

柴油车 SCR 脱硝金属氧化物催化剂研究进展

赵 堃^{1,2}, 韩维亮², 张国栋², 吕功煊^{2*}, 陆江银^{1*}, 唐志诚^{1,2*}, 甄新平¹

(1. 新疆大学石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐, 830046;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 精细石油化工中间体国家工程中心, 甘肃 兰州, 730000)

摘要: NH_3 选择催化还原(NH_3 -SCR)是去除柴油车尾气中 NO_x 应用广泛的技术, 具有高效性. 我们以金属氧化物类催化剂的制备和性能为主题, 综述了近几年 V、Ce、Fe、Mn 基金属氧化物催化剂的发展. 总结了这几类催化剂的合成、物理化学性质、微观结构、抗硫性和水热稳定性等特点, 并对该类催化剂未来的发展趋势做了展望.

关键词: 柴油车尾气; NO_x 去除; 金属氧化物类催化剂; 催化性能; SCR

中图分类号: O643.32

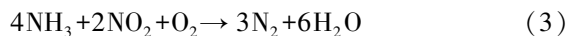
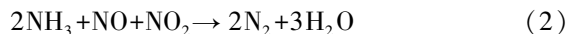
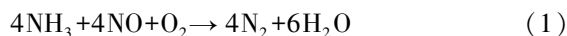
文献标志码: A

1 研究意义

我国是一个贫油的国家, 随着石油资源的日益减少, 在国内大范围推广采用贫燃技术(lean burn)的柴油车是必然的趋势. 柴油车具有燃油效率高和输出功率高的优点, 但是, 柴油车尾气造成的大气污染始终是限制其推广的主要因素. 柴油车尾气具有以下几个特点: (1) 含有大量的 NO_x ; (2) 尾气温度范围宽, $150 \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$; (3) 空速高; (4) 尾气中含有水蒸汽和 SO_2 . NO_x 是 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_5 的总称^[1], NO 和 NO_2 是 5 类氧化物中主要的污染物. 这些氮氧化物很容易引起光化学烟雾、酸雨、温室效应等环境问题, 同时, 它们也严重危害人类的健康. 因此, 有效的去除尾气中的 NO_x 是决定柴油车广泛应用的关键.

自 20 世纪 70 年代起, NH_3 -SCR 技术用于去除柴油车尾气中的 NO_x . 这项技术的原理是采用 NH_3 作为还原剂, 与催化剂共同作用, 通过选择催化还原反应, 在一定温度段内使 NO_x 被还原, 最终的产物只有无害的 N_2 和 H_2O . 当 NH_3 作为还原剂时,

NH_3 -SCR 反应主要涉及以下几个反应:



反应(1)被称为标准 SCR 反应, 产物中 N_2 的两个氮原子分别来自 NO 和 NH_3 ; 反应(2)为快速 SCR, 主要是由于 NO 和 NO_2 同时存在于进料气中且摩尔比为 1:1, 该反应的反应速率是标准 SCR 反应的 10 倍, 而且, 进行该反应时, NO_x 的转化率会有较为明显的提高; 反应(3)为 NO_2 -SCR 反应, 该反应的反应速率与标准 SCR 反应接近. SCR 催化剂是 NH_3 -SCR 的核心, 根据 SCR 催化剂催化温度范围不同, 可分为低温型($120 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$), 中温型($250 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$)和高温型($350 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)^[2].

NH_3 -SCR 技术具有适宜的经济性、高效的 NO_x 转化率和 N_2 选择性, 通过涂敷或挤压成型所制备的整体式蜂窝陶瓷催化剂具有孔密度高、容易更换等优点, 因此越来越多的应用在柴油车尾气 NO_x 去除. 相对分子筛类催化剂, 金属氧化物类催化剂具有制备工艺简单、较少的原料消耗等优点. 迄今为

收稿日期: 2015-08-12; 修回日期: 2015-09-20.

基金项目: 中科院科技服务网络计划(STS)计划; 国家重大科学研究计划(2013CB933200)、国家自然科学基金(21407154, 21507137), 中科院西部之光人才培养计划、新疆大学石油天然气精细化工重点实验室教育部和自治区重点实验室开放课题基金(XJDX0908-2011-03)(Science and Technology Service Network Initiative of Chinese Academy of Sciences(STS); The financial support of The National Basic Research Program of China(2013CB933200), The National Natural Science Foundation of China(21407154, 21507137), West Light Foundation of The Chinese Academy of Sciences and Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University(XJDX0908-2011-03)).

作者简介: 赵堃(1989-), 男, 硕士生, 主要从事环境催化方面的研究(ZHAO Kun, born in 1989, male, master degree, mainly engaged in environmental catalysis research).

* 通讯联系人, Tel: 0931-4968083, E-mail: tangzhicheng@licp.cas.cn (Z. Tang); gxlu@lzb.ac.cn (G. Lu); jiangyinlu6410@163.com (J. Lu).

止受到关注较多的几种金属氧化物催化剂中，钒氧化物是 NH_3 -SCR 反应的经典催化剂，但是钒具有生物毒性，环保法规日益严格，发展环境友好型催化剂将其替代是必然的趋势；铈氧化物催化剂具有较好的中高温段催化活性，但尾气中 SO_2 和 H_2O 对其催化活性影响较大；铁氧化物催化剂反应中生成副产物较少，但低温段转化率较低；而铜或锰氧化物催化剂低温活性较好，但抗硫性较差。因此如何较好的结合这几种氧化物的优势并实现商业化，备受研究人员的关注。

和其他国家相比，我国的 NO_x 选择催化还原技术起步较晚。随着我国城市化进程的进度逐步加快，我国人均机动车拥有量显著增加，与此同时，来自机动车尾气的 NO_x 呈现出几何式的增长^[3]，而环保法规又日趋严格限制尾气中 NO_x 的含量^[4-7]。因此，开发高效、廉价并且具有独立知识产权的 NH_3 -SCR 催化剂是我国在柴油车尾气去除领域的重点任务。我们将以近几年国内外研究者开发的金属氧化物类催化剂的制备工艺和催化活性为主干线，综述了现阶段具有代表性的金属氧化物催化剂，并对其 NH_3 -SCR 催化剂可能的发展方向进行了展望。

2 催化剂发展

2.1 钒氧化物类催化剂

钒氧化物类催化剂是较早应用于尾气净化的催化剂，在中温条件下，具有较高的 NH_3 -SCR 转化率和 N_2 选择性，是现阶段较为成熟的并且应用广泛的 NH_3 -SCR 催化剂，而且在燃料为柴油，成分较为复杂、硫含量偏高的条件下，依旧能够保持较高的

NO_x 转化率，目前商业化的钒氧化物催化剂的温度窗口普遍在 300 ~ 420 °C 之间，不能满足日益严格的尾气排放标准。因此，为了进一步拓宽温度窗口，提高催化活性，研究人员主要从以下 3 个方面对钒氧化物催化剂进行改进，（1）开发新载体；（2）引入新的活性组分；（3）探究新的制备方法。

2.1.1 开发新载体 研究人员在制备钒氧化物催化剂的过程中，通常采用 Al_2O_3 ， ZrO_2 ， TiO_2 和 SiO_2 等其他氧化物作为载体，经过比较，以锐钛矿 TiO_2 为载体，可以使钒氧化物催化剂的活性组分达到较高的分散度，并且当反应气氛中含有硫时，硫与 TiO_2 结合生成的硫酸盐在 300 °C 以上即可分解，但传统的 TiO_2 对拓宽钒氧化物催化剂温宽的效果非常有限。因此，通过改性 TiO_2 来增宽钒氧化物催化剂的反应温度区间具有积极的意义。 TiO_2 经过改性后，可以提高表面酸性中心，促进 V^{4+} 与 V^{5+} 之间的转换，提高钒的分散性。

Camposeco 等^[8]以异丙醇钛作为钛源，与适量的二甲基甲醇混合，通过水热反应合成酸性钛纳米管（Titanic acid nanotubes, TANs, 图 1），用浸渍法负载 V_2O_5 和 WO_3 ，制备 5% V_2O_5 -3% WO_3 /TANs 催化剂，在 300 ~ 500 °C 内使 NO_x 的转化率达到 90% 以上，在中温范围内展现出良好的热稳定性以及抗硫性和水热稳定性，经过失活处理的催化剂其转化率依旧能保持 80% 以上。使用 TANs 作为载体是由于其内部空间可以附着金属氧化物颗粒，这样的空间更加有利于产生表面酸性中心从而促进 SCR 反应。作者认为这主要由于合成过程中水参与 Brønsted 酸性中心的形成而且增强其酸度，促进钒氧化物催化剂上的 SCR 反应。

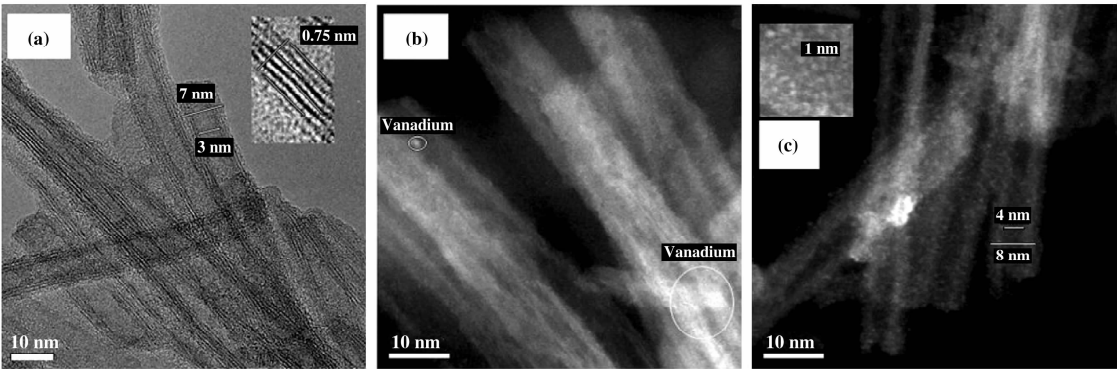


图 1 TANs 催化剂形貌
Fig. 1 HRTEM for catalyst
(a) TANs; (b) V/TANs; (c) V-W/TANs.

Zhang 等^[9]报道了 VIIA 族元素具有增强钒氧化物催化剂催化活性的能力。作者用钛酸四丁酯制备钛溶胶, 掺杂 NH_4F 或 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 对溶胶改性, 通过浸渍制备 V_2O_5 含量为 1% 的 $\text{VTiF}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 催化剂, 测试结果表明, 在 240 $^\circ\text{C}$, GHSV 为 38 900 h^{-1} 的条件下, $\text{VTiF}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 的转化率高可达到 80%。这主要是由于掺杂 F 后, 钒与钛之间的相互协同作用得到进一步增强, 导致催化体系中产生更多的容易被钒物种捕获的可移动电荷, 促进 V^{4+} 与 V^{5+} 之间的氧化循环, 形成更多的活性氧离子的活性中心, 在 SCR 反应中, 这些活性氧离子能够在更低的温度下催化活化 NO 和 NH_3 。

Wang 等^[10]用不同钨含量的 W-Ti 粉作为载体, 浸渍负载 V_2O_5 。根据测试结果表明, WO_3 的不均匀分布会导致表面 Brønsted 酸性中心减少; 无定形钨物种对 V-O-Ti 结构有强烈的干扰作用, 而结晶态 WO_3 能够缓和这种干扰作用, 作者认为这主要是因为结晶态 WO_3 可以提供更多表面空间有利于钒物种在表面形成活性中心。

除上述采用改性 TiO_2 作为载体外, 碳材料由于其较大的比表面积, 较好的吸附能力, 合理的孔结构以及自身具备一定的活性, 也可作为钒基催化剂的载体。Huang 等^[11]采用工业半焦制备活性碳负载 V_2O_5 , 催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 在 180 ~ 250 $^\circ\text{C}$ 温度范围展现出较高的 NO_x 转化率, 在这种催化剂上, SO_2 对催化活性的影响并不是单一的抑制, 而是当 V_2O_5 负载量小于 5% 时, SO_2 对反应活性具有一定的促进作用, 当 V_2O_5 负载量大于 7% 时, SO_2 会使催化剂中毒。在测试中, 作者发现单独的 H_2O 只会使 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 的活性轻微下降, 但是当反应气氛中有 H_2O 和 SO_2 共存时, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 的活性会被严重抑制, 作者认为这主要是由于 H_2O 和 SO_2 在催化剂表面形成难分解的硫酸盐, 导致表面的活性位被覆盖。Jing 等^[12]采用活性炭作为载体, 浸渍负载 V_2O_5 , 制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂在 100 ~ 250 $^\circ\text{C}$ 展现出较好的转化率和抗硫性。根据表征结果, 作者认为这主要是由于载体表面的 V_2O_5 在氧化 SO_2 的过程中转变为 $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, 其能够分解再次转化为 V_2O_5 , 从而保持催化剂的活性。

新型钛载体比传统氧化钛有更大的比表面积, 应用于制备钒氧化物催化剂时可以得到更好的催化性能; 采用碳材料作为载体, 可以使钒氧化物催化

剂展现出优异的低温活性。但这些新型载体生产成本较高, 只有寻找新的合成方法, 降低成本才可以广泛应用。

2.1.2 引入新的活性组分 相比制备新型载体, 添加新的活性组分具有工艺简便, 催化效果提升显著等优点。引入新的活性组分通常会与钒物种形成协同效应, 产生更多的自由电子, 促使活性组分在不断得失电子条件下, 表现出的不同的价态, 相比单一活性组分的催化剂, 这类催化剂由于电子空缺, 在表面更容易产生活性位进而吸附反应气氛中 NH_3 和 NO, 促进 NH_3 -SCR 反应。

Shen 等^[13]采用浸渍法, 在 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ -TiO₂ 催化剂上负载铜, 制备得到 Cu/V-WTi 催化剂, 相比于传统的钒氧化物催化剂, 新型催化剂在 250 $^\circ\text{C}$, GHSV 为 10 000 h^{-1} 的条件下, 转化率达到 80% 以上, 表现出了更好的低温催化活性。根据表征以及测试结果说明, 引入 Cu 不仅形成新的氧化循环 $\text{Cu}^{2+} + \text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{5+} + \text{Cu}^+$, 而且使得催化体系内 Lewis 酸和 Brønsted 酸的含量和酸强度均有所增加。

Zhang 等^[14]采用浸渍法制备 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 , 再引入过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu、Sr、La 和 Ce)部分代替 V_2O_5 。结果表明, 掺杂过渡金属的三元催化剂 Co/ V_2O_5 - WO_3/TiO_2 表现出较好的催化活性, 在 300 ~ 550 $^\circ\text{C}$ 内转化率能达到 90% 以上。作者认为这主要是由于 Co 在催化剂表面与 V 和 W 形成强烈的相互协同作用, 促进氧化还原循环过程, 而且增加表面吸附氧的含量。

Kumar 等^[15]采用浸渍法制备 Ce(Sb)-V/TiO₂ 催化剂。经过 SO_2 处理后, 催化剂在 200 ~ 300 $^\circ\text{C}$ 内转化率能保持在 90% 以上, 作者认为催化剂体系中存在 Ce^{3+} 能够增加表面吸附氧和酸性中心的含量。而且, 经过硫化后, 催化剂表面的 Lewis 酸和 Brønsted 酸的酸强度得到增强, 有利于 NH_3 和 NO 在催化剂表面的吸附和氧化过程。

引入新的活性组分能够显著拓宽催化剂的活性温度区间, 但是这类催化剂活性组分结构较为复杂, 反应机理也没有明确的定论, 尽管在实验室研究中取得较优异的效果, 但是否能用于商业化生产, 催化效果还是未知的。

2.1.3 优化或开发新的制备方法 目前, 制备钒基脱硝催化剂使用较为广泛的方法是浸渍法, 这种方法工艺简单, 产出效率高, 性能较稳定等优点, 但活性组分分散度偏低, 这是影响催化剂活性区间

的一个重要因素. 开发新的制备方法, 如水热法、溶胶-凝胶法等, 可合成具有更宽活性区间或更高转化率的催化剂.

Huang 等^[16]采用整体式过渡金属(Cu、Fe、Ni)作为载体, 通过水热反应, 在载体上负载钒酸盐纳米层. 在 300 °C, 反应气氛中含有 200 ppm SO₂ 和 8% H₂O, GHSV 为 26 000 h⁻¹ 的条件下, 这种整体

式催化剂的转化率能保持在 90% 以上, 具有较好的抗硫和抗水性. 作者发现在合成过程中钒酸盐纳米层的形成与溶解速率和成核速率呈现动态平衡的关系, 而且控制反应时间、溶液的酸度可以得到具有片层状结构的单晶体钒酸盐纳米层. 通过 SEM 的结果可以看出这些晶体成型后呈现出有序性、方向性, 如图 2 所示.

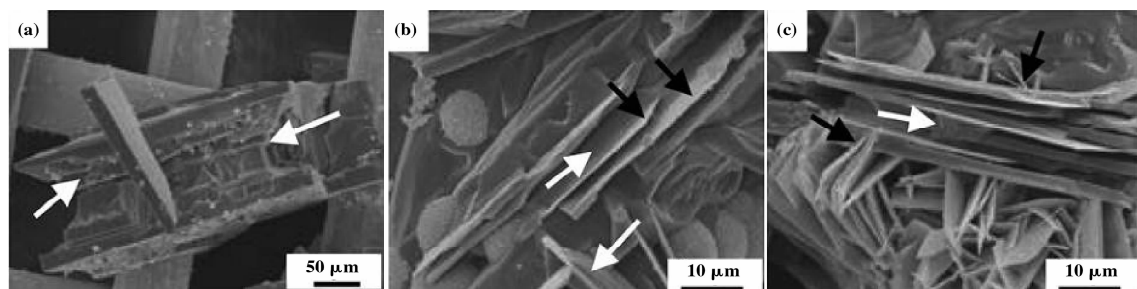


图 2 不同合成时间的钒酸盐纳米层的形貌

Fig. 2 Morphological of the vanadate nanosheets at different synthesis stages

(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h

Cheng 等^[17]采用溶胶凝胶法制备 V₂O₅-WO₃-TiO₂ 催化剂, 当 V、W 和 Ti 的摩尔比率为 0.02 : 0.04 : 1 时, 催化剂在 200 ~ 400 °C, 空速为 50 000 h⁻¹ 的条件下, 可实现 90% 以上的转化率. 根据动力学分析和表征结果, 这类催化剂活化能较低, 体系中的钒物种进入 TiO₂ 的骨架结构并以无定型的状态存在. 而且, 作者发现当钒含量增加时会形成结晶态的 V₂O₅, 对氧化循环 V⁴⁺ + Ti⁴⁺ ↔ V⁵⁺ + Ti³⁺ 产生负面影响, 降低催化活性.

Youn 等^[18]通过调节偏钒酸铵溶液中草酸的含量使前躯体溶液中的钒呈现出 V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺ 的价态. 根据测试结果, 当 V₂O₅ 的含量为 5%, 前躯体溶液中钒以 V³⁺ 存在时, 在 250 °C, 空速为 40 000 h⁻¹ 的条件下, 使 NO_x 的转化率接近 100%. 根据表征结果, 这主要是由于 V³⁺ 作为前躯体时, 制备的催化剂表面存在较多的聚合态钒物种, 这些钒物种具有高度协同作用, 促使催化剂表面形成更多吸附氧和酸性中心.

虽然钒氧化物催化剂具有生物毒性, 但其依旧是当下应用较为广泛, 技术相对成熟的 NH₃-SCR 催化剂. 在现阶段内, 钒氧化物催化剂是较为适合我国国情的 NH₃-SCR 催化剂, 进一步促进钒基催化剂的发展^[19-20] 仍然具有重要的意义. 然而无钒、环境友好型催化剂代表着 NH₃-SCR 催化剂发展的

必然趋势, 随着无钒催化剂的迅速发展, 钒氧化物催化剂最终会被取代.

2.2 铈氧化物催化剂

早期的研究中, 铈通常作为助剂或第二活性组分引入 NH₃-SCR 催化体系, 但近几年的研究显示, 采用铈作为主要活性组分的催化剂也具有优异的活性, 这主要是由于 CeO₂ 具有较好的储氧能力和独特的氧化循环过程. 在 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 之间的氧化循环过程中, 容易产生具有较高迁移率的自由电子, 形成不稳定的氧空穴和数量多的氧自由基. 这是铈氧化物催化剂活性高于其他氧化物催化剂的一个主要因素.

Xu 等^[21]采用浸渍法在锐钛矿型 TiO₂ 上负载铈, 经过焙烧后得到 Ce/TiO₂ 催化剂, 在他们的研究中, 20% Ce/TiO₂ 表现出了最佳活性, 在 275 ~ 410 °C 内, 50 000 h⁻¹ 空速的条件下, 对 NO 的转化率保持在 90% 以上. Shan 等^[22]通过共沉淀法制备一系列不同沉淀时间的 Ce/TiO₂ 催化剂, 其形貌特点如图 3 所示. 该催化剂相比较于传统的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 和 Fe-ZSM-5 表现出了更低温和中温活性, 经过 800 °C 高温焙烧后, 低温活性有明显降低, 而 300 ~ 450 °C 的中温活性基本没有受到影响. 而且, 当空速为 500 000 h⁻¹, Ce/TiO₂ 催化剂在 275 ~ 400 °C 内 NO_x 转化率仍然能够保持在 90% 以上. 他

们通过引入新的组分对 Ce/TiO_2 进行改性, 发展新型的环境友好型 NH_3 -SCR 催化剂: CeWTiO_x ^[23] 和 CeWO_x ^[24]. 这两种催化剂以过量的尿素作为沉淀剂, 采用均匀沉淀法制备, 都具有非常优异的 NO_x 催化活性以及 N_2 选择性. 在最新的 CeWO_x 实际应

用的研究进展中^[25], 该催化剂已经成功的涂覆在蜂窝陶瓷上, 并依旧能够表现出令人满意的 NH_3 -SCR 催化活性, 在欧洲稳态循环测试 (European-steady state cycle test, ESC test) 中获得较好的净化效果.

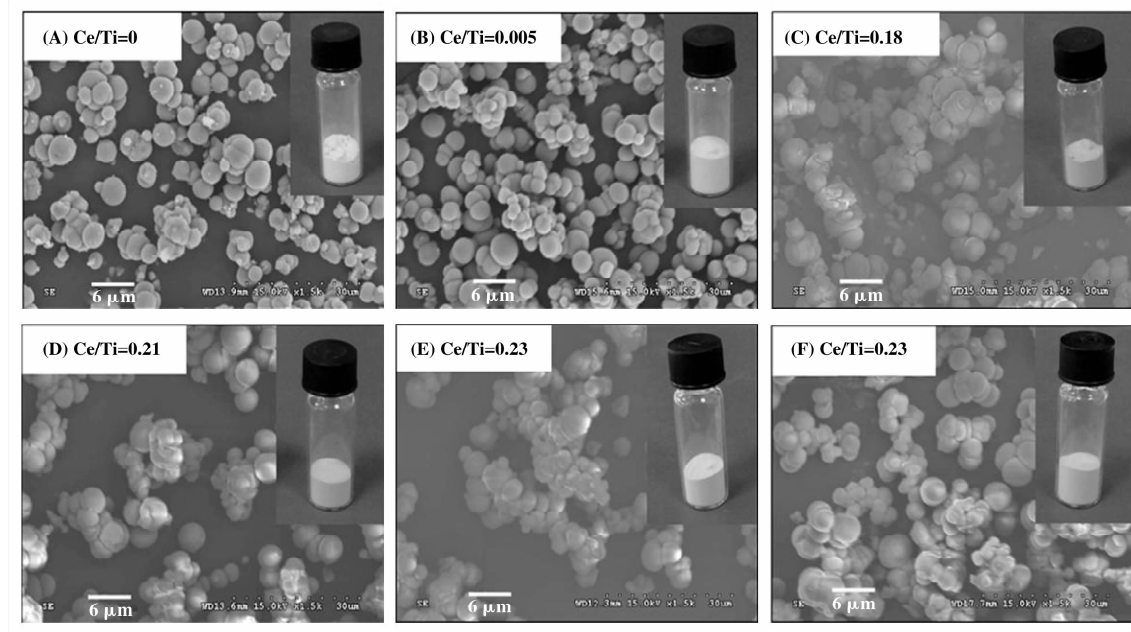


图 3 不同沉淀时间的 Ce/TiO_2 表面形貌和 Ce/Ti 摩尔比

Fig. 3 results of SEM and Ce/Ti molar ratios (determined by EDX analysis) of Ce/TiO_2 prepared with different precipitation time (A) 1.5 h; (B) 3 h; (C) 3.5 h; (D) 6.5 h; (E) 10 h and (F) 12 h

Huang 等^[26] 采用新颖的分步沉淀法制备 $\text{CeO}_2/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, 在制备过程中, 最显著的特点是, 随着老化时间的增加, 载体表面 Ce 的含量逐渐增加, 经过老化后达到稳定. 该催化剂在 $200\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下, $175\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 内能够达到 90% 以上的转化率, 即使在 $1\,000\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下, 在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 内转化率依旧能维持在 90%, 如图 4 所示.

Ding 等^[27] 以硝酸铈, 硝酸锆, 钼酸铵为前驱体, 通过沉淀法, 制备 CeMoZrO_x 催化剂, 相较于先前的 CeZrO_x , 新型的催化剂能够在 $500\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下, $200\sim 425\text{ }^\circ\text{C}$ 内实现接近 100% 的转化率. 当反应气氛中含有单一的 SO_2 或 H_2O 时, 催化剂的活性仅有轻微的降低; 但当两种组分同时存在时, 催化剂在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时仅有 50% 的转化率, 然而停止通入两种气体时, 催化剂的转化率恢复到 90%. 根据表征结果, 作者认为这可能是由于 SO_2 和 H_2O 共存时, 会不断产生硫酸盐沉积在催化剂表面, 严重覆盖表面的活性位, 导致催化剂活性下降.

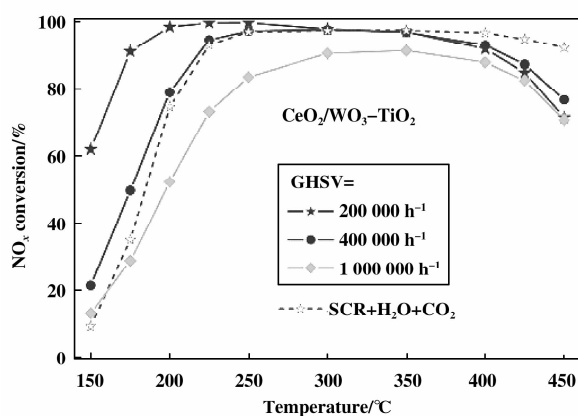


图 4 $\text{CeO}_2/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂在不同空速下的转化率

Fig. 4 NO_x conversion over the $\text{CeO}_2/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalyst under different GHSVs

Peng 等^[28] 在制备 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 过程中掺杂 30% 硅溶胶. 在催化剂体系中引入 SiO_2 后, 促进了催化剂的低温活性但没有改变催化剂的微观结构,

作者认为这可能是由于在制备过程中原来的 Ti 物种与 Si 形成了复杂的固溶体, 这种固溶体有利于促使体系中产生更多的 Brønsted 酸性中心和活性位.

Ce 氧化物催化剂具有优异的中高温段活性和较高的 N₂ 选择性, 但是反应气氛中的 SO₂ 会在催化剂表面与铈物种结合生成难分解的硫酸盐, 覆盖催化剂表面的活性位, 使催化剂中毒失活, 因此, 有效的提高 Ce 氧化物催化剂对 SO₂ 的抗性是研究人员关注的热点.

2.3 铁氧化物催化剂

铁氧化物催化剂在 200 ~ 400 °C 范围内能够高效的去除 NO_x, 产生少量的副产物, 并且具有较好的抗硫性. 这类催化剂主要活性组分通常是以相对较小的 FeO_x 颗粒存在, 在反应中, 活性位 Fe³⁺ 吸附 NH₃ 发生催化脱氢反应并且被还原为 Fe²⁺, 而后,

Fe²⁺ 会被反应气氛中的 O₂ 氧化为 Fe³⁺, 再次参与到下一个氧化循环中. 通过研究人员大量研究发现, Fe³⁺ 能与其他金属离子形成诱导电势, 增强 Fe³⁺ 的氧化能力, 因此掺杂其他金属的铁氧化物催化剂具有更好的催化效率.

Wu 等^[29] 分别采用 PVA-200 和 PEG-200 作为表面活性剂, 通过共沉淀法在常温下制备具有纳米颗粒 (NP-FeVO₄/PVA-200) 或纳米棒 (NR-FeVO₄/PEG-200) 状结构的催化剂, 并负载在 TiO₂ 上. 当进料气内存在 10% H₂O 时, NR-FeVO₄/PEG-200 反应的起始温度向低温偏移 15 °C, 这主要是由于其较强的氧化还原能力和丰富的表面活性氧物种源于其独特的晶体结构, 根据电镜的结果, (-210) 晶面是促进 SCR 反应的关键因素, 如图 5 所示.

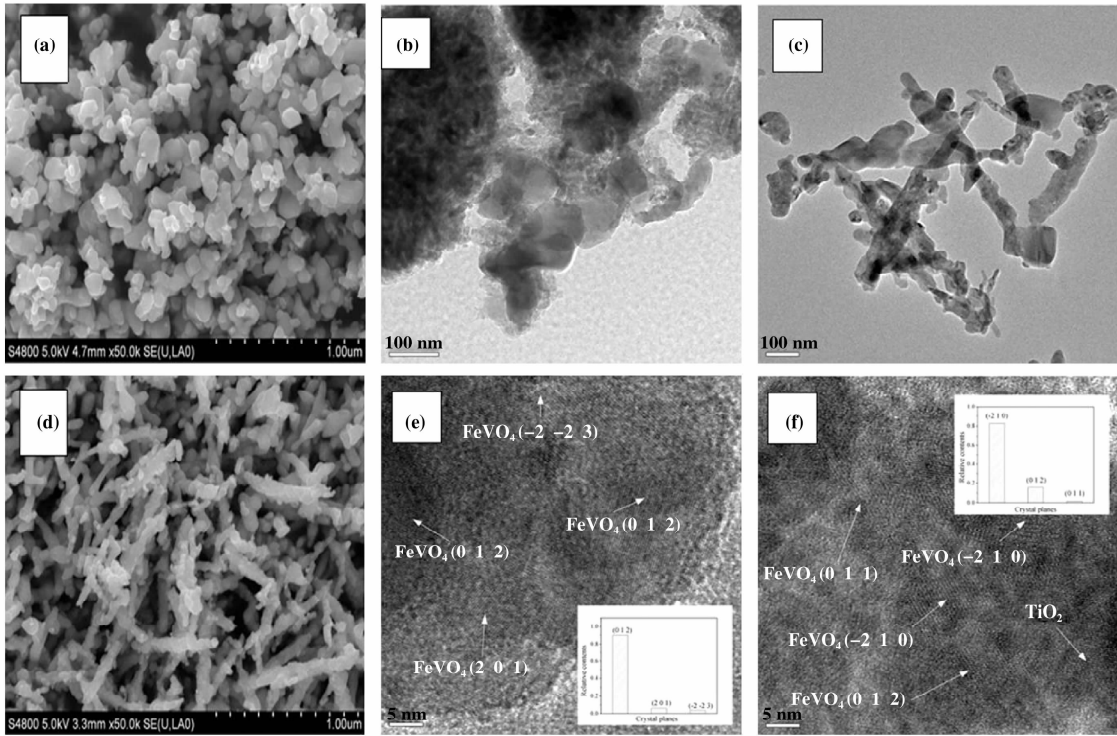


图 5 SEM 结果: (a) NP-FeVO₄, (d) NR-FeVO₄ 和 TEM 结果: (b, c) NP-FeVO₄; (e, f) NR-FeVO₄

Fig.5 results of SEM: (a) NP-FeVO₄; (d) NR-FeVO₄ and TEM images: (b, c) NP-FeVO₄; (e, f) NR-FeVO₄

Casanova 等^[30] 采用共沉淀法制备 FeVO₄ 催化剂, TiO₂-WO₃-SiO₂ 作为载体, 在沉淀过程中调节溶液的 pH 值有利于控制活性组分在载体表面分散的均匀程度. 根据表征和测试的结果, 作者发现 FeVO₄ 的均匀性是影响催化剂的活性的关键因素之

一, 而且分散均匀的 FeVO₄ 显示出最高的活性和热稳定性, 这可能与 Fe³⁺-O-V⁵⁺ 和 V-O 酸性基团有一定关系. 在高温老化过程中, Fe 和 V 都会形成其他形式的氧化物, 这类氧化物会抑制载体向金红石相转变. 在后续的研究中^[31], 研究人员将铒 (Er) 掺

杂到 FeVO_4 催化体系中,有效的提高了催化剂的低温活性,同时也使得催化剂具有更加优异的高温活性以及 N_2 选择性. 通过 XRD、BET、TEM 和 TPR 的结果发现, Fe/Er 的比率对高温老化后的催化活性有较大的影响, 作者认为这可能是由于 Er 含量较低, 经过高温处理的催化剂, 有部分锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石相, 而当 Er 含量较高时, 能够较好的抑制体系中的相转变.

Han 等^[32] 采用经过酸化处理的碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 通过乙醇热反应制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 催化剂, 对比浸渍法或沉淀法制备的催化剂, 新合成的催化剂显示出更好的催化活性和更宽泛的工作温度区间, 根据测试和表征的结果说明, 铁物种以非常均匀的形式固定在碳纳米管表面. Raman 和 XPS 的结果表明, 在碳纳米管表面存在着浓度相对较高 Fe 原子和化学吸附氧. H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 的结果也表明, 由乙醇热合成的催化剂具有更强的还原性和表面酸强度.

Foo 等^[33] 采用商业化的 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末作为载体, 经过 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后等体积浸渍硝酸铁, 制备得到 $\text{Fe}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$. 根据表征结果, 作者认为 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 能够贮藏和氧化 NH_3 , 但不会减少氮氧化物, 通过引入 Fe 能够使其成为高温型催化剂. 通过吡啶吸附结果表明, 引入 Fe 后有利于体系中形成新的 Lewis 酸性活性中心, 在反应中能够更好的活化 NO . 另外, Fe 也有利于增强 Brønsted 酸性中心的强度.

还有很多研究者采用单一的氧化钛作为载体制备了一系列的铁氧化物催化剂^[34-37], 并对其物理化学性质, 微观结构, 抗 SO_2 中毒性以及高温焙烧后的晶型变化进行了详细的研究. Fe 氧化物催化剂往往具有较好的中高温活性, 产生较少的副产物 N_2O , 而且, 成本会比较低廉, 对环境的危害较小. 但是, 其低温段 NO_x 转化率较低, 是限制这类催化剂商业化的一个关键因素.

2.4 其他金属氧化物催化剂

NH_3 -SCR 反应中, 低温区间的快速 SCR 反应一直是研究人员非常感兴趣的领域. 在众多可作为活性物种的过渡金属中, Mn 和 Cu 都具有较为优异的低温活性. 锰氧化物催化剂良好的低温催化活性是由于 MnO_x 组分能够提供自由移动的电子, 在催化反应中发挥重要作用. 由于 Mn 的价电子构型为 $3d^5 4s^2$. MnO_x 中不同价态 Mn 的 d 轨道处于电子不

饱和状态, 轨道上的电子容易发生迁移, 与 NH_3 和 O_2 结合形成易被吸附的物种, 从而促进 NH_3 的选择性催化还原反应. 但是单一的 MnO_x 比表面积较小, 热稳定性差, 不具有实际应用的前景. 经过研究人员大量的研究, 锰复合金属氧化物型催化剂催化活性和热稳定好于单独的 MnO_x .

Chen 等^[38] 采用柠檬酸法 (Citric Acid method, CA) 制备具有 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 相的 $(0.4)\text{Fe-MnO}_x$ (CA) 催化剂, 与固相反应法 (Solid Reaction method, SR) 和共沉淀法 (Coprecipitation method, CP) 制备的催化剂进行比较. 结果表明, $(0.4)\text{Fe-MnO}_x$ (CA) 催化剂在 $120\text{ }^\circ\text{C}$, GHSV 为 $30\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下实现 NO_x 完全转化, 优于 $(0.4)\text{Fe-MnO}_x$ (SR) 和 $(0.4)\text{Fe-MnO}_x$ (CP) 以及单一的 FeO_x 或 MnO_x . 作者认为这主要是由于采用柠檬酸法使得 Fe 和 Mn 通过内部协同作用形成的尖晶石相 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$, 具有更强的电子捕获能力, 增加了催化剂表面的活性位.

Sankar 等^[39] 通过浸渍和沉淀法制备 Mn/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe}/\text{TiO}_2$. 根据测试结果当达到相同的转化率时, 沉淀法制备的催化剂只需要 25% 的活性组分, 而浸渍法则需要达到 35%, 其中活性最好的 25% $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}$ 催化剂在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 的转化率是工业 VW-Ti 的 26.9 倍. 这主要是由于沉淀法改善了该催化剂的比表面积、表面酸含量、氧化还原性等性质. Liu 等^[40] 采用共沉淀法制备 MnWO_x , 在 $75\text{ }^\circ\text{C}$, GHSV 为 $50\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下 NO_x 转化率达到 100%. 催化体系中 Mn 与 W 主要是以“核-壳”结构的形式存在, Mn_5O_8 作为催化体系中的核心活性组分并以无定型状态存在于催化剂的表象, 体系中的 W 抑制了 MnO_x 的结晶, 增强表面酸强度. 近几年中, 其他研究人员还开发出了新型锰氧化物类催化剂, 例如 Mn-Ni ^[41-42], Mn-Cu ^[43], Mn-Ce ^[44-45]. 这些新型催化剂都表现出比较优异的低温活性.

与 Mn 基催化剂类似, Cu 基催化剂也具有较好的低温活性, 但是这类催化剂氧化性较强, 容易使 NH_3 发生深度脱氢反应并在后续反应中产生大量副产物. Si 等^[46-47] 采用共沉淀法制备 $\text{WO}_x\text{-ZrO}_x$ 载体, 浸渍负载 Cu , 在 $200\sim320\text{ }^\circ\text{C}$ 内转化率大于 80%. 作者推测, 催化体系中 $\text{Cu}^{n+}\text{-O-W}^{n+}$ 是影响活性的关键因素, 而且体系中 $\text{WO}_x\text{-ZrO}_x$ 固溶体和 Cu 的含量可在一定范围内影响催化剂表面酸的酸强度和含量. Liu 等^[48-49] 通过浸渍法制备 $\text{Cu}/\text{Ti-ZrO}_x$ 催化剂. 结果表明, 引入 Zr 能显著增强 Lewis 酸强

度,提高表面 Cu^{2+} 的浓度和吸附氧的含量,促使 NO 到 NO_2 的氧化过程加快. 并且,作者采用光谱测试与理论结合,阐述了催化剂在反应过程中的一些硫中毒机理. 催化剂因为硫中毒而失活,一个主要原因是 SO_2 与 NO 在活性中心产生竞争吸附,形成难分解的硫酸盐,抑制 NO_2 和硝酸盐的形成.

综上所述,V 基氧化物催化剂在中温段具有较好的 NH_3 -SCR 活性以及抗硫性,但其热稳定性较

差,在高温下易挥发到周围的环境中,损害人类以及其他生物的健康;Fe 基和 Ce 基氧化物催化剂具有较好的中高温段 NO_x 转化率和 N_2 选择性,但低温段转化率偏低;Mn 基和 Cu 基氧化物催化剂在低温段展现出较好的活性,但抗 H_2O 和抗 SO_2 能力不强,而且在高温段的 N_2 选择性不高,因此这类催化剂只能在低硫含量或无硫的条件下应用. 表 1 列出了这些催化剂的组成和特点.

表 1 金属氧化物催化剂的组成和特点
Table 1 Component and characteristics of Metal oxide catalysts

Activity species	Promoter	Carrier	Performance characteristics	Ref.
V	W, Sb, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, La, Ce	TiO_2 , TANS, transition-metal mesh	High middle temperature activity, narrow operation temperature window, resistance of SO_2 and H_2O , toxicity	[8, 13, 16]
Ce	W, Mo	TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 - TiO_2	Excellent middle and high temperature activity, wide operation temperature window, good thermal stability, weak SO_2 and H_2O resistance	[22, 26-27]
Fe	V, Er	TiO_2 , TiO_2 - WO_3 - SiO_2 , WO_3 - ZrO_2 , CNTs	Excellent middle and high temperature activity, good thermal stability, inexpensive, poor low temperature activity	[29-30, 32-33]
Cu, Mn	W, Fe,	TiO_2 , WO_3 - ZrO_2	high lowtemperature activity, poor ability to resist SO_2 and H_2O	[38, 40, 46-47]

3 展望

NH_3 -SCR 是目前比较适合用于柴油车尾气 NO_x 去除的技术,具有广泛应用前景. 作为核心的 NH_3 -SCR 催化剂要实现商业化,必须突破两个难关:廉价而且高效和具有较好的抗硫性、抗水性. 因此,就新型的 NH_3 -SCR 催化剂发展而言,应重视以下几个方面:

- (1)开发新的制备方法,除了采用浸渍法外,新颖的均匀沉淀法、原位沉淀法等都可以应用于催化剂的制备.
- (2)在微观层次上控制催化剂的结构、颗粒大小和表面形貌等. 结构、尺寸和形貌对催化剂的活性和抗毒性有很大影响,探究如何优化这些特性是非常有必要的.
- (3)开发新型载体材料. 除了常见的 TiO_2 和

ZrO_2 ,有必要开发一些新型载体材料,这些载体须具有合适比表面积,适量的表面酸性中心.

- (4)使用数学方法建立反应模型,从理论上对催化剂的制备进行指导.
- (5)尽管目前非钒基催化剂具有抗硫性差等不足,但经过改进后的催化剂具备良好抗硫性并逐步替代钒基催化剂是 NH_3 -SCR 催化剂发展的必然趋势.

参考文献:

[1] a. Pascal Granger, Parvulescu V I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources; from three-way to lean burn after-treatment technologies [J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(5): 3155-3207.
b. Yu Hua-liang(俞华良), Chen Ming-xia(陈铭夏), Zou Gu-chu(邹谷初), *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulatesand NO_x on K/LiCoO₂ cata-

- lysts(K/LiCoO₂的制备及其同时催化去除碳烟和 NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 49-54.
- c. Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement(TiO₂ 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.
- d. Liu Peng-fei(刘鹏飞), Lou Xiao-rong(娄晓荣), He Kai(何凯), *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst(表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.
- e. Xu Yao(徐尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shu-jie(王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-CoO₂ for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 LiCoO₂ 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 52-59.
- f. Zhu Rong-shu(朱荣淑), He Jian-sheng(何建昇), Yao Ze(姚泽), *et al.* Simultaneous removal of soot and NO_x with Ruthenium-based Bi-noble metal catalysts(Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 68-74.
- [2] Shan Wen-po(单文坡), Liu Fu-dong(刘福东), Shi Xiao-yan(石晓燕), *et al.* Vanadium-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃(用于 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2012, **24**(4): 445-455.
- [3] Wang Shu-jie(王舒捷), Zou Gu-chu(邹谷初), Xu Yao(徐尧), *et al.* Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x(Ce 基复合氧化物同时催化去除碳烟-NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.
- [4] Zhao Zhen(赵震), Zhang Gui-zhen(张桂臻), Liu Jian(刘坚), *et al.* Latest research progresses in catalysts for the purification of exhaust gases from diesel engines(柴油机尾气净化催化剂的最新研究进展) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(3): 303-312.
- [5] Li Hui-juan(李慧娟), Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), Zheng Xiao-ming(郑小明). Nonthermal-plasma-combined with selective catalytic reaction of NO by CH₄ over CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst(介质阻挡放电等离子体辅助 CuO/CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂脱除 NO 的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157-164.
- [6] Yu-shui Bi, Gong-xuan Lu. Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2003, **41**(3): 279-286.
- [7] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement (TiO₂ 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.
- [8] Camposeco R, Castillo S, Mugica V, *et al.* Role of V₂O₅-WO₃/H₂Ti₃O₇-nanotube-model catalysts in the enhancement of the catalytic activity for the SCR-NH₃ process [J]. *Chem Eng J*, 2014, **242**: 313-320.
- [9] Shu-le Zhang, Qin Zhong, Wei Zhao, *et al.* Surface characterization studies on F-doped V₂O₅/TiO₂ catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *Chem Eng J*, 2014, **253**: 207-216.
- [10] Chi-zhong Wang, Shi-jian Yang, Hua-zhen Chang, *et al.* Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅ single bond WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity [J]. *Chem Eng J*, 2013, **225**: 520-527.
- [11] Zhang-gen Huang, Zhen-yu Liu, Xian-long Zhang, *et al.* Inhibition effect of H₂O on V₂O₅/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Appl Catal B*, 2006, **63**(2/3): 260-265.
- [12] Wen Jing, Qian-qian Guo, Ya-qin Hou, *et al.* Catalytic role of vanadium(V) sulfate on activated carbon for SO₂ oxidation and NH₃-SCR of NO at low temperatures [J]. *Catal Commun*, 2014, **56**: 23-26.
- [13] Mei-qing Shen, Chen-xu Li, Jian-qiang Wang, *et al.* New insight into the promotion effect of Cu doped V₂O₅/WO₃-TiO₂ for low temperature NH₃-SCR performance [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(44): 35155-35165.
- [14] Qing-mao Zhang, Chong-lin Song, Gang Lv, *et al.* Effect of metal oxide partial substitution of V₂O₅ in V₂O₅-WO₃/TiO₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **24**: 79-86.
- [15] Pullur Anil Kumar, Young Eun Jeong, Sanjeev Gautam, *et al.* XANES and DRIFTS study of sulfated Sb/V/Ce/TiO₂ catalysts for NH₃-SCR [J]. *Chem Eng J*, 2015, **275**: 142-151.
- [16] Lei Huang, Xin Zhao, Lei Zhang, *et al.* Large-scale growth of hierarchical transitionmetal vanadate nanosheets on metal meshes as monolith catalysts for De-NO_x reaction [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(6): 2743-2749.
- [17] Kai Cheng, Jian Liu, Zhen Zhao, *et al.* Direct synthesis

- of V-W-Ti nanoparticle catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(56): 45172–45183.
- [18] Seunghye Youn, Soyeon Jeong, Do Heui Kim. Effect of oxidation states of vanadium precursor solution in $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for low temperature NH_3 selective catalytic reduction [J]. *Catal Today*, 2014, **232**: 185–191.
- [19] Shu-le Zhang, Qin Zhong. Surface characterization studies on the interaction of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for low temperature SCR of NO with NH_3 [J]. *J Solid State Chem*, 2015, **221**: 49–56.
- [20] Nicola Usbertia, Magdalena Jablonska, Alessandra Berretta, *et al.* Design of a “high-efficiency” NH_3 -SCR reactor for stationary applications. A kinetic study of NH_3 oxidation and NH_3 -SCR over V-based catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2015, **179**: 185–195.
- [21] Wen-qing Xu, Yun-bo Yu, Chang-bin Zhang, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/ TiO_2 catalyst [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6): 1453–1457.
- [22] Wen-po Shan, Fu-dong Liu, Hong He, *et al.* An environmentally-benign $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in simulated diesel exhaust [J]. *Catal Today*, 2012, **184**(1): 160–165.
- [23] Wen-po Shan, Fu-dong Liu, Hong He, *et al.* A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Appl Catal B*, 2012, **115/116**: 100–106.
- [24] Wen-po Shan, Fu-dong Liu, Hong He, *et al.* Novel cerium-tungsten mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(28): 8046–8048.
- [25] Wen-po Shan, Fu-dong Liu, Yunbo Yu, *et al.* High-efficiency reduction of NO_x emission from diesel exhaust using a CeWO_x catalyst [J]. *Catal Commun*, 2015, **59**: 226–228.
- [26] Hai-li Huang, Wen-po Shan, Shi-jian Yang, *et al.* Novel approach for a cerium-based highly efficient catalyst with excellent NH_3 -SCR performance [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **3**(10): 3611–3614.
- [27] Shi-peng Ding, Fu-dong Liu, Xiao-yan Shi, *et al.* Significant promotion effect of Mo additive on a novel Ce-Zr mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, **7**(18): 9497–9506.
- [28] Yue Peng, Cai-xia Liu, Xue-ying Zhang, *et al.* The effect of SiO_2 on a novel $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal B*, 2013, **140**: 276–282.
- [29] Gan-xue Wu, Jun Li, Zhi-tao Fang, *et al.* FeVO_4 nanorods supported TiO_2 as a superior catalyst for NH_3 -SCR reaction in a broad temperature range [J]. *Catal Commun*, 2015, **64**: 75–79.
- [30] Marzia Casanova, Luca Nodari, Amod Sagar, *et al.* Preparation, characterization and NH_3 -SCR activity of FeVO_4 supported on $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Appl Catal B*, 2015, **176/177**: 699–708.
- [31] Marzia Casanova, Jordi Llorca, Amod Sagar, *et al.* Alessandro trovarelli. mixed iron-erbium vanadate NH_3 -SCR catalysts [J]. *Catal Today*, 2015, **241**: 159–168.
- [32] Jin Han, Deng-song Zhang, Phormphimon Maitarad, *et al.* Phormphimon maitarad. Fe_2O_3 nanoparticles anchored in situ on carbon nanotubes via an ethanol-thermal strategy for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(1): 438–446.
- [33] Rodney Foo, Tanya Vazhnova, Dmitry B. Lukyanov, *et al.* Formation of reactive Lewis acid sites on $\text{Fe}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts for higher temperature SCR applications [J]. *Appl Catal B*, 2015, **162**: 174–179.
- [34] Fudong Liu, Kiyotaka Asakura, Hong He, *et al.* Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Catal Today*, 2011, **164**(1): 520–527.
- [35] Fu-dong Liu, Kiyotaka Asakura, Hong He, *et al.* Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Appl Catal B*, 2011, **103**(3/4): 369–377.
- [36] Fu-dong Liu, Hong He, Chang-bin Zhang, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization [J]. *Appl Catal B*, 2010, **96**(3/4): 408–420.
- [37] Fu-dong Liu, Hong He. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(40): 16929–16936.
- [38] Zhi-hang Chen, Fu-rong Wang, Hua Li, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Fe-Mn mixed-oxide catalysts containing $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ phase [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(1): 202–212.
- [39] Siva Sankar Reddy Putluru, Leonhard Schill, Anker Degn Jensen, *et al.* Mn/ TiO_2 and Mn-Fe/ TiO_2 catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temper-

- atures [J]. *Appl Catal B*, 2015, **165**: 628–635.
- [40] Fu-dong Liu, Wen-po Shan, Zhi-hua Lian, *et al.* Novel MnWO_x catalyst with remarkable performance for low temperature NH_3 -SCR of NO_x [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(10): 2699–2707.
- [41] Boningari Thirupathi, Panagiotis G. Smirniotis. Nickel-doped Mn/TiO_2 as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH_3 : Catalytic evaluation and characterizations [J]. *J Catal*, 2012, **288**: 74–83.
- [42] Si-xiang Cai, Deng-song Zhang, Li-yi Shi, *et al.* Porous Ni-Mn oxide nanosheets in situ formed on nickel foam as 3D hierarchical monolith de- NO_x catalysts [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(13): 7346–7353.
- [43] De Fang, Jun-lin Xie, Di Mei, *et al.* Effect of CuMn_2O_4 spinel in Cu-Mn oxide catalysts on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(49): 25540–25551.
- [44] Zhi-ming Liu, Jun-zhi Zhu, Jun-hua Li, *et al.* Novel Mn-Ce-Ti mixed-oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, **6**(16): 14500–14508.
- [45] Deng-song Zhang, Lei Zhang, Li-yi Shi, *et al.* In situ supported MnO_x - CeO_x on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(3): 1127–1136.
- [46] Zhi-chun Si, Duan Weng, Xiao-dong Wu, *et al.* Structure, acidity and activity of CuO_x/WO_x - ZrO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *J Catal*, 2010, **271**(1): 43–51.
- [47] Zhi-chun Si, Duan Weng, Xiao-dong Wu, *et al.* Synergistic effects between copper and tungsten on the structural and acidic properties of CuO_x/WO_x - ZrO_2 catalyst [J]. *Catal Sci Technol*, 2011, **1**(3): 453–461.
- [48] Jie Liu, Xin-yong Li, Qi-dong Zhao, *et al.* Effect of zirconium on the structure and activity of $\text{Cu/Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with C_3H_6 [J]. *Catal Sci Technol*, 2012, **2**(8): 1711–1718.
- [49] Jie Liu, Xin-yong Li, Qi-dong Zhao, *et al.* Combined spectroscopic and theoretical approach to sulfur poisoning on Cu-supported Ti-Zr mixed oxide catalyst in the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(8): 2426–2436.

Review of Metal Oxide Catalysts for Diesel Exhaust Purification

ZHAO Kun^{1,2}, HAN Wei-liang², ZHANG Guo-dong², LV Gong-xuan^{2*}, LU Jiang-yin^{1*},
TANG Zhi-cheng^{1,2*}, ZHEN Xin-ping¹

(1. Key laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. National Engineering Research Center for Fine Petrochemical Intermediates, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Selective catalytic reduction (SCR) with ammonia is considered to the efficiency widely used technology for reducing NO_x , which is from emission of diesel. The investigate progress in this field of NH_3 -SCR catalysts is summarized, including V-based, Ce-based, Fe-based, Mn-based and other oxide catalysts around preparations procedure and catalytic performance. Synthesis method of catalysts, physicochemical property, microstructure and durability of SO_2 and H_2O has been concluded. The future development for these catalysts is present in the paper.

Key words: diesel exhaust; NO_x remove; metal oxide catalyst; catalytic performance; SCR