

# V/AC 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 低温脱硝机理的研究

杨征宇<sup>1,2</sup>, 黄帮福<sup>1,2\*</sup>, 张桂芳<sup>1,2</sup>, 代蒙<sup>1,2</sup>, 文桢晶<sup>1,2</sup>, 李婉君<sup>1,2</sup>, 罗柳宾<sup>1,2</sup>, 自高勇<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 云南省高校复杂铁资源清洁冶金重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘要:**以硝酸活化后的椰壳活性炭(AC)为载体, VOSO<sub>4</sub> 为前驱物制备 V/AC 系列催化剂, 利用 SEM、BET、XRD、FT-IR、XPS 对 V/AC 催化剂表面形貌、孔隙结构、晶体结构、官能团和活性组元价态的变化规律进行表征。改性机理研究表明, V/AC 催化剂上块状钒物种均匀分散在 AC 表面且能高效构建出新结构, 增大比表面积和孔体积; 活性炭表面均可观察到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性组元; 随着钒氧化物负载量增加, —COOH 和 —OH 官能团略微减少, 负载量过多会破坏 C—OH、C—O 和 C=O 键。V/AC 催化剂低温 NH<sub>3</sub>-SCR 机理研究表明, 通过 V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 之间的氧化还原反应形成了活性氧空位, 使表面吸附氧 O<sub>α</sub> 的量增加, 具有较高流动性, 促进并吸附了更多的反应气体(NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、NO), 致使标准 SCR 反应向快速 SCR 反应加速转化。

**关键词:**椰壳活性炭; 硝酸活化; VOSO<sub>4</sub>; 改性机理; NH<sub>3</sub>-SCR; 脱硝机理

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0174-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.032

## Low temperature denitration mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR over V/AC catalyst

YANG Zheng-yu<sup>1,2</sup>, HUANG Bang-fu<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Gui-fang<sup>1,2</sup>, DAI Meng<sup>1,2</sup>,

WEN Zhen-jing<sup>1,2</sup>, LI Wan-jun<sup>1,2</sup>, LUO Liu-bin<sup>1,2</sup>, ZI Gao-yong<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China; 2. The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of

Yunnan Province, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Coconut shell-based activated carbon (AC) activated by nitric acid is used as carrier, and VOSO<sub>4</sub> is used as precursor, V/AC series catalysts are prepared. The surface morphology, pore structure, crystal structure, functional groups and valence states of active components of V/AC catalysts are characterized by means of SEM, BET, XRD, FT-IR and XPS. By exploring the modification mechanism, it is concluded that the massive vanadium species are evenly dispersed on the AC surface of V/AC catalyst, and can efficiently construct a new structure and increase the specific surface area and pore volume. Both V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> active components are observed on the surface of activated carbon. With the increase of loading amount of vanadium oxides, —COOH and —OH functional groups decrease slightly. Excessive loading amount will destroy C—OH, C—O and C=O bonds. The low temperature NH<sub>3</sub>-SCR mechanism over V/AC catalyst is proposed as follows: reactive oxygen vacancies are formed through the redox reaction between V<sup>5+</sup> and V<sup>4+</sup>, which increases the amount of oxygen adsorption O<sub>α</sub> on the surface, and supplies higher fluidity, promotes and adsorbs more reaction gases (NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> and NO). Therefore, the transformation from standard SCR reaction to fast SCR reaction is accelerated.

**Key words:** coconut shell-based activated carbon; activation by nitric acid; VOSO<sub>4</sub>; modification mechanism; NH<sub>3</sub>-SCR; denitration mechanism

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是导致酸雨、臭氧消耗和温室效应等问题最严重污染物之一,也会对空气质量和人类健康产生恶劣影响<sup>[1-3]</sup>。目前,氨选择性催化还原(SCR)被认为是消除 NO<sub>x</sub> 最有前途的技术<sup>[4-6]</sup>,但其废弃物具有毒性、钨价格飙升等缺点<sup>[7-9]</sup>,使其应用受到一定限制。因此,开发低温、高效、环保和具备良好 N<sub>2</sub> 选择性 SCR 催化剂具有

重要意义。

国内外关于不同类型脱硝催化剂已有大量文献报道<sup>[10-12]</sup>。目前,炭基催化剂因其低温脱硝性能优异、成本低等优点被广泛应用,且活性炭孔隙结构丰富、吸附性能良好和化学性能稳定成为主要载体<sup>[13-15]</sup>。以过渡元素为活性金属组分的催化剂在低于 200℃ 的条件下表现出良好脱硝活性<sup>[16-18]</sup>。王

收稿日期: 2021-12-03; 修回日期: 2022-10-07

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目(202001AT070029, 2019FB077); 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金(FM-RUlab-20-4)

作者简介: 杨征宇(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事钢铁烧结烟气脱硫脱硝研究, 983974123@qq.com; 黄帮福(1983-), 男, 博士, 副教授, 主要从事钢铁烟气多污染治理的研究, 通讯联系人, kmusthbf@163.com。

建成等<sup>[19]</sup>发现负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 使活性炭表面产生新的高活性氧化位,增强催化剂催化氧化能力,从而表现出良好脱硝性能。Xiao 等<sup>[20]</sup>发现 SO<sub>2</sub> 分子与表面 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分子中的 O 原子反应生成类似 VOSO<sub>4</sub> 的中间体,然后与气态 O<sub>2</sub> 反应形成硫物种和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,SO<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在活性炭表面迁移并储存在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 位点附近的孔隙中,提高其吸附性能。晋华东等<sup>[21]</sup>对比研究了 VOSO<sub>4</sub>/AC 催化剂和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂低温脱硝性能发现,VOSO<sub>4</sub>/AC 脱硝活性更高的主要原因是 VOSO<sub>4</sub>/AC 催化剂用于低温选择性催化还原 NO 具有明显的优势。由此可知,活性炭负载 V 提高了脱硝活性且已有较多研究成果,但在低温脱硝过程中 V 对改性活性炭作用机理和脱硝机理尚未完全揭示,有待进一步挖掘。

为探明 V/AC 系列催化剂对 AC 的改性机理和低温脱硝影响机理,笔者采用等体积超声浸渍法,以硝酸活化后椰壳活性炭为载体,再用 VOSO<sub>4</sub> 溶液浸渍和 N<sub>2</sub> 保护高温焙烧制备出 V/AC 系列催化剂,并对其 SEM、BET、XRD、FT-IR 和 XPS 表征,探究 V/AC 催化剂孔隙结构、比表面积、活性物质、酸性含氧官能团的变化以及脱硝活性,进一步揭示低温下 V/AC 的脱硝机理。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

硫酸氧钒 (VOSO<sub>4</sub>),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产;椰壳活性炭(粒径为 10~20 目),河南巩义蓝天净水科技有限公司生产;实验用水为去离子水。

### 1.2 催化剂的制备

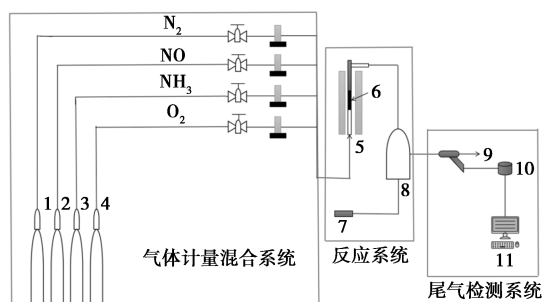
先将椰壳活性炭筛分至 10~20 目,用去离子水清洗 6~7 次,除去表面灰分;然后用恒温 60℃ 超声水浴震荡处理 2 h,抽滤后放入鼓风干燥箱中 110℃ 温度下干燥 12 h(记为 AC);将洗净后 AC 置于 80℃、4 mol/L 硝酸中回流活化 2 h,抽滤后 110℃ 温度下干燥 12 h,得到活化后的椰壳活性炭(记为 HNO<sub>3</sub>/AC)。再用分析天平称取 3 份质量均为 20.000 g 的 HNO<sub>3</sub>/AC,将 HNO<sub>3</sub>/AC 在室温下分别浸渍于质量分数为 5%、10%、15% 的 VOSO<sub>4</sub> 的溶液中,在超声 60℃ 恒温水浴锅中浸渍 2 h,然后在洁净的鼓风干燥箱内定温 110℃ 下干燥 12 h;干燥后在 N<sub>2</sub> 气氛下 500℃ 焙烧 4 h,制得 V/AC 系列催化剂,记为 V/AC-1(5%)、V/AC-2(10%)、V/AC-3(15%)。

### 1.3 催化剂表征

利用扫描电子显微镜 (SEM, Tescan VEGAS SBH) 观察 V/AC 系列催化剂的表面微观形貌结构变化规律。利用氮气吸脱附测试仪 (BET, QDS-evo) 并通过 N<sub>2</sub> 吸附等温线在 77 K 下测量 V/AC 系列催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet iS 10) 在 4 500~500 cm<sup>-1</sup> 范围内测定表面官能团变化规律。利用转靶 X 射线衍射仪 (XRD, TTR18Kw Cu 靶) 对 V/AC 系列催化剂进行负载金属氧化物的物相图谱分析。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI5000 Versaprobe-II) 分析催化剂的表面原子态。在 50 W 下用 AlKαX 射线 ( $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$ ) 辐射测量。通过用 284.8 eV 的 C1sBE 值校准结合能 (BE)。

### 1.4 V/AC 催化剂 NH<sub>3</sub> 脱硝活性测试

V/AC 系列催化剂 NH<sub>3</sub> 脱硝活性测试在固定床反应器中进行,反应装置如图 1 所示。将 10 g V/AC 催化剂置于固定床反应器中,以 10℃/min 升温速率将反应器从室温升至 300℃,当温度升至 150℃ 时开始记录脱硝率。所通入模拟烟气设定为: NO 流速为 3.2 mL/min, NH<sub>3</sub> 流速为 3.2 mL/min, O<sub>2</sub> 流速为 120 mL/min (10%), N<sub>2</sub> 为平衡气体,气体总流速为 1 200 mL/min, GHSV 为 30 000 h<sup>-1</sup>。最终的尾气用 testo-340 烟气分析仪 (德国德图仪器公司生产) 进行检测。



1—N<sub>2</sub>; 2—NO; 3—NH<sub>3</sub>; 4—O<sub>2</sub>; 5—竖式固定床;  
6—V/AC 催化剂; 7—尾气处理装置; 8—气体缓冲瓶;  
9—探测枪; 10—烟气分析仪; 11—脱硝率数据收集电脑

图 1 NH<sub>3</sub> 脱硝实验装置

催化剂脱硝活性采用脱硝率来衡量,脱硝率计算式为:

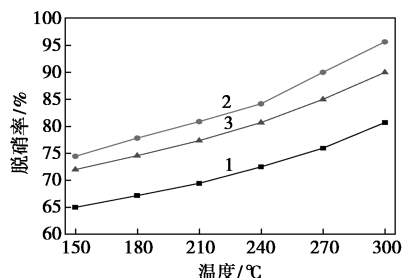
$$\eta = [(C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO}+\text{NO}_2,\text{out}}) / C_{\text{NO},\text{in}}] \times 100\%$$

式中:  $C_{\text{NO},\text{in}}$  为反应器进口 NO 体积分数,%;  $C_{\text{NO}+\text{NO}_2,\text{out}}$  为反应器出口 NO+NO<sub>2</sub> 体积分数,%;  $\eta$  为脱硝率,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 V/AC 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 活性研究

V/AC 系列催化剂 NH<sub>3</sub> 脱硝活性如图 2 所示。



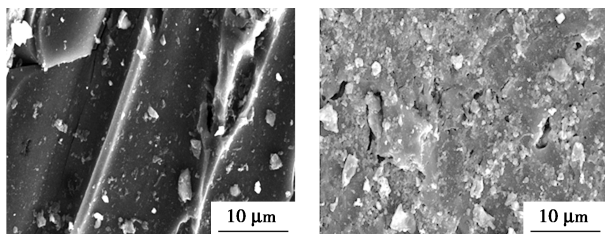
1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 2 V/AC 系列催化剂 NH<sub>3</sub> 脱硝活性

由图 2 中可以看出,随着反应温度的上升,NO<sub>x</sub> 的去除率不断上升。V/AC 系列催化剂在 150℃ 时表现出较弱催化能力,原因是低温下催化剂对 NH<sub>3</sub> 吸附不敏感,也可能是脱硝温度过高造成 AC 表面金属氧化物出现烧结现象<sup>[2]</sup>。随着 V 负载量的增加,脱硝活性明显上升,但是负载量超过 10% 时出现下降是因为催化剂表面出现团聚<sup>[6]</sup>。

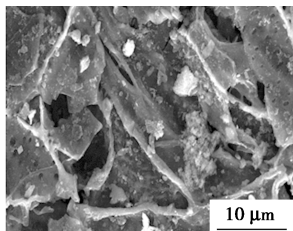
### 2.2 V/AC 催化剂 SEM 表征

V/AC 系列催化剂 SEM 图如图 3 所示。



(a) V/AC-1

(b) V/AC-2



(c) V/AC-3

图 3 V/AC 系列催化剂放大 5 000 倍的 SEM 图

从图 3(a) 中可以看出,有少量颗粒分散在 AC 孔道中,原因是 VOSO<sub>4</sub> 溶液浓度较低,不利于钒活性组元负载;由图 3(b) 中可以看出,V 氧化物颗粒均匀地分散在 AC 孔道表面,负载在活性炭上 V 活性组元数量增多,呈现出大小均匀块状;由图 3(c) 中可以看出,V 氧化物在 AC 表面发生团聚,形成大

块状晶体状物。

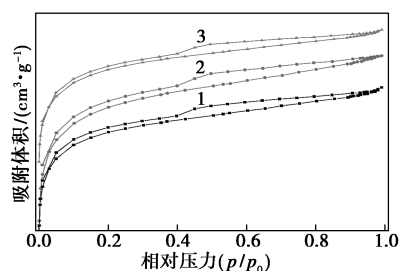
### 2.3 V/AC 催化剂 BET 表征

对 V/AC 系列催化剂进行 BET 表征,结果如表 1 所示。

表 1 V/AC 孔隙结构参数

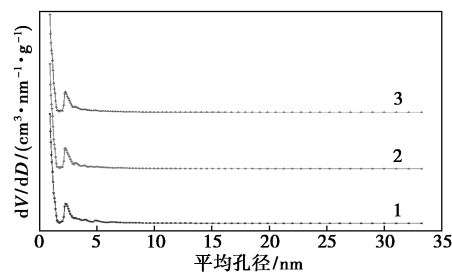
样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
V/AC-1	600.626	0.315	2.100
V/AC-2	678.011	0.344	2.029
V/AC-3	669.383	0.337	2.014

V/AC 系列催化剂的氮气等温吸附-脱附曲线如图 4 所示,其孔径分布如图 5 所示。



1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 4 V/AC 系列催化剂氮气等温吸附-脱附曲线



1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

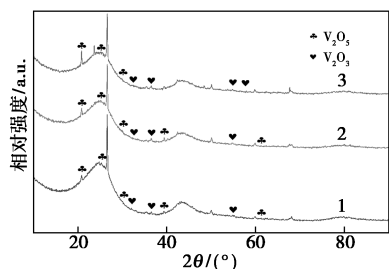
图 5 V/AC 系列催化剂孔径分布

从图 4 中可明显看出,V/AC 吸附-脱附曲线相对压力都在 0.35~0.95 之间,且为 IV 型等温线,具有 H1 型磁滞回线<sup>[22-23]</sup>,表明具有高度有序微孔通道。从图 5 可知,平均孔径主要集中在 0.92 nm,表明所有样品孔径分布相对均匀。由表 1 可知,随着 V 活性组分增加,催化剂比表面积不断增大,V/AC-2 比表面积最大,比 V/AC-1 创造的微孔更多;然而 V/AC-1 负载量少于 V/AC-2,其创造出的微孔数量偏少,所增加的比表面积和孔隙体积不够多,晶体占用孔道偏少,故孔径反而增大。然而 V/AC-3 负载量最多,但比表面积变小,这是因为 V 负载量达到极限,导致催化剂内部孔径减小,虽然此时活性组分分散性较好,但出现了团聚现象,在活性炭表面及孔道内部形成类似于外壳状而非颗粒状的大块晶体

状物。因此,在负载量达到极限后会导致原有的孔道堵塞,造成比表面积及孔容的损失<sup>[24]</sup>。

## 2.4 V/AC 催化剂 XRD 表征

V/AC 系列催化剂的 XRD 谱图如图 6 所示。



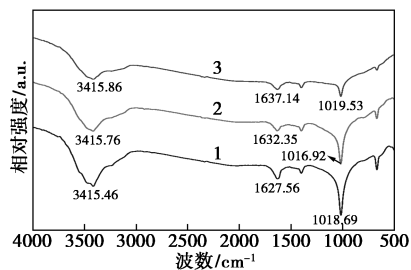
1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 6 V/AC 系列催化剂的 XRD 图谱

由图 6 中可以看出,V/AC-1 的衍射峰较弱,表明 V 负载量太小且活性炭表面呈现高度分散状态,此结果与 SEM 一致。由 V/AC-2 和 V/AC-1 对比可看出,V/AC 在  $2\theta$  为  $20.155^\circ$ 、 $26.128^\circ$ 、 $41.417^\circ$ 、 $62.323^\circ$  处均出现明显的  $\text{V}_2\text{O}_5$  特征衍射峰,分别对应 (010)、(101)、(020) 和 (701) 晶面;在  $2\theta$  为  $33.023^\circ$ 、 $36.248^\circ$ 、 $54.076^\circ$  处均出现明显  $\text{V}_2\text{O}_3$  特征衍射峰,分别对应 (104)、(110) 和 (116) 晶面,但 V/AC-2 衍射峰明显更强。表明活性组分钒氧化物易迁移到 AC 孔内,有效抑制了  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_3$  在 AC 表面聚集长大,从而提高了  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_3$  分散性; $\text{V}_2\text{O}_5$  负载量相对  $\text{V}_2\text{O}_3$  较多,且峰更尖锐,V/AC-2 催化剂上 V 氧化物结晶性能更好。分析 V/AC-3 可知,在  $2\theta$  为  $20.204^\circ$ 、 $26.316^\circ$ 、 $31.070^\circ$  处对应活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  的 (010)、(110) 和 (400) 晶面,在  $2\theta$  为  $33.023^\circ$ 、 $36.418^\circ$ 、 $54.076^\circ$  处对应活性组分  $\text{V}_2\text{O}_3$  的 (104)、(110) 和 (116) 晶面。与 V/AC-1 和 V/AC-2 相比,V/AC-3 在  $41.417^\circ$  和  $62.323^\circ$  附近未发现 V 氧化物。原因是 V/AC-3 负载量偏高后,形成大块状晶体状物并发生团聚现象。

## 2.5 V/AC 催化剂 FT-IR 表征

V/AC 系列催化剂的 FT-IR 谱图如图 7 所示。



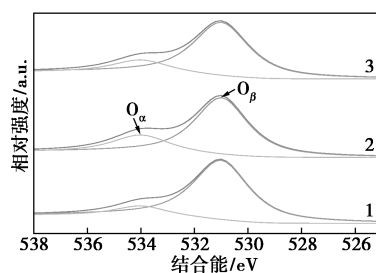
1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 7 V/AC 系列催化剂的 FT-IR 图

从图 7 中可以看出, $3\ 600\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{COOH}$  和  $\text{—OH}$  伸缩振动, $1\ 740\sim 1\ 480\ \text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{C=O}$  或  $\text{C=C}$  伸缩振动, $1\ 300\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{C—O—C}$  或  $\text{C—O}$  伸缩振动<sup>[25-27]</sup>。不同负载量 V/AC 的官能团基本种类相同。V/AC-1、V/AC-2、V/AC-3 在  $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$  附近的  $\text{—COOH}$  和吸附水  $\text{—OH}$  伸缩振动吸收峰处于减弱状态,表明钒负载量较低时,生成氧化物较少,耗氧量偏低,故未大量破坏羧基和化学吸附水中的  $\text{O—H}$  官能团;在  $1\ 627.56$ 、 $1\ 632.35$ 、 $1\ 637.14\ \text{cm}^{-1}$  处内酯基的不对称振动吸收峰变得更加明显,表明随负载量升高,高价 V 氧化物相对减少,所生成氧化物偏少,使其对内酯基破坏减少。在  $1\ 018.69$ 、 $1\ 016.92$ 、 $1\ 019.53\ \text{cm}^{-1}$  处对应羰基、羧基、酚基  $\text{C—OH}$  伸缩振动、醚基  $\text{C—O}$  和  $\text{C=O}$  键伸缩振动吸收峰处于变弱状态,原因是 V/AC-3 过多负载量使 V 发生氧化反应破坏了  $\text{C—OH}$ 、 $\text{C—O}$  和  $\text{C=O}$  键。综上所述,V/AC-2 催化剂表面含氧官能团羧基和内酯基等吸附位点较多,含氧官能团增加会为脱硝反应提供更多活性位点,还可为脱硝反应提供更多表面化学氧  $\text{O}_\alpha$ ,促进  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝反应进行<sup>[28]</sup>。

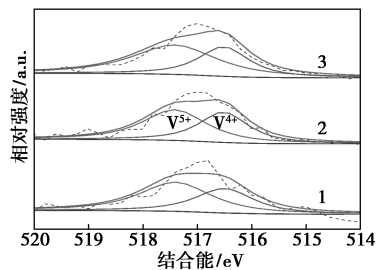
## 2.6 V/AC 催化剂 XPS 表征

为研究催化剂表面活性元素价态及比例,对 V/AC 系列催化剂进行了 XPS 表征, $\text{O}\ 1s$  和  $\text{V}\ 2p$  轨道能谱分别如图 8 和图 9 所示。



1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 8 V/AC 系列催化剂的 O 1s XPS



1—V/AC-1;2—V/AC-2;3—V/AC-3

图 9 V/AC 系列催化剂的 V 2p XPS

由图 9 可知, V/AC 系列催化剂的 V 2p 均呈较明显强峰, 对应 V 2p<sub>3/2</sub> 结合能约 517.4 eV 和 516.5 eV 分别为 V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup>[<sup>29-30</sup>]。随着 V 负载量增加, V<sup>4+</sup> 减少, V 2p 峰向更高结合能转移, V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 的氧化还原循环支持了催化反应。由图 8 可知, V/AC 系列催化剂都有 2 个重叠的 O 1s 峰位, 分别为晶格氧(简称 O<sub>β</sub>)和表面化学氧(简称 O<sub>α</sub>)<sup>[31]</sup>。随着 V 负载量的增加, O<sub>β</sub> 浓度降低, 产生一个有利于 NO 还原的晶格空位; 同时也增加了 O<sub>α</sub> 浓度, 这有利于 SCR 活性<sup>[32]</sup>。此外, V/AC 催化剂 O<sub>α</sub> 的比例(O<sub>α</sub>/O<sub>α</sub>+O<sub>β</sub>)增加更为明显。当负载量提高后, V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 之间存在氧化还原反应形成更多活性氧空位, 使 O<sub>α</sub> 量增加, 具有较高流动性, 使标准 SCR 反应向快速 SCR 反应加速转化。但由于 V 负载量达到 15%, 催化剂表面出现团聚, 导致比表面积下降, 堵塞孔道占据 O<sub>α</sub> 氧空位, 从而降低脱硝效率。

## 2.7 V/AC 系列催化剂低温 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝机理

NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝机理如图 10 所示。

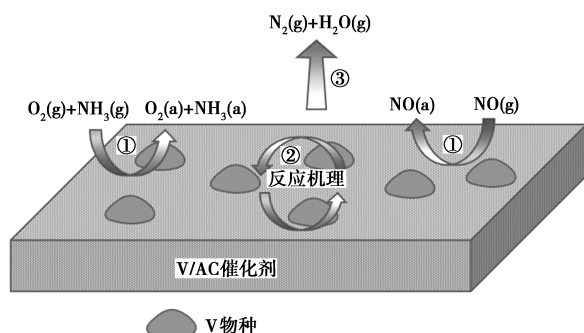


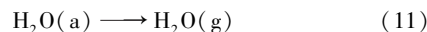
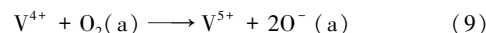
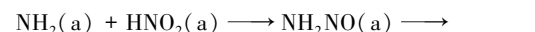
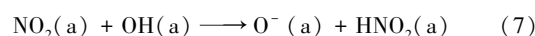
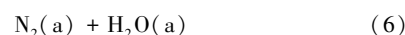
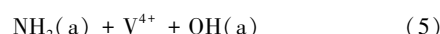
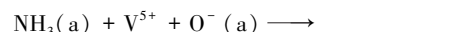
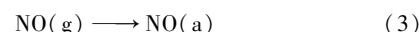
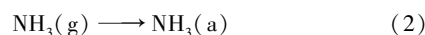
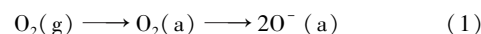
图 10 V/AC 催化剂脱硝机理

V/AC 催化剂脱硝具体步骤如下:

(1) NH<sub>3</sub>、NO 和 O<sub>2</sub> 反应气体从催化剂外部不断扩散到 V/AC 外表面, 反应气体在催化剂表面活性位点上以吸附态吸附在催化剂表面, 然后被活性部位活化形成活化分子[见式(1)~式(3)]。

(2) NO 与 NH<sub>3</sub> 之间发生反应。在脱硝过程中会发生 V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 之间的氧化还原反应[见式(4)~式(9)]。XPS 表征结果表明, 在 V/AC 催化剂 O<sub>α</sub> 含量比较多, 由于 O<sub>α</sub> 具有高迁移率, 促进 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>, 可为 NH<sub>3</sub> 提供高活性吸附位点<sup>[33]</sup>。由于 V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 之间的氧化还原反应形成了氧空位, 显著促进了 O<sub>α</sub> 连续补充, O<sub>α</sub> 比 O<sub>β</sub> 更具有催化反应活性, 促进了标准 SCR 反应向快速 SCR 反应转化。这种现象是活性物质或氧气迁移率增加所致<sup>[34-35]</sup>, 有利于脱硝反应。

(3) 从催化剂表面产生的气体(N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O) 脱附并通过 AC 孔道扩散到内表面, 随后气体从 AC 内表面扩散到 V/AC 催化剂外表面[见式(10)~式(11)]。



## 3 结论

(1) 随着 V 负载量的增加, V/AC 系列催化剂表面 V 活性组元逐渐增加, V 氧化物晶体(活性组元)可进入活性炭孔隙结构中, 构造出更多微孔, 使比表面积和孔体积增大, 提高其对反应气体的吸附性能。但当 V 活性组元负载过量时, 会在活性炭孔隙中出现团聚现象, 导致活性炭孔隙结构严重堵塞。

(2) V/AC 系列催化剂表面可观察到分散性较好的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性组元。随着 V 负载量的增加, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活性组元逐渐减少, 且—COOH 和—OH 官能团略微减少, 酰基 C=O 键数量会增加, 同时也会破坏 C—OH、C—O 和 C=O 键。

(3) 基于 V<sup>5+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 之间存在氧化还原反应形成活性氧空位, 使 O<sub>α</sub> 量增加, 具有较高流动性, 促进并吸附更多反应气体, 导致标准 SCR 向快速 SCR 转变。

## 参考文献

- [1] Meng D M, Zhan W C, Guo Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-Mn mixed oxide for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia; Effect of the calcination temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2016, 420: 272-281.
- [2] Zhang X L, Diao Q C, Hu X R, et al. Modification of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst by loading of MnO<sub>x</sub> for enhanced low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance[J]. Nanomaterials, 2020, 10(10): 1900.
- [3] Li J H, Chang H Z, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 147-156.

- [4] Jiang L J, Liu Q C, Zhao Q, *et al.* Promotional effect of Ce on the SCR of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature over MnO<sub>x</sub> supported by nitric acid-modified activated carbon [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44: 1729–1744.
- [5] Zhan S L, Zhang H, Zhang Y, *et al.* Efficient NH<sub>3</sub>-SCR removal of NO<sub>x</sub> with highly ordered mesoporous WO<sub>3</sub>(chi)-CeO<sub>2</sub> at low temperatures [J]. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2017, 203: 199–209.
- [6] Lei Z G, Han B, Yang K, *et al.* Influence of H<sub>2</sub>O on the low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst: An experimental and modeling study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215–216(2): 651–657.
- [7] 陈建军, 李俊华, 柯锐, 等. 钒和钨负载量对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 表面形态及催化性能的影响 [J]. *环境科学*, 2007, (9): 1949–1953.
- [8] Chen L, Li J H, Ge M, *et al.* Promotional effect of Ce-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21177–21184.
- [9] Ciardelli C, Nova I, Tronconi E, *et al.* A “Nitrate Route” for the low temperature “Fast SCR” reaction over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> commercial catalyst [J]. *Chemical Communications*, 2004, (23): 2718–2719.
- [10] Govind Sethia, Abdelhamid Sayari. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage [J]. *Carbon*, 2016, 99: 289–294.
- [11] 刘晓霞, 屈睿. 国外 SCR 催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2008, 35(11): 65–68.
- [12] Moreno-González M, Millán R, Concepción P, *et al.* Spectroscopic evidence and DFT analysis of low temperature oxidation of Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>2+</sup> NO<sub>x</sub> in Cu-CHA catalysts. implications for the SCR-NO<sub>x</sub> reaction mechanism [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 2725–2738.
- [13] Ferreira M E O, Vaza B G, Borba C E, *et al.* Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277(1): 208–216.
- [14] Wang J Q, Lu P, Su W, *et al.* Study on the denitrification performance of Fe<sub>x</sub>LayO<sub>z</sub>/activated coke for NH<sub>3</sub>-SCR and the effect of CO escaped from activated coke at mid-high temperature on catalytic activity [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(20): 20248–20263.
- [15] Su Z H, Ren S, Chen Z C, *et al.* Deactivation effect of CaO on Mn-Ce/AC catalyst for SCR of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Catalysts*, 2020, 10(8): 873–873.
- [16] Chen J Y, Zhu B Z, Sun Y L, *et al.* Investigation of low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over Mn-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(1): 79–87.
- [17] Jiang L J, Liu Q C, Ran G J, *et al.* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high SO<sub>2</sub> tolerance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 810–821.
- [18] Liu N, Chen X Y, Zhang J L, *et al.* DRIFTS study of photo-assisted catalytic CO + NO redox reaction over CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Today*, 2015, 258(1): 139–147.
- [19] 王建成, 刘清雅, 肖勇, 等. 不同活性载体对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂脱硫活性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(10): 776–781.
- [20] Xiao Y, Liu Q Y, Liu Z Y, *et al.* Roles of lattice oxygen in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and activated coke in SO<sub>2</sub> removal over coke-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1–2): 114–119.
- [21] 晋华东, 景文, 黄张根, 等. 两种钒炭催化剂低温选择性催化还原脱硝性能比较及分析 [J]. *环境化学*, 2013, 32(10): 1869–1873.
- [22] Zhan S L, Zhang H, Zhang Y, *et al.* Efficient NH<sub>3</sub>-SCR removal of NO<sub>x</sub> with highly ordered mesoporous WO<sub>3</sub>(χ)-CeO<sub>2</sub> at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 203: 199–209.
- [23] Jiang L J, Liu Q C, Zhao Q, *et al.* Promotional effect of Ce on the SCR of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature over MnO<sub>x</sub> supported by nitric acid-modified activated carbon [J]. 2018, 144(3): 1729–1744.
- [24] Chen J Y, Zhu B Z, Sun Y L, *et al.* Investigation of low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over Mn-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(1): 79–87.
- [25] Sharma A, Dutta R K, Roychowdhury A, *et al.* Cobalt doped CuO nanoparticles as a highly efficient heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 257–265.
- [26] Yu L, Zhou H Q, Sun J Y, *et al.* Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(8): 1820–1827.
- [27] Liu Z, Wang Z J, Qing S J, *et al.* Improving methane selectivity of photo-induced CO<sub>2</sub> reduction on carbon dots through modification of nitrogen-containing groups and graphitization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 86–92.
- [28] Shaabani A, Rahmati A, Badri Z. Sulfonated cellulose and starch: New biodegradable and renewable solid acid catalysts for efficient synthesis of quinolines [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(1): 13–16.
- [29] Nefedov V I, Salyn Y V, Leonhardt G, *et al.* A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1977, 10(2): 121–124.
- [30] Kasperkiewicz J, Kovacich J A, Lichtman D. XPS studies of vanadium and vanadium oxides [J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 1983, 32(2): 123–132.
- [31] Min K, Park E D, Ji M K, *et al.* Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 327(2): 261–269.
- [32] Boningari T, Ettireddy P R, Somogyvari A. Influence of elevated surface texture hydrated titania on Ce-doped Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> under oxygen-rich conditions [J]. *J Catal*, 2015, 325: 145–155.
- [33] Zhu L, Zhang L, Qu H X, *et al.* A study on chemisorbed oxygen and reaction process of Fe-CuO<sub>x</sub>/ZSM-5 via ultrasonic impregnation method for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 409: 207–215.
- [34] Zhao B X, Rui R, Guo X G, *et al.* Nb-modified Mn/Ce/Ti catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 64–71.
- [35] Jie Y A, Shan R A, Tz A, *et al.* Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO-ScienceDirect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122398–122398. ■