小孔分子筛催化剂上氨选择性还原 NO_x 的研究进展

周子正^{1,2}, 王智华^{1,2}, 刘志明^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学, 能源环境催化北京市重点实验室, 北京 100029

* 通讯作者, E-mail: liuzm@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-24; 接受日期: 2018-04-27; 网络版发表日期: 2018-05-25

国家重点研发计划(编号: 2017YFC0210700)和国家自然科学基金(编号: 21677008)资助

摘要 选择性催化还原(NH_3 -SCR) NO_x 是目前用于 NO_x 消除的主流技术. 小孔分子筛催化剂(如Cu/SSZ-13 Cu/SAPO-34等)在 NO_x 的脱除中表现出良好的催化活性和水热稳定性, 是环境催化领域研究的热点. 本文重点总结和评述了几种不同过渡金属负载的小孔分子筛(特别是Cu分子筛)在 NH_3 -SCR脱除 NO_x 中的性能、影响因素以及 NH_3 -SCR的反应机理, 并展望了小孔分子筛在 NO_x 脱除中未来的发展方向.

关键词 氮氧化物, 选择性催化还原, NH_3 , 小孔分子筛

1 引言

NO_x 作为一种典型的致霾污染物, 其污染控制日益引起人们的关注. 氨选择性催化还原 NO_x (NH_3 -SCR)作为 NO_x 脱除的有效手段^[1], 其核心是开发高性能催化剂. 自从Iwamoto等^[2]发现Cu-ZSM-5分子筛催化剂对 NO_x 的脱除具有良好的催化活性后, 分子筛催化剂在 NO_x 的脱除中日益引起关注. Long等^[3]用离子交换法制备了Fe-ZSM-5分子筛用于 NH_3 -SCR反应, 发现其在375~600℃的温度范围内具有较高催化活性和选择性. Cu-ZSM-5催化剂低温活性高并且活性温度窗口宽, 但是其水热稳定性差^[4].

柴油车作为 NO_x 排放的主要污染源, 随着排放法规的逐渐变严, 对 NH_3 -SCR催化剂提出了更高的要求: 不仅具有优异的催化活性, 还需具有良好的水热稳定

性. Cu, Fe交换的小孔分子筛催化剂在 NH_3 -SCR反应中温度窗口宽、水热稳定性高, 已引起国内外研究者的广泛关注^[5-11]. 本文归纳并总结了Cu, Fe, Mn, 以及复合金属小孔分子筛催化剂在 NH_3 -SCR中的最新研究进展, 结合 NH_3 -SCR的反应机理, 重点总结了催化剂结构与性能的构效关系及柴油车尾气成分对催化剂的影响机制等, 并对小孔分子筛在 NO_x 脱除中存在的问题及未来的发展方向进行了展望.

2 Cu小孔分子筛

2.1 Cu-SSZ-13

CHA型分子筛的结构如图1所示, 由 AlO_4 和 SiO_4 四面体通过氧原子首尾连接, 排列成具有有序八元环结构的椭圆形笼, 以及两个六元环和三维交叉孔道.

引用格式: Zhou Z, Wang Z, Liu Z. Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over small-pore zeolite catalysts. *Sci Sin Chem*, 2018, 48: 562-573, doi: 10.1360/N032017-00215

图 1 CHA型分子筛的结构模型(网络版彩图)^[11]Figure 1 Structure model of CHA zeolite (color online)^[11]

2.1.1 Cu-SSZ-13催化剂上NH₃-SCR反应机理

研究者对Cu-SSZ-13在NH₃-SCR反应中的活性位及机理进行了深入研究,发现Cu-SSZ-13催化剂的活性位随着反应温度而变化^[11],高温下活性位是位于六元环表面的铜离子,而低温时活性位可位于多个位置(图1)。与吸附NH₄⁺相比,铜离子更容易吸附NH₃形成铜复合物^[12-14]。考虑到铜复合物直接分解生成N₂和H₂O,其中N₂中两个N原子分别来自NH₃和NO_x,且复合物中H:O比为2:1,因此,铜复合物最可能存在的形式是亚硝基酰胺类似复合物(NO-Cu-NH₂)或硝基铵类似复合物(NO₂-Cu-NH₄或HNO₂-Cu-NH₃)。形成前者复合物的反应机理既可能是E-R机理或L-H机理;而形成后者复合物涉及NO的氧化,是L-H机理。Paolucci等^[15]提出了标准SCR反应机理,如图2所示,亚硝基酰胺类似化合物(H₂NNO)参与了还原反应的循环部分,而硝基铵类似化合物(NO₂NH₄⁺)参与了氧化反应的循环部分,研究表明,位于六元环表面裸露的Cu²⁺和两个Al为活性中心。Paolucci等^[16]还提出了低温反应机理(图3),孤立的Cu^{II}NH₃可以与一个骨架铝中心(左侧循环)或两个骨架铝中心(右侧循环)结合,NO和NH₃在孤立的Cu^{II}NH₃活性位上反应生成N₂和H₂O,同时Cu^{II}NH₃活性位被还原生成Cu^I(NH₃)₂。

2.1.2 结构导向剂及硅铝比的影响

SSZ-13由水热法合成,其性能与结构导向剂、Al和Si来源以及Si/Al比密切相关。结构导向剂(SDA)对分子筛结晶尺寸起决定性作用,N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵可作为SSZ-13合成的结构导向剂。但是

图 2 Cu-SSZ-13上的SCR循环(虚线分为氧化和还原过程,上部分Cu物种是以氧化铜形式存在,下部分Cu物种是以还原铜形式存在)^[15]Figure 2 Proposed SCR cycle over Cu-SSZ-13 (The dotted line separates oxidized Cu (top) from reduced (bottom) halves of redox cycle)^[15] 图 3 低温SCR催化循环过程(灰色代表Cu;黄色代表Si;红色代表O;蓝色代表N;白色代表H)(网络版彩图)^[16]Figure 3 Proposed low-temperature SCR catalytic cycle (Gray, Cu; yellow, Si; red, O; blue, N; and white, H) (color online)^[16]

N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵作为结构导向剂价格昂贵,不利于工业化生产。为了降低成本,Ren等^[17]采用了四乙烯五胺(TEPA)作模板剂,一步合成法合成具有CHA型结构的Cu-SSZ-13,大大降低了合成成本;而且采用一步合成,减少了离子交换的步骤,使实验过程简化。

Si分布决定电荷密度分布,所以选择无机硅源和铝源并在合成时保持不断搅拌,有助于分子筛具有高结晶度。CHA型分子筛的Si/Al比可以由1到无穷大,通过调变Si/Al比,可以合成不同组成的SSZ-13。Cu-SSZ-

13催化剂的Si/Al比与其稳定性、活性温度窗口及 NH_3 -SCR反应的动力学密切相关^[9]。研究发现, 硅铝比在15左右时催化剂热稳定性高, 催化剂的水热稳定性随着Si/Al增加而降低。高Si/Al比时, Cu^{2+} 向 CuO 转化, 孤立的 Cu^{2+} 数量降低, 会诱导水热老化后SSZ-13结构坍塌, 大量的 CuO 化合物会破坏SSZ-13结构, 进而导致Cu-SSZ-13活性下降^[18]。

2.1.3 Cu的影响

Kwak等^[19]用离子交换法制备了Cu-SSZ-13, 在250~500℃的温度窗口内均表现出良好的催化活性, 低温时 NO_x 转化率随着铜含量的增加而增加, 但在高温下增加铜含量, 会促进 NH_3 被 O_2 氧化, 从而没有足够的还原剂 NH_3 还原 NO_x , 导致 NO_x 转化率下降。Kim等^[18]对Cu-SSZ-13水热稳定性的研究发现, 经过850℃水热老化, 催化剂脱铝严重, 导致其几乎完全失活。Cu-SSZ-13中Cu/Al比例与催化剂的活性和水热稳定性密切相关。Han等^[20,21]发现, Cu-SSZ-13的水热稳定性随着水热老化温度和Cu/Al比的增加而单调降低, 水热稳定性的降低是由于双六元环和CHA笼中孤立的 Cu^{2+} 数量降低造成的。在水热老化过程中, 会有 Cu^{2+} 形成团聚的 Cu_xO (包括 CuO 和 Cu_2O), 大量团聚的铜氧化物可能会破坏分子筛的结构, 从而导致催化剂活性的钝化。由于一步合成法制得的分子筛中Cu含量明显高于离子交换法合成的分子筛, Xie等^[22]发现Cu含量在10.3 wt%时候, 高温下活性严重下降, 并且选择性有所降低(图4)。所以在制备催化剂过程中, 要选择适宜的Cu含量。

Gao等^[23]对Cu-SSZ-13在 NH_3 -SCR中的结构和活性进行了研究, 结果表明低的铜含量且环境干燥时, Cu^{2+} 会在六元环表面; 在有结合水时 Cu^{2+} 由于和六元环上的晶格氧相互作用, 位置迁移到八元环笼中。随着铜含量的增加, 两个铜很可能处于同一个晶胞中, 根据EPR分析的Cu-Cu距离表明, 两个Cu位于CHA笼中并且靠近八元环的位置。当铜含量高到一定程度时, 会有少量的Cu在低于800 K时被还原成为 Cu^0 , 这也是二聚铜离子可逆转换的原因。高的铜含量会导致Cu和分子筛相互作用变弱, 有利于 Cu^{2+} 和 Cu^+ 氧化还原循环的发生, 促进 NH_3 的氧化。Moreno-González等^[24]发现, 随着温度升高, 与 Cu^{2+} 配位的 NH_3 会脱附, 促进六元环上 Cu^{2+} 迁移到笼中, 形成活性位点。在200~350℃的温度区间内, NH_3 能导致 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ , 使 Cu^{2+} 和 Cu^+ 同时

图4 不同铜含量的Cu-SSZ-13分子筛的活性和选择性(网络版彩图)^[22]

Figure 4 The activity and selectivity of Cu-SSZ-13 catalyst with different Cu loading (color online)^[22]

存在, 从而促进SCR反应的进行。

2.1.4 杂原子的影响

鉴于Cu-SSZ-13制备过程中容易有残留的 Na^+ , Xie等^[25]研究了 Na^+ 含量的不同对Cu-SSZ-13水热稳定性的影响。通过用不同浓度的稀 HNO_3 对分子筛进行后处理, 得到系列不同Na含量的分子筛(Cu_xNa_y -SSZ-13)。虽然新鲜的催化剂活性无明显差别, 但经过750℃水热老化后, 不同Na含量的Cu-SSZ-13催化剂活性出现了明显差异, $\text{Cu}_{3.9}\text{Na}_{0.8}$ -SSZ-13表现出优异活性, 而 $\text{Cu}_{5.3}\text{Na}_{3.7}$ -SSZ-13和 $\text{Cu}_{4.3}\text{Na}_{2.5}$ -SSZ-13几乎没有活性。²⁷Al和²⁹Si核磁共振谱图显示具有不同钠离子含量的分子筛都具有相同的结构, 说明钠的存在并没有破坏分子筛结构。Cu物种的稳定性随着Na含量增加而下降, 导致催化剂水热稳定性降低。因此, 钠含量的控制是决定催化剂性能的重要参数。

少量的钠元素对分子筛催化活性有促进作用^[25], Gao等^[26]研究了一系列碱性金属和Cu-SSZ-13的相互作用, 结果发现, Li^+ 和 Na^+ 能促进 Cu^{2+} 迁移到有利于反应的活性位, 提高了低温活性并增加了催化剂的水热稳定性。 K^+ 和 Cs^+ 堵塞了分子筛孔道, 限制了分子扩散, 导致活性降低。

2.1.5 制备方法的影响

Zhang等^[27]研究了制备方法的不同对Cu-SSZ-13

性能的影响, 发现对于相近的Si/Al和Cu/Al比的两种分子筛, 一步合成法制备的分子筛(记作Cu-SSZ-13-O)比离子交换法制得的分子筛(记作Cu-SSZ-13-I)具有更高的活性. 经过H₂-TPR, NO+O₂-TPD和EPR表征显示Cu-SSZ-13-O比Cu-SSZ-13-I具有更多的Cu²⁺. 而Cu²⁺不但能提供路易斯酸性位点, 而且还是NO_x吸附与活化的主要活性位点. DRIFTS的结果表明, 在低温下NH₃和路易斯酸性位结合较NH₄⁺和布朗斯特酸性位结合更容易, 并且单齿硝酸根是最活跃硝酸根物种. Cu-SSZ-13-O上单齿硝酸根的生成量比Cu-SSZ-13-I更多, 因此NH₃-SCR反应更容易进行, 这也是Cu-SSZ-13-O具有更高低温活性的原因. 另外, 在低温时Cu-SSZ-13-O和Cu-SSZ-13-I在NH₃-SCR反应中均受动力学限制, 但Cu-SSZ-13-O受孔扩散影响较小, 从而使其具有更高的低温活性.

Zhang等^[28]制作了核壳结构的分子筛(图5), 先用氢氧化钠进行脱硅处理, 形成介孔SSZ-13, 再加入硅源和铝源, 通过自组装形成介孔硅铝酸盐壳. 因为介孔结构的介入, Cu更容易通过离子交换进入分子筛, 孔隙扩散限制也减小, 从而使催化剂的脱硝性得到提高. 通过²⁷Al NMR结果显示, 介孔硅铝酸盐壳(MAS)能减小分子筛脱铝现象, 从而提高其水热稳定性. 通过NH₃-TPD和in-situ DRIFTS研究发现, 该结构中碳氢氧化化的活性位点少, 所以该核壳结构分子筛催化剂具有良好的抗碳氢化合物中毒性能.

2.1.6 H₂O和SO₂的影响

虽然对Cu-SSZ-13催化剂水热稳定性的研究比较

深入, 但是对于反应气氛中H₂O的存在对其活性影响的报道较少. Zhang等^[29]发现300℃反应温度下, 5% H₂O的加入只是导致Cu-SSZ-13催化剂的活性有轻微下降. Wijayanti等^[30]将Cu-SSZ-13催化剂在300℃下通入30 ppm SO₂+ 400 ppm NH₃+400 ppm NO+8% O₂+ 5% H₂O进行预硫化处理, 发现预硫化处理后的催化剂低温活性较新鲜催化剂有明显下降, 在200℃时, 新鲜催化剂上NO_x的转化率达到95%, 而硫化处理的催化剂上NO_x的转化率仅为42%. 此外, 预硫化处理的气氛对催化剂的活性也有明显影响, SO₂+NH₃+NO+O₂+H₂O的预处理气氛较SO₂+O₂+H₂O的处理气氛更容易导致催化剂中毒, 这是由于有NH₃存在的气氛下, 更容易产生硫酸铵, 而硫酸铵是导致Cu-SSZ-13催化剂低温活性下降的主要原因^[30,31]. 若对催化剂进行高温预硫化处理, 此时主要生成CuSO₄, Cu活性位的减少也会导致Cu-SSZ-13催化剂活性下降^[32]. 除了硫酸铵和CuSO₄外, Su等^[33]发现预硫化过程中产生的Al₂(SO₄)₃也是导致催化剂中毒的原因之一. 当硫酸铵是导致Cu-SSZ-13催化剂活性下降的原因时, Brookshear等^[31]发现在500℃对硫化的Cu-SSZ-13催化剂进行脱硫处理, 由于高温下硫酸铵发生分解, 从而使催化剂的活性得到恢复.

2.2 Cu-SAPO-34

2.2.1 Cu-SAPO-34催化剂上NH₃-SCR反应机理

同样具有CHA结构的分子筛SAPO-34近年来也引起研究者的广泛关注. Yu等^[14]对Cu-SAPO-34在NH₃-SCR中的反应机理进行了研究, 发现该反应中涉及两

图5 Meso-SSZ-13@MAS复合材料制备的结构示意图(网络版彩图)^[28]

Figure 5 Schematic representation of the preparation of meso-SSZ-13@MAS composite (color online)^[28]

个反应过程: 氨的氧化及NH₃-SCR反应过程(图6)。对于氨的氧化, NH₃吸附在Cu²⁺上, 羟基和Cu²⁺是活性位点, 其中羟基形成羟基骨架-Si-OH-Al, NH₃氧化在NH₃-SCR中会产生N₂O。对于NH₃-SCR反应过程, 还原剂NH₃与Cu²⁺相结合, 然后NO被氧气氧化, 并在Cu²⁺上以硝酸根或者亚硝酸根形式存在, 继而形成中间产物亚硝酸铵, 最后生成N₂和H₂O。高温时由于存在NH₃的氧化和NH₃-SCR的竞争, 导致Cu-SAPO-34在高温下活性下降。

Wang等^[34]发现, 硝酸根和亚硝酸根是Cu-SAPO-34催化NH₃-SCR反应的关键物种。硝酸根和亚硝酸根在催化剂表面发生化合和分解反应。这些表面化合物和NH₃在路易斯酸位点反应形成NH₄NO₂和NH₄NO₃, 继而分解生成N₂和H₂O。在低温并有NO存在时, NH₄NO₃分解成N₂和H₂O, 从而使催化剂具有优异的低温催化活性(图7)。

2.2.2 Cu的影响

Cu-SAPO-34上Cu含量与其催化NH₃-SCR反应的性能密切相关。Wang等^[35]研究了Cu含量对Cu-SAPO-34催化剂中Cu的结构及性能的影响, 发现Cu存在几种不同形式: 单独的Cu²⁺, Cu_xO_y (二聚铜和低聚铜)和CuO, 而Cu⁺的存在取决于氧化/还原气氛, 如在氧化条件下只有Cu²⁺位点。在Cu含量低于2 wt%时, 单独的Cu²⁺和Cu_xO_y均随着Cu负载量的增加而增多, 单独的Cu²⁺是反应的活性位点。Xue等^[36]也发现, Cu²⁺是Cu-SAPO-34低温催化NH₃-SCR的活性位点, Cu_xO_y在高温时会催化NH₃自身氧化, 所以在制备催化剂过程中要控制Cu的含量, Cu含量不宜过高。

除了Cu含量外, 硅含量对催化剂的性能也有重要影响, Petitto等^[37]发现, 550℃煅烧时, 硅含量越高, 活性越高, 但是经过850℃水热老化后, 活性大幅度下降, 所以要选择合适的Si含量来合成分子筛。合成SAPO-34常用的模板剂有四乙胺、三乙胺、吗啉等^[38]。

2.2.3 H₂O, CO₂和SO₂的影响

Leistner等^[39]研究了低温下H₂O对Cu-SAPO-34催化剂NH₃-SCR性能的影响, 发现H₂O的存在使催化剂活性明显下降。Yu等^[40]研究CO₂和H₂O对Cu-SAPO-34催化剂的影响, 结果表明CO₂在该反应中对NH₃吸附和NO转化几乎没有影响, 而H₂O的加入改善了Cu-SAPO-

图6 在Cu-SAPO-34上, NH₃氧化和NH₃-SCR反应的机理示意图^[34]

Figure 6 NH₃ oxidation and NH₃-SCR mechanism over Cu-SAPO-34 catalyst^[34]

图7 Cu-SAPO-34上SCR反应路径(网络版彩图)^[34]

Figure 7 Proposed SCR reaction pathway on Cu-SAPO-34 (color online)^[34]

34催化剂的酸性, 有利于NH₃-SCR反应进行。研究表明, 低温时H₂O的存在能提高Cu的还原能力, 而还原能力的增强有助于提高SCR反应的活性; H₂O还会降低NH₃-SCR的E_a数值, 促进NO_x的转化; 另外, 水的存在能增加酸性和NH₃的吸附量, 促进NO_x的转化。在高温时, 酸性的增加会使NH₃在Cu-SAPO-34上氧化的E_a值变大, 从而抑制高温时NH₃自身氧化, 降低NH₃-SCR中副反应的产生。Yu等^[40]发现分子筛中铜含量少可能会减弱Cu-Cu之间作用, 减少活性位的铜转移到非活性位; 并且水的添加量也较Leistner等^[39]的实验中的水少, 这可能是导致研究结果不同的原因。

除了H₂O和CO₂外, SO₂对Cu-SAPO-34催化剂的性能也有影响。Kumar等^[41]研究发现, 对催化剂进行硫处理会导致催化剂比表面积下降, 孔容变小, 这是由于部分孔的堵塞造成的。NH₃-TPD结果表明, 硫处理后的催化剂上氨的吸附量较新鲜的催化剂略微下降, 表明

SO₂对NH₃吸附影响较小. 经过硫处理后, 较少的Cu位点参与氧化还原过程, 说明添加的SO₂主要和Cu位点相互结合. 虽然加入SO₂之后, 对SCR活性有显著影响, 但是对NH₃和NO氧化影响甚微. Wang等^[42]也同样对Cu/SAPO-34抗硫性进行了研究, 结果是硫化后的催化剂会形成硫酸铜, 在150~350℃温度区间, 温度越高, 形成的硫酸铜越多, 250℃时NH₃会抑制硫酸铜的形成, 因为氨气会和SO₂竞争Cu位点, 取而代之形成硫酸铵. 硫酸铜和硫酸铵的形成均会抑制SCR反应的进行. Liu等^[43]对Cu/SAPO-34的抗硫性进行研究, 并且和商业用的VWTi催化剂进行对比, 发现其抗硫性优于商业用催化剂.

Jangjou等^[44]对Cu-SAPO-34的SO₂中毒进行深入研究, 发现SO₂对低温SCR反应具有明显的抑制作用, 但高温下影响相对较小, 在温度大于550℃时候, 活性可以恢复. 和SO₂相比, SO₃对催化剂影响更为严重, 而且不可逆. 造成低温活性差的原因是, 低温活性位点六元环上的Cu²⁺被S物质中毒, 八元环中的Cu位点虽没有完全中毒, 但是位置发生偏移. 在脱硫过程中, 硫酸铵在350℃容易分解, 而且NH₃能促使硫形成不稳定的硫酸铵, 可以利用这一性质实现对硫中毒催化剂再生.

2.3 Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34的比较

鉴于Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34均对NH₃-SCR反应具有良好的催化活性, Ma等^[45]对两种催化剂进行了比较, 如图8所示, 发现在整个温度区间范围内, Cu-SAPO-34的脱硝催化活性高于Cu-SSZ-13. Wang等^[46]对两种催化剂老化之后进行比较, 发现经过800℃老化后, Cu-SSZ-13活性显著下降; 而Cu-SAPO-34仍保持高活性. NH₃-TPD结果表明, 水热老化后Cu-SAPO-34中路易斯酸和布朗斯特酸位增加, 而Cu-SSZ-13酸性位减少. XRD结果显示, Cu-SSZ-13经过800℃老化之后结构坍塌, 而Cu-SAPO-34保持原有结构.

2.4 其他Cu小孔分子筛催化剂

除了Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34外, 研究者还对其其他类型的Cu基分子筛进行了研究. Martínez-Franco等^[47]用一步合成法合成Cu-SAPO-18. Cu和三亚乙基四胺、四乙烯五胺混合, *N,N*-二异丙基乙胺和*N,N*-二甲基-3,5-二甲基哌啶分别作为模板剂和协助模板剂, 再加入P, Si, Al等元素一步合成Cu-SAPO-18. 一步合

图8 Cu-SAPO-34 (红), Cu-SSZ-13 (蓝)在NH₃-SCR上不同空速下的NO_x转化率. 反应条件: 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 5% CO₂, 5% H₂O, N₂做平衡气(网络版彩图)^[45]

Figure 8 Catalytic performance for SCR of NO_x with ammonia on Cu-SAPO-34 (red) and Cu-SSZ-13 (blue) catalysts under different space velocity. Reaction conditions: 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 5% CO₂, 5% H₂O, and N₂ as balance gas (color online)^[45]

成虽然节省时间, 但该方法引入的有机模板剂多, 易对环境产生污染. Li等^[48]用*N,N*-二异丙基乙基胺(C₈H₁₉N)作为结构导向剂合成了分子筛SAPO-18, 并通过浸渍法得到Cu-SAPO-18 (分子筛结构如图9所示). 发现Cu-4.42 (4.42代表Cu的质量含量)催化剂有良好的脱硝性能, 并且低温催化活性高, 活性温度窗口宽(200~450℃范围内转化率>80%). 通过TEM, XPS, UV-vis DRS等发现, 催化剂上不存在[Cu-O-Cu]²⁺, 而单独的Cu²⁺是活性中心, 由于Cu-4.42催化剂上单独的Cu²⁺数量最多, 所以其低温活性最好. 假设了7种位置铜位点, 两种情况是在笼中, 5种情况在不同面上, DFT计算结果表明, 单独的铜位于梨形腔中, 在六元环中形成Cu-O键. 图10显示了Cu-SAPO-18催化NH₃-SCR的反应过程, 外圈代表标准SCR, 内圈代表快速SCR. 其中NH₃分解成NH₂和NO氧化成NO₂是Cu-SAPO-18催化NH₃-SCR反应的关键步骤, 这个循环包括Cu²⁺的还原和Cu⁺的氧化, 目标产物N₂是由中间产物HNNOH和NH₄NO₂分解生成的.

除了SAPO-18外, SSZ-39也具有AEI结构, Corma等^[49,50]用高Si含量的USY分子筛作为硅源和铝源, 并用*N,N*-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓作为有机结构导向剂合成了SSZ-39. Moliner^[50]和Maruo^[51]等分别用*N,N*-二甲基-3,5-二甲基哌啶和四乙基磷作为结构导向剂合成了SSZ-39 (分别记作N-SSZ-39和P-SSZ-39), 发现二者

图9 Cu-SSZ-39中7种铜活性位点可能的位置(红色代表O原子, 粉色代表P和Al, 黄色代表Si) (网络版彩图)^[48]

Figure 9 Seven possible positions of active Cu sites in Cu-SSZ-39 (Atom color code: O, red; Al and P, pink; Si, yellow) (color online)^[48]

图10 Cu-SSZ-39催化剂上NH₃-SCR的反应路径(红色代表fast-SCR过程, 黑色代表standard-SCR过程) (网络版彩图)^[48]

Figure 10 Proposed NH₃-SCR reaction path over Cu-SSZ-39 catalyst (The fast SCR cycle is represented in red and the standard SCR cycle is represented in black) (color online)^[48]

均具有良好的活性, 经过水热老化后, 反应活性无明显下降, 说明Cu-SSZ-39具有良好的水热稳定性. Cu-SSZ-39和Cu-CHA型催化剂活性的比较如图11所示^[50], Cu-CHA型催化剂在350~420℃的温度区间内NO_x的转化率为100%, 但在高温时活性明显下降; 而Cu-SSZ-39具有很宽的温度窗口(250~450℃), 并且在高温时(550℃)仍然能保持较高的NO_x转化率(80%), 水的存在并没有导致Cu-SSZ-39催化能力的下降, 表明这种催化剂具有良好抗水性能. 经过600℃和750℃老化, Cu-CHA型活性明显下降, 而Cu-SSZ-39活性却保持良好, 证明了其具有很高的水热稳定性. Cu在CHA型分子筛中更偏向位于CHA笼中, 并和两个六元环中的三个氧原子配位, 维持Cu-CHA型分子筛的稳定性. 而SSZ-39

图11 新鲜及老化处理后的Cu-SSZ-39和Cu-CHA的活性比较^[50]

Figure 11 Comparison of the activities of fresh and aged Cu-SSZ-39 and Cu-CHA^[50]

分子筛是具有八元环的小孔分子筛, 并且也有两个六元环结构^[52]. SSZ-39不仅和CHA型分子筛相同尺寸, 而且表现出相同的结构强度, 都有3D孔结构. Cu-SSZ-39合成中用高硅分子筛, Si/Al明显高于Cu-CHA型, 所以水热老化后不易脱铝, 具有优异的稳定性.

AFX型分子筛(SSZ-16)也是具有3D小孔结构的分子筛, Fickel等^[53]人对Cu-SAPO-34, Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16和Cu-ZSM-5等分子筛在NO_x脱除中的性能进行了对比, 发现Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-16活性高于Cu-ZSM-5, 经过15 h水热老化仍能保持高的SCR活性. Leistner等^[54]人对Cu-BEA, Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34也进行了研究, 得出了相似的结论. 大孔分子筛Cu-BEA离子交换程度大, 铜具有高的负载量就会容易发生NH₃氧化和NO氧化. 分子筛类型不同, 也会导致活性不同, 经过TPR表征后, Cu-SAPO-34中的Cu更容易被还原, 促进了氧化还原过程, 这也是Cu-SAPO-34在150℃时候具有更高活性的原因.

最近, 同样具有小孔结构的Cu-LTA分子筛在NH₃-SCR反应中呈现出良好的活性和优异的水热稳定性^[55]. 如图12(a)所示, Cu-LTA分子筛中存在两种Cu, 一个是位于六元环中心的Cu²⁺ (记作Cu(1)), 另一个是在SOD笼中Cu⁺ (记作Cu(2)). Cu-LTA分子筛随着水热老化温度升高, 其在593 K反应温度下活性逐渐提高(图12(b)). Leistner等^[54]认为在水热老化过程中, SOD笼中

图 12 (a) 新鲜的Cu-LTA分子筛结构图, 两种Cu位点分别记作Cu(1)和Cu(2) (红色代表O原子, 黄色代表Si, 蓝色代表Cu); (b) 不同水热老化温度处理的Cu-LTA催化剂在593 K温度下NO的转化率(网络版彩图)^[55]

Figure 12 (a) Structure of fresh Cu-LTA catalyst with two different Cu sites labeled as Cu(1) and Cu(2) (Color code: yellow, Si; red, O; blue, Cu); (b) The NO conversions at 593 K over fresh and aged catalysts are given as a bar diagram (color online)^[55]

Cu⁺转移到六元环中, 并且被氧化成Cu²⁺是其活性提高的主要原因。

除了Cu分子筛外, 研究者也对铁基小孔分子筛在NH₃-SCR反应中的应用进行了研究。

3 Fe小孔分子筛

Fe-SSZ-13制备方法和Cu-SSZ-13类似。由于Fe²⁺尺寸小, 它更容易进行离子交换, 制备Fe-SSZ-13要注意的是防止Fe²⁺被氧化成Fe³⁺^[56]。Gao等^[57]对Fe-SSZ-13进行深入研究, 发现小孔分子筛不妨碍Fe²⁺进行离子交换, 在新鲜样品中借助Mössbauer和FTIR光谱追踪Fe, 虽然Fe数量和准确位置尚不确定, 但是可以确定的是Fe在骨架外, 形成典型的单体和二聚体(有水存在形成[Fe(OH)₂]⁺和[HO-Fe-O-Fe-OH]²⁺), 脱水后形成[FeO]⁺和[-O-Fe-Fe-O-]²⁺。经过水热老化后大部分Fe转换成FeAlO_x和FeO_x, 并且高度无序, 但是仍有一些骨架外Fe存在, 这也是Fe高温活性好的原因之一。Gao等^[58]通过调整Fe的含量对Fe物种在催化NH₃-SCR反应中的作用进行了研究, 发现反应的活化能没有随着铁含量的增加而改变, 说明不同样品具有相同的活性中心。通过反应速率和Fe含量的关系发现Fe³⁺是低温标准SCR (≤260℃)反应的活性中心, 二聚铁位点是NO和NH₃氧化的活性位点(图13)。Kovarík等^[59]研究了水热老化对Fe/SSZ-13活性位点的影响, 发现在600℃和700℃水热老化减少了不活跃的Fe²⁺, 从而有助于SCR活性; 但是在800℃下Al和各种Fe位点结合抑制了SCR活性。Szanyi等^[60]研究分子筛中Fe²⁺化学配位, 发现Fe²⁺

图 13 Fe/SSZ-13在NH₃-SCR反应活性位点(网络版彩图)^[58]

Figure 13 The activity sites over Fe/SSZ-13 in NH₃-SCR reaction (color online)^[58]

分别在六元环和八元环中, 在大量的NO气体存在时, 六元环中Fe²⁺只能吸附单个NO分子, 八元环能吸附多个NO分子形成二聚或三聚亚硝酸酰胺。

4 Mn小孔分子筛

Pang等^[61]对Mn/SAPO-34进行了研究, 发现Mn可在孔道中由Mn²⁺转化成Mn³⁺或者Mn⁴⁺, 并且主要分布在外表面。4Mn/SAPO-34和8Mn/SAPO-34活性明显高于1Mn/SAPO-34和2Mn/SAPO-34 (Mn前面的数字代表其质量含量), 这是由于Mn³⁺和Mn⁴⁺的含量在前两种催化剂上有所增加, 但是8Mn/SAPO-34的活性却低于4Mn/SAPO-34, 当Mn的含量为8%时, 由于Mn的聚集致使裸露的MnO_x数量少, 布朗斯特酸性位点少, 导致其活性下降。DRIFTS的研究发现, NH₃主要吸附在布朗斯特酸性位上, 低温时主要遵循E-R反应机理: 气相

图 14 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 催化 NH_3 -SCR反应路径(网络版彩图)^[62]

Figure 14 Reaction pathway for NH_3 -SCR on $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ catalyst (color online)^[62]

NO 直接和活化的 NH_3 发生反应生成 N_2 。

Yu等^[62]借助原位红外光谱对 $\text{Mn}/\text{SAPO-34}$ 催化剂上 NH_3 -SCR反应机理进行了研究(图14), 布朗斯特酸性位和路易斯酸位同时参与反应, $-\text{NH}_2$ 物种对反应的进行起关键作用。在 200°C 时候, L-H机理和E-R可能同时发生: 一方面 NO 和 $-\text{NH}_2$ 反应形成 NH_2NO 中间物质, 之后分解生成 N_2 和 H_2O ; 同时 NH_3 或者 $-\text{NH}_2$ 都能和 NO_x 反应, 生成 NH_4NO_2 和 NH_2NO , 进而分解生成 H_2O 和 N_2 。

5 复合金属小孔分子筛催化剂

为了提高催化剂的活性, 可以通过助剂的添加形成双金属(或多金属)小孔分子筛催化剂。Li等^[63]发现, MnNi- SAPO-34 催化剂具有优异的催化活性、稳定性和选择性。Mn和Ni物种和骨架物质匹配, 并且二者形成氧化-还原循环($\text{Ni}^{3+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$), 有利于反应活性和选择性的提高。In-situ DRIFTS结果表明, NH_3 吸附在布朗斯特酸和路易斯酸位上, NO_x 由于在催化剂表面吸附较弱, 所以该反应过程是吸附在催化剂表面的 NH_3 和气相中的 NO_x 反应, 遵循E-R反应机理。Dong等^[64]研究了助剂Ce对 Cu- SAPO-34 催化剂活性的影响, 发现低温活性由于Ce的添加而降低, 这可能是由于Ce和Cu相互作用, 导致单独的 Cu^{2+} 数量下降, 进而影响了低温催化活性。但是Ce的添加可明显改善 Cu- SAPO-34

在高温下($>400^\circ\text{C}$)的活性。

Yin等^[65]将1% Fe浸渍在一步法合成的 Cu-SSZ-13 分子筛上, 该催化剂表现出优异的活性和良好的抗硫性能, 并且Fe通过浸渍法引入到 Cu-SSZ-13 中比离子交换法所得催化剂活性更高。Zhang等^[66]在 Cu-SSZ-13 中分别添加了Fe和MnCe, 明显提高了催化剂活性、选择性、抗硫性和水热稳定性, NH_3 -TPD结果显示, 助剂的添加明显增加了路易斯酸性位的数量, 从而有利于反应活性的提高。XPS结果表明, Fe^{2+} 有助于增强 NH_3 -SCR反应活性。Zhao等^[67]在 Cu- SAPO-34 浸渍0.5%, 1%, 1.5%含量的Fe, Fe的存在形式有 Fe^{3+} , Fe_xO_y 低聚物及 Fe_2O_3 , 发现1 %wt Fe/ Cu- SAPO-34 活性最佳, 因为适当的Fe含量会降低分子筛上CuO含量, 同时增加 Cu^{2+} 含量。浸渍Fe之后, 由于 Fe_2O_3 堵塞孔道, 导致低温活性($<200^\circ\text{C}$)下降; 同时 Cu^{2+} 数量增加, 因此 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 时的活性升高; 高于 350°C 时活性又缓慢下降, 这是由于CuO数量的减少造成的。

6 结论与展望

Cu基小孔分子筛型催化剂(如 Cu/SSZ-13 , Cu/SAPO-34 等)在 NH_3 -SCR反应中显示出良好的催化活性和水热稳定性, 其可在 200°C 以上的温度范围内高效脱除 NO_x 。但是随着柴油车排放标准的逐步加严, 对催化剂的低温脱硝性能提出了更高的要求。因此, 如何提高小孔分子筛催化剂的低温催化活性是研究的重点之一。目前通过一些原位表征技术, 对于 Cu-CHA 型分子筛催化剂上的反应活性中心的位置及其作用机制有了一定的认识, 但是对于活性中心在不同温度条件下是如何转化的? 不同活性位点在 NO_x 脱除的作用机制如何? SO_2 在反应条件下与活性中心的作用机制以及对反应路径的影响等都需深入探索。鉴于Mn基分子筛低温活性好, Fe基分子筛高温活性好, 如何通过合成方法的优化, 最大限度的发挥不同过渡金属以及与小孔分子筛间的协同效应, 提高复合型金属小孔分子筛催化剂的脱硝性能及稳定性, 以及复合型金属小孔分子筛上 NH_3 -SCR的反应机理, 也需进一步深入研究。

参考文献

- 1 Liu Z, Ihl Woo S. *Catal Rev*, 2006, 48: 43–89

- 2 Iwamoto M, Furukawa H, Mine Y, Uemura F, Mikuriya S, Kagawa S. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986, 16: 1272–1273
- 3 Long RQ, Yang RT. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5595–5596
- 4 Sullivan JA, Cunningham J, Morris MA, Keneavey K. *Appl Catal B-Environ*, 1995, 7: 137–151
- 5 Xie LJ, Shi XY, Liu FD, He H. *Acta Sci Circumst*, 2016, 36: 3554–3560 (in Chinese) [谢利娟, 石晓燕, 刘福东, 贺泓. 环境科学学报, 2016, 36: 3554–3560]
- 6 Xie LJ, Liu FD, Shi XY, He H. *Chem Ind Eng Pro*, 2016, 35: 2464–2468 (in Chinese) [谢利娟, 石晓燕, 刘福东, 贺泓. 化工进展, 2016, 35: 2464–2468]
- 7 Weng D, Wang L, Wu XD, Ran R, Si ZC. *Sci Technol Rev*, 2013, 31: 68–73 (in Chinese) [翁端, 王蕾, 吴晓东, 冉锐, 司知鑫. 科技导报, 2013, 31: 68–73]
- 8 Wang J, Zhao H, Haller G, Li Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 346–354
- 9 Paolucci C, Iorio JRD, Ribeiro FH, Gounder R, Schneider WF. *Adv Catal*, 2016, 59: 1–107
- 10 Xin Y, Li Q, Zhang Z. *ChemCatChem*, 2018, 10: 29–41
- 11 Beale AM, Gao F, Lezcano-Gonzalez I, Peden CHF, Szanyi J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7371–7405
- 12 Lezcano-Gonzalez I, Deka U, Arstad B, Van Yperen-De Deyne A, Hemelsoet K, Waroquier M, Van Speybroeck V, Weckhuysen BM, Beale AM. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 1639–1650
- 13 Zhu H, Kwak JH, Peden CHF, Szanyi J. *Catal Today*, 2013, 205: 16–23
- 14 Yu T, Hao T, Fan D, Wang J, Shen M, Li W. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6565–6575
- 15 Paolucci C, Verma AA, Bates SA, Kispersky VF, Miller JT, Gounder R, Delgass WN, Ribeiro FH, Schneider WF. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11828–11833
- 16 Paolucci C, Khurana I, Parekh AA, Li S, Shih AJ, Li H, Di Iorio JR, Albarracin-Caballero JD, Yezerets A, Miller JT, Delgass WN, Ribeiro FH, Schneider WF, Gounder R. *Science*, 2017, 357: 898–903
- 17 Ren L, Zhang Y, Zeng S, Zhu L, Sun Q, Zhang H, Yang C, Meng X, Yang X, Xiao FS. *Chin J Catal*, 2012, 33: 92–105
- 18 Kim YJ, Lee JK, Min KM, Hong SB, Nam IS, Cho BK. *J Catal*, 2014, 311: 447–457
- 19 Kwak JH, Tran D, Szanyi J, Peden CHF, Lee JH. *Catal Lett*, 2012, 142: 295–301
- 20 Han S, Ye Q, Cheng S, Kang T, Dai H. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 703–717
- 21 Han S, Cheng J, Zheng C, Ye Q, Cheng S, Kang T, Dai H. *Appl Surf Sci*, 2017, 419: 382–392
- 22 Xie L, Liu F, Ren L, Shi X, Xiao FS, He H. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 566–572
- 23 Gao F, Walter ED, Karp EM, Luo J, Tonkyn RG, Kwak JH, Szanyi J, Peden CHF. *J Catal*, 2013, 300: 20–29
- 24 Moreno-González M, Hueso B, Boronat M, Blasco T, Corma A. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 1011–1017
- 25 Xie L, Liu F, Shi X, Xiao FS, He H. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 206–212
- 26 Gao F, Wang Y, Washton NM, Kollár M, Szanyi J, Peden CHF. *ACS Catal*, 2015, 5: 6780–6791
- 27 Zhang T, Qiu F, Chang H, Li X, Li J. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 6294–6304
- 28 Zhang T, Qiu F, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 195: 48–58
- 29 Zhang R, Li Y, Zhen T. *RSC Adv*, 2014, 4: 52130–52139
- 30 Wijayanti K, Leistner K, Chand S, Kumar A, Kamasamudram K, Currier NW, Yezerets A, Olsson L. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 2565–2579
- 31 Brookshear DW, Nam J, Nguyen K, Toops TJ, Binder A. *Catal Today*, 2015, 258: 359–366
- 32 Wijayanti K, Xie K, Kumar A, Kamasamudram K, Olsson L. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 142–154
- 33 Su W, Li Z, Zhang Y, Meng C, Li J. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 1523–1528
- 34 Wang D, Zhang L, Kamasamudram K, Epling WS. *ACS Catal*, 2013, 3: 871–881
- 35 Wang D, Zhang L, Li J, Kamasamudram K, Epling WS. *Catal Today*, 2014, 231: 64–74
- 36 Xue J, Wang X, Qi G, Wang J, Shen M, Li W. *J Catal*, 2013, 297: 56–64
- 37 Petitto C, Delahay G. *Chem Eng J*, 2015, 264: 404–410
- 38 Yu T, Fan D, Hao T, Wang J, Shen M, Li W. *Chem Eng J*, 2014, 243: 159–168
- 39 Leistner K, Olsson L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 192–199
- 40 Yu T, Wang J, Shen M, Wang J, Li W. *Chem Eng J*, 2015, 264: 845–855
- 41 Wijayanti K, Andonova S, Kumar A, Li J, Kamasamudram K, Currier NW, Yezerets A, Olsson L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166–167: 568–579

- 42 Wang C, Wang J, Wang J, Yu T, Shen M, Wang W, Li W. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 204: 239–249
- 43 Liu X, Wu X, Weng D, Si Z. *Catal Commun*, 2015, 59: 35–39
- 44 Jangjou Y, Wang D, Kumar A, Li J, Epling WS. *ACS Catal*, 2016, 6: 6612–6622
- 45 Ma L, Cheng Y, Cavataio G, McCabe RW, Fu L, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 156–157: 428–437
- 46 Wang D, Jangjou Y, Liu Y, Sharma MK, Luo J, Li J, Kamasamudram K, Epling WS. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 438–445
- 47 Martínez-Franco R, Moliner M, Corma A. *J Catal*, 2014, 319: 36–43
- 48 Li Y, Deng J, Song W, Liu J, Zhao Z, Gao M, Wei Y, Zhao L. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 14669–14680
- 49 Martín N, Boruntea CR, Moliner M, Corma A. *Chem Commun*, 2015, 51: 11030–11033
- 50 Moliner M, Franch C, Palomares E, Grill M, Corma A. *Chem Commun*, 2012, 48: 8264–8266
- 51 Maruo T, Yamanaka N, Tsunoji N, Sadakane M, Sano T. *Chem Lett*, 2014, 43: 302–304
- 52 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
- 53 Fickel DW, D’Addio E, Lauterbach JA, Lobo RF. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 102: 441–448
- 54 Leistner K, Mihai O, Wijayanti K, Kumar A, Kamasamudram K, Currier NW, Yezerets A, Olsson L. *Catal Today*, 2015, 258: 49–55
- 55 Ahn NH, Ryu T, Kang Y, Kim H, Shin J, Nam IS, Hong SB. *ACS Catal*, 2017, 7: 6781–6785
- 56 Feng X, Keith Hall W. *J Catal*, 1997, 166: 368–376
- 57 Gao F, Kollár M, Kukkadapu RK, Washton NM, Wang Y, Szanyi J, Peden CHF. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 407–419
- 58 Gao F, Zheng Y, Kukkadapu RK, Wang Y, Walter ED, Schwenzer B, Szanyi J, Peden CHF. *ACS Catal*, 2016, 6: 2939–2954
- 59 Kovarik L, Washton NM, Kukkadapu R, Devaraj A, Wang A, Wang Y, Szanyi J, Peden CHF, Gao F. *ACS Catal*, 2017, 7: 2458–2470
- 60 Szanyi J, Gao F, Kwak JH, Kollár M, Wang Y, Peden CHF. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 10473–10485
- 61 Pang C, Zhuo Y, Weng Q. *RSC Adv*, 2017, 7: 32146–32154
- 62 Yu C, Huang B, Dong L, Chen F, Liu X. *Catal Today*, 2017, 281: 610–620
- 63 Li R, Li Z, Chen L, Dong Y, Ma S, Yuan F, Zhu Y. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4984–4995
- 64 Dong X, Wang J, Zhao H, Li Y. *Catal Today*, 2015, 258: 28–34
- 65 Yin C, Cheng P, Li X, Yang RT. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7561–7568
- 66 Zhang D, Yang RT. *Appl Catal A-General*, 2017, 543: 247–256
- 67 Zhao H, Li H, Li X, Liu M, Li Y. *Catal Today*, 2017, 297: 84–91

Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over small-pore zeolite catalysts

Zizheng Zhou^{1,2}, Zhihua Wang^{1,2}&, Zhiming Liu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Beijing Key Laboratory of Energy Environmental Catalysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: liuzm@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ (NH₃-SCR) is one of the most effective methods for the removal of NO_x. Small-pore zeolite catalysts, such as Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34, have attracted more and more attention for the NH₃-SCR of NO_x due to the high activity and hydrothermal stability. The recent advances of NH₃-SCR of NO_x over small-pore zeolite catalysts (especially Cu-based zeolite) are reviewed. Special attention is laid on the catalytic performance, influence factors and the NH₃-SCR reaction mechanism. Finally, future research on the small-pore zeolite catalysts for NH₃-SCR of NO_x is proposed.

Keywords: nitrogen oxides, selective catalytic reduction, NH₃, small-pore zeolite

doi: [10.1360/N032017-00215](https://doi.org/10.1360/N032017-00215)