

用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂*

刘福东 单文坡 石晓燕 贺 泓**

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

摘 要 在富氧且有催化剂存在条件下以 NH_3 或尿素为还原剂选择性地还原 NO_x 为 N_2 的技术,即 $\text{NH}_3/\text{Urea-SCR}$ 技术,是去除固定源和移动源 NO_x 最为有效且应用最广的技术之一,其中最重要的催化剂体系是钒基催化剂。本文从钒基催化剂的组成及其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能、钒基催化剂的活性改进以及钒基催化剂上的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应机理三个方面对该领域的研究进展做了较为全面的综述,并对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 领域可能的发展方向做了展望。传统的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂以及改性后的钒基催化剂在中温段具有优异的 NO_x 净化效率和抗 SO_2 中毒性能,其中高分散的 V^{5+} 物种以及多聚的钒酸盐物种为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的活性中心。针对采用不同方法制备的或具有不同组成的钒基催化剂体系,多数学者认为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应按照 Eley-Rideal (E-R) 机理进行,部分学者认为按照 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理进行,这可能与催化剂的钒负载量以及反应温度区间相关。在后续工作中研究者应结合多种测试手段,具体问题具体分析,综合考虑温度的动态影响以及表面酸碱性对反应物的吸附活化,以得出更为全面、真实的反应机理。系统了解前人在钒基 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂领域的研究进展有助于现阶段开发高效稳定、可适应复杂工作条件的钒基 SCR 催化转化器,同时也对设计合成新型高效、环境友好且抗中毒的非钒基 SCR 催化剂体系具有一定的参考价值。

关键词 钒基催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 烟气脱硝 柴油车尾气净化 反应机理 非钒基催化剂

中图分类号: O643. 3; X511 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2012)04-0445-11

Vanadium-Based Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3

Liu Fudong Shan Wenpo Shi Xiaoyan He Hong**

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 or urea ($\text{NH}_3/\text{Urea-SCR}$) as reducing agents over catalytic materials in oxygen-rich conditions is one of the most efficient and widely-used techniques for the removal of NO_x from stationary and mobile sources. The most important catalyst system for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ process is vanadium-based catalyst. In this review, the composition and $\text{NH}_3\text{-SCR}$ performance, the activity improvement of vanadium-based catalysts and the corresponding $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction mechanisms are summarized. The possible developing orientations in the field of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ technique are also prospected. The conventional $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ catalyst and corresponding improved vanadium-based catalysts usually show excellent deNO_x efficiency and SO_2 durability in the medium temperature range. On these catalysts, the highly dispersed V^{5+} species and poly-vanadate species are confirmed to be the active phases for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction. Over vanadium-based catalysts prepared by different methods or with different compositions, a majority of researchers consider that the $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction follows an Eley-Rideal (E-R) mechanism and some researchers prefer to a Langmuir-Hinshelwood (L-H)

收稿: 2011 年 8 月, 收修改稿: 2011 年 11 月

* 国家自然科学基金项目(No. 51108446)、国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2009AA064802, 2010AA065003)和中国科学院优秀博士学位论文、院长奖获得者科研启动专项资金资助

** Corresponding author e-mail: honghe@rcees.ac.cn

mechanism, which might be related to the vanadium loading amount and reaction temperature. During the subsequent work in further study, the researchers should combine multiple characterization methods aiming at different catalyst systems, and pay more attention to the influence of temperature on the reaction mechanism together with the effect of surface acid/basic property on the adsorption and activation of NH_3/NO_x . Accordingly, much more comprehensive and authentic reaction mechanism can be concluded. The systematic understanding of the research progress in vanadium-based catalysts is beneficial to the development of highly efficient, stable vanadium-based SCR catalytic converters at the present stage, and also important for the design and synthesis of novel, efficient, environmentally-friendly vanadium-free SCR catalysts with high resistance to poisoning.

Key words vanadium-based catalysts; NH_3 -SCR; flue gas denitration; diesel exhaust purification; reaction mechanism; vanadium-free catalysts

Contents

- 1 Introduction
- 2 Composition and NH_3 -SCR performance of vanadium-based catalysts
- 3 Improvement of vanadium-based catalysts
- 4 NH_3 -SCR reaction mechanism over vanadium-based catalysts
- 5 Comments and outlook

1 引言

氮氧化物(NO_x)是常见的 5 种氮的氧化物的统称,包括 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 和 N_2O_5 ,其中 NO 和 NO_2 在大气环境中的比例最高,是现今大气中的主要污染物之一。 NO_x 的存在会引起光化学烟雾、酸雨、温室效应和臭氧层破坏等重大环境问题,同时具有生物呼吸毒性,对生态环境和人类健康造成了巨大的危害。因此,如何有效去除 NO_x 成为当今环境保护的重点课题。

以 NH_3 或尿素为还原剂在催化剂的作用下选择性还原 NO_x (主要包括 NO 和 NO_2 , N_2O 通常采用催化分解的方法加以去除)生成无毒无害的 N_2 和 H_2O ,即 $\text{NH}_3/\text{Urea-SCR}$ 技术,是去除固定源 NO_x 和移动源 NO_x 最为有效的技术之一。在不同燃烧条件下, NO_x 中 NO 和 NO_2 的比例会有所不同,例如在煤粉锅炉生成的 NO_x 中 NO_2 仅占 5% 左右,而柴油车尾气中 NO_2 的含量在 10% 左右,如果存在着柴油氧化催化剂(diesel oxidation catalyst, DOC)则 NO_2 的比例还可能进一步提高。以 NH_3 作为还原剂为例,SCR 的反应方程式主要包括: $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (标准 SCR 反应); $4\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (NO_2 -SCR 反应); $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (快速 SCR 反应)。其中,标准

SCR 和 NO_2 -SCR 反应速率相对较慢,在 NO 和 NO_2 共存时可发生快速 SCR 反应,反应速率可大幅提高,有利于改善较低反应温度条件下的 NO_x 去除效率。 NH_3 -SCR 技术的关键核心是 SCR 催化剂体系,根据其发挥 SCR 活性的温度区间不同可以分为高温段催化剂(450—600℃)、中温段催化剂(300—450℃)以及低温段催化剂(120—300℃)。目前工业上应用最广的催化剂体系为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$,通常在中温段具有优异的 NO_x 净化效率和抗 SO_2 中毒性能^[1]。

将 NH_3 -SCR 技术应用于固定源 NO_x 的催化去除是 20 世纪 70 年代在日本首先发展起来的,并在美国以及欧洲等国家和地区被广泛应用^[1]。在移动源 NO_x 催化去除过程中,由于配备的 NH_3 储罐存在一定的危险性,最有希望进行大规模实际应用的脱硝技术是 Urea-SCR 技术^[2],即将还原剂 NH_3 更换成安全性更高的尿素溶液,其 NO_x 去除原理与 NH_3 -SCR 技术基本相同,只是增加了尿素的水解过程。目前商用的尿素溶液浓度为 32.5%,常称为“Ad Blue”。该浓度尿素溶液具有最低的冰点(-11℃),并且在半结冰状态时剩余的溶液浓度也基本保持不变,有利于在 NO_x 催化去除过程中保证还原剂喷射量的精确控制。目前,欧洲企业正在联合向市场供应“Ad Blue”,在我国香港和深圳地区也已经出现了“Ad Blue”添加站,Urea-SCR 技术广泛应用于柴油车尾气脱硝净化过程已经是大势所趋。

图 1 给出了德国 MAN Nutzfahrzeuge 公司基于 Urea-SCR 技术提出的 VHRO 组合系统用于柴油车尾气脱硝净化,尝试全面解决 Urea-SCR 技术中可能会遇到的诸多问题^[3]。其中,“V”为前置预氧化催化剂,可以将尾气中的部分 NO 预先氧化为 NO_2 ,以促进快速 SCR 反应的进行,提高 SCR 催化剂的低温活性;“H”为尿素水解催化剂,其作用在于加速尿素

水解,有效释放出还原剂 NH_3 ,从而有利于随后发生的 NO_x 选择性催化还原,而在实际应用中该催化剂极有可能与 SCR 催化剂合为一体;“R”即为 SCR 催化剂,是 Urea-SCR 技术的核心,在该催化剂床层中,尾气中的 NO_x 被 NH_3 选择性还原为无毒无害的 N_2 ,达到 NO_x 催化净化的目的;“O”为 NH_3 选择性氧化催化剂,可将尾气中剩余的 NH_3 选择性氧化为 N_2 ,以减少 NH_3 的泄漏,防止引起二次污染。

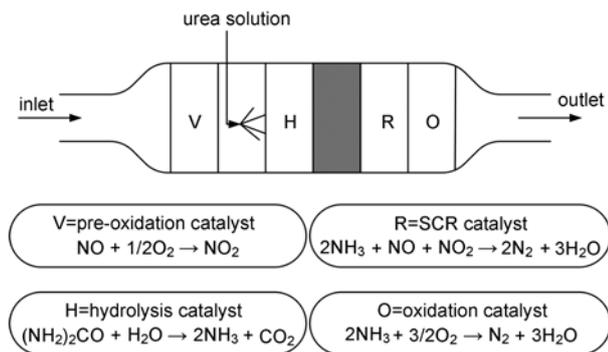


图1 MAN公司提出的VPRO系统^[3]

Fig. 1 Scheme of the “VPRO-system” according to MAN^[3]

为了满足日益严格的 NO_x 排放法规,国外众多汽车以及发动机制造商已经大力开展了 Urea-SCR 系统的应用化研究并开始了产品化。目前,包括 AVL、DaimlerChrysler、VOLVO、DAF、IVECO、Mercedes-Benz 和 Renault 在内的几乎所有欧洲载货汽车制造商均采用了 Urea-SCR 技术来减少载货汽车尾气中的 NO_x 排放^[4],SCR 技术已经进入了实用化阶段。我国的机动车排放法规在欧 V 阶段以前比美国、欧洲等发达国家和地区相对落后,相关研究起步较晚。但近年来我国加大了对环境保护的科技投入,特别是在机动车尾气排放控制方面,整体科技水平取得了长足进步,针对 SCR 技术的大规模示范应用也处于准备就绪阶段^[2]。针对我国目前柴油车保有量中以重型柴油车为主的现实,考虑到目前的燃油品质与后处理技术水准,以 SCR 为主的组合技术来满足即将实施的柴油车国 IV 排放控制标准显然非常适合我国的国情。

传统的钒基催化剂体系自 20 世纪 70 年代被工业化应用于燃煤电厂烟气脱硝以来,已经经过了近 40 年的考验,虽然在实际应用中仍存在着一定的问题,但仍是 NH_3 -SCR 催化剂中的经典体系。欧洲在柴油车上早期安装的 SCR 后处理装置,其核心组成也是钒基催化剂体系。鉴于我国柴油车国 IV 阶段排

放标准的全面实施日渐临近,着重开发可满足 NO_x 净化效率的 Urea-SCR 体系及其配套设备势在必行,研究和应用都最为成熟的钒基催化剂体系成为现阶段的首选。此外,针对我国数目众多的内河船用柴油机,其所用燃料多为重油,成分复杂,尤其是硫含量高,能够在高硫含量尾气条件下高效净化 NO_x 的 SCR 催化剂体系也非钒基催化剂莫属。因此,全面了解钒基催化剂的结构组成、催化性能、活性改进方法以及其上的 NH_3 -SCR 反应机理对于开发高效稳定、可适应复杂工作条件的 SCR 催化转化器极为重要,同时也对设计合成新型的 SCR 催化剂体系具有一定的指导意义。

2 钒基催化剂的组成和 NH_3 -SCR 反应性能

大量研究结果表明,在氧化反应中具有高活性的金属氧化物催化剂,往往在 NH_3 -SCR 反应中也会具有高的催化活性^[1]。 V_2O_5 是一种常用的氧化催化剂,大多用于各种有机物(如氯酚、甲醇、丙烷、戊烷、丙烯等)和无机物(如 SO_2) 的部分氧化或完全氧化反应^[5-10],由于在中温条件下的 NH_3 部分氧化反应中具有高的活性和选择性^[11],因此在 NH_3 -SCR 反应中也具有高的中温段 SCR 活性和 N_2 生成选择性,被广泛用作固定源烟气脱硝催化剂的主要活性组分。Bosch 和 Janssen 在 1988 年发表的综述论文中提到^[12],研究者在筛选 NH_3 -SCR 催化剂的过程中,尝试使用了 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 以及 TiO_2 等诸多氧化物作为催化剂载体,最后选择了锐钛矿 TiO_2 并沿用至今。 TiO_2 被选作 SCR 催化剂载体主要有如下两方面的原因。

(1) V_2O_5 在 TiO_2 载体上可以获得高度分散,形成独立的 V^{5+} 活性中心,在 V_2O_5 负载量稍高时可以形成多聚的钒酸盐物种,为 SCR 反应提供更多的活性反应位点。

(2) 由于含硫燃料的燃烧,SCR 反应气氛中通常会含有一定浓度的 SO_2 , SO_2 氧化生成的 SO_3 可能与 SCR 催化剂载体发生反应生成硫酸盐,造成 SCR 活性的下降。但在以 TiO_2 作为载体时,由于 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 或 TiOSO_4 在 300°C 以上即可分解^[13],因而在 SCR 反应条件下 SO_2 或 SO_3 对 TiO_2 载体的影响很弱且是可逆的;而由于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 等硫酸盐的分解温度较高, SO_2 或 SO_3 对 Al_2O_3 或 ZrO_2 等金属氧化物载体的影响则会相对较大^[1]。在实际应用过程中,少量存在的硫酸盐反而会使得

V_2O_5/TiO_2 催化剂表面酸性增强, NH_3 吸附容量增加, 为 SCR 反应提供更丰富的还原剂, 从而在一定程度上提高了 NH_3 -SCR 活性。

在 V_2O_5/TiO_2 催化剂中, V_2O_5 的负载量一般不超过 1% 的质量百分比, 虽然高的 V_2O_5 负载量可以在一定程度上提高其低温 SCR 活性, 但是会加速 SO_2 向 SO_3 的氧化, 在有水蒸气存在的条件下生成大量硫酸酸雾, 腐蚀 SCR 脱硝装置的管路和设备, 生成的硫酸还会与还原剂 NH_3 反应生成大量硫酸铵或硫酸氢铵, 堵塞管路。因此, 在不同的使用条件下选择合适的 V_2O_5 负载量非常重要。

如图 2 (a) 所示^[14], 在干燥的锐钛矿 TiO_2 表面上, 低负载量的钒以孤立的 $(Ti-O)_3V=O$ 单体形式存在。但实际应用的 TiO_2 载体通常在制备过程中就残存有部分硫酸盐 (0.5%—1%), 催化剂表面上钒物种的赋存状态会由于硫酸盐的存在而有所改变: 由于硫酸盐占据了部分表面 Ti 位点, 使得 TiO_2 载体的比表面积有所下降, 即使是低负载量的钒也会以多聚的钒酸盐物种形式存在, 出现紧邻的 $V-O-V$ 键结构, 如图 2 (b) 所示; 在图 2 (c) 中, 继续增加钒的负载量会使得 TiO_2 表面出现 V_2O_5 的层状结晶, $V-O-Ti$ 键相对减弱, 而这实际上不利于 NH_3 -SCR 反应的进行。在真实的 V_2O_5/TiO_2 催化剂中, 钒物种主要以图 2 (b) 中的多聚钒酸盐形式存在, 该物种比孤立的 $(Ti-O)_3V=O$ 单体具有更高的 NH_3 -SCR 反应活性^[15]。此外, 反应气氛中存在的 H_2O 还会使得部分 $V=O$ 发生羟基化, 形成 $V-OH$ 基团, 作为 Brønsted 酸性位点参与到 NH_3 -SCR 反应中去。

虽然 V_2O_5/TiO_2 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中具有极高的反应活性, 但实际上这是一个非常不稳定的催化剂体系, 锐钛矿 TiO_2 处于热力学不稳定状态, 在反应温度较高时会发生向金红石型 TiO_2 的相变, 而 V_2O_5 的存在还会加速这种相变过程, 导致催化剂烧结, 比表面积严重下降, 催化活性丧失^[16]。因此, 通常向该催化剂体系中加入其他助剂来抑制这种相变过程, 例如添加 WO_3 、 MoO_3 等^[17-20]。大量研究表明, WO_3 、 MoO_3 除了作为 V_2O_5/TiO_2 催化剂的结构助剂 (structural promoter) 可以明显抑制 TiO_2 的相变、提高催化剂的热稳定性外, 还可以作为化学助剂 (chemical promoter) 有效提高催化剂的低温 SCR 活性, 这可能与 V-W 之间和 V-Mo 之间存在的电子相互作用有关^[17,19,20]。

图 3 显示了不同钒负载量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂

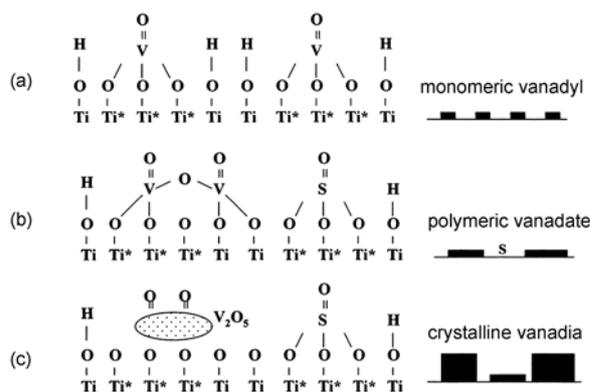


图 2 负载在无硫和含硫 TiO_2 载体上的 V_2O_5 结构转变示意图: (a) 无硫的 TiO_2 上低负载量的 V_2O_5 ; (b) 含硫的 TiO_2 上低负载量的 V_2O_5 以及 (c) 含硫的 TiO_2 上高负载量的 V_2O_5 (Ti^* , 碱性位点; Ti , 中性位点)^[14]

Fig. 2 A schematic of the transformation of V_2O_5 on titania: (a) low loading V_2O_5 supported on sulfur-free TiO_2 ; (b) low loading V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 and (c) high loading V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 (Ti^* , basic site; Ti , neutral site)^[14]

上 WO_3 添加对 NH_3 -SCR 反应性能的影响^[11]。从图中可以明显看出, 添加了 WO_3 助剂后, 无论是在低钒负载量的催化剂上还是在相对高钒负载量的催化剂上, NO 去除效率均有了较为明显的提高, 且操作温度窗口有所拓宽, $V_2O_5(1.4)-WO_3(9)/TiO_2$ 催化剂在 250—450℃ 的温度区间具有很好的 SCR 活性和 N_2 生成选择性。笔者所在研究组采用普通浸渍法制备的 $V_2O_5(4.5)-WO_3(10)/TiO_2$ 催化剂低温 SCR 活性可进一步提高, 200℃ 时 NO_x 转化率接近 100%。在该催化剂上, NH_3 与 NO 按照 1:1 的摩尔比参与反应; 随着反应温度的继续升高, N_2 生成量会明显下降, 与此同时 NO 和 N_2O 的浓度会有所上升, 造成高温段的 NO 转化率和 N_2 生成选择性均有所下降, 这可能是由高温段发生的 NH_3 非选择性氧化反应所引起的。

在实际工业应用中, 需要对 SCR 催化剂进行成型, 例如进行研磨制浆后涂覆在蜂窝状载体上或进行挤压成型, 在此过程中需要加入一些成型助剂以提高整体催化剂的强度以及活性组分的附着力, 而这些成型助剂往往含有一些碱性阳离子, 会造成 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的 SCR 活性在一定程度上有所下降。此外, 在煤炭或其他生物质燃料燃烧过程中也会释放 Na、K、Ca 等碱金属、碱土金属离子以及砷氧化物等, 在潮湿环境中伴随烟气粉尘黏附到

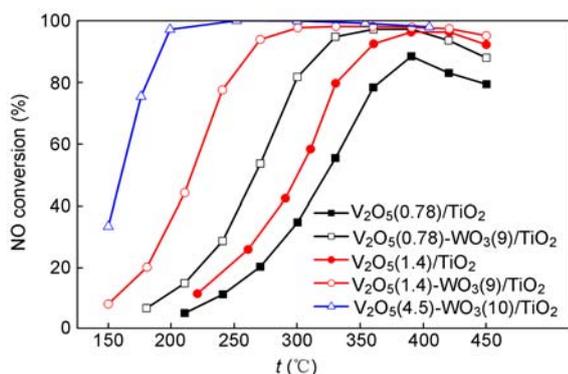


图3 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NH_3 -SCR 反应活性。反应条件: 160 mg 催化剂(60—100 目), NO 和 NH_3 的浓度为 800 ppm, 1% O_2 , He 为平衡气, 气流量 60 $\text{ml}/\text{min}^{[1]}$ (针对 $\text{V}_2\text{O}_5(4.5)\text{-WO}_3(10)/\text{TiO}_2$ 催化剂反应条件为: 400 mg 催化剂(20—40 目), NO 和 NH_3 的浓度为 500 ppm, 5% O_2 , N_2 为平衡气, 气流量 500 ml/min)

Fig. 3 NH_3 -SCR activity over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts. Reaction conditions: 160 mg catalyst (60—100 mesh), $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 800$ ppm, $[\text{O}_2] = 1\%$, He balance and total flow rate of 60 $\text{ml}/\text{min}^{[1]}$ (the reaction conditions over $\text{V}_2\text{O}_5(4.5)\text{-WO}_3(10)/\text{TiO}_2$ catalyst are as follows: 400 mg catalyst (20—40 mesh), $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500$ ppm, $[\text{O}_2] = 5\%$, N_2 balance and total flow rate of 500 ml/min)

催化剂表面上,同样会造成固定源 SCR 催化转化器活性的降低。在移动源 NO_x 净化过程中,柴油、柴油添加剂、生物柴油、还原剂尿素溶液以及润滑油燃烧后所产生的尾气中也通常含有碱金属、碱土金属离子以及磷酸盐等对 SCR 催化剂有毒害作用的物质,会在一定程度上降低钒基催化剂的 Urea-SCR 活性^[21,22]。例如,笔者所在研究组曾系统研究了包括 Na、K、Ca 在内的碱金属和碱土金属添加对钒基催化剂 NO 净化效率的影响,结果如图 4 所示。实验表明,Na、K 能够直接和活性位发生作用而使催化剂钝化:添加 1% Na 后,催化活性明显降低,反应窗口明显变窄,添加 2% Na 后催化剂已完全失活,在检测的整个温度段 NO 转化率都不高于 5%;K 的毒化作用与 Na 相似。碱土金属 Ca 的影响相对碱金属 K、Na 较为温和,添加 1% Ca 后催化活性无明显变化,添加量增大到 3% 时催化活性窗口向高温方向移动 100°C 左右。以上结果表明,在添加各种成型助剂制备整体钒基催化剂时,必须控制合适的助剂添加量以保证 NO 去除效率不受影响,或在保证

催化剂强度不受影响的前提下采用不含碱金属和碱土金属的其他成型助剂,如酸性硅溶胶、酸性铝溶胶等。在 SCR 催化剂的实用化研究中,也要注意考察烟气中碱金属、碱土金属对催化剂的毒化作用,通过其他组分添加、调节催化剂表面酸碱性以降低碱金属、碱土金属的负面影响,达到预期的 NO_x 去除效率。

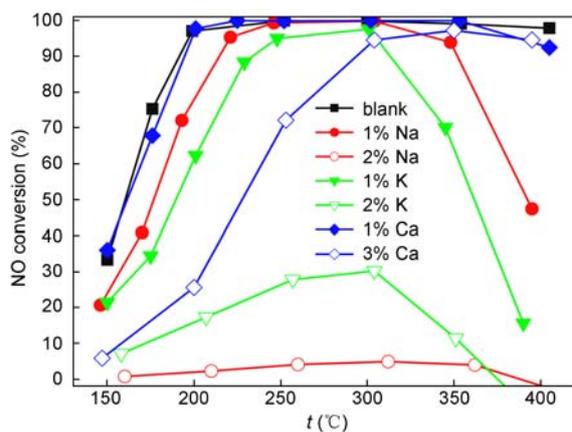


图4 Na, K, Ca 添加对 4.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%$ WO_3/TiO_2 催化剂上 NH_3 选择性还原 NO 活性的影响。反应条件: 反应空速 50 000 h^{-1} , NO 和 NH_3 的浓度为 500 ppm, N_2 为平衡气, 5% O_2

Fig. 4 Influence of Na, K, Ca addition on NH_3 -SCR activity of 4.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%$ WO_3/TiO_2 catalyst. Reaction conditions: space velocity of 50 000 h^{-1} , $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500$ ppm; balance N_2 , and 5% O_2

在柴油车尾气等移动源 NO_x 催化净化过程中,考虑到安全性问题,采用的还原剂多为尿素水溶液而非氨水,尿素在钒基 SCR 催化转化器中能否有效转化成还原剂 NH_3 也是研究者比较关注的问题。实际上,在 Urea-SCR 技术中,尿素首先在热力作用下发生热解,然后在水解催化剂的作用下发生水解,遵循着如下的两个反应过程: $(\text{NH}_2)_2(\text{CO}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$, $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$, 在此过程中一分子尿素可以生成两分子 NH_3 , 因此尿素被视为是 NH_3 的有效储存源。为了有效地提高尿素的利用率,部分研究者着手于尿素水解催化剂的开发。Birkhold 等利用 CFD 软件 (computational fluid dynamics) 详细研究了尿素水溶液的蒸发过程,结果表明:在真实的 SCR 反应气氛中,尿素水溶液不可能蒸发和分解完全,即使是在 300°C 时气相中的 HNCO 也不能有效地发生水解反应,因此添加尿素水解催化剂是非常必要的^[23]。Piazzesi 等研究了尿

素热解产物 HNCN 在锐钛矿 TiO_2 上的水解反应,实验结果表明:在没有 H_2O 存在的条件下, HNCN 以解离的形式优先吸附在 TiO_2 表面上生成 OH 或 H_2O 以及 Ti—NCO 基团,长时间吸附会形成三聚氰酸,这表明部分 HNCN 不发生解离吸附就直接和—NCO 基团进行键合生成了多聚物;而在有 H_2O 存在的条件下, HNCN 迅速水解生成 NH_3 和 CO_2 的反应占主导地位^[24]。实际上,在大多数 NH_3 -SCR 催化剂体系中均含有 TiO_2 组分,特别是钒基催化剂也多以 TiO_2 作为载体,此类 SCR 催化剂也是很好的尿素水解催化剂,在应用 Urea-SCR 技术净化 NO_x 的过程中只要增加尿素及其热解产物与 SCR 催化剂的接触时间即可实现尿素的有效水解,充分释放出真正的还原剂 NH_3 。

3 钒基 NH_3 -SCR 催化剂的改进

对于实际应用的 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 催化剂体系,其操作温度窗口往往在 350—430℃ 的较高温度范围内,难以满足机动车冷启动条件下排气温度较低时的 NO_x 净化效率;此外,该操作温度窗口尤其不适合应用于燃煤电厂等固定源烟气除尘脱硫之后的低温 NO_x 催化净化过程以及某些排气温度较低的工业锅炉和窑炉的中低温 SCR 反应。因此,开发新型低温 NH_3 -SCR 催化剂体系成为该领域的研究热点之一。

针对 V_2O_5 / TiO_2 催化剂体系低温活性较差且活性组分 V_2O_5 对 SO_2 向 SO_3 的氧化作用较强的缺点,很多研究者对 V_2O_5 基催化剂进行了大量的改进工作,取得了一些阶段性成果。例如 Long 和 Yang^[25] 以及 Chae 等^[26] 先后采用了 TiO_2 -柱撑黏土作为载体,制备了 V_2O_5 / TiO_2 -柱撑黏土催化剂,具有比 V_2O_5 / SiO_2 、 V_2O_5 / TiO_2 以及 V_2O_5 / Al_2O_3 催化剂更为优越的 SCR 活性,与商用的 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂活性基本相同,结果如图 5 所示。 V_2O_5 / TiO_2 -柱撑黏土催化剂上的活性组分仍然是多聚的钒酸盐物种, WO_3 的加入可以进一步提高该催化剂的活性,且 350℃ 时 H_2O 和 SO_2 的加入可以略微提高 NO_x 的去除效率,但低温段的 SCR 活性却受到了 H_2O 和 SO_2 的抑制。原位红外结果表明,在该催化剂上存在着 Brønsted 酸性位和 Lewis 酸性位,但在低于 100℃ 的低温段主要以 Brønsted 酸性位为主,起到吸附和活化还原剂 NH_3 的作用。

Koboyashi 等^[27] 采用共沉淀法制备了 TiO_2 - SiO_2 载体并将 V_2O_5 负载其上,制备出的 V_2O_5 / TiO_2 - SiO_2

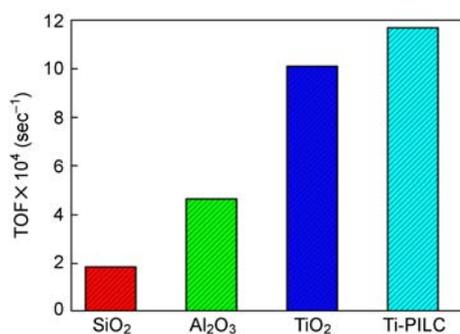


图 5 不同载体上负载的 V_2O_5 在 NH_3 -SCR 反应中的本征活性(TOF)^[26]

Fig. 5 Comparison of TOF of vanadia catalysts with respect to the type of support^[26]

催化剂与 V_2O_5 / TiO_2 催化剂相比,具有更强的表面酸性、更大的比表面积、更低的锐钛矿 TiO_2 结晶度,从而具有更高的钒物种分散度以及更好的 SCR 活性和 N_2 生成选择性。增加 SiO_2 的含量可以有效降低 SO_2 到 SO_3 的非选择性氧化,适用于含 SO_2 的烟气脱硝净化过程。

Parvulescu 等^[28] 采用溶胶-凝胶法和水热法一步合成了介孔 V_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 催化剂,比传统的 V_2O_5 / TiO_2 催化剂具有更大的比表面积以及更高的 V、Ti 物种分散度,因而具有极高的 SCR 活性和 N_2 生成选择性。在该催化剂中,钒物种主要以 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 单体结构存在,且其数量大大增加, Ti^{4+} 则主要以四面体配位构型存在。在 SCR 反应条件下,催化剂表面上主要存在着 Lewis 酸性位,起到吸附和活化 NH_3 的作用。 NO 在气相中或弱吸附状态参与反应,SCR 反应按照 Eley-Rideal 机理进行。

最近, Koboyashi 等^[29] 又制备了性质改良的 V_2O_5 / TiO_2 - SiO_2 - MoO_3 催化剂, MoO_3 的引入使得该催化剂具有较大的比表面积以及更为丰富的多聚钒酸盐物种,同时氧化还原性质有所增强,有效地提高了催化剂的低温 NH_3 -SCR 活性, V_2O_5 负载量为 8wt%, 150℃ 时 NO 的转化率可达 70% 以上。如图 6 (A) 所示,增加 SiO_2 的含量同样可以有效降低 SO_2 到 SO_3 的非选择性氧化, SiO_2 的最佳添加量为 7—13 wt%。如图 6 (B) 所示, SiO_2 的引入的确大大增强了该催化剂在 NH_3 -SCR 反应中低温 (<250℃) 抗 SO_2 中毒性能,比传统的 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂性能更为优越,有望应用于低温含 SO_2 烟气中 NO_x 的脱除过程。

此外,还有研究者向 V_2O_5 / TiO_2 体系中引入了其他金属氧化物或卤素组分,尝试提高钒基催化剂

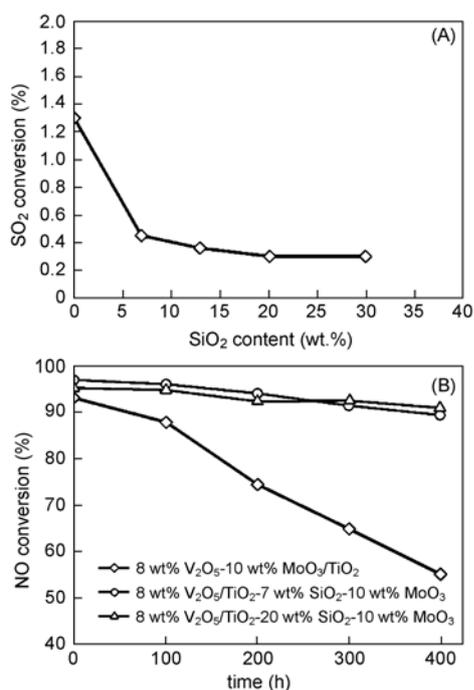


图6 (A) SiO_2 含量对 8 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-10 wt% MoO}_3$ 催化剂上 250℃ 时 SO_2 氧化活性的影响。反应条件: 150 ppm SO_2 , 10 vol% O_2 , 10 vol% H_2O , N_2 为平衡气, $\text{SV } 6\,000 \text{ h}^{-1}$; (B) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在 175℃ 时的抗 SO_2 中毒性能。反应条件: 100 ppm NO , 80 ppm NH_3 , 150 ppm SO_2 , 10 vol% O_2 , 10 vol% H_2O , N_2 为平衡气, $\text{SV } 6\,000 \text{ h}^{-1}$ [29]

Fig. 6 (A) Effect of SiO_2 content on SO_2 oxidation activity over 8 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-10 wt% MoO}_3$ at 250°C. Reaction conditions: 150 ppm SO_2 , 10 vol. % O_2 , 10 vol% H_2O , N_2 balance, $\text{SV } 6\,000 \text{ h}^{-1}$; and (B) sulfur tolerance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ at 175°C. Reaction conditions: 100 ppm NO , 80 ppm NH_3 , 150 ppm SO_2 , 10 vol% O_2 , 10 vol% H_2O , N_2 balance, $\text{SV } 6\,000 \text{ h}^{-1}$ [29]

的低温 SCR 性能。例如 Yan 等制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂^[30], Chen 等制备的低钒负载量 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂^[31] 以及 Li 和 Zhong 制备的 $\text{F-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂^[32], 均具有优良的中低温段 NO_x 净化效率, 但存在的一个共性问题仍是低温抗 H_2O 抗 SO_2 性能有待改进。

在对传统钒基催化剂的改进上, 刘振宇、黄张根和朱珍平等近年来取得了较大进展, 成功开发出了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂^[33-38]。该催化剂的载体是以工业半焦为原料经过处理得到的活性焦, 本身即具有一定的 SCR 活性, 负载上 V_2O_5 后在

180—250℃ 的温度范围具有很高的 SCR 活性^[38]。 SO_2 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的影响具有两面性^[37,38]: 在 V_2O_5 负载量较低时 (1—5 wt%), SO_2 的存在对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性具有显著的促进作用, 随 V_2O_5 负载量的降低这种促进作用更为明显; 但在 V_2O_5 负载量较高时 (> 7 wt%), SO_2 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 有一定的毒化作用, 并且随着 V_2O_5 负载量的增加毒化作用有所加剧。此外, 反应温度对于 SO_2 的促进作用也具有重要影响。以 180℃ 为分界点, 高于此温度 SO_2 的存在可以有效促进 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂的 SCR 活性, 但低于此温度 SO_2 的存在则会严重毒化催化剂^[37]。 SO_2 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂 SCR 活性的促进作用归结于 SO_2 氧化后生成的 SO_4^{2-} 增强了催化剂的表面酸性, 提高了还原剂 NH_3 的吸附能力, 从而在一定程度上促进了 NO 的还原。虽然 H_2O 的单独存在并不会引起 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂的严重中毒, 但是当 H_2O 与 SO_2 共存时, 抑制作用则比较明显, 这可能是由于 H_2O 与 SO_2 共存时生成的硫酸盐粒子不断沉积在催化剂表面, 严重覆盖了表面活性位点, 因而引起 SCR 活性不断下降^[33]。此外, 烟气飞灰中所含的碱金属离子也会对该催化剂产生极为明显的毒化作用。以 K 离子为例, 当 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂上 KCl 的含量为 0.1 wt% 时 NO 的转化率即有比较明显的下降, KCl 含量继续增加导致了催化剂更为严重的失活, 这与碱金属沉积引起催化剂表面酸度的下降有关^[34]。综上所述, 该 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂体系能否真正实际应用于复杂条件下的固定源烟气脱硝净化过程仍有待进一步研究。虽然还有一些研究者开发了包括 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ (活性碳纤维)^[39] 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNTs}$ (碳纳米管)^[40] 在内的新型 V_2O_5 基催化剂, 但主要停留在实验室研究阶段, 离实际应用仍有较大距离。

除了优化催化剂制备方法、选用新型催化剂载体以及添加其他活性助剂来提高钒基催化剂体系的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能外, 通过调变 SCR 反应气氛以提高低温 NO_x 净化效率也是一个极为明智的选择。众所周知, 提高 SCR 反应气氛中的 NO_2/NO_x 比例可以促进快速 SCR 反应的进行, 当 NO_2/NO_x 比例达到 1/2 时低温 NO_x 净化效率达到最高^[41]。在柴油机尾气所排放的 NO_x 中, NO_2 的比例通常不超过 10%, 因此在 SCR 催化剂体系之前增加前置的 NO 预氧化催化剂就显得非常必要^[42]。此外, 为了去除柴油机尾气中未完全燃烧的碳氢化合物 (HC), 增加

前置的 DOC 也是目前后处理技术中常用的一种方法,而 NO 预氧化催化剂和 DOC 可以合为一体,起到同时氧化 HC 和 NO 的作用,常用的催化剂体系有贵金属 Pt、Pd 负载型催化剂以及钙钛矿型复合氧化物催化剂^[42,43]。如图 7 所示^[44],在 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂上,提高 NO_2/NO_x 比例至 1/2 时,200℃ 反应条件下 NO 的净化效率可由 20% 提高到 80% 左右,促进效果极为明显。反应机理研究结果表明,在有 NO_2 存在的快速 SCR 反应中,由于 NO_2 自身缩合以及歧化反应所生成的表面硝酸盐(与吸附态的 NH_3 结合后即为 NH_4NO_3)可与 NO 反应生成亚硝酸盐(以 NH_4NO_2 形式存在)和 NO_2 , NH_4NO_2 可在 100℃ 以下分解生成 N_2 和 H_2O , NO_2 则可继续参与到下一个快速 SCR 反应循环中去,在此过程中,表面硝酸盐物种可被视为有效的 NO 氧化剂^[45]。Forzatti 等^[44]在充分理解了快速 SCR 反应机理的前提下,通过向 NH_3 -SCR 反应气氛中喷射少量 NH_4NO_3 的方法,有效提高了 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂体系的低温段 SCR 活性,其促进效果与添加气相 NO_2 发生快速 SCR 反应时极为类似,结果如图 7 所示。该发现可能会使移动源 NO_x 净化过程更为简单和高效,例如将还原剂(尿素溶液)和氧化剂(NH_4NO_3 溶液)通过一个喷射装置注入到柴油机尾

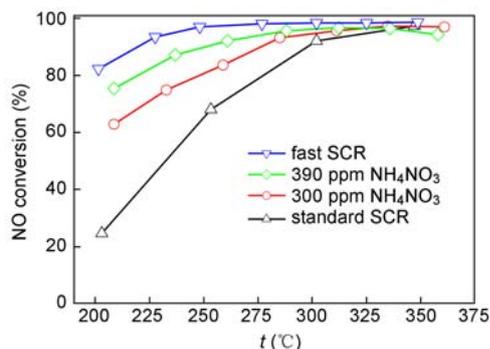


图 7 NH_4NO_3 喷射浓度对 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂上稳态 NO_x 转化率的影响及与标准 SCR 和快速 SCR 的对比。反应空速为 $33\ 000\ h^{-1}$ 。配气: $1\ 000\ ppm\ NO_x$, $1\ 000\ ppm\ NH_3$, 1% H_2O , 2% O_2 , N_2 为平衡气。标准 SCR: $NO_2/NO_x = 0$; 快速 SCR: $NO_2/NO_x = 1/2$ ^[44]

Fig. 7 Effect of NH_4NO_3 feed concentration on the steady state NO_x conversion over the V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst in comparison to standard and fast SCR. GHSV = $33\ 000\ h^{-1}$. Feed: $1\ 000\ ppm\ NO_x$, $1\ 000\ ppm\ NH_3$, 1% H_2O , 2% O_2 in N_2 . Standard SCR runs: $NO_2/NO_x = 0$; fast SCR runs: $NO_2/NO_x = 1/2$ ^[44]

气中,此时不再单纯依赖 SCR 催化剂上游的氧化催化剂来提高反应气氛中的 NO_2/NO_x 比例,即可有效提高低温 NO_x 净化效率,这样也可以大大降低 SCR 系统的控制难度。实际上,以 NH_4NO_3 作为 NO 氧化剂用以提高低温条件下的脱硝效率在 Fe/ZSM-5 催化剂体系上也取得了显著进展^[44],值得本领域的研究者高度关注。

4 钒基催化剂上的 NH_3 -SCR 反应机理

虽然 V_2O_5 / TiO_2 催化剂已经工业应用了多年,但是关于该催化剂上的 NH_3 -SCR 反应机理仍然争论不断,争论的焦点主要集中在活性组分钒物种究竟以什么结构存在,催化剂表面上到底是 Brønsted 酸性位还是 Lewis 酸性位对 SCR 反应有贡献, O_2 在 SCR 反应中有何作用以及包括 NH_3 或 NO_x 在内的两种反应物到底是按照 Langmuir-Hinshelwood 机理(简称 L-H 机理)还是按照 Eley-Rideal 机理(简称 E-R 机理)参与反应^[1,15,16]。

Inomata 等^[46]提出,在 V_2O_5 / TiO_2 催化剂表面 NH_3 可以快速吸附到 Brønsted 酸性位上,然后与气相中的 NO 反应生成 N_2 ,遵循着 E-R 机理, O_2 的存在可以促进活性位点的氧化再生。Bosch 和 Janssen 通过对大量 SCR 反应机理研究方面的工作进行总结,并通过 ^{15}N 同位素实验研究,也得出 NH_3 还原 NO 生成 N_2 的过程在所考察的温度范围内遵循着 E-R 反应机理,反应过程中需要两个临近的 $V=O$ 位点共同发挥催化作用^[12,15]。同样是根据同位素标记实验以及 TPR/TPD 实验结果,Ozkan 等^[47,48]提出在反应初始阶段, NH_3 可以吸附在 Lewis 酸性位点上或 Brønsted 酸性位点上,随后 NO 以 E-R 机理参与反应,但 NO 与 Lewis 酸性位点上吸附的 NH_3 物种反应主要生成的是 N_2O ,而与 Brønsted 酸性位点上吸附的 NH_3 物种反应主要生成的是 N_2 。Ramis 等研究发现,在 V_2O_5 / TiO_2 催化剂表面 NH_3 主要吸附在 Lewis 酸性位点上,经过活化脱氢形成 NH_2 物种,随后与气相中的 NO 反应生成 NH_2NO 中间体,并进一步分解生成 N_2 和 H_2O ,同样遵循 E-R 反应机理,具体反应路径如图 8 所示^[1,49-51]。在此过程中,只有单个活性 $V^{5+}=O$ 位点参与了反应, NO_2 的存在可以有效促进 SCR 反应活性,这可能是由于在催化剂活性位点再氧化过程中 NO_2 比 O_2 具有更高的氧化活性^[50]。

Yin 等^[52]采用 DFT 理论计算的方法详细研究了 $V_2O_5(010)$ 晶面上的 NH_3 -SCR 反应过程。研究

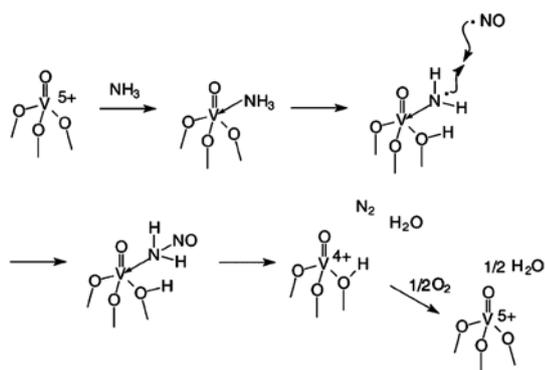


图8 Ramis 等提出的钒基催化剂上 NH₃-SCR 反应路径^[50,51]

Fig. 8 A pathway for the NH₃-SCR process over vanadia-based catalysts proposed by Ramis et al^[50,51]

结果表明:在 SCR 反应中, NH₃ 更倾向于吸附在 V—OH (即 Brønsted 酸性位) 上形成 NH₄⁺; NO 很难与 V₂O₅ (010) 晶面上的晶格氧反应生成 NO₂, 而是与预先吸附的 NH₄⁺ 物种反应生成亚稳态的中间化合物, 随后分解生成 N₂ 和 H₂O, SCR 反应按照 E-R 机理进行, 具体反应路径如图 9 所示。实际上, 该反应机理与 Inomata 等^[46] 提出的 E-R 机理相同, 理论计算的结果只是进一步验证了该结论的正确性。

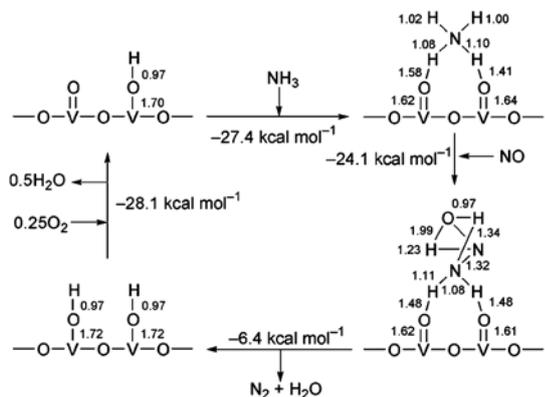


图9 V₂O₅ (010) 晶面上有气相 O₂ 存在条件下的 NH₃-SCR 反应路径 (原子间距的单位为 Å)^[52]

Fig. 9 Reaction pathway of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over the V₂O₅ (010) surface in the presence of gaseous oxygen (interatomic distances in Å)^[52]

早期还有部分研究者认为, V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的 NH₃-SCR 反应遵循着 L-H 机理。例如, Tamaru 等^[15,53,54] 首先提出了在反应过程中 NO 首先被气相中的 O₂ 氧化生成 NO₂, 然后吸附在 V 的氧空位上, 再与临近的 Brønsted 酸性位点上的 NH₄⁺ 反应生成 NH₄NO₂, 迅速分解生成 N₂ 和 H₂O, 在有 H₂O 存在

的条件下 Brønsted 酸性位点得以恢复。Bell 等^[15,55] 和 Somorjai 等^[56] 也曾认为 NH₃-SCR 反应在 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上遵循着 L-H 机理, 但是 Bell 等并没有明确给出是何种活性位点起到了催化 SCR 反应的作用^[15]。实际上, 钒基催化剂上 NH₃-SCR 反应机理的不同有可能与钒的负载量以及反应温度区间密切相关。

Topsøe 等^[57,58] 通过采用稳态反应条件下的原位在线红外光谱详细研究了 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的 NH₃-SCR 反应机理, 得出了较为全面的结论。在所有反应条件下, 催化剂表面上只观察到了吸附在 Brønsted 酸性位上的 NH₄⁺ 和吸附在 Lewis 酸性位上的 NH₃, 而未观察到明显的 NO 吸附物种; V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 SCR 活性与 V⁵⁺—OH 上吸附的 NH₄⁺ 直接相关, 表面 V⁵⁺—O 基团对于吸附 NH₄⁺ 物种的脱氢活化具有极为重要的作用。因此, 在 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上, NH₃-SCR 反应需要双活性位点 (dual sites) 协同作用才能完成, 反应机理如图 10 所示。在整个 NH₃-SCR 反应过程中, V⁵⁺—OH 基团作为 Brønsted 酸性位参与反应, 而 V⁵⁺—O 基团作为氧化还原循环活性位参与反应, O₂ 在此过程中可以氧化因脱氢而形成的 V⁴⁺—OH 基团, 恢复 V⁵⁺—O 活性位点, 使得 SCR 反应得以不断进行。

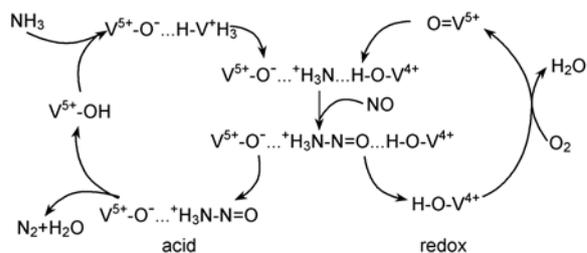


图10 Topsøe 等提出的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理示意图^[57,58]

Fig. 10 Proposed scheme of NH₃-SCR reaction mechanism over V₂O₅/TiO₂ catalyst proposed by Topsøe et al^[57,58]

实际上, V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的 NH₃-SCR 反应机理往往与反应温度密切相关, 因为在不同温度段催化剂表面上的酸性位点种类和数量均可能不同, 活性物种对于 NO 氧化生成 NO₂ 及亚硝酸盐、硝酸盐的能力也在高低温段有所差别。在前人研究中多采用光谱手段观察催化剂表面存在的吸附物种, 并未过多关注温度对 NH₃-SCR 反应机理的动态影响, 需要在后续的 SCR 催化机理研究中加以重视, 以得出更为全面和准确的结论。

此外,有关钒基催化剂表面的酸碱性和对 NH_3 -SCR 反应的影响机制也尚未得到统一认识,特别是研究者大多关注 Lewis 酸性位和 Brønsted 酸性位对吸附和活化还原剂 NH_3 所起的作用,而忽略了表面碱性位对吸附和活化 NO_x 所起的作用,事实上这一作用在 L-H 机理中显得更为重要。在后续工作中,如果有研究者能系统研究钒基催化剂表面酸性调节对 NH_3 -SCR 反应性能的影响并得出一般性规律,则对进一步理解该催化剂的结构-活性关系具有极大的帮助。

综上所述,即使是在已经工业化应用多年的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂体系上, NH_3 -SCR 反应的机理仍然存在着较大争议,在添加了各种助剂或其他活性组分后, NH_3 -SCR 反应的机理有可能变得更为复杂,必须采用多种技术手段加以综合研究,才有可能实现对 SCR 反应机理更为清晰的认识,在掌握 SCR 反应机理的基础上进一步指导钒基催化剂的合成与改性。

5 评论与展望

历经近 40 年的发展,钒基 NH_3 -SCR 催化剂体系在固定源和移动源 NO_x 催化净化中起到了极为重要的作用。商品化的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂在中温段具有优异的 NO_x 净化效率和抗 SO_2 中毒性能,通过改进制备方法、优化活性组分、筛选新型载体以及配合快速 SCR 反应,其低温 SCR 性能可以得到进一步提高。

高分散的 V^{5+} 物种以及多聚的钒酸盐物种为 NH_3 -SCR 反应的活性中心,催化剂表面的 Lewis 酸性位和 Brønsted 酸性位在吸附和活化 NH_3 的过程中都可能起到重要作用。多数研究者认为,在钒基催化剂上吸附态的 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 或其脱氢产物可与气相中的 NO 按照 E-R 机理发生反应;部分研究者认为,吸附态的 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 还可与吸附态的 NO_x (即硝酸盐或亚硝酸盐)按照 L-H 机理进行 SCR 反应。在此过程中, $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 基团可作为 Lewis 酸性位和氧化还原循环活性位发挥作用, $\text{V}^{5+}-\text{OH}$ 基团则可作为 Brønsted 酸性位发挥作用。

针对采用不同方法制备的或具有不同组成的钒基催化剂体系,其上的 NH_3 -SCR 反应机理或多或少都会有所差别,应具体问题具体分析,综合采用合适的表征手段并考虑到温度的动态影响以及表面酸碱性和对反应物的吸附活化,才能得到真实的 SCR 反应机理,用以进一步指导催化剂的改性合成。

钒基 NH_3 -SCR 催化剂虽已工业应用多年,但仍存在着一些自身无法克服的缺点,例如操作温度较高,不适用于燃煤电厂等固定源脱硫除尘之后低温烟气的 NO_x 催化净化过程;且操作温度窗口较窄,高温时 N_2O 大量生成造成 N_2 生成选择性下降,高钒负载量和高温时 SO_2 向 SO_3 氧化严重,载体 TiO_2 在 600°C 以上发生晶型转变进而丧失 SCR 活性以及活性组分 V_2O_5 具有生物毒性,危害生态环境和人体健康等,特别不适用于柴油车等移动源 NO_x 的催化净化过程。因此,开发高效稳定、抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2/\text{HC}$ /碱金属和碱土金属等中毒性能良好的新型非钒基 NH_3 -SCR 催化剂体系成为众多科研人员和 NO_x 排放控制工作者研究的热点。

目前,针对环境友好的非钒基 NH_3 -SCR 催化剂体系,大部分研究和应用多集中在分子筛催化剂和氧化物催化剂两大类体系上,笔者所在研究组曾对非钒基 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展做了详细综述,此处不再赘述^[59]。根据我国国情,目前在 $\text{NH}_3/\text{Urea-SCR}$ 脱硝领域,核心技术正处于由钒基催化剂体系向非钒基催化剂体系的过渡期,在充分利用钒基 SCR 催化剂体系解决当前 NO_x 控制燃眉之急的前提下,大力开发新型非钒基 SCR 催化剂体系并进行规模化推广应用是将来脱硝领域主要的发展方向。

致谢 感谢徐文青博士在考察碱金属和碱土金属对钒基催化剂 SCR 活性的影响研究中做了大量工作。

参 考 文 献

- [1] Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. Appl. Catal. B: Environ., 1998, 18: 1—36
- [2] 贺泓(He H), 翁端(Weng D), 资新运(Zi X Y). 环境科学(Environmental Science), 2007, 28: 1169—1177
- [3] Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Catal. Today, 2000, 59: 335—345
- [4] 管斌(Guan B), 周校平(Zhou X P), 林赫(Lin H), 王真(Wang Z), 黄震(Huang Z). 车用发动机(Vehicle Engine), 2007, 5: 1—8
- [5] Hetrick C E, Lichtenberger J, Amiridis M D. Appl. Catal. B: Environ., 2008, 77: 255—263
- [6] Zhao H, Bennici S, Cai J, Shen J, Auroux A. Catal. Today, 2010, 1/4: 70—77
- [7] Baldychev I, Gort R J, Vohs J M. J. Catal., 2010, 269: 397—403
- [8] Singh S, Jonnalagadda S B. Catal. Lett., 2008, 126: 200—206
- [9] Zhao C, Wachs I E. J. Catal., 2008, 257: 181—189
- [10] Giakoumelou I, Parvulescu V, Boghosian S. J. Catal., 2004,

- 225: 337—349
- [11] Sun D, Liu Q, Liu Z, Gui G, Huang Z. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 92: 462—467
- [12] Bosch H, Janssen F. *Catal. Today*, 1988, 2: 369—379
- [13] Matsuda S, Kato A. *Appl. Catal.*, 1983, 8: 149—165
- [14] Choo S T, Lee Y G, Nam I S, Ham S W, Lee J B. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, 200: 177—188
- [15] Pavulescu V I, Grange P, Delmon B. *Catal. Today*, 1998, 46: 233—316
- [16] Roy S, Hegde M S, Madras G. *Appl. Energ.*, 2009, 86: 2283—2297
- [17] Lietti L, Nova I, Ramis G, Dall'Acqua L, Busca G, Giamello E, Forzatti P, Bregani F. *J. Catal.*, 1999, 187: 419—435
- [18] Amiridis M D, Duevel R V, Wachs I E. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 20: 111—122
- [19] Djerad S, Tifouti L, Crocoll M, Weisweiler W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 208: 257—265
- [20] Casagrande L, Lietti L, Nova I, Forzatti P, Baiker A. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 22: 63—77
- [21] Kröcher O, Elsener M. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 77: 215—227
- [22] Klimczak M, Kern P, Heinzelmann T, Lucas M, Claus P. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, 95: 39—47
- [23] Birkhold F, Meingast U, Wassermann P, Deutschmann O. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 70: 119—127
- [24] Piazzesi G, Kröcher O, Elsener M, Wokaun A. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 65: 55—61
- [25] Long R Q, Yang R T. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, 24: 13—21
- [26] Chae H J, Nam I S, Ham S W, Hong S B. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 53: 117—126
- [27] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S, Sugishima N. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, 60: 173—179
- [28] Parvulescu V I, Boghosian S, Parvulescu V, Jung S M, Grange P. *J. Catal.*, 2003, 217: 172—185
- [29] Kobayashi M, Kuma R, Morita A. *Catal. Lett.*, 2006, 112: 37—44
- [30] Huang Y, Tong Z Q, Wu B, Zhang J F. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2008, 36: 616—620
- [31] Chen L, Li J, Ge M. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 21177—21184
- [32] Li Y, Zhong Q. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 172: 635—640
- [33] Huang Z, Zhu Z, Liu Z. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 39: 361—368
- [34] Zhang X, Huang Z, Liu Z. *Catal. Commun.*, 2008, 9: 842—846
- [35] Huang Z, Zhu Z, Liu Z, Liu Q. *J. Catal.*, 2003, 214: 213—219
- [36] Huang Z, Liu Z, Zhang X, Liu Q. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 63: 260—265
- [37] Zhu Z, Liu Z, Niu H, Liu S. *Sci. China Ser. B*, 2000, 43: 51—57
- [38] 朱珍平 (Zhu Z P). 中国科学院山西煤炭化学研究所博士论文 (Doctoral Dissertation of the Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences), 2001
- [39] Hou Y, Huang Z, Guo S. *Catal. Commun.*, 2009, 10: 1538—1541
- [40] Huang B, Huang R, Jin D, Ye D. *Catal. Today*, 2007, 126: 279—283
- [41] Madia G, Koebel M, Elsener M, Wokaun A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41: 3512—3517
- [42] Kim C H, Qi G, Dahlberg K, Li W. *Science*, 2010, 327: 1624—1627
- [43] Wen Y, Zhang C, He H, Yu Y, Teraoka Y. *Catal. Today*, 2007, 126: 400—405
- [44] Forzatti P, Nova I, Tronconi E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 121: 8516—8518
- [45] Nova I, Ciardelli C, Tronconi E, Chatterjee D, Bandl-Konrad B. *Catal. Today*, 2006, 114: 3—12
- [46] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. *J. Catal.*, 1980, 62: 140—148
- [47] Ozkan U S, Cai Y P, Kumthekar M W. *J. Catal.*, 1994, 149: 390—403
- [48] Ozkan U S, Cai Y P, Kumthekar M W, Zhang L P. *J. Catal.*, 1993, 142: 182—197
- [49] Ramis G, Yi L, Busca G, Turco M, Kotur E, Willey R J. *J. Catal.*, 1995, 157: 523—535
- [50] Busca G, Larrubia M A, Arrighi L, Ramis G. *Catal. Today*, 2005, 107/108: 139—148
- [51] Ramis G, Busca G, Bregani F, Forzatti P. *Appl. Catal.*, 1990, 64: 259—278
- [52] Yin X, Han H, Miyamoto A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2: 4243—4248
- [53] Takagi M, Kawai T, Soma M, Onishi T, Tamaru K. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80: 430—431
- [54] Takagi M, Kawai T, Soma M, Onishi T, Tamaru K. *J. Catal.*, 1977, 50: 441—446
- [55] Went G T, Leu L J, Rosin R R, Bell A T. *J. Catal.*, 1992, 134: 492—505
- [56] Odriozola J A, Heinemann H, Somorjai G A, de la Banda J F G, Pereira P. *J. Catal.*, 1989, 119: 71—82
- [57] Topsøe N Y. *Science*, 1994, 265: 1217—1219
- [58] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. *J. Catal.*, 1995, 151: 241—252
- [59] 刘福东 (Liu F D), 单文坡 (Shan W P), 石晓燕 (Shi X Y), 张长斌 (Zhang C B), 贺泓 (He H). *催化学报 (Chinese Journal of Catalysis)*, 2011, 32: 1113—1128