

引用格式: 李昊, 邓志权, 李国波, 等. 移动源分子筛脱硝催化剂研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(9): 773-785.

LI H, DENG Z Q, LI G B, *et al.* Research Progress of Mobile Source Molecular Sieve Denitrification Catalyst[J]. Materials China, 2024, 43(9): 773-785.

特约专栏

移动源分子筛脱硝催化剂研究进展

李 昊, 邓志权, 李国波, 彭洪根

(南昌大学资源与环境学院, 江西 南昌 330031)

摘 要: 柴油车尾气是大气中氮氧化物(NO_x)的主要来源之一, NH_3 选择性催化还原(NH_3 -SCR)是目前移动源脱硝最成熟的技术手段。在过去的十几年中, 金属基分子筛催化剂因其较宽的活性温度窗口、较好的热稳定性的优点, 成为了柴油车尾气脱硝催化剂的重点研究对象, 其中, Cu 基小孔分子筛催化剂已经实现了商业化应用。但日益严格的 NO_x 排放标准对脱硝催化剂的低温活性、水热稳定性和抗中毒性等性能提出了更高的要求。因此, 许多学者围绕分子筛催化剂的催化机理及改良策略进行了更深入的研究, 并取得了不错的进展。从反应机理、低温活性、水热稳定性、中毒及抗中毒策略等方面综述了分子筛 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展, 并对其应用前景进行了展望, 旨在为高性能分子筛脱硝催化剂的开发提供理论指导。

关键词: 选择性催化还原; 分子筛; 反应活性; 水热稳定性; 中毒及抗中毒

中图分类号: TQ426; X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)09-0773-13

Research Progress of Mobile Source Molecular Sieve Denitrification Catalyst

LI Hao, DENG Zhiquan, LI Guobo, PENG Honggen

(School of Resources and Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Diesel vehicle exhaust is one of the main sources of nitrogen oxides (NO_x) in the atmosphere, and selective catalytic reduction of NH_3 (NH_3 -SCR) is the most mature technical means to remove NO_x from mobile sources. In the past decade, metal-based molecular sieve catalysts have become the focus of NO_x removal catalysts in diesel vehicle exhaust due to their advantages of wider activity temperature window and better thermal stability, among which, Cu-based small-pore molecular sieve catalysts have already been commercially applied. However, the increasingly stringent NO_x emission standards have put forward higher requirements on the performance of denitrification catalysts in terms of low-temperature activity, hydrothermal stability, and resistance to toxicity. Therefore, many scholars have conducted more in-depth research on the catalytic mechanism and improvement strategy of molecular sieve catalysts, and good progress has been achieved. In this paper, the research progress of molecular sieve NH_3 -SCR catalysts is reviewed from the aspects of reaction mechanism, low-temperature activity, hydrothermal stability, poisoning and anti-poisoning strategy, and its application prospect is

prospected, aiming to provide theoretical guidance for the development of high-performance molecular sieve denitrification catalysts.

Key words: selective catalytic reduction; molecular sieves; reactivity; hydrothermal stability; poisoning and anti-poisoning

收稿日期: 2024-02-19 修回日期: 2024-05-14

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2023YFA1508400); 国家自然科学基金资助项目(22276086, 22306086); 江西省自然科学基金资助项目(20202ACB213001, 20232BCJ22003, 20232BAB213028); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTB2023NSCQ-MSX0950)

第一作者: 李 昊, 男, 1998 年生, 博士研究生

通讯作者: 李国波, 男, 1993 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: liguobo@ncu.edu.cn

彭洪根, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: penghonggen@ncu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202402006

1 前 言

氮氧化物(nitrogen oxides, NO_x)是主要的大气污染物之一, 主要包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。 NO_x 的大量排放会引发光化学烟雾、硝酸型酸雨、臭氧

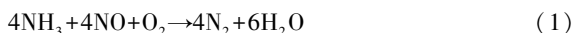
层破坏等严重的环境问题,并对生物呼吸有一定的毒害作用,因此降低 NO_x 的排放量是亟待解决的环保任务。近几年的生态环境统计年报表明,移动源已经成为了我国最大的 NO_x 排放源,而柴油车尾气的 NO_x 排放在我国移动源排放中占据了最高的比例,因此减少柴油车尾气的 NO_x 含量是降低我国 NO_x 排放量的关键。 NH_3 选择性催化还原(selective catalytic reduction of NH_3 , NH_3 -SCR)是当前柴油车尾气脱硝最成熟的技术,一般是在柴油车尾气处理系统中喷洒尿素作为氨源,尿素水解生成的 NH_3 在催化剂的作用下将尾气中的 NO_x 选择性地催化还原,达到降低 NO_x 排放量的目的。

NH_3 -SCR 催化剂的类型主要包括贵金属催化剂、金属氧化物催化剂和金属基分子筛催化剂。贵金属催化剂低温活性较好,但其活性温度窗口较窄且易受 SO_2 的毒害,同时贵金属高昂的价格也使其商业化应用受到了极大限制。金属氧化物催化剂主要是指过渡金属氧化物,这类催化剂在无水、无硫和短时间内能保持较好的活性;但在含水、含硫、长时间的工作状态下,活性难以保持,所以逐渐被结构更加稳定的分子筛催化剂所取代。分子筛的高比表面积和均一的孔道结构有利于提高 NO_x 的吸附和扩散速率;分子筛上分布广泛的酸性位点也有利于 NH_3 的吸附,因此金属基分子筛催化剂成为去除柴油车尾气中 NO_x 的理想催化剂。在众多金属基交换分子筛催化剂中,Cu、Fe 基分子筛凭借较宽的活性温度窗口脱颖而出,Cu-SZZ-13 已被商用于机动车尾气的净化。但 Cu-SZZ-13 的活性温度窗口无法覆盖整个工况的反应温度,例如冷启动的低温段($<150\text{ }^\circ\text{C}$)^[1]。此外,实际工况中的水热老化环境和有毒成分(如 SO_2 、P、碱金属和烃类等)都会对催化剂的活性造成负面影响。因此,开发出具有优良的低温活性、水热稳定性和抗中毒的 NH_3 -SCR 分子筛催化剂成为学者们的研究目标。

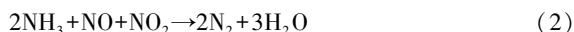
本文综述了近 10 年金属基分子筛催化剂(Cu 基和 Fe 基)用于 NH_3 -SCR 的研究进展,包括了分子筛 NH_3 -SCR 催化剂的反应路径、低温活性、水热稳定性以及中毒机理的相关研究,并对相应的优化策略进行了总结,希望能为设计更高性能的 NH_3 -SCR 分子筛催化剂提供理论指导。

2 NH_3 选择性催化还原反应机理

NH_3 -SCR 是指 NH_3 在催化剂的作用下将 NO_x 选择性地还原成 N_2 和 H_2O 。通常情况下,NO 与 NH_3 通过式(1)所表示的“标准 SCR”进行反应:



在少量 NO_2 存在的情况下,NO 和 NO_2 会通过式(2)所表示的“快速 SCR”与 NH_3 发生反应^[2]:



“快速 SCR”和“标准 SCR”都是催化脱硝所需要的反应过程,但过程中涉及的反应路径和位点却是由催化剂的种类和反应条件所决定的,不同的催化剂体系具有不同的活性位点,会产生不同的 NH_3/NO_x 活性中间体,这些中间体将会影响反应途径,并最终表现在催化剂的活性温度和催化速率上。因此,了解催化剂的反应机理是改善催化剂性能的关键。

目前公认的 NH_3 -SCR 反应机理可分为“Eley-Rideal (E-R)”和“Langmuir-Hinshelwood (L-H)”2 种机理。在 E-R 机理中, NH_3 分子在 Brønsted 和 Lewis 酸位点吸附活化,形成 NH_4^+ 或配位 NH_3 , NH_4^+ 或配位 NH_3 随后与气态 NO 反应生成活性中间体 $\text{NH}_2\text{-NO}/\text{NH}_3\text{-NO}$,活性中间体最终分解为 N_2 和 H_2O 。在 L-H 机理中,吸附的 NH_3 分子可形成 NH_4^+ 物种,NO 在高价氧化还原位点被氧化生成活性硝酸盐/单齿硝酸盐/桥硝酸盐(高价态的氧化还原位点同时被还原为较低的价态,后续被 O_2 再氧化以完成氧化还原循环),NO 被氧化产物随后与 NH_4^+ 物种反应生成活性中间体 $\text{NH}_4\text{-NO}_2/\text{NH}_4\text{-NO}_3$,活性中间体最终分解为 N_2 和 H_2O 。下文对研究最为广泛的 Cu 基和 Fe 基分子筛催化剂的反应机理进行总结归纳。

2.1 Cu 基分子筛催化剂

Paolucci 等^[3]总结了 Cu-SSZ-13 在低温下的 SCR 氧化还原机制,如图 1。 Cu^{2+} 位点与 H_2O 在准平衡状态下结合并吸附 NH_3 ; NO 在过量 O_2 存在的条件下辅助 NH_3 解离,将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,同时产生 NH_2NO 中间体和近端 Brønsted 酸位点; NH_2NO 中间体分解为 H_2O 和 N_2 ; Cu 位点附近的原位 Brønsted 酸位点吸附 NH_3 形成 NH_4^+ ;相邻的 NO_2^- 和 NH_4^+ 反应生成 H_2O 和 N_2 。他们后续还发现在低温条件下孤立的 Cu^{2+} 会动态、可逆地形成多核位点的规律^[4]:在反应条件下,被 NH_3 赋予流动性的 Cu^{2+} 可

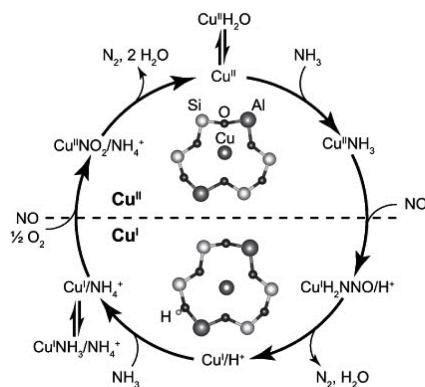


图 1 Cu-SSZ-13 在 473 K 的选择性催化还原循环^[3]

Fig. 1 Selective catalytic reduction cycle over Cu-SSZ-13 at 473 K^[3]

以穿越沸石的笼状结构,结合成瞬态离子对,参与到上述 SCR 反应的氧化还原循环中。但骨架铝中心的静电束缚限制了 Cu^{2+} 迁移范围,限制了 Cu^{2+} 形成离子对的能力,进而影响反应的低温速率。

Wang 等^[5]进一步对 Cu-SSZ-13 的反应位点进行了研究,认为 NO 和 NH_3 的氧化发生在多核 Cu 位点上,包括 Cu 二聚体和 CuO 团簇,低温条件下, CuO 团簇对 NH_3 的氧化反应与孤立 Cu^{2+} 对 NO 的还原反应相互促进;高温条件下,仅有孤立的 Cu^{2+} 维持 NH_3 对 NO 的选择性还原。Ma 等^[6]总结了 Cu-SSZ-13 在低温和高温温度范围内的 NH_3 选择性催化还原反应路径,如图 2 所示。在反应过程中,在低温范围内,表面 NH_3 和 NO_3^- 反应产生的 NH_4NO_3 为关键中间体;而在高温范围内,关键中间体则为气相 NO_2 。

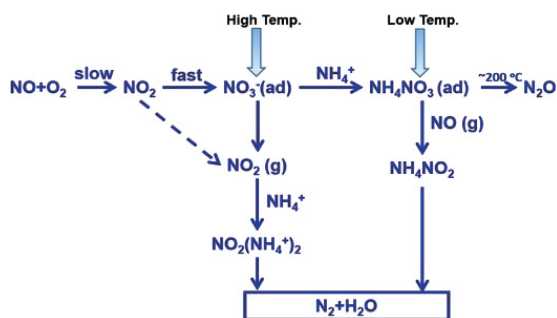


图2 不同温度范围下的 NH_3 选择性催化还原反应路径^[6]

Fig. 2 Reaction paths of selective catalytic reduction of NH_3 in different temperature range^[6]

Cu-SSZ-39 与 Cu-SSZ-13 具有相似的结构,但 Cu-SSZ-39 的表面酸性显著高于 Cu-SSZ-13, Zhu 等^[7]认为表面的 Brønsted 酸位点在 NO 还原其表面 NH_4NO_3 中起关键作用,这使得 NO 能够快速还原 Cu-SSZ-39 上的 NH_4NO_3 ,避免了 NH_4NO_3 的积累和孔隙堵塞,因此该催化剂在低温反应中表现出更快的反应速率。

Mao 等^[8]通过密度泛函理论计算建立了 Cu-SAPO-34 催化表面的脱硝反应机理,如图 3 所示。对于标准 SCR 反应,在 Cu^{2+} 位点上共吸附的 NO 和 NH_3 通过 N—N 偶联形成 NH_2NO ;然后 NO 被 O_2 氧化,后者进一步与 NH_3 反应生成 NH_4NO_2 ,并在 Cu 位点上留下 O 原子;O 原子进一步氧化 NO 生成 NO_2 ,Cu 位点恢复为 Cu^{2+} ,并与 NH_3 、NO 和 NO_2 反应,生成 NH_4NO_2 和 NH_2NO ;最后, NH_4NO_2 和 NH_2NO 分解成 N_2 和 H_2O 。其中,NO 氧化的反应能垒最高(0.86 eV),被视为反应的限速步骤。

Zhong 等^[9]对 Cu-ZSM-5 的反应机理进行了探究,结果表明, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NH}_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NO}_2$ 是低温 NH_3 -SCR 氧化还原循环的重要中间物种。在还原的半循

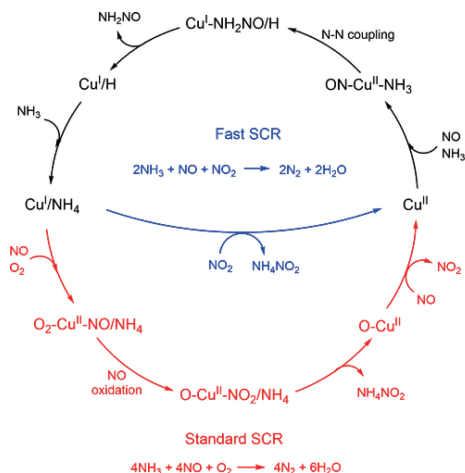


图3 Cu-SAPO-34 上快速和标准 NH_3 选择性催化还原的机理示意图^[8]

Fig. 3 Schematic illustration of the mechanism of fast and standard selective catalytic reduction of NH_3 over Cu-SAPO-34^[8]

环中, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NH}_2$ 由 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})]^+-(\text{L}-\text{NH}_3)$ 生成,并与气相 NO 反应生成 N_2 和 H_2O 。在氧化的半循环中, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NO}_2$ 转化为 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 并生成 N_2 和 H_2O 。密度泛函理论计算结果将催化剂的高活性归因于 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 降低了 N—H 键断裂的能垒,它在反应的氧化还原循环中起着重要作用。

总体来说,不同种类分子筛的 Cu 基催化剂反应途径有所不同: Cu-SSZ-13 在低温下的反应中间体被认为是 NH_4NO_3 ^[5]; Cu-SAPO-34 的反应中间体被认为是 NH_4NO_2 和 NH_2NO ^[8]; Cu-ZSM-5 在低温下的反应中间物质被认为是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NH}_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+-\text{NO}_2$ ^[9]。此外,不同温度下的主导反应机制也是不同的,目前达成共识的是 L-H 机理是低温下的主导机制这一观点,其他温度段的详细机理需要进一步研究。

2.2 Fe 基分子筛催化剂

Qin 等^[10]对比研究了 Fe-SSZ-13 和 Cu-SSZ-13 的反应机理,结果表明, Fe-SSZ-13 含有较少的 L- NH_3 ,引入时无法快速消耗 NO。 NO_3^- 产生后,在 NO 的作用下可以产生 NO_2^- 。 NO_2^- 在质子的作用下与配位 NH_3 反应生成 NH_4NO_2 中间体,进一步分解为 N_2 和 H_2O 。

Chen 等^[11]对 Fe-ZSM-5 的反应机理进行了研究,具体途径如图 4 所示,结果表明, NH_4^+ 中间体的形成很大程度上决定了 Fe-ZSM-5 在 NH_3 -SCR 中的活性,特别是在低温下的活性。

Shi 等^[12]则认为 NO 氧化形成表面硝酸盐和亚硝酸盐是低温标准 SCR 的关键步骤。此外,他们还发现在低温 SCR 反应中, Brønsted 酸位点上吸收的 NH_4^+ 相对于 Fe 相

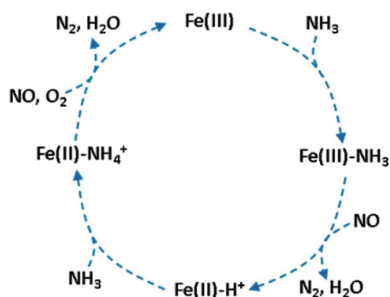


图 4 Fe-ZSM-5 催化剂在 NH_3 选择性催化还原中形成 NH_4^+ 中间体的途径^[11]

Fig. 4 Pathways for the formation of NH_4^+ intermediate in selective catalytic reduction of NH_3 over Fe-ZSM-5 catalysts^[11]

关的 Lewis 酸位点上吸附的 NH_3 活性更高。Wang 等^[13]则认为低聚 Fe 和 Fe_xO_y 物种含量高会导致 NH_3 氧化, 进而降低高温下的 NO 转化率。

总体来说, 由于 Fe 物种在分子筛表面可能存在的多种价态, Fe 基催化剂上的活性位点和具体反应路径尚无定论, 有待进一步研究。

3 低温活性的提高策略

催化剂的低温性能优化是低温环境(尤其是冷启动阶段)下 SCR 系统可靠性的有力保障, 因此备受研究者关注。催化剂的低温活性主要受其氧化还原性质和酸性的影响^[14], 提高催化剂的氧化还原能力可生成更多的活性 NH_2 和 NO_2 , 活性 NH_2 和 NO_2 可分别通过 E-R 机理和“快速 SCR”来提高反应效率, 强酸性有利于吸附态 NH_3 和 NH_4^+ 物种的形成, 有利于 L-H 机理下的反应路径的进行。目前提高低温活性最常用的策略包括: 复合金属的引入、后处理活化和新型结构的构筑, 下文将依次进行分述。

3.1 引入复合金属

两种金属之间的相互作用可以促进反应物在催化剂表面的吸附和活化, 从而提高催化剂低温活性。Xie 等^[15]

在 Cu-SSZ-13 上引入 Co^{2+} , 改性后催化剂在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 的活性显著增强, 他们认为 Co^{2+} 有利于产生更多的硝酸盐物种和结合 NH_3 的 Lewis 酸位点。Shen 等^[16]通过离子交换法在 Cu-SSZ-13 中引入 Ce, 改性后的 Ce-Cu-SSZ-13 活性窗口向低温拓宽, 他们认为 Ce 与 Cu 物种(尤其是 8MR 中的 Z-Cu(OH))相互作用提高了催化剂的还原性。Wang 等^[17]的观点略有不同, 认为 Ce 的引入使分子筛的酸性显著增强, 表面 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的物质的量的比增加, 对 NH_3 表现出更强的吸附能力, 从而提高了催化剂的低温活性。Guan 等^[18]采用原位水热合成法制备了低温活性良好的 Ce 改性 Cu-SSZ-13, 认为 Ce 掺杂提高了 Cu^{2+} 分散性, 降低了 Cu—O 键强, 提高了催化剂的氧化还原能力。Wu 等^[19]考察了 Ce 的添加量对改性 Cu-SSZ-13 活性的影响, 结果表明, Ce 的添加会使分子筛中 Al-O-(Si-O)_n-Al($n=1$ 和 2)增加, 导致了骨架中的 Brønsted 酸位点增加; Al-O-(Si-O)_n-Al($n=1$ 和 2)的增加还会产生更多的 Cu^{2+} 位点, 使 Lewis 酸位点增加, 从而提高了催化剂的低温 SCR 性能。Wang 等^[20]采用一锅法制备了具有高分散 Mn 和 Cu 物种的 MnCu-SSZ-13, 该催化剂较 Cu-SSZ-13 表现出优异的低温性能, 如图 5 所示。他们将其归因于高分散 Mn 物种和分级多孔结构为反应物提供了更多的低温活性位点, 促进了 NO 的吸附氧化, 从而有利于低温下的“快速 SCR”反应。Huang 等^[21]将 Mn 作为活性金属, Cu 作为掺杂金属, 通过一锅法合成了 $\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.05}$ -SAPO-34, 与 $\text{Mn}_{0.4}$ -SAPO-34 相比, $\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.05}$ -SAPO-34 表现出更好的低温活性和 N_2 选择性, Mn^{4+} 和孤立的 Cu^{2+} 物种之间的强协同效应对低温 NH_3 -SCR 反应中的氧化还原循环起着至关重要的作用。也有学者对同时引入 2 种金属物种改性进行了研究, Liu 等^[22]通过浸渍法将 Mn 和 Ce 一同引入 Cu-SSZ-13 中, 发现 Mn-Ce-Cu-SSZ-13 催化剂在 $125 \sim 450^\circ\text{C}$ 的温度范围内表现出优异的催化活性, 他们认为 MnO_x - CeO_2 的添加有助于桥接硝酸盐向单齿硝酸盐的转化, 而

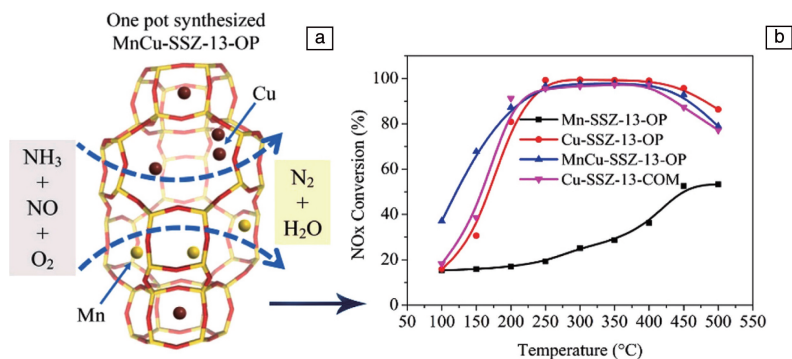


图 5 MnCu-SSZ-13 上 NH_3 选择性催化还原反应的示意图(a), MnCu-SSZ-13 与其他催化剂的活性对比图(b)^[20]

Fig. 5 Schematic diagram of selective catalytic reduction of NH_3 on MnCu-SSZ-13 (a), comparison of activity of MnCu-SSZ-13 with other catalysts (b), (OP means one-pot preparation, COM stands for commercial type)^[20]

单齿硝酸盐物种是 SCR 反应中的活性中间物种, 因此提升了催化剂低温活性。Guo 等^[23]通过沉淀法制备了 Ce-Mn-Cu-Beta 催化剂, 他们的观点是合适的 Ce 负载量可以促进 Mn-Cu-Beta 的电子转移, 形成更多的 $[Z-Cu(OH)]$ 和 CuO, 提高 Brønsted 酸位点的强度, 从而增强催化剂低温活性。

除了在分子筛上引入额外的活性金属, 直接将分子筛与金属氧化物进行物理耦合也是一个不错的策略, Yan 等^[24]通过在 CeO_2/Al_2O_3 和 ZSM-5 混合物上沉积 MnO_x 制备了一种新型催化剂, 该催化剂具有更多的酸性位点, 且通过氧化物和分子筛的相互作用, MnO_x 物种被更好地分散在复合催化剂上, 表现出良好的低温活性和 N_2 选择性。Huang 等^[25]将 MnO_x 与 Cu-SSZ-13 进行物理耦合, 该耦合催化剂低温活性较 Cu-SSZ-13 有显著提高, 他们认为 MnO_x 衍生的硝酸盐前体与分子筛上 Brønsted 酸位点上结合的 NH_3 进行反应, 有利于低温 SCR 的反应路径的进行。

3.2 后处理活化

Wang 等^[26]在 800 °C 下将 Cu-SAPO-18 水热老化 12 h, 处理后的 Cu-SAOP-18 转化率大于 80% 的温度窗口从 280~470 °C 扩展到 190~515 °C。他们认为水热处理优先形成了 $Z-[Cu(OH)]^+$ 物种, $Z-[Cu(OH)]^+$ 容易失去电子和吸附 NO, 促进了 Cu^{2+} 和 Cu 之间的氧化还原循环, 并作为

Lewis 酸位点促进了 NH_3 的吸附和活化。Tian 等^[27]将通过固态离子交换法制备的 Cu-SAPO-34 置于 800 °C 下水热老化 10 h, 使 Cu-SAPO-34 的活性得到显著提高, 他们认为通过高温水热处理, 催化剂中的 CuO 转化为分离的 Cu^{2+} , 提高了活性组分的分散性。以上研究都表明水热老化处理能够一定程度上活化活性位点, 提高催化剂低温活性, 但水热老化大多数情况下都具有负面影响(详见章节 4), 难以推广到其他分子筛催化剂上, 因此水热老化后处理方法的机理仍需要进一步研究。Zhu 等^[28]首先对 Cu-SAPO-18 进行 H_2 还原处理, 随后将它暴露于 NH_3 -SCR 气氛, 处理后催化剂表现出显著改善的低温活性。他们的观点是, 分子筛表面的 Cu 二聚体通过 H_2 还原处理还原为 Cu^+ 或 $[Cu(OH)]^+$, 还原后产物在 NH_3 -SCR 气氛下交换到分子筛中, 生成了更多孤立的 Cu 活性中心, 从而提高了催化剂的低温活性。

3.3 构筑新型结构

多级孔结构和核壳结构的构筑可以为脱硝反应提供更好的环境, 从而提高催化剂的低温活性。Liang 等^[29]通过硬模板法制备了具有小微孔和有序介孔的 Cu-SSZ-13-Meso 催化剂, 在 160 °C 时, 该催化剂 NO_x 转化率达到 86%。通过原位红外表征可以看出 NO_2 可以快速从其分级孔中去除(图 6), 阻止 NH_4NO_3 的形成。Chen 等^[30]制

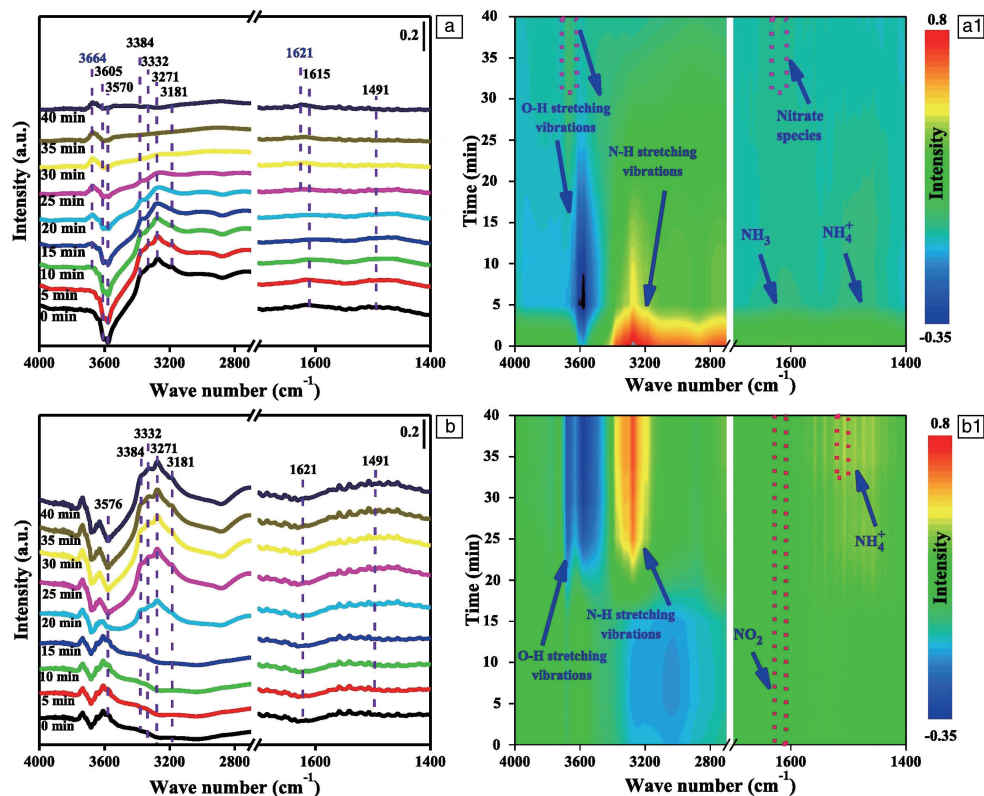


图6 Cu-SSZ-13-Meso 的原位红外光谱^[29]: (a, a1) 预吸附 NH_3 - $NO+O_2$, (b, b1) 预吸附 $NO+O_2$ - NH_3

Fig. 6 In-situ DRIFTS spectra of Cu-SSZ-13-Meso^[29]: (a, a1) presaturated- NH_3 - $NO+O_2$, (b, b1) presaturated- $NO+O_2$ - NH_3

备了具有核壳结构的 Fe-ZSM-5@CeO₂, 他们认为, Fe-ZSM-5 和 CeO₂ 的协同作用构建了活性极高的“快速 SCR”环境, 提高了催化剂的低温活性。

总结来说, 在以上策略中, 复合金属的引入是生成新的反应位点; 后处理活化则是将原本的位点活化; 多级孔和核壳结构更偏向为原本的活性位点提供更好的反应环境(增强反应物和产物的传质、避免活性位点被破坏等); 这些策略从不同的角度提高了催化剂的低温活性, 可以尝试将这些策略相互结合以进一步提高催化剂的低温活性。

4 水热稳定性的影响因素

机动车尾气中 H₂O 是普遍存在的, 因此脱硝催化剂在使用中将不可避免地经历水热老化的过程, 这一历程可能会造成活性金属位点的迁移和沸石骨架结构的破坏, 导致催化剂失活。因此, 水热稳定性是其商业化应用的重要考察指标。下文将分别从分子筛载体、活性金属负载量、制备方法等因素对催化剂水热稳定性的影响进行讨论。

4.1 分子筛载体

4.1.1 拓扑结构

分子筛是以 TO₄ 四面体作为基本结构单元(*T* 为硅铝等原子), 通过 TO₄ 之间不同的连接方式构造多种拓扑构型。根据扩散路径上最小孔隙窗口中 TO₄ 四面体的数量, 可将孔隙分为小孔(8MR)、中孔(10MR)、大孔(12MR)和超大孔(>12MR)。

Kwak 等^[31]对比了 Cu-Y(12MR)、Cu-BEA(12MR)、Cu-ZSM-5(10MR)和 Cu-SSZ-13(8MR)的水热稳定性: 在 800 °C 水热处理 16 h 后, 除 Cu-SSZ-13 外, 其他催化剂的活性出现了不同程度的下降; 结构方面, Cu-Y 的分子筛结构出现了较为明显的破坏, Cu-BEA 和 Cu-ZSM-5 也存

在一定的脱铝现象。Iwasaki 等^[32]在 700 °C 水热处理不同的 Fe 基分子筛催化剂, 同样发现了热稳定性较差的 Fe-BEA 在水热处理后活性明显降低。Blakeman 等^[33]的研究结果表明, 在水热老化过程中, CHA 笼的 8MR 结构保证了从分子筛骨架中脱落的 Al 无法移出 CHA 笼, 而一旦温度降低, Al 物种又会以骨架 Al 的形式恢复, 从而使分子筛骨架结构几乎保持完好。因此, 具有更高的框架原子密度的小孔结构的分子筛, 相对于中孔或大孔微孔结构的分子筛更加牢固, 更能够保障催化剂的水热稳定性。

除分子筛拓扑结构自身稳定性外, 拓扑结构对活性位点的“固定”作用也是分子筛水热稳定性的影响因素。一般来说, 分子筛的小孔结构可以防止活性物种的脱离并抑制其聚集。Kwak 等^[31]的研究表明了 Cu-SSZ-13 的 8MR 结构抑制了 CuO_x 和 CuAlO_x 物种的形成, 从而保护了 Cu-SSZ-13 的活性位点。但富铝的 SSZ-13 分子筛($n_{Si}/n_{Al} < 8$)对活性物种的“固定”作用较差, Shan 等^[34]在对 Cu-SSZ-13($n_{Si}/n_{Al} = 5$)进行水热老化处理后, 发现 Cu²⁺ 转化为 CuO_x 簇, CuO_x 破坏了分子筛的骨架结构, 又加剧了 CuO_x 的生成。

以上研究揭示了分子筛的拓扑结构对催化剂水热稳定性的影响机理, 相关改进策略可以围绕着提高分子筛骨架以及活性位点的稳定性开展。Guan 等^[18]通过离子交换法将 Ce 引入 Cu-SAPO-34 中, Ce 通过离子交换 H⁺ 形成 Si—O(Ce)—Al 键, 避免了分子筛的脱铝, 提高了催化剂的低温水热稳定性。Gao 等^[35]研究了引入 Y 对 Cu-SAPO-34 的影响, 结果表明, Y 的加入抑制了分子筛骨架塌陷、稳定了表面酸中心、减少了骨架中 Si—O—Al 键水解、提高了 Cu²⁺-2Z 比例(图 7), 从而提高了 Cu-SAPO-34 的水热稳定性, 尤其是高温水热稳定性。除了在 Cu 基分子筛上引入稀土元素外, 设计新的拓扑结构的分

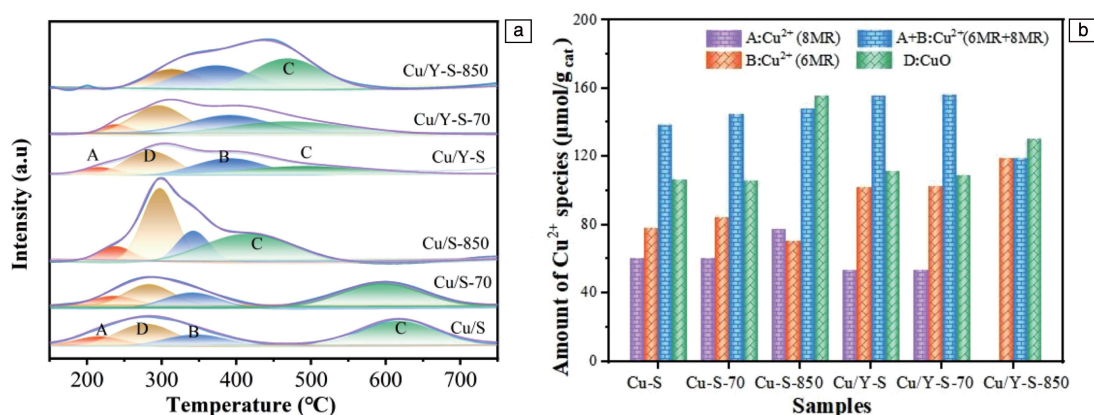


图 7 新鲜和老化催化剂的 H₂-TPR 图谱(a) 和对应 Cu 物种的 H₂ 消耗量(b)^[35]

Fig. 7 H₂-TPR profiles (a) and H₂ consumption of corresponding Cu species (b) of the fresh and aged catalysts^[35]

子筛也可以提高催化剂的水热稳定性。Shan 等^[36]发现 Cu-SSZ-39 的水热稳定性明显强于 Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-39 具有更高比例的 $\text{Cu}^{2+}\text{-}2\text{Z}$, 使分子筛上未与 Cu 配对的骨架 Al 大大减少, 孔道结构也更为曲折, 这是 Cu-SSZ-39 水热稳定性更好的主要原因。

4.1.2 硅铝比

在铝硅酸盐分子筛中, 硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4)通过共享氧原子而共存。 SiO_4 呈电中性, 而 AlO_4 带负电荷, 需要额外的阳离子(如 H^+ 、 Na^+)来平衡负电荷。当 H^+ 在离子交换位点上平衡 AlO_4 时, 就会形成 Si-OH-Al 结构, 从而成为 Brønsted 酸位点的来源。

Brønsted 酸位点可为分子筛提供离子交换能力和 NH_3 吸附位点^[37, 38]。因此, 降低硅铝比有利于催化剂中金属物种的引入和活性位点的形成。然而, 硅铝比的降低对催化剂的水热稳定性却具有负面影响。Fan 等^[39]的研究结果表明, 低硅铝比($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 6$)的 Cu-SSZ-13 在 850 °C 水热老化 12 h 后, 催化剂在整个温度范围内表现出严重的活性退化, 分子筛结构出现了崩塌, 活性较高的孤立 Cu^{2+} 向活性较低的 CuO_x 转化。Jiang 等^[40]通过原位红外的测试手段对高硅铝比($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$)的 Cu-SSZ-13 水热老化情况进行了表征, 发现水热老化后催化剂中 CuO_x 物种含量进一步增加(图 8)。

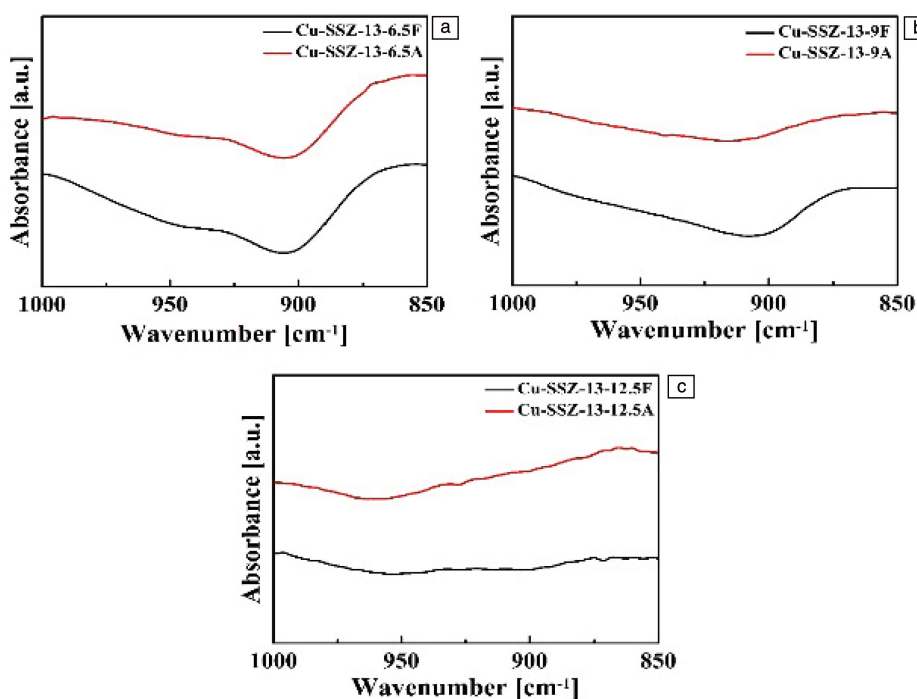


图 8 水热老化处理前后不同硅铝比的 NH_3 饱和 Cu-SSZ-13 样品的 DRIFTS 光谱(850~1000 cm^{-1})^[40]: (a) Cu-SSZ-13-6.5, (b) Cu-SSZ-13-9, (c) Cu-SSZ-13-12.5

Fig. 8 DRIFTS spectra (850~1000 cm^{-1}) over the NH_3 saturated Cu-SSZ-13 samples with various $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratios before and after hydrothermal aging treatment^[40]: (a) Cu-SSZ-13-6.5, (b) Cu-SSZ-13-9, (c) Cu-SSZ-13-12.5

总结来说, 硅铝比决定了分子筛的酸性和骨架结构的稳定性, 进而影响分子筛中活性金属物种的分布以及水热老化过程中活性金属物种的迁移行为。低硅铝比的分子筛具有较高的离子交换能力, 但结构稳定性较差, 水热条件下易失活; 高硅铝比的分子筛结构稳定性较好, 但分子筛活性金属交换位点减少, 活性金属在负载时更容易发生团簇, 导致催化剂活性较差。因此, 对不同的分子筛催化剂, 找出最优的硅铝比是使它兼具高活性和高水热稳定性的关键。

4.1.3 晶粒尺寸

Huang 等^[41]研究了晶粒尺寸对 Cu-SAPO-34 结构稳定

性的影响, 结果表明, 晶体尺寸越大, 表面的 Si-O-Al 结构富集越严重, 催化剂水热稳定性越差。Du 等^[42]比较了不同晶粒尺寸的 Cu-SAPO-34 催化剂的催化活性和低温水热稳定性, 发现晶粒尺寸对催化活性没有影响, 但晶粒尺寸越小的催化剂低温水热稳定性越好, 这是因为较小晶粒尺寸的 Cu-SAPO-34 表面上的 Cu 物种较少, 避免了 H_2O 对 Cu 物种的攻击。但 Liu 等^[43]在研究晶粒尺寸对 Cu-SSZ-13 水热稳定性的影响中得出了不同的结论, 发现较大晶粒尺寸的 Cu-SSZ-13 在水热老化时表现出更优异的稳定性。他们认为末端羟基(Al-OH)的量决定了 CHA 结构的稳定性, 因为 Al-OH 在水热老化时容

易被破坏,而大尺寸的 Cu-SSZ-13 中 Al—OH 含量较低,因此可以保持分子筛结构完整性,并有助于保留大部分活性位点。

总结来说,晶粒尺寸是通过影响分子筛的结构和活性物种的分布来改变催化剂的水热稳定性,但影响机理不尽相同,有待进一步研究。

4.2 活性金属负载量

活性金属负载量对分子筛上活性金属物种的尺寸和位置有很大影响^[44],从而影响催化剂的水热稳定性。Cheng 等^[45]的研究表明,Cu 含量的增加使得分子筛中孤立的 Cu^{2+} 物种在水热老化过程中更容易迁移聚集为 CuO_x 和 CuAlO_x 物种(图 9),最终导致催化剂的水热稳定性下降。但当分子筛上含有更多的 Al 时,分子筛上存在更多的活性金属离子交换位点,可以交换更多的活性金属离子。Kim 等^[46]研究了 Cu-SSZ-13 的水热老化情况,提出 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}}$ 存在一个阈值,低于这个阈值,水热老化效果很弱,但超过这个值可能会发生严重失活。Verma 等^[47]的研究也得出了相似的结论,认为铜铝比会显著影响 SSZ-13 沸石中 Cu 物种的分布,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}} < 0.2$ 时,Cu 主要以活性孤立 Cu^{2+} 物种的形式存在于 CHA 结构的六元环附近;当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}} > 0.2$ 时,多余的 Cu 将转变为八元笼中的 CuO_x 物种,这对催化剂的水热稳定性显然是不利的。Shan 等^[34]对铜铝比的最优解给出了不同结果,他们发现 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}}$ 为 0.31 的 Cu/SSZ-13 在 750 °C 水热老化后表现出了优异的稳定性,而 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}}$ 为 0.22 的 Cu/SSZ-13 则能在 800 °C 水热老化后保持稳定。Ming 等^[48]探究了 Cu, Si 含量对 Cu-SAPO-18 水热稳定性的影响,结果表明适当 Si 含量的 Cu-SAPO-18 具有最多的中强酸位和分离的 Cu^{2+} ,并且 CuO_x 物种数量较少,表现出更佳的水热稳定性。Andonova 等^[49]用一

锅法制备了不同 Fe 含量的 Fe-SAPO-34,探究了 Fe 含量与催化剂水热稳定性的关系,结果表明,Fe 负载量更大的 Fe-SAPO-34 在水热老化后,Fe 物种的迁移和聚集更加严重,形成了大量的 FeO_x ,这一规律与 Cu 基分子筛类似。

综上所述,当金属负载量过高时,分子筛催化剂上活性金属物种在水热老化过程中更容易发生迁移和聚集,形成金属氧化物团簇,导致分子筛的骨架被破坏;然而负载量过低会导致活性位点过少,催化剂的活性变差,因此金属负载量是个需要综合考虑的因素。

4.3 制备方法

金属基分子筛催化剂的制备步骤大致可以分为两步,第一步是分子筛的合成,第二步是活性金属的引入,将这两步合二为一的一锅法也是不错的制备方法。在合成过程中,合成条件会对催化剂的微观结构产生不同的影响,并体现在催化活性和稳定性上。

Woo 等^[50]采用了分别用吗啉、三乙胺、四乙基氢氧化铵 3 种模板剂合成分子筛,再通过等体积浸渍法合成了一系列 Cu-SAPO-34,考察模板剂对催化剂低温水热稳定性的影响,结果表明,不同模板剂合成的 Cu-SAPO-34 中 Cu^{2+} 物种在水热过程中具有不同的迁移率,以吗啉为模板剂合成的 Cu-SAPO-34 中 Cu^{2+} 迁移率较差,是其水热稳定性较差的关键原因。Zhao 等^[51]以 SAPO-34 为晶种制备了 SSZ-13,再通过离子交换法合成了 Cu-SSZ-13,结果表明,SAPO-34 的引入增强了分子筛中骨架 Al 的稳定性,并且很大程度上防止了孤立 Cu^{2+} 物种在水热条件下的团聚,有效地提高了催化剂的水热稳定性。Wang 等^[52]采用不同的铜前驱体($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 CuCl_2)通过原位水热合成法制备了一系列 Cu-SSZ-13 催化剂,研究 Cu 源对催化剂水热稳定性的影响,结果表明,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为 Cu 源的催化剂表现出更优异的水热稳定性。这是因为阴离子的半径影响了催化剂中 Cu 物种的分布,较大的阴离子会阻碍 Cu^{2+} 进入孔隙并聚集在分子筛的外表面,导致催化剂的水热稳定性降低。因此,通过调整分子筛的合成路径来提高催化剂的水热稳定性是可行的,但合成过程中涉及多个要素,优化的机理也不尽相同,需要根据实际情况进行分析。

优化金属在分子筛中的引入方式也是提高催化剂水热稳定性的策略。Wu 等^[53]分别用离子交换法和浸渍法制备了 Cu-SAPO-34,并对其水热稳定性进行了对比。结果表明,通过浸渍法制备的 Cu-SAPO-34 在 900 °C 水热老化后骨架坍塌,出现了更多聚集态 CuO_x ,水热稳定性较差。Jiang 等^[54]对比了离子交换法和一锅法制备的 Cu-SSZ-13 的水热稳定性,发现一锅法制备的 Cu-SSZ-13 的水热稳定性更差。Wang 等^[55]分别采用离子交换法、

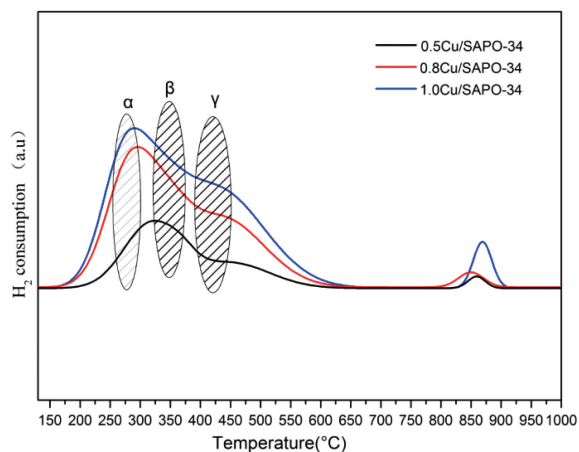


图 9 不同 Cu 负载量 Cu/SAPO-34 催化剂的 H_2 -TPR 图谱^[45]

Fig. 9 H_2 -TPR profiles of the Cu/SAPO-34 catalysts with different Cu loadings^[45]

固相离子交换法和均匀沉淀法向 Cu-SSZ-13 中引入 Fe, 结果表明, 固相离子交换法制备的催化剂较离子交换法制备的催化剂生成了更多的 Fe_2O_3 物种和低聚态铁物种, 在水热老化过程中更容易聚集和迁移, 进一步加剧该催化剂结构坍塌。Zhao 等^[56]通过离子交换法制备 Cu-SSZ-13, 发现 Cu 离子交换溶液中的 H^+ 浓度显著影响 Cu 在 Cu-SSZ-13 中的负载和分布, 适量的 H^+ 浓度有利于 Cu^{2+} -2Z 的形成, 从而有利于提高催化剂的水热稳定性。

总体来说, 水热老化对金属基分子筛催化剂的影响可分为 3 个方面: ① 破坏催化剂的分子筛骨架; ② 影响活性成分; ③ 影响催化剂的酸度和氧化还原能力等性能。但不同催化剂受水热老化的影响的侧重点可能有所差异, 具体的优化策略可以根据其侧重点, 针对性地从以下 3 个方面着手: ① 分子筛: 优化分子筛的拓扑结构、硅铝比和晶体尺寸; ② 合理调控活性金属的负载量; ③ 优化制备过程中的制备条件。

5 中毒机理与抗中毒策略

分子筛催化剂具有较为稳定的结构, 保证了其优异的 SCR 性能, 但在实际工作条件下, 仍有许多因素会导致催化剂中毒失活, 包括 SO_2 、碱金属及碱土金属、磷和碳氢化合物等。下文对分子筛催化剂的中毒机理和抗中毒策略的研究进展进行了概述。

5.1 SO_2 中毒

化石燃料中通常含有含硫化合物, 这导致其燃烧废气中含有大量的 SO_2 ^[57], SO_2 会吸附在催化剂表面的氧化位点上并被氧化为 SO_3 , 生成的 SO_3 通过表面扩散效应重新吸附在其他位点上形成硫酸盐物种, 导致了催化剂的 SO_2 中毒。

Brookshear 等^[58]的研究表明, SO_2 与 Cu 位点的相互作用会阻断活性 Cu 位点上的 SCR 反应路径, 导致活性位点缺失。Shih 等^[59]进一步研究了 Cu-CHA 与 SO_2 相互作用的不同位点, 发现 SO_2 主要与位于相邻 Al 中心的 Cu^{2+} (Z₂Cu 位点) 或者孤立 Al 中心的 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ (Z-Cu(OH)位点)相互作用, 其中 Z₂Cu 位点的活性 Cu 表现出更强的抗 SO_2 中毒能力。此外, SO_2 还会和 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 , 这些物质会覆盖活性位点, 导致催化剂活性降低^[60]。硫酸盐物种的生成种类和速率会受到反应条件的影响, Wijayanti 等^[61]发现 200 °C 时, SO_2 倾向与 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 400 °C 时则更倾向将活性 Cu 组分硫化生成 CuSO_4 。Su 等^[62]比较了 SO_2 中毒后 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 上的硫酸盐物种生成情况, 他们发现 Cu-SSZ-13 上的 Cu 物种具有更强的氧化能力, 可以加速 SO_2 的氧化, 从而产生更多的硫酸盐物种;

还指出 H_2O 可促进吸附态 SO_3 的表面扩散, 从而加快硫酸盐物种的生成。总结来说, Cu-CHA 的 SO_2 中毒机理可以概括为 2 个部分: ① SO_2 将孤立的活性物种硫化, 导致该活性位点失活; ② $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 覆盖活性位点, 堵塞孔隙。

基于上述金属基分子筛 SO_2 中毒机理, 可采用的抗中毒策略归纳如下: ① 提高疏硫活性金属位点的比例, He 等^[63]通过水热老化的方法在 Cu-SAPO-34 中生成了更多的 Z₂Cu 位点, Z₂Cu 位点对 SO_2 亲和力较低, 难以被 SO_2 硫化, 从而使催化剂表现出更强的抗 SO_2 中毒能力。② 提供牺牲位点来保护活性位点, Zheng 等^[64]通过一锅法将 Co 引入到 Cu-SAPO-34 中, 图 10 的表征结果表明, 未改性的 Cu-SAPO-34 催化剂上硫酸盐物种的特征峰强度增加得更快, 说明 Co 作为牺牲位点有效地抑制了活性金属硫化, 从而提高了催化剂的抗 SO_2 中毒能力; Fan 等^[65]通过在分子筛的骨架和表面引入 Ce 抑制了催化剂表面 Mn 活性位点的硫化。③ 促进 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 的分解, 避免它们对活性位点的覆盖, Peng 等^[66]合成了具有多级孔结构的 Cu-ZSM-5-meso, 该催化剂在低温段表现出更好的抗 SO_2 中毒能力, 这可归功于它具有更高的介孔传质容量、更大的比表面积, 有利于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分解。

5.2 碱/碱土金属中毒

生物质燃料是一种新兴能源, 作为可再生能源, 具有广泛的应用前景。但生物质燃料燃烧会导致尾气含有大量的碱/金属物质^[67], 作为尾气处理的分子筛催化剂将不可避免地受这些物质的毒害。

导致分子筛催化剂中毒的碱/碱土金属一般包括 K, Na, Ca, Mg 等。Zhu 等^[68]以 Cu-SSZ-39 为研究对象探究不同碱金属中毒对催化剂活性的影响, 结果表明, 碱/碱土金属毒害作用顺序为 $\text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$, 碱金属中毒后催化剂的反应路径没有发生改变。Liu 等^[69]通过等湿浸渍法研究了不同的 K 盐(包括 K_2CO_3 、 K_2SO_4 和 K_3PO_4)对 Cu-SSZ-13 的碱中毒效应, 结果表明, 失活效果遵循 $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{K}_3\text{PO}_4$ 的顺序; 引入的 K^+ 可以扩散到沸石中, 并与 H^+ 和孤立的 Cu^{2+} 交换形成 $\text{Si}-\text{O}(\text{K})-\text{Al}$ 结构, 导致 Brønsted 酸位点和孤立的 Cu^{2+} 的量减少(图 11), 孤立 Cu^{2+} 的损失是催化剂低温(< 350 °C)活性降低的主要原因。Wang 等^[70]考察了 Na^+ 对 Cu-SAPO-34 的毒害机理, 得出结论与 K^+ 中毒机理相似。Xue 等^[71]考察了碱土金属 Ca 对 Cu-ZSM-5 的毒害机理, 结果表明, Ca 负载导致催化剂的表面 Cu 浓度降低, 且随着 Ca 负载量的增加, 催化剂表面 CuO 微晶与游离 Cu^{2+} 的比例降低, 导致 Cu-ZSM-5 低温活性降低。Liu 等^[72]研究了 K 在 Fe/Beta 上的作用机理, 结果表明, 适量的 K 沉积可以激活和促进电

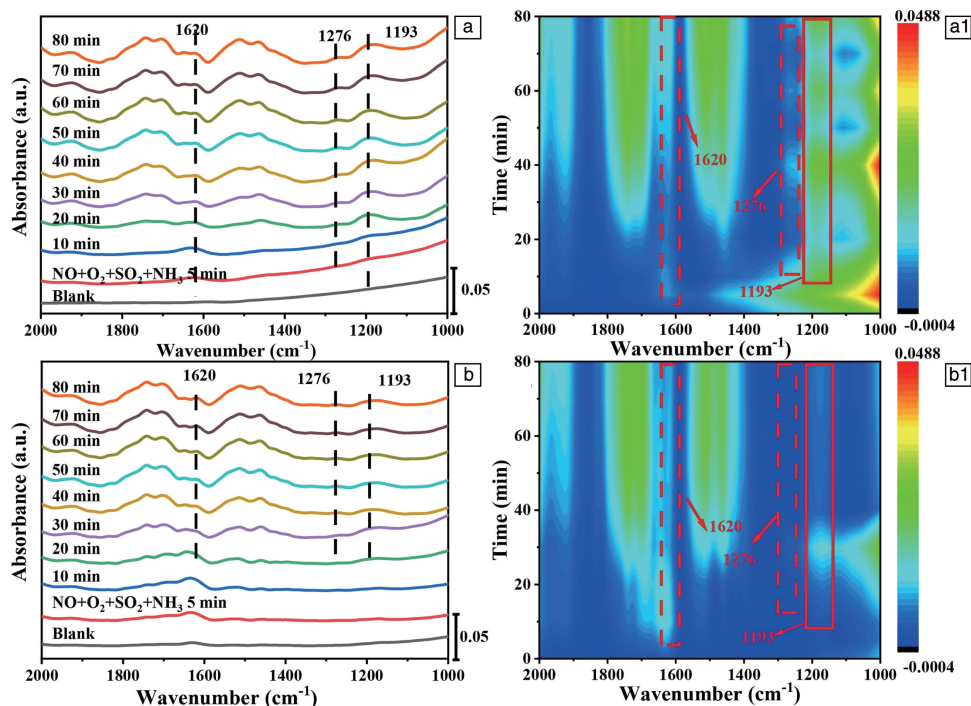


图 10 Cu-SAPO-34(a, a1)和 $\text{Cu}_4\text{Co}_2\text{-SAPO-34}$ (b, b1) 催化剂暴露于 $\text{NH}_3+\text{SO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ 时的 DRIFT 光谱^[64]

Fig. 10 DRIFT spectra of Cu-SAPO-34 (a, a1) and $\text{Cu}_4\text{Co}_2\text{-SAPO-34}$ (b, b1) catalysts during exposure to $\text{NH}_3+\text{SO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ ^[64]

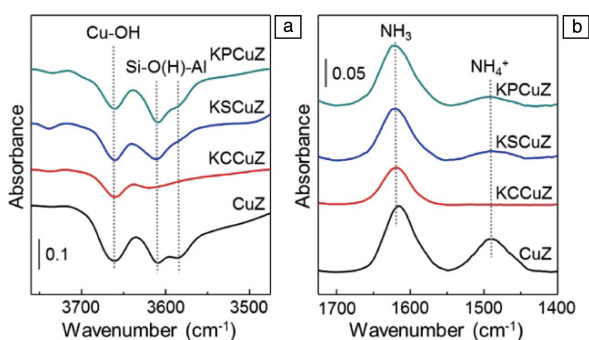


图 11 100 °C 下用 500 ppm NH_3/N_2 吹扫 1 h 后, 催化剂上吸附的 NH_3 在波数范围 3475~3760 cm^{-1} (a) 和 1400~1725 cm^{-1} (b) 内的 DRIFT 光谱^[69]

Fig. 11 DRIFT spectra of adsorbed NH_3 on the catalysts in the wavenumber ranges 3475~3760 cm^{-1} (a) and 1400~1725 cm^{-1} (b) after exposure to 500 ppm NH_3/N_2 at 100 °C for 1 h^[69]

子转移, 提高可还原 Fe 物种的比例, 从而促进 NO 和 O_2 的吸附, 降低 NO 转化为 NO_2 的活化能, 提高催化剂的反应活性; 过量的 K 沉积不仅会占据分子筛上的 Brønsted 酸中心, 导致活性铁物种明显聚集和减少, 增加 Lewis 酸中心上 NO 氧化的活化能, 还可促进非活性硝酸盐物种的生成, 堵塞分子筛的孔结构, 导致催化剂失活。

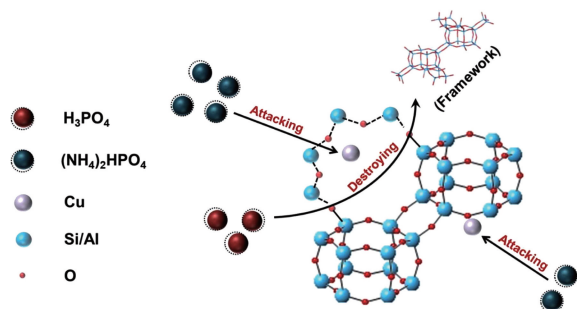
考虑到碱金属中毒的机理是碱金属对活性位点的毒害, 这方面的抗中毒性策略主要是提供额外的酸性位点或构筑核壳结构。Zha 等^[73] 制备了 Fe 和 Mn 物质的量的

比为 1:25 的 Fe 掺杂 OMS-2 催化剂 (Fe-OMS-2), Fe-OMS-2 相较于 OMS-2 具有更多的氧化还原物种和酸中心, 表现出了更优异的抗 K 中毒性能。Liu 等^[74] 合成了具有核壳结构的 Fe/Beta@ meso- CeO_2 催化剂, 并对它进行了抗 K 中毒性能测试。该催化剂以负载 FeO_x 纳米粒子的小晶粒 Beta 分子筛为核, 介孔 CeO_2 薄膜为壳。测试结果表明, 介孔 CeO_2 壳层作为“保护层”有效地防止了 K 交换 Brønsted 酸位点上孤立的铁离子, 避免了 Fe_xO_y 团簇的形成, 该催化剂表现出了优异的抗 K 中毒性能。Li 等^[75] 制备了具有核壳结构的 $\text{CeWO}_x@\text{ZSM-5}$ 催化剂, 该催化剂将酸位点丰富的 ZSM-5 分子筛壳层作为“牺牲剂”, 使碱金属 (K) 优先与分子筛结合, 避免了活性组分被毒害, 同样提高了催化剂的抗碱金属中毒性能。

5.3 磷中毒

移动源尾气中的 P 物种来自于燃料和部件中残留的润滑油, 适量的 P 对分子筛催化剂活性有一定的提升作用, 但过量的 P 对催化剂有着毒害作用, 图 12 展示了催化剂 P 中毒的机理^[76]。考虑到尾气中 P 含量难以控制且会随着时间的延长在催化剂上不断积累, 提高分子筛催化剂的抗 P 中毒性能是很有必要的。

相关研究表明, Cu 基分子筛和 Fe 基分子筛暴露于磷酸盐下活性都会严重降低^[77, 78]。分子筛催化剂的 P 中毒机理与 SO_2 中毒害机理相似, P 物种会造成分子筛孔隙的堵塞并与活性金属物种形成对应的盐类导致活性物

图 12 P 对 Cu 基分子筛的毒害机理示意图^[76]Fig. 12 Schematic diagram of toxic mechanism of P on Cu-based molecular sieves^[76]

种的减少^[79]。Xie 等^[80]在 200 °C 下在反应器入口注射 H_3PO_4 溶液对 Cu-SSZ-13 进行磷中毒处理,通过 XPS 确定了 P 以氧化磷、偏磷酸盐和磷酸盐 3 种形态存在于催化剂表面,主要形态为偏磷酸盐。Xie 等^[81]进一步对 P 中毒的失活机理进行了研究,发现 P 中毒降低了 Cu-SSZ-13 的水热稳定性,诱导了 AlPO_4 的大量形成,加速了分子筛骨架的崩坏。Guo 等^[82]对分子筛催化剂的 P 中毒机理提出了新的见解,认为 Cu 和 P 之间强烈的相互作用抑制了 Cu 位点的动态局部运动,从而阻碍了 SCR 反应的中间体(二聚体 Cu)的动态形成,最终影响了低温下 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的氧化还原循环,导致催化剂活性降低。但 P 对分子筛催化剂的作用效果受分子筛孔径的影响,Wang 等^[83]对比了 Cu-SSZ-13、Cu-ZSM-5 和 Cu-BEA 的 P 中毒情况,发现分子筛骨架的选择明显影响磷中毒过程中形成的 P 物种类型,在 Cu-BEA 中占主导地位的 P 物种是 P_2O_5 ,在 Cu-SSZ-13 中占主导地位的 P 物种是 $\text{PO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$,Cu-ZSM-5 中 P_2O_5 和 $\text{PO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ 都是 P 的主要赋存形式,原因可能是大孔径(BEA(6.6) > MFI(5.5) > CHA(3.8))对 P_2O_5 物种的空间位阻较小,导致生成的 P 物种多为 P_2O_5 。 P_2O_5 被认为增强了 Cu^{2+} -Z 的氧化还原能力,会提高催化剂的低温活性,而 $\text{PO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ 物种对 Z-Cu(OH) 位点有毒害作用,会导致低温活性降低。

提高金属基分子筛催化剂抗 P 中毒性能的策略是避免 P 对分子筛骨架和反应位点的破坏。引入与磷酸盐强相互作用的金属作为牺牲位点是个可行的策略,Shen 等^[84]将 K 引入 Cu-SSZ-13,发现 K 的存在抑制了 Z-[Cu(OH)] 物种形成 Cu- $\text{PO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ 物种,取得了不错的抗 P 中毒效果。Chen 等^[85]进行了催化剂 P 中毒后活性恢复的实验,对中毒后的 Cu-SSZ-39 进行了水热老化处理,Cu-P 物种部分分解,释放出活性 Cu 物种,催化剂活性损失得到了一定的恢复。

5.4 碳氢化合物中毒

移动源 SCR 系统中的碳氢化合物(HC)来自于燃料的不完全燃烧,HC 对催化剂的毒害作用主要是通过影响气体与催化剂活性位点的传质效应来实现的。

Kim 等^[86]对 Cu 基 CHA 分子筛催化剂的 C_3H_6 中毒机制进行了研究,结果表明,当进气中同时存在 C_3H_6 和 NH_3 时,只有当 C_3H_6 及其衍生物耗尽时, NO 才能和吸附的 NH_3 反应,他们认为 C_3H_6 及其衍生物抑制了 NO 和 NH_3 之间的反应。Selleri 等^[87]将烃类对铁基分子筛催化剂和 Cu 基分子筛催化剂的影响进行对比,结果显示, C_3H_6 及衍生物与 NO_2 反应生成 NO ,增加了局部 NO/NO_2 体积比,影响了快速 SCR 反应,导致催化剂活性降低,且 Fe 基分子筛受到的影响较 Cu 基分子筛更大。Ling 等^[88]的研究表明, C_3H_6 中毒的催化剂有更多的焦炭沉积,导致催化剂表面吸附的有效 NH_3 减少,也是催化剂活性降低的原因之一。Shi 等^[89]的研究结果表明,催化剂的 HC 中毒是可逆的,高温加热可以使催化剂的活性恢复。

提高金属基分子筛催化剂抗 HC 中毒性能策略是避免 HC 对孔道的堵塞和对活性位点的占据。小孔径的分子筛可以阻止长链的 HC 向内部活性中心扩散,减少焦炭对孔道的堵塞^[90]。此外,构筑核壳结构对活性位点进行保护也是不错的策略,Zhang 等^[91]构建了具有核壳结构的 meso-Cu-SSZ-13@ MAS 催化剂,其壳层具有较少的 C_3H_6 氧化反应活性中心,表现出优异的耐 C_3H_6 中毒性能。

6 结 语

本文综述了近年来在 NH_3 选择性催化还原(selective catalytic reduction of NH_3 , NH_3 -SCR)技术中采用的金属基分子筛催化剂的研究进展,主要包括具有代表性的 Cu 基、Fe 基分子筛催化剂。在表征手段和理论计算日趋完善的背景下,Cu 基分子筛催化剂的反应机理已经较为清晰;但 Fe 基分子筛的具体机理仍存在争议,相关的活性位点、反应中间体尚无定论,有待进一步的研究。提高低温活性是分子筛催化剂亟待解决的问题,在相关报道中,核心思路是加强催化剂的氧化还原能力和酸性,策略主要包括:掺杂其他金属生成新的反应位点(包括 Ce, Mn 和 Co 等);后处理活化生成更多的活性中心;构筑新的结构(如多级孔结构和核壳结构等)提供更好的反应环境。水热老化是分子筛催化剂必然经历的过程,稳定性差的催化剂缺乏实际应用价值,提高水热稳定性可采取以下方法:选择具有特定拓扑结构的分子筛载体和优化活性金属物种的分布。活性金属物种的分布规律取决于分子筛的硅铝比与金属含量的有效匹配以及负载方法。除了水热老化导致催化剂失活外, SO_2 、碱/碱土金属、磷和碳氢化合物等引起的毒性

失活也会降低分子筛催化剂的活性,这主要归因于活性位点与毒性物质的相互作用,影响了 SCR 反应的氧化还原循环,因此保护活性金属位点免受破坏是抗中毒策略的关键,引入牺牲位点和构筑保护结构是最有效的策略。

综上所述,所有提高催化剂活性、稳定性和抗中毒性的改良策略都是围绕着活性位点和反应途径来设计的,掌握催化过程的详细反应机理才能更有效率地开发高性能 NH_3 -SCR 分子筛催化剂。

参考文献 References

- [1] PU Y, XIE X, JIANG W, *et al.* Chinese Chemical Letters[J], 2020, 31(10): 2549–2555.
- [2] XIN Y, ZHANG N, WANG X, *et al.* Catalysis Today[J], 2019, 332: 35–41.
- [3] PAOLUCCI C, VERMA A A, BATES S A, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2014, 53(44): 11828–11833.
- [4] PAOLUCCI C, KHURANA I, PAREKH A A, *et al.* Science[J], 2017, 357(6354): 898–903.
- [5] WANG Y, ZHAO R, RAPPÉ K G, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2024, 346: 123726.
- [6] MA L, CHENG Y, CAVATAIO G, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 156/157: 428–437.
- [7] ZHU N, SHAN Y, SHAN W, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2020, 54(23): 15499–15506.
- [8] MAO Y, WANG Z, WANG H, *et al.* ACS Catalysis[J], 2016, 6(11): 7882–7891.
- [9] ZHONG C, REN Y, YIN C, *et al.* ACS Catalysis[J], 2023, 13(16): 10927–10944.
- [10] QIN K, GUO L, MING S, *et al.* Catalysis Surveys from Asia[J], 2022, 26(2): 115–128.
- [11] CHEN P, JABŁONSKA M, WEIDE P, *et al.* ACS Catalysis[J], 2016, 6(11): 7696–7700.
- [12] SHI X, WANG Y, SHAN Y, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2020, 94: 32–39.
- [13] WANG P, YU D, ZHANG L, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2020, 607: 117806.
- [14] TANG C, ZHANG H, DONG L. Catalysis Science & Technology[J], 2016, 5(6): 1248–1264.
- [15] XIE M, XIAO X, WANG J, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 315: 123617.
- [16] SHEN Y, LI T, YANG J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 473: 145275.
- [17] WANG B, FENG X, XU Y, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 315: 123679.
- [18] GUAN B, JIANG H, PENG X, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2021, 617: 118110.
- [19] WU Q, FAN C, WANG Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 435: 134890.
- [20] WANG Z, XU X, ZHU Y, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2022, 333: 111720.
- [21] HUANG B, FANG H, HUANG H, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2021, 95: 252–259.
- [22] LIU Q, FU Z, MA L, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2017, 547: 146–154.
- [23] GUO X, DING Z, KANG N, *et al.* Fuel[J], 2024, 361: 130694.
- [24] YAN L, CHEN S, WANG P, *et al.* Chinese Chemical Letters[J], 2023, 35(6): 109132.
- [25] HUANG Y, ZHAO H, WU X, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 475: 146407.
- [26] WANG X, XU Y, QIN M, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2023, 11(5): 110840.
- [27] TIAN X, WANG H, XU S, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2024, 135: 640–655.
- [28] ZHU N, LIAN Z, ZHANG Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 483: 536–544.
- [29] LIANG J, TAO J, MI Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 409: 128238.
- [30] CHEN L, WANG X, CONG Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 369: 957–967.
- [31] KWAK J H, TRAN D, BURTON S D, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2012, 287: 203–209.
- [32] IWASAKI M, YAMAZAKI K, SHINJOH H. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2011, 102(1): 302–309.
- [33] BLAKEMAN P G, BURKHOLDER E M, CHEN H, *et al.* Catalysis Today[J], 2014, 231: 56–63.
- [34] SHAN Y, DU J, YU Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 266: 118655.
- [35] GAO L, GAO W, WANG H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 455: 140520.
- [36] SHAN Y, SHAN W, SHI X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 264: 118511.
- [37] 杨颖欣, 马杰文, 喻成龙, 等. 环境科学学报[J], 2016, 36(9): 3400–3408.
YANG Y X, MA J W, YU C L, *et al.* Acta Scientiae Circumstantiae[J], 2016, 36(9): 3400–3408.
- [38] XIN S, WANG Q, XU J, *et al.* Chemical Science[J], 2019, 10(43): 10159–10169.
- [39] FAN C, CHEN Z, PANG L, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2018, 550: 256–265.
- [40] JIANG H, GUAN B, LIN H, *et al.* Fuel[J], 2019, 255: 115587.
- [41] HUANG S, WANG J, WANG J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 248: 430–440.
- [42] DU J, SHI X, SHAN Y, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2020, 10(9): 2855–2863.
- [43] LIU H, SHEN M, WANG C, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2023, 13(12): 3579–3589.
- [44] 彭洪根, 谢小强, 贺天瑶, 等. 南昌大学学报(工科版)[J], 2023,

- 45(3): 205–215.
- PENG H G, XIE X Q, HE T Y, *et al.* Journal of Nanchang University(Engineering & Technology)[J], 2023, 45(3): 205–215.
- [45] CHENG J, HAN S, YE Q, *et al.* Research on Chemical Intermediates [J], 2019, 45(4): 2023–2044.
- [46] KIM Y J, LEE J K, MIN K M, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2014, 311: 447–457.
- [47] VERMA A A, BATES S A, ANGGARA T, *et al.* Journal of Catalysis [J], 2014, 312: 179–190.
- [48] MING S, CHEN Z, FAN C, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2018, 559: 47–56.
- [49] ANDONOVA S, TAMM S, MONTREUIL C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2016, 180: 775–787.
- [50] WOO J, BERNIN D, AHARI H, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2019, 14(9): 3623–3636.
- [51] ZHAO H, ZHAO Y, MA Y, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2019, 377: 218–223.
- [52] WANG M, PENG Z, ZHANG C, *et al.* Catalysts [J], 2019, 9(9): 781.
- [53] WU X, PENG J, YANG S, *et al.* Canadian Journal of Chemistry[J], 2020, 98(5): 236–243.
- [54] JIANG H, GUAN B, PENG X, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2020, 379: 122358.
- [55] WANG Y, XIE L, LIU F, *et al.* Journal of Environmental Sciences [J], 2019, 81: 195–204.
- [56] ZHAO H, YANG G, HILL A J, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2021, 324: 111271.
- [57] SHI Q, WU J. Energy & Fuels[J], 2021, 35(18): 14445–14461.
- [58] BROOKSHEAR D W, NAM J, NGUYEN K, *et al.* Catalysis Today [J], 2015, 258: 359–366.
- [59] SHIH A J, KHURANA I, LI H, *et al.* Applied Catalysis A: General [J], 2019, 574: 122–131.
- [60] BERGMAN S L, DAHLIN S, MESILOV V V, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 269: 118722.
- [61] WIJAYANTI K, XIE K, KUMAR A, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 219: 142–154.
- [62] SU W, LI K, ZHANG Y, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2017, 7(5): 1523–1528.
- [63] HE J, DENG J, ZHANG J, *et al.* Catalysis Science & Technology [J], 2023, 13(8): 2480–2492.
- [64] ZHENG Y, MI Y, LI Y, *et al.* Fuel[J], 2023, 342: 127789.
- [65] FAN Y, LING W, HUANG B, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2017, 56: 108–119.
- [66] PENG C, YAN R, PENG H, *et al.* Journal of Hazardous Materials [J], 2020, 385: 121593.
- [67] 姚锡文, 刘清华, 齐鹏远, 等. 安全与环境学报[J], 2023, 1–8: 290.
- YAO X W, LIU Q H, QI P Y, *et al.* Journal of Safety and Environment[J], 2023, 1–8: 290.
- [68] ZHU N, SHAN W, SHAN Y, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2020, 388: 124250.
- [69] LIU L, WU X, MA Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 383: 123080.
- [70] WANG C, WANG C, WANG J, *et al.* Journal of Environmental Sciences[J], 2018, 70: 20–28.
- [71] XUE H, GUO X, WANG S, *et al.* Catalysis Communications [J], 2018, 112: 53–57.
- [72] LIU J, CHENG H, ZHENG H, *et al.* ACS Catalysis[J], 2021, 11(24): 14727–14739.
- [73] ZHA K, FENG C, HAN L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 381: 122764.
- [74] LIU J, LIU J, ZHAO Z, *et al.* Catalysis Surveys from Asia[J], 2018, 22(4): 181–194.
- [75] LI G, LI Y, HAN D, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 334: 122872.
- [76] WANG J, ZHANG J, XING C, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2023, 455: 140379.
- [77] SHWAN S, JANSSEN J, OLSSON L, *et al.* Catalysis Today [J], 2015, 258: 432–440.
- [78] WANG A, XIE K, BERNIN D, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 269: 118781.
- [79] CHEN Z, FAN C, PANG L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 237: 116–127.
- [80] XIE K, WANG A, WOO J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 256: 117815.
- [81] XIE K, WOO J, BERNIN D, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 241: 205–216.
- [82] GUO A, XIE K, LEI H, *et al.* Environmental Science & Technology [J], 2021, 55(18): 12619–12629.
- [83] WANG A, ELENA A M, HAN J, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2023, 454: 140040.
- [84] SHEN Y, DONG W, ZHANG L, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2024, 330: 125248.
- [85] CHEN J, SHAN Y, SUN Y, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57(10): 4113–4121.
- [86] KIM M, CHOI J, CROCKER M. Catalysis Today[J], 2014, 231: 90–98.
- [87] SELLERI T, NOVA I, TRONCONI E, *et al.* Catalysis Today [J], 2019, 320: 100–111.
- [88] LING L, WANG P, AO C, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2022, 10(6): 108593.
- [89] SHI X, HE H, XIE L. Chinese Journal of Catalysis[J], 2015, 36(4): 649–656.
- [90] YE Q, WANG L, YANG R T. Applied Catalysis A: General[J], 2012, 427–428: 24–34.
- [91] ZHANG T, QIU F, LI J. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2016, 195: 48–58.