2022年 5月

# Co对工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的影响

常峥峰<sup>1</sup>,刘 洋<sup>1</sup>,高义博<sup>1</sup>,黄 力<sup>1</sup>,纵字浩<sup>1</sup>,王 虎<sup>1</sup>,李金珂<sup>1</sup>,韩 沛<sup>2</sup> (1.大唐南京环保科技有限责任公司,江苏南京 21111;2.内蒙古科技大学分析测试中心,内蒙古包头 014010)

摘 要:为提升工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的低温活性,拓展催化剂的活性温度窗口,对催化剂进行过 渡金属元素 Co 改性。通过浸渍法制备了一系列不同 CoO 负载量的 V-Mo/Ti 脱硝催化剂。采用 XRF、N<sub>2</sub>-吸附脱附、H<sub>2</sub>-TPR、拉曼光谱和 NH<sub>3</sub>-TPD 对不同催化剂进行表征,分析了 CoO 对催化剂物 理化学性质的影响。通过固定床微型反应评价装置,对不同催化剂的脱硝性能和抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能进 行测试。研究表明:CoO 负载对 V-Mo/Ti 催化剂的孔结构、晶型影响较小。V-Mo-Co/Ti 催化剂上 VO<sub>4</sub>、MoO<sub>4</sub>物种的结构也与 V-Mo/Ti 催化剂基本一致。向 V-Mo/Ti 催化剂上负载适量 CoO(质量分 数 0.28%)后,催化剂的酸性性能提升,还原性能基本不变,催化剂的脱硝活性增加。负载 CoO 质量 分数 0.28%的 CO-2 催化剂在烟温 280 ℃时,脱硝效率达 80%以上。继续增加 CoO 负载量,尽管催化 剂的酸性进一步增加,但催化剂的活性组分被 CoO 覆盖,减少了与反应气体的接触,催化剂脱硝活性 下降。研究还发现,负载一定量 CoO 后,能有效增强催化剂的抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能。

关键词:脱硝催化剂;Co改性;SCR;催化性能;V-Mo/Ti

选择性催化还原(SCR)技术广泛应用于国内外

中图分类号:TQ534 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2022)05-0160-05

# Effect of cobalt on the catalytic performance of industrial V-Mo/Ti de-NO<sub>x</sub> catalyst

CHANG Zhengfeng<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, GAO Yibo<sup>1</sup>, HUANG Li<sup>1</sup>, ZONG Yuhao<sup>1</sup>, WANG Hu<sup>1</sup>, LI Jinke<sup>1</sup>, HAN Pei<sup>2</sup>

(1.Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjin 211111, China; 2.Instrumental Analysis Center, Inner

Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract**: In order to enhance the catalytic performance at low flue gas temperature and broad its catalytic activity temperature, cobalt modified industrial V-Mo/Ti De-NO<sub>x</sub> catalysts were prepared by impregnation method. XRF, N<sub>2</sub>-adsorption desorption, H<sub>2</sub>-TPR, Raman spectrum and NH<sub>3</sub>-TPD were used to characterize the catalysts. The denitrification performance and resistance to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of the different catalysts were tested by a fixed-bed micro-reactor. The results show that the loading of CoO has little impact on the pore structure and crystal structure of V-Mo/Ti catalyst. The structures of VO<sub>x</sub> and MoO<sub>x</sub> species of V-Mo-Co/Ti catalysts are similar to that of the V-Mo/Ti catalyst. Suitable amount of CoO (0.28%) can lead to the enhancement of acidity of the catalyst, without decreasing the reducibility of the catalyst. As a result, the catalyst activity is improved. When the flus gas temperature is 280 °C , the NO<sub>x</sub> conversion of CO-2 catalyst with 0.28% CoO is above 80%. However, excessive loading of CoO might results in the coverage of active sites by CoO, which reduces the chances of contact between VO<sub>x</sub> species and the reaction gas. Consequently, the catalytic activity of the catalyst decreases. Besides, this study also finds that the SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O resistance of the catalyst can be effectively enhanced by Co modification. **Key words**: denitrification catalyst; Co modification; SCR; catalytic performance; V-Mo/Ti

0 引 言

燃煤电厂的脱硝工程,可在脱硝催化剂的作用下,将 燃煤电厂烟气中的氮氧化物( $NO_x$ )转化为无害的  $N_2 和 H_2 O^{[1]}$ 。工业脱硝催化剂以钒钛系为主,主要

收稿日期:2021-03-25;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21032501
基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20210001);中国博士后科学基金资助项目(2019M651632)
<b>作者简介:</b> 常峥峰(1988—),男,安徽淮北人,高级工程师,博士。E-mail:changzf@dteg.com.cn
<b>通讯作者:</b> 黄 カ(1986—),男,江苏南京人,高级工程师,硕士。E-mail:huangl@dteg.com.cn
引用格式:常峥峰,刘洋,高义博,等.Co对工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂的影响[J].洁净煤技术,2022,28(5):160-164.
CHANG Zhengfeng, LIU Yang, GAO Yibo, et al. Effect of cobalt on the catalytic performance of industrial V-Mo/Ti de-
NO <sub>x</sub> catalyst[J].Clean Coal Technology, 2022, 28(5):160-164.



160

成分为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>,按型式又可分为 蜂窝式、平板式和波纹板式 3 种。钒钛系催化剂的 活性温度窗口通常在 320~420 ℃。然而,当燃煤电 厂低负荷运行时,烟气温度较低,催化剂难以达到较 好的脱硝效果<sup>[2-3]</sup>。为此,采用有效手段,提高催化 剂的低温脱硝活性,扩宽催化剂的活性温度窗口,成 为近年来大气污染防治领域的研究热点。

采用过渡金属对钒钛系催化剂进行改性,是提 升催化剂脱硝活性的有效手段。段景卫等<sup>[4]</sup>采用 等体积浸渍法制备了不同浓度的 CrCl<sub>3</sub>钒钛基催化 剂,发现添加 Cr 可以提高催化剂的比表面积和表面 酸性,有利于提升催化剂脱硝效率。吴彦霞等<sup>[5]</sup>发 现向 V-Mo/Ti 脱硝催化剂上掺杂 ZrO<sub>2</sub>后,可增强催 化剂吸附和氧化 NO 的能力,增加催化剂的弱酸量, 提高催化剂的脱硝性能。课题组之前研究发现,Y 可以提升 V-Mo/Ti 催化剂的(V<sup>4+</sup>+V<sup>3+</sup>)/V<sup>5+</sup>和 O<sub>α</sub>/(O<sub>α</sub>+O<sub>β</sub>)的物质的量比,有利于增强催化剂脱 硝性能<sup>[6]</sup>。

Co 是工业催化领域常用的过渡金属元素。在 脱硝催化剂方面, Co 已应用于 Ce 基脱硝催化剂<sup>[7]</sup>、 Fe 基脱硝催化剂<sup>[8]</sup>、Mn 基脱硝催化剂<sup>[9]</sup>的改性, 研 究发现掺杂 Co 能增加与活性组分的相互作用, 提 高催化剂的氧化还原性能及分散度, 增加表面酸性 位数量, 减少硫酸根离子和水分子在催化剂表面的 累积, 从而增强催化剂的抗水抗硫性能<sup>[10-12]</sup>。

然而,目前对钒钛系催化剂进行 Co 改性研究的报道较少。笔者采用浸渍法,将 Co 负载在工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂上,通过 XRD、XRF、N<sub>2</sub>-吸附 脱附、H<sub>2</sub>-TPR 等表征手段,研究了 Co 对催化剂物 理化学性质的影响。并且,通过固定床微型评价装 置,对比了负载 Co 前后催化剂脱硝性能的变化。

# 1 试 验

## 1.1 催化剂制备

采用某公司生产的工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂 进行试验。将催化剂研碎后,过 180~150 µm(80~ 100 目)筛。随后,称取一定量的催化剂粉末,浸渍 在硝酸钴水溶液中,80 ℃水浴搅拌 2 h,经烘干, 500 ℃ 焙烧 2 h 后,制得不同 CoO 含量的 V-Mo-Co/Ti 催化剂。将 V-Mo/Ti 催化剂记为 CO-1,按 CoO 负载 量由低到高的顺序,将 3 种 V-Mo-Co/Ti 催化剂依 次记为 CO-2、CO-3 和 CO-4,Co(0.9)/Ti 为二氧 化钛上负载了 0.9%的 CoO。

# 1.2 催化剂表征

XRF在ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪上

进行。

 $N_2$  - 吸附脱附在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2000 型比表面积测定仪上进行,在液氮温度 下进行氮气吸附过程,根据 BET 公式计算其比表 面积。

 $H_2$ -TPR 在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上进行。称取 0.05 g 样 品,置于 U 型石英管中,在 He 气氛下 200 ℃吹扫1 h, 冷却至室温后,切换 5%  $H_2$ /Ar 混合气,以 10 ℃/min 的升温速率进行程序升温还原分析。

NH<sub>3</sub> - TPD 在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上进行。称取 0.10 g 样品, 置于 U 型石英管中, 在 He 气氛下 200 ℃吹扫 1 h,冷却至室温后进氨至吸附平衡。随 后,将气体切换成 He, 以 10 ℃/min 的升温速率进 行程序升温脱附分析。

#### 1.3 催化剂评价

催化剂的脱硝性能测试在固定床微型反应评价 装置上进行。催化剂装填量 0.25 mL,体积空速为 240 000 h<sup>-1</sup>。模拟烟气流量 1 L/min,模拟烟气组成 为:NH<sub>3</sub>体积分数 500×10<sup>-6</sup>,NO 体积分数 500×10<sup>-6</sup>, 5% O<sub>2</sub>,平衡气为 N<sub>2</sub>。采用美国 EMERSON 公司 的 MPO3000 型烟气分析仪分析反应前后的 NO 浓 度。催化剂的脱硝效率  $\eta$  计算公式为

$$\eta = \frac{\varphi(\text{NO})_{\text{in}} - \varphi(\text{NO})_{\text{out}}}{\varphi(\text{NO})_{\text{in}}} \times 100\% ,$$

式中,  $\varphi(NO)_{in}$  为入口烟气中 NO 体积分数;  $\varphi(NO)_{out}$ 为出口烟气中 NO 体积分数。

# 2 结果与讨论

表1为不同催化剂的 XRF 分析数据和孔结 构分析数据。CO-1~CO-4 催化剂的  $V_2O_5$ 、 MoO<sub>3</sub>含量基本一致,分别在 1.0%、2.5% 左右。 CO-1 催化剂的比表面积和孔容较大,分别达到 74.4 m<sup>2</sup>/g和0.356 cm<sup>3</sup>/g。随着 CoO 负载量的增 加,催化剂的比表面积和孔容略降低,平均孔径 增大。这是由于 CoO 的增加堵塞了载体部分微 孔所致。

图 1 为不同催化剂的 N<sub>2</sub>-吸附脱附等温线。4 种催化剂的 N<sub>2</sub>吸附脱附等温线均为 IV 型,H3 型迟 滞环,即催化剂的孔道结构为狭缝型。由图 1 可知, 4 种催化剂的 N<sub>2</sub>吸附脱附等温线无明显差异,结合 表 1 中的孔结构分析数据,可以认为,CoO 的负载没 有显著影响载体的孔道结构。 洁净煤技术

不同催化剂的 XRF 和孔结构分析数据

表 1

Table 1         XRF and textural properties for different catalysts							
催化剂	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量分数/%	MoO <sub>3</sub> 质量分数/%	CoO 质量分数/%	比表面积/ (m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	
CO-1	1.01	2.48	_	74.4	0.356	19.16	
CO-2	0.99	2.47	0.28	69.4	0.347	19.74	
CO-3	1.02	2.49	0.61	69.3	0.343	20.04	
CO-4	1.03	2.48	0.93	68.2	0.336	20.71	







over different catalysts

图 2 为不同催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图。Co(0.9)/ Ti 样品在 426 ℃ 处出现耗氢峰,对应样品上 CoO 的还原。CO-1 催化剂在 406 ℃ 处出现耗氢峰,归 属催化剂上 MoO<sub>x</sub>和 VO<sub>x</sub>的还原。V-Mo-Co/Ti 催 化剂同样在 350~450 ℃ 出现 1 个耗氢峰,包含了 V、Mo、Co 三种氧化物的还原,因此随着 CoO 负载 量的增加,催化剂耗氢峰的峰面积逐步增大。由 图 2 还可以看出,CO-2 和 CO-1 的耗氢峰峰顶温 度差异不大,继续增加催化剂上 CoO 含量,催化剂 的耗氢峰峰顶温度向高温方向移动。说明负载过 量 CoO,会降低 V-Mo/Ti 催化剂还原性能。

通常,V-Mo/Ti催化剂还原性能的改变与催化剂上 VO,物种的结构有关。文献[13]指出,钒钛系





图 2 不同催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

Fig.2 H2-TPR profiles for different catalysts

催化剂中,当相邻的单体钒结合形成聚合钒时, V—O—V键增加,V—O—Ti键减少,VO<sub>x</sub>物种与载 体之间的结合力降低,从而导致催化剂的还原性能 下降。为此,对各催化剂进行拉曼光谱分析如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,4 种催化剂均在 638、 514 和 395 cm<sup>-1</sup>处出现锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>的特征吸收 峰<sup>[14]</sup>,说明 Co 的添加不影响载体 TiO<sub>2</sub>的晶型。图 3(b)中,各催化剂均出现 3 个拉曼吸收峰,位于 1 070、961 和 791 cm<sup>-1</sup>处,分别对应催化剂上单体 钒<sup>[15]</sup>、聚合钒<sup>[16]</sup>和 MoO<sub>3</sub><sup>[17]</sup>。4 种催化剂的拉曼吸 收峰的出峰位置基本一致,说明添加 CoO 对催化剂 上 VO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>物种结构没有太大影响。相比 V–Mo/Ti 催化剂,V–Mo–Co/Ti 催化剂的还原性能降低,可能 是由于 CoO 覆盖了部分催化剂的活性位。



Fig.3 Raman spectra of different catalysts

不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 分析图如图 4 所示,4 种催化剂均在 300~450 ℃ 出现 NH<sub>3</sub>脱附峰。随 CoO 含量增加,催化剂的 NH<sub>3</sub>脱附峰面积逐渐增加, 催化剂上 CoO 的负载量提升至 0.93%时,催化剂的 NH<sub>3</sub>脱附峰面积最大,说明 CoO 的负载增加了催化 剂的酸量。



图 4 不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

Fig.4 NH3-TPD profiles of different catalysts

图 5 为不同催化剂的脱硝效率。由图 5 可知, Co(0.9)/Ti 样品的脱硝效率较低,烟气温度达到 430 ℃时,该样品的脱硝效率仅23%。CO-1 催化剂 在烟温 250~340 ℃时脱硝效率较低,当烟气温度高 于 300 ℃,催化剂的脱硝效率达 80%以上。向 V-Mo/Ti 催化剂上负载 0.28%的 CoO 后,催化剂的 脱硝效率提升明显,烟温 280 ℃时,催化剂的脱硝 效率达 80%以上。继续增加 CoO 负载量至 0.61%,催化剂的整体脱硝效率较 CO-2 催化剂有 所降低。对于 CO-4 催化剂,烟温 310 ℃时,催化 剂的脱硝效率达 84%,随后随温度升高,脱硝效率 逐渐降低。



Fig.5 NO<sub>x</sub> conversion of different catalysts

文献[18-21]报道,钒钛系脱硝催化剂的还原 性能和酸性性能共同影响催化剂的脱硝活性。结合 H<sub>2</sub>-TPR和NH<sub>3</sub>-TPD的结果,CO-2催化剂与CO-1催化剂相比还原性能基本一致,但酸性性能提升, 因此脱硝活性提高。继续增加CoO负载量,尽管催 化剂酸性进一步增加,但催化剂的活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>被 CoO 覆盖,减少了其与反应气体的接触,脱硝活性 下降。

烟气中的 SO,、H,O 对催化剂会产生不利影响, 因此,抗 SO,、H,O 性能是催化剂的一项重要指标。 对 CO-1 和 CO-2 催化剂进行抗 SO,、H,O 性能测 试,结果如图6所示。在280℃时2种催化剂运行 2 h后,向烟气中注入体积分数 300×10<sup>-6</sup>的 SO<sub>2</sub>和体 积分数2%的水蒸气。随后,催化剂的脱硝效率不 同程度降低,CO-1催化剂的脱硝效率由 55.1%降 至 34.8%, CO-2 则降至 61.8%。稳定运行约 9 h 后,切断烟气中 SO,和 H,O,2 种催化剂的脱硝效率 分别恢复到 49.5% 和 76.5%, 说明催化剂上生成一 定量的硫酸氢铵,抑制了催化剂的脱硝活性。运行 约12 h 后,烟气温度提升到 370 ℃时,催化剂的脱 硝效率提升至88%以上,这是高温使催化剂表面的 硫酸氢铵分解所致。继续向烟气中注入 300×10<sup>-6</sup> 的 SO,和体积分数 2%的水蒸气,催化剂的脱硝效率 又有不同程度降低,CO-1比 CO-2下降多。表明 催化剂上负载一定量的 CoO 能够有效增强催化剂 的抗 SO2、H2O 性能。当运行时间增长到约 22 h 时, 停止烟气中 SO2和H2O的注入,各催化剂的脱硝效 率逐步恢复到92%左右。



Fig.6 Effects of  $SO_2$  and  $H_2O$  on  $NO_x$  conversion over different catalysts

# 3 结 论

1) 脱硝催化剂负载 CoO 后,催化剂的酸性性 能有所提升。V-Mo-Co/Ti 催化剂的脱硝效率优于 V-Mo/Ti 催化剂。继续增加 CoO 的负载量,尽管催 化剂的酸性进一步增加,但催化剂的活性组分被 CoO 覆盖,减少了与反应气体的接触,催化剂脱硝活 性会下降。

2) 脱硝催化剂负载一定量 Co 后,能够有效增强催化剂的抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能。

洁净煤技术

## 参考文献(References):

[1] 陈欢哲,何海霞,万亚萌,等.燃煤烟气脱硝技术研究进展[J]. 应用化工,2019,48(5):1146-1155.

CHEN Huanzhe, HE Haixia, WAN Yameng, et al. Research progress of coal – fired flue gas denitrification technology [ J ]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(5): 1146–1155.

[2] 胡冬. 脱除烟气 SO<sub>3</sub>实现 SCR 宽复合脱硝的可行性分析[J].
 中国电力,2019,52(3):49-55.
 HU Dong. Feasibility analysis on the application of SO<sub>3</sub> removal
 technology in cold for a neuropartite of logy logy SCR monothing

technology in coal-fired power units at low load SCR operation [J]. Electric Power,2019,52(3):49-55.

- [3] 周佳丽,马子然,王宝冬,等. 燃煤电厂宽温催化剂的开发与应用示范[J]. 电力科技与环保,2019,35(2):47-53.
   ZHOU Jiali, MA Ziran, WANG Baodong, et al. Development and application demonstration of SCR catalyst for coal fired power plants in wide temperature[J]. Electric Power Environmental Protection,2019,35(2):47-53.
- [4] 段景卫,王学涛,张福顺,等. CrCl<sub>3</sub>掺杂对钒钛基 SCR 催化剂 脱硝活性的影响[J]. 功能材料,2018,49(3):3103-3108.
  DUAN Jinwei, WANG Xuetao, ZHANG Fushun, et al. Influence of CrCl<sub>3</sub> doping on vanadium-titanium catalysts for selective catalytic reduction[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(3): 3103-3108.
- [5] 吴彦震,梁海龙,陈鑫,等. ZrO<sub>2</sub>掺杂对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化 剂脱硝性能的影响[J]. 环境工程,2020,38(5):107-119.
   WU Yanxia,LIANG Hailong, CHEN Xin, et al. Effect of ZrO<sub>2</sub> doping on denitrification performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts
   [J]. Environmental Engineering,2020,38(5):107-119.
- [6] 黄力,王虎,纵字浩,等.Y改性对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂脱 硝性能的影响[J].现代化工,2020,40(3):162-166.
   HUANG Li, WANG Hu, ZONG Yuhao, et al. Influence of yttrium addition on denitrification performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Modern Chemical Industry,2020,40(3):162-166.
- [7] 眭国荣,金奇杰,王红,等. Co 掺杂对 CeMoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>协同催化
   NO、CO和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的影响[J].南京工业大学学报(自然科学版),2017,39(6):1-6.

SUI Guorong, JIN Qijie, WANG Hong, et al. Effect of cobalt modification on  $CeMoO_x/Al_2O_3$  for CO, NO and  $C_3H_8$  elimination[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2017,39(6):1–6.

- [8] 陈九玉,朱宝忠,堵同宽,等. Co改性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂低温 SCR 脱硝性能[J]. 有色金属工程,2017,7(2):99-102.
  CHEN Jiuyu,ZHU Baozhong,DU Tongkuan, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Co modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017,7 (2):99-102.
- [9] 吴彦霞,梁海龙,陈鑫,等. Ni,Co 掺杂对 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂 脱硝活性的影响[J]. 化工环保,2016,36(3):321-325.
   WU Yanxia,LIANG Hailong,CHEN Xin, et al. Effects of doped

Ni, Co on denitrification activity of  $Mn-Ce/TiO_2$  catalyst[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, 36 (3): 321-325.

- [10] 莫建红,童志权,张俊丰. Mn/Co-Ba-Al-O 催化氧化 NO 性能研究[J]. 环境科学学报,2007,27(11):1793-1798.
  MO Jianhong, TONG Zhiquan, ZHANG Junfeng. Performance of Mn/Co-Ba-Al-O for catalytic oxidation of nitric oxide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2007,27(11):1793-1798.
- [11] BONINGARI Thirupathi, PANAGIOTIS G Smirniotis. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> at lowtemperatures[J].Applied Catalysis B Environmental, 2011, 110: 195-206.
- LI Kai, TANG Xiaolong, YI Honghong, et al. Low temperature catalytic oxidation of NO over Mn–Co–Ce–O<sub>x</sub> catalyst[J].
   Chemical Engineering Journal, 2012, 192:99–104.
- [13] CASAGRANDE L, LIETTI L, NOVA I, et al. SCR of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts:Reactivity and redox behavior[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 22(1): 63-77.
- [14] CHOO S T, LEE Y G, NAM I S, et al. Characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on sulfated TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis A: General 2000, 200:177-188.
- $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \mbox{[15]} & \mbox{DONG G J, BAI Y, ZHANG Y F, et al. Effect of the $V^{4+(3+)}/V^{5+}$ ration on the denitration activity for $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts $$[J].New Journal of Chemistry, 2015, 39:3588-3596. $ \end{array}$
- [16] YU W C, WU X D, SI Z C, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> catalyst[J].Applied Surface Science, 2013, 283:209-214.
- [17] QIU Y, LIU B, DU J, et al. The monolithic cordierite supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294:264-272.
- [18] 张道军,马子然,孙琦,等.选择催化还原(SCR)反应机理研究进展[J].化工进展,2019,38(4):1611-1623.
  ZHANG Daojun, MA Ziran, SUN Qi, et al. Progress in the mechanism of selective catalytic reduction (SCR) reaction [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1611-1623.
- [19] FORZATTI P, NOVA I, TRONCONI E. Enhanced NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction for NO<sub>x</sub> abatement[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 121(44):8516-8518.
- [20] ZHU M, LAI J K, TUMULVRI U, et al. Nature of active sites and surface intermediates during SCR of NO with NH<sub>3</sub> by supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(44):15624-15627.
- [21] YOUN S, SONG I, LEE H, et al. Effect of pore structure of TiO<sub>2</sub> on the SO<sub>2</sub>poisoning over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Catalysis Today, 2018, 303: 19–24.