



氢气选择性催化还原消除NO_x的研究进展

张涛, 唐紫钰, 米容立, 胡准*

西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: huzhun@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2021-11-07; 接受日期: 2022-01-12; 网络版发表日期: 2022-01-25

国家自然科学基金(编号: 21802107)资助项目

摘要 氢气选择催化还原(H₂-SCR)是指在催化剂作用下, 以氢气为还原剂, 选择性地将氮氧化物还原为N₂和H₂O. 与已经工业化应用的NH₃-SCR技术相比, H₂-SCR具有脱硝效率高, 原料清洁无毒等优点, 被认为是最具发展前景的脱硝方法之一. 催化剂是H₂-SCR反应的核心, 开发高效低温H₂-SCR催化剂是该方法应用的关键. 本文系统介绍了H₂-SCR反应的两种机理: NO解离机理和双功能反应机理, 并从活性组分、载体、助剂和反应条件的角度, 综述了近年来H₂-SCR催化剂的发展历程和研究进展, 对H₂-SCR催化剂的未来研究方向进行了展望.

关键词 氮氧化物, H₂-SCR, 反应机理, 脱硝

1 引言

氮氧化物(NO_x)是大气污染物的主要成分, 既是硝酸型酸雨的基础, 又是形成光化学烟雾、破坏臭氧层的重要物质, 具有很强的毒性, 对人体健康和环境危害极大^[1-4]. 随着近些年来排放法规的实施, 全国的NO_x排放量逐年下降. 根据《全国生态环境统计年报》数据统计, 全国NO_x排放量已由2011年的2404.3万吨下降至2019年的1233.9万吨, NO_x主要排放量已由工业源主导逐渐转变为工业源和机动车共同主导. 值得注意的是, 在雾霾主要组分(SO₂、NO_x、VOCs、NH₃)中, NO_x的排放量从2016年开始一直占据第一. 2021年3月11日表决通过的十四五规划纲要^[5], 对NO_x的减排提出了更高的要求: “氮氧化物排放总量下降10%以上”. 目前消除NO_x的技术有选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)^[6-8]、选择性非催化还原(Selective

Non-Catalytic Reduction, SNCR)^[9-11]、NO_x储存与还原(NO_x Storage and Reduction, NSR)^[12-14]等, 其中选择性催化还原法被认为是最有效的方法之一. 以NH₃作为还原剂, 选择性地将NO_x还原为N₂的NH₃-SCR技术已经在工业上广泛应用. 随着排放法规的进一步严格, 甚至未来实施“零排放”的法规, NH₃-SCR技术存在的催化剂反应温度窗口窄, 易中毒失活, 氨易泄露造成二次污染, 运行成本高等缺点, 阻碍了其未来进一步应用. 此外, 移动源最新排放法规中, 检测方法更关注发动机在低速、低负荷工况下(尾气温度低)的排放; 固定源中SCR装置通常放置在除尘器之后, 此时烟气温度通常在100~300℃. 因此无论是针对移动源还是固定源, 开发高效低温脱硝催化剂是未来的发展趋势.

近年来, 针对低温NH₃-SCR催化剂已得到广泛关注^[15,16]. 同时以H₂为还原剂的H₂-SCR技术具有较高低温活性, 不仅是一种新的低温脱硝技术路线, 未来也可

引用格式: Zhang T, Tang Z, Mi R, Hu Z. Research progress in selective catalytic reduction of NO_x with H₂ in the presence of O₂. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 549–559, doi: 10.1360/SSC-2021-0231

对现有NH₃-SCR技术的低温脱硝活性进一步提升^[17~20], 该技术能够在较低温度(100~200℃)下高效消除NO_x, 且产物(N₂、H₂O)清洁无污染. 特别是近些年来页岩气和可燃冰的发现^[21], 使由甲烷重整制备氢气的成本进一步降低, 以氢气为能源载体或反应物, 受到了大家的广泛关注, 这使得H₂-SCR技术具有很高的研究价值和实用前景.

2 H₂-SCR反应机理

H₂-SCR过程中, 主要涉及以下三个反应, 反应(1)为H₂与NO、O₂反应生成N₂和H₂O; 反应(2)为H₂与NO、O₂反应生成N₂O和H₂O; 反应(3)为H₂与O₂反应生成H₂O (图1). 其中反应(1)为目标反应, 反应(2)和(3)为副反应. 如何提高反应(1)的反应速率, 同时降低反应(2)和(3)的反应速率, 是H₂-SCR技术能够应用的关键. 针对H₂-SCR的反应机理, 人们开展了大量的研究. Jones等人^[22]在1971年最早发现Pt基催化剂上, H₂在有氧条件下可以选择性还原NO. Fu和Chuang等人^[23]首次报道了富氧条件下贵金属催化剂上的H₂-SCR反应, 发现在低于200℃时, H₂可以选择性还原NO. 随着研究的进一步深入, 人们对H₂-SCR有不同的认知和解释. 目前, H₂-SCR反应机理主要有以下两种: (1) NO解离机理; (2) 双功能反应机理.

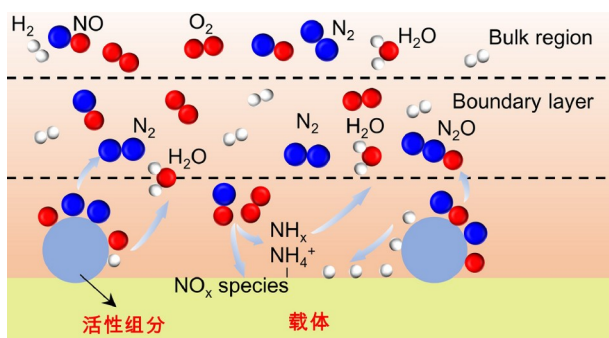
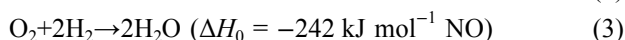
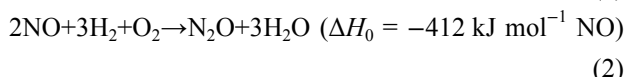
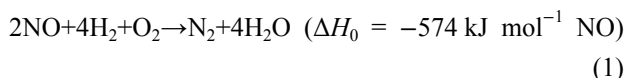


图1 H₂-SCR过程示意图 (网络版彩图)

Figure 1 Scheme of H₂-SCR process (color online).

2.1 NO解离机理

NO解离机理可以用下面的基元反应来描述:



在该反应机理中, *表示一个空白的活性吸附位点, X*表示吸附态的X分子. 在该机理中, NO*解离产生N*, 相邻的N*结合生成N₂; H₂、O₂解离吸附产生H*、O*, 与NO*是竞争吸附. H₂的主要作用是清除NO解离产生的O*^[24,25], 与之反应生成H₂O. Frank等人^[24]发现NO的解离是整个反应的关键步骤, 受温度和H₂分压的影响; 在O₂浓度小于2%时, O₂浓度增加可提高NO转化率和N₂选择性, 作者认为这是因为O₂与H*反应生成H₂O, 降低了H*的覆盖度, 使相邻的N*更容易结合生成N₂. 此外, Bell等人^[26]研究发现NO/H₂的反应速率与H₂浓度呈正相关, N-O键断开所需的能量高于N-O-H中N-O键断开所需的能量, 因此, 他们推测N-O-H中的氢原子可以降低N-O键的键能, 从而促进NO的解离, 如式(12)所示:



Almusaiteer等人^[27]用原位漫反射红外(*in situ* DRIFTS)结合质谱研究了Rh、Pd基催化剂上的NO分解反应, 提出N₂O是由N*与NO分子或NO*反应生成的, 基元反应如式(13). N₂O的生成路线除式(9)外, 也可能是通过NOH的分解产生^[28,29], 如式(14)所示.



2.2 双功能反应机理

双功能反应机理认为在H₂-SCR反应过程中, 不仅存在NO解离反应的过程, NO还会与氢反应生成高活性的反应中间物种, 这些高活性的反应中间物种进一步与吸附的NO_x反应生成最终产物N₂和H₂O.

Burch等人^[30]用稳态同位素瞬态动力学分析技术

(SSITKA)研究了Pt/SiO₂上的NO/O₂/H₂反应, 结果表明约85%的N₂是通过NO*与NH_x*反应生成的, 仅有15%的N₂是通过式(8)生成的. Shibata等人^[31]对比了不同载体上的Pt基催化剂, 发现H₂-SCR活性与Pt的价态有关, N₂选择性与载体酸性有关, 即Pt⁰比例越高, 载体酸性越强, 催化活性越强. 基于此, 作者提出了双功能反应机理(图2所示): (1) NO与H₂在Pt⁰表面生成NH₄⁺; (2) 储存在载体酸性位上的NH₄⁺催化还原NO.

在双功能反应机理中, 经硝酸盐加氢生成的NH_x、NH₄⁺是重要的活性中间体, 其中活性硝酸盐和旁观硝酸盐(Spectator NO_x species)物种的识别, H₂的活化及溢流, 载体酸碱性的调控成为了研究的重点^[32~34]. Costa等人^[32]结合*in situ* DRIFTS和SSITKA发现: NO⁺与NO₃⁻共吸附在CeO₂上相邻的金属阳离子-氧阴离子位点上, 可与NO互相转换; 双齿(桥式)硝酸盐吸附在MgO上, 为不可逆吸附. 图3给出了Pt/HY催化剂上的H₂-SCR机理^[35]. 在Pt表面, NO首先吸附解离生成N*, N*与N*反应生成N₂, 或与NO*反应生成N₂O; H₂解离后H*可以促进NO的解离, 抑制N₂O生成. 在Pt-载体界面, NO和O₂吸附生成的硝酸盐物种被溢流氢还原为N₂O. 适当浓度的O₂可以消耗部分溢流氢, 抑制N₂O的生成, 提高N₂选择性. 在载体上, NH₄⁺与NO+O₂反应生成N₂. 同时, 载体的酸碱性地直接与脱硝活性相关. Li等人^[36]研究了Pt/HZSM-5、Pt/MgO、Pt/Al₂O₃上的H₂-SCR反应, 提出反应过程中生成的NH₃, 可以在载体的Brønsted酸性位点上转变为NH₄⁺, 进而与NO+O₂反应, 最终生成N₂和H₂O. 值得注意的是, 在实际催化体系

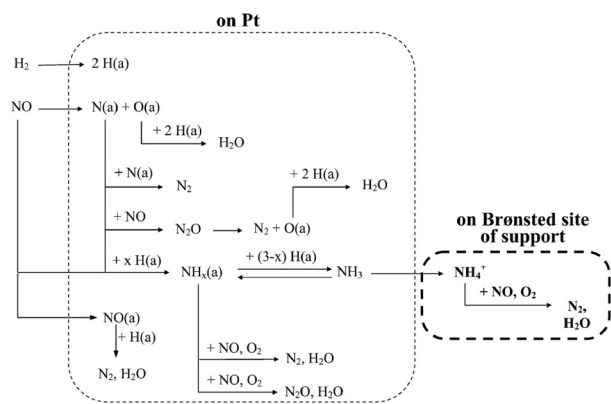


图2 Pt基催化剂上的H₂-SCR双功能反应机理^[31]

Figure 2 Bifunctional mechanism of SCR by H₂ over Pt-based catalysts^[31].

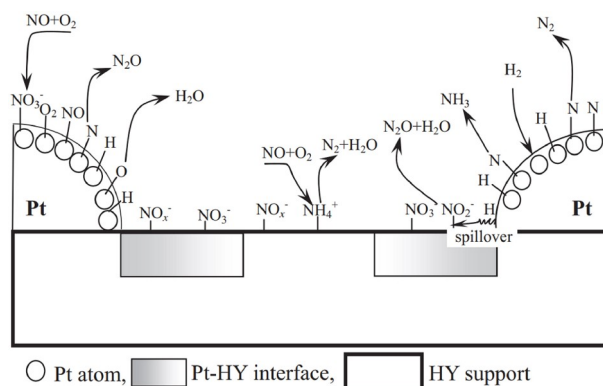


图3 Pt表面及Pt-HY界面上的N₂和N₂O形成路径^[35]

Figure 3 N₂ and N₂O formation routes on the Pt surface and at the Pt-HY interface^[35].

中, 双功能反应机理随着催化剂活性组分、载体的不同而发生改变. 不同体系中往往存在不同的反应中间物种和反应路径. 借助于原位表征技术和SSITKA等技术, 有助于揭示实际催化体系中的反应机理和反应路径.

3 H₂-SCR催化剂

催化剂是H₂-SCR工艺的核心, H₂-SCR催化剂通常为负载型催化剂, 主要由活性组分、载体、助剂组成.

3.1 活性组分

根据活性组分的不同, H₂-SCR催化剂可分为(1) 贵金属催化剂; (2) 双金属催化剂; (3) 非贵金属催化剂三类.

3.1.1 贵金属

目前H₂-SCR反应中主要研究的是贵金属催化剂. 在所有的贵金属(Pt、Pd、Rh、Ir)催化剂中, Pt、Pd基催化剂脱硝性能最好, Rh、Ir基催化剂次之^[37].

通常H₂-SCR过程中NO_x转化率与反应温度呈“火山型”曲线^[38], 这是因为存在NO、NO₂、O₂与H₂的竞争反应. 当反应温度较低时(<100℃), H₂主要与NO发生反应, 随着反应温度的升高, NO_x转化率逐渐升高. 当温度进一步上升, H₂主要与O₂发生反应, 导致NO_x转化率随着反应温度的升高而降低^[39]. 随着温度进一步升高, NO逐渐氧化成NO₂, 由于NO₂的氧化性强于O₂,

H₂优先与NO₂反应,使得NO_x转化率随着温度升高逐渐升高。当进一步升高温度,受NO氧化为NO₂的热力学平衡控制^[40],NO₂分解为NO的速度逐渐升高,H₂优先与O₂发生反应,导致NO_x转化率随着温度升高而逐渐降低。因此,在H₂-SCR过程中,NO_x转化率随反应温度呈现“火山型”曲线,有时会呈现“双火山型”曲线。如何消除“火山型”曲线,拓宽反应温度操作窗口,是推广H₂-SCR技术应用的关键^[41,55-57]。

Ueda等人^[42]比较了Pt、Pd基催化剂的脱硝性能,发现Pd基催化剂在100℃和300℃处有NO转化率极大值,Pt基催化剂只在100℃处有NO转化率极大值。他们认为Pd/TiO₂上两个NO转化率极大值分别源于H₂+NO反应和H₂+NO₂反应;而在Pt/Al₂O₃上,H₂优先与O₂发生反应,故只有一个NO转化率极大值。Granger等人^[43]考察了Pt、Pd、Rh基催化剂的H₂-SCR活性,发现活性顺序为Pt/Al₂O₃>Pd/Al₂O₃>Rh/Al₂O₃,这可能是因为NO在Pt、Pd、Rh表面吸附强度不同^[44](Rh>Pd>Pt),影响了H₂的解离吸附,最终造成三者的活性差异。

在H₂-SCR反应中,贵金属是H₂解离的活性位点,其价态对催化剂性能起着重要影响。Wen^[45]和Liu等人^[46]的研究结果表明,Pd⁰和Pt⁰的存在有利于提高催化剂H₂-SCR活性。Yuan等人^[47]发现与预氧化的Pt/Al₂O₃催化剂相比,预还原或先还原后氧化的Pt/Al₂O₃催化剂活性更高。在后两种处理条件下,Pt主要以Pt⁰形式存在,有利于NO转化为NO₂,从而增强了催化剂的低温活性。此外,有报道^[48,49]发现,小尺寸Pt、Pd纳米粒子通过增加活性NO_x物种数量和促进氢溢流来提高反应速率。

综上所述,Pt、Pd基催化剂是最具发展前景的贵金属催化剂,在低温下具备优异的脱硝活性。Pt基催化剂表现出较高的催化活性,N₂选择性较低,Pd基催化剂则表现出较高的N₂选择性,催化活性较差^[50]。

3.1.2 双金属

单金属Pt、Pd作为活性组分,往往不能同时满足高活性和高N₂选择性的要求,近些年来,研究者逐渐转向了双金属或多组分催化剂^[51]。Li等人^[52]比较了以TiO₂为载体的单金属和双金属催化剂的H₂-SCR活性,发现Pd-Ir/TiO₂催化剂活性优于Pd/TiO₂和Ir/TiO₂催化剂,在140~200℃内,NO转化率和N₂选择性均大于80%。X射线光电子能谱(XPS)结果表明,反应前后Pd-

Ir/TiO₂上的金属均以Pd⁰、Ir⁰的形式存在,而反应后Pd/TiO₂和Ir/TiO₂上的Pd⁰、Ir⁰被部分氧化。以往研究^[45-47]表明,M⁰(M=Pt、Pd、Ir等)是NO_x反应的活性位点,Pd-Ir双金属结构使得Pd和Ir在反应条件下维持还原态,进而提升了催化性能。同样地,Pd、Au也存在协同效应:与Pd/TiO₂和Au/TiO₂相比,Pd-Au/TiO₂表现出更高的H₂-SCR活性^[53]。XPS结果表明加入Au后,Pd以Pd⁰和Pd-Au合金的形式存在,是Pd-Au/TiO₂具有更高催化活性的主要原因。另一方面,*in situ* DRIFTS研究表明,与Pd/TiO₂相比,Pd-Au/TiO₂表面生成了更多的活性NO_x和NH₃、NH₄⁺物种,从而促进了反应的进行^[54]。

Tu等人^[55]制备了不同比例的Pt_xNi_y/C催化剂,发现所有催化剂在100~300℃范围内NO转化率均保持稳定,其中Pd₆₅Ni₃₅/C上有最大NO转化率(>95%)。通过计算单位质量Pt的NO转化率并比较发现Pt₂₁Ni₇₉表现出最佳的催化性能。XPS和拉曼光谱(Raman)结果显示,添加Ni后,发生了从Pt向Ni或C的电子转移,改变了Pt、Ni的电子结构。Pt与Ni的协同效应在于:添加Ni可改变Pt的晶格常数,造成晶格应变,晶格应变使H*和NO*的距离减小,从而增强了H*和NO*之间的轨道重叠,降低了H辅助N-O键活化的能垒^[56](图4)。

Hu等人^[57]研究了Pd-Ni/TiO₂上的H₂-SCR反应。瞬态动力学结果表明,单位质量Pd-Ni/TiO₂的储氢量为22.6 μmol g⁻¹,而Pd/TiO₂是12.2 μmol g⁻¹,这些结果表明Ni的添加,增强了氢溢流效应。DRIFTS结果表明,Pd/TiO₂表面活性NO_x物种只有桥式硝酸盐,而Ni的加入增加了活性NO_x中间体数量和种类(桥式、单齿硝酸盐)。基于此作者提出了Pd-Ni/TiO₂上H₂-SCR反应路径(图5所示):NO与O₂反应并吸附在TiO₂(与Ni相邻)上形成单齿硝酸盐,单齿硝酸盐与溢流氢反应生成NH_x物种,随后NH_x物种与NO反应生成N₂。综上,Ni的作用主要分为两方面:(1) PdNi合金的形成,增强了H₂的吸附解离;(2) 同时PdNi合金促进了单齿硝酸盐的形成,该物种与溢流氢反应,生成高活性的反应中间物种NH_x,进而拓宽了反应温度窗口,提高了N₂选择性。

综上所述,双金属催化剂相比于单金属催化剂,通过提升H₂的吸附解离和氢溢流范围,可以促进H₂的活化,同时降低NO的解离吸附能垒;另一方面,可以生成新的高活性NO_x吸附物种,促进生成高活性的NH_x中间物种。

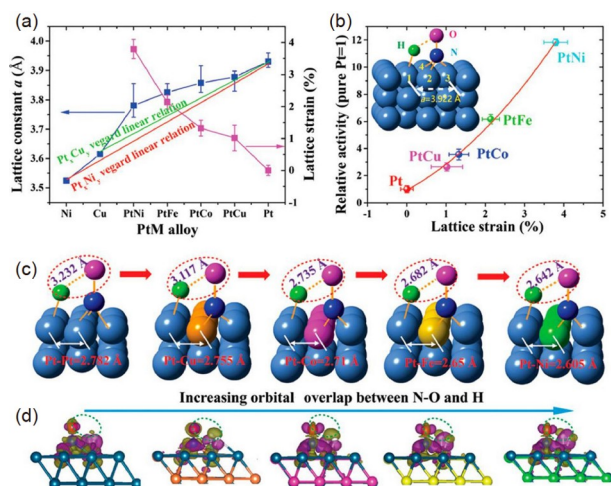


图 4 (a) 不同Pt-M合金的晶格常数及相对于Pt的晶格应变。(b) 晶格应变与NO还原性能之间的关系。插图显示了Langmuir-Hinshelwood (L-H)机理中H对N-O键的活化。(c) H₂和NO吸附在Pt-M合金表面示意图。由于产生了晶格应变, H*与NO*之间的距离随晶格应变的增加而减小。(d) H*和NO*上的Bader电荷分布。轨道重叠的空间分布用虚线圆表示^[56] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The lattice constant of different Pt-M alloy and their lattice strain relative to pure Pt. (b) The relationship between lattice strain and NO reduction performances. The inset displays the Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism for the activation of N-O bonds. (c) Structure diagram of H₂ and NO adsorbed on the Pt-M alloy surface. Due to the compressive strain, the distance between dissociated H and adsorbed NO decreases as the increase of lattice strain. (d) Bader charge distribution of adsorbed H and NO. The spatial distribution of orbital overlap is represented by dotted circles ^[56] (color online).

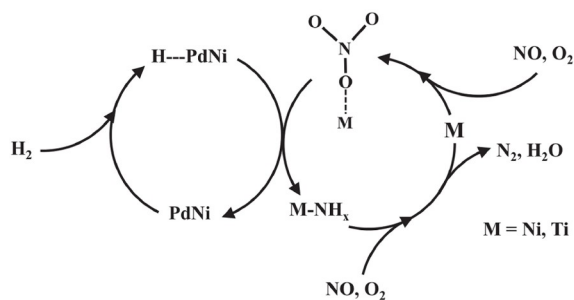


图 5 Pd-Ni/TiO₂上的H₂-SCR反应路径^[57]

Figure 5 Reaction pathways for H₂-SCR on Pd-Ni/TiO₂ catalysts ^[57].

3.1.3 非贵金属

非贵金属催化剂, 由于成本低、储量, 在H₂-SCR催化剂中被广泛研究。Stathopoulos等人^[58]分别用陶瓷法和表面活性剂法制备了La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{3-x}催化剂 (LSF-1、LSF-2), 发现LSF-1在375℃下NO转化率为

29%, N₂选择性达到94%; LSF-2在350℃时, NO转化率为29%, N₂选择性为51%。作者认为脱硝活性与Fe的混合价态(+3, +5)相关。不同制备方法会对La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{3-x}中表面晶格氧的迁移率, 氧空位的浓度和金属阳离子的混合价态有重要影响, 进而影响其脱硝性能。

Väliheikki等人^[59]研究了3 wt% W-CeZr (85 wt% CeO₂, 15 wt% ZrO₂)和3 wt% W-ZrCe (17 wt% CeO₂, 83 wt% ZrO₂)上的H₂-SCR反应, 发现W-ZrCe在300℃有最大NO转化率(54%), W-ZrCe和W-CeZr上的N₂选择性都在77%–92%之间。H₂/O₂-TPSR(程序升温表面反应)结果表明, 两种催化剂上都生成了至少两种低浓度(4~7 μmol g⁻¹)的活性NO_x物种, 旁观NO_x物种浓度较高(>160 μmol g⁻¹)。紫外可见漫反射(UV-vis/DRS)研究表明, W-ZrCe中W以WO_x聚合物和WO₃晶簇形式存在; W-CeZr中W仅以WO₃形式存在。他们认为W-ZrCe中的WO_x是H₂-SCR反应的活性位。Wang等^[60]发现Zn-ZSM-5在200~300℃内NO_x转化率在30%以上, 在100~350℃范围内N₂选择性均在70%以上。程序升温脱附(H₂-TPD)结果显示Zn离子是H₂吸附的活性位点, 分子筛结构也会影响H₂的吸附。

3.2 载体

催化剂载体一方面用来分散活性组分, 另一方面其自身具有的理化性质(酸碱性, 氧化还原性等)也能影响催化剂性能。目前用于H₂-SCR催化剂的载体可分为金属氧化物和分子筛两类。

3.2.1 金属氧化物

Costa等^[61]比较了0.1 wt% Pt负载在La₂O₃、MgO、Y₂O₃、CaO、CeO₂、TiO₂、SiO₂上的H₂-SCR性能, 发现在100~300℃内, NO_x转化率在0~90%之间, N₂选择性在0~88%之间, 其中Pt/MgO上N₂选择性最高, 为88%; Pt/CeO₂上NO转化率最高, 为90%。作者进一步将MgO和CeO₂制备成复合载体, 发现Pt/Mg-Ce-O催化剂在100~400℃具备较高的NO_x转化率(40%~94%)和N₂选择性(80%~95%)。Macleod等人^[62]利用TPD与*in situ* DRIFTS方法研究了Pd/Al₂O₃与Pd/TiO₂上的H₂-SCR反应, 发现活性顺序为Pd/TiO₂ > Pd/Al₂O₃, 这可能与Pd的价态有关: Pd/TiO₂上Pd呈还原态(Pd⁰), Pd/Al₂O₃上Pd呈氧化态。DRIFTS结果显示, Pd/TiO₂在240℃的高SCR活性可归结于NH_x中间体与NO_x反应。

这些结果说明, 载体不仅能影响活性组分Pd的价态, 还能影响反应中间物种的生成。

载体的酸碱性一直被认为是影响催化剂活性的关键因素之一。Li等人^[36]对比了Pt负载在HZSM-5、MgO、 γ -Al₂O₃、ZrO₂上的H₂-SCR反应, 发现活性顺序为Pt/HZSM-5 > Pt/ZrO₂ > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/MgO。XPS结果表明, 催化剂表面Pt⁰/Pt⁴⁺的顺序为Pt/HZSM-5 > Pt/ZrO₂ > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/MgO。结合吡啶红外光谱(IR)和CO₂-TPD结果, 作者认为酸性载体有助于Pt在反应过程保持金属态Pt⁰, 进而增强对H₂的活化; 反应中生成的NH₃可在酸性载体的Brønsted酸性位点上转变为高活性中间物种NH₄⁺, 与NO、O₂反应生成N₂、H₂O。Shibata等人^[31]研究了不同载体上(H-MOR、H-MFI、H-Y、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、MgO)的Pt基催化剂, 发现N₂选择性主要由载体的酸性控制, 瞬态反应实验及IR结果显示在酸性位点储存的NH₄⁺可与NO+O₂选择性生成N₂从而提高选择性。

金属与载体之间的相互作用也能影响H₂-SCR性能。Liu等人^[63]制备了碳膜牺牲法修饰的Pt/TiO₂(Pt/TiO₂-M), 与浸渍法制备的Pt/TiO₂相比, Pt/TiO₂-M表现出更高的SCR活性, 作者将其归因于金属-载体间强相互作用(SMSI)。XPS结果显示Pt/TiO₂表面的Pt均以Pt²⁺形式存在, Pt/TiO₂-M表面Pt⁰比例为48.2%, 金属与载体之间的相互作用使得电子从TiO₂转移到Pt。NO_x-TPD和DRIFTS结果表明, Pt/TiO₂-M表面吸附了更多的NO_x, 且有82.1%被活化为NO₂, 而Pt/TiO₂表面主要吸附物种为NO(占比76.6%)。SMSI效应不仅能使得Pt保持Pt⁰金属态, 同时能增强对NO_x的吸附活化, 即提高表面NO_x吸附物种的反应活性和数量。

载体的氧化还原性也会影响贵金属催化剂的H₂-SCR性能。Qi等人^[64]研究了Al₂O₃-PILC、ZrO₂-PILC、Fe₂O₃-PILC、TiO₂-PILC负载的Pd基催化剂上的H₂-SCR性能, 发现Pd/Ti-PILC具有最高催化活性, 在140℃时, N₂选择性为90%。这可能因为载体的可还原性与表面氢溢流的速率数量密切相关^[65], 而氢溢流是H₂-SCR反应中的关键步骤。载体孔径在H₂-SCR反应起重要作用。Yin等人^[66]通过研究不同SiO₂负载的Ir基催化剂发现, 随着孔径增大, NO转化率最大值峰温向高温移动, 这说明孔内扩散对SCR活性有重要影响。

综上, 调变载体酸碱性及金属载体间相互作用进而实现H₂与NO_x吸附活化的协同匹配, 是设计高活性

贵金属催化剂的重要策略^[36,63~65]。

3.2.2 分子筛

分子筛因其丰富的孔道结构以及可调节的酸性, 常作为H₂-SCR催化剂的载体^[31]。Yokota等^[67]比较了不同载体的Pt基催化剂的H₂-SCR活性, 脱硝活性顺序为ZSM-5 $\approx$ 丝光沸石 > SiO₂ > γ -Al₂O₃。Yu等人^[68]比较了Pt/ZSM-5、Pt/ZSM-35、Pt/beta的H₂-SCR性能, 发现Pt/ZSM-35表现出最佳的活性, NO_x转化率为80% (GHSV=80000 h⁻¹), ZSM-35独特的八元环结构可能是其具有高活性的关键因素。作者进一步研究了Pt负载量(0.1~2.0 wt%)对Pt/ZSM-5活性的影响, 在Pt载量为0.1~1.0 wt%之间时, Pt/ZSM-5活性随载量增加而增强, 当高于1%时, SCR活性下降。作者认为这一现象与载体酸性位的损失及Pt的团聚有关。Wang等人^[34]研究了Pd/V₂O₅/TiO₂/SBA-15和Pd/V₂O₅/TiO₂/MCM-41上的H₂-SCR反应, Pd/V₂O₅/TiO₂/SBA-15表现出更高的活性, H₂吸附等温线和瞬态反应动力学结果表明, Pd/V₂O₅/TiO₂/SBA-15具有更多的溢流氢(7.3 μ mol g⁻¹ vs. 2.1 μ mol g⁻¹)。分子筛种类不同, 使得催化剂溢流氢数量不同, 导致H₂-SCR性能的差异。

Wu等人^[69]发现比起Pt/Si-ZSM-5和Pt/SiO₂催化剂, Pt/Si-MCM-41具有更高的H₂-SCR活性, 在100℃达到最大NO_x转化率60.1% (GHSV=80000 h⁻¹)。透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、氮气物理吸附表征结果表明Si-ZSM-5、SiO₂、Si-MCM-41分别是微孔分子筛、无定形晶体、介孔分子筛; Si-MCM-41的大比表面积和孔体积有利于Pt的分散。结合活性测试结果, 作者推测三种催化剂的脱硝活性差异可能是因为载体孔结构的不同。

综上所述, 在H₂-SCR反应中, 载体除了分散活性组分, 其酸碱性和氧化还原性也会影响H₂-SCR反应的基元反应, 如NO_x、H₂的吸附活化迁移, 氨物种的形成等造成影响, 进而影响催化剂活性。

3.3 助剂

助剂作为催化剂的组成部分, 对催化性能有着重要影响, 可分为结构助剂和电子助剂。H₂-SCR催化剂的常见助剂有碱金属、碱土金属、过渡金属及稀土元素等。

Marina等人^[70]采用NEMCA (Non-faradaic Electro-

chemical Modification of Catalytic Activity)方法精确控制引入Pt表面的Na含量,发现引入Na可促进NO的化学吸附及其在Pt表面的吸附解离,显著提高Pt/ β - Al_2O_3 上 H_2 -SCR反应的活性和选择性.当Na的覆盖度为0.06时,NO还原的总速率增加了1450%, N_2 选择性从30%增加到75%.Yokota等人^[67]发现,Mo和Na的加入可降低Pt的氧化态,能减弱Pt-Mo-Na/ SiO_2 吸附氧的能力,进而提高其 H_2 -SCR反应活性.作者提出增强Pt的抗氧化能力和 H_2 的活化是提高 NO_x 消除效率的关键.Machida等人^[71]发现在Pt-ZSM-5中添加Na可有效提高低温 N_2 选择性,DRIFTS结果表明,Na的加入有利于NO以 NO_2^- (NO_2^- 是生成 N_2 的重要中间体)形式吸附,从而促进了NO- H_2 反应.

在 H_2 -SCR反应中,贵金属的金属态(Pd^0 、 Pt^0)被认为是反应的活性位点.Yoshida等人^[72]发现Pt的状态与助剂的电负性密切相关,助剂电负性越弱,Pt越容易被氧化,催化性能越差.他们将其归因于电负性差的助剂会使 PtO_α 更稳定.Burch等人^[73]研究了 MoO_3 和 Na_2O 对Pt/ Al_2O_3 和Pt/ SiO_2 上 H_2 -SCR反应的影响.发现添加少量Na能够增强NO的解离吸附,进而提高NO转化率,而较大负载量的Na则会使催化剂中毒,这是因为Na覆盖在Pt表面减少了活性位点.加入 MoO_3 可以提高NO转化率和产物选择性,催化剂最佳组成为1% Pt/10% MoO_3 /0.27% $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.SSITKA研究表明,引入 MoO_3 可增加催化剂表面参与形成 N_2 的物种(NH_3 或 NH_x)的含量,从而提高了活性和选择性.

除了 MoO_3 , WO_3 是另一种常用于脱硝催化剂的助剂^[45,74,75].Schott等人^[74]认为 WO_3 与Pt之间的相互作用是Pt/ WO_3 / ZrO_2 具备高活性和选择性的关键,引入 WO_3 增加了Pt表面的电子密度.在0.1 wt% Pt-1 wt% W/HZSM-5中,W可以使Pt以 Pt^0 存在,从而加速NO和 H_2 的解离,进而反应生成高活性的反应中间物种 NH_4^+ ^[75].X射线吸收近边结构(XANES)研究表明,加入W后,电子由W转向Pt,从而使Pt以金属态 Pt^0 存在,提升了脱硝活性^[46].

Yu等人^[76]发现引入Cr可以提高Pt/ZSM-5上的NO转化率,DRIFTS研究表明,在进行NO+ O_2 吸附实验时,Pt-Cr/ZSM-5上形成了新的吸附物种Pt- $\text{NO}^{\delta+}$,此外,与Pt/ZSM-5相比,Pt-Cr/ZSM-5表面生成了更多的 NH_4^+ .更多 NO_x 吸附物种和高活性中间物种 NH_4^+ 的生成,这可能是Cr助剂能提高催化活性的原因.

4 反应条件

在实际 H_2 -SCR体系中,尾气组成非常复杂,除 H_2 、 O_2 、NO外,还存在CO、 H_2O 、 SO_2 等气体,这些气体组成和含量对 H_2 -SCR催化剂的脱硝性能有着不同的影响.在实际应用中,各行业的烟气组成、温度等各不相同.燃煤锅炉烟气中, SO_2 排放浓度为500~4000 mg m^{-3} , NO_x 排放浓度为100~1000 mg m^{-3} , O_2 浓度约为6%,除尘脱硫后烟气温度80~130℃;陶瓷行业 SO_2 排放浓度为800~5000 mg m^{-3} , NO_x 排放浓度为200~800 mg m^{-3} ,排烟温度在80~120℃之间, O_2 浓度约为17%;钢铁行业 SO_2 排放浓度为400~1500 mg m^{-3} , NO_x 排放浓度为200~310 mg m^{-3} ,排烟温度在100~200℃之间, O_2 浓度约为8%^[77].因此,研究不同气体组成对 H_2 -SCR性能的影响具有重要的实际意义.

4.1 O_2

O_2 在 H_2 -SCR反应中有两个作用.(1) O_2 在催化剂上吸附、解离,占据活性位点.(2) O_2 与 H^* 反应,暴露出反应活性位点,促进NO在活性中心上的吸附.

Frank等人^[24]发现 O_2 浓度低于2%时,随着 O_2 浓度的升高, O_2 与贵金属表面的 H^* 反应,暴露出更多的活性中心,提高了NO在贵金属表面的覆盖度,同时适量的解离氢物种 H^* 也能促进NO在活性中心上的吸附解离,相邻的 N^* 结合生成 N_2 ,进而提高了NO转化率和 N_2 选择性.当 O_2 浓度高于2%时,随着 O_2 浓度的增加,表面解离氢物种 H^* 大量消耗,使得表面吸附的还原物种迅速降低,导致 NO_x 转化率降低. N_2 选择性变化在不同催化体系呈现不同的变化规律.Nanba等人^[78]研究了Pt/ Al_2O_3 、Pt/ TiO_2 、Pt/ ZrO_2 上的NO- H_2 - O_2 反应,发现增加 O_2 浓度(1~10%), NO_x 转化率降低.在Pt/ Al_2O_3 上, N_2 选择性在2% O_2 时最大(40%),在5% O_2 以上基本不变;在Pt/ TiO_2 上,随着 O_2 浓度增加, N_2 选择性增大;在Pt/ ZrO_2 上, N_2 选择性在3% O_2 时达到最高(56%),在5% O_2 以上基本不变.Zhang等人^[35]考察了Pt/HY上 O_2 浓度(0~20%)对 H_2 -SCR反应的影响,发现 O_2 浓度与 N_2 选择性的关系为火山型曲线.此外,Liu等人^[46]发现 $\text{Pt}_{0.5}\text{W}_2/\text{TiO}_2$ 上 NO_x 转化率与 N_2 选择性随 O_2 浓度增加先升高后降低,他们认为 O_2 浓度较低时,NO被氧化为SCR活性更高的 NO_2 ,进而提高了催化活性; O_2 浓度进一步增加, H_2 主要与 O_2 反应,导致 NO_x 转化率和 N_2 选择性下降.

4.2 CO、H₂O、SO₂

CO作为最常见的尾气组成之一, 常吸附在Pt、Pd等活性组分表面, 造成催化剂中毒, 使催化剂活性显著下降. 移动源排放的废气中H₂浓度与CO浓度密切相关, 尾气中的H₂部分是由水煤气变换反应产生的. 稀燃汽油发动机和柴油发动机排放的废气中H₂:CO=1:3^[79]. Macleod等人^[79]研究了Pt/TiO₂/Al₂O₃上H₂+CO消除NO_x的反应, 发现随着CO浓度增加, 达到最大NO_x转化率的温度升高, N₂选择性随着温度升高而增大, 随着CO浓度增加略微下降. CO对Pt/Al₂O₃和Pd/Al₂O₃影响不同: 加入CO会降低Pt/Al₂O₃的脱硝活性, 这是因为CO与Pt牢固结合, 使Pt/Al₂O₃中毒失活; 相反, CO可提高Pd/Al₂O₃消除NO_x的活性. 在H₂:CO=1:3时, Pd/Al₂O₃在160℃达到最大NO_x转化率45%, 比Pt/Al₂O₃上高15%^[80]. 进一步研究发现^[81], 以CO为还原剂时, Pd/Al₂O₃上NCO中间体的形成是反应的重要步骤, DRIFTS表征发现, 在H₂+NO+CO+O₂反应中, H₂对NCO水解生成NH₄⁺和NCO在活性组分和载体间的迁移速率有促进作用.

Zhao等人^[82]研究了H₂O对Pt/HZSM-5上H₂-SCR反应的影响及机理. H₂O的添加在低温区间和高温区间有着不同的影响. 图6是H₂O对Pt/HZSM-5上H₂-SCR反应的影响示意图. 低温下, H₂的活化是H₂-SCR反应决速步. 加入H₂O会抑制NO_x吸附, 进而促进了H₂活化, 从而提高催化活性. 高温下, NO_x吸附是H₂-SCR反应决速步, 加入H₂O会抑制NO_x吸附, 同时会促使H₂与O₂反应, 从而导致NO_x转化率降低.

Cai等人^[83]研究了不同浓度SO₂对NiCo_{1.95}Pd_{0.05}O₄催化活性的影响, 如图7所示. 他们发现在加入100 ppm和300 ppm SO₂后催化活性有小幅下降, 在切断SO₂后, 催化活性上升, 基本能恢复到初始水平. 当SO₂增加到500 ppm时, 加入SO₂会使催化活性急剧下降, 且切断SO₂后有一定活性损失. SO₂使催化剂中毒失活是因为SO₂与O₂反应生成非常稳定的硫酸盐, 占据活性位点, 从而抑制了NO和H₂的吸附^[84]. 在Pd/Ti-PILC催化剂上同样发现了类似的结果^[64]. Yoshinari等人^[85]发现SO₂和O₂对不同贵金属催化剂的影响规律各不相同. 对于Pd/SiO₂、Pt/SiO₂、Ru/SiO₂催化剂, SO₂会大幅降低脱硝活性. 然而在Ir/SiO₂和Rh/SiO₂催化剂上, 适量的SO₂和O₂的浓度有助于提高其H₂-SCR活性. 另一方面, 通

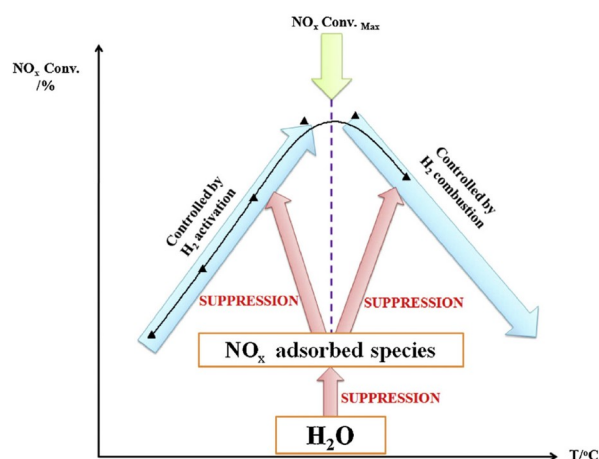


图6 H₂O对Pt/HZSM-5上H₂-SCR反应的影响^[82] (网络版彩图)

Figure 6 The role of water in H₂-SCR over Pt/HZSM-5 ^[82] (color online).

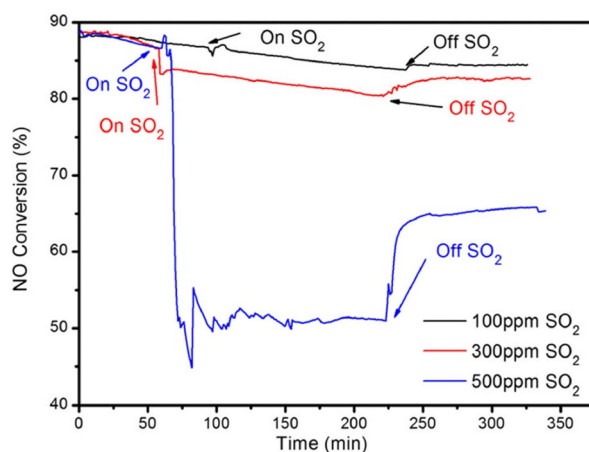


图7 不同浓度SO₂对NiCo_{1.95}Pd_{0.05}O₄催化活性的影响($T=230^{\circ}\text{C}$)^[83] (网络版彩图).

Figure 7 Effect of SO₂ on NO conversion for H₂-SCR over the NiCo_{1.95}Pd_{0.05}O₄ catalysts ($T=230^{\circ}\text{C}$) ^[83] (color online).

过对催化剂预硫化, 可有效提升催化剂的抗硫性能. Costa等人^[86]采用预硫化的方法制备了高抗硫性能的Pt/MgO-CeO₂催化剂. 硫化前后催化剂脱硝性能基本不变^[87], 稳定性测试结果表明, 未经硫化的Pt/MgO-CeO₂催化剂在通入SO₂的20 h内完全失活, 硫化后的催化剂在H₂O和SO₂存在下, 24 h NO转化率(83%)和N₂选择性(92%)基本不变. 这是因为催化剂硫化后SO₄²⁻吸附在Mg²⁺, 由于空间位阻效应, 相邻的SO₄²⁻之间留有一定空间($\sim 2.5\text{ \AA}$), SO₂($>2.5\text{ \AA}$)、SO₃($\sim 3.5\text{ \AA}$)、NO

(<1.5 Å)中, 只有NO可以以活性双齿硝酸盐形式吸附在催化剂表面, 从而表现出高抗硫性能.

5 总结与展望

H₂-SCR具备的反应温度低、产物清洁无污染的优点, 使其替代NH₃-SCR成为可能. 因此, H₂-SCR正受到越来越广泛的关注. 本文从H₂-SCR的反应机理, 催化剂组成, 反应气氛对反应活性的影响等几方面综述了近年来H₂-SCR技术的研究进展. 贵金属的金属态M⁰ (M=Pt、Pd、Ir等)是H₂-SCR反应的活性位点, 酸性载体对形成NH₄⁺有利, 而碱性载体有利于NO_x物种吸附, 可还原性载体对氢溢流有促进作用. 通过添加助剂可改变载体酸性, 调变活性位点价态. NH₄⁺是重要

的反应中间体, H₂的活化及氢溢流在反应过程中起着关键作用. 原料气中存在一定浓度的CO和O₂对催化消除NO_x有利, 过量的CO和O₂会抑制脱硝活性.

基于上述结论, 今后H₂-SCR研究的重点应从以下几个方面展开: (1) 双金属或多金属催化剂的开发. 文献中已报道了双金属之间的协同效应, 有效的提高了H₂-SCR催化性能; (2) 通过添加非贵金属助剂, 在不改变脱硝性能的基础上, 降低贵金属负载量; (3) 结合密度泛函理论(DFT)计算、XANES与实验研究贵金属表面性质与催化性能的关系; (4) 通过调控催化剂酸碱性质位点, 来实现对催化剂表面NO_x和NH₄⁺物种的精准控制; (5) 对催化剂进行改性和修饰, 使其在CO, H₂O, SO₂等存在时也能保持较高活性, 以能适应实际脱硝环境.

参考文献

- 1 Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr. JN. *Science*, 1997, 276: 1045–1051
- 2 Kim CH, Qi G, Dahlberg K, Li W. *Science*, 2010, 327: 1624–1627
- 3 Smirniotis PG, Peña DA, Uphade BS. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2479–2482
- 4 Parks II JE. *Science*, 2010, 327: 1584–1585
- 5 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要. http://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm
- 6 Shan W, Song H. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 4280–4288
- 7 Liu C, Shi JW, Gao C, Niu C. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 522: 54–69
- 8 Wang J, Zhao H, Haller G, Li Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 346–354
- 9 Epling WS, Campbell LE, Yezerets A, Currier NW, Parks II JE. *Catal Rev*, 2004, 46: 163–245
- 10 Liu Z, Ihl Woo S. *Catal Rev*, 2006, 48: 43–89
- 11 Bae SW, Roh SA, Kim SD. *Chemosphere*, 2006, 65: 170–175
- 12 Li WZ, Sun KQ, Hu Z, Xu BQ. *Catal Lett*, 2009, 132: 189–196
- 13 Roy S, Baiker A. *Chem Rev*, 2009, 109: 4054–4091
- 14 Hu Z, Sun KQ, Li WZ, Xu BQ. *Catal Today*, 2010, 158: 432–438
- 15 Ma Z, Sheng L, Wang X, Yuan W, Chen S, Xue W, Han G, Zhang Z, Yang H, Lu Y, Wang Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903719
- 16 Tang CJ, Sun JF, Dong L. *CIESC Journal*, 2020, 71: 4873–4884 (in Chinese) [汤常金, 孙敬方, 董林. 化工学报, 2020, 71: 4873–4884]
- 17 Liu Z, Wu J, Hardacre C. *Catal Surv Asia*, 2018, 22: 146–155
- 18 Hamada H, Haneda M. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 421–422: 1–13
- 19 Liu Z, Li J, Woo SI. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8799–8814
- 20 Wu P, Yu Q, Yan JJ, Wu GJ, Li LD, Guan NJ. *Chinese J Catal*, 2010, 31: 912–918 (in Chinese) [武鹏, 于青, 严晶晶, 武光军, 李兰冬, 关乃佳. 催化学报, 2010, 31: 912–918]
- 21 郭焦锋, 高世楫. 中国气体清洁能源发展报告-2014. 北京: 石油工业出版社, 2014
- 22 Jones JH, Kummer JT, Otto K, Shelef M, Weaver EE. *Environ Sci Technol*, 1971, 5: 790–798
- 23 Fu L, Chuang KT. *Energy Fuels*, 1989, 3: 740–743
- 24 Frank B, Emig G, Renken A. *Appl Catal B-Environ*, 1998, 19: 45–57
- 25 Papp H, Sabde DP. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 60: 65–71

- 26 Hecker WC, Bell AT. *J Catal*, 1985, 92: 247–259
- 27 Almusaiteer K, Krishnamurthy R, Chuang SSC. *Catal Today*, 2000, 55: 291–299
- 28 Sheng L, Li S, Ma Z, Wang F, He H, Gao Y, Zhu B, Wang Y, Yang H. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 1709–1716
- 29 Sheng L, Ma Z, Chen S, Lou J, Li C, Li S, Zhang Z, Wang Y, Yang H. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1070–1077
- 30 Burch R, Shestov AA, Sullivan JA. *J Catal*, 1999, 188: 69–82
- 31 Shibata J, Hashimoto M, Shimizu K, Yoshida H, Hattori T, Satsuma A. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 18327–18335
- 32 Costa CN, Efstathiou AM. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 3010–3020
- 33 Qi G, Yang R, Rinaldi F. *J Catal*, 2006, 237: 381–392
- 34 Wang L, Yin C, Yang RT. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 514: 35–42
- 35 Zhang X, Wang X, Zhao X, Xu Y, Gao H, Zhang F. *Chem Eng J*, 2014, 252: 288–297
- 36 Li X, Zhang X, Xu Y, Liu Y, Wang X. *Chin J Catal*, 2015, 36: 197–203
- 37 Burch R, Coleman MD. *Appl Catal B-Environ*, 1999, 23: 115–121
- 38 Mondragón Rodríguez GC, Saruhan B. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 93: 304–313
- 39 Sun W, Qiao K, Liu JY, Cao LM, Gong XQ, Yang J. *ACS Comb Sci*, 2016, 18: 195–202
- 40 Madia G, Koebel M, Elsener M, Wokaun A. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 3512–3517
- 41 Peng Z, Li Z, Liu YQ, Yan S, Tong J, Wang D, Ye Y, Li S. *Chem Commun*, 2017, 53: 5958–5961
- 42 Ueda A, Nakao T, Azuma M, Kobayashi T. *Catal Today*, 1998, 45: 135–138
- 43 Granger P, Dhainaut F, Pietrzik S, Malfoy P, Mamede AS, Leclercq L, Leclercq G. *Top Catal*, 2006, 39: 65–76
- 44 Nanba Y, Koyama M. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 28114–28122
- 45 Wen B. *Fuel*, 2002, 81: 1841–1846
- 46 Liu Z, Lu Y, Yuan L, Ma L, Zheng L, Zhang J, Hu T. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 188: 189–197
- 47 Yuan L, Zheng X, Duan K, Hu H, Wang J, Woo SI, Liu Z. *Front Environ Sci Eng*, 2013, 7: 457–463
- 48 Costa CN, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 72: 240–252
- 49 Savva Z, Petalidou KC, Damaskinos CM, Olympiou GG, Stathopoulos VN, Efstathiou AM. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 615: 118062
- 50 Hu Z, Yang RT. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10140–10153
- 51 吴同国. 纳米MgO负载Pt基低温H₂-SCR脱硝催化剂的研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江工业大学, 2016
- 52 Li J, Wu G, Guan N, Li L. *Catal Commun*, 2012, 24: 38–43
- 53 Duan K, Liu Z, Li J, Yuan L, Hu H, Woo SI. *Catal Commun*, 2014, 57: 19–22
- 54 Duan K, Wang Z, Hardacre C, Liu Z, Chansai S, Stere C. *Catal Today*, 2019, 332: 69–75
- 55 Tu B, Sun W, Xue Y, Zaman WQ, Cao L, Yang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5200–5207
- 56 Sun W, Wang Z, Wang Q, Zaman WQ, Cao L, Gong XQ, Yang J. *Chem Commun*, 2018, 54: 9502–9505
- 57 Hu Z, Yong X, Li D, Yang RT. *J Catal*, 2020, 381: 204–214
- 58 Stathopoulos VN, Belessi VC, Bakas TV, Neophytides SG, Costa CN, Pomonis PJ, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 93: 1–11
- 59 Väliheikki A, Petalidou KC, Kalamaras CM, Kolli T, Huuhtanen M, Maunula T, Keiski RL, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 156–157: 72–83
- 60 Wang L, Chen H, Yuan MH, Rivillon S, Klingenberg EH, Li JX, Yang RT. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 152–153: 162–171
- 61 Costa CN, Efstathiou AM. *Environ Chem Lett*, 2004, 2: 55–58
- 62 Macleod N, Cropley R, Lambert RM. *Catal Lett*, 2003, 86: 69–75
- 63 Liu Z, Jia B, Zhang Y, Haneda M. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 13916–13922
- 64 Qi G, Yang RT, Thompson LT. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 259: 261–267
- 65 Karim W, Spreafico C, Kleibert A, Gobrecht J, VandeVondele J, Ekinci Y, van Bokhoven JA. *Nature*, 2017, 541: 68–71
- 66 Yin C, Wang L, Rivillon S, Shih AJ, Yang RT. *Catal Lett*, 2015, 145: 1491–1499
- 67 Yokota K, Fukui M, Tanaka T. *Appl Surf Sci*, 1997, 121–122: 273–277
- 68 Yu Q, Richter M, Kong F, Li L, Wu G, Guan N. *Catal Today*, 2010, 158: 452–458
- 69 Wu P, Liu Y, Zhang F, Li L, Yang Y, Guan N. *Acta Physico-Chim Sin*, 2008, 24: 369–374
- 70 Marina OA, Yentekakis IV, Vayenas CG, Palermo A, Lambert RM. *J Catal*, 1997, 166: 218–228

- 71 Machida M, Watanabe T. *Appl Catal B-Environ*, 2004, 52: 281–286
- 72 Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. *Catal Today*, 2003, 87: 19–28
- 73 Burch R, Coleman MD. *J Catal*, 2002, 208: 435–447
- 74 Schott FJP, Balle P, Adler J, Kureti S. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 87: 18–29
- 75 Zhang X, Wang X, Zhao X, Xu Y, Liu Y, Yu Q. *Chem Eng J*, 2015, 260: 419–426
- 76 Yu Q, Richter M, Li L, Kong F, Wu G, Guan N. *Catal Commun*, 2010, 11: 955–959
- 77 Wang XW, Li LL, Sun JF, Wan HQ, Tang CJ, Gao F, Dong L. *Ind Catal*, 2019, 27: 1–23 (in Chinese) [王修文, 李露露, 孙敬方, 万海勤, 汤常金, 高飞, 董林. 工业催化, 2019, 27: 1–23]
- 78 Nanba T, Kohno C, Masukawa S, Uchisawa J, Nakayama N, Obuchi A. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 46: 353–364
- 79 Macleod N, Lambert RM. *Catal Commun*, 2002, 3: 61–65
- 80 Macleod N, Lambert RM. *Appl Catal B-Environ*, 2002, 35: 269–279
- 81 Macleod N, Cropley R, Keel JM, Lambert RM. *J Catal*, 2004, 221: 20–31
- 82 Zhao X, Zhang X, Xu Y, Liu Y, Wang X, Yu Q. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 400: 147–153
- 83 Cai X, Sun W, Xu C, Cao L, Yang J. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 18609–18620
- 84 Xu C, Sun W, Cao L, Li T, Cai X, Yang J. *Chem Eng J*, 2017, 308: 980–987
- 85 Yoshinari T, Sato K, Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 41: 157–169
- 86 Costa CN, Savva PG, Fierro JLG, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 75: 147–156
- 87 Efstathiou AM, Costa CN, Garcia Fierro JL. European Patent, 1 475 149, 2004-10-11

Research progress in selective catalytic reduction of NO_x with H₂ in the presence of O₂

Tao Zhang, Ziyu Tang, Rongli Mi, Zhun Hu*

School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding author (email: huzhun@xjtu.edu.cn)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x with H₂ (H₂-SCR) has been found as one of the promising ways for the NO_x abatement, because of no secondary pollutants, compared with NH₃-SCR. Catalysts are the core of the H₂-SCR process. Developing highly efficient H₂-SCR catalysts at low temperature is a key factor to their future application. In this review, the two reaction mechanisms, *i.e.*, NO dissociation/Langmuir–Hinshelwood mechanism and bi-functional mechanism are reviewed first. Then, the development course and research process of the H₂-SCR catalysts are discussed in terms of active phases, supports, promoters and reaction conditions. Finally, we proposed the perspectives about H₂-SCR catalysts.

Keywords: nitrogen oxides, H₂-SCR, reaction mechanism, NO_x abatement

doi: [10.1360/SSC-2021-0231](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0231)