



移动扫码阅读

邓悦. Ce 改性 Mn 系催化剂结构及低温催化活性影响研究[J]. 能源环境保护, 2020, 34(2): 37-42.

DENG Yue. Influence on structure property of Ce doped Mn-based catalysts and low-temperature catalytic activity [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 37-42.

# Ce 改性 Mn 系催化剂结构及低温催化活性影响研究

邓悦

(中煤科工集团西安研究院有限公司, 陕西 西安 710077)

**摘要:**采用浸渍法制备了 Ce 改性负载型 Mn 系  $\text{TiO}_2$  催化剂, 考察了 Ce 负载量、反应温度等因素对催化剂效率以及选择性的影响, 利用扫描电镜、氮气物理吸附 ( $\text{N}_2$ -TPD) 等表征手段分析了 Ce/ $\text{TiO}_2$  催化剂催化活性影响机理。结果表明: 改性催化剂在 Ce/Ti 摩尔比为 0.08 的条件下表现出最佳的脱硝效率及 NO 选择性; MnCe(0.08)Ti 催化剂在 180 °C 条件下的脱硝效率超过 85%, 而  $\text{N}_2\text{O}$  体积分数仅为  $24 \times 10^{-6}$  ( $47.1 \text{ mg/m}^3$ ); Ce 的加入优化了催化剂表面的孔隙结构, 比表面积与孔容积分别达到  $121.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; MnCe(0.08)Ti 催化剂在 210 °C 通入体积分数为  $300 \times 10^{-6}$  ( $857.1 \text{ mg/m}^3$ ) 的  $\text{SO}_2$  和 8% 的水蒸气, 连续运行 180 h 过程中的脱硝效率均可保持在 80% 以上, 具有良好的抗硫性和稳定性。

**关键词:**选择性; 催化活性; Ce; 比表面积

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2020)02-0037-06

## Influence on structure property of Ce doped Mn-based catalysts and low-temperature catalytic activity

DENG Yue

(Xi'an Research Institute of China Coal Technology &amp; Engineering Group Corp., Xi'an 710077, China)

**Abstract:** Ce doped Mn-based  $\text{TiO}_2$  catalyst was prepared by impregnation method. The influences of Ce doped and reaction temperature on the efficiency and selectivity of the catalyst were studied. The Ce/ $\text{TiO}_2$  catalyst was characterized by various techniques to study the influence mechanism of catalytic activity, including scanning electron microscopy (SEM),  $\text{N}_2$  absorption-desorption ( $\text{N}_2$ -TPD), etc. The results showed that: the MnCe (0.08) Ti catalyst exhibits the best denitration efficiency and NO selectivity with the optimal Ce/Ti molar ratio of 0.08 at 180 °C; the denitration efficiency is higher than 85%, but the volume fraction of  $\text{N}_2\text{O}$  is only  $24 \times 10^{-6}$  ( $47.1 \text{ mg/m}^3$ ); meanwhile, the addition of Ce element optimizes the pore structure at the surface of the catalyst, which increases the specific surface area and pore volume to  $121.11 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $1.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively; when sulfur dioxide with a volume fraction of  $300 \times 10^{-6}$  ( $857.1 \text{ mg/m}^3$ ) and 8% water vapor are introduced, the denitration efficiency of MnCe(0.08)Ti catalyst can reach 80% during 180 h continuous operation at 210 °C; in addition, MnCe (0.08)Ti catalyst good sulfur dioxide resistance and stability.

**Key Words:** Selective; Catalytic activity; Ce; Specific surface area

## 0 引言

燃煤烟气存在大量的氮氧化物, 包括  $\text{N}_2\text{O}$ 、

$\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$  等, 这些氮氧化物进入空气中, 不仅会引起酸雨、光化学烟雾、温室效应、臭氧层破坏等环境问题<sup>[1-2]</sup>, 而且还会危害人体健康, 引发呼

吸道疾病<sup>[3]</sup>。我国拥有最大的烟气净化市场,不仅电厂尾气排放,特别是矿物加工、化工生产、水泥钢铁等领域,更加亟需进行烟气净化治理<sup>[4]</sup>。目前,选择性催化还原脱硝(SCR)技术因具有布置方式灵活<sup>[5]</sup>、结构简单、脱硝效率高<sup>[6]</sup>等优点,因此,广泛应用于火电厂 NO<sub>x</sub> 的脱除;而高活性、高稳定性的脱硝催化剂是该技术的核心<sup>[7]</sup>。目前,使用最高的商业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性温度集中在 300~400 °C 的温度区间<sup>[8]</sup>;但是该催化剂存在磨损较快、易发生高温烧结、碱金属以及砷中毒等,并且具有本身具有毒性以及不易进行后期处理<sup>[9-10]</sup>等缺点。

研究者针对上述问题开展了广泛的研究。目前主要的研究重点主要集中在低温催化剂的研究上。研究主要针对两个方面:改变催化剂载体类型,将活性组分附着在活性炭材料、分子筛、活性氧化铝等载体上;在不同过渡金属氧化物基础上进一步添加改良活性组分,来制备高效的低温催化剂。

由于 TiO<sub>2</sub> 载体含有大量的 L 酸性位点,利于 NH<sub>3</sub> 分子在低温下的吸附、活化等过程,因此引起了研究者的广泛关注。针对在 Mn 系催化剂催化脱硝反应过程中,影响催化剂脱硝效率的主要因素,国内外专家已经进行了诸多相关实验研究。Yang<sup>[11]</sup> 研究制备了 VO<sub>x</sub>-Cr/TiO<sub>2</sub> 催化剂,发现该催化剂在 160~300 °C 的脱硝效率能达到 95% 以上。Pena<sup>[12]</sup> 与 Smirniotis<sup>[13]</sup> 发现当温度低至 100 °C 时, MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂可以保持较高的脱硝活性;Qi<sup>[14]</sup> 研究发现 NO 的脱除率会随着 Mn 负载量的增加而提高,但当负载量超过 10% 后,继续增

加 Mn 负载量对 NO 脱除率没有促进作用,反而会有抑制作用。Ettireddy<sup>[15]</sup> 研究发现 Mn 的负载量接近分散容量时活性达到最大。张翠平等<sup>[16]</sup> 考察了 MnO<sub>x</sub>/PG 的抗硫性能,结果表明,在低于 300 °C 时 SO<sub>2</sub> 对催化剂具有较强的抑制作用,导致不可逆失活;但是上述催化剂的普遍存在热稳定性较差,抗硫性较差,以及催化剂选择性较差的缺点,因此目前的工业应用价值较小。

本文的研究以 TiO<sub>2</sub> 为载体,硝酸铈为前驱体,通过浸渍法制备催化剂,研究在制备过程中 Ce 负载量对该催化剂结构及催化活性的影响。

## 1 实验系统和方法

### 1.1 实验系统

本实验采用等温反应系统,反应系统如图 1 所示。系统由配气系统、反应系统以及测量系统三部分组成。实验中还还原剂为氨气(NH<sub>3</sub>),模拟烟气成分为工程中 SCR 反应发生区域内烟气的主要成分:氮气(N<sub>2</sub>)、氧气(O<sub>2</sub>)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)与一氧化氮(NO),其中 N<sub>2</sub> 为载气。N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 为 99.99% 的高纯气, NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO 采用以 N<sub>2</sub> 为载气的标气,含量为 3%。烟气与还原剂经过混合后,同时从反应器上方进入。标准工况气体组分: 937.5 mg/m<sup>3</sup> NO (700 ppm), 531.25 mg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (700 ppm), 4% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 作为平衡气,总气流量为 1 L/min, 催化剂用量为 1.0 g。由于 NO 和 NH<sub>3</sub> 的浓度相对较小,因此采用质量流量计来控制,同时采用烟气分析仪对进口浓度校核, N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 采用转子流量计控制。

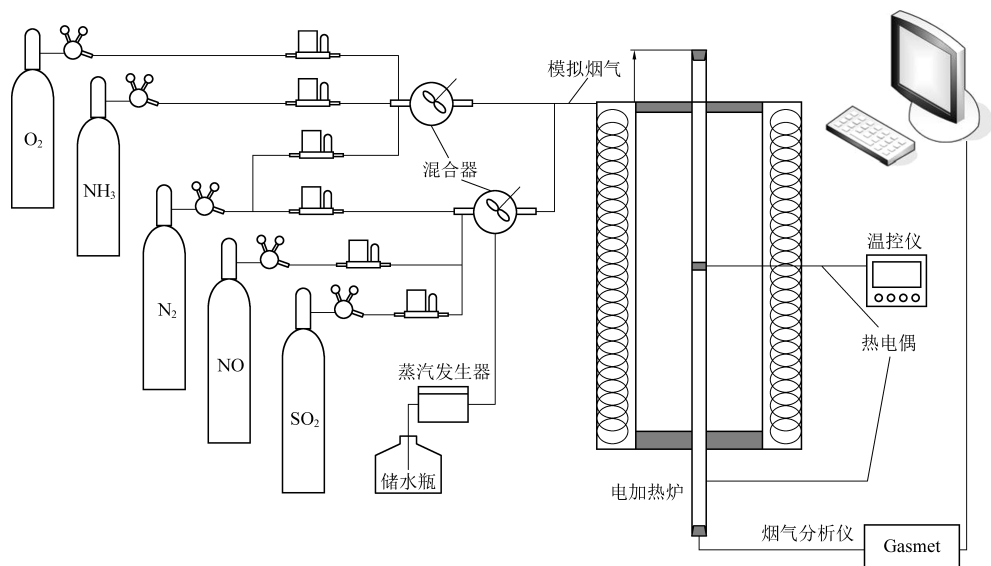


图 1 实验装置示意图

## 1.2 催化剂制备

1) 称取一定量的水合硝酸铈, 溶解于 40 mL 去离子水中, 作为前驱体溶液, 搅拌 30 min;

2) 向溶液中滴加 10 mL 的 50% 硝酸锰溶液, 滴加速率 1 mL/min, 继续搅拌 30 min;

3) 加入 20g  $\text{TiO}_2$  试剂, 20 °C 水浴锅持续搅拌 60 min;

4) 将搅拌完成的溶液, 放入超声波清洗器进行震荡, 40 kHz 震荡 30 min;

5) 90 °C 下继续水浴搅拌, 直至蒸干至泥状; 然后密闭陈化 48 h;

6) 190 °C 干燥 6 h, 然后放入马弗炉中, 在 500 °C 的温度下煅烧 12 h;

7) 将煅烧后的催化剂进行研磨、筛分, 既得实验用催化剂。

## 1.3 催化剂评价标准

通过大量的实际运行工况可知, 锅炉中的 90% 的氮氧化物以 NO 的形式存在, 因此在实验中模拟实际工况时, 采用 NO 来代替实际工况, SCR 催化剂的 NO 脱除率即为脱硝效率, 定义如下:

$$\text{NO 脱除率}(\%) = \frac{\text{NO}_x \text{入口浓度} - \text{NO}_x \text{出口浓度}}{\text{NO}_x \text{入口浓度}} \times 100$$

因此, 只要分别测得反应器进口和出口的  $\text{NO}_x$  浓度, 就可以通过上式求得 NO 脱除率。

对于催化剂的选择性, 以往文献中通常用到公示:

$$\text{N}_2 \text{选择性}(\%) = \frac{\text{N}_2 \text{出口浓度}}{\text{NO}_x \text{入口浓度} - \text{NO}_x \text{出口浓度}} \times 100$$

理论上通过该公式可以计算出催化剂选择性, 但是首先由于本实验中用到的烟气分析仪无法检测  $\text{N}_2$  浓度。其次, 因为 NO 和  $\text{NH}_3$  都可以转化生成  $\text{N}_2\text{O}$ , 且发生转换的 NO 和  $\text{NH}_3$  占其总量的份额未知, 也无法通过差值法求出  $\text{N}_2$  生成量。所以综合考虑, 本实验中仅用  $\text{N}_2\text{O}$  生成量来反映催化剂在进行 SCR 反应时的选择性。  $\text{N}_2\text{O}$  生成量越大, 表明催化剂选择性越差。

## 1.4 催化剂表征方法

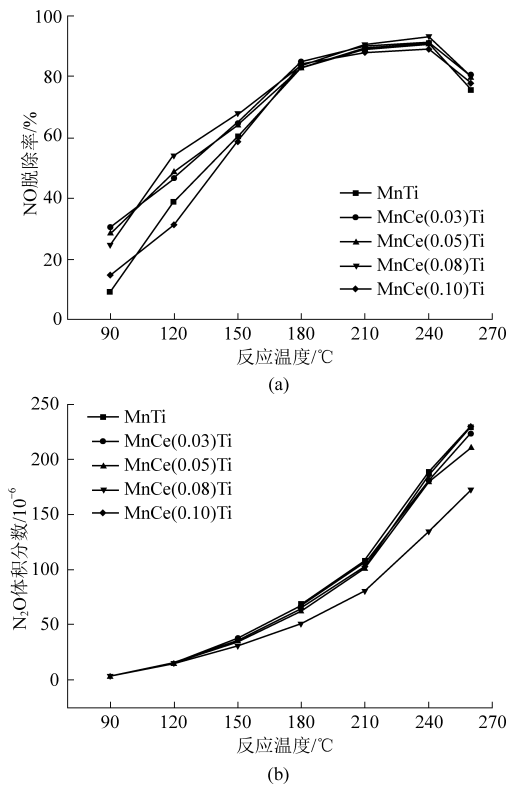
反应系统进出口烟气浓度用烟气分析仪进行检测, 所用仪器为芬兰 GASMET 公司 FTIR DX4000 气体分析仪; 催化剂的表面形貌表征用场发射扫描电子显微镜 (SEM), 所用仪器为捷克 TESCAN 公司的 TESCAN MAIA3LMH 型超高分辨率场发射扫描电镜; 电子微量天平选用瑞士赛多利斯 (Sartorius) 公司的 BP211D 型天平 (精度为

0.01 mg); 催化剂比表面积用贝士德仪器科技有限公司的比表面积与孔径分析仪 (型号 3H-2000 PS2) 进行测定。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 催化剂的活性测试

图 2 给出了掺杂不同 Ce 负载量后 Mn(0.4)/Ti 催化剂的 (a) NO 脱除率和 (b)  $\text{N}_2\text{O}$  生成量变化曲线。选用了四种不同的 Ce 负载量, Ce/Ti 摩尔比分别为 0.03、0.05、0.08 和 0.10。



(反应条件:  $\varphi(\text{NO}) = \varphi(\text{NH}_3) = 700 \times 10^{-6}$ ,  
 $\varphi(\text{O}_2) = 4\%$ , 平衡气  $\text{N}_2$ ,  
 总流量 1 000 mL/min, 空速 50 000  $\text{h}^{-1}$ )

图2 MnCe(x)Ti 催化剂在不同温度下脱硝活性 (a) 及选择性 (b) 的影响

由图 2(a) 可知, Ce 的加入能够提高整个测试区间的 NO 脱除率。添加 Ce 以后, 该催化剂在 90~180 °C 的低温反应段脱硝活性得到了显著提高, 在 120 °C 时, 对于 Mn(0.4)/Ti 催化剂的 NO 脱除率不足 40%, 而当 Ce/Ti 摩尔比为 0.03、0.05 时, 该效率可以达到 50% 以上; 甚至当 Ce/Ti 摩尔比为 0.08, 效率可以达到 60% 以上; 同时从图 2(a) 中还可以看出, 当 Ce 负载量由 0.08 增加到 0.1 时, NO 脱除率随着负载量的增大而出现减少的现象; 由图 2(b) 可知, Mn 系催化剂的选择性均随着反应温度的升高出现下降, 不同催化剂的选择性

能高低为:  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti} > \text{MnCe}(0.05)\text{Ti} > \text{MnCe}(0.03)\text{Ti} > \text{MnCe}(0.1)\text{Ti} > \text{MnTi}$ 。综上所述,从 NO 脱除率以及催化剂的选择性方面考虑,性能最好的催化剂为  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂。

## 2.2 催化剂及其载体的物理性质

催化反应的速率主要取决于催化反应的接触面积以及催化剂的表面活性位等等。因此,为了研究不同 Ce 负载量对  $\text{Mn}(0.4)/\text{Ti}$  催化剂比表面积,孔容积和孔径等微观结构的影响,对催化剂进行氮气等温吸附脱附实验,表 1 为不同 Ce 负载量制备的催化剂的比表面积与比孔容。从表 1 可以看出:掺杂了 Ce 元素后,催化剂均较  $\text{MnTi}$  催化剂的比表面积有了较大幅度的增加,而孔容积和平均孔径有所减小;而  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂具有最高的比表面积及比孔容,分别达到  $121.11 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $1.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。一般而言,比表面积主要由内表面积决定,它是催化剂活性的重要影响因素,在催化剂选择性催化还原反应过程中,反应物首先吸附在催化剂表面的催化活性位上,成为活性态过渡产物,之后在活性位上进行反应,生成吸附态产物,最后从表面吸附位发生脱附,生成最终产物。根据活性中心理论可知,较大的比表面积拥有较多的活性中心,可以提供更多的酸性位点,以提供与反应气接触的机会,从而利于 SCR 反应的进行。

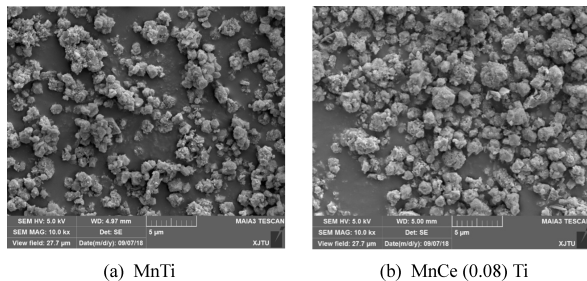
表 1 为不同 Ce 负载量催化剂的孔结构

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔 径/nm
MnTi	83.30	1.29	6.01
MnCe(0.03)Ti	119.49	1.01	4.98
MnCe(0.05)Ti	116.29	0.31	4.71
MnCe(0.08)Ti	121.11	1.71	4.91
MnCe(0.10)Ti	116.16	0.66	4.01

## 2.3 SEM 表征

不同 Ce 负载量下所得催化剂的 SEM 表现形貌见图 3。由图 3 可知,不同 Ce/Ti 摩尔比下煅烧后的催化剂呈现不同的微观形貌。当不添加 Ce 元素时,催化剂块状大颗粒明显相对较多,催化剂表面孔洞与孔隙明显减少;颗粒之间出现粘连与堆积现象;催化剂比表面积较少;催化剂中颗粒小且均匀,相互之间粘连堆积,结构较疏松;当 Ce/Ti 摩尔比为 0.08 时,催化剂中颗粒小且均匀,结构较疏松;不同颗粒之间的粘连度下降,并形成发达的多孔结构;由于脱硝催化反应机理,脱硝反应多发生在催化剂表面的活性位点,较大的比表面积以

及相对疏松的结构具有更多的活性位点。因此,较小颗粒以及多孔结构的催化剂拥有更高的表面积,更多的活性位点,因而脱硝效率相对更高。

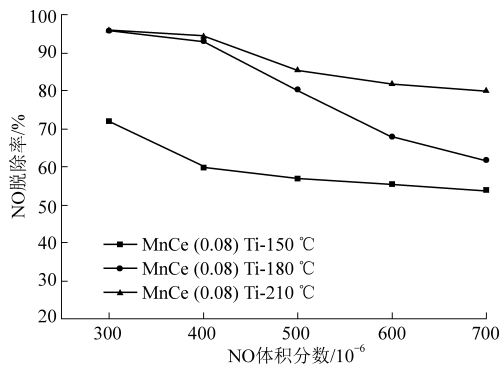


(a) MnTi (b) MnCe(0.08)Ti

图 3 不同 Ce 负载量催化剂的 SEM 图

## 2.4 NO 浓度对脱硝效率的影响

如图 4 所示,为不同反应温度下 NO 浓度对  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂的活性影响。从图中可以看出,随着 NO 浓度的升高,催化剂的催化活性均呈现下降趋势;在初期活性较高这主要是因为初期 NO 浓度较低,该催化剂表面有足够的活性位点,满足 NO、 $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附、脱附;而当 NO 浓度继续升高时,催化剂活性位不能满足脱硝反应需要,造成脱硝效率下降。另外从图中可以看出, $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂在  $210^\circ\text{C}$  的催化活性最强,这主要是因为,在一定温度范围内,不同气体分子的活性较强,有利于在催化剂表面的吸附、解离等,有利于化学反应的进行。



(反应条件:  $\varphi(\text{NO}) = \varphi(\text{NH}_3) = 0 \sim 700 \times 10^{-6}$ ,

$\varphi(\text{O}_2) = 4\%$ ,平衡气  $\text{N}_2$ ,

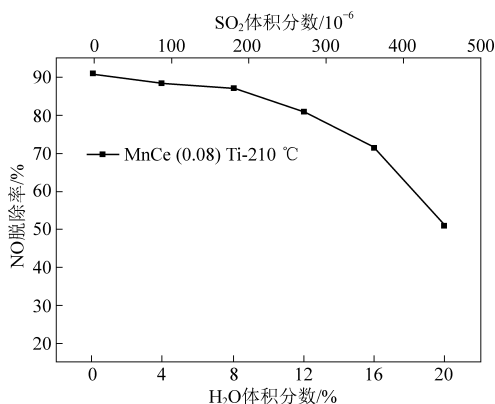
总流量  $1\,000 \text{ mL}/\text{min}$ ,空速  $50\,000 \text{ h}^{-1}$ )

图 4 NO 对  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂不同温度下 SCR 催化活性的影响

## 2.5 $\text{SO}_2$ 和水对脱硝效率的影响

有研究表明,Mn 系催化剂存在抗  $\text{SO}_2$  抗水性能较差,不适用于  $\text{SO}_2$  浓度和  $\text{H}_2\text{O}$  浓度较高的情况。为了进一步研究  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂的抗硫抗水性,在  $210^\circ\text{C}$  以及不同  $\text{SO}_2$  浓度下,对催化剂进行了抗硫性能试验。如图 5 所示为  $210^\circ\text{C}$

时,不同  $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数对  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂活性的影响。



(反应条件: $\varphi(\text{NO})=\varphi(\text{NH}_3)=700\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{O}_2)=4\%$ ,  
 $\varphi(\text{SO}_2)=0\sim 500\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{H}_2\text{O})=0\sim 20\%$ ,  
 平衡气  $\text{N}_2$ ,总流速 1 000 mL/min,空速 50 000  $\text{h}^{-1}$ )

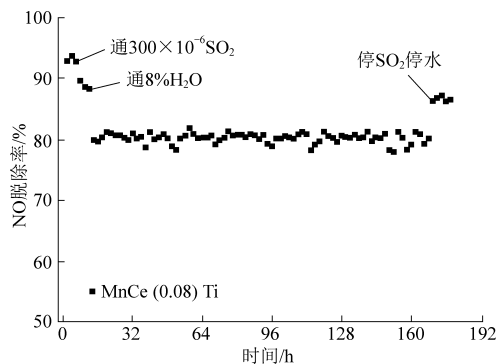
图 5  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂 SCR 催化活性的影响

在进行实验过程中,模拟烟气通入  $\text{SO}_2$  之前,先使催化剂在 210 °C 的反应温度下稳定运行 6 h。从图 5 中可以看出:在 210 °C 时, $300\times 10^{-6}$  (857.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 的  $\text{SO}_2$  浓度下,催化剂的脱硝效率下降较为缓慢,NO 脱除率依然能维持在 80% 左右,但是随着  $\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{SO}_2$  体积分数的持续升高,催化剂的脱硝性能快速下降,当  $\text{H}_2\text{O}$  的体积分数达到 20% 以及  $\text{SO}_2$  体积分数为  $500\times 10^{-6}$  (1 428.5  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 时,NO 脱除率已下降至 50% 左右;这一现象的主要原因是:初期  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浓度的较低,催化剂有足够的表面积以及酸性位点进行反应,对脱硝效率的影响较小,但是随着浓度的持续升高, $\text{SO}_2$  与  $\text{NH}_3$  反应生成的铵盐逐渐增多附着在催化剂表面,堵塞催化剂表面活性位,阻碍催化反应的进一步进行,同时  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_3$  在催化剂表面还存在竞争吸附,大量水蒸气的通入,造成了催化剂的活性位大部分被水分子占有,因此导致催化脱硝效率降低。

## 2.6 长期运行对脱硝效率的影响

图 6 为该催化剂在 210 °C、 $300\times 10^{-6}$  (857.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 的  $\text{SO}_2$  浓度的工况下连续运行 180 h 脱硝效率图。如图 6 所示首先使  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂在不通入  $\text{SO}_2$  的实验工况下先连续稳定运行 6 h,可以看出催化剂的脱硝效率稳定在 92% 左右;这说明  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂具有良好的脱硝效率;当通入  $300\times 10^{-6}$  (857.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 的  $\text{SO}_2$ ,继续运行 6 h 发现此时脱硝效率依然维持在 86% 左

右;继续通入 8% 的水进行 168 h 通硫连续脱硝反应实验,观察发现,该催化剂的脱硝效率出现下降,这主要是因为  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_3$  发生反应生成  $\text{NH}_4\text{-HSO}_4$ ,该物质是一种胶状的固体,附着在催化剂的表面,减少了催化剂的表面活性位,进而降低了脱硝效率,但是通过长期实验观察发现,该催化剂脱硝效率依然长期稳定在 80% 以上,这说明催化剂具有较强的稳定性;停止通入  $\text{SO}_2$  和水后继续观察 6 h,发现该催化剂的脱硝效率又上升至 86% 以上,这是过程主要是由于部分铵盐出现分解,导致催化剂的比表面积增加,同时  $\text{H}_2\text{O}$  和氨气存在竞争吸附的关系,停水后  $\text{NH}_3$  的吸附速率加快,进而导致脱硝效率提高。



(反应条件: $\varphi(\text{NO})=\varphi(\text{NH}_3)=700\times 10^{-6}$ ,  
 $\varphi(\text{SO}_2)=300\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{O}_2)=4\%$ ,  
 平衡气  $\text{N}_2$ 总流速 1 000 mL/min,空速 50 000  $\text{h}^{-1}$ )

图 6 时间对  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂 SCR 催化活性的影响

## 3 结论

(1) 该 Mn 系催化剂的最佳 Ce : Ti 元素摩尔比应在 0.08 : 1,过低以及过高的摩尔比都会使催化剂的脱硝效率下降,同时该摩尔比下该催化剂的选择性最好。

(2) 最佳摩尔比下下, $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂具有最大的比表面积及比孔容,能为催化反应提供更多的表面活性位,有利于反应物的扩散、吸附以及脱附过程,从而提高催化剂的脱硝效率。

(3)  $\text{MnCe}(0.08)\text{Ti}$  催化剂具有很强的抗硫抗水性能,在 210 °C 的温度下、 $300\times 10^{-6}$  (857.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ )  $\text{SO}_2$  以及 8% 的水作用下连续运行 168 h,脱硝效率可以稳定在 80% 左右,具有较强的脱硝稳定性能。

## 参考文献

- [1] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京大气细粒子  $\text{PM}_{2.5}$  的化学组成 [J].清华大学学报(自然科学版),2002,42

- (12): 1605–1608.
- [2] Van Den Hende S, Vervaeren H, Boon N. Flue gas compounds and microalgae: (bio-) chemical interactions leading to biotechnological opportunities [J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30 (6): 1405–1424.
- [3] 杜振, 钱徐悦, 何胜, 等. 燃煤电厂烟气 SCR 脱硝成本分析与优化 [J]. *中国电力*, 2013 (10): 124–128.
- [4] 解伟. 我国煤基活性炭的应用现状及发展趋势 [J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45 (10): 16–23.
- [5] 赵博, 李浙飞, 周卫可, 等. 含砷 SCR 脱硝催化剂再生处理实验研究 [J]. *能源环境保护*, 2019, 33 (2): 25–28.
- [6] 顾卫荣, 周明吉, 马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 31 (9): 2084–2092.
- [7] Li J, Chang H, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over metal oxide and zeolite catalysts—A review [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175 (1): 147–156.
- [8] 史德明, 夏勇军, 胡箭, 等. 焦炉烟气低温脱硝研究进展及对策分析 [J]. *能源环境保护*, 2018, 32 (6): 1–6.
- [9] 云端, 宋蔷, 姚强.  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3/\text{TiO}_2$  SCR 催化剂的失活机理及分析 [J]. *煤炭转化*, 2009, 32 (1): 91–96.
- [10] Wang Z, Zhou J, Zhu Y, et al. Simultaneous removal of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88 (8): 817–823.
- [11] Yang R, Huang H, Chen Y, et al. Performance of Cr-doped vanadia/titania catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36 (8): 1256–1262.
- [12] Peña DA, Uphade BS, Smirniotis PG.  $\text{TiO}_2$ -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ : I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221 (2): 421–431.
- [13] Smirniotis PG, Peña DA, Uphade BS. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with  $\text{NH}_3$  by Using Mn, Cr, and Cu Oxides Supported on Hombikat  $\text{TiO}_2$  [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (13): 2479–2482.
- [14] Qi G, Yang RT. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over iron and manganese oxides supported on titania [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44 (3): 217–225.
- [15] Ettireddy PR, Ettireddy N, Mamedov S, et al. Surface characterization studies of  $\text{TiO}_2$  supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76 (1–2): 123–134.
- [16] 张翠平, 张先龙, 吴雪平, 等. 对  $\text{MnO}_x/\text{PG}$  催化剂低温脱硝的影响机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33 (10): 2686–2693.