



移动扫码阅读

蒋进,夏勇军,胡笏,等. 低温 NH_3 -SCR 催化剂及脱硝机理研究进展[J]. 能源环境保护, 2021, 35(5): 7-15.
JIANG Jin, XIA Yongjun, HU Jia, et al. Research progress of low-temperature NH_3 -SCR catalysts and denitration mechanism[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(5): 7-15.

低温 NH_3 -SCR 催化剂及脱硝机理研究进展

蒋进^{1,2}, 夏勇军¹, 胡笏¹, 郭丽娜², 贾勇^{2,*}

(1. 安徽欣创节能环保科技股份有限公司, 安徽 马鞍山 243071; 2. 安徽工业大学 能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 为了开发高活性、高抗性的低温 NH_3 选择性催化还原 (NH_3 -SCR) 催化剂, 介绍了 4 种主要低温脱硝催化剂 (贵金属、分子筛、炭基材料和过渡金属氧化物) 脱硝活性以及抗硫抗水性能的研究成果, 分析了基于原位红外和密度泛函方法的低温脱硝研究。分析认为: 由一种或多种金属材料组合的 NH_3 -SCR 催化剂一般具有良好的低温活性, 但抗硫、抗水性能有待进一步提升; 催化剂的表面酸性酸量特性和活性位点暴露数量与抗硫抗水性能密切相关, 脱硝机理有助于分析 SO_2 和水蒸气对脱硝过程的影响机制。

关键词: 低温脱硝; NH_3 -SCR; 催化剂; 原位红外; 密度泛函

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)05-0007-09

Research progress of low-temperature NH_3 -SCR catalysts and denitration mechanism

JIANG Jin^{1,2}, XIA Yongjun¹, HU Jia¹, GUO Lina², JIA Yong^{2,*}

(1. Anhui Xinchuang Energy Saving & Environmental Protection Science & Technology Co., Ltd., Ma Anshan 243071, China; 2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma Anshan 243002, China)

Abstract: In order to develop low-temperature NH_3 selective catalytic reduction (NH_3 -SCR) catalysts with high activity and high resistance, the research regarding the denitration activity, sulfur and water resistance of four main low-temperature denitration catalysts (precious metals, molecular sieves, carbon-based materials and transition metal oxides) were introduced. In addition, the low-temperature denitration technologies based on in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and density functional theory were introduced. It is concluded that the NH_3 -SCR catalysts composed of one or more metal materials generally have good low-temperature activity, but its sulfur and water resistance need further improvement. The surface acidity and the number of active sites exposed are closely related to the sulfur and water resistance of catalysts. Denitration mechanism is helpful to analyze the influence of SO_2 and steam on the denitration process.

Key Words: Low-temperature denitration; NH_3 -SCR; Catalyst; In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; Density functional theory

0 引言

工业化进程不可避免地带来了环境污染问题, 工业生产中排放的氮氧化物 (NO_x) 被认为是

一种主要的大气污染物^[1]。氮氧化物是有毒气体, 对人和环境有害, 会对人的眼睛和呼吸系统产生刺激, 在环境中会造成光化学烟雾和酸雨等环境问题^[2]。化石燃料燃烧废气、汽车发动机燃

收稿日期: 2021-07-03; 责任编辑: 蒋雯婷

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目 (KJ2019A0079, KJ2020A0236)

第一作者简介: 蒋进 (1995-), 男, 安徽芜湖人, 硕士, 研究方向为大气污染控制工程。E-mail: jiangjinwuhu@foxmail.com

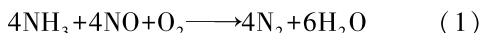
通讯作者简介: 贾勇 (1981-), 男, 湖南常德人, 博士, 副教授, 研究方向为大气污染控制工程。E-mail: jiaiyong2000@163.com

料尾气以及发电厂、钢铁厂排放的废气中都含有浓度不等的氮氧化物,是主要的人为 NO_x 生成源^[2]。得益于氨选择性催化还原技术(NH₃-SCR)的广泛应用,“十二五”以来以电力行业为代表的燃煤烟气 NO_x 排放已得到有效控制^[3]。但与燃煤烟气相比,以钢铁行业为代表的低温工业烟气温度范围在 130~240 ℃ 左右,已商用的钒钨钛系列催化剂在此温度区间难以高效发挥脱硝活性且易受烟气中 SO₂ 和水蒸气的毒害^[4-5]。本文综述了近年来低温脱硝 NH₃-SCR 催化剂开发及其机理的研究进展,并对下一步的研究方向进行了展望。

1 NH₃-SCR 技术及催化剂

1.1 技术概述

NH₃-SCR 脱硝技术是指在催化剂作用下,烟气中的 NO_x 在催化剂表面与 O₂(工业烟气 O₂ 体积浓度范围为 4%~12%) 和还原剂 NH₃ 反应生成无毒无害的 N₂ 和 H₂O,其主要化学反应式如下:

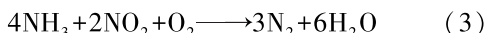


式(1)又被称为“标准 SCR”反应。

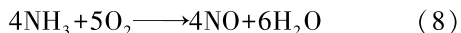
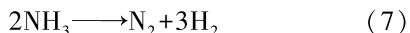
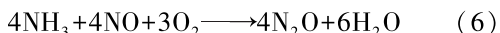
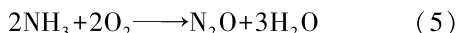
当反应体系中缺乏 O₂ 时, NH₃-SCR 过程可按式(2)反应:



当反应体系中含有 NO₂ 时,将会发生“快速 SCR”反应,反应进程会被加快,催化效率得到提高^[6]。“快速 SCR”反应式如式(3)和(4)所示:



此外,还原剂 NH₃ 还会在反应进程中发生如下副反应(式(5)~式(8)),其主要副产物 N₂O 被认为是一种温室气体,能加剧气候变暖和臭氧层空洞等“温室效应”,工业生产中通过控制喷氨量来减小氨逃逸和副反应的发生。



NH₃-SCR 脱硝技术有着较高且稳定的脱硝效率,在固定污染源的脱硝工艺中得到广泛应用,是目前商业应用最广的烟气脱硝技术^[7]。与高温烟气脱硝(850~1 100 ℃)所使用的选择性非催化还原技术(SNCR)不同, NH₃ 与 NO_x 在中低温烟气中的选择性还原速率极低,需要添加催化剂以加

快反应速率,因此,催化剂是实现高效 NH₃-SCR 脱硝的核心。

1.2 低温 NH₃-SCR 催化剂研究进展

目前已得到广泛商用的是钒钨钛催化剂(V₂O₅-WO₃/TiO₂),其最佳活性温度窗口在 300~400 ℃ 范围内^[8]。钒钨钛催化剂在应对燃煤烟气脱硝上有着出色的表现,但在处理以钢铁工业烟气为典型的低温工业烟气时效果不佳。钢铁工业(焦炉、烧结等)、工业锅炉、玻璃陶瓷窑炉和水泥窑炉等的排烟温度范围在 120~300 ℃ 之间,低于钒钨钛催化剂的最佳活性温度。此外,烟气中的 SO₂ 和水蒸气通过竞争吸附占据活性位点、生成硫酸铵沉积催化剂表面(式(9)~式(11))、硫酸盐化活性组分等方式降低钒钨钛催化剂的性能^[9-11],其作用机制示意图如图 1 所示。

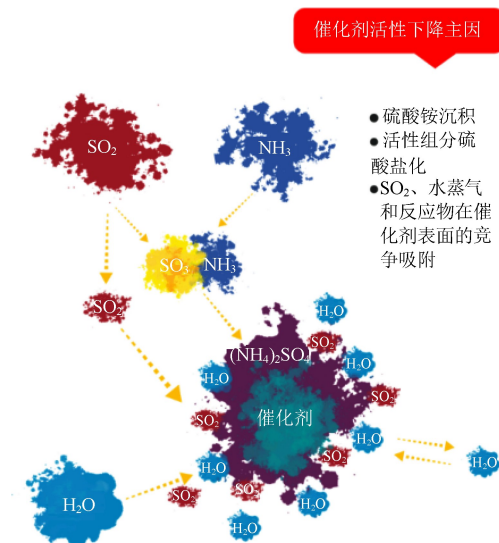
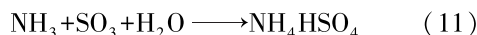
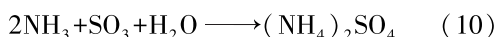
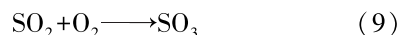


图 1 SO₂ 和水蒸气在催化剂表面作用机制示意图

Fig.1 Schematic diagram of the action mechanism of SO₂ and steam on the catalyst surface

为了弥补低温工况下钒钨钛催化剂活性和抗硫抗水性能的不足,也为了防止催化剂孔道被粉尘阻塞,工业生产中大多将脱硝装置布置于除尘器之后,采取烟气升温或催化剂加热再生的手段,由此耗费了大量能源。从节能减排角度出发,提高 NH₃-SCR 催化剂的低温活性和抗硫抗水性能是发展非电行业烟气脱硝的关键。目前已有一些研究低温 NH₃-SCR 催化剂的报道,受到关注的催化剂种类主要包括贵金属、分子筛、炭基材料和过渡金属氧化物四类。

1.2.1 贵金属催化剂

贵金属 (Precious metal) 催化剂的研究起步较早,它是将贵金属 (Pt、Ag、Pd、Rh 等) 作为活性组分在载体上负载而成。

Sheng 等^[12]通过调控反应条件测试了 Pd/CeO₂ 催化剂的 NH₃-SCR 性能,结果表明在 175~400 °C 的温度范围内可实现 100% 的 NO_x 转化率,当 NO/NH₃ 摩尔比为 0.5 时,副产物 N₂O 的含量最低。Chitpakdee 等^[13]使用密度泛函库仑相互作用修正 (DFT+U) 计算了 Ru-CeO₂ 的催化性能,Ru 掺杂影响了 CeO₂ 的电荷性质,增强了 CeO₂ 表面的 Lewis 酸性,此外,Ru 的存在还使得 NHNO 中间体更易分解。Castoldi 等^[14]通过比较发现双金属 Rh-Pt/Al₂O₃ 催化剂的 NO_x 转化能力优于单金属催化剂 (Rh-和 Pt-)。Yang 等^[15]采用水热法将贵金属 (Rh、Ru、Pt、Pd) 掺杂至 MnO_x-CeO₂/石墨烯催化剂中,活性测试表明 Pd 掺杂的 MnO_x-CeO₂-Pd/GR 催化剂拥有最佳的脱硝性能,Pd 与 MnO_x-CeO₂ 固溶体之间的协同作用使得催化活性在 80~160 °C 范围内稳定在 90% 以上。掺杂 Pd 不仅提高了化学吸附氧和酸性中心的数量,还提升了对 SO₂ 毒害的耐受能力。Duan 等^[16]制备了 Mn 掺杂的 Pd/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂,当 Mn 负载量为 2% 的时,在 100~200 °C 范围内的催化效率高于 80%。

贵金属的强还原性使其拥有良好的催化性能,但其高昂的原料成本和尚待优化的抗硫抗水性能限制了在实际生产中的进一步发展。

1.2.2 分子筛催化剂

分子筛 (Molecular sieve) 是指一系列具有均匀立方晶格微孔 (孔径与一般分子相似) 的硅酸盐或硅铝酸盐化合物,常见的有 ZSM-5、SZZ-13、SBA-15、SAPO-34、MCM-41 等。通过在分子筛表面负载 Cu、Fe、Co、Mn 等金属离子构成分子筛脱硝催化剂,具有脱硝效率高、活性窗口宽等特点^[17]。

Gallastegi-Villa 等^[18]向 ZSM-5 分子筛中分别掺杂金属 Cu、Fe、Mn 制成了一系列改性分子筛催化剂并发现 Mn/ZSM-5 在 200 °C 时的 NO_x 转化能力接近 100%,同时发现 Cu/ZSM-5 催化剂的脱硝效率较低。Shan 等^[19]制备了不同 Cu 负载量的小孔 Cu-SSZ-13 催化剂,结果显示随着 Cu 负载量的增加,标准 SCR 进程加快,而快速 SCR 进程却被抑制,原因是生成的 NH₄NO₃ 堵塞了分子筛孔道。Li 等^[20]采用水热法对 MCM-41 分子筛进行

了 Al 和 Mn 改性,制备了一系列 MnO_x/xAl-MCM-41 催化剂。活性测试指出 Al 掺杂能显著改变催化剂的 NO_x 脱除能力和抗硫抗水性能,催化剂在 200~400 °C 时 NO_x 脱除效率能达到 90% 以上的,N₂ 选择性在 120~400 °C 时 NO_x 脱除效率也能达到 90% 左右。Al 掺杂同时丰富了催化剂表面的酸性位点种类,改善了催化剂的氧化还原性能。Liu 等^[21]运用湿法浸渍法将 Mn、Ni、Co 添加于 SAPO-34 表面,其中 Mn/SAPO-34 在 150~300 °C 下表现出高于 90% 的 NO_x 转化率。Mn 掺杂增强了 NO 的氧化能力,引入了更多的 Lewis 酸位点,从而通过快速 SCR 途径获得了优越的低温 SCR 脱硝活性。

近年来各种具有良好催化活性的分子筛脱硝催化剂已被制备,但其抗硫抗水性能如何进一步提升仍有待深入研究。

1.2.3 炭基材料催化剂

炭基材料 (Carbon-based material) 是以碳元素组成的复合材料。炭基材料有着比表面积大、微孔结构发达以及吸附性能优良等特点,是作为催化剂载体的良好选择^[22]。

Hou 等^[23]以活性炭纤维 (ACF) 为载体,采用浸涂法制备了 TiO₂ 改性后的 CeO₂/ACFT 催化剂。活性测试指出催化剂在 200 °C 时脱硝效率高于 90%。TiO₂ 改性大大改善了表面酸性 (尤其是 Lewis 酸位) 和 NH₃ 的吸附活化,产生了更多的一 NH₂ 物种。Tang 等^[24]使用碳纳米管 (CNTs) 制备了 Fe/CNTs 催化剂,发现在 SO₂ 作用下生成的硫酸铁抑制了低温条件 (<250 °C) 下基于 L-H 机理的 NH₃-SCR 反应,但提升了高温条件 (>250 °C) 下基于 E-R 机理的脱硝效率。Zhang 等^[25]制备了具有核壳结构的 SiO₂@FeCeO_x/CNTs 催化剂,在 240 °C、500 ppm SO₂ 情况下,仍具有近乎 90% 的 NO_x 转化率。Lei 等^[26]用偏钒酸铵和草酸溶液在 333 K 条件下浸渍法制备了 V₂O₅/AC 催化剂,发现反应体系中无论是否有 H₂O 存在,催化剂均遵循 E-R 机理。

总的说来,如何获得制备方便、效率高、抗硫抗水性好、寿命长等各种优势兼具的炭基材料仍是热点的研究方向。

1.2.4 过渡金属氧化物催化剂

当活性组分和载体均由过渡金属及其氧化物构成时,这样的催化剂被称为过渡金属氧化物催化剂。过渡金属中存在可接受电子对的、未被充

满的 *d* 轨道,加上过渡金属具有的多种元素价态,使得过渡金属氧化物具有一定的脱硝性能^[27]。过渡金属氧化物催化剂常用 V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ce 等元素氧化物作为活性组分,TiO₂ 和 SiO₂ 是常见的载体^[28]。

Li 等^[29]合成了一系列 Mn-Ce/SiO_x 催化剂,活性测试表明当 Ce/Si 摩尔比为 4 时,催化剂在 200 °C 时效率超过了 80%,增加了催化剂的表面酸性,并抑制了 NH₃ 副反应。Chen 等^[30]采用溶剂热法制备了具有多孔结构的 Mn-Ce 混合氧化物催化剂。催化剂在 150~310 °C 的温度下达到 90% 以上的 NO_x 转化率,在 150 °C 下引入 200 ppm SO₂ 后 NO_x 转化率从 92.6% 提高到 97.8%。引入 SO₂ 后,催化剂的酸性和氧化还原能力得到增强,抑制 NH₃ 被氧化为 NO_x。研究还指出 Mn-Ce 混合氧化物催化剂上是基于 L-H 机制完成反应的。Shu 等^[31]研究了丝网蜂窝催化剂 Ce-Fe/WMH 对在含有 SO₂ 下的 NH₃-SCR 脱硝性能。在 SO₂ 的存在下,Ce 位点首先发生硫化,增加了催化剂表面活性氧和 Brønsted 酸性位点的数量。硫化生成硫酸盐组织了基于 L-H 机制反应的进行,反应机理倾向于以 E-R 反应途径为主。Zhang 等^[32]采用水热法制备了纳米管结构的 CeTiO_x-T 催化剂并

在 180~390 °C 达到 98% 以上的 NO_x 转化率和 100% 的 N₂ 选择性。CeTiO_x-T 显示了良好的抗硫抗水能力,在 100 ppm SO₂ 和 6% 体积比 H₂O 作用下催化活性仍能稳定在 95% 左右。通过原位红外表明催化剂无论在低温和高温条件下都同时遵循 L-H 和 E-R 机制。Wang 等^[33]研究了 Fe 和 Co 掺杂 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的低温 NH₃-SCR 抗硫性能。当 Fe/Co 摩尔比为 2:4 时,催化剂在 200 °C、200 ppm SO₂ 和 10% 体积比 H₂O 情况下脱硝率为 90%。Fe 和 Co 的加入显著降低了催化剂对硫的吸附,阻止了 SO₂ 向催化剂内层扩散。机理研究表明 2Fe₄Co-MCT 催化剂遵循 E-R 机制,吸附的 NH₃ 和 NH₄⁺ 与气态 NO 反应生成不稳定的 NH₄NO₂, 然后迅速分解为 N₂ 和 H₂O。

1.2.5 抗硫抗水性能总结

抗硫抗水性能是制约低温 NH₃-SCR 催化剂能否推向工业化应用的关键,表 1 总结了上述低温 NH₃-SCR 催化剂的抗硫抗水性能。总的来说,通过优化制备条件、增加金属掺杂和更换载体等方法调控催化剂的表面酸性酸量和活性位点数量,是提升低温 NH₃-SCR 催化剂抗硫抗水性能的主要思路。

表 1 不同催化剂低温活性和抗硫抗水性能对比

Table 1 Comparison of low-temperature activity, sulfur and water resistance of different catalysts

催化剂	低温活性	抗硫抗水性能	参考文献
MnO _x -CeO ₂ -Pd	97% (160 °C)	65% (160 °C, 200 ppm SO ₂)	[15]
Mn/Al-MCM-41	99% (200 °C)	70% (200 °C, 150 ppm SO ₂ 和 10% (体积比)H ₂ O)	[20]
SiO ₂ @FeCeO _x /CNTs	99% (240 °C)	90% (240 °C, 500 ppm SO ₂)	[25]
Mn-Ce-400/Air	93% (150 °C)	98% (150 °C, 200 ppm SO ₂) 78% (200 °C, 5% (体积比)H ₂ O)	[30]
Ce-Fe/WMH	97.6% (250 °C)	90% (250 °C, 1 000 ppm SO ₂)	[31]
CeTiO _x -T	99% (240 °C)	95% (240 °C, 100 ppm SO ₂ 和 6% (体积比)H ₂ O)	[32]
2Fe ₄ Co-MCT	99% (180 °C)	90% (200 °C, 200 ppm SO ₂ 和 10% (体积比)H ₂ O)	[33]

2 低温 NH₃-SCR 脱硝机理

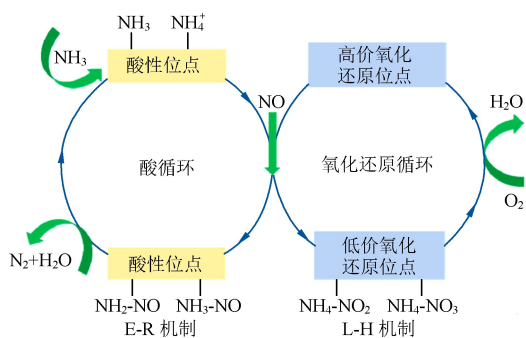
2.1 机理概述

目前,普遍得到认可的 NH₃-SCR 反应机理有 Eley-Rideal (E-R) 机理和 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 两种机理,图 2 是这两种机理的反应途径示意图。

E-R 机理具体指的是反应物的某一组分吸附在催化剂表面,反应通过吸附态组分与气态组分之间的相互作用进行^[34]。Párvulescu 等^[35]认为

NH₃ 以吸附态存在于催化剂的 Brønsted 酸性位上,与弱吸附态或者气态的 NO 反应生成 N₂ 和 H₂O, NO₂ 在反应中起到了还原剂的作用。Busca 等^[36]也认同 E-R 机理,但认为 NH₃ 有可能是被 Lewis 酸性位点所吸附的。Marbán 等^[37]认为吸附态 NH₃ 形成后会发生脱氢解离,脱氢产物 NH₂ 是与气态 NO 反应的关键中间产物。

L-H 机理具体指的是反应物全部通过化学吸附的方式存在于催化剂表面,通过多个吸附态组分(吸附态 NH₃ 与吸附态 NO)在催化剂表面的相

图 2 NH_3 -SCR 反应路径示意图Fig.2 Schematic diagram of NH_3 -SCR reaction pathway

相互作用而完成反应^[38]。已有的研究发现催化剂表面 NH_3 的吸附优于 NO 的吸附发生^[39]。Li 等^[40]发现 NO_2 可在催化剂表面通过歧化反应生成硝酸盐和亚硝酸盐等中间产物,这些中间产物进一步与催化剂酸性位点上的吸附态 NH_3 反应生成 NH_4NO_3 和 NH_4NO_2 ,进而在 $150\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下分解为 N_2 和 H_2O 。Chen 等^[41]研究发现催化剂表面富含的活性氧有利于 NO 向 NO_2 的氧化和亚硝酸盐的生成,即“快速 SCR”反应就是基于 L-H 机理进行的。

在机理的作用方式上,有的催化剂单独遵循 E-R 机理或 L-H 机理,更多的催化剂被证明存在 E-R 机理和 L-H 机理协同共存的情况(特别是在低于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间)^[42-43]。由于 NH_3 -SCR 反应拥有较快的反应速率,传统实验难以清晰、直观的判定催化剂的反应机理,当前主要通过原位红外光谱测定及计算机分子模拟计算等方法对反应机理进行研究。

2.2 基于原位红外光谱的脱硝机理研究进展

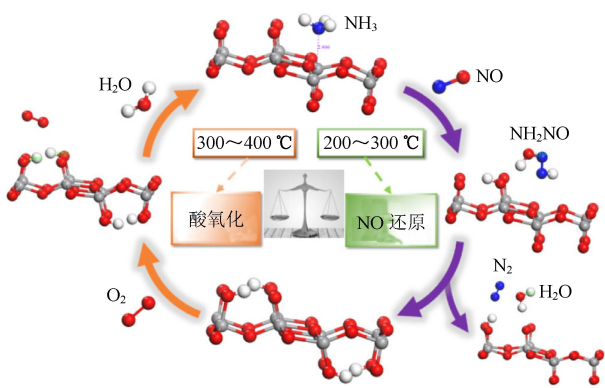
原位漫反射傅立叶变换红外技术(In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)简称原位红外,它可以通过定时扫谱来记录催化剂表面物种的实时变化,是分析 NH_3 -SCR 催化机理的最重要表征手段。Meng 等^[44]通过原位红外对 Sm-MnO_x 催化剂的反应机理进行了分析,结果发现 NO 以桥接亚硝酸盐的形式吸附在表面并转化为双齿硝酸盐。在低温下只有高活性的双齿硝酸盐才能被气态 NH_3 还原,大部分的双齿硝酸盐仍然留在催化剂表面。因此,在 Sm-MnO_x 催化剂上的 SCR 反应同时遵循 E-R 和 L-H 两种机理并以 E-R 机理为主。Zhang 等^[45]研究了热处理后的富锰褐铁矿低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂,其原位红外结果说明催化过程主要遵循 E-R 机理。Gao 等^[46]在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂进行 NH_3

与预吸附 NO_x 的原位红外测试,结果指出单齿亚硝酸盐物种与 NH_3 物种反应生成 NH_2NO 中间产物,而双齿硝酸盐物种主要参与中间产物 NH_4NO_3 的形成,两种中间产物均分解为 N_2 和 H_2O 。

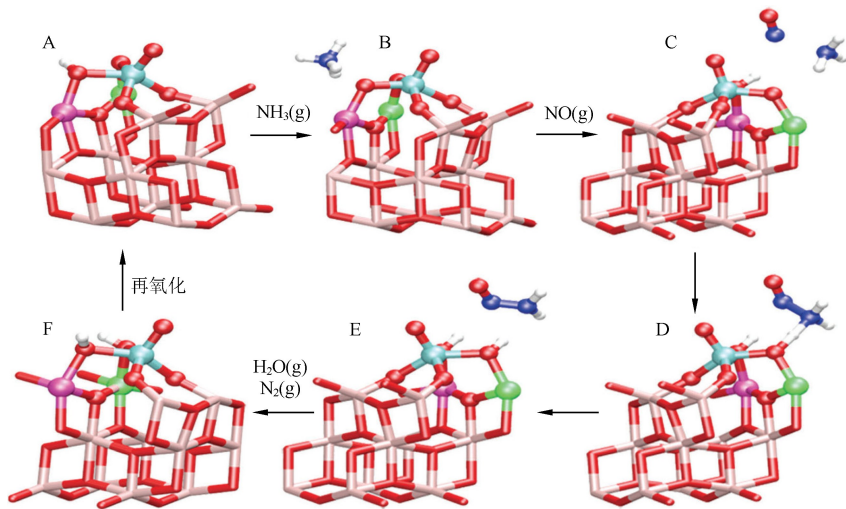
2.3 基于密度泛函理论的脱硝机理研究进展

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)于上个世纪 60 年代被 P. Hohenberg、W. Kohn 和 Sham 三人提出,是一种使用电子密度分布作为基本变量来研究多原子体系结构性质的理论方法^[47]。密度泛函理论与从头算方法(例如 Hartree-Fock 方法)、半经验方法一并被认为是量子化学的常用方法。与其他两种方法相比,密度泛函理论所用电子密度函数充分考虑了电子之间的相互作用,在简化计算的同时提升了计算精度,更接近实验数据结果。近年来,密度泛函已成为化学、材料、环境等专业研究内容的重要理论支撑,在研究体系分子结构与能量、热力学、反应过程与过渡态、光电能谱等方面得到了广泛应用^[48]。随着计算机性能的不断提高,已有一些软件支持在个人计算机上运用 DFT 理论进行模拟运算,常见的计算软件有 CASTEP、VASP、Gaussian 和 Materials Studio 等。

运用密度泛函理论,可以有效模拟气体分子在催化剂上的吸附转化过程,为反应机理研究提供分子层面上的辅助。Anstrom 等^[49]运用 DFT 理论对钒氧化物团簇进行了 NH_3 吸附计算,发现氨与钒氧化物团簇相互作用通过氢键形成吸附态 NH_3 物种,氨吸附能大约在 $-50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;此外,氨还可以 NH_4^+ 的形式吸附在两个 $\text{V}=\text{O}$ 键之间。Xiang 等^[50]采用 DFT 法研究了 NH_3 和 NO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1\ 1\ 0)$ 表面负载的 MnO_2 和 Mn_2O_3 上的吸附机理。结果表明, NO 能被稳定吸附在 MnO_2 和 Mn_2O_3 上并形成不同的亚硝酸盐和亚硝基物种; NH_3 以配位方式吸附在 Mn 和 Al 原子上。此外,在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1\ 1\ 0)$ 表面负载的 Mn_2O_3 在 O_2 的参与下可以转化为 MnO_2 。Liu 等^[51]通过 DFT 计算与红外联用发现伴随氨气吸附发生的 H 迁移与中间产物($-\text{NH}_2$)生成使得 Lewis 酸性强度增加。研究还提出了 NH_3 -SCR 反应的氧化还原循环以及酸性位点转化再氧化机理(如图 3 所示)。Sun 等^[52]研究了 SO_2 和 NO 在 CuO 表面的竞争吸附,结果显示 SO_2 优先吸附在 $\text{CuO}(1\ 0\ 0)$ 晶面而 NO 优先吸附在 $(1\ 1\ 0)$ 晶面, NH_2NO 的形成和 H 原子的迁移是 NO 选择性还原的关键步骤。Wei

图3 $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ 表面的催化循环Fig.3 The catalytic cycle on the surface of $\text{V}_2\text{O}_5(001)$

等^[53]运用 DFT 计算研究了 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 SO₂ 中毒机理。计算结果显示, SO₂ 将优先以硫酸盐形式吸附在 Ce 原子上, 从而减轻 SO₂ 对 MnO_x

图4 $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2(001)$ 催化剂 SCR 催化机理Fig.4 SCR catalytic mechanism of $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2(001)$ catalyst

Li 等^[56]发现 NH_3 既可以吸附在 Lewis 酸性位点上以配位 NH_3 的形式参与反应, 也可以吸附在 Brønsted 酸性位点上以 NH_4^+ 的形式参与反应, 两个途径的速率分别由 H_2O 的解吸和 NH_4NO_2 的分解决定。Yang^[57]研究了 Cu-SAPO-34 催化剂中不同铜物种的 NH_3 -SCR 反应机理, 指出 Cu^{2+} 和 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 上 NH_3 的解离是速率关键步骤。Maitarad 等^[58]的研究发现中间产物 NH_2NO 在分解成 N_2 和 H_2O 前会发生原子重排, 生成结构组成为 HONHN 的第二个中间产物。

综上所述, 密度泛函理论能进一步的在分子层级上对反应机理开展系统性的研究, 但 DFT 计算工作的顺利进行需要研究者对催化剂的物相结构有更深层的认识。如何更精确的构建计算模

型 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点的硫酸化。同时, 硫酸铈还可以产生新 Brønsted 位点, 一定程度上提升 NH_3 -SCR 性能。

基于密度泛函理论对反应能、活化能和过渡态进行计算, 能够确定反应中间产物进而推导反应机理。Zhang^[54]等研究提出 NO 易在 MIL-100-Fe 催化剂表面的 Lewis 酸位点被氧化为 NO_2 , 吸附态 NH_3 通过与气态 NO_2 结合完成 NH_3 -SCR 反应, NH_2NO 的形成是反应速率决定步骤。Amarnson 等^[55]在 $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2(001)$ 模型上模拟了 NH_3 与 NO 反应生成 N_2 与 H_2O 的过程(图 4)。该过程基于 Eley-Rideal 机制, 首先 NH_3 在 Brønsted 酸性位点上形成 NH_4^+ , 然后与弱吸附的 NO 反应, 经过过渡态生成中间产物 H_2NNO , H_2NNO 经自发分解生成 N_2 和 H_2O 。

型和设置计算参数, 使得计算结果更贴近实际反应过程, 值得进一步去研究。

3 结语与展望

为改善低温脱硝性能, 许多研究通过采用金属元素组合、优化制备方法或更换载体等多种形式开发了不同种类的低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂并获得了优良的低温脱硝活性(150~200 °C, NO_x 转化率 > 90%), 但在实际工业烟气中运行活性会逐步降低, 抗硫抗水性能有待进一步优化。表面酸性酸量和活性位点数量是制约催化剂对 SO_2 和水蒸气抗性能力提升的关键因素, 从作用机制层面入手阻碍 SO_2 和水蒸汽在催化剂表面的吸附、转化, 是提升催化剂抗硫抗水性能的前沿思路。

原位红外光谱是研究催化剂脱硝机理的常用表征手段,基于密度泛函理论的 DFT 计算可以从分子层面对反应路径进行模拟。普遍认同的 NH_3 -SCR 脱硝反应路径为 NH_3 分子在催化剂表面酸性位点的吸附转化以及中间产物 NH_2NO 的分解。将两种研究手段有机结合,从酸性位点和中间产物角度研究 SO_2 和水蒸气对脱硝催化反应的影响机制,对进一步开发性能优越的低温脱硝催化剂具有指导作用。

参考文献

- [1] 张鹏,贾媛媛,唐中华,等.钒钛系脱硝催化剂抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41 (4): 67-71.
- [2] Wang J, Qiu Y, He S, et al. Investigating the driving forces of NO_x generation from energy consumption in China [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 184: 836-846.
- [3] 刘福东,单文坡,石晓燕,等.用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂 [J]. 化学进展, 2012, 24 (4): 445-455.
- [4] 汤常金,孙敬方,董林.超低温 (<150 °C) SCR 脱硝技术研究进展 [J]. 化工学报, 2020, 71 (11): 4873-4884.
- [5] 闫东杰,郭通,玉亚,等.低温选择性催化还原脱硝 Mn-Ce/ TiO_2 催化剂的 Pb 中毒与再生研究 [J]. 燃料化学学报, 2021, 49 (1): 113-120.
- [6] France L J, Yang Q, Li W, et al. Ceria modified FeMnO_x -Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 203-215.
- [7] Zhang H, Tang C, Sun C, et al. Direct synthesis, characterization and catalytic performance of bimetallic Fe-Mo-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 151: 44-55.
- [8] Kowalczyk A, Świąś A, Gil B, et al. Effective catalysts for the low-temperature NH_3 -SCR process based on MCM-41 modified with copper by template ion-exchange (TIE) method [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 927-937.
- [9] Jiang B Q, Wu Z B, Liu Y, et al. DRIFT study of the SO_2 effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/ TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (11): 4961-4965.
- [10] Xu L, Wang C, Chang H, et al. Newinsight into SO_2 poisoning and regeneration of CeO_2 - WO_3 / TiO_2 and V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts for low-temperature NH_3 -SCR [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (12): 7064-7071.
- [11] Wu Z, Jin R, Wang H, et al. Effect of ceria doping on SO_2 resistance of Mn/ TiO_2 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2009, 10 (6): 935-939.
- [12] Sheng L, Ma Z, Chen S, et al. Mechanistic insight into N_2O formation during NO reduction by NH_3 over Pd/ CeO_2 catalyst in the absence of O_2 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40 (7): 1070-1077.
- [13] Chitpakdee C, Junkaew A, Maitarad P, et al. Understanding the role of Ru dopant on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Ru-doped CeO_2 catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 124-133.
- [14] Castoldi L, Matarrese R, Daturi M, et al. Al_2O_3 -supported Pt/Rh catalysts for NO_x removal under lean conditions [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 581: 43-57.
- [15] Yang L, You X, Sheng Z, et al. The promoting effect of noble metal (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of MnO_x - CeO_2 /graphene catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42 (14): 11673-11681.
- [16] Duan K, Chen B, Zhu T, et al. Mn promoted Pd/ TiO_2 - Al_2O_3 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by H_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 618-626.
- [17] Chen L, Wang X, Cong Q, et al. Design of a hierarchical Fe-ZSM-5@ CeO_2 catalyst and the enhanced performances for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 957-967.
- [18] Gallastegi-Villa M, Aranzabal A, González-Marcos J A, et al. Metal-loaded ZSM5 zeolites for catalytic purification of dioxin/furans and NO containing exhaust gases from MWI plants: Effect of different metal cations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 238-245.
- [19] Shan Y, Shi X, He G, et al. Effects of NO_2 addition on the NH_3 -SCR over small-pore Cu-SSZ-13 zeolites with varying Cu loadings [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122 (45): 25948-25953.
- [20] Li J, Guo J, Shi X, et al. Effect of aluminum on the catalytic performance and reaction mechanism of Mn/MCM-41 for NH_3 -SCR reaction [J]. Applied Surface Science, 2020, 534: 147592.
- [21] Liu X, Sui Z, Chen H, et al. Structures and catalytic performances of Me/SAPO-34 (Me = Mn, Ni, Co) catalysts for low-temperature SCR of NO by ammonia [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 104: 137-149.
- [22] Zhu L, Huang B, Wang W, et al. Low-temperature SCR of NO with NH_3 over CeO_2 supported on modified activated carbon fibers [J]. Catalysis Communications, 2011, 12 (6): 394-398.
- [23] Hou Y, Li Y, Li Q, et al. Insight into the role of TiO_2 modified activated carbon fibers for the enhanced performance in low-temperature NH_3 -SCR [J]. Fuel (Guildford), 2019, 245: 554-562.
- [24] Tang C, Wang H, Dong S, et al. Study of SO_2 effect on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Fe/CNTs:

- The change of reaction route [J]. *Catalysis Today*, 2018, 307: 2-11.
- [25] Zhang H, Zhang M, Hao L, et al. Enhanced SO₂ tolerance of FeCeO_x/CNTs catalyst for NO and Hg⁰ removal by coating shell SiO₂ [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 201: 106342.
- [26] Lei Z, Han B, Yang K, et al. Influence of H₂O on the low-temperature NH₃-SCR of NO over V₂O₅/AC catalyst: An experimental and modeling study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216: 651-657.
- [27] Liu Q, Bian C, Ming S, et al. The opportunities and challenges of iron-zeolite as NH₃-SCR catalyst in purification of vehicle exhaust [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 607: 117865.
- [28] Li J, Chang H, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175 (1): 147-156.
- [29] Li W, Li T, Wey M. Preferred enhancement of fast-SCR by Mn/CeSiO_x catalyst: Study on Ce/Si promotion and shape dependence [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126317.
- [30] Chen J, Fu P, Lv D, et al. Unusual positive effect of SO₂ on Mn-Ce mixed-oxide catalyst for the SCR reaction of NO_x with NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127071.
- [31] Shu Y, Aikebaier T, Quan X, et al. Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce-Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150-151: 630-635.
- [32] Zhang Z, Li R, Wang M, et al. Two steps synthesis of Ce-TiO_x oxides nanotube catalyst: Enhanced activity, resistance of SO₂ and H₂O for low temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119542.
- [33] Wang F, Shen B, Zhu S, et al. Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃-SCR with SO₂ tolerance [J]. *Fuel*, 2019, 249: 54-60.
- [34] Chen S, Vasiliades M A, Yan Q, et al. Remarkable N₂-selectivity enhancement of practical NH₃-SCR over Co_{0.5}Mn₁Fe_{0.25}Al_{0.75}O_x-LDO: The role of Co investigated by transient kinetic and DFT mechanistic studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119186.
- [35] Parvulescu V I, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO [J]. *Catalysis Today*, 1998, 46 (4): 233-316.
- [36] Busca G, Larrubia M A, Arrighi L, et al. Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 139-148.
- [37] Marbún G, Valdés-Solís T, Fuertes A B. Mechanism of low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄: Active phase and role of surface NO species [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6 (2): 453-464.
- [38] Lin F, Wang Q, Zhang J, et al. Mechanism and kinetics study on low-temperature NH₃-SCR over manganese-cerium composite oxide catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (51): 22763-22770.
- [39] Liu B, Liu J, Ma S, et al. Mechanistic study of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on W-doped CeO₂ catalysts: Unraveling the catalytic cycle and the role of oxygen vacancy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (4): 2271-2283.
- [40] Cao L, Chen L, Wu X, et al. TRA and DRIFTS studies of the fast SCR reaction over CeO₂/TiO₂ catalyst at low temperatures [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 557: 46-54.
- [41] Chen L, Si Z, Wu X, et al. DRIFT study of CuO-CeO₂-TiO₂ mixed oxides for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (11): 8134-8145.
- [42] Fan Z, Shi J, Gao C, et al. Gd-modified MnO_x for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: The promoting effect of Gd on the catalytic performance and sulfur resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 820-830.
- [43] Lin Y, Li Y, Xu Z, et al. Transformation of functional groups in the reduction of NO with NH₃ over nitrogen-enriched activated carbons [J]. *Fuel*, 2018, 223: 312-323.
- [44] Meng D, Zhan W, Guo Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature: Promotional role of Sm and its catalytic performance [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (10): 5973-5983.
- [45] Zhang C, Chen T, Liu H, et al. Low temperature SCR reaction over nano-structured Fe-Mn oxides: Characterization, performance, and kinetic study [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 1116-1125.
- [46] Gao M, He G, Zhang W, et al. Reaction pathways of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ on the α-Fe₂O₃ (012) surface: A combined experimental and DFT study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55, 10967-10974.
- [47] Sham L J, Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas [J]. *Physical Review*, 1966, 145 (2): 561-567.
- [48] Zhang R, Anderst E, Groden K, et al. Modeling the adsorption of NO and NH₃ on Fe-SSZ-13 from first-principles: A DFT study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (40): 13396-13405.
- [49] Anstrom M, Dumesic J A, Topsøe N. Theoretical insight into the nature of ammonia adsorption on vanadia-based catalysts for SCR reaction [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 78 (1): 281-289.
- [50] Xiang J, Wang L, Cao F, et al. Adsorption properties of NO and NH₃ over MnO_x based catalyst supported on γ-Al₂O₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 570-576.

- [51] Liu H, You C, Wang H. Time-resolved in-situ IR and DFT study: NH_3 adsorption and redox cycle of acid site on vanadium-based catalysts for NO abatement via selective catalytic reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122756.
- [52] Sun L, Ning P, Zhao X, et al. Competitive adsorption and reaction mechanism on simultaneous catalytic removal of SO_2 , NO and Hg^0 over CuO: Experimental and theoretical studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128752.
- [53] Wei L, Cui S, Guo H, et al. DRIFT and DFT study of cerium addition on SO_2 of manganese-based catalysts for low temperature SCR [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 421: 102-108.
- [54] Zhang M, Wang W, Chen Y. Theoretical investigation of selective catalytic reduction of NO on MIL-100-Fe [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20 (4): 2211-2219.
- [55] Arnarson L, Falsig H, Rasmussen S B, et al. The reaction mechanism for the SCR process on monomer V^{5+} sites and the effect of modified Brønsted acidity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18 (25): 17071-17080.
- [56] Li X, Li Q, Zhong L, et al. DFT analysis of the reaction mechanism for NH_3 -SCR of NO_x over Mn/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123 (41): 25185-25196.
- [57] Yang G, Ran J, Du X, et al. Different copper species as active sites for NH_3 -SCR reaction over Cu-SAPO-34 catalyst and reaction pathways: A periodic DFT study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 266: 223-231.
- [58] Maitarad P, Meeprasert J, Shi L, et al. Mechanistic insight into the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over low-valent titanium-porphyrin: A DFT study [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6 (11): 3878-3885.

(上接 6 页)

- [40] Lu J, Y Luo, He D, et al. An exploration into potassium (K) containing MoS_2 active phases and its transformation process over MoS_2 based materials for producing methanethiol [J]. *Catalysis Today*, 2019, 339: 93-104.
- [41] Ji A, Jian F A, Zx A, et al. Facile synthesis of few-layer and ordered K-promoted MoS_2 nanosheets supported on SBA-15 and their potential application for heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 385: 107-119.