

Y 改性对 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂脱硝性能的影响

黄力¹, 王虎^{1*}, 纵宇浩¹, 常峥峰^{1,2}, 于洋^{1,2}, 张鑫¹

(1.大唐南京环保科技有限公司, 江苏南京 211111; 2.南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要:为提升 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的脱硝性能, 扩展催化剂活性温度窗口, 对催化剂进行 Y 改性处理。采用 XRD、 N_2 -吸附脱附、 H_2 -TPR、拉曼光谱、 NH_3 -TPD、XPS 等手段对催化剂进行表征。结果表明, 添加 0.3% 的 Y 可以增加催化剂上聚合钒物种, 提高催化剂 V^{4+}/V^{5+} 、 $(V^{4+}+V^{3+})/V^{5+}$ 的摩尔比率, 同时, 还能增加催化剂上化学吸附氧 (O_{α}) 的含量。然而, 过量的 (0.6%、0.9%) Y 会导致催化剂还原性能和酸性性能的显著降低, 对催化剂的脱硝性能有负面影响。4 种催化剂中, VMoY (0.3)/Ti 催化剂的脱硝活性最佳。

关键词:SCR; 钇; 脱硝催化剂; $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0162-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.035

Influence of yttrium addition on denitrification performance of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst

HUANG Li¹, WANG Hu^{1*}, ZONG Yu-hao¹, CHANG Zheng-feng^{1,2}, YU Yang^{1,2}, ZHANG Xin¹

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Yttrium is selected as a promoter for $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst to enhance its catalytic activity and broaden its active temperature window. XRD, N_2 -adsorption/desorption, H_2 -TPR, Raman spectra, NH_3 -TPD and XPS are utilized to characterize the catalyst. It is found that moderate addition of yttrium (0.3%) into $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst not only can increase the species of polymeric vanadate on the catalyst, but also increase the ratios of V^{4+}/V^{5+} , $(V^{4+}+V^{3+})/V^{5+}$, and $O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$ ratios of the catalyst. However, if the content of yttrium is excessive (0.6% or 0.9%), the reducibility and the acid sites of the catalyst both decrease evidently, which has negative impact on the catalytic activity of the catalyst. Among the catalysts investigated, VMoY (0.3%)/Ti catalyst exhibits the best catalytic performance in denitrification.

Key words: SCR; yttrium; denitrification catalyst; $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

氮氧化物 (NO_x) 是一种主要的大气污染物, 会引发酸雨、光化学烟雾等环境问题。燃煤电厂排放的烟气是大气中 NO_x 的主要来源。为有效控制 NO_x 排放, 2010 年以来, 我国重点推进燃煤电厂的脱硝工程建设, 并取得了巨大进展^[1]。据统计, 我国燃煤电厂烟气脱硝机组容量已占总装机容量的 90% 以上。各类脱硝技术中, 选择性催化还原 (SCR) 技术应用较广。

工业 SCR 脱硝催化剂的主要成分为 $V_2O_5-MoO_3(WO_3)/TiO_2$ 。按结构又可分为平板式、蜂窝式和波纹板式 3 种。近年来, 随着环保政策的不断收紧, 大气污染控制指标也逐步严格, 采用有效手段提升脱硝催化剂的脱硝性能成为脱硝领域研究热点。

过渡金属是常见的催化助剂, 在光催化^[2]、催化氧化^[3]、催化加氢^[4]等领域已有应用。向钒钛系 SCR 脱硝催化剂中引入过渡金属进行改性也已有文献报道。Shi 等^[5]研究了 Zr 的添加对于 V_2O_5/WO_3-TiO_2 催化剂脱硝性能的影响, 结果发现 Zr 可以抑制 TiO_2 的晶粒聚集, 从而提升催化剂的热稳定性。Tian 等^[6]的研究表明, Cu、Mn 的添加可改进 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的表面酸性和还原性能, 进而提升催化剂的脱硝性能。赵梦梦等^[7]研究了 $V_2O_5-WO_3/NiO-TiO_2$ 脱硝催化剂上 Ni 组分的作用, 结果表明, Ni 抑制了 TiO_2 晶粒的长大。然而, 用 Y 作为助剂提升 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的脱硝性能目前尚未见报道。

笔者采用分步浸渍法制备了一系列 VMoY/Ti

收稿日期: 2019-05-12; 修回日期: 2020-01-06

基金项目: 江苏省科技成果转化专项资金项目 (BA2017095); 江苏省博士后科研资助计划 (2018K076C); 中国博士后科学基金 (2019M651632)

作者简介: 黄力 (1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为 SCR 脱硝催化剂, huangl@dtcg.com.cn; 王虎 (1981-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为燃煤电厂脱硝技术, 通讯联系人, wanghu@dtcg.com.cn。

脱硝催化剂,研究了Y的添加对催化剂物理化学性质和脱硝性能的影响,以筛选出合适的Y添加量。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

VMoY/Ti催化剂采用分步浸渍法制备。首先,称取一定量的硝酸钒,溶于100 mL去离子水中,随后加入10 g锐钛矿型TiO₂,80℃水浴搅拌2 h,经120℃干燥过夜,500℃焙烧4 h后,制得不同Y负载量的Y/TiO₂。配制质量分数为1%的柠檬酸溶液100 mL,依次加入偏钒酸铵和七钼酸铵,搅拌至溶解。随后向溶液中加入Y/TiO₂,80℃水浴搅拌2 h,干燥后于550℃焙烧2 h,制得VMoY/Ti系列催化剂。所制备的催化剂中,V₂O₅的质量分数为1.5%,MoO₃的质量分数为2.5%,Y₂O₃的质量分数分别为0.3%、0.6%、0.9%,分别以VMo/Ti、VMoY(0.3)/Ti、VMoY(0.6)/Ti、VMoY(0.9)/Ti表示。

1.2 催化剂表征

XRD分析在X'Pert 3 Powder型X射线粉末衍射仪上进行,Cu Kα靶,扫描速度为5(°)/min。

N₂-吸附脱附在Micromeritics 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,根据BET公式计算比表面积。

H₂-TPR分析在AutoChem II 2920全自动化学吸附仪上进行,将0.1 g催化剂置于反应管中,于300℃通He吹扫1 h,冷却后切换为5% H₂/Ar混合气,随后以10℃/min的升温速率进行升温还原。

Raman光谱分析在Renishaw inVia显微拉曼光谱仪上进行,激发波长为768 nm。

NH₃-TPD分析在AutoChem II 2920全自动化学吸附仪上进行,将0.15 g催化剂置于反应管中,于300℃通He吹扫1 h,冷却至室温后脉冲进氨至吸附平衡。随后在He气氛下以10℃/min的升温速率进行升温脱附。

XPS分析在Thermo escalab 250XI型X射线光电子能谱仪上进行,采用Al Kα(1486.6 eV)为X射线源。以C 1s结合能284.6 eV为参比校正各元素的电子结合能。

1.3 催化剂脱硝性能评价

催化剂的脱硝性能测试在固定床微型反应器上进行。催化剂装填量为0.3 mL,模拟烟气以N₂作为平衡气,含NO(500 μL/L)、NH₃(500 μL/L)和O₂(5%),流量为1 L/min。测试温度区间250~460℃,每30℃作为一个测试温度点,每个测试温度

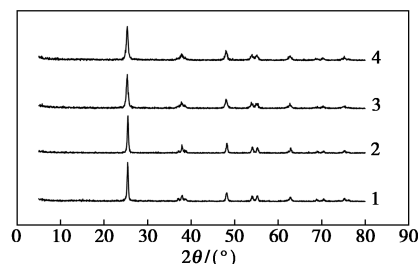
点均稳定反应30 min,以获得稳定的脱硝效率。反应前后模拟烟气中的NO、NO₂、NH₃、N₂O等组分的浓度由Protea atmosFIRt傅里叶红外烟气分析仪进行分析,脱硝效率和N₂选择性的计算式如下:

$$\begin{aligned} \text{脱硝效率}(\%) &= \frac{([\text{NO}]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}} - [\text{NO}_2]_{\text{出口}})/[\text{NO}]_{\text{入口}} \times 100\%}{\text{N}_2 \text{选择性}(\%) = \frac{([\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NH}_3]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}} - [\text{NH}_3]_{\text{出口}} - [\text{NO}_2]_{\text{出口}} - 2 \times [\text{N}_2\text{O}]_{\text{出口}})/([\text{NO}]_{\text{入口}} + [\text{NH}_3]_{\text{入口}} - [\text{NO}]_{\text{出口}} - [\text{NH}_3]_{\text{出口}})}{\times 100\%} \end{aligned}$$

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

不同催化剂的XRD谱图如图1所示。各催化剂在 $2\theta = 25.5^\circ$ 、 37.1° 、 48.3° 、 54.1° 、 55.3° 、 62.8° 、 70.3° 和 75.3° 出现典型的锐钛矿型TiO₂的衍射峰,且衍射峰峰强度差异不大,说明V、Mo、Y等元素的负载并没有影响催化剂的晶型和结晶度。此外,图中没有出现V₂O₅、MoO₃和Y₂O₃的特征衍射峰,说明各金属氧化物颗粒分散在催化剂上,尺寸较小,XRD分析难以检测。



1—VMo/Ti;2—VMoY(0.3)/Ti;3—VMoY(0.6)/Ti;
4—VMoY(0.9)/Ti

图1 不同催化剂的XRD谱图

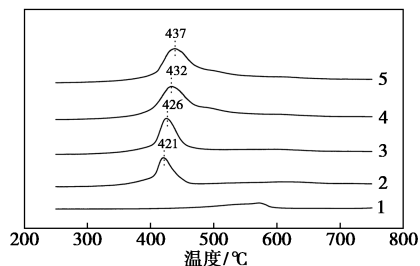
利用N₂-吸附脱附分析不同催化剂的孔结构数据,结果如表1所示。由表1可以看出,VMo/Ti催化剂显示了最大的BET比表面积和孔容。负载0.3%的Y后,催化剂的BET比表面积和孔容下降,平均孔径增加;继续增加Y的质量分数,这种趋势更加明显。这是由于随着Y质量分数的增加,TiO₂中的部分微孔被堵塞所致。Lee等^[8]在制备Ce改

表1 不同催化剂的孔结构数据

	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
VMo/Ti	83.98	0.374	17.82
VMoY(0.3)/Ti	79.69	0.358	17.91
VMoY(0.6)/Ti	76.38	0.342	17.94
VMoY(0.9)/Ti	74.21	0.335	17.98

性的 $\text{Sb}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂时也发现了类似的现象。

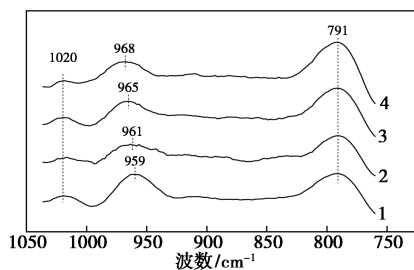
不同催化剂的 H_2 -TPR 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, $\text{Y}(0.9)/\text{Ti}$ 在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 出现宽峰, 对应 Y_2O_3 的还原。 VMo/Ti 催化剂在 420°C 出现还原峰, 对应催化剂上 VO_x 和 MoO_x 物种的还原^[9-10]。相比 VMo/Ti 催化剂, $\text{VMoY}(0.3)/\text{Ti}$ 催化剂还原峰的峰顶温度向高温方向偏移。进一步提高 Y 的质量分数, 还原峰继续向高温方向移动, 说明 Y 的添加降低了催化剂的还原性能。Dong 等^[11] 报道了类似的现象, Y 的引入降低了 $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的还原性能。此外, 由图 2 还可以看出, 随着 Y 质量分数的增加, 催化剂的还原峰峰面积略有增长, 这是由 VO_x 和 MoO_x 物种的还原峰叠加了 Y_2O_3 的还原峰所引起。



1— $\text{Y}(0.9)/\text{Ti}$; 2— VMo/Ti ; 3— $\text{VMoY}(0.3)/\text{Ti}$;
4— $\text{VMoY}(0.6)/\text{Ti}$; 5— $\text{VMoY}(0.9)/\text{Ti}$

图 2 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图

钒钛系脱硝催化剂还原性能的改变与金属氧化物的结构变化有关。为此, 对 4 种催化剂进行拉曼光谱分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, VMo/Ti 催化剂分别在 791 、 959 cm^{-1} 和 $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处出现拉曼吸收峰。其中, 791 cm^{-1} 的峰归属于 MoO_3 ^[12], 959 cm^{-1} 处的峰为聚合钒中 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键的吸收峰^[13], $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于单体钒中 $\text{V}=\text{O}$ 键的振动峰^[9]。负载不同质量分数的 Y 后, 各催化剂在 791 cm^{-1} 和 $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰没有

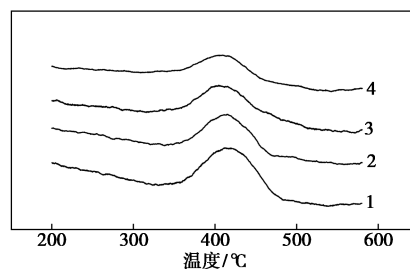


1— VMo/Ti ; 2— $\text{VMoY}(0.3)/\text{Ti}$; 3— $\text{VMoY}(0.6)/\text{Ti}$;
4— $\text{VMoY}(0.9)/\text{Ti}$

图 3 不同催化剂的拉曼光谱图

明显变化。然而, 聚合钒的拉曼吸收峰却随着 Y 质量分数的增加逐渐向高波数方向移动, 说明 Y 的引入对 MoO_x 物种的影响较小, 但促进了催化剂上 VO_x 物种的聚合。这个现象与 H_2 -TPR 的分析结果一致, 因为 VO_x 物种的聚集会增加其还原难度^[14]。原因是在 TiO_2 载体上首先浸渍 Y 后, 减少了 V 和 Mo 的负载空间, 导致聚合钒的生成。

不同催化剂的 NH_3 -TPD 图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 各催化剂在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 处出现 NH_3 脱附峰。相比 VMo/Ti 催化剂, VMoY/Ti 催化剂的 NH_3 脱附峰的峰顶温度随 Y 质量分数的增加向低温方向略有偏移, 且脱附峰的峰面积也随之减小。根据 NH_3 脱附峰的峰面积计算出 4 个样品的 NH_3 吸附量分别为 196 、 161 、 $108\ \mu\text{mol/g}$ 和 $84\ \mu\text{mol/g}$ 。该现象说明 Y 的引入在一定程度上减少了催化剂的酸性位, 同时降低了催化剂的酸强度。

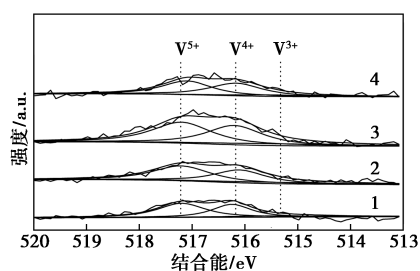


1— VMo/Ti ; 2— $\text{VMoY}(0.3)/\text{Ti}$; 3— $\text{VMoY}(0.6)/\text{Ti}$;
4— $\text{VMoY}(0.9)/\text{Ti}$

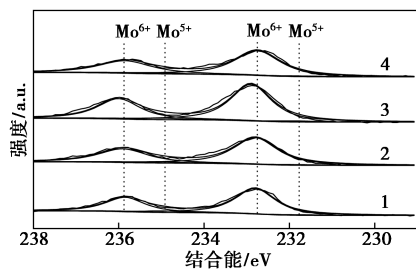
图 4 不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

利用 XPS 对不同催化剂的元素价态进行分析, 结果如图 5 所示, 相应的电子结合能数据如表 2 所示。由图 5(a) 可以看出, 517.2 eV 附近为 $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$ 的特征峰, 516.1 eV 附近为 $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$ 的特征峰, 515.4 eV 附近为 $\text{V}^{3+} 2p_{3/2}$ 的特征峰。由表 2 中数据可以看出, VMo/Ti 催化剂的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 、 $(\text{V}^{4+} + \text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$ 的摩尔比分别为 0.74 和 0.94 。引入 0.3% 的 Y 后, 低氧化态的 VO_x 物种略有增加。当 Y 质量分数增加至 0.9% 时, 催化剂的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 、 $(\text{V}^{4+} + \text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$ 摩尔比达到最大值。文献[15]中报道, 单体钒主要以高氧化态 ($5+$) 形式存在, 而聚合钒则以低氧化态 ($3+$ 、 $4+$) 为主。根据 H_2 -TPR 和拉曼光谱的分析结果, Y 的引入促进了催化剂上聚合钒的增加。因此, 催化剂 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 、 $(\text{V}^{4+} + \text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$ 的摩尔比也相应增加。

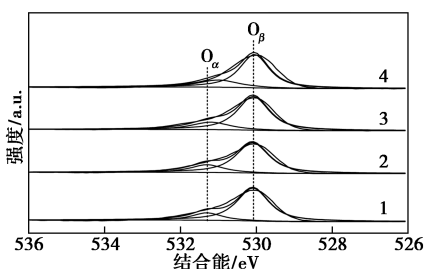
由图 5(b) 可以看出, 235.8 eV 和 232.8 eV 处的峰为 Mo^{6+} 的特征峰, 235.1 eV 和 231.8 eV 处的峰为 Mo^{5+} 的特征峰^[16]。由表 2 可以看出, 所有催化剂



(a) V 2p



(b) Mo 3d



(c) O 1s

1—VMo/Ti; 2—VMoY(0.3)/Ti; 3—VMoY(0.6)/Ti;
4—VMoY(0.9)/Ti

图5 不同催化剂的XPS谱图

表2 不同催化剂的XPS分析数据

催化剂	$n(\text{V}^{4+})/$	$n(\text{V}^{4+}+\text{V}^{3+})/$	$n(\text{Mo}^{6+})/$	$n(\text{O}_\alpha)/$
	$n(\text{V}^{5+})$	$n(\text{V}^{5+})$	$n(\text{Mo}^{5+}+\text{Mo}^{6+})$	$n(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$
VMo/Ti	0.74	0.94	0.93	0.17
VMoY(0.3)/Ti	0.77	1.01	0.94	0.20
VMoY(0.6)/Ti	0.86	1.07	0.95	0.22
VMoY(0.9)/Ti	0.97	1.13	0.95	0.24

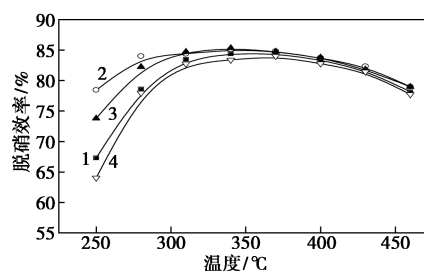
中的钼均以 Mo⁶⁺ 为主。催化剂的 Mo⁶⁺/(Mo⁵⁺+Mo⁶⁺) 摩尔比随着 Y 质量分数的增加变化不大。说明 Y 的添加对催化剂上 MoO_x 物种的影响较小, 这个结果与拉曼光谱的结论相符。

由图 5(c) 可以看出, 结合能在 531.2 eV 左右出现的峰可归结为化学吸附氧(O_α)的特征峰, 530.1 eV 左右为晶格氧(O_β)的特征峰。一般来说, O_α 是一种活泼氧类, 在氧化反应方面具有较高的活性, 可以促进 NO 氧化为 NO₂, 进而加快脱硝反应的

进行^[17-18]。因此, 相比 VMo/Ti 催化剂, VMoY/Ti 催化剂具备较高的 O_α/(O_α+O_β) 比率, 相应具有较高的脱硝性能。

2.2 催化剂的脱硝性能

进一步考察 Y 的添加对催化剂脱硝性能的影响, 各催化剂在不同温度下的脱硝效率如图 6 所示。由图 6 可以看出, VMo/Ti 催化剂在低温段 (<310℃) 的脱硝效率较低, 250℃ 时的脱硝效率为 67.3%; 升温至 370℃, 脱硝效率达到最大值 (84.4%)。添加 0.3% 的 Y 后, 催化剂的脱硝效率显著提升。VMoY(0.3)/Ti 催化剂在 250、280℃ 和 310℃ 的脱硝效率分别达到 78.4%、83.9% 和 84.3%, 催化剂的活性温度窗口扩宽。提高 Y 的负载量至 0.6%, 催化剂的脱硝效率开始降低。当 Y 的质量分数提升至 0.9%, 催化剂的脱硝效率下降的趋势更加明显。根据文献[19-20]中报道, 脱硝催化剂是一种双功能催化剂, 催化剂的氧化还原性能和酸性性能对脱硝反应都有重要作用。适量 Y (0.3%) 的添加, 催化剂的还原性能和酸性性能变化不大。而催化剂的聚合钒质量分数增加, V⁴⁺/V⁵⁺、(V⁴⁺+V³⁺)/V⁵⁺ 摩尔比提升, 有利于提升催化剂的脱硝活性^[21]。并且, 催化剂的 O_α/(O_α+O_β) 比例增加, 进一步改善了催化剂在低温段的脱硝活性。相比之下, 过量 Y (0.6%、0.9%) 的负载, 显著降低了催化剂的还原性能和酸性性能, 导致 VMoY(0.6)/Ti 和 VMoY(0.9)/Ti 催化剂脱硝性能的降低。

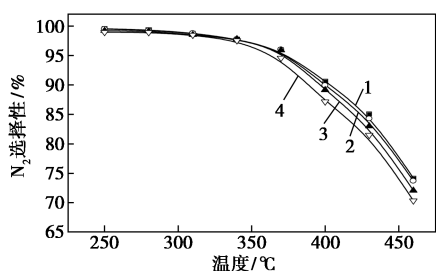


1—VMo/Ti; 2—VMoY(0.3)/Ti; 3—VMoY(0.6)/Ti;
4—VMoY(0.9)/Ti

图6 不同催化剂的脱硝效率

不同催化剂的 N₂ 选择性数据如图 7 所示。由图 7 可以看出, 各催化剂的 N₂ 选择性在温度大于 340℃ 后开始逐步降低, 这是由于高温导致副反应的发生, 生成了 N₂O。值得注意的是, 催化剂的 N₂ 选择性随着 Y 质量分数的增加而降低。烟气温度为 460℃ 时, 按 Y 质量分数增加顺序, 4 种催化剂的 N₂ 选择性分别为 74.2%、73.7%、72.1% 和 70.3%。这

是由于催化剂上聚合钒的不断增加所引起,因为聚合钒被认为是 N_2O 生成的主要原因^[22]。



1—VMo/Ti; 2—VMoY(0.3)/Ti; 3—VMoY(0.6)/Ti;
4—VMoY(0.9)/Ti

图7 不同催化剂的 N_2 选择性

3 结论

采用过渡金属 Y 对 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂进行改性,结果表明, Y 可以促进催化剂上聚合钒的生成,提高催化剂的 V^{4+}/V^{5+} 、 $(V^{4+}+V^{3+})/V^{5+}$ 和 $O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$ 的摩尔比,有利于催化剂脱硝性能的提升。然而,当 Y 的质量分数超过 0.3% 时,催化剂还原性能和酸性性能显著降低,导致催化剂脱硝效率下降。并且,较高的聚合钒质量分数也降低了催化剂的 N_2 选择性。VMoY(0.3)/Ti 催化剂展示了最佳的脱硝性能。

参考文献

- [1] 高林,李辉,单历元,等.燃烧烟气脱硝技术的研究进展[J].化学工程,2017,45:15-19.
- [2] 吕巧雅,李龙龙,李亚方,等.Gr 掺杂 Cu_2O 的光催化性质的第一性原理研究[J].燃料化学学报,2019,1:98-103.
- [3] 马军祥,罗从光,付鹏兵,等.Mn-Ce 臭氧催化氧化催化剂的制备及其对煤化工废水的处理[J].化工新型材料,2018,7:277-279.
- [4] 张玉桥,姚建龙,胡凤腾,等.负载型 NiFe 双金属催化剂对苯酚加氢性能的研究[J].现代化工,2018,11:178-182.
- [5] Shi A J, Wang X Q, Yu T, et al. The effect of zirconia additive on the activity and structure stability of V_2O_5/WO_3-TiO_2 ammonia SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106: 359-369.
- [6] Tian X, Xiao Y, Zhou P, et al. Investigation on performance of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ -cordierite catalyst modified with Cu, Mn and Ce for urea-SCR of NO[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18: 202-206.
- [7] 赵梦梦,陈梦寅,张鹏举,等.负载型 $V_2O_5-WO_3/NiO-TiO_2$ 脱硝催化剂上 Ni 组分的催化作用[J].粉末冶金工业,2019,1:42-49.
- [8] Lee K J, Maqbool M S, Kumar P A, et al. Enhanced activity of ceria

- loaded $Sb-V_2O_5/TiO_2$ catalysts for NO reduction with ammonia [J]. Catalysis Letters, 2013, 143: 988-995.
- [9] Dong G J, Bai Y, Zhang Y F, et al. Effect of the $V^{4+(3+)}/V^{5+}$ ratio on the denitration activity for $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39: 3588-3596.
- [10] Laura C, Luca L, Isabella N, et al. SCR of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $V_2O_5-MoO_3$ catalysts: Reactivity and redox behavior [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 22: 63-77.
- [11] Dong L F, Fan Y M, Ling W, et al. Effect of Ce/Y addition on low-temperature SCR activity and SO_2 and H_2O resistance of $MnO_x/ZrO_2/MWCNTs$ catalysts [J]. Catalysts, 2017, 181: 1-15.
- [12] Qiu Y, Bo L, Du J, et al. The monolithic cordierite supported $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst for NH_3 -SCR [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 264-272.
- [13] Yu W C, Wu X D, Si Z C, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst [J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 209-214.
- [14] 董国君,张玉凤,赵元,等.前驱体溶液 pH 值对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的低温 NH_3 -SCR 性能的影响(英文) [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(12): 1455-1463.
- [15] Broclawik E, Góra A, Najbar M. The role of tungsten in formation of active sites for no SCR on the V-W-O catalyst surface-Quantum chemical modeling (DFT) [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 166: 31-38.
- [16] Al-Kandari H, Al-Kharafi F, Al-Awadi N, et al. The catalytic active sites in partially reduced MoO_3 for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 295: 1-10.
- [17] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles [J]. Applied Surface Science, 2001, 180: 308-314.
- [18] Shawn D L, Andreea C G, Bernard E N. Ammonia oxidation over $Au/MO_x/\gamma-Al_2O_3$ -activity, selectivity and FT-IR measurements [J]. Catalysis Today, 2004, 9: 3-14.
- [19] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia I. Combined temperature programmed in situ FT-IR and on-line mass spectroscopy studies [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151: 226-240.
- [20] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151: 241-252.
- [21] Kwon D W, Park K H, Hong S C. The influence on SCR activity of the atomic structure of V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared by a mechanochemical method [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 451: 227-235.
- [22] Martín J A, Yates M, Ávila P, et al. Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V_2O_5/TiO_2 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70: 330-334. ■