

# 钒基脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率控制研究进展

李文华<sup>1</sup>, 尹顺利<sup>2</sup>, 金震楠<sup>2</sup>, 薛东武<sup>2</sup>, 周文<sup>2</sup>, 赵会民<sup>2</sup>

(1. 浙江浙能温州发电有限公司, 浙江 温州 325602; 2. 浙江浙能催化剂技术有限公司, 浙江 宁波 315612)

**摘要:** SO<sub>3</sub> 是燃煤机组烟气关键污染物之一, 影响机组稳定运行、大气环境质量和人类健康。笔者总结了控制商用 SCR 脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率的研究进展, 包括孔结构调整、隔离层、降低壁厚、形态调整等物理方案, 以及载体、助剂、活性组分及表面酸性优化等化学方案。由于受动力学因素影响(扩散控制), 脱硝反应仅发生在催化剂表面 75~100 μm 厚度以内(脱硝区域), 而 SO<sub>2</sub> 氧化反应可在整个壁厚内发生(区域), 因此减少参与 SO<sub>2</sub> 氧化反应的活性组分数量是物理方案的主要内容。在钒基脱硝催化剂中, 活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 既可以选择性催化还原 NO<sub>x</sub>, 也可将 SO<sub>2</sub> 催化氧化为 SO<sub>3</sub>, 调控活性组分与载体的相互作用, 使 NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> 在催化剂表面形成竞争吸附, 抑制催化剂对 SO<sub>2</sub> 的吸附, 降低活性物种氧化还原能力, 是化学方案的有效方法。物理方案较适用于板式脱硝催化剂, 而化学方案对于催化剂结构无特殊要求, 且化学方案较物理方案具有更好的效果。各技术方案主要基于脱硝反应属于气固非均相催化反应体系特点, 从氨气、SO<sub>2</sub> 等反应物扩散、吸附、氧化还原反应等多种角度出发对催化剂配方、物理结构进行优化调整, 从而实现脱硝主反应活性 K(NO<sub>x</sub>) 与 SO<sub>2</sub> 氧化副反应活性 K(SO<sub>x</sub>) 的平衡。在商用低 SO<sub>2</sub> 氧化率脱硝催化剂开发中, 可综合考虑扩散、吸附、氧化还原能力等多种因素对催化剂性能的影响, 同时采取多种方案对催化剂进行改性, 在保证催化剂脱硝性能的前提下, 显著降低催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化率。在燃煤机组超低排放要求下, 脱硝催化剂使用量或催化剂中活性组分含量明显增加, 脱硝系统对 SO<sub>2</sub> 氧化率由 1% 升高到 1.5% 左右。同时考虑到超低排放要求下后端处理设备对 SO<sub>3</sub> 脱除的压力, 新型脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率至少应降低 1/3 以上。

**关键词:** 脱硝; SCR; 催化剂; SO<sub>2</sub> 氧化率

中图分类号: X7 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2019)05-0008-09

## Research progress on the control of SO<sub>2</sub> oxidation rate over vanadium based denitrification catalyst

LI Wenhua<sup>1</sup>, YIN Shunli<sup>2</sup>, JIN Zhennan<sup>2</sup>, XUE Dongwu<sup>2</sup>, ZHOU Wen<sup>2</sup>, ZHAO Huimin<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Zheneng Wenzhou Electric Power Generation Co., Ltd., Wenzhou 325602, China;

2. Zhejiang Zheneng Catalyst Technology Co., Ltd., Ningbo 315612, China)

**Abstract:** Sulfur trioxide is one of the key pollutants in the flue gas of coal-fired units, which has an important influence on the stable operation, air quality as well as human health. In this paper, the research results about control of SO<sub>2</sub> oxidation over commercial SCR denitrification catalyst were summarized, including physical methods such as pore structure adjustment, isolation layer, wall thickness reduction and morphology adjustment, as well as chemical methods such as carrier, auxiliary agent, active component and surface acidity optimization. Due to the influence of kinetic factors (diffusion control), the denitrification reaction only occurs within the thickness of catalyst surface (denitrification area) of 75-100 μm, while the SO<sub>2</sub> oxidation reaction can occur within the whole wall thickness (area), so reducing the number of active components involved in the SO<sub>2</sub> oxidation reaction is the main content of the physical scheme. In vanadium de-

收稿日期: 2019-02-28; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19022801

基金项目: 浙江省能源集团科技项目 (ZNKJ-2017-031, ZNKJ-2018-012)

作者简介: 李文华 (1975—), 男, 浙江安吉人, 高级工程师, 从事火电厂设备管理。E-mail: li13868766918@126.com

引用格式: 李文华, 尹顺利, 金震楠, 等. 钒基脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率控制研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(5): 8-16.

LI Wenhua, YIN Shunli, JIN Zhennan, et al. Research progress on the control of SO<sub>2</sub> oxidation rate over vanadium based denitrification catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(5): 8-16.



移动阅读

nitration catalyst, the active component of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> can selectively catalyze the reduction of NO<sub>x</sub>, can also be the catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>, and regulate the interaction of active component and carrier, and make the NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> in the catalyst surface to form competitive adsorption, inhibit the catalyst for SO<sub>2</sub> adsorption, and reduce the redox capacity of the active species, which is an effective method of chemical solutions. The physical scheme is more suitable for plate denitrification catalyst, while the chemical scheme has no special requirements for catalyst structure, and the chemical scheme has better technical effect than the physical scheme. Based on the fact that denitrification belongs to a gas-solid heterogeneous catalytic reaction system, the catalyst formulation and physical structure were optimized and adjusted from the perspectives of the diffusion, adsorption, redox reaction of ammonia, SO<sub>2</sub> and other reactant, so as to achieve the balance between the denitrification activity  $K(\text{NO}_x)$  and the oxidation activity  $K(\text{SO}_2)$  of SO<sub>2</sub>. In the development of commercial denitrification catalyst with low SO<sub>2</sub> oxidation rate, the influence of diffusion, adsorption, redox ability and other factors on the performance of the catalyst can be comprehensively considered. Meanwhile, the various schemes are adopted to modify the catalyst to significantly reduce the SO<sub>2</sub> oxidation rate of the catalyst under the condition of ensuring the denitrification performance of the catalyst. Under the requirement of ultra-low emission of coal-fired units, the amount of denitrification catalyst used or the content of active components in catalyst increased significantly, and the oxidation rate of SO<sub>2</sub> by denitrification system increased from 1% to 1.5%. At the same time, the oxidation rate of SO<sub>2</sub> of the new denitrification catalyst should be reduced by more than one third considering the pressure of SO<sub>3</sub> removal by the back-end treatment equipment under the requirement of ultra-low emission.

**Key words:** denitration; SCR; catalyst; SO<sub>2</sub> oxidation rate

## 0 引言

SO<sub>3</sub>是燃煤烟气重要污染物之一,对于机组稳定运行、大气环境质量有重要影响。机组低负荷运行时烟温降低,烟气中 SO<sub>3</sub>、水蒸汽和 NH<sub>3</sub>共存时,会发生化学反应生成硫酸氢铵 (ABS)<sup>[1]</sup>。ABS具有很强的吸潮性、黏性和腐蚀性,沉积在 SCR 脱硝催化剂上会加剧飞灰堵塞催化剂,导致其活性降低甚至失活;沉积在空预器上则会导致其堵塞、腐蚀,未及时检修维护则可能影响机组安全经济运行<sup>[2-3]</sup>。检测发现不同技术路线的湿法脱硫技术对 SO<sub>3</sub>的脱除效果在 20%~80%,其余 SO<sub>3</sub>以亚微米级气溶胶(硫酸雾)形式排入大气,既能形成酸雨导致土壤酸化和建筑材料腐蚀,也是大气 PM<sub>2.5</sub>的重要前体物,贡献率达 30%~77%,危害人类健康<sup>[4]</sup>。

SO<sub>3</sub>的危害、排放控制问题已引起国内外重视。国外在 SO<sub>3</sub>减排控制方面起步较早,制定了相关标准,其中,美国 22 个州对 SO<sub>3</sub>提出排放限值,其中 14 个州为 6 mg/m<sup>3</sup>,德国、新加坡均为 10 mg/m<sup>3</sup>,日本将 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>纳入烟尘总量进行控制<sup>[5]</sup>。国内文献报道的 SO<sub>3</sub>排放浓度多为 2~70 mg/m<sup>3</sup><sup>[4,6]</sup>。2017 年 1 月 10 日,环保部发布的《火电厂污染防治技术政策》明确将 SO<sub>3</sub>的检测与控制技术列入重点鼓励开发的新技术。随后,上海、天津、浙江发布相关地方标准或法规,直接或间接提出对 SO<sub>3</sub>的治理要求。随着大气污染治理进入攻坚阶段,部分省份在 SO<sub>3</sub>减排方面的技术探索取得进展,国家、行业性标准或将 SO<sub>3</sub>列入减排控制名单。

脱硝催化剂的 SO<sub>2</sub>氧化作用对于 SO<sub>3</sub>的产生不容忽视。电厂燃煤烟气中 SO<sub>3</sub>浓度为 0.5%~2%,烟气经脱硝系统后 SO<sub>3</sub>浓度又上升 0.5%~1.5%,这是由于脱硝催化剂中活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对 SO<sub>2</sub>具有催化氧化作用<sup>[7-8]</sup>。可见,抑制脱硝催化剂氧化作用对于降低烟气中 SO<sub>3</sub>浓度效果显著,具有较好的技术可行性。

目前,商用钒基脱硝催化剂主要为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>,具体包含蜂窝式、板式等结构。催化剂中活性组分含量、种类、分布及孔结构、比表面积等对其催化性能影响显著。钛白粉、钒前驱体、助剂等混合形成均匀泥料,经过挤出成型、干燥及煅烧热处理获得蜂窝式脱硝催化剂;而板式催化剂则利用压制设备将泥料挤压在金属基材表面制得。本文总结了国内外在降低钒基脱硝催化剂 SO<sub>2</sub>氧化率的研究进展,并探讨了相关技术工业转化的可行性,为开发具有工业应用价值的低 SO<sub>2</sub>氧化率钒基脱硝催化剂提供指导。

## 1 物理方案

物理方案主要集中在催化剂壁厚、孔结构控制方面<sup>[1]</sup>。研究发现,由于受动力学因素影响(扩散控制),脱硝反应仅发生在催化剂表面 75~100 μm 厚度以内(脱硝区域),而 SO<sub>2</sub>氧化反应可在整个壁厚内发生(SO<sub>2</sub>氧化区域),如图 1 所示。目前生产的脱硝催化剂活性组分均匀分布在壁厚(0.6~1.5 mm),内部(>100 μm 的壁厚)的活性组分对脱硝反应无益,而导致催化剂 SO<sub>2</sub>氧化率升高。为此,形成了催化剂物理结构改进技术,见表 1。

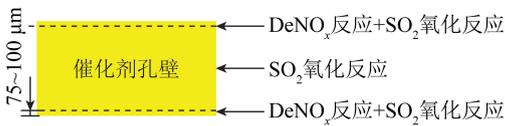


图1 催化剂不同壁厚反应类型

Fig.1 Reaction types of catalysts with different wall thicknesses

表1 降低催化剂SO<sub>2</sub>氧化率的物理技术  
Table 1 Physical technology for reducing SO<sub>2</sub> oxidation rate of catalyst

技术名称	具体方法	基本原理
孔结构调整	通过调节催化剂的制备工艺参数、引入结构助剂等手段,灵活调变催化剂的微观孔结构	控制SO <sub>2</sub> 向催化剂深处渗透
隔离层	在催化剂表面负载多孔隔离层结构	
降低壁厚	使用缝宽较窄的模具,降低催化剂壁厚	减少参与SO <sub>2</sub> 氧化反应的催化剂量
形态调整	将活性组分控制在表层脱硝反应区域,如涂覆、浸渍法生产的催化剂	

### 1.1 孔结构调整

唐坚等<sup>[9]</sup>优化了脱硝钛白粉用量及与配方中其余组分之间的关系,并研究添加剂棉浆的纤维长短、粗细对催化剂性能的影响,制备了一种低SO<sub>2</sub>氧化率的薄壁SCR脱硝催化剂。其选用纤维长度1.0~1.8 mm、纤维宽度25~32 μm的棉浆为添加剂,制备的催化剂平均壁厚为0.6~0.8 mm、平均孔径为15~20 nm、表面微孔深度不超过200 μm。催化剂在300℃下SO<sub>2</sub>氧化率降低至0.45%左右,远低于市售催化剂水平(0.92%)。分析认为,该催化剂壁厚有效变薄,同时缩短了微孔深度,从而在微观上减小了SO<sub>2</sub>氧化反应发生的区域,缩短了氨气向催化剂微孔中的扩散距离,增大了脱硝反应竞争力,有效抑制了SO<sub>2</sub>氧化副反应的发生。胡中光等<sup>[10]</sup>通过添加助剂、造孔剂等成分,使催化剂形成双峰孔分布结构,降低了催化剂的SO<sub>2</sub>氧化率。夏文启等<sup>[11]</sup>通过添加10~15份钛钨硅粉优化了催化剂表观结构,从而抑制催化剂的SO<sub>2</sub>氧化活性。

在孔结构调整方面,板式催化剂具有天然优势,而蜂窝式催化剂限制于机械强度的要求,且现有工艺较为成熟,通过调节生产工艺调整蜂窝式催化剂孔结构的技术难度较大,所以调节SO<sub>2</sub>氧化作用的技术空间有限<sup>[12]</sup>。

### 1.2 隔离层设计

贾媛媛等<sup>[13]</sup>发明了一种低SO<sub>2</sub>氧化率的脱硝催化剂,在催化剂表面浸渍一层正硅酸乙酯溶液,经二次焙烧后正硅酸乙酯分解形成多孔无机硅结构,

从而增强催化剂的抗水性能,同时也可阻碍烟气中SO<sub>2</sub>向催化剂层活性中心扩散,从而抑制催化剂的SO<sub>2</sub>氧化活性。制备的催化剂SO<sub>2</sub>氧化率最低可控制在0.3%左右。

该方法制备的催化剂属于典型的蛋白型结构。通过设置多孔结构的物理隔离层,限制反应组分与催化剂活性位的接触,从而抑制副反应的发生。然而,脱硝主反应的控速步骤为扩散过程,因此物理隔离层也会影响NO<sub>x</sub>的内扩散过程,如果设计不合理,会导致催化剂脱硝活性下降。

### 1.3 壁厚优化

赵会民等<sup>[14]</sup>认为脱硝催化剂的SO<sub>2</sub>氧化率由其中的活性物质总量决定,而薄壁脱硝催化剂的活性物质更多地分布在表面,降低了用于SO<sub>2</sub>氧化反应的量,SO<sub>2</sub>氧化率明显降低。张静等<sup>[15]</sup>发明了一种内壁厚仅0.66 mm的薄壁蜂窝式脱硝催化剂,具有较低的SO<sub>2</sub>氧化率。

赵大周等<sup>[16]</sup>利用Fluent软件模拟结果显示,催化剂壁厚为0.6 mm时,不同空速下SO<sub>2</sub>氧化率最低仅有0.1%,最高也在0.5%以下,而当壁厚达到1.2 mm时,SO<sub>2</sub>氧化率最高值接近1.0%,且SO<sub>2</sub>氧化率与催化剂壁厚呈正相关线性关系。

在控制壁厚方面,蜂窝式催化剂同样受限于强度指标的要求,不能一味减小壁厚,所以该技术路线不具备较好的技术可操作性。

### 1.4 活性组分分布控制

王虎等<sup>[17]</sup>提出在催化剂再生的活性负载工序,先将SO<sub>2</sub>氧化区域用残留水封存,使活性成分尽量分布在脱硝反应区域。对比试验中活性组分分布在表面的再生催化剂脱硝活性与新催化剂相当,而SO<sub>2</sub>氧化率却大幅降低。杨建辉等<sup>[18]</sup>发明了一种将V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和/或WO<sub>3</sub>选择性地负载到离催化剂微孔200 μm以内的脱硝反应区域的方法,提高催化剂脱硝活性的同时,控制了钒和/或钨增加对催化剂SO<sub>2</sub>氧化率的促进作用。证明控制活性组分分布区域以降低催化剂SO<sub>2</sub>氧化率可行。

将活性组分集中在催化剂表层脱硝反应区域,可将活性组分使用量减少60%~90%,大幅节省脱硝成本。然而,我国脱硝系统以高尘布置模式为主,烟气中飞灰平均浓度一般为34 g/m<sup>3</sup>,高浓度的烟灰对催化剂具有磨损作用,如将催化剂表层磨损脱落,裸露的催化剂内部不具备脱硝活性,催化剂脱硝效果无法保证。因此,本技术对催化剂基材抗磨损能力要求较高。

## 2 化学方案

在钒基脱硝催化剂中,活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 既可以选择性催化还原 NO<sub>x</sub>, 也可将 SO<sub>2</sub> 催化氧化为 SO<sub>3</sub>。

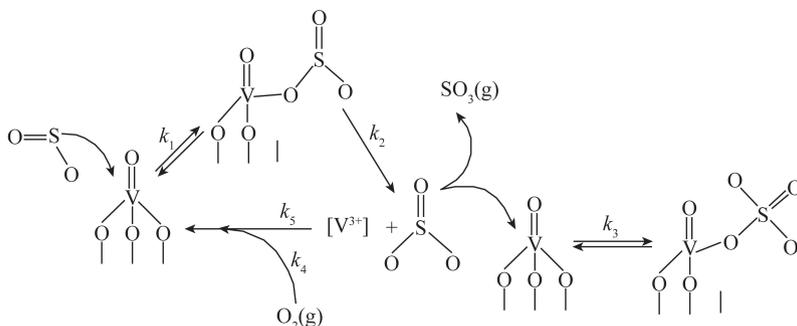


图 2 可能的钒基催化剂催化氧化 SO<sub>2</sub> 反应生成 SO<sub>3</sub> 的化学机理

Fig.2 Possible chemical mechanism of vanadium-based catalysts for catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>

化学方案主要是对现有催化剂配方进行调整,优化催化剂组成,在保证较好脱硝活性的前提下,尽可能降低催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化能力。化学方案对于蜂窝式脱硝催化剂的机械强度影响较小,比物理方案具有更好的技术可行性。

### 2.1 载体优化

#### 1) 预硫酸化

预硫酸化被视为是一种提高催化剂性能的有效方法。文献分析认为,经过硫酸化处理的催化剂,表面酸特性得到改变,活性组分的形态、氧化还原能力得到提升,从而促进 SCR 反应的进行<sup>[20]</sup>。同时认为,硫酸化后的催化剂表面引入大量的硫酸根,占据了可吸附硫氧化物的位点,从而提高了催化剂的抗硫中毒能力及 SO<sub>2</sub> 氧化能力<sup>[20-21]</sup>。这种观点存在一定问题:催化剂可以氧化 SO<sub>2</sub>, 经过预硫酸化而吸附在催化剂表面的硫氧化物也可能与活性组分作用而脱附产生 SO<sub>3</sub>, 空出的反应位将继续吸附烟气中的 SO<sub>2</sub> 而产生 SO<sub>3</sub>。

日本触媒公司(Nippon Shokubai Co. Ltd.)对比研究了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 两种催化剂在 380 °C 时的 SO<sub>2</sub> 氧化活性,硫酸化前后 SO<sub>2</sub> 转化率分别为 0.90%、0.91%,即预硫酸化对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化能力没有影响<sup>[22]</sup>。该技术方案在实验室设计的较理想气体环境下表现出较好效果,而对于实际烟气及 SO<sub>2</sub> 氧化能力控制方面仍需加强研究。

#### 2) Ce、Zr、Ti、Al、Si 等载体

Joseph 等<sup>[19]</sup> 对不同载体的催化剂脱硝活性及 SO<sub>2</sub> 氧化能力进行对比研究,发现不同载体的 SO<sub>2</sub> 氧化能力顺序为:Ce>Zr,Ti>Al>Si。研究认为,催化剂钒含量较低时(1%左右),钒物种与载体形成三

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的催化氧化反应机理有多种解释,Joseph 等<sup>[19]</sup> 研究给出的反应机理较为经典(图 2)。减少具有催化氧化能力的活性组分含量、抑制 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附是控制 SO<sub>2</sub> 氧化率的有效方法。

元配合物(M-O)<sub>3</sub>V<sup>5+</sup>=O, 而 V-O-M 氧桥被认为是与催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化能力有直接关系,并得到试验验证。不同的载体氧化物中阳离子(M)的电负性差异,影响了 V-O-M 氧桥中氧电子密度:较小的阳离子电负性使氧桥中氧电子密度升高,呈现较强的碱性,利于酸性气体 SO<sub>2</sub> 的吸附,从而发生氧化反应;反之,则阳离子电负性较大的氧化物作为载体,可抑制 SO<sub>2</sub> 氧化反应的发生<sup>[23-24]</sup>。

研究表明,以 SiO<sub>2</sub> 为载体的钒基催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化能力低于以 TiO<sub>2</sub> 为载体的钒基催化剂,是设计低 SO<sub>2</sub> 氧化率催化剂的有益思路。日本触媒公司报道了一种降低钒钛系催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化能力的方法:引入 SiO<sub>2</sub>, 与 TiO<sub>2</sub> 形成复合载体<sup>[25]</sup>。结果显示, Ti/Si 摩尔比为 8:2 时,催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化率几乎降低为纯 TiO<sub>2</sub> 载体时的 1/3。认为 SiO<sub>2</sub> 的引入起到了调节催化剂中 V 物种价态的作用,增加了催化剂中 V<sup>4+</sup> 含量,降低了 V<sup>5+</sup> 含量,从而有效降低催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化能力。

此外,夏启斌等<sup>[26]</sup> 也基于该理论开发了一种控制再生催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化能力的方法:在活性浸渍时引入 Cu 对 V 物种进行掺杂。未掺杂的催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率为 0.96%,随着 Cu 掺杂量增加氧化率逐渐降低,掺杂量为 1.0% 时 SO<sub>2</sub> 氧化率降低到 0.20%,降幅高达 79.17%,而脱硝效率仅降低 6.54%<sup>[27]</sup>。在利用 Materials Studio 软件包进行模拟计算后发现,未掺杂再生催化剂 V-O-Ti 氧桥中氧电荷为 +0.213,而 Cu 掺杂的再生催化剂 V-O-Cu 氧桥中氧的电荷为 -0.444,即氧桥氧的电荷由正变负,氧的碱性减弱。结合 XPS 及计算机模拟结果认为,Cu 掺杂再生催化剂 V<sup>5+</sup> 含量减少、V<sup>4+</sup> 含量增加以及晶

格氧含量下降引起的催化剂表面晶格中某些部位 O 原子的传递过程减弱,是抑制  $\text{SO}_2$  氧化的原因。

虽然 Joseph 等<sup>[19]</sup>未直接指出 V 元素价态对催化剂  $\text{SO}_2$  氧化能力的影响,但结合反应机理可以推断,调节 V 元素价态也是控制催化剂  $\text{SO}_2$  氧化能力的可行方法之一。 $\text{SiO}_2$  的引入同时起到了调整 V—O—M 氧桥氧原子电子密度及 V 元素价态的作用。

## 2.2 助剂优化

### 1) 钨氧化物优化

$\text{WO}_3$  在催化剂表面同时具有结构助剂和化学助剂的作用,其用量、分散程度等对催化剂性能有重要影响。闵健等<sup>[28]</sup>以特殊工艺制备的钨钨粉为载体,强化了  $\text{WO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的相互作用,从而更好发挥  $\text{WO}_3$  对  $\text{SO}_2$  氧化的抑制作用。将纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  粉体(比表面积  $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ )与偏钨酸铵的草酸溶液混合,搅拌均匀后于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 5 h、 $320 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 2 h 制得所需的钨钨粉。其中,  $\text{WO}_3$  在钨钨粉中的含量控制在  $9\% \sim 14\%$ 。将钨钨粉作为载体与其他原材料混合制得催化剂,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{SO}_2$  氧化率只有  $0.3\%$ , 远低于商用催化剂  $1\%$  的要求,而  $\text{NO}_x$  脱除效率达到  $92\%$ 。冯自平等<sup>[29]</sup>在催化剂活性液中加入  $1\% \sim 6\%$  的硫酸氧钨作为助剂以提高钨和钨物种的分散程度,增强二者与载体的相互作用强度,较好平衡了催化剂脱硝活性与  $\text{SO}_2$  氧化活性的关系。杜庆洪等<sup>[30]</sup>通过合理优化  $\text{WO}_3$  含量,实现对催化剂  $\text{SO}_2$  吸附性能的调节,从而降低催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率。

### 2) 引入钼氧化物

高岩<sup>[31]</sup>在  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂中引入不同含量  $\text{MoO}_3$ , 并对其  $\text{SO}_2$  氧化能力进行测试。相同温度下,  $\text{SO}_2$  氧化率随着  $\text{MoO}_3$  含量的增加而降低。温度低于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{MoO}_3$  含量对  $\text{SO}_2$  氧化率没有明显影响,基本未发生氧化反应。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始出现  $\text{SO}_2$  氧化反应,  $\text{SO}_2$  氧化率在  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  时达到  $10\%$ , 在  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  时达到  $77.1\%$ 。 $\text{MoO}_3$  含量为  $1.5\%$  时,  $\text{SO}_2$  氧化反应起始温度升高至  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  时氧化率降为  $38.3\%$ 。 $\text{MoO}_3$  含量为  $4.5\%、7.5\%$  时,  $\text{SO}_2$  氧化反应得到有效抑制,温度超过  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始出现氧化反应,氧化率最大值分别降为  $21.1\%$  和  $19.1\%$ 。因此负载  $\text{MoO}_3$  可有效抑制氧化反应发生。朱繁等<sup>[32]</sup>研究认为加入  $\text{MoO}_3$  对  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  催化剂的  $\text{SO}_2$  氧化活性有明显抑制作用,其负载质量分数超过  $9\%$  时,制备的催化剂  $\text{SO}_2$  转化率小于  $1\%$ 。

高岩<sup>[31]</sup>认为,同时负载  $\text{WO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  可增加催化剂表面 Lewis 酸性位数量、Brønsted 酸性位的酸

度。此时,  $\text{NH}_3$  与  $\text{SO}_2$  在催化剂表面的竞争吸附增强,即烟气中的  $\text{NH}_3$  与催化剂表面活性位吸附能力显著增强,  $\text{SO}_2$  与催化剂表面  $\text{V}_2\text{O}_5$  活性酸位的接触机会减少,吴宁等<sup>[33]</sup>、朱崇兵等<sup>[34]</sup>的研究也证实这一观点。因此,同时负载  $\text{WO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  实现了对 SCR 主反应的促进及  $\text{SO}_2$  氧化副反应的抑制,即提高催化剂对 SCR 主反应的催化选择性、降低催化剂对  $\text{SO}_2$  的氧化率。

### 3) 引入碱土金属、稀土元素

李俊华等<sup>[35]</sup>在脱硝催化剂中引入碱土金属氧化物  $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$  等,制备的催化剂在空速  $30\,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $\text{SO}_2$  浓度  $2\,000 \times 10^{-6}$ 、 $300 \sim 440 \text{ }^\circ\text{C}$  具有良好的脱硝活性( $\geq 80\%$ )和较低的  $\text{SO}_2$  转化率(约  $0.5\%$ )。该催化剂制备工艺对现有成熟催化剂体系改动不大,生产工艺简单,适用于催化剂厂大规模生产。

重庆远达则在钒钛基催化剂中添加  $\text{BaO}$ , 对催化剂进行改性,使改性后脱硝催化剂具有良好的孔隙结构,酸性中心位置没有明显变化,催化剂表面  $\text{SO}_2$  氧化反应受到抑制,当  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{BaO}$  质量比为  $1:5:2$  时,  $\text{SO}_2$  浓度为  $600 \times 10^{-6}$ , 反应温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$  氧化率为  $0.15\%$ <sup>[36]</sup>。此外,添加 Nb 等稀土元素后发现,氧化铌能有效隔绝  $\text{SO}_2$  在催化剂表面的沉积,与钒的相互作用能有效降低总氧化物产量。 $\text{SO}_2$  浓度为  $3\,000 \times 10^{-6} \sim 5\,000 \times 10^{-6}$ 、反应温度为  $380 \sim 427 \text{ }^\circ\text{C}$  时,催化剂的活性与普通 SCR 催化剂相当,但  $\text{SO}_2$  氧化率仅为普通催化剂的  $60\%$  左右。

宋存义等<sup>[37]</sup>发明了一种以  $\text{TiO}_2$  为载体的 SCR 脱硝催化剂,其活性组分为  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{BaO}$  的混合物。该催化剂通过引入  $0.01\% \sim 1\%$  的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $0.05\% \sim 1\%$  的  $\text{BaO}$  对催化剂活性组分进行改性处理。改性后的催化剂不仅提高了  $\text{NO}_x$  的低温脱除活性,还显著降低了对  $\text{SO}_2$  的氧化活性,有效延长了催化剂寿命。

研究认为,被氧化钡等物质改性后,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂中更多的钒以低价态存在,使催化剂的氧化还原性能降低,并抑制了  $\text{SO}_2$  的吸附,从而减少了  $\text{SO}_3$  的生成<sup>[38]</sup>。刘清才等<sup>[39]</sup>则认为,  $\text{BaO}$  对  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的改性使其具有良好的孔隙结构,且酸性中心位置未发生明显变化,使  $\text{SO}_2$  氧化反应得到有效抑制。

上述技术方案具有一定参考性,但应谨慎使用。因为碱土金属是已知的造成催化剂中毒的元素之一。实际使用时,由于水蒸汽的存在,碱土金属可能会迁移到催化剂活性位附近而发生中毒反应,导致催化剂失活。所以,实际操作时难以平衡脱硝能力

最大化和 SO<sub>2</sub> 氧化能力最小化的关系。引入 Nb 元素的作用有较多报道,但 Nb 元素较贵,加入量有限,也会增加催化剂制造成本。

### 2.3 活性组分优化

#### 1) V 含量调整

纪培栋<sup>[40]</sup>制备了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量从 0~6% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,并考察了不同温度下的 SO<sub>2</sub> 氧化活性。纯 TiO<sub>2</sub>(即 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 0)下,SO<sub>2</sub> 氧化活性很弱,300、350、380、400 °C 时 SO<sub>2</sub> 氧化率分别为 0.007%、0.033%、0.101%、0.320%。负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后催化剂的 SO<sub>2</sub> 氧化率显著提高,在 350 °C 下 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率分别由原始的 0.033% (TiO<sub>2</sub>) 升高至 0.805% (0.6VTi)、1.613% (1VTi)、3.445% (2VTi)、4.013% (3VTi)、5.531% (4VTi)、7.529% (5VTi)、8.685% (6VTi)。张春艳<sup>[41]</sup>研究表明,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量从 1.5% 升至 2.5% 时,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 氧化率从 0.1% 快速升至 4.5%。Motonobu 等<sup>[22]</sup>等制备了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量为 0~5% 的系列催化剂,其 SO<sub>2</sub> 氧化活性随 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量增加而呈线性增加,负载量为 5% 时,SO<sub>2</sub> 氧化率接近 5%。可见,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 基团对 SO<sub>2</sub> 氧化起决定性作用。

在钒基 SCR 脱硝催化剂中,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是关键的活性成分,其对 SCR 脱硝反应、SO<sub>2</sub> 氧化反应均有很强活性<sup>[42-43]</sup>。催化剂 SCR 脱硝活性、SO<sub>2</sub> 氧化活性与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量关系如图 3 所示(K 为反应活性)。随 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量增加,二者活性均增加,SO<sub>2</sub> 氧化活性增加更快<sup>[44]</sup>。因此,合理控制催化剂中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量是降低 SO<sub>2</sub> 氧化率的有效方法,但需兼顾催化剂保持较高的 SCR 脱硝活性<sup>[16]</sup>。

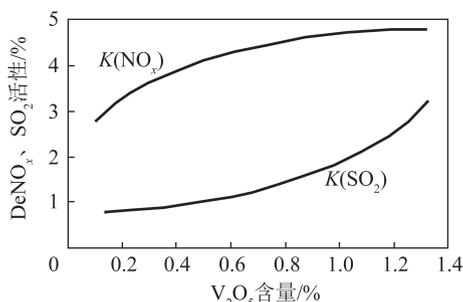


图3 脱硝活性、SO<sub>2</sub>氧化活性与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量关系

Fig.3 Relationship among denitrification activity, SO<sub>2</sub> oxidation activity and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

一般认为,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量较低时,其在锐钛矿表面为无定形态分布,VO<sub>x</sub> 物种的自聚合趋势较低<sup>[45]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量过高时,VO<sub>x</sub> 物种竞争锐钛矿表面的附着位点,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 无定形态分布量减少,会出现多聚态 VO<sub>x</sub> 物种甚至孤立的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 结晶,不仅堵塞催化剂微孔,

还会提高氧化位 V<sup>5+</sup> = O 的氧化性,使催化剂的 SCR 脱硝活性降低、SO<sub>2</sub> 氧化能力升高,造成 SO<sub>2</sub> 氧化率明显升高<sup>[46-47]</sup>。

#### 2) V 价态调整

大量研究表明,优化 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比例可改善催化剂的脱硝性能,V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比例最大时,催化剂活性最好。张玉凤<sup>[48]</sup>、高慧聪<sup>[49]</sup>从多个角度进行试验,均证实了这一观点。

刘建华等<sup>[50]</sup>制备了一系列不同 Fe/V 质量比的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,385 °C 时 SO<sub>2</sub> 氧化率随着 Fe/V 质量比增大先迅速增大后缓慢减小。Fe/V 质量比为 3.0 时,SO<sub>2</sub> 氧化率最大为 1.01%,Fe/V 质量比为 4.5、6.0 时,SO<sub>2</sub> 氧化率有所降低,但仍高出新鲜催化剂 0.31%、0.28%。对不同催化剂中 V 元素进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试后发现,随着 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的增加,改性催化剂表面 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比 (Fe<sub>3.0</sub>V<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>6.0</sub>V<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> 分别为 0.40、0.04) 小于新鲜催化剂 V/TiO<sub>2</sub> 表面 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比 (4.82)。催化剂表面 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比减小有利于 SO<sub>2</sub> 氧化反应的进行,致使 Fe<sub>3.0</sub>V<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>6.0</sub>V<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 氧化率要高于新鲜催化剂。侯小敏<sup>[51]</sup>将催化剂放入氧气浓度分别为 0、10%、21%、47% 的气氛中进行煅烧处理,获得了不同钒价态及 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比的催化剂。不同催化剂 400 °C 下 SO<sub>2</sub> 氧化活性结果显示,对于相同钒含量的催化剂,其 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比越大,SO<sub>2</sub> 氧化活性越低。

基于 Joseph 等<sup>[19]</sup>给出的反应机理,SO<sub>2</sub> 首先与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 发生吸附,与催化剂表面的 V—O—M 氧桥中的氧发生反应生成 SO<sub>3</sub>,同时造成氧缺位,即 V<sup>5+</sup> 变成 V<sup>4+</sup>。Lapina 等<sup>[52]</sup>证实只有 V<sup>5+</sup> 物种具有 SO<sub>2</sub> 氧化活性。Oehlers 等<sup>[53]</sup>通过 Monte Carlo 计算和 EPR 测试证明了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂的失活是由于 V<sup>5+</sup> 物种转化形成了 V<sup>4+</sup> 物种的结论。因此,V<sup>5+</sup> 的减少可能会减少 V<sup>5+</sup>—O—M 氧桥的量,从而实现抑制催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化能力的作用。

### 2.4 表面酸性优化

江厚兵<sup>[54]</sup>将 1%~3% 的 CuCl 作为抑制剂加入原材料制备了一种钒钛基宽温型蜂窝式脱硝催化剂。其认为 Cu<sup>+</sup> 原子核外无 4S 电子层,属于路易斯酸,而 SO<sub>2</sub> 也属于路易斯酸,因此二者相互排斥限制了 SO<sub>2</sub> 的吸附,提高了催化剂的选择性。刘清雅等<sup>[55]</sup>则优化了催化剂的干燥及煅烧工艺,即在氧气含量 0.5%~30% 的不同气氛下对催化剂进行热处理。煅烧气氛中氧含量的控制,直接影响了钒、钨前

驱体分解出的  $\text{NH}_3$  对钒、钨物种的还原程度,从而改善催化剂表面酸性,使催化剂脱硝性能得以优化。在 30% 氧含量的气氛中煅烧的催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率仅为 0.8%, 仅是 21% 氧含量气氛下制备催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率的 38.1%。杜庆洪等<sup>[30]</sup> 先将催化剂在空气气氛中 400~520 °C 下煅烧 3~6 h, 然后调整至  $\text{CO}$  (体积分数 0.1%~6%) 或  $\text{H}_2$  (体积分数 0.1%~2%) 的还原气氛中继续煅烧 15~60 min。煅烧气氛的调节进一步强化了活性组分与载体的相互作用,从而优化了催化剂的脱硝性能。



与脱硝反应类似,  $\text{SO}_2$  在催化剂表面的吸附对于  $\text{SO}_2$  氧化反应(式(1))也非常重要。而  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  为酸性气体, 主要与催化剂表面碱性位作用而发生化学吸附。通过引入新助剂、调整煅烧气氛等方法实现对催化剂表面酸性的调整, 从而减少碱性位, 使  $\text{SO}_2$  在催化剂表面吸附量明显减少,  $\text{SO}_2$  与活性反应位接触几率降低,  $\text{SO}_2$  氧化副反应被明显抑制,  $\text{SO}_2$  氧化率有效降低。

### 3 工业应用

国外 SCR 技术研究及应用起步较早, 已有降低脱硝催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率性能的成果用于工业生产。巴布科克日立公司(BHK)在改变制造工艺和增加新涂敷物质后, 研发的新型 CX 系列板式催化剂具有低  $\text{SO}_2$  氧化率(393 °C,  $\leq 0.1\%$ ) 和高性能脱硝效率, 并在美国加文电厂 1 号机组成功使用<sup>[56]</sup>。庄信万丰雅吉隆公司(JMA)改进型的低  $\text{SO}_2$  氧化率脱硝催化剂也在工程中得到了应用和验证<sup>[1]</sup>。通过优化设计, 使得催化剂的催化剂脱硝主反应活性( $K(\text{NO}_x)$ )与  $\text{SO}_2$  氧化副反应活性( $K(\text{SO}_x)$ )的  $K(\text{NO}_x)/K(\text{SO}_x)$  比不断提高。与标准型催化剂相比, 改进型催化剂的  $K(\text{NO}_x)/K(\text{SO}_x)$  比已经提高到标准型的 1.6 倍以上, 并有望进一步提升到 2 倍以上。

### 4 结语与展望

在燃煤烟气中,  $\text{SO}_3$  及硫酸气溶胶、硫酸氢铵等副产物对设备、催化剂、大气质量具有较为严重的负面影响, 脱硝催化剂的使用是导致烟气中  $\text{SO}_3$  浓度升高的重要原因之一。在降低 SCR 脱硝催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率方面, 国内外已经研究形成大量成果。

1) 物理方案主要是通过调整催化剂孔结构、活性组分分布位置、降低催化剂壁厚或引入隔离层等

方法抑制催化剂  $\text{SO}_2$  氧化副反应的发生。其中, 调整催化剂壁厚、微观孔结构的方法适用于板式催化剂, 因为 2 种方法不会对其机械强度等造成不利影响, 而受机械强度等指标的影响, 本技术不适用于蜂窝式脱硝催化剂。合理控制活性组分分布的方案适用于所有类型催化剂, 但对制备工艺要求较高, 且要求催化剂具有较好的抗磨损性能, 否则催化剂表层被磨损脱落后, 裸露的内部催化剂不具备催化活性, 催化剂性能将出现断崖式下降。设计隔离层方案同样适用于所有类型催化剂, 但距工业应用还有较大距离。

2) 化学方案主要是优化载体、助剂、活性组分等方法优化催化剂的脱硝选择性。化学方法的本质是调控活性组分与载体的相互作用, 使  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  在催化剂表面形成竞争吸附, 抑制催化剂对  $\text{SO}_2$  的吸附、降低活性物种氧化还原能力, 从而实现降低催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率的目的。可调整  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$  催化剂 V—O—M 氧桥氧的碱性主要是在现有体系中加入改性剂, 如硅溶胶、 $\text{MoO}_3$  中的一种或 2 种, 从而降低催化剂的  $\text{SO}_2$  氧化率。

3) 低  $\text{SO}_2$  氧化率脱硝催化剂开发的难点在于催化剂脱硝主反应活性( $K(\text{NO}_x)$ )与  $\text{SO}_2$  氧化副反应活性( $K(\text{SO}_x)$ )的平衡, 即实现  $K(\text{NO}_x)/K(\text{SO}_x)$  的最大化。在商用低  $\text{SO}_2$  氧化率脱硝催化剂开发中, 可综合考虑扩散、吸附、氧化还原能力等多种因素对催化剂性能的影响, 同时采取多种方案对催化剂进行改性, 在保证催化剂脱硝性能情况下, 显著降低催化剂的  $\text{SO}_2$  氧化率。

4) 在燃煤机组超低排放要求下, 脱硝催化剂使用量或催化剂中活性组分含量明显增加, 脱硝系统对  $\text{SO}_2$  氧化率由 1% 升高到 1.5% 左右。同时考虑到超低排放要求下后端处理设备对  $\text{SO}_3$  脱除的压力, 新型脱硝催化剂  $\text{SO}_2$  氧化率至少应降低 1/3 以上。

### 参考文献(References):

- [1] 李锋, 於承志, 张朋, 等. 低  $\text{SO}_2$  氧化率脱硝催化剂的开发 [J]. 电力科技与环保, 2010, 26(4): 18-21.  
LI Feng, YU Chenzhi, ZHANG Peng, et al. Development of SCR  $\text{DeNO}_x$  catalyst with low  $\text{SO}_2$  oxidation [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2010, 26(4): 18-21.
- [2] 苗强. 脱硝技术的现状及展望 [J]. 洁净煤技术, 2017, 23(2): 12-19.  
MIAO Qiang. Progress and prospects of denitration technology [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 12-19.
- [3] 顾庆华, 胡秀丽. SCR 脱硝反应区域运行温度影响因素研究 [J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 77-80.  
GU Qinghua, HU Xiuli. Influencing factors of operating temperature

- of denitration SCR reactor [J]. *Clean Coal Technology*, 2015, 21(2):77-80.
- [4] 莫华, 朱杰, 黄志杰, 等. 超低排放下不同湿法脱硫技术脱除 SO<sub>3</sub> 效果测试与分析 [J]. *中国电力*, 2017, 50(3):46-50.  
MO Hua, ZHU Jie, HUANG Zhijie, et al. Test and study on SO<sub>3</sub> removal performance of different wet flue gas desulfurization technologies at ultra-low pollutants emission [J]. *Electric Power*, 2017, 50(3):46-50.
- [5] 高翔. 超低排放扭转了“煤炭等于污染”的观念 [N]. *中国环境报*, 2016-02-29(003).
- [6] 刘含笑, 姚宇平, 郇建国, 等. 燃煤电厂烟气中 SO<sub>3</sub> 生成、治理及测试技术研究 [J]. *中国电力*, 2015, 48(9):152-156.  
LIU Hanxiao, YAO Yuping, LI Jianguo, et al. Study on SO<sub>3</sub> generation control and testing technology for coal-fired power plant [J]. *Electric Power*, 2015, 48(9):152-156.
- [7] JI Peidong, GAO Xiang, DU Xuesen, et al. Relationship between the molecular structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts and the reactivity of SO<sub>2</sub> oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4):1187-1194.
- [8] 王宏亮, 薛建明, 许月阳, 等. 燃煤电站锅炉烟气中 SO<sub>3</sub> 的生成及控制 [J]. *电力科技与环保*, 2014, 30(5):17-20.  
WANG Hongliang, XUE Jianming, XU Yueyang, et al. Formation and control of SO<sub>3</sub> from coal-fired power plants [J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2014, 30(5):17-20.
- [9] 唐坚, 赵喆, 路光杰, 等. 低二氧化硫氧化率的薄壁 SCR 脱硝催化剂及其制备方法: CN108187657A [P]. 2018-06-22.
- [10] 胡中光, 周刚, 王立鸿. 一种低二氧化硫的蜂窝式脱除氮氧化物催化剂的制备方法: CN103691422A [P]. 2014-04-02.
- [11] 夏文启, 谢学宝, 何欣萌. 一种用于火电厂烟气脱硝宽温型钒基催化剂及其制备方法: CN106732699A [P]. 2017-05-31.
- [12] 茅国庆, 孟令航, 庄亚洲, 等. 平板式脱硝催化剂应用于燃煤电厂的优势 [J]. *电力建设*, 2013, 34(2):87-90.  
MAO Guoqing, MENG Linghang, ZHUANG Yazhou, et al. Advantages of plate-type De-NO<sub>x</sub> catalysts applied in coal-fired power plant [J]. *Electric Power Construction*, 2013, 34(2):87-90.
- [13] 贾媛媛, 巫树锋, 刘光利, 等. 一种降低 SO<sub>2</sub> 氧化率脱硝催化剂及其制备方法: CN107175117A [P]. 2017-09-19.
- [14] 赵会民, 潘美华, 袁晓萍, 等. 薄壁蜂窝式 SCR 脱硝催化剂性能 [J]. *科技展望*, 2017(21):52-53.  
ZHAO Huimin, PAN Meihua, YUAN Xiaoping, et al. Properties of thin-walled cellular SCR denitrification catalyst [J]. *Technology Outlook*, 2017(21):52-53.
- [15] 张静, 陈付国, 袁鹏. 一种薄壁脱硝催化剂: CN201921694U [P]. 2011-08-10.
- [16] 赵大周, 何胜, 司凤琪, 等. 选择性催化还原单孔催化剂数值模拟 [J]. *热力发电*, 2016, 45(4):100-105.  
ZHAO Dazhou, HE Sheng, SI Fengqi, et al. Numerical simulation on single channel catalyst in selective catalytic reduction system [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(4):100-105.
- [17] 王虎, 王晓伟, 李倩, 等. 再生脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率控制研究 [J]. *广州化工*, 2016, 44(8):177-178.  
WANG Hu, WANG Xiaowei, LI Qian, et al. Study on the SO<sub>2</sub> oxidation ratio control of regenerated SCR catalyst [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(8):177-178.
- [18] 杨建辉, 路光杰, 肖雨亭, 等. 一种选择性植入活性成分的废弃脱硝催化剂的再生方法: CN105536884A [P]. 2016-01-18.
- [19] JOSEPH P D, PRASHANTH R K, HARVEY G S, et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19(2):103-117.
- [20] 陆育辉, 付名利, 叶代启. 硫酸化 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原脱硝催化剂的研究进展 [J]. *工业催化*, 2007, 15(3):20-24.  
LU Yuhui, FU Mingli, YE Daiqi. Advances in sulfated NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction catalyst [J]. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(3):20-24.
- [21] 伍斌, 黄妍, 郑毅, 等. SO<sub>2</sub> 对 Mn-Cu-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温选择催化还原 NO 的影响 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(5):960-964.  
WU Bing, HUANG Yan, ZHEN Yi, et al. Effect of SO<sub>2</sub> on selective catalytic reduction of NO over Mn-Cu-Ce/TiO<sub>2</sub> at low temperature [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(5):960-964.
- [22] MOTONOBU Kobayashi, MITSU HARU Hagi. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sub>2-</sub> catalysts: Influence of active components and supports on activities in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> and in the oxidation of SO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1/2):104-113.
- [23] JOSEPH P D, HARVEY G S J, ISRAEL E W. Molecular structure-reactivity relationships for the oxidation of sulfur dioxide over supported metal oxide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(4):543-556.
- [24] JOSEPH P D, HARVEY G S J, ISRAEL E W. Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure-reactivity relationships and reaction kinetics [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(2):301-318.
- [25] MOTONOBU Kobayashi, RYOJI Kuma, SINYUKI Masaki, et al. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60(3/4):173-179.
- [26] 夏启斌, 史伟伟, 李忠, 等. 一种改性再生 SCR 脱硝催化剂及其制备方法: CN103920503A [P]. 2014-07-16.
- [27] 史伟伟. SCR 脱硝催化剂再生浸渍及其 SO<sub>2</sub> 氧化控制 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [28] 闵健, 高原, 王文选, 等. 结构化烟气脱硝催化剂的制备方法、所制备的催化剂及其应用: CN102166514B [P]. 2013-07-03.
- [29] 冯自平, 陈金发, 于亮, 等. 一种高效脱硝催化剂及其制备方法: CN102000562B [P]. 2012-05-23.
- [30] 杜庆洪, 吴庆祝, 赵艳军, 等. 烟气脱硝用催化剂及其制备工艺: CN102166516B [P]. 2013-01-02.
- [31] 高岩. 选择性催化还原脱硝催化剂的实验与机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [32] 朱繁, 何洪, 李坚, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原及 SO<sub>2</sub> 氧化活性 [J]. *工业催化*, 2012, 20(9):71-76.  
ZHU Fan, HE Hong, LI Jian, et al. Activities of NO selective catalytic reduction and SO<sub>2</sub> oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Industrial Catalysis*, 2012, 20(9):71-76.

- [33] 吴宁,宋蕾,李水清,等.SCR烟气脱硝过程中SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>的测量[J].煤炭转化,2006,29(2):84-87.  
WU Ning, SONG Qiang, LI Shuiqing, et al. Measurement of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> in SCR flue gas denitrification [J]. Coal Conversion, 2006, 29(2): 84-87.
- [34] 朱崇兵,金保升,李锋,等.SO<sub>2</sub>氧化对SCR法烟气脱硝的影响[J].锅炉技术,2008,39(3):68-72.  
ZHU Chongbing, JIN Baosheng, LI Feng, et al. Effect of SO<sub>2</sub> oxidation on SCR - DeNO<sub>x</sub> [J]. Boiler Technology, 2008, 39(3): 68-72.
- [35] 李俊华,彭悦,李柯志,等.一种有效抑制SO<sub>2</sub>氧化的脱硝催化剂的制备方法:CN103920489A[P].2014-07-16.
- [36] 黄锐,周林,陈亮,等.低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法:CN103240077A[P].2013-08-14.
- [37] 宋存义,常冠钦,王毅,等.一种烟气脱硝催化剂的制备方法:CN102247834B[P].2012-12-19.
- [38] CHEN Chuanmin, CAO Yue, LIU Songtao, et al. Review on the latest developments in modified vanadium - titanium - based SCR catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(8): 1347-1365.
- [39] 刘清才,丁健,徐晶,等.一种具有抗硫氧化特性的脱硝催化剂及其制备方法:CN102872858B[P].2014-06-25.
- [40] 纪培栋.SCR催化剂SO<sub>2</sub>氧化机理及调控机制研究[D].杭州:浙江大学,2016.
- [41] 张春艳.板式V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的制备及其脱硝行为的研究[D].北京:北京化工大学,2011.
- [42] 马双忱,金鑫,孙云雪,等.SCR烟气脱硝过程硫酸氢铵的生成机理与控制[J].热力发电,2010,39(8):12-17.  
MA Shuangchen, JIN Xin, SUN Yunxue, et al. The formation mechanism of ammonium bisulfate in SCR flue gas denitrification process and control thereof [J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(8): 12-17.
- [43] 谷华春.低钒含量的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>脱硝催化剂的制备及性能研究[D].济南:济南大学,2014.
- [44] 杨志忠,艾生炳.SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>对选择性催化还原烟气脱硝的影响研究[J].电力科技与环保,2014,30(6):31-33.  
YANG Zhizhong, AI Shengbing. Influence of SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> on selective catalytic reduction flue gas denitrification [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2014, 30(6): 31-33.
- [45] 刘长慷,刘仁龙,常宇钰,等.氧化钒系催化剂在NH<sub>3</sub>-SCR脱硝反应中的氧化性能[J].化学通报,2013,76(11):976-980.  
LIU Changkai, LIU Renlong, CHANG Yuyu, et al. Oxidation properties of vanadium oxide - based catalysts in the NH<sub>3</sub> - SCR reaction [J]. Chemistry, 2013, 76(11): 976-980.
- [46] 谷东亮.SCR板式脱硝催化剂的工艺与性能研究[D].镇江:江苏科技大学,2014.
- [47] 刘炜,孙奇峰,冯艳婷.V-W/Ti催化剂活性粉体制备研究[J].化工管理,2016(26):244.  
LIU Wei, SUN Qifeng, FENG Yanting. The study of the preparation of V-W/Ti catalyst active powder [J]. Chemical Enterprise Management, 2016(26): 244.
- [48] 张玉凤.影响V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>比值因素及相互转化的氧还原速率与SCR脱硝性能[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2015.
- [49] 高慧聪.V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>比值调变与SCR脱硝活性及催化剂性能[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2013.
- [50] 刘建华,杨晓博,张琛,等.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂表面性质及其性能的影响[J].化工学报,2016,67(4):1287-1293.  
LIU Jianhua, YANG Xiaobo, ZHANG Chen, et al. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on surface properties and activities of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. CIESC Journal, 2016, 67(4): 1287-1293.
- [51] 侯小敏.钒钛催化剂制备过程中的活性和强度调控研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [52] LAPINA O B, BAL ZHINIMAEV B S, BOGHOSIAN S, et al. Progress on the mechanistic understanding of SO<sub>2</sub> oxidation catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 51(3): 469-479.
- [53] OEHLERS C, FEHRMANN R, MASTERS S G, et al. In-situ spectroscopic studies and modelling of crystallization processes of sulphuric acid catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 147(1): 127-144.
- [54] 江厚兵.一种宽温型蜂窝式脱硝催化剂及其制备方法:CN106391065A[P].2017-02-15.
- [55] 刘清雅,刘振宇,侯小敏,等.一种结构化烟气脱硝催化剂的制备方法:CN103464139A[P].2013-12-25.
- [56] NTHONY C F, CHAO Lin, ISATO Morita. BHK低SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>氧化率板式脱硝催化剂在美国AEP加文1号机组的应用与运行结果[C]//第十一届全国燃煤二氧化硫氮氧化物污染治理技术“十一五”烟气脱硫脱氮技术创新与发展交流会论文集.北京:[s.n.],2007.