

Ce(SO₄)₂ 改性对 V-W/Ti 催化剂 抗碱土中毒性能提升的影响

费亦凡, 仲兆平*, 周峻伍, 陈宏

(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:为提升钒钨钛(V₂O₅-WO₃-TiO₂)催化剂抵御碱土金属中毒耐受性、拓宽反应温度窗口,采用等体积浸渍法制备了一系列Ce(SO₄)₂-V₂O₅-WO₃-TiO₂(简称Ce-V-W-Ti)催化剂,考察了Ce(SO₄)₂添加量对催化剂脱硝性能的影响,并通过N₂吸附-脱附、XRD、XPS、NH₃-TPD对催化剂进行表征分析,使用密度泛函理论计算进一步探究了催化剂抵御碱土金属中毒机理。结果表明,Ce(SO₄)₂的掺杂提高了表面化学吸附氧的比例,促进了V⁴⁺/V⁵⁺、Ce³⁺/Ce⁴⁺间的氧化还原过程,增加了催化剂表面的弱酸位点和强酸位点。Ce₁V₁W₈/90Ti改性效果最佳,在200~400℃的脱硝性能均明显优于V₁W₈/91Ti,在300℃、n(CaO)/n(V₂O₅)=3的反应条件下,NO_x脱除率由46.07%增至63.71%,在350℃、含有SO₂的气氛中,NO_x脱除率始终保持97%以上。

关键词:选择催化还原;Ce(SO₄)₂改性;活性;耐碱性;量子化学计算

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0153-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.027

Ce(SO₄)₂ modification of V-W/Ti catalyst for improving its resistance to alkaline-earth metals poisoning

FEI Yi-fan, ZHONG Zhao-ping*, ZHOU Jun-wu, CHEN Hong

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

Abstract:To enhance the resistance of vanadium tungsten titanium (V₂O₅-WO₃-TiO₂) catalysts to alkaline earth metal poisoning and broaden the reaction temperature window, a series of Ce(SO₄)₂-V₂O₅-WO₃-TiO₂ (referred to as Ce-V-W-Ti) catalysts are prepared via an equal volume impregnation method. The influence of Ce(SO₄)₂ addition amount on the denitrification performance of the catalysts is studied, and the catalysts are characterized by means of N₂ adsorption-desorption, XRD, XPS, and NH₃-TPD. Density functional theory calculation is used to explore further the mechanism of the catalysts' resistance to alkaline earth metal poisoning. Results show that the doping of Ce(SO₄)₂ increases the proportion of chemically adsorbed oxygen on the surface, promotes the redox process between V⁴⁺/V⁵⁺ and Ce³⁺/Ce⁴⁺, and increases weak acid and strong acid sites on the surface of catalysts. Ce₁V₁W₈/90Ti has the best modification effect, and its denitrification performance at 200-400℃ is significantly better than that of V₁W₈/91Ti. Under the reaction conditions of 300℃ and n(CaO)/n(V₂O₅)=3, NO_x removal rate increases from 46.07% to 63.71%. In the atmosphere containing SO₂ at 350℃, NO_x removal rate always remains above 97%.

Key words: selective catalytic reduction; Ce(SO₄)₂ modification; reactivity; alkali resistance; quantum chemical computation

氮氧化物(NO_x)是大气中的主要污染物,不仅直接危害人体的呼吸系统,也会引发酸雨、光化学污染、臭氧层破坏等环境问题^[1]。燃煤电厂中,V-W-Ti和V-Mo-Ti催化剂被广泛应用,其活性温度窗口为300~400℃,具有脱硝效率高、运行稳定等优点,但在中低温脱硝环境中,其脱硝效率难以满足工业应用需求^[2-3]。水泥窑尾烟气中粉尘富含CaO和少量Na₂O、K₂O成分,具有黏性高、附着力强、粒径小等特点,对催化剂的活性、抗毒性、抗堵塞方面具有

较大影响。因此,对V-W-Ti催化剂进行改性时,考虑水泥窑尾烟气特性,集中于拓宽反应温度窗口和提升抗碱土金属中毒性能。

CeO₂储氧释氧性能良好,内含的电子缺陷不饱和和Ce³⁺能够增加催化剂表面的化学吸附氧含量,增强酸性位点的含量与强度,同时提高了催化剂的孔隙和比表面积,活性组分在表面的分布也更为均匀。Liu等^[4]研究发现,Ce元素的引入降低了V₂O₅/TiO₂的含钒量,增强了催化剂的脱硝活性和耐碱

收稿日期:2024-06-16;修回日期:2025-01-28

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:费亦凡(2000-),男,硕士生,研究方向为大气污染控制,220220600@seu.edu.cn;仲兆平(1965-),男,博士,教授,研究方向为大气污染控制、固体废弃物处理与资源化等,通讯联系人,zzhong@seu.edu.cn。

性,促进了 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的氧化-还原循环过程,有利于 NO_2 、单齿硝酸盐等中间产物的形成。碱土金属致使 SCR 催化剂中毒失活的主要原因可以归结为对催化剂酸性位点的破坏,而 SO_4^{2-} 可显著提升催化剂的表面酸性,有潜力具备优异抗碱土金属中毒性能。然而,关于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加对 V-W-Ti 催化剂抗碱土金属性能的影响及其机理分析还有待探究。

在 V-W-Ti 催化剂的基础上,引入 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 进行活性组分优化,探究催化剂改性前后脱硝性能、 SO_2 耐受性及抗碱土金属性能,通过 XRD、XPS、 NH_3 -TPD 等表征分析与 DFT 计算,进一步研究 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 添加对催化剂抗碱土金属性能的影响并分析其改性机理。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

四水合硫酸铈、钨酸铵、二氧化钛、二水草酸、四水合硝酸钙,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;偏钒酸铵,AR,上海麦克林生化科技有限公司生产;二水合硫酸钙,AR,天津市登峰化学试剂厂生产。

VARIO PLUS 增强型烟气分析仪,德国 MRU 公司生产;Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司生产;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生产;AutoChem1 II 2920 型程序升温化学吸附分析仪,美国 Micromeritics 公司生产。

1.2 催化剂的制备

活性组分制备时选取等体积浸渍法,具体浸渍顺序为先 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,后 V_2O_5 、 WO_3 。

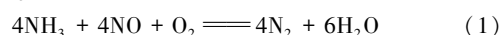
以 $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 为例,称量 0.152 1 g 四水合硫酸铈置于烧杯中,添加 30 mL 去离子水,设置水浴锅温度为 60°C 进行搅拌,60 min 后称取 4.5 g TiO_2 ,添加后维持搅拌 3 h,设置烘箱温度为 105°C 干燥 10 h。取出块状固体置于坩埚中,设置升温程序在马弗炉中煅烧。待其冷却后研磨成粉,在 180 目的筛网下筛分,获得 Ce-Ti 粉末状固体。分别称取一定量偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、钨酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、草酸置于烧杯中,添加 30 mL 去离子水搅拌溶解。加入制备的 Ce-Ti 粉末,同样经过水浴锅加热搅拌、烘箱烘干、马弗炉煅烧后,待其冷却后在 60 目的筛网下筛分,制得 5 g $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 催化剂。

其中,前驱体溶液的 pH 通过改变草酸的添加量进行调节。

CaO 、 CaSO_4 负载中毒时选取浸渍法,以模拟实际水泥窑尾烟气中不同碱金属沉积在催化剂表面的情况, CaO 和 CaSO_4 的前驱体分别为四水合硝酸钙和二水合硫酸钙。

1.3 催化剂的活性评价

在内径 10 mm 的固定床石英反应器中开展催化剂的 NH_3 -SCR 活性测试,主要的反应式为:



模拟烟气的成分包括 500 $\mu\text{L/L}$ 的 NO 、 NH_3 和 3% 的 O_2 ,分别由气体质量流量计控制气量。在进行催化剂抗 H_2O 、 SO_2 中毒实验时,还包括 500 $\mu\text{L/L}$ 的 SO_2 和 10% 的 H_2O , N_2 是平衡气。气体中除 NH_3 以外在通入主反应段前均需在预热段完成预热过程,设置的主反应段温度比预热段温度高 30°C 。模拟烟气的总流量为 1 L/min。待各气体组分的体积分数稳定 15 min 以上时,进行数据记录。

NO_x 脱除率(η)的计算式为:

$$\eta = [(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})/C_{\text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_{in} 为固定床入口处的 NO_x 浓度; C_{out} 为固定床出口处的 NO_x 浓度。

1.4 催化剂的表征

通过 XRD 表征催化剂的晶体结构和表面形态,扫描范围为 $10\sim 90^\circ$,扫描速度为 $5(^\circ)/\text{min}$,测试靶材为铜靶。通过 BET 表征对催化剂的比表面积及孔结构进行分析,在 77 K 下进行 N_2 吸附-脱附测试,测试前在 250°C 下进行真空处理以去除表面吸附水分,根据 BET 方程进行拟合以计算比表面积,孔径分布及孔容大小则根据 BJH 数据进行分析。通过 XPS 对催化剂的元素价态进行定性和定量分析,测试类型为全谱加精细谱,基于 C 1s(248.8 eV)对谱图进行校准,分峰拟合时选择 Advantage 软件。通过 NH_3 -TPD 催化剂表面吸附中心的数量和类型进行分析,预处理阶段在 400°C 下由 He 吹扫 1 h,待降温至 80°C 时用 5% 的 NH_3 吸附 1 h 至饱和,切换 He 气流吹扫 1 h,在 He 气氛下以 $10^\circ/\text{min}$ 的升温速率升至 500°C 进行脱附,实时观测 NH_3 的 TCD 信号变化。

1.5 DFT 计算设置

基于 DMol³ 模块进行 DFT 的计算工作,交换关联函数选用 GGA(广义梯度近似)-PW91,选用 DNP 基组处理体系波函数,考虑偶极校正。进行几何优化时,自洽场能量、能量梯度以及最大位移分别

以 1.0×10^{-5} Ha、 2×10^{-2} Ha/Å、 5×10^{-4} Å 为阈值。计算时,对顶层原子及上方结构做表面弛豫处理,对其他原子层进行固定。

吸附能(E_{ads} , kJ/mol)计算式如下:

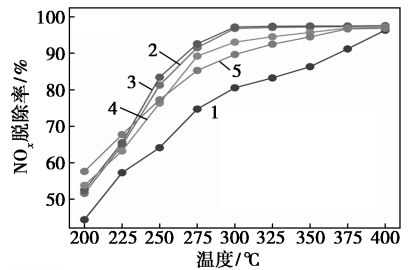
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{substrate}}) \quad (3)$$

其中: E_{total} 为吸附后的体系总能量; $E_{\text{adsorbate}}$ 为吸附质的体系能量; $E_{\text{substrate}}$ 为基底表面的体系能量。吸附反应放热时 E_{ads} 为负值,绝对值越大表示放热越多,吸附构型稳定程度越高。

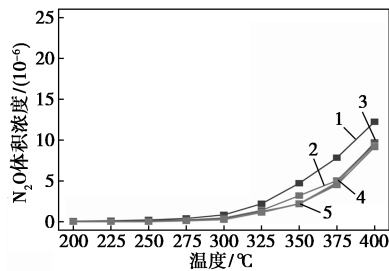
2 结果与讨论

2.1 SCR 活性测试

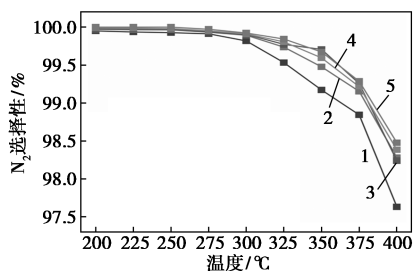
体积空速 $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ 条件下催化剂的 NH_3 -SCR 脱硝性能测试结果如图 1 所示。由图 1(a) 可知,相较 $\text{V}_1\text{W}_8/91\text{Ti}$, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 在全温度区间(200~400℃)的脱硝活性均有明显提升。若以 NO_x 脱除率 80% 为工业标准, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 催化剂的工作温度下限由 300℃ 降低至 250℃, 拓宽了反应窗



(a) NO_x 脱除率



(b) N_2O 体积分数



(c) N_2 选择性

1—V-W/Ti; 2—0.5Ce-V-W/Ti; 3—1Ce-V-W/Ti;
4—2Ce-V-W/Ti; 5—3Ce-V-W/Ti

图 1 催化剂的 NH_3 -SCR 脱硝性能测试结果

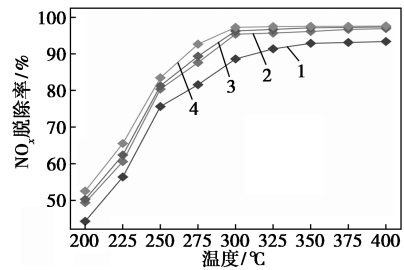
口。但随着 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 负载量的增加,中高温段(250~400℃) NO_x 脱除率有所下降,推测是因为 Ce 盐占据了过多表面负载的活性位点,从而抑制了 V_2O_5 的部分活性。整体而言, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 和 $\text{Ce}_{0.5}\text{V}_1\text{W}_8/90.5\text{Ti}$ 改性效果最优, $\text{Ce}_2\text{V}_1\text{W}_8/89\text{Ti}$ 和 $\text{Ce}_3\text{V}_1\text{W}_8/88\text{Ti}$ 在低温段(200~225℃)拥有更好的脱硝性能。

由图 1(b) 可知, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加减少了 V-W-Ti 催化剂的 N_2O 生成量,各催化剂在相同温度下产生的 N_2O 量相近。

由图 1(c) 可知,各催化剂的 N_2 选择性随着温度上升而降低,在高温段(325~400℃)时尤为明显,这是因为 NH_3 氧化副反应的发生^[5]。 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 负载量增加时,反应生成的 N_2O 随之减少,因而改性后的催化剂具有优异的 N_2 选择性,在全温度区间的 N_2 选择性均在 98% 以上。

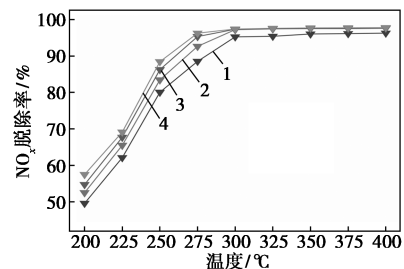
2.2 煅烧时间、前驱体溶液 pH 对催化剂脱硝性能的影响

对在最高煅烧温度 500℃ 下分别保温 2、3、4、5 h 时制备的 $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 进行 NH_3 -SCR 脱硝活性测试,结果如图 2(a) 所示,对草酸添加量分别为



1—1Ce-V-W/Ti-2 h; 2—1Ce-V-W/Ti-3 h;
3—1Ce-V-W/Ti-4 h; 4—1Ce-V-W/Ti-5 h

(a) 不同煅烧时间下催化剂脱硝性能



1—1Ce-V-W/Ti-n(草酸)/n(V)=1;
2—1Ce-V-W/Ti-n(草酸)/n(V)=3;
3—1Ce-V-W/Ti-n(草酸)/n(V)=5;
4—1Ce-V-W/Ti-n(草酸)/n(V)=7

(b) 不同前驱体溶液 pH 下催化剂脱硝性能

图 2 煅烧时间、前驱体溶液 pH 对催化剂脱硝性能的影响

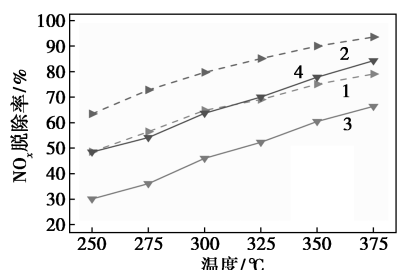
0.069 3、0.207 9、0.346 5、0.485 2 g 时制备的 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 进行 NH_3 -SCR 脱硝活性测试,结果如图 2(b)所示, $n(\text{草酸})/n(V)$ 分别为 1、3、5、7。

从图 2(a)中可以看出,煅烧时间为 5 h 的催化剂在整个反应区间表现出较好的脱硝稳定性与脱硝活性,这是因为不同煅烧时间对催化剂结晶度的影响改变了活性组分在其表面的分散均匀性;煅烧时间为 4 h 和 3 h 的催化剂脱硝活性差异相近,而煅烧时间为 2 h 的催化剂脱硝活性明显降低,推测是 2 h 的煅烧时间不足以将催化剂煅烧完全。

由图 2(b)可知,催化剂的 SCR 活性随着前驱体溶液 pH 的降低而增强,在中低温段(200~250℃)提升更为显著。250℃时,相较 $Ce_1V_1W_8/90Ti-n(\text{草酸})/n(V)=1$, $Ce_1V_1W_8/90Ti-n(\text{草酸})/n(V)=7$ 的 NO_x 脱除率从 80.07% 增加至 88.45%。这是因为较强酸性前驱体溶液制备得到的催化剂中,钨物种更易以聚合态形式存在,同时表面酸性的增强也会提高脱硝活性。

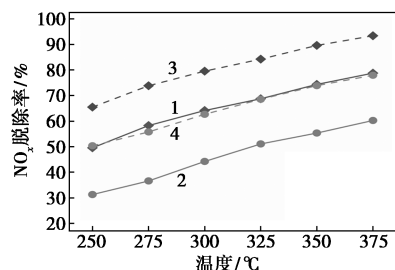
2.3 抗碱土金属中毒性能测试

不同 CaO 、 $CaSO_4$ 负载量下 [$n(Ca)/n(V)=1$ 、3] 催化剂的抗碱土金属性能测试结果如图 3 所示。



1— $1CaO-V-W/Ti$; 2— $1CaO-1Ce-V-W/Ti$;
3— $3CaO-V-W/Ti$; 4— $3CaO-1Ce-V-W/Ti$

(a) CaO 中毒时催化剂脱硝性能



1— $1CaSO_4-V-W/Ti$; 2— $3CaSO_4-V-W/Ti$;
3— $1CaSO_4-1Ce-V-W/Ti$; 4— $3CaSO_4-1Ce-V-W/Ti$

(b) $CaSO_4$ 中毒时催化剂脱硝性能

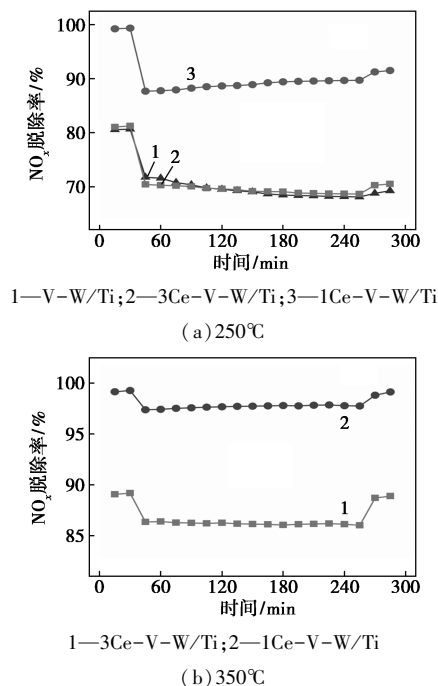
图 3 CaO 、 $CaSO_4$ 中毒时催化剂脱硝性能

从图 3 可知,催化剂的 SCR 活性随着 CaO 、 $CaSO_4$ 与 V_2O_5 摩尔比的增加而降低,表明催化剂易受 Ca 基化合物沉积影响,堵塞表面孔道,遮蔽部分

活性位点,从而抑制 NH_3 的吸附过程。温度为 300℃、 $n(CaO)/n(V_2O_5)=1$ 时,相较于 $V_1W_8/91Ti$, $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 的 NO_x 脱除率从 64.87% 提高至 79.74%,这是因为 Ce^{4+} 的良好氧化性能及 SO_4^{2-} 的加入,补充了被碱土金属破坏的酸性位点的含量和强度; $n(CaO)/n(V_2O_5)=3$ 时, $V_1W_8/91Ti$ 和 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 的 NO_x 脱除率分别为 46.07% 和 63.71%,表明中毒程度越深时 $Ce(SO_4)_2$ 掺杂改性对于抗碱土金属性能的提升效果越好。负载 $CaSO_4$ 时催化剂的整体中毒情况与负载 CaO 时类似,在 250~275℃ 时中毒程度低于后者,在 300~375℃ 时反之。

2.4 抗 SO_2 中毒性能测试

在 $6 \times 10^4 h^{-1}$ 体积空速下,不同 $Ce(SO_4)_2$ 负载量(0、1%、3%) 催化剂抗 SO_2 中毒耐受性测试结果如图 4 所示。



1— $V-W/Ti$; 2— $3Ce-V-W/Ti$; 3— $1Ce-V-W/Ti$
(a) 250℃

1— $3Ce-V-W/Ti$; 2— $1Ce-V-W/Ti$
(b) 350℃

图 4 不同温度下催化剂抗 SO_2 中毒性能

由图 4(a)可知,温度为 250℃、通入 SO_2 时,3 种催化剂均出现不同程度的中毒。 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 的 NO_x 脱除率从 99.37% 下降至 87.69%,降幅虽然最大但依然保持了 87% 以上的脱硝效率,停止通入 SO_2 后,活性恢复至 91.26%,整体上表现出良好的抗中毒性能。 $V_1W_8/91Ti$ 和 $Ce_3V_1W_8/88Ti$ 在 SO_2 未通入时的 NO_x 脱除率相近, SO_2 通入后, $V_1W_8/91Ti$ 的 NO_x 脱除率从 80.67% 下降至 71.75%,略优于 $Ce_3V_1W_8/88Ti$,但随着 SO_2 的不断通入,中毒程度逐渐加深,且停止通入 SO_2 后恢复活性效率不如

改性后。

由图4(b)可知,温度为350℃时Ce₁V₁W₈/90Ti和Ce₃V₁W₈/88Ti的NO_x脱除率受SO₂的影响较小,全时间段(0~300 min)Ce₁V₁W₈/90Ti的NO_x脱除率均在97%以上,且停止通入SO₂后,脱硝效率能恢复至中毒前水平,体现了良好的稳定性。

2.5 表征分析

2.5.1 BET分析

对V₁W₈/91Ti、Ce₃V₁W₈/88Ti、Ce₁V₁W₈/90Ti-S以及CaO浸渍中毒前后的Ce₁V₁W₈/90Ti进行了N₂吸附-脱附分析,各催化剂的结构参数如表1所示,其中Ce₁V₁W₈/90Ti-S为SO₂耐受性测试后的Ce₁V₁W₈/90Ti。

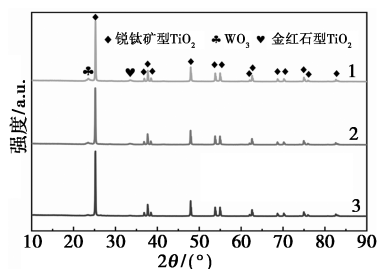
表1 各催化剂的BET测试结果

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
V ₁ W ₈ /91Ti	73.2	0.325	11.4
Ce ₁ V ₁ W ₈ /90Ti	71.8	0.321	10.1
Ce ₃ V ₁ W ₈ /88Ti	67.6	0.305	10.8
Ce ₁ V ₁ W ₈ /90Ti-S	61.3	0.294	11.6
Ce ₁ V ₁ W ₈ /90Ti-Ca	56.7	0.211	14.3

从表1中可以看出,与改性前相比,催化剂的比表面积及孔容在Ce(SO₄)₂负载后有一定程度的下降,且随着负载量的增加,下降程度更甚,这是因为硫酸盐在表面的覆盖,与高Ce(SO₄)₂负载量改性催化剂反应活性反而更低的实验结果相符。CaO浸渍中毒后,催化剂的比表面积及孔容降低,平均孔径增大,表明CaO沉积在催化剂表面堵塞了孔道。相较于Ce₁V₁W₈/90Ti,Ce₁V₁W₈/90Ti-S的比表面积有所下降,平均孔径增大,表明SO₂与NH₃反应生成的硫酸铵盐覆盖了催化剂表面的微孔。

2.5.2 XRD分析

V₁W₈/91Ti以及CaO浸渍中毒前后的Ce₁V₁W₈/90Ti的XRD图如图5所示。



1—CaO-1Ce-V-W/Ti;2—1Ce-V-W/Ti;3—V-W/Ti

图5 各催化剂的XRD谱图

由图5可知,各催化剂的检测中均主要出现TiO₂的锐钛矿晶型,Ce(SO₄)₂及V、W氧化物大多以无定形态存在,结晶度小,可在载体表面均匀分布;其中,WO₃是载体上负载量最多的活性组分,高温煅烧时容易发生烧结,改变晶粒尺寸和晶体形态,因而出现了WO₃的衍射峰。检测中也出现了部分TiO₂的金红石晶型,表明锐钛矿型TiO₂载体在500℃的最高煅烧温度下会部分转化为金红石型。此外,Ca的负载没有改变Ce₁V₁W₈/90Ti的晶型结构。

2.5.3 XPS分析

对V₁W₈/91Ti以及CaO浸渍中毒前后的Ce₁V₁W₈/90Ti进行了XPS分析,以进一步考察催化剂表面元素成分、含量及价态变化对反应活性的影响,结果如图6所示。

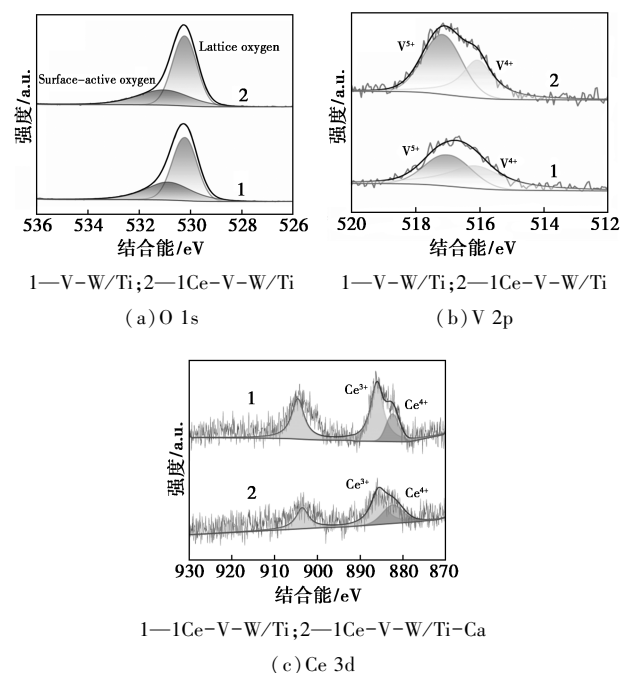


图6 各催化剂的XPS谱图

由图6(a)可知,O 1s峰由2个重叠峰组成,分别由化学吸附氧(O_α)、晶格氧(O_β)在结合能531.2~532.5、529.5~530.3 eV处拟合出峰^[6]。相较于V₁W₈/91Ti,Ce₁V₁W₈/90Ti具有更高的O_α比例(O_α的比例由O_α/(O_α+O_β)计算得到),有利于改善低温下的SCR活性,这也是改性后催化剂的氧化还原性能提高的原因。结合2.6节结果可知,—OH能作为Brønsted酸性位点对碱土金属进行吸附。

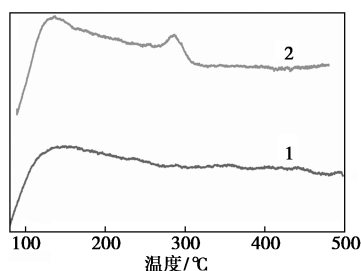
由图6(b)可知,V 2p峰分别由V⁴⁺、V⁵⁺在结合能515.7~516.0、516.4~517.2 eV处拟合出峰^[7]。相较于V₁W₈/91Ti,Ce₁V₁W₈/90Ti的V⁴⁺比例(V⁴⁺

的比例由 $V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$ 计算得到)有所下降,推测是因为 Ce 的添加降低了催化剂表面负载的 TiO_2 量,从而削弱了 V 与 Ti 之间的电荷补偿作用。 V^{4+} 占比的提高能增强催化剂的脱硝活性,这也解释了 2.1 节中催化剂在中高温段(250~400℃)的 NO_x 脱除率随 $Ce(SO_4)_2$ 负载量的增加而降低。

由图 6(c)可知,Ce 3d 峰分别由 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 在结合能 875~930 eV 处拟合出峰^[8]。Ca 浸渍中毒后, $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 的 Ce^{3+} 比例(Ce^{3+} 的比例由 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 计算得到)大幅下降,这是因为 Ca 向 Ce 传递了电子,使其更难形成表面氧空位;而 Ce^{3+} 能引起催化剂表面的价态不平衡,促进氧空位以及不饱和化学键的形成,从而增强催化剂的氧化还原性能。综上,Ce 的掺杂提高了 O_a 的比例,促进了表面 V^{4+}/V^{5+} 、 Ce^{3+}/Ce^{4+} 间的氧化还原过程,增强了催化剂的反应活性。

2.5.4 NH_3 -TPD 分析

对 $V_1W_8/91Ti$ 、 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 进行 NH_3 -TPD 分析,以进一步考察催化剂表面酸性位点的数量与强度,结果如图 7 所示。



1—V-W/Ti; 2—1Ce-V-W/Ti

图 7 各催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

由图 7 可知,低于 200℃ 的解吸峰可归为弱酸位点的 NH_3 脱附,高于 300℃ 的解吸峰可归为强酸位点的 NH_3 脱附^[9]。相较于 $V_1W_8/91Ti$ 、 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 的弱酸位点和强酸位点解吸峰面积均增加, NH_3 总脱附量也相应提高。结合 $Ce_1V_1W_8/90Ti$ 在低温活性和抗碱土金属性能的提升,认为酸性位点的补充会显著影响催化剂的脱硝性能,从而拓宽反应温度窗口和应用场景。

2.6 DFT 计算

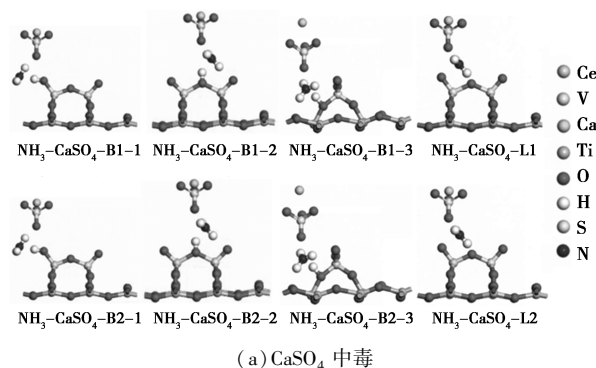
2.6.1 吸附模型构建

以 Gao 等^[10]对 $V_2O_5/TiO_2(001)$ 进行过渡金属(Cr、Fe、Co、Nb)掺杂改性以及 Peng 等^[11]对 $TiO_2(001)$ 进行 Mn、Ce 掺杂改性的 DFT 吸附模拟为参考,构建了 $Ce-V_2O_5/TiO_2(001)$ 吸附模型。

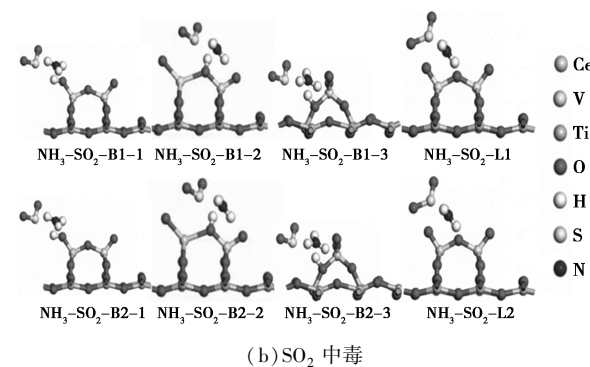
基于 3 种 O 原子位(端氧、表面桥氧、载体桥氧),通过加氢形成羟基来模拟表面的 Brønsted 酸性位点;基于 2 种 V 原子位建立了 Lewis 酸性位点模型。以上述 5 种酸性位点模型作为 $V_2O_5/TiO_2(001)$ 、 $Ce-V_2O_5/TiO_2(001)$ 吸附的基底表面。

2.6.2 NH_3 吸附模拟

NH_3 在 $CaSO_4-V_2O_5/TiO_2(001)$ 、 $CaSO_4-Ce-V_2O_5/TiO_2(001)$ 2 种模型上的 6 种 Brønsted 酸性位点和 2 种 Lewis 酸性位点吸附构型如图 8(a)所示, NH_3 在 $SO_2-V_2O_5/TiO_2(001)$ 、 $SO_2-Ce-V_2O_5/TiO_2(001)$ 2 种模型上的 6 种 Brønsted 酸性位点和 2 种 Lewis 酸性位点吸附构型如图 8(b)所示, $CaSO_4/SO_2$ 中毒时 NH_3 在 Lewis、Brønsted 酸性位点的吸附能如表 2 所示。其中,以 $CaSO_4$ 吸附后的模型作为吸附基底模拟 $CaSO_4$ 负载中毒的情况,以 SO_2 吸附后的模型作为吸附基底模拟 SO_2 中毒的情况, $|E_{ads1}|$ 、 $|E_{ads2}|$ 分别为 $CaSO_4$ 、 SO_2 中毒时 NH_3 在各吸附位点的吸附能绝对值。



(a) $CaSO_4$ 中毒



(b) SO_2 中毒

图 8 $CaSO_4$ 中毒、 SO_2 中毒时 NH_3 在 Lewis、Brønsted 酸性位点的吸附构型

表 2 $CaSO_4/SO_2$ 中毒时 NH_3 在 Lewis、Brønsted 酸性位点的吸附能

吸附构型	$ E_{ads1} /(kJ \cdot mol^{-1})$	$ E_{ads2} /(kJ \cdot mol^{-1})$
NH_3-L1	373.33	424.09
NH_3-L2	412.16	457.77

续表

吸附构型	$ E_{\text{ads}1} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$ E_{\text{ads}2} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_3\text{-B1-1}$	287.61	332.71
$\text{NH}_3\text{-B2-1}$	319.03	373.01
$\text{NH}_3\text{-B1-2}$	400.07	461.78
$\text{NH}_3\text{-B2-2}$	428.39	495.92
$\text{NH}_3\text{-B1-3}$	738.76	825.67
$\text{NH}_3\text{-B2-3}$	700.61	793.91

考察 NH_3 在 $\text{CaSO}_4\text{-Ce-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(001)$ 模型表面桥氧位点(V-O-V)的吸附过程时发现,尽管有 CaSO_4 与其竞争吸附位点, NH_3 依然能紧密吸附在表面桥氧位点上,表明 Ce 掺杂后 NH_3 在 CaSO_4 负载中毒的情况下依然可以稳定吸附,表现出良好的抗碱土金属中毒性能。Brønsted 酸性位点中, NH_3 在载体桥氧位点(V-O-Ti)的吸附能绝对值最大,吸附构型最稳定,表明 TiO_2 载体与表面活性组分 V_2O_5 的键合利于 NH_3 分子的吸附。结合 XRD 的结果, V 氧化物主要以无定形态存在,推测载体与表面非晶态组分间的相互作用提高了 SCR 反应活性,形成了重要活性位点。

在实际水泥窑尾烟气中存在一定量 SO_2 , 吸附时会与 NH_3 竞争催化剂表面的活性位点。考察 NH_3 在 $\text{SO}_2\text{-Ce-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(001)$ 模型表面桥氧位点(V-O-V)的吸附过程时发现, SO_2 对于 NH_3 吸附的影响弱于 CaSO_4 , 且会逐渐向端氧位点(V=O)偏移,表明尽管存在 SO_2 吸附竞争, NH_3 依然能够紧密吸附在 Brønsted 酸性位点上。

3 结论

(1) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 负载量为 1 时,相较于 $\text{V}_1\text{W}_8/91\text{Ti}$, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 的脱硝性能均有明显提升,以 NO_x 脱除率 80% 为工业标准,工作温度下限由 300°C 降低至 250°C 。结合 XPS 结果, Ce 的添加提高了表面化学吸附氧的比例,促进了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 间的氧化还原过程,是改善低温 SCR 活性、拓宽反应温度窗口的重要原因。

(2) Ce 与 SO_4^{2-} 的同时引入提升了表面酸性位点的含量和强度,在 300°C 、 $n(\text{CaO})/n(\text{V}_2\text{O}_5) = 3$ 时,相较于 $\text{V}_1\text{W}_8/91\text{Ti}$, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 的 NO_x 脱除率由 46.07% 提升为 63.71%。结合 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 结

果, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的负载补充了弱酸位点和强酸位点,保护了表面 V 物种的活性位点。

(3) 温度为 350°C 时, $\text{Ce}_1\text{V}_1\text{W}_8/90\text{Ti}$ 几乎不受 SO_2 影响, NO_x 脱除率始终保持 97% 以上。考虑到实际烟气中含有一定量 SO_2 , 催化剂 SO_2 耐受性的提升也是抵御碱土金属中毒的重要因素,因而具有良好的工业应用前景。

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] 谭月, 杨柳, 单云霞, 等. SCR 催化剂失活机理与再生技术的研究综述[J]. 电力科技与环保, 2014, 30(6): 16-18.
- [3] He G Z, Lian Z H, Yu Y B, et al. Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of NO_x with NH_3 [J]. Science Advances, 2018, 4(11): 1-8.
- [4] Liu Z, Zhang S, Li J, et al. Novel $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 158: 11-19.
- [5] Yang S J, Xiong S C, Liao Y, et al. Mechanism of N_2O formation during the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn-Fe spinel[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10354-10362.
- [6] 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.
- [7] Yang J, Yang Q, Sun J, et al. Effects of mercury oxidation on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst properties in $\text{NH}_3\text{-SCR}$ process[J]. Catalysis Communications, 2015, 59: 78-82.
- [8] Liu C X, Chen L, Li J H, et al. Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO_2 supported on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 6182-6189.
- [9] Peng Y, Li J H, Chen L, et al. Alkali metal poisoning of a $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : An experimental and theoretical study[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(5): 2864-2869.
- [10] Gao Y Y, Li Z X, Hao Y. Effect of M-doped (M = Cr, Fe, Co, and Nb) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(001)$ on mercury oxidation: The insights from DFT calculation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(50): 27963-27975.
- [11] Peng Y, Li J H, Si W Z, et al. Ceria Promotion on the potassium resistance of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ SCR catalysts: An experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 44-50. ■