

磁性铁钛催化剂的制备及其 NH_3 选择性 催化还原 NO 性能

武超¹, 熊志波¹, 周飞^{1,2}, 白鹏¹, 金晶¹, 丁旭春²

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 江苏国信靖江发电有限公司, 靖江 214500)

摘要: 利用微波热解辅助共沉淀方法制备磁性铁钛复合氧化物催化剂, 探讨了钛掺杂对铁氧化物 SCR(选择性催化还原)脱硝活性的影响规律, 并借助 XRD(X 射线衍射)、 N_2 吸附研究钛掺杂前后铁氧化物晶相和微观孔隙结构的变化趋势. 结果表明: 微波热解辅助共沉淀方法制备的单一铁氧化物表现出强烈的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相, 掺杂钛会提高铁氧化物的稳定性; 当钛掺杂物质的量比为 0.25 时, 铁钛复合氧化物存在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种晶相; 钛掺杂可细化铁氧化物孔径, 增大其比表面积和比孔容, 从而提高其中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能, 合适的钛掺杂物质的量比为 0.25; 在空速比为 60 000/h 条件下, 275~400 °C 区间 $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_x$ 取得了高于 90% 的 NO_x 转化率.

关键词: 选择性催化还原; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 催化剂; NO_x ; 钛

中图分类号: TK 16 **文献标志码:** A

Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 over Magnetic Iron-Titanium Mixed Oxide Catalysts

WU Chao¹, XIONG Zhibo¹, ZHOU Fei^{1,2}, BAI Peng¹, JIN Jing¹, DING Xunchun²

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Jiangsu Guoxin Jingjiang Power Co. Ltd., Jingjiang 214500, China)

Abstract: Magnetic iron-titanium mixed oxide catalysts were prepared through the co-precipitation assisted by microwave-pyrolysis. The influence of Ti doping on the selective catalytic reduction of NO_x over iron oxide was investigated, and the crystal phases and microscopic pore structure of iron oxides after the doping of titanium were also studied by XRD (X-ray diffraction) and N_2 adsorption-desorption test. The results indicate that a strong crystal phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ appears within iron oxides prepared through the co-precipitation assisted by microwave-pyrolysis. The addition of titanium can increase the thermal stability of iron oxide, meanwhile, iron-titanium mixed oxide catalysts show the crystal phase of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ when the molar ratio of Ti is 0.25. The pore size of iron oxides can be refined, and its Brunauer-Emmett-Teller surface and pore volume are increased after the doping of titanium oxide. Thereby its $\text{NH}_3\text{-SCR}$ activity is improved, and the optimum molar ratio of titanium oxide is 0.25. Under the condition of 60 000/h gas hourly space

收稿日期: 2016-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51406118); 国家科技支撑计划(2015BAA04B03); 上海市基础研究重点项目(14JC404800)

第一作者: 武超(1991-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: wuchao1076@163.com

通信作者: 熊志波(1984-), 男, 讲师. 研究方向: 燃煤污染物排放控制. E-mail: xzb328@163.com

velocity, more than 90% of NO_x conversion can be achieved over $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ at the temperature of 275~400 °C.

Keywords: selective catalytic reduction (SCR); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; catalyst; NO_x ; titanium

燃煤所形成的氮氧化物 NO_x (NO 和 NO_2) 是造成酸雨、雾霾及温室效应等环境问题的主要因素^[1-3], 为此, 国家提出了严格的 NO_x 排放指标(燃煤机组 NO_x 排放需低于 100 mg/m³)^[4]. 在众多脱硝技术中, 选择性催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR)因脱硝效率高、副产物少等优点, 已成为现阶段我国应用最广泛的脱硝技术^[5], 而催化剂为其核心. 目前, 商业 SCR 脱硝催化剂为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ ^[6-7], 但其脱硝温度偏高、窗口窄(300~400 °C), 且活性组分钒有剧毒, 易对人类和环境造成毒害作用. 与商用钒钨钛系列催化剂相比, 铁基催化剂具有无毒、抗 H_2O 和 SO_2 毒化能力强、脱硝成本低廉等优点, 是一种极具开发潜力的 SCR 脱硝催化剂^[8-10].

常见铁氧化物主要有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 和 FeO , 其中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝活性最优, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 次之, Fe_3O_4 和 FeO 较差. 目前, 铁基 SCR 脱硝催化剂主要围绕 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行优化改性研究, 得到了具有良好中低温(小于 300 °C) $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能的铁基催化剂^[11-12]. Liu 等^[13] 以硫酸钛和硝酸铁为前驱体制备的 FeTiO_x 催化剂中铁、钛组分存在较强的相互作用, 形成 Fe_2TiO_5 复合氧化物, 促使其表现良好的中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能. 作者前期利用共沉淀法掺杂铈、钛等助剂优化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能, 并将微波水热引入上述催化剂的制备中, 进一步提高了常规铁基催化剂的中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能, 在空速比为 30 000/h 条件下, 微波水热处理后所得到的 $\text{Fe}_{0.80}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 在 150 °C 时 NO 转化率达 90%^[14].

与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更优异的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能^[15]. Liu 等^[16] 研究发现, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更多活性位点, 更易吸附气态 NH_3 , 在 150~300 °C 区间其脱硝活性明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 王栋等^[17] 采用微波热解法制备了纯度较高的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在 325~400 °C, SCR 脱硝效率达到 90% 以上, 优于同方法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 但是, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为亚稳态铁氧化物, 其热稳定性差, 在较低温度下(小于 400 °C)煅烧可能会转变为相对稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 从而限制了其工业应用^[18]. 钛、铈等助剂

掺杂可提高磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的热稳定性, 有利于磁性铁基 SCR 脱硝催化剂的工业应用^[19]. 汪赛奇等^[20] 采用共沉淀法得到了具有良好 As 吸附性能的高热稳定性磁性 Fe-Ti 复合氧化物吸附剂; Yang 等^[21] 以 FeCl_3 , FeSO_4 , TiCl_4 为原料, 氨水为沉淀剂, 通过共沉淀法制备了磁性铁钛复合氧化物催化剂, Ti 掺杂增强了磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的热稳定性, 提高了其高温段(300~400 °C) $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝活性. 因此, 为了拓宽磁性铁基催化剂的制备思路和提高其脱硝性能, 本文以廉价的硫酸亚铁为单一铁源、硫酸钛为钛源, 利用微波热解辅助共沉淀方法得到了具有良好中低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能的磁性铁钛复合氧化物催化剂; 借助 XRD(X 射线衍射)、 N_2 吸附表征手段初步揭示钛掺杂对磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相及微观孔隙结构的作用规律, 探索磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝理论.

1 实验

1.1 催化剂的制备

以硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)、硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)为前驱盐, 氨水(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)为沉淀剂, 微波热解辅助共沉淀制备了一系列磁性铁钛复合氧化物($\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1). x 为 Ti 物质的量与总物质的量比. 按一定物质的量比取铁、钛前驱盐, 在磁力搅拌条件下溶于去离子水中, 得到离子浓度均匀的硫酸亚铁和硫酸钛混合溶液; 将前驱盐溶液反向滴加到一定量的浓度为 2 mol/L 氨水中进行沉淀, 滴定至终点酸碱度 $\text{pH} \approx 9 \sim 10$, 得到沉淀悬浮液; 悬浮液未经老化, 直接过滤并用去离子水洗涤数次得到滤饼, 对滤饼进行微波加热处理(微波功率 210 W, 微波时间 40 min); 将微波处理后的前驱体置于马弗炉中在空气气氛下 500 °C 煅烧活化 5 h 后, 磨碎、筛分, 取粒径为 0.25~0.38 mm 催化剂颗粒备用.

1.2 催化剂的表征

采用岛津 X 射线衍射仪(XRD-6100)对磁性

铁钛复合氧化物进行XRD分析.以Cu靶为辐射线源,X射线波长 $\lambda = 0.154\text{ nm}$,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描步长 0.02° ,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$.

采用Micromeritics Instrument Corporation公司ASAP2020型N₂吸附仪,测试分析磁性铁钛复合氧化物微观孔隙结构,确定其比表面积、比孔容及孔径分布等微观孔隙结构参数.样品首先在300℃下真空脱附处理3 h,以N₂为吸附质,在-196℃下进行测试.利用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算比表面积,通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型分析N₂脱附等温线,得到其比孔容及孔径分布.

1.3 催化剂的活性测试

采用石英管固定床实验台测试磁性铁钛复合氧化物NH₃-SCR脱硝性能^[22].用NO、O₂和N₂模拟工业烟气,NH₃为还原剂,模拟烟气各组分通过转子流量计控制流量,各气体流量根据模拟烟气中各成分比例确定,其中,NO、NH₃的体积分数为0.1%,O₂的体积分数为3.0%,N₂(纯度为99.99%)为平衡气.实验时催化剂量为2 mL,烟气流量为2 000 mL/min,空速比(gas hourly space velocity, GHSV)为60 000/h;利用Model 60i多组分烟气分析仪(赛默飞世尔科技公司)测量活性段进口、出口烟气中NO和NO₂的浓度.NH₃-SCR反应中NO_x转化率计算式定义为

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}} - \varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}}{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}} \quad (1)$$

式中:NO_x为NO与NO₂的总浓度; $\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}$ 和 $\varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}$ 为活性反应器进口、出口处的氮氧化物浓度.

2 结果与讨论

2.1 不同物质的量比的磁性铁钛催化剂SCR脱硝性能

图1为不同钛掺杂物质的量比的磁性铁钛复合氧化物的NH₃-SCR脱硝性能, T 为反应温度.利用微波热解辅助共沉淀法掺杂钛能够显著提高铁氧化物的中低温段(150~300℃)脱硝性能.在本实验工况下,Fe_{0.75}Ti_{0.25}O₂和Fe_{0.5}Ti_{0.5}O₂在250℃时NO_x转化率分别为78.6%和58.5%,比Fe₂O₃NO_x转化率分别高出69和48个百分点;与Fe₂O₃相比,Fe_{0.75}Ti_{0.25}O₂完全转化温度(t_{90} ,NO转化率达90%时的温度)向低温方向偏移了近80℃.TiO₂具有较高的比表面积和良好的NH₃吸附能力^[23-24],掺杂

钛可优化铁氧化物比表面积,增加其表面活性位点,有助于提高其中低温NH₃-SCR脱硝性能.当钛掺杂物质的量比 x 逐渐增大,Fe_{1-x}Ti_xO₂中低温段(150~300℃)NH₃-SCR脱硝活性先增大后减小,且其高温段(300~400℃)脱硝效率稳定在100%,未出现Fe₂O₃高温段NO_x转化率下降的现象.

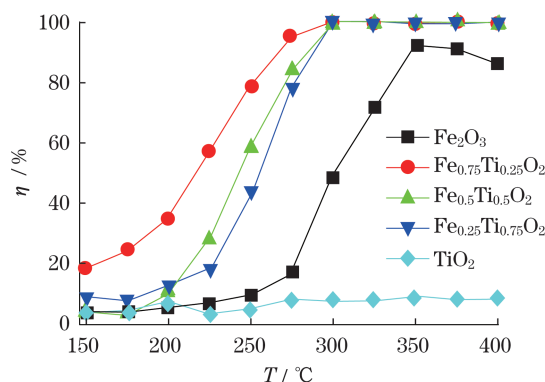


图1 不同物质的量比的铁钛催化剂SCR脱硝性能
Fig.1 SCR performance of Fe_{1-x}Ti_xO₂ catalysts with different molar ratio

2.2 磁性铁钛催化剂XRD分析

为确定钛掺杂对铁氧化物晶相的影响,对Fe_{1-x}Ti_xO₂系列催化剂进行XRD表征,结果如图2所示(见下页).通过与JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)中#33-0664标准卡对比发现,Fe₂O₃在24.1,33.1,35.6,49.4,54.0,62.3°处存在明显的 α -Fe₂O₃晶格衍射峰;当掺杂物质的量比为0.25的钛后,催化剂在35.6,57.2,62.9°处均出现 γ -Fe₂O₃晶格衍射峰(JCPDS#39-1346).前人研究表明,与 α -Fe₂O₃相比, γ -Fe₂O₃处于亚稳定状态,其Lewis酸性位较活泼,易与NH₃中的H原子发生反应,具有较高的NH₃-SCR脱硝活性^[21].因此,利用微波热解共沉淀掺杂Ti可提高 γ -Fe₂O₃的热转变温度,抑制其向 α -Fe₂O₃的转变,得到以 γ -Fe₂O₃为主相的磁性铁钛复合氧化物,提高了其低温脱硝性能(图1).此外,催化剂中 α -Fe₂O₃晶格衍射峰强度明显减弱,未出现钛氧化物的晶格衍射峰,由此可见,钛氧化物以无定形态高度分散于催化剂中或与铁氧化物相互作用形成固溶体^[25].根据Scherrer公式可知,晶体颗粒的直径与其晶格衍射峰的半高峰宽成反比,计算得到Fe_{1-x}Ti_xO₂系列催化剂晶粒大小如表1所示(见下页).由表1可知,Ti掺杂可降低铁氧化物(γ -Fe₂O₃/ α -Fe₂O₃)的结晶度并细化其晶粒,有利于提高铁氧化物的NH₃-SCR脱硝性能.

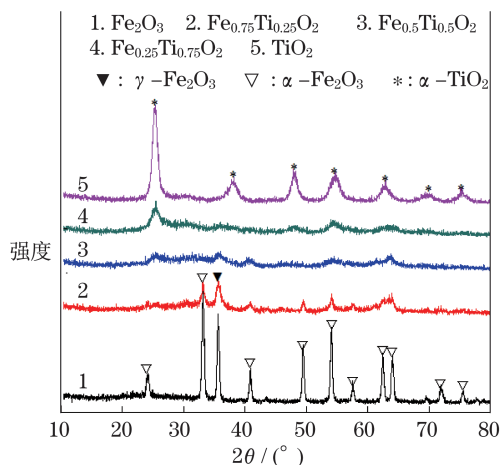


图2 铁钛氧化物催化剂 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ catalysts表1 磁性铁钛催化剂 N_2 吸附测试Tab.1 N_2 adsorption-desorption test of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ catalysts

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	比孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm	晶粒大小/ nm
Fe_2O_3	19.50	0.116	21.4	15.3
$\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	100.96	0.388	12.3	11.7
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	108.45	0.291	7.5	8.2
$\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	140.85	0.276	6.3	6.8
TiO_2	110.33	0.278	7.0	8.9

注: * 晶粒大小是通过公式计算得到的.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

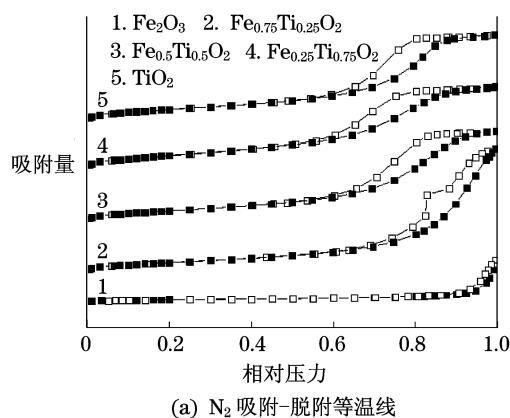
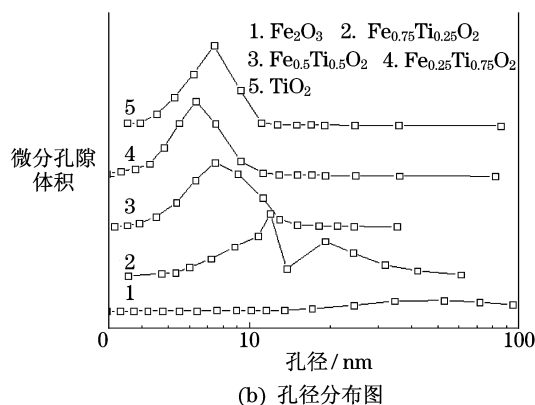
式中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; λ 为 X 射线波长; β 为实测样品衍射峰半高宽度; θ 为衍射角.

当钛掺杂物质的量比 x 增大至 0.5 和 0.75 时, 催化剂中铁钛组分间形成固溶体或以无定形态存在, 但过量的 Ti 会覆盖铁氧化物的部分活性位点, 反而降低了铁钛催化剂 NH_3 -SCR 脱硝活性.

2.3 磁性铁钛催化剂 N_2 吸附测试

利用 N_2 等温吸附-脱附表征了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 系列催化剂的微观孔隙结构, 得到其比表面积、比孔容和平均孔径, 如图 3 和表 1 所示. 图 3(a) 为 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的 N_2 等温吸附-脱附曲线, 依据 IUPAC 分类方法^[26], 与 Fe_2O_3 相比, 磁性铁钛复合氧化物 N_2 等温吸附-脱附曲线均为 IV 类型, 存在 H_2 滞后环, 由此可见, 掺杂钛会促使铁氧化物形成大量的介孔(2~50 nm)和大孔(大于 50 nm)结构, 使 Fe_2O_3 的滞后环闭合点处相对压力值向低压处偏移, 增大了其中微孔(小于 2 nm)的含量. 图 3(b) 也表

明: Ti 掺杂细化了铁氧化物的孔径, 可增大其介孔(2~50 nm)的含量; 当钛掺杂物质的量比为 0.25 时, 催化剂孔径分布呈现双峰结构, 分别集中在 10 nm 和 20 nm 处; 与 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ 相比, $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 具有更加宽泛的孔径分布. 催化剂微孔和中孔可为 SCR 反应提供较大的内表面积和孔容, 而大孔有利于 SCR 反应中物质的传输^[27]. 由此可见, $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 具有合适的微孔、介孔和大孔分布比例, 促使其具有良好的中低温 NH_3 -SCR 脱硝活性.

(a) N_2 吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布图

图3 磁性铁钛氧化物催化剂 N_2 吸附脱附测试Fig.3 N_2 adsorption-desorption test of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ catalysts

由表 1 可知, Ti 掺杂可优化铁氧化物的孔隙结构, 细化其孔径, 增大其比表面积和比孔容. Fe_2O_3 比表面积为 $19.50 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 比表面积高达 $100.96 \text{ m}^2/\text{g}$, 为 Fe_2O_3 比表面积的 5 倍. 随着 Ti 掺杂物质的量比增加, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的平均孔径逐渐减少, 比表面积进一步增大, 而其比孔容逐渐减小. $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 的比表面积小于 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的比表面积, 但其脱硝性能最佳. 由此可见, 比表面积并不是影响磁性铁钛复合氧化物 NH_3 -SCR 脱硝性能的唯一因素.

2.4 磁性铁钛催化剂 SCR 脱硝速率

与NO_x转化率相比,NO_x转化速率更能评价催化剂的NH₃-SCR脱硝性能.图4给出275℃时Fe_{1-x}Ti_xO₂($x=0,0.25,0.5,0.75$ 和1)的NO_x转化速率 φ .275℃时,Ti掺杂物质的量比增加,Fe_{1-x}Ti_xO₂($x=0,0.25,0.5,0.75$ 和1)的NO_x转化速率先增大后减小,与图1结果相一致.将275℃时Fe_{1-x}Ti_xO₂($x=0,0.25,0.5,0.75$ 和1)的NO_x转化速率相对于比表面积进行归一化处理,可得到275℃时催化剂单位比表面积的NO_x转化速率 R_{BET} ,如图4所示. w 为Ti的含量.由图4可知,Ti掺杂会逐渐降低铁氧化物的 R_{BET} ,由此可见,钛掺杂虽然增大了铁氧化物的比表面积,提高了铁活性组分在其表面的分散度,但降低了每平方米比表面积铁活性组分的浓度,使铁氧化物每平方米表面NH₃-SCR活性位点数量减少,进而降低了其单位面积上的NO_x转化速率.

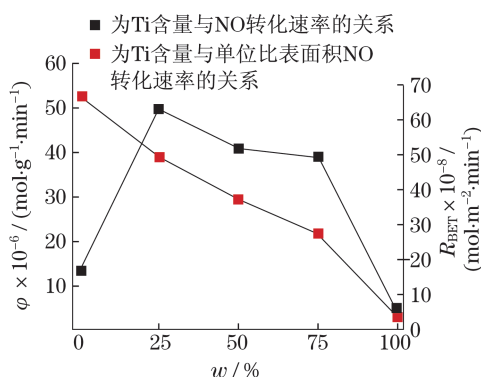


图4 磁性铁钛催化剂NO转化速率

Fig.4 NO conversion rate of Fe_{1-x}Ti_xO₂ catalysts

3 结 论

采用微波热解辅助共沉淀法掺杂钛可提高铁氧化物的热稳定性,得到具有良好中低温NH₃-SCR脱硝性能的磁性铁钛复合氧化物,合适的钛掺杂物质的量比为0.25;空速比60 000/h时Fe_{0.75}Ti_{0.25}O₂在275~400℃取得了高于90%的NO_x转化率;钛掺杂可提高 γ -Fe₂O₃热转变温度,抑制了其向 α -Fe₂O₃的转化,促使Fe_{0.75}Ti_{0.25}O₂中存在 γ -Fe₂O₃和 α -Fe₂O₃两种晶相;且钛掺杂可优化铁氧化物的孔隙结构,细化其孔径,增大其比表面积和比孔容,但降低了铁氧化物单位比表面积的NO_x转化速率.

参考文献:

[1] 张盈文,金晶,张号,等.污泥燃烧过程中NO_x排放特

性的实验研究[J].上海理工大学学报,2015,37(3):233-237.

- [2] CAO F, XIANG J, SU S, et al. The activity and characterization of MnO_x-CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 347-354.
- [3] 蔡森,归柯庭.微波辐射对铁基催化剂低温SCR脱硝活性的影响[J].动力工程学报,2015,35(12):993-997.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB 13223-2011 火电厂大气污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [5] 杨永利,徐东耀,晁春艳,等.负载型Mn基低温NH₃-SCR脱硝催化剂研究综述[J].化工进展,2016,35(4):1094-1100.
- [6] SHEN M Q, LI C X, WANG J Q, et al. New insight into the promotion effect of Cu doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ for low temperature NH₃-SCR performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(44): 35155-35165.
- [7] 赵欣,黄垒,李红蕊,等.过渡金属(Cu, Fe, Mn, Co)改性高分散V₂O₅/TiO₂作为高效NH₃-SCR脱硝催化剂[J].催化学报,2015,36(11):1886-1899.
- [8] XIONG Z B, WU C, HU Q, et al. Promotional effect of microwave hydrothermal treatment on the low-temperature NH₃-SCR activity over iron-based catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 459-466.
- [9] 张光学,周安琪,范海燕,等.铁铈氧化物SCR脱硝催化剂的制备及性能[J].燃料化学学报,2015,43(10):1267-1272.
- [10] 熊志波,金晶,路春美,等.铁基催化剂的微波水热处理对其SCR脱硝性能的影响[J].中国环境科学,2014,34(7):1785-1789.
- [11] 钱怡君,归柯庭,梁辉.负载型Fe-Ce催化剂低温SCR脱硝性能的研究[J].工程热物理学报,2015,36(1):101-105.
- [12] ZHANG R, ZHONG Q, ZHAO W, et al. Promotional effect of fluorine on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CeO₂-TiO₂ catalyst at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 237-244.
- [13] LIU F D, HE H. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over manganese substituted iron titanate catalyst: reaction mechanism and H₂O/SO₂ inhibition mechanism study[J]. Catalysis Today, 2010, 153(3/4):70-76.

- [14] XIONG Z B, HU Q, LIU D Y, et al. Influence of partial substitution of iron oxide by titanium oxide on the structure and activity of iron-cerium mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Fuel*, 2016, 165: 432 – 439.
- [15] MOU X L, ZHANG B S, LI Y, et al. Rod-shaped Fe_2O_3 as an efficient catalyst for the selective reduction of nitrogen oxide by ammonia [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(12): 2989 – 2993.
- [16] LIU C X, YANG S J, MA L, et al. Comparison on the performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(7): 697 – 704.
- [17] 王栋, 张信莉, 路春美, 等. 微波热解制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂及其 SCR 脱硝性能 [J]. *化工学报*, 2014, 65(12): 4805 – 4813.
- [18] 李国平, 吴梅华, 李飞明, 等. Magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 prepared by facile calcination from $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [J]. *结构化学*, 2015, 34(12): 1935 – 1938.
- [19] WU G X, LI J, FANG Z T, et al. FeVO_4 nanorods supported TiO_2 as a superior catalyst for NH_3 -SCR reaction in a broad temperature range [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 64: 75 – 79.
- [20] 汪赛奇, 唐玉朝, 黄显怀, 等. 磁性 Fe-Ti 复合氧化物的制备及其对水中 As(V) 的吸附研究 [J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(5): 160 – 165.
- [21] YANG S J, LI J H, WANG C Z, et al. Fe-Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 : mechanism and structure-activity relationship [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117/118(3): 73 – 80.
- [22] 熊志波, 路春美. 铁铈复合氧化物催化剂 SCR 脱硝的改性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(3): 361 – 367.
- [23] 刘雪松, 吴晓东, 许腾飞, 等. Si 改性对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂 NH_3 -SCR 活性和热稳定性的影响 [J]. *催化学报*, 2016, 37(8): 1340 – 1346.
- [24] KOMPIO P G W A, BRUCKNER A, HIPLER F, et al. A new view on the relations between tungsten and vanadium in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286: 237 – 247.
- [25] 王芳, 姚桂焕, 归柯庭. 铁基催化剂选择性催化还原烟气脱硝特性比较研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(29): 47 – 51.
- [26] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603 – 619.
- [27] LIU F D, HE H. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(40): 16929 – 16936.

(编辑: 石 瑛)