

综述与展望

超低温 NH_3 - SCR 锰基脱硝催化剂研究进展

赵博¹, 干萌², 张泽凯², 李浙飞¹, 卢晗锋^{2*}

(1. 浙江德创环保科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312000;

2. 浙江工业大学化工学院工业催化学科催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 氨选择性催化还原(NH_3 - SCR)脱硝是目前主流的烟气 NO_x 脱除技术。十二五期间, 我国首次将氮氧化物减排列入环保约束性指标, 国内一大批研究人员被此课题所吸引, 发表研究论文数和水平都有了极大地提高, 在降低催化剂活性窗口温度等方面取得了明显进展, 占据近十年来国际学术界对该课题研究的主要地位。而这些研究中最有希望在超低温环境中应用的是 Mn 基 SCR 催化剂。对 Mn 基催化剂低温催化机理和改性体系进行论述。

关键词: 环境保护工程; NO_x ; NH_3 - SCR; 锰基催化剂, 超低温度

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2021.07.002

中图分类号: O643.36; X701 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2021)07-0011-11

Research progress on manganese based catalysts for ultra-low temperature NH_3 -SCR

Zhao Bo¹, Gan Meng², Zhang Zekai², Li Zhefei¹, Lu Hanfeng^{2*}

(1. Zhejiang Tuna Environmental Science & Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, Zhejiang, China;

2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x by ammonia (NH_3 -SCR) is main technology for NO_x removal. In the 12th Five Year Plan period, after China first included the NO_x emission amount into the national environmental index, a large number of researchers were attracted to the subject. The number of published research papers and research level have been greatly improved, and significant progress has been made in decreasing the work temperature window. Chinese researchers have taken over the main status in the worldwide range on this topic in the past decade. Among these studies, the most promising candidate catalyst system in ultra-low temperature conditions is the Mn based catalyst. In this paper, the low temperature catalytic mechanism and modification methods of Mn based catalyst were discussed comprehensively based on the literature inquiry.

Key words: environmental protection engineering; NO_x ; NH_3 -SCR; Mn-based catalysts; ultra-low temperature

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2021.07.002

CLC number: O643.36; X701 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2021)07-0011-11

收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(22078294)资助项目; 浙江省自然科学基金(LZ21E080001, LGF20E080018)

作者简介: 赵博, 男, 1970年出生, 本科, 高级工程师, 研究方向为环保催化剂开发。

通讯联系人: 卢晗锋, 男, 教授, 研究方向为大气污染控制及其资源化利用。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

氮氧化物(NO_x)是主要大气污染物之一,具体成分包括 NO 和 NO_2 及少量 N_2O 等。 NO_x 来源可分为天然产生和人为排放。其中,自然界的火山活动、闪电和微生物降解等过程产生的 NO_x 总量每年可达亿吨,人为活动排放的规模约每年数千万吨,主要来自火力发电厂、工业锅炉和硝酸厂等固定源及机动车等移动源等的排放^[1]。

由于 NO_x 的形成来源广泛,过程复杂,针对这些不同的来源和过程,产生了许多种不同的脱除方法,如燃烧前燃料脱氮处理、改进燃烧方式降低氮氧化物生成量及燃烧后烟气脱硝处理等。在燃烧后烟气脱硝处理方法中,又分吸收、吸附、吸附储存以及催化还原等,但大致以氨选择性催化还原法为主。

氨选择性催化还原($\text{NH}_3 - \text{SCR}$)是将还原剂氨通入烟气中,在催化剂作用下,将 NO_x 选择性还原,生成无害的 N_2 和 H_2O 。

在 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 过程中,起关键作用的是催化剂。如果没有催化剂, SNCR 过程反应所需温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。有催化剂,如使用广泛的工业 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{W}(\text{Mo})\text{O}_3/\text{TiO}_2$,反应温度可降至($280 \sim 400$) $^\circ\text{C}$ ^[2-3]。研究人员相信通过进一步努力,温度区间可进一步降低,从而降低操作费用。一般像火力发电厂、水泥、玻璃和钢铁等工业炉窑的烟气温度大多小于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,而除尘脱硫后烟气温度低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂必须在超低温下($<150\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至 $100\text{ }^\circ\text{C}$)具有较高的催化活性,能够

有效避免粉尘和降低 SO_2 对催化剂性能的影响,延长催化剂使用寿命,节省因烟气再加热过程的能源消耗。然而超低温催化剂的抗中毒性能(如抗水、抗硫及抗碱金属中毒性能)还有待改善。对低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂的渴望,形成了在过去几十年间世界范围内的研究热潮,低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 一直是环境催化领域的热点课题之一。各种不同的催化剂体系,如分子筛催化剂、非贵金属氧化物催化剂和贵金属催化剂等,都有大量研究和报道^[4],而以分子筛催化剂和非贵金属氧化物催化剂为主。本文综述超低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 锰基脱硝催化剂的研究进展。

1 低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 的研究趋势

我国开始研究 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 较早,特别是十二五期间,首次将氮氧化物减排列入环保约束性指标^[5],当时建成或拟建的脱硝工程,几乎都是购买欧美和日本技术使用权。核心技术特别是催化剂,基本依赖进口,这大大激发了我国研究人员的研究热情。根据web of science数据,以“ $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ ”为关键词进行查询,可查得约2 200篇论文,其中,来自中国论文约1 500篇,约占70%。这些论文中,以分子筛为主题约700篇,来自中国论文超过43%;以非分子筛催化剂(过渡金属氧化物为主)为研究主题的论文约1 500篇,来自中国论文约1 200篇,超过总数的80%,研究数量遥遥领先于世界。图1为2010-2020年世界上发表 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 论文数及发表 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 论文最多的十个国家。

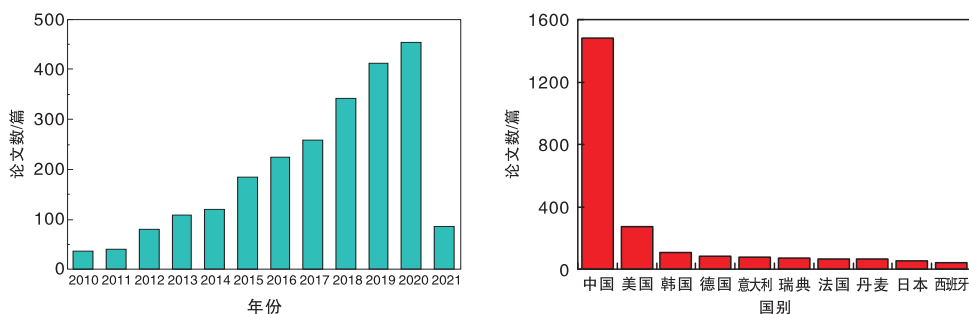


图1 2010-2020年世界上发表 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 论文数及发表 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 论文最多的十个国家
Figure 1 Published $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ papers and the top 10 countries in the world from 2010 - 2021

不仅数量上,研究水平上这十年来中国也有了较大提高,特别体现在催化剂低温表现上。刚开始,工作温度($280 \sim 400$) $^\circ\text{C}$ 视为“低温”,随着研究水

平的提高,催化剂工作温度窗口下限一直降低,目前有些工业催化剂的最低工作温度窗口已低至约 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。而在以上查询的 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 论文中,发现

部分催化剂起作用的最低温度已低至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,此时仍然用低温笼统的称呼可能就不太够了。或许可以将 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下称为“超低温”,来代表低温 NH_3 - SCR 的潜力和趋势。

2 NH_3 - SCR 反应机理

NH_3 - SCR 是个相对复杂的反应过程。一方面是氧化还原反应,催化剂的氧化还原性质起主要作用;另一方面,作为反应物的 NH_3 和 NO_x 表现出很强的酸碱性,从而影响到与催化剂的相互作用,给反应过程带来酸碱反应过程的特征。与此同时, NH_3 - SCR 反应在高温下人们倾向于用 E - R 单分子吸附机理解释,而在低温下则认为遵循 L - H 机理,这就意味着低温 NH_3 - SCR 需要双活性中心(如果不是异活性中心)参与反应,在催化剂设计上,与高温 NH_3 - SCR 催化剂的要求可能会出现一些不同。

NH_3 - SCR 反应机理先起于钒钨钛催化剂^[6-7]。通常认为该机理包括其中 NH_3 被活化的酸性位点和需要氧气再生的氧化还原位点。B 酸和 L 酸位点负责 NH_3 的吸附。B 酸位点结合 NH_3 形成 NH_4^+ (BNH_3), 路易斯酸位点直接与金属原子配位形成 LNH_3 。根据 Eley - Rideal 机制, NO 在酸性位点上发生反应,伴随着 V^{5+} 向 V^{4+} 还原。研究人员认识到氧气的作用是恢复 V^{5+} 活动中心。各种实验和理论研究了 BNH_3 或 LNH_3 位点参与标准 SCR 反应的关键问题,但没有得出明确结论。Ramis G 等^[8]报道了一种基于 LNH_3 活性物种的机制,包括 NH_2NO 反应中间体的形成。 BNH_3 则由 Topsøe 提出作为活跃中心。特别是在催化剂配方中引入钨后,SCR 活性与 BNH_3 覆盖率的变化明显相关。然而,有两个因素似乎使 B 酸机制复杂化:氨必须失去所有质子形成 N_2 产物,因此 NH_3 形成 NH_4^+ 的初始质子化显然是多余的步骤,同时涉及 B 酸位点的反应能垒也高于 L 酸。相比之下, LNH_3 在给定温度下更能抵抗脱附。尽管两种反应途径可能并不相互排斥,但对于了解反应过程必不可少。到目前为止,可以确定标准 SCR 反应有两个关键步骤:(1) V^{5+} - 路易斯酸位点的直接参与;(2) 速率控制步骤是 V^{4+} 的氧化。由此形成如 Ramis G 等^[8]提出的反应机理,如图 2 所示。

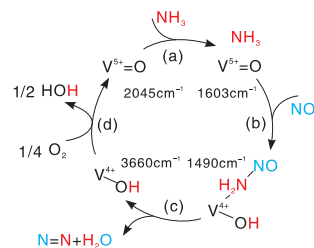


图 2 NH_3 - SCR 反应机理

Figure 2 Mechanism of NH_3 - SCR reaction

此外也有观点认为, NO 主要与在 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂上氧化钒的 L 酸配位的 NH_3 反应,而 B 酸位不参与催化循环。L 酸位点是单氧代钒基,其仅在 NO 和 NH_3 存在下还原。Ma Ziran 等^[9]在论文中阐述了 SO_2 致使催化剂失活的机理,如图 3 所示。

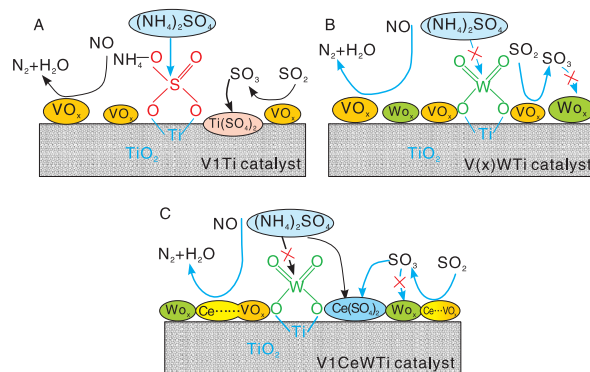


图 3 不同催化剂的 SO_2 失活机理

Figure 3 SO_2 deactivation mechanism of different catalysts

Gao Xiang 等^[10]进行 DFT 计算,以研究 NO_2 在 V_2O_5 催化剂表面上用氨选择性催化还原一氧化氮的行为。结果表明, NO_2 可以通过两种反应途径容易地再氧化 V^{4+} - OH : (1) NO_2 直接将 V^{4+} - OH 再氧化为 V^{5+} - O ; (2) NO_2 与 H_2O 或 NH_3 反应生成 HNO_3 , 随后将 V^{4+} - OH 再氧化为 V^{5+} - O 。能量对比表明路线 2 是低温下的主要反应机制,如图 4 所示。

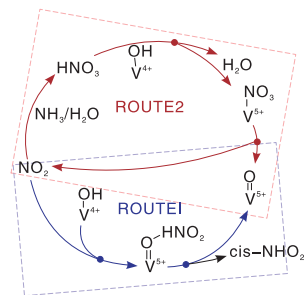


图 4 V^{4+} - OH 被 NO_2 再氧化的反应路线

Figure 4 Reaction pathways of V^{4+} - OH reoxidation by NO_2

在 MnO_x 基金属氧化物催化剂上的 NH_3 - SCR 机理研究主要基于反应气体 NO 、 NH_3 、或两者同时参与在催化剂表面的吸附与活化。 NH_3 在催化剂表面的吸附与 NH_3 脱氢活化是 SCR 反应中的关键步骤。在 NH_3 - SCR 反应中, NH_3 主要吸附在催化剂的 L 酸位和 B 酸位上, 分别形成配位的 NH_3 和 NH_4^+ , 然后经过脱氢活化后参与反应, 被还原的吸附位点再经 O_2 重新氧化。所以, SCR 反应机理可概括为: (1) O_2 在低温 SCR 中的作用^[11]; (2) NO 的吸附; (3) NH_3 在催化剂上的活化。不同催化体系由于活性位点的差异, 生成不同的中间体, 从而影响

反应路径和 SCR 活性。关于 Mn 基催化剂反应机理, 普遍认为低温 SCR 存在两种反应机制。(1) Eley - Rideal (E - R) 机制, 认为 NH_3 首先被吸附到 L 酸中心形成中间体, 然后与气态 NO 直接反应形成 N_2 和 H_2O ; (2) Langmuir - Hinshelwood (L - H) 机制认为两个吸附物种之间进行的反应。由于活化能较低, L - H 机制在低温下更易进行。

Marbún G 等^[12] 提出了碳负载 Mn_3O_4 催化剂上的 SCR 反应通过 E - R 机制进行, 其中表面活化的 NH_3 物种与气相 NO_2 反应, 并在较小程度上与 NO 反应, 如图 5 所示。

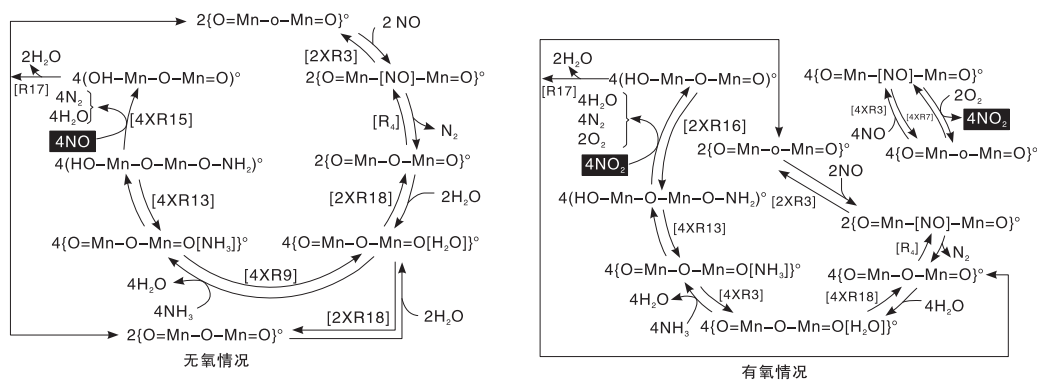


图5 稳态 SCR 反应的机理

Figure 5 Mechanism of the steady-state SCR reaction

Wu Zhongbiao 等^[13] 研究 FeO_x - $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NH_3 - SCR 反应机理时, 发现其遵循 L - H 机制, 并且双齿硝酸盐可转变为单齿硝酸盐。

Kijlstra W S 等^[14] 表明, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 Mn^{3+} 位点是 L 酸中心, 活性位点上的 $-\text{NH}_2$ 可以通过 E - R 机制与气态 NO 反应, 并通过 L - H 机制与吸附态 NO 反应, 即 L - H 和 E - R 机制同时存在于 SCR 反应。Yu Chenglong 等^[15] 用原位 DRIFT 技术研究多壁 CNTs 负载 MnO_x 催化剂的 NH_3 - SCR 反应机理, 发现 NO_x ad - 物种可以与 NH_4^+ 反应生成 $\text{NH}_4\text{N}_2\text{O}_4(\text{a})$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{a})$ 或 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{a})$ 中间体, 进一步分解为 N_2 和 H_2O 。此外, NH_3 最初吸附在活性位点上形成 NH_2 , 然后 NH_2 与 NO_x 反应生成 NH_2NO_2 或 NH_2NO_3 中间体, 进而分解为 N_2 和 H_2O , 如图 6 所示。

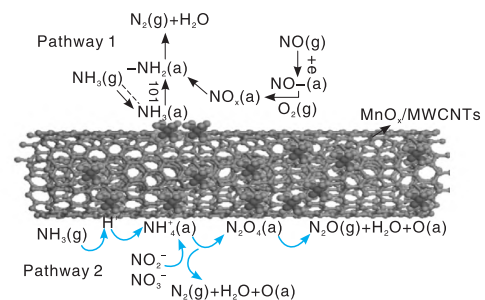


图6 210 °C 催化剂的两条反应途径示意图

Figure 6 Schematic plot of two reaction pathways over the catalysts at 210 °C

综上所述, E - R 机制和 L - H 机制普遍存在于锰基催化剂的低温 NH_3 - SCR 中。由于烟气情况的复杂性以及 MnO_x 基催化剂形貌与结构的多样性, 不同 Mn 基催化剂的机理有所不同, 且在疏水存在条件下, 情况更为复杂。因此, NH_3 - SCR 反应机理需进一步深入研究。

3 超低温 Mn 基 NH_3 - SCR 催化剂的研发

国内外对低温 SCR 催化剂的研究主要包括钒基(V)、锰基(Mn)和其他金属氧化物(如 Ce、Co、Fe、Cu)等。因 MnO_x 含有大量游离的氧,能够完成良好的催化循环,其活性主要源于锰离子多变的化学价态(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+})和优异的氧化还原能力,因此研究颇多。单一的锰氧化物因抗疏水性能较差,通常将锰氧化物与两种或多种其他金属氧化物掺杂或修饰来提高催化活性,或是通过制备负载型催化剂经金属载体相互作用来提高其催化活性。根据文献^[16-17],超低温催化剂体系以锰基催化剂为主,细分又可以分为体相复合锰基氧化物催化剂、体相锰钨复合氧化物催化剂,负载型锰基催化剂和少量非锰基催化剂。

3.1 以 LDH 为前驱体的锰基催化剂

类水滑石化合物 LDH 层状双金属氧化物具有组成易于调变,结构易于剪裁,并且易与其他材料复合实现功能化等优点,在很多领域如超级电容器及催化等方面都有着广泛应用^[18],近年来,在 NH_3 - SCR 领域也有了应用,并有着良好的表现。

文献^[16-17]报道了过渡金属氧化物催化剂在低温下具有优异的脱硝活性。特别是在无 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 通入情况下,以 MnO_x 和 FeO_x 基的固体成分在低温下表示出非常高的 NH_3 - SCR 活性,但失活和 N_2 选择性低是其阻碍。而层状双氧化物(LDOs)在低温(150~250) °C 下表现出很高的 NH_3 - SCR 活性以及抗 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中毒性能。Chen Sining 等^[19]采用共沉淀法制备了 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_x$ - LDO 催化剂,发现在空速 60 000 h^{-1} 和(100~250) °C 下, NO_x 转化率接近 100%,且 N_2 选择性良好。表明用 Co 改性 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_x$ - LDO 催化剂,Co 的引入改变了晶体结构,以 CoMn_2O_4 相为主,而 Co - O - Mn 之间存在强相互作用力,大大降低了 NH_3 氧化形成 N_2O 的速率,导致 N_2O 生成量减少,增强了 N_2 选择性。

基于该课题组前期研究发现,LDH 衍生的 $\text{Cu}_4\text{Al}_1\text{O}_x$ 和 $\text{Ce}_2/\text{Cu}_4\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂增强了低中温催化活性和热稳定性的基础上。Zhang Xinyu 等^[20]采用

共沉淀法制备了 Ce/CoMnAl - LDO 催化剂,发现(100~250) °C,在 $\text{Ce}_{0.5}/\text{Co}_1\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_x$ - LDO 上 NO_x 转化率接近 100%。高的表面酸性和还原性被认为是高活性的主要原因。研究考察了焙烧温度、Ce 的添加及制备方法对催化剂性能的影响,表明 Ce/CoMnAl - LDO 具有良好的热稳定性,Ce 的引入在一定程度上有利于提高催化剂的 N_2 选择性。此外,与浸渍法制备的 Ce - Co - Mn/ Al_2O_3 催化剂相比,共沉淀法制备的 Ce/CoMnAl - LDO 催化剂具有很高的催化活性和热稳定性,较好的 N_2 选择性以及良好的抗硫抗水性能,适用于 Mn 基催化剂在低温 NH_3 - SCR 中的应用。

不同前驱体制备方法对催化剂的脱硝性能有一定影响。Wu Xu 等^[21]以 LDH 为模板,分别采用离子交换法和 HMT 水解法制备了 MnO_2/CoAl - LDO 和 CoMnAl - LDO 催化剂。这两种催化剂表现出很高的活性,在空速 45 000 h^{-1} 下,催化剂在(90~270) °C 均保持高活性, NO_x 转化率高于 90%。且在(150~270) °C N_2 选择性高于 95%。相对而言, MnO_2/CoAl - LDO 催化剂的低温 NH_3 - SCR 活性、稳定性以及对 H_2O 和 SO_2 的抗性优于 CoMnAl - LDO 催化剂,这可能是较大的比表面积、较强的氧化还原能力、更多的定量酸位和丰富的活性组分是其性能优良的原因。此外, Co^{3+} 与 Mn^{4+} 之间的电子转移,抑制了硫酸锰的形成,有助于提高抗硫性能。

Chen Sining 等^[22]通过焙烧 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ - NO_3 的 LDH 前驱体,得到了 $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_x$ 催化剂,这种催化剂可以在(75~300) °C 表现出较高的活性,在空速 60 000 h^{-1} 下, NO_x 转化率超过 90%。同时具有良好的抗硫性能。研究表明,添加 Fe 可以显著提高 MnAlO_x 催化剂的抗硫能力。这可能是 Fe 的加入可以增加表面酸性位,促进 NH_3 的吸附和 NO 的还原。此外,Fe 能降低硫酸盐物种的形成速率,通过原位 FT - IR 分析证实, $\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_x$ 催化剂表面形成的硫酸盐较少,受 SO_2 影响小于 $\text{Mn}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂。表 1 为锰基类水滑石催化剂主要研究结果。

表1 锰基类水滑石催化剂主要研究结果
Table 1 Main research results of manganese-based hydrotalcite catalysts

催化剂	制备方法	焙烧条件	反应条件	NO _x 转化率	文献
CoMnFeAlO _x - LDO	共沉淀法	400 °C, 5 h	0.05% NH ₃ , 0.05% NO _x , 5% O ₂ , 60 000 h ⁻¹	~100% (100 ~ 250) °C	[18]
Ce/CoMnAlO _x - LDO	共沉淀法	(400 ~ 600) °C, 5 h	0.05% NH ₃ , 0.05% NO _x , 5% O ₂ , 80 000 h ⁻¹	>95% (100 ~ 250) °C	[19]
MnO ₂ /CoAl - LDO	离子交换法	500 °C, 5 h	0.06% NH ₃ , 0.06% NO, 5% O ₂ , 45 000 h ⁻¹	>90% (90 ~ 270) °C	[20]
CoMnAl - LDO	HMT 水解法	500 °C, 5 h	0.06% NH ₃ , 0.06% NO, 5% O ₂ , 45 000 h ⁻¹	>90% (150 ~ 240) °C	[20]
MnFeAlO _x	AMOST 法	450 °C, 5 h	0.05% NH ₃ , 0.05% NO _x , 5% O ₂ , 60 000 h ⁻¹	>90% (75 ~ 250) °C	[21]

3.2 其他元素修饰的锰基复合氧化物体相催化剂
单组分 MnO_x 对低温 NH₃ - SCR 具有很好的催化活性, 但低温对 SO₂ 和 H₂O 的抗性较差。已有研

究表明, 复合金属氧化物可以提高催化剂的抗硫抗水性能。因此, 可通过掺杂 Fe、Cu、Co、Ce 和 Cr 等金属氧化物对 MnO_x 催化剂改性 (见图 7)。

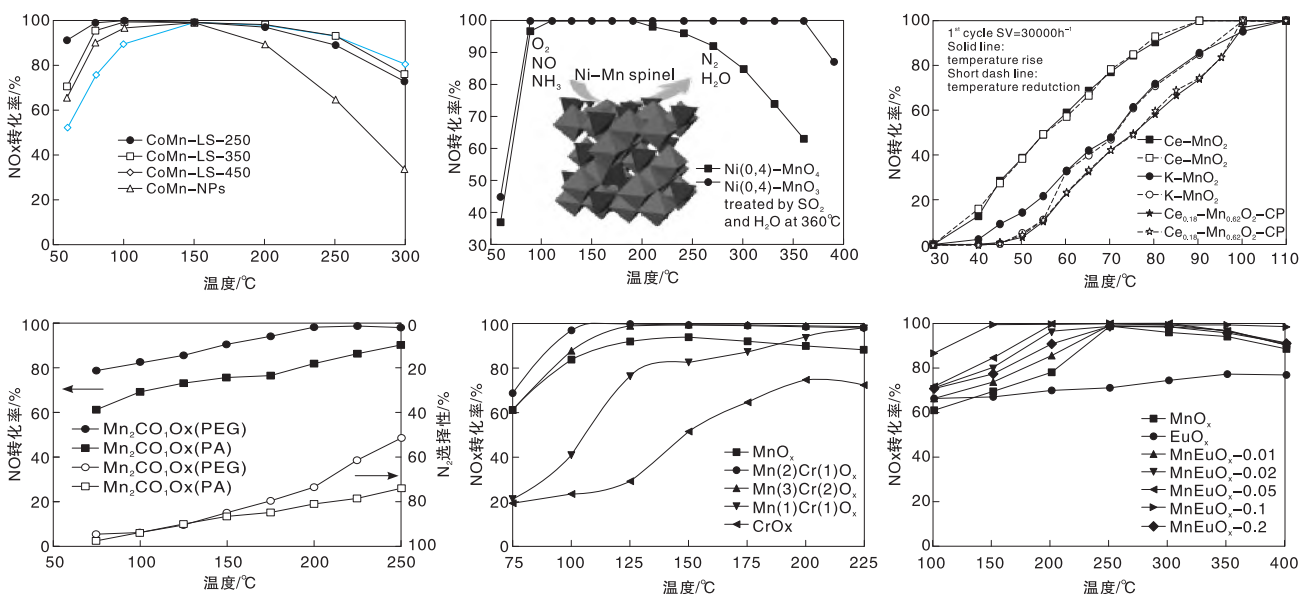


图7 元素修饰的锰基复合氧化物体相催化剂催化活性

Figure 7 Catalytic activity of element modified Mn-based composite oxide solid phase catalyst

Zhao Qi 等^[23] 采用共沉淀法制备了系列 CoMn 复合氧化物催化剂, 发现其活性顺序为 CoMn - LS - 250 > CoMn - LS - 350 > CoMn - NPs > CoMn - LS - 450。在空速 80 000 h⁻¹ 和 60 °C 下, 表现最好的 CoMn - LS - 250 上, NO_x 转化率达 91.3%。并且在 300 °C 表现出良好的抗硫性。其优异的活性与丰富的 L 酸位、丰富的表面氧物种、高比表面积和优越的氧化还原能力有关。研究表明, 低温焙烧有利于 L 酸位的产生, CoMn - LS - 250 催化剂相比其他催化剂而言, 结晶度较低, 相应的表面缺陷较多, 并产生表面活性氧物种, 从而表现出最佳的 NH₃ - SCR 活性。

Chen Liqiang 等^[24] 采用柠檬酸燃烧法制备了一种 NiMnO_x 催化剂, 发现 Ni(0.4) - MnO_x 体现出较高

活性, 在空速 40 000 h⁻¹ 和 (90 ~ 360) °C 下, NO_x 转化率达 100%。研究发现, Ni(0.4) - MnO_x 催化剂经过 SO₂ 和 H₂O 的电阻测试后, 在空速 40 000 h⁻¹ 下, Ni(0.4) - MnO_x - SH 催化剂的 SCR 活性优于 Ni(0.4) - MnO_x 催化剂, 具有良好的重复使用稳定性, 这可能是因为更多的酸性位点用于氨的吸附, 从而 NH₃ 氧化能力较弱。

Zhang Ningqiang 等^[25] 采用离子交换法制备了带有 Ce³⁺ 的 Ce - MnO₂ 催化剂, 发现在空速 30 000 h⁻¹ 和 90 °C 下, NO_x 转化率接近 100%。同时也体现了较高的抗水性。其良好的性能是由于 Ce 物种在 Ce - MnO₂ 催化剂中迁移更容易产生的不稳定氧物种的供应, 从而促进了反应物的氧化。在低温还原性能、较低的元素种类、反应物的吸附容量和表面酸

位等方面, CeMnO₂的层间结构促进了更好的性能, 有利于 NH₃-SCR 在低温下的应用。

为了有效地提高 N₂选择性, 减少 N₂O 和 NO₂的含量, 探讨了在 NH₃-SCR 中不同催化剂表面副产物 NO₂和 N₂O 的形成路径。Zhu Wenjuan 等^[26]分别以水热合成法和共沉淀法制备了 Mn₂Co₁O_x 催化剂, 发现在空速 45 000 h⁻¹下, 水热合成法所得的催化剂能够在 (75 ~ 250) °C 都保持一个高的活性, NO_x 转化率超过 80%。同时也体现了较高的抗水性。这是因为 Mn₂Co₁O_x (PEG) 的晶格氧量较大, Coⁿ⁺ 较多, 表面吸附氧种类较多, 表面酸性得到改善。研究表明, Co₃O₄相作为纯氧化位点使 Mn₂Co₁O_x (PEG) 催化剂具有很强的氧化性能, 很容易将 NO 氧化成 NO₂, 将 NH₃氧化成 N₂O、NO 和 NO₂。纯氧化位点不仅促进了“快速 SCR”反应, 而且通过非选择性氧化反应增加了 NO₂和 N₂O 的形成。

Gao Fengyu 等^[27]采用柠檬酸法制备了系列 CrMn 复合氧化物催化剂。在空速 32 000 h⁻¹下, 催化剂能够在 (100 ~ 225) °C 都保持高活性, NO_x 转化率接近 100%。同时也体现了较高的 N₂选择性。微介孔 CrMn₂O₄尖晶石结构的 Mn(3)Cr(2)O_x 催化剂具有高比表面积、更多活性中心 (Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺) 和有效电子转移可能是其 SCR 性能优异的重要因素。

因海泡石具有较强的吸附性能、良好的耐蚀性、机械稳定性和热稳定性, 且广泛分布于自然界, 作为载体制备催化剂既有利于气体吸附和加速催化, 又

可以降低成本。Xie Aijuan 等^[28]以 KMnO₄ 和 Cr(NO₃)₃·9H₂O 为前驱体, 通过水热法成功地制备了 MnCrO_x/海泡石催化剂, 与酸化海泡石结合形成了纳米级 MnCr 氧化物。在空速 45 000 h⁻¹和 120 °C 下, NO_x 转化率达 100%。其优异的低温 NH₃-SCR 性能可能是因为 Mn 和 Cr 的相互作用, 使花状结构的 MnCrO_x/Sepiolite 催化剂具有较高的 Mn⁴⁺、Cr⁶⁺ 和吸附氧, 从而具有较好的氧化还原能力和大量的酸性位点。

Sun Peng 等^[29]采用共沉淀法制备了系列 MnEuO_x 复合氧化物催化剂。在空速 108 000 h⁻¹和 100 °C 下, 表现最好的 MnEuO_x-0.1 上, NO_x 转化率达 85%, 400 °C NO_x 转化率维持 100%。MnEuO_x-0.1 催化剂优异的 SCR 催化性能得益于 Mn 和 Eu 之间的强相互作用, 抑制了 MnO_x 的结晶, 提高了还原性, 同时形成更多的表面 Mn⁴⁺ 和化学吸附氧, 有利于“快速 SCR”反应的进行。

3.3 其他元素修饰的负载型锰基催化剂

负载型 Mn 基催化剂具有优异的 NH₃-SCR 催化性能。常用的载体一般是 TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 和 SiO₂ 等。他们都具有较大的比表面积、丰富的孔结构以及较好的稳定性。此外, 负载型 Mn 基催化剂活性与活性组分与活性组分或与载体之间的相互作用有关。负载型锰基催化剂修饰其他金属元素的改性也有研究, 元素修饰的负载型锰基催化剂催化活性如图 8 所示。

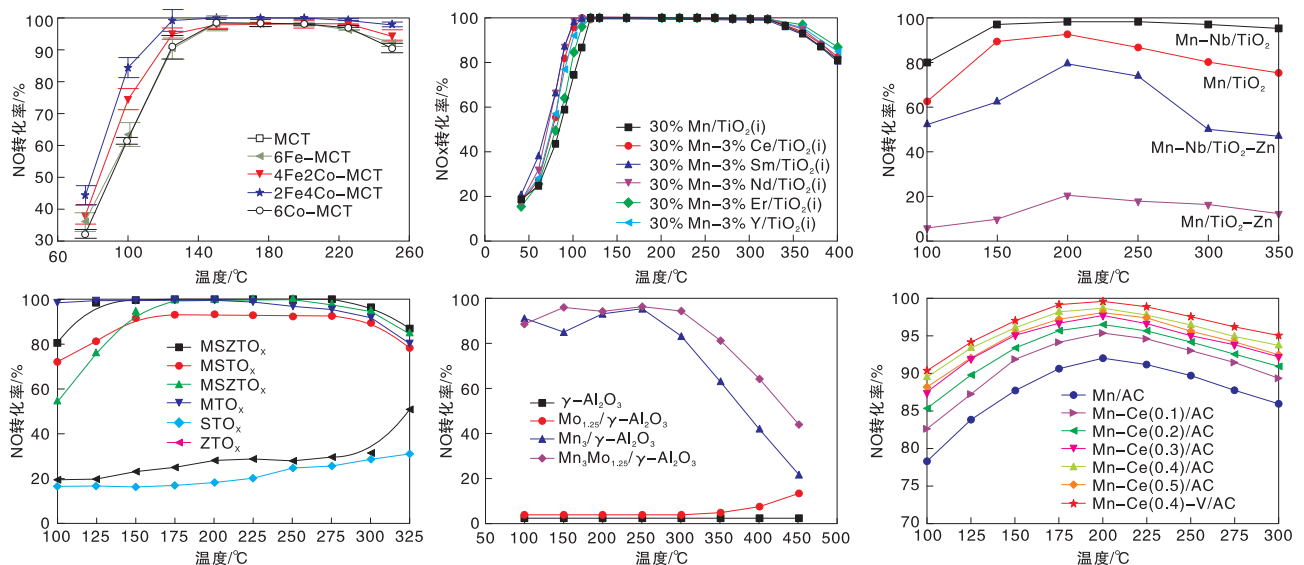


图 8 元素修饰的负载型锰基催化剂催化活性

Figure 8 Catalytic activity of element - modified supported Mn - based catalyst

Wang Fumei 等^[30]采用浸渍法用铁和钴对一种 Ce-Mn/TiO₂ 催化剂进行改性,发现这些催化剂从 75 °C 开始有一个明显的活性提升。在空速 12 000 h⁻¹ 和 100 °C 下,表现最好的 2Fe4Co-MCT 上,NO_x 转化率达 85%。在 (150~225) °C SCR 活性几乎为 100%。与 MCT 催化剂相比,发现 Fe 和 Co 共掺杂显著拓宽了催化剂的低温活性温度区间。

Yang Gang 等^[31]采用钼修饰了 MnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂。在空速 35 000 h⁻¹ 下,催化剂在 (100~225) °C 都保持高活性,NO_x 转化率高于 96%。结果表明,适量 Mo 的加入增强了 MnO_x 物质与载体的相互作用,促进了 MnO_x 在 γ-Al₂O₃ 表面的分散,增大了比表面积,提供了更多的活性中心。同时,Mo 促进了 Mn₂O₃ 的形成,产生更多的 L 酸位,有利于 NH₃ 的吸附,从而促进低温 SCR,并拓宽了有效温度窗口。研究发现,Mn₃Mo_{1.25}/γ-Al₂O₃ 催化剂的低温 SCR 主要遵循 L-H 机制,E-R 机制在一定程度上也起着作用。

Jiang Lijun 等^[32]采用 V₂O₅ 对 Mn-Ce/AC 催化剂进行修饰。在 18 000 h⁻¹ 下,Mn-Ce(0.4)/AC 催化剂在 (100~300) °C 都保持高活性,NO_x 转化率高于 90%。而 V₂O₅ 的修饰能够对其抗硫性有所改善。这可能归因于掺杂 V₂O₅ 后,其以团簇的形式存在于催化剂表面,可提高表面化学吸附氧、表面酸性和氧化还原能力。而 SO₂ 优先与 V₂O₅ 团簇反应,有效地抑制了 SO₂ 的竞争吸附,阻止硫酸铵的产生,抑制锰/钨硫酸盐的形成。

Huang Jun 等^[33]采用 Nd、Er 和 Y 等对一种 MnO₂/TiO₂ 催化剂进行修饰,发现 Nd 效果最好,在空速 40 000 h⁻¹ 下,能够获得一个 (100~300) °C 的工作温度窗口。进一步研究 Nd 对 SCR 催化剂的促进作用,比较浸渍法、共沉淀法和溶胶凝胶法三种不同方法制备的催化剂,发现溶胶-凝胶法制备的 30% Mn-3% Nd/TiO₂(S) 具有最佳的低温催化活性。研究表明,Nd 的掺杂促进了 MnO_x 物种高分散性,增加了低氧化态 MnO_x 含量,并产生更多的活性位点,改善了氧化还原性能,提高了催化剂低温 SCR 活性。

Li wei 等^[34]采用 Nb 对 Mn/TiO₂ 催化剂进行修饰。在空速 108 000 h⁻¹ 和 (100~300) °C 下,NO_x 转化率超过 80%,并具有一定的耐锌性能。发现 Nb 改性 Mn/TiO₂ 催化剂不仅可以拓宽温度窗口,而且大大提高了耐锌性能。这归因于 Nb 的引入会使

Mn/TiO₂ 催化剂比表面积增大,结晶度降低,Mn⁴⁺ 和表面化学吸附氧浓度较高。同时,能够有效提高 L 酸的酸度,增加其酸性位,促进 NH₃ 的吸附,有利于低温 NH₃-SCR 反应。

Sun Chuanzhi 等^[35]采用 Sm 和 Zr 等对 MnO₂/TiO₂ 进行修饰,空速 30 000 h⁻¹ 时,MnO₂/TiO₂ 在 (100~200) °C,NO_x 转化率达 100%。在 Sm 和 Zr 共掺杂的 MTO_x 催化剂中存在更多的 O₂²⁻ 或 O⁻,有利于促进 NO 氧化。同时,增加了催化剂表面酸位数量,增强了其氧化还原能力,从而表现出更高的催化活性。

3.4 锰钨复合氧化物催化剂

Ce 是锰氧化物催化剂常用的一种改性元素,用 Ce 与 Mn 复合制得的催化剂低温表现极佳。

在催化剂制备过程中,溶剂影响催化剂的理化性质,从而对催化剂的性能有着一定的影响。Yao Xiaojiang 等^[36]考察了不同溶剂对 MnO₂-CeO₂ 低温 SCR 的影响,发现乙二酸为溶剂制得的催化剂在 (100~250) °C 有较好表现,在空速 40 000 h⁻¹ 下,NO_x 转化率超过 80%。研究表明,溶剂对催化效果有显著影响。乙二酸溶液促进了 MnO_x 物种在催化剂表面的分散,增强了 MnO_x 与 CeO₂ 之间的电子相互作用,有利于改善 MnO_x/CeO₂ 催化剂的理化性质,增强其氧化还原性能。此外,Mn/Ce-OA 催化剂具有最大的酸位,有利于 NH₃ 分子的吸附和活化,进一步促进了 NH₃-SCR 反应催化性能的提高,从而表现出优异的 SCR 催化活性。

Gao Fengyu 等^[37]采用共沉淀法,用 Cu、Co、Cr、Ni、Fe、Sn 和 Mg 等对 CeO₂-MnO₂ 催化剂进行改性,催化剂活性顺序:Sn > Fe > Mg > Cu > Co > Ni > Cr。Sn₁Mn₄Ce₅O_x 表现出了最高的活性,在空速 48 000 h⁻¹ 和 80 °C 下,NO_x 转化率超过 95%,到 250 °C 均维持 100%。一方面,Sn 改性显著增加了氧空位浓度,增强了氧化还原能力,并进一步促进 NO 氧化为 NO₂,从而通过快速 SCR 反应提高 SCR 活性。另外,Sn 的引入增加了催化剂表面酸性,提高了氨的吸附能力,进而提高低温 SCR 性能。

催化剂形貌与结构对其催化性能也有影响。Li Shihui 等^[38]采用化学沉积法制备了具有核壳结构的 CeO₂-MnO_x 复合氧化物催化剂。在空速 40 000 h⁻¹ 下,CeO₂/MnO_x = 0.6 催化剂,在 (110~220) °C 表现出高的 NO 转化率和对 SO₂ 及 H₂O 的抗性。研究表明,高结晶 MnO_x 的存在,MnO_x 物种与

CeO_2 层相互作用,增加了催化剂的低温氧化还原活性;更多的 Ce^{3+} 促进了氧空位的产生,有利于增加表面化学吸附氧的数量,从而表现出优良的催化作用。此外, CeO_2 外壳的存在为促进气体分子扩散提供有利途径,保护 MnO_x 免受中毒和失活,有助于提高催化剂的 SO_2 耐受性能。Li Lulu 等^[39] 采用醇热法制备 MnO_x - CeO_2 纳米球催化剂。在空速 $60\,000\text{ h}^{-1}$ 下,这种纳米球催化剂在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 将 NO_x 转化率提升到 80% 以上,在 $(125\sim 250)\text{ }^\circ\text{C}$ 达到 100%。结果表明,高比表面积、较好的氧化还原性能和更大的表面活性氧浓度是其优异性能的原因。同时,研究发现,控制催化剂形貌是提高低温 NH_3 -SCR 性能的有效途径。

催化剂物化性质和催化性能很大程度上取决于制备方法。不同制备方法对催化剂性能的影响较大。Yao Xiaojiang 等^[40] 考察了制备方法对 MnO_x - CeO_2 催化剂的性能影响,分别采用机械研磨法、浸渍法、水热合成法、共沉淀法以及溶胶-凝胶法制备了不同催化剂,活性顺序为水热合成法、溶胶凝胶法、共沉淀法、浸渍法、机械研磨法。在空速 $60\,000\text{ h}^{-1}$ 下,由水热合成法制得的催化剂在 $(100\sim 320)\text{ }^\circ\text{C}$ NO_x 转化率都接近 100%。结果表明,水热处理的高温高压条件使得 MnO_x 和 CeO_2 之间的电子相互作用增强, Mn^{n+} 与 CeO_2 晶格的结合,抑制了 CeO_2 晶粒的生长,形成了均匀的铈基固溶体。 MnCe -HTM 催化剂表面 Ce^{3+} 、 Mn^{4+} 和吸附氧物种的高含量、高浓度的氧空位,大量的酸性中心和较强的酸性强度,能够促进 NO 氧化成 NO_2 ,从而表现出良好的低温催化性能。

载体对催化剂性能也有一定影响。石墨烯因具有优异的物理化学性能,其共轭结构可以使电子在晶体中自由移动,促进 MnO_x 不同价态之间的电子转移,有利于提高催化剂氧化还原性能。You Xiaochen 等^[41] 制备了系列石墨烯负载的 $\text{Mn}-\text{Ce}$ 催化剂,考察锰铈比的影响,发现 MnO_x - CeO_2 (8:1)/GR 体现出最高活性,在空速 $24\,000\text{ h}^{-1}$ 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下, NO_x 转化率提升到 80% 以上,然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上达到 100%。研究表明, Mn^{4+} 高含量,表面化学吸附氧增加,更多的活性中心以及 MnO_x - CeO_2 活性中心与石墨烯载体之间的强相互作用可能是其优异催化性能的原因。

4 超低温催化剂抗中毒性

虽然这些催化剂在超低温范围已经有着很好的

表现,但走向工业化还有一些距离,主要原因在于超低温条件下还面临催化剂中毒问题,如抗硫性和抗水性等。燃料成分通常比较复杂,经过燃烧后, SO_2 、水及碱金属飞灰等在各种移动源和固定源烟气中可能会出现,甚至占据一个比较大的比例,对催化剂性能带来影响,而这种影响随着温度降低进一步增加。特别是在低温阶段, SO_2 氧化后与氨等生成硫酸铵、硫酸氢铵,难以分解,成为催化剂失活的主要原因。单组分催化剂很难克服这些困难,大部分催化剂因此采取了双组分或多组分形式,以修饰、混合、掺杂和负载等方法组成复合组分催化剂,增加疏水性,降低 SO_2 氧化度,减少硫酸盐的生成等,从而提高催化剂抗中毒性。

近些年来,大多数研究者都是通过掺杂金属元素对原有低温 SCR 催化剂改性提高抗硫抗水性能。Chen Sining 等^[19] 制备的类水滑石结构催化剂,在 $100\times 10^{-6}\text{ SO}_2/5\%\text{ H}_2\text{O}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 10 h 条件下, NO_x 转化率接近 80%,提高了抗硫性。Xie Aijuan 等^[28] 制备的三维纳米花 $\text{MnCrO}_x/\text{Sepiolite}$ 催化剂,Zhang Ningqiang 等^[25] 采用离子交换法制备的具有特殊结构的 $\text{Ce}-\text{MnO}_2$,能够选择性地降低对水的吸附性能,增加抗水性。Wang Fumei 等^[30] 采用 Fe 和 Co 对 $\text{Mn}-\text{Ce}/\text{TiO}_2$ 进行掺杂,发现其可以降低 SO_3 在催化剂表面的吸附。在 $440\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ SO}_2$ 存在情况下, NO_x 转化率维持 85%。Eu 修饰的 $\text{MnEuO}_x-0.1$ 催化剂,在 $220\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ SO}_2$ 下,转化率达 90%。Jiang Lijun 等^[32] 采用 V_2O_5 修饰 $\text{Mn}-\text{Ce}/\text{AC}$ 催化剂,在通入 $220\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ SO}_2$ 和 10% 体积分数 H_2O 后 NO_x 转化率掉到 80%,并且停止 SO_2 通入后无改变。Gao Fengyu 等^[37] 采用 Co 和 Ni 对 $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ 催化剂修饰,有助于将 NO_x 转化成双齿配体而不受 SO_2 影响,从而提高抗硫性。 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 通入 $330\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ SO}_2$ 和 10% 体积分数 H_2O , NO_x 转化率维持在 70% 以上,停止通入后又会回升。Yu Shuohan 等^[42] 在催化剂表面沉积少量 SiO_2 ,提高了 $\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 催化剂抗水性。Sun Chuanzhi 等^[35] 用铈修饰 MSZTO_x 催化剂, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 通入 $220\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ SO}_2$ 和 2.5% 体积分数 H_2O , NO_x 转化率维持在 85% 以上,且停止通入后活性会重新提升至通入前的水平。

5 结 语

近年来,低温 NH_3 -SCR 水平已经有了很大提

高,很多催化剂已经能在 100 °C 以下体现较高活性。进一步的研究集中在提高抗毒性和催化剂稳定性等方面,解决这些问题后,有望实现 NH_3 - SCR 在超低温下的工业化,大大降低 NH_3 - SCR 操作费用。

参考文献:

- [1] 张涛,任丽丽,林励吾. 甲烷选择催化还原 NO 研究进展[J]. 催化学报,2004,25(1):75-83.
Zhang Tao, Ren Lili, Lin Liwu. Research progress of methane selective catalytic reduction of NO[J]. Journal of Catalysis, 2004, 25(1):75-83.
- [2] 左建良. 氮氧化物低温选择性催化还原锰基催化剂研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.
Zuo Jianliang. Study on selective catalytic reduction of manganese based catalyst by nitrogen oxides at low temperature [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [3] 兰力强,李飞,张勇,等. 低温 NH_3 - SCR 催化剂脱硝工业侧线实验[J]. 工业催化,2013,21(5):72-75.
Lan Liqiang, Li Fei, Zhang Yong, et al. Lateral line experiment of low temperature NH_3 - SCR catalyst for denitrification[J]. Industrial Catalysis, 2013, 21(5):72-75.
- [4] 姚小江,张雷,孔婷婷,等. 低温氨 - 选择性催化还原氮氧化物催化剂的研究进展[J]. 工业催化,2016,24(6):1-9.
Yao Xiaojiang, Zhang Lei, Kong Tingting, et al. Research progress of low temperature ammonia - selective catalytic reduction of nitrogen oxides catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2016, 24(6):1-9.
- [5] 于飞. “十二五”污染减排面临的形势和政策措施[J]. 环境保护,2012,19:27-30.
Yu Fei. The situation and policy measures for pollution reduction in the 12th Five - year plan period[J]. The Environmental Protection, 2012, 19:27-30.
- [6] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NOx by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Applied Catalysis B, 1998, 18:1-36.
- [7] Marberger A, Ferri D, Elsener M, et al. The significance of lewis acid sites for the selective catalytic reduction of nitric oxide on vanadium - based catalysts [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(39):12168-12173.
- [8] Ramis G, Busca G, Bregani, et al. Fourier transform - infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia - titania and mechanism of selective catalytic reduction [J]. Applied Catalysis, 1990, 64: 259-278.
- [9] Ma Ziran, Wu Xiaodong, Feng Ya, et al. Low - temperature SCR activity and SO_2 deactivation mechanism of Ce - modified $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. Progress in Natural Science Materials International, 2015, 25(4):342-352.
- [10] Gao Xiang, Du Xuesen, Jiang Ye, et al. A DFT study on the behavior of NO_2 in the selective catalytic reduction of nitric oxides with ammonia on a V_2O_5 catalyst surface [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 317(1/2):46-53.
- [11] Liu Chang, Shi Jianwen, Gao Chen, et al. Manganese oxide - based catalysts for low - temperature selective catalytic reduction of NOx with NH_3 : a review [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 522:54-69.
- [12] Marbán G, Valdés - Solís T, Fuertes A B. Mechanism of low - temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over carbon - supported Mn_3O_4 : role of surface NH_3 species; SCR mechanism [J]. Journal of Catalysis, 2004, 226(1):138-155.
- [13] Wu Zhongbiao, Jiang Boqiong, Liu Yue, et al. DRIFT study of manganese/titania - based catalysts for low - temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16):5812-5817.
- [14] Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, 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, 1997, 171(1):208-218.
- [15] Yu Chenglong, Wang Lishan, Huang Bichun. In situ DRIFTS study of the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over MnO_x supported on multi - walled carbon nanotubes catalysts [J]. Aerosol Air Quality Research, 2015, 15(3):1017-1027.
- [16] 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 Jin, et al. Research progress of low temperature manganese based molecular sieve denitrification catalyst [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4):769-781.
- [17] 王修文,李露露,孙敬方,等. 我国氮氧化物排放控制及脱硝催化剂研究进展[J]. 工业催化,2019,27(2):1-23.
Wang Xiwen, Li Lulu, Sun Jingfang, et al. Research progress of NOx emission control and denitrification catalyst in China [J]. Industrial Catalysis, 2019, 27(2):1-23.
- [18] 夏亚穆,尤佳,王伟. 层状材料的催化作用[J]. 工业催化,2009,17(4):10-14.
Xia Yamu, You Jia, Wang Wei. Catalysis of layered materials [J]. Industrial Catalysis, 2009, 17(4):10-14.
- [19] Chen Sining, Vasiliades M A, Yan Qinghua, et al. Remarkable N_2 - selectivity enhancement of practical NH_3 - SCR over $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_x$ - LDO: the role of Co investigated

- by transient kinetic and DFT mechanistic studies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119186.
- [20] Zhang Xinyu, Yan Qinghua, Wang Qiang. Design of practical Ce/CoMnAl - LDO catalyst for low - temperature NH_3 - SCR [J]. Catalysis Communications, 2020, 142: 106037.
- [21] Wu Xu, Feng Yalin, Du Yali, et al. Enhancing DeNO_x performance of CoMnAl mixed metal oxides in low - temperature NH_3 - SCR by optimizing layered double hydroxides (LDHs) precursor template [J]. Applied Surface Science, 2019, 467 - 468: 802 - 810.
- [22] Chen Sining, Yan Qinghua, Zhang Cheng, et al. A novel highly active and sulfur resistant catalyst from Mn - Fe - Al layered double hydroxide for low temperature NH_3 - SCR [J]. Catalysis Today, 2019, 327: 81 - 89.
- [23] Zhao Qi, Chen Bingbing, Li Jin, et al. Insights into the structure - activity relationships of highly efficient CoMn oxides for the low temperature NH_3 - SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119215.
- [24] Chen Liqiang, Niu Xiaoyu, Li Zhibin, et al. Promoting catalytic performances of Ni - Mn spinel for NH_3 - SCR by treatment with SO_2 and H_2O [J]. Catalysis Communications, 2016, 85: 48 - 51.
- [25] Zhang Ningqiang, Li Lingcong, Guo Yizhong, et al. A MnO_2 - based catalyst with H_2O resistance for NH_3 - SCR; study of catalytic activity and reactants - H_2O competitive adsorption [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118860.
- [26] Zhu Wenjuan, Tang Xiaolong, Gao Fengyu, et al. The effect of non - selective oxidation on the $\text{Mn}_2\text{Co}_1\text{O}_x$ catalysts for NH_3 - SCR: Positive and non - positive [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123797.
- [27] Gao Fengyu, Tang Xiaolong, Yi Honghong, et al. Improvement of activity, selectivity and H_2O & SO_2 - tolerance of micro - mesoporous CrMn_2O_4 spinel catalyst for low - temperature NH_3 - SCR of NO_x [J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 411 - 424.
- [28] Xie Aijuan, Tang Yiran, Huang Xiaoyan, et al. Three - dimensional nanoflower MnCrO_x /sepiolite catalyst with increased SO_2 resistance for NH_3 - SCR at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 897 - 905.
- [29] Sun Peng, Guo Ruitang, Liu Shuming, et al. The enhanced performance of MnO_x catalyst for NH_3 - SCR reaction by the modification with Eu [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 531: 129 - 138.
- [30] Wang Fumei, Shen Boxiong, Zhu Shaowen, et al. Promotion of Fe and Co doped Mn - Ce/ TiO_2 catalysts for low temperature NH_3 - SCR with SO_2 tolerance [J]. Fuel, 2019, 249: 54 - 60.
- [31] Yang Gang, Zhao Haitao, Luo Xiang, et al. Promotion effect and mechanism of the addition of Mo on the enhanced low temperature SCR of NO_x by NH_3 over $\text{MnO}_x/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 743 - 752.
- [32] Jiang Lijun, Liu Qingcai, Ran Guangjing, et al. V_2O_5 - modified Mn - Ce/AC catalyst with high SO_2 tolerance for low - temperature NH_3 - SCR of NO [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 810 - 821.
- [33] Huang Jun, Huang He, Jiang Hongtao, et al. The promotional role of Nd on Mn/ TiO_2 catalyst for the low - temperature NH_3 - SCR of NO_x [J]. Catalysis Today, 2019, 332: 49 - 58.
- [34] Li Wei, Guo Ruitang, Wang Shuxian, et al. The enhanced Zn resistance of Mn/ TiO_2 catalyst for NH_3 - SCR reaction by the modification with Nb [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 154: 235 - 242.
- [35] Sun Chuanzhi, Liu Hao, Chen Wei, et al. Insights into the Sm/Zr co - doping effects on N_2 selectivity and SO_2 resistance of a $\text{MnO}_x - \text{TiO}_2$ catalyst for the NH_3 - SCR reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 27 - 40.
- [36] Yao Xiaojiang, Kong Tingting, Chen Li, et al. Enhanced low - temperature NH_3 - SCR performance of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ catalysts by optimal solvent effect [J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 407 - 415.
- [37] Gao Fengyu, Tang Xiaolong, Yi Honghong, 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.
- [38] Li Shihui, Huang Bichun, Yu Chenglong. A $\text{CeO}_2 - \text{MnO}_x$ core - shell catalyst for low - temperature NH_3 - SCR of NO [J]. Catalysis Communications, 2017, 98: 47 - 51.
- [39] Li Lulu, Sun Bowen, Sun Jingfang, et al. Novel $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ nanosphere catalyst for low - temperature NH_3 - SCR [J]. Catalysis Communications, 2017, 100: 98 - 102.
- [40] Yao Xiaojiang, Ma Kaili, Zou Weixin, et al. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ catalysts for NH_3 - SCR at low temperature [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(1): 146 - 159.
- [41] You Xiaochen, Sheng Zhongyi, Yu Danqing, et al. Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ oxides for NH_3 - SCR at low temperature [J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 845 - 854.
- [42] Yu Shuohan, Jiang Ningxin, Zou Weixin, et al. A general and inherent strategy to improve the water tolerance of low temperature NH_3 - SCR catalysts via trace SiO_2 deposition [J]. Catalysis Communications, 2016, 84: 75 - 79.