



铁基催化剂用于氨选择性催化还原氮氧化物研究进展

张洪亮^{1,2,3} 龙红明^{*,2,3} 李家新^{*,2,3} 董 林⁴

(¹ 安徽工业大学现代分析测试中心, 马鞍山 243002)

(² 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243032)

(³ 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 马鞍山 243002)

(⁴ 南京大学江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)

摘要: 氨选择性催化还原 NO_x 技术可以有效控制氮氧化物的排放。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂虽然已经工业化应用, 但其工作温度偏高, 不能满足低温宽工作温度窗口等工况的需要。因此, 开发具有宽工作温度窗口的低温脱硝催化剂成为研究热点。其中, 铁基催化剂因其具有良好的氧化还原性, 以及储量丰富、价格低廉、无毒无害等特点, 使其在低温氨选择性催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$)反应中得到了广泛研究。基于 Fe_2O_3 在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化体系中所起的作用不同, 从 Fe_2O_3 作为载体、助剂、活性组分以及新型结构的铁基催化剂等方面系统地介绍了近年来铁基催化剂在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中的最新研究进展。此外, 还总结了铁基催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应机理以及抗水抗硫性, 并对该领域未来可能的发展方向进行了展望。

关键词: 铁; 选择性催化还原; 氮氧化物; 烟气脱硝; 构效关系

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)05-0753-16

DOI: 10.11862/CJIC.2019.099

Research Progress in Iron-Based Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3

ZHANG Hong-Liang^{1,2,3} LONG Hong-Ming^{*,2,3} LI Jia-Xin^{*,2,3} DONG Lin⁴

(¹Analysis and Testing Central Facility, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

(²School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China)

(³Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

(⁴Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 is a powerful technique for the abatement of NO_x . The operating temperature window of commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ denitration catalysts is too high to satisfy the requirements of low temperature and wide operating temperature window, and therefore the development of low-temperature denitration catalysts with wide operating temperature window becomes a hot spot of this research field in recent years. Iron-based catalysts are widely used in the low-temperature NH_3 -selective catalytic reduction ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) of NO_x because of their good redox ability, rich resource reserves, low-cost, non-toxic and harmlessness, etc.. Based on the different roles of Fe_2O_3 in $\text{NH}_3\text{-SCR}$ catalysts, we have performed a systematic review of the latest research progress of iron-based catalysts in the $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction for the following aspects: Fe_2O_3 used as

收稿日期: 2018-12-25。收修改稿日期: 2019-02-26。

国家自然科学基金(No.51674002, 21677069, 21307001)、江苏省机动车尾气污染控制重点实验室开放基金(No.OVEC037)和安徽省博士后研究人员科研活动经费资助项目(No.2018B276)。

*通信联系人。E-mail: yafllm@126.com, lijx@ahut.edu.cn

support, promoter, active species, and iron-based catalysts with new structures. In addition, the NH_3 -SCR reaction mechanism and $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ tolerance over iron-based catalysts are emphasized. Finally, the perspectives on the opportunities and challenges of iron-based catalysts for NH_3 -SCR in future research are presented.

Keywords: iron; selective catalytic reduction; nitrogen oxides; flue gas denitration; structure-activity relationships

0 引言

近年来,随着工业化和城镇化建设步伐的加快,大气污染问题越来越严重,引起政府部门和公众的高度重视,并制定了严格的政策标准。大气污染物主要来自于煤、石油等化石燃料的燃烧过程,如火电厂、机动车、非电行业(钢铁、水泥、垃圾焚烧、玻璃等行业)。在众多大气污染物中(如 SO_2 、 NO_x 、VOC、CO、PM_{2.5} 等), NO_x 是继粉尘、 SO_2 之后重要的减排对象,这主要是由于 NO_x 不仅引起酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏、温室效应,而且对人体健康构成威胁。 NO_x 控制技术已经有相当长的历史,总体上分为 3 类:燃烧前 NO_x 控制技术、燃烧中 NO_x 控制技术和燃烧后 NO_x 控制技术^[1]。燃烧前和燃烧中 NO_x 控制技术对 NO_x 的减排作用有限,尤其是随着我国对燃煤电厂、钢铁企业等行业实行超低排放标准以后,这 2 种方法已无法满足要求。而燃烧后 NO_x 控制技术具有脱除效率高等优点,是确保 NO_x 排放达标的最终保障。

燃烧后 NO_x 控制技术包括氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)、选择性非催化还原(SNCR)、活性炭吸附法、液体吸收法等。其中,选择性催化还原技术(SCR)因其净化率高(可达 90%以上)、工艺设备较为紧凑、运行可靠等优点,在日本、欧洲和美国等烟气排放标准严格的国家已经得到了广泛应用,也是我国目前烟气脱硝所采用的主要技术。目前, NH_3 -SCR 技术主要使用的催化剂是以 V_2O_5 为主要活性组分, WO_3 或 MoO_3 为助剂, TiO_2 为载体的体系,在 300~450 °C 具有良好的催化效果。该催化体系也存在一系列问题:(1) 具有生物毒性的 V_2O_5 在使用过程中容易发生升华或脱落,对生态环境和人体健康具有潜在的危害;(2) 操作温度比较高;(3) 高温时一方面 N_2 选择性下降,另一方面 TiO_2 从锐钛矿型向金红石型转变导致催化剂性能急剧下降;(4) SO_2 向 SO_3 氧化等^[2-4]。为了克服这些问题,脱硝催化剂可以安装到除尘和脱硫装置后面,这就要求催化剂在相对较低的温度(<300 °C)下具有良好的催化活性。而且许多工业炉窑的烟

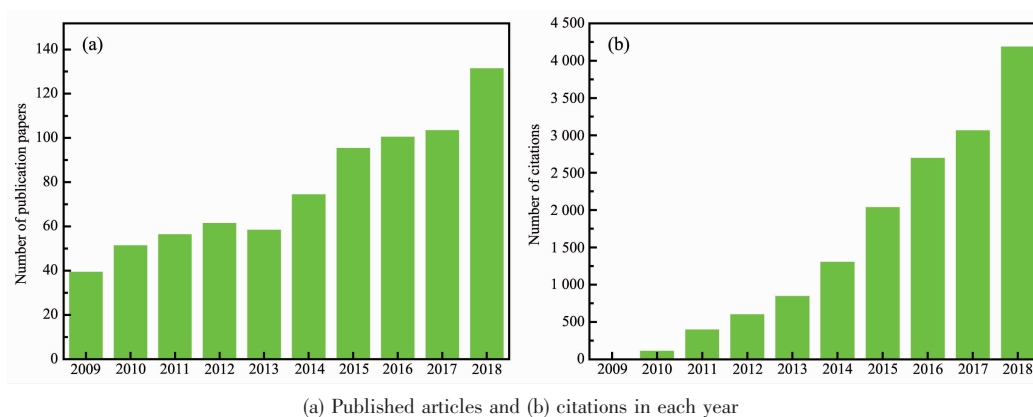
气温度低于 300 °C,如焦化烟气温度低于 270 °C,铁矿烧结烟气低于 180 °C,因此急需开发高效稳定、环境友好的低温 SCR 催化剂。

到目前为止, V_2O_5 、 MnO_x 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 和 CuO 等多种过渡金属氧化物都已被证明具有一定的低温 SCR 活性^[5]。其中, Fe_2O_3 中的铁存在+2、+3 等多种价态,具有良好的氧化还原性,而且其储量丰富、价格低廉、无毒无害等特点,使其在 NH_3 -SCR 反应中得到了广泛应用。以 Fe_2O_3 作为 NH_3 -SCR 催化剂活性组分的研究起步较早。早在 1981 年 Kato 等就报道了以偏钛酸和硫酸铁为前驱体制备的 Fe_2O_3 - TiO_2 催化剂,发现在 350~450 °C 温度范围内 NO 转化率达到 90%以上^[6]。

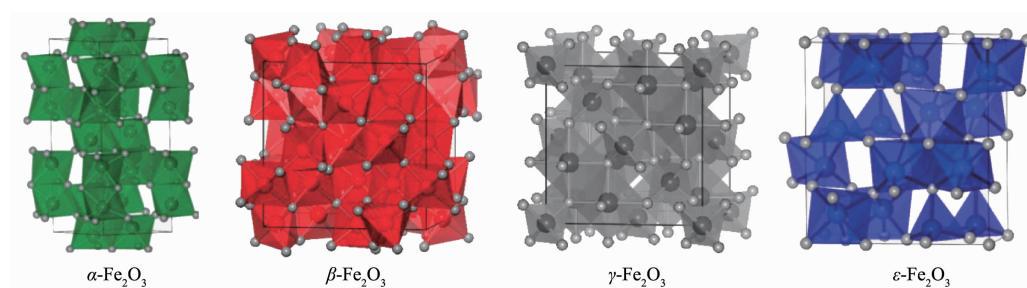
在 Web of Science 中,以 Fe 和 SCR/ NO_x reduction /De NO_x 作为关键词进行检索,引文报告如图 1 所示。近 10 年来,每年发表的论文数和引文数呈现逐年增长趋势,说明铁基催化剂一直是 SCR 领域研究热点。对铁基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的现有研究成果进行总结,将有助于本领域的研究者更清楚地了解铁基组分所发挥的作用,从而科学地设计相关实验体系。因此,基于 Fe_2O_3 在 NH_3 -SCR 催化剂中所起的作用不同,本文将从 Fe_2O_3 作为活性组分、助剂、载体,以及新型结构的铁基催化剂等方面系统地介绍近年来铁基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的最新研究进展。此外,还总结了铁基催化剂的 NH_3 -SCR 反应机理以及抗水抗硫性,并对该领域未来可能的发展方向进行展望。

1 铁基催化剂结构研究

在 Fe_2O_3 中,根据 Fe^{3+} 和 O^{2-} 排布的不同,可以分为 α -、 β -、 γ -、 ε - Fe_2O_3 四种晶型。如图 2 所示, α -、 β -、 γ -、 ε - Fe_2O_3 晶体结构分别为刚玉型结构($R\bar{3}c$)、菱锰矿结构($Ia\bar{3}$)、尖晶石结构($Fd\bar{3}m$)、正交晶系结构($Pna2_1$)^[7]。4 种晶型可以随着温度或尺寸的变化而变化,如 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ ^[8] 和 $\beta \rightarrow \alpha$ ^[9]。Sakurai 等利用介孔 SiO_2 成功制备了 4 种晶型的 Fe_2O_3 ,发现随着晶粒尺寸的增大,4 种晶相的变化顺序为 γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta$ -



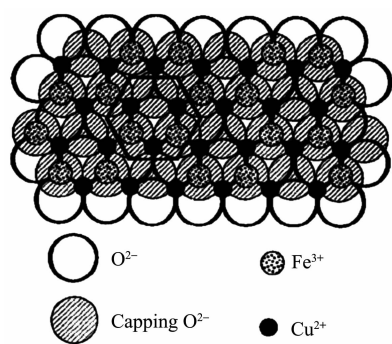
(a) Published articles and (b) citations in each year

图1 Web of Science 以 Fe 和 SCR/NO_x reduction/DeNO_x 作为关键词的引文报告Fig.1 Citation report in Web of Science about iron-based catalysts in NH₃-SCR图2 氧化铁的4种晶型结构示意图(多面体中心的彩色球代表Fe原子,边上的白色球代表O原子)^[7]Fig.2 Graphical representations of the crystal structures of Fe₂O₃ (Colored spheres at the centers of polyhedrons and white spheres on the edges represent the iron and oxygen atoms, respectively)^[7]

Fe₂O₃→α-Fe₂O₃^[7]。β-、ε-Fe₂O₃为稀有晶型结构,研究相对较少,而α-和γ-Fe₂O₃分别作为磁性材料、红色染料在工业中广泛使用。α-Fe₂O₃的结构在1925年由Pauling和Hendricks测定,在1970年由Blake等再次测定,它具有刚玉α-Al₂O₃型晶体结构^[10]。在垂直三次轴平面内,O²⁻成六方最紧密堆积;Fe³⁺在氧离子层之间,充填三分之二的八面体空隙,组成共棱的FeO₆配位八面体层,相邻层间的八面体共面连接。并且沿c轴方向堆积, $\frac{2}{3}$ 的四面体空隙由Fe³⁺占据;共面是通过八面体轻微的变形来实现的,这种变形引起了Fe³⁺一个规则的位移。γ-Fe₂O₃每一个立方晶胞包括32个O²⁻离子,21 $\frac{1}{3}$ 个Fe³⁺离子及2 $\frac{1}{3}$ 个空位,其中32个O²⁻离子沿着[111]规则紧密堆积。8个阳离子填充于其中的四面体空位,剩下的阳离子随机填充于八面体空位。在NH₃-SCR反应中,氧化铁也是以α-和γ-Fe₂O₃为主要研究对象^[11-12],其尺寸、形貌、晶型等显著影响SCR催化活性。同时,Fe的3d⁵的轨道构型也容易接受NO的孤对电子,有利于NO等分子在其表面吸附;Fe₂O₃本身存在许多缺陷

位,包括阳离子缺陷、阴离子缺陷以及间隙缺陷等,这些缺陷位点有利于氧空位的产生,从而可以更加容易的活化O₂分子^[13],这些都有利于推动SCR反应的进行。

Dong等详细研究了Fe₂O₃与其它物质的相互作用^[14]。一方面,Dong等研究了其它组分在α-Fe₂O₃表面的分散行为。例如利用浸渍法制备了CuO/α-Fe₂O₃样品^[14],根据X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)测得CuO在α-Fe₂O₃表面分散容量为每nm²α-Fe₂O₃表面分散13.7个Cu²⁺。在低含量的样品中,Cu²⁺同时进入α-Fe₂O₃的表面四面体空位和八面体空位;随着Cu含量的增加,进入八面体空位的Cu²⁺是主要物种。根据嵌入模型^[15](图3),考虑到α-Fe₂O₃的优先暴露面为(001)面,在具有单层分散的样品中,几乎所有的表面Cu²⁺都存在于表面八面体位中,进而计算CuO在α-Fe₂O₃表面分散容量为每nm²α-Fe₂O₃表面分散14.8个Cu²⁺,与实验值相近。而MoO₃在α-Fe₂O₃上形成一个密置单层分布,其分散容量可以按O²⁻二维密堆积计算,得到MoO₃在α-Fe₂O₃表面分散容量为每nm²α-Fe₂O₃表面分散4.8个

图 3 分散态 CuO 在 α -Fe₂O₃ (001)面的分散示意图^[14]Fig.3 Schematic model of the highly dispersed copper oxide species on the α -Fe₂O₃ (001) plane^[14]

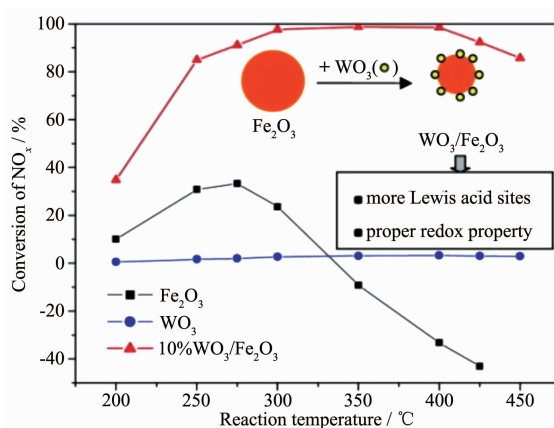
Mo⁶⁺ [16-17]。另一方面, Dong 等还利用穆斯堡尔谱 (Mössbauer 谱) 和 X 射线衍射 (XRD) 技术研究了 Fe₂O₃ 与其它载体 (SiO₂、 γ -Al₂O₃、CeO₂、ZrO₂ 和 TiO₂) 的相互作用^[18]。研究发现, 载体表面空位严重影响氧化铁的分散行为, 对于 Fe₂O₃/SiO₂ 的样品, 由于 SiO₂ 表面缺少空位, 导致 Fe₂O₃ 在 SiO₂ 表面很容易形成晶相物种; 对于其它氧化物载体, 由于表面存在丰富的空位, Fe³⁺ 优先进入表面空位, 而表面空位的种类不同, 进而影响了 Fe³⁺ 的配位环境, 最终导致反应活性的差异。

2 氧化铁作为载体

以 Fe₂O₃ 为载体的负载型金属氧化物催化剂, 一方面活性组分能在 Fe₂O₃ 表面高度分散, 另一方面 Fe₂O₃ 具有优异的氧化还原性能、适当的表面酸性以及良好的 Fe³⁺/Fe²⁺ 切换能力, 可与表面负载组分产生较强的相互作用, 从而促进其催化性能显著提升。众所周知, 催化剂的表面酸性和氧化还原性对其 NH₃-SCR 反应性能影响显著, 而 Fe₂O₃ 虽然具有优异的氧化还原性能, 但是表面酸性比较弱, 有待进一步提高, 这主要是由于在 SCR 反应中, 催化剂的酸性对气态 NH₃ 的吸附和活化至关重要。因此, 经常将一些酸性物质负载到 Fe₂O₃ 上, 以提高催化剂的酸性。

WO₃ 和 MoO₃ 是典型的酸性金属氧化物, 因此成为 Fe₂O₃ 载体首选的负载对象。Liu 等^[19]通过浸渍法将 WO₃ 负载到 Fe₂O₃ 制备了 WO₃/Fe₂O₃ 催化剂, 该催化剂具有比较宽的操作温度窗口和良好的抗水抗硫性(图 4)。研究表明, WO₃ 的引入不但使催化剂保持适合的氧化还原性, 有效抑制 NH₃ 的非选择氧化, 而且增加了催化剂的表面 Lewis 酸(L 酸), 促进

NH₃ 的吸附和活化。同时, WO₃ 还会抑制 Fe₂O₃ 的晶化以及提高催化剂 WO₃/Fe₂O₃ 的比表面, 起到“结构”及“化学”助剂的作用。他们进一步考察了 WO₃ 不同负载量(2%、5%、10%、15%(w/w))对 SCR 催化活性的影响, 结果显示, 当 WO₃ 负载量达到 10% 时, NO_x 的转化率最高。He 等详细研究了 WO₃ 和 α -Fe₂O₃ 之间的相互作用^[12], 发现 WO₃ 物种以不饱和配位状态分散在 α -Fe₂O₃ 表面, 不会改变 α -Fe₂O₃ 的体相结构。WO₃ 通过 W-O-Fe 键的电子诱导效应增加了表面 Fe 物种的氧化能力(有利于 NH₃ 的脱氢或活化), 同时抑制了体相 Fe₂O₃ 的 NH₃ 过度氧化(提高了催化剂的 N₂ 选择性)。

图 4 不同反应温度下催化剂(Fe₂O₃, WO₃, WO₃/Fe₂O₃)的 NH₃-SCR 反应活性结果^[19]Fig.4 NH₃-SCR reaction performance of Fe₂O₃, WO₃ and WO₃/Fe₂O₃^[19]

杂多酸(如 HPW, H₃PW₁₂O₄₀)具有优异的热稳定性和高的酸强度, 也被广泛用于 SCR 反应, 起到类似于 WO₃、MoO₃ 的作用。Ren 等采用微波辅助法在 Fe₂O₃ 载体上负载磷钨杂多酸, 制备了 HPW/Fe₂O₃ 催化剂^[20-21], 实验结果显示, 修饰后的催化剂在 250~500 °C 获得 90% 以上的 NO 转化率以及良好的抗硫性能, 这种优异的催化性能主要归结为杂多酸与 Fe³⁺ 间的相互作用。研究还发现^[22], HPW 的加入还可以抑制 γ -Fe₂O₃ 的重结晶以及由 γ -Fe₂O₃ 向 α -Fe₂O₃ 的转化。除此之外, 像在 CeO₂ 体系中, 表面硫酸化或磷酸化也可以明显改善催化剂的 NH₃-SCR 催化性能^[23-25]。然而, 在 Fe₂O₃ 体系中, 表面硫酸化对催化剂的 NH₃-SCR 催化性能的影响因温度不同而有所不同: 低于 300 °C 时, 表面硫酸化降低催化剂的 SCR 活性; 高于 300 °C 时, 表面硫酸化提高催化剂的 SCR 活性^[26-27]。研究发现^[26], 硫酸化后 Fe₂O₃ 表面的 NH₃-

NH_2 吸附位和氧化位发生分离;低温时, NH_3 主要吸附在表面上, NH_3 的氧化位在 Fe^{3+} 上,当 Fe_2O_3 表面硫酸化后,虽然有利于 NH_3 的吸附,但 Fe^{3+} 的氧化性降低,不利于吸附的 NH_3 氧化为 $-\text{NH}_2$ 进而导致催化剂通过 Eley-Rideal 机理进行反应时受抑制;高温时, $-\text{NH}_2$ 来自于吸附 NH_3 物种的活化, $-\text{NH}_2$ 吸附位和氧化位与 NH_3 类似,当 Fe_2O_3 表面硫酸化后,由于 $-\text{NH}_2$ 吸附位和氧化位的分离以及 Fe^{3+} 的氧化性降低,抑制了 $-\text{NH}_2$ 过度氧化为 NO ,从而提高了高温时 NO 的转化率。对于铁基催化剂,表面磷酸化导致催化剂的酸性和氧化性都有所降低,反而不利于 SCR 反应的进行^[28]。

尽管以 Fe_2O_3 为纯载体的负载型金属氧化物催化剂在 NH_3 -SCR 反应中表现出了优异的催化性能,但是 Fe_2O_3 纯载体还存在比表面积较小、热稳定性较差、高温易烧结等不足,这在一定程度上限制了其广泛的应用。研究发现,通过向 Fe_2O_3 的晶格掺入其他金属离子形成铁基复合氧化物可有效地克服以上缺点^[29]。因此,以铁基复合氧化物为载体负载活性组分制备负载型金属氧化物催化剂用于 NH_3 -SCR 反应成为一个研究方向,但是这方面的研究相对比较少,还需要深入的研究。

3 氧化铁作为助剂

对于 NH_3 -SCR 反应, Fe_2O_3 是一种非常有效的助剂,可显著地改善催化剂性能包括催化活性、选择性、稳定性等。氧化铁的引入可以提高传统钒基催化剂的低温活性、 N_2 选择性等^[30]。例如,Gao 等^[31]和 Wu 等^[32]都考察了 Fe_2O_3 改性对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂 NH_3 -SCR 反应性能的影响,实验结果显示,改性后的催化剂在比较宽的操作温度区间内具有较高的催化活性。结合氮气-物理吸附、XRD、氨-程序升温脱附(NH_3 -TPD)、氢气-程序升温还原(H_2 -TPR)、XPS 等各种技术手段研究表明,这主要是由于 Fe_2O_3 促进 NO 氧化为 NO_2 ,同时 Fe_2O_3 修饰的催化剂中存在高度分散的活性物种、大量的酸性位和吸附氧物种等。Kim 等研究发现, Fe_2O_3 的加入明显抑制了催化剂在高温($>400\text{ }^\circ\text{C}$)时 N_2O 的生成^[33]。拉曼结果显示,加入 Fe_2O_3 以后促使四配位的聚合态的 V 物种和 V-O-Fe 物种的产生,进而加速高温产生的 N_2O 跟吸附态 NH_3 的反应,最终抑制 N_2O 的排放。

锰基氧化物催化剂因 Mn 物种具有丰富的可变

价态及极强的低温氧化还原能力,在低温时具有极高的催化性能而备受关注,但其 N_2 选择性低和抗水抗硫性差。研究表明,通过添加 Fe 等元素可以使 Mn 基催化剂的催化性能进一步改善。Wang 等通过 XPS 等表征发现在 Mn-Fe/ZSM-5 体系中,Fe 物种的引入提高了 Mn^{4+} 比例,增加了氧空位以及晶格氧物种,有利于 NO 氧化为 NO_2 ,进而加速快速 SCR 过程^[34]。此外,负载过量 FeO_x 会导致活性物种的团聚,降低其分散度。Shen 等利用溶胶凝胶法制备了 FeO_x 改性的催化剂 Mn-Ce/ TiO_2 ,并研究其低温 NH_3 -SCR 反应^[35]。实验结果表明,与 Mn-Ce/ TiO_2 相比,Fe-Mn-Ce/ TiO_2 具有良好的抗水抗硫性,这主要是由于 Fe 物种的加入阻止了金属硫酸盐的生成及抑制了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的沉积,进而提高了催化剂的抗硫性能。同样在 FeO_x 改性的其他体系中(如 CeO_2 - WO_3)也发现 FeO_x 可以提高催化剂的抗硫性^[36]。Hu 等通过浸渍法制备了不同金属氧化物改性的催化剂 $\text{MnO}_x\text{-MO}_y/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Fe},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$),结果发现 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 具有优异的低温活性和宽的工作温度窗口。经过原位漫反射傅里叶变换红外光谱研究表明 Fe 的加入提高了 NO_2 和桥式硝酸盐的反应活性^[37]。

Cu 离子交换的分子筛催化剂在柴油车 NO_x 控制领域受到了广泛关注。传统铜基中孔分子筛如 Cu-ZSM-5、Cu- β 高温水热稳定性较差^[38-39],而小孔分子筛负载型催化材料(如 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34)具有优良的催化活性和水热稳定性,近年来受到国内外研究者的广泛关注。Yang 等制备了 Fe^{3+} 改性的 Cu 基分子筛 (Cu-ZSM-5、Cu- β 、Cu-SSZ-13),其中 CuFe-SSZ-13 在 $150\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 具有最好的 NO_x 的转化率以及良好的水热稳定性^[40]。基于一系列表征手段,他们发现 Fe^{3+} 位于分子筛中 Cu^{2+} 的邻近位,以及加入 Fe 后并没有改变 Cu-SSZ-13 的晶型和骨架结构。由于 Fe、Cu 的协同作用,CuFe-SSZ-13 催化剂不但具有 Fe-SSZ-13 催化剂的中高温脱硝活性,还具有 Cu-SSZ-13 催化剂的低温脱硝活性,拓宽了催化剂的操作温度窗口;同时进一步改善了 Cu 基分子筛的水热稳定性、抗硫抗水性以及 N_2 选择性^[41]。Yang 等利用红外漫反射技术研究了 CuFe-SSZ-13 催化剂可能的反应机理(图 5): NO 和 NO_2 在 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 协同作用下发生歧化反应生成 NO^+ 和 NO_2^- 物种,它们与 NH_3 反应分别生成 H_4NNO_2 、 H_2NNO 等中间产物,最后分解生成 N_2 和 H_2O ^[40]。

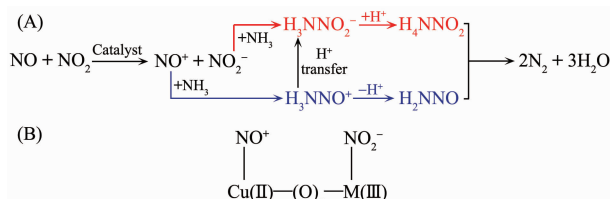


图 5 CuFe-SSZ-13 催化剂表面可能的 NH_3 -SCR 反应机理^[40]

Fig.5 Possible reaction mechanism of NH_3 -SCR on the surface of CuFe-SSZ-13 catalyst^[40]

4 氧化铁作为活性组分

Fe_2O_3 中的铁存在 +2、+3 和 +(3- δ) 等多种价态, 是一种良好的氧化还原剂。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的相互转换可以在氧化铁上分别形成不稳定的氧空位和流动性良好的晶格氧物种。因此, 铁基氧化物可以用作 NH_3 -SCR 催化剂的活性组分。

单纯的 Fe_2O_3 主要有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种晶型被用于 NH_3 -SCR 反应的研究。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一般具有高的热稳定性, 在低温时其活性低于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 温度高于 300 $^\circ\text{C}$ 时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型转换, 导致其催化活性下降^[42-43]。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种尖晶石结构, 存在四配位的 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}})$ 和八配位的 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}})$ 。为了验证哪一个 SCR 反应的活性物种, Qu 等利用非活性的 Ti^{4+} 或 Zn^{2+} 分别取代 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ 或 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, 结果发现, Ti^{4+} 取代 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ 后, 反应活性保持不变; 而 Zn^{2+} 取代 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ 后, 反应活性大幅度降低(图 6), 说明 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ 是活性位, 这主要是由于四配位的 Fe 物种更容易发生电子转移 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^{-}$ ^[44]。Wang 等还研究了制备条件(如沉淀剂、滴定方式等)对 Fe_2O_3 催化性能的影响^[45], 实验表明, 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 直接滴定法制备的 Fe_2O_3 具有最高的催化活性。直接滴定法可

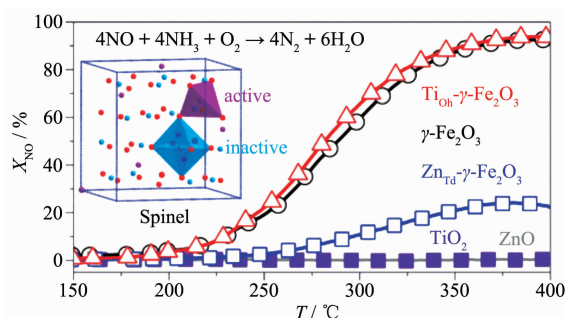


图 6 不同催化剂在不同温度时的 NO_x 转化率^[44]

Fig.6 NO conversions (X_{NO}) as a function of temperature (T) over $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ti-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\text{Zn-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ together with TiO_2 and ZnO ^[44]

以抑制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相的产生, 使其保持 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型, 以及具有更优的孔结构; 同时在直接滴定法中, NH_4^+ 作为沉淀剂会提高表面的 O/Fe 原子比以及导致更多的晶格氧暴露在表面, 进而促进 SCR 反应的进行。

为了进一步提高 Fe_2O_3 的 SCR 催化活性, 经常把 Fe_2O_3 负载到其它载体上。在 SCR 反应中不管是理论研究还是工业应用, TiO_2 经常被用作载体。Ma 等以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为前驱体, 利用浸渍法直接制备硫酸化的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 其在 350~450 $^\circ\text{C}$ 内达到 98% 的 NO_x 脱除率, 而且减少了 N_2O 的产生, 提高了其选择性; 利用硫酸铁为铁前驱盐, 可抑制 Fe_2O_3 活性组分的团聚, 并且促使催化剂表面形成更多 Brønsted 酸位(B 酸), 促进其 SCR 脱硝性能^[46]。除 TiO_2 之外, 如 SiO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等也被作为载体用于优化铁基催化剂的 SCR 脱硝性能^[47-48]。Apostolescu 等^[49]研究发现, Fe_2O_3 负载在不同载体上(TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgAl_2O_4 等), 其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 表现出较高的 SCR 活性和 N_2 选择性, 而且 WO_3 的添加进一步提高了该催化剂的 SCR 活性和热稳定性, 在 285~430 $^\circ\text{C}$ 之间 NO 转化率接近 100%。Djerad 等^[50]利用 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 制备纳米级别的 ZrO_2 , 其尺寸大约 60 nm, 比表面达到 150 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并以此为载体负载 Fe_2O_3 ; 与普通的 ZrO_2 相比, 其表现出优异的催化活性。Zhu 等^[51]制备了一系列的氧化铈负载的双金属氧化物催化剂(Fe-Mo 、 Ni-Mo 、 Cu-Mo), 并研究了催化剂的表面分散状态、还原性质和表面酸性。对于 $\text{M}_x\text{O}_y/\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Cu 、 Fe) 样品, 在氧化铈表面形成的 MoO_3 单层会显著影响表面 M_xO_y 物种的分散和还原性质。例如, $\text{M}_x\text{O}_y/\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ 中 M_xO_y 的还原要比 $\text{M}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ 样品困难得多。SCR 反应的活性和表面酸性有密切关系; 在低温时, 较弱的 L1 酸位是主要的活性位点, 在中温时, B 酸位是主要的活性位点, 而在高温时, 较强的 L2 酸位则成为反应主要的活性位点。因此通过加入不同的金属氧化物, 可以调节催化剂表面 Mo 物种的酸性, 从而提高在不同温度范围内的催化剂的活性。

另一类研究比较成熟的负载型铁基催化剂为分子筛催化剂(如 Fe-ZSM-5 、 Fe-HBEA 、 Fe-MOR 等), 其中以 ZSM-5 为载体制备的应用最广泛^[52]。近年来, 以小孔分子筛(如 SSZ-13)为载体负载 Fe_2O_3 的催化剂也成为研究的热点。Kovarík 等利用离子交换法制备了 Fe/SSZ-13 并且分别在 600、700、800 $^\circ\text{C}$ 水热老

化^[53]。结合穆斯堡尔谱(Mössbauer)、固体魔角旋转核磁共振波谱(solid-state MAS NMR)、傅里叶变换红外(FIR)、透射电子显微镜(TEM)等一系列表征结果表明,水热老化一方面导致脱铝,另一方面导致Fe物种的变化(孤立的 Fe^{2+} →二聚态 Fe^{3+} →聚合态 Fe^{3+} →铁基氧化物团簇)。活性测试发现,中等程度的水热老化会提高催化剂的反应活性,而800℃下的过度老化会降低催化剂的性能。尽管铁基分子筛催化剂表现出良好的脱硝活性,但其脱硝活性温度窗口偏高;同时,铁基分子筛催化剂在水的作用下易发生水热老化脱铝等导致其脱硝性能失活;燃煤火电厂以及非电行业烟气中存在大量水蒸汽且温度比较低,因此,铁基分子筛催化剂需要进一步的改性。

除常见的金属氧化物及分子筛载体外,碳材料也常在多相催化中被用作载体。这是由于碳材料储量较为丰富,而且具有比表面积大、化学稳定性好、结构可调控和表面易改性等优点。典型的碳材料包括活性炭(activated carbon, AC)、活性炭纤维(activated carbon fibers, ACFs)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和石墨烯(graphene)等,这些材料目前都已商业化。Qu等^[54]和Han等^[55]分别采用乙醇-浸渍法、乙醇热法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 催化剂,该催化剂具有优良的低温SCR活性,这主要是由于CNTs独特的电子性质影响了 Fe_2O_3 纳米颗粒,它们之间的相互作用促进了电子的转移,提高了催化剂的氧化还原性能。同时 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 催化剂具有极佳的抗硫抗水性能。 SO_2 对其SCR活性产生了促进作用,硫化后的样品表面酸性增强,增强了对气相 NH_3 的吸附和活化能力,从而提高催化剂的SCR脱硝活性。 H_2O 对催化剂的影响很小,且可以迅速恢复。此外催化剂表现出优良的稳定性,反应后粒子依然分散性良好。目前,除活性炭负载催化剂有工业化样本外,其余皆仍旧处在实验室研发状态。

与铁基负载型催化剂相比,铁基复合氧化物具有良好的中温脱硝性能,其脱硝活性温度窗口甚至低于传统商业催化剂。Liu等对 FeTiO_x 复合氧化物催化剂进行了系统研究。大量研究表明,前驱体的选择、Fe/Ti比例、焙烧温度、添加其它活性组分、硫化作用等因素均会影响 FeTiO_x 的 NH_3 -SCR活性^[56-59]。这一系列的研究指出,铁钛催化剂的主要活性中心是Fe-O-Ti物种,该结构可以诱导 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 间的电子相互作用,增加 NO_x 吸附性能以及催化剂的氧化还原性,从而有利于反应活性的提升。Sun等研究了

不同金属离子(Ti^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Al^{3+})掺杂对 Fe_2O_3 催化剂SCR活性的影响^[29]。通过各种表征手段,对催化剂的物理化学性质等进行了表征,研究发现掺杂离子(Ti^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Al^{3+})与 Fe^{3+} 之间的相互作用可以增加催化剂表面氧空位数和 Fe^{2+} 浓度,提高其在低温阶段的氧化还原能力; Ti^{4+} 离子掺杂制备的 $\text{Fe}_9\text{Ti}_1\text{O}_x$ 催化剂表现出比 $\text{Fe}_9\text{Ce}_1\text{O}_x$ 和 $\text{Fe}_9\text{Al}_1\text{O}_x$ 更好的催化性能,这是由于 Ti^{4+} 离子掺杂能够较好地对 Fe_2O_3 的氧化还原性和表面酸性进行调控。Wang等还利用共沉淀法制备了Fe-Ce-Ti催化剂,研究了Ce的加入对催化剂SCR活性的影响。由于Ce与Fe的相互作用,一方面提高了催化剂的活性,另一方面提高了催化剂的抗水抗硫性^[60]。Wu等^[61-62]通过加入阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),利用反向共沉淀法制备一系列铁锰钛复合氧化物催化剂,考察了表面活性剂、焙烧温度等对催化剂催化性能的影响。在催化剂制备过程中,CTAB能与催化剂前体形成有机/无机复合物,在一定程度上抑制二氧化钛从锐钛矿晶型向金红石晶型转变,并形成更多的Lewis酸位,这有利于增强催化剂活性相与载体间的相互作用,提高其氧化还原性能,从而提高其在氨选择性催化还原反应中的活性。焙烧温度对锰物种的价态影响比较大,对活性组分在催化剂表面的分散程度也有较大的影响,高化合价分散态的锰物种更有利于样品催化性能的提高。

除铁钛复合氧化物催化剂外,Xiong等详细研究了沉淀剂、铈掺杂量、焙烧温度、添加助剂、微波处理等因素对铈铁复合氧化物SCR催化活性的影响^[63-65]。研究表明,在 Fe_2O_3 中掺入少量Ce,可提高其低温 NH_3 -SCR性能。这是由于Ce的添加可以显著提高催化剂的比表面积、孔容,还可以促进NO到 NO_2 的转化,通过快速 NH_3 -SCR的反应路径来提高其催化性能。Wang等^[66]借助表面活性剂制备了一系列大比表面积介孔铈铁复合氧化物催化剂。XPS和密度泛函理论(DFT)计算证明了Fe-O-Ce物种的形成,该物种一方面通过氧化还原循环($\text{Fe}^{2+}+\text{Ce}^{4+}\rightleftharpoons\text{Fe}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$)以增强催化剂的氧化还原能力;另一方面增加表面Lewis酸位的数目以促进 NH_3 的吸附以及硝酸盐的生成,同时促进了氧空位的产生。

另外,在 NH_3 -SCR反应中, Mo ^[67]、 Nb ^[68]、 Mn ^[69]、 Co ^[70]、 V ^[71]、 Mg ^[72]、 W ^[73]等元素也常常被用于铁基复合氧化物催化剂中,对催化剂的结构、氧化还原性以及表面酸性等予以调控,从而使得催化剂获得较高的

催化活性及抗硫、抗水性能。其中, Nb_2O_5 因具有比较强的酸性, 早在 1985 年, Okazaki 等^[74]就报道了 Nb_2O_5 的引入可以提高铁基催化剂的 SCR 反应活性, 后来在 Nb_2O_5 修饰的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中也发现类似的结果^[75]。经过很长一段时间后, Lian 等^[76]将 Nb 加入到 MnO_x 催化剂中, 提高其酸性尤其是 B 酸, 提高了催化剂低温活性。Ding 等将 Nb 掺杂到 CeZr_2O_x 体系中, 提高了催化剂的活性、 N_2 选择性以及抗水抗硫性, 这主要是由于 Nb 的引入不仅提高了催化剂的比表面、氧化还原能力, 而且促进了 NH_3 及 NO_x 物种的吸附和活化^[77]。近来, Cheng 等^[78]制备了不同 Nb 掺杂量的 Nb-Fe-Ti-O 复合氧化物, 发现 0.05Nb-0.95Fe-Ti-O 具有最好的催化活性, 在 200~400 °C 具有 90% 以上的 NO_x 转化率(图 7)。Nb 的加入提高了 Fe-Ti-O 催化剂的酸性, 但又一定程度地降低了还原性。对于 0.05Nb-0.95Fe-Ti-O 催化剂, L 酸和 B 酸是反应的活性位, 且具有反应活性的单齿硝酸盐和 $\text{cis-N}_2\text{O}_2^{2-}$ 促进了反应的进行。对于铁基复合氧化物催化剂, 若能进一步提高其低温脱硝活性以及抗中毒能力, 则会提高其在燃煤火电厂及非电行业氮氧化物排放控制中的工业适用性。

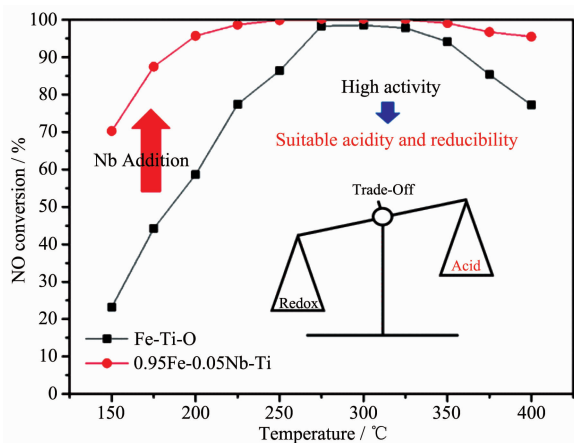


图 7 催化剂 0.95Fe-0.05Nb-Ti-O 和 Fe-Ti-O 不同温度时的 NO_x 转化率^[78]

Fig.7 NO_x conversion as a function of reaction temperature over 0.95Fe-0.05Nb-Ti-O and Fe-Ti-O catalysts^[78]

5 新型结构的铁基催化剂

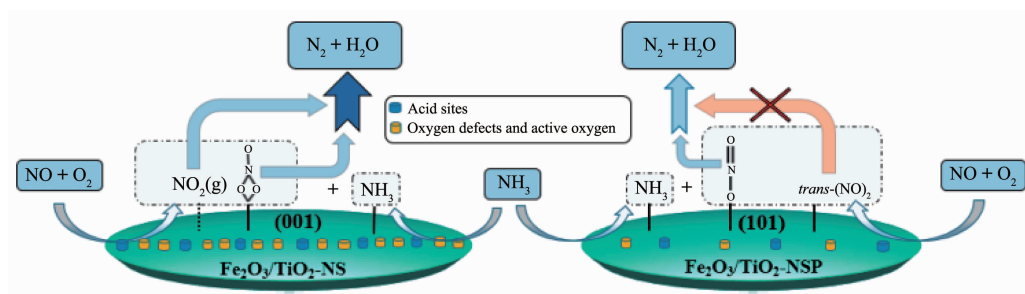
近二十几年来, 纳米科学与技术取得了令人瞩目的成果, 与此同时, 纳米材料的制备技术也越来越系统和深入, 纳米科技的发展也为脱硝领域的研究带来了新的机遇。纳米催化剂的微观结构决定了其脱硝性能, 纳米材料的发展为从微观尺度上剖析影

响纳米催化剂性能的因素, 揭示催化剂 SCR 活性、选择性与纳米材料形貌、晶面、尺寸等之间的关系, 探讨纳米微结构对 SCR 性能的影响规律, 建立纳米材料微观结构与脱硝性能之间的关联提供了前所未有的机会, 相关研究对发展高效稳定的新型脱硝催化体系具有重要的意义。

通过纳米催化材料的形貌可控合成, 可选择性地暴露高活性晶面, 从而大幅度提升催化反应活性、选择性和稳定性, 这是当前纳米催化研究的热点之一。Yang 等^[79]考察了形貌效应对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂在中温 NH_3 -SCR 反应中的影响。他们通过水热法合成不同形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒和纳米立方体, 发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒主要暴露高表面能的 {110} 活性面, 而纳米立方体暴露的主要是低表面能的 {012} 晶面。而且, 纳米棒比纳米立方体具有更高的氧化还原性能, 因此导致暴露高表面能活性面的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒具有比纳米立方体更高 NH_3 -SCR 性能。

除了考察 Fe_2O_3 形貌, 还研究了载体形貌对催化剂 SCR 活性的影响, Liu 等^[80]分别使用 HF、冰醋酸作为结构导向剂制备了纳米片 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-NS}$)、纳米梭型 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-NSP}$), 然后负载 Fe_2O_3 制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 发现具有 {001} 暴露晶面的 TiO_2 纳米片作为载体时可以获得更多表面氧缺陷、活性氧物种以及表面酸位; 通过理论计算发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$ 表面 NO (-1.62 eV) 及 NH_3 (-2.00 eV) 表观吸附能都比纳米梭型 TiO_2 载体要低, 且 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间能够快速转换, 这都使得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$ 催化剂表现出较好的 NH_3 -SCR 性能。他们还研究了催化剂的反应机理: 如图 8 所示, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$ 具有更多的中强酸位导致更多 NH_3 的吸附, 与吸附在催化剂表面 NO_x 物种(单齿亚硝酸盐、单齿硝酸盐、双齿硝酸盐、气态 NO_2) 反应生成 N_2 和 H_2O ; 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NSP}$ 覆盖更多非活性的 $\text{trans}-(\text{NO})_2$ 无法与吸附的 NH_3 物种反应, 进而降低其反应活性。Han 等^[81]以常见的 CeO_2 为研究体系, 在 CeO_2 纳米棒($\text{CeO}_2\text{-NR}$)以及纳米多面体($\text{CeO}_2\text{-NP}$)表面负载 Fe_2O_3 制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 催化剂, 发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-NR}$ 表现出较好的催化性能。通过理论计算及其它多种表征手段的验证, 作者认为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-NR}$ 中主要暴露的 {110} 晶面要比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-NP}$ 的 {111} 晶面更为活泼, 也更容易吸附、活化表面氧物种, 促进表面 Fe 物种的分散。

近来, Chen 等^[82]将 Fe_2O_3 立方体负载到 MoO_3 纳米带表面, 该催化剂可以很好的阻止硫酸氢氨(ABS)

图8 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NSP}$ 可能的反应机理^[80]Fig.8 Possible reaction mechanism of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NSP}$ nanocatalysts^[80]

在表面的沉积,这主要是由于ABS中的 NH_4^+ 位于 MoO_3 的夹层里,导致 $\text{NH}_4^+\text{-HSO}_4^-$ 阴阳离子的分离,削弱了 NH_4^+ 与 HSO_4^- 之间的静电作用,进而使 NH_4^+ 可以参与SCR反应;而表面 HSO_4^- 要参与催化反应中的氧化还原循环,进而被还原成 SO_2 返回到气体中。为解决传统整体式催化剂的传热能力较差、机械强度较低等缺点,金属载体因其具有较强的机械稳定性、优良的导热性和传质能力等优点而被作为载体用于SCR反应中。Zhang等^[83]利用水热法在铁丝网表面原位构筑了三维花状结构的Ni-Mn-Fe复合氧化物,该催化剂在270~360℃实现了良好的脱硝效率,明显优于Ni-Mn-Fe复合氧化物粉末以及 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。同时该课题组还制备了铁丝网表面原位负载立方状Mn-Fe双金属氧化物的整体式脱硝催化剂,该催化剂不但具有优良的催化活性、稳定性,而且具有良好的抗水性、抗钾中毒性及活性再生性能^[84]。

除此之外,Cai等制备的多壳 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MnO}_x@\text{CNTs}$ ^[85]、Zhan等制备的空心 MnFeO_x 纳米纤维^[86]、Fang等制备的3D多级泡沫式 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}_x$ 整体式催化剂^[87]、Li等制备的 MnFeO_x 六方微米片^[88]、Zhang等制备的Fe-Mo-SBA-15介孔材料^[89]、Yan等制备的 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ 纳米笼^[90]、Cai等制备的3D有序大孔 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ^[91]也都取得了较好的低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性及抗硫抗水性能。随着纳米技术的发展,研究人员将深入研究铁基催化剂的新型结构、形貌和晶面等与SCR催化性能之间的关系,进而发展高效稳定的新型脱硝催化体系。

6 铁基催化剂上的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应机理

目前最具代表性的SCR反应是以 NH_3 作为还原剂,在催化剂的作用下NO选择性催化还原为 N_2

的反应。当有 O_2 存在, NH_3/NO 物质的量之比接近1以及反应温度 $T < 400^\circ\text{C}$ 时,系统最主要的化学反应为^[92]:



式(1)一般定义为“标准SCR反应”,它在选择脱除NO的同时需消耗部分 O_2 。当烟气中没有 O_2 时,则SCR反应按式(2)进行,但与“标准SCR反应”相比,该反应的反应速率较低。



当烟气中存在 $n_{\text{NO}_2}/n_{\text{NO}}=1$ 的 NO_x 时,则发生“快速SCR反应”,如式(3)所示。与“标准SCR反应”相比,“快速SCR反应”的反应速率较高^[93]。



当烟气中 NO_2 过量($n_{\text{NO}_2}/n_{\text{NO}} > 1$)时,则过量的 NO_2 会通过式(4)和(5)进行,但它们的反应速率低于“标准SCR反应”和“快速SCR反应”反应速率。



当烟气中存在过量 O_2 以及反应温度过高时, NH_3 也可以通过非选择性的反应生成了除 N_2 以外的其他产物(比如 N_2O),意味着一部分 NH_3 通过下面的方式与 O_2 而不是与NO发生了氧化反应:



其中式(6)原则上可以利用它减少SCR反应后的 NH_3 逃逸(尤其是工程上反应体系中 NH_3 过量时),使混合气体中不引入其他的反应物,也不产生进一步的污染物^[92],即所谓的SCO反应(selective catalytic oxidation of ammonia)。一般认为,一些对SCR反应具有好的催化活性的催化剂在高温下对SCO反应同样也具有活性。

影响SCR反应活性的最关键因素是催化剂,其

组分、制备方法等都会影响催化剂的 SCR 活性。同时,反应条件如反应温度、烟气流速(空速比)、 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NO}}$ 、氧气浓度、烟气中的其他有害物质等也会对催化剂的脱硝性能产生重要影响。每种催化剂都有自己最佳的操作温度区间,一般反应活性随着温度升高逐渐提高,但是反应温度过高可能会导致 NH_3 部分氧化为 NO_x ,反而降低其脱硝效率。烟气流速直接影响 NH_3 与 NO_x 的混合程度,需要设计合理的流速以保证 NH_3 与 NO_x 充分混合使反应进行完全;增大空速比会使烟气流速增大,缩短烟气与催化剂的接触时间,这可能导致 SCR 反应不充分,反应活性降低。 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NO}}$ 理论上为 1 时, NO 与 NH_3 恰好完全反应转化为 N_2 和 H_2O ; $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NO}} < 1$ 时,会导致部分 NO 没有参与反应; $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NO}} > 1$ 时,会产生氨逃逸现象,造成二次污染。SCR 反应需要氧气的参与,但 O_2 浓度不能过高,一般控制在 5% 左右。 O_2 的作用表现在 3 个方面:氧化催化剂,有利于 NO 的吸附;促进吸附态 NH_3 物种脱氢,进而与 NO 反应;有利于 NO 氧化为 NO_2 ^[94]。另外,烟气中的水蒸汽、 SO_2 、碱金属等有害物质的存在使催化剂性能下降,因此一方面降低有害物质的浓度,另一方面提高催化剂的抗中毒能力,以减少催化剂性能下降的程度。

研究人员利用原位表征技术尤其是原位漫反射傅立叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)对铁基催化剂反应机理开展了大量的相关工作,以期从分子原子水平上了解铁基催化剂在反应工作状态下表面的 NH_3 -SCR 反应机理。对于 SCR 反应,在讨论其反应机理时,需要注意以下几个问题:(1) 它需要以正确的化学计量来闭合该催化循环;(2) 反应物、产物以及中间物种之间转化符合已知的基本化学原理;(3) 化学物种的性质、成键以及电荷等是清晰合理的^[92]。关于铁基催化剂的 SCR 反应机理有很多不同类型,但一致认为 NH_3 需先吸附于催化剂表面,形成吸附态的活性 NH_3 物种,然后参与 SCR 反应。根据 NO 分子在参与反应过程中吸附状态的差异,反应机理一般分为 2 种:一种是 Eley-Rideal (E-R) 机理,表示的是气态的 NO 与表面吸附活化的 NH_3 物种进行反应,然后再分解为 N_2 和 H_2O ,类似于图 9 所示;另一种是 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理,表示的是气态的 NO 首先吸附在催化剂表面的活性位点上,然后再与邻近的吸附 NH_3 物种进行结合反应生成 N_2 和 H_2O ,类似于图 10 所示。一些被合理建议

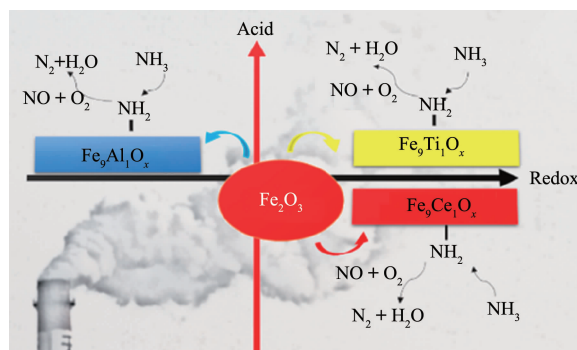


图 9 掺杂不同金属离子的 $\text{Fe}_9\text{M}_1\text{O}_x$ 催化剂在 250 °C 时可能的反应路径图^[29]

Fig.9 Possible reaction mechanism of $\text{Fe}_9\text{M}_1\text{O}_x$ catalyst doping with different cations at 250 °C^[29]

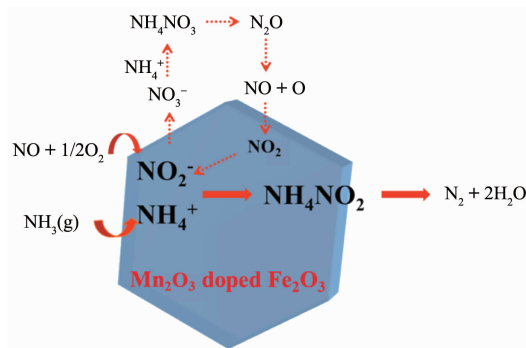


图 10 Mn_2O_3 掺杂的 Fe_2O_3 六方微米片低温 NH_3 -SCR 反应机理^[88]

Fig.10 Mechanism of NH_3 -SCR on Mn_2O_3 -doped Fe_2O_3 hexagonal microsheets in low temperatures^[88]

过的 SCR 反应机理及主要反应物种如表 1 所示,表中 ad 表示相应物种处于吸附状态。

实际上,许多研究者都认为 E-R 机理和 L-H 机理在催化体系中共同存在^[19,99-100],只是随着温度的变化而主次地位不同。He 等通过原位 DRIFTS 等表征研究表明, FeTiO_x 催化剂上 NH_3 -SCR 反应在低温段和高温段遵循着不同的反应机理^[101]。如图 11 所示,当温度低于 200 °C 时,吸附态的 NH_3 和 NO 都参与到反应的进程中,离子态的 NH_4^+ 与单齿硝酸盐反应生成 $[\text{NH}_4^+]_2\text{NO}_2$ 中间体,然后与 NO 反应生成 N_2 和 H_2O ,此时反应遵循 L-H 机理;而当温度高于 200 °C 时,吸附在 Lewis 酸位上的 NH_3 经催化脱氢反应而生成 NH_2 物种,随后 NH_2 与气相或弱吸附的 NO 反应生成 NH_2NO 中间体,并进一步分解生成 N_2 和 H_2O ,此时反应遵循 E-R 机理。在 $\text{Fe-Ce}/\text{TiO}_2$ 体系中也发现类似的反应现象:低温时以 L-H 机理为主;高温时以 E-R 机理为主^[102]。原因可能有 2 个方面:

表 1 铁基催化剂上 SCR 反应过程中不同反应机理的反应物种、反应中间体和活性位
Table 1 Proposed reactant species, intermediates and active sites in different mechanisms and/or kinetic schemes for SCR on iron-based catalysts

Reactant species		Intermediate	Catalyst	Supposed active site	Reference
From NH_3	From NO				
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		$\text{WO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$	W-O-Fe	[12]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		sulfated Fe-Ti	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$	[26]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		$\text{Fe}_3\text{M}_1\text{O}_x$ (M=Al, Ti, Ce)		[29]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}+\text{NO}_2^-(\text{ad})$	$\text{H}_4\text{NNO}_2/\text{H}_2\text{NNO}$	CuFe-SSZ-13	$\text{Cu}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$	[40]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}+\text{NO}_3^-(\text{ad})$	$\text{NH}_4\text{NO}_2/\text{NH}_4\text{NO}_3$	Fe/Cu-SSZ-13		[41]
$\text{NH}_4^+(\text{ad})$	$\text{NO}_3^-(\text{ad})$	NH_4NO_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$		[46]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	Lewis acid Fe^{3+}	[49]
$\text{NH}_3(\text{ad})/\text{NH}_4^+(\text{ad})$	HONO/HNO_3	$\text{NH}_4\text{NO}_2/\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{TiO}_x$		[59]
$\text{NH}_4^+(\text{ad})$	NO_2		$\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$	octahedral $[\text{FeO}_6]/[\text{WO}_6]$	[73]
$\text{NH}_3(\text{ad})/\text{NH}_4^+(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})/\text{cis-N}_2\text{O}_2^{2-}(\text{ad})$		FeNbTiO_x		[78]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	bidentate	nitrate/ $\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NS}$		[80]
$\text{NH}_4^+(\text{ad})$	$\text{NO}_2^-(\text{ad})$	NH_4NO_2	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Doped Fe}_2\text{O}_3$		[88]
$\text{NH}_4^+(\text{ad})$	$\text{NO}_2(\text{ad})$	$\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$	Fe-ZSM-5	Fe^{3+}	[95]
$\text{NH}_4^+(\text{ad})$	$\text{NO}_2^-(\text{ad})$	NH_4NO_2	Fe-ZSM-5		[96]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{ad})$		Fe/HBEA	neighbouring Fe^{3+}	[97]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		Fe-Ti-V spinel		[98]
$\text{NH}_3(\text{ad})$	$\text{NO}(\text{g})$		$(\text{Fe}_2\text{Ti})_{0.8}\text{O}_4$		[99]

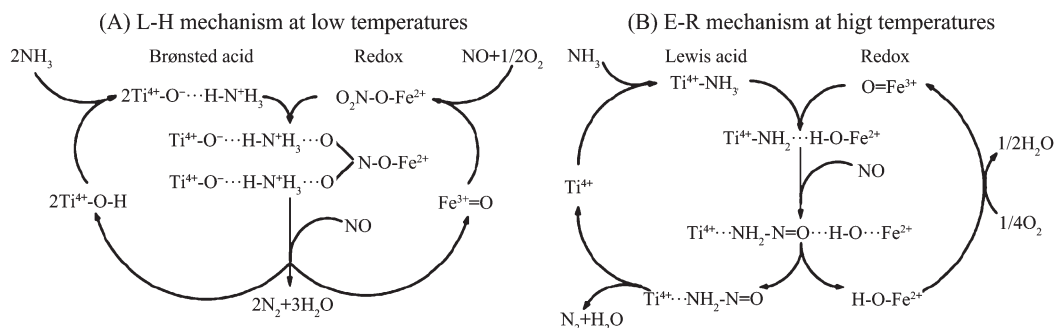


图 11 FeTiO_x 催化剂在不同温度范围内可能的 SCR 机理^[101]

Fig.11 Proposed SCR mechanisms over FeTiO_x catalyst in different temperature ranges^[101]

(1) 低温时对应的亚硝基类等物种能持续地与吸附的 NH_3 反应,高温时对应的 NO_x 吸附物种比较稳定而不参与反应^[28];(2) 从反应能量的角度分析,在相同的条件下,一般 L-H 机理比 E-R 机理需要更低的活化能^[103],这是因为 L-H 机理的反应主要发生在 2 个吸附态物种之间,所以低温时按照 L-H 机理的反应更容易进行。然而因为 SCR 反应的复杂性以及反应条件的可变性,对铁基催化剂的 NH_3 -SCR 反应机理总体上还没有一个统一的清晰认识,需要对此进行大量的研究。

无论是 L-H 机理还是 E-R 机理, NH_3 吸附活化是 NH_3 -SCR 反应中必不可少的反应过程。同时,催

化剂中的活性位发生着氧化还原循环过程,因此催化剂的酸性和氧化还原性对 NH_3 -SCR 反应都非常重要。

对于 NH_3 -SCR 反应来说,一般认为整个反应的发生开始于 NH_3 的吸附。所以,催化剂表面酸位对 NH_3 物种的吸脱附行为的研究显得非常必要。根据 Lewis 碱理论和质子酸碱理论,可以将催化剂表面的酸位点分为 Lewis 酸位点(L 酸位)和 Brønsted 酸位点(B 酸位)两类。因此 NH_3 在催化剂表面形成 2 种吸附形式:一类是吸附在 L 酸位形成以配位形式的 NH_3 物种;另一类是吸附在 B 酸位形成 NH_4^+ 离子。在不同的 NH_3 -SCR 催化体系中,SCR 反应的进行都

开始于 NH_3 在催化剂表面不同酸位点上的吸附。2 种酸对 NH_3 -SCR 反应的作用没有定论,这 2 种酸的作用跟反应温度有很大关系^[104];在低温 NH_3 -SCR 反应中,L 酸位上吸附的 NH_3 起主要作用;在高温 NH_3 -SCR 反应中,B 酸位上吸附的 NH_3 起主要作用。

催化剂的脱硝性能与其氧化还原性也有很大的关系。一方面是吸附 NH_3 物种的活化脱氢,吸附于酸位的 NH_3 被催化剂氧化后离解出一个 H,形成有活性的 NH_2 类中间物,参与 SCR 反应。但是若 NH_3 被过度氧化,会形成 N_2O 等 NO_x ,降低催化剂的选择性和活性,并且随着反应温度的升高,该现象逐渐显著。另一方面是促进 NO 氧化为 NO_2 ,催化剂的氧化还原能力越强,则 NO 被氧化为 NO_2 的能力越强,进而促进“快速 SCR 反应”的进行,从而提高其脱硝性能^[61]。影响铁基催化剂氧化还原性的结构因素有很多,如 Fe^{3+} 配位环境(四配位、八配位)^[44]、 Fe-O-M 协同作用^[29,56,66]、暴露晶面^[79]等,这些因素对催化剂氧化还原性的影响在前文有相应的讨论,此处不再赘述。另外晶型($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[42]、Fe 物种的聚合情况(孤立的 Fe^{2+} 、二聚态 Fe^{3+} 、聚合态 Fe^{3+} 、铁基氧化物团簇)^[53] 等因素也很有可能影响铁基催化剂的氧化还原能力。

除了考虑催化剂的酸性以及氧化还原性,表面碱性的作用也不能忽视。在铁基催化剂中,暴露在表面的 Fe^{3+} 构成 L 酸位以及 O^{2-} 构成碱性位,最终形成 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 酸碱对。对于 SCR 反应,合适的碱性位有利于 NO 的吸附和氧化,促进吸附态的 NO 物种与 NH_3 物种通过 L-H 机理发生反应^[105-106]。NO 接受碱性位提供的电子变为 NO^- ,该物种能够比较容易氧化为 NO_2 或其他硝酸盐物种等,进而提高 SCR 反应活性。反应温度不同时对酸性和氧化还原性要求也不一样^[107]。在低温反应时,催化剂的酸性足够,但是氧化还原能力不足,因此低温时可以通过添加氧化铈、氧化锰等^[63,69] 提高催化剂的氧化还原性;在高温反应时,催化剂的氧化还原能力足够强,但是酸性不足,因此高温时可以通过添加酸性物质 WO_3 等^[19] 提高催化剂的酸性。对于 NH_3 -SCR 反应来说,催化剂要想具有高的反应活性,其必须具有适度的酸碱性和氧化还原性^[78],两者缺一不可、协同控制。

7 铁基催化剂的抗水抗硫性

工业烟气中含有大量 SO_2 和水蒸汽,不论是高温还是低温 SCR 脱硝催化剂,或多或少都会受到

SO_2 和水蒸汽的毒化作用。因此,对于催化剂抗水抗硫性能的研究,是催化剂能否实现商业化应用的关键步骤。

H_2O 对 SCR 反应的影响因温度的高低而不同。在低温时, H_2O 的存在一方面会降低反应的活性,另一方面则会提高 N_2 选择性^[108-109]。如图 12 所示,水蒸汽对 NH_3 -SCR 催化剂的毒化作用机制有 2 种路径^[110]。第一种是 H_2O 与 NH_3 、NO 等反应物在催化剂表面存在竞争吸附。 H_2O 会占据催化剂表面的活性位从而抑制 NH_3 等反应物的吸附活化,这种毒化作用在水蒸汽从烟气中去除后,催化剂会恢复活性。第二种是水使催化剂表面羟基化,减弱了催化剂的氧化能力,抑制了 NH_3 的氧化活化,催化剂失活。然而 H_2O 也可以抑制 NH_3 的过度氧化或者 NH_4NO_3 的分解而减少 N_2O 的生成,进而提高催化剂低温时的 N_2 选择性。 H_2O 的毒化作用在低温时表现明显,有研究表明在高温时 H_2O 的存在会因抑制 NH_3 的非选择性氧化而减少 N_2O 的生成,进而提高 N_2 选择性和活性^[111]。

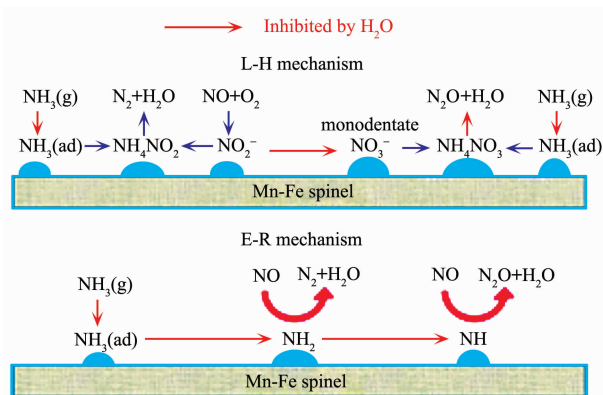


图 12 H_2O 对 Mn-Fe 尖晶石低温 SCR 反应影响的可能机理^[110]

Fig.12 Mechanism of the effect of H_2O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn-Fe spinel^[110]

催化剂因 SO_2 中毒经常遇到 2 种情况。一方面是 SO_2 在催化剂的催化氧化作用下转化为 SO_3 ,进一步与 H_2O 和 NH_3 反应,生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 ,沉积在催化剂表面,通过阻碍反应物的吸附、占据活性中心和堵塞孔道结构影响催化剂的性能。另一方面是 SO_2 与催化剂中的金属氧化物活性组分结合生成金属硫酸盐类化合物。除此之外,还有可能是 SO_2 与 NO 在活性位的竞争吸附导致催化剂 SO_2 中毒^[112]。有研究表明较高温度时催化剂中毒主要是由

活性位点的硫酸盐化所致,而较低温度时则主要是由硫酸铵或硫酸氢铵累积覆盖催化剂活性位或堵塞催化剂孔道所致^[113]。在有些体系发现反应温度比较高时,SO₂可以通过增强催化剂的酸性来提高某些催化剂的NH₃-SCR活性^[114]。

近年来,许多研究人员致力于改善铁基催化剂的抗SO₂和抗H₂O性能,得到了良好的效果。在催化体系中添加助剂是提高催化剂抗水抗硫性最常见的途径之一。例如,Shao等考察了Co改性对 α -Fe₂O₃脱硝催化剂抗硫性能的影响,表明Co的引入显著提高了催化剂的抗硫性,这主要是由于在催化剂中Co₃O₄可以转化为CoSO₄,该物种对NH₃-SCR反应有很好的催化活性^[70]。Jiang等将不同含量的Zr掺杂到Fe-Mn/Ti催化剂中,发现当 $n_{Zr}/(n_{Ti}+n_{Zr})=0.03$ 时,催化剂的NO转化率和抗SO₂性能都有所改善^[115]。通过原位红外表征测试表明,Zr的引入使催化剂表面会生成较多的硝酸盐和NO₂,减缓了SO₂对L-H反应机理的抑制作用,从而使催化剂表现出优异的抗硫性能。优化催化剂制备方法和制备条件也可以提高铁基催化剂的抗中毒能力。Schill等通过水热法和浸渍法制备了30%(w/w) Mn_{0.6}Fe_{0.4}/TiO₂催化剂,结果发现水热法制备的催化剂在150℃具有更好的抗硫性能^[116]。随着纳米技术的发展,通过设计不同纳米结构的材料也可有效减缓SO₂和H₂O等所引起的催化剂的失活。Mou等由 β -FeOOH制备了暴露{110}和{100}晶面的 γ -Fe₂O₃纳米棒,并进行脱硝活性及抗毒化性能测试^[11]。结果发现,该催化剂可在200~400℃温度区间内脱硝活性高于80%,并且在350℃低浓度SO₂和水蒸汽气氛下,催化剂脱硝活性可达90%左右。Yu等研究人员通过溶胶凝胶法制备的介孔MnO₂-Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂复合氧化物催化剂在240℃表现出良好的抗硫性能,这是由于催化剂中的介孔促进硫酸氢铵分解而导致的^[117]。因此,从催化剂的制备方法和结构角度入手,制备出具有良好抗水抗硫性能的特殊结构的铁基催化剂也是SCR催化剂研究方向之一。

8 结论与展望

NH₃-SCR技术能在较低温度下实现NO_x高效转化为N₂,具有良好的经济效益和广阔的应用前景。开发在低温段具有优异SCR活性的催化剂成为烟气脱硝领域的一个重要研究。其中,铁基催化剂具有环境友好、价格低廉以及氧化还原性强等优点,在

NO_x选择催化还原脱除领域已经受到了国内外学者的广泛关注。在NH₃-SCR催化体系中,氧化铁不仅可以作为载体和助剂,还可以充当活性组分角色。氧化铁的使用既可以增加氧空位以及晶格氧物种,促进NO氧化为NO₂,加速快速SCR过程;还可以抑制(NH₄)₂SO₄和NH₄HSO₄的沉积,提高催化剂的抗硫性能。同时可以与其他过渡金属氧化物相互作用,产生新的活性位。此外,由于SCR反应的复杂性以及反应条件的可变性,对铁基催化剂的NH₃-SCR反应机理尤其是活性位的判定总体上还没有一个统一的清晰认识,因此需要利用纳米技术和先进表征技术,在不同层次构筑结构均一的模型催化体系,以表面吸附物种及其基元表面反应为核心开展催化表面化学研究,与理论计算结合,力图在原子分子水平理解NH₃-SCR反应体系的结构-性能关系,为高效脱硝催化剂的设计开发提供理论基础。

通过优化制备方法、引入助剂、调变催化剂中的活性物种等方法,提高铁基催化剂的低温活性及抗水抗硫性。近年来,纳米科学与技术取得了令人瞩目的成果,通过可控合成具有新型结构的纳米材料,提升催化反应活性、选择性和稳定性,是当前纳米催化研究的热点之一。对于低温NH₃-SCR技术,铁基催化剂面临的最大的挑战仍然是抗毒稳定性。在低温阶段,催化剂表面H₂O与NH₃的竞争吸附以及NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄的表面沉积更加明显,严重影响铁基催化剂的稳定性。此外,当反应温度比较低时,NH₄NO₃无法及时分解,也会沉积到催化剂表面,进而覆盖催化剂的活性位以及引起可能的安全问题。这些都将严重影响铁基催化剂在低温SCR领域中的工业化应用。因此,需要开展系统研究,利用原位分析技术明确H₂O和SO₂等毒物对铁基催化剂体系的影响机理,在此基础上改善其抗中毒能力,以满足实际应用的需要。

参考文献:

- [1] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. *Sci. Total Environ.*, **2010**,**408**:3976-3989
- [2] Gao X, Jiang Y, Zhong Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**174**: 734-739
- [3] Qu R Y, Gao X, Cen K F, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**142-143**:290-297
- [4] Moliner M, Franch C, Palomares E, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:8264-8266

- [5] Li J H, Chang H Z, Ma L, et al. *Catal. Today*, **2011**,**175**:147-156
- [6] Kato A, Matsuda S, Nakajima F, et al. *J. Phys. Chem.*, **1981**,**85**:1710-1713
- [7] Sakurai S, Namai A, Hashimoto K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:18299-18303
- [8] Sakurai S, Tomita K, Hashimoto K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:20212-20216
- [9] Zboril R, Mashlan M, Krausova D, et al. *Hyperfine Interact.*, **1999**,**120-121**:497-501
- [10] González G, Sagarzazu A, Villalba R. *Mater. Res. Bull.*, **2000**,**35**:2295-2308
- [11] Mou X L, Zhang B S, Li Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:2989-2993
- [12] Liu F D, Shan W P, Lian Z H, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**230**:165-176
- [13] Jain D, Madras G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**:2008-2024
- [14] Dong L, Liu Z, Hu Y H, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**,**94**:3033-3038
- [15] Chen Y, Zhang L F. *Catal. Lett.*, **1992**,**12**:51-62
- [16] Dong L, Chen K D, Chen Y. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**129**:30-36
- [17] Xu F, Hu Y H, Dong L, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2000**,**45**:214-219
- [18] Chen K D, Dong L, Yan Q J, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**,**93**:2203-2206
- [19] Liu Z M, Su H, Chen B H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**299**:255-262
- [20] Ren Z Y, Fan H, Wang R. *Catal. Commun.*, **2017**,**100**:71-75
- [21] Ren Z Y, Teng Y F, Zhao L Y, et al. *Catal. Today*, **2017**,**297**:36-45
- [22] Geng Y, Xiong S C, Li B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,**57**:13661-13670
- [23] Gu T T, Liu Y, Weng X L, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**12**:310-313
- [24] Yang S J, Guo Y F, Chang H Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**136-137**:19-28
- [25] Yi T, Zhang Y B, Li J W, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**:300-307
- [26] Yang S J, Liu C X, Chang H Z, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**:5601-5610
- [27] Huang H L, Lan Y, Shan W P, et al. *Catal. Lett.*, **2014**,**144**:578-584
- [28] Li X S, Li K Z, Peng Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**347**:173-183
- [29] Sun J F, Lu Y Y, Zhang L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**:12101-12110
- [30] Casanova M, Llorca J, Sagar A, et al. *Catal. Today*, **2015**,**241**:159-168
- [31] Gao R H, Zhang D S, Liu X G, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**,**3**:191-199
- [32] Wu L C, Wang Q, Zhao W, et al. *Chem. Pap.*, **2018**,**72**:1981-1989
- [33] Kim M H, Yang K H. *Catalysts*, **2018**,**8**:134-150
- [34] Wang T, Wan Z T, Yang X C, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2018**,**169**:112-121
- [35] Shen B X, Liu T, Zhao N, et al. *J. Environ. Sci.*, **2010**,**22**:1447-1454
- [36] Kang L, Han L P, He J B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**,**53**:938-945
- [37] Hu H, Zha K W, Li H R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**387**:921-928
- [38] Sultana A, Nanba T, Haneda M, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**:1859-1863
- [39] Peden C H F, Kwak J H, Burton S D, et al. *Catal. Today*, **2012**,**184**:245-251
- [40] Yang X F, Wu Z L, Moses-Debusk M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:23322-23331
- [41] Zhang R R, Li Y H, Zhen T L. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:52130-52139
- [42] Liu C X, Yang S J, Ma L, et al. *Catal. Lett.*, **2013**,**143**:697-704
- [43] Lai J, Shafi K V P M, Loos K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:11470-11471
- [44] Qu W Y, Chen Y X, Huang Z W, et al. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2017**,**4**:246-250
- [45] Wang D, Yang Q L, Li X S, et al. *Chem. Eng. Technol.*, **2018**,**41**:1019-1026
- [46] Ma L, Li J H, Ke R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:7603-7612
- [47] Liu Z Q, Millington P J, Bailie J E, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**,**104**:159-170
- [48] Wang X B, Wu S G, Zou W X, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**:1314-1323
- [49] Apostolescu N, Geiger B, Hizbullah K, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**,**62**:104-114
- [50] Djerad S, Geiger B, Schott F J P, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**:1103-1106
- [51] Zhu J, Gao F, Dong L H, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**95**:144-152
- [52] Long R Q, Yang R T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:5595-5596
- [53] Kovarik L, Washton N M, Kukkadapu R, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**:2458-2470

- [54]Qu Z P, Miao L, Wang H, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**: 956-958
- [55]Han J, Zhang D S, Maitarad P, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**:438-446
- [56]Liu F D, He H, Zhang C B, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**96**: 408-420
- [57]Liu F D, He H. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:16929-16936
- [58]Liu F D, Asakura K, He H, et al. *Catal. Today*, **2011**,**164**: 520-527
- [59]Liu F D, He H. *Catal. Today*, **2010**,**153**:70-76
- [60]Wang X B, Zhang L, Wu S G, et al. *Catalysts*, **2016**,**6**:112-126
- [61]Wu S G, Yao X J, Zhang L, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**: 3470-3473
- [62]Wu S G, Zhang L, Wang X B, et al. *Appl. Catal. A*, **2015**, **505**:235-242
- [63]Xiong Z B, Lu C M, Guo D X, et al. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**,**88**:1258-1265
- [64]Xiong Z B, Wu C, Hu Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**286**: 459-466
- [65]Xiong Z B, Hu Q, Liu D Y, et al. *Fuel*, **2016**,**165**:432-439
- [66]Wang H, Qu Z P, Xie H B, et al. *J. Catal.*, **2016**,**338**:56-67
- [67]Wang J, Xu Z, Zhao W, et al. *Kinet. Catal.*, **2018**,**59**:628-634
- [68]Zhang N N, Xin Y, Wang X, et al. *Catal. Commun.*, **2017**,**97**: 111-115
- [69]Li Q, Liu H B, Chen T H, et al. *Aerosol Air Qual. Res.*, **2017**,**17**:2328-2337
- [70]Shao C Z, Liu X F, Meng D M, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**: 66169-66179
- [71]Zhang P, Li D Y. *Catal. Lett.*, **2014**,**144**:959-963
- [72]Xu L T, Niu S L, Lu C M, et al. *Fuel*, **2018**,**219**:248-258
- [73]Wang H, Qu Z P, Dong S C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**,**50**:13511-13519
- [74]Okazaki S, Kuroha H, Okuyama T. *Chem. Lett.*, **1985**,**14**:45-48
- [75]Vikulov K A, Andreini A, Poels E K, et al. *Catal. Lett.*, **1994**, **25**:49-54
- [76]Lian Z H, Liu F D, He H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**250**: 390-398
- [77]Ding S P, Liu F D, Shi X Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**180**: 766-774
- [78]Cheng K, Liu B, Song W Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,**57**:7802-7810
- [79]YANG Xing-Ye(杨兴业), LI Bin(李斌), SUN Liang(孙亮), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**:184-188
- [80]Liu J, Meeprasert J, Namuangruk S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**:4970-4979
- [81]Han J, Meeprasert J, Maitarad P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**:1523-1533
- [82]Chen Y X, Li C, Chen J X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**,**52**:11796-11802
- [83]Li H R, Zhang D S, Maitarad P, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:10645-10647
- [84]Liu J, Kang L, Li H R, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**:40444-40451
- [85]Cai S X, Hu H, Li H R, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**:3588-3598
- [86]Zhan S H, Qiu M Y, Yang S S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**:20486-20493
- [87]Fang C, Shi L Y, Hu H, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:11013-11022
- [88]Li Y, Wan Y, Li Y P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:5224-5233
- [89]Zhang H L, Tang C J, Sun C Z, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**151**:44-55
- [90]Yan L J, Liu Y Y, Zha K W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:2581-2593
- [91]Cai S X, Zhang D S, Zhang L, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**,**4**:93-101
- [92]Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. *Appl. Catal. B*, **1998**,**18**: 1-36
- [93]Koebel M, Elsener M, Madia G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**:52-59
- [94]Kapteijn F, Singoredjo L, Vandriel M, et al. *J. Catal.*, **1994**, **150**:105-116
- [95]Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, **2002**,**207**:224-231
- [96]Grossale A, Nova I, Tronconi E, et al. *J. Catal.*, **2008**,**256**: 312-322
- [97]Klukowski D, Balle P, Geiger B, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **93**:185-193
- [98]Yang S J, Wang C Z, Chen J H, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**:915-917
- [99]Yang S J, Li J H, Wang C Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **117-118**:73-80
- [100]Yang S J, Wang C Z, Li J H, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**, **110**:71-80
- [101]Liu F D, He H, Zhang C B, et al. *Catal. Today*, **2011**,**175**: 18-25
- [102]Shu Y, Sun H, Quan X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**: 25319-25327
- [103]Marban G, Fuertes A B. *Catal. Lett.*, **2002**,**84**:13-19
- [104]Sun L, Xu Y J, Cao Q Q, et al. *Prog. Chem.*, **2010**,**22**:1882-1891
- [105]Wang H Q, Gao S, Yu F X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,

- 119**:15077-15084
- [106]Gu T T, Jin R B, Liu Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**129**: 30-38
- [107]Lietti L, Nova I, Forzatti P. *Top. Catal.*, **2000**,**11-12**:111-122
- [108]Yang S J, Liao Y, Xiong S C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**:21500-21508
- [109]Yang S J, Xiong S C, Liao Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**:10354-10362
- [110]Xiong S C, Liao Y, Xiao X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**:2132-2140
- [111]Shan W P, Liu F D, He H, et al. *ChemCatChem*, **2011**,**3**: 1286-1289
- [112]Jiang B Q, Wu Z B, Liu Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:4961-4965
- [113]Jin R B, Liu Y, Wu Z B, et al. *Catal. Today*, **2010**,**153**:84-89
- [114]Tang C, Wang H, Dong S C, et al. *Catal. Today*, **2018**,**307**: 2-11
- [115]Jiang B Q, Deng B Y, Zhang Z Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**:14866-14875
- [116]Schill L, Putluru S S R, Fehrmann R, et al. *Catal. Lett.*, **2014**,**144**:395-402
- [117]Yu J, Guo F, Wang Y L, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**95**: 160-168