



钒基催化剂协同控制氮氧化物和含氯有机物研究进展与展望

鲁爽, 李仁娜, 翁小乐*

浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058

* 联系人, E-mail: xlweng@zju.edu.cn

2024-05-15 收稿, 2024-06-17 修回, 2024-07-03 接受, 2024-07-11 网络版发表

国家重点研发计划课题(2022YFC3701603)和浙江省重点研发计划(2023C03127)资助

摘要 固废焚烧、金属冶炼等工业过程易同时排放氮氧化物(NO_x)和含氯有机物(COCs). 基于选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)脱硝协同控制COCs被认为是经济高效的技术选择之一, 已在环境催化领域引起广泛关注. 目前, 钒基催化剂(V-W(Mo)/Ti)因其良好的 SO_2 抗性, 已实现广泛工业化应用. 然而, 在实际应用过程中, 仍存在一些问题, 如 NO_x 还原与COCs氧化反应温窗不匹配、复杂烟气环境导致催化剂中毒等. 为解决这些难题, 需要深入理解协同催化反应中 NO_x 还原与COCs氧化的两种反应路径, 在催化剂上合理调控酸及氧化还原双核心位点, 并提升催化剂的抗中毒能力, 以获得高活性、高稳定性、抗中毒的协同反应催化剂. 本综述以商用钒基脱硝催化剂为对象, 系统梳理了 NO_x 和COCs协同控制材料、过程与技术的研究进展, 总结了协同控制反应中多污染物相互作用机理, 汇总了钒基催化剂多效性能提升策略; 剖析了 NO_x 和COCs协同控制反应的副产物生成路径, 探讨了水汽、 SO_2 、重金属等烟气杂质对协同反应的影响机制, 以及多种烟气杂质共存时的共中毒与补偿效应, 旨在深入理解 NO_x 和COCs的多污染物复合反应过程, 为提升钒基催化剂抗多杂质中毒性能提供科学基础.

关键词 钒基催化剂, NO_x , 含氯有机物, PCDD/Fs, 协同催化控制, 反应机制

“十三五”时期, 我国大气污染防治工作取得显著进展. 据《2023年中国生态环境状况公报》统计, 2023年全国城市环境空气质量优良天数比例达到85.5%, 但臭氧(O_3)年平均浓度居高不下, 平均为 $144 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 相比2022年仅下降0.7%, O_3 已成为影响空气质量的重要污染物. $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制是我国“十四五”时期持续改善大气环境质量的核心内容. 在一定比例下, NO_x 和挥发性有机物(VOCs)可通过大气光化学反应会生成 O_3 . 如果 NO_x 和VOCs控制比例不当将导致 O_3 浓度增加, 并进一步影响二次颗粒物的生成. 因此, 优化 NO_x 与VOCs协同减排对实现 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的协同治理至关重要.

在钢铁、金属冶炼、垃圾焚烧等行业中, 通常同

时排放 NO_x 与VOCs污染物. 据相关排放清单和不完全统计, 2020年我国生活垃圾焚烧发电厂排放的 NO_x 为11.3万吨, 而2021年山东省泰安市垃圾焚烧行业共排放VOCs约955.1吨, 占当地工业源VOCs总排放量的11.7%^[1,2]. 此外, 2018年我国钢铁行业排放的NO约为66万吨、VOCs约为89万吨, 高毒性的多氯二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)约排放2.24 kg^[3]. 作为典型的含氯有机物(COCs), PCDD/Fs具有极强的三致效应, 并能够长期稳定地附着在颗粒物表面存在于大气环境中^[4].

氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)技术已在工业中得到广泛应用. 针对含氯有机物, 尤其是高毒性PCDD/Fs的处理, 目前主要采用活性炭喷射和脱硫除尘的联合

引用格式: 鲁爽, 李仁娜, 翁小乐. 钒基催化剂协同控制氮氧化物和含氯有机物研究进展与展望. 科学通报, 2025, 70: 2070–2084

Lu S, Li R, Weng X. Advances and future directions in vanadium-based catalysts for synergistic control of nitrogen oxides and chlorinated organic compounds (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2070–2084, doi: [10.1360/TB-2024-0527](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0527)

处理技术。然而,这种方法可能会导致大量飞灰转化为危险固废,从而增加后续处理成本。利用现有SCR脱硝设施协同处理低浓度COCs被认为是经济高效的技术选择之一,其关键在于高效稳定的催化剂研发。虽然研究人员已对贵金属、Mn/Ce基和钒基催化剂进行了诸多研究,但受限于烟气脱硝的高硫反应环境,目前商用钒基脱硝催化剂(V-W(Mo)/Ti)仍是首选^[5]。本文总结了V-W(Mo)/Ti催化剂在NO_x与COCs污染物协同催化控制方面的研究进展,包括催化性能对比分析、反应机制、协同作用机制、催化剂改性策略、反应副产物及抗中毒等,期望为钒基催化剂用于NO_x和COCs高效协同控制的未来研究提供指导。

1 钒基催化剂协同催化反应性能

在垃圾焚烧等行业排放废气中,由于二噁英类物质(包括PCDD/Fs)的测量过程非常耗时且成本高昂,为了有效实现其在线监测,通常会选择替代化合物。氯苯(chlorobenzene, CB)与二噁英类物质的国际毒性当量(I-TEQ)密切相关^[6],且测量相对容易,因此多数在线监测系统会使用氯苯或二氯苯作为监测替代化合物。此外,在实验研究阶段,氯苯或邻二氯苯(*o*-DCB)生物毒性较低,也常用作污染物模型来替代二噁英类物质。Qin等人^[7]研究了钒基催化剂对CB和PCDD/Fs的氧化过程,实验结果显示,钒基催化剂对CB及PCDD/Fs均有较高氧化效率,在200℃时分别达到50%和74%,表明在实验阶段,使用CB作为二噁英类物质的模型化合物具有合理性和可行性。

本文总结了相关文献中钒基催化剂用于NO_x与CB协同控制的催化性能(详见表S1)。研究表明,钒基催化剂能够同时去除NO_x和CB两种污染物,但其完全去除温度范围不同。NO_x可在较低温度下被有效去除,即250℃以下可达到90%以上的去除率,然而,CB在相同温度范围内的去除率较低,通常达到350℃才能实现完全转化。在高钒含量或添加贵金属Ru、Pd的情况下,催化剂表现出更好的协同反应催化性能,但仍需300℃以上才能完全去除CB。因此,在钒基催化剂用于协同催化NO_x和CB的过程中,两者反应温度范围的不匹配是限制其协同催化性能的重要原因。

2 协同催化反应机制

根据不同催化体系中反应物吸附与活化方式的差异,一般可分为Langmuir-Hinshelwood(L-H)反应机

制、Eley-Rideal(E-R)反应机制和Mars-van Krevelen(M-K)反应机制。普遍认为NH₃-SCR反应遵循前两种反应机制^[8]: NH₃吸附于酸位点上,随后与吸附或气相中的NO反应。而CB的催化氧化反应(CBCO),则遵循M-K机制: 首先,CB等反应物吸附在催化剂表面与晶格氧发生反应,随后气相中的氧气补充被消耗的晶格氧^[9,10]。多组分污染物协同控制中存在相互干扰现象,NH₃-SCR和CBCO两种反应间的相互干扰表现在以下几个方面。

2.1 NH₃-SCR反应对CBCO的促进作用

一般而言,SCR反应氛围对CBCO的促进作用主要归因于NO和O₂的存在。Bertinchamps等人^[9,11]的研究表明,只有在O₂存在时,NO才能提高CB的转化率,并且当催化剂含有W或Mo时,这种促进作用更为显著。如前文所述,CBCO反应通常遵循典型的M-K机制,V⁵⁺O_x会被还原为V⁴⁺O_x物种,O₂负责再氧化被还原的V⁴⁺O_x物种。然而,当NO存在时,这一机制会发生变化,NO会与催化剂表面的O₂反应,生成比O₂更强的氧化剂NO₂,这样原位生成的NO₂将有助于对V⁴⁺O_x还原位点的再氧化,加速活性位点的再生过程,从而在宏观上提高CB的转化率。

在其他研究^[12-14]中,也观察到类似的现象,反应的促进作用归因于NO氧化产生的NO₂,加速了催化剂上被还原位点的再生。需要注意的是,在不添加NH₃的情况下,几乎观察不到NO的减少^[9],Bertinchamps等人^[9]认为,每个NO₂只能释放出一个氧原子,用于催化剂活性位点的再生,同时生成一个NO分子。这说明在协同反应中,CB并不能作为NO_x的还原剂来部分代替NH₃。对于NH₃物种,相关研究^[12,15]发现,吸附的NH₃物种会解离出H质子,为氯的转化提供Brønsted酸位点。NH₃-SCR反应产生的H₂O也可能有利于脱氯过程^[16]。

2.2 NH₃-SCR对CBCO的抑制作用

SCR反应气氛对CBCO过程的抑制通常是由于NH₃与CB的竞争吸附所致。Huang等人^[17]发现,在V_xMo₅Ti体系上,由于CB与NH₃或H₂O的竞争性吸附,SCR反应气氛对CB的氧化有明显的抑制作用,但CB对SCR反应活性的影响较小。对*o*-DCB的研究^[18]也表现出类似的结果,如图1所示,当在高温条件下或钒表面密度较高时,*o*-DCB和NH₃竞争吸附在聚合钒物种的Brønsted酸位点上,导致*o*-DCB的转化率降低。即使是

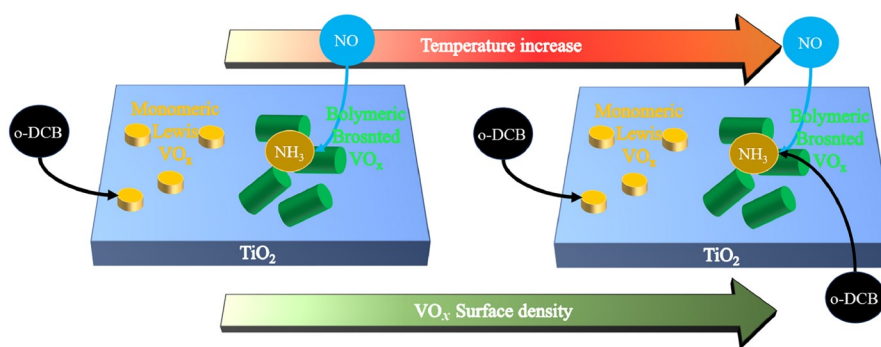


图1 (网络版彩色) *o*-DCB与NH₃在钒活性位点上的吸附^[18]

Figure 1 (Color online) The adsorption of *o*-DCB and NH₃ on vanadium active sites^[18]

具有更强吸附性的PCDD/Fs, 在SCR反应气氛中也受到NH₃的负面影响^[13].

2.3 CBCO对NH₃-SCR反应的促进作用

在协同反应中, CBCO对SCR反应具有促进作用的报道相对较少. Gao等人^[19]的研究表明, CB解离出的Cl⁻对SCR活性表现出两面性: 一方面, 解离出的Cl⁻与钒结合形成氯化钒, 激活邻近的桥接羟基, 导致表面Brønsted酸度增强, DFT计算结果表明, 在V-OH-Ti结构中引入Cl后, NH₃的吸附能有所降低, 这表明氯化钒的形成有利于NH₃的吸附; 另一方面, 解离的Cl⁻物种本身可以提供额外的Brønsted酸性位点, 并形成NH₄Cl, 但形成的NH₄Cl在低温下不利于SCR反应. 在Pd-V/Ti上, CB开环过程中产生的O空位(VO_{x-1}和TiO_{x-1})有利于吸附反应气体分子^[12], 加速协同反应过程.

2.4 CBCO对NH₃-SCR反应的抑制作用

在钒基催化剂上, CB与NH₃对活性位点的竞争吸附中, CB对NH₃吸附的影响相对有限, CB和NH₃的竞争吸附不会是导致SCR活性降低的主要原因. Wang等人^[20]的研究发现, 催化剂表面离解的Cl⁻促进了NH₄⁺的吸附, 并形成了NH₄Cl. 然而, NH₄Cl在低温下并不参与SCR反应, 导致催化活性位点严重堵塞, 这可能是低温时SCR活性受抑制的原因. Zhai等人^[15]的研究表明, CBCO反应显著抑制了SCR活性, 即使在高温段也只能实现最高86%的NO转化率. 这可能并非由于NH₄Cl对活性位点的堵塞, 因为NH₄Cl在190℃时即可开始分解^[21], 在300℃时大部分的NH₄Cl都会分解. Gao等人^[19]的研究发现, CB氧化过程抑制了顺式-N₂O₂²⁻(SCR反应的活性中间体)的形成, 并且催化剂表面的Lewis酸度随

着CB的深度氧化而逐渐降低, 这可能是高温下SCR反应活性受抑制的原因.

3 钒基催化剂改性研究进展

为提升钒基催化剂的协同去除性能, 诸多研究对钒赋存状态、助催化剂、载体种类以及制备条件等进行探索. 本文系统整理了当前针对钒基催化剂的系列改进策略, 期望为提高其协同催化反应性能提供指导.

3.1 钒物种赋存状态调控

钒基催化剂的结构和性能在很大程度上取决于钒物种的存在状态, 文献^[22,23]指出, 相比于单体钒物种, 聚合钒具有更高的SCR活性, 这归因于其更低的反应能垒. 因此, 在低温条件下, 决定钒基催化剂性能的是聚合态的钒物种. 关于CBCO反应, Gallastegi-Villa等人^[18]认为, 单体钒是最活跃的钒物种, 因为其具有强Lewis酸位点和更强的氧化还原性, 可以使*o*-DCB快速吸附在催化剂表面, 从而实现更高的转换频率(TOF). 然而, Zhai等人^[15]提出了相反的观点(图2), 认为CB在单体钒上主要吸附于V-OH(Brønsted酸位), 而在聚合钒上主要吸附于V=O(Lewis酸位), 并指出单体钒更容易将V=O转化为V-OH, 从而为HCl的形成提供H质子, 而聚合钒则更能维持V⁵⁺/V⁴⁺的氧化还原循环, 在CBCO反应中表现出更高的活性.

钒物种在催化剂上的存在状态受氧化钒含量的明显影响. Gallastegi-Villa等人^[24]的研究表明, 在单层覆盖(8 V原子/nm²)以下, 会形成分散的单体钒物种和聚合钒物种, 而在单层覆盖以上则形成结晶钒物种. 在工业应用于SCR反应的钒基催化剂中, 氧化钒的含量通常较少, 质量百分比仅1%~2%左右, 并使用较多的助



Figure 2 (Color online) The role of monomeric vanadium and polymeric vanadium in synergistic catalytic reactions^[15]

综上所述, 钒基催化剂应用于协同控制反应时, 可以考虑适当提高钒的含量以促进催化反应的活性。然而, 在优化氧化钒含量时需要格外注意, 虽然提高钒的负载量可提高催化剂的活性, 但同时会降低 N_2 选择性, 并促进 SO_2 催化氧化为 SO_3 , 还可能带来更多的多氯副产物^[15,23,27]

工业制备钒基催化剂通常会添加 WO_x 或 MoO_x . 目前普遍认为, VO_x 是钒基催化剂的活性组分, 而 WO_x 或 MoO_x 则作为促进剂. 添加W或Mo可增加催化剂的表面酸性位点, 抑制 NH_3 的过度氧化和 SO_2 向 SO_3 的氧化过程, 从而拓宽SCR反应的温窗, 并增强对 SO_2 的抗干扰能力^[28]. 此外, 添加W或Mo还可以抑制 TiO_2 从锐钛矿晶

在协同控制反应的研究中, Huang等人^[33]发现Mo/VTi具有比W/VTi更高的SCR和CB氧化活性, 这可能是由于Mo的d轨道具有更窄的带隙, 如图3所示. 一般来说, 带隙较窄的催化剂中, 电子更容易被激发和转移, 从而具有较高的活性. 此外, 在含As的情况下^[34], 相较于V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂, V₂O₅-MoO₃/TiO₂表现出更好的协同反应活性, DFT计算结果表明, 催化剂表面的W-O-W和W=O基团的反应活性远低于相应的Mo-O-Mo和Mo=O基团. 对协同去除NO_x和碳氢化合物(HC)的研究表明^[35], VWTi表现出比VMoTi更宽的SCR温度窗口

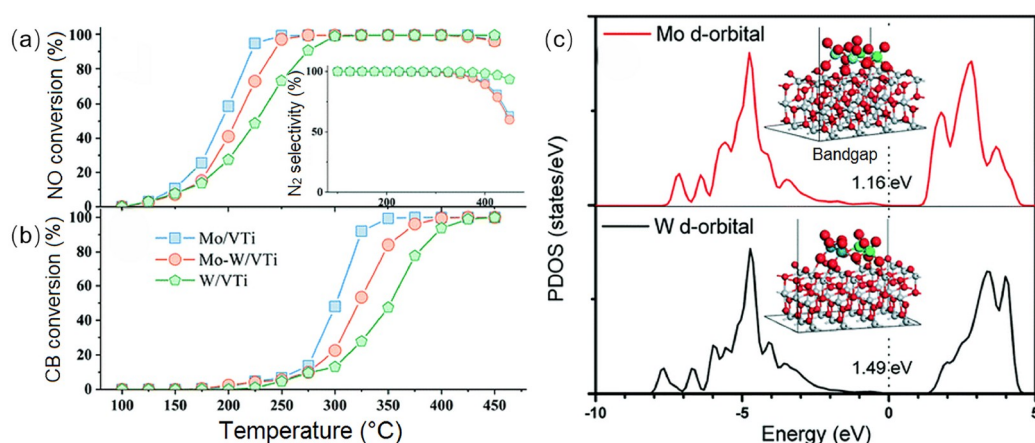


图3 (网络版彩色)Mo/VTi、Mo-W/VTi、W/VTi催化剂的SCR催化性能(a), CB氧化性能(b)和d轨道投影密度(c)^[33]

Figure 3 (Color online) The SCR catalytic performance (a), CB oxidation performance (b), and d-orbital projected density (c) of Mo/VTi, Mo-W/VTi, and W/VTi catalysts^[33]

和HC氧化活性,可能是由于含W的催化剂具有较高的表面酸性,但VMoTi表现出更高的CO₂选择性.综上所述,V₂O₅-MoO₃/TiO₂比V₂O₅-WO₃/TiO₂更适合作为用于NO_x和CB协同控制的催化剂.

3.3 载体优化措施

在钒基催化剂的合成过程中,选择合适的载体也是影响协同催化性能的重要因素之一.已有研究尝试以Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂等作为钒基催化剂的载体材料,最终选择了锐钛矿型TiO₂并广泛应用.这主要是因为锐钛矿型TiO₂上负载钒氧化物表现出更活跃的催化性能,并且TiO₂具有更好的抗硫能力,表面只发生微弱且可逆的硫酸化^[29].在此基础上,一种典型的对TiO₂载体进行表面改性的方法就是对其进行硫酸化处理^[31,36],硫酸化的TiO₂具有更强而丰富的Lewis酸位点,这些Lewis酸位点能促进钒活性相及W或Mo第二相在载体上更好地分散,并表现为催化剂表面大量增加的Brønsted酸位点.

TiO₂载体的类型对催化性能也有影响,锐钛矿型TiO₂在高温下趋向于形成更稳定的金红石晶型TiO₂,一般来说,锐钛矿比金红石晶型更适合作为氧化钒的载体材料,因其有利于VO_x的分散^[31,37].此外,相比于传统的TiO₂载体,使用比表面积更大的TiO₂材料可得到更好的催化活性.在对苯催化氧化的研究^[38]中,使用纳米TiO₂为载体的V₂O₅/WO₃催化剂(VWNT),催化性能明显优于以传统TiO₂为载体的V₂O₅/WO₃材料(VWT).这是因为前者具有更大的比表面积,对苯的吸附能力

更强.在Song等人^[39]的研究中,发现使用微孔TiO₂为载体的催化剂表现出比商用TiO₂(DT-51, Millennium Chemicals)更宽的SCR温度窗口和更高的N₂选择性.

此外,将TiO₂与SiO₂、碳纳米管(CNTs)等载体材料相结合也可有效改善催化性能.例如,Zheng等人^[40]将VMo/Ti-Ce催化剂掺入SiO₂载体以改善催化剂的活性和抗硫性能.结果表明,SiO₂的引入促进了沉积在催化剂上NH₄HSO₄的热分解,并提高了NH₄HSO₄在低温下与NO的反应活性.Nie等人^[41]使用水热法制备了V₂O₅/TiO₂-CNT复合材料,相比于单一使用TiO₂为载体,碳纳米管材料的引入增强了催化剂对CB的吸附能力,并提高了CO₂的选择性.Gallastegi-Villa等人^[42]在VO_x/TiO₂中引入ZSM-5用于协同控制NO_x和o-DCB.结果表明,ZSM-5的引入带来了更多的酸性位点,拓宽了SCR温度窗口,但o-DCB转化率相比于未掺杂的VO_x/TiO₂略有降低.

3.4 合成制备条件优化

目前,钒基催化剂常见的制备方法是浸渍法.在浸渍制备过程中,通常会将W前驱体先浸渍或与V前驱体同时浸渍,以此获得较大的比表面积,这与催化剂表面WO_x物种的热稳定性有关^[8,43].在实验研究中,通常使用偏钒酸铵(NH₄VO₃)作为钒的合成前驱体.已有研究^[44]表明,对于浸渍法制备的V₂O₅/TiO₂催化剂,表面形成的钒物种类型受热力学控制,与钒的前驱体无关.然而,在0.5单层覆盖率(>4 V/nm²)以上时,使用偏钒酸铵为前驱体时产生了相对更多的结晶钒物种.而在Li

等人^[45]的研究中,使用乙酰丙酮氧钒($\text{VO}(\text{acac})_2$)为前驱体时获得了比 NH_4VO_3 更佳的催化性能.此外,浸渍时溶液中不同的pH会导致不同的钒物种价态,对最终催化剂表面钒活性相的分散有一定的影响^[37,46].

除此之外,研究者们还尝试通过改变煅烧温度来进一步提高协同反应的催化活性. Soleimanzadeh等人^[47]通过响应曲面法(RSM)建模优化了影响SCR反应活性 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的主要制备参数,结果表明,煅烧温度是影响NO转化的最有效因素,其次是钒负载量和浸渍温度.根据模型得到的最佳煅烧温度为 488°C ,浸渍温度为 50°C . Lian等人^[48]对 TiO_2 载体在 850°C 进行高温预处理,导致比表面积减小,从而使得即使在低钒负载量下也能在催化剂上形成结晶钒物种,并且发现在 NH_3 -SCR反应条件下,低钒负载催化剂上的结晶钒物种能够转化为聚合钒物种(图4),从而在低温下表现出比未经高温热处理的V/Ti催化剂更高的催化性能.

3.5 掺杂其他元素改性

对钒基催化剂进行金属掺杂是提高催化活性的有效方法之一.在SCR反应中,许多研究表明Ce是一个较合适的掺杂元素^[8,49,50],因其能促进 NH_3 的吸附、 NO_2 及单齿硝酸盐等活性中间产物的生成,以及形成V和Ce之间的氧化还原循环.值得注意的是,研究中V的负载量通常较低,在V负载量更高的情况下,Ce能与V相互作用,在催化剂表面形成 CeVO_4 ,并取代 VO_x 成为新

的活性位点^[51].相较于 VO_x 活性位点, CeVO_4 具有更多的Brønsted酸位点^[52],因此能够在高温下更稳定地吸附 NH_3 进行SCR反应,抑制 N_2O 的产生.然而,在 VO_x/TiO_2 中添加Ce对PCDD/Fs的氧化效果并不理想^[37,53].在VMo/Ti上掺杂 Al_2O_3 也观察到增强的协同反应性能,这归因于 Al_2O_3 带来的Lewis酸位点以及钒物种增强的氧化还原性能^[16].此外,在 VO_x/TiO_2 中掺杂Fe形成负载型 FeVO_4 能够提升SCR活性和 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 抗性.相关研究^[54,55]表明, FeVO_4 并不是催化剂上真正的活性相,活性相仍是分散的 VO_x 物种.但经过高温处理后, FeVO_4 相可分解出 VO_x 物种,并且观察到少见的 V_2O_3 相,这可能是提高SCR活性的主要原因. Yin等人^[56]构建了 $\text{FeVO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 双功能催化剂, FeVO_4 与 Fe_2O_3 之间的界面电荷转移抑制了 Fe_2O_3 相的氧化还原能力和HCl吸附能力,从而抑制了 NH_3 的过度氧化,提高了HCl选择性.同时,作为电子供体的 Fe_2O_3 相则促进了 FeVO_4 相的氧化还原能力,从而提高了协同反应性能.因此, $\text{FeVO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂不仅具备高协同反应性能,还具备高选择性,多氯副产物含量极低.

此外,在钒基催化剂上掺杂贵金属也可进一步提升CBCO以及协同控制反应活性. Delaigle等人^[57,58]的研究发现,在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 上掺杂Ag能提升钒的平均氧化态,在CBCO反应中观察到Ag和V的协同效应,但需要额外控制反应温度条件以及V和Ag的浸渍顺序,以避免 AgCl 的产生.另外,在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 表面掺杂Pd也观察到了更好的苯氧化和SCR性能^[59],Pd可作为新的吸附位点,激活芳香环的进一步氧化. Song等人^[60]利用Ru改性钒基催化剂,如图5所示.研究发现改性的V-O-Ru物种促进了C-Cl键的断裂,而Ru-O-Ti物种则提供了更多的表面活性氧,有利于CB的深度氧化,并且Ru的掺杂抑制了协同反应中多氯副产物的生成.

4 协同控制反应副产物生成机制研究进展

4.1 单独SCR反应副产物

N_2O 是SCR反应中主要的副产物, Huang等人^[17]的研究表明,当温度高于 350°C 时,VMoTi催化剂的 N_2 选择性显著下降,并且更高的钒负载量会导致更低的NO转化率与 N_2 选择性. N_2O 副产物可通过以下几种方式产生^[8].

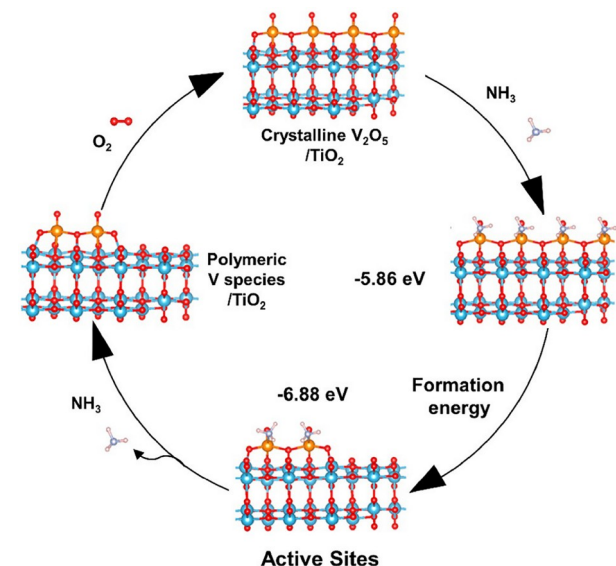


图4 (网络版彩色) V_2O_5 在V/Ti-850催化剂上的结构转变示意图^[48]
Figure 4 (Color online) Schematic of the structural transformation of V_2O_5 on the V/Ti-850 catalyst^[48]

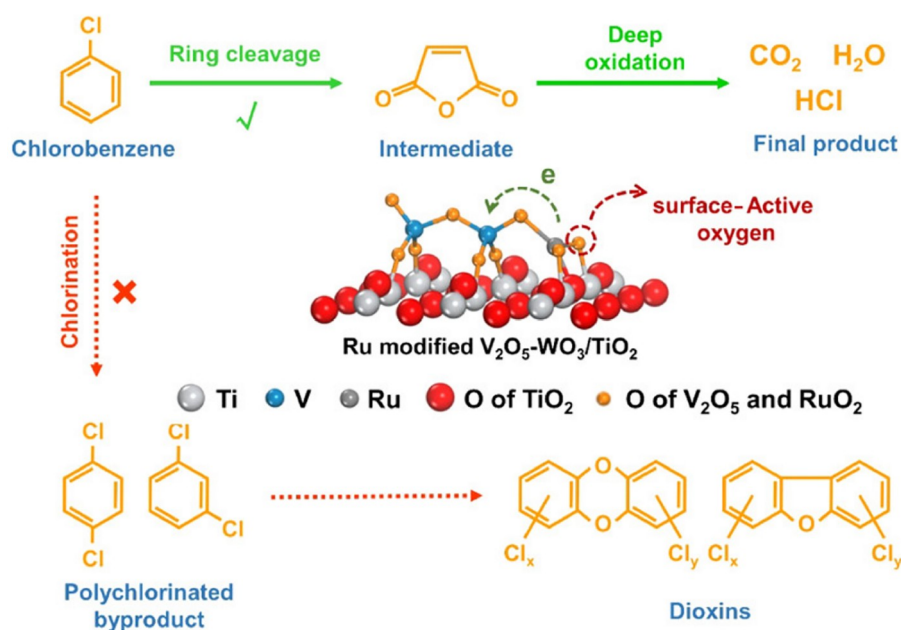
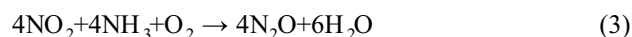
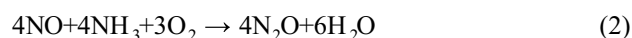


图5 (网络版彩色)Ru改性V基催化剂在CB氧化过程中的可能改进机制^[60]
Figure 5 (Color online) Probable improvement mechanism of the Ru-Modified V-Based catalyst in the CB oxidation process^[60]



Kumthekar和Ozkan^[61]的研究发现,在SCR反应条件下,N₂O主要来源于反应式(2).同位素标记研究^[62]表明,N₂O中的N原子来自一个NH₃分子和一个NO分子.Zhu等人^[63]对N₂O中O的来源进行了研究,发现NO、气相O₂和催化剂中的O都对N₂O的形成有所贡献,分别约占50%、30%、20%.同时,他们证明了N₂O形成的速率决定步骤与NH₃中N-H键的断裂有关.

4.2 单独氯苯氧化副产物

在CBCO反应中,很容易在催化剂表面形成酚盐物种,并作为亲核物质与其他氯苯类物质结合,产生二噁英类高毒副产物^[64].因此,在使用SCR催化剂进行CB催化氧化时,有必要关注其副产物的生成,特别是含氯副产物的产生.

CBCO反应中Cl的去向与副产物的产生具有直接相关性,一般来说,Cl的去向可分为4种类型^[60,65]:目标产物HCl或副产物Cl₂、气相中的氯化物种、催化剂表面残留的氯化物种以及金属-氯积累.Yu等人^[16]研究了钒基催化剂上Cl元素的转移过程,研究结果表明,Cl原子通过亲核取代从CB分子上断裂,转移到催化剂上的

Lewis酸位点或氧化还原位点上.大部分Cl会通过亲电取代形成HCl,少部分可在400℃以上通过Deacon反应产生Cl₂,余下的含氯有机物部分从催化剂表面脱附,成为气相副产物,而其他物种则留在催化剂表面,最终成为CCl₄、C₂Cl₄等物质在表面积累.

Jiang等人^[65]定量研究了协同反应中气相副产物的类型,发现气相含氯副产物主要是一氯甲烷、二氯甲烷等有机碎片,含氯芳族化合物主要是少量氯化苄和二氯苯.二噁英类物质主要存在于气相中,含量为0.0514 ng I-TEQ N/m³,而残留在催化剂表面的二噁英却很少.Huang等人^[17]对单独CB氧化反应进行了二噁英测试,结果为0.0115 ng I-TEQ N/m³.此外,他们发现2,3-二氯马来酸酐(DCMA)是CB氧化过程中的重要副产物,可由中间产物马来酸酐通过亲电加氯反应产生,DCMA的形成可能导致CO_x选择性的下降.同样,在 α -DCB催化氧化反应^[18]中也观察到DCMA副产物的生成,然而,与CB氧化反应不同的是,DCMA的产生主要与 α -DCB通过C-H键吸附在催化剂表面有关.

4.3 协同控制反应副产物

在协同反应中,NH₃与NO也可能参与到氯苯氧化的反应中,形成协同反应特有的副产物.Jiang等人^[65]在气相副产物中发现了苯甲腈的存在,说明吸附的

NH_3 物种参与到了CB氧化的过程中,并首次在催化剂表面发现了3-氯苯甲腈、4-氯-2-硝基苯酚两类协同反应特征副产物的产生。Song等人^[60]的研究中也同样观察到两种含氮副产物,即富马腈($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$)和1H-吡咯-2,5-二酮($\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$), NH_3 和NO是其主要的氮源。

5 杂质组分对协同反应的干扰机制

在实际工业中,烟气通常含有水汽、 SO_2 、重金属等其他干扰组分,这些成分会显著影响协同催化的性能,甚至导致催化剂中毒失活。

5.1 水汽对协同反应的干扰作用

水汽对协同反应的影响包括促进和抑制两种作用,并且其影响仅限于催化剂表面的可逆变化,不会改变催化剂的整体特性^[66]。在SCR反应中,一些研究表明水汽会抑制SCR反应,尤其是在低温下,可能是因为 H_2O 和 NH_3 在酸位点上的竞争^[29]。然而,在高温条件下,水汽可促进NO的转化,降低 N_2O 的生成量^[67],这可能是由于水汽抑制了 NH_3 氧化等副反应的发生。

对于CBCO反应而言,水汽同样观察到积极和消极两种影响作用,具体取决于反应温度和钒的含量。Bertinchamps等人^[68]的研究表明,在低温时,水汽对CBCO过程起到积极作用,是因为水汽通过形成易于解吸的HCl从表面去除了氯,从而促进了活性位点的再生。Herrick等人^[66]发现,水汽不仅可以通过反向Deacon反应去除氯,还可以促进去除催化剂表面的碳物质,在低温段表现出明显的促进作用。此外,Martin-Martin等人^[67]的研究发现,这种促进作用不仅与温度相关,也受钒含量的影响(图6),在低温和低钒覆盖率条件下,水汽有助于去除吸附的失活物种,促进 o -DCB的转化。相反,在

高温条件下,水汽的存在对 o -DCB的转化产生抑制作用,主要归因于 H_2O 与 o -DCB的竞争吸附。此外,添加W或Mo会使钒基催化剂更易受到水汽的不利影响^[68]。

5.2 SO_2 对协同反应的干扰作用

一般情况下, SO_2 导致催化剂失活的过程可分为三步:(1) SO_2 吸附在催化剂表面;(2) SO_2 氧化为 SO_3 ;(3) 形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 等物质沉积在催化剂表面,或是与催化剂活性位点形成金属硫酸盐。由于硫酸盐物质的形成与沉积, SO_2 对催化剂造成的负面影响通常是不可逆的^[14]。然而,在部分研究^[69]中,观察到 SO_2 对SCR反应具有积极作用,催化剂上形成的硫酸盐物种显著提高了对 SO_2 和水汽的抗性。Zhu等人^[70]开发出一种以活性炭为载体的钒基催化剂,他们的研究发现,烟气中的二氧化硫不会使催化剂失活,反而会提高催化剂的活性。这可能是由于沉积的硫酸盐物种增加了催化剂的表面酸性,从而促进了对 NH_3 的吸附^[71]。

除了对催化反应活性影响外, SO_2 对协同反应中副产物的生成存在一定影响。Jiang等人^[65]引入 SO_2 后观察到更多的1,2,4-三氯苯生成,但二噁英的总浓度明显降低。这表明 SO_2 的存在促进了多氯副产物的产生,但阻碍了高毒性副产物二噁英的生成。此外,引入 SO_2 后,观察到了新的气相副产物 CS_2 物质的生成。

在SCR或协同反应气氛中,其他组分可加速或干扰 SO_2 中毒的发生。其中, NO_2 的存在对 SO_2 中毒的影响具有两面性^[72]:一方面, NO_2 可加速 SO_2 氧化为 SO_3 ,有利于硫酸盐的形成;另一方面, NO_2 能够加速消耗催化剂表面存在的 NH_4^+ 物种,有利于 NH_4HSO_4 的分解。此外,水汽的存在会与 SO_3 形成 H_2SO_4 ,进而促进 NH_4HSO_4 的形成^[73]。

5.3 重金属对协同反应的干扰作用

众所周知,垃圾焚烧炉、燃煤电厂和生物质锅炉烟气中的重金属,包括砷(As)、铅(Pb)等,会严重导致SCR催化剂的失活。其中,As主要以 As_2O_3 的形式存在于烟气中,进一步以 As_2O_5 的形式累积在催化剂表面,造成催化剂中毒^[74]。Hu等人^[75]的研究表明,As在 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂催化剂上以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 两种形式存在,明显降低了催化剂的Lewis和Brønsted酸性,并破坏了V-OH活性位点,导致催化剂失活。此外,他们还发现,As中毒增加了催化剂的表面活性氧,提高了催化剂的氧化性,导致高温下发生了更多 NH_3 氧化反应,降

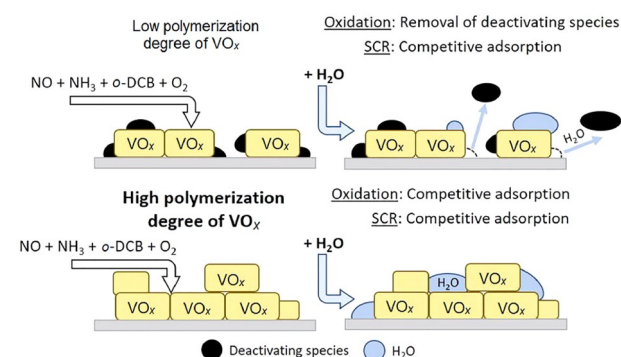


图6 (网络版彩色)水汽对 VO_x/TiO_2 催化剂协同催化反应的影响^[67]
Figure 6 (Color online) The effect of water vapor on the synergistic catalytic reaction of VO_x/TiO_2 catalysts^[67]

低了 N_2 选择性. 然而, 在协同控制反应中, As中毒导致催化剂具有更高的氧化还原能力, 可能有利于CBCO反应的进行. Long等人^[76]的研究发现, As以 As_2O_3 和 As_2O_5 两种形式存在于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上(图7). 其中, As_2O_5 物种强烈影响了邻近的 V=O 位点, 形成As-O-V带. 尽管这种作用会导致SCR反应失活, 但也促进了大量的NO被氧化成 NO_2 , 从而加速了 $\text{V}^{5+}\text{-V}^{4+}$ 的氧化还原循环, 进一步促进了CBCO反应.

另一种重金属污染物Pb, 主要以氧化物(PbO)和氯化物(PbCl_2)的形式广泛存在于燃煤发电厂和垃圾焚烧炉的烟气中^[77]. Qian等人^[78]研究了钒基催化剂被PbO和 PbCl_2 毒害的失活机制, 结果表明, 引入Pb后, 催化剂表面的Brønsted和Lewis酸性位点被占据, 并显著降低了 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 的摩尔比和表面化学吸附氧, 从而抑制了催化剂的反应活性, 其中PbO的毒性强于 PbCl_2 . 相关理论计算表明^[79], 在钒基催化剂上掺杂Pb会引起表面电子特性变化, 每个Pb原子影响两个钒活性位点, 导致 V=O 双键减弱以及最低未占分子轨道(LUMO)能级增加, 这表明催化剂对亲核物质的活性降低, 不利于协同反应中C-Cl键的亲核取代过程. Weng等人^[80]的研究发现, 在高浓度的Pb中毒情况下, CB氧化的反应路径可能发生变化, 最初的CB-苯酚-苯醌- CO_x 转变为CB-苯- CO_x . 这导致了CB氧化效率的下降以及 CO_2 选择性的降低. 然而, 过量的Pb可使Cl固定下来形成 PbCl_2 , 使Cl更难脱除, 进而阻碍亲电氯化反应, 降低多氯副产物的生成. 除了破坏酸性位点、降低化学吸附氧含量和钒物种氧化外, 一些研究^[81,82]还发现, Pb在催化剂表面形成了一

定的团聚体, 如 PbWO_4 和 PbMoO_4 等化合物, 这改变了催化剂的微观结构, 进而加剧了催化剂的失活.

铊(Tl)是近年来发现的一种催化剂中毒元素, 会显著降低钒基催化剂的SCR性能. Tl主要以 Ti_2O 和 Ti_2O_3 两种氧化态存在, 化石燃料燃烧、金属冶炼和水泥加工行业是大气中Tl的主要排放源. 据报道, 金属冶炼过程中约有50%的铊以 Ti_2O 形式排放到大气中^[83,84]. 清华大学李俊华团队^[85]首次报道了水泥窑烟气中钒基SCR催化剂的Tl中毒现象, 发现Tl以 Ti_2O_3 和 Ti_2SO_4 两种形式存在于催化剂表面, 降低催化剂的比表面积以及Lewis和Brønsted酸位点数量, 类似于碱中毒. 此外, 他们最近的研究表明, 商用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂能够有效捕集烟气中气态的 Ti_2O . 这是因为 Ti_2O 具有显著的给电子能力, 易将电子提供给 TiO_2 的未占据轨道, 在 TiO_2 表面形成p-n连接点^[86].

5.4 多杂质共存的复合中毒与拮抗作用

在实际应用场景中, 烟气中通常会同时存在 SO_2 、重金属、碱金属等杂质组分. 尽管这些杂质组分单独存在时会导致催化剂的失活, 但当多种组分共存时, 可能会产生独特的补偿效应. 研究发现, SO_2 对铅中毒商用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的SCR活性有明显的促进作用. SO_2 可与Pb反应, 在催化剂表面形成硫酸盐, 引入新的Brønsted酸位点, 随后 NH_3 通过与Pb原子形成Pb-N物种以及 SO_2 形成H-O物种吸附在硫酸盐上, 从而恢复了Pb中毒催化剂的SCR活性^[87]. Jia等人^[88]研究了 SO_2 、磷(P)和碱金属钾(K)共存时对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ 催化剂

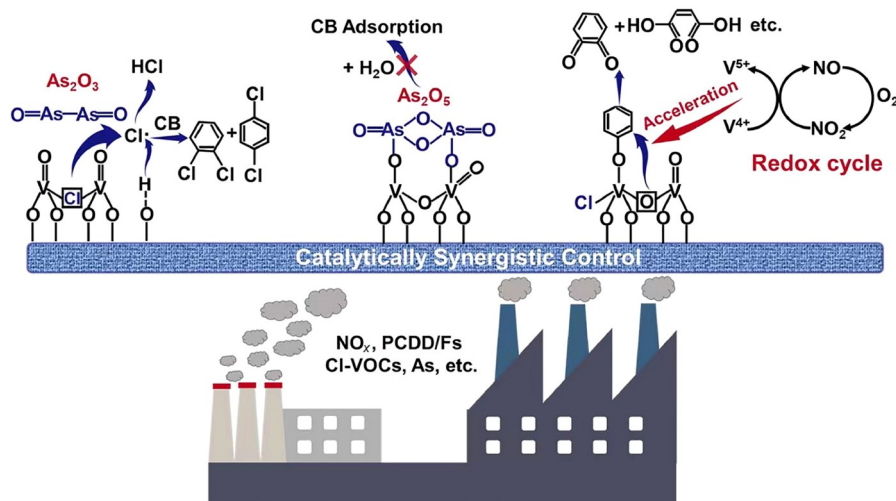


图7 (网络版彩色)As对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 协同反应的干扰作用^[76]

Figure 7 (Color online) The interference of As on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ in synergistic catalytic reactions^[76]

的相互作用. 当K和P共存时, K与Pb的相互作用可削弱K及Pb对催化剂的毒害作用. 进一步引入SO₂后, 催化剂表面形成的SO₄²⁻物种主要与K键合, 削弱Pb与K之间的相互作用, 并缓解Pb对钒物种的不利影响.

研究表明, As与Pb在钒基催化剂上共中毒时同样具有一定补偿效应. As与Pb之间电子作用可修复Pb中毒V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂中畸变的VO_x位点, 缓解Pb中毒催化剂被抑制的氧化还原能力, 并增加Pb中毒催化剂损失的Lewis酸位点^[89]. 此外, Zhang等人^[90]对CeO₂/TiO₂催化剂上多组分中毒后的相互作用进行了诸多研究: Pb与P共存时, 共中毒催化剂上会产生重金属磷酸盐物质, 从而恢复催化剂的酸性和氧化还原能力, 并促进NH₃和NO的活化, 以维持催化剂的SCR性能; Pb与SO₂共存时, 在CeO₂/TiO₂催化剂上表现出补偿效应, 因其能相互结合形成PbSO₄, 从而避免影响CeO₂活性位点. 然而, 在CeO₂-WO₃/TiO₂催化剂上, Pb和SO₂会分别毒害酸性WO₃位点和活性CeO₂位点, 表现出加重的复合中毒效应^[91].

6 结论与展望

钒基催化剂在NO_x和CB协同净化反应中表现出良好的催化性能, 针对其协同反应机制、副产物生成特征、多杂质相互作用等研究已有大量报道, 相关工作为NO_x和CB协同净化催化剂开发提供了重要的科学与技术支撑. 具体总结和建议如下:

(1) 钒基催化剂可实现对NO_x和CB两种污染物的协同去除, 但二者反应温窗不匹配是导致其协同净化活性低的重要原因. CB的完全氧化温度通常要高于NO_x选择性还原温度约50~100℃, 如何实现二者反应温窗的匹配是提升钒基催化剂协同净化性能的关键.

(2) SCR和CBCO协同反应间存在相互促进和相互抑制两种影响机制. 在O₂存在时, NO对CBCO反应具有促进作用, 归因于形成的NO₂可加速VO_x活性位点的再生; NH₃与CB的竞争吸附导致SCR对CBCO具有一定的

抑制作用. 此外, CB在催化剂表面解离的Cl⁻可与吸附的NH₄⁺形成NH₄Cl, 堵塞活性位点, 抑制SCR反应. 需要注意的是, 实验研究通常使用高于实际工业情况的CB浓度, 因此研究结果可能不能完全适用于实际情况. 事实上, 在只存在痕量苯时, 未观察到苯氧化与SCR反应间的相互作用现象^[38].

(3) 在模型化合物的选择上, 当前实验研究多使用CB代替PCDD/Fs, 但两者在催化剂上的吸附行为存在显著差异, 甚至有观察到W或Mo添加不利于氧化PCDD/Fs的现象^[92,93]. 鉴于PCDD/Fs在催化剂表面的强吸附特性^[36], 未来研究可更多聚焦如何提高钒基催化剂的氧化还原能力.

(4) 反应气氛中的杂质组分(包括水汽、SO₂或重金属等)会对协同反应产生不同影响. 水汽对协同反应具有可逆的双重影响: 一方面, 它可去除催化剂表面积累的氯和碳物质, 在低温下表现出促进作用; 另一方面, 它会与反应物竞争吸附, 在高温下表现出抑制作用. SO₂的存在通常会引起不可逆的负面影响, 因其形成的金属硫酸盐或NH₄HSO₄等物质会沉积在催化剂表面导致失活. 重金属如As、Pb则会显著降低催化剂的酸性. 在实际烟气中, 还存在Hg、P、碱金属等多种杂质, 以往的研究多聚焦于单个杂质组分存在时对催化剂的毒害作用. 最近的研究表明, 当多种杂质共存时, 可观察到独特的拮抗或复合中毒效应, 未来针对多杂质共存的协同反应特征亟待深入研究.

(5) 高硫反应气氛导致工业烟气SCR脱硝催化剂的配方选择具有极大的局限性, 当前仍难突破高毒性钒组分的使用. 聚合态钒具有强氧化能力但存在次生污染风险, 单体钒具有强脱氯能力但缺乏氧化性, 未来的研究可考虑在构建聚合钒物种时耦合酸性位点进行改进, 或是在构建单体钒物种时耦合氧化还原位点. 此外, 近期研发的FeVO₄等新型催化剂也为改进钒基催化剂提供了新的思路^[56]. 研发替代钒体系的环境友好型烟气SCR脱硝催化剂仍是环境催化领域的重大挑战.

参考文献

- 1 Cui J C. Analysis and prediction of flue gas pollutants emission from WTE plants in China (in Chinese). Master Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2021 [崔纪翠. 中国生活垃圾焚烧发电厂烟气污染物排放分析及预测. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2021]
- 2 Li H T. Industrial emission characteristics of atmospheric VOCs in Taian (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2024 [李海婷. 泰安市大气VOCs的工业排放特征研究. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2024]
- 3 Tang L, Jia M, Bo X, et al. High resolution emission inventory and atmospheric environmental impact research in Chinese iron and steel industry (in Chinese). China Environ Sci, 2020, 40: 1493–1506 [汤铃, 贾敏, 伯鑫, 等. 中国钢铁行业排放清单及大气环境影响研究. 中国环境科学,

- 2020, 40: 1493–1506]
- 4 Wu Y F, Chen J H, Zhang G N, et al. Pollution situation and health effect of dioxins (in Chinese). *J Environ Eng Technol*, 2016, 6: 229–238 [武亚凤, 陈建华, 张国宁, 等. 二噁英的污染现状及健康效应. *环境工程技术学报*, 2016, 6: 229–238]
 - 5 Everaert K. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater*, 2004, 109: 113–139
 - 6 Lavric E D, Konnov A A, Ruyck J D. Surrogate compounds for dioxins in incineration. A review. *Waste Manage*, 2005, 25: 755–765
 - 7 Qin Y, Gu J, Cai W, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene and PCDD/Fs over V_2O_5 - WO_3 /TiO₂: Insights into the component effect and reaction mechanism. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29: 42809–42821
 - 8 Han L, Cai S, Gao M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: State of the art and future prospects. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
 - 9 Bertinchamps F, Treinen M, Eloy P, et al. Understanding the activation mechanism induced by NO_x on the performances of VO_x/TiO₂ based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 360–369
 - 10 Ma X, Shen J, Pu W, et al. Water-resistant Fe–Ca–O_x/TiO₂ catalysts for low temperature 1,2-dichlorobenzene oxidation. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 466: 68–76
 - 11 Bertinchamps F, Treinen M, Blangenois N, et al. Positive effect of NO on the performances of VO/TiO-based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene. *J Catal*, 2005, 230: 493–498
 - 12 Li G, Shen K, Wang L, et al. Synergistic degradation mechanism of chlorobenzene and NO over the multi-active center catalyst: The role of NO₂, Brønsted acidic site, oxygen vacancy. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 286: 119865
 - 13 Wang Q, Hung P C, Lu S, et al. Catalytic decomposition of gaseous PCDD/Fs over V₂O₅/TiO₂-CNTs catalyst: Effect of NO and NH₃ addition. *Chemosphere*, 2016, 159: 132–137
 - 14 Xu Z, Deng S, Yang Y, et al. Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst. *Chemosphere*, 2012, 87: 1032–1038
 - 15 Zhai S, Su Y, Weng X, et al. Synergistic elimination of NO_x and chlorinated organics over VO_x/TiO₂ catalysts: A combined experimental and DFT study for exploring vanadate domain effect. *Environ Sci Technol*, 2021, 11: acs.est.1c02997
 - 16 Yu S, Niu X, Song Z, et al. Improvement of Al₂O₃ on the multi-pollutant control performance of NO_x and chlorobenzene in vanadia-based catalysts. *Chemosphere*, 2022, 289: 133156
 - 17 Huang X, Wang D, Yang Q, et al. Multi-pollutant control (MPC) of NO and chlorobenzene from industrial furnaces using a vanadia-based SCR catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 285: 119835
 - 18 Gallastegi-Villa M, Aranzabal A, González-Marcos M P, et al. Effect of vanadia loading on acidic and redox properties of VO_x/TiO₂ for the simultaneous abatement of PCDD/Fs and NO_x. *J Industrial Eng Chem*, 2020, 81: 440–450
 - 19 Gao C, Yang G, Huang X, et al. Key intermediates from simultaneous removal of NO_x and chlorobenzene over a V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst: A combined experimental and DFT study. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 7260–7267
 - 20 Wang D, Chen J, Peng Y, et al. Dechlorination of chlorobenzene on vanadium-based catalysts for low-temperature SCR. *Chem Commun*, 2018, 54: 2032–2035
 - 21 Jiang W Y. Reaction characteristics and byproducts analyses over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst in the synergistic elimination of NO_x and chloroaromatics (in Chinese). Master Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2020 [蒋威宇. V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂协同净化NO_x与氯代芳香化合物的反应特征与副产物研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2020]
 - 22 He G, Lian Z, Yu Y, et al. Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of NO_x with NH₃. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau4637
 - 23 Shan W, Yu Y, Zhang Y, et al. Theory and practice of metal oxide catalyst design for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catal Today*, 2021, 376: 292–301
 - 24 Gallastegi-Villa M, Aranzabal A, Boukha Z, et al. Role of surface vanadium oxide coverage support on titania for the simultaneous removal of o-dichlorobenzene and NO_x from waste incinerator flue gas. *Catal Today*, 2015, 254: 2–11
 - 25 Ye B, Jeong B, Lee M, et al. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: Stationary sources. *Nano Convergence*, 2022, 9: 51
 - 26 Finocchio E, Busca G, Notaro M. A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 62: 12–20
 - 27 Kobayashi M, Kuma R, Masaki S, et al. TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 60: 173–179
 - 28 Kompio P G W A, Brückner A, Hipler F, et al. A new view on the relations between tungsten and vanadium in V₂O₅WO₃/TiO₂ catalysts for the selective reduction of NO with NH₃. *J Catal*, 2012, 286: 237–247
 - 29 Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO by ammonia over oxide catalysts: A

- review. *Appl Catal B-Environ*, 1998, 18: 1–36
- 30 Lai J K, Wachs I E. A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by supported V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalysts. *ACS Catal*, 2018, 8: 6537–6551
 - 31 Bertinchamps F, Grégoire C, Gaigneaux E M. Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 66: 10–22
 - 32 Cho C H, Ihm S K. Development of new vanadium-based oxide catalysts for decomposition of chlorinated aromatic pollutants. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1600–1606
 - 33 Huang X, Liu Z, Wang D, et al. The effect of additives and intermediates on vanadia-based catalyst for multi-pollutant control. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 323–326
 - 34 Peng Y, Si W, Li X, et al. Comparison of MoO₃ and WO₃ on arsenic poisoning V₂O₅/TiO₂ catalyst: DRIFTS and DFT study. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 692–698
 - 35 Zheng L, Casapu M, Stehle M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia and hydrocarbon oxidation over V₂O₅–MoO₃/TiO₂ and V₂O₅–WO₃/TiO₂ SCR catalysts. *Top Catal*, 2019, 62: 129–139
 - 36 Delaigle R, Debecker D P, Bertinchamps F, et al. Revisiting the behaviour of vanadia-based catalysts in the abatement of (chloro)-aromatic pollutants: Towards an integrated understanding. *Top Catal*, 2009, 52: 501–516
 - 37 Du C, Lu S, Wang Q, et al. A review on catalytic oxidation of chloroaromatics from flue gas. *Chem Eng J*, 2018, 334: 519–544
 - 38 Lu S, Wang Q, Stevens W R, et al. Study on the decomposition of trace benzene over V₂O₅–WO₃/TiO₂-based catalysts in simulated flue gas. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 322–329
 - 39 Song I, Youn S, Lee H, et al. Effects of microporous TiO₂ support on the catalytic and structural properties of V₂O₅/microporous TiO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 210: 421–431
 - 40 Zheng C, Cheng T, Yang L, et al. Effect of SiO₂ addition on NH₄HSO₄ decomposition and SO₂ poisoning over V₂O₅–MoO₃/TiO₂–CeO₂ catalyst. *J Environ Sci*, 2020, 91: 279–291
 - 41 Nie A, Yang H, Li Q, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over V₂O₅/TiO₂–carbon nanotubes composites. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 9944–9948
 - 42 Gallastegi-Villa M, Aranzabal A, González-Marcos J A, et al. Tailoring dual redox-acid functionalities in VO_x/TiO₂/ZSM5 catalyst for simultaneous abatement of PCDD/Fs and NO_x from municipal solid waste incineration. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 205: 310–318
 - 43 He Y, Ford M E, Zhu M, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ with WO₃–TiO₂ catalysts: Influence of catalyst synthesis method. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 188: 123–133
 - 44 Carrero C A, Keturakis C J, Orrego A, et al. Anomalous reactivity of supported V₂O₅ nanoparticles for propane oxidative dehydrogenation: Influence of the vanadium oxide precursor. *Dalton Trans*, 2013, 42: 12644–12653
 - 45 Li Y, Zhang Y, Xia G, et al. Evaluation of the technoeconomic feasibility of electrochemical hydrogen peroxide production for decentralized water treatment. *Front Environ Sci Eng*, 2021, 15: 1
 - 46 Chiker F, Nogier J P, Bonardet J L. Sub-monolayer V₂O₅–anatase TiO₂ and Eurocat catalysts: IR, Raman and XPS characterisation of VO_x dispersion. *Catal Today*, 2003, 78: 139–147
 - 47 Soleimanzadeh H, Niaei A, Salari D, et al. Modeling and optimization of V₂O₅/TiO₂ nanocatalysts for NH₃-selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by RSM and ANN techniques. *J Environ Manage*, 2019, 238: 360–367
 - 48 Lian Z, Wei J, Shan W, et al. Adsorption-induced active vanadium species facilitate excellent performance in low-temperature catalytic NO_x abatement. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 10454–10461
 - 49 Ma Z, Wu X, Feng Y, et al. Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2015, 25: 342–352
 - 50 Liu Z, Zhang S, Li J, et al. Novel V₂O₅–CeO₂/TiO₂ catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 158–159: 11–19
 - 51 Huang N, Geng Y, Xiong S, et al. The promotion effect of ceria on high vanadia loading NH₃-SCR catalysts. *Catal Commun*, 2019, 121: 84–88
 - 52 Mohammadi A, Praty C, Farzi A, et al. Influence of CeO₂ and WO₃ addition to impregnated V₂O₅/TiO₂ catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Catal Lett*, 2023, 153: 2176–2195
 - 53 Yu M F, Lin X Q, Li X D, et al. Catalytic decomposition of PCDD/Fs over nano-TiO₂ based V₂O₅/CeO₂ catalyst at low temperature. *Aerosol Air Qual Res*, 2016, 16: 2011–2022
 - 54 Marberger A, Elsener M, Ferri D, et al. Generation of NH₃ selective catalytic reduction active catalysts from decomposition of supported FeVO₄. *ACS Catal*, 2015, 5: 4180–4188
 - 55 Liu F, He H, Lian Z, et al. Highly dispersed iron vanadate catalyst supported on TiO₂ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *J Catal*, 2013, 307: 340–351

- 56 Yin R, Chen J, Mi J, et al. Breaking the activity–selectivity trade-off for simultaneous catalytic elimination of nitric oxide and chlorobenzene via $\text{FeVO}_4\text{–Fe}_2\text{O}_3$ interfacial charge transfer. *ACS Catal*, 2022, 12: 3797–3806
- 57 Delaigle R, Eloy P, Gaigneaux E M. Influence of the impregnation order on the synergy between Ag and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts in the total oxidation of Cl-aromatic VOC. *Catal Today*, 2012, 192: 2–9
- 58 Delaigle R, Eloy P, Gaigneaux E M. Necessary conditions for a synergy between Ag and V_2O_5 in the total oxidation of chlorobenzene. *Catal Today*, 2011, 175: 177–182
- 59 Li G, Wang L, Wu P, et al. Insight into the combined catalytic removal properties of Pd modification V/TiO_2 catalysts for the nitrogen oxides and benzene by: An experiment and DFT study. *Appl Surf Sci*, 2020, 527: 146787
- 60 Song Z, Peng Y, Zhao X, et al. Roles of Ru on the $\text{V}_2\text{O}_5\text{–WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for the simultaneous purification of NO_x and chlorobenzene: A dechlorination promoter and a redox inductor. *ACS Catal*, 2022, 12: 11505–11517
- 61 Kumthekar M W, Ozkan U S. Use of isotopic transient techniques in the study of NO reduction reactions. *Appl Catal A-Gen*, 1997, 151: 289–303
- 62 Ozkan U S, Cai Y, Kumthekar M W. Mechanistic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatase) catalysts through transient isotopic labeling at steady state. *J Phys Chem*, 1995, 99: 2363–2371
- 63 Zhu M, Lai J K, Wachs I E. Formation of N_2O greenhouse gas during SCR of NO with NH_3 by supported vanadium oxide catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 836–840
- 64 Larrubia M A, Busca G. An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, *o*-dichlorobenzene and dibenzofuran on $\text{V}_2\text{O}_5\text{–MoO}_3\text{–TiO}_2$ SCR- DeNO_x catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2002, 39: 343–352
- 65 Jiang W, Yu Y, Bi F, et al. Synergistic elimination of NO_x and chloroaromatics on a commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{–WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst: Byproduct analyses and the SO_2 effect. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 12657–12667
- 66 Hetrick C E, Patcas F, Amiridis M D. Effect of water on the oxidation of dichlorobenzene over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 101: 622–628
- 67 Martín-Martín J A, Gallastegi-Villa M, González-Marcos M P, et al. Bimodal effect of water on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts with different vanadium species in the simultaneous NO reduction and 1,2-dichlorobenzene oxidation. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129013
- 68 Bertinchamps F, Attianese A, Mestdagh M M, et al. Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene. *Catal Today*, 2006, 112: 165–168
- 69 Zhang D, Ma Z, Wang B, et al. Effects of MO (M=Mn, Cu, Sb, La) on V–Mo–Ce/Ti selective catalytic reduction catalysts. *J Rare Earths*, 2020, 38: 157–166
- 70 Zhu Z, Liu Z, Liu S, et al. A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 at low temperatures. *Appl Catal B-Environ*, 1999, 23: L229–L233
- 71 Ku B J, Lee J K, Park D, et al. Treatment of activated carbon to enhance catalytic activity for reduction of nitric oxide with ammonia. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33: 2868–2874
- 72 Guo K, Ji J, Song W, et al. Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH_3 -SCR catalysts: A critical review. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120388
- 73 Huang Z. Formation and reaction of ammonium sulfate salts on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures. *J Catal*, 2003, 214: 213–219
- 74 Wang Y, Yu J, Wang Z, et al. A review on arsenic removal from coal combustion: Advances, challenges and opportunities. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128785
- 75 Hu W, Gao X, Deng Y, et al. Deactivation mechanism of arsenic and resistance effect of SO_4^{2-} on commercial catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Chem Eng J*, 2016, 293: 118–128
- 76 Long Y, Su Y, Xue Y, et al. $\text{V}_2\text{O}_5\text{–WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for efficient synergistic control of NO_x and chlorinated organics: Insights into the arsenic effect. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 9317–9325
- 77 Khodayari R, Odenbrand C U I. Deactivating effects of lead on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for waste incineration applications. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 1196–1202
- 78 Qian L, Ding L, Liu W, et al. Simultaneous removal of NO and dioxins over $\text{V}_2\text{O}_5\text{–WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for iron ore sintering flue gas: The poisoning effect of Pb. *Fuel*, 2022, 324: 124483
- 79 Gao X, Du X, Fu Y, et al. Theoretical and experimental study on the deactivation of V_2O_5 based catalyst by lead for selective catalytic reduction of nitric oxides. *Catal Today*, 2011, 175: 625–630
- 80 Weng X, Xue Y, Chen J, et al. Elimination of chloroaromatic congeners on a commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{–WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst: The effect of heavy metal Pb. *J Hazard Mater*, 2020, 387: 121705
- 81 Ali Z, Wu Y, Wu Y, et al. Inhibition effects of Pb species on the $\text{V}_2\text{O}_5\text{–MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : A DFT supported experimental study. *Appl Surf Sci*, 2020, 525: 146582

- 82 Ali Z, Lu Q, Iqbal T, et al. Poisoning effects of lead species on the V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ type NH_3 -selective catalytic reduction catalyst. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2019, 14: e2309
- 83 Chen Y H, Wang C L, Liu J, et al. Environmental exposure and flux of thallium by industrial activities utilizing thallium-bearing pyrite. *Sci China Earth Sci*, 2013, 56: 1502–1509
- 84 Lopez-Arce P, Garcia-Guinea J, Garrido F. Chemistry and phase evolution during roasting of toxic thallium-bearing pyrite. *Chemosphere*, 2017, 181: 447–460
- 85 Huang X, Wang D, Zhao H, et al. Severe deactivation and artificial enrichment of thallium on commercial SCR catalysts installed in cement kiln. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 277: 119194
- 86 Chen J, Yin R, Chen G, et al. Selective capture of Tl_2O from flue gas with formation of p–n junction on V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst under working conditions. *Green Energy Environ*, 2023, 8: 4–9
- 87 Yu Y, Miao J, He C, et al. The remarkable promotional effect of SO_2 on Pb-poisoned V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts: An in-depth experimental and theoretical study. *Chem Eng J*, 2018, 338: 191–201
- 88 Jia X, Liu X, Zhang H, et al. NO_x reduction with resistance against multiple poisoning agents over inherent SO_4^{2-} modified V_2O_5 /CeO₂ catalysts. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300696
- 89 Jiang S, Luo B, Li K, et al. Promoter not inhibitor: The antidotal effects of arsenic on lead-poisoning V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *J Cleaner Production*, 2023, 397: 136621
- 90 Zhang P, Wang P, Impeng S, et al. Unique compensation effects of heavy metals and phosphorus copoisoning over NO_x reduction catalysts. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 12553–12562
- 91 Zou J, Impeng S, Wang F, et al. Compensation or aggravation: Pb and SO_2 copoisoning effects over ceria-based catalysts for NO_x reduction. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 13368–13378
- 92 Yu M, Li W, Li X, et al. Development of new transition metal oxide catalysts for the destruction of PCDD/Fs. *Chemosphere*, 2016, 156: 383–391
- 93 Debecker D P, Delaigle R, Hung P C, et al. Evaluation of PCDD/F oxidation catalysts: Confronting studies on model molecules with tests on PCDD/F-containing gas stream. *Chemosphere*, 2011, 82: 1337–1342

补充材料

表S1 钒基催化剂协同控制反应性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “钒基催化剂协同控制氮氧化物和含氯有机物研究进展与展望”

Advances and future directions in vanadium-based catalysts for synergistic control of nitrogen oxides and chlorinated organic compounds

Shuang Lu, Renna Li & Xiaole Weng*

College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

* Corresponding author, E-mail: xlweng@zju.edu.cn

Industrial operations like solid waste incineration and metal smelting often release nitrogen oxides (NO_x) and trace amounts of chlorinated organic compounds (COCs) simultaneously. Ammonia selective catalytic reduction (NH_3 -SCR) technology is widely employed for NO_x abatement in various industries. As for COCs, the prevailing method combines activated carbon injection with desulfurization dedusting. However, this approach can result in a substantial conversion of fly ash into hazardous solid waste, consequently elevating subsequent treatment expenses. Therefore, repurposing existing SCR denitrification facilities for the collaborative treatment of low-concentration COCs is deemed one of the economically feasible options.

The effectiveness of synergistic catalytic treatment for NO_x and COCs hinges on the utilization of efficient and stable catalysts. Commercially available vanadium-based denitrification catalysts (V-W(Mo)/Ti) remain the favored option, due to the constraints posed by the high-sulfur reaction environment of SCR. Consequently, this review synthesizes the advancements in research on V-W(Mo)/Ti catalysts for the synergistic control of NO_x and COCs, with the aim of offering insights and direction for future investigations into the efficient synergistic control of NO_x and COCs employing vanadium-based catalysts.

Chlorobenzene (CB) serves as a common model compound for chlorinated organic compounds (COCs) in experimental studies. Initially, we conducted a comprehensive review of the catalytic efficacy of vanadium-based catalysts in the synergistic mitigation of NO_x and CB, as documented in pertinent literature. While vanadium-based catalysts are capable of synergistically removing both NO_x and CB pollutants, a challenge arises due to the disparate reaction temperature ranges associated with each pollutant. Subsequently, we elucidated the mechanisms governing the interplay of multiple pollutants in synergistic catalytic reactions, wherein two types of influences, mutual promotion and mutual inhibition, manifest between selective catalytic reduction (SCR) and chlorobenzene oxidation (CBCO) reactions. In the presence of O_2 , NO exerts a promotive effect on the CBCO reaction, as the resultant NO_2 expedites the regeneration of VO_x active sites; conversely, the competitive adsorption of NH_3 and CB imposes a certain inhibitory effect of SCR on the CBCO reaction. Additionally, we conducted a systematic review of various enhancement strategies for vanadium-based catalysts. These strategies encompassed regulating the aggregation state of vanadium species, optimizing co-catalysts, enhancing carriers, and adjusting preparation conditions. Based on this review, we proposed a strategy aimed at augmenting the multifunctional performance of vanadium-based catalysts.

We additionally summarized the types of by-products generated in the synergistic control reaction of NO_x and CB, with a specific focus on the production process of chlorinated by-products. Throughout the reaction process, Cl's fate encompasses four categories: The intended product HCl or by-product Cl_2 , chlorinated species in the gas phase, chlorinated species lingering on the catalyst surface, and metal-chlorine accumulation.

In the final part of this review, we investigated how flue gas impurities like water vapor, SO_2 , heavy metals, and others affect synergistic reactions. We also examined the potential for complex poisoning and antagonistic effects when multiple impurities are present. Our goal is to enhance understanding of the intricate multi-pollutant reaction processes involving NO_x and COCs, and to establish a scientific foundation for improving the resistance of vanadium-based catalysts to multi-impurity poisoning.

vanadium-based catalysts, NO_x , chlorinated organic compounds (COCs), PCDD/Fs, synergistic catalytic control, reaction mechanisms

doi: [10.1360/TB-2024-0527](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0527)