

商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂砷中毒机理周锦晖¹, 李国波¹, 吴 鹏², 庄 柯¹, 张亚平^{2*}, 沈 凯²

(1. 国电环境保护研究院, 江苏 南京, 210031;

2. 东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京, 210096)

摘要: 采用浸渍法模拟商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂的砷中毒, 并对不同 As/V 摩尔比中毒的催化剂进行脱硝实验测试, 发现随着 As 中毒程度加深, 催化剂的 NO_x 转化率随之降低. 当测试温度为 400 °C 时, 新鲜 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂 NO_x 转化率有 96.45%, 而当 As/V 摩尔比到 0.2 的时候, As 中毒催化剂的 NO_x 转化率降低至不足 67%. 采用 XRD、BET、SEM、in situ DRIFTS 和 H_2 -TPR 等多种表征方法对 As 中毒前后催化剂的物性结构、表面物质的存在形式以及氧化还原性能的对比研究, 结果显示 As_2O_3 堵塞催化剂微孔结构, 导致催化剂表面微孔数量的减少, As_2O_3 涂覆催化剂表面, 进而阻碍了气相成分参与多相催化反应; As 的引入使得表面形貌略有变差, 并未导致催化剂晶型的变化, 且 As 及其化合物在催化剂表面分散度较高. As 会与催化剂表面的羟基作用形成 As-OH, 抑制催化剂酸性, 尤其对 Lewis 酸的抑制效果明显; As 中毒后的催化氧化还原能力增强.

关键词: 选择性催化还原; 脱硝; 催化剂; 失活; 机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

NH_3 -SCR 技术是目前火力发电行业应用最广泛、最成熟的脱硝技术(用液态 NH_3 作为还原剂, 在催化剂作用下选择性地与氮氧化物反应, 将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O , 以达到 NO_x 脱除的目的^[1-5]). 催化剂普遍是由提供活性作用的活性组分(中心)、助剂、载体这 3 个基本元素构成的^[6]. 在脱硝行业内 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的应用最为普及. $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂因其稳定的脱硝效率, 较宽的温度窗口等优点广泛地应用于各行业脱硝领域. 商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的活性温度窗口在 300 ~ 400 °C 之间^[7-11], 为满足该温度要求, 常将催化剂布设在脱硫除尘器之前以充分利用锅炉排烟的余热. 这种布设方式虽然在温度利用上节约了成本, 但也给催化剂的寿命带来不利的影响, 催化剂长时间暴露在高硫^[12]、高灰^[13-14]、含有大量重金属^[15](如 As、Pb 等)的环境中, 活性也不免受到影响, 由此带来的成本问题亟待解决. 此外, 重金属元素

是仅次于碱金属、碱土金属的第 3 大类 SCR 脱硝催化剂的致毒元素, As 更是由于其危害的特殊性, 具备很高的研究价值. Shen 等^[16]在实验室条件下自制的模拟砷中毒商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 经过活性测试配合表征研究发现催化剂表面钒形态发生变化. Peng 等^[17]在研究碱金属的基础上研究了 As 的中毒机理, 发现 As 也会减少 Brønsted 酸以及 Lewis 酸的酸量及稳定性, 且增加 N_2O 的生成, 降低 N_2 选择性.

我们以商业 $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂为研究对象, 对其主要的致毒元素 As 进行中毒机理研究. 通过浸渍法模拟 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的 As 中毒情况, 进而测试其中毒前后催化活性的变化, 配合 BET、XRD、 H_2 -TPR、SEM 和 In situ DRIFTS 等表征方法对中毒前后的催化剂进行表征分析以研究其中毒机理, 主要从催化剂孔隙孔径结构、晶型变化、氧化还原能力、表面形貌、表面酸性等层面对催化

收稿日期: 2018-08-12; **修回日期:** 2018-09-19.

基金项目: 江苏省重点研发计划项目 (BE2017716); 环保公益性行业科研项目 (2016YFC0208102); 国家重点研发计划 (2017YFB0603201) (Project (BE2017716) supported by the Key Research and Development Projects of Jiangsu Province; Projects (2016YFC0208102) supported by the Environmental nonprofit industry research subject (2017YFB0603201)).

作者简介: 周锦晖 (1988-), 男, 福建宁德人, 硕士, 工程师, 环境工程专业, Tel:15005196006, E-mail: zhoujinhui02@126.com (ZHOU Jin-hui (1988-), male, Fujian Ningde, Master, Engineer, Environmental Engineering, Tel:15005196006, E-mail: zhoujinhui02@126.com).

* 通讯联系人, Tel:025-83790667, E-mail: amflora@seu.edu.cn.

剂的 As 中毒原因进行深入分析，为后续研究以及应用提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验用 As 标准液，纯度为分析纯，是由国药集团化学试剂有限公司生产。所用气体一氧化氮(NO)、氧气(O_2)、氨气(NH_3)和氮气(N_2)，纯度均为 99.9%。

1.2 模拟 As 中毒催化剂的制备

首先使用锯条、切刀、钢尺等工具在整条 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 商业催化剂上切成，尺寸为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的小块，然后将其浸渍在含有不同体积的 1000 ug/mL 的 As 标准液(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)的烧杯中，超声浸渍处理 6 h，静置 6 h；随后将浸渍后的催化剂放置入烘箱中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干，最后在气氛下的马弗炉中以 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温焙烧 6 h，最后得到 As 中毒的催化剂，记作 xAs/V ，其中 x 代表 As 与 V 的摩尔比^[15]。

1.3 催化剂活性评价

将催化剂样品通过耐高温石英棉固定于不锈钢反应器内，由带温控系统的管式炉提供脱硝反应所需的温度环境，并由 Testo350-XL 型烟气分析仪对烟气成分进行定量分析，据此计算 NO_x 转化率。活性评价装置采用的模拟烟气通过 NO 、 NH_3 、 O_2 、和 N_2 配置而成，将催化剂研磨过筛，筛分出粒径 $0.613\sim0.224\text{ mm}$ 的颗粒，催化剂用量为 600 mg ，混合气体的组成为 $\Phi(NO)=\Phi(NH_3)=0.05\%$ (体积百分比)， $\Phi(O_2)=6\%$ (体积百分比)， $\Phi(H_2O)=10\%$ (体积百分比)， N_2 为平衡气，总烟气量为 100 mL/min ，空速为 $10\,000\text{ h}^{-1}$ 。

1.4 催化剂表征

采用北京金埃谱科技有限公司生产的 V-Sorb2800P 型比表面积及孔径分析仪对催化剂样品的孔结构参数进行测试，包括 BET 比表面积、总孔体积和平均孔直径等基本参数。采用日本日立公司生产的 SU3500 型钨灯丝扫描电子显微镜对催化剂样品的微观结构和表面形貌进行观察。催化剂样品的氧化还原能力和表面酸性采用浙江泛泰仪器有限公司生产的 FINSORB3010 型程序升温化学吸附仪进行表征。采用美国赛默飞世尔公司生产的 Nicolet6700 型原位漫反射傅立叶红外光谱仪对催化剂样品进行原位漫反射红外实验。

2 结果与讨论

2.1 脱硝活性测试

图 1 为通过浸渍法负载了不同摩尔比(0.05、0.1、0.15、0.2)的 As 后催化剂的脱硝性能随温度变化的折线图，此处所选新鲜商业催化剂最优活性温度窗口为 $300\sim450\text{ }^\circ\text{C}$ (其 NO_x 转化率均在 95% 以上)，随着 As 中毒程度加深，催化剂的 NO_x 转化率不断降低， $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时新鲜 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂脱硝活性为 96.45%，而当 As/V 摩尔比为 0.2 时，其脱硝活性在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时不足 67%，As 导致的催化剂中毒效果十分明显。

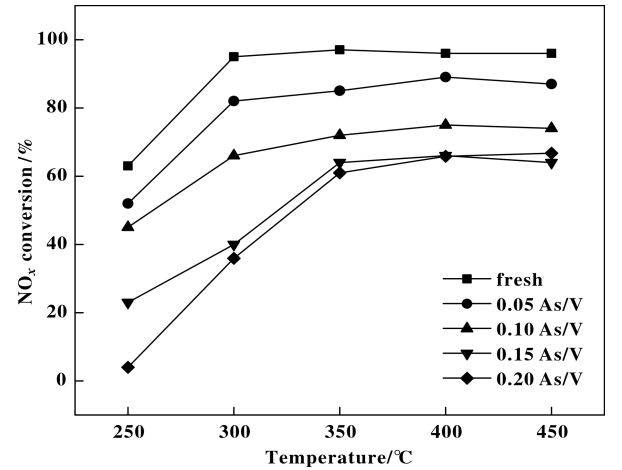


图 1 不同 As 中毒程度的催化剂的脱硝效率

Fig.1 Denitration efficiency of catalysts with different As poisoning levels
($[NH_3]=[NO]=0.08\%$, $[O_2]=5\%$, N_2 as balance, GHSV = $10\,000\text{ h}^{-1}$)

2.2 催化剂 As 中毒前后的表征分析

2.2.1 BET 比表面积及孔径、孔容分析 如图 2 所示，对 As 中毒前后催化剂进行 BET 测试，对比分析中毒前后催化剂孔径分布变化，并将得到的数据置于表 1 中。As 中毒程度的加深明显导致孔径小于 2.7 nm 的微孔数量骤减，因此，平均孔径也随之变化，由新鲜催化剂的 24.749 nm 增加到 27.834 nm ，重庆大学刘清才教授团队^[18]对于 As 对孔结构影响的研究也有类似结论。比表面积和孔体积随着 As 中毒的加深而逐渐变小，新鲜催化剂的比表面积和孔体积分别为 $60.863\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.327\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ， 0.2 As/V 催化剂的比表面积和孔体积则分别降低至 $46.276\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.281\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，与 Peng 等^[17]研究结果相比，变化幅度略有增大。

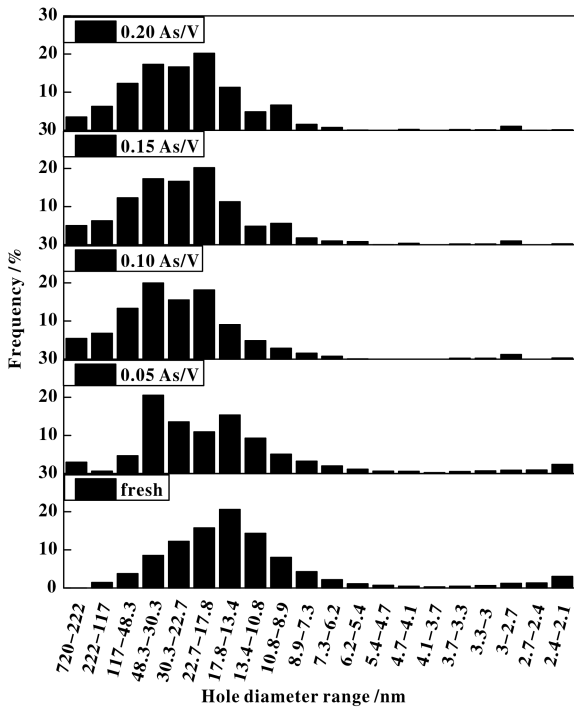


图 2 不同 As 中毒程度的催化剂孔径分布图
Fig.2 Catalyst pore size distribution of different
As poisoned levels

2.2.2 SEM 分析 新鲜和 As 中毒催化剂 SEM 图谱如图 3 所示, 对比 As 中毒前后的催化剂 SEM 图谱, 可以发现, 相比于新鲜催化剂表面疏松多孔的结构, As 中毒后的催化剂表面变得相对平整, 有微小的团聚物生成. 这与 BET 结果显示的随着 As 浸渍量的增加(中毒程度的加深), 孔径结构没有出现过大幅度的变化的结论是相一致的, XRD 分析部分将进一步揭示 As 对于催化剂物理结构层面的影响规律.

2.2.3 XRD 分析 新鲜以及不同 As 中毒程度的催化剂 X 射线衍射谱图如图 4 所示. XRD 图谱反映了新鲜和 As 中毒后的催化剂的结晶状态和颗粒大小等信息. 新鲜催化剂和不同中毒程度的催化剂均在 2θ (衍射角) 为 25.41° (101)、 38.62° (112)、 48.11° (200)、 53.97° (105)、 55.11° (211) 和 62.72° (204) 处均出现较为明显的衍射峰, 峰位置与美国实验与材料协会 (ASTM) 材料卡片库中的 JCPDS No.83-2243 卡片所示对应位置高度一致^[19].

此外, 不同浓度 As 中毒的催化剂表面均未检测到 V_2O_5 、 WO_3 以及 As 氧化物的衍射峰, 这表明

表 1 As 中毒催化剂比表面积及孔径孔容
Table1 As poisoned catalyst specific surface area and pore volume

Samples	Specific surface area <i>A</i> /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size <i>d</i> /nm
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$	60.863	0.327	24.749
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-0.05As}$	56.784	0.323	25.947
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-0.1As}$	49.280	0.324	26.268
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-0.15As}$	48.083	0.311	26.913
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-0.2As}$	46.276	0.281	27.834

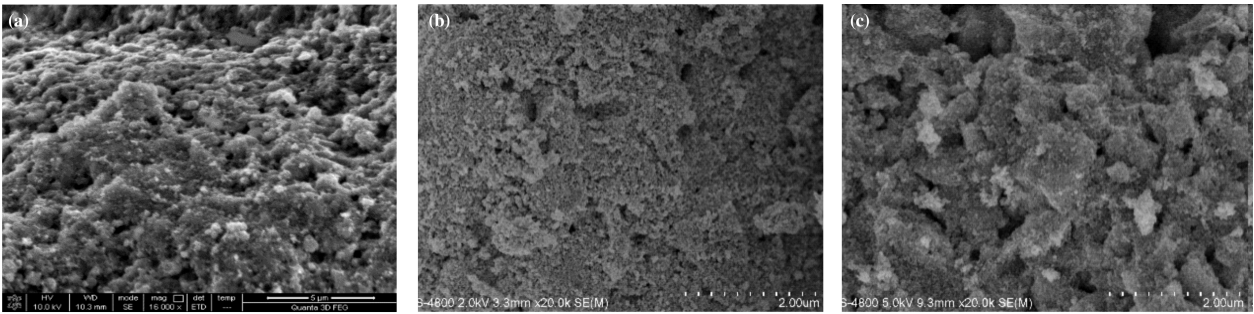


图 3 As 中毒催化剂表面形貌分析
Fig.3 Surface morphology analysis of As poisoned catalysts
(a) fresh; (b) 0.1 As/V; (c) 0.2 As/V

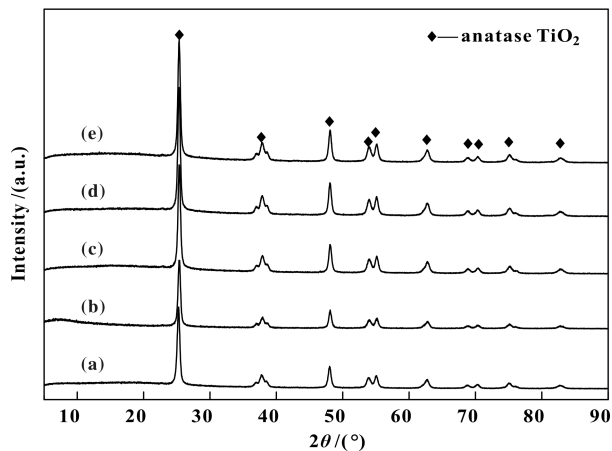


图 4 As 中毒催化剂的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of As poisoned catalysts

(a) Fresh catalyst; (b) 0.05 As/V; (c) 0.1 As/V;
(d) 0.15 As/V; (e) 0.2 As/V

致毒元素 As 及其化合物以及活性组分 V_2O_5 、 WO_3 在催化剂表面的晶型结构均呈无定形态分布(又称高分散态)。XRD 物相检测结果表明吸附 As 并未影响催化剂的物相组成和晶体结构^[18]。

2.2.4 in situ DRIFTS 分析 在进行 $NH_3(NO)$ 气氛的吸附前, 首先将反应仓内的样品在 N_2 气氛下于 450 °C 的温度下预处理 0.5 h, 然后冷却至 180 °C, 稳定后扫描记录背景光谱。动态实验中再次扫描得到的光谱会自动扣除背景。 $NH_3(NO)$ 吸附原位漫反射红外实验光谱范围为 1100~2000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。实验步骤为: 将充分研磨后的粉末催化剂样品装入原位反应仓内并均匀抹平; 随后升温至 400 °C 并用 N_2 吹扫 60 min, 目的是对催化剂样品进行预处理以去除样品表面的水分和杂质; 随后降温采集所需目标温度点的背景谱图; 待降温至室温后通入 $NH_3(NO)$ 吸附 60 min 至饱和; 切断 $NH_3(NO)$ 并通入 N_2 吹扫 15 min; 然后在 N_2 气氛下, 以 10 °C/min 的速率程序升温至 400 °C, 并在所需的目标温度下采集对应的图谱。

2.2.4.1 NH_3 的原位红外吸附实验分析 NH_3 作为 SCR 反应的还原剂, 在参与反应的过程中其在催化剂表面的吸附量及吸附形态对于 SCR 反应是至关重要的, Chen 等^[20] 提出催化剂表面上的 Brønsted 酸中心主要吸附 NH_4^+ 离子, 其峰位置在 1450 和 1680 cm^{-1} 处(振动形式主要是非对称 $\delta_{as}(NH_4^+)$ 和对称变形 $\delta_s(NH_4^+)$ 振动), 而 Lewis 酸中心主要吸附 NH_3 分子, 振动峰出现在 1120 和 1616 cm^{-1} 处

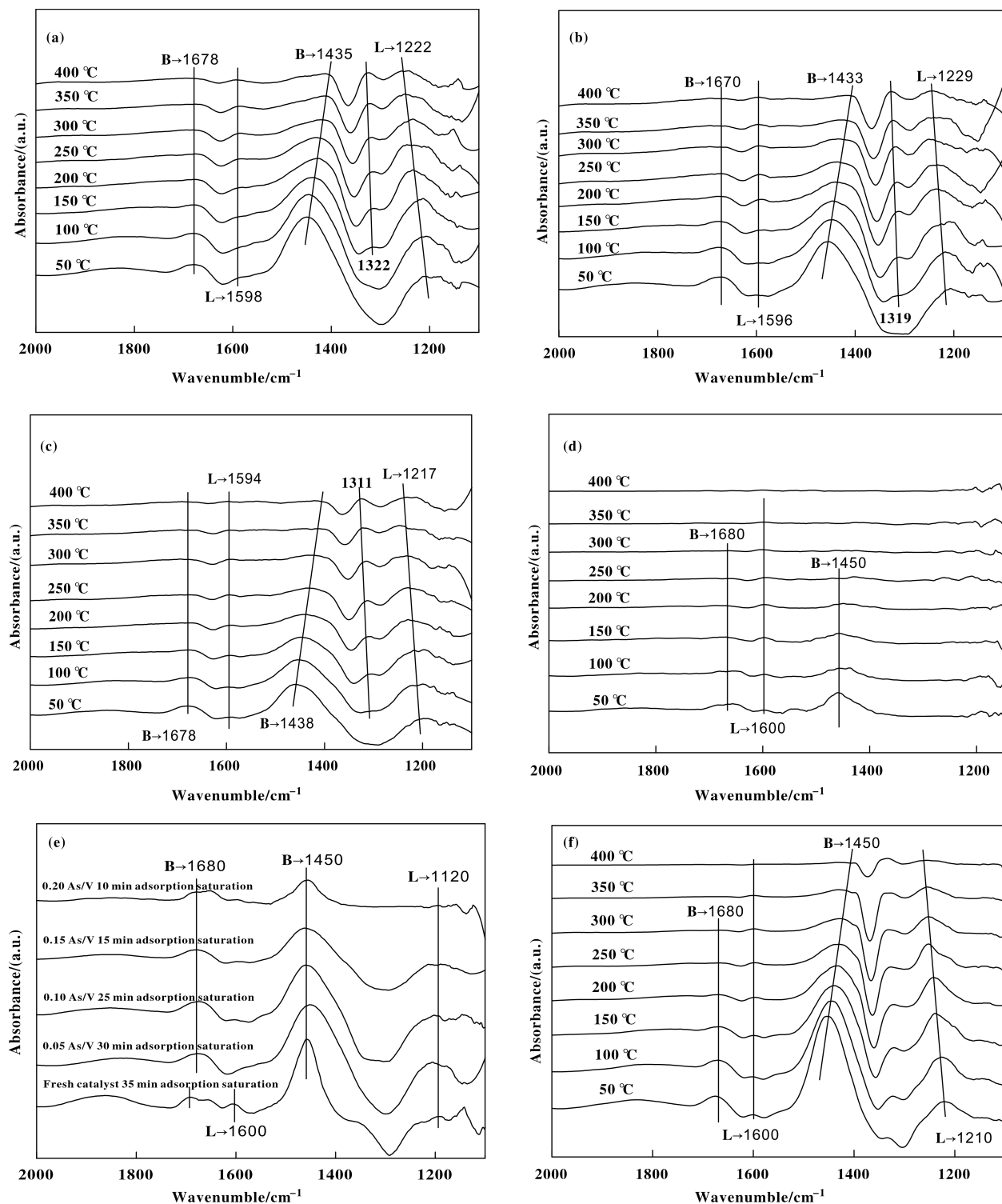
(振动形式主要是催化剂表面吸附的 NH_3 中的 N—H 键的简并伸缩振动)^[21-22]; 此外, 波数为 1560 cm^{-1} 左右处的吸收峰是由 NH_2 分子的弯曲振动形成的^[23]。

对比图 5(a-d) 和(f), 即对比催化剂 As 中毒前后 NH_3 的程序升温脱附图谱。不难发现相比于图 5(f) 中新鲜催化剂出现在 1450 和 1600 cm^{-1} 处归属于 Brønsted 酸中心的 NH_4^+ 特征吸附峰和 1120 和 1600 cm^{-1} 处归属于 Lewis 酸中心的 NH_3 特征吸附峰。中毒后的催化剂在 1600 cm^{-1} 波数处归属于 Lewis 酸的 NH_3 分子吸附特征峰几乎完全消失, 1120 cm^{-1} 处的 NH_3 吸附特征峰强度明显减弱, 在 As/V 摩尔比达到 0.2 时, 该位置处的 Lewis 酸吸附特征峰完全消失。可以发现, As 的氧化物对催化剂表面 Lewis 酸位的影响十分明显, 尤其对于 Lewis 酸位的破坏。As 中毒后的催化剂在 1450、1680 cm^{-1} 波数处的 Brønsted 酸对应的 NH_4^+ 吸附特征峰虽然未完全消失, 但其峰面积、强度均有明显的减弱趋势。且随着 As 中毒程度的加深, Brønsted 酸所对应的峰强也随之减弱, 其他学者也得出过类似结论^[18,24]。

由图 5(e), 即对 As 中毒前后催化剂的吸附饱和和时间图谱分析, 可以看出, As 负载量越大(中毒程度越深)的催化剂, NH_3 在其表面吸附饱和的时间越短(由 35 min 逐渐降低到 10 min), 这表明催化剂表面酸量越少, 催化剂对还原剂 NH_3 的吸附容纳量越小。

综上, As 导致催化剂中毒失活的一个重要原因是 As 能显著抑制催化剂表面酸性位点的数量、稳定性和总酸量, 尤其是对于 Lewis 酸位点的抑制作用^[25]。

2.2.4.2 NO 的原位红外吸附实验分析 对比图 6(a-d) 与(f), 可以发现, As 中毒对催化剂表面 NO 的吸附影响并不明显, 但总体上也呈现对催化剂 NO 吸附能力有所削弱的现状。其中变化最为明显的是 3383~3690 cm^{-1} 波数范围内羟基的特征振动峰^[26-27]。在催化剂 As 中毒程度加深的过程中, 此波数范围内的峰面积及峰强度都有明显的降低趋势, 这可能是 As 会与催化剂表面的羟基生成新的 As-OH^[28] 集团, 从而削减原有羟基量。另外 As 中毒后的催化剂在低波数段(1300~1616 cm^{-1}) 的峰数量有所增加, 但峰面积及峰强度变化不明显, 这可能是由于 As 氧化物(As_2O_3 或 As_2O_5) 对催化剂表面

图 5 As 中毒催化剂的 NH_3 吸附红外光谱Fig.5 Infrared spectroscopies of NH_3 adsorption of As poisoned catalysts

(a) 0.05 As/V; (b) 0.10 As/V; (c) 0.15 As/V; (d) 0.20 As/V; (e) comparison of NH_3 adsorption saturation; (f) fresh

的涂覆不规律,一定程度限制了 NO 在催化剂表面的吸附(1300~1616 cm^{-1} 波数段的峰主要归属于单

齿硝酸盐和桥接 NO_2^- 物种,此类物种的形成就是由于 NO 在富氧阴离子上吸附而形成的^[29]). 2357

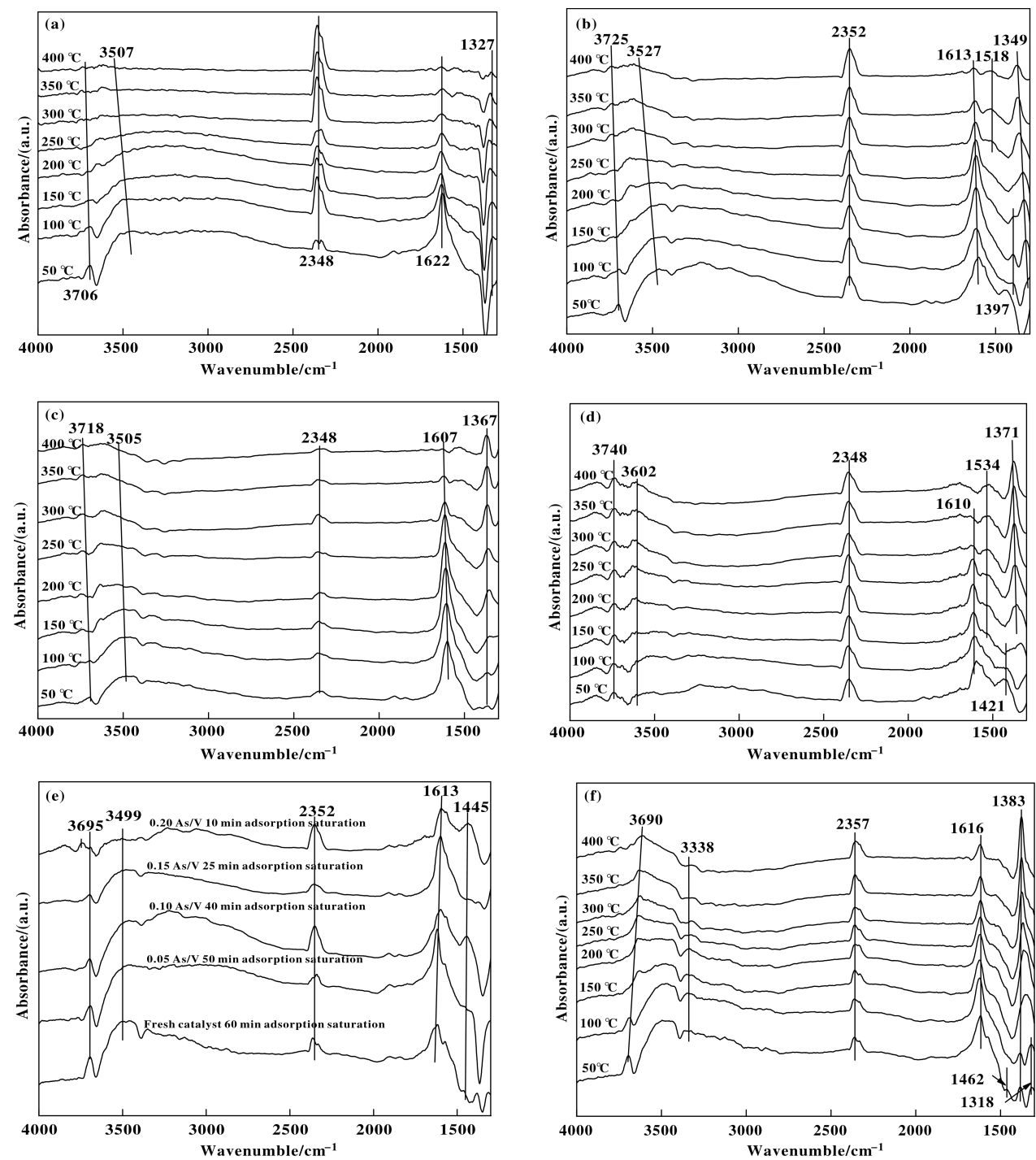


图 6 As 中毒催化剂的 NO 吸附红外光谱

Fig.6 NO adsorption infrared spectroscopies of As poisoned catalysts

(a) 0.05 As/V; (b) 0.10 As/V; (c) 0.15 As/V; (d) 0.20 As/V; (e) comparison of NH_3 adsorption saturation; (f) fresh

cm^{-1} 处归属于 CO_2 的不对称伸缩振动峰不在我们的讨论范围内。

综上，As 对催化剂的毒化作用主要体现 As 的氧化物会遮蔽催化剂表面原有的 NO 吸附位点，As 与催化剂表面羟基新形成的 As-OH 官能团破坏了

催化剂羟基的原有活性。

2.2.5 H_2 -TPR 分析 对比图 7(a)与图 7(b-e)图谱发现，新鲜催化剂在 412 °C 时出现的还原峰 ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$)，477 °C 的还原峰 ($W^{6+} \rightarrow W^{4+}$)，590 °C 处的还原峰 ($V^{4+} \rightarrow V^{3+}$) 均发生一定程度的位移，这

3 个还原峰分别记作：峰 I、峰 II 和峰 III，除 $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ 还原峰仅发生少量偏移外， $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ 、 $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ 的还原峰均向低温段发生移动，可见 As 中毒使得催化剂的氧化还原能力整体上得到了提高，峰面积上也明显增大，这与 As^{5+} 与 W 反应生成 As—O—W 键有关。 $W^{4+} \rightarrow W^{0+}$ 的还原过程一般发生 800 °C 以上^[30]，因此，并未在图谱中显现。还原峰整体峰面积的增大趋势由表 2 可见，虽然峰面积变化规律并不明显，但总体而言，随着催化剂 As 中毒程度的加深，催化剂还原峰个数不变，还原峰面积呈现增加的趋势。

综上，As 会一定程度上增加商业 SCR 催化剂的氧化还原能力，表面上看这与传统 SCR 催化剂优劣评判标准相悖，实质上，氧化还原能力的提高会导致 SCR 反应过程中 N_2 选择性的降低， N_2O 的产量会因此增加^[30]。

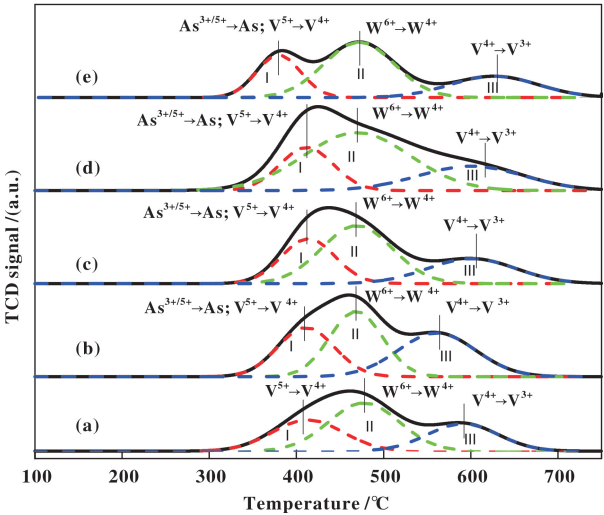


图 7 As 中毒催化剂的 H_2 -TPR 图谱
Fig.7 H_2 -TPR profiles of As poisoned catalysts
(a) fresh; (b) 0.05 As/V; (c) 0.10 As/V;
(d) 0.15 As/V; (e) 0.20 As/V

表 2 As 中毒催化剂的 H_2 -TPR 图谱分析结果
Table 2 Results of H_2 -TPR mapping analysis of As poisoning catalyst

Serial	Samples	Reduction peak temperature			Total	Peak position		
		Peak I	Peak II	Peak III		Peak I	Peak II	Peak III
a	Fresh	852	1320	746	2918	412	477	590
b	0.05 As/V	1063	1325	1297	3685	412	469	562
c	0.1 As/V	929	1591	851	3371	413	469	600
d	0.15 As/V	891	2371	994	4256	411	469	600
e	0.2 As/V	816	1693	817	3326	381	473	627

3 结论

3.1 新鲜商业催化剂在 300~450 °C 温度范围对 NO_x 转化率均在 95% 以上，随着 As 中毒程度加深，催化剂的 NO_x 转化率不断降低，400 °C 时新鲜 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂脱硝活性为 96.45%，而当 As/V 摩尔比为 0.2，其脱硝活性在 400 °C 不足 67%，As 导致的催化剂中毒效果十分明显。

3.2 As 中毒的原因主要是由于催化剂的化学层面的性能受到了较为明显的影响，尤其是对表面酸性的影响。原位红外分析结果表明催化剂中毒的主要原因：一方面是由于 As 氧化物对于催化剂表面的遮蔽作用，As 的饱和层一定程度上阻碍了催化剂表面气相成分参与多相催化反应。另一方面，As 会与

催化剂表面的羟基作用形成 As-OH，从而改变原有催化剂的催化活性位点，As 的化合物同样可以抑制催化剂表面酸性性能，减少酸量、酸强度以及酸中心个数，尤其是对于 Lewis 酸的抑制作用。

3.3 在氧化还原能力方面，虽然 As 的引入明显增加了氧化还原能力，但这种能力的增加是以牺牲表面酸性为前提的，并且会导致 SCR 反应过程中 N_2 选择性变差，副反应的发生会产生 N_2O 干扰 SCR 脱硝反应进程，并不与传统 SCR 催化剂优劣评判标准相悖。

3.4 SEM、XRD、BET 数据分析则从物理层面解释了催化剂受到 As 中毒的影响很可能是由于表面微孔数量的减少， As_2O_3 小颗粒堵塞催化剂微孔结构， As_2O_5 大颗粒涂覆催化剂表面。表面形貌略有变差，

As 的引入并未导致催化剂晶型的变化, As 及其化合物在催化剂表面分散度较高。

参考文献:

- [1] a. Nakajima Fumito, Hamada Ikuhisa. The state-of-the-art technology of NO_x control[J]. *Catal Today*, 1996, **29** (1/4): 109-115.
- b. Xing Shuai (邢帅), Jiang Hong (姜宏), Xiong Chun-rong (熊春荣), *et al.* Research of silicon-based composite oxides supported on oxidized cocount shell active carbon as denitration catalyst at low temperature(椰壳活性炭氧化后负载硅基复合氧化物低温脱硝催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 140-150.
- c. Jin Qi-jie (金奇杰), Sui Guo-rong (眭国荣), Liu Qing (刘青), *et al.* Compatibility optimization of Mn-Mo-W-O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(Mn-Mo-W-O_x脱硝催化剂活性组分的配伍优化)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31** (2): 159-168.
- d. Chen Meng-yin (陈梦寅), Zhao Meng-meng (赵梦梦), Yu Hai-tao (余海涛), *et al.* Effect of TiO₂ modulation by SnO₂ on the structure and SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts SnO₂改性TiO₂对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂结构和SCR性能影响[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 61-73.
- [2] a. Zi Zhao-hui (訾朝辉), Zhu Bao-zhong (朱宝忠), Sun Yun-lan (孙运兰), *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over MnO_x/Al₂O₃ catalysts (MnO_x/Al₂O₃催化剂低温SCR脱硝性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 249-260.
- b. Gao Rui-rui (高蕊蕊), Lou Xiao-rong (娄晓荣), Bai Wen-jun (白文君), *et al.* Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃(制备工艺对Mn-Fe/ZSM-5催化剂在NH₃选择催化还原NO反应中催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 563-574.
- c. Tang Fu-shun (唐富顺), Zhao Hui (赵辉), Liu Jin (刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles (担载型Co/ZSM-5催化剂表面Co组分结构与柴油车NO_x净化性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.
- d. Sun Sheng-nan (孙圣楠), Li Chun-hu (李春虎), Yang Wei-wei (杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO₂ loaded on semi-coke prepared by sol-gel method (溶胶-凝胶法制备TiO₂负载活化半焦光催化烟气脱硝)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 188-196.
- e. Tang Nan (唐南), Huang Yan (黄研), Li Yuan-yuan (李元元) *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method (水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化) 2018, **32**(3): 240-248.
- [3] Kim Young-jin, Lee Jun-kyu, MIM Kyung-yung, *et al.* Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH₃[J]. *J Catal*, 2014, **311**: 447-457.
- [4] Wang Di, Zhang Li, Li Jun-hui, *et al.* NH₃-SCR over Cu/SAPO-34-zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading[J]. *Catal Today*, 2014, **231**: 64-74.
- [5] Forzatti Pio. Present status and perspectives in de-NO_x, SCR catalysis[J]. *Appl Catal A-Gener*, 2001, **222** (1/2): 221-236.
- [6] Chen Feng, Huang Bi-chun, Yang Ying-xin, *et al.* Synthesis, characterization and NH₃-SCR activity of MnSAPO-34 molecular sieves[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, **31**(12): 2375-2385.
- [7] Putluru Siva-sankar-reddy, Riisager Anders, Fehrmann Rasmus. Vanadia supported on zeolites for SCR of NO by ammonia[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2010, **97**: 333-339.
- [8] Xiong Shang-chao, Xiao Xin, Liao Yong, *et al.* Global kinetic study of NO reduction by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂: Relationship between the SCR performance and the key factors[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(44): 11011-11023.
- [9] Bosch H, Jamssen F. Formation and control of nitrogen oxide[J]. *Catal Today*, 1988, **2**: 369-379.
- [10] Andonova Stanislava, Tamm Stefanie, Montreuil Clifford, *et al.* The effect of iron loading and hydrothermal aging on one - pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **180**: 775-787.
- [11] Wu Lin-yan (吴丽燕), Shu Ying-gang (舒英钢), Liang Cai (梁材) *et al.* Applicability study of middling temperature SCR DeNO_x catalyst in high SO₂ and high CaO ash (中等温度SCR脱硝催化剂在高硫、高钙条件下的适应性研究)[J]. *Electric Power Environmental Protection (China)* (电力科技与环保), 2008, **24**(2):

- 13-16.
- [12] Xu Wen-qing, He Hong, Yu Yun-bo. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(2): 4426-4432.
- [13] Zhou Ling-ling, Li Cai-ting, Zhao Ling-kui, *et al.* The poisoning effect of PbO on Mn-Ce/TiO₂, catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **389**(11): 532-539.
- [14] Guo Rui-tang, Wang Qing-shan, Pan Wei-guo, *et al.* The poisoning effect of heavy metals doping on Mn/TiO₂, catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, **407**: 1-7.
- [15] Wang Jun-jie (王俊杰), Zhang Ya-ping (张亚平), Li Juan (李娟), *et al.* Regeneration Method of Arsenic Poisoned Commercial SCR Catalyst (砷中毒商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的再生方法)[J]. *J Eng Thermophys (China)* (工程热物理学报), 2018, **39**(2): 450-456.
- [16] Shen Bo-xiong (沈伯雄), Xiong Li-ian (熊丽仙), Liu Ting (刘亭), *et al.* Study on arsenic poisoning for loading catalyst of V₂O₅-WO₃/TiO₂ (负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的砷中毒研究)[J]. *J Fuel Chem Technol (燃料化学学报)* (China), 2011, **11**(39): 856-859.
- [17] Peng Yue, Li Jun-hua, Si Wen-zhe, *et al.* Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **168/169**: 195-202.
- [18] Ding Jian (丁健), LIU Qing-cai (刘清才), KONG Ming (孔明), *et al.* Influence of arsenic in flue gas on the performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst in selective catalytic reduction of NO_x (燃煤烟气中砷对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 脱硝催化剂性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol (China)* (燃料化学学报) (China), 2016, **44**(4): 495-499.
- [19] Ramos-Luna Mariana, Cedeno-Caero Luis. Effect of sulfates and reduced-vanadium species on oxidative desulfurization (ODS) with V₂O₅/TiO₂ catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **50**(5): 2641-2649.
- [20] Chen Ting, Guan Bin, Lin He, *et al.* In situ DRIFTS study of the mechanism of low temperature selective catalytic reduction over manganese-iron oxides[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(3): 294-301.
- [21] Si Zhi-chun, Wen Duan, Wu Xiao-dong, *et al.* Structure, acidity and activity of CuO_x/WO_x - ZrO₂, catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *J Catal*, 2010, **271**(1): 43-51.
- [22] Li Qian, Gu Hua-chun, Li Ping, *et al.* In situ IR studies of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Ce-Ti amorphous oxides[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(8): 1289-1298.
- [23] Tsyganenko A A, Pozdnyakov D V, Filimonov V N. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces[J]. *J Mol Struct*, 1975, **29**(2): 299-318.
- [24] Li Xiang, Li Jun-hua, Peng Yue, *et al.* Mechanism of arsenic poisoning on SCR catalyst of CeW/Ti and its novel efficient regeneration method with hydrogen[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **184**: 246-257.
- [25] Lange Friederike C, Schmelz Helmut, Knozinger Helmut. Infrared-spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide[J]. *Appl Catal B-Environ*, 1996, **8**(2): 245-265.
- [26] Chao Chien-chung, Lunsford Jack-H. Infrared studies of the disproportionation reaction of nitric oxide on Y-type zeolites[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **93**(1): 71-77.
- [27] Tang Nian, Liu Yue, Wang Hai-qiang, *et al.* Mechanism study of NO catalytic oxidation over MnO_x/TiO₂ catalysts[J]. *J Phy Chem C*, 2011, **115**(16): 8214-8220.
- [28] Hums E. Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers[J]. *Catal Today*, 1998, **42**(1/2): 25-35.
- [29] Liu Yue, Gu Ting-ting, Weng Xiao-le, *et al.* DRIFT studies on the selectivity promotion mechanism of Ca modified Ce-Mn/TiO₂ catalysts for low-temperature NO reduction with NH₃[J]. *J Phy Chem A*, 2012, **116**(31): 16582-16592.
- [30] Khodatari Raziye, Odenbrand C U, Ingemar. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: Effect of sulphate groups on the activity[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2001, **33**(4): 277-291.

The As Poisoning Mechanism over Commercial V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ Catalyst

ZHOU Jin-hui¹, LI Guo-bo¹, WU Peng², ZHUANG Ke¹, ZHANG Ya-ping^{2*}, SHEN Kai²

(1. State Power Environmental Protection Research Institute, Nanjing 210031, China;

2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The arsenic poisoning of commercial V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ denitration catalysts were simulated by impregnation method, and the denitration test for catalysts with different As/V molar ratios were carried out. It was found that the NO_x conversion of the catalyst decreased with the deepening of As poisoning. When the test temperature is 400 °C, the denitration activity of the fresh V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst is 96.45%, and when the As/V molar ratio is 0.2, the denitration activity of the As poisoning catalyst is reduced to less than 67%. XRD, BET, SEM, in situ DRIFTS and H₂-TPR were used to compare the physical structure of the catalyst, the existence of surface substances and the redox properties of As₂O₃ before and after As poisoning. The results show that As₂O₃ blocks the microporous structure of the catalyst, resulting in a decrease in the number of micropores on the catalyst surface, As₂O₃ coats the surface of the catalyst, which hinders the gas phase component from participating in the heterogeneous catalytic reaction; the introduction of As makes the surface morphology slightly deteriorate, does not lead to the change of the crystal form of the catalyst, and As and its compounds The dispersion on the surface of the catalyst is high. As will react with the hydroxyl group on the surface of the catalyst to form As-OH, which inhibits the acidity of the catalyst, especially the inhibitory effect on Lewis acid; the catalytic redox ability after As poisoning is enhanced.

Key words: SCR; denitration; catalyst; deactivation; mechanism