

# Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂低温 同时去除 NO 和氯苯

臧鹏超<sup>1,2</sup>, 吕学枚<sup>1,2</sup>, 刘俊<sup>1,2\*</sup>, 王影<sup>1,2</sup>, 张国杰<sup>1,2\*</sup>, 张永发<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 以活性炭@碳纳米管 (AC@CNTs) 为载体, 通过浸渍法制备了 Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂, 并考察了铁物种的引入对 Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂同时去除 NO 和氯苯 (CB) 活性的影响。利用 SEM、XRD、Raman、FTIR、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂的理化性质进行了表征。结果表明, Mn 物种进入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中形成 Mn-Ce 固溶体促进氧空位的生成, 而催化剂表面存在丰富的 C—H 基团和含氧基团有利于提高催化剂的低温催化活性。与 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs [n(Mn) : n(Ce)=1 : 7] 催化剂相比, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂表面吸附氧的含量和酸位点数量显著增加, 使其具有良好的氧化还原性能和表面酸性。Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在整个温度窗口表现出最高的催化活性, 其中, 在 225~300 °C 范围内, NO 转化率达到 90% 以上, 300 °C 时, CB 转化率达 90%。此外, 当 CB 存在时, 300 °C 时, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的 NO 转化率仍能达到 95%。

**关键词:** 协同; 氯苯; 选择性催化还原; 活性炭; 碳纳米管; Mn-CeO<sub>x</sub> 氧化物催化剂; 催化技术

**中图分类号:** X701; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0933-10

## Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs catalysts for simultaneous removal of NO and chlorobenzene in low temperature

ZANG Pengchao<sup>1,2</sup>, LYU Xuemei<sup>1,2</sup>, LIU Jun<sup>1,2\*</sup>, WANG Ying<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Guojie<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Yongfa<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;  
2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** Carbon@carbon nanotubes (AC@CNTs) was used as support to prepare Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs catalyst by impregnation method. The effect of addition of Fe species on catalytic performance of Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs for the simultaneous nitrogen monoxide (NO) reduction and chlorobenzene (CB) oxidation were investigated. The physical and chemical properties of catalyst were characterized by SEM, XRD, Raman, FTIR, XPS and H<sub>2</sub>-TPR. The results showed that Mn species entered the lattice of CeO<sub>2</sub> to form Mn-Ce solid solution, which promoted the generation of oxygen vacancies. And abundant C—H groups and oxygen-containing groups existing on the catalysts surface were beneficial to improve the low-temperature catalytic activity. Compared with Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs [n(Mn) : n(Ce)=1 : 7] catalyst, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst exhibited better redox properties and surface acidity due to its significantly increased oxygen adsorption content and acid site number. Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst showed the highest catalytic activity throughout the temperature window, with a NO conversion over 90% at 225~300 °C and CB conversion was 90% at 300 °C. In addition, the NO conversion over

收稿日期: 2021-09-17; 定用日期: 2021-12-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210945

基金项目: 博士后科学基金面上资助项目 (2019M660061); 山西省面上青年基金 (201801D221349)

作者简介: 臧鹏超 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1584816294@qq.com。联系人: 刘俊 (1987—), 男, 讲师, E-mail: xinzhou98010@126.com; 张国杰 (1979—), 男, 教授, E-mail: zhgjdoc@126.com。

Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst still reached 95% at 300 °C in the presence of CB.

**Key words:** synergy; chlorobenzene; selective catalytic reduction; activated carbon; carbon nanotubes; Mn-CeO<sub>x</sub> oxide catalyst; catalysis technology

垃圾焚烧等固定源排放的氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 和二噁英 (如氯苯) 造成光化学烟雾、酸雨和雾霾<sup>[1-2]</sup>。因此, 如何有效地控制 NO<sub>x</sub> 和二噁英排放一直是研究的重点。NH<sub>3</sub> 选择性催化还原法 (NH<sub>3</sub>-SCR) 具有高效、选择性高和可靠等优点, 是一种应用广泛的 NO<sub>x</sub> 控制技术<sup>[3]</sup>。目前, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 是最常用的 SCR 催化剂, 在 350~450 °C 下表现出高活性。此外, 许多研究表明, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在去除氯苯 (二噁英的一种通用模拟分子) 方面有较好的效果<sup>[4]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化还原 NO 的最佳温度窗口为 350~450 °C<sup>[5]</sup>, 而催化氧化 CB 的最佳温度窗口为 200~300 °C<sup>[6]</sup>。不重叠的温度窗口导致 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在一定的温度范围内不能有效地同时去除 NO 和 CB。因此, 研制出一种在同一温度范围内同时去除 NO 和 CB 的催化剂具有重要意义。

由于过渡金属氧化物和稀土氧化物具有优异的氧化还原能力和表面酸性, 所以其可作为同时去除 NO 和 CB 的活性组分和助剂。其中, Mn 和 Ce 最受关注<sup>[7-10]</sup>。LIU 等<sup>[11]</sup>制备了一种纯 MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂用于去除 CB, 在 250 °C 时 CB 转化率仅为 40%。GAN 等<sup>[12]</sup>将 CeO<sub>2</sub> 引入 MnO<sub>x</sub> 中, 发现 CeO<sub>2</sub> 的引入提高了催化剂催化氧化 CB 的能力。在 300 °C 时, CB 转化率达到 100%。这是由于 CeO<sub>2</sub> 的掺入增加了催化剂表面氧物种的含量, 提高了氧物种的迁移率。但其 N<sub>2</sub> 选择性较差, 在 300 °C 时 N<sub>2</sub> 选择性只有 60%。且在实际应用中, Mn-Ce 催化剂的水热稳定性不理想, H<sub>2</sub>O 与 MnO<sub>x</sub> 发生反应, 导致活性化合物流失, 表面酸性降低, 直接影响了催化剂对 NO 和 CB 的去除效率。此外, Fe 的加入可以明显提高催化剂表面酸性。CAO 等<sup>[10]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Mn-Fe-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 加入 Fe 增加了 Brønsted 和 Lewis 酸位点的表面酸度, 使 NO 转化为 NO<sub>2</sub> 的能力增强, 从而提高了 NH<sub>3</sub>-SCR 的活性。但对于 Fe-Mn-Ce 催化剂协同去除 NO 和 CB 的催化性能研究很少。鉴于活性炭 (AC) 具有高比表面积、价格便宜等优点, YANG 等<sup>[13]</sup>将 Mn、Ce 负载在活性炭上研究脱硝活性, 制得的催化剂表现出较好的脱硝能力。主要是由于活性组分与活性炭载体相互作用提高了脱硝活性。碳纳米管 (CNTs) 因其独特的一维结构对二噁英具有良好的吸附效果<sup>[13-16]</sup>, 但昂贵的价格限制了碳纳米管的大规模应用, 而本课题组以廉价的煤炭资源为原料制备碳纳米管具有明显的

经济优势<sup>[17]</sup>。

因此, 本文以烟煤为原材料制备活性炭-碳纳米管复合材料, 利用该材料作为载体。通过浸渍法制备了 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂, 利用 SEM、XRD、Raman、FTIR、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 等方法对催化剂组分、结构等物理化学性质进行表征, 考察了催化剂对 NO 和 CB 的同时去除效果。Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在垃圾焚烧等固定源协同去除 NO 和 CB 方面具有一定的潜在应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸锰溶液 (Mn 质量分数为 50%)、九水合硝酸铁、六水合硝酸铈、KOH, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 浓硝酸 (质量分数为 65%), GR, 国药集团化学试剂有限公司; TNM-3 型多壁碳纳米管, 中国科学院成都有机化学研究所; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 江西中科凯瑞环保有限公司; 活性炭, 山西新华活性炭有限公司。去离子水, 自制。

S-3400N 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; D/max2550PC 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; Jobin Yvon T64000 拉曼光谱仪, 法国 Horiba Scientific 公司; ESCALAB250Xi X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AutoChem II 2920 化学吸附仪, 美国麦克仪器公司; Optima 8300 型全谱直读发射等离子体光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; Gasmet DX-4000 光谱仪, 芬兰 Gasmet 公司。

### 1.2 制备

活性炭和碳纳米管复合载体的制备按照文献<sup>[17]</sup>的方法进行。首先, 将烟煤 (中国陕西) 粉碎至 74 μm 以下获得原煤, 将原煤与 KOH 按质量比 1 : 1 混合均匀。取 10 g 混合样置于反应管 (内径 20 mm) 中, 在 N<sub>2</sub> 气氛 (50 mL/min) 下以 10 °C/min 的升温速率加热至 550 °C 恒温 30 min, 后续升温至 900 °C 并恒温 90 min。然后自然冷却至室温。反应结束后, 样品用盐酸溶液 (1 mol/L), 在 80 °C 下搅拌 8 h, 用去离子水冲洗直至中性, 并在 120 °C 干燥 12 h, 获得活性炭@碳纳米管复合载体, 记为 AC@CNTs。

采用浸渍法制备 Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂。以 AC@CNTs 为载体, Mn 和 Ce 的硝酸盐溶液为前驱体。取 10 g AC@CNTs、0.15 g 硝酸锰 (0.95 mmol) 溶液和 2.93 g (6.70 mmol) 六水合硝酸铈置于 100 mL

烧杯中, 加入 40 mL 去离子水。浸渍搅拌 12 h 后, 在 110 °C 的烘箱中干燥 6 h, 然后在 N<sub>2</sub> 下于 500 °C 煅烧 2 h, 得到 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂。其余催化剂制备方法同上, 只需改变硝酸锰溶液和六水合硝酸铈的用量, 将得到的产物分别命名为 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 5)/AC@CNTs 和 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 10)/AC@CNTs 催化剂。其中, Mn 和 Ce 物质的量比分别为 1 : 5、1 : 7 和 1 : 10。

取 10 g AC@CNTs、0.15 g 硝酸锰溶液、2.93 g 六水合硝酸铈和 3.61 g 九水合硝酸铁置于 100 mL 烧杯中, 加入 40 mL 去离子水。浸渍搅拌 12 h 后, 在 110 °C 的烘箱中干燥 6 h, 然后在 N<sub>2</sub> 下于 500 °C 煅烧 2 h, 得到 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂。按照上述方法制备了 Fe、Mn、Ce 共浸渍在商业活性炭和碳纳米管上的催化剂, 分别记为 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/CNTs。此外, 使用商用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂作对比, 通过 ICP-AES 测定其  $n(\text{V}) : n(\text{W}) : n(\text{Ti}) = 1.62 : 1 : 45.41$ 。

### 1.3 催化剂评价

在固定床石英反应器 (内径 6 mm) 中评估催化剂去除 NO 和 CB 的催化性能。将 0.20 g (40~60 目) 催化剂放在固定床石英管反应器中, 进料气的组成为: NO 与 NH<sub>3</sub> 体积分数均为 0.05%, CB 体积分数为 0.005% (使用时), O<sub>2</sub> 的体积分数为 5%, SO<sub>2</sub> 体积分数为 0.01% (使用时), H<sub>2</sub>O 体积分数为 5% (使用时) 和 N<sub>2</sub> 作为平衡气体, 总流量为 200 mL/min, 气体时空速度 (GHSV) 为 60000 h<sup>-1</sup>。所有气相成分的体积分数均通过 Gasmeter 光谱仪进行实时监控。在每个温度点维持 30 min, 取后 10 min 的平均值。使用以下公式计算 NO 转化率、N<sub>2</sub> 选择性和 CB 转化率:

$$\text{NO 转化率}/\% = \frac{\varphi_{\text{NO}}^{\text{in}} - \varphi_{\text{NO}}^{\text{out}}}{\varphi_{\text{NO}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{N}_2 \text{ 选择性}/\% = \left[ 1 - \frac{2\varphi_{\text{NO}}^{\text{out}}}{\varphi_{\text{NO}}^{\text{in}} + \varphi_{\text{NH}_3}^{\text{in}} - \varphi_{\text{NO}}^{\text{out}} - \varphi_{\text{NH}_3}^{\text{out}}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CB 转化率}/\% = \frac{\varphi_{\text{CB}}^{\text{in}} - \varphi_{\text{CB}}^{\text{out}}}{\varphi_{\text{CB}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

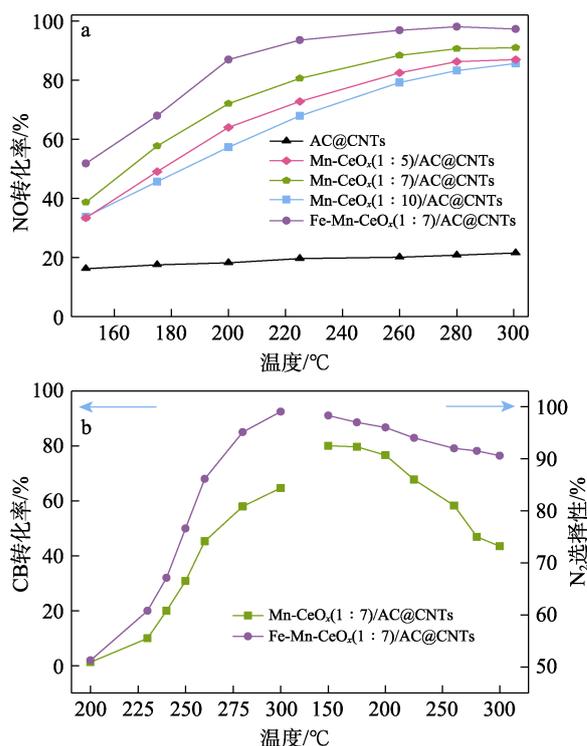
式中:  $\varphi^{\text{in}}$  和  $\varphi^{\text{out}}$  分别代表组分在入口和出口的体积分数, %。

Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的抗水性能在 300 °C 时通入 5% (体积分数) H<sub>2</sub>O 进行测试; 抗 SO<sub>2</sub> 性能在 300 °C 时通入 0.01% (体积分数) SO<sub>2</sub> 进行测试; 催化剂的稳定性在 300 °C 连续反应 32 h 获得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性评价

图 1 为在 150~300 °C 内, (Fe)-Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂去除 NO 和 CB 的催化活性。由图 1a 可以看出, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在低温下表现出最佳的 SCR 活性。Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在 225~300 °C 内, NO 转化率达到 90% 以上。由图 1b 可以看出, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂催化 CB 的 T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> (转化率为 50% 和 90% 的温度) 分别为 250 和 300 °C, 明显优于 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂, 而且在 150~300 °C 内, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 为催化剂时 N<sub>2</sub> 选择性大于 90%, 明显优于 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂。表 1 显示了 CB 对 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂 NO 转化率的影响。当 CB 存在时, 对催化剂的脱硝活性有一定的抑制作用, 但 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在 300 °C 时 NO 转化率为 95%。从图 1c 可以看出, 在 CB 存在时, 与 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/CNTs 催化剂相比, 在 150~300 °C 范围内, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂具有较好的 NO 转化率。此外, 由图 1d 可以看出, 在 240~300 °C 范围内, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂催化的 CB 转化率明显高于商用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂 CB 的转化率。结果表明, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂对 NO 的还原和 CB 的氧化具有较优的活性。



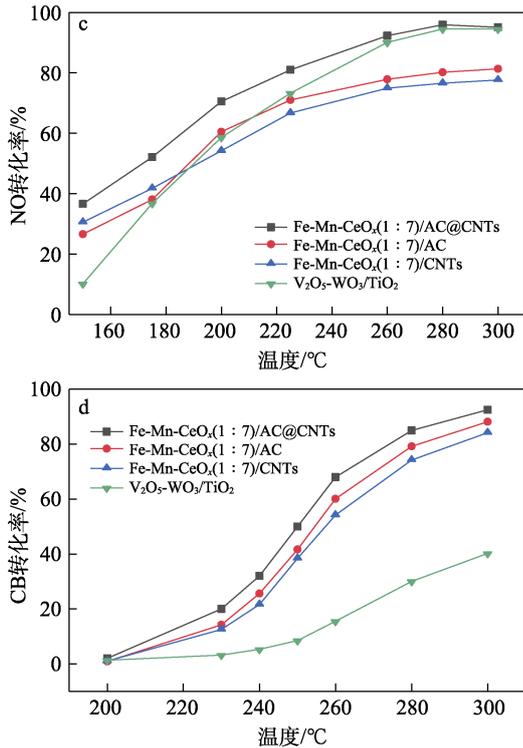


图 1 AC@CNTs 和负载不同活性组分及比例的催化剂的 NO 转化率 (a); Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 CB 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性 (b); 在 CB 存在时, 不同载体类型和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NO 转化率 (c); 不同载体类型和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 CB 转化率 (d)

Fig. 1 NO conversion of AC@CNTs and catalysts loaded with different active components and ratios (a); CB conversion and N<sub>2</sub> selectivity of Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs and Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs (b); NO conversion of different supports and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst in the presence of CB (c); CB conversion of different supports and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst (d)

表 1 有无 CB 存在下, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂催化下的 NO 转化率 (%)

Table 1 NO conversion of Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst with and without the presence of CB(%)

	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
无 CB	52	87	96	97
有 CB	36	70	91	95

### 2.2 TG-DTG 表征分析

烟煤热解所得 AC@CNTs 样品的 TG-DTG 曲线见图 2。由图 2 可知, AC@CNTs 在 250~650 °C 范围内出现两个失重峰。其中, 较大的失重峰失重温度区间为 360~500 °C, 最大失重速率在 394~479 °C 范围, 对应 AC@CNTs 载体中活性炭氧化失重过程。副失重峰失重在 480~700 °C 范围, 最大失重速率在 600 °C 附近。副失重峰表示碳纳米管的氧化失重过程<sup>[17]</sup>。由图 2 可知, AC@CNTs 载体中的碳纳米管

质量分数为 9.89%。

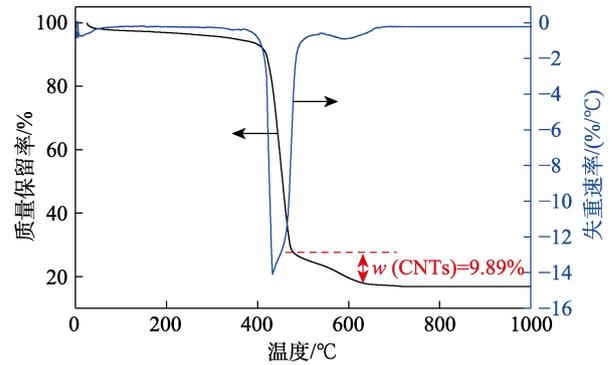


图 2 烟煤热解所得 AC@CNTs 的 TG-DTG 曲线  
Fig. 2 TG-DTG curves of AC@CNTs obtained from bituminous coal pyrolysis

### 2.3 BET 分析

表 2 显示了催化剂的结构性质。可见, AC@CNTs 载体具有较大的比表面积, 为 209 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.22 cm<sup>3</sup>/g, 有利于金属氧化物颗粒的分散。此外, 较大的比表面积为活性物质在催化剂表面提供了丰富的反应单元。当 Mn 和 Ce 物种引入 AC@CNTs 时, Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的比表面积和总孔容均降低。值得注意的是, 掺杂 Fe 物种后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的比表面积在一定程度上增加。这一结果表明, 掺杂 Fe 物种可以减少 Mn-CeO<sub>x</sub> 金属氧化物对 AC@CNTs 载体孔隙结构的影响。

表 2 不同样品的比表面积, 孔容和平均孔径  
Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore size of different samples

	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/ nm
AC@CNTs	209	0.22	3.83
Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/AC@CNTs	180	0.20	3.97
Fe-Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/AC@CNTs	235	0.19	3.75

### 2.4 SEM 分析

图 3 为载体和催化剂的 SEM 形貌图。从图 3a 和 b 可以看出, AC@CNTs 载体呈现出明显的碳纳米管结构, 其中碳纳米管长几十微米, 且直径较为均匀。与 AC@CNTs 载体相比, Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂 (图 2c、d) 表面发生明显变化, 出现明显烧结, 而且碳纳米管发生断裂缠绕, 导致催化剂比表面积减小。从图 2e 可以看出, 掺杂 Fe 物种后, 对催化剂表面破坏明显减小, 并出现明显的孔道, 有利于气体吸附。此外, 碳纳米管并没有发生明显断裂 (图 2f)。根据 SEM 结果可知, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂表现出较高的表面缺陷, 这促进了气体在催化剂上的扩散。

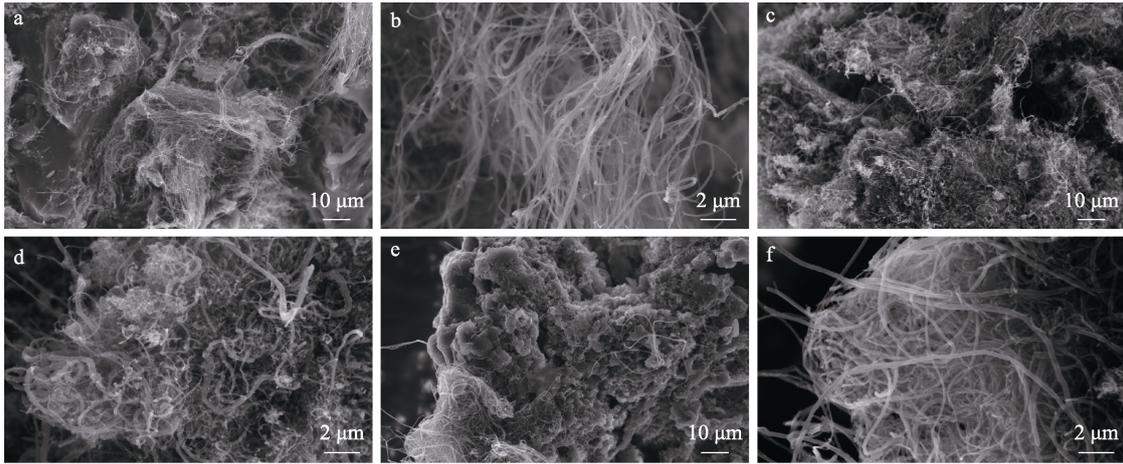


图 3 不同放大倍数下 AC@CNTs (a, b)、Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂 (c, d) 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂 (e, f) 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of AC@CNTs (a, b), Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst (c, d) and Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst (e, f)

2.5 XRD 分析

图 4 为不同样品的 XRD 谱图。

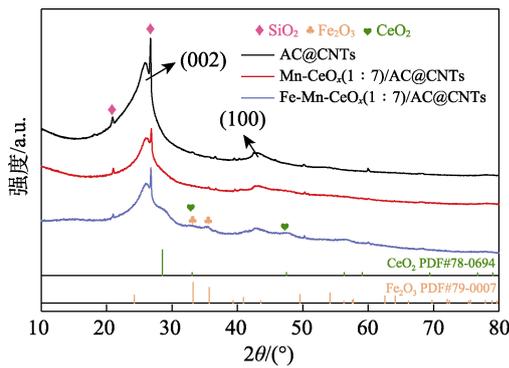


图 4 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of different samples

所有催化剂均在  $2\theta = 26^\circ$  和  $42^\circ$  处有两个衍射峰。 $2\theta = 26^\circ$  处的 (002) 晶面表示层状结构石墨微晶的存在,  $2\theta = 42^\circ$  处的 (100) 晶面则反映了涡轮状石墨结构的存在。催化剂表面的碳纳米管和层状结构的石墨被认为有助于低温氧化 NO 生成 NO<sub>2</sub>, 而 NO 和 NO<sub>2</sub> 的共存会有利于 NO、NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的快速 SCR 反应, 从而显著提高 NO 的去除效率<sup>[18]</sup>。此外, NO<sub>2</sub> 是一种比 O<sub>2</sub> 更强的氧化剂, 从而有利于促进 CB 的氧化反应。负载金属氧化物后, 在  $2\theta = 26^\circ$  和  $42^\circ$  处的衍射峰强度明显下降, 这是由于金属原子的存在对石墨结构或者碳纳米管破坏造成的<sup>[19]</sup>。然而, 在 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂中, 没有 Mn 物种或 Ce 物种的衍射峰, 可能是由于金属氧化物高度分散在 AC@CNTs 表面所致。同时, 引入 Fe 物种后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂出现  $2\theta = 28.4^\circ$  和  $47.5^\circ$  处的衍射峰, 分别属于 CeO<sub>2</sub>

(PDF#78-0694) 的 (111) 和 (220) 晶面, 而  $2\theta = 33.2^\circ$  和  $35.7^\circ$  分别属于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#79-0007) 的 (104) 和 (110) 晶面, 没有发现 Mn 物种的衍射峰。与此同时, 发现 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰变宽, 是由于大离子半径的 Mn 物种进入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中, 同时 CeO<sub>2</sub> 的烧结受到抑制所致, 这证明了 Mn-Ce 固溶体的形成<sup>[2,12]</sup>。固溶体对同时发生的 NO 还原和 CB 氧化的低温催化活性有积极的影响。

2.6 拉曼分析

拉曼光谱用于检测催化剂的表面结构和氧空位, 图 5 为不同样品的拉曼谱图。

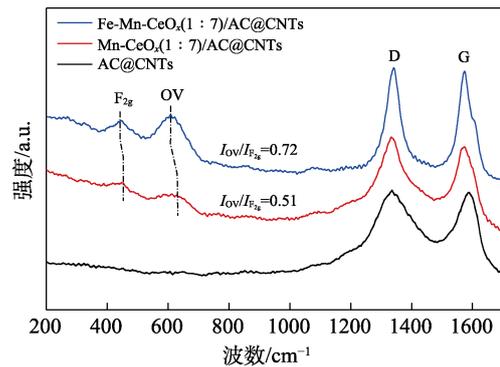


图 5 不同样品的 Raman 谱图

Fig. 5 Raman spectra of different samples

图 5 中, G 波段 ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ) 表示石墨有序的程度, 而 D 波段 ( $1341\text{ cm}^{-1}$ ) 表示结构无序且具有缺陷<sup>[20]</sup>。碳的石墨化程度可以通过 G 带和 D 带 ( $I_G/I_D$ ) 的强度比来评价,  $I_G/I_D$  越大表示样品石墨化程度越高。Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的  $I_G/I_D$  均为 0.92, 小于 AC@CNTs (0.98) 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs (0.97) 的  $I_G/I_D$ , 表明 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 :

7)/AC@CNTs 具有较低的石墨化程度,与 SEM 结果一致。从图 5 可以看出,在  $441\text{ cm}^{-1}$  处检测到的强带可归因于  $c\text{-CeO}_2$  的  $F_{2g}$  振动模式,这可以看作是  $\text{Ce}^{4+}$  周围的氧原子的对称拉伸振动<sup>[21]</sup>。此外,在  $606\text{ cm}^{-1}$  的宽带是缺陷氧吸附的振动特征峰(记作 OV,为氧空位)<sup>[22]</sup>。一般认为,OV 和  $F_{2g}$  峰面积之比 ( $I_{OV}/I_{F_{2g}}$ ) 与 Mn 基催化剂中的氧空位浓度成正比<sup>[21]</sup>。因此,计算了催化剂的  $I_{OV}/I_{F_{2g}}$ ,并在图 5 中列出。可以看出,Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  催化剂的  $I_{OV}/I_{F_{2g}}$  为 0.51,而掺杂 Fe 后 Fe-Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  的  $I_{OV}/I_{F_{2g}}$  为 0.72,  $I_{OV}/I_{F_{2g}}$  明显增加。这说明 Fe、Mn、Ce 之间的协同作用促进了氧空位的生成,从而提高了低温下  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应和 CB 催化氧化性能。

### 2.7 FTIR 分析

不同样品的红外光谱如图 6 所示。结合前人的研究<sup>[23-24]</sup>可知,在  $3435\text{ cm}^{-1}$  强吸收带属于羧基、羟基和化学吸附水的吸附峰。 $2400\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  的吸收带与  $\text{CO}_2$  的结构有关。在  $1645\text{ cm}^{-1}$  的吸收带为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰。 $1465\text{ cm}^{-1}$  处的峰与脂肪族的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动相对应。在  $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  内的条带属于  $\text{C}-\text{O}$  或  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动。发现所有样品中都存在  $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{O}$  振动峰。与 Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  相比,Fe-Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  催化剂在  $1645$  和  $1043\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动峰强度明显增强,这表明 Fe 的掺入增加了含氧官能团的数量。同时,Fe-Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  催化剂在  $1465\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}-\text{H}$  峰强度明显高于 Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  的  $\text{C}-\text{H}$  峰强度。而  $\text{C}-\text{H}$  基团和含氧基团对  $\text{NH}_3$  的吸附有促进作用<sup>[22]</sup>,吸附的  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}$  反应或形成活化的  $\text{NH}_3$ ,从而提高  $\text{NO}$  转化率。

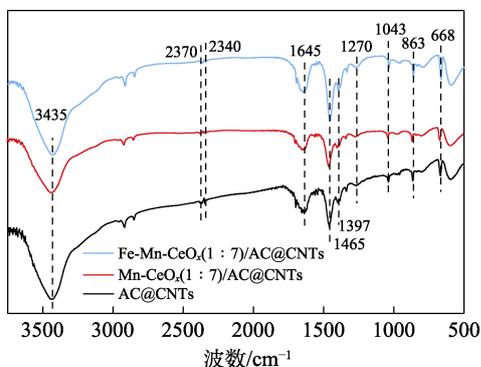


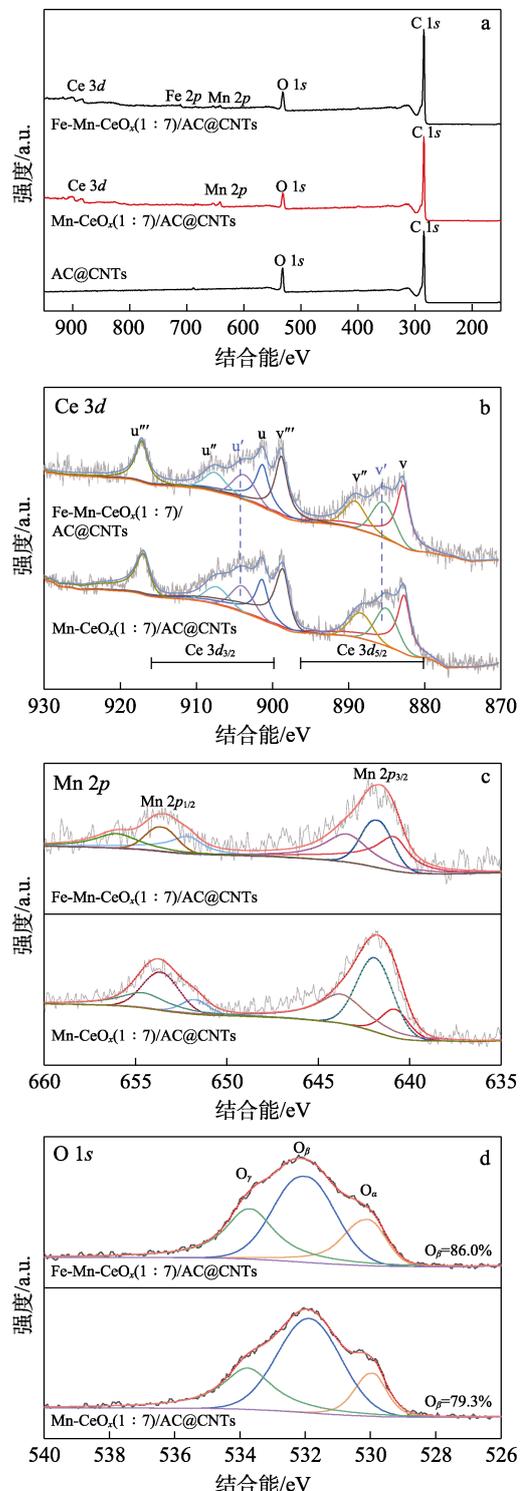
图 6 不同样品的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of different samples

### 2.8 XPS 分析

用 XPS 研究了样品的表面氧化状态、化学组成

和氧物种,如图 7 所示。从图 7a 看出,催化剂中存在 Mn、Ce、Fe、C 和 O 对应的峰。Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  和 Fe-Mn- $\text{CeO}_x(1:7)/\text{AC@CNTs}$  催化剂中均出现了  $sp^2$  杂化碳原子,产生了 C 1s 级谱,证实碳纳米管和石墨晶片的存在,与 XRD 结果一致。



a—全谱; b—Ce 3d; c—Mn 2p; d—O 1s

图 7 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of catalysts

图 7b 为 Ce 3d 的 XPS 谱图,可分为两组自旋

轨道多联体, 分别对应标记 u 的 3d<sub>3/2</sub> 和标记 v 的 3d<sub>5/2</sub>。v、v'、v''、v'''、u、u' 和 u'' 的峰对应于 Ce<sup>4+</sup> 的 3d<sup>10</sup>4f<sup>0</sup> 态, v' 和 u' 峰对应于 Ce<sup>3+</sup> 的 3d<sup>10</sup>4f<sup>1</sup> 态<sup>[12]</sup>, 表示两种价态共存。由 XPS 数据计算得到表面 Ce<sup>3+</sup> 的含量。Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 Ce<sup>3+</sup> 含量为 18.9%, 在掺杂 Fe 后增加到 19.4% (表 3)。同时, CeO<sub>2</sub> 结构中 Ce<sup>3+</sup> 的存在意味着氧空位的形成。显然, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的氧空位较多, 这与之前的拉曼结果一致。此外, 氧空位的存在有利于 NO 分子的解离, 从而在一定程度上提高了催化性能。

图 7c 为 Mn 2p 的 XPS 谱图。Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 峰拟合得到 643.7、641.9 和 640.8 eV 3 个特征峰, 分别对应于 Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup><sup>[13]</sup>。根据表 3 可知, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂上的 Mn<sup>4+</sup> 的含量为 36.0%, 高于 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 34.6%。结果表明, Fe 掺杂后, 有利于还原性 Mn<sup>4+</sup> 物种的形成。较高的 Mn<sup>4+</sup> 表面原子浓度有利于 NH<sub>3</sub>-SCR 和 CB 氧化反应。因此, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂对 NO 的还原和 CB 的氧化均有较好的效果。

图 7d 为 O 1s 的 XPS 谱。O<sub>a</sub> 归类为晶格氧 (O<sup>2-</sup>), O<sub>β</sub> 和 O<sub>γ</sub> 均为表面吸附氧 (O<sup>-</sup> 或 O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub>)。而表面吸附氧在氧化还原反应中起着重要作用, 一般认为是主要的活性物质<sup>[21]</sup>。因此, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂有较高的 O<sub>β+γ</sub> 含量 (86.0%), 所以其具有较好的氧化还原性能。

表 3 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的化学组分

Table 3 Chemical components of Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs and Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs

	Ce <sup>3+</sup> 含量/%	Mn <sup>4+</sup> 含量/%	O <sub>β+γ</sub> 含量/%
Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/AC@CNTs	18.9	34.6	79.3
Fe-Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/AC@CNTs	19.4	36.0	86.0

注: 含量均为分峰面积占总面积的百分比。

表 4 不同催化剂上 H<sub>2</sub>-TPR 的信息

Table 4 H<sub>2</sub>-TPR information on different catalyst

样品名称	还原峰的归属和温度				H <sub>2</sub> 消耗量/ (mmol/g)
	α 峰	β 峰	γ 峰	δ 峰	
Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/ AC@CNTs	MnO <sub>4</sub> →Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T <sub>α</sub> (360 °C)	表面 CeO <sub>2</sub> →Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T <sub>β</sub> (482 °C)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →MnO T <sub>γ</sub> (595 °C)		2.83
Fe-Mn-CeO <sub>x</sub> (1 : 7)/ AC@CNTs	MnO <sub>4</sub> →Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> T <sub>α</sub> (321 °C)	表面 CeO <sub>2</sub> →Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T <sub>β</sub> (427 °C)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →MnO T <sub>γ</sub> (500 °C)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> →FeO T <sub>δ</sub> (640 °C)	3.21

注: T 表示每个峰的中心还原温度。

## 2.9 H<sub>2</sub>-TPR 分析

氧化还原性能是影响 NH<sub>3</sub>-SCR 和 CB 催化氧化活性的一个关键因素。采用 H<sub>2</sub>-TPR 分析了不同催化剂的氧化还原性能, 结果如图 8 所示。根据相关文献<sup>[25]</sup>, 在 200~800 °C 之间, 涉及 MO<sub>x</sub> 和氧化铁物种的还原峰的重叠, 将还原峰解卷积成几个具体的还原峰, 还原峰的归属和温度见表 4。从表 4 可以看出, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的 H<sub>2</sub> 消耗量明显多于 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的 H<sub>2</sub> 消耗量。这表明在整个温度范围内, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂形成的较多的高氧化价态金属氧化物 (Mn 和 Ce) 被 H<sub>2</sub> 还原。因此, 掺入 Fe 物种后促进了 Mn 和 Ce 之间的电子转移。此外, 在 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂中加入 Fe 物种后, MnO<sub>4</sub>→Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原峰、表面 CeO<sub>2</sub>→Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原峰和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→MnO 的还原峰的温度明显向低温方向移动, 这可能与 Mn、Ce、Fe 之间的强烈协同作用有关。之前的研究表明<sup>[26]</sup>, 金属氧化物之间的协同效应可以引起氧缺陷, 从而促进表面氧向晶格氧扩散。LIU 等<sup>[27]</sup>研究证明, Fe 的添加可以增强更多可还原的 Ce 物种形成。FAN 等<sup>[28]</sup>也证明了 Fe 可以提高催化剂的氧化还原性能。因此, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂较高的氧化还原能力有利于低温下 NH<sub>3</sub>-SCR 反应和 CB 的催化氧化。

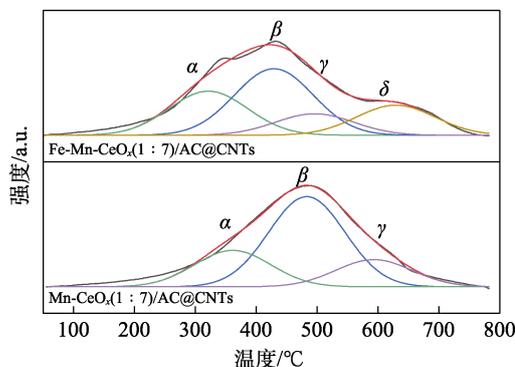


图 8 不同样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图  
Fig. 8 H<sub>2</sub>-TPR spectra of different samples

### 2.10 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

图 9 为不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 结果。从图 9 可以看出, Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 在 50~300 °C 范围内均出现了一个解吸峰, 这表示物理吸附在弱酸位点上 NH<sub>3</sub> 的解吸。在 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 中引入 Fe 物种后, 在 50~300 °C 范围内出现的解吸峰强度并没有明显变化。此外, Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 和 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 在 500 °C 以上的解吸峰属于中强酸位点上化学吸附的 NH<sub>3</sub>。与 Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 相比, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 在 500~1000 °C 范围表现出明显更高的解吸峰强度和更大的 NH<sub>3</sub> 解吸峰面积, 同时中温峰位向低温方向转移。这是由于 Mn、Ce 和 Fe 之间的相互作用导致 Mn—O 和 Ce—O 配位键长度的增加和表面酸度的变化<sup>[12]</sup>。因此, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 在 500~1000 °C 时具有良好的 NH<sub>3</sub> 吸附能力, Fe 的添加明显促进了酸含量的增加, 从而促进 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附和活化, 可以提高 NH<sub>3</sub>-SCR 性能。

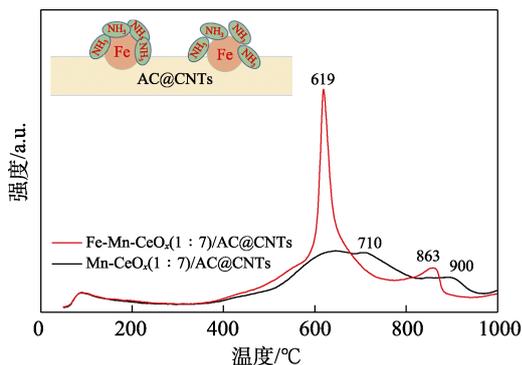


图 9 不同样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图  
Fig. 9 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of different samples

### 2.11 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 对催化剂活性的影响及稳定性分析

低温脱硝催化剂的抗硫、抗水性是实际应用中的一个重要因素, SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 在烟气中的存在是不可避免的。因此, 评估了 300 °C 时 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂对 0.01% (体积分数) SO<sub>2</sub> 和 5% (体积分数) H<sub>2</sub>O 的耐受性, 结果如图 10a 和 b 所示。未加入 0.01% (体积分数) SO<sub>2</sub> 时, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化的 NO 和 CB 转化率分别为 95.0%, 91.0%。当加入体积分数 0.01% SO<sub>2</sub> 时, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 容易受到影响, 但运行 2 h 后 NO 和 CB 转化率分别保持在 65.4% 和 76.3%。在切断 SO<sub>2</sub> 后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化的 NO 和 CB 转化率稳定在 83.6% 和 84.6%, 但没有完全恢复到原始状态, 主要是硫酸盐的沉积和表面羟基的出现造成催化剂不可逆的失活<sup>[29-30]</sup>。此

外, 还对 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 进行了抗水性能测试。结果表明, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的 NO 和 CB 转化率有所下降, 由于 H<sub>2</sub>O 的存在削弱了催化剂对 NO/NH<sub>3</sub> 以及 CB 的吸附能力<sup>[27-28]</sup>, 在切断 H<sub>2</sub>O 后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 NO 和 CB 转化率稳定在 90.2% 和 85.1%。

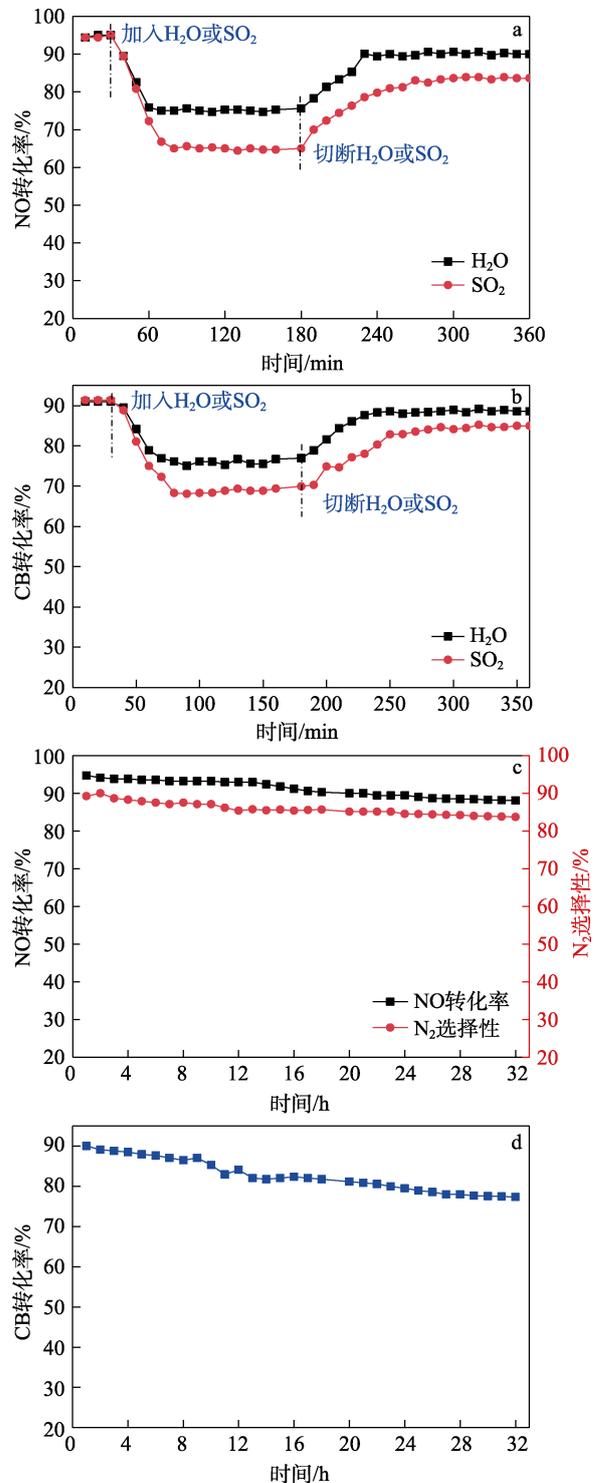


图 10 在 300 °C 下 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂抗水抗硫性能和稳定性测试  
Fig. 10 Water and sulfur resistance and stability test of Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs catalyst at 300 °C

Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的稳定性测试 (300 °C 连续反应 32 h 的活性) 结果见图 10c 和 d。如图 10c 和 d 所示, 反应 32 h 后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 NO 转化率由 94.4% 轻微下降到 88.2%, N<sub>2</sub> 选择性由 89.2% 下降到 83.7%, 而 CB 转化率由 91.3% 下降到 77.4%, 由此说明 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 具有较好的稳定性。在整个实验过程中, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂表现出良好的 NO 和 CB 转化率, 表明 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂具有良好的实际应用前景。

### 3 结论

选用 AC@CNTs 为复合载体, 以 Mn-CeO<sub>x</sub> 为活性组分掺杂 Fe 作为助剂, 采用浸渍法制备了 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>/AC@CNTs 催化剂, 实现了同时还原 NO 和氧化 CB。

Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂表现出最高的催化活性, 在 225~300 °C 范围内, NO 转化率达到 90% 以上, 在 300 °C 时 CB 转化率达 90%。当 CB 存在时, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂在 300 °C 时 NO 转化率达到 95%。Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂的催化活性明显优于商用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂。此外, 在 300 °C 下, 通入体积分数 0.01% SO<sub>2</sub> 运行 2 h 后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 NO 和 CB 转化率分别能达到 65.4% 和 76.3%。此外, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 进行了抗水性能测试。在切断 H<sub>2</sub>O 后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 的 NO 和 CB 转化率稳定在 90.2% 和 85.1%。而且 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂具有较好的稳定性。

对载体和催化剂的结构、形貌、氧化还原性能以及酸性进行了表征和分析。Fe 的加入有助于提高载体比表面积。同时, 大离子半径的 Mn 物种进入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中形成 Mn-Ce 固溶体以及 Fe、Mn、Ce 之间的协同作用促进氧空位的生成, 有利于 N—O 键分解。而且催化剂表面存在丰富的 C—H 基团和含氧基团有利于提高低温 NH<sub>3</sub>-SCR 反应和 CB 氧化活性。

Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂较好的反应活性也与较高的 Ce<sup>3+</sup> 含量、Mn<sup>4+</sup> 含量和表面吸附氧的含量以及较好的氧化还原性能有关。此外, 掺杂 Fe 物种后, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂酸位点数量显著增加。这可能是由于 Fe 物种或其对 Mn/Ce 物种的影响使 Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 催化剂暴露出更多的酸位点, 使其具有良好的氧化还原性能和表面酸性, 表现出良好的低温催化活性。

因此, Fe-Mn-CeO<sub>x</sub>(1 : 7)/AC@CNTs 是一种高效、稳定的催化剂, 具有一定的潜在应用价值。

### 参考文献:

- [1] LI G B, SHEN K, WANG L, *et al.* Synergistic degradation mechanism of chlorobenzene and NO<sub>x</sub> over the multi-active center catalyst: The role of NO<sub>2</sub>, Bronsted acidic site, oxygen vacancy[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119865.
- [2] LIU X G (刘晓刚), FEI H T (费浩天), LIU Y Q (刘奕琦), *et al.* Denitrification performance of Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1845-1849.
- [3] JI S X (纪生晓), ZHANG W J (张玮坚), ZHENG Y Y (郑玉婴), *et al.* Low-temperature combustion synthesis of the Mn-CeO<sub>x</sub> catalyst and its performance in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2019, 47(2): 224-232.
- [4] MARTIN-MARTIN J A, GALLASTEGI-VILLA M, GONZALEZ-MARCOS M P, *et al.* Bimodal effect of water on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts with different vanadium species in the simultaneous NO reduction and 1, 2-dichlorobenzene oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129013.
- [5] KOMPIO P G W A, BRUCKNER A, HIPLER F, *et al.* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 365-377.
- [6] HUANG X, WANG D, YANG Q L, *et al.* Multi-pollutant control (MPC) of NO and chlorobenzene from industrial furnaces using a vanadia-based SCR catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119835.
- [7] ZHA K W, CAI S X, HU H, *et al.* *In situ* DRIFTS investigation of promotional effects of tungsten on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/meso-TiO<sub>2</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> reduction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(45): 25243-25254.
- [8] GAO Z H (高梓寒), MU Y (穆杨), YANG R N (杨润农), *et al.* NH<sub>3</sub>-SCR denitrification performance over bimetal exchanged Cu-Mn/SSZ-39 catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1621-1627, 1692.
- [9] GAN L N, LI K Z, XIONG S C, *et al.* MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for effective NO<sub>x</sub> reduction in the presence of chlorobenzene[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 117: 1-4.
- [10] CAO F, SU S, XIANG J, *et al.* The activity and mechanism study of Fe-Mn-Ce/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Fuel*, 2015, 139: 232-239.
- [11] LIU Y, LUO M F, WEI Z B, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29(1): 61-67.
- [12] GAN L N, SHI W B, LI K Z, *et al.* Synergistic promotion effect between NO<sub>x</sub> and chlorobenzene removal on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30426-30432.
- [13] YANG J, REN S, ZHANG T S, *et al.* Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122398.
- [14] ZHAO X Y (赵西源). Modification research of mesoporous activated carbon for adsorption of PCDD/Fs[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2015.
- [15] ZOU H F (邹海凤). Quantum chemical theory of dioxin adsorption by carbon nanotubes[D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2009.
- [16] FINOCCHIO E, BUSCA G, NOTARO M. A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(1/2): 12-20.