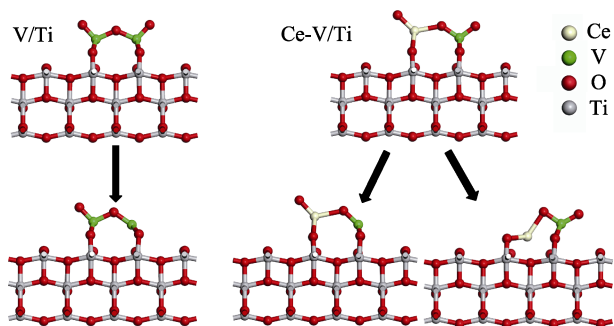


图 15 V/Ti、Ce-V/Ti 形成氧空位前后结构

Fig. 15 V/Ti, Ce-V/Ti structure before and after forming oxygen vacancy

为了模拟气态分子在 Brønsted 酸位点的吸附, 分别在端氧 (V=O、Ce=O)、表面桥氧 (V—O—V、Ce—O—V) 和载体桥氧 (V—O—Ti、Ce—O—Ti) 上加氢模拟催化剂表面的 Brønsted 酸位点, V/Ti 和 Ce-V/Ti 形成 Brønsted 酸位点后的构型分别如图 16 所示。

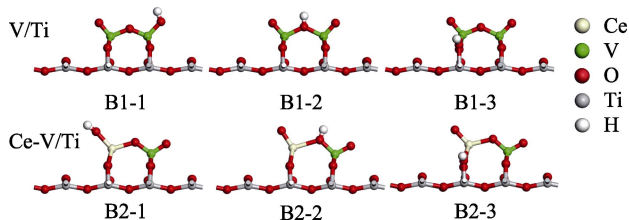


图 16 V/Ti、Ce-V/Ti 的 Brønsted 酸位点构型

Fig. 16 Brønsted acid site configuration of V/Ti and Ce-V/Ti

### 2.8.2 NH<sub>3</sub> 吸附模拟

NH<sub>3</sub> 在 V/Ti 和 Ce-V/Ti 上 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位点的吸附构型如图 17 所示, 对应的吸附能、Hirshfeld 电荷转移量见表 3。

从表 3 可以看出, NH<sub>3</sub> 在所有酸性位点上的吸附能绝对值均大于 90 kcal/mol, 结合 NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

的布局分析, 认为 NH<sub>3</sub> 吸附均为化学吸附。对于 V/Ti, NH<sub>3</sub> 在位于 V—O—Ti 上的 Brønsted 酸位点的吸附能最大, 吸附最稳定, 这表明 TiO<sub>2</sub> 作为载体和活性物种 VO<sub>x</sub> 之间的键合对于 NH<sub>3</sub> 吸附是非常有利的, TiO<sub>2</sub> 和表面无定形活性氧化物物种之间的结构可能是 SCR 反应的重要活性位点<sup>[28]</sup>。

Ce 掺杂削弱了 NH<sub>3</sub> 在端氧和载体桥氧上 Brønsted 酸位点的吸附, 但强化了 NH<sub>3</sub> 在 Lewis 酸位点和表面桥氧上 Brønsted 酸位点的吸附, 而 FTIR 结果表明, Ce 掺杂后催化剂表面的 Brønsted 酸位有所增强, 因此认为 Ce 掺杂后形成的 “Ce—O—V” 上 Brønsted 酸性位点比 “V—O—V” 具有更强的酸性, 即 Ce 掺杂改变了催化剂表面的酸位强弱, 增强了中酸的酸性, 削弱了弱酸和强酸的酸性。

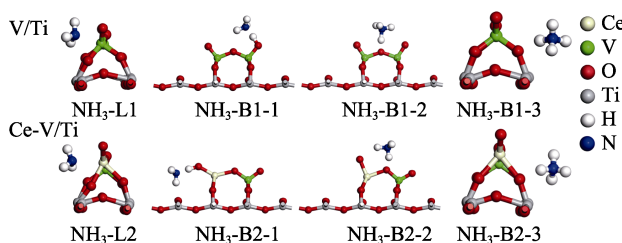


图 17 NH<sub>3</sub> 在 Lewis、Brønsted 酸位点的吸附构型

Fig. 17 Adsorption configuration of NH<sub>3</sub> at Lewis and Brønsted acid sites

表 3 NH<sub>3</sub> 在 Lewis、Brønsted 酸位点吸附能、Hirshfeld 电荷转移量

Table 3 NH<sub>3</sub> adsorption energy at Lewis and Brønsted acid sites and Hirshfeld charge transfer amount

吸附构型	E <sub>ads</sub>  (kcal/mol)	NH <sub>3</sub> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 电荷/e
NH <sub>3</sub> -L1	127.34	0.32
NH <sub>3</sub> -L2	142.13	0.19
NH <sub>3</sub> -B1-1	98.90	0.40
NH <sub>3</sub> -B2-1	91.91	0.30
NH <sub>3</sub> -B1-2	133.71	0.54
NH <sub>3</sub> -B2-2	139.40	0.27
NH <sub>3</sub> -B1-3	244.13	0.51
NH <sub>3</sub> -B2-3	211.32	0.46

### 2.8.3 SO<sub>2</sub> 吸附模拟

SO<sub>2</sub> 在 V/Ti 和 Ce-V/Ti 上 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位点的吸附构型如图 18 所示, 对应的吸附能、Hirshfeld 电荷转移量见表 4。

SO<sub>2</sub> 在催化剂表面会和 NH<sub>3</sub> 发生竞争吸附, Ce 掺杂后, 各种构型吸附能有较大幅度的增长, 即 SO<sub>2</sub> 在 Ce 掺杂后催化剂表面的吸附稳定性有所增加。改性前后较小的 Hirshfeld 电荷转移量表明 SO<sub>2</sub> 属于非极性吸附, 其与酸性位点成共价键。高温下, 吸附

在 Ce 掺杂后催化剂表面酸性位点的  $\text{SO}_2$  更加难以脱附, 并能与  $\text{NH}_3$  等反应生成硫酸铵盐覆盖在催化剂表面, 进一步降低催化剂脱硝性能。

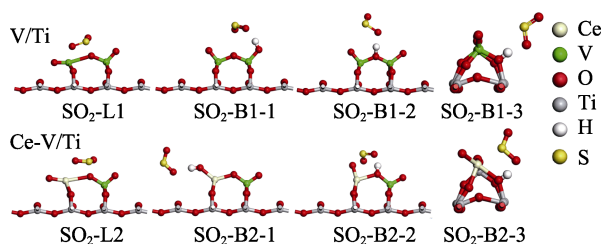


图 18  $\text{SO}_2$  在 Lewis、Brønsted 酸位点的吸附构型

Fig. 18 Adsorption configuration of  $\text{SO}_2$  at Lewis and Brønsted acid sites

表 4  $\text{SO}_2$  在 Lewis、Brønsted 酸位点吸附能、Hirshfeld 电荷转移量

Table 4  $\text{SO}_2$  adsorption energy at Lewis and Brønsted acid sites and Hirshfeld charge transfer amount

吸附构型	$ E_{\text{ads}} /(\text{kcal/mol})$	$\text{SO}_2$ 电荷/e
$\text{SO}_2\text{-L1}$	28.19	-0.03
$\text{SO}_2\text{-L2}$	73.09	-0.03
$\text{SO}_2\text{-B1-1}$	40.42	-0.04
$\text{SO}_2\text{-B2-1}$	85.28	-0.09
$\text{SO}_2\text{-B1-2}$	66.66	0.03
$\text{SO}_2\text{-B2-2}$	63.30	0.03
$\text{SO}_2\text{-B1-3}$	78.35	0.08
$\text{SO}_2\text{-B2-3}$	96.03	-0.11

很明显, 催化剂表面的 Ce 酸位点数量随着  $\text{CeO}_2$  添加量的增加而增加, 因此, 在  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  耐受性测试中,  $\text{Ce}_4\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  比  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  和  $\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  表面更易沉积硫酸铵盐, 从而导致其  $\text{NO}_x$  脱除率降幅最大。

#### 2.8.4 $\text{H}_2\text{O}$ 吸附模拟

$\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{V/Ti}$  和  $\text{Ce-V/Ti}$  上 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位点的吸附构型如图 19 所示, 对应的吸附能、Hirshfeld 电荷转移量见表 5。

从表 5 可以看出, 相比于  $\text{NH}_3$  和  $\text{SO}_2$ , Ce 掺杂前后,  $\text{H}_2\text{O}$  在其表面的吸附能很小, 结合较大的 Hirshfeld 电荷转移量, 认为  $\text{H}_2\text{O}$  在催化剂表面是弱化学吸附, 高温下吸附态的  $\text{H}_2\text{O}$  易脱附, 这与大量的实验研究结果一致<sup>[29-30]</sup>。但由于烟气中  $\text{H}_2\text{O}$  的体积分数较高, 比  $\text{NH}_3$  高 2 个数量级, 因此数量占绝对优势的水分子也会占据催化剂表面部分酸性位点, 从而影响  $\text{NH}_3$  的吸附, 特别是烟气中还含有  $\text{SO}_2$  时, 吸附态的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NH}_3$  相比于气态更容易在催化剂表面发生反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  覆盖酸性位点, 降低催化剂脱硝性能, 这是催化剂失活的主要原因。

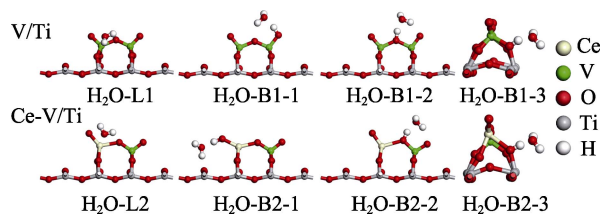


图 19  $\text{H}_2\text{O}$  在 Lewis、Brønsted 酸位点的吸附构型

Fig. 19 Adsorption configuration of  $\text{H}_2\text{O}$  at Lewis and Brønsted acid sites

表 5  $\text{H}_2\text{O}$  在 Lewis、Brønsted 酸位点吸附能、Hirshfeld 电荷转移量

Table 5  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption energy at Lewis and Brønsted acid sites and Hirshfeld charge transfer amount

吸附构型	$ E_{\text{ads}} /(\text{kcal/mol})$	$\text{H}_2\text{O}$ 电荷/e
$\text{H}_2\text{O-L1}$	18.09	0.19
$\text{H}_2\text{O-L2}$	23.41	0.11
$\text{H}_2\text{O-B1-1}$	16.88	0.15
$\text{H}_2\text{O-B2-1}$	32.74	0.06
$\text{H}_2\text{O-B1-2}$	21.84	0.16
$\text{H}_2\text{O-B2-2}$	18.65	0.13
$\text{H}_2\text{O-B1-3}$	17.21	0.14
$\text{H}_2\text{O-B2-3}$	20.39	0.14

### 3 结论

(1) 当  $\text{CeO}_2$  负载量为 1% 时,  $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  的脱硝活性相较于  $\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  有显著提升, 其具有最佳的活性组分负载状态和更多的酸性位点。在  $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  空速下, 其在  $260 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{NO}_x$  脱除率超过 99%。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$  结果表明, 负载少量的  $\text{CeO}_2$  后,  $\text{Ce}_x\text{V}_1\text{W}_7\text{Ti}$  表现出更多的弱酸和中酸, 从而提高了其对  $\text{NH}_3$  的低温吸附能力。结合 FTIR 和  $\text{NH}_3$  吸附的 DFT 计算的结果, 认为“Ce—O—V”上 Brønsted 酸性位点比“V—O—V”具有更强的酸性, 是添加  $\text{CeO}_2$  后催化剂脱硝性能提升的重要原因。

(2) Ce 的引入增加了催化剂表面的活性物种,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  之间的氧化还原循环可以提供丰富的不饱和化学键和电子空穴, 提高催化剂的 NO 氧化活性。但过量负载  $\text{CeO}_2$  会使催化剂表面的  $\text{V}^{4+}$  占比显著下降, 强酸位点转变为弱酸或失去酸性, 从而使得催化剂在高温段的脱硝活性低于改性前。XPS、FTIR 和氧空位形成能的计算结果表明, Ce 引入后, 催化剂表面增加的化学吸附氧, 主要是氧空位和 Brønsted 酸性位点。

(3) 负载  $\text{CeO}_2$  后, 催化剂对  $\text{SO}_2$  的耐受性降低;  $\text{SO}_2$  吸附的 DFT 计算结果表明,  $\text{SO}_2$  在 Ce 掺杂后催化剂表面的吸附稳定性有所增加; 结合 BET、SEM 分析,  $\text{SO}_2$  中毒后的催化剂表面会沉积硫酸铵盐。在  $\text{H}_2\text{O}$  的协同作用下, Ce 掺杂后催化剂表面更

易沉积硫酸铵盐,使得SO<sub>2</sub>中毒后的催化剂脱硝活性降幅更大。

### 参考文献:

- [1] FINLAYSON-PITTS B J, PITTS JR J N. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles[J]. *Science*, 1997, 276(5315): 1045-1051.
- [2] CHEN Z C, REN S, WANG M M, *et al.* Insights into samarium doping effects on catalytic activity and SO<sub>2</sub> tolerance of MnFeO catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Fuel*, 2022, 321(19): 124113.
- [3] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalyst: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(1/2): 1-36.
- [4] JIA H J (贾海娟). Application of SCR flue gas denitrification technology in coal-fired power plants[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection (电力科技与环保)*, 2012, 28(6): 10-11.
- [5] REDDY B M, KHAN A, YAMADA Y, *et al.* Structural characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts by Raman and XPS techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(22): 5162-5167.
- [6] XU W Q, HE H, YU Y B. Deactivation of a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst by SO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4426-4432.
- [7] LIU X H, ZHAO Z W, NING R L, *et al.* Ce-doped V-W-Ti with low vanadium loadings as SCR catalyst and the resistance of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(2): 375-383.
- [8] LIU W J, LONG Y F, LIU S N, *et al.* Promotional effect of Ce in NH<sub>3</sub>-SCO and NH<sub>3</sub>-SCR reactions over Cu-Ce/SCR catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 107: 197-206.
- [9] IWASAKI M, SHINJOH H. A comparative study of "standard", "fast" and "NO<sub>2</sub>" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 390(1/2): 71-77.
- [10] ZHU L, ZHONG Z P, XUE J L, *et al.* NH<sub>3</sub>-SCR performance and the resistance to SO<sub>2</sub> for Nb doped vanadium based catalyst at low temperatures[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 306-316.
- [11] ZHU Z P, NIU H X, LIU Z Y, *et al.* Decomposition and reactivity of NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst used for NO reduction with ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195(2): 268-278.
- [12] YANG Z Z (杨志忠), AI S B (艾生炳). Influence of SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> on selective catalytic reduction flue gas denitration[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection (电力科技与环保)*, 2014, 6: 31-33.
- [13] LIU X G (刘晓刚), FEI H T (费浩天), LIU Y Q (刘奕琦), *et al.* Denitrification performance of Cu(x)/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1845-1849.
- [14] ZHANG L, LI L L, CAO Y, *et al.* Getting insight into the influence of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 589-598.
- [15] WANG F M, SHEN B X, ZHU S W, *et al.* Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR with SO<sub>2</sub> tolerance[J]. *Fuel*, 2019, 249: 54-60.
- [16] CHEN Y X, HUANG Z W, ZHOU M J, *et al.* Single silver adatoms on nanostructured manganese oxide surfaces: Boosting oxygen activation for benzene abatement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2304-2311.
- [17] YANG J, YANG Q, SUN J, *et al.* Effects of mercury oxidation on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst properties in NH<sub>3</sub>-SCR process[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 78-82.
- [18] LÁZARO M J, BOYANO A, HERRERA C, *et al.* Vanadium loaded carbon-based monoliths for the on-board NO reduction: Influence of vanadia and tungsten loadings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(1/2): 68-75.
- [19] YIN Z J (尹子骏), SU S (苏胜), ZHONG Y X (钟毓秀), *et al.* Study on the effect of active component V of SCR catalyst on SO<sub>2</sub> oxidation[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering (动力工程学报)*, 2023, 43(3): 332-340.
- [20] LIU C X, CHEN L, LI J H, *et al.* Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO<sub>2</sub> supported on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6182-6189.
- [21] ZHU L (朱林). Study on low temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance and mechanism of transition metal oxide catalysts[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2018.
- [22] WU Z B, JIANG B Q, LIU Y, *et al.* DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5812-5817.
- [23] LIU F D, ASAKURA K, HE H, *et al.* Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catal Today*, 2011, 164(1): 520-527.
- [24] ZHAO H, BENNICI S, SHEN J Y, *et al.* The influence of the preparation method on the structural, acidic and redox properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 356(2): 121-128.
- [25] STOILOVA D, GEORGIEV M, MARINOVA D. Infrared study of the vibrational behavior of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> guest ions matrix-isolated in metal (II) sulfates (Me=Ca, Sr, Ba, Pb)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 738(1/2/3): 211-215.
- [26] GAO Y Y, LI Z X, HAO Y. Effect of M-doped (M=Cr, Fe, Co, and Nb) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) on mercury oxidation: The insights from DFT calculation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 27963-27975.
- [27] ZHENG H L, SONG W Y, ZHOU Y, *et al.* Mechanistic study of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-TiO<sub>2</sub>: A combination of experimental and DFT study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(36): 19859-19871.
- [28] LI P, XIN Y, LI Q, *et al.* Ce-Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Confirmation of Ce-O-Ti active sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9600-9605.
- [29] LIUF, HE H. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over manganese substituted iron titanate catalyst: Reaction mechanism and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> inhibition mechanism study[J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(3/4): 70-76.
- [30] HUANG Z, LIU Z, ZHANG X, *et al.* Inhibition effect of H<sub>2</sub>O on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(3/4): 260-265.