

# 选择性催化还原脱硝催化剂的研究进展

陈焕章<sup>1,2\*</sup>, 李宏<sup>1</sup>, 王丹<sup>1</sup>, 李花<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北省药用分子化学重点实验室, 河北石家庄 050018)

**摘要:**介绍了分子筛催化剂、金属氧化物催化剂以及碳基催化剂的优缺点, 综述了各自的研究现状, 并对选择性催化还原脱硝催化剂的发展前景进行了展望。

**关键词:**选择性催化还原; 脱硝; 分子筛; 金属氧化物; 碳基催化剂

**中图分类号:** TQ111.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)06-0018-04

## Research progress of selective catalytic reduction denitration catalyst

CHEN Huan-zhang<sup>1,2\*</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, WANG Dan<sup>1</sup>, LI Hua<sup>1</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The advantages and disadvantages of molecular sieve catalyst, metal oxide catalyst and carbon-based catalyst are introduced. Their current status is also described. The prospects of selective catalytic reduction denitration catalyst in the future are proposed as well.

**Key words:** selective catalytic reduction; denitration; molecular sieve; metal oxide; carbon-based catalyst

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )作为一种主要的大气污染物, 不仅会破坏生态平衡, 还会严重危害人体的健康。随着经济的发展, 能源消耗的急剧上升,  $\text{NO}_x$  的排放越来越严重, 如何实现  $\text{NO}_x$  的减排成为国内外关注的重点。综合考察各方面的因素, 选择性催化还原法(SCR)以其良好的脱硝效果和成熟的技术受到了世界各国研究者的青睐。在 SCR 脱硝系统中, 催化剂的成本占整个系统投资的 40% 以上, 因此, 催化剂的选择变得尤为关键, 开发具有高活性、高稳定性和高寿命的 SCR 脱硝催化剂具有重要的应用价值。根据活性组分和载体的不同, 选择性催化还原脱硝催化剂主要包括分子筛催化剂、金属氧化物催化剂和碳基催化剂。

## 1 分子筛催化剂

分子筛是一种结晶态硅铝酸盐的含水化合物, 因其特殊的孔道结构和丰富的酸性位点, 使得分子筛催化剂表现出了较好的催化活性, 较高的选择性和较宽的活性温度窗口, 因此, 分子筛催化剂成为 SCR 脱硝领域研究的热点, 适用于燃煤电厂和化工生产等领域。但分子筛催化剂存在低温活性不高、抗硫性差、水抑制等缺点, 限制了其工业上的发展, 所以, 对分子筛催化剂进行修饰和改性, 以此提高其催化性能是近几年研究的重点。目前的分子筛催化剂主要利用过渡金属离子进行交换来达到分子筛改

性的目的, 交换的金属元素主要有 Cu、Fe、Mn、Ce、Co 等, 其中以 Cu 和 Fe 最受关注。根据孔径大小, 可分为大中孔分子筛和小孔分子筛。

### 1.1 大中孔分子筛

大中孔分子筛主要包括 MOR、HBEA、MFI、USY 和 ZSM-5 系列等, 其中以 ZSM-5 系列分子筛的应用最为广泛。Seo 等<sup>[1]</sup>通过离子交换法制备了 Cu-ZSM-5 催化剂, 并通过添加不同量的  $\text{ZrO}_2$  对其进行改性。结果表明, 在 200 ~ 300℃, 与单纯的 Cu-ZSM-5 催化剂相比, Cu-ZSM-5- $\text{ZrO}_2$  催化剂的脱硝速率提高了 10% ~ 20%, 当  $\text{ZrO}_2$  的添加量为质量分数 2% 时, 催化剂表现出了良好的热稳定性和抗硫性能。Kim 等<sup>[2]</sup>利用共浸渍法制备了 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂, 当温度为 160℃ 时, NO 的转化率为 80%, 在 180 ~ 350℃ NO 的转化率保持在 95% 以上, 低温活性明显高于单一的 Cu-ZSM-5 催化剂, 并且 Er 的引入有效地提高了催化剂的水热稳定性。李建光等<sup>[3]</sup>通过等体积浸渍法开发了一种新型的  $\text{CeO}_2$ /HBEA 催化剂, 此催化剂具有优异的低温活性, 较强的抗水中毒和抗硫性能, 在 220℃ 的反应温度下, 当 Ce 的负载量为 10% 时,  $\text{NO}_x$  的转化率高达 96.49%, 并且添加助剂 Fe 对催化剂进行改性,  $\text{CeO}_2$ /HBEA 的低温活性有较大的提高, 且减缓了催化剂的中毒速度。Lin 等<sup>[4]</sup>采用浸渍法制备了一系列的 Mn-Fe/USY 催化剂, 研究表明, 在空速为

36 000 h<sup>-1</sup>, 150 ~ 300℃ 的反应温度条件下, 当 Mn 与 Fe 的负载量分别为质量分数 10% 和 8% 时, NO 的转化率接近 100%。

## 1.2 小孔分子筛

近期, SAPO、SSZ 等小孔分子筛因具有较高的反应活性和抗中毒能力, 成为分子筛催化剂的研究热点。Wang 等<sup>[5-6]</sup> 采用离子交换法制备了 Cu/SAPO-34 催化剂, 并对其做了一系列的研究, 结果表明, 在 230 ~ 560℃, NO 转化率超过 80%, 具有良好的 SCR 脱硝活性和 N<sub>2</sub> 选择性。在此基础上, 于 750℃ 的温度下对 Cu/SAPO-34 水处理 12 h, 催化剂的 SCR 活性上升, 显示出了优异的水热稳定性。Kwak 等<sup>[7]</sup> 发现, 在 SCR 反应中, 与 Cu-ZSM-5 等其他分子筛相比, Cu-SSZ-13 表现出了更为优良的选择性和催化活性, 具有较强的抗水热老化能力和 N<sub>2</sub> 选择性, 但 Cu 负载量不高, 用于合成 SSZ-13 分子筛的模板剂价格昂贵, 使得该分子筛应用受到限制。基于此, Ren 等<sup>[8]</sup> 以一种低廉的铜胺配合物 (Cu<sup>2+</sup> 和四乙炔五胺) 为新型的模板剂, 同样成功地合成了 Cu-SSZ-13 催化剂, 该催化剂不仅具有优异的 SCR 催化性能和 N<sub>2</sub> 选择性, 并且含铜量高, 铜分散状态好。

## 2 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂因其成本低廉、良好的稳定性、较强的低温活性和选择性, 成为目前应用最为广泛的 SCR 脱硝催化剂。常见的金属氧化物催化剂通常以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>x</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub> 等金属氧化物及其混合物为活性组分, 将其负载于 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等载体上, 以此来提供催化剂更丰富的微孔结构, 提高催化剂的比表面积。

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 为载体

TiO<sub>2</sub> 是金属氧化物催化剂的主要载体, TiO<sub>2</sub> 价廉、无毒, 具有很大的比表面积、优异的化学稳定性和水热稳定性, 并且 TiO<sub>2</sub> 表面丰富的酸性位使其具有非常强的抗 SO<sub>2</sub> 性能, 金属氧化物在 TiO<sub>2</sub> 表面有良好的分散性, 暴露的活性位点能提高催化剂的活性。因此, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体的 SCR 脱硝催化剂具有很大的优势。

V 基氧化物催化剂是研究最多最成熟的 SCR 脱硝催化剂之一, 也是较早实现工业化的脱硝催化剂, 此类催化剂具有较高的活性、选择性和良好的抗硫性能, 因此被广泛应用于脱硝领域。Cha 等<sup>[9]</sup> 通过化学气相沉积法开发了一种 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,

结果显示, 在 250℃ 的反应温度下, NO 的转化率接近 100%, 因为与其他方法相比, 此方法制备的催化剂具有更高的比表面积和 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比。Du 等<sup>[10]</sup> 采用浸渍法制备了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 并向催化剂中掺杂 Sb 和 Nb 来考察其脱硝性能。研究表明, Nb 和 Sb 的掺杂均能提高催化剂的低温活性, 并且, 二者的掺杂还增强了催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性、抗水和抗 K<sub>2</sub>O 中毒能力。Lee 等<sup>[11]</sup> 在 Sb-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中添加稀土金属 Ce, 催化剂的低温活性得到明显改善, 在 220 ~ 500℃, 质量分数 10% 的 Ce 添加量能提高 NO<sub>x</sub> 的转化率, 并且在整个温度区间, N<sub>2</sub> 的选择性始终保持在 95% 以上。虽然 V 基氧化物催化剂具有良好的脱硝性能, 但由于 V 物种具有生物毒性, 对环境会造成二次污染, 并且该类催化剂主要来源于国外进口, 成本较高, 因此, 开发新型高效的非钒基脱硝催化剂具有重要的意义。

Mn 的氧化物拥有丰富的游离氧, 在催化时能非常好地完成催化循环, 具有很强的氧化还原能力, 可作为一种良好的催化材料。Jiang 等<sup>[12]</sup> 分别采用溶胶凝胶法、共沉淀法以及浸渍法制备了 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 并对其脱硝活性进行对比研究。研究表明, 与其他 2 种方法相比, 溶胶凝胶法制备的催化剂表现出了更好的 SCR 活性和抗 SO<sub>2</sub> 的能力, 当反应温度为 150℃ 时, NO 的转化率高达 92.6%。Park 等<sup>[13]</sup> 研究发现, 当 MnO<sub>x</sub> 的负载量为质量分数 20% 时, Mn 物种主要以 Mn<sup>4+</sup> 的形式存在, 此时的 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有最高的 SCR 活性和 N<sub>2</sub> 选择性。冯云桑等<sup>[14]</sup> 采用挤出成型法制备了 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 并通过添加不同含量的 Co 和 Ce 的氧化物, 考察催化剂的脱硝性能。结果表明, 当温度为 120℃, MnO<sub>x</sub> 的负载量为质量分数 20%, Co 和 Ce 的添加量为质量分数 6% 时, 催化剂的脱硝速率最佳, 为 90.7%。Mn 基氧化物催化剂因其优异的 SCR 活性而得到广泛关注, 然而, 如何改善其 N<sub>2</sub> 选择性不高、高温热稳定性不佳和抗硫性能差等缺点, 是未来研究的重点。

除了 V 基和 Mn 基氧化物催化剂外, 还有很多其他金属氧化物被广泛地应用到 SCR 领域中。Shin 等<sup>[15]</sup> 采用浸渍法制备的 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 当空速为 10 000 h<sup>-1</sup>, 反应温度为 250℃ 时, NO 的转化率高达 92%。一直以来, WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 都扮演着非常重要的助催化剂和稳定剂的角色。Chen 等<sup>[16]</sup> 和 Liu 等<sup>[17]</sup> 发现, WO<sub>3</sub> 或 MoO<sub>3</sub> 的加入均能够显著提高

CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 SCR 活性。任晓光等<sup>[18]</sup> 制备了一系列的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 研究发现, 制备的催化剂都具有较好的结构, 分散均匀, 并且催化活性良好, NO 转化率达到 100%, 其中, 以 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品的低温活性最好。

## 2.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种拥有较大比表面积、适宜的孔径分布、高分散性的固体物料, 负载的活性组分能很好地暴露于催化剂表面, 吸附性好, 并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面具有大量的羟基, 有利于加速 NO<sub>x</sub> 的催化还原, 因此, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 SCR 脱硝催化剂的研究得到越来越多的关注。

郭静等<sup>[19]</sup> 采用等体积浸渍法制备了 MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并通过添加 CeO<sub>2</sub> 对催化剂进行改性, 考察其在 70~300℃ 的低温 SCR 脱硝性能。结果表明, 当焙烧温度为 550℃、MnO<sub>x</sub> 负载量为质量分数 7% 时, 催化剂具有最好的脱硝活性, 适量 CeO<sub>2</sub> 的加入提高了催化剂的活性和稳定性, 最佳添加量为质量分数 4%。王学涛等<sup>[20]</sup> 采用浸渍法研制了一系列蜂窝状 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 分别考察焙烧温度、CuO 负载量和 CeO<sub>2</sub> 对催化活性的影响。结果发现, 焙烧温度为 500℃、CuO 负载量为质量分数 7.5% 时, NO 的转化率为 91.4%, 添加 CeO<sub>2</sub> 后, 催化剂的脱硝率高达 94.5%。Shen 等<sup>[21]</sup> 制备了 CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 当空速为 3 000 h<sup>-1</sup>, 250~350℃ 的反应温度, CeO<sub>2</sub> 负载量为质量分数 13% 时, 催化剂表现出了最好的脱硝活性, NO 转化率可保持在 80% 以上。

## 3 碳基催化剂

碳基催化剂是指以碳基材料为载体的催化剂, 碳基材料由于比表面积大、孔隙结构发达、吸附性强、化学稳定性好等优势迅速成为 SCR 脱硝研究的热点。然而, 制备工艺复杂、机械强度不高、抗水性差等问题成为制约其发展的主要原因, 近年来, 科研工作者不断地进行各种尝试, 取得了一定的成果。根据载体的不同, 主要有活性炭、活性炭纤维以及碳纳米管。

### 3.1 活性炭为载体

活性炭(AC)是一种优良的吸附剂, 不仅具有特殊的孔结构和大比表面积、耐酸耐碱、化学性质稳定等优点, 并且来源广泛、价廉、易于再生, 广泛应用于溶剂回收、污水处理、气体净化等领域, 在 NO<sub>x</sub> 治理方面具有很高的应用价值。但活性炭本身的催化活

性很低, 应用时需要进行预活化处理, 或者负载活性组分来改善其脱硝性能。

周愉千等<sup>[22]</sup> 以硝酸处理过的椰壳活性炭为载体, 负载铈制备了 CeO<sub>x</sub>/AC 催化剂, 考察其 SCR 脱硝活性。研究表明, 椰壳活性炭经硝酸处理后, 其表面酸性含氧基团增加, 孔隙结构有所调整, 提高了 CeO<sub>x</sub>/AC 催化剂的吸附能力。经 500℃ 焙烧、铈负载量为质量分数 7% 的 CeO<sub>x</sub>/AC 表现出优异的催化性能, 90℃ 时, NO 的转化率可达 90%。楚英豪等<sup>[23]</sup> 通过浸渍法制备了 Mn-Ce/AC 系列催化剂, 考察了氨氮比和空速对 Mn-Ce/AC 催化活性的影响。结果表明, 当  $n(\text{NH}_3):n(\text{NO})=1:1$ , 空速为 2 000 h<sup>-1</sup>, 90℃ 的反应温度下, NO 的转化率为 90%, 当温度在 120~250℃ 时, NO 转化率保持在 99% 以上, 并且, 该催化剂具有良好的抗水和抗硫性能。Gao 等<sup>[24]</sup> 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂的脱硝活性进行研究, 结果发现, 在一个较宽的温度窗口和空速范围内, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 均表现出了良好的选择性和活性, 当低于 150℃ 的反应温度下, NO<sub>x</sub> 的转化率从 26% 一直升至 94%。

### 3.2 活性炭纤维为载体

活性炭纤维(ACF)是一种高效活性吸附材料和环保工程材料, 与活性炭相比, 不仅具有高比表面积和外表面积、微孔占有率高、孔径分布窄和吸脱速率快等优点, 同时, 还具有良好的还原能力, 可以将 NO<sub>x</sub> 直接还原为 N<sub>2</sub>。因此, 活性炭纤维催化剂被广泛应用于 SCR 脱硝的研究中。

Lu 等<sup>[25]</sup> 采用等体积浸渍法制备了一系列的 CeO<sub>2</sub>/ACF 催化剂, 并与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF、HNO<sub>3</sub>/ACF 等催化剂的脱硝性能进行比较。结果表明, 当 CeO<sub>2</sub> 的负载量为质量分数 10%, 温度为 150℃ 时, NO 的转化率为 70%, 而温度在 350℃ 的条件下, NO 的转化率可达 90%, 无论在低温还是中温环境下, CeO<sub>2</sub>/ACF 催化剂均表现出了比其他催化剂更好的脱硝活性。厉励等<sup>[26]</sup> 以硝酸处理过的活性炭纤维(ACFN)为载体, 通过等体积浸渍法制备了 MnO<sub>x</sub>/ACFN 催化剂, 分别考察了 MnO<sub>x</sub> 的负载量、CeO<sub>2</sub> 的负载方法以及添加量对催化剂活性的影响。研究表明, 运用共沉淀法负载 CeO<sub>2</sub>、总添加量为质量分数 15%,  $n(\text{CeO}_2):n(\text{MnO}_x)=3:2$ , 反应温度为 200℃ 时, MnO<sub>x</sub>/ACFN 的催化活性最高, NO<sub>x</sub> 的转化率高达 92.2%。郑玉婴等<sup>[27]</sup> 以自制的 ACF 为载体, 采用同样的方法制备了 Mn-Fe/ACF 系列催化剂。实验结果表明, 适量 Fe 元素的加入有利于催化剂活性

的提高,在温度为  $200^{\circ}\text{C}$ 、 $56\ 000\ \text{h}^{-1}$  的高空速条件下,催化剂的脱硝率高达  $92\%$ 。

### 3.3 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)是一种近几年发展起来的具有完全规整孔隙结构的新型吸附材料,与活性炭和活性纤维相比,具有更好的热稳定性、较高的吸附性,其良好的机械强度和韧性使它在应用过程中大大降低了磨损率。但CNTs在SCR脱硝领域的研究较少,并且仅局限于利用CNTs外表面的特性,其内部特殊的空间结构没有得到充分利用,如何发挥CNTs的优越性又不降低高分子材料的性能是今后研究的重点。

白书立等<sup>[28]</sup>以浓硝酸处理过的碳纳米管为载体,利用等体积浸渍法制备了负载型  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$  催化剂,并与活性炭为载体的催化剂性能进行比较。研究表明,在较低的钒负载量时,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$  的催化活性明显高于以活性炭为载体的催化剂,并且具有良好的抗  $\text{SO}_2$  毒化性能。Wang等<sup>[29]</sup>同样采用等体积浸渍法,将锰氧化物负载于经氧等离子体改性过的多壁碳纳米管上(MWCNTs),并将其应用于  $\text{NH}_3$  选择性催化还原领域,考察了Mn负载量、催化剂焙烧温度和MWCNTs外径等因素对脱硝活性的影响。结果表明,当Mn的负载量为质量分数  $10\%$ 、焙烧温度为  $400^{\circ}\text{C}$ 、MWCNTs的粒径为  $60\sim 100\ \text{nm}$  时,  $\text{MnO}_x$  在MWCNTs表面的分散度最大,NO的转化率最高。Wang等<sup>[30]</sup>将Mn-Ce混合氧化物负载在碳纳米管上,制备了一系列的催化剂,考察其SCR脱硝活性。在温度为  $120\sim 180^{\circ}\text{C}$  的催化活性窗口、 $42\ 000\ \text{h}^{-1}$  的高空速条件下,NO的转化率超过  $90\%$ 。氮气吸附结果表明,Mn-Ce混合氧化物能够增大碳纳米管的比表面积和孔容,有利于催化还原反应的进行。

## 4 展望

SCR脱硝催化剂的研究已经取得了一定的进展,相关专利和文献越来越多,然而,目前大多数催化剂仍处于实验室研究阶段,实现工业化的催化剂普遍存在催化剂活性低、水热稳定性差、脱硝效率不高等问题,因此,SCR脱硝催化剂的发展还有很长的路要走,开发高效、性能优良、价格低廉、绿色环保并且具有较高实际应用价值的催化剂是未来的发展方向。加大动力学以及热力学的理论研究,优化催化剂制备工艺,拓宽研究领域,寻求性能更优异的催化材料,是未来催化剂的研究重点。随着人们对生

活环境越来越重视,SCR脱硝催化剂必将拥有更广阔的发展和应用前景。

### 参考文献

- [1] Seo C K, Choi B, Kim H, *et al.* Effect of  $\text{ZrO}_2$  addition on de- $\text{NO}_x$  performance of Cu-ZSM-5 for SCR catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 331 - 340.
- [2] Kim Y J, Kwon H J, Heo I, *et al.* Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove  $\text{NO}_x$  from diesel engine exhaust[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 9 - 21.
- [3] 李建光, 黄妍, 彭莉莉. 新型  $\text{CeO}_2/\text{HBEA}$  催化剂  $\text{NH}_3$  低温还原NO活性及抗毒性能研究[J]. *分子催化*, 2012, 26(1): 52 - 61.
- [4] Lin Q, Li J H, Ma L, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Mn-Fe/USY under lean burn conditions[J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(3/4): 251 - 256.
- [5] Wang L, Li W, Qi G S, *et al.* Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289: 21 - 29.
- [6] Wang L, Gaudet J R, Li W, *et al.* Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 306: 68 - 77.
- [7] Kwak J H, Tonkyn R G, Kim D H, *et al.* Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 275(2): 187 - 190.
- [8] Ren L M, Zhang Y B, Zeng L F, *et al.* Design and Synthesis of a Catalytically Active Cu-SSZ-13 Zeolite from a Copper-Amine Complex Template[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(1): 92 - 105.
- [9] Cha W J, Le H A, Chin S M, *et al.* Enhanced low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR activity of a  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  composite prepared via chemical vapor condensation and impregnation method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 4415 - 4418.
- [10] Du X S, Gao X, Fu Y C, *et al.* The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368: 406 - 412.
- [11] Lee K J, Kumar P A, Maqbool M S, *et al.* Ceria added Sb- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts for low temperature  $\text{NH}_3$  SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 705 - 717.
- [12] Jiang B Q, Liu Y, Wu Z B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  prepared by different methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 1249 - 1254.
- [13] Park K H, Lee S M, Kim S S, *et al.* Reversibility of Mn valence state in  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  catalysts for low-temperature selective catalytic reduction for NO with  $\text{NH}_3$ [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(3): 246 - 253.
- [14] 冯云桑, 刘少光, 陈成武. Co-Ce氧化物  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  低温SCR脱硝催化剂的影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(6): 26 - 33.
- [15] Shin M C, Cha J S, Shin B, *et al.* Activities of  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalyst for SCR of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperature according to operating conditions[J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(1): 71 - 76.

面与碱金属的碱性大小有关,另一方面还与碱金属离子结合的阴离子种类有关<sup>[5]</sup>。

催化剂的碱金属中毒在所难免,但可以采取一些措施来延长催化剂的使用寿命。

具体的措施有:①对催化剂表面引起的碱金属堵塞,可通过及时清灰,保持催化剂表面的清洁来减轻中毒<sup>[6]</sup>;②制备硫酸化 SCR 催化剂,硫酸盐可强化催化剂表面的酸位,还可优先于碱金属反应从而保护活性组分<sup>[7-8]</sup>;③通过改变烟气成分来防止中毒,主要是通过加入 P-K-Ca 混合物,但此种方法若 P 和 Ca 的浓度控制不当,就会引起 P 中毒和 Ca 中毒<sup>[3]</sup>;④相比于传统的  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂, $V_2O_5-WO_3/ZrO_2$  由于具有较强酸性,表现出较高的抗碱金属中毒能力<sup>[9]</sup>;⑤提高钒负载量,但高钒负载量会使催化剂的选择性下降, $SO_2$  转化率升高,因此需综合考虑<sup>[10]</sup>;⑥相同钒负载量下,提高钨负载量,在增强抗碱金属中毒性能的同时,不会对催化剂选择性产生影响<sup>[10]</sup>;⑦使用整体式蜂窝陶瓷催化剂,因为碱金属离子的流动性可被蜂窝陶瓷催化剂所稀释,从而降低中毒速率。

## 2 碱土金属中毒

生物质燃料以及燃煤烟气飞灰中含有少量的碱

土金属,也能导致催化剂中毒。 $Na_2O$  是中和 B 酸的酸性位,而  $CaO$  只是轻微影响 B 酸的酸性位,且  $Ca^{2+}$  对钒物种的结合程度远远低于  $Na^+$ ,相比碱金属中毒的催化剂,碱土金属中毒的催化剂上的钒物种具有较高的还原性<sup>[11]</sup>。在实际应用中,碱土金属引起的主要问题是生成  $CaSO_4$ ,堵塞催化剂的微孔。该中毒机理为<sup>[12]</sup>: $CaO$  主要富集在粒径小于  $5\ \mu m$  的颗粒上(因为细小的飞灰粒径具有较强的黏附特性),这些细小颗粒易迁移进入催化剂的微孔上,并与烟气中的  $SO_3$  反应形成硫酸钙。由于产生的硫酸钙会使颗粒体积增大 14%,从而把催化剂微孔堵死,使得  $NH_3$  和  $NO$  无法在催化剂微孔内进行 SCR 反应。

碱土金属主要富集在细小飞灰上,因此,只要能够保证催化剂表面的清洁度,就能防止碱土金属中毒。目前防止这种黏性飞灰的措施有<sup>[13-14]</sup>:①通过数值模拟与物理模型试验优化烟气流场,提高催化剂内的烟气流速;②改进反应器,反应器采用垂直放置,使烟气由上而下流动;③保证吹灰器正常运行和吹灰效果,并适当增加吹灰频率;④设置灰斗,降低进入催化剂区域烟气的飞灰量;⑤选用节距相对较大的催化剂,并增加催化剂表面的光滑度,从而减缓飞灰在催化剂表面的沉积;⑥选择合适的催化剂量,

(上接第 21 页)

- [16] Chen L, Li J H, Ge M F, *et al.* Enhanced activity of tungsten modified  $CeO_2/TiO_2$  for selective catalytic reduction of  $NO_x$  with ammonia[J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(3/4): 77-83.
- [17] Liu Z M, Zhang S X, Li J H, *et al.* Promoting effect of  $MoO_3$  on the  $NO_x$  reduction by  $NH_3$  over  $CeO_2/TiO_2$  catalyst studied with in situ DRIFTS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 90-95.
- [18] 任晓光, 任超, 李富霞, 等.  $Fe_2O_3-Cr_2O_3/TiO_2$  系列催化剂的结构和脱硝性能[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 3219-3222.
- [19] 郭静, 李彩亭, 路培, 等.  $CeO_2$  改性  $MnO_x/Al_2O_3$  的低温 SCR 法脱硝性能及机制研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2240-2246.
- [20] 王学涛, 焦叶凡, 庄沙丽, 等. 蜂窝状  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  催化剂表征及其烟气脱硝性能研究[J]. *热力发电*, 2014, 43(2): 30-35.
- [21] Shen Y S, Zhu S M, Qiu T, *et al.* A novel catalyst of  $CeO_2/Al_2O_3$  for selective catalytic reduction of  $NO$  by  $NH_3$ [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11: 20-23.
- [22] 周愉千, 刘超, 宋鹏, 等.  $CeO_x/AC$  催化剂  $NH_3$  选择性催化还原  $NO$ [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2720-2724.
- [23] 楚英豪, 王泽天, 姚远, 等.  $Mn-Ce/AC$  催化剂低温  $NH_3$  选择性催化还原  $NO$  的性能[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2013, 45(3): 127-132.
- [24] Gao X, Liu S J, Zhang Y, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of  $NO$  and  $NO_2$  with  $NH_3$  over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 164-170.
- [25] Lu P, Li C T, Zeng G M, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of  $NO$  by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(1/2): 157-161.
- [26] 厉励, 黄华存, 书藤幼, 等.  $CeO_2$  的添加对  $MnO_x/ACFN$  催化剂脱除  $NO_x$  性能影响[J]. *化工进展*, 2013, 32(11): 2655-2660.
- [27] 郑玉婴, 徐哲, 张延兵, 等.  $Mn-Fe/ACF$  催化剂低温选择性催化还原  $NO$ [J]. *功能材料*, 2014, 45(20): 20142-20145.
- [28] 白书立, 赵江红, 王丽, 等.  $V_2O_5/CNTs$  催化剂低温  $NH_3$  选择性催化还原  $NO$  的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(5): 583-587.
- [29] Wang L S, Huang B C, Su Y X, *et al.* Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of  $NO$  with  $NH_3$ : Catalytic activity and characterization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 232-241.
- [30] Wang X, Zheng Y Y, Lin J X. Highly dispersed  $Mn-Ce$  mixed oxides supported on carbon nanotubes for low-temperature  $NO$  reduction with  $NH_3$ [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 96-99. ■