

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂的失活机理及 预防措施进展

靳嘉浩¹, 蔡宗英¹, 梁精龙¹, 宋少飞², 曹卫刚^{1*}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 赤峰山金银铅有限公司, 内蒙古 赤峰 025450)

摘要:随着全球能源需求的增长和环保要求的提高, 选择性催化还原(SCR)技术作为降低大气中氮氧化物(NO_x)排放的重要手段备受关注。然而, 作为 SCR 核心的钒钛基 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂在长期运行中会遭遇失活问题, 限制了其实际应用, 故对其失活机理和预防措施展开研究意义重大。文章系统地阐述了催化剂的失活机理及其预防措施。认为催化剂的失活主要是由高温环境和烟气中的灰尘、碱(土)金属、酸性气体、重金属等通过物理或者化学作用造成的。为减缓催化剂失活, 延长催化剂的使用寿命, 从预除尘、催化剂改进和 SCR 系统优化三个方面综述了其预防措施。对催化剂的失活机理进行研究不仅能够了解失活过程的组分变化, 还能为催化剂的失活预防和新型催化剂材料的研究提供依据, 为延长 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂稳定工作时间和回收废 SCR 催化剂提供了参考。

关键词: V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂; 结垢; 磨损; 中毒; 烧结; 失活; 预防措施

中图分类号: TF841.3, O643.36 文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0095-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress on deactivation mechanism and preventive measures of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst

Jin Jiahao¹, Cai Zongying¹, Liang Jinglong¹, Song Shaoifei², Cao Weigang^{1*}

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Chifengshan Gold Silver Lead Co., Ltd., Chifeng 025450, Inner Mongolia, China)

Abstract: With growing global energy demand and the improvement of environmental protection requirements, selective catalytic reduction (SCR) technology has attracted considerable attention as an effective way to reduce atmospheric nitrogen oxide (NO_x) emissions. However, the vanadium-titanium-based V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR catalyst as the key role of SCR will encounter deactivation problems during long-term operation, which limits its practical application. Therefore, it is significant to study the deactivation mechanism and preventive measures. This paper systematically expounds on the deactivation mechanism of the catalyst and the preventive measures. The deactivation of the catalyst is mainly caused by the high-temperature environment and the dust, alkali (earth) metal, acid gas and heavy metal in the flue gas through physical or chemical action. In order to slow down the deactivation of the cata-

收稿日期: 2023-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(52104330); 河北省杰出青年培育基金项目(E2015209021); 唐山市科技创新团队培养计划(21130207D)。

作者简介: 靳嘉浩, 1998 年出生, 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为催化剂固废回收再利用, E-mail: 2419337790@qq.com; * 通讯作者: 曹卫刚, 1987 年出生, 男, 河北邯郸人, 博士, 讲师, 研究方向为催化剂固废回收再利用, E-mail: caoweigang@ncst.edu.cn。

lyst and prolong its service life, the preventive measures were reviewed from three aspects including pre-dust removal, catalyst modification and SCR system optimization. Studying the deactivation mechanism of the catalyst can not only make the component changes clear in the deactivation process, but also provide a basis for the inactivation prevention and the preparation of new catalyst materials. This article provides a reference for prolonging the working time of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR catalyst and recovering waste SCR catalyst.

Key words: V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst, fouling, attrition, poisoning, sintering, deactivation, preventive measures

0 引言

近年来,我国经济快速发展,能源需求不断增长,环境问题则日益突出,特别是严重的氮氧化物排放成为制约城市空气质量改善的主要因素之一。为应对这一挑战,我国政府以《大气污染防治行动计划》为核心,出台了一系列的环境保护政策和标准,要求严格控制大气中 NO_x 的排放量。SCR (Selective Catalytic Reduction) 技术作为降低大气中 NO_x 浓度的主要技术手段之一,承担着巨大的责任和挑战。催化剂是 SCR 技术核心,钒钛基 SCR 催化剂因其高催化活性、较宽温度窗口和良好的耐高温性能,在汽车尾气净化、燃煤电厂烟气处理和工业废气治理等领域得到了广泛应用,已成为最常用的商业催化剂^[1-4]。

钒钛基 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR 催化剂以 TiO₂ 为载体, V_2O_5 为活性组分, WO_3 为助剂,它具有结构简单且催化性能优良的特点。然而,钒钛基 SCR 催化剂在高温、高尘的复杂环境中工作,存在脱氮效率和催化性能下降、催化剂失活等问题。失活的钒钛基 SCR 催化剂不能进行氮氧化物的转化,阻碍了 SCR 系统的运行。因此,对钒钛基 SCR 催化剂失活机理进行探究具有重要意义。SCR 催化剂失活机理可以揭示催化剂失活的原因和机制,了解活性组分的结构和功能变化,从而为设计更稳定的催化剂材料、延长催化剂的使用寿命和优化 SCR 系统性能提供依据。笔者简述了 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR 催化剂的催化机理,并结合催化剂失活的研究进展,对钒钛基 SCR 催化剂的失活问题进行了全面的总结和分析,重点探讨了不同因素对催化剂性能的影响,综述了相应的预防措施。

1 钒钛基 SCR 催化剂的反应机理

钒钛基 SCR 催化剂的反应过程是理解其失活机理的基础。目前,诸多的脱硝机理中,最具划时代

意义的是 Topsøe 等在 Science 上提出的基于催化剂表面酸性和氧化还原性共同作用的“双位机理”,此机理获得了广泛认同^[5]。具体反应过程为:① NH_3 吸附在催化剂表面的 Brønsted 位点上形成 NH_4^+ ; ② 相邻的 $V^{5+}=O$ 将 NH_4^+ 氧化为 NH_3^+ , 同时 $V^{5+}=O$ 被还原为 $V^{4+}-OH$; ③ NH_3^+ 与 NO 反应生成过渡物种 NH_3^+NO 基团,并迅速分解成氮气与水; ④ $V^{4+}-OH$ 重新被氧气氧化为 $V^{5+}=O$, 催化循环就此完成,其机理见图 1。

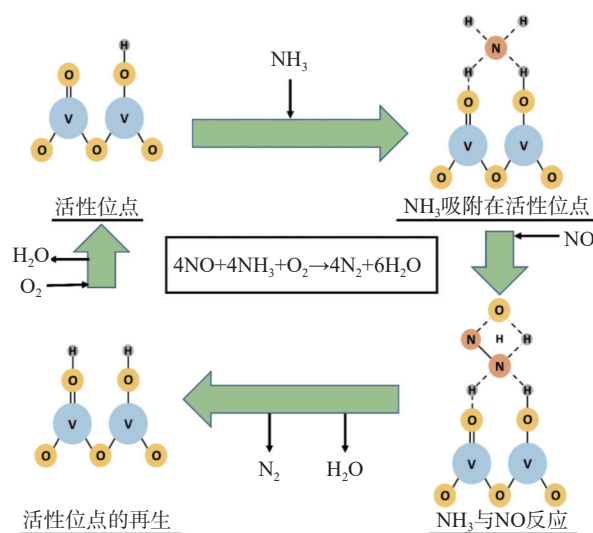


图 1 钒钛基 SCR 催化剂的催化机理^[5]

Fig. 1 Catalytic mechanism of vanadium-titanium-based SCR catalyst^[5]

2 催化剂的失活机理

钒钛基 SCR 催化剂工作在高温、高尘的复杂环境中,高温烧结、烟尘沉积和烟气快速流动造成的催化剂磨损等皆会使催化剂失活,缩短了 SCR 催化剂的使用寿命。根据催化剂失活的方式,大致可分为物理失活、化学中毒失活和高温烧结失活等。

2.1 物理失活

催化剂的物理失活是指催化剂在使用过程中由

于物理原因导致其活性和选择性降低, 从而影响催化剂的性能和效率。不同于化学失活, 物理失活主要由外部因素引起, 包括催化剂磨损、微孔堵塞、结垢等。

催化剂磨损会导致催化剂脱氮效率降低, 严重磨损甚至会导致催化剂失活。催化剂表面受到烟气中的灰尘颗粒的机械冲击和摩擦等原因会使得催化剂结构破坏和颗粒减小, 导致催化剂磨损, 其磨损程度与烟气流速、飞灰含量、反应器流场分布和催化剂本身的强度皆有关系。催化剂磨损会造成催化剂主要成分的损失, 使得催化剂表面活性位点减少、催化性能下降。此外, 因磨损而形成的缺陷和孔隙也会降低催化剂的稳定性和耐久性^[6]。

催化剂微孔堵塞主要通过物理作用使催化剂失活。催化剂内部的微孔道被异物或堵塞物填充或阻塞, 导致反应物无法充分接触催化剂表面, 限制了反应的进行。孔隙堵塞形成的主要原因是催化剂长期运行导致内部的孔道因颗粒物沉积或杂质堆积而逐渐被堵塞。此外, 烟气中的气态元素会在催化剂内部扩散, 通过虹吸作用堵塞微孔, 降低催化剂的比表面积, 使 NH_3/NO_x 无法与催化剂活性位点接触, 导致催化剂失活^[7-8]。

催化剂结垢是催化剂失活的主要原因之一, 烟气中的飞灰物理(机械)沉积到催化剂表面, 形成固体层, 使得催化剂结垢。催化剂结垢增加了气相传质阻力, 隔绝氮氧化物与催化剂的活性位点, 导致催化剂失活^[9]。目前, 催化剂的结垢主要是由于碳和化合物在催化剂表面的沉积引起的。碳和焦炭在多孔催化剂表面的机械沉积形成积碳沉积, 碳通常是一氧化碳歧化的产物, 而焦炭是通过催化剂表面上碳氢化合物的分解或缩合产生的, 通常由聚合的重烃组成。碳能够完全封装金属颗粒, 从而使该颗粒失活, 并且随着催化剂表面积碳量的增加, 催化剂的比表面积、孔容、表面酸度以及活性中心数均会相应下降, 从而导致催化剂失活^[10]。烟气中的硫和重金属等元素与烟气中其他元素结合生成 $CaSO_4$ 、 Na_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4HSO_4 、 As_2O_3 、 SeO_2 等物质于催化剂的表面沉积形成化合物沉积, 导致催化剂的孔体积减少, 比表面积下降, 降低催化剂的脱氮效率, 致使催化剂失活^[11-16]。

总体而言, 阻碍烟气与活性位点接触和活性位点减少两方面因素导致了催化剂的物理失活。其中, 物理失活又可分为可逆失活和不可逆失活。孔隙堵

塞和积碳沉积因阻碍烟气与活性位点接触导致的钒钛基 SCR 催化剂失活是可逆失活, 失活催化剂后续经过一系列处理可恢复活性。化合物沉积引起的阻碍作用和过度磨损引起的活性位点减少导致的催化剂失活属于不可逆失活, 失活催化剂的活性无法恢复。

2.2 化学中毒失活

钒钛基 SCR 催化剂中的钒和钛活性组分因受到某些化学物质或不良气体的污染、破坏, 使得钒和钛活性组分受到影响, 甚至失去催化作用, 最终导致催化剂中毒, SCR 反应效率下降, 催化剂失活。在 SCR 反应过程中, V-OH Brønsted 酸性位点和 V=O Lewis 位点具有关键的作用^[17]。然而, 烟气中的碱金属、气体、重金属则会通过化学作用影响两个活性位点的结构, 反应后的位点无法重新参与 SCR 反应, 使得催化剂失活。

2.2.1 碱(土)金属中毒

电厂的常用燃料是生物质、煤等, 烟气中通常含有钾、钠、钙等碱(土)金属^[18]。碱(土)金属元素会通过化学作用导致 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂脱氮效率下降, 使得催化剂碱金属中毒。大多研究者^[19-22]认为碱金属中毒是烟气中碱金属离子会替代 Brønsted 位点的 H, 因为碱金属会倾向于与 Brønsted 酸性位点反应, 以中和其酸性, 破坏 Brønsted 酸性位点结构, 使得催化剂失活, 其中毒机理见图 2(a)。同时, 碱金属还会影响催化剂的氧化还原性能, 影响 NH_3 在 Lewis 位点上的吸附, 从而限制 $V^{4+}-NH_2$ 的形成^[23]。此外, 部分研究人员认为碱金属的存在阻止了酸性钒位点与气态 NH_3 分子之间的接触, 导致催化剂的催化活性降低。在碱金属存在的情况下, 快速 SCR 反应的活性中心从酸性中心变为“碱性中心”, 活性中心上的活性物质从吸附的 NH_3 变为吸附的 NO_2 , 其机理见图 2(b)^[24]。两者研究的碱金属导致的催化剂失活机理虽然存在差异, 但是都认为碱金属中毒主要影响了催化剂的酸性位点。碱土金属 Ca 也会造成催化剂失活, 其会降低催化剂表面酸量, 削弱反应物分子 NH_3 与 H^+ 的结合^[25]。同时, Ca 元素还会与钒钛基 SCR 催化剂中的 WO_3 发生化学反应生成 $CaWO_4$, $CaWO_4$ 的形成削弱了 WO_3 对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂活性的促进作用, 造成催化剂的脱氮效率下降^[26]。另外, 对于导致催化剂失活的碱(土)金属盐, 研究发现钾盐总是比具有相同阴离子的相应钠盐表现出更强的中毒

作用,碱金属盐总是比碱土金属盐具有更强的中毒作用。此外,烟气中含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等阴离子,这些阴离子与碱(土)金属形成化合物,这些化合物

会附着于催化剂的表面,使催化剂失活。研究发现使催化剂失活的能力:氯化物>氧化物>硫酸盐>碳酸盐^[27]。

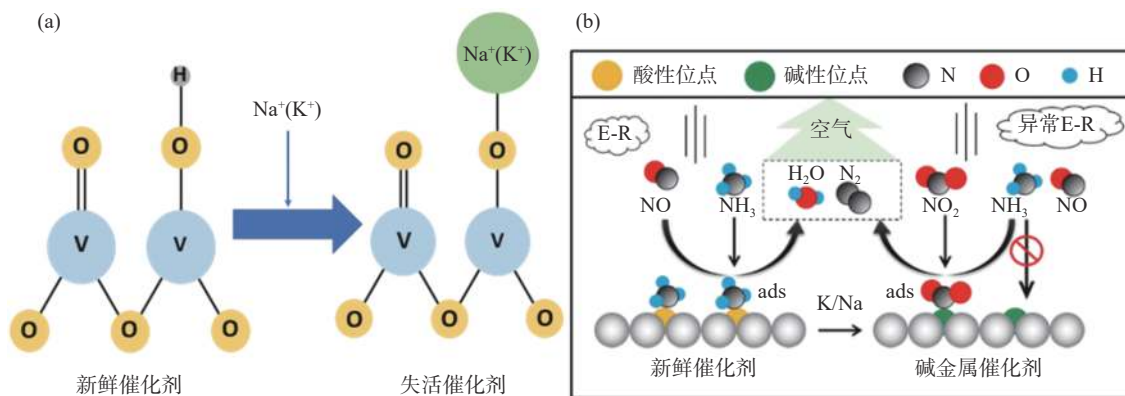


图2 (a) 碱金属元素替代酸性位点的 H; (b) 碱金属改变 SCR 催化剂活性中心^[24]

Fig. 2 Replacement of the H in acidic sites using alkali metal elements (a), the changes of active center of SCR catalyst using alkali metal (b)^[24]

2.2.2 气体中毒

烟气中的酸性气体(HCl 、 HF 和 SO_2)和水蒸气也是导致催化剂中毒的重要因素。气体导致催化剂中毒主要有消耗 NH_3 、消耗 V^{5+} 、隔绝烟气与活性位点、与 NO/NH_3 竞争吸附四点原因。 HCl 会与 VO_2 反应形成 Cl-V-O-Cl-OH 酸性位点,致使催化剂中毒。新的酸性位点对 SCR 反应没有活性,不仅消耗了催化剂的活性组分,还会与催化剂中的活性位点竞争 NH_3 , 导致催化剂的脱氮性能下降^[19]。 HF 会与 V=O Lewis 位点反应,破坏其结构,消耗 V^{5+} , 导致催化剂表面 V^{5+} 含量下降。同时, HF 的掺杂还会增加催化剂表面的酸性位点强度和吸附氧,其反应机理见图 3(a)^[28]。 SO_2 同样消耗催化剂表面的 V=O Lewis 位点, SO_2 被氧化成 SO_3 , 参与反应的 V=O Lewis 位点无法吸附氮氧化物,致使催化剂失活,其机理见图 3(b)^[29]。另外, SO_3 与其他碱(土)金属或 NH_3 等生成的附着于催化剂表面的硫酸盐,隔绝烟气中的 NO_x/NH_3 与活性位点,阻碍了 SCR 反应,是催化剂失活的主要原因之一^[30]。水蒸气同样会影响 SCR 催化剂的脱硝活性,主要表现为水蒸气和 NH_3 竞争吸附活性位点和水蒸气促进活性组分挥发两个方面^[31]。水蒸气中含有大量的 OH , 水蒸气会与 NH_3 竞争吸附 SCR 催化剂表面的酸性位点。同时, OH 的存在还会降低催化剂表面的酸性,从而导致脱硝速率的降低。试验证实, H_2O 的存在是造成 V_2O_5 挥发的主要原因,当反应体系中有 H_2O 存在时, V_2O_5 存在明显的挥发分解效应,烟气中可检测到较高浓度的 V_4O_{10} 以及 $\text{VO}(\text{OH})_3$ ^[32]。

2.2.3 重金属中毒

各种化石燃料和有机固体燃烧的烟气中含有大量的污染物,其中就包含重金属如 As、Pb、Se 等物质元素,如图 4 所示,其在烟气中的含量很低,但其毒性作用也是导致催化剂中毒和失活的原因,其致使催化剂中毒的原理见图 4^[33-39]。重金属元素导致的催化剂失活的原因主要为消耗 V^{5+} 和消耗催化剂的组成成分。重金属元素(As、Pb、Se 等)会影响催化剂表面的 V=O Lewis 位点,消耗催化剂表面的高价 V, 导致催化剂重金属中毒,这阻碍了 NH_3 的吸附和随后的 SCR 过程^[40-41]。另外,重金属元素还会与催化剂的组成成分发生反应,形成 PbWO_4 、 $\text{V}_x\text{Se}_y\text{O}_z$ 等,不仅削弱了 WO_3 对于催化剂的促进作用,还消耗了催化剂的活性组分,抑制 SCR 反应,使得催化剂失活^[42-43]。

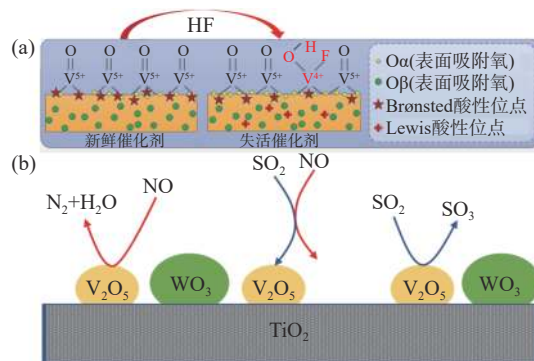


图3 (a) HF 对催化剂活性影响机理示意^[28]; (b) SO_2 对催化剂活性影响机理示意

Fig. 3 Schematic of influence mechanism of HF on catalyst activity (a)^[28]; (b) schematic of influence mechanism of SO_2 on catalyst activity

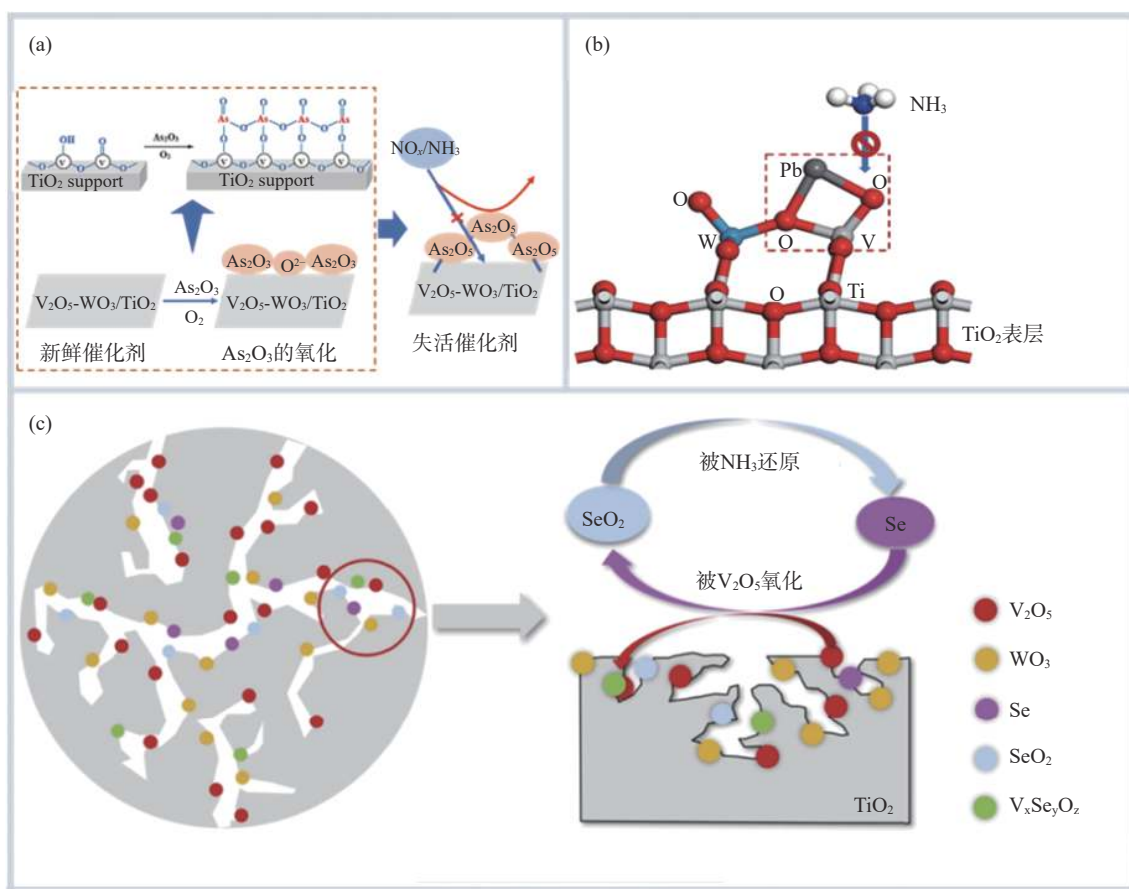


图 4 (a) As 对催化剂活性影响机理示意^[42]; (b) Pb 对催化剂活性影响机理示意^[43]; (c) Se 对催化剂活性影响机理示意^[9]

Fig. 4 Schematic of influence mechanism of As on catalyst activity (a)^[42], schematic of influence mechanism of Pb on catalyst activity (b)^[43], schematic of influence mechanism of Se on catalyst activity (c)^[9]

2.3 烧结失活

高温烟气导致了催化剂的烧结失活, 催化剂因烧结导致的失活原因包含三方面: ① 催化相的微晶生长引起的催化剂表面积的损失; ② 催化相向非催化相的化学转化; ③ 催化剂的活性物质挥发或分解引起的催化剂活性组分损失。对于钒钛基 SCR 脱硝催化剂, 如果长时间工作在 450 °C 甚至更高的温度下, 可能会引起催化剂表面活性物质的烧结, 微晶聚集, 使得催化剂的颗粒增大, 表面积变小, 催化剂中的活性物质积累, 晶粒长大, 比表面积减小, 孔结构发生变化, 导致催化剂活性降低, 其机理见图 5^[44-45]。高温下, 钒钛基 SCR 催化剂的亚稳定态 TiO_2 载体体会向稳定态转化, 这一晶型转变会使附着于载体上的活性物质脱离, 使得催化剂的活性降低^[46]。单体和聚合物钒物种长期处于高温下也会形成结晶态的 V_2O_5 , 造成脱硝的活性降低。烧结导致的催化剂失活是不可逆的, 其中, 既有物理作用又有化学作用。微晶的长大和活性物质的挥发是物理作用, 晶体结构的转变和活性物质的分解是化学作用。

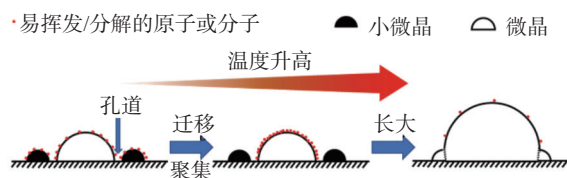


图 5 催化剂烧结失活机理示意^[45]

Fig. 5 Schematic of sintering deactivation mechanism of catalyst^[45]

3 预防措施

为延长 SCR 脱硝催化剂的使用寿命, 降低脱硝的运行成本, 学者们针对钒钛基 SCR 催化剂的失活机理, 提出了相应的预防措施。主要包括预除尘、催化剂改进和 SCR 系统优化三个部分。

3.1 预除尘

烟气中大量的飞灰附着于催化剂表面, 阻碍 NH_3 、 NO_x 与活性位点的接触是造成 SCR 催化剂失活的原因之一。因此, 对于烟气进行预除尘是必要的。张恒建等^[47] 设计了一种 SCR 系统的预除尘装

置,烟气经过滤模块除去大部分粉尘。雷戛^[48]通过理论计算与实际测量相结合,设计出大颗粒灰拦截装置。张昌会等^[49]在尾部烟道各层受热面布置金属防护网,拦截在运行过程中脱落的大块异物,避免在催化剂表面堆积造成催化剂结垢。预除尘主要是除去烟气一部分飞灰颗粒,减轻大量飞灰在 SCR 催化剂上沉积造成的催化剂堵塞,延长催化剂使用寿命,减小 SCR 和空预器阻力,节约超低排放系统能耗和成本^[50]。

3.2 催化剂改进

针对催化剂的失活机理,通过改变 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂的制备工艺或对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂进行改性,添加抗毒化剂对催化剂进行改进,从而提高催化剂的抗性。目前的研究倾向于提高催化剂的抗碱金属中毒能力、抗 SO_2 中毒能力和抗高温能力。

3.2.1 抗碱金属中毒的改进

碱金属中毒是 SCR 催化剂失活的主要原因。中毒会破坏活性位点的结构,造成催化剂的不可逆失活。因此,必须重视碱金属中毒的预防工作。多数学者通过改进 SCR 催化剂的制备工艺来提高催化剂的耐碱性。Yu 等^[51]发现通过湿法浸渍制备的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂比通过干法制备的同类催化剂在催化剂表面具有更多的聚合 V 物质,从而使得浸渍法制备的催化剂更能耐受碱中毒。Kong 等^[52]发现(3%)钒负载量的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂中,单体 V 和聚合 V 物质之间有良好的平衡,在 300 °C 下显示出良好的催化活性和耐 K 性。Cao 等^[53]发现,在 TiO_2 纳米棒、 TiO_2 纳米八面体和 TiO_2 纳米截头八面体中, V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 纳米棒催化剂具有更高的表面酸度,表现出最好的脱氮性能和抗 K 中毒性能。Peng 等^[54]发现固体超强酸 SO_4^{2-} - TiO_2 代替纳米 TiO_2 作为载体可以增加催化剂的表面酸度,拓宽 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂的操作温度窗口,提高催化剂的抗钾中毒性能。也有学者通过对催化剂进行掺杂改性,添加抗毒化剂来提高催化剂的抗性。Yan 等^[55]发现 Ce 掺杂的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂增加了更多的活性位点,表现出更好的耐 K 性。因此,增加催化剂表面的聚合 V 物质和增加催化剂表面的酸性位点是提高钒钛基 SCR 催化剂的抗碱金属中毒能力的主要方向。

3.2.2 抗 SO_2 中毒的改进

SO_2 造成的 SCR 催化剂失活主要是沉积和消耗 V^{5+} 。因此,对于提高催化剂的抗 SO_2 性,主要是

降低或是解决沉积和消耗 V^{5+} 对于催化剂的影响。对于沉积于催化剂的表面的 NH_4HSO_4 ,通过设计催化剂的孔结构、改变原料气的组成可以有效促进 NH_4HSO_4 的分解^[56-58]。物理混合的 H-Y 沸石通过将沉积 NH_4HSO_4 捕获到沸石的微孔中并释放活性位点来保护 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 ^[59]。在催化剂中掺杂一些其他元素也可以提高催化剂的耐硫性。Ye 等^[60]将 SiO_2 掺入 TiO_2 载体中,使得掺杂后的催化剂在加热过程中 NH_4^+ 更易被消耗,从而增加了催化剂的抗 SO_2 中毒性能。同时, Si 对于 SO_3 的生成有一定抑制作用,可以减少 SO_2 对于催化剂表面 V^{5+} 的消耗,增加催化剂的抗 SO_2 中毒性能。Jeon 等^[61]将 Al_2O_3 掺入 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂中,新生成的 Al_2O_3 位点同样能够捕获硫酸盐,预防了 NH_4HSO_4 在活性位点上的沉积,从而保护了催化剂的钒活性位点。Jung 等^[62]将 Nb_2O_5 掺入到 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂中,增加了催化剂的氧化性,使得催化剂的活性增强,提高了催化剂的抗硫性。Shin 等^[63]证明了在 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 中添加 Sb 元素在改善 SCR 性能和抗 SO_2 方面是有效的。Chen 等^[64-65]对 Ce O_2 掺杂的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂进行研究,研究发现 V_2O_5 - WO_3 /Ce O_2 / TiO_2 催化剂具有更高的比表面积、更好的 Ce 组分分散度和更多的 Brønsted 酸中心。Ce 物种和 WO_3 物种之间的相互作用产生了更多的 Brønsted 酸位点,从而提高了催化剂的抗硫、抗水性能。因此,增加烟气在催化剂结构中的扩散效率、吸附沉积物质、增加催化剂的活性位点是提高钒钛基 SCR 催化剂抗 SO_2 能力的主要方向。

3.2.3 抗高温的改进

电厂排出烟气存在温度过高的情况,也将导致催化剂失活。因此,提高 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR 催化剂的耐高温性能对于延长催化剂的使用寿命具有重要意义。催化剂的表面酸性是提高催化剂耐高温性最重要的因素之一,因此提高催化剂的表面酸度大大提高了催化剂在高温下的活性。作为具有良好氧化还原性能的优秀酸性氧化物, ZrO_2 已被引入催化剂的制备中,具有良好的稳定性和活性^[66]。Shi 等^[67]通过在 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂中掺杂 ZrO_2 提高了催化剂的高温活性。 ZrO_2 的加入保护了催化剂的表面积,并使锐钛矿 TiO_2 载体在高温下保持稳定,促进了 V 活性位点的扩散,并有效地提高了催化剂在高温下的活性。

3.3 SCR 系统优化

优良的 SCR 系统对于催化剂的长期稳定运行起到至关重要的作用。对 SCR 系统进行优化,可以提高催化剂运行时的稳定性,从而延长催化剂的使用寿命。对系统进行燃烧优化、采用清洁燃料^[68]、确保良好的气体流动和分布和对 SCR 催化剂进行定期维护和保养也是延长催化剂使用寿命的有效措施。通过优化燃料喷射、空燃比控制和点火时机等燃烧参数,实现更完全和高效的燃烧过程,这可以减少氮氧化物(NO_x)的生成量,从而减轻 SCR 催化剂的负荷。使用高质量的燃料,特别是低硫燃料,以减少燃料中的硫含量。而良好的气体流动和分布能极大提高催化剂的脱氮效率,并减少催化剂因磨损而造成的不可逆失活^[69]。定期对 SCR 催化剂和相关系统进行维护和保养,这包括清洗、更换老化催化剂部件,检查并修复任何损坏或泄漏。

4 结语

以 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂失活机理为基础,对 SCR 催化剂预防措施的研究进展进行了详细的总结和分析,可得出以下主要结论:

1) 磨损、结垢、中毒、烧结是造成 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂失活的主要原因。微孔堵塞、积碳沉积和磨损造成的催化剂失活是物理变化。微孔堵塞和积碳沉积属于可逆失活,而较严重的磨损造成的失活属于不可逆失活。催化剂物理失活主要是催化剂的孔隙分布、比表面积和活性组分含量受到影响。催化剂中毒属于化学变化,其通过影响催化剂

活性位点的结构,减少 SCR 反应活性位点的数量,影响 NH_3 和 NO_x 的吸附,从而导致催化剂失活。高温烧结会使得催化剂不可逆失活,其失活过程既有物理变化又有化学变化。烧结造成的微晶长大和活性组分挥发是物理变化,而烧结造成的催化相晶型改变和活性组分分解属于化学变化。烧结主要影响催化剂的比表面积、孔结构和活性组分含量。

2) 有效的预防措施可以改善催化剂的工作环境、提高催化剂的稳定性,从而延长催化剂的使用寿命。对烟气进行预除尘可以除去大部分灰尘颗粒,减轻催化剂磨损和结垢。对 SCR 系统优化可以改善烟气环境,确保催化剂的稳定运行。对催化剂进行改进可以提高催化剂的稳定性。对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂添加抗毒化剂进行改性,抗毒化剂可以在催化剂表面形成保护层,阻止毒性物质与催化剂的活性位点相互作用。同时,抗毒化剂还会增加活性位点的酸性和氧化性,提高催化剂的脱氮效率。对催化剂进行改进是提高催化剂的抗性、延长催化剂寿命的有效措施。

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂应用已较为成熟,但关于其失活机理的多数研究仍处于实验室试验和理论计算阶段。复杂的烟气条件下,多重元素复合作用造成的 SCR 催化剂的失活机理以及催化剂的抗中毒研究仍需继续深入。同时,应该加强新型高效脱硝催化剂,如纳米活性物质催化剂、综合利用钒钛磁铁矿的 V-Ti 复合催化剂等的研发及推广,为烟气中氮氧化合物的减排工作提供强有力的技术支撑。

参考文献

- [1] Zeeshan Ajmal, Mahmood ul Haq, Yassine Naciri, *et al.* Recent advancement in conjugated polymers based photocatalytic technology for air pollutants abatement: Cases of CO_2 , NO_x , and VOCs[J]. *Chemosphere*, 2022, 308(2): 136358.
- [2] Guo Yiqi, Zhu Lisha, Wang Xiaopeng, *et al.* Assessing environmental impact of NO_x and SO_2 emissions in textiles production with chemical footprint[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154961.
- [3] Zhao Shilin, Peng Junlin, Ge Runqi. Poisoning and regeneration of commercial $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ selective catalytic reduction (SCR) catalyst in coal-fired power plants[J]. *Process Safety and Environmental Protection, Part B*, 2022, 168: 971-992.
- [4] Zhang Zhenquan, Zhao Beibei, Li Lanjie, *et al.* Study on selective separation of vanadium, titanium and tungsten from spent SCR denitration catalyst[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(1): 24-31.
(张振全, 赵备备, 李兰杰, 等. 废 SCR 脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 24-31.)
- [5] Topsøe N. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Science*, 1994, 265(5176): 1217-1219.
- [6] Mei Yuefei, Yue Ni, Duo Hongjian, *et al.* Analysis and optimization of SCR catalyst partial wear principle in denitration system[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2023(1): 38-41.
(梅跃飞, 岳妮, 多鸿建, 等. 脱硝系统 SCR 催化剂局部磨损原理分析和优化改造[J]. 科学技术创新, 2023(1): 38-41.)
- [7] Hu Wenshuo, Gao Xiang, Deng Yawen, *et al.* Deactivation mechanism of arsenic and resistance effect of SO_4^{2-} on commercial

- catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 293: 118-128.
- [8] Liu Zhong, Han Jian, Zhao Li, *et al.* Effects of Se and SeO_2 on the denitrification performance of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst[J]. Applied Catalysis, A. General: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2019, 587: 117263.
- [9] Lanza Aldo, Usberti Nicola, Forzatti Pio, *et al.* Kinetic and mass transfer effects of fly ash deposition on the performance of SCR monoliths: A study in microslab reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(18): 6742-6752.
- [10] Stobert T R P E, Wang Jianbo, George Wensell, *et al.* Application of SCR catalyst in high CaO coal project[C]// Chinese Society of Environmental Science Annual Conference Excellent Proceedings. Suzhou: China Environmental Science Press, 2006.
(Stobert T R P E, 王剑波, George Wensell, 等. SCR 催化剂在高 CaO 煤项目中的应用 [C]// 中国环境科学学会学术年会优秀论文集. 苏州: 中国环境科学出版社, 2006.)
- [11] Wang Xiangmin, Du Xuesen, Zhang Li, *et al.* Promotion of NH_4HSO_4 decomposition in NO/NO_2 contained atmosphere at low temperature over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for NO reduction[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 559: 112-121.
- [12] Xu Liwen, Wang Chizhong, Chang Huazhen, *et al.* New insight into SO_2 poisoning and regeneration of $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(12): 7064-7071.
- [13] Cimino Stefano, Ferone Claudio, Cioffi Raffaele, *et al.* A case study for the deactivation and regeneration of a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst in a tail-end SCR unit of a municipal waste incineration plant[J]. Catalysts, 2019, 9(5): 464.
- [14] Zheng Yang, Guo Yangyang, Wang Jian, *et al.* Ca doping effect on the competition of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ and NH_3 oxidation reactions over vanadium-based catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(11): 6128-6136.
- [15] Nicosia D, Czekaj I, Kröcher O. Chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77(3-4): 228-236.
- [16] Ali Zulfiqar, Lu Qiang, Iqbal Tahir, *et al.* Poisoning effects of lead species on the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ type NH_3 : selective catalytic reduction catalyst[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2019, 14(4): 2309.
- [17] Janssen F J J G, Kerkhof F M G V D, Bosch H, *et al.* Cheminform abstract: mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. part 2. isotopic transient studies with oxygen-18 and nitrogen-15[J]. Chem. Inform, 1988, 19(14):198814017.
- [18] Zheng Yuanjing, Jensen Anker Degn, Johnsson Jan Erik, *et al.* Deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ SCR catalyst at biomass fired power plants: Elucidation of mechanisms by lab-and pilot-scale experiments[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3-4): 186-194.
- [19] Tian Yuanmeng, Yang Jian, Yang Chen, *et al.* Comparative study of the poisoning effect of NaCl and Na_2O on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92: 1045-1052.
- [20] Xiao Haiping, Chen Yu, Qi Cong, *et al.* Effect of Na poisoning catalyst ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) on denitration process and SO_3 formation[J]. Applied Surface Science, 2018, 433(1): 341-348.
- [21] Jiang Ye, Gao Xiang, Zhang Yongxin, *et al.* Effect of KCl on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over vanadia - based catalysts for biomass combustion[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 33(2): 390-395.
- [22] Nie Hua, Li Wei, Wu Qirong, *et al.* The poisoning of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{TiO}_2$ SCR catalysts by KCl and the partial regeneration by SO_2 [J]. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020, 10: 207.
- [23] Li Xiang, Li Xiansheng, Yang Ralph T, *et al.* The poisoning effects of calcium on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for the SCR reaction: Comparison of different forms of calcium[J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 16-24.
- [24] Xiang Jinyao, Du Xuesen, Wan Yuyi, *et al.* Alkali-driven active site shift of fast SCR with NH_3 on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst via a novel Eley-Rideal mechanism[J]. Catal. Sci. Technol, 2019, 9(21): 6085-6091.
- [25] He Deliang, Ren Huiying, Zhu Tianshi, *et al.* Study on the calcium-poisoning mechanism of the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2018, 26(1): 1-11.
(何德良, 任慧莺, 朱天时, 等. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR 催化剂的钙中毒机理研究 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2018, 26(1): 1-11.)
- [26] Zhang Yusheng, Li Changming, Wang Chao, *et al.* Pilot-scale test of a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -coated type of honeycomb DeNO_x catalyst and its deactivation mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58(2): 828-835.
- [27] Deng Lei, Liu Xuan, Cao Peiqing, *et al.* A study on deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst by alkali metals during entrained-flow combustion[J]. Elsevier, 2017, 90: 743-751.
- [28] Deng Lei, Zhu Zhengrong, Wang Yikun, *et al.* Deactivation influence of HF on the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst[J]. Energy & Fuels, 2021, 35: 4377-4386.
- [29] Wang Yazhou, Yi Wen, Yu Jie, *et al.* Novel methods for assessing the SO_2 poisoning effect and thermal regeneration

- possibility of MO_x-WO_3/TiO_2 ($M = Fe, Mn, Cu$, and V) catalysts for NH_3 -SCR[J]. *Environmental Science & Technology: ES&T*, 2020, 54(19): 12612-12620.
- [30] Du Xuesen, Yang Guangpeng, Chen Yanrong, *et al.* The different poisoning behaviors of various alkali metal containing compounds on SCR catalyst[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 392: 162-168.
- [31] Lu Qiang, Wu Yachang, Xu Mingxin, *et al.* Progress in the development of SCR denitration catalysts with resistance of high-temperature deactivation[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(13): 64-72.
(陆强, 吴亚昌, 徐明新, 等. 抗高温失活 SCR 脱硝催化剂研究进展 [J]. *材料导报*, 2022, 36(13): 64-72.)
- [32] Chapman David M. Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization[J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 392(1-2): 143-150.
- [33] Lu Qiang, Pei Xinqi, Xu Mingxin, *et al.* Progress in the development and regeneration of SCR catalysts for anti-arsenic poisoning[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2021, 40(5): 2365-2374.
- [34] Wang Dong, Chen Qiuzhun, Zhang Xiang, *et al.* Multipollutant control (MPC) of flue gas from stationary sources using SCR technology: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(7): 2743-2766.
- [35] Chen Gongda, Xiong Shangchao, Chen Xiaoping, *et al.* Penetration of arsenic and deactivation of a honeycomb $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst in a glass furnace[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55: 11368-11374.
- [36] Ding Long, Wang Yifan, Qian Lixin, *et al.* Flue gas deNO_xing spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst: A review of deactivation mechanisms and current disposal status[J]. *Fuel*, 2023, 338: 127268.
- [37] Xu Dong, Wu Wenhao, Wang Penglu, *et al.* Boosting the alkali/heavy metal poisoning resistance for NO removal by using iron-titanium pillared montmorillonite catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 122947.
- [38] Xu Liwen, Wu Qingru, Chang Huazhen, *et al.* Chemical deactivation of selective catalytic reduction catalyst: Investigating the influence and mechanism of SeO_2 poisoning[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117435.
- [39] Wu Yangwen, Zhou Xinyue, Hu Zhuang, *et al.* A comprehensive review of the heavy metal issues regarding commercial vanadium-titanium-based SCR catalyst[J]. *Journals & Books*, 2023, 857: 159712.
- [40] Wu Yangwen, Zhou Xinyue, Cai Qi, *et al.* Intrinsic mechanism insight of the interaction between lead species and the vanadium-based catalysts based on first-principles investigation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1362-1372.
- [41] Wu Pengju, Tang Xianggang, He Zhaohui, *et al.* Alkali metal poisoning and regeneration of selective catalytic reduction denitration catalysts: recent advances and future perspectives[J]. *Energy and Fuels*, 2022, 36(11): 5622-5646.
- [42] Wu Yangwen, Zhou Xinyue, Mi Tengge, *et al.* First-principles insights into the adsorption and interaction mechanism of selenium on selective catalytic reduction catalyst[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130057.
- [43] Liu Xianghui, Yang Qiaowen. Research on the deactivation mechanism of a denitration catalyst $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ at a coal-fired power plant[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(72): 44025-44033.
- [44] Granger Pascal, Siaka Hermann W, Umbarkar Shubhangi B. What news in the surface chemistry of bulk and supported vanadia based SCR-catalysts: Improvements in their resistance to poisoning and thermal sintering[J]. *The Chemical Record*, 2018, 19(9): 1813-1828.
- [45] Hu Xiaofu, Liu Xiuru, Chen Feng, *et al.* Research progress on deactivation mechanism and cyclic regeneration technology of tiv-based selective catalytic reduction NO_x catalysts[C]//*Proceedings of the 2018 National Academic Conference on Environmental Engineering (Volume 2)*. Beijing:《Environmental Engineering》Editorial, 2018: 253-259.
(胡小夫, 刘秀如, 陈锋, 等. 钒钛系 SCR 脱硝催化剂失活机理及循环再生技术 [C]//《环境工程》2018 年全国学术年会论文集 (中册). 北京:《环境工程》编辑部, 2018: 253-259.)
- [46] Wang Bo, Yang Qiaowen. Optimization of roasting parameters for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst with composite roasting[J]. *Processes*, 2021, 9(11): 1923.
- [47] Hubei Siboying Environmental Protection Technology Co., Ltd.. A pre-dust removal device for a flue gas SCR denitration system: China, CN201821222137.1[P]. 2019-04-09.
(湖北思博盈环保科技有限公司. 一种烟气 SCR 脱硝系统预除尘装置: 中国, CN201821222137.1[P]. 2019-04-09.)
- [48] Lei Yu. Research on large particle ash interceptor in SCR flue gas denitrification system[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
(雷彧. SCR 脱硝大颗粒灰拦截装置及技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.)
- [49] Zhang Changhui, Tian Yanfeng, Jiang Jianzhong. Cause analysis and preventive measures of SCR catalyst plugging in CFB boiler[J]. *Journal of Electric Power*, 2022, 37(4): 324-328.
(张昌会, 田言峰, 江建忠. 循环流化床锅炉烟道型 SCR 催化剂堵灰原因分析和预防措施 [J]. *电力学报*, 2022, 37(4): 324-328.)
- [50] Ren Fuchun, Ren Yujie, Zhang Jiping. Research on protection of denitrification catalyst by high-temperature dedusting

- before SCR for coal-fired boiler[J]. Journal of Energy Conservation, 2023, 42(3): 49-52.
(任福春, 任育杰, 张纪平. 燃煤锅炉 SCR 前高温除尘对脱硝催化剂保护的研究 [J]. 节能, 2023, 42(3): 49-52.)
- [51] Yu Wenchao, Wu Xiaodong, Si Zhichun, *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.
- [52] Kong Ming, Liu Qingcai, Jiang Lijun, *et al.* K^+ deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst during selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Effect of vanadium content[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 518-526.
- [53] Cao Jun, Liu Weizao, Kang Keke, *et al.* Effects of the morphology and crystal-plane of TiO_2 on NH_3 -SCR performance and K tolerance of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 623: 118285.
- [54] Peng Yaoyao, Song Lei, Lu Siru, *et al.* Superior resistance to alkali metal potassium of vanadium-based NH_3 -SCR catalyst promoted by the solid superacid $SO_4^{2-}-TiO_2$ [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 55: 246-256.
- [55] Yan Zidi, Shi Xiaoyan, Yu Yunbo, *et al.* Alkali resistance promotion of Ce-doped vanadium-titanic- based NH_3 -SCR catalysts[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 73(11): 155-161.
- [56] Guo Kai, Ji Jiawei, Song Wang, *et al.* Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH_3 -SCR catalysts: A critical review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120388.
- [57] Wang Xiangmin, Du Xuesen, Zhang Li, *et al.* Promotion of NH_4HSO_4 decomposition in NO/ NO_2 contained atmosphere at low temperature over $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for NO reduction[J]. Applied Catalysis A General An International Journal Devoted to Catalytic Science & Its Applications, 2018, 559: 112-121.
- [58] Xin Qi, Yang Yang, Liu Shaojun, *et al.* Mass transfer of multi-pollutants over titania-based SCR catalyst: A molecular dynamics study[J]. Applied Energy, 2023, 331: 120450.
- [59] Song Inhak, Lee Hwangho, Jeon Se Won, *et al.* Simple physical mixing of zeolite prevents sulfur deactivation of vanadia catalysts for NO_x removal[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 901.
- [60] Ye Dong, Qu Ruiyang, Liu Shaojun, *et al.* New insights into the decomposition behavior of NH_4HSO_4 on the SiO_2 -decorated SCR catalyst and its enhanced SO_2 -resistant ability[J]. Acs Omega, 2019, 4(3): 4927-4935.
- [61] Jeon Se Won, Song Inhak, Lee Hwangho, *et al.* Enhanced SO_2 resistance of V_2O_5/WO_3-TiO_2 catalyst physically mixed with alumina for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Transactions of The Institution of Chemical Engineers. Process Safety and Environmental Protection, Part B, 2022, 433(3): 133836.
- [62] Jung Yoo Jin, Cha Jin Sun, Kim Beom Sik. Characteristics of deactivation and thermal regeneration of Nb-doped $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for NH_3 -SCR reaction[J]. Environmental Research, 2023, 227: 115744.
- [63] Shin Jung Hun, Choi Gyeong Ryun, Hong Sung Chang. Vanadium catalyst based on a tungsten trioxide structure modified with antimony in NH_3 -selective catalytic reduction for improved low-temperature activity[J]. Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials, 2022, 574: 151571.
- [64] Chen Mengyin, Zhao Mengmeng, Tang Fushun, *et al.* Effect of Ce doping into $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(12): 1206-1215.
- [65] Guo Yangyang, Xu Xiaofei, Gao Hong, *et al.* Ca-poisoning effect on $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ and $V_2O_5-WO_3-CeO_2/TiO_2$ catalysts with different vanadium loading[J]. Catalysts, 2021, 11: 445.
- [66] Chen Mengmeng, Jin Qijie, Tao Xingjun, *et al.* Novel W-Zr-O-x $/TiO_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 at high temperature[J]. Catalysis Today, 2020, 358: 254-262.
- [67] Shi Anju, Wang Xinquan, Yu Tie. 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: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2011, 106(3/4): 359-369.
- [68] Tan Piqiang, Chen Yingjie, Wang Zitong, *et al.* Experimental study of emission characteristics and performance of SCR coated on DPF with different catalyst washcoat loadings[J]. Fuel, 2023, 346: 128288.
- [69] Yu Hongchao, Yan Shejiao, Wu Feng, *et al.* Research on optimization of flue gas flow field in high temperature SCR denitration system of $110 m^2$ sintering machine in a steel plant[J]. Mining Engineering, 2023, 21(2): 57-60.
(于宏超, 严社教, 武峰, 等. 某钢厂 $110 m^2$ 烧结机高温 SCR 脱硝系统烟气流场优化研究 [J]. 矿业工程, 2023, 21(2): 57-60.)