



低温NH₃-SCR脱硝催化剂抗SO₂中毒性能的研究进展

刘俊言, 何静, 毛迪, 殷成阳*

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: ycy2006cc@126.com

收稿日期: 2021-12-20; 接受日期: 2022-02-09; 网络版发表日期: 2022-02-17

国家重点研发计划项目(编号: 2017YFE0131200)、国家自然科学基金(编号: U1908204)和辽宁省教育厅科学研究经费(LJKZ0996)资助项目

摘要 氨选择性催化还原(NH₃-SCR)是目前应用最广的脱硝技术之一, 其中催化剂是NH₃-SCR技术的核心, 但由于NH₃-SCR催化剂的低温活性一般较差且容易SO₂中毒失活, 因此研究脱硝催化剂的低温抗硫性能成为热点. 本文综述了NH₃-SCR脱硝催化剂在SO₂存在下的失活机理. 催化剂的失活主要是由于SO₂与NH₃、金属活性中心发生反应, 生成的硫酸铵盐堵塞催化剂孔道进而影响催化效率, 生成的金属硫酸盐会导致活性中心的不可逆失活, SO₂和NO竞争吸附导致失活. 根据催化剂失活机理提出抗SO₂中毒的几种有效策略, 可以通过降低SO₂的吸附和氧化, 构建牺牲位点保护活性位点和促进硫酸盐的分解来保护活性中心, 进一步提高催化剂的抗硫性能, 从而梳理出几种提高脱硝催化剂抗SO₂中毒性能的方法, 如金属改性、催化剂的特殊结构、载体的选择、酸化催化剂等. 最后对低温抗硫NH₃-SCR脱硝催化剂的发展前景进行了展望.

关键词 氨选择性催化还原, 脱硝催化剂, 低温, 抗硫, 失活机理

1 引言

我国氮氧化物(NO_x)的排放量始终居高不下, 是火电厂、工业窑炉、炼化企业、机动车、船舶尾气排放的主要污染物之一. 排放的NO_x会产生一系列环境问题, 如酸雨、光化学烟雾等. 空气中NO_x含量高时还会损害人体健康^[1]. NO_x包括NO、NO₂、N₂O、N₂O₃、N₂O₅等, 其中NO、NO₂是主要污染物. 根据NO_x的不同生成机理, 可以分为热力型、激发型和燃料型, 其中燃料型NO_x是大气污染的主要来源.

面对日益突出的环境问题, 我国提出了要建设环

境友好型社会的要求, 根据2020年生态环境部的《环境统计年报》数据显示, 尽管在2016~2019年NO_x排放量逐年下降, 但总量依然很大, 由此可见, NO_x排放仍然是亟须解决的环境问题^[2]. NO_x的治理技术可以分为燃烧前脱除或转化燃料中的N; 燃烧中优化燃烧和低NO_x燃烧以及燃烧后烟气脱硝处理. 目前, 常见的烟气脱硝方法有: 选择性催化还原(SCR)、选择性非催化还原(SNCR)、液体吸收法、吸附法、催化氧化法和催化分解法等. 在这些方法中, 选择性催化还原技术(SCR)因具有相对较高的脱硝效率和较低的成本是处理NO_x最有效也是最成熟的方法之一. 其中以NH₃为还

引用格式: Liu J, He J, Mao D, Yin C. Research progress in the SO₂ resistance of denitration catalysts in low-temperature NH₃-SCR reactions. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 536–548, doi: [10.1360/SSC-2021-0256](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0256)

原剂的 NH_3 -SCR技术在固定源和移动源上都得到了广泛应用。 NH_3 -SCR就是 NH_3 在 O_2 存在条件下, 优先与 NO_x 进行反应, 生成无毒无害的 N_2 和 H_2O 的反应^[3]. 在 NH_3 -SCR反应过程中, 主要反应形式有标准SCR反应($4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$)和快速SCR反应($\text{NO}+\text{NO}_2+2\text{NH}_3\rightarrow 2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$)^[4]. 一般认为 NH_3 在催化剂表面的吸附态有两种类型, 一种是 NH_3 吸附在Brønsted酸位点上, 接受质子形成 NH_4^+ , 主要发生在中高温SCR反应中; 另一种是 NH_3 吸附在Lewis酸位点上, 形成 $\text{NH}_3(\text{ads})$, 主要发生在低温SCR反应中^[5]. 实际上, 不同温区 NH_3 的反应情况较为复杂, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 高温下依然是Lewis酸为主要活性酸位点^[6]. 另外Lewis酸位点在有水的条件下, 也可以和Brønsted酸相互转化. 已有两种 NH_3 -SCR反应机理得到广大学者认可, 即Eley-Rideal机理(E-R机理)和Langmuir-Hinshelwood机理(L-H机理). E-R机理认为, NH_3 首先吸附在催化剂表面形成吸附态, 再与气相 NO_x 反应生成 N_2 和 H_2O . L-H机理认为, NH_3 与 NO_x 都吸附在催化剂表面的活性中心形成吸附态, 随后吸附态之间发生反应生成 N_2 和 H_2O ^[7-9].

NH_3 -SCR技术的核心就是催化剂, 需要选择具有高活性、宽活性温度窗口、低成本的催化剂. 商业上应用最广的催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 但是其活性温度较高且活性窗口较窄(300~400℃), 并不适用于燃烧炉和工业炉等固定源的烟气处理(固定源烟气温度较低), 因此要研发适合低温的烟气脱硝催化剂^[10]. 我国工业发展主要依赖于化石燃料, 其燃烧过程不仅产生对环境有害的 NO_x , 还生成 SO_2 混杂在尾气中, 大大缩短了催化剂的使用寿命. 目前, 固定源的 NH_3 -SCR反应器有三种不同的布置方式, 即高粉尘布置, 低粉尘布置和尾部布置. 高粉尘布置, 催化剂可能会被飞灰堵塞和发生 SO_2 中毒; 低粉尘布置, 烟气中 SO_2 会毒害催化剂; 尾部布置, 反应器位于除尘器和脱硫装置后面, 可有效避免飞灰堵塞和被大量 SO_2 毒害, 但此时气体温度较低, 为了达到催化剂最佳反应条件就需要进行烟气再加热, 这又大大增加了烟气处理的成本^[11]. 现如今已成熟使用的工业脱硝技术使得排放的尾气温度越来越低, 而经过脱硫装置后的尾气仍存在少量 SO_2 . 因此, 开发出在低温下能有效抗 SO_2 中毒的催化剂成为 NH_3 -SCR脱硝领域的一个重要课题.

2 NH_3 -SCR脱硝催化剂 SO_2 中毒机理

学者们对 NH_3 -SCR脱硝催化剂的 SO_2 中毒机理展开了详尽的研究, 给出了三种催化剂中毒失活的途径(图1). 其一, 首先发生 SO_2 的吸附, 在 O_2 存在下, SO_2 可能被氧化成 SO_3 , SO_3 再与还原剂 NH_3 反应生成硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或硫酸氢铵 NH_4HSO_4 , 如式(1~3). 生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 会吸附在催化剂表面, 降低催化剂的比表面积, 堵塞催化剂表面活性位, 从而降低了催化剂的脱硝效率. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 分别在280℃和350℃下发生分解, 可以采用低温洗涤法来恢复催化剂活性^[12].

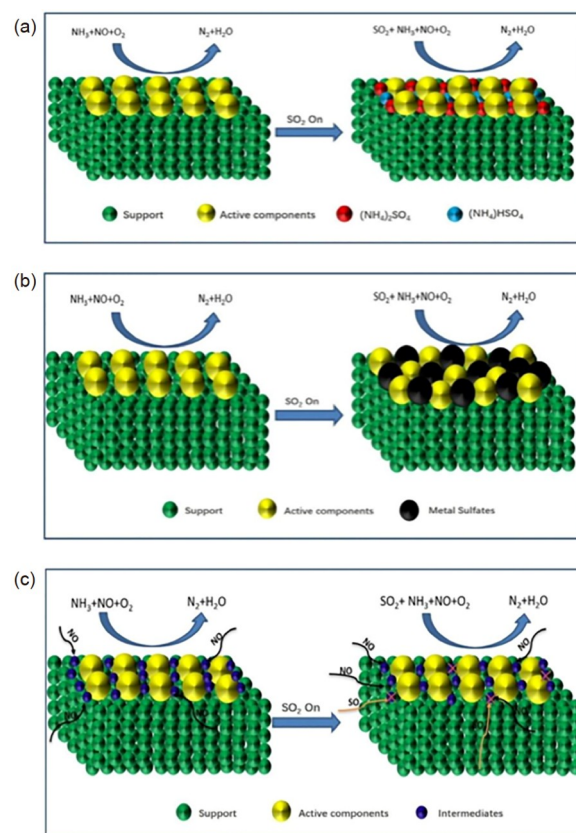
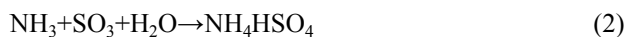


图1 催化剂 SO_2 中毒机理^[13]. (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的形成过程; (b) 活性组分的硫酸化; (c) NO 和 SO_2 的竞争吸附(网络版彩图)

Figure 1 The sulfur-poisoning mechanism of catalysts ^[13]. (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 (color online).

其二, 烟气中的SO₂在O₂的存在下会和催化剂表面活性成分: 过渡金属反应, 生成金属硫酸盐, 从而导致活性中心失去催化活性, 造成催化剂的不可逆失活。

其三, SO₂会与NO在催化剂表面竞争吸附活性位点, 这就减少了反应中间体的形成, 导致催化剂失活, 降低了催化效率^[13]。

Pan等人^[14]研究了MnO_x/MWCNTs催化剂低温时SO₂中毒失活过程, SO₂会导致催化剂的不可逆失活。活性中心Mn硫酸化后生成的MnSO₄会导致催化剂的不可逆失活, 是催化剂失活的主要原因。(NH₄)₂SO₄和NH₄HSO₄在催化剂表面的形成和沉积会堵塞催化剂的活性中心, 降低比表面积, 进一步导致催化剂的活性下降。同时, SO₂和NO的竞争吸附会抑制中间体N₂O₄和NO⁻的形成, 进而影响催化剂的脱硝效率。Zhang等人^[15]对Cu-SAPO-34催化剂的SO₂中毒机理进行了研究, 发现SO₂在低温区确实抑制了反应进程。NO和O₂在没有SO₂的情况下反应, 会生成硝酸盐, 但加入SO₂后, 硝酸盐会被硫酸盐取代, 说明SO₂和NO在催化剂表面存在竞争吸附, 导致活性中间体减少, 进而使脱硝效率降低。Jiang等人^[16]研究了Fe-Mn/TiO₂的SO₂中毒机理, 发现SO₂会以双齿单核硫酸盐形式吸附在催化剂表面, 而这种硫酸盐会延缓催化剂表面NO配合物形成, 导致NO吸附减少。虽然SO₂对NH₃影响不大, 但由于新的Brønsted酸位形成, 会增加NH₄⁺含量, 因此除了硫酸铵的形成造成催化剂失活以外, SO₂和NO的竞争吸附也是催化剂失活的原因之一。Xu等人^[17]对Ce/TiO₂催化剂的中毒机理进行研究也得到了类似的结论。

3 抗SO₂中毒的有效策略

目前, 提高NH₃-SCR脱硝催化剂抗SO₂中毒性能的有效策略可归纳为以下三点: (1) 抑制SO₂的吸附和氧化; (2) 构筑牺牲位点从而保护活性位点; (3) 促进硫酸盐的分解^[18]。

3.1 抑制SO₂吸附及氧化

抑制SO₂的吸附和进一步的氧化可以大大减少硫酸盐的沉积。从酸碱性质来看, 增加脱硝催化剂的酸性可以在一定程度上降低SO₂的吸附。例如在CeO₂/TiO₂催化剂中引入SiO₂可以提高整体的酸性, 从而达到抑

制SO₂吸附的效果^[19]。由于SO₂与TiO₂之间的相互作用较弱, TiO₂一般可以作为保护层来抑制SO₂吸附^[20]。CeO₂-SiO₂混合氧化物催化剂(CeSi₂)具有优异的抗SO₂性能, Ce-O-Si之间的强相互作用和CeSi₂表面丰富的羟基提供了有效的酸位点, 显著抑制了SO₂吸附^[21]。

抑制SO₂氧化为SO₃十分必要, 因为硫酸盐来源于SO₃与金属氧化物或NH₃的反应。通过加入电子促进剂, 增加电子密度, 降低活性位点的氧化性, 可以抑制SO₂氧化。例如TiO₂-SiO₂载体中SiO₂就可以起到抑制SO₂氧化的作用, 从而减轻硫酸铵的形成^[22]。Sm和Ce之间的电子转移抑制了Sm修饰的CeO₂-TiO₂催化剂上吸附态SO₂向Ce⁴⁺的电子转移, 从而抑制SO₂氧化^[23]。V改性可以减弱SO₂在CeO₂/硫化ZrO₂催化剂上的进一步氧化, 从而抑制NH₄HSO₄的沉积^[24]。

3.2 构筑牺牲位点

通过构筑牺牲位点来保护活性位点。众所周知, CeO₂和SO₂之间的强相互作用促进了Ce(SO₄)₂或Ce₂(SO₄)₃的形成。以CeO₂为牺牲位点, 可缓解活性位点的硫化, 提高催化剂的抗SO₂性能。例如Ce掺杂改性的层状水钠锰矿型MnO₂, SO₂优先吸附并氧化在Ce物种上, 保护活性中心免于失活, 可以保持较高的活性(图2)^[25]。

构建具有外部牺牲位点和内部活性位点的核壳结构可以有效的保护活性位点免受硫酸盐沉积的影响。CeO₂包覆的Cu-SSZ-13分子筛可以显著提高催化剂的低温活性和抗SO₂性能。壳层CeO₂可以起到保护活性中心的作用, 同时抑制硫酸盐沉积, 从而提高催化剂抗SO₂中毒性能^[26]。

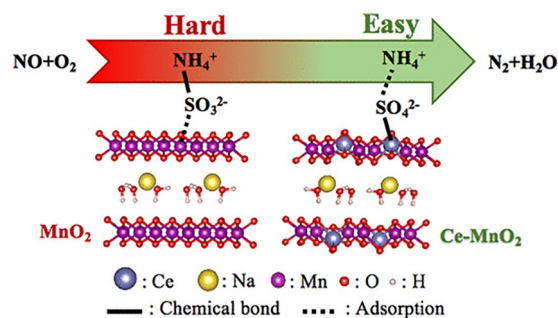


图2 铈提高水钠锰矿催化剂抗SO₂中毒能力机理^[25] (网络版彩图)

Figure 2 The mechanism of Ce in promoting SO₂-resistance over birnessite-MnO₂^[25] (color online).

3.3 促进硫酸盐分解

促进生成的硫酸盐分解. 限制 NH_3 -SCR脱硝催化剂实际应用的最大障碍是低温下 SO_2 中毒效应更加严重, 催化剂更容易失活, 因为形成的 NH_4HSO_4 /(NH_4) $_2$ - SO_4 更难分解. 硫酸铵盐的沉积阻断了表面活性位点, 这些活性位点可以通过水洗和热处理再生^[27]. 然而, 活性位点直接硫化会形成热稳定性高的金属硫酸盐, 从而导致催化剂的不可逆失活.

与金属硫酸盐相比, 硫酸铵盐能在较低温度下分解. 实现硫酸铵盐形成与分解之间的动态平衡是可行的, 可以缓解硫酸铵盐在催化剂表面的沉积. MoO_3 纳米带负载 Fe_2O_3 催化剂上, 形成的 NH_4HSO_4 中 NH_4^+ 嵌入 MoO_3 中间层, 通过克服它们的强静电相互作用, 导致 NH_4^+ 与 HSO_4^- 分离. 分离的 NH_4^+ 通过与硝酸盐反应消耗, 同时表面 HSO_4^- 可氧化催化剂同时释放 SO_2 , 从而促进了 NH_4HSO_4 分解, 实现了良好的抗 SO_2 性能^[28]. 降低硫酸铵盐的分解温度可以提高较低温度下的抗 SO_2 性能. 还可以通过有效构建多孔结构来促进硫酸铵盐的分解. Fe_2O_3 /SBA-15催化剂体系中, NH_4HSO_4 在介孔分子筛SBA-15上更易分解, 且分解温度随SBA-15孔径增大而下降 (图3)^[29].

一些工作研究了金属硫酸盐和硫酸铵盐在反应条件下的相互转换. 例如 Fe_2O_3 - WO_3 /MCM-41在低温(50~200℃)下, NH_4HSO_4 抑制脱硝性能, 但当温度超过250℃, 显示出较明显的促进作用^[30]. NH_4HSO_4 中 NH_4^+ 易被 NO/O_2 消耗, 硫酸氢根转变为金属硫酸盐并在高温下存在. 由于硫酸盐物种的强烈诱导作用, 催化剂的酸性和氧化还原性能都得到极大改善, 有助于提高活性. Yu等人^[31]研究了 SO_2 对 γ - Fe_2O_3 催化剂活性的影响, 发现在 γ - Fe_2O_3 表面沉积的 NH_4HSO_4 中, NH_4^+ 易与 $\text{NO}+\text{O}_2$ 反应, 抑制 NH_4HSO_4 累积, 使其在 γ - Fe_2O_3 表面

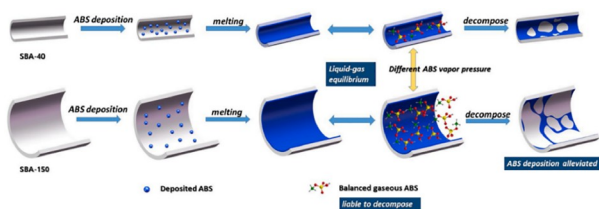


图3 不同孔径SBA-15上 NH_4HSO_4 分解图示^[29] (网络版彩图)

Figure 3 NH_4HSO_4 decomposition on SBA-15 with different pore sizes^[29] (color online).

沉积与消耗达到平衡. SO_4^{2-} 继续与铁离子结合, 在表面形成硫酸铁, 增强了酸性, 促进E-R反应路径.

4 抗 SO_2 中毒方法

根据已知的 NH_3 -SCR脱硝催化剂 SO_2 中毒机理以及提高抗 SO_2 中毒性能的有效策略, 提出一些具体方法来提高催化剂的抗硫性能, 如可以通过金属改性、优化载体来提高催化剂抗硫性能以及建立特殊结构(核壳结构)来保护催化剂活性中心, 还可以使用高酸性催化剂来减少催化剂对 SO_2 的吸附等^[32-34]. 文献报道的典型抗 SO_2 中毒脱硝催化剂见表1.

4.1 金属改性

烟气中的 SO_2 会与催化剂活性中心反应进而造成活性中心的永久性失活, 可以通过添加稀土金属和过渡金属对催化剂进行改性来保护活性组分, 使 SO_2 避免与活性中心反应, 从而达到保护活性中心的目的.

4.1.1 Ce改性催化剂

Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的电子转移, 可以增加晶格氧的缺陷位, 增强表面酸性, 提高催化剂的氧化还原能力, 加强与催化剂表面其他成分反应, 进而促进 NO_x 的转化^[35]. Ma等人^[36]研究了掺Ce对 V_2O_5 - WO_3 /TiO $_2$ 催化剂 SO_2 中毒的影响, 发现掺Ce后减轻了催化剂的 SO_2 中毒现象. (NH_4) $_2$ SO_4 在催化剂上的沉积明显减少, 说明 CeO_2 抑制了(NH_4) $_2$ SO_4 在催化剂表面的形成. France等人^[37]采用柠檬酸法制备掺Ce的 FeMnO_x 催化剂, 发现其在低温区显示出较好的抗硫性能. Ce在 SO_2 气氛下仍能保持稳定且硫酸盐物种的生成明显减少, 有助于催化剂耐硫性的提高. Wei等人^[38]研究掺Ce的Mn/TiO $_2$ 催化剂, 掺Ce前 SO_2 会吸附在Mn上形成硫酸盐来抑制SCR反应, 而掺Ce后 SO_2 会吸附在Ce上, 减轻活性中心的中毒现象, 因此有助于SCR反应, 表现为催化剂具有一定的抗硫性能. Hu等人^[39]通过调整高度分散在 MoO_3 表面的 CeO_2 的电子结构, 制备了 CeO_2 /MoO $_3$ 催化剂, 其抗硫性能与 CeO_2 的电子状态相关, 当 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 比率超过50%时, 出现非体相电子态, 表现出极强的抗 SO_2 性能 (图4).

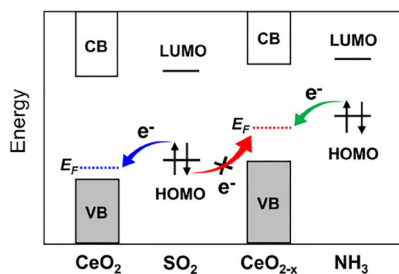
Han等人^[40]研究了掺Ce的Cu-SAPO-18催化剂, 主要是Ce发生硫酸化而不是Cu物种, 掺Ce后的催化剂上

表1 文献报道的典型抗SO₂中毒脱硝催化剂Table 1 SO₂-tolerant NH₃-SCR catalysts in the literature

催化剂	反应条件	活性	抗硫方法	文献
Ce-V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =10%, GHSV=15000 h ⁻¹ , SO ₂ =60 ppm	NO≈78%, 40~200℃	Ce改性	[36]
Ce-FeMnO _x	NO=NH ₃ =0.1%, O ₂ =3%, GHSV=30000 h ⁻¹ , SO ₂ =1000 ppm	NO>90%, 90~140℃	Ce改性	[37]
Cu-Ce/ZSM-5	NO=1000 ppm, NH ₃ =1100 ppm, O ₂ =5%, GHSV=30000 h ⁻¹ , SO ₂ =15 ppm	NO≈80%, 300℃	Ce改性	[41]
Ce-Fe/Cu-SSZ-13	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=150000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO≈95%, 300℃	Ce、Fe改性	[43]
Fe _{0.94} Sm _{0.06} O _x	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=90000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO>95%, 175~325℃	Sm改性	[44]
MnCeSmTiO _x	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=80000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO>90%, 260℃	Sm改性	[45]
Sm _a MnNi ₂ Ti ₇ O _x	NO=NH ₃ =1000 ppm, O ₂ =3%, GHSV=40000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO>90%, 150~400℃	Sm改性	[47]
Fe-Mn-Ce/γ-Al ₂ O ₃	NO=NH ₃ =700 ppm, O ₂ =3%, GHSV=10000 h ⁻¹ , SO ₂ =350 ppm	NO>90%, 50~225℃	Fe改性	[48]
Cu-Fe/Beta	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=80000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO≈98%, 250℃	Fe改性	[50]
Mn/Co-Ce-ZrO _x	NO=600 ppm, NH ₃ =660 ppm, O ₂ =6%, GHSV=45000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO≈90%, 180℃	其他金属改性	[52]
V ₂ O ₅ -Sb ₂ O ₃ /TiO ₂	NO=NH ₃ =1000 ppm, O ₂ =5%, GHSV=5000 h ⁻¹ , SO ₂ =1000 ppm	NO≥87%, 250℃	其他金属改性	[53]
Ca-Mn/TiO ₂	NO=NH ₃ =600 ppm, O ₂ =3%, GHSV=40000 h ⁻¹ , SO ₂ =50 ppm	NO≈80%, 160℃	其他金属改性	[54]
Mo-CeO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=45000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO>90%, 250℃	其他金属改性	[55]
Ce-Mn/TiO ₂	NO=NH ₃ =0.2%, O ₂ =2.3%, GHSV=10000 h ⁻¹ , SO ₂ =0.02%	NO≈81%, 120℃	TiO ₂ 载体	[59]
TiO ₂ /CeO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=90000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO≈90%, 300℃	TiO ₂ 载体	[60]
CeO ₂ -WO ₃ /TiO ₂ -SiO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =3%, GHSV=120000 h ⁻¹ , SO ₂ =500 ppm	NO≈90%, 300℃	TiO ₂ 载体	[63]
V ₂ O ₅ -CeO ₂ /TiO ₂ -CNTs	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =6%, GHSV=30000 h ⁻¹ , SO ₂ =500 ppm	NO≈90%, 250℃	碳基载体	[65]
V ₂ O ₅ /AC	NO=500 ppm, NH ₃ =560 ppm, O ₂ =3%, WHSV=90000 h ⁻¹ , SO ₂ =400 ppm	NO≈85%, 220℃	碳基载体	[66]
Mn-Ce/Cu-SSZ-13	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =3%, GHSV=50000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO≈90%, 300℃	分子筛载体	[68]
Mn-Fe/ZSM-5	NO=NH ₃ =600 ppm, O ₂ =5%, GHSV=45000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO>90%, 240~450℃	分子筛载体	[70]
MnO _x /ZSM-5	NO=NH ₃ =800 ppm, O ₂ =5 vol.%, GHSV=40000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO>80%, 120℃	分子筛载体	[71]
MnO _x @TiO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5%, GHSV=24000 h ⁻¹ , SO ₂ =200 ppm	NO>80%, 160℃	核壳结构	[74]
Fe/Beta@CeO ₂	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =3 vol.%, GHSV=50000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO>90%, 300℃	核壳结构	[76]
MnCeO _x @ZSM-5	NO=NH ₃ =500 ppm, O ₂ =5 vol.%, WHSV=600000 h ⁻¹ , SO ₂ =100 ppm	NO>80%, 300℃	核壳结构	[79]

(续表1)

催化剂	反应条件	活性	抗硫方法	文献
$\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$	$\text{NO}=\text{NH}_3=600 \text{ ppm}$, $\text{O}_2=5\%$, $\text{GHSV}=60000 \text{ h}^{-1}$, $\text{SO}_2=100 \text{ ppm}$	$\text{NO}\approx 96\%$, 300°C	酸化	[82]
Ce-TiO_x	$\text{NO}=\text{NH}_3=1000 \text{ ppm}$, $\text{O}_2=5 \text{ vol.}\%$, $\text{GHSV}=2.4\times 10^5 \text{ h}^{-1}$, $\text{SO}_2=1000 \text{ ppm}$	$\text{NO}>80\%$, 350°C	酸化	[85]
$\text{Mn-Co-Ce/TiO}_2/\text{SiO}_2$	$\text{NO}=\text{NH}_3=320 \text{ ppm}$, $\text{O}_2=5\%$, $\text{GHSV}=40000 \text{ h}^{-1}$, $\text{SO}_2=50 \text{ ppm}$	$\text{NO}\approx 99.5\%$, $200\sim 270^\circ\text{C}$	酸化	[86]
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	$\text{NO}=\text{NH}_3=500 \text{ ppm}$, $\text{O}_2=5 \text{ vol.}\%$, $\text{GHSV}=90000 \text{ h}^{-1}$, $\text{SO}_2=200 \text{ ppm}$	$\text{NO}>80\%$, 250°C	酸化	[87]

图4 CeO_2 颗粒抗硫性示意图^[39] (网络版彩图)Figure 4 Illustration for the sulfur resistance of CeO_2 [39] (color online).

硫酸盐物种更容易分解。Ce-Cu-SAPO-18催化剂上的活性中心受 SO_2 影响较小, 300°C 时NO的转化率从93.4%下降到78.1%, 而Cu-SAPO-18从89.3%下降到52.3% (图5a)。Pang等人^[41]制备了Cu-Ce/ZSM-5催化剂。在水热处理过程中, Ce可以抑制CuO形成和 CuSO_4 沉积, 使该催化剂具有良好的抗 SO_2 性能。 300°C 时NO的转化率从95%下降到80.1%, 而Cu/ZSM-5从95%下降到75.9% (图5b)。Ma等人^[42]制备了CuCe-SAPO-5/34复合分子筛催化剂, 其具有丰富且高度分散的Cu、Ce活性物种和优异的氧化还原性能, 对 NH_3 较高的吸附和活化能力, 具有较好的抗 SO_2 性能 (图5c)。Liu等人^[43]制备了Ce-Fe/Cu-SSZ-13分子筛催化剂, Cu、Fe和Ce三种组分的协同作用提高了SCR性能, Ce的掺杂可以有效的减缓表面硫化物的形成, 使该催化剂具有较好的抗 SO_2 性能 (图5d)。

4.1.2 Sm改性催化剂

Sun等人^[44]发现Sm的掺杂可以使 FeO_x 催化剂的抗硫性能大大提高, 且在中断 SO_2 后催化剂的脱硝效率可以迅速恢复。掺杂Sm后 $\text{Fe}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_x$ 催化剂的表面酸

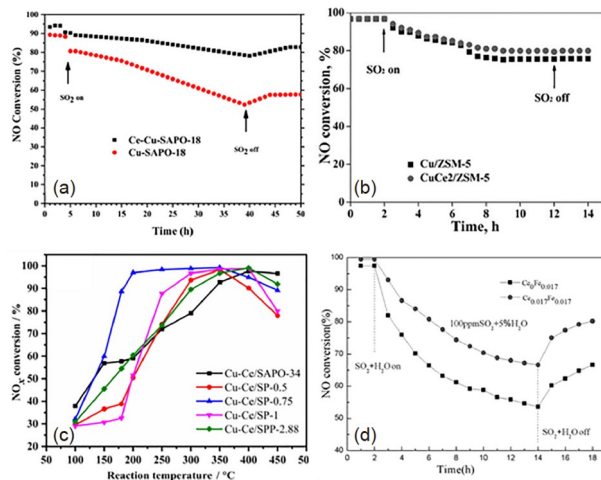
图5 (a) Ce-Cu-SAPO-18^[40]、(b) CuCe2/ZSM-5^[41]、(c) Cu-Ce/SAPO-34和Cu-Ce/SP^[42]、(d) $\text{Ce}_{0.017}\text{-Fe}_{0.017}/\text{Cu-SSZ-13}$ ^[43] SO_2 条件下NO转化率 (网络版彩图)

Figure 5 NO conversion in the presence of SO_2 over (a) Ce-Cu-SAPO-18 [40], (b) CuCe2/ZSM-5 [41], (c) Cu-Ce/SAPO-34 and Cu-Ce/SP [42], (d) $\text{Ce}_{0.017}\text{-Fe}_{0.017}/\text{Cu-SSZ-13}$ [43] (color online).

性显著增强, 提高了 NH_3 的吸附能力, 从而促进 NH_3 -SCR反应。此外, Sm的掺杂同时促进了 NH_4HSO_4 在催化剂表面的分解, 因此该催化剂在 SO_2 存在下仍具有较高的活性。

Wang等人^[45]研究掺Sm的 MnCeSmTiO_x 催化剂, 发现该催化剂具有介孔结构和较大的比表面积, 并保持了较高的催化性能。与掺Sm前的催化剂相比, Sm的加入可以抑制 Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 对 SO_2 的氧化, 从而达到抑制 SO_2 中毒的目的。Sun等人^[46]从Sm与Mn不同价态离子之间电子转移的角度, 分析了Sm掺杂或者Sm-Zr共掺杂的 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 催化剂抗 SO_2 性能提高的原因。掺杂Sm之后抑制了吸附态 SO_2 与 Mn^{4+} 之间的电子转移, 进而阻止 SO_2 氧化为 SO_3 , 避免催化剂表面沉积硫酸盐 (图6)。

Tong等人^[47]制备的Sm改性Sm_aMnNi₂Ti₇O_x催化剂, 将其与改性前的催化剂进行SCR活性比较, 具有更好的催化活性和抗硫性能. 掺Sm后提高了NH₃的吸附, 增加了催化剂的比表面积和表面酸性, 增强了氧化还原能力, 抑制了硫酸铵盐的生成, 进而提高了催化剂的抗SO₂中毒性能.

4.1.3 Fe改性催化剂

Cao等人^[48]制备了掺Fe的Fe-Mn-Ce/γ-Al₂O₃催化剂, 发现其显示出优异的抗SO₂性能. 掺Fe后催化剂的比表面积、孔容、表面酸性都有明显的增加, 这均有利于催化活性的提高. Wu等人^[49]同时采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备掺Fe的V₂O₅/TiO₂催化剂, 当Fe的含量为0.05 wt%时, 催化剂表现出最高的NO_x转化率. Fe的掺杂可以明显增加比表面积、表面酸性、活性位点, 还产生了氧空位, 这些对催化剂的活性有明显增强作用, 还对抗SO₂产生明显作用. Xu等人^[50]制备了Cu、Fe双金属改性的Cu-Fe/Beta分子筛催化剂, 与Cu-Beta和Fe-Beta相比较, 表现出更好的低温活性, 更宽的活性温度窗口和更优异的抗硫性能, 且在125~500℃能达到80%以上的转化率. Cu-Fe的协同作用能明显改善活性组分的分散状态, 且催化剂的比表面积、孔容、酸性位含量均有明显增加. Yin等人^[51]制备了Fe改性的一步法Cu-SSZ-13分子筛催化剂, 发现该催化剂具有更宽的活性温度窗口, 高温活性有一定提高, 特别是具有更好的抗SO₂中毒性能.

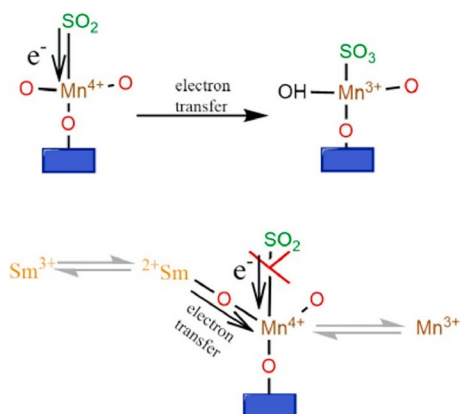


图6 抑制SO₂氧化为SO₃的示意图^[46] (网络版彩图)

Figure 6 The mechanism for the suppressed oxidation of SO₂ to SO₃ [46] (color online).

4.1.4 其他金属改性催化剂

Zhang等人^[52]制备了Co改性的Ce-ZrO_x负载Mn催化剂(Mn/Co-Ce-ZrO_x). 该催化剂有较高的NH₃-SCR活性, 由于Co的引入抑制了催化剂表面硫酸盐的形成, 表现出良好的抗SO₂性能. Xu等人^[53]研究了浸渍法制备的V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂催化剂, 与掺Sb前的催化剂相比, 250℃下反应30小时仍能表现出较好的抗硫性能. 掺Sb后降低了SO₂的氧化, 减少了NH₄HSO₄的沉积, 因此具有较好的抗硫性能. Tian等人^[54]研究掺Ca的MnO_x/TiO₂催化剂的抗硫性, 发现Ca可以捕集SO₂并优先与SO₂反应生成CaSO₄, 从而达到抑制活性位点硫酸化的目的. Li等人^[55]分别采用浸渍法(Mo-CeO₂)和共沉淀法(MoCe-cp)制备了催化剂, 并系统研究了Mo的作用. Mo-CeO₂在250℃时表现出显著的抗SO₂能力(40 h后几乎没有活性损失). 引入的Mo物种在该催化剂表面高度分散, 提供更多的Brønsted酸位点, 抑制了稳定吸附的NO_x物种的形成, 保护CeO₂免受SO₂中毒.

4.2 载体

催化剂的载体是除活性中心以外的另一重要成分. 目前应用较广的脱硝催化剂载体有TiO₂载体、碳基载体和分子筛载体等. 比表面积较大的载体可以增强活性中心的分散, 提高脱硝效率. 此外, 载体还能与活性组分产生相互作用, 能减轻催化剂的硫中毒, 但不同的载体抗硫性能不同. 研究载体性质以及载体与活性组分的相互作用也因此成为脱硝催化剂抗硫中毒领域的热点之一.^[56,57]

4.2.1 TiO₂载体

TiO₂是常见的载体之一, 其具有较大的比表面积, 同时还能提供较多的酸性位点, 有利于催化效率的提高. TiO₂载体不但能对活性中心进行保护还能与活性中心相互作用, 因此也具有优异的抗硫性能^[58].

Liu等人^[59]采用浸渍法制备出Ce-Mn/TiO₂催化剂, 发现其在120℃仍能保持较好的催化效率且NO的转化率能达到95%以上, 还显示出较好的抗硫性能. 催化剂中锐钛矿型TiO₂载体有丰富的Lewis酸位, 活性中心能均匀分散在载体表面, 这对低温下的NH₃吸附活化极为有利, 因此提高了催化剂的活性和抗硫性能. Zhang

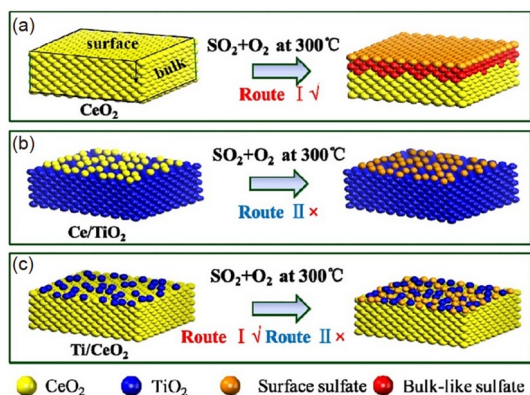


图 7 Ce-Ti 基催化剂抗硫机理^[60] (网络版彩图)

Figure 7 The sulfur-resistance mechanism of Ce-Ti catalysts^[60] (color online).

等人^[60]采用浸渍法制备了TiO₂/CeO₂催化剂(图7),与常用的CeO₂/TiO₂催化剂相比,该催化剂因有TiO₂的保护,显示出更好的催化活性和抗硫性能。在300℃下SO₂气氛中TiO₂/CeO₂的NO转化率能达到90%左右,而CeO₂/TiO₂的NO转化率却逐渐下降到46%。CeO₂/TiO₂在反应条件下的硫酸化主要生成NH₄HSO₄和金属硫酸盐,阻塞了Ce-O-Ti活性中心,导致其失活。而TiO₂/CeO₂仅在表面形成表面硫酸盐,抑制体相硫酸化的过程是保证其具有较好抗SO₂性能的关键^[61]。

Zhou等人^[62]研究锐钛矿TiO₂载体的V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂,发现SO₂对该催化剂活性影响不明显,表现出较好的脱硝性能和抗硫性能。Peng等人^[63]制备不同Ti/Si比的Ce-W/Ti-Si催化剂,发现在Ti/Si比为3时,催化剂在300℃表现出最好的抗硫性能。Ti-Si复合载体提供了更大的比表面积,同时提供了更多的酸性位点。Guo等人^[64]在介孔二氧化硅中构建薄层二氧化钛,然后将氧化铁负载在Ti@Si载体上制备催化剂(Fe/Ti@Si)。钛的电子状态得到了显著调控,催化剂具有良好的脱硝活性和抗SO₂性能。

4.2.2 碳基载体

碳基材料包括活性炭(AC)、活性碳纤维(ACF)、碳纳米管(CNTs)等。一般具有较大的比表面积,独特的孔结构和较强的吸附力,这些特点有利于活性组分的均匀分布,还能防止硫酸铵盐堵塞孔结构。

Li等人^[65]采用溶胶-凝胶法将Co、Ce、Cr、Mo、Ni分别掺入V₂O₅/TiO₂-CNTs催化剂中,发现大量的Ce

有助于化学吸氧量的增加,而特殊的碳纳米管结构会降低催化剂的氧化性,增加酸性,有利于NH₃的吸附,因此该催化剂具有优异的催化性能和耐硫性能。Zhu等人^[66]发现活性炭负载的钒氧化物V₂O₅/AC在低温区显示出较好的SCR活性和优异的抗硫性能,通入SO₂后仍然具有很好的催化活性。这是由于NH₄HSO₄在V₂O₅/AC上更易分解和反应。由于在碳表面形成了硫酸盐物种,可能为NH₃在催化剂表面吸附和活化提供了更多新的位点。Bai等人^[67]研究了碳纳米管负载的钒基催化剂V₂O₅/CNTs,比V₂O₅/AC显示出更好的催化活性和抗硫性能。在含有SO₂的烟气中V₂O₅/CNTs催化剂活性显著提高而没有发生硫中毒现象,CNTs能促进NH₄-HSO₄分解。

4.2.3 分子筛载体

分子筛由结晶的多孔硅铝酸盐构成,因其具有特殊的孔结构、较大的比表面积、丰富的酸位点,成为近年来脱硝催化剂领域的新兴载体。分子筛催化剂有着相对较高的催化效率,宽活性温度窗口,高选择性,还有较好的抗硫性能。常见的用于脱硝反应的分子筛载体有ZSM-5、Beta、SSZ-13、SAPO-34等。

Liu等人^[68]合成Mn-Ce/Cu-SSZ-13催化剂,发现在烟气中加入SO₂后其催化活性仅有略微降低,NO_x的转化率仍能保持90%,这表明催化剂具有很好的抗硫中毒性能。可能是因为MnO_x、Cu-SSZ-13、CeO₂之间的协同作用。Long和Yang^[69]研究了一系列Fe交换的不同载体的催化剂,发现Fe-ZSM-5具有优异的SCR活性,且催化效率在400℃是普通钒基催化剂的5倍,在450℃能达到普通钒基催化剂的7倍,该催化剂还能降低SO₂的氧化,具有一定的耐硫性能。Mu等人^[70]采用沉淀-化学蒸汽沉积法制备出具有高活性的Mn-Fe/ZSM-5催化剂,在240~450℃,催化剂的NO转化率能达到90%。同时发现催化剂也具有优良的抗硫性能,其比表面积变化不大,对NO氧化能力保持不变,明显增强了NH₃的吸附能力,表面硫酸铵盐沉积较少,因此具有很好的抗硫性能。Shao等人^[71]制备了具有多级孔结构的MnO_x/ZSM-5催化剂。与常规微孔ZSM-5为载体的催化剂相比,该催化剂表现出更好的低温NH₃-SCR活性,在120~240℃,NO_x转化率均接近100%,同时具有更好的抗SO₂性能,与该催化剂具有更大的比表面积和孔径,会减少硫酸铵盐的沉积有关。

4.3 催化剂的核-壳结构

对催化剂活性中心的保护,除了可以采用金属改性催化剂的方法,还可以通过建立特殊的核壳结构(核@壳)来实现,即用壳来保护核中的活性中心免受SO₂侵害而发生失活的目的^[72,73]。在制备核壳结构催化剂时通常采用先成核再包覆的方法,常见的方法有化学沉积法、自组装法和水热法等。目前,常用作壳的有TiO₂和CeO₂等,进一步研究催化剂的核壳结构可以为脱硝催化剂的抗SO₂性能提供新的思路。

Sheng等人^[74]采用两步法制备了MnO_x@TiO₂核壳结构纳米棒催化剂(图8),其中TiO₂均匀分布在MnO_x上,而且还具有丰富的孔道,Lewis酸中心和较高的氧化还原能力,这些对提高脱硝效率均产生积极的影响。通过TEM照片可以看到MnO_x@TiO₂样品具有明显的核壳结构(图9a)。通过比较发现,核壳结构的MnO_x@TiO₂催化剂要比负载型MnO_x/TiO₂催化剂的活性中心多,由此证明催化剂的活性中心受到了壳的保护。TiO₂壳的保护最大限度的减少了活性位点对SO₂的暴露,减少了硫酸盐等副产物的形成,从而提高了抗SO₂性能。Gan等人^[75]采用两步水热法合成了具有核壳结构的催化剂 α -MnO₂@CeO₂,大量的CeO₂小颗粒覆盖在棒状 α -MnO₂的表面(图9b),CeO₂壳并不影响气体分子扩散,而且由于壳的保护,Mn的价态降低,氧化还原能力提高,从而提高了催化剂的催化效率。此外,壳还可以与SO₂通过强共价键结合在一起,避免了进一步攻击核中的活性中心,因此催化剂 α -MnO₂@CeO₂在抗硫过程中表现较好。

Liu等人^[76]采用液相沉积法制备了具有核壳结构的Fe/Beta@CeO₂催化剂,与Fe/Beta相比较显示出更好的催化性能和抗硫性能。原因在于核与壳之间的空隙可以抑制活性中心阻塞,提高反应过程中NO氧化为NO₂的能力,以达到低温下催化剂最大的脱硝效率。合适的CeO₂壳层厚度能提高催化剂的氧化还原性能,但是太厚的壳层会降低酸性。Liu等人^[77]进一步制备了MoFe/Beta@CeO₂催化剂,其抗SO₂性能非常出色。从HRTEM照片可以明显看出CeO₂壳层大约有10 nm左右(图9c)。CeO₂壳层可显著影响催化剂的酸性和氧化还原性,进而提高催化活性。壳层还能保护活性中心,抑制硫酸盐的形成,从而提高抗SO₂性能。

Di等人^[78]合成了Cu/(ZSM-5@CeO₂)催化剂,ZSM-

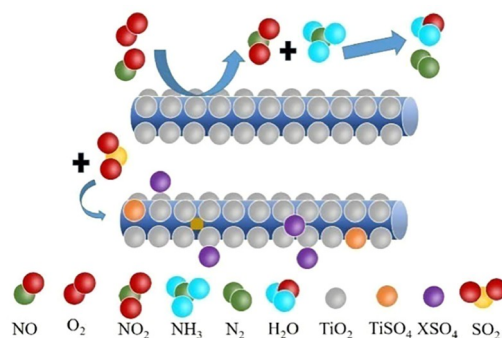


图8 MnO_x@TiO₂在SO₂存在下的NH₃-SCR机理^[74](网络版彩图)

Figure 8 The mechanism of NH₃-SCR over MnO_x@TiO₂ in the presence of SO₂ ^[74] (color online).

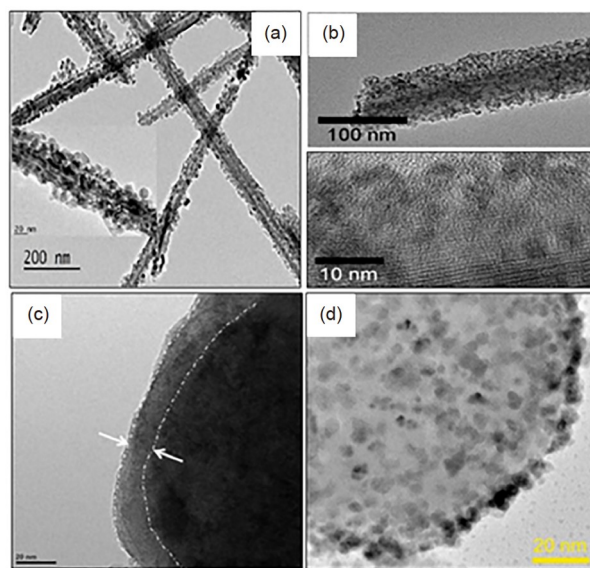


图9 (a) MnO_x@TiO₂^[74]、(b) α -MnO₂@CeO₂^[75]、(c) MoFe/Beta@CeO₂^[77]和(d) Cu/(ZSM-5@CeO₂)^[78]的TEM照片(网络版彩图)

Figure 9 TEM images of (a) MnO_x@TiO₂ ^[74]; (b) α -MnO₂@CeO₂ ^[75]; (c) MoFe/Beta@CeO₂ ^[77]; (d) Cu/(ZSM-5@CeO₂) ^[78] (color online).

5分子筛外表面被堆积的CeO₂颗粒组成的“层”所覆盖,形成了核壳结构(图9d)。该催化剂表现出优异的活性与抗硫性能。这是由于CeO₂壳和Cu之间的相互作用促进氧化还原性能。而ZSM-5核提供了更多的酸性位,提高了对氨的吸附。这是氧化还原性和酸性协同作用的结果。CeO₂壳可以优先与SO₂反应使催化剂具有较好的抗硫性能。

Yan等人^[79]成功将MnCeO_x复合氧化物成功包覆

在ZSM-5分子筛中, 合成了 $\text{MnCeO}_x/\text{ZSM-5}$ 核壳结构催化剂, 该催化剂显示出很高的活性和抗 SO_2 性能. 由于ZSM-5外壳的保护, 使得活性中心与 SO_2 的接触减少, 从而避免了活性中心中毒 (图10).

4.4 酸化

酸化是将催化剂进行硫酸化处理, 使催化剂表面形成硫酸盐, 催化剂表面酸性增强可以增加 NH_3 在表面的吸附量, 在表面能形成 $\text{SO}_4^{2-}-\text{NH}_4^+$, SO_4^{2-} 还可以使催化剂活性金属氧化物在载体表面高度分散, 因此可以达到增强活性和抗硫性能的目的^[80,81].

Zhang等人^[82]发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 催化剂具有良好的NO转化率和优异的抗硫性能, SO_4^{2-} 物种在 CeO_2 表面高度分散且 SO_4^{2-} 的加入明显增加了催化剂表面酸位, 是具有抗硫性能的关键. Ji等人^[83]构建了三种具有不同界面的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-\text{CeO}_2$ 催化剂, 包括具有强的酸性-氧化还原性界面的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ -VS(蒸汽硫酸化), 仅存在有限界面的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ -WI(浸渍法)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ -SG(固体研磨法). 在反应过程中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ -SG催化剂保留的NO活化能力可以产生更多 NO_2 , 通过“快速SCR”促进 NH_3 -SCR反应. Choo等人^[84]研究硫酸化的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂, 考察其催化活性和抗硫性能. 发现钒表面的结构对 NH_3 还原NO起到重要作用, 催化剂表面的钒酸盐是该反应的活性位点, 而钒酸盐物种的形成取决于载体上的羟基, 同时硫酸盐和钒酸盐都能与羟基发生强烈作用. 催化剂中的 SO_4^{2-} 可帮助催化剂表面形成活性聚合钛, 增加了催化剂表面活性物质, 使该催化剂具有良好的抗硫性能.

Du等人^[85]将Cu、Fe硫酸盐加载到Ce-Ti氧化物上, 发现大大增加了催化剂的抗硫性能. 催化剂的硫酸

化可以提高催化剂的酸性以此来提高催化剂的SCR活性. 未修饰的Ce-Ti氧化物催化剂的活性位点很容易被 SO_2 毒化, 而负载金属硫酸盐后可以阻止活性位点与 SO_2 反应, 同时金属硫酸盐还能作为催化剂的活性位点, 因此修饰后的催化剂就显示出很好的抗硫性能. Qiu等人^[86]对 $\text{Mn-Co-Ce}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂进行硫酸化改性, 发现改性后的催化剂具有较好的抗硫性能. 在 250°C 时, 通入50 ppm的 SO_2 后催化剂的NO转化率并没有降低, 仍能保持在99.5%左右, 这是因为酸化增加了催化剂的表面酸性和比表面积, 从而提高了催化剂抗 SO_2 中毒性能. Tan等人^[87]发现气相硫酸化的 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 催化剂在 250°C 时表现出很好的抗 SO_2 性能. 经硫酸化处理后, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 表面形成了较多的 Ce^{3+} 和氧空位, 有更多活性酸位点参与 NH_3 -SCR反应.

5 总结与展望

面对氮氧化物强化管控的需求, NH_3 -SCR反应因具有优异的 NO_x 转化率而得到越来越多的关注, 而不断提高 NH_3 -SCR催化剂的催化性能是目前需要继续深入研究的课题. 目前已广泛使用的催化剂大多具有较宽的活性温度窗口与较高的催化活性, 但其在低温下的催化效率却往往不高, 且易受烟气中残留的 SO_2 影响. 因此未来研究脱硝催化剂在低温下抗 SO_2 中毒性能仍是一项重要任务.

本文系统介绍了脱硝催化剂在 SO_2 下的失活机理, 即催化剂表面生成硫酸铵盐和金属硫酸盐堵塞活性位引起失活, SO_2 与NO竞争吸附减少活性中间体形成引起失活. 根据催化剂失活机理发现可以通过降低 SO_2 氧化与保护活性位点来提高催化剂低温抗硫性能. 已有较为成熟的方法包括金属改性, 构建特殊的核壳结构, 选择更优异的载体和酸化催化剂等.

虽然已报道的方法被证实对脱硝催化剂抗 SO_2 中毒性能的提高有所帮助, 但复杂工况下抗 SO_2 中毒的机理仍不明确. 需要继续深入研究 NH_3 -SCR脱硝催化剂的抗 SO_2 中毒机理, 特别是在以下几个方面进一步研究抗 SO_2 中毒的有效策略: (1) 适当调节酸性和引入保护层来抑制 SO_2 的吸附; (2) 适当降低活性位的氧化性来抑制 SO_2 的氧化; (3) 实现硫酸铵盐形成与分解间的动态平衡, 抑制其在催化剂表面沉积, 促进生成的硫

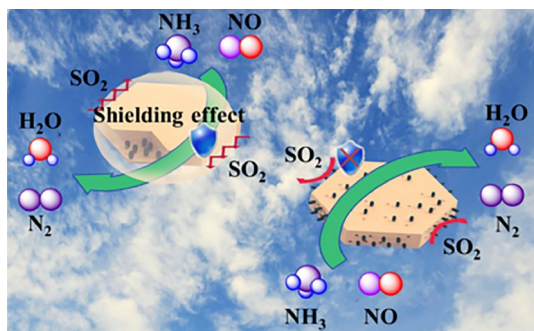


图 10 $\text{MnCeO}_x/\text{ZSM-5}$ 核壳结构催化剂^[79] (网络版彩图)

Figure 10 $\text{MnCeO}_x/\text{ZSM-5}$ core-shell catalysts ^[79] (color online).

酸盐分解; (4) 构筑与活性位点易于分离和再生的牺牲位点来保护活性位点. 不断提高脱硝催化剂在SO₂作用下的低温脱硝活性和稳定性仍然是未来研究的重

点. 因此需要围绕抗SO₂中毒的有效策略继续不断开发新颖和高效的制备和改性方法来提高低温NH₃-SCR脱硝催化剂的抗SO₂中毒性能.

参考文献

- 1 Chen C, Cao Y, Liu S, Chen J, Jia W. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1347–1365
- 2 Wang XW, Li LL, Sun JF, Wan HQ, Tang CJ, Gao F, Dong L. *Ind Catal*, 2019, 27: 1–23 (in Chinese) [王修文, 李露露, 孙敬方, 万海勤, 汤常金, 高飞, 董林. 工业催化, 2019, 27: 1–23]
- 3 Gao ZH, Mu Y, Yang RN, Fu GY, Sun M, Yu L. *Fine Chem*, 2021, 38: 1621–1627 (in Chinese) [高梓寒, 穆杨, 杨润农, 傅广赢, 孙明, 余林. 精细化工, 2021, 38: 1621–1627]
- 4 Tang X, Li J, Sun L, Hao J. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 99: 156–162
- 5 Pu Y, Xie X, Jiang W, Yang L, Jiang X, Yao L. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 2549–2555
- 6 Marberger A, Ferri D, Elsener M, Kröcher O. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11989–11994
- 7 Yu T, Hao T, Fan D, Wang J, Shen M, Li W. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6565–6575
- 8 Chen P, Jabłońska M, Weide P, Caumanns T, Weirich T, Muhler M, Moos R, Palkovits R, Simon U. *ACS Catal*, 2016, 6: 7696–7700
- 9 Xin Y, Zhang N, Wang X, Li Q, Ma X, Qi Y, Zheng L, Anderson JA, Zhang Z. *Catal Today*, 2019, 332: 35–41
- 10 Liu FD, Yu YB, Shan WP, He H. *Sci Sin-Chim*, 2012, 42: 446–468 (in Chinese) [贺泓, 刘福东, 余运波, 单文坡. 中国科学: 化学, 2012, 42: 446–468]
- 11 Yang C, Cheng H, Huang BC. *Chem Ind Eng Prog*, 2014, 33: 907–913 (in Chinese) [杨超, 程华, 黄碧纯. 化工进展, 2014, 33: 907–913]
- 12 Zhang DJ, Ma ZR, Sun Q, Xu WQ, Li YL, Wang BD, Zhu T, Lin DH, Ji GH, Ma J. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, 37: 2635–2643 (in Chinese) [张道军, 马子然, 孙琦, 徐文强, 李永龙, 王宝冬, 竹涛, 林德海, 季广辉, 马静. 化工进展, 2018, 37: 2635–2643]
- 13 Liu C, Wang H, Zhang Z, Liu Q. *Catalysts*, 2020, 10: 1034
- 14 Pan S, Luo H, Li L, Wei Z, Huang B. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 377: 154–161
- 15 Zhang L, Wang D, Liu Y, Kamasamudram K, Li J, Epling W. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 156–157: 371–377
- 16 Jiang BQ, Wu ZB, Liu Y, Lee SC, Ho WK. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 4961–4965
- 17 Xu W, He H, Yu Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4426–4432
- 18 Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa JY, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
- 19 Zhao W, Tang Y, Wan Y, Li L, Yao S, Li X, Gu J, Li Y, Shi J. *J Hazard Mater*, 2014, 278: 350–359
- 20 Wang F, Shen B, Zhu S, Wang Z. *Fuel*, 2019, 249: 54–60
- 21 Tan W, Liu A, Xie S, Yan Y, Shaw TE, Pu Y, Guo K, Li L, Yu S, Gao F, Liu F, Dong L. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 4017–4026
- 22 Kobayashi M, Kuma R, Masaki S, Sugishima N. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 60: 173–179
- 23 Liu H, Fan Z, Sun C, Yu S, Feng S, Chen W, Chen D, Tang C, Gao F, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 671–683
- 24 Gao S, Wang P, Yu F, Wang H, Wu Z. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 8148–8156
- 25 Fang X, Liu Y, Cheng Y, Cen W. *ACS Catal*, 2021, 11: 4125–4135
- 26 Shi D, Feng J, Wang J, Zhao W, Li X. *Kinet Catal*, 2020, 61: 750–757
- 27 Guo K, Ji J, Song W, Sun J, Tang C, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120388
- 28 Chen Y, Li C, Chen J, Tang X. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 11796–11802
- 29 Guo K, Fan G, Gu D, Yu S, Ma K, Liu A, Tan W, Wang J, Du X, Zou W, Tang C, Dong L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 4900–4907
- 30 Guo K, Zhu Y, Yan Z, Liu A, Du X, Wang X, Tan W, Li L, Sun J, Tong Q, Tang C, Dong L. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124271
- 31 Yu Y, Tan W, An D, Wang X, Liu A, Zou W, Tang C, Ge C, Tong Q, Sun J, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 281: 119544
- 32 Yun JG, Hu XM, Zhao C, Liu CX, Tong ZF, Zhong M, Jiang XY, Wei NH, Zhang HB, Chen ZH. *Environ Sci Technol*, 2021, 44: 141–150 (in Chinese) [云军阁, 胡晓玫, 赵成, 刘承贤, 童张法, 钟敏, 姜雪迎, 魏凝涵, 张寒冰, 陈志航. 环境科学与技术, 2021, 44: 141–150]
- 33 Zhou Z, Wang Z, Liu Z. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 562–573 [周子正, 王智华, 刘志明. 中国科学: 化学, 2018, 48: 562–573]
- 34 Zhang P, Jia YY, Tang ZH, Liu XY, Liu JQ, Liu GL, Wu SF. *Mod Chem Ind*, 2021, 41: 67–71 (in Chinese) [张鹏, 贾媛媛, 唐中华, 刘兴誉, 刘军

强, 刘光利, 巫树锋. 现代化工, 2021, 41: 67–71]

- 35 Yan Q, Gao Y, Li Y, Vasiliades MA, Chen S, Zhang C, Gui R, Wang Q, Zhu T, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 255: 117749
- 36 Ma Z, Wu X, Feng Y, Si Z, Weng D, Shi L. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2015, 25: 342–352
- 37 France LJ, Yang Q, Li W, Chen Z, Guang J, Guo D, Wang L, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 206: 203–215
- 38 Wei L, Cui S, Guo H, Ma X, Zhang L. *J Mol Catal A-Chem*, 2016, 421: 102–108
- 39 Hu X, Chen J, Qu W, Liu R, Xu D, Ma Z, Tang X. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 5435–5441
- 40 Han S, Ye Q, Gao Q, Dai H. *Catalysts*, 2020, 10: 783
- 41 Pang L, Fan C, Shao L, Song K, Yi J, Cai X, Wang J, Kang M, Li T. *Chem Eng J*, 2014, 253: 394–401
- 42 Ma Y, Li Z, Zhao N, Teng Y. *J Rare Earths*, 2021, 39: 1217–1223
- 43 Liu X, Li Y, Zhang R. *RSC Adv*, 2015, 5: 85453–85459
- 44 Sun C, Chen W, Jia X, Liu A, Gao F, Feng S, Dong L. *Chin J Catal*, 2021, 42: 417–430
- 45 Wang B, Wang M, Han L, Hou Y, Bao W, Zhang C, Feng G, Chang L, Huang Z, Wang J. *ACS Catal*, 2020, 10: 9034–9045
- 46 Sun C, Liu H, Chen W, Chen D, Yu S, Liu A, Dong L, Feng S. *Chem Eng J*, 2018, 347: 27–40
- 47 Tong Y, Li Y, Li Z, Wang PQ, Zhang ZP, Zhao X, Yuan F, Zhu Y. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 590: 117333
- 48 Cao F, Su S, Xiang J, Wang P, Hu S, Sun L, Zhang A. *Fuel*, 2015, 139: 232–239
- 49 Wu LC, Wang Q, Zhao W, Payne EK. *Chem Pap*, 2018, 72: 1981–1989
- 50 Xu L, Shi C, Chen B, Zhao Q, Zhu Y, Gies H, Xiao FS, De Vos D, Yokoi T, Bao X, Kolb U, Feyen M, Maurer S, Moini A, Müller U, Zhang W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 236: 211–217
- 51 Yin C, Cheng P, Li X, Yang RT. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7561–7568
- 52 Zhang X, Shen B, Wang K, Chen J. *J Industrial Eng Chem*, 2013, 19: 1272–1279
- 53 Xu T, Wu X, Gao Y, Lin Q, Hu J, Weng D. *Catal Commun*, 2017, 93: 33–36
- 54 Tian Q, Liu H, Yao W, Wang Y, Liu Y, Wu Z, Wang H, Weng X. *J Nanomaterials*, 2014, 2014: 1–6
- 55 Li L, Ge C, Ji J, Tan W, Wang X, Wei X, Guo K, Tang C, Dong L. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1488–1499
- 56 Yang YL, Xu DY, Chao CY, Gao M. *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 35: 1094–1100 (in Chinese) [杨永利, 徐东耀, 晁春艳, 高明. 化工进展, 2016, 35: 1094–1100]
- 57 Wang H, Huang B, Yu C, Lu M, Huang H, Zhou Y. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 588: 117207
- 58 Yao X, Zhao R, Chen L, Du J, Tao C, Yang F, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 208: 82–93
- 59 Liu W, Tong ZQ, Luo J. *Acta Sci Circumst*, 2006, 26: 1240–1245 (in Chinese) [刘炜, 童志权, 罗婕. 环境科学学报, 2006, 26: 1240–1245]
- 60 Zhang L, Li L, Cao Y, Yao X, Ge C, Gao F, Deng Y, Tang C, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 589–598
- 61 Zhang L, Zou W, Ma K, Cao Y, Xiong Y, Wu S, Tang C, Gao F, Dong L. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 1155–1163
- 62 Zhou H, Huang CH, Dong WH, Cui J. *Mod Chem Ind*, 2017, 37: 114–118 (in Chinese) [周惠, 黄华存, 董文华, 崔晶. 现代化工, 2017, 37: 114–118]
- 63 Peng Y, Liu C, Zhang X, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 140–141: 276–282
- 64 Guo K, Ji J, Osuga R, Zhu Y, Sun J, Tang C, Kondo JN, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 287: 119982
- 65 Li Q, Hou X, Yang H, Ma Z, Zheng J, Liu F, Zhang X, Yuan Z. *J Mol Catal A-Chem*, 2012, 356: 121–127
- 66 Zhu Z, Niu H, Liu Z, Liu S. *J Catal*, 2000, 195: 268–278
- 67 Bai S, Zhao J, Wang L, Zhu Z. *J Fuel Chem Tech*, 2009, 37: 583–587
- 68 Liu Q, Fu Z, Ma L, Niu H, Liu C, Li J, Zhang Z. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 547: 146–154
- 69 Long RQ, Yang RT. *J Catal*, 1999, 188: 332–339
- 70 Mu W, Zhu J, Zhang S, Guo Y, Su L, Li X, Li Z. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7532–7548
- 71 Shao J, Cheng S, Li Z, Huang B. *Catalysts*, 2020, 10: 311
- 72 Hou XX, Li XY, Chen HP, Yang X, Wei YL. *J Fun Mater*, 2019, 50: 9157–9162 (in Chinese) [侯欣辛, 李翔宇, 陈红萍, 杨旭, 魏永林. 功能材料, 2019, 50: 9157–9162]
- 73 Xie Q, Zhang L, Hu ZH, Li GX, Wang CY, Li TZ. *Ind Catal*, 2021, 29: 28–34 (in Chinese) [谢巧, 张雷, 胡正华, 李艮香, 王超越, 李廷真. 工业催化, 2021, 29: 28–34]
- 74 Sheng Z, Ma D, Yu D, Xiao X, Huang B, Yang L, Wang S. *Chin J Catal*, 2018, 39: 821–830

- 75 Gan L, Li K, Yang W, Chen J, Peng Y, Li J. *Chem Eng J*, 2019, 391: 123473
- 76 Liu J, Liu J, Zhao Z, Wei Y, Song W. *AIChE J*, 2017, 63: 4430–4441
- 77 Liu J, Du Y, Liu J, Zhao Z, Cheng K, Chen Y, Wei Y, Song W, Zhang X. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 704–714
- 78 Di Z, Wang H, Zhang R, Chen H, Wei Y, Jia J. *Appl Catal A-Gen*, 2022, 630: 118438
- 79 Yan R, Lin S, Li Y, Liu W, Mi Y, Tang C, Wang L, Wu P, Peng H. *J Hazard Mater*, 2020, 396: 122592
- 80 Yang X, Chen HP, Qi X. *Mod Chem Ind*, 2018, 38: 20–24 (in Chinese) [杨旭, 陈红萍, 齐雪. 现代化工, 2018, 38: 20–24]
- 81 Xie R, Ma L, Li Z, Qu Z, Yan N, Li J. *ACS Catal*, 2021, 11: 13119–13139
- 82 Zhang Q, Zhang J, Song Z, Ning P, Li H, Liu X. *J Industrial Eng Chem*, 2016, 34: 165–171
- 83 Ji J, Jing M, Wang X, Tan W, Guo K, Li L, Wang X, Song W, Cheng L, Sun J, Song W, Tang C, Liu J, Dong L. *J Catal*, 2021, 399: 212–223
- 84 Choo ST, Lee YG, Nam IS, Ham SW, Lee JB. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 200: 177–188
- 85 Du X, Wang X, Chen Y, Gao X, Zhang L. *J Industrial Eng Chem*, 2016, 36: 271–278
- 86 Qiu L, Wang Y, Pang D, Ouyang F, Zhang C. *Catal Commun*, 2016, 78: 22–25
- 87 Tan W, Wang J, Li L, Liu A, Song G, Guo K, Luo Y, Liu F, Gao F, Dong L. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121729

Research progress in the SO₂ resistance of denitration catalysts in low-temperature NH₃-SCR reactions

Junyan Liu, Jing He, Di Mao, Chengyang Yin^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding author (email: ycy2006cc@126.com)*

Abstract: NH₃-SCR reaction is one of the most widely used denitration technologies at present, and the catalyst is the core of the NH₃-SCR technology. Because of its low-temperature activity and easy deactivation in the presence of SO₂, the research on the low-temperature sulfur-resistance of denitration catalysts becomes a hot spot. In this review, the deactivation mechanism of NH₃-SCR catalysts in the presence of SO₂ is reviewed. It is found that the deactivation of the catalysts is mainly due to the reaction of SO₂ with NH₃ and metal-active sites; the formation of ammonium sulfates or ammonium bisulfates will block the pores of the catalysts and affect the efficiency of the catalysts; the metal sulfates will lead to the deactivation of the active sites of the catalysts and cause the irreversible deactivation of the catalysts; the competitive adsorption of SO₂ and NO will also cause the deactivation of the catalysts. Based on the known mechanism of catalyst deactivation, some effective strategies for improving the SO₂ tolerance are proposed: reducing the adsorption and oxidation of SO₂, constructing sacrificial sites to protect active sites and promoting the decomposition of sulfates. It is found that the sulfur resistance of the catalysts can be improved by some methods: such as metal modification, the special structure of catalysts, the influence of supports, acid catalysts. Finally, the development prospect of low-temperature sulfur-resistant NH₃-SCR denitration catalysts is prospected.

Keywords: NH₃-SCR, denitration catalyst, low temperature, sulfur resistance, deactivation mechanism

doi: [10.1360/SSC-2021-0256](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0256)