

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091904

周佳丽, 王宝冬, 马静, 等. 锰基低温 SCR 脱硝催化剂抗硫抗水性能研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 782-791.

ZHOU Jiali, WANG Baodong, MA Jing, et al. SO₂ and H₂O poisoning resistance of manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 782-791.

锰基低温 SCR 脱硝催化剂抗硫抗水性能研究进展

周佳丽 王宝冬* 马 静 李 歌 孙 琦 徐文强 李永龙

(北京低碳清洁能源研究所, 北京, 102209)

摘 要 锰基催化剂以其良好的低温脱硝活性受到越来越多的关注, 在低温脱硝领域具有广阔的应用前景。然而, 在实际应用过程中, 反应气氛中存在的 SO₂ 和 H₂O 容易造成催化剂中毒失活。本文分析了锰基催化剂在低温氨选择性催化还原(NH₃-SCR)过程中 SO₂ 和 H₂O 的中毒机理, 重点介绍了提高锰基催化剂抗硫抗水性方面的研究进展, 从添加过渡金属助剂、改变形貌和改变制备方法等 3 个方面展开分析。最后针对目前锰基催化剂存在的问题, 提出了改进意见, 并对锰基脱硝催化剂未来的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词 锰氧化物, 低温脱硝, 氨选择催化还原, 抗硫抗水, 中毒失活。

SO₂ and H₂O poisoning resistance of manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x

ZHOU Jiali WANG Baodong* MA Jing LI Ge SUN Qi XU Wenqiang LI Yonglong
(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing, 102209, China)

Abstract: Mn-based catalysts have been demonstrated to possess good low-temperature activity for NH₃-SCR of NO, and have attracted increasing attention and broad application prospects. However, the catalysts suffer from poisoning deactivation easily when SO₂ and H₂O exist in the reactant gases. In this paper, the poisoning mechanism of SO₂ and H₂O on Mn-based catalysts has been expounded. Besides, the review focuses on the progress of research on improving the sulfur and water resistance of Mn-based catalysts, which is summarized in three aspects: adding transitional metals additives, controlling the morphology of catalysts and changing the preparation method. Finally, the existing problems of Mn-based catalysts are pointed out, the suggestions for improvement are prospected, and then the prospect of future development of Mn-based catalysts is put forward.

Keywords: manganese oxide-based catalysts, SCR in low-temperature, NH₃-SCR, SO₂ and H₂O poisoning resistance, poisoning deactivation.

近些年来,氮氧化物(NO_x:NO、NO₂和N₂O)作为空气主要污染物之一,造成了严重的大气污染问题,是引起酸雨、雾霾、光化学烟雾等恶劣天气的主要原因之一^[1]。因此,降低NO_x的排放已经引起了相关领域研究者的重视,政府部门对氮氧化物的排放标准也在不断提高^[2]。目前工业主要应用的脱硝技术有燃烧中控制NO_x和燃烧后烟气处理两种方法。通过改变和调整燃烧工况,例如燃料再燃烧,烟气再循环(flue gas recirculation, FGR)和采用低NO_x燃烧器,可以有效减少燃烧期间产生的NO_x量。在燃烧后烟气处理技术中,以NH₃作为还原剂转化NO_x的选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)技

2017 年 9 月 19 日收稿 (Received: September 19, 2017).

* 通讯联系人, Tel: 010-57339633, E-mail: wangbaodong@nicenergy.com

Corresponding author, Tel: 010-57339633, E-mail: wangbaodong@nicenergy.com

术十分成熟,已被证明是最有效的脱硝技术,成为处理燃煤烟气和其它工业排放 NO_x 的首选方法^[3]。

NH_3 -SCR 技术是 NH_3 与 NO_x 在催化剂的作用下发生选择性催化还原反应,产生无污染的 N_2 和 H_2O 的过程^[4]。以 WO_3 或 MoO_3 作为助剂的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表现出优异的 NH_3 -SCR 性能,且已经商业化应用^[5-7]。目前,钒基催化剂的活性温度窗口在 300—400 °C 之间,这也就决定了该过程必须在除尘脱硫过程之前进行,而这种布置方式会导致烟气中含有的大量粉尘和二氧化硫在催化剂表面沉积和吸附,长期运行导致催化剂失活^[8]。此外,当电厂低负荷运行时,烟气温度低于 300 °C,该催化剂脱硝活性较差^[9]。解决这些问题的方法主要有两种:第一种是将催化剂安装在除尘装置和脱硫单元的下流,需要消耗额外能量加热烟气;第二种是开发新型低温催化剂,使其可在 250 °C 甚至更低的温度下正常使用。从经济上考虑,显然是后者更佳^[3]。另一方面,非电力行业(钢铁、有色、建材、玻璃、水泥等)烟气温度较低,需采用中低温脱硝技术。因此,研究开发高脱硝活性的低温 SCR 催化剂具有重要的经济价值和实用意义。

目前,全世界有众多学者从事低温 NH_3 -SCR 催化剂的研究开发工作,并且已经取得了很大的进展^[10]。虽然贵金属在低温下具有优良的催化活性,但同时也具有成本高、操作窗口窄、对 SO_2 敏感等缺点^[11]。因此,相关学者主要针对过渡金属氧化物催化剂开展了大量研究^[12-14]。研究表明,在过渡金属氧化物催化剂中,锰氧化物催化剂的焙烧温度较低,种类较多,包含 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 等,同时具有丰富的 Lewis 酸性位,表现出优异的低温 SCR 催化活性,适合作为低温 SCR 催化剂^[15]。尽管 Mn 基催化剂的低温 NH_3 -SCR 脱硝性能突出,但一直未实现工业化应用,关键原因在于即使将脱硝催化剂安装在空气预热器和脱硫除尘装置之后,火电厂烟气中仍然含有微量的 SO_2 ,易在催化剂表面与氨气或者活性组分反应生成硫酸盐,致使催化剂硫中毒失活;同时,水既是烟气固有组分,也是 SCR 过程的产物之一,对催化剂脱硝活性有一定的抑制作用。因此,在低温条件下尤为突出的催化剂硫、水中毒问题,成为锰基催化剂低温 SCR 技术工业应用的主要技术瓶颈。虽然国内外并不缺乏关于 Mn 基催化剂用于低温 SCR 脱硝的综述文章^[3,16-21],但是目前还没有关于锰基催化剂在低温 SCR 过程中抗硫抗水性能的综述报道。

迄今为止,学者们针对 SO_2 和 H_2O 对锰基催化剂的影响开展了大量工作,对催化剂的硫中毒和水中毒机理提出了重要见解,且开发了多种提高锰基催化剂抗硫抗水性的有效方法。本文首先阐述了锰基催化剂的 SO_2 和 H_2O 的中毒机理,并进一步对低温 SCR 脱硝过程中提高 Mn 基催化剂抗硫抗水性能的研究进展进行了综合讨论。

1 低温 SCR 锰基催化剂 SO_2 和 H_2O 中毒机理 (SO_2 and H_2O poisoning mechanism of Mn-based catalysts for low-temperature SCR)

低温 SCR 催化剂的硫中毒问题一直是研究者关注的重点,然而不同体系的催化剂中毒机理也有所差异,关于目前相关学者对锰基催化剂的 SO_2 和 H_2O 中毒机理的研究总结如下。

1.1 Mn 基催化剂的 SO_2 中毒机理

SO_2 对 Mn 基催化剂低温下的中毒影响可分为可逆失活和不可逆失活。可逆失活主要是指 SO_2 在范德华力作用下与反应物形成竞争吸附,通过升温除去催化剂表面的 SO_2 后,催化剂的活性会恢复到原始状态^[20]。不可逆失活主要有以下两个原因:第一是烟气中的 SO_2 被 O_2 氧化成 SO_3 ,进一步与还原剂 NH_3 反应,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 ,沉积在催化剂表面,堵塞催化剂孔道,覆盖活性中心。纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 分别从 238 °C 和 350 °C 开始发生热分解^[22],而在催化剂表面上沉积的硫酸铵盐和硫酸氢铵需要更高的分解温度^[23],当反应在低温条件(小于 250 °C)下进行,由于硫酸铵盐难以自行分解而在催化剂表面逐渐积累,堵塞催化剂孔道和活性位,造成催化剂失活。另一方面是 SO_2 在 O_2 存在时易与锰基催化剂的活性组分发生反应,生成硫酸锰和亚硫酸锰,导致活性中心 Mn 原子硫酸化逐渐失去催化活性^[24]。

浙江大学的 Jiang 等^[25]通过溶胶凝胶法制备了 Fe-Mn/ TiO_2 催化剂,利用原位漫反射红外光谱技术 (*In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS) 探究 SO_2 对 SCR 脱硝过程的影响机理。DRIFTS 光谱显示, SO_2 吸附在催化剂的表面并转化为双齿单核硫酸盐,这种类型的硫酸盐会抑制催化剂表面 NO 络合物的形成,从而导致催化剂表面 NO 吸附量的减少。催化剂表面吸附的 SO_2 对 NH_3

的吸附量几乎没有影响,但由于催化剂表面有新的 Brønsted 酸位点生成,增加了 NH_4^+ 的生成量.Kijlstra 等^[22]通过压汞法、傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)、程序升温还原法 (TPR) 和程序升温脱附法 (TPD) 等表征手段研究了低温 SCR 反应气氛中 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 SO_2 的中毒失活机理,分析发现失活的过程并没有伴随比表面积的急剧降低,证明了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的形成并不是催化剂失活的原因.程序升温表征结果表明, Mn 活性位点优先于 Al 位点被硫酸化,导致催化剂表面生成大量的 MnSO_4 ,而 MnSO_4 的分解温度范围为 427—677 °C,这就意味着 MnSO_4 在反应温度下不可能分解,这可能是导致催化剂失活的主要原因.

1.2 Mn 基催化剂的 H_2O 中毒机理

H_2O 不仅存在于烟道气中,也是 NH_3 -SCR 反应的产物之一,水蒸气的存在对 Mn 基催化剂的 SCR 活性有重要影响.相关研究^[26]表明, H_2O 对锰基催化剂晶型、晶粒大小和比表面积影响很小,但是水蒸气会占据部分酸性位点,减少活性位点的数量^[1,27]. H_2O 对催化剂催化活性的抑制作用也分为可逆失活和不可逆失活,可逆失活通常源自其与反应气 NH_3 在催化剂表面 Lewis 酸性位点上的竞争吸附,通常将水去除后,该抑制作用随之消失.有研究结果显示,当操作温度低于 200 °C 时,水对催化剂活性的影响效果明显.当反应温度高于 200 °C 时,水蒸汽不容易吸附在催化剂的表面上,水的影响基本可以忽略^[28].然而,在催化剂表面上由 H_2O 的化学吸附和分解导致的催化剂失活不可逆.这主要是因为催化剂表面上的 H_2O 解离后分解形成的表面羟基 ($-\text{OH}$) 只能在高温 (252—502 °C) 下脱除,由此导致的低温催化剂失活是不可逆的^[3].此外,对于某些氧化物催化剂, H_2O 与 SO_2 同时存在时产生的“协同中毒”效应能够促进催化剂表面硫酸盐的生成,加速催化剂失活^[29].

2 低温 SCR 锰基催化剂抗硫抗水性能研究现状 (Research of SO_2 and H_2O poisoning resistance of Mn-based catalysts for low-temperature SCR)

提高锰基催化剂的耐硫耐水性是进行工业应用推广的前提.近年来,许多研究人员致力于改善 Mn 基催化剂在低温下的抗 SO_2 和抗 H_2O 中毒性能,得到了良好的效果.

2.1 添加助剂

复合金属氧化物催化剂可结合其他金属氧化物和锰氧化物的优势,通过掺杂一种或几种不同的金属助剂来改性锰氧化物活性组分,不同的金属氧化物相互掺杂会影响锰基催化剂的物化性质,进一步改善催化性能和抗 SO_2 抗 H_2O 性能.

CeO_2 由于具有丰富的表面氧空穴和较强的氧化还原能力,利用 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的氧化还原转变可有效储存、释放氧,因此 Ce 的添加可以提高 Mn 基催化剂的储氧能力,促进催化剂的氧迁移率.北京理工大学的 Wei 等^[30]利用共沉淀法将 Ce 元素掺杂到 Mn 基氧化物催化剂中,并通过原子密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和原位红外表征测试研究了 Ce 元素的添加对催化剂 SO_2 中毒影响的机理,结果显示当 SO_2 存在于反应气氛时, SO_2 会优先吸附在 Ce 原子上形成硫酸盐,从而保护了主要活性位点 (MnO_x 上的 Lewis 酸性位点和 Brønsted 酸性位点),避免其硫酸化.此外,硫酸铈可以产生新的 Brønsted 酸性位点,从而提高催化剂的低温脱硝效率.浙江大学的 Wu 等^[31-33]通过溶胶-凝胶法制备了二氧化铈改性的 Mn/TiO_2 催化剂,将其应用于含 SO_2 气氛的 NH_3 -SCR 低温脱硝反应.研究发现 Ce 改性的 Mn/TiO_2 催化剂对二氧化硫的抗性大大提高,主要是由于 Ce 的加入可以缓解 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_x$ 的形成,抑制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的沉积.在 MnO_x - CeO_2 催化剂基础上继续掺杂第三种金属元素可以改变催化剂的晶体结构和比表面积等,并且影响 Mn-Ce 复合氧化物催化剂的表面酸性、氧化还原性能,因此有研究者将其他过渡金属掺杂到 Mn-Ce 催化剂中,以改善催化剂的抗硫抗水性能.北京科技大学的 Gao 等^[34]通过共沉淀法制备了一系列的 $M\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Mg}$) 催化剂,实验发现同样的反应条件下,掺杂 Co 和 Ni 两种元素的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂具有更好的抗 SO_2 性能.于是 Gao 等进一步探索了这两种元素提高 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ 催化剂耐硫性的机理,得到以下结论: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂上的 SCR 反应途径主要是通过单齿亚硝酸盐物种和配位 NH_3 物质的吸附、活化和反应,这两个中间物种皆与 SO_2 存在竞争吸附,因此催化剂的 SCR 活性降低.相比之下,在 $\text{Co-MnO}_x\text{-CeO}_2$ 和 $\text{Ni-MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂上, NO_x 吸附后是以双齿硝酸盐的形式存在,受 SO_2 影响较小.

除了锰铈系外,锰铁系也是提高低温 SCR 锰基催化剂抗硫抗水性研究的一大热点.天津大学的

Li 等^[35]利用水热合成法成功制备出一系列不同 Fe/Mn 物质的量之比的 MnFeO_x 纳米棒催化剂,通过 TPR、BET、XPS 等表征,发现 Fe 元素的掺杂可以提高活性组分 MnO_2 的分散性,增大催化剂比表面积,有利于形成更多的酸性位,从而增强对 NH_3 的吸附性能.原位红外谱图显示 MnFeO_x 催化剂吸附的 NO_x 主要以气态 NO_2 的形式存在,推测 NO 先被氧化为 NO_2 ,继而与 Brønsted 酸位上的 NH_4^+ 反应,快速生成 N_2 和 H_2O .当反应温度为 250 °C 时,向反应气氛中加入 10% H_2O 和 0.2% SO_2 , MnFeO_x (Fe/Mn=0.1) 催化剂 NO 转化率从 98% 下降到 72%,而 MnO_2 纳米棒催化剂 NO 转化率从 80% 下降到 32%,由此可见,Fe 的掺杂有利于提升锰氧化物的抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能.虽然 Mn-Fe 催化体系效果显著,但仍存在一定的问题,如催化剂在含 SO_2 气氛中的失活为不可逆的.华南理工大学的 France 等^[36]采用柠檬酸法向 FeMnO_x 体系中掺杂了不同量 CeO_2 ,与原催化剂相比,添加了 CeO_2 的 FeMnO_x 催化剂表面具有更多的化学吸附氧,较低的 NO 和 NH_3 吸附能力,有利于快速 SCR 反应.进一步探究 SO_2 和 H_2O 对催化剂的脱硝活性影响发现, SO_2 和 H_2O 的存在会造成 FeMnO_x 催化剂的不可逆失活,而对 Ce- FeMnO_x 活性的影响则相对较小,且去除 SO_2 和 H_2O 后,后者的脱硝活性可基本恢复到初始水平.当 CeO_2 添加量为 12.5% 时,Ce- FeMnO_x 催化剂抗硫抗水性能最佳.稀土金属 Ho 具有不完全的 4f 和空的 5d 轨道,有报道^[37]称钦氧化物表面易暴露 Lewis 酸性位,有利于 NH_3 -SCR 脱硝反应.东南大学的 Zhu 等^[37]通过传统浸渍法,Mn、Fe、Ho 的硝酸盐为活性金属前驱体,制备得 $\text{FeHoMn}/\text{TiO}_2$ 催化剂.实验发现,当 Ho/Ti = 0.1 时,催化剂低温脱硝活性大大提高,同时抗 SO_2 、抗 H_2O 性能也有大幅度改善,120 °C 反应温度下,当加入 0.2% SO_2 和 15% H_2O 时,催化剂的 NO_x 转化率仍保持在 80%.

四方晶型 ZrO_2 颗粒大小稳定,且不易结块,较小的颗粒尺寸有利于暴露更多的活性位点^[38-39].与二氧化钛相比, ZrO_2 不仅可以改善活性中心的分散性,而且可以提供更好的氧化活性^[40].有研究表明^[41],掺杂 ZrO_2 可以减少催化剂碱性位点的数量,Jiang 等^[42]通过溶胶凝胶法将 Zr 掺杂到 Fe-Mn/Ti 催化剂中,发现当 Zr 的添加量为 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr}) = 0.03$ 时,催化剂的 NO 转化率和抗 SO_2 性能都有所改善.通过原位红外表征测试表明,与 Fe-Mn/Ti 相比,Fe-Mn/Ti-Zr 催化剂表面会生成较多的硝酸盐和 NO_2 ,减弱了 SO_2 对 L-H 反应过程的抑制作用,从而催化剂表现出更好的耐硫性能.中南大学的 Zuo 等^[43]通过柠檬酸法制备了新型 Mn-ZrO_x 复合氧化物催化剂,发现当 Zr 的掺杂量为 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Zr}) = 0.5$ 时表现出最高的脱硝活性.进一步研究其耐硫耐水性时发现,该催化剂在空速 30000 h^{-1} ,150 °C 反应温度下具有良好的抗水性,但当 SO_2 和 H_2O 同时通入到反应气氛中时,NO 转化率在反应 10 h 后迅速下降,催化剂的失活机理文中并未说明,还需进一步研究.

除此之外,研究者们广泛研究了 Mn 基催化剂中掺杂其它过渡金属助剂后抗 SO_2 和 H_2O 中毒性能的效果,包括 Nb^[44-45]、Fe^[46]、Cu^[47]、W^[48-50]、Ni^[34,51]、Co^[34] 等,不同助剂提高 Mn 基催化剂的抗硫抗水性能效果总结在表 1 中.

2.2 改变催化剂形貌

纳米锰氧化物的形貌是影响其催化性能的重要因素之一.催化剂的形貌对于其低温催化脱硝活性及耐硫性能的影响也是研究者们关注的焦点.许多研究者采用核壳结构催化剂来提高其抗 SO_2 中毒能力.华南理工大学的 Li 等^[62]通过化学沉积法制备出一种具有核壳结构的 CeO_2 - MnO_x 催化剂,使 CeO_2 均匀地包覆在 MnO_x 纳米颗粒外表面. CeO_2 外壳有利于促进气体分子的外扩散,保护活性组分 MnO_x 免于中毒和失活,从而提高了催化剂的耐 SO_2 性.上海大学的 Cai 等^[63]设计了一种多壳 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{MnO}_x @ \text{CNTs}$ 催化剂,在反应气氛加入 SO_2 和 H_2O 后, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{MnO}_x @ \text{CNTs}$ 的催化活性几乎不受 SO_2 和 H_2O 的影响,而 $\text{MnO}_x @ \text{CNTs}$ 的活性明显下降.这是因为 Fe_2O_3 外壳可以有效抑制催化剂表面硫酸盐的形成, Fe_2O_3 壳的高耐硫性, MnO_2 层的优良脱硝性能和碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)强大的气体吸附能力使得该多壳催化剂具有较高的催化活性和抗硫抗水性.同样是利用碳基材料,天津大学的 Li 等^[64]通过溶剂热的方法,以碳微球(carbon microspheres, CNSs)为模板剂,合成出具有独特表面结构的 MnCo_2O_4 和 CoMn_2O_4 中空微球.实验结果显示, CoMn_2O_4 中空微球比 MnCo_2O_4 中空微球具有更强的抗 SO_2 和 H_2O 的能力,结合各项表征结果,推测原因可能是 CoMn_2O_4 中空微球表面的 Mn^{3+} 和化学吸附氧物质含量相对较高,且该催化剂具有更强的 Lewis 酸性.

表 1 添加助剂对低温 Mn 基催化剂抗硫抗水性能影响文献汇总

Table 1 Summary of the research effects of additives on sulfur-resistant and water resistance to low temperature Mn-based in literatures					
催化剂(助剂) Catalysts(Additives)	制备方法 (Preparation method)	反应条件,加 SO ₂ 和/或H ₂ O的时间 (Reaction conditions, time of adding SO ₂ and/or H ₂ O)	NO 转化率		参考文献 References
			NO conversion		
			初始/加 SO ₂ 和H ₂ O/关 SO ₂ 和H ₂ O	助剂改性后的 Mn 基催化剂 (Mn-based catalysts modified by additives)	
			Mn 基催化剂 Mn-based catalysts		
Mn-Ce/TiO ₂ (Ce)	溶胶凝胶法	[NH ₃] = [NO] = 0.8%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 3%, N ₂ balance, GHSV = 40000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 10 h	Mn/TiO ₂ 91%/28%/62%	Mn-Ce/TiO ₂ 100%/60%/91%	[31]
W-MnO _x -CeO ₂ (W)	共沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 5%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 10%, Ar balance, GHSV = 10000 h ⁻¹ , T = 250 °C, 5 h	MnO _x -CeO ₂ 82%/65%/82%	W-MnO _x -CeO ₂ 91%/85%/90%	[48]
SnO ₂ -MnO _x -CeO ₂ (Sn)	共沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 2%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 12%, N ₂ balance, GHSV = 35000 h ⁻¹ , T = 110 °C, 7h	MnO _x -CeO ₂ 90%/20%/65%	SnO ₂ -MnO _x -CeO ₂ 100%/70%/90%	[52]
MnO _x -Fe-CeO ₂ (Fe)	共沉淀法	[NH ₃] = [NO] = 1%, [O ₂] = 2%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 2.5%, He balance, GHSV = 42000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 3h	MnO _x -CeO ₂ 96%/82%/96%	MnO _x -Pr-CeO ₂ , 93%/91%/93% MnO _x -Fe-CeO ₂ , 98%/95%/98%	[53]
Ce-FeMnO _x (Ce)		柠檬酸法	[NO] = [NH ₃] = 0.1%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.1%, N ₂ balance, GHSV = 30000 h ⁻¹ , T = 120 °C, 4 h	FeMnO _x 98%/67%/94%	Ce-FeMnO _x , 99%/75%/97%
Fe-Mn/TiO ₂ (Fe)	浸渍法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 2%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 2.5%, He balance, GHSV = 15000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 5 h	Mn/TiO ₂ 98%/48%/83%	Fe-Mn/TiO ₂ 100%/90%/100%	[5]
Fe-Mn/Al ₂ O ₃ (Fe)	浸渍法	[NO] = [NH ₃] = 0.5%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.15%, [H ₂ O] = 5%, N ₂ balance, GHSV = 10000 h ⁻¹ , T = 180 °C, 5 h	未测	Fe-Mn/Al ₂ O ₃ 98%/89%/95%	[54]
Fe-Mn/Ti-Zr (Zr)	溶胶凝胶法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.1%, N ₂ balance, GHSV = 30000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 4 h	Fe-Mn/Ti 98%/65%/未测	Fe-Mn/Ti-Zr 98%/78%/未测	[42]
Fe _{0.3} H _{0.1} Mn _{0.4} /TiO ₂ (Ho)	浸渍法	0.08 vol.% NO, 0.08 vol.% NH ₃ , 5% vol.% O ₂ , 15 vol.% H ₂ O, 0.2% SO ₂ , N ₂ balance, GHSV = 20000 h ⁻¹ , T = 120 °C, 4 h	Fe _{0.3} Mn _{0.4} /TiO ₂ 90%/55%/92%	Fe _{0.3} H _{0.1} Mn _{0.4} /TiO ₂ 93%/80%/85%	[55]
Cr-MnO _x (Cr)	柠檬酸法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.1%, N ₂ balance, GHSV = 30000 h ⁻¹ , T = 120 °C, 4 h	MnO _x 80%/10%/50%	Cr-MnO _x 99%/82%/98%	[56]
Mn ₂ Nb ₁ O _x (Nb)	均相沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 0.5%, [O ₂] = 5%, [H ₂ O] = 5%, N ₂ balance, GHSV = 50000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 24 h	MnO _x 100%/50%/100%	Mn ₂ Nb ₁ O _x 80%/20%/80%	[44]
MnNdO _{x-0.1} (Nd)	共沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 0.6%, [O ₂] = 5%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 5%, Ar balance, GHSV = 108000 h ⁻¹ , T = 150 °C, 12 h	MnO _x 66%/42%/54%	MnNdO _{x-0.1} 98%/85%/94%	[57]

续表1

催化剂(助剂) Catalysts(Additives)	制备方法 (Preparation method)	反应条件,加 SO ₂ 和/或H ₂ O的时间 (Reaction conditions, time of adding SO ₂ and/or H ₂ O)	NO 转化率		参考文献 References
			初始/加 SO ₂ 和H ₂ O/关 SO ₂ 和H ₂ O		
			Mn 基催化剂 Mn-based catalysts	助剂改性后的 Mn 基催化剂 (Mn-based catalysts modified by additives)	
Ni _{0.4} Mn _{0.6} Ti ₁₀ (Ni)	溶胶凝胶法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 15%, N ₂ balance, GHSV = 40000 h ⁻¹ , T = 240 °C, 24 h	未测	Ni _{0.4} Mn _{0.6} Ti ₁₀ 96%/75%/96%	[58]
Co ₁ Mn ₄ Ce ₃ O _x (Co)	共沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 0.5%, [O ₂] = 5%, [SO ₂] = 0.15%, [H ₂ O] = 10%, N ₂ balance, GHSV = 48000 h ⁻¹ , T = 175 °C, 6 h	未测	Co ₁ Mn ₄ Ce ₃ O _x , 90%/73%/92%	[34]
Ni ₁ Mn ₄ Ce ₃ O _x (Ni)			未测	Ni ₁ Mn ₄ Ce ₃ O _x , 91%/76%/91%	
15WMnZr(W)	MnZr-水热法 WMnZr-浸渍法	[NO] = [NH ₃] = 0.5%, [O ₂] = 5%, [SO ₂] = 0.05%, [H ₂ O] = 5%, N ₂ balance, GHSV = 128000 h ⁻¹ , T = 300 °C, 10 h	MnZr 60%/60%/70%	15WMnZr 99%/90%/99%	[59]
V@ Mn-Fe/ATP(V)	浸渍法+溶 胶凝胶法	[NO] = [NH ₃] = 1%, [O ₂] = 3%, [SO ₂] = 0.2%, [H ₂ O] = 10%, N ₂ balance, GHSV = 4000 h ⁻¹ , T = 300 °C, 18 h	Mn-Fe/ATP 95%/65%/85%	V@ Mn-Fe/ATP 98%/85%/90%	[60]
MnEuO _{x-0.1} (Eu)	共沉淀法	[NO] = [NH ₃] = 0.6%, [O ₂] = 5%, [SO ₂] = 0.1%, [H ₂ O] = 5%, N ₂ balance, GHSV = 108000 h ⁻¹ , T = 350 °C, 18 h	MnO _x 95%/40%/60%	MnEuO _{x-0.1} 100%/90%/94%	[61]

注:助剂掺杂量不同时,表中的 NO 转化率均为抗硫抗水性最好的催化剂数据。

Note: NO conversion in the table is the data of catalysts which show the best sulfur and water resistance when different amount of additives are doped.

金属氧化物的晶面是影响催化剂催化氧化性质的重要因素,暴露的晶面不同,其配位离子的饱和状态不同,因此催化活性也有所差异.上海大学的 Gao 等^[65]通过水热法制备了 3 种不同形貌(纳米棒、纳米立方体和纳米多面体)的 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 复合氧化物,用这 3 种复合氧化物作为载体,浸渍法负载锰氧化物,焙烧后的 $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂形貌未发生改变,暴露晶面不尽相同,纳米棒主要暴露(110)和(100)面,纳米立方体主要暴露(100)面,纳米多面体主要暴露(111)和(100)面.通过实验和理论计算相结合发现,暴露晶面的 SCR 催化活性顺序为(110)>(100)>(111),在 200 °C 反应气氛中加入 10% H_2O 之后,3 种催化剂脱硝效果皆未受到太大影响,其中 $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 纳米棒几乎一直保持 100% 的脱硝效率,但作者未在文中阐述催化剂抗水中毒机制.

2.3 改变制备方法

催化剂的物理化学性质、催化性能与其制备方法有重要的联系^[66].中国科学院过程研究所的 Yu 等^[67]分别通过溶胶-凝胶法和浸渍法制备了 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂,XRD 表征显示溶胶凝胶法制备的催化剂衍射峰非常弱,说明该催化剂为无定形结构,并且所有金属组分(Mn、Ce、Fe)均高度分散.而浸渍法制备的催化剂具有明显的金属氧化物衍射峰,说明金属组分均以氧化物晶粒形态分散在 TiO_2 载体上,而这些晶粒使得催化剂具有更强的氧化能力, SO_2 更易被氧化为 SO_3 ,这也是溶胶凝胶法制备的催化剂抗 SO_2 能力相对较强的原因.

由于碳纳米管和金属氧化物之间存在较强的相互作用,因此碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)是负载活性金属氧化物用于 SCR 反应的良好载体^[68].上海大学的 Zhang 等^[69]将 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ 原位合成在碳纳米管上,与传统浸渍法相比,该方法合成的催化剂具有更好的低温 SCR 脱硝效率,抗硫抗水性也有所提高.各种表征手段表明,原位合成的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{CNT}$ 催化剂表面暴露更多的活性物质,且原位合成过程使得 CNT 与 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ 之间具有更强的相互作用,更有利于硫酸铵盐的分解,这可能也是其具有更好抗硫性的原因之一.西安交通大学的 Xie 等^[70]使用结构均匀的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)作为孔模板,将浸渍法与水热法相结合,先将活性组分浸渍在 MWCNT 网络上,然后进行水热转化,合成了具有高比表面积和高稳定性的介孔 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 催化剂.由于该催化剂具有高结构稳定性和高比表面积等特性,介孔 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 催化剂表现出优异的低温 SCR 活性、 N_2 选择性以及良好的耐硫耐水性能,在 180 °C 反应稳定后,通入 5% H_2O 和 0.05% SO_2 , NO_x 转化率仅从 100% 降到 97%,10 h 后撤去 H_2O 和 SO_2 , NO_x 转化率又恢复到 100%.

清华大学的 Tang 等^[71]比较了分别通过流变相法、低温固相法、共沉淀法和柠檬酸法制备的非负载型氧化锰催化剂在低温 SCR 气氛中的抗硫抗水性能,结果显示,当 SO_2 、 H_2O 共存于反应气氛中时,共沉淀法制备的 MnO_x 催化剂 NO 转化率更高.研究者普遍认为,锰氧化物结晶度越低,SCR 催化活性越高,而 XRD 结果显示共沉淀法制备的 MnO_x 催化剂表现出无定形结构,结晶度明显低于其他 3 种方法制备的催化剂,这可能也是共沉淀法更有利于提升催化剂耐硫耐水性能的原因.

锐钛矿二氧化钛是制备负载型 Mn 基催化剂常用的载体,锐钛矿与金红石相比具有更高的催化活性,其合成方法也会一定程度地影响催化剂的性能^[72].Park 等^[73]分别以化学蒸汽冷凝(chemical vapor condensation, CVC)法制备的 TiO_2 和工业 TiO_2 (P25)为载体,采用浸渍法负载 MnO_x ,发现 Mn/CVCTi 具有丰富的无定形 Mn_2O_3 ,结晶度低,活性组分分散性更好,具有更高的 NO 转化率,并且对 SO_2 的吸附量更少,具有更强的抗 SO_2 和 H_2O 的能力.

光催化在太阳能转移、环境净化、有机合成等领域的应用已经引起研究者的广泛关注,一些常见的光催化剂,如 TiO_2 、 ZnO_2 、 CeO_2 等也常被应用于选择性催化还原反应中,通过光催化反应可以将金属和金属氧化物负载到光催化剂上.上海大学的 Huang 等^[74]就利用光催化反应可控地制备出具有高分散性的纳米 $\text{MnO}_2\text{-(Co}_3\text{O}_4)/\text{TiO}_2$ 催化剂,同样反应温度下,该催化剂比用等体积浸渍法制备的 $\text{MnO}_2\text{-(Co}_3\text{O}_4)/\text{TiO}_2$ 催化剂具有更高的 NO 转化率,进一步研究其抗水性发现,反应温度为 150 °C 时在反应气氛中加入 8% 的 H_2O 对催化剂的脱硝效率几乎没有影响,活性评价期间 NO 转化率保持在 90% 以上.

迄今为止,研究者围绕 Mn 基低温脱硝催化剂进行了广泛的研究,并且越来越多的注意力集中在提高催化剂的抗硫抗水性能上.本文概括总结了 Mn 基催化剂硫水中毒机理以及提高其抗硫抗水性能的研究现状,将提高锰基催化剂的抗硫抗水性能归纳为 3 个主要途径.第一是掺杂其他过渡金属助剂,其提

升锰基催化剂抗硫抗水性的理论依据有:1)助剂优先吸附 SO_2 ,从而保护锰活性位点;2)增加催化剂表面酸性位点;3)通过影响反应物质吸附在催化剂表面形成的中间物种改变反应途径.第二是调节锰基催化剂的形貌,理论依据主要有:1)形成核壳结构,通过外壳抑制催化剂表面硫酸盐的形成;2)调控催化剂晶体的暴露面,降低表面活化能.第三是改变制备方法,理论依据主要是制备方法可以影响催化剂的结晶度、活性组分分散性、对 SO_2 吸附能力等性质,从而改善催化剂的抗硫抗水性能.

3 结语 (Conclusion)

低温脱硝催化剂具有十分广阔的市场前景,可广泛应用于水泥、玻璃、冶金钢铁、石化催化裂解、焦化等领域.将脱硝系统布置在锅炉的烟道尾部,可极大提高脱硝效率,降低运行成本,延长催化剂使用寿命.因此,低温脱硝催化剂的研发和工业应用势在必行,低温催化活性突出且无毒廉价的锰基氧化物催化剂具有非常高的潜在应用价值,值得大力研发.

NH_3 -SCR 是目前公认的脱除 NO_x 最有效的方法,针对低温脱硝催化剂的研究开发已经持续了几十年,Mn 基氧化物催化剂凭借其良好的低温催化活性而受到广泛关注.虽然锰氧化物在 100—300 °C 范围内表现出最高的催化活性,但其 N_2 选择性较低,还需进一步改进.另外, H_2O 和 SO_2 对 Mn 基金属氧化物的毒化作用也是制约其工业化应用的障碍之一.虽然当前针对其较弱的抗水抗硫性能,已有许多的改进方法,比如前文中提到的掺杂其它过渡金属元素、调控催化剂的形貌、改进催化剂的制备方法等.然而,目前的研究成果仍然局限于在实验室条件下得到的结果,因此,如何提高 Mn 基氧化物催化剂的 N_2 选择性、抗硫中毒和抗水性,开发出适用于大规模工业化应用条件下的具有高 SO_2 和 H_2O 耐受性以及高稳定性的 Mn 基低温脱硝催化剂仍是未来几年的重点研究方向,也是研究者们面临的一个巨大挑战.

参考文献 (References)

- [1] LI J, CHANG H, MA L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 147-156.
- [2] CHEN L, SI Z, WU X, et al. Rare earth containing catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: A review[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(10): 907-917.
- [3] LIU C, SHI J W, GAO C, et al. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 522(25): 54-69.
- [4] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1-2): 1-36.
- [5] QI G, YANG R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 217-225.
- [6] YAN L, LIU Y, HU H, et al. Investigations on the antimony promotional Effect on CeO_2 - WO_3 / TiO_2 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. ChemCatChem, 2016, 8(13): 2267-2278.
- [7] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, POELS E K, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over MnO_x / Al_2O_3 [J]. Journal of Catalysis, 1997, 171(1): 208-218.
- [8] ROY S, BAIKER A. NO_x Storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(9): 4054-4091.
- [9] LIU X, NING P, LI H, et al. Probing NH_3 -SCR catalytic activity and SO_2 resistance over aqueous-phase synthesized Ce-W@ TiO_2 catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 225-231.
- [10] HU Y, GRIFFITHS K, NORTON P R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years[J]. Surface Science, 2009, 603(10-12): 1740-1750.
- [11] KANG M, KIM D, PARK E, et al. Two-stage catalyst system for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(1-2): 21-27.
- [12] LI Y, DENG J, SONG W, et al. Nature of Cu species in Cu-SAPO-18 catalyst for NH_3 -SCR: Combination of experiments and DFT calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27): 14669-14680.
- [13] STAHL A, WANG Z, SCHWAMMLE T, et al. Novel Fe-W-Ce mixed oxide for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures[J]. Catalysts, 2017, 7(2): 71.
- [14] ANDONOVA S, TAMM S, MONTREUIL C, et al. The effect of iron loading and hydrothermal aging on one-pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 775-787.
- [15] LI Y, LI Y, WAN Y, et al. Structure-performance relationships of MnO_2 nanocatalyst for the low-temperature SCR removal of NO_x under ammonia[J]. RSC Advances, 2016, 6: 54926-54937.
- [16] 张金鹏,王晓伟. 低温 NH_3 -SCR 锰基催化剂的研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(9): 58-60.
ZHANG J P, WANG X W. Progress of low-temperature NH_3 -SCR catalyst over manganese oxides[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(9): 58-60 (in Chinese).
- [17] 杨柠志,王青山,陈其林,等. 锰系催化剂、铈系催化剂用于低温 NH_3 -SCR 的性能研究[C]. 燃煤电厂超低排放形势下 SCR

- (SNCR)脱硝系统运行管理及氨逃逸与空预器堵塞技术交流研讨会集, 2016, 4:246-249.
- YANG N Z, WANG Q S, CHEN Q L, et al. Study on the performance of Mn-based catalyst and Ce-based catalyst for low temperature NH_3 -SCR[C]. Seminar set on operation management of SCR (SNCR) denitrification system and technical discussion of ammonia escape and air preheater blockage in coal-fired power plant under ultra-low emission situation[C]. 2016, 4:246-249 (in Chinese).
- [18] 肖翠微, 李婷. 低温 SCR 锰基脱硝催化剂的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 95-100.
- XIAO C W, LI T. Research progress of low-temperature SCR denitrification manganese-based catalysts[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 95-100 (in Chinese).
- [19] 董晓真, 王虎, 张捷, 等. 锰基低温催化剂的研究与发展[J]. 广州化工, 2016, 44(2): 17-18, 38.
- DONG X Z, WANG H, ZHANG J, et al. Research and development of manganese-based low-temperature catalyst [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(2): 17-18, 38 (in Chinese).
- [20] 解智博, 宋艳军, 梁金生, 等. 锰基催化剂低温选择催化还原处理 NO_x 的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2017, 31(11): 38-43, 50.
- XIE Z B, SONG Y J, LIANG J S, et al. Research status and prospects of low temperature selective catalytic reduction of NO_x by MnO_x -based catalysts[J]. Materials Review, 2017, 31(11): 38-43, 50 (in Chinese).
- [21] LI J H, CHANG H Z, MA L, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Mn-based catalyst: A review[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 147-156.
- [22] KIJLSTRA W S, BIERVLIET M, POELS E K, et al. Deactivation by SO_2 of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16: 327-337.
- [23] ZHU Z, NIU H, LIU Z, et al. Decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts used for NO reduction with ammonia[J]. Journal of Catalysis, 2000, 195: 268-278.
- [24] 杨超, 程华, 黄碧纯. 抗 SO_2 和 H_2O 中毒的低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 907-913.
- YANG C, CHENG H, HUANG B C. Review of deNO_x catalysts with SO_2 and H_2O poisoning resistance for low-temperature NH_3 -SCR[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 907-913 (in Chinese).
- [25] JIANG B Q, WU Z B, LIU Y, et al. DRIFT study of the SO_2 effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/ TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 4961-4965.
- [26] PAN S, LUO H, LI L, et al. H_2O and SO_2 deactivation mechanism of $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ for low-temperature SCR of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 377: 154-161.
- [27] APOSTOLESU N, GEIGER B, HIZBULLAH K, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62: 104-114.
- [28] QU L, LI C, ZENG G, et al. Support modification for improving the performance of MnO_x - $\text{CeO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 76-85.
- [29] MOSCONI S, LICK I D, CARRASCULL A, et al. Catalytic combustion of diesel soot: Deactivation by SO_2 of copper and potassium nitrate catalysts supported on alumina[J]. Catalysis Communications, 2007, 8: 1755-1758.
- [30] WEI L, CUI S, GUO H, et al. DRIFT and DFT study of cerium addition on SO_2 of manganese-based catalysts for low temperature SCR[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 421: 102-108.
- [31] JIN R, LIU Y, WANG Y, et al. The role of cerium in the improved SO_2 tolerance for NO reduction with NH_3 over Mn-Ce/ TiO_2 catalyst at low temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149(27): 582-588.
- [32] WU Z, JIN R, LIU Y, et al. Ceria modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ as a superior catalyst for NO reduction with NH_3 at low-temperature[J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 2217-2220.
- [33] WU Z, JIN R, WANG H, et al. Effect of ceria doping on SO_2 resistance of Mn/ TiO_2 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(6): 935-939.
- [34] GAO F, TANG X, YI H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO_2 tolerance of Co-or Ni-doped MnO_x - CeO_2 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 20-31.
- [35] LI Y, LI Y, WANG P, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over MnFeO_x nanorods[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 213-222.
- [36] FRANCE L J, YANG Q, LI W, et al. Ceria modified FeMnO_x -Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 203-215.
- [37] ZHU Y, ZHANG Y, XIAO R, et al. Novel holmium-modified Fe-Mn/ TiO_2 catalysts with a broad temperature window and high sulfur dioxide tolerance for low-temperature SCR[J]. Catalysis Communications, 2017, 88: 64-67.
- [38] GAO S, CHEN X, WANG H, et al. Ceria supported on sulfated zirconia as a super acid catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 394(15): 515-521.
- [39] FERNANDEZ-GARCIA M, MARTINEZ-ARIAS A, HANSON J C, et al. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(9): 4063-4104.
- [40] YUNG M M, HOLMGREEN E M, OZKAN U S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(2): 356-367.
- [41] KANTCHEVA M, CAYIRTEPE I, NAYDENOV A, et al. FT-IR spectroscopic investigation of the effect of SO_2 on the SCR of NO_x with propene over $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ catalyst[J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 437-440.
- [42] JIANG B, DENG B, ZHANG Z, et al. Effect of Zr addition on the low-temperature SCR activity and SO_2 tolerance of Fe-Mn/Ti catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(27): 14866-14875.
- [43] ZUO J, CHEN Z, WANG F, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over novel Mn-Zr mixed oxide catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(7): 2647-2655.
- [44] LIAN Z, LIU F, He H, et al. Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250(15): 390-398.
- [45] CASAPU M, KROCHER O, ELSENER M. Screening of doped MnO_x - CeO_2 catalysts for low-temperature NO-SCR[J]. Applied Catalysis

- B; Environmental, 2009, 88(3): 413-419.
- [46] TENG Y X, SONG C Y, LU X N, et al. Influence of Fe doping on Ce-Mn/TiO₂-ZrO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO[C]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2014, 898: 447-451.
- [47] KANG M, PARK E D, KIM J M, et al. Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃[J]. Catalysis Today, 2006, 111(3): 236-241.
- [48] ZHANG Q, QIU C, XU H, et al. Novel promoting effects of tungsten on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnO_x-CeO₂ monolith catalyst[J]. Catalysis Communications, 2011, 16(1): 20-24.
- [49] XU H, ZHANG Q, QIU C, et al. Tungsten modified MnO_x-CeO₂/ZrO₂ monolith catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 76(9): 120-128.
- [50] LIU Z, LIU Y, LI Y, et al. WO₃ promoted Mn-Zr mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1044-1050.
- [51] ZHAO B, RAN R, GUO X, et al. Nb-modified Mn/Ce/Ti catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 545: 64-71.
- [52] CHANG H, LI J, CHEN X, et al. Effect of Sn on MnO_x-CeO₂ catalyst for SCR of NO_x by ammonia: Enhancement of activity and remarkable resistance to SO₂[J]. Catalysis Communications, 2012, 27(5): 54-57.
- [53] QI G, YANG R T, CHANG R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(2): 93-106.
- [54] WANG X, WU S, ZOU W, et al. Fe-Mn/Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(8): 1314-1323.
- [55] ZHU Y, ZHANG Y, XIAO R, et al. Novel holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalysts with a broad temperature window and high sulfur dioxide tolerance for low-temperature SCR[J]. Catalysis Communications, 2017, 88: 64-67.
- [56] CHEN Z, YANG Q, LI H, et al. Cr-MnO_x mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. Journal of Catalysis, 2010, 276(1): 56-65.
- [57] GUO R, SUN P, PAN W, et al. A highly effective MnNdO_x catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(44): 12566-12577.
- [58] CHEN L, LI R, LI Z, et al. Effect of Ni doping in Ni_{1-x}Mn_xTi₁₀(x=0.1—0.5) on activity and SO₂ resistance for NH₃-SCR of NO studied with *in situ* DRIFTS[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 3243-3257.
- [59] LIU Z, LIU Y, LI Y, et al. WO₃ promoted Mn-Zr mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1044-1050.
- [60] ZHOU X, HUANG X, XIE A, et al. V₂O₅-decorated Mn-Fe/attapulgite catalyst with high SO₂ tolerance for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325(15): 1074-1085.
- [61] SUN P, GUO R, LIU S, et al. The enhanced performance of MnO_x catalyst for NH₃-SCR reaction by the modification with Eu[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 531: 129-138.
- [62] LI S, HUANG B, YU C. A CeO₂-MnO_x core-shell catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO[J]. Catalysis Communications, 2017, 98: 47-51.
- [63] CAI S, HU H, LI H, et al. Design of multi-shell Fe₂O₃@MnO_x@CNTs for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: Improvement of catalytic activity and SO₂ tolerance[J]. Nanoscale, 2016, 8(6): 3588-3598.
- [64] LI Y, LI Y, SHI Q, et al. Novel hollow microspheres Mn_xCo_{3-x}O₄(x= 1, 2) with remarkable performance for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 81(2): 576-585.
- [65] GAO R, ZHANG D, MAITARAD P, et al. Morphology-dependent properties of MnO_x/ZrO₂-CeO₂ nanostructures for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(20): 10502-10511.
- [66] WANG Y C, XIN L, NING P, et al. Effect of preparation methods on selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(11): 1357-1364.
- [67] YU J, GUO F, WANG Y, et al. Sulfur poisoning resistant mesoporous Mn-base catalyst for low-temperature SCR of NO with NH₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1): 160-168.
- [68] BAI S, ZHAO J, WANG L, et al. SO₂-promoted reduction of NO with NH₃ over vanadium molecularly anchored on the surface of carbon nanotubes[J]. Catalysis Today, 2010, 158(3): 393-400.
- [69] ZHANG D, ZHANG L, FANG C, et al. MnO_x-CeO_x/CNTs pyridine-thermally prepared via a novel *in situ* deposition strategy for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. RSC Advances, 2013, 3(23): 8811-8819.
- [70] XIE C, YANG S, SHI J, et al. MnO_x-TiO₂ and Sn doped MnO_x-TiO₂ selective reduction catalysts prepared using MWCNTs as the pore template[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 1-8.
- [71] TANG X, HAO J, XU W, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(3): 329-334.
- [72] TIAN G, FU H, JING L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2): 1122-1130.
- [73] PARK E, KIM M, Jung H, et al. Effect of sulfur on Mn/Ti catalysts prepared using chemical vapor condensation (CVC) for low-temperature NO reduction[J]. Acs Catalysis, 2013, 3(7): 1518-1525.
- [74] HUANG L, HU X, YUAN S, et al. Photocatalytic preparation of nanostructured MnO₂-(Co₃O₄)/TiO₂ hybrids: The formation mechanism and catalytic application in SCR deNO_x reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 778-788.