



移动扫码阅读

汤雨萱, 王凯欣, 王雨禾, 等. 脱硝催化剂碱(土)金属中毒机制及抗中毒方法研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4): 88-100.

TANG Yuxuan, WANG Kaixin, WANG Yuhe, et al. Recent advances in the research on the poisoning mechanisms and anti-poisoning methods of alkali (earth) metal for denitrification catalysts[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(4): 88-100.

# 脱硝催化剂碱(土)金属中毒机制及抗中毒方法研究进展

汤雨萱<sup>1</sup>, 王凯欣<sup>1</sup>, 王雨禾<sup>1</sup>, 刘彩霞<sup>1</sup>, 王 贺<sup>2</sup>, 王天昊<sup>2</sup>,

李志勇<sup>2</sup>, 杨文娟<sup>2</sup>, 陈艳国<sup>2</sup>, 张亚威<sup>2</sup>, 李海波<sup>2</sup>, 刘庆岭<sup>1,\*</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津泰达环保有限公司, 天津 300457)

**摘要:** 氮氧化物作为多种燃烧过程的副产物, 长期以来对环境 and 人类健康产生了不利影响。为了从源头上减少氮氧化物的排放, 选择性催化还原(SCR)脱硝技术因其高效成熟的技术特性而被广泛应用。然而, 在燃烧过程中产生的碱金属和碱土金属会对 SCR 催化剂产生不利影响, 导致脱硝性能下降。因此, 深入研究碱金属对 SCR 催化剂的中毒机理和抗中毒策略对于延长催化剂的使用寿命并降低运行成本至关重要。系统梳理了碱金属对多种 SCR 催化剂中毒的机理, 并总结出碱金属主要通过化学中毒和物理中毒过程影响催化剂的性能。同时, 概述了提升 SCR 催化剂的抗碱金属中毒能力的相关研究进展, 包括催化剂改性、合理设计催化剂结构以及有效利用催化剂载体等方法。在综合考虑催化剂实际应用场景的基础上, 阐释了烟气中碱金属与 SO<sub>2</sub>、重金属等成分对催化剂的共同毒害影响, 并展望了催化剂的协同抗性研究。

**关键词:** 脱硝催化剂; 氮氧化物; 选择性催化还原脱硝; 抗碱金属中毒; 抗碱土金属中毒

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)04-0088-13

## Recent advances in the research on the poisoning mechanisms and anti-poisoning methods of alkali (earth) metal for denitrification catalysts

TANG Yuxuan<sup>1</sup>, WANG Kaixin<sup>1</sup>, WANG Yuhe<sup>1</sup>, LIU Caixia<sup>1</sup>, WANG He<sup>2</sup>, WANG Tianhao<sup>2</sup>, LI Zhiyong<sup>2</sup>, YANG Wenjuan<sup>2</sup>, CHEN Yanguo<sup>2</sup>, ZHANG Yawei<sup>2</sup>, LI Haibo<sup>2</sup>, LIU Qingling<sup>1,\*</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Tianjin TEDA Environmental Protection Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** As a by-product of many combustion processes, NO<sub>x</sub> has long affected the environment and human health. In order to reduce NO<sub>x</sub> emissions at the source, selective catalytic reduction (SCR) denitrification technology has been widely used due to its high efficiency and mature technology characteristics. However, the alkali and alkaline earth metals generated during the combustion process can adversely affect the SCR catalysts, resulting in a decrease in its denitrification efficiency. Therefore, it is important to study the poisoning mechanisms of alkali metals on SCR catalysts and develop effective anti-poisoning strategies to extend the catalyst lifespan and reduce operational costs. This paper systematically examines the poisoning mechanisms of alkali metals on various SCR catalysts, concluding that alkali metals mainly affect the catalyst performance through chemical and physical poisoning processes. Additionally, an overview is provided on research progress in catalyst modification, rational catalyst structure design, and effective use of catalyst carriers to enhance the resistance of SCR catalysts against

alkali metal poisoning. Considering real-world catalyst application scenarios, the paper also explains the joint poisoning effects of alkali metals,  $\text{SO}_2$ , heavy metals and other components in flue gas on catalysts, while prospecting for future research on synergistic catalyst resistance.

**Keywords:** Denitrification catalyst; Nitrogen oxides; Selective catalytic reduction denitrification; Resistance to alkali metal poisoning; Resistance to alkaline earth metal poisoning

## 0 引言

氮氧化物( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ )是大气污染物的重要组成部分,主要来源于化石燃料燃烧、垃圾焚烧以及机动车尾气的排放。随着全球能源消耗量的不断增长, $\text{NO}_x$ 的排放量也持续上升,给环境带来了严重压力,并对人类健康造成了潜在威胁。因此,烟气脱硝技术研发及应用的重要性日益凸显。

目前,去除  $\text{NO}_x$  主要采用的方法有选择性非催化还原法(SNCR)、选择性催化还原法(SCR)以及SNCR和SCR二者结合的工艺<sup>[1]</sup>。其中,SCR被公认为最有效、最成熟的工艺。近年来,SCR技术由于其较高的脱硝性能和相对成熟的工艺,已成为实际烟气处理中控制  $\text{NO}_x$  排放最有效的技术之一<sup>[2-3]</sup>。

作为SCR技术的核心,脱硝催化剂的合理设计及使用能够有效提升脱硝效率、增强稳定性能、降低生产成本。然而燃烧烟气中碱金属会毒害SCR催化剂,导致催化剂失活。目前对催化剂有毒害作用的碱金属包括K、Na、Ca、Mg、Li、Ba等,其中,K、Na、Ca、Mg在各类燃烧烟气中最为常见。

根据已有研究,SCR催化剂碱金属中毒机制主要包含化学中毒和物理中毒。不同催化剂类型的中毒机制也有一定差异。如钒基催化剂、铁基催化剂中毒机制主要与碱金属破坏Brønsted酸位点和抑制氧气吸附能力有关;碱金属通过降低催化剂表面 $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ 比率和 $\text{NH}_3$ 的吸附能力,致使铈基催化剂中毒失活。碱土金属(如Ca和Mg)会对锰基催化剂造成更明显的物理中毒,表现为催化剂比表面积的减少,不利于SCR反应过程中反应物种的吸附<sup>[4]</sup>。

近年来,在SCR催化剂碱金属中毒研究领域,研究人员取得了一系列重大突破。本文旨在全面分析碱金属对SCR催化剂中毒机制的前沿研究进展,并对目前各类抗碱金属中毒策略和原理进行总结与探讨,为未来开发对碱金属及碱土金属有较强抗中毒能力的高效SCR催化剂,延长催化剂的使用寿命,降低催化剂更换所带来的投入成本

提供针对性参考和指导。

## 1 脱硝催化剂碱金属中毒机理

SCR催化剂碱金属中毒分为化学中毒和物理中毒两种形式,其中化学中毒的影响更为显著。化学中毒主要导致催化剂氧化还原性能的降低及表面酸性的丧失,物理中毒则主要造成催化剂通道的堵塞。

CHEN等<sup>[5]</sup>在碱金属氧化物中毒量相同的情况下,采用浸渍法将K、Na、Ca、Mg负载到 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上。结果表明,碱金属的中毒效应应随碱度的增大而增强,元素周期表中IA主族元素(Na和K)的中毒效应大于IIA主族元素(Mg和Ca),不同碱金属/碱土金属对钒基催化剂的影响顺序为 $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{MgO}$ 。与Ca、Mg相比,Na和K会导致催化剂减少更多的Brønsted酸位点,同时减少催化剂表面的化学吸附氧。在相同碱金属氧化物负载量的情况下,Ca和Mg掺杂的催化剂上V的还原性高于Na和K掺杂的催化剂。在Na和K中毒的催化剂上,W的还原程度降低。然而, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 对W的还原没有明显的影响。综上所述, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂被碱金属毒害后可能导致 $\text{NH}_3$ 吸附量降低、表面化学吸附氧减少以及表面钒物种还原性降低。碱及碱土金属对催化剂的毒化效率与其碱性有直接关系,且碱金属相较碱土金属对催化剂的毒化影响更为显著。

### 1.1 化学中毒

KAMATA等<sup>[6]</sup>发现,随着 $\text{K}_2\text{O}$ 添加量的增加, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂对NO的催化还原能力迅速降低。当 $\text{K}_2\text{O}$ 沉积量达到约1%时,催化剂几乎完全失去催化活性。该研究提出的K中毒机理为K优先吸附在催化剂表面几乎所有的V—OH或W—OH基团上,干扰了NO还原活性中间体的形成,使Brønsted酸性位数量显著降低,影响了 $\text{NH}_3$ 的吸附和活化,进而导致催化剂失活,中毒机理如图1所示。除了影响催化剂表面的酸性位点数量,CHEN等<sup>[5]</sup>研究发现,碱金属对催化剂表面化学吸附氧也存在显著影响,进而影响表面物种的

还原性。碱金属氧化物通过与化学吸附氧的竞争,更牢固地占据表面氧空位,导致化学吸附氧减少和主要钒物种的还原性增加,进而影响催化剂脱硝活性。因此,碱金属的化学中毒主要源自其对酸性位点的毒害作用,该作用导致了  $\text{NH}_3$  吸附活性的降低,同时还抑制了  $\text{NH}_3$  对表面活性物种的还原过程,对催化性能产生了不利影响。

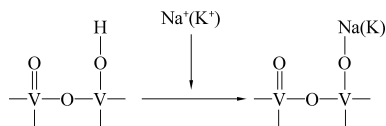


图1 SCR催化剂的碱金属中毒机理

Fig. 1 Mechanism of alkali metal poisoning of SCR catalysts

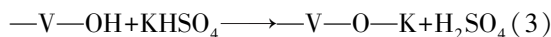
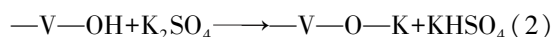
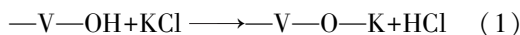
### 1.1.1 对表面酸性的影响

碱金属中毒对酸位点的影响主要是减少了表面 Brønsted 酸性位数量。在 SCR 反应中,吸附  $\text{NH}_3$  作为反应的首要步骤,其重要性不言而喻。然而,当碱金属被引入反应体系时,它们会中和催化剂表面的酸位,从而降低  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附量,对 SCR 反应进程造成不利影响。

胡石磊等<sup>[7]</sup>利用浸渍法,将  $\text{KNO}_3$  负载于催化剂上,FTIR 表征结果显示,随着 K/V 摩尔比的增大,Brønsted 酸性位的  $\text{NH}_3$  吸附量不断减少,由此可推断 K 中毒机理是与催化剂表面酸(主要是 Brønsted 酸)结合。同时通过与活性测试结果关联,分析得出其毒害机制主要源于 Brønsted 酸量减

少以及 Brønsted 酸位钝化,二者共同作用导致催化剂表面对  $\text{NH}_3$  的吸附能力显著减弱,进而使得 SCR 活性明显降低。

ZHENG 等<sup>[8]</sup>研究了 KCl 和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  对商业化  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的毒害机制。结果表明, KCl 和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  与催化剂表面之间可能会发生如下反应:



一旦  $-\text{V}-\text{OH}$  位点以钾盐形式存在,便不再具备  $\text{NH}_3$  吸附活性,无法还原 NO。在钾盐含量逐步提升的过程中,观察到  $\text{NH}_3$  的化学吸附量呈现递减趋势。该现象表明, K 的增加会导致催化剂表面 Brønsted 酸性位点数量减少,进而对 SCR 反应产生抑制作用。

KONG 等<sup>[9]</sup>探索了  $\text{K}_2\text{O}$ 、KCl 和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  等不同含钾化合物对  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂失活的影响,研究发现, K 中毒后, Brønsted 和 Lewis 酸位点数量及稳定性下降,表面活性物质还原性和化学吸附氧降低,影响催化剂性能和反应活性。尽管  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  的引入产生了新的 Brønsted 酸位点和  $-\text{O}-\text{V}-\text{Cl}$  键,可以促进  $\text{NH}_3$  吸附和 NO 还原,但该位点不能使吸附的  $\text{NH}_3$  活化,因此无法提供反应的活性。不同含钾化合物对  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的中毒机理如图 2 所示。

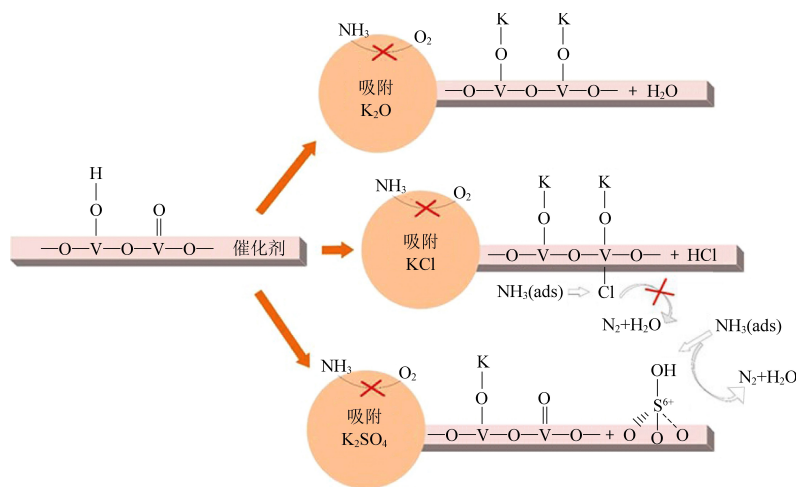


图2 不同含钾化合物对  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的中毒机理<sup>[9]</sup>

Fig. 2 Poisoning mechanism of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts by different potassium-containing compounds<sup>[9]</sup>

TIAN 等<sup>[10]</sup>研究了 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{O}$  在  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂上的中毒过程。  $\text{Na}^+$  在催化剂上与  $\text{V}-\text{OH}$  活性位点反应形成  $\text{V}-\text{O}-\text{Na}^+$ , 破坏了 Brønsted 酸位点的结构, 导致表面酸含量下降, 进

而降低对  $\text{NH}_3$  的吸附能力。同时  $\text{Na}^+$  会影响 Lewis 酸位点对  $\text{NH}_3$  的吸附, 抑制  $\text{V}^{4+}-\text{NH}_2$  的生成, 降低 SCR 活性。

盘思伟等<sup>[11]</sup>分别用  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$



溶液经过浸渍法模拟 Ca 和 Mg 中毒,活性测试表明,Ca、Mg 氧化物对催化剂有毒性作用,其主要机理为减少 Brønsted 酸量并钝化 Brønsted 酸位,导致催化剂对  $\text{NH}_3$  吸附能力减弱,影响 SCR 反应。FTIR 分析显示,MgO 毒性较强,在催化剂 Ca、V、Mg、V 物质的量之比均为 0.5 时,Mg 中毒催化剂酸性位(Brønsted 酸位)含量下降更为明显,而二者复合中毒一定程度上减弱了单一组分对催化剂酸性位的影响,致使复合中毒对催化剂的影响明显低于任一单组分。

### 1.1.2 对氧化还原能力的影响

碱金属对催化剂的毒害作用,亦体现于其对催化剂活性组分氧化还原性能的影响上。

在钒基催化剂中,碱金属主要影响了钒的化学价态。姜烨等<sup>[12]</sup>分别将 KCl 和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  浸渍在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂上,发现不同形态的 K 对催化剂的催化活性影响明显不同。不同形态的 K 沉积在 V/Ti 催化剂上,会使催化剂表面 V 的化学状态发生不同的变化。未中毒的催化剂 V 主要以  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  形式存在。当 KCl 沉积时,V 的存在形式由  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  混合氧化态转变为单一的  $\text{V}^{4+}$ ,最终生成  $\text{Cl-V-O-K}$ ,使得该活性位丧失吸附氨的氧化态。当  $\text{K}_2\text{SO}_4$  沉积在催化剂上后, $\text{SO}_4^{2-}$  增强了催化剂的强酸性和氧化还原特性,将  $\text{V}^{5+}$  还原为  $\text{V}^{4+}$  或  $\text{V}^{3+}$ 。此外, $\text{SO}_4^{2-}$  在高温下产生强酸性位点,使得 SCR 反应活性进一步提高,因此  $\text{K}_2\text{SO}_4$  对  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂失活影响较轻。

对于铈基催化剂来说,碱金属 K 和 Na 导致的催化剂的失活主要与  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的氧化还原循环有关。JIANG 等<sup>[13-14]</sup>研究了 SCR 反应中,K 对  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  催化剂的毒害作用。K 的引入减弱了催化剂表面的反应活性,降低了  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  比,抑制了化学吸附氧和氧空位的形成,减少了  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附,进而导致催化剂活性的降低。LIU 等<sup>[15]</sup>在时间分辨原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFT)研究的基础上,分析了 Ca 在  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  催化剂上的中毒机理,发现在低温范围内( $<200\text{ }^\circ\text{C}$ ),Ca 的掺杂抑制了  $\text{NH}_3$  和 NO 的吸附,从而导致催化剂失活。在高温范围内( $>200\text{ }^\circ\text{C}$ ), $\text{NH}_3$  的吸附和活化受到抑制是催化剂失活的主要原因。WANG 等<sup>[16]</sup>研究了多种毒物(Ca、Pb 和 S)在  $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂上的失活机理。结果表明,Ca 促进了  $\text{Ce}^{3+}$  向  $\text{Ce}^{4+}$  的转化,抑制了氧化还原循环,减少了 NO 吸附,最终导致

铈基催化剂失活。

碱土金属中毒同样会抑制氧化还原反应的发生。SU 等<sup>[17]</sup>研究了 CaO 对 Mn-Ce/AC 催化剂的作用,在添加 CaO 的过程中,催化剂表面部分  $\text{MnO}_2$  转化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  形式存在的  $\text{Mn}^{3+}$  的氧化还原能力低于以  $\text{MnO}_2$  形式存在的  $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Mn}^{4+}$  含量的降低导致化学吸附氧生成速率下降,中间产物  $\text{-NH}_2$  的生成受到抑制。此外, $\text{MnO}_2$  含量的降低还导致  $\text{NO}_2$  产量减少,抑制了快速 SCR 反应,降低了反应速率,机理如图 3 所示。碱土金属中毒导致的锰氧化物形态变化抑制了化学吸附氧和  $\text{NO}_2$  的生成速率,这是 Mn-Ce/AC 催化剂催化活性下降的最关键原因。

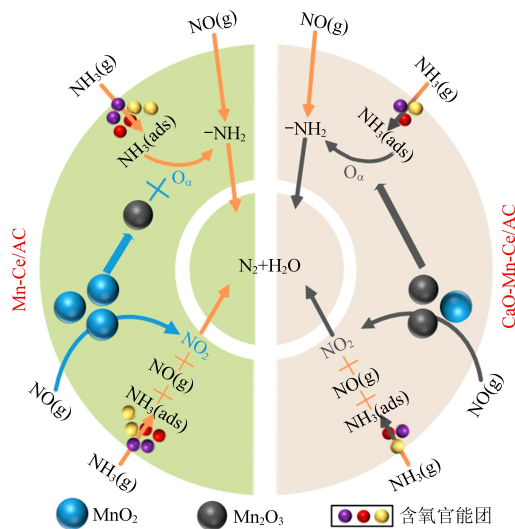


图 3 CaO 对 Mn-Ce/AC 催化剂 SCR 反应的中毒机理<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Poisoning mechanism of CaO on the SCR reaction of Mn-Ce/AC catalysts<sup>[17]</sup>

### 1.2 物理中毒

SCR 烟气脱硝系统中,物理中毒主要是碱金属以非液态盐颗粒的形式积聚在催化剂表面或堵塞脱硝催化剂气孔,抑制  $\text{NH}_3$  和 NO 的扩散,进而导致催化剂失活。商雪松等<sup>[18]</sup>使用  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Ca}(\text{AC})_2$  溶液为前驱体,通过湿法浸渍法将 CaO 和  $\text{CaCO}_3$  负载于催化剂表面。实验结果显示,催化剂化学中毒不明显,表面活性组分官能团  $\text{V-OH}$  和  $\text{V=O}$  仅有轻微弱化,活性中心仍保持良好活性。分析催化剂比表面积和孔结构发现, $\text{CaCO}_3$  在催化剂表面发生了沉积,这种沉积现象导致孔径堵塞,烟气无法有效接触活性位,进而导致 SCR 反应受阻。LI 等<sup>[19]</sup>研究了 CaO、 $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  对催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  的影响。通过研究 Ca 中毒前后催化剂比表面积、孔容和孔径的变化,结果

表明,与新鲜催化剂相比,Ca 中毒催化剂的比表面积明显降低,且表面形成  $\text{CaWO}_4$ ,进一步证实了物理中毒的作用机理。

综上所述,碱(土)金属对催化剂的影响主要表现在物理和化学性质两方面。物理影响包括催化剂比表面积减少和孔径堵塞;化学影响则包括 Brønsted 酸性位数量减少、酸强度降低、活性组分还原性能减弱,进而导致化学吸附氧含量减少。这些影响共同致使催化剂脱硝活性显著降低。

## 2 抗碱金属中毒策略

脱硝催化剂受碱金属毒化后,其催化活性减弱,脱硝效率降低。如何提高脱硝催化剂的抗碱

金属中毒能力,延长其使用寿命,一直是烟气脱硝领域的研究重点。结合碱金属对催化剂的失活机理,抗碱金属中毒的策略可归纳为非金属元素改性、金属元素掺杂与负载、特殊结构载体添加等三方面。

### 2.1 非金属元素改性

近年来,非金属元素改性因具有合成方便、成本低廉等优点而受到广泛关注,并被认为是有效调控脱硝催化剂活性中心,提高催化剂的抗碱性能的可行方法。表 1 总结了利用非金属元素改性提高催化剂抗碱性能的反应条件和反应活性。

S 是提升 SCR 催化剂抗碱中毒性能的常用非金属元素。经其修饰后,SCR 催化剂上的酸位数

表 1 利用非金属改性催化剂的反应条件和反应活性

Table 1 Reaction conditions and reactivity using non-metallic modified catalysts				
催化剂	制备方法	中毒元素	反应条件	$\text{NO}_x$ 转化率/%
$\text{CeO}_2\text{-S}^{[20]}$	浸渍法	1.0% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=124\ 000\ \text{h}^{-1}$	>80(300~450 ℃)
$\text{S-FeVO}_4/\text{TiO}_2^{[21]}$	共沉淀法	1.0% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=50\ 000\ \text{h}^{-1}$	97(270~360 ℃)
$\text{Fe-S/Ti}^{[22]}$	浸渍法	1.0% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=40\ 000\ \text{h}^{-1}$	80(270~450 ℃)
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-S/CeO}_2^{[23]}$	浸渍法	1.0% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=100\ 000\ \text{h}^{-1}$	约 100(260~370 ℃)
$\text{P-Ce/TiO}_2^{[24]}$	共沉淀法	K/Ce 摩尔比为 0.2	0.06% $\text{NO}$ , 0.06% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=108\ 000\ \text{h}^{-1}$	80(330~400 ℃)
$\text{CeSn/Ti-SA}^{[25]}$	水热法	1.2% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=50\ 000\ \text{h}^{-1}$	80(300~450 ℃)
$\text{Ce-B/TiO}_2^{[26]}$	浸渍法	1.0% $\text{K}_2\text{O}$	0.05% $\text{NO}$ , 0.05% $\text{NH}_3$ , 5% $\text{O}_2$ , $\text{GHSV}=30\ 000\ \text{h}^{-1}$	90(240~420 ℃)

注:GHSV 为气体体积空速。

量得以增加。硫酸盐优先与碱金属反应,保护催化剂上的活性位点,从而提高催化剂的抗碱中毒能力。P 和 B 改性能在一定程度上加速氧化还原循环,同时磷酸盐或硼酸盐会优先与碱金属结合,形成稳定的盐类化合物,进而有效保护催化剂的活性组分,显著增强其抗碱金属中毒的能力。

#### 2.1.1 利用 S 元素进行改性

使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SO}_2$  和硫酸盐前驱体是常见的硫改性方法。

$\text{CeO}_2$  催化剂选择性催化还原  $\text{NO}_x$  活性较低,引入 K 后 SCR 活性几乎完全丧失。然而,ZHOU 等<sup>[20]</sup> 研究发现对  $\text{CeO}_2$  的硫酸化处理可以使其 SCR 活性显著提高,同时对 K 中毒产生显著抗性。经过硫酸化处理能够使催化剂表面形成足够的 Brønsted 酸位,即使在 K 存在的情况下,也能够促进  $\text{NH}_3$  的吸附和活化,从而使催化剂获得优异的耐碱性能。

碱中毒后,K 同时占据氧化还原位点和酸性位点,严重降低催化剂的反应活性。SI 等<sup>[21]</sup> 发现  $\text{SO}_2$  在 K 中毒的  $\text{FeVO}_4/\text{TiO}_2$  催化剂上会诱导 K 迁移,从而减轻碱中毒并促进催化剂活性恢复。其

机理为受到 K 毒害的催化剂硫化后, $\text{SO}_2$  更易与表面的  $\text{K}_2\text{O}$  结合形成  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,延长  $\text{K-O}_{\text{Fe}}$  和  $\text{K-O}_{\text{V}}$ ,进而释放出被  $\text{K}_2\text{O}$  毒害的  $\text{FeVO}_4$  活性位点,使催化剂活性得到恢复。

硫酸盐金属氧化物可以提供足够的酸位,与碱金属结合,抑制其毒化作用。ZHOU 等<sup>[23]</sup> 利用氧化还原能力较好的  $\text{CeO}_2$  代替  $\text{TiO}_2$  作为载体,提高钒基催化剂的低温活性,并利用  $\text{VOSO}_4$  作为钒前驱体,原位构建牺牲的  $\text{SO}_4^{2-}$  位点来捕获碱金属。原位构建的  $\text{SO}_4^{2-}$  可以取代  $\text{V=O}$  与碱金属结合,使  $\text{NH}_3$  吸附位点不受碱金属的毒害,从而使  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$  催化剂的  $\text{V=O}$  保持较高的吸附速率和  $\text{NH}_x$  的反应活性。K 中毒后, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S/CeO}_2$  催化剂上的反应由 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机制转变为 Eley-Rideal(E-R) 机制,使得 K 中毒对  $\text{NH}_x$  在  $\text{K-V}_2\text{O}_5\text{-S/CeO}_2$  上的吸附速率和反应性影响较小,提高了催化剂的耐碱性。CAI 等<sup>[25]</sup> 通过合成  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  超强酸负载的  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  催化剂,提出了一种新型的自保护抗碱机制。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  中丰富的 Brønsted 酸和 Lewis 酸对酸循环极为有利,Ce 和 Sn 氧化物之间的协同作用极大地促进了氧化

还原循环,这使得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  具有较高的催化活性。当 K 沉积在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化剂上时,  $\text{SO}_4^{2-}$  和 Ti—O 之间的键合作用被打破,导致  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  超强酸载体中的硫酸盐迁移到表面与毒性物质结合,从而阻止毒性物质攻击 Ce—Sn 活性位点,显著提高了催化剂的抗中毒能力。

采用气相、液相和前体硫酸化等 3 种硫酸化方法对催化剂进行处理,也可以显著提高抗碱金属性能。该性能的提升主要归功于硫酸化过程中,在催化剂表面形成的硫酸化基团。这些基团不仅增强了催化剂表面的酸性,还能够优先吸附  $\text{K}^+$ ,进而生成  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,从而有效保护催化剂的活性组分,提高其抗碱金属中毒能力。

### 2.1.2 利用其他非金属元素进行改性

ZHANG 等<sup>[26]</sup>通过在 Ce/ $\text{TiO}_2$  中添加硼酸合成了  $\text{CeO}_2\text{—B}/\text{TiO}_2$  催化剂,结果表明,  $\text{CeO}_2\text{—B}/\text{TiO}_2$  催化剂具有较好的  $\text{NO}_x$  转化率和抗 K 中毒能力。硼元素的添加可以促进  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂中活性位点的电子转移,从而引入更多的活性  $\text{Ce}^{3+}$  物种和氧空位,加速氧化还原循环,促进 NO 吸附和活化。此外,硼的加入加速了 Ce 和 Ti 之间的相互作用,增加了 Lewis 酸位数量,促进了  $\text{NH}_3$  的吸附和活化。 $\text{CeO}_2\text{—B}/\text{TiO}_2$  催化剂上形成的 B—O 键能够阻断碱金属,保护 Ce 活性位点和氧缺陷,使其具有较好的耐碱性能。

LI 等<sup>[24]</sup>通过浸渍法,以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为 P 物种来源,合成了 P—Ce/ $\text{TiO}_2$  催化剂。P 的引入有效增强了 Ce 物种的还原能力,使表面化学吸附氧的增加,同时也改善了其对  $\text{NH}_3$  的吸附能力。此外,P 的添加加速了 Ce/ $\text{TiO}_2$  催化剂对 NO 的氧化过程,促进了  $\text{NH}_3$  物种的吸附,进而产生更多的  $\text{NO}_2$ 。这种作用有利于通过 L—H 机制推动 SCR 反应,从而解释 P—Ce/ $\text{TiO}_2$  催化剂在耐 K 性能方面的优越性。实验结果表明,在相同的测试条件下,没有 P 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率仅为 35.6%,而 P 掺杂后  $\text{NO}_x$  转化率则大幅提高至 88.1%。

### 2.1.3 利用杂多酸进行改性

杂多酸(HPA)由于其独特的结构、酸性和氧化还原性质,近年来被广泛应用于 SCR 反应中。PUTLURU 等<sup>[27]</sup>合成了以 3%  $\text{V}_2\text{O}_5$  为活性物质的  $\text{TiO}_2$  负载杂多酸,并研究了 400~700 °C 煅烧温度对 NO 结晶度和酸性的影响。在 VTi 和 VWTi 催化剂上, K 会使钒位点丧失 SCR 反应活性,而 HPA 改性的  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂由于具有较多的

Brønsted 位点,可以和 K 结合,从而保护 V 活性物种。基于以上研究,PUTLURU 等<sup>[28]</sup>深入探索了磷钨酸(TPA)、磷钼酸(MPA)和硅钨酸(TSiA) 3 种杂多酸对 Fe/ $\text{TiO}_2$  和 Cu/ $\text{TiO}_2$  催化剂性能的影响。在碱金属中毒后的 Cu/ $\text{TiO}_2$  催化剂系列中, K—Cu—TPA—Ti 展现出最佳活性,其活性大约是未处理催化剂的 8 倍。此外,在 Fe/ $\text{TiO}_2$  系列催化剂中也观察到了类似的现象,即在添加杂多酸后,催化剂的抗碱金属性能得到了显著提升。

## 2.2 金属元素的掺杂与负载

除非金属元素外,金属元素的掺杂与负载也能提高 SCR 催化剂的抗碱中毒性能。Ce 改性可以提高催化剂的氧化还原性能,增加表面化学吸附氧的强度,特别是在和其他金属元素结合后,可以提高电子转移能力,增强低温活性。Cu 和 Fe 具有相似的抗中毒机制,二者通过保护中毒催化剂的还原能力和表面酸度促进  $\text{NO}_x$  和  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附。

### 2.2.1 Ce 元素的掺杂与负载

Ce 是一种具有高储氧能力和优良氧化还原性能的稀土金属。一些研究已经证明在 SCR 脱硝催化剂中掺杂铈有利于提高对碱金属中毒的抵抗力,HU 等<sup>[29]</sup>采用浸渍法制备了 V—Ce( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub>/ $\text{TiO}_2$  催化剂,表现出良好的抗碱金属 Na 中毒性能。经过 Na 中毒后,催化剂在 350~450 °C 温度区间内  $\text{NO}_x$  转化率仍能达到 100%。通过表征分析发现,Na 与 O=S=O 的结合可以有效保护催化剂的表面活性位点,进而显著提高其抗 Na 中毒的性能。

PENG 等<sup>[30]</sup>研究了 K 失活后铈掺杂对  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂上 SCR 反应的促进作用。当 K 中毒时, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率仅为 38.3%,而加入  $\text{CeO}_2$  后,催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率大幅提高至 65.4%。催化剂抗碱中毒性能的提高归功于其独特的 [—O—Ce—O—Mn—O—] 活性位点。这些活性位点诱导碱金属移动并聚集,从而为 SCR 反应留下更多的表面活性位点,提高催化剂的活性。

GENG 等<sup>[31]</sup>研究了碱土金属 Ca 对  $\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  催化剂脱硝性能的中毒效应以及 Ce 掺杂抗碱金属中毒机制。通过密度泛函理论(DFT)计算发现,Ce 掺杂可以为  $\text{NH}_3$  的吸附提供额外的 Lewis 酸位点,改善了  $\text{NH}_3$  的吸附和活化。Ce 的存在还使 NO 的吸附能降低,无法与  $\text{NH}_3$  形成竞争吸附。此外,Ca 的存在抑制了  $\text{NH}_3$  的脱氢反应,而 Ce 掺杂促进了  $\text{NH}_3$  脱氢过程的增强,有助于  $\text{NH}_2$  的形成,进



而显著增强催化剂碱土金属中毒抗性。

WANG 等<sup>[32]</sup>采用浸渍法制备  $V_2O_5/Ce(SO_4)_2-CeO_2$  催化剂并研究了其在 K 和 Zn 共毒化作用下的自调节防御效应。 $Ce(SO_4)_2$  首先作为抑制剂减少了 V 和 Ce 物种之间的电子转移,降低催化剂的氧化还原性能,但在 K 和 Zn 共毒化催化剂上, $Ce(SO_4)_2$  却转变为促进剂,有效结合毒化物,释放活性钒物种,从而使  $Ce(SO_4)_2$  改性的  $V_2O_5/CeO_2$  催化剂上展现了卓越的共毒化抗性。

### 2.2.2 Fe 元素的掺杂与负载

Fe 由于其优异的还原性、酸度、低成本、无毒性质以及在中温范围内的优异活性,被公认为是 SCR 反应的重要添加剂。Fe 具有大量的 Lewis 酸性位点,与具有较高 Brønsted 酸性的金属相比,受 K 的影响较小。FENG 等<sup>[22]</sup>合成了  $TiO_2$  负载的  $Fe_2(SO_4)_3$  催化剂,通过自然耦合活性位点和中毒位点增强了催化剂的抗中毒性能。在此项研究中,硫酸盐基团更倾向于从本体相迁移到表面,从而有效地与  $K^+$  结合,释放对铁活性位点的破坏。由于迁移硫酸盐的保护作用以及与 Fe 活性位点的紧密耦合作用, $NH_3$  和 NO 的吸附量和吸附速率保持良好。通过这种方式,铁金属位点和硫酸盐物种紧密耦合在  $Fe_2(SO_4)_3/TiO_2$  催化剂上,分别作为高活性位点和中毒位点发挥了重要作用。

$CeTiO_x$  催化剂具有优异的催化活性,KANG 等<sup>[33]</sup>通过  $Fe^{3+}$  和  $Zr^{4+}$  共掺杂,有效地提高了其抗 K 性,K 中毒后  $NO_x$  转化率高达 84%。通过 SEM 可知,

$Fe^{3+}$  和  $Zr^{4+}$  共掺杂成功地抑制了 K 中毒后第二次煅烧时的晶粒生长。因此, $K-FeZrCeTiO_x$  催化剂上具有较大的比表面积和较多的酸位点,增强了还原能力,促进了  $NH_3$  活化和 NO 氧化,有利于 SCR 反应。此外,部分 Fe 和 Zr 牺牲形成  $Fe-O-K$  和  $Zr-O-K$  物种,保护活性部位  $Ce-O-Ti$  免受 K 中毒。同时, $Fe-O$  物种带来的额外还原性和表面酸性,促使 Zr 均匀分布,也有助于提高催化剂的抗中毒能力。

DONG 等<sup>[34]</sup>分别采用浸渍法和共沉淀法制备了  $FeVO_4/TiO_2$  催化剂,以期通过调节 Fe 和 V 物种之间的电子转移来实现对碱金属的抗性。实验结果表明,在  $K_2O$  存在的情况下,Fe 的强电子吸引效应抵消了 K 对  $VO_x$  物种的电子给予效应,保护了活性  $VO_x$  物种,维持了  $NO_x$  还原的能力。即使在  $K_2O$  中毒后,催化剂仍能通过 E-R 机制进行 SCR 反应。此外,浸渍法制备的  $FeVO_4$  催化剂具有 Fe 与 V 紧密结合且相互作用强的特点,比共沉淀法制备的催化剂具有更好的 SCR 性能和耐碱金属特性。

### 2.2.3 Cu 元素的负载

$CuO$  具有良好的还原性和表面酸性,在 SCR 催化剂中加入  $Cu^{2+}$  可以显著提高其抗碱中毒性能。KANG 等<sup>[35]</sup>通过在  $CeTiO_x$  上负载  $CuO$ ,获得了抗碱中毒性能较好的催化剂。负载  $CuO$  后, $CeTiO_x$  催化剂的还原能力和表面酸性能够有效抵御 K 中毒的干扰。该改进归因于  $CuO$  与 K 之间的结合,形成了稳定的  $Cu-O-K$  物种。反应机理如图 4 所示。

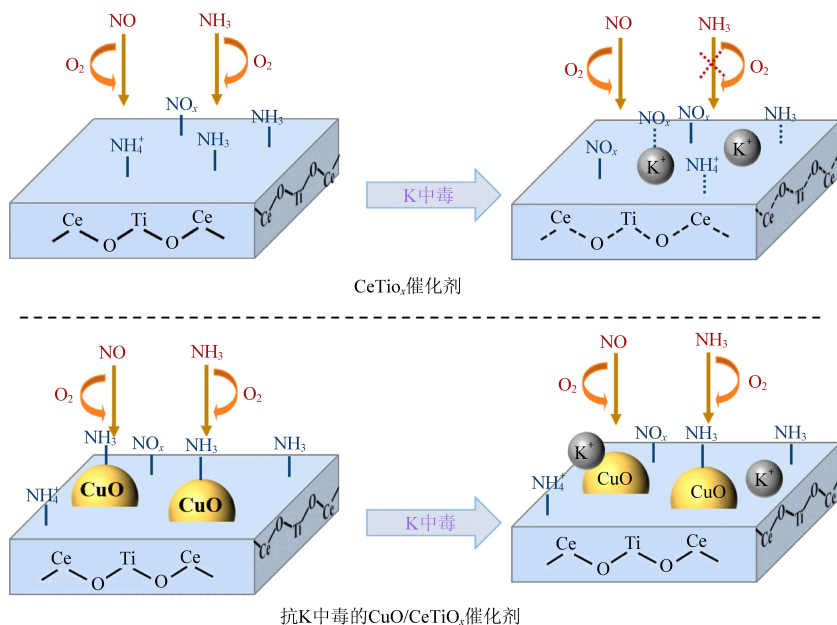


图4  $CeTiO_x$  和  $CuO/CeTiO_x$  催化剂在 SCR 脱硝反应中的抗 K 中毒机理<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Anti-K poisoning mechanism of  $CeTiO_x$  and  $CuO/CeTiO_x$  catalysts in SCR denitrification reaction<sup>[35]</sup>

2.3 特殊结构载体添加

为了增强催化剂的抗性,研究人员通过在催化剂中掺杂金属或非金属元素提升催化剂的酸性和氧化还原性,进而在一定程度上减轻碱金属的毒化作用。然而,若想从根本上阻止碱金属对催

化剂的影响,则需要一种更为有效的策略:催化剂活性位点与碱金属的隔离。表 2 概述了通过添加特殊结构载体提升催化剂反应条件和反应活性的研究进展,为催化剂设计提供了有益的参考。

表 2 利用特殊结构载体改性催化剂的反应条件和反应活性

Table 2 Modification of reaction conditions and activity of catalysts using special structured carriers

催化剂	制备方法	中毒元素	反应条件	NO <sub>x</sub> 转化率/%
V-HMoO <sup>[36]</sup>	水热法	1.0% K <sub>2</sub> O	0.05% NO, 0.05% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=66 000 h <sup>-1</sup>	约 100(300~350 ℃)
Ce/ATP <sup>[37]</sup>	浸渍法	1.0% K <sub>2</sub> O	0.05% NO, 0.05% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=50 000 h <sup>-1</sup>	80(270~420 ℃)
HMT@Cu-S <sup>[38]</sup>	浸渍法	0.5% K <sub>2</sub> O	0.1% NO, 0.1% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=40 000 h <sup>-1</sup>	80(270~360 ℃)
OMS-5(H)@TiO <sub>2</sub> <sup>[39]</sup>	水热法	1.0% K <sub>2</sub> O	0.05% NO, 0.05% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=40 000 h <sup>-1</sup>	90(80~240 ℃)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>[40]</sup>	浸渍法	300, 500, 700 μmol·g <sup>-1</sup> Na <sup>+</sup>	0.06% NO, 0.06% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=600 mL·min <sup>-1</sup>	95(250~400 ℃)
Ce/TNTs-eth <sup>[41]</sup>	浸渍法	1.0% K <sub>2</sub> O	0.06% NO, 0.06% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=100 000 h <sup>-1</sup>	80(350~450℃)
Ce/STNTs <sup>[42]</sup>	浸渍法	K/Ce 摩尔比为 1.0	0.06% NO, 0.06% NH <sub>3</sub> , 5% O <sub>2</sub> , GHSV=100 000 h <sup>-1</sup>	约 100(350~430 ℃)

HU 等<sup>[43]</sup>制备了纳米棒型的 HMO 催化剂(锰钼矿锰氧化物),经过测试发现,当 K 负载量低于 1 200 mmol/g 时,催化剂脱硝性能不变。其原理在于 K 元素主要聚集在纳米棒的内部,而催化剂的活性位点主要位于纳米棒的外表面,由此可减弱碱金属对催化剂的活性影响。ZHENG 等<sup>[44]</sup>制备了六棱柱型的 WO<sub>3</sub>载体,并且在其表面负载了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,同样表现出优异的抗碱金属性能。研究发现,催化剂存在两种位点:活性位点和碱金属捕捉位点。在 SCR 反应初期,碱金属会附着在催化剂的活性位点上,但随着反应的进行,碱金属捕捉位点与碱金属结合,从而释放活性位点。该机制有助于催化剂进行自我保护,确保其维持稳定的催化性能。

近年来,许多学者试图设计一些结构新颖的 SCR 催化剂,以提高其抗碱中毒性能。ZHAO 等<sup>[37]</sup>利用以钛改性凹凸棒土(ATP)为载体的金属氧化物催化剂阐明了钛改性 ATP 在抗碱 NO<sub>x</sub> 催化还原中的自卫作用。在不破坏 ATP 初始层链结构的情况下,通过离子交换去除天然 ATP 材料中的碱性金属阳离子杂质,获得具有自卫能力的 Ti 修饰 ATP,并实现 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点的富集。自卫作用表现为离子交换的 Ti 八面体中心和钛离子交换 ATP 中丰富的 Si—OH 位点都能通过配位键或离子交换过程有效锚定碱金属,诱导碱金属被钛离子交换 ATP 载体固定。在这种特殊的自我保护作用下,钛离子交换改性 ATP 负载型催化剂即使在碱金属中毒后仍保留了丰富的

酸性位点和优越的氧化还原能力,从而使催化剂具有较高的 NO<sub>x</sub> 催化还原能力。

六边形 MoO<sub>3</sub>(HMoO)由于其隧道结构和较强的酸性,被认为是捕获碱金属的良好载体。虽然纯 HMoO 也具有较强的耐碱性能,但框架上的活性 Mo<sup>5+</sup> 会使 HMoO 热稳定性降低,因此在正常工作温度窗口 280~420 ℃下,纯 HMoO 不能作为 SCR 反应的载体。LIU 等<sup>[36]</sup>利用稳定的 V<sup>5+</sup> 取代 Mo<sup>5+</sup>,获得了热稳定的 V-HMoO 载体。同时,在 V-HMoO 载体上添加活性 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>后,由于 V-HMoO 的捕碱功能,催化剂表现出较高的 SCR 活性和优异的耐碱性能。

添加保护层捕获碱金属离子以保护其他表面活性相的策略也备受关注。ZHA 等<sup>[38]</sup>开发了用于 SCR 反应的新型 Mn-Ti 氧化物与 Cu-SAPO-34 结合的催化剂 HMT@Cu-S。Mn-Ti 氧化物作为保护层可以捕获碱金属离子,这是其抗碱金属性能优良的原因。ZHANG 等<sup>[40]</sup>利用层状 MoO<sub>3</sub> 作为结合缓冲层,在活性相和 TiO<sub>2</sub> 载体之间,为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 毒素提供足够稳定的结合位点。MoO<sub>3</sub> 优先与 Na<sup>+</sup> 物种结合,Na<sup>+</sup> 和 MoO<sub>3</sub> 相互作用使 Na<sup>+</sup> 插入到 MoO<sub>3</sub> 的层状结构中,防止 Na<sup>+</sup> 与催化剂表面酸位点反应,保护其表面活性位点。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 抗 Na<sup>+</sup> 中毒机理如图 5 所示。

钛酸盐纳米管(TNTs)具有特殊的中空纳米管结构、较大的比表面积和丰富的表面酸位点,是 SCR 中广泛应用的脱硝催化剂载体。通常情况下,



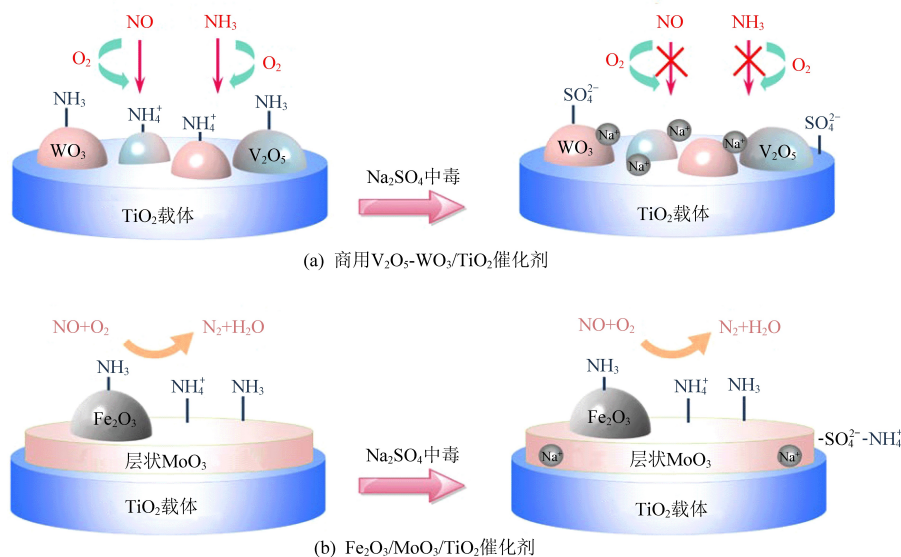


图 5  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  和  $Fe_2O_3/MoO_3/TiO_2$  催化剂在 SCR 脱硝反应中的抗  $Na^+$  中毒机理<sup>[40]</sup>

Fig. 5 Mechanism of anti- $Na$  poisoning of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  and  $Fe_2O_3/MoO_3/TiO_2$  catalyst in SCR denitrification reaction<sup>[40]</sup>

碱金属会直接覆盖 SCR 催化剂表面,导致催化剂严重失活。因此,采用空心纳米管结构可以保护管内的金属氧化物免受碱金属毒害。此外,阳离子毒物也可以通过与—OH 基团中的质子进行离子交换而滞留在 TNTs 的中间层中,使 TNTs 的活性组分得到保护。WANG 等<sup>[41]</sup>研究表明, $CeO_2$  负载在乙醇预处理的 TNTs 上表现出良好的抗碱中毒特性,该特性与乙醇处理引起的—OH 基团数量增加与耐碱能力增强密切相关。在此背景下,WANG 等<sup>[42]</sup>对钛酸盐纳米管催化剂进行适当的硫酸化改性,实现了纳米限制效应和酸碱平衡的双重保护。实验结果表明,硫酸化(0.1 mol/L)改性催化剂具有完善的中空多层纳米管结构、高比表面积、 $Ce^{3+}$  种类比例稳定、Brønsted 酸位点含量增加等优势,均对 SCR 反应产生积极影响。随着 Brønsted 酸位点的显著增加,毒物  $K^+$  得以稳定于纳米管中层,进而保护活性  $CeO_2$ ,增强了催化剂对碱金属的抗性。此外,硫酸化 K-Ce/0.1STNTs 相较于非硫酸化 K-Ce/0.1STNTs 展现出更佳的酸碱平衡特性,这是吸附  $NH_3$  和  $NO_x$  的关键要素。因此,硫酸化 K-Ce/0.1STNTs 对 K 中毒展现出强大的抗性。硫酸化提高 K-Ce/0.1STNTs 耐碱性的机理如图 6 所示。

利用“核-壳”材料是提高 SCR 催化剂耐碱金属性能的有效方法。WANG 等<sup>[45]</sup>将钼作为关键添加剂引入钛酸钒纳米管(V-TNTs)催化剂中,旨在缓解 K 和磷酸盐的双重中毒效应。实验结果表

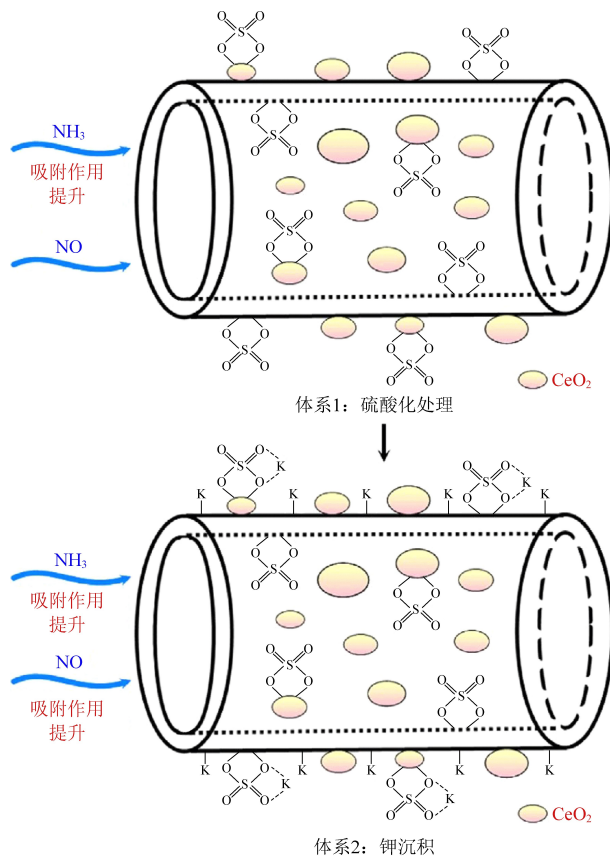


图 6  $Ce/STNTs$  催化剂在 SCR 脱硝反应中的抗 K 中毒机理<sup>[42]</sup>

Fig. 6 Anti- $K$  poisoning mechanism of  $Ce/STNTs$  catalysts in SCR denitrification reaction<sup>[42]</sup>

明,Mo 的加入将 V-TNTs 在 300~450 °C 温度范围内的催化活性由 70% 显著提升至 95%。研究发现,Mo 的引入对 V-TNTs 催化剂的结构影响较

小,却有效缓解了磷酸盐对催化剂酸性和活性位点的毒害,从而维持了其脱硝性能。基于上述对“核-壳”结构的研究,WANG 等<sup>[46]</sup>成功合成了一种新型的二氧化铈纳米管材料,并将其作为“壳”支撑材料,以铌为“核”相的涂料制成催化剂,研究其 SCR 活性以及对 K、磷和铅的抗性。由于 CeNTs 和 CeO<sub>2</sub>(N) 具有相似的晶相和比表面积,使得具有纳米管结构的二氧化铈纳米管在 SCR 催化活性测试中展现出显著优势。此外,掺杂的铌不仅增强了 Nb-CeNTs 的氧化还原能力和增加了酸性位点数量,还有助于维持 Nb<sup>5+</sup>/Nb<sup>4+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 氧化还原循环的流畅性,提升其氧化还原容量。在引入毒物后,Nb-CeNTs 表面仍具备丰富的 Brønsted 酸性位点。因此,Nb-CeNTs 催化剂展现出良好的 SCR 活性以及抵抗碱金属和重金属中毒的能力。

### 3 碱金属与其他有毒物质的共毒化作用

在现实操作环境下,除碱金属外,烟气中往往存在多种有毒物质共同作用于催化剂表面。因此,对催化剂抗毒机理的深入探究,不能仅仅局限于单一物质,而须全面考虑多种物质的中毒影响。催化剂的协同抗性研究已成为今后研发新型脱硝催化剂的重要方向。众多学者已经对碱金属、SO<sub>2</sub>、重金属等有毒物质对催化剂的联合作用进行了深入研究。

#### 3.1 碱金属和 SO<sub>2</sub> 的共毒化作用

SO<sub>2</sub> 和碱金属是垃圾焚烧烟气中最常见的有毒物质,它们在大多数情况下是共存的。针对碱金属与 SO<sub>2</sub> 共中毒现象的研究表明,催化活性可能因金属原子浓度降低、氧化态变化及催化剂酸性性质调整而波动<sup>[47]</sup>。值得注意的是,NH<sub>3</sub> 与碱金属为碱性物质,而 SO<sub>2</sub> 为酸性。当催化剂活性位点呈酸性时,其抗硫中毒能力得以增强,对碱金属的抵抗力则相对减弱。相反,若活性位点呈碱性,则对碱金属的抵抗力增强,但对硫的抵抗力及 NH<sub>3</sub> 的吸附能力均会下降,从而导致反应活性降低。

XIONG 等<sup>[48]</sup>采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的质量比例为 1% (商业催化剂中最常用的组成))探索硫((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)与碱金属(K<sub>2</sub>O)之间的协同效应。通过 DFT 计算和 DRIFT 光谱技术研究了 K 和 S-K 对活性位点 V 的影响差异。结果表明,K 的存在显著影响了钒基活性位点的电子结构,从而抑制了 NH<sub>3</sub> 的吸附以及气态 NO 与被吸附

NH<sub>3</sub> 的反应,致使 VTi 的 SCR 活性明显受到抑制。然而 S 物质以表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式在 1K-10S/VTi 中与 K 反应生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (如 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。该种 S 与 K 的强相互作用可以抑制 K 引起的毒性作用,从而使钒基活性位点的电子结构恢复。因此,在 1K-10S/VTi 上,S 和 K 对 NH<sub>3</sub> 的吸附和气态 NO 与 NH<sub>3</sub> 的反应几乎没有影响。这也是 1K-10S/VTi 和 VTi 催化剂表现出相似 SCR 性能的主要原因。此外,这种解毒作用也存在于其他碱金属(如 Ca 和 Na)与 S 之间。

#### 3.2 碱金属和重金属的共毒化作用

除 SO<sub>2</sub> 外,重金属 As、Hg、Cd 也会导致催化剂失活。PENG 等<sup>[49-50]</sup>研究了 As 和 K 在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中毒过程中的协同作用。As 和 K 的同时中毒程度远高于单一作用。As 会破坏 V-OH 活性位点,进而形成新的 As-OH 位点。当在 As 中毒催化剂中加入 K 物种时,K<sup>+</sup> 会进一步中和 As-OH 酸位点,导致 Lewis 和 Brønsted 酸位点的数量和稳定性显著下降。此外,K 还能与中间产物-NH<sub>2</sub> 发生反应,进一步抑制 SCR 反应的进行。因此,K 和 As 的共同作用加剧了 SCR 催化剂的中毒程度。

除 As 外,Hg 也是一种烟气中常见成分,KONG 等<sup>[51]</sup>提出了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 KCl 和 HgCl 中毒的协同机制模型。实验结果显示,与未吸附汞的 KCl 中毒催化剂相比,吸附 HgO 的 KCl 中毒催化剂催化活性显著提升。提升的原因在于 Hg 能够与 KCl 中引入的-Cl 发生反应,形成 HgCl 或 HgCl<sub>2</sub>,进而部分取代 K,最终生成-V-O-Hg 或-V-O-Hg-Cl 的结构。

SHEN 等<sup>[52]</sup>结合表面化学表征和 DFT 计算,利用 DRIFT 光谱技术跟踪关键反应中间体的演化,揭示了 K 和 Cd 的共毒化作用机理。碱金属 K 主要降低了 NH<sub>3</sub> 在 Lewis 酸位点的吸附,使其更依赖于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 中间体的形成。然而,Cd 的介入抑制了活性硝酸盐中间体的生成,导致 K 中毒的 CeTiO<sub>x</sub> 催化剂的 NO<sub>x</sub> 吸附量降低了约 60%。通过在 CeTiO<sub>x</sub> 催化剂中添加酸性添加剂进行物理混合,可以有效地释放被碱金属占据的活性 Lewis 酸位点,减少对 NO<sub>x</sub> 吸附和活化的高度依赖,使 NO<sub>x</sub> 转化率恢复到初始水平。

#### 3.3 碱金属和 P 的共毒化作用

GUO 等<sup>[53]</sup>发现 K 和 P 对 MnEuO<sub>x</sub> 催化剂有显著的抵消失活作用。研究结果表明,K 中毒催

化剂的 NO 转化率仅为 50%, 而 K-P 中毒催化剂的 NO 转化率接近 80%。研究推测, 在  $\text{MnEuO}_x$ -KP 催化剂上,  $\text{PO}_4^{3-}$  物种优先与表面 K 物种结合, 并释放出被 K 毒害的  $\text{MnO}_2$  活性位点。因此, 高活性的  $\text{MnO}_2$  位点可能被保护, 催化活性也得以恢复。

## 4 结论与展望

选择性催化还原技术 (SCR) 因其优越的减排性能和良好的系统稳定性被广泛应用于包括燃煤电厂在内的多种场域。该技术的核心在于催化剂的选择和应用。然而, 燃烧过程中产生的碱 (土) 金属 (如 K、Na、Ca、Mg) 会导致 SCR 催化剂性能下降甚至对脱硝系统整体运行性能造成不利影响。本文旨在全面阐述碱金属对 SCR 催化剂的中毒机制, 探讨多种抗碱金属中毒的方法, 并深入剖析碱金属与其他有毒物质之间的相互作用。现将相关机理和未来研究展望总结如下。

(1) 脱硝催化剂碱金属中毒可分为物理中毒和化学中毒, 其中化学中毒对催化剂的毒害作用更为显著。为了增强催化剂的抗碱金属性能, 可以采取以下几种策略: 通过引入非金属元素进行改性, 以优化催化剂的表面活性; 将其他金属元素掺入催化剂中, 通过改变催化剂的电子结构和化学性质提高其抗碱金属性能; 添加具有特殊结构的载体, 以改善催化剂的分散性和稳定性, 进而提升其抗碱金属性能。

(2) 在解决碱金属中毒的主要策略中, 添加具有特殊结构的载体具有巨大的发展潜力。催化剂载体可以提供较高的比表面积, 增加活性位点, 对催化剂载体结构优化后, 其对多种碱金属均具有良好的捕获能力。目前具有特殊结构的催化剂大多处于实验室粉末催化剂研究阶段, 为使其尽快进入工业化应用和推广, 相关催化剂的涂覆成型技术研究十分必要。此外, 目前所研究的抗碱中毒催化剂主要集中在中温区域, 在低温条件下适用的抗碱金属中毒催化剂仍是一大难点, 仍需进一步探索。

(3) 在垃圾焚烧等场域产生的工业烟气中, 除碱金属与碱土金属外, 还存在  $\text{SO}_2$ 、重金属、磷等有毒组分, 这些成分相互作用, 使得催化剂的失活机制变得更加复杂。目前碱金属与其他有毒物质共存导致的催化剂失活是影响 SCR 反应效率的关键因素, 在后续的研究中, 可充分考虑催化剂在多组分协同毒害下的抗性能。

(4) 耐碱催化剂研究虽有进展, 但在含碱烟气中的成功应用鲜有报道。现有实验研究主要通过碱金属前驱体浸渍催化剂, 再进行煅烧处理, 研究其影响。然而工业应用中的碱失活过程可能与浸渍法中毒失活不同。浸渍法制备的碱离子在水相中转移较容易, 而从实际烟气转移到催化剂的牺牲位点则较难。因此, 制备接近实际应用的耐碱催化剂仍需深入研究。

## 参考文献 (References):

- [1] ZHANG Runduo, LIU Ning, LEI Zhigang, et al. Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward  $\text{N}_2$  over zeolite catalysts [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(6): 3658-3721.
- [2] HAN Lupeng, CAI Sixiang, GAO Min, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  by using novel catalysts: State of the art and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(19): 10916-10976.
- [3] TANG Changjin, ZHANG Hongliang, DONG Lin. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(5): 1248-1264.
- [4] WU Pengju, TANG Xianggang, HE Zhaohui, et al. Alkali metal poisoning and regeneration of selective catalytic reduction denitration catalysts: Recent advances and future perspectives [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(11): 5622-5646.
- [5] CHEN Liang, LI Junhua, GE Maofa. The poisoning effect of alkali metals doping over nano  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ /TiO<sub>2</sub> catalysts on selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2-3): 531-537.
- [6] KAMATA H, TAKAHASHI K, INGEMAR ODENBRAND C U. The role of  $\text{K}_2\text{O}$  in the selective reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over a  $\text{V}_2\text{O}_5$ ( $\text{WO}_3$ )/TiO<sub>2</sub> commercial selective catalytic reduction catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139(2-3): 189-198.
- [7] 胡石磊, 叶代启. 钾对催化剂选择性催化还原氮氧化物的性能影响特性研究 [J]. 环境污染与防治, 2008(7): 43-46. HU Shilei, YE Daiqi. Effect of potassium on the selective reduction of NO by  $\text{NH}_3$  on  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts [J]. Environmental Pollution & Control, 2008(7): 43-46.
- [8] ZHENG Yuanjing, JENSEN A D, JOHNSON J E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts: Deactivation by potassium compounds and catalyst regeneration [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(4): 941-947.
- [9] KONG Ming, LIU Qingcai, ZHOU Jian, et al. Effect of different potassium species on the deactivation of  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ /TiO<sub>2</sub> SCR catalyst: Comparison of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl and  $\text{K}_2\text{O}$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 637-643.
- [10] TIAN Yuanmeng, YANG Jian, YANG Chen, et al. Comparative study of the poisoning effect of NaCl and  $\text{Na}_2\text{O}$  on selective



- catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(4): 1045-1052.
- [11] 盘思伟, 阮东亮, 韦正乐, 等. 工业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的碱土中毒研究[J]. 工业催化, 2013, 21(12): 32-36. PAN Siwei, RUAN Dongliang, WEI Zhengle, et al. Study of alkaline earth poisoning of commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Industrial Catalysis, 2013, 21(12): 32-36.
- [12] 姜烨, 高翔, 杜学森, 等. 钾盐对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 反应的影响[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(35): 21-26. JIANG Ye, GAO Xiang, DU Xuesen, et al. Effects of potassium salts on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(35): 21-26.
- [13] JIANG Ye, LAI Chengzhen, LI Qingyi, et al. The poisoning effect of KCl and K<sub>2</sub>O on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Fuel, 2020, 280: 118638.
- [14] JIANG Ye, LIU Tianyu, LAI Chengzhen, et al. Deactivation of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst by K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR: An experimental and DFT study[J]. Applied Surface Science, 2021, 547: 149196.
- [15] LIU Shuming, GUO Ruitang, WANG Shuxian, et al. Deactivation mechanism of Ca on Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 290-298.
- [16] WANG Dong, LUO Jinming, YANG Qilei, et al. Deactivation mechanism of multipoisons in cement furnace flue gas on selective catalytic reduction catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6937-6944.
- [17] SU Zenghui, REN Shan, CHEN Zhichao, et al. Deactivation effect of CaO on Mn-Ce/AC catalyst for SCR of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. Catalysts, 2020, 10(8): 873.
- [18] 商雪松, 陈进生, 姚源, 等. 商业 SCR 烟气脱硝催化剂钙中毒研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 624-630. SHANG Xuesong, CHEN Jinsheng, YAO Yuan, et al. Study on calcium poisoning of commercial SCR de-NO<sub>x</sub> catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 624-630.
- [19] LI Xiang, LI Xiansheng, YANG R T, et al. The poisoning effects of calcium on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for the SCR reaction: Comparison of different forms of calcium[J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 16-24.
- [20] ZHOU Zizheng, LAN Jianmin, LIU Lingyi, et al. Enhanced alkali resistance of sulfated CeO<sub>2</sub> catalyst for the reduction of NO<sub>x</sub> from biomass fired flue gas[J]. Catalysis Communications, 2021, 149: 106230.
- [21] SI Ziping, SHEN Yongjie, HE Jiebing, et al. SO<sub>2</sub>-induced alkali resistance of FeVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> reduction [J]. Environmental Science and Technology, 2022, 56(1): 605-613.
- [22] FENG Chong, WANG Penglu, LIU Xiangyu, et al. Alkali-resistant catalytic reduction of NO<sub>x</sub> via naturally coupling active and poisoning sites[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(16): 11255-11264.
- [23] ZHOU Guangyu, MAITARAD P, WANG Penglu, et al. Alkali-resistant NO<sub>x</sub> reduction over SCR catalysts via boosting NH<sub>3</sub> adsorption rates by *in situ* constructing the sacrificed sites[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(20): 13314-13321.
- [24] LI Mingyuan, GUO Ruitang, HU Changxing, et al. The enhanced resistance to K deactivation of Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR reaction by the modification with P [J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 814-822.
- [25] CAI Sixiang, XU Tuoyu, WANG Penglu, et al. Self-protected CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>@ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> catalysts with extraordinary resistance to alkali and heavy metals for NO<sub>x</sub> reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 12752-12760.
- [26] ZHANG Pan, WANG Penglu, CHEN Aling, et al. Alkali-resistant catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by using Ce-O-B alkali-capture sites[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(17): 11970-11978.
- [27] PUTLURU S S R, JENSEN A D, RIISAGER A, et al. Heteropoly acid promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(4): 631-637.
- [28] PUTLURU S S R, MOSSIN S, RIISAGER A, et al. Heteropoly acid promoted Cu and Fe catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 292-297.
- [29] HU Guang, YANG Jian, TIAN Yuanmeng, et al. Effect of Ce doping on the resistance of Na over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104: 112-118.
- [30] PENG Yue, LI Junhua, SI Wenzhe, et al. Ceria promotion on the potassium resistance of MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts: An experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 44-50.
- [31] GENG Xuan, ZHU Baozhong, SUN Yunlan, et al. Microscopic impact mechanism of alkali earth metal poisoning and Ce modification on the deNO<sub>x</sub> over the γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface [J]. Applied Surface Science, 2023, 608: 155178.
- [32] WANG Lulu, LI Jin, LAN Tianwei, et al. Promoter or inhibitor: Self-tunable defense effects of Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> against K and Zn co-poisoning over NO<sub>x</sub> reduction catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 348: 123797.
- [33] KANG Keke, YAO Xiaojian, HUANG Yike, et al. Insights into the co-doping effect of Fe<sup>3+</sup> and Zr<sup>4+</sup> on the anti-K performance of CeTiO<sub>x</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125821.
- [34] DONG Yunang, WANG Penglu, LIU Xiangyu, et al. Alkali-resistant NO<sub>x</sub> reduction over FeVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts via regulating the electron transfer between Fe and V[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(2): 108635.

- [35] KANG Keke, YAO Xiaojiang, CAO Jun, et al. Enhancing the K resistance of  $\text{CeTiO}_x$  catalyst in  $\text{NH}_3$ -SCR reaction by CuO modification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123551.
- [36] LIU Xiaona, GAO Jiayi, CHEN Yaxin, et al. Rational design of alkali-resistant NO reduction catalysts using a stable hexagonal V-doped  $\text{MoO}_3$  support for alkali trapping[J]. ChemCatChem, 2018, 10(18): 3999-4003.
- [37] ZHAO Yufei, SHI Liyi, SHEN Yongjie, et al. Self-defense effects of Ti-modified attapulgite for alkali-resistant  $\text{NO}_x$  catalytic reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(7): 4386-4395.
- [38] ZHA Kaiwen, KANG Lin, FENG Chong, et al. Improved  $\text{NO}_x$  reduction in the presence of alkali metals by using hollandite Mn-Ti oxide promoted Cu-SAPO-34 catalysts[J]. Environmental Science; Nano, 2018, 5(6): 1408-1419.
- [39] YAN Lijun, GU Yundong, HAN Lupeng, et al. Dual promotional effects of  $\text{TiO}_2$ -decorated acid-treated  $\text{MnO}_x$  octahedral molecular sieve catalysts for alkali-resistant reduction of  $\text{NO}_x$ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(12): 11507-11517.
- [40] ZHANG Jie, HUANG Zhiwei, DU Yueyao, et al. Alkali-poisoning-resistant  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst for the selective reduction of NO by  $\text{NH}_3$ : The role of the  $\text{MoO}_3$  safety buffer in protecting surface active sites[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1): 595-603.
- [41] WANG Penglu, WANG Haiqiang, CHEN Xiongbo, et al. Novel SCR catalyst with superior alkaline resistance performance: Enhanced self-protection originated from modifying protonated titanate nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 680-690.
- [42] WANG Penglu, WANG Haiqiang, CHEN Xiongbo, et al. Design strategies for a denitrification catalyst with improved resistance against alkali poisoning: The significance of nanoconfining spaces and acid-base balance[J]. ChemCatChem, 2016, 8(4): 787-797.
- [43] HU Pingping, HUANG Zhiwei, GU Xiao, et al. Alkali-resistant mechanism of a hollandite  $\text{deNO}_x$  catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 7042-7047.
- [44] ZHENG Li, ZHOU Meijuan, HUANG Zhiwei, et al. Self-protection mechanism of hexagonal  $\text{WO}_3$ -based  $\text{deNO}_x$  catalysts against alkali poisoning[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11951-11956.
- [45] WANG Penglu, GAO Shan, WANG Haiqiang, et al. Enhanced dual resistance to alkali metal and phosphate poisoning: Mo modifying vanadium-titanate nanotubes SCR catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 561: 68-77.
- [46] WANG Penglu, CHEN Si, GAO Shan, et al. Niobium oxide confined by ceria nanotubes as a novel SCR catalyst with excellent resistance to potassium, phosphorus, and lead[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 299-309.
- [47] WEI Lu, WANG Zhiwei, LIU Yuxi, et al. Support promotion effect on the  $\text{SO}_2$  and  $\text{K}^+$  co-poisoning resistance of  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  for  $\text{NH}_3$ -SCR of NO[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 126117.
- [48] XIONG Shangchao, CHEN Jianjun, LIU Hao, et al. Like curves like: Detoxification effect between alkali metals and sulfur over the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$   $\text{deNO}_x$  catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(6): 3739-3747.
- [49] PENG Yue, LI Junhua, SI Wenzhe, et al. Insight into deactivation of commercial SCR catalyst by arsenic: An experiment and DFT study[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13895-13900.
- [50] PENG Yue, LI Junhua, SI Wenzhe, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168: 195-202.
- [51] KONG Ming, LIU Qingcai, ZHU Bohong, et al. Synergy of KCl and  $\text{Hg}^{\text{cl}}$  on selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 815-823.
- [52] SHEN Zhi, LIU Xiangyu, IMPENG S, et al. Alkali and heavy metal copoisoning resistant catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  via liberating lewis acid sites[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(8): 5141-5149.
- [53] GUO Deyu, GUO Ruitang, DUAN Chaopeng, et al. A study on the offset deactivation effect of potassium and phosphorus on  $\text{MnEuO}_x$  SCR catalyst[J]. ChemCatChem, 2021, 13(7): 1743-1752.