

平板式脱硝催化剂的抗砷中毒性能

岳彦伟¹, 黄力^{2,3}, 王素芹^{2,3}, 纵宇浩¹, 王虎¹, 李金珂¹, 韩沛⁴, 谢兴星¹, 马罗宁¹, 高义博¹

(1.大唐南京环保科技有限公司, 江苏南京 211111; 2.江苏集萃托普索先进催化技术研究所, 江苏苏州 215132; 3.江苏集萃托普索清洁能源研发有限公司, 江苏苏州 215132; 4.内蒙古科技大学分析测试中心, 内蒙古包头 014010)

摘要: 选择性催化还原 (SCR) 是目前应用最广的烟气脱硝技术, 其核心为 SCR 脱硝催化剂。燃煤烟气飞灰中由于 As 元素的存在会导致催化剂的中毒失活及使用寿命大幅下降, 影响 SCR 系统稳定高效运行。为提升 V-Mo/Ti 催化剂的抗 As 中毒性能, 制备了不同 MoO₃ 质量分数 (3% 和 7%) 的 V-Mo/Ti 催化剂。随后, 采用模拟中毒法, 制备了 As 中毒催化剂。通过 XRF、ICP、XRD、N₂-吸附脱附、H₂-TPR、XPS、NH₃-TPD 和 O₂-TPD, 考察了新鲜催化剂和 As 中毒后催化剂的理化性质。通过固定床微型反应评价装置, 测试了各催化剂在 230~410 °C 烟气温度区间内的脱硝效率和 N₂O 生成量。结果显示, As 会影响 V-Mo/Ti 催化剂的孔结构, 降低催化剂的比表面积、孔容、还原性能、酸性性能和化学吸附氧含量, 从而降低催化剂的脱硝活性, 并促进副产物 N₂O 的生成。增加 MoO₃ 含量, 催化剂的孔结构得到改善, 比表面积和孔容下降幅度降低, 还原性能和表面酸量提升, 催化剂的脱硝活性增加。较高的 MoO₃ 质量分数 (7%) 可以减轻 As 对催化剂的毒化作用。与 V-Mo(3)/Ti-As 催化剂相比, V-Mo(7)/Ti-As 催化剂在 230~410 °C 烟气温度区间内的脱硝效率更高, 说明 V-Mo(7)/Ti 催化剂具备较强的抗 As 中毒性能。

关键词: 脱硝; 催化剂; 砷; 平板式; 中毒

中图分类号: TQ426; X511 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)11-0075-07

Investigation of arsenic resistance of plate-type De-NO_x catalyst

YUE Yanwei¹, HUANG Li^{2,3}, WANG Suqin^{2,3}, ZONG Yuhao¹, WANG Hu¹, LI Jinke¹, HAN Pei⁴,
XIE Xingxing¹, MA Luoning¹, GAO Yibo¹

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211111, China; 2. Jiangsu JITRI-Topsoe Institute of Advanced Catalytic Technology, Suzhou 215132, China; 3. Jiangsu JITRI-Topsoe Clean Energy R&D Co., Ltd., Suzhou 215132, China; 4. Instrumental Analysis Center, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Selective catalytic reduction (SCR) is currently the most widely used flue gas denitrification technology, with the core method SCR denitrification catalyst. The presence of the As element in coal combustion fly ash can cause catalyst poisoning and a significant decrease in service life, affecting the stable and efficient operation of the SCR system. V-Mo/Ti catalysts with different mass fractions of MoO₃ (3% and 7%) were prepared, in order to improve the As resistance of V-Mo/Ti catalyst. The As poisoned catalysts were also prepared by wet impregnation method. The physiochemical properties of the fresh and As-poisoned catalysts were characterized by XRF, ICP, XRD, N₂-physisorption, H₂-TPR, XPS, NH₃-TPD, and O₂-TPD. The NO_x conversion and N₂O concentration of the different catalysts in the temperature range 230–410 °C were tested via a micro fixed-bed reactor. The results show that As has negative influences on the pore structure of the catalyst, and reduces the specific surface area, pore volume, reducibility, acidity, and the amount of O_α of the catalyst. As a result, the catalytic activity of the catalyst declines and the generation of by-product N₂O promotes. With the increase of MoO₃ content, the pore structure of catalyst is improved, the decrease in specific surface area and pore volume is reduced, the reduction performance and surface acid content are increased, and the denitrification activity of catalyst is increased. High mass fraction of MoO₃ (7%) can reduce the poisoning effect of As on the V-Mo/Ti catalyst. The catalytic performance of V-Mo (7) /Ti-As catalyst is

收稿日期: 2023-06-16; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23061602

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20210001)

作者简介: 岳彦伟 (1996—), 男, 甘肃临洮人, 助理工程师。E-mail: yueyw@dtcg.com.cn

通讯作者: 黄力 (1986—), 男, 江苏南京人, 研究员级高级工程师, 硕士。E-mail: stef0628@126.com

引用格式: 岳彦伟, 黄力, 王素芹, 等. 平板式脱硝催化剂的抗砷中毒性能 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(11): 75–81.

YUE Yanwei, HUANG Li, WANG Suqin, et al. Investigation of arsenic resistance of plate-type De-NO_x catalyst [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(11): 75–81.



obviously higher than that of the V-Mo (3)/Ti-As catalyst. In the other word, the As resistance of V-Mo (7)/Ti catalyst is superior to that of the V-Mo (3)/Ti catalyst.

Key words: denitrification; catalyst; arsenic; plate-type; poisoning

0 引言

氮氧化物 (NO_x) 是形成光化学烟雾、臭氧层空洞、雾霾等环境问题的重要原因。燃煤电厂排放的烟气是大气中 NO_x 的主要来源。因此,自2010年以来,国内燃煤电厂不断加强脱硝工程建设。由于选择性好、脱硝效率高、运行稳定可靠,目前应用最为广泛的是选择性催化还原 (SCR) 技术^[1-2]。工业脱硝催化剂为 SCR 技术的核心,通常有蜂窝式、平板式和波纹板式 3 种型式。其中,平板式脱硝催化剂以其优异的抗堵灰性、耐磨损性,近年来市场份额不断提升^[3]。

在实际工况下,脱硝催化剂会因烟气中所含毒元素导致失活,严重影响催化剂的脱硝性能并缩短其使用寿命。各类有毒元素中,砷 (As) 对催化剂影响较大^[4]。As 通常以气相氧化物的形式存在于烟气中,燃煤烟气中 As 氧化物的质量浓度通常为 1~10 mg/m³^[5]。废脱硝催化剂中 As 的质量分数通常为 0~30 000×10⁻⁶^[6]。研究表明^[7],As 通过扩散进入催化剂的微孔,与活性位进行吸附并在表面发生反应,会降低催化剂的还原性能、酸性等,从而降低催化剂的脱硝活性。通常认为,由于 MoO_3 的存在,平板式脱硝催化剂较蜂窝式、波纹板式脱硝催化剂有更好的抗 As 中毒性能^[8]。但截至目前,针对 MoO_3 提升催化剂抗 As 中毒性能的机理研究仍较少。

笔者制备了不同 MoO_3 含量的平板式脱硝催化剂,采用模拟中毒法,向催化剂上负载 As。对 As 中毒前后催化剂物理化学性质进行表征分析,同时检测了 230~410 °C 烟气温度范围内各催化剂的脱硝效率和 N_2O 生成量,从而明确 MoO_3 对催化剂抗 As 中毒性能的作用。

1 试验

1.1 催化剂制备

新鲜催化剂:在混料缸中放置称取的锐钛矿型 TiO_2 ,加入称取七钼酸铵和偏钒酸铵后溶于水配制的溶液,混捏 90 min。随后,向混料缸中依次加入黏土、聚环氧乙烷、羟甲基纤维素和玻璃纤维,继续混捏 30 min 后,制得催化剂膏料。使用硬质辊轮将膏料压制于不锈钢钢网上,经红外烘干后,在煅烧炉中于 550 °C 煅烧 1.5 h,制得平板式脱硝催化

剂。将制得的催化剂命名为 V-Mo(x)/Ti, x 为催化剂中 MoO_3 的质量分数, %。

砷中毒催化剂:催化剂的砷中毒采用文献 [9] 中的模拟中毒法。将催化剂从钢网上脱离,控制颗粒粒径在 375~830 μm ,称取催化剂粉末,置于管式炉中。在催化剂前端位置放置一定量的 As_2O_3 。向管式炉中通入含体积分数 3% H_2O 的 N_2 ,并加热至 350 °C, As_2O_3 蒸汽将随着气体流动负载在催化剂上。随后,将催化剂在含体积分数 3% O_2 的 N_2 气氛中,于 370 °C 处理 10 h,制得模拟砷中毒的脱硝催化剂。将模拟砷中毒后的催化剂命名为 V-Mo(x)/Ti-As。图 1 为模拟砷中毒的试验流程。

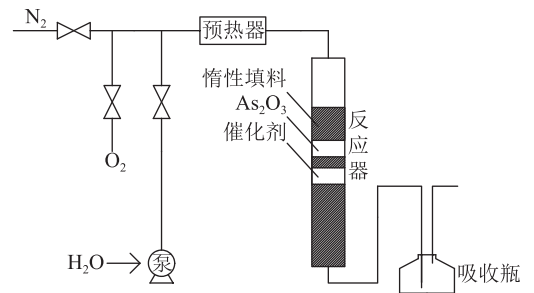


图 1 砷中毒试验流程

Fig. 1 Experimental flow chart of arsenic poisoning

1.2 催化剂表征

在 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪上进行 XRF 分析,在 Optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪上进行 ICP 测试,在 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪上进行 XRD 测试,在 ASAP 2000 型比表面积测定仪进行 N_2 -吸附脱附表征测试,在 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪进行 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 和 O_2 -TPD 测试,在 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪上进行 XPS 测试。

1.3 催化剂评价

采用固定床微型反应评价装置评价催化剂的脱硝性能。催化剂装填量为 0.05 g (颗粒粒径 375~830 μm)。装置入口烟气流量 1 L/min,组成包括:体积分数分别为 0.05%、0.05%、和 5.00% 的 NH_3 、 NO 、 O_2 ,平衡气选用 N_2 。使用 MPO 3000 型烟气分析仪分析反应前后气体中 NO 、 NO_2 和 N_2O 浓度。催化剂的脱硝效率 η 计算公式如下

$$\eta = \frac{\omega(\text{NO})_{\text{in}} + \omega(\text{NO}_2)_{\text{in}} - \omega(\text{NO})_{\text{out}} - \omega(\text{NO}_2)_{\text{out}}}{\omega(\text{NO})_{\text{in}} + \omega(\text{NO}_2)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为质量分数; in 为入口; out 为出口。

2 结果与讨论

对 4 种催化剂进行成分分析, 结果见表 1。采用 XRF 分析测试催化剂的 V_2O_5 质量分数, 结果均在 1.5% 左右。同样采用 XRF 分析 MoO_3 质量分数, V-Mo(3)/Ti 和 V-Mo(3)/Ti-As 催化剂中的 MoO_3 质量分数接近 3%, 砷中毒前后的 V-Mo(7)/Ti 催化剂中的 MoO_3 质量分数约 7%。采用 ICP 对砷中毒后的催化剂进行 As 质量分数检测, 两种 As 中毒后催化剂的 As 负载量基本一致, 约 1.4%。

表 1 催化剂的化学成分分析数据

Table 1 Chemical composition analysis data of catalysts

催化剂	质量分数/%		
	$V_2O_5^*$	MoO_3^*	As**
V-Mo(3)/Ti	1.51	3.02	0
V-Mo(7)/Ti	1.49	6.98	0
V-Mo(3)/Ti-As	1.50	2.97	1.41
V-Mo(7)/Ti-As	1.48	6.95	1.38

注: *: XRF; **: ICP。

图 2 显示了不同催化剂的 XRD 图。仅能观察到锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰, 无 V_2O_5 、 MoO_3 和 As_2O_3 的特征衍射峰, 说明 V_2O_5 、 MoO_3 和 As_2O_3 在 TiO_2 上均匀负载, 或晶粒尺寸太小, 难以被检测出来。

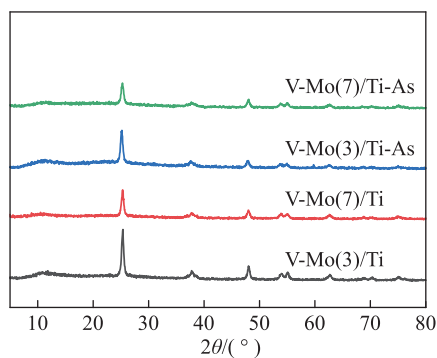


图 2 不同催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

不同催化剂的孔结构分析数据见表 2。V-Mo(7)/Ti 催化剂相比于 V-Mo(3)/Ti 催化剂具有较高的比表面积和孔容, 也表现出较大的平均孔径, 即适当提高催化剂上的 MoO_3 含量, 可以改善催化剂的孔结构。周凯等^[10-11]也发现了相同的现象, 可能的原因是较高的 MoO_3 含量减少了催化剂制备过程中 TiO_2 晶粒和 V_2O_5 的聚集^[12]。相比新鲜催化剂, As 中毒后催化剂的比表面积和孔容会有所降

低, 平均孔径略大。这是由于 As 在催化剂表面形成的氧化物堵塞了部分微孔^[13]。与 V-Mo(3)/Ti-As 催化剂相比, V-Mo(7)/Ti-As 较新鲜催化剂的比表面积和孔容的下降幅度低, 说明高 MoO_3 含量可以减少 As 对催化剂孔结构的影响。

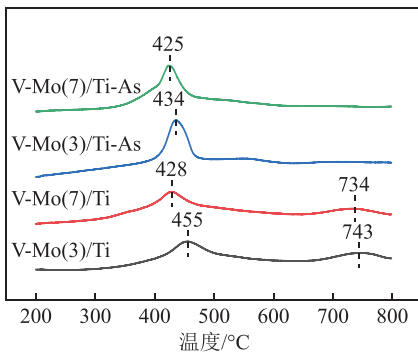
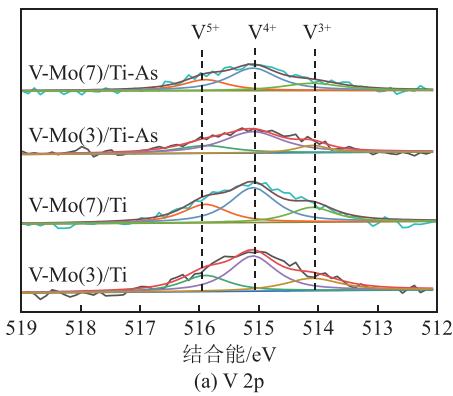
表 2 不同催化剂的孔结构分析数据

Table 2 Pore structure data of different catalysts

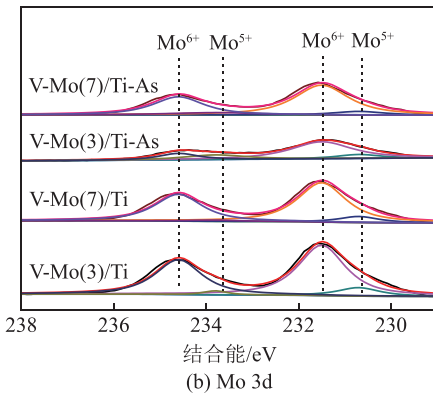
催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
V-Mo(3)/Ti	80.9	0.30	14.8
V-Mo(7)/Ti	82.6	0.31	14.6
V-Mo(3)/Ti-As	74.4	0.27	15.5
V-Mo(7)/Ti-As	77.2	0.29	15.1

图 3 显示了不同催化剂的 H_2 -TPR 图。由图可知, V-Mo(3)/Ti 和 V-Mo(7)/Ti 催化剂的耗氢峰出现在 300 ~ 650 °C, 该耗氢峰包含了催化剂上 VO_x 和八面体位 Mo 物种的还原。此外, 两种催化剂还在 740 °C 附近出现耗氢峰, 归属催化剂上四面体位 Mo 物种^[14]。对比两种催化剂的 H_2 -TPR 曲线可以发现, V-Mo(7)/Ti 催化剂的低温耗氢峰峰顶温度 (428 °C) 低于 V-Mo(3)/Ti 催化剂 (455 °C)。这是由于较高的 MoO_3 含量使 V_2O_5 在载体上得到更好的分散, 继而有效增强催化剂还原性能^[8]。对 V-Mo(3)/Ti、V-Mo(7)/Ti、V-Mo(3)/Ti-As 和 V-Mo(7)/Ti-As 这 4 种催化剂在 300 ~ 650 °C 的耗氢峰进行积分, 计算出相应耗氢量, 分别为 301.8、334.9、358.8 和 377.2 $\mu mol/g$ 。结果显示, As 中毒后, 催化剂在 350 ~ 550 °C 的耗氢峰峰面积变大, 这是由于叠加了 As 氧化物的还原峰所导致。此外, As 中毒后催化剂的耗氢峰峰顶温度较新鲜催化剂向低温方向移动。由文献 [15] 可知, 这是由于 As 与 V_2O_5 发生反应, 影响了钒的价态, 抑制了催化剂表面氧的流动性, 从而影响了催化剂的氧化还原性能。V-Mo(3)/Ti 催化剂的耗氢峰峰顶温度为 455 °C, As 中毒后, 催化剂的耗氢峰峰顶温度移动至 434 °C, 变化幅度 21 °C。V-Mo(7)/Ti-As 催化剂相应的数据为 3 °C, 说明 As 对 V-Mo(7)/Ti 催化剂还原性能的影响较小。此外, 由图 3 还可以发现, As 中毒催化剂的 H_2 -TPR 曲线中, 750 °C 附近的耗氢峰消失, 可能的原因是 As 与四面体位 Mo 物种反应生成了较为稳定的结构。

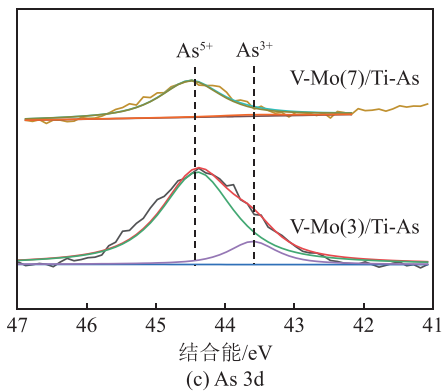
采用 XPS 分析 4 种催化剂的表面电子形态, 结果如图 4 所示。图 4a 给出了不同催化剂的 V 2p XPS 图。通过拟合, 将催化剂在 512 ~ 519 eV 间出现的峰分为 515.9、515.1 和 514.1 eV 共 3 个峰, 分

图3 不同催化剂的H₂-TPR图Fig. 3 H₂-TPR profiles of different catalysts

(a) V 2p



(b) Mo 3d



(c) As 3d

图4 不同催化剂的XPS图

Fig. 4 XPS profiles of different catalysts

别归属于催化剂上的V⁵⁺、V⁴⁺和V³⁺物种^[16]。

V、Mo和As价态的比率见表3。V-Mo(3)/Ti和V-Mo(7)/Ti催化剂的V⁴⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺)比率分别为0.53和0.52。负载As后上述两种催化剂的V⁴⁺/

(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺)比率分别增大至0.66和0.55。这是由于As与催化剂上的V发生反应，形成了VAs₂O₇^[17]。V-Mo(7)/Ti-As催化剂的V⁴⁺/(V³⁺+V⁴⁺+V⁵⁺)比率低于V-Mo(3)/Ti-As催化剂，说明较高的MoO₃含量减少了As与活性组分V₂O₅的反应。

表3 不同催化剂的结合能数据

Table 3 Binding energy data of different catalysts

催化剂	V ⁴⁺ /(V ³⁺ +V ⁴⁺ +V ⁵⁺)	Mo ⁶⁺ /(Mo ⁵⁺ +Mo ⁶⁺)	As ⁵⁺ /(As ³⁺ +As ⁵⁺)
V-Mo(3)/Ti	0.53	0.90	—
V-Mo(7)/Ti	0.52	0.91	—
V-Mo(3)/Ti-As	0.66	0.73	0.86
V-Mo(7)/Ti-As	0.55	0.85	0.95

图4b为不同催化剂的Mo 3d XPS图。4种催化剂在图中230.7、233.8 eV出现的峰对应催化剂上的Mo⁵⁺物种，231.5和234.6 eV处的峰则归属Mo⁶⁺物种^[18]。由表3可知，两种新鲜催化剂的Mo⁶⁺/(Mo⁵⁺+Mo⁶⁺)比率≥0.9，即催化剂上的Mo主要以+6价存在。As中毒后，催化剂的Mo⁶⁺/(Mo⁵⁺+Mo⁶⁺)比率均显著降低，这是由Mo₄As₁₀O₃₅的生成所致^[19]。相比V-Mo(3)/Ti-As催化剂，V-Mo(7)/Ti-As催化剂由于较高的MoO₃含量，仍保留了较高的Mo⁶⁺/(Mo⁵⁺+Mo⁶⁺)比率(0.85)。

图4c中，44.5 eV处的峰归属As⁵⁺物种，43.6 eV处的峰为As³⁺物种^[20]。V-Mo(3)/Ti-As、V-Mo(7)/Ti-As两种催化剂的As⁵⁺/(As³⁺+As⁵⁺)比率分别为0.86和0.95，即催化剂上的As主要以As₂O₅形态存在。V-Mo(7)/Ti-As催化剂的As⁵⁺/(As³⁺+As⁵⁺)比率更高，主要原因可能是该催化剂上更多的As与Mo反应，生成Mo₄As₁₀O₃₅。

图5为不同催化剂的NH₃-TPD图。4种催化剂的NH₃脱附峰均出现在200~400℃区间内。V-Mo(3)/Ti、V-Mo(7)/Ti、V-Mo(3)/Ti-As和V-Mo(7)/Ti-As这4种催化剂的NH₃脱附量分别为289.5、306.3、241.9和270.7 μmol/g。相比于V-Mo(3)/Ti催化剂，V-Mo(7)/Ti催化剂的酸量有所增加，这是由两方面原因导致的：①V-Mo(7)/Ti催化剂中较多的MoO₃含量会增加催化剂的酸量^[11]；②MoO₃对V₂O₅的促分散作用使得V-Mo(7)/Ti催化剂中聚合钒的含量相对较少，从而减少了部分VO_x物种的酸量^[3]。与新鲜催化剂相比，As中毒催化剂的酸量明显下降，说明As对V-Mo/Ti催化剂的酸性有负面影响。根据陆强等^[21]的研究，这是由于As会使钒钛基催化剂中Lewis酸的数量变少，同时破坏催化剂的Brønsted酸位，导致催化剂酸性下降。

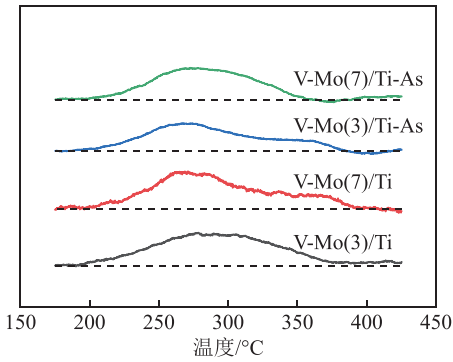
图5 不同催化剂的NH₃-TPD图Fig. 5 NH₃-TPD profiles of different catalysts

图6为不同催化剂的O₂-TPD图。催化剂的O₂-TPD曲线可按温度区间分为3个区域。低温区域I(<200 °C)内的O₂脱附峰为物理吸附在催化剂上的O₂, 区域II(200~600 °C)内的O₂脱附峰为化学吸附氧, 区域III(>600 °C)中的O₂脱附峰对应催化剂的晶格氧^[22]。对比V-Mo(3)/Ti和V-Mo(7)/Ti催化剂的O₂-TPD曲线可知, 随着催化剂中MoO₃含量增加, 催化剂上的化学吸附氧略减少。前已述及, 高MoO₃含量会促进V₂O₅的分散, 从而减少聚合钒物种的生成, 由此降低了催化剂上的化学吸附氧含量。此外, 由图6还可以看出, 向新鲜催化剂上引入As后, 催化剂在区域II内的O₂脱附峰峰面积显著减少, 说明As明显降低了催化剂上的化学吸附氧含量。陈晨等^[23]认为, 这种现象可能是由于As与催化剂上的化学吸附氧发生了反应。一般认为, 催化剂上的化学吸附氧具有较高的活性, 可以促进“快速SCR反应”的进行^[24]。负载As后, 催化剂的化学吸附氧含量显著降低, 会对催化剂的脱硝活性有负面影响。值得注意的是, 与V-Mo(3)/Ti-As催化剂相比, V-Mo(7)/Ti-As催化剂在区域II内的O₂脱附峰峰面积较高, 说明V-Mo(7)/Ti-As催化剂仍保留了较多化学吸附氧含量。

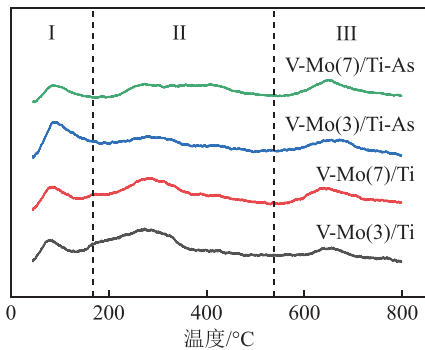
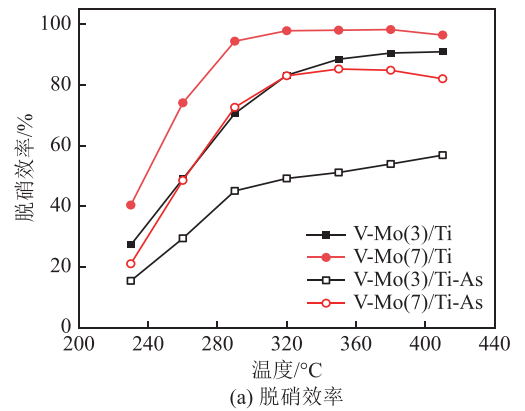
图6 不同催化剂的O₂-TPD图Fig. 6 O₂-TPD profiles of different catalysts

图7显示了4种催化剂的脱硝效率和N₂O生成量。V-Mo(3)/Ti催化剂在230~290 °C烟气温度区

间的脱硝效率<75%。提升烟气温度至320 °C以上, 该催化剂的脱硝效率达到80%以上。将催化剂中的MoO₃含量提高至7%, 其脱硝效率显著增加, V-Mo(7)/Ti催化剂在290 °C的烟气温度下, 脱硝效率达到94.3%。而相同烟温下, V-Mo(3)/Ti催化剂的脱硝效率仅为70.5%。根据前文的分析, 提高催化剂中的MoO₃含量后, 催化剂的还原性能有所提升, 酸量增加, 因此增强了催化剂的脱硝活性。As中毒后, 催化剂的脱硝效率明显下降。V-Mo(3)/Ti-As催化剂在230~410 °C温度区间内的最大脱硝效率仅为56.8%。这是由于As堵塞了部分催化剂的微孔, 影响了催化剂对反应物的吸附。并且, As会与活性组分V₂O₅反应, 削弱催化剂的还原性能、酸性性能, 减少催化剂上的化学吸附氧含量, 最终导致催化剂脱硝活性的下降。与V-Mo(3)/Ti-As催化剂相比, V-Mo(7)/Ti-As催化剂的脱硝效率的下降幅度较小, 这是由于催化剂中较高的MoO₃含量在一定程度上避免了As与V₂O₅的直接接触, 从而减轻了As对催化剂的毒化作用。



(a) 脱硝效率

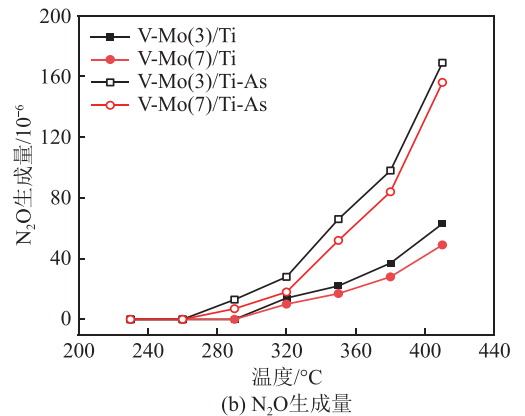
(b) N₂O生成量图7 不同催化剂的脱硝效率和N₂O生成量Fig. 7 Denitration efficiency and N₂O production amount of different catalysts

图7b为不同催化剂在脱硝反应过程中的N₂O生成量。由图可知, 随着温度的升高, 催化剂的N₂O生成量随之增长, 这是由于反应过程中

NH₃氧化等副反应的发生所导致的^[25]。V-Mo(7)/Ti 催化剂的 N₂O 生成量低于 V-Mo(3)/Ti 催化剂, 410 °C 时, 二者的 N₂O 生成量分别为 49×10⁻⁶ 和 63×10⁻⁶。由文献 [26] 可知, 钒钛基催化剂中聚合钒物种是 N₂O 生成的主要原因。V-Mo(7)/Ti 催化剂中聚合钒物种的含量更低, 由此 N₂O 生成量也较低。As 中毒催化剂的 N₂O 生成量明显高于相应的新鲜催化剂。V-Mo(3)/Ti-As、V-Mo(7)/Ti-As 催化剂在 410 °C 烟气温度下的 N₂O 生成量分别达到 169×10⁻⁶、156×10⁻⁶。这个现象与 PENG 等^[9]的研究一致的, 主要由于 As₂O₅ 的存在可以促进 N₂O 的生成。

3 结 论

1) 增加 V-Mo/Ti 催化剂的 MoO₃ 含量, 可以改善催化剂的孔结构, 提升催化剂的还原性能和表面酸量。因此, V-Mo(7)/Ti 催化剂的脱硝活性高于 V-Mo(3)/Ti 催化剂。

2) As 会导致催化剂比表面积和孔容的降低, 并降低催化剂的还原性能、表面酸性, 减少催化剂上的化学吸附氧。As 中毒后, 催化剂的脱硝效率下降明显, 且 N₂O 生成量增加。

3) 催化剂中的 MoO₃ 可以与 As 反应形成 Mo₄As₁₀O₃₅, 提高催化剂中的 MoO₃ 含量, 可以减少 As 对催化剂活性组分 V₂O₅ 的影响。V-Mo(7)/Ti-As 催化剂较 V-Mo(3)/Ti-As 催化剂显示了更高的脱硝活性, 即 V-Mo(7)/Ti 催化剂的抗 As 中毒性能更强。

参考文献 (References):

[1] 戴豪波, 杜凯敏, 郑渭建, 等. NH₃-SCR 脱硝催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(5): 40–44, 48.
DAI Haobo, DU Kaimin, ZHENG Weijian, et al. Research progress on NH₃-SCR catalysts[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(5): 40–44, 48.

[2] 刘俊言, 何静, 毛迪, 等. 低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂抗 SO₂ 中毒性能的研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2022, 52(4): 536–548.
LIU Junyan, HE Jing, MAO Di, et al. Research progress in the SO₂ resistance of denitration catalysts in low-temperature NH₃-SCR reactions[J]. Sci Sin Chim, 2022, 52(4): 536–548.

[3] HUANG L, ZONG Y H, WANG H, et al. Effect of Neodymium Addition on Plate-type V₂O₅-MoO₃/TiO₂ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(2): 475–482.

[4] 姚燕, 王乐乐, 李乐田, 等. 燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂砷中毒分析 [J]. 热力发电, 2018, 47(10): 31–36.
YAO Yan, WANG Lele, LI Letian, et al. Arsenic deactivation of honeycomb SCR catalysts in coal-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(10): 31–36.

[5] SENIOR C L, LIGNELL D O, SAROFIM A F, et al. Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants[J]. Combustion and Flame, 2006, 147(3): 209–221.

[6] 赵晨, 武文粉, 孟子衡, 等. 废 SCR 脱硝催化剂中砷元素赋存形态与氧化碱浸脱除 [J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5001–5010.
ZHAO Chen, WU Wenfen, MENG Ziheng, et al. Chemical speciation and removal mechanism of arsenic from spent SCR catalysts[J]. Materials Reports, 2021, 35(5): 5001–5010.

[7] 李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术 [J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4129–4138.
LI Xiang, LI Junhua, HE Xu, et al. Poisoning mechanism and regeneration process of the denitration catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(12): 4129–4138.

[8] 刘欣, 李俊华, 李想, 等. 工业 VMoTi 脱硝催化剂配方优化及氧化还原性研究 [J]. 电力技术与环保, 2016, 32(1): 6–9.
LIU Xin, LI Junhua, LI Xiang, et al. Study on industrial VMoTi denitrification catalysts recipe optimization and redox ability[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2016, 32(1): 6–9.

[9] PENG Y, LI J H, SI W Z, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168: 195–202.

[10] 周凯, 吴鹏, 庄柯, 等. 用于燃气轮机的钼改性高钒 SCR 脱硝催化剂 [J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 162–168.
ZHOU Kai, WU Peng, ZHUANG Ke, et al. Modification of molybdenum to high vanadium SCR catalyst for gas turbine[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(8): 162–168.

[11] KWON D W, PARK K H, HA H P, et al. The role of molybdenum on the enhanced performance and SO₂ resistance of V/Mo-Ti catalysts for NH₃-SCR[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1167–1177.

[12] QIU Y, LIU B, DU J, et al. The monolithic cordierite supported V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 264–272.

[13] 姚燕, 马云龙, 杨晓宁, 等. 高砷煤 SCR 脱硝催化剂中毒失活研究 [J]. 中国电力, 2020, 53(6): 191–196.
YAO Yan, MA Yunlong, YANG Xiaoning, et al. Deactivation of honeycomb SCR catalysts in high-arsenic coal-fired power plant[J]. Electric Power, 2020, 53(6): 191–196.

[14] HUANG X, PENG Y, LIU X, et al. The promotional effect of MoO₃ doped V₂O₅/TiO₂ for chlorobenzene oxidation[J]. Catalysis Communications, 2015, 69: 161–164.

[15] 沈伯雄, 熊雨仙, 刘亭. 负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的砷中毒研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39(11): 856–859.
SHEN Boxiong, XIONG Lixian, LIU Ting. Study on arsenic poisoning for loading catalyst of V₂O₅-WO₃/TiO₂[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(11): 856–859.

[16] 刘纳, 何峰, 谢峻林, 等. Fe 掺杂 Mn/TiO₂ 低温脱硝催化剂的催化性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(3): 490–494, 500.
LIU Na, HE Feng, XIE Junlin, et al. Catalytic performance of Fe-doped Mn/TiO₂ catalysts for low-temperature denitration[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(3): 490–494, 500.

- [17] LU Q, PEI X Q, WU Y W, et al. Deactivation mechanism of the commercial V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 selective catalytic reduction catalyst by arsenic poisoning in coal-fired power plants[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4865-4873.
- [18] AL-KANDARI H, AL-KHARAFI F, AL-AWADI N, et al. The catalytic active sites in partially reduced MoO_3 for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(1): 1-10.
- [19] HUMS E. A catalytically highly-active, arsenic oxide resistant V-Mo-O phase—results of studying intermediates of the deactivation process of V_2O_5 - MoO_3 - TiO_2 (ANATASE) $DeNO_x$ catalysts[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1993, 19(5): 419-441.
- [20] DU X S, TANG J Y, GAO X, et al. Molecular transformations of arsenic species in the flue gas of typical power plants: A density functional theory study[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5): 4209-4214.
- [21] 陆强, 裴鑫琦, 徐明新, 等. SCR脱硝催化剂抗砷中毒改性优化与再生研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2365-2374.
LU Qiang, PEI Xinqi, XU Mingxin, et al. Progress in the development and regeneration of SCR catalysts for anti-arsenic poisoning[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(5): 2365-2374.
- [22] CHEN H F, XIA Y, FANG R Y, et al. The effects of tungsten and hydrothermal aging in promoting NH_3 -SCR activity on V_2O_5 / WO_3 - TiO_2 catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 639-646.
- [23] 陈晨, 贾舒雅, 刘丁嘉, 等. 平板式抗砷中毒 SCR脱硝催化剂在高砷烟气中活性变化研究 [J]. *中国电力*, 2022, 55(11): 202-208.
CHEN Chen, JIA Shuya, LIU Dingjia, et al. Research on the activation change of plate-type anti-arsenic-poisoning SCR $De-NO_x$ catalyst in high-arsenic flue gas[J]. *Electric Power*, 2022, 55(11): 202-208.
- [24] 姚佳, 刘少光, 林文松, 等. Ce-Cr-Ni/ TiO_2 催化剂的 CO-SCR 性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 123-127.
YAO Jia, LIU Shaoguang, LIN Wensong, et al. Study on performance of Ce-Cr-Ni/ TiO_2 catalysts in CO-SCR[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(5): 123-127.
- [25] HUANG L, ZONG Y H, WANG H, et al. Influence of calcination temperature on the plate-type V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124(2): 603-617.
- [26] MARTÍN J A, YATES M, ÁVILA P, et al. Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V_2O_5 / TiO_2 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1-4): 330-334.