

# 过渡金属基分子筛 SCR 催化剂失活机制及抗失活技术研究进展

马静, 翁端, 吴晓东, 司知蠢

清华大学材料科学与工程系; 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

**摘要** 过渡金属基分子筛是在氨选择性催化还原氮氧化物技术领域广泛应用的一类催化材料, 在实际应用中容易中毒失活。失活形式主要有水热老化失活, P、S 中毒失活, HCs 中毒失活及尿素中毒失活等。本文分析了过渡金属基分子筛催化剂的 4 种失活机制及相应的抗失活工艺, 并展望了过渡金属基分子筛的发展方向。

**关键词** 过渡金属基分子筛; 水热老化; 磷硫; 碳氢化合物; 尿素

中图分类号 TQ426.96

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.30.010

## Research Progress on Deactivation and Resistance of Transitional Metal Based Zeolite SCR Catalysts

MA Jing, WENG Duan, WU Xiaodong, SI Zhichun

Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education, Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Transitional metal based zeolites are widely used to remove nitrogen oxides by  $\text{NH}_3$ -SCR, which will eventually become de-activated in practical application processes, including hydrothermal aging, P and S poisoning, HCs poisoning and urea poisoning. The deactivation mechanisms and the related methods to improve the resistance to deactivation are reviewed. The development trends of the transitional metal based zeolite are outlined.

**Keywords** transitional metal based zeolite; hydrothermal aging; P and S; HCs; urea

### 0 引言

氮氧化物( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  等)对环境和人体健康的危害极大,因而如何减少氮氧化物排放受到了越来越多国家的重视。目前,氨选择性催化还原( $\text{NH}_3$ -Selective Catalytic Reduction,  $\text{NH}_3$ -SCR)技术被广泛用于氮氧化物控制,其中  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_x\text{-TiO}_2$  和过渡金属基分子筛催化剂是目前在  $\text{NH}_3$ -SCR 技术中广泛应用的 2 类催化材料。由于  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_x\text{-TiO}_2$  的热稳定性差、有毒且易发生硫中毒等,有逐渐被过渡金属基分子筛取代的趋势。相对来说,过渡金属基分子筛的反应温度窗口宽、活性高且对环境更友好,但其抗水热老化性能差<sup>[1]</sup>,易

发生 P、S 中毒<sup>[2-3]</sup>,积碳<sup>[4]</sup>和尿素中毒<sup>[5-6]</sup>等,如表 1 所示。越来越多的研究人员着手研究过渡金属基分子筛催化剂的失活机制,并探索可以提高过渡金属基分子筛抗失活的技术。

### 1 分子筛催化剂水热老化失活

水热稳定性差是制约过渡金属基分子筛催化剂实际应用的首要难题<sup>[1]</sup>,Chen 等<sup>[7]</sup>研究发现,在 750℃、水蒸气体积分数 10% 的老化条件下, H-ZSM-5 分子筛的 B 酸位强度会降低 90% 以上, Fe 基分子筛的  $\text{NO}_x$  转化率降低 10% 以上<sup>[8-11]</sup>,而 Cu 基分子筛的水热稳定性要更差一些,在 400℃、体积分数为

收稿日期:2011-10-10;修回日期:2011-10-21

基金项目:国家自然科学基金项目(50972069)

作者简介:马静,博士研究生,研究方向为脱硝催化材料,电子信箱:j-ma09@mails.tsinghua.edu.cn;翁端(通信作者,中国科协所属全国学会个人会员登记号:E491100461S),教授,研究方向为环境材料及工业生态学,电子信箱:duanweng@tsinghua.edu.cn

表 1 过渡金属基分子筛的典型失活机制  
Table 1 Typical deactivation mechanisms of transitional metal based zeolite

失活机制	失活机制特征
水热老化 <sup>[1]</sup>	催化剂失活后不可再生;导致活性物种和 B 酸位减少;一般由 DPF(Diesel Particulate Filter)再生引起
P、S 中毒 <sup>[2-3]</sup>	催化剂发生 P、S 中毒不可避免;发生 S 中毒后,可在较高温度下脱除硫再生;但发生 P、Zn 等中毒后,不可再生
HCs 中毒 <sup>[4]</sup>	发动机冷启动(或怠速)情况下,HCs 中毒不可避免;发生 HCs 中毒的催化剂在 T>400℃时可再生;Fe 基分子筛比 Cu 基分子筛更易发生 HCs 中毒
尿素中毒 <sup>[5-6]</sup>	中毒催化剂可再生,但尿素会腐蚀堇青石载体,造成涂覆的分子筛催化剂脱落

10%的水蒸气中老化 10h 后,NO<sub>x</sub> 转化率下降 20%以上<sup>[12]</sup>。

### 1.1 分子筛脱铝

一般认为 B 酸位和活性物种减少是过渡金属基分子筛水热老化后 NH<sub>3</sub>-SCR 催化活性降低的主要机制。分子筛中的 B 酸位主要来源于带负电的骨架铝缔合的质子,其减少与分子筛结构脱铝有关。在 Si/Al 分子筛中,Si—O—Al 键不及 Si—O—Si 键稳定,水热老化过程中水蒸气会与 Si—O—Al 键作用,破坏分子筛结构,造成分子筛脱铝(图 1)<sup>[13-14]</sup>。Zholobenko 等<sup>[15]</sup>研究结果也表明水蒸气首先破坏分子筛中的桥式羟基即 Si—O—Al 键,导致分子筛酸性降低。Peixoto 等<sup>[16]</sup>使用不同热处理手段(高温焙烧、水热处理、水热处理后酸性浸出及铵、六氟化硅离子交换法)处理 H-FER 分子筛,发现水热处理法对分子筛的结构破坏最严重,酸性下降最大。Sano 等<sup>[17]</sup>发现 600—800℃下焙烧分子筛时,H-ZSM-5 的脱铝速率(D)与其 Al 含量的 3 次方(C<sub>Al</sub><sup>3</sup>)及水蒸气压的 1.5 次方(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>1.5</sup>)呈正比关系,即  $D=k \cdot C_{Al}^3 \cdot P_{H_2O}^{1.5}$  (k 为常数)。同样,Kapteijn 等<sup>[18]</sup>认为过渡金属基分子筛的脱铝易在高温水蒸气下发生。

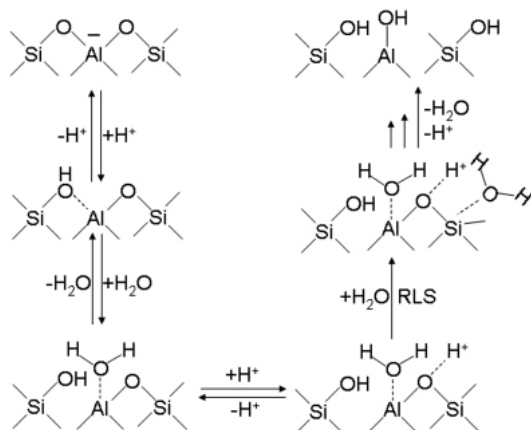


图 1 分子筛水热老化的脱铝机制  
Fig. 1 Mechanism of the dealumination of zeolites by hydrothermal aging

根据 Sano 等<sup>[17]</sup>的分子筛脱铝机制,分子筛脱铝主要发生在分子筛中不稳定的桥式 B 酸位,因此降低 B 酸位可以有效提高分子筛的水热稳定性。这个结果被 Feng 等<sup>[19]</sup>证实。他们

制备了不含 B 酸位的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂,在 800℃的水热气氛中,该材料依然保持良好的稳定性。高硅铝比分子筛即 B 酸位浓度较低的分子筛的水热稳定性也很好<sup>[20-21]</sup>。但是,B 酸位在过渡金属基分子筛的 NH<sub>3</sub>-SCR 催化反应中起着非常重要的作用<sup>[22-23]</sup>,无 B 酸位的分子筛或者高硅铝比分子筛在 NH<sub>3</sub>-SCR 领域里没有实际的应用价值。

### 1.2 活性物种团聚或迁移

导致过渡金属基分子筛在水热老化后催化活性降低的另一个主要原因是活性物种的减少,即过渡金属离子发生迁移,形成低活性的团聚态物种或者迁移到反应物无法到达的分子筛中的特定位置。Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等离子从分子筛的交换位置(H 型分子筛中 H 原子位置,离子交换后过渡金属离子占据其位置)脱落,团聚形成低活性的氧化物(如 CuO<sub>x</sub>、FeO<sub>x</sub> 等物种)<sup>[8,12]</sup>。另外,孤立态活性金属离子的团聚并不是活性物种减少的唯一方式,如水热老化后 Cu<sup>2+</sup>迁移至分子筛中的特定位置,导致 NO<sub>x</sub> 和还原剂无法接触到活性物种——孤立态 Cu<sup>2+</sup>,从而造成 Cu 基分子筛的催化活性降低<sup>[24]</sup>。

对脱铝后引起过渡金属团聚,还是过渡金属离子迁移或者团聚引起脱铝,尚有争议<sup>[25-27]</sup>。Palella 等<sup>[25]</sup>认为脱铝引起过渡金属离子迁移团聚;而 Krishna 等<sup>[26]</sup>则认为先发生金属离子团聚,进而引起脱铝。Brandenberger 等<sup>[27]</sup>认为,在适度水热老化条件下,分子筛中只有在未交换 Fe<sup>3+</sup>的 Si—O—Al 处发生脱铝,并不发生过渡金属离子的团聚等;但当水热老化条件进一步苛刻时,B 酸位处的 Fe 物种发生脱落,随之引起分子筛脱铝,即过渡金属离子的团聚引起脱铝。

### 1.3 水热稳定性的影响因素

过渡金属基分子筛的水热老化性能与过渡金属离子的类型密切相关。Fe 基分子筛对水蒸气并不敏感,潮湿反应条件下 NO<sub>x</sub> 转化率几乎不下降。但 Cu 基分子筛在同样处理条件下出现不可逆的活性下降,既出现分子筛脱铝,也发生铜物种烧结团聚而形成铝酸铜<sup>[7,19]</sup>。有解释认为,相比于 Cu、Co 等离子,Fe 离子对 NO<sub>y</sub> 物种的束缚力更强,水蒸气分子不易替代 NO<sub>y</sub>,因而 Fe 基分子筛对水蒸气并不敏感。此外,Fe 不易扩散进入氧化铝形成铝酸铁,因而 Fe 基分子筛的水热稳定性更强。相反,Cu<sup>2+</sup>容易与氧化铝反应形成铝酸铜,导致 Cu 基分子筛的热稳定性不如 Fe 基分子筛<sup>[12]</sup>。

过渡金属通过离子交换进入分子筛后,一般认为金属离

子锚定在 B 酸位处,阻挡水分子对 B 酸位的破坏,因而随着过渡金属离子交换度的提高,催化剂的抗水热老化能力提高<sup>[26,28-31]</sup>。但当金属离子交换度大于 100%且进一步提高时,催化剂的抗水热老化能力下降。这是由于离子交换度超过 100%后,金属离子不能全部被 B 酸位等锚定,在水热老化下极易发生迁移团聚,导致其活性下降。

#### 1.4 抗水热老化技术

过渡金属基分子筛被广泛研究并用于 SCR 技术已经有 20 多年,但其水热老化问题仍然存在,研究人员使用了很多方法来原因提高过渡金属基分子筛的抗水热老化性能,主要包括以下几种。

(1) 对分子筛进行表面改性,促使分子筛适当脱铝,从而提高过渡金属基分子筛的水热稳定性<sup>[27,32]</sup>。

(2) 制备微孔分子筛。由于水分子的表面张力大,无法进入微孔破坏孔道内 B 酸位<sup>[30,33]</sup>,因而微孔分子筛的水热稳定性优于大孔和介孔分子筛。目前,实际应用于机动车脱硝的分子筛均为微孔分子筛,如 ZSM-5、Beta、CHA(SAPO-34)等。

(3) 稀土改性分子筛。稀土元素 Ce、La 是被广泛认可能够提高过渡金属基分子筛水热稳定性的助剂元素,能抑制过渡金属离子迁移、烧结团聚<sup>[34-35]</sup>。也有研究人员采用密度泛函(DFT)理论证明 La 元素的添加可以增强 Al—O 键,从而增大水分子攻击铝的空间位阻,同时 La(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>可增厚分子筛骨架,减缓脱铝,从而提高分子筛的水热稳定性<sup>[36-38]</sup>。

(4) 磷酸改性分子筛。引入磷酸盐或者磷酸均可有效地提高分子筛的水热稳定性<sup>[39-41]</sup>。Védrine<sup>[42]</sup>和 Kaeding<sup>[43]</sup>等认为磷酸分子与分子筛上的 B 酸位相互作用,提高了分子筛的水热稳定性,而 Vinek<sup>[44]</sup>和 Zhuang<sup>[45]</sup>等则认为是 P 原子直接与 Si—O—Al 基团里的氧原子作用所致。但是,Blasco 等<sup>[39]</sup>则认为 Si—O—Al 基团里化学键不容易断裂,提出磷酸分子与 B 酸位作用,形成 P(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>物种,并与邻近的 B 酸位协同作用,从而提高分子筛的水热稳定性。需要注意的是,磷酸及磷酸盐虽然可以提高分子筛的水热稳定性,但会抑制催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性<sup>[3]</sup>。也有人对上述机理提出了质疑,Yang 等<sup>[46]</sup>研究结果表明 P 对分子筛的水热稳定性毫无作用,只有当 P 和 La 元素协同作用时才可能提高分子筛的水热稳定性。

## 2 分子筛催化剂 P、S 中毒失活

一般而言,分子筛催化剂的 P 或者 S(来源于润滑油或者柴油)中毒的原因是磷酸盐或硫酸盐物种覆盖活性位或堵塞孔道,从而导致催化剂失活<sup>[47-48]</sup>。磷酸盐覆盖活性位后,会造成催化剂的 NH<sub>3</sub> 吸附能力下降,从而影响 NH<sub>3</sub>-SCR 活性并加剧 NH<sub>3</sub> 泄漏<sup>[3]</sup>。但 Pieterse 等<sup>[49]</sup>的试验结果却表明,少量 P、Ca、K 等对催化剂的活性无影响。

含硫柴油燃烧后生成的 SO<sub>2</sub> 容易在氧化催化剂作用下生成 SO<sub>3</sub>,进而与 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 反应生成硫酸盐覆盖在活性位上,降低了催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性<sup>[2,49]</sup>。分子筛催化剂对硫老化温

度比较敏感,低温下更容易造成活性下降。这是由于低温下硫酸盐会直接堵塞孔道口,而较高温度下硫酸盐在孔道内发生毛细凝聚,反而对分子筛催化剂的比表面影响较小,而且较高温度下硫酸盐易分解,因而对催化剂的活性影响较小。硫酸盐在分子筛中的沉积量与催化剂的氧化能力有关,催化剂的氧化性越强,硫酸盐沉积量就越大。同等硫老化条件下,Cu 基分子筛比 Fe 基分子筛的硫酸盐沉积量大,催化剂也更容易硫中毒;并且分子筛中过渡金属离子含量越高,其硫酸盐沉积量就越大<sup>[50-51]</sup>。

一般情况下,在标准 SCR 反应气氛中通入 SO<sub>2</sub> 后,分子筛催化剂的活性下降,但无 SO<sub>2</sub> 时活性得到恢复<sup>[52]</sup>。但也有研究认为,分子筛催化剂硫中毒后活性无法恢复<sup>[53]</sup>。造成以上不同现象的原因在于催化剂的氧化和抗硫能力不同。如果催化剂的氧化能力适中、抗硫能力强,则 SO<sub>2</sub> 只是与反应物竞争活性位,因而当反应气氛中不含 SO<sub>2</sub> 时,催化剂活性恢复;但若催化剂不抗硫或者氧化性较强,SO<sub>2</sub> 可能已经转变为硫酸盐,并覆盖催化剂活性位,所以即使反应气氛中不含 SO<sub>2</sub>,催化剂活性也得不到恢复。只有通过高温焙烧脱除覆盖在催化剂活性位上的硫酸盐时,催化剂才能再生。

过渡金属基分子筛催化剂之所以发生硫中毒,是因为催化剂较强的氧化性容易将 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub> 与 NH<sub>3</sub> 等反应生成硫酸盐覆盖活性位,因此制备氧化能力合适的催化剂不仅可以降低对 NH<sub>3</sub> 的氧化,而且可以降低对 SO<sub>2</sub> 的氧化,避免催化剂发生硫中毒<sup>[50]</sup>。但是,过渡金属基分子筛催化剂的抗硫能力无法与贵金属催化剂比拟。生产清洁燃油,降低柴油中的硫含量能够避免分子筛催化剂发生硫中毒。Adams 等<sup>[54]</sup>将燃油中硫含量降低至 75×10<sup>-6</sup> 即尾气中含硫量为 5×10<sup>-6</sup> 时,发现 Cu 基分子筛催化剂可应用于 HC-SCR 反应。

## 3 分子筛催化剂碳氢化合物中毒失活

柴油车会排放少量碳氢化合物(HCs),尤其是在柴油发动机冷启动时,这些碳氢会与 NH<sub>3</sub> 和 NO 等反应气体竞争吸附,甚至与 NH<sub>3</sub>-SCR 反应的中间物种硝酸盐反应,造成催化剂的活性降低<sup>[55]</sup>。此外,碳氢化合物容易造成催化剂表面积碳,使反应活性位被覆盖或者孔道发生堵塞,导致催化剂的比表面、酸性位和活性位数量减少,引起活性下降。对分子筛催化剂来说,烯烃和多环芳香烃等碳氢化合物更容易引起积碳,而链式烃或单环芳香烃则不容易引起积碳<sup>[56]</sup>。

通入氧气焙烧催化剂,脱除催化剂孔道或者表面上的积碳,可以使催化剂获得再生。但是,在高温焙烧过程中,积碳燃烧所释放的热量会造成分子筛局部过热,导致分子筛脱铝或者活性物种团聚烧结,使得催化剂活性下降。因此,选择合适的再生条件对保证催化剂的活性至关重要。分子筛催化剂的再生一般分 2 步进行:在低温下除去积碳分子的氢原子;高温下除去积碳。这样就可以避免再生时碳氢燃烧生成的水蒸气造成分子筛脱铝<sup>[56]</sup>。

过渡金属基分子筛的抗碳氢中毒能力取决于分子筛的

孔道几何形状、酸性、反应温度和反应物本身<sup>[56]</sup>。一般来说,微孔或者低维、有阱(内孔但开口较小)三维孔道的分子筛的抗碳氢中毒的能力强于大孔或无阱三维结构的分子筛。但另一方面,微孔或者低维孔道不利于活性物种的负载。因此,在分子筛催化剂制备时,需综合考虑其催化活性和抗积碳能力,选择合适孔道结构的分子筛。分子筛酸性越强,越容易发生负氢离子转移反应,造成分子筛积碳<sup>[57]</sup>,因而一般可降低分子筛的酸性,仅满足 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应即可,避免积碳。Nanba等<sup>[58]</sup>认为积碳程度还与过渡金属活性物种有关,比如Fe基分子筛的抗碳氢中毒能力就不如Cu基分子筛,这主要是因为Fe活性物种对碳氢化合物的吸附强于Cu活性物种,造成Fe基分子筛比Cu基分子筛更容易发生碳氢中毒。

#### 4 分子筛催化剂尿素中毒失活

在实际应用中,一般用尿素水代替不易携带的氨气。尿素水解后生成 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ ,参与 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应。但是,当尿素水分解不完全时,会生成各种固体副产物,比如三聚氰酸、黑尿酸和蜜勒胺等,如果这些副产物沉积在催化剂上,就会抑制分子筛催化剂的催化活性。不过,这种影响是可逆的,不会破坏分子筛的硅铝骨架结构,在催化剂和水蒸气的协同作用下,沉积在分子筛表面的尿素会发生分解,使得催化剂的活性恢复<sup>[5-6]</sup>。

可通过精确控制尿素喷射量、尿素喷射时机和改进尿素喷射嘴避免尿素液滴直接接触催化剂,减少尿素对分子筛催化剂的毒害作用。

#### 5 结论

随着柴油车排放尾气的控制标准日趋严格,要求过渡金属基分子筛具有更好的抗失活能力,尤其是抗水热老化的能力。基于对过渡金属基分子筛失活机制的研究,得出以下几种抗失活技术将最有发展前景。

(1) 采用低维、有阱(内孔但开口较小)三维孔道的微孔分子筛作为过渡金属基分子筛催化剂的载体材料;

(2) 在Fe、Cu等过渡金属活性组分基础上,引入La、Ce等稀土元素和Mo、W等助剂元素,提高过渡金属基分子筛的水热稳定性、抗硫性能,调变其氧化能力;

(3) 除了改进分子筛催化剂的制备技术外,还需提高柴油品质(低硫)及改进SCR配套技术(如尿素喷射系统等)。

#### 参考文献 (References)

[1] Brandenberger S, Kr Cher O, Tissler A, et al. The state of the art in selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts[J]. *Catalytic Reviews*, 2008, 50(4): 492-531.  
 [2] Cheng Y, Lambert C, Kim D H, et al. The different impacts of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  on Cu/zeolite SCR catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(3-4): 266-270.  
 [3] Silver R G, Stefanick M O, Todd B I. A study of chemical aging effects on HDD Fe-zeolite SCR catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2008, 136(1-2): 28-33.

[4] Praserthdam P, Ayuthaya S I N. Roles of NO and  $\text{O}_2$  on coke deposition and removal over Cu-ZSM-5[J]. *Catalysis Today*, 2004, 97(2-3): 137-143.  
 [5] Eichelbaum M, Farrauto R J, Castaldi M J. The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ -Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97(1-2): 90-97.  
 [6] Eichelbaum M, Siemer A B, Farrauto R J, et al. The impact of urea on the performance of metal-exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ -Part II. Catalytic, FTIR, and NMR studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97(1-2): 98-107.  
 [7] Chen H Y, Sachtler W M H. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn  $\text{NO}_x$  reduction in the presence of water vapor [J]. *Catalysis Today*, 1998, 42(1-2): 73-83.  
 [8] Krishna K, Makkee M. Preparation of Fe-ZSM-5 with enhanced activity and stability for SCR of  $\text{NO}_x$ [J]. *Catalysis Today*, 2006, 114(1): 23-30.  
 [9] Devadas M, Kr Cher O, Wokaun A. Catalytic investigation of Fe-ZSM-5 in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, 86(2): 347-354.  
 [10] Long R Q, Yang R T. Superior Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(23): 5595-5596.  
 [11] Long R Q, Yang R T. Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 188(2): 332-339.  
 [12] Yan J Y, Lei G D, Sachtler W M H, et al. Deactivation of Cu/ZSM-5 catalysts for lean  $\text{NO}_x$  reduction: Characterization of changes of Cu state and zeolite support[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 43-54.  
 [13] Pan H F, Wu X F, Zhao Y W, et al. The dealumination process of acid attack and coking behaviour in ultrastable Y zeolites[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 88: 223-231.  
 [14] Sano T, Ikeya H, Kasuno T, et al. Influence of crystallinity of H-ZSM-5 zeolite on its dealumination rate[J]. *Zeolites*, 1997, 19(1): 80-86.  
 [15] Zholobenko V L, Kustov L M, Kazansky V B, et al. On the possible nature of sites responsible for the enhancement of cracking activity of H-ZSM-5 zeolites dealuminated under mild steaming conditions [J]. *Zeolites*, 1990, 10(4): 304-306.  
 [16] Peixoto D P B, Cabral de Menezes S M, Pais da Silva M I. Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeolite[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(24-25): 3933-3942.  
 [17] Sano T, Yamashita N, Iwami Y, et al. Estimation of dealumination rate of ZSM-5 zeolite by adsorption of water vapor[J]. *Zeolites*, 1996, 16(4): 258-264.  
 [18] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn J A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 9(1-4): 25-64.  
 [19] Feng X, Hall W K. Fe-ZSM-5: A durable SCR catalyst for  $\text{NO}_x$  removal from combustion streams[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166(2): 368-376.  
 [20] Li Q, Wu Z, Tu B, et al. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 135(1-3): 95-104.  
 [21] Chung S Y, Kim B S, Hong S B, et al. Effect of Si/Al ratio of mordenite and ZSM5 type zeolite catalysts on hydrothermal stability for NO reduction by hydrocarbons [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 1511-1516.  
 [22] Brandenberger S, Krocher O, Wokaun A, et al. The role of Bronsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5

- [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(2): 297–306.
- [23] Schwidder M, Santhosh Kumar M, Bentrup U, *et al.* The role of Bronsted acidity in the SCR of NO over Fe–MFI catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 111(1–3): 124–133.
- [24] Tanabe T, Iijima T, Koiwai A, *et al.* ESR study of the deactivation of Cu–ZSM–5 in a net oxidizing atmosphere[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 6(2): 145–153.
- [25] Palella B I, Cadoni M, Frache A, *et al.* On the hydrothermal stability of CuAPSO–34 microporous catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition: A comparison with CuZSM–5[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217(1): 100–106.
- [26] Park J–H, Park H J, Baik J H, *et al.* Hydrothermal stability of Cu–ZSM–5 catalyst in reducing NO by NH<sub>3</sub> for the urea selective catalytic reduction process[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 240(1): 47–57.
- [27] Pieterse J A Z, Pirngruber G D, van Bokhoven J A, *et al.* Hydrothermal stability of Fe–ZSM–5 and Fe–BEA prepared by wet ion–exchange for N<sub>2</sub>O decomposition [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, 170: 1386–1391.
- [28] Brandenberger S, Kr Cher O, Casapu M, *et al.* Hydrothermal deactivation of Fe–ZSM–5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3–4): 649–659.
- [29] Gayubo A G, Alonso A, Valle B, *et al.* Hydrothermal stability of H–ZSM–5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3365–3372.
- [30] Valle B, Gayubo A G, Alonso A, *et al.* Hydrothermally stable H–ZSM–5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio–oil into hydrocarbons [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1–2): 318–327.
- [31] Grinstead R A, Jen H W, Montreuil C N, *et al.* The relation between deactivation of Cu–ZSM–5 in the selective reduction of NO and dealumination of the zeolite[J]. *Zeolites*, 1993, 13(8): 602–606.
- [32] Iselin. SCR catalysts of improved hydrothermal stability[J]. *Focus on Catalysts*, 2006, 2006(11): 7.
- [33] Han W, Jia Y, Xiong G, *et al.* Hydrothermal stability of meso–microporous composites and their catalytic cracking performance [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(3–4): 418–427.
- [34] Cao G, Shah M J, Wachter W A, *et al.* 11–P–19–Rare earth exchange in small pore zeolites and its effect on their hydrothermal stability[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 135: 212–212.
- [35] Gutierrez L, Lombardo E A. Steam resistant CoLa–mordenite catalysts for the SCR of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub> [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(2): 107–119.
- [36] Yang G, Wang Y, Zhou D, *et al.* On configuration of exchanged La<sup>3+</sup> on ZSM–5: A theoretical approach to the improvement in hydrothermal stability of La–modified ZSM–5 zeolite[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(18): 9765–9770.
- [37] Li Y, Liu H, Zhu J, *et al.* DFT study on the accommodation and role of La species in ZSM–5 zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(2–3): 621–628.
- [38] Yang G, Wang Y, Zhou D, *et al.* Density functional theory calculations on various MZSM–5 zeolites: Interaction with probe molecule H<sub>2</sub>O and relative hydrothermal stability predicted by binding energies[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 237(1–2): 36–44.
- [39] Blasco T, Corma A, Martínez–Triguero J. Hydrothermal stabilization of ZSM–5 catalytic–cracking additives by phosphorus addition[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2): 267–277.
- [40] 孙书红, 王宁生, 闫伟建. ZSM–5 沸石合成与改性技术进展 [J]. *工业催化*, 2007, 15(6): 6–10.
- Sun Shuhong, Wang Ningsheng, Yan Weijian. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(6): 6–10.
- [41] Lee Y–J, Kim J M, Bae J W, *et al.* Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM–5 in methanol to DME conversion[J]. *Fuel*, 2009, 88(10): 1915–1921.
- [42] Védrine J C, Auroux A, Dejaifve P, *et al.* Catalytic and physical properties of phosphorus–modified ZSM–5 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 73(1): 147–160.
- [43] Kaeding W W, Butter S A. Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins[J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 61(1): 155–164.
- [44] Vinek H, Rumpflmayr G, Lercher J A. Catalytic properties of postsynthesis phosphorus–modified H–ZSM–5 zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 115(2): 291–300.
- [45] Zhuang J, Ma D, Yang G, *et al.* Solid–state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1): 234–242.
- [46] Yang G, Zhuang J, Wang Y, *et al.* Enhancement on the hydrothermal stability of ZSM–5 zeolites by the cooperation effect of exchanged lanthanum and phosphoric species [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 737(2–3): 271–276.
- [47] Orlik S N. Contemporary problems in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides(NO<sub>x</sub>)[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2001, 37(3): 135–162.
- [48] Subbiah A, Cho B K, Blint R J, *et al.* NO<sub>x</sub> reduction over metal–ion exchanged novel zeolite under lean conditions: Activity and hydrothermal stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(2): 155–178.
- [49] Pieterse J A Z, Top H, Völlink F, *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in real exhaust gas of gas engines using unburned gas: Catalyst deactivation and advances toward long–term stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 120(1–2): 17–23.
- [50] Ham S–W, Nam I–S, Kim Y. Activity and durability of iron–exchanged mordenite–type zeolite catalyst for the reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17(3): 318–324.
- [51] Ham S–W, Choi H, Nam I–S, *et al.* Effect of copper contents on sulfur poisoning of copper ion–exchanged mordenite for NO reduction by NH<sub>3</sub>[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(5): 1616–1623.
- [52] Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, *et al.* Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion–exchanged ZSM–5 zeolite[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 69(1): L15–L19.
- [53] Corro G. Sulfur impact on diesel emission control–A review[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, 75(1): 89–106.
- [54] Adams K M, Cavataio J V, Hammerle R H. Lean NO<sub>x</sub> catalysis for diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 10(1–3): 157–181.
- [55] Sultana A, Nanba T, Sasaki M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over different copper exchanged zeolites in the presence of decane[J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 495–499.
- [56] Guisnet M, Magnoux P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36(4): 477–483.
- [57] Li D, Li M, Chu Y, *et al.* Skeletal isomerization of light FCC naphtha[J]. *Catalysis Today*, 2003, 81(1): 65–73.
- [58] Nanba T, Sultana A, Masukawa S, *et al.* High resistance of Cu–ferrierite to coke formation during NH<sub>3</sub>–SCR in the presence of n–decane[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(13): 1766–1770.

(责任编辑 孙秀云)