

燃煤电厂新型 Fe/ZSM-5 基 CO-SCR 催化剂性能

姚卫强¹, 刘子林², 刘晓刚³, 步晓波¹, 马少丹², 金卫¹,

杨兴隆¹, 王剑雄¹, 刘文韬¹, 林德海², 王虹³

(1. 国能大武口热电有限公司 宁夏回族自治区 石嘴山 753000; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211; 3. 北京石油化工学院 北京 102627)

摘要: 在实现碳中和目标的关键时期, 燃煤电厂经常面临低负荷运行带来的烟气中 CO 污染问题, 这对 CO 与 NO_x 协同脱除技术提出了新的挑战。以低温浸渍法制备的 Fe/ZSM-5(*x*) 系列催化剂为研究对象, 通过改变催化剂中的硅铝比(Si/Al 质量比), 研究其对 CO 选择性催化还原(CO-SCR)活性的影响。所制备的催化剂 Fe/ZSM-5(*x*) (*x*=25、46、70、81) 经过 X 射线衍射(XRD)、比表面积和孔径分析(BET)、H₂ 温度程序还原(H₂-TPR)、NO 温度程序脱附(NO-TPD)和 NH₃ 温度程序脱附(NH₃-TPD)等多种表征手段的分析。研究结果揭示了 Fe/ZSM-5(70) 因较大的比表面积、出色的氧化还原性能及 NO 优异吸附脱附特性, 600 °C 时 NO 转化率达 76.6%, 具有优异的 CO-SCR 脱硝性能。研究结果对于理解硅铝比对 Fe/ZSM-5 系列催化剂活性的影响具有重要意义, 为提高燃煤电厂在低负荷条件下的污染物脱除效率提供科学依据。

关键词: 硅铝比; CO; 氮氧化物; CO-SCR; Fe/ZSM-5; 催化剂

中图分类号: X701 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)S1-0204-06

Performance of novel Fe/ZSM-5-based CO-SCR catalysts for coal-fired power plants

YAO Weiqiang¹, LIU Zilin², LIU Xiaogang³, BU Xiaobo¹, MA Shaodan², JIN Wei¹,

YANG Xinglong¹, WANG Jianxiong¹, LIU Wentao¹, LIN Dehai², WANG Hong³

(1. China Energy Dawukou Thermal Power Co., Ltd., Shizuishan 753000, China; 2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China; 3. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102627, China)

Abstract: In the context of achieving carbon neutrality, coal-fired power plants are increasingly confronted with the challenge of CO pollution during low-load operations, posing new technical challenges for the synergistic removal of CO and NO_x. This study focused on the preparation of Fe/ZSM-5(*x*) catalysts (*x*=25, 46, 70, 81) via a low-temperature impregnation method and investigated the effect of the Si/Al ratio on the CO selective catalytic reduction (CO-SCR) activity of these catalysts. Characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), NO temperature-programmed desorption (NO-TPD), and NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD) were utilized to evaluate the catalysts' properties. The results show that the Fe/ZSM-5(70) catalyst, with a higher Si/Al ratio, exhibited a larger surface area, superior redox capabilities, and better NO adsorption-desorption properties. This leads to a high conversion rate of NO at 76.6% at 600 °C, indicating its enhanced CO-SCR de NO_x performance. These findings significantly contribute to understanding the impact of the Si/Al ratio on the activity of the Fe/ZSM-5 series catalysts and offer a scientific basis for improving the efficiency of pollutant removal under low-load conditions in coal-fired power plants.

Key words: Si/Al ratio; carbon monoxide; nitrogen oxides; CO-SCR; Fe/ZSM-5; catalyst

0 引言

在全球“双碳”目标推动下, 燃煤电厂作为传统

能源的主力军正面临着转型升级的新挑战。为适应可再生能源发电的不稳定性, 燃煤电厂需提升其作为调峰辅助的能力。在此背景下, 国家发展和改革

收稿日期: 2023-11-06; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23110601

作者简介: 姚卫强(1986—), 男, 安徽宣城人, 副高级工程师。E-mail: yaoweiqiang006@163.com

引用格式: 姚卫强, 刘子林, 刘晓刚, 等. 燃煤电厂新型 Fe/ZSM-5 基 CO-SCR 催化剂性能[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(S1): 204-209.

YAO Weiqiang, LIU Zilin, LIU Xiaogang, et al. Performance of novel Fe/ZSM-5-based CO-SCR catalysts for coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 204-209.

委员会、能源局出台的新政策旨在提升燃煤机组的最低发电出力至额定负荷的 35% 以上^[1]。然而,这种转型过程不仅是技术挑战,也带来了新的环境问题。特别是在低负荷运行条件下,烟气温度下降导致 CO 排放量增加,而传统的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂无法有效去除 $CO^{[2-3]}$ 。因此,开发一种能在低温下同时去除 CO 和 NO_x 的技术——CO-SCR 技术尤为重要^[4-5]。

分子筛催化剂由于其独特的孔道结构、优异的热稳定性和高选择性,在低温 SCR 反应中显示出巨大潜力^[6-9]。Fe/ZSM-5 作为这类催化剂的代表,已有研究证实其在添加水蒸气后活性显著提升,且在碱性条件下催化效能更佳^[10]。张奎等^[11-13]指出硅铝比显著影响 Fe/ZSM-5 催化剂的结构和性能。此外,LEI 等^[14-15]强调硅铝比在低温条件下对催化剂活性的关键作用。

笔者通过低温浸渍法制备了不同 Si/Al 比的 Fe/ZSM-5(x)($x = 25, 46, 70, 81$)催化剂,并综合运用 XRD、BET、 H_2 -TPR、NO-TPD、 NH_3 -TPD 等表征技术,系统研究了 Si/Al 比对 Fe/ZSM-5 催化剂结构特性及其 CO-SCR 活性的影响。这些研究成果不仅为 Fe/ZSM-5 催化剂的设计提供了理论依据,也为燃煤电厂低温烟气脱硝技术的实际应用奠定了基础。

1 试 验

1.1 催化剂制备

催化剂制备过程中,将硝酸根按一定比例溶解于去离子水中。将 ZSM-5 沸石(H 型)添加到溶液中,在 40 °C 持续搅拌 4 h,以保证充分混合。搅拌完成后,将混合物静置 12 h 以达到沉降平衡。使用设定在 60 °C 的旋转蒸发器对混合物进行烘干,以获得催化剂粉体。得到的催化剂前体随后在 110 °C 环境中干燥 12 h,以去除多余水分。将干燥后的催化剂前体在 700 °C 马弗炉中焙烧 4 h,完成催化剂合成。所制备的催化剂硅铝比例为 25,且含相对于支撑的 ZSM-5 质量分数 3% 的 Fe,命名为 Fe/ZSM-5(25)。以相同方式制备催化剂 Fe/ZSM-5(46)、Fe/ZSM-5(70)、Fe/ZSM-5(81)。

1.2 催化剂表征

催化剂的 X-射线衍射(XRD)表征采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2600/PC X-射线衍射装置。该装置使用工作电压 40 kV、电流 100 mA 的铜靶 $K\alpha$ 射线作为激发源。XRD 扫描范围设置为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$,每步扫描角度增

量为 0.02° 。

BET 试验采用美国 Micromeritics 公司制造的型号 ASAP 2020 的物理吸附装置进行。 N_2 作为吸收气,He 作为载体,试验采用 0.15 g (0.250 ~ 0.425 mm)的催化剂,采用 BET 方程计算催化剂的比表面积。

采用 PJ-05TDC 小型固定床反应装置(北京石式嘉祺致远技术开发有限公司生产)进行 H_2 -TPR、NO-TPD 及 NH_3 -TPD 试验,称取催化剂(0.250 ~ 0.425 mm)0.15 g,在 550 °C (加热速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 下以 N_2 (流速 30 mL/min)进行 60 min 预处理,待其冷却至室温,切换为相应气体进行 H_2 -TPR、NO-TPD 及 NH_3 -TPD 测试,利用气相色谱法对氢气(质荷率 $m/z = 2$)、NO(质荷比 $m/z = 30$)和 NH_3 (质荷比 $m/z = 16$)进行实时测量。

1.3 催化剂评价

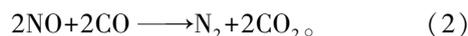
为了评估催化剂活性,使用 KLYT 小型试验设备进行试验研究。将 0.3 g 催化剂暴露在流速 100 mL/min 的反应气中,其中包含 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 的 NO、 $1\ 500 \times 10^{-6}$ 的 CO, N_2 作为平衡气。 NO_x 浓度通过 42C-HL 型的氮-氧分析器进行测量,而 CO 含量使用 Porapak N 色谱柱分离,通过甲烷转化炉转化后,使用 SP-3420A 型气相色谱仪的 FID 检测器进行在线检测分析。

CO 和 NO 转化率定义为

$$\alpha = \frac{C_0(NO_x) - C_1(NO_x)}{C_0(NO_x)} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, α 为 CO 转化率; $C_0(NO_x)$ 为入口 NO_x 浓度; $C_1(NO_x)$ 为出口 NO_x 浓度。

以上公式考虑了催化剂对 NO 和 CO 的净转化效果,反应方程式为



2 结果与讨论

2.1 物理化学性能

2.1.1 XRD 表征结果

Fe/ZSM-5(x)($x = 25, 46, 70, 81$)催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示,通过 XRD 技术确定了具有不同硅铝比的 Fe 改性 ZSM-5 催化剂的物相分析^[16]。由图 1 可知,所有样品均出现归属 ZSM-5 的特征衍射峰,未检测到归属 Fe 物种的特征衍射峰,可能是铁物种高度分散在载体表面和孔道内,或铁负载量低于检测限^[14,17]。

2.1.2 BET 表征结果

催化剂 Fe/ZSM-5(x)($x = 25, 46, 70, 81$)的

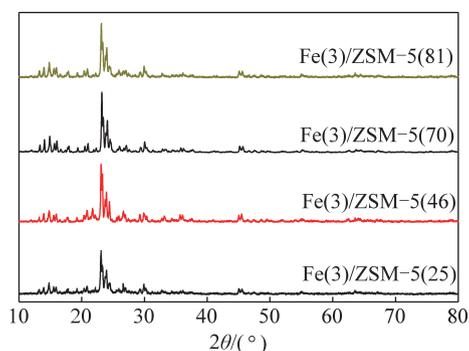


图 1 Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$)
催化剂的 XRD 谱图

BET 试验结果见表 1。可知该材料的表面积随硅铝比增加呈先上升后下降的趋势,其比表面高达 $359.51 \text{ m}^2/\text{g}$,为铁在载体表面有效分布提供便利,同时为更多活性中心提供方便。

表 1 Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$) 催化剂
的 BET 表征结果

催化剂	BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Fe/ZSM-5(25)	238.39
Fe/ZSM-5(46)	274.64
Fe/ZSM-5(70)	359.51
Fe/ZSM-5(81)	319.92

2.1.3 H_2 -TPR 表征结果

Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$) 催化剂的

表 2 Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$) 催化剂的 H_2 -TPR 测试

催化剂	总峰面积/ 10^9	峰 a		峰 b		峰 c		峰 d	
		温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^9						
Fe/ZSM-5(25)	22.3	406	5.68	439	5.56	559	5.11	611	5.95
Fe/ZSM-5(46)	31.72	392	6.84	410	6.94	508	8.96	549	8.98
Fe/ZSM-5(70)	31.17	379	9.23	410	9.58	501	6.01	527	6.35
Fe/ZSM-5(81)	21.57	400	8.54	440	9.74	530	1.56	550	1.73

在 SCR 反应中,催化剂的氧化还原能力与 SCR 活性密切相关^[20]。一般认为,还原峰温度越高,催化剂越难被还原;还原峰面积越大,催化剂的还原度越高,形成的活性中心数目就越多,催化剂活性越好^[21]。

由图 2 可知,随硅铝比增大,还原峰温度先降低再升高,其中 Fe/ZSM-5(70)的各还原峰温度较低,分别为 379、410、501 和 527 $^{\circ}\text{C}$,总峰面积较大,催化剂易被还原,形成的活性位点较多。同时,图中低温峰(a 峰、b 峰)面积大而高温峰(c 峰、d 峰)面积小,说明催化剂主要以 Fe^{3+} 形式存在。有学者认为,Fe/ZSM-5 催化剂中孤立 Fe^{3+} 数量与低温还原性能有

H_2 -TPR 谱图如图 2 所示。可知还原峰对应的温度区间较广,将 H_2 -TPR 分峰处理,催化剂的 H_2 还原曲线均被分成 4 个还原峰,按还原峰温度由低到高分别标记 a、b、c、d,还原峰温度和面积见表 2。结合表 2 和图 2 可知,催化剂还原过程有 2 个阶段,低温还原峰($<430 \text{ }^{\circ}\text{C}$)归属 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的还原,包括孤立 Fe^{3+} 物种(a 峰)和低聚态 Fe_2O_3 物种(b 峰)的还原,高温还原峰($430 \sim 730 \text{ }^{\circ}\text{C}$)归属 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 的还原,包括高度分散的铁氧化物(c 峰)和聚合态的铁氧化物(d 峰)的还原^[17-18]。此外,研究表明高聚态 FeO_x 颗粒的还原发生在 $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,然而,图 2 发现所有 Fe/ZSM-5 催化剂的还原峰在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 前结束,表明所制备 Fe/ZSM-5 催化剂中未形成高聚态 FeO_x 颗粒^[19]。

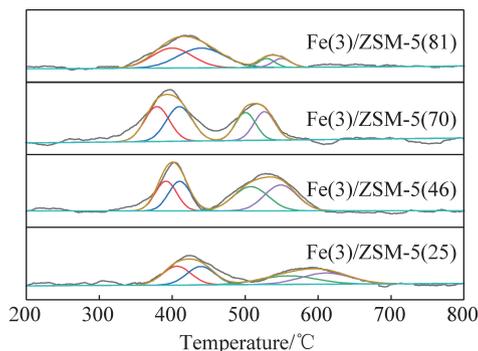


图 2 Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$)
催化剂的 H_2 -TPR 谱图

关^[17]。Fe/ZSM-5(70)在 a 峰温度为 $379 \text{ }^{\circ}\text{C}$,还原峰面积较大,低温还原性能较好。此外,Fe/ZSM-5(81)在 c 峰和 d 峰处的温度较高,峰面积较小,高温还原性较差。

2.1.4 NO-TPD 表征结果

Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$) 催化剂的 NO-TPD 谱图如图 3 所示。可知除 Fe/ZSM-5(25) 催化剂外,其他催化剂均有 2 个脱附峰,即存在 2 种不同吸附活性位:前者是物理吸附的 NO 物种,后者是化学吸附的 NO 物种。Fe/ZSM-5(x) ($x=25, 46, 70, 81$) 催化剂 NO 脱附峰温度和面积见表 3。可知随硅铝比增大,脱附峰的总面积先增大后减小,反映

催化剂吸脱附能力随硅铝比的变化而变化。Fe/ZSM-5(25) 催化剂的脱附峰面积相对较小,只出现一个脱附峰,表明其对 NO 的吸附与解吸能力较弱。而 Fe/ZSM-5(46) 和 Fe/ZSM-5(70) 催化剂的脱附峰面积较大且脱附温度较高,这表明这 2 种材料在 NO 的吸附与解吸方面表现出良好的性能,能够有效促进 CO-SCR 脱硝过程。另一方面,Fe/ZSM-5(81) 分子筛的 NO 脱附峰面积相对较低,可能导致其在 NO 的吸附/解吸性能下降,从而影响整体的催化效率。

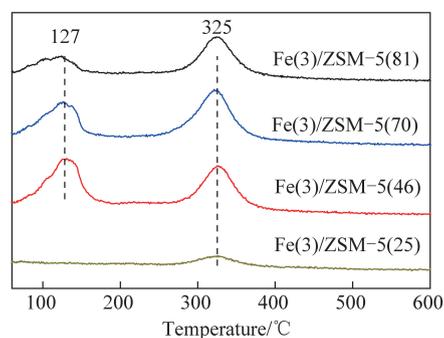


图 3 Fe/ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比 25、46、70、81) 催化剂的 NO-TPD 谱图

表 3 Fe/ZSM-5(x) ($x = 25, 46, 70, 81$) 催化剂的 NO-TPD 测试

催化剂	总峰面积/ 10^9	峰 a		峰 b	
		温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^9	温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^9
Fe/ZSM-5(25)	0.413 5	—	—	324	0.413 5
Fe/ZSM-5(46)	2.89	130	1.41	326	1.48
Fe/ZSM-5(70)	3.22	122	1.23	322	1.99
Fe/ZSM-5(81)	2.29	119	0.690	325	1.60

2.1.5 NH_3 -TPD 表征结果

NH_3 -TPD(温度程序脱附) 试验是评估催化剂酸性的重要手段。催化剂酸性强度决定了氨(NH_3) 在催化剂表面的吸附强度,从而影响其整体催化性能。 NH_3 -TPD 谱图中,脱附峰出现位置(温度)和峰形状(面积和强度)反映了催化剂表面不同酸性位点。一般来说,脱附峰温度越高,表示催化剂酸性越强;脱附峰面积越大,酸性位点越多,这有利于增加 NH_3 在催化剂表面的吸附量,从而促进 NH_3 活化^[22-23]。

Fe/ZSM-5(x) ($x = 25, 46, 70, 81$) 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,在约 210、340、430 $^{\circ}\text{C}$ 附近,4 个 Fe/ZSM-5 催化剂均出现 3 个明显的 NH_3 脱附峰,分别对应于催化剂上的弱酸位、中强酸位和强酸位吸附中心。随硅铝比增大,3 个脱附峰均向低温移动,峰面积和峰强度减小,这说明随硅铝比增大,催化剂表面的酸性中心数量减少^[24]。

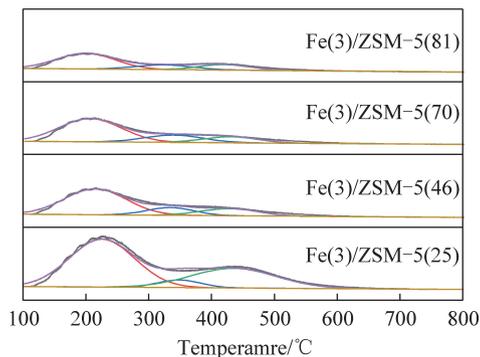


图 4 Fe/ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比 25、46、70、81) 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

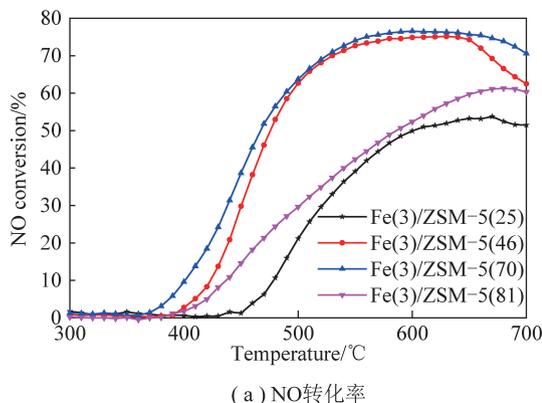
Fe/ZSM-5(x) ($x = 25, 46, 70, 81$) 催化剂 NH_3 -TPD 曲线的分峰拟合结果见表 4。由表 4 可以看出,在 ZSM-5 分子筛中,酸性位点数量直接影响催化性能。随着硅铝比增大,a 峰和 c 峰的峰面积逐渐减小,峰强度减弱,表明酸性位数量降低导致催化活性下降^[25]。对于 b 峰,其峰面积随硅铝比变化先增大后减小,硅铝比为 70 时,峰面积达到最大,为 1.16。

表 4 Fe/ZSM-5(x) ($x = 25, 46, 70, 81$) 催化剂的 NH_3 -TPD 测试

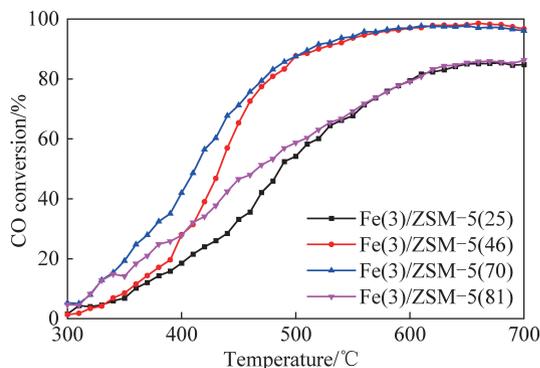
催化剂	总峰面积/ 10^8	峰 a		峰 b		峰 c	
		温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^8	温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^8	温度/ $^{\circ}\text{C}$	面积/ 10^9
Fe/ZSM-5(25)	13.92	227	8.46	349	0.89	436	4.57
Fe/ZSM-5(46)	6.41	215	4.32	335	0.99	428	1.10
Fe/ZSM-5(70)	5.91	207	3.87	340	1.16	430	0.88
Fe/ZSM-5(81)	3.94	200	2.46	324	0.73	420	0.75

2.2 脱硝性能

Fe/ZSM-5(x) ($x = 25, 46, 70, 81$) 催化剂在不同温度下的脱硝活性如图 5 所示。由图 5 可以看出随反应温度升高, NO 转化率先升高后降低。尤其超过 650 °C 时, NO 转化率有所下降, 这可能是由于高温下还原剂 CO 活性降低导致。此外, 硅铝比对分子筛的脱硝性能有显著影响。具体来说, Fe/ZSM-5(25) 和 Fe/ZSM-5(81) 催化剂的脱硝性能相



(a) NO转化率



(b) CO转化率

图 5 Fe/ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃质量比 25、46、70、81) 催化剂的活性评价

3 结 论

1) 通过低温浸渍法成功制备的 Fe/ZSM-5(x) 系列催化剂($x = 25, 46, 70, 81$) 性能差异明显, 主要归因于硅铝比的变化。这些变化影响了比表面积、氧化还原特性、NH₃ 吸附/脱附行为和酸性质, 进而影响催化剂的整体性能。

2) 低温浸渍法成功制备的 Fe/ZSM-5(x) 系列催化剂($x = 25, 46, 70, 81$) 比表面积、NO 吸附与解析性能、反应活性随硅铝比增加呈先上升后下降的趋势, 催化剂表面酸性随硅铝比增大而降低, Fe/ZSM-5 催化剂中未形成高聚态 FeO_x 颗粒。

3) Fe/ZSM-5(70) 催化剂具有较大的比表面积、优异的氧化还原特性以及高效的 NO 吸附/脱附能力, 使其在 600 °C 时 NO 转化率达 76.6%, 表明其在 CO-SCR 脱硝领域具有出色的潜力。

参考文献:

[1] 李沛, 陈晖, 张博, 等. “双碳”背景下煤炭转型相关政策评估研究[J]. 中国矿业, 2023, 32(7): 1-9.

[2] GUAN Y, LIU Y H, LV Q, et al. Review on the selective catalytic reduction of NO_x with H₂ by using novel catalysts[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106770.

[3] 张兴宇, 刘倩倩, 糜淑琪, 等. Ce 对 CoMn₂O₄ 催化剂协同 CO/NH₃ 脱硝性能研究[J]. 洁净煤技术, 2023, 30(4): 1006-6772.

[4] 玄承博, 张兴宇, 王鲁元, 等. 锰基催化剂低温催化脱除 NO_x 及 CO 研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(3): 122-132.

对较弱, 而 Fe/ZSM-5(70) 催化剂催化性能较好。600 °C 时, Fe/ZSM-5(70) 催化剂的 CO 和 NO 转化率达 76.6%。

进一步研究了 Fe/ZSM-5(70) 分子筛的特性, 发现其良好的 CO-SCR 脱硝性能主要归因于其较大的比表面积、优异的氧化-还原特性及良好的 NO 吸附能力。这些特性有助于催化剂与气相更充分接触, 从而提高其催化活性。

[5] HE H B, WANG Y S, FU W Y, et al. Study on the CO-SCR anti-sulfur and denitration performance of V-doped OMS-2 catalysts[J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 33120-33126.

[6] 张超, 朱丽娜, 郝敏彤, 等. Fe 基分子筛 NH₃-SCR 催化剂的研究进展[J]. 精细石油化工, 2021, 38(6): 75-80.

[7] QI G, YANG R T. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 287(1): 25-33.

[8] LAI S S, SHE Y, ZHAN W C, et al. Performance of Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Effect of the atmosphere during the preparation of catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424: 232-240.

[9] DING J, HUANG X, YANG Q L, et al. Micro-structured Cu-ZSM-5 catalyst on aluminum microfibers for selective catalytic reduction of NO by ammonia[J]. Catalysis Today, 2022, 384: 106-112.

[10] SHIX Y, HE H, XIE L J. The effect of Fe species distribution and acidity of Fe-ZSM-5 on the hydrothermal stability and SO₂ and hydrocarbons durability in NH₃-SCR reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(4): 649-656.

[11] 张奎, 王悦, 孙雪晴, 等. FeZSM-5 骨架调控及其对 NO_x 的 SCR 性能研究[J]. 合成化学, 2018, 26(1): 9-14, 21.

[12] 许争, 林倩, 潘红艳, 等. ZSM-5 凝胶体系硅铝比对 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛结构性质的影响[J]. 应用化工, 2017, 46(7): 1281-1284.

[13] 刘思远, 郝瑞霞, 王丽沙, 等. 分子筛脱硅对其结构与吸附氨氮性能的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5029-5039.

[14] LEI J, NIU R Y, WANG S, et al. The Pd/Na-ZSM-5 catalysts with different Si/Al ratios on low concentration methane oxidation[J]. Solid State Sciences, 2020, 101: 106097.

[15] 周硕, 王辉, 王苏宁, 等. 硅铝比对 Cu/SSZ-13 分子筛低温催

- 化性能的影响[J]. 化学工程,2021,49(7): 61-66.
- [16] CHAIM Y, LIU R H, HE Y F. Effects of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and Fe loading rate of Fe-modified ZSM-5 on selection of aromatics and kinetics of corn stalk catalytic pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 206: 106458.
- [17] 郑昌坤, 韩帅, 曹昱, 等. 铁源对 Fe/ZSM-5 催化剂氨选择性催化还原 NO 的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 887-893.
- [18] 其其格吉日嘎拉, 李晨曦, 叶青, 等. Fe-Cu/ZSM-5 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 179-184, 190.
- [19] YUAN E H, WU G J, DAI W L, et al. One-pot construction of Fe/ZSM-5 zeolites for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(14): 3036-3044.
- [20] 谭宗勇, 韦夏夏, 杨光皓, 等. 制备方法对 Mn/ZSM-5 催化剂结构及低温 SCR 性能影响[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(7): 1321-1330.
- [21] 郭浩将, 赵明, 张谦温, 等. 分子筛负载铁催化合成气制低碳烯烃[J]. 石油化工, 2021, 50(3): 210-216.
- [22] 李燕, 黄军, 林法伟, 等. $\text{Mn}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}$ 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 的中低温活性及机理研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(1): 91-99.
- [23] 陈昊, 周激激, 郑兴兴, 等. 负载型分子筛催化剂对甲苯的催化性能[J]. 环境化学, 2023, 42(2): 585-596.
- [24] 徐庆生, 宋永吉, 刘久欣, 等. 催化剂 Cu/HZSM-5 的硅铝比对催化分解 N_2O 的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1579-1591.
- [25] 张进, 肖国民. ZSM-5 型分子筛的表面酸性与催化活性[J]. 分子催化, 2002, 16(4): 307-311.