氮氧化物和二噁英低温脱除的锰基催化剂研究进展

仲佳鑫[1]，徐慕涛[2a]，陈利国[2b]，程鑫培[2b]，金奇杰[2b]，杨 建[2a]，朱成章[2b]，徐海涛[2b]
（1. 南通市海门区生态环境局，江苏 南通 226100；2. 南京工业大学 a. 材料科学与工程学院；
b. 环境科学与工程学院，江苏 南京 211816）

摘要：工业化进程推进中钢铁材料被大量使用，以钢铁为代表的行业快速发展并产生了多污染物复合排放问题。其中，氮氧化物（NO_x）与二噁英（PCDD/Fs）是两种代表性污染物，而目前使用催化剂催化降解这两种污染物是最具潜力的方法。本文从各种锰基催化剂的制备、活性以及催化机理进行总结梳理，综述低温脱硝催化剂、低温脱二噁英催化剂、低温同时脱硝脱二噁英锰基催化剂的研究进展，阐述不同催化剂活性与制备条件的变化关系以及催化分解机理。锰基催化剂对 NO_x、二噁英以及两种污染物的协同脱除具有很高的研究价值与应用前景。

关键词：SCR 法；NO_x；二噁英；锰基催化剂；协同脱除
中图分类号：TF09；X701.7 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)06－0035－09
doi：10.13403/j.sjqt.2024.06.089

Advances on manganese-based catalysts for low-temperature removal of nitrogen oxides and dioxins

ZHONG Jiaxin[1], XU Mutao[2a], CHEN Liguo[2b], CHENG Xinpei[2b], JIN Qijie[2b], YANG Jian[2a], ZHU Chengzhang[2b], XU Haitao[2b]
(1. Nantong Haimen District Ecological Environment Bureau, Nantong 226100, Jiangsu, China; 2. Nanjing University of Technology a. School of Materials Science and Engineering; b. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: In the process of industrialization, steel materials are used in large quantities, and the rapid development of the industry represented by steel has produced the problem of multi-pollutant compound emissions. Among them, nitrogen oxides(NO_x) and dioxins (PCDD/Fs) are two representative pollutants, and the catalytic degradation of these two pollutants by catalysts is the most promising method. In this paper, the preparation, activity and catalytic mechanism of various manganese-based catalysts are summarized, and the advances on low-temperature denitrification catalysts, low-temperature dioxin de-dioxin catalysts, and low-temperature simultaneous denitrification dioxin-based manganese-based catalysts are summarized, and the relationship between the activity of different catalysts and the preparation conditions and the catalytic decomposition mechanism are expounded. In this paper, the preparation, activity and catalytic mechanism of various manganese-based catalysts are summarized, and the research progress of low-temperature denitrification catalysts, low-temperature dioxin de-dioxin catalysts, and low-temperature simultaneous denitrification dioxin-based manganese-based catalysts is summarized, and the relationship between the activity of different catalysts and the preparation conditions and the catalytic decomposition mechanism are expounded. Manganese-based catalysts have high research value and application

收稿日期：2024－04－07；**修回日期**：2024－07－17
基金项目：国家重点研发计划资助项目（2021YFB3500600&2021YFB3500605）；江苏省重点研发计划资助项目（BE2022142）；江苏省研究生科研与实践创新计划项目（KYCX24_1560）
作者简介：仲佳鑫（1987—），男，硕士研究生，从事大气污染治理、环境执法监测、生态环境监测方面的研究工作。
通信作者：徐海涛（1977—），男，研究员，从事烟气脱硝方面的研究。

prospects for the synergistic removal of NO_x, dioxins and two pollutants.

Key words: SCR method; NO_x; dioxins; manganese-based catalysts; synergistic removal

中国是世界上最大的钢铁生产和消费国，粗钢产量和钢材用量巨大，同时钢铁行业也是中国第二大碳排放源。钢铁行业烟气具有温度低、水汽含量高及多污染物复合等特点[1]。钢铁行业烟气污染物主要包含有粉尘、氯化氢(HCl)、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)、氟化氢(HF)、有机污染物、二噁英(PCDD/Fs)及重金属等有毒有害物质[2-3]。其中，NO_x 既是主要大气污染物之一，也是其他污染物的重要前体物，其协同其他酸性气体易造成设备腐蚀，影响设备使用寿命[4-7]。而二噁英是一种极具危害性的有机污染物，会对人体健康和环境造成严重危害[8]。“十四五”规划以及节能减排协同增效的国家政策也明确要求对 NO_x 以及二噁英进行协同处理，这两种污染物排放浓度也是目前钢铁行业需要重点完善的烟气净化指标。

SCR(选择性催化还原)技术是一种常用的 NO_x 排放控制技术，主要应用于燃煤锅炉、燃气轮机等设备中。SCR 技术通过将氨或尿素注入烟气中，并使其与 NO_x 发生化学反应，从而将 NO_x 还原为无害的氮气和水蒸气[9]。虽然 SCR 技术并非专门针对二噁英的处理，但随着科技的不断进步和研究的深入，SCR 技术在有机污染物处理方面的应用潜力逐渐被挖掘，研究人员也在不断改进 SCR 催化剂的配方和工艺参数，以提高对二噁英的处理效率。但钢铁行业烟气净化工艺流程中烟气温度相对于火电厂烟气的温度更低，同时其烟气中飞灰占比较高，使得在 SCR 催化前必须进行降温除尘工艺，导致进入 SCR 反应器的烟气温度更低[10-11]。因此，在钢铁行业低温工况条件下的高性能 SCR 催化剂已经成为重点研究方向。

目前已有学者对 NO_x、二噁英两种污染物及其协同脱除的催化剂进行了不同程度的研究。在众多催化剂类型中，锰基催化剂在低温工况下具有高反应活性而被广泛关注，研究者对将锰基催化剂用于 NO_x、二噁英以及两种污染物的协同作用进行了广泛探究。本文从 NO_x 的转化率、N_2 选择性、催化剂抗中毒能力等方面对低温脱硝催化剂、低温脱二噁英催化剂、低温同时脱硝脱二噁英催化剂的研究进展进行分析总结，以期更深入地理解锰基催化剂在低温条件下对 NO_x 及二噁英脱除的性能特点，并对催化剂的优化设计提供借鉴与参考。

1 低温脱硝催化剂

国内外对低温脱硝催化剂的研究相对成熟，钒基[12]、铈基[13]、铁基[14-15]、分子筛[16]、铜基[17]、锰基[18]催化剂等都具备低温脱硝活性。其中锰基催化剂因其优异的低温脱硝活性，受到学者的广泛关注[19]。

WANG 等[20]采用水热合成法合成了不同价态的锰氧化物(MnO_2、Mn_2O_3 和 Mn_3O_4)，评价了其对 NO 氧化的催化性能。三类锰氧化物的低温脱硝活性由大到小的排序：$MnO_2 > Mn_2O_3 > Mn_3O_4$，其中，$MnO_2$ 的强氧化还原性能和高含量活性氧是其催化性能优异的主要原因。原位 DRIFTS 结果进一步表明，晶格氧、化学吸附氧同时参与 NO 的氧化过程，但活性中间体更容易从 MnO_2 上解(脱)吸。YANG 等[21]通过将纳米片状和纳米棒状的 γ-MnO_2 转变为丰富氧缺陷 β-MnO_2，使 β-MnO_2 纳米片在 120～350 ℃的温度范围内 NO 转化率 > 90%。CHEN 等[22]采用 PEG 对 γ-MnO_2 催化剂进行改性用于 NO 催化氧化并研究其反应机理，该催化剂的低温活性测试表现优异。原位 DRIFTS 结果表明，NO 吸附于 γ-MnO_2 表面生成亚硝基中间活性物种，进一步氧化生成硝酸盐并最终分解为 NO_2。虽然纯 MnO_x 催化剂具有极强催化活性，但仍存在催化反应温度窗口窄、抗 H_2O 及 SO_2 能力差等缺点。此外，调控锰氧化物的物相结构如纳米管、纳米棒和纳米球，这些特殊结构可以增加催化剂的活性。而为了进一步提高锰基催化剂的催化性能，众多学者选择掺杂其他金属或在其他金属氧化物上负载锰氧化物的方法[23]。

通过向锰基催化剂中掺入其他元素(Ce、Sm、Sn、Co 等)，可有效提高其低温脱硝活性及抗中毒能力[24]。WANG 等[25]采用不同锰前驱体制备了

Mn-Ce-Ti 催化剂用于 NH_3-SCR。结果表明，Mn-Ce-Ti(N)催化剂具有最佳的催化活性，硝酸锰前驱体有助于增大催化剂比表面积、提高氧化还原能力、增加酸位点含量和增多催化剂表面活性物质。宋忠贤等[26]采用改进的共沉淀法制备了不同锰源(高锰酸钾、硝酸锰)的 CeO_2-MnO_x 催化剂用于 NO 去除。结果表明，C_1M_3(Ce∶Mn=1∶3)催化剂表现出最优的催化活性，NO 转化率在 82～150 ℃温度区间内大于 90%。REN 等[27]在 ASC 上采用浸渍法负载 Mn-Ce 混合氧化物并研究其低温脱硝性能。结果表明：n(Ce)/n(Mn)(物质的量之比)影响 NO 转化率和氧化速率，负载量为 5%的 Mn-$Ce_{0.3}$/ASC 催化剂的 NO 转化率最高达 96.6%；载体表面的氧基团有利于气体吸附，同时 Ce 掺杂提高催化剂表面 Mn^{4+} 含量，增加酸位点数量，从而提高 NO 氧化活性。ZHU 等[28]合成了分层花形态的 Mn-Co 二元氧化物。结果表明，分层花形态有利于 NH_3、NO 物种的扩散及吸附过程。催化剂的优异活性归因于其具有增强的路易斯酸位点，可以优先吸附 NH_3 物种而不是 H_2O。催化还原 NO 的机理如图 1 所示。由图 1 可见：200 ℃以下反应遵循 L-H 机理，气体中的氧气转变过程为吸附态氧—晶格氧—表面活性氧(O^-)。NO 则被吸附在表面并被 Mn^+ 氧化，与 O^- 反应生成 NO_2/NO_2^-/NO_3^- 物种，而气态 NH_3 则被吸附在表面的布朗斯特－劳里酸和路易斯酸位点上形成 NH_4^+(B)/NH_3(L)。高温条件下(200 ℃以上)反应则遵循 E-R 反应机理，NH_3 吸附形成的 NH_4^+(B)/NH_3(L)可被表面的 Mn^+ 氧化成 NH_3^+(B)/NH_2(L)。其中，NH_2(L)直接参与 NO 反应生成 NH_2NO 中间产物并分解为 N_2 和 H_2O，最终完成 NO 脱除。MENG 等[29]采用共沉淀法制备了 Sm-Mn 氧化物催化剂。Sm 的引入降低了 MnO_x 结晶度，同时增加了催化剂比表面积及表面活性物种的含量。LIU 等[30]采用超声浸渍法制备 Sm 改性的 Mn/TiO_2 催化剂。结果表明，在 110～250 ℃温度范围内20Mn-10Sm/TiO_2 催化剂脱硝活性高于 80%。Sm 的加入增加了催化剂表面弱酸位点，进一步由原位红外分析可知，由于大量—NH_2 存在于 20Mn-10Sm/TiO_2 催化剂表面，有利于 N—H 键断裂，加快了 SCR 反应速率。TANG 等[31]采用共沉淀法制备了锰锡二元复合氧化物进行低温脱硝活性测试。结果表明，当 n(Mn)/n(Sn)为 3∶1时，催化剂表现出最佳催化性能，120～200 ℃下 NO 转化率达 100%。催化剂优异的低温活性归结于形成的锰锡氧化物固溶体以及表面高含量 Mn^{4+}。GAO 等[32]采用 Co 或 Ni 掺杂合成 M-Mn-SnO_2 催化剂，研究发现，Co、Ni 掺杂增加了催化剂表面活性位点，显著拓宽了原有催化剂的活性窗口。

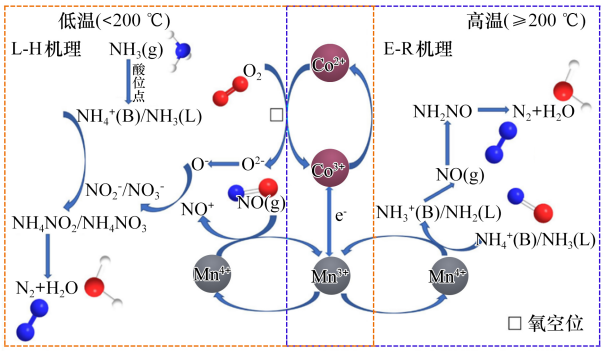


图 1　脱硝催化剂反应机理

Fig. 1　Reaction mechanism of denitration catalyst

综上，金属掺杂可以调控催化剂的比表面积，影响材料的酸性中心和吸附氧含量。而这也与低温锰基 SCR 催化剂的活性主要受其氧化还原性质和酸性的影响相对应。氧化还原性能的提高有利于活性中间体的形成，材料酸性影响反应物的吸附能力和活性。因此，锰基催化剂的强酸性和优异的氧化还原性能拓宽了催化剂的反应温度范围。这也是锰基脱硝催化剂制备中的重要调控指标。锰基催化剂低温脱硝活性强，在反应温度为 200 ℃时就基本可以实现 NO_x 的完全脱除。此外在锰基催化剂用于脱硝反应中，没有出现明显催化剂中毒失活导致脱除活性下降的现象，但在实际烟气工况中可能会有其他有毒气体对其产生影响，而这也是锰基催化剂用于实际工况烟气进行脱硝所要验证和完善的问题。

2　低温脱二噁英催化剂

目前用于实验室研发阶段催化氧化二噁英类物质的催化剂主要分为两类：① 贵金属催化剂：此类催化剂具备优异的低温脱除二噁英类物质性能[33-35]，但贵金属催化剂价格昂贵，反应中间过

程易生成多氯副产物等问题严重制约着此类催化剂的发展[36]。② 非贵金属催化剂：钒基[37]、铈基[38]、锰基[39]等催化剂同样常用于二噁英类污染物去除，此类催化剂价格低廉、来源广泛，逐渐成为研究者们关注的重点。其中，铈基、钒基催化剂温度窗口大多属于中温段[40]，难以满足低温脱除二噁英类物质的温度诉求；锰基催化剂环境友好，具有优异的低温脱除二噁英物质性能。同时，由于二噁英类物质的毒性极大、不易获取且检测困难，实验室一般不使用二噁英作为直接污染源。氯苯(CB)是生成二噁英的前驱物之一，与二噁英具有类似的分子结构。同时，CB 与烟气中二噁英的排放有很好的关联性，且催化氧化的活化能高于二噁英。因此，实验室常用 CB 作为二噁英的模拟物。

WENG 等[41]制备了多种结构形貌的 MnO_2 用于 CB 催化分解。该反应过程如图 2 所示。由图 2 可见，多种形貌 MnO_2 均产生含氯中间产物($CHCl_3$、CCl_4、C_2HCl_3 和 C_2Cl_4)，表明单一金属氧化物表面吸附的 CB 降解生成 HCl，同时发生亲电氯化过程。值得注意的是，α-MnO_2 催化产物中出现二噁英的前驱物二氯苯。催化剂表面丰富的氧空位活化 O_2 和 H_2O 并捕获不稳定的氯。而后，氯与游离的 H_2O 反应生成 HCl。其中，三种 MnO_2 相都产生了有毒的多氯副产物，包括 $CHCl_3$、CCl_4、C_2HCl_3 和 C_2Cl_4。这表明在 CB 氧化过程中发生了亲电氯化，通过进一步的亲核取代生成了氯苯酚。

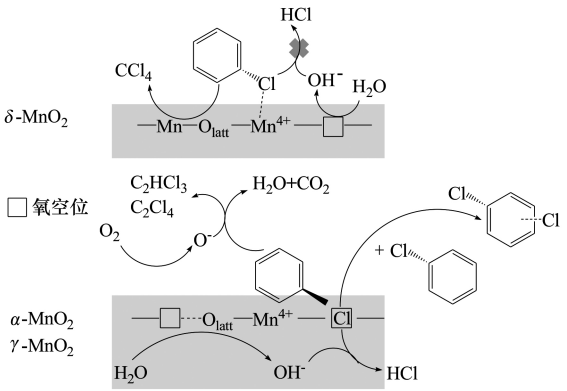


图 2 二噁英脱除过程

Fig. 2 Removal process of dioxin

因为 CB 的化学稳定改性较强，这对催化剂的催化性能要求更高。因此，脱除二噁英的锰基催化剂使用了多种元素掺杂制备而成。LIU 等[42]制备了一系列 Sm-Mn 钙钛矿－莫来石复合材料，经改性得到的该复合材料具有不同酸位点。SMPM-1.2 催化剂在 300 ℃条件下具有最优的催化稳定性，表面元素分析验证了该样品活性的变化趋势与催化剂表面($Mn^{4+}+Mn^{3+}$)/Mn^{2+} 比例变化具有一致性，但晶格氧和 Mn^{4+} 含量的提高对催化剂稳定性影响不大。LI 等[43]采用均相沉淀法制备了 Mn-Ti、Sn-Mn-Ti 催化剂用于 CB 的催化燃烧，活性测试结果表明，MT 和 SMT 均表现出优异的低温 CB 催化降解性能，180 ℃以下 CB 脱除效率为 90%。稳定性测试结果表明，引入 Sn 可以显著提高 Mn-Ti 催化剂对 CB 氧化反应的稳定性。催化剂热稳定性的提高归结于两个原因：① 氯物种脱附所需能量低；② 反应中间 MnO_xCl_y 含量降低。HUANG 等[44]制备的 $CuCe_{0.25}Mn_{1.75}O_4$/Crd 催化剂表现出高活性和良好的稳定性，结果表明，CeO_2 纳米棒结构有利于提高活性组分的分散度、弱酸量、比表面积等。此外，CeO_2 掺杂产生的高氧含量促进了 C—Cl 键断开以及 $Ce^{3+}\rightarrow Ce^{4+}$ 转换，促进 CB 开环降解。CHEN 等[45]采用氧化还原法在晶体 α-MnO_2 纳米棒(OMS)负载氧化铈。结果表明，所制备的 5.0% CeO_y/OMS 催化剂具有最高活性和稳定性，360 ℃时可实现 CB 的完全脱除。该方法有效增强 CeO_y 和 OMS 之间的界面效应，导致催化剂具有更高的酸度和更多的表面氧活性物种。罗邯予等[46]采用水热法制备了掺杂不同金属离子 Mn^{n+}(Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Ce^{4+})的 δ-MnO_2催化剂，结果表明，氯苯催化效率：AlMn > FeMn > CeMn > CuMn > δ-MnO_2 > CoMn。Al 掺杂导致催化剂表面活性氧含量提高、比表面积增大，从而表现出优异的低温活性。ZHU 等[47]制备了不同 Mn 含量的 Mn-Ce-Zr-O 催化剂用于 CB 催化燃烧。以 Mn 为主活性组分的无定形相纳米 MCZ-0.67 催化剂表现出最高的催化活性和稳定性，226 ℃时实现了 90% 的 CB 转化率。LI 等[48]采用共沉淀法制备了不同铈掺杂量和不同煅烧温度的铈锰铁复合氧化物催化剂用于 CB 催化氧化。结果表明，当煅烧温度为 400 ℃时，掺杂了 5% Ce 的铁锰催化剂的 CB 催化活性可达 99%。WANG 等[49]制备了不

同形貌的纳米 Ce-Mn 催化剂。CB 氧化活性遵循 CM-R > CM-P > CM-S 的顺序。结果表明，CM-S 催化剂的非活性平面 CB 吸附和 CB 分解产物对活性位的覆盖作用导致催化剂发生中毒失活现象。特别地，CM-R 催化剂上含 Cl 中间物种的脱除效率高，消耗的表面活性氧可由气相氧吸附作用补充，因此 CM-R 催化剂表现出稳定性。CHEN 等[50]通过水解驱动氧化还原法合成锰铈复合氧化物，得到 3Mn1Ce 在中温下 CB 去除性能良好。催化剂的高性能与 Ce 均匀引入有关，从而产生更高的结构稳定性和可逆的还原性。LIANG 等[51]采用等体积浸渍法制备了 Ru/TiO_2 和 $Ru-Ce/TiO_2$ 催化剂，测试其对 CB 的催化氧化反应。结果表明，Ce 的引入使得催化剂的 T_{10} 和 T_{90}（CB 转化率分别为 10% 和 90% 的温度点）分别降低了 50 ℃和 60 ℃。原因归结于 CeO_2 和 Ru 物种相互作用形成 Ru—O—Ce 促进了电子转移，提高了表面氧的迁移率，并抑制了氯化副产物的产生。

锰基催化剂在催化脱除 CB 的活性相对较高，反应温度为 300 ℃时基本完成 CB 的完全脱除。但锰基催化剂在催化脱除 CB 的过程中，易出现催化剂中毒从而失活的现象。现有研究指出，其中毒的普遍原因是 CB 在解环脱氯的过程中，生成了含氯中间产物覆盖催化剂的活性点位并产生竞争性吸附，从而导致催化剂活性急剧下降，而这也是锰基催化剂所要克服的重大挑战。

3　低温同时脱硝脱二噁英催化剂

锰基催化剂在对 CB 的脱除中展现出了比较好的催化活性。同时，也有学者对锰基催化剂用于 NO_x 与 CB 的协同处理进行了相关尝试。SHAO 等[52]合成了 4 种隧道结构晶型的单一锰氧化物 α-MnO_2、β-MnO_2、γ-MnO_2 和 δ-MnO_2 用于 NO 和甲苯的单独和同时催化。催化反应机理如图 3 所示。由图 3 可见，在低温条件下，甲苯显著抑制了 NO 转化，NO_x 的脱除率接近于零。在甲苯、一氧化氮、氧气共存条件下，氧气与甲苯优先反应是导致该情况发生的主要原因。然而，这种竞争机制主要发生于低温环境，高温时的竞争机制不明显。低温条件下甲苯占据了大部分活性位点，因此 O_2 更倾向于与甲苯反应，生成 CO_2 和 H_2O。温度升高会加速甲苯的氧化，从而恢复被中间产物占据的活性位点，进一步为 NO 提供吸附位点。NO 与甲苯存在竞争性吸附。而在高温阶段，NO 和甲苯之间的竞争效应，以及两者之间的相互作用减弱。

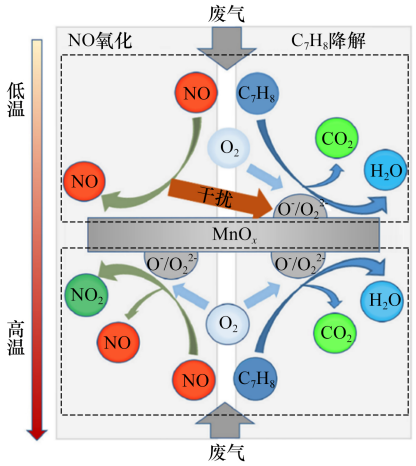


图 3　催化氧化 NO 和甲苯的相互作用机理

Fig. 3　Interaction mechanism of catalytic oxidation of NO and toluene

在 NO_x 与 CB 协同脱除反应中，两种污染物的相互作用、反应温度以及催化剂的不同性能需求使得两种污染物的协同处理的难度更高。因此，一些学者尝试使用多种元素掺杂的方式进行两种污染物的协同处理。ZANG 等[53]采用溶胶－凝胶法制备了不同 Fe 掺杂量的 $CeNb_3Fe_x/TiO_2$ 催化剂，并研究其对 NO_x 和 CB 的协同去除效果。结果表明，$CeNb_3Fe_{0.3}/TiO_2$ 催化剂具有最佳的催化性能，260 ℃以上的 NO_x 转化率大于 95%，同时 CB 的存在有利于 NO_x 脱除和提高催化剂的 N_2 选择性。Fe 对 Ce 和 Nb 氧化还原性能的调制作用，产生了大量的氧空位和酸位点，使得 $CeNb_3Fe_{0.3}/TiO_2$ 催化剂有利于 NO_x 还原和 CB 氧化。原位 DRIFTS 结果表明，催化剂上的 NH_3-SCR 反应主要符合 L-H 机理（< 350 ℃）和 E-R 机理（> 350 ℃）。WANG 等[54]制备了 MnO_x-CeO_2/TiO_2 催化剂用于同时脱硝脱二氯苯。150 ℃单独反应时 $Mn_{0.15}Ce_{0.1}$/Ti 催化剂表现出 97.1% 的 NO 和 51.6% 的 o-DCBz（1,2-二氯苯）去除效率。然而污染物协同去除效率较低，原因有两点：① 部分 o-DCBz 氧化副产物吸附于催化剂表面；② o-DCBz 脱氯过程导致催化剂

中活性组分氯中毒，使催化剂发生不可逆失活现象。JIN[55]等制备了系列 WZ/TCM 催化剂，分别研究了 NO、二噁英独立和共催化脱除。350～500 ℃条件下 NO 转化率达 100%，CB 催化活性高于 85%。WZ/TCM 催化剂的主活性组分提供了催化剂固体酸量，其载体比表面积大、氧化还原性能高，使得催化剂具备优异性能。原位 DRIFTS 结果证实，低温时，WZ/TCM 催化剂的 NH_3-SCR 反应遵循 L-H 机理，CB 催化氧化反应主要表现为 CB 上氯原子的脱除。YANG 等[56]采用均相沉淀法制备不同 n(Nb)/n(Mn)的锰基催化剂用于低温协同去除 NO_x 和 CB。$MnNb_xCe_{0.2}O_x$ 系列催化剂具有优异的脱硝活性，110～200 ℃温度区间内脱硝活性均高于 90%，其中，$MnNb_{0.4}Ce_{0.2}O_x$ 催化剂的 CB 催化活性最高，220 ℃时的脱除率达到 96%。进一步分析发现，CB 和NO_x + NH_3 共存气氛对催化剂单独 NH_3-SCR 和单独 CB 催化氧化过程均有促进作用。GAN 等[57]采用 MnO_x-CeO_2 催化剂同时去除 NO_x 和 CB 并研究了催化剂的反应机理。在低温(200～300 ℃)条件下，CB 上的氯原子快速脱除并发生亲电交换效应吸附于催化剂表面，该过程有效降低了 NH_3-SCR 过程副产物 N_2O、NO_2 的生成量，但严重影响催化剂脱硝脱氯苯活性。NO、O_2 的存在有利于提高催化剂低温 CB 脱除效率，但过量 NH_3 易与 CB 发生竞争吸附现象。催化剂表面脱硝中间产物与氯原子形成 HCl、氯化烃等物质，促进了催化剂表面含氯中间物种的脱附过程，因此有利于提高 MnO_x-CeO_2 催化剂低温稳定性。

锰基催化剂在两种污染物的协同脱除中也展现出了优异的氧化还原性能和低温催化活性，但在协同反应中的稳定性较差且易中毒。中毒主要表现为副产物吸附于催化剂表面占据其活性点位，以及低温反应条件下 NH_3 易与 CB 发生竞争现象导致 CB 的脱除效率大大降低。在两种污染物协同脱除的工况条件下，温度在 300 ℃以上才能取得一定的 CB 脱除效率。这也是协同脱除机理难以厘清、催化剂中毒问题难以确定的重要原因，而目前对于 NO_x 与二噁英协同催化脱除的研究还比较少。

4 结 语

（1）无论是单一锰氧化物还是经元素掺杂形成的复合氧化物锰基催化剂，其应用于低温 NH_3-SCR 反应时，如何提高其表面 Mn^{4+} 含量、表面吸附含氧量、表面酸位点数量等，是进一步提高此类催化剂低温脱硝活性的关键问题。而锰基催化剂在应用于脱二噁英的过程中，催化剂制备要注重材料整体比表面积以及催化剂抗 Cl 中毒性能的提高。

（2）锰基催化剂在协同脱除 NO_x 和二噁英方面具有较大潜力，但同时锰基催化剂仍旧存在低温氯中毒现象严重、催化活性不高等问题。而这些问题都指向酸性位点和氧化位点的协同作用是完成二噁英和 NO_x 高效协同催化的重要因素。同时，如何降低反应物以及反应中间产物之间的相互影响是实现协同催化的阶段性难题。此外，对于二噁英和 NO_x 协同催化的反应机理以及多反应之间的相互作用尚未明确，还需进一步探索。而采用多种元素掺杂形式制备多元复合催化剂是提高协同脱除性能的重要路径，其中镧系及过渡金属元素对于锰基催化剂低温活性的提高及抗氯中毒性能的提升具有显著效果。

（3）虽然因为催化稳定性问题并未能取得大规模工业化应用，但锰基催化剂用于 NO_x、二噁英以及两种污染物的协同脱除有着非常高的应用潜力。未来的研究应着重提高催化剂的稳定性，继续完善和优化锰基催化材料的制备方法及材料各项性能调控，使其能够实现实际工况烟气的稳定处理。

参考文献：

[1] 边瑶,王博,沈伯雄,等. 钢铁烧结烟气多污染物协同控制研究进展[J]. 现代化工,2022,42(12):24－29.
BIAN Yao, WANG Bo, SHEN Boxiong, et al. Research progress on collaborative control of multi pollutants in sintering flue gas in iron and steel industry[J]. Modern Chemical Industry,2022,42(12):24－29.

[2] ADNAN A, MAHMUD S, UDDIN M R, et al. Energy, Exergy, Exergoeconomic, and environmental (4E) analyses of thermal power plants for municipal solid waste to energy application in Bangladesh[J]. Waste

Management,2021,134:136 – 148.

[3] 高继贤,刘静,曾艳,等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在钢铁行业的应用与分析Ⅱ:工程应用[J]. 烧结球团,2012,37(2):61 – 66.
GAO Jixian,LIU Jing,ZENG Yan,et al. Application and analysis of dry activated coke (carbon) process of sintering flue gas purification technology in iron and steel industry (Ⅱ)[J]. Sintering and Pelletizing, 2012, 37(2):61 – 66.

[4] JUNG H,PARK E,KIM M,et al. Pilot-scale evaluation of a novel TiO_2-supported V_2O_5 catalyst for $DeNO_x$ at low temperatures at a waste incinerator[J]. Waste Management,2017,61:283 – 287.

[5] CAO J, ROHANI S, LIU W Z, et al. Influence of phosphorus on the NH_3-SCR performance of CeO_2-TiO_2 catalyst for NO_x removal from co-incineration flue gas of domestic waste and municipal sludge[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2022,610:463 – 473.

[6] WENG X L,XUE Y H,CHEN J K,et al. Elimination of chloroaromatic congeners on a commercial V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst:The effect of heavy metal Pb[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,387:121705.

[7] HUANG X,WANG D,YANG Q L,et al. Multi-pollutant control(MPC) of NO and chlorobenzene from industrial furnaces using a vanadia-based SCR catalyst[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2021,285:119835.

[8] 贾汉忠,宋存义,戴振中,等. 烧结过程中二噁英的产生机理和控制[J]. 烧结球团,2008,33(1):25 – 30.
JIA Hanzhong, SONG Cunyi, DAI Zhenzhong, et al. Generation mechanism of dioxin in sintering process and its emission control[J]. Sintering and Pelletizing,2008, 33(1):25 – 30.

[9] 周海成,高志芳,龙红明,等. 烧结烟气中 NO_x 治理技术及发展趋势[J]. 洁净煤技术,2021,27(5):77 – 88.
ZHOU Haicheng,GAO Zhifang,LONG Hongming,et al. Governance technology and development trend of NO_x in sintering[J]. Clean Coal Technology,2021,27(5):77 – 88.

[10] WEN Z G,DI J H,LIU S T,et al. Evaluation of flue-gas treatment technologies for municipal waste incineration:A case study in Changzhou,China[J]. Journal of Cleaner Production,2018,184:912 – 920.

[11] SETYAN A,PATRICK M,WANG J. Very low emissions of airborne particulate pollutants measured from two municipal solid waste incineration plants in Switzerland [J]. Atmospheric Environment,2017,166:99 – 109.

[12] XU J Q,CHEN G R,GUO F,et al. Development of wide-temperature vanadium-based catalysts for selective catalytic reducing of NO_x with ammonia: Review[J]. Chemical Engineering Journal,2018,353:507 – 518.

[13] XU J Q, YU H J, ZHANG C, et al. Development of cerium-based catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides:A review[J]. New Journal of Chemistry, 2019,43(10):3996 – 4007.

[14] 张洪亮,龙红明,李家新,等. 铁基催化剂用于氨选择性催化还原氮氧化物研究进展[J]. 无机化学学报,2019,35(5):753 – 768.
ZHANG Hongliang, LONG Hongming, LI Jiaxin, et al. Research progress in iron-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry,2019,35(5):753 – 768.

[15] HUSNAIN N,WANG E L,LI K,et al. Iron oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2019,35(2):239 – 264.

[16] 喻成龙,黄碧纯,杨颖欣. 分子筛应用于低温 NH_3-SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2015,43(3):143 – 151.
YU Chenglong,HUANG Bichun,YANG Yingxin. Review on application of molecular sieve to denitration catalysts for low-temperature NH_3-SCR[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2015,43(3):143 – 151.

[17] 刘福东,单文坡,石晓燕,等. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO 的非钒基催化剂研究进展[J]. 催化学报,2011,32(7):1113 – 1128.
LIU F D,SHAN W P,SHI X Y,et al. Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. Chinese Journal of Catalysis (Chinese Version),2011,32(7):1113 – 1128.

[18] QI Y F,SHAN X W,WANG M T,et al. Study on low-temperature SCR denitration mechanisms of manganese-based catalysts with different carriers[J]. Water,Air,& Soil Pollution,2020,231(6):289.

[19] TANG C J,ZHANG H L,DONG L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(5):1248 – 1264.

[20] WANG H, CHEN H, WANG Y, et al. Performance and mechanism comparison of manganese oxides at different valence states for catalytic oxidation of NO[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1161 – 1172.

[21] YANG R N, PENG S M, LAN B, et al. Oxygen defect engineering of β-MnO_2 catalysts via phase transformation for selective catalytic reduction of NO[J]. Small, 2021, 17(43): e2102408.

[22] CHEN H, WANG Y, LÜ Y K. In-situ DRIFTS for reaction mechanism and SO_2 poisoning mechanism of NO oxidation over γ-MnO_2 with good low-temperature activity [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(3): 753 – 765.

[23] HUANG Q L, ZHAO P Z, WANG W W, et al. In situ fabrication of highly dispersed co-Fe-doped-δ-MnO_2 catalyst by a facile redox-driving MOFs-derived method for low-temperature oxidation of toluene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(48): 53872 – 53883.

[24] JIANG H X, WANG J, ZHOU J L, et al. Effect of promoters on the catalytic performance and SO_2/H_2O resistance of α-MnO_2 catalysts for low temperature NH_3-SCR[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(4): 1760 – 1768.

[25] WANG X B, ZHOU J, JIANG C J, et al. Precursor and dispersion effects of active species on the activity of Mn-Ce-Ti catalysts for NO abatement[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(12): 1991 – 1999.

[26] 宋忠贤,宁平,李昊,等. 不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO_2-MnO_x 催化剂低温 NH_3 选择性催化还原 NO 的影响[J]. 分子催化,2015,29(5):422 – 430.
SONG Zhongxian, NING Ping, LI Hao, et al. Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO_2-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2015(29): 422 – 430.

[27] REN S, YANG J, ZHANG T S, et al. Role of cerium in improving NO reduction with NH_3 over Mn-Ce/ASC catalyst in low-temperature flue gas[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 133: 1 – 10.

[28] ZHU Y J, XIAO X X, WANG J T, et al. Enhanced activity and water resistance of hierarchical flower-like Mn-Co binary oxides for ammonia-SCR reaction at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 150989.

[29] MENG D M, ZHAN W C, GUO Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH_3-SCR of NO_x at low temperature: Promotional role of Sm and its catalytic performance[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10): 5973 – 5983.

[30] LIU L J, XU K, SU S, et al. Efficient Sm modified Mn/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 592: 117413.

[31] TANG X F, LI J H, WEI L S, et al. MnO_x-SnO_2 catalysts synthesized by a redox coprecipitation method for selective catalytic reduction of NO by NH_3[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(6): 531 – 536.

[32] GAO F Y, YANG C, TANG X L, et al. Co^- or Ni^- modified Sn-MnO_x low-dimensional multi-oxides for high-efficient NH_3-SCR de-NO_x: Performance optimization and reaction mechanism[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 113: 204 – 218.

[33] LIU X L, CHEN L, ZHU T Y, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over noble metals (Pd, Pt, Ru, Rh) and the distributions of polychlorinated by-products[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 90 – 98.

[34] LIANG W J, DU X Y, ZHU Y X, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pd-TiO_2/Pd-Ce/TiO_2 catalysts[J]. Catalysts, 2020, 10(3): 347.

[35] YE M, CHEN L, LIU X L, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over ruthenium-ceria bimetallic catalysts [J]. Catalysts, 2018, 8(3): 116.

[36] 王望龙. 锰基金属氧化物催化氧化氯苯类有机物的反应过程与副产物控制研究[D]. 杭州:浙江大学,2019.
WANG Wanglong. Study on the reaction process and by-product control in the catalytic oxidation of chlorobenzene organics by manganese-based metal oxides[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.

[37] GANNOUN C, DELAIGLE R, GHORBEL A, et al. V_2O_5/TiO_2 and V_2O_5/TiO_2-SO_4^{2-} catalysts for the total oxidation of chlorobenzene: One-step Sol-gel preparation vs. two-step impregnation [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(9): 2344 – 2350.

[38] LONG G Y, CHEN M X, LI Y J, et al. One-pot synthesis of monolithic Mn-Ce-Zr ternary mixed oxides catalyst for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 964 – 973.

[39] TAO H Y, LI J, MA Q Y, et al. Synthesis of W-Nb-O solid acid for catalytic combustion of low-concentration monochlorobenzene[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123045.

[40] GU Y F, CAI T, GAO X H, et al. Catalytic combustion of chlorinated aromatics over WO_x/CeO_2 catalysts at low temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248: 264 – 276.

[41] WENG X L, LONG Y, WANG W L, et al. Structural effect and reaction mechanism of MnO_2 catalysts in the catalytic oxidation of chlorinated aromatics[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(5): 638 – 646.

[42] LIU L Z, ZHOU B, LIU Y W, et al. In-situ regulation of acid sites on Mn-based perovskite@ mullite composite for promoting catalytic oxidation of chlorobenzene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 1866 – 1873.

[43] LI J W, ZHAO P, LIU S T. SnO_x-MnO_x-TiO_2 catalysts with high resistance to chlorine poisoning for low-temperature chlorobenzene oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 482: 363 – 369.

[44] HUANG Q, XU G D, ZHANG K Q, et al. Improved activity and stability of chlorobenzene oxidation over transition metal-substituted spinel-type catalysts supported on cordierite [J]. Catalysis Letters, 2021, 151(8): 2313 – 2325.

[45] CHEN J, CHEN X, YAN D X, et al. A facile strategy of enhancing interaction between cerium and manganese oxides for catalytic removal of gaseous organic contaminants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 396 – 407.

[46] 罗邯予，胡立扬，王恺莹，等. 金属离子水热法掺杂 δ-MnO_2 及其催化氧化氯苯性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(3): 413 – 421.
LUO Hanyu, HU Liyang, WANG Kaiying, et al. Preparation by hydrothermal method and property of catalytic oxidation of gaseous chlorobenzene for metal ion doped MnO_2[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019(35): 413 – 421.

[47] ZHU L, LI X, LIU Z Y, et al. High catalytic performance of Mn-doped Ce-Zr catalysts for chlorobenzene elimination[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 675.

[48] LI A Q, LONG H M, ZHANG H L, et al. High-yield synthesis of Ce modified Fe-Mn composite oxides benefitting from catalytic destruction of chlorobenzene [J]. RSC Advances, 2020, 10(17): 10030 – 10037.

[49] WANG Y, DENG W, WANG Y F, et al. A comparative study of the catalytic oxidation of chlorobenzene and toluene over Ce-Mn oxides[J]. Molecular Catalysis, 2018, 459: 61 – 70.

[50] CHEN J, CHEN X, CHEN X, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x-based catalyst for oxidation of aromatic VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 825 – 835.

[51] LIANG W J, ZHU Y X, REN S D, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene at low temperature over Ru-Ce/TiO_2: High activity and high selectivity[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 623: 118257.

[52] SHAO J M, WANG Z H, LIU P X, et al. Interplay effect on simultaneous catalytic oxidation of NO_x and toluene over different crystal types of MnO_2 catalysts[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(4): 5433 – 5441.

[53] ZANG P C, LIU J, LIU X Q, et al. Remarkable enhancement in the N_2 selectivity of NH_3-SCR over the $CeNb_3Fe_{0.3}/TiO_2$ catalyst in the presence of chlorobenzene [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(13): 19309 – 19323.

[54] WANG Q L, HUANG X N, FENG Y H, et al. Interaction mechanism study on simultaneous removal of 1, 2-dichlorobenzene and NO over MnO_x-CeO_2/TiO_2 catalysts at low temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(13): 4820 – 4830.

[55] JIN Q J, SHEN Y S, MEI C Q, et al. Catalytic removal of NO and dioxins over W-Zr-O_x/Ti-Ce-Mn-O_x from flue gas: Performance and mechanism study[J]. Catalysis Today, 2022, 388: 372 – 382.

[56] YANG B, JIN Q J, HUANG Q, et al. Synergetic catalytic removal of chlorobenzene and NO_x from waste incineration exhaust over $MnNb_{0.4}$ $Ce_{0.2}$ O_x catalysts: Performance and mechanism study[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(11): 1178 – 1189.

[57] GAN L N, WANG Y, CHEN J J, et al. The synergistic mechanism of NO_x and chlorobenzene degradation in municipal solid waste incinerators[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(16): 4286 – 4292.