

文章编号: 1001-3555(2023)04-0405-14

NH₃-SCR 脱硝催化剂抗硫性能的研究进展

史 光, 朱 繁, 喻 瑞*

(中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176)

摘要: 氮氧化物(NO_x)是一种重要的大气污染物,它造成严重的环境问题,同时威胁人类健康.以钢铁烧结烟气为代表的固定源和以柴油机尾气为代表的移动源是氮氧化物的主要来源.氨气选择性催化还原法(NH₃-SCR)是目前最有效且应用最广泛的NO_x脱除技术.然而,无论是固定源还是移动源上NH₃-SCR催化剂,都不可避免地会被SO₂毒化,造成催化剂失活,限制了NH₃-SCR技术的进一步应用.因此,研究NH₃-SCR催化剂的SO₂中毒机制以及提高催化剂的抗硫性能至关重要.我们对固定源脱硝的金属氧化物和移动源上脱硝的Cu基分子筛这两类不同催化剂体系的SO₂中毒机制的研究进展进行了介绍,并对这两种催化剂上提高抗硫性能改性方法的研究进展进行了评述,为未来的研究提供了参考.

关键词: 氮氧化物; NH₃-SCR; 抗硫中毒性能; 金属氧化物; Cu基分子筛

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.04.010

氮氧化物(NO_x)是一种主要的大气污染物,它能造成诸如酸雨、臭氧层破坏、光化学烟雾等重大环境问题,并且该物质的呼吸毒性能对人类的身体健康造成极大威胁^[1-4]. NO_x来源分为自然源和人为源两类,其中人类生产活动所产生的人为源是主要的污染物来源^[4]. 在人为源中,根据排放源的不同种类,又分为固定源和移动源.人们开发出了一系列的脱除氮氧化物的方法,其中,氨气选择性催化还原法(NH₃-SCR)是目前最有效且应用最广泛的富氧条件下的NO_x脱除技术^[5-9]. 具体来说,通过向反应体系中添加NH₃作为还原剂,在催化剂的作用下,使NO_x在O₂存在条件下将气氛中的NO_x选择性地还原为无毒无害的N₂和H₂O. NH₃-SCR反应体系中,最重要的是NH₃-SCR催化剂,固定源和移动源上脱硝的反应条件不同,因此,应该选用不同种类的催化剂来对这两种体系的NO_x进行NH₃-SCR反应.

固定源中的氮氧化物主要来源于燃煤电厂的尾气以及钢铁厂的烧结烟气.在上世纪70年代,人们开发出了V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂,并成功将其应用于固定源上NO_x的脱除,目前其已成为工业上应用最广泛的NH₃-SCR催化剂^[10-18]. V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂的主要活性中心为V₂O₅,载体为TiO₂,助剂为WO₃或MoO₃,作用是提高催化剂的表面酸性、催化活性、稳定性^[19-21]. 该催化剂在中

温段(250~400℃)表现出良好的NO_x脱除效果,且具有较好的抗硫性能^[22]. 但在实际应用中,以钢铁行业为例,烧结烟气温度较低(120~180℃),V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂在该温度区间的脱硝活性难以满足要求,通常需要增设额外的补热装置^[23]. 这会增加成本,造成资源和能源浪费.此外,钒具有生物毒性,并且在高温下会挥发,这既不利于氮氧化物的脱除,也会进一步破坏生态环境^[24],因此,需要开发出其他类型的催化剂.近年来,多种过渡金属氧化物(MnO_x、FeO_x、CeO_x等)因表现出良好的低温NH₃-SCR催化性能,引起研究人员的关注,其中有一部分Ce基催化剂已经实现了工业化应用,但其制备成本高昂^[25-30]. 值得注意的是,固定源烟气中含有较多的粉尘、水以及SO₂^[31]. 因此,烟气通常在NH₃-SCR脱硝前需经过除尘和脱硫工序. 尽管如此,经过除尘脱硫装置后烧结烟气仍然含有少量的SO₂和一定量的H₂O,这导致金属氧化物催化剂在这种条件下易中毒失活^[32-33]. 虽然经过高温加热、水洗再生等操作后一部分催化剂的NH₃-SCR活性得到一定程度上的恢复,但频繁的再生过程不利于催化剂的连续运行,会明显提高工艺的成本^[34]. 因此,金属氧化物催化剂的抗SO₂中毒性能是评估低温SCR技术的关键指标.

另一方面,移动源中的氮氧化物主要来自柴油

收稿日期: 2023-03-23; 修回日期: 2023-04-18.

作者简介: 史光(1983-),男,高级工程师,研究方向为烟气除尘脱硫脱硝(Shi Guang(1983-), male, Senior engineer, research direction is flue gas dust removal, desulfurization and denitrification).

* 通信联系人, yurui@ceri.com.cn; Tel: 010-67835463.

机尾气. 以柴油车为例, SCR 系统单元必须与柴油颗粒过滤器系统单元 (Diesel Particulate Filter, DPF) 相结合. 在柴油车运行过程中, 车况复杂, DPF 系统需要在高温下 ($>650\text{ }^{\circ}\text{C}$) 周期性的再生, 此过程中会产生大量水汽, 因此对催化剂的水热稳定性有很高的要求^[35-37]. 一般认为, 过渡金属负载分子筛催化剂具有较高的水热稳定性^[38-40], 因此, 通常用这种催化剂来脱除移动源中的氮氧化物. 在一系列分子筛中, 具有八元环孔道的 Cu-CHA 分子筛已经实现了商业化应用^[41-47], 但其对 SO_2 毒化较为敏感^[48-50], 抗硫性能较差, 且制备成本较高. 尽管目前机动车的国六标准已经将柴油中硫含量限制在很低的范围内, 但车辆长期使用所产生的 SO_2 , 仍然不可避免地对 NH_3 -SCR 催化剂造成持续的毒化^[50]. 因此, 也需要提高分子筛催化剂的抗中毒性能以满足实际应用需求.

综上, 无论是针对固定源还是移动源的 NH_3 -SCR 催化剂, 研究其 SO_2 中毒机理, 及提高其抗 SO_2 性能都是至关重要的. 近年来, 研究者们在这两方面做了大量的工作, 我们旨在综述其中的部分成果, 以期为后续研究提供有价值的参考.

1 抗硫性能的研究进展

1.1 金属氧化物催化剂上 SO_2 中毒机理

在目前的研究中, SO_2 对催化剂的毒化作用主要可分为以下 3 种 (图 1).

其一, SO_2 会与 NO/NH_3 等反应物在催化剂的活性中心上发生竞争吸附. 这种毒化作用一般是中毒过程中最先产生的, 能够迅速造成催化剂失活, 但停止通入 SO_2 后, 活性可以恢复^[51]. Jiang 等^[52] 对 Fe-Mn/ TiO_2 催化剂上 SO_2 中毒机理进行了研究. 发现在没有 SO_2 的情况下反应, NO 和 O_2 会在催化剂表面生成硝酸盐, 从而参与 SCR 反应. 而通入 SO_2 后, O_2 与 SO_2 会以双齿单核硫酸盐形式吸附在催化剂表面, 而这种硫酸盐会抑制催化剂表面硝酸盐物种形成, 导致 NO 吸附减少, 从而造成催化剂失活. Cao 等^[53] 也发现 $\text{CeO}_2/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂上 NO 和 SO_2 存在竞争吸附, 会导致活性下降. 其二, SO_2 会在催化剂的作用下与 NH_3 反应, 生成硫酸氢铵/硫酸铵物种覆盖催化剂的表面活性位点, 影响反应物的吸附和扩散, 导致催化剂的 NH_3 -SCR 活性下降. Wang 等^[54] 发现, 同时 SCR 气氛和 SO_2 后, 催化剂上存在大量的硫酸氢氨物种, 这些物种会覆盖催化剂表面, 造成比表面积下降. Chen 等^[55] 将 Fe_2O_3

负载在 MoO_3 纳米带载体上, 并进行了抗硫实验, 通过多种表征发现, 形成的 NH_4HSO_4 中的 NH_4^+ 嵌入 MoO_3 中间, 与之形成强烈的相互作用. 这使得 NH_4^+ 脱离 HSO_4^- 的作用, 并与硝酸盐结合参与 SCR 反应, 而剩下的 HSO_4^- 则参与氧化还原循环, 最终被分解成 SO_2 , 使形成的硫酸盐快速分解除去, 表现出较好的抗硫性. 由于硫酸氢铵 ($<310\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和硫酸铵 ($<420\text{ }^{\circ}\text{C}$) 物种的分解温度较低, 加热再生后容易分解, 能够使催化活性恢复, 因此被称为可逆毒化^[56-62]. 其三, SO_2 与活性中心位点结合, 生成金属硫酸盐物种, 导致活性中心减少. Wang 等^[54] 发现, 在 MnCeTiO_x 氧化物催化剂中, Mn 和 Ce 会与 SO_2 产生电子迁移, 促进了 SO_2 的氧化, 产生了金属硫酸盐, 导致活性中心被毒化. Zhang 等^[63] 发现, 随着

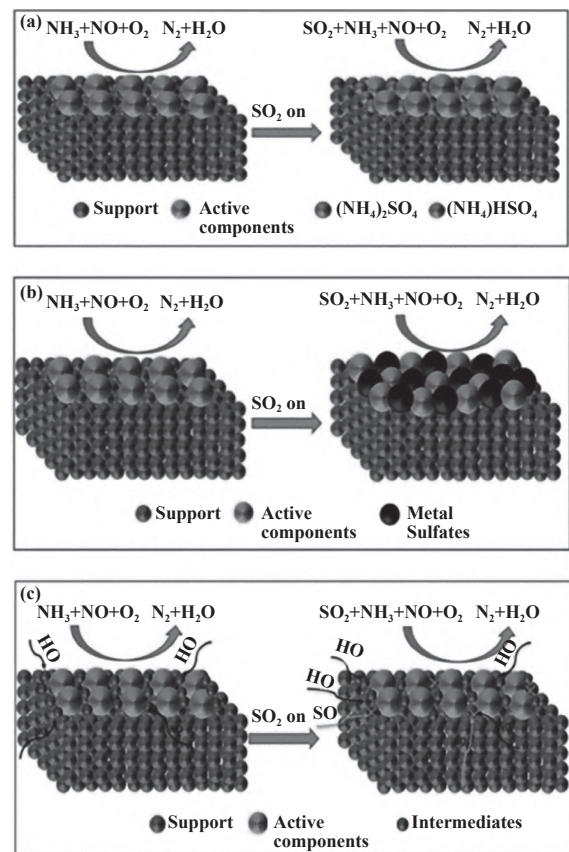


图 1 催化剂 SO_2 中毒机理^[64]

(a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的形成过程; (b) 活性组分的硫酸化; (c) NO 和 SO_2 的竞争吸附

Fig. 1 The sulfur-poisoning mechanism of catalysts^[64]

(a) The formation process of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 ;
(b) Sulfation of active components;
(c) Competitive adsorption of NO and SO_2

反应温度的升高, CeO₂ 上 SO₂ 中毒程度逐渐增强, CeO₂ 中硫酸盐物种的状态从表面硫酸铈盐变为块状硫酸盐和大颗粒硫酸盐. 同时, 形成的块状硫酸盐和大颗粒硫酸盐是导致催化活性降低的主要原因. 通常金属硫酸盐热稳定性较好, 分解温度很高, 加热再生后活性仍然难以恢复, 被称为不可逆毒化^[59-62].

针对上述 3 种 SO₂ 中毒机理, 研究人员尝试对催化剂进行改性, 并做了一系列工作.

1.2 改性方法

1.2.1 过渡金属掺杂

一般来说, 只含有单一活性组分的过渡金属氧化物如 (MnO_x、CeO_x) 存在温度窗口较窄、抗硫性能差等问题^[65-67]. 因此, 通常会掺杂多种其他金属进行改性, 组成复合氧化物. Gao 等^[68] 在 MnO_x-CeO_x 氧化物里掺杂了 Cu、Co、Cr、Ni、Fe、Sn、Mg 等一系列的过渡金属, 并研究了其 NH₃-SCR 活性和抗硫性能. 在 175 °C 连续通入 1.50×10⁻⁴ (体积分数) SO₂ 毒化 240 min 后, MnO_x-CeO_x 催化剂的 NO_x 转化率下降至 61%, 而掺杂了 Co 和 Ni 后, 催化剂的 NO_x 转化率仅轻微下降至 87%, 比前者提高了 26% (图 2). 机理研究表明, 抗硫性能提升的原因是掺杂了 Co 或 Ni 后, 催化剂上 NO_x 吸附物种为双齿硝酸盐, 该物种更不容易被 SO₂ 毒化. 本质上, 掺杂了 Co 或 Ni 后抑制了 SO₂ 与 NO_x 在催化剂活性中心上的竞争吸附.

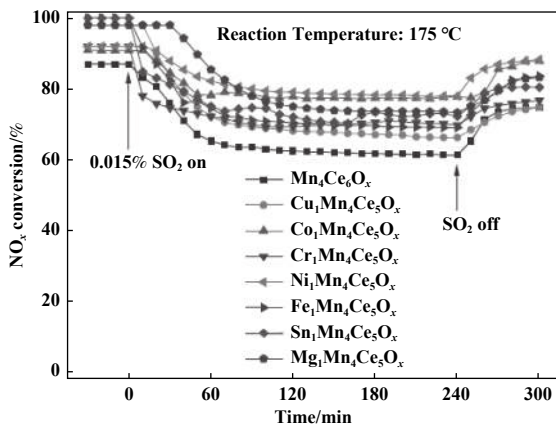


图 2 掺杂不同金属元素的 MnO_x-CeO_x 催化剂在 175 °C 下通入 SO₂ 毒化后的 NO_x 转化率^[68]

Fig.2 NO_x conversion over series of MnO_x-CeO_x catalysts doped with different metal in the presence of SO₂ at 175 °C^[68]

1.2.2 引入酸性位点

在催化剂中引入更强的酸位点, 能更有效吸附 NH₃, 避免其与 SO₂ 反应生成硫酸氢铵和硫酸铵.

Lian 等^[69] 在 VO_x/CeO₂ 催化剂中掺杂了 Nb 并比较了掺杂前后催化剂的抗硫性能, 结果表明, 在 250 °C 反应温度下通入 1.0×10⁻⁴ (体积分数) SO₂ 持续毒化 50 h 后, VO_x/CeO₂ 催化剂的 NO_x 转化率从 100% 下降至 24%; 而 Nb-VO_x/CeO₂ 催化剂仍能保持 90% 以上的 NO_x 转化率 (图 3). 这说明, Nb 掺杂后能够显著提升催化剂的抗硫性能. 该课题组进一步研究

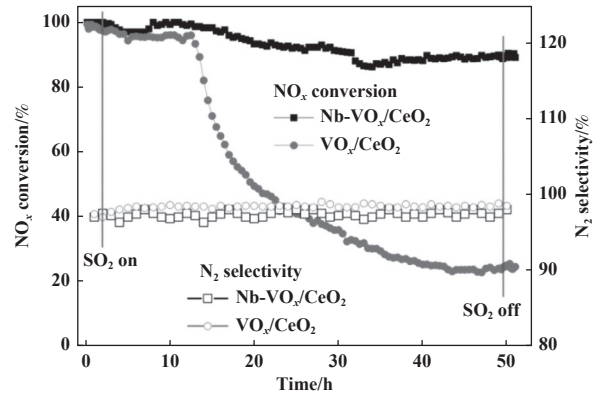


图 3 Nb-VO_x/CeO₂ 和 VO_x/CeO₂ 催化剂在 250 °C 下通入 SO₂ 毒化后的 NO_x 转化率^[69]

Fig.3 NO_x conversion of Nb-VO_x/CeO₂ and VO_x/CeO₂ catalysts in the presence of SO₂ at 250 °C^[69]

表明, 掺杂 Nb 后, 催化剂的酸性明显增强, 这使 NH₃ 与催化剂结合更为牢固, 导致沉积在催化剂上的硫酸氢铵和硫酸铵物种明显减少, 从而提高了催化剂的抗硫性能^[70]. 此外, Cao 等^[53] 发现 CeO₂/WO₃-TiO₂ 掺杂 Nb 后, 不仅增加了催化剂的酸量和酸强度, 而且抑制了 NO 和 SO₂ 在催化剂上的竞争吸附, 从而提高了抗硫性能. 除了 Nb 之外, 掺杂其他具有酸性的金属元素也可能会提升催化剂的抗硫性能, 这需要研究人员在未来进行更深入的探索.

1.2.3 稀土金属掺杂

研究人员发现稀土金属掺杂之后, 也能提高金属氧化物催化剂的抗硫性能. Meng 等^[71] 发现 MnO_x 氧化物以摩尔比 Mn : Sm=10 : 1 掺杂 Sm 之后, 得到的 Sm-Mn-0.1 催化剂表现出明显更高的抗硫性能 (图 4). 进一步研究发现, 掺杂 Sm 后, SO₂ 会优先在 Sm₂O₃ 上生成大颗粒硫酸盐物种, 从而保护了 MnO_x 活性中心. Yu 等^[72] 发现在掺杂了稀土金属 Pr 和 Ce 后, MnO_x/SAPO-34 催化剂的抗硫性能获得了显著提升. 相关表征结果表明, Pr 和 Ce 可能作为牺牲剂, 优先结合 SO₂, 从而保护了 Mn 活性中心. 此外, Zhu 等^[73] 发现掺杂稀土金属 Ho 也能显著

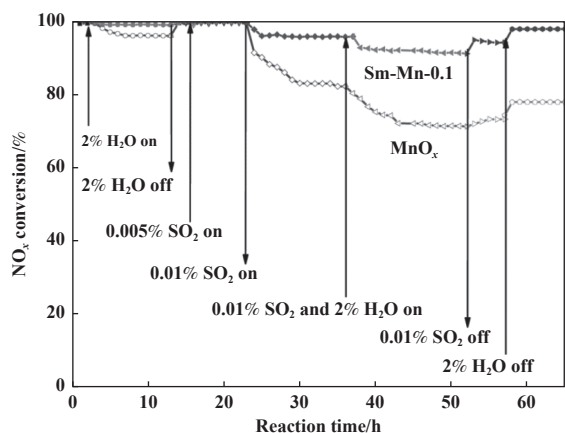


图 4 Sm-Mn-0.1 和 MnO_x 催化剂在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 通入不同浓度 H_2O 和 SO_2 毒化后的 NO_x 转化率^[71]

Fig.4 NO_x conversion of Sm-Mn-0.1 and MnO_x catalysts in the presence of H_2O and SO_2 at $100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[71]

提升 Fe-Mn/ TiO_2 的抗硫性能. Sun 等^[74] 深入研究了 Sm 掺杂前后 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗硫性能. 结果表明, 在掺杂了 Sm 后, 催化剂中会产生 $\text{Sm}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ 的催化循环, 这导致吸附态 SO_2 与 Mn^{4+} 间的电子转移被抑制, 降低了 SO_2 被氧化成 SO_3 的

活性, 从而减缓了硫酸盐的沉积速率, 提高了抗硫性能. 综上, 稀土金属掺杂后, 抗硫性能提升的原因可归因于两点: 其一, 稀土金属可以作为牺牲剂, 优先结合 SO_2 ; 其二, 稀土金属会与 Mn 活性中心发生相互作用, 使其抑制了硫酸盐的生成.

1.2.4 改变形貌结构

除了掺杂之外, 改变金属氧化物的形貌结构, 也会提高催化剂的抗硫性能. 在这方面, Zhao 等^[25] 研究了 TiO_2 载体形貌对 $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能和抗硫性能的影响. 他们选取具有不同形貌结构的 TiO_2 纳米片 ($\text{TiO}_2\text{-NS}$) 和纳米颗粒 ($\text{TiO}_2\text{-NP}$) 作为催化剂的载体, 实验结果表明, $\text{TiO}_2\text{-NS}$ 作为载体的催化剂比 $\text{TiO}_2\text{-NP}$ 作为载体的催化剂表现出更好的活性、稳定性和抗硫性能 (图 5). 抗硫性能提升的原因是 $\text{TiO}_2\text{-NS}$ 作为载体的催化剂上硫酸氢铵和硫酸铵的积累量更少. 一般来说, 金属氧化物形貌结构改变了, 催化剂活性中心在不同晶面上的分布也会相应改变. 金属氧化物催化剂的形貌种类繁多, 因此, 研究人员未来可在这方面进行更深入的探究.

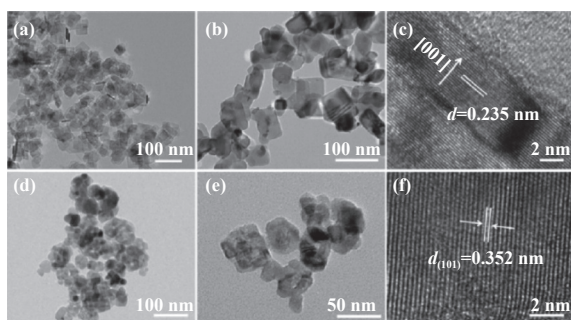
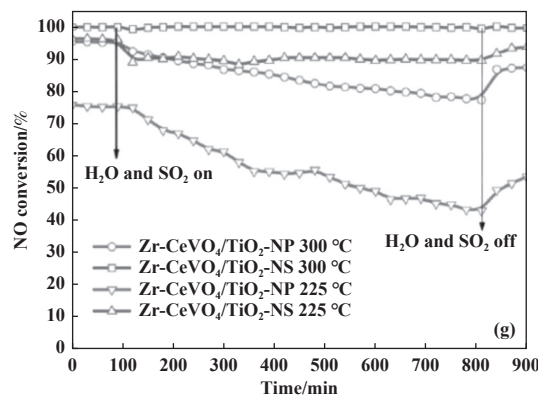


图 5 焙烧前 $\text{TiO}_2\text{-NS}$ ((a), (d)) 和 $\text{TiO}_2\text{-NP}$ ((b), (e)) 的 TEM 图、焙烧后 $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NS}$ ((c)) 和 $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NP}$ ((f)) 催化剂的高分辨 TEM 图以及 $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NS}$ 和 $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NP}$ 催化剂通入 H_2O 和 SO_2 毒化后的 NO 转化率^[25]

Fig.5 TEM images of ((a), (d)) $\text{TiO}_2\text{-NS}$ and $\text{TiO}_2\text{-NP}$ before calcination and ((b), (e)) $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NS}$ and $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NP}$ catalysts. High resolution TEM images of ((c), (f)) the $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NS}$ and $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NP}$ catalysts after calcination.

NO conversion of $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NS}$ and $\text{Zr-CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NP}$ catalysts in the presence of $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ^[25]



综上所述, 在金属氧化物催化剂上, 通常掺杂其它金属元素来对催化剂进行改性. 常用的掺杂元素为过渡金属 (例如 Co 和 Ni)、具有酸性的金属元素 (例如 Nb)、以及稀土金属元素 (例如 Ce 和 Sm) 等, 这部分工作都能在一定程度上提高催化剂的抗硫性能, 然而也存在问题. 掺杂元素种类繁多, 目前

并没有形成很完善的研究体系, 研究人员需要更深入地研究掺杂元素与催化剂活性中心之间的微观结构关系. 另一方面, 改变催化剂的形貌也能提高抗硫性能, 但是制备不同形貌催化剂的步骤繁琐, 成本昂贵. 因此, 研究人员需要在未来开发出更简单廉价的催化剂制备方法, 以降低催化剂的成本.

2 分子筛催化剂抗硫性能的研究进展

2.1 分子筛催化剂上 SO₂ 中毒机理

目前的研究中,负载了 Cu 离子的具有三维八元环孔道结构的 CHA 分子筛(包含 SSZ-13 和 SAPO-34)因其具有较好的低温活性和水热稳定性而被应用于柴油车尾气中 NO_x 的脱除反应。然而, Cu-CHA 对 SO₂ 的毒化非常敏感,即使通入少量的 SO₂ 持续毒化后,催化剂的活性仍然会大幅下降。Chen 等^[50] 在 155 °C 下稳定反应的 Cu-SSZ-13 中通入 1.0×10⁻⁵(体积分数) SO₂, 经过 30 h 持续毒化后, NO_x 转化率从 100% 下降至 30%。Hammershøi 等^[60] 进一步研究发现, Cu-SAPO-34 催化剂通入 1.5×10⁻⁵(体积分数)SO₂ 毒化 48 min 后,相较于通入 1.5×10⁻⁶(体积分数)SO₂ 毒化 8 h, 二者反应性能下降的程度类似。这个结果说明,催化剂失活的程度取决于 SO₂ 通入的总量。Jangjou 等^[75] 将 H-SAPO-34 和一系列不同 Cu 含量的 Cu-SAPO-34 通入 SO₂ 毒化,发现在 H-SAPO-34 上没有观测到任何硫物种;而在 Cu-SAPO-34 催化剂上则观测到了硫物种,并且脱附的硫物种和 Cu 含量正相关,这说明这些毒化物种的生成需要 Cu 离子活性中心参与。进一步的反应动力学^[76] 研究表明,硫毒化处理后,催化剂的表观活化能没有明显变化,而指前因子则大幅下降,这表明毒化后活性中心数量减少,而并非反应机理改变。

目前,研究人员认为, SO₂ 对分子筛的毒化作用可分为两种:其一, SO₂ 会与 NO/NH₃ 等反应物在催化剂的活性中心上发生竞争吸附。Zhang 等^[51] 通过 in situ DRIFTS 和 TPD 等多种表征手段研究了商业化 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂上 NO 与 SO₂ 的竞争吸附。结果表明,只通入 NO+O₂ 吸附,催化剂上主要是硝酸盐物种,而通入 NO+O₂+SO₂ 吸附后,催化剂上硝酸盐物种显著减少,主要是硫酸盐物种。

其二,生成了硫酸盐物种。Kumar 等^[77] 尝试将 SO₂ 中毒后的样品置于不同温度下升温再生,并评价了其反应活性。结果表明,与新鲜样品相比,中毒后样品的低温活性受到显著抑制,而升温热处理后,可以部分恢复 Cu-SSZ-13 的脱硝效率,并且再生催化剂的低温活性随着再生温度的升高而增加。这表明硫中毒 Cu-SSZ-13 催化剂上存在各种含硫物种,包括可逆和不可逆物种。进一步研究表明^[62], 硫酸氢铵/硫酸铵分解温度较低 (<550 °C), 受热容易分解,

成为可逆毒化;而硫酸铜物种则热稳定性较好,受热难以分解,被称为不可逆毒化。

不同的 SO₂ 毒化气氛对 Cu 基分子筛催化剂上毒化物种的种类有较为显著的影响。Hammershøi 等^[62] 发现在毒化气氛中, H₂O 和 SO₃ 会导致硫酸铜物种的生成,再生后活性明显变差。Su 等^[57] 发现在 SO₂ 毒化 Cu-SAPO-34 和 Cu-SSZ-13 的过程中通入 H₂O 和 NO+NH₃ 时,催化剂上硫物种的总量都会增加,并且主要产物主要是硫酸铵,很少有硫酸铜物种生成,这是因为 NH₃ 比 Cu 离子更容易和 SO₂ 反应,因此能有效抑制硫酸铜的生成。Wijayanti 等^[58] 用 TPD、UV-Vis 和 XPS 等手段系统研究了在 Cu-SSZ-13 上 SO₂ 毒化气氛的影响。结果表明,毒化气氛为 SO₂+O₂ 时,主要是生成硫酸铜物种,且毒化产物总量较少;毒化气氛为 SO₂+O₂+H₂O, 主要产物还是硫酸铜,但是总量变多,说明 H₂O 会加深硫中毒程度;毒化气氛为 SO₂+O₂+H₂O+NH₃, 毒化产物变成硫酸铵,且总量明显变多,该结果同样说明, NH₃ 会优先于 Cu 与 SO₂ 反应。Wang 等^[76] 发现,在 Cu-SAPO-34 分子筛被 SO₂ 毒化过程中,增加 SO₂ 毒化时的温度,硫酸铜物种的生成量也随之增加。

总体而言,目前对 Cu 基分子筛上 SO₂ 中毒机制已经有了较为清晰的认识。然而,提出能够有效提高 Cu 基小孔分子筛抗硫性能的改性方法,并发展相应的催化剂体系的工作尚处于起步阶段,下面将分为 5 部分进行介绍。

2.2 分子筛催化剂上改性方法

2.2.1 引入牺牲位点

根据之前的分析, SO₂ 要毒化分子筛催化剂,就必须接触催化剂的活性中心孤立 Cu²⁺ 离子。据此可知,最直接的改性思路就是避免 SO₂ 与活性中心接触。根据离子极化理论^[72], 当金属硫酸盐 MSO₄(M 代表金属元素)的分解温度高于 CuSO₄, 则 M 离子会比 Cu 离子更优先和 SO₂ 结合。因此,可在 Cu 基分子筛催化剂中引入更容易与 SO₂ 接触的物种作为牺牲剂,以减弱 SO₂ 对活性中心的毒化作用。部分过渡金属氧化物因极易结合 SO₂, 因此其可以作为较好的牺牲剂。Yu 等^[78] 将 Cu-SSZ-13 分子筛和 MTi₁₀O_x(M = Mn、Co、Ni、Zn) 金属氧化物组成复合催化剂并进行抗硫性能测试。结果表明, ZnTi₁₀O_x-Cu-SSZ-13(1 : 5) 具有相对较好的抗硫性能,在 250 °C 经过 5.0×10⁻⁵(体积分数) SO₂ 持续毒化 20 h 后, NO_x 转化率降低至 73%;而作为对比, Cu-SSZ-13 分

子筛在相同毒化条件下, NO_x 转化率下降程度更为明显 (图 6(a)–(b)). 650 °C 加热再生之后, $\text{ZnTi}_{10}\text{O}_x\text{-Cu-SSZ-13(1:5)}$ 催化剂能够完全恢复低温活性, 而 Cu-SSZ-13 低温活性则发生下降 (图 6(c)–(d)). 相关表征结果表明, $\text{ZnTi}_{10}\text{O}_x\text{-Cu-SSZ-13(1:5)}$ 催化剂毒化后硫酸铜物种减少, 同时产生了硫酸锌物种. 这说明, 在催化剂中, Zn 物种充当了牺牲剂, 优先结合 SO_2 , 保护了 Cu 离子活性中心, 从而提高了抗硫

性能. 尽管这种改性思路取得了一定的成果, 但仍然有一些问题尚待解决, 例如: 1) 复合催化剂的制备过程较为复杂, 导致制备成本较高, 难以商业化应用; 2) 复合催化剂各组分之间的相互作用尚不明确. 因此, 研究人员需要找到更为廉价简便的牺牲剂及相应的催化剂制备方法, 此外还需要深入研究复合催化剂各组分的构效关系.

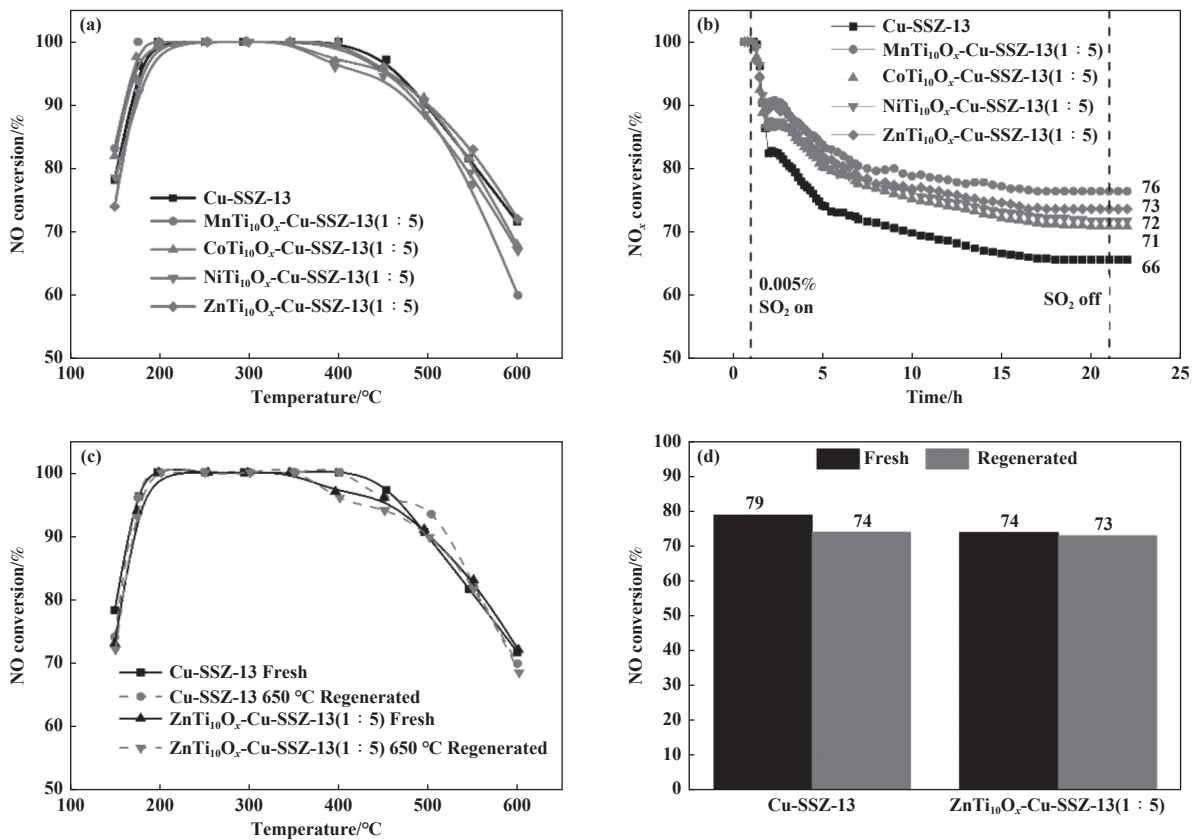


图 6 不同种类的过渡金属氧化物组成的复合催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性 (a) 和 250 °C 下抗 SO_2 性能 (b) 650 °C 再生后催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性 (c) 以及新鲜和再生催化剂在 150 °C 时 NO_x 转化率对比 (d)^[78]

Fig.6 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ activity (a) and SO_2 -tolerance at 250 °C (b) of hybrid catalysts with different types of transition metal oxide components. $\text{NH}_3\text{-SCR}$ activity (c) of fresh and 650 °C regenerated catalysts and comparison of NO_x conversions at 150 °C (d)^[78]

2.2.2 构建核-壳结构

除了可以直接引入牺牲位点, 还可以通过构建核-壳结构 (核@壳) 的方式来提高催化剂的抗硫性能. 具体来说, 将催化剂活性中心作为内核, 在外部引入一层金属氧化物 (例如 TiO_2 或 CeO_2 等) 作为壳来进行保护. 一般认为, 制备核-壳结构催化剂时一般采用先成核再包覆的思路, 常见的制备方法有化学沉积法、自组合法和水热法等.

Liu 等^[79] 首先尝试用液相沉积法制备了 Fe-

Beta@CeO_2 催化剂, 结果表明, 当 CeO_2 壳层厚度为 ~10 nm 时, 催化剂表现出宽的操作窗口和优异的水热稳定性. 在 300 °C 通入 1.0×10^{-4} (体积分数) SO_2 毒化 24 h 后, 仍能保持约 95% NO_x 转化率, 这个结果明显高于 Fe-Beta 分子筛本身. 为了进一步排除 Ce 元素的影响, 他们也尝试将 Ce 离子负载于 Fe-Beta 分子筛上, 其抗硫性能仍低于 Fe-Beta@CeO_2 催化剂. 深入研究表明, 合适的壳层厚度可以调节 Fe-Beta@CeO_2 催化剂的酸性和氧化还原性能, 从而

提高 NH₃-SCR 活性. 动力学结果表明, CeO₂ 壳层的包覆大大提高了孔扩散阻力, 使 SO₂ 等毒化物种难以进入活性位点, 从而保护了活性中心, 提高了抗硫性能. 此外, 该课题组进一步在 Fe-Beta 里引入 Mo, 并用相似的方法制备了 FeMo-Beta@CeO₂ 催化剂, 进一步提高了催化性能^[80].

近期, Di 等^[81] 在 Cu-ZSM-5 分子筛上也进行了相应的探索. 该团队以 ZSM-5 分子筛和 CeO₂ 为内核分别制备了 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 和 Cu/(CeO₂@ZSM-5) 催化剂, 并比较了各自的反应性能 (图 7). 结果表明, 以 ZSM-5 分子筛为内核的 Cu/(ZSM-

5@CeO₂) 催化剂具有明显更高的反应活性和抗硫性能. 在 275 °C 时持续通入 SO₂ 毒化 5 h 后, Cu-ZSM-5 的 NH₃-SCR 活性从 80% 显著下降至 45%, 而 Cu/(ZSM-5@CeO₂) 催化剂下降程度较小, 经过毒化后仍能保持 90% 以上的 NO 转化率. 深入机理研究表明, ZSM-5 内核提供了更多的酸性位点, 促进了氨的吸附. CeO₂ 外壳可以提高氧化还原性能, 并能优先与 SO₂ 反应, 提高了催化剂的耐硫性能. 因此, Cu/(ZSM-5@CeO₂) 催化剂的高活性和抗硫性能可归因于氧化还原能力和酸性质的协同作用.

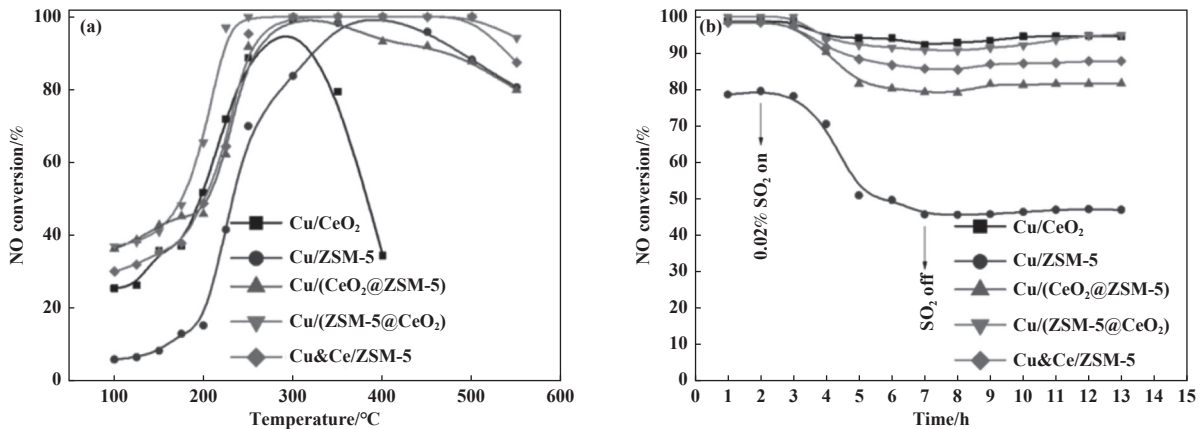


图 7 不同催化剂上 NO 转化率反应活性 (a) 和 (b) 275 °C 下抗 SO₂ 性能^[81]

Fig.7 Catalytic performance achieved curves over the catalysts (a) NO conversion; (b) SO₂ tolerance test at 275 °C^[81]

2.2.3 改变 Cu 离子分布

Cu 基分子筛中的活性中心 Cu²⁺ 离子在分子筛中的分布也会影响催化剂的抗硫性能. 在 Cu-CHA 催化剂上, 存在着两种不同位点的 Cu²⁺, 分别是位于六元环 (Six-Membered Rings, 6MR) 位点上的 2Z-Cu²⁺ 物种以及位于八元环 (Eight-Membered Rings, 8MR) 位点上的 Z-CuOH⁺ 物种. Hammershøi 课题组^[60] 通过实验结合理论计算研究了 SO₂ 对这两种 Cu²⁺ 离子的毒化作用, 结果表明 6MR 上的 2Z-Cu²⁺ 物种很少受 SO₂ 的毒化, 而 8MR 上的 Z-CuOH⁺ 物种更容易与 SO₂ 结合. Jangjou 等^[59] 进一步研究指出, 不同的 Cu²⁺ 离子位点被 SO₂ 毒化后会生成不同的毒化物种. 具体来说, 6MR 上的 2Z-Cu²⁺ 物种受到 SO₂ 毒化程度较轻, 主要的毒化产物是硫酸铵盐, 它们容易受热分解, 再生后可以恢复活性; 而 8MR 上的 Z-CuOH⁺ 物种则会受到较为严重的毒化, 主要产物是热稳定性较好的硫酸铜物种, 加热再生后难以分解, 仍不能恢复活性 (图 8). 因此, 让 Cu²⁺ 更多

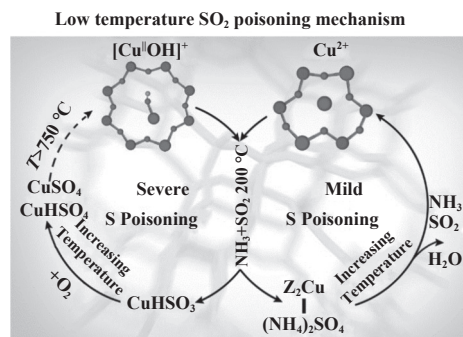


图 8 Cu-CHA 上 Cu²⁺ 和 CuOH⁺ 物种 SO₂ 毒化机理示意图^[59]

Fig.8 The schematic of SO₂ poisoning of Cu²⁺ and CuOH⁺ species on Cu-CHA^[59]

的落位于 6MR 位点上, 会更有利于提升催化剂的抗硫性能. 之前的研究表明, 引入第 2 组分的离子, 会改变 Cu 离子的分布. Zhao 等^[82] 在 Cu-CHA 分子筛中引入了不同的稀土离子, 发现这些离子都能使 Cu 离子从 8MR 迁移到更为稳定的 6MR 位点. Yu 等^[83] 进一步在 Cu-AEI 中引入稀土 Y 离子进行改

性,并通入 SO_2 进行毒化-再生测试. 结果表明,引入钇离子能显著提升催化剂的抗硫性能. 通过 XPS、 H_2 -TPR、EPR 等表征手段结合理论计算,他们将抗硫性能提升的原因归因为 Y 离子能够使 Cu^{2+} 活性中心迁移到更稳定的 6MR 位点,减少了 SO_2 对其毒化作用. 尽管上述研究中,引入 Y 离子部分提高了催化剂的抗硫性能,但这种提高仍然较为有限. 因此,在未来的探索中,研究人员可在此基础上尝试引入如 Fe、Mn、Co 等既有具有 NH_3 -SCR 活性也更容易与 SO_2 结合的第 3 组分离子,从而既能够提高活性,还能提高催化剂的抗硫性能.

2.2.4 引入多级孔结构

和金属氧化物不同,分子筛催化剂硫中毒后绝大部分失活来自于硫酸氢铵和硫酸铵的沉积. 因此,促进沉积的硫酸氢铵和硫酸铵分解,对提高分子筛催化剂的抗硫性能更为重要. 相较于金属氧化物,分

子筛具有更大的表面积和更复杂的孔道结构. 根据分子筛的这种特点,可以针对性地对分子筛的孔道进行改性,以期来提高催化剂的抗硫性能. Guo 等^[84] 制备了一系列不同孔径直径的 Fe-SBA-15 催化剂,并在这些催化剂上负载了硫酸氢氨,以此考察孔径对硫酸铵分解温度的影响. 结果表明,催化剂的孔径越大,蒸汽压越高,硫酸氢氨的分解温度越低(图 9). 因此,对目前常用的 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 等微孔分子筛进行扩孔修饰,制备出多级孔分子筛催化剂,也是一种可行的思路. 事实上, Li 等^[85] 通过改进制备方法,成功制备出具有多级孔结构的 Cu-SAPO-34 催化剂,发现其具有较好的抗硫性能. 值得注意的是,制备该催化剂时需使用较为昂贵的模板剂,增加了成本. 鉴于此,展望未来,研究人员可对分子筛采取更简单的后处理改性来引入多级孔以节省成本.

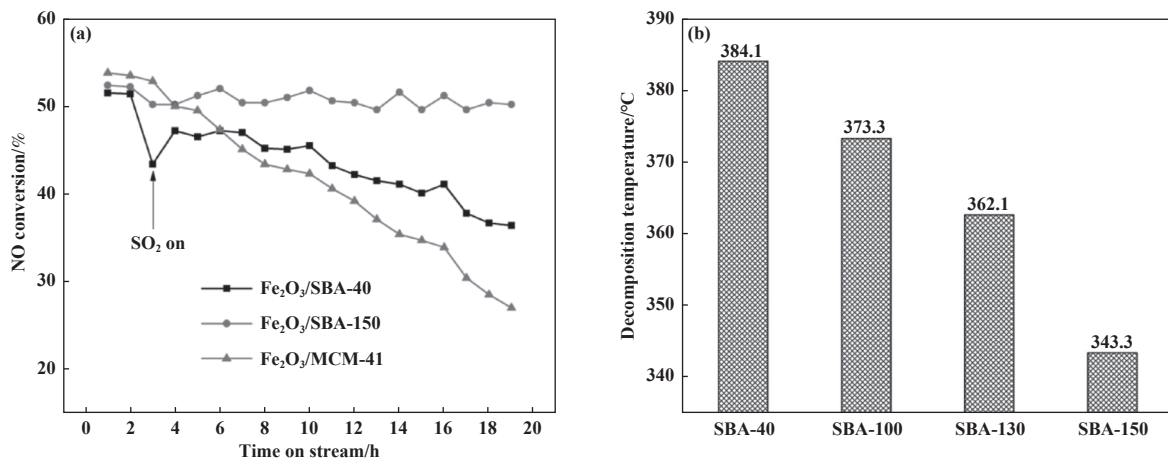


图9 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-40}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-150}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 上通入 SO_2 后的 NO 转化率 (a) 15%(质量分数)的硫酸氢铵负载于不同孔径 SBA-15 的分解温度 (b)^[84]

Fig.9 NO conversion of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-40}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-150}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ catalysts (a) and decomposition temperature of 15%(Mass fraction) ABS supported on SBA-15 with different pore sizes (b)^[84]

2.2.5 表面疏水化处理

区别于金属氧化物,在分子筛上 SO_2 氧化成 SO_3 的反应活性非常低(在 400 °C 以下接近于 0),这意味着硫酸盐物种的生成并非来源于 SO_2 到 SO_3 的氧化^[51]. Jangjou 等^[59] 研究表明,硫酸盐的生成来自于以下几个反应.



这个过程中, H_2O 促进 Cu 物种与 SO_2 结合,生

成亚硫酸铜,亚硫酸铜再进一步被氧气氧化成硫酸铜物种. Su 等^[57] 发现在 SO_2 毒化 Cu-CHA 的过程中通入 H_2O 和 SCR 气氛时,催化剂上沉积的硫酸铵和硫酸铜物种的总量都会增加. Wijayanti 等^[58] 采用 TPD、XPS 和 UV-Vis 等多种表征手段进一步研究了在 Cu-CHA 上 SO_2 毒化气氛的影响. 结果发现,在毒化气氛中加入 H_2O 会使得无论是硫酸铜还是硫酸铵物种,都比不加水时要多. 因此,在毒化过程中抑制 H_2O 的影响,可能会提高催化剂的抗硫性能. 分子筛是一种多孔材料,表面存在着大量的 Si-OH,

这使得其具有较高的亲水性, 极易吸附 H_2O 。针对这种情况, 可以尝试将分子筛表面进行疏水处理。目前研究表明, 可用于沸石分子筛表面疏水改性的有机物分子通常含有两种官能团, 即疏水的有机基团(如长链烷基基团、芳香族基团等)以及可水解的基团(如烷氧基等)^[86]。Bonaccorsi 等^[87]分别在 LTA 型沸石分子筛($\text{Si}:\text{Al}=1$)和 FAU 型沸石分子筛($\text{Si}:\text{Al}=1.5$)上用 4 种不同的有机硅烷进行表面修饰, 发现将“短链”硅烷修饰到沸石分子筛的表面后, 水的吸附等温线由 I 型等温曲线向 V 型等温曲线转变。这说明修饰后沸石分子筛与水的亲和力下降, 疏水性能提升。刘才林等^[88]使用正辛基三乙氧基硅烷对纯硅分子筛 S-1 进行疏水改性, 结果表明正辛基三乙氧基硅烷的乙氧基部分发生水解嫁接在分子筛表面发生缩合交联反应, 形成单分子疏水层, 同时骨架结构和孔径参数保持良好。其中, 静态水接触角达 127° , 水吸附量下降 28.8%, 成功提高分子筛疏水性。尽管目前表面疏水处理可提高催化剂的抗水性, 但对抗硫性没有明显效果。可能原因是这些疏水改性的有机物分子较大, 仅能对分子筛的外表面进行疏水改性, 但无法进入孔道对分子筛进行孔内修饰, 而 H_2O 和 SO_2 却能进入分子筛孔内, 影响 SCR 反应。因此, 还需进一步研究对分子筛内表面进行修饰改性的方法。

在 Cu 基分子筛上, 现有研究主要集中在弄清催化剂的 SO_2 中毒机理上, 具体的催化剂改性研究尚处于起步阶段。目前部分文献表明, 引入牺牲剂、构建核-壳结构以及改变 Cu 活性中心分布以及引入多级孔结构的方法都可以提高催化剂的抗硫性能, 但这些研究尚未成体系, 仍有大量的探索空间。此外, 这些方法都会增加催化剂的制备成本, 研究人员需要找出更简便的催化剂制备方法。另一方面, 对催化剂进行表面疏水处理, 目前尚无明显成果, 还需要研究人员进行更深入的探索。

3 结论与展望

NH_3 -SCR 技术是目前最为高效的脱硝技术, 但在实际应用中, 无论是针对固定源脱硝的金属氧化物催化剂还是针对移动源脱硝的铜基分子筛催化剂, 都不可避免受到 SO_2 的毒化作用, 导致催化剂失活。目前, 对这两类 NH_3 -SCR 催化剂上 SO_2 中毒机制已有较为清晰的认识, 造成催化剂失活的原因主要有 3 个, 分别是: 1) SO_2 会与 NO/NH_3 等反应物

在催化剂的活性中心上发生竞争吸附; 2) SO_2 会在催化剂的作用下与 NH_3 反应, 生成硫酸铵/硫酸氢铵物种覆盖催化剂的表面活性位点; 3) SO_2 与活性中心位点结合, 生成金属硫酸盐物种, 导致活性中心减少。针对上述失活原因, 对氧化物和分子筛催化剂分别提出了一系列的改性方法以提高抗硫性能。目前的研究取得了部分成果, 但并没有形成完善的体系。因此, 需要研究人员进行更深入系统的探究, 以期获得满足实际应用的具有更高抗硫性能的 NH_3 -SCR 催化剂。综上, 未来耐硫中毒 NH_3 -SCR 催化剂的研究关键可能包括几点:

(1) 抑制 SO_2 与反应物在催化剂表面的竞争吸附。通过引入酸性位点, 抑制 SO_2 的吸附;

(2) 在固定源上应用的金属氧化物催化剂, 其实际工况下, 温度较低, 因此抗硫改性的重点是抑制硫酸铵盐的沉积, 使硫酸铵盐在形成与分解间达到动态平衡。通过合理的改性方法调变催化剂的表面形貌、氧化还原性能以及疏水性, 减少 SO_2 的氧化, 避免硫酸氢铵的生成。此外, 也通过调变催化剂表面的孔结构, 增加表面积和孔径, 促进硫酸氢铵的分解;

(3) 在移动源上应用的分子筛催化剂, 其实际工况下, 温度较高, 硫酸氢铵和硫酸铵不易沉积。因此在这类催化剂上, 应避免 SO_2 对活性中心进行毒化。一方面, 未来需寻找使活性位点再生的廉价牺牲剂以构建更简单的核-壳结构来保护活性位点; 另一方面, 也可以调变活性中心在催化剂上的分布, 使其落位于更为稳定的位点, 从而避免其遭受 SO_2 的毒化;

(4) 优化改性催化剂的制备方法, 降低制备成本, 掌握各影响因素之间的协同效应, 共同作用以改善催化剂性能, 并弄清改性催化剂各个组分与活性中心之间的相互作用, 揭示其结构与抗硫性能之间的构效关系。

参考文献:

- [1] Han L, Cai S, Gao M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by using novel catalysts: State of the art and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(19): 10916–10976.
- [2] Zhang R, Liu N, Lei Z, *et al.* Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(6): 3658–3721.
- [3] Li J, Chang H, Ma L, *et al.* Low-temperature selective

- catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review[J]. *Catal Today*, 2011, **175**(1): 147–156.
- [4] Granger P, Parvulescu V I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: From three-way to lean burn after-treatment technologies[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(5): 3155–3207.
- [5] He Hong(贺泓), Liu Fu-dong(刘福东), Yu Yun-bo(余运波), *et al.* Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x (环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂)[J]. *Scientia Sin Chim*(中国科学: 化学), 2012, **42**(4): 446–468.
- [6] Xin Y, Li Q, Zhang Z. Zeolitic materials for de NO_x selective catalytic reduction[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(1): 29–41.
- [7] Liu Y, Zhao J, Lee J M. Conventional and new materials for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x [J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(7): 1499–1511.
- [8] Gao F, Peden C. Recent progress in atomic-level understanding of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts[J]. *Catalysts*, 2018, **8**(4): 140.
- [9] Borfecchia E, Beato P, Svelle S, *et al.* Cu-CHA—A model system for applied selective redox catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(22): 8097–8133.
- [10] Zengel D, Stehle M, Deutschmann O, *et al.* Impact of gas phase reactions and catalyst poisons on the NH_3 -SCR activity of a V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst at pre-turbine position[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **288**: 119991.
- [11] Elsener M, Nuguid R J G, Krocher O, *et al.* HCN production from formaldehyde during the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over V_2O_5 / WO_3 -TiO₂[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **281**: 119462.
- [12] Lee M S, Kim S I, Jeong B, *et al.* Ammonium ion enhanced V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction with ammonia[J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(10): 2677.
- [13] Gao C, Yang G P, Huang X, *et al.* Key intermediates from simultaneous removal of NO_x and chlorobenzene over a V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst: A combined experimental and DFT study[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(22): 7260–7267.
- [14] Cao J, Liu W Z, Kang K K, *et al.* Effects of the morphology and crystal-plane of TiO₂ on NH_3 -SCR performance and K tolerance of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2021, **623**: 118285.
- [15] Yan T, Liu Q, Wang S H, *et al.* Promoter rather than inhibitor: Phosphorus Incorporation accelerates the activity of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(4): 2747–2753.
- [16] Zyrkowski M, Motak M, Samojeden B, *et al.* Deactivation of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ de NO_x catalyst under commercial conditions in power production plant[J]. *Energies*, 2020, **13**(23): 6200.
- [17] Nuguid R J G, Ferri D, Marberger A, *et al.* Modulated excitation Raman spectroscopy of V_2O_5 /TiO₂: Mechanistic insights into the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(8): 6814–6820.
- [18] Yu Y, Miao J, He C, *et al.* The remarkable promotional effect of SO_2 on Pb-poisoned V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts: An in-depth experimental and theoretical study[J]. *Chem Eng J*, 2018, **338**: 191–201.
- [19] Zhao Meng-meng(赵梦梦), Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhang Peng-ju(张鹏举), *et al.* Influence of SiO₂-doped V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts by co-precipitation method on SCR performance(共沉淀法掺杂 SiO₂对 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂催化剂SCR性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(3): 223–235.
- [20] Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhao Meng-meng(赵梦梦), Yu Hai-tao(余海涛), *et al.* Effect of TiO₂ modulation by SnO₂ on the structure and SCR performance of V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts(SnO₂改性 TiO₂对 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂催化剂结构和SCR性能影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 61–73.
- [21] Li Hang-hang(李航航), Zhao Wei(赵炜), Wang Qian(王谦), *et al.* Boron-modified vanadia/titania catalyst for low-temperature NH_3 -SCR of NO_x (B改性钒钛催化剂低温 NH_3 -SCR还原 NO_x)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 121–129.
- [22] Kompio P G W A, Bruckner A, Hipler F, *et al.* V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **217**: 365–377.
- [23] Cui Yan(崔岩), Zhou Xiang(周向), Zhu Fan(朱繁), *et al.* The pilot-scale test on low temperature SCR denitration of sintering flue gas(烧结烟气低温SCR脱硝中试研究)[J]. *Environ Sci Technol*(环境科学与技术), 2019, **42**(S1): 173–176.
- [24] Liu Fu-dong(刘福东), Shan Wen-po(单文坡), Shi Xiao-yan(石晓燕), *et al.* Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 (用于 NH_3 选择性催化还原NO的非钒

- 基催化剂研究进展[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2014, **32**(7): 1113–1128.
- [25] Zhao X, Huang L, Namuangruk S, *et al.* Morphology-dependent performance of Zr-CeVO₄/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(14): 5543–5553.
- [26] Liu J, Meeprasert J, Namuangruk S, *et al.* Facet-activity relationship of TiO₂ in Fe₂O₃/TiO₂ nanocatalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃: In situ DRIFTS and DFT studies[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(9): 4970–4979.
- [27] Huang L, Hu X N, Yuan S, *et al.* Photocatalytic preparation of nanostructured MnO₂-(Co₃O₄)/TiO₂ hybrids: The formation mechanism and catalytic application in SCR deNO_x reaction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **203**: 778–788.
- [28] Zi Zhao-hui(訾朝辉), Zhu Bao-zhong(朱宝忠), Sun Yun-lan(孙运兰), *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over MnO_x/Al₂O₃ catalysts(MnO_x/Al₂O₃催化剂低温SCR脱硝性能)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2018, **32**(3): 249–260.
- [29] Yang Yang(杨洋), Hu Zhun(胡准), Mi Rong-li(米容立), *et al.* Effect of Mn loading on catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ in NH₃-SCR reaction(Mn负载量对nMnO_x/TiO₂催化剂NH₃-SCR催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 313–325.
- [30] Yang Bao-xuan(杨宝轩), Zhou Jiao(周娇), Yao Shu-heng(姚书恒). Effect of pre-sulfation treatment on NH₃-SCR performance over Ce-TiO₂ catalyst and its reaction mechanism(预硫化处理对Ce-TiO₂催化剂NH₃-SCR反应活性影响及其反应机理研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 301–312.
- [31] Shi Xia-yi(史夏逸), Dong Yan-ping(董艳苹), Cui Yan(崔岩). Analysis of comparison of sintering gas denitrification technology(烧结烟气脱硝技术分析及其比较)[J]. *China Metallurgy*(中国冶金), 2017, **27**(8): 56–59.
- [32] Li P, Liu Q, Liu Z. Behaviors of NH₄HSO₄ in SCR of NO by NH₃ over different cokes[J]. *Chem Eng J*, 2012, **181/182**: 169–173.
- [33] Ye D, Qu R Y, Song H, *et al.* New insights into the various decomposition and reactivity behaviors of NH₄HSO₄ with NO on V₂O₅/TiO₂ catalyst surfaces[J]. *Chem Eng J*, 2016, **283**: 846–854.
- [34] Wang X, Du X, Zhang L, *et al.* Simultaneous fast decomposition of NH₄HSO₄ and efficient NO_x removal by NO₂ addition: An option for NO_x removal in H₂O/SO₂-contained flue gas at a low temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(6): 6990–6994.
- [35] Deka U, Lezcano-Gonzalez I, Weckhuysen B M, *et al.* Local environment and nature of Cu active sites in zeolite-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(3): 413–427.
- [36] Beale A M, Gao F, Lezcano-Gonzalez I, *et al.* Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(20): 7371–7405.
- [37] Wang J H, Zhao H W, Haller G, *et al.* Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-Chabazite catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **202**: 346–354.
- [38] Yu Rui(喻瑞), Zhao Zhen-chao(赵侦超), Zhang Zhen-yu(张振宇), *et al.* Effect of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/Al-rich Beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH₃(Pt修饰和反应气氛对富铝Cu-Beta分子筛NH₃-SCR反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(5): 428–434.
- [39] Li Bao-zhong(李宝忠), Wang Kuan-ling(王宽岭), Li Ying-xia(李英霞). Study on NH₃-SCR reaction mechanism over MnZSM-5 catalyst(MnZSM-5催化剂上NH₃-SCR反应机理的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 313–320.
- [40] Yu Fei(于飞), Ma Jiang-li(马江丽), Ren De-zhi(任德志), *et al.* Effect of iron sites and synthesis procedure of Fe-beta catalysts on NH₃-SCR performance(铁基分子筛活性位点的制备控制及对NH₃-SCR活性的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 321–329.
- [41] Hu W, Gramigni F, Nasello N D, *et al.* Dynamic binuclear Cu^{II} sites in the reduction half-cycle of low-temperature NH₃-SCR over Cu-CHA Catalysts[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(9): 5263–5274.
- [42] Deka D J, Daya R, Ladshaw A, *et al.* Assessing impact of real-world aging on Cu-redox half cycles of a Cu-SSZ-13 SCR catalyst via transient response measurements and kinetic modeling[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2022, **309**: 121233.
- [43] Daya R, Trandal D, Menon U, *et al.* Kinetic model for the reduction of Cu^{II} sites by NO + NH₃ and reoxidation of NH₃-Solvated Cu^I sites by O₂ and NO in Cu-SSZ-13[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(11): 6418–6433.
- [44] Shan Y, Du J, Zhang Y, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites[J]. *Natl Sci Rev*, 2021,

- 8(10): nwab010.
- [45] Hu W, Selleri T, Gramigni F, *et al.* On the redox mechanism of low-temperature NH₃-SCR over Cu-CHA: A combined experimental and theoretical study of the reduction half cycle[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(13): 7197–7204.
- [46] Fu G Y, Yang R N, Liang Y Q, *et al.* Enhanced hydrothermal stability of Cu/SSZ-39 with increasing Cu contents, and the mechanism of selective catalytic reduction of NO_x[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2021, **320**: 111060.
- [47] Zhang Y, Peng Y, Li J, *et al.* Probing active-site relocation in Cu/SSZ-13 SCR catalysts during hydrothermal aging by in situ EPR spectroscopy, kinetics studies, and DFT calculations[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(16): 9410–9419.
- [48] Dahlin S, Lantto C, Englund J, *et al.* Chemical aging of Cu-SSZ-13 SCR catalysts for heavy-duty vehicles-Influence of sulfur dioxide[J]. *Catal Today*, 2019, **320**: 72–83.
- [49] Shen M, Zhang Y, Wang J, *et al.* Nature of SO₃ poisoning on Cu/SAPO-34 SCR catalysts[J]. *J Catal*, 2018, **358**: 277–286.
- [50] Chen J, Zhao R, Zhou R. A new insight into active Cu²⁺ species properties in one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalysts for NO_x reduction by NH₃[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(22): 5182–5189.
- [51] Zhang L, Wang D, Liu Y, *et al.* SO₂ poisoning impact on the NH₃-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **156/157**: 371–377.
- [52] Jiang B Q, Wu Z B, Liu Y, *et al.* DRIFT study of the SO₂ effect on low-temperature SCR reaction over Fe-MnTiO₂[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 4961–4965.
- [53] Cao L, Wu X, Chen Z, *et al.* A comprehensive study on sulfur tolerance of niobia modified CeO₂/WO₃-TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **580**: 121–130.
- [54] Wang B, Wang M, Han L, *et al.* Improved activity and SO₂ resistance by Sm-modulated redox of MnCeSm-TiO_x mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH₃-SCR of NO[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(16): 9034–9045.
- [55] Chen Y, Li C, Chen J, *et al.* Self-prevention of well-defined-facet Fe₂O₃/MoO₃ against deposition of ammonium bisulfate in low-temperature NH₃-SCR[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(20): 11796–11802.
- [56] Wijayanti K, Leistner K, Chand S, *et al.* Deactivation of Cu-SSZ-13 by SO₂ exposure under SCR conditions[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(8): 2565–2579.
- [57] Su W, Li Z, Zhang Y, *et al.* Identification of sulfate species and their influence on SCR performance of Cu/CHA catalyst[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(7): 1523–1528.
- [58] Wijayanti K, Xie K, Kumar A, *et al.* Effect of gas compositions on SO₂ poisoning over Cu/SSZ-13 used for NH₃-SCR[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **219**: 142–154.
- [59] Jangjou Y, Do Q, Gu Y, *et al.* Nature of Cu active centers in Cu-SSZ-13 and their responses to SO₂ exposure[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(2): 1325–1337.
- [60] Hammershøi P S, Vennestrøm P N R, Falsig H, *et al.* Importance of the Cu oxidation state for the SO₂-poisoning of a Cu-SAPO-34 catalyst in the NH₃-SCR reaction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **236**: 377–383.
- [61] Hammershøi P S, Jensen A D, Janssens T V W. Impact of SO₂-poisoning over the lifetime of a Cu-CHA catalyst for NH₃-SCR[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **238**: 104–110.
- [62] Hammershøi P S, Jangjou Y, Epling W S, *et al.* Reversible and irreversible deactivation of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts by SO₂ and SO₃[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **226**: 38–45.
- [63] Zhang L, Zou W, Ma K, *et al.* Sulfated temperature effects on the catalytic activity of CeO₂ in NH₃-selective catalytic reduction conditions[J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(2): 1155–1163.
- [64] Liu C, Wang H, Zhang Z, *et al.* The latest research progress of NH₃-SCR in the SO₂ resistance of the catalyst in low temperatures for selective catalytic reduction of NO_x[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(9): 1034.
- [65] 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]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **206**: 203–215.
- [66] Yang S, Qi F, Xiong S, *et al.* MnO_x supported on Fe-Ti spinel: A novel Mn based low temperature SCR catalyst with a high N₂ selectivity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **181**: 570–580.
- [67] Vuong T H, Radnik J, Kondratenko E, *et al.* Structure-reactivity relationships in VO_x/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts used for low-temperature NH₃-SCR of NO[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **197**: 159–167.
- [68] Gao F, Tang X, Yi H, *et al.* Promotional mechanisms of

- activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. *Chem Eng J*, 2017, **317**: 20–31.
- [69] Lian Z, Liu F, Shan W, *et al.* Improvement of Nb doping on SO₂ resistance of VO_x/CeO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(14): 7803–7809.
- [70] Lian Z, Liu F, He H, *et al.* Nb-doped VO_x/CeO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(47): 37675–37681.
- [71] 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 Catal*, 2015, **5**(10): 5973–5983.
- [72] Yu C, Huang B, Dong L, *et al.* Effect of Pr/Ce addition on the catalytic performance and SO₂ resistance of highly dispersed MnO_x/SAPO-34 catalyst for NH₃-SCR at low temperature[J]. *Chem Eng J*, 2017, **316**: 1059–1068.
- [73] Zhu Y, Zhang Y, Xiao R, *et al.* Novel holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalysts with a broad temperature window and high sulfur dioxide tolerance for low-temperature SCR[J]. *Catal Commun*, 2017, **88**: 64–67.
- [74] Sun C Z, Liu H, Chen W, *et al.* Insights into the Sm/Zr co-doping effects on N₂ selectivity and SO₂ resistance of a MnO_x-TiO₂ catalyst for the NH₃-SCR reaction[J]. *Chem Eng J*, 2018, **347**: 27–40.
- [75] Jangjou Y, Wang D, Kumar A, *et al.* SO₂ poisoning of the NH₃-SCR reaction over Cu-SAPO-34: Effect of ammonium sulfate versus other S-containing species[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(10): 6612–6622.
- [76] Wang C, Wang J, Wang J, *et al.* The effect of sulfate species on the activity of NH₃-SCR over Cu/SAPO-34[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **204**: 239–249.
- [77] Kumar A, Smith M A, Kamasamudram K, *et al.* Chemical deSO_x: An effective way to recover Cu-zeolite SCR catalysts from sulfur poisoning[J]. *Catal Today*, 2016, **267**: 10–16.
- [78] Yu R, Zhao Z, Huang S, *et al.* Cu-SSZ-13 zeolite-metal oxide hybrid catalysts with enhanced SO₂-tolerance in the NH₃-SCR of NO_x[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **269**: 118825.
- [79] Liu J, Liu J, Zhao Z, *et al.* Fe-Beta@CeO₂ core-shell catalyst with tunable shell thickness for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *AIChE J*, 2017, **63**(10): 4430–4441.
- [80] Liu J X, Du Y H, Liu J, *et al.* Design of MoFe/Beta@CeO₂ catalysts with a core-shell structure and their catalytic performances for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **203**: 704–714.
- [81] Di Z, Wang H, Zhang R, *et al.* ZSM-5 core-shell structured catalyst for enhancing low-temperature NH₃-SCR efficiency and poisoning resistance[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2022, **630**: 118438.
- [82] Zhao Z, Yu R, Shi C, *et al.* Rare-earth ion exchanged Cu-SSZ-13 zeolite from organotemplate-free synthesis with enhanced hydrothermal stability in NH₃-SCR of NO_x[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(1): 241–251.
- [83] Yu R, Kong H, Zhao Z, *et al.* Rare-earth yttrium exchanged Cu-SSZ-39 zeolite with superior hydrothermal stability and SO₂-tolerance in NH₃-SCR of NO_x[J]. *ChemCatChem*, 2022, **14**(10): e202200228.
- [84] Guo K, Fan G, Gu D, *et al.* Pore size expansion accelerates ammonium bisulfate decomposition for improved sulfur resistance in low-temperature NH₃-SCR[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, **11**(5): 4900–4907.
- [85] Li R, Wang P, Ma S, *et al.* Excellent selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over Cu/SAPO-34 with hierarchical pore structure[J]. *Chem Eng J*, 2020, **379**: 122376.
- [86] Wang C, Guo H, Leng S, *et al.* Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: A review[J]. *Crit Rev Sol State Mater Sci*, 2020, **46**(4): 330–348.
- [87] Bonaccorsi L, Bruzzaniti P, Calabrese L, *et al.* Organosilanes functionalization of aluminosilicate zeolites for water adsorption applications[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, **234**: 113–119.
- [88] Liu Cai-lin(刘才林), Li Cheng-long(李承龙), Yang Hai-jun(杨海君), *et al.* Study on the synthesis and silanization modification of pure-silica molecular sieve (纯硅分子筛的合成及其硅烷化改性研究)[J]. *New Chem Mater*(化工新型材料), 2014, **42**(9): 132–134.

Research Progress in Sulfur Tolerance of NH₃-SCR Catalysts

SHI Guang, ZHU Fan, YU Rui*

(MCC Capital Engineering & Research Incorporation Ltd, Beijing 100176, China)

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x), a kind of the most severe atmospheric pollutants, not only cause serious environmental problems, but also are a threat to human health. The main sources of NO_x are fixed sources represented by steel sintering flue gas and mobile sources represented by diesel engine exhaust. The selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ (NH₃-SCR) is the most efficient and universally used technology for removing NO_x currently. In practical application, NH₃-SCR catalysts on both fixed and mobile sources will inevitably be poisoned by SO₂, resulting in deactivation, which limits the further application of NH₃-SCR technology. Therefore, it is very crucial to study the SO₂ poisoning mechanism of NH₃-SCR catalysts and develop the sulfur-tolerant NH₃-SCR catalysts. In this review, the research progress of SO₂-poisoning mechanism of two different catalyst systems, metal oxide for fixed source de NO_x and Cu-based zeolites for mobile source deNO_x is introduced, and the research progress of modification methods for improving sulfur resistance on these two catalysts is also reviewed, which provides an insight into future research.

Key words: NO_x; NH₃-SCR; SO₂-resistance; metal oxide; Cu-based zeolites