

## 综述与专论

## 焦炉烟气低温脱硝研究进展及对策分析

史德明<sup>1</sup>,夏勇军<sup>1</sup>,胡笏<sup>1</sup>,张松<sup>2</sup>,陈光<sup>2</sup>,顾明言<sup>2</sup>,贾勇<sup>2</sup>

(1. 安徽欣创节能环保科技股份有限公司,安徽 马鞍山,243071;

2. 安徽工业大学能源与环境学院,安徽 马鞍山,243032)

**摘要:**介绍了低温脱硝机理,分析了贵金属、分子筛、碳基材料、金属氧化物等低温脱硝催化剂的特点和研究现状,总结了焦炉烟气低温脱硝催化剂的工业应用现状。针对目前低温脱硝存在抗硫、抗水性能差等关键问题,提出了固体酸低温脱硝催化剂。该催化剂在150~350℃范围内的NO<sub>x</sub>去除率可达98%,在烟气中含有1 000 ppm的SO<sub>2</sub>和8%vol.水蒸汽的情况下,该催化剂的脱硝率在测试的20 h内未出现明显下降。

**关键词:**焦炉烟气;SCR;低温催化剂;固体酸;氮氧化物。

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)06-0001-06

## RESEARCH PROGRESS OF LOW TEMPERATURE DENITRIFICATION OF COKE OVEN FLUE GAS

SHI De-ming<sup>1</sup>, XIA Yong-jun<sup>1</sup>, HU Jia<sup>1</sup>, ZHANG Song<sup>2</sup>, CHEN Guang<sup>2</sup>,GU Ming-yan<sup>2</sup>, JIA Yong

(1. Anhui Xinchuang Energy &amp; Environmental Protection Science &amp; Technology Co. Ltd.,

Ma'anshan 243002, China; 2. School of Energy and Environment, Anhui University of

Technology, Ma'anshan 243002, China)

**Abstract:** The research progress of low temperature denitrification of coke oven flue gas is introduced, including the mechanism, low temperature SCR denitration catalyst (noble metal catalyst, molecular sieve catalyst, carbon based material catalyst and metal oxide catalyst) and industrial application of coke oven flue gas low temperature denitration catalyst. In view of the poor resistance of low-temperature denitration catalyst to SO<sub>2</sub> and water vapor, the solid acid catalyst was proposed, which could remove 98 % of NO<sub>x</sub> during 150~350 °C. When the coke oven flue gas contained 1 000 ppm SO<sub>2</sub> and 8 %vol water vapor, the denitrification rate would not decrease obviously in the first 20 hours.

**Key words:** Coke oven flue gas; SCR; Low temperature catalyst; Solid acid; Nitrogen oxides.

焦炉烟气是我国一个重要的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放源,对大气环境构成了较大的威胁。据统计,我国目前焦炉总量超过2 000座,焦炭年产量近50亿吨,随焦炉烟气排放的NO<sub>x</sub>超过90万吨/年。相对于燃煤烟气NO<sub>x</sub>控制而言,我国焦炉烟气NO<sub>x</sub>控制起步较晚,2012年颁布的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16717-2012)中首次对

焦化企业NO<sub>x</sub>排放浓度进行了限制,该标准于2015年1月1日起正式执行,规定焦炉烟气NO<sub>x</sub>的排放浓度要小于200 mg/m<sup>3</sup>,对一些环境承载能力较弱的地区,NO<sub>x</sub>排放浓度低于150 mg/m<sup>3</sup><sup>[1]</sup>。因此,开展焦炉烟气脱硝显得尤为紧迫。

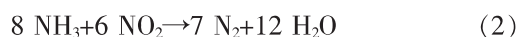
与燃煤烟气中的NO<sub>x</sub>相似,焦炉烟气中的NO<sub>x</sub>以不溶于水的NO为主,宜采用选择性催化还原(SCR)脱硝的方式对其进行处理。V-W/Ti是

燃煤烟气 NO<sub>x</sub> 治理过程中普遍采用的催化剂,该催化剂最佳活性温度窗口在 300 ℃~400 ℃。焦炉烟气与燃煤烟气存在一些差别,主要体现在:(1) NO<sub>x</sub> 含量差别大,采用低热值混合煤气的焦炉烟气中 NO<sub>x</sub> 浓度约 200~500 mg/m<sup>3</sup>,以焦炉煤气为燃料的焦炉烟气中 NO<sub>x</sub> 浓度约 500~1 800 mg/m<sup>3</sup>;(2) 烟气温度相对较低,一般为 200 ℃~250 ℃;(3) SO<sub>2</sub> 浓度差别大(50~800 mg/m<sup>3</sup>),且具有较高的含水量<sup>[2]</sup>,由此可见,传统的燃煤脱硝催化剂 V-W/Ti 并不适用于焦炉烟气脱硝。因此,研究开发适用于焦炉烟气治理的低温脱硝催化剂具有重要的理论意义和工程应用价值。

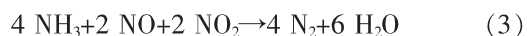
研究开发具有较高低温脱硝活性,以及具有较强抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化性能的催化剂是发展焦炉烟气脱硝的关键。国内外学者对低温脱硝催化剂展开了大量的研究,然而催化剂活性易受 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽的影响而大幅下降,至今尚未得到有效解决。本文对焦炉烟气脱硝研究进展进行了阐述,并结合课题组研究成果提出开发具有较强抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化性能的低温脱硝催化剂的新思路。

## 1 SCR 脱硝技术原理

SCR 脱硝是一个复杂的多步骤反应过程,主要在催化剂的作用下,利用氨为还原剂将 NO<sub>x</sub> 还原成无害的 N<sub>2</sub>,涉及的主要反应如下<sup>[3]</sup>:



当反应气体中同时含有 NO 和 NO<sub>2</sub> 时,还原剂 NH<sub>3</sub> 和 NO、NO<sub>2</sub> 还会发生如式(3)所示的反应:



式(3)对 NO<sub>x</sub> 的去除效果是标准 SCR 脱硝的数十倍多,被称为快速 SCR 反应。另外,式(3)所需的反应温度也较标准 SCR 脱硝低。

## 2 低温脱硝催化剂

研究开发具有较高低温脱硝活性,以及具有较强抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化性能的催化剂是发展焦炉烟气脱硝的关键。目前,研究较多的催化剂主要有贵金属催化剂、碳基材料催化剂、分子筛催化剂和金属氧化物催化剂等。

### 2.1 贵金属催化剂

贵金属材料(铂、钯、铑、金等)的 d 电子轨道未填满,在其表面易于吸附反应物且吸附的强度适

中,有利于“活性化合物中间体”的形成,因而常被研究用作低温脱硝催化剂<sup>[4-6]</sup>。朱景利等<sup>[7]</sup>研究制备了 Pt 基催化剂,220 ℃脱硝效率可达 90%,但是在反应中通入少量的 SO<sub>2</sub> 时,De-NO<sub>x</sub> 下降明显。An 等<sup>[8]</sup>研究制备的硝基催化剂,反应温度在 170~270 ℃范围内,De-NO<sub>x</sub> 能够达 80%,且通入 4% 的水蒸气时,De-NO<sub>x</sub> 没有发生明显下降,能够说明催化剂的抗水性能较好,而抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力不佳。

贵金属一类的催化剂最主要的优点是具有良好的低温活性;缺点是活性温度窗口较窄,运行成本高,容易发生硫中毒,另外还会使还原剂 NH<sub>3</sub> 发生催化氧化导致还原剂的浪费而提升运行成本,不利于推广应用<sup>[9,10]</sup>。

### 2.2 碳基材料催化剂

碳基材料凭借其具有较大的比表面积、优越的孔结构、较强的吸附性能及来源广泛等优点而被大量研究应用在烟气脱硝领域,比较典型的主要有:

唐晓龙等<sup>[11]</sup>以 AC/C 为载体以 MnO<sub>x</sub> 为活性组分,通过浸渍法制得的成型催化剂为 MnO<sub>x</sub>/AC/C,活性测试研究结果显示,在 200~280 ℃下 De-NO<sub>x</sub> 可达 80%以上,该催化剂在低温下表现出相当可观的脱硝活性。Calvillo 等<sup>[12]</sup>研究者通过采用浸渍法制备的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂,测试结果表明,当 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以 3% 的负载量负载到 AC 载体上时,反应活性温度为 150 ℃时,De-NO<sub>x</sub> 效率可到 70%。Huang 等<sup>[13]</sup>课题组考察了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂的抗水蒸汽和 SO<sub>2</sub> 中毒的能力,研究结果表明,反应中不通 SO<sub>2</sub> 时水蒸汽对催化剂活性影响相对较小,反应中不通水蒸汽只通 SO<sub>2</sub> 时,NO<sub>x</sub> 的脱除率随 SO<sub>2</sub> 的加入而升高(60%升至 92%),两者共存,脱硝活性则会大幅度下降。

碳基催化剂虽然表现较好的热稳定性和低温活性,但该体系催化剂同时抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化的性能还有待进一步的提高。

### 2.3 分子筛催化剂

分子筛催化剂又称沸石催化剂,是指以分子筛为活性组分或主要活性组分之一的催化剂。该类催化剂具有较好的热稳定性、高活性以及高选择性。目前应用最广的主要包括 X 型、Y 型、ZSM-5 系列、丝光沸石等。Qi 等<sup>[14]</sup>采用贵金属(Pb、Rh 或 Pt)掺杂 Fe-ZSM-5 制备了催化剂,结果表明,

掺杂贵金属能够降低催化剂的活性温度窗口,且在 200~300℃ 下就表现出较高的催化活性。Broclawik 等<sup>[15]</sup>采用离子交换法合成了沸石催化剂,结果表明,该催化剂的低温脱硝性能强,NO<sub>x</sub> 去除率在 170℃ 下可达 100%。Kim 等<sup>[16]</sup>通过浸渍法制备了 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂,结果表明,在 160℃ 下的 NO<sub>x</sub> 去除率可达 80%,在 180~350℃ 下的去除率保持在 95% 以上,表现出较好的脱硝性能,原因主要是由于催化剂分散性好、酸性高的缘故。Delahay 等<sup>[17,18]</sup>制备了 Fe/ZSM-5 催化剂,并研究其脱硝活性,结果表明,在温度范围 300~500℃ 下,催化剂的催化活性最好,但抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 性能差。总的来说,该类催化剂在 SCR 中的应用渐多,但存在活性温度偏高且易受 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 中毒失活等不利问题。

## 2.4 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂是指以金属氧化物为主要催化活性组分的催化剂,其中以过渡金属应用最为广泛。该类催化剂由于其低温脱硝性能好、抗毒性强而且价格相对低廉等特点,因而在催化剂的研究领域中备受关注。Donovan 等<sup>[19]</sup>研究制备了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 负载不同金属的催化剂,结果表明,脱硝活性强弱依次为:Ce > Mn > Cu > Co > Fe > V。Wang 等<sup>[20]</sup>研究制备了过渡金属氧化物负载铝土矿催化剂,研究结果表明,在 50~200℃ 下 NO 的去除率可达 80% 以上。Zhang 等<sup>[21]</sup>研究制备了 MO<sub>x</sub>/PG(M=Fe, Cu, Mn, V, Ni)催化剂,结果表明,MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂的脱硝性能最佳,在反应温度为 250℃ 下的脱硝率可达 95% 以上,具有较好的低温 SCR 活性。Yang 等<sup>[22]</sup>研究制备了 VO<sub>x</sub>-Cr/TiO<sub>2</sub> 催化剂,结果表明,催化剂在 160~300℃ 下的 NO<sub>x</sub> 去除率可达 90% 以上。Jin 等<sup>[23]</sup>研究了 Mn-Ce 活性组分负载在 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种载体上,研究结果表明,在温度范围为 80~150℃,Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 的脱硝活性高于 Mn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在温度高于 150℃,Mn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脱硝活性高于 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>。Zhang 等<sup>[24]</sup>研究了 CeO<sub>2</sub> 掺杂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性,结果表明,催化剂在 250℃ 下的脱硝率达到了 92%。张翠平等<sup>[25]</sup>考察了 MnO<sub>x</sub>/PG 催化剂的抗硫性能,结果表明,在低于 300℃ 下,SO<sub>2</sub> 会对催化剂产生较强的抑制作用,且导致不可逆失活。Zhang 等<sup>[26]</sup>制备了 F 掺杂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,结果表明,在 250℃ 以下,F 掺杂催化剂能明显提

高其去除效果,催化剂的脱硝率在 240℃ 下可达 96.4%,通 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 对催化剂的催化活性有着协同抑制作用。高彦杰<sup>[27]</sup>利用 Fe 掺杂的方式制备了 MnO<sub>x</sub>-Fe/TiO<sub>2</sub> 催化剂,结果表明,助剂 Fe 的添加可以一定程度地提高催化剂的催化效果和抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能,但当同时存在 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 时,MnO<sub>x</sub>-Fe/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出较差的抗毒化性能,对 NO<sub>x</sub> 的去除率只有 35% 左右。Zhang 等<sup>[28]</sup>分别采用溶胶凝胶-浸渍法和共沉淀法制备了 F 掺杂 Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂,结果表明,两种制备方法下的催化剂都具有较好的脱硝活性,其中共沉淀法制备的催化剂的催化效果更好。并且两种方法制备的催化剂都展现出了较好的抗 H<sub>2</sub>O 中毒能力,但抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能不佳。

## 3 低温脱硝应用现状

### 3.1 国外应用情况

荷兰的壳牌公司研究开发了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,该催化剂的使用温度要高于 120℃,当空速为 2 500~4 000 h<sup>-1</sup> 时,催化剂的脱硝率可达 65%~97%;奥地利的 Ceram 公司也研究开发了钒钛系低温脱硝催化剂,该催化剂的使用温度最低为 150℃,该催化剂与壳牌公司的催化剂类似,主要应用于 SO<sub>2</sub> 含量很少的燃气烟气中的 NO<sub>x</sub> 治理。日本研究开发的焦炉烟气处理技术先后在 Kawasaki 钢铁千叶焦化厂、横滨 Tsurumi 煤气厂和 Amagasaki 钢铁冲绳焦化厂进行了应用,脱硝效率可达 90%。尽管如此,该催化剂使用的温度范围为 220~250℃,且催化剂运行一段时间后存在硫酸铵沉积堵塞催化剂的现象,需要对催化剂进行加热再生处理。

### 3.2 国内应用情况

北京方信立华科技有限公司研发的 V-Mo-TiO<sub>2</sub> 催化剂于 2015 年 3 月在内蒙古神华乌海能源焦化厂进行中试,中试系统工艺流程如图 1 所示,催化剂在不同温度下的脱硝率如图 2 所示<sup>[29]</sup>。运行结果显示,催化剂在 250℃ 温度下的脱硝率可达 80% 左右,系统运行 4 d 催化剂活性未出现明显下降。另外,为了防止硫酸铵沉积而降低脱硝催化剂活性,系统配套建设了加热再生系统,采用加热分解硫酸铵的方式对失活催化剂进行再生。

中科院过程工程研究所 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为活性组分, TiO<sub>2</sub> 为载体,采用酸性水热法研究制备了蜂窝体

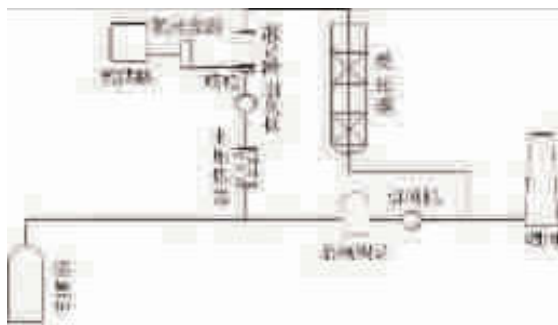


图1 SCR脱硝中试装置流程

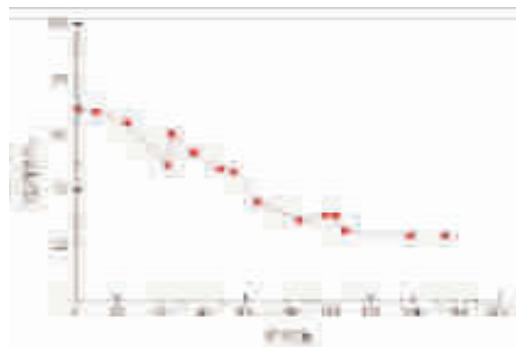
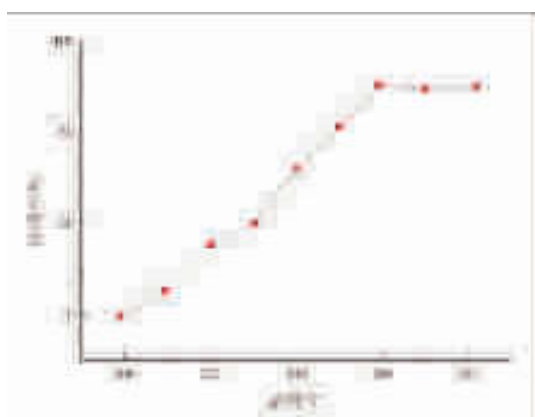
图4 脱硝率随时间的变化( $t=270^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度 500 ppm)

图2 温度对脱硝效率的影响

低温脱硝催化剂,并于2015年11月在山西孝义东义焦化集团建立了 $5\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 规模的中试实验平台(图3)<sup>[30]</sup>。运行结果显示,当反应温度为 $200^{\circ}\text{C}$ , $\text{SO}_2$ 浓度小于 $200\text{ ppm}$ 时, $\text{NO}_x$ 能够满足排放要求;当反应温度为 $270^{\circ}\text{C}$ , $\text{SO}_2$ 浓度为 $500\text{ ppm}$ 时,系统连续运行1周催化剂表面发生缓慢失活现象,表征发现反应后催化剂表面有硫酸铵物质生成,实验结果如图4所示。

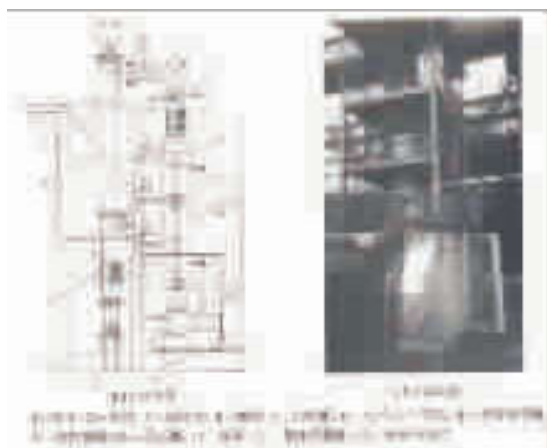


图3 焦化烟气低温脱硝中试装置

中冶焦耐、安徽同兴环保和北京方信立华和韩国纳米科技股份四家单位合作开发了焦炉烟气脱硝技术。该技术通过前期在达丰焦化厂的中试实验基础上,已于2016年2月在广东湛江的焦炉烟气脱硝项目上实施应用。该脱硝技术先对焦炉烟气进行半干法脱硫,然后以氨为还原剂,在催化剂的作用下去除烟气中的 $\text{NO}_x$ ,据了解该技术采用的催化剂依然存在硫酸铵沉积堵塞的现象,催化剂运行一段时间后需要加热再生处理。

另外,中科院兰州化物所开发的低温脱硝技术在兖州某焦化厂进行了实验,结果表明,当入口 $\text{NO}_x$ 浓度不超过 $1\,200\text{ mg}/\text{m}^3$ , $\text{SO}_2$ 浓度不超过 $150\text{ mg}/\text{m}^3$ 时, $\text{NO}_x$ 的去除率可达85%。合肥工业大学、晨晰环保和湖北思博盈环保共同研发了以棒石粘土矿物为载体、 $\text{MnO}_2$ 等为活性组分的催化剂,中试结果表明该催化剂具有较好的低温脱硝活性。尽管如此, $\text{MnO}_x$ 易被硫酸盐化,催化剂在 $\text{SO}_2$ 存在的条件下容易失活。

#### 4 焦炉烟气脱硝研究新思路

焦炉烟气是我国一个重要的 $\text{NO}_x$ 排放源,国内外学者对适用于焦炉烟气脱硝的低温脱硝催化剂展开一系列研究,并取得了一些有意义的成果。目前研究低温脱硝催化剂方面,主要的思路是采用不同的过渡金属氧化物及其组合或更换载体,催化剂在 $150^{\circ}\text{C}$ 温度下的脱硝率可达90%以上,然后催化剂普遍存在抗 $\text{SO}_2$ 和水蒸汽毒化性能较差的不足。Wu Z等研究指出,催化剂活性组分的硫酸盐化和表面硫酸铵的沉积是造成低温脱硝催化剂活性下降的主要原因<sup>[31-33]</sup>。目前,低温脱硝工程中广泛采用加热分解硫酸铵的方式来解决硫酸铵沉积造成催化剂活性下降的问题,该方式投资和运行成本较高。水蒸汽主要通过和反应物 $\text{NH}_3$ 、



NO<sub>x</sub> 在催化剂表面的竞争吸附来抑制催化剂的低温脱硝性能<sup>[34-36]</sup>。

SO<sub>2</sub> 属酸性气体, 因而通过增强催化剂的表面酸性来抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附和活性组分的硫酸盐化, 成为提高低温脱硝催化剂抗硫性能的一个途径。任一温度下水分子在催化剂表面存在吸附与脱附的平衡, 因而可以增加活性位点的绝对数量来提高未被水分子占据活性位点的数量, 进而提高水蒸气存在条件下催化剂的脱硝活性。安徽欣创节能环保科技股份有限公司与安徽工业大学合作, 对焦炉烟气的特点及 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 影响低温脱硝过程的作用原理进行了深入的分析, 在增强催化剂表面酸性以抑制 SO<sub>2</sub> 吸附及活性组分硫酸盐化, 进而提高催化剂抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化的性能的思路下, 以五氧化二钒为活性组分, 二氧化钛为载体, 通过调控催化剂的表面酸性及与之形成密切相关的催化剂结构、元素价态等特性, 研究开发了固体酸低温脱硝催化剂。活性测试结果表明, 该催化剂在 150~350 °C 的温度范围内, NO<sub>x</sub> 的去除率最高可达 98 % 以上 (图 5), 当烟气中含有 1 000 ppm 的 SO<sub>2</sub> 和 8 % vol. 水蒸汽时, 催化剂活性测试 20 h 的脱硝率未发生下降, 结果如图 6 所示。

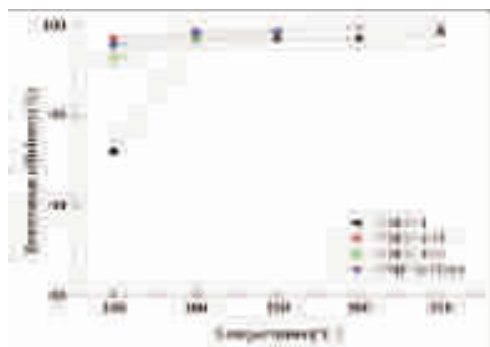


图 5 催化剂脱硝活性

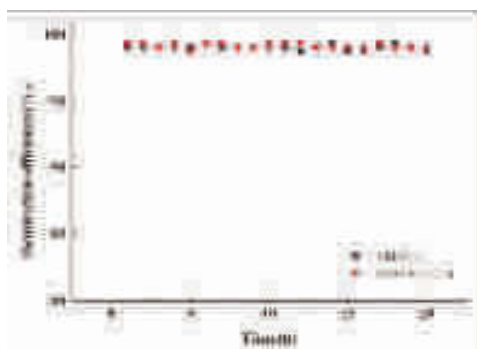


图 6 催化剂抗硫抗水性能测试

对反应后的催化剂进行 FT-IR 测试, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 催化剂表面没有硫酸根生成, 催化剂呈现出良好的抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽度化的性能。安徽欣创节能环保科技股份有限公司和安徽工业大学目前正在开展中试实验研究, 在实际焦炉烟气中检验催化剂的性能, 为进一步推广应用奠定理论和技术基础。

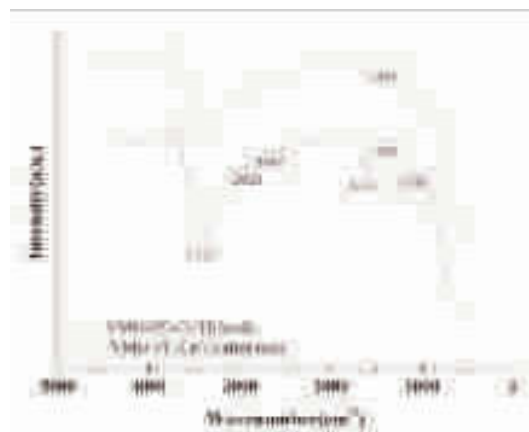


图 7 抗硫抗水测试前后催化剂的 FT-IR 图谱

## 5 结论

a) 焦炉烟气是我国一个重要的 NO<sub>x</sub> 排放源, 研究开发具有较高低温脱硝活性和较强抗 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽毒化性能的催化剂是控制焦炉烟气 NO<sub>x</sub> 的关键。

b) 通过调控催化剂的表面酸性来抑制 SO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附及活性组分的硫酸盐化是提高催化剂抗 SO<sub>2</sub> 毒化性能的有效途径。

c) 水蒸汽主要通过物理竞争吸附占据活性位点来影响 NO 的催化剂转化, 可通过调控催化剂的表面酸性及与之形成密切相关的催化剂结构、元素价态等来提高催化剂表面的活性位点绝对数量来增强催化剂的抗水蒸汽毒化的性能。

## 参考文献

- [1] 环境保护部. 炼焦化学工业污染物排放标准 (GB 16171-2012) [S].
- [2] 陈建中. 焦炉烟气 SDA 脱硫与烧结烟气脱硝前混合再热特性研究[D]. 浙江大学, 2017.
- [3] H. Bosch F J. Formation and control of nitrogen oxides[J]. Catalysis Today, 1988, 2(4):369-379.
- [4] Roy S, Hegde M S. Pd ion substituted CeO: A superior de-NO<sub>x</sub> catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(5):811-815.
- [5] Nanba T, Kohno C, Masukawa S, et al. Improvements in the N se-

- lectivity of Pt catalysts in the NO-H-O reaction at low temperatures [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2003, 46(2):353-364.
- [6]Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis[J]. Applied Catalysis A General, 2001, 222(1):221-23.
- [7]朱景利,张金昌,马润宇等. 改性贵金属催化剂催化还原脱除NO[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1508-1511.
- [8]An W Z, Zhang Q L, Chuang K T, et al. A hydrophobic Pt-fluorinate carbon catalyst for reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Ind.Eng.Chem. Res, 2002, 41(1): 27-31.
- [9]唐晓龙,郝吉明,徐文国,等. 固定源低温选择性催化还原NO<sub>x</sub>技术研究进展[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10):1297-1305.
- [10]Bates S. A., Delgass W. N., Ribeiro F. H., et al. Methods for NH<sub>3</sub> titration of Brønsted acid sites in Cu-zeolites that catalyze the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Catalysis, 2014, 312:26-36.
- [11]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<sub>x</sub>[J]. 中国环境科学, 2007, 27(6): 845-850.
- [12]García-Bordejé E, Calvillo L, Lázaro M J, et al. Vanadium supported on carbon-coated monoliths for the SCR of NO at low temperature: effect of pore structure[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 50(4):235-242.
- [13]Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y. Combined effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2002, 39: 361-368.
- [14]Qi G, Yang R T. Low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>, over noble metal promoted Fe-ZSM-5 catalysts [J]. Catalysis Letters, 2005, 100(3-4):243-246.
- [15]Broclawik E, Datka J, Gil B, et al. Why Cu<sup>+</sup> in ZSM-5 framework is active in DeNO<sub>x</sub> reaction- quantum chemical calculations and IR studies[J]. Catalysis Today, 2002, 75(1-4): 353-357.
- [16]Kim Y J, Kwon H J, Heo I, et al. Mn-Fe/ZSM-5 as a low-temperature SCR catalyst to move NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2012, 126:9-21.
- [17]Delahay G, Valade D, Guzman A, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe/ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. Applied Catalysis B, 2005, 55:149-155.
- [18]Genti G, Perathoner S, Vazzana F, et al. Novel catalysts and catalytic technologies for N<sub>2</sub>O removal from industrial emissions containing O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> [J].Advanced Environmental Research, 2000, 4: 325-338.
- [19]Shimizu K, Hashimoto M, Shibata J, et al. Effect of modified-alumina supports on propane-hydrogen-SCR over Ag/Al [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40: 2479-2482.
- [20]Wang X Y, Wu W, Chen Z L, et al. Bauxite-supported Transition Metal Oxides: Promising Low-temperature and SO<sub>2</sub>-tolerant Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> [R].Scientific Reports, 2015, 1-6.
- [21]Zhang X L, Shi B W, Wu X P, et al. A novel MnO<sub>x</sub> Supported palygorskite SCR catalyst for lower temperature NO removal from flue gases [J]. Advanced Materials Research, 2012, 356-360 : 974-979.
- [22]Yang R, Huang H F, Chen Y J, et al. Performance of Cr-doped vanadia/titania catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. Chinese Journal Catalysis, 2015, 36: 1256-1262.
- [23]Jin R B, Liu Y, Wu Z B, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A comparative study [J]. Chemosphere, 2010,78(9): 1160-1166.
- [24]Zhang Y P, Guo W Q, Xu H T, et al. Characterization and activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36: 1701-1710.
- [25]张翠平,张先龙,张连凤,等. SO<sub>2</sub>对MnO<sub>x</sub>/PG催化剂低温脱硝的影响行为机理研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33 (10):2686-2693.
- [26]Zhang S L, Li H Y, Zhong Q. Promotional effect of F-doped on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO at low-temperature [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 435-436(5): 156-162.
- [27]高彦杰. 低温选择性催化还原脱硝催化剂的制备及性能研究 [D]. 南京理工大学, 2009.
- [28]Zhang R, Zhong Q, Zhao W. Enhanced catalytic performance of F-doped CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts in selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures [J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 1-12.
- [29]李长明,许启成,郭凤,等. 低温焦化烟气脱硝催化剂制备与中试验证研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(4):63-70.
- [30]尹涛,张家平,叶明强,等. 炼焦炉应用SCR烟气脱硝的中试研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12):7179-7182.
- [31]Wu Z, Jin R, Wang H, et al. Effect of ceria doping on SO<sub>2</sub>, resistance of Mn/TiO<sub>2</sub>, for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(6): 935-939.
- [32]蒯卓玮,陆强,唐昊,等. 平板式V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>型SCR催化剂的中低温脱硝和抗中毒性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(1):113-122.
- [33]罗晶,童志权,黄妍,等. H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>对Cr-Ce/TiO<sub>2</sub>催化氧化NO性能影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 1023-1029.
- [34]Xiong S, Liao Y, Xiao X, et al. The mechanism of the effect of H<sub>2</sub>O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Fe spinel [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5 (4):2132-2140.
- [35]Pan S, Luo H, Li L, et al. H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> deactivation mechanism of MnO<sub>x</sub>/MWCNTs for low-temperature SCR of NO<sub>x</sub>, with NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2013, 377:154-161.
- [36]陈亚南,段钰锋,朱纯,等. Mo/Mn-TiO<sub>2</sub>催化剂的脱硝活性及抗SO<sub>2</sub>性能[J]. 化工进展, 2017, 36(8):2941-2948.