

## Ce 改性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂低温 SCR 脱硝性能

尹寿来, 朱宝忠\*, 孙运兰, 訾朝辉, 陈 诚, 李国波, 徐天宇

(安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

**摘 要:** 以活性焦(AC)为载体、Fe 和 Ce 为活性组分, 采用等体积浸渍法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 和 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂, 研究了 Fe 含量及 Ce 掺杂对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂低温脱硝性能的影响, 并对催化剂进行了表征。结果表明, 当 Fe 负载量为 6wt% 时, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率最高, 240 °C 下达 93.9%。掺杂 Ce 后 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的催化效率明显提高, 当质量比 Ce:Fe=0.5:6 时, NO<sub>x</sub> 转化率较高, 120~200 °C 下 NO<sub>x</sub> 转化率比负载 6wt% Fe 的催化剂提高了 5%~20%, 且抗硫性能较好, 240 °C 下通入 100×10<sup>-6</sup>(vol) SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 转化率稳定在 94.1%。掺杂少量 Ce 可使 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀分散在催化剂表面, 且表面吸附氧 O<sub>a</sub> 比例增大, 催化剂的还原性增强, 促进了选择性催化还原反应进行。

**关键词:** γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ce; 活性焦; 低温; 选择性催化还原

**中图分类号:** X511      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2018)03-0509-08

## Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Ce-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC Catalysts

Shoulai YIN, Baozhong ZHU\*, Yunlan SUN, Zhaohui ZI, Cheng CHEN, Guobo LI, Tianyu XU

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

**Abstract:** A series of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC and Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts with activated coke as support, iron and cerium as active ingredients were prepared by impregnation method. The influences of iron and cerium concentrations on the denitrification performance of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalyst at low temperature were investigated and these catalysts were characterized. The results showed that the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalyst with 6wt% Fe had the best NO<sub>x</sub> conversion rate of 93.9% at 240 °C. The NO<sub>x</sub> conversion rate using Ce-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalyst was obviously improved. When the mass ratio of Ce to Fe was 0.5:6, the NO<sub>x</sub> conversion rate using Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalyst was higher 5%~20% than that using Fe/AC catalyst with 6wt% Fe at 120~200 °C, and it showed a good sulfur resistance. The NO<sub>x</sub> conversion rate stabilized at 94.1% when the 100×10<sup>-6</sup> (vol) SO<sub>2</sub> was introduced at 240 °C. The γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uniformly dispersed on the surface of catalyst after Ce modification, surface-adsorbed oxygen O<sub>a</sub> ratio increased and reducibility was good, improving the NO<sub>x</sub> conversion rate.

**Key words:** γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ce; activated coke; low-temperature; selective catalytic reduction

### 1 前 言

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)主要来自钢铁企业、电力企业及工业窑炉等固定源, 是大气污染物之一, 会形成酸雨和光化学烟雾, 危害人体健康和生态环境<sup>[1]</sup>, 被世界各国严格控制。氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)技术是目前脱除 NO<sub>x</sub> 效果最优的技术之一<sup>[2]</sup>, 其核心是脱硝催化剂。目前, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂在电厂中被广泛使用, 主要优点是活性高、抗硫性能好, 但其脱硝温度窗口仅

为 300~400 °C。而很多工业炉窑的烟气温度为 200~250 °C, 比电厂低。烟气出口温度低于 250 °C 时, 如果直接采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂脱除 NO<sub>x</sub>, 由于其活性温度窗口较高, 低温脱硝效率相对较低, 且脱除 NO<sub>x</sub> 后的 NH<sub>3</sub> 逃逸量较大, 很难达到国家排放标准。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂不适用于我国现有电厂烟气除尘和脱硫后温度偏低的实际情况<sup>[3,4]</sup>, 因此高活性低温 SCR 脱硝催化剂的研发迫在眉睫。

与商用催化剂相比, Fe 具有很强的吸附催化特性,

收稿日期: 2017-10-16, 修回日期: 2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51676001); 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1608085ME104); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点资助项目(编号: gxyqZD2016074, gxyqZD2017038); 安徽省后备人才项目(编号: 2017H131); 安徽省教育厅重点项目(编号: KJ2016A090)

作者简介: 尹寿来(1993-), 男, 安徽省黄山市人, 硕士研究生, 研究领域为烟气低温脱硝, E-mail: ysl142857@163.com; 朱宝忠, 通讯联系人, E-mail: baozhongzhu@163.com.

**引用格式:** 尹寿来, 朱宝忠, 孙运兰, 等. Ce 改性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂低温 SCR 脱硝性能. 过程工程学报, 2018, 18(1): 509-516.  
Yin S L, Zhu B Z, Sun Y L, et al. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Ce modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC Catalysts (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 509-516, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217360.

铁基催化剂具有来源广泛、成本低廉且环境友好等优点,受到诸多研究者青睐。Pasel等<sup>[5]</sup>研究了Fe在活性炭A90上的负载量对NO转化率的影响,负载10wt% Fe时,450℃下NO转化率接近100%。陈九玉等<sup>[6]</sup>采用共浸渍法将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载在活性炭上制备Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC系列催化剂,其在低温段的脱硝性能较好。稀土元素Ce的氧化物具有较高的储氧能力,作为改性助剂能与其它过渡金属协同作用,促使NO氧化为NO<sub>2</sub>,NO与NO<sub>2</sub>共存有利于脱硝反应快速进行,从而提高脱硝效率<sup>[7-9]</sup>。郭东旭<sup>[10]</sup>研究发现,铁铈复合氧化物催化剂在375~400℃下NO转化率可达90%,但其活性温度窗口较高较窄,低温脱硝性能还需进一步提高。束韞<sup>[11]</sup>通过浸渍法制备了Fe-Ce-Ti系催化剂,160℃下NO<sub>x</sub>转化率达约80%。

炭基材料(活性炭、活性焦、活性炭纤维等)化学稳定性好、比表面积大、热导性能优良、吸附性较强,既可作为载体制备高分散性催化剂,又可作还原剂促进反应进行,是一种良好的烟气净化材料。研究<sup>[12,13]</sup>表明,炭基材料不仅可脱硫,还可脱硝。其中,活性焦(AC)具有活性炭的优点,而价格比活性炭和活性炭纤维便宜,且具有机械强度高、耐磨损、细孔结构独特等特点,作为烟气脱硝催化剂受到关注。Tsuji等<sup>[14]</sup>报道AC在100~200℃下可用于吸附SO<sub>x</sub>和毒性气体,也可用于催化NO还原,且机械强度很高。因此,本工作采用浸渍法将不同含量的Fe负载到AC上,研究其低温脱硝性能,开发出以AC为载体的高活性低温烟气选择性催化还原脱硝催化剂。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

原材料 AC(郑州绿航净水材料有限公司)颗粒平均直径为2 mm, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司), 去离子水(东莞市仟净环保设备有限公司)。

### 2.2 实验设备及分析仪器

84-1A 型磁力搅拌器(金坛区西城新瑞仪器厂), DHG-9023A 型鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司), HPWF-51 型固定床催化仪器(南京皓而普分析设备有限公司), RP-XL 型管式炉(宝应县瑞普电气设备厂), YFX16/10Q-GC 型马弗炉(上海意丰电炉有限公司), S500 型质量流量计(北京堀场汇博隆精密仪器有限公司), HP-OMGA 型多功能在线烟气分析仪(南京皓而普分析设备有限公司), ARL Advant'X Intellipower 3600 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 美国赛默飞世尔科技有限公

司), Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS, 美国赛默飞世尔科技有限公司), AutoChem II 型化学吸附仪(美国麦克仪器公司), ASAP 2020 HD88 型 N<sub>2</sub> 吸附仪(美国麦克仪器公司)。

### 2.3 催化剂的制备

取一定量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 添加一定量去离子水配制成水溶液, 加入研磨后的 AC 粉末(250~380 μm)混合, 磁力搅拌 2 h 后, 在 105℃鼓风干燥箱中干燥 6 h。将干燥后的样品装于坩埚中置于马弗炉中 400℃下焙烧 5 h, 得系列催化剂 xFe/AC (x=4, 6, 8, 10 为 Fe/AC 质量百分比)。

取一定量的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 采用上述方法制得 Ce/AC 催化剂。

称取一定量 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 混合后添加去离子水配制成水溶液, 加入研磨后的 AC 粉末(250~380 μm)混合, 采用与制备 Fe/AC 相同的方法及条件得 Ce:Fe 质量比为 0.5:6, 2:6, 4:6 和 6:6 的样品, 记为 0.5Ce6Fe/AC, 2Ce6Fe/AC, 4Ce6Fe/AC, 6Ce6Fe/AC。

### 2.4 催化剂性能分析

将 0.4 g (1.0 mL)催化剂装入固定床反应器置于管式炉中加热, 达到设定温度后通入混合气体模拟工业烟气, 考察催化剂的催化性能。气体体积组成为 400×10<sup>-6</sup> NO, 400×10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 100×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 和 5% H<sub>2</sub>O, 一定量 N<sub>2</sub> 作平衡气体, 气体流量由质量流量计控制, 总流量为 100 mL/min, 空速为 6000 h<sup>-1</sup>, 测试温度 120~240℃。反应器进出口 NO<sub>x</sub>(NO 和 NO<sub>2</sub> 之和)浓度由烟气分析仪测定。

催化剂性能用 NO<sub>x</sub> 转化率  $\eta$ (%)表征:

$$\eta = ([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_{\text{in}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, [NO<sub>x</sub>]<sub>in</sub>, [NO<sub>x</sub>]<sub>out</sub> 分别为进口和出口 NO<sub>x</sub> 浓度。

### 2.5 催化剂的表征

#### 2.5.1 X 射线荧光光谱

用 XRF 对 AC 进行元素分析, 工作电压和电流分别为 60 kV 和 60 mA。

#### 2.5.2 X 射线衍射

用 XRD 对催化剂样品进行晶相结构分析, Cu-Kα 射线, 扫描范围 2θ=10°~80°, 波长 0.154 178 nm。

#### 2.5.3 X 射线光电子能谱

用 XPS 分析催化剂表面元素价态, 激发光源 Al Kα, 电压 300 W。为消除仪器误差, 将 C 1s 结合能与标准 C 1s 结合能 284.6 eV 对比后校正曲线。

#### 2.5.4 程序升温吸附(H<sub>2</sub>-TPR)

用 H<sub>2</sub>-TPR 分析催化剂的还原性能, 以流量 30 mL/min 的高纯 Ar 为载气, 催化剂用量 100 mg, 先于 350 °C 烘干 60 min, 降温至 50 °C 吹扫 30 min 直至基线水平后, 切换成 10% H<sub>2</sub>/Ar, 以 10 °C/min 的速率升温升至 800 °C, 测定反应前后 H<sub>2</sub> 浓度变化, 通过热导池检测器记录分析, 热导池温度 100 °C, 桥电流 80 mA.

### 2.5.5 程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)

用 NH<sub>3</sub>-TPD 分析催化剂的表面酸性位点及强度, 以流量 40 mL/min 的高纯 He 为载气, 100 mg 样品先在 350 °C 下用载气吹扫 60 min, 冷却至 50 °C, 吸附 10% NH<sub>3</sub>/He 气体 120 min 至饱和, 用载气高纯 He 吹扫直到基线稳定, 以 10 °C/min 的速率升温至 350 °C, 吸附后的 NH<sub>3</sub> 浓度用热导池检测器分析, 热导池温度 100 °C, 桥电流 80 mA.

### 2.5.6 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附测试

将 200 mg 催化剂在真空中 200 °C 下热处理 4 h, 以高纯 N<sub>2</sub> 作吸附介质, 在 -196 °C (液氮温度) 下吸附. 用 N<sub>2</sub> 吸附仪分析催化剂对 N<sub>2</sub> 的吸附量, 根据 BET 方程计算催化剂的比表面积, 用 BJH 模型获取比孔容及孔径分布.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Fe 负载量对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂脱硝率的影响

不同 Fe 负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率如图 1 所示. 可以看出, 未负载 Fe 时, AC 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率随温度变化波动较小, 负载一定量 Fe 后, NO<sub>x</sub> 转化率显著升高, 这可能是由于添加 Fe 使催化剂的表面活性位增加. 随 Fe 负载量增加, NO<sub>x</sub> 转化率增加, Fe 负载量为 6wt% 时, 240 °C 下 NO<sub>x</sub> 转化率达 93.9%, 但

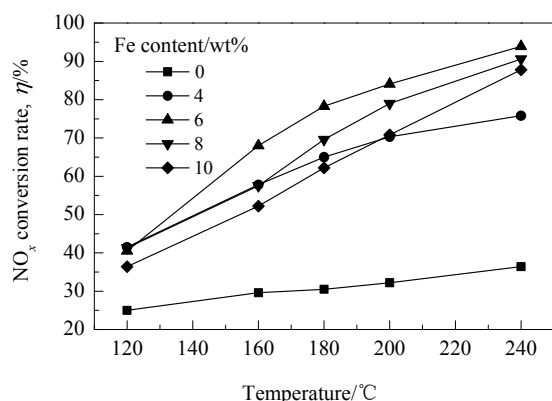


图1 不同 Fe 负载量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂在不同温度下的 NO<sub>x</sub> 转化率

Fig.1 NO<sub>x</sub> conversion rates of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts with different Fe contents at different temperatures

Fe 负载量为 8wt% 时, NO<sub>x</sub> 转化率降低, 继续增加 Fe

负载量, 转化率进一步降低. 这可能是由于低 Fe 负载量未能使催化剂表面的活性位达到饱和, 当达到一定 Fe 负载量后, 催化剂表面的活性组分发生团聚, 覆盖了活性位, 导致活性位减少, 使 NO<sub>x</sub> 转化率降低<sup>[15]</sup>.

### 3.2 Ce 掺杂量对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂脱硝率的影响

Ce 掺杂的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率如图 2 所示. 可以看出, Ce 在 AC 上的负载量为 0.5wt% 时, 脱硝率随温度增加变化较小, 但整体脱硝率比活性焦提高了约 10%. 双金属氧化物 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率较单一金属氧化物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 或 CeO<sub>2</sub>/AC 催化剂有明显提高. 最佳 Ce/Fe 质量比 0.5:6 的催化剂, 120~240 °C 内随温度升高, NO<sub>x</sub> 转化率逐渐增加, 200 和 240 °C 时 NO<sub>x</sub> 转化率分别达 95.1% 和 98.3%. Ce 掺杂过多 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的低温脱硝率降低, 原因可能是催化剂的活性位被活性组分覆盖, 使活性位减少, 因此脱硝率降低.

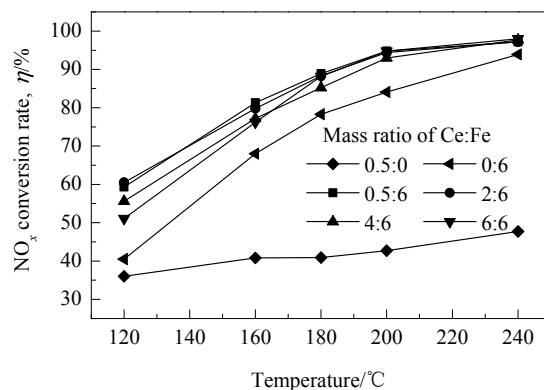


图2 不同 Ce 和 Fe 掺杂量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂在不同温度下的 NO<sub>x</sub> 转化率

Fig.2 NO<sub>x</sub> conversion rates of Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts with different Ce and Fe doping contents at different temperatures

### 3.3 催化剂的抗硫抗水性能

对 0.5Ce6Fe/AC 和 6Fe/AC 催化剂进行了抗硫抗水性能研究. 图 3 为分别通入 5wt% H<sub>2</sub>O, 100×10<sup>-6</sup>(vol) SO<sub>2</sub> 和 5wt% H<sub>2</sub>O+100×10<sup>-6</sup>(vol) SO<sub>2</sub> 条件下, 6Fe/AC 和 0.5Ce6Fe/AC 催化剂在 240 °C 下的 NO<sub>x</sub> 转化率. 可以看出, 0.5Ce6Fe/AC 催化剂比 6Fe/AC 催化剂的抗硫抗水性能好. 只通入 5wt% H<sub>2</sub>O 时, 二者的 NO<sub>x</sub> 转化率均明显下降, 约 160 min 后脱硝率分别稳定在 78.5% 和 86% 左右; 只通入 100×10<sup>-6</sup>(vol) SO<sub>2</sub> 约 160 min 时, 二者 NO<sub>x</sub> 转化率均略降低, 分别降至约 86.1% 和 94.1%. 由此可见, H<sub>2</sub>O 对二者的毒化作用高于 SO<sub>2</sub>. 同时通入 5wt% H<sub>2</sub>O 和 100×10<sup>-6</sup>(vol) SO<sub>2</sub> 约 160 min 时, 其毒化作用较严重, 二者脱硝率分别降低了 26% 和 21%, 稳定在 68.4% 和 77% 左右. 当切断 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 后, 40 min 内 NO<sub>x</sub> 转

化率均有一定回升. 研究<sup>[16,17]</sup>表明, H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对催化剂有一定的毒化作用, 主要表现在以下方面: (1) 气态水易与氨气在催化剂活性位点上发生竞争吸附, 使氨的活化进程受到抑制; (2) SO<sub>2</sub> 在反应气氛中易被 O<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> 又极易与气态氨气发生反应生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或(NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>, 易堵塞催化剂的孔道或覆盖催化剂的活性位, 导致 6Fe/AC 和 0.5Ce6Fe/AC 催化剂在通入 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 或 SO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 后脱硝率降低.

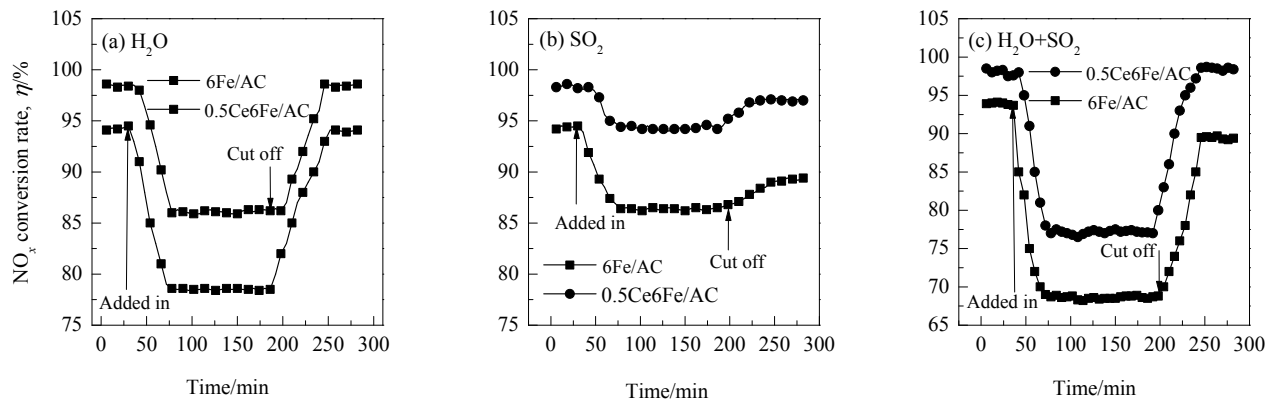


图 3 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 对 6Fe/AC 和 0.5Ce6Fe/AC 催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率的影响  
Fig. 3 Effects of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on NO<sub>x</sub> conversion rates of 6Fe/AC and 0.5Ce6Fe/AC catalysts

表 1 活性焦的组成

Table 1 Composition of AC									
Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	MnO	Others <sup>1)</sup>
Content/wt%	62.85	21.03	2.47	1.31	1.29	1.13	0.614	0.354	8.592

Note: 1) Others are Na<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.

表 2 活性焦的工业分析结果

Table 2 Proximate analysis results of AC								
Component	Moisture <sub>ad</sub>		Ash <sub>ad</sub>		Volatile <sub>ad</sub>		Fixed carbon <sub>ad</sub>	
Content/wt%	12.40	12.35	11.22	11.28	2.53	2.40	73.85	73.97

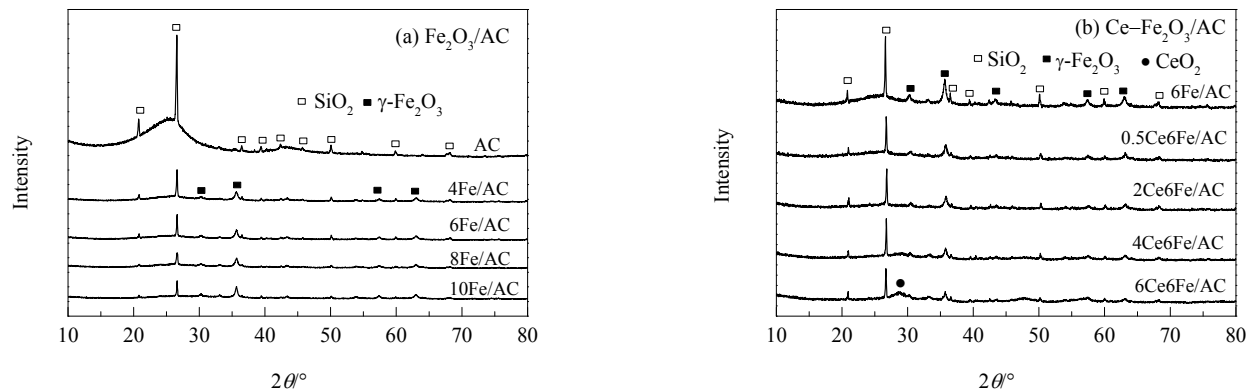


图 4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 和 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的 XRD 谱  
Fig.4 XRD patterns of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC and Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC catalysts

### 3.4 催化剂表征

#### 3.4.1 XRF 及工业分析

400℃下对焙烧的 AC 进行 XRF 分析, 结果见表 1. 可以看出, 焙烧后的 AC 中主要成分为 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 和 TiO<sub>2</sub>, 含少量的铁、锌、钾和锰等的氧化物.

活性焦按 GB474-1996 标准制成分析样进行工业分

析, 2 次平行实验的结果见表 2, 重复性满足 GB/T212-2008 的精度要求.

#### 3.4.2 XRD 分析

为研究 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 和 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的物相组成对脱硝性能的影响, 对其进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示. 由图 4(a)可以看出, AC 组成主要为 SiO<sub>2</sub>, 在

$2\theta=24^\circ$ 附近有一个较宽的峰,为无定型炭<sup>[18,19]</sup>;负载一定量 Fe 后,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂均出现 SiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,结合 XRF 测试结果可知,SiO<sub>2</sub> 来源于 AC,随 Fe 负载量增加,由于较多的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载在 AC 表面会覆盖部分 SiO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱。10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂在  $2\theta=36^\circ$  和  $63^\circ$  处的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰强度较 8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 略强,峰宽略窄,表明  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 AC 表面分布的均匀性变差<sup>[18]</sup>,因此 10Fe/AC 催化的 NO<sub>x</sub> 转化率降低。由图 4(b)可以看出,随 Ce 负载量增加, $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的衍射峰强度逐渐变弱,表明  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体在催化剂中分布较均匀,因此 Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂的低温脱硝性能较好<sup>[20]</sup>。但 Ce 掺杂量过多时,6Ce6Fe/AC 中可检测到 CeO<sub>2</sub> ( $2\theta=28.8^\circ$ ),0.5Ce6Fe/AC 和 2Ce6Fe/AC 未检测到 CeO<sub>2</sub>,表明铈氧化物可能以无定型形式存在于催化剂表面,对低温 SCR 脱硝活性有一定的促进作用<sup>[21]</sup>。

### 3.4.3 XPS 分析

图 5 为 3 种催化剂的 Fe 2p 谱,不同结合能代表 Fe 的不同价态。由图可以观察到有 2 个明显的峰,结合能 711 eV 附近的峰对应 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰,结合能 725 eV 附近为 Fe 2p<sub>1/2</sub> 峰,在两峰右侧有对应的卫星峰<sup>[22,23]</sup>。3 种催化剂在 711.4 eV 处均出现了 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰,峰形较窄,719.6 eV 处出现了 Fe 2p<sub>3/2</sub> 卫星峰。对各催化剂的 Fe 2p 峰进行分峰拟合,发现 Fe 主要以 Fe<sup>2+</sup>(结合能约为 709.8~710.6 eV)和 Fe<sup>3+</sup>(结合能约为 710.8~712.6 eV)<sup>[24]</sup> 共同存在于 3 种催化剂中,且 Ce 掺杂对 Fe<sup>3+</sup> 含量影响较小。Devadas 等<sup>[25]</sup>认为 Fe<sup>3+</sup> 能提高 SCR 低温脱硝性能,与本研究结果一致。

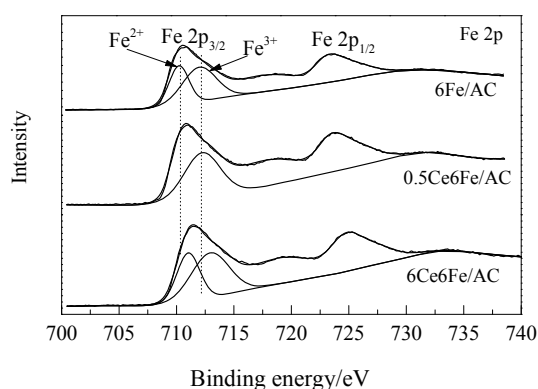


图 5 Fe 2p 轨道 XPS 能谱

Fig.5 XPS spectra of Fe 2p

图 6 为 0.5Ce6Fe/AC 和 6Ce6Fe/AC 催化剂的 Ce 3d 谱,0.5Ce6Fe/AC 的 Ce 3d 峰强度较弱,可能是 Ce 掺杂量过少,检测信号较弱。对 2 种催化剂的 Ce 3d 峰进行

分峰拟合,发现 Ce 主要以 Ce<sup>3+</sup>(结合能约 885 和 903 eV)和 Ce<sup>4+</sup>(结合能约 882.5, 890.2, 899.3, 906.6 和 916.6 eV)共同存在于催化剂中<sup>[26]</sup>。CeO<sub>2</sub> 中 Ce<sup>4+</sup> 与 Ce<sup>3+</sup> 可发生氧化还原反应,有利于氧储存和释放,形成较多的不稳定氧空穴和氧自由基,对促进催化反应有重要作用<sup>[27]</sup>。掺杂少量 Ce 可获得较多的 Ce<sup>4+</sup>,促进 SCR 反应<sup>[28]</sup>,因此 0.5Ce6Fe/AC 低温脱硝活性略优于 6Ce6Fe/AC。

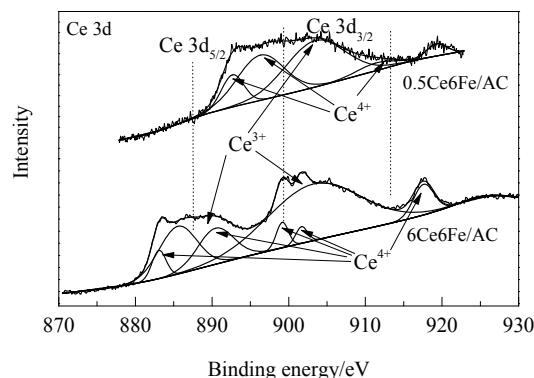


图 6 Ce 3d 轨道 XPS 能谱

Fig.6 XPS spectra of Ce 3d

图 7 为 6Ce6Fe/AC、0.5Ce6Fe/AC 和 6Fe/AC 催化剂的 O 1s 谱,对 O 1s 峰进行分峰拟合,6Ce6Fe/AC 的 O 1s 峰可拟合为 2 个峰,结合能分别为 530.4 和 532.3 eV。0.5Ce6Fe/AC 和 6Fe/AC 的 O 1s 峰拟合得 3 个峰,结合能分别在 530.1, 532.8 和 531.3 eV 附近。Zhu 等<sup>[29]</sup>认为这些结合能分别对应晶格氧(结合能约 530.2 eV 为 Fe-O,结合能约 532.5 eV 为 Si-O,分别记为 O<sub>β</sub>和 O<sub>γ</sub>)和表面吸附氧 O<sub>α</sub>(结合能约 531.3 eV)。少量 Ce 掺杂可使催化剂表面有较多的表面吸附氧 O<sub>α</sub>,过多的 Ce 掺杂会导致吸附氧 O<sub>α</sub>向晶格氧转变。O<sub>α</sub>具有较高的流动性,能促进低温 SCR 脱硝反应进行<sup>[30,31]</sup>,所以 0.5Ce6Fe/AC 催化的 NO<sub>x</sub> 转化率较高。

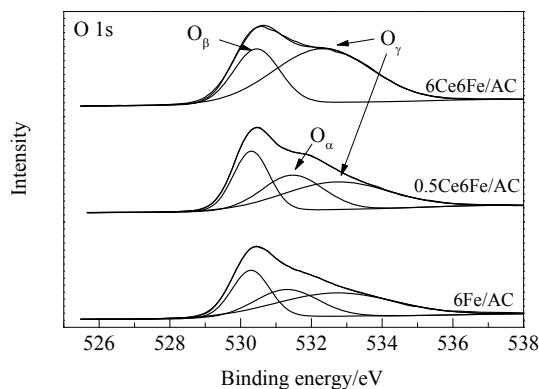


图 7 O 1s 轨道 XPS 能谱

Fig.7 XPS spectra of O 1s

### 3.4.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

图 8 为各催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱. 可以看出, 0.5Ce6Fe/AC 和 6Fe/AC 均检测到 3 个还原峰, 415 和 570 °C 的还原峰分别对应催化剂中 Fe<sup>3+</sup>还原为 Fe<sup>2+</sup>及含氧物质还原<sup>[32-35]</sup>. 当添加少量 Ce 后, 0.5Ce6Fe/AC 催化剂的还原峰与 6Fe/AC 的还原峰类似, 均有 3 个峰, 但位置均向低温方向发生一定偏移. 还原峰温度是催化剂还原能力的判断依据, 还原峰温度较低还原能力较强<sup>[36]</sup>. 0.5Ce6Fe/AC 的脱硝率高于 6Fe/AC (图 2), 表明掺杂 Ce 增强了催化剂的还原性能.

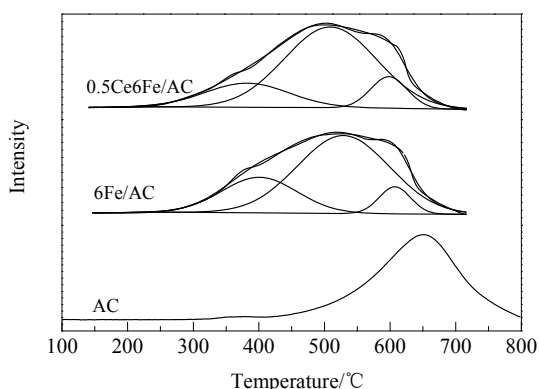


图 8 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig.8 H<sub>2</sub>-TPR profiles of different catalysts

### 3.4.5 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

图 9 为催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱. 可以看出, 温度为 100~340 °C 时, 0.5Ce6Fe/AC 和 6Fe/AC 与载体 AC 的 NH<sub>3</sub> 脱附曲线形状相似. NH<sub>3</sub> 在 100 °C 开始脱附, 在约 140 °C 时最大, 300 °C 后 NH<sub>3</sub> 脱附峰强度很低. NH<sub>3</sub> 脱附峰面积反映了催化剂的酸性位数量, 脱附峰对应的温度反映了催化剂表面酸性的强弱<sup>[37]</sup>. 由此可知,

100~250 °C 为催化剂中弱酸位点上 NH<sub>3</sub> 的脱附<sup>[38,39]</sup>. AC 的 NH<sub>3</sub> 脱附峰面积小于 6Fe/AC 催化剂, 但掺杂少量 Ce 后 0.5Ce6Fe/AC 的 NH<sub>3</sub> 脱附峰面积及温度与 6Fe/AC 基本相同, 表明掺杂少量 Ce 对 6Fe/AC 催化剂表面弱酸位点的数量及酸性强弱影响较小, 与文献<sup>[40]</sup>结果一致.

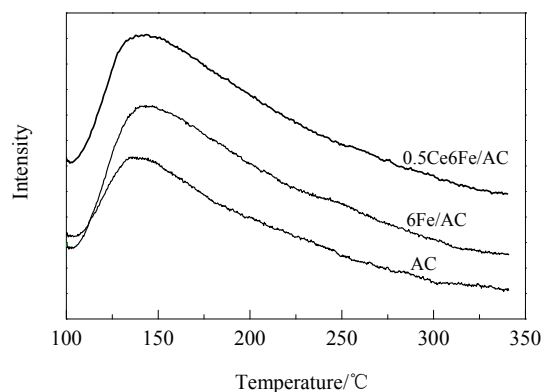


图 9 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱

Fig.9 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of different catalysts

### 3.4.6 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

催化剂的比表面积、孔容和孔径对催化剂的 SCR 活性有一定影响, 从而增大气体在催化剂表面的接触面积, 促进脱硝反应进行<sup>[18]</sup>. 因此对催化剂进行了 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附分析, 图 10(a)和 10(b)分别为 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线. 根据 IUPAC 分类法<sup>[41]</sup>, 未负载 Fe 的 AC 和 6Ce6Fe/AC 存在 H4 型滞后环的 I 型曲线, 负载一定量 Fe 和 Ce 后为 H4 型滞后环的 II 型曲线, 表明 AC 在低压段吸附 N<sub>2</sub> 量较大, AC 中存在大量微孔(小于 2 nm). 相对压力大于 0.1 后, 吸附体积缓慢增加, 表明 AC 中还存在一定的介孔(2~50 nm)<sup>[41]</sup>. 负载一定量 Fe 或掺杂部分 Ce 后, 催化剂在低压段吸附 N<sub>2</sub> 量减少.

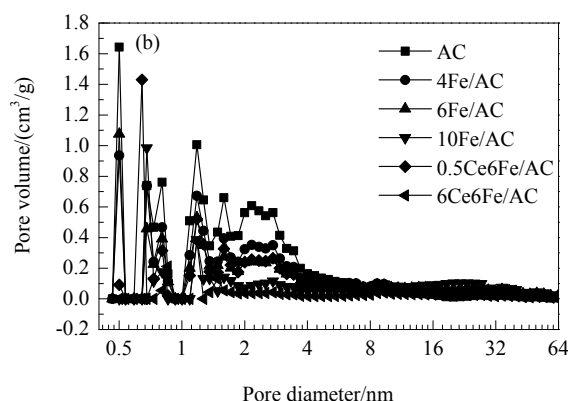
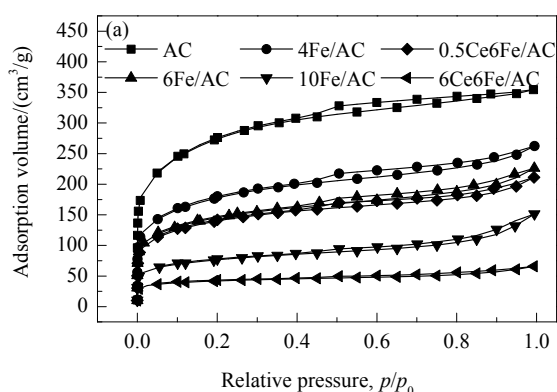


图 10 催化剂的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig.10 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution

表3为不同催化剂的比表面积、孔容和平均孔径,可以看出AC的比表面积达900.66 m<sup>2</sup>/g,孔容为0.54 cm<sup>3</sup>/g,孔径为1.68 nm. 负载一定量Fe后,比表面积和孔容降低,孔径增大. 随Fe负载量增加,比表面积和孔容降低,孔径增大. Ce掺杂量越大,比表面积和孔容降低越明显,这可能是因为负载的活性组分占据或堵塞了AC原有的孔道,使催化剂比表面积及孔容减小<sup>[42]</sup>. 0.5Ce6Fe/AC催化剂低温脱硝性能最优(图2),表明催化剂的比表面积并不是决定其催化性能的主要因素,活性组分对催化剂脱硝性能的影响可能更大.

表3 不同催化剂的物性参数

Table 3 Physical parameters of various catalysts

Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> /g)	Pore volume/(cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter/nm
AC	900.66	0.54	2.43
4Fe/AC	585.05	0.41	2.77
6Fe/AC	476.38	0.35	2.94
10Fe/AC	250.20	0.23	3.74
0.5Ce6Fe/AC	459.65	0.32	2.84
6Ce6Fe/AC	134.11	0.10	3.04

## 4 结 论

以活性焦(AC)为载体,Fe和Ce为活性组分,采用等体积浸渍法分别制备了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC和Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC催化剂,研究了Fe含量及Ce掺杂对Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC催化剂低温脱硝性能的影响,得到如下结论:

(1) 适宜的Fe负载量能增加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC催化剂的活性位数,提高其低温SCR脱硝活性,但Fe负载量过高易导致活性物质团聚,降低催化剂活性. Fe负载量为6wt%时,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC催化剂的低温SCR脱硝效果较佳.

(2) 掺杂Ce后,Ce-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC的低温脱硝率有一定提高,Ce/Fe质量比为0.5:6时催化剂低温脱硝率最好,在200和240℃下NO<sub>x</sub>转化率分别达95.1%和98.3%.

(3) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC催化剂掺杂Ce后,能增加催化剂表面吸附氧O<sub>a</sub>的数量,增强催化剂的还原性能,掺杂少量Ce可获得更多的Ce<sup>4+</sup>含量,促进SCR反应.

### 参考文献:

- [1] Qi G, Yang R T. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Iron and Manganese Oxides Supported on Titania [J]. Appl. Catal., B, 2003, 44(3): 217–225.
- [2] 彭富昌. 钒系脱硝催化剂的研究现状及发展趋势 [J]. 当代化工, 2013, 42(11): 1562–1564.  
Peng F C. Research Status and Prospect of Vanadium Catalysts for De-NO<sub>x</sub> [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(11): 1562–1564.
- [3] 李金虎, 张先龙, 陈天虎, 等. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸脱附 [J]. 催化学报, 2010, 31(4): 454–460.  
Li J H, Zhang X L, Chen T H, et al. Characterization and Ammonia Adsorption-Desorption of Palygorskite Supported Manganese Oxide as a Low-temperature Selective Catalytic Reduction Catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(4): 454–460.
- [4] 王学海, 李勇, 刘忠生, 等. 锅炉烟气脱硝工业侧线试验 [J]. 当代化工, 2013, 42(11): 1485–1488.  
Wang X H, Li Y, Liu Z S, et al. Industrial Side-line Experiment of Flue Gas Denitrification [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(11): 1485–1488.
- [5] Paset J, Kßner P, Montanari B, et al. Transition Metal Oxides Supported on Active Carbons as Low Temperature Catalysts for the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Appl. Catal., B, 1998, 18(3/4): 199–213.
- [6] 陈九玉, 朱宝忠, 堵同宽, 等. Co 改性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂低温 SCR 脱硝性能 [J]. 有色金属工程, 2017, 7(2): 99–102.  
Chen J Y, Zhu B Z, Du T K, et al. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Co Modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC Catalysts [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(2): 99–102.
- [7] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智, 等. 用 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂同时脱除烟气中的 SO<sub>2</sub> 和 NO [J]. 催化学报, 2004, 25(1): 33–38.  
Xie G Y, Liu Z Y, Liu Y Z, et al. Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub> and NO from Flue Gas Using CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(1): 33–38.
- [8] Iwamoto M, Yoda Y, Yamazoe N, et al. Study of Metal Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption: 4. Oxygen Adsorption on Various Metal Oxides [J]. Cheminformatics, 1978, 10(9): 2564–2570.
- [9] 杨青. Ce 改性铁锰复合氧化物低温选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 9–10.  
Yang Q. Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Ce Modified FeMnO<sub>x</sub> Catalysts [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011: 9–10.
- [10] 郭东旭. 新型铁钨钼催化剂 SCR 脱硝性能及反应动力学研究 [D]. 济南: 山东大学, 2013: 27–29.  
Guo D X. Performance and Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Novel Fe–Ce–Ti/TiO<sub>2</sub> [D]. Jinan: Shandong University, 2013: 27–29.
- [11] 束韫. 铁钨蜂窝金属丝网催化剂用于选择催化还原 NO<sub>x</sub> 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013: 58–65.  
Shu Y. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Fe–Ce/Wire-mesh Honeycomb Catalyst [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013: 58–65.
- [12] Mangun C L, Debar J A, Economy J. Adsorption of Sulfur Dioxide on Ammonia-treated Activated Carbon Fibers [J]. Carbon, 2001, 39(11): 1689–1696.
- [13] Yu Y M, Guo R L, Li C H. Flue Gas Desulfurization and Denitrification Performance of the Semi-coke Adsorbents [J]. J. Fuel Chem. Technol., 2011, 39(5): 385–389.
- [14] Tsuji K, Shiraishi I. Combined Desulfurization, Denitrification and Reduction of Air Toxics Using Activated Coke: I. Activity of Activated Coke [J]. Fuel, 1997, 76(6): 549–553.
- [15] 王晓波, 归柯庭. 铁基催化剂低温脱硝性能研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(9): 1671–1674.  
Wang X B, Gui K T. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Iron Based Catalysts [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(9): 1671–1674.
- [16] Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, et al. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



- II. Reactivity of Adsorbed  $\text{NH}_3$  and NO Complexes [J]. *J. Catal.*, 1997, 171(1): 219–230.
- [17] Lin C H, Bai H L. Adsorption Behavior of Moisture over a Vanadia/Titania Catalyst: A Study for the Selective Catalytic Reduction Process [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(19): 5983–5988.
- [18] Liu Z, Wang A Q, Wang X D, et al. IR-C Xerogels Synthesized by Sol–Gel Method for NO Reduction [J]. *Catal. Today*, 2008, 137(2): 162–166.
- [19] Maldonado J F, Moreno C, Rivera J, et al. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals [J]. *Langmuir*, 2000, 16(9): 4367–4373.
- [20] Gao X, Liu S J, Zhang Y, et al. Physicochemical Properties of Metal-doped Activated Carbons and Relationship with Their Performance in the Removal of  $\text{SO}_2$  and NO [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 188(1): 58–66.
- [21] 刘炜, 童志权, 罗婕. Ce–Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒化性能 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(8): 1240–1245.
- Liu W, Tong Z Q, Luo J. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Ce–Mn/TiO<sub>2</sub> Catalyst [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(8): 1240–1245.
- [22] 钟标城, 周广英, 王文辉, 等. Fe 掺杂对 MnO<sub>x</sub> 催化剂结构性质及低温 SCR 反应机制的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2091–2101.
- Zhong B C, Zhou G Y, Wang W H, et al. The Effects of Fe Substitution on the Structure of MnO<sub>x</sub> Catalyst and Reaction Pathway for Low Temperature SCR [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(10): 2091–2101.
- [23] 姜水燕. Fe 基分子筛催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 44–45.
- Jiang S Y. Investigation on Catalytic Performance of Fe-based Zeolite Catalysts in  $\text{NH}_3$ -SCR [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015: 44–45.
- [24] Zhang R R, Li Y H, Zhen T L. Ammonia Selective Catalytic Reduction of NO over Fe/Cu–SSZ-13 [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4: 52130–52139.
- [25] Devadas M, Krocher O, Elsener M, et al. Characterization and Catalytic Investigation of Fe–ZSM5 for Urea-SCR [J]. *Catal. Today*, 2007, 119(1): 137–144.
- [26] Shen B X, Wang F M, Liu T. Homogeneous MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> Pellets Prepared by a One-step Hydrolysis Process for Low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR [J]. *Powder Technol.*, 2014, 253(2): 152–157.
- [27] Gongshin Q, Ralph T Y. Performance and Kinetics Study for Low-temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  over MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> Catalyst [J]. *J. Catal.*, 2003, 217(2): 434–441.
- [28] Sun Y, Guo Y, Su W, et al. Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over Fe–Ce–O<sub>x</sub> Catalysts [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2017, 23(1): 35–42.
- [29] Zhu L, Zhang L, Qu H X, et al. A Study on Chemisorbed Oxygen and Reaction Process of Fe–CuO<sub>x</sub>/ZSM-5 via Ultrasonic Impregnation Method for Low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, 409(1): 207–215.
- [30] Schindler M, Hawthorne F C, Freund M S, et al. XPS Spectra of Uranyl Minerals and Synthetic Uranyl Compounds: II. The O 1s Spectrum [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(9): 2471–2487.
- [31] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, et al. Ceria Modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> as a Superior Catalyst for NO Reduction with  $\text{NH}_3$  at Low-temperature [J]. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13): 2217–2220.
- [32] Brink R W V D, Booneveld S, Pels J R, et al. Catalytic Removal of N<sub>2</sub>O in Model Flue Gases of a Nitric Acid Plant Using a Promoted Fe Zeolite [J]. *Appl. Catal., B*, 2001, 32(1): 73–81.
- [33] Chen B H, Liu N, Liu X Y, et al. Study on the Direct Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-beta Zeolites: From Experiment to Theory [J]. *Catal. Today*, 2011, 175(1): 245–255.
- [34] Mauvezin M, Delahay G, Cop B, et al. Identification of Iron Species in Fe–BEA: Influence of the Exchange Level [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(5): 928–935.
- [35] Park J H, Choung J H, Nam I S, et al. N<sub>2</sub>O Decomposition over Wet- and Solid-exchanged Fe–ZSM-5 Catalysts [J]. *Appl. Catal., B*, 2008, 78(3): 342–354.
- [36] Liu J, Zhao Z, Wang J Q, et al. The Highly Active Catalysts of Nanometric CeO<sub>2</sub>-supported Cobalt Oxides for Soot Combustion [J]. *Appl. Catal., B*, 2008, 84(1/2): 185–195.
- [37] 黄增斌, 李翠清, 王振, 等. 不同分子筛负载锰催化剂的低温  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝性能 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(11): 1388–1393.
- Huang Z B, Li C Q, Wang Z, et al. Performance of Mn–Ce Catalysts Supported on Different Zeolites in the  $\text{NH}_3$ -SCR of NO<sub>x</sub> [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(11): 1388–1393.
- [38] Shen B X, Ma H Q, He C, et al. Low Temperature  $\text{NH}_3$ -SCR over Zr and Ce Pillared Clay Based Catalysts [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2014, 119(3): 121–129.
- [39] Sultana A, Sasaki M, Hamada H. Influence of Support on the Activity of Mn Supported Catalysts for SCR of NO with Ammonia [J]. *Catal. Today*, 2012, 185(1): 284–289.
- [40] 庄柯, 裘婧, 许波连, 等. NO 选择性催化还原 Ce–Mn–Ti–O 催化剂铈组分助催化作用 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(3): 681–685.
- Zhuang K, Qiu J, Xu B L, et al. Promotional Effect of Cerium Oxide on the Catalytic Properties of Ce–Mn–Ti–O Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2012, 28(3): 681–685.
- [41] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity [J]. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57(4): 603–619.
- [42] Wan Y P, Zhao W R, Tang Y, et al. Ni–Mn Bi-metal Oxide Catalysts for the Low Temperature SCR Removal of NO with  $\text{NH}_3$  [J]. *Appl. Catal., B*, 2014, 148/149(6): 114–122.