

文章编号: 1001-3555(2019)01-0050-08

Nd 掺杂 V_2O_5/TiO_2 低温 NH_3 选择性催化还原 NO_x 性能研究

窦生平, 赵 炜*, 张 凯, 李昌烽

(江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用溶胶凝胶法和浸渍法制备了 Nd 掺杂 V_2O_5/TiO_2 催化剂. 用 XRD 和 Raman 技术对其晶相结构和分散性进行了表征, 并在固定床反应器上评价了其催化活性. 然后考察了煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响, 结合 XRD 表征结果可知煅烧温度没有改变 TiO_2 的晶型, 只影响了其结晶度. 同时氮气吸附脱附表征及 BET 计算结果显示 350 $^{\circ}C$ 煅烧时催化剂比表面积最大. 研究了 O_2 浓度以及氨氮比对催化剂脱硝性能的影响. 同时考察了 Nd 掺杂催化剂的稳定性, 发现 Nd 改性催化剂有较好的稳定性. 并对 Nd 掺杂催化剂做了抗硫抗水考察, 研究结果表明, Nd 掺杂催化剂有较好的耐硫耐水性.

关键词: 选择性催化还原(SCR); 煅烧温度; O_2 含量; 氨氮比

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氮氧化物(NO_x)对环境非常有害,是造成酸雨,光化学烟雾和全球变暖等问题的主要物质^[1]. 随着环境问题的出现,中国对排放标准的规定也越来越严格^[2-3]. 目前,以 NH_3 为还原气的选择性催化还原(SCR)法是脱除氮氧化物(NO_x)的主要和有效技术^[4-5]. 传统的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂已广泛用于控制燃煤电厂烟气中的 NO 排放^[6-7]. 但是低温 SCR 催化效率较低. 因此, V_2O_5/TiO_2 催化体系的改性研究具有重要的实际意义^[8]. Zhu 等^[9] 研究了 Nb 掺杂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 结果发现 Nb 掺杂能够改善催化剂的 SCR 活性, 还发现在 400 $^{\circ}C$ 热处理下能够使失活催化剂恢复活性, 并且改性催化剂有较好的耐硫耐水性. Hu 等^[10] 报道了 Ce 掺杂可以增强 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂上的表面化学吸附氧, 并且由于新形成的 $Ce^{3+}-NH^{4+}$ 的布朗斯特酸位点而增加了酸位点的强度, 从而促进了催化活性和 Na 中毒抗性.

有很多文献[11-14]报道了 Nd 掺杂在光催化领域的应用. Parnicka 等^[14] 研究了 Nd 掺杂 TiO_2 纳米颗粒, 结果发现 Nd 改性光催化剂在可见光下具

有较高的光催化活性,并且 TiO_2 晶型为锐钛矿. Jun 等^[13] 研究了 Nd 掺杂 TiO_2 薄膜的亲水性和光催化活性, 结果表明 Nd 掺杂明显影响 TiO_2 薄膜的亲水性和光催化活性. Nd 掺杂可导致 TiO_2 晶格畸变, 抑制锐钛矿相向金红石相转变, 引起吸收光谱边缘红移, 产生羟基自由基(OH), 加速表面羟基化, 从而显着改善亲水性和光催化活性. Nd 掺杂在光催化领域应用广泛, 并且有很好的催化效率. 我们以此为理论基础, 提出了 Nd 掺杂 V_2O_5/TiO_2 催化剂, 应用于 SCR 反应. 并对 Nd 掺杂催化剂的煅烧温度, 晶型变化以及脱硝反应的实验条件进行了研究, 同时考察了 Nd 掺杂催化剂的耐硫耐水性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 Nd 掺杂 TiO_2 的制备 我们采用溶胶-凝胶法制备 Nd 掺杂 TiO_2 载体. 称取 21.8 mL 钛酸四正丁酯倒入 200 mL 坩埚中, 再加入 1 mL 乙酰丙酮, 最后量取 80 mL 溶有适量硝酸钆的无水乙醇溶液倒入坩埚, 然后常温利用磁力搅拌器搅拌 1 h, 用

收稿日期: 2018-11-12; 修回日期: 2018-12-28.

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX17_0572) (The Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (SJCX17_0572)); 国家自然科学基金资助项目(51506077) (The National Natural Science Foundation of China(51506077)); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20150488) (The Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20150488)); 江苏省高校自然科学基金(15KJB430007) (The Natural Science Foundation of Jiangsu High School (15KJB430007)).

作者简介: 窦生平(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事 NO_x 排放控制(Dou Sheng-ping(1994-), male, master degree candidate, Engaged in the control technologies of NO_x emission).

* 通讯联系人, 赵炜; E-mail: wzhaow@ujs.edu.cn.

HNO_3 调节 pH 值到 2.5, 得到黄色溶胶, 将其放入 40 °C 水浴锅中凝胶 4 h, 此时溶胶变为褐色凝胶, 将凝胶置于 90 °C 干燥箱中干燥 40 min, 将干燥的物质放入 550 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 马弗炉升温需 2 h, 得固体物质, 研磨即得到 TiO_2 载体. 同时, 也通过不同温度煅烧载体, 考察载体的煅烧温度对催化剂的活性影响. 其中考察煅烧温度时掺杂比为最佳比. 在载体煅烧过程中, 除了煅烧温度不同之外, 其他条件保持不变. 不同温度煅烧的载体记为 $TiNd_y$ (y 表示温度 (°C)).

1.1.2 Nd 掺杂催化剂的制备 我们用偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 作为前驱体, 采用浸渍法负载 V_2O_5 , Nd 掺杂载体为 1.1.1 所制备. 具体步骤如下: 首先将 0.046 g 偏钒酸铵溶到去离子水中, 再将 2 g 粉末状载体加入上述溶液中, 然后 60 °C 温度水浴 4 h, 120 °C 干燥 6 h, 马弗炉 350 °C 煅烧 4 h, 研磨即得试验用催化剂, 标记备用. 催化剂记为 $VTiNd_x$ (其中 x 表示 $([Nd]/[Ti]) \times 100$). 考察煅烧温度对 $VTiNd_{1.0}$ 催化剂的活性影响时, 不同温度煅烧的催化剂记为 $VTiNd_y$ (y 表示温度 (°C)).

1.2 催化剂的表征

实验采用北京普析通用仪器公司生产的 X 射线衍射仪 (型号: XD-3) 对催化剂的晶相结构进行了分析. 其主要参数为: $CuK\alpha$ 靶 ($k = 0.15418$ nm), 管电压为 36 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 10° 至 80° , 步长为 0.04° .

采用 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪在真空加热条件下以氮气为吸附气测定样品的比表面积. 测试前, 对样品 573 K 预处理 3 h, 采用多点 BET 测试法测试催化剂的比表面积及孔径分布.

采用美国 ThermoFisher 公司 (DXR 形) 激光拉曼光谱仪, 测量了催化剂的拉曼散射光谱. 激光的波段为 532 nm, 光谱重复性为 $\leq \pm 0.2$ cm^{-1} .

1.3 催化剂活性测试

催化剂活性测试实验在固定床反应器中进行, 在常压下加入 0.3 g 催化剂, 通过反应床温度控制装置控制反应温度. 气体总流速为 100 mL/min, 反应气体组分如下: 500 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 5% O_2 和平衡气 N_2 . 空速为 275 49 h^{-1} . 用 Testo350 烟气分析仪 (德国 Testo) 监测 NO 和 NO_2 ($NO_x = NO + NO_2$) 浓度. 在分析之前每个温度段保持 1 h 使其达到稳定. NO_x 的转化率可定义为:

$$X_{NO_x} = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}}{[NO_x]_{in}}$$

其中 $[NO_x]_{in}$ 和 $[NO_x]_{out}$ 分别代表入口和出口气流中的 NO_x 浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性

对不同 Nd 掺杂量催化剂进行了活性测试, 结果如图 1 所示. 所有催化剂的脱硝活性均随温度呈

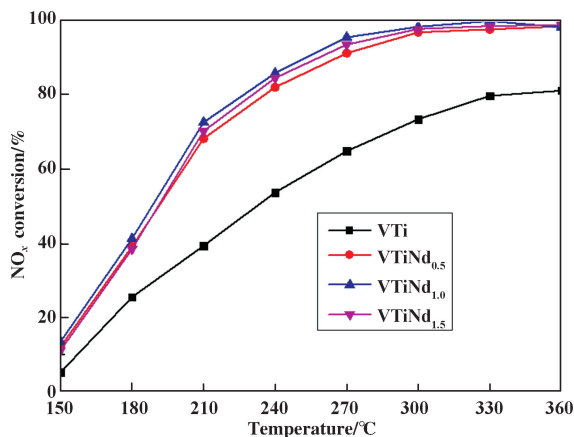


图 1 Nd 掺杂量对 NO_x 转化率的影响

Fig.1 Effect of Nd doping on NO_x conversion

上升趋势. 从图 1 可知, 无掺杂催化剂脱硝效率远低于 Nd 掺杂催化剂. $VTiNd_1$ 的活性高于 $VTiNd_{0.5}$ 和 $VTiNd_{1.5}$ 催化剂, 240 °C 时 $VTiNd_1$ 催化剂脱硝活性达到了 85.9%, 300 °C 时超过了 99%. 因此, Nd 掺杂量取 1% 最佳.

不同 Nd 掺杂催化剂 XRD 图谱如图 2 所示. 从

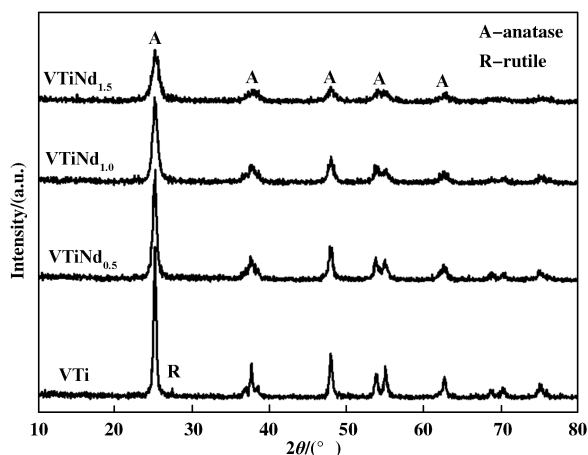


图 2 不同 Nd 掺杂催化剂 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the catalysts with various Nd dopings

图中可知,所有催化剂都呈现 TiO_2 锐钛矿特征峰. VTi 催化剂显示了微弱的金红石相. VTiNd_x 催化剂中没有检测到 Nd 元素的特征峰,说明 Nd 元素可能很好的分散在载体表面上^[15-16]. 值得注意的是, VTiNd_x 催化剂 TiO_2 特征峰随着 Nd 含量的增加而降低,这表明,掺杂 Nd 元素后 TiO_2 的结晶度降低^[17]. 这可能是 Nd 和 Ti 之间存在强烈的相互作用.

2.2 催化剂制备工艺条件考察

2.2.1 煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

对不同载体煅烧温度催化剂的活性进行了测试,结果如图 3 所示.各催化剂脱硝活性均随温度升高而上升.

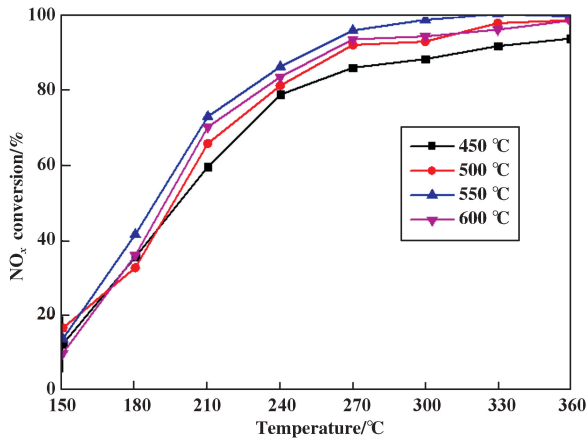


图 3 载体煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

Fig.3 Effect of support calcination temperature on catalytic denitration performance

从图 3 中可以看出,载体 VTi_{550} 制备的催化剂脱硝活性最好,明显高于其他煅烧温度制备的催化剂,210 °C 时脱硝效率达到了 72%,240 °C 时超过了 85%,300 °C 时可达到 99% 以上.而 VTi_{450} 和 VTi_{500} 载体制备的催化剂活性较低.结合 XRD 表征结果可知,这可能是因为低温煅烧时结晶度较低^[18].因此选择 550 °C 为载体的煅烧温度.

实验对不温度煅烧的载体进行了 XRD 晶相分析,结果如图 4 所示.很明显所有载体都能观察到锐钛矿 TiO_2 ,此外所有载体的 XRD 图谱中没有检测到 Nd 元素的可见特征峰.这表明 Nd 元素高度分散在载体表面上.由图可见随着煅烧温度升高,锐钛矿 TiO_2 主特征峰($2\theta = 25.28^\circ$)强度变大.尤其是当煅烧温度为 600 °C 时,主特征峰强度最高,说明高温煅烧的 TiO_2 晶粒度明显增加^[19].这表明低温煅烧可能降低了其结晶度^[20],另外 450 °C 煅烧时(在($2\theta = 21.3^\circ$ 处)检测到微弱的 TiO_2 金红石相,因此

载体低温煅烧时催化剂活性较低.

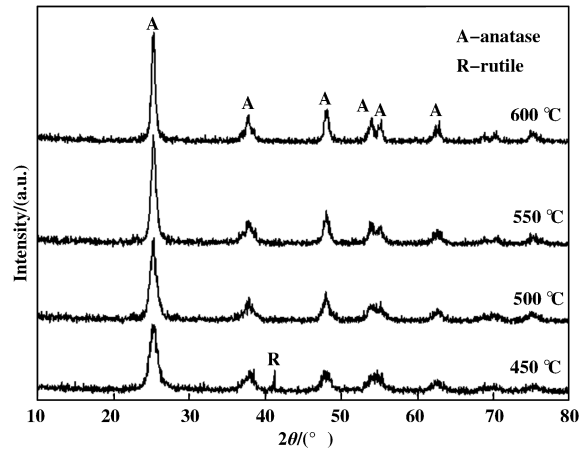


图 4 不同温度煅烧的载体的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of support calcined at different temperatures

2.2.2 煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

考察了负载活性组分后的煅烧温度对催化剂活性的影响,结果如图 5 所示.催化活性由高到低依次为: $\text{VTiNd}_{350} > \text{VTiNd}_{300} > \text{VTiNd}_{250} > \text{VTiNd}_{400} > \text{VTiNd}_{450}$.

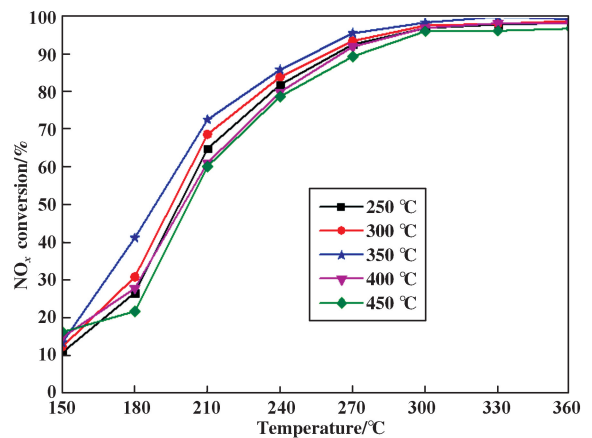


图 5 煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

Fig.5 Effect of catalysts calcination temperature on denitration performance

从图中测试结果可以看出, VTiNd_{350} 催化剂活性最好,在低温区活性明显高于其他催化剂.在 240 °C 时,其催化活性达到 85.9% 左右,300 °C 时活性超过了 99%.结合 XRD 表征结果,我们选取 350 °C 为最佳煅烧温度.

为了选取最佳的催化剂煅烧温度,对不同温度煅烧的催化剂做了 XRD 晶相分析,如图 6 所示.所有催化剂均呈现锐钛矿 TiO_2 的特征峰 ($2\theta =$

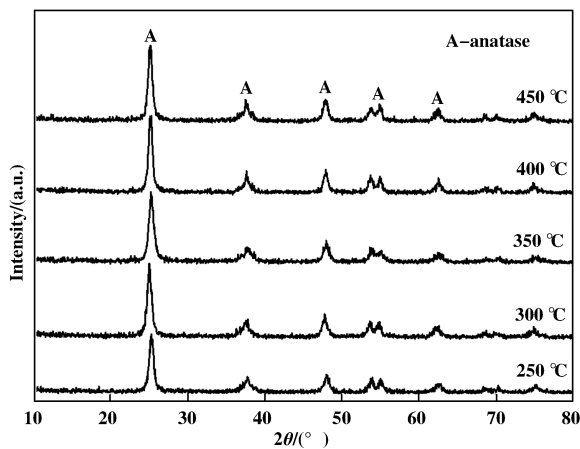


图 6 不同煅烧温度催化剂的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of catalysts with different calcination temperatures

25.28° , 37.80° , 48.05° , 53.89° , 55.06° , 62.69° , 68.76° , 70.31° , 75.01°)^[21], 都很难检测到 V_2O_5 的特征峰, 这可能归因于 V_2O_5 均匀地分散在催化剂的表面上或者太小没有被检测到^[15]. 并且由图可见, 随着煅烧温度升高, 锐钛矿 TiO_2 主特征峰 ($2\theta = 25.28^\circ$) 强度稍有变大. 但没有检测到金红石相, 这说明在适当范围内煅烧温度对催化剂 TiO_2 晶型影响不大.

为了研究煅烧温度对催化剂比表面积的影响, 通过 BET 测试了不同煅烧温度催化剂的比表面积, 结果如表 1 所示. 从表 1 可知, 不同煅烧温度催化

表 1 不同煅烧温度催化剂的比表面积

Table 1 Specific surface area of catalysts with different calcination temperature

Samples	BET surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume/ ($mm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter /nm
VTiNd ₂₅₀	5.468	9.068	19.68
VTiNd ₃₅₀	7.524	11.76	18.57
VTiNd ₄₅₀	5.792	9.139	19.64

剂的比表面积均较小, 因此比表面积应该不是影响催化活性的主要因素. 值得注意的是, VTiNd₃₅₀ 催化剂比表面积和孔容均大于 VTiNd₂₅₀ 和 VTiNd₄₅₀ 煅烧的催化剂. 大的孔容可以促进反应物分子或反应物中间体的扩散, 而大的比表面积可以为反应物分子的吸附提供更多的表面位点, 使催化反应过程更加

有效^[22-23]. 然而活性测试结果也显示 VTiNd₃₅₀ 催化剂活性高于 VTiNd₂₅₀ 和 VTiNd₄₅₀ 催化剂, 因此 BET 结果和活性测试结果正好相符合.

对 VTiNd₁ 催化剂和 VTi 催化剂做了拉曼分析, 如图 7 所示. 从图 7 可知, 在 144, 196, 397, 518 和 636 cm^{-1} 处显示了 TiO_2 锐钛矿 Raman 特征峰^[24-25].

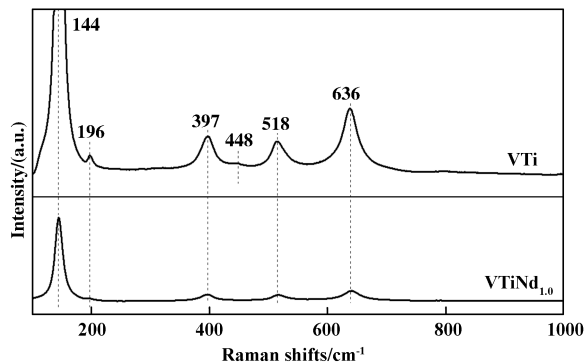
图 7 VTi 和 VTiNd₁ 催化剂的拉曼图

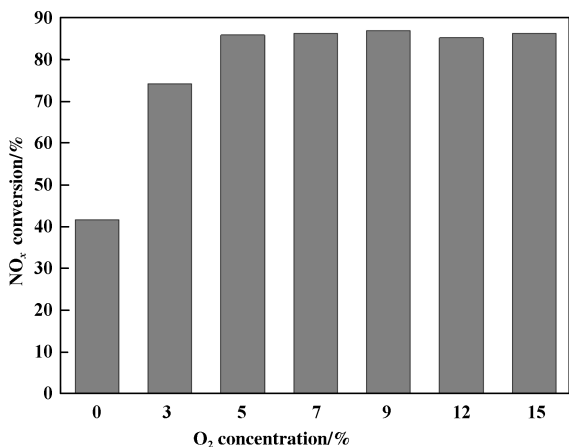
Fig.7 Raman shifts of the VTi and VTiNd1 catalysts

VTi 催化剂在 448 cm^{-1} 处呈现微弱的金红石相特征峰. 没有检测到 Nd 元素的特征峰, 应该是高度分散在催化剂表面上^[26]. 同时 Raman 表征结果显示, VTiNd₁ 催化剂的特征峰强度低于 VTi 催化剂的特征峰, 应该是 Nd 掺杂催化剂结晶度降低所引起的, 和 XRD 表征结果符合.

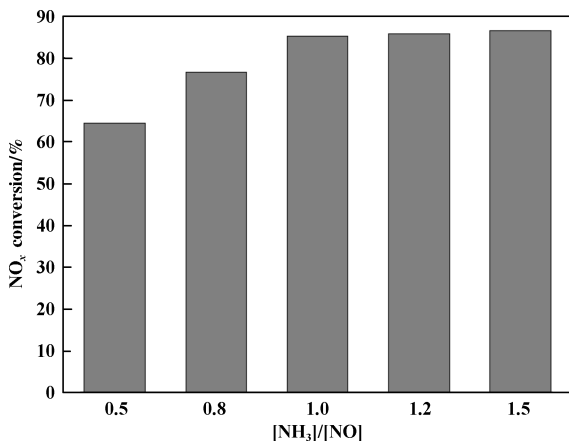
2.3 反应条件考察

2.3.1 O_2 浓度对催化剂脱硝性能的影响

研究发现, 氧物种被认为在 SCR 催化剂中很重要, 特别是在金属氧化物催化剂中^[27-28]. 烟气中 O_2 的存在不仅有利于 NH_3 脱氢形成 $-NH_2$ 基团, 而且还可以促进亚硝酸盐物种的形成, 有利于脱硝效率的提高^[29]. 因此我们研究了氧气浓度在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 对 VTiNd_{1.0} 催化剂活性的影响, 图 8 研究了 O_2 浓度分别为 0, 3%, 5%, 7%, 9%, 15% 时对催化剂活性的影响. 从图中可知, 在没有 O_2 的情况下, NO_x 的转化率仅有 37%, 这表明催化剂具有在不存在 O_2 的情况下催化和还原的能力. 然而, 随着 O_2 浓度增加至 3%, NO_x 转化率显著增加, 这表明 O_2 浓度对催化活性有很大影响, 这可能归因于 O_2 含量增加有利于 O_2 的吸附, 并且有利于 NO 向 NO_2 的转化, 加快反应进程. 当 O_2 含量达到 5% 时, NO_x 转化率增加到 85.9%. 继续增加 O_2 浓度, 催化活性基本保持稳定. 此时氨选择性催化还原 NO_x 的能力与 O_2 浓度无关. 因此, O_2 浓度选为 5%.

图 8 氧气浓度对 NO_x 转化率的影响Fig.8 Effect of O₂ concentration on NO_x conversion

2.3.2 氨氮比对催化剂脱硝性能的影响 众所周知, 氨氮比对于 SCR 反应是一个重要参数^[30]. 为考察氨氮比对 VTiNd_{1.0} 催化剂活性的影响, 我们控制 NO 的量不变, 改变 NH₃ 的量来调节 [NH₃/NO], 在 240 °C 反应条件下, 分别测试不同 [NH₃/NO] 对催化剂脱硝活性的影响. 结果如图 9 所示,

图 9 [NH₃/NO] 对 NO_x 转化率的影响Fig.9 Effect of [NH₃/NO] on NO_x conversion

当 [NH₃/NO] 为 0.5 时, 催化活性较低, 仅有 65% 左右, 而随着 [NH₃/NO] 升高, 催化剂活性上升. 当 [NH₃/NO] 为 1 时, 活性达到 85% 左右. 可以看出, 当 [NH₃/NO] 较低时, 催化剂活性随着 [NH₃/NO] 上升而升高. 然后随着 [NH₃/NO] 继续上升, 催化剂活性基本保持稳定. 这是因为 NH₃ 吸附达到了动态平衡, 所以继续增加 NH₃ 的量, 催化活性不会上升, 并且可能会发生氨逃逸现象.

2.3.3 催化剂稳定性考察 为了评价催化剂的稳

定性, 本实验在 240 °C 的反应条件下对 Nd 改性催化剂 VTiNd_{1.0} 的稳定性做了考察, 结果如图 10 所示. 从实验结果可以看出随着反应时间增加, NO_x 转化率始终保持在 82% 以上, 实验进行了 1530 min, 催化剂 NO_x 转化率很稳定, 没有太大波动, 这表明该 Nd 掺杂催化剂具有很好的稳定性.

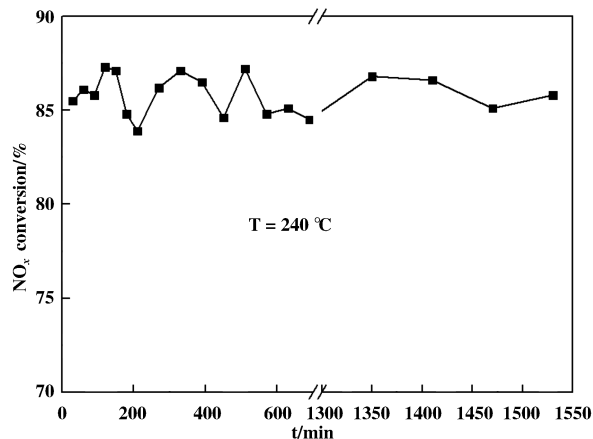


图 10 催化剂稳定性考察

Fig.10 Investigation of catalyst stability

2.3.4 SO₂ 和 H₂O 对 NO_x 转化效率的影响 我们在 240 °C 下测试了 Nd 改性催化剂 VTiNd_{1.0} 的抗硫性能, 结果如图 11(A) 所示. 从图中能够看出, 当通入 500 ppm SO₂ 时, 催化剂脱硝效率呈下降趋势, NO_x 转化率从 85.7% 降到 77.8% 左右, 仅下降了 7.9%. 这可能是由于生成了硫酸盐, 催化剂发生了硫中毒^[31]. 然后持续通入 SO₂ 250 min, 催化剂脱硝活性基本稳定. 然后关闭 SO₂, 催化剂脱硝活性很快恢复到原始活性. 这表明该催化剂有较好的抗硫性能.

图 11(B) 是在 240 °C 反应条件下 H₂O 对催化剂脱硝性能的影响实验结果. 从图中实验结果可以看出, 当通入 5% H₂O 时, NO_x 转化效率下降, 从 85.7% 下降到 77% 左右, 这可能是活性位点上 NH₃/NO_x 和 H₂O 之间的竞争吸附造成的, 导致 H₂O 对低温 SCR 反应具有抑制作用^[32-33]. 然后随着反应时间进行, NO_x 转化率在 77% 左右波动. 活性稳定不发生变化变化后, 关闭水源, 会发现 NO_x 转化率快速恢复到原始水平.

实验测试了催化剂的抗硫抗水性能, 结果如图 11(C) 所示. 从图中可以看出, 未通入 SO₂ 和 H₂O 之前, NO_x 转化率稳定在 85.7% 左右, 当通入 500 ppm SO₂ 和 5% H₂O 时, NO_x 转化率最终稳定在

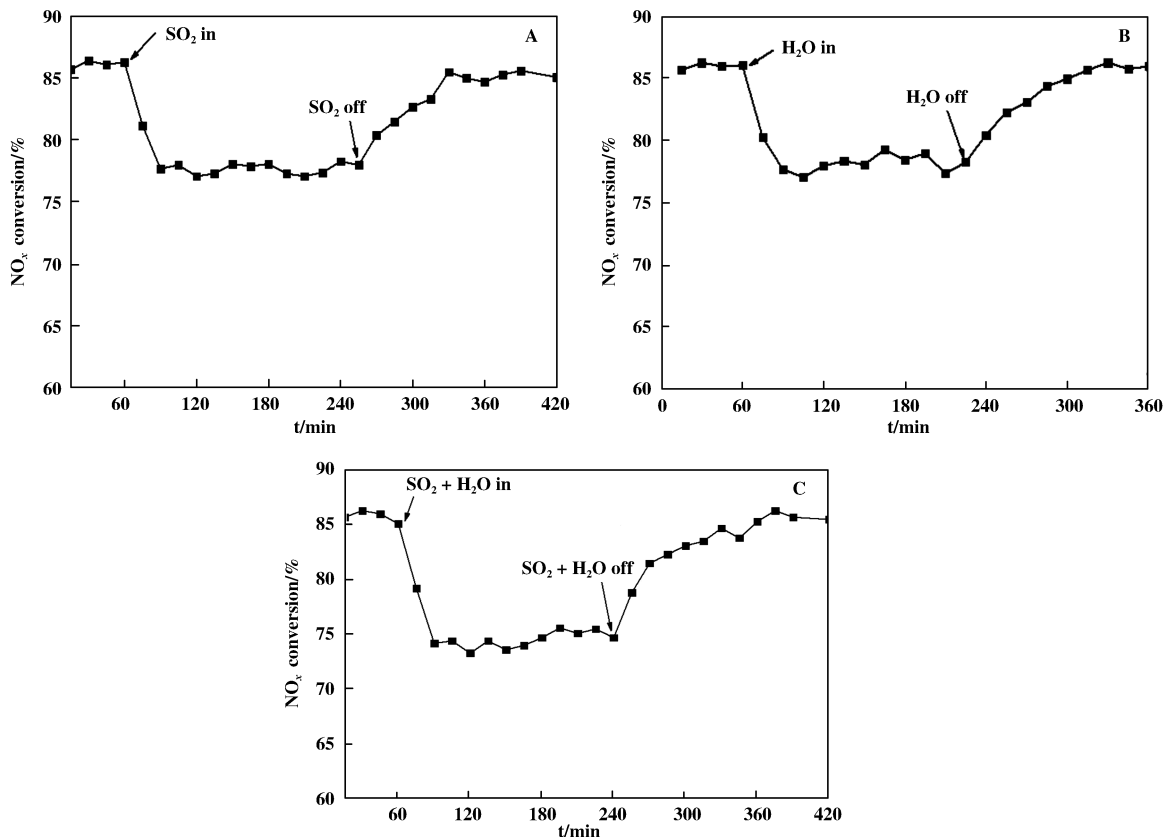


图 11 SO_2 和 H_2O 对催化剂 NO_x 转化效率的影响 (A) 抗硫实验 (B) 抗水实验 (C) 抗硫抗水实验

Fig.11 Effect of SO_2 and H_2O on catalyst NO_x conversion (A) SO_2 resistance test (B) H_2O resistance test (C) SO_2 and H_2O resistance experiment

73.7%左右,降低了12%左右.然后切断 SO_2 和 H_2O ,发现催化剂 NO_x 转化率可以恢复至初始水平,说明Nd改性催化剂在断水断硫之后可以再生.

3 结论

采用溶胶凝胶法及浸渍法制备了Nd掺杂催化剂,实验发现Nd掺杂促进了 V_2O_5/TiO_2 催化剂的低温SCR活性.Nd掺杂量为1%,并且煅烧温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的催化剂有最好的活性.同时考察了 O_2 浓度, $[NH_3/NO]$ 等对催化剂脱硝性能的影响.实验发现, O_2 浓度为5%, $[NH_3/NO]$ 为1时,反应温度 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,Nd掺杂催化剂的脱硝活性稳定在85%左右.其次研究了催化剂稳定性以及耐硫耐水性.研究表明,Nd掺杂催化剂有较好的稳定性以及耐硫耐水性.

参考文献:

[1] a. Zhu J, Thomas A. Perovskite-type mixed oxides as

catalytic material for NO removal [J]. *Cheminform*, 2010, **92**(3): 225-233.

b. Kong Ling-peng (孔令朋), Miao Jie (苗杰), Li Ming-hang (李明航), *et al.* Performances of selective catalytic reduction of NO with CO over CuMnCeLa-O / γ - Al_2O_3 catalyst (CuMnCeLa-O / γ - Al_2O_3 催化剂助燃脱硝性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 295-304.

c. Tang Nan (唐南), Huang Yan (黄妍), Li Yuan-yuan (李元元), *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method (水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 240-248.

[2] a. Ma T, Takeuchi K. Technology choice for reducing NO_x math container loading mathjax emissions; An empirical study of chinese power plants [J]. *Ener Pol*, 2017, **102**: 362-376.

b. Jin Qi-jie (金奇杰), Sui Guo-rong (眭国荣), Liu

- Qing(刘青), *et al.* Compatibility optimization of Mn-Mo-W-O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(Mn-Mo-W-O_x脱硝催化剂活性组分的配伍优化)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(2): 159-168.
- c. Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhao Meng-meng(赵梦梦), Yu Hai-tao(余海涛), *et al.* Effect of TiO₂ modulation by SnO₂ on the structure and SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts SnO₂改性TiO₂对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂结构和SCR性能影响[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 61-73.
- [3] Liang Z, Ma X, Lin H, *et al.* The energy consumption and environmental impacts of SCR technology in China [J]. *Appl Ener*, 2011, **88**(4): 1120-1129.
- [4] Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines [J]. *Catal Today*, 2000, **59**(3): 335-345.
- [5] Liu J, Li X, Zhao Q, *et al.* Mechanistic investigation of the enhanced NH₃-SCR on cobalt-decorated Ce-Ti mixed oxide: In situ FTIR analysis for structure-activity correlation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **200**: 297-308.
- [6] Peng Y, Li J, Huang X, *et al.* Deactivation mechanism of potassium on the V₂O₅/CeO₂ catalysts for SCR reaction: acidity, reducibility and adsorbed-NO_x [J]. *Environ Sci & Technol*, 2014, **48**(8): 4515-4520.
- [7] Xiaodong W U, Wenchao Y U, Zhichun S I, *et al.* Chemical deactivation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst by combined effect of potassium and chloride [J]. *Fron Environ Sci & Engineer*, 2013, **7**(3): 420-427.
- [8] Zhang S, Zhong Q, Zhao W, *et al.* Surface characterization studies on F-doped V₂O₅/TiO₂ catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *Chem Engineer J*, 2014, **253**: 207-216.
- [9] Zhu L, Zhong Z, Xue J, *et al.* NH₃-SCR performance and the resistance to SO₂ for Nb doped vanadium based catalyst at low temperatures [J]. *J Environ Sci (China)*, 2018, **65**: 306-316.
- [10] Hu G, Yang J, Tian Y, *et al.* Effect of Ce doping on the resistance of Na over V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts [J]. *Mater Res Bull*, 2018, **104**: 112-118.
- [11] Sun D, Wang K, Xu Z, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of sulfate modified Nd-doped TiO₂ under visible light irradiation [J]. *J Rare Eart*, 2015, **33**(5): 491-497.
- [12] Bokare A, Pai M, Athawale A A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation [J]. *Sol Ener*, 2013, **91**: 111-119.
- [13] Du J, Gu X, Wu Q, *et al.* Hydrophilic and photocatalytic activities of Nd-doped titanium dioxide thin films [J]. *Transac Nonf Meta Soc Chin*, 2015, **25**(8): 2601-2607.
- [14] Parnicka P, Mazierski P, Grzyb T, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂, photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light [J]. *J Catal*, 2017, **353**: 211-222.
- [15] Zhao L, Li C, Zhang J, *et al.* Promotional effect of CeO₂ modified support on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for elemental mercury oxidation in simulated coal-fired flue gas [J]. *Fuel*, 2015, **153**: 361-369.
- [16] Zhu Y, Zhang Y, Xiao R, *et al.* Novel holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalysts with a broad temperature window and high sulfur dioxide tolerance for low-temperature SCR [J]. *Catal Commun*, 2017, **88**: 64-67.
- [17] Guo R T, Sun X, Liu J, *et al.* Enhancement of the NH₃-SCR catalytic activity of MnTiO_x catalyst by the introduction of Sb [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2018, **558**: 1-8.
- [18] Xie Z, Wang F, Liang J, *et al.* Enhanced catalytic efficiency of FeMnTiO_x SCR catalysts through adding tourmaline nanopowders during the one-step sol-gel process [J]. *Mater Lett*, 2018, **217**: 60-63.
- [19] Xin Qin(辛勤). Modern catalytic research method (现代催化研究方法) [M]. China: Science Press (中国: 科学出版社), 2009, 146.
- [20] Liu J, Guo R T, Li M Y, *et al.* Enhancement of the SO₂ resistance of Mn/TiO₂ SCR catalyst by Eu modification: A mechanism study [J]. *Fuel*, 2018, **223**: 385-393.
- [21] Chen L, Li J, Ge M. Promotional Effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(50): 21177-21184.
- [22] Huang Y, Ho W, Ai Z, *et al.* Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B-Ni-codoped TiO₂ solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO [J]. *Appl Catal B Environ*, 2009, **89**(3): 398-405.
- [23] Zhao W, Zhong Q, Pan Y, *et al.* Systematic effects of S-doping on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR [J]. *Chem Engineer J*, 2013, **228**: 815-823.
- [24] Kompio P G W A, Brückner, Angelika, *et al.* V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, **217**: 365-377.

- [25] Gillot S, Dacquin J P, Dujardin C, *et al.* High intrinsic catalytic activity of $CeVO_4$ -based catalysts for ammonia-SCR: Influence of pH during hydrothermal synthesis[J]. *Top Catal*, 2016, **59**(10/12): 1–9.
- [26] Zong L, Zhang G, Zhao H, *et al.* One pot synthesized $CeO_2-WO_3-TiO_2$ catalysts with enriched $TiO_2(001)$ facets for selective catalytic reduction of NO with NH_3 by evaporation-induced self-assembly method[J]. *Chem Engineer J*, 2018, **354**: 295–303.
- [27] Xu W, Wang H, Zhou X, *et al.* CuO/TiO_2 catalysts for gas-phase Hg0 catalytic oxidation[J]. *Chem Engineer J*, 2014, **243**: 380–385.
- [28] Zhang X, Li C, Zhao L, *et al.* Simultaneous removal of elemental mercury and NO from flue gas by $V_2O_5-CeO_2/TiO_2$ catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **347**: 392–400.
- [29] Koebel M, Elsener A M, Madia G. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO_2 at low temperatures [J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2001, **40**(1): 52–59.
- [30] Wang X, Gui K. Fe_2O_3 particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *J Environ Sci*, 2013, **25**(12): 2469–2475.
- [31] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *et al.* Deactivation by SO_2 of MnO_x/Al_2O_3 catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. *Appl Catal B Environ*, 1998, **16**(4): 327–337.
- [32] Lee S M, Park K H, Hong S C, *et al.* MnO_x/CeO_2-TiO_2 mixed oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature [J]. *Chem Engineer J*, 2012, **195/196**: 323–331.
- [33] Li Y, Li Y, Wan Y, *et al.* Structure-performance relationships of MnO_2 nanocatalyst for the low-temperature SCR removal of NO_x under ammonia[J]. *Rsc Adv*, 2016, **6**(60): 54926–54937.

Catalytic Performance Research of Nd-doped V_2O_5/TiO_2 for Low-temperature Selective Reduction of NO_x with NH_3

DOU Sheng-ping, ZHAO Wei, ZHANG Kai, LI Chang-feng

(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: The Nd-doped V_2O_5/TiO_2 catalysts were prepared by sol-gel method and impregnation method. The crystal structure and dispersibility of the catalysts were characterized by XRD and Raman techniques, and their catalytic activities were evaluated on a fixed bed reactor. The effect of calcination temperature on the denitration performance of the catalyst was investigated. According to the XRD characterization results, the calcination temperature did not change the crystal form of TiO_2 , which only affected its crystallinity. Meanwhile, the N_2 adsorption-desorption characterization and BET results showed that the specific surface area is the largest when calcined at 350 °C. Then the effects of O_2 concentration and ammonia-nitrogen ratio on the denitration performance of the catalyst were studied. At the same time, the stability of Nd-doped catalyst was investigated. It was found that Nd modified catalyst has good stability. The sulfur and water-resistance of Nd-doped catalysts were investigated. The results showed that the Nd-doped catalysts have good sulfur and water resistance.

Key words: selective catalytic reduction (SCR); calcination temperature; O_2 content; [NH_3/NO]