

低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的实验研究

姚桂焕, 张琦, 秦烨, 王芳, 陆芳, 归柯庭*

(东南大学能源与环境学院, 南京 210096)

摘要:在流化床反应器中,以磁性铁氧化物(Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)颗粒为床料,氨为还原剂,进行了中低温 SCR 烟气脱硝实验研究,然后对反应辅加磁场,初步研究磁场对磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 SCR 脱硝的影响,并对床料进行了 XRD 分析.结果表明, Fe_3O_4 的 SCR 活性较差, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SCR 活性较佳,在 250℃ 其催化脱硝效率能达到 90%,但在 250℃ 以上 Fe_2O_3 会对氨的氧化起作用,因而在 250℃ 及以下的邻近温度区间是最佳催化温度区间.此外,在 150~290℃,外加磁场能促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 NO 的吸附,提高脱硝效率,使 250℃ 时的脱硝效率达到 95% 左右,但在 290℃ 以上,则会降低脱硝效率.为了抑制氨的氧化,发挥磁场对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 脱硝的作用,适合在 200~250℃ 低温区间内采用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂进行 SCR 脱硝.

关键词:低温;选择性催化还原;磁性铁氧化物;磁场;脱硝

中图分类号: X511; X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2852-06

Experimental Studies on Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO on Magnetic Iron-based Catalysts

YAO Gui-huan, ZHANG Qi, QIN Ye, WANG Fang, LU Fang, GUI Ke-ting

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO is a new technique needing urgent development in flue gas cleaning. Elementary studies were done about selective catalytic reduction of NO from flue gas on magnetic iron oxides with ammonia at low and medium temperatures in a fluidized bed, such as Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Magnetic field effects for NO removal on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were also researched with low assisted magnetic fields. X-ray diffraction spectroscopy was used to identify and characterize the iron oxides catalysts. Results show that $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is active in SCR at low temperatures, and Fe_3O_4 is apparently less active in SCR than $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, but Fe_2O_3 is also active in ammonia oxidation by O_2 above 250℃. Therefore, the optimal catalytic temperature zone in SCR on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ includes 250℃ and adjacent temperature zone below it. Furthermore, a better NO conversion, which is 90%, is obtained at 250℃ on the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle catalyst. In addition, chemisorption of NO on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is accelerated by assisted magnetic fields at 150-290℃, thus the NO conversion is improved and higher NO removal efficiency of 95% is obtained at 250℃. But the efficiency of NO removal decreases above 290℃ with the magnetic field. It is concluded that $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst is fit to be used in low-temperature SCR of NO with ammonia at 200-250℃, which may suppress oxidation of ammonia and take advantage of positive effects by external magnetic fields.

Key words: low-temperature; selective catalytic reduction (SCR); magnetic iron oxides; magnetic field; NO removal

选择性催化还原(SCR)脱硝技术能大幅降低 NO_x 排放量^[1~3],是一种高效的烟气净化技术.目前,国内外 SCR 脱硝一般在 350~450℃ 的中高温下进行.由于现有锅炉烟气经省煤器和空气预热器后,温度一般降至 200℃ 左右,这给现有中高温脱硝技术的推广应用造成了障碍.为此,迫切希望研究开发低温烟气脱硝技术,使脱硝反应器布置在空气预热器之后,不影响锅炉的整体结构,同时也不影响烟气余热利用.此外,低温 SCR 脱硝的研究还为在 200℃ 左右同时脱硫脱硝提供了可能性.因此,很多学者对低温 SCR 脱硝进行了研究,如采用锰基^[4~10]、铜基^[11~14]、稀土元素(Ce)^[15~19]、铬基^[20~21]等催化剂,但这些催化剂一方面价格较贵,另一方面还容易造成二次污染.所以,本实验以廉价的无载体磁性铁氧化物为催化剂,以氨为还原剂,在流化床反应器中,

研究低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝特性,从而去除采用上述催化剂的弊端,同时能在低温下获得较高的脱硝效率,为低温 SCR 脱硝技术的应用奠定基础,促进磁分离(magnetic separation)^[22]新学科的发展.

1 材料与方法

本实验采用自制的实验系统对流化床中磁性铁氧化物的烟气脱硝特性进行研究.首先进行了流态化实验,获得脱硝实验所需的流化速度,在此基础上,分别采用 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 这 2 种成分的催化剂进行了 SCR 脱硝反应,并对反应前后的催化剂进行了

收稿日期: 2008-11-28; 修订日期: 2009-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(50576013)

作者简介: 姚桂焕(1981~),男,博士研究生,主要研究方向为多相流理论及应用, E-mail: jamiky@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: ktgui@seu.edu.cn

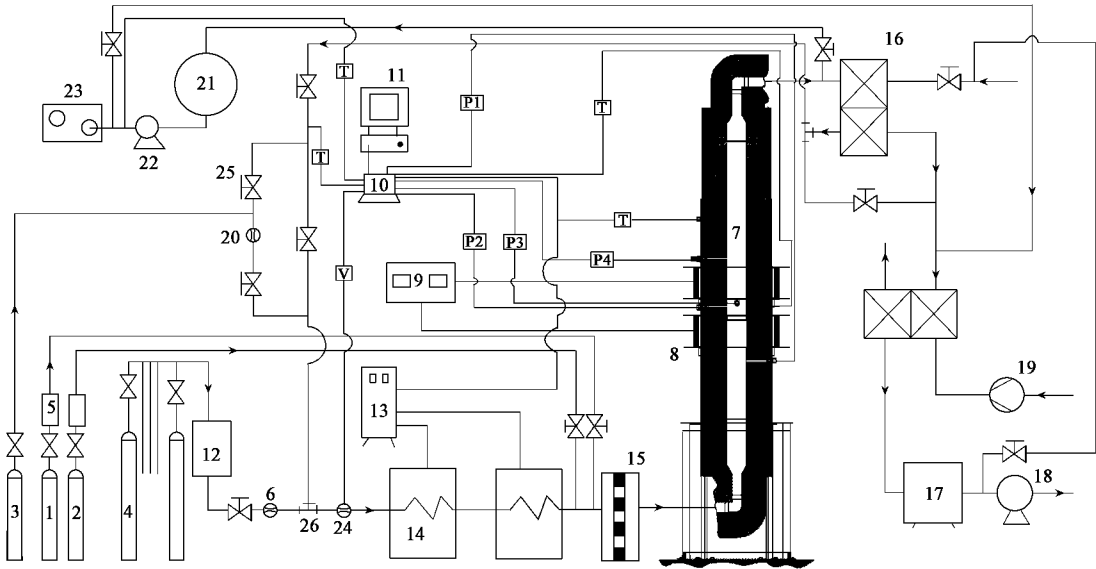
XRD 分析.

1.1 实验系统

如图 1 所示,实验台主要由八大系统组成:烟气配比系统,包括 NO 钢瓶、NH₃ 钢瓶、空气钢瓶、氮气钢瓶、氮气汇集室、多孔板烟气混合室等;烟气驱动系统(引风机),即湿式罗茨真空泵;烟气分析系统,包括在线烟气分析仪、膜片式采样泵、冷却水池等;流量控制与测试系统及压力测量系统,包括 NO 和 NH₃ 气体质量控制器、氨气气体质量流量计、空气质

量流量计、气体靶式流量计、高温水冷压力传感器、Agilent 数据采集仪等;加热与换热系统,包括电加热器、可控硅温度控制柜、螺旋板式换热器、小型高压涡旋风机等;除尘系统,即布袋除尘器;反应发生器,即流化床床体,用 316L 不锈钢制成,内径 100 mm,高 1 000 mm,底部的布风板开孔率为 8.2%,布风板上载有铁氧化物床料;磁场产生系统,由亥姆霍兹线圈和直流稳压电源组成.

1.2 实验物料



1.NO 钢瓶; 2.NH₃ 钢瓶; 3.空气钢瓶; 4.氮气钢瓶; 5.气体质量控制器; 6.氨气气体质量流量计; 7.流化床主体; 8.线圈; 9.直流稳压电源; 10.Agilent 数据采集仪; 11.微机; 12.氮气汇集室; 13.可控硅温度控制柜; 14.电加热器; 15.多孔板烟气混合室; 16.螺旋板式换热器; 17.布袋除尘器; 18.湿式罗茨真空泵; 19.小型高压涡旋风机; 20.空气质量流量计; 21.冷却水池; 22.膜片式采样泵; 23.在线烟气分析仪; 24.气体靶式流量计; 25.阀门; 26.三通

图 1 流化床烟气脱硝试验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of De-NO_x testing from flue gas with a fluidized bed

实验采用合成氨 Fe₃O₄ 球型颗粒催化剂和 Fe₂O₃ 小颗粒催化剂二种物料. 其中,合成氨 Fe₃O₄ 球型颗粒催化剂的平均粒径为 1.118 mm,松装密度为 2.82 g/cm³; Fe₂O₃ 小颗粒催化剂的平均粒径为 0.515 mm,松装密度为 1.0 g/cm³. 采用美国 Micromeritics 仪器公司全自动比表面积及孔隙度分析仪 ASAP2020M 对 Fe₂O₃ 颗粒催化剂进行比表面积(BET)、孔体积及孔大小测定,分析气体为 N₂,温度为 77.55 K,其结果见表 1.

1.3 实验内容

1.3.1 流态化实验

分别以合成氨的 Fe₃O₄ 球型颗粒催化剂、Fe₂O₃ 颗粒催化剂为床料,进行冷态流化实验以及不同温

度下的热态流化实验,获取各自工况下的初始流化速度.

表 1 Fe₂O₃ 颗粒催化剂的比表面积(BET)、孔体积及微孔尺寸

Table 1 BET, pore volume and size of Fe₂O₃ particle catalyst

比表面积(BET) ¹⁾ /m ² ·g ⁻¹	孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	孔径尺寸/nm
90.793 8	0.258 2	11.343 5

1)比表面积由外表面积86.987 4 m²·g⁻¹和微孔面积3.806 4 m²·g⁻¹组成

1.3.2 SCR 脱硝反应实验

实验中模拟烟气的 NO 浓度为 1 339 mg/m³(以 99.95%的高纯 NO 为配气源),O₂ 浓度为 5%(体积分数),其余由平衡气 N₂ 组成,还原剂 NH₃ 按摩尔比为 1 的氨氮比混入烟气中.用德国 MRU-GmbH 便

携式烟气分析仪在反应器后测量烟气中 NO 的浓度. 分别对合成氨的 Fe_3O_4 球型催化剂和 Fe_2O_3 小颗粒催化剂进行无磁场作用的脱硝反应实验, 研究脱硝效率随温度的变化, 然后在 Fe_2O_3 小颗粒催化剂的脱硝反应中, 辅加磁感应强度为 0.015T 的外加磁场, 初步研究磁场对 Fe_2O_3 作为催化剂床料的 SCR 烟气脱硝的影响. 其中, 合成氨 Fe_3O_4 球型颗粒催化剂的静止床层高度为 100 mm, 反应流速为 0.4 m/s; Fe_2O_3 小颗粒催化剂的静止床层高度为 100 mm, 反应流速为 0.1 m/s.

1.3.3 床料催化剂的 XRD 测试分析

采用了 XD-3A 型 X 射线衍射仪, 对反应前后的床料催化剂进行 XRD 测试分析, 获取催化剂的物相. 衍射仪工作环境: 入射光源为 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 入射波长为 0.154 056 nm, 40 kV $\times$ 30 mA.

2 结果与讨论

2.1 Fe_2O_3 催化剂的低温脱硝效力

以 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 催化剂床料时加氨 SCR 脱硝反应实验结果如图 2 所示. 从中可知: 在以合成氨的 Fe_3O_4 催化剂为床料时, 在 250℃ 时, 脱硝效率为 5%, 随着温度的升高, 其脱除效率缓慢增加, 并在 400℃ 时达到最大值 15%, 然后随着温度的继续升高而降低; 在以 Fe_2O_3 小颗粒为床料时, 在 120℃ 时脱硝效率为 30%, 随后其脱硝效率随温度的升高而增加, 在 250℃ 时获得最大值 90%, 然后随着温度的升高逐渐降低, 在 335℃ 时, 降到了 39%. 比较图 2 中 2 种床料催化剂的脱硝效率可知, Fe_3O_4 的 SCR 脱硝活性较弱, 而 Fe_2O_3 具有较强的 SCR 脱硝活性, 并在低温 200 ~ 290℃ 间表现出良好的脱硝效率, 因

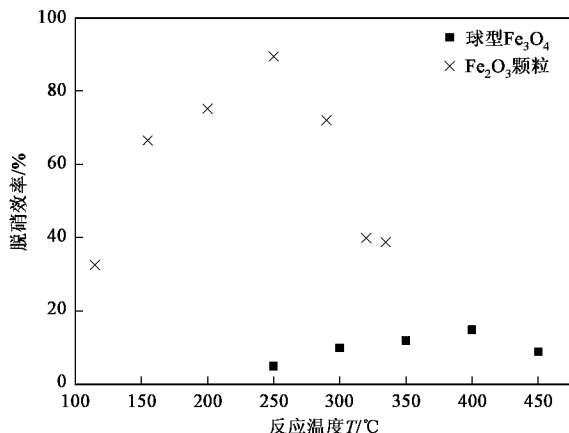


图 2 在 5% O_2 下 Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 上加氨的 SCR 脱硝特性

Fig. 2 Characteristics of NO conversion in SCR with ammonia on Fe_3O_4 and Fe_2O_3 catalysts under 5% O_2

而 Fe_2O_3 催化剂具有较好的低温 SCR 脱硝效力.

图 3 为 Fe_2O_3 作催化剂时脱硝剂氨的氧化特性. 实验配入氨气的浓度为 759 mg/m^3 , Fe_2O_3 小颗粒催化剂的平均粒径为 0.515 mm, 5% 氧气和空气 2 种气氛下的反应流速均为 0.1 m/s. 图 3 表明, 在 Fe_2O_3 颗粒床料上有氧存在的气氛下, Fe_2O_3 对氨的氧化具有催化作用, 在温度超过 250℃ 后氨的氧化急剧增加; 在 450℃ 左右, 烟气中的氨将几乎全部被氧化生成 NO, 反应式为:

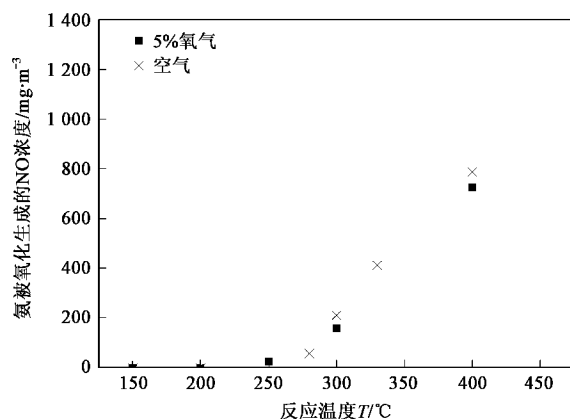
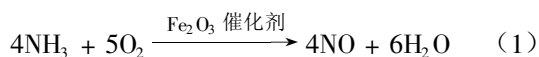


图 3 氨气在 Fe_2O_3 催化剂上的氧化特性

Fig. 3 Characteristics of ammonia oxidation on the Fe_2O_3 catalyst

结合图 2、图 3 可知, Fe_2O_3 催化剂同时具有良好的低温 SCR 活性和较高温度下对氨的氧化催化活性, 从而导致了 250℃ 后其脱硝效率的下降. 因而, 为了获得较高脱硝效率, 避免或减少氨的氧化, Fe_2O_3 催化剂适合用于 250℃ 以下的低温 SCR 脱硝.

2.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 低温 SCR 脱硝效力 XRD 分析

图 4、图 5 分别为 Fe_3O_4 催化剂、 Fe_2O_3 催化剂的 XRD 谱图. 比较图 4 可知, 在升温脱硝反应后, 床料有少量被氧化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 但仍是以 Fe_3O_4 为主. 关于铁氧化物之间的转换, Cornell 等^[23]指出当温度超过 300℃ 后, Fe_3O_4 开始被氧化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 图 4(b) 也说明了这一特点. 因此, 结合图 2 的 Fe_3O_4 的 SCR 脱硝特性, 可以得出, 在温度低于 300℃ 时, Fe_3O_4 在 SCR 脱硝反应中的催化活性较低, 在 300℃ 以后, 随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的生成, 其脱硝效率随之略微增加, 但也较小. 从图 5 中可以看出, 该催化剂为无载体的 Fe_2O_3 催化剂, 以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主, 含有部分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 比较图 5(a)、5(b) 可知, 反应前后催化剂的物相基本不变, 只有少量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由于热转化变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

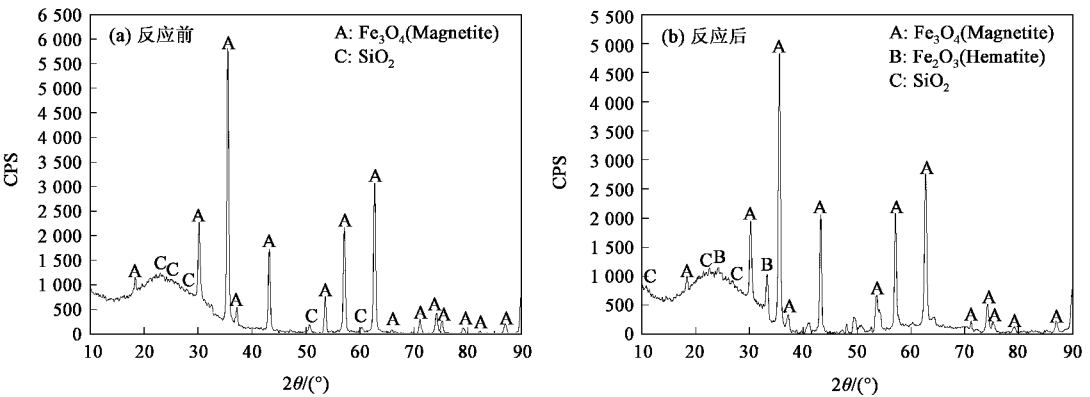


图 4 合成氨 Fe₃O₄ 催化剂为床料时反应前后的催化剂 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns for Fe₃O₄ catalyst which is before and after reaction

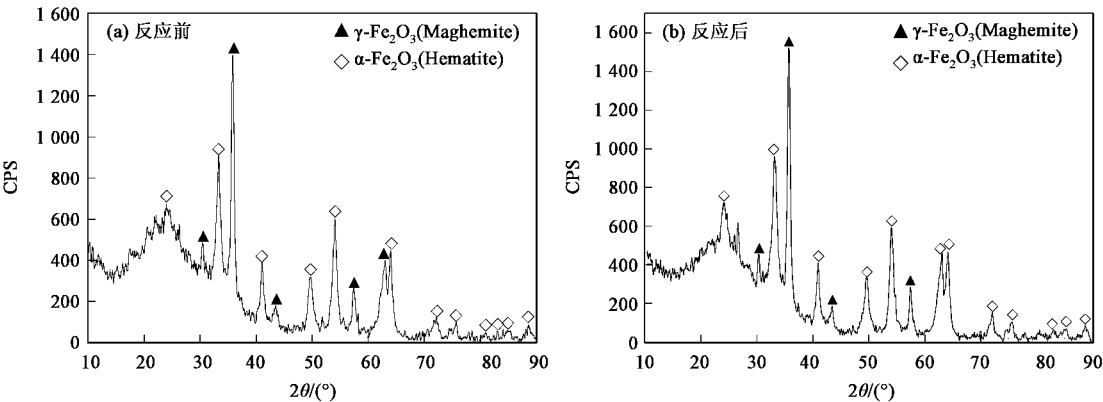


图 5 无载体 Fe₂O₃ 小颗粒催化剂反应前后的 XRD 谱图
Fig.5 XRD patterns for Fe₂O₃ catalyst without carrier before and after reaction

根据 Yi 等^[24]对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SCR 脱硝反应活性的研究, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均具有较强的低温 SCR 催化活性, 且 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 整体 SCR 脱硝特性更强一些, 因此, 无载体的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂更适合于低温 SCR 烟气脱硝, 而且反应前后物态稳定、变化较小. 薛屏等^[25]则指出, 在铁氧化物中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的活性最佳, 并具有较好的低温活性. 可见, 不同的铁基催化剂, 由于各自的价态、物相、晶体结构不同, 在 SCR 脱硝中表现出不同的活性, 而且各自达到最高催化脱硝效率所对应的温度也不同.

2.3 磁场对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂低温 SCR 脱硝反应效率的影响

为了研究磁场对磁性铁氧化物的 SCR 脱硝的影响, 对以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主的小颗粒催化剂作床料的流化床辅加磁感应强度为 0.015T 的磁场, 并与无外加磁场的结果作比较, 如图 6 所示. 从中可以看出, 磁场对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的脱硝反应在 150℃ 能略微促进反

应, 随着温度的升高, 磁场的作用逐渐增强, 在 200℃ 左右达到最大, 并在 250℃ 使脱硝效率达到 95%, 但超过 290℃ 后, 磁场对反应反而起副作用, 降低了脱硝效率. 其原因在于, 在 SCR 脱硝反应中, 磁场激发 Fe_2O_3 催化剂的活性位 Fe^{3+} 的活性, 而活性位 Fe^{3+} 对还原剂氨和反应物 NO 均起活化作用, 并分别对氨与 NO、 O_2 的反应起催化作用, 在 250℃ 之前, 氨与 NO 的脱硝反应占主导, 磁场促进了活性位对氨和 NO 的活化, 从而提高了脱硝效率. 而在 250℃ 之后, 尤其是 290℃ 后, 氨与 O_2 的氧化反应逐渐占主导, 磁场加剧了活性位对氨的氧化作用, 则降低了脱硝效率.

总结磁场强化脱硝的作用, 首先, 在 150 ~ 290℃ 间, 外加磁场能促进磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 NO 的吸附, 提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SCR 脱硝效率, 正如 Delbecq 等^[26]指出: NO 分子属于“开壳”分子, 具有巨大磁矩的磁性金属原子能为 NO 与金属表面间的电子间相互作用

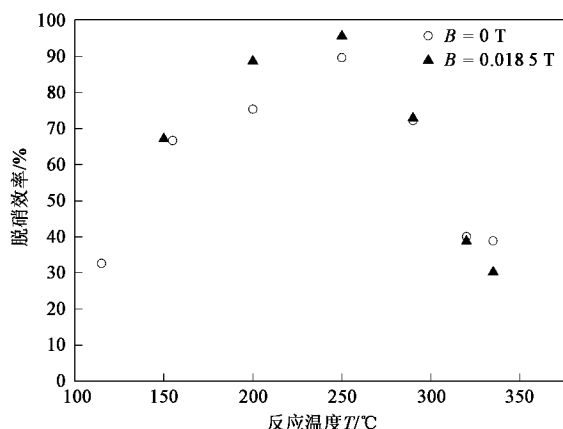


图 6 5% O₂ 下有无磁场的 γ -Fe₂O₃ 催化剂颗粒料的 SCR 脱硝特性

Fig.6 Comparison of NO conversion in SCR with and without magnetic fields for γ -Fe₂O₃ particle catalyst under 5% O₂

提供更多的可能性,因而 NO 能与磁性表面发生更好的作用,促进其在磁性表面的化学吸附.其次,从异相催化反应的控制区考虑,在达到表面本征反应活化所需的温度后,气相到固相表面的扩散传质成为反应的主要控制步骤,辅加的磁场在一定程度上改善了床内气固接触,提高了扩散传质的速率,从而进一步提高了 γ -Fe₂O₃ 催化剂的 SCR 脱硝效率.

3 结论

(1) γ -Fe₂O₃ 催化剂具有良好的低温催化效力.在 250℃ 时,其催化脱硝效率可达 90%,以后随着温度的升高,脱硝效率逐渐降低,这是由于 250℃ 以后,Fe₂O₃ 还会对脱硝剂氨的氧化起催化作用,所以选择 250℃ 以下的低温脱硝能避免或减少氨的氧化.

(2)在 150 ~ 290℃ 间,外加磁场促进了 γ -Fe₂O₃ 对 NO 的吸附,同时改善了床内的流化工况,增强了气固接触,从而提高了 SCR 脱硝效率,并在 250℃ 达到 95% 左右,而 290℃ 以上,由于磁场会促进氨的氧化,则导致了脱硝效率的降低.

(3)为了抑制氨的氧化,发挥磁场对 γ -Fe₂O₃ 脱硝的作用, γ -Fe₂O₃ 催化剂适合在 200 ~ 250℃ 低温区间内进行 SCR 脱硝.

致谢:南京化工集团研究院物理化学催化所制备和提供了本实验所用的 Fe₂O₃ 催化剂,郑州九陵催化剂厂提供了实验所用的 Fe₃O₄ 催化剂,对他们均表示感谢.

参考文献:

[1] Rodenhause R. Choosing selective catalytic reduction as a preferred

technology for the destruction of NO_x[J]. Environ Prog, 1999, 18 (4): 260-266.

- [2] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft reference document on best available techniques for large combustion plants [C]. European Commission, Seville-Spain: March, 2003. 90-117.
- [3] 宣小平,姚强,岳长涛,等.选择性催化还原法脱硝研究进展[J].煤炭转化,2002,25(3):26-31.
- [4] Qi G, Yang R T, Chang R. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over USY-supported manganese oxide-based catalysts[J]. Catal Lett, 2003, 87: 67-71.
- [5] Kang M, Park E D, Kim J M, et al. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperature [J]. Appl Catal A: Gen, 2007, 327(2): 261-269.
- [6] Tang X L, Hao J M, Xu W G, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods [J]. Catal Commun, 2007, 8: 329-334.
- [7] 唐晓龙,郝吉明,徐文国,等.新型 MnO_x 催化剂用于低温 NH₃ 选择性催化还原 NO_x[J].催化学报,2006,27(10):843-848.
- [8] 宣小平,岳长涛,姚强,等.以飞灰为载体的金属氧化物催化剂脱硝研究[J].环境科学学报,2003,23(1):33-38.
- [9] 滕加伟,宋庆英,于岚.低温脱除 NO_x 催化剂的开发[J].工业催化,2003,11(12):29-32.
- [10] Brandhorst M, Zajac J, Jones D J, et al. Cobalt-, copper- and iron-containing monolithic aluminosilicate-supported preparations for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 55: 267-276.
- [11] 韦正乐,黄碧纯,叶代启,等.烟气 NO_x 低温选择性催化还原催化剂研究进展[J].化工进展,2007,26(3):320-325.
- [12] Busca G, Lietti L, Ramis G. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review [J]. Appl Catal B: Environ, 1998, 18: 1-36.
- [13] 刘炜,童志权,罗婕.Ce-Mn/TiO₂ 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒性性能[J].环境科学学报,2006,26(8):1240-1245.
- [14] 沈伯雄,王成东,郭宾彬,等.控制氮氧化物排放的低温 SCR 催化剂及工程应用[J].电站系统工程,2006,22(5):30-34.
- [15] 寻洲,童华,黄妍,等. Mn-Ce-Fe/TiO₂ 低温催化还原 NO 的性能[J].环境科学学报,2008,28(9):1733-1738.
- [16] 沈伯雄,郭宾彬,史展亮,等. CeO₂/ACF 的低温 SCR 烟气脱硝性能研究[J].燃料化学学报,2007,35(1):125-128.
- [17] Qi G, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 44: 217-225.
- [18] Lin Q C, Hao J M, Li J H. Fe promotion effect in Mn/USY for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Chin Chem Lett, 2006, 17(7):991-994.
- [19] Huang J H, Tong Z Q, Huang Y, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 78: 309-314.
- [20] Sil'chenkova O N, Korchak V N, Matyshak V A. The mechanism of

- low-temperature ammonia oxidation on metal oxides according to the data of spectrokinetic measurements [J]. *Kinet Catal*, 2002, **43**(3): 363-371.
- [21] Curry-Hyde E, Baiker A. Amorphous chromia for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, **29**: 1985-1989.
- [22] Karlsruhe Symposium on Magnetic Separation and Nanomagnetism [C]. Germany, Oct. 4-5, 2006.
- [23] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses [M]. (2nd edition) Weinheim: WILEY-VCH, 2003. 402-404.
- [24] Yi L, Busca G, Ramis G, *et al.* Adsorption, activation, and oxidation of ammonia over SCR catalysts [J]. *J Catal*, 1995, **157**: 523-535.
- [25] 薛屏, 沈岳年, 郭清松, 等. 铁-铬系中温变换催化剂的晶型研究[J]. *催化学报*, 1989, **11**(1): 29-35.
- [26] Delbecq F, Sautet P. Interplay between magnetism and chemisorption: a theoretical study of CO and NO adsorption on a Pd₃Mn alloy surface [J]. *Chem Phys Lett*, 1999, **302**: 91-97.