



Fe基分子筛NH₃-SCR脱硝催化剂的研究进展

才博慧¹, 安子静¹, 王阅¹, 杜妍¹, 任利敏^{2*}, 殷成阳^{1*}

1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

2. 大连理工大学化学学院, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: lren@dlut.edu.cn; ycy2006cc@126.com, chengyang_yin@163.com

收稿日期: 2024-06-05; 接受日期: 2024-07-24; 网络版发表日期: 2024-10-21

国家自然科学基金(编号: 22372020)、沈阳市科技计划项目(编号: 23-407-3-14)和辽宁省高校基本科研项目(编号: LJ212410166048)资助项目

摘要 近年来, 氮氧化物(NO_x)已经成为大气的主要污染源之一. 研究发现, 选择性催化还原技术(SCR)的脱硝效率可达90%以上, 特别是以NH₃为还原剂的NH₃-SCR技术是目前非常有效且应用最为广泛的脱硝技术. 本文综述了Fe基分子筛脱硝催化剂在NH₃-SCR反应中的研究进展, 对其研究概况、制备方法、活性和稳定性的强化策略进行了总结概述, 详细介绍了常见的Fe基分子筛催化剂如Fe-ZSM-5、Fe-Beta、Fe-CHA用于NH₃-SCR反应的概况. 通过合成不同拓扑结构的Fe基分子筛催化剂, 向Fe基分子筛催化剂中引入不同种类金属以及构建核壳结构等强化策略来提高Fe基分子筛催化剂的NH₃-SCR活性、水热稳定性以及抗中毒性能, 最后对Fe基分子筛NH₃-SCR催化剂脱硝性能与抗中毒性能不断提升以及工业化应用等方面的未来发展方向进行了展望.

关键词 铁基, 分子筛, 催化剂, 氨气选择性催化还原, 氮氧化物脱除

1 引言

目前, 由于化石燃料的大量使用, 大气污染情况持续严重, 其中氮氧化物(NO_x)已经成为主要污染源之一, 主要来源包括固定源和移动源. 固定源主要包括火电、玻璃、陶瓷、水泥、钢铁等行业; 移动源主要包括机动车和非道路机械等^[1]. 过量的NO_x会导致酸雨、臭氧层破坏和光化学烟雾等一系列环境问题, 严重时还会影响人体健康^[2]. 因此, 为改善人类赖以生存的环境, 如何有效消除NO_x已经成为重要的研究课题之一.

NO_x脱除技术主要包括选择性非催化还原(SNCR)、选择性催化还原(SCR)以及吸附法等^[3]. NO_x

脱除技术的脱硝效率至关重要, 它不仅决定了该技术的可行性, 也决定了其是否适用于实际生产. 研究发现, 大多数选择性催化还原技术的脱硝效率可以达到90%以上, 脱硝效率会受到催化剂类型、反应温度、气体组成、空速(GHSV)等多种因素影响. SCR技术可以通过外加还原剂有效催化还原NO_x, 根据反应条件和操作工况选择不同的还原剂(NH₃、H₂、CO和HC等), 以确保在实际应用中取得最佳的脱硝效果. 以NH₃为还原剂的NH₃-SCR技术是目前非常有效且应用最为广泛的脱硝技术.

NH₃-SCR技术的关键在于开发性能优异的催化剂, 只有具有宽活性温度窗口、高活性、高水热稳定性、高抗毒性^[4]以及高机械强度的SCR催化剂才能够

引用格式: Cai B, An Z, Wang Y, Du Y, Ren L, Yin C. Research progress in Fe-based molecular sieve NH₃-SCR denitration catalyst. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2565–2579, doi: 10.1360/SSC-2024-0120

达到最佳的脱硝效果. 截至目前, 已知的SCR催化剂主要分为贵金属催化剂、金属氧化物催化剂和分子筛催化剂三大类. 贵金属催化剂由于自身的价格高昂, 生产和使用成本较高, 不适用于大规模的生产; 金属氧化物催化剂原料成本相对低廉、水热稳定性好, 具有较好的脱硝性能, 是NH₃-SCR中应用广泛的催化剂, 但在应用过程中大多存在活性温度窗口较窄, 低温活性较低, 抗硫性不佳等限制(如VWTi催化剂)^[5]; 分子筛催化剂具有优异的水热稳定性和独特的孔结构, 通过不同制备方法将金属活性组分(Cu、Fe等)负载在分子筛上, 能够实现活性组分的高度分散, 获得优良的脱硝性能和较宽的活性温度窗口^[6].

目前在移动源脱硝领域常见的分子筛催化剂是Cu基分子筛催化剂, 特别是近年来快速发展应用的Cu-CHA系列小孔分子筛催化剂(包括Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34)^[7-9]. 这些具有CHA结构的小孔分子筛因其独特的孔道结构以及高效的活性位点在脱硝方面表现出较高的活性^[10-12]. 目前学者们对Cu-CHA分子筛催化剂已经开展了较为全面的研究, 其高温活性目前还受到一定的限制^[13]. 由于氧化还原性能的差异, Cu基分子筛催化剂的最佳NH₃-SCR温度窗口一般为200~350℃, 超过350℃容易发生氨氧化, 导致脱硝活性下降; 与Cu基分子筛相比, Fe基分子筛催化剂在高温条件下则具有良好的催化性能^[14]. 并且在最佳NO₂/NO_x之比下, 由于Fe基分子筛催化剂和Cu基分子筛催化剂的氨储存特性不同, 在较低金属表面覆盖率下, Fe基分子筛催化剂就可以实现比Cu基分子筛催化剂更高的NO_x转化率^[15].

本文主要对Fe基分子筛催化剂在脱硝领域近年来的应用进行总结归纳, 对几种合成方法进行比较, 对如何进一步提升Fe基分子筛催化剂的脱硝性能进行讨论, 并对Fe基分子筛脱硝催化剂的发展进行了展望.

2 Fe基分子筛用于NH₃-SCR的研究概况

近年来, Fe基分子筛催化剂在NH₃-SCR反应中展现出了优异的性能. Fe基分子筛催化剂因其高活性、优异的抗SO₂性能以及较低的成本, 已经引起了国内外学者的广泛关注, 目前, 多种Fe基分子筛如Fe-ZSM-5、Fe-Beta、Fe-CHA等已被成功用于NH₃-SCR反应中.

2.1 Fe-ZSM-5

Fe-ZSM-5分子筛具有大量的酸位点以及丰富的孔结构, 有利于孤立Fe³⁺的分布^[16-18]. Fe-ZSM-5因其具有较高的铁负载和较多孤立Fe³⁺位点等特点而表现出较宽的活性温度窗口、优异的高温稳定性和抗硫性, 比较适合实际应用^[19-22].

近年来, 仍有许多关于Fe-ZSM-5的相关工作在开展. Yuan等^[23]以乙二胺四乙酸铁钠(EDTA-FeNa)为铁源和结构导向剂, 采用铁配合物一锅水热合成Fe/ZSM-5分子筛, 如图1a所示. 一锅合成Fe/ZSM-5可以完全避免非活性氧化铁颗粒的形成, 所制备的Fe/ZSM-5同时含有酸性位和铁活性位, 表现出良好的NH₃-SCR催化活性, 在573~693 K的温度范围内, 氮氧化物转化率大于99%, 同时具有良好的稳定性和抗H₂O、抗SO₂性能.

Wang等^[24]采用浸渍法制备了一系列不同Fe含量的Fe/ZSM-5催化剂, 以探究Fe负载量对Fe/ZSM-5的NH₃-SCR性能的影响. 结果表明, 在中高温范围内, Fe/ZSM-5催化剂具有较高活性, Fe活性组分的最佳负载量为10 wt%. 不同Fe负载量对ZSM-5的结晶度并没有影响, MFI拓扑结构没有发生改变. 在Fe/ZSM-5催化剂中, 活性组分可以高度分散在载体表面, 高度分散的纳米颗粒有利于NH₃-SCR反应.

Shi等^[25]通过研究揭示了溶剂种类对Fe-ZSM-5在NH₃-SCR性能上的显著影响. 当以水作为溶剂制备Fe-ZSM-5时, 容易形成铁团簇, 降低了其在低温下的催化

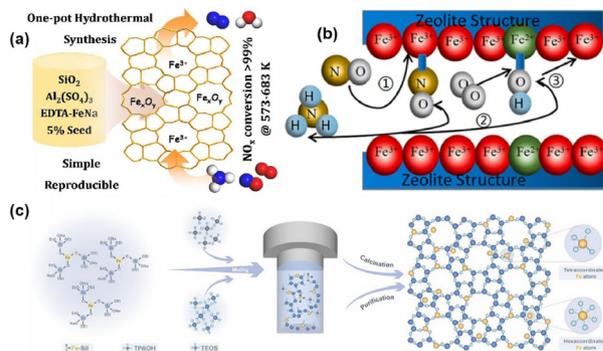


图1 (a) 一步水热法制备Fe/ZSM-5分子筛^[23]; (b) Fe-ZSM-5分子筛上SCR反应主要途径^[28]; (c) 以Fe-硅氧烷为前驱体制备Fe-ZSM-5分子筛^[29](网络版彩图)

Figure 1 (a) Fe/ZSM-5 molecular sieve was prepared by One-Step hydrothermal method^[23]. (b) The main SCR reaction pathway on Fe-ZSM-5 molecular sieve^[28]. (c) Fe-ZSM-5 molecular sieve was prepared by Fe-Siloxane as precursor^[29] (color online).

活性; 当采用无水甲醇作溶剂时, 铁颗粒呈现丝状形态, 均匀分布在分子筛孔结构之外, 这导致其在高温下性能不佳, 并且对SO₂和H₂O的抗性较差; 而用混合溶剂时, 催化剂中的铁颗粒在分子筛的孔内部和外部均具有优异的分散性. 由于适当比例的Fe³⁺和大量的表面吸附氧, 有效拓宽了活性温度窗口, 并赋予其良好的抗SO₂性能和水热稳定性.

Wierzbicki等^[26]通过将Fe-EDTA络合物引入脱铝的ZSM-5分子筛中, 成功制备出了Fe/ZSM-5催化剂, 并实现了单位点Fe物种的形成. 通过该方法获得的Fe/ZSM-5样品中的Fe物种在低温下可以与NO或NH₃配体形成稳定的配位键, 显著提高Fe/ZSM-5催化剂的低温NH₃-SCR活性. 此外, 其他研究也表明Fe-ZSM-5催化剂的低温NH₃-SCR活性与活性NH₄⁺中间体的形成密切相关^[27].

Yu等^[28]采用溶液离子交换法制备了Fe-ZSM-5分子筛催化剂, 探究Fe物种和酸性位点对NH₃-SCR活性的影响. 结果表明, Fe-ZSM-5的NH₃-SCR活性主要取决于活性Fe的种类, 这些Fe物种在高温处理(包括煅烧和水热老化)状态下发生团聚, 产生大量孤立的Fe³⁺活性物种(图1b), 并保留足够的Lewis酸位点用于NO吸附与NH₃物种的反应, 因此这种高温处理改变了催化剂的物理化学性质, 并提升了Fe-ZSM-5的SCR活性. 而酸性位点对Fe-ZSM-5的NH₃-SCR活性影响并不显著.

Khairova等^[29]以Fe-硅氧烷替代金属前驱体, 制备了一系列Fe-ZSM-5催化剂(图1c). Fe-硅氧烷前驱体不仅可以由简单且成本合理的化学品合成, 还可以在MFI分子筛中有效地保留/封装高金属含量的Fe物种, 同时保持结晶度. 通过这种方法获得的Fe-ZSM-5在NH₃-SCR中具有优异的催化活性和对H₂O/SO₂良好的耐受性. 这种合成方法为在分子筛结构中封装过渡金属提供了一条新的合成途径.

Fe-ZSM-5分子筛催化剂在NH₃-SCR应用中仍存在低温活性不够理想、催化活性易受Fe负载量影响等缺点. 可以通过采用适宜的制备技术来抑制非活性Fe物种的形成, 优化催化剂的合成条件以及应用改良的金属前驱体等策略对Fe-ZSM-5进行优化, 有望进一步提高Fe-ZSM-5催化剂的脱硝性能.

2.2 Fe-Beta

Fe-Beta分子筛同样展现出良好的脱硝性能, 其具

有优异的中高温活性、高N₂选择性^[30]、抗硫性^[31~33]以及水热稳定性^[34,35].

Zhu等^[36]采用无有机模板法合成了Fe-Beta(Si/Al=9)分子筛, 并发现此方法制备的Fe-Beta比市售Beta制备的Fe-Beta(Si/Al=19)表现出更高的活性(图2a), 尤其是在低温区域(<250℃), 这与孤立的Fe³⁺和酸度有关. 此外, 通过无有机模板法合成的Fe-Beta在水热老化中表现出较少的脱铝, 因此在SCR反应中表现出更好的水热稳定性.

然而Fe-Beta的低温活性仍不够理想, 有研究探索了高温H₂预处理方法, 并发现该方法能有效提高Fe-Beta催化剂的NH₃-SCR反应低温活性^[37]. 马江丽等^[38]则研究了不同硅铝比对Fe-Beta催化剂活性的影响. 结果表明, 当控制Beta硅铝比为30, Fe负载量为1.3%时, Fe-Beta具有适宜的比表面积、酸性位及优异的NH₃-SCR活性(图2b). Fe-Beta分子筛中孤立Fe³⁺、低聚Fe_x³⁺O_y为SCR活性位点.

为了开发性能更加优异的Fe-Beta催化剂, Zhu等^[39]采用引入多级孔结构来消除扩散限制, 以促进反应物更容易到达活性位点, 使NH₃-SCR活性得到增强, 通过水热合成制备了多级孔Fe-Beta分子筛催化剂, 并将常规Fe-Beta与多级孔Fe-Beta进行了比较. 如图2c所示, 多级孔Fe-Beta显示出更好的低温SCR活性, 并且在整个温度范围内显示出明显改善的NO_x转化率, 这是因为多级孔Fe-Beta比常规Fe-Beta具有更多的酸位点, 并且多级孔结构引入了更多的缺陷, 从而为Fe活性物种提供了更多的离子交换位点. 因此向Beta分子筛引入介孔/大孔来制备多级孔Fe-Beta是一种改进Fe-Beta低温SCR活性有效的方案.

Liu等^[40]通过脱硅-重结晶机制制备了一种新型中空Beta分子筛包覆Fe催化剂, 如图3所示. 由于Fe³⁺物种和Bronsted酸位点之间的协同作用, 这种中空结构的Fe-Beta催化剂表现出良好的低温活性, 此外, 由于其中空结构和高含量的Fe³⁺物种, 该催化剂在较宽的温度范围内(225~500℃), NO_x转化率超过92%(图2b). 中空结构为吸附和活化反应物提供了更多的活性位点, 从而提高了NH₃-SCR活性, 还显示出优异的热稳定性和良好的抗SO₂性能.

Fe-Beta分子筛具有优异的中高温活性、高N₂选择性以及水热稳定性等优点, 但其低温活性仍需提高, 可以通过高温H₂预处理、控制硅铝比以及引入多级

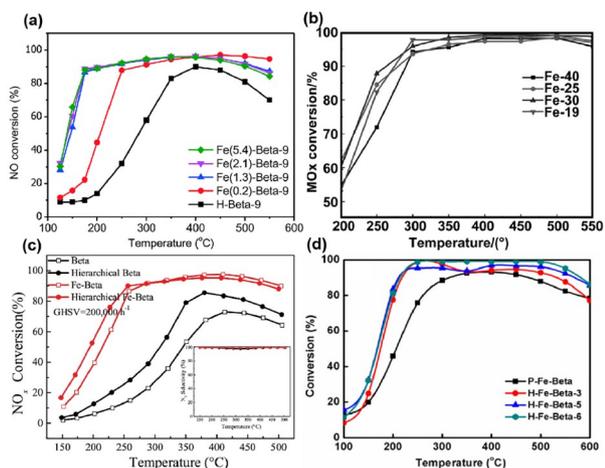


图2 (a) Fe-Beta催化剂NO转化率^[36]; (b) 不同硅铝比Fe-Beta的NO_x转化率^[38]; (c) Fe-Beta和Beta的NO_x转化率和N₂选择性^[39]; (d) 中空Fe-Beta的NO_x转化率^[40](网络版彩图)
Figure 2 (a) NO conversion of Fe-Beta catalysts [36]. (b) NO_x conversion of Fe-Beta catalysts with different Si/Al ratios [38]. (c) NO_x conversion and N₂ selectivity of Fe-Beta and Beta catalysts [39]. (d) NO_x conversion of hollow Fe-Beta catalysts [40] (color online).

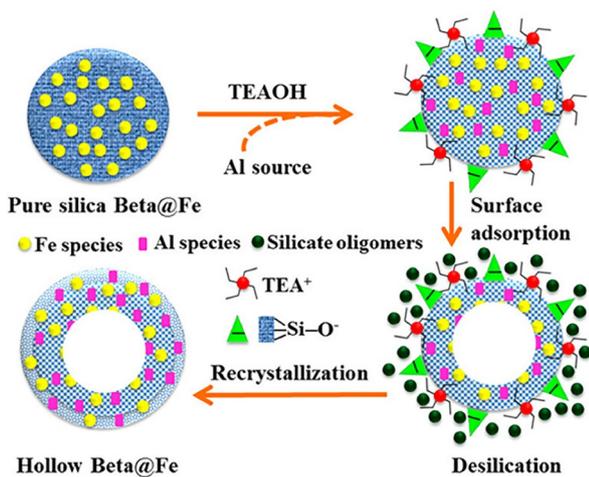


图3 包覆Fe的中空Beta分子筛形成机理^[40](网络版彩图)
Figure 3 Proposed formation mechanism of iron encapsulated hollow beta zeolites [40] (color online).

孔结构等方法,有效改善其低温SCR活性.这些研究为开发高效、稳定的Fe-Beta催化剂提供了重要参考.

Fe-ZSM-5和Fe-Beta这两种中孔或大孔分子筛都具有水热稳定性差的缺点,因其孔径较大,易引起催化剂的水热失活,因此,小孔分子筛催化剂逐渐被研究人员所关注.目前在脱硝领域中应用最广的小孔分子筛主要是具有独特CHA拓扑结构的SSZ-13和SAPO-34

分子筛,其小孔结构能够抑制副产物产生,有利于水热稳定性的提高.

3 Fe-CHA

近年来,研究人员发现在CHA分子筛上负载Fe后,可以得到抗HCs毒性强、水热稳定性好的Fe-CHA分子筛催化剂. Fe-CHA分子筛作为NH₃-SCR催化剂在高温下具有优异的催化性能、对N₂O的低选择性、对NO₂/NO_x比的敏感性和良好的抗H₂O和SO₂性能^[41],以及催化分解N₂O时表现出的高反应速率和高稳定性^[42],为Fe-CHA分子筛的实际应用提供了机会.

3.1 Fe-SSZ-13

Fe-SSZ-13分子筛催化剂是一种有效的NO_x脱除催化剂,因其具有较高的高温SCR活性、优异的N₂选择性和良好的SO₂耐受性,在NH₃-SCR中具有广泛的应用潜力.

Gao等^[43]采用传统的两步溶液离子交换法合成了Fe/SSZ-13分子筛,为了防止Fe²⁺离子被氧化成难以渗透到分子筛孔中的体相Fe³⁺物种,如FeO(OH)物种,他们采用全程N₂保护的方法,并且在离子交换期间保持低pH.这种方法合成的Fe/SSZ-13分子筛在中高温段表现出优异的催化性能,但在低温条件下,其活性会被抑制.除此之外,他们还对Fe/SSZ-13进行了水热老化(HTA)处理,结果表明,600和700℃的水热老化可以减少非活性游离Fe²⁺,从而提高SCR性能^[44].在这之后,他们依旧采用传统的水溶液离子交换的方法,合成了一系列不同Fe负载量的Fe/SSZ-13催化剂,发现在标准NH₃-SCR反应中,表观活化能不随Fe负载量而改变,表明不同样品中的活性中心相同^[45].

Shishkin等^[46]首先采用低浓度的结构导向剂(*N,N,N*-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵)水热合成了Na-SSZ-13,接着通过离子交换法引入Fe得到了Fe-SSZ-13分子筛.这种方法得到的Fe-SSZ-13分子筛具有优良的高温催化活性,相较于母体Na-SSZ-13样品,它的NH₃-SCR活性显著提高,并且高温下的活性显著高于低温下的活性.

Liu等^[47]通过离子交换法制备了Fe-SSZ-13催化剂,并探究了煅烧温度对Fe-SSZ-13催化剂上Fe物种的影响.表征和动力学分析表明,煅烧温度的升高可提高

Fe-SSZ-13催化剂的高温活性, 而低温活性($<425^{\circ}\text{C}$)则会被抑制, 这是因为在高煅烧温度下, 孤立的 Fe^{3+} 聚集成二聚/低聚铁团簇, 提高了催化剂的高温活性; 在低煅烧温度下, 则在Fe-SSZ-13催化剂中保留了更多的孤立 Fe^{3+} 离子(Lewis酸位)和Brønsted酸位, 有利于 NH_3 的活化和NO的转化, 从而产生良好的低温活性. 因此孤立的 Fe^{3+} 离子和二聚/低聚铁团簇分别是低/高温SCR反应的活性位点.

在制备Fe-CHA分子筛催化剂时, Fe离子能否有效的扩散到分子筛内部是传统溶液离子交换成功的关键^[48]. 由于水合阳离子向分子筛孔中的扩散有限, 不能实现将Fe与分子筛充分交换, 这将会导致更多具有低SCR活性的铁氧化物颗粒的形成, 容易生成无催化作用的 Fe_2O_3 ^[49]. 相比之下, 固态离子交换法则可以控制离子交换的程度, 以产生所需活性位点. Martinovic等^[50]采用固态离子交换法(SSIE)成功制备了Fe-SSZ-13分子筛催化剂, 铁离子主要以框架外孤立的 Fe^{3+} 离子和铁二聚体的形式存在. 在 300°C 以上, 高Fe负载的样品实现了高 NO_x 转化率, 并且 NO_x 转化率随着Fe负载量的增加而提高, 这是因为高Fe负载的Fe-SSZ-13分子筛具有较多反应所需的活性位点.

Yin等^[51]采用TMADaOH作为模板剂, 通过浸渍法在SSZ-13上负载Fe制得Fe/SSZ-13分子筛催化剂, 经对比发现, 浸渍法制备而成的Fe/SSZ-13分子筛催化剂的SCR活性显著高于常规离子交换法制备的催化剂, 不仅如此, 这些催化剂还表现出较高的抗 SO_2 能力, 而且产生的 N_2O 浓度较低, 特别是在高温条件下. 除此之外, 他们还发现不同Fe负载量的Fe/SSZ-13催化剂在 $150\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之间的 NO_x 转化率变化情况不同, 较高的Fe负载量对SCR活性有利, 但超过一定的负载量, SCR活性则会下降.

Niu等^[52]以TMADaOH为模板剂, 一锅合成了Fe-SSZ-13分子筛. 表征结果表明, Fe-SSZ-13具有高活性的铁物种, 如单体 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 和二聚体 $[\text{HO}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, 这些活性物种使Fe-SSZ-13表现出良好的 NH_3 -SCR活性.

HNO_3 后处理是一种有效调节催化剂中Fe物种分布的方法. Chen等^[53]采用不同浓度的 HNO_3 溶液对Fe-SSZ-13分子筛进行后处理, 通过降低 Fe_xO_y 和增加孤立的 Fe^{3+} 含量来调节铁的分布, 提高了催化剂的 NH_3 -SCR性能. 经过 HNO_3 处理后, 在整个温度窗口内, 每

个样品都表现出更高的NO转化率并生成更少的 N_2O .

Si/Al比对Fe-SSZ-13分子筛催化剂的 NH_3 -SCR活性和水热稳定性也有很大的影响, Ming等^[54]采用一锅法合成了不同Si/Al比的Fe-SSZ-13分子筛, 图4为不同Si/Al比的Fe-SSZ-13和水热老化后的Fe-SSZ-13催化剂上 NH_3 -SCR反应途径. 表征发现, 较低Si/Al比的Fe-SSZ-13 (Si/Al=6.9)样品表现出最佳的 NH_3 -SCR活性, 因为较低Si/Al比的Fe-SSZ-13具有较多的Brønsted酸位, 有利于孤立 Fe^{3+} 的形成和分散; 较高Si/Al比的Fe-SSZ-13 (Si/Al=17.5)样品表现出优异的水热稳定性, 这是因为较高Si/Al比的Fe-SSZ-13具有较少的Si-OH-Al键和较多的Si(OAl)结构, 使其在水热老化过程中不容易发生结构崩塌.

Fe-SSZ-13分子筛催化剂因其优异的高温SCR活性、 N_2 选择性和 SO_2 耐受性, 在 NH_3 -SCR脱硝中备受关注. 合成方法(如溶液离子交换、固态离子交换、浸渍法、一锅合成法)和后处理(如水热老化、煅烧、 HNO_3 处理)能够显著影响Fe-SSZ-13分子筛中Fe物种的形态及分布, 进而影响催化性能. 采用适当的制备和改性策略可优化Fe-SSZ-13的脱硝性能, 提升其在实际应用中的表现.

3.2 Fe-SAPO-34

Fe-SAPO-34分子筛与Fe-SSZ-13分子筛同属于Fe基CHA结构分子筛, Fe-SAPO-34分子筛也具有良好的催化性能. Zeng等^[55]为了避免溶液离子交换过程中SAPO-34骨架的坍塌, 采用固态离子交换法制备了Fe-SAPO-34催化剂. 在约 $325\sim 550^{\circ}\text{C}$ 温度范围内NO的转

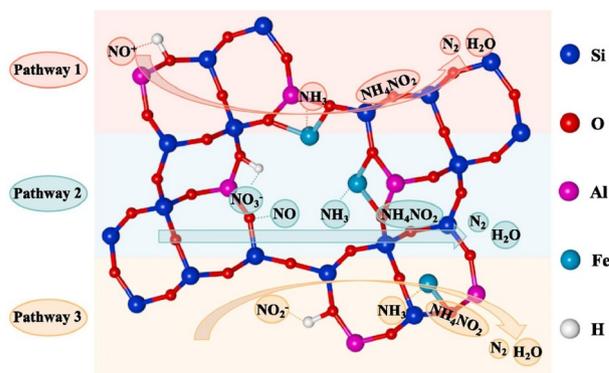


图4 Fe-SSZ-13和水热老化后的Fe-SSZ-13催化剂上 NH_3 -SCR反应途径^[54](网络版彩图)

Figure 4 Proposed NH_3 -SCR reaction pathways on Fe-SSZ-13 and hydrothermal aged Fe-SSZ-13 catalyst [54] (color online).

化率可以达到90%以上。

近年来,人们积极研究更高效的铁基分子筛的合成方法,一锅水热合成法受到较多的关注。通过这种方法,不仅可以避免进行多步后处理,还可以改善Fe在分子筛晶体中的分散性,是目前合成Fe-SAPO-34分子筛催化剂较为简单和直接的方法。在合成一锅法Fe-SAPO-34时,最简单的方法是采用在合成相应母体分子筛前向凝胶中添加少量铁盐(如Fe(NO₃)₃)。使用这种方法,Andonova等^[56]通过在SAPO-34合成中直接掺入Fe源,制备了一系列具有不同Fe负载量的Fe/SAPO-34催化剂。在不同的Fe/SAPO-34样品中,Fe负载量最低的催化剂在NH₃-SCR中表现出最好的NO_x转化率和稳定性,而且,Fe/SAPO-34催化剂即使在800℃的极端条件下水热处理80 h后仍然能保持较好的活性,这表明Fe/SAPO-34水热稳定性很好。

框架外Fe位点被认为是具有SCR活性的^[57]。Turri-na等^[58]使用Fe²⁺-多胺络合物作为结构导向剂,一锅合成了Fe-SAPO-34催化剂。不同的多胺效果不同,一些多胺(如TEPA)在络合Fe²⁺方面比其他多胺更有效,从而使Fe在合成过程中可以固定在框架外的位置,如图5所示。

因为水是常见并且廉价的溶剂,会在一定压力及温度下产生自生压力,使体系进入亚临界或者超临界状态,在这种状态下,硅铝物种更容易解聚并发生自聚缩合。并且常见的铁盐均易溶于水,可以参与到硅铝物种的解聚等过程中,由于SAPO-34载体在典型溶液离子交换条件下更易发生水解,因此该方法对Fe-SAPO-34的合成更具吸引力。总的来说,在合成Fe-CHA分子筛时,一锅合成法明显优于离子交换法和浸渍法,具有良好的应用前景。

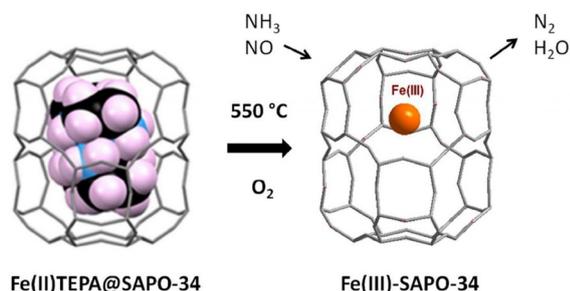


图5 Fe²⁺在合成过程中固定在框架外的位置^[58](网络版彩图)
Figure 5 Fe²⁺ is fixed outside the frame during synthesis ^[58] (color online).

Fe-SAPO-34与Fe-SSZ-13同为Fe-CHA结构分子筛,均在NH₃-SCR技术中展现出巨大潜力。不同Fe负载量对催化剂性能有显著影响,需优化以获得最佳SCR活性。合成方法的选择对催化剂的性能至关重要,传统溶液离子交换法制备的Fe-CHA易产生非活性Fe物种且低温活性受限。固态离子交换法则能更好控制Fe分布,提高活性。一锅水热合成法则简化了制备流程,改善了Fe在分子筛中的分散性,具有很广的适用范围(表1)。

4 Fe基分子筛催化剂脱硝性能强化策略

4.1 其他拓扑结构Fe基分子筛催化剂

Fe基分子筛作为NH₃-SCR催化剂在中高温条件下具有优异的催化性能,并且对N₂O具有低选择性以及良好的抗SO₂性能,这些特性为Fe基分子筛催化剂的实际应用提供了机会。而它的低温活性则有待加强,因此研究人员致力于开发出在宽温度窗口内性能均优异的不同拓扑结构Fe基分子筛催化剂。

据报道,新型Fe-UZM-35分子筛催化剂中的Fe物种主要以孤立Fe³⁺离子的形式存在,而孤立Fe³⁺离子被认为是铁基分子筛上NH₃-SCR的低温(<623 K)活性位点。与其他Fe基分子筛(Beta、LTA、SSZ-13)相比,Fe-UZM-35中Fe³⁺离子的比例明显更高,其SCR活性在低于573 K的温度下也明显高于其他三种催化剂。并且尽管在1023 K下进行24 h的水热老化导致上述每种Fe基催化剂的SCR活性均显著降低,但Fe-UZM-35仍能显示出最高的活性^[59]。Tan等^[60]通过一锅法成功制备了Fe-UZM-35催化剂,发现其NH₃-SCR活性与离子交换法制备的Fe-UZM-35催化剂的NH₃-SCR活性基本相同。

斜发沸石是一种天然沸石,也是非常有力量的催化剂载体,其最大优点是在环境中的丰富性,因此价格相对较低,有利于工业应用^[61]。研究发现Fe-斜发沸石在NH₃-SCR反应中表现优异^[62],其在400℃温度下的NO_x转化率超过80%,在整个温度范围内保持高N₂选择性,在催化反应期间也没有观察到N₂O的生成。Saramok等^[63]探究了Fe的负载量对Fe-斜发沸石性能的影响,Fe改性沸石的NO_x转化率都高于氢型斜发沸石。在350℃以上,无论样品中的Fe负载量如何,NO_x转化率均超过90%,证明Fe-斜发沸石在NH₃-SCR中具有良

表1 Fe基分子筛催化剂的制备方法及其脱硝活性

Table 1 Preparation method and denitrification activity of Fe based molecular sieve catalyst

催化剂	制备方法	活性窗口(°C)	NO _x 转化率(%)	文献
Fe/ZSM-5	一锅合成法	573~693	>99	[23]
10 wt% Fe-ZSM-5	浸渍法	350~450	>80	[24]
10 wt% Fe-ZSM-5/MW	浸渍法	200~500	>90	[25]
Fe-ZSM-5	离子交换法	325~550	>80	[26]
1.0Fe-ZSM-5-550°C	离子交换法	450~600	>80	[28]
Fe-Beta (Si/Al=9)	无机模板法	175~550	>80	[36]
Fe-Beta (Si/Al=30)	离子交换法	275~550	>90	[38]
多级孔Fe-Beta	水热合成法	250~475	>90	[39]
中空Fe-Beta	水热合成法	225~500	>90	[40]
Fe/SSZ-13	离子交换法	350~550	>90	[43]
Fe-SSZ-13 (Fe/Al=0.25)	固态离子交换法	350~500	>80	[50]
Fe/SSZ-13	浸渍法	325~550	>80	[51]
Fe-SSZ-13	一锅合成法	300~475	>90	[52]
Fe-SSZ-13 (0.4M HNO ₃)	后处理法	350~550	>90	[53]
Fe-SSZ-13 (Si/Al=6.9)	一锅合成法	325~600	>90	[54]
Fe-SAPO-34	固态离子交换法	325~550	>90	[55]
1.03wt% Fe-SAPO-34	一锅合成法	275~600	>80	[56]
Fe-SAPO-34 (TEPA)	一锅合成法	300~500	>90	[58]

好的催化活性。

Chen等^[64]用一锅合成法制备的具有MWW拓扑结构的Fe/MCM-22分子筛在NH₃-SCR反应中也表现出优异的脱硝性能,在宽温度窗口(200~500°C)内的N₂选择性几乎为100%,在与采用固态离子交换法、浸渍法、机械混合法制备的三种Fe/MCM-22催化剂的比较中,一锅法Fe/MCM-22是其中NH₃-SCR活性最好的催化剂,如图6a所示,在200~500°C的宽温度范围内,NO_x转化率大于80%。与制备Fe/MCM-22的常规后合成方法相比,一锅合成法更简单且更易于重复。一锅法合成的Fe/MCM-22催化剂的NH₃-SCR催化性能也会受到铁含量的影响。Szymaszek-Wawryca等^[65]发现铁浓度最低的Fe-MCM-22(Si/Fe=20)样品在175°C时表现出最高的催化活性,约为100%,这是由于分子筛骨架中孤立的Fe³⁺离子的丰富性和酸度的提高,随着铁负载量的增加,催化活性逐渐降低,这是因为Si/Fe比的减少限制了微孔结构的形成,并导致堵塞孔隙的Fe₂O₃团簇的形成。Szymaszek-Wawryca等^[66]还提出一锅合成法不仅有利于Fe-MCM-22在NH₃-SCR中的催化活性,也对同为MWW拓扑结构的Fe-MCM-36和Fe-

ITQ-2催化剂的催化活性有利(图6b)。之后Szymaszek-Wawryca等^[67]还通过一锅合成法合成了不同柱插层的Fe-MCM-36,发现插有二氧化硅和氧化铝的一锅合成样品是最有效的NO还原催化剂,在250°C时表现出约100%的活性(图6c)。该材料的优异性能归因于丰富的路易斯酸位点以及氧化铝对分子筛中铁物种分布的有益影响。

Taekyung等^[68]在氟介质中以1,2-二甲基-3-(4-甲基苄基)咪唑和四甲基铵离子作为有机结构导向剂合成了高硅Fe-LTA分子筛,发现高硅Fe-LTA作为NH₃-SCR催化剂具有优良的活性和水热稳定性。对比Fe-Beta和Fe-SSZ-13催化剂,Fe-LTA催化剂的NO转化率始终高于相应的Fe-SSZ-13催化剂(图6d)。由于LTA是一种稳定的铁离子载体,并且铁离子在Fe-LTA中产生了一种弱Lewis酸位,有利于催化剂的水热稳定性,因此在900°C的水热老化后,高硅Fe-LTA仍能表现出优异的NH₃-SCR活性。

Guo等^[69]通过分子筛间转化法(从MWW到FER拓扑结构),通过优化合成条件,合成凝胶组成、结晶时间、结晶温度、NaOH/SiO₂比和添加MWW晶种来调

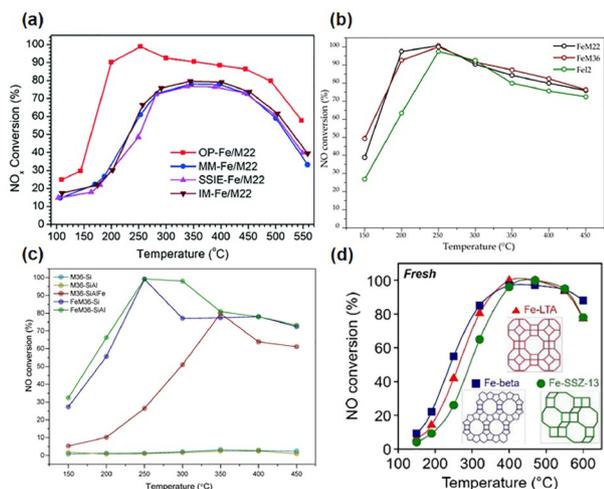


图6 (a) 不同方法制备的Fe/MCM-22的NO_x转化率随温度的变化^[64]; (b) 一锅合成Fe-MWW的NO转化率随温度的变化^[66]; (c) 不同柱插层的MCM-36和Fe-MCM-36的NO转化率随温度变化^[67]; (d) 高硅Fe-LTA、Fe-Beta、Fe-SSZ-13的NO转化率随温度变化^[68](网络版彩图)

Figure 6 (a) NO_x conversion of Fe/MCM-22 zeolite prepared by different methods varies with temperature [64]. (b) NO conversion of Fe-MWW zeolite synthesized in one pot varies with temperature [66]. (c) NO conversion of MCM-36 and Fe-MCM-36 intercalated in different columns varies with temperature [67]. (d) NO conversion of high-silicon Fe-LTA, Fe-Beta and Fe-SSZ-13 zeolites varies with temperature [68] (color online).

节分子筛间转化过程制备具有高Al和Fe含量(Si/Al为8~18, Si/Fe为11~13)的[Fe,Al]-FER分子筛,对NH₃-SCR反应表现出优异的催化性能和水热稳定性。其中FER-170℃/144 h-3% seed在水热处理后SCR活性没有明显变化,而MWW-150℃/72 h-no seed在水热处理后NH₃-SCR活性显著降低,特别是在中低温(200~400℃)范围内。这表明在NH₃-SCR反应过程中,通过MWW分子筛转化为FER分子筛的一锅法合成的[Fe,Al]-FER分子筛催化剂在宽温度窗口具有良好的水热稳定性。此外,Hu等^[70]发现一锅法合成的Fe-FER在NH₃-SCR反应中的催化活性和水热稳定性均高于Fe-CHA。

不同拓扑结构的Fe基分子筛催化剂的不断开发,并应用在NH₃-SCR反应中,将为开发宽温度活性窗口、性能优异的Fe基分子筛脱硝催化剂提供更多的可能性。

4.2 金属改性Fe基分子筛

迄今为止,许多研究都集中在利用其他金属或金属氧化物与Fe物种的协同效应,开发不同金属改性的

Fe基分子筛,以拓宽Fe基分子筛的活性温度窗口,使其具备更加优良的催化活性^[71,72]。

Cu-Fe-ZSM-5催化剂的合成方法有:浸渍法、液/固相离子交换法、化学气相沉积法和一锅水热合成法等,其中通过物理混合法和浸渍法制备的Cu-Fe-ZSM-5催化剂通常表现出有限的活性、稳定性,通过溶液离子交换和化学气相沉积法制备的样品则通常具有有限的金属含量和有限的催化活性,因此不能用于大规模合成Cu-Fe-ZSM-5催化剂。Jouini等^[73]通过固态离子交换的方法制备了Cu-Fe-ZSM-5催化剂,在较宽的温度范围内NO转化率超过90%,这得益于其内部分散良好的氧化铁与氧化铜纳米颗粒,然而,通过此方法得到的Cu-Fe-ZSM-5催化剂也表现出脱铝作用,NH₃在强Lewis酸位点被氧化成N₂O或NO₂。相比之下,一锅水热合成法是最为有效的,也是制备Cu-Fe-ZSM-5分子筛催化剂的最佳选择之一。Yuan等^[74]通过一锅水热合成法,采用EDTA-2Na·2H₂O螯合金属前体Cu²⁺和Fe³⁺作为金属源,将超小Cu-Fe封装到ZSM-5中,制备了Cu-Fe-ZSM-5催化剂,与传统的合成方法相比,这种方法更有利于Cu-Fe-ZSM-5催化剂中Cu²⁺/Cu⁺和Fe³⁺/Fe²⁺物种更好的分布,使其在220~480℃的宽反应温度范围内对氨选择性催化还原NO_x表现出优异的催化性能,以及高水热稳定性和出色的抗H₂O、SO₂性能。

通过向一锅水热合成的FeSAPO-34中掺杂Cu制备的CuFeSAPO-34催化剂也表现出良好的催化活性,Cu和Fe均处于分子筛载体的离子交换位。肖远东等^[75]通过研究发现CuFeSAPO-34催化剂在200℃时NO_x转化率即可达到82%,这反映出Cu的掺杂能大大提高分子筛催化剂的低温SCR活性,这归因于CuFeSAPO-34催化剂中存在孤立的Cu离子、丰富的表面酸性位及优异的氧化还原性能。除此之外,还可以通过制备不同铜铁负载量的CuFe-SAPO-34催化剂来提高催化剂的催化活性,牛璨等^[76]通过调节初始凝胶中的硅铁比,制备了不同铜铁负载量的CuFe-SAPO-34催化剂。研究表明,掺杂适量的Fe可提高活性Cu²⁺物种的比例及其氧化还原性能,显著降低Cu物种的聚集程度,Fe的掺杂不仅有助于提高Cu-SAPO-34样品的催化性能,而且在一定程度上提高了该催化剂的低温抗水能力。

Wu等^[77]发现可以通过碱浸的方法改善Cu改性Fe基分子筛的催化活性,他们以脱硅的H-SSZ-13为载体,经Fe浸渍和Cu离子交换,合成一系列Cu/Fe-SSZ-13双

金属复合分子筛催化剂, 来探究碱浸对Cu/Fe-SSZ-13催化剂NH₃-SCR性能的促进作用, 最终发现适当的碱浸可以促进活性金属与分子筛骨架之间的相互作用, 诱导路易斯酸位点的形成, 显著提高氧化还原能力, 并有效促进Cu²⁺-2Z的生成, 此外通过促进NO₂生成和NH₃活化显著加快了吸附的NO_x物种与NH₃的反应速率, 使催化剂的性能更加优良. 另有研究发现, CuFe-SSZ-13催化剂的制备方法对活性物种的状态有很大影响, 最终也会导致催化剂NH₃-SCR性能的不同^[78].

Deng等^[79]则是采用连续浸渍法, 以H-Beta分子筛为载体制备了Mo_x-Fe/Beta催化剂, 发现Mo的加入在宽温度范围内对Fe/Beta催化剂的NH₃-SCR反应活性有明显的促进作用. 从实验结果来看, Mo的引入可以改变Brønsted酸位点的数量, 这是提高Fe/Beta催化剂高温性能的原因. Mo_{0.2}-Fe/Beta催化剂在NO_x转化率超过90%时表现出最宽的活性温度窗口(225~525°C). 此外, Mo_{0.2}-Fe/Beta催化剂也表现出中等的抗硫性和较好的耐H₂O性, 这也使Mo_x-Fe/Beta催化剂能够更好地应用于工业生产和实际生活中, 有良好的应用前景.

低温活性的挑战可以通过调节NO₂/NO_x的比率来促进快速SCR反应, 或通过构建特定的核壳结构和过渡金属掺杂来增强氧化还原循环来解决. 然而, 进一步提高Fe基分子筛的高温水热稳定性相对来说任务更为艰巨. 研究发现, 锆(Zr)不仅是氧化物催化剂的有效促进剂, 也是分子筛催化剂的有效助剂, Chen等^[80]通过一锅法原位引入Fe和Zr合成了Zr/Fe-SSZ-13催化剂, 这种方法有利于Fe和Zr进入到分子筛的孔道中. 少量Zr (0.31 wt%)的加入不仅有利于改善Fe-SSZ-13的相对结晶度, 也利于增强孤立铁离子的分散性, 抑制孤立铁离子的迁移和团聚, 有利于吸附和活化NO, 生成更多的中间物种, 加速SCR反应(图7), 得到的Zr/Fe-SSZ-13催化剂的水热稳定性显著增强.

引入Zr可以增强Fe基催化剂的水热稳定性, 另有研究发现, 向Fe基分子筛中掺杂Ce也可以达到同样的效果. 金属活性物种会随着水热老化过程发生迁移和聚集, Brandenberger等^[19]研究了Fe-ZSM-5的水热失活过程, 发现Fe³⁺脱离了离子交换位, 加速了铁物种的迁移和团聚, 并形成了FeO_x簇, 而Ce的引入可以防止活性金属离子聚集并保护活性位点. Zhang等^[81]采用浸渍法制备了Ce改性的Fe-Beta催化剂, Ce-Fe-Beta具有良好的活性温度窗口(311~683°C), NO_x转化率可以达

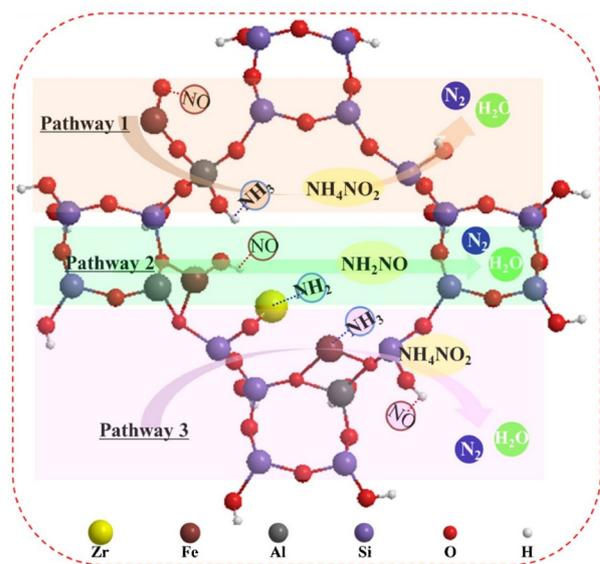


图7 Zr/Fe-SSZ-13催化剂上NH₃-SCR反应途径^[80] (网络版彩图)

Figure 7 Proposed NH₃-SCR reaction pathway over Zr/Fe-SSZ-13 catalyst [80] (color online).

到100%, 并且Ce-Fe-Beta催化剂经过水热老化后仍可保持良好的活性温度窗口. Ce的引入可以增强Fe基催化剂的水热稳定性, 也可以促进NO_x的吸附和活化, 并以螯合双齿硝酸盐的形式形成更多的硝酸盐物种, 这增加了NH₃和NO的吸附, 使反应更容易进行.

Pu等^[82]使用天然锰铁矿石(FO)和工业废锂硅粉(LSP)通过固态离子交换法(SSIE)成功合成了低成本的1.2Mn-Fe/SAPO-34催化剂, 其在低温范围(150~200°C)具有高N₂选择性, 在175°C时NO转化率达到90%. 在SAPO-34上负载FO后, Mn-Fe/SAPO-34上的Mn-O键和Fe-O键被削弱, 这有利于SCR的电子转移和氧化还原循环. FO中Fe和Mn的共生促进了Fe的分散, 有助于在1.2Mn-Fe/SAPO-34催化剂上吸附和活化NH₃. Mn-Fe/SAPO-34催化剂的制备过程集合了低成本、资源节约和环境友好的优势, 因此更适用于实际工业生产.

Jiang等^[83]也以工业废弃锂硅粉和天然锰铁矿石为原料, 制备了Mn-Fe/Y催化剂, 并在载体合成阶段, 加入活性炭(AC)来调节催化剂的孔结构和表面物理化学性质. 1.0 wt% AC的引入导致125°C时NO转化率从71.8% (不含AC)增加到95.1%, 这是因为AC的引入促进了介孔、表面吸附氧和Mn⁴⁺的形成, 有利于电子转移和氧化还原循环, 并且削弱了Mn-O和Fe-O在

Mn-Fe/Y上的化学键,使Mn-Fe/Y催化剂更具还原性,促进了表面酸性位点的形成,对NH₃-SCR反应有促进作用。

Zhang等^[84]采用离子交换法和浸渍法制备了Ce/Cu/Fe-ZSM-5催化剂。Cu的掺杂明显扩大了Fe-ZSM-5催化剂的低温反应窗口,这是因为Cu掺杂到Fe-ZSM-5催化剂中产生了新的活性物种,即孤立的Cu离子和CuO颗粒。然而,CuO可能导致NH₃氧化的增强,会与NH₃-SCR反应竞争,所以未引入Ce的Cu/Fe-ZSM-5催化剂的高温活性降低。通过引入Ce可以恢复部分活性组分,改善Fe和Cu物种在催化剂中的分散性,从而恢复催化剂在高温下的活性。Ce/Cu/Fe-ZSM-5催化剂在高温(400~600℃)下的催化活性相比于Cu/Fe-ZSM-5催化剂显著提高,活性窗口从262~552℃拓宽到273~610℃。

通过合理的金属改性策略,通过固态离子交换法、一锅水热合成法、浸渍法等制备方法,将Cu、Zr、Mo、Ce等金属或金属氧化物引入Fe基分子筛中,可以显著改善催化剂的氧化还原性能、表面酸性位分布和金属物种的稳定性。金属改性Fe基分子筛催化剂可以提高脱硝催化活性、拓宽活性温度窗口、增强水热稳定性和抗中毒性能。

4.3 Fe基分子筛的核壳结构

近年来,核壳结构催化剂因其独特的结构和潜在的广泛应用价值而受到研究人员的特别关注,特殊的核壳结构不仅可以在核壳部分之间实现额外的协同效应,而且能够结合它们的优点,特殊的壳结构可以对内部核的活性中心起到一定的保护作用^[85]。

Xu等^[86]通过硅溶胶黏附法成功制备了Cu-SAPO-34@Fe-MOR核壳结构催化剂(图8a),Cu基催化剂在脱硝反应中具有良好的低温活性和N₂选择性,Fe基催化剂具有较好的高温活性和水热稳定性,Fe-MOR壳层可以在很大程度上提高Cu-SAPO-34的高温活性并拓宽反应温度窗口,还能显著提高Cu-SAPO-34的水热稳定性。正是Cu²⁺和Fe³⁺离子之间强烈的协同作用,促进了Cu离子的氧化还原循环和氧化还原能力,使Cu-SAPO-34@Fe-MOR核壳结构催化剂的催化性能大大加强,催化剂在低温和高温区域进行NO_x还原的离子交换位点上的大量孤立Cu²⁺离子和Fe³⁺离子使Cu-SAPO-34@Fe-MOR具有宽的反应温度窗口。

Liu等^[87]采用自组装法可控合成了以纳米级TiO₂

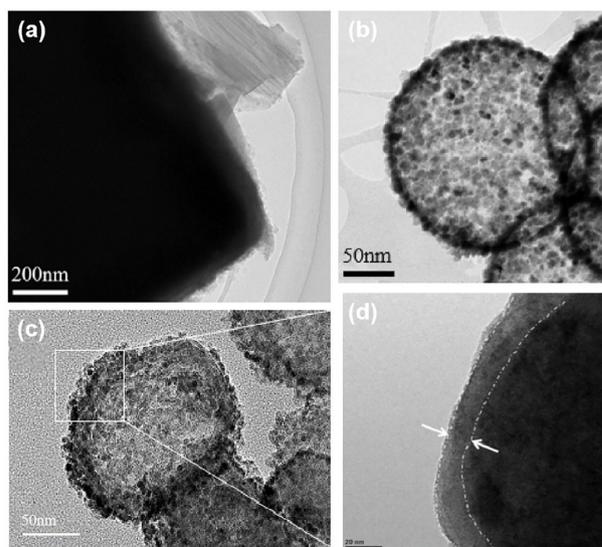


图8 (a) Cu-SAPO-34@Fe-MOR^[86], (b) CeO₂@Fe-ZSM-5^[88], (c) Fe-ZSM-5@CeO₂^[89], (d) MoFe/Beta@CeO₂^[90]核壳结构催化剂的TEM图片

Figure 8 TEM images of core-shell structure catalysts: (a) Cu-SAPO-34@Fe-MOR^[86], (b) CeO₂@Fe-ZSM-5^[88], (c) Fe-ZSM-5@CeO₂^[89], (d) MoFe/Beta@CeO₂^[90].

薄膜为壳、小颗粒Fe-Beta分子筛为核的Fe-Beta@TiO₂核壳催化剂。研究发现,这种催化剂中的Fe-Beta核与TiO₂壳层之间的界面效应可以阻止积碳和硝酸盐的沉积对活性铁位点的阻断,还能有效地抑制活性金属氧化物纳米颗粒在高温下的聚集。Fe-Beta@TiO₂核壳催化剂因此表现出更好的热稳定性,更高的耐丙烯和耐氧性能。此外,催化剂中的TiO₂壳层可以降低催化剂的酸量,减弱催化剂的酸强度,有利于抑制丙烯醛的吸附,从而提高NH₃-SCR过程中NO氧化为NO₂的能力,使得Fe-Beta@TiO₂核壳催化剂具有良好催化性能。

CeO₂基催化剂也因其优异的活性、储氧功能和环境友好性而显示出巨大的应用潜力,Chi等^[88]通过层状自组装开发制备了一种具有中空结构的新型CeO₂@Fe-ZSM-5核壳结构催化剂(图8b),这种新型催化剂表现出比CeO₂基催化剂和Fe基催化剂更优良的活性。Fe-ZSM-5壳层可以避免CeO₂和SO₂之间的直接接触,从而提高抗硫性能,Fe-ZSM-5壳层还可以将NO氧化成NO₂,以促进快速SCR反应,同时增加NO和NO₂的比例,避免纳米颗粒CeO₂的团聚,CeO₂@Fe-ZSM-5催化剂表现出优异的NH₃-SCR活性和N₂选择性。Chen等^[89]通过多巴胺聚合制备了一种Fe-ZSM-5@CeO₂核壳结构催化剂(图8c)。Fe-ZSM-5@CeO₂在250~400℃的

温度范围内, NO_x 转化率超过90%, N_2 选择性超过98%, 与Fe-ZSM-5/ CeO_2 相比具有更高的催化活性. Fe-ZSM-5和 CeO_2 在Fe-ZSM-5@ CeO_2 上的协同作用促进了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原对与高速率活性氧(O_β 和 O_γ)之间形成氧化还原循环, 从而提高了催化剂的 NH_3 -SCR性能. Fe-ZSM-5@ CeO_2 和 CeO_2 @Fe-ZSM-5两种核壳结构催化剂都可以提供将NO转化为 NO_2 的途径, 同时, 形成的 NO_2 还可以激活 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对, 提供额外的氧化还原循环, 有利于快速SCR. 除此之外, CeO_2 壳层可以提高Fe-ZSM-5的耐水性, 在控制Fe-ZSM-5失活方面也具有广阔的应用前景.

Liu等^[90]设计了MoFe/Beta@ CeO_2 催化剂(图8d). 通过对其 NH_3 -SCR活性测试表明, MoFe/Beta@ CeO_2 催化剂表现出比纯 CeO_2 催化剂或MoFe/Beta催化剂更高的催化性能、更高的稳定性、 H_2O 和 SO_2 耐受性. 在225~600°C的温度范围内, NO_x 转化率高于90%. 包覆 CeO_2 外壳之后, 催化剂的化学吸附氧物种(O^{2-} , O^-)和

比表面积都增加了. CeO_2 壳层不仅可以促进亚硝酸盐物种的形成, 还可以增强催化剂的酸性, 促进NO氧化为 NO_2 , 这可能是MoFe/Beta@ CeO_2 核壳催化剂表现出高催化性能的重要因素.

Liu等^[91]可控构建了一系列Fe/Beta@SBA-15核壳结构催化剂, 研究发现, Fe/Beta@SBA-15催化剂表现出良好的抗丙烯和 SO_2 中毒性能、优异的水热稳定性, 以及在高空速下较宽的活性温度范围(325~600°C). SBA-15壳的介孔结构降低了扩散限制, 并促进了反应物进入活性位点, 它不仅可以防止积碳和硝酸盐物质的生成和沉积, 避免了堵塞活性位点, 还可以作为有效的“屏障”, 抑制活性 FeO_x 纳米颗粒在高温下团聚, 使Fe/Beta@SBA-15核壳结构催化剂具有比Fe/Beta催化剂更高的丙烯抗性.

构建核壳结构是一种有效提高Fe基分子筛催化剂的脱硝催化活性的策略(表2), 不仅可以融合核与壳材料的优点, 还通过界面效应、协同效应及结构优势, 显

表2 Fe基分子筛催化剂的性能强化策略与脱硝活性

Table 2 Performance enhancement strategy and denitrification activity of Fe based molecular sieve catalysts

催化剂	强化策略	优点	活性窗口(°C)	NO_x 转化率(%)	文献
Fe-UZM-5			250~500	>90	[59]
Fe-UZM-5(Fe/Al=0.23)			250~550	>90	[60]
Fe-斜发沸石	新型催化剂	具有实际应用前景的催化剂	275~450	>90	[63]
Fe/MCM-22			200~500	>80	[64]
Fe-MCM-22(Si/Fe=20)			175~400	>80	[65]
高硅Fe-LTA			350~550	>80	[68]
Cu-Fe-ZSM-5(SSIE)			300~550	>90	[73]
Cu-Fe-ZSM-5			220~480	>90	[74]
$\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}$ -SAPO-34			200~375	>80	[75]
$\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{3.1}$ -SAPO-34			300~500	>80	[76]
Cu/Fe-SSZ-13	金属改性	引入适量的金属可以改善Fe基分子筛催化剂的 NH_3 -SCR活性从而使得到的改性Fe基催化剂更适用于实际应用	225~450	>90	[77]
$\text{Mo}_{0.2}$ -Fe/Beta			225~525	>90	[79]
$\text{Zr}_{0.3}$ /Fe-SSZ-13			375~550	>80	[80]
Ce-Fe-Beta			311~683	>80	[81]
Mn-Fe/SAPO-34			150~200	>80	[82]
Mn-Fe/Y (1.0wt%AC)			125~300	>90	[83]
Ce/Cu/Fe-ZSM-5			273~610	>80	[84]
Cu-SAPO-34@Fe-MOR			250~550	>80	[86]
CeO_2 @Fe-ZSM-5	核壳结构	可以通过协同作用将两种催化剂的优势结合起来进而开发出性能更加优异的催化剂	250~475	>80	[88]
Fe-ZSM-5@ CeO_2			250~475	>90	[89]
MoFe/Beta@ CeO_2			225~600	>90	[90]
Fe/Beta@SBA-15			325~600	>80	[91]

著提高了催化剂的脱硝催化活性、水热稳定性、抗中毒性能及拓宽反应活性温度窗口。研究表明, 构建核壳结构是提升Fe基分子筛催化剂脱硝性能的有效途径, 为开发更高效、更稳定的脱硝催化剂提供了新思路。

5 总结与展望

Fe基催化剂因为它的高脱硝活性、优异的抗H₂O和SO₂性能、较低的成本日益成为NH₃-SCR脱硝催化剂研究的重点内容。本文主要综述了近年来Fe基分子筛催化剂在脱硝领域的应用, 对如何进一步提升Fe基分子筛催化剂的脱硝性能进行总结。

(1) 传统的Fe-ZSM-5和Fe-Beta催化剂因其稳定的脱硝活性已经被广泛应用, 具有CHA拓扑结构的Fe-CHA小孔分子筛则在水热稳定性方面以及选择性催化还原NO_x的实际应用方面表现出较高的潜力, 一锅合成法被证实为较优的制备方法。

(2) 几种新型Fe基分子筛催化剂如Fe-UZM-35、Fe-斜发沸石、Fe-MCM-22等也分别展现出良好的脱硝应用前景。

(3) 为进一步提高Fe基分子筛催化剂的脱硝性能, 可以采取两种策略: 通过向铁基分子筛催化剂中引入适量的其他金属来改善其NH₃-SCR活性; 构建核壳结构, 利用协同作用将两种催化剂的优势结合, 以开发

出性能更优异的Fe基分子筛复合催化剂。这些改进策略可以使Fe基分子筛催化剂更适用于实际应用。

Fe基分子筛催化剂在脱硝领域具有广阔的应用前景和巨大的发展潜力, 但仍面临一些挑战, 如低温活性不足、水热失活等。未来研究应进一步围绕新型拓扑结构的Fe基分子筛催化剂的合成与优化、性能提升、稳定性与抗中毒性能以及工业化应用等方面展开, 以期为解决全球NO_x排放问题提供更加高效、环保的解决方案。

(1) 低温活性增强: 提升催化剂在低温条件下的活性来应对低温冷启动等工况。未来可尝试设计具有更高比表面积、更适宜孔径分布和更多活性位点的Fe基分子筛催化剂, 同时结合催化剂表面酸碱性的精确调控, 促进低温下NH₃-SCR反应的进行。

(2) 水热稳定性提升: Fe基分子筛在高温环境下易发生水热失活, 影响其长期稳定性和催化效率。未来研究应聚焦于开发新型耐高温、抗水热的分子筛材料, 可以通过结构优化和掺杂其他金属元素等方法, 进一步增强其水热稳定性。

(3) 抗中毒性能优化: 尾气中的二氧化硫、碳氢化合物、重金属等污染物易导致催化剂中毒失活。应开发抗中毒性能更强的Fe基分子筛催化剂, 可通过表面包覆、构建核壳结构或引入抗中毒元素等方式, 提高催化剂在复杂尾气下的稳定性和寿命。

参考文献

- 1 Wang XW, Li LL, Sun JF, Wan HQ, Tang CJ, Gao F, Dong L. *Ind Catal*, 2019, 27: 1–23 (in Chinese) [王修文, 李露露, 孙敬方, 万海勤, 汤常金, 高飞, 董林. 工业催化, 2019, 27: 1–23]
- 2 Shaw S, Van Heyst B. *Atmosphere*, 2022, 13: 967
- 3 Zhao L, Liu QL, Zhou W, Hu ZJ, Peng XP, Zhang LN, Liu XY. *Chem Reagents*, 2021, 43: 747–756 (in Chinese) [赵琳, 刘庆岭, 周伟, 胡芝娟, 彭学平, 张利娜, 刘旭月. 化学试剂, 2021, 43: 747–756]
- 4 Liu J, He J, Mao D, Yin C. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 536–548 (in Chinese) [刘俊言, 何静, 毛迪, 殷成阳. 中国科学: 化学, 2022, 52: 536–548]
- 5 Li J, Chang H, Ma L, Hao J, Yang RT. *Catal Today*, 2011, 175: 147–156
- 6 Zhang W, Chen J, Guo L, Zheng W, Wang G, Zheng S, Wu X. *J Fuel Chem Tech*, 2021, 49: 1294–1315 (in Chinese) [张文博, 陈佳玲, 郭立, 郑伟, 王光华, 郑申棵, 吴晓琴. 燃料化学学报, 2021, 49: 1294–1315]
- 7 Ren L, Zhu L, Yang C, Chen Y, Sun Q, Zhang H, Li C, Nawaz F, Meng X, Xiao FS. *Chem Commun*, 2011, 47: 9789–9791
- 8 Xin Y, Li Q, Zhang Z. *ChemCatChem*, 2018, 10: 29–41
- 9 Zhou Z, Wang Z, Liu Z. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 562–573 (in Chinese) [周子正, 王智华, 刘志明. 中国科学: 化学, 2018, 48: 562–573]
- 10 Zhang J, Ji P, Ren L, Zhao Y, Li S, Xu H, Peng H, Jiang JG, Guan Y, Wu P. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136657
- 11 Beale AM, Gao F, Lezcano-Gonzalez I, Peden CHF, Szanyi J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7371–7405
- 12 He J, Liu J, Mao D, Cai B, Yin C. *New J Chem*, 2024, 48: 5930–5935
- 13 Chen L, Janssens TVW, Vennestrom PNR, Jansson J, Skoglundh M, Grönbeck H. *ACS Catal*, 2020, 10: 5646–5656

- 14 Colombo M, Nova I, Tronconi E. *Catal Today*, 2010, 151: 223–230
- 15 Kamasamudram K, Currier N, Szailer T, Yezerets A. *SAE Int J Fuels Lubr*, 2010, 3: 664–672
- 16 Grossale A, Nova I, Tronconi E. *J Catal*, 2009, 265: 141–147
- 17 Feng B, Wang Z, Sun Y, Zhang C, Tang S, Li X, Huang X. *Catal Commun*, 2016, 80: 20–23
- 18 Shi J, Zhang Y, Zhu Y, Chen M, Zhang Z, Shangguan W. *J Catal*, 2019, 378: 17–27
- 19 Brandenberger S, Kröcher O, Casapu M, Tissler A, Althoff R. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 101: 649–659
- 20 Long RQ, Yang RT. *J Catal*, 1999, 188: 332–339
- 21 Iwasaki M, Yamazaki K, Banno K, Shinjoh H. *J Catal*, 2008, 260: 205–216
- 22 Shi XY, Liu FD, Shan WP, He H. *Chin J Chem*, 2012, 33: 454–464
- 23 Yuan E, Wu G, Dai W, Guan N, Li L. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3036–3044
- 24 Wang X, Hu H, Zhang X, Su X, Yang X. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 1706–1715
- 25 Shi J, Zhang Y, Fan Z, Chen M, Zhang Z, Shangguan W. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 13703–13712
- 26 Wierzbicki D, Clark AH, Kröcher O, Ferri D, Nachtegaal M. *J Phys Chem C*, 2022, 126: 17510–17519
- 27 Chen P, Jabłońska M, Weide P, Caumanns T, Weirich T, Muhler M, Moos R, Palkovits R, Simon U. *ACS Catal*, 2016, 6: 7696–7700
- 28 Yu D, Wang P, Li X, Zhao H, Lv X. *Fuel*, 2023, 336: 126759
- 29 Khairova R, Komaty S, Dikhtiarenko A, Cerrillo JL, Veeranmaril SK, Telalović S, Tapia AA, Hazemann J, Ruiz-Martinez J, Gascon J. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311048
- 30 Jin M, Wang P, Zhang L, Ao C, Lei L. *Therm Sci Eng Prog*, 2023, 45: 102088
- 31 Perezramirez J, Groen J, Bruckner A, Kumar M, Bentrup U, Debbagh M, Villaescusa L. *J Catal*, 2005, 232: 318–334
- 32 Doronkin DE, Stakheev AY, Kucherov AV, Tolkachev NN, Kustova M, Høj M, Baeva GN, Bragina GO, Gabrielsson P, Gekas I, Dahl S. *Top Catal*, 2009, 52: 1728–1733
- 33 Doronkin DE, Stakheev AY, Kucherov AV, Tolkachev NN, Bragina GO, Baeva GN, Gabrielsson P, Gekas I, Dahl S. *Mendeleev Commun*, 2007, 17: 309–310
- 34 Shwan S, Jansson J, Korsgren J, Olsson L, Skoglundh M. *Catal Today*, 2012, 197: 24–37
- 35 Shwan S, Nedyalkova R, Jansson J, Korsgren J, Olsson L, Skoglundh M. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 12762–12772
- 36 Zhu Y, Chen B, Zhao R, Zhao Q, Gies H, Xiao FS, De Vos D, Yokoi T, Bao X, Kolb U, Feyen M, Maurer S, Moini A, Müller U, Shi C, Zhang W. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 6581–6592
- 37 Nedyalkova R, Shwan S, Skoglundh M, Olsson L. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 138–139: 373–380
- 38 Ma JL, Yang DX, Yu F, Lai HL, Feng F, Chang SY. *J Funct Mater*, 2020, 51: 5202–5207 (in Chinese) [马江丽, 杨冬霞, 于飞, 赖慧龙, 冯丰, 常仕英. 功能材料, 2020, 51: 5202–5207]
- 39 Zhu N, Lian Z, Zhang Y, Shan W, He H. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 867–870
- 40 Liu B, Chen Z, Huang J, Xia Q, Wu Y, Chen H, Fang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 2914–2923
- 41 Liu Q, Bian C, Ming S, Guo L, Zhang S, Pang L, Liu P, Chen Z, Li T. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 607: 117865
- 42 Wang A, Wang Y, Walter ED, Kukkadapu RK, Guo Y, Lu G, Weber RS, Wang Y, Peden CHF, Gao F. *J Catal*, 2018, 358: 199–210
- 43 Gao F, Kollár M, Kukkadapu RK, Washton NM, Wang Y, Szanyi J, Peden CHF. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 407–419
- 44 Kovarik L, Washton NM, Kukkadapu R, Devaraj A, Wang A, Wang Y, Szanyi J, Peden CHF, Gao F. *ACS Catal*, 2017, 7: 2458–2470
- 45 Gao F, Zheng Y, Kukkadapu RK, Wang Y, Walter ED, Schwenzler B, Szanyi J, Peden CHF. *ACS Catal*, 2016, 6: 2939–2954
- 46 Shishkin A, Kannisto H, Carlsson PA, Härelind H, Skoglundh M. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3917–3926
- 47 Liu Q, Bian C, Jin Y, Pang L, Chen Z, Li T. *Catal Today*, 2022, 388–389: 158–167
- 48 Gao F. *Catal*, 2020, 10: 1324
- 49 Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, Althoff R. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 373: 168–175
- 50 Martinovic F, Ballauri S, Blangetti N, Bensaid S, Pirone R, Bonelli B, Armandi M, Deorsola FA. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 658: 119160
- 51 Yin C, Cheng P, Li X, Yang RT. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7561–7568
- 52 Niu K, Li G, Liu J, Wei Y. *J Solid State Chem*, 2020, 287: 121330
- 53 Chen M, Bi J, Liu C, Ren SB. *Mater Lett*, 2023, 349: 134872
- 54 Ming S, Yu S, Pang L, Li X, Wang L, Li J, Tian S, Li K, Chen W, Yang F, Au C, Guo Y, Li T. *Appl Surf Sci*, 2024, 654: 159492

- 55 Zeng J, Chen S, Fan Z, Wang C, Chang H, Li J. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 19500–19509
- 56 Andonova S, Tamm S, Montreuil C, Lambert C, Olsson L. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 180: 775–787
- 57 Martín N, Vennestrøm PNR, Thøgersen JR, Moliner M, Corma A. *Chem Eur J*, 2017, 23: 13404–13414
- 58 Turrina A, Iulian Dugulan A, Collier JE, Walton RI, Casci JL, Wright PA. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4366–4374
- 59 Ryu T, Hong SB. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118622
- 60 Tan X, Zhang S, Hong SB. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 329: 122552
- 61 Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa J, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
- 62 Saramok M, Szymaszek A, Inger M, Antoniuk-Jurak K, Samojeden B, Motak M. *Catalysts*, 2021, 11: 450
- 63 Saramok M, Inger M, Antoniuk-Jurak K, Szymaszek-Wawryca A, Samojeden B, Motak M. *Catalysts*, 2022, 12: 731
- 64 Chen J, Peng G, Zheng W, Zhang W, Guo L, Wu X. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 6583–6598
- 65 Szymaszek-Wawryca A, Díaz U, Duraczyńska D, Świerczek K, Samojeden B, Motak M. *Int J Mol Sci*, 2022, 23: 10754
- 66 Szymaszek-Wawryca A, Díaz U, Samojeden B, Motak M. *Molecules*, 2022, 27: 2983
- 67 Szymaszek-Wawryca A, Díaz U, Samojeden B, Motak M. *Molecules*, 2023, 28: 4960
- 68 Ryu T, Kang Y, Nam IS, Hong SB. *React Chem Eng*, 2019, 4: 1050–1058
- 69 Guo L, Chen J, He S, Liang T, Lu L, Zheng S, Hu X, Yi L, Wu X. *Catal Commun*, 2023, 181: 106731
- 70 Hu X, Chen J, He S, Liang T, Zheng S, Lu L, Hao C, Chen K, Li T, Yi L, Guo L, Wu X. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 5435–5448
- 71 Yu R, Zhao Z, Shi C, Zhang W. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 2216–2227
- 72 Mytareva AI, Bokarev DA, Krivoruchenko DS, Baeva GN, Belyankin AY, Stakheev AY. *Top Catal*, 2019, 62: 86–92
- 73 Jouini H, Mejri I, Petitto C, Martinez-Ortigosa J, Vidal-Moya A, Mhamdi M, Blasco T, Delahay G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 260: 217–226
- 74 Yuan EH, Li M, Yang MH, Huang X, Zhang K, Han W, Tang Z, Liu ZW. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 331: 111675
- 75 Xiao YD, Jia XH, He D, Huang BC, Yang YX, Zhang Y, Lu MJ, Tu X, Yu CL. *J Environ Sci China*, 2022, 42: 357–368 (in Chinese) [肖远东, 贾学辉, 何丹, 黄碧纯, 杨颖欣, 张勇, 鲁美娟, 涂翔, 喻成龙. 环境科学学报, 2022, 42: 357–368]
- 76 Niu C, Yang CL, Han JB, Xie LJ, Yan HY. *J Mol Catal*, 2019, 33: 229–236 (in Chinese) [牛璨, 杨春柳, 韩金保, 谢丽娟, 闫宏远. 分子催化, 2019, 33: 229–236]
- 77 Wu G, Liu S, Chen Z, Yu Q, Chu Y, Xiao H, Peng H, Fang D, Deng S, Chen Y. *J Taiwan Instit Chem Eng*, 2022, 134: 104355
- 78 Wang Y, Xie L, Liu F, Ruan W. *J Environ Sci*, 2019, 81: 195–204
- 79 Deng J, Liu J, Song W, Zhao Z, Zhao L, Zheng H, Lee AC, Chen Y, Liu J. *RSC Adv*, 2017, 7: 7130–7139
- 80 Chen Z, Liu Q, Guo L, Zhang S, Pang L, Guo Y, Li T. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 286: 119816
- 81 Zhang Y, Wang P, Zhao H, Lyu X, Lei L, Zhang L. *Micropor Mesopor Mater*, 2022, 338: 111937
- 82 Pu Y, Yang L, Yao C, Jiang W, Yao L. *Chemosphere*, 2022, 293: 133465
- 83 Jiang L, Xu Y, Jiang W, Pu Y, Yang L, Dai Z, Yao L. *Sep Purif Tech*, 2023, 322: 124274
- 84 Zhang Y, Wang P, Yu D, Zhao H, Lyu X, Lei L. *J Cent South Univ*, 2022, 29: 2239–2252
- 85 Li H, Schill L, Fehrmann R, Riisager A. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 727–755
- 86 Xu TT, Li GG, Zheng KH, Zhang XY, Zhang X, Zhang SQ. *RSC Adv*, 2023, 13: 638–651
- 87 Liu J, Liu J, Zhao Z, Wei Y, Song W, Li J, Zhang X. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 5833–5842
- 88 Chi B, Qu H, Xing X, Zhong Q. *J Alloys Compd*, 2017, 726: 906–912
- 89 Chen L, Wang X, Cong Q, Ma H, Li S, Li W. *Chem Eng J*, 2019, 369: 957–967
- 90 Liu J, Du Y, Liu J, Zhao Z, Cheng K, Chen Y, Wei Y, Song W, Zhang X. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 704–714
- 91 Liu J, Liu J, Zhao Z, Tan J, Wei Y, Song W. *AIChE J*, 2018, 64: 3967–3978

Research progress in Fe-based molecular sieve NH₃-SCR denitration catalyst

Bohui Cai¹, Zijing An¹, Yue Wang¹, Yan Du¹, Limin Ren^{2*}, Chengyang Yin^{1*}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China

*Corresponding authors (email: lren@dlut.edu.cn; ycy2006cc@126.com, chengyang_yin@163.com)

Abstract: In recent years, nitrogen oxides (NO_x) have become a major source of environmental pollution in the atmosphere. It is found that the denitration efficiency of selective catalytic reduction (SCR) technology can reach over 90%, especially the NH₃-SCR technology with NH₃ as the reducing agent, which is currently the most effective and widely used denitration technology. In this review, the research progress of Fe-based molecular sieve denitration catalysts in NH₃-SCR reaction was reviewed, and their research overview, preparation methods and activity and stability strengthening strategies were summarized. The common Fe-based molecular sieve catalysts such as Fe-ZSM-5, Fe-Beta and Fe-CHA used in NH₃-SCR reaction were introduced in detail. The NH₃-SCR activity, hydrothermal stability, and anti-poisoning performance of Fe-based molecular sieve catalysts were improved by strengthening strategies for synthesizing different topological structures of Fe-based molecular sieve catalysts, introducing different types of metals into Fe-based molecular sieve catalysts and constructing core-shell structures. Finally, the future development directions of Fe-based molecular sieve NH₃-SCR catalysts in terms of denitration efficiency and anti-poisoning performance, as well as industrial applications, were prospected.

Keywords: Fe-based, molecular sieve, catalyst, NH₃-SCR, denitration

doi: [10.1360/SSC-2024-0120](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0120)