

选择性催化还原脱硝催化材料研究进展

沈岳松, 祝社民, 沈晓冬

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 氮氧化物(NO_x)是大气污染长久治理的重点, 工业主流氨气选择性催化还原 NO_x 的技术核心是脱硝催化剂, 研发环境友好型高效脱硝催化剂是世界环保的共同需求。简述了脱硝需求背景、脱硝催化剂应用现状及现存问题, 概述了贵金属、金属氧化物及离子交换型分子筛3大类脱硝催化剂的研究进展; 重点论述了环境友好型稀土基脱硝催化剂的研发历程, 以及船用无毒选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂的研究进展。我国自主研发的稀土基脱硝催化剂是第二种实现规模化工业应用的烟气脱硝催化剂, 被国家三部委指定为钒基催化剂的替代产品, 成为未来工业脱硝应用的重点新材料。从行业 NO_x 超低排放驱动及恶劣工况脱硝难度两方面, 探讨了脱硝催化剂面临的新挑战, 指出抗水硫中毒能力强的超低温催化剂、耐水热稳定性强的高温催化剂及脱硝催化剂多功能化治理其他污染物, 是今后脱硝催化剂发展的重点。

关键词: 脱硝; 选择性催化还原; 钒基脱硝催化剂; 稀土基脱硝催化剂; 铈基复合氧化物; 船舶脱硝; 脱硝新挑战

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)12-1125-10

Research Progress on Catalytic Materials for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

SHEN Yuesong, ZHU Shemin, SHEN Xiaodong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x) are the long-term focus of air pollution control, the technological core of industrial mainstream selective catalytic reduction of NO_x with ammonia is deNO_x catalyst, and the research and development of environmentally friendly and highly efficient deNO_x catalysts is a common requirement of the world's environmental protection. The background of deNO_x demand, the application status of deNO_x catalysts and existing problems are briefly described, and the research progress of three types of deNO_x catalysts, including noble metals, metal oxides and ion-exchanged zeolites are summarized. The development progress of the environmentally friendly rare earth-based deNO_x catalysts and the research progress on non-toxic SCR catalysts for marine deNO_x are highlighted. The rare earth-based deNO_x catalyst independently developed by China is the second flue gas deNO_x catalyst for large-scale industrial application, which has been designated as a substitute for the vanadium-based catalyst by the three state ministries and the national development and reform commission, and will become a key material for industrial deNO_x applications in the future. From the two aspects of ultra-low NO_x emission demand driven by different industries and the difficulty of deNO_x in severe working conditions, the new challenges of deNO_x catalysts are discussed. The ultra-low temperature deNO_x catalysts with strong anti-water and sulfur dioxide poisoning abilities, the high temperature deNO_x catalysts with high hydrothermal stability, and the new multi-functionalization of deNO_x catalysts for treating other pollutants, are the focuses of future development.

Key words: deNO_x ; selective catalytic reduction; vanadium-based deNO_x catalyst; rare earth-based deNO_x catalyst; cerium-based complex oxides; ship deNO_x ; deNO_x new challenge

1 前言

大气污染形势严峻, 雾霾遍及近半国土, 影响约6亿人口^[1], 蓝天保卫战全面打响。 NO_x 是雾霾的主要成因之一, 硝酸盐超过硫酸盐成为京津冀大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中主要的二次无机组分^[2]。我国是世界第一大 NO_x 排放国, 脱硝是大气污染长久治理的重点, 成为了

收稿日期: 2019-04-24 修回日期: 2019-12-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0205500); 国家自然科学基金资助项目(51772149); 江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-044); 江苏高校“青蓝工程”资助项目

第一作者: 沈岳松, 男, 1981年生, 研究员, 硕士生导师,

Email: shenyuesong@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201904024

国家战略新兴环保产业。脱硝技术发展历程中,氨气选择性催化还原(NH_3 -SCR)脱硝技术效率高、稳定性好^[3],是当前国内外工业烟气脱硝的主流技术和发展方向。

1957 年,美国 Engelhard 公司首次申请了 NH_3 -SCR 脱硝技术专利;1977 年,日本最早实现了 NH_3 -SCR 脱硝技术的工程化应用^[4]。脱硝催化剂是选择性催化还原(SCR)技术的核心,早期工业脱硝普遍应用的是 V_2O_5 (WO_3 , MoO_3)/ TiO_2 钒基体系^[5],活性温度窗口为 310~410 $^{\circ}\text{C}$,国外代表性钒基脱硝催化剂供应商主要有日本 BHK、CCIC、日立公司,德国 Argillon 公司,丹麦 Topsoe 公司,奥地利 Ceram 公司,美国 Cormetech 公司及韩国 SK 公司等^[6],外形有蜂窝式、板式和波纹式 3 种,其中蜂窝式催化剂比表面积大、活性高、稳定性好、易清灰,占据了 80% 左右的市场份额。我国 SCR 脱硝技术应用起步较晚,2006 年,四川东方锅炉工业锅炉集团有限公司引进了德国 KWH 公司的钒基脱硝催化剂生产线,组建了成都东方凯特瑞环保催化剂有限责任公司,成为我国首家脱硝催化剂生产商。之后,我国又相继引入了日本 CCIC 技术(江苏龙源环保科技有限公司)、美国 Cormetech 技术(重庆远达环保有限公司)、韩国 SK 技术(青岛华拓科技股份有限公司)、德国 Argillon 技术(大唐南京环保科技有限公司)等。2008 年以来,我国开始投产了自主研发的钒基脱硝催化剂,代表性企业有河北晶锐瓷业有限公司、江苏万德环保科技有限公司、上海瀚昱环保材料有限公司、宜兴市宜刚环保工程材料有限公司、江西新科环保股份有限公司、北京亚太环保股份有限公司、北京清树科技发展有限公司及浙江海亮股份有限公司等。

然而, V_2O_5 是剧毒物质,溶于水(8 g V_2O_5 /1 L 水),高温挥发,浸入体会严重损害呼吸系统和皮肤,长期接触会引起支气管炎、视力障碍、肾损害等^[7]。我国卫生部、欧美等环境署均将 V_2O_5 列为剧毒危害物。钒基脱硝催化剂不仅在生产和使用中存在污染,而且每年约有 40 万立方米的废弃催化剂(寿命 2~3 年)还会再次威胁环境安全。环保部已将废钒钛体系脱硝催化剂纳入危废“HW49 其他废物”监管^[8],要求对其进行无害化处置。因此,研发环境友好型高效脱硝催化剂成为世界环保的共同需求。

2 脱硝催化剂研究进展

至今,国内外学者针对不同种类的脱硝催化剂进行了广泛的研究,主要包括贵金属、金属氧化物及离子交换型分子筛 3 大类^[9]。研究内容不仅涉及催化活性组分、助催化剂、载体的筛选与协调催化,还涉及催化剂的活性、 N_2 选择性、稳定性、抗中毒性、还原剂及工况因素

影响、反应热动力学及催化机理探讨等。

2.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂主要指 Pt, Pd, Rh, Ag, Ir 和 Au 等贵金属或其混合物,通常以 Al_2O_3 、 SiO_2 为载体。贵金属催化剂是最早被研究的脱硝催化剂,其低温催化活性高,主要以碳氢化合物(烃类)和氢气为还原剂。

国内外学者对大多数贵金属的脱硝催化活性进行了研究,得出了不同的脱硝活性顺序。Burch 等^[10]对 Pt, Pd, Rh 分散在 Al_2O_3 和 SiO_2 载体上的催化剂 CH_4 -SCR 脱除 NO 活性进行了研究,发现脱硝活性: $\text{Pt}/\text{SiO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{SiO}_2$,其中 Pt 催化剂活性最好。李俊华等^[11]以 Al_2O_3 为催化剂载体,丙烯为还原剂,得出的脱硝活性为 $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$,最高活性温度排序为 $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$, N_2 选择性排序为 $\text{Rh} \approx \text{Pd} > \text{Pt}$,氧化性(NO 氧化为 NO_2)排序为 $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$ 。Garcia-Cortes 等^[12]研究了不同载体负载的 Pt 催化剂丙烯-SCR 脱硝活性,发现活性大小为 $\text{Pt-USY} > \text{Pt/C} > \text{Pt-ZSM-5} > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{SiO}_2$ 。Yu 等^[13]研究了不同载体负载的 Pd 催化剂快速 H_2 -SCR 脱除 NO_x ,发现 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Pd/SiO_2 具有优异的脱硝活性,200 $^{\circ}\text{C}$ 以上 NO_x 转化率达到 100%, Pd/MgO 没有催化活性。Wang 等^[14]研究表明, $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 @ \text{C}$ 催化剂在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下 H_2 -SCR 脱除 NO_x 的效率接近 100%, N_2 选择性达到 70%。以上研究显示,载体对贵金属催化剂脱硝活性有重要影响,这主要是因为载体的比表面积不同,分散活性组分的程度不同,以及与活性组分的相互作用不同。还原剂也是影响催化剂脱硝活性的重要因素,在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,用不同碳原子数的烃还原 NO,结果表明,碳原子数多的烃比碳原子数少的烃活性高,且温度操作窗口比较宽,这是由于还原剂的键能随着碳原子数的增加而减小^[15]。同样在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,用不同的还原剂还原 NO,其活性顺序为乙醇 > 乙醛 > 丙烯 > 乙酸^[16]。

目前,研究者对贵金属系列催化剂上烃类-SCR 脱除 NO 的反应机理做了多方面的研究,大体可以分为两种^[17]:一是 NO 的分解机理,NO 首先被吸附在活性位,并就地分解为 N_2 和表面氧化物,然后碳氢化合物和这些表面氧化物快速反应,使活性位得到再生;二是氧化还原机理,在烃类化合物参与下,NO 与 O_2 生成 NO_2 或 $-\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{CN}$ 以及 $-\text{NCO}$ 等一些活性中间体,这些活性中间体再与烃类或烃的部分氧化产物反应,生成 CO_2 和 N_2 。

贵金属催化剂对 NO_x 的还原及 C_xH_y 、 H_2 、 NH_3 、CO 的氧化均有很高的催化活性,因而在 SCR 过程中会导致还原剂大量消耗而增加系统运行成本^[18]。此外,催化剂造价昂贵,易发生氧抑制和硫中毒, N_2 选择性不高,且

活性温度窗口窄^[19, 20]。目前研究人员主要致力于采用新制备技术和新型载体, 进一步提高催化剂低温活性, 拓宽活性温度窗口, 提高抗硫中毒能力和 N_2 选择性。针对某些含硫量低的工业尾气开发出一些性能较好的低温催化剂。但是, 随着对脱硝催化剂的深入研究, 贵金属催化剂很快被金属氧化物催化剂所取代。

2.2 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂主要包括 V_2O_5 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CrO_x 、 MnO_x 、 MgO 、 MoO_3 和 NiO 等金属氧化物或其混合物, 通常以 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及活性炭等作为载体。金属氧化物催化剂中温脱硝活性高, 通常以液氨、氨水或尿素作为还原剂。

商用钒钛体系脱硝催化剂一直是国内外学者关注的焦点, 其优越性在于: V_2O_5 催化剂活性组分表面呈酸性, 容易将碱性的 NH_3 捕捉到其表面进行反应, 且其特定的氧化势能利于将 NH_3 和 NO_x 转化为 N_2 和水, 抗 SO_2 中毒能力强, 适用于富氧环境。 TiO_2 载体具有较高的催化活性和抗 SO_2 性能, 使 V_2O_5 分散性好; WO_3 助催化剂有利于调控 V_2O_5 的过强氧化能力, 抑制 SO_2 的氧化, 增加催化剂的活性和热稳定性; MoO_3 助催化剂在提高催化活性的同时, 可防止烟气中 As 导致的催化剂中毒。钒基催化剂 NH_3 -SCR 脱硝机理主要有 Langmuir-Hinshelwood 机理和 Eley-Rideal 机理两种^[21]。

除 V_2O_5 以外, 国内外学者对大多数金属氧化物的脱硝活性进行了研究, 得出了不同的脱硝活性顺序。日本学者村上等得出的顺序为 $CuO \approx Fe_2O_3 \approx V_2O_5 > Cr_2O_3 > MoO_3 > WO_3 > ZnO \approx Co_3O_4 \approx SnO_2 \approx TiO_2 > NiO$; 户松好男得出的顺序为 $CuO > Cr_2O_3 > V_2O_5 > MnO_2 > Fe_2O_3 > MoO_3$; 山崎宪一郎得出的顺序为 $Fe_2O_3 > CuO \sim Cr_2O_3 > V_2O_5 > U_3O_8 > WO_3$ ^[22]。Pena 等^[23]研究了不同过渡金属 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 氧化物负载在锐钛矿 TiO_2 上低温 NH_3 -SCR 脱除 NO 的性能, 脱硝活性为 $MnO_2 > CuO \geq Cr_2O_3 >> Co_3O_4 > Fe_2O_3 >> V_2O_5 >> NiO$ 。以上相同金属氧化物脱硝活性排序不同的主要原因是载体不同, 不同载体对 V_2O_5 脱除 NO_x 的效果排序为 $TiO_2 > \gamma-Al_2O_3 > ZrO_2 > MgO > \alpha-Al_2O_3 > SiO_2$ 。因而, 催化活性组分和载体的协调催化是影响金属氧化物脱硝活性的关键因素。

SO_x 和水蒸气是影响脱硝活性的重要因素。韩维屏^[24]总结了不同金属氧化物催化剂在氧气氛下还原 NO_x 的活性大小, SO_x 不存在时, $Cr_2O_3 > Mn_2O_3 > V_2O_5 > CuO > Fe_2O_3 > MoO_3 > CoO$; SO_x 存在时, $V_2O_5 > CuO > Fe_2O_3 > Mn_2O_3 > Cr_2O_3$ 。因为 SO_x 能使氧化物变成硫酸盐, 影响金属离子对 NO_x 的反应活化能和对 NH_3 的吸附活化能, 而 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 与 SO_x 的亲合力低, 不易受

影响。对不含 SO_x 的尾气可用 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体, TiO_2 则与有无 SO_x 无关。藤堂等^[22]的研究表明, 水蒸气存在时, 脱硝活性由大到小次序为 $Fe_2O_3 > V_2O_5 > Cr_2O_3 > MoO_3$ 。Pena 等^[23]研究表明, 在体积分数 11% H_2O 存在条件下, 以 TiO_2 为载体的各金属氧化物催化剂的脱硝活性为 $MnO_2 > V_2O_5 >> Co_3O_4 > CuO > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 >> NiO$ 。主要原因是水蒸气与 NO 和 NH_3 在催化剂表面发生竞争吸附^[25]。研究表明, 即使在水蒸气存在下, 催化剂表面也能吸附过量的 NH_3 , 而 NO 吸附量的减少是造成催化剂脱硝活性下降的主要原因。

此外, Na, K 等碱金属会在催化剂表面活性位与其他物质发生反应, 造成催化剂活性降低。As 中毒主要是由烟气中的气态 As_2O_3 引起的, 飞灰中游离的 CaO 和 SO_3 反应, 可吸附在催化剂表面, 形成 $CaSO_4$, 阻止反应物向催化剂表面的扩散。催化剂的堵塞主要是由铵盐及飞灰小颗粒沉积在催化剂的微孔中所致, 阻止了反应气体的内外扩散传质, 引起催化剂的钝化。催化剂的磨蚀主要是由飞灰撞击造成的, 磨蚀强度与气流速度、飞灰特性、撞击角度及催化剂本身的特性有关。

尽管国内外学者研究并试验了许多环境友好的金属氧化物, 但是始终没有找到真正能替代 V_2O_5 的金属氧化物, 所研究的金属氧化物总是存在各自的性能缺陷。例如, 氧化铁基催化剂可催化氧化 SO_2 成 SO_3 形成硫酸铁; 在较高的温度下, Cr_2O_3 可使氨氧化成氮氧化物; 含 MnO_x 、 NiO 和 Co_2O_3 的催化剂很容易硫酸中毒^[26]。因此, 发掘环境友好的高效非钒金属氧化物催化剂, 仍是国内外学者研究的重点。

2.3 离子交换型分子筛催化剂

离子交换型分子筛催化剂指采用离子交换方法制备而成的金属离子交换沸石催化剂, 可分为非贵金属离子和贵金属离子两类交换型分子筛催化剂^[27, 28]。其中, 非贵金属离子元素一般有 Cu, Co, Fe, Mn, V, Ga, In 和稀土金属等; 贵金属离子元素一般有 Pt, Pd, Rh, Ir 和 Ag 等。离子交换型分子筛催化剂通常以 Y-沸石、ZSM 系列、MFI、MOR、SSZ-13、SSZ-16、SAPO-34 等为载体, 具有较宽的 SCR 反应温度窗口和高温活性, 通常以碳氢化合物和氨作为还原剂。

国内外学者分别从载体效应、还原剂的种类、 H_2O 和 SO_2 的影响及 O_2 存在等方面, 对离子交换型分子筛催化剂 SCR 脱除 NO_x 活性进行了深入的研究。在非贵金属离子交换型分子筛方面, Gopalakrishnan 等^[29]比较了几种不同载体的含 Cu 分子筛催化剂的脱硝活性, 研究表明, Cu/ZSM-5 活性最高, 400 $^{\circ}C$ 时 NO 转化率为 90%; 其次是 Cu-丝光沸石, 430 $^{\circ}C$ 时的 NO 转化率为 63%, 而 Cu-X、

Cu-Y 上 NO 的转化率低于 10%。Kaucky 等^[30]研究表明, Co 负载在镁碱沸石、ZSM-5、ZSM-11、丝光沸石和 β 型沸石上, 对 HC-SCR 反应较活泼; 而负载在 Y 型和 L 型沸石上, 则没有活性。Chen 等^[31]发现含 Fe 分子筛的 C_4H_{10} -或 C_3H_8 -SCR 反应活性顺序为: Fe/BEA > Fe/MFI >> Fe/FER > Fe/MOR \approx Fe/Y。Misono 等^[32]发现, Ce/Na-Y 与 Pr/Na-Y 的活性相似, 均不很高, 而 La-/Tb/或 Sm/Na-Y 几乎没有活性。Cho 研究发现^[33], 以 Cu/ZSM-5 为催化剂, 乙烯、丙烯、丁烷都能作为还原剂, 在贫燃气氛中可将 NO 选择性还原为 N_2 , 而 CO、 H_2 或 CH_4 却不能, 它们在高温下发生燃烧反应。Iwamoto 等^[34]的研究表明, 反应气中含体积分数为 0.03% 的 SO_2 时, Cu/ZSM-5 催化还原 NO_x 的活性有所下降。Long 等^[35]报道了 SO_2 可提高 Fe/ZSM-5 的催化反应活性, 这是由于 SO_2 可增加 Fe/ZSM-5 上的酸中心所致。水蒸汽的存在可使 Cu/ZSM-5 的活性大幅度下降, 10% 的 H_2O 就可导致催化剂失活。Kikuchi 等^[36]发现, H_2O 的存在严重降低了 Ga/H-ZSM-5 选择性还原 NO 的活性, 由于 H_2O 竞争吸附在 $[GaO]^+$ 位上, 从而阻抑了 NO_x 或 HC 分子的吸附。Li 等^[37]研究表明, O_2 的存在促进了 Co/ZSM-5 低温催化脱除 NO。

在贵金属离子交换型分子筛方面, Amiridis 等^[38]研究认为, 沸石结构对活性影响很大, 酸性的 Pt/Y-zeolite ($n(Si)/n(Al) = ZY14$) 活性高, 抗 H_2O 、 SO_2 性能好。Uchida 等^[39]的研究也表明, 在 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 或 C_4H_{10} 含量相同的 HC-SCR 反应中, CH_4 -SCR 反应可得到更高的 NO 转化率, 这可能是由于 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 更容易被 O_2 氧化, 从而不能有效还原 NO。Correa 等^[40]考察了干燥空气不含 SO_2 条件下, H-mordenite、H-ZSM-5 和 H-ferriete 负载的 Pd 催化剂 SCR 脱除 NO_x 活性次序为: Pd/H-ZSM-5 > Pd/H-mordenite > Pd/H-ferriete, 并认为这与反应物在沸石笼结构中的扩散速度有关。另外, O_2 的存在很大程度提高了 Pt/ZSM-5 低温 HC-SCR 脱除 NO 活性, 但 O_2 对高温反应不利, 且 NO 还原为 N_2O 的选择性很高^[36]。

在 HC-SCR 反应中, 贵金属离子交换型分子筛较非贵金属离子交换型分子筛脱硝活性温度低。分子筛的孔结构、硅铝比以及金属离子的性质和交换率对分子筛催化剂还原 NO_x 的活性影响显著。但多数的催化活性主要表现在中高温区, 实际应用中也会存在水抑制及硫中毒问题, 这些问题仍迫切需要解决。传统中孔分子筛高温水热稳定性较差, 而具有 CHA 结构(由 AlO_4 和 SiO_4 四面体通过氧原子首尾连接, 排列成具有有序八元环结构的椭圆形笼, 以及两个六元环和三维交叉孔道)的菱沸石型小孔分子筛具有高效的脱硝活性和较强的水热稳定性, 代表性的有 Cu/Fe-SSZ-13、Cu-SAPO-34 等^[41]。但是, 此类小孔分

子筛会因硫中毒而失活, N_2 选择性还有待于进一步提升。

表 1 为 3 大类脱硝催化剂的性价比对比, 其中, 金属氧化物催化剂因其高效稳定的脱硝活性、优异的耐水热稳定性、较强的抗中毒能力、宽范的中温活性温度, 以及低原料成本, 成为工业烟气脱硝的主流催化剂。特别是环境友好型无钒稀土基脱硝催化剂的产业化应用, 成为最有发展前景的脱硝催化新材料。

表 1 主要的 3 类催化剂的性价比

Table 1 Performance-price ratio of three main de NO_x catalysts

Catalysts	Noble metals	Metal oxides	Ion-exchanged zeolites
De NO_x activity	High	Mid to high	Mid to high
N_2 selectivity	Low	High	High
Active temperature	Low	Mid	Mid to high
H_2O influence	Weak	Weak	Strong
SO_2 influence	Strong	Mid	Strong
Cost	Very high	Low	High

3 稀土基脱硝催化剂

稀土基脱硝催化剂主要是以环境友好型稀土铈基复合氧化物为主活性组分的脱硝催化剂, 是世界上第二种已实现规模化应用的工业烟气脱硝催化剂, 被国家三部委指定为钒基催化剂的替代产品。

在早期脱硝催化剂研发中, CeO_2 主要是用作助催化剂或载体, 例如, 作为三效助催化剂应用于 CO, CH 及 NO_x 的脱除^[42]; 机械添加 CeO_2 能显著提升 Ce-ZSM-5 催化剂 C_3H_6 -SCR 脱除 NO 活性^[43]; CeO_2 的添加可以促使 Cu/ZSM-5 催化剂 C_3H_6 -SCR 脱硝活性温度窗口向低温迁移 100 $^{\circ}C$ ^[44]; Pt/ CeO_2 催化剂脱硝活性高达 80%, N_2 选择性达到 75%^[45]。2005 年以前, 以 CeO_2 作为脱硝主催化活性组分的研究甚少, 鲜有报道。Kawi 等^[46]将其应用于 C_3H_6 -SCR 脱硝, 研究比较了水热法和共沉淀法制备纳米 CeO_2 用于 C_3H_6 -SCR 脱除 NO 的活性, 结果表明, 水热法合成的纳米 CeO_2 活性高, 375 $^{\circ}C$ 最高活性值接近 70%, 但水蒸气对活性影响大。Wu 等^[47]的研究揭示了 CeO_2 的高温水热稳定性差, 这可能是水蒸气导致其脱硝活性下降的主要原因之一。

从 NH_3 -SCR 脱硝原理析知, 氧化还原性能和表面酸吸附性能是影响催化剂脱硝性能的两个关键活性因素^[48]。基于 CeO_2 的高丰度、环境友好、廉价, 以及因 Ce 的 4f、5d 空电子轨道(可变价 $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$)而具有的独特氧化还原性能, 作者团队率先采用 CeO_2 为主催化活性组分, 用于 NH_3 -SCR 脱硝。2006~2007 年, 通过掺入活性组分 CeO_2 , 分别提升了 TiO_2 - SiO_2 及 Al_2TiO_5 - TiO_2 - SiO_2 陶瓷蜂窝 NH_3 -SCR 脱除 NO 的活性^[49, 50]。之后, 沈

伯雄等^[51]以活性碳纤维负载 CeO_2 ，亦在 NH_3 -SCR 脱除 NO 中表现出良好的低温活性。然而，以单一 CeO_2 为活性组分的催化剂，其 NH_3 -SCR 脱硝活性温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ^[52]，如图 1 所示，难以适用于中高温烟气脱硝。此外， CeO_2 表面酸性弱^[53]，不利于高温吸附氨；在 NH_3 -SCR 脱硝过程中， SO_2 可能与 CeO_2 发生反应，造成化学硫中毒^[54]，从而导致脱硝活性降低。

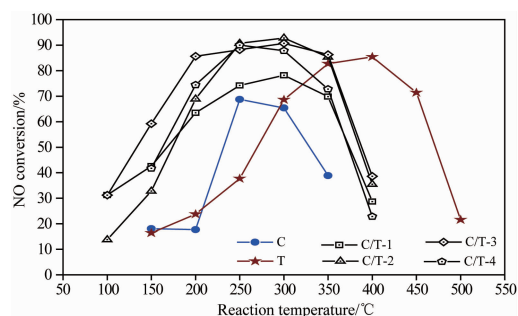


图 1 TiO_2 、 CeO_2 及 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ NH_3 -SCR 脱除 NO 活性图^[52]

Fig. 1 Catalytic activities for NH_3 -SCR of NO over the TiO_2 , CeO_2 and $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ^[52]

NH_3 在催化剂表面的吸附和阶段氧化脱氢是 NH_3 -SCR 脱硝反应的核心^[55]，而阶段氧化脱氢受表面性质和反应温度的影响。温度较低时， NH_3 吸附容易进行，但其活化受限制，因而催化剂表面氧化性必须稍强，以致吸附态 NH_3 活化脱氢；温度较高时，催化剂应具有足够的酸性以保证 NH_3 吸附，且表面氧化性必须略显弱，以避免 NH_3 深度脱氢导致 SCR 反应的副反应加剧。Lietti^[56] 与 Xie^[57] 等均研究证实，高温下催化剂的表面酸性决定 SCR 活性，而低温下催化剂的表面氧化还原性决定 SCR 活性。基于以上研究发现，针对单一 CeO_2 存在的问题，作者团队全面构建了以 CeO_2 为主活性组分的铝铈二元氧化物、硅铈二元氧化物及钛铈二元氧化物体系^[58-60]，在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 内均表现出高效的 NH_3 -SCR 脱除 NO 活性。通过助催化离子 (Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 W^{6+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mo^{6+} 等离子中的 1 种或多种) 掺入、固溶，既增加了氧空位缺陷浓度，改善了氧化还原性能；又造成了催化剂表面电荷不平衡，增强了催化剂的表面酸性^[61]。通过多组分协同催化，提高了脱硝活性，拓宽了脱硝活性温度窗口，如图 2 所示，弱化了 SO_2 的吸附，增强了铈基复合氧化物催化剂的抗硫中毒能力，创建了系列铈基复合氧化物脱硝催化剂体系，并优化确立了最佳组分配伍，解决了单一 CeO_2 活性组分催化剂的酸性弱、活性低、温度窗口窄、易硫中毒等瓶颈问题，由此引领了国内外稀土基复合氧化物脱硝催化材料研究的热点。表 2 概述了铈基复合氧化物 NH_3 -SCR 脱硝的研发历程^[49-51, 62-78]。

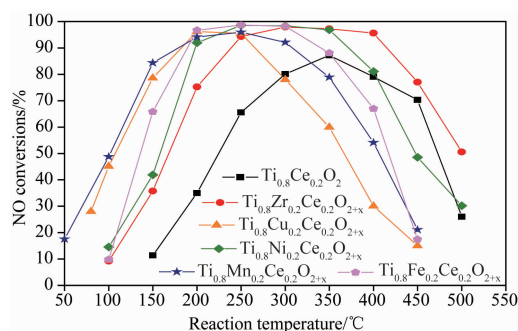


图 2 $\text{Ti}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2+x}$ 和 $\text{Ti}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ NH_3 -SCR 脱除 NO 活性图，反应条件：600 ppm NO，600 ppm NH_3 ，体积分数 5% O_2 ，氩气为载气，空速 (GHSV) 为 8000 h^{-1} ^[61]

Fig. 2 Activity of $\text{Ti}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{2+x}$ and $\text{Ti}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ in the SCR of NO by NH_3 . Reaction condition: 600 ppm NO, 600 ppm NH_3 , 5% O_2 in Ar, at a GHSV of 8000 h^{-1} ^[61]

由表 2 铈基脱硝催化剂的研发历程可以看出，铈基催化剂脱硝效率高、活性温度窗口宽；通过引入 Cu, P, W, Sn, Fe 等不同助催化剂，可以调变铈基复合氧化物的脱硝活性温度窗口，增强催化剂的抗水、抗硫中毒能力，增强水热稳定性。

2006 年以来，作者团队围绕稀土基脱硝催化剂进行了系统性研究，在稀土基催化剂体系构建、载体改性、制备技术、失效再生等方面形成了完整的自主知识产权成果。重点研究了铈基催化材料的固相结构、孔结构、微观缺陷对脱硝性能的影响。研究表明，微晶无定型结构有利于提高铈基催化剂的脱硝活性。作者团队通过向铈基催化剂掺入大尺寸离子，可以细化微晶颗粒，抑制无定型向晶相转变，从而增大有效比表面积，增强催化剂的高温热稳定性。 TiO_2 载体高能晶面 (001) 暴露比的增加有利于提升铈基催化剂的高温脱硝活性^[79]，锐钛矿 TiO_2 载体的脱硝活性远高于金红石相。探索了模板剂对孔结构、大小及其分布的影响，解决了催化剂既要高比表面积，又要高强度和高耐磨性能间的矛盾；解决了适合反应物和产物的吸附脱附速率平衡问题；分析和归纳了催化活性组分与载体之间的高效耦合规律，发明了蜂窝式载体与催化活性组分结构之间的镶嵌高强结合新技术，实现了工业尺寸蜂窝式催化剂的高效组装。首次发现了材料结构缺陷会引发脱硝催化剂表面酸性位变化，并可使材料表面同时具有 Bronsted 酸性位和 Lewis 酸性位，提出了二元复合氧化物同时存在 Bronsted 酸性位和 Lewis 酸性位的新假说^[80]，解决了 Tanabe 的酸性法则无法解释“二元复合氧化物同时存在 Bronsted 和 Lewis 酸性位”的科学问题。研究发现，材料表面酸性强度决定其高温脱硝的活性温度，酸量决定脱硝活性大小^[61, 81]，揭示

了拓宽脱硝活性温度窗口的基本原理。

为降低生产成本和提高催化性能,采用廉价国产工业载体原料进行化学修饰、活性离子掺杂及纳米改性,引入非化学计量和表面结构缺陷,促使原料表面能增加,并存在大量的氧空位和不平衡电荷,从而改善载体原料的氧化还原性能和表面酸性,提升载体原料的助催化活

性,大幅度降低催化剂的制备成本。作者团队发明了失效稀土基催化剂的清灰、水洗及补活性液等全套再生工艺^[82],再生后催化剂的脱硝效果能恢复到新鲜样的同等水平,可多次再生循环使用,且与废钒基催化剂再生工艺相比,无水污染问题,大幅降低了运行成本和环境负荷。

表 2 铈基复合氧化物 NH₃-SCR 脱硝研发历程

Table 2 Development history of cerium-based complex oxides for NH₃-SCR of NO_x

Year	Typical catalyst	Performance
2006	CeO ₂ doped TiO ₂ -SiO ₂ ^[49]	Highlight promotional effect of Ceria on honeycomb ceramics for NH ₃ -SCR of NO
2007	CeO ₂ doped Al ₂ TiO ₅ -TiO ₂ -SiO ₂ ^[50]	Highlight promotional effect of Ceria on honeycomb ceramics for NH ₃ -SCR of NO
	CeO ₂ /ACF ^[51]	NH ₃ -SCR of NO > 85% in 120~270 °C
2008	CeO ₂ /TiO ₂ ^[62]	NH ₃ -SCR of NO > 92% in 275~400 °C, with high N ₂ selectivity
2009	CeO ₂ /TiO ₂ ^[63]	Strong stability at 350 °C in presence of 100 ppm SO ₂
2010	Ce-P-O ^[64]	NH ₃ -SCR of NO > 90% in 300~550 °C
	Ce-Cu-Ti ^[65]	Strong anti-SO ₂ poisoning
2011	Nanotube-confined CeO ₂ ^[66]	NH ₃ -SCR of NO > 95% in 270~500 °C
2012	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ -PO ₄ ³⁻ ^[67]	NH ₃ -SCR of NO > 80% in 250~450 °C
	Ce-W-Ti ^[68]	High activity and 100% N ₂ selectivity in wide temperature window
	Ce-Ti ^[69]	Amorphous phase is active at low temperatures
2013	Ce-Sn-O _x ^[70]	High activity in 100~400 °C, strong resistances to H ₂ O, SO ₂ , K ₂ O and PbO
2014	Ce-Fe/WMH ^[71]	Strong anti-SO ₂ poisoning
2015	F doped Ce-Ti ^[72]	NH ₃ -SCR of NO _x reached 97% at 180 °C
	Ce-Ti-MoO _x ^[73]	NH ₃ -SCR of NO _x > 90% in 175~425 °C
2016	Ce/TiO ₂ ^[74]	H ₂ O and SO ₂ improved high-temperature deNO _x activity
	Ce-Ti ^[75]	NH ₃ -SCR of NO _x > 95% in 210~360 °C
2017	Ce ₃ W ₂ SbO _x ^[76]	Wide active temperature, strong resistances to H ₂ O and SO ₂
2018	CeO ₂ /TiO ₂ -ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ ^[77]	NH ₃ -SCR of NO > 96% in 225~425 °C
2019	CeWTiO _x ^[78]	NH ₃ -SCR of NO > 92% in 200~460 °C

2009 年,作者团队研发的无钒稀土基脱硝催化剂技术迈向产业化,成立山东众禾环保科技有限公司(2012 年更名为山东天臻环保科技有限公司),成为国内首家唯一生产新型高效环保稀土基脱硝催化剂的企业,建成了产能 5 万立方米/年的脱硝催化剂生产线;2016 年,依托作者团队研发的稀土基脱硝催化剂技术,成立了内蒙古希捷环保科技有限公司,建立了第二条产能 5 万立方米/年的脱硝催化剂生产线。稀土脱硝催化剂是世界唯一环境友好型燃煤烟气脱硝催化剂产品,脱硝活性高(>90%)、实用温度范围宽(280~450 °C)、SO₂/SO₃转化率低(<0.4%)、抗中毒能力强、机械强度高、使用寿命长,并具有储/释氨、协同催化氧化 CO 及 HC 的新功能。率先在国内建立了 NO_x“近零排放”工程,制定了《稀土型选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂》国家标准

(GB/T34700-2017),入选《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录(2014 年版)》、《国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代品目录(2016 年版)》、《环保技术国际智汇平台百强环保技术(2017 年)》,为世界脱硝提供了安全高效的核心技术,推动了脱硝新兴产业的健康、可持续发展。为高丰度轻稀土铈高附加值利用开辟了新路径,入选了工信部《重点新材料首批次应用示范指导目录(2017 年版)》。环境友好型稀土基脱硝催化剂应用前景广阔。

4 船用无毒 SCR 脱硝催化剂技术

船舶是继机动车、工业之后的第三大 NO_x排放源,是当前 NO_x治理的重点。2016 年,国际船舶防污染公约(MARPOL 公约)附则 VI 第 3 阶段 NO_x排放限值实施,严重影响了国际海运贸易,船舶脱硝需求紧迫。在此需求

驱动下, 2015 年 11 月 12 日, 科技部发布了国家重点研发计划“大气污染成因与控制技术研究”试点专项 2016 年度第一批项目申报指南, 其中“3.5 船舶污染排放控制技术与示范”首次将船舶脱硝列为重点研究内容, 并提出船舶 NO_x 排放要“满足国际三排放标准要求”。2011 年, SCR 脱硝技术被第 62 届海洋环保会 (MEPC62) 指定为船舶脱硝技术导则。目前, 除了柴油机动车使用少许 Cu/Fe 小孔沸石脱硝催化剂外^[83], 船舶直接使用工业脱硝用钒基催化剂。然而, 船舶尾气有别于电厂、化工等工业烟气, 除了 NO_x 外, 还存在 CO 及 CH 等污染; 且柴油机起燃温度低, 船舶脱硝空间小, 钒基催化剂难以适应船舶尾气宽范的变温环境, V_2O_5 高温挥发不适用高速柴油机高温脱硝。我国船舶 SCR 脱硝研究起步较晚, 目前主要集中在 SCR 装备开发上^[84], 至今没有专门的船舶 SCR 脱硝催化剂生产商, 船用 SCR 脱硝催化剂研发还处在初探阶段, 在研的催化剂体系也主要是有毒的钒钛体系和分子筛^[85]。因此, 研发船用环境友好、活性温度窗口宽且能协同脱除 CO 和 HC 的高效脱硝催化剂, 成为船舶脱硝的重大需求。

2016 年, 作者团队主持的“船用高效无毒 SCR 脱硝催化剂技术与示范”项目获得首批国家重点研发计划“大气污染成因与控制技术研究”试点专项立项资助。项目针对中、高速船舶柴油机尾气工况, 采用化学催化与材料科学协同创新, 发展和建立了船用环境友好的 $\text{CeSnWBaO}_x/\text{TiO}_2$ 中温及 $\text{WZrO}_x/\text{TiO}_2$ 高温脱硝催化剂体系^[86, 87], 优化确立了最佳催化剂配伍, 在 NH_3 和 NO 体积比为 1, NO 进气浓度 1000 ppm, 空速 8000 h^{-1} 下, $\text{CeSnWBaO}_x/\text{TiO}_2$ 在 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 内, 其 NH_3 -SCR 脱除 NO 效率 $> 90\%$, 氨逃逸 $< 3 \text{ ppm}$; $\text{WZrO}_x/\text{TiO}_2$ 在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 内 NH_3 -SCR 脱除 NO 效率 $> 90\%$ ^[88], 如图 3 所示。脱硝活性不受 CO、 C_3H_8 和 O_2 气氛影响, 受水蒸气和 SO_2 气氛影响甚小; 在高效脱硝的同时, 还能协同催化氧化 CO 及 C_3H_8 为 CO_2 。揭示了组分协同催化作用机理, CeO_2 为主催化活性组分, W, Sn 及 Ba 组分是必要的助催化剂, TiO_2 是载体。项目完成了船用标准应用尺寸“截面 (长 $15 \text{ cm} \times$ 宽 15 cm) \times 高 ($50\sim 150 \text{ cm}$), 孔密度 46 cpsi (40×40)”蜂窝式催化剂的制备, 优化确立了蜂窝催化剂制备的工艺参数, 建立了 PSHT-26D 型中速船舶柴油机 SCR 脱硝工程应用研究平台, 工况运行脱硝效果优于 MARPOL 公约附则 VI 第三阶段 NO_x 减排要求。

项目后期将重点推进自主研发的船用无毒脱硝催化剂的产业化进程, 为船舶 NO_x 减排, 消除雾霾、酸雨等污染, 推动国际航运事业健康发展做出积极贡献。

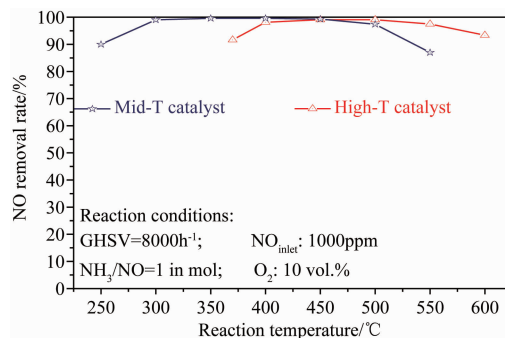


图 3 中、高温催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 效果

Fig. 3 Removal efficiencies of NO by NH_3 -SCR with medium and high temperature catalysts

5 脱硝催化剂新挑战

目前, 雾霾主要影响因素开始由硫酸型向硝酸型转变, 脱硝任务艰巨, 鉴于 NO_x 的成因是以热力型为主^[89], 脱硝又是长久战。继电力行业成功实现 NO_x 超低排放后, 水泥、钢铁、化工、焦化、垃圾焚烧、船舶等行业都对脱硝提出了新的严苛要求, 如水泥厂 NO_x 的超低减排, 钢铁、垃圾焚烧及焦化行业低温高硫工况脱硝, 化工超低温高浓度 NO_x 脱硝, 船舶低/高速柴油机低/高温脱硝等, 均对脱硝催化剂的应用提出了新的挑战。此外, 脱硝催化剂集脱汞、脱二噁英等多功能化, 也是今后发展的重点。

6 结 语

脱硝既是攻坚战, 又是长久战, 其技术核心是脱硝催化剂。我国自主研发的环境友好稀土基脱硝催化剂为世界脱硝提供了安全高效的核心技术, 推动了脱硝新兴产业的健康、可持续发展。各行业应积极主动消除利益壁垒, 鼓励使用环境友好型稀土基脱硝催化剂, 实现脱硝绿色发展。面向脱硝新挑战, 必须立足实际工况, 以脱硝原理为指导, 掌握脱硝催化剂组成、结构与性能之间的关系, 集脱硝催化剂与脱硝工艺协同创新, 重点突破低温高硫工况脱硝应用瓶颈, 发展耐高温热稳定性强的高温高 N_2 选择性脱硝催化剂, 为打赢蓝天保卫战提供切实可行的脱硝技术支撑。

参考文献 References

- [1] 唐述权. 发改委: 年初以来持续雾霾天受影响人口约 6 亿人 [EB/OL]. (2013-07-11) [2019-04-18]. <http://politics.people.com.cn/n/2013/0711/c1001-22162348.html>.
TANG S Q. National Development and Reform Commission: 600 Million People Have Been Affected by the Haze Days Since the Beginning of the Year [EB/OL]. (2013-07-11) [2019-04-18]. <http://politics.people.com.cn/n/2013/0711/c1001-22162348.html>.

- [2] 彭启航. 专家: 已基本弄清京津冀及周边地区大气重污染成因[EB/OL]. (2019-03-04)[2019-04-18]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1627040279904350606&wfr=spider&for=pc>.
PENG Q H. Experts: the Cause of Heavy Air Pollution in Beijing, Tianjin, Hebei and Surrounding Areas has been Basically Understood[EB/OL]. (2019-03-04)[2019-04-18]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1627040279904350606&wfr=spider&for=pc>.
- [3] SANG B S, KARL I S, MOHAN M, *et al.* Chemical Engineering Research and Design[J], 2019, 142: 412-428.
- [4] 夏怀祥. 选择性催化还原法(SCR)烟气脱硝[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012.
XIA H X. SCR Flue Gas DeNO_x[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2012.
- [5] KONG M, LIU Q C, JIANG L J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 370: 518-526.
- [6] 顾卫荣, 周明吉, 马薇, 等. 化工进展[J], 2012, 31(7): 1493-1500.
GU W R, ZHOU M J, MA W, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2012, 31(7): 1493-1500.
- [7] CAO L, ZHANG Y, BI S N, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2019, 580: 121-130.
- [8] 关于加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知[EB/OL]. (2014-08-05)[2019-04-18]. http://www.mem.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201408/t20140807_287558.htm.
Notice on Strengthening Supervision of Waste Flue Gas Denitration Catalysts[EB/OL]. (2014-08-05)[2019-04-18]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201408/t20140807_287558.htm.
- [9] 吴凡, 范美玲, 赵长多. 广东化工[J], 2018, 45(7): 179-182.
WU F, FAN M L, ZHAO C D. Guangdong Chemical Industry[J], 2018, 45(7): 179-182.
- [10] BURCH R, ANITA R. Applied Catalysis B: Environmental[J], 1998, 15: 49-62.
- [11] 李俊华, 郝吉明, 傅立新, 等. 高等学校化学学报[J], 2003, 24(11): 2060-2064.
LI J H, HAO J M, FU L X, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2003, 24(11): 2060-2064.
- [12] GARCIA-CORTES J M, PÉREZ-RAMYREZ J, ILLÁN-GÓMEZ M J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2001, 30(3/4): 399-408.
- [13] YU Q, KONG F X, LI L D, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2010, 31(3): 261-263.
- [14] WANG Q, SUN W, XIE T Y, *et al.* Chemistry-an Asian Journal[J], 2019, 14(3): 416-421.
- [15] SHIMIZU S A, HATTORI T. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2000, 25(4): 239-247.
- [16] YU Y B, HE H, FENG Q C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2004, 49(3): 159-171.
- [17] RESITOGLU I A, KESKIN A, OZARSLAN H, *et al.* International Journal of Environmental Science and Technology[J], 2019, 16(11): 6959-6966.
- [18] CHANG H S. Applied Chemistry for Engineering[J], 2017, 28(1): 87-94.
- [19] ARVAJOVA A B, BOUTIKOS P, PECINKA R, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 260: 118141.
- [20] 陈东. 四川化工[J], 2016, 19(2): 42-44.
CHEN D. Sichuan Chemical Industry[J], 2016, 19(2): 42-44.
- [21] HAN L P, CAI S X, GAO M, *et al.* Chemical Reviews[J], 2019, 119(19), 10916-10976.
- [22] 山中龙雄. 催化剂的有效实际应用[M]. 周汝忠译. 北京: 化工出版社, 1988.
山中龙雄. Effective Actual Application of Catalysts[M]. Translated by ZHOU R Z. Beijing: Chemical Industrial Press, 1988.
- [23] PENA D A, UPHADE B S, SMIRNIOTIS P G. Journal of Catalysis[J], 2004, 221(2): 421-431.
- [24] 韩维屏. 催化化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
HAN W P. Introduction to Catalysis Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [25] 刘亭, 沈伯雄, 朱国营. 环境污染与防治[J], 2008, 30(11): 80-83.
LIU T, SHEN B X, ZHU G Y. Environmental Pollution & Control[J], 2008, 30(11): 80-83.
- [26] 黄仲涛. 工业催化剂手册[M]. 北京: 化工出版社, 2004.
HUANG Z T. Handbook of Industrial Catalysts[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [27] LI G, WANG B D, WANG H Y, *et al.* Catalysis Communications[J], 2018, 108: 82-87.
- [28] SUN W, WANG Z Q, WANG Q, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(68): 9502-9505.
- [29] GOPALAKRISHNAN R, STAFFORD P R, DAVIDSON J E, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 1993, 2(2/3): 165-182.
- [30] KAUCKY D, VONDROVA A, DEDECEK J, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2000, 194(2): 318-329.
- [31] CHEN H Y, WANG X, SACHLTER W M H. Applied Catalysis A: General[J], 2000, 194-195: 159-168.
- [32] MISONO M, KONDO K. Chemistry Letters[J], 1991(6): 1001-1002.
- [33] CHO B K. Journal of Catalysis[J], 1993, 142(12): 418-429.
- [34] IWAMOTO M, YAHIRO H, SHUNDO S, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 1991, 69(1/2): L15-L19.
- [35] LONG R Q, YANG R T. Journal of Catalysis[J], 2000, 194(1): 80-90.
- [36] KIKUCHI E, YOGO K. Catalysis Today[J], 1994, 22(1): 73-86.
- [37] LI Y, ARMOR J N. Applied Catalysis B: Environmental[J], 1992, 1(4): L31-L40.
- [38] AMIRIDIS M D, ROBERTS K L, PEREIRA C J. Applied Catalysis B: Environmental[J], 1997, 14(3/4): 203-209.
- [39] UCHIDA H, YAMASEKI K, TAKAHASHI I, *et al.* Catalysis Today[J], 1996, 29(1-4): 99-102.
- [40] CORREA C M D, CORDOBA F, BUSTAMANTE F. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2000, 40: 149-157.

- [41] LEISTNER K, MIHAI O, WIJAYANTI K, *et al.* Catalysis Today[J], 2015, 258: 49–55.
- [42] LIN J S, YANG L Y, WANG T, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2017, 19(11): 7844–7852.
- [43] CHIKAFUMI Y, MAKOTO M. Catalysis Letters[J], 1994, 29: 1–6.
- [44] PANG L, FAN C, SHAO L N, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2014, 253: 394–401.
- [45] MASAHIRO I, MAKOTO S, MASAHIKO T. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical[J], 2009, 304(1/2): 159–165.
- [46] KAWI S, TANG Y P, HIDAJAT K, *et al.* Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials[J], 2005, 23: 95–98.
- [47] WU K, SUN L D, YAN C H. Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(17): 1600501–46.
- [48] SEONG M J, PAUL G. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2000, 27(1–2): L11–L16.
- [49] ZHU S M, SHEN Y S, LI W F, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2006, 24(6): 234–238.
- [50] ZHU S M, SHEN Y S, WANG J L, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2007, 25(4): 457–461.
- [51] 沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮, 等. 燃料化学学报[J], 2007, 35(1): 125–128.
- SHEN B X, GUO B B, SHI Z L, *et al.* Journal of Fuel Chemistry and Technology[J], 2007, 35(1): 125–128.
- [52] SHEN Y S, ZHENG D H, YANG B, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2012, 30(5): 431–436.
- [53] SHEN Y S, ZHU S M, QIU T, *et al.* Catalysis Communications[J], 2009, 11(1): 20–23.
- [54] LIU H, FAN Z X, SUN C Z. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 244(5): 671–683.
- [55] TOPSOE NY, TOPSOE H, DUMESIC J A. Journal of Catalysis[J], 1995, 151(1): 226–240.
- [56] LIETTI L, FORZATTI P. Journal of Catalysis[J], 1994, 147(1): 241–249.
- [57] XIE G Y, LIU Z Y, ZHU Z P, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2004, 224(1): 36–41.
- [58] 祝社民, 沈岳松. 一种以铝基陶瓷为载体的烟气脱硝整体式催化剂及其制备方法: CN200810020425.3[P]. 2008–03–06.
- ZHU S M, SHEN Y S. A Integral Catalyst for Flue Gas Denitration Using Aluminum-Based Ceramics as Carrier and Preparation Method: CN200810020425.3[P]. 2008–03–06.
- [59] 祝社民, 沈岳松, 余勇, 等. 以硅基陶瓷为载体的烟气脱硝整体式催化剂及其制备方法: CN200810196016.9[P]. 2008–09–11.
- ZHU S M, SHEN Y S, YU Y, *et al.* Integrated Catalyst for Flue Gas Denitration Using Silicon-Based Ceramics as Carrier and Preparation Method: CN200810196016.9[P]. 2008–09–11.
- [60] 祝社民, 沈岳松. 一种以钛基陶瓷为载体的烟气脱硝整体式催化剂及其制备方法: CN200810020427.2[P]. 2008–03–06.
- ZHU S M, SHEN Y S. A Integrated Catalyst for Flue Gas Denitration Using Titanium-Based Ceramics as Carrier and Preparation Method: CN200810020427.2[P]. 2008–03–06.
- [61] SHEN Y S, SU Y, MA Y F. RSC Advances[J], 2015, 5: 7597–7603.
- [62] XU W Q, YU Y B, ZHANG C B, *et al.* Catalysis Communications[J], 2008, 9(6): 1453–1457.
- [63] XU W Q, HE H, YU Y B. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2009, 113(11): 4426–4432.
- [64] LI F, XIAO D H, ZHANG Y B, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2010, 31(8): 938–942.
- [65] GAO X, DU X S, CUI L W, *et al.* Catalysis Communications[J], 2010, 12(4): 255–258.
- [66] WANG H Q, CHEN X B, WENG X L, *et al.* Catalysis Communications[J], 2011, 12(11): 1042–1045.
- [67] SI Z C, WENG D, WU X D, *et al.* Catalysis Communications[J], 2012, 17: 146–149.
- [68] SHAN W P, LIU F D, HE H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2012, 115: 100–106.
- [69] LI P, XIN Y, LI Q, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2012, 46(17): 9600–9605.
- [70] LI X L, LI Y H, DENG S S, *et al.* Catalysis Communications[J], 2013, 40: 47–50.
- [71] SHU Y, AIKEBAIER T, QUAN X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 150: 630–635.
- [72] ZHANG R, Zhong Q, Zhao W. Research on Chemical Intermediates[J], 2015, 41(6): 3479–3490.
- [73] ZHANG Q L, LIU X, NING P, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2015, 5(4): 2260–2269.
- [74] XIAO X, XIONG S C, SHI Y, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(2): 1066–1076.
- [75] YU L M, ZHONG Q, DENG Z Y, *et al.* Journal of Molecular Catalysis A-Chemical[J], 2016, 423: 371–378.
- [76] LIU J, LI G Q, ZHANG Y F, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 401: 7–16.
- [77] FAN J, NING P, SONG Z X, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 334: 855–863.
- [78] HUANG X S, ZHANG G D, DONG F, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2019, 69: 66–76.
- [79] JIN Q J, SHEN Y S, MA L, *et al.* Catalysis Today[J], 2019, 327: 279–287.
- [80] SHEN Y S. RSC Advances[J], 2012, 2: 5957–5960.
- [81] SHEN Y S, ZHU S M, MA Y F. Catalysis Science & Technology[J], 2012, 2: 589–599.
- [82] 祝社民, 杨波, 沈树宝, 等. 一种 SCR 烟气脱硝催化剂再生方法: CN201210100560.5[P]. 2012–04–09.
- ZHU S M, YANG B, SHEN S B, *et al.* A Regeneration Method of SCR Flue Gas Denitration Catalyst: CN201210100560.5[P]. 2012–04–09.
- [83] SELLERI T, NOVA I, TRONCONI E, *et al.* Catalysis Today[J], 2019, 320: 100–111.
- [84] ZHU Y, ZHANG R, ZHOU S, *et al.* Topics in Catalysis[J], 2019, 62: 27–39.

- [85] CHO C P, PYO Y D, JANG J Y, *et al.* Applied Thermal Engineering [J], 2017, 110: 18–24.
- [86] 沈岳松, 纵宇浩, 祝社民, 等. 一种船用三效脱除 NO_x、CO 和 HC 的催化剂及其制备方法: CN201310358616.1[P]. 2013-08-16.
- SHEN Y S, ZONG Y H, ZHU S M, *et al.* A Three-Way Catalyst of NO_x, CO and HC Removal for Ship Machinery and Preparation Method: CN201310358616.1[P]. 2013-08-16.
- [87] 沈岳松, 陶兴军, 沈建宇, 等. 一种环境友好型高温脱硝催化剂及其制备方法: CN201811390198.3[P]. 2018-11-21.
- SHEN Y S, TAO X J, SHEN J Y, *et al.* An Environment-Friendly High-Temperature Denitration Catalyst and Preparation Method: CN201811390198.3[P]. 2018-11-21.
- [88] CHEN M M, JIN Q J, TAO X J, *et al.* Catalysis Today[J], 2019; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.045>.
- [89] 毛志伟, 程群. 氮氧化物减排[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2014: 14–15.
- MAO Z W, CHENG Q. Nitrogen Oxide Emission Reduction[M]. Beijing: China Building Materials Press, 2014: 14–15.

(编辑 张雨明)



特约撰稿人沈岳松

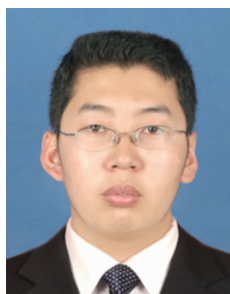
沈岳松: 男, 1981 年生, 博士, 美国亚利桑那大学博士后, 南京工业大学研究员、硕士生导师, 国家重点研发计划青年科学家, 江苏省“333 工程”中青年学术技术带头人、“六大人才高峰”高层次人才、“青蓝工程”中青年学术带头人。主要从事环境与能源催化新材料、先进环境友好材料及结构催化化学研究, 获授权发明专利 29 件, 在 *Journal of Materials Chemistry A*, *Small*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Energy Conversion Management*, *Catalysis Today* 等刊物上发表论文近百篇 (SCI 63 篇), 获江苏省科学技术奖一等奖等省部级奖励 7 项。研发的环境友好型稀土基脱硝催化剂技术“填补了国内外烟气无毒脱硝催化剂技术的空白,



特约撰稿人蒋少华

技术性能达到了国际领先水平 (建材鉴字[2011]第 008 号)”, 入选国际百强环保技术 (2016)、国家鼓励发展的重大环保技术 (2014) 及工信部《重点新材料首批次应用示范指导目录 (2017)》, 稀土基脱硝催化剂已被国家三部委指定为钒基脱硝催化剂的替代品 (2016)。

蒋少华: 男, 1983 年生, 南京林业大学教授、博士生导师。2007 年 9 月至 2010 年 6 月师从侯豪情教授于江西师范大学化学化工学院获工学硕士学位; 2011 年 1 月至 2014 年 6 月师从 Seema Agarwal 教授先后在马尔堡大学 (Philipps-Universität Marburg, Germany) 和拜罗伊特大学 (University of Bayreuth, Germany) 高分子化学系学习, 并以“magna cum



特约撰稿人冯 晶

laude”成绩获拜罗伊特大学自然科学博士学位; 2014 年 7 月起先后在德国拜罗伊特新材料有限责任公司 (Neue Materialien Bayreuth GmbH) 和科学技术转让公司 (TransMIT GmbH) 从事材料研发工作。主要从事纳米复合材料的制备、性能和应用研究。入选第八批“江苏特聘教授” (2017 年)、江苏省第十五批“六大人才高峰”高层次人才 (2018 年)。担任期刊 *E-Polymers* 编委及 *Chinese Chemical Letters* 青年编委。在 *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie International Edition*, *Advanced Functional Materials* 等刊物上发表研究论文 70 余篇, 总引用数达 2000 余次, H 因子为 28; 撰写英文书籍章节 (Book Chapter) 4 篇; 获授权专利 2 项。



特约撰稿人钟晓宇

冯 晶: 男, 1984 年生, 陕西省榆林人, 工学博士, 昆明理工大学材料科学与工程学院教授、博士生导师, 入选中组部第十一批“千人计划”青年人才。2012 年~2014 年在哈佛大学从事博士后研究, 任哈佛大学应用科学与工程学院副研究员。发表 SCI 论文 200 余篇 (其中 *Nature* 子刊 2 篇, *Acta Materialia*, *Physic Review* 和美国陶瓷学会会刊等 36 篇); 出版专著 3 部; 申请国家发明专利 105 项, 国际 PCT 发明专利 8 项。获全国百名“中国青少年科技创新奖” (2009)、“Physical B 优秀审稿科学家”奖 (2014)、“归国人才创新创业奖”、“杰出青年科学家奖-2015 中国科学年度人物”、中国建材联合会自然科学一等奖 (2016)、中国产学

研学会创新奖、第十届“青年科技奖” (2017)、第二十届中国专利优秀奖、发明创业成果二等奖、“中国青年五四奖章” (2018)、最佳论文奖 (美国陶瓷学会颁发, 2019) 等奖励和荣誉称号, 入选国家“引进海外高层次人才”青年项目 (2015)。

钟晓宇: 男, 1989 年生, 山东济宁人, 工学博士, 云南省海外高层次人才引进人才。2016 年~2019 年在美国宾夕法尼亚州立大学地球与矿物科学学院材料系进行博士后研究, 任研究助理教授 (Research Assistant Professor)。已在 *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*, *Journal of the American Chemical Society*, *Advanced Functional Materials*, *Applied Physics Letters*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Journal of the American Ceramic Society* 等刊物上发表论文 70 余篇, 包括两篇封面文章, 一篇 Editor choice 亮点文章, 文章引用次数 800 余次, H 因子为 16, 申请授权发明专利 8 项。担任 *Scripta Materialia*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Materials & Design* 等十余种期刊的审稿人。