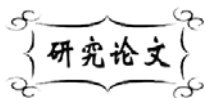


中图分类号: TD714
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 05-0345-09
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.004



除尘脱硝一体化陶瓷膜材料的研究

王响, 薛友祥, 程之强, 王重海, 赵世凯, 李小勇, 张久美, 唐钰栋, 步小燕
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘要: 本文采用真空浸渍-原位生长法在陶瓷膜材料上高效负载纳米脱硝催化剂, 制备了脱硝除尘一体化陶瓷膜材料, 研究了催化剂浓度、浸渍次数等负载工艺对膜材料的催化剂负载能力、脱硝效率的影响以及过滤风速、工作温度、氮氧化物浓度、氨氮比等对膜材料脱硝效率的影响规律。

关键词: 脱硝; 除尘; 烟气; 陶瓷膜

On the Ceramic Membrane Material for SCR and Dust Removal

WANG Xiang, XUE You-Xiang, CHENG Zhi-Qiang, WANG Chong-Hai,
ZHAO Shi-Kai, LI Xiao-Yong, ZHANG Jiu-Mei, TANG Yu-Dong, BU Xiao-Yan
Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd, Zibo 255000, China

Abstract: In this paper, ceramic membrane material with efficient nano-SCR catalyst was prepared by vacuum impregnation *in-situ* growth method. The effects of catalyst concentration and impregnation times on the catalyst loading capacity and SCR efficiency of the prepared membrane materials were studied. The effects of flow velocity, working temperature, concentration of nitrogen oxide and ammonia-nitrogen ratio on the SCR efficiency of the ceramic membrane material were also examined.

Key Words: SCR; Dust removal; Exhaust gas; Ceramic membrane

除尘与脱硝是高温烟气净化的两个主要内容。在传统的高温烟气处理工艺中, 烟气除尘与脱硝通常是通过两个独立的步骤分别完成的, 两种技术都经历了长时间的发展, 形成了各具特色的技术方法^[1]。随着高温烟气净化技术的发展, 原有的除尘与脱硝技术分步实施工艺逐渐呈现出一些弊端, 比如占地面积大, 处理工艺复杂等。尤其是受制于传统滤袋耐温性能差的影响, 脱硝工艺通常是在

收稿日期: 2019-01-04

收到修改稿日期: 2019-09-29

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310400)。

通讯作者: 王响 (1989-), 男, 山东邹城人, 工程师。E-mail:1334743653@qq.com。

较低温度下 (200°C 以下) 或较高粉尘浓度下进行, 造成余热利用效率低、低温下催化剂活性不高、或催化剂处于高粉尘烟气环境中易造成中毒、磨蚀、使用寿命短、利用效率低等一系列技术问题^[2]。开发新的高温烟气净化材料与工艺成为促进传统高温烟气净化技术提升的一个重要渠道。

除尘脱硝一体化陶瓷膜材料是一种陶瓷膜材料与纳米脱硝催化剂高效复合的新型功能性膜过滤材料, 结合了高温陶瓷膜过滤原理与选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 脱硝机理, 可以同时实现陶瓷膜除尘和催化脱硝两个功能^[3]。该膜材料应用于高温烟气净化, 有利于工业烟气处理设备的简约化和工艺过程的集约化。

除尘脱硝一体化材料的开发起源于本世纪初期, 由美国和德国的研究者开发并投入应用, 而后得到了广泛的关注, 发展迅速。美国 Tri-Mer 公司开发陶瓷纤维质除尘脱硝一体化陶瓷膜材料用于 200°C 以上垃圾焚烧炉高温烟气净化, 在过滤风速为 1.4 m/min 的条件下, 净化后烟尘总固体颗粒物小于 10 mg/m³, NO_x 去除率达到 85% 以上。该材料用于温度 300°C 以上玻璃窑炉高温烟气净化, 在缩短工艺流程、提高净化效率前提下, 与传统工艺相比, 年可节省 30% 以上的运行费用^[4]。除尘脱硝一体化陶瓷膜材料在实现对高温烟气的过滤净化后, 可以避免或减小烟气中粉尘颗粒对催化剂活性成分的冲刷和侵蚀; 催化剂活性成分可以充分利用陶瓷膜材料的丰富孔内表面和较小的孔径, 增加对氮氧化物的吸附, 增强脱硝效果。

目前应用最为广泛的脱硝催化剂为 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 体系。该催化剂只有在较高的温度下才具有较好的催化活性, 且具有毒性, 废弃催化剂需作危废处理。Deng 等人^[5]研究了碱金属氧化物对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 体系催化剂失活的影响; Qiu 等人^[6]研究了微波处理使 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 体系催化剂再生的方法。近年来, 为解决催化剂低温活性及读性问题, 以 ZrO₂、Fe₂O₃、CeO₂、TiO₂ 等为催化剂活性成分的环保型脱硝催化剂获得了大量开发应用。Yu 等人^[7]对低温脱硝催化剂进行了 SiO₂ 修饰以提高催化剂的耐水性; Huang 等人^[8]开发了 ZrO₂ 与 TiO₂ 的壳核结构催化剂, 获得良好效果; Ye 等人^[9]通过加入 Fe₂O₃ 研究了脱硝催化剂抵抗 SO₂ 中毒能力; Guo 等人^[10]研究了 Sb 引入对 MnTiO_x 催化剂的影响。

在陶瓷膜材料上负载催化剂的主要方法有溶胶-凝胶法、共沉淀法、浸渍法等。溶胶-凝胶法是将脱硝催化剂的主要活性氧化物的前驱体通过水解形成溶胶, 再逐渐凝胶化, 在材料表面上形成一层连续的凝胶膜层, 干燥后煅烧^[11]; 共沉淀法是先配置催化剂溶液, 通过真空浸渍到载体孔内后再诱导产生缓慢的沉淀, 逐渐沉积到表面上, 干燥后煅烧形成催化剂活性成分^[12]; 预制催化剂浸渍工艺是利用具有很高比表面的催化剂粉体, 先制备料浆, 然后通过浸渍工艺涂覆到载体微孔表面^[13]。溶胶-凝胶法和共沉淀法都存在制备方法复杂, 凝胶过程或沉积过程需要进行精确控制, 时间长、稳定性差、规模化应用困难等问题。虽然制备催化剂粉体的方法较为成熟, 但是在陶瓷膜孔道内负载后容易造成孔道的堵塞, 催化剂与陶瓷表面的结合也不牢固, 易脱落, 真正应用到脱硝除尘一体化膜材料制备还存在一些问题。

本文采用 Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂ 体系催化剂, 以陶瓷膜材料作载体, 利用真空浸渍-原位生长法制备了脱硝除尘一体化陶瓷膜材料, 研究了载体种类、浸渍工艺和不同测试条件对一体化膜材料性能的影响, 并简要分析了影响因素的作用机理。

1 实 验

1.1 实验材料

本研究使用的主要原料试剂包括: Fe(NO₃)₃·9H₂O、CH₃COOH、Ce(NO₃)₃·6H₂O、C₁₆H₃₆O₄Ti、

NO/N₂ (1% mol/mol)、NH₃/N₂ (1% mol/mol)。所有试剂的纯度均为分析纯。

1.2 实验方法

以乙醇为溶剂, 将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 按照一定比例配置溶液 A; 以乙醇为溶剂, 将钛酸正丁酯和冰醋酸按照一定比例配置溶液 B。然后将两种溶液混合、搅拌 10 min, 制备一定浓度的催化剂溶液。

分别采用莫来石、堇青石、SiC 和陶瓷纤维膜试样, 采用真空浸渍法浸渍催化剂溶液 20 min, 干燥后在 450°C 进行热处理。实验采用的几种陶瓷膜材料外形尺寸均大致为 70 mm × 89 mm × 15 mm, 膜层孔径均为 40 μm ~ 50 μm, 支撑体孔径为 90 μm ~ 110 μm (表 1)。

表 1 本研究所用陶瓷膜材料的性能参数

Table 1 Performance parameters of ceramic membrane materials used in the present study

	Cordierite	SiC	Mullite	Ceramic fiber
Pore size of separation layer / μm	45	40	38	50
Pore size of support layer / μm	96	92	85	50
Porosity / %	43	33	35	79
Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	0.1762	0.0757	0.0799	0.3132

测试了各种试样的透气阻力、气孔率、孔径和抗压强度以及在不同模拟工况条件下的膜材料脱硝效率。其中, 采用“泡点法”测试试样孔径大小, 利用阿基米德原理测试试样的气孔率。将常温下压缩空气由外向内透过陶瓷膜时产生的压力降作为陶瓷膜透气阻力指标, 气体通过膜层的面速度作为气体流速大小 (单位为 m/min)。脱硝效率或催化反应效率 (NO_x 在陶瓷膜两侧浓度变化的百分数) 采用如图 1 所示测试系统进行测试。

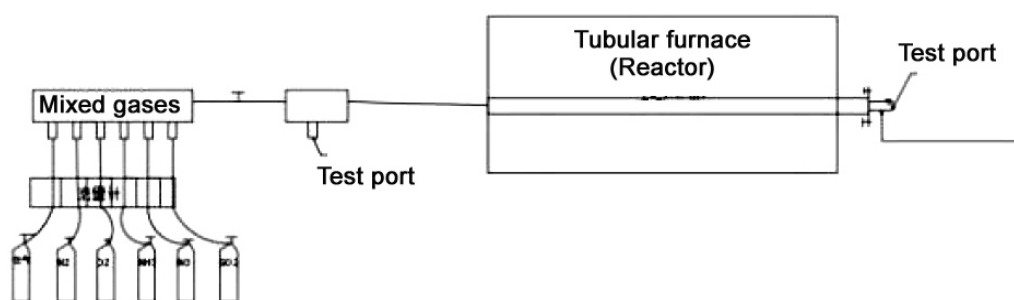


图 1 催化反应效率测试系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of catalytic reaction efficiency test system

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜材料种类对膜材料性能的影响

陶瓷膜材料作为催化剂载体, 催化剂附着在陶瓷膜孔道表面。陶瓷膜材料因成分组成不同, 在气孔率、颗粒表面形貌、密度等方面有显著差异, 这些差异对负载催化剂能力及性能会产生较大影响。本研究采用的几种材料中, 堇青石富有多孔结构, 分子中的部分 Mg 容易被 Mn 替换, 部分 Al 容易被 3 价 Fe 置换^[14]。SiC 具备比较强的共价键结构, 稳定且致密, 在高温烧成中容易被富氧气氛氧化在表面产生一定量的 SiO₂^[15]。莫来石会因为合成工艺的不同而具有不同的结晶度, 进而产生结

构致密度的差异。陶瓷纤维陶瓷膜材料因其自身丰富的孔隙结构具有较高的比表面积。本研究对不同膜材料负载催化剂情况进行了分析。

表 2 列出了不同陶瓷膜材料作载体, 经过 8% (wt/wt) 浓度催化剂 1 次真空浸渍处理后的催化剂负载量情况。可以看出, 在相同的催化剂负载工艺下, 催化剂负载量由大到小依次为: 陶瓷纤维、堇青石、莫来石、SiC。这说明载体的种类对催化剂负载效果有明显影响, 不同的催化剂载体其催化剂负载能力不同。这是因为催化剂的负载是在载体微孔表面上形成均匀的涂层, 载体微孔表面积越大, 催化剂的负载量就越多。由于陶瓷纤维膜材料具有丰富的孔道结构, 气孔率高达 70% 以上, 因此具有最高的催化剂负载量。堇青石膜材料是一种多孔型矿物, 具有良好的催化剂吸附能力, 可以负载较多的催化剂。SiC 和莫来石一方面孔隙率较小, 另一方面构成孔隙的矿物表面较光滑, 催化剂负载能力相对较弱。

表 2 不同种类的陶瓷膜载体的催化剂负载量
Table 2 Catalyst loading amount of different kinds of ceramic membrane

	Cordierite	SiC	Ceramic fiber	Mullite
Catalyst amount / g	8	3	15	4

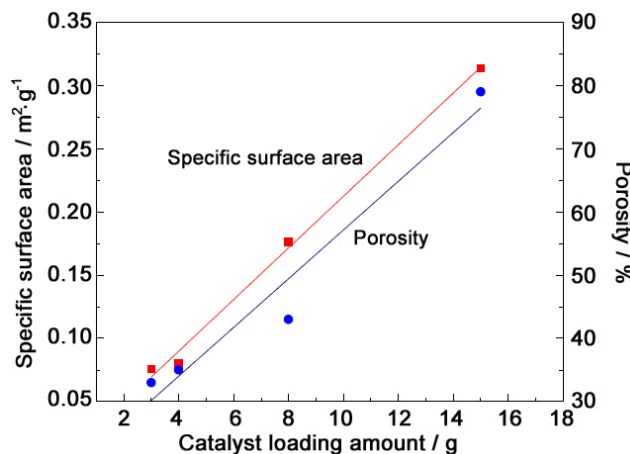


图 2 催化剂负载量与材料比表面积及气孔率的关系

Figure 2 The relationship between catalyst loading amount and material specific surface area and porosity

对于陶瓷膜材料, 可以反映出材料孔结构和数量丰富度的是材料气孔率和比表面积。陶瓷膜材料催化剂负载量和气孔率以及比表面积的关系如图 2 所示。催化剂负载量和比表面积成线性关系, 所有数据点都较好地分布在拟合曲线上; 而气孔率与催化剂负载量也呈线性关系, 但是数据点分布较为离散。这一结果说明陶瓷膜材料的比表面积和气孔率都可以反映材料负载催化剂能力的大小。比表面积与催化剂负载量之间的关系规律性更强, 可以准确反映出材料负载催化剂能力的大小。材料的比表面积越大, 催化剂负载能力越强, 因此比表面积是催化剂载体一个最为重要的指标。

通过相同的催化剂负载工艺后, 不同膜材料的性能变化有较大差异 (表 3); 其中透气阻力的变化差异尤为明显。如表 3 所示, 陶瓷纤维膜材料一次负载催化剂后, 其透气阻力仅增加 50 Pa 左右, 而相同情况下 SiC 膜材料负载催化剂后阻力增加达到 150 Pa 左右, 增加了接近 1 倍, 堇青石由于孔结构较大, 透气阻力的变化较小。这说明催化剂负载对陶瓷膜载体性能的影响不尽相同, 孔隙丰富的陶瓷膜材料受催化剂影响相对较小。相反, 负载催化剂后对膜材料气孔率和孔径的影响较小, 这是因为虽然催化剂附着在孔表面, 占据一定的空间位置, 但是此时催化剂没有使孔径发生很大变化,

很少会有孔堵塞消失,所以孔径和气孔率变化很小。透气阻力反映的是气体透过陶瓷膜产生的压差,在气体透过整个孔时,孔结构及形貌的微小变化在气体的流动过程中都会产生粘滞阻力的叠加性影响,使压力降明显变大。

表 3 几种陶瓷膜材料负载催化剂前后的性能变化
Table 3 Changes of properties of ceramic membrane materials with catalysts

		Cordierite	Mullite	SiC	Ceramic fiber
Pressure drop (1 m.min ⁻¹)	Initial value / Pa	121	200	240	110
	Increment value / Pa	100	145	150	50
	Pore size changes / μm	3	2	3	2
	Porosity changes / %	5	5	3	3

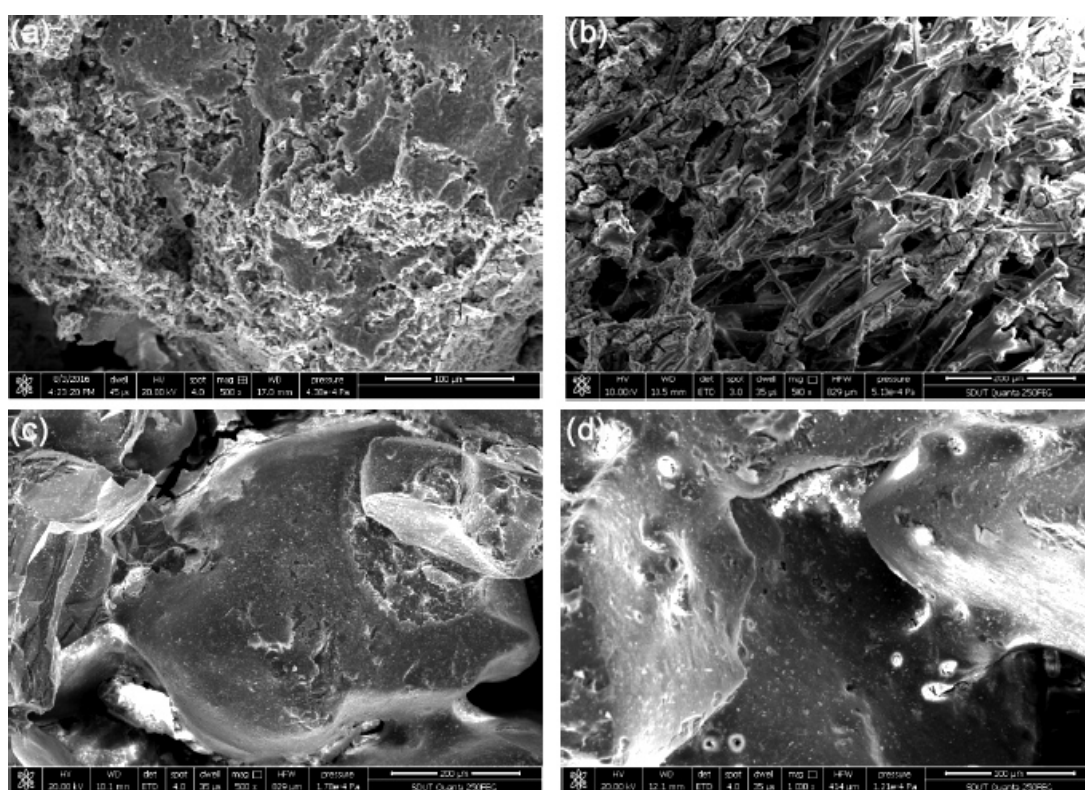


图 3 几种陶瓷膜材料负载催化剂后的 SEM 微观结构图
Figure 3 SEM microstructure of ceramic membrane materials with catalysts
(a) Cordierite; (b) Ceramic fiber; (c) SiC; (d) Mullite

通过 SEM 电镜观察负载催化剂后陶瓷膜材料的微观形貌 (图 3) 可以看出载体孔结构及形貌的差异。堇青石不仅颗粒之间的孔内有催化剂,而且颗粒的多孔结构使颗粒表面吸附大量催化剂,颗粒表面凹凸不平,表面纹理和孔隙复杂,表面积较大。陶瓷纤维在三维空间内通过交接和串联,构建了大量相互连接的孔道,成为催化剂的良好载体,催化剂均匀地包裹在纤维表面,有利于与孔内气体的充分接触,增加催化剂活性位点的数量,提高催化反应效率。对于 SiC 和莫来石,颗粒之间堆积了大量催化剂,颗粒表面平整,与堇青石和陶瓷纤维相比,可以与孔内气体接触的面积要小得多。可以看出,气孔数量多、孔结构丰富的陶瓷膜材料适合作为催化剂载体,不仅催化剂负载量大,而且陶瓷膜性能变化小,基本可以保持原有性能,因此具有最佳的催化剂负载条件。

2.2 催化剂浸渍工艺对膜材料性能的影响

催化剂浆液浓度和真空浸渍次数是浸渍工艺中主要的两个工艺参数。为能使陶瓷膜载体上负载更多的催化剂, 可以采用提高催化剂浆液浓度或增加浸渍次数来实现。催化剂浆液浓度和浸渍次数的不同会导致膜材料负载催化剂能力差异, 而催化剂负载量的变化又会对陶瓷膜材料的性能产生明显影响。通常, 适当提高催化剂浆液浓度可以减少浸渍次数, 降低成本, 具有更加经济的可推广应用价值。本研究针对催化剂浸渍工艺对陶瓷膜材料性能的影响, 采用陶瓷纤维膜作载体, 研究催化剂负载工艺对负载后膜材料性能的影响。图 4 所示为陶瓷纤维膜材料负载催化剂负载能力随催化剂浆液浓度及浸渍次数的变化情况, 其中负载能力以催化剂与纤维膜质量的百分比来表示。

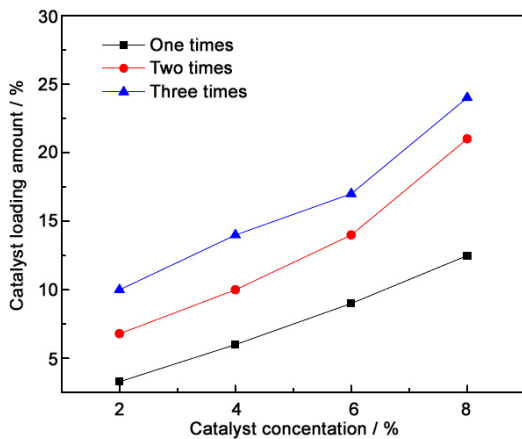


图 4 不同催化剂浆液浓度及不同浸渍次数下陶瓷纤维膜催化剂负载量变化
Figure 4 Variation of catalyst loading amount of ceramic fiber membranes with concentrations and times of impregnation

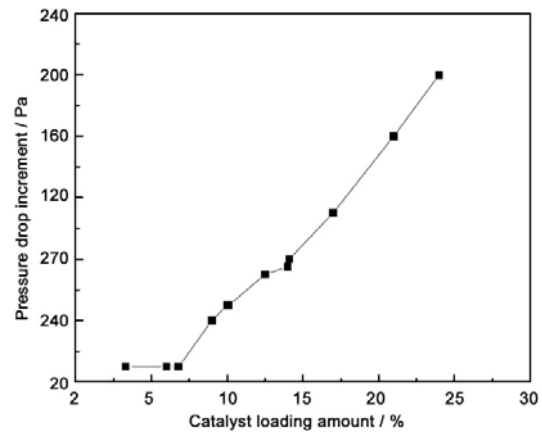


图 5 纤维膜负载不同催化剂量后的透气阻力变化 (1 m/min)
Figure 5 The changes of pressure drop (1 m/min) of the fiber membrane with different catalysts amounts

由图 4 可知, 在其他条件相同的情况下, 随着催化剂浆液浓度提高, 膜材料上负载的催化剂明显增加。同样, 增加催化剂浸渍次数对提高催化剂负载量也有较大影响。当催化剂浆液浓度为 2 wt% 时, 催化剂负载量为 3.3%; 当催化剂浆液浓度为 8 wt% 时, 催化剂负载量为 12.5%。在所测试的范围内, 负载量随催化剂浆液浓度的变化基本呈现线性关系。同一催化剂浆液浓度下, 浸渍次数增加, 催化剂负载量也随之增加, 各个浓度在第 2 次浸渍时催化剂负载量增加 1 倍, 但是第 3 次浸渍时对应于 6% 和 8% 催化剂浆液浓度增加量有所减少。其原因在于提高浆液中催化剂浓度可以有效增加浸入膜孔内溶液单位体积催化剂的量, 增加浸渍次数是通过多次浸渍使更多的催化剂溶液进入膜孔内, 从而实现催化剂的大量负载。以上两种方法虽然都可以实现膜孔内催化剂负载量的增加, 但是浆液浓度增加到一定程度后, 催化剂溶液对载体表面的浸润度会产生变化, 影响催化剂在孔内的分布, 造成局部催化剂堆积, 降低催化剂催化效果和气体透过性。

纤维膜负载不同量催化剂后的透气阻力变化如图 5 所示。可以看出, 随着催化剂负载量的增加, 陶瓷膜透气阻力逐渐变大。催化剂负载量低于 7% 时膜材料透气阻力增加幅度相对较缓, 在 1 m/min 风速下透气阻力增加量为 10 Pa; 当催化剂负载量大于 7% 时, 透气阻力有明显增加。这说明负载量低于 7% 时, 催化剂还没有完全覆盖孔内表面, 孔内催化剂对孔结构和形貌的影响比较小。而负载量大于 7% 时, 催化剂在孔内表面已经完全负载, 继续增加催化剂负载量会增加催化剂层的厚度, 显著改变孔结构和形貌, 使透气阻力明显增大。催化剂对陶瓷膜孔内表面的完全覆盖可以充分发挥

多孔陶瓷比表面积的优势, 具有最高的反应活性位点, 提高催化效率; 但是当催化剂负载量过多时, 也会造成孔内催化剂堆积, 使膜材料透气阻力显著增大。

图6为不同催化剂负载量膜材料脱硝效率的变化曲线。可以看出, 在1 m/min气体流速下, 催化剂脱硝效率随着催化剂负载量的增加逐渐增大。在负载量为7 wt%时, 在230°C~320°C温度范围内, NO_x最高脱除率可以达到97%; 随着负载量的继续增加, 脱硝效率变化并不十分明显。这说明在陶瓷膜孔内表面还没有完全被催化剂覆盖时, 增加催化剂的量可以显著提高反应效率, 催化剂越多, 可以参与反应的活性位点就越多, 反应速率就会提高。催化剂完全覆盖陶瓷膜孔内表面后催化效率达到最佳, 再增加催化剂量对催化剂的短期脱硝效率影响相对较小。此外还应该注意到, 虽然不同负载量下的脱硝效率有所变化, 但是催化剂反应活性温度区间没有变化, 说明催化剂的量不影响催化反应活性温度窗口。

实验结果表明: 通过调整催化剂浆液浓度和浸渍次数可以获得不同的催化剂负载量, 适当提高催化剂浆液浓度可以在简化工艺的同时获得最佳的催化剂负载量和最佳脱硝效率。本研究采用陶瓷纤维膜, 在6%催化剂浆液浓度情况下, 通过1次真空浸渍可以获得7%的催化剂负载量, 性能与工艺均可以达到满意的效果。

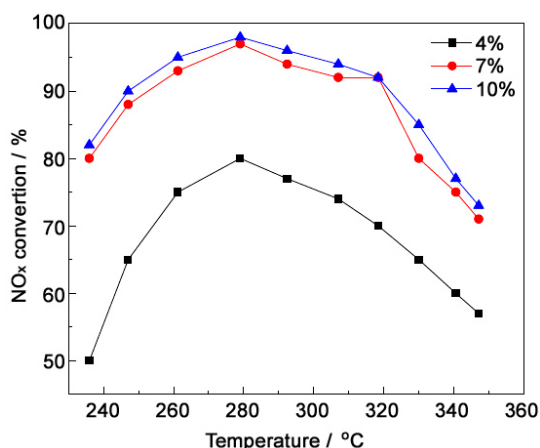


图6 不同催化剂负载量的纤维膜催化反应效率
Figure 6 Catalytic efficiency of fiber membranes with different catalyst amounts

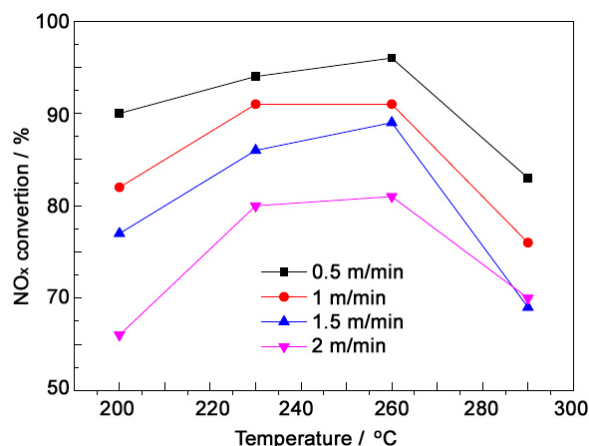


图7 不同气体流速下的催化反应效率
Figure 7 Catalytic efficiency at different surface velocity

2.3 测试条件对膜材料脱硝效率的影响

为了寻找除尘脱硝一体化陶瓷膜材料的最佳应用条件, 进一步验证材料性能稳定性与可靠性, 本研究对不同气体流速、不同 NO_x 浓度和不同 NH₃/NO 比例条件下催化剂反应效率进行了分析。

图7为不同过滤风速下, 当催化剂负载量为10%、NH₃/NO 比例为1时膜材料脱硝效率的变化曲线。可以看出, 脱硝效率随着过滤风速的提高而逐渐下降, 在过滤风速为0.5 m/min时, 脱硝效率最高可以达到97%; 而当风速增加到2 m/min时, 脱硝效率最大值已经下降到82%。这是因为在陶瓷膜气孔率一定的情况下, 随着过滤风速的提高, 气体透过陶瓷膜的面速度加快, 气体在膜材料孔道内停留时间缩短, NO_x 气体与催化剂活性位的接触时间缩短, 反应速率会相应降低。因此, 为保证一定的脱硝效率, 一方面可适当降低气体经过陶瓷膜面速度以提高气体与催化剂接触时间, 另一方面也可以通过增加陶瓷膜比表面积, 增大反应面积, 以提高 NO_x 气体与催化剂的接触面积。

图8为气体中进口 NO_x 浓度变化对膜材料脱硝效率的影响规律。可以看出, 在催化剂负载量为10%、NH₃/NO 比例为1、面速度为1 m/min的情况下, 进口 NO 浓度变化对膜材料的脱硝效率有直

接影响。在 NO 浓度低于 200 ppm 时, NO 浓度增加可以明显提高膜材料的催化反应效率; 而当 NO 浓度高于 700 ppm, 脱硝效率反而有所下降。究其原因, 可能是在较低浓度下, NO 和 NH₃ 在单位体积内的数量少, 很难发生有效碰撞, 与催化剂活性位点上有效接触少, 被催化剂吸附得少, 反应效率较低。随着 NO 浓度提高, 其与 NH₃ 发生碰撞的概率增大, 与催化剂活性位点上接触增多, 反应效率加大。当 NO 浓度进一步增大时, 催化剂反应趋于饱和, 分子尚未被催化剂吸附就通过了膜孔, 因而催化反应效率有所下降。因此, 不同 NO 浓度下的催化反应效率会有所不同。

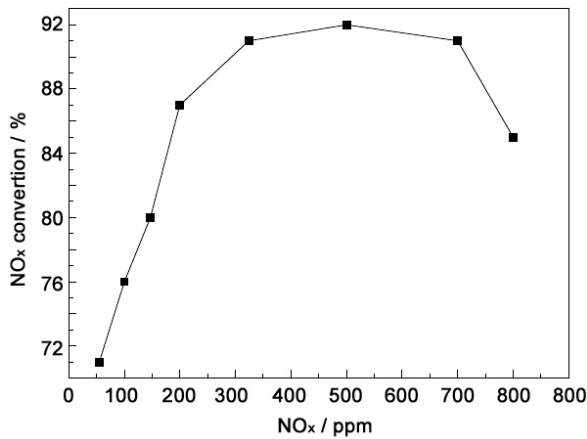


图 8 NO_x 浓度对催化反应效率的影响
Figure 8 Effect of NO_x concentration on the catalytic efficiency

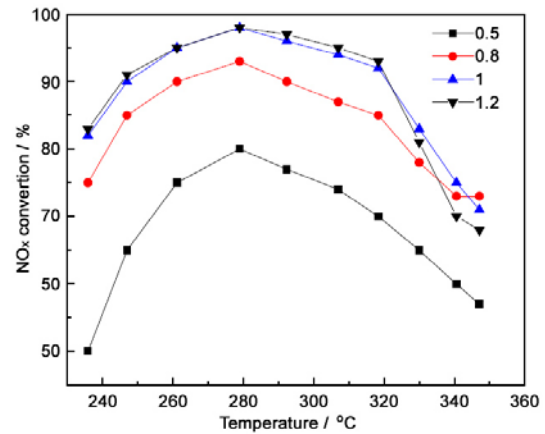


图 9 不同 NH₃/NO 比对催化反应效率的影响
Figure 9 Effect of different NH₃/NO ratios on the catalytic efficiency

图 9 所示为不同 NH₃/NO 比对膜材料脱硝效率的影响规律。结果表明: 在负载量为 10%、面速度为 1 m/min、NO 浓度为 500 ppm 时, NH₃/NO 由 0.5 增加到 0.8 和 1, 反应效率逐渐提高, 而后增幅减小, 趋于稳定。由反应原理可以得知 NH₃/NO 比例为 1:1 参与反应, 当比例小于 1 时, 有部分 NO 没有足够的还原剂发生还原反应, 因此提高 NH₃/NO 比例可以使催化效率增大。但是 NH₃/NO 比例大于 1 后, 反应效率没有大幅增加, 说明在 NH₃ 浓度过高的情况下并没有有效加快反应速度, 多余的 NH₃ 还会造成氨的逃逸, 形成二次污染。因此, NH₃/NO 比例可以控制在 0.8 ~ 1 之间, 实现反应效率和环境净化效果的最优化。

综上所述, 陶瓷膜应用环境的条件变化会对膜材料脱硝效率产生明显影响, 其中过滤面速度、NO 浓度和氨氮比是影响催化效果的重要因素。在复杂工况条件下, 系统评价膜材料的脱硝效果还需要对其他一些因素进行进一步研究分析。

3 结 论

陶瓷纤维膜材料具有最佳的负载效果, 是催化剂的良好载体。通过调整催化剂浆液浓度和浸渍工艺可以实现不同的催化剂负载量。催化剂负载量对膜材料透气性能和脱硝效率有较大影响。气体工况条件、过滤工艺参数 (如过滤面速度、NO 浓度和氨氮比等) 是影响催化反应的重要因素。

参考文献

[1] RAMMELT T, TORKASJVAND B, HAUCK C, et al. Nitric oxide reduction of heavy-duty diesel off-gas by NH₃-SCR in front of the turbocharger [J]. Emission Control Science & Technology, 2017, 3: 275-288.

- [2] ABERG A, WIDD A, ABILDSKOV J, et al. Methodology for analyzing the NO_x - NH_3 trade-off for the heavy-duty automotive SCR catalyst [J]. IFAC-PapersOnLine, 2017, 50 (1): 5998–6003.
- [3] YOU R, MENG M, ZHANG J, et al. A noble-metal-free SCR-LNT coupled catalytic system used for high-concentration NO_x reduction under lean-burn condition [J]. Catalysis Today, 2018, 327: 347–356.
- [4] 薛友祥. 高温陶瓷膜材料国内外发展现状[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 35 (1): 3–8.
- [5] DENG L, LIU X, CAO PQ, et al. A study on deactivation of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 SCR catalyst by alkali metals during entrained-flow combustion [J]. Journal of the Energy Institute, 2017, 90: 743–751.
- [6] QIU KZ, SONG J, SONG H, et al. A novel method of microwave heating mixed liquid-assisted regeneration of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 commercial SCR catalysts [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015, 37 (5): 905–914.
- [7] YU SH, JIANG NX, ZOU WX, et al. A general and inherent strategy to improve the water tolerance of low temperature NH_3 -SCR catalysts via trace SiO_2 deposition [J]. Catalysis Communications, 2016, 84: 75–79.
- [8] HUANG BJ, YU DQ, SHENG ZY, et al. Novel $\text{CeO}_2@/\text{TiO}_2$ core-shell nanostructure catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 55 (5): 129–136.
- [9] YE D, REN XY, QU RY, et al. Designing SO_2 -resistant cerium-based catalyst by modifying with Fe_2O_3 for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Molecular Catalysis, 2019, 462: 10–18.
- [10] GUO RT, SUN X, LIU J, et al. Enhancement of the NH_3 -SCR catalytic activity of MnTiO_x catalyst by the introduction of Sb [J]. Applied Catalysis A, 2018, 558: 1–8.
- [11] WU PL, GAO S, WANG HQ, et al. Enhanced dual resistance to alkali metal and phosphate poisoning: Mo modifying vanadium-titanate nanotubes SCR catalyst [J]. Applied Catalysis A, 2018, 561: 68–77.
- [12] WANG D, YUE P, XIONG SC, et al. De-reducibility mechanism of titanium on maghemite catalysts for the SCR reaction: an *in situ* DRIFTS and quantitative kinetics study [J]. Applied Catalysis B, 2018, 221: 556–564.
- [13] CHEN WS, LI Z, HU FL, et al. *In-situ* DRIFTS investigation on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over the sintered ore catalyst [J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 75–81.
- [14] 薛友祥, 李拯, 王耀明, 等. 陶瓷纤维复合微滤膜制备工艺及性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2004, (3): 10–13.
- [15] 曹俊倡, 薛友祥, 赵世凯. 碳化硅质陶瓷膜材料评价方法的选择及材料评价[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 35 (6): 3–7.