

低温 SCR 锰系脱硝催化剂的研究进展

肖翠微^{1 2 3} 李 婷^{1 2 3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要: 氮氧化物(NO_x)是大气环境的主要污染物之一,对人体健康和生态环境都会造成巨大的危害。选择性催化还原(SCR)是有效的烟气脱硝技术之一,而催化剂是脱硝技术的关键。近年来,锰系金属氧化物催化剂由于在低温 SCR 反应中表现出优良的催化活性得到了广泛的关注。综述了锰系低温 SCR 脱硝催化剂的研究现状,按照非载体型和载体型催化剂进行了介绍,阐述了载体、元素掺杂等因素对锰系催化剂活性的影响,良好活性的催化剂须具有较高的比表面积、无定型的晶态结构。展望了锰系低温 SCR 脱硝催化剂的研究重点,为进一步研究和提高性能优良的低温锰系 SCR 脱硝催化剂提供参考信息。

关键词: 氮氧化物; 选择性催化还原; 锰系; 低温; 催化剂

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)01-0095-06

Research progress of low-temperature SCR denitrification manganese-based catalysts

XIAO Cuiwei^{1 2 3}, LI Ting^{1 2 3}

(1. Coal Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100013 China; 2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013 China; 3. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control Beijing 100013 China)

Abstract: NO_x are the main pollutants in atmospheric environment, which harm human health and ecological environment. Selective catalytic reduction (SCR) of NO_x to N_2 is one of the most effective methods for denitrification technology, and the catalyst is the key of denitrification system. Manganese oxide-based catalysts had been paid more attention due to their excellent catalytic reduction of NO_x by NH_3 (NH_3 -SCR) at low temperature. The research status of manganese-based catalysts for low temperature SCR denitrification was introduced according to non-carrier type and carrier type. The influence of carriers, element doping on catalyst activity and efficiency of denitrification were indicated. These catalysts with high catalytic activities for low-temperature SCR should have high surface area and well amorphous structure. The research emphasis of manganese-based catalysts for low temperature SCR denitrification in the future was previewed.

Key words: NO_x ; selective catalytic reduction; manganese; low temperature; catalyst

0 引 言

氮氧化物(NO_x)是大气环境的主要污染物之一,对人体健康和生态环境都有巨大的危害。 NO_x 来源于燃料燃烧产生的烟气中,主要存在形式是 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等^[1],其中以 NO 为主,约占 NO_x 总量的90%以上,其次是 NO_2 。在大气

中, NO 又会被氧化为 NO_2 ,而 NO_2 在紫外线照射的条件下,与烟气中的 CH_x 反应,生成一种光化学烟雾,毒性是 NO 的4~5倍,对人体多数器官以及动植物均有极大的危害。 N_2O 虽然含量较低,是形成近地表大气臭氧污染、二次微细颗粒物污染以及地表水富营养化的前提物质,由此引起的环境问题已成为大气环境污染的热点问题^[2-3]。2003年我国

收稿日期: 2015-08-19; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.019

基金项目: 煤炭科学研究总院基础研究基金资助项目(2012JC03)

作者简介: 肖翠微(1973—),女,黑龙江海伦人,副研究员,博士,从事煤炭洁净燃烧、烟气净化等研究工作。E-mail: xcwei_2001@163.com

引用格式: 肖翠微,李婷. 低温 SCR 锰系脱硝催化剂的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 95-100.

XIAO Cuiwei, LI Ting. Research progress of low-temperature SCR denitrification manganese-based catalysts[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 95-100.

NO_x 排放超过1600万t,到2012年已达2194万t,成为世界第一 NO_x 排放国。以现在的污染物排放水平,到2020年, NO_x 的排放量将达到3000万t。目前我国 NO_x 排放量的快速增长加剧了区域酸雨的恶化,甚至部分抵消了我国在 SO_2 控制方面所付出的巨大努力^[4]。统计表明,我国 NO_x 排放量的增长导致酸雨污染已经由硫酸型向硫酸和硝酸复合型转变,硝酸根离子在酸雨中所占的比例从20世纪80年代的10%逐步上升到近年来的30%。同时, NO_x 也是形成区域细粒子污染和灰霾的重要原因,由于近几年 NO_x 排放大幅增加,我国大气能见度日趋下降,灰霾天气不断增加。因此,控制 NO_x 排放已成为大气污染治理的重要任务。

目前实现工业化应用的脱硝技术主要是以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原(SCR)脱硝技术。催化剂是SCR脱硝技术的核心,目前,已商业化的催化剂是以 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ (锐钛矿)作为活性组分,该催化剂的活性温度窗口在 $300 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,在高温区易受烟气中 SO_2 和灰的影响而降低催化剂寿命,因此,高效、低温SCR催化剂成为近年来的研究热点。

近几十年来,研究人员开发了多种低温脱硝催化剂,包括过渡金属氧化物催化剂、贵金属催化剂和离子交换分子筛催化剂等。其中,过渡金属催化剂,如含V、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Cu、W、Zr、La等活性组分的催化剂,都表现出较高的低温SCR反应催化活性。由于Mn元素的特殊价层电子构型($3d^5 4s^2$),使得Mn元素的价态变化较广,包括+2、+3、+4、+5等价位以及一些非整数等价位,不同价态的Mn之间可以实现相互转化而产生氧化还原性,能促进NO的还原,从而促进SCR反应的进行^[5],并且 MnO_x 有多种表面活性氧用来完成催化反应,导致该种催化剂的低温催化活性在很大程度上有所提高^[6-7]。上述原因使锰(MnO_x)系催化剂成为国内外低温SCR催化剂的研究热点。

锰系催化剂主要分为非载体型和载体型催化剂两大类。本文对当前低温锰系SCR脱硝催化剂的研究现状进行介绍,并对下一步的研究进行了展望。

1 非载体型锰(MnO_x)系催化剂

1) 非负载型锰系催化剂构成中只有活性组分—— MnO_x 或以 MnO_x 为主要活性组分添加其他金属氧化物的复合催化剂。对于单活性组分的 MnO_x

催化剂,针对锰的多价态,Kapteijn等^[8-9]对单组分的 MnO_x 做了较详细的研究,制备了不同价态的纯 MnO_x ,评价了不同价态的Mn催化剂 NH_3 -SCR反应催化活性。结果表明, MnO_2 的催化活性最高, MnO 的催化活性最低; Mn_2O_3 催化剂上的反应具有最高的 N_2 选择性,非载体型催化剂的催化活性和选择性与催化剂的氧化态和结晶程度密切相关。Tang等^[10]研究了3种不同类型的无载体 MnO_x 催化剂,结果表明,催化剂具有较高低温活性的关键因素是 MnO_x 结晶状态的无定型和较大的比表面积。非负载型锰系催化剂的主要制备方法为共沉淀法(可获得较高的比表面积),因此,沉淀剂的选择也成为影响催化剂性能的一个因素。Kangm等^[11]以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为 MnO_x 的前驱物,考察了碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾作为沉淀剂制备的 MnO_x 催化剂SCR活性,结果表明,作为沉淀剂,碳酸盐优于碱、钠盐优于钾盐和铵盐;以碳酸钠为沉淀剂制备的 MnO_x 催化剂,由于其具有较高的比表面积、无定型的晶态结构,在低温($100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$)条件下表现出较高的催化脱硝活性(脱硝效率达90%以上)。

2) 单组分的 MnO_x 催化剂虽然具有催化效率高、反应温度低的优点,但是单组分催化剂在制备过程中存在一定的烧结现象,影响催化剂的分散性和比表面积;另外该催化剂在低温条件下具有较差的 N_2 选择性,且抗 H_2O 性能和抗 SO_2 中毒的性能不强,容易在烟气环境中失活。元素掺杂是解决上述问题的有效途径之一。元素掺杂是将其他金属元素掺杂到单组分 MnO_x 催化剂中,制备成复合Mn系催化剂。该方法一方面可有效减少催化剂制备过程中活性金属的烧结现象,提高催化剂活性金属的分散性和比表面积;另一方面,加入的金属原子可与锰氧化物之间形成固溶体或新的晶相^[12-13],产生协同效应,有利于改善催化剂活性。用于制备 MnO_x 催化剂元素掺杂的代表性元素有Ce、Fe、Cu、Zr、W等。Yang等^[14]采用共沉淀法制得了一种Fe-Mn复合催化剂,具有良好的低温催化活性和 N_2 选择性。Qi等^[15]采用共沉淀法制备了Mn-Ce复合催化剂,该催化剂低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,NO转化率为可达95%,同时还有效提高了催化剂的抗硫性。Kang等^[16]制备了非负载型Cu-Mn复合催化剂,在 $50 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 可达近100%的NO转化率。Long等^[17]制备了Mn-Fe、Mn-Zr和Mn-Fe-Zr三种氧化物催化剂,在

100 ~ 180 °C 分别评价了 3 种催化剂的低温催化性能, 在 15000 h⁻¹ 的空速下, NO 去除率均可达到近 100%。另外, Peng 等^[18] 采用共沉淀法制备了 Mn-Ce-W 催化剂, Miguel 等^[19] 制备了 Mn_{1-x}M_xCr₂O₄ (M=Mg, Ca; x=0~0.1) 尖晶石催化剂等。这些复合型 Mn 系催化剂都表现出较高的 SCR 反应催化活性和 N₂ 选择性。

2 载体型锰(MnO_x)系催化剂

提高催化剂的比表面积和分散性, 增强其抗 H₂O 和 SO₂ 性能的另一有效途径是将活性组分负载于具有较大比表面积的载体上。由于负载型锰系催化剂的催化活性和选择性等综合性能都高于非负载型锰系催化剂, 使得负载型锰系催化剂的研究成为关注热点。目前, 主要用于锰系催化剂制备的载体有 TiO₂、Al₂O₃、碳基材料、分子筛、陶瓷等。

2.1 MnO_x/TiO₂ 催化剂

由于 TiO₂ 具有发达的孔结构和巨大的比表面积, 使其成为催化剂最常用的载体之一。TiO₂ 有比 Al₂O₃ 更丰富的酸位点, 可以更好地吸附碱性还原剂 NH₃, 提高 SCR 反应的速率; 相较于其他载体, TiO₂ 表面的硫酸盐更稳定。因此, TiO₂ 负载的 MnO_x 催化剂在 SCR 脱硝反应中表现出良好的抗 SO₂ 性能, 其在低温 NH₃-SCR 脱硝反应中的应用最广。

1) Pana 等^[20] 采用浸渍法制备了 20% (质量分数,下同) 负载量的 MnO_x/TiO₂ 催化剂, 催化性能评价实验表明, 在 8000 h⁻¹ 的空速下, 120 °C 时脱硝率可达 100%。Ettireddy 等^[21] 以 TiO₂ 为载体, 利用浸渍法制备 MnO_x/TiO₂ 催化剂, 活性评价结果表明, 当 Mn 含量小于 16.7% 时, TiO₂ 载体上的 Mn 金属高度分散, 催化剂的活性随着 Mn 负载量的变化而变化, 175 °C 条件下, Mn 负载量为 16.7% 时, Mn/TiO₂ 催化剂表现出来最高的催化活性, NO 的转化率为 94%。MnO_x/TiO₂ 的制备方法会对其脱硝活性产生影响。Jiang 等^[22] 采用浸渍法、溶胶-凝胶法、共沉淀法制备了 MnO_x/TiO₂ 催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备的 MnO_x/TiO₂ 催化剂在低温下催化活性最强, 有更好的耐 SO₂ 能力, 在 145 °C 下, 脱硝率达 90%; Zhang 等^[23] 采用超声浸渍法制备 MnO₂/TiO₂ 催化剂, 与传统的浸渍法和溶胶-凝胶法相比, 该方法制备的催化剂有更高的 SCR 催化活性, 尤其在低于 120 °C 的低温范围内。催化剂具有较高的催

化活性的原因可能是 Mn 和 Ti 之间相互较强的协同作用、比表面积大、羟基浓度高、无定型 Mn 含量高、大量的 Lewis 酸位等。

2) 与非负载型锰系催化剂一样, 过渡金属的添加可以改善 MnO_x/TiO₂ 催化剂的活性金属分散性、与 MnO_x 及 TiO₂ 之间形成固溶体, 提高催化剂比表面积催化活性和抗酸性、降低催化反应温度窗口。Qi 等^[24] 研究发现, 在 MnO_x/TiO₂ 催化剂中添加氧化物可以提高低温 SCR 反应催化活性和 N₂ 选择性, 而且能增强其抗 H₂O 和抗 SO₂ 的能力; Wu 等^[25-26] 研究发现, Ce 的加入能明显提高催化剂活性, 有效提高对 SO₂ 的抵抗力, 抑制在催化剂表面形成硫酸盐; 金瑞奔^[27] 在 Mn/TiO₂ 催化剂上进行金属元素掺杂改性, 通过催化活性实验表明, 掺杂 Ce 元素可以大幅度提高催化剂的低温 SCR 活性(100 °C 条件下的 NO 转化率从 62% 提高到 95% 左右), Ce 的添加能够增强催化剂的储氧能力和表面酸性位, 从而促进 NH₃ 在催化剂表面的吸附和活化。Thirupathi 等^[28] 研究发现, Ni 的添加可提高表面 MnO₂ 相的形成, 抑制表面 Mn₂O₃ 位的形成, 且可提高 MnO_x/TiO₂ 催化剂低温 SCR 反应催化活性。

2.2 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂

Al₂O₃ 作为一种两性氧化物, 具有较高的热稳定性, 由于具有丰富的酸性位点, 能够较好地吸附反应物 NO 和 NH₃, 有利于催化反应的进行, 因此也成为一种优良的低温 SCR 载体。文青波^[29] 以 Fe、Mn 和 Ce 三种过渡金属元素形成的复杂氧化物为活性组分, 以 γ-Al₂O₃ 为载体, 制备了一种低温下脱硝性能优良、抗 SO₂ 性能良好、使用寿命较长的脱硝催化剂 Fe_{0.05}Mn_{0.09}Ce_{0.05}O_x/γ-Al₂O₃, 该催化剂在 150 °C 下, NO 转化率可达 89%, 当温度超过 170 °C 时, NO 转化率超过 98%, 且具有良好的抗 SO₂ 性能和较长的使用寿命。郭静等^[30] 采用溶胶凝胶法制得 CeO₂-MnO_x/Al₂O₃ 复合催化剂, 在 250 °C 条件下具有最高的催化活性, 脱硝率可达 95% 以上。Jin 等^[31] 将 Mn 和 Ce 负载在 TiO₂ 和 Al₂O₃ 载体上并评价了 2 种催化剂的活性, 结果表明, Mn-Ce/TiO₂ 催化剂在 80 ~ 150 °C 内活性较好, 而 Mn-Ce/Al₂O₃ 催化剂在 150 °C 以上催化活性较好。

2.3 MnO_x/炭基载体催化剂

炭基载体由于具有优良的热导性、发达的孔隙、巨大的比表面积以及稳定的化学性质, 在 SCR 反应

中能提供更好的反应条件,近年来备受关注,已经被越来越多的研究者用作催化剂的载体。炭基载体主要包括活性炭(AC)、碳纳米管(CNTs)、活性炭纤维(ACF)等。

吴海苗等^[32]通过浸渍法 Fe、Cr、Cu、Mn 等过渡金属组分负载到活性炭载体上,在温度为 210 °C 时, Mn(8%)/AC 催化剂的脱硝效率最高(95%), Mn(8%) - Fe(8%)/AC 催化剂性能最稳定,催化脱硝效率最佳。Yoshilawa 等^[33]以 ACF 为载体,以 Mn₂O₃ 为活性组分制备了 Mn₂O₃/ACF 催化剂,活性评价实验表明,当 Mn₂O₃ 负载量为 15%、反应温度为 150 °C 时,NO 转化率可达 92% 左右。Tang 等^[34]通过浸渍法制备了 MnO_x/AC 催化剂,实验结果表明,在 200 °C 以下时,催化剂上 NO 转化率可达 90% 以上,并且 MnO_x/AC 催化剂里掺杂 Ce 元素时,催化剂的活性有了显著的提高。刘清等^[12]采用超声法将 MnO_x-CeO₂ 负载到经硝酸处理后的聚苯硫醚(PPSN)滤料上,制备了 MnO_x-CeO₂/PPSN 催化剂,研究发现,当 MnO_x-CeO₂ 负载量为 296 g/m² 时,催化温度为 130 ~ 160 °C 时,催化剂具有较高的 NO 脱除效率;他们还将 Mn-Fe 负载到活性 AFC^[13] 上,温度为 200 °C 的条件下 NO 转化率可达 92%。

王丽珊^[35]以经过氧等离子体预处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)为载体,采用等体积浸渍法制备得到 M_xO_y/MWCNTs(M=Mn、Ce)系列催化剂,研究表明,当管径为 60 ~ 100 nm,负载量为 10% 和焙烧温度为 400 °C 时,催化剂活性最高,Ce 掺杂和氧等离子体处理均能提高催化剂的 SCR 反应催化活性。Tian 等^[36]分别以纳米管、纳米棒和纳米球为载体,以 MnO₂ 为活性组分,制备了不同的催化剂,并考察不同的炭基载体对催化剂催化活性的影响,结果表明,催化活性依纳米棒、纳米球、纳米管的次序减弱。虽然炭基载体有较高的催化反应活性,但当烟温较高时,容易发生自燃现象,这一特点限制了炭基催化剂的使用。

2.4 MnO_x/分子筛催化剂

分子筛由于具有独特的孔结构和丰富的酸性位中心使其成为优良催化剂载体的重要材料,同样在 SCR 脱硝技术中也受到关注,但此类催化剂多数在中高温区域表现出较高的催化活性,相较而言,低温下具有高 SCR 活性的分子筛类催化剂的研究报道较少。

Sabeti 等^[37]利用特殊沉淀方法在 NaY 沸石微晶表面负载了一层无定形的 MnO_x,得到一种蛋壳型 MnO_x/NaY 催化剂,该催化剂在进气含水量为 5% ~ 10% 的条件下,200 °C 时的 NO 转化率达 80% ~ 100%。他们认为由于其蛋壳型结构减少了内扩散的作用使得该催化剂的活性较高。Qi 等^[38]先将 MnO_x 负载到 USY 分子筛上,再浸渍 Ce 或 Fe 得到双金属催化剂,在 80 °C 时其 NO 转化率分别为 43% 和 50%,在 14% Ce-6% Mn/USY 催化剂上,180 °C 时 NO 的转化率可达到 98%。Liang 等^[39]采用热液合成法将钒离子(V⁵⁺)引入到 MnO_x 八面体分子筛(OMS-2)中,制得了一种 V-OMS-2 催化剂。SCR 反应活性评价实验表明,催化剂的活性受钒含量影响,当 V 的含量达 2% 时,催化剂表现出最高的催化活性。

2.5 MnO_x/其他载体催化剂

Zhou 等^[40]采用溶胶-凝胶法以萤青石蜂窝陶瓷为载体制备了一种交替负载 Mn-Ce-O/TiO₂ 和 Cu-Ce-O/TiO₂ 的多层复合催化剂。在 250 °C 时,催化剂上 NO 转化率效率就可达 95%;200 ~ 300 °C 条件下,NO 转化效率高于 80%。

Huang 等^[41]以 MPS(中孔氧化硅)为载体制备了 Mn-Fe/MPS 催化剂,当 n(Mn)/n(Fe) = 1 时,Mn-Fe/MPS 催化剂表现出最高的催化活性(160 °C 下,NO 转化率可达 99.1%)。当温度高于 140 °C 时,H₂O 对于催化剂活性没有负面影响;在 SO₂ 和 H₂O 存在下,SCR 催化活性逐渐降低。Shen 等^[42]分别用 TiCl₄、TiOSO₄ 和 Ti(OC₃H₇)₄ 为原料制备了 3 种钛基层柱黏土(Ti-PILCs)载体,接着采用浸渍法制备了 Mn-CeO_x/Ti-PILCs 催化剂。由 TiOSO₄ 制备的 Mn-CeO_x/Ti-PILCs 催化剂具有最高的 SCR 反应催化活性(220 °C 时 NO 转化率可达 98%),同时表现出较好的抵抗 H₂O 和 SO₂ 的能力;由 TiCl₄ 制备的 Mn-CeO_x/Ti-PILCs 催化剂活性最低。

3 结 语

低温 SCR 脱硝催化剂所具有的活性温度低、使用寿命长等诸多优点使其成为脱硝催化剂的主要发展方向。目前,低温锰基 SCR 催化剂研究取得了一定的进展,但是这些催化剂在工业化应用的过程中仍有诸多问题需要解决。近年来的研究结果表明,低温 SCR 脱硝催化剂的耐 H₂O 和抗 SO₂ 中毒能力是影响其寿命的重要因素,而目前所制得的 SCR 脱

硝化剂的抗 H_2O 和抗 SO_2 中毒能力仍有待提高。可以预见, 未来 SCR 催化剂的研究工作将主要集中在拓宽其低温活性温度窗口、提高其耐 H_2O 和抗 SO_2 能力、降低催化剂成本等。

参考文献:

- [1] 蒋扬虎, 丁翠娇, 郑兆平, 等. 燃烧 NO_x 生成机理及抑制方法 [J]. 武钢技术 2000 38(6): 17-21.
Jiang Yanghu, Ding Cuijiao, Zheng Zhaoping *et al.* Mechanism on NO_x formation and its Suppression Method [J]. Wisco Technology, 2000 38(6): 17-21.
- [2] Taylor K C. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1993 35(4): 457-481.
- [3] Centi G, Ciambelli P, Perathoner S *et al.* Environmental catalysis: trends and outlook [J]. Catalysis Today 2002 75(1/2/3/4): 3-15.
- [4] Yun Shi, Yin Fengxia, Bi Honglu, *et al.* Emission inventory and trends of NO_x for China 2000 - 2020 [J]. Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering) 2014, 15(6): 454-464.
- [5] Xia Q H, Qin Z. Investigation of selective catalytic reduction of NO_x with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ as catalysts [J]. Journal of Safety and Environmental 2004 4(2): 16-18.
- [6] Wallin M, Forser S, Thormahlen P *et al.* Screening of TiO_2 -supported catalysts for selective NO_x reduction with ammonia [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2004 43(24): 7723-7731.
- [7] Smimiotis P G, Pena D A, Uphade B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on Hombikat TiO_2 [J]. Angewandte Chemie-International Edition 2001 40(13): 2479-2481.
- [8] Kapteijn F, Vanlangeveld A D, Moulijn J A *et al.* Alumina-supported manganese oxide catalysts. I: Characterization: effect of precursor and loading [J]. Journal of Catalysis, 1994, 150(1): 94-104.
- [9] Kapteijn F, Rodriguez Mirasol J, Moulijn J A. Heterogeneous catalytic: decomposition of nitrous oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996 9(1/2/3/4): 25-64.
- [10] 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]. Catalysis Communications 2007 8(3): 329-334.
- [11] Kangm, Yeonth, Parked *et al.* Novel MnO_x catalysts for NO reduction at low temperature with ammonia [J]. Catalysis Letters 2006, 106(1/2): 77-80.
- [12] 刘清, 郑玉婴, 汪谢. 基于 MnO_x - CeO_2 /PPSN 的低温 SCR 脱硝 [J]. 燃料化学学报 2012 40(4): 452-455.
Liu Qing, Zheng Yuying, Wang Xie. Research on de-NO by low-temperature SCR based on MnO_x - CeO_2 /PPSN [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2012 40(4): 452-455.
- [13] 郑玉婴, 徐哲, 张延兵, 等. Mn-Fe/ACF 催化剂低温选择性催化还原 NO [J]. 功能材料 2014 45(20): 20142-20145.
Zheng Yuying, Xu Zhe, Zhang Yanbing *et al.* Mn-Fe/ACF catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO [J]. Journal of Functional Materials 2014 45(20): 20142-20145.
- [14] Yang S J, Wang C Z, Li J H *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn-Fe spinel: performance mechanism and kinetic study [J]. Applied Catalysis B: Environment 2011 110(4): 71-80.
- [15] Qi Gongshin, Yang Ralph T, Ramsay Chang. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2004 51(2): 93-106.
- [16] Kang M, Park E D, Kim J M *et al.* Cu-Mn mixedoxides for low temperature NO reduction with NH_3 [J]. Catalysis Today 2006, 111(3/4): 236-241.
- [17] Long R Q, Yang R T, Chang R. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 over Fe-Mn based catalysts [J]. Chemical Communications 2002(5): 452-453.
- [18] Peng Yue, Liu Zhiming, Niu Xiaowei, *et al.* Manganese doped CeO_2 - WO_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : an experimental and theoretical study [J]. Catalysis Communications 2012 19(3): 127-131.
- [19] Miguel A, Zamudio, Nunzio Russo *et al.* Low temperature NH_3 selective catalytic reduction of NO_x over substituted MnCr_2O_4 spinel-oxide catalysts [J]. Industrial Engineering Chemistry Research 2011 50(11): 6668-6672.
- [20] Pnan D A, Uphade B S, Smimiotis P G. 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.
- [21] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S *et al.* Surface characterization studies of TiO_2 supported manganese oxide catalysts for low-temperature SCR of NO with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2007 76(1/2): 123-134.
- [22] Jiang Boqiong, Liu Yue, Wu Zhongbiao. Low temperature selective catalytic reduction of NO on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by different methods [J]. Journal of Hazardous Materials 2009 162(2/3): 1249-1254.
- [23] Zhang Yaping, Zhao Xiaoyuan, Xu Haitao *et al.* Novel ultrasonic-modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ for low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2011 361(1): 212-218.
- [24] Qi G S, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 217-225.
- [25] 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]. Ap-

- plied Catalysis B: Environmental 2008, 79(4): 347-355.
- [26] Wu Zhongbiao, Jin Ruiben, Wang Haiqiang *et al.* Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Catalysis Communications 2009, 10(6): 935-939.
- [27] 金瑞奔. 负载型 Mn-Ce 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备、反应机理及抗硫性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
Jin Ruiben. Study on the supported Mn-Ce low-temperature SCR DeNO_x catalysts: preparation, reaction mechanism and SO₂ tolerance [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [28] Thirupathi B, Smirmiotis P G. Nickel-doped Mn/TiO₂ as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH₃: catalytic evaluation and characterizations [J]. Journal of Catalysis, 2012, 288(2): 74-83.
- [29] 文青波. 低温 SCR 脱硝催化剂的制备及其数值模拟[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
Wen Qingbo. Preparation of catalyst for selective catalytic reduction of NO_x at low temperature and its numerical simulation [D]. Changsha: Hunan University, 2012.
- [30] 郭静, 李彩亭, 路培, 等. CeO₂ 改性 MnO_x/Al₂O₃ 的低温 SCR 法脱硝性能及机制研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2241-2246.
Guo Jing, Li Caiting, Lu Pei *et al.* Research on SCR denitrification of MnO_x/Al₂O₃ modified by CeO₂ and its mechanism at low temperature [J]. Environmental Science, 2011, 32(8): 2241-2246.
- [31] Jin R B, Liu Y, Wu Z B *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: a comparative study [J]. Chemosphere, 2010, 78(9): 1160-1161.
- [32] 吴海苗, 王晓波, 归柯庭. 以活性炭为载体的负载型催化剂的 SCR 脱硝性能 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(4): 814-818.
Wu Haimiao, Wang Xiaobo, Gui Keting. Performance of SCR denitration of impregnated catalysts using activated carbon as support [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2013, 43(4): 814-818.
- [33] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173(2): 239-245.
- [34] Tang X L, Hao J M, Yih H *et al.* Low-temperature SCR of NO with NH₃ over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts [J]. Catalyst Today, 2007, 126(3/4): 406-411.
- [35] 王丽珊. M_xO_y/MWCNTs 催化剂的低温 SCR 性能与反应机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Wang Lisan. Low-temperature selective catalytic reduction of M_xO_y/MWCNTs catalysts and reaction mechanism study [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [36] Tian W, Yang H S, Fan X Y *et al.* Catalytic reduction of NO_x with NH₃ over different shaped MnO₂ at low temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1/2/3): 105-109.
- [37] Sabeti P C, Reich D E, Higgins J M *et al.* Detecting recent positive selection in the human genome from haplotype structure [J]. Nature, 2002, 419(5): 832-837.
- [38] Qi G, Yang R T, Chang R. Low temperature SCR of NO with NH₃ over USY-supported manganese oxide-based catalysts [J]. Catalysis Letters, 2003, 87(1): 67-71.
- [39] Liang Sung, Cao Qingqing, Hu Bingqing *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activities of vanadium-cryptomelane manganese oxides in low-temperature NO reduction with NH₃ [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 393(1/2): 323-330.
- [40] Zhou Chaoqiang, Dong Guojun, Gong Fan *et al.* Preparation and characterization of monolith catalysts loaded with copper and manganese for low-temperature NH₃-SCR [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(5): 588-594.
- [41] Huang Jihui, Tong Zhiduan, Huang Yan *et al.* Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4): 309-314.
- [42] Shen Boxiong, Yao Yan, Ma Hongqing *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂-pillared clays catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(11/12): 1803-1811.

~~~~~

(上接第94页)

- [11] 熊志健, 邓蜀平, 蒋云峰, 等. 中国焦炉煤气制天然气技术进展及经济性分析 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(5): 1-4.  
Xiong Zhijian, Deng Shuping, Jiang Yunfeng *et al.* Technology progress and economical analysis of coke oven gas making natural gas in China [J]. Clean Coal Technology, 2010, 16(5): 1-4.
- [12] 杨养龙, 杨扬. 焦炉煤气制天然气的技术进展及思考 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 11-14.  
Yang Yanglong, Yang Yang. Technological progress and thoughts on coking-oven-gas-to-natural-gas process [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(1): 11-14.
- [13] 姚占强, 任小坤, 孙郁, 等. 焦炉煤气综合利用制取液化天然气 [J]. 燃料与化工, 2009, 40(4): 44-46.  
Yao Zhanqiang, Ren Xiaokun, Sun Yu *et al.* Production of liquefied natural gas from coke oven gas by comprehensive utilization [J]. Fuel & Chemical Processes, 2009, 40(4): 44-46.
- [14] 杜霞茹, 李楠, 张洪涛, 等. 焦炉煤气合成天然气工业侧线试验 [J]. 燃料与化工, 2011, 42(5): 42-45.  
Du Xiaru, Li Nan, Zhang Hongtao *et al.* Industrial sidestream experiment for natural gas synthesized with coke oven gas [J]. Fuel & Chemical Processes, 2011, 42(5): 42-45.
- [15] 闪俊杰. 10 万 t/a 焦炉煤气制甲醇装置补碳的模拟研究 [J]. 煤化工, 2015, 43(3): 45-47.  
Shan Junjie. Simulation study on CO<sub>2</sub> supplement of the 100 000 t COG-to-Methanol plant [J]. Coal Chemical Industry, 2015, 43(3): 45-47.