

低温烟气脱硝催化剂研究进展

孙海晓¹, 赵儒霞², 徐 焘¹, 管学峰¹, 郑龙娇¹, 吴泽笠¹, 吴一凡¹, 代小平¹, 张 鑫^{1,*}

(1. 中国石油大学(北京) 重质油全国重点实验室, 北京 102249; 2. 山东药品食品职业学院, 山东 威海 264200)

摘要: 在燃煤、水泥以及垃圾焚烧处理厂等工况中, 烟气中含有的水汽和 SO_2 在低温条件下极易使催化剂中毒失活。因此如何解决低温抗水汽及 SO_2 中毒成为一个亟待解决的关键技术难题。首先分析了 NH_3 -SCR 脱硝催化剂在工业低温环境中所面临的技术难点, 包括水汽中毒和 SO_2 中毒的机制, 然后详细阐述了近年来提高催化剂抗水抗硫性能的研究策略。包括设计疏水涂层, 利用元素协同作用改善催化剂表面电子结构等, 以抑制 SO_2 的吸附和氧化; 设计酸性位点和氧化还原活性位点, 以促进硫酸氢铵盐分解; 添加牺牲剂, 以提高催化剂的稳定性。最后, 对提高抗中毒策略进行了总结与展望, 旨在为低温高效、抗中毒能力强、使用寿命长的低温烟气脱硝催化剂设计与制备提供启示。

关键词: 低温烟气脱硝; NH_3 -SCR; 抗水汽中毒; 抗 SO_2 中毒; 催化剂

中图分类号: X701

文献标识码: A

Advances in low-temperature flue gas denitrification catalyst research

SUN Haixiao¹, ZHAO Ruxia², XU Tao¹, GUAN Xuefeng¹, ZHENG Longjiao¹,
WU Zeli¹, WU Yifan¹, DAI Xiaoping¹, ZHANG Xin^{1,*}

(1. State Key laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum Beijing, Beijing 102249, China;

2. Shandong Medicine and Food Vocational College, Weihai 264200, China)

Abstract: In coal-fired, cement and waste incineration plants, water vapour and SO_2 contained in the flue gas could easily lead to poisoning and deactivation of the catalyst under low-temperature environments. Therefore, addressing low-temperature anti-water vapour and SO_2 poisoning has become a critical technical challenge. Firstly, the technical difficulties faced by NH_3 -SCR denitrification catalysts in industrial low-temperature environments are analyzed, including the mechanisms of water vapour and SO_2 poisoning, and then the research strategies to improve the water and SO_2 resistance of catalysts in recent years are elaborated in depth. It includes designing hydrophobic coatings and using elemental synergism to improve the electronic structure of the catalyst surface, *etc.* to inhibit the adsorption and oxidation of SO_2 ; using acidic sites and redox-active sites to promote the decomposition of ammonium bisulphate salts; and adding sacrificial agents to improve the stability of the catalyst. Finally, the strategies for improving the anti-poisoning were summarised and prospected, aiming to provide insights into the design and preparation of low-temperature flue gas denitrification catalysts with high efficiency, strong anti-poisoning ability and long service life.

Keywords: Low temperature flue gas denitrification; NH_3 -SCR; Resistance to water vapour poisoning; Resistance to SO_2 poisoning; Catalyst

收稿日期: 2024-05-17

修回日期: 2024-06-15

DOI: 10.20078/j.eep.20240616

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFB4004702, 2022YFB3504103); 国家自然科学基金资助项目(22272198)

作者简介: 孙海晓(1997—), 男, 山东滨州人, 博士研究生, 主要研究方向为低温烟气脱硝催化剂的开发。E-mail: sunhaixiao1997@163.com

通讯作者: 张 鑫(1975—), 男, 四川绵阳人, 教授, 主要研究方向为烟气的高效净化。E-mail: zhangxin@cup.edu.cn

大气污染是危害人民身体健康,影响人民幸福生活指数的一大重要因素,主要污染物包括一氧化碳气体(CO)、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO₂)以及颗粒物(PM)等。在上述主要的污染气体中,目前每年NO_x的总排放量位居第二。根据生态环境部发布的《中国生态环境统计年

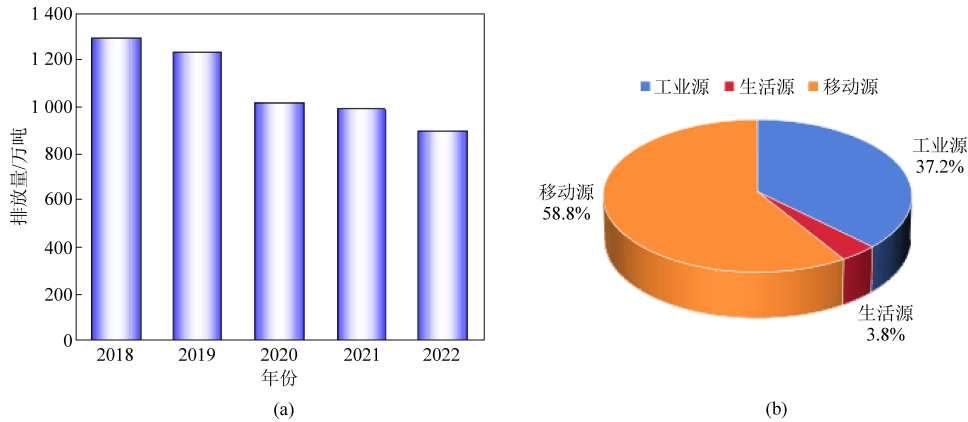


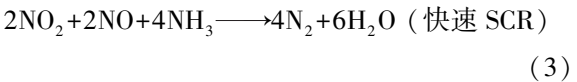
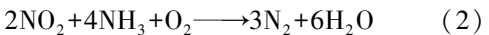
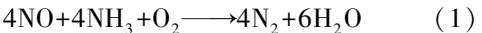
图1 (a) 2018–2022 年我国 NO_x 排放总量, (b) 2022 年 NO_x 排放来源统计

Fig. 1 (a) Total NO_x emission in China from 2018 to 2022. (b) Source statistics of NO_x emission in 2022

目前氨气选择性催化还原(NH₃-SCR)脱硝技术是应用最广泛有效的 NO_x 减排技术,具体反应式见式(1)~(3),其中催化剂是 SCR 技术的核心。目前商业钒系催化剂 V₂O₅-WO₃/TiO₂在中高温领域(300~500 ℃)表现出优异的脱硝性能,但在燃煤厂、水泥厂以及垃圾焚烧处理厂等场所,由于催化剂处于高尘高硫环境中,易被烟尘堵塞,以及被碱金属占据酸性位点和 SO₂ 硫酸化而中毒失活^[6-7]。对烟气进行脱硫和除尘后,烟气变得相对“洁净”,可有效解决上述问题,但经过预处理后烟气温度直线下降(<200 ℃),在低温下烟气中存留的大量水蒸气和少量 SO₂ 不仅与反应气产生竞争吸附,还极易生成硫酸氢铵盐(ABS)使催化剂中毒失活。因此亟须开发能适应低温工况且具有良好抗水抗硫中毒能力的脱硝催化剂,经过研究者们多年的努力,已开发出多种性能优异的低温脱硝催化剂^[2, 8-9]。低温烟气脱硝催化剂领域的研究发展迅速,尽管已有一些很有参考价值的文献对该领域进行了综述^[4, 10-12],为了反映最近 5 年在低温烟气脱硝催化剂领域的最新研究成果,为该领域的研究人员提供有意义的借鉴与参考。本文首先介绍了低温脱硝催化剂面临的技术难点,如 H₂O 和 SO₂ 对催化剂的毒害作用,然后从抑制毒物竞争吸附以及 ABS 的生成和分解等机理角度

报》,统计了 2018~2022 年我国每年的 NO_x 排放量情况,如图 1 所示。尽管近年来 NO_x 排放总量略有降低,但整体减排压力仍然较大。NO_x 通过呼吸道进入人体后,会破坏肺泡表面组织,并与血液中的血红蛋白结合形成亚硝基血红蛋白而导致血液运输能力下降,威胁生命健康^[1]。另外还可与空气中的水分结合,产生酸雨,因此如何有效控制 NO_x 的排放成为当前研究热点之一^[2-5]。

系统回顾了低温脱硝催化剂的研究进展,以期对相关领域高效低温 NH₃-SCR 催化剂的设计与制备提供启示。最后为解决脱硝催化剂低温抗水抗硫中毒问题进行展望。



1 低温 SCR 脱硝催化剂技术难题

1.1 催化剂 H₂O 中毒机理

催化剂 H₂O 中毒分为可逆失活与不可逆失活。研究者们认为 H₂O 会与 NH₃ 在催化剂表面的酸性位点产生竞争吸附,使 NH₃ 难以被吸附在催化剂表面,抑制脱硝主反应进行,该影响一般可逆,在 200 ℃ 以上时可以忽略^[13-15]。不可逆失活表现为 H₂O 在催化剂表面的金属活性位点解离形成羟基(M—OH),而亲水性的羟基通过氢键又会吸附更多的 H₂O,最终使催化剂表面活性位点被大量的 H₂O 占据,难以发挥催化作用^[16-17];最后一点是 H₂O 促进 NH₃ 或 NO_x 在活性位点反应生成的活性中间态变为惰性中间态,抑制反应的继续进行^[18]。结合我国的工业烟气工况,水汽的存在不可避免,尤其是在利用湿法除硫的工业场景

中,烟气中水蒸气浓度较高,如何提高低温烟气脱硝催化剂的抗水汽性能是其工业应用中需要解决的一个关键技术难题。

1.2 催化剂 SO₂中毒机理

相较于水汽对催化剂的影响,在低温下 SO₂ 对催化剂的毒害作用更加明显,SO₂在范德华力作用下与反应物在催化剂表面产生竞争吸附,占据活性位点;另外吸附的 SO₂在催化剂表面被氧化为 SO₃,加速活性组分中晶格氧的消耗,此时脱氮效率只能维持在较低水平。这是因为除了催化剂的吸附作用外,催化剂表面的活性组分和 O₂ 也参与了将 NO 氧化为 NO₂的过程,同时将活性组分消耗的晶格氧不断补充,使反应得以持续^[19-21]。除此之外,如图 2 所示,在低温催化过程中,对催化剂稳定性影响最严重的是 SO₂吸附在催化剂表面被氧化为 SO₃并与 H₂O 反应生成硫酸之后,极易与反应气中的 NH₃继续反应生成 ABS,如式(4)~(7)所示,该盐易溶于水,在温度加热至 147℃时变成熔融状物质,具有一定黏度,此时会严重覆盖催化剂表面的活性位点,使其无法吸附反应物,阻断反应路径,从而失去脱硝活性^[4, 22-23]。从 ABS 的生成路径可知,这是一个连串反应,如果将其中(4)(5)和(6)中的任何一个反应速率降低、抑制甚至阻断,都将减少 ABS(7)的生成。根据此技术策略,许多学者从抑制 ABS 生成的各个阶段进行了深入探索,对高效低温烟气脱硝催化剂的设计制备具有良好的指导意义。

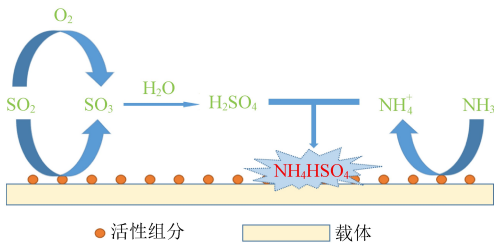
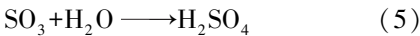
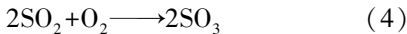


图 2 催化剂表面 ABS 中毒过程

Fig. 2 Poisoning process of ABS on catalyst surface

2 提升低温 SCR 脱硝催化剂性能的技术策略

目前针对低温下催化剂抗水抗硫中毒性能的研究主要从抑制毒物的吸附和生成以及促进 ABS 分解等角度进行探索,如果能切断 ABS 生成反应

(式(7))过程中的某一步反应路径,将显著提高催化剂的抗中毒性能。

2.1 提升低温脱硝催化剂抗水中毒的策略

目前,低温 SCR 脱硝催化剂抗水策略主要集中在以下两个方面:(1)采用疏水设计削弱 SCR 反应过程中水与 NH₃的竞争吸附;(2)利用元素协同作用提高低温活性,以抵消水与金属活性位点发生羟基化反应的负面效果。

疏水涂层可以有效降低 H₂O 在催化剂表面的吸附,LIU 等^[24]首次采用水性涂层方法制备超疏水催化剂(SA-MnO_x@Filter),如图 3 所示,催化剂表面的超疏水基团可以有效抑制水的吸附,且可以防止 H₂O 冷凝成液膜覆盖活性位点,其在 180℃、10%(体积分数)水汽条件下脱硝效率维持在 80%以上。类似地,ZHAO 等^[25]采用水热法制备 Ti-OMS-2(钛锰氧化物八面体分子筛)催化剂,然后采用浸渍法将聚四氟乙烯(PTFE)粉末引入催化剂表面作为疏水基团,以降低 H₂O 的物理吸附影响。发现 Ti-OMS-2-20%-PTFE 催化剂在 180℃通入 5%水蒸气所受影响小于其他催化剂。尽管上述疏水涂层会牺牲部分活性位点,但仍为低温脱硝催化剂的抗水中毒提供了有益的借鉴思路。WANG 等^[26]则从元素协同角度设计了 XEuMnO_x(X= Ce, Ni, Co, Sb, Sn, Mo)三元氧化物催化剂以提高低温催化活性,抵消水中毒的影响,其中 Mn³⁺+Ce⁴⁺↔Mn⁴⁺+Ce³⁺氧化还原循环加速了电子转移和氧迁移率,能够促进高氧化态 Mn 物种的形成,Ce³⁺的存在还有利于催化剂表面氧空穴的形成以及 O₂的吸附与活化^[27],促进 NO 转化为 NO₂,进而推动快速 SCR 反应的发生,在 230℃通水汽条件下的 NO 转化率从 40%提升至 80%。

2.2 降低、抑制 ABS 生成的技术策略

2.2.1 抑制 SO₂吸附的技术策略

在抗硫中毒方面,由于 SO₂在催化剂表面的吸附是催化剂 ABS 中毒的第一个步骤,因此有学者提出通过抑制该过程,不仅可以削弱 SO₂和 NH₃的竞争吸附,而且可以切断 ABS 的生成路径。考虑到 SO₂是一种酸性气体,许多研究证明提高催化剂表面的酸性可以有效抑制 SO₂的吸附,如通过掺杂 SiO₂制备 SiO₂-TiO₂复合载体,增加 TiO₂表面—OH 基团的数量,从而减弱 TiO₂的碱度,使得 SO₂吸附过程难以发生^[28-31]。这主要是由于 SiO₂是一种四面体结构,掺杂至 TiO₂中后会使结构框架产生畸变,当两者之间的结构连接解除时

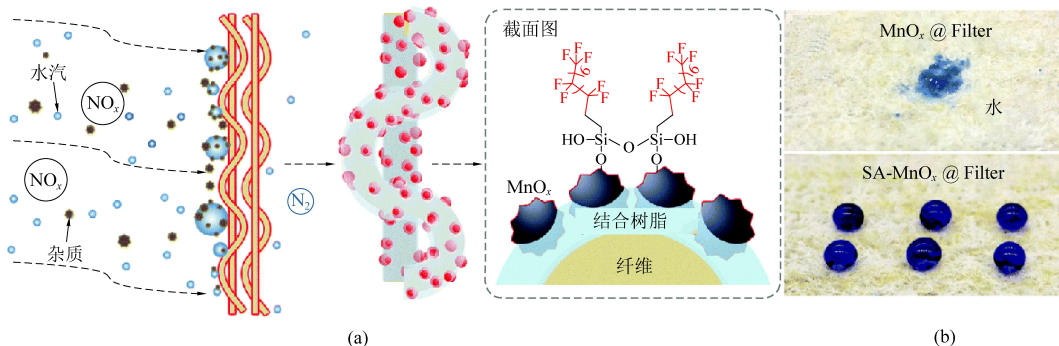


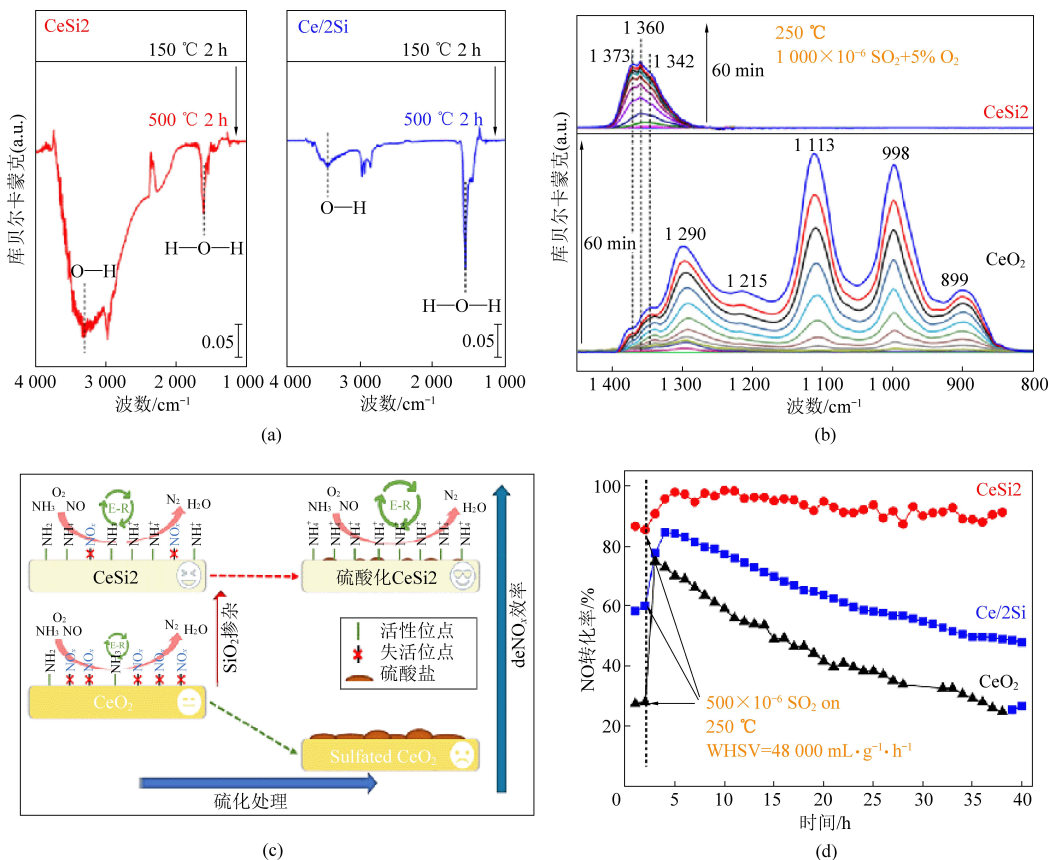
图3 (a) SA-MnO_x@Filter 催化剂疏水模型, (b) MnO_x@Filter 和 SA-MnO_x@Filter 润湿性对比^[24]

Fig. 3 (a) SA-MnO_x@Filter catalyst hydrophobic model. (b) Comparison of wettability of MnO_x@Filter and SA-MnO_x@Filter^[24]

会导致—OH 含量升高,从而产生更多的 B 酸和 L 酸性位点,不仅抑制了 SO₂在催化剂表面的吸附,而且显著提高了对 NH₃的吸附能力^[32-33]。

TAN 等^[34]采用共沉淀法制备了 CeO₂-SiO₂混合氧化物,测试发现 Ce 和 Si(Ce-O-Si)之间的强相互作用和 CeSi₂ 上丰富的表面羟基不仅提供了

丰富的表面酸位点(图 4(a)(c)),而且显著抑制了 SO₂的吸附,从原位光谱中观察到,在 CeSi₂ 催化剂表面仅有极少量的 SO₂ 吸附在 Ce 位点(1 342, 1 360 和 1 373 cm⁻¹),而 CeO₂催化剂表面存在大量的硫酸根物种(图 4(b))。在 250 °C,通入 500×10⁻⁶ SO₂进行测试,CeSi₂ 催化剂表现出优



(反应条件:[NO_x]=[NH₃]=500×10⁻⁶,[O₂]=5%,500×10⁻⁶ SO₂)

图4 (a) CeSi₂ 和 Ce/2Si 脱水实验的原位光谱, (b) 在 250 °C 下, CeO₂ 和 CeSi₂ 上 SO₂+O₂ 共吸附原位光谱, (c) CeSi₂ 催化剂抗硫中毒机制, (d) CeO₂、Ce/2Si 和 CeSi₂ 催化剂在 250 °C 下的 NO_x 转化率^[34]

Fig. 4 (a) In situ spectra of CeSi₂ and Ce/2Si dehydration experiments. (b) At 250 °C, Co-adsorption of SO₂+O₂ on CeO₂ and CeSi₂ in situ spectroscopy. (c) Mechanism of sulfur poisoning resistance of CeSi₂ catalyst. (d) NO_x conversion of CeO₂, Ce/2Si and CeSi₂ catalysts at 250 °C^[34]

异的抗硫稳定性(图 4(d))。

除此之外,有研究者通过结构设计抑制 SO_2 在催化剂表面的吸附过程。WANG 等^[35]合成了一种分层多孔纳米线结构催化剂,纳米线的结构增加了酸性位点的数量,促进了氨的吸附和活化,同时有效抑制了 SO_2 在 MnCe-N 催化剂上的吸附,从而切断了 ABS 的生成路径,使其在催化剂表面难以沉积和聚集,根据热重测试结果也证明相比球状的 MnCe-P 催化剂,在纳米线状 MnCe-N 催化剂表面的 ABS 沉积量更少,在通硫烟气条件测试中 NO_x 转化率始终维持高恒定水平。类似地,LI 等^[36]使用碳纳米管将 Fe-Mn-Ce 活性组分包裹在结构内部,制备出的 $\text{Fe}_2\text{Mn}_1\text{Co}_{0.5}/\text{CNTs}-50$ 催化剂外侧具有一层笼状结构,有效隔绝了 SO_2 和 H_2O 的毒害作用,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$,通入 $1\ 000 \times 10^{-6} \text{ SO}_2$, $20\% \text{ H}_2\text{O}$, $1\ 000 \times 10^{-6} \text{ NO}$, $1\ 000 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$, $8.0\% \text{ O}_2$, 体积空速 $75\ 000\ \text{h}^{-1}$ 条件下连续运行 192 h, NO 转化率稳定在 52% 未出现明显下降。

2.2.2 抑制 SO_2 氧化的技术策略

在 ABS 沉积过程中, SO_2 在催化剂表面的氧化也是一个关键步骤。DUUN 等^[37]通过反应动力学手段分析了 SO_2 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表面的氧化过程, SO_2 首先在 V_2O_5 表面发生解离吸附后与表面 $(\text{Ti}-\text{O})_3\text{V}^{5+}=\text{O}$ 物种中的 $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ 碱性氧配位形成 $(\text{V}^{5+}) \cdot \text{SO}_2-\text{ads}$ 过渡中间体,然后 $(\text{V}^{5+}) \cdot \text{SO}_2-\text{ads}$ 上的 $\text{V}^{5+}-\text{O}-\text{SO}_2$ 键断裂形成气态的 SO_3 , 同时 $\text{V}(\text{V})$ 被还原为 $\text{V}(\text{III})$, 并形成氧空位,最后 $\text{V}(\text{III})$ 物种再次被解离吸附的吸附氧氧化为高价 $\text{V}(\text{V})$ 物种,完成氧化还原反应循环。由此可见,如果能够切断 SO_2 和活性位点之间的电子传输,将有效抑制 SO_2 氧化过程,进而切断 ABS 生成路径。

鉴于此,有学者通过构建活性金属位点之间的电子循环抑制 SO_2 失电子过程,如 LIU 等^[38]通过掺杂 Sm 元素制备了 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 混合氧化物催化剂,该 SmCeTi 催化剂通过 $\text{Sm}^{2+}+\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ 实现了循环电子转移,从而抑制了电子从催化剂表面吸附的 SO_2 转移到 Ce^{4+} 的电子传输过程,导致 SO_2 难以失去电子。类似地, ZHENG 等^[39]通过将 Cu 掺杂到 CeO_2 的晶格中,通过 $\text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+}$ 过程抑制了电子从 SO_2 转移到 Ce^{4+} , 同样取得了一定的抗硫效果。

然而上述掺杂单一金属离子构建电子循环的

方式也存在一定的弊端,如 $\text{Sm}^{2+}+\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ 过程是将氧化态 Ce^{4+} 转化为还原态的 Ce^{3+} , 本质是降低了活性组分的氧化还原能力,从而实现抑制催化剂对 SO_2 的氧化,而良好的氧化还原性能也是 NH_3-SCR 过程所必需的条件之一^[40]。因此这种方式势必会以牺牲催化剂的 SCR 活性为前提,使其无法更好地发挥催化性能。鉴于此,不少学者采用了多种金属共掺杂的方式, SUN 等^[41]较早地考察了 Sm、Zr 共掺杂对 $\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ 催化剂脱硝性能的影响,从图 5(b) 中可以看出,采用 Sm、Zr 金属共掺杂后相比单一金属掺杂,抗硫性能与催化活性均有所提高,这主要基于 $\text{Sm}^{2+}+\text{Mn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+}+\text{Mn}^{3+}$ 电子循环抑制 SO_2 氧化的同时(图 5(a)), Zr 也补充了一定的氧化还原性能和酸性位点,从而达到了一种较为平衡的“理想状态”。类似地,也有学者将 Al_2O_3 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 加入到 Mn-Cr 催化剂体系中, Al 和 Ce 的掺入有效地增加了催化剂的比表面积,促进了催化剂中各组分的分散,另外体系中存在 $\text{Cr}^{5+}+2\text{Mn}^{3+} \longleftrightarrow \text{Cr}^{3+}+2\text{Mn}^{4+}$ 循环,在抑制 SO_2 氧化的同时提高了 SCR 活性^[42]。ZHANG 等^[23]也将 Fe 引入到 CeW 体系中,构建三者之间的电子循环,从而抑制 SO_2 与表面活性位点之间的反应,取得了较不错的抗硫效果。

另外利用金属氧化物上分子的普遍能级排列理论进行催化剂构型设计也是一种有效的途径,该方式无须建立诱导性电子循环以抑制 SO_2 的电子传递过程,而是通过直接调节活性组分的电子态,使其费米能级高于 SO_2 的最高占据分子轨道能,就可以从根本上防止电子从 SO_2 转移到活性组分。以常见的稀土金属 CeO_2 为例, HU 等^[43]通过改变 Ce 在 MoO_3 上的负载量来调节 CeO_2 的粒径,进而调控 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的比值,而 CeO_2 的费米能级一般随着 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的比值而升高,成功制备了 $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3$ 耐硫双金属氧化物催化剂。作者认为 CeO_2 的非体相电子态是催化剂中耐硫氧化铈的本征电子特征,通过调节 CeO_2 的费米能级,使 SO_2 的电子无法克服该能量而发生跃迁,从而达到抑制 SO_2 氧化的目的。

2.2.3 促进 ABS 分解的技术策略

目前众多的研究成果中,通过抑制 SO_2 在催化剂表面的吸附及氧化以切断 ABS 的生成路径取得了一定成效,但总体而言,硫氧化物和氨的反应在热力学上是有利的^[4]。YU 等^[44]采用实验和模拟

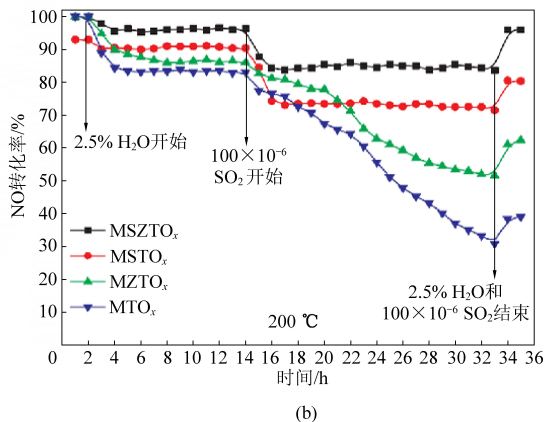
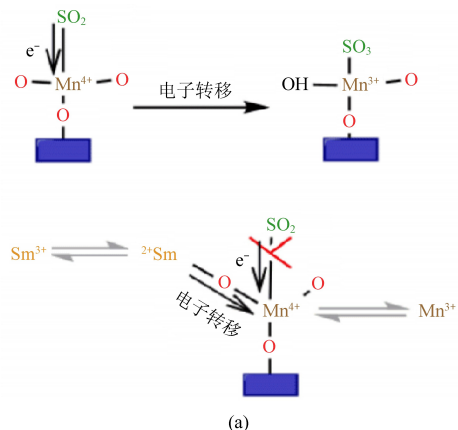


图 5 (a) MSZTiO_x上抑制 SO₂氧化为 SO₃机理, (b) MSZTiO_x, MSTiO_x, MZTiO_x, MTiO_x

(M: Mn, S: Sm, Z: Zr) 催化剂抗硫性能对比^[41]

Fig. 5 (a) Inhibition mechanism of SO₂ oxidation to SO₃ on MSZTiO_x. (b) Comparison of sulfur resistance of MSZTiO_x, MSTiO_x, MZTiO_x, MTiO_x (M: Mn, S: Sm, Z: Zr) catalysts^[41]

相结合的方法研究了 ABS 在钒钼钛传统商业催化剂上的相互作用,发现在 VMoTi 催化剂上,MoO₃的末端氧会优先与 ABS 中的 NH₄⁺结合,而 HSO₄⁻不易与 MoO₃的末端氧结合,这种独特的吸附构型表明 MoO₃可以抑制 ABS 的吸附,这也是 VMoTi 催化剂目前在低温商业催化剂中得到一定程度应用的原因。然而在长期高硫高湿环境下反应之后催化剂表面难免生成一定程度的 ABS,使活性位点不可避免地被堆积覆盖而失去催化活性。因此有学者开始从促进催化剂表面 ABS 的分解入手,通过表面电子结构调节使得 ABS 在催化剂表面的沉积和分解速率达到“动态平衡”,从而缓解该中毒失活效应。

YE 等^[45]对传统的 VWTi 商业催化剂进行了深入分析,发现在 NH₄HSO₄沉积的样品中,催化剂原子周围的电子由于在 S=O 结构中的 S⁶⁺具有较强的电子亲和性而偏离到硫酸盐物种,WO₃的掺杂更加促进了该电子转移过程,增加了 SO₄²⁻中 S 原子周围的电子云密度,有利于 S⁶⁺转换为 S⁴⁺,即 SO₂。在此基础上, YE 等^[46]又将 Sb、Nb 等元素引入到 VWTi 催化剂中,通过提高 S 原子周围的电子云密度,从而对 SO₄²⁻向 SO₂的转化具有积极作用,促进了表面 ABS 的分解。另外 Sb₂O₃与 Nb₂O₃的存在还增加了 V⁵⁺的数量与反应亲电氧物种的含量,使催化剂的活性与稳定性均优于未掺杂的 VWTi 催化剂。

除了促进 ABS 中 HSO₄⁻还原为 SO₂途径之外,还可以考虑通过增加催化剂表面沉积盐中 NH₄⁺的消耗速率,使其更快速地参与到 SCR 反应中,从而

使 ABS 无法快速沉积。有学者通过引入 NO₂,引发 2NO₂+2NO+4NH₃→4N₂+6H₂O 快速 SCR 反应,可加速 NH₄⁺的消耗^[4]。WANG 等^[47]根据这一理论,适当的调节原料气中 NO₂与 NO 的浓度比值,发现当 NO₂/NO 浓度比值为 1 时, VWTi 催化剂表现出良好的抗硫稳定性。但不可忽略的是, NO₂氧化能力增强也会导致 SO₂+NO₂→NO+SO₃副反应的发生,无形中加速了催化剂表面 SO₂氧化为 SO₃的过程,这与最初的抗硫策略是相悖的。CHEN 等^[48]则从构型设计入手,利用层状 α-MoO₃具有较合适的层间距以及较强的氨吸附能力合成了 Fe₂O₃/MoO₃催化剂,其中 α-MoO₃层间会克服 NH₄⁺-HSO₄⁻之间的强静电相互作用,捕获 ABS 中的 NH₄⁺,使其参与 SCR 反应被消耗,而从 ABS 中分离出来的 HSO₄⁻由于氧化能力强于 O₂,从而氧化被还原的催化剂,释放出 SO₂气体,实现 ABS 的分解(图 6(b)),表现出优异的抗硫稳定性(图 6(a))。CHEN 等^[49]同样根据该作用原理设计了 Mo-Ti 酸碱双位点催化剂,单个 Mo 原子与相邻表面 Ti 原子配对,形成 Mo-Ti 酸碱双功能位点,分别吸附 NH₄⁺和 HSO₄⁻,而 NH₄⁺被 Mo 活性位点上的表面晶格氧氧化之后,停留在双位点上的电子处于费米能级附近,使其能够转移到吸附在 Ti 位点上的 HSO₄⁻中,根据测试在 225 °C 便可检测出分解释放的 SO₂,远低于 ABS 本身分解释放 SO₂的温度(350 °C)。GUO 等^[50]还报道过一种简单的途径促进 ABS 的分解,即通过调整催化剂的孔径分布获得更高的蒸气压,从而促进 ABS 的汽化和分解,随着 SBA-15 的孔径从 4.8 nm 增加到 11.8 nm,

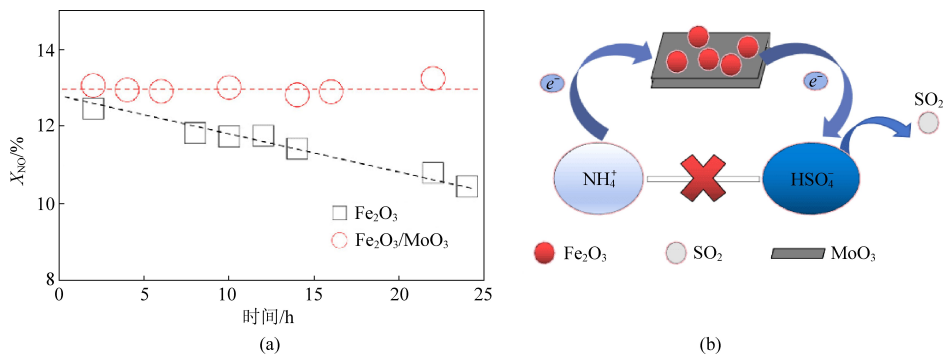


图6 (a) Fe_2O_3/MoO_3 和 Fe_2O_3 催化剂在沉积 ABS 过程中的 NO 转化率,
(b) 根据 CHEN 等给出的 ABS 分解过程画出的机理图^[48]

Fig. 6 (a) NO conversion rate of Fe_2O_3/MoO_3 and Fe_2O_3 catalysts during the deposition of ABS.

(b) Mechanism diagram drawn according to the decomposition process of ABS given by CHEN et al.^[48]

分解温度降低了 40 ℃ 左右。

2.2.4 添加牺牲剂的技术策略

除上述从 ABS 的生成及分解角度进行抗硫设计外,也有部分学者通过添加牺牲剂的策略保护催化剂活性组分不受硫中毒的影响。HOU 等^[51]研究了镧系元素 Pr 对 $Fe-Mn/TiO_2$ 催化剂抗硫性能的影响,经过通硫测试后发现 Pr 元素更倾向于与 SO_4^{2-} 结合生成 $PrSO_4$,从而减少了 ABS 的沉积,并且保护了活性组分不被硫酸化。同样, YE 等^[52]将 Fe_2O_3 引入 $CeO_2-Nb_2O_5$ 体系也发现了类似的现象, SO_2 会优先与 Fe_2O_3 相互作用,保护了 Ce/Nb 活性组分不受硫的侵害。

也有学者通过构型设计以减轻硫中毒的影响, MA 等^[53]采用分步法制备出 MnO_x-CeO_2 纳米棒,然后将 TiO_2 负载到纳米棒外层形成了一种核壳结构,该结构设计具有优异的催化性能,其中 TiO_2 壳层会优先与硫反应生成硫酸盐,保护催化活性位点免受 SO_2 中毒的影响。SUN 和其团队^[54]利用实验和模拟的手段分析了 Sm 对 Fe_2O_3 抗硫性能的影响机制,并计算了 SO_2 在 Fe_2O_3 和 Sm/ Fe_2O_3 上的吸附构型,发现 SO_2 更容易吸附在位于 Sm 原子及其邻近的 Fe 原子上,有效地降低了活性铁位点的硫酸化影响。类似地, LUO 等^[55]近期构建了一种分层结构 $CoMn_2O_4/CeTiO_x$ 催化剂, Ti 诱导的氧化铈晶体重建的双强 SO_2 亲和位点能够延缓硫酸盐对活性中心的影响,具有较好的抗硫中毒性能。

3 总结与展望

(1) 当前 NH_3-SCR 烟气脱硝催化剂在提高低温抗水汽抗硫方面的研究已取得了一定进展,

许多学者开始从构建疏水涂层的角度入手,以抑制 H_2O 在催化剂表面的吸附和凝结。对硫的毒害作用,研究者们则通过抑制 SO_2 的吸附、氧化以及促进 ABS 分解和添加牺牲剂来减轻催化剂硫中毒的影响。

(2) 在抗水中毒方面,疏水涂层的覆盖可能会影响反应气的吸附,造成初始活性降低,而且 SCR 反应本身也会产生微量的 H_2O ,涂层是否也会抑制催化剂内部 H_2O 向外界的转移,导致化学平衡左移仍待考证。因此如何基于疏水涂层的原理进行有效的构型设计,以平衡好表观活性和抗水性能之间的“天平”,还值得学者们开展深入研究。在抗硫方面,多数研究还集中在 200 ℃ 以上的条件下进行抗硫性能测试,目前能实现的 ABS 最低分解温度在 225 ℃,当催化剂床层温度低于 200 ℃ 时,整体的抗硫性能还有待提高。

(3) 总的来看,催化剂应同时兼具抗水与抗硫性能,任何一者的存在均会导致催化剂的可逆/不可逆失活,两者同时存在更是 ABS 中毒的充分条件。在 MOF 多孔材料中,引入一定的疏水基团,如—F 等并不以膜的形式覆盖于催化剂表面,可以削弱 H_2O 和催化剂表面的作用力,结合 MOF 材料的设计引入到传统脱硝催化剂设计中能给我们提供一定启示。通过抑制 SO_2 在催化剂表面吸附的方式具有重大应用潜能,通过构造更多的酸性位点(如 Si—OH)抑制 SO_2 吸附的同时,还可以增强对反应气的吸附能力,促进 SCR 反应的进行。这种方式也存在一定弊端,表面的 Si—OH 虽然可以抑制 SO_2 的吸附,但该亲水基团的存在却为 H_2O 的吸附提供了条件。当前,有研究者^[56]提供了一种简便的催化剂表面 $MnSO_4$ 涂层构建策略,

MnSO₄涂层能够调节催化剂中活性 Mn 的电子状态,抑制 SO₂在催化剂表面的吸附,显著提高了传统 MnFeO_x 催化剂的 SO₂抗性和稳定性。鉴于此,通过 H₂SO₄处理在催化剂表面引入 SO₄²⁻物种调节活性金属价态,同时增强催化剂酸度的方式或许也是一个有效策略。另外,在工业应用蜂窝催化剂外层能否通过涂敷的方式再镀一层具有针对性疏水/疏油的保护层,以保证反应气可以正常通过扩散作用进入催化剂内部完成催化反应的同时,阻止水汽和 SO₂进入孔道结构。该策略实施的有效性目前还未有定论,需要研究人员进行广泛深入探索。

(4)当前,普遍的表征手段是通过原位红外、热重分析等手段观察表面 SO₂及 ABS 的吸附和沉积,具体的抑制 H₂O 和 SO₂吸附及盐类沉积过程还需结合理论计算方式进行机理的深入探讨,从原子角度分析 H₂O 和 SO₂吸附和 ABS 沉积的阻力和助力因素。

参考文献 (References) :

[1] 蒋进,夏勇军,胡箭,等. 低温 NH₃-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 NH₃-SCR catalysts and denitration mechanism [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(5): 7-15.

[2] GUO Mingyu, LIU Qingling, LIU Caixia, et al. Rational design of novel CrZrO catalysts for efficient low temperature SCR of NO [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127554.

[3] NELSON N C, ANDANA T, RAPPÉ K G, et al. Mechanistic insight into low temperature SCR by ceria-manganese mixed oxides incorporated into zeolites[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(4): 1111-1118.

[4] GUO Kai, JI Jiawei, SONG Wang, et al. Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH₃-SCR catalysts: A critical review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120388.

[5] SHU Hao, LIU Yuling, JIA Yang. Synthesis of Cu-BTC by room temperature hydrothermal and its low temperature SCR denitration [J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1251: 132046.

[6] HU Guang, YANG Jian, TIAN Yuanmeng, et al. Effect of Ce doping on the resistance of Na over V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104: 112-118.

[7] LI Can, BREWE D, LEE J Y. Effects of impregnation sequence for Mo-modified V-based SCR catalyst on simultaneous Hg(0) oxidation and NO reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118854.

[8] SONG Liyun, CHAO Jingdi, FANG Yujiao, et al. Promotion of ceria for decomposition of ammonia bisulfate over V₂O₅-MoO₃/

TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 275-281.

[9] KIM J, KIM D H, PARK J, et al. Decrypting catalytic NO_x activation and poison fragmentation routes boosted by Mono- and Bi-dentate surface SO₃²⁻/SO₄²⁻ modifiers under a SO₂-containing flue gas stream[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(3): 2086-2107.

[10] WANG Huaijian, HUANG Bichun, YU Chenglong, et al. Research progress, challenges and perspectives on the sulfur and water resistance of catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 588: 117207.

[11] ZHANG Yufei. Review of researches on SCR catalyst with low temperature and high sulfur tolerance and theoretical design [J]. E3S Web of Conferences, 2020, 213: 01012.

[12] XU Guiying, GUO Xiaolong, CHENG Xingxing, et al. A review of Mn-based catalysts for low-temperature NH₃-SCR: NO_x removal and H₂O/SO₂ resistance[J]. Nanoscale, 2021, 13(15): 7052-7080.

[13] APOSTOLESU N, GEIGER B, HIZBULLAH K, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(1-2): 104-114.

[14] ZHANG Minhua, GU Kun, HUANG Xuewei, et al. A DFT study on the effect of oxygen vacancies and H₂O in Mn-MOF-74 on SCR reactions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(35): 19226-19233.

[15] LIANG Quanming, LI Jian, HE Hong, et al. Effects of SO₂ and H₂O on low-temperature NO conversion over F-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90: 253-261.

[16] SUN Jiaxing, CHEN Heng, WU Hao, et al. Enhanced low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by CuO-CeO₂-MnO_x/γ-Al₂O₃ mixed oxide catalysts[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(9): 2498-2504.

[17] GUI Rongrong, YAN Qinghua, XUE Tianshan, et al. The promoting/inhibiting effect of water vapor on the selective catalytic reduction of NO_x [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129665.

[18] XIONG Shangchao, LIAO Yong, XIAO Xin, et al. The mechanism of the effect of H₂O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe spinel[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(4): 2132-2140.

[19] CHEN Xiongbo, WANG Penglu, FANG Ping, et al. Tuning the property of Mn-Ce composite oxides by titanate nanotubes to improve the activity, selectivity and SO₂/H₂O tolerance in middle temperature NH₃-SCR reaction[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 221-228.

[20] CAO Fan, XIANG Jun, SU Sheng, et al. Ag modified Mn-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low-temperature [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 66-72.

- [21] LI Chao, HUANG Zhiwei, CHEN Yaxin, et al. Optimizing selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Fe₂O₃/WO₃ via redox-acid synergy [J]. ChemCatChem, 2018, 10 (18): 3990-3994.
- [22] WANG Tao, ZHU Chengzhu, LIU Haiibo, et al. Performance of selective catalytic reduction of NO with NH₃ over natural manganese ore catalysts at low temperature[J]. Environmental Technology, 2018, 39(3) : 317-326.
- [23] ZHANG Hui, LIAN Zhihua, LIN Chunxi, et al. Insight into the mechanisms of activity promotion and SO₂ resistance over Fe-doped Ce-W oxide catalyst for NO_x reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 652: 923-935.
- [24] LIU Ping, YANG Yongling, WANG Wei, et al. Superhydrophobic catalyst-wrapped fibrofelt with anti-moisture, anti-dusting and NH₃-SCR properties[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(29) : 14010-14019.
- [25] ZHAO Fei, ZHANG Guodong, HUANG Xiaosheng, et al. Boosting water-resistance ability on a PTFE modified Ti-OMS-2 catalyst for low-temperature NH₃-SCR reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62 (23): 9077-9090.
- [26] WANG Qiji, WANG Yanhua, WEI Liehao, et al. Promotional mechanism of activity of CeEuMnO ternary oxide for low temperature SCR of NO [J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41 (6): 965-974.
- [27] DONG Lifu, FAN Yinning, LING Wei, et al. Effect of Ce/Y addition on low-temperature SCR activity and SO₂ and H₂O resistance of MnO_x/ZrO₂/MWCNTs catalysts [J]. Catalysts, 2017, 7(6) : 181.
- [28] KOBAYASHI M, KUMAR R, MORITA A. Low temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂-SiO₂-MoO₃[J]. Catalysis Letters, 2006, 112(1-2) : 37-44.
- [29] FANG Zhitao, LIN Tao, XU Haidi, et al. Novel promoting effects of cerium on the activities of NO_x reduction by NH₃ over TiO₂-SiO₂-WO₃ monolith catalysts [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(10) : 952-959.
- [30] 周惠, 黄华存, 董文华. SiO₂ 掺杂对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化性能的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8) : 4677-4684.
ZHOU Hui, HUANG Huacun, DONG Wenhua. Effect of SiO₂ doped over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(8) : 4677-4684.
- [31] 王献忠, 吴彦霞, 陈鑫, 等. SiO₂ 掺杂对 V-Mo/TiO₂ 催化剂脱硝性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(1) : 31-36.
WANG Xianzhong, WU Yanxia, CHEN Xin, et al. Effect of SiO₂ doping on denitration performance of V-Mo/TiO₂ catalysts[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2020, 51(1) : 31-36.
- [32] WALTERS J K, RIGDEN J S, DIRKEN P J, et al. An atomic-scale study of the role of titanium in TiO₂: SiO₂ Sol-gel materials [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 264 (5): 539-544.
- [33] LIU Caixia, CHEN Liang, LI Junhua, et al. Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO₂ supported on TiO₂-SiO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (11): 6182-6189.
- [34] TAN Wei, LIU Annai, XIE Shaohua, et al. Ce-Si mixed oxide: A high sulfur resistant catalyst in the NH₃-SCR reaction through the mechanism-enhanced process [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(6) : 4017-4026.
- [35] WANG Chengzhi, GAO Fengyu, KO S, et al. Structural control for inhibiting SO₂ adsorption in porous MnCe nanowire aerogel catalysts for low-temperature NH₃-SCR [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134729.
- [36] LI Pengfei, ZHANG Tiezhen, SUN Haixiao, et al. Cobalt doped Fe-Mn@CNTs catalysts with highly stability for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x [J]. Nano Research, 2022, 15(4) : 3001-3009.
- [37] DUNN J P, KOPPULA P R, STENGER H G, et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 19(2) : 103-117.
- [38] LIU Hao, FAN Zhongxuan, SUN Chuanzhi, et al. Improved activity and significant SO₂ tolerance of samarium modified CeO₂-TiO₂ catalyst for NO selective catalytic reduction with NH₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 671-683.
- [39] ZHENG Xiaohai, LI Yanli, LIANG Shijing, et al. Promoting effect of Cu-doping on catalytic activity and SO₂ resistance of porous CeO₂ nanorods for H₂S selective oxidation [J]. Journal of Catalysis, 2020, 389: 382-399.
- [40] LI Zhuocan, GAO Meng, LV Zhihui, et al. Uncovering the dinuclear mechanism of NO₂-involved NH₃-SCR over supported V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(45) : 17577-17587.
- [41] SUN Chuanzhi, LIU Hao, CHEN Wei, et al. Insights into the Sn/Zr co-doping effects on N₂ selectivity and SO₂ resistance of a MnO_x-TiO₂ catalyst for the NH₃-SCR reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 27-40.
- [42] LIU Mengyu, WANG Qi, ZHAO Yingping, et al. Enhanced activity and SO₂ tolerance in low-temperature NH₃-SCR of NO_x over MnCr catalyst by hetero-oxide modification [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11 (6): 111508.
- [43] HU Xiaolei, CHEN Junxiao, QU Weiye, et al. Sulfur-resistant ceria-based low-temperature SCR catalysts with the non-bulk electronic states of ceria [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8) : 5435-5441.
- [44] YU Jie, ZHANG Esong, WANG Lele, et al. The interaction of NH₄HSO₄ with vanadium-titanium catalysts modified with molybdenum and tungsten [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(2) : 2107-2116.

- [45] YE Dong, QU Ruiyang, SONG Hao, et al. Investigation of the promotion effect of WO_3 on the decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 with NO on $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts [J]. RSC Advances, 2016, 6(60): 55584–55592.
- [46] YE Dong, QU Ruiyang, ZHENG Chenghang, et al. Mechanistic investigation of enhanced reactivity of NH_4HSO_4 and NO on Nb- and Sb-doped VW/Ti SCR catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 310–319.
- [47] WANG Xiangmin, DU Xuesen, ZHANG Li, et al. Simultaneous fast decomposition of NH_4HSO_4 and efficient NO_x removal by NO_2 addition: An option for NO_x removal in $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -contained flue gas at a low temperature [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(6): 6990–6994.
- [48] CHEN Yaxin, LI Chao, CHEN Junxiao, et al. Self-prevention of well-defined-facet $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ against deposition of ammonium bisulfate in low-temperature NH_3 -SCR [J]. Environmental Science & Technology, 2018: acs.est.8b04621.
- [49] CHEN Junxiao, FANG Xue, REN Zhouhong, et al. Single Mo atoms paired with neighbouring Ti atoms catalytically decompose ammonium bisulfate formed in low-temperature SCR [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(11): 6065–6072.
- [50] GUO Kai, FAN Gaofeng, GU Di, et al. Pore size expansion accelerates ammonium bisulfate decomposition for improved sulfur resistance in low-temperature NH_3 -SCR [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(5): 4900–4907.
- [51] HOU Xinxin, CHEN Hongping, LIANG Yinghua, et al. Pr-doped modified Fe-Mn/TiO₂ catalysts with a high activity and SO_2 tolerance for NH_3 -SCR at low-temperature [J]. Catalysis Letters, 2020, 150(4): 1041–1048.
- [52] YE Dong, REN Xiaoyu, QU Ruiyang, et al. Designing SO_2 resistant cerium-based catalyst by modifying with Fe_2O_3 for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Molecular Catalysis, 2019, 462: 10–18.
- [53] MA Dingren, YANG Liu, HUANG Bingjie, et al. $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$ core-shell composites for low temperature SCR of NO_x [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(38): 15161–15168.
- [54] SUN Pengfei, JIN Shuangling, WANG Jitong, et al. Deep insights into the promotion role of Sm doping in the sulfur resistance of Fe_2O_3 catalyst for NH_3 -SCR: A combined experimental and DFT study [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 184: 111666.
- [55] LUO Ning, GAO Fengyu, LIU Hengheng, et al. Hierarchical structured Ti-doped CeO_2 stabilized CoMn_2O_4 for enhancing the low-temperature NH_3 -SCR performance within highly H_2O and SO_2 resistance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 123442.
- [56] LI Shuhao, WANG Feng, NG D, et al. A facile MnSO_4 surface coated NiMnFeO_x catalyst with enhanced SO_2 resistance for SCR reaction: A dual-protection mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 342: 123441.