

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017082504

李歌, 王宝冬, 马静, 等. 低温锰基分子筛脱硝催化剂的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 769-781.

LI Ge, WANG Baodong, MA Jing, et al. Manganese-based molecular sieve catalysts for low-temperature NH_3 -SCR[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 769-781.

低温锰基分子筛脱硝催化剂的研究进展*

李 歌^{1,2} 王宝冬^{1**} 马 静¹ 周佳丽¹ 李永龙¹
徐文强¹ 韩一帆² 孙 琦^{1**}

(1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京, 102211; 2. 华东理工大学化学反应工程国家重点实验室, 上海, 200237)

摘 要 本文综述了近年来国内外有关低温锰基分子筛 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展, 较为全面地总结了该系列催化剂主组分 MnO_x 、助剂的选择及其对催化性能的影响, 分析了锰基低温分子筛脱硝催化剂的 H_2O 和 SO_2 中毒机理, 对锰基分子筛催化剂上低温 NH_3 -SCR 反应机理进行了详细总结, 并对分子模拟在分子筛催化剂设计中的应用做了介绍. 最后, 针对锰基分子筛应用于低温 NH_3 -SCR 所存在的问题, 展望了该领域未来可能的发展方向和研究热点.

关键词 NH_3 -SCR, 低温脱硝, 分子筛, 过渡金属, 抗水抗硫性能, 反应机理.

Manganese-based molecular sieve catalysts for low-temperature NH_3 -SCR

LI Ge^{1,2} WANG Baodong^{1**} MA Jing¹ ZHOU Jiali¹ LI Yonglong¹
XU Wenqiang¹ HAN Yifan² SUN Qi^{1**}

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing, 102211, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: In this paper, recent progress in the research of Mn-based molecular sieves catalysts for low temperature NH_3 -SCR is reviewed, and the effects of the main components of MnO_x , and additives on the catalyst properties are summarized. The mechanism of H_2O and SO_2 poisoning of Mn-based molecular sieve catalyst was analyzed. The mechanism of NH_3 -SCR reaction on Mn-based molecular sieve catalyst was summarized in detail. The application of molecular simulation in molecular sieve catalyst design was introduced. Finally, aiming at the problems existing in the low temperature NH_3 -SCR for manganese-based molecular sieves, the future development direction and research hotspots of this field are proposed.

Keywords: NH_3 -SCR, low temperature denitrification, molecular sieve, transition metal, water and sulfur resistance, reaction mechanism.

我国煤炭资源丰富且廉价, 是世界上最大的煤炭生产和消耗国, 预计在今后 50 年内, 我国以煤炭为主的能源结构不会发生显著变化. 2016 年, 我国煤炭产量达 34.1 亿吨, 虽然同比减少 9.1%, 但仍占世界

2017 年 8 月 25 日收稿 (Received: August 25, 2017).

* 中国博士后科学基金 (2017M610723) 资助.

Supported by China Postdoctoral Science Foundation (2017M610723).

** 通讯联系人, Tel: 861057339633, E-mail: wangbaodong@nicenergy.com (王宝冬); sunqi@nicenergy.com (孙琦)

Corresponding author, Tel: 861057339633, E-mail: wangbaodong@nicenergy.com (Wang Baodong); sunqi@nicenergy.com (Sun Qi)

的 45%;煤炭消费量为 43.6 亿吨,同比下降 4.7%,但仍占世界煤炭消费量的一半^[1].由燃煤排放的 SO_2 和 NO_x 急剧增加,污染日益严重.据统计,全国烟尘排放量的 70%、二氧化硫排放量的 90%、氮氧化物的 67%、二氧化碳的 70%都来自于燃煤^[1-2].大气污染严重破坏生态环境和危害人类呼吸系统,危害心血管健康,加大癌症发病率,甚至影响人类基因造成遗传疾病.同时也造成了巨大的经济损失,已成为制约社会发展的重要因素之一.为了保护环境,实现人类的可持续发展,世界各国制定了严格的环保法规,如美国、日本、德国等都制定了严格的二氧化硫和氮氧化物的排放标准,并规定了严格执行的削减计划.我国也从 2012 年起实施《火电厂大气污染物排放标准》(GB1322—2011)的相关规定,规定要求大部分地区新建电厂 SO_2 和 NO_x 的排放标准浓度应降至 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[2].长期以来烟气净化技术主要集中在除尘和脱硫方面,但随着人们对危害的逐步认识,脱除氮氧化物已成为当前紧迫的任务.

烟气脱硝是氮氧化物污染控制措施中的最重要的方法.技术主要分为两大类:湿法脱硝和干法脱硝.湿法主要包括:碱液吸收、氧化吸收、液相还原吸收等;干法脱硝包含催化还原,催化裂解和固体吸附法,目前应用较广的是催化还原法,包括选择性催化还原(SCR)和非选择性催化还原(NSCR).SCR 是所有方法中氮氧化物脱除率最高的,与燃烧改性相结合,可减少 90%的 NO_x 排放.欧洲和日本装备的 SCR,能脱除 60%—80%的 NO_x ,氨逃逸率低于 $3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3].目前, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂已被广泛应用于脱除燃煤火电厂等固定源所排放的氮氧化物,其最佳活性温度区间为 350—450 °C,具有优异的 NO_x 净化效率和抗 SO_2 中毒性能;但该催化剂在低温下无法达到理想的脱硝效果,并且活性组分 V_2O_5 有剧毒等缺点.因此从高效、节能、绿色环保与锅炉匹配等角度看,将 SCR 装置放置在除尘和脱硫装置之后,在排烟温度(120—300 °C)范围内的 SCR 脱硝将更为优越,故研究开发高活性、高选择性、高稳定性的环境友好的新型非钒基中低温 SCR 催化剂,实现其规模化推广应用,是未来脱硝领域主要的发展方向之一.

分子筛种类繁多,是目前应用和研究较热的一类多孔材料.大部分分子筛具有优良吸附性能、适宜的表面酸性和灵活性,在制备中通过改变分子筛表面或骨架中活性组分的种类与赋存状态,能使催化剂的活性温度发生相应的改变,使得活性温度可控,催化剂抗中毒能力提高,可在很大程度上弥补 TiO_2 型催化剂的缺点.

目前常用的分子筛载体有 ZSM-5、Beta、SAPO-34、SSZ-13、MCM-41、SBA-15 等.近几年,分子筛催化剂在低温 SCR 报道中屡见不鲜.分子筛类催化剂具有较高的催化活性和较宽的活性温度范围,但有些常用的分子筛催化剂(如 Cu-ZSM-5 和 Fe-ZSM-5),由于其水抑制及硫中毒、低温活性不高等问题而阻碍了其工业应用^[4].因此,对传统的分子筛催化剂进行改性以及开发低温活性好、高抗硫毒和水抑制能力的新型分子筛催化剂是近些年研究的重点.目前研究的低温 SCR 金属氧化物催化剂可分为负载型和非负载型,负载型多数以 TiO_2 或 Al_2O_3 为载体^[5-10],还有一些以 SiO_2 为载体,负载各种金属氧化物,如 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等,其中,含 Mn 的催化剂具有良好的低温活性而得到广泛研究.非负载型主要集中在 Mn 基、Ce 基和 Co 基及其复合金属氧化物方面^[11-16].

本文综述了近年来国内外有关低温锰基分子筛 NH_3 -SCR 催化剂的研究进展,较为全面地总结了该系列催化剂主组分 MnO_x 、助剂的选择及其对催化剂性能的影响,分析了锰基低温分子筛脱硝催化剂的 H_2O 和 SO_2 中毒机理及 NH_3 -SCR 低温脱硝机理,并展望了该领域未来可能的发展方向和热点.

1 锰基分子筛脱硝催化剂 (Manganese-based molecular sieve de NO_x catalyst)

在众多过渡金属改性分子筛催化剂中,Mn 基催化剂因具有极高的低温 NH_3 -SCR 性能而备受关注.其主要原因就是 Mn 的氧化物具有丰富的可变价态,在 NH_3 -SCR 反应中具有极强的低温氧化还原能力.根据 Pena 等^[17]对 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等元素的脱硝催化活性研究,在 393 K 时脱硝活性顺序为 $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Ni}$,同时表明在有水蒸气(H_2O)存在的情况下 Mn 仍具有较高的催化活性.

Mn 基低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂根据其活性组分不同,分为单组分 Mn 基催化剂和复合组分 Mn 基催化剂.

1.1 单组分锰基分子筛脱硝催化剂

早在 1994 年,Kpteijn 等^[18]就研究了不同 MnO_x 的催化脱硝活性,结果表明 MnO_x 在 110—300 °C 的温度范围内催化活性顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$.其中,在 Mn_2O_3 催化剂上 SCR 反应具

有最高的 N_2 选择性,随着反应温度的升高,所有催化剂上 N_2 选择性均明显下降.在相同温度下, NO 转化率越高 N_2 选择性越差,说明反应物的分压大小影响产物的种类.因此,催化剂表面可能有多种反应同时进行.一种可能的情形是在温度高于 $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 NH_3 可能在 MnO_x 表面被氧化成 N_2O 和 NO .研究还发现, MnO_x 催化剂的 SCR 活性与其 H_2 -TPR 曲线的起始还原温度一致.证明表面氧物种在 SCR 反应中起到极为重要的作用.他们还归纳出, MnO_x 催化剂的活性和 N_2 选择性主要由锰物种的氧化态、 MnO_x 的结晶度及其比表面积等因素共同决定.

姜晓荣等^[19-20]通过控制焙烧温度的不同,系统地研究了 $Mn/ZSM-5$ 催化剂的结晶度、 MnO_x 物种、氧化态、表面元素浓度和氧化还原能力在催化反应中的作用,得出了以下结论:低温焙烧时获得的催化剂有着较低的起燃温度,且在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 $Mn/ZSM-5$ 催化剂其活性窗口最宽,在 $150\text{—}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反应温度范围内 NO 转化率几乎实现完全转化;在较低温焙烧时($200\text{—}500\text{ }^{\circ}\text{C}$),催化剂比表面积较大, Mn 活性组分分散较好, Mn 主要以 Mn_3O_4 和无定型 MnO_2 的形式存在,表面 Mn 和晶格氧浓度较大,而在高温焙烧时($500\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$),催化剂的比表面积下降、 Mn 的表面浓度降低,并且部分 Mn_3O_4 物种向 Mn_2O_3 物种转变,这也印证了唐晓龙等^[21]研究的结果:高温下 Mn_3O_4 朝 Mn_2O_3 的转变.这可能是 $Mn/ZSM-5$ 在高温焙烧时催化活性下降的原因.

伍斌^[22]研制出的 MnO_2/Y 母体分子筛催化剂有良好的低温选择性催化还原 NO_x 的活性, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下即可使 NO_x 达到约 60% 转化效率, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 转化效率可达 100% ;且该催化剂具有很强的抗水蒸气中毒能力,在 10% 水汽存在的条件下, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其上的 NO_x 转化率达到 90% .但该催化剂抗硫能力一般,同时抗水、硫能力差,因此最适合应用于硝酸尾气等不含 SO_2 的湿烟气脱硝. MnO_2/Y 催化剂上发生的 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应机理类似于重氮化反应机理.

同时,锰基分子筛脱硝催化剂的脱硝效率也受活性组分 MnO_x 含量的影响.吕刚等^[23-24]采用液态离子交换法制备了不同含量的 $Mn/ZSM-5$ 型分子筛催化剂,并考察了上述催化剂的物理化学特性及其在 NH_3 -SCR 反应中的催化性能.结果表明,所制备催化剂在 Mn 含量 $\leq 9.2\%$ 时具有高度的分散性,分子筛表面团聚的氧化锰颗粒粒径小于 4 nm ;锰元素主要富集于分子筛的浅层及表面.催化性能研究结果表明, Mn 含量达到 1.4% 时,低温催化中心即达饱和,继续增加 Mn 含量对低温反应性能影响不大;反应温度超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,高温催化中心开始起作用;含量为 3.1% 的 $Mn/ZSM-5$ 催化剂具有最宽的高活性反应温度窗口.

刘立忠等^[25]以 USY 分子筛为载体,采用等体积浸渍法制备了不同 Mn 负载量的 Mn/USY 催化剂.在 $90\text{—}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,随着反应温度的升高, NO 转化率逐渐提高,脱硝效率在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到 50% 以上,其中 $10\text{ Mn}/USY$ 的 NO 转化率高于其他几组催化剂. Mn/USY 分子筛催化剂的比表面积随着 Mn 负载量的增加而减少.新鲜的催化剂颗粒分散均匀,呈松散的堆叠状态, H_2O 和 SO_2 实验后催化剂分散程度降低,比表面积、孔径和孔体积都有所下降. $10\text{ Mn}/USY$ 催化剂中 MnO_2 的晶体特征峰最为明显,除此之外没有发现其他 Mn 或 MnO_x 衍射峰. Mn 的负载并未对 USY 分子筛的内部结构造成破坏.

1.2 多组分锰基分子筛脱硝催化剂

除了主组分 MnO_x 的影响,不同类型助剂的添加也将促进催化剂的性能.锰氧化物虽然具备优良的低温催化活性,但是其抗 SO_2 性能较差,助剂掺杂主要通过 SO_2 作用生成硫酸盐或者降低硫酸铵的热稳定性来缓解锰的中毒效应.根据已有研究,这些助剂主要包括 Ce 、 Fe 、 Nb 、 Sn 、 Cu 、 Pr 等.

1.2.1 Mn-Fe 系

铁氧化物因有着良好的催化性能、成本低、毒性小,也常用于 NH_3 -SCR 催化剂. Fe 在一定程度上可削弱 MnO_x 的高温氧化性而抑制 NH_3 催化氧化等副反应.此外, Fe 的添加还显著提高催化剂的抗 SO_2 和 H_2O 性能.

Lin 等^[26]制备了一系列的 Mn/USY 和 $Mn-Fe/USY$ 的 NH_3 -SCR 低温催化剂.研究表明, Fe 的引入提高了催化剂的低温脱硝活性, $Mn-Fe/USY$ 催化剂在温度为 $423\text{—}573\text{ K}$,空速为 $36000\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, NO 转化率可到达几乎 100% .铁锰共存提高了氧化物在分子筛表面的分散性,没有明显的氧化物衍射峰的出现.铁的加入增加了催化剂表面的 Lewis 酸和 Bronsted 酸,进而促进 NH_3 的吸附,形成更有活性的中间体,进而提高低温催化性能.

高蕊蕊等^[27]分别采用共沉淀法和浸渍法、不同铁前驱物以及不同焙烧温度等研究了制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂的结构、化学组分及 NH₃-SCR 活性的影响。结果显示,在 120 ℃ 时,其 NO 的转化率达到 96.7%,120—300 ℃ 范围内 NO 转化率始终保持在 95% 以上。锰铁氧化物分别以 MnO₂-Mn₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的形式高度分散于催化剂表面,特别是当 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比例为 1.254 时,有较强的表面中强酸和较多的酸位数,从而增加了 NH₃ 的吸附能力,提高 NO 的转化率。

周广英^[28]采用浸渍和离子交换两种方法制备了不同负载量的 Mn/ZSM-5 催化剂和 Fe 改性的 Mn/ZSM-5 催化剂。通过活性评价,发现浸渍法制备的 Mn/ZSM-5 催化剂在较高负载量时表现出优良的活性;Fe-Mn/ZSM-5 催化剂活性表现更为突出,在 200—450 ℃ 的宽温度范围内活性达到 90% 以上,而在 220—350 ℃ 的温度范围 NO 的转化率接近 100%。无论是用离子交换法还是浸渍法制备的催化剂其活性组分在 ZSM-5 分子筛中均有良好分散性,而其比表面积与负载前相比,均有所降低。DRIFT 技术研究表明,浸渍法制备的 Mn/ZSM-5 催化剂上吸附物种中,主要以配位 NH₃ 氧化形成 NH₂ 活性物种参与反应;在 Fe-Mn/ZSM-5 催化剂上,主要是 Bronsted 酸位上的 NH₄⁺ 与来自 NO 氧化的 NO₂ 反应,形成中间活性物种 NO₂(NH₄⁺)₂;在 Fe-Mn/ZSM-5 催化剂上的 SCR 反应比 Mn/ZSM-5 催化剂上的反应更快。

Kim 等^[29]开发了用于柴油发动机尾气中除去 NO_x 的 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂,并且与其它 Cu-ZSM-5 和 Cu-基市售 (COM) SCR 催化剂相比,证明了其优异的低温 SCR 活性和 N₂ 选择性。Mn-Fe/ZSM-5 催化剂表面分散性较好的 MnO₂ 和较高的 NH₃ 吸附能力对 NH₃-SCR 的高脱硝活性至关重要。研究了 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂的水热稳定性和耐久性,并与 Cu-ZSM-5 和 COM 催化剂进行了比较。催化剂的水热稳定性随着 Mn 含量的增加和/或添加 Er 而有所改善,后者有助于在水热老化过程中稳定 MnO_x 在催化剂表面上的分散。

1.2.2 Mn-Ce 系

Ce 作为助剂具有良好的效果,可同时提高催化剂的反应活性和稳定性。CeO₂ 能在 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的价态循环中形成大量的氧空位和活性氧物种,因此有着良好的催化性能,且其具备一定的抗 SO₂ 性能。

贺丽芳等^[30]采用浸渍法、氨水共沉淀法和机械混合法制备了 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂,并研究了其对氨选择性催化还原 (NH₃-SCR) NO 反应的催化性能。结果表明,采用氨水共沉淀法制备的 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂显示出优越的 NH₃-SCR 催化活性,不仅具有好的低温催化活性和宽的反应温度窗口,而且具有高的热稳定性。铈的含量对催化活性也存在着明显的影响。Mn-Ce/ZSM-5 催化剂中 Ce 主要以 Ce⁴⁺ 的形态出现,并与锰有较强的协同作用。Mn 以多种氧化物的形态共存,采用氨水共沉淀法制备更有利于低价态的锰氧化物 Mn₂O₃、Mn₃O₄ 等的形成,并且更易于氧物种 (O_{1s}) 在催化剂表面富集,这可能是导致氨水共沉淀法所制备的 Mn-Ce/ZSM-5 样品活性最佳的原因。

黄增斌等^[31]分别以 β-ZSM-5 和 USY 分子筛为载体,采用浸渍法制备了锰铈催化剂,对其低温 NH₃-SCR 反应性能进行了评价。结果表明,3 种分子筛负载的锰铈催化剂均具有较好的低温 NH₃-SCR 反应活性,其中, Mn-Ce/USY 的催化性能最好,在 107 ℃ 时 NO_x 转化率可达到 90%。负载锰铈后催化剂的比表面积和孔体积均有所下降;活性组分 MnO_x 主要以无定型态分布于催化剂表面,且在 ZSM-5 上检测到聚集的 CeO₂。催化剂表面弱酸对低温 NH₃-SCR 反应起主要作用,催化剂表面上活性组分的表面浓度和氧化态明显不同,较高的 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 原子比和吸附氧表面浓度对提高催化剂的低温 NH₃-SCR 反应活性有利。

胡艳妮等^[32]采用 USY 分子筛为载体制备 MnO_x 催化剂,考察了制备方法、前驱体、焙烧温度、催化组分负载量不同的情况下 NH₃ 选择催化还原 NO_x 的能力,同时考察了添加 Fe 和 Ce 对 Mn/USY 催化剂脱硝性能的影响。结果表明,采用浸渍法负载 10% 的醋酸锰并在 500 ℃ 下焙烧所制得的催化剂,在 80—320 ℃ 范围内具有很高的催化活性;Fe、Ce 的添加能提高 Mn/USY 催化剂的脱硝性能,且添加量不同,NO 去除率不同,其中 10% Mn—15% Ce/USY 的脱硝性能最好。

周昊^[33]考察了以 Mn 基 ZSM-5、USY、ETS-10 分子筛催化剂的 NH₃-SCR 脱硝活性为基础,优选低温脱硝活性较好的 ETS-10 钛硅分子筛,系统研究了 Mn 及 Ce 负载量不同对 Mn/ETS-10 及 Mn-Ce/ETS-10 催化剂的低温 SCR 脱硝活性的影响,同时系统考察了不同 Mn、Ce 负载量下催化剂的抗性 (抗水蒸气、抗 SO₂) 性能,在优选了 5% Mn/ETS-10 及 5% Mn-1% Ce/ETS-10 催化剂的基础上,对催化剂抗毒性反应

的理化性质及 SO_2 中毒机制进行了分析.主要结论叙述如下:相较于 $\text{Mn}/\text{ZSM-5}$ 和 Mn/USY 催化剂, $\text{Mn}/\text{ETS-10}$ 的低温 SCR 活性最好,其中 5% Mn 负载量下的 NH_3 -SCR 活性在 $\text{Mn}/\text{ETS-10}$ 系列中最高,最高 NO 转化率出现在 $160\text{ }^\circ\text{C}$,达到 93.8%. Ce 的添加有助于提高 $\text{Mn}/\text{ETS-10}$ 催化剂的活性并拓宽了催化剂的活性温度窗口.

Carja 等^[34]在 423 K 的水相中制备了 $\text{Mn-Ce}/\text{ZSM-5}$ 催化剂,其在 NH_3 -SCR 过程中,在 H_2O 和 SO_2 存在的情况下,在较宽的温度窗口 ($517\text{—}823\text{ K}$) 时具有较高的 NO 转化 ($75\%\text{—}100\%$).沸石基质和锰、铈的过量交换有助于获得具有微孔-介孔特性和比表面性质的复合结构.

1.2.3 Mn-Cu 系

铜基分子筛催化剂因在较宽温度窗口内具有良好的 SCR 活性、高的 N_2 选择性和水热稳定性,已成为柴油车尾气净化领域最有应用前景的催化剂.添加适量的 Cu 作为助剂,能够使锰基催化剂的孔道更加丰富,利于活性位的分布,增加催化剂的酸性.

付婧媛^[35]研究不同制备方法(等体积浸渍法、柠檬酸络合法)、不同的分子筛载体(ZSM-5 、 β)及不同 Mn 含量、不同焙烧条件、不同助催化剂的添加对催化剂结构和性能的影响,并对催化剂的体相结构、表面元素和表面形态进行研究. $C(\text{NO}) = 1227\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,氨氮比为 1, O_2 含量为 8.0%, 3% Mn-beta 催化剂用量 4 g ,反应空间速度 5000 h^{-1} ,反应温度 $90\text{—}230\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,催化剂 3% Mn-beta 具有较好的低温活性.在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时其脱硝效率为 41%, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时脱硝效率达到 85%.当反应空间速度 $5000\text{—}35000\text{ h}^{-1}$,反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,温度一定时,催化剂的脱硝效率随着空间速度增大逐渐减小,有较好的空间速度适应性. Cu 、 Fe 的添加对于催化剂的表面形态、晶体结构及表面元素的含量和价态分布都有较大影响.

宾峰^[36]采用离子交换法制备了 $\text{M}/\text{ZSM-5}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 Sr 、 Ce 、 La 、 Co) 系列催化剂,活性评价结果表明, $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{Mn}/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{Ni}/\text{ZSM-5}$ 催化剂对 NO_x 的去除具有较高活性.理化分析结果表明,金属物种作为活性相富集并高度分散于分子筛的浅层及表面.3 种催化剂遵循如下活性顺序: $\text{Cu}/\text{ZSM-5} > \text{Mn}/\text{ZSM-5} > \text{Ni}/\text{ZSM-5}$.金属负载量较低时, $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{Mn}/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{Ni}/\text{ZSM-5}$ 的 NO_x 活性曲线均出现了双峰现象,当 Cu 、 Mn 、 Ni 负载量分别达到 0.9%、1.4%、14.6% 时,低温峰与高温峰合二为一,双峰现象消失.

黄黎明^[37]利用 Cu 、 Mn 共负载于 ZSM-5 和 SAPO-34 分子筛,研究其在柴油车尾气脱硝中的 SCR 活性和稳定性.发现以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为金属前驱体、离子交换法为制备方法、 Cu/Mn 物质的量之比为 3:2 时制备的 $\text{Cu-Mn}/\text{ZSM-5}$ 在转化 NO_x 时表现出最佳的 NH_3 -SCR 活性. Cu-Mn 共负载能明显提高催化剂低温活性, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Cu-Mn}/\text{SAPO-34}$ 对 NO_x 的转化率达到 90%,比 $\text{Cu}/\text{SAPO-34}$ 提高约 60%,并保留了较好的中高温段活性. Cu 和 Mn 的负载并不会改变 SAPO-34 的形貌和晶体结构; Cu-Mn 共负载能够提高 Cu 的负载量和反应活性位 (Cu^+ 和 Cu^{2+}),从而提高 $\text{Cu}/\text{SAPO-34}$ 低温催化活性; Cu-Mn 共负载还提高了催化剂的表面酸度,从而使 $\text{Cu-Mn}/\text{SAPO-34}$ 吸附更多的 NH_3 和 NO ,生成反应中间体. $\text{Cu-Mn}/\text{SAPO-34}$ 具有较好的温度耐受性和水热稳定性,水热处理不会使催化剂对 NO_x 的转化率有明显下降, $240\text{ }^\circ\text{C}$ 以下对 NO_x 的转化率反而有所提高.

Qi 等^[38]在 USY 分子筛上先负载 MnO_x 后,再浸渍 Ce 或 Fe ,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时其转化率分别为 43% 和 50%, 14% Ce -6% Mn/USY 催化剂在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到 98% 的转化率.

杨颖欣^[39]对 $\text{SAPO-}n$ ($n = 5, 11, 34$) 分子筛负载 MnO_x 催化剂的低温 NH_3 -SCR 性能进行考察,活性评价结果显示 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 催化剂的低温 SCR 活性最佳.为进一步提高 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 催化剂的低温 SCR 活性,通过掺杂过渡金属 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 对催化剂进行改性.结果表明,过渡金属的掺杂有利于催化剂表面 MnO_x 的分散,并提高其氧化还原性能; Fe 、 Ni 、 Cu 的掺杂使催化剂低温 SCR 活性均有所提高,尤其是 Cu 掺杂最为明显.最后,对 $\text{MnO}_x\text{-CuO}_y/\text{SAPO-34}$ 催化剂进行深入研究,结果表明, Cu 的掺杂量和焙烧温度对催化剂的 SCR 活性有较大影响, Cu 的最佳掺杂量为 $n(\text{Cu})/n(\text{Mn}) = 0.2$,最佳焙烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$; Cu 的掺杂可以调变催化剂表面酸性位点的分布,使催化剂具有适宜的表面酸性和中强酸比例,增强催化剂的 Lewis 酸性,促进 NH_3 在催化剂表面的吸附和活化,显著提高催化剂的低温 SCR 性能.

李文迪^[40]针对粉煤灰合成沸石分子筛,再通过改性反作用于电厂的催化脱硝,提出了一种利用粉

煤灰合成分子筛(Y、ZSM-5、Beta)催化剂催化含 NO_x 气体的方法,采用离子交换-浸渍方法将一定质量分数的金属(Fe、Cu、Mn)负载到分子筛(ZSM-5、Y、Beta)上,形成负载型 ZSM-5、Y、Beta 型催化剂.结果表明,过渡金属(Fe、Cu、Mn)负载同系列 Y 型分子筛催化剂中,8%Cu/Y 有着较好的催化活性和氮的选择性;同样,8%Cu/ZSM.5 具有较好的催化活性和氨选择性;不同分子筛之间的比较,ZSM-5 分子筛作为载体时,其选择性和活性均优于其余组分的分子筛.在模拟烟气的试验条件下($\text{NO}+\text{O}_2+\text{NH}_3$,平衡气为氮气),氮氧化物的转化率($\text{NO}+\text{O}_2$)的转化率最高可接近 100%,氮气产率可达到 80%以上.

1.2.4 其他负载

Suna 等^[41]采用热液合成法将钒离子(V^{5+})成功引入到氧化锰八面体分子筛(OMS-2)中,合成了(VOMS-2)催化剂.以 NH_3 为还原剂的 SCR 活性测试中,钒含量影响着催化剂的活性,2% V-OMS-2 显示了最高的催化活性.2%钒含量增加了 Lewis 酸性位,保持了高效的表面氧化还原能力,这有利于增强低温 SCR 反应活性.

喻成龙^[42]制备了一系列新型 Mn/SAPO-34 催化剂,并对催化剂进行改进和优化以提高催化剂的低温脱硝性能及其抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力.基于离子极化作用理论筛选了 Pr 和 Ce 作为掺杂元素以提高催化剂抗硫抗水性能.并对催化剂中毒前后的催化剂进行了 X 射线衍射、X 射线光电子能谱和热重等表征分析,结果表明 Pr 和 Ce 的掺杂都可提高 MnO_x /SAPO-34 催化剂的低温 SCR 活性,但 Pr 掺杂对催化剂的低温 SCR 活性提高更为明显.

大部分硅铝分子筛具有优良吸附性能、适宜的表面酸性和灵活性,但是 SBA-15 材料的纯硅骨架是导致其化学惰性的主要原因,使之难以应用于各种催化反应,并且缺乏酸性位和氧化还原性能.SBA-15 与金属的结合是提高材料化学特性的有效手段.Al 的引入可以使 SBA-15 产生新的酸性位点,提高其氧化还原能力.

黎俊等^[43-44]采用一步合成法制备了 Al-SBA-15 介孔材料.并考察了前驱体反应温度、溶液 pH 值、不同硅铝比等条件对改性介孔材料 Al-SBA-15 合成的影响.结果表明,当反应温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、溶液 pH 值为 1.5、硅铝比为 20 时,能够较好地合成具有介孔结构的 Al-SBA-15 材料.然后选取了乙酸锰作为前驱物,乙醇为溶剂,采用浸渍法制备了一系列 Mn/AS 催化剂,并考察了 Mn 含量、不同硅铝比的 AS 载体、焙烧温度对 Mn/AS 催化剂 SCR 脱硝性能和物理结构、Mn 氧化态、表面元素浓度等的影响.在这一系列催化剂中,硅铝比为 20, Mn 含量为 10%, 300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂展现出最好的脱硝性能,在 210—360 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度窗口内催化活性高于 95%.

Li 等^[45]通过水热法合成了介孔 Al-SBA-15 分子筛,并以其为载体,制备了一系列 Mn/Al-SBA-15、Fe/Al-SBA-15 和 Mn-Fe/Al-SBA-15 分子筛催化剂.利用 XRD、 N_2 吸附脱附、XPS、 H_2 -TPR 等分析测试手段和脱硝活性测试对催化剂的性能进行评估.由于 Mn 和 Fe 之间的协同作用,Mn-Fe/Al-SBA-15 催化剂表现出比 Mn/Al-SBA-15 或 Fe/Al-SBA-15 更高的 SCR 活性. $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比对 Mn-Fe/Al-SBA-15 催化剂上 NO 的还原有很大的影响.

2 锰基催化剂抗水抗硫性能的研究进展 (Research progress on water and sulfur resistance of manganese-based catalysts)

低温 NH_3 -SCR 脱硝装置布设于除尘脱硫工艺之后,烟气经脱硫后温度一般低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 且含有水蒸气(H_2O)和 SO_2 ,容易造成催化剂中毒而影响催化活性,因此低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂是否具有优良的抗 H_2O 、抗 SO_2 性能是其能否进行工业应用的关键.近年来,国内外学者对提高 Mn 基低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂的性能进行了大量研究.早期的研究发现,低温条件下单组分、金属掺杂型、负载型 Mn 基催化剂均会受到 H_2O 、 SO_2 作用的影响.

伍斌^[22]研究了水蒸气和 SO_2 对 MnO_2/Y 催化剂脱硝活性的影响,结果显示 MnO_2/Y 催化剂具有较强的抗水蒸气中毒能力,但其抗硫能力一般,同时抗水、硫能力差,因此其最适合应用在像硝酸尾气处理等不含 SO_2 的湿烟气脱硝. MnO_2/Y 催化剂上发生的 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的反应机理类似于重氮化反应机理.

付婧媛^[35]对等体积浸渍法制备和柠檬酸络合法制备的 Mn-beta 两种催化剂的脱硝性能、比表面积、

晶相结构及表面形貌进行对比后发现,柠檬酸络合法制备的最优催化剂(3% Mn-beta)低温活性更好,且该催化剂具有较好的抗水性能,但其抗硫性能仍需改善。添加过渡金属 Fe 和 Cu 对催化剂 3% Mn-beta 进行改性后,该催化剂的脱硝效率及抗硫性能有明显提高。其中催化剂 1% Fe 4% Cu 3% Mn-beta 表现出较好的脱硝性能和抗硫中毒性能。该催化剂在 90 °C 时脱硝效率为 63%,在反应温度为 210 °C 存在 $858 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ SO_2 的条件下,脱硝效率为 75%,比起未经改性的催化剂抗硫性有了很大的提高。

Liu 等^[46]利用 *In-situ* DRIFT 技术详细考察了 H_2O 对 $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{TiO}_x$ 催化剂 SCR 反应的影响,研究发现, H_2O 明显促进 B 酸对于 NH_4^+ 的吸附,抑制了 L 酸对 NH_3 和单配位硝基物种的吸附,而对双配位硝基的吸附影响甚微,但上述影响行为是可逆的,停止通 H_2O 后能恢复初始状态。

Pan 等^[47]亦证实了 H_2O 抑制 L 酸对于配位 NH_3 的吸附,且随着温度升高,该影响有所削弱。Liu 等^[46]发现 SO_2 抑制了 L 酸位点配位 NH_3 吸附,而硫化过程中大量的 L 酸转化成 B 酸,增强了对于 NH_4^+ 的吸附。此外, SO_4^{2-} 物种的形成抑制了 NO_x 的吸附氧化,阻断了 SCR 正常反应路径,且这种影响是不可逆的。

Jiang 等^[48]基于 Fe-Mn/TiO₂ 催化剂考察 SO_2 中毒作用,将其分为两阶段:骤降和平缓下降两部分,认为平缓下降阶段是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的沉积,骤降阶段 SO_2 对于 NO 和 NH_3 分子吸附减弱作用与 Liu 等^[46]一致,除此之外, SO_2 对 NO_2 的吸附也有抑制作用。

Wu 等^[49]发现,硫化作用会导致 Mn/TiO₂ 和 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面形成 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 等硫酸盐以及硫酸铵类物质,此外还认为催化剂对于 SO_2 的吸附是有限的,随着时间推移稳定至一定浓度达到饱和。然而未能探究出 SO_2 导致活性组分失活的部位,若能找到失活部位而对未失活组分加以有效利用,也能有效地提高催化剂的寿命,这就要求学者对 SO_2 的作用部位做进一步的机理研究。

目前普遍认为 H_2O 主要是通过 NO、 NH_3 发生竞争吸附从而降低了 NO_x 转化率,且 H_2O 对于竞争吸附的影响随着温度的升高作用有所削减,而近期研究则表明除了会发生竞争吸附外, H_2O 的存在还会影响催化剂的氧化作用以至于影响催化反应发生的速率,然而 H_2O 对于催化剂的影响多为可逆的; SO_2 对催化剂的影响作用为:①与 NO、 NH_3 反应物发生竞争吸附;②与 NH_3 生成硫酸铵类物质堵塞催化剂表面,若反应温度高于硫酸铵类的分解温度(硫酸铵 230 °C,硫酸氢铵 350 °C)时,此影响不存在,且硫酸铵类物质易溶于水,故此作用常可通过水洗、热解等方法再生恢复;③与金属活性组分生成硫酸盐直接导致催化剂活性组分的失活,金属硫酸盐分解温度通常远高于低温 SCR 工作温度,因而此作用在整个低温区间内会造成催化剂的不可逆失活^[50-52]。

为了提高催化剂的抗 H_2O 性,可以增加催化剂的疏水性或者通过提高催化剂表面氧空位来提高对于 NO 的吸附、氧化,以缓解 H_2O 对于硝酸根类物质的竞争吸附;至于提高催化剂的抗 SO_2 性,可通过掺杂其他元素抑制 SO_2 转化成硫酸根的能力以缓解锰元素被硫酸化程度,或者通过载体负载以及构造特殊结构以减弱硫酸铵类物质的沉积作用。

3 锰基分子筛催化剂 NH_3 -SCR 反应机理 (NH_3 -SCR reaction mechanism of manganese-based molecular sieve catalyst)

锰基催化剂的 SCR 化学反应过程比较复杂,所以研究反应机理对提高催化剂的活性很重要,由于采用的催化剂不同,SCR 反应条件不同,研究者得到的反应机理也不同,但是大致可归为两种:Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理和 Eley-Rideal (E-R) 机理。其中 L-H 机理为吸附在催化剂表面活性位上的反应物相互吸附结合,E-R 机理为吸附在催化剂活性位上的反应物和气相中的反应物相结合,对于 Mn 基低温 NH_3 -SCR 反应,还可能同时存在 Mars-van Krevelen 机理^[53-59]。

韦正乐等^[53]利用原位红外分别在 $\text{MnO}_x/\text{Al-SBA-15}$ 上进行了 $\text{NO}+\text{O}_2$ 和 NH_3 的吸附态和瞬态实验以及 $\text{NO}+\text{O}_2$ 、 NH_3 反应的稳态实验,结果表明催化剂上同时存在着 L 酸位和 B 酸位。 NH_3 吸附在催化剂上可形成配位态的 NH_3 和 NH_4^+ ,其中成配位态的 NH_3 能脱氢形成 $-\text{NH}_2$ 活性中间态。NO 和 O_2 在催化剂上吸附形成硝酸盐类、硝基类和亚硝酸盐类物质。将 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入预吸附了 NH_3 的催化剂中时,表面配位态的 NH_3 、 NH_4^+ 以及 $-\text{NH}_2$ 都明显地减少直至消失,SCR 反应显著。而将 NH_3 通入预吸附了 $\text{NO}+\text{O}_2$ 的催化剂中时,只有硝基类和亚硝酸盐类减少,硝酸盐类基本不发生变化,SCR 反应微弱。 $-\text{NH}_2$ 与气相中的

NO 结合生成 NH_2NO 中间产物然后分解为 N_2 和 H_2O 。吸附于 B 酸位上的 NH_4^+ 与硝基类结合生成 NH_4NO_2 中间产物再分解为 N_2 和 H_2O 。整个 SCR 反应既有 Eley-Rideal (E-R) 机理, 也有 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理。催化剂表面存在的硝酸盐类比较稳定, 难以参与 SCR 反应。

Zhou 等^[54]利用原位红外研究了 Fe-Ce-Mn/ZSM-5 催化剂的 SCR 反应机理, 结果表明可能存在两种反应路径: 一种是 NO_2 与 B 酸中心 NH_4^+ 结合生成 $\text{NO}_2[\text{NH}_4]^+$, 然后再与 NO 反应生成 N_2 和 H_2O ; 另一种可能的反应路径是 NH_3 先吸附于催化剂表面, 再与 NO 或亚硝酸反应, 生成的中间产物 NH_4NO_2 和 NH_2NO 由于不稳定, 迅速分解成 N_2 和 H_2O 。

可见, E-R 及 L-H 机理普遍同时存在于大部分 MnO_x 催化 NH_3 -SCR 反应中, 这一观点也得到了很多研究的支持^[53-59]。其实, 氧化锰基催化剂由于在低温下较易与气相中 O_2 发生交换, Kapteijn 等^[59]在 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 -SCR 反应中详细地研究了 O_2 的作用, 发现 O_2 可以氧化活化被还原的催化剂以保持催化剂的稳定性, 表明 Mars-van Krevelen 机理可以和 E-R 及 L-H 机理同时发生。

然而因为反应的复杂性、氧化锰的晶体结构多样性、反应面的差异和反应条件的可变性, 对锰基催化剂的 NH_3 -SCR 反应机理总体上还没有一个统一的清晰认识。笔者认为, 要研究得出某一催化体系在 NH_3 -SCR 反应过程中遵循的反应机理, 单纯依靠原位红外一种表征手段是远远不够的, 应联合稳态同位素瞬变动力学分析、原位漫反射红外光谱-质谱联用等分析测试手段^[56,60]进行反应机理的研究。

4 分子模拟在低温脱硝催化剂中的应用 (Application of molecular simulation in low temperature de NO_x)

在多相催化反应过程中, 反应物分子在分子筛孔道结构内部的吸附和扩散在一定程度影响分子筛催化剂的催化性能, 明晰反应物分子在分子筛孔道内部的吸附和扩散作用, 是广泛关注的科学问题, 但目前尚未有较好的实验手段进行描述。分子筛是多孔且有序的材料, 运用计算机分子模拟可以很好地设计所需的催化材料, 同时满足 SCR 反应的要求。

李懿等^[61]基于巨正则蒙特卡洛和分子动力学, 对 NH_3 -SCR 反应体系中吸附质分子 (NO 与 NH_3) 在不同拓扑结构沸石分子筛 (LTL、FER、LEV、BEA、MOR、FAU、CHA 和 MFI) 上的吸附和扩散特性进行系统研究。结果表明, 对于全硅分子筛而言, 其分子筛的拓扑结构影响 NO 与 NH_3 在分子筛上的吸附, 综合吸附量及吸附作用能发现, MFI 和 LEV 分子筛对 NO 具有较优的吸附特性; MFI 和 BEA 分子筛对 NH_3 具有较优的吸附特性。

目前, 将分子模拟手段应用于锰基分子筛基脱硝催化剂的机理研究鲜有报道, 分子模拟方法区别于实验方法和完全的理论方法, 不仅可获得定性分析依据, 也可以得到定量分析结果。分子模拟以实验为基础, 通过采用理论上的基本原理建立算法。分子模拟方法主要有 4 种类型: 量子力学法 (QM)、分子力学法 (MM)、分子动力学法 (MD) 以及蒙特卡洛法 (MC)^[61-66]。蒙特卡洛法 (MC) 主要应用在吸附过程; 分子动力学法 (MD) 主要用于扩散过程, 通过求解运动方程, 得到运动的速率和运动轨迹, 并通过统计平均计算, 得出扩散过程中的平衡性质以及客体分子在分子筛孔道内外的运动情况。分子模拟手段应用于 SCR 脱硝催化剂的开发是今后研究的趋势。

5 低温脱硝催化剂的工业应用 (Industrial application of low temperature de NO_x catalyst)

目前在低温 SCR 催化剂应用方面较为领先的是壳牌公司 (Shell), 它于 20 世纪 90 年代开始研究低温 De NO_x 系统 (SDS), 其包括一种专有的 V/Ti 颗粒状催化剂和一个低压降的侧流反应器 (LFR)。典型的商业应用级 SDS, 在 120—350 °C 条件下, 可以在很小的氨逃逸率下达到 95% 的 NO 转化率。SDS 较适用于处理燃气或天然气在加热器、水泥窑炉、玻璃 (陶瓷) 窑炉、工业锅炉、燃气发动机和燃气轮机中燃烧产生的含 NO 烟气; 同时适用于处理化工厂的含 NO 的废气, 如己内酰胺、硝酸和催化剂生产厂的废气。国内应用案例: 壳牌公司的 V-Ti 体系颗粒状催化剂已应用于柳州化工股份有限公司、湖北华强硝酸厂尾气处置、宁波万华气液焚烧装置和硝酸厂尾气处理。奥地利 Ceram 公司的 (0—3%) V-Ti 体系蜂窝催化剂已应用于德国乌帕塔尔项目、垃圾发电、乙烯裂解炉、硝酸厂、燃气轮机等。韩国 SK 公司的 V-W-Ti 体系蜂窝催化剂已应用于发电厂、燃气轮机、工业锅炉、垃圾焚烧发电、化工厂等。北京方信立华公司的

V-Mo-TiO₂或 V-W-TiO₂蜂窝催化剂已应用于云南钛业集团、广州钢铁、湖北益泰药业、宝钢湛江钢铁有限公司等。中能国信(北京)科技发展有限公司与清华大学开发的钒钛体系低温蜂窝型和低温泡沫型 SCR 脱硝催化剂,已在北京金隅集团下属金隅红树林环保技术有限责任公司的水泥窑低温 SCR 脱硝上进行探索并取得成功。

由于分子筛基的脱硝催化剂最早是用于机动车尾气 NO_x控制的,工业应用较多的是 Cu/SAPO-34 和 Fe/ZSM-5 分子筛,在高温下(400—600 ℃)过渡金属离子(如铁、铜)交换的分子筛具有很高的 SCR 催化活性,故反应温度集中在高温区域,尚未见分子筛脱硝催化剂应用于低温段脱硝的工程应用。近年来,大量的科研人员把分子筛应用于固定源脱硝催化剂的开发,且将脱硝窗口向中低温区拓展,但是均仅仅局限于实验室研发阶段,尚未见工业应用的实例。

从 2014 年开始,国内开始涌现一批以锰系催化剂为研究方向的公司,主要有上海瀚昱环保材料有限公司、合肥晨晰环保工程有限公司、内蒙古华元科技有限公司,并已经取得一定的低温应用业绩。除了以上几家公司在低温催化剂领域取得一定成就外,中节能六合天融、江苏龙源、重庆远达、浙江才府环保、北京宝塔三聚、廊坊晋盛节能、武汉大富、襄阳先天下环保等公司都在进行低温催化剂研发攻关工作。截止到目前,没有相关的应用业绩。锰基脱硝剂的工业应用仅见非电行业领域。合肥晨晰环保工程有限公司与合肥工业大学研发出具有自主知识产权的新型 MnO_x-SbO_x/PG 蜂窝催化剂低温 SCR 催化剂,属于非钒系催化剂,整个 SCR 工艺温度范围宽,适用于 180—300 ℃。并与山东铁雄新沙能源有限公司签订了 150 万吨焦炉烟气中低温 SCR 脱硝工程总承包合同。并在山东临沂盛阳脱硝中试、中煤旭阳低温脱硝中试中得到应用。上海瀚昱环保材料有限公司的 MnO_x-CoO_x(CeO_x)/TiO₂催化剂已经成功去除来自于硝酸、己内酰胺、催化剂制造工厂以及燃气轮机、精炼厂的锅炉、垃圾的焚烧、发动机尾气中的氮氧化物。

锰基分子筛低温脱硝催化剂由于无钒且兼具锰基催化剂的低温高脱硝率和分子筛催化剂的高稳定性、高活性,近些年已引起广泛关注,在实验室研发阶段已取得很多成果,例如中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院已研发出 Mn-Fe-Ce 基的 ZSM-5 分子筛低温脱硝催化剂,可适用于硝酸尾气等无硫环境下的低温脱硝。神华集团北京低碳清洁能源研究所研发了低成本的 Mn 基介孔分子筛低温脱硝催化剂,可应用于燃煤锅炉等领域。Mn 基分子筛低温脱硝催化剂工业化应用面临的两个重要问题分别是锰基的耐硫性和分子筛的高成本。由于脱硫后烟气中残余的少量 SO₂会在催化剂表面生成硫酸氢铵等物质,此物质附着在催化剂表面,导致锰系低温 SCR 催化剂活性降低,因此提高抗 SO₂中毒性能是锰基低温催化剂亟需解决的重要难题。另外分子筛在制备过程中耗时较长,且有部分分子筛需要模板剂或晶种等添加剂,成本较钛系催化剂普遍偏高。因此只有提高锰基分子筛的抗 SO₂中毒性能,和降低催化剂的生产成本,低温锰基分子筛催化剂才有可能进行工业化应用。

未来的低温催化剂研究方向必定朝着更低的温度段跟进,满足多种温度要求;适合更多烟气工况条件满足复杂烟气特性的方向发展,寻求提高效率、降低造价和运行成本的途径,可以满足非电力行业的工业锅(窑)炉设备的烟气脱硝要求。随着新的环保政策对氮氧化物的排放要求更加严格,低温 SCR、脱硝技术在工业锅炉、玻璃陶瓷炉窑、水泥炉窑、钢铁冶金烧结炉、垃圾焚烧炉、炼焦和石化系统的裂解设备等行业的应用前景非常广阔。

6 结语与展望(Conclusion)

锰基催化剂在 NH₃-SCR 反应中具有良好的低温性能,从而具有巨大的潜在应用价值。本文通过对锰基低温脱硝催化剂进行综述,分析主组分、助剂对锰基低温脱硝催化剂的结构和性能影响,得出未来低温脱硝分子筛催化剂的研究方向主要为:

(1) 分子筛脱硝催化剂已广泛应用于移动源柴油车尾气的治理中,尚未见其应用于固定源燃煤电厂的 NH₃-SCR 工业生产中。由于机动车尾气和燃煤电厂尾气的化学成分及温度的差异,开展锰基分子筛催化剂应用于固定源脱硝催化的科学研究可为其更广泛的实际应用奠定科学基础。

(2) 目前锰基低温脱硝催化剂的研究主要集中在锰氧化物催化剂及以 TiO₂为载体的研究上,且机理多以这两类催化剂的研究为主,以分子筛为载体,对脱硝机理的研究较少。由于硅铝分子筛催化剂的

SCR 反应是关于 NO 起始浓度的一级反应,而并非 Langmuir- Hinshelwood 机理相关的零级反应,且分子筛种类、活性组分和表面酸性的不同,均会导致脱硝机理的变化,因此必须开展更有针对性地相关研究。

(3) 现有的锰基分子筛脱硝催化剂多以微孔分子筛为载体,介孔分子筛甚至大孔分子筛较少.而由于介孔分子筛和大孔分子筛具有更为丰富的孔道结构和更大的孔径尺寸,更加有利于 NO 和 NH_3 等小分子气体在其中的扩散,有利于提高脱硝反应的速率,且水热稳定性较微孔分子筛要好,因此以介孔或大孔分子筛为载体负载不同过渡金属,探索其低温脱硝活性是未来的发展方向之一。

(4) 锰基脱硝催化剂在反应过程中伴随着部分 N_2O 的生成,且产量较大,不能忽略,加之 N_2O 是主要的温室气体,因此有必要对 N_2O 在锰系催化剂上的产生途径做进一步研究,通过改变 MnO_x 的晶型或负载其他助剂进一步抑制 N_2O 的生成。

(5) Mn 基低温 SCR 催化剂要实现大规模的工业化应用,不仅需要具备高的脱硝效率和热稳定性以及良好的 N_2 选择性,更要具有较强的抗 H_2O 和 SO_2 性能,所以进一步开展提高其相关性能,明确其相关机理的研究十分重要。

(6) 用分子模拟软件 Materials Studio 或 Gaussian 从分子水平上对分子筛催化剂上的 NH_3 -SCR 反应的路线进行模拟,对催化剂表面吸附进行相关的理论计算,深入了解催化剂表面气体分子的吸附行为,对 NH_3 -SCR 反应体系中吸附质分子(NO 与 NH_3) 在分子筛催化剂上的吸附和扩散特性进行系统研究,为分子筛孔道设计及活性组分的选择提供科学指导。

(7) 对锰基分子筛脱硝催化剂的再生和循环应用的研究,是提高催化剂的寿命和降低工业应用成本的有效途径,应加强在这方面的研究力度。

相信随着对上述各方面的不断深入研究,锰基分子筛催化剂低温 NH_3 -SCR 技术有望拓展其应用领域,在固定源燃煤电厂或非电行业的尾气处理中实现更广泛的应用。

参考文献 (References)

- [1] 黄艺. 尿素湿法联合脱硫脱硝[D]. 浙江:浙江大学硕士学位论文,2006.
HUANG Y. Simultaneous desulfurization and denitrification by using urea solution [D]. Zhejiang: Zhejiang University Master's Thesis, 2006 (in Chinese).
- [2] 王宝冬, 汪国高, 刘斌, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂的失活、失效预防、再生和回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 133-139.
WANG B D, WANG G G, LIU B, et al. Development of SCR catalyst deactivation, regeneration and recycling[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(9): 133-139 (in Chinese).
- [3] 何发泉, 王宝冬, 马少丹, 等. 生物质电厂 SCR 脱硝催化剂失效及再生研究[J]. 现代化工, 2017(7): 1-11.
HE F Q, WANG B D, MA S D, et al. Deactivation mechanism and regeneration of SCR denitration catalyst served in biomass power plant [J]. Modern Chemical Industry, 2017(7): 1-11 (in Chinese).
- [4] 马静. 铁铜基分子筛脱硝催化材料设计制备及其钾中毒研究[D]. 北京:清华大学博士学位论文, 2015.
MA J. Design and preparation of iron and copper-based molecular sieve denitration catalyst and its potassium poisoning[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015 (in Chinese).
- [5] THIRUPATHI B, SMIRNIOTIS P G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO_2 catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH_3 at low-temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 110: 195-206.
- [6] XU T F, WU X D, GAO Y X, et al. Comparative study on sulfur poisoning of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ monolithic catalysts for low-temperature NH_3 -SCR [J]. Catalysis Communications, 2017, 93: 33-36.
- [7] THIRUPATHI B, SMIRNIOTIS P G. Nickel-doped Mn/TiO_2 as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH_3 : Catalytic evaluation and characterizations[J]. Journal of Catalysis, 2012, 288: 74-83.
- [8] ZHU Y W, ZHANG Y P, 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.
- [9] CHI G L, SHEN B X, YU R R, et al. Simultaneous removal of NO and Hg^0 over Ce-Cu modified $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ based commercial SCR catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 330: 83-92.
- [10] FANG D, HE F, MEI D, et al. Thermodynamic calculation for the activity and mechanism of Mn/TiO_2 catalyst doped transition metals for SCR at low temperature[J]. Catalysis Communications, 2014, 52: 45-48.
- [11] ZHU L, ZHONG Z P, YANG H, et al. Comparison study of Cu-Fe-Ti and Co-Fe-Ti oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO

- with NH_3 at low temperature[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478:11-21.
- [12] SI Z C, WU X D, WENG D, et al. Tailored temperature window of $\text{CuO}_x/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ for NO_x reduction via adjusting the calcination temperature of $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 138:399-404.
- [13] ANDREOLI S, DEORSOLA F A, GALLETTI C, et al. Nanostructured MnO_x catalysts for low-temperature NO_x SCR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 174-182.
- [14] KO J H, PARK S H, JEON J K, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn supported on $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ prepared by supercritical method; Effect of Mn precursors on NO reduction[J]. *Catalysis Today*, 2012, 185: 290-295.
- [15] GAO F Y, TANG X L, YI H H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO_2 tolerance of Co- or Ni-doped $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 20-31.
- [16] SHU Z, CHEN Y, HUANG W M, et al. Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe-Mn binary oxide synthesized using a template-free approach[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141:42-50.
- [17] PENA D A, UPHADE B S, SMIRNIOTIS P G, et al. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 I. Evaluation and characterization of first row transition metals[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221(2): 421-431.
- [18] KPTEIJN F, SINGOREDJOA L, ANDREINIA A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3:173-189.
- [19] LOU X R, LIU P F, LI J, et al. Effects of calcination temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307:382-387.
- [20] 娄晓荣. Mn 基催化剂在柴油车尾气 NO_x 选择性催化还原中的应用与改性研究[D]. 山西:太原理工大学硕士学位论文, 2014.
- LOU X R. Study on application and modification of Mn based catalysis for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel exhaust[D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [21] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等. 新型 MnO_x 催化剂用于低温 NH_3 选择性催化还原 NO_x [J]. *催化学报*, 2006, 27(10):843-848.
- TANG X L, HAO J M, XU W G, et al. Novel MnO_x catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(10): 843-848 (in Chinese).
- [22] 伍斌. 新型 Mn 基低温选择催化还原脱硝催化剂的研制[D]. 湖南:湘潭大学硕士学位论文, 2006.
- WU B. Study of novel Mn-based catalyst for selective catalytic reduction of NO_x at low temperature[D]. Hunan: Master's degree thesis, Xiangtan University, 2006(in Chinese).
- [23] 吕刚, 吴虎, 宋崇林, 等. Mn/ZSM-5 催化剂及其 SCR 催化性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(9): 1597-1600.
- LV G, WU H, SONG C L, et al. Mn/ZSM-5 catalysts and the properties of selective catalytic reduction[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2011, 32(9): 1597-1600 (in Chinese).
- [24] LV G, BIN F, SONG C L, et al. Promoting effect of zirconium doping on Mn/ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Fuel*, 2013, 107:217-224.
- [25] 刘立忠, 张彧, 薛梁磊, 等. Mn/USY 分子筛催化剂低温 SCR 脱硝性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7):4112-4116.
- LIU L Z, ZHANG Y, XUE L L, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn/USY catalysts at low temperature[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(7):4112-4116 (in Chinese).
- [26] LIN Q C, HAO J M, LI J H. Fe promotion effect in Mn/USY for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(7):991-994.
- [27] 李哲, 高蕊蕊. 制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH_3 -SCR 催化还原反应中催化性能的影响[J]. *分子催化*, 2015(6):563-574.
- LI I, GAO R R. Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Molecular Catalysis(CHINA)*, 2015(6):563-574 (in Chinese).
- [28] 周广英. NH_3 在 Mn/ZSM-5 系催化剂上选择性催化还原氮氧化物及反应机理研究[D]. 广州:华南理工大学博士学位论文, 2011.
- ZHOU G Y. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by NH_3 over Mn/ZSM-5 catalysts and its reaction mechanism[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011(in Chinese).
- [29] KIM Y J, KWON H J, HEO I, et al. Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126:9-21.
- [30] 贺丽芳, 刘建东, 黄伟, 等. 制备方法对 Mn-Ce/ZSM-5 催化剂低温选择性催化还原 NO 性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(11):2532-2536.
- HE L F, LIU J D, HUANG W, et al. Effect of preparation methods on performance of Mn-Ce/ZSM-5 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(11):2532-2536 (in Chinese).
- [31] 黄增斌, 李翠清, 王振, 等. 不同分子筛负载锰铈催化剂的低温 NH_3 -SCR 脱硝性能[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(11):1388-1393.
- HUANG Z B, LI C Q, WANG Z, et al. Performance of Mn-Ce catalysts supported on different zeolites in the NH_3 -SCR of NO_x [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(11):1388-1393(in Chinese).
- [32] 胡艳妮, 胡将军, 刘静, 等. USY 负载 MnO_x 催化剂 NH_3 选择还原 NO_x 性能的研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(8):54-56.
- HU Y N, HU J J, LIU J, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 using USY-supported MnO_x catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(8):54-56(in Chinese).

- [33] 周昊. Mn-Ce/ETS-10 催化剂的低温脱硝性能研究[D]. 南京:南京大学硕士学位论文,2017.
ZHOU H. Study on low temperature denitrification of Mn-Ce/ETS-10 catalysts [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017(in Chinese).
- [34] CARJA G, KAMESHIMA Y, OKADA K, et al. Mn-Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73: 60-64.
- [35] 付婧媛. 低温 SCR 锰基分子筛催化剂的制备与性能研究[D]. 陕西:西安建筑科技大学硕士学位论文, 2014.
FU J Y. Preparation conditions and performance of Mn-containing molecular sieve catalysts for low-temperature NH_3 -SCR [D]. Shaanxi: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014(in Chinese).
- [36] 宾峰. 改性分子筛材料用于选择催化还原柴油机氮氧化物的研究[D]. 天津:天津大学博士学位论文,2011.
BIN F. Study on modified molecular sieve materials for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel engines [D]. Tianjin: Tianjin University, 2011(in Chinese).
- [37] 黄黎明. Cu-Mn 改性分子筛催化剂制备及柴油车尾气 SCR 脱硝基础研究[D]. 浙江:浙江工商大学硕士学位论文,2015.
HUANG L M. Preparation of Cu-Mn modified molecular sieve catalyst and basic research of the SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust [D]. Zhejiang: Zhejiang Gongshang University, 2015(in Chinese).
- [38] QI G S, YANG R T, CHANG R. Low-temperature SCR of NO with NH_3 over USY-supported manganese oxide-based catalysts[J]. Catalysis Letters, 2003, 87: 67-71.
- [39] 杨颖欣. SAPO 分子筛负载 MnO_x 催化剂的低温 NH_3 -SCR 性能及其表面酸性改性研究[D]. 广州:华南理工大学硕士学位论文,2016.
YANG Y X. Low-temperature NH_3 -SCR activity of manganese oxides supported on SAPO molecular sieves catalysts and their surface acidity modification [D]. Guangzhou: Master's Thesis, South China University of Technology, 2016(in Chinese).
- [40] 李文迪. 粉煤灰基分子筛的制备及用于燃煤电厂的催化脱硝研究[D]. 北京:北京化工大学硕士学位论文,2013.
LI W D. Research of selective catalytic reduction of ammonia by fly ash flyed-zeolites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013(in Chinese).
- [41] SUNA L, CAO Q Q, HU B Q, et al. Synthesis, characterization and catalytic activities of vanadium-cryptomelane manganese oxides in low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 393: 323-330.
- [42] 喻成龙. 新型 Mn/SAPO-34 系列催化剂的低温 SCR 性能与反应机理研究[D]. 广州:华南理工大学博士学位论文,2016.
YU C L. Novel Mn/SAPO-34 series catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Catalytic performance and reaction mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016(in Chinese).
- [43] 黎俊. 一种新型 Mn-Fe/AS 催化剂上 NH_3 低温选择性催化还原 NO 的性能研究[D]. 太原:太原理工大学硕士学位论文, 2015.
LI J. The study of a novel Mn-Fe/Al-SBA-15 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with NH_3 at low temperature [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015(in Chinese).
- [44] LI J, YANG C W, ZHANG Q, et al. Effects of Fe addition on the structure and catalytic performance of mesoporous Mn/Al-SBA-15 catalysts for the reduction of NO with ammonia[J]. Catalysis Communications, 2015, 62: 24-28.
- [45] LI J H, CHEN J J, KE R, et al. Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. Catalysis Communications, 2007, 8: 1896-1900.
- [46] LIU F D, HE H. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over manganese substituted iron titanate catalyst: Reaction mechanism and $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ inhibition mechanism study[J]. Catalysis Today, 2010, 153(3/4): 70-76.
- [47] PAN S W, LUO H C, 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] HUANG L M, WANG X M, YAO S L, et al. Cu-Mn bimetal ion-exchanged SAPO-34 as an active SCR catalyst for removal of NO_x from diesel engine exhausts[J]. Catalysis Communications, 2016, 81: 54-57.
- [51] YU C L, HUANG B C, DONG L F, et al. Effect of Pr/Ce addition on the catalytic performance and SO_2 resistance of highly dispersed $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ catalyst for NH_3 -SCR at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 1059-1068.
- [52] YU C L, HUANG B C, DONG L F, et al. *In situ* FT-IR study of highly dispersed $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Catalysis Today, 2017, 281: 610-620.
- [53] 韦正乐, 杨超, 盘思伟, 等. $\text{MnO}_x/\text{Al-SBA-15}$ 催化剂低温 NH_3 选择性催化还原 NO 的原位红外研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2): 672-676.
WEI Z L, YANG C, PAN S W, et al. DRIFT study of $\text{MnO}_x/\text{Al-SBA-15}$ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(2): 672-676 (in Chinese).
- [54] ZHOU G Y, ZHONG B C, WANG W H, et al. *In situ* DRIFTS study of NO reduction by NH_3 over Fe-Ce-Mn/ZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 157-163.

- [55] FU M F, LI C T, LU P, et al. A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100-300 °C -catalysts, mechanism, kinetics[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4 (1): 14-25.
- [56] ZHU H Y, JA H K, CHARLES H F P, et al. *In situ* DRIFTS-MS studies on the oxidation of adsorbed NH_3 by NO_x over a Cu-SSZ-13 zeolite[J]. *Catalysis Today*, 2013, 205 (4): 16-23.
- [57] WILKEN N, WIJAYANTI K, KAMASAMUDRAM K, et al. Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111/112 (1): 58-66.
- [58] EFSTATHIOU A, FLIATOURA K. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst: A steady-state and transient kinetic study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 6 (1): 35-59.
- [59] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, VANDRIEL M, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 150: 105-116.
- [60] STANCIULESCU M, BULSINK P, CARAVAGGIO G, et al. NH_3 -TPD-MS study of Ce effect on the surface of Mn- or Fe-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 300: 201-207.
- [61] 李懿,刘宁,张润铎,等.NO 与 NH_3 在不同构型分子筛催化剂中吸附和扩散的分子模拟[J].*工业催化*, 2016, 24(10): 33-40.
LI Y, LIU N, ZHANG R D, et al. Molecular simulations of adsorption and diffusion of NO and NH_3 over zeolite catalysts with various structure configurations[J]. *Industrial catalysis*, 2016, 24(10): 33-40 (in Chinese).
- [62] 王建国,秦张峰,郭向云. 计算机模拟在分子筛研究中的应用[J].*燃料化学学报*, 1999, 27(3): 149-157.
WANG J G, QIN Z F, GUO X Y. Computer simulations in zeolites[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1999, 27(3): 149-157 (in Chinese).
- [63] 王玉丽.分子筛催化氮氧化物分解的反应过程研究.[D].北京:北京化工大学博士学位论文, 2011.
WANG Y L. Study on nitrogen oxides decomposition over zeolite catalysts[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 (in Chinese).
- [64] ELNABAWY A O, RANGARAJAN S, MAVRIKAKIS M. Computational chemistry for NH_3 synthesis, hydrotreating, and NO_x reduction: Three topics of special interest to Haldor Topsøe[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 26-35.
- [65] PENG Y, LI J H, SI W Z, et al. Ceria promotion on the potassium resistance of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ SCR catalysts: An experimental and DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 44-50.
- [66] CRANDELL D W, ZHU H Y, YANG X F, et al. Computational and spectroscopic characterization of key intermediates of the selective catalytic reduction cycle of NO on zeolite-supported Cu catalyst [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 430: 132-143.