

综述与专论

# $V_2O_5$ /炭基材料用于烟气脱硫 脱硝的研究进展

刘清雅, 刘振宇

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 燃煤烟气污染是我国可持续发展需要重点解决的环境问题。目前国内外使用的均是偏离排烟温度的单一污染物控制技术, 几种技术串连实现多种污染物排放控制的成本较高。炭基材料由于其独特的性质, 不仅可在排烟温度范围脱除烟气主要污染物——硫、硝、汞等, 而且可以实现这些污染物的同时脱除。活性焦作为较为廉价的炭基材料, 已经在国外实现了工业应用。过去 10 余年的研究表明,  $V_2O_5$ /活性焦的脱硫、脱硝、脱汞活性显著优于活性焦自身, 也优于其他金属氧化物改性的活性焦, 有望成为新一代烟气污染物排放控制技术的核心催化剂。本文总结了过去 10 年中  $V_2O_5$ /活性焦的研究进展, 重点展示了脱硫和脱硝过程中的原理性认识, 得出  $V_2O_5$  的低温氧化性是其促进多种污染物脱除的共性原因。可以看出, 我国在这方面的研发中做出了重要贡献, 形成了系统、深入的研究成果。

**关键词:**  $V_2O_5$ ; 炭基材料; 烟气; 脱硫; 脱硝; 选择性催化还原

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 08-1894-13

## Review of $V_2O_5$ -supported carbon based catalyst for $SO_2$ and NO removal from flue gas

LIU Qingya, LIU Zhenyu

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of  
Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Flue gas clean-up is an important task for sustainable development of China. Dominant technologies used today in the world are effective only for single pollutant removal under conditions significantly different from that of flue gas emission, and the overall cost for multi-pollutants removal is high. Carbon materials have superior properties for removal of many flue gas pollutants, individually or collectively, at temperatures of flue gas emission.  $V_2O_5$ /activated coke shows even higher activities mainly due to the oxidative properties of  $V_2O_5$ , which makes it better than activated coke itself and other metal oxides-modified activated coke.  $V_2O_5$ /activated coke may be the core for development of new generation technologies for flue gas clean-up. This article summarizes main research and development of  $V_2O_5$ /activated coke in the past decade, and reveals significant contributions made by Chinese researchers.

**Key words:**  $V_2O_5$ ; carbon-based material; flue gas;  $SO_2$  removal; NO removal; SCR

### 引 言

煤炭是我国的主要一次能源, 近年来占一次能

源的 70% 左右, 预计到 2050 年约占 50% 以上。由于煤炭利用以燃烧 (发电和供热) 为主, 导致煤中多种污染物组分随烟气排出, 造成大气污染。因

2008-06-03 收到初稿。

联系人: 刘振宇。第一作者: 刘清雅 (1975—), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20736001)。

Received date: 2008-06-03.

Corresponding author: Prof. LIU Zhenyu. E-mail: liuzy@mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20736001).

此, 燃煤污染排放控制一直是全球能源和环保领域的重点, 是我国可持续发展中非常重视的问题。

燃煤烟气污染物的种类很多, 如粉尘、 $SO_2$  (硫)、 $NO_x$  (硝)、有害金属、 $CO_2$  等。随着社会的发展, 人们对这些污染物的排放控制不断重视, 由除尘开始逐步增加到脱硫、脱硝、脱汞, 直至今天考虑的脱  $CO_2$ 。但不同国家的发展水平不同, 对燃煤烟气污染物的控制水平也不同。发达国家于 20 世纪 60 年代开始研究烟气脱硫, 到 70 年代便开发出一系列脱硫技术, 并在燃煤电厂锅炉上大规模应用<sup>[1]</sup>。综观目前应用的主流技术可以发现, 无论是炉内脱硫还是烟气净化, 核心均为钙基化合物与  $SO_2$  反应生成石膏 (硫酸钙)。这些方法工艺简单, 理应是首选技术, 但从绿色和可持续发展的角度看, 耗水量大、石膏难以利用造成二次污染、脱硫后烟气温度低造成排烟困难、难以同时脱除其他污染物等问题限制了这些技术的应用<sup>[2]</sup>。因此, 开发易与锅炉匹配、易实现硫资源化的低温干法脱硫技术成为烟气脱硫的发展方向。

国内外大量实验表明<sup>[3-4]</sup>, 炭基材料 (活性炭、活性焦、碳纤维等) 是最具应用潜力的低温干法脱硫吸附/催化剂, 而且还可同时实现脱硝和脱汞。日本三井公司于 20 世纪 80 年代就实现了活性焦移动床技术的工业化<sup>[5]</sup>, 目前已有 20 余家应用。近 10 余年来, 我国一些单位也从事了炭基材料脱硫的技术研发, 有些进行了示范<sup>[6]</sup>。为了进一步提高排烟温度下的脱硫速率, 国内外对各种炭基材料进行了改性或加载金属氧化物活性组分。在所探索的大量金属氧化物中,  $V_2O_5$  的效果最为突出, 因此,  $V_2O_5$ /炭基材料脱硫剂得到了深入细致的研究, 在理论认识方面取得了重要进展。

燃煤  $NO_x$  排放控制的研究始于 20 世纪 70 年代末, 至 90 年代证明以  $NH_3$  为还原剂的选择性催化还原 (SCR) 脱硝法最为有效, 以  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> 为主要成分、以  $WO_3$  和  $MoO_3$  等为助催化组分制得的催化剂的脱硝性能最好<sup>[7]</sup>。但是, 为了避免喷入的氨与  $SO_2$  及氧和水反应生成的硫酸氢铵盐覆盖催化剂表面 (俗称  $SO_2$  毒化), 该催化剂只能在  $350^\circ C$  以上运行, 以促进硫酸氢铵盐分解或反应, 因此, 该脱硝装置须置于除尘之前, 要求催化剂有很高的抗粉尘冲刷和毒化能力。由于已建锅炉空间的限制,  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> 脱硝技术仅适于新建锅炉。

国内近年来对此类催化剂也有一定的研究, 包括  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> 的制备和脱硝反应条件<sup>[8]</sup>、以堇青石蜂窝体为骨架制得  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub>/堇青石<sup>[9]</sup> 等, 发现此类催化剂要求的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 易在制备时发生晶型转变使得成品率不高、脱硝条件下烟尘中的碱金属化合物等易使催化剂失活。

实际上, 从易与锅炉匹配、避免烟尘影响、优化锅炉热量利用的角度考虑, 置于除尘设施之后、可在排烟温度 ( $120\sim 200^\circ C$ ) 脱硝的低温催化剂更具优越性。近年来的研究表明<sup>[10-13]</sup>, 以炭基材料为载体的催化剂是很好的选择, 报道的活性组分包括  $V_2O_5$ 、CuO、 $Fe_2O_3$ 、 $MnO_x$ 、 $CrO_x$  等。这些催化剂的低温 SCR 活性均较高, 但在抗  $SO_2$  毒化 (即硫酸氢铵盐覆盖) 方面,  $V_2O_5$ /炭基材料的性能最好<sup>[12]</sup>。鉴于在排烟温度下,  $V_2O_5$ /炭基材料既是好的脱硫剂, 又是好的 SCR 脱硝催化剂, 具有发展和应用的潜力, 本文将重点评述该催化剂在烟气脱硫和脱硝方面的研究进展。

## 1 $V_2O_5$ /炭基材料的烟气脱硫行为

### 1.1 $V_2O_5$ 在烟气脱硫中的作用

炭基材料 (活性炭、活性焦、活性炭纤维) 自身在  $30\sim 80^\circ C$  有较好的脱硫活性。目前普遍认为其脱硫过程包括以下几个步骤:  $SO_2$  在炭表面的吸附, 吸附态  $SO_2$  被炭表面的含氧官能团催化氧化为  $SO_3$ ,  $SO_3$  和烟气中的  $H_2O$  反应生成  $H_2SO_4$  储存于炭的孔中<sup>[14-15]</sup>。显然, 温度越高,  $SO_2$  的吸附能力越弱, 脱硫活性会越低。因此, 为了获得排烟温度 ( $120\sim 200^\circ C$ ) 下的高活性炭基材料脱硫剂, 必须增强其吸附能力或催化氧化能力, 使  $SO_2$  在脱附之前氧化转化。基于此, 文献报道了一些金属氧化物/炭基材料催化剂<sup>[16-17]</sup>; 刘守军等<sup>[18]</sup>、马建蓉等<sup>[19]</sup>、肖勇等<sup>[20]</sup> 分别考察了 CuO/活性焦、 $Fe_2O_3$ /活性焦和  $V_2O_5$ /活性焦的脱硫活性, 发现它们在  $180^\circ C$  左右均有较好的脱硫能力, 但 CuO 和  $Fe_2O_3$  会与  $SO_2$  和  $O_2$  反应生成水溶性的  $CuSO_4$  和  $Fe_2(SO_4)_3$ , 因而在含水烟气中的稳定性可能不好。相比而言,  $V_2O_5$  更为稳定。图 1 是  $200^\circ C$ 、 $5600\ h^{-1}$  空速下  $V_2O_5$ /活性焦的脱硫转化率, 其中 V 后面的数字 (0.5、2、8) 代表催化剂中  $V_2O_5$  的质量分数。显然,  $V_2O_5$  的添加显著提高了活性焦的脱硫活性, 且  $V_2O_5$  含量越高, 催化剂的脱硫活性越好。

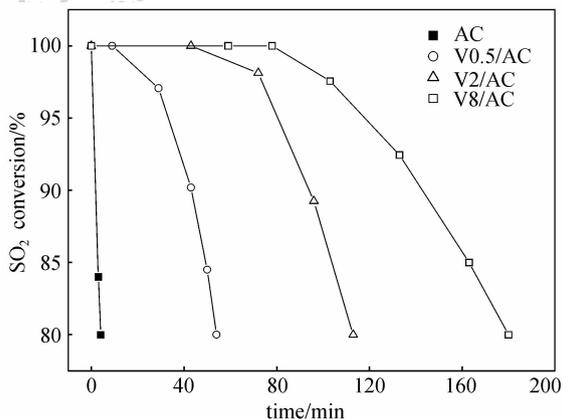


图 1  $V_2O_5$ /活性炭 (AC) 的脱硫活性<sup>[20]</sup>

Fig. 1  $SO_2$  removal activities of  $V_2O_5$ /AC catalysts<sup>[20]</sup>

马建蓉等<sup>[21]</sup>详细研究了  $V_2O_5$  提高活性炭脱硫活性的原因。通过红外发现, 脱硫后催化剂表面出现了  $VOSO_4$  的吸收峰,  $200^\circ C$  下通入  $O_2$  和  $H_2O$  后  $VOSO_4$  吸收峰消失 (图 2); 通过暂态响应实验发现气相  $O_2$  和  $H_2O$  对脱硫至关重要, 尤其是  $O_2$ 。由此认为  $VOSO_4$  是  $V_2O_5$ /活性炭脱硫的中间体,  $V_2O_5$  促进脱硫主要源于其对  $SO_2$  的催化氧化作用, 并提出了图 3 所述的脱硫机理。即: (1)  $SO_2$  吸附在  $V_2O_5$  及其相邻的炭位上; (2) 吸附态  $SO_2$  与  $V_2O_5$  作用形成具有  $VOSO_4$  结构的中间体; (3)  $VOSO_4$  中间体与气相的  $O_2$  反应生成  $SO_3$  和  $V_2O_5$ ; (4)  $SO_3$  或  $SO_3$  与烟气中的水所形成的  $H_2SO_4$  迁移/存储于  $V_2O_5$  附近的活性炭孔中。在该过程中发生  $V^{5+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{5+}$  的循环。

值得一提的是, 硫酸生产中广泛应用  $V_2O_5$ , 在  $400 \sim 500^\circ C$  之间催化  $SO_2$  氧化, 反应中间体为含有  $V^{4+}$  的  $K_4(VO)_3(SO_4)_5$ 、 $Na_2VO(SO_4)_2$ 、 $\beta-VOSO_4$  等<sup>[22-24]</sup>。然而,  $V_2O_5$ /活性炭在  $200^\circ C$  左右即可催化  $SO_2$  氧化, 该现象令人惊诧, 可能与载体活性炭的性质相关, 值得深入研究。

显然,  $V_2O_5$ /活性炭的脱硫过程涉及  $SO_2$  与  $V_2O_5$  反应形成  $VOSO_4$  中间体和  $VOSO_4$  与  $O_2$  反应恢复  $V_2O_5$ 。肖勇等<sup>[20]</sup>通过  $O_2$  暂态响应实验发现,  $V_2O_5$  负载量越高, 生成的  $VOSO_4$  量越多 (图 4 中切断  $O_2$  后催化剂吸附  $SO_2$  的量);  $VOSO_4$  与  $O_2$  的反应速率很快, 在烟气中大量  $O_2$  (约 5%) 存在下,  $VOSO_4$  的转化速率与其表面浓度无关 (图 4 中恢复供  $O_2$  后,  $SO_2$  转化率恢复的速率一致), 说明  $VOSO_4$  的生成速率是脱硫过程的限

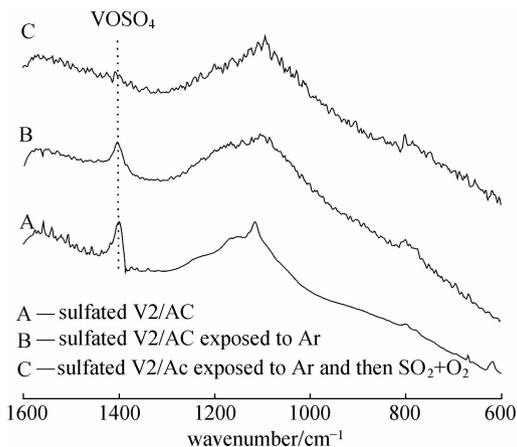


图 2 脱硫后  $V_2O_5$ /活性炭在不同气氛中的 FTIR 结果<sup>[21]</sup>

Fig. 2 FTIR result of sulfated  $V_2O_5$ /AC at different conditions<sup>[21]</sup>

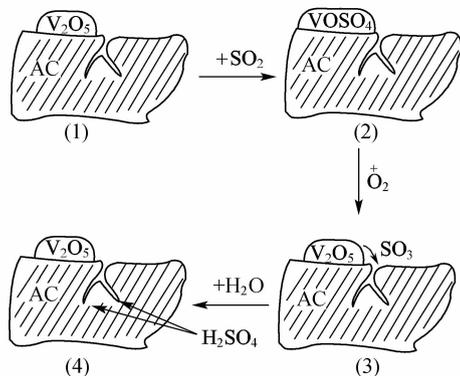


图 3  $V_2O_5$  在脱硫过程中的循环示意图<sup>[21]</sup>  
Fig. 3 Schematic diagram of  $V_2O_5$  cycle during  $SO_2$  removal<sup>[21]</sup>

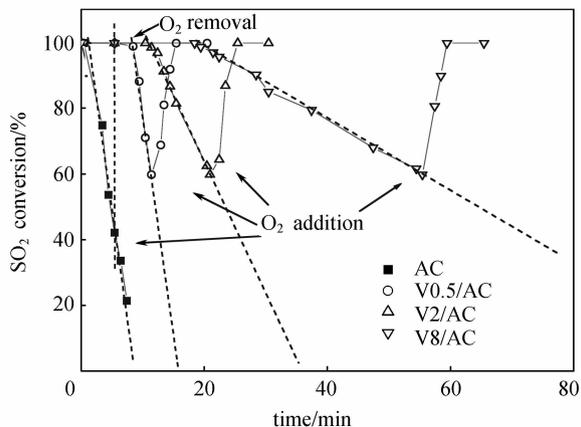


图 4 载钒量对  $VOSO_4$  中间体生成和消耗的影响<sup>[20]</sup>  
Fig. 4 Effect of  $V_2O_5$  loading on formation and consumption of  $VOSO_4$  intermediate<sup>[20]</sup>

制性步骤。VOSO<sub>4</sub> 的生成量反映了负载于活性焦表面的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中能够参与 SO<sub>2</sub> 氧化的 O 量 (即有效 O 量)。研究发现, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量为 0.5% (质量) 时, 每个 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分子基本可以提供 1 个有效 O; 但随着 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量的增加, 虽然绝对有效 O 量增多, 脱硫活性提高, 但每个 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分子可提供的有效 O 数目却降低, 表明某些 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 不能参与脱硫过程 (即 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 利用率降低, 可能源于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的聚集)。

### 1.2 炭基材料性质对脱硫活性的影响

大量文献表明<sup>[25-27]</sup>, 炭基材料自身的脱硫活性与其表面官能团、含有的无机物 (灰分)、孔结构等有关, 但三者对脱硫的影响程度随炭基材料的不同而不同, 说明不同炭基材料在不同条件下脱硫的限制性步骤不同, 或受限于 SO<sub>2</sub> 在炭表面的催化氧化, 或受限于氧化产物 SO<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在炭孔中的储存。对于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦, 肖勇等<sup>[20]</sup> 同样发现活性焦的孔结构和表面性质影响脱硫活性, 增大活性焦的比表面积和脱灰处理均有利于脱硫活性的提高。但由于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦在 200℃ 左右脱硫时, SO<sub>2</sub> 的催化氧化主要发生在钒位, 不是活性焦表面的含氧官能团上, 因此, 活性焦性质对载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂脱硫活性的影响机理应不同于无 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 时的情况。

一方面, 活性焦性质可能影响 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分散性, 从而影响其催化氧化能力和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硫活性; 另一方面, 活性焦性质可能影响 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的储存能力, 从而也影响 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硫活性。肖勇等<sup>[20]</sup> 通过 O<sub>2</sub> 暂态响应实验发现, 同一来源但经不同活化条件制得的活性焦的孔结构和表面

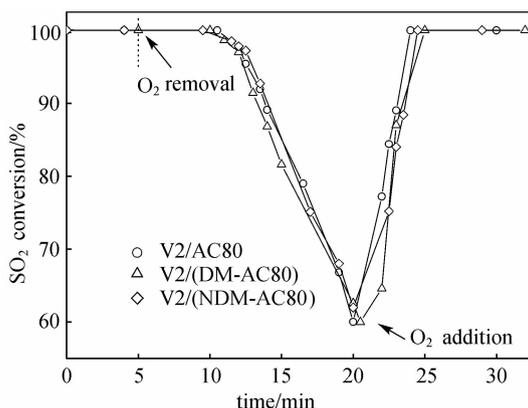


图 5 不同活性焦制得的载钒催化剂的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化氧化能力<sup>[20]</sup>

Fig. 5 Catalytic oxidation activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on different V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ACs<sup>[20]</sup>

性质虽然不同, 但其表面负载的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的催化氧化能力却没有明显差异 (图 5), 因此, 由它们制得的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硫活性差异主要源于对 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的储存能力不同。鉴于 SO<sub>2</sub> 主要在活性焦表面的钒位上催化氧化, 不难想像氧化产物 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 仅能储存于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 周围的孔中 (称为有效孔)。随着载钒量的增加, 活性焦上的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 位增加, 有效孔体积会增加。但是这种增加不会是线性的, 因为低载钒量时, 活性焦上的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 位相邻或发生重叠的概率较小, 有效孔体积随载钒量增加呈比例增加; 高载钒量时, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 位相邻或发生重叠的比例增大, 活性焦的部分孔被多个 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 共享, 使得有效孔体积的增加程度相对变小。图 6 示意了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦上不同组分的赋存及其与脱硫行为之间的关系, 该认识为进一步的实验探索、理论发展和催化剂设计奠定了里程碑式的基础。

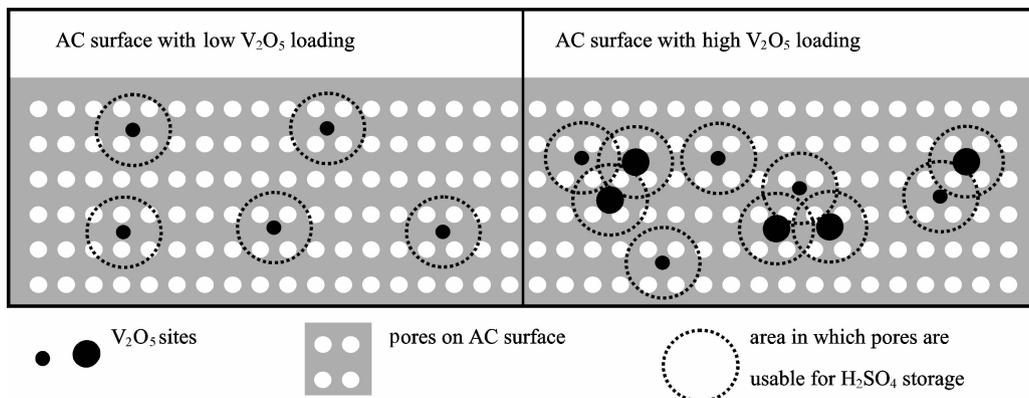


图 6 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦上 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分布和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 储存示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of distribution of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and storage of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst<sup>[20]</sup>

### 1.3 催化剂尺寸对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦脱硫活性的影响

燃煤烟气气量大、粉尘多、压力低。虽然炭基材料的脱硫温度低因而可置于除尘之后，但仍须考虑剩余烟尘堵塞问题，并尽量降低床层压降。为此，日立 MMC-BF 烟气脱硫技术采用移动床反应器和大尺寸、高强度的柱状活性焦（直径 5~10 mm，长度 8~13 mm），V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦同样也需要柱状成型才能满足工业应用的要求。但是，大尺寸会影响脱硫剂内部的利用率，导致其脱硫动力学不同于小颗粒的情况。

柱状焦通常采用挤出法成型，由于挤出过程中润滑剂和轴向挤压作用，轴向外表面比较致密，而径向为切割断面，相对疏松。这种现象导致活化过程中径向和轴向的扩散/传质阻力不同，使得柱状活性焦呈现各向异性，进而影响 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的担载和分布、影响 SO<sub>2</sub> 在柱状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦不同方向上的传质和反应。

王建成等<sup>[28]</sup>通过对柱状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦进行轴向和径向剖析，发现无论轴向还是径向，V 含量和脱硫后的 S 含量都由表及里逐渐降低（见图 7 和图 8），且轴向的 V 含量和 S 含量均比径向的高。进一步研究发现，脱硫后 S 分布的差异虽与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分布的差异有关，但主要受脱硫过程中 SO<sub>2</sub> 传质的影响。显然，柱状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦应尽可能成型为短粗型，以增加其轴向外表面。

### 1.4 吸硫 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的再生

从炭基材料的脱硫机理可以看出，随着脱硫的进行，产物 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 不断填充炭基材料的孔，直至完全填满而失去脱硫活性。因此，将存储于活性焦孔中的 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脱附（称为再生）以恢复脱硫活性是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦循环应用的核心。

炭基材料脱硫后的再生方法主要有水洗再生和热再生。水洗再生是用水将炭基材料孔中的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

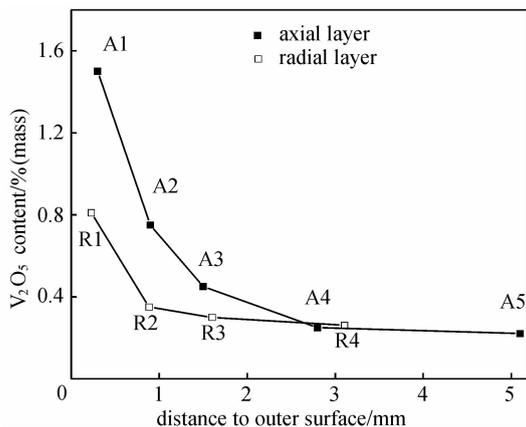
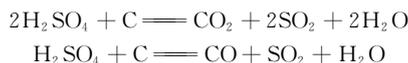


图 7 柱状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分布行为<sup>[28]</sup>

Fig. 7 Distributions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> over granular V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC<sup>[28]</sup>

脱附，操作简单但耗水量大，水洗产生的稀硫酸（浓度 10%~20%）难以利用。热再生是在惰性气氛下加热，使存储于孔中的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在 350~450℃ 被炭还原为 SO<sub>2</sub>（见如下反应式）释放至气相。产生的浓 SO<sub>2</sub> 被进一步制成硫磺或硫酸。



显然，热再生过程中 C 被 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 氧化为 CO<sub>2</sub>/CO 而释放，因此需要不断补充新鲜炭材料，从而使脱硫成本增加。既然热再生的实质为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的还原，那么在再生气氛中添加还原剂很可能减少或抑制热再生过程中的炭损失，而且有的还原剂还可能与再生出来的 SO<sub>2</sub> 反应生成有价值的产物，实现再生-硫资源化一体化，简化再生工艺。

基于此考虑，刘振宇等<sup>[29]</sup>开发了氨再生法，即在再生过程中通入少量 NH<sub>3</sub>，一方面希望通过 NH<sub>3</sub> 还原 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，减少炭的损失，另一方面希望 NH<sub>3</sub> 与再生产物 SO<sub>2</sub> 在低温区反应生成硫铵盐，简化后续工艺。郭彦霞等<sup>[30-31]</sup>考察了吸硫 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦在 Ar 和 NH<sub>3</sub>/Ar 气氛中的再生效率和炭损失，发现 350~400℃ 的热再生（Ar 气氛）不能完

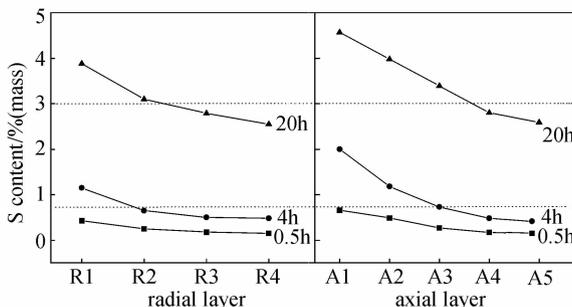


图 8 不同脱硫时间后柱状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的 S 分布行为<sup>[28]</sup>

Fig. 8 S distribution over granular V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC after different reaction time<sup>[28]</sup>

全恢复 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭的脱硫活性, 但 300℃ 于 NH<sub>3</sub>/Ar 气氛中再生便可有效恢复脱硫活性 (见图 9), 且反应器出口明显有硫酸盐生成, 通过循环再生工艺, S 回收率达 95% 以上。值得指出的是, NH<sub>3</sub> 明显抑制了再生烧炭, 但不影响 SO<sub>2</sub> 的释放行为 (图 10)。进一步研究表明<sup>[32]</sup>, NH<sub>3</sub>/Ar 再生过程中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 仍主要被 C 还原, NH<sub>3</sub> 抑制烧炭和提高脱硫活性的本质是 NH<sub>3</sub> 代替 C 消耗了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭表面的 O, 从而提高了表面 N 含量, 修饰了活性炭表面。

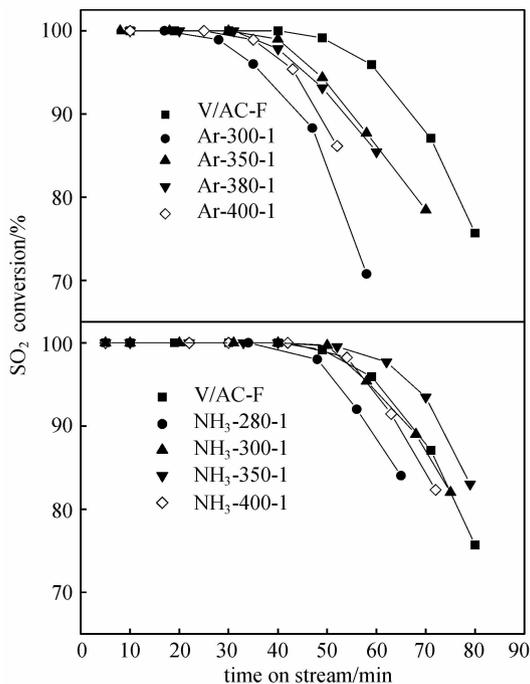


图 9 再生中添加 NH<sub>3</sub> 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭后续脱硫活性的影响<sup>[30]</sup>

Fig. 9 Effect of NH<sub>3</sub> addition during regeneration on subsequent SO<sub>2</sub> removal activity<sup>[30]</sup>

基于同样的考虑, 邢新燕等<sup>[33]</sup>研究了吸硫 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭的 H<sub>2</sub> 再生行为, 力求通过添加新的活性组分, 使再生产物 SO<sub>2</sub> 在再生过程中通过 Claus 法生成硫磺, 以省去后续转化工艺。结果 (图 11) 表明, 在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭中添加 0.5% 的 Co 和 0.5% 的 Mo, 可以得到 50% 的硫磺产率, 但再生中生成了金属硫化物, 且硫磺难以完全逸出, 再生效率仅为 50% 左右 (即再生样的脱硫活性仅为新鲜样的 50%)。尾气检测表明, H<sub>2</sub> 再生和热再生过程的 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 释放行为类似 (图 12), 说明 H<sub>2</sub> 不能像 NH<sub>3</sub> 一样与活性炭表面的 O 反应而抑制再生过程中的炭烧失。

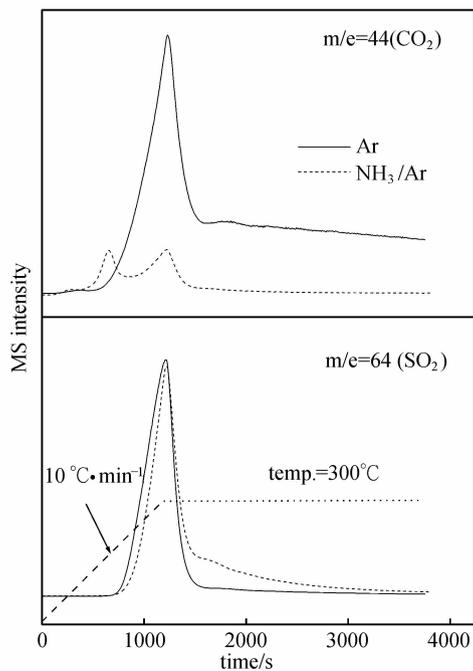


图 10 吸硫 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭在 Ar 和 NH<sub>3</sub>/Ar 中再生的尾气逸出行为<sup>[31]</sup>

Fig. 10 Tail gas during regeneration of sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC in Ar and NH<sub>3</sub>/Ar<sup>[31]</sup>

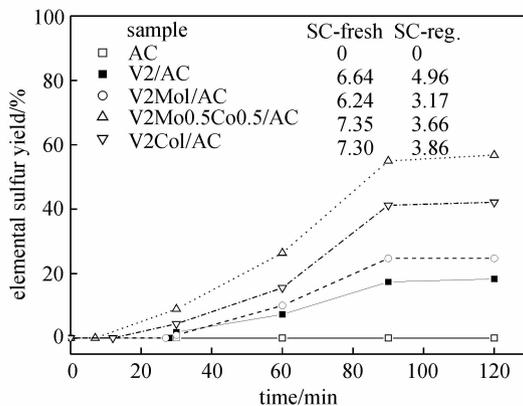


图 11 不同助剂对吸硫 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性炭在 H<sub>2</sub> 再生过程中硫收率的影响<sup>[33]</sup>

Fig. 11 Effect of additive on sulfur yield of sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC during H<sub>2</sub> regeneration<sup>[33]</sup>

## 2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料的烟气脱硝行为

如前所述, 低温 SCR 脱硝催化剂需要解决的关键问题是低活性和 SO<sub>2</sub> 中毒。文献显示, 许多炭基材料经过改性或负载金属氧化物 (CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>x</sub>、CrO<sub>x</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 后在排烟温度范围都有较高的脱硝活性<sup>[34-37]</sup>。但是, 有关 SO<sub>2</sub> 对上述炭基催化剂脱硝活性的影响研究, 文献报道却较

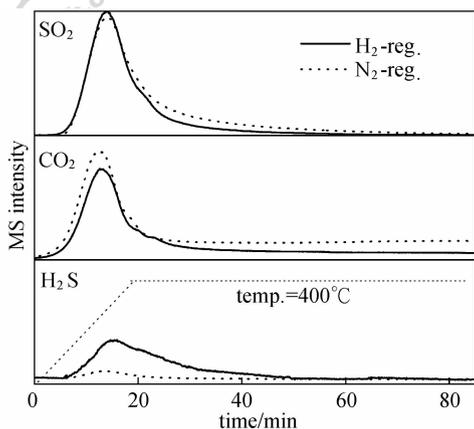


图 12 吸硫 V1Co1/活性焦在 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 中再生的尾气逸出行为<sup>[33]</sup>

Fig. 12 Tail gases during regeneration of sulfated V1Co1/AC in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>[33]</sup>

少。理论上，CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>x</sub>、CrO<sub>x</sub> 等均易与 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 反应生成水溶性硫酸盐，不仅影响脱硝活性，而且影响稳定性。而从前面所述的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硫机理知，虽然 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 会与 SO<sub>2</sub> 作用生成水溶性 VOSO<sub>4</sub> 中间体，但 VOSO<sub>4</sub> 很容易被烟气中的 O<sub>2</sub> 氧化为不溶于水的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。因此，与负载其他金属氧化物的炭基催化剂相比，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料在脱硝方面具有显著的优越性。

### 2.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对炭基材料脱硝活性的影响

Huang 等<sup>[38]</sup>考察了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/碳纳米管的 SCR 脱硝活性，发现碳纳米管自身在 80~300℃ 的 NO 转化率仅为 10%，但负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后，NO 转化率明显提高，从 80℃ 的 30% 到 180℃ 的 85%，继续升高温度，NO 转化率略有降低。Lázaro 等<sup>[13]</sup>发现 150~275℃ 时，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 明显促进了煤质活性炭的脱硝活性。但这些研究均未涉及 SO<sub>2</sub> 对脱硝活性的影响。

Zhu 等<sup>[12]</sup>以煤质活性焦为载体制备了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦催化剂，发现当温度由 80℃ 升至 250℃ 时，活性焦自身的脱硝活性由 50% 逐步降至 20%，但负载 5% (质量) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后，脱硝活性由 100℃ 时的 30% 升高至 250℃ 时的 100% (图 13)。文献表明，多数催化剂上的 SCR 反应发生在吸附/活化态的 NH<sub>3</sub> 与气相或弱吸附的 NO 之间，遵循 Eley-Rideal 机理，因此，催化剂的 SCR 活性与 NH<sub>3</sub> 的吸附和活化密切相关。马建蓉等<sup>[39]</sup>发现活性焦自身具有吸附 NH<sub>3</sub> 和将 NH<sub>3</sub> 氧化转化为 NO 的能力；担载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后，NH<sub>3</sub> 的吸附能力显著增强，并

产生了新的 NH<sub>3</sub> 氧化产物 N<sub>2</sub>。因此，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的高 SCR 活性可能与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 NH<sub>3</sub> 的吸附和温和氧化有关。

关于 SO<sub>2</sub> 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦脱硝活性的影响，Zhu 等<sup>[40]</sup>进行了考察，发现当载钒量低于 3% 时，200℃ 连续添加 SO<sub>2</sub> (400 μl · L<sup>-1</sup>) 不仅没有降低催化剂的脱硝活性，反而显著提高了它们的脱硝活性；但载钒量高于 7% 时，SO<sub>2</sub> 却降低了催化剂的脱硝活性 (图 14)。SO<sub>2</sub> 对脱硝的影响还与反应温度有关，图 15 表明，只有当温度高于 180℃ 时，SO<sub>2</sub> 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 脱硝活性的促进作用才能显现。

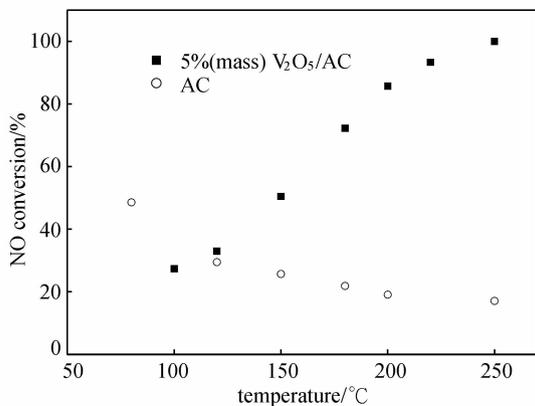


图 13 活性焦和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硝活性对比<sup>[12]</sup>

Fig. 13 NO removal activities of AC and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC at different temperatures<sup>[12]</sup>

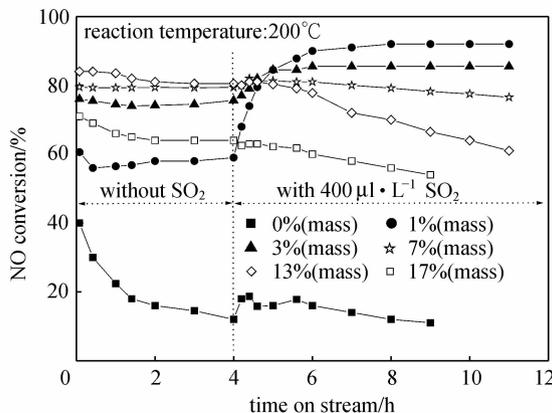


图 14 SO<sub>2</sub> 对不同载钒量的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦的脱硝活性影响<sup>[40]</sup>

Fig. 14 Effect of SO<sub>2</sub> on NO removal activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ACs with different V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading<sup>[40]</sup>

### 2.2 SO<sub>2</sub> 影响 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料脱硝活性的原因

大量文献表明，SO<sub>2</sub> 对 SCR 脱硝活性的毒化主要源于 SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 反应生成硫酸盐，覆

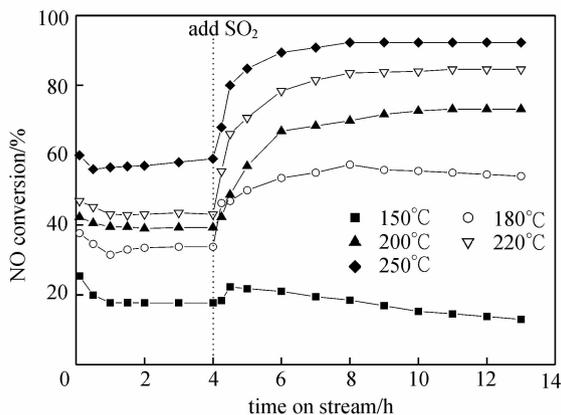


图 15 不同温度下  $SO_2$  对 1% (质量)  $V_2O_5$ /AC 脱硝活性的影响<sup>[40]</sup>

Fig. 15 Effect of  $SO_2$  on NO removal activity of 1% (mass)  $V_2O_5$ /AC at different temperatures<sup>[40]</sup>

盖催化剂表面<sup>[41-42]</sup>。因此, 硫铵盐在脱硝过程中的行为决定了  $SO_2$  对脱硝的作用。若生成的硫铵盐能够及时分解, 则不会表现出  $SO_2$  对脱硝的毒化; 若生成的硫铵盐能够高活性地参与 NO 还原, 则可能表现出  $SO_2$  对脱硝的促进。

Zhu 等<sup>[43]</sup>以文献公认的中毒物  $NH_4HSO_4$  为模型化合物, 考察了其在不同条件下的分解行为, 发现  $NH_4HSO_4$  的起始分解温度差异很大。纯态  $NH_4HSO_4$  的分解温度为  $390^\circ C$ ,  $NH_4HSO_4$  担载到 5% (质量)  $V_2O_5$ /AC、AC 和  $V_2O_5$  表面后的起始分解温度分别为  $245^\circ C$ 、 $240^\circ C$  和  $450^\circ C$ , 由此得出活性焦对  $NH_4HSO_4$  的分解具有促进作用,  $V_2O_5$  具有抑制作用。图 16 表明  $V_2O_5$ /活性焦的载钒量越高, 其上的  $NH_4HSO_4$  分解温度越高。

值得注意的是, 尽管  $NH_4HSO_4$  的分解温度由纯态的  $390^\circ C$  降至  $V_2O_5$ /活性焦上的  $220 \sim 330^\circ C$ , 但这并不能解释  $180^\circ C$  时  $SO_2$  促进  $V_2O_5$ /活性焦脱硝的现象 (如图 15)。如前所述,  $SO_2$  对脱硝的促进作用可能与硫铵盐能够参与还原 NO 有关。Zhu 等<sup>[43]</sup>通过考察不同条件下  $NH_4HSO_4$  与 NO 的反应行为, 发现纯  $NH_4HSO_4$  与 NO 的反应起始于  $390^\circ C$ ;  $NH_4HSO_4$  担载到 5% (质量)  $V_2O_5$ /活性焦表面后, 反应存在两个阶段, 起始温度分别为  $100^\circ C$  和  $190^\circ C$  (图 17), 由此得出  $NH_4HSO_4$  在  $V_2O_5$ /活性焦表面有两种形态,  $180^\circ C$  及更高温度下  $SO_2$  对  $V_2O_5$ /活性焦脱硝的促进作用主要源于两种形态的  $NH_4HSO_4$  均可参与 NO 反应。进一步研究表明,  $V_2O_5$ /活性焦的载钒

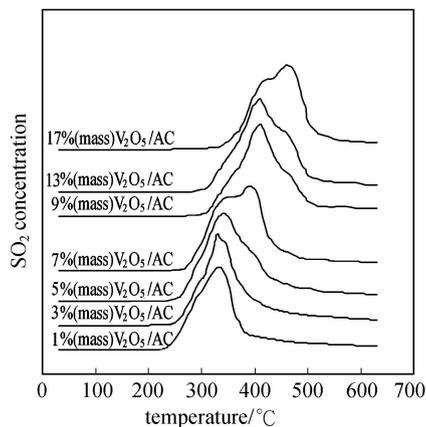


图 16 载钒量对  $NH_4HSO_4$  分解行为的影响<sup>[43]</sup>

Fig. 16 Effect of  $V_2O_5$  loading on decomposition of  $NH_4HSO_4$  deposited on  $V_2O_5$ /AC catalysts<sup>[43]</sup>

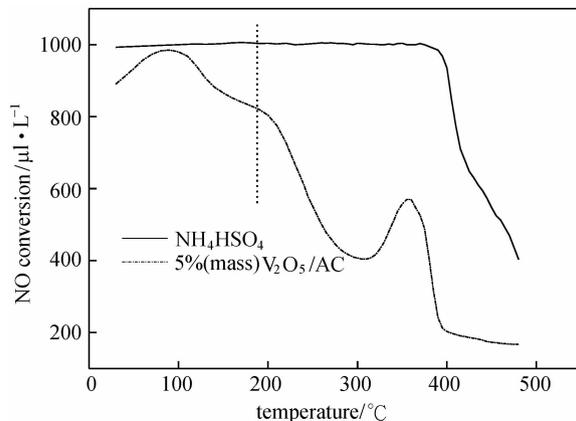


图 17 纯态及担载性  $NH_4HSO_4$  与 NO 反应行为的比较<sup>[43]</sup>

Fig. 17 TPRS profiles of NO with pure  $NH_4HSO_4$  and  $NH_4HSO_4$  deposited on 5% (mass)  $V_2O_5$ /AC<sup>[43]</sup>

量越高, 其表面的  $NH_4HSO_4$  与 NO 的反应性越差<sup>[44]</sup>, 因此, 载钒量越高,  $SO_2$  的促进作用越小甚至消失 (图 14)。

事实上, 脱硝过程中硫铵盐的生成和消耗 (反应或分解) 是个动态过程, 催化剂是否失活与两者的速率有关。Huang 等<sup>[45-46]</sup>从该角度探讨了  $SO_2$  和  $H_2O$  共存时  $V_2O_5$ /活性焦的脱硝活性, 发现  $H_2O$  促进了硫铵盐的生成, 抑制了硫铵盐与 NO 的反应 (图 18),  $SO_2$  对硫铵盐与 NO 的反应性无影响<sup>[45]</sup>, 因此,  $SO_2$  和  $H_2O$  共存时发生硫铵盐沉积, 导致  $V_2O_5$ /活性焦的脱硝活性随反应进行逐渐降低, 而且  $H_2O$  量越高, 脱硝活性下降得越快 (图 19)<sup>[46]</sup>。García-Bordejé 等<sup>[47]</sup>研究  $H_2O$  和  $SO_2$

对  $V_2O_5$ /涂炭蜂窝体低温脱硝活性的影响时, 同样发现硫酸盐的沉积导致催化剂在 200 ~ 220 °C 时失活。

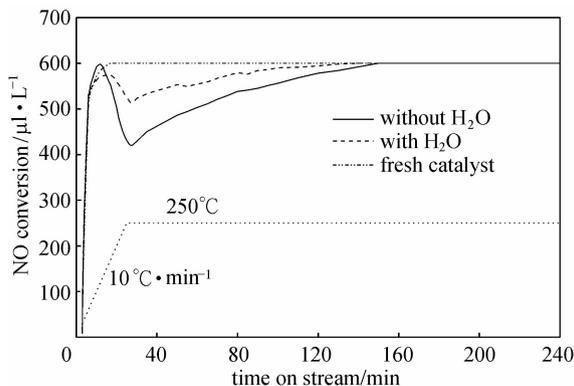


图 18  $H_2O$  对原位生成的硫酸盐与 NO 反应行为的影响<sup>[46]</sup>

Fig. 18 Effect of  $H_2O$  on reaction of ammonium sulfate salts with NO<sup>[46]</sup>

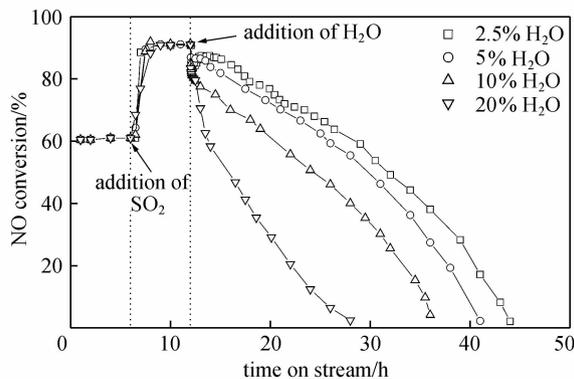


图 19  $H_2O$  量对  $SO_2$  和  $H_2O$  共存时 1% (质量)  $V_2O_5$ /活性焦脱硝活性的影响<sup>[46]</sup>

Fig. 19 Effect of  $H_2O$  content on activity of 1% (mass)  $V_2O_5$ /AC catalyst<sup>[46]</sup>

显然, 降低硫酸盐生成速率和/或提高其消耗(包括反应和分解) 均会减少它在催化剂表面的沉积, 延缓催化剂失活。黄张根等<sup>[48]</sup> 发现对活性焦进行脱灰处理、降低  $V_2O_5$  负载量和反应空速都可以减缓硫酸盐的沉积, 提高  $V_2O_5$ /活性焦抗  $H_2O$  和  $SO_2$  毒化的能力。当烟气中  $H_2O$  含量低于 2.5% 时,  $V_2O_5$ /AC 催化剂在 250 °C 和 6300  $h^{-1}$  空速下运行 135 h 未见失活。黄张根等<sup>[48]</sup> 同时发现催化剂一旦失活, 通过热处理可恢复部分活性。对于失活的  $V_2O_5$ /涂炭蜂窝体, García-Bordejé 等<sup>[47]</sup> 发现切断  $H_2O$  后于 200 °C 运行一段时间, 脱硝活性亦可逐渐恢复。

以上从硫酸盐生成与消耗的角度探讨了  $SO_2$  对  $V_2O_5$ /活性焦脱硝的影响, 但前面的脱硫机理表明,  $SO_2$  存在时  $V_2O_5$  的形态也发生了变化, 部分  $V_2O_5$  生成具有  $VOSO_4$  结构的中间体。为此, 肖勇等<sup>[49]</sup> 从 V 形态变化的角度考察了  $SO_2$  和  $H_2O$  共存时对脱硝的影响, 发现  $VOSO_4$  几乎没有脱硝活性, 但由于催化剂表面的  $VOSO_4$  量既与气氛中  $SO_2$  浓度有关, 又与催化剂已实现的脱硫量有关, V 形态对脱硝的影响随反应进行而动态变化。

### 2.3 炭基材料性质对脱硝活性的影响

如前所述, 活性焦促进  $NH_4HSO_4$  的分解, 活性焦与  $V_2O_5$  协同促进  $NH_4HSO_4$  与 NO 的反应, 从而避免了一些条件下  $V_2O_5$ /活性焦在  $SO_2$  存在时的失活。Zhu 等<sup>[43]</sup> 在相同条件下比较了  $V_2O_5$ /活性焦和  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> 上  $NH_4HSO_4$  的反应性, 发现与 NO 反应的起始温度后者为 300 °C, 远高于前者的温度, 表明活性焦在提高硫酸盐反应性、抑制  $SO_2$  失活方面起决定作用。因此, 考察不同性质的炭基材料制得的载钒催化剂的脱硝活性、选择合适的炭基载体对获得高活性、长寿命的  $V_2O_5$ /炭基材料脱硝催化剂具有非常重要的意义。

有关炭基材料性质对  $V_2O_5$ /炭基材料脱硝活性影响的研究, 文献报道很少。肖勇<sup>[50]</sup> 以同一来源的焦为载体, 研究了活性焦中无机物(灰)对  $V_2O_5$ /活性焦脱硝活性的影响, 发现活性焦的脱灰处理(HCl 和 HF 洗涤)对  $V_2O_5$ /活性焦脱硝活性的影响很小; 对脱灰焦进行不同时间的水蒸气活化也不改变  $V_2O_5$ /活性焦的脱硝活性; 但是对脱灰焦进行硝酸洗涤显著提高了  $V_2O_5$ /活性焦的稳态脱硝活性。关于这种现象的原理认识还需更多的实验数据和理论分析。

## 3 $V_2O_5$ /炭基材料催化剂尚需解决的问题

综上所述, 10 年来, 国内外在  $V_2O_5$ /炭基材料脱除烟气  $SO_2$  和 NO 方面的研究较多, 技术水平和理论认识方面均有很大的进展, 不仅开发了脱硫催化剂的新型再生方法, 简化了硫资源化工艺, 而且深化了脱硫、脱硝和再生机理, 揭示了脱硝过程中的抗中毒行为。但已经获得的结果仍不能完全认识  $NH_3$  在  $V_2O_5$ /活性焦上的氧化行为、活性焦促进  $V_2O_5$  低温氧化活性的原因以及活性焦促进硫酸盐与 NO 反应的本质。更为重要的是, 无论

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料是脱硫还是脱硝,均涉及反应物的氧化,因此,催化剂的氧化性对脱硫脱硝活性至关重要,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对脱硫和脱硝的促进作用可能均源于催化剂氧化性的改变,但目前的研究尚未从脱硫脱硝的共性出发考虑催化剂的研发与改进,导致V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料的研究进展较慢。另外,炭基材料是一类组成非常复杂的物质,不同炭基材料的性质差异很大,而现有的研究大多基于同种活性焦,不同研究之间的可比性较差,因此,认识不同炭基材料对脱硫脱硝的影响程度也具有非常重要的意义。

从应用的角度看,燃煤烟气中含有多种有害组分,包括碱性微尘、挥发性重金属、氟和氯、缩合芳烃等,它们的浓度虽然比SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>低,但对催化剂的长期运行有着不可忽视的影响。近年来,这方面已有个别研究,如发现烟气中的K化合物会明显降低V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>基催化剂的脱硝活性,缩短使用寿命<sup>[51-53]</sup>;发现KCl在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦上的负载可提高其脱硫活性但明显降低脱硝活性<sup>[54]</sup>;发现V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的氧化性催化了Hg<sup>0</sup>到Hg<sup>2+</sup>的转变,使得V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/活性焦具有很好的脱汞活性<sup>[55]</sup>。显然,目前对烟气中多种污染物对V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料影响的认识还很局限,亟需展开这方面的研究以指导催化剂的设计和脱硫脱硝工艺的优化。

## 4 炭基催化剂用于烟气污染物脱除的发展趋势

### 4.1 结构化脱硝催化剂

燃煤烟气脱硝对工艺和催化剂的要求显著不同于脱硫。脱硫剂须有高的装填密度和强度,以保障单位体积的催化剂具有较高的SO<sub>2</sub>吸附容量,降低脱硫-再生的循环频率(以天计)和抗磨损能力。烟气脱硝催化剂无需循环再生,运行周期较长(以年计),因此须有高烟气通量、低压降、抗烟尘冲刷等特点,所以工业上均采用蜂窝结构的形式,其大尺度的直通孔道便于烟气流通、减小压降、避免烟尘堵塞;小尺度的孔提供了大的催化表面、保证高的脱硝速率。

近年来,国内外已经有一些蜂窝状炭基脱硝催化剂的研究报道。一类是在堇青石陶瓷蜂窝体上涂敷炭层,然后负载活性组分<sup>[47,56-57]</sup>,此类催化剂成本高、含炭量低,且堇青石和炭层的热膨胀系数差异较大,涂层稳定性有待于考察。另一类是由活性焦粉加黏结剂挤压制得的纯炭蜂窝体,含炭量较

高,脱硝活性较好<sup>[58-59]</sup>。最近,Liu等<sup>[60-61]</sup>研究了由煤直接制备蜂窝炭的成型工艺,避免了焦粉的制备,减少了黏结剂用量,在经济上更具优越性,为廉价蜂窝炭基脱硝催化剂的研发奠定了基础。

### 4.2 硫、硝、重金属同时脱除

随着社会的进步,人们逐步认识到燃煤烟气中各种污染物的危害,因此,其排放控制技术的研发分阶段逐步发展,形成了目前单一污染物控制技术(脱硫、脱硝及目前进行的脱汞)串连应用的格局。显然,这种格局成本高、效率低,开发烟气多种污染物的同时脱除技术并实现污染物资源化/无害化是燃煤烟气污染物脱除技术的发展方向,特别符合我国尽快解决多种污染物排放控制的要求。炭基材料的多孔性质、丰富的表面化学结构和在排烟温度下的高活性使其成为多种污染物同时脱除的优选材料。

国内外在炭基材料同时脱除烟气污染物方面已有一定的研究与应用<sup>[62-65]</sup>。典型范例是采用活性焦的Mitsui-BF工艺,已在日本、德国等实现工业化运行<sup>[5]</sup>,在排烟温度条件下应用移动床技术达到脱硫率>90%、脱硝率>80%、脱汞率>90%,并通过热再生实现了硫的资源化,证明了炭基材料在排烟温度下实现多种污染物同时脱除的可行性,奠定了新一代燃煤烟气净化技术发展的基石。但现有技术仍存在烟气处理能力低、设备庞大、资源化工复杂的问题,需要进一步解决。近10年来V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料催化剂的研发表明,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>是炭基载体上很好的脱硫、脱硝、脱汞催化剂,可显著提高烟气处理能力,有望形成更经济有效的多种污染物同时脱除技术。

**致谢:** 本文很多工作是在国家自然科学基金委(29633030、20503038、29876046、20276078、90210034、20736001)的长期支持下进行和完成的,在此深表感谢。

## References

- [1] Peng Dingyi (彭定一), Lin Shaoning (林少宁). Air Pollution and Its Control (大气污染及其控制). Beijing: China Environmental Science Press, 1991
- [2] Gu Nianzu (顾念祖). An analysis of the current status of coal-fired power plant desulfurization technology and some measures taken for its further advancement. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power* (热能动力工程), 2000, 15 (2): 91
- [3] Mangun C L, DeBarr J A, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers.

- Carbon*, 2001, **39**: 1689
- [4] Liu Q, Li C, Li Y. SO<sub>2</sub> removal from flue gas by activated semi-cokes ( I ): The preparation of catalysts and determination of operating conditions. *Carbon*, 2003, **41**: 2217
- [5] Olson David G, Tsuji K, Shiraishi I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65/66**: 393
- [6] Wang Derong (王德荣), Lin Yanqi (林彦奇), Zhao Wei (赵薇), Song Gang (宋刚), Liu Decai (刘德才). Study on the technique of removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> with carboric absorber. *Environmental Protection Science (环境保护科学)*, 2002, **28** (1): 4
- [7] Forzatti P. Present status and perspectives in De-NO<sub>x</sub> SCR catalysis. *Appl. Catal. A: General*, 2001, **222**: 221
- [8] Qu Hongxia (曲虹霞). Study on catalytic removal of NO<sub>x</sub> from coal-fired flue gas [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005
- [9] Tian L, Ye D, Liang H. Catalytic performance of a novel ceramic-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>. *Catal. Today*, 2003, **78**: 159
- [10] Marbán G, Antuña R, Fuertes Antonio B. Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over activated carbon fiber composite-supported metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **41**: 323
- [11] Pasela J, Käbner P, Montanari B, Gazzano M, Vaccari A, Makowski W, Lojewski T, Dziembaj Roman, Papp H. Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **18**: 199
- [12] Zhu Z, Liu Z, Liu S, Niu H. A novel carbon supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **23**: 229
- [13] Lázaro M J, Gálvez M E, Ruiz C, Juan R, Moliner R. Vanadium loaded carbon-based catalysts for the reduction of nitric oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68**: 130
- [14] Davini P. SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbons with various burn-offs obtained from a bituminous coal. *Carbon*, 2001, **39**: 1387
- [15] Lisovskii A, Semiat R, Aharoni C. Adsorption of SO<sub>2</sub> by active carbon treated by HNO<sub>3</sub> ( I ): Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed. *Carbon*, 1997, **35**: 1639
- [16] Carabineiro S A C, Ramos A M, Vital J, Loureiro J M, Órfão J J M, Fonseca I M. Adsorption of SO<sub>2</sub> using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon. *Catalysis Today*, 2003, **78** (1/2/3/4): 203
- [17] Tseng H H, Wey M Y. Study of SO<sub>2</sub> adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts. *Carbon*, 2004, **42** (11): 2269
- [18] Liu Shoujun (刘守军), Liu Zhenyu (刘振宇), Zhu Zhenping (朱珍平), Niu Hongxian (牛宏贤). A novel CuO/ACs sorbent-catalyst for removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas at low temperature. *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 1999, **27** (suppl.): 192
- [19] Ma J, Liu Z, Liu S, Zhu Z. A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO<sub>2</sub> adsorption at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **45**: 301
- [20] Xiao Y, Liu Q, Liu Z, Huang Z, Guo Y, Yang J. Roles of lattice oxygen in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and activated coke in SO<sub>2</sub> removal over coke-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **82**: 114
- [21] Ma J, Liu Z, Liu Q, Guo S, Huang Z, Xiao Y. SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC at lower temperatures—role of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on SO<sub>2</sub> removal. *Fuel Processing Technology*, 2008, **89**: 242
- [22] Lapina O B, Bal'zhinimaev B S, Boghosian S, Eriksen K M, Fehrmann R. Progress on the mechanistic understanding of SO<sub>2</sub> oxidation catalysts. *Catalysis Today*, 1999, **51**: 469
- [23] Eriksen K M, Karydis D A, Boghosian S, Fehrmann R. Deactivation and compound formation in sulfuric-acid catalysts and model systems. *Journal of Catalysis*, 1995, **155**: 32
- [24] Boghosian S, Fehrmann R, Bjerrum N J, Papatheodorou G N. Formation of crystalline compounds and catalyst deactivation during SO<sub>2</sub> oxidation in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Na, K, Cs) melts. *Journal of Catalysis*, 1989, **119**: 121
- [25] Lizzio Anthony A, Debarr Joseph A. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated char. *Fuel*, 1996, **75** (3): 1515
- [26] Liu Q, Shanguan J, Li J, Li C. SO<sub>2</sub> removal from flue gas by activated semi-cokes (2): Effects of physical structures and chemical properties on SO<sub>2</sub> removal activity. *Carbon*, 2003, **41**: 2225
- [27] Lisovskii A, Semiat R, Aharoni C. Adsorption of SO<sub>2</sub> by active carbon treated by HNO<sub>3</sub> ( I ): Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed. *Carbon*, 1997, **35** (10/11): 1639
- [28] Wang J, Liu Q, Liu Z, Huang Z. Heterogeneity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported cylindrical activated coke used for SO<sub>2</sub> removal from flue gas. *Chemical Engineering Technology*, 2008, **31** (6): 1056-1061
- [29] Liu Zhenyu (刘振宇), Liu Shoujun (刘守军), Niu Hongxian (牛宏贤), Zhu Zhenping (朱珍平). A regeneration method of a CuO-based catalyst: CN, 1303728. 2001-07-18
- [30] Guo Y, Liu Z, Liu Q, Huang Z. Regeneration of a vanadium pentoxide supported activated coke catalyst-sorbent used in simultaneous sulfur dioxide and nitric oxide removal from flue gas; effect of ammonia. *Catalysis Today*, 2008, **131**: 322

- [31] Guo Yanxia (郭彦霞), Liu Zhenyu (刘振宇), Li Yunmei (李允梅), Liu Qingya (刘清雅).  $NH_3$  regeneration of  $SO_2$ -captured  $V_2O_5/AC$  catalyst-sorbent for simultaneous  $SO_2$  and  $NO$  removal. *Journal of Fuel Chemistry Technology*(燃料化学学报), 2007, **35** (3): 344-348
- [32] Guo Yanxia (郭彦霞), Liu Zhenyu (刘振宇), Liu Qingya (刘清雅), Sun Dekui (孙德魁). Mechanism of carbon burn-off on  $V_2O_5/AC$  for simultaneous  $SO_2$  and  $NO$  removal during regeneration in  $NH_3$  atmosphere. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2007, **28**: 514
- [33] Xing X, Liu Z, Yang J. Mo and Co doped  $V_2O_5/AC$  catalyst-sorbents for flue gas  $SO_2$  removal and elemental sulfur production. *Fuel*, 2008, **87**: 1705
- [34] Yoshikawaa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  by metal oxides supported on active carbon fibers. *Applied Catalysis A: General*, 1998, **173**: 239
- [35] Izquierdo M T, Rubio B, Mayoral C, Andrés J M. Modifications to the surface chemistry of low-rank coal-based carbon catalysts to improve flue gas nitric oxide removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **33**: 315
- [36] Hsu Li-Yeh, Teng H. Catalytic  $NO$  reduction with  $NH_3$  over carbons modified by acid oxidation and by metal impregnation and its kinetic studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **33**: 21
- [37] Teng H, Tu Ying-Tsung, Lai Yu-Chung, Lin Chi-Cheng. Reduction of  $NO$  with  $NH_3$  over carbon catalysts: the effects of treating carbon with  $H_2SO_4$  and  $HNO_3$ . *Carbon*, 2001, **39**: 575
- [38] Huang B, Huang R, Jin D, Ye D. Low temperature SCR of  $NO$  with  $NH_3$  over carbon nanotubes supported vanadium oxides. *Catalysis Today*, 2007, **126**: 279
- [39] Ma Jianrong (马建蓉), Liu Zhenyu (刘振宇), Huang Zhanggen (黄张根), Liu Qingya (刘清雅). Adsorption and oxidation of  $NH_3$  over  $V_2O_5/AC$  catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2006, **27** (1): 91
- [40] Zhu Z, Liu Z, Liu S, Niu H. Promotive effect of  $SO_2$  on activated carbon supported vanadia catalyst for  $NO$  reduction by  $NH_3$  at low temperature. *Journal of Catalysis*, 1999, **187**: 245
- [41] Xie G, Liu Z, Zhu Z, Liu Q, Ge J, Huang Z. Simultaneous removal of  $SO_2$  and  $NO_x$  from flue gas using a  $CuO/Al_2O_3$  catalyst-sorbent ( I ): Deactivation of SCR activity by  $SO_2$  at low temperatures. *Journal of Catalysis*, 2004, **224**: 36
- [42] Bosch H, Janssen F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catalysis Today*, 1988, **2**: 369
- [43] Zhu Z, Niu H, Liu Z, Liu S. Decomposition and reactivity of  $NH_4HSO_4$  on  $V_2O_5/AC$  catalysts used for  $NO$  reduction with ammonia. *Journal of Catalysis*, 2000, **195**: 268
- [44] Zhu Z, Liu Z, Niu H, Liu S, Hu T, Xie Y. Mechanism of  $SO_2$  promotion for  $NO$  reduction with  $NH_3$  over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst. *Journal of Catalysis*, 2001, **197**: 6
- [45] Huang Z, Zhu Z, Liu Z. Combined effect of  $H_2O$  and  $SO_2$  on  $V_2O_5/AC$  catalysts for  $NO$  reduction with ammonia at lower temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**: 361
- [46] Huang Z, Zhu Z, Liu Z, Liu Q. Formation and reaction of ammonium sulfate salts on  $V_2O_5/AC$  catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures. *Journal of Catalysis*, 2003, **214**: 213
- [47] García-Bordejé E, Pinilla J L, Lázaro M J, Moliner R.  $NH_3$ -SCR of  $NO$  at low temperatures over sulphated vanadia on carbon-coated monoliths: effect of  $H_2O$  and  $SO_2$  traces in the gas feed. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **66**: 281
- [48] Huang Zhanggen (黄张根), Zhu Zhenping (朱珍平), Liu Zhenyu (刘振宇). Effect of water on  $V_2O_5/AC$  catalyst for  $NO$  reduction by  $NH_3$  at lower temperature. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2001, **22** (6): 532
- [49] Xiao Yong (肖勇), Liu Zhenyu (刘振宇), Liu Qingya (刘清雅), Wang Jiancheng (王建成), Xing Xinyan (邢新燕), Huang Zhanggen (黄张根). Mechanism of  $SO_2$  influence on  $NO$  removal over  $V_2O_5/AC$  catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2008, **29** (1): 81
- [50] Xiao Yong (肖勇). Fundamental behavior of  $V_2O_5/AC$  catalyst in  $SO_2$  and  $NO$  removal [D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008
- [51] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of  $V_2O_5-WO_3-TiO_2$  SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **60**: 253
- [52] Kröcher O, Elsener M. Chemical deactivation of  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution ( I ): Catalytic studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **75**: 215
- [53] Åsa Kling, Christer Andersson, Åse Myringer, David Eskilsson, Järås Sven G. Alkali deactivation of high-dust SCR catalysts used for  $NO_x$  reduction exposed to flue gas from 100 MW-scale biofuel and peat fired boilers: influence of flue gas composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **69**: 240
- [54] Zhang X, Huang Z, Liu Z. Effect of  $KCl$  on selective catalytic reduction of  $NO$  with  $NH_3$  over a  $V_2O_5/AC$  catalyst. *Catalysis Communications*, 2008, **9**: 842
- [55] Wang J, Yang J, Liu Z. A preliminary study on mercury removal over a  $V_2O_5/AC$  catalyst//The 7th China-Korea Workshop on Clean Energy Technology. Taiyuan, 2008
- [56] Valdés-Solis T, Marbán G, Fuertes Antonio B. Low-temperature SCR of  $NO_x$  with  $NH_3$  over carbon-ceramic cellular monolith-supported manganese oxides. *Catalysis Today*, 2001, **69**: 259
- [57] Tang X, Hao J, Yi H, Li J. Low-temperature SCR of  $NO$

- with  $\text{NH}_3$  over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts. *Catalysis Today*, 2007, **126**: 406
- [58] Wang Y, Liu Z, Zhan L, Huang Z, Liu Q, Ma J. Performance of an activated carbon honeycomb supported  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst in simultaneous  $\text{SO}_2$  and NO removal. *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**: 5283
- [59] Wang Y, Huang Z, Liu Z, Liu Q. A novel activated carbon honeycomb catalyst for simultaneous  $\text{SO}_2$  and NO removal at low temperatures. *Carbon*, 2004, **42**: 423
- [60] Liu L, Liu Z, Huang Z, Liu Z, Liu P. Preparation of activated carbon honeycomb monolith directly from coal. *Carbon*, 2006, **44**: 1581
- [61] Liu L, Liu Z, Yang J, Huang Z, Liu Z. Effect of preparation conditions on the properties of a coal-derived activated carbon honeycomb monolith. *Carbon*, 2007, **45**: 2836
- [62] Knoblauch K, Richter E, Jüntgen H. Application of active coke in processes of  $\text{SO}_2$ -and  $\text{NO}_x$ -removal from flue gases. *Fuel*, 1981, **60**: 832
- [63] Kazuhiko Tsuji, Ikuo Shiraishi. Combined desulfurization and denitrification and reduction of air toxics using activated coke. *Fuel*, 1997, **76**: 549
- [64] Tseng H, Wey M, Liang Y, Chen K. Catalytic removal of  $\text{SO}_2$ , NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides. *Carbon*, 2003, **41**: 1079
- [65] Ma Jianrong (马建蓉), Liu Zhenyu (刘振宇), Guo Shijie (郭士杰). Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and NO by  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  catalyst. *Journal of Fuel Chemistry Technology* (燃料化学学报), 2005, **33** (1): 6