

# 氨法低温 SCR 催化剂研究进展

温斌<sup>1\*</sup>, 李冬芳<sup>2</sup>, 宋宝华<sup>2</sup>, 孙国刚<sup>1</sup>, 潘利祥<sup>2</sup>, 耿丽娟<sup>1</sup>, 董丽彦<sup>2</sup>, 张会来<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102200; 2. 中节能六合天融环保科技有限公司, 北京 100085)

**摘要:**综述了氨法低温 SCR 催化剂的发展状况, 重点介绍了锰基催化剂、碳基催化剂和分子筛催化剂, 分析了 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂性能的影响, 对未来低温 SCR 催化剂的发展进行了展望。

**关键词:**脱硝; 氨法 SCR; 低温催化剂

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0024-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.006

## Research progress of low-temperature catalysts for selective catalytic reduction with ammonia

WEN Bin<sup>1\*</sup>, LI Dong-fang<sup>2</sup>, SONG Bao-hua<sup>2</sup>, SUN Guo-gang<sup>1</sup>, PAN Li-xiang<sup>2</sup>,  
GENG Li-juan<sup>1</sup>, DONG Li-yan<sup>2</sup>, ZHANG Hui-lai<sup>2</sup>

(1. China University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. CECEP Liuhe Talroad Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China)

**Abstract:** The development of low-temperature catalyst (LTC) for selective catalytic reduction (SCR) with ammonia is reviewed. The manganese catalysts, carbon catalyst and zeolites catalysts are focused. The effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on the performance of catalyst is presented. The development direction in the future is prospected.

**Key words:** DeNO<sub>x</sub>; selective catalytic reduction with ammonia; low-temperature catalyst

近 10 年来,我国氮氧化物排放问题逐渐凸显出来,引起全社会的关注。2011 年 11 月 25 日,国务院印发了《国家环境保护“十二五”规划》,其中首次将氮氧化物纳入约束性体系,要求减排 10%。2012 年 6 月 27 日,环保部发布了《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》,进一步约束了企业污染排放量。

以氨为还原剂的 SCR 技术是脱硝工艺中最为成熟的技术,在工业应用中通常采取高温高灰布置型式,催化剂通常需要承受较大的粉尘颗粒冲击和 SO<sub>2</sub> 毒害作用,严重影响催化剂的使用寿命,增加运行费用。相比而言,末端布置的 SCR 工艺体现出了巨大的优势。然而末端布置的 SCR 工艺由于烟气温度较低,因此需要开发适用于低温环境的 SCR 催化剂。

在目前低温 SCR 催化剂研究中,锰基催化剂、碳基催化剂和分子筛催化剂表现出了较好的性能,成为大家研究的重点。

## 1 锰基催化剂

### 1.1 无载体锰基催化剂

锰元素具有丰富的可变价态,常温下具有多种

稳定的锰氧化物。锰氧化物的氧化态形式以及结晶类型对催化剂性能的影响受到许多学者的关注,研究发现锰氧化物催化剂的氧化态和结晶程度决定了催化剂的活性和选择性。不同价态的锰氧化物的催化活性为 MnO<sub>2</sub> > Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > MnO。其中 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出了最佳的 N<sub>2</sub> 选择性,且随着温度增加,各氧化态的催化剂的选择性都呈下降趋势。Tang 等<sup>[1]</sup>利用水热法制备了 β-MnO<sub>2</sub> 和 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,并考察了 2 种催化剂在 150℃ 下对 NO 的脱除能力。2 种催化剂对于 NO 和 NH<sub>3</sub> 转化能力如表 1。β-MnO<sub>2</sub> 对 NO 和 NH<sub>3</sub> 转化能力几乎是 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 2 倍,同时 N<sub>2</sub>O 的生成量也更多。究其原因这是由于 β-MnO<sub>2</sub> 表面的 Mn—O 键能比 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中更低,因此 β-MnO<sub>2</sub> 可以更容易参加到脱硝反应中,促进 NH<sub>3</sub> 中 N—H 键的断裂。Luo 等<sup>[2]</sup>研究了 α-MnO<sub>2</sub>、β-MnO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub> 和 δ-MnO<sub>2</sub> 4 种不同晶体结构催化剂的脱硝性能。其中 α-MnO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 相比 β-MnO<sub>2</sub> 和 δ-MnO<sub>2</sub> 具有更好的低温催化活性。当温度低于 250℃ 时,α-MnO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 的 NO<sub>x</sub> 转化率高达 99%,其中 γ-MnO<sub>2</sub> 在保持高转化率的同时具有更宽的操作温度区间。相反,β-MnO<sub>2</sub> 和 δ-MnO<sub>2</sub> 表现较差。当温度高于 300℃ 时,

4 种晶型的催化剂活性均表现出不同程度的下降。

表 1  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  和  $\beta$ - $MnO_2$  催化剂转化率、产率和反应速率的对比

| 反应物/<br>产物       | 转化率/%             |                      | 反应速率/( $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ) |                      |
|------------------|-------------------|----------------------|--|----------------------|
|                  | $\beta$ - $MnO_2$ | $\alpha$ - $Mn_2O_3$ | $\beta$ - $MnO_2$                        | $\alpha$ - $Mn_2O_3$ |
| NO               | 86.1              | 43.6                 | 19.6                                     | 15.2                 |
| NH <sub>3</sub>  | 89.2              | 44.8                 | 20.2                                     | 15.6                 |
| N <sub>2</sub>   | 56.0              | 35.0                 | 13.1                                     | 12.5                 |
| N <sub>2</sub> O | 30.0              | 8.8                  | 6.8                                      | 3.1                  |

注:催化剂 200 mg, NO 体积分数  $680 \times 10^{-6}$ , NH<sub>3</sub> 体积分数  $680 \times 10^{-6}$ , O<sub>2</sub> 体积分数 3.0%, 气体流速 300 mL/min, 温度 150℃, 氦气为平衡气。

催化剂的晶体结构很大程度上取决于催化剂的制备方法。Tang 等<sup>[3]</sup>分别用流变相法、低温固相法和共沉淀法制备了  $MnO_x$  催化剂。实验发现,当温度为 80℃时,3 种制备方法得到的催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率均超过 98%;当温度在 80~150℃时,NO<sub>x</sub> 转化率可达 100%。这是由于所制的催化剂具有无定形结构,催化剂比表面积达到 90 m<sup>2</sup>/g 以上,其中由低温固相法制得的催化剂的比表面积甚至达到 150 m<sup>2</sup>/g,而传统柠檬酸法制得的催化剂的比表面积只有 19 m<sup>2</sup>/g。Kang 等<sup>[4]</sup>用沉淀法,分别以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、KOH 以及 NaOH 为沉淀剂,在不同温度煅烧制得  $MnO_x$  催化剂。通过对比发现,以碳酸盐作为沉淀剂制得的催化剂 ( $MnO_x$ -SC) 具有更高的低温 SCR 活性,同时 N<sub>2</sub> 选择性更高。且在煅烧温度为 523、623 K 时,催化剂活性达到最优。这同样是因为在此温度下, $MnO_x$ -SC 催化剂具有最大的比表面积,且催化剂表面有丰富的 Mn<sup>4+</sup> 物种和较高的氧浓度,同时催化剂上残留的碳酸盐也有利于吸收 NH<sub>3</sub>。

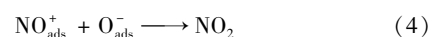
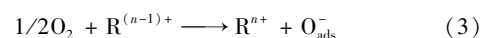
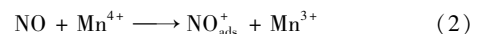
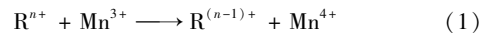
尽管无载体  $MnO_x$  催化剂低温性能表现良好,但其抗 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 的能力较差。通常人们通过添加 Fe、Cu 等金属形成复合型锰基催化剂,或者以 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体制备负载型锰基催化剂来提高抗 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 性能,同时获得更优的低温催化活性。

## 1.2 复合型锰基催化剂

Qi 等<sup>[5-6]</sup>采用柠檬酸法、共沉淀法和浸渍法制备了一系列  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> 复合型氧化物催化剂。实验表明,当 Mn/(Mn+Ce) 摩尔比为 0.3,煅烧温度为 650℃时,制得的催化剂性能最好。在温度为 120~150℃,空速为 42 000 h<sup>-1</sup>时,NO 转化率几乎一直为 100%,且 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂活性影响很

低。当 Mn/(Mn+Ce) 摩尔比继续增加时,催化剂活性开始下降。Kang 等<sup>[7]</sup>研究了不同比例的 Cu-Mn 复合氧化物催化剂的低温 SCR 活性,在温度为 323~473 K,气速为 30 000 h<sup>-1</sup>时,NO<sub>x</sub> 转化率达 100%。同时通过与无载体 CuO 和 MnO<sub>x</sub> 催化剂对比发现,Cu-Mn 复合催化剂可以增加催化剂活性,同时拓宽操作温度区间。Chen 等<sup>[8]</sup>对 Fe-Mn 复合氧化物催化剂进行了实验研究,当 Fe/(Fe+Mn) 的摩尔比为 0.4 时,催化剂的低温活性和 N<sub>2</sub> 选择性最好。在温度为 120℃,空速为 30 000 h<sup>-1</sup>时,催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率达 98.8%,N<sub>2</sub> 选择性达 100%。其还对 Cr-MnO<sub>x</sub> 复合催化剂进行了研究<sup>[9]</sup>,发现 Cr 的加入也对催化剂性能有很大的提升。

关于金属添加物对于  $MnO_x$  催化性能影响的机理还没有一个准确的定论。不过许多学者的研究都表明,在 R-MnO<sub>x</sub> (R 代表金属元素) 复合型催化剂中,通常会有新的晶相 R <sub>$\alpha$</sub> Mn <sub>$\beta$</sub> O <sub>$\gamma$</sub>  生成,如 CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[7]</sup>、Fe<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[8]</sup>、CrMn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub><sup>[9]</sup> 等。这种新的晶相为金属和 Mn 之间的电子交换提供了反应场所,极大地促进了电子交换进程,进而促进了 NO 的氧化,提高了催化剂的低温活性,反应过程如式(1)~式(4)。同时催化剂的比表面积和微孔尺寸也是影响催化剂性能的重要原因。



## 1.3 负载型锰基催化剂

载体物质通常具有较大的表面积,可以为反应提供更大的空间,同时负载型催化剂具有较好的抗 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 能力,常用的载体有 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等。

吴忠标课题组对负载型锰基催化剂做了大量研究工作。Jiang 等<sup>[10]</sup>分别采用溶胶凝胶法、共沉淀法和浸渍法制备了  $MnO_x$ /TiO<sub>2</sub> 催化剂。其中溶胶凝胶法制备的  $MnO_x$  (0.4)/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有最好的低温活性和最强的抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力。3 种不同的制备方法得到的  $MnO_x$  和 TiO<sub>2</sub> 的晶相类型各不相同,其中无定形结构  $MnO_x$  和锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 可以组合得到活性最好的催化剂。Jin 等<sup>[11]</sup>研究了在 80~220℃,分别以 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体时 Mn-Ce 氧化物的低温催化性能。当温度在 80~150℃时,Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 具有更高的活性;当温度高于 150℃时,则是 Mn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的活性。这是由于 Mn-

Ce/TiO<sub>2</sub> 表面主要是 Lewis 酸位,而 Mn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面主要是 B 酸位,同时 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的 SCR 反应遵循的是 ER 机理,Mn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 SCR 反应遵循的是 LH 机理。

此外 Li 等<sup>[12]</sup>研究了前驱体对于 MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的影响。实验分别采用硝酸锰和醋酸锰作为前驱体制备催化剂,分别定义为 MN-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 MA-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>。结果表明,在 200℃ 下,MA-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的活性要高于 MN-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>。以硝酸锰为前驱体时,催化剂表面主要是 MnO<sub>2</sub> 晶体和一些残留硝酸锰晶体;以醋酸锰为前驱体时,催化剂表面以无定形结构的 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主,而且前驱体会影响催化剂表面的 Mn 物种浓度。因此 MA-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的低温活性会更高。一些其他金属氧化物如 SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub><sup>[13]</sup> 等也被当作载体进行了研究。

许多学者在负载型锰基催化剂中掺杂过渡金属或者稀土元素,以获得综合性能更佳的催化剂。Wu 等<sup>[14]</sup>研究了过渡金属(包括 Fe、Cu、Ni 和 Cr)对于 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的影响。过渡金属的加入可以显著提高催化剂低温活性,其中 Fe 的促进作用最为明显。当温度为 361 K 时,Fe(0.1)-Mn(0.4)/TiO<sub>2</sub> 的 NO 转化率达 90%。过渡金属的加入增加了锰氧化物和二氧化钛的分散程度,并形成固溶体。DRIFT 分析表明,在固溶体中 NO 更容易被氧化形成 NO<sub>2</sub> 或硝酸盐,进而与 NH<sub>3</sub> 发生反应。在稀土元素中,Ce 和 CeO 是学者们研究的热点。Ce 最重要的性质就是可以作为氧的储存场所,在氧化还原反应的进程中可以不断地储存和释放氧。当 Ce 加入到催化剂中,催化剂的化学吸氧能力提升,催化剂表面氧化 NO 的能力得到增强<sup>[15]</sup>。同时 Ce 可以提高催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒的能力,Ce 的存在减少了催化剂表面硫化氢的生成和催化剂自身的硫化。有研究显示<sup>[16]</sup>,添加 Ce 的 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在温度为 150℃,SO<sub>2</sub> 体积分数为 10<sup>-4</sup> 的环境下仍然具有 85% 的 NO 转化率。其他元素如 Sn、Zr、Co 的掺杂,也可以提高催化剂的活性和抗中毒能力。

## 2 碳基催化剂

碳基催化剂是指以碳基材料为载体,以金属或金属氧化物为活性负载制成的一类催化剂。碳基材料通常具有多孔结构,比表面积较大,因此吸附能力很强。目前受到人们关注的碳基材料包括活性炭(AC)、活性炭纤维(ACF)、碳纳米管(CNTs)、碳基陶瓷和 Nomex 材料等。

黄张根等<sup>[17]</sup>进行了活性炭负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的研究,发现 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的负载量对催化剂活性有很大的影响。温度为 250℃ 时,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的负载量从 0 增加到质量分数 0.2% 后,NO 转化率从 15% 升高到 66%,负载量继续增加,转化率也增加但增速变慢。质量分数 1% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量为最佳负载量。采用浓硫酸对活性炭进行预氧化对于催化剂活性有很大提高,这是由于浓硫酸预氧化可以使活性炭表面含有更多含氧官能团,提高对 NH<sub>3</sub> 的吸附能力。唐晓龙等<sup>[18]</sup>采用浸渍法,在堇青石上负载活性炭和锰氧化物(MnO<sub>x</sub>/AC/C),并在制备过程中采用超声法增效。所得催化剂在 220℃ 时,NO 转化率最高达 97%。在 200~280℃,NO 转化率均高于 80%。超声处理可以增加活性组分在催化剂表面的分散度,有利于催化活性的提高。

沈伯雄等<sup>[19]</sup>研究了活性炭纤维负载 CeO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>x</sub> 时,催化剂的 SCR 脱硝性能。在 120~240℃ 时,CeO<sub>2</sub> 负载为质量分数 10% 时,NO 脱除效果最高,脱除率(体积分数)超过 85%,高于同负载量下的 MnO<sub>x</sub>/ACF 催化剂活性。当活性炭纤维同时负载 2 种氧化物时,负载顺序对催化剂活性也有影响。其中先负载锰后负载铈的催化剂具有最好的活性。在随后的研究中,他又将 Fe、Cu、V 作为改性剂<sup>[20]</sup>,研究了在 SO<sub>2</sub> 存在的条件下,MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub>/ACF 催化剂的低温 SCR 性能。其中 Cu、V 改性未能提高催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能,Fe 改性也只在 6 h 内提高催化剂抗 SO<sub>2</sub> 性能。认为中毒原因为,一是 SO<sub>2</sub> 与金属氧化物发生反应生成金属硫酸盐或亚硫酸盐;二是催化剂表面被铵盐物质覆盖。

Tian 等<sup>[21]</sup>用水热法制备了以碳纳米管、碳纳米球和碳纳米棒 3 种材质为载体的 MnO<sub>2</sub> 催化剂,对它们的低温 SCR 性能进行了对比。其中以碳纳米棒为载体的催化剂活性最高,在 250~300℃,NO<sub>x</sub> 转化率均超过 90%,在 300℃ 时甚至达到 98.2%。通过分析发现,以碳纳米棒为载体的催化剂结晶度最低,表面氧空位最多,表面酸位也最多,因此活性最强。

Marbán 等<sup>[22]</sup>以 Nomex 为载体,分别对不同的制备条件、不同的负载氧化物以及不同的载体材质的催化剂进行了一系列研究。在负载为 MnO<sub>2</sub> 的条件下,分别用浓硝酸、过氧化氢、硫酸以及氧气作为 Nomex 载体的预氧化剂,其中浓硝酸作为预氧化剂可以使载体负载更多的锰氧化物,提高催化剂活性。这种催化剂在 150℃ 时,NO<sub>x</sub> 的转化率接近 85%,N<sub>2</sub>

选择性超过 95%。同时对比了以不同活性炭纤维材料和 Nomex 为载体<sup>[23]</sup>下的 MnO<sub>2</sub> 催化剂催化性能,其中 Resin 型碳纤维和 Nomex 材料作载体时,催化剂活性最好。进而改变负载,分别用 Fe、Mn、V、Cr、Ni 氧化物作为负载进行实验。负载量分别达到质量分数 20% (Mn)、30% ~ 40% (Ni, V) 和 50% (Fe, Cr) 时,各催化剂达到各自最佳活性。活性顺序为 Fe > Mn > V > Cr > Ni。

值得一提的是,以碳基作为催化剂载体时,载体的预处理对于催化剂性能的影响十分明显。黄张根等<sup>[17]</sup>、沈伯雄等<sup>[19]</sup>以及 Marbán 等<sup>[22-23]</sup>的研究中都有涉及。

### 3 分子筛催化剂

在移动源的 NO<sub>x</sub> 净化中,分子筛催化剂是学者们研究的重点。此类催化剂通常具有较高的热稳定性和较宽的操作温度区间,且废弃的催化剂无毒易处理。常用作载体的分子筛有 ZSM-5 型、Y 型、β 型以及 MOR 型等。活性负载物通常有 Fe、Cu、Ce 和 Mn 等金属元素,其中以 Fe 和 Cu 为负载的分子筛催化剂活性表现最好,受到的关注最多。

Long 等<sup>[24]</sup>对 Fe-ZSM-5 催化剂做了大量研究。采用离子交换法制得的催化剂在 450 ~ 500℃ 时,NO 转化率接近 100%,高于商用的钒钛催化剂,且具有较宽的活性区间。Ce 的加入可以进一步提高催化活性。关于 NO 的脱除机理,FTIR 分析表明,Fe-ZSM-5 催化剂中有大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在。进一步研究发现,大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子是 NH<sub>3</sub> 被催化剂表面 B 酸位吸收而产生的。且 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NO + O<sub>2</sub> 的反应活性明显高于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NO 的反应活性,这表明 NO 的氧化产物对于反应活性有很大影响。Fe<sup>3+</sup> 的存在可以将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>。后续研究表明,2 个相邻的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 1 个 NO<sub>2</sub> 反应产生 1 个活跃的中间物 NO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> 再与 NO 反应生成 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[25]</sup>。同时发现, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NO 和 NO<sub>2</sub> 反应的活性顺序为 NO + NO<sub>2</sub> > NO<sub>2</sub> >> NO。Devadas 等<sup>[26]</sup>的研究也表明,NO<sub>2</sub> 的存在可以增强 Fe-ZSM-5 催化剂的 SCR 活性,当 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 50% 时,脱硝效率最高。然而,NO<sub>2</sub> 的过量会导致中低温反应区间 N<sub>2</sub>O 产物的增多,DRIFT 光谱分析证明,产物中的 N<sub>2</sub> 主要来自于 NO, N<sub>2</sub>O 主要来自于 NO<sub>2</sub>。Schwidder 等<sup>[27]</sup>发现,标准 SCR 反应 (NH<sub>3</sub> + NO) 和快速 SCR 反应 (NH<sub>3</sub> + NO + NO<sub>2</sub>) 所需的 Fe 活性位不同。Fe-

ZSM-5 催化剂中存在孤立 Fe<sup>3+</sup> 活性位、低聚合 Fe<sup>3+</sup> 活性位和高聚合 FeO<sub>x</sub> 活性位。其中孤立 Fe<sup>3+</sup> 活性位活性最高。快速 SCR 反应只需要孤立 Fe<sup>3+</sup> 活性位,而标准 SCR 反应同时需要孤立 Fe<sup>3+</sup> 活性位和低聚合 Fe<sup>3+</sup> 活性位。

Sjövall 等<sup>[28]</sup>以 ZSM-5 为载体,分别对比了 H-ZSM-5、Na-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5 的催化剂活性,其中 Cu-ZSM-5 表现最好。并且比较了不同硅铝比下的 Cu-ZSM-5 性能。其中 Cu-ZSM-5-27 (即硅/铝 = 27) 低温活性最好。在 150 ~ 250℃, NO<sub>x</sub> 转化率接近 100%。张秋林等<sup>[29]</sup>采用浸渍法制备了一系列不同 Cu 负载量的 Cu-ZSM-5 催化剂,当 Cu 负载为质量分数 8% 时,催化剂具有最强活性。在温度为 198 ~ 440℃,空速为 30 000 h<sup>-1</sup> 时,NO 转化率均高于 80%。且其抗水热老化能力明显强于商用钒基催化剂,具有很好的商业前景。

### 4 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂的影响

H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂的活性具有显著影响,两者的影响机理并不相同。H<sub>2</sub>O 对催化剂活性的影响可以分为 2 类,一类是由于 H<sub>2</sub>O 与 NO 和 NH<sub>3</sub> 存在竞争吸附, H<sub>2</sub>O 削弱了催化剂对 NO 和 NH<sub>3</sub> 的吸附。当 H<sub>2</sub>O 移除后,催化剂活性恢复,属于可逆失活<sup>[3,30]</sup>。另一类是 H<sub>2</sub>O 的化学吸附和分解产生的羟基导致催化剂失活, H<sub>2</sub>O 移除后,催化剂活性无法恢复,属于不可逆失活。SO<sub>2</sub> 对于催化剂的影响也可以分为 2 类。一类是 SO<sub>2</sub> 与催化剂中的活性金属发生反应,使金属硫化失活。另一类是 SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 反应产生硫酸铵盐,附着在催化剂表面,堵塞催化剂孔道,使催化剂失活<sup>[20]</sup>。这 2 类都属于不可逆失活。

通常 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 的存在会降低催化剂的活性,但也有相反的实例。Huang 等<sup>[30]</sup>研究了 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂活性的影响,其中 SO<sub>2</sub> 表现出了两面性。当 H<sub>2</sub>O 不存在时,SO<sub>2</sub> 可以促进催化剂表面硫酸根离子的产生,硫酸根离子可以促进 NH<sub>3</sub> 的吸收,进而表现为增强催化剂活性;而当 H<sub>2</sub>O 存在时,硫酸铵盐生成速率大大增加,大量硫酸铵盐附着在催化剂上,堵塞孔道,使催化剂活性降低。

### 5 结语

无论在固定源脱硝技术中还是移动源脱硝技术中,低温 SCR 技术都具有很大的潜能。催化剂是制

约低温 SCR 技术发展的主要瓶颈。良好的低温活性、 $N_2$  选择性和稳定性是低温 SCR 催化剂需要具备的 3 个重要性质。从目前的研究来看, 锰基催化剂具有很好的低温活性, 然而选择性和抗  $SO_2$ 、 $H_2O$  能力较差; 碳基催化剂低温活性好, 经济性好, 但也存在稳定性问题; 而分子筛催化剂则抗水热能力较差。过渡金属或稀土元素作为改性元素加入催化剂可以很好地提升催化剂综合性能, 是未来研发的一个方向。

### 参考文献

- [1] Tang Xingfu, Li Junhua, Sun Liang, *et al.* Origination of  $N_2O$  from NO reduction by  $NH_3$  over  $\beta$ - $MnO_2$  and  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  [J]. *Applied Catalysis, B*, 2010, 99(1/2): 156 – 162.
- [2] Luo Shiping, Zhou Wenting, Xie Aijuan, *et al.* Effect of  $MnO_2$  polymorphs structure on the selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over  $TiO_2$ -Palygorskite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 291 – 299.
- [3] Tang Xiaolong, Hao Jiming, Xu Wenguo, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over amorphous  $MnO_x$  catalysts prepared by three methods [J]. *Catal Commun*, 2007, 8(3): 329 – 334.
- [4] Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* Manganese oxide catalysts for  $NO_x$  reduction with  $NH_3$  at low temperature [J]. *Applied Catalysis A*, 2007, 327(2): 261 – 269.
- [5] Qi G S, Yang R T. Performance and kinetics study for low temperature SCR of NO with  $NH_3$  over  $MnO_x$ - $CeO_2$  catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217: 434 – 441.
- [6] Qi G S, Chang R T R.  $MnO_x$ - $CeO_2$  mixed oxides prepared by coprecipitation for selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$  at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51: 93 – 106.
- [7] Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with  $NH_3$  [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3/4): 236 – 241.
- [8] Chen Zhihang, Wang Furong, Li Hua, *et al.* Low-Temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over Fe-Mn mixed-oxide catalysts containing  $Fe_3Mn_3O_8$  phase [J]. *Industrial & Engineer Chemistry Research*, 2012, 51: 202 – 212.
- [9] Chen Zhihang, Yang Qing, Li Hua, *et al.* Cr- $MnO_x$  mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  at low temperature [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 276: 55 – 65.
- [10] Jiang Boqiong, Liu Yue, Wu Zhongbiao. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on  $MnO_x/TiO_2$  prepared by different methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 1249 – 1254.
- [11] Jin Ruiben, Liu Yue, Wu Zhongbiao, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$  over Mn-Ce oxides supported on  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$ : A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 1160 – 1166.
- [12] Li Junhua, Chen Jianjun, Ke Rui, *et al.* Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over  $MnO_x/TiO_2$  catalysts [J]. *Catalysis Communication*, 2007, 8: 1896 – 1900.
- [13] Shen Boxiong, Zhang Xiaopeng, Ma Hongqing, *et al.* A comparative study of Mn/ $CeO_2$ , Mn/ $ZrO_2$  and Mn/Ce- $ZrO_2$  for low temperature selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$  in the presence of  $SO_2$  and  $H_2O$  [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 791 – 800.
- [14] Wu Zhongbiao, Jiang Boqiong, Liu Yue. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79: 347 – 355.
- [15] Wu Zhongbiao, Jin Ruiben, Liu Yue, *et al.* Ceria modified  $MnO_x/TiO_2$  as a superior catalyst for NO reduction with  $NH_3$  at low-temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 2217 – 2220.
- [16] Wu Zhongbiao, Jin Ruiben, Wang Haiqiang, *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: 935 – 939.
- [17] 黄张根, 朱珍平, 刘振宇, 等.  $V_2O_5/AC$  催化剂对氨还原 NO 的研究 [J]. *环境化学*, 2002, 21(5): 448 – 453.
- [18] 唐晓龙, 郝吉明, 易红宏, 等. 活性炭改性整体催化剂上低温选择性还原  $NO_x$  [J]. *中国环境科学*, 2007, 27(6): 845 – 850.
- [19] 沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮, 等.  $CeO_2/ACF$  的低温 SCR 烟气脱硝性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(1): 125 – 128.
- [20] Shen Boxiong, Liu Ting. Deactivation of  $MnO_x$ - $CeO_x/ACF$  Catalysts for low temperature  $NH_3$ -SCR in the presence of  $SO_2$  [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26(11): 3009 – 3016.
- [21] Tian W, Yang H S, Fan X Y, *et al.* Catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over different-shaped  $MnO_2$  at low temperature [J]. *Hazard Mater*, 2011, 188: 105 – 109.
- [22] Marbán G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of  $NO_x$  with  $NH_3$  over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides: Part I. Effect of preconditioning of the carbonaceous support [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 34: 43 – 53.
- [23] Marbán G, Antuña R, Fuertes A B. Low-temperature SCR of  $NO_x$  with  $NH_3$  over activated carbon fiber composite-supported metal oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41: 323 – 338.
- [24] Long Q R, Yang R T. Superior Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. *American Chemical Society*, 1999, 121: 5595 – 5596.
- [25] Long Q R, Yang R T. Reaction mechanism of selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$  over Fe-ZSM-5 catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207: 224 – 231.

材料为主。石墨烯是由碳原子经过  $sp^2$  杂化而形成的二维平面结构的材料<sup>[5]</sup>, 以比表面大、质量轻、性能稳定、抗菌能力强等性能而广泛应用于医疗领域。石墨烯的边缘比较尖锐, 因此可以直接戳破细菌的细胞膜, 导致 RNA 的泄露, 从而致其死亡, 并且石墨烯复合材料的抗菌性能更加优于单一的石墨烯性能。王斌等<sup>[6]</sup>采用改进的 Hummers 法制备石墨烯/银纳米抗菌复合材料, 以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为研究对象, 随着石墨烯/银浓度的增加, 材料的抗菌性能越好, 石墨烯/银纳米抗菌复合材料对金黄色葡萄球菌的最小抑制浓度为 4 mg/mL, 对大肠杆菌的最小抑制浓度 15 mg/mL。Van 等<sup>[7]</sup>以  $H_2$  作为还原剂, 通过  $CO_2$  超临界制备了氧化石墨烯/银纳米抗菌复合材料, 实验表明, 100 mg 含银率为 50% 的氧化石墨烯/银纳米抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度为 0.16  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.3 $TiO_2$ 类纳米抗菌复合材料

$TiO_2$  类纳米抗菌材料是近年来发展起来的一种新型材料, 因其优异的性能被广泛用于各行各业当中。经过紫外线照射后的纳米  $TiO_2$  具有 2 种独特的光化学性能, 一种是光催化氧化性能, 另一种是光致超亲水性能,  $TiO_2$  的光催化氧化性能在抗菌杀菌的医疗领域有很好的效果, 但  $TiO_2$  纳米材料在杀菌方面需要紫外线光照射<sup>[8]</sup>, 为了解决这一限制条件, 现在很多研究人员研发<sup>[9]</sup>  $TiO_2$  纳米抗菌复合材料。丁爱武等<sup>[10]</sup>通过对纳米  $TiO_2$ /天然橡胶复合材料抗菌性能的研究表明, 天然橡胶经过硫化后制成的纳米抗菌材料对大肠杆菌的抗菌率达到 98% 以上, 未经过硫化的抗菌材料的抗菌率也达到 90% 以上。Li 等<sup>[11]</sup>简易合成了  $Ag/TiO_2$  壳核纳米线抗菌复合材料, 通过综合比较,  $Ag-TiO_2-272$  的抗菌性能最佳, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌的细菌抑制直径分别为 28、29.3、21 mm。

### 1.4 $ZnO$ 类纳米抗菌复合材料

$ZnO$  是一种高效的无机抗菌材料, 其溶于菌液

当中时,  $Zn$  离子会在溶液当中游离出来, 当与细菌接触时,  $Zn$  离子和细菌体内活性蛋白酶相结合使其结构发生破坏, 达到杀菌的目的。当  $ZnO$  与其他材料复合时, 所达到的抗菌效果会进一步增强。杨倩等<sup>[12]</sup>利用廉价的凹凸棒石为载体, 成功制备了  $ZnO$ /凹凸棒石新型复合抗菌材料, 将复合材料加入到聚乙烯中制成抗菌塑料, 其对大肠杆菌的抗菌能力达到 96%, 其制备流程是将  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、蒸馏水、凹土混合进行磁力搅拌和超声震荡, 一段时间后加入  $NaOH$  溶液进行恒温搅拌, 最后通过抽滤、烘干和煅烧得到抗菌材料。Mahesh 等<sup>[13]</sup>对  $Ag/ZnO$  纳米复合材料的合成、表征和抗菌性能进行研究, 当  $n(Zn):n(Ag) = 9:1$  时, 其对大肠杆菌的抑菌浓度和杀菌浓度最低, 分别为 40、60  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.5 高分子类纳米抗菌复合材料

高分子类纳米抗菌复合材料是以高分子材料作为基体, 通过纳米级抗菌材料的复合而制成。徐惠等<sup>[14]</sup>先通过水热法制成长 2  $\mu\text{m}$  的  $CuO$  纳米棒, 再采用原位聚合法得到聚苯胺/氧化铜纳米复合材料, 具有良好的抑菌作用, 随着氧化铜含量的增加, 抑菌效果逐渐增强, 复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的最大抑菌直径分别为 18.9、34.5 mm。高山等<sup>[15]</sup>通过实验证明, 聚苯胺/银纳米复合材料对酵母菌的抑菌效果很高, 当  $n(C_{12}H_{14}N_4):n(AgNO_3) = 100:1$  时, 其抑菌率为 91.5%; 当  $n(C_{12}H_{14}N_4):n(AgNO_3) = 20:1$  时, 其抑菌率达到 99.9%。

### 1.6 霉菌类纳米抗菌材料

近年来, 利用微生物还原法制备金属纳米颗粒作为一种新型的方法而受到研发人员的青睐<sup>[16]</sup>。微生物还原法分为 2 种, 一种是酶催化还原法, 另一种是非酶还原法<sup>[17]</sup>。非酶还原法相对于酶催化还原法具有许多优势, 其在还原过程中不受微生物生长条件的约束, pH 和反应温度可以用来调控反应的速率, 所用的菌体容易获得。De 等<sup>[18]</sup>通过非酶还原法利用活性乳酸杆菌 *L. fermentum* 制得  $AgNPs$ /菌

the gas composition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, (64): 180-188.

[29] 张秋林, 邱春天, 徐海迪, 等. 整体式  $Cu-ZSM-5$  催化剂上  $NH_3$  选择性催化还原  $NO$  活性[J]. 催化学报, 2010, 31(11): 1411-1416.

[30] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y. Combined effect of  $H_2O$  and  $SO_2$  on  $V_2O_5/AC$  catalysts for  $NO$  reduction with ammonia at lower temperatures[J]. Applied Catalysis: Environment, 2002, 39: 361-368. ■

(上接第 28 页)

[26] Devadas M, Krocher O, Elsener M, et al. Influence of  $NO_2$  on the selective catalytic reduction of  $NO$  with ammonia over  $Fe-ZSM5$  [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67: 187-196.

[27] Schwidder M, Santhosh K M, Brückner A, et al. Active sites for  $NO$  reduction over  $Fe-ZSM-5$  catalysts[J]. Chemical Communications, 2005, 6(6): 805-807.

[28] Sjövall Hanna, Olsson Louise, Fridell Erik, et al. Selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over  $Cu-ZSM-5$  the effect of changing