

PdVWTi 耦合催化剂对乙二胺的选择性催化氧化研究

王加欣^{1*}, 刘志坚¹, 冯拥军², 赵保槐¹, 任靖¹, 杨振钰¹

(1. 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111;

2. 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学化学学院, 北京 100029)

摘要:通过引入氧化和还原活性中心, 可控制备了双活性位点的 PdVWTi 耦合催化剂, 并通过 XRD、N₂ 吸脱附等温仪、XPS 等对催化剂进行表征与分析, 研究了 2 种活性组分负载方法对乙二胺选择性氧化的活性和 N₂ 选择性影响。结果表明, 共浸渍法制备的催化剂中 Pd 和 V 能更好地耦合协同, 可以保留较好的氧化活性, 在 345°C 下实现了乙二胺的完全转化, 并且表现出优异的 N₂ 选择性, 达到 98.6%。

关键词:含氮挥发性有机物; 选择性氧化; 催化剂; 协同耦合氧化

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0218-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.037

Study on performance of PdVWTi coupling catalyst for selective catalytic oxidation of ethylenediamine

WANG Jia-xin^{1*}, LIU Zhi-jian¹, FENG Yong-jun², ZHAO Bao-huai¹, REN Jing¹, YANG Zhen-yu¹

(1. Institute of Engineering Technology, Sinopec Catalyst Co., Ltd., Beijing 101111, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: PdVWTi coupling catalyst with dual active sites is designed and developed through bringing in oxidation and reduction active centers, and characterized by means of XRD, N₂ adsorption desorption isotherm, XPS, etc. The influences of the loading methods for two kinds of active components on catalyst's activity in selective oxidation of ethylenediamine and N₂ selectivity are studied. It is found that Pd and V in the catalyst prepared via co-impregnation method can better cooperate and couple each other, and retain good oxidation activity. The complete conversion of ethylenediamine over the catalyst is achieved at 345°C, and the catalyst exhibits excellent N₂ selectivity, reaching 98.6%.

Key words: nitrogen-containing VOCs; selective oxidation; catalyst; collaboratively coupling oxidation

含氮挥发性有机化合物 (NVOCs) 是一类典型的恶臭类挥发性有机化合物, 主要包括乙二胺、正丁胺等, 常被用于生产医药、染料、催化剂等^[1-2], 不仅会造成环境污染, 也会危害公众健康^[3]。其中, 有机胺类会对人的眼睛、皮肤和呼吸系统造成严重刺激^[4]。

目前, VOCs 的治理方法主要有冷凝、吸附、生物降解、催化氧化等^[5-7]。其中, 催化氧化法具有能耗低、处理温度低、不易造成二次污染等优点, 被认为是最具前景的方法之一^[8]。但是, 在处理 NVOCs 过程中除了产生 CO₂ 和 H₂O, 还包含氮元素的氧化。NVOCs 中氮元素的氧化有 2 种途径, 过氧化生成氮氧化物 (NO_x) 或选择性氧化生成 N₂^[1,9-10]。因此, 亟需开发高效高选择性 NVOCs 氧化催化剂。

与非贵金属催化剂相比, 贵金属催化剂具有更好的抗中毒能力, 在复杂工况中不易失活, 仍是工业 VOCs 催化氧化的最佳选择。Ma 等^[11-12] 研究发现,

Pd 基催化剂具有优异的正丁胺氧化性能, 但由于贵金属更强的氧化活性, 在 NVOCs 催化氧化应用中会生成大量 NO_x, 造成二次污染。因此, 研究者提出了双功能催化剂的概念, 通过多组分协同获得优异的低温催化活性和 N₂ 选择性^[13]。此外, 研究表明, 双活性中心催化剂中活性组分的负载顺序对催化反应性能有明显影响^[14-15]。因此, 针对 NVOCs 选择性催化氧化, 采用双活性组分制备双功能催化剂是解决二次污染问题的有效方法, 并且其过程涉及 VOCs 氧化和 NO_x 还原的连续耦合反应, 多活性组分负载顺序对催化剂的催化性能至关重要。

笔者设计了同时引入氧化活性组分 Pd 和还原活性组分 V, 并采用 3 种不同方法制备了一系列 TiO₂ 负载的 Pd-V-W 耦合催化剂。通过对材料物相性质和理化性质的表征, 分析了氧化、还原活性组分的负载顺序对两组分相互作用及其乙二胺催化氧化性能的影响。

收稿日期: 2024-08-27; 修回日期: 2025-04-08

作者简介: 王加欣 (1994-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为催化化学, 通讯联系人, wangjx.chji@sinopec.com。

1 实验部分

1.1 主要试剂

水合硝酸钯(Pd质量浓度为49.95 mg/mL)、乙二胺(AR),西陇科学股份有限公司生产;偏钨酸铵、偏钒酸铵,成都艾科达化学试剂有限公司生产;纳米二氧化钛,上海麦克林生化科技股份有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 共浸渍法

将硝酸钯(1.0 mL)、偏钒酸铵(0.064 g)和偏钨酸铵(0.535 g)溶于去离子水(20 mL)中,加入TiO₂载体(4.4 g),搅拌并升温至80℃,至溶液蒸干;放入烘箱中110℃下干燥12 h后,550℃下焙烧处理4 h,制得催化剂PdVWTi-共浸渍。

1.2.2 分步浸渍法

首先,按照以上方法制备VWTi催化剂,不同之处在于不加入硝酸钯。

其次,将硝酸钯(1.0 mL)加入去离子水(20 mL)中,搅拌;加入制备的VWTi催化剂(5.0 g),搅拌升温加热,干燥,焙烧,实验条件与上述相同,制得催化剂PdVWTi-分步浸渍。

1.2.3 物理混合法

将偏钒酸铵(0.129 g)和的偏钨酸铵(1.070 g)溶于去离子水(20 mL)中,搅拌;加入TiO₂载体(4.4 g),搅拌升温加热,干燥,焙烧,实验条件与上述相同,制得VWTi-2催化剂。

将硝酸钯(2.0 mL)加入去离子水(20 mL)中,搅拌;加入TiO₂载体(5.0 g),搅拌升温加热,干燥,焙烧,实验条件与上述相同,制得Pd/TiO₂催化剂。

将得到的VWTi-2和Pd/TiO₂催化剂按照质量比为1:1进行研磨混合,制得催化剂PdVWTi-物理混合。

1.3 催化剂的表征

利用Rigaku公司生产的SmartLab型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对催化剂进行表征,以Cu K α 为X射线源($\lambda=0.15406$ nm),扫描范围2 θ 为10~80°。

利用Micromeritics ASAP 2460型物理吸附仪进行N₂吸脱附等温线分析,采用BET法计算比表面积,BJH法计算孔容和孔径分布。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)测试:50 mg催化剂在N₂气流中400℃下预处理1 h,随后冷却至50℃,还原气体为5% H₂,流量为40 mL/min。由50℃升温至800℃,通过热导检测器(TCD)监

测数据。

利用赛默飞K-ALPHA型X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对催化剂进行表征,以Al K α 为X射线源,用C 1s在284.8 eV时的结合能对样品谱线进行校准。

1.4 催化剂性能评价

催化性能评价在管式炉中进行。催化剂压片过40~60目筛后,取200 mg填充于内径为4 mm的石英反应管中。进气总流量为1 L/min,其中包括0.1%乙二胺、0.5%水与8% O₂,其余为平衡气(N₂),体积空速约为250 000 h⁻¹。CO₂、NO和NO₂等反应产物由德国Testo 350型烟气分析仪进行浓度检测。

根据乙二胺转化率和N₂选择性评价催化剂的催化性能,其计算式分别为:

$$\eta_1 = (\varphi_{\text{CO}_2 \text{ out}} / 2000) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\varphi_{\text{CO}_2 \text{ out}}$ 为出口CO₂体积分数, $\mu\text{L/L}$;2000为乙二胺完全氧化CO₂理论生成量, $\mu\text{L/L}$ 。

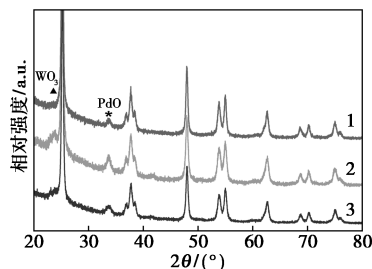
$$\eta_2 = [(1 - \varphi_{\text{NO}_x \text{ out}}) / (2000 \times \eta_1)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\varphi_{\text{NO}_x \text{ out}}$ 为出口NO_x体积分数, $\mu\text{L/L}$;2000为乙二胺完全氧化NO_x理论生成量, $\mu\text{L/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂晶相与孔道结构表征

不同方法制备的PdVWTi催化剂的XRD谱图如图1所示。由图1可知,3种催化剂的组成结构上无明显差别。除了锐钛矿型TiO₂的特征峰^[14],3种PdVWTi催化剂的XRD谱图均在2 θ 为33.8°处出现归属于PdO(101)的小峰。另外,位于23.8°的特征峰对应于WO₃(200)晶面的衍射峰。3种催化剂的XRD谱图中都未发现V物种的衍射峰,表明V物种在催化剂上均匀分散或以无定形结构存在^[16]。



1—PdVWTi-共浸渍;2—PdVWTi-分步浸渍;
3—PdVWTi物理混合

图1 PdVWTi催化剂的XRD谱图

催化剂的N₂吸脱附曲线和孔分布曲线如图2

所示。由图 2 可知,所有 PdVWTi 催化剂表现出 IV 型等温线,在 $p/p_0 = 0.8$ 时开始出现 H3 型回滞环,说明催化材料有介孔结构存在^[17]。再者,所有样品的吸脱附曲线在 $p/p_0 > 0.9$ 处均呈现迅速的增长,表明催化剂内存在表面毛细管冷凝^[18]。

3 种 PdVWTi 催化剂的比表面积、孔体积以及孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出,共浸渍制备的催化剂比分步浸渍制备的催化剂的比表面积较大而孔径较小,表明在共浸渍过程中,各物种氧化物在载体上分散性更好,而分步浸渍过程中活性组分以更大的尺寸分散于载体的介孔或大孔结构中。另外,物理混合过程中需先将各组分分别负载在 TiO₂ 上,使得更多载体上的孔结构被填满,孔径明显变小。

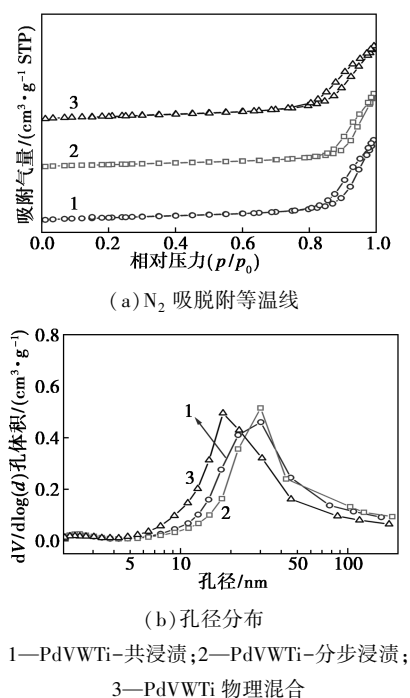


图 2 PdVWTi 催化剂的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布

表 1 PdVWTi 催化剂的比表面积、孔结构参数

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
物理混合	65.09	0.31	18.81
分步浸渍	50.88	0.30	23.77
共浸渍	55.15	0.31	22.39

2.2 催化剂的表面电子结构表征

通过 XPS 对 3 种催化剂表面各元素的电子结构进行分析,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知, Pd 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 自旋轨道峰分别位于 336.9 eV 和

342.3 eV^[19],其出峰位置按照物理混合、分步浸渍、共浸渍的顺序向高结合能方向移动,表明 3 种催化剂中 Pd 表面电子状态略有差异。其中,共浸渍法制备的 PdVWTi 催化剂中 Pd 物种周围电子云密度较高,而物理混合的最低。从图 3(b)中可以看出,拟合后的 V 2p_{3/2} 轨道图谱中,3 个峰分别归属于 V³⁺、V⁴⁺ 和 V⁵⁺^[20-22]。通过对各峰面积进行计算可得到不同价态所占百分比,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,共浸渍法制备的催化剂中低价钒占比更多,而分步浸渍和物理混合的催化剂中低价钒相对减少,不同程度地被氧化为高价。说明不同制备方法对 V 物种的周围电子结构也有所影响。此外,还对 W 和 Ti 的 XPS 进行了分析,从图 3(c) 和图 3(d) 中还可以看出,位于 35.7、37.6 eV 的峰分别为 W 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}^[23],位于 458.9、464.6 eV 的峰归属于 Ti 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[24]。结果表明,3 种制备方法对这 2 种元素表面电子状态无影响。

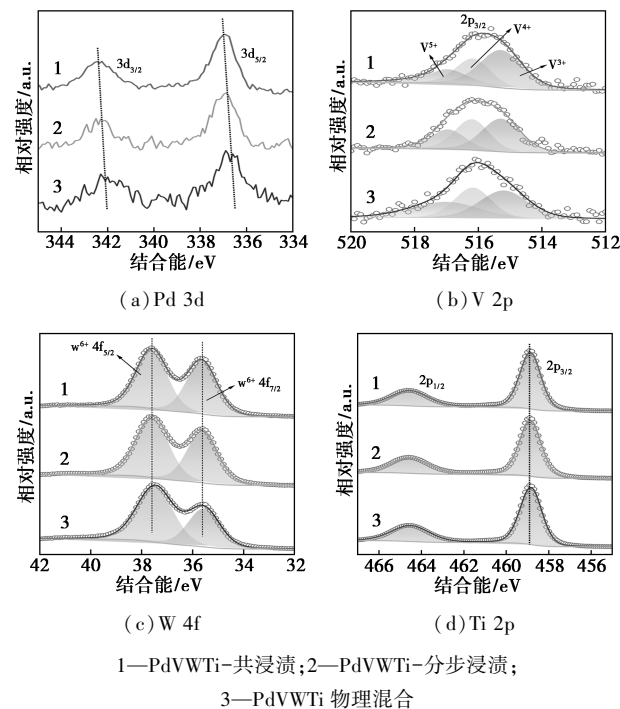


图 3 PdVWTi 催化剂的 Pd 3d、V 2p、W 4f、Ti 2p 的谱图

表 2 各 PdVWTi 催化剂中不同价态 V 所占比例

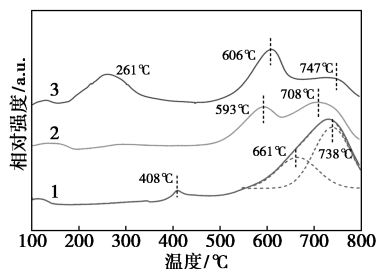
催化剂	w(V ³⁺)/%	w(V ⁴⁺)/%	w(V ⁵⁺)/%
共浸渍	49.32	28.17	22.51
分步浸渍	42.28	35.07	22.65
物理混合	38.04	31.53	30.43

因此,由于制备方法不同,Pd 物种和 V 物种周

围电子云密度的变化同时存在,可推断这2种组分之间存在着不同程度的相互作用。其中,共浸渍法制备的催化剂中Pd物种和V物种的电子结构偏移最大,耦合协同作用更强,V物种还原性提高。相比之下,物理混合的PdVWTi催化剂中两活性组分相互作用较弱。

2.3 催化剂的氧化还原性质

催化剂的 H_2 -TPR结果如图4所示。从图4中可以看出,在100~500℃之间,物理混合和共浸渍的催化剂均出明显还原峰,分别位于261℃和408℃,且前者耗氢量明显大于后者,因此,物理混合的PdVWTi催化剂具有更强的低温氧化性能。温度高于500℃时,3种催化剂均出现2种还原峰,较低温度的可归属于V物种和W物种的还原(V^{5+} 到 V^{3+} , W^{6+} 到 W^{4+}),较高温度的则归属于W物种的还原(W^{4+} 到 W^0)^[25]。通过对比可知,共浸渍的PdVWTi催化剂中V物种还原峰位置最高(661℃),说明共浸渍制备的催化剂中V作为还原活性组分具有更强的还原性能,有利于提高 N_2 选择性。



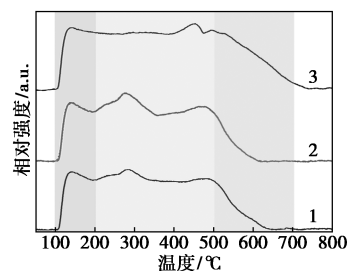
1—PdVWTi-共浸渍;2—PdVWTi-分步浸渍;
3—PdVWTi 物理混合

图4 PdVWTi 催化剂的 H_2 程序升温还原曲线

2.4 催化剂的表面酸性

采用氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)对PdVWTi催化剂酸性强弱进行表征,结果如图5所示。从图5中可以看出,3种催化剂在100~700℃区间均有连续解吸,呈现出宽峰,其中低温区(100~200℃)为吸收态 NH_3 物理吸附在催化剂表面弱酸性位点的解吸;中高温区(200~500℃)为中、强酸性位点的解吸;温度高于500℃时则为氨气在催化剂强酸性位点上的脱附^[26-27]。通过积分对解吸峰面积进行计算,可得到相对应的催化剂表面酸位总量及其分布。物理混合、分步浸渍和共浸渍法制备的催化剂表面酸位总量分别为1.09、0.66 mmol/g和0.65 mmol/g。表明共浸渍和分步浸渍制备的催化剂表面酸位分布相似,但其酸性位点总量以及强酸性位点所占比例要低

于物理浸渍法。因此,物理浸渍法制备的PdVWTi催化剂表面可以暴露更丰富的强酸位点,有利于吸附有机胺,促进其催化氧化反应。此外,分步浸渍法制备的PdVWTi催化剂脱附量在高温区最少,低温区最高,可推测弱酸性位点有利于氨气或氨基的活化,进而参与对 NO_x 的还原。



1—PdVWTi-共浸渍;2—PdVWTi-分步浸渍;
3—PdVWTi 物理混合

图5 PdVWTi 催化剂的 NH_3 程序升温脱附曲线

2.5 PdVWTi 对乙二胺选择性氧化的催化性能

不同制备方法所得PdVWTi催化剂对乙二胺氧化反应的 T_{50} 、 T_{90} 和 T_{99} 的影响如表3所示。由表3可知, T_{50} 、 T_{90} 和 T_{99} 降低顺序一致,均为分步浸渍>共浸渍>物理混合。催化剂作用下乙二胺氧化转化率随温度的变化曲线如图6(a)所示。从图6(a)中可以看出,物理混合的PdVWTi催化剂对于乙二胺催化氧化具有最佳活性,300℃即可实现正丁胺的完全转化。相比之下,共浸渍法制备的PdVWTi催化剂氧化活性稍差,300℃时乙二胺转化率为35%,随着温度升高,在345℃时达到100%。而将分步浸渍的PdVWTi催化剂用于乙二胺催化氧化反应,在温度为350℃时乙二胺转化率仅47%,380℃可实现完全转化,表现出最差的氧化活性。由此可知,PdVWTi催化剂制备方法对其乙二胺的催化氧化活性有较大影响。这是由于制备方法中2种活性组分负载顺序不同,在载体上分散性有差异,还原活性位点V物种对氧化活性位点Pd的影响不同,从而表现出了不同催化氧化活性。

表3 PdVWTi 催化剂的 T_{50} 、 T_{90} 、 T_{99} 、 T_{N_2} 和 ΔT ^①

催化剂	$T_{50}/^{\circ}C$	$T_{90}/^{\circ}C$	$T_{99}/^{\circ}C$	$T_{N_2}/^{\circ}C$	$\Delta T/^{\circ}C$
共浸渍	323	330	345	402	57
分步浸渍	342	360	380	385	5
物理混合	285	298	300	320	20

注:① T_{50} 、 T_{90} 、 T_{99} 分别表示乙二胺转化率为50%、90%、99%的最低反应温度; T_{N_2} 表示 N_2 选择性大于95%的最高反应温度; ΔT 即 $T_{N_2}-T_{99}$ 的温度范围,表示催化剂活性窗口。

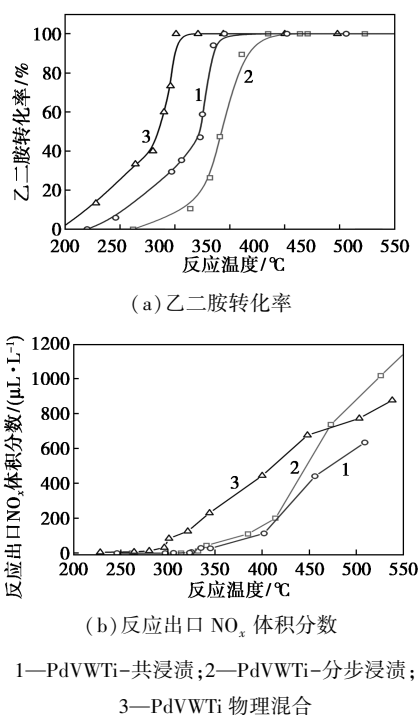


图 6 乙二胺催化氧化的转化率和出口 NO_x 体积分数

此外,除了催化氧化活性, N₂ 选择性也是衡量乙二胺催化氧化性能的重要标准。T₉₉ 表示乙二胺转化率大于 99% 的最低反应温度, T_{N₂} 表示 N₂ 选择性大于 95% 的最高反应温度, ΔT 表示催化剂活性窗口, 即 ΔT 越大, 催化剂性能越好, 可以在较宽的温度窗口中实现乙二胺的氧化和 NO_x 的抑制。不同制备方法催化剂对乙二胺催化氧化的 ΔT 如表 3 所示。乙二胺催化氧化过程中反应出口 NO_x 体积分数随反应温度的变化曲线如图 6(b) 所示, 计算后相应的 N₂ 选择性如表 4 所示。由表 4 及图 6 可知, 分步浸渍法制备的 PdVWTi 催化氧化乙二胺的 N₂ 选择性极低, 在 350℃ 后出口 NO_x 体积分数超过 200 μL/L, 活性温度窗口仅 5℃。而共浸渍法制备的催化剂表现出较宽的活性窗口(57℃), N₂ 选择性明显提升, 350℃ 后出口 NO_x 体积分数低于 30 μL/L。此外, 分步浸渍的 PdVWTi 催化剂虽然也具有较好的 N₂ 选择性, 但由于其较低的氧化能力, 活性温度窗口仅为 20℃。

表 4 N₂ 选择性 %

催化剂	温度/℃				
	300	320	350	400	450
共浸渍	99.9	99.8	98.6	95.0	79.0
分步浸渍	100	99.0	95.4	92.2	72.0
物理混合	95.8	93.7	88.5	77.8	66.2

实验结果表明, 物理混合法制备的催化剂虽然在整个温度范围内均表现出最佳的催化氧化活性, 但选择性最差。而共浸渍法使得氧化活性位点与还原活性位点能够在制备过程中更均匀分散和接触, 两者之间具有更强的相互作用, 所制备的催化剂两活性位点可以更好地协同耦合, 既能保留较好的催化氧化活性, 也使得 V 物种还原性提高, 能在更高的反应温度下与氧化性能匹配, 在 345~400℃ 较宽的温度窗口之间有效抑制 NO_x 的生成, 提高 N₂ 选择性。

3 结论

以 Pd 为氧化活性组分、V 为还原活性组分, 采用共浸渍、分步浸渍、物理混合 3 种方法制备了 PdVWTi 耦合催化剂, 并考察了材料对乙二胺的选择性催化氧化性能。分析表征测试结果表明, 物理混合的催化剂具有最优的催化氧化活性, 但其两活性组分之间相互作用最弱, 影响了反应过程中 NO_x 的进一步还原, 使得其 N₂ 选择性差。分步浸渍的催化剂虽然能有效抑制 NO_x 的排放, 但其氧化性差, 在较高温度下才能实现乙二胺的完全氧化。共浸渍的催化剂则可以保留较好的氧化活性, 在 345℃ 下可实现乙二胺的完全转化, 两活性组分之间具有最强的相互作用, 有利于 Pd 和 V 更好地耦合协同, 同时表现出优异的 N₂ 选择性, 可达到 98.6%, 并且催化剂活性窗口较宽, 具有较高的工业化应用水平。

参考文献

- [1] Xing X, Zhao T, Cheng J, et al. Promotional effect of Cu additive for the selective catalytic oxidation of *n*-butylamine over CeZrO₂ catalyst [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(6): 3065-3072.
- [2] 李娟娟, 张梦, 蔡松财, 等. 光热催化氧化 VOCs 的研究进展 [J]. 环境工程, 2020, 38(1): 13-20.
- [3] Guo Y L, Wen M C, Li G Y, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447.
- [4] 赵士阳, 赵保槐, 王龙耀, 等. WO₃ 改性 Cu/CeO₂ 催化剂选择性催化氧化乙二胺的性能研究 [J]. 现代化工, 2023, 43(9): 135-140.
- [5] Yang C T, Miao G, Pi Y H, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1128-1153.
- [6] 余淼霖, 杜胜男, 张学佳, 等. 挥发性有机物吸附材料研究进展 [J]. 现代化工, 2022, 42(11): 54-58, 64.
- [7] 刘宗耀, 曾永辉, 刘俊伟, 等. 挥发性有机物末端治理技术研究进展 [J]. 现代化工, 2022, 42(3): 74-78, 84.

- [8] Yang K, Liu Y X, Deng J G, *et al.* Three-dimensionally ordered mesoporous iron oxide-supported single-atom platinum: Highly active catalysts for benzene combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 650–659.
- [9] Zhang R D, Liu N, Lei Z G, *et al.* Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3658–3721.
- [10] Nanba T, Masukawa S, Uchisawa J, *et al.* Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259(2): 250–259.
- [11] Ma M D, Jian Y F, Chen C W, *et al.* Spherical-like Pd/SiO₂ catalysts for *n*-butylamine efficient combustion; Effect of support property and preparation method [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 181–191.
- [12] Ma M D, Huang H, Chen C W, *et al.* Highly active SBA-15-confined Pd catalyst with short rod-like micro-mesoporous hybrid nanostructure for *n*-butylamine low-temperature destruction [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 455: 192–203.
- [13] Ma M D, Xu S, Liu Q Y, *et al.* Rationally engineering a CuO/Pd@SiO₂ core-shell catalyst with isolated bifunctional Pd and Cu active sites for *n*-butylamine controllable decomposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22): 16189–16199.
- [14] Gao Y, Han Z T, Lu S J, *et al.* Influence of deposition order of dual active components on the NH₃-SCO performance of the bimetallic Pt-V system supported on TiO₂ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(23): 11143–11155.
- [15] Cheng S S, Han Z T, Zhao H Z, *et al.* A novel bifunctional Pt/Ce/WZrO_x catalyst for efficient selective oxidation of high-concentration NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147876.
- [16] Gao Y, Han Z T, Cheng S S, *et al.* A mixed catalyst prepared by mechanically milling VW/TiO₂ and low content of Pt/Al₂O₃ for SCO of high-concentration NH₃ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(42): 20108–20119.
- [17] Li Y X, Han W, Wang R X, *et al.* Performance of an aliovalent-substituted CoCeO_x catalyst from bimetallic MOF for VOC oxidation in air [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 275: 119121.
- [18] Wang Y, He J, Li X, *et al.* Low temperature combustion of VOCs with enhanced catalytic activity over MnO₂ nanotubes loaded with Pt and Ni-Fe spinel [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 46830–46839.
- [19] Li L C, Zhang N Q, Wu R, *et al.* Comparative study of moisture-treated Pd@CeO₂/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for automobile exhaust emission reactions; Effect of core-shell interface [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10350–10358.
- [20] Wang J X, Yi X F, Su Q F, *et al.* Effect of FeO_x and MnO_x doping into the CeO₂-V₂O₅/TiO₂ nanocomposite on the performance and mechanism in selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(8): 2852–2863.
- [21] Jia W B, Wang Y Y, Ling S, *et al.* Synergetic NO_x removal and Hg⁰ oxidation over V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalysts in a simulated fast SCR atmosphere; Catalytic performance and Hg⁰ oxidation mechanism [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(9): 8035–8043.
- [22] 李泽清, 张鑫丰, 陈红萍. Ge 改性 TiO₂ 对 V-Mo-O/TiO₂ 催化剂低温脱硝活性的影响 [J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 168–174.
- [23] Kubota H, Jing Y, Wan L, *et al.* Operando spectroscopic study of reduction and oxidation half-cycles in NH₃-SCR over CeO₂-supported WO₃ [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(13): 9274–9288.
- [24] Wu Z H, Chen H, Wan Z D, *et al.* Promotional effect of S doping on V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalysts for low-temperature NO_x reduction with NH₃ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(35): 15478–15488.
- [25] Li S C, Huang W J, Xu H M, *et al.* Alkali-induced deactivation mechanism of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst during selective catalytic reduction of NO by NH₃ in aluminum hydrate calcining flue gas [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118872–118883.
- [26] Zhang H D, Kong M, Cai Z L, *et al.* Comparative studies of effects of vapor- and liquid-phase As₂O₃ on catalytic behaviors of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for NH₃-SCR [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(38): 24195–24203.
- [27] Zhang Y S, Li C M, Wang C, *et al.* Pilot-scale test of a V₂O₅-WO₃/TiO₂-coated type of honeycomb deNO_x catalyst and its deactivation mechanism [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(2): 828–835. ■

昊华气体牵头修订一电子气体国家标准发布

近日,由昊华气体牵头修订的《电子气体 六氟化硫》(GB/T 18867—2025)国家标准获国家标准化管理委员会批准发布。这标志着我国高端电子气体标准化建设取得突破,将助力引导国内企业进一步优化生产工艺,缩小与国际先进水平的差距。

此次标准修订过程中,昊华气体充分发挥技术优势,联合多家产学研用单位组建高水平起草工作组,全程承担关键技术指标论证、试验验证等核心工作。随着新标准发布,昊华气体计划联合产业链上下游企业,开展系统性标准宣贯培训,推动标准高效落地实施。 (昊华气体)