## 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712080 中图分类号 X511 文献标识码 A

汪俊, 吴相浩, 周飞翔, 等. 电厂低负荷下 V-W/TiO<sub>2</sub> 基 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂的低温改性 [J]. 环境工程学报,2018,12(8):2244-2250. WANG Jun, WU Xianghao, ZHOU Feixiang, et al. Modification of V-W/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR on low power load of power plant [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2018,12(8):2244-2250.

# 电厂低负荷下 V-W/TiO<sub>2</sub> 基 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂的低 温改性

汪俊, 吴相浩, 周飞翔, 陈银飞, 朱秋莲, 卢晗锋\*

浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,杭州310014

第一作者: 汪俊(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 火电厂 NO<sub>x</sub> 排放控制。E-mail: 503723263@qq.com \* 通信作者, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

摘 要 在不改变工业催化剂制备工艺的基础上,通过改性提高工业 V-W/TiO2 催化剂的低温活性。实验采用浸 渍法,通过添加磷酸以及氧化铈来改性工业 V-W/TiO2 催化剂,探讨了新型低温 SCR 催化剂的脱硝活性。并通过 比表面积测试 (BET),X射线衍射实验 (XRD),吡啶红外实验,程序升温还原 (H2-TPR)等技术对催化剂理化性 能进行表征。研究结果表明,1%磷酸添加量使催化剂表面的B酸以及弱酸含量大量增加,使催化剂向低温端降 低了 30℃;同时,在添加 1%磷酸的基础上,添加不同含量氧化铈,提高催化剂的氧化还原性,发现添加 8% 氧化 铈,使催化剂氧化还原性能显著增强,转化温度向低温再次降低了 40℃。通过添加磷酸和氧化铈,使 V-W/TiO2 催化剂 80%转化温度从 280℃降至 220℃,同时具备了高抗硫抗水性。

关键词 低温 SCR 催化剂; V-W/TiO<sub>2</sub>;磷酸;氧化铈;抗硫抗水性

NO<sub>x</sub> 作为主要的大气污染物之一,造成了雾霾、酸雨、光化学烟雾等众多大气污染,对社会经济和环境造成了不可估量的损失<sup>[1]</sup>。火电厂是主要的 NO<sub>x</sub> 排放源之一,治理火电厂排放的 NO<sub>x</sub> 一般采用燃烧后脱硝技术,选择性催化还原技术 (SCR) 是最为成熟的燃烧后脱硝技术,具有脱除效率高、稳定性好等优点<sup>[2]</sup>。但近年来,燃煤电厂出现了低负荷运行,导致烟气出口烟气降低至 220 ℃,出口烟气 NO<sub>x</sub> 浓度上升。目前电厂所用的催化剂普遍为 V-W (Mo) /TiO<sub>2</sub> 基,其活性温度区间在 300~500 ℃ 左右<sup>[3-5]</sup>,已经不能满足低负荷下 NO<sub>x</sub> 的净化。因此,开发具有低温特性的稳定 SCR 催化剂迫在 眉睫。

为缩短新型催化剂的开发周期,在原有工业 V-W (Mo)/Ti 催化剂的基础上,通过改性来进一步 提高其低温催化性能,是一条值得尝试的路线。钒基 SCR 催化剂反应主要分为2步:一步为 NH<sub>3</sub> 的 吸附,吸附的 NH<sub>3</sub> 经过表面酸,接受质子转变成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;另一步为 V=O 键的氧化,从而增加 NO 的 转化速率。因此,催化剂的酸性和氧化还原性是催化性能最大的影响因素。本研究以工业 V-W/TiO<sub>2</sub> 催化剂为研究对象,通过添加磷酸<sup>[6-8]</sup>来进一步优化催化剂表面酸性,通过氧化铈<sup>[9-11]</sup>修饰载体来 改善催化剂的氧化还原性,以期开发出具有低温特性的工业 VW/TiO<sub>2</sub> 催化剂,满足目前低负荷下出 口烟气对催化剂的需求。

## 1 实验部分

## 1.1 Ce<sub>x</sub>@TiO<sub>2</sub>的制备

分别取一定量的硝酸铈,60℃水浴溶解,加入5gTiO<sub>2</sub>,配制成含氧化铈2%、4%、8%和12%的

收稿日期: 2017-12-13; 录用日期: 2018-05-21

Ce<sub>x</sub>@TiO<sub>2</sub>,在 60 ℃ 下水浴搅拌干燥,得到的固体放入烘箱中 110 ℃ 干燥 12 h,然后在马弗炉中 500 ℃ 下焙烧 3 h,获得的载体分别记作 Ce<sub>2</sub>@Ti、Ce<sub>4</sub>@Ti、Ce<sub>8</sub>@Ti、Ce<sub>12</sub>@Ti。

#### 1.2 脱硝催化剂的制备

催化剂采取浸渍法制备,将一定比例的偏钒酸铵和钨酸铵 ( $V_2O_5$ :  $WO_3$ :  $TiO_2=1\%$ : 4%: 1) 60 ℃ 水浴搅拌溶解,加入柠檬酸至溶液中,搅拌溶解 0.5 h,分别加入 1%、5%、10% 和 15% 磷酸,搅拌 0.5 h,再加入 5 g TiO<sub>2</sub> 载体,水浴 60 ℃ 搅拌干燥,得到固体后放入烘箱 110 ℃ 干燥 12 h,然后在 500 ℃ 焙烧 3 h,压片、过筛得到 40~60 目催化剂,分别记作  $P_1V_1W_4/Ti$ 、 $P_5V_1W_4/Ti$ 、 $P_{10}V_1W_4/Ti$  和  $P_{15}V_1W_4/Ti$ 。

将一定比例的偏钒酸铵和钨酸铵 60 ℃ 水浴搅拌溶解,加入柠檬酸至溶液中,搅拌溶解 0.5 h,加入 1% (质量分数)磷酸,搅拌 0.5 h,分别加入 Ce<sub>x</sub>@TiO<sub>2</sub> 载体,水浴 60 ℃ 搅拌干燥,得到的固体放入烘箱中 110 ℃ 干燥 12 h,然后在马弗炉中 500 ℃ 焙烧 3 h,压片、过筛得到 40~60 目催化剂,记作 P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>2</sub>@Ti、P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>4</sub>@Ti、P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>8</sub>@Ti 和 P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>12</sub>@Ti。

#### 1.3 催化剂的表征

1.3.1 比表面积、孔结构的测定

使用 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪测定,吸附测定之前,样品于 250 ℃ 下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算;孔径分布采用 BJH 法并以吸附等温线的脱附为基准测定。 1.3.2 XRD 表征

XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪, Ni 滤波, Cu 靶, Ka 辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描范围 10°~80°, 步幅 0.04°。 1.3.3 吡啶红外的表征

吡啶红外分析采用 VERTEX70FT-IR 光谱仪,波数范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,相对湿度 50%,称取样品 0.010g 压片,通入 N<sub>2</sub> (50 mL·min<sup>-1</sup>),在 550 ℃下升温脱附,降至室温,打入吡啶吸附 1 h,分别在 200 ℃ 脱附 0.5 h,400 ℃ 脱附 0.5 h。

## 1.3.4 H<sub>2</sub>-TPR 表征

氢气程序升温还原技术(H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction, H<sub>2</sub>-TPR)测试采用 FINE SORB-3010E 程序升温化学吸附仪,称取样品 0.100 g,在 Ar (30 mL·min<sup>-1</sup>)气氛下 200 ℃ 预处理 0.5 h,降至 100 ℃, 5% (30 mL·min<sup>-1</sup>)下从 80 ℃ 升至 750 ℃, TCD 检测,记录电信号。

#### 1.4 催化剂脱硝活性的评价

催化剂脱硝评价烟气条件由钢瓶模拟烟气组成,评价装置如图 1 所示,其气体组成成分为500×10<sup>-6</sup> NO+500×10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>+5% O<sub>2</sub>,平衡气为 N<sub>2</sub>,催化剂的用量为 1 g,空速(GHSV)为 60 000 mL·(g·h)<sup>-1</sup>。催化剂稳定性评价在原有模拟气体气氛下,通入 500×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 和 5% H<sub>2</sub>O,检测 24 h,检测催化剂的抗硫抗水性。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂活性

2.1.1 不同磷酸添加量对 VW/Ti 催化剂脱硝活性的影响

磷酸的添加效果如图 2 所示,实验结果显示,磷酸的添加对 VW/Ti 基的低温特性有着明显的促进作用,添加磷酸后,发现 VW/Ti 基催化剂活性向着低温窗口拓宽,同时保持着高温段的稳定性, 当磷酸添加量为 1%(质量分数)时,具有最佳活性效果,使得 VW/Ti 催化剂达到 80% 转化率时的 温度向低温段移动,从 280 ℃降低到了 250 ℃,向低温方向拓宽了 30 ℃,并且随着磷酸量的增加,



活性逐渐下降,当添加量达到10%时,催化剂活性已降至与VW/Ti催化剂活性大致相同,当添加量达到15%时,抑制了催化剂活性,可能由于磷酸过量添加导致孔道堵塞的缘故。 2.1.2 不同氧化铈添加量对VW/Ti催化剂脱硝活性的影响

氧化铈的添加对 VW/Ti 基催化剂的低温特性效果如图 3 所示,添加氧化铈后,发现 VW/Ti 基催 化剂向着低温窗口拓宽,同时保持着高温段的稳定性。随着添加量的增加,其低温活性也随之增加, 当增加量到 8% 时,继续增加氧化铈的量,活性几乎不改变,说明氧化铈的增加能有效提升催化剂 的低温特性,但是随着添加量的增加,氧化铈已经包覆了大部分的催化剂表面,催化活性不再发生 明显变化。同时使得 VW/Ti 催化剂在磷酸添加量为 1%(质量分数)情况下达到 80% 转化率时的温 度从 280 ℃降低到了 220 ℃,向低温段拓宽 60 ℃。



## 2.2 催化剂比表面积分析

为研究催化剂微观孔道结构的变化,对其进行了 BET 表征,如表1 所示。随着磷酸添加量的增加,催化剂比表面积先增大后减小,说明磷酸少量添加后,对催化剂孔道具有一定刻蚀,增大了催化剂比表面积,而随着磷酸量的增加,过度刻蚀导致微观孔道被部分堵塞,从而使比表面积下降, 使得催化剂的活性下降,这与催化剂活性结果相符。 为研究不同氧化铈添加量对催化剂微观孔道 的影响,同样对含1%磷酸的VW/Ti催化剂进行了 BET 表征,结果如表2所示,实验结果表明:随着 氧化铈的添加,催化剂比表面积会逐渐减小,当增 加量大于8%时,比表面积趋于不变;但是氧化铈 增加对比表面积的影响较小,可以认为氧化铈增 加后,其表面积改变不是其活性影响的主要因素。

#### 2.3 XRD 分析

为探究磷酸和氧化铈添加对 VW/Ti 催化剂的 Ti 微观晶体结构的影响,我们做了 XRD 表征,实验 一结果谱图如图 4 和图 5 所示,用成品锐钛矿 TiO2 一 作为载体时,活性组分 VW 能够有效地分散在催 化剂表面,未出现 VW 的衍射峰,当添加磷酸和氧 化铈后,XRD 谱图未发生改变,始终只出现锐钛 矿 TiO2 衍射峰<sup>[12]</sup>,说明磷酸添加未使 VW 出现结 一

表	1	不同磷酸添加量的 V <sub>1</sub> W <sub>4</sub> /Ti 比表面积
able 1	$S_{\rm B}$	$_{\rm ET}$ of different $H_3PO_4$ additions over $V_1W_4/Ti$

样品	$S_{\rm BET}/({\rm m}^2 \cdot {\rm g}^{-1})$
V <sub>1</sub> W <sub>4</sub> /Ti	74.07
$P_1V_1W_4/T_1$	96.85
$P_5V_1W_4/T_1$	66.32
$P_{10}V_1W_4/Ti$	62.01
$P_{15}V_1W_4/Ti$	51.70

表 2 不同氧化铈添加量的 P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ti 比表面积 为探究磷酸和氧化铈添加对 VW/Ti 催化剂的 Table 2 S<sub>BET</sub> of different CeO<sub>2</sub> additions over P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ti

样品	$S_{\rm BET}/~({\rm m}^2 \cdot {\rm g}^{-1})$
V <sub>1</sub> W <sub>4</sub> /Ti	74.07
$P_1V_1W_4/Ce_2@Ti$	71.00
P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> W <sub>4</sub> /Ce <sub>4</sub> @Ti	67.45
$P_1V_1W_4/Ce_8@Ti$	64.33
$P_1V_1W_4/Ce_{12}@Ti$	65.67

晶,活性组分始终能很好地分散在催化剂表面,氧化铈通过浸渍法负载在催化剂表面,能够很好地 分散在催化剂表面而不影响催化剂原活性组分的负载。







图 5 不同 CeO<sub>2</sub> 含量的 P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ti 基 XRD 谱图 Fig. 5 XRD diagram of different CeO<sub>2</sub> over P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ti

#### 2.4 吡啶红外分析

为探究催化剂添加磷酸后的酸碱性变化,对磷酸含量为1%(质量分数)的VW/Ti基催化剂和 VW/Ti基准样进行了吡啶红外表征,结果如图6所示,其中,B为B酸,L为L酸,在添加磷酸之后,



P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ti 催化剂具有比原催化剂更多的 B 酸含量,同时在 200 ℃ 的脱附的吡啶峰,含有磷酸的脱 附峰远大于基准样脱附峰,这说明,加入磷酸后,催化剂中出现了更多的 B 酸位以及弱酸位,B 酸 提供质子,使得气体组分中的 NH<sub>3</sub> 更容易吸附在催化剂表面,形成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,与此同时,弱酸位的增 加,也更有利于低温下,吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 脱附,从而降低催化剂的活性温宽<sup>[13-16]</sup>,使得催化剂活性往低 温段拓宽,这与实验结果是相符的。

#### 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

催化剂的氧化还原性能通过 H<sub>2</sub>-TPR 来检测,结果如图 7 所示,原 VW/Ti 基催化剂在 450 ℃ 以及 570 ℃ 分别有一个还原峰,450 ℃ 的峰归属为 VO<sub>x</sub> 的还原峰,570 ℃ 的峰归属为 V—O—W 的还原峰<sup>[17]</sup>,当加入氧化铈后,在之间出现了一个大峰,由于 V—Ce 之间有相互作用,加入氧化铈后,会 明显减弱 V—O—W 之间的相互作用<sup>[18]</sup>,同时中间归属峰为 CeO<sub>2</sub>,当加入氧化铈后,VW/Ti 基催化剂的活性中心发生了改变,V—Ce 之间的相互作用成为了氧化作用的中心<sup>[19-20]</sup>,同时随着氧化铈含量的增加,还原峰面积也随之增大,说明氧化铈的添加,对原 VW/Ti 基的氧化性能具有很大的提升,氧化铈添加量增加,催化剂的氧化性能增强,有效地增加了催化剂 VW/Ti 的低温催化活性,这与我们的实验结果一致;同时,氧化铈的添加对 VW/Ti 基催化剂的催化过程造成了一定的影响。

#### 2.6 催化剂稳定性

由于工业尾气中的烟气含有大量的 SO<sub>2</sub> 以及水蒸气,在催化过程中,会对催化剂造成毒害导致 失活,因此,对催化剂的抗硫抗水性进行了测试,结果如图 8 所示。在 24 h 内,相较于 VWT 基催化 剂,P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>8</sub>@Ti 具有更高的活性及稳定性,在通入 500×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 以及 H<sub>2</sub>O 时,P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>8</sub>@Ti 在 短暂失活之后即可恢复活性,并且催化活性并没有发生改变,原 VW/Ti 基催化剂在通入之后,活性 出现了较长时间的失活之后,缓缓恢复活性,并且恢复活性后,较之未毒化之前活性更好,分析原 因,可能出现硫化,在催化剂表面积聚较多酸性物质,更易吸附氨气以及产生抗硫性<sup>[21-22]</sup>,导致催 化剂的活性有所上升。







图 8 300 ℃ 下 VWT 和 P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>8</sub>@Ti 抗硫抗水活性 Fig. 8 SCR activities of VWT and P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>W<sub>4</sub>/Ce<sub>8</sub>@Ti in presence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 300 ℃

## 3 结论

1)通过添加磷酸增加了催化剂表面 B 酸位、弱酸位,同时刻蚀了催化剂的孔道,增大了比表面积,增加了催化剂低温活性。

2) 通过增加氧化铈, 使催化剂的氧化还原能力上升, 增加了催化剂低温活性。

3)磷酸与氧化铈共同作用增加 VW/Ti 基催化剂的低温活性,低温活性窗口从 280 ℃ 拓宽至 220 ℃,降低了 60 ℃,达到了低电力负荷下电厂出口烟气降低时的温度要求。

## 参 考 文 献

- HE H, LIU F D, YU Y B, et al. Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. Science in China, 2012,42(4):446-468. DOI:10.1360/032011-829.
- [2] WANG H Q, WANG P L, CHEN X B, et al. Uniformly active phase loaded selective catalytic reduction catalysts (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TNTs) with superior alkaline resistance performance[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,324:507-515. DOI:10.1016/j.jhazmat. 2016.11.019.
- [3] TOPSOE N Y, DUMESIC J A, TOPSOE H. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Journal of Catalysis,1995,151:241-252. DOI:10.1006/jcat.1995.1025.
- [4] DUMESIC J A, TOPSOE N Y, TOPSOE H S. Kinetic of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/ titania[J]. Journal of Catalysis,1996,163:409-417. DOI:10.1006/jcat.1996.0342.
- [5] TOPSOE N Y, TOPSOE H, DUMESIC J A. Vanadia/titania catalyste for selective catalytic reduction of (SCR) nitric oxide by ammonia[J]. Journal of Catalysis,1995,151:226-240. DOI:10.1006/jcat.1995.1024.
- [6] GU T T, LIU Y, WENG X L, et al. The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Catalysis Communications,2010,12(4):310-313. DOI:10.1016/j.catcom.2010.10.003.
- [7] HAN B, SHEN Y S, ZHU S M, et al. Promotional effect of phosphorylation on CeSn<sub>0.8</sub>W<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>/TiAl<sub>0.2</sub>Si<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR of NO from marine diesel exhaust[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(10):1010-1016. DOI:10.1016/S1002-0721(16)60128-X.
- [8] YI T, ZHANG Y B, LI J W, et al. Promotional effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. Chinese Journal of Catalysis,2016,37(2):300-307. DOI:10.1016/S1872-2067(15)60977-9.
- [9] LEE K J, KUMAR P A, MAQBOOL M S, et al. Ceria added Sb-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, catalysts for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143(10):705-717. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.05.071.
- [10] CHENG K, LIU J, ZHANG T, et al. Effect of Ce doping of TiO<sub>2</sub> support on NH<sub>3</sub>-SCR activity over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Journal of Environmental Scienses, 2014, 26(10):2106-2113. DOI:10.1016/j.jes.2014.08.010.
- [11] KUMAR P A, JEONG Y E, HA H P. Low temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity enhancement of antimony promoted vanadia-ceria catalyst
  [J]. Catalysis Today, 2016, 293(10):1016-1028. DOI:10.1016/j.cattod.2016.11.054.
- [12] WAN Q, DUAN L, LI J H, et al. Deactivation performance and mechanism of alkali (earth) metals on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, catalyst for oxidation of gaseous elemental mercury in simulated coal-fired flue gas[J]. Catalysis Today,2011,175(1):189-195. DOI:0.1016/ j.cattod.2011.03.011.
- [13] XIANG L, LI J H, YUE P, et al. Mechanism of arsenic poisoning on SCR catalyst of CeW/Ti and its novel efficient regeneration method with hydrogen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184:246-257. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.11.042.
- [14] LIU F D, ASAKURA K, HE H, et al. Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011,103(3):369-377. DOI:10.1016/j.apcatb.2011.01.044.
- [15] SCHWIDDER M, HEIKENS S, TONI A D, et al. The role of NO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over Fe-ZSM-5 catalysts: Active sites for the conversion of NO and of NO/NO<sub>2</sub>, mixtures[J]. Journal of Catalysis,2008,259(1):96-103. DOI:10.1016/j.jcat.2008.07.014.
- [16] HU H L, LYU J H, RUI J Y, et al. The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol[J]. Catalysis Science & Technology,2016,6(8):2647-2652. DOI:10.1039/C5CY01976A.
- [17] LI Z G, LI J H, LIU S X, et al. Ultra hydrothermal stability of CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR of NO compared to traditional

V2O5-WO3/TiO2, catalyst[J]. Catalysis Today,2015,258(2):11-16. DOI:10.1016/j.cattod.2015.07.002.

- [18] LIU Z M, ZHANG S X, LI J H, et al. Novel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158-159(3):11-19. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.03.049.
- [19] CHEN L, WENG D, SI Z C, et al. Synergistic effect between ceria and tungsten oxide on WO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. Progress in Natural Science,2012,22(4):265-272. DOI:10.1016/j.pnsc.2012.07.004.
- [20] CHEN X B, GAO S, WANG H Q, et al. Selective catalytic reduction of NO over carbon nanotubes supported CeO<sub>2</sub>[J]. Catalysis Communications, 2011,14(1):1-5. DOI:10.1016/j.catcom.2011.07.005.
- [21] JIN R B, LIU Y, WANG Y, et al. The role of cerium in the improved SO<sub>2</sub> tolerance for NO reduction with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst at low temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,148-149(4):582-588. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.09. 016.
- [22] QIU L, WANG Y, PANG D D, et al. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Mn-Co-Ce supported on TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, with high sulfur durability for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Catalysis Communications,2016,78:22-25. DOI:10.1016/j.catcom.2016.02.002.

(本文责任编辑:郑晓梅)

## Modification of V-W/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR on low power load of power plant

WANG Jun, WU Xianghao, ZHOU Feixiang, CHEN Yinfei, ZHU Qiulian, LU Hanfeng \*

Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

\* Corresponding author, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

**Abstract** Under the low power load of the power plant, the temperature of gas outlet is reduced, and the activity of the industrial VW/TiO<sub>2</sub>-based catalyst can not meet the requirements. Therefore, without changing the industrial catalyst preparation process, the method to improve the activity of catalyst by changing the acidity and redox of the catalyst has practical value. In order to improve the acidity of the catalyst, it was found that the addition of 1% (mass fraction) phosphoric acid increased the content of Brosted acid and weak acid on the catalyst surface, and the catalyst was reduced by 30 °C to the low temperature side. At the same time, with the addition of 1% (mass fraction) phosphoric acid and different content of cerium oxide, found that the addition of 8% cerium oxide was significantly enhanced the redox performance of catalyst, the conversion temperature at low temperature reduced by 40 °C. By adding phosphoric acid and cerium oxide, the conversion temperature of V-W/TiO<sub>2</sub> catalyst was reduced from near 300 °C to 220 °C, and the resistance to water and SO<sub>2</sub> were also obtained, which satisfied the activity and stability of flue gas.

**Key words** low temperature SCR catalyst; V-W/TiO<sub>2</sub>; phosphoric acid; cerium oxide; water and SO<sub>2</sub> tolerance