

文章编号:1673-9469(2024)05-0095-08

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2024.05.013

溶剂对 Fe-MnO_x 催化剂的超低温 NH₃-SCR 影响研究

付祝跃¹, 裴振昭^{1*}, 赵毅², 许嘉洪¹, 王海澎¹, 张兴建¹

(1. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038;

2. 河北威达蓝海环保科技股份有限公司, 河北 邯郸 050071)

摘要: 针对制备过程中溶剂环境的差异对 Fe-MnO_x 催化剂的影响问题, 采用一步共沉淀法制备 Fe-MnO_x 催化剂, 探究了合成该催化剂过程中不同的溶剂环境对催化剂活性的影响, 发现以甘油作为溶剂环境制备的催化剂有最佳的低温活性和抗硫能力。通过一系列的表征分析后发现, 在甘油环境下制备的催化剂具有规则的颗粒形貌和颗粒尺寸、最大的比表面积、丰富且均匀分布的孔道结构、最高的 Mn⁴⁺、Fe³⁺ 和 Oα 的含量, 因而在 50 °C, GHSV = 30 000/h 的条件下, 表现出 80% 以上的 NO_x 脱除率和更好的抗硫能力。

关键词: 一步共沉淀法; 超低温; NH₃-SCR; Fe-MnO_x 催化剂; 溶剂

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

Investigation of Solvents' Influences on Fe-MnO_x Catalyst for Ultra-low Temperature NH₃-SCR

FU Zhuyue¹, PEI Zhenzhao^{1*}, ZHAO Yi², XU Jiaqi¹, WANG Haipeng¹, ZHANG Xingjian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. Hebei Weida Blue Ocean Environmental Protection Technology Co., Ltd., Handan, Hebei 050071, China)

Abstract: Aiming at the influence of different solvent environments on Fe-MnO_x catalysts during the preparation process, Fe-MnO_x catalysts were prepared by a one-step co-precipitation method. The influence of different solvent environments on catalyst activity during the synthesis of the catalyst was investigated. It was found that the catalyst prepared by glycerol as a solvent environment had the best low-temperature activity and sulfur resistance. Through a series of characterization analyses, it was found that the catalyst prepared in a glycerol environment has regular particle morphology and particle size, the largest specific surface area, abundant and evenly distributed pore structure, and the highest contents of Mn⁴⁺, Fe³⁺ and Oα. Therefore, under the condition of 50 °C and GHSV = 30 000/h, the catalyst can be used to improve the quality of the catalyst. It shows more than 80% NO_x removal rate and better sulfur resistance.

Key words: one-step co-precipitation method; ultra-low-temperature; NH₃-SCR; Fe-MnO_x catalyst; solvent

氮氧化物(NO_x)会造成一系列环境问题,如形成酸雨,破坏臭氧层,形成光化学烟雾等。NH₃-SCR 作为以氨气为还原剂,依靠催化剂对 NO_x 进行选择催化还原的方法,能高效控制 NO_x 的排放^[1]。近年来,锰基催化剂因其良好的低温活性

而被认为是最具有前景的低温 SCR 催化剂,最有希望在超低温(温度低于 100 °C)环境中应用^[2]。但是锰氧化物催化剂因对烟气中的二氧化硫和水的耐受力较差和容易失活的问题限制了其工业化应用。如何提高其抗硫性能成为当前研究热

收稿日期:2023-09-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22108054)

作者简介:付祝跃(1997-),男,贵州铜仁人,硕士研究生,从事应用催化研究。

* 通信作者:裴振昭(1973-),男,河北邯郸人,博士,教授,从事先进化工技术研究。

点^[3]。过渡金属氧化物中的钒氧化物、铁氧化物、铈氧化物等被发现具有一定的低温 NH_3 -SCR 活性,其中 Fe_2O_3 在较早就被证明具有一定的低温 SCR 活性。研究者发现 Fe_2O_3 价格低廉、毒性低,并且作为催化剂拥有良好的氧化还原能力^[4]。此外,研究者进行了许多铁元素和锰元素复合的催化剂的低温脱硝实验,从催化剂的氧化还原能力、表面酸度和催化活性等方面探究了铁与其他金属元素间的协同作用效果^[5-9]。一步共沉淀法是一种常见的脱硝催化剂制备方法,而在制备过程中溶剂环境的差异对一步共沉淀法合成的 Fe-MnO_x 催化剂活性的影响少见报道。为了进一步改善 Fe-MnO_x 催化剂的催化性能,并探究在制备过程中使用不同溶剂对催化剂性能的影响,分别使用(甘油、乙醇、去离子水)为溶剂环境下制备了 Fe-MnO_x 催化剂,对比了低温 NH_3 -SCR 脱硝性能和耐硫中毒能力的差异,证明了以甘油为溶剂制备的催化剂的性能优势。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

使用一步共沉淀法制备 Fe-MnO_x 催化剂。制备过程中使用的硫酸锰、甘油、硝酸铁、无水碳酸钠和乙醇分别来自天津市致远化学试剂有限公司、天津市光复精细化工研究所、天津市大茂化学试剂厂、天津市北辰方正试剂厂和天津市北辰区方正试剂厂。

分别按照摩尔比 $\text{Mn} : \text{Fe} = 1.5$ 称量一定量的

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于三组烧杯中,分别加入一定量的不同溶剂(甘油、乙醇、去离子水)于烧杯中。根据溶剂的不同,将烧杯命名为 MF-GLY(甘油)、MF-ETH(乙醇)、MF-DIE(去离子水)。将烧杯置于 80 W 超声设备中处理 0.5 h,随后磁力搅拌 1 h。称量定量碳酸钠于另外三组烧杯中,搅拌溶解后分别缓慢滴入上述三个烧杯中,继续搅拌 1 h。将已经沉淀的样品用 2 000 mL 去离子水水洗和 200 mL 乙醇醇洗后抽滤并造粒。放入鼓风干燥箱中在 100 $^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h。干燥后的样品放入马弗炉中,在 400 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h,得到三组不同溶剂合成的 Fe-MnO_x 催化剂。

1.2 测试条件和仪器

催化剂活性测试采用天津市天大北洋化工设备有限公司生产的固定床反应器。反应器包括气体配送单元、组成控制单元、控温反应单元和在线监测单元,气路流程示意图见图 1,测试所取催化剂质量为 0.5 g(约 1 cm^3),模拟烟气组成成分为 NO 浓度为 670 mg/m^3 、 NH_3 浓度为 379 mg/m^3 、5% O_2 ,抗硫测试时温度为 130 $^\circ\text{C}$, SO_2 浓度为 286 mg/m^3 , N_2 为平衡载气,各气体流量由质量流量计控制,模拟烟气总流量约为 500 mL/min ,计算所得空速约 30 000/h。经过催化剂处理的反应尾气通入南京善田电子科技有限公司生产的 STGFX-T4 在线式烟气监测系统(在线检测各气体浓度的实时变化并计算催化转化率)催化剂脱硝效率 η 可根据公式(1)进行计算。

$$\eta = \frac{C(\text{NO}_x)_{\text{in}} - C(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{C(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

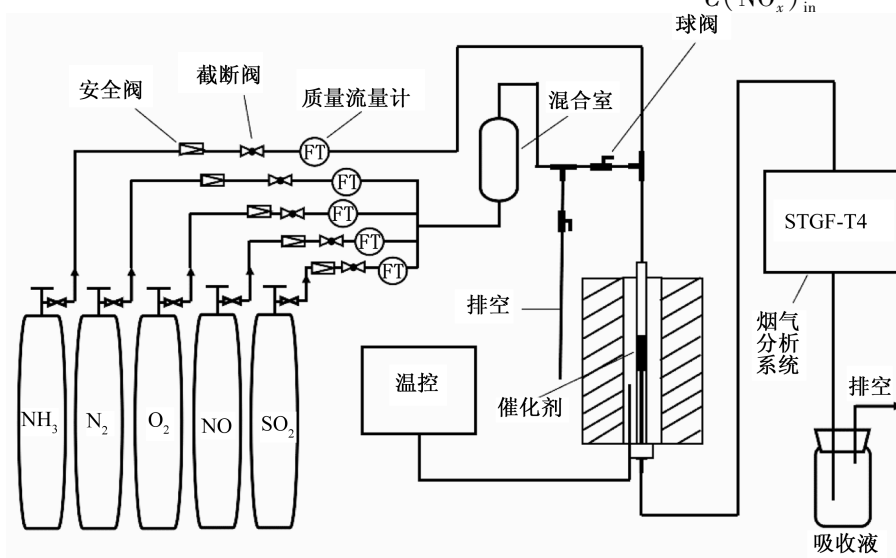


图 1 催化剂的低温 NH_3 -SCR 活性与抗硫性能评价系统

Fig. 1 Evaluation system for low-temperature NH_3 -SCR activity and sulfur resistance of catalysts

式中, η 代表催化剂的转化率, $C(\text{NO}_x)_{\text{in}}$ 表示催化前模拟烟气中的 NO_x 的体积浓度, $C(\text{NO}_x)_{\text{out}}$ 代表催化后的模拟烟气中的 NO_x 体积浓度。

1.3 催化剂表征

X-射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 表征在布鲁克 D2 PHASER 衍射仪中进行, 采用 Cu K α 射线, 测试前将催化剂研磨成粉末, 选择的衍射角度 (2θ) 区间为 $25^\circ \sim 70^\circ$ 。扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 通过使用 Hitachi US8220 扫描电子显微镜对样品进行表面结构以及形貌的观察。催化剂的比表面积、孔径和孔体积数据通过 N_2 吸脱附表征得到, 在麦奇克拜尔的 BELSORP-Mini II 上测定, 样品在测试前需要预处理 10 h, 处理温度为 200°C , 处理过程保持真空。预处理后在液氮环境中测定催化剂的吸附等温线。通过 BET 模型计算得到表面积, 通过 BJH 模型得到孔径结构。X 射线光电子能谱分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 使用赛默飞 Nexsa 测定催化剂表面的元素组成价态以及含量, 发射源为单色 Al K α $h\nu = 1486.6$, 功率为 150 W。催化剂表面元素 XPS 峰的积分面积除以该元素的灵敏度因子得到元素在催化剂表面的浓度。热重 (Thermogravimetry, TG) 表征采用日本日立公司生产的 EXSTAR TG/DTA7200 热重分析仪系统测定分析催化剂热解特性。表征测试时将催化剂装入坩埚中, 测试温度区间为 $25^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$, 测试期间以氮气为保护气, 升温速率设置为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂脱硝和抗硫测试结果

对催化剂进行低温活性和抗硫能力测试, 结果见图 2。由图 2(a) 可以发现, 三组催化剂在含有相同浓度二氧化硫的模拟烟气中保持高活性的时间排序为 MF-GLY > MF-DIE > MF-ETH。其中 MF-GLY 催化剂在含有浓度为 $286\text{ mg}/\text{m}^3$ SO_2 毒气的模拟烟气中, 能以 90% 转化率保持至少 350 min, 该结果几乎是另外两组样品的两倍。说明甘油作为溶剂环境显著提高了催化剂的抗硫能力。图 2(b) 显示了催化剂在 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 低温区间内的低温脱硝活性, 可以观察到催化剂的低温活性顺序为 MF-GLY > MF-DIE > MF-ETH。低温活性顺序结果与抗硫测试顺序一致, MF-GLY 同样显示出更优异的超低温脱硝活性, 说明甘油作为溶剂环境, 不论是对催化剂的脱硝能力还是抗硫能力都有显著提升。

2.2 催化剂的 SEM 表征

图 3 显示了 MF-ETH、MF-DIE 和 MF-GLY 三组样品的 SEM 图像。图 3(a) 中 MF-ETH 催化剂在 SEM 下的形貌为形状大小不规则的纳米颗粒堆砌在团聚明显的层状结构表面, 孔结构较少。图 3(b) 中 MF-DIE 催化剂由部分纳米球形颗粒和无规则形状的纳米颗粒组成, 颗粒间相互堆叠, 有一定的孔道结构。图 3(c) 中 MF-GLY 催化剂颗粒间分散程度高, 有清晰且丰富的孔道结构, 活性物质呈现出规则的纳米球状颗粒间相互粘连的形貌, 颗粒尺寸缩小为均一的 400 nm 左右。说明改

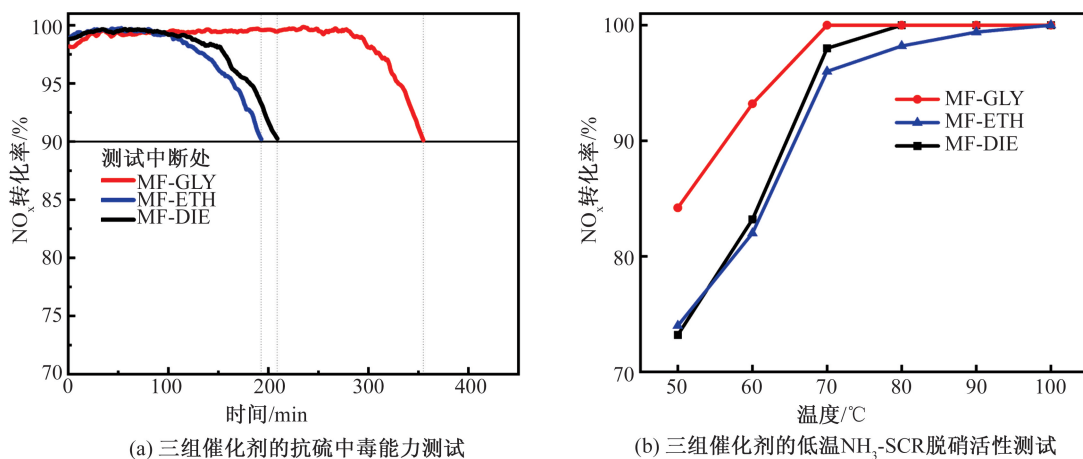


图 2 三组催化剂的抗硫中毒能力和脱硝活性测试

Fig. 2 Sulfur poisoning resistance and denitrification activity of three groups of catalysts

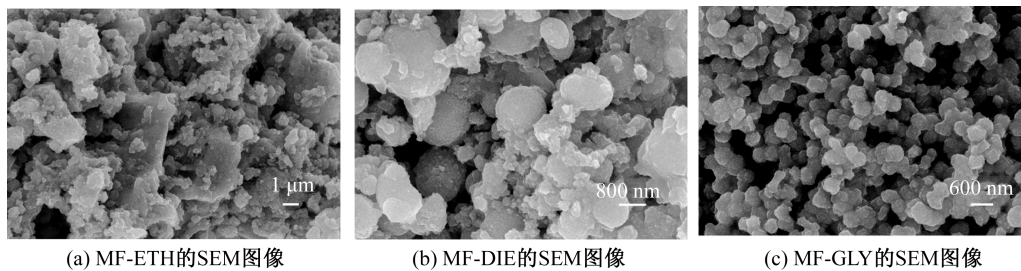


图3 三组催化剂的SEM图像

Fig. 3 SEM images of three groups of catalysts

变催化剂制备过程中的溶剂环境会显著影响催化剂的形貌,从而影响催化剂的活性。

2.3 催化剂的XRD表征

对样品的XRD分析见图4。MF-DIE和MF-GLY催化剂均在 $2\theta=35.9^\circ$ 和 41.7° 附近出现强度不高的特征衍射峰, MF-ETH催化剂仅在 $2\theta=35.9^\circ$ 处出现了特征衍射峰。说明三组催化剂中的活性组分的结晶性都不高。经比对,这些衍射峰归属于FeO(PDF#74-1886),说明MF-ETH催化剂中FeO的结晶性变低。图中仅对应了活性物种Fe元素的相关峰,并没有发现其他归属于 MnO_x 的衍射峰。结合SEM分析,图3(a)和图3(b)中出现的许多堆积在层状表面和纳米球形颗粒表面的无规则物质,推测纳米球形颗粒为FeO,而无规则形貌的物质可能是无定形态的 MnO_x 。研究者认为^[10]:活性物质锰氧化物呈无定形态有利于 NH_3 -SCR反应过程。锰铁金属元素间的相互作用可以提高催化剂表面活性物质的分散,同时降低锰氧化物的结晶度,从而改善催化剂的脱硝活性^[11-12]。

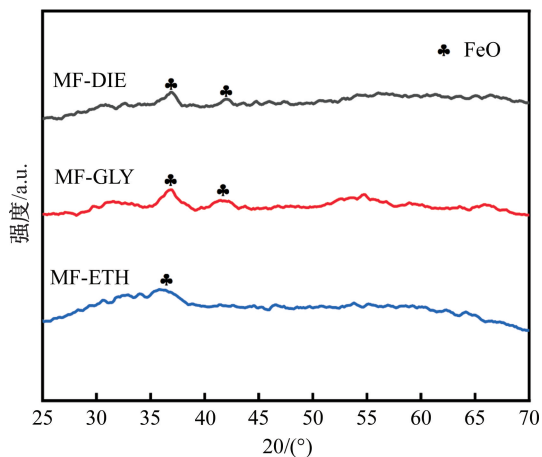


图4 催化剂的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of the catalysts

2.4 催化剂的BET表征

对样品进行了 N_2 吸附解吸表征测试,得到图5样品吸脱附等温线和孔径分布图。可以看出三组催化剂具有相似的 N_2 吸附-解吸曲线,根据IUPAC分类均属于IV型^[13]。三组催化剂的孔结构主要由微孔和中孔组成,存在少量大孔。由孔径分布图可以发现三组催化剂的孔径主要分布在 $0\sim 10\text{ nm}$ 之间,在 $10\sim 100\text{ nm}$ 之间也存在少量中孔和大孔;MF-GLY催化剂仅出现 $0\sim 40\text{ nm}$ 的孔,而平均孔径却大于另外两组催化剂,结合SEM图,可能与催化剂颗粒形貌规则有关。

表1总结了催化剂的比表面积, MF-GLY催化剂的比表面积为 $169.08\text{ m}^2/\text{g}$,分别大于MF-ETH的 $165.27\text{ m}^2/\text{g}$ 和MF-DIE催化剂的 $97.98\text{ m}^2/\text{g}$ 。这说明不同的溶剂环境会显著影响催化剂的比表面积和孔径分布。较大的比表面积能提高气体与催化剂的接触面积,增加反应气体的催化反应的停留时间;此外,较大的孔体积也有利于模拟烟气反应物的吸附^[14-15]。MF-GLY有最大的比表面积和均匀分布的孔道结构和最大的孔体积,因而具有最佳的催化活性,这与测试结果一致。

2.5 催化剂的XPS表征

2.5.1 Mn 2p XPS分析

图6为不同溶剂制备催化剂的Mn 2p的XPS结果。在 $635\sim 660\text{ eV}$ 的结合能中观察到两个对应于 $Mn\ 2p_{3/2}$ 和 $Mn\ 2p_{1/2}$ 的峰。结合能为 640.7 、 641.7 和 643.2 eV 的峰分别对应 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子^[16]。不同价态Mn离子含量分峰结果列于表2。催化剂MF-GLY中的 Mn^{4+} 含量排序为 $MF-GLY>MF-DIE>MF-ETH$ 。 Mn^{3+} 含量为MF-ETH的 50.8% ,大于MF-GLY的 46.8% 和MF-DIE的 38.2% 。研究表明, NH_3 -SCR中不同价态的 MnO_x 的活性大小为 $MnO_2>Mn_2O_3>Mn_3O_4>MnO$ ^[17-19],高价态的Mn拥有优异的氧化NO能力,

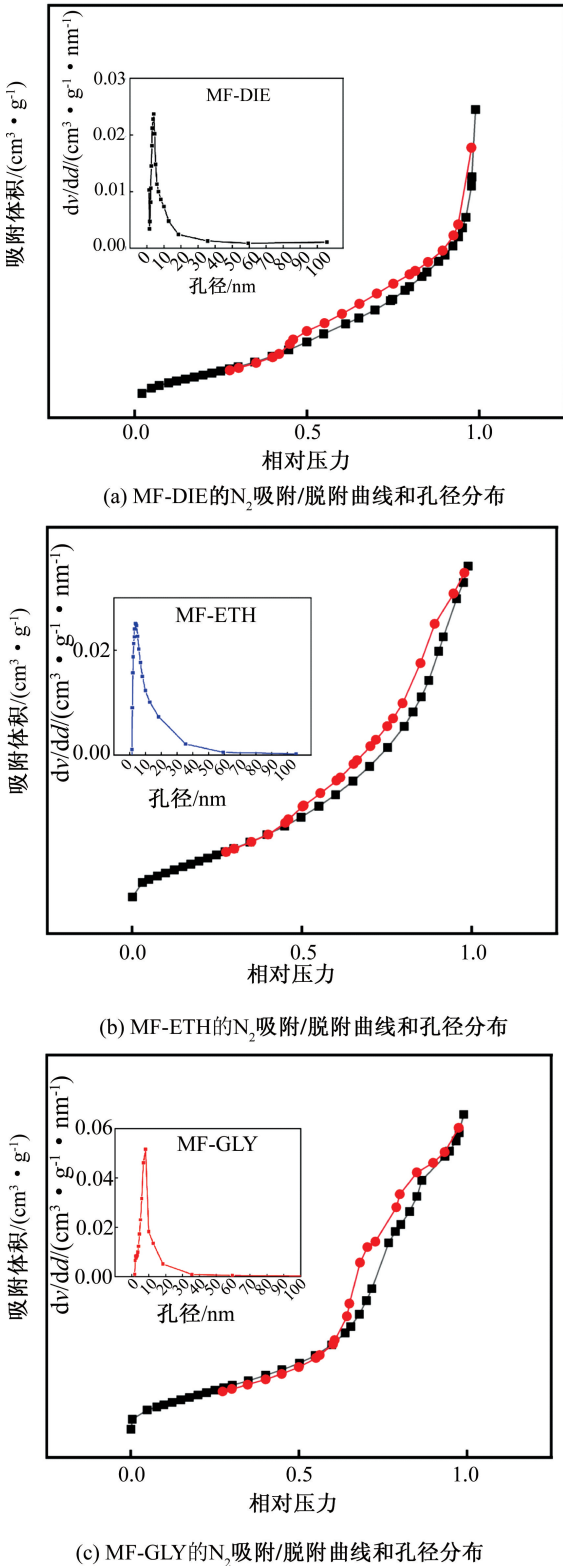
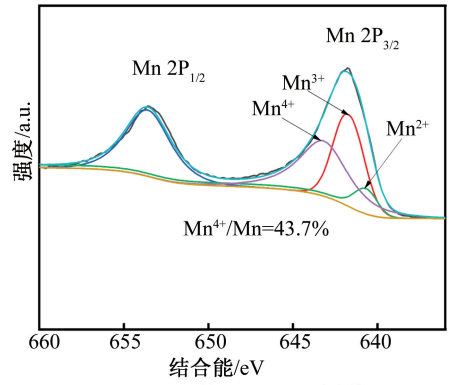


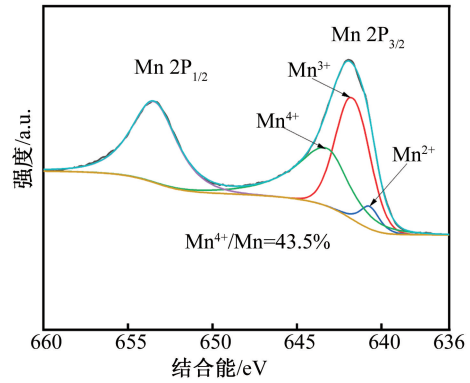
图 5 三组催化剂的 N₂ 吸附/脱附曲线和孔径分布

Fig. 5 N₂ adsorption/desorption curves and pore size distributions of the three groups of catalysts

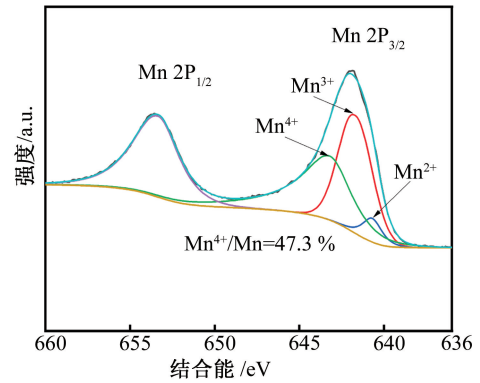
从而促进“快速 SCR”反应。Mn⁴⁺ 的含量与催化剂活性测试结果一致,说明不同的溶剂环境会影响催化剂的 Mn⁴⁺ 含量。



(a) MF-DIE的Mn 2p XPS图谱



(b) MF-ETH的Mn 2p XPS图谱



(c)MF-GLY的 Mn 2p XPS 图谱

图 6 三组催化剂的 Mn 2p XPS 图谱

Fig. 6 Mn 2p XPS profiles of three groups of catalysts

表 1 不同溶剂合成催化剂的 BET 结果

Tab. 1 BET results of catalysts synthesized with different solvents

样品	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm	孔体积 /(cm ³ ·g ⁻¹)
MF-GLY	169.08	9.84	0.38
MF-ETH	165.27	8.29	0.34
MF-DIE	97.98	8.57	0.28

表 2 XPS 分峰得到的催化剂表面不同元素的关键价态比例

Tab. 2 Key valence ratios of different elements on the catalyst surface obtained by XPS peak splitting

样品	Mn ⁴⁺ /Mn	Mn ³⁺ /Mn	Fe ³⁺ /Fe	O _α /O
MF-GLY	47.3%	46.8%	27.5%	53.4%
MF-ETH	43.5%	50.8%	19.7%	41.5%
MF-DIE	43.7%	38.2%	19.3%	48.6%

2.5.2 Fe 2p XPS 分析

图7为三组样品的Fe 2p区的XPS图谱。催化剂在Fe 2p_{3/2}的峰可分为四个峰,分别为Fe²⁺(710.4 eV),Fe²⁺卫星峰(713.9 eV),Fe³⁺(711.6 eV),Fe³⁺卫星峰(719.2 eV)^[20-21]。根据分峰结果,三组样品的Fe³⁺/Fe排序为MF-GLY>MF-ETH>MF-DIE。较高的Fe³⁺含量有利于催化剂上的电子转移,有利于氧化还原循环反应,从而提高催化剂的NH₃-SCR反应活性^[22]。可以发现MF-GLY催化剂拥有最高的Fe³⁺含量,这与催化剂的活性测试结果一致。说明不同的溶剂环境也会影响催化剂的Fe³⁺含量。

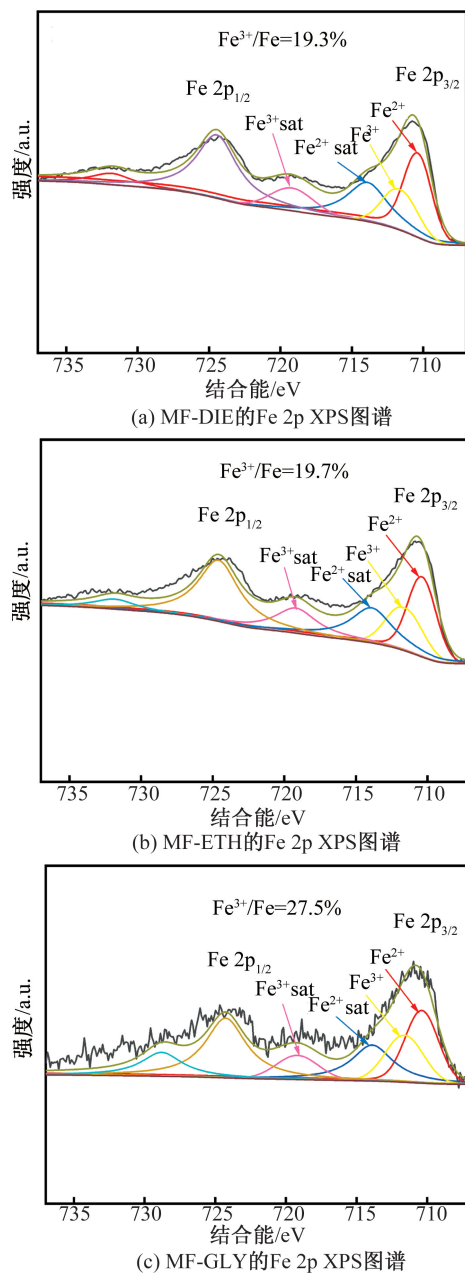


图7 三组催化剂的Fe 2p XPS图谱

Fig. 7 Fe 2p XPS profiles of three groups of catalysts

2.5.3 O 1s XPS 分析

图8对比了三组样品的O 1s XPS。529~530.5 eV属于晶格氧O β ,531~533 eV属于表面吸附氧O α ^[23]。由表2可以得到三组催化剂的O α 含量排序:MF-GLY>MF-ETH>MF-DIE 以往研究发

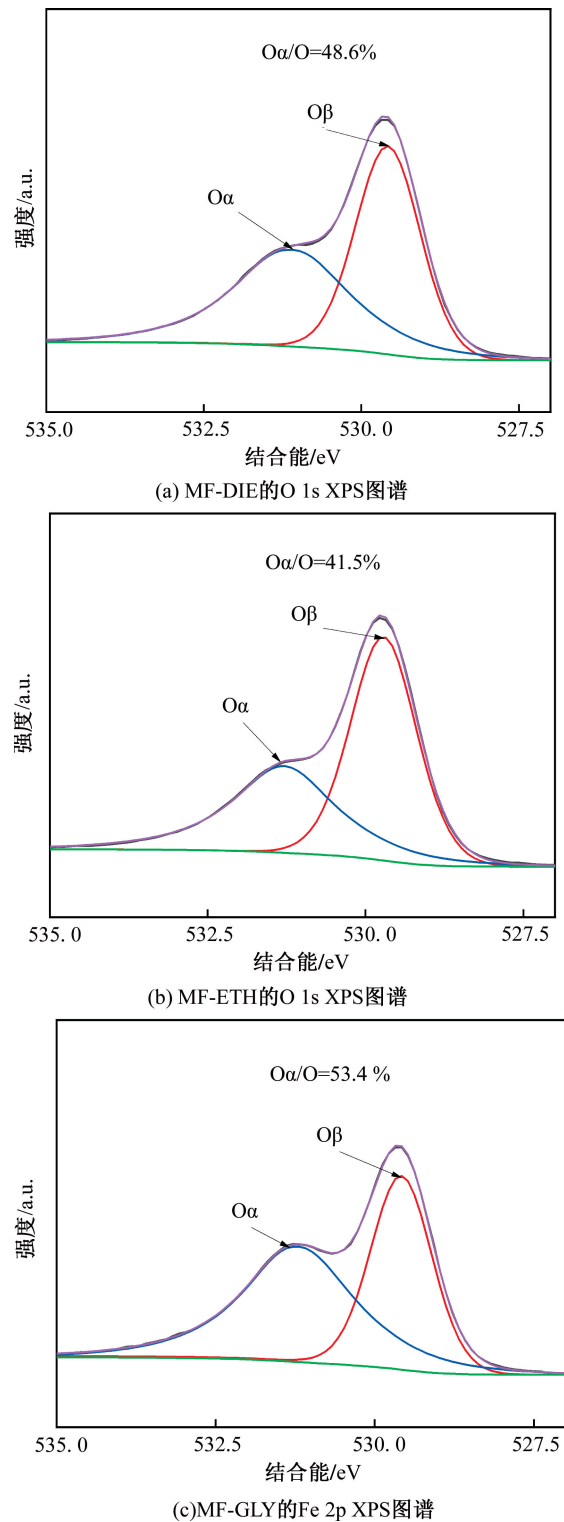


图8 三组催化剂的O 1s XPS图谱

Fig. 8 O 1s XPS profiles of three groups of catalysts

现 Oα 有较高的氧气流动性和氧化性,可以同时促进氨气在位点的吸附以及对 NO 的氧化,从而通过“快速 SCR”反应提高 NO_x 的脱除性能。可以发现, MF-GLY 同样具有最高的 Oα 含量,结合前面的其他元素 XPS 分析,甘油作为反应环境溶剂,能提高催化剂中 Mn⁴⁺、Fe³⁺ 和 Oα 关键价态元素的含量,从而提高催化剂的催化活性。

2.6 催化剂的 TG 表征

对于硫中毒后的催化剂的热分解过程可以分为四个阶段,见图 9 第一阶段:低于 250 °C 的重量损失归因于催化剂表面的 H₂O 解吸^[24-25];第二阶段:250 °C 和 470 °C 之间的峰值对应于硫酸铵的分解^[26-27];第三阶段:约为 470 °C ~ 670 °C 应属于其中的金属硫酸盐分解过程;第四阶段:670 °C 至 900 °C 之间的重量损失与大块金属硫酸盐的分解有关,由此^[28]可以发现,催化剂 MF-DIE 和催化剂 MF-ETH 显示出相似的失重趋势,说明这两组催化剂存在相似热分解过程,而 MF-GLY 催化剂在第一阶段有最大的失重,可能与催化剂内残留的甘油或甘油参与反应的残留物有关。而另外三个阶段都表现出更大的失重,结合前面的表征分析,可能由于催化剂的孔道结构丰富,且有较大的孔体积,因而在中毒过程中,孔道内存储了更多的硫酸盐,从而在硫酸盐的分解阶段出现更大的相对质量损失。

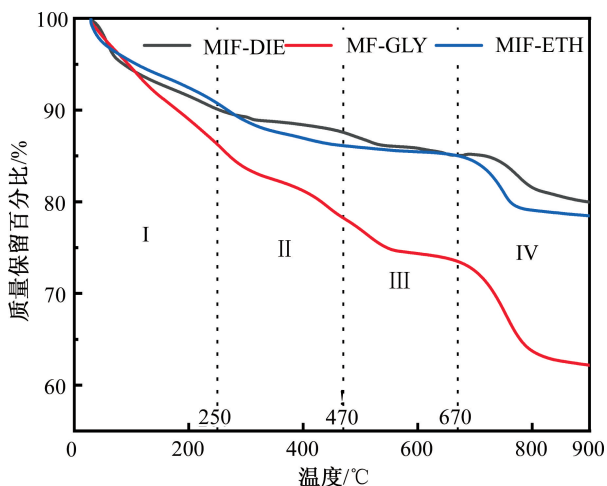


图 9 催化剂的 TG 曲线,催化剂的中毒处理为 [SO₂] = 286 mg/m³, [NO] = 670 mg/m³, [NH₃] = 379 mg/m³, 5% [O₂], 130 °C 下持续中毒 12 h

Fig. 9 TG curves of the catalysts, where the catalysts were poisoned with [SO₂] = 286 mg/m³, [NO] = 670 mg/m³, [NH₃] = 379 mg/m³, 5% [O₂], and at 130 °C for 12 h

3 结论

采用一步共沉淀法制备了 Fe-MnO_x 催化剂,在制备过程中,通过使用不同的溶剂来调整催化剂的反应溶剂环境,探究合成环境的改变对催化剂超低温 NH₃-SCR 性能的影响。对其进行活性测试发现:其在 50 °C 和 GHSV = 30 000/h 的条件下实现了大于 80% 的 NO_x 转化,在抗硫测试中,其耐硫中毒能力几乎是另外两组催化剂的两倍。表征分析发现上述过程对催化剂主要造成以下影响,从而改变活性:

1) 影响微观形貌。通过 SEM 和 BET 表征发现乙醇作为溶剂制备的催化剂出现了严重的团聚和不规则颗粒间的无规则堆叠;去离子水制备的催化剂的部分活性颗粒尺寸大小不规则,而丙三醇制备的催化剂拥有丰富均匀的孔道结构和形状大小规则的活性颗粒。因此丙三醇作为溶剂环境制备的催化剂拥有最大的比表面积和孔体积,对 NH₃-SCR 反应有利。

2) 影响关键元素含量或关键元素价态比例。通过对 Mn、Fe、O 元素的 XPS 分析,得到三种催化剂的关键元素含量,对比发现丙三醇制备的催化剂拥有最高的 Mn⁴⁺、Fe³⁺ 和 Oα 含量,而 Mn⁴⁺ 和 Oα 可以促进“快速 SCR”反应;较高的 Fe³⁺ 利于催化剂上的电子转移,从而促进氧化还原循环反应。

参考文献:

- [1] 王鲁元,程星星,王志强,等. 低温催化脱硝技术的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2222-2235.
- [2] 赵博,干萌,张泽凯,等. 超低温 NH₃-SCR 锰基脱硝催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2021, 29(7): 12-20.
- [3] 闫东杰,郭通,玉亚,等. 以 TiO₂ 为载体的锰铈系低温 SCR 脱硝催化剂抗硫抗水性能研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 353-364.
- [4] 张洪亮,龙红明,李家新,等. 铁基催化剂用于氨选择性催化还原氮氧化物研究进展[J]. 无机化学学报, 2019, 35(5): 754-768.
- [5] YUAN L, HU P, HU B, et al. Metallic and non-metallic components and morphology of iron-based catalytic effects for selective catalytic reduction performance: A systematic review[J]. Molecular Catalysis, 2023, 541: 113113.
- [6] GAO F, KOLLÁR M, KUKKADAPU R K, et al. Fe/SSZ-13 as an NH₃-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164: 407-419.

- [7] YANG J, REN S, SU B, et al. Understanding the dualacting of iron and sulfur dioxide over Mn-Fe/AC catalysts for low-temperature SCR of NO[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 519: 112150.
- [8] DA-WANG W, ZHANG Q L, TAO L I N, et al. Effect of Fe on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature over Mn/CeO₂-TiO₂ catalyst[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(5): 495-500.
- [9] KIM Y J, KWON H J, HEO I, et al. Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 9-21.
- [10] WU Z, JIANG B, LIU Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(4): 347-355.
- [11] ZHIBO X, CHUNMEI L, DONGXU G, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over iron - cerium mixed oxide catalyst: catalytic performance and characterization[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(7): 1258-1265.
- [12] SHEN B, WANG F, LIU T. Homogeneous MnO_x-CeO₂ pellets prepared by a one-step hydrolysis process for low-temperature NH₃-SCR[J]. *Powder Technology*, 2014, 253: 152-157.
- [13] HU X, HUANG L, ZHANG J, et al. Facile and template-free fabrication of mesoporous 3D nanosphere-like Mn_xCo_{3-x}O₄ as highly effective catalysts for low temperature SCR of NO_x with NH₃ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 2952-2963.
- [14] GAO F, TANG X, YI H, et al. Improvement of activity, selectivity and H₂O&SO₂-tolerance of micro-mesoporous CrMn₂O₄ spinel catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 411-424.
- [15] LI W, LI Y, LIU Z, et al. Insight into G-quadruplex-hemin DNzyme/RNzyme: adjacent adenine as the intramolecular species for remarkable enhancement of enzymatic activity[J]. *Nucleic Acids Research*, 2016, 44(15): 7373-7384.
- [16] JIANG L, LIANG Y, LIU W, et al. Synergistic effect and mechanism of FeO_x and CeO_x co-doping on the superior catalytic performance and SO₂ tolerance of Mn-Fe-Ce/ACN catalyst in low-temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106360.
- [17] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, ANDREINI A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3(2-3): 173-189.
- [18] LIU C, SHI J W, GAO C, et al. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 522: 54-69.
- [19] DEVADAS M, KRÖCHER O, ELSENER M, et al. Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR[J]. *Catalysis Today*, 2007, 119(1-4): 137-144.
- [20] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [21] WANG X, WU S, ZOU W, et al. Fe-Mn/Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1314-1323.
- [22] PU Y, YANG L, YAO C, et al. Low-cost Mn-Fe/SAPO-34 catalyst from natural ferromanganese ore and lithium-silicon-powder waste for efficient low-temperature NH₃-SCR removal of NO_x [J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133465.
- [23] YAO X, KONG T, YU S, et al. Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported Mn-based catalysts for NH₃-SCR at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 208-217.
- [24] ZHANG Q, ZHANG J, SONG Z, et al. A novel and environmentally friendly SO₄²⁻/CeO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34: 165-171.
- [25] KUMAR P A, REDDY M P, JU L K, et al. Low temperature propylene SCR of NO by copper alumina catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 291(1-2): 66-74.
- [26] YU J, GUO F, WANG Y, et al. Sulfur poisoning resistant mesoporous Mn-base catalyst for low-temperature SCR of NO with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1-2): 160-168.
- [27] SHU Y, AIKEBAIER T, QUAN X, et al. Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce-Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150: 630-635.
- [28] CHANG H, CHEN X, LI J, et al. Improvement of activity and SO₂ tolerance of Sn-modified MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5294-5301.

(责任编辑 唐彦彦)