文章编号: 0253-2409(2015)12-1504-06

# NaCl 与 Hg<sup>0</sup> 对 $V_2 O_5 - WO_3 / TiO_2$ SCR 脱硝催化剂的协同作用研究

孔 明,刘清才,赵 冬,任 山\*,孟 飞

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆市能源环境研究中心,重庆 400044)

摘 要:制备了纳米级 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂,采用浸渍法模拟催化剂 NaCl 中毒,吸附法模拟单质汞 Hg<sup>0</sup> 作用于催化剂,运用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面积分析(BET)、NH<sub>3</sub> 程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)、傅里叶变换红外光 谱分析(FT-IR)等技术表征分析了 NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 对催化剂性能的影响。同时,结合已有的研究分析,提出两者对催化剂的作用 机理。实验结果表明,NaCl 的添加会造成催化剂表面团聚黏结,催化剂比表面积减小,且 NaCl 负载量越大,对催化剂毒害作 用越大。Na 会中和催化剂的 Brønsted 酸性位(V-OH),最终形成-V-O-Na 及 Cl-V-O-Na,造成催化剂失活。Hg<sup>0</sup> 对催化剂 的表面形貌及物相组成没有影响,并主要通过吸附在催化剂的 V 活性位上使其脱硝性能有所减弱。当 NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 同时存在 时,吸附的 Hg 会与 NaCl 中引入的 Cl 结合,形成 HgCl、HgCl、并部分取代-Na,最终形成-V-O···Hg 及-V-O-Hg-Cl。 关键词:协同作用; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂; NaCl; Hg<sup>0</sup>; 失活 中图分类号: X703.5 文献标识码: A

# Synergy of NaCl and $Hg^0$ on $V_2O_5$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub> SCR catalysts

KONG Ming, LIU Qing-cai, ZHAO Dong, REN Shan\*, MENG Fei

(Engineering Research Center for Energy and Environment of Chongqing, College of Materials Science and Engineering of Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract**: The nano  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared. NaCl was loaded on the catalysts by impregnation and Hg<sup>0</sup> was loaded by adsorption. The samples were characterized by XRD, SEM, BET, NH<sub>3</sub>-TPD and FT-IR measurements to investigate the effect of NaCl and Hg<sup>0</sup> on the performance of  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts. Besides, the functional mechanism was proposed combining with previous conclusions. The results indicate that NaCl causes the agglomeration of catalysts, leading to the decrease of BET surface area. For NaCl poisoning catalysts, the deactivation is observed obviously with the increase of NaCl loadings. Br $\phi$ nsted acid sites (-V-OH) are neutralized by Na to ultimately form -V-O-Na and Cl-V-O-Na, resulting in the decline of catalytic activity. Hg<sup>0</sup> shows no influence on the microstructure and phase composition of the catalysts. However, it can be adsorbed on the V active sites to weaken the De-NO<sub>x</sub> activities slightly. When NaCl and Hg<sup>0</sup> exist simultaneously, Hg<sup>0</sup> will combine with Cl that is introduced from NaCl to form HgCl or HgCl<sub>2</sub> and partly replace Na, and  $-V-O\cdots$ Hg or -V-O-Hg-Cl is produced finally.

Key words: synergy;  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst; NaCl; Hg<sup>0</sup>; deactivation

氦氧化物(NO<sub>x</sub>)排放是导致酸雨、酸雾、光化学烟雾以及臭氧层破坏等一系列环境问题的主要原因之一,并且对人体健康造成极大的危害。在众多氮氧化物排放控制技术中,以NH<sub>3</sub>为还原剂的选择性催化还原技术(SCR)是目前最有效、应用最广泛的方法,而其中又以V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>脱硝催化剂效果最为显著<sup>[1~5]</sup>。燃料中的碱金属会在燃烧过程中挥发形成亚微米气溶胶颗粒并与催化剂反应,进而引起催化剂失活<sup>[6~8]</sup>。世界各国学者就碱金属对SCR 催化剂活性的影响进行了研究,但是主要集中在碱金属氧化物<sup>[5,9~12]</sup>,而碱金属氧化物并非实际

烟气中与 SCR 催化剂发生作用的物质形态。此外, 由于烟气中卤族元素(Cl)的存在,碱金属会以氯化 物的形态与 SCR 催化剂发生反应,造成催化剂活性 降低<sup>[13]</sup>。已有的催化剂碱金属中毒研究大多以钾 为主,而关于钠对脱硝催化剂中毒的研究报道却很 少。因此,有必要对 NaCl 对 SCR 催化剂的失活机 理进行研究,为提高催化剂综合抗中毒能力,延长催 化剂使用寿命提供更充分的理论依据。

此外,煤中各种汞的化合物也会在燃烧过程中 发生分解,并以不同形态的汞作用于催化剂上,导致 催化剂失活。而有关一系列 SCR 过程中汞形态转

Received: 2015-05-18; Revised: 2015-07-21.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel: 13638394586, E-mail: shan. ren@ cqu. edu. cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51274263,51204220) and Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2013jjB0035).

国家自然科学基金(51274263, 51204220)和重庆市自然科学基金(cstc2013jjB0035)资助项目

化的研究<sup>[14~16]</sup>,均针对于如何有效控制汞排放,只 关注汞的吸附率和氧化率,却忽视了汞形态对 SCR 催化剂脱硝效率的影响。

引起 SCR 催化剂失活的因素很多,烟气中多种 组分也会同时作用于催化剂上,而目前的研究多是 针对某组分单独对 SCR 催化剂的毒害作用,因此, 有必要进行多组分对 SCR 催化剂协同作用的机理 研究。研究利用浸渍法负载 NaCl 与气体吸附 Hg<sup>0</sup>, 通过表征分析结合活性测试,分析了 NaCl 与 Hg<sup>0</sup> 对催化剂性能的影响,并进一步揭示了两者同时存 在时是如何对催化剂发生作用,旨在为探索适应复 杂环境下的 SCR 催化剂提供理论支持和实验依据。

1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

实验采用工业纳米级脱硝催化剂专用钛白粉 (TiO<sub>2</sub>)为载体,用一步浸渍法制备了钒负载量为 1%(质量分数)、钨负载量为5%(质量分数)的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂(比表面积81.3 m<sup>2</sup>/g)。

按质量分数称取一定量的偏钒酸铵、钨酸铵和 草酸(其中,草酸与偏钒酸铵物质的量比为2:1),加 人去离子水制备前驱体溶液,60℃水浴搅拌至充分 溶解。将钛白粉加入前驱体溶液中,60℃水浴搅拌 蒸干,然后放入鼓风干燥箱中110℃条件下干燥 6h,放入马弗炉中500℃煅烧5h,获得所需新鲜催 化剂,记为VWTi。

# 1.2 催化剂 NaCl 负载

将质量分数 0.5%、1.0%、2.0% 的 NaCl 固体 分别加入一定量的去离子水中制备 NaCl 溶液,将 新鲜催化剂浸渍在溶液中,60 ℃水浴搅拌蒸干, 110 ℃鼓风干燥箱中干燥 6 h,放入马弗炉中 500 ℃ 条件下煅烧 5 h,获得负载 NaCl 的催化剂样品,记为 *x*NaCl(*x*分别为 0.5、1.0、2.0)。

# 1.3 催化剂 Hg<sup>®</sup> 负载

图 1 为实验装置示意图。利用图 1 所示装置, 以 N<sub>2</sub> 为载气,将 Hg<sup>0</sup> 蒸汽通入装有一定量催化剂 (VWTi、1.0NaCl)的固定床反应器中,尾部用活性 炭进行吸附后排出。气体总流量 1 L/min,N<sub>2</sub> 载气 流量 0.2 L/min,其余为 N<sub>2</sub> 平衡气,吸附温度 400 ℃。汞发生装置置于 80 ℃油浴锅中,汞渗透管 (Dynacal, VICI Metronies)发生量为 549 ng/min。 吸附 24 h 获得负载 Hg<sup>0</sup> 的催化剂,分别记为 Hg、 1.0NaCl+Hg。

#### 1.4 催化剂的表征

XRD 分析使用 D/Max2500pc X 射线衍射仪; 采用 Quantachrome QUADRASORB SI 分析仪进行 比表面积(BET)、孔容孔径测试,吸附介质为液氮, 吸附温度 77 K,测试前样品在 300 ℃下脱气 2 h;采 用美国 Quantachrome 公司 ChemBET Pulsar 型化学 吸附仪进行程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)反应,以 5% NH<sub>3</sub>-95% He 混 合 气 为 吸 附 气,升 温 速 率 为 10 ℃/min,气体流量 200 mL/min,催化剂用量 100 mg;采用 FEI Nova 400 FEG-SEM 场发射扫描 电镜进行催化剂样品的微观形貌观察,工作电压 15 kV;样品官能团变化采用 Nicolet 5DXC 傅里叶 变换红外光谱仪进行检测,波长 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 1 mg样品与 100 mgKBr 混合压片制样。

#### 1.5 SCR 催化剂的活性评价

采用连续流动固定床微型反应装置(见图 1)进行 SCR 反应。反应器入口含有  $\varphi$  = 500×10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>、4% O<sub>2</sub>,其余为 N<sub>2</sub>。气体总流量 500 mL/min,催化剂质量 0.2 g,空速 75 000 h<sup>-1</sup>,反应 温度 200 ~ 500 ℃。反应器出口的 NO 和 O<sub>2</sub> 浓度采用 OPTIMA7 型烟气分析仪(德国 MRU)实时检测。催化剂活性以 NO 转化率  $\eta_{NO}$ 表示,计算公式为:

$$\gamma_{\rm NO} = \frac{C_{\rm in} - C_{\rm out}}{C_{\rm in}} \times 100\% \tag{1}$$

式中, $C_{in}$ 为入口 NO 浓度, $C_{out}$ 为出口 NO 浓度。



图 1 实验装置示意图



#### 2 结果与讨论

### 2.1 NaCl 与 Hg<sup>®</sup> 对催化剂 SCR 活性的影响

图 2(a)为催化剂在不同温度条件下的催化活性。在催化剂工作温度区间内(300~450℃),新鲜催化剂具有最高的脱硝活性,400℃时最高,达到96.8%。负载 NaCl 后,催化剂活性有不同程度的下降,负载量越大,活性越低,当负载量达到 2% 时,脱

硝活性下降到 50% 以下。对于吸附 Hg<sup>0</sup> 的催化剂, NO 转化率 η<sub>NO</sub>虽有所下降,但最高仍可达 92%,活 性下降不明显。当催化剂中同时含有 NaCl 和 Hg<sup>0</sup>, 在低于 300 ℃时,其活性比 NaCl 单独存在时有所提 高,说明 Hg<sup>0</sup> 在一定程度上能够降低 NaCl 对催化 剂的毒害作用,提高催化剂在低温条件下的脱硝活性,而高于 350 ℃时其作用并没有体现。图 2(b)为 在最佳活性温度 400 ℃条件下,各催化剂脱硝活性 随时间的变化。由图 2(b)可知,各催化剂在较长时 间内均可保持稳定的脱硝活性,催化剂稳定性较好。





Figure 2 Effect of NaCl and Hg<sup>0</sup> on the catalytic activities (a): effect of temperature; (b): effect of time at 400 °C conditions: 0.2 g catalyst, 500 mL/min feed, space velocity of 75 000 h<sup>-1</sup>,  $500 \times 10^{-6}$  NO,  $500 \times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub>, 4% O<sub>2</sub> and balance N<sub>2</sub>

# 2.2 XRD 表征

图 3 为不同催化剂的 XRD 谱图。由图 3 可知, 四种催化剂均只检测出锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,未出现钒和 钨的晶体氧化物以及钠、汞等晶体化合物的特征峰, 表明实验条件下钒和钨的氧化物以及钠、汞化合物 在载体表面高度分散,形成很少或未形成晶体。 XRD 物相检测结果表明负载 NaCl 和吸附 Hg<sup>0</sup> 并未 影响催化剂的物相组成。





#### 2.3 BET 和 SEM 表征

图 4 为催化剂的孔径分布图。由图 4 可知,各 催化剂的最可几孔径均在13.7 nm附近,并未发生明 显偏移,说明 NaCl 与 Hg<sup>0</sup> 的加入并没有引起催化 剂孔堵塞。表1 为各催化剂的比表面积、总孔容和 平均孔径。随着 NaCl 负载量的增加,催化剂比表 面积逐渐减小,而总孔容和平均孔径并未表现出相 同的趋势。催化剂吸附 Hg<sup>0</sup>后,其比表面积并未发 生明显变化,当同时含有 NaCl 和 Hg<sup>0</sup>时,其比表面 积与仅负载 NaCl 时相近。结合扫描电镜实验结果 可以推断,负载 NaCl 会造成催化剂表面团聚黏结, 是引起催化剂比表面积下降的主要原因。



Figure 4 Pore size distribution of different catalysts derived from adsorption of the isotherm (BJH)

图 5 为不同催化剂的表面微观形貌照片。由图 5 可知,新鲜催化剂(图 5(a))与吸附 Hg<sup>0</sup> 的催化剂(图 5(b))表面物质分散均匀,而负载了 NaCl 的催化剂(图 5(c)、图 5(d))表面发生了团聚黏结,说明 NaCl 的加入改变了催化剂的表面形貌。



图 5 不同催化剂的表面微观形貌

Figure 5 SEM micrograph of (a) VWTi, (b) Hg, (c) 1.0NaCl and (d) 1.0NaCl+Hg

急孔容、平均孔	面积、总孔	催化剂的比	表 1
ふれ谷、平均さ	山枳、忌れ	1111化剂的化	衣Ι

Table 1 BET surface area, total pore volume, average pore diameter of different catalysts

Sample	BET surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume $v/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore diameter d/nm
VWTi	81.3	0.304	13.18
0.5NaCl	80.1	0.324	13.16
1.0NaCl	77.8	0.302	13.12
2.0NaCl	71.2	0.318	13.32
Hg	80.9	0.297	13.22
1.0NaCl+Hg	76.4	0.307	13.15

#### 2.4 NH<sub>3</sub>程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)表征

图 6 为不同催化剂的 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附曲线。 在催化剂工作温度区间内, VWTi 催化剂上 NH<sub>3</sub> 的 脱附曲线在 200 和 250 ℃附近出现两个主要脱附 峰,表明 VWTi 催化剂上吸附的 NH<sub>3</sub> 以热稳定性较 差的形态为主, NH<sub>3</sub> 主要吸附在 Brønsted 酸性位 上<sup>[17,18]</sup>。担载了 NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 催化剂上 NH<sub>3</sub> 的脱 附峰也呈双峰形, 位置与新鲜催化剂的情况相似, 但 其脱附强度有所减弱, 且 NaCl 含量越高, 其脱附峰 强度越弱。结果表明, NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 会减少 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的弱酸性位, 导致其吸附氨的量 减少。值得注意的是, 在低于 250 ℃时, 同时含有 1.0NaCl 和 Hg 的催化剂 NH<sub>3</sub> 脱附峰要高于仅含有 1.0NaCl 的催化剂的 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 而高于此温度 时,情况相反。当温度高于 300 ℃, 仅含有1.0NaCl 的催化剂吸附的 NH<sub>3</sub> 总量将多于同时含有1.0NaCl 和 Hg 的催化剂吸附的 NH<sub>3</sub> 量,此时,含有 1.0NaCl 的催化剂将表现出更高的脱硝活性。此趋势与两种 催化剂的脱硝活性变化一致, 说明温度是影响该情 况发生的重要因素, 且 Hg<sup>0</sup> 的加入, 对催化剂弱吸 附 NH<sub>3</sub> 产生了重要影响, 两种物质对催化剂的毒害 作用并非简单的叠加。

# 2.5 FT-IR 表征

为了弄清催化剂负载 NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 后主要官能团 的变化,对催化剂进行了红外分析,结果见图 7。已有 研究显示<sup>[19]</sup>,波长为1052 cm<sup>-1</sup>附近的吸附峰为催化剂 活性组分  $V_2O_5$  中 V=O 键的红外吸收峰。因此,图 7 中波长为 1 048 cm<sup>-1</sup>处出现的吸收峰为 V=O 键。 对比可知,新鲜 VWTi 催化剂在此处的吸收峰强度 最强,负载了 NaCl 或 Hg<sup>0</sup> 的催化剂在此处的吸收 峰强度均有不同程度的减弱,说明催化剂中 V=O 键数量减少。Sandra 等<sup>[20]</sup>研究显示,烟气中的 Hg<sup>0</sup> 能吸附在表面  $V_2O_5$  活性位上,形成 Hg-O 键。He 等<sup>[19]</sup>的研究提出,Hg<sup>0</sup> 能与 V<sup>5+</sup>=O 反应形成 Hg… O-V<sup>4+</sup>。因此可以推测,NaCl 与 Hg<sup>0</sup> 或其生成的中 间产物,与催化剂中的 V=O 键发生了作用,导致催 化剂中 V=O 键的数量减少,活性下降。









# 2.6 NaCl 与 Hg<sup>0</sup> 对催化剂的协同作用机理

结合上述实验结果及已有研究分析, NaCl 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂的毒害作用可描述为:

 $-V-O-H + NaCl \rightarrow -V-O-Na + HCl \qquad (2)$ 

Na 取代催化剂 Brønsted 酸性位上的 H,形成 -V-O-Na,同时形成了 HCl。研究表明<sup>[21]</sup>,HCl 也 会与催化剂中的 V 活性位发生反应,形成新的 -OH:

$$VO_2 + 2HCl \rightarrow V(OH)_2Cl_2$$
 (3)

$$V(OH)_2Cl_2 \rightarrow VOCl_2 + H_2O$$
 (4)

$$V_2O_5 + 2HCl \rightarrow V_2O_3(OH)_2Cl_2$$
(5)

$$V_2O_3(OH)_2Cl_2 \rightarrow VO_2Cl_2 + H_2O$$
(6)

 $V_2O_5 + 2HCl \rightarrow 2V(OH)_2Cl$ (7)

因此, NaCl 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂的 中毒机理可描述为:

$$-V-O-H + NaCl \rightarrow -V-O-Na + HCl$$
 (8)

$$V = O + HCl \rightarrow Cl - V - O - H$$
(9)

$$Cl-V-O-H + NaCl \rightarrow Cl-V-O-Na + HCl$$

催化剂上的活性-OH 位被 Na 取代,最终导致 催化剂中毒失活。

当单质汞 Hg<sup>0</sup> 经过催化剂时, Hg<sup>0</sup> 首先吸附在 催化剂的 V 活性位上:

$$V = O + Hg \rightarrow Hg \cdots O - V \tag{11}$$

由于催化剂中 Cl 的存在,吸附在催化剂上的 Hg<sup>0</sup> 会与 Cl-V-O-Na 中的 Cl 结合,形成 HgCl<sub>2</sub> 或 HgCl,并以化学吸附态的形式吸附在 V 活性位 上<sup>[22,23]</sup>。同时,不同形态的汞(Hg<sup>0</sup>、HgCl<sub>2</sub>、HgCl) 也会取代或部分取代 V-O-Na 中的 Na,最终形成 V-O…Hg 或 V-O-Hg-Cl。

由于 NH<sub>3</sub> 与 Hg 存在竞争吸附,因此,当 NH<sub>3</sub> 通过催化剂时,V 活性位上的部分汞会被 NH<sub>3</sub> 取 代,导致同时含有 NaCl 和 Hg<sup>0</sup> 的催化剂在一定温 度下吸附氨的量和脱硝活性要高于仅含有 NaCl 的 催化剂,这与前面的实验现象相吻合。

# 3 结 论

NaCl 对催化剂具有毒害作用,负载量越大,活 性下降越明显,同时,NaCl 会造成催化剂团聚凝结, 降低催化剂比表面积。

Hg<sup>0</sup> 对催化剂的活性影响较为微弱,且不会影 响催化剂的表面形貌及物相组成。

NaCl与Hg<sup>0</sup>会减少催化剂的氨吸附量及V活性位,Na会占领催化剂中的B酸性位(-V-O-H),并最终形成-V-O-Na及Cl-V-O-Na,造成催化剂失活。

 $Hg^{0}$ 能吸附在 V=O上,并与 NaCl 中的 Cl 结 合,形成汞的化合物(HgCl<sub>2</sub>、HgCl);不同形态的汞 (Hg<sup>0</sup>、HgCl<sub>2</sub>、HgCl)部分取代 V-O-Na 中的 Na,最 终形成 V-O···Hg 或 V-O-Hg-Cl,随后 NH<sub>3</sub>与-Hg 发生竞争吸附,造成 NH<sub>3</sub> 吸附量增加,脱硝活性有 所提高。

#### 参考文献

- [1] ZHENG Y J, JENSEN A D, JOHNSSON J E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts: Deactivation by potassium compounds and catalyst regeneration [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, **43**(4): 941-947.
- [2] 黄妍, 童志权, 伍斌, 张俊丰. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂上低温氨选择性催化还原 NO 的性能[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(5): 616-620. (HUANG Yan, TONG Zhi-quan, WU Bin, ZHANG Jun-feng. Low temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, **36**(5): 616-620.)
- [3] 胡石磊,叶代启,付名利. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 表面酸性对选择性催化还原 NO 及抗碱金属性能的影响[J].无机化学学报,2008,24(7): 1113-1118.

(HU Shi-lei, YE Dai-qi, FU Ming-li. Effect of surface acidity on NO reduction and resistance towards alkali poisoning over  $V_2O_5/TiO_2$ -SiO\_ [J]. Chin J Inorg Chem, 2008, **24**(7): 1113-1118.)

- [4] CASAGRANDE L, LIETTI L, NOVA I, FORZATTI P, BAIKER A. SCR of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts: Reactivity and redox behavior[J]. Appl Catal B: Environ, 1999, 22(1): 63-77.
- [5] LIETTI L, FORZATTI P, BREGANI F. Steady-state and transient reactivity study of  $TiO_2$ -supported  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub> De-NO<sub>x</sub> catalysts: Relevance of the vanadium-tungsten interaction on the catalytic activity[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, **35**(11): 3884-3892.
- [6] LARSSON A C, EINVALL J, ANDERSSON A, SANALL M. Targeting by comparison with laboratory experiments the SCR catalyst deactivation process by potassium and zinc salts in a large-scale biomass combustion boiler[J]. Energy Fuels, 2006, 20(4): 1398-1405.
- [7] 朱崇兵,金保升,仲兆平,李锋,陈玲霞,翟俊霞. K<sub>2</sub>O 对 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的中毒作用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2008, **38**(1): 101-105.

(ZHU Chong-bing, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, LI Feng, CHEN Ling-xia, ZHAI Jun-xia. Poisoning effect of  $K_2O$  on  $V_2O_5$ -WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. J Southeast Univ (Nat Sci), 2008, **38**(1): 101-105.)

- [8] KURT A C, MICHAEL S, HANS L. The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO<sub>2</sub> in straw-fired boilers[J]. J Aerosol Sci, 1998, **29**(4): 421-444.
- [9] LISI L. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 50 (4): 251-258.
- [10] LIETTI L, FORZATTI P, RAMIS G. Potassium doping of vanadia/titania de-NO<sub>x</sub> catalysts: Surface characterization and reactivity study[J].
   Appl Catal B: Environ, 1993, 3(1): 13-35.
- [11] KAMATA H, TAKAHASHI K, ODENBRAND C U I. The role of K<sub>2</sub>O in the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/ TiO<sub>2</sub> commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 1999, 139(2/3): 189-198.
- [12] 胡石磊,叶代启. 钾对催化剂选择性催化还原氮氧化物的性能影响特性研究[J].环境污染与防治,2008,30(7):43-46.
   (HU Shi-lei, YE Dai-qi. Effect of potassium on the selective reduction of NO by NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts[J]. Environ Pollut Control, 2008, 30(7):43-46.)
- [13] ZHANG X L, HUANG Z G, LIU Z Y. Effect of KCl on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst[J]. Catal Commun, 2008, 9(5): 842-846.
- [14] KAMATA H, UENO S, NAITO T. Mercury oxidation over the  $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$  commercial SCR catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(21): 8136-8141.
- [15] GAO W, LIU Q C, WU C Y, LI H L, LI Y, YANG J, WU G F. Kinetics of mercury oxidation in the presence of hydrochloric acid and oxygen over a commercial SCR catalyst[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 53-60.
- [16] STOLLE R, KOESER H, GUTBERLET H. Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNO<sub>x</sub> catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 144: 486-497.
- [17] TOPSØE N Y, TOPSØE H, DUMESIC J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia. I. Combined temperature programmed in situ FT-IR and on-line mass spectroscopy studies[J]. J Catal, 1995, 151: 226-240.
- [18] TOPSØE N Y, DUMESIC J A, TOPSØE H. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia. II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles[J]. J Catal, 1995, 151: 241-252.
- [19] HE S, ZHOU J S, ZHU Y Q, LUO Z Y, NI M J, CEN K F. Mercury oxidation over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst
   [J]. Energy Fuels, 2009, 23: 253-259.
- [20] SANDRA S, THOMAS H, HEINZ K. Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR De-NO<sub>x</sub> plants-Bench scale investigations and speciation experiments[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 79: 286-295.
- [21] NIKSA S, FUJIWARA N. A predictive mechanism for mercury oxidation of selective catalytic reduction catalysts under coal-derived flue gas
   [J]. J Air Waste Manage, 2005, 55: 1866-1875.
- [22] YUJIN E, SEOK H J, THANH A N, JINSOO K, TAI G L. Heterogeneous mercury reaction on a selective catalytic reduction (SCR) catalyst [J]. Catal Lett, 2008, 121: 219-225.
- [23] LIU J, HE M F, ZHENG C G, CHANG M. Density functional theory study of mercury adsorption on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001) surface with implications for oxidation[J]. Proc Combust Inst, 2011, 33: 2771-2777.