

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017040401

董文华, 黄华存, 周惠, 等. 钾盐沉积 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的制备及再生[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1110-1117.

DONG Wenhua, HUANG Huacun, ZHOU Hui, et al. Preparation and regeneration of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst with potassium salt deposition[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1110-1117.

钾盐沉积 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的制备及再生*

董文华¹ 黄华存^{1,2**} 周 惠¹ 崔 晶¹

(1. 广西大学环境学院, 南宁, 530004; 2. 广西大学环境保护重点实验室, 南宁, 530004)

摘 要 采用浸渍法制备钾盐沉积 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 利用 BET、FESEM、XRD 和激光拉曼对催化剂进行表征. 通过分析催化剂活性与理化性质, 来考察钾盐沉积对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR 催化剂脱硝活性的影响. 考察了中毒前后、不同的再生方法和测试时间对氨气选择性催化还原 NO 的影响. 结果表明, 钾盐沉积的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂随着钾盐溶液浓度的增加中毒能力越强. 不同的再生方法使得钾盐沉积 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的脱硝活性均有不同程度的提高. 整体来说, 水洗酸洗加钒的再生催化剂脱硝效率可以恢复到 98%、99% 左右.

关键词 钾盐沉积, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, 浸渍法, 再生, 催化脱硝.

Preparation and regeneration of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst with potassium salt deposition

DONG Wenhua¹ HUANG Huacun^{1,2**} ZHOU Hui¹ CUI Jing¹

(1. College of the Environment, Guangxi University, Nanning, 530004, China;

2. Guangxi University Key laboratory of Environmental Protection, Nanning, 530004, China)

Abstract: Potassium salts deposited $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts were prepared by impregnation, and the obtained catalysts were characterized by BET, FESEM, XRD and Raman spectroscopy. The effect of K deposition on the performances of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 was investigated. The effects of poisoning, regeneration method and test time on SCR of NO with ammonia were investigated. The results showed that the poisoning effect of the $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst by K deposition increased with the potassium concentration. The denitration activity of K deposited $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts improved to different degrees by different regeneration methods. On the whole, denitration efficiency of the regenerated catalysts by water wash, acid wash and vanadium addition could reach 98% and 99%.

Keywords: K deposition, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, impregnation, regeneration, catalytic denitration.

氮氧化物 (NO_x) 会引起酸雨、光化学烟雾等一系列环境问题, 是目前大气环境保护的重点和难点^[1]. 《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)^[2] 规定重点地区的燃煤发电锅炉全部执行 $100\text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ 的氮氧化物特别排放限值. 近几年来, 中国燃煤电厂氮氧化物的排放量约占氮氧化物总排放量的一半, 随着燃煤电厂数量的不断增加, 氮氧化物的排放量及所占比例还将不断增加^[3]. 因此, 选择

2017 年 4 月 4 日收稿 (Received: April 4, 2017).

* 广西高校环境保护重点实验室项目 [桂教科研 (2015) 5 号] 资助.

Supported by Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Environmental Protection [Guangxi Scientific Research (2015) 5].

** 通讯联系人, Tel: 0771-3232144, E-mail: hua0666@163.com

Corresponding author, Tel: 0771-3232144, E-mail: hua0666@163.com

性催化剂还原技术以其经济、有效的 NO_x 处理能力,已受到燃煤电厂广泛应用^[4].选择性催化还原法(SCR),即利用还原剂在催化剂作用下有选择性地与烟气中的 NO_x 发生化学反应,生成氮气和水.催化剂是 SCR 烟气脱硝技术的核心因素.催化剂的碱金属中毒十分常见,这与我国的燃煤性质有直接关系.在众多导致脱硝催化剂失活的因素中,碱金属的化学中毒危害较大,通常被认为是主要原因^[5-8].由于 K、Na 等碱金属存在于烟气飞灰中^[9],因此催化剂的失活速率也比较快^[10].Zheng 等^[11]将 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂分别浸渍于 KCl 和 K_2SO_4 溶液中,发现两种模拟中毒的催化剂活性均有不同程度的降低. H_2SO_4 等无机酸的稀溶液用来清洗碱金属中毒脱硝催化剂越来越受到人们的关注^[12-13].Lee 等^[14]考察了不同浓度的 H_2SO_4 溶液对失活蜂窝式催化剂的再生效果,发现 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液清洗效果最好.

本研究以 TiO_2 为载体,选取 V_2O_5 和 WO_3 为活性组分,采用浸渍法制备钾盐沉积的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,通过不同方法对钾中毒催化剂再生,利用 BET、FESEM、XRD 和激光拉曼等手段对制备的催化剂样品进行表征,研究钾盐对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂脱硝性能的影响.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,其中 V_2O_5 负载量为 1%wt., WO_3 负载量为 5%wt..称取一定量的钨酸铵和偏钒酸铵溶于草酸溶液中,称取一定量的 TiO_2 粉末(锐钛矿)浸渍于上述混合液,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴搅拌 1 h,静置 1 h,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 研磨至 40—60 目,制得 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,记为 VWT.

采用浸渍法制备不同浓度 KNO_3 溶液的中毒 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,称取等量的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂同时加入 100 mL 的 0.1 、 0.2 、 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液,室温下超声 10 min,静置 12 h,3 个样品同时在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下彻底干燥,经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 并研磨至 40—60 目,制得 KNO_3 中毒 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,分别记为 VWTK1、VWTK2 和 VWTK3.

再生方法:水洗再生:称取 3 种等量的中毒催化剂,加入去离子水超声清洗 30 min,再换去离子水浸泡 1 h, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下彻底干燥,研磨至 40—60 目,制得水洗再生催化剂 VWTK1-W、VWTK2-W、VWTK3-W;水洗酸洗再生:称取等量的水洗再生催化剂,加入稀 H_2SO_4 溶液($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)超声清洗 30 min,再换稀 H_2SO_4 溶液浸泡 1 h, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,研磨至 40—60 目,制得水洗酸洗再生催化剂 VWTK1-WA、VWTK2-WA、VWTK3-WA;水洗酸洗加钒再生:称取等量的水洗酸洗再生催化剂,加入质量分数为 1%的偏钒酸铵溶液,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴 30 min,静置 2 h, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧 5 h 研磨至 40—60 目,得水洗酸洗加钒再生催化剂 VWTK1-WAV、VWTK2-WAV、VWTK3-WAV.

1.2 活性测试

催化剂活性测试实验装置示意图如图 1 所示.

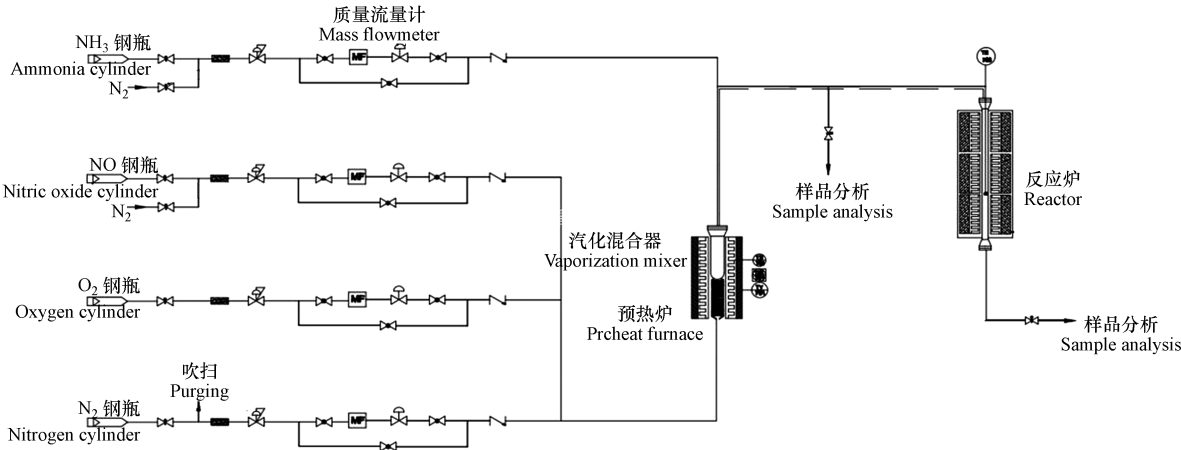


图 1 活性评价装置
Fig.1 Schematic of the activity evaluation equipment

以钢气瓶来模拟烟气组成,包括 NO、O₂、N₂等,NH₃为还原气体.模拟烟气 NH₃、NO、O₂和 N₂的流量分别由质量流量计(北京七星华创)控制,混合均匀后进入反应器,反应器下端放置石英棉来固定催化剂.实验开始前先通入 N₂约 30 min,将反应器中的残留空气排净,然后再通入混合气约 30 min,以减小对后续实验的影响.实验开始,设定升温程序(升温速率 10 ℃·min⁻¹),从低温到高温依次进行测定数据,NO 初始浓度及反应尾气浓度使用烟气分析仪(TH-990S,武汉市天虹智能仪有限责任公司)测定,每个温度停留测试时间为 1 h.活性测试条件如表 1 所示.

表 1 活性测试反应条件
Table 1 Reaction conditions for activity test

总流量 Total traffic /(mL·min ⁻¹)	体积分数 Volume fraction/%				填量 Loading capacity/mL	反应温度 Temperature reflex/℃	测点稳定时间 Measuring point stabilization time/min
	NO	NH ₃	O ₂	N ₂			
200	0.08	0.08	5	平衡气 Balance gas	1.2	200—450	≥30

1.3 表征方法

全自动比表面积与孔隙度分析仪(型号 ASAP2460,美国麦克仪器公司)进行比表面积和孔隙结构测试,其中,比表面积采用 BET 法计算,孔容和平均孔径使用 BJH 方法计算;场发射扫描电镜(FESEM,型号 SU 8020,日本日立高新科技公司)观察样品形貌,实验中所使用的放大倍率为 100×10³倍,二次电子图像分辨率为 500 nm;X 射线能谱仪(EDS,型号 X-MAX 80,英国牛津公司)分析样品的元素种类;X 射线衍射仪(XRD,型号 RIGAKU,日本株式会社理学公司),其辐射源为 Cu-Kα,扫描范围 20°—80°;激光拉曼光谱仪(型号 inVia Reflex,英国雷尼绍公司)分析样品的分子结构.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 催化剂活性测试

2.1.1 中毒前后活性比较

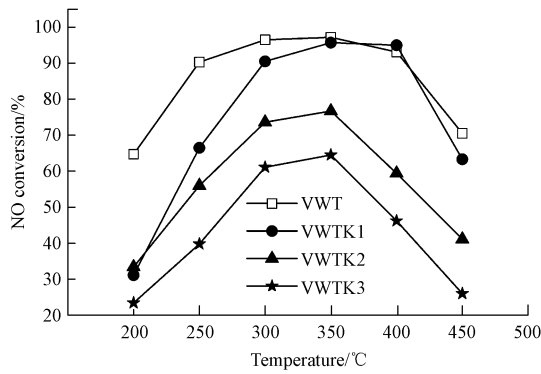


图 2 钾盐对催化剂脱硝性能的影响
Fig.2 Effects of potassium on the denitration performance

将 V₂O₅-WO₃/TiO₂和中毒后的催化剂分别放入活性评价反应器中,空速设为 10000 h⁻¹,考察不同浓度的钾盐溶液对催化剂脱硝效率的影响,实验结果见图 2.由图 2 可以看出,新鲜、VWTK1、VWTK2 和 VWTK3 催化剂都是随着温度升高,脱硝效率先升高后降低,最高的脱硝率都出现在 350 ℃,且中毒催化剂的脱硝率都明显比新鲜催化剂低.随着钾盐溶液浓度的升高,催化剂钾中毒能力越强,VWTK3 的脱硝率最高仅有 64.5%,最低仅为 23.4%,说明钾盐对催化剂脱除氮氧化物的能力影响很大.

2.1.2 不同再生方法活性比较

将不同中毒及再生催化剂分别放入活性评价反应器中,空速为 10000 h⁻¹,研究不同再生方法对中毒催化剂脱硝效率的影响,实验结果见图 3.由图 3 可以看出,VWTK1、VWTK2、VWTK3 催化剂经水洗、水洗酸洗和水洗酸洗加钒再生处理后脱硝率都呈渐进的上升,最高分别能恢复到 98%、98%和 99%左右.因此,再生方法对中毒催化剂活性恢复十分重要.传统的水洗再生方法虽然操作简单,但是对于中毒催化剂恢复活性效果不大.通过水洗酸洗和水洗酸洗加钒再生的中毒催化剂恢复较好,即使是碱中毒较强的催化剂也能达到良好的效果.

3 种再生方法中,水洗酸洗和水洗酸洗加钒再生的中毒催化剂活性恢复效果比较好,因此选取图 4 所示的 6 种催化剂空速为 10000 h⁻¹,反应温度为 400 ℃来研究催化剂的稳定性.由图 4 可以看出,水洗

酸洗加钒再生方法对于碱中毒的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂恢复稳定效果更好,可能是加钒使得催化剂的活性组分增加.

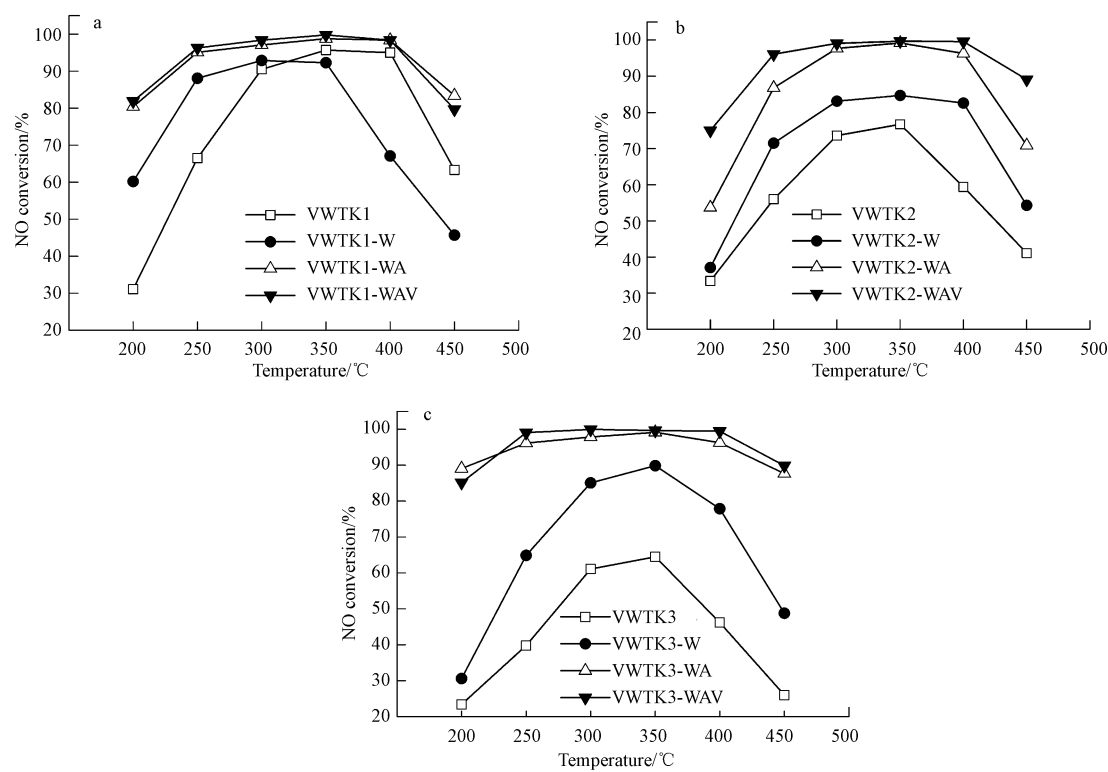


图 3 不同再生方法对催化剂脱硝性能的影响
Fig.3 Effects of regeneration methods on the denitration performance

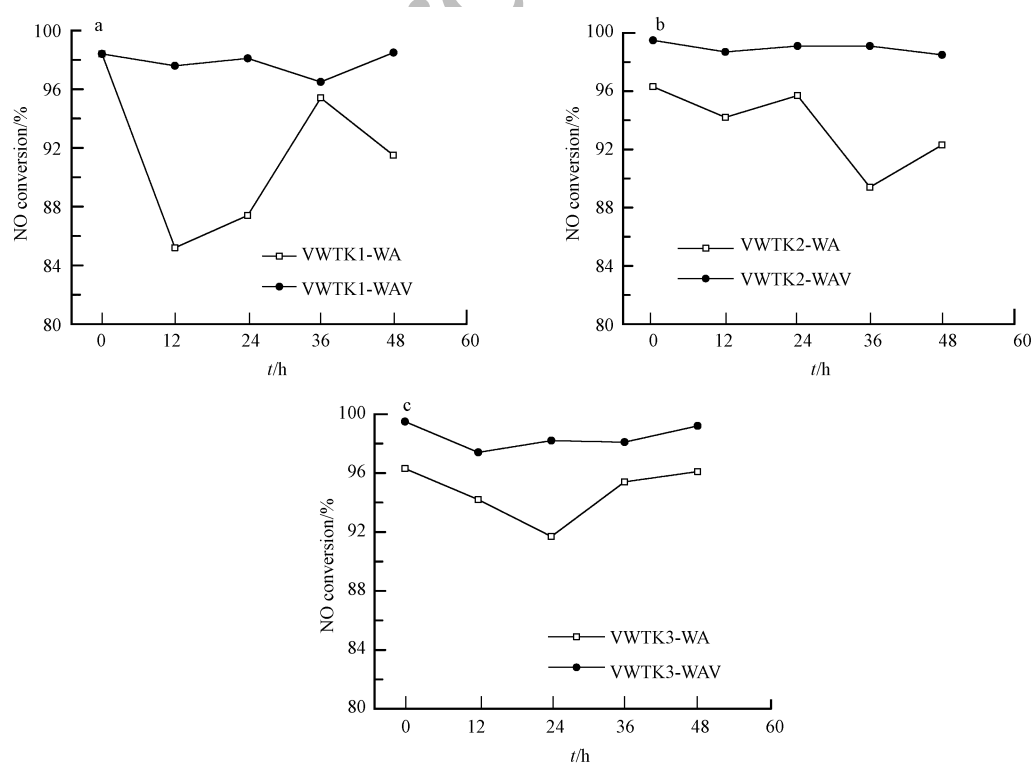


图 4 两种不同再生方法对催化剂脱硝稳定性的影响
Fig.4 Effects of different regeneration methods on the catalysts stability

2.1.3 活性测试时间对脱硝性能的影响

以上实验结果表明,相比水洗和水洗酸洗再生方法,水洗酸洗加钒再生对钾盐中毒的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂具有良好的恢复效果,尤其是 VWTK2 催化剂效率最高,因此选取 VWTK2-WAV 空速为 $10000h^{-1}$,反应温度为 $350\text{ }^{\circ}C$ 研究活性测试时间对脱硝性能的影响,结果如图 5 示.从图 5 可以看出,开始反应时,脱硝率为 98.2%,随着活性测试时间 12 h、24 h、36 h 和 48 h,催化剂的脱硝效率变化不大,分别为 98.2%、97.8%、99.3%和 98.6%. $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂在 $350\text{ }^{\circ}C$ 时效率为 97.2%,说明经过水洗酸洗加钒再生的催化剂能恢复活性,并随着活性测试时间的延长,再生的催化剂可以保持稳定的脱硝性能.

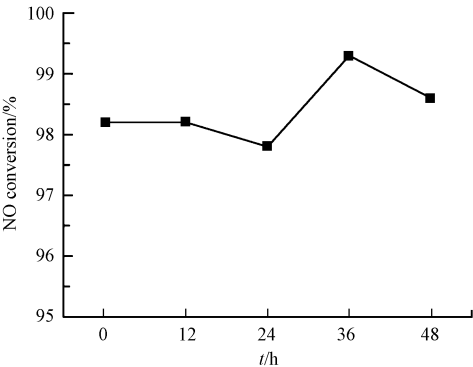


图 5 活性测试时间对脱硝性能的影响(350 °C)
Fig.5 Effects of activity test time on the denitration performance(350 °C)

2.2 催化剂表征

2.2.1 比表面积和孔结构

表 2 列举了催化剂新鲜、中毒和再生后样品数据对比.从表 2 中可以看出,中毒后催化剂比表面积,孔容、孔径等数据相差甚小,说明钾中毒失活更多是一种化学作用,对催化剂的物理结构结构影响较小.再生后催化剂样品的比表面积均有不同程度的降低,说明超声水洗、超声水洗酸洗过程对催化剂物理结构有轻微地破坏,负载活性物质后的样品比新鲜样品略有减少,可能是因为活性组分占据和堵塞了部分孔道,造成了比表面积减小^[15-16].

表 2 催化剂 BET 比表面积和孔结构特征

Table 2 BET specific surface area, total pore volume and mean pore diameter of catalysts			
样品 Sample	比表面积 Specific surface area/($m^2\cdot g^{-1}$)	孔容 Total pore volume/($cm^3\cdot g^{-1}$)	平均孔径 Mean pore diameter/nm
VWT	68.357	0.244	12.392
VWTK2	67.226	0.228	11.695
VWTK2-W	67.058	0.232	11.758
VWTK2-WA	66.971	0.235	11.806
VWTK2-WAV	61.602	0.223	12.099

图 6 为新鲜、中毒和再生后催化剂的 BJH 孔径分布,可以看出, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的孔径主要分布在 5—20 nm 之间,新鲜、中毒以及水洗酸洗的催化剂样品孔径分布基本没有改变,与钾盐中毒失活更多的是一种化学作用相符,而水洗酸洗加钒后的催化剂样品孔道结构有所减少,可能是因为活性物质占据了部分孔道.

2.2.2 FESEM 场发射扫描电镜和 EDS 能谱分析

为观察中毒及再生催化剂的表面形貌,分别对 VWTK2、VWTK2-W、VWTK2-WA 和 VWTK2-WAV 进行了 FESEM 的表征,所有电镜照片均放大 100×10^3 倍,表征结果如图 7 所示.由图 7a 可知,钾中毒后的催化剂表面没有发生明显的团聚现象,推测在催化剂上负载碱金属不会对催化剂的表面形态产生较大影响^[17],也有可能是进入催化剂内部而难以被观察到^[18-19].电镜照片可以直观地观察水洗、水洗酸洗、

水洗酸洗加钒处理方法对催化剂表面状况的影响.从图 7b、7c 和 7d 中观察到再生样品颗粒分布较均匀,水洗酸洗加钒(图 7d)处理后的样品表面没有出现大面积的抱团和板结现象,也证明了通过焙烧负载活性组分没有对催化剂表面物理结构产生较大影响.

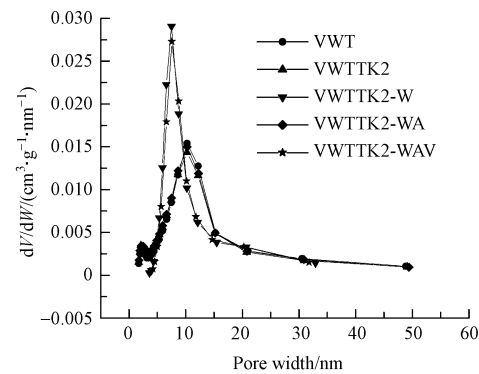


图 6 催化剂 BJH 孔径分布

Fig.6 BJH pore distribution curves of catalysts

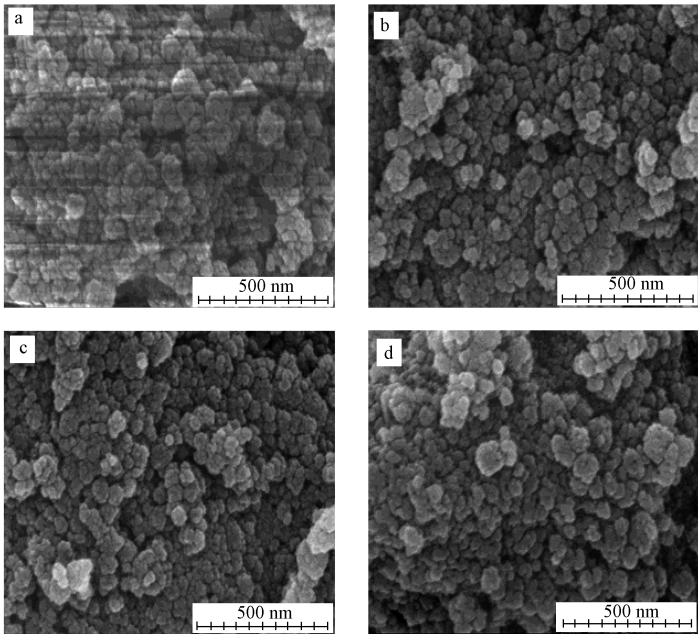


图 7 中毒及再生催化剂的 FESEM 图

Fig.7 FESEM images of the poisoned and regenerated catalysts

对 VWTK2、VWTK2-W、VWTK2-WA 和 VWTK2-WAV 的整个观测区域进行 EDS 能谱分析,结果如表 3 所示.从表 3 可知,EDS 能谱分析中检测到了 K 和 N 的特征峰,说明 KNO_3 已掺杂在 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 上,N 和 K 的原子百分比分别为 3.91%和 0.25%.

表 3 中毒及再生催化剂的元素含量(%)

Table 3 Element content of the poisoned and regenerated catalysts

样品 Sample	N	O	K	Ti	V	W
VWTK2	3.91%	65.89%	0.25%	29.19%	0.35%	0.41%
VWTK2-W	3.18%	71.07%	0.23%	24.93%	0.28%	0.31%
VWTK2-WA	2.52%	86.17%	—	11.09%	0.18%	0.04%
VWTK2-WAV	0.88%	74.28%	—	23.97%	0.41%	0.46%

水洗处理后 K 的原子百分比为 0.23%,变化不大;水洗酸洗处理后,没有检测到 K 的特征峰,有可能已经洗掉,但是发现 V 的原子百分比有所减少,推测经酸洗过程,部分活性组分可能也被洗掉;水洗酸洗加钒处理后,也没有检测到 K 的特征峰,说明已经洗掉碱金属,同时发现 V 的原子百分比增加,推测经加钒过程,使得活性组分重新负载在催化剂表面.

2.2.3 XRD 物相分析

图 8 中毒及再生催化剂 VWTk2、VWTk2-W、VWTk2-WA 和 VWTk2-WAV 的 XRD 图谱.从图 8 可见,样品的衍射峰的均以标准锐钛矿二氧化钛峰为主^[20-22].VWTk2 中毒催化剂中,锐钛矿型 TiO₂出现的特征峰与再生催化剂的特征峰相比有减弱的趋势,有可能是浸渍钾盐中毒和焙烧过程对晶型有较小的影响;VWTk2 图谱中没有出现 V₂O₅ 和 WO₃的衍射峰,原因可能是催化剂内 V₂O₅ 和 WO₃的含量太低或是催化剂中毒对催化剂原本组分的分布没有造成影响,V₂O₅ 和 WO₃仍然以高分散或无定形态分布在载体上面.此外,VWTk2-WAV 的 XRD 图谱也没有出现 V₂O₅ 的衍射峰,推测重新负载的活性组分也不是以晶体的形式存在于再生催化剂中.

2.2.4 激光拉曼分析

中毒及再生催化剂的激光拉曼光谱图如图 9 示.从图 9 可见,VWTk2 催化剂在 144、394、515、639 cm⁻¹处,VWTk2-W 催化剂在 144、398、515、641 cm⁻¹处,VWTk2-WA 催化剂在 144、396、517、641 cm⁻¹处以及 VWTk2-WAV 催化剂在 147、397、515、640 cm⁻¹处,出现的为锐钛矿 TiO₂的拉曼特征峰,未出现金红石或者板钛矿的拉曼峰.VWTk2、VWTk2-W 和 VWTk2-WA 催化剂的特征峰强度、位置变化不大,说明催化剂的尺寸变化不大;而 VWTk2-WAV 催化剂的特征峰强度增强,有可能是颗粒的尺寸变大了^[23].并且 VWTk2-WAV 催化剂在 198 cm⁻¹出现一个小峰,有可能是钒氧化物的外膜式振动^[24-25].

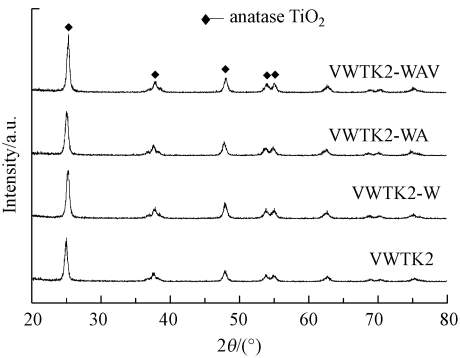


图 8 中毒及再生催化剂的 XRD 图
Fig.8 XRD patterns of the poisoned and regenerated catalysts

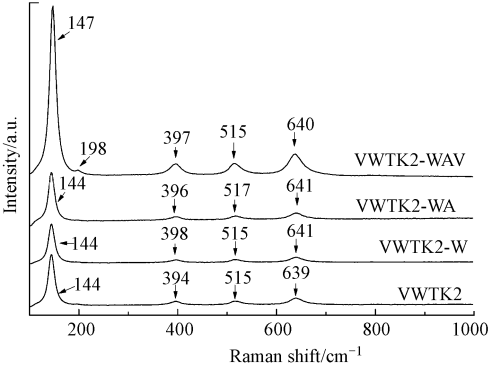


图 9 中毒及再生催化剂的拉曼光谱图
Fig.9 Raman spectra of the poisoned and regenerated catalysts

3 结论 (Conclusion)

- (1) 结合表征分析,钾中毒、再生后催化剂的比表面积及孔径结构变化不大,其对催化剂的物理结构影响较小,说明钾盐中毒失活更多的是一种化学作用.
- (2) 碱中毒及再生方法没有对催化剂的表面形貌产生较大影响,并且经过水洗酸洗加钒再生的催化剂中没有检测到 K 元素,说明碱金属中毒的催化剂能通过再生方法使其活性得到恢复.
- (3) KNO₃溶液浸渍中毒实验中,钾盐溶液浓度越高,催化剂中毒越强,说明钾盐对催化剂的脱硝性能影响很大.
- (4) 水洗、水洗酸洗和水洗酸洗加钒等三种再生方法对于钾中毒的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂均有效果,尤其是水洗酸洗加钒方法效果最好,能使中毒催化剂恢复活性,且再生的催化剂在 350 ℃、48 h 内可以保持稳定的脱硝性能.

参考文献 (References)

- [1] EIGENMANN F M, BAIKER A. Selective reduction of NO by NH_3 over manganese-cerium mixed oxides: Relation between adsorption, redox and catalytic behavior[J]. Appl Catal B: Environment, 2006, 62: 311-318.
- [2] 国家环境保护部. GB 13223-2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] State Environmental Protection Department. GB13223-2011, Emission standard for air pollutants in thermal power plants[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011(in Chinese).
- [4] SUN B F, ZHAO H, LI Y Z, et al. The effects of nitrogen fertilizer application on methane and nitrous oxide emission/uptake in Chinese croplands[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2016, 15(2): 440-450.
- [5] FORZATTI P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222:221-236.
- [6] 王宝冬,汪国高,刘斌,等.选择性催化还原脱硝催化剂的失活、失效预防、再生和回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(S1):133-139.
- [7] WANG B D, WANG G G, LIU B, et al. Advances in deactivation, failure prevention, regeneration and recycling of selective catalytic reduction denitration catalysts [J]. Chemical Progress, 2013, 32(S1): 133-139(in Chinese).
- [8] ZHENG Y J, JENSEN A D, JOHNSON J E, et al. Deactivation of V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 SCR catalyst at biomass fired power plants: Elucidation of mechanisms by ab-and pilot-scale experiments[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83:186-194.
- [9] PENG Y, Li J H, CHEN L, et al. Alkali metal poisoning of a CeO_2 - WO_3 catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : an experimental and theoretical study[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46:2864-2869.
- [10] PENG Y, LI J H, HUANG X, et al. Deactivation mechanism of potassium on the V_2O_5 / CeO_2 catalysts for SCR reaction: acidity, reducibility and adsorbed- NO_x [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48:4515-4520.
- [11] 周学荣,张晓鹏.SCR 催化剂碱(土)金属中毒的研究进展[J].化学通报, 2015, 78(7):590-596.
- [12] ZHOU X R, ZHANG X P. Research progress of SCR catalyst alkali (soil) metal poisoning[J]. Chemical Bulletin, 2015, 78 (7): 590-596(in Chinese).
- [13] KHODAYARI R, ODENBRAND C U I. Regeneration of commercial TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 SCR catalysts used in bio fuel plants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30:87-99.
- [14] ZHENG Y J, JENSEN A D, JOHNSON J E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts: Deactivation by potassium compounds and catalyst regeneration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43: 941-947.
- [15] 白伟,赵冬梅,肖雨亭.失活 SCR 脱硝催化剂化学清洗再生技术研究[J].中国电力, 2015, 48(4):6-10.
- [16] BAI W, ZHAO D M, XIAO Y T. Study on chemical cleaning and regeneration technology of inactivated SCR denitration catalyst [J]. China Electric Power, 2015, 48 (4): 6-10(in Chinese).
- [17] 李想,李俊华,何煦,等.烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术[J].化工进展, 2015, 34(12):4129-4138.
- [18] LI X, Li J H, He X, et al. Flue gas denitration catalyst poisoning mechanism and regeneration technology [J]. Chemical Progress, 2015, 34 (12): 4129-4138(in Chinese).
- [19] LEE J B, KIM S K, KIM D W, et al. Effect of H_2SO_4 concentration in washing solution on regeneration of commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. Korean Chemical Engineering Research, 2012, 29(2): 270-276.
- [20] KAMJANAKOM S, BAYU A., HAO X G, et al. Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 421: 235-244.
- [21] ZHANG Y P, WANG L F, LI J, et al. Promotional roles of ZrO_2 and WO_3 in V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 catalysts for NO_x reduction by NH_3 : Catalytic performance, morphology, and reaction mechanism[J]. Chinese Journal Of Catalysis, 2016, 37(11):1918-1930.
- [22] 鲍强. Ce-Si 改性的新型 V_2O_5 / TiO_2 催化剂高效抗碱金属中毒试验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- [23] BAO Q. Experimental study on the effect of Ce-Si modified new V_2O_5 / TiO_2 catalyst on alkali poisoning of alkali [D]. Hangzhou: Journal of Zhejiang University, 2015(in Chinese).
- [24] RAVICHANDRAN L, SELVAM K, KRISHNAKUMAR B, et al. Photoreduction of pentafluorobenzoic acid with platinum doped TiO_2 [J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1): 763-769.
- [25] WANG C, LI X D, YUAN Y, et al. Effects of sintering temperature on sensing properties of V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 electrode for potentiometric ammonia sensor[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017, 241:268-275.
- [26] 商雪松, 陈进生, 赵金平, 等. SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(6):465-470.
- [27] SHANG X S, CHEN J S, ZHAO J P, et al. Study on deactivation of SCR denitration catalyst and its causes [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2011, 39 (6): 465-470(in Chinese).
- [28] MA L J, GUO L J. Study of the phase transformation of TiO_2 with in-situ XRD in different gas[J]. Spectroscopy And Spectral Analysis, 2011, 31(4):1133-1137.
- [29] MOSTAGHNI F, ABED Y. Structural determination of Co/ TiO_2 nanocomposite: XRD technique and simulation analysis [J]. Materials Science-Poland, 2016, 34(3): 534-539.
- [30] LIU L J, HE Y L, ZHAO H L, ANDINO J M, et al. Photocatalytic CO_2 reduction with H_2O on TiO_2 nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(8): 1817-1828.
- [31] KAPIAN R, ERJAVEC B, DRAZIC G, et al. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO_2 nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181:465-474.
- [32] YAO X J, ZHAO R D, CHEN L, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over CeO_2 supported on TiO_2 : comparison of anatase, brookite, and rutile [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 82-93.