

综述与展望

近十年来(2011-2021)钒基NH₃-SCR 催化剂的研究进展

孔 杨¹, 张泽凯¹, 李浙飞², 赵 博², 卢晗锋^{1*}

(1. 浙江工业大学化工学院工业催化学科催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014;
2. 浙江德创环保科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 钒基催化剂作为一种代表性商业化氨选择性催化还原脱硝催化剂, 被广泛应用于火电厂、工厂和船舶等场合的尾气处理。钒基催化剂的缺点主要在于工作温度窗口过高, 为了进一步提升该催化剂性能, 研究人员一直尝试采取各种方法和手段对其进行改性。本文综述了近十年来钒基催化剂的主要研究报道, 从 Ce、Fe、Cu 等金属氧化物及非金属氧化物对活性组分的修饰改性、载体种类和结构的作用、DPF 和堇青石等支撑体对催化剂效果的影响, 抗碱金属中毒、抗 SO₂ 和脱除 Hg⁰ 性能和机理, 以及反应动力学等方面进行了阐述。

关键词: 催化剂工程; 脱硝; NH₃-SCR; 钒基催化剂

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2022.12.003

中图分类号: TQ426.6; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2022)12-0016-18

Progress on vanadium-based NH₃-SCR catalyst in recent 10 years (2011-2021)

Kong Yang¹, Zhang Zekai¹, Li Zhefei², Zhao Bo², Lu Hanfeng^{1*}

(1. Institute of Catalytic Reaction Engineering, Industrial Catalysis, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China;
2. Zhejiang Tuna Environmental Science & Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, Zhejiang, China)

Abstract: Vanadium-based catalyst is a representative commercial NH₃-SCR catalyst and it is widely used for exhaust gas treatment of thermal power plants, factories and ships. The main disadvantage of vanadium-based catalyst is the high working temperature window. To further improve the performance of the catalyst, various methods and technologies are on goingly studied. This paper summaries the main reports of vanadium-based catalysts in very recent 10 years. The works are classified and illustrated as the modification of active components such as the Ce, Fe, Cu and other metal oxides and non-metallic oxides, the role of carrier type and structure, the influence of DPF and other supports, anti alkali metal poisoning, SO₂ resistance, and Hg⁰ removal, as well as the reaction kinetics, which could be a reference for the related researchers.

Key words: catalyst engineering; denitrification; NH₃-SCR; vanadium-based catalyst

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2022.12.003

CLC number: TQ426.6; X701 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2022)12-0016-18

收稿日期: 2022-07-16

作者简介: 孔 杨, 1996年生, 男, 硕士, 研究方向为环境催化。

通信联系人: 卢晗锋, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境催化。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

氮氧化物(NO_x)主要来源于自然产生与人为制造。自然原因主要是火山爆发,雷击或细菌的活动造成。人为排放来自于车辆尾气排放与火电厂的烟气等。 NO_x 可以与环境中的其它物质相互作用,形成酸雨或生成臭氧与光化学烟雾,对环境带来严重损害,是我国大气污染物减排重点^[1-2]。

围绕有效消除 NO_x 已产生了很多种技术与方法,其中氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)是应用最为广泛的一种。 NH_3 -SCR 技术的基本原理是在催化剂的作用下,用氨作为还原剂与 NO_x 反应,生成无害的 N_2 。 NH_3 -SCR 技术的核心是催化剂,通常占到约 60% 的应用成本。目前,最为广泛应用的商业 NH_3 -SCR 催化剂是 TiO_2 负载的钒基催化剂,辅以钨或者钼作为助剂。虽然钒基催化剂已经商业化并且很成熟,但该催化剂也具有一些缺点,主要是操作温度窗口高[(300~400) °C],钒易挥发且有一定毒性等,特别是钒基催化剂操作温度窗口过高,提升了操作成本也限制了使用场合,从而催生了其他低温 NH_3 -SCR 催化剂体系的研究。几十年来,非钒基催化剂虽然取得了较大进展,但在应用范围和影响力上仍然无法与钒基催化剂相比,因此,为了在一定程度上克服钒基催化剂工作温度窗口等缺点,扩大其适应应用场所,研究者仍然致力于钒基催化剂性能改进的相关研究。

本文在查阅文献的基础上,总结了近十年(2011-2021)来钒基 NH_3 -SCR 催化剂的相关进展,从 Ce、Fe、Cu 等金属氧化物及非金属氧化物对活性组分的修饰改性、载体种类和结构的作用、DPF 和堇青石等支撑体对催化剂效果的影响,抗碱金属中毒、抗 SO_2 和脱除 Hg^0 性能和机理,以及反应动力学研究等方面进行阐述,供相关人员参考。

1 元素掺杂对钒基催化剂性能的影响及作用机制

可能提升钒基催化剂性能的因素有很多,最为直接的是加入新的元素进行掺杂和修饰,包括金属和非金属元素掺杂,都能显著改变催化剂物化性质并促进其性能提高。

1.1 金属氧化物掺杂

金属铈的掺杂改性在一定条件下可以提高钒钨催化剂的催化性能。Zhang Yaping 等^[3]发现在加入氧化铈后使得钒的分散性更佳,且可以增加

Brønsted 酸位点和 Lewis 酸位点,促进催化剂表面活性中间体的大量形成。在空速 $24\ 000\ \text{h}^{-1}$ 和气体总流量 $100\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,催化剂温度窗口范围向下延伸,在 $200\ \text{°C}$ 时 NO 转化率就达到了 90%。Kyung Ju Lee 等^[4]采用沉积-沉淀法和浸渍法制备了不同类型的 Ce- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,也得到了类似结论。当加入的 Ce 质量分数达到 10% 时, NO 转化率在 $220\ \text{°C}$ 达到了 98.6%。Li Qian 等^[5]发现铈掺杂后在 $200\ \text{°C}$ 和 $250\ \text{°C}$ 下的 NO_x 去除效率分别为 92% 和 98%,并将原因归结为 Ce^{3+} 的出现增加了化学吸附氧,而反应过程中存在过量的氧可以使催化剂保持较高的活性。Woojoon Cha 等^[6]也证实了添加 CeO_2 的催化剂中含有更多的 Ce^{3+} 离子,提供了更多的氧化还原活性位点,同时增加了更多的化学表面吸附氧。在空速 $100\ 000\ \text{h}^{-1}$, 550×10^{-6} 的 NO 和 NH_3 的条件下测得在 (250~300) °C 时 NO_x 的转化率可达到 98%。

Liu Xiaolong 等^[7]研究了铈负载对 V-W/Ti 催化剂的促进作用。与原 V-W/Ti 样品相比,添加铈可以提高 NH_3 -SCR 的性能。通过优选不同的浸渍顺序,还可进一步提高铈改性的 V-W/Ti 催化剂的抗水和抗 SO_2 性能。表征结果表明,先铈后钨的浸渍顺序提高了 NH_3 在催化剂上的吸附。在 SO_2 和 H_2O 的存在下, CeO_2 容易转化为 CeSO_4 ,将 WO_3 负载到 CeO_2 上可以保护它不被 CeSO_4 磺化。Lu Long 等^[8]制备了铈负载的 V-Ce/ TiO_2 催化剂,与 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 ZSM-5 负载的其他 V-Ce 氧化物基催化剂相比,V-Ce/ TiO_2 在低温范围内表现出最好的 SCR 活性。在 $220\ \text{°C}$ 条件下, NO_x 转化率可达到 90%,在 $250\ \text{°C}$ 时,可以实现 100% 的 NO_x 转化率。

Gao Ruihua 等^[9]研究了铁掺杂的效果。在空速为 $30\ 000\ \text{h}^{-1}$, 550×10^{-6} 的 NO 和 NH_3 条件下,铁负载量在 1%~5% 之间时,铁负载量的增加有利于提高催化剂活性。催化剂中加入的铁以 Fe_2O_3 形式存在,组分中存在的 Fe^{3+} 有利于将 NO 氧化为 NO_2 。 NO 转化率从 52.3% 提高到 81.3%。Moon Hyeon Kim 等^[10]认为将铁交换的 ZSM-5 沸石涂覆在催化剂表面,可以大大抑制 $400\ \text{°C}$ 温度下 NH_3 -SCR 反应中 NO_2 的产生,但 NO 转化率会随着铁的增加而显著降低。Wang Hongyan 等^[11]认为掺杂铁后形成 FeVO_4 提高催化剂的活性,分散良好的氧化还原性能和催化剂表面丰富的化学表面氧是提高催化性能的原因。但 Leonhard Schill 等^[12]则认为铁的掺杂并

不会增强催化剂活性。

Mu Jincheng 等^[13]系统研究了由 α -Fe₂O₃ 和 FeVO₄ 组成的 Fe-V 催化剂。发生 SO₂ 中毒时,催化剂表面主要生成高度分散的硫酸铁物种,而且中毒效应会随着温度的升高而变得严重,导致低温催化性能降低。在温度大于 250 °C 时,硫酸铁物种的生成会下降。氨热还原物种的形成和消耗反应竞争导致硫酸铁物种的沉积减少。具有热稳定性的硫酸铁物种可以通过氨还原和热处理进行原位再生,再生后的催化剂表现出与新鲜催化剂相同的催化性能。

Thi Phuong Thao Nguyen 等^[14]制备了 Fe₂O₃ 与 V₂O₅ 比例为 3.4 ~ 6.0 的 Fe₂O₃ 掺杂的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂。在 8% Fe₂O₃ 掺杂的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中没有发现结晶铁氧化物,但在 7.04% Fe₂O₃ 掺杂的 WO₃/TiO₂ 催化剂 XRD 中观察到 α -Fe₂O₃ 结晶。Raman 和 XPS 的测量结果表明,在高温下形成的 Fe-O-V 物种可能在 NH₃-SCR 反应中具有更好的 N₂ 选择性。

除了铈和铁掺杂以外,还有很多研究者通过其他过渡金属掺杂进行改性。Shen Meiqing 等^[15]报道了加入铜后,在 250 °C 时 NO_x 转化率达到 84%,远远高于 V/WTi 的 65% 和 Cu/WTi 的 46%。铜和钒共存可显著提高 NH₃-SCR 低温活性。铜的加入有利于 V⁵⁺/V⁴⁺ 和 Cu²⁺/Cu⁺ 双氧化还原对的形成,可能在 NH₃-SCR 性能中起关键作用。Liu Zhiming 等^[16]研究了锰对 V₂O₅/TiO₂ 催化剂性能的影响。结果表明,在 400 °C 以下,添加的锰显著提高了 NH₃-SCR 的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂活性。Mn 促进的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的氧化还原循环 (V⁴⁺ + Mn⁴⁺ ↔ V⁵⁺ + Mn³⁺) 是高催化脱硝性能的关键。Gao Yangyan 等^[17]通过 Cr、Fe、Co、Nb 这些过渡金属对 V 基 SCR 催化剂进行改性,发现 Nb 以 Nb⁵⁺ 存在,具有与 V⁵⁺ 相同的氧化价态,而 Cr、Fe 和 Co 通常存在与 V⁵⁺ 不同的氧化态中,提出了一种 V 基催化剂模型。Dong Ho Kim 等^[18]使用了铈掺杂 V 基催化剂,当 V 被负载到合成的 Sb/TiO₂ 上时,它在低温下表现出很好的性能。

1.2 非金属氧化物的掺杂

Zhao Wei 等^[19-20]报道了氟掺杂 V₂O₅/TiO₂ 催化剂性能。在 (393 ~ 513) K,空速 41 324 h⁻¹ 和总气体流量为 150 mL · min⁻¹ 的条件下,氟掺杂显著提

高了 NO_x 的转化率。表征发现氟可改变锐钛矿的结构、结构性质、氢还原性能和氧空位,从而提高催化剂去除 NO_x 的催化活性。Zhang Shule 等^[21-22]研究也发现氟掺杂通过氧空位改善了 WO₃ 与 TiO₂ 的相互作用,促进了 W⁵⁺ 和超氧离子的形成。VTiF 催化剂在 210 °C 下 NO 转化率便可达到 82.8%,在 240 °C 时出口基本没有测到 NO。同时研究了水和 SO₂ 对 VWTiF 的影响,结果表明对水和 SO₂ 的抑制作用均是可逆的。

Siva Sankar Reddy Putluru 等^[23-24]报道了杂多酸 HPA 掺杂的研究,效果优于未掺杂 HPA 的催化剂,影响其活性效果的主要原因是煅烧温度。在 (400 ~ 700) °C 范围内,随着煅烧温度的升高,催化剂活性和酸度逐渐降低。

Xu Tengfei 等^[25]报道了硫酸钡掺杂 V₂O₅/WO₃-TiO₂ 催化剂。在混合气流速 500 mL · min⁻¹ 的条件下测量了 (200 ~ 500) °C 范围内催化剂的活性,发现 VBT 催化剂在硫中毒后的 NO_x 转化率高于其他两种催化剂。这是因为硫酸钡的引入在催化剂表面形成了易分解的硫酸盐物种,这些可分解的硫酸盐显著增加了强酸位点的数量,并在一定程度上消除了活性氧化钒的氧化还原循环导致的活性损失。在硫中毒过程中一些硫酸盐和硫酸钡发生逃逸,保护了钒免受 SO₂ 吸附的影响。

Zhao Wei 等^[26]以 (NH₄)₂TiF₆ 为前体合成了硫掺杂 V₂O₅ 基 NH₃-SCR 催化剂。在 513 K 和空速 27 549 h⁻¹ 的条件下,当硫负载质量分数为 3% 时,NO 转化率可以达到 87%。通过表征研究发现,硫掺杂可以防止锐钛矿向金红石的相变,产生晶体缺陷,减少带隙。同时发现硫掺杂可以抑制颗粒烧结。在载体 TiO₂ 中的硫以 S⁶⁺、S⁴⁺、S²⁻ 的价态存在,形成更多的超氧自由基,增加了更多的氨吸附种类,从而提高 NH₃-SCR 的催化活性。

Li Qian 等^[27]报道了一种采用化学气相沉积法合成的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 掺杂的 NH₃-SCR 催化剂。该催化剂在 300 °C 和空速 22 500 h⁻¹ 下,NO_x 去除率为 89%。加入碳纳米管后增强了催化剂的酸性和还原性,分别促进了氨的吸附和氧化,整体提高了催化剂的活性。同时还提高催化剂的比表面积、孔隙体积,改进后的碳纳米管催化剂的更高还原性可以促进 NO 氧化为 NO₂,从而有助于促进 NO_x 的去除。此外,V₂O₅/TiO₂-CNTs 对 SO₂ 和

H_2O 具有较高的抗性。

1.3 共掺杂

Jihene Arfaoui 等^[28]报道了铈和硫酸根共改性的 V_2O_5 - TiO_2 催化剂,表征发现该催化剂具有高比表面积、孔隙率大、热稳定性好的优良特点。钒、铈和硫酸根活性物质高度分散在二氧化钛表面,它们的存在强烈地影响了气凝胶催化剂的表面酸度和氧化还原性能。钒、铈和硫酸根对二氧化钛的修饰导致了其孔隙扩大,这可能是由于活性物种与载体之间的强相互作用。同时硫酸根阴离子产生了强酸位点,有助于钒和铈表面物种分别在 +4 价和 +3 价下的稳定。在富氧条件下,铈的加入显著提高了在低温[(220~400) °C]下 NO 的转化率。

Du Xuesen 等^[29]报道了 Nb 或 Sb 均能提高 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性。越高的 Nb 负载量,对 N_2 的选择性就越高。当 Nb 与 V 原子比达到 6 时,在任何温度下均未检测到 NO_2 。这表明,掺杂 Nb 的催化剂具有良好的 N_2 选择性。Sb 和 Nb 共掺杂的改善效果优于单掺杂 Sb 或 Nb,并且掺杂 Sb 和 Nb 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂具有更好的抗水性和抗氧化钾中毒。在干燥烟气的条件下, SO_2 的存在可以在一定程度上改善 NH_3 -SCR 反应。Sb 的掺杂增加了弱键氧,增强了催化剂的氧化还原能力,Nb 的掺杂可能会促进水的解离,产生表面羟基物种,提高表面酸度。表征结果表明 Sb 和 Nb 的共存可以提高氧化还原能力和表面酸度,从而提高 NH_3 -SCR 的性能。

Kyung Ju Lee 等^[30]报道了 Ce 和 Sb 掺杂对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂去除 NO_x 的影响。通过表征发现负载 10% Ce 的 Sb- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性优于 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 ,SbV Ce_{10} T 催化剂在温度为 220 °C 时,转化率达到了 98.6%。Ce 和 Sb 的共掺杂将原来的温窗范围(250~400) °C 提高到(200~450) °C。其原因是 Ce^{3+} 物种产生了大量的表面活性化学吸附氧、丰富的 Brønsted 酸位点和高的 H_2 吸收,进而提高了催化剂的 NO_x 转化率和 N_2 选择性。

2 载体

载体也是催化剂重要组成部分,通过改变载体性质也可促进钒基 SCR 催化剂的催化性能。

2.1 载体结构与种类的影响

2.1.1 载体结构

Aguilar-Romero M 等^[31]报道了锐钛矿 TiO_2 纳

米管作为载体的 SCR 催化剂,纳米管的表面酸度促进 V_2O_5 分散。 WO_3 优先修饰 TiO_2 纳米管的 Lewis 酸位点。此外,在中等温度下,纳米管的结构和形貌即使在 SO_2 和水存在时也可以发挥重要作用。Camposeco R 等^[32]也报道了以 TiO_2 纳米管作为载体负载 V_2O_5 - WO_3 ,由于催化剂中 Brønsted 酸位点和 Lewis 酸位点增加,使该催化剂活性显著提高。

Li Qian 等^[33]报道了以 TiO_2 纳米管作为载体时,加入 MnO_x 后完成了低温活性 MnO_x 与高温活性 V_2O_5 的结合。在空速 36 000 h^{-1} 和温度 275 °C 下, V_2O_5 - $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ NTs 对 NO_x 去除率为 99%。钛纳米管可能促进锰和钒分散,提高还原性和酸性强度,有助于提高催化活性。

催化剂载体的孔道大小可能也会影响催化剂的性能。Guo Feng 等^[34]报道了介孔二氧化钛载体的孔隙体积越大,对硫酸铵和亚硫酸盐的耐受能力更强,从而使其具有更好的低温活性及稳定性。孔间隙大可使得 V_2O_5 更好的分散在载体上,从而提高催化剂的活性。Liu Xin 等^[36]开发了一种比表面积大的钛载体,与传统 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂相比,活性温度窗口拓宽,具有更好的 N_2 选择性。

2.1.2 非 TiO_2 载体

Bai Shuli 等^[35]报道了碳纳米管负载的氧化钒($\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$)催化剂的催化活性, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$ 催化剂在低温下具有较高的 NO 还原活性。该催化剂在 SO_2 的存在下也表现出很高的稳定性。发现反应中 SO_2 起到显著的活性促进作用而不是中毒,这是由于碳纳米管为载体的作用。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$ 催化剂是一种很有前途的低温 NH_3 -SCR 催化材料。

Wang Jinping 等^[37]采用氧化钒(VO_x)加载到 ASC(活化半焦载体)来制备 NH_3 -SCR 催化剂。该催化剂在温度 250 °C 和空速 12000 h^{-1} 时,具有 90% 以上的 NO 转化率和优良的 N_2 选择性。Gao Xiang 等^[38]将氧化钒负载到活性炭上,研究了 NO 和 NO_2 与 NH_3 的选择性催化还原反应。发现 NO_x 转化为 N_2 的量随着 NO_2 与 NO_x 比值的增加而增加,并随着温度的升高而逐渐消失。在低至 150 °C 的温度下,可以将氮氧化物的转化率从 26% 提升到 94%。

Thanh Huyen Vuong 等^[39]研究了不同质量分数的 CeZr 载体负载 V_2O_5 催化剂,发现 V/ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的活性、 N_2 选择性和稳定性最高。在空速 70 000 h^{-1} 下测得 220 °C 时的 NO 转化为 100%。除了高 V/

(Ce + Zr)表面比外,快速和可逆的 VO_x 氧化还原循环是催化剂高活性所必需的,而铈和锆在反应条件下保持四价。

Sun Chuangzhi 等^[40]研究了以钛和锡为载体制备的钒基催化剂,表征结果表明氧化钒和氧化钨均高度分散在载体上。由于 V - O - W 键的形成,钒物种的还原温度升高。随着 WO_3 负载量的增加,Brønsted 酸位点数量增加,而 Lewis 酸位点数量减少。

Jeong Bora 等^[41]报道了石墨烯支撑 WO_3 纳米复合材料为载体的 NH_3 - SCR 催化剂。石墨烯可以分散 WO_3 ,从而提高催化剂的性能,同时减轻 NH_3 对催化剂还原 NO 的不利影响。在 (150 ~ 450) °C 范围内,加入该纳米复合材料可将 NO_x 去除效率提高到 80%。此外,石墨烯 - WO_3 纳米复合材料的加入使 SO_2 - SO_3 的转化率降低到 1% 以下。

Camposeco R 等^[42]报道了以 TiO_2 - Al_2O_3 作为纳米结构载体的催化剂性能。发现将氧化铝加入钛纳米管 (NT) 作为二元氧化物载体可以拓宽催化剂的活性窗口。而催化剂在高温下的高 NO 转化率可以通过 Lewis 酸位点的热稳定性以及 V^{4+} 和 V^{5+} 物种的存在来解释。

Pan Yanxiao 等^[43]报道了掺杂硅的 TiO_2 为载体的 V/Ti - SCR 催化剂,当 Si 与 Ti 的物质的量比为 0.2,在 300 °C 和空速 $41\ 324\ \text{h}^{-1}$ 时, NO_x 转化率超过 94%,比纯 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 高约 20%。通过表征发现硅被成功地掺杂到 TiO_2 晶格中。随着催化剂比表面积的增加, V_2O_5 活性组分可以在载体上良好地分散。掺杂硅的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的酸位点数 (特别是 Brønsted 酸位点) 和氧化性能都得到了增强。Liu Xuesong 等^[44]也发现硅的加入使得钒物质保持高度分散,同时抑制了锐钛矿 TiO_2 向金红石的相变、 TiO_2 晶粒尺寸的生长和催化剂比表面积的收缩。老化催化剂与新鲜催化剂进行对比,加入 Si 的催化剂具有良好的水热稳定性。

Tran Tuyet - Suong 等^[45]以 BFS (含钛高炉矿渣) 制备了 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 - SiO_2 样品,揭示了渣基催化剂对 De NO_x 催化行为的独特结构影响。从 BFS 中得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 掺杂剂可以促进具有丰富结构缺陷 Ti - O - Si 键的形成。该结构在提升催化剂比表面积、良好分散的活性 VO_x 物种、足够的弱酸位点和大量的 O_{ads} 和 V^{4+} 种类方面发挥了关键作用,使渣基催化剂具备了商业化优势。

2.2 支撑体

在实际使用中,出于降低压降等目的, NH_3 - SCR 催化剂经常作为整体催化剂使用,此时需要一个支撑体。Shen Boxiong 等^[47]报道了陶瓷表面装载 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 的催化剂,评价了催化剂的催化活性、耐硫性、抗钾、活性再生和硅改性的性能。结果表明,催化剂的高 NH_3 - SCR 活性与钒和钨的大酸量、吸氧量和表面的良好分散度有关。

Li Fukuan 等^[48]研究了在酸预处理和硅溶胶添加下,以 Si 与 Ti 物质的量比为 2:8,将 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 催化剂负载到堇青石上。硫酸预处理显著提高了催化剂的比表面积和孔体积,硅溶胶的引入对催化剂的比表面积和力学稳定性有显著作用。催化剂具备高的机械稳定性、耐硫和水热老化性能。Qiu Yue 等^[49]同样将活性组分负载到堇青石上,通过改变活性组分的比例和浓度,采用浸渍法合成了一系列 V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。发现随着 Mo 与 V 比值的增加, V - O - V 在二氧化钛支持上的离散度得到改善。相反,在恒定的 Mo 与 V 比下提高活性物质 (VO_x - MoO_x) 的加载量导致氧化钒结晶,不利于催化活性和氧化还原性能。当 Mo 与 V 比达到 8 时,催化剂的性能达到最佳,且在 (350 ~ 450) °C 范围内,表现出较好的耐水性和抗 SO_2 性能。

Kim Jin H 等^[50]分别采用涂覆法、浸渍 - 涂覆、球磨法制备了 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 支持的 SiC 催化过滤器,探讨了它们在不同反应温度 [(150 ~ 380) °C] 下的 NO 转化性能。发现采用球磨法制备的催化剂在 (240 ~ 340) °C 中表现出最佳的 NO 转换性能。球磨催化剂的粒径最小,有利于产生高比表面积催化剂。同时还研究了 V_2O_5 含量对 NO 转化率的影响。 V_2O_5 质量分数从 3% 提高到 6%,温度窗口从 280 °C 降至 240 °C,即随着 V_2O_5 含量增加,催化剂的活性温度点降低。

3 制备方法对钒基催化剂的影响

3.1 制备方法

不同的制备方法会对催化剂活性造成影响。Cha Woojoon 等^[51]通过化学蒸汽缩合法 (CVC) 和浸渍法制备了不同浓度 V_2O_5 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CVC} - \text{TiO}_2$ 催化剂。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CVC} - \text{TiO}_2$ 催化剂的 NO_x 去除效率高,且随着 V_2O_5 浓度的增加而提高。在 200 °C 时,7% 和 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CVC} - \text{TiO}_2$ 催化剂上 NO_x 转化率最高。当 V_2O_5 含量大于

7%时, NO_x 转化率曲线达到平台。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CVC}-\text{TiO}_2$ 催化剂表面存在更高浓度的、平衡良好的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 物种。

Yu Wenchao 等^[52]采用湿法浸渍法和干法浸渍法制备了 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。与干法浸渍制备的催化剂相比,湿法浸渍的催化剂具有更高的 NH_3 -SCR 活性。拉曼结果表明,湿浸渍样品中出现更多的聚合物,而干浸渍样品中出现更多的分离物。钒从分散态转化为聚合态增加了催化剂的酸度和氨氧化活性。吸附氨的活化是湿浸渍催化剂活性较高的原因。

Shen Meiqing 等^[53]报道了合成方法对 $\text{V}/\text{Ce}-\text{WTiO}_2$ 的 SCR 催化剂活性的影响,发现共沉淀法制备的催化剂表现出优异的 NH_3 -SCR 性能,具有较好的中温活性和形成较少的 NO_2 。合成方法对于铈的物种会造成影响,共沉淀法可以生成更多的表面铈物种, Ce^{3+} 数量增加,而且具有更高的铈物种还原性。同时会产生更多的氨反应中间体,包括与 Lewis 酸位点相连的更多活性的氨物种、弱吸附的 NO_2 和单齿硝酸盐。因为共沉淀法生成很少的顺式 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$,从而使得 NH_3 -SCR 反应具有较高的 N_2 选择性。He Yuanyuan 等^[54]发现共沉淀法产生小的和/或无序的 TiO_2 锐钛矿) 粒子,形成了新的单氧表面 VO_4 和 WO_4 位点,这些位点似乎被锚定在 TiO_2 载体的表面缺陷上,从而增加了氨的吸附能力。

Chen Ting 等^[55]报道了采用预混火焰系统合成 $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂。研究了不同合成条件(前驱体浓度和停滞板轴向距离)的影响。前驱体浓度为 304×10^{-6} 制得的 $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂粒径小, NH_3 -SCR 活性高。 $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ 粒径一般随停滞板轴向距离的增大而增大。在喷嘴下含 20 mm 的停滞止板制备的样品最活跃,这可能是由于钒物种与二氧化钛表面的强相互作用、高氧化还原性能和大量的 Brønsted 酸位点造成的。 $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ 样品显示出优异的抗 H_2O 性能。

催化剂煅烧时间和温度对于催化剂的结晶度、酸性和氧化还原性都存在影响,Putluru S S R 等^[56]采用共沉淀法制备了一种 $\text{Ce}(\text{OH})_4-\text{Zr}(\text{OH})_4$ 复合氧化物(物质的量比 1:1)的催化剂。结果表明催化剂的比表面积随着煅烧温度的升高而逐渐减小。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 催化剂对氨还原 NO 具有较高的活性和选择性。Ye Tuo 等^[57]报道了煅烧时间对

$\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性有恢复作用。煅烧不仅保证了催化剂更好的机械强度和完整性,而且在催化剂的降解活性中起重要作用。但催化剂表面的颗粒则随着煅烧温度的升高而增大。合适的煅烧时间可以提高催化剂的去除效率,提高催化剂的机械强度。

Yusuke Inomata 等^[58]报道了在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下具有 NH_3 -SCR 活性的体相氧化钒催化剂。用钒(IV)-草酸盐在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 和(1~4) h 下煅烧合成了体相 V_2O_5 催化剂。体相 V_2O_5 的 NH_3 -SCR 的反应速率快于负载催化剂体系,可能是由于钒原子的配位模式不同(负载 V_2O_5 和体相 V_2O_5 分别为 VO_4 和 VO_5)。他们还发现在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 的 NH_3 -SCR 涉及 Lewis 酸机制,其速度快于 Brønsted 酸机制。

3.2 前驱体

钒基催化剂制备过程中使用的钒前驱体有很多种,不同的前驱体中 V 的价态不同,也可能会对催化剂的活性造成较大影响。

Zhang Xin 等^[59]报道了无机前驱体制备的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,所有催化剂均表现出较高的活性。研究发现该法制备的催化剂具有较大的特殊比表面积、狭窄的孔径分布和介观结构。在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中,钒以 $\text{V}=\text{O}$ 桥单层分散,催化剂中钒主要的氧化态为 V^{5+} 和 V^{4+} 。并且所有的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂在很大的温度范围内都具有很高的活性。

Gan Lina 等^[60-61]采用不同钒前驱体制备了不同催化剂。在固定床反应器中,以 NH_4VO_3 作为前驱体制备的催化剂转化率达到 56%,而 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 制备的催化剂达到 80%。 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 前驱体能显著富集表面的 V,促进聚合物钒的形成和分散。该催化剂表面钒原子浓度较高, V^{4+} 与 $(\text{V}^{4+} + \text{V}^{5+})$ 比值较高,而氨吸附试验显示催化剂上的酸性位点较多。此外,在 $\text{VO}(\text{acac})_2-\text{VWT}$ 表面发现了相对较高比例的低价钒原子,促进了 V^{4+} 和 V^{5+} 之间的电子转移。吸附在 $\text{VO}(\text{acac})_2-\text{VWT}$ 表面上的氨物种的活性更强。

Youn Seunghee 等^[62]通过改变钒前驱体溶液中的氧化态,寻找制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的最佳条件。采用三种不同氧化态的前驱体溶液(V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+}),采用湿浸渍法制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。发现 V^{3+} 制备的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂在较宽的温度范围

内具有良好的活性和对 N_2 的选择性。同时它们在 SCR 反应中生成的 N_2O 量最少。

3.3 涂覆技术

Zhao Kun 等^[63]报道了涂覆到蜂窝陶瓷基上的不同含量的钒和钨的 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,表明新的涂层方法有利于形成物种的高度分散。与空白陶瓷相比,单片催化剂具有较大的比表面积和大孢子与小孢子的适当比例。XPS 证实了催化剂中 V^{5+} 和 V^{4+} 的共存,有利于 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应。在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 下,整体催化剂表现出理想的活性, NO_x 转化率超过 90%,在 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应中对 SO_2 和水具有显著的抗中毒性。

4 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应机理

4.1 活性组分钒的作用机制

钒基催化剂中钒作为活性组分,以 NH_3 作为还原剂将烟气中的 NO 还原为 N_2 ,因此探讨关于 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 中钒的作用机制对提升催化剂性能至关重要。Topsøe N Y 等^[64]提出了一个反应机制,主要认为 $\text{V}^{5+} - \text{O} - \text{H}$ 与 NH_3 形成中间体将 NO 还原成 N_2 ,如图 1 所示。

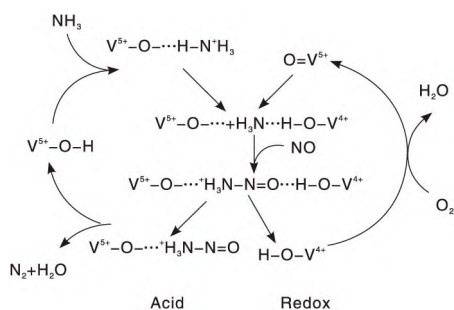


图 1 钒基催化剂 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 作用机制
Figure 1 Action mechanism of vanadium - based $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ catalyst

Sun Dekui 等^[65]采用原位漫反射红外傅里叶变换光谱法研究了 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NH_3 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂的选择性催化还原的影响,结果表明吸附氨有 NH_3 、 NH_4^+ 、 NH_2^- 等形态,认为 V_2O_5 促进了 NH_2^- 的形成。 NO 在 O_2 的存在下被氧化为 NO_2 。 NH_2^- 和 NO_2 是 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应的主要中间体。

Zong Luyao 等^[66]采用水热法合成了介孔 $\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ 载体,浸渍法合成了介孔 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ 催化剂,用于 $(200 \sim 460)\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 NO_x 的选择性催化还原。在 $(260 \sim 440)\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, NO_x 转化率达到

98.6%。即使存在 300×10^{-6} 的 SO_2 ,氮氧化物转化率也只是略有下降。通过一系列表征结果表明,锐钛矿相 TiO_2 的高结晶度可以提高 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 性能。此外,透射电镜结果表明,V 和 W 的活性成分在 TiO_2 表面分散良好,而增强分散度可以提高催化剂的活性。更重要的是, V^{4+} 与 $(\text{V}^{5+} + \text{V}^{4+} + \text{V}^{3+})$ 的浓度比对提高 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ 催化剂的活性起关键作用。

Cheng Kai 等^[67]制备了一系列 V 掺杂量不同的 V - W - Ti 催化剂,结果表明, $\text{V}_{0.02}\text{W}_{0.04}\text{Ti}$ 催化剂的 NO 转化率最高,表观活化能最低。V 加入 TiO_2 框架,V - W - Ti 催化剂存在 $\text{V}^{4+} + \text{Ti}^{4+}/\text{V}^{5+} + \text{Ti}^{3+}$ 氧化还原循环。高浓度的可还原和扭曲的钒物种可以解释 $\text{V}_{0.02}\text{W}_{0.04}\text{Ti}$ 催化剂具有的优异 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化性能。 $\text{V}_{0.02}\text{W}_{0.04}\text{Ti}$ 催化剂上的 Lewis 和 Brønsted 酸位点均参与了 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应。硝酸盐的吸附明显有限,吸附在 $\text{V}_{0.02}\text{W}_{0.04}\text{Ti}$ 催化剂上容易形成 NO_2 气体分子,在低温下具有较高的催化活性。

Tang Fushun 等^[68]报道了负载钒的分散态和表面性能对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂活性的影响。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下,随着 VO_x 覆盖率的增加, NO 转化率和 TOF 都随之改变。提出了钒基的单分散(A)、二聚体(B)和聚合物(C)的结构,以及锐钛矿二氧化钛表面聚合钒基物的支带酸位点的生成机制,如图 2 所示。

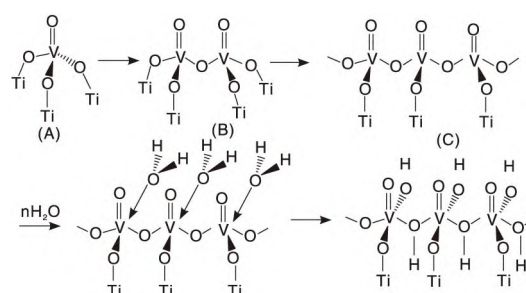


图 2 单钒基(A)、二聚体(B)和聚合态(C)在 TiO_2 表面生成示意图

Figure 2 Schematic diagrams of monovanadium groups (A), dimers (B), and polymeric states (C) generated on TiO_2 surface

Marberger A 等^[69]报道了依赖于 Brønsted 或 Lewis 酸位点参与的 NO 与氨选择性催化还原反应的另一机制,如图 3 所示。 NO 主要和氨与钛上的 Lewis 位点反应,而 Brønsted 位点不参与催化循环。Lewis 位点是一种单氧钒基,只有在 NO 和氨同时存在的情况下才能被还原。同时表征发现了亚硝酸

(NH_2NO) 中间体的形成,它与钒还原过程一起形成,从而验证了该机理^[70]。

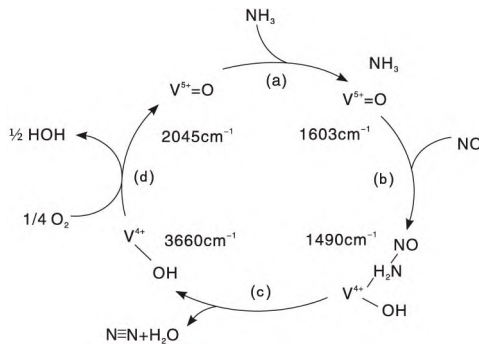


图3 Brønsted 或 Lewis 酸位点参与的 NO 与氨选择性催化还原反应机制

Figure 3 Selective catalytic reduction reaction mechanism of NO and ammonia catalyzed by Brønsted or Lewis acid sites

4.2 助剂钨的作用机制

钨是一种重要的助剂,对钒基催化剂整体性能有着重要影响。在钒基催化剂中加入 WO_3 ,可以改变活性组分钒的分散度,从而影响催化剂的活性。Gao Xiang 等^[71]通过稳态动力学研究表明,掺入 WO_3 后,促进了 NH_3 吸附和提高氧化能力,进而促进了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 上的 SCR 反应,如图 4 所示。同时,由于 V^{5+} 浓度的降低,C—O 反应受到了抑制。SCR 需要反应促进 NO 还原,而 C—O 反应会促进 NO 的形成,因此在 WO_3 掺入后, NO_x 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的转化率明显增加。此外,由于 V^{5+} 浓度的降低,NSCR 反应受到抑制,导致 N_2 选择性明显增加。

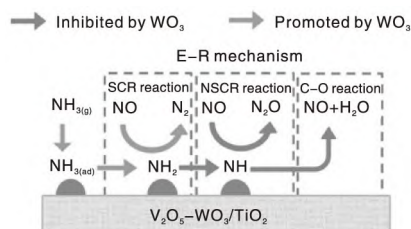


图4 WO_3 对 SCR、NSCR、C—O 反应的作用机制

Figure 4 Working mechanism of WO_3 on SCR, NSCR, C—O reaction

Patrick G W A 等^[72]报道钨的存在可诱导钒和氧化钨物种紧密混合,在无钨的情况下没有明显的表面氧化钒岛的形成。表明对钨促进作用的解释,应该侧重于过渡金属氧化物物种之间的亲密混合,而不是表面钨酸盐相对表面钒酸盐相分离。钨酸盐

物种对邻近小(二聚、低聚)钒位点的特定影响,可以解释钨带来的优越活性。

Zhang Shule 等^[73]报道了 V_2O_5 和 TiO_2 存在相互作用, WO_3 物种可以改善电子的转移,提高 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂还原性。 WO_3 的加入也可促进超氧离子的形成。这促进了 NO 氧化和硝酸盐分解,是 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的高催化活性原因^[74]。

4.3 载体的作用机制

载体结构可能会对催化剂的分散造成影响,进而影响催化剂的活性。Song Liyun 等^[75]报道了三个不同晶体类型(八面体 TiO_2 、片状 TiO_2 、商业 TiO_2)的 TiO_2 作为载体的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。研究发现三种催化剂中片状 TiO_2 作为载体的催化活性最高。由于结构的特殊,钒物种良好的分散到该 TiO_2 表面,形成高还原性 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 - \text{S}$ 催化剂。这些特性有助于实现 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应,可能是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (片 TiO_2) 催化剂在 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应中具有高活性的原因。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 - \text{P25}$ 催化剂具有水抗性,可能是由于在 TiO_2 (商业 TiO_2) 上有大量的酸性位点,但没有一定的形态。因此认为载体形貌对相应催化剂的性能影响显著。

Zhang Shule 等^[76]在不同的煅烧温度下煅烧得到不同的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。发现少量的金红石相 TiO_2 在 270°C 以下可显著提高 NO 的转化率。金红石相 TiO_2 减小了带隙,特别是导带水平。提出了在混合相 TiO_2 支撑的 V_2O_5 上,可以改善 VTi—锐钛矿相向 VTi—金红石相的电子转移,促进了对低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应很重要的还原钒物种和超氧离子的形成。

4.4 N_2O 的形成

Moon Hyeon Kim 等^[77]研究了商用 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在给定条件下对 N_2O 形成的影响。 N_2O 形成主要取决于反应温度以及催化剂的特征,在给定条件下, NO_x 和氨之间反应是 N_2O 形成的主要方式。经过实际测试,该反应会随着催化剂的使用时间增加而显著增强。

Wang Xiangmin 等^[78]发现 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反应过程中 N_2O 的形成限制了 SCR 催化剂的温度窗口。通过一系列动力学实验发现,在 $\leq 300^\circ\text{C}$ 的低温条件下, NH_3 与 NO_2 反应形成的固体硝酸铵热分解是形成 N_2O 的主要途径。在 300°C 以上温度下,随着气体氨浓度和催化剂的 V 含量的增加而降低。应用 DFT 计算结果表明,NH 是由氨在 V—Lewis 酸位点

上氧化脱氢形成的,随后与 NO 反应生成 N_2O 。在这一过程中,吸附的氨深度氧化是速率控制步骤,高温和高 V 含量会加剧这个氧化反应。

5 反应动力学研究

动力学是催化剂工业应用时的重要部分。近十年来许多学者从动力学的角度了解影响 $NH_3 - SCR$ 催化剂的活性步骤,Xie Xinhua 等^[79]研究发现碱掺杂优先毒害与钒相关的活性位点($V^{5+}-OH$ 和/或 $V^{5+}=O$),而不是与钛和钨相关的位点。氨解吸、氧化和表面反应的活化能有明显变化。这些动力学变化表明钒物质中毒导致氨吸附能力、氨吸附量和表面反应速率降低,氨解吸速率增加。此外,还发现由于氨吸附能力下降而导致的脱硝活性损失的部分仅构成活性损失的一部分,尽管脱硝活性和氨吸附能力也以类似的方式下降。每个基本表面步骤速率的变化也在脱硝活性的损失中起着重要作用。此外,各基本表面步骤的速率变化及其对催化剂活性下降的相应影响,在很大程度上取决于操作温度。

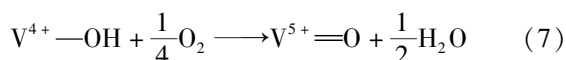
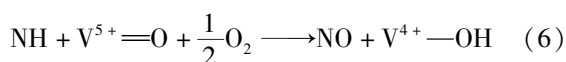
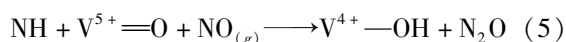
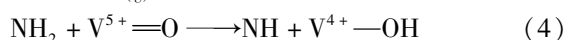
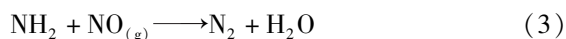
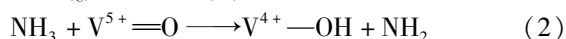
Xiong Shangchao 等^[80]报道了 NO 对 $V_2O_5 -$

$$\delta_{SCR} = \frac{d[N_2]}{dt} \Big|_{L-H} + \frac{E[N_2]}{dt} \Big|_{E-R} = k_6 [V^{3+} - O - NO - NH_3] + k_1 [NH_2][NO_{(g)}] = k_{SCR-LH} + k_{SCR-ER} [NO_{(g)}] \quad (8)$$

其中 $k_{SCR-LH} = k_6 [V^{3+} - O - NO - NH_3]$, $k_{SCR-ER} = k_1 [NH_2]$, k_1 为反应(3)的动力学常数; k_6 为亚硝酸铵分解速率常数。而 NSCR 的反应速率几乎与气态 NO 浓度无关,且 C—O 反应相对于气态 NO 浓度的反应顺序小于零。由于氨与 NO_x 之间的竞争吸附,随着气体氨浓度的增加,SCR 反应、NSCR 反应和 NH_3 的氧化反应均得到促进。用此动力学可以很好分析 SCR 性能与各种关键因素之间的关系。

Nova Isabella 等^[81]采用瞬态响应方法(TRM)研究了 $NH_3 + NO + NO_2$ SCR 反应的动力学,该方法包括在恒温下通过快速响应脉冲阀对混合物中一种物质的浓度进行逐步变化得到相应结果。列出了模型中完整描述 $NH_3 - NO - NO_2/O_2$ 反应体系的 10

WO_3/TiO_2 的转换涉及 $NH_3 - SCR$ 反应、NSCR 反应和氨的氧化反应,发现传统的动力学方程不能准确地模拟氨氧化动力学。根据实验结果将氨的氧化反应近似描述为:



反应(1) NH_3 吸附在催化剂的 Brønsted 酸位点;(2) NH_3 被 V^{5+} 激活成氨基;(3) NO 被氨基还原为 N_2 ;(4) 氨基进一步被氧化为 NH;(5) NH 与 NO 反应生成 N_2O ;(6) NH 被深度氧化成为 NO,形成的 NO 可以与表面的 NH_2/NH 反应生成 N_2/N_2O ;(7) V^{5+} 在催化剂上再生。在此基础上提出了 $NH_3 - SCR$ 的反应速率方程:

个动力学步骤和对应的反应速率表达式,根据不同的速率表达式得到了标准和快速的 SCR 反应速率的和。根据 Mars - VanKraveren 的方法,S1 位点的氧化速率,包括气体氧和表面硝酸盐,被认为是还原步骤,同时涉及 NO 和氨吸附物种,根据标准和快速 SCR 反应速率的和得到式(9)。同时假设了 SCR 催化剂上存在两种不同类型的中心,即与钒相关的 S1 位点,可能与氧化还原性质有关;S2 位点与其他不可还原的氧化物组分有关,可能是钨和二氧化钛。氨和硝酸盐储存在 S2 位点上,而氧化还原循环发生在 S1 位点上。同时还假设氨可以从 S2 位点迁移到 S1 位点,以考虑到在低温条件下的瞬时运行中观察到的氨的抑制作用。

$$r_{DeNO_x} = \frac{k_{NO} C_{NO} \theta_{NH_3}}{\left(1 + k_{NH_3} \frac{\theta_{NH_3}}{1 - \theta_{NH_3} - \theta_{HNO_3}}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_{NO} C_{NO} \theta_{NH_3}}{k_{ox1} P_{O_2}^{1/4} + k_{ox2} \theta_{HNO_3}}\right)} \quad (9)$$

式中, r_{DeNO_x} 为脱硝速率; k_{NO} 为 NO 的速率常数; k_{NH_3} 为 NH_3 的速率常数; θ_{NH_3} 为 NH_3 的表面氢原子

覆盖度; θ_{HNO_3} 为 HNO_3 的表面氢原子覆盖度; C_{NO} 为 NO 的浓度, P_{O_2} 为氧气的压力; k_{ox1} , k_{ox2} 分别为标准

和快速反应的速率常数。

Nicola Usberti 等^[82]报道了 400 °C 条件下 VWTi 催化剂的反应动力学。 NH_3 氧化试验表明,该反应在 350 °C 以上具有活性,此时对 N_2 的选择性超过 95%。基于对 NH_3 氧化试验的定量分析,观察到少量 NO 转化完全符合两步动力学方案的假设。反应速率可采用 Eley-Ridhel 动力学表达式描述,说明 SCR 反应发生在吸附氨和气态或弱吸附 NO 之间。

Milad Nahavandi 等^[83]建立了一种电水动力学 (EHD)-SCR 模型,如图 5 所示,用以评价 EHD 技术对 NO 的 NH_3 -SCR 的增强作用。基于所提出的模型,在不同的操作条件下进行了计算研究,以检验不同的操作参数对 SCR 增强的影响。仿真结果表明,EHD 的应用显著提高了催化剂的利用,削弱了催化剂介质的缺点,提供了更高的催化剂效率和更高的 NO 转化率。结果还表明,当电势和工作温度分别为(150~270) V 和(150~165) °C 时,NO 转换效果可提高近 4.2 倍。

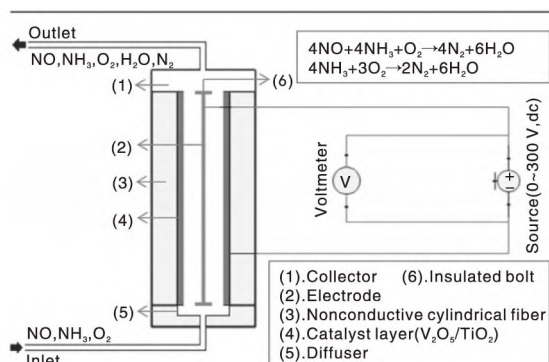


图 5 EHD-SCR 模型
Figure 5 EHD-SCR model

6 中毒与失活机理

6.1 抗碱金属性能

碱金属不仅可以减少酸的浓度,同时还会影响催化剂表面的吸附氧的性质,在一定程度上减少催化剂的活性成分,从而导致了催化剂脱硝活性在不断降低。

Kong Ming 等^[84]报道了 KCl 和 Hg 对 NH_3 -SCR 催化剂的影响。掺杂 KCl 的 SCR 催化剂随着 K 的含量增加活性逐渐降低。KCl 可与 V-OH 发生反应,最终形成 $-\text{V}-\text{O}-\text{K}$ 和 $\text{Cl}-\text{V}-\text{O}-\text{K}$,导致活性位点明显失活。而 Hg 的存在可以增加氨的

化学反应量,延缓 KCl 引起的失活。Hg 与 KCl 引入的 Cl 结合形成 HgCl 或 HgCl_2 ,增加 NH_3 的吸附。还研究了钒含量对生物质燃烧烟气中 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR 催化剂抗 K^+ 失活性的影响^[85]。新鲜样品和 K^+ 中毒样品的 BET 表面积随着钒含量的增加而减小,但这与催化剂失活无关。当温度大于 300 °C 时, NH_3 开始氧化,随着活性组分 V 的增加和高温, K^+ 可以抑制氨氧化,使新生成的 NO_2 失活。并提出了 K^+ 对于催化剂影响的机理图,如图 6 所示。

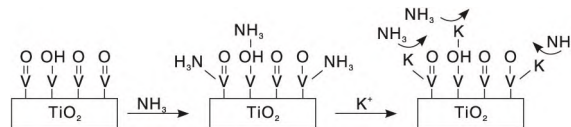


图 6 K^+ 对 V/TiO_2 影响机理

Figure 6 Influence mechanism of K^+ on V/TiO_2

Lei Tingyu 等^[86]报道了催化剂的失活程度不仅取决于 KCl 的数量,还取决于 KCl 如何引入催化剂,遵循气相沉积 > 固体扩散 > 湿浸渍的顺序。钒氧化物中 K 与氧相互作用导致 V_2O_5 物种的存在是湿浸渍催化剂失活的主要原因。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7-\text{V}_2\text{O}_5$ 共晶的形成主要是由于较高 K 与 V 比的固体扩散和气相沉积,原因是氨吸附的显著降低和氨氧化活性的增加。

Zhang Xianlong 等^[87]报道了氯化钾使 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 的 NH_3 -SCR 活性失活,在较高的氯化钾负荷下失活更严重。催化剂的失活不是由孔堵塞引起的,而是由 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 上的酸位点引起的。弱酸位可以激活吸附 NH_3 和 NO,但会优先被 KCl 失活。

Tang Fushun 等^[88]研究表明飞灰中碱和碱土金属盐沉积导致的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂失活是氨选择性催化还原 NO_x 中最重要的问题之一。通过掺杂 Na^+ 和 Ca^{2+} 研究碱金属对氨选择性催化还原 NO 的中毒作用。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中的 Na^+ 和 Ca^{2+} 具有中毒作用,且 Na^+ 的中毒作用大于 Ca^{2+} 。随着 Na 与 V 物质的量比从 0 增加到 0.20, $\text{Na}^+ - \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上的 NO 速率常数 k 从 $97.1 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$ 下降到 $35.0 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$ 。相比之下,当 Ca 与 V 物质的量比低于 0.05 时, $\text{Ca}^{2+} - \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上的 k 几乎保持不变。进一步增加 Ca 与 V 物质的量比为 0.20, k 从 $101.8 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$ 明显下降到 $46.3 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

Li Qichao 等^[89]认为烟气中 SO_2 的存在可能会影响碱金属诱导的失活,因为它可能与催化剂和碱

金属相互作用。研究了 SO_2 和碱金属结合对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂 SCR 活性的影响。发现 SO_2 增加了 KCl 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的失活程度,其增加程度取决于 KCl 在催化剂上的沉积量。在 K 与 V 物质的量比为 0.1 时,形成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 并与 V_2O_5 相互作用产生共晶。该共晶显著降低了对氨的吸附,特别是对 Brønsted 酸位点的吸附,降低了催化剂的氧化能力,从而显著降低了 SCR 的活性。

Deng Lei 等^[90]建立了夹带流燃烧系统,将催化剂暴露于掺杂钾、钠盐的准东煤样燃烧产生的气溶胶中,加速了失活过程。随着碱盐暴露时间和负荷率的增加,催化剂的污染更加严重,催化剂活性降低。不同碱盐对催化剂的中毒作用遵循碳酸钠 < 碳酸钾 < 硫酸钠 < 硫酸钾 < 氯化钠 < 氯化钾的顺序。催化剂表面受到不同形态碱盐颗粒的污染后会导致比表面积减少, V_2O_5 覆盖会导致催化剂失活。失活原因是因为碱盐的沉积粒子可以与表面羟基配位,并与钒物种中的晶格氧相互作用。化学失活是催化剂活性降低的主要原因。Peng Yue 等^[91]发现碱中毒的机制可归因于表面酸性、还原性和 NO_x 的吸附/解吸行为。具体因素为:(1)降低表面酸度抑制氨吸附(主要因素);(2)通过碱与 V 和 Ce 的结合抑制氨活化和 NO 氧化(重要因素);(3)活性 NO_x 种类在低温下减少,因为碱覆盖在表面(次要因素);(4)在高温下,稳定的硝酸盐物种产生新的碱性位点(重要因素)。

Chen Liang 等^[92]采用超声能辅助浸渍法制备了纳米 TiO_2 支撑的 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂(VWTi),研究了碱金属(Na、K、Ca、Mg)活性的中毒。发现碱金属掺杂催化剂的中毒作用程度为 $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 。Na 和 K 比 Mg 和 Ca 能更大程度地降低 Brønsted 酸位点的含量和稳定性。表面化学吸附氧也降低,其下降趋势与 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 活性基本一致。这四种碱金属掺杂纳米 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的不同中毒效应不仅与表面酸度有关,而且与钒和钨两种物质的还原性有关。

6.2 抗 SO_2 性能

烟气中存在 SO_2 会被 SCR 催化剂中的活性组分氧化, SO_2 导致的失活步骤为:(1)催化剂上吸附 SO_2 ; (2) SO_2 氧化成 SO_3 ; (3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 沉积或活性成分硫酸化。沉积的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 会堵塞催化剂的孔道导致催化剂活性降低,因此催化剂的抗硫性能也必须要考虑。

Youn Seunghee 等^[93]研究了 TiO_2 孔隙结构对硫中毒的影响。在 SO_2 存在下 12 h 的 SCR 反应中,5% VT(DT-51)的活性下降比 5% VT(微孔)更明显。发现 NH_3 和 SO_3 在 5% VT(DT-51)上的强相互作用形成 NH_4HSO_4 ,但是 5% VT(微孔)并未生成 NH_4HSO_4 。其原因是 5% VT(微孔)上存在的 V—O 键,而 5% VT(DT-51)上存在的是 V—O—V 基团。由此可见中孔上的 V—O—V 会对 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂活性造成影响,会生成 NH_4HSO_4 导致催化剂活性降低。

Ye Dong 等^[94]报道了 NH_4HSO_4 与 WO_3 促进的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂与氨选择性催化还原 NO 的相互作用,以及 WO_3 对 NH_4HSO_4 与 NO 反应性的促进作用。在 NH_4HSO_4 沉积样品中, WO_3 的加入增加了 SO_4^{2-} 中 S 原子周围的电子云密度,有利于将 +6 价的 S 原子与 HSO_4^- 还原为 +4 价氧化态的 SO_2 。因此, WO_3 掺杂导致加热过程中低温区 SO_2 释放量增加, NH_4HSO_4 的分解行为明显增强,同时引入的 WO_3 对 NH_4HSO_4 与 NO 的反应性有轻微的促进作用,对反应过程中 N_2O 的产生有抑制作用,而且 WO_3 促进的催化剂表现出较强的抗 SO_2 性能。

Young Kyu Bae 等^[95]研究了 SO_2 对硫酸氢铵 (ABS) 形成的抑制作用,ABS 失活催化剂的活性恢复以及在 NO_x 中注入硝酸铵对催化性能的影响。结果表明,氨和硝酸铵共注射的 SCR 反应在 250℃ 下的催化性能提高了至少 40%;与仅注射氨相比,同时注射氨和硝酸铵显著降低了催化剂失活。采用 FT-IR、XRD、XPS 和 EDS 等分析了新鲜催化剂、废催化剂和 ABS 沉积催化剂的催化性能。结果表明,氨和硝酸铵共注入诱导了快速 SCR 的作用,恢复了 ABS 失活的活性位点,抑制了与 SO_2 反应时催化剂表面 ABS 的形成,从而提高了催化性能,降低了低温下的催化失活。

Ma Ziran 等^[96]研究了 Ce 改性的 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ 催化剂催化性能,结果表明, V_1CeWTi 表现出最宽的操作温度窗口 [(190 ~ 450)℃],其中 NO_x 转化率和 N_2 选择性分别高于 80% 和 95%。钒含量的增加提高了对 SO_2 的抗性, WO_3 和氧化铈对 V_1Ti 的修饰很大程度上抑制了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的沉积。钒酸盐含量的增加可以进一步导致催化剂上 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 种类的减少。 VO_x 物种作为 SO_2 氧化成 SO_3 的活性位点,导致 TiO_2 更严重的硫酸化。 WO_x 改性极大地抑制了 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的生成。增加钒含量

可以促进 TiO_2 硫化, SO_2 氧化作用更强。随着 WO_3 的引入和钒含量的增加, 表面钒物种主要结构从单体形式转变为聚合形式, 这有助于更好的还原性和更高的 SO_2 氧化活性。

6.3 除汞

Wang Fumei 等^[97] 对比分析了 CeO_2 掺杂的低 V_2O_5 基催化剂 ($\text{V}_{0.5}\text{W}/\text{Ti}$) 与 V_2O_5 基催化剂 ($\text{V}_{1.0}\text{W}/\text{Ti}$) 性能, 结果表明, CeO_2 掺杂的低 V_2O_5 基催化剂 50 h 内同时去除氧燃料燃烧烟气中 NO (92.5%) 和 Hg^0 (75%) 的稳定性显著。该性能提升是由于加入 CeO_2 改变了催化剂的酸度, Ce 改性具有更好的氧化还原能力和产生更多的表面吸附氧 (O^{2-} 、 O^- 和 O_2^-), 产生大量的 NO_2 , 进行“快速 SCR 反应”。在不同的气体组成条件下, Hg^0 的氧化活性具有不同的反应机制。根据同时去除 NO 和 Hg^0 的机理研究, 与空气燃烧气氛相比, 在氧燃烧条件下富集的 CO_2 环境下^[98] 降低了 NO_x 的转化率, 但促进了 Hg^0 的氧化。在 SO_2 和 H_2O 共存时, Hg^0 的吸附和催化氧化受到抑制。在 (250 ~ 350) °C 下的氧化机理为: (1) 氧化钒与 Hg^0 反应形成吸附氧化汞 ($\text{HgO}(\text{ad}) - \text{V}_2\text{O}_4$); (2) 催化剂表面氧化氧化汞; (3) 通过 $\text{C}=\text{O}$ 功能基团氧化 Hg^0 形成氧化汞和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 。

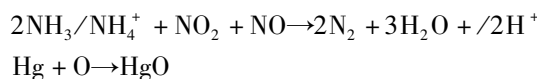
Zhu Youcai 等^[99] 采用超声辅助浸渍法合成了氧化铈改性的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂 ($\text{V}-\text{Ce}/\text{AC}$), 并在低温 [(100 ~ 200) °C] 下去除模拟燃煤烟气中的元素汞 (Hg^0)。结果表明, 当 V 与 Ce 的比值达到 1:8, 在 150 °C 时 Hg^0 的去除效率最佳。研究发现 V_2O_5 与 CeO_2 联用对 Hg^0 的氧化有协同作用, 其中晶格氧与吸附氧都有益于 Hg^0 的氧化。催化剂脱除 Hg^0 的机理可能是催化剂表面的活性氧将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 。Zhang Xunan 等^[100] 报道了掺杂 Ce 的催化剂在 250 °C 下表现出最高的 Hg^0 氧化效率, 为 81.55%, 具有理想的 NO 去除效率。在 O_2 存在下, NO 转化和 Hg^0 氧化效率均提高。随着 NH_3/NO 含量的增加, 注射氨可抑制其活性。当在 400×10^{-6} 的 SO_2 存在下, Hg^0 的氧化受到轻微影响。

Li Bing 等^[101] 研究了 SCR 催化剂对汞形态转化和煤中氯含量对汞氧化的影响。SCR 催化剂对汞形态的影响结果表明, SCR 对降低汞排放影响不大, 是因为前后颗粒汞浓度变化不大; 而对元素汞的影响是 SCR 催化剂促进元素 Hg^0 氧化为 HgO , 从而对汞排放可以产生显著影响。煤中氯含量对汞氧化

影响较大。

Wang Zhen 等^[102] 以密度泛函理论 (DFT) 为依据研究了氢溴酸对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ SCR 催化剂表面 Hg^0 的反应机理。 Hg^0 和 HgBr_2 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 表面的氧位点上吸附较弱, HgBr 被化学吸附在表面。氢溴酸氧化 Hg^0 的反应遵循 Eley-Rideal 机制: Hg^0 与 HBr 解离的表面 Br 相互作用形成 HgBr , 表面 HgBr 进一步与氢溴酸相互作用形成 HgBr_2 , 最后 HgBr_2 解吸。发现氢溴酸的解离能垒低于盐酸, HgBr_2 的形成和解吸能量障碍也低于 HgCl , 解释了 HBr 比 HCl 更有效的促进 Hg^0 氧化。

Zhao Lingkui 等^[103] 研究了 V/ZrCe_x 催化剂对模拟烟气中 NO 和元素汞 (Hg^0) 的同时去除作用。发现 Hg^0 对 NO 转化率的影响很小, 而 NO 和 O_2 的共存则有利于 Hg^0 的氧化。由于氨的存在, SCR 气氛中 Hg^0 氧化被抑制。 $\text{V}/\text{ZrCe}_{0.6}$ 催化剂的优异性能可能与较低的结晶度、更好的结构性能、较强的氧化还原能力和高活性硝酸盐与氨物种有关。氧化还原平衡 ($\text{Ce}^{3+} + \text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{V}^{4+}$) 有助于 NO 转化和 Hg^0 氧化。被吸附的 SO_2 形成的双齿状硫酸盐为氨吸附提供了新的酸位点, 增加了 NH_4^+ 用量, 从而降低了 SO_2 和水中毒, 提出了 $\text{V}/\text{ZrCe}_{0.6}$ 催化剂同时去除 NO 和 Hg^0 的机理:



Zhao Bo 等^[104] 研究了不同质量 V_2O_5 和 Mo_2O_3 的 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在 SCR 中汞氧化试验。钒钼钨催化剂的汞氧化效率高于钒钨催化剂。特别是 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 即使只有 6% 的 O_2 存在, 它仍具有较强的汞氧化能力。 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂氧化汞遵循 Mars-Maessen 机理。通过 X-Ray 发现 MoO_3 不能直接氧化 Hg^0 , 但高价钨可以帮助低价氧化钒增加晶格氧数进行汞氧化。此外, 盐酸在 MoO_3 上对汞氧化有促进作用, 随着盐酸在 6% O_2/N_2 气氛中含量增加, 从催化剂表面流出的氧化汞浓度增加。Yang Jian 等^[105] 也报道了汞氧化消耗了催化剂表面的晶格氧, 同时促进了 V^{5+} 向 V^{4+} 的转化。此外, 汞暴露使 NO 转化率在 (200 ~ 300) °C 范围内下降。结果表明, 在该温度范围内, 气态氨与催化剂表面吸附的汞之间存在竞争关系。

7 其他

Gao Xiang 等^[106] 利用 DFT 计算等理论和实验

方法,阐述了 V_2O_5 基 SCR 催化剂的铅失活作用机理。理论计算表明,铅原子的掺杂会导致表面电子性质的巨大变化。每个铅原子都会影响两个活性位点,从而导致催化剂表面酸的成形性和可还原性的降低。

Oliver Kröcher 等^[107]研究了不同催化剂 $V_2O_5/WO_3 - TiO_2$ 、 $Fe - ZSM - 5$ 和 $Cu - ZSM - 5$ 独自作用和组合效果。将上述三种催化剂中的两种组合串联,发现 $V_2O_5/WO_3 - TiO_2$ 与 $Cu - ZSM - 5$ 结合在较低温度下的活性略高于 $V_2O_5/WO_3 - TiO_2$ 。Gan Lina 等^[108]研究了 $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ 催化剂在氨条件下柴油机中 NO_x 选择性催化还原的催化特性。结果表明 $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ 催化剂可用于柴油 NO_x 脱除。Doronkin Dmitry E 等^[109]利用操作 - 射线吸收光谱(XAS)和光子 - 光子/输出技术,研究了 $V - W/TiO_2$ 催化剂通过选择性催化还原从柴油发动机和固定源中去除 NO_x 。Adrian Marberger 等^[110]发现水是催化剂老化中的一个重要因素,严重影响催化剂的结构。

Yang Weiwei 等^[111]研究了氧化钒对活性炭(AC)支撑的铁基催化剂对氨($NH_3 - SCR$)选择性催化还原氮氧化物的影响。在各种钒改性铁催化剂中,3% Fe - 0.5% V 的 SCR 活性和 SO_2 耐受性最好。Li Pan 等^[112]通过活性测试发现 V_2O_5 对 N_2O 的形成贡献很小,而 SO_2 和 H_2O 略微加速了 N_2O 的形成。

8 结语和展望

钒基催化剂作为应用最广泛的商业化 $NH_3 - SCR$ 催化剂,尽管因工作温度窗口过高的缺点一直被尝试取代,但实际上这种缺点并非不可克服。相比不够成熟的其他非钒基催化剂体系,通过适当的修饰方式进一步提升和改进钒基催化剂性能,达到降低工作温度窗口和提升 $NH_3 - SCR$ 效率的目的,对研究者一直具有相当高的吸引力。通过近年来的研究,特别是 Inomata Yusule 等的报道,发现体相钒基催化剂的起活温度点可以降到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,从而大大增加了钒基催化剂作为一种低温 $NH_3 - SCR$ 催化剂出现的可能性,提升了各种降低钒基催化剂工作温度窗口研究的意义和实际应用价值。

近 10 年来通过各种对原钒基催化剂的改进,许多研究已在实验室规模比较有效地降低了其工作温度窗口。这些研究主要包括增加元素助剂和改进制

备方法和过程等,特别是元素 Ce 的掺杂,可以使钒基催化剂的工作温度窗口显著下降,并且这些结果不是孤立的,而是可以相互印证的,比较好的可以将温度降到 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。而对于催化剂制备方法的研究,虽然有许多例子,但还有待于深入,这是因为制备方法影响的是活性元素分布的状态和分布,而影响 $NH_3 - SCR$ 催化剂性能的除了它的氧化还原性,还有酸碱性,不同的制备过程对这些性质包括数量和强度的影响也不一样,而现有报道更多的停留在定性阶段,在定量上还不够深入,取得的进展相对有限。特别是在新的研究要求催化剂能够处理更为复杂的状况,而这些复杂的状况通常意味着烟气中含有更多的有毒性物质,对催化剂抗毒性要求提高。同时很多有毒性物质如 SO_2 和碱金属都会对催化剂性质特别是酸碱性带来显著改变,而这种改变的作用却不都是负面的,有时候反而对催化剂活性有所帮助,甚至催生了在催化剂制备阶段即进行酸碱性调节的做法,如采用 SO_4^{2-} 进行预酸化等,这都表明酸碱性对钒基催化剂的作用是复杂的。

氨选择性催化还原 NO_x 可以说是一个双组分多活性中心的多相催化过程,其机理十分复杂,牵涉到不同元素的价态、形状和分布,以及在反应过程中的转变。近年来的研究分别从活性组分、助剂和载体等方面进行了讨论,但多停留于对各元素作用机制的定性讨论,进一步的讨论仍有待于加强。

对钒基催化剂的研究还需要包括 $NH_3 - SCR$ 的动力学研究。反应动力学研究是多相催化工业化的必需步骤,是指导催化反应器设计的基础,而对于 $NH_3 - SCR$ 还有一个更为苛刻的条件,即氨同样是一种刺激性气体,为了保证在还原 NO_x 的同时不产生氨的逃逸,与一般反应物比例调节范围相对宽松不同,对 NH_3/NO_x 的输入比例有着更为严格的要求, NH_3/NO_x 基本上要求以 1:1 的理论计量比输入,这就需要对反应动力学的理解更加深入,以设计结构更为合理的反应器。

参考文献:

- [1] 王禹苏,张蕾,陈吉浩,等. 大气中氮氧化物的危害及治理[J]. 科技创新与应用,2019,(7):2.
Wang Yusu,Zhang Lei,Chen Jihao,et al. Hazards and treatment of nitrogen oxides in the atmosphere[J]. Science and Technology Innovation and Application,2019,(7):2
- [2] 严刚,蒋春来.“十二五”氮氧化物减排思路与技术路线[N/OL]. 2011-05-12.

- [3] Zhang Yaping, Zhu Xiaoqiang, Shen Kai, et al. Influence of ceria modification on the properties of TiO_2 – ZrO_2 supported V_2O_5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 376 (1) :233 – 238.
- [4] Kyung Ju Lee, Pullur Anil Kumar, Muhammad Salman Maqbool, et al. Ceria added Sb – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for low temperature NH_3 SCR: Physico – chemical properties and catalytic activity [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, 142 – 143 (10) :705 – 717.
- [5] Li Qian, Hou Xiaoxu, Yang Hangsheng, et al. Promotional effect of CeO_x for NO reduction over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ – carbon nanotube composites [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2012, 356:121 – 127.
- [6] Woojoon Cha, Sheryl H Ehrman, Jongsoo Jurng. CeO_2 added $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst prepared by chemical vapor condensation (CVC) and impregnation method for enhanced NH_3 – SCR of NOx at low temperature [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1) :556 – 563.
- [7] Liu Xiaolong, Zhao Ziwei, Ning Ruliang, et al. Ce – Doped V_2O_5 – WO_3/TiO_2 with low vanadium loadings as SCR catalysts and the resistance of H_2O and SO_2 [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(2) :375 – 383.
- [8] Lu Long, Wang Xueman, Hu Chunhua, et al. Nanosized V – Ce oxides supported on TiO_2 as a superior catalyst for the selective catalytic reduction of NO [J]. *Catalysts*, 2020, 10 (2) :202.
- [9] Gao Ruihua, Zhang Dengsong, Liu Xingang, et al. Enhanced catalytic performance of V_2O_5 – $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ microspheres for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 3(1) :191 – 199.
- [10] Moon Hyeon Kim, Soo Won Park. Selective reduction of NO by NH_3 over Fe – zeolite – promoted V_2O_5 – WO_3/TiO_2 – based catalysts: Great suppression of N_2O formation and origin of NO removal activity loss [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 86:82 – 85.
- [11] Wang Hongyan, Wang Baodong, Sun Qi, et al. New insights into the promotional effects of Cu and Fe over V_2O_5 – WO_3/TiO_2 NH_3 – SCR catalysts towards oxidation of Hg^0 [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100:169 – 172.
- [12] Leonhard Schill, Siva Sankar Reddy Putluru, Anker Degn Jensen, et al. Effect of Fe doping on low temperature de-NOx activity of high – performance vanadia anatase nanoparticles [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56:110 – 114.
- [13] Mu Jincheng, Li Xinyong, Wang Xinyang, et al. New insight into the effects of NH_3 on SO_2 poisoning for in situ removal of metal sulfates in low – temperature NH_3 – SCR over an Fe – V catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124 (39) :21396 – 21406.
- [14] Thi Phuong Thao Nguyen, Ki Hyuck Yang, Moon Hyeon Kim, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over Fe_2O_3 – promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ – based catalysts with high Fe_2O_3 – to – V_2O_5 ratios [J]. *Catalysis Today*, 2021, 360:305 – 316.
- [15] Shen Meiqing, Li Chenxu, Wang Jianqiang, et al. New insight into the promotion effect of Cu doped V_2O_5 – WO_3/TiO_2 for low temperature NH_3 – SCR performance [J]. *RSC Advances*, 2015, 5:35155 – 35165.
- [16] Liu Zhiming, Li Yuan, Zhu Tianle, et al. Selective catalytic reduction of NOx by NH_3 over Mn – promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (33) :12964 – 12970.
- [17] Zhang Yaping, Zhu Xiaoqiang, Shen Kai, et al. Effect of M – doped (M = Cr, Fe, Co and Nb) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (001) on mercury oxidation: the insights from DFT calculation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (50) :233 – 238.
- [18] Dong Ho Kim, Dong Wook Kwon, Sung Chang Hong, et al. Structural characteristics of V – based catalyst with Sb on selective catalytic NOx reduction with NH_3 [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538:148088.
- [19] Zhao Wei, Zhong Qin, Zhang Tianjiao, et al. Characterization study on the promoting effect of F – doping $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ SCR catalysts [J]. *Cheminform*, 2012, 2 (20) :7906 – 7914.
- [20] Zhao Wei, Zhong Qin. The effect of oxygen vacancies and fluorine dopant over adsorption behaviours of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ for NO removal [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(11) :5653 – 5659.
- [21] Zhang Shule, Li Hongyu, Zhong Qin. Promotional effect of F – doped V_2O_5 – WO_3/TiO_2 catalyst for NH_3 – SCR of NO at low – temperature [J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 435 – 436:156 – 162.
- [22] Zhang Shule, Zhong Qin, Zhao Wei, et al. Surface characterization studies on F – doped $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for NO reduction with NH_3 at low – temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253:207 – 216.
- [23] Siva Sankar Reddy Putluru, Anker Pegn Jensen, Anders Riisager, et al. Heteropoly acid promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1:631 – 637.
- [24] Siva Sankar Reddy Putluru, Leonhard Schill, Anita Godiksen, et al. Promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 183:282 – 290.

- [25] Xu Tengfei, Wu Xiaodong, Liu Xuesong, et al. Effect of barium sulfate modification on the SO_2 tolerance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for NH_3 - SCR reaction [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57: 110 - 117.
- [26] Zhao Wei, Zhong Qin, Pan Yanxiao, et al. Systematic effects of S - doping on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for low - temperature NH_3 - SCR [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 815 - 823.
- [27] Li Qian, Yang Hangsheng, Qiu Famin, et al. Promotional effects of carbon nanotubes on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ for NO_x removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 915 - 921.
- [28] Jihene Arfaoui, Abdelhamid Ghorbel, Carolina Petitto, et al. Novel $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ nanostructured aerogel catalyst for the low temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 in excess O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 264 - 275.
- [29] Du Xuesen, Gao Xiang, Fu Yincheng, et al. The co - effect of Sb and Nb on the SCR performance of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368: 406 - 412.
- [30] Kyung Ju Lee, Muhammad Salman Maqbool, Pullur Anil Kumar, et al. Enhanced activity of ceria loaded Sb - $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for NO reduction with ammonia [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(10): 988 - 995.
- [31] Aguilar - Romero M, Camposeco R, Castillo S, et al. Acidity, surface species, and catalytic activity study on $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube catalysts for selective NO reduction by NH_3 [J]. *Fuel*, 2017, 198: 123 - 133.
- [32] Camposeco R, Castillo S, Mugica V, et al. Role of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - nanotube - model catalysts in the enhancement of the catalytic activity for the SCR - NH_3 process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 313 - 320.
- [33] Li Qian, Yang Hangsheng, Nie Anmin, et al. Catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ - carbon nanotube composites [J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(8): 1237 - 1242.
- [34] Guo Feng, Yu Jian, Chu Mo, et al. Interaction between support and V_2O_5 in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(7): 2147.
- [35] Bai Shuli, Jiang Shengtao, Li Huanying, et al. Carbon nanotubes loaded with vanadium oxide for reduction NO with NH_3 at low temperature [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(3): 516 - 519.
- [36] Liu Xin, Li Junhua, Li Xiang, et al. NH_3 selective catalytic reduction of NO: A large surface TiO_2 support and its promotion of V_2O_5 dispersion on the prepared catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37: 878 - 887.
- [37] Wang Jinping, Yan Zheng, Liu Lili, et al. In situ DRIFTS investigation on the SCR of NO with NH_3 over V_2O_5 catalyst supported by activated semi - coke [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 660 - 669.
- [38] Gao Xiang, Liu Shaojun, Zhang Yang, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO and NO_2 with NH_3 over activated carbon - supported vanadium oxide catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175: 164 - 170.
- [39] Thanh Huyen Vuong, Jörg Radnik, Evgenii Kondratenko, et al. Structure - reactivity relationships in $\text{VO}_x/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts used for low - temperature NH_3 - SCR of NO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 197: 159 - 167.
- [40] Sun Chuazhi, Dong Lihui, Yu Wujiang, et al. Promotion effect of tungsten oxide on SCR of NO with NH_3 for the $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst: Experiments combined with DFT calculations [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 346(1 - 2): 29 - 38.
- [41] Jeong Bora, Bora Ye, Eok - Soo Kim, et al. Characteristics of selective catalytic reduction (SCR) catalyst adding graphene - tungsten nanocomposite [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 93: 15 - 19.
- [42] Camposeco R, Castillo S, Mugica V, et al. Novel $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NTiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ nanostructured catalysts for enhanced catalytic activity in NO reduction by NH_3 [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 45: 54 - 58.
- [43] Pan Yanxiao, Zhao Wei, Zhong Qin, et al. Promotional effect of Si - doped $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(8): 1703 - 1711.
- [44] Liu Xuesong, Wu Xiaodong, Xu Tengfei, et al. Effects of silica additive on the NH_3 - SCR activity and thermal stability of a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1340 - 1346.
- [45] Tran Tuyet - Suong, Yu Jian, Li Changming, et al. Structure and performance of a $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ catalyst derived from blast furnace slag (BFS) for $\text{DeNO}(x)$ [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 18108 - 18119.
- [46] Tuyet - Suong Tran, Yu Jian, Gan Lina, et al. Upgrading $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ deNO_x catalyst with $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ support prepared from Ti - bearing blast furnace slag [J]. *Catalysts*, 2016, 6(4): 56.
- [47] Shen Boxiong, Wang Fumei, Zhao Bin, et al. The behaviors of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ loaded on ceramic surfaces for NH_3 - SCR [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 33: 262 - 269.
- [48] Li Fukuan, Shen Boxiong, Tian Linghui, et al. Enhancement of SCR activity and mechanical stability on cordierite sup-

- ported $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst by substrate acid pretreatment and addition of silica [J]. *Powder Technology*, 2016, 297:384-391.
- [49] Qiu Yue, Liu Bo, Du Jun, et al. The monolithic cordierite supported $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for NH_3 -SCR [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:264-272.
- [50] Kim Jin H, Joo H Choi, Ajit D Phule. Development of high performance catalytic filter of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ supported - SiC for NOx reduction [J]. *Powder Technology*, 2018, 327:282-290.
- [51] Cha Woojoon, Chin Sungmin, Park Eunseuk, et al. Effect of V_2O_5 loading of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts prepared via CVC and impregnation methods on NOx removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, (140-141):708-715.
- [52] Yu Wenchao, Wu Xiaodong, Si Zhichun, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283:209-214.
- [53] Shen Meiqing, Xu Lili, Wang Jianqiang, et al. Effect of synthesis methods on activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NOx with NH_3 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(3):259-267.
- [54] He Yuanyuan, Michael E. Ford, Zhu Minghui, et al. Influence of catalyst synthesis method on selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 with $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193:141-150.
- [55] Chen Ting, Lin He, Guan Bin, et al. Promoting the low temperature activity of Ti-V-O catalysts by premixed flame synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296:45-55.
- [56] Putluru S S R, Riisager A, Fehrmann R. The effect of acidic and redox properties of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ catalysts in selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. 2009, 133(3-4):370-375.
- [57] Ye Tuo, Chen Donglin, Zeng Xi. Study on the calcination time of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for SCR DeNOx [J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2018, 108(5):052055.
- [58] Yusuke Inomata, Shinichi Hata, Makoto Mino, et al. Bulk vanadium oxide versus conventional $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$: NH_3 -SCR catalysts working at a low temperature below 150 °C [J]. *ACS Catalysis* 2019, 9(10):9327-9331.
- [59] Zhang Xin, Li Xiaogang, Wu Junsheng, et al. Selective catalytic reduction of NO by Ammonia on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst prepared by sol-gel method [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130:235-238.
- [60] Gan Lina, Guo Feng, Yu Jian, et al. Improved low-temperature activity of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ for denitration using different vanadium precursors [J]. *Catalysts*, 2016, 6(2):25.
- [61] Gan Lina, Chen Jianjun, Peng Yue, et al. NOx removal over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ prepared by a grinding method: influence of the precursor on vanadium dispersion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1):150-157.
- [62] Youn Seunghee, Jeong Soyeon, Do Heui Kim. Effect of oxidation states of vanadium precursor solution in $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for low temperature NH_3 selective catalytic reduction [J]. *Catalysis Today*, 2014, 232:185-191.
- [63] Zhao Kun, Han Weiliang, Tang Zhicheng, et al. Investigation of coating technology and catalytic performance over monolithic $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NOx with NH_3 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 503:53-60.
- [64] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia-titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1):241-252.
- [65] Sun Dekui, Liu Qingya, Liu Zhenyu, et al. An in situ DRIFTS study on SCR of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ surface [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 122-126.
- [66] Zong Luyao, Dong Fang, Zhang Guodong, et al. Highly efficient mesoporous $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NOx; effect of the valence of V on the catalytic performance [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2017, 21(3):103-113.
- [67] Cheng Kai, Liu Jian, Zhao Zhen, et al. Direct synthesis of V-W-Ti nanoparticle catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(56):45172-45183.
- [68] Tang Fushun, Zhuang Ke, Yang Fang, et al. Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(4-6):933-940.
- [69] Marberger A, Ferri D, Elsener M, et al. The significance of Lewis acid sites for the selective catalytic reduction of nitric oxide on vanadium-based catalysts [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(39):12168-12173.
- [70] Adrian M, Martin E, Davide F, et al. VOx surface coverage optimization of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ SCR catalysts by variation of the V Loading and by aging [J]. *Catalysts*, 2015, 5(4):1704-1720.
- [71] Gao Xiang, Du Xuesen, Fu Yincheng, et al. Theoretical and

- experimental study on the deactivation of V_2O_5 based catalyst by lead for selective catalytic reduction of nitric oxides [J]. *Catalysis Today*, 2011, 625 – 630.
- [72] Patrick G W A Kompio, Angelika Brückner, Frank Hipler, et al. A new view on the relations between tungsten and vanadium in V_2O_5 WO_3/TiO_2 catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286; 237 – 247.
- [73] Zhang Shule, Zhong Qin, Surface characterization studies on the interaction of $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalyst for low temperature SCR of NO with NH_3 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 221 : 49 – 56.
- [74] Zhang Shule, Zhong Qin. Promotional effect of WO_3 on O^{2-} over V_2O_5/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 373; 108 – 113.
- [75] Song Liyun, Zhang Ran, Zang Simiao, et al. Activity of selective catalytic reduction of NO over V_2O_5/TiO_2 catalysts preferentially exposed anatase {003} and {103} facets [J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(4) : 934 – 945.
- [76] Zhang Shule, Zhong Qin, Wang Yining. Effect of rutile phase on V_2O_5 supported over TiO_2 mixed phase for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314 : 112 – 118.
- [77] Moon Hyeon Kim, Sung – Won Ham. Determination of N_2O emissions levels in the selective reduction of NOx by NH_3 over an on – site – used commercial $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalyst using a modified gas cell [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(7 – 10) : 597 – 607.
- [78] Wang Xiangmin, Du Xuesen, Xue Jingyu, et al. New insights into the N_2O formation mechanism during selective catalytic reduction of NOx with NH_3 over V – based catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2020, 355; 555 – 562.
- [79] Xie Xinhua, Lu Jidong, Erich Hums, et al. Study on the deactivation of $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ selective catalytic reduction catalysts through transient kinetics [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(6) : 3890 – 3896.
- [80] Xiong Shangchao, Xiao Xin, Liao Yong, et al. Global kinetic study of NO reduction by NH_3 over $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$: relationship between the SCR performance and the key factors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015, 54(44) : 11011 – 11023.
- [81] Nova Isabella, Tronconi Enrico. Kinetic study of the NO/ $NO_2 - NH_3$ SCR reactions over a $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ commercial catalyst for the after treatment of Diesel engines exhausts [J]. *IFAC Proceedings Volumes*, 2009, 42(26) : 183 – 190.
- [82] Nicola Usberti, Magdalena Jablonska, Miriam Di Blasi, et al. Design of a “high – efficiency” $NH_3 - SCR$ reactor for stationary applications. A kinetic study of NH_3 oxidation and $NH_3 - SCR$ over V – based catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 179; 185 – 195.
- [83] Milad Nahavandi. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over V_2O_5/TiO_2 in a hollow cylindrical catalyst under enhancing effect of electrohydrodynamics : a kinetic modeling study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014; 12673 – 12688.
- [84] Kong Ming, Liu Qingcai, Zhu Bohong, et al. Synergy of KCl and Hgel on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264; 815 – 823.
- [85] 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.
- [86] Lei Tingyu, Li Qichao, Chen Sifan, et al. KCl – induced deactivation of $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalyst during selective catalytic reduction of NO by NH_3 : Comparison of poisoning methods [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296; 1 – 10.
- [87] Zhang Xianlong, Huang Zhanggen, Liu Zhenyu. Effect of KCl on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over a V_2O_5/AC catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5) : 842 – 846.
- [88] Tang Fushun, Xu Bolian, Shi Haihua, et al. The poisoning effect of Na^+ and Ca^{2+} ions doped on the V_2O_5/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94; 71 – 76.
- [89] Li Qichao, Chen Sifan, Liu Zhenyu, et al. Combined effect of KCl and SO_2 on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over V_2O_5/TiO_2 catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164; 475 – 482.
- [90] Deng Lei, Liu Xuan, Cao Peiqing, et al. A study on deactivation of V_2O_5 WO_3/TiO_2 SCR catalyst by alkali metals during entrained – flow combustion [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(5) : 743 – 751.
- [91] Peng Yue, Li Junhua, Huang Xu, et al. Deactivation mechanism of potassium on the V_2O_5/CeO_2 catalysts for SCR reaction; acidity, reducibility and adsorbed – NOx [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8) : 4515 – 4520.
- [92] Chen Liang, Li Junhua, Ge Maofa. The poisoning effect of alkali metals doping over nano $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalysts on selective catalytic reduction of NOx by NH_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2 – 3) : 531 – 537.
- [93] Seunghye Youn, Inhak Song, Hwangho Lee, et al. Effect of

- pore structure of TiO_2 on the SO_2 poisoning over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Catalysis Today*, 2018, 303: 19-24.
- [94] Ye Dong, Qu Ruiyang, Song Hao, et al. Investigation of the promotion effect of WO_3 on the decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 with NO on $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 55584-55592.
- [95] Young Kyu Bae, Tae - Wan Kim, Jeong - Rang Kim, et al. Enhanced SO_2 tolerance of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for NO reduction with co - use of ammonia and liquid ammonium nitrate [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 96: 277-283.
- [96] Ma Ziran, Wu Xiaodong, Feng Ya, et al. Low - temperature SCR activity and SO_2 deactivation mechanism of Ce - modified $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Progress in Natural Science*, 2015, 25(4): 342-352.
- [97] Wang Fumei, Shen Boxiong, Gao Lanjun, et al. Simultaneous removal of NO and Hg^0 from oxy - fuel combustion flue gas over CeO_2 - modified low - V_2O_5 - based catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 131-139.
- [98] Wang Fumei, Li Guoliang, Shen Boxiong, et al. Mercury removal over the vanadia - titania catalyst in CO_2 - enriched conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 356-363.
- [99] Zhu Youcai, Han Xiaojin, Huang Zhanggen, et al. Superior activity of CeO_2 modified $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst for mercury removal at low temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 741-749.
- [100] Zhang Xunan, Li Caiting, Zhao Lingkui, et al. Simultaneous removal of elemental mercury and NO from flue gas by $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 392-400.
- [101] Li Bing, Wang Hongliang, Xu Yueyang, et al. Study on mercury oxidation by SCR catalyst in coal - fired power plant [J]. *Energy Procedia*, 2017, 141: 339-344.
- [102] Wang Zhen, Liu Jing, Zhang Bingkai, et al. Mechanism of heterogeneous mercury oxidation by HBr over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 5398-5404.
- [103] Zhao Lingkui, Li Caiting, Li Shanhong, et al. Simultaneous removal of elemental mercury and NO in simulated flue gas over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 420-430.
- [104] Zhao Bo, Liu Xiaowei, Zhou Zijian, et al. Effect of molybdenum on mercury oxidized by $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 508-517.
- [105] Yang Jian, Yang Qiang, Sun Jian, et al. Effects of mercury oxidation on $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst properties in NH_3 - SCR process [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 78-82.
- [106] Gao Xiang, Du Xuesen, Fu Yincheng, et al. Theoretical and experimental study on the deactivation of V_2O_5 based catalyst by lead for selective catalytic reduction of nitric oxides [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 625-630.
- [107] Oliver Kröcher, Martin Elsener. Combination of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$, Fe - ZSM - 5, and Cu - ZSM - 5 catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(22): 8588-8593.
- [108] Gan Lina, Yang Juan, Ma Dachao, et al. High - performance $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for diesel NO_x reduction at low temperatures [J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 1115-1118.
- [109] Dmitry E Doronkin, Federico Benzi, Lei Zheng, et al. NH_3 - SCR over V - W/ TiO_2 investigated by operando X - ray absorption and emission spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14338-14349.
- [110] Adrian Marberger, Martin Elsener, Rob Jeremiah G, et al. Thermal activation and aging of a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 573: 64-72.
- [111] Yang Weiwei, Liu Fudong, Xie Lijuan, et al. Effect of V_2O_5 additive on the SO_2 resistance of a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst for NH_3 - SCR of NO_x at low temperatures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2677-2685.
- [112] Li Pan, Liu Qingya, Liu Zhenyu. N_2O and CO_2 formation during selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4): 1906-1910.