

文章编号: 1001-3555(2022)01-0001-11

## Pd 改性多活性位点催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应机理研究

丁鑫<sup>1</sup>, 李国波<sup>2</sup>, 黄俊<sup>1</sup>, 张春阳<sup>1</sup>, 张亚平<sup>2\*</sup>, 王玲<sup>2</sup>

(1. 国电江苏谏壁发电有限公司, 江苏 镇江 212006; 2. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 低温 SCR 脱硝技术具有效率高、能耗低、无二次污染等优点, 是很有前途的脱硝净化技术. 我们制备了一系列多活性位点催化剂 (Pd<sub>x</sub>V<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>), 并对其 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能进行了测试分析. 结果表明, Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 250 °C 时可达接近 100% 的 NO<sub>x</sub> 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性. 结合 XRD、TEM、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、in situ DRIFT 和 DFT 分析, 考察了催化剂表面 NO<sub>x</sub> 催化脱除机理. 所得数据表明, 该催化剂对 NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等反应气体分子表现出强烈的吸附性能, 且均为化学吸附, 所有组分 (PdO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub>) 在 NO<sub>x</sub> 的催化脱除中发挥着不可或缺的作用, 而氧化还原循环 (2V<sup>4+</sup>(Ti<sup>3+</sup>) + Pd<sup>2+</sup> → 2V<sup>5+</sup>(Ti<sup>4+</sup>) + Pd<sup>0</sup>) 归功于其优越的 NO<sub>x</sub> 催化性能, 催化剂表面同时存在 E-R 机理与 L-H 机理.

**关键词:** SCR; 多活性位点; 催化剂; 吸附; 机理

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.01.001

近年来, NH<sub>3</sub> 法选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 已被证明是控制燃煤 NO<sub>x</sub> 排放最有效的技术之一<sup>[1]</sup>, 蜂窝状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 是目前 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应系统使用最广泛的商用催化剂<sup>[2-3]</sup>, 具有良好的催化效率, 但其反应活性温度窗口 (300~400 °C) 较高. 在低温条件下催化效率下降明显, 而某些行业如: 焦化行业烟气温度一般低于 300 °C, 若采用中高温脱硝, 需将烟气加热至 350 °C, 会耗费大量能源, 因此, 开展中低温脱硝催化剂的研究已成为烟气脱硝领域的研究热点<sup>[4-5]</sup>.

目前, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体的钒氧化物催化剂是目前应用较广的 SCR 脱硝催化剂, Ce、Fe、Mn 等元素改性的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂对 NO<sub>x</sub> 具有一定的催化活性<sup>[6-7]</sup>. Zhao 等<sup>[8]</sup>报道了 Mn-Ce-V-WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 系列催化剂, 其脱硝活性明显高于 TiO<sub>2</sub> 分别负载的单组分催化剂, 尤其是活性组分 /TiO<sub>2</sub>=0.2 摩尔比的催化剂在 150~400 °C 表现出最优的催化性能. Xin 等<sup>[9]</sup>设计并制备了由 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 组成的复合催化剂, 相比于 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其低温 NO 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性均有显著提高. 虽然 Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 具有较好的 N<sub>2</sub> 选择性, 但 NO 转化率却较低. V<sub>0.05</sub>-MnO<sub>x</sub> 催化剂在 120~240 °C 温度区间取得了超过 90% 的 NO 转化率和 80%

的 N<sub>2</sub> 选择性. 已有研究表明 PdO<sub>x</sub> 复合材料是挥发性有机物催化氧化、NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应中最活跃的物种<sup>[10-11]</sup>. 此外, 以前的研究<sup>[12-13]</sup>表明通过添加 PdO<sub>x</sub> 物种, 可以大大提高 V/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性. 因此, Pd 改性 V/TiO<sub>2</sub> 催化剂可能是一种潜在的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化材料, 而其表面发生的脱硝反应机理亟待深入研究.

基于已有的研究基础, 我们提出在 TiO<sub>2</sub> 载体上负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 PdO<sub>x</sub>, 制备得到多活性位点 PdV/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 开展催化剂脱硝活性性能测试, 并结合 XRD、BET、SEM、NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS、In situ DRIFT 等表征方法以及 DFT 计算分析催化剂表面 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝机理.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

烟气分析仪 (Testo350-XL) 购自德图仪器国际贸易有限公司. 实验所用溶液纯度均为分析纯 (AR), 其中, 硝酸钡、偏钒酸铵、锐钛矿型二氧化钛 (> 99.9%) 均购自阿拉丁试剂有限公司; 催化剂活性测试所用 N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO、O<sub>2</sub> 均由南京上元气体有限公司提供.

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-01-15.

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1902602) (National key R&D plan of China (2018YFC1902602)).

作者简介: 丁鑫 (1981), 男, 工程师, 从事火电厂生产管理, Tel: 13912998728, E-mail: 12014719@chnenergy.com.cn (Ding Xin (1981-), male, engineer,

Engaged in thermal power plant production management, etc., Tel: 13912998728, E-mail: 12014719@chnenergy.com.cn).

\* 通讯联系人, E-mail: amflora@seu.edu.cn; Tel: 025-83790663.

## 1.2 实验

**1.2.1 催化剂制备** 催化剂采用等体积浸渍法制备,其制备方法如下:将2 g TiO<sub>2</sub>粉末加入30 mL去离子水中,分别根据Pd和V与TiO<sub>2</sub>的质量比(%),*x* g Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O和*y* g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>粉末进行测定,然后加入去离子水中,制备混合溶液.将混合溶液在25 °C下搅拌直至水蒸发至干,然后在105 °C下干燥8 h,然后在500 °C下焙烧5 h,以获得不同质量分数的催化剂,记为Pd<sub>*x*</sub>V<sub>*y*</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂.其中*x*和*y*表示Pd和V元素的质量分数.

**1.2.2 催化剂表征** 采用扫描电子显微镜(SEM, Ultra Plus, Zeiss, 德国)分析催化剂样品的形态和表面结构.采用Bruke D8 Advance X射线衍射仪(德国)进行催化剂的物相组成和晶体结构分析.测试中用Cu-Kα辐射源,设定电压为30 kV,扫描速度为5 (°)/min,扫描范围为10°~80°,步长为0.02°.采用V-Sorb2800P型比表面积及孔径分析仪,在液氮温度(-196 °C)下进行N<sub>2</sub>吸附-解吸实验.比表面积是通过应用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程从N<sub>2</sub>吸附等温线计算得出的.O<sub>2</sub>-温度程序解吸(TPD)和H<sub>2</sub>-温度程序还原(TPR)分析均在与FINESORB-3010仪器连接的石英U型石英管反应器中进行.对于TPD测量,催化剂样品用量为70 mg, O<sub>2</sub>-He作为吸附剂.使用10 mL·min<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>和30 mL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>的混合物进行吸附.吸附饱和后,以30 mL·min<sup>-1</sup>的速度吹扫He,直到TCD检测器信号变得稳定为止,然后在He气氛中(以30 mL·min<sup>-1</sup>的流速)从100升高到

$$\text{NO}_{x\text{Conversion}} = \frac{C(\text{NO}_x)_{\text{in}} - C(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{C(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{N}_2\text{Selectivity} = 1 - \frac{2C(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}}{C(\text{NO}_x)_{\text{in}} + C(\text{NH}_3)_{\text{in}} - C(\text{NO}_x)_{\text{out}} - C(\text{NH}_3)_{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

率和N<sub>2</sub>选择性.C(NH<sub>3</sub>)<sub>in</sub>和C(NO<sub>x</sub>)<sub>in</sub>分别代表NH<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>进口气体浓度,而C(NO<sub>x</sub>)<sub>out</sub>、C(NH<sub>3</sub>)<sub>out</sub>、C(N<sub>2</sub>O)<sub>out</sub>和C(CO<sub>2</sub>)<sub>out</sub>分别代表NO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O出口气体浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性评价

图1显示了不同浓度Pd元素改性Pd<sub>*x*</sub>V<sub>*y*</sub>/TiO<sub>2</sub>系列催化剂表面NO<sub>x</sub>转化率和N<sub>2</sub>选择性与反应温度的关系.总体而言,在测试温度范围(100~400 °C)内,Pd<sub>*x*</sub>V<sub>*y*</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂对NO<sub>x</sub>的催化活性与N<sub>2</sub>选择性均随温度升高而增强,其中,Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂表现出最优的NO<sub>x</sub>催化脱除性能,在250 °C时可达

600 °C进行解吸,并且记录工作曲线.在进行TPR测量之前,将样品(20 mg)在高纯度Ar(20 mL·min<sup>-1</sup>)中于200 °C预处理30 min,并保持35 min,然后冷却至室温.随后以20 mL·min<sup>-1</sup>的流速引入H<sub>2</sub>,然后以10 °C/min的速度由室温升高至800 °C以进行程序升温还原,使用TCD检测器采集信号.X射线光电子能谱(XPS)是通过Thermo Scientific K-Alpha<sup>+</sup>使用AlKα作为辐射源进行的.Ti 2*p*, V 2*p*, O 1*s*和Pd 3*d*的结合能由表面污染C 1*s*在284.8 eV处的峰值能量校正.O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/NO/NO<sub>2</sub>吸附的In situ DRIFT光谱是在Nicolet6700光谱仪(Thermo Electron Corporation, 美国)上进行的,波数范围为1200~2000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>(每个光谱进行32次扫描).

**1.2.3 催化剂活性测试** 在固定床石英反应器中开展催化剂NH<sub>3</sub>-SCR反应活性测试.该反应器由内径为8 mm的石英管制成,催化剂用量约100 mg (0.450~0.280 mm).入口烟气中由0.06% NH<sub>3</sub>、0.06% NO和10% O<sub>2</sub>组成,N<sub>2</sub>作为平衡气.反应空速(GHSV)为12 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.催化氧化实验测试温度范围为100~400 °C,且每个温度测试前稳定30 min.实验采用烟气分析仪检测进出口处气体浓度(NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>).入口烟气在进入反应器之前,在气体室内混合预热.

根据以下公式计算Pd<sub>*x*</sub>V<sub>*y*</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的NO<sub>x</sub>转化率和N<sub>2</sub>选择性:

式中,NO<sub>*x*Conversion</sub>和N<sub>2Selectivity</sub>分别代表NO<sub>*x*</sub>转化

到接近100%的NO<sub>x</sub>转化率和N<sub>2</sub>选择性,这可能是由于过多Pd元素的添加可能导致活性组分在催化剂表面发生团聚,进而使得其催化活性有所降低.

### 2.2 SEM分析

Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的SEM及其对应EDX能谱如图2(a-f)所示,可以发现,Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂结构呈层状分布,疏松多孔,这有利于气相催化反应的进行.此外,EDX能谱检测到催化剂中O、Ti、V和Pd 4种元素,并且活性组分(PdO<sub>x</sub>和VO<sub>x</sub>)非常均匀地分散在锐钛矿型TiO<sub>2</sub>表面上.活性组分PdO<sub>x</sub>和VO<sub>x</sub>主要以无定型的形态存在于载体材料表面,这与文献报道结论一致<sup>[14]</sup>.

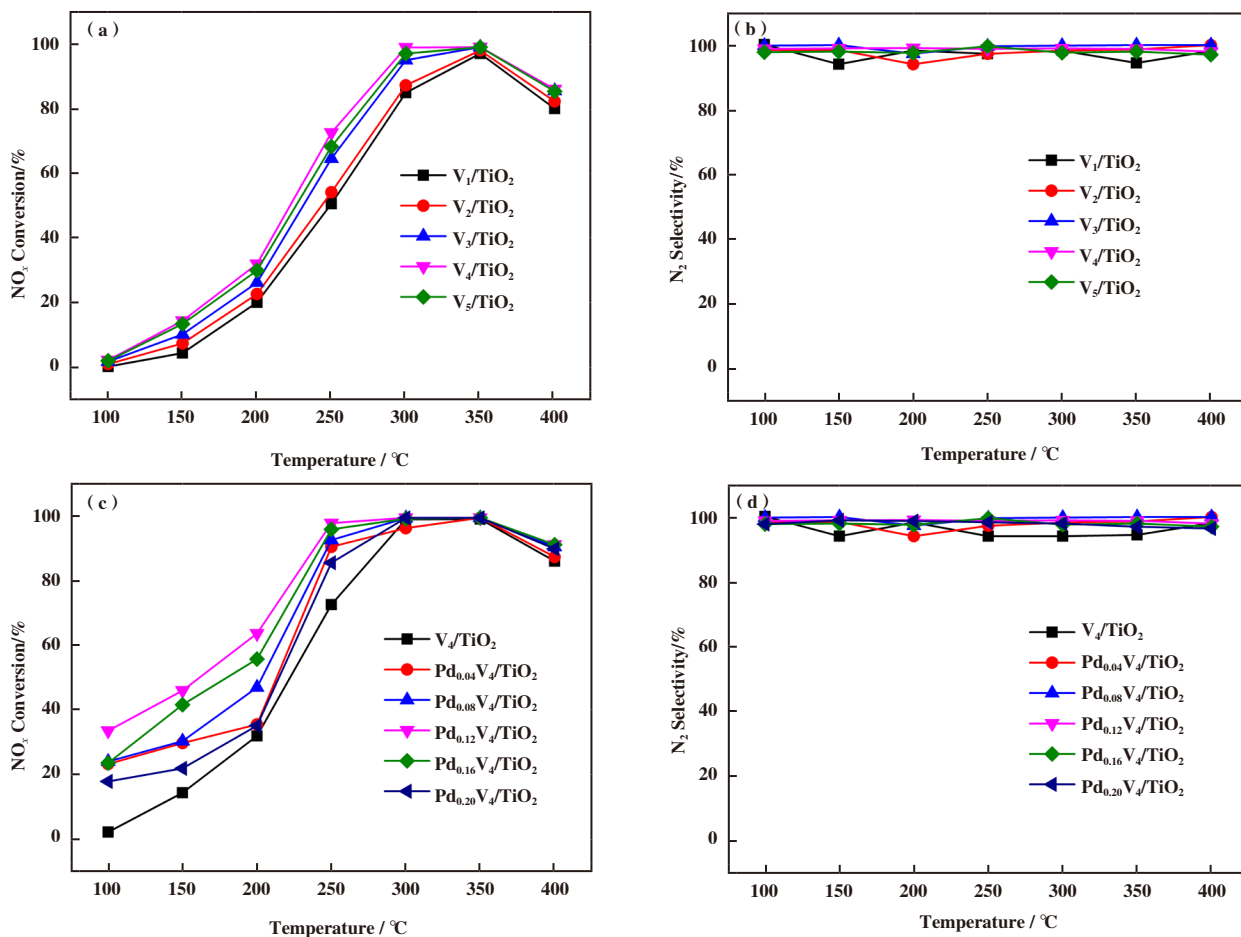


图 1 Pd<sub>x</sub>V<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率与 N<sub>2</sub> 选择性

Fig.1 NO<sub>x</sub> conversion and N<sub>2</sub> selectivity of Pd<sub>x</sub>V<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

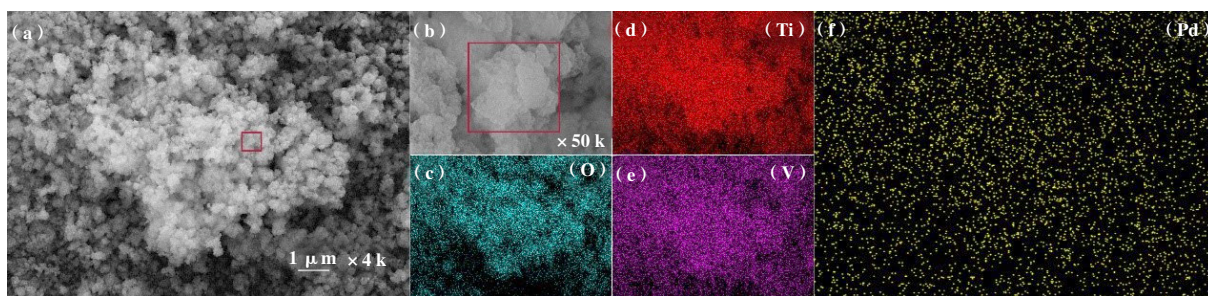


图 2 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 SEM-EDX 图

Fig.2 SEM images of Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

### 2.3 XRD 分析

V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和不同浓度 Pd 元素改性 Pd<sub>x</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 系列催化剂的 XRD 结果如图 3 示. 这 3 款催化剂中均仅发现对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (PDF # 21-1272) 不同晶面的衍射峰, 且在各晶面中, (101) 面是出现频率最高面. 此外, 由于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 催化剂载体上的 Pd 和 V 含量较低且分散度较高, 因此, 未

检测到所有催化剂的 PdO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 物种所对应的衍射峰. 此外, 催化反应前后催化剂晶体结构未发生明显变化.

### 2.4 XPS 分析

实验同时利用 XPS 表征方法对催化剂的表面物种和化学状态进行分析, 测试分析结果如图 4 和表 1 所示. 图 4 (a) 显示了 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

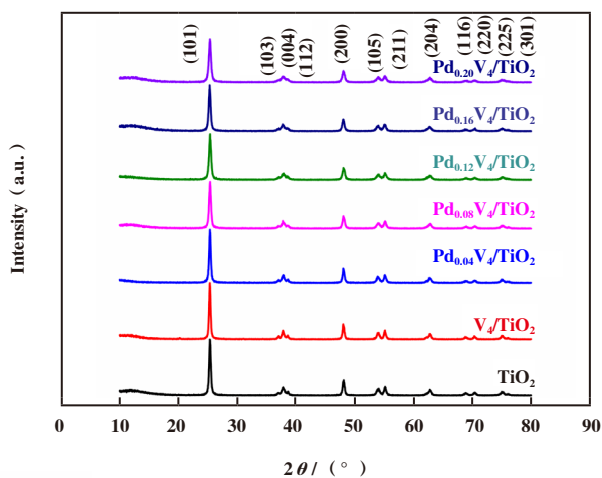
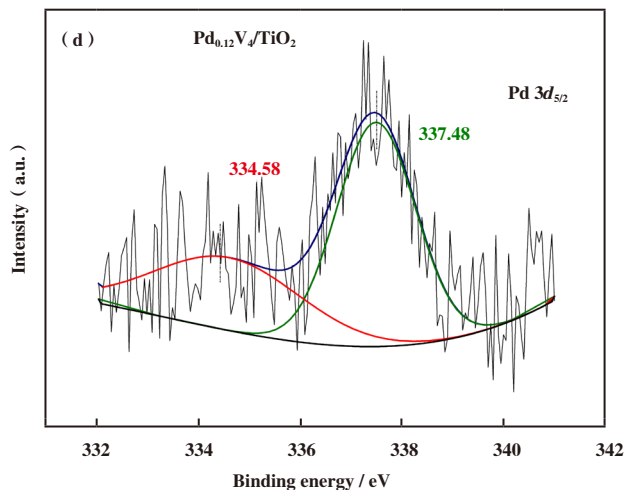
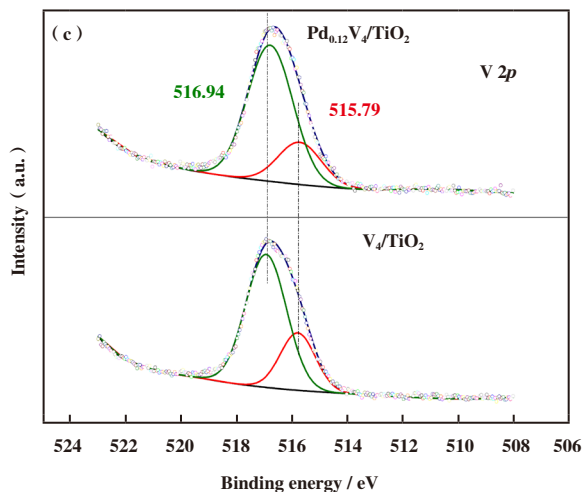
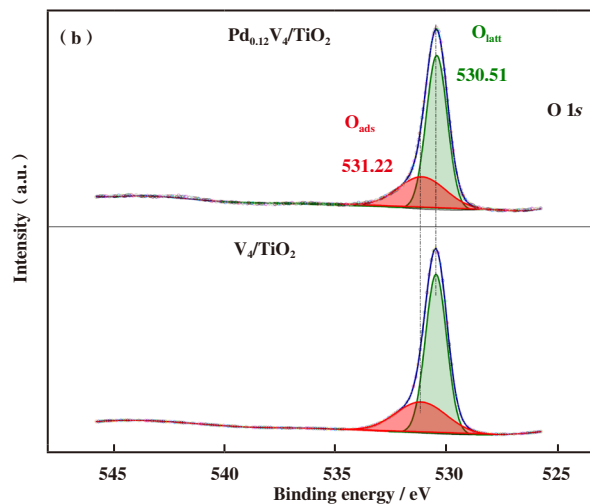
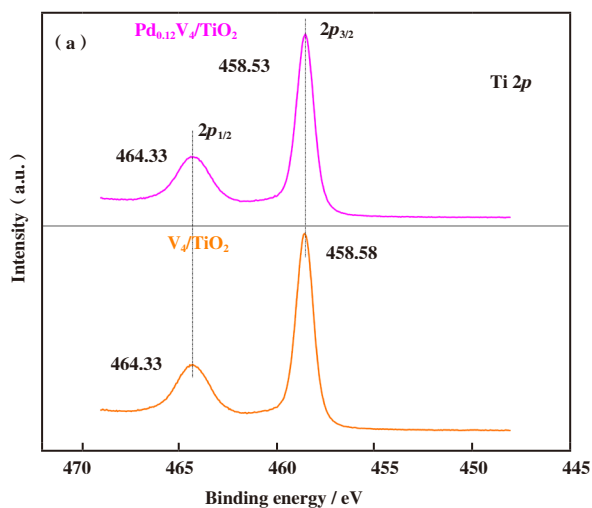


图3 不同催化剂XRD图

Fig.3 XRD patterns of different catalysts

两款催化剂的Ti 2p XPS光谱. 在两种催化剂Ti 2p<sub>1/2</sub>

图4 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>和Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂XPS图谱Fig.4 XPS patterns of V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

和2p<sub>3/2</sub>的光谱中观察到双特征峰, 结合能(BE)=458.59和464.33 eV, 均对应于Ti<sup>4+</sup>[<sup>15</sup>], 未观测到对应于Ti<sup>3+</sup>的特征峰. Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>和Used Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的Ti 2p XPS光谱衍射强度略低于V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂. 相比于新鲜Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂, 稳定性测试后催化剂表面Ti<sup>4+</sup>峰强度降低, 这表明部分Ti<sup>4+</sup>参与了催化氧化过程, 并被还原为Ti<sup>2+</sup>或Ti<sup>3+</sup>. O 1s XPS光谱及其分峰拟合处理结果如图4(b)所示, 其中, BE = 530.51和531.22 eV处的氧物种分别对应于晶格氧(O<sub>latt</sub>)和表面吸附氧(O<sub>ads</sub>), 如: O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>或OH<sup>-</sup>物种[<sup>16</sup>]. 研究表明, 由于其具有较高的迁移率, O<sub>ads</sub>在氧化反应中具有很高的活性[<sup>17</sup>]. 此外, 如表1所示, Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂表面O<sub>ads</sub>/O<sub>latt</sub>比例(53.70%)明显高于V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂(46.76%), 而其表面O<sub>ads</sub>/O<sub>latt</sub>在活性测试后亦略有降低. 如图4(c)所示, V 2p XPS光谱分为BE = 515.79和516.94 eV的两个特征峰, 分

表 1 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Used Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 和 BET 测试结果

Table 1 XPS peak fitting and BET of V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and used Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

Catalysts	V <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Pd <sub>0.12</sub> V <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>
O <sub>ads</sub> /O <sub>Latt</sub>	0.47	0.53
V <sup>5+</sup> /V <sup>4+</sup>	2.70	2.56
Pd <sup>2+</sup> /Pd <sup>0</sup>	–	0.58
BET surface / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	67.65	53.64

别归因于 V<sup>4+</sup> 和 V<sup>5+</sup>[18]. 分析结果表明两款催化剂表面 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 比例变化不大, 均约为 2.60. 如图 4(d) 所示, Pd 3d<sub>5/2</sub> XPS 光谱也同样可以分为 BE = 334.8 和 336.5 eV 两个特征峰, 分别对应于 Pd<sup>0</sup> 和 Pd<sup>2+</sup>[19]. 可以发现少量的 Pd 添加后催化剂活性大大提高, 这可能归因于引入 0.12% Pd 后吸附位点的增加.

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

通过 H<sub>2</sub>-TPR 表征方法研究了 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的还原性能, 结果如图 5 所示. 在 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面上发现了两个 H<sub>2</sub> 还原峰, 分

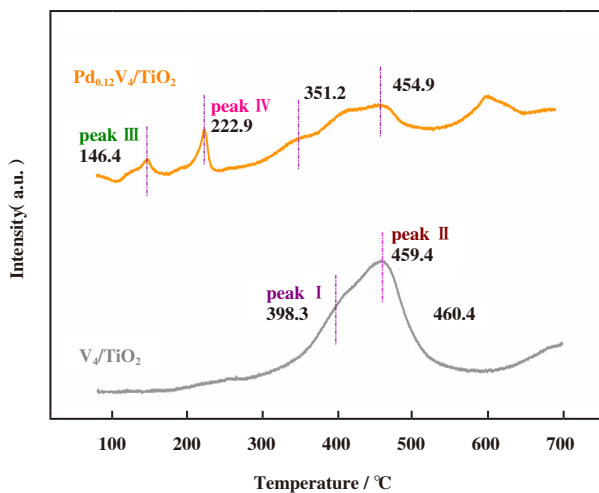


图 5 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 图

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR profiles of V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

别在 398 °C (peak I) 和 459.4 °C (peak II) 附近, 分别对应于 V<sup>5+</sup> 还原为 V<sup>4+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 还原为 Ti<sup>3+</sup>[20]. 相比于 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 在 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面获得了两个更低温度的还原峰 (peak III 和 IV), 其中 peak III 可归因于 Pd<sup>2+</sup> 还原为 Pd<sup>0</sup>[21], 而 peak IV 归

因于 PdO<sub>x</sub> 的还原, 该 PdO<sub>x</sub> 位于另一种活性成分与载体之间的界面上 (其与 VO<sub>x</sub> 和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 产生强烈的相互作用)[22]. 因此, 还原峰的移动表明分散良好的两种活性成分 (PdO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub>) 和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 之间的相互作用更强. 显然, Pd 的添加有利于氧化还原反应的进行, 即 2V<sup>4+</sup>(Ti<sup>3+</sup>) + Pd<sup>2+</sup> → 2V<sup>5+</sup>(Ti<sup>4+</sup>) + Pd<sup>0</sup>, 这与 XPS 测试分析结果一致.

## 2.6 O<sub>2</sub>-TPD 分析

实验对 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 两款催化剂进行 O<sub>2</sub>-TPD 表征分析, 测试结果如图 6 所示. 一般来说, 物理吸附氧 (O<sub>2(ad)</sub>) 和化学吸附氧 (O<sup>2-</sup>/O<sup>-</sup><sub>(ad)</sub>)

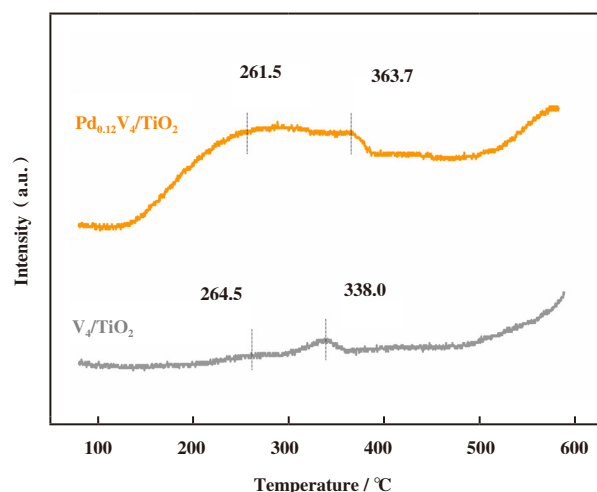


图 6 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 O<sub>2</sub>-TPD 图

Fig.6 O<sub>2</sub>-TPD profiles of V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

物种比晶格氧 (O<sup>2-</sup>) 物种更易于从催化剂表面解吸[23-24]. 由图 6 可知, 约在 270 和 340 °C 处可以观察到两个氧物种解吸峰. 其中, 在 100~300 °C 范围内获得的解吸峰归属于化学吸附氧物种, 例如 O<sup>2-</sup> 和 O<sup>-</sup>, 而另一个在 300 °C 以上的峰归因于 PdO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 活性组分团簇中晶格氧物种的解吸[25-26]. 可以看出, 添加 0.12% Pd 会大大增加催化剂氧的种类, 特别是化学吸附氧的解吸量. 值得一提的是, 测得的催化剂 O<sub>2</sub> 解吸峰与其活性温度区间范围一致, 这表明 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂对 NO<sub>x</sub> 表现出的优异催化脱除活性可以归因于其丰富的表面氧种类和氧迁移率的提高.

NH<sub>3</sub> 作为脱硝反应的还原剂, 其在催化剂表面的吸附量及吸附形态至关重要. 通过 NH<sub>3</sub>-TPD 实验对 V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的酸量进行表征, 结果如图 7 所示. 可以发现, V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 和

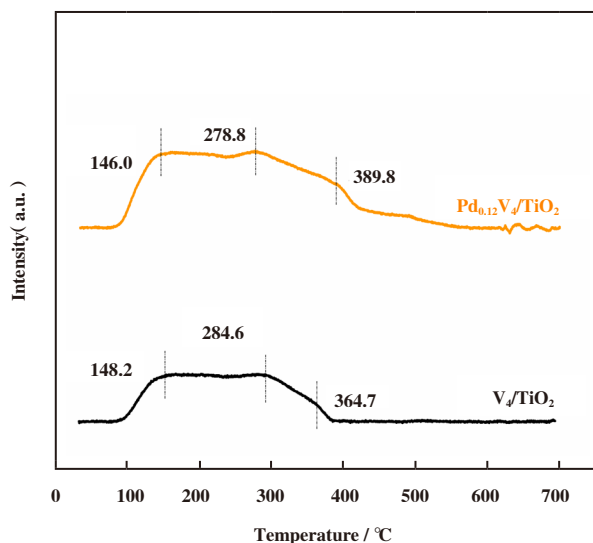


图7  $V_4/TiO_2$  和  $Pd_{0.12}V_4/TiO_2$  催化剂  $NH_3$ -TPD 图

Fig.7  $NH_3$ -TPD profiles of  $V_4/TiO_2$  and  $Pd_{0.12}V_4/TiO_2$  catalysts

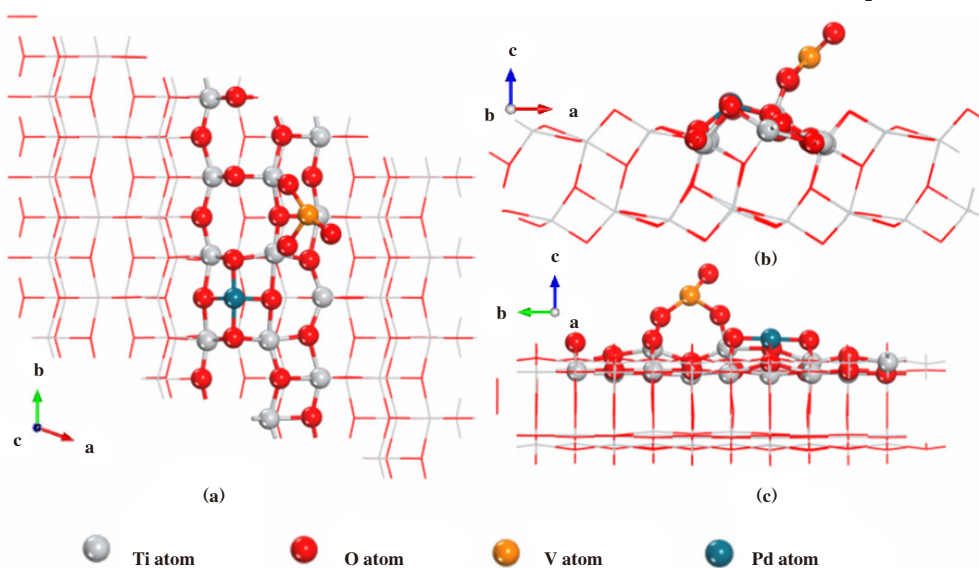


图8 优化后  $PdV/TiO_2(101)$  催化剂结构的俯视图(a)和侧视图(b-c)

Fig.8 Top view (a) and side view (b and c) of optimized  $PdV/TiO_2(101)$  catalyst structure

位点是  $NH_3$ -SCR 各反应气体分子吸附的主要位点. 利用 DFT 计算评价了  $O_2$  分子在  $PdV/TiO_2$  催化剂表面的吸附情况. 如图 9(a-b) 所示,  $O_2$  分子既可以被吸附在 Pd 位点上也可以被吸附在 V 位点上, 且由吸附后的 PDOS 结果可以发现 O 2p 轨道和 V 3d 轨道 (Pd 的 4d 轨道) 之间存在明显的杂化, 这表明两者之间存在化学相互作用, 生成的 O-V (或 O-Pd) 键长为 0.1867 (或 0.191) nm, 表现出的吸附能为 -5.848 (或 -7.286) eV.  $NH_3$  分子作为 SCR 反应中重要的气体分子, 同样通过 DFT 计算研究了  $NH_3$  分子在催化剂表

$Pd_{0.12}V_4/TiO_2$  催化剂的  $NH_3$  解吸峰均在 100~450 °C 范围内. 与  $V_4/TiO_2$  催化剂相比, Pd 的加入使  $Pd_{0.12}V_4/TiO_2$  催化剂表面酸量明显增加. 此外,  $Pd_{0.12}V_4/TiO_2$  催化剂的  $NH_3$  脱附面积最大. 最重要的是,  $NH_3$ -TPD 的结果与催化剂活性和温度范围一致.

## 2.7 DFT 计算分析

2.7.1  $PdV/TiO_2$  催化剂模型结构 锐钛矿型  $TiO_2$  各晶面的稳定性顺序如下: (101) > (100) > (001). 此外, 从 XRD 测试结果可以发现 (101) 面同样也是出现频率最高的晶面. 两种活性成分 ( $PdO_x$  和  $VO_x$ ) 负载于锐钛矿型  $TiO_2$  (101) 表面<sup>[27]</sup>, 优化后所得催化剂结构如图 8 所示. 在该催化剂结构表面上主要为 Pd 和 V 两个吸附位点.

2.7.2 各反应气体分子在  $PdV/TiO_2$  催化剂表面单吸附 如图 9 所示,  $PdV/TiO_2$  催化剂表面的 Pd 和 V

面的潜在吸附酸位点. 众所周知,  $NH_3$  分子是呈现三角形金字塔结构,  $NH_3$  分子中 N 原子的 s 轨道和 p 轨道不等  $sp^3$  杂化形成 4 个轨道, 键角为 107.8°. 优化后的  $NH_3$  分子吸附构型如图 9(f-g) 所示,  $NH_3$  分子通过 N 端被吸附在催化剂表面 Lewis 酸 (Pd 和 V) 位上, 所生成的 O-V (或 O-Pd) 键长为 0.2090 (或 0.2109) nm, 相应的吸附能为 -6.070 (或 -6.785) eV.  $PdV/TiO_2$  催化剂表面对  $NO_x$  ( $NO$  和  $NO_2$ ) 气体分子的吸附捕集在  $NH_3$ -SCR 反应中同样重要, 优化后的  $NO_x$  吸附构型如图 9(c-e 和 h-j) 所示.  $NO$  分子可以分别通过 O

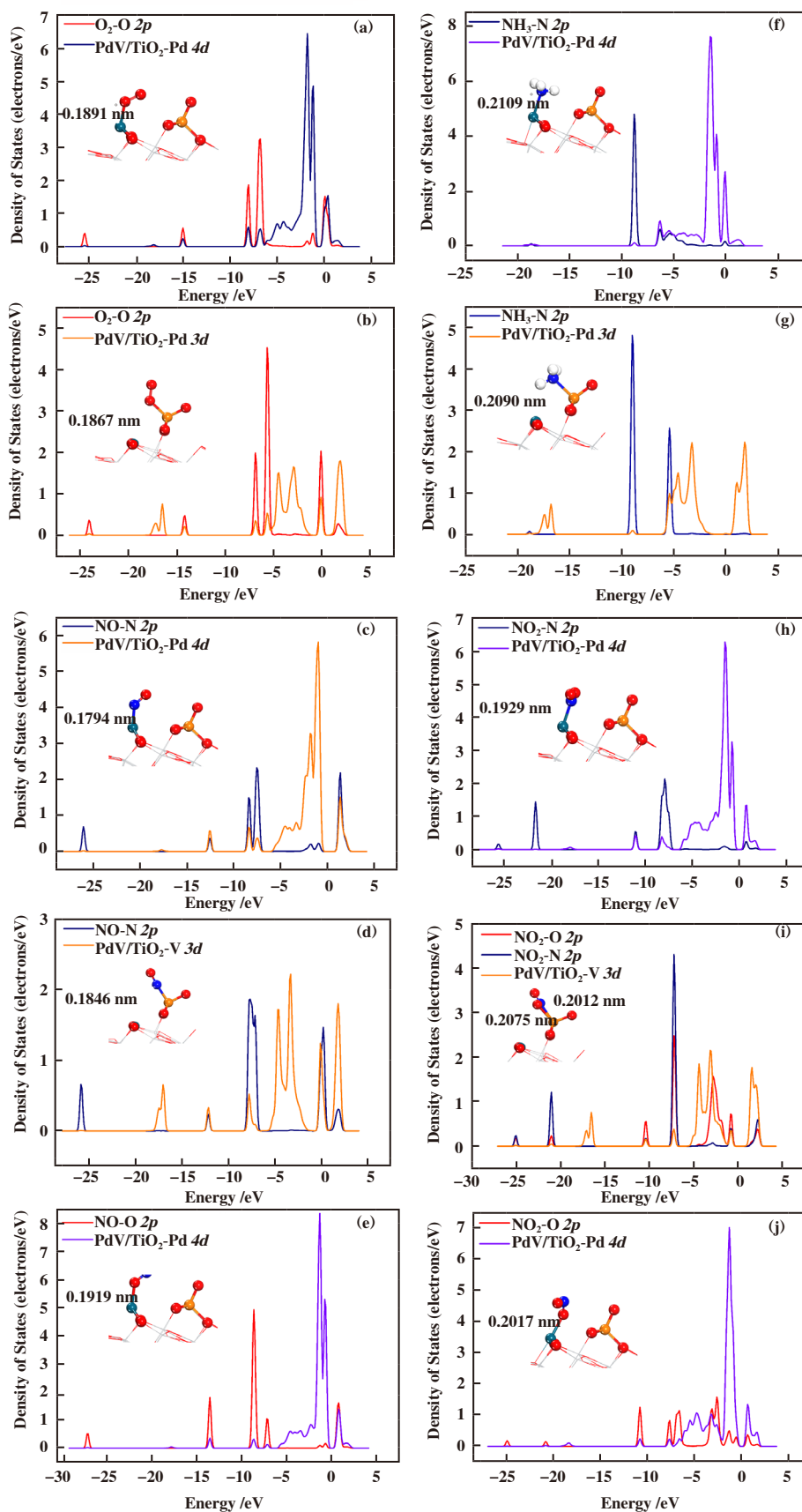


图9 O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>气体分子在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面的吸附结构和PDOS

Fig.9 Configurations and PDOS for O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> gas molecules adsorption (a-n) on the PdV/TiO<sub>2</sub> (101) catalyst surface

端和N端被吸附在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面Pd位点上,而其仅能够通过N端被吸附在表面V位点上.此外,NO在Pd位点上吸附(-8.447和-6.828 eV)的吸附能高于其在V位点上(-5.375 eV)的吸附能,生成的对应化学键的键长分别为1.794(N-Pd)、1.919(O-Pd)和0.1846(N-V) nm.对于NO<sub>2</sub>分子在V位点上的吸附,其亦可分别通过N端和O端与PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面的V位点结合,且新形成的N-V和O-V键的长度分别为0.2012和0.2075 nm,其吸附能为-6.262 eV,优化后的构型被认为是螯合硝基化合物<sup>[25]</sup>.NO<sub>2</sub>分子可以通过N端和O端分别吸附在Pd位点上,且

NO<sub>2</sub>分子在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面与Pd位点结合分别为单齿配位亚硝酸盐(图9j)和线性亚硝酸盐(图9i)<sup>[26]</sup>.这两种吸附构型对应的吸附能分别为-7.593和-7.068 eV.O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>气体分子在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面的吸附均为化学吸附,且有新化学键形成.各反应气体分子在催化剂表面的吸附构型中(非发生吸附的构型除外),气体分子的最高占据分子轨道(HOMO)会与催化剂表面Pd和V位点的最低未占据分子轨道(LUMO)发生杂化.因此,可以得出的结论是NH<sub>3</sub>-SCR反应中各气体分子均可以被PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面吸附并活化.

表2 NH<sub>3</sub>-SCR各反应气体分子在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面的成键信息与吸附能

Table 2 Adsorption energy and bonding information of NH<sub>3</sub>-SCR reaction gas molecules on PdV/TiO<sub>2</sub> catalyst surface

Parameters	O <sub>2</sub>		NO			NH <sub>3</sub>		NO <sub>2</sub>		
	V (O-V)	Pd (O-Pd)	Pd (N-Pd)	V (N-V)	Pd (O-Pd)	V (N-V)	Pd (N-Pd)	V (N-V)	Pd (N-Pd)	Pd (O-Pd)
Bond length /nm	0.1867	0.1891	0.1794	0.1846	0.1919	0.2090	0.2109	0.2012	0.1929	0.2017
Adsorption energy /eV	-5.848	-7.286	-8.447	-5.375	-6.828	-6.070	-6.785	-6.262	-7.593	-7.068

2.6.3 NO与NH<sub>3</sub>气体分子在PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面共吸附 类似地, PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面NO与O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>气体分子的单独共吸附结果如图10和表3所示.NO和O<sub>2</sub>的共吸附构型如图10(a)所示,吸附能为-7.838 eV,这可能有利于NO<sub>2</sub>(2NO + O<sub>2</sub> = 2NO<sub>2</sub>)

的生成,促进了快速SCR的进行.NO和NH<sub>3</sub>的共吸附构型如图10(b)所示,吸附能为-9.109 eV,这表明PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面NH<sub>3</sub>-SCR过程遵循的L-H机理可顺利发生.

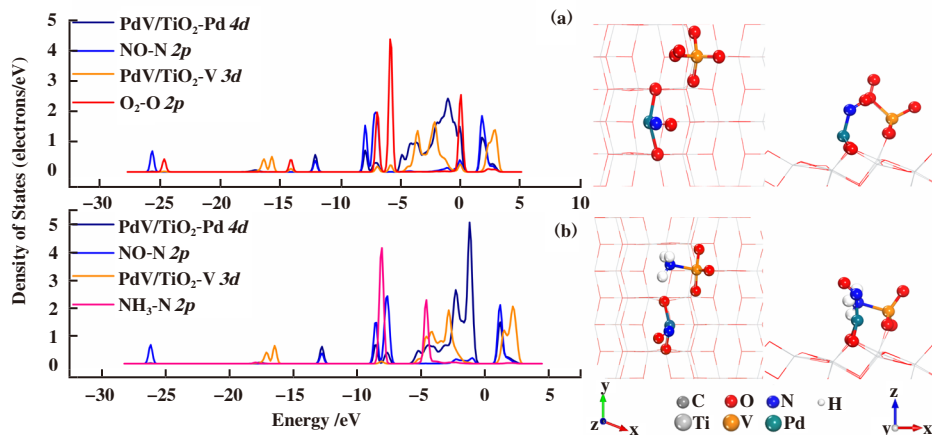


图10 PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面NO分别与O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>气体分子的共吸附构型和PDOS(a-b)

Fig.10 o-adsorption configurations and PDOS of NO with O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gas molecules on PdV/TiO<sub>2</sub> catalyst surface (a-b), respectively

表3 PdV/TiO<sub>2</sub>催化剂表面NO分别与O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>气体分子的共吸附能与成键信息

Table 3 Adsorption energy of NO with O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gas molecules on PdV/TiO<sub>2</sub> catalyst surface

Parameters	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Adsorption end	O(O-V)	N(N-V)
Co-Adsorption energy /eV	-7.838	-9.109
Bond length /nm	0.1979	0.2075
N-Pd Bond length /nm	0.1818	0.1785



## 2.8 In situ IR 分析

原位红外漫反射实验测得的中间物种表明, Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面发生的 NH<sub>3</sub>-SCR 反应, 在

原位红外测试中检测到的催化剂表面物种 NH<sub>3</sub> 分子将被吸附在 Brønsted 酸位点 (-V-OH 或 -Ti-OH) 和 Lewis 酸位点 (Pd 和 V) 上, 分别生成 NH<sup>4+</sup> 和 NH<sub>3</sub>

表 4 In situ DRIFT 漫反射峰及其对应的物种

Table 4 In situ DRIFT spectra peaks and their corresponding species

Wavenumbers /cm <sup>-1</sup>	Species	References
1747.1, 1716.3	NH <sub>3</sub> adsorption	[ 27 ]
1697.0	NH <sup>4+</sup>	[ 28 ]
1355.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	[ 29 ]
1455.9	-N-N-O species	[ 30 ]
1554.3, 1540.8, 1523.4, 1338.3	-NH <sub>2</sub>	[ 31-32 ]

物种, 即① NH<sub>3</sub>(g) + Brønsted → -O-NH<sup>4+</sup>. ② NH<sub>3free</sub> + M → M-NH<sub>3ad</sub>. -NH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub> 物种氧化产生的反应中间体)的存在证明了在氧物种(包括 O<sub>lat</sub> 和 O<sub>ads</sub>)的氧化作用下, 被吸附的 NH<sub>3</sub> 物种中的 N-H 键被破坏, 解离的自由 H 原子被催化剂表面重新捕获并转化为 Brønsted 酸位. ③ NH<sub>3ad</sub> + O → -NH<sub>2ad</sub> + Brønsted. ④ -NH<sub>2ad</sub> + NO + O → -N = O + H<sub>2</sub>O. NH<sub>2ad</sub>、NH<sub>3ad</sub> 物种发生 H 解离后的物种与气相或吸附态的 NO<sub>x</sub> 物种结合, 生成 -N-N=O 物种. 最后, 生成的 -N-N=O 物种进一步转化为无害的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 即, ⑤ -N-N=O + Brønsted → N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sup>[33]</sup>. 如图 11 所示, 检测到的瞬时中间物种表明 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面发生的 NH<sub>3</sub>-SCR 反应过程中 O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO 和 NO<sub>2</sub> 分子处于竞争吸附状态.

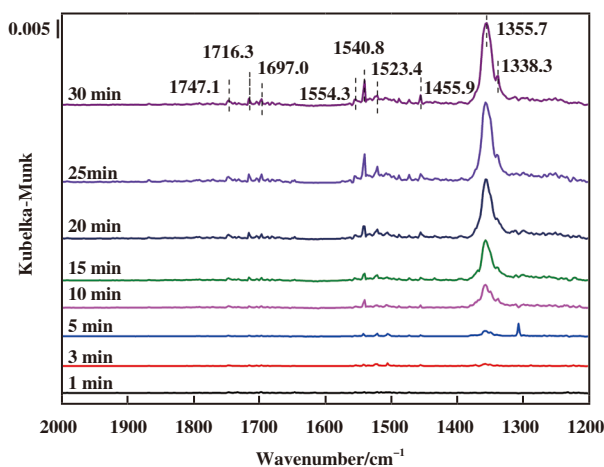


图 11 250 °C 下 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 SCR 气氛吸附 30 min 的 In situ DRIFT 反应图谱

Fig.11 In situ DRIFT spectra of SCR on Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> at temperature of 250 °C for 30 min (balanced by N<sub>2</sub>), respectively

## 3 结论

制备了一系列多活性位点催化剂 (Pd<sub>x</sub>V<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>), 并对其 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能进行了测试分析, 该系列催化剂表现出优异的 NO<sub>x</sub> 催化脱除性能, 尤其是 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 其在 250 °C 时可达接近 100% 的 NO<sub>x</sub> 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性. 结合一系列的表征和 DFT 计算分析, 考察了 Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 NO<sub>x</sub> 催化脱除机理分析. 催化剂表面对 NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等反应气体分子表现出强烈的单吸附和共吸附性能, 且均为化学吸附. 催化剂中各组分 (PdO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub>) 在 NO<sub>x</sub> 的催化脱除中均发挥着不可或缺的作用, 其优越的 NO<sub>x</sub> 催化性能归功于催化剂表面存在的氧化还原循环 (2V<sup>4+</sup> (Ti<sup>3+</sup>) + Pd<sup>2+</sup> → 2V<sup>5+</sup> (Ti<sup>4+</sup>) + Pd<sup>0</sup>), 催化剂表面同时存在 E-R 机理与 L-H 机理.

## 参考文献:

- [ 1 ] Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), et al. Regeneration treatment technology of deactivated vanadium tungsten and titanium denitration catalysts(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.
- [ 2 ] Zhou Jin-hui(周锦晖), Li Guo-bo(李国波), Wu Peng(吴鹏), et al. The As poisoning mechanism over commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst(商业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂砷中毒机理) [ J ]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 55-64.
- [ 3 ] 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.
- [ 4 ] 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (CuMnCeLa-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
- [ 5 ] Zi Zhao-hui (訾朝辉), Zhu Bao-zhong (朱宝忠), Sun Yun-lan (孙运兰), *et al.* Low-Temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂低温SCR脱硝性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 249–260.
- [ 6 ] Smirniotis P G, Pe a D A, Uphade B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on hombikat TiO<sub>2</sub> [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**: 2479–2482.
- [ 7 ] Boningari T, Pappas D K, Smirniotis P G. Metal oxideconfined interweaved titania nanotubes M/TNT (M = Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the presence of excess oxygen [J]. *J Catal*, 2018, **365**: 320–333.
- [ 8 ] Zhao X, Mao L, Dong G. Mn-Ce-V-WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts: Catalytic activity, stability and interaction among catalytic oxides [J]. *Catalysts*, 2018, **8**(2): 76–84.
- [ 9 ] Xin Y, Li H, Zhang N, *et al.* Molecular-level insight into selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> over a highly efficient bifunctional V-MnO<sub>x</sub> catalyst at low temperature [J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 937–949.
- [ 10 ] Lott P, Dolcet P, Casapu M, *et al.* The effect of pre-reduction on the performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts during methane oxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(28): 12561–12570.
- [ 11 ] Sheng L P, Ma Z X, Chen S Y, *et al.* Mechanistic insight into N<sub>2</sub>O formation during NO reduction by NH<sub>3</sub> over Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst in the absence of O<sub>2</sub> [J]. *Chin J Catal*, 2019, **40**(7): 1070–1077.
- [ 12 ] Liu Y, You X C, Sheng Z Y, *et al.* The promoting effect of noble metal (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of MnO<sub>x</sub>CeO<sub>2</sub>/graphene catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures [J]. *New J Chem*, 2018, **42**(14): 11673–11681.
- [ 13 ] Hosokawa S, Tada R, Shibano T, *et al.* Promoter effect of Pd species on Mn oxide catalysts supported on rare earth iron mixed oxide [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(21): 7868–7874.
- [ 14 ] Liu Y, Li Y, Wang Y T, *et al.* Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO<sub>2</sub> for oxidation of toluene [J]. *J Hazard Mater*, 2019, **150**(1): 153–175.
- [ 15 ] Wang Y F, Zhang C B, Yu Y B, *et al.* Ordered mesoporous and bulk Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported Pd catalysts for catalytic oxidation of o-xylene [J]. *Catal Today*, 2015, **242**: 294–299.
- [ 16 ] 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<sub>x</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> (Mn-Mo-W-O<sub>x</sub> 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.
- [ 17 ] 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<sub>3</sub> 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.
- [ 18 ] Pei G X, Liu X Y, Yang X F, *et al.* Performance of Cu-Alloyed Pd Single-Atom catalyst for semihydrogenation of acetylene under simulated Front-End conditions [J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(2): 1491–1500.
- [ 19 ] Busto M, Ben í tez V M, Vera C R, *et al.* Pt-Pd/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for isomerization-cracking of long paraffins [J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, **347**(2): 117–125.
- [ 20 ] Shen Y, Wang L F, Wu Y B, *et al.* Facile solvothermal synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres and their photocatalytic degradation of benzene investigated by in situ FTIR [J]. *Catal Commun*, 2015, **68**: 11–14.
- [ 21 ] Chen L, Li J H, Ge M F. Promotional effect of Ce-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(50): 21177–21184.
- [ 22 ] Bandara J, Mielczarski J A, Kiwi J. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy [J]. *Appl Catal B Environ*, 2001, **34**(4): 307–320.
- [ 23 ] 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.
- [ 24 ] Fang Qi-long (方祺隆), Zhu Bao-zhong (朱宝忠), Sun Yun-lan (孙运兰), *et al.* Study on the performance of low

- temperature De-NO<sub>x</sub> based on Mn-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Mn-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的低温脱硝性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 305–314.
- [25] Guo P, Guo X, Zheng C G. Roles of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fly ash for mercury removal: Results of density functional theory study[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(23): 6991–6996.
- [26] Abdulhamid H, Dawody J, Fridell E, *et al.* A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO<sub>x</sub> storage and reduction over M/BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd or Rh) catalysts[J]. *J Catal*, 2006, **244**(2): 169–182.
- [27] Yun D, Wang Y, Herrera J E. Ethanol partial oxidation over VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: The role of titania surface oxygen on the vanadia reoxidation in the Mars-van Krevelen mechanism[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(5): 4681–4693.
- [28] Zeng Y Q, Wang Y N, Zhang S L, *et al.* A study on the NH<sub>3</sub>-SCR performance and reaction mechanism of a cost effective and environment friendly black TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(35): 22744–22752.
- [29] Chen Z H, Yang Q, Hua L, *et al.* CrMnO<sub>x</sub> mixed oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *J Catal*, 2012, **276**(1/3): 56–65.
- [30] Ma Z R, Wu X D, Si Z C, *et al.* Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, **179**: 380–394.
- [31] Amores J G, Escribano V S, Ramis G, *et al.* An FTIR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase supported metal oxides[J]. *Appl Catal B Environ*, 1997, **13**(1): 45–58.
- [32] Sun P F, Zhai S Y, Chen J K, *et al.* Development of a multi-active center catalyst in mediating the catalytic destruction of chloroaromatic pollutants: A combined experimental and theoretical study[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, **272**: 119015–119024.
- [33] Liu J, Li X Y, Li R Y, *et al.* Facile synthesis of tube-shaped Mn-Ni-Ti solid solution and preferable Langmuir-Hinshelwood mechanism for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, **549**: 289–301.

## Study on Denitration Reaction Mechanism of Pd Modified Multiactive Site Catalyst NH<sub>3</sub>-SCR

DING Xin<sup>1</sup>, LI Guo-bo<sup>2</sup>, HUANG Jun<sup>1</sup>, ZHANG Chun-yang<sup>1</sup>, ZHANG Ya-ping<sup>2\*</sup>, WANG Ling<sup>2</sup>  
(1. Guodian Jiangsu Jianbi Power Generation Co., Ltd., Zhenjiang 212006, China; 2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Low temperature SCR denitration technology has the advantages of high efficiency, low energy consumption, no secondary pollution and so on, which is a promising denitration purification technology. In this work, a multi-active center (Pd<sub>x</sub>V<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>) catalysts were prepared, and the catalytic removal of NO<sub>x</sub> was investigated. The results show that the NO<sub>x</sub> conversion and N<sub>2</sub> selectivity of Pd<sub>0.12</sub>V<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst can reach nearly 100% at 250 °C. Combined with XRD, TEM, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, in situ DRIFT and DFT analysis, the catalytic removal on catalyst surface mechanism of NO<sub>x</sub> was investigated. The obtained data revealed that the catalyst has strong adsorption capacity for NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, and all components (PdO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub>) play an indispensable role in the catalytic removal of NO<sub>x</sub>, all components (PdO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub>) of the catalyst play an indispensable role in CB oxidation removal, and the redox cycle (2V<sup>4+</sup>(Ti<sup>3+</sup>) + Pd<sup>2+</sup> → 2V<sup>5+</sup>(Ti<sup>4+</sup>) + Pd<sup>0</sup>) was attributed to its superior NO<sub>x</sub> catalytic performance, and there were both E-R and L-H mechanisms on the catalyst surface.

**Key words:** selective catalytic reduction; multi-active site; catalyst; adsorption; mechanism