

高温SCR脱硝研究进展:从催化剂到反应机理

王 瑜, 唐添发, 周沁宇, 许 璐, 汤常金*

(南京师范大学环境学院, 江苏 南京 210023)

摘要:【目的】为应对燃气轮机、煤层气发电等行业烟气减排需求,急需开发高温($\geq 500^\circ\text{C}$)脱硝催化剂,以解决商用钒钛催化剂因高温烧结、氨氧化副反应加剧而带来的活性下降问题。【方法】系统综述了分子筛基和金属氧化物基两类高温催化剂,总结了催化剂制备方法与性能优化策略。结合文献报道,讨论了高温脱硝催化剂的 NH_3 -SCR反应机理以及抗中毒作用机制,包括抗(水)热稳定性和抗硫/碱金属中毒。【结果】在分子筛基催化剂中,Fe/SSZ-13和Cu-SSZ-13表现出优异高温活性,主要归因于孤立金属位点与酸性位点的协同作用。对于氧化物基催化剂, WO_3 - FeO_x 和硫酸化 CeO_2 通过增强表面酸性、氧空位及抑制 NH_3 氧化实现高效脱硝。抗中毒研究表明, ZrO_2 掺杂可提升抗硫性能,而Ce掺杂能缓解碱金属中毒。【结论】分子筛基与氧化物基催化剂在高温脱硝领域展现出潜力,但需进一步优化抗失活机制。未来研究应聚焦高温微观失活机制解析、硫盐动态行为与碱金属捕获策略、多污染物协同控制及整体式催化剂的实际应用适配,推动高温脱硝技术的工业化应用。

关键词: 烟气脱硝; 高温催化剂; 分子筛; 金属氧化物; 反应机理; 抗中毒

中图分类号: TK437; TQ152

文章编号: 1674-8069(2025)03-0343-14

文献标志码: A

DOI编号: 10.19944/j.epetp.1674-8069.2025.03.001

[引用本文格式] 王瑜, 唐添发, 周沁宇, 等. 高温SCR脱硝研究进展: 从催化剂到反应机理[J]. 电力科技与环保, 2025, 41(3): 343-356.

WANG Yu, TANG Tianfa, ZHOU Qinyu, et al. Research progress in high-temperature SCR denitration: from catalyst innovations to reaction mechanism exploration[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2025, 41(3): 343-356.

Research progress in high-temperature SCR denitration: from catalyst innovations to reaction mechanism exploration

WANG Yu, TANG Tianfa, ZHOU Qinyu, XU Lu, TANG Changjin*

(School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, Jiangsu China)

Abstract: [Objective] To meet the strict pollution control requirement for treating flue gas in scenarios like gas turbines and coalbed methane power generation, the development of efficient SCR catalysts that can perform well under high temperatures ($> 500^\circ\text{C}$) becomes very urgent, mainly due to the evident activity loss caused by serious sintering and aggravated NH_3 over-oxidation for the commercial catalysts of V_2O_5 - TiO_2 . [Methods] A systematic review was conducted on two categories of high-temperature catalysts: zeolite-based and metal oxide-based. Preparation methods, performance optimization strategies, and reaction mechanisms were analyzed. In-situ FTIR and poisoning resistance experiments were employed to investigate NH_3 -SCR pathways, hydrothermal stability, and resistance to sulfur/alkali metal poisoning under high temperatures. [Results] For zeolite-based catalysts, Fe/SSZ-13 and Cu-SSZ-13 exhibited outstanding performance due to isolated metal sites and synergistic acid-redox properties. Among oxide-based catalysts, WO_3 - FeO_x and sulfated CeO_2 achieved high efficiency by enhancing surface acidity, oxygen vacancies, and suppressing NH_3 oxidation. Poisoning resistance studies revealed that ZrO_2 doping improved sulfur tolerance, while Ce doping mitigated alkali metal poisoning. [Conclusion] Zeolite- and oxide-based catalysts demonstrate potential for high-

收稿日期: 2025-03-16

录用日期: 2025-05-16

Received: 2025-03-16

Accepted: 2025-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(22276097); 国家自然科学基金项目(52300132); 江苏省杰出青年基金项目(BK20230007); 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放项目(D2023FK095); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX25_0690)

temperature denitration, yet require further optimization in anti-deactivation mechanisms. Future research should focus on elucidating microstructural degradation under high temperatures; dynamic sulfur salt behavior and alkali metal trapping strategies; multi-pollutant synergistic control and practical adaptation of monolithic catalysts.

Key words: NO_x removal; high-temperature catalyst; zeolite; metal oxide; reaction mechanism; resistance to deactivation

0 引言

统计数据表明,从2011年开始,中国NO_x排放量就超过硫氧化物和颗粒物,在三大主要污染物中高居首位^[1]。正因如此,国家在“十四五”规划中明确提出,到2025年全国NO_x排放总量要比2020年下降10%以上^[2]。

对于固定源NO_x的排放控制,主要有两种途径:燃烧技术改进和燃烧后烟气处理。随着NO_x排放标准日趋严格,单独使用燃烧技术改进已难以满足要求,需开发高效烟气脱硝技术成为近年来NO_x深度减排的研究重点。其中,以NH₃为还原剂的选择性催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR),具有脱硝效率高、二次污染少及能够处理不同工况烟气等优势,成为国内外工业烟气脱硝技术的主流。

经过多年研究,我国已形成在180~420℃范围内具有良好应用效果的SCR技术及其催化剂体系,可以较好应对火电、钢铁、水泥、焦化等领域的脱硝需求^[3]。但在燃气轮机和煤层气发电等脱硝应用场景中,500℃以上的烟气温度已突破商业脱硝催化剂的正常运行温度上限。一方面,由于运行温度高,钒钛催化剂极易发生载体TiO₂的晶型转变。另一方面,大于500℃时过度NH₃氧化现象的发生也会导致脱硝性能大幅下降^[4]。为适应不同领域脱硝需求,增强脱硝技术的适用性和灵活性,急需开发耐高温、抗中毒能力强的脱硝催化剂。结合文献报道,本文中我们将燃气轮机、煤层气发电等特殊工况排放的500℃及以上烟气定义为高温烟气,对应的脱硝技术称之为高温脱硝^[5]。

在之前工作中,已有一些涉及高温SCR脱硝的研究论文与相关综述。但是,这些报道和总结多局限于特定催化剂组成,如V₂O₅/TiO₂、稀土基等,对高温脱硝反应机理以及抗中毒方面的内容讨论较少^[6-8]。本文在简要介绍高温脱硝场景需求的基础上,对文献中报道的高温SCR脱硝催化剂进行系统梳理,总结现状,探讨反应机理,对未来发展进行展望,以期研究人员提供有益的理论参考。

1 高温SCR脱硝的应用需求

与燃煤发电情况有所不同,燃气轮机和煤层气发电运行过程中的排烟温度往往高达500℃以上,传统商业V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂在此工况下运行易发生烧结而失活。在对NO_x管控愈加严格的大背景下,如何开发有效的脱硝措施来满足正常的工业生产运转,显得尤为重要和紧迫。

1.1 燃气轮机脱硝需求

为实现双碳目标,我国电力行业正大力推广以天然气为燃料的燃气联合循环发电机组(以下简称燃气轮机)^[9]。燃气轮机排放的NO_x为主要污染物。由于燃气轮机的过剩空气系数较大,导致单位发电量的NO_x的原排数值是燃煤电厂的1.45倍左右^[10]。在环保要求日益严格的背景下,NO_x的排放仅依靠低氮燃烧技术很难达到排放要求。因此,采用SCR技术是进一步削减NO_x排放的最为有效方案。

在燃气轮机尾部烟道安装SCR反应器时,存在500~650℃(高温段)、300~450℃(中温段)和200℃以下(低温段)三种布置策略(图1)。当前国内燃气轮机SCR脱硝改造一般采用中温段策略,虽可直接利用较为成熟的钒钛催化剂体系(V₂O₅-WO₃/TiO₂),但仍需大幅改造余热锅炉,导致喷氨点到催化剂的烟气流动距离过短,多数运行时段内脱硝效率低于50%,氨逃逸现象严重^[11]。而末端设计则面临着烟气温度低、水汽含量高和氨逃逸不可控等风险。若采用高温段布置方案,不仅可避免对余热锅炉进行改造,还可使NH₃与烟气充分混合,解决氨逃逸问题。但此方案对应的烟气温度高达500~650℃,急需开发与之相对应的高温脱硝催化剂。

1.2 煤层气发电脱硝需求

煤层气是近年受到广泛关注的一类清洁能源,与传统的煤炭相比,煤层气作为发电燃料更加环保。不仅可以有效减少温室气体的排放,而且能够提高能源利用效率,优化能源结构,是我国电力低碳转型的关键途径。

在利用煤层气发电过程中,烟气温度最高可达

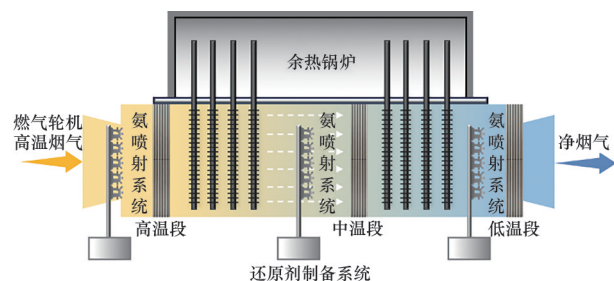


图1 燃气轮机三种温段SCR脱硝系统安装位置示意图

Figure 1 Schematic diagram of installation locations for three temperature stage SCR denitration systems in gas turbines

500 ℃以上^[5],远超传统商业催化剂的适配温度区间(180~420 ℃),这对后续烟气处理技术构成了极大挑战。可以预期随着国家对清洁能源高效利用的大力推广,此类高温脱硝场景在未来较长一段时间内有着旺盛的治理需求。

2 高温SCR脱硝催化剂的分类

NH₃-SCR的核心是高反应活性和稳定性的脱硝催化剂。目前报道的高温脱硝催化剂主要集中在两大类:金属离子交换的分子筛催化剂和过渡金属氧化物催化剂。

2.1 分子筛基催化剂

沸石分子筛因其规则的孔道结构、大的比表面积、高的热稳定性以及丰富可调的拓扑结构等,在催化、吸附和分离过程中发挥着关键作用。在SCR脱硝领域,通常是将活性组分(如Fe³⁺和Cu²⁺)以离子交换的形式引入至沸石分子筛的骨架中,以此制备的催化剂表现出较高的脱硝性能和较宽的温度窗口^[7],如表1所示。

2.1.1 Fe离子交换分子筛

截止目前,多种不同孔道结构的分子筛(图2)被用来和Fe³⁺交换,形成Fe分子筛脱硝催化剂^[13]。其中,SSZ-13分子筛以其优异的水热稳定性和良好的碳氢化合物耐受能力而受到广泛关注。Yin等^[14]采用浸渍法制备了Fe负载量为7.5 wt%的Fe/SSZ-13催化剂,发现在500 ℃高温条件下可实现90%以上的NO转化率。另外,有研究表明,通过引入Mn、W、Ce、Zr等过渡金属元素,可有效调节铁基催化剂的高温脱硝性能。Chen等^[15]发现,在Fe-SSZ-13中掺杂Zr,可提高催化剂的结晶度,同时增加酸性和改善Fe的分散性,促使活性大幅提升,Zr/Fe-SSZ-13催化剂在575 ℃时获得90%以上的NO转化率。

表1 高温分子筛基催化剂NH₃-SCR性能Table 1 NH₃-SCR performance of high-temperature zeolite-based catalysts

催化剂	制备方法	温度窗口/℃	NO转化率/%	参考文献
Fe/SSZ-13	浸渍法	350~550	>90	[14]
Zr/Fe-SSZ-13	一锅-水热法	425~575	>90	[15]
Fe-ZSM-5	浸渍法	450~650	>80	[16]
Fe-Ni-W/ZSM-5	离子交换法	550~700	>90	[17]
Fe-Beta	离子交换法	202~616	>80	[18]
Cu-ZSM-5	离子交换法	220~500	>90	[20]
Cu@ZSM-5	浸渍法	200~600	>80	[21]
Cu-SSZ-13	一锅法	250~500	>90	[14]
Cu-SSZ-13	离子交换法	200~500	>95	[22]
Ce/Cu-SSZ-13	离子交换法	200~500	>90	[23]
Fe-Cu-SSZ-13	离子交换法	225~625	>90	[24]
Cu-SAPO-34	一锅-水热法	200~500	>90	[25]
Cu-SAPO-44	离子交换法	200~550	>90	[26]
Cu-SAPO-47	离子交换法	225~600	>90	[27]
Cu-Mn-UZM-9	离子交换法	300~700	>90	[28]
Cu/MOR	超声-浸渍法	350~550	>90	[4]

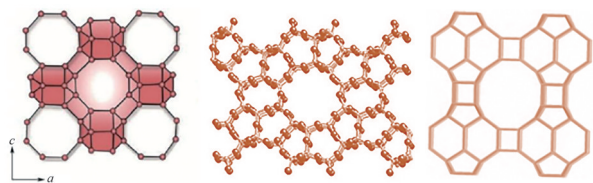


图2 SSZ-13、ZSM-5、Beta分子筛的结构示意图^[13]

Figure 2 Schematic diagrams of SSZ-13, ZSM-5, and Beta molecular sieves^[13]

SSZ-13分子筛的高额制备成本一定程度上限制了其工业应用。为提高应用的广泛性,研究人员将 Fe^{3+} 与成本低廉的ZSM-5复合,考察了Fe-ZSM-5在高温脱硝中的应用。Wang等^[16]采用浸渍法制备了低铁含量(1.0 wt%)的Fe-ZSM-5催化剂,发现催化剂在625℃高温下可以实现90%的NO转化率。刘涵子等^[17]在Fe-ZSM-5的基础上,对其进行了Ni-W双金属改性,发现所制备的Fe-Ni-W/ZSM-5催化剂表现出优异的高温脱硝活性,在550~700℃工作温度窗口内,NO转化率保持在90%以上。

除SSZ-13和ZSM-5外,还有一些研究考察了Fe与Beta分子筛的结合情况。如Xia等^[18]采用离子交换法制备了Fe-Beta催化剂,其中Fe含量为6.3 wt%、固液比为1/50的条件下制备得到的催化剂表现出最佳性能,在202~616℃温度范围内的 NO_x 转化率大于80%。进一步的研究发现,与低Fe含量(2.6 wt%)催化剂相比,适中的Fe含量有助于得到更多孤立 Fe^{3+} 活性位和更多强酸性位点,促使催化剂在宽温度范围内表现出优异的脱硝性能。

2.1.2 Cu离子交换分子筛

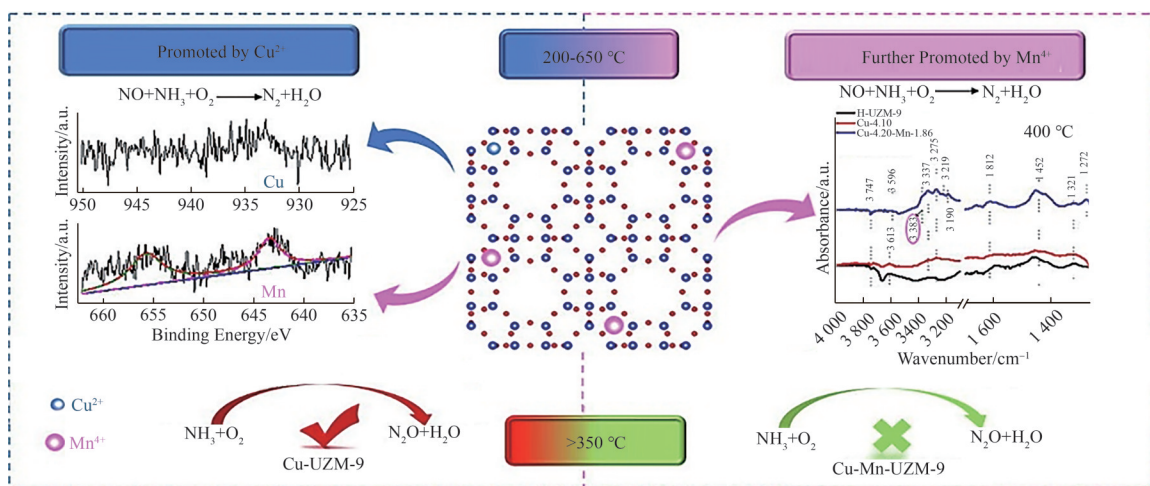
自1986年Cu-ZSM-5分子筛催化剂首次用于NO直接分解反应以来,其在脱硝领域的应用受到广泛研究^[19]。Vennestrom等^[20]制备了低铜载量($\text{Cu}/\text{Al}=0.29$)的Cu-ZSM-5催化剂,在500℃时 NH_3 -SCR的NO转化率仍能达到90%以上。Sun等^[21]制备了具有丰富多级孔结构的ZSM-5分子筛催化剂,并将Cu纳米团簇包裹其中,得到的Cu@ZSM-5催化剂在550℃高温条件下可实现90%以上的NO转化率。分析表明,催化剂较高的比表面积、丰富的Cu⁺浓度、氧空位和酸性位点是其高温催化活性优异的主要原因。

SSZ-13是目前商业化使用的柴油车尾气脱硝催化剂的主要载体。Yin等^[14]使用成本低廉的氯化胆碱为模板剂,采用一锅法制备了Cu-SSZ-13催化

剂,其在500℃时的NO转化率达到90%。Fickel等^[22]通过进一步优化Cu-SSZ-13中铜的负载量($\text{Cu}/\text{Al}=0.18\sim0.25$),得到的催化剂在500℃时NO转化率达到100%。Wang等^[23]通过在Cu-SSZ-13中引入具有优异氧化还原性和良好变价能力的稀土元素Ce,所制备的Ce/Cu-SSZ-13催化剂表现出更为优异的氧化还原能力和储氮能力,这促进了反应物分子的吸附活化,使得改性催化剂在600℃条件下的NO转化率保持在95%以上。在一锅法合成Cu-SSZ-13的基础上,Zhang等^[24]采用离子交换法引入Fe合成Fe-Cu-SSZ-13分子筛催化剂。通过减少孔隙扩散限制,进一步提高了催化剂的温度窗口和高温活性,实现625℃高温时NO转化率大于90%。

Cu改性的SAPO分子筛也是一类广受关注的催化剂。Wang等^[25]采用一锅法制备了一系列Cu/Al为0.05~0.20的微介孔复合Cu-SAPO-34催化剂。其中Cu/Al为0.15的催化剂具有孤立 Cu^{2+} 的高分散性、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 氧化还原协同效应、分级孔结构传质优势及骨架稳定性,使其在500℃时实现90%以上的NO转化率。Xin等^[26]制备了一种新型铜交换小孔分子筛催化剂Cu-SAPO-44,在550℃下的NO转化率能够保持在90%以上。Zhang等^[27]以SAPO-47为分子筛骨架,采用离子交换法制备了Cu-SAPO-47催化剂,在600℃时最佳活性可以达到90%以上。进一步的研究表明,催化剂中大量高分散 Cu^{2+} 作为活性中心,提供Lewis酸位点参与到反应中,这是导致催化剂在高温下表现优异脱硝性能的主要原因。

除SAPO外,其他类型的铜交换分子筛也被研究。如Wei等^[28]将Mn离子交换到铜基UZM-9沸石中制备了Cu-Mn-UZM-9催化剂。研究发现,催化剂上吸附到Brønsted酸位点的 NH_3 会逐渐迁移到相邻的铜位点参与 NH_3 -SCR反应,而非发生 NH_3 氧化反应,如图3所示,使得Cu-Mn-UZM-9在500~650℃的温度区间显示出超过95%的NO转化率。靳鹏凯等^[4]在MOR型分子筛中引入Cu活性组分,发现与Cu/ZSM-5和Cu/Beta相比,Cu/MOR催化剂的强酸性位点数量显著增加。使得反应气体 NH_3 在高温下的吸附量得到大幅提升,减缓了 NH_3 氧化副反应的发生。因此,Cu/MOR催化剂在高温条件下展现出优异活性,在550℃时可实现90%以上的NO转化率。这些研究结果表明,通过分子筛的合理设计和金属活性组分的适度引入,可以有效提升分子

图3 Mn掺杂的Cu-UZM-9催化剂对高温氨氧化反应的抑制效应^[28]Figure 3 The inhibition of high-temperature ammonia oxidation over Mn-doped Cu-UZM-9 catalyst^[28]

筛基催化剂在高温脱硝反应中的性能。

2.2 金属氧化物基催化剂

金属氧化物以其丰富可调的化学组成与价态,在NH₃-SCR反应中受到广泛研究。金属氧化物催

化剂除了具有优异低温脱硝性能外,通过改变化学组成和结构,可实现对高温脱硝性能的良好调控。目前研究涉及的氧化物基高温脱硝催化剂,主要可分为Fe₂O₃基、WO₃基和CeO₂基三类,如表2所示。

表2 高温金属氧化物基催化剂NH₃-SCR性能Table 2 NH₃-SCR performance of high-temperature metal oxide-based catalysts

催化剂	制备方法	温度窗口/℃	NO转化率/%	参考文献
WO ₃ -FeO _x	尿素辅助研磨法	225~500	>90	[29]
FeCeO _x @Mn-SSZ-13	离子交换法	375~525	>90	[30]
TiW _{0.1} O _x -630	溶胶凝胶法	450~600	100	[31]
W-Zr-O _x /TiO ₂	浸渍法	330~600	>90	[32]
WO ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂	等体积浸渍法	500~575	>90	[33]
20W-40Ce-40Zr	共沉淀法	288~513	>90	[34]
Fe-ZrWO _x	溶液燃烧法	400~650	>90	[35]
V ₂ O ₅ -WO ₃ -CuO-Al ₂ O ₃	水热晶化法	200~500	>90	[36]
W-Zr/ZSM-5	溶胶凝胶法	300~650	>90	[37]
硫酸化CeO ₂	热分解法	350~500	>90	[38]
CeO ₂ -La ₂ O ₃	浸渍法	350~550	>90	[39]
Ce/Zr ₃ SO ₉	固相法	300~550	>90	[40]

2.2.1 Fe₂O₃基催化剂

相较于其他金属元素,Fe具有成本低、资源储备丰富且易于获取的优势,已成为制备SCR脱硝催化剂的常用金属元素之一。Wang等^[29]采用无溶剂法将WO₃组分引入到FeO_x中,制备了系列WO₃-FeO_x催化剂。与纯Fe₂O₃和纯WO₃相比,复合催化剂

的NO_x脱除效率明显提高,催化剂在WO₃引入量为30%时表现出最佳性能,500℃下的NO转化率达到90%以上。进一步的分析表明,WO₃引入不仅诱导更多Fe²⁺和表面吸附氧的形成,还提高了催化剂对NH₃的吸附能力,以上因素共同促进了WO₃-FeO_x催化剂的高温活性提升。

除氧化物改性外,与分子筛耦合也是一种提升 Fe_2O_3 基催化剂高温脱硝性能的有效方法。张晨^[30]采用离子交换法制备出了 FeCe 氧化物与 Mn 改性分子筛耦合的 $\text{FeCeO}_x/\text{Mn-SSZ-13}$ 催化剂,其结构特征是 FeCe 氧化物包覆在 Mn 分子筛的外层。性能测试结果表明,催化剂在 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO 转化率 $>90\%$ 。经过进一步的分析,作者认为高温区优异的脱硝效率可归因于 Ce 掺杂调整了催化剂表面酸性位点的分布和氧化物结构,增加了表面氧空位含量。与此同时, Mn^{4+} 组分与高占比的 Fe^{2+} 容易发生氧化还原反应,使得不同组元间的电荷传输过程得到增强。

2.2.2 WO_3 基催化剂

WO_3 是商业钨钼催化剂中的一种重要组分,可以增加催化剂表面酸性并抑制 SO_2 氧化。在中低温SCR脱硝领域, WO_3 常常被作为结构助剂添加到催化剂组分中。而在高温脱硝领域, WO_3 更多的是作为主活性组分来加快反应进行。Wang等^[31]通过溶胶凝胶法制备了 $\text{TiW}_{0.1}\text{O}_x-630$ 催化剂,在 $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内展现出 100% 的 NO 转化率。这一性能提升归因于 W^{6+} 离子掺杂引起的晶格畸变和局部电荷不平衡,在微区产生了正负电荷中心,促进了Lewis酸位和Brønsted酸位的共存,从而增强了催化剂的表面酸性。此外, W^{6+} 离子的掺杂还改善了 TiO_2 的氧化还原性能,增加了表面吸附氧(O_a)的浓度,这有利于 NO 向 NO_2 的氧化过程,并促进了 NH_3 的吸附和脱氢氧化(图4)。与此同时, W^{6+} 掺杂显著增强了 TiO_2 的热稳定性,确保催化剂在高温条件下能够长期稳定运行,这对于保持持续高效的脱硝性能至关重要。这些特性使得 $\text{TiW}_{0.1}\text{O}_x-630$ 催化剂在高温脱硝反应中表现出优异性能。

作为高温 NH_3 -SCR催化剂的主活性组分之一,

除与 TiO_2 结合外, WO_3 还可与 ZrO_2 或 TiO_2 - ZrO_2 固体复合,显著增强催化剂的氧化还原性和酸性,达到提高高温 NH_3 -SCR反应性能的目的。Chen等^[32]制备了系列 $\text{W-Zr-O}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂,发现 $15\text{W}1\text{ZT}$ 在高温区表现出最佳活性。在 $330\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内的 NO 转化率高于 90% , NO 全转化区间集中在 $400\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 。研究人员将高催化性能归因于 $15\text{W}1\text{ZT}$ 催化剂上更丰富的酸性位、更高浓度的化学吸附氧以及更高比例的氧空位。王磊等^[33]以 TiO_2 - ZrO_2 为载体, WO_3 为活性组分,采用等体积浸渍法制备了 WO_3/TiO_2 - ZrO_2 催化剂, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的脱硝效率最高可稳定在 90% 以上。此外,作者还尝试采用 V_2O_5 作为添加剂来进一步提高催化剂的高温活性,发现化学组成为 $0.4\%\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ - ZrO_2 (7:3)的催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以达到 98% 的脱硝效率。徐佳等^[34]采用共沉淀法制备了一系列单/双/三元组分(钨钼钨)的复合金属氧化物催化剂。 NH_3 -SCR活性测试结果显示,相互掺杂的多元复合金属氧化物体系显示出优于单组元体系的催化性能。其中, $20\text{W}-40\text{Ce}-40\text{Zr}$ 催化剂在较宽的温度区间内展现出更为优异的脱硝效率,在温度窗口为 $288\sim 513\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO_x 转化率 $>90\%$ 。进一步分析表明,这一优异脱硝性能的获得,与催化剂表面有良好分散性的活性物种 WO_3 、高的表面氧浓度和丰富的表面酸性位密切相关。

催化剂表面对 NO_x 和 NH_3 的动态化学吸附是 NH_3 -SCR反应中的关键环节,显著影响反应活性与选择性。催化剂的酸位种类(Lewis酸位、Brønsted酸位)和数量很大程度上会影响反应的活性温度区间。Ge等^[35]采用溶液燃烧法制备了一系列 Fe 掺杂的 ZrWO_x 催化剂,发现 Fe 掺杂有利于增加催化剂的比表面积和表面酸度,最终促使催化剂在 $400\sim$

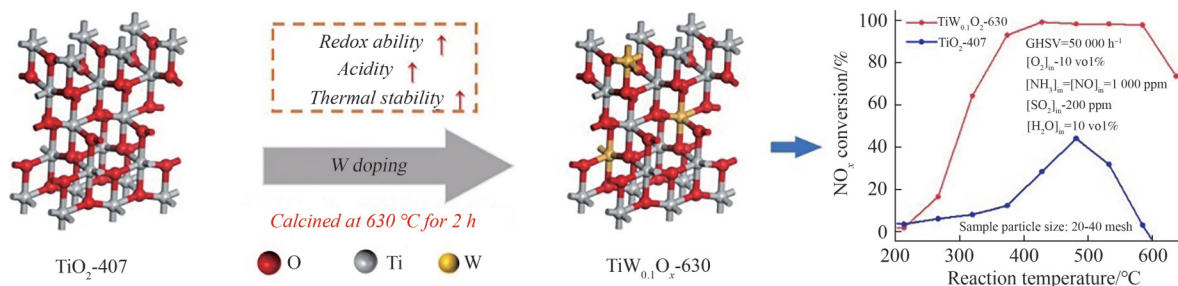


图4 W掺杂对 TiO_2 材料表面吸附氧和高温脱硝性能的影响^[31]

Figure 4 Effect of W doping on the property of surface-adsorbed oxygen and high-temperature denitrification performance of TiO_2 ^[31]

650 °C 温度范围内表现出超过 90% 的 NO 转化率。陈英等^[36]使用孔结构调节的方法,在介孔 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 上负载多元组分 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$)。性能测试结果表明,VWCuAl/ZT 催化剂能够在 500 °C 时实现 90% 以上的 NO 转化效率。以上结果表明,通过构筑丰富酸性位点和高分散多活性组分,有利于创制性能优异的高温脱硝催化剂。

此外,Feng 等^[37]采用溶胶凝胶法制备了 W-Zr/ZSM-5 催化剂,300~650 °C 区间内的 NO 转化率 > 90%。该催化剂表现出优异高温脱硝活性的重要因素在于, WO_3 和 ZrO_2 之间的相互作用显著增强了催化剂的表面酸性和氧化还原性能。溶胶凝胶法制备工艺使得催化剂在高比表面积上富集更多 W/Zr,可以形成更多酸性和氧化还原位点。

2.2.3 CeO_2 基催化剂

具有立方萤石结构的稀土 CeO_2 由于具有可变的阳离子价态、良好的晶格氧迁移能力和优异的储放氧能力等特点,在作为助催化剂或载体的应用中受到了广泛关注。在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝领域,有关 CeO_2 基催化剂的研究集中在中低温脱硝,近年来也有一些关于高温脱硝的报道。如 Yang 等^[38]采用 SO_2/O_2 气氛对 CeO_2 进行预处理,制备了硫酸化改性的 CeO_2 。活性测试结果表明,经硫酸化处理的 CeO_2 表现出良好的高温脱硝性能,500 °C 下能够表现出 >95% 的 NO 转化率。硫酸化处理对 CeO_2 的促进作用可归因于 NH_3 在 CeO_2 上的吸附明显增多,从而促进了 Eley-Rideal 路径。同时,硫酸化后 CeO_2 上 NH_3 吸附位点和 NH_3 氧化位点分离,使 NH_3 催化氧化成 NO 的过程受到明显抑制。

叶长飞^[39]研究使用工业 TiO_2 作为催化剂载体,通过浸渍法将 CeO_2 与 La_2O_3 引入,制备一系列 Ce-La 复合氧化物高温 SCR 脱硝催化剂。活性测试结果显示,10Ce₂La 催化剂在 550 °C 时的 NO 转化率高达 96.9%,在接近 600 °C 时,NO 转化率仍为 90%。进一步分析表明, CeO_2 和 La_2O_3 具有明显的协同作用,La 的掺杂不但能够提供大量酸性位,还有助于促进表面活性位点分散,大幅增加表面活性氧物种的数量。

Tao 等^[40]开发了一种结构新颖的超强酸材料 Zr_3SO_9 ,利用其作为载体来负载 CeO_2 ,所制备的催化剂表现出优异的高温脱硝性能。在该催化剂中, CeO_2 与 Zr_3SO_9 之间的强相互作用显著增强了催化剂的氧化还原性能。此外, Zr_3SO_9 的层状结构及其集

中的酸位点对催化剂在高温条件下的结构稳定性和活性维持起到了关键作用,这些特性共同促成了 $\text{Ce/Zr}_3\text{SO}_9$ 催化剂在高达 550 °C 的温度下仍能保持超过 90% 的脱硝活性(图 5)。

综上,目前有关高温脱硝催化剂的研究,主要聚焦于分子筛基和金属氧化物基两大体系。在分子筛基催化剂领域,Fe 离子交换分子筛主要通过 Fe 活性中心促进 NO_x 的吸附与活化,实现高效脱硝;Cu 离子交换分子筛则基于 Cu 物种与氨的协同作用,在高温下实现对 NO_x 的高效选择性还原。在金属氧化物基催化剂的研究中, FeO_x 基催化剂凭借其独特的氧化还原性能和稳定的晶体结构,在高温环境下能够有效活化氧,实现 NO_x 的高效转化;而 WO_3 基催化剂因其优异的热稳定性和独特的酸性特性,为脱硝反应提供了有利的活性位点。对 CeO_2 基催化剂,因 Ce 元素具有独特的 4f-5d 电子轨道能级重合特性,使得价电子能够无障碍地切换,带来可逆 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原循环和出色储释氧能力,结合强酸位点的协助,显著促进对高温烟气耐受性。这几类催化剂在处理 500 °C 以上高温烟气时,能够保持较高的脱硝效率,并将持续拓展有效温度窗口上限。

3 高温 SCR 脱硝的反应机理

探索高温 SCR 脱硝反应机理对提升催化剂在宽温范围内脱硝性能意义重大。通常,原位红外可以提供反应分子和关键中间物种在催化剂表面的物种演变情况,是研究脱硝反应机理的重要手段。但在 450 °C 以上的高温环境中,吸附物种的红外信号很难被捕捉到,这给深入认识高温脱硝机理带来一定挑战。

在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中,还原剂 NH_3 既可以与 NO 反应,也可以被 O_2 直接氧化,因此存在着 SCR 反应与 NH_3 氧化反应竞争的情况。研究表明,当反应温度从 200 °C 升高到 450 °C 时,Cu/SAOP-34 催化剂上 NH_3 氧化的反应级数从 0 显著增加到 0.44^[41]。因此,目前的主流观点认为,高温条件下 SCR 催化剂性能不足的主要原因,可归究于 NH_3 过度氧化反应带来的干扰。 NH_3 分子会逐步被脱氢氧化为 NO_x ,这使得还原剂 NH_3 难以在 SCR 反应中有效发挥脱硝作用。研究结果表明,反应气体 NH_3 在纯 CeO_2 催化剂上的非选择性氧化程度随温度升高(300~500 °C)而逐渐增强,吸附活化 NH_3 的强酸位点数

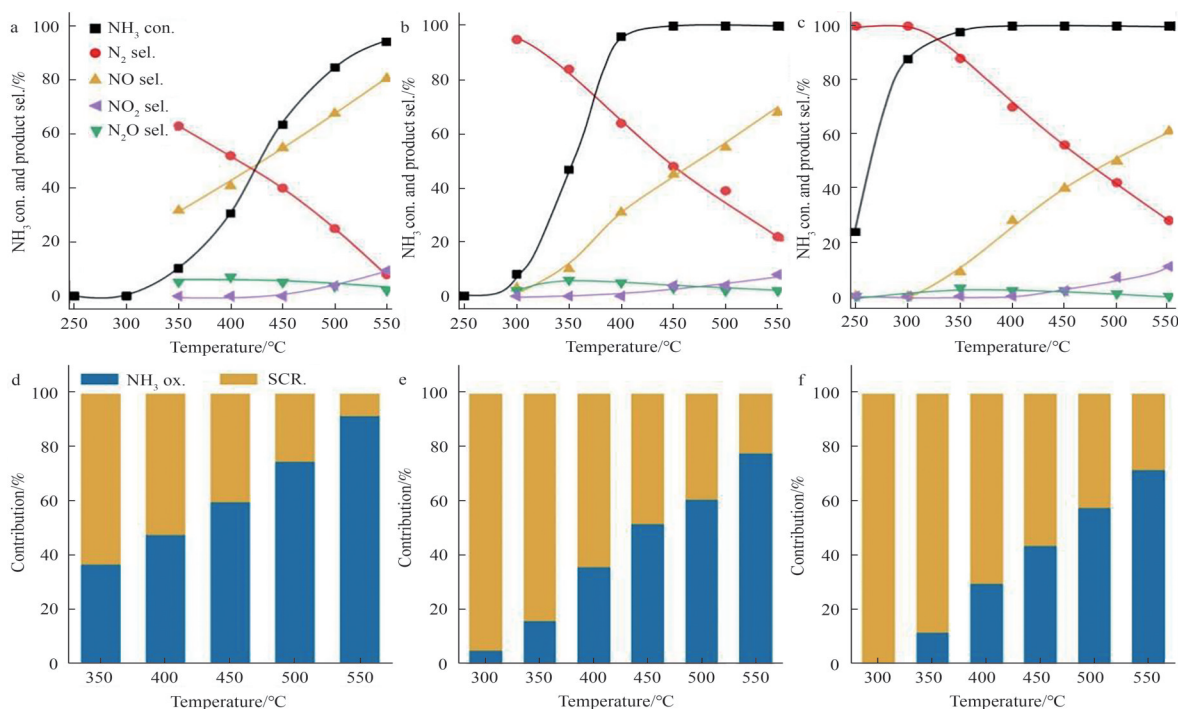


图5 (a,d)CeO₂、(b,e)CeZr和(c,f)Ce/Zr₃SO₉催化剂的氨氧化反应、NH₃转化中NH₃氧化和i-SCR的贡献分布图^[40]
Figure 5 Distribution of ammonia oxidation reaction and contributions of NH₃ oxidation and i-SCR to NH₃ conversion for (a,d) CeO₂, (b,e) CeZr, and (c,f) Ce/Zr₃SO₉ catalysts^[40]

量和强度随之下降,导致CeO₂催化剂上过度NH₃氧化情况加剧,高温脱硝性能不断降低^[40]。

为了解决这一问题,研究人员采用Zr₃SO₉负载CeO₂的方法制备催化剂,催化剂上的强酸位点能够促进NH₃的吸附和活化,使其更倾向于与NO反应,在高温下显著抑制CeO₂对NH₃的过度氧化能力。NH₃活化生成的-NH₂中间体通过内部选择性催化还原机制(i-SCR)与气相中的NO迅速反应,形成NH₂NO中间体,最终转化为N₂和H₂O(图6)。在高温脱硝过程中,E-R机制通过CeO₂的氧化还原循环提供活性氧,促进NO的氧化和NH₃的活化;而i-SCR机制则利用Zr₃SO₉的强酸性位点,使NH₃能够有效地与NO反应生成N₂。这两种机制相互补充,使得Ce/Zr₃SO₉催化剂在高温条件下展现出优异的SCR性能。

在SCR反应过程中,随着反应温度从低温逐渐升至高温,反应气体NH₃和NO在催化剂表面的吸附性能呈现出逐渐减弱的趋势。因此,脱硝催化剂在高温条件下具备强酸性并能够有效进行氧化还原循环,是确保其优异性能的关键因素。研究表明,通过向Fe₂O₃中引入WO₃制备而成的复合金属

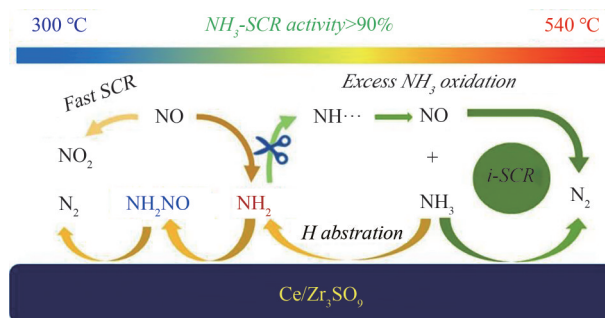


图6 Ce/Zr₃SO₉催化剂SCR反应过程示意图^[40]
Figure 6 Schematic illustration of the SCR reaction process for Ce/Zr₃SO₉ catalyst^[40]

氧化物催化剂,在NH₃和硝酸盐物质的存储能力方面均优于纯金属氧化物(如WO₃和Fe₂O₃)催化剂^[29]。WO₃的存在不仅改变了Fe₂O₃的电子环境,促进了Fe₃O₄(Fe²⁺)和表面吸附氧的形成,而且会在催化剂表面形成更多Brønsted酸位来增强NH₃吸附能力。反应过程中,吸附在酸性位上的NH₃与硝酸盐物种迅速发生反应,同时,活性-NH₂物种也会与气态NO迅速反应生成N₂和H₂O,而不是被过度氧化为NO_x,确保了高温SCR反应的高效进行(图7)。相应的研究表明,WO₃-FeO_x催化剂同时遵循

E-R 和 L-H 机制,在高温条件下实现了高效的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应。

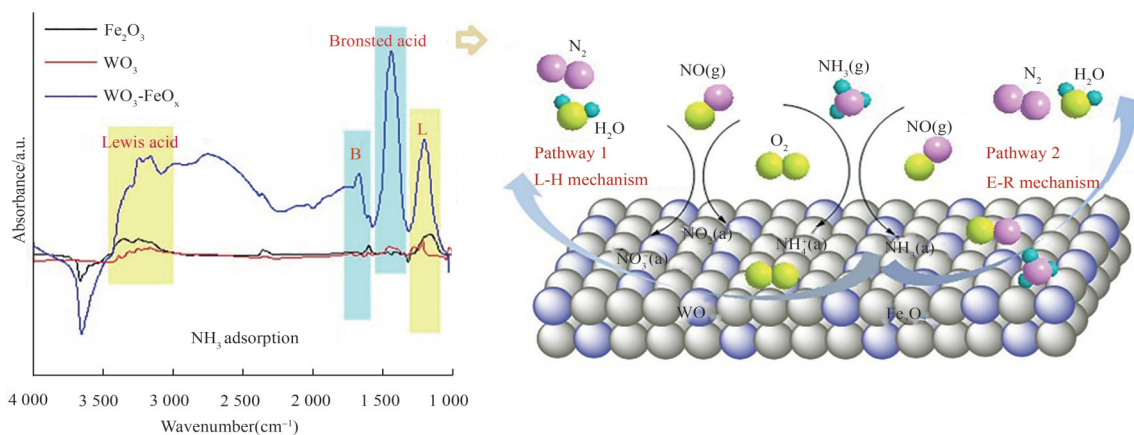


图7 $\text{WO}_3\text{-FeO}_x$ 催化剂的高温 SCR 反应过程示意图^[29]

Figure 7 Schematic illustration of the high-temperature SCR reaction process for $\text{WO}_3\text{-FeO}_x$ catalyst^[29]

最近,作者团队报道了一种新型 NO 活化策略,可以很好地抑制高温脱硝催化剂的过度氨氧化反应,所制备催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时保持超过 90% 的 NO 转化率^[42]。其作用机理是,在高温环境中,催化剂表面新生成的 -NH_2 会被 O_2 或 $\text{NO}+\text{O}_2$ 氧化,分别生成 NO_x (NH_3 过度氧化的副反应)和 N_2 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主反应)。而向纯 CeO_2 中引入 ZSM-5 之后, NO_x 的活化效率显著提高,改变了反应的竞争态势。具体来说, -NH_2 遵循 L-H 机制与表面活化的 NO_x 的反应速率超过了与气态 O_2 的反应。这种反应路径的转变促使反应朝着生成 N_2 和 H_2O 的方向进行,从而有效抑制了 NH_3 过度氧化(图 8)。值得注意的是, ZSM-5 的加入对 CeO_2 的氧化还原性质并没有造成明显的影响,因此可以排除因氧化还原性质改变而导致 NH_3 过度氧化减轻的可能性。

综上,脱硝催化剂在高温环境中面临的过度氨

氧化反应,可通过酸性位点强化、 NO 物种活化等策略有效调控,以抑制 NH_3 的过度氧化,增强 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的选择性,进而提高脱硝效率,这对于实际工业废气中的 NO_x 减排具有重要意义。

4 高温抗中毒研究

催化剂中毒是 SCR 技术在实际应用过程中遇到的重要瓶颈。对于高温 SCR,其中毒效应主要表现为催化剂在复杂运行工况下的活性逐渐下降和载体骨架的软化坍塌。与低温脱硝催化剂的抗中毒研究相比,目前关于高温抗中毒的研究还比较少,因此本文主要对催化剂(水)热稳定性、抗硫中毒以及抗碱金属中毒研究等进行总结和分析,旨在为高温 SCR 催化剂的进一步优化和改进提供理论参考。

4.1 (水)热稳定性

高温反应条件下,催化剂载体如 TiO_2 易发生晶

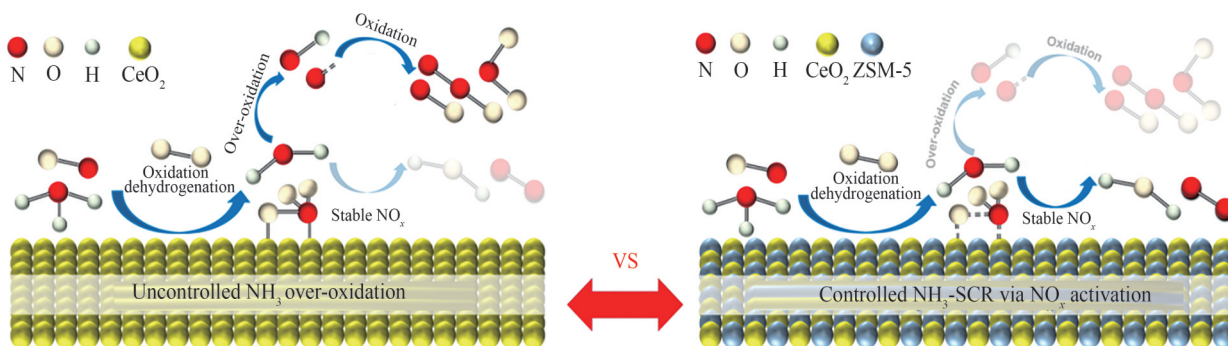


图8 $\text{CeO}_2\text{-ZSM-5}$ 催化剂的高温 SCR 反应过程示意图^[42]

Figure 8 Schematic diagram of the high-temperature SCR reaction process for $\text{CeO}_2\text{-ZSM-5}$ catalyst^[42]

型转变,从锐钛矿相转变为金红石相,导致其比表面积降低,孔隙率减少,这会减少活性位点的数量,从而影响催化剂的活性和稳定性^[43-44]。现有研究主要从复合载体结构和优化结构设计等方面开展。

锐钛矿型 TiO_2 具有较高的催化活性,而金红石型 TiO_2 具有较好的热稳定性。因此,有研究表明可以将锐钛矿和金红石按一定比例结合为复合结构,兼具高活性和高稳定性,以此来提高对 NO_x 的吸附和转化效率^[45]。另一方面,通过优化制备工艺,如调整前驱体溶液的浓度、pH 值、溶胶凝胶法的陈化时间和温度等,可以控制 TiO_2 的晶型转变温度,使其在实际使用温度范围内保持锐钛矿相,维持 NO_x 转化的高稳定性^[45]。

高温含湿条件还会导致催化剂中的活性组分发生流失或聚集,以及可能存在的分子筛骨架脱硅脱铝现象发生^[8]。活性组分的流失会直接减少催化剂的活性位点,而聚集则会降低活性组分的分散度,影响其与反应物的接触^[44]。研究人员在 CeO_2 基催化剂中掺杂 La 金属助剂,通过分散催化剂表面活性位点,产生更多双齿硝酸盐和单齿硝酸盐等中间活性产物,使得 $\text{Ce}_{10}\text{La}_2$ 催化剂在 550 °C 高温时能够保持优异的催化活性^[39]。Cu 基分子筛催化剂在高温下,部分孤立态的 Cu^{2+} 会转化为 CuO ,并大量聚集形成团簇,破坏了分子筛的骨架结构,导致催化剂失活。研究人员通过 Ce 掺杂来提升 Cu-SAPO-18 催化剂在高温下的催化性能,不仅增加了催化剂中孤立的活性 Cu^{2+} 物种数量,还促使催化剂表面生成了更多的酸性位点,从而增强了 NH_3 和 NO 的吸附与活化能力^[46]。

4.2 抗硫中毒

煤层气中除了其主要成分甲烷外,还会存在一定量的硫化物杂质,如硫化氢(H_2S)、硫醇、硫醚等,在燃烧过程中硫化物会与氧气反应生成二氧化硫(SO_2),进一步加剧燃烧废气对环境的污染。在低温条件下, SO_2 与 NH_3 反应生成的硫酸氢铵(NH_4HSO_4)会沉积在催化剂表面,覆盖其活性位点。这一过程阻碍了 NH_3 和 NO 在催化剂表面的吸附与反应,显著降低了脱硝催化剂的活性^[47-48]。随着温度的逐渐升高, NH_4HSO_4 会发生分解,导致部分活性位点重新暴露,从而使催化剂的部分活性得以恢复。但当温度升高到 450 °C 以上时, SO_2 与催化剂活性位点的相互作用会进一步增强。金属活性位点被深度硫酸化,不仅增加了体相硫酸盐含量,而且

部分(亚)硫酸盐还具有高热稳定性的特点,能够覆盖活性位点,破坏氧化还原循环,此时 SO_2 对催化剂造成的失活是不可逆的^[50-52]。

目前高温 SCR 催化剂抗硫中毒策略的研究方向主要是通过添加牺牲剂(ZrO_2 、 BaO 等)与 SO_2 反应生成硫酸盐,或生成易分解的硫酸盐种类,减少其对反应位点的毒害作用。如 Cu-Zr/ZSM-5 催化剂在含有 100 ppm SO_2 的反应气氛中,经过 100 h 连续运行, NO_x 转化率仍保持在 90% 左右^[53]。这一出色的耐硫性和稳定性归因于 ZrO_2 在反应过程中通过化学吸附作用充当了硫化的牺牲位点,从而减少了硫物质对活性金属组分的不利影响。此外, ZrO_2 的加入还增强了催化剂的表面酸性和氧化还原能力,进一步提高了其在高温下的抗硫性能。有研究表明,将催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BaSO}_4\text{-TiO}_2$ 经过硫处理得到 VBT-S 催化剂,在 500 °C 时其抗硫性能提升了 40% 以上^[54]。主要原因在于 VBT-S 催化剂上生成的硫酸盐(BaSO_4)主要是易于分解的物种,不会形成稳定硫酸盐抑制活性钒物种的反应性,减少了催化剂孔道的堵塞,保持催化剂的比表面积和孔隙结构。进一步的研究表明,在催化剂制备过程中,部分 BaSO_4 可能分解为 BaO 或其他物种,这些非硫酸盐钒物种在硫中毒过程中与 SO_3 反应重新形成硫酸钡,这一过程保护了大部分的钒酸盐,使其免受硫氧化物的附着。

除此以外,研究通过削弱 SO_2 在催化剂表面的吸附作用,减少 SO_2 的毒化。向 Ce/ TiO_2 催化剂中引入 SiO_2 ,不仅可以抑制 TiO_2 从锐钛矿相向金红石相的转变,而且由于 Ce/Ti-Si 催化剂表面的碱性较弱, SO_2 吸附量得到显著降低,减少了硫酸盐的形成和活性位点的堵塞^[55]。 SiO_2 的加入还使得 Ce/Ti-Si 催化剂表面的 Ce^{3+} 比例显著增加,从而生成了更多的吸附氧物种,增加催化剂的氧化还原性能。因此, SO_2 对 Ce/Ti-Si 催化剂 NH_3 和 NO 吸附的影响较小,从而保持了催化剂的高脱硝活性和抗硫中毒能力。

4.3 抗碱金属中毒

用于改善燃气燃烧性能的添加剂和润滑油在燃烧过程中可能会释放多种碱金属元素,如钾(K)、钠(Na)等^[56]。碱金属对 SCR 催化剂的失活机制主要源于其对酸性位点的选择性攻击。具体而言,碱金属离子通过静电相互作用优先吸附于催化剂的 Brønsted 酸位点,导致质子(H^+)被中和,进而削弱

NH_3 的吸附与活化能力。此外,碱金属的强给电子特性会限制其邻近活性位点的还原能力,进一步降低催化剂的活性^[44,57-58]。如引入高 K^+ 含量物质时, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO 转化率不足 10% ^[59]。研究结果表明, K^+ 降低了 $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ 比值和化学吸附氧的浓度,并减少了催化剂表面酸性位点的数量,从而抑制了 NH_3 的吸附。尽管 NO_x 的吸附量有所增加,但新生成的 NO_x 物种大多不活跃,反而占据了活性位点,进一步抑制了 NH_3 的吸附。

常见的应对碱金属中毒的策略是通过掺杂元素(Ce 、 Zr 、 S 、 P 等)强化酸性位点^[60]。有研究指出,向 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂中掺杂金属 Ce 能够有效改进传统 V 基催化剂易受 Na 中毒的不足^[61]。 Ce 掺杂显著增加了催化剂表面的酸性位点数量,特别是 Brønsted 酸位点,提高了酸性位点的强度。此外, Ce 掺杂还引入了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原对,增加了催化剂表面的氧空位和电荷不平衡,促进了氧的吸附和活化,从而增强了催化剂的氧化还原循环能力,减轻了 Na 中毒对催化剂氧化还原性能的抑制作用。因此在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $\text{Ce}10\text{VWTi}$ 催化剂的抗 Na 中毒能力提升了 20% 左右。

另一种增强SCR催化剂抗碱金属能力的策略是设计用于捕获碱金属的牺牲位点,从而对活性中心起到保护作用^[62-63]。研究表明, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{P}25$ 催化剂经 H_2SO_4 预处理后在催化剂表面形成了 SO_4^{2-} ,这些 SO_4^{2-} 与 K 物种反应生成 K_2SO_4 ,减轻了 K 中毒对催化剂的影响^[64]。 H_2SO_4 预处理还可以显著提升催化剂表面酸性,进而增强对 NH_3 的吸附和活化能力。同时抑制了 NO_x 物种在催化剂表面的吸附和积累,避免不活跃的 NO_x 物种占据活性位点。这些因素协同作用,使催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的脱硝性能提升了 60% 左右。

综上,对近年来高温脱硝催化剂在水热稳定性、抗硫中毒和抗碱金属中毒三方面研究进行了综述。在提升(水)热稳定性方面,科研人员聚焦于活性组分与载体的结构调控以及结构设计的优化,增强催化剂在高温高湿环境中晶相的稳定性;当前抗硫中毒策略探索主要围绕活性位点保护、硫物种吸附机制的研究展开,抑制 SO_2 氧化与硫酸盐沉积对催化活性的负面影响;而在抗碱金属中毒策略方面,通过酸性位点强化、牺牲位点保护两方面,能够有效减少碱金属对催化剂活性位点的直接作用。这些研究成果切实解决了高温脱硝催化剂应用中

的难题,为工业烟气高效净化技术的发展提供了重要理论与实践支撑。

5 展望

研究脱硝催化剂在高温条件下的作用机制与抗中毒性能,对拓展SCR技术在煤层气、燃机发电领域的应用意义重大。尽管目前在高温脱硝催化剂的研究中已取得了一定的进展,但总体而言,该领域的研究仍处于待探索阶段,一些关键问题尚未形成深入的理解和准确的认识。未来在研究高温脱硝催化剂的性能提升和应用拓展方面,需要重点考虑以下几方面的问题。

1)深入探究反应温度上升引发的催化剂宏观和微观结构变化以及活性组分的流失机制。在此基础上,开发相应的抗高温失活策略,如通过掺杂、改性等手段提高催化剂的高温脱硝性能。

2)在抗硫中毒研究中,深入探究体相硫酸盐在高温条件下的“形成-分解”平衡^[65],有助于进一步了解(亚)硫酸盐在高温SCR反应中的动态行为机制及其对脱硝性能的影响规律。

3)在已有的抗碱金属策略中,当碱金属达到吸附限制后就难以维持高温活性,且强酸性位点的增加势必带来氧化还原性能的下降。如何在不削弱氧化还原性能的基础上引入酸性位点,仍需进一步研究。

4)多污染物的协同控制与消除已成为环境治理领域未来发展的必然趋势。实际工业排放中的多种污染物(VOCs 、 SO_2 、碱金属、重金属、 CO 、 HCl 和 H_2O 等)之间,或是毒化组分与反应气体之间,可能存在复杂的联合效应。深入探究污染物间的相互作用及其对脱硝催化剂产生的影响,对于开发能够适应复杂工况的高温脱硝催化剂而言,具有至关重要的意义和价值。

5)实际应用需要与实验研究相结合。不同于实验研究的粉体式催化剂,实际应用中使用的整体式催化剂性能会受到多种因素的影响,如成型涂覆技术、反应器设计、操作条件等。研究应结合实际应用需求,优化催化剂的制备工艺和使用条件,提高其在实际工况下的性能。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2020年环境统计年报[EB/OL]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2021[2024-12-31]. <https://>

- https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202202/t20220218_969391.shtml.
- [2] 中共中央. 中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议[EB/OL]. (2020-11-03) [2024-05-01]. https://www.gov.cn/zhengce/202203/content_3635465.htm.
- [3] 汤常金,孙敬方,董林.超低温(<150℃)SCR脱硝技术研究进展[J].化工学报,2020,71(11):4873-4884+5362.
- TANG Changjin, SUN Jingfang, DONG Lin. Recent progress on elimination of NO_x from flue gas via SCR technology under ultra-low temperatures(<150℃) [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 71(11):4873-4884+5362.
- [4] 靳鹏凯,陈志勇,金瑞奔,等.铜基分子筛催化剂的宽温 NH_3 -SCR脱硝性能探究[J].安全与环境工程,2023,30(2):233-240.
- JIN Pengkai, CHEN Zhiyong, JIN Ruiben, et al. Study on de NO_x performance of Cu-based zeolites catalyst in the wide temperature NH_3 -SCR[J]. Safety and Environmental Engineering, 2023, 30(2):233-240.
- [5] 范建伟,闵弘扬,孙宇,等.煤层气发电高温 NO_x 烟气SCR处理技术及其应用[J].天然气工业,2015,35(3):115-119.
- FAN Jianwei, MIN Hongyang, SUN Yu, et al. Research and application of a Selective Catalytic Reduction(SCR)Unit for high temperature NO_x exhaust gas from CBM power plants [J]. Natural Gas Industry B, 2015, 35(3):115-119.
- [6] 苗永旗,庄柯,袁立明.高温SCR脱硝催化剂研究进展[J].电力科技与环保,2013,29(2):16-18.
- MIAO Yongqi, ZHUANG Ke, YUAN Liming, et al. Research process of high-temperature SCR catalysts[J]. Electric Power Environmental Protection, 2013, 29(2):16-18.
- [7] 于威威,刘优林,沈岳松.宽温稀土基SCR脱硝催化剂研究进展[J].工业催化,2024,32(5):26-32.
- YU Weiwei, LIU Youlin, SHEN Yuesong, et al. Research progress on rare earth-based catalysts for SCR with wide temperature window[J]. Industrial Catalysis, 2024, 32(5):26-32.
- [8] 方思勇,张雷.高温烟气脱硝催化剂的研究进展[J].工业催化,2024,32(9):16-25.
- FANG Siyong, ZHANG Lei. Research progress on high-temperature flue gas denitrification catalysts [J]. Industrial Catalysis, 2024, 32(9):16-25.
- [9] 国家能源局、科学技术部.“十四五”能源领域科技创新规划[EB/OL].北京:国家能源局、科学技术部,2021.(2021-11-29) [2024-12-11]. http://zfxgk.nea.gov.cn/2021-11/29/c_1310540453.htm.
- [10] 徐静馨,朱法华,王圣,等.超低排放燃煤电厂和燃气电厂综合对比[J].中国电力,2020,53(2):164-172+179.
- XU Jingxin, ZHU Fahua, WANG Sheng, et al. Comprehensive comparison of ultra-low emission coal-fired power plants and gas-fired power plants[J]. Electric Power, 2020, 53(2):164-172+179.
- [11] 李小龙,郑成强,刘广祥,等.330 MW燃煤机组逃逸氨迁移转化特性研究[J].电力科技与环保,2022,38(5):358-363.
- LI Xiaolong, ZHENG Chengqiang, LIU Guangxiang, et al. The migration and conversion characteristics of ammonia slip in a 330 MW ultra-low emission coal-fired unit[J]. Electric Power Environmental Protection, 2022, 38(5):358-363.
- [12] 国务院.2030年前碳达峰行动方案[EB/OL].北京:国务院,2021.(2021-10-26) [2024-05-01]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content_5644984.htm.
- [13] 王晓花.SSZ-13分子筛催化剂的制备、改性及脱硝性能的研究[D].北京:北京化工大学,2020.
- WANG Xiaohua. Research on preparation, modification and catalytic performance of SSZ-13 zeolite catalyst in NO removal [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [14] YIN Chengyang, CHENG Peifu, LI Xiang, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over high-activity Fe/SSZ-13 and Fe/one-pot-synthesized Cu-SSZ-13 catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(20):7561-7568.
- [15] CHEN Zhen, LIU Qian, GUO Lei, et al. The promoting mechanism of in situ Zr doping on the hydrothermal stability of Fe-SSZ-13 catalyst for NH_3 -SCR reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 286:119816.
- [16] WANG Pan, YU Dan, ZHANG Lidong, et al. Evolution mechanism of NO_x in NH_3 -SCR reaction over Fe-ZSM-5 catalyst: species-performance relationships [J]. Applied Catalysis A General, 2020, 607:117806.
- [17] 刘涵子,王海名,由长福.铁基分子筛高温 NH_3 -SCR反应性能及机理研究[J].工程热物理学报,2022,43(8):2019-2024.
- LIU Hanzi, WANG Haiming, YOU Changfu. Performance and mechanism of iron-based metal exchanged zeolite catalyst for high-temperature NH_3 -SCR [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(8):2019-2024.
- [18] XIA Yan, ZHAN Wangcheng, GUO Yun, et al. Fe-Beta zeolite for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Influence of Fe content[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(12):2069-2078.
- [19] IWAMOTO M, FURUKAWA H, MINE Y, et al. Copper (II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986, (16): 1272-1273.
- [20] VENNESTRØM P N R, JANSSENS T V W, KUSTOV A, et al. Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 2014, 309:477-490.
- [21] SUN Yuanyuan, LI Zhanyu, ZHOU Xiaoxia, et al. Mesoporous zeolite ZSM-5 confined Cu nanoclusters for efficient selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 346:123747.
- [22] FICKEL D W, D'ADDIO E, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 102(3):441-448.
- [23] WANG Baorui, FENG Xiangbo, XU Yurong, et al. Role of Ce in

- promoting low-temperature performance and hydrothermal stability of Ce/Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315:123679.
- [24] ZHANG Tao, LI Jianmei, LIU Jian, et al. High activity and wide temperature window of Fe-Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. AIChE Journal, 2015, 61(11): 3825-3837.
- [25] WANG Peiqiang, LI Zhibin, WANG Xiaotong, et al. One-pot synthesis of Cu/SAPO-34 with hierarchical pore using cupric citrate as a copper source for excellent NH_3 -SCR of NO performance [J]. ChemCatChem, 2020, 12(19):4871-4878.
- [26] XIN Ying, WANG Xiao, LI Qiang, et al. The Potential of Cu-SAPO-44 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. ChemCatChem, 2016, 8(24):3740-3745.
- [27] ZHANG Yani, PENG Yue, WANG Chizhong, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over copper ion exchanged SAPO-47 Zeolites in a wide temperature range [J]. ChemCatChem, 2018, 10(11):2481-2487.
- [28] WEI Xiaoli, KE Quanli, CHENG Hao, et al. Seed-assisted synthesis of Cu-(Mn)-UZM-9 zeolite as excellent NO removal and N_2O inhibition catalysts in wider temperature window [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391:123491.
- [29] WANG Huimin, NING Ping, ZHANG Yaqing, et al. Highly efficient WO_3 - FeO_x catalysts synthesized using a novel solvent-free method for NH_3 -SCR [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388:121812.
- [30] 张晨.具有宽温度区间FeMn基复合氧化物 NH_3 -SCR催化剂的制备及研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
- [31] WANG Weizhi, WANG Shuoli, GU Sasa, et al. High-temperature selective reduction of NO_x into N_2 catalyzed by different ion-doped titania [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490:151720.
- [32] CHEN Mengmeng, JIN Qijie, TAO Xingjun, et al. Novel WZrO_x/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 at high temperature [J]. Catalysis Today, 2020, 358:254-262.
- [33] 王磊.WO₃/TiO₂-ZrO₂系列高温SCR脱硝催化剂脱硝特性与应用研究[D].北京:华北电力大学(北京),2016.
- WANG Lei. The characteristic reaction of WO₃/TiO₂-ZrO₂ series high-temperature SCR DeNO_x catalysts and its application [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016.
- [34] 徐佳,张新剑,戚国琴,等.中高温 NH_3 -SCR反应的钨铈钼复合金属氧化物催化剂[J].南京工业大学学报(自然科学版), 2022, 44(4):395-404.
- XU Jia, ZHANG Xinjian, QI Guoqin, et al. W-Ce-Zr mixed metal oxide catalyst for medium-high temperature NH_3 -SCR reaction [J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2022, 44(4):395-404.
- [35] GE Zhanzhi, DING Yan, HUANG Xinqi, et al. Mechanism of iron doping promoting high temperature deNO_x and anti-water vapor and SO₂ poisoning of ZrW(Fe)O_x [J]. Fuel, 2023, 332(P2):126248.
- [36] 陈英,周晓霞,王进,等.复合氧化物的设计合成及其 NH_3 -SCR催化性能研究[J].无机材料学报,2015,30(11):1155-1160.
- CHEN Ying, ZHOU Xiaoxia, WANG Jin, et al. Synthesis of mesoporous composite oxides for the catalysis of NH_3 -SCR [J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(11):1155-1160.
- [37] FENG Shuo, LI Zhaoming, SHEN Boxiong, et al. High activity of NH_3 -SCR at high temperature over W-Zr/ZSM-5 in the exhaust gas of diesel engine [J]. Fuel, 2022, 323:124337.
- [38] YANG Shijian, GUO Yongfu, CHANG Huazhen, et al. Novel effect of SO₂ on the SCR reaction over CeO₂: Mechanism and significance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 136:19-28.
- [39] 叶长飞.稀土基高温SCR脱硝催化材料的制备及性能研究[D].西安:西安科技大学,2021.
- YE Changfei. Preparation and performance research of rare earth-based high temperature SCR denitration catalytic materials [D]. Xi'an: Xi'an University Of Science And Technology, 2021.
- [40] TAO Meilin, XU Lu, ZHANG Zhiqiang, et al. NO selective catalytic reduction over CeO₂-Zr₃SO₉ nanocomposites with significantly widened temperature window [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 359(P1):130483.
- [41] YU Tie, HAO Teng, FAN Dequan, et al. Recent NH_3 -SCR mechanism research over Cu/SAPO-34 Catalyst [J]. J Phys Chem C, 2014, (13):6565-6575.
- [42] ZHOU Qinyu, TAN Chong, TANG Tianfa, et al. Zeolite physical mixing restores the high temperature NH_3 -SCR of CeO₂: The crucial role of NO_x activation [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 368:133009.
- [43] LI Guangshe, LI Liping, JULIANA B G, et al. High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(24):8659-8666.
- [44] 商雪松,陈进生,赵金平,等.SCR脱硝催化剂失活及其原因研究[J].燃料化学学报,2011,39(6):465-470.
- SHANG Xuesong, CHEN Jinsheng, ZHAO Jinping, et al. Discussion on the deactivation of SCR denitrification catalyst and its reasons [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(6): 465-470.
- [45] 黄剑锋,刘军民.不同晶型TiO₂的可控合成与光催化性能研究[J].当代化工研究,2021,(20):1-3.
- HUANG Jianfeng, LIU Junmin. Study on controllable synthesis and photocatalytic performances of different crystalline TiO₂ [J]. Modern Chemical Research, 2021, (20):1-3.
- [46] HAN Shuai, CHENG Jin, YE Qing, et al. Ce doping to Cu-SAPO-18: Enhanced catalytic performance for the NH_3 -SCR of NO in simulated diesel exhaust [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 276:133-146.
- [47] ZHANG Li, WANG Di, LIU Yong, et al. SO₂ poisoning impact on the NH_3 -SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 156:371-377.
- [48] WIJAYANTI K, XIE Kunpeng, KUMAR A, et al. Effect of gas compositions on SO₂ poisoning over Cu/SSZ-13 used for NH_3 -SCR

- [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219:142–154.
- [49] SU Wenkang, LI Zhenguo, ZHANG Yani, et al. Identification of sulfate species and their influence on SCR performance of Cu/CHA catalyst[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(7):1523–1528.
- [50] 冯彩琴. MnO_x 催化剂 NH_3 -SCR 应用及其耐 SO_2 性能提升机制研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- FENG Caiqin. Study on the application of MnO_x catalysts in NH_3 -SCR and its promotion mechanism of SO_2 resistance [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [51] 王晋刚, 张剑波, 唐雪娇, 等. 机动车尾气脱硝催化剂 Cu-SSZ-13 的改性研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(9):4636–4648.
- WANG Jingang, ZHANG Jianbo, TANG Xuejiao, et al. Research progress on modification of Cu-SSZ-13 catalyst for denitration of automobile exhaust gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(9):4636–4648.
- [52] XU Wenqing, HE Hong, YU Yunbo. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. The journal of physical chemistry, C. Nanomaterials and interfaces, 2009, 113(11):4426–4432.
- [53] BIN Feng, SONG Chonglin, LYU Gang, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150–151:532–543.
- [54] XU Tengfei, WU Xiaodong, LIU Xuesong, et al. Effect of barium sulfate modification on the SO₂ tolerance of V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 57(7):110–117.
- [55] 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.
- [56] 李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术[J]. 化工进展, 2015, 34(12):4129–4138.
- LI Xiang, LI Junhua, HE Xi, et al. Poisoning mechanism and regeneration process of the denitration catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(12):4129–4138.
- [57] 曹俊, 傅敏, 周林, 等. SCR 脱硝催化剂中毒的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(2):380–385.
- CAO Jun, FU Min, ZHOU Lin, et al. Research progress of SCR denitrification catalyst poisoning[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2):380–385.
- [58] 安冬琦, 程倩妮, 宋旺, 等. 超低温脱硝催化剂的抗水/硫/硝酸铵中毒研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4):123–135.
- AN Dongqi, CHEN Qianni, SONG Wang, et al. Research advances in anti-water/sulfur/ammonium nitrate poisoning of ultra-low temperature denitrification catalysts [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(4):123–135.
- [59] JIANG Ye, LIU Tianyu, LAI Chengzhen, et al. Deactivation of CeO₂-TiO₂ catalyst by K₂SO₄ for NH₃-SCR: An experimental and DFT study[J]. Applied Surface Science, 2021, 547:149196.
- [60] TANG Xianggang, WU Pengju, WANG Yang, et al. Recent advances in heavy metal poisoning mechanism and regeneration methods of selective catalytic reduction (SCR) denitration catalyst [J]. Fuel, 2024, 355:129429.
- [61] 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.
- [62] ZHANG Jie, HUANG Zhiwei, DU Yueyao, et al. Alkali-poisoning-resistant Fe₂O₃/MoO₃/TiO₂ catalyst for the selective reduction of NO by NH₃: The role of the MoO₃ safety buffer in protecting surface active sites[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1):595–603.
- [63] CAI Sixiang, XU Tuoyu, WANG Penglu, et al. Self-protected CeO₂-SnO₂@SO₄²⁻/TiO₂ catalysts with extraordinary resistance to alkali and heavy metals for NO_x reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19):12752–12760.
- [64] YAO Xiaojiao, KANG Keke, CAO Jun, et al. Enhancing the denitration performance and anti-K poisoning ability of CeO₂-TiO₂/P25 catalyst by H₂SO₄ pretreatment: Structure-activity relationship and mechanism study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269:118808.
- [65] JI Jiawei, HAN Li, SONG Wang, et al. Promotion effect of bulk sulfates over CeO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at high temperatures [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(5): 107769.



第一作者简介:王 瑜(1999—),女,硕士研究生,主要从事大气环境催化材料创制的研究, 2624610988@qq.com;



唐添发(2000—),男,硕士研究生,主要从事环境催化材料创制及其在大气污染治理中应用的研究, 1985464672@qq.com;



周沁宇(2001—),男,硕士研究生,主要从事工业烟气脱硝的研究, 1976206192@qq.com;



许 璐(2001—),女,硕士研究生,主要从事大气环境催化材料创制的研究, 1403744631@qq.com;



通信作者简介:汤常金(1984—),男,教授,主要从事环境催化材料创制及其在大气污染治理中应用的研究, tangcj@njnu.edu.cn

(编辑 沈凡卉)