文章编号: 1001-3555(2021)02-0121-09

B 改性钒钛催化剂低温 NH_3 -SCR 还原 NO_x

李航航,赵 炜*,王 谦*,吴里程

(江苏大学能源与动力工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:选择性催化还原(SCR)技术是降低柴油机 NO_x 排放的常用技术,其核心部件为催化剂.目前最广泛使用的催化剂为 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,但其存在一些缺点,如低温活性不佳、活性温度窗口较窄等.为了解决该催化剂存在的上述一系列问题,我们对 V₂O₅/TiO₂ 催化剂进行改性处理.采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了 B 改性的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,在标准工况下,在催化剂活性测试平台上对 B 改性后的催化剂进行活性测试实验,采用 XRD、BET和 NH₃-TPD 对催化剂结构进行表征.实验结果表明 B 改性能有效增大催化剂的比表面积和孔容,使催化剂表面弱酸量增加,进而表现出较高活性和稳定性.此外,研究了空速、氧气浓度、氨氮比以及 SO₂和 H₂O(g)对催化剂选择性催化还原 NO_x 的影响.结果表明,改性催化剂具有较好的抗硫、抗水中毒能力.

关键词:B改性;催化剂;选择性催化还原;SCR活性;脱硝率

中图分类号: X511 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.003

柴油机因其扭矩大、功率高、经济性好等优点, 广泛应用于工程机械、农用机械、船舶动力、铁路 内燃机车、发电机组设备、国防装备等各种通用机 械,尤其受到汽车行业的欢迎^[1].但是随着汽车保 有量的持续增加,其尾气排放面临着严重的挑战. 尾气中的 NO_x不仅可以造成酸雨和光化学污染,而 且严重危害到人类身体健康.随着国 VI 法规的实施 及打好蓝天保卫战的要求,对汽车尾气处理具有重 要意义.SCR 技术能将尾气中的 NO_x转变成 N₂和 H₂O,从而减少 NO_x的排放,是目前降低柴油机 NO_x 排放的最常用技术^[2-3].

催化剂是 SCR 系统的核心部件,它的好坏直接影响到 NO_x 的转化效率.目前,商业中广泛使用的 SCR 催化剂为 V_2O_5/TiO_2 催化剂,该催化剂活性温度区间较窄(300~400 °C)^[4-6].因此,拓宽催化剂的活性温度窗口使其适用更多工况条件,是当前环境治理的研究内容之一.研究表明^[7],通过引入一些金属及非金属对催化剂进行改性处理,可以优化其催化性能.张铁军等^[8]采用浸渍法制备了Sb 改性 V_2O_5/TiO_2 催化剂,发现 Sb 的存在能够增强催化剂的氧化能力和表面酸性,进而提升了催化剂

的活性. Zhao 等^[9]采用溶胶 - 凝胶法制备了氟掺杂 TiO,载体,用浸渍法负载活性组分 V,O,得到改性 催化剂,发现F掺杂可以促进NO向NO,转化,加 快 SCR 反应,使得催化剂的起活温度大大降低.Ma 等[10]采用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法和浸渍法制 备出 Ce 改性的钒钨钛催化剂,发现 Ce 掺杂可以明 显增强催化剂的低温催化活性,且活性温度窗口有 所拓宽,在190~450 ℃温度范围内,NO,转化率 超过 80% 且 N, 选择性超过 90%. 研究发现, B 元素 处于金属元素与非金属元素边界处,具有双重性质, 可以较容易实现有效掺杂,在光催化等领域具有 广泛的应用^[11-13]. 刘波等^[14]制备的 B 掺杂 TiO, 纳 米粉体,对亚甲基蓝污染物具有较好的降解率,发 现 B 掺杂 TiO, 可以抑制 TiO, 由锐钛矿相向金红石 相的转变,并且可以促进有效捕获空穴的活性基团 Ti-OH 的产生, 这有利于光催化活性的提高. 张鹏 会等^[15]采用浸渍法制备出 B、N 和 Ce 共掺杂 TiO, 光催化剂,对大红染料进行降解,发现 B 掺杂可以 促进电子空穴对的分离,进而提升了共掺杂TiO,光 催化剂的活性.目前 B 掺杂在 SCR 脱硝领域应用 未见报道,故在前人研究的基础上,创造性的将 B

收稿日期: 2020-11-08;修回日期: 2021-01-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (51506077); 江苏省自然科学基金 (BK20150488); 江苏省高校自然科学基金 (15KJB610003); 江苏大学高级人才基金 (15JDG156) (National Natural Science Foundation of China (51506077); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20150488); Natural Science Foundation of Jiangsu University (15KJB610003); Senior Talent Fund of Jiangsu University (15JDG156)).

作者简介: 李航航(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为发动机后处理技术. E-mail: lihhlut@163.com(Li Hang-hang (1993-), Male, Master degree candidate, Mainly engaged in engine aftertreatment technology. E-mail: lihhlut@163.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail: qwang@ujs.edu.cn; E-mail: wzhao@ujs.edu.cn.

改性催化剂应用于 SCR 脱硝领域, 以期获得宽活性 温度窗口的高活性钒钛基催化剂.

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

钛酸四正丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、无水乙醇 (C_2H_6O)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)和硼酸(H_3BO_3)均购 于国药集团化学试剂有限公司,去离子水(H_2O)自 制,冰乙酸($C_2H_4O_2$)购于成都市科隆化学品有限公 司,以上药品除了钛酸四正丁酯为化学纯外,其余 均为分析纯.

1.2 催化剂制备

1.2.1 V₂O₅/TiO₂催化剂的制备 量取 35 mL 无水 乙醇加入 200 mL 坩埚中, 再加入 10 mL 钛酸四正 丁酯,磁力搅拌器搅拌1h得M溶液;分别量取35 mL无水乙醇、4 mL冰乙酸、10 mL去离子水,磁力 搅拌器搅拌1h得N溶液.然后将M溶液慢慢滴入 到 N 溶液中,继续搅拌 1 h,之后将其放入 40 ℃水 浴锅中凝胶4h.此时溶胶变为乳白色凝胶.将上述 凝胶置于 80 ℃干燥箱中干燥 12 h, 然后将干燥得到 的物质放入 600 ℃的马弗炉中煅烧 3 h, 取出研磨即 为 TiO, 载体. 将 0.046 g 偏钒酸铵溶于 20 mL 去离 子水的坩埚中,称取2g粉末状载体加入上述溶液 中,然后将坩埚静置于60℃水浴锅中4h,之后将 坩埚放入 120 ℃干燥箱中干燥 6 h. 最后将坩埚放 入 350 ℃马弗炉中煅烧 4 h, 取出研磨即得实验用 催化剂.

1.2.2 B 掺杂 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的制备 在上述 N 溶液中加入不同量硼酸,其他条件与上述相同,即 可得到 B 掺杂 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,记为 VTiB(x)(其

中 x 为硼钛质量百分数 m_B/m_{TiO2} × 100%).

1.3 催化剂活性测试

催化剂活性测试实验在装有固定床反应器(内 径为6mm)的可程序升温评价装置上进行,实验装 置如图1所示.所需催化剂用量为0.3g,混合气体 组成如下:NO 0.05%(体积分数),NH₃ 0.05%(体 积分数),O₂ 5%(体积分数),H₂O 5%(体积分数)(需 要时),SO₂ 0.05%(体积分数)(需要时),N₂ 作为平 衡气,气体总流量为100 mL/min,反应空速(GHSV) 为27 549 h⁻¹,工况条件温度为210 °C.NO 和 NO₂ 浓度由 Testo350 烟气分析仪进行测量,每个测量温 度稳定1 h 后读取示数.NO_x的转化率由下式计算 得出:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{\left[\text{NO}_x \right]_{\text{in}} - \left[\text{NO}_x \right]_{\text{out}}}{\left[\text{NO}_x \right]_{\text{in}}}$$

其中: $NO_x = NO + NO_2$, $[NO_x]_{in}$ 和 $[NO_x]_{out}$ 分别为入口和出口气流中的 NO_x 浓度.

1.4 催化剂表征

粉末 X 射线衍射(XRD)图是在 Bruker D8 高级衍射仪(Bruker, Germany)上进行的.使用 Cu Kα 靶($\lambda = 0.15406$ nm),扫描范围为 5°~80°, 步长为 0.02°.

催化剂的 N₂物理吸附使用 Micromerities ASAP2020在-196℃下测定.在每次分析之前,将 样品在 150℃的真空下脱气4h.通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算比表面积,Barrett-Joyner-Halenda(BJH)公式计算孔容和孔径.

NH₃的程序升温脱附实验(NH₃-TPD)在
 AutoChem Ⅱ 2920分析仪(美国 Micromeritics 公司)
 上进行,测试所用的样品量为 0.2 g. 样品在 N₂ 气



图 1 催化剂活性测试装置示意图 Fig.1 Schematic diagram of catalyst activity test device

流下以 10 ℃/min 的升温速率从室温升温至 300 ℃,恒温预处理 30 min,然后降温到 50 ℃,将气体 切换到(N_2 +NH₃)混合气(含 NH₃ 2% (体积分数)), 恒温吸附至饱和 60 min,然后切断吸附气 NH₃,用 N₂ 吹扫至基线稳定后,以 10 ℃/min 的速率程序升 温至 700 ℃,采集 NH₃-TPD 脱附数据.

2 结果及讨论

2.1 掺杂量对催化剂活性的影响

为了研究 B 掺杂量对催化剂 NO_x 转化效率的 影响,我们制备了一系列不同 B 掺杂量的催化剂, 并对其进行活性测试实验,结果如图 2 所示.由图 可知,与未掺杂催化剂相比,B 掺杂能明显提升活 性,且催化剂的活性随温度的升高而升高,大约在 330 ℃开始出现下降趋势.在整个测试温度区间内, 发现改性催化剂的脱硝率随 B 含量的增大而增大, 但继续增加 B 量,催化剂活性会略有下降,说明 B 掺杂量并不是越多越好,存在最佳值.另外,与 VTiB(0)催化剂相比,B 掺杂催化剂的活性温度窗 口向低温段拓宽,这表明 B 掺杂可以有效拓宽催化 剂的活性温度窗口,尤其是低温活性.





2.2 载体煅烧温度对催化剂活性的影响

载体煅烧温度也是影响催化剂活性的一个重要 因素,因此对 B 掺杂载体在不同煅烧温度(500,600 和 700 ℃)下所制备的 VTiB(2.0%)催化剂进行活 性测试,结果如图 3 所示.由图可知,当载体煅烧 温度为 600 ℃时,催化剂活性最佳.当载体煅烧温 度为 500 ℃时,催化剂活性比 600 ℃煅烧时制备的 催化剂活性略低,这可能是因为此时锐钛矿相晶体 未完整发育,使得晶体结晶度不高,影响催化剂的 活性.而当载体煅烧温度为 700 ℃时,所制备催化 剂的活性在低温段变化不大,而在高温段催化剂的 活性急剧下降,可能归因于载体的晶型发生变化. 研究发现,高温煅烧时,TiO₂ 易发生锐钛矿型向金 红石型的转变.



图 3 不同煅烧温度对催化剂 NO_x转化效率的影响 Fig.3 Influence of different calcination temperatures on the NO_x conversion efficiency of the catalyst

由上图 3 可知,载体煅烧温度对催化剂的脱硝 活性有一定的影响.XRD 表征可以用于进一步分析 载体煅烧温度对所制备催化剂脱硝效率的影响.不 同煅烧温度制备的 VTiB(2.0%)催化剂 XRD 谱图 如图 4 所示.由图可知,所有样品在 2 *θ* =25.2°、





37.7°、48.0°、53.7°、55.0°、62.7°、 68.8°均呈现出锐钛矿型TiO₂特征峰^[16].而对于 700℃煅烧载体所制备的催化剂,除了呈现锐钛矿 型TiO₂特征峰,在2*θ*=27.4°、36.0°、39.1°、 41.2°、44.0°、54.2°、56.5°、64.0°处还出 现了金红石型TiO₂特征峰^[17],这表明在该催化剂 中TiO₂主要以锐钛矿型和金红石型的混合形式存 在.除此之外,没有检测到其它特征峰,可见其他组 分高度分散或以无定形态形式存在.研究表明^[18], 锐钛矿型TiO₂更有利于SCR反应,这应该是700℃ 煅烧载体所制备催化剂脱硝效率下降的一个原因. 另外,当载体煅烧温度由500升高到600℃时,衍射 峰强度变大,这表明晶体逐渐发育完整.

2.3 N₂物理吸附

催化剂的孔结构及孔径分布等织构性质也会影响催化剂活性.对催化剂样品进行了 N₂ 吸附 - 脱附测试实验,结果如图 5 所示.由图可知,根据 IUPAC



图5 催化剂的N2吸附/脱附等温线

Fig.5 $\,\mathrm{N_2}$ adsorption/desorption isotherm of the catalyst

分类法两个样品均属于第IV型等温线,这表明 该催化剂样品具有介孔结构^[19].此外,H3型滞 回曲线(P/P₀为0.4~1.0)表明存在不规则孔^[20], 这可从BJH孔径分布曲线看出(图6).另外,VTiB (0)催化剂的比表面积为3.7702 m²/g,而VTiB (2.0%)催化剂的比表面积为15.6113 m²/g,约为 VTiB(0)催化剂的比表面积.一般而言,催化剂比表 面积越大,更有利于催化剂活性的提升,这与SCR活 性结果相一致.同时,B改性后,催化剂的总孔容明 显增大,更有利于反应物的吸附,加快SCR反应.



2.4 B 改性对表面酸性的影响

为了研究 B 改性前后对催化剂表面酸性的 影响,对VTiB(0)和VTiB(2.0%)催化剂进行 了 NH₃-TPD 测试,分析结果如图 7 所示.由图可 知, VTiB(0)催化剂在 50~700 ℃范围内出现两 个还原峰,且还原峰脱附位置相对较高,分别位于 500~550 ℃、650~700 ℃,这两个峰可归属于强酸性 位点,对应L酸(Lewis酸)酸性位点的NH3吸附. 而对于 VTiB (2.0%)催化剂, 包含两个脱附峰, 其 中位于 100~150 ℃的脱附峰可归属于 NH₃ 分子在 催化剂表面的物理吸附和一些与弱 Brønsted 酸(B 酸)位结合的 NH₄⁺, 而位于 350~400 ℃的脱附峰, 可归属于 NH。在强酸位上的吸附, 对应 Lewis 酸(L 酸)^[21-22]. 由图可见, B 改性催化剂可以增加催化 剂表面的弱酸位点.研究表明^[23],吸附在 B 酸位处 的 NH₄⁺ 在 SCR 反应中发挥着重要作用,其可促进 NH, 的吸附和活化, 这可能是 B 改性提升催化剂性 能的原因之一.





2.5 工况条件对催化剂活性的影响

2.5.1 空速对催化剂 NO,转化率的影响 汽车在 实际行驶过程中,工况多变,而中型柴油机空速一 般为 10 000 ~ 45 000 h^{-1 [24]},同时,汽车的 SCR 催 化剂装载量有限,这就要求催化剂在不同空速下都 有较高的活性,因此,本实验在标准工况下,选取 不同空速,研究不同空速对 VTiB(2.0%)催化剂 NO,转化率的影响,实验结果如图8所示.由图可 知, 当空速由 19 284 h⁻¹ 增加到 27 549 h⁻¹ 时, 催化 剂的 NO,转化率明显升高,这表明此时外扩散对催 化剂的影响较大,而当空速由 27 549 h⁻¹ 继续增大 到 35 813 h⁻¹ 时,催化剂的活性反而下降,这表明此 时外扩散对催化剂的影响较小^[25].同时,当温度高 于 300 ℃时, 空速对催化剂活性的影响较小, 这可 能是由于温度较高时,催化剂本身的活性较高,反 应速度较快,减少了催化剂与反应气之间的停留时 间,同时对流传质速度加快,在一定程度上削弱了 空速对催化剂活性的影响^[26],因此,该催化剂所需 的空速范围能与现有柴油机的空速范围比较接近, 且该催化剂在空速为 27 549 h⁻¹ 时活性最佳.





2.5.2 氧气含量对催化剂 NO_x转化率的影响 研究表明^[27],氧气在 SCR 反应中具有重要作用.为了考察氧气含量对催化剂 NO_x转化率的影响,在标准工况下,选取不同氧气含量(0~10%(体积分数))对 VTiB(2.0%)催化剂进行活性测试实验,结果如图 9 所示.随着 O₂含量的增加,催化剂的 NO_x转

化率快速增加,当氧气含量达到 4%(体积分数) 以后,NO_x转化率基本保持稳定.另外,当反应气 中无 O₂参与反应时,催化剂 NO_x转化率为 42.3%, 说明此时催化剂仍然具有活性,会发生如下反应, 6NO+4NH₃ \rightarrow 5N₂+6H₂O;同时,在无 O₂ 情况下,催 化剂中所包含的晶格氧也会参与 SCR 反应^[28].汽 车在实际行驶过程中,所产生的尾气中 O₂含量为 0~5%(体积分数)^[29],而此时该催化剂的 NO_x 转化率在较高水平,该催化剂可以很好的适用于柴 油机 SCR 系统.





2.5.3 氨氮比对催化剂 NO.转化率的影响 在 NH₃-SCR 反应中, NH₃ 作为还原剂, 它的量会直接 影响 SCR 反应的进行, 若 NH, 量不足,则 SCR 反 应不能彻底进行, NO, 转化率不高, 若 NH, 过量, 则 NH,不能完全参与反应,多余的 NH,会对环境造 成二次污染,因此选取合适的氨氮比对 SCR 反应至 关重要.本实验在标准工况下,保持NO浓度0.05% (体积分数)、0,含量5%(体积分数)不变,对不 同氨氮比 $(n(NH_3)/n(NO))$ 对催化剂 NO_r转 化率进行研究,结果如图 10 所示. 随着 $n(NH_3)/$ n(NO)比值的增加, NO_x的转化率迅速升高, 当 n(NH₃)/n(NO)=1时,NO_x转化率达到97.3%, 继续增大 $n(NH_3)/n(NO)$ 比值, NO, 转化率基 本保持稳定.因此,为了保证尾气中 NO,转化率, 在汽车 SCR 后处理系统中, 氨氮比一般选择在 1.0~1.1 较为合适^[26].



conversion efficiency of the catalyst

2.6 催化剂稳定性研究

稳定性也是反映催化剂性能好坏的一个重要因素.为了评价该催化剂的稳定性,在标准工况下, 对催化剂进行连续1200 min 时长的稳定性实验,并 每隔 30 min 测量该催化剂的 NO_x转化率,实验结 果如图 11 所示.由图可知,在整个时间内,催化剂 的活性有所波动,但基本保持在95% 左右,这表明 该催化剂的稳定性较好,具有较好的耐久性.



2.7 催化剂抗硫抗水性

由于SO₂和H₂O是汽车尾气中必不可少的成分, 它们的存在可能会使催化剂发生"中毒".因此,在 SO₂和H₂O共存,反应温度为210℃条件下对VTiB (2.0%)催化剂脱硝活性进行测试,结果如图 12 所示.由图可知,当未通入 SO₂和 H₂O 时, NO_x转化率保持在 94.3% 左右,当同时通入 0.05%(体积分数) SO₂和 5%(体积分数)水蒸气后,催化剂的 NO_x转化率下降较快,最终稳定在 74.7% 左右,这可能是由于 H₂O 组分能抑制催化剂的 NO_x存储性能^[30]. NO_x转化率稳定之后,停止 SO₂和 H₂O 的通入,发现 NO_x转化率迅速升高,最终基本恢复至初始效率,这说明 B 改性催化剂具有较好的抗硫抗水性.



2.8 B 改性优化 V2O5/TiO2 催化剂活性的可能机理

催化剂表面酸性是影响 SCR 脱硝活性及抗中 毒能力的关键因素.由于B原子半径较小、电离势 高且具有缺电子特征,B掺杂使催化剂表面的Lewis 酸性增强,酸性位的增加能够为反应气体 NH₃提供 更多的吸附位点.同时,表面对O原子和N原子的 孤电子对的亲合力增强,会使吸附于催化剂表面的 气体分子由立式吸附转化为侧式吸附,提高 SCR 反 应速率^[31]. 引入的 B 元素易占据 TiO, 晶体之间的 间隙,改善催化剂的微观结构.结合 XRD 表征和活 性测试结果,适量B掺杂能够抑制TiO,晶粒的过 大增长,细化颗粒,使得催化剂的比表面积和孔容 增大.催化剂表面积越大,其表面所含的活性位越 多,有利于为反应气体提供更多的活性位点来实现 吸附与活化,即催化剂的活性也越高[32].另外,晶 粒直径变小,催化剂表面晶格缺陷会增多,它的增 多能够提供更多的晶格空位,这有利于电子转移和 NH₃-SCR 反应的进行.

3 结论

3.1 采用溶胶凝胶法和浸渍法制备了 B 改性钒 钛催化剂,研究了 B 掺杂对催化剂脱硝活性的影响, 并在此基础上研究了不同煅烧温度对催化剂脱硝活 性及晶型的影响.研究发现,B 掺杂可以有效地拓 宽活性温度窗口.

3.2 B 掺杂能细化催化剂颗粒,使其具有较大的比表面积和孔容.同时,可以增加表面的弱酸位点,有利于反应物气体分子和产物气体分子在催化剂表面的传质和扩散过程的快速进行,从而促进SCR 反应.

3.3 考察了载体的煅烧温度对催化剂活性的影响,实验发现 600 ℃煅烧的载体所制备的催化剂活性较高.研究了不同工况(空速、氧含量、氨氮比、SO₂和 H₂O)对催化剂活性的影响,结果表明该催化剂适用性、稳定性和抗硫抗水性皆较好.

参考文献:

- [1] Wu Sai-te(伍赛特). Energy-saving research and prospect of locomotive diesel engine(机车柴油机的节能研究及展望)[J]. Energy Conserv(节能), 2018, 37(10): 54-57.
- [2] a. Lai Hui-long(赖慧龙), Yu Fei(于飞), Yang Dong-xia (杨冬霞), et al. Copper-based molecular sieve SCR catalyst activity and NH₃ storage characteristics(铜基分子 筛SCR催化剂活性及NH₃存储特性)[J]. T CSICE(内 燃机学报), 2020, **38**(04): 334–341.

b. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction(凹凸棒石在烟气 SCR 脱硝催化反应 中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催 化), 2020, **34**(6): 546–558.

c. Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), et al. Research on the influence of calcined titanium dioxide to the newly-produced selective catalytic reduction catalyst and the mechanism(具焙烧服役史 钛白粉对新制脱硝催化剂活性影响机制研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2020, **34**(5): 415–424.

[3] a. Cai Yu(蔡 宇). Principles and common failures of diesel engine SCR aftertreatment system(柴油机SCR后 处理系统原理及常见故障)[J]. Autom Appl(自动化 应用), 2019, 2019(05): 50-51. b. Qiao Ming(乔明), Zhang Ji-yi(张继义), Zong Lu-yao(宗路遥), *et al.* Research progress in catalytic denitrification performance: The catalyst type, preparation methods and activity(催化脱硝技术研究进展—催化剂的种类、制备方法及催化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 165–181.

- [4] Zou Peng(邹 鹏), Xiong Zhi-bo(熊志波), Han Kui-hua (韩奎华), et al. Research progress of vanadium-titanium SCR denitration catalyst at low temperature(钒钛SCR脱 硝催化剂低温研究进展)[J]. Electric Power Technol Environ Prot(电力科技与环保), 2011, 27(05): 5-9.
- [5] Wang Deng-hui(王登辉), Hui Shi-en(惠世恩), Liu Chang-chun(刘长春), et al. The influence of preparation method and WO₃ content on the denitration performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂(制备方法和WO₃含量对V₂O₅-WO₃/ TiO₂脱硝性能的影响)[J]. Chin J Environ Eng(环境 工程学报), 2014, 8(11): 4838-4841.
- [6] Wang Hong-you(王洪友), Shao Xun-zhe(邵逊哲), Wang Li(王 丽), et al. NH₃-SCR reaction performance of SiO₂ modified vanadium tungsten titanium catalyst(SiO₂ 改性钒钨钛催化剂的NH₃-SCR反应性能)[J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 2018, 42(01): 53-58.
- [7] Chen C M, Cao Y, Liu S, et al. Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts[J]. Chin J Catal, 2018, 39(8): 1347–1365.
- [8] Zhang Tie-jun(张铁军), Li Jian(李坚), He Hong(何洪), et al. Effect of antimony doping on low-temperature denitration activity of vanadium-titanium catalysts(锑掺 杂对钒钛系催化剂低温脱硝活性的影响)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 2017, 45(06): 740– 746.
- [9] Zhao W, Zhong Q, Zhang T, et al. Characterization study on the promoting effect of F-doping V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts[J]. RSC Adv, 2012, 2(20): 7906-7914.
- [10] Ma Z R, Wu X, Feng Y, et al. Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst[J]. Prog Nat Sci-Mater, 2015, 25(4): 342–352.
- [11] Zhang J, Cui W, Chen P, et al. B doped Bi₂O₂CO₃ hierarchicak microspheres: Enhanced photocatalytic performance and reaction mechanism for NO removal[J]. Catal Today, in press. DOI: 10.1016/j.cattod. 2020. 11. 009.
- [12] Wei Feng-yu(魏凤玉), Ni Liang-suo(倪良锁), Peng Shu-chuan(彭书传). Study of B-S co-doped TiO₂ fabrication and its characteristics(TiO₂-B-S光催化剂的制

备及性能研究) [J]. Acta Energi Sin(太阳能学报), 2007, 28(6): 621-625.

- Wang Y L, Tian Y, Lang Z L, et al. A highly efficient
 Z-scheme B-doped g-C₃N₄/SnS₂ photocatalyst for CO₂
 reduction reaction: A computational study [J]. J Mater
 Chem A, 2018, 6: 21056-21063.
- [14] Liu Bo(刘 波), Wang Zhu-mei(王竹梅), Liao Run-hua (廖润华), et al. Preparation of B-doped TiO₂ nanopowder by sol-gel method and its photocatalytic performance(溶 胶-凝胶法制备B掺杂TiO₂纳米粉体及其光催化性能 研究)[J]. B Chin Ceram Soc (硅酸盐通报), 2016, 35 (02): 399–404.
- [15] Zhang Peng-hui(张 鹏 会), Wang Jiu-si(王 九 思), Yao Jian(姚 剑), et al. Preparation of B, N and Ce co-doped TiO₂ photocatalysts by impregnation method (浸渍法 制备B、N和Ce共掺杂TiO₂光催化剂)[J]. Technol Water Treat(水处理技术), 2010, **36**(09): 49-52.
- [16] Chen L, Li J H, Ge M F. 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.
- [17] Djerad S, Tifouti L, Crocoll M, et al. Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 208(1): 257-265.
- [18] Tang F S, Xu B L, Shi H H, et al. The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 94(1): 71–76.
- [19] Yang Yang(杨 洋), Hu Zhun(胡 准), Mi Rong-li(米容 立), et al. The effect of Mn loading on the catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ catalyst NH₃-SCR (Mn 负 载量对nMnO_x/TiO₂催化剂NH₃-SCR催化性能的影 响)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2020, **34**(04): 313-325.
- [20] Li L L, Li P X, Tan W, et al. Enhanced low-temperature NH₃-SCR performance of CeTiO_x catalyst via surface Mo modification[J]. Chin J Catal, 2020, 41(2): 364–373.
- [21] Wu Chao(吴超), Ji Dong(季东), Dong Peng(董鹏), et al. The effect of boron on the acidity and shape selectivity of HZSM-5 molecular sieve(硼对 HZSM-5分子筛酸性 和择形性的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2019, 33(06): 524–530.
- [22] Li W, Guo R T, Wang S X, et al. The enhanced Zn resistance of Mn/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction by the modification with Nb[J]. Fuel Process Technol,

2016, 154: 235-242.

- [23] Huang Hai-feng(黄海凤), Jin Li-li(金丽丽), Zhang Hong-hua(张宏华), et al. Characterization and catalytic activity of a copper vanadium titanium low temperature SCR denitration catalyst with high sulfur resistance(抗硫性的铜钒钛低温SCR脱硝催化剂的制备表征及催化活性)[J]. J Chem Eng Chin Univer(高校化学工程学报), 2013, 27(04): 721–728.
- [24] Meng Ling-jun(孟令军), Liu Yue-feng(刘悦锋), Zhao Wen-fu(赵文辅), et al. Research on SCR reaction characteristics of light-duty diesel engine(轻型柴油机SCR反 应特性研究) [J]. Inter Combust Eng & Power (内燃 机与动力装置), 2017, 34(03): 6-9.
- [25] Fan Hong-mei(范红梅), Zhong Zhao-ping(仲兆平), Jin Bao-sheng(金保升), et al. Kinetics study of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst(V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂氨法SCR脱硝反应动 力学研究)[J]. J Fuel Chem Technol(燃料化学学报), 2006, **34**(3): 377–380.
- [26] Xu Xia(许夏), Gui Ke-Ting(归柯庭). Effect of Mn and W doped siderite catalysts on the denitration performance of diesel engine exhaust SCR(Mn、W掺杂菱铁矿催化 剂对柴油机尾气SCR脱硝性能的影响)[J]. Environ Eng(环境工程), 2019, 37(09): 125-130.
- [27] Inomata M, Miyamoto A, Ui T, et al. Activities of vanadium pentoxide/titanium dioxide and vanadium pentoxide/aluminum oxide catalysts for the reaction of nitric oxide and ammonia in the presence of oxygen[J]. Indus Eng Chem Res, 1982, 21(3): 424–428.
- [28] Qi G S , Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania[J]. Appl Catal B-Environ, 2003, 44(3): 217–225.
- [29] Zhao Wen-ya(赵文雅), Li Yong-hong(李永红), Liu Xi-ao-jiao(刘小娇), et al. Effect of Fe-modified Cu-SSZ-13 on the denitration performance of NH₃-SCR catalyst (Fe改性Cu-SSZ-13的方法对催化剂NH₃-SCR脱硝性能的影响)[J]. Chem Ind Eng Prog(化工进展), 2016, 35(12): 3898–3906.
- [30] Ren De-zhi(任德志), Wang Cheng-xiong(王成雄), Zhang Xiu-juan(张秀娟), et al. The influence of H₂O and CO₂ components on the storage-reduction performance of NO_x(H₂O、CO₂组分对NO_x存储-还原性能的影响)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, **34**(05): 397–406.
- [31] Zhao Xiu-feng(赵秀峰), Zhang Zhi-hong(张志红), Me-

ng Xian-feng(孟宪锋), *et al.* Preparation and activity of B-doped TiO₂/AC photocatalyst(B掺杂TiO₂/AC 光催化 剂的制备及活性) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2003, **17**(4): 292–296.

[32] Cavalcante R P, Renato D F, Bayarri B, et al. Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol [J]. Catal Today, 2015, 252: 27-34.

Boron-modified Vanadia/titania Catalyst for Low-temperature NH₃-SCR of NO_x

LI Hang-hang, ZHAO Wei^{*}, WANG Qian^{*}, WU Li-cheng (School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, China)

Abstract: Selective Catalytic Reduction (SCR) technology is a common method to reduce NO_x emissions from diesel engines. The catalyst is the core component of the SCR process. The most widely used catalyst is V_2O_5/TiO_2 catalyst, but it has some defects, such as poor low-temperature activity, narrow active temperature window, etc. In order to solve above-mentioned problems, a series of B-modified V_2O_5/TiO_2 catalyst was prepared by the sol-gel and the impregnation methods. The activity test experiment of the B-modified catalyst was carried out on the catalyst activity test platform. The microstructure and acid site were investigated by XRD, BET and NH_3 -TPD methods. The results showed that the B modification could increase the specific surface area and the pore volume of the catalyst, and enhance the weak acid sites, which might result in high activity and stability of the catalyst. In addition, the effects of space velocity, O_2 concentration, NH_3/NO ratio, SO_2 concentration and water vapor on the catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 were studied. The results show that the catalyst has preferable applicability and strong sulfur tolerance and hydrothermal stability.

Key words: boron-modified; catalyst; selective catalytic reduction; SCR activity; NO_x removal efficiency