

NH₄F 对 NH₃ 低温选择性催化还原 NO 的影响研究

吴里程¹, 王 谦¹, 赵 炜¹

(1. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 制备了一种新的氟掺杂氧化钒/氧化钛催化剂, 探讨了掺杂模式、制备方法对低温 SCR 活性的影响. 结果显示, 在 120~240 °C 反应温度下, 由溶胶法制得的氟掺杂于钒(F-V)模式下的催化活性最佳, 通过与未掺杂催化剂(COM)对比可知, 在 210 °C 时, 氟掺杂催化剂的活性提高了 35%, 并于 240 °C 时 NO 的脱除率达到了 98.6%. 通过 X 射线衍射试验(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积测试(BET)、光电子能谱分析(XPS)以及 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)等表征技术显示氟掺杂引起催化剂 SCR 活性提升主要与催化剂活性成分的良好分散性、粒子尺寸减小、比表面积及孔容增大、更强的氧化还原能力有关. 另外, 通过试验研究表明, 氟掺杂催化剂不仅提升了 SCR 活性, 拓宽了活性温度范围, 而且还增强了抗硫与抗水性能.

关键词: 氟掺杂; 低温选择性催化还原; SCR; 氧化钒/氧化钛

中图分类号: O643.36

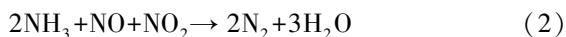
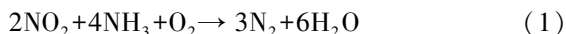
文献标志码: A

氮氧化物(NO_x)主要来自石化燃料燃烧产生, 不仅是酸雨形成的主要原因, 而且可与碳氢化物反应, 形成光化学烟雾, 目前已成为仅次于可吸入颗粒物和二氧化硫的重要大气污染物. 因此, 开发有效的 NO_x 排放控制措施对提升我国大气环境质量具有重大意义^[1-2].

NO_x 控制主要采取燃烧后处理方法, 目前工业应用的主要有选择性非催化还原(SNCR)和选择性催化还原(SCR)技术. SNCR 反应温度在 1 000 °C 左右, 脱硝效率不高, 还会产生少量温室气体 N₂O; 而 SCR 技术以 NH₃ 为还原剂, NO_x 脱除效率可达 85% 以上, 其催化剂 V₂O₅/TiO₂ 在 300~400 °C 下具有良好的催化活性, 因此工业上 SCR 反应器通常置于电除尘器之前, 这样催化剂会受到高浓度烟尘的冲刷、磨损和飞灰中杂质的污染, 过高的烟温还会使催化剂发生烧结、失活, 或发生 NH₃ 被氧化为 NO 的副反应等^[1-2]. 因此, 研究和开发可在脱硫之后进行脱硝的低温 SCR 催化剂(<200 °C)^[3], 既可减少飞灰等对催化剂的毒害作用, 避免催化剂中毒, 又可简化现有系统的布置或变更, 具有重要的

意义, 各国学者对此展开了大量的研究工作.

Koebel 等^[4] 在研究低温 SCR 的反应途径时发现, 对于 3% V₂O₅-8% WO₃/TiO₂ 催化剂, 低温下 NH₃ 更易于与烟气中的 NO₂ 反应(式 1), 当提高 NO₂/NO_x 比率时, NO_x 的脱除性能显著提高, 此时反应(2)成为主反应; 反应温度在 140~200 °C 范围, 随温度升高, NO_x 脱除率明显提高; 当 NO 和 NO₂ 含量相当时, 200 °C 下 NO_x 脱除率为 95%.



由于火电厂燃煤烟气 NO_x 中 90% 以上为 NO, NO₂ 所占份额低于 10%, 因此要提高低温 SCR 催化剂效率首先要提高 NO₂/NO_x 比率, 即促进 NO 氧化为 NO₂(反应(3)), 转化率最高以 50% 为宜; 其次是提高催化剂对反应(2)的活性.



Kang 等^[5] 采用两阶段体系, 先用 Pt/Al₂O₃ 将 NO 催化氧化为 NO₂, 然后在 Cu/Al₂O₃ 催化剂上用 NH₃ 选择性催化还原 NO_x, 在 150 °C 温度下 NO_x 脱除率达 90%. 两阶段催化针对低温 SCR 的反应过程

收稿日期: 2017-11-13; **修回日期:** 2017-12-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助(51506077); 江苏省自然科学基金(BK20150488); 江苏省高校自然科学基金(15KJB610003); 江苏大学高层次人才基金(15JJDG156)(National Natural Science Foundation of China(51506077); Natural Science of Jiangsu Province(BK20150488); Natural Science Foundation of Colleges in Jiangsu Province(15KJB610003); Senior Talent Foundation of Jiangsu University(15JJDG156)).

作者简介: 吴里程(1991-), 男, 硕士, 实验师, 主要从事污染物 NO_x 排放控制. E-mail: wulicheng@ujs.edu.cn (Licheng Wu (1991-), Male, Master, Lab Technician, Engaged in the control technologies of NO_x emission. E-mail: wulicheng@ujs.edu.cn).

进行的,验证了 Koebel 等的结论,为低温 SCR 催化剂开发提供了一个新思路。

Jun 等^[6]制备出多价态的钒氧化物催化剂,用于低温 SCR,实验结果表明多价态的钒氧化物负载在特定厂商生产的 TiO_2 上,150 °C 时得到了 90% NO_x 脱除率.他们认为不同价态钒的共存有利于电子的传递,而晶格氧参与 NO_x 的还原,气相中的 O_2 被氧化进入晶格,均依赖不同价态的钒之间的电子传递,因此,不同价态的钒共存提高了催化剂的氧化还原性能,促进了 NO 氧化为 NO_2 ,但其催化机理仍需进一步确定。

Qi 等^[7]在 MnO_x 中加入 CeO_x ,改变了 Mn 的价态,结果表明可强化 NO 向 NO_2 的转化,从而有利于反应进行. Mn-CeO_x 复合氧化物的这一性能源于可实现晶格氧吸附-脱附可逆循环.他们认为 Mn-CeO_x 催化的低温 SCR 反应过程是 NH_3 先吸附在催化剂上,然后再与 NO_x 在催化剂表面反应. Mn-CeO_x 类催化剂是目前研究得到的在较低温下(80 °C),仍有效的催化剂,但该类催化剂在反应气中含有 SO_2 和 H_2O 时,由于 SO_2 和 H_2O 与反应物竞争吸附,使催化剂的脱硝活性明显降低,这种情况同样存在于以无定形 MnO_x 为催化剂^[8] 和 Ce-Mn/TiO_2 为催化剂^[9] 的低温 SCR 反应中。

从上述国内外有关低温 SCR 的研究结果可以得出,欲提高催化剂的脱硝效率关键是促进 NO 向 NO_2 的转化,并促使反应(2)进行.目前低温 SCR 催化剂的开发主要是沿着中温 SCR 催化剂的开发思路,如上述研究均集中于改变催化剂活性组分和载体,或改变活性组分在载体上的分布等方面.与此不同,我们针对低温 SCR 的反应机理,从氧化钒/氧化钛中的氧入手,用 F 取代氧化物中的部分

氧,研究了 NH_4F 对 NH_3 低温选择性催化还原 NO 的影响,为低温 SCR 催化剂的研发提供一种新的思路。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 含氟催化剂制备 氧化钛的制备采用两种方法:一种是溶胶法,即利用钛酸异丁酯作为钛源,加入一定量乙醇和乙酰丙酮,再向溶液中加入一定量的氟化氨的溶液(F-Ti),通过磁力搅拌器充分搅拌 2 h 后,加入少量水和乙醇,再搅拌 30 min,得到钛溶胶.接着将钛溶胶于 60 °C 水浴锅中蒸至比较粘稠后,使用干燥箱在 120 °C 下干燥 4 h,最后将样品放入马弗炉中 500 °C 下煅烧 2 h,得到氧化钛.另一种是水解法,与溶胶法相比,不加入乙酰丙酮,其它相同.活性成分的负载采用浸渍法,将一定量制得的氧化钛载体加入偏钒酸铵水溶液中,再向溶液中加入一定量的氟化氨的溶液(F-V),随后将混合溶液置于 60 °C 水浴锅内回流 4 h,在 120 °C 中干燥 6 h 后,于 350 °C 下对样品焙烧 4 h 便可得到负载完成的催化剂样品.其中活性组分 V_2O_5 含量为 1% (wt)。

氟化铵的加入模式分为在钛溶胶加入、在浸渍偏钒酸铵溶液时加入和二者皆加入等 3 种模式.3 种不同加入模式制得的催化剂分别记为 F-Ti、F-V 和 F-V+F-Ti. F 含量分别为 0.4%、0.4%、0.8%。

1.1.2 对照催化剂的制备 对照催化剂不添加氟化铵,其过程和条件与上同.记为 COM。

1.2 催化性能测试

催化性能测试在固定床反应器(内径 6.8 mm)中进行(流程如图 1 所示),取催化剂质量 0.800 g,

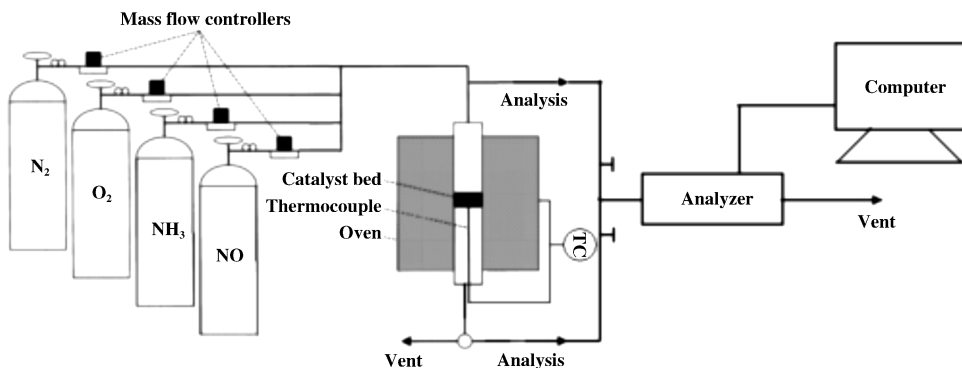


图 1 催化剂活性测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

填充高度为 2.1 cm. 温度由带 K 型热电偶的程序升温控制器控制, 气体流量由质量流量计(北京圣业制造)控制. 模拟烟气流量为 150 mL/min, 其组成为 500 ppm NO+600 pm NH_3 +5% vol O_2 , 平衡气为 N_2 . 实验分析开始前先用模拟烟气通入反应器约 2 h, 让催化剂吸附 NO 饱和, 避免 NO 的减少是催化剂的吸附造成. 每一温度均稳定反应 1 h 以上才开始分析. NO 的分析方法为: 先用 2 L 的铝箔采样袋集满气体后, 用 KM900 手持式烟气分析仪(Kane International Limited)分析. 气体采样前先通过浓磷酸, 以减少 NH_3 对 NO 分析的影响. NO 转化率的公式为: $\eta_{\text{NO}} = (\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}) / \text{NO}_{\text{in}}$.

1.3 催化剂表征与测试

X 射线衍射谱(XRD)分析采用北京普析通用公司生产的 XD-3 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶型结构进行测试. 仪器选用 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 为射线源, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$, 管压力为 36 kV, 电流为 20 mA, 速度为 $8^\circ\ \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 采样的步长为 0.04. 催化剂的颗粒形貌由日本电子公司的 JEM-2100 TEM 透射电镜进行分析. 比表面积-孔结构分析利用 V-Sorb 2800 比表面积分析仪对样品的比表面积和孔结构信息进行测定, 以 He 为载气, N_2 为吸附气, 测试前将样品在 200 $^\circ\text{C}$ 下脱气处理 12 h, 去除样品原有吸附的气体. 利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积, 孔容和孔径分布按照 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 理论计算得出. XPS 试验采用日本 ULVAC-PHI 公司生产的, 型号为 Quantera II X 的射线光电子能谱仪对催化剂样品表面的元素价态进行测定, 测试条件如下: Al $\text{K}\alpha$ 射线, C 1s 标准结合能为 284.8 eV 作为校正, 测试精度为 $\pm 0.2\ \text{eV}$. H_2 的程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自动化学吸附仪(Quantachrome Instruments CHEMBET-3000)上进行, 具体试验步骤如下: 首先, 将 0.100 g 催化剂样品安装在反应器中, 在 N_2 气氛下以 300 $^\circ\text{C}$ 下处理 30 min, 后冷却至 50 $^\circ\text{C}$. 之后以 70 mL/min 的流速将还原气体($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 17$)通入到吸附仪中, 最后通过热导池来响应耗氢信号得 TPR 谱, 采用 CuO 为标准物核定样品的耗氢量.

2 结果及讨论

2.1 F 的不同掺杂模式对低温 SCR 的影响

F 的不同掺杂模式的低温 SCR 活性如图 2 所

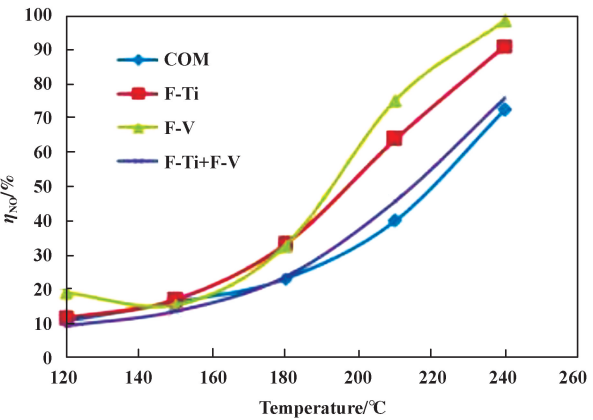


图 2 F 不同掺杂模式的低温 SCR 活性图

Fig.2 Low temperature SCR activity diagram of different F-doping modes in the catalysts

示, 从实验结果可以得出, NO 的转化率随反应温度的升高而逐渐增大, 其中 F-V 的活性最好, 其次为 F-Ti, F-Ti+F-V 的效果不明显. F-V 与对照催化剂相比, 在 210 $^\circ\text{C}$ 时, 氟的掺杂使催化剂的活性提高了 35%, 240 $^\circ\text{C}$ 时 NO 的脱除率达到了最高值 98.6%.说明 F 掺杂对氧化钒/氧化钛催化剂的低温 NH_3 -SCR 具有明显的提升作用. 而 F-Ti+F-V 的活性效果不佳可能与 F 的加入量有关, 过多的掺杂量会使催化剂表面具有较高的结晶度, 从而堵塞催化剂孔道, 导致比表面积迅速下降. 因此, 选取 F-V 模式催化剂进行后续实验研究.

2.2 不同氧化钛制备方法对催化剂的低温 SCR 的影响

氧化钛的制备过程中分别采用了溶胶法和水解法两种, 其相应制得的催化剂的低温 SCR 活性测试对比结果如图3所示.溶胶法制得的F-V催化剂的

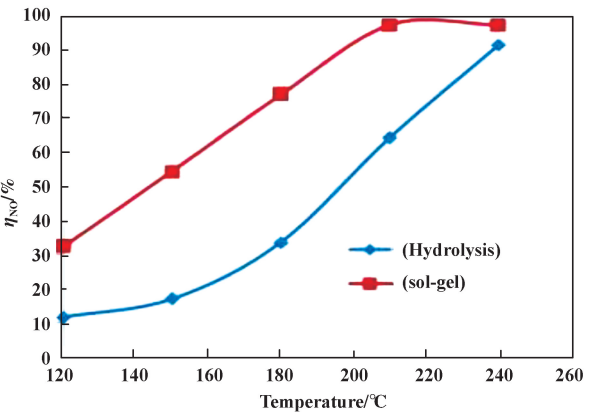


图 3 不同氧化钛制备方法得到的催化剂的低温 SCR 活性图

Fig.3 Low temperature SCR activity diagram of catalysts with different preparation methods

NO 转化效率在 120~240 ℃ 测试温度范围内均优于水解法制得的催化剂, 溶胶法制得的催化剂在 180 ℃ 时 NO 转化效率为 76.6%, 210 和 240 ℃ 时 NO 脱除率均为 97%, 而水解法制得的催化剂的 NO 转化效率与之相差 20% 左右, 在 240 ℃ 时才刚刚突破 90%. 两种方法所得催化剂的较大差异可能与比表面积、孔体积、载体表面分散度以及活性组分与载体之间的强相互作用有关, 其具体原因需要进一步通过分析表征方法探明.

2.3 氟掺杂对催化剂物理化学特性的影响

2.3.1 催化剂的物相组成 为了考察氟掺杂对催化剂结构的影响, 通过 XRD 对不同 F 掺杂量催化剂的晶体结构进行表征. 图 4 为 4 种催化剂样品的

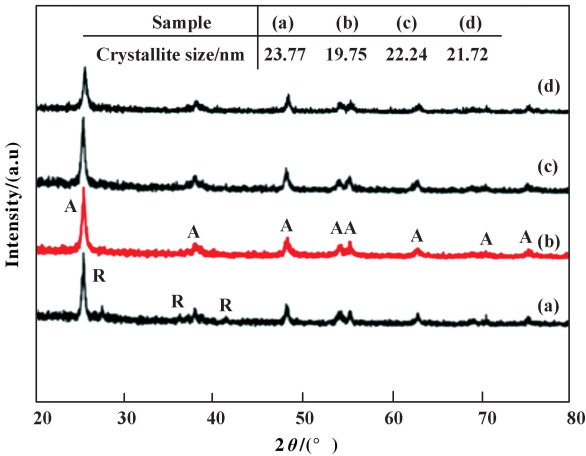


图 4 不同氟掺杂模式下催化剂的 XRD 衍射谱图
Fig.4 XRD patterns of the catalysts of different F-doping modes
(a) COM; (b) F-V; (c) F-Ti; (d) F-Ti+F-V
A: anatase; R: rutile

XRD 测试结果, 可以看出, 所有样品都表现出锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰 ($2\theta = 25.2^\circ, 38.0^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.8^\circ, 70.3^\circ$ 和 75.3°). 对于对照催化剂 COM 样品在 $27.4^\circ, 36.0^\circ$ 以及 41.2° 还出现了新的特征峰, 归属于金红石型 TiO_2 的形成. 这说明未掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的晶型为锐钛矿型和金红石型的混合晶相, 经过氟掺杂后的催化剂为单一的锐钛矿相, 即氟掺杂抑制了锐钛矿相向金红石相的转变. 这可能是因为, 氟的离子半径 (0.136 nm) 与 O^{2-} 的离子半径 (0.140 nm) 相近, 前者取代后者会导致晶格畸变和能量积累, 从而抑制了锐钛矿向金红石型的转变^[12]. 由图还可以看出, F-Ti+F-V 催化剂锐钛矿相特征衍射峰的强度发生了降低. 这表明氟元素掺杂量的增加, 会使更多的氟离子进入了

TiO_2 晶格之中, 而过多的掺杂离子容易引起催化剂孔道的堵塞. 另外, 样品中没有检测到 V_2O_5 的特征峰, 这表明活性成分的低含量或在载体表面上以高度分散的形态存在.

2.3.2 催化剂的形貌 为了更直观的看到氟掺杂对催化剂形貌的影响, 采用 TEM 手段对催化剂进行了表征, 如图 5 所示. COM 催化剂多为棒状,

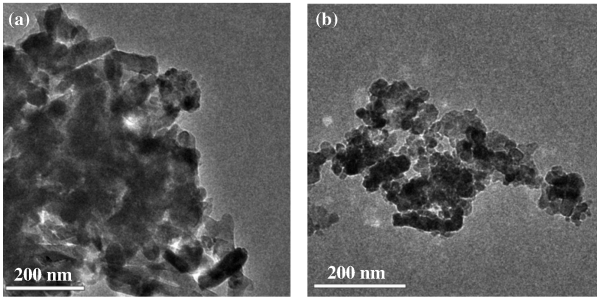


图 5 COM (a) 和 F-V (b) 催化剂的 TEM 图
Fig.5 The TEM photographs of COM(a) and F-V (b)

长度大约为 70 ~ 150 nm, 而 F-V 催化剂为 12 ~ 30 nm 的小颗粒. 这说明, 氟掺杂能够抑制晶粒彼此团聚, 使颗粒更加细化. 这可能是由于氟的引入增强了表面负电性, 使得颗粒间的排斥作用得到加强^[13].

2.3.3 催化剂的表面物理特性 不同模式下催化剂样品的比表面积、总孔容和平均孔径如表 1 所示. 各催化剂比表面积大小顺序为 $\text{COM} < \text{F-Ti} + \text{F-V} < \text{F-Ti} < \text{F-V}$. 对照组 COM 催化剂的比表面积为

表 1 不同氟掺杂模式下催化剂的比表面积和孔结构结果

Table 1 Surface area and pore structure results of the catalysts with different F-doping modes			
Samples	BET surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH total pore volume/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH mean pore size/ nm
COM	11	27	4.3
F-Ti+F-V	15	43	4.3
F-Ti	28	65	4.8
F-V	36	68	6.5

$11 \text{ m}^2/\text{g}$, 而活性最佳的 F-V 催化剂的比表面积达到 $36 \text{ m}^2/\text{g}$, 约为 COM 的 3.2 倍. 结合 XRD 和 TEM 表征结果, 可以推断是由于氟掺杂抑制 TiO_2 载体的烧结及延缓高温下 TiO_2 锐钛矿至金红石的相变过

程,从而使掺杂后的样品具有较大的比表面积. 主要原理是非金属掺杂能够引起晶格畸变,应变能促使体系能量增加,颗粒扩散能垒增大^[14]. 氟的引入可以减少催化剂在煅烧过程中比表面积及孔容的损失,防止催化剂孔道结构的坍塌,保证反应气体与催化剂表面活性位点的充分接触,提高材料的性能^[15]. 这与 SCR 活性测试对比结果(图 2)相一致.

2.3.4 XPS 分析 图为样品的 V 2p-XPS 谱图. 由图可以看出,所测样品均呈现两个明显的 XPS 峰,分别对应 V 2p_{3/2}和 V 2p_{1/2},其中 V 2p_{3/2}的峰较宽,对其进行拟合分析. 对比 COM (a)和 F-V (b)的谱图,发现两个样品都是 V⁴⁺和 V⁵⁺共存的混合价态,但主要以 V⁵⁺形式存在.这是由于钒物种非常活

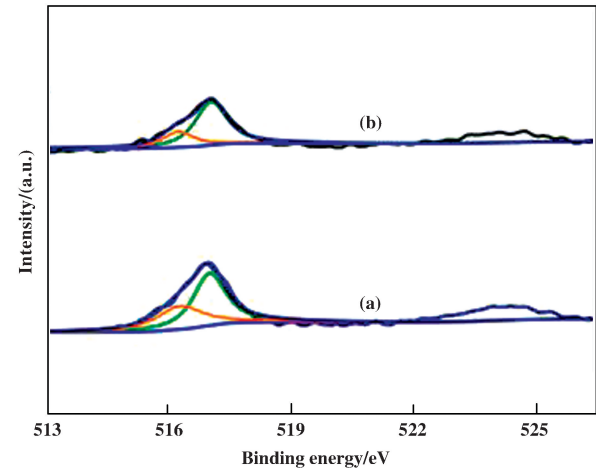


图 6 样品的 V 2p-XPS 谱图
Fig.6 V 2p spectra of the samples
(a) COM; (b) F-V

泼,在热处理过程中易于释放出氧转变成 V⁴⁺. 通过拟合结果来看,COM (a)和 F-V (b)的 V⁴⁺/V⁵⁺的比例分别为 0.33 和 0.36,说明氟掺杂有利于调变 V⁴⁺的含量,增强钒氧化物与载体的电子作用. 据报道^[16],钒活性位点的再氧化是温度低于 300 °C 的 SCR 反应的控制步骤,所以, V⁴⁺的存在能够加速 SCR 反应. 另外, V⁴⁺的增加有利于将 NO 氧化为 NO₂,即 $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$,从而促进了 SCR 反应.

2.3.5 H₂-TPR 分析 如图所示. COM (a)和 F-V (b)均出现两个还原峰,对于 COM (a)催化剂,两个峰分别位于 490 和 570 °C 附近,归属于 VO_x物种的还原(V⁵⁺到 V³⁺). 而对于 F-V (b)催化剂,这两个还原峰向低温偏移,分别移至 480 和 540 °C 附

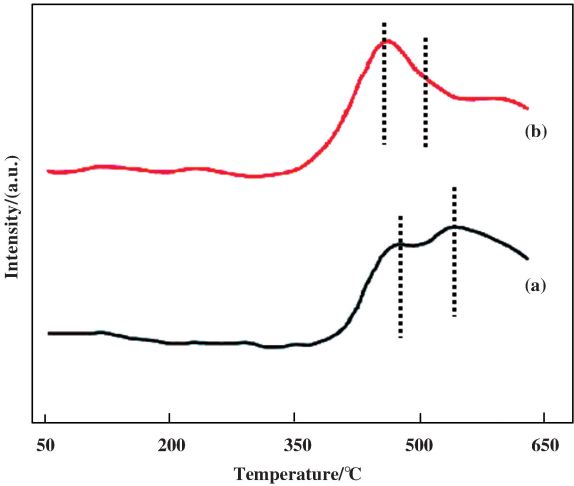


图 7 COM (a)和 F-V (b)的 H₂-TPR 谱图
Fig.7 H₂-TPR profiles of COM(a) and F-V(b)

近,即氟掺杂使钒的还原峰位置向低温移动,表明氟掺杂改善了钒的还原性能,使催化剂上的氧物种变得更活泼,同时也说明氟掺杂促进了钒物种与载体 TiO₂之间的相互作用,使 V₂O₅活性组分在其表面具有更好的分散性. 因此,氟掺杂载体上负载的钒物种在选择性氧化方面具有更优的催化性能. 同时,实验还发现 F-V (b)的 H₂消耗量明显大于 VTi 的消耗量,这说明氟掺杂增加了钒离子的还原度,从而催化活性得到明显改善.

2.4 H₂O 和 SO₂存在对 NO_x转化率的影响

图 8 为 240 °C 下,同时通入 500 ppm 的 SO₂和 10%的 H₂O 时对 COM 和 F-V 催化剂活性影响的实验结果.如图所示,两种催化剂的活性都发生了急

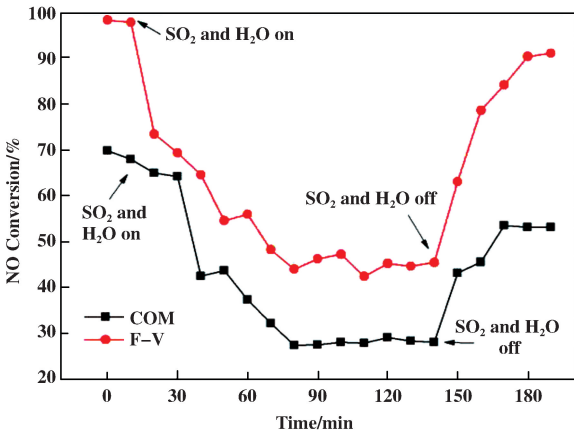


图 8 H₂O 和 SO₂对 COM 和 F-V 催化剂脱硝活性的影响
Fig.8 Effect of H₂O and SO₂ on NO_x conversion over COM and F-V

剧的下降. 其中, F-V 催化剂在 SO_2 和 H_2O 共存氛围中, 经过大约 70 min 后, NO 转化效率由原先的 98.6% 降至 48.3%, 随后保持稳定, 停止通入 SO_2 和 H_2O 后, 催化剂的活性逐渐恢复, 达到 91.3%, 但并不能达到原来的水平. 相比之下, COM 催化剂在 SO_2 和 H_2O 共存的氛围中, 在 60 min 后就由 70.0% 迅速降至 26.9%, 并保持稳定, 当停止通入 SO_2 和 H_2O 后, 催化剂活性仅能恢复至 53.3%, 大大低于初始的转化效率. 引起两种催化剂活性大幅度降低的原因是因为这是由于 H_2O 和 SO_2 的添加, 对催化剂吸附氨的能力有明显的抑制作用, 从而影响了 SCR 活性. 通过对比两种催化剂在通断 SO_2 和 H_2O 过程中 NO 转化效率的变化趋势可知, 氟掺杂可以提升催化剂抗 SO_2 和 H_2O 的性能.

3 结论

3.1 研究了 NH_4F 对 NH_3 低温 SCR 的影响. 对 F 的掺杂模式的研究结果表明 F 掺杂于 V 处活性最佳; 溶胶法比水解法制得的氟掺杂催化剂低温 SCR 转化效率高.

3.2 根据 XRD、TEM、BET、XPS 和 H_2 -TPR 的表征结果, 发现引入 F 后, 催化剂的粒子尺寸明显变小, 比表面积及孔容增大, 并且抑制了锐钛矿相向金红石相的转变过程. 此外, F 掺杂使催化剂的表面钒氧化物具有更好的分散性, 同时, 也增强了钒氧化物与 TiO_2 的相互作用, 提升了 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的比例, 使其具有更强的氧化还原能力, 改善了钒的还原性能.

3.3 氟掺杂催化剂有较好的抗 H_2O 和抗 SO_2 性能, 停止通入 H_2O 和 SO_2 后, SCR 活性可以恢复到接近原来的水平.

参考文献:

- [1] a. Jirat J, Stepanek F, Marek M, *et al.* Comparison of design and operation strategies for temperature control during selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Chem Eng Technol*, 2001, **24**(1): 35–40.
- b. Su Qian (苏潜), Huang Yan (黄妍), Zhang Yin (张颖), *et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH_3 of Cu-SAPO-34 (铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 151–158.
- c. Yu Rui (喻瑞), Zhao Zhen-chao (赵贞超), Zhang

Zhen-yu (张振宇), *et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH_3 (Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH_3 -SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428–434.

d. Xing Shuai (邢帅), Jiang Hong (姜宏), Xiong Chun-rong (熊春荣), *et al.* Research of silicon-based composite oxides supported on oxidized cocount shell active carbon as denitration catalyst at low temperature (椰壳活性炭氧化后负载硅基复合氧化物低温脱硝催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 140–150.

e. Guo Zhi-min (郭志敏), Yuan Jian (袁坚), Peng Xiao-jin (彭小晋), *et al.* The effect of sodium salts on catalytic activity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 over NH_3 -SCR reaction (钠盐对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂 NH_3 -SCR 反应活性的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 547–556.

- [2] a. Zhong Qin (钟秦). Control technology and engineering example of flue gas desulfurization and denitrification (燃煤烟气脱硫脱硝控制技术及工程实例) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社, 第一版), 2002.
- b. Jin Qi-jie (金奇杰), Sui Guo-rong (睢国荣), Liu Qing (刘青), *et al.* Compatibility optimization of Mn-Mo-W- O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 (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. Liu Lu (刘璐), Zheng Cheng-hang (郑成航), Gao Xiang (高翔). Density functional theory study on the adsorption of NO on Mn_2O_3 (110) surface (NO 在 Mn_2O_3 (110) 表面吸附的密度泛函理论研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 544–552.
- d. Zhao Meng-meng (赵梦梦), Chen Meng-yin (陈梦寅), Zhang Peng-ju (张鹏举), *et al.* Influence of SiO_2 -doped V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts by Co-precipitation method on SCR performance (共沉淀法掺杂 SiO_2 对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂 SCR 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 223–235.
- [3] Zhang Y P, Zhu X Q, Shen K, *et al.* Influence of ceria modification on the properties of TiO_2 - ZrO_2 supported V_2O_5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *J Coll Inter Sci*, 2012, **376**: 233–238.
- [4] Koebel M, Elsener M, Madia G. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO_2

- at low temperatures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**: 52–59.
- [5] Kang M, Kim D J, Park E D, *et al.* Two-stage catalyst system for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 at low temperatures[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **68**: 21–27.
- [6] Jun Y L, Sung H H, Sung P C, *et al.* The study of de- NO_x catalyst in low temperature using nano-sized supports[J]. *Curr Appl Phys*, 2006, **6**: 996–1001.
- [7] Qi G, Yang R T, Chang R. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, **51**: 93–106.
- [8] Tang X, Hao J, Xu W, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 329–334.
- [9] Liu Wei(刘伟), Tong Zhi-quan(童志权), Luo Jie(罗婕). Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Ce-Mn/ TiO_2 catalyst(Ce-Mn/ TiO_2 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒性性能)[J]. *Acta Sci Circum(环境科学学报)*, 2006, **26**(8): 1240–1245.
- [10] Kobayashi M, Kuma R, Morita A. Low temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 over V_2O_5 supported on TiO_2 - SiO_2 - MoO_3 [J]. *Catal Lett*, 2006, **112**: 37–44.
- [11] Martín J A, Yates M, Avila P, *et al.* Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **70**: 330–334.
- [12] Singh A P, Kumari S, Shrivastav R, *et al.* Iron doped nanostructured TiO_2 for photoelectrochemical generation of hydrogen[J]. *Inter J Hyder Ener*, 2008, **33**: 5363–5368.
- [13] Wang T, Wan Z T, Yang X C, *et al.* Promotional effect of iron modification on the catalytic properties of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts in the Fast SCR reaction[J]. *In Fuel Processing Technology*, 2018, **169**: 112–121.
- [14] Zhao W, Zhong Q, Pan Y X, *et al.* Systematic effects of S-doping on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for low-temperature NH_3 -SCR[J]. *Chem Engineer J*, 2013, **228**: 815–823.
- [15] Zhang Xin-li(张信莉), Wang Dong(王栋), Chen Lian-fang(陈莲芳), *et al.* Influence of Mn doping on magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts for selective catalytic reduction at low temperatures(Mn 掺杂对磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 低温 SCR 脱硝活性的影响)[J]. *J Engineer Thermophys(工程热物理学报)*, 2014, **35**(05): 995–998.
- [16] Koebel M, Madia G, Raimondi F, *et al.* Enhanced reoxidation of vanadia by NO_2 in the fast SCR reaction[J]. *J Catal*, 2002, **209**: 159–165.
- [17] Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhao Meng-meng(赵梦梦), Yu Hai-tao(余海涛), *et al.* Effect of TiO_2 modulation by SnO_2 on the structure and SCR performance of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts(SnO_2 改性 TiO_2 对 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 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.

The Effect of NH_4F on the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 at Low Temperature

WU Li-cheng¹, WANG Qian¹, ZHAO Wei¹

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

Abstract: A novel fluorine doped vanadium oxide/titanium oxide catalyst was prepared. The effect of F-doping modes and preparation methods were discussed. The results showed that the F-V catalyst obtained by the sol-gel method could perform the best in denitration. By comparing with COM catalyst, the F-V catalyst activity increased by 35% at 210 °C, and its conversion reached 98.6% at 240 °C. The results of XRD, TEM, BET, XPS, H_2 -TPR techniques showed that the superior catalytic performance was attributed to the highly dispersed active species, the particle size reduction, the specific surface area increase and the stronger redox capacity. In addition, The modified F-doping catalysts not only owned terrific SCR activities, broad range of active temperature, but also achieved good resistance to SO_2 and H_2O .

Key words: fluorine doping; low temperature selective catalytic reduction; SCR; vanadium oxide /titanium oxide