

DOI: 10.19666/j.rlfed.202401004

## 碳基催化剂低温 SCR 脱硝研究进展

李浩杰<sup>1</sup>, 刘永江<sup>2</sup>, 禾志强<sup>3</sup>, 刘岗<sup>1</sup>, 张志勇<sup>1</sup>, 岳永红<sup>4</sup>,  
阿菇娜<sup>1</sup>, 张海峰<sup>5</sup>, 宋涛<sup>6</sup>

- (1.内蒙古电力(集团)有限责任公司内蒙古电力科学研究院分公司, 内蒙 呼和浩特 010010;  
2.内蒙古电力(集团)有限责任公司, 内蒙 呼和浩特 010050;  
3.内蒙古呼和浩特抽水蓄能发电有限责任公司, 内蒙 呼和浩特 010051;  
4.内蒙古京能盛乐热电有限公司, 内蒙 呼和浩特 011517;  
5.江苏橙果能源环保有限公司, 江苏 南京 210012; 6.南京师范大学, 江苏 南京 210023)

[摘要] 低温脱硝是目前脱硝领域研究热点, 开发低温条件下 (<300 °C) 高效、稳定的选择性催化还原 (SCR) 催化剂是关键。碳基材料具有发达孔隙结构和高比表面积, 能够为活性催化组分的负载提供空间和表面支撑, 碳基催化剂低温脱硝技术具有广阔的发展和应用前景。介绍了低温脱硝反应机制和常用碳基材料, 分析了影响碳基催化剂低温脱硝性能因素, 从预处理增强含氧官能团、活性组分提升脱硝性能、合理煅烧方式强化脱硝性能、抗中毒维持脱硝性能稳定 4 个方面, 详细总结了碳基催化剂的研究进展, 提出了今后的发展方向和建议。

[关键词] 选择性催化还原; 低温脱硝; 碳基材料; 催化剂

[引用本文格式] 李浩杰, 刘永江, 禾志强, 等. 碳基催化剂低温 SCR 脱硝研究进展[J]. 热力发电, 2024, 53(7): 14-23.  
LI Haojie, LIU Yongjiang, HE Zhiqiang, et al. Research progress of low-temperature SCR denitration with carbon-based catalyst[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(7): 14-23.

### Research progress of low-temperature SCR denitration with carbon-based catalyst

LI Haojie<sup>1</sup>, LIU Yongjiang<sup>2</sup>, HE Zhiqiang<sup>3</sup>, LIU Gang<sup>1</sup>, ZHANG Zhiyong<sup>1</sup>, YUE Yonghong<sup>4</sup>,  
A Guna<sup>1</sup>, ZHANG Haifeng<sup>5</sup>, SONG Tao<sup>6</sup>

- (1.Inner Mongolia Electric Power Research Institute, Inner Mongolia Electric Power (Group) Co., Ltd., Hohhot 010010, China;  
2.Inner Mongolia Electric Power (Group) Co., Ltd., Hohhot 010050, China;  
3.Inner Mongolia Hohhot Pumped Livestock Power Generation Co., Ltd., Hohhot 010051, China;  
4.Inner Mongolia Jingneng Shengle Thermal Power Co., Ltd., Hohhot 011517, China;  
5.Jiangsu Orange Fruit Energy Environmental Protection Co., Ltd., Nanjing 210012, China; 6.Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Low-temperature SCR denitration is one of the current research highlights in de-NO<sub>x</sub> field. Developing efficient and stable SCR catalysts under low temperature conditions (<300 °C) is the key to solve the problem. Carbon-based materials have developed pore structures and high specific surface area, which can provide space and surface support for the loading of active catalytic components. Carbon-based catalyst for low-temperature de-NO<sub>x</sub> technology has broad development and application prospects. The present work introduces the low-temperature de-NO<sub>x</sub> reaction mechanism and the commonly used carbon-based materials, and analyzes the factors affecting the low-temperature de-NO<sub>x</sub> performance of carbon-based catalysts. Moreover, it summarizes the research progress of carbon-based catalysts from the aspects of pre-treatment to enhance oxygen-containing functional groups, active components to improve de-NO<sub>x</sub> performance, reasonable calcination to enhance de-NO<sub>x</sub> performance, and anti-

收稿日期: 2024-01-17

基金项目: 内蒙古电力集团(有限)责任有限公司内蒙古电力科学研究院分公司项目资助(电科院(2023)81号)

Supported by: Project of Inner Mongolia Electric Power Group (Co., Ltd.) Inner Mongolia Electric Power Research Institute Branch (DKY (2023) No.81)

第一作者简介: 李浩杰(1982), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为电力环保及动力工程, 461096378@qq.com.

通信作者简介: 宋涛(1987), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为污染物控制, tsong@nynu.edu.cn.

poisoning to maintain stable denitrification performance. Finally, the prospective future development directions and suggestions are given.

**Key words:** SCR; low temperature denitration; carbon-based materials; catalyst

选择性催化还原(SCR)是目前控制烟气中  $\text{NO}_x$  排放的主流技术, 普遍应用于电力及钢铁冶金、建材等行业。催化剂是 SCR 技术的关键, 传统燃煤电站所采用的催化剂大多为  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ , 在  $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 采用尿素水解产生的  $\text{NH}_3$  将  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$ 。在“碳达峰·碳中和”国家战略下, 风电、光伏等可再生能源装机占比不断增加, 煤电机组逐渐从支撑性电源向调节性电源转变的趋势凸显, 深度调峰、启停调峰过程中脱硝装置入口烟温的降低脱离了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂 SCR 工作温度窗口, 传统的 SCR 催化剂在低温下反应活性差, 导致氮氧化物排放超标, 机组调峰中止<sup>[1]</sup>。目前, 为了提高 SCR 脱硝入口烟气温度, 锅炉水混合提温法、多级省煤器脱硝法、省煤器旁路脱硝等技术被陆续提出, 主要是为满足调峰时脱硝需求, 而这些措施势必增加电力行业能耗和资金投入<sup>[2]</sup>。同时, 在非电厂行业, 钢厂烧结烟气大多采用先半干法脱硫、烟气升温、再脱硝的工艺<sup>[3]</sup>。基于循环流化床的半干法脱硫降低了烧结烟气的温度, 烟气需要额外能量再次升温后达到传统催化剂的脱硝温度窗口, 无疑提高了运行成本。

拓宽传统脱硝催化剂使用范围, 提高低温条件下的反应活性, 是一种未来可采取的方法。其中, 开发低温 ( $<300\text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下高效、稳定的 SCR 催化剂是控制  $\text{NO}_x$  排放的关键。常见的低温脱硝催化剂主要包含贵金属、分子筛、金属氧化物和碳基。

贵金属(如 Pt、Pd 等)活性高, 适合低温脱硝过程, 针对贵金属低温脱硝性能, 部分学者开展了相关研究工作。Deng 等人<sup>[4]</sup>发现  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的脱硝效率在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下的仅为 54.9%, 提高贵金属在载体上的分散度是其中关键; Zhu 等人<sup>[5]</sup>发现在较高反应温度下贵金属催化剂稳定性和选择性较差、价格昂贵。

分子筛具有孔隙发达、比表面积大、物化性能高的优点, 是脱硝催化剂的优良载体。催化剂的活性组分包含 Cu、Ce、Co、Fe、Mn 等金属氧化物。其格吉日嘎拉等<sup>[6]</sup>发现  $\text{La-Cu}/\text{ZSM-5}$  催化剂在  $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  可达 98% 以上, 同时多金属在载体上协同作用比单金属的催化活性更佳, 能进一步拓宽反应的温度窗口。但是分子筛制备成本较高, 降低了

分子筛基催化剂的应用前景。

金属氧化物催化剂具有相对脱硝效率高, 性能稳定等优点, 其制备过程大多采用以活性金属负载在惰性载体上, 载体主要有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等, 活性金属包含 Mn、Fe、V、Cu 等氧化物。依据活性金属在催化剂中的存在状态可分为单一金属催化剂和复合催化剂<sup>[7-8]</sup>。惰性载体需具有合适的比表面积和活性位点, 才能更好的负载活性金属组分, 较少的活性位点限制了  $\text{NO}_x$  和  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附, 影响催化剂脱硝性能。

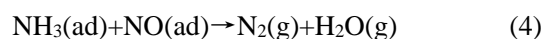
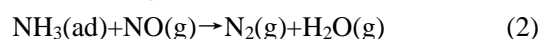
碳基材料广泛存在于自然界中, 大多通过煤、生物质等燃料热解产生。在热解过程中, 燃料中包含的大分子经过一次反应断键形成多种中间产物, 这些中间产物经过二次反应生成最终产物。碳基材料表面一般含有丰富的含氧官能团<sup>[9]</sup>, 同金属基催化材料相比, 碳基催化材料成本相对较低, 具有较好比表面积、发达的孔隙结构, 具有优良的吸附能力。同时, 其发达的孔隙结构和高比表面积能够为活性催化组分的负载提供空间和表面支撑。常见的碳基材料有活性炭、碳纳米管、石墨烯等。

碳基催化剂低温脱硝受到广泛关注, 是目前研究和发展的重点。本文详细描述和总结了脱硝反应机制, 在此基础上综合分析了碳基催化剂低温脱硝的发展趋势, 阐述了影响低温 SCR 脱硝的主要因素。

## 1 脱硝机理及碳基材料

### 1.1 脱硝机理

E-R 和 L-H 是  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝的 2 种公认反应机制: 1) E-R 机制, 气相  $\text{NH}_3(\text{g})$  分子首先吸附在催化剂表面活性位点成为吸附态  $\text{NH}_3(\text{ad})$  (式(1)),  $\text{NH}_3(\text{ad})$  与烟气中的气相  $\text{NO}(\text{g})$  分子反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (式(2)); 2) L-H 机制,  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{NO}(\text{g})$  均首先竞争吸附在催化剂表面 (式(1)、式(3)), 进而吸附态参与反应 (式(4))。



Liu 等人<sup>[10]</sup>结合密度泛函理论计算和原位表征实验发现  $\text{CeTiO}_x$  催化剂  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应遵循 E-R 机

理, 具体如图 1 所示。由图 1 可见: 气相  $\text{NH}_3$  吸附在催化剂酸性位点, 转变为吸附态  $\text{NH}_3(\text{ad})$ , 然后二次分解为  $\text{NH}_2(\text{ad})$  和  $\text{H}(\text{ad})$ ; 气相  $\text{NO}(\text{g})$  与  $\text{NH}_2(\text{ad})$  反应生成  $\text{NH}_2\text{NO}(\text{ad})$ ;  $\text{NH}_2\text{NO}(\text{ad})$  分解为  $\text{NHNO}(\text{ad})$  和  $\text{H}(\text{ad})$ ,  $\text{H}(\text{ad})$  和  $\text{O}$  空位生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{NHNO}(\text{ad})$  分解为  $\text{HNN}(\text{ad})$ ,  $\text{HNN}(\text{ad})$  最后分解为  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}(\text{ad})$ 。

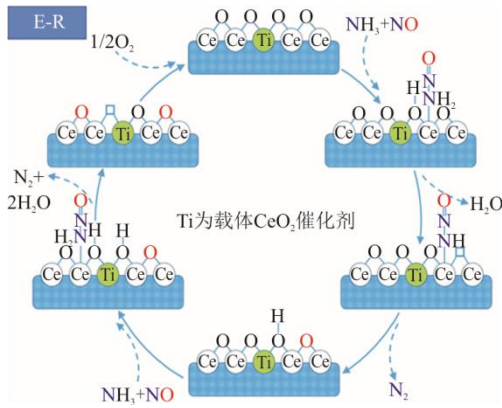


图 1  $\text{CeTiO}_x$  催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 反应示意  
Fig.1 Schematic diagram of  $\text{NH}_3$ -SCR reactions with  $\text{CeTiO}_x$  catalyst

### 1.2 碳基催化剂脱硝机理

由于碳基材料发达孔结构的存在, 碳基材料制备的过程中存在的灰及其他杂质原子, 易在碳基材料内形成缺陷和不饱和键。后续的改性金属助剂吸附在缺陷上, 形成羧基、酸酐、酚羟基或羰基等官能团, 提升了脱硝效率<sup>[11]</sup>。碳基催化剂的脱硝机制为: 气态  $\text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{NH}_3(\text{g})$  分子吸附在碳基催化剂表面形成  $\text{O}$  和  $\text{-NH}_3$ ; 两者反应形成吸附态的  $\text{-NH}_2$  产物, 与  $\text{NO}$  反应生成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[12]</sup>。Adapa 等人<sup>[13]</sup>基于碳纳米管为载体的实验结果, 提出了碳基催化剂的 L-H 和 E-R 脱硝机理见表 1。由表 1 可见, E-R 机理是碳基催化剂主要脱硝机理。

表 1 碳基催化剂 SCR 脱硝机理

Tab.1 SCR denitrification mechanism of carbon-based catalyst

L-H 机理	$\text{NO} + \text{C} \rightarrow \text{C-NO}$
	$\text{O}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{C-O}$
	$\text{C-NO} + \text{C-O} \rightarrow \text{C-NO}_2 + \text{C}$
	$\text{C-NO}_2 + \text{C-NO}_2 \rightarrow \text{C-NO}_3 + \text{NO} + \text{C}$
	$\text{C-NO}_3 + \text{C-NO} \rightarrow \text{C-NO-NO}_3 + \text{C}$
E-R 机理	$\text{NO} + \text{C} \rightarrow \text{C-NO}$
	$2\text{C-NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C-NO}_2$
	$\text{C-NO}_2 + \text{C-NO}_2 \rightarrow \text{C-NO}_3 + \text{NO} + \text{C}$
	$\text{C-NO}_3 + \text{C-NO} \rightarrow \text{C-NO-NO}_3 + \text{C}$
	$\text{C-NO-NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{C}$

Yang 等人<sup>[14]</sup>基于活性炭/碳纳米管碳基催化剂材料实验结果, 发现  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}$  碳基催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 反应遵循 L-H 机理, 具体如图 2 所示。由图 2 可见,  $\text{NH}_3$  吸附在 L 和 B 型酸性位点分别生成吸附态  $\text{NH}_3$  (脱氢成  $\text{NH}_2$  和  $\text{NH}$ ) 和  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}$  被吸附在催化剂表面并被表面  $\text{O}^*$  活性位点和金属活性位点氧化为  $\text{NO}_2^-$ , 与  $\text{NH}_4^+$  反应转化为不稳定中间产物  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , 最后分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

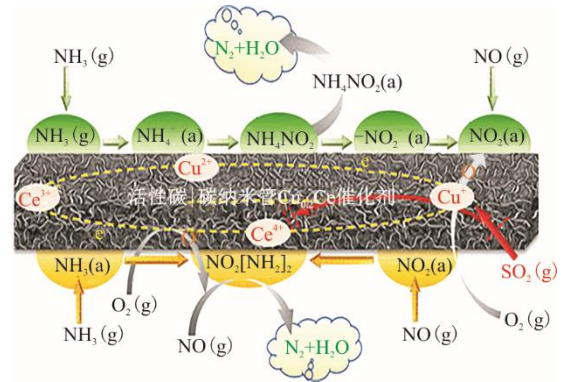


图 2  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}$  为助剂的碳基催化剂 SCR 脱硝示意  
Fig.2 Schematic diagram of  $\text{NH}_3$ -SCR reactions with carbon-based catalysts using  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ce}$  as additives

### 1.3 碳基材料

活性炭、碳纳米管、石墨烯是目前研究中常用的碳基材料, 具体如图 3<sup>[15-17]</sup>所示。由图 3 可见: 活性炭的原始样品大多来源于煤炭或生物质等, 普遍呈现颗粒状, 在煤炭或生物质热解过程中挥发分的释放导致其内含大量孔隙结构; 碳纳米管的碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化为主, 同时六角型网格结构存在一定程度的弯曲, 形成稳定的空间拓扑结构, 熔点高; 石墨烯是碳的同素异形体, 碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化键合形成单层六边形蜂窝晶格。

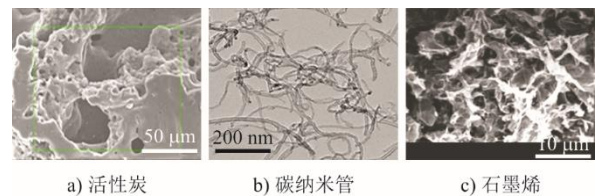


图 3 常见碳基材料表面及透射形貌  
Fig.3 Tomographies of typical carbon-based materials

## 2 影响碳基催化剂低温脱硝性能因素

碳基催化剂低温稳定、高效脱硝需保证催化剂具有稳定的空间物理结构和高效的表面起脱硝作用的官能团。

常见的活性炭、碳纳米管、石墨烯等碳基材料

自身具有的发达孔隙和比表面积,对维持稳定、高效脱起到关键作用。Huang 等人<sup>[18]</sup>和 Wang 等人<sup>[19]</sup>对活性炭、碳纳米管、石墨烯等碳基催化剂低温脱硝性能进行了综述性描述。

碳基材料表面官能团分布丰富主要有含氧官能团、含氮官能团和硫官能团。含氧官能团能够促进 NH<sub>3</sub> 在材料表面的吸附,在一定程度上催化 NO 和 NH<sub>3</sub> 的反应,达到脱硝的效果<sup>[9]</sup>。文献[20]分析了含氮官能团对 NO 脱硝效果的影响规律,发现在低温条件下 (<140 °C),SCR 脱硝反应主要由反应物的平衡吸附决定,高温情况下化学作用是主要影响因素,表面含氮官能团苯基乙二胺能够引入芳环中额外的电子,促进 NO 的吸附,提升了脱硝效果。Guo 等人<sup>[21]</sup>采用活性炭表面的羧基、酸酐和苯酚对提升碳基 SCR 脱硝起主要作用。

实际工业过程的烟气中含有 SO<sub>2</sub>、水分、碱金属、碱土金属和重金属等,即使经过脱硫处理后的烟气,仍然含有少量的 SO<sub>2</sub>,烟气中 SO<sub>2</sub> 和水分是影响碳基材料表面官能团的关键因素<sup>[19]</sup>。张静<sup>[22]</sup>制备了以活性炭为载体, Mn 为活性组分的碳基催化剂,发现在 200 °C 时脱硝效率达到了 91%,但在分别含有 5% H<sub>2</sub>O 和 500 μL/L SO<sub>2</sub> 模拟烟气气氛中,脱硝效率分别下降至 75% 和 76%。

影响碳基催化剂脱硝性能的原因主要有物理因素和化学因素<sup>[19]</sup>。物理因素包含碳基催化剂磨损、烧结等引起的孔隙堵塞和活性位点被覆盖;化学因素包含碳基催化剂的活性位点与一些杂质反应,导致活性位点被覆盖,使其还原或失活;杂质气体与反应气体 (NH<sub>3</sub> 和 NO) 之间的竞争物理吸附导致碳基催化剂失活,杂质沉积在碳基催化剂的表面,导致堵塞或与催化剂中的活性组分反应。

烟气中 H<sub>2</sub>O(g) 对 SCR 反应抑制作用主要体现在 H<sub>2</sub>O(g)、NH<sub>3</sub>(g) 和 NO(g) 在催化剂表面的竞争吸附,其抑制作用可逆如图 4<sup>[23]</sup>所示。

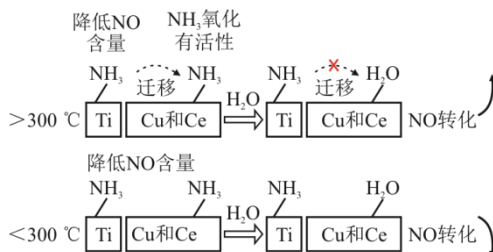


图 4 H<sub>2</sub>O 对催化剂表面脱硝的影响示意  
Fig.4 Effect of H<sub>2</sub>O on denitrification performance on surface of the catalyst

由图 4 可见: H<sub>2</sub>O 对于低温脱硝性能的影响和反应温度有关,当反应温度 <300 °C 时,水蒸气在催化剂表面的竞争吸附,降低了脱硝效率;当反应温度 >300 °C 时可提升脱硝效率。

烟气中 SO<sub>2</sub>(g) 易参与气相活固相反应导致硫酸盐物质的生成,产物沉积在催化剂表面,阻塞反应进一步进行,降低了脱硝效率。SO<sub>2</sub>(g) 对 SCR 催化剂的影响分为 2 个方面。

1) 铵盐沉积

铵盐影响脱硝示意如图 5<sup>[24]</sup>所示。由图 5 可见, SO<sub>2</sub>(g) 被活性金属晶格氧催化氧化为 SO<sub>3</sub>(g), SO<sub>3</sub>(g) 与烟气中含有的 H<sub>2</sub>O(g) 和 NH<sub>3</sub>(g) 发生二次反应,生成易于沉积在催化剂表面的铵盐 (NH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>), 覆盖了催化剂表面的活性位,导致催化剂活性降低<sup>[24]</sup>。

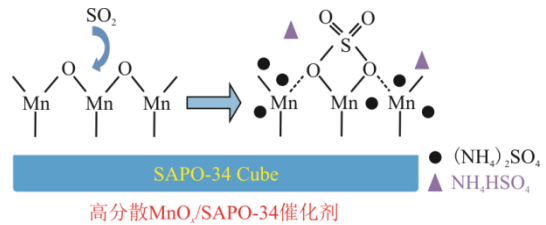


图 5 铵盐影响脱硝示意  
Fig.5 Effect of ammonium salts on denitrification

2) 硫酸盐

SO<sub>2</sub> 与催化剂反应影响脱硝示意如图 6<sup>[25]</sup>所示。由图 6 可见, 烟气中的 SO<sub>2</sub>(g) 快速与催化剂含有的活性金属反应生成金属硫酸盐, 导致了催化剂表面活性位点的缺失, 影响烟气中 NO(g) 在催化剂表面的吸附, 降低催化剂反应失活。

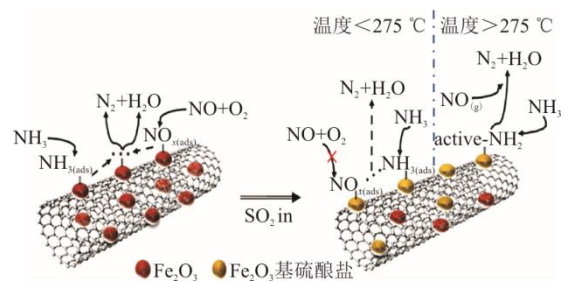


图 6 SO<sub>2</sub> 与催化剂反应影响脱硝示意  
Fig.6 Effect of reactions between SO<sub>2</sub> and catalysts on denitrification performance

目前关于硫酸盐对于催化剂脱硝性能的抑制作用, Li 等人<sup>[26]</sup>认为硫酸盐会导致催化剂孔径堵塞从而降低 SCR 活性,但同时也会提高还原能力或是催化剂表面的酸性从而提高催化剂活性。

### 3 碳基催化剂低温脱硝

#### 3.1 预处理增强含氧官能团

尽管碳基材料表面官能团能够为低温脱硝提供活性位点,但是官能团的杂化和反应过程中的不稳定导致直接脱硝效率仍较低。采用硝酸氧化或热空气氧化对活性炭载体进行预处理,均可以显著提高其低温脱硝性能<sup>[27]</sup>。陈薇等<sup>[28]</sup>发现直接利用活性炭的 SCR 脱硝效率较低仅为 40%;采用硝酸氧化或热空气氧化改性处理后的活性炭脱硝效率分别提高了 10%~25% 和 15%~40%。文献<sup>[29]</sup>比较 2 种氧化方法对脱硝性能的影响,结果发现,尽管硝酸氧化后的活性炭比表面积略低于热空气氧化后的活性炭,但是硝酸氧化活性炭的孔结构更加发达,酸性含氧官能团数量显著增加。Li 等人<sup>[30]</sup>研究发现,商业烟煤基活性炭经过 HNO<sub>3</sub> 处理后,具有更强的化学效应,碳基材料表面生成了更多的含氧官能团。

潘磊等<sup>[15]</sup>研究了硝酸活化活性炭的低温脱硝性能,发现与原始活性炭相比,硝酸活化活性炭的峰值强度逐步增加。这表明经硝酸氧化处理后,碳基催化剂表面含氧官能团的数量均得到了一定程度的增加。同时实验研究发现硝酸活化活性炭的低温脱硝性能同活性炭自身相比在同等温度下高 14~16 百分点。活性炭自身具有的较大比表面积和良好孔隙结构有助于低温脱硝过程,但是随着温度的升高,气相反应物在催化剂表面的物理吸附作用减弱,表面含氧官能团的增强是脱硝性能提升的重要因素。Liu 等人<sup>[31]</sup>研究了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 预处理对活性炭表面含氧官能团的影响,具体如图 7 所示。由图 7 可见,1706 cm<sup>-1</sup> 和 1568 cm<sup>-1</sup> 对应 C=O 和 C=C 峰, HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对活性炭预处理后含氧

官能团得到增强,促进了 NO 的吸附和脱硝性能。

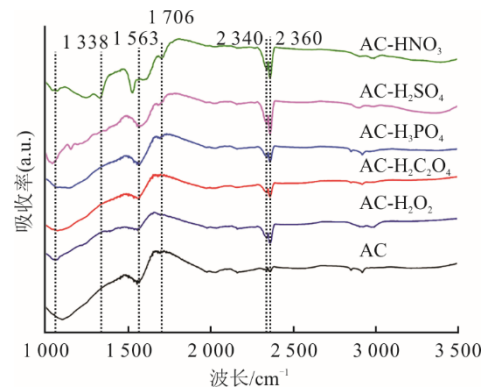


图 7 预处理后碳基催化剂的 FT-IR 图谱  
Fig.7 FT-IR spectra of carbon-based catalysts after pre-treatment

#### 3.2 活性组分提升脱硝性能

借助碳基材料的比表面积大和孔隙结构丰富的优势,采用活性组分负载的方式制备高性能催化材料,进一步提升碳基材料的催化 SCR 低温脱硝性能。碳基催化剂的活性组分即金属氧化物是提高脱硝性能的关键。金属氧化提供的酸性活性位点包含 Brønsted 和 Lewis 酸性位点,能够有效地吸附 NH<sub>3</sub>,促进脱硝反应的进行<sup>[15]</sup>。表 2 和表 3 分析对比了单组分和复合组分的碳基 SCR 催化剂的催化性能差异。由表 2 可以看出, Mn、Fe、Cu、Ce、V、Cr 具有价态变化和良好的电子迁移特性,是研究最多的用于碳基材料低温脱硝的活性组分,其中针对过渡金属 Mn 研究较多。吴海苗等<sup>[32]</sup>以活性炭为载体,以 Fe、Cr、Cu、Mn 等为活性金属,通过活性金属氧化物负载的方式制备了多种碳基催化剂,并研究了催化剂的低温脱硝性能。实验结果表明, Mn 的活性高于其他 3 种活性金属。

表 2 单组分碳基 SCR 脱硝性能对比

Tab.2 The SCR denitrification performance of carbon-based catalysts using single active component

组分	载体	温度/℃	反应条件					转化率/%	文献
			NO/(mg·m <sup>-3</sup> )	NH <sub>3</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	O <sub>2</sub> /%	GHSV/h <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )		
Mn	活性炭	180	964	607	3	30 000		80	[33]
Cu	活性炭	175	670	455	3	30 000	2 857	53	[31]
Cr	活性炭	125~150	670	379	5	80 000		>90	[34]
Cu	碳纳米管	180~300	670	379	5	45 000		>80	[35]
Fe	碳纳米管	200~275	1 340	759	3	30 000		>85	[36]
V	碳纳米管	250	670	379	3	30 000		97	[37]
Cu	碳纳米管	180~300	804	455	5	45 000		>80	[38]
Cu	石墨烯	200~350	670	379	5		286	>89	[39]
Mn	石墨烯	140~200	670	379	5	24 000		95	[40]
Ce	石墨烯	225~235	804	455	3	15 000		97	[41]
Ce	石墨烯	240~300	670	379	3	30 000		>90	[42]

注: 气体测量为标准状态下。

表 3 复合活性组分碳基 SCR 脱硝性能对比  
 Tab.3 The SCR denitrification performance of carbon-based catalysts using composite active components

组分	载体	温度/℃	反应条件						转化率/%	文献	
			NO/(mg·m <sup>-3</sup> )	NH <sub>3</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	O <sub>2</sub> /%	GHSV/h <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O/%			
	Fe/Mn	活性炭	200	670	379	5.0	60 000			100.00	[43]
	Fe/V	活性炭	250	670	379	5.0	30 000			98.50	[44]
	Ce/V	活性炭	180~200	670	379	5.0	12 000			>90.00	[45]
	Mn/Fe	活性炭	125~200	670	379	11.0	12 000			>90.00	[46]
	Mn/Cu	活性炭	200	1 340	910	3.6	5 000			96.82	[47]
双 组 分	Mn/Ce	碳纳米管	200~250	536	304	3.0	45 000			>90.00	[48]
	Fe/Mn	碳纳米管	210	737	417	5.0	20 000			90.00	[49]
	Mn/Ce	石墨烯	140~160	670	379	5.0	24 000			>90.00	[50]
	Cu/Ce	石墨烯	200	670	379	5.0		286	3	93.00	[51]
	Mn/Ce	石墨烯	120	670	379	5.0	24 000			100.00	[52]
	Mn/Ce	石墨烯	160~180	670	379	5.0	62 500			100.00	[53]
	Ce/Sn	石墨烯	200~280	670	379	5.0	62 500			97.00	[54]
		Mn/Ce/V	活性炭	100~150	670	379	5.0	18 000			98.00
	Mn/Ce/Fe	活性炭	125	670	379	11.0	12 000			>90.00	[56]
三 组 分	Mn/Cu/Ti	碳纳米管	100~250	670	379	5.0	30 000	571	4	>90.00	[57]
	V/Ce/Ti	碳纳米管	260~320	670	379	5.0	60 000			>90.00	[58]
	Mn/Ce/Ti	碳纳米管	240	670	379	5.0	60 000			85.00	[59]
	Cu/V/Ti	碳纳米管	300	670	379	6.0	30 000			94.00	[60]
	Mn/Ce/Ti	石墨烯	160	670	379	6.0	30 000			99.00	[61]
	Mn/Ce/Sn	石墨烯	240	670	379	5.0	84 000			100.00	[62]
	Mn/Ce/Ti	石墨烯	200~300	670	379	5.0	60 000			>80.00	[63]

注：气体测量为标准状态下。

### 3.2.1 单组分活性组分

大多单一组分的碳基催化剂展现出了优异的催化性能,不同载体对应的碳基 SCR 催化剂在不同工况下催化性能存在差异。文献[31]中描述的催化剂 53%的效率,主要是因为反应过程引入了 SO<sub>2</sub>,降低了脱硝效率。

### 3.2.2 复合活性组分

复合活性组分碳基 SCR 催化剂均展现了优良的脱硝性能,脱硝效率高。以 Mn 为主要活性组分同时添加其他助剂的研究较多,这主要是因为 Mn 的低温脱硝活性较高,添加助剂提高了整体催化剂的反应性能。Yang 等人<sup>[46]</sup>的研究发现在 Mn 为活性组分的碳基催化剂上添加少量的助剂 Fe,显著提升了催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能。Zhu 等人<sup>[47]</sup>发现在 Mn 质量分数为 5%,Cu 质量分数为 3%,反应温度为 200 °C 时,催化剂脱硝效率达到 96.82%,N<sub>2</sub> 的选择性约 99%,在脱硝反应过程中 Cu 和 Mn 均提供了活性位点,Cu 和 Mn 元素存在协同作用。You 等人<sup>[52]</sup>以石墨烯为载体,通过优化 Mn 和 Ce 在碳基催化剂中的质量分数,发现 Mn 和 Ce 质量比为 8:1 时,催化剂有更多的活性位点,脱硝效率 100%,同

时催化剂展现了优异的抗 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 中毒性能。碳基催化剂表面活性位点的数量和质量与表面吸附氧的能力影响脱硝性能,复合活性组分的协同作用一定程度克服了单一组分反应性能的限制。潘磊等<sup>[15]</sup>通过 XPS 分析发现 Mn<sup>4+</sup>在碳基催化剂表面的质量分数对脱硝性能影响显著,Mn/Fe 复合碳基催化剂提高了 Mn<sup>4+</sup>均匀分散度和表面吸附氧的能力,从而提升了脱硝性能。

### 3.3 合理煅烧方式强化脱硝性能

煅烧方式对催化剂性能有明显影响,能够改变催化剂中活性组分的形态和含量,进而改变了催化剂的活性。文献[47]制备了以活性炭为载体,Mn-Cu 为活性组分的碳基催化剂,发现在煅烧温度为 350 °C 时,催化剂的反应活性达到最优为 96.82%。潘磊等<sup>[15]</sup>以活性炭为载体制备了 Mn-Fe 基碳基催化剂并分析了煅烧方式对其低温脱硝的性能影响规律,具体如图 8 所示。由图 8 可见,组合煅烧(先在 400 °C 氮气气氛下煅烧 4 h,然后在 200 °C 空气气氛下煅烧 2 h)所制备的碳基催化剂的脱硝效率最高约 95%。通过和 XPS 图谱对比分析,发现 Mn-Fe 基碳基催化剂 Mn<sup>4+</sup>质量分数的增加是催化剂高效脱硝的重要原因。

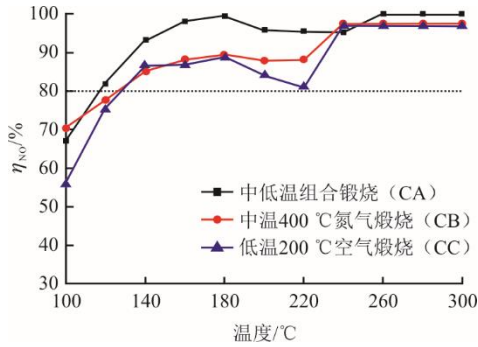


图 8 煅烧方式对碳基催化剂脱硝效率的影响  
Fig.8 Effect of calcination modes on de-NO<sub>x</sub> efficiency of carbon-based catalysts

### 3.4 抗中毒维持脱硝性能稳定

为提高催化剂抗 SO<sub>2</sub> 性能, 多采用掺杂助剂实现保护催化剂活性位点的目的, 常见的助剂包含 Ce、V 等。

Ce 是重要的稀土元素, 具有优异的释氧和存储晶格氧能力, 同时即使在催化剂硫化后仍然展现出优异的 NH<sub>3</sub> 吸附性能<sup>[64-67]</sup>。同时, Ce 能够减弱催化剂活性位点的硫化, 抑制铵盐在催化剂表面的生成<sup>[66-67]</sup>。图 9<sup>[67]</sup>为 Mn-Ce-V 碳基催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒机制。由图 9 可见, V 的添加抑制了 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附作用, 提升了催化剂性能。Jiang 等人<sup>[55]</sup>发现 V 改性 Mn-Ce 碳基催化剂可以显著提高抗硫抗水性能, 在反应温度为 200 °C 时, 脱硝效率可达 90%, 主要是由于 V 的添加提高了催化剂表面酸度和表面吸附氧量, 同时抑制了 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附, 降低了 SO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面反应概率。Shen 等人<sup>[68]</sup>研究了 Fe、Cu 和 V 对 Mn-Ce 碳基催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能, 发现 Cu 和 V 对 Mn-Ce 碳基催化剂低温抗 SO<sub>2</sub> 性能影响较弱, 硫元素主要以金属硫酸盐及亚硫酸盐的形式存在, 而 Fe 改性有效提高了催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能。助剂在催化剂表面的分散度以及惰性载体的选择, 影响了助剂对催化剂脱硝和抗 SO<sub>2</sub> 中毒的表现。

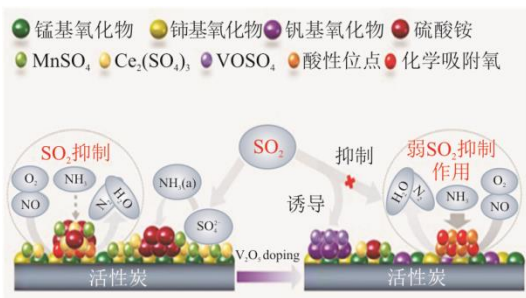


图 9 Mn-Ce-V 碳基催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒机制  
Fig.9 The mechanism of Mn-Ce-V carbon-based catalyst's resistance to SO<sub>2</sub> poisoning

Yang 等人<sup>[46]</sup>合成了 Mn-Fe 为活性组分的碳基催化剂并研究了 Fe 添加对催化剂抗硫中毒性能的影响规律, 具体如图 10 所示。由图 10 可见, Fe 的添加能够提升催化剂抗硫效果, 因为 Fe 的添加促进了 NH<sub>2</sub>NO 的生成, 并抑制 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>自由基的形成。同时, Fe 的添加抑制了硫产物的吸附量和 SO<sub>2</sub> 的氧化率, 更少的硫参与到催化剂的脱硝反应过程, 从而提升了催化剂抗硫性能。Zhou 等人<sup>[69]</sup>研究发现 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加能够和 SO<sub>2</sub> 反应生成硫酸铌, 抑制了 SO<sub>2</sub> 的吸附以及 SO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的反应, 提升了催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能。

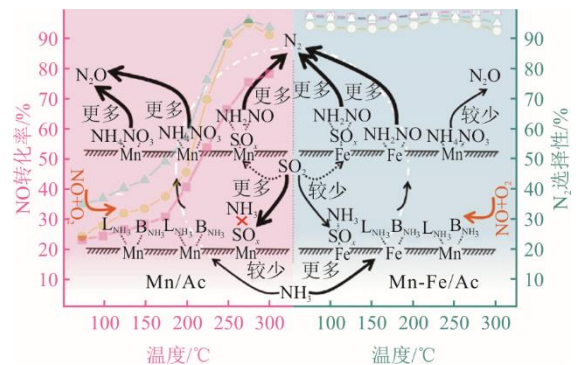


图 10 SO<sub>2</sub> 存在条件下 Mn 和 Mn-Fe 的 SCR 脱硝机制  
Fig.10 SCR denitrification reaction mechanism in the presence of SO<sub>2</sub> on Mn and Mn-Fe catalysts

## 4 发展方向及建议

低温脱硝是在 NO<sub>x</sub> 控制更为严格的背景下提出的技术需求。近年来, 针对低温脱硝方面的研究投入力度较大, 形成的催化剂技术多种多样, 但尚未形成主流技术。碳基催化剂低温脱硝技术是其中典型的代表之一, 针对本文的研究进展描述, 提出以下建议及发展方向。

1) 碳基材料种类较多, 以碳纳米管和石墨烯为载体的碳基催化剂虽然展现出良好的低温脱硝性能, 但碳纳米管和石墨烯制备及其分离纯化困难、吸收率较低、制备成本高, 限制了其作为脱硝催化剂的工业应用。基于此, 采用廉价易得的固体原料制备的活性炭作为载体能够降低制备成本, 是未来碳基催化剂的发展方向。

2) 碳基催化剂低温脱硝技术的理论研究远领先工程应用, 文献获得的结果全部来自于实验室, 实验室模拟烟气跟工程实际差别较大, 特别是颗粒物、重金属等方面的影响考虑欠缺, 催化剂长时间运行条件下的性能稳定性等缺乏数据支撑。同时, 以活性炭为载体的碳基催化剂属于颗粒状, 传统颗

粒状脱硝催化剂面临和需要解决成型、抗磨、抗破碎、反应器压降等问题,目前相关研究仍然欠缺,距离工程应用仍然较远。建议在国家政策引导下,就具有应用前景的几种碳基催化剂,企业和科研单位通力合作,开展应用基础研究,引导低温脱硝技术的大规模中试和工业示范,推动技术的发展和落地。

## 5 结 论

1) 碳基材料具有发达孔隙结构和高比表面积,能够为活性催化组分的负载提供空间和表面支撑,酸对活性炭预处理后含氧官能团得到增强,促进了 $\text{NO}_{(g)}$ 的吸附和脱硝性能。

2) 催化剂 $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝机理主要包括 E-R 和 L-H 2 种机制,催化剂的差异使得催化机制有所差异,烟气中 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 和 $\text{SO}_{2(g)}$ 抑制碳基催化剂低温脱硝性能,降低了脱硝效率。

3) 通过煅烧改变催化剂中活性组分的形态和质量分数,进而改变了催化剂的活性,组合煅烧是一种相对较好的方式,Mn、Fe、Ce 和 V 多种组分复合制备的碳基催化剂能够展现优良的抗 $\text{SO}_2$ 中毒性能。

4) 碳基催化剂低温脱硝仍处于实验室研究阶段,对未来工业应用奠定了一定理论基础,但仍然面临多个问题需要解决,相信通过扎实基础研究和应用示范,必将形成低温脱硝主流技术。

### [参 考 文 献]

[1] 郭江源, 张志勇, 郝素华. 火电厂机组负荷调整对 SCR 脱硝效果的影响分析[J]. 环境保护科学, 2020, 46(3): 80-84.  
GUO Jiangyuan, ZHANG Zhiyong, HAO Suhua. Analysis of the influence of power unit load adjustment on SCR denitration for power plant[J]. Environmental Protection Science, 2020, 46(3): 80-84.

[2] 胡清. 燃煤电厂全负荷脱硝技术的应用研究[J]. 能源与节能, 2020(7): 67-69.  
HU Qing. Research on the application of full-load denitration technology in coal-fired power plant[J]. Energy and Energy Conservation, 2020(7): 67-69.

[3] 王雅新, 刘俊, 易红宏, 等. 钢铁行业烧结烟气脱硫脱硝技术研究进展[J]. 环境工程, 2022, 40(9): 253-261.  
WANG Yaxin, LIU Jun, YI Honghong, et al. Research progress of desulfurization and denitration technologies for sintering flue as in iron and steel industry[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(9): 253-261.

[4] DENG Z P, LI J, HE H, et al. The activities of NO oxidation over the Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 281: 385-388.

[5] ZHU H O, KIM J R, IHM S K. Characteristics of Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{CeO}_2$ / $\text{ZrO}_2$  catalysts for catalytic reduction of NO by CO[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86(1/2): 87-92.

[6] 其其格吉日嘎拉, 李晨曦, 叶青, 等. La-Cu/ZSM-5 催

化剂 $\text{NH}_3$ 选择性催化还原 NO 的性能[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2567-2575.  
MUNKHJARGAL Tsetsegjargal, LI Chenxi, YE Qing, et al. La-Cu/ZSM-5 catalyst selectively reduced NO by  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(9): 2567-2575.

[7] YAN Z D, SHAN W P, SHI X Y, et al. The way to enhance the thermal stability of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -based catalysts for  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. Catalysis Today, 2020, 355: 408-414.

[8] LIU Y Z, XU Q Y, GUO R T, et al. Enhancement of the activity of Cu/ $\text{TiO}_2$  catalyst by Eu modification for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(22): 27663-27673.

[9] BOYANO A, GALVEZ M E, MOLINER R, et al. Carbon-based catalytic briquettes for the reduction of NO: effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  carbon support treatment[J]. Fuel, 2008, 87: 2058-2068.

[10] LIU B, LIU J, XIN L, et al. Unraveling reactivity descriptors and structure sensitivity in low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR reaction over  $\text{CeTiO}_x$  catalysts: a combined computational and experimental study[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(13): 7613-7636.

[11] PETER B H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.

[12] 顾甜, 高凤雨, 唐晓龙, 等. 炭基材料负载型低温 $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2329-2338.  
GU Tian, GAO Fengyu, TANG Xiaolong, et al. Research, progress on carbon-based material supported catalysts for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$  at low temperature[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2329-2338.

[13] ADAPA S, GAUR V, VERMA N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF)[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 116(1): 25-37.

[14] YANG L, WANG P C, YAO L, et al. Copper doping promotion on Ce/CAC-CNT catalysts with high sulfur dioxide tolerance for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(2): 987-997.

[15] 潘磊, 卢平, 徐贵玲, 等. Mn/Fe 改性碳基催化剂低温脱硝特性[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(24): 8510-8519.  
PAN Lei, LU Ping, XU Guiling, et al. Low temperature NO reduction of carbon-based catalysts modified by Mn/Fe oxides[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(24): 8510-8519.

[16] BAI S L, JIANG S T, LI H Y, et al. Carbon nanotubes loaded with vanadium oxide for reduction NO with  $\text{NH}_3$  at low temperature[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23: 516-519.

[17] ZHU K M, RUAN L, REN J, et al. Graphene aerogel loaded with  $\text{CeO}_2$  as a catalyst for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168409.

[18] HUANG G L, YANG J Y, LV C H, et al. Research progress of  $\text{NH}_3$ -SCR over carbon-based catalysts for  $\text{NO}_x$  removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 110966.

[19] WANG H J, HUANG B C, YU C L, et al. Research progress, challenges and perspectives on the sulfur and water resistance of catalysts for low temperature selective

- catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis A, General, 2019, 588: 117207.
- [20] HUANG M C, TENG H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH<sub>3</sub>[J]. Carbon, 2003, 41: 951-957.
- [21] GUO Q Q, JING W, HOU Y Q, et al. On the nature of oxygen groups for NH<sub>3</sub>-SCR of NO over carbon at low temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 41-49.
- [22] 张静. 活性炭负载锰基催化剂低温脱硝性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2019: 1.  
ZHANG Jing. Study on low temperature performance of activated carbon supported manganese-based catalysts[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019: 1.
- [23] DU X S, GAO X, CUI L W, et al. Experimental and theoretical studies on the influence of water vapor on the performance of a Ce-Cu-Ti oxide SCR catalyst[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 370-376.
- [24] YU C L, HUANG B C, DONG L F, et al. Effect of Pr/Ce addition on the catalytic performance and SO<sub>2</sub> resistance of highly dispersed MnO<sub>x</sub>/SAPO-34 catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 1059-1068.
- [25] TANG C, WAN H, DONG S C, et al. Study of SO<sub>2</sub> effect on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Fe/CNTs: The change of reaction route[J]. Catalysis Today, 2018, 307: 2-11.
- [26] LI P, LIU Z Y, LI Q C, et al. Multiple roles of SO<sub>2</sub> in selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19): 7910-7916.
- [27] SHAN W P, SONG H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(9): 4280-4288.
- [28] 陈薇, 肖高, 郭杰, 等. 煤基活性炭表面改性对稀土负载型 CeO<sub>2</sub>/AC 低温脱硝性能的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1959-1967.  
CHEN Wei, XIAO Gao, GUO Jie, et al. Effect of surface modification of coal based activated carbon on low temperature denitration performance of rare-earth supported CeO<sub>2</sub>/AC[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 1959-1967.
- [29] WANG D F, HUANG B F, SHI Z, et al. Influence of cerium doping on Cu-Ni/activated carbon low-temperature CO-SCR denitration catalysts[J]. RSC Advances, 2021, 11(30): 18458-18467.
- [30] LI Y H, LEE C W, GULLETT B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption[J]. Fuel, 2003, 82(4): 451-457.
- [31] LIU Y, NING P, LI K, et al. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> by low-temperature selective catalytic reduction over modified activated carbon catalysts[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, 91: 490-499.
- [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] YE Y L, XIE J L, DE F, et al. Effect of acid treatment on surfaces of activated carbon-supported catalysts for NO and SO<sub>2</sub> removal[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2022, 30(2): 297-305.
- [34] LI S J, WANG X X, TAN S. CrO<sub>3</sub> supported on sargassum-based activated carbon as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Fuel, 2017, 191: 511-517.
- [35] WU X, MENG H, DU Y L, et al. Fabrication of highly dispersed Cu-based oxides as desirable NH<sub>3</sub>-SCR catalysts via employing CNTs to decorate the CuAl-Layered double hydroxides[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 32917-32927.
- [36] TANG C, WANG H, DONG S C, et al. Study of SO<sub>2</sub> effect on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Fe/CNTs: the change of reaction route[J]. Catalysis Today, 2018, 307: 2-11.
- [37] JIN W, JIAO B Q, CHEN W, et al. In situ supported VO<sub>x</sub> on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 699: 012020.
- [38] MENG H, LIU J N, DU Y L, et al. Novel Cu-based oxides catalyst from one-step carbothermal reduction decomposition method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Catalysis Communications, 2019, 119: 101-105.
- [39] LI Z F, YANG J, MA X Y, et al. In situ design of Cu and Co nanoparticles encapsulated in N-doped graphene with core-shell structure-derived 8-hydroxyquinoline complexes for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44: 12639-12645.
- [40] MIAO Y L, ZHENG J F, LIU Y J, et al. Relationship between oxygen-containing groups and acidity of graphene oxide supported Mn-based SCR catalysts and the effects on the catalytic activity[J]. Catalysis Letters, 2020, 150: 3243-3255.
- [41] HUANG X W, WANG H Y, XIN Z L, et al. Atomic and nanocluster Ce species on graphene oxides for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(13): 1-7.
- [42] ZHU K M, RUAN L, REN J, et al. Graphene aerogel loaded with CeO<sub>2</sub> as a catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168409.
- [43] CHEN J Y, ZHU B Z, SUN Y L, et al. Investigation of low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over Mn-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2018, 29(1): 79-87.
- [44] YANG W W, LIU F D, XIE L J, et al. Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive on the SO<sub>2</sub> resistance of a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> at low temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 2677-2685.
- [45] LI Q Y, LIANG M S, HAN X J, et al. Insight into the enhancing activity and stability of Ce modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC during cyclic desulfurization-regeneration-denitrification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127397.
- [46] YANG J, REN S, SU B X, et al. Understanding the dual-acting of iron and sulfur dioxide over Mn-Fe/AC catalysts for low-temperature SCR of NO[J]. Molecular Catalysis, 2022, 519: 112150.
- [47] ZHU T, ZHANG X, BIAN W J, et al. DeNO<sub>x</sub> of nano-

- catalyst of selective catalytic reduction using active carbon loading MnO<sub>x</sub>-Cu at low temperature[J]. *Catalysts*, 2020, 10(1): 135-152.
- [48] ZHANG D S, ZHANG L, FANG C, et al. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/CNTs pyridine-thermally prepared via a novel in situ deposition strategy for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 8811-8819.
- [49] CAI S X, HU H, LI H R, et al. Design of multi-shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MnO<sub>x</sub>@CNTs for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: improvement of catalytic activity and SO<sub>2</sub> tolerance[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 3588-3598.
- [50] YANG L, YOU X C, SHENG Z Y, et al. Promoting effect of noble metals (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/graphene catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(14): 11673-11681.
- [51] KANG Y, LI Z F, CUI J X, et al. Addition of Ce in Cu/three-dimensional graphene derived from watermelon for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(4): 1364-1369.
- [52] YOU X C, SHEN Z Y, YU D Q, et al. Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> oxides for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 845-854.
- [53] HAN Q, JIN S L, WANG J T, et al. Insights to sulfur-resistant mechanisms of reduced graphene oxide supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 167: 110782.
- [54] WANG Y L, KANG Y, GE M, et al. Cerium and tin oxides anchored onto reduced graphene oxide for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 36383-36391.
- [55] JIANG L J, LIU Q C, RAN G J, et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high SO<sub>2</sub> tolerance for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 810-821.
- [56] YANG J, REN S, ZHANG T S, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 810-821.
- [57] RAJA S, ALPHIN M S, SIVACHANDIRAN L, et al. TiO<sub>2</sub>-carbon nanotubes composite supported MnO<sub>x</sub>-CuO catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO: investigation of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O tolerance[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121886.
- [58] YOUNG J R, KIM M J, LEE S J, et al. The effect of CNTs on V-Ce/TiO<sub>2</sub> for low-temperature selective catalytic reduction of NO[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(9): 2334-2344.
- [59] YOUNG J R, KIM M J, LEE S J, et al. The influence of CNTs addition on MnCe/TiO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 152: 106282.
- [60] RAJA S, ALPHIN M S. Low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over Cu modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube catalyst[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 129: 787-804.
- [61] ZHAO C L, WU Y X, LIANG H L, et al. N-doped graphene and TiO<sub>2</sub> supported manganese and cerium oxides on low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, 7(3): 197-206.
- [62] ZHENG W J, ZHANG X, ZHENG Y Y, et al. "Oxynitride trap" over N/S co-doped graphene-supported catalysts promoting low temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance: Insight into the structure and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127187.
- [63] YE B, JEONG B, LEE M, et al. Low-temperature De-NO<sub>x</sub> extruded monolithic catalysts based on highly dispersive Mn-Ce oxide nanoparticles of low Ce content[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 4(2): 1800462.
- [64] ZHANG L, LI L L, CAO Y, et al. Getting insight into the influence of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, 165: 589-598.
- [65] FRANCE L J, YANG Q, LI W, et al. Ceria modified FeMnO<sub>x</sub>-enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO<sub>x</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 203-215.
- [66] WANG P, SUN H, QUAN X, et al. Enhanced catalytic activity over MIL-100(Fe) loaded ceria catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 512-521.
- [67] WANG Y L, LI X X, ZHAN L, et al. Effect of SO<sub>2</sub> on activated carbon honeycomb supported CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalyst for NO removal at low temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 2274-2278.
- [68] SHEN B X, LIU T. Deactivation of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/ACF catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR in the presence of SO<sub>2</sub>[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(11): 3009-3016.
- [69] ZHOU Y H, SU B X, REN S, et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high ZnCl<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> tolerance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 106323.

(责任编辑 杨乐)