



移动扫码阅读

韩栋, 李昊, 翁小乐, 等. CO-SCR 催化剂及反应机理研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 29-43.

HAN Dong, LI Hao, WENG Xiaole, et al. Advances in CO-SCR Catalysts and Reaction Mechanisms [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 29-43.

CO-SCR 催化剂及反应机理研究进展

韩栋^{1,2}, 李昊¹, 翁小乐², 李国波^{1,*}, 彭洪根^{1,*}

(1. 南昌大学资源与环境学院, 江西南昌 330031; 2. 浙江大学环境与资源学院, 浙江杭州 310058)

摘要: 面对日益严格的 NO_x 治理要求以及 NH₃-SCR 技术存在的明显弊端, CO-SCR 技术利用钢铁冶金、废物焚烧等工业烟气中富含的 CO 作为还原剂, 选择性催化还原 NO_x, 在协同治理 NO_x 和 CO 的同时, 实现“以废治废”, 有效应对二次污染和高成本等问题, 具有极大的环保价值和经济效益。目前, CO-SCR 技术在能源环保领域已引起广泛关注, 但大多数研究仅限于催化剂性能结构的优化, 尚未明晰各种工况下的反应机理, 因此亟待开发出适用于实际工业应用的高效催化剂。CO-SCR 领域的催化剂发展主要集中在降低传统贵金属用量并提高 NO_x 和 CO 的共同脱除效率。通过掺杂 Cu、Mn、Fe 等过渡元素引发金属间协同效应, 或者选择合适的载体和结构体系均能起到积极的作用。此外, 在实际应用过程中, 催化剂能否在复杂环境下保持高活性也是一个关键问题, 诸如富氧、H₂O、SO₂、碱金属中毒等因素都会对催化效果产生重大影响, 因此通过模拟工业烟气实况, 借助原位测试等表征手段, 探明催化剂失活过程对于抗中毒研究至关重要。分析了 CO-SCR 的基本反应过程和实际应用面临的挑战, 并对当前研究热点的 3 种类型催化剂的性能优势及创制方法进行了详细总结。同时, 分析了不同反应条件下催化剂的反应机制和中毒改良方式, 并展望了 CO-SCR 催化剂的发展方向, 相关研究可以为开发性能更优的工业协同脱除催化剂提供理论指导。

关键词: 氮氧化物; 协同脱除; 选择性催化还原; CO-SCR 催化剂; 中毒机制

中图分类号: X51; X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)02-0029-15

Advances in CO-SCR Catalysts and Reaction Mechanisms

HAN Dong^{1,2}, LI Hao¹, WENG Xiaole², LI Guobo^{1,*}, PENG Honggen^{1,*}

(1. School of Resources and Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Driven by increasingly stringent nitrogen oxides (NO_x) control requirements, and the limitations of NH₃-selective catalytic reduction (NH₃-SCR) technology, CO-selective catalytic reduction (CO-SCR) technology is attracting considerable attention. This technology utilizes the carbon monoxide (CO), naturally present in industrial flue gas from processes like ferrous metallurgy and waste incineration, as a reducing agent. It selectively reduces NO_x, simultaneously removing both NO_x and CO, thereby addressing secondary pollution and high costs while achieving waste utilization for

收稿日期: 2024-04-19

修回日期: 2024-05-29

接受日期: 2024-05-31

DOI: 10.20078/j.eep.20240607

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家资助项目(2023YFA1508400); 国家自然科学基金面上资助项目(22276086); 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金资助项目(NELMS2019A12)

第一作者: 韩栋(2002—), 男, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要研究方向为 NO_x 催化脱除技术及环境功能材料。

E-mail: handong_ncu@163.com

*通讯作者: 李国波(1993—), 男, 安徽淮南人, 讲师, 主要研究方向为气态污染物协同控制技术、环境功能材料。E-mail: liguobo@ncu.edu.cn

彭洪根(1981—), 男, 江西宜春人, 教授, 主要研究方向为环境功能材料与大气环境治理、移动源/固定源脱硝、挥发性有机物末端治理及资源化、多污染物协同控制技术、温室气体捕捉及资源化利用。E-mail: penghonggen@ncu.edu.cn

pollution control. This approach offers substantial environmental and economic benefits. Currently, research on CO-SCR technology is receiving considerable attention in the fields of energy conservation and environmental protection. However, research primarily focuses on optimizing catalyst performance and structure, while the underlying reaction mechanisms in diverse environments remain unclear. Overall, the technology is in its early stages and requires the development of efficient catalysts tailored for industrial applications. The development of catalysts for CO-SCR primarily focuses on reducing the use of precious metals while enhancing the simultaneous removal of NO_x and CO. Synergistic effects can be achieved through methods such as doping with transitional metals like copper (Cu), manganese (Mn), and iron (Fe), or by selecting suitable carriers and innovative structural designs. Furthermore, maintaining high activity in complex environments is critical for practical applications. Factors such as oxygen-rich conditions, water vapor (H_2O), sulfur dioxide (SO_2), and alkali metal poisoning can significantly affect catalytic performance. Investigating the deactivation process through simulations of industrial flue gas and in situ characterization techniques is crucial for understanding catalyst resistance to poisoning. This review elucidates the fundamental reaction processes of CO-SCR and the challenges of its practical application. It provides a detailed summary of the performance advantages and fabrication methods of three catalyst types currently under investigation. These include precious metal catalysts, metal oxide catalysts, and molecular sieve catalysts. It also analyzes the reaction mechanisms and approaches for mitigating catalyst poisoning under different reaction conditions, such as oxygen-rich, water-containing, sulfur-containing, and various complex environments. Furthermore, it presents prospects for the future development of CO-SCR catalysts. This research offers theoretical guidance for developing more efficient industrial catalysts for simultaneous pollutant removal.

Keywords: Nitrogen oxides; Synergistic removal; Selective catalytic reduction; CO-SCR catalyst; Reaction mechanism

0 引言

氮氧化物(NO_x)是酸雨、光化学烟雾和温室效应等污染现象的关键诱发因素,严重危害生态环境和人体健康^[1]。为持续深入打好蓝天保卫战,国家大力推动 NO_x 减排工作。2022年国务院印发《“十四五”节能减排综合工作方案》,提出 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的协同控制,而 NO_x 作为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 形成的关键前体物质之一,目标到2025年减排10%以上,以实现节能降碳减污协同增效。生态环境部要求重点区域和重点行业进行产业、能源、交通绿色优化转型,对 NO_x 固定源工程减排和移动源管理减排提出具体措施,力求完善 NO_x 大气污染治理体系。通常大气污染中所指的 NO_x 为NO和 NO_2 ,具有刺激性臭味和毒性,主要来源于自然界和人类活动,自然产生的 NO_x 可在氮循环中得到平衡,但化石能源燃烧、工业生产排放、化肥农药使用等所产生的 NO_x 超出自然承载范围,无法全部被循环净化,是污染的主要成因^[2]。

选择性催化还原法(SCR)是当前应用最广泛

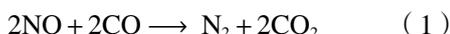
且最有效的烟气脱硝技术^[3]。一般工业上利用液氨、氨水、尿素等作为还原剂,在氧气和催化剂作用下选择性地 NO_x 催化转化为绿色无污染的 N_2 和 H_2O ,该方法虽然工艺成熟、处理效率高,但催化剂面临中毒失活和存在氨逃逸风险,无法满足绿色低碳的要求^[4]。钢铁冶金^[4]、废物焚烧^[5]及机动车尾气排放^[6]等领域中,需处理的气体除了 NO_x ,还有CO。CO的性质稳定,长期暴露会对人体造成致命性毒害。然而由于CO本身具有还原性,近年来作为还原剂替代传统 NH_3 -SCR的技术备受关注。其中,以钢铁烧结为代表的工业过程含碳燃料消耗占比达8%~10%。由于碳的不完全燃烧,CO原始排放浓度高达7 000~10 000 mg/m^3 ,结合每小时百立方米的排气量,烧结过程的CO排放量巨大^[7],是CO-SCR工艺良好的适用场景。该法在催化净化 NO_x 的同时,CO被氧化为 CO_2 ,实现对烟气中 NO_x 和CO的协同治理,达到“以废治废”的效果^[8],该技术无需液氨或尿素,降低运行成本,而且可避免氨泄露、催化剂中毒等问题^[9],具有极广阔的应用前景。

1 CO-SCR 脱硝技术

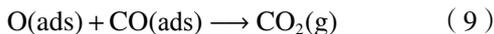
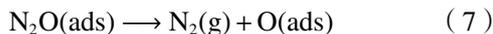
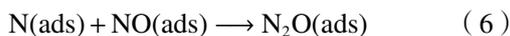
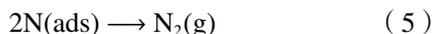
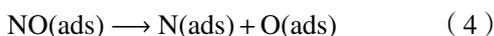
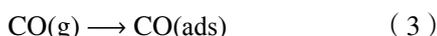
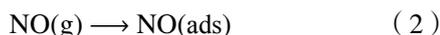
1.1 CO-SCR 反应基本过程

NO 与 CO 在不同条件及各种催化剂中所表现的反应机理存在差异, 后续进行详细讨论。一般认为, 在 SCR 的相关反应中, 普遍遵循 Eley Rideal (E-R) 或 Langmuir Hinshelwood (L-H) 反应机制, 而 CO-SCR 反应往往以 L-H 机制为主^[10], 即 NO_x 和 CO 以吸附态的形式存在于催化剂表面, 随后反应生成 N₂ 和 CO₂。

CO-SCR 主反应:



据 SHELEF 等^[11-13] 报道, CO-SCR 主要反应过程分为反应物分子吸附、吸附态分子解离、表面活性物质重组、产物分子脱附 4 部分。首先, 反应气中的 NO 和 CO 被催化剂表面所吸附, 在催化剂活性位点的作用下均转化为吸附态(式(2)(3)); 之后, 吸附活化态的 NO 发生解离, 分解为 N 自由基和 O 自由基, O 自由基氧化活性中心, 与具有还原性的金属离子成键, 该过程视为反应的决速步(式(4)); 紧接着, 2 个 N 自由基相结合, 生成 N₂ 释放(式(5)); 同时, N 自由基也会与部分吸附态 NO 结合为吸附态的 N₂O(式(6)), 该吸附态 N₂O 在催化剂表面解离为 N₂ 释放或直接以气态 N₂O 形式释放(式(7)(8)); 此外, 吸附态 CO 与被氧化的活性中心反应生成 CO₂, 消耗 O 自由基, 还原活性位点, 以保证反应持续进行(式(9))。

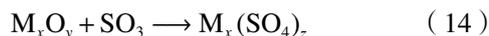
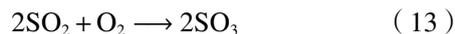
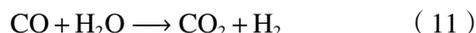
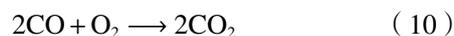


1.2 CO-SCR 应用存在挑战

1965 年, BAKER 和 DOERR^[14] 首次提出使用 CO 催化还原 NO, 并证实该反应在有氧状态下的去除效果, 自此研究人员开始了对于 CO-SCR 的研究。催化剂是 CO-SCR 工艺的核心, 研究最初将 Ir、Pt、Pd、Rh 等贵金属负载于 Al₂O₃ 载体上, 其中 Ir 是最有效的活性组分, 且发现贵金属含量影响反应温窗^[15-16]。随后还对各载体性能进行比

较, 发现 Ir 负载于 SiO₂ 的活性优于载体 Al₂O₃、TiO₂ 和分子筛^[17]。之后的研究大多通过改变载体或添加助剂等方式以期提升催化活性^[18-19], 但在低温下的催化活性依旧无法满足工业处理要求, 且耐久性差、成本过高, 缺乏实用性。

复杂的工况条件导致催化剂失活, 也是 CO-SCR 实际应用中的一大挑战^[20]。工业废气需处理的通常包括 O₂、H₂O、SO₂ 等成分, 这些气体不仅会与反应气产生竞争吸附, 而且会发生一系列副反应抑制 CO-SCR 主反应进行, 消耗 CO 反应气(式(10)~(12))。当受到 SO₂ 中毒影响时, 催化剂中的金属氧化物还会与 SO₃ 反应, 形成硫酸盐物种覆盖活性位点, 导致催化剂不可逆失活(式(13)(14))。



综上所述, 催化剂的成本效能以及复杂的烟气环境是 CO-SCR 工艺应用的挑战。因此, 构筑低成本高活性并兼具良好抗毒能力的催化剂契合工艺经济性和环保性的目标要求。

2 CO-SCR 催化剂

催化剂是 CO-SCR 反应的核心, 决定了污染物的去除效果, 经广泛深入的研究, 当前常见的 CO-SCR 催化体系包括贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂和分子筛催化剂。

2.1 贵金属催化剂

对于贵金属催化剂的研究最早, 也最为成熟, 这是由于其表现出较高的催化活性且性质稳定, 用于 CO-SCR 反应的贵金属主要有 Ir、Ag、Pt、Pd、Rh、Ru 等。

研究人员通常使用一定结构的载体负载贵金属物种。SUN 等^[21] 采用浸渍法将 Ir 纳米颗粒负载于一种天然的硅铝酸盐纳米管(HNTs)上, Ir 能有效促进 C 原子与 N 原子之间的电荷转移, 加速反应过程中 N—O 键断裂, 同时载体特殊的管状结构使催化剂性质稳定, 表现出较强的抗 SO₂ 中毒性能。JI 等^[22] 将高度分散的 Ag 负载于有序介孔 WO₃(m-WO₃) 上, 通过改变 Ag 负载量调控 O 的配位环境, 分析得出六配位结构的催化剂能促进 N₂O* 和 CO* 中间体的吸附结合, 从而证实配

位环境对单原子催化剂整体性能的优化效果。贵金属阳离子以原子分散形式存在于还原后的 CeO_2 表面,可极大程度提升物种催化活性和稳定性。KHIVANTSEV 等^[23]首次提出通过高温原子捕捉的方法制备了 Rh/CeO_2 ,展示了一种更为经济、稳定的三效催化剂合成途径。然而,在约 200 °C 时 Rh 易聚集在 CeO_2 表面,导致其在低温条件下催化活性较差。SONG 等^[24]在此研究基础上,使用 0.25%(质量分数)低负载量的 Ru/CeO_2 催化剂实现了 200 °C 下对 N_2O 的完全转化,这是因为表面分散的 Ru 阳离子会影响铈表面形成表面氧,从而产生大量 Ce^{3+} 位点(氧空位),由此展现出良好的低温活性,同时大量氧空位的存在,可以有效减少 Ru 被氧化为剧毒性的 RuO_2 和 RuO_4 ,拓宽了贵金属 Ru 的应用思路。

双金属间的强相互作用对于 CO-SCR 反应具有积极效果。BAI 等^[25]制备出 IrRu/ZSM-5 双金属催化剂。Ru 的掺杂改性抑制了还原过程中 Ir 颗粒的团聚,保持活性组分的高分散性,同时为 NO 吸附提供更丰富的活性位点,展现出较单原子催化剂更优异的催化性能。由于贵金属资源的稀缺,其实际应用往往受限,相关研究提出贵金属结

合其他金属氧化物的方式,以减少贵金属用量并进一步优化催化剂性能。JI 等^[26]采用浸渍和 H_2 气氛还原的方法,成功分离 Ir 单原子与 W 形成金属间纳米颗粒,负载于介孔 KIT-6 分子筛上,该催化剂实现了 250 °C、 O_2 存在条件下对 NO 的完全消除,并兼备宽温度窗口和高稳定性,其中负电荷的 Ir 有助于增强 NO 的解离,而 Ir-W 金属间纳米粒子可加速 CO 对 N_2O 和 NO_2 等中间体的还原过程。JI 等^[27]还报道将带负电的 Pt 单原子嵌入 CuO 的晶格结构中,负载于 CoAlO 纳米片上,理论计算表明该催化剂所含有的 Pt 负离子对 NO 的吸附能力有所加强,以此减弱催化剂对 SO_2 的吸附,此方法能有效提高 CO-SCR 催化剂的抗硫中毒性能。

表 1 展示了上述部分贵金属催化剂的性能。贵金属催化剂以其优越的性能仍然是当前 CO-SCR 研究的重点催化剂,但掣肘于价格昂贵、活性物种高温易团聚及中毒影响。因此,对于贵金属催化剂的研究思路,大多是与其它性质优良的过渡金属相结合,在最大限度减少贵金属用量的同时,借助不同金属的独特性能而相互作用,以改良传统贵金属催化剂性能。

表 1 文献中报道的贵金属催化剂

Table 1 Noble metal catalysts reported in literature

催化剂名称	测试条件	最佳反应温度/°C	NO_x 转化率/%	CO转化率/%	参考文献
0.5Ir/HNTs	0.06% NO_x , 0.3% CO, 5% O_2 , N_2 作平衡气, $V_{\text{GHS}} = 40\ 000\ \text{h}^{-1}$	250	78	100	[21]
0.3Ag/m- WO_3	0.1% NO, 0.4% CO, 1% O_2 , Ar作平衡气, $V_{\text{GHS}} = 50\ 000\ \text{h}^{-1}$	250	73	100	[22]
IrRu/ZSM-5	0.005% NO, 0.6% CO, N_2 作平衡气, $V_{\text{GHS}} = 100\ 000\ \text{h}^{-1}$	250	约90	约100	[25]
IrW- WO_3 /KIT-6	0.1% NO, 0.4% CO, 1% O_2 , Ar作平衡气, $V_{\text{GHS}} = 50\ 000\ \text{h}^{-1}$	250	99	约100	[26]
Pt-CuO/CoAlO	0.1% NO, 0.2% CO, 3% O_2 , Ar作平衡气, $V_{\text{GHS}} = 10\ 000\ \text{h}^{-1}$	200	91	—	[27]

注: V_{GHS} 为体积空速。

2.2 过渡金属氧化物催化剂

构建高效且适合工业应用的金属氧化物催化剂是当前 CO-SCR 技术的研究目标。研究人员对此进行了广泛的讨论研究,典型的过渡金属包括 Cu、Mn、Fe、Co、Ni 等。早前研究中^[28],使用单一的金属氧化物参与 CO-SCR 反应,结果显示其催化性能受温度影响较大。采用掺杂其他金属构筑

复合金属氧化物催化剂或者通过载体负载过渡金属的方式是当前此类催化剂的主要研究内容^[29]。

Cu 基催化剂具有较低的活性温度窗口,是催化领域应用极为广泛的过渡金属基催化剂,其中 Cu-CeO_x 、 Cu-CoO_x 等复合氧化物在 CO-SCR 反应研究中表现良好^[30]。 CeO_2 本身的储氧能力和氧化还原循环能力优异。LI 等^[31]设计构建 $\text{Cu}^+ \text{-Ce}$

和 Cu^{2+} -Ce 体系以探究 Cu-Ce 催化剂的反应潜力及相关机理,发现 Cu^+ -Ce 催化体系含有大量的 Cu^+ ,不仅可以极大地促进 Cu^+ 和 Ce^{4+} 之间的电子转移,还可以吸附大量的 CO 形成 Cu^+ -CO 物种消耗活性氧,从而产生更多的氧空位,使催化剂能在低温下吸附活化更多 NO 和 CO。虽然 Cu^+ -Ce 和 Cu^{2+} -Ce 2 种体系都遵循 L-H 机理,但 CO 不同的吸附行为导致前者较于后者催化体系具有更优异的性能。LIU 等^[32] 则通过湿法浸渍法掺杂 Co、Fe、Mn 等过渡金属对 Cu-CeO₂ 的活性位点进行调控,其中 CoCu-CeO₂ 的 CO-SCR 性能最佳,这是由于 Co 的强电负性有助于 Cu^{2+} 捕捉电子,促进反应过程中 NO 的活化,而且活性金属物种,包括分离的 Cu^{2+} 、表面的 CuO、 Cu^+ 和 Cu^0 , 均能在催化剂中均匀分布,为催化过程提供多个反应中心,实现对 Cu^{2+} -Ce 催化体系的优化。对于铜钴催化剂的应用,ZHANG 等^[33] 通过加热分解 LDH/MOFs 复合前体,设计了 Cu 改性的 CoAlO 催化剂,测试表明该催化剂具有显著的低温 SCR 活性和长期稳定性,并且在通水后以及碱金属毒化处理后,依旧能保持较好的脱硝性能。这项研究利用 Co 与 Cu 之间的强协同作用,强化氧化还原性能并丰富表面活性氧物种,为 CO-SCR 催化剂优化低温活性、耐水性和抗碱中毒能力提供有益指导。

Mn 基催化剂在氧存在环境下依然保持良好的催化活性,是 CO-SCR 反应中重要的过渡金属催化剂^[34]。SUN 等^[35] 采用共沉淀法制备 Fe、Cu 修饰改性后的 Mn 基催化剂,实验发现,Fe-Mn₂ 催化剂在引入氧气后,其活性得到了显著提升,钙钛矿型 α -Mn₂O₃、十面体 Mn₅O₈、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 晶体是促进 Fe-Mn₂ 催化剂上反应的主要结构。其中十面体 Mn₅O₈ 对低价态 NO_x 的氧化是催化剂抗氧化能力的关键点;Cu-Mn₂ 催化剂则在氧气存在与否时均表现出较好的脱硝能力。这是由于低温状态下 Mn-O-Mn 物种促进了低价态 NO_x 的氧化,Cu-Mn 物种间的强协同效应促进中间产物 -NO-NO 的解离,而高温状态下 O₂ 会占据 Cu-Mn 物种间的表面协同氧空位(SSOV),抑制-NO-NO 的解离,增强 CO 的氧化反应。XU 等^[36] 的研究深入讨论了催化剂设计 SSOV 以改善催化性能,通过冷冻辅助溶胶-凝胶法制备 CuMn₂O₄ 尖晶石催化剂,该新鲜催化剂存在 Cu-O-Mn 结构,实验采用 CO 预处理的方式去除其中的氧原子,使得相邻的 Cu 和 Mn 离子之间形成 SSOV,测试结果证

明 SSOV 可以显著提升催化剂对 NO 的活化能力,促进 N₂O 分解为 N₂。此外,Mn 与 Co 相互作用也能优化 Mn 基催化剂性能。LIU 等^[37] 报道了一种简单的柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所合成的内联式多级孔 Mn_xCo_{3-x}O₄ 尖晶石结构样品,该催化剂在低温 100 °C 即达到了 87% 的 NO 脱除率,并具有 100~400 °C 极宽的活性温度窗口。其优异的性能源于 Co-O-Mn 结构中丰富的高价态 Co³⁺、Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 物种,使吸附位点具有高催化活性以推进有效的氧化还原循环,同时该催化剂的特殊结构可显著增强气体的扩散。

负载型 Fe 基催化剂具有良好的 CO-SCR 活性,被认为是经济型过渡金属催化剂^[38]。BAI 等^[39] 发现通过共沉淀法制备的 Fe₁/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂上 Fe 物种表现为原子分散。该催化剂在 250~500 °C 宽温度窗口内实现了 NO 的完全转化和 100% 的 N₂ 选择性,这归因于单原子 Fe₁ 位点和周围 Ce-O_v 的协同效应,Ce-O_v 显著增强了 NO 反应物和 N₂O 中间体在 Fe₁ 位点上的吸附,一方面促进 N—O 解离,在 CO 还原下生成 N₂ 和 CO₂,另一方面避免 N₂O 作为副产物直接释放。LI 等^[40] 发现 Fe-Ce 氧化物催化剂在氧气存在时,其活性显著降低。基于此,采用 Ni 对其进行了改性,以研究氧气存在条件下的 CO-SCR 反应性能,结果表明,Ni 掺杂的 Fe/CeO₂ 催化剂耐氧性能得到了明显提高,一系列表征结果证明 Ni 与 Fe 之间存在相互作用,增加了催化剂的比表面积,在反应过程中产生了更多的表面氧空位(SOV)和 SSOV,从而提升其氧化还原性能,这不仅有利于所吸附的 NO_x 物种转化为 NO₂ 中间体,还使 SOV 和 SSOV 在氧存在下保持活性。除了传统的负载活性金属所用的浸渍法和原位掺杂法,LI 等^[41] 创制出新型核壳型催化剂 Fe@CeO₂-ZIF-8 并进行研究,表征结果显示核壳型催化剂较负载型催化剂具有更好的热稳定性和更大的比表面积,并且由于 Fe 的还原性得以增强,核壳催化剂还表现出更为优异的低温催化性能。通过密度泛函理论(DFT)计算,证实核壳催化剂电荷转移能力及反应物吸附能力相对活跃,这一研究为传统负载型催化剂改良提供了新思路。

选择合适的载体,利用载体自身结构特点或活性金属与载体间的协同作用可有效提升催化剂的性能。PAN 等^[42] 分别探究多孔结构稻壳灰(RHA)、无定形 SiO₂ 和活性炭(AC)作载体时催

剂剂的低温 CO-SCR 性能。结果显示, RHA 和 SiO₂ 作载体的催化剂均表现出较高的 CO 和 NO_x 转化率, 以及良好的抗 O₂、SO₂ 和 H₂O 性能。这佐证了 RHA 载体对于催化的积极作用主要由于 RHA 中含有的无定形 SiO₂, 使得催化剂比表面积大、结构稳定性好、活性位点分布均匀, 该研究表明富含高非晶态 SiO₂ 的 RHA 可能是较合适的 CO-SCR 催化剂载体。LIU 等^[43] 通过 DFT 计算设计并构建一种可通过改变载体电子结构而改善对反应物的吸附活化能力的双中心催化剂, 该催化剂由 Co 单原子(SA)和 CoO_x 纳米颗粒(NCs)组成, 并负载于 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂(CZO)上。实验证实其能在 250~400 °C 下达到 99.7% 以上的 NO 转化率和 100% 的 N₂ 选择性, 分析得出单原子、纳米颗粒和载体之间的强相互作用, 包括 Co-SAs 对于 CO 的吸附加强, CoO_x-NCs 促进 NO 转化为硝酸

盐中间体, 以及 CZO 中形成氧空位加速 N—O 键断裂, 共同促进了催化过程。然而, 传统方法合成的金属氧化物由于其形态不规则、孔径小, 往往使得负载不均匀。因此, ZHAO 等^[44] 选择孔隙结构丰富、形态可控的 MOFs 材料作为载体, 首先采用水热法制备出 CuBTC 前驱体, 再将不同比例的 Co 浸渍负载, 进而煅烧制备出形貌规则、性能优异、稳定性好的含碳骨架非均相共金属氧化物催化剂, 该催化剂表面有高度分散且富含孤对电子的碳, 能有效促进 Cu 和 Co 之间的电子转移, 从而提升催化性能。

表 2 展示了上述部分金属氧化物催化剂的性能。过渡金属氧化物催化剂是当前 CO-SCR 领域最为重要的催化剂, 该类催化剂大多数并非单一金属氧化物, 而是以复合金属氧化物为主, 通过协同作用增强氧化还原性能, 或是构建氧空位增强

表 2 文献中报道的金属氧化物催化剂

Table 2 Metal oxide catalysts reported in literature

催化剂名称	测试条件	最佳反应温度/°C	NO _x 转化率/%	CO转化率/%	参考文献
Co ₃ O ₄ -CeO ₂	0.1% NO, 0.2% CO, 5% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 20 000 h ⁻¹	250	100.0	100	[45]
CuCe/Ce-S	5% NO, 10% CO, He作平衡气, V _{GHS} = 84 000 h ⁻¹	250	约100.0	约50	[31]
CoCu-CeO ₂	0.05% NO, 0.1% CO, 5% H ₂ O, N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 60 000 h ⁻¹	250	约100.0	约90	[32]
CuCoAlO	0.1% NO, 0.2% CO, Ar作平衡气, V _{GHS} = 23 000 h ⁻¹	200	99.1	—	[33]
Cu-Mn ₂	0.06% NO, 0.16% CO, 5% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 15 000 h ⁻¹	400	约90.0	约99	[35]
CO-CuMn ₂ O ₄	5% NO, 10% CO, He作平衡气, V _{GHS} = 12 000 h ⁻¹	200	100.0	—	[36]
Mn _{0.3} Co _{2.7} O ₄	0.1% NO, 0.2% CO, N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 20 000 h ⁻¹	180	100.0	—	[37]
Fe ₁ /CeO ₂ -Al ₂ O ₃	0.05% NO, 0.6% CO, N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 30 000 h ⁻¹	250	100.0	—	[39]
NiFe/CeO ₂	0.05% NO, 0.5% CO, 0.5% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 22 800 h ⁻¹	200	100.0	约100	[40]
Fe@CeO ₂ -ZIF-8	0.05% NO, 0.1% CO, N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 22 800 h ⁻¹	250	99.0	约50	[41]
Fe ₂ Cu ₁ /RHA	0.02% NO, 0.2% CO, N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 15 915 h ⁻¹	150	100.0	约100	[42]
Co _{SA} +CoO _{xNC} /CZO	0.1% NO, 0.2% CO, 5% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 20 000 h ⁻¹	250	99.7	—	[43]
Co _{0.75} -CuO _x /C	5% NO, 10% CO, He作平衡气, V _{GHS} = 84 000 h ⁻¹	175	约100.0	约45	[44]

活化能力,扩大 O_2 环境下催化剂的应用场景。对于当前过渡金属氧化物催化剂的研究,大多聚焦于构建双金属或三金属体系,并通过寻找性能更优异的载体或改良催化剂结构等方式,解决富氧、中毒等方面的问题。

2.3 分子筛催化剂

分子筛是一种人工合成的水合硅铝酸盐或天然沸石,主要由 Si、Al、O 及其他金属阳离子构成,其内部结构存在许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴,据孔径的大小可分为微孔 (<2 nm)、介孔 (2~50 nm) 和大孔 (>50 nm),目前常见的类型包括 MFI 型 (ZSM-5)、CHA 型 (SSZ-13 和 SAPO-34)、BEA 型 (Beta)、AEI 型 (SSZ-39 和 SAPO-18) 等。因为分子筛本身具有良好的选择性、吸附能力和耐高温性质,所以常被用作吸附剂、离子交换剂和催化剂^[46]。以下介绍分子筛催化剂的 3 种主要合成方法:离子交换法、水热合成法、浸渍法。

离子交换法通过与盐溶液混合,交换分子筛上的 H^+ 或 NH_4^+ ,借助活性金属阳离子修饰分子筛,

达到优化性能的目的。YOU 等^[47]在 pH=2 的环境下对铵型 ZSM-5 分子筛进行离子交换,得到 Fe-ZSM-5 催化剂,对比常规铁氧化物 $\alpha-Fe_2O_3$ 催化剂,分子筛催化剂具有更为优异的低温活性和耐 O_2 性,进一步探究 O_2 在 CO 还原 N_2O 过程中的影响,发现该催化剂的主要活性位点 α 位对 N_2O 表现出高活性,而对 O_2 呈惰性,与之相反地,在 $\alpha-Fe_2O_3$ 催化剂上 O_2 却占主导地位, N_2O 和 O_2 在不同的催化剂上的竞争效应决定了催化剂的耐氧能力,因此该研究可能拓宽分子筛催化剂 CO-SCR 的实际应用范围。此外,ZENG 等^[48]还对湿法离子交换(IE)、浸渍(IM)和固态离子交换(SSIE)3种方法所制备 Fe-Beta 分子筛催化剂在不同反应条件下进行测试,结果如图 1 所示,比较发现 3 种催化剂的 CO-SCR 活性高低为 Fe-Beta-IE > Fe-Beta-IM > Fe-Beta-SSIE,湿法离子交换法为分子筛引入的大量分散的 $Fe^{(III)}$ 活性物种是该方法所构建催化剂性能优异的关键。

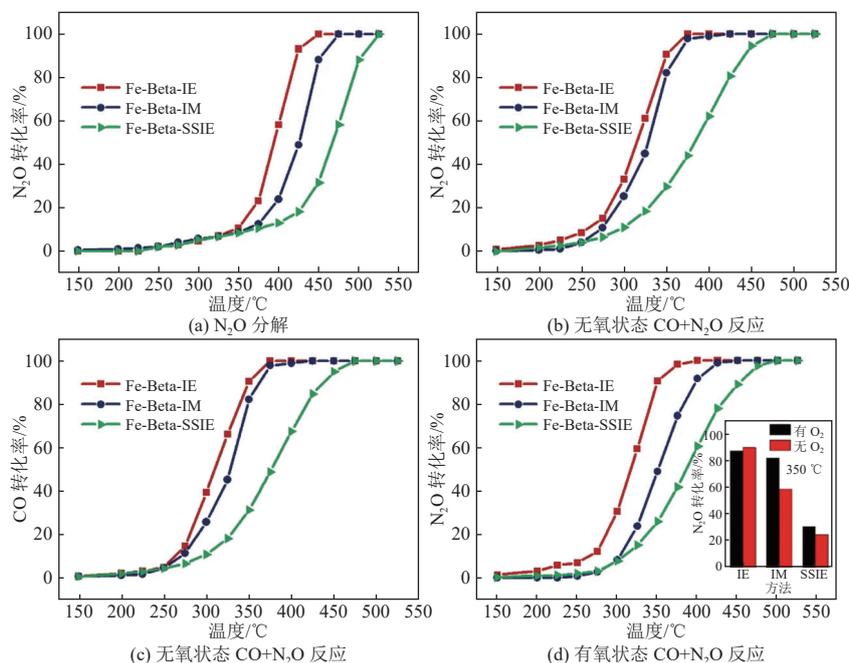


图 1 Fe-Beta 催化剂在不同反应条件下的 CO-SCR 性能^[48]

Fig. 1 CO-SCR performance of Fe-Beta catalysts in different reactions^[48]

水热合成法是在高温高压条件下,利用水溶液中物质化学反应进行合成的方法。该法合成的催化剂纯度高,表面活性金属的分散性好。SUN 等^[49-50]对氧化锰八面体分子筛 OMS-2 采用一步水热合成法掺杂 Ho 和 Ce 分别进行研究, $Ho_{0.05}$ -OMS-2 和 $Ce_{0.08}$ -OMS-2 催化剂的 CO-SCR

活性较 OMS-2 均有显著提高,且具有良好的抗硫性,其中 Ce 基催化剂的活性起始温度更低、温度窗口更宽,结合系列表征分析得出,无论是掺杂 Ho 还是 Ce,催化剂都表现出较高的比表面积和丰富的 Brønsted 酸性位点,此外分子筛本身的 Mn^{4+} 含量和 SOV 数量也得以增加,这是该催化剂

低温活性高的关键。SOUZA 等^[51] 同样采取水热合成法创制出 CuO/SBA-15 催化剂, 并证实金属氧化物相在 SBA-15 上分散良好是催化剂 SCR 性能及耐氧能力优异的重要原因。

浸渍法是使活性组分以盐溶液的形式浸渍于分子筛上, 并渗透到内表面以形成高效催化剂的方式, 分子筛往往充当着载体的角色。目前以此方法开展的相关研究较少, 具有较大的探索前景。

表 3 展示了上述部分分子筛催化剂的性能。

表 3 文献中报道的分子筛催化剂

Table 3 Zeolite catalysts reported in literature

催化剂名称	测试条件	最佳反应温度/℃	NO _x 转化率/%	CO转化率/%	参考文献
Fe-ZSM-5-pH2	0.1% N ₂ O, 0.1% CO, 3% O ₂ , N ₂ 作平衡气, 气体流量100 mL/min	325	约100.0	—	[47]
Fe-Beta-IE	0.1% N ₂ O, 0.1% CO, N ₂ 作平衡气, 气体流量100 mL/min	350	约90.0	约90	[48]
Ho _{0.05} -OMS-2	0.05% NO, 0.05% CO, 2% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 15 000 h ⁻¹	225	98.3	—	[49]
Ce _{0.08} -OMS-2	0.05% NO, 0.1% CO, 5% O ₂ , N ₂ 作平衡气, V _{GHS} = 15 000 h ⁻¹	175	100.0	—	[50]
CuO/SBA-15	0.05% NO, 0.1% CO, He作平衡气, V _{GHS} = 48 000 h ⁻¹	500	99.7	—	[51]

3 CO-SCR 反应机理

CO-SCR 催化剂种类繁多, 在实际应用过程中, 不同催化剂的反应机理存在差异, 因此研究反应机制并设计高性能催化剂具有积极意义。前文已简单介绍 CO-SCR 一般反应的原理, 现根据常见的几类反应条件, 对不同工况下催化剂表面 CO-SCR 反应机理展开讨论。

3.1 含 O₂ 环境

在 O₂ 存在的工况下, 参与 SCR 反应的还原剂 CO 容易被 O₂ 消耗, 并且会导致催化剂本身的活性金属氧化失活, 从而抑制催化过程, 然而在实际应用中, O₂ 往往是工业烟气不可避免的组成成分, 因此含氧环境下提升催化性能并探究全新反应机理是 CO-SCR 中最为重要的研究内容。

在目前开发的催化剂中, 测试所用的 O₂ 浓度大多集中在 1%~5%。前文所提到的贵金属催化剂如 0.5Ir/HNTs 在 5% O₂ 时, NO_x 的最佳转换率低于 80%^[21], IrW-WO₃/KIT-6 性能表现好, 但 O₂ 浓度仅为 1%^[26]; 过渡金属氧化物催化剂如 Co₃O₄-CeO₂^[45]、CoCu-CeO₂^[32]、Cu-Mn₂^[35] 都能在 5% O₂ 时

分子筛催化剂最大的优势在于其结构本身具有较大的比表面积, 往往能在催化过程中表现出优异的吸附活化能力, 并且分子筛的可调节性使其得以灵活交换不同的金属离子, 引入大量分散的活性位点, 抑或作为载体负载金属氧化物, 起到助催的作用。分子筛催化剂应用前景较大, 但分子筛种类和搭载金属的差异往往会使其反应机理有所不同, 进而影响实际环境下的催化过程, 因此优化分子筛催化剂性能仍需深入研究。

达到较高催化效率。虽然相关研究取得一定进展, 但测试 O₂ 浓度仍局限于低浓度范围, 远低于当前工业排放氧含量(>10%)^[52]。现总结以下 2 种主要改良方式, 并介绍其典型的反应过程原理。

元素掺杂可激发不同活性金属间的相互作用, 是提升耐氧能力的重要手段。WANG 等^[53] 制备了 Cu-Ni 复合金属氧化物, 并将其负载于多孔碳基载体上, 研究发现 Cu-Ni/AC 催化剂的低温脱硝机理符合典型的 L-H 非均相催化体系, 过程如图 2 所示, 具体包括: ①CO、NO 和 O₂ 扩散至催化剂外表面, 由于 AC 具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 可以缓冲内部大量反应气, 该结构出现了大量反应单元; ②反应气体以吸附状态吸附在催化剂表面的活性位点上, 再被活性位点活化形成活化分子; ③AC 表面活性位点上发生 NO 的还原反应和 CO 的氧化反应, Cu 和 Ni 之间的氧化还原反应(Cu²⁺+Ni²⁺→Cu⁺+Ni³⁺)形成了表面吸附氧空位, CO 和 NO 得以吸附在 Cu 和 Ni 金属离子上, 引发 CO-SCR 反应; ④产生 N₂、N₂O 和 CO₂ 解吸并扩散到内表面; ⑤生成的气体从 AC 的内表面扩散到催化剂的外表面。该研究整体思路是通

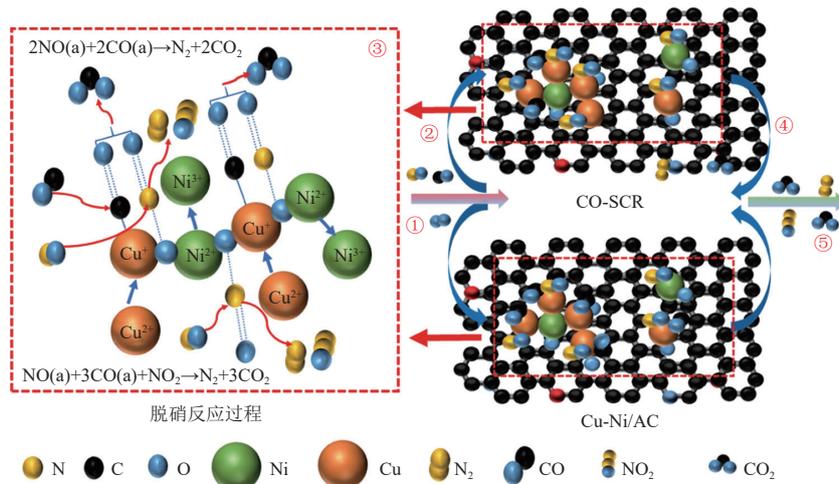


图 2 Cu-Ni/AC 催化剂脱硝机理图^[53]

Fig. 2 Denitration mechanism diagram of Cu-Ni/AC^[53]

过 Ni 的掺杂使该催化剂表面铜离子价态增加, 表面吸附氧增多, 以此克服 O₂ 的不利影响。

优化表面结构也是改变反应过程, 改善氧环境下催化剂性能的重要方式。PAN 等^[54] 以葡萄糖为碳源, 将碳包覆在复合金属氧化物表面合成 CuCoAlO_x@C 催化剂, 图 3 展示了该催化剂的反应机理。相较于 CuCoAlO_x 催化剂在反应过程中 O₂ 占据表面活性位点及消耗 CO, 表面碳的存在不仅提高催化剂的比表面积, 促使更多活性位点和 CO 还原剂参与反应, 而且可以有效活化 O₂ 为氧自由基 O*, 通过 MvK 机制将 CO 部分氧化成为 CO₂, 抑制 CO 与 O₂ 之间的直接反应, 此外, 该反应过程也进一步促使了催化剂 SOV 的再生, 加速 NO 的解离, 在改善 CuCoAlO_x@C 催化剂的抗

氧化性能的同时也提高了 CO-SCR 催化活性。

3.2 含 H₂O 环境

H₂O 同样是实际烟气中不可避免的成分, 其对催化剂活性的影响主要分为 2 种: 一是由于 H₂O 和 NO、CO 等反应物发生竞争性吸附, 该抑制作用往往会在去除 H₂O 后得到恢复; 二是水解产生的羟基中和酸位点以及 H₂O 促进惰性金属氧化物生成所导致的不可逆失活^[55]。

ZHOU 等^[56] 研究证实了 H₂O 的存在会抑制 NO_x 的还原, 并通过 XRD 谱图发现 Ir/WO₃-SiO₂ 中 WO₃ 衍射峰的强度显著减弱, 说明 H₂O 改变了 WO₃-SiO₂ 的结构, 同时 H₂O 加剧活性位点 Ir⁰ 氧化为 IrO₂, 导致催化剂活性降低。为克服 H₂O 的影响, 研究人员往往选择具有良好疏水特性的载体或优化催化剂本身化学性能的方法加以改进, 如 WANG 等^[57] 利用分子动力学模拟研究了 ZSM-5 分子筛对催化剂耐水性能的影响, 实验结果表明其作为载体对 H₂O 吸附的明显抑制; ZHANG 等^[33] 通过 Cu 掺杂 CoAlO 催化剂, 使之具有较强的氧化还原性能和较多的表面活性氧, 表现出了优异的耐水性。

然而也有一些研究表明 H₂O 的参与可能会在一定程度上促进 CO-SCR 反应。XU 等^[58] 发现酸改性后的 Cu_xFe_y/AC 催化剂在 400 °C 下受 H₂O 影响而存在不同程度的失活, 但当温度在 400 °C 以上时却表现良好, 研究人员对反应路径进行探究以解释这一现象, 催化剂活性中心的机理见图 4。NO 吸附之后, NO₂、M—O—N=O、(M—O)₂=NO 和 M—O—NO₂ 等活性吸附物种出现在催化剂表

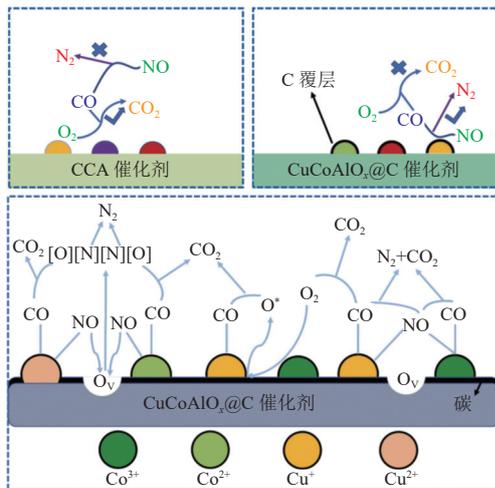


图 3 CuCoAlO_x 和 CuCoAlO_x@C 催化剂表面可能的反应机理^[54]

Fig. 3 Possible reaction mechanism on the surface of CuCoAlO_x and CuCoAlO_x@C catalyst^[54]

面,引入 CO 反应即形成—NCO 的中间体,随后转化为 N₂ 和 CO₂,而 H₂O 的引入所导致的 NH₃ 生成反应(250 °C 以上)和水汽变换反应(400 °C 以上)是该催化剂表现特殊的关键:H₂O 在表面提供—OH,以加速 NO 氧化生成 NO₂,同时与 NO 和 NH₃ 反应引发 Fast-SCR 过程,提高 250 °C 以上时 NO 的还原活性(式(15));由水汽变换反应所生成的 H₂ 通过 H₂-SCR 过程直接还原 NO 和 NO₂,也使得 400 °C 以上 NO 的高温还原活性显著增强(式(16))。因此,反应过程中引入或产生的 3 种还原剂 CO、NH₃ 和 H₂ 共同提高了 H₂O 存在下催化剂对 NO 的还原活性,并且指出过量的 H₂ 在较高的空速下依然有促进作用。

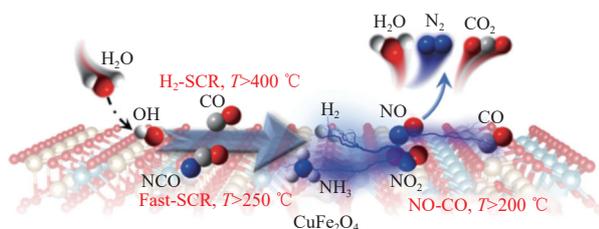
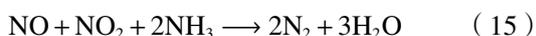


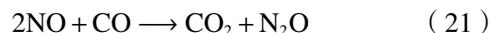
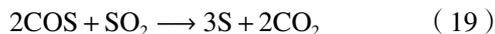
图 4 H₂O 存在下 NO、CO 和 H₂O 在 CuFe₂O₄ 活性中心上的反应机理^[58]

Fig. 4 Reaction mechanism of NO, CO and H₂O on the CuFe₂O₄ active center in the presence of H₂O^[58]

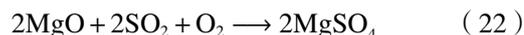
3.3 含 SO₂ 环境

在 NO+CO 的反应体系中引入 SO₂ 后,形成的硫化物和硫酸盐会阻断表面活性位点,催化剂活性显著降低,因此 SO₂ 的存在限制了 CO-SCR 的实际应用。

LI 等^[59]设计 CuCo/HNT 催化剂,并阐释其在 SO₂ 环境下的中毒反应过程。首先,CO 与 SO₂ 发生氧化还原反应(式(17));随后,CO 与上述反应生成的 S 继续反应产生的有毒副产物 COS,可能导致催化剂中形成金属-硫键(式(18));在高温环境下,CuCo/HNT 催化剂硫中毒后仍保持一定活性,表明式(19)和(20)反应为主要反应,而在较低温度下,式(18)和(21)反应占主导,SO₂ 与 NO_x 的竞争吸附以及进一步所形成的硫酸铵物质是低温(300 °C)中毒的关键因素。研究人员指出 CO+NO+SO₂ 的反应机理相对复杂,涉及竞争吸附、中间体形成和固气相相互作用等过程。



为应对硫中毒影响,采取抑制 SO₂ 吸附的策略能够有效保护催化剂对 NO 和 CO 的吸附不受影响^[60],还可以控制 SO₂ 氧化为 SO₃ 以减缓后续中毒过程^[61],但对这两方面的研究还比较欠缺。此外,通过掺杂元素减少硫酸盐形成也是一种可行的方法,如 Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO 催化剂在 250 °C 时引入 SO₂ 后,NO 转化率由 99% 略降至 92%,保持相对稳定,发现是掺杂的 MgO 与酸性气体的强吸附反应(式(22)),阻止了 SO₂ 与活性金属的不可逆反应生成 CuSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃,更多研究还表明 Mg 可以减轻 SO₂、H₂O 与反应物之间的竞争性吸附^[62]。

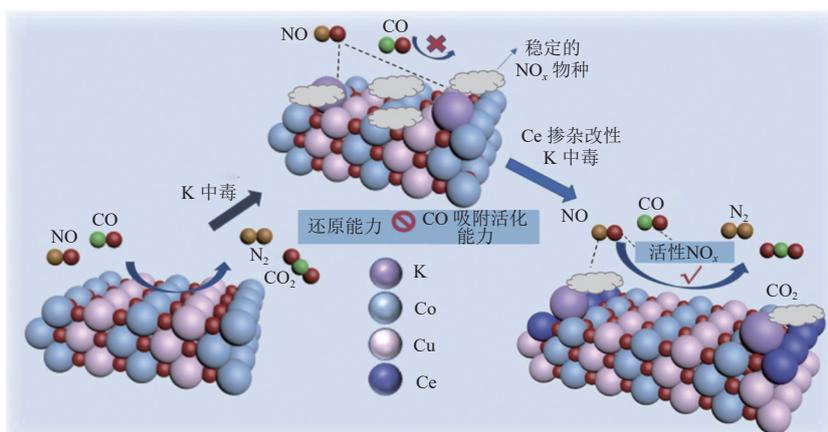


3.4 碱金属环境

在玻璃、陶瓷生产及其他使用碱性煤的工业窑炉中,或垃圾、生物质焚烧发电中,都会产生含有 Na、K、Mg 和 Ca 等碱(土)金属的废气,这些碱性物质会对催化剂产生严重的毒化作用,降低催化剂的脱硝性能。

LAN 等^[63]通过 CuCoAlO 催化剂探明 K 中毒以致催化剂失活的具体影响。一方面,K 的存在会降低催化剂中活性金属的比例,破坏表面活性氧,以此影响催化剂的氧化还原能力;另一方面,K 与活性金属的氧中心相结合,形成 Co—O—K 和 Cu—O—K 键,占据原有的气体吸附和反应位点,同时由于其自身强碱性,NO 吸附量增加,但所吸附的 NO 大多转化为稳定的硝酸盐物种覆盖活性位点,以此阻碍反应进行。研究人员通过引入 Ce 发现 250 °C 时中毒催化剂的 NO 转化率由 28% 大幅提高到 91%,可见 Ce 的掺杂能够改变 Co 和 Cu 之间的电荷平衡,促进 SOV 和不饱和化学键的生成,从而为反应提供额外活性氧,有效减缓稳定态硝酸盐的积累,以维持氧化还原反应循环进行。掺杂前后抗中毒过程如图 5 所示。

然而目前对于 CO-SCR 催化剂碱金属中毒成因以及抗中毒方式研究较少,借鉴传统 NH₃-SCR 领域的抗毒改良方式,提出可以通过提供非活性酸位点^[64]、搭载强酸性载体做牺牲剂^[65]等方式,但应注意在反应过程中平衡对反应气吸附活化的负面影响。

图5 碱金属中毒及铈改性催化剂防中毒机理图^[63]Fig. 5 Mechanism diagram of alkali metal poisoning and Ce modified anti-poisoning of catalyst^[63]

3.5 复合环境

除了单一条件的干扰,实际工况中多因素影响的复杂环境才是催化剂需要面临的真实工况。研究人员也对复合环境下催化剂反应机理进行了研究,发现各因素的相互作用共同影响着催化活性的削弱或增强。

H₂O和SO₂共同存在下会对催化剂产生双重毒化效应。OTON等^[66]以金属纳米粒子分散型催化剂(Metal/Al₂O₃)为研究对象,发现H₂O会改变催化剂上的Lewis酸位点,而当催化剂酸化后,SO₂的存在会增加表面羟基Brønsted酸位点数,加速对SO₂的吸附,总的来说,二者在高温条件下形成硫酸蒸汽,极易吸附在固体表面,并抑制CO和NO_x的吸附,进而形成硫沉积阻塞活性位点,造成一定程度中毒失活。O₂对CO的氧化消耗同样是CO-SCR面临的难题,但LI等^[67]的研究报道了在O₂存在时,SO₂对Ir/SiO₂催化剂去除NO_x却具有显著的促进作用,原位XAFS和XPS分析表明,SO₂在该反应条件下对Ir⁰的化学性质没有影响,原位红外表征得出,SO₂可能首先在Ir⁰位点被氧化为SO₃,消耗用于氧化CO的活性氧,之后SO₃在SiO₂上沉积形成SO₄²⁻物种,这些硫酸盐物种限制了O₂的转移,被认为是抑制CO氧化的关键,使更多的CO可用于还原活性Ir⁰位点上的NO_x。因此,即使在O₂和SO₂存在的工况下,催化剂CO-SCR性能也得到加强。

LIU等^[68]采用原位红外分析和DFT计算对二维层状硅酸盐负载CuCoCe催化剂的CO-SCR反应过程做出了细致的解释,并揭示O₂和H₂O同时存在时CO-SCR反应的机理,详见图6:(1)CO、NO、O₂和H₂O吸附在CuCoCe/2D-VMT表

面;(2)在CO还原作用下,晶格氧被还原为氧空位,NO中的O易接受电子且为碱性位点,更容易在有价电子分布且呈酸性的CuCe氧空位上吸附;(3)H₂O分子解离形成*H和*OH自由基,CO与*OH自由基反应生成*COOH自由基,2个NO二聚化形成NOON,在较高温度下解离成N₂O,剩余的*O与CO结合形成*CO₂自由基;(4)*COOH自由基在*H自由基的作用下形成羧酸,然后分解为CO₂和H₂O,同时N₂O中间体在高温下被CO还原为N₂,剩余的*O自由基与*CO₂结合生成*CO₃,在*H作用下发生碳酸化反应;(5)*O自由基与CO反应生成CO₂,其余自由基填补氧空位形成初始催化剂,完成催化循环。这一探究为CO+NO+O₂+H₂O恶劣反应条件下的实际应用提供了催化反应途径的理论参考。

4 结语与展望

催化剂作为CO-SCR工艺的核心,探明其基本类型与反应机理对于进一步发展具有启发意义。本文从CO-SCR催化剂实际应用中性能不佳、机理不明这两大挑战出发,综述了贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂和分子筛催化剂,提出了包括双金属体系构建,Cu、Mn、Fe基催化剂应用,选择优势载体、创制新型催化体系等最新研究方式以解决传统CO-SCR催化剂成本高昂、效率低下等问题;同时对O₂、H₂O、SO₂、碱中毒及复合环境下催化剂的反应机理以及所采用的优化改进方式进行了介绍,为解析催化过程、优化路径提供了思路。然而,尽管CO-SCR研究历史已久,但仍未有适用工业烟气NO_x和CO协同处理的高效催化剂,关于制备方法创新、掺杂合适元素、结构性

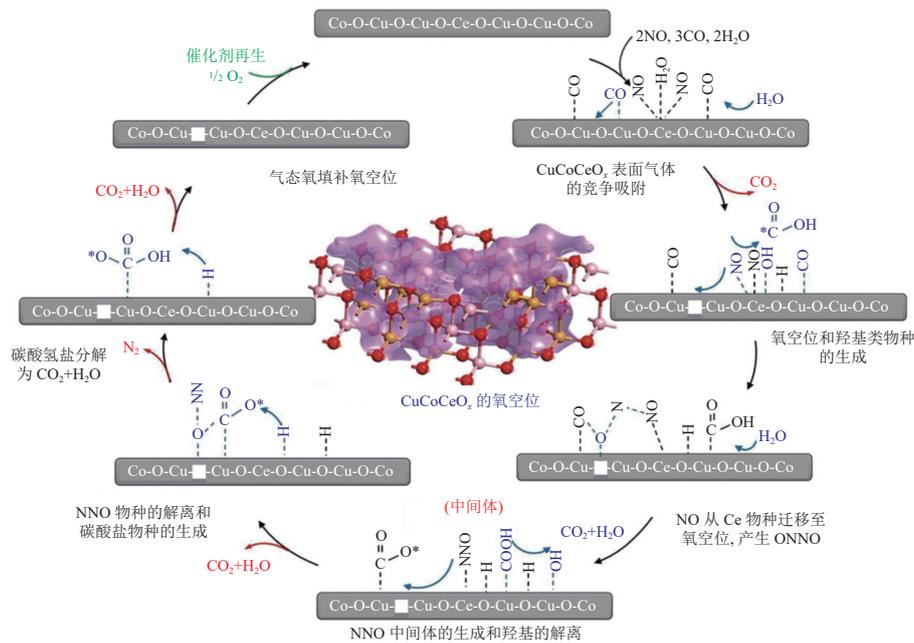


图6 CuCoCe/2D-VMT 催化剂用于 $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 反应的机理图^[68]

Fig. 6 Mechanistic illustration of the CuCoCe/2D-VMT catalyst for the $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ reaction^[68]

能优化以及复杂体系下的机制研究仍存在诸多空白,亟待从实际工业应用和理论实验设计开展更广更深的研究。

关于 CO-SCR 催化体系研究展望:

(1) CO-SCR 工艺所适用的行业集中,但所排废气成分、浓度等存在一定差异,通过对重点领域的工业废气排放特征进行研究,并针对不同行业、不同工况下的具体情况,匹配搭载适用的催化剂,可实现实际应用的范围和效益最大化。

(2) 为提高实际应用的经济性,构筑高性能金属氧化物催化剂代替贵金属催化剂,通过制备手段创新、金属间强相互作用以及利用载体结构等思路,去寻找合适的过渡金属并探索新型功能结构,以实现低温高活性、宽窗口温度、稳定耐久性等关键催化性能。

(3) 利用原位 DRIFT 光谱分析和 DFT 理论计算结合等方式明晰催化剂在 CO-SCR 反应过程中的机制原理,特别是探究 O_2 、 H_2O 、 SO_2 等复杂烟气存在下的催化机理,有利于催化剂进一步优化抗中毒能力,对构筑真实环境下长效适用的催化体系具有重要理论指导意义。

参考文献 (References):

[1] LI Gang, LI Yonglong, HAN Dong, et al. Unraveling alkali-tolerance role of zeolite coupling CeWO_x catalyst for NO_x reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,

2023, 334: 122872.

- [2] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染控制工程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- HAO Jiming, MA Guangda, WANG Shuxiao. Air pollution control engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2021.
- [3] ALAMGHOLILOO H, ASGARI E, SHEIKHMOHAMMADI A, et al. Enhancement of the catalytic performance of Co-ZIF/ WO_3 heterostructures for selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 3277.
- [4] LI Shuhao, WANG Feng, NG D, et al. Stability challenges and prospects for the industrial application of non-noble catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR)[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(8): e202301246.
- [5] SHARMA G, SINHA B, PALLAVI, et al. Gridded emissions of CO, NO_x , SO_2 , CO_2 , NH_3 , HCl, CH_4 , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , BC, and NMVOC from open municipal waste burning in India[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4765-4774.
- [6] WANG Junyi, GAO Fengyu, DANG Peihua, et al. Recent advances in NO reduction with CO over copper-based catalysts: Reaction mechanisms, optimization strategies, and anti-inactivation measures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137374.
- [7] 刘东辉, 刘涛, 孟超. 烧结烟气 CO 治理现状及减排分析 [J]. *冶金能源*, 2024, 43(1): 8-13.
- LIU Donghui, LIU Tao, MENG Chao. Analysis of the control status and emission reduction on the CO produced during iron ore sintering process[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2024, 43(1): 8-13.
- [8] XU Zhicheng, LI Yuran, LIN Yuting, et al. A review of

- the catalysts used in the reduction of NO by CO for gas purification[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(7): 6723-6748.
- [9] 欧阳威龙. 二氯甲烷、CO 在选择性催化还原脱硝过程中的去除或利用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 6-10.
OUYANG Weilong. Study on the removal or use of dichloromethane and CO in the selective catalytic reduction denitration process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 6-10.
- [10] 赵琳, 韩辉, 杜亮波, 等. 国内外 CO-SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 水泥技术, 2023(4): 19-27.
ZHAO Lin, HAN Hui, DU Liangbo, et al. Research progress of CO-SCR denitration catalyst at home and abroad[J]. *Cement Technology*, 2023(4): 19-27.
- [11] SHELEF M, GRAHAM G W. Why rhodium in automotive three-way catalysts?[J]. *Catalysis Reviews*, 1994, 36(3): 433-457.
- [12] 李向东. 锰系催化剂的 CO-SCR 脱硝特性及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2021: 3-10.
LI Xiangdong. Study on removal characteristics of NO_x by CO-SCR and its mechanism over manganese based catalysts[D]. Jinan: Shandong University, 2021: 3-10.
- [13] 黄磊. Ni 基双金属 MOF 的制备及低温 CO-SCR 催化应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 6-8.
HUANG Lei. Study on Ni-based bimetallic MOF synthesis and low temperature selective catalytic NO reduction by CO[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 6-8.
- [14] BAKER R A, DOERR R C. Catalyzed nitric oxide reduction with carbon monoxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1965, 4(2): 188-191.
- [15] TAUSTER S J, MURRELL L L. The NO-CO reaction in the presence of excess O₂ as catalyzed by iridium[J]. *Journal of Catalysis*, 1976, 41(1): 192-195.
- [16] HANEDA M, YOSHINARI T, SATO K, et al. Ir/SiO₂ as a highly active catalyst for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂[J]. *Chemical Communications*, 2003(22): 2814-2815.
- [17] YOSHINARI T, SATO K, HANEDA M, et al. Remarkable promoting effect of coexisting SO₂ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction in the presence of oxygen[J]. *Catalysis Communications*, 2001, 2(5): 155-158.
- [18] NANBA T, SHINOHARA S, UCHISAWA J, et al. Enhancement of activity of Ir catalysts for the selective catalytic reduction of NO by CO[J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35(4): 450-451.
- [19] TAMAI T, HANEDA M, FUJITANI T, et al. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(6): 885-888.
- [20] GHOLAMI Z, LUO Guohua, GHOLAMI F, et al. Recent advances in selective catalytic reduction of NO_x by carbon monoxide for flue gas cleaning process: A review[J]. *Catalysis Reviews*, 2021, 63(1): 68-119.
- [21] SUN Yuxin, WU Yunshuo, BAI Yarong, et al. High performance iridium loaded on natural halloysite nanotubes for CO-SCR reaction[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129938.
- [22] JI Yongjun, CHEN Xiaoli, LIU Shaomian, et al. Tailoring the electronic structure of single Ag atoms in Ag/WO₃ for efficient NO reduction by CO in the presence of O₂[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(2): 1230-1239.
- [23] KHIVANTSEV D K, VARGAS C G, TIAN D J, et al. Economizing on precious metals in three-way catalysts: Thermally stable and highly active single-atom rhodium on ceria for NO abatement under dry and industrially relevant conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(1): 391-398.
- [24] SONG I, WANG Yong, SZANYI J, et al. Co-existence of atomically dispersed Ru and Ce³⁺ sites is responsible for excellent low temperature N₂O reduction activity of Ru/CeO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123487.
- [25] BAI Yarong, GAO Shan, SUN Yuxin, et al. Insight into the mechanism of selective catalytic reduction of NO by CO over a bimetallic IrRu/ZSM-5 catalyst in the absence/presence of O₂ by isotopic C¹³O tracing methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(24): 9105-9114.
- [26] JI Yongjun, LIU Shaomian, ZHU Hongdan, et al. Isolating contiguous Ir atoms and forming Ir-W intermetallics with negatively charged Ir for efficient NO reduction by CO[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(49): 2205703.
- [27] JI Yongjun, LIU Shaomian, SONG Shaojia, et al. Negatively charged single-atom Pt catalyst shows superior SO₂ tolerance in NO_x reduction by CO[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 224-236.
- [28] WEISWEILER W, HIZBULLAH K, KURETI S. Simultaneous catalytic conversion of NO_x and soot from diesel engines exhaust into nitrogen and carbon dioxide[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2002, 25(2): 140-143.
- [29] 鲁冬. 铈载铜基氧化物催化剂的制备及其 CO-SCR 性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022: 4-9.
LU Dong. Preparation of cerium-supported Cu-based oxide catalyst and CO-SCR performance research[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022: 4-9.
- [30] DENG Yaqian, SHI Xiaobing, WEI Longqing, et al. Effect of intergrowth and coexistence CuO-CeO₂ catalyst by grinding method application in the catalytic reduction of NO_x by CO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159231.
- [31] LI Jinfeng, ZHU Jiexuan, FU Shiyang, et al. Insight into copper-cerium catalysts with different Cu valence states for CO-SCR and *in situ* DRIFTS study on reaction mechanism[J]. *Fuel*, 2023, 339: 126962.

- [32] LIU Jun, HE Yajun, WANG Ying, et al. Modulating active sites: A-site doped ACu-CeO₂ catalyst for efficient CO-SCR of NO[J]. *Fuel*, 2024, 361: 130729.
- [33] ZHANG Yu, ZHAO Ling, KANG Mengdi, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H₂O/SO₂ and alkali metal resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131873.
- [34] QIN Yu, FAN Sshiyong, LI Xinyong, et al. Peanut-shaped Cu-Mn nano-hollow spinel with oxygen vacancies as catalysts for low-temperature NO reduction by CO[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 11969-11979.
- [35] SUN Peiliang, LI Xiangdong, CHENG Xingxing, et al. Transition metal modified Mn-based catalysts for CO-SCR in the presence of excess oxygen[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 176: 389-401.
- [36] XU Xiaolin, LIU Xueqing, MA Longfei, et al. Construction of surface synergetic oxygen vacancies on CuMn₂O₄ spinel for enhancing NO reduction with CO[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(5): 3028-3040.
- [37] LIU Shaomian, JI Yongjun, XU Wenqing, et al. Hierarchically interconnected porous Mn_xCo_{3-x}O₄ spinels for Low-temperature catalytic reduction of NO by CO[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 406: 72-86.
- [38] LIU Shaomian, GAO Jiajian, XU Wenqing, et al. Transition metal-based catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO: A state-of-the-art review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150285.
- [39] BAI Yuting, ZONG Xupeng, JIN Chengwen, et al. Synergy of single-atom Fe₁ and Ce—O_v sites on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ for efficient selective catalytic reduction of NO with CO[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(2): 827-836.
- [40] LI Shuhao, CHEN Xiaogen, WANG Feng, et al. Promotion effect of Ni doping on the oxygen resistance property of Fe/CeO₂ catalyst for CO-SCR reaction: Activity test and mechanism investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128622.
- [41] LI Shuhao, WANG Feng, XIE Zongli, et al. A novel core-shell structured Fe@CeO₂-ZIF-8 catalyst for the reduction of NO by CO[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 421: 240-251.
- [42] PAN Yuqing, LI Na, RAN Shiyuan, et al. Efficient catalysis for low-temperature CO selective catalytic reduction over an Fe-Cu bimetal oxide catalyst supported on amorphous SiO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(28): 9991-10003.
- [43] LIU Shaomian, JI Yongjun, LIU Bing, et al. Co single atoms and CoO_x nanoclusters anchored on Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ synergistically boosts the NO reduction by CO[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303297.
- [44] ZHAO Runqi, WEI Xiaoling, CHU Bingxian, et al. Multi-phase coexisting metal oxide derived by MOFs for the CO-SCR reaction at low temperature and *in situ* DRIFTS study on reaction mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 580: 152277.
- [45] LIU Shaomian, XUE Wenjuan, JI Yongjun, et al. Interfacial oxygen vacancies at Co₃O₄-CeO₂ heterointerfaces boost the catalytic reduction of NO by CO in the presence of O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122151.
- [46] PÉREZ BOTELLA E, VALENCIA S, REY F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(24): 17647-17695.
- [47] YOU Yanchen, CHEN Siyu, LI Jiayin, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of N₂O by CO over Fe-ZSM-5 catalysts in the presence of O₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121117.
- [48] ZENG Jie, WANG Yazhou, DIAO Fan, et al. Selective catalytic reduction of N₂O by CO over Fe-Beta zeolites catalysts: Influence of iron species distribution[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2021, 25(1): 58-67.
- [49] LUO Bingbing, WANG Zhufeng, HUANG Jiawei, et al. Study on CO-SCR denitrification performance of Ho-modified OMS-2 catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109950.
- [50] CAI Chen, CHEN Jiayin, FU Wei, et al. Study on CO-SCR performance of Ce modified OMS-2 catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111589.
- [51] SOUZA M S, ARAÚJO R S, OLIVEIRA A C. Optimizing reaction conditions and experimental studies of selective catalytic reduction of NO by CO over supported SBA-15 catalyst[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(24): 30649-30660.
- [52] 钟婷婷, 易红宏, 唐晓龙, 等. 我国钢铁企业烧结烟气氧含量分布及其对污染物排放的影响 [J]. *环境工程*, 2019, 37(11): 119-124.
- ZHONG Tingting, YI Honghong, TANG Xiaolong, et al. The distribution of oxygen content in sintered flue gas of iron and steel enterprises in China and its effect on pollutants emission[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(11): 119-124.
- [53] WANG Defu, HUANG Bangfu, SHI Zhe, et al. Cu-Ni/AC catalyst for low-temperature CO-selective catalytic denitration mechanism[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(43): 15443-15453.
- [54] PAN Keke, YAO Yonghua, CUI Dan, et al. Promoted O₂ resistant performance of CO selective catalytic reduction *via* carbon-coated CuCoAl mixed metal oxides[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112498.
- [55] ZHANG Zhiqing, ZHAO Ziheng, TAN Dongli, et al. Overview of mechanisms of promotion and inhibition by H₂O for selective catalytic reduction denitrification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 252: 107956.
- [56] ZHOU Yuansong, GAO D F, TANG P X, et al. Catalysts

- optimization of $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ supported iridium for NO_x reduction by CO under excess oxygen conditions[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(23): e202104557.
- [57] 王金玉, 朱怀志, 安泽文, 等. Mn 基脱硝催化剂抗水抗硫改性的模拟与实验研究 [J]. *化工学报*, 2019, 70(12): 4635-4644.
WANG Jinyu, ZHU Huaizhi, AN Zewen, et al. Simulation and experimental study on modification of water and sulfur resistance by Mn-based denitration catalyst[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(12): 4635-4644.
- [58] XU Zhicheng, LI Yuran, LIN Yuting, et al. Highly active and stable $\text{Cu}_x\text{Fe}_y/\text{AC-H}$ catalysts with CuFe_2O_4 for NO reduction by CO in the presence of H_2O and SO_2 under regeneration gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141304.
- [59] LI Weijing, TSAI S, WEY M Y. Positive effects of a halloysite-supported Cu/Co catalyst fabricated by a urea-driven deposition precipitation method on the CO-SCR reaction and SO_2 poisoning[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(10): 3456-3465.
- [60] CHEN Xia, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1296-1301.
- [61] LIU Hao, FAN Zhongxuan, SUN Chuanzhi, et al. Improved activity and significant SO_2 tolerance of samarium modified $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst for NO selective catalytic reduction with NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 671-683.
- [62] LIU Jun, ZANG Pengchao, LIU Xiaoqing, et al. A novel highly active catalyst form CuFeMg layered double oxides for the selective catalytic reduction of NO by CO[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123469.
- [63] LAN Xin, JING Yilun, XU Ruixia, et al. Insights into the Ce-doping CuCoAlO with superior resistance to alkali metal poisons for CO-SCR removal of NO_x [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110251.
- [64] YAO Xiaojiang, KANG Keke, CAO Jun, et al. Enhancing the denitration performance and anti-K poisoning ability of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{P25}$ catalyst by H_2SO_4 pretreatment: Structure-activity relationship and mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118808.
- [65] CAI Sixiang, XU Tuoyu, WANG Penglu, et al. Self-protected $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2@\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts with extraordinary resistance to alkali and heavy metals for NO_x reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12752-12760.
- [66] OTON L F, OLIVEIRA A C, DE ARAUJO J C S, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 464-476.
- [67] LI Ruoyuan, LI Aixia, LI Junhua, et al. Unveiling the significant promoting effect of SO_2 on Ir/SiO_2 catalyst for the CO-SCR of NO_x in the presence of O_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 430: 115336.
- [68] LIU Zhisong, YU Feng, PAN Keke, et al. Two-dimensional vermiculite carried CuCoCe catalysts for CO-SCR in the presence of O_2 and H_2O : Experimental and DFT calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130099.