

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.013

商业钒钛基选择性催化还原法脱硝催化剂的抗毒改性

程 华^{1,2} 韦正乐^{1,3} 杨 超¹ 黄碧纯^{1,4*}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006; 2. 北京百灵天地环保科技有限公司, 广州, 510627;
3. 广东电网公司电力科学研究院, 广州, 510080; 4. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州, 510006;)

摘 要 通过浸渍法向商业 $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂中掺杂了不同浓度的 Ni 或 Zr 元素,并对催化剂进行了 K 中毒前后的活性测试以及 EDS、BET、XRD、FT-IR、 H_2 -TPR、XPS 表征测试.结果表明,掺杂 Ni 或 Zr 后催化剂抗 K 中毒能力显著增强,EDS 和 XRD 结果显示 Ni 和 Zr 能进入催化剂体系,催化剂载体 TiO_2 保持原有锐钛矿晶型,其他元素则以高度分散或无定形态存在. NH_3 吸附 FT-IR 实验证明掺杂 Ni 后催化剂表面形成了新的 Lewis 酸位,而 Zr 的加入使原有 Brønsted 酸位得以增强,这是两种元素的掺杂均能提高催化剂抗 K 中毒能力的原因. H_2 -TPR 和 XPS 实验证实掺杂后催化剂氧化还原能力得到了增强,弥补了比表面积减少的不利因素.
关键词 烟气脱硝, 选择性催化还原, 催化剂改性.

Improvement on the for the poisoning resistance of commercial de- NO_x SCR catalyst

CHENG Hua^{1,2} WEI Zhengle^{1,3} YANG Chao¹ HUANG Bichun^{1,4*}

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;
2. Beijing Larkworld Environment Technology CO., LTD, Guangzhou, 510627, China;
3. China Southern Power Grid CO., LTD, Guangzhou, 510080, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: To improve the resistance towards alkali metal poisoning, Ni or Zr with different concentrations was introduced to commercial SCR catalysts by a wet impregnation. The catalysts before and after modifications were characterized by energy dispersive spectrometry (EDS), N_2 adsorption-desorption, X-ray powder diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that the modifications of the catalysts significantly improved their resistance towards K poisoning. Ni and Zr were doped successfully into the commercial catalysts, and the crystalline structure of the catalysts was maintained. FTIR results showed that the catalysts doped with Ni formed new Lewis acid sites. Brønsted acid sites were strengthened by loading Zr. The increased acid sites might be the reason why the catalysts after modification showed higher resistance to K poisoning. H_2 -TPR and XPS results showed enhanced Redox properties of the catalysts after doping which balanced the negative effect of the reduced specific surface area.

Keywords: de- NO_x , selective catalytic reduction (SCR), poisoning resistance.

由于技术成熟度和脱硝效率较高,选择性催化还原法 (Selective catalytic reduction, SCR) 在燃煤电厂烟气脱硝过程中得到广泛的应用.催化剂是 SCR 系统的关键组成部分,一般为 V_2O_5/TiO_2 或 $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ 催化剂,而煤本身含有 Na、K 和 Ca 等碱金属和碱土金属,这些元素会在煤燃烧后以飞灰的形式进入 SCR 系统,对催化剂产生较强的中毒效果,使催化活性显著降低.碱金属和碱土金属主要

2013 年 10 月 2 日收稿.

* 通讯联系人.

对催化剂有两方面的毒化作用,首先是 Na、K 和 Ca 的盐颗粒沉积在催化剂的表面或堵塞催化剂的部分孔道,减小了催化剂的比表面积,阻碍了 NO 和 NH₃向催化剂内部扩散^[1-2];另外,碱金属和碱土金属元素也可以与催化剂表面的活性组分发生反应,占据酸性位点,使催化剂吸附 NH₃的能力降低,催化活性随之下降^[3].

以 K 中毒为例,Kamata 等^[4]的研究发现 K 优先吸附在催化剂表面的 V—OH 或 W—OH 基团上,阻碍了 SCR 反应活性中间产物的形成.Zheng 等^[5]的实验结果表明,催化剂 K 失活速率远大于比表面积减少的速率,由此推测出 K 引起的催化剂中毒主要是化学中毒.Nicosia 等^[6]通过模型和各种表征手段进一步证实,K 使得 V—OH 及 V⁵⁺=O 受到抑制,从而影响了催化剂的 SCR 活性.对 K 引起中毒的催化剂,目前主要以酸洗或 SO₂酸热化的方法去除表面的 K 盐以恢复催化剂的 B 酸位,从而使催化剂再生,但此的方法最大的缺点是中毒后的催化剂必须从脱硝装置中取出,不利于电厂的生产运行,而且催化剂中的活性组分也会随酸液流失,催化剂的机械强度和表面性质也会有所变化^[7].催化剂表面的酸性影响着催化剂抗碱金属中毒的能力,据此对现有催化剂进行改性以提高其抗中毒的能力不失为一种更好的选择.Johannes 等^[8]发现 V₂O₅-WO₃/ZrO₂具有比 V₂O₅/TiO₂更好的抗碱金属中毒的能力,这是由于 WO₃/ZrO₂载体具有超强酸性.WO₃/ZrO₂需要单独制备,而直接对原有催化剂 V₂O₅(WO₃)/TiO₂进行改性以提高其抗碱金属中毒能力的研究则比较少见.

经过前期的筛选,发现 Zr 和 Ni 的掺入能显著提高催化剂的抗碱金属中毒的能力,本文将对掺杂了这两种元素的商业 V₂O₅(WO₃)/TiO₂催化剂做详细的评价与表征测试.

1 材料与方法

1.1 催化剂材料

实验材料为国内某电厂提供的商业蜂窝状 SCR 脱硝催化剂,主要成分为 V₂O₅(WO₃)/TiO₂,记为催化剂 VWTi.实验过程中选用该电厂新鲜催化剂进行改性及模拟中毒研究,催化剂样品根据实验要求和测试条件制备成不同性状(颗粒、粉末等).

催化剂改性:筛取粒径 0.3—0.45 mm 催化剂颗粒,按配比分别浸渍于一定浓度 NiNO₃/ZrO(NO₃)₂ 溶液中 3 h,于 110 ℃ 下干燥 12 h,500 ℃ 下焙烧 5 h,配制不同物质的量之比的改性催化剂:Ni/V (或 Zr/V)=0.1、0.3、0.5、1.0、2.0,分别记为催化剂 VWTi+Ni(*y*)及催化剂 VWTi+Zr(*y*),*y* 取值 0.1、0.3、0.5、1.0、2.0.

催化剂中毒:筛取适量上述 Ni、Zr 改性催化剂,按配比分别浸渍于一定浓度 KNO₃ 溶液中 3 h,于 110 ℃ 下干燥 12 h,500 ℃ 下焙烧 5 h,配制 K/V=2 (物质的量之比)的中毒催化剂,记为催化剂 VWTi+Ni(*y*)+K(2)或 VWTi+Zr(*y*)+K(2),*y* 取值同上.

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在内径 12 mm 的石英玻璃固定床反应器中进行,催化剂样品为过筛 40—60 目粒径 0.3—0.45 mm 的颗粒状,催化剂填充高度 9 mm,催化剂用量 0.75 g,评价实验中的气体组成(体积分数)为:NO 0.1%、NH₃ 0.1%、O₂ 5%.Ar 为载气,混合气体总流量为 600 mL·min⁻¹,空速(GHSV)为 35000 h⁻¹,反应温度为 280—420 ℃.反应前后气体组成中 NO、NO_x的体积分数经过 42i-HL 型化学发光 NO-NO₂-NO_x分析仪(美国 Thermo Scientific 公司)进行在线分析.NO_x的转换率($\delta(\text{NO}_x)$)按如下公式计算:

$$\delta(\text{NO}_x) = \frac{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{IN}} - \varphi(\text{NO}_x)_{\text{OUT}}}{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{IN}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{IN}}$ 为进口 NO_x的体积分数, $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{OUT}}$ 为出口 NO_x的体积分数.

1.3 催化剂表征

X 射线能谱(EDS),能量谱仪 Inca 300(英国 Oxford 公司).SDD 硅漂移探测器,能量分辨率 123 eV.

N₂吸附脱附测试,TriStarII Surface Area and Porosity 比表面与孔隙分析仪(美国麦克公司).样品经 300 ℃ 真空处理 4 h,-196 ℃ 进行测定,采用 BET 方法计算比表面积.

X 射线衍射(XRD),D8 Advance X 射线衍射仪(德国布鲁克公司).主要参数为:Cu 靶,K α 射线(波

长 0.15418 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 2 θ 扫描范围为 10°—90°, 步长 0.02°.

傅里叶变换红外(FT-IR), Nicolet6700 型红外傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司). 采样范围为 4000—650 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次, 进气流量为 100 mL·min⁻¹. 样品制片后通入 Ar, 稳定在 350 °C 条件下吹扫 1 h, 降至室温后进行常温 NH₃ 吸附, 达到饱和后逐渐升温脱附.

程序升温还原(H₂-TPR), Auto Chem II 2920 全自动化学吸附仪(美国麦克公司). 取 100 mg 样品在 Ar 400 °C 下吹扫 60 min, 然后冷却至 60 °C, 再通 30 mL·min⁻¹ 的 10% H₂/Ar 1 h, 停留 10 min, 最后在 30 mL·min⁻¹ 的 He 条件下, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率进行程序升温还原.

X 射线光电电子能谱(XPS), GV Multilab2000(德国). 对比分析反应前后催化剂表面元素组成及含量变化. 测试条件: Al K α ($h\nu=1253.6$ eV) 射线, C 1s 校准结合能 284.6 eV, 测试结果通 XPS PEAK 4.1 软件进行分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

模拟烟气条件下, 利用活性评价装置对各催化剂样品进行检测, 活性评价结果见图 1.

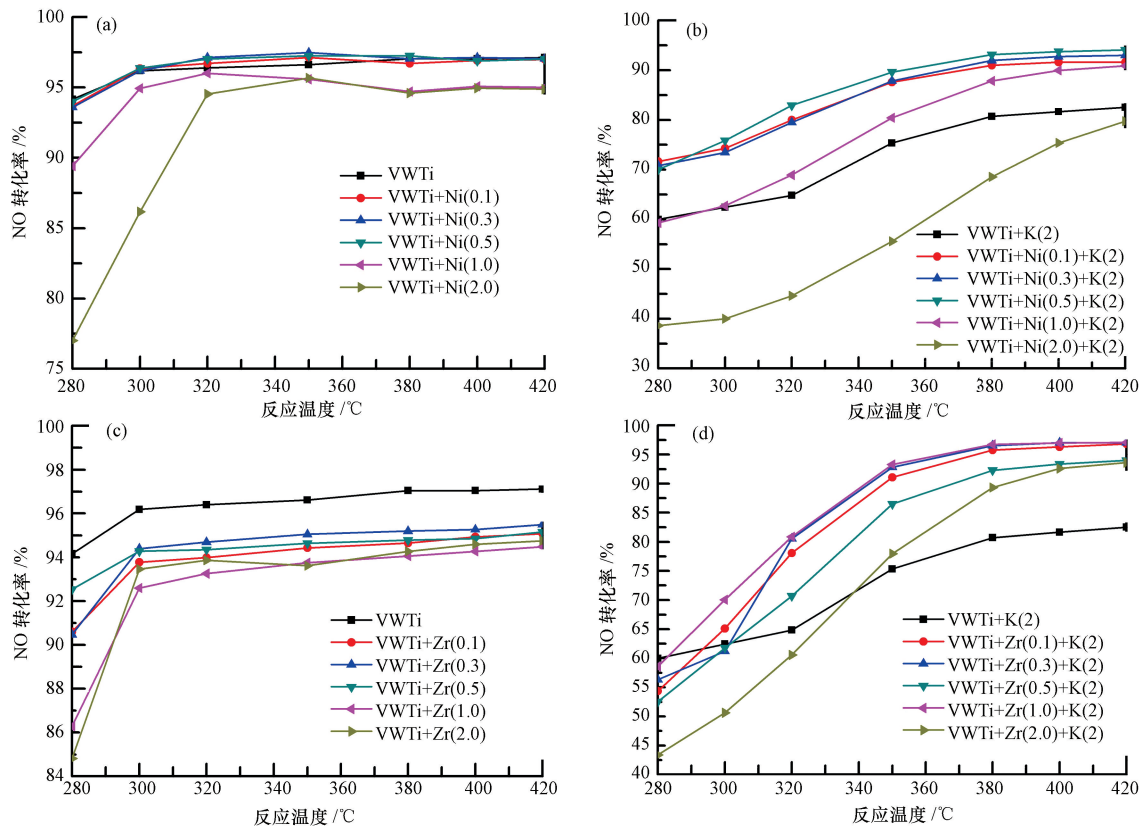


图 1 Ni 和 Zr 改性催化剂样品活性

Fig.1 The activity of different catalyst samples with Ni and Zr loading

图 1(a) 为新鲜催化剂及对其进行不同浓度 Ni 改性后其活性随温度的变化曲线. 由图 1(a) 可知, Ni/V 在 0.5 以内的 Ni 添加量基本不影响催化剂本身的活性, NO 转化率始终维持在 90% 以上, 具有较好的催化活性. 而当 Ni/V>0.5 时, NO 转化率会随 Ni 加入量的增加而降低, 这是由于过量的 Ni 加入会覆盖住催化剂本身的活性组分, 催化活性随之下降, 同时催化剂改性过程中经过了浸渍、超声、干燥、焙烧等步骤, 对商业催化剂本身性能造成一定的损坏, 从而一定程度上影响催化剂活性. 不同浓度 Ni 改性后催化剂模拟碱金属 K 中毒的活性随温度变化曲线如图 1(b) 所示, 350 °C 下, 未经改性的催化剂模拟 K 中毒后其 NO 转化率降至 70% 左右(图中样品 VWTi+K), 而掺杂 Ni 后, 除 VWTi+Ni(2.0)+K(2)

外,催化剂活性明显优于未经掺杂的催化剂,其中以 VWTi+ Ni(0.5) +K(2) 最优,其 NO 转化率可达到 90%左右,说明 Ni/V 为 0.5 的 Ni 掺杂能显著提高催化剂的抗 K 中毒能力.

图 1(c)为催化剂经 Zr 掺杂后催化剂 NO 转化率随温度变化曲线,在 300–420 ℃ 的范围内,虽然 NO 转化率会因为 Zr 的加入而略微下降(<4%).但经模拟 K 中毒后掺杂 Zr 的催化剂的活性普遍优于未经掺杂的催化剂(图 1(d)),其中以 VWTi+ Zr(1.0) +K(2) 最优,说明 Zr 的掺杂也能显著提高催化剂的抗 K 中毒能力.

2.2 催化剂表征

2.2.1 X 射线能谱(EDS)

验证改性组分是否成功添加到催化剂中,对 Ni 改性催化剂采用 EDS 进行定性分析,其结果见表 1. 分析可知,当 Ni 含量较低时,由于信号较弱以及杂质组分的干扰,催化剂未能检测到 Ni 的存在.随改性组分浓度的增加,其所占催化剂的比例(质量分数)逐渐提高,但略低于理论值,表明采用浸渍法可有效引入改性组分,但添加过程中有部分流失.

表 1 催化剂 EDS 测试(%)

Table 1 Energy dispersive spectrometry(EDS) results of different catalyst samples(%)			
元素	Ni/V=0.1	Ni/V=0.5	Ni/V=1.0
C	1.31	0.87	1.33
O	41.2	43.92	44.34
W	10.8	8.26	7.91
S	0.39	0.49	0.6
Ca	0.39	0.84	0.57
Ti	44.1	43.39	43.08
Ni	0	0.36	0.71
Si	1.81	1.87	1.46

2.2.2 比表面积测试(BET)

掺杂前后催化剂比表面积变化如表 2 所示,在 Ni 掺杂的过程中,随着掺杂量的增加催化剂比表面积逐渐减小,由 VWTi 的 39.88 m²·g⁻¹降至表现最优的 VWTi+Ni(0.5)的 30.89 m²·g⁻¹,降幅不大,可能是由于焙烧后形成的金属氧化物堵塞了部分孔道所致.对于 Zr 掺杂催化剂,比表面积减少并不显著,可能是由于 ZrO₂本身具有较大的比表面积的缘故.

表 2 催化剂比表面积分析

Table 2 BET surface area of different catalysts							
催化剂	VWTi	VWTi+ Ni(0.1)	VWTi+ Ni(0.5)	VWTi+ Ni(1.0)	VWTi+ Zr(0.1)	VWTi+ Zr(0.5)	VWTi+ Zr(1.0)
S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	39.88	36.80	30.89	29.07	39.89	36.98	39.44

2.2.3 X 射线衍射分析(XRD)

催化剂的晶相结构某种程度上决定了其催化性能,因此对各催化剂样品进行 XRD 表征,结果如图 2所示.由图 2 可知,添加改性组分后催化剂在 2θ= 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°和 55.1°出现了明显的衍射峰,这与 X 射线衍射标准卡片中 21-1272 号锐钛矿型 TiO₂的衍射峰完全吻合,说明改性前后催化剂的晶型未发生变化,添加改性组分过程并未改变催化剂的晶相结构.另外,XRD 图中均未出现 V₂O₅和 WO₃的晶体特征峰,表明 V₂O₅和 WO₃仍然以无定形态或高分散形态分布在 TiO₂载体表面上^[9].

2.2.4 NH₃吸附红外光谱分析(FT-IR)

根据 SCR 反应过程,NH₃首先吸附在催化剂表面,然后进行表面化学反应^[10],吸附是多相催化反应必不可少的步骤.样品进行热吹扫后降至室温,通入 NH₃至吸附饱和,经 Ar 吹扫后逐渐升温脱附.

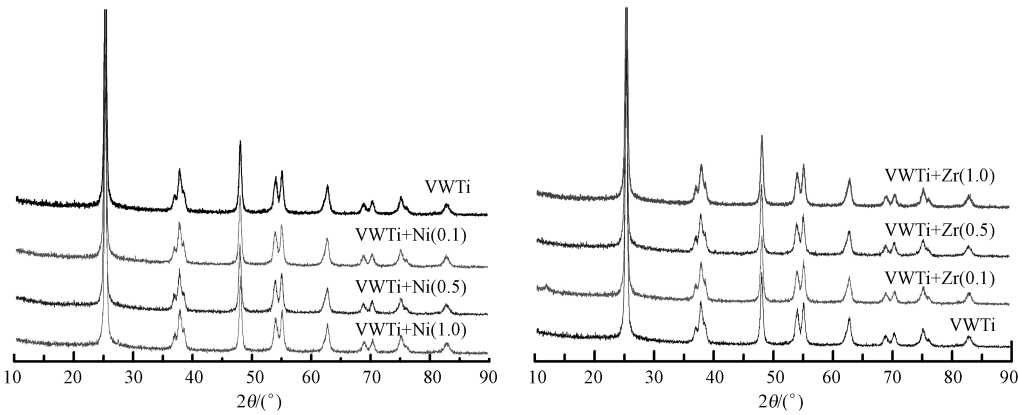


图 2 催化剂样品的 XRD 图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of different catalyst samples

图 3(a)、(b)、(c)、(d)分别为新鲜催化剂及不同浓度 Ni 改性后催化剂 NH₃ 吸附随时间记录的红
外谱图。

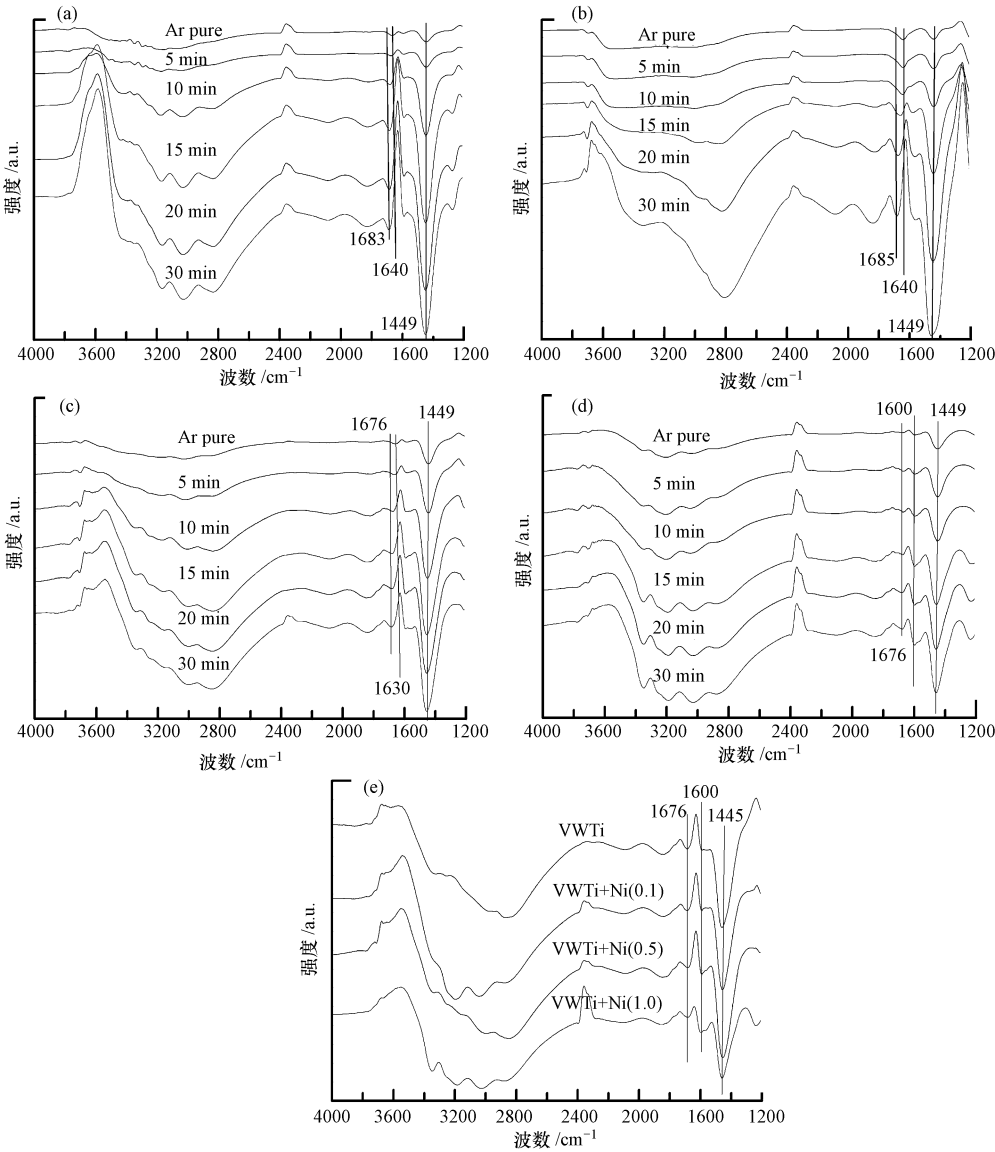


图 3 Ni 改性催化剂 NH₃ 吸附红外谱图
(a) VWTi; (b) VWTi+Ni(0.1); (c) VWTi+Ni(0.5); (d) VWTi+Ni(1.0); (e) 催化剂饱和 NH₃ 吸附
Fig.3 FTIR spectra of Ni doped catalysts exposed to NH₃

图 3 中 1683 cm^{-1} 、 1449 cm^{-1} 及其附近分别归属于吸附在 B 酸位上 NH_4^+ 的对称和反对称振动^[11-15], 1640 cm^{-1} 归属于 H_2O 的剪切振动^[15]. 对于新鲜催化剂可以观察到 5 min 时已出现 NH_4^+ 特征峰, 随着吸附的进行该特征峰不断增强, 30 min 后逐渐饱和, 同时 H_2O 特征峰强度逐渐降低, 这是由于反应生成 NH_4^+ 过程中消耗所致. 对于不同浓度 Ni 改性催化剂表现出同样的规律. 另外, 1600 cm^{-1} 归属于 NH_3 反对称协同振动的特征峰在新鲜催化剂样品上未检测到, 即催化剂表面不具有 Lewis 酸, Brønsted 酸位是新鲜催化剂 SCR 反应 NH_3 的活性吸附位. 但对于改性催化剂, 随着 Ni 浓度的增加, 催化剂表面逐渐出现 NH_3 特征峰.

图 3(e) 为催化剂样品饱和 NH_3 吸附红外谱图. 由图 3 可知, NH_3 吸附饱和后, 随着 Ni 浓度的增加, NH_3 特征峰从无到有, 并逐渐增强, NH_4^+ 特征峰基本维持不变. 表明 Ni 的添加产生了新的酸性位, 即 Lewis 酸位, 相比于吸附在 Brønsted 酸位上的 NH_3 分子, 吸附在 Lewis 酸位上的 NH_3 分子更加稳定.

图 4(a)、(b)、(c) 分别为不同浓度 Zr 改性后催化剂随温度变化 NH_3 吸附的红外谱图, 其变化规律与新鲜催化剂相似, 仅存在 NH_4^+ 特征峰. 图 4(d) 为催化剂样品饱和 NH_3 吸附红外谱图, 分析可知, 随着 Zr 浓度的增加, NH_4^+ 特征峰逐渐增强, 表明 Zr 的添加可有效增加催化剂的 B 酸位, 这也是 Zr 改性催化剂具有较好抗 K 中毒性能的原因.

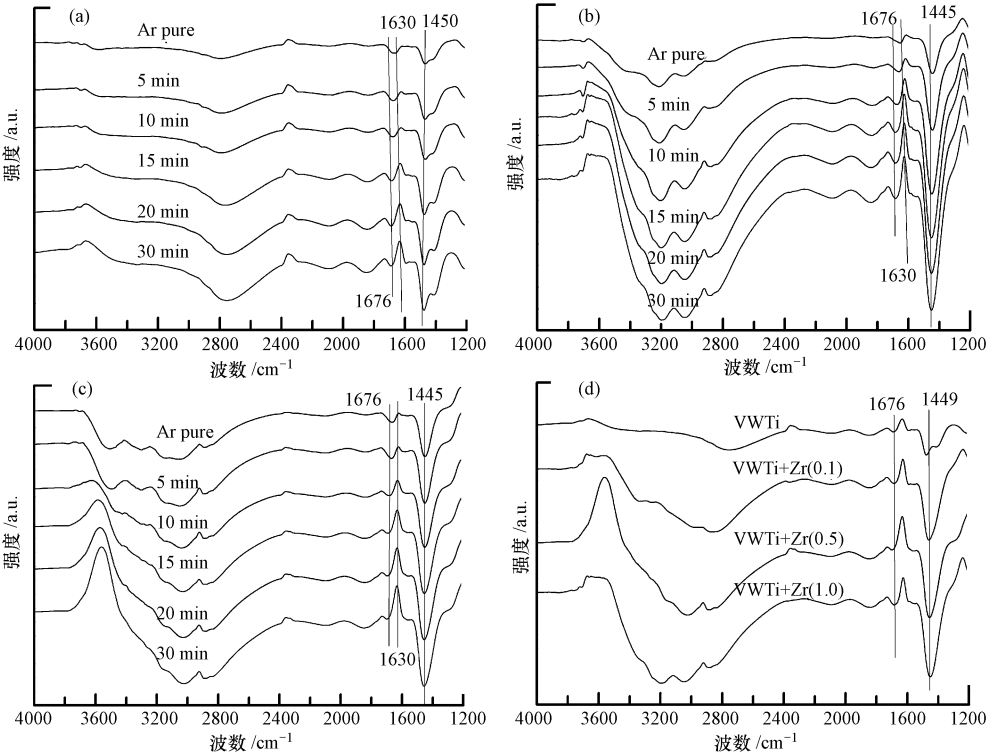


图 4 Zr 改性催化剂 NH_3 吸附红外谱图

(a) VWTi+Zr(0.1); (b) VWTi+Zr(0.5); (c) VWTi+Zr(1.0); (d) 催化剂饱和 NH_3 吸附

Fig.4 FTIR spectra of Zr doped catalysts exposed to NH_3

2.2.5 程序升温还原(H_2 -TPR)分析

不同的氧化物种对应 H_2 -TPR 谱图上不同温度的还原峰, 其结果可以反应催化剂的氧化还原能力, 还原峰温度 (T_{red}) 越低, 催化剂氧化还原能力越强^[16]. 图 5 是掺杂前后催化剂的 H_2 -TPR 曲线, 几种样品在 300—700 $^{\circ}\text{C}$ 均存在明显的还原峰, 该峰对应 V_2O_5 中 V^{5+} 的还原^[17], 新鲜催化剂的还原峰中心温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右. 如图 5(a) 所示, 当向新鲜催化剂掺杂不同比例的 Ni 后, 随着 Ni 的增加还原峰的位置逐渐向低温方向移动, 且由表 3 可以看出 H_2 消耗量也是逐渐增加的, 表明 Ni 的掺杂能改善催化剂的氧化还原性能. 而掺杂了 Zr 后, 催化剂还原峰的位置与 H_2 消耗量变化不大 (图 5(b), 表 3), 表明 Zr 的加入对催化剂的氧化还原性能影响不明显.

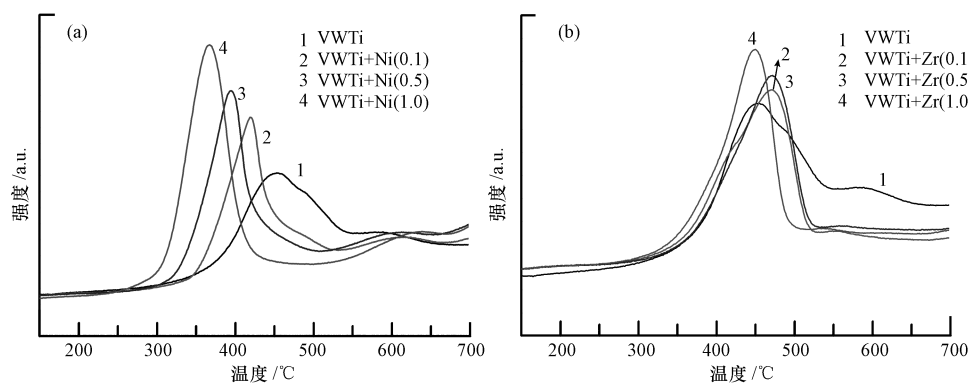


图 5 催化剂样品的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) profiles for different catalysts

表 3 H₂-TPR 峰位置与 H₂消耗量

Table 3 Peak position of H₂-TPR profiles and the quantity of H₂ consumed

催化剂	峰位/℃	耗氢量/(mmol·g ⁻¹)
VWTi	450.6	0.47072
VWTi+Ni(0.1)	419.9	0.52550
VWTi+Ni(0.5)	397.1	0.63509
VWTi+Ni(1.0)	367.0	0.80510
VWTi+Zr(0.1)	468.9	0.57562
VWTi+Zr(0.5)	470.8	0.57054
VWTi+Zr(1.0)	449.1	0.55397

2.2.6 X 射线光电子能谱(XPS)

为进一步研究掺杂前后催化剂表面性质的差异,对催化剂样品进行 XPS 表征,分析发现各样品 O1s 出现有规律的变化.图 6 为改性前后催化剂 O 元素 1s 轨道的 XPS 谱图,特征峰的归属情况如表 4 所示^[18].根据催化剂 B 酸机理,化学吸附氧(O⁻、O²⁻)在催化剂氧化还原过程中扮演关键作用^[19],由 XPS 分析知,向催化剂中掺杂 Ni 和 Zr 能增加催化剂表面化学吸附氧的含量,其中以 Ni 的掺杂最为明显,化学吸附氧面积增加幅度达到 36%,而在表 3 中 VWTi+Ni(0.5) H₂的消耗量较 VWTi 增加了 34.9%,说明 H₂-TPR 的结果与 XPS 的结果吻合较好.掺杂 Zr 的催化剂化学吸附氧增加量不如掺杂 Ni 的明显,这与 H₂-TPR 的实验结果也保持一致.催化剂氧化还原能力的增强弥补了因掺杂而使比表面积略微降低的不利影响,是催化活性没有明显改变的重要原因.

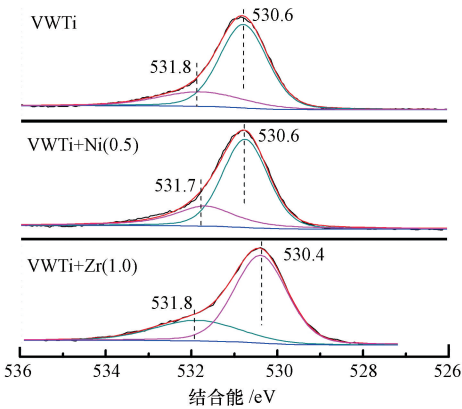


图 6 催化剂样品的 XPS 谱图

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra for different catalysts

表 4 催化剂样品的 XPS 分析数据

Table 4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data for different catalysts

催化剂	结合能/eV			化学吸附 O ⁻ 、O ²⁻ 峰面积	O ⁻ 、O ² /O
	O ₂	O ⁻ 、O ²⁻	—OH		
VWTi	530.6	531.8	—	7073.872	23.72%
VWTi+Ni	530.6	531.7	—	9627.520	28.14%
VWTi+Zr	530.4	531.8	—	8173.452	27.60%

3 结论

采用浸渍法向商业钒钛基 SCR 脱硝催化剂掺杂 Zr 和 Ni 元素,在不影响原有催化活性和表面性质的前提下显著提高催化剂的抗 K 中毒的能力.NH₃吸附的红外光谱研究表明, Ni 掺杂后,催化剂表面形成新的 L 酸位,而 L 酸位较 B 酸位不易受到 K 的毒化且能形成新的 SCR 反应路径;对于 Zr 的掺杂,原有 B 酸位得到增强,这是 Ni 和 Zr 掺杂后催化剂抗中毒能力增强的主要原因.虽然掺杂后催化剂比表面积有所损失,但氧化还原能力得到增强,使不利因素得以减弱或消除.

参 考 文 献

[1] Prins W L, Nuninga Z L. Design and experience with catalytic reactor for SCR-DE-NO_x [J]. Catal Today, 1993, 16: 187-205

[2] Benson S A, Laumb J D, Crocker C R, et al.SCR catalyst performance in flue gases derived from subbituminous and lignite coals[J]. Fuel Proecessing Teehnology, 2005, 86(5) :577-613

[3] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts: Deactivation by potassium compounds and catalyst generation[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 941-947

[4] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U I. The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139(2/3) : 189-198

[5] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(3/4) : 253-264

[6] Nicosia D, Czekaj I, Kröcher O. Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution, part II . Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77(3/4) :228-236

[7] 王静, 沈伯雄, 刘亭, 等. 钒钛基 SCR 催化剂中毒及再生研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, (9) : 97-101

[8] Johannes Due-Hansen J, Kustov A L, Rasmussen S B, et al.Tungstated zirconia as promising carrier for De-NO_x catalysts with improved resistance towards alkali poisoning[J].Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3/4) : 161-167

[9] 崔力文,宋浩,吴卫红,等.电站失活 SCR 催化剂再生试验研究[J].能源工程, 2012, (3) : 43-46,54

[10] Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ I. adsorption and desorption of the single reaction components[J]. Journal of Catalysis, 1997, 171:208-218

[11] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, et al. DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Environ SciTechnol, 2007, 41: 5812-5817

[12] Malpartida I, Marica O, Bazin P. The NO/NO_x ratio effect on the NH₃-SCR efficiency of a commercial automotive Fe-zeolite catalyst studied by operando IR-MS[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 113-114: 52-60

[13] Sanchez-Escribano V, Montanari T, Busca G. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over H-ZSM-5: An IR study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 58: 19-23

[14] Zawadzki J, Wisniewski M. Carbon films as a model material in catalytic NH₃/O₂ reaction—in situ FTIR study[J]. Fuel Processing Technology 2002, 77-78: 389-394

[15] Khodayari R. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: Effect of sulphate groups on the activity[J].Applied Catalysis B, 2001, 33 (1) : 277-291

[16] Liu J, Zhao Z, Wang J Q, et al. The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion[J]. Applied Catalysis B, 2008, 84, 185. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.03.017

[17] Boudali L K, Ghorbel A, Grange P. Characterization and reactivity of WO₃-V₂O₅ supported on sulfated titanium pillared clay catalysts for the SCR-NO reaction[J].Comptes Rendus Chimie, 2009, 6-7(12) :779-786

[18] 沈伯雄,熊丽仙,刘亭,等.纳米负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂碱中毒及再生研究[J].燃料化学学报, 2010, 38(1) :85-89

[19] Zheng Y J, Jensen A D. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at biomass fired power plants; Elucidation of mechanisms by lab and Pilot scale experiments[J]. Applied Catalysis B, 2008, 83 (3 / 4) : 186-194