

FeCo/H β 分子筛催化 N₂O 低温分解的性能研究

艾鑫, 宋永吉, 李翠清, 王虹, 王新承*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:以过渡金属、稀土金属、碱土金属、主族金属等为活性组分, REY、USY、ZSM-5、H β 、4A、NaX、NaY 以及 SAPO-34 等分子筛为载体, 采用等体积浸渍法制备了负载型低温脱硝催化剂。通过 XRD、BET、H₂-TPR 等对催化剂理化性质进行表征, 探究了其催化 N₂O 直接低温分解的性能。结果表明, 负载 Fe-Co 双组分的 H β 分子筛催化性能最佳, 相应负载量分别为 12% 和 6%, 最佳焙烧温度为 430°C。Fe₁₂Co₆/H β 具有较高的活性、热稳定性及良好的工业应用前景。

关键词: 氧化亚氮; 直接催化分解; H β 分子筛; Fe-Co 双组分

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0140-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.026

Study on performance of FeCo/H β molecular sieves in catalyzing N₂O decomposition at low temperature

AI Xin, SONG Yong-ji, LI Cui-qing, WANG Hong, WANG Xin-cheng*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: A supported low-temperature denitration catalyst is prepared through the incipient impregnation method, with transition metals, rare earth metals, alkaline earth metals and main group metals respectively as active components, and molecular sieves such as REY, USY, ZSM-5, 4A, H β , NaX, NaY and SAPO-34 as carriers, respectively. The physical and chemical properties of the prepared catalysts are characterized by means of XRD, BET and H₂-TPR, and their catalytic performance for direct N₂O decomposition at low-temperature is also explored. Results show that H β molecular sieves loaded with Fe-Co as active components exhibit the best catalytic performance. The corresponding loading amount of Fe and Co is 12% and 6%, respectively. The optimum calcination temperature is 430°C. Fe₁₂Co₆/H β catalyst possesses high activity and thermal stability, implying a good industrial application prospect.

Key words: nitrous oxide; direct catalytic decomposition; H β molecular sieves; Fe-Co bi-component

氧化亚氮(N₂O)为无色、弱毒性气体, N₂O 的全球增暖潜能(GWP)是 CO₂ 的 310 倍^[1], 严重破坏臭氧层。N₂O 主要来源于硝酸工业、己二酸工业和化石燃料燃烧^[2-4], 其中硝酸工厂过快地发展导致硝酸工业尾气中 N₂O 的治理日益紧迫。N₂O 的减排方法主要有高温分解法^[5-6]、选择性催化还原法^[7-8]和直接催化分解法^[9-10], 其中, 直接催化分解法因无二次污染且成本廉价, 已实现工业化。目前直接催化分解领域研究的催化剂主要分为 3 类: 负载型贵金属催化剂^[11-13]、金属氧化物催化剂^[14-16]、分子筛催化剂^[17-19]。分子筛催化剂成本低且低温活性较高^[20], 具有较大的比表面积和独特的孔道结构等^[21], 是一种理想的 N₂O 分解催化剂。

ZSM-5、Beta、SAPO 等在 N₂O 催化分解领域应用广泛^[22-25], 但是反应多在 450°C 及以上的高温条件下进行^[26-28], 不适用于硝酸工业尾气(低浓度、高空速、低温)的催化分解条件, 因此开发低温下活性

较高的催化剂成为研究热点。H β 催化剂作为一种三维孔道结构的分子筛催化剂, 具有较高的水热稳定性和较大的比表面积, 其酸性及疏水性较好^[29-30], 广泛应用于 N₂O 的直接催化分解反应, 但未改性 H β 分子筛稳定性较差、结构易坍塌^[29-31]。笔者对比筛选了 10 种分子筛(REY、USY、ZSM-5、NaX、4A、H β 、HZSM-5、 β 、NaY、SAPO-34)并优选出 H β 载体, 探究了单组分及双组分负载型催化剂对 N₂O 催化分解性能的影响, 并对催化剂的长周期稳定性进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

实验所用前驱体主要有 Co(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、La(NO₃)₃·6H₂O、Y(NO₃)₃·6H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、In(NO₃)₃·

收稿日期: 2023-03-14; 修回日期: 2023-11-16

基金项目: 北京市属高等学校优秀青年人才培养计划项目(BPHR202203092); 国家自然科学基金项目(21908009, 20476012, 21076025)

作者简介: 艾鑫(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为工业催化减排, 1005529767@qq.com; 王新承(1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为精细化工,

通讯联系人, wangxc@bipt.edu.cn。

4H₂O、Cr(NO₃)₃·9H₂O、Mn(NO₃)₂(50%)、Cd(NO₃)₂·4H₂O、La(NO₃)₃·6H₂O、Nd(NO₃)₃·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Sr(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;REY、USY、ZSM-5、NaX、4A、H β 、HZSM-5、 β 、NaY、SAPO-34,南开催化剂厂生产。

1.2 催化剂制备及表征

采用等体积浸渍法制备:先将载体于550℃焙烧4 h,根据载体的饱和吸水率确定去离子水用量,据此配置所需活性金属硝酸盐溶液,边搅拌边将金属硝酸盐溶液滴加到载体中,于40℃的水浴锅内恒温6 h,再经110℃干燥箱内干燥12 h后于550℃焙烧4 h,制得所需催化剂。将催化剂压片并分级后取不同粒径的催化剂进行活性评价及表征。

H₂-TPR 程序升温化学吸附(Chemisorb-2750, Micromeritics):称量0.5 g 40~60目的催化剂,在300℃、N₂条件下预处理1 h。降温至20~30℃后关闭N₂,随后通入H₂-Ar(10%)混合气体,程序升温速率为8℃/min,升温至800℃。

1.3 催化剂活性评价

根据工业工况条件优化设计原料气比例,N₂O体积分数为1 200 μ L/L,以N₂为平衡气体,原料气总流量为100 mL/min。采用气固相固定床反应评价装置进行催化剂活性评价,选用20~40目的催化剂,填装量为1 mL,体积空速为6 000 h⁻¹,程序升温速率为3℃/min。反应尾气经气相色谱仪在线监测。催化剂活性评价装置流程如图1所示。

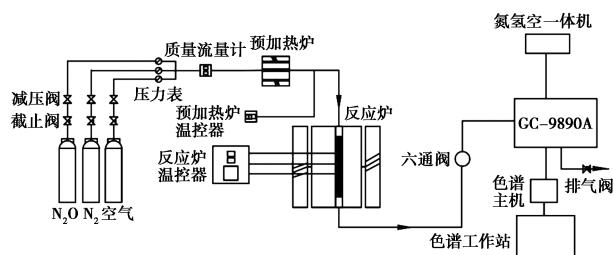


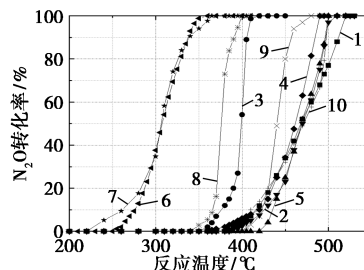
图1 活性评价装置流程图

2 结果与讨论

2.1 催化剂载体筛选

分子筛在N₂O催化分解方面有较好的应用前景,因此选用催化分解效果较好的10种不同类型分子筛负载CuO进行探究实验。不同分子筛为载体的催化剂的活性评价结果如图2所示。当CuO负载量为6%时,不同载体催化剂的催化活性差别较大,催化活性由高到低排序为:H β >HZSM-5> β >

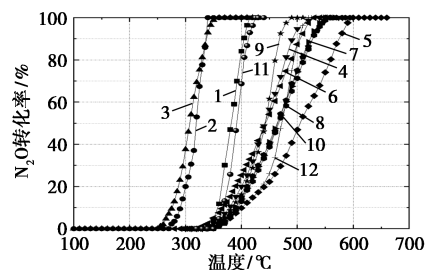
ZSM-5>NaY>NaX>4A=SAPO-34>USY>REY,其中H β 和HZSM-5分子筛催化分解效果较好,N₂O完全分解温度分别在360℃和365℃。



1—REY;2—USY;3—ZSM-5;4—NaX;5—4A;6—H β ;
7—HZSM-5;8— β ;9—NaY;10—SAPO-34

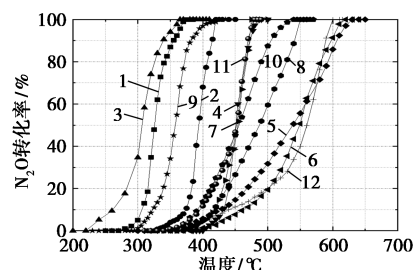
图2 不同载体催化剂活性评价曲线

由图2可知,H β 和HZSM-5分子筛催化分解效果较好,因此以H β 和HZSM-5分子筛为载体分别负载不同金属氧化物。催化剂M₆/H β 、M₆/HZSM-5(M=Fe、Co、Cu、Al、Ce、La、Ni、Zn、Mn、Cr、In、Y)活性评价曲线分别如图3、图4所示。由图3和图4可知,在金属氧化物负载量均为6%时,Fe/H β 、



1—Co/H β ;2—Fe/H β ;3—Cu/H β ;4—Al/H β ;
5—Zn/H β ;6—Ni/H β ;7—La/H β ;8—Y/H β ;
9—Ce/H β ;10—In/H β ;11—Cr/H β ;12—Mn/H β

图3 催化剂M₆/H β (M=Fe、Co、Cu、Al、Ce、La、Ni、Zn、Mn、Cr、In、Y)活性评价曲线



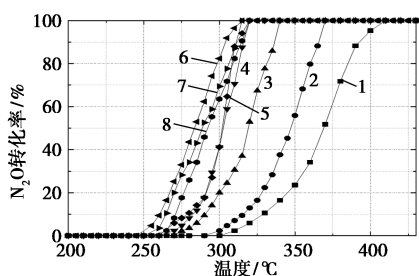
1—Co/HZSM-5;2—Fe/HZSM-5;3—Cu/HZSM-5;
4—Al/HZSM-5;5—Zn/HZSM-5;6—Ni/HZSM-5;
7—La/HZSM-5;8—Y/HZSM-5;9—Ce/HZSM-5;
10—In/HZSM-5;11—Cr/HZSM-5;12—Mn/HZSM-5

图4 催化剂M₆/HZSM-5(M=Fe、Co、Cu、Al、Ce、La、Ni、Zn、Mn、Cr、In、Y)活性评价曲线

Cu/H β 、Cu/HZSM-5、Co/HZSM-5 四种催化剂催化分解效果最好, N₂O 完全分解温度分别在 340、360、365、375℃。

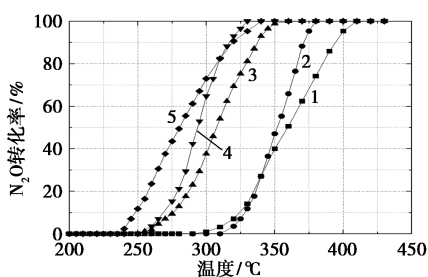
2.2 单组分催化剂的制备、表征及性能评价

针对 Fe/H β 、Cu/H β 、Cu/HZSM-5、Co/HZSM-5 4 种催化剂, 探究了不同负载量的催化剂的活性评价结果分别如图 5~图 8 所示。从图 5~图 8 中可以看出, 低负载量时载体对活性的影响较大, 随着 Fe_x/H β 、Cu_x/H β 、Cu_x/HZSM-5、Co_x/HZSM-5 四种催化剂的负载量增加, 催化剂活性先提升后保持不



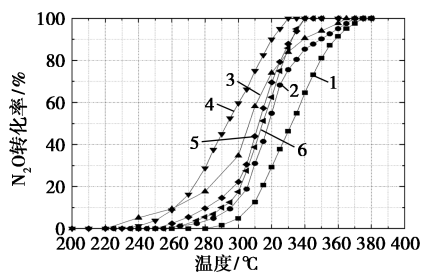
1—Fe₂/H β ; 2—Fe₄/H β ; 3—Fe₆/H β ; 4—Fe₈/H β ;
5—Fe₁₀/H β ; 6—Fe₁₂/H β ; 7—Fe₁₄/H β ; 8—Fe₁₆/H β

图 5 Fe_x/H β (x=2、4、6、8、10、12、14、16) 催化剂活性评价曲线



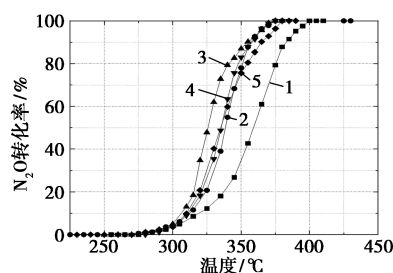
1—Cu₂/H β ; 2—Cu₄/H β ; 3—Cu₆/H β ; 4—Cu₈/H β ; 5—Cu₁₀/H β

图 6 不同负载量的 Cu_x/H β (x=2、4、6、8、10) 催化剂活性评价曲线



1—Cu₂/HZSM-5; 2—Cu₄/HZSM-5; 3—Cu₆/HZSM-5;
4—Cu₈/HZSM-5; 5—Cu₁₀/HZSM-5; 6—Cu₁₂/HZSM-5

图 7 Cu_x/HZSM-5 (x=2、4、6、8、10、12) 催化剂活性评价曲线

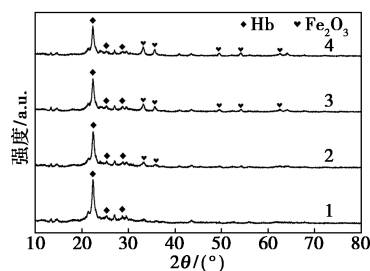


1—Co₂/HZSM-5; 2—Co₄/HZSM-5; 3—Co₆/HZSM-5;
4—Co₈/HZSM-5; 5—Co₁₀/HZSM-5

图 8 不同负载量的 Co_x/HZSM-5 (x=2、4、6、8、10) 催化剂活性评价曲线

变, 最佳负载量分别为 12%、8%、8%、6%, N₂O 完全分解温度分别为 315、330、330、375℃, 因此, Fe₁₂/H β 催化剂活性最高。

Fe 负载量分别为 4%、8%、12%、16% 的 Fe_x/H β 催化剂的 XRD 谱图如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 2 θ 为 22.4、25.3、28.84° 等特征峰归属于 H β 结构^[32], Fe 物种的加入并没有改变 H β 骨架结构。在 2 θ 为 33.1、35.9、49.74、54.26、62.62° 等特征衍射峰归属于 Fe₂O₃ 结构^[33], 随着负载量增加, 载体上 Fe₂O₃ 的分散度变低, 结晶度提高, 发生团聚现象。而负载量为 12% 的 Fe/H β 催化剂中 Fe₂O₃ 处于分散度与结晶度的平衡位置, 故催化剂活性最高。



1—Fe₄/H β ; 2—Fe₈/H β ; 3—Fe₁₂/H β ; 4—Fe₁₆/H β

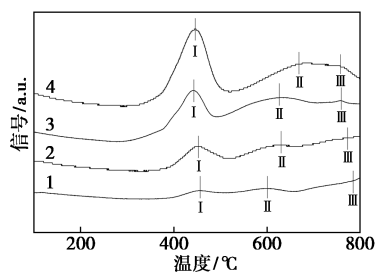
图 9 Fe_x/H β (x=4、8、12、16) 催化剂 XRD 谱图

Fe_x/H β 催化剂的比表面积如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Fe_x/H β 催化剂的比表面积随着负载量的增加逐渐减小, 这是由于活性组分负载量增加导致 Fe₂O₃ 进入分子筛孔道使比表面积减小或 Fe₂O₃ 团聚导致晶粒尺寸增大、结晶度提高, 堵塞了 H β 分子筛载体孔道。Fe₁₂/H β 催化剂的活性最好, 但比表面积却不是最大, 说明催化剂活性不只与比表面积大小有关^[28]。

表 1 Fe_x/H β (x=4、8、12、16) 催化剂的比表面积

催化剂	Fe ₄ /H β	Fe ₈ /H β	Fe ₁₂ /H β	Fe ₁₆ /H β
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	416.56	398.77	360.84	340.23

Fe_x/H β 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 10 所示。从图 10 中可以看出,在 800℃ 的测试温度范围内,Fe_x/H β 催化剂出现 3 个还原峰,分别对应的连续还原过程为 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe 三个阶段^[34]。低温还原峰对应 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,高温还原峰对应 Fe²⁺ 的还原^[35]。位于 450℃ 左右的低温还原峰对应 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄;600~700℃ 处对应的第 2 个峰是 Fe₃O₄(Fe²⁺) 转变为 Fe⁰ 的还原峰^[36];更高温度下出现的第 3 个还原峰与较大的 Fe_xO_y 颗粒或团簇的缓慢还原有关。由于 2,3 阶段的还原过程同时存在及 FeO 物种的不稳定性^[37],导致后 2 个峰并未完全裂分^[38]。负载量为 12% 的 Fe/H β 催化剂的 3 个耗氢还原峰温度较低,后 2 个还原峰的分裂程度较明显,这是 Fe₁₂/H β 催化剂活性较好的原因。

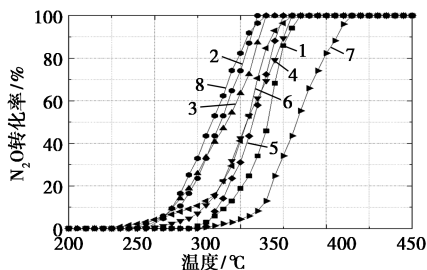


1—Fe₄/H β ;2—Fe₈/H β ;3—Fe₁₂/H β ;4—Fe₁₆/H β

图 10 Fe_x/H β ($x=4,8,12,16$) 催化剂的 H₂-TPR 图谱

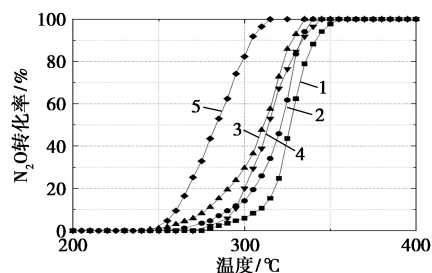
2.3 双组分催化剂的制备、表征及性能评价

针对 Fe₁₂/H β ,进一步添加过渡金属、稀土金属、碱土金属、主族金属氧化物等活性组分,Fe₁₂/H β 负载 2% 的活性评价结果分别如图 11~图 14 所示。从图 11~图 14 可知,大部分催化剂的活性下降,只有 Fe₁₂Co₂/H β 催化剂活性提升,N₂O 完全分解温度在 310℃。



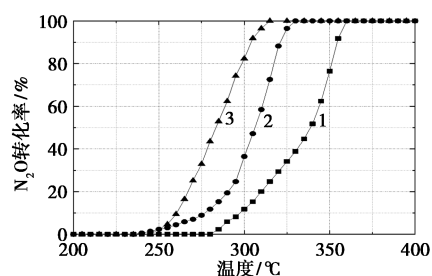
1—Fe₁₂Cd₂/H β ;2—Fe₁₂Co₂/H β ;3—Fe₁₂Cr₂/H β ;
4—Fe₁₂Cu₂/H β ;5—Fe₁₂Mn₂/H β ;6—Fe₁₂Ni₂/H β ;
7—Fe₁₂Zn₂/H β ;8—Fe₁₂/H β

图 11 催化剂 Fe₁₂M₂/H β (M=Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Zn) 活性评价曲线



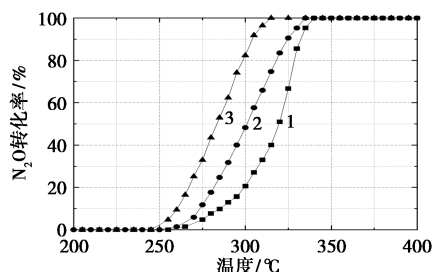
1—Fe₁₂La₂/H β ;2—Fe₁₂Y₂/H β ;3—Fe₁₂Nd₂/H β ;
4—Fe₁₂Ce₂/H β ;5—Fe₁₂/H β

图 12 催化剂 Fe₁₂M₂/H β (M=La、Y、Nd、Ce) 活性评价曲线



1—Fe₁₂Mg₂/H β ;2—Fe₁₂Sr₂/H β ;3—Fe₁₂/H β

图 13 催化剂 Fe₁₂M₂/H β (M=Mg、Sr) 活性评价曲线



1—Fe₁₂Al₂/H β ;2—Fe₁₂Pb₂/H β ;3—Fe₁₂/H β

图 14 催化剂 Fe₁₂M₂/H β (M=Al、Pb) 活性评价曲线

因此,Co 的添加可提高 Fe₁₂/H β 催化剂的活性,不同 Co 质量分数 Fe₁₂Co_x/H β 催化剂活性评价结果如图 15 所示。从图 15 中可以看出,随着 Co 负载量的增加,催化剂活性先增加后不变,Fe₁₂Co₆/H β 催化剂活性最高,可在 305℃ 完全分解 N₂O。

Co 负载量为 2%、4%、6%、8%、10% 的 Fe₁₂Co_x/H β 催化剂的 XRD 谱图如图 16 所示。从图 16 中可以看出,H β 分子筛及 Fe₂O₃ 特征结构衍射峰的位置并没有因 Co 的加入而改变。2 θ 为 36.98° 的特征衍射峰归属于 Co₃O₄ 结构^[39],当 Co 负载量大于 5% 时,随着 Co 质量分数的增加,Co₃O₄ 的特征衍射峰

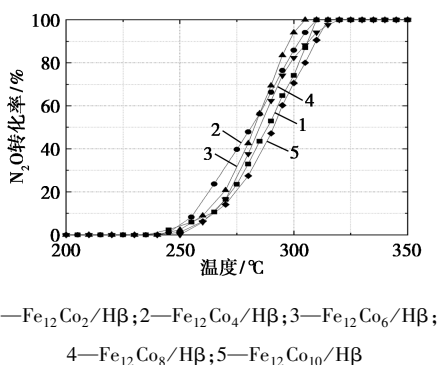


图 15 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ ($x=2, 4, 6, 8, 10$) 催化剂活性评价曲线

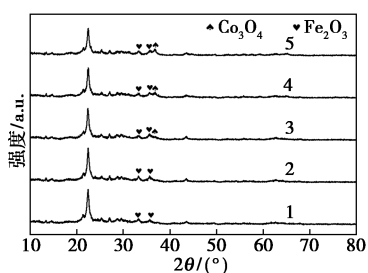


图 16 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂 XRD 谱图

强度逐渐增加。对于负载量为 6% 的 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂中 Co_3O_4 处于分散度与结晶度的平衡位置, 负载量增加会形成团聚现象, 故 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂活性最高。

$Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的比表面积如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 当负载量小于 10% 时, $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的比表面积几乎没有改变, 说明此时已达到饱和状态。 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂的活性最好, 但比表面积并不最高。

表 2 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	催化剂	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$Fe_{12}Co_2/H\beta$	293.92	$Fe_{12}Co_8/H\beta$	300.35
$Fe_{12}Co_4/H\beta$	306.79	$Fe_{12}Co_{10}/H\beta$	321.03
$Fe_{12}Co_6/H\beta$	295.48		

$Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱如图 17 所示。从图 17 中可以看出, 相比于单组分, 添加 Co 后 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的起始还原温度均向低温方向移动, 说明催化剂活性提高: 一方面, 由于 Co 本身的氧化还原性能较好, 其与 Fe 金属相互作用可促进 Fe 金属活性中心再生, 提高了 Fe 的还原能力, 从而提升催化剂活性; 另一方面, 由于在 N_2O 催化分解

中, Fe 使 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 这一控速步骤过程更容易发生^[40], 因此促进了催化剂活性。 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂对应的还原温度最低, 说明 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂有很强的还原能力, 这与 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂催化分解 N_2O 活性较高相对应。

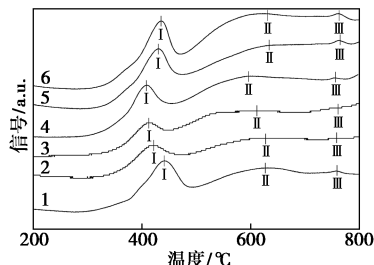


图 17 $Fe_{12}Co_x/H\beta$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

2.4 双组分催化剂制备工艺优化

长时间高温会使 $H\beta$ 分子筛骨架坍塌, 短时间低温活性金属焙烧不完全, 催化剂焙烧温度影响其酸性及氧化还原能力, 对催化剂活性也存在一定影响^[29], 因此优化焙烧时间及焙烧温度进一步提高催化剂活性。不同焙烧时间及温度下制备的 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂催化分解 N_2O 结果分别如图 18、图 19 所

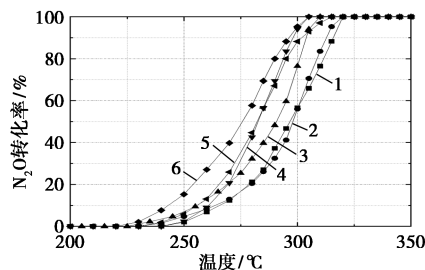


图 18 不同焙烧时间下 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂活性评价曲线

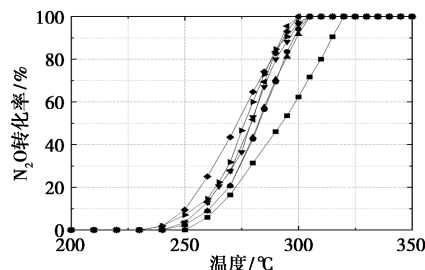
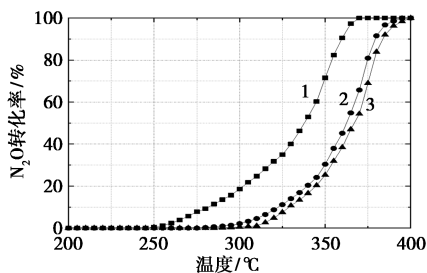


图 19 不同焙烧温度下 $Fe_{12}Co_6/H\beta$ 催化剂活性评价曲线

示。从图 18、图 19 中可以看出,催化剂最佳焙烧温度及时间分别为 430℃ 和 4 h。

3 反应条件对 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂活性的影响

以 Fe₁₂Co₆/H β 为研究对象,不同实验条件(N₂O、空速、O₂)下的 N₂O 催化分解结果分别如图 20~图 22 所示。从图 20~图 22 中可以看出,改变

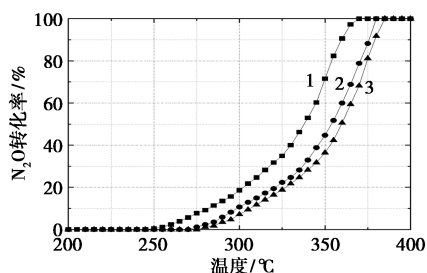


1—1 200 $\mu\text{L/L}$; 2—2 000 $\mu\text{L/L}$; 3—2 400 $\mu\text{L/L}$

图 20 不同 N₂O 体积分数下 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂活性评价曲线

注:反应条件:空速为 20 000 h⁻¹; N₂O 体积分数分别为

1 200、2 000、2 400 $\mu\text{L/L}$ 。

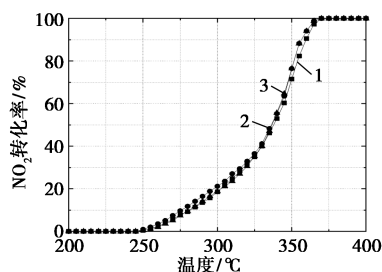


1—20 000 h⁻¹; 2—24 000 h⁻¹; 3—30 000 h⁻¹

图 21 不同空速下 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂活性评价曲线

注:反应条件:空速分别为 20 000、24 000、30 000 h⁻¹; N₂O

体积分数为 1 200 $\mu\text{L/L}$ 。



1—5%; 2—10%; 3—15%

图 22 不同 O₂ 体积分数下 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂活性评价曲线

注:反应条件:空速为 20 000 h⁻¹; O₂ 体积分数分别为 5%、

10%、15%。

氧气体积分数几乎不会改变催化剂各阶段反应温度,表明 O₂ 体积分数不会影响 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂催化分解 N₂O 的活性,与相关文献[41]的研究结果相同,这是由于 O₂ 结合能高于 N—O 键能,吸附态的氧原子要先进行迁移结合, O₂ 分子才能脱附,而游离的 O₂ 分子化学吸附很慢^[42]。

4 催化剂热稳定性考察

Fe₁₂Co₆/H β 催化剂的热稳定性寿命考察结果如图 23 所示。从图 23 中可以看出,催化剂在 N₂O 体积分数为 1 200 $\mu\text{L/L}$ 、空速为 20 000 h⁻¹、温度为 420℃ 下连续反应 50 h, N₂O 的转化率始终保持在 100%, Fe₁₂Co₆/H β 催化剂的活性及热稳定性较好,可持续催化分解 N₂O。

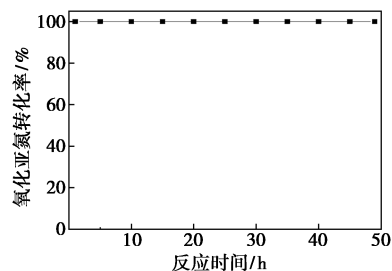


图 23 Fe₁₂Co₆/H β 催化剂的热稳定性寿命考察

5 结论

系统筛选了多种分子筛催化剂载体,设计制备了以 H β 分子筛为载体, Fe、Co 为双活性组分的高效低温脱硝催化剂, Fe、Co 负载量分别为 12% 和 6%, 催化剂最佳焙烧温度为 430℃。反应结果表明, N₂O 体积分数为 1 200 $\mu\text{L/L}$ 、空速为 6 000 h⁻¹ 时, N₂O 完全转化温度为 300℃。提高 N₂O 体积分数、增大反应气空速都会降低催化剂活性, 而改变 O₂ 体积分数不改变催化剂活性。在 N₂O 体积分数为 1 200 $\mu\text{L/L}$ 、空速为 20 000 h⁻¹ 的条件下, 催化剂可维持高活性 50 h 以上, N₂O 的完全转化率始终维持在 420℃, 说明该催化剂具备良好的低温活性及热稳定性。

参考文献

- [1] 王永成, 吴琳瑜. Pd_n (n=1~4) 团簇催化 CO 还原 N₂O 的机理研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2020, 56(3): 68-76.
- [2] 刘晓丽, 王永钊, 赵永祥. Sr 掺杂羟基磷灰石负载 Co₃O₄ 催化 N₂O 分解[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(8): 1190-1200.
- [3] 刘久欣, 王新承, 李翠清, 等. 直接催化分解氧化亚氮的金属氧化物催化剂研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(3): 263-272.

- [4] 李孟丽,杨晓龙,唐立平,等.N₂O的催化分解研究[J].化学进展,2012,24(9):1801-1817.
- [5] Sádovská G, Bernauer M, Bernauer B, *et al.* On the mechanism of high-temperature N₂O decomposition over Fe-FER in the presence of NO[J]. Catalysis Communications, 2018, 112: 58-62.
- [6] Reimer R A, Slaten C S, Seapan M, *et al.* Abatement of N₂O emissions produced in the adipic acid industry[J]. Environmental Progress, 1994, 13(2): 134-137.
- [7] 王永成,吴琳瑜.Pd_n(n=1~4)团簇催化CO还原N₂O的机理研究[J].西北师范大学学报(自然科学版),2020,56(3):68-76.
- [8] Zhao F, Wang C, Wang D, *et al.* Efficient catalytic decomposition of N₂O over Cd-doped NiO in the presence of O₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 649: 118946-118954.
- [9] 鲁长海.N₂O催化分解技术在处理己二酸尾气中的应用[J].河北化工,2009,32(9):20-21.
- [10] 王逸飞,王亚涛,王新承,等.SiO₂气凝胶负载过渡金属氧化物催化分解N₂O的研究[J].现代化工,2022,42(9):134-140.
- [11] Chao S, Zhang T R, Dong Y L, *et al.* Interaction between Ru and Co₃O₄ for promoted catalytic decomposition of N₂O over the Ru_x-Co₃O₄ catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2017, 435: 174-181.
- [12] Hinokuma S, Iwasa T, Kon Y, *et al.* N₂O decomposition properties of Ru catalysts supported on various oxide materials and SnO₂ [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1-9.
- [13] Yu H B, Wang X P, Wu X X, *et al.* Promotion of Ag for Co₃O₄ catalyzing N₂O decomposition under simulated real reaction conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 800-806.
- [14] Qi J, Qi X, Pan Y, *et al.* Sm doped NiO catalysts with excellent H₂O resistance for N₂O decomposition under simulated nitric acid plant exhaust condition [J]. Applied Surface Science, 2023, 611: 155657-155667.
- [15] Xu M X, Wang H X, Ouyang H D, *et al.* Direct catalytic decomposition of N₂O over bismuth modified NiO catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123334-123341.
- [16] Grzybek G, Gryboś J, Indyka P, *et al.* Evaluation of the inhibiting effect of H₂O, O₂, and NO on the performance of laboratory and pilot K-Zn_xCo_{3-x}O₄ catalysts supported on α-Al₂O₃ for low-temperature N₂O decomposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120435-120444.
- [17] Melián-Cabrera I, van Eck E R H, Espinosa S, *et al.* Tail gas catalyzed N₂O decomposition over Fe-beta zeolite. On the promoting role of framework connected AlO₆ sites in the vicinity of Fe by controlled dealumination during exchange[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 218-226.
- [18] Richards N, Nowicka E, Carter J H, *et al.* Investigating the influence of Fe speciation on N₂O decomposition over Fe-ZSM-5 catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2018, 61: 1983-1992.
- [19] 卢仁杰,张新艳,郝郑平.不同硅铝比Fe-ZSM-5催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究[J].环境科学,2014,35(1):371-379.
- [20] 徐庆生,宋永吉,刘久欣,等.催化剂Cu/HZSM-5的硅铝比对催化分解N₂O的影响[J].环境工程学报,2020,14(6):1579-1591.
- [21] 李思漩,费浩天,刘奕琦,等.催化分解N₂O催化剂研究进展[J].现代化工,2019,39(1):37-41.
- [22] Zhao G, Benhelal E, Adesina A, *et al.* Comparison of direct, selective oxidation of methane by N₂O over Fe-ZSM-5, Fe-Beta, and Fe-FER catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(45): 27436-27447.
- [23] Zhang T, Qiu Y, Liu G, *et al.* Nature of active Fe species and reaction mechanism over high-efficiency Fe/CHA catalysts in catalytic decomposition of N₂O [J]. Journal of Catalysis, 2020, 392: 322-335.
- [24] Cruz R S D, Mascarenhas A J S, Andrade H M C. Co-ZSM-5 catalysts for N₂O decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(3/4): 223-231.
- [25] He G, Zhang B, He H, *et al.* Atomic-scale insights into zeolite-based catalysis in N₂O decomposition [J]. Science of the Total Environment, 2019, 673: 266-271.
- [26] Rutkowska M, Piwowarska Z, Micek E, *et al.* Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 209: 54-65.
- [27] Pieterse J A Z, Booneveld S, Van den Brink R W. Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N₂O [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(4): 215-228.
- [28] Tabor E, Sádovská G, Bernauer M, *et al.* Feasibility of application of iron zeolites for high-temperature decomposition of N₂O under real conditions of the technology for nitric acid production [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240: 358-366.
- [29] 徐向阳,谷成,王虹,等.Co/Hβ催化剂上N₂O的分解性能研究[J].燃料化学学报,2014,42(7):877-883.
- [30] 王焱,王虹,李翠清,等.稀土修饰的Co/Hβ催化剂催化分解N₂O[J].环境化学,2012,31(2):157-161.
- [31] Øygarden A H, Pérez-Ramírez J. Activity of commercial zeolites with iron impurities in direct N₂O decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 65(1-2): 163-167.
- [32] 徐冰,高春光,王永钊,等.Fe/beta分子筛催化N₂O分解[J].工业催化,2018,26(1):36-41.
- [33] 孙宝盛,陈健,陈标华,等.Fe-β催化分解N₂O的高温稳定性及其再生性能[J].石油化工,2013,42(8):916-920.
- [34] Xu Y, Zhai P, Deng Y, *et al.* Highly selective olefin production from CO₂ hydrogenation on iron catalysts: A subtle synergy between manganese and sodium additives [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 21736-21744.
- [35] 张凯,袁梦真,王国玮,等.制备方法对Zr-Fe基乙苯脱氢催化性能的影响[J].石化技术与应用,2022,40(6):367-371.
- [36] 陈潇雪,宋敏,孟凡跃,等.Fe₂MnCe₁-AC低温SCR催化剂SO₂中毒机理研究[J].化工学报,2019,70(8):3000-3010.
- [37] Zhang Z, Huang G, Tang X, *et al.* Zn and Na promoted Fe catalysts for sustainable production of high-valued olefins by CO₂ hydrogenation [J]. J Fuel Chem Technol, 2022, 309: 122105-122117.
- [38] 梁洁,王欣宇,高新华,等.Fe基催化剂相演变及CO₂加氢反应性能影响[J].燃料化学学报,2022,50(12):1573-1580.
- [39] 黄思齐,王新承,于泳,等.负载型铜铁催化剂直接催化分解N₂O的研究[J].现代化工,2019,39(8):124-128,133.
- [40] Amrousse R, Tsutsumi A, Bachar A, *et al.* N₂O catalytic decomposition over nano-sized particles of Co-substituted Fe₃O₄ substrates [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 450: 253-260.
- [41] Obalová L, Fila V. Kinetic analysis of N₂O decomposition over calcined hydrotalcites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/2/3/4): 353-359.
- [42] Smeets P J, Sels B F, van Teeffelen R M, *et al.* The catalytic performance of Cu-containing zeolites in N₂O decomposition and the influence of O₂, NO and H₂O on recombination of oxygen [J]. Journal of Catalysis, 2008, 256(2): 183-191. ■