

Sn 的添加对 V-Mo/Ti 催化剂脱硝及汞氧化性能的影响

纵宇浩¹, 常峥峰¹, 黄力^{1*}, 王虎¹, 刘洋¹, 李金珂¹, 张东平²

(1.大唐南京环保科技有限公司, 江苏南京 211111; 2.南京工程学院, 江苏南京 211167)

摘要:采用共混热解法制备了不同 Sn 质量分数的 V-Mo-Sn/Ti 催化剂,通过 XRD、N₂-吸附脱附和 H₂-TPR 等手段对催化剂进行表征,并在模拟选择性催化还原(SCR)烟气固定床中考察了不同催化剂的脱硝性能及单质汞(Hg⁰)氧化性能。结果表明,Sn 的引入降低了 V-Mo/Ti 催化剂的比表面积和孔容,但没有改变其晶型。相比 V-Mo/Ti 催化剂,V-Mo-Sn/Ti 催化剂具有较高的还原性能、酸性能、脱硝活性、汞氧化效率以及较多的化学吸附氧含量。此外,HCl 具有促进 Hg⁰ 氧化的作用,含 Sn 催化剂提升了低 HCl 状态下的 Hg⁰ 氧化性能。

关键词:脱硝催化剂; Sn; V-Mo/Ti; Hg⁰ 氧化

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0159-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.032

Effect of Sn doping on performances of V-Mo/Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO and Hg⁰ oxidation

ZONG Yu-hao¹, CHANG Zheng-feng¹, HUANG Li^{1*}, WANG Hu¹, LIU Yang¹,
LI Jin-ke¹, ZHANG Dong-ping²

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

2.Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: V-Mo-Sn/Ti catalysts with different contents of Sn are prepared through blending thermal decomposition method. XRD, N₂-adsorption and H₂-TPR are employed to characterize the catalysts. The performances of the catalysts in denitrification and oxidation activity of elemental mercury (Hg⁰) are investigated in a simulated selective catalytic reduction (SCR) flue gas fixed bed. Results show that the addition of tin causes V-Mo/Ti catalysts to have lower BET surface area and pore volume, but has little impact on their crystal structure. Compared with V-Mo/Ti catalyst, V-Mo-Sn/Ti catalysts present higher reducibility, acidity, denitrification activity and mercury oxidation efficiency, and more amount of chemical adsorbed oxygen. In addition, HCl can promote the oxidation of mercury, and Sn-containing catalyst can improve the oxidation performance to mercury in low HCl state.

Key words: denitrification catalyst; tin; V-Mo/Ti; Hg⁰ oxidation

Hg 具有易挥发、可在生物体内永久积累的特性,是一种重要的大气污染源。我国大气中的 Hg 主要来源于燃煤电厂排放的烟气^[1-2],且主要以颗粒汞(Hg^p)、气态二价汞(Hg²⁺)和单质汞(Hg⁰) 3 种形态存在。通常,Hg⁰ 挥发性强、水溶性低,很难通过现有的污染物控制装置脱除^[3-5]。

依托燃煤锅炉现有的选择性催化还原(SCR)装置,将烟气中的 Hg⁰ 催化氧化成 Hg²⁺,再通过湿法脱硫装置脱除,被认为是经济、可行的脱除燃煤烟气中 Hg⁰ 的技术路线。然而,传统 SCR 脱硝催化剂对

Hg⁰ 的氧化性能较弱。因此,开发兼具高 Hg⁰ 氧化活性的催化剂成为大气污染防治领域的研究热点。Zhao 等^[6]发现 Mo 可以促进 V/Ti 催化剂中的 V 由低价态向高价态的氧化,从而提升催化剂的 Hg⁰ 氧化性能。Li 等^[7]在 V/TiO₂ 催化剂上同时负载 Mo 和 W 后,催化剂显示出较好的 Hg⁰ 氧化性能。

笔者以工业 V-Mo/Ti 脱硝催化剂配方为基础,采用 Sn 对催化剂进行改性。通过 N₂-吸附脱附、H₂-TPR 等表征手段研究了 Sn 对 V-Mo/Ti 催化剂物理化学性质的影响。同时,采用固定床微型反应

收稿日期:2020-09-22;修回日期:2021-06-03

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:纵宇浩(1987-),男,硕士,工程师,研究方向为脱硝催化剂新产品的开发及应用,zongyh@dtcg.com.cn;黄力(1986-),男,硕士,高级工程师,研究方向为 SCR 脱硝催化剂,通讯联系人,huangl@dtcg.com.cn。

器考察了 Sn 的添加对 V-Mo/Ti 催化剂脱硝性能和 Hg⁰ 氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共混热解法制备 V-Mo-Sn(x)/Ti 脱硝催化剂。首先,称取一定量的偏钒酸铵、七钼酸铵和四氯化锡,溶解在柠檬酸水溶液中形成混合溶液。加入锐钛矿型 TiO₂,于 80℃ 水浴搅拌 2 h。随后,烘干过夜,再于空气气氛中 550℃ 焙烧 2 h 后制得。根据催化剂中不同 SnO₂ 质量分数(0%、0.45%、0.89%),将各催化剂分别命名为 SN-1、SN-2 和 SN-3。

1.2 催化剂表征

XRF 在 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪上进行;XRD 分析在帕纳科公司生产的 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪上进行;N₂-吸附脱附分析在 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2000 型比表面积测定仪上进行;H₂-TPR 和 NH₃-TPD 分析在 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上进行;拉曼光谱分析在 Renishaw 公司生产的 Renishaw inVia 型显微拉曼光谱仪上进行;XPS 分析在 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪上进行,采用 Al Kα(1 486.6 eV)为 X 射线源,以 C1s 结合能 284.6 eV 为参比校正各元素的电子结合能。

1.3 催化剂评价

催化剂的脱硝和汞氧化性能的测试在固定床微型评价装置上进行,评价装置如图 1 所示。

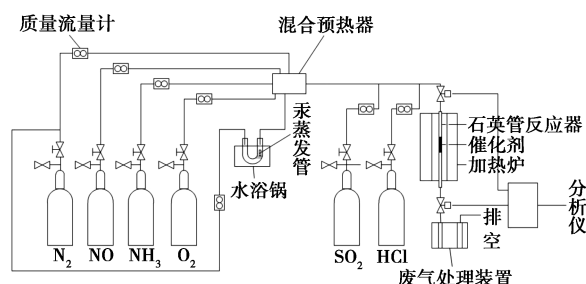


图 1 固定床微型评价装置

催化剂装填量为 0.5 mL,体积空速 $GHSV = 120\ 000\ h^{-1}$ 。模拟烟气流量为 1 L/min,模拟烟气组成为:500 μL/L NH₃、500 μL/L NO、5% O₂、20 μL/L HCl、120 μg/m³ Hg⁰,N₂ 为平衡气。采用 MPO3000 型烟气分析仪分析反应前后的 NO、NO₂ 和 N₂O 浓度;采用 VM-3000 汞蒸气监测仪分析反应前后 Hg⁰

浓度。催化剂的脱硝效率、N₂ 选择性和 Hg⁰ 氧化效率的计算式分别为:

脱硝效率(%) =

$$[\varphi(\text{NO})_{\text{入口}} - \varphi(\text{NO})_{\text{出口}}]/[\varphi(\text{NO})_{\text{入口}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{N}_2 \text{ 选择性}(\%) = \{[\varphi(\text{NO})_{\text{入口}} + \varphi(\text{NH}_3)_{\text{入口}} - \varphi(\text{NO})_{\text{出口}} - \varphi(\text{NH}_3)_{\text{出口}} - \varphi(\text{NO}_2)_{\text{出口}} - 2 \times \varphi(\text{N}_2\text{O})_{\text{出口}}]/[\varphi(\text{NO})_{\text{入口}} + \varphi(\text{NH}_3)_{\text{入口}} - \varphi(\text{NO})_{\text{出口}} - \varphi(\text{NH}_3)_{\text{出口}}]\} \times 100\% \quad (2)$$

Hg⁰ 氧化效率(%) =

$$\{[\varphi(\text{Hg}^0)_{\text{入口}} - \varphi(\text{Hg}^0)_{\text{出口}}]/[\varphi(\text{Hg}^0)_{\text{入口}}]\} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\varphi(\text{NO})_{\text{入口}}$ 为 SCR 反应器入口 NO 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{NO})_{\text{出口}}$ 为 SCR 反应器出口 NO 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{NH}_3)_{\text{入口}}$ 为 SCR 反应器入口 NH₃ 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{NH}_3)_{\text{出口}}$ 为 SCR 反应器出口 NH₃ 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{NO}_2)_{\text{出口}}$ 为 SCR 反应器出口 NO₂ 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{N}_2\text{O})_{\text{出口}}$ 为 SCR 反应器出口 N₂O 浓度(标态,干基,6% O₂),mg/m³; $\varphi(\text{Hg}^0)_{\text{入口}}$ 为 SCR 反应器入口 Hg⁰ 浓度(标态,干基,6% O₂),μg/m³; $\varphi(\text{Hg}^0)_{\text{出口}}$ 为 SCR 反应器出口 Hg⁰ 浓度(标态,干基,6% O₂),μg/m³。

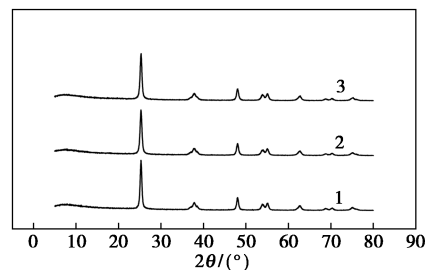
2 结果与讨论

不同催化剂的 XRF 分析数据如表 1 所示。由表 1 中可以看出,3 种催化剂的 V₂O₅ 和 MoO₃ 质量分数基本一致,SN-2 和 SN-3 催化剂上 SnO₂ 的负载量分别为 0.45% 和 0.89%。

表 1 不同催化剂的 XRF 分析数据

催化剂	$w(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{MoO}_3)/\%$	$w(\text{SnO}_2)/\%$
SN-1	1.34	2.82	0
SN-2	1.37	2.86	0.45
SN-3	1.35	2.83	0.89

不同催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2



1—SN-1;2—SN-2;3—SN-3

图 2 不同催化剂的 XRD 图

中可以看出,3种催化剂均在 2θ 为 25.5° 、 37.1° 、 48.3° 、 54.1° 、 55.3° 、 62.8° 、 70.3° 和 75.3° 出现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰^[8],且各衍射峰的峰强基本一致,说明催化剂的制备过程没有影响 TiO_2 的晶型。此外,没有 V_2O_5 、 MoO_3 和 SnO_2 的衍射峰出现,说明金属氧化物在载体上均匀负载。

不同催化剂的孔结构分析数据如表2所示。由表2可知,随着 SnO_2 负载量的增高,催化剂的比表面积和孔容降低,平均孔径增加。这是由于Sn的引入,堵塞了载体的部分微孔。此外,不同催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线如图3所示。由图3中可以看出,3种催化剂的 N_2 吸附脱附等温线均为IV型、H3型迟滞环,说明催化剂的孔道结构为狭缝型。由图3可以看出,3种催化剂的 N_2 吸附脱附等温线无明显差异,结合表2中的数据可以看出,催化剂的制备过程没有影响载体的孔道结构。

表2 不同催化剂的孔结构分析数据

催化剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
SN-1	72.20	0.362	20.01
SN-2	71.37	0.361	20.08
SN-3	69.69	0.349	20.29

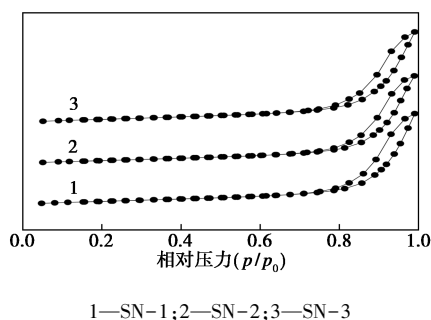


图3 不同催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线

不同催化剂的 H_2 -TPR图如图4所示。由图4中可以看出,SN-1催化剂在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 之间出现1个耗氢峰,对应催化剂上 VO_x 、 MoO_x 物种的还原^[9]。

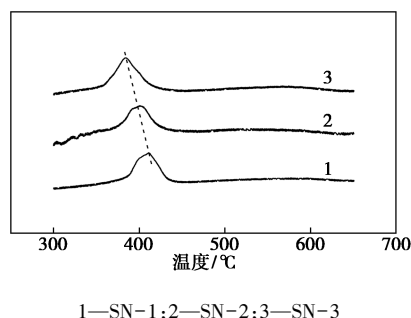


图4 不同催化剂的 H_2 -TPR图

SN-2催化剂同样出现1个耗氢峰,且峰顶温度较SN-1催化剂低。继续增加 SnO_2 的负载量,催化剂的耗氢峰的峰顶温度进一步向低温方向移动。说明V-Mo/Ti催化剂中添加Sn组分后,提升了催化剂的还原性能。Chang等^[10]在研究Sn的添加对 MnO_x - CeO_2 催化剂脱硝性能的影响时也发现了类似的现象。

据研究,V-Mo/Ti脱硝催化剂还原性能通常与催化剂上 VO_x 物种的结构有关。 VO_x 物种的聚合程度越高,催化剂的还原性能越弱^[11-12]。为此,对SN-1、SN-2和SN-3催化剂进行拉曼光谱分析,结果如图5所示。

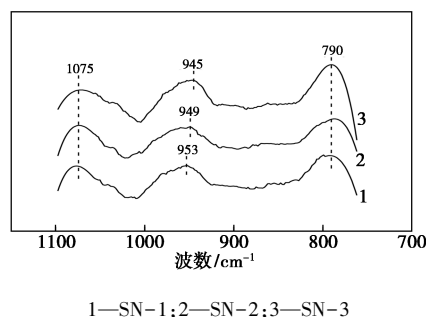


图5 不同催化剂的拉曼光谱图

由图5中可以看出,SN-1催化剂在 1075 、 953 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 处出现拉曼吸收峰,分别对应单体钒中 $\text{V}=\text{O}$ 键的振动峰^[13],聚合钒中 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键的吸收峰^[14]和 MoO_3 ^[15]。相比之下,含Sn催化剂在 1075 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 处的拉曼吸收峰无明显变化,但对应聚合钒的拉曼吸收峰却向低波数方向移动。说明Sn的引入减少了催化剂上聚合钒的生成,提高了催化剂上 VO_x 物种的分散程度。从而提高了催化剂的还原性能,这与图5的分析结果一致。

采用XPS进一步分析催化剂中金属元素的价态,结果如图6所示,相应的电子结合能数据如表3所示。从图6(a)中可以看出,结合能在 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^[11]。由表3可知,SN-1、SN-2和SN-3催化剂的 $(\text{V}^{4+}+\text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$ 比值分别为1.26、1.22和1.20。即Sn的引入降低了催化剂低价态(3+、4+)钒的量。原因是 VO_x 物种的结构与价态有所联系,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^[16]。根据拉曼光谱的分析,Sn的引入会提升催化剂上 VO_x 物种的分散程度,从而降低了催化剂的 $(\text{V}^{4+}+\text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$ 比值。

从图 6(b)中可以看出,235.8 eV 和 232.8 eV 处对应于 Mo^{6+} 的特征峰,235.1 eV 和 231.8 eV 处的峰归属 Mo^{5+} [17]。根据表 3 中的数据,3 种催化剂的 $\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+}+\text{Mo}^{6+})$ 比值基本一致,说明各催化剂中的 Mo 主要以+6 价存在。Sn 的引入对 MoO_x 物种的影响不大。

从图 6(c)中可以看出,531.2 eV 处的峰对应化学吸附氧(O_α),529.9 eV 处出现的峰则归结为晶格氧(O_β)。 O_α 是一种活泼氧类,可以促进 NO 氧化为 NO_2 ,进而加快脱硝反应的进行[18-19]。此外,较高的 O_α 含量也有利于 Hg^0 氧化反应的进行[20]。由表 3 可知,3 种催化剂的 $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$ 比值随着 SnO_2 负载量的提升而逐步增加。由此,SN-2 和 SN-3 催化剂会表现出相对较高的脱硝性能和 Hg^0 氧化性能。

从图 6(d)中可以看出,SN-2 和 SN-3 催化剂在结合能 484.7 eV 处出现的峰对应 Sn^0 物种,486.2 eV 和 487.2 eV 处的峰则归属于氧化态(2+, 4+)的 Sn 物种。2 种催化剂上的 Sn 物种均以氧化态为主。

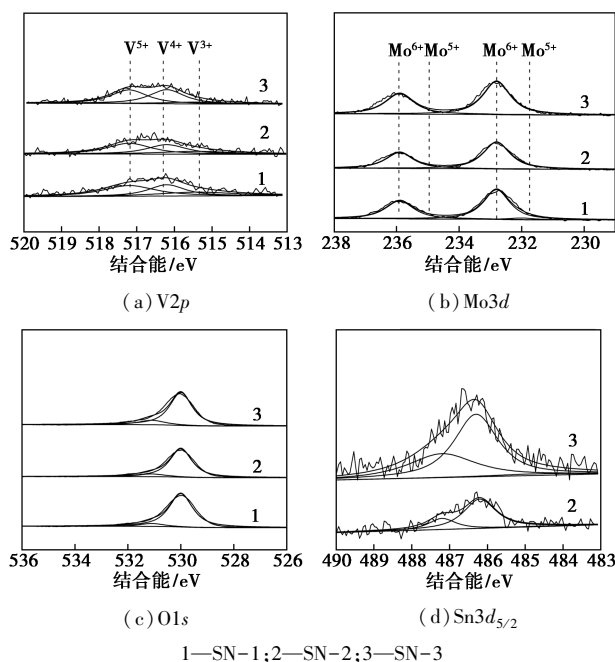
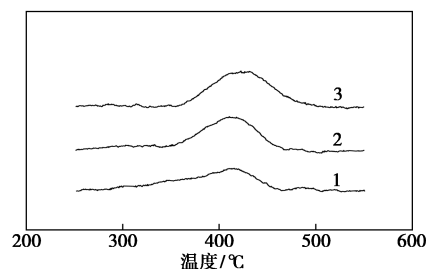


图 6 不同催化剂的 V2p、Mo3d、O1s 和 $\text{Sn}3d_{5/2}$ XPS 图

表 3 不同催化剂的结合能数据

催化剂	$(\text{V}^{4+}+\text{V}^{3+})/\text{V}^{5+}$	$\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+}+\text{Mo}^{6+})$	$\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$	$(\text{Sn}^{4+}+\text{Sn}^{2+})/(\text{Sn}^{4+}+\text{Sn}^{2+}+\text{Sn}^0)$
SN-1	1.26	0.96	0.08	—
SN-2	1.22	0.98	0.10	0.98
SN-3	1.20	0.98	0.14	0.97

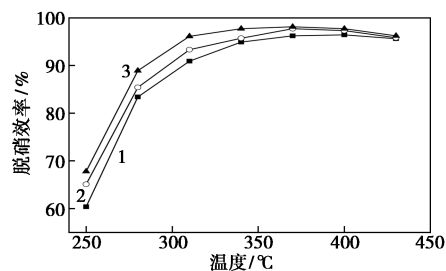
不同催化剂的 NH_3 -TPD 图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,SN-1 催化剂在 300~500℃ 出现 1 个较宽的 NH_3 脱附峰。随着 SnO_2 负载量的增加,催化剂的 NH_3 脱附峰面积逐渐增大,且峰顶温度向高温方向移动。说明 SnO_2 的引入增加了催化剂的表面酸量,同时提升了催化剂的酸强度。根据 Tang 等[21]的研究,这个现象主要归因于 SnO_2 是强的 Lewis 酸。



1—SN-1;2—SN-2;3—SN-3

图 7 不同催化剂的 NH_3 -TPD 图

不同催化剂的脱硝效率如图 8 所示。由图 8 中可以看出,SN-1 催化剂的整体脱硝效率较低,在 250、280℃ 时,催化剂的脱硝效率为 60.4% 和 83.4%;当烟气温度升至 400℃,催化剂的脱硝效率达到最大值(96.4%)。相比之下,SN-2、SN-3 催化剂的脱硝效率有所提升。原因是 V-Mo/Ti 催化剂上引入 Sn 后,催化剂的还原性能增加,表面酸量和酸强度增加。并且,催化剂上的 O_α 含量增加。因此,SN-2 和 SN-3 催化剂体现出较 SN-1 催化剂更好的脱硝效率。

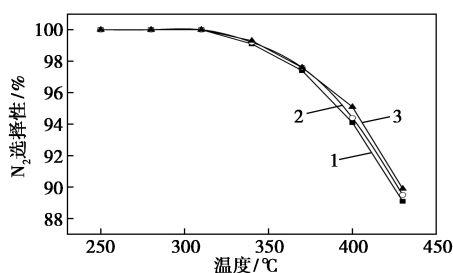


1—SN-1;2—SN-2;3—SN-3

图 8 不同催化剂的脱硝效率

不同催化剂的 N_2 选择性如图 9 所示。由图 9 中可以看出,当烟气温度 $\leq 310^\circ\text{C}$ 时,3 种催化剂的 N_2 选择性均为 100%;当烟气温度升至 340℃ 以上时,各催化剂的 N_2 选择性开始降低。这是由于高温导致副反应发生生成了 N_2O 。对比图 9 中的数据,3 种催化剂的 N_2 选择性顺序为:SN-3>SN-2>SN-1。一般认为,聚合钒是生成 N_2O 的主要原因[22]。根

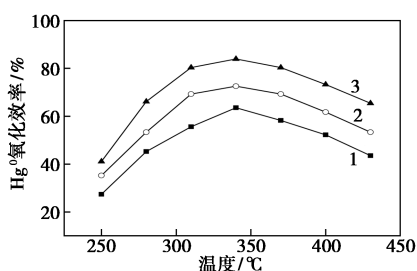
据拉曼光谱的分析结果,Sn的存在抑制催化剂上聚合钼的生成,从而含Sn催化剂的 N_2 选择性较高。



1—SN-1;2—SN-2;3—SN-3

图9 不同催化剂的 N_2 选择性

不同催化剂的 Hg^0 氧化性能如图10所示。由图10中可以看出,在烟气温度250~340°C范围内,各催化剂的 Hg^0 氧化效率随着温度的增加而增加。当烟气温度高于340°C后,受 Hg^0 在催化剂上的吸附能力降低的影响^[23],各催化剂的 Hg^0 氧化效率逐步下降。SN-1催化剂的 Hg^0 氧化效率较低,均在65%以下。当烟气温度为340°C时,SN-1、SN-2和SN-3催化剂的 Hg^0 氧化效率分别为63.5%、72.5%和83.9%。Sn元素的引入有效提升了V-Mo/Ti催化剂的 Hg^0 氧化性能。含Sn催化剂具备较高 Hg^0 氧化效率的原因是:Sn的引入增加了催化剂上 O_a 的含量;SN-2和SN-3制备过程中,使用 $SnCl_4$ 作为Sn前驱体,在向载体上负载Sn的同时,也引入部分Cl元素,这对于催化剂 Hg^0 氧化效率的提升也有一定的正面影响^[24]。



1—SN-1;2—SN-2;3—SN-3

图10 不同催化剂的 Hg^0 氧化性能

燃煤烟气中HCl的体积分数对催化剂的 Hg^0 氧化性能有显著的影响^[2]。然而,受煤种影响,燃煤烟气中的HCl体积分数存在波动。因此,对于协同脱硝脱汞催化剂,在低体积分数HCl条件下是否具备较高的 Hg^0 氧化效率,也是评判催化剂性能高低的标准之一。为此,对各催化剂进行不同HCl体积分数条件下(烟气温度340°C,其他条件同图10)的 Hg^0 氧化效率进行分析,结果如表4所示。当烟

气中HCl体积分数低于20 $\mu L/L$ 时,催化剂的 Hg^0 氧化效率较低;当HCl体积分数高于20 $\mu L/L$ 时,催化剂的 Hg^0 氧化效率基本稳定。HCl体积分数为10 $\mu L/L$ 的反应条件下,SN-1、SN-2和SN-3催化剂的 Hg^0 氧化效率分别为35%、45.1%和56.9%,说明含Sn催化剂在低HCl体积分数下也具备相对较高的 Hg^0 氧化效率。

表4 不同催化剂、不同体积分数HCl的 Hg^0 的氧化效率 %

催化剂	HCl 体积分数/($\mu L \cdot L^{-1}$)						
	0	5	10	15	20	25	30
SN-1	7.5	15.2	35.0	50.8	63.5	65.0	66.1
SN-2	11.9	19.3	45.1	61.5	72.5	75.6	75.8
SN-3	17.4	29.8	56.9	72.7	83.9	84.3	84.3

3 结论

(1) Sn的负载使V-Mo/Ti催化剂的比表面积和孔容略有降低,孔径略有提升,但没有改变V-Mo/Ti催化剂的晶型结构及载体的孔道结构。

(2) 与V-Mo/Ti催化剂相比,V-Mo-Sn/Ti催化剂的还原性能提升、酸量增多、化学吸附氧含量增多,提高了V-Mo-Sn/Ti脱硝催化剂的脱硝活性及汞氧化效率。

(3) 当烟气中HCl体积分数低于20 $\mu L/L$ 时,催化剂的 Hg^0 氧化效率较低。当HCl体积分数高于20 $\mu L/L$ 时,催化剂的 Hg^0 氧化效率基本稳定,HCl具有促进 Hg^0 氧化的作用。含Sn催化剂提升了低HCl状态下的汞氧化性能。

参考文献

- [1] 赵彬,易红宏,唐晓龙,等.燃煤烟气汞形态转化及脱除技术[J].现代化工,2015,35(1):58-62.
- [2] Gao Y S,Zhang Z,Wu J W,*et al.*A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases[J].Environmental Science & Technology,2013,47:10813-10823.
- [3] Chi G L,Shen B X,Yu R R,*et al.*Simultaneous removal of NO and Hg^0 over Ce-Cu modified V_2O_5/TiO_2 based commercial SCR catalysts[J].Journal of Hazardous Materials,2017,330:83092.
- [4] 胡鹏,段钰峰,陈亚南,等.Mo-Mn/ TiO_2 催化剂的协同脱硝脱汞特性[J].中国环境科学,2018,38(2):523-531.
- [5] 耿新泽,段钰峰,胡鹏,等.SCR气氛下Ce-W/ TiO_2 催化剂的脱硝协同脱汞特性[J].中国环境科学,2019,39(4):1419-1426.
- [6] Zhao B,Liu X W,Zhou Z J,*et al.*Effect of molybdenum on mercury oxidized by $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts[J].Chemical Engineering Journal,2014,253:508-517.

- [7] Li C, Brewe D, Lee J Y. Effects of impregnation sequence for Mo-modified V-based SCR catalyst on simultaneous Hg(0) oxidation and NO reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270(5): 1-13.
- [8] 晁晶迪, 何洪, 宋丽云, 等. Pr 掺杂对 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂 NH_3 -SCR 反应活性的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(3): 523-530.
- [9] Casagrande L, Lietti L, Nova I, *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(1): 63-77.
- [10] Chang H Z, Li J H, Chen X Y, *et al.* Effect of Sn on MnO_x - CeO_2 catalyst for SCR of NO_x by ammonia: Enhancement of activity and remarkable resistance to SO_2 [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 27: 54-57.
- [11] Huang L, Zong Y H, Wang H, *et al.* Influence of calcination temperature on the plate-type V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124(2): 603-617.
- [12] 黄力, 王虎, 纵宇浩, 等. Y 改性对 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂脱硝性能的影响 [J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 162-166.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Qiu Y, Liu B, 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Shawn D L, Andreea C G, Bernard E N. Ammonia oxidation over Au/ MO_x / γ - Al_2O_3 -activity, selectivity and FT-IR measurements [J]. *Catalysis Today*, 2004, 9: 3-14.
- [20] Zhao L K, Li C T, Zhang J, *et al.* Promotional effect of CeO_2 modified support on V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst for element mercury oxidation in simulated coal-fired flue gas [J]. *Fuel*, 2015, 153: 361-369.
- [21] Tang X F, Li J H, Wei L S, *et al.* MnO_x - SnO_2 catalysts synthesized by a redox coprecipitation method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(6): 531-536.
- [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.
- [23] 程广文, 张强, 白博峰. 一种改性选择性催化还原催化剂及其对零价汞的催化氧化性能 [J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(3): 623-630.
- [24] Kim M H, Han S W, Lee J B. Oxidation of gaseous elemental mercury by hydrochloric acid over $CuCl_2$ / TiO_2 -based catalysts in SCR process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99: 272-278. ■
- (上接第 158 页)
- [9] Ban K, Hama S, Nishizuka K, *et al.* Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production [J]. *J Mol Catal B-Enzym*, 2002, 17(3-5): 157-165.
- [10] 石红璆, 查代明, 张炳火, 等. 全细胞脂肪酶研究进展 [J]. *中国生物工程杂志*, 2018, 38(11): 51-58.
- [11] Potumarthi R. Surface immobilization of *Rhizopus oryzae* (ATCC 96382) for enhanced production of lipase enzyme by multiple responses optimization [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7: S285-S295.
- [12] 熊阳, 覃益民, 唐爱星, 等. 在 α -萜烯生物环氧化反应过程中酯对反应的影响及机理探讨 [J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 220-226.
- [13] Orellana-coca C, Camocho S, Adlercreuta D, *et al.* Chemo-enzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2005, 107(12): 864-870.
- [14] Tornvall U, Orellana-coca C, Hatti-kaul R, *et al.* Stability of immobilized *Candida antarctica* lipase B during chemo-enzymatic epoxidation of fatty acids [J]. *Enzyme Microb Tech*, 2007, 40(3): 447-451.
- [15] Wohl R A. The mechanism of the acid-catalyzed ring opening of epoxides—a reinterpretative review [J]. *Chimia*, 1974, 28(1): 1-5.
- [16] Pastor I, Yus M. Asymmetric ring opening of epoxides [J]. *Current Organic Chemistry*, 2005, 9(1): 1-29.
- [17] Ranganathan S, Tebbe J, Wiemann L, *et al.* Optimization of the lipase mediated epoxidation of monoterpenes using the design of experiments-Taguchi method [J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(10): 1479-85.
- [18] 夏坤, 王艺, 周丹, 等. CoSAPO-5 分子筛的快速合成及高效催化 α -萜烯与空气环氧化反应 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(5): 941-948.
- [19] Lu X H, Tao P P, Huang F F, *et al.* Nano- SnO_2 as highly efficient catalyst for epoxidation of cyclic olefins with aqueous H_2O_2 [J]. *Chem J Chinese U*, 2019, 40(3): 528-535.
- [20] Yamazki S. An effective procedure for the synthesis of acid-sensitive epoxides; Use of 1-methylimidazole as the additive on met hyl-triox-orhenium catalyzed epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, (10): 2377-2385. ■