

基于不同催化剂的 SCR 脱硝技术研究现状与发展趋势

陈尊来, 孙源泽, 王楚轩

(南京林业大学 材料与工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 燃煤电站锅炉燃烧会产生大量的 NO_x 等污染物, 因此广泛采用 NH_3 -SCR 反应通过催化剂使 NH_3 与烟气中的 NO_x 发生氧化还原反应, 转化为 N_2 和 H_2O 以净化烟气。本文介绍了多种催化剂及其影响因素, 包括钒基脱硝催化剂、锰基催化剂、铈基催化剂。其中目前广泛商用的钒基脱硝催化剂以 V_2O_5 为主要活性组分, 存在毒性和操作温度高等缺点, 但可通过改进结构来提高低温催化活性。锰基催化剂在低温脱硝领域具有较高的催化活性和广阔的应用前景。具有优异的氧储存和释放能力、价态转换能力、氧化还原能力以及丰富的氧空位。铈基脱硝催化剂表现出较好的低温催化活性, 因此也为 NO_x 催化还原研究的重点之一。同时, SCR 催化剂系统普遍面临催化剂磨损、烧结失活、堵塞和中毒等问题, 这些问题降低了其脱硝效率和使用寿命。

关键词: SCR 烟气脱硝系统; SCR 催化剂; 脱硝效率; 催化技术

Research status and development trend of SCR denitration technology based on different catalysts

Cheng Zun-lai, Sun Yuan-ze, Wang Chu-xuan

(Nanjing Forestry University, College of Materials Science and Engineering, Jiangsu Nanjing 210037, China)

Abstract: Coal-fired power plant boilers produce a large amount of pollutants, which can be converted into harmless substances through the NH_3 -SCR reaction using catalysts. Vanadium-based catalysts have been found to have toxicity and high-temperature operation issues, while manganese-based catalysts exhibit high activity and have broad application prospects. Cerium-based catalysts are showing good activity at low temperatures. This article is discussing the factors influencing the efficiency of these catalysts. The SCR catalyst system commonly faces issues such as catalyst attrition,

sintering deactivation, plugging, and poisoning, all of which reduce its denitrification efficiency and service life.

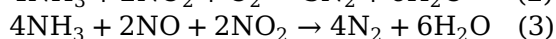
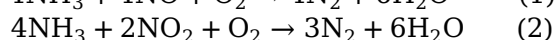
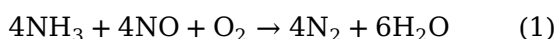
Key words : SCR flue gas denitration system; SCR catalyst; Denitration efficiency; Catalytic technology

0 引言

氮氧化物 (NO_x) 是大气中主要的污染物之一, 产生许多环境问题。^[1]在脱硝技术中, 氨选择性催化还原 (NH_3 selective catalytic reduction, NH_3 -SCR) 脱除氮氧化物 (NO_x) 技术具有效率高、运行稳定等优点, 已广泛应用于各类大型工业连续排放源。 NH_3 -SCR 技术关键为催化剂, 其应用成本通常占 60%^[2], 目前应用较成熟的是钒钛系催化剂 (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2)、锰铈催化剂 (MnO_x - CeO_2) 等。

1 SCR 催化剂脱硝机理

NH_3 -SCR 反应是指在催化剂的作用下, 作为还原剂的 NH_3 有选择性地与烟气中的 NO_x 发生氧化还原反应, 将 NO_x 转化为 N_2 和 H_2O , 从而达到净化烟气的目的。此过程中主要发生的反应有:



其中, (1) 式为标准 NH_3 -SCR 反应, (3) 式为快速 NH_3 -SCR 反应。

催化剂是该技术的核心, 而使用不同催化剂在发生催化反应过程中遵循的机理不尽相同, 目前公认的 NH_3 -SCR 反应机理包括 Eley-Rideal (E-R) 机理和 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理。E-R 机理是指一种反应物分子先吸附于催化剂表面被活化, 其活化产物再与气相中的另一种反应物分子之间相互作用, 使得烟气中的 NO_x 以 N_2 和 H_2O 的形式排出。L-H 机理是指 NO 与 NH_3 分别吸附于催化剂的相邻活性位点上转变为活化状态, 然

后 NO 与 NH_3 的活化产物之间发生反应, 最终将 NO 分解转化为 N_2 和 H_2O ^[3]。

1.1 钒基脱硝催化剂

以 V_2O_5 为主要活性组分的钒钛系脱硝催化剂是当前国内外 SCR 工艺的主流商用催化剂, 它通常以 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 或碳基材料等为载体^[4]。但是 V_2O_5 催化剂存在较多缺点: 钒毒性大、 SO_2 易氧化、氧化 NH_3 过度、操作温度高等。由于 V_2O_5 催化剂的活性温度窗口相对较高 ($300\text{--}400^\circ\text{C}$), 因此应该在烟气除尘和脱硫设备之前使用钒系催化剂, 以避免废气再加热的昂贵成本。然而, 在这种情况下, 烟气中的催化剂容易因重金属、磷、碱、碱土金属和二氧化硫导致催化剂失活。此外, 钢铁、玻璃和水泥厂的烟气温度低于传统钒基催化剂的工作温度。因此, 研究人员一直致力于通过改进或改变催化剂的结构, 如活性组分、载体和制备方法, 来提高钒系催化剂的低温催化活性。

钒钛系脱硝催化剂使用的主要活性成分五氧化二钒 (V_2O_5) 是一种高毒物质, 对人体的呼吸系统和皮肤会产生严重损害。因此, 国家对脱硝催化剂的使用管理提出了更加严格的要求^[5]。

1.2 锰基脱硝催化剂

SCR 脱硝催化剂诞生半个世纪之久, 对其研发改进从未停止, 但随着应用条件日益复杂, 目前传统钒钛体系的 SCR 催化剂难以满足实际应用要求, 以 Mn 基催化剂为代表的低温 SCR 催化剂是替代钒基催化剂的方案之一。

对于 Mn 元素来说, 其具有多种化合价 (Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等), 可以形成多种稳定的氧化物。 MnNO_x 在低温下具有较高的脱硝效率, 但其 N_2 选择性和低温脱硝活性仍有待进一步提高, 目前还无法实际应用。为了解决这一点研究者们进行了各种研究尝试。

1.2.1 助剂的影响

掺杂过渡金属是一种常见的策略, 可以改变催化剂中离子之间的结合方式, 形成复合金属氧化物结构, 从而优化催化剂的结构并提高其催化性能。目前常用的过渡金属包括 Fe (铁)、Cu (铜)、Co (钴)、Cr (铬)、Ni (镍)、Ti (钛) 等。这些过渡金属与锰基催化剂结合时可以产生协同效应, 显著提高催化剂在低温 NH_3 -SCR 反应中的活性。因此, 它们被广泛应用于低温 NH_3 -SCR 反应。其中 CeO_2 是一种常见的稀土金属类助剂, 它能够生成丰富的活性氧物种和氧空位, 这使得它在催化反应中表现出良好的催化活性和抗 SO_2 性能, 常被用作锰基催化剂的助剂。

1.2.2 制备方法的影响

锰基催化剂的制备方法包括共沉淀法、水热法、浸渍法和溶胶-凝胶法等。为了得出制备方法之间的效果差别, 研究者们进行了各种实验。根据研究结果, 溶胶-凝胶法制备的催化剂表现出最佳的活性和催化性能, 共沉淀法制备的催化剂活性最差, 而浸渍法和水热法的效果介于两者之间。

Jiang 等在此基础上进一步探索, 使用溶胶-凝胶法、浸渍法和共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂, 发现溶胶-凝胶法制备的催化剂表现出最佳的选择性催化还原 (SCR) 活性和对二氧化硫 (SO_2) 的抗性, 其次是浸渍法和共沉淀法^[6], 印证了前者的结果。

Yao 等采用了机械混合法、浸渍法、水热处理、共沉淀法和溶胶-凝胶法制备 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂, 研究得出了制备方法对催化剂性能的影响效果顺序依次为: 水热法 > 溶胶-凝胶法 > 共沉淀法 > 浸渍法 > 机械混合法^[7]。

1.2.3 载体的影响

载体主要分为金属氧化物与炭基材料。

金属氧化物如 TiO_2 和 Al_2O_3 作为载体具有高比表面积、丰富的酸性位点和良好的热稳定性的特点。它们能够有效分散活性组分, 表现出较高的低温脱硝活性和强大的抗硫性。因此, 在锰基催化剂中广泛应用这些金属氧化物作为优秀的催化剂载体^[8]。其中 CeO_2 既可以作为助剂, 也可以作为一种特殊的载体。它具有丰富的活性氧物种, 可以将 NO 转化为硝酸盐中间体, 从而提高脱硝效率。

炭基材料如活性炭 (AC)、碳纳米管 (CNTs)、活性炭纤维 (ACFs) 和石墨烯 (GE) 等也被广泛应用作为催化剂载体。这些材料具有大比表面积、丰富的孔道结构、强吸附性和化学性质稳定等特点。它们在催化反应中能够提供丰富的酸性位点, 表现出良好的低温 SCR 催化活性和抗 SO_2 中毒性。因此, 炭基材料作为催化剂载体在实际应用中得到了广泛的应用。

1.2.4 结构的影响

经研究得出, 改变锰基催化剂的形貌结构 (如晶面、球形、管状、核壳形) 也可以有效提高催化剂的比表面积, 增加活性位点和氧物种的存在, 提高 N_2 的选择性, 促进 SCR 反应的活性, 除此之外还可以提高其抗中毒性。

1.3 铈基脱硝催化剂

铈的氧化物在 1803 年首次被报道, 并被命名为 CeO_2 ^[9]。 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间的转化伴随着氧缺陷的形成

与消除,使得 CeO_2 具有良好的储放氧能力、价态转换能力、氧化还原能力以及丰富的氧空位^[10]。其表现出较好的低温催化活性,因此成为 NO_x 催化还原研究的重点。目前, CeO_2 的研究重点主要集中在可控制备形貌、选择性暴露晶面和优化制备方法上,旨在改善 CeO_2 催化剂的催化活性^[11]。

CeO_2 的氧化还原性能、储氧释氧能力以及表面酸性对 SCR 反应的性能有显著影响^[12]。纯 CeO_2 的表面酸性较弱,因此其催化活性较差。其对于 NO 的氧化具有良好的催化活性,有利于低温下的 NH_3 -SCR 反应,但在高温条件下,容易发生 NH_3 的非选择性氧化,从而显著降低 CeO_2 的催化性能^[13]。

1.3.1 混合物的影响

与纯 CeO_2 催化剂相比,多组分金属催化剂表现出更好的脱硝效果。这是因为多组分金属氧化物有较大的比表面积、更强的表面酸性和更好的稳定性等特点。研究表明,经过其他金属修饰的纯 CeO_2 具有显著提高的 SCR 活性,负载型或复合型 CeO_2 是较优的 NH_3 -SCR 催化剂^[14]。研究显示, TiO_2 被广泛用作钒基和非钒基催化剂的载体,用于 NH_3 -SCR 脱硝催化剂的研究。当 CeO_2 负载于 TiO_2 上作为活性组分时, $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂在中高温下具有出色的脱硝性能^[15]。

1.3.2 酸处理的影响

此外,通过酸预处理或酸性促进剂改性可以改善催化剂的酸性。经研究发现,用 H_2SO_4 预处理 CeO_2 可以显著增加 CeO_2 表面的酸性中心(尤其是 B 酸中心)和 Ce^{3+} 含量,在 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 范围内表现出最佳的高温 NH_3 -SCR 脱硝活性^[16]。相邻吸附 NH_3 和 NO_x 的反应位点对提高 SCR 反应催化性能具有重要作用。通过引入固体酸组分,可

以改善 Ce-W-Ti 混合氧化物催化剂的脱硝活性^[17]。表面酸性对铈基催化剂的脱硝性能具有重要影响。

1.3.3 制备方法的影响

水热法制备的 $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂通过形成更丰富的 Ce-O-Sn 物种,诱导形成更多的氧空位,促进 Ce 和 Sn 之间的电子相互作用,从而提升了催化剂的脱硝活性和抗 K 中毒性能。

水热法制备的催化剂表面也更容易吸附和活化 NH_3 ,有利于 NH_3 -SCR 反应的进行。催化剂经水热法制备后,其表面酸性受 K 中毒的影响较小,而 Sn-O 更容易与 K 物种结合,保护了 Ce-O 活性位点,进一步提高了抗 K 中毒性能。

2 SCR 催化剂系统存在的问题

除了影响个别催化剂催化效率的因素外,还有一些影响各种 SCR 催化剂的共性因素如:催化剂磨损、催化剂烧结失活、催化剂中毒等,这些因素都会对于 SCR 催化剂的效率有所影响。

2.1 催化剂磨损

催化剂的严重磨损会导致活性物质减少,主要原因包括:机械强度不符合要求,容易磨损和坍塌;烟气流场不均匀,存在高速区,导致催化剂在该处发生严重磨损等。

2.2 催化剂烧结失活

使用 NH_3 -SCR 催化剂进行脱硝反应时,长时间暴露在高温环境下容易发生烧结现象,导致催化剂的化学结构发生变化,从而降低脱硝性能。烧结引起锐钛矿 TiO_2 晶粒粒度增大,比表面积降低^[18]。催化剂的烧结是不可逆的,因此延长催化剂的使用寿命成为未来研究的重点。

2.3 催化剂堵塞

催化剂的堵塞可以分为孔堵塞和通道堵塞两种类型，阻止了反应物在催化剂的活性表面上进行反应，导致催化剂活性下降。在我国大部分柴油中含有硫元素，燃烧后产生的 SO_2 会与催化剂中的 CaO 在高温下反应生成 CaSO_4 沉淀，最终堵塞催化剂的孔隙。此外，烟气中的 SO_2 会被氧化成 SO_3 ，然后与 H_2O 和 NH_3 反应，形成强粘性的硫酸氢铵和硫酸铵，引起堵塞。对于催化剂表面的微孔来说，小粒径的飞灰容易进入其中，导致通道堵塞^[19]。

2.4 催化剂中毒

2.4.1 二氧化硫

二氧化硫 (SO_2) 吸附在催化剂表面后被氧化为三氧化硫 (SO_3)，然后与氨气 (NH_3) 反应生成硫酸铵或硫酸氢铵，沉积在催化剂表面上。这会占据活性位点，或与活性位点反应生成硫酸盐，抑制活性位点的氧化还原性能，显著降低 SCR 催化剂的反应活性^[20]。

2.4.2 水蒸气

在柴油车尾气后处理系统中，DPF（颗粒捕集器）需要定期进行高温主动再生，但这会产生大量水蒸气，对 SCR（选择性催化还原）装置中的催化剂造成高温水热环境的冲击，导致催化剂失活^[21]。

在工业应用中，水蒸气对催化剂脱硝活性有影响，但一般是可逆的且不持续的。可逆失活是由于水与 NH_3 在催化剂表面的酸性位点上竞争性吸附，例如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。当反应温度低于 350°C 时，水对催化剂的 NO 还原活性有轻微的抑制作用，因为水与 NH_3 竞争吸附在活性位点上。但当反应温度较高时，抑制作用减弱或消失，此时 NO 转化率几乎不受水含量影响。

2.4.3 碱/碱土金属中毒

碱金属（如 Na 、 K ）和碱土金属（如 Ca ）能显著抑制 SCR 催化剂的脱硝活性。碱金属会导致 SCR 催化剂的氧化还原能力和表面酸性下降，同时会堵塞催化剂的孔道结构，导致催化剂明显失活。

3 结语和展望

目前商用脱硝催化剂主要采用 V_2O_5 作为活性组分，由于其在 NH_3 -SCR 反应中具有出色的性能而得到广泛应用。然而，钒本身具有毒性，导致回收困难，处理不当还有可能对环境造成污染。因此，目前的研究重点集中在对常规钒催化剂进行改性，以降低钒的负载量，同时保持原有催化性能基本不变，或寻找如锰基催化剂、铈基催化剂替代钒催化剂，减少钒的使用。研究发现铈锡金属氧化物催化剂 ($\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$) 在较宽的温度范围内具有出色的脱硝活性， N_2 选择性接近 100%。同时，这种催化剂还表现出较高的抗 SO_2 和 H_2O 性能。因此，铈锡金属氧化物催化剂有望成为替代 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的候选之一。

参考文献

- [1] ZHENG M, SALMON L G, SCHAUER J J, et al., Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2005,39(22): 3967-3976.
- [2] 孔杨, 张泽凯, 李浙飞, 等. 近十年来(2011-2021)钒基 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2022,30(12): 16-33.
- [3] 龙璐璐, 田时泓, 张潇潇等. 锰铈系催化剂的脱硝及抗 SO_2 中毒性能研究进展[J]. 工业催化, 2023, 31(8): 1-9.
- [4] 马兰. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.
- [5] 郭咏梅, 白雪, 于佳欣. 工业烟气稀土基脱硝催化剂的开发现状[J]. 稀土信息, 2017(397): 10-14.
- [6] Jiang BQ, Liu Y, Wu ZB. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2), 1249.
- [7] Yao XJ, Ma KL, Zhou WX, et al. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(1), 146.
- [8] Yu SH, Jiang NX, Zhou WX, et al. Catalysis Communications, 2016, 84, 75.

- [9] Dahle J T, Arai Y. Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles[J]. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2015, 12(2): 1253.
- [10] 张亚文. 纳米氧化铈的缺陷化学及其在多相催化中作用的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(3): 326-344.
- [11] 温新颖. 铈基催化剂制备及其催化氧化乙酸乙酯性能研究[D]. 导师: 莫德清. 桂林电子科技大学, 2023. 袁堃,
- [12] 姚小江. 铈基催化剂在 NO 催化消除中的性能研究[D]. 南京大学, 2014.
- [13] Ma L, Seo C. Y., Nahata M., et al. Shape dependence and sulfate promotion of CeO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 246-259.
- [14] Shen Y, Zhu S. Deactivation mechanism of potassium additives on Ti_{0.8}Zr_{0.2}Ce_{0.2}O_{2.4} for NH₃-SCR of NO [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2: 1806-1810.
- [15] Yao X, Zhao R, Chen L, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over CeO₂ supported on TiO₂: Comparison of anatase, brookite, and rutile [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 82-93.
- [16] Yao X, Wang Z, Yu S, et al. Acid pretreatment effect on the physicochemical property and catalytic performance of CeO₂ for NH₃-SCR [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 542: 282-288.
- [17] Liu J, Xiong Z, Zhou F, et al. Promotional effect of H₂O₂ modification on the cerium-tungsten-titanium mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 121: 360-366.
- [18] 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(06): 465-470.
- [19] 郑乐辰, 李祥如, 王靖霏等. 柴油车尾气 SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(11): 88-97.
- [20] SHEN, M.Q., WEN, H.Y., HAO, T., et al. Deactivation mechanism of SO₂ on Cu/SAPO-34 NH₃-SCR catalysts: Structure and active Cu²⁺. Catal. Sci. Technol., 2015, 5(3): 741-749.
- [21] 魏艳飞, 管斌, 吴星泽, 等. 水热老化温度和时间对 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂性能和理化特性影响的研究[J]. 内燃机工程, 2022, 43(4): 100-108.