

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.06.2015111002

徐永鹏,张强,陆军,等.天然锰矿/Ce/TiO₂复合催化剂制备及其催化氧化 NO 性能[J].环境化学,2016,35(6):1109-1115

XU Yongpeng, ZHANG Qiang, LU Jun, et al. Preparation and NO catalytic oxidation activity of natural manganese oxide/Ce/TiO₂ composite catalysts[J].Environmental Chemistry,2016,35(6):1109-1115

天然锰矿/Ce/TiO₂复合催化剂制备及其催化氧化 NO 性能*

徐永鹏^{1,2} 张强³ 陆军³ 王涛^{1,2} 陈天虎¹ 朱承驻^{1,2**}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009; 2. 合肥工业大学大气环境与污染控制研究所, 合肥, 230009;
3. 合肥工业大学分析测试中心, 合肥, 230009)

摘 要 以安徽省青阳县出产的天然锰矿作为前驱体,采用等体积浸渍法制备了负载型天然锰矿/Ce/TiO₂复合催化剂,采用 X 射线衍射、比表面积分析及 NO 吸脱-脱附实验等方法对催化剂结构进行表征,探讨了活性组分 Ce 和 Ti 的掺杂比例、催化剂煅烧温度及反应温度等因素对其催化氧化 NO 和抗硫性能的影响.结果表明,经 250 °C 煅烧的天然锰矿同时负载 5% Ce 和 5% Ti 的催化剂具有良好的催化氧化 NO 性能,当烟气温度在 300 °C 及空速 12000 h⁻¹ 条件下,0.1% 的 NO 氧化生成 NO₂ 的产率可达 98%;当配气中单独加入 5% 水蒸气或低浓度 SO₂ (<0.03%) 时,对 NO 转化率几乎没有影响;但同时加入 5% 水蒸气及较高浓度 SO₂ (>0.05%) 时,催化氧化活性下降,停止添加后,其活性仍不能有效恢复.

关键词 天然锰矿, 铈, 二氧化钛, 催化氧化脱硝, 烟气温度.

Preparation and NO catalytic oxidation activity of natural manganese oxide/Ce/TiO₂ composite catalysts

XU Yongpeng^{1,2} ZHANG Qiang³ LU Jun³ WANG Tao^{1,2}
CHEN Tianhu¹ ZHU Chengzhu^{1,2**}

(1. School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China;
2. Institute of Atmospheric Environment & Pollution Control, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China;
3. Center of Analysis & Measurement, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract: With the natural manganese oxide produced in Qingyang County of Anhui Province as the precursor, natural manganese oxide/Ce/TiO₂ composite catalysts were prepared by equivalent-volume impregnation method. Its morphology and structure were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), BET specific surface area and NO temperature-programmed desorption measurement. The influence of Ce and Ti doping ratio, calcinations and reaction temperatures of the composite catalysts on their performance of NO selective catalytic oxidation (SCO) and SO₂ resistance were systematically investigated. The results showed that natural manganese oxide doped with 5% Ce and 5% Ti and calcined at 250 °C had the highest catalytic activity for NO conversion and the NO₂ yield was about 98% in the case of 0.1% NO and 300 °C with space velocity of 12000 h⁻¹. Neither H₂O nor less than 0.03% SO₂ had any adverse impact on the activity, but a decrease of SCO activity was observed after high concentrations (>0.05%) of SO₂

2015 年 11 月 10 日收稿 (Received: November 10, 2015).

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (2014HGCH0007) 资助.

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (2014HGCH0007).

** 通讯联系人, Tel: +86-551-62903990, E-mail: czhu@hfut.edu.cn

Corresponding author, Tel: +86-551-62903990, E-mail: czhu@hfut.edu.cn

were introduced. Simultaneous addition of 5% H₂O and 0.05% SO₂ led to a synergistic poisoning effect, and the catalytic activity was not recovered when these gases were switched off.

Keywords: natural manganese oxide, cerium, titanium, catalytic oxidation denitration, flue gas temperature.

全球的氮氧化物(NO_x)排放量 95%以上来自于化石燃料的燃烧过程,其中 NO 约占 NO_x 总量的 90%以上^[1-2].NO_x 不仅会破坏臭氧层,形成酸雨和光化学烟雾,还会形成二次气溶胶而降低大气能见度,对生态环境及人体健康构成严重的危害^[3-6].因此,NO 排放量的有效控制是急需解决的重要大气污染问题之一.

目前,对于 NO 去除的方法主要有选择性催化还原(SCR)和选择性催化氧化(SCO),前者在市场上应用较广^[7-8],且常用钒钨钛类复合催化剂,表现出良好的 SCR 活性,但其操作温度一般要求为 300—400 °C,操作过程中 NH₃ 的加入量需严格控制,以避免产生氨逃逸而造成二次污染^[9-10].所以越来越多的学者考虑从选择性催化氧化的角度考虑脱硝,使得难以处理的 NO 变成容易处理的 NO₂ 或硝酸盐.Takayasum 等^[11]研究了 γ-Al₂O₃ 负载的过渡金属氧化物和贵金属催化剂,得出 250 °C 下各催化剂的催化氧化 NO 活性为 Pt > Mn > Cr > Co > Ni > Cu > Fe > V > Zn > Mo.Karlsson 等^[12]认为在 250—370 °C 范围内,在 Al₂O₃ 载体上,活性顺序为 CoO > MnO₂ > Fe₂O₃ > CuO.程俊楠等^[13]以硝酸锰作为前驱体制备的 Mn8/ZrO₂/450 催化剂在 300 °C 及空速 15000 h⁻¹ 条件下,NO 转化率可达 84%,表现出了较好的 NO 氧化活性.Kapteijn^[14]也发现锰氧化物在选择性催化还原中拥有很高的催化活性.

本文利用低廉的天然锰矿作为活性成分,并结合 CeO₂ 具有的储氧及氧化还原能力^[15]以及 TiO₂ 的抗 SO₂ 性能^[16],制备高催化活性的复合催化剂并进行脱硝实验,探讨各种因素对其催化氧化性能的影响,以期优化出一种新型的脱硝催化剂.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 实验材料与试剂

实验用天然锰矿购自安徽省青阳县(后文统一用青阳锰矿称呼),硝酸铈(Ce(NO₃)₃ · 6H₂O)、二氧化钛(TiO₂)均为分析纯,购自天津市光复精细化工研究所;实验用气体均由南京特种气体有限公司提供.

1.2 催化剂制备

催化剂采用等体积浸渍法制备,将适量磨成粉末(200 目)的青阳锰矿分别与适量的硝酸铈及二氧化钛混合,加适量蒸馏水,磁力搅拌 30 min,待其陈化 24 h 后再次搅拌 30 min,随即放置在烘箱中 105 °C 下烘干,冷却至室温后粉碎筛分,把获得的 40—60 目颗粒在 250 °C 空气中焙烧 2 h,自然冷却后备用.1% Ce 和 1% Ti 分别表示以 Ce 和 Ti 元素占制备好的催化剂的质量分数为 1%,同样方法制得不同活性组分不同负载量下的催化剂.

1.3 催化剂表征

催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD)在 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上测定,以 CuKα 为辐射源,管电压 50 kV,管电流 100 mA,扫描速率 4°·min⁻¹,扫描范围 2θ = 3°—70°;比表面积(BET)和总孔体积用美国 Quantachrome NOVA3000e 型比表面积分析仪测定;NO 吸附-脱附实验通过在线质谱仪(Hiden QIC-20 型)进行.

1.4 催化剂活性测试方法

催化剂的活性测试在固定床石英玻璃反应器(φ = 10 mm)中进行,实验装置如图 1 所示.催化剂置于反应器中部,反应温度由管式电炉通过温控器控制.每次实验时催化剂取 1.5 g,为避免对反应产物分析的影响,模拟烟气基本组成为 3% O₂ 及 0.1% NO,用惰性气体 Ar 作为载气^[7,13,15],总流量为 100 mL·min⁻¹,反应空速(GHSV) 12000 h⁻¹,反应器的入口及出口 NO_x 浓度用英国凯恩公司生产的 KM9106Y 烟气分析仪进行检测.催化剂脱硝活性以 NO 转化率(η_{NO})表示:

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 及 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 分别代表 NO 的进口和出口浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

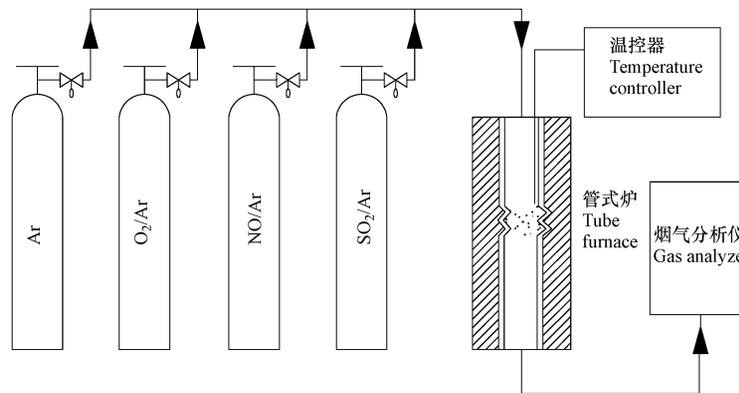


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征结果

青阳锰矿原样及其负载后催化剂的 XRD 图谱见图 2. 该矿物中锰元素以二氧化锰的形式存在, 衍射峰并不明显, 强度和结晶度不高, 说明其在矿物中的分散度较好. 而对矿样进行 XRF 分析, 得到矿样中为锰氧化物、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 及 CaO 的含量分别为 67.15%、17.46%、4.67%、3.86% 与 3.02%, 其余主要是黏土成分. 制备后的催化剂中 Ce 的衍射峰不明显, 表明其表面分散性很好. 而 Ti 的峰较明显, 其中 $2\theta = 25^\circ$ 左右的衍射峰最强, 说明煅烧后得到的 TiO₂ 为金红石晶型^[17].

对原锰矿以及部分制备好的催化剂进行 BET 检测, 得到原矿的比表面积为 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 负载 5% Ce 的催化剂比表面积为 $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而同时负载 5% Ce 和 5% Ti 的催化剂比表面积为 $409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 在负载前后矿物材料的比表面积得到了很大的提升, Ti 的加入使得其余成分能够更好地分布在催化剂中^[18]. 这一方面是由于负载的 Ti 本身具有较好的分散性^[19], 另一方面是在负载之后的焙烧过程中很容易形成大量的新孔道结构^[20]. 这与 XRD 的结果相一致.

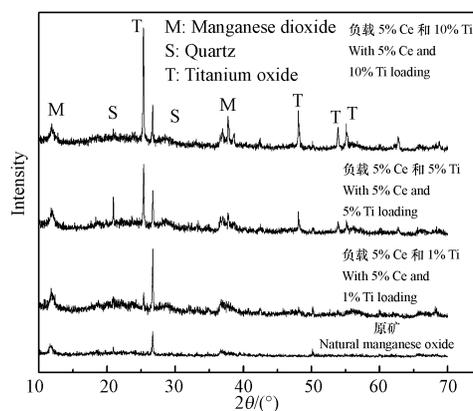


图 2 不同 Ce 及 Ti 负载率的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of natural manganese oxide with different Ce and Ti loading

对青阳锰矿与青阳锰矿同时负载 5% Ce 和 5% Ti 的催化剂进行 NO 的吸附-脱附实验(图 3). 在常压下, 取 100 mg 干燥后的催化剂放入内径 6 mm 管式炉内石英 U 型管中, 在焙烧温度下通入

30 mL·min⁻¹的高纯 Ar 气预处理 2 h, 降至 50 °C 且质谱基线稳定后, 将气体切换到 0.5% NO 与 99.5% Ar 混合气进行 NO 吸附, 待吸附平衡后再切回 Ar 吹扫 1 h 至基线稳定, 最后以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 700 °C 进行 NO 脱附. 由图 3 可知, 负载前原矿本身的吸附能力很小, 其比表面积只有 25 m²·g⁻¹, 孔道小, 综合决定了其催化活性必将不大; 而负载活性组分后, 在 250 °C 及 400 °C 下都有很大的脱附峰, 且其余温度点下也均有相对较小的脱附峰, 表明复合催化剂对 NO 有很强的吸附能力, 即使在高温时仍有大量 NO 可以吸附于催化剂中^[21], 李平等^[22] 研究表明, 氧气的存在有利于 NO 的吸附和 NO₂ 的转化, 因此, 实验中的氧气将会使吸附效果更好, 从而提高了催化氧化效率.

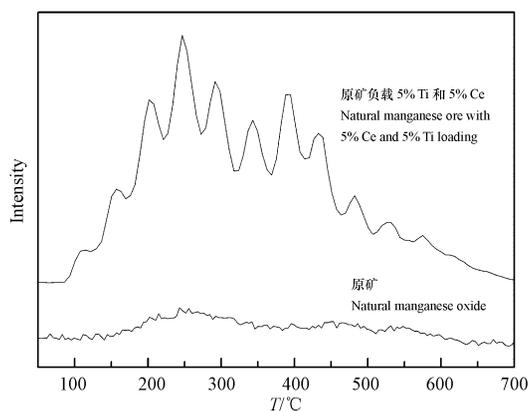


图 3 青阳锰矿及其负载后的 NO 脱附曲线

Fig.3 NO desorption profiles of natural manganese oxide and those with 5% Ce and 5% Ti loading

2.2 青阳锰矿负载活性组分量对催化剂活性的影响

将青阳锰矿分别负载 1%、5% 的 Ce 和 Ti, 在 250 °C 下煅烧后, 在 $C_{NO} = 0.1\%$ 条件下, 考察其在 200 °C 下催化剂活性效果. 结果如图 4(a) 所示, 负载前后相比其催化效果有所改善, 这是因为负载后的催化剂其比表面积得到提升, 活性组分的增加提高了氧的转移能力^[23-25], 但单独负载低比例的活性组分效果并不能满足工业运用的条件, 因此需考虑将两种活性组分均负载在青阳锰矿上进行脱硝实验.

在青阳锰矿负载 5% Ce 的条件下进一步分别再负载上 1%、5% 及 10% 的 Ti, 结果如图 4(b) 所示, TiO₂ 负载量存在一个最佳值, 青阳锰矿同时负载 5% Ce 和 5% Ti 的效果较好, 在反应 4 h 后还有约 50% 的催化活性, 表明 TiO₂ 负载量对复合催化剂活性具有显著影响, 负载量过低不能形成有效的活性位, 但过高则有可能造成孔道堵塞. 这与张恒建等^[26] 得到的结果相类似.

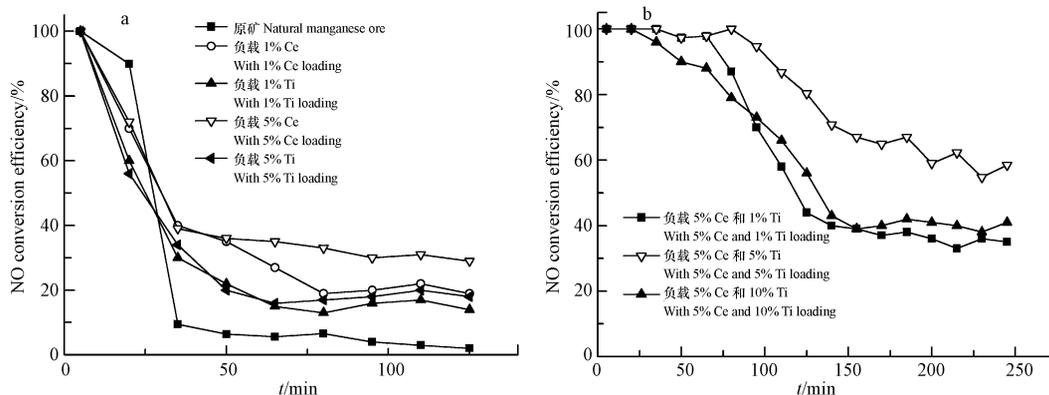


图 4 负载量对 NO 转化率的影响

Fig.4 Effect of Ce and Ti loading on NO conversion efficiency

2.3 反应温度的影响

根据 2.2 节的结果, 选择同时负载 5% Ce 与 5% Ti 下制成的催化剂作为最佳催化剂, 探讨其在不同反应温度下的脱硝效果(图 5), 可知在 $C_{NO} = 0.1\%$ 时, 300 °C 下其 NO 转化率可达 98%、稳定性达 4 h 以

上,其原因可能是 100—200 °C 时,NO₂强吸附于催化剂表面活性位,阻碍了反应物 NO 的吸附,催化反应氧化度不高^[27];达到 300 °C 时 NO₂逐渐脱附,同时锰氧化物与 Ce 及 Ti 高度分散在催化剂表面,使其具有良好的活性;而温度再升高时,高温导致孔道坍塌^[28],催化剂发生团聚现象导致其活性下降。

2.4 H₂O 和 SO₂ 的影响

由于真实烟气中存在 H₂O 和 SO₂,因此需考虑这二者对催化剂的脱硝影响,如图 6 所示,在 C_{NO} = 0.1%, T = 300 °C 下,单独向系统中加入 5% H₂O 或 0.03% SO₂ (约 857 mg·m⁻³) 均对实验没有影响。SO₂ 浓度越高,催化剂受到的影响越明显,当 SO₂ 浓度为 0.05% (约 1425 mg·m⁻³) 时,催化剂的寿命降到了 10 h 以内,SO₂ 浓度增至 0.1% 时,其寿命仅有 4 h 左右,且去除 SO₂ 后催化活性无法稳定回升;在同时加入 5% H₂O 和 0.03% SO₂ 时,催化剂的活性可稳定 11 h 左右,同时加入 5% H₂O 和 0.05% SO₂ 时,催化剂活性维持 5 h 后急剧下降,这应该是在催化剂表面产生了大量的硝酸盐或硫酸盐^[29],导致孔道堵塞,因此无法继续有效催化氧化 NO。结合 2.1 节中原矿的 XRF 成分分析结果,产生的盐类可能是硫酸钙或硫酸锰等,由于其较难分解,在停止加入 H₂O 和 SO₂ 后,仍会覆盖在催化剂表面,导致催化剂活性无法恢复,出现催化剂中毒现象。

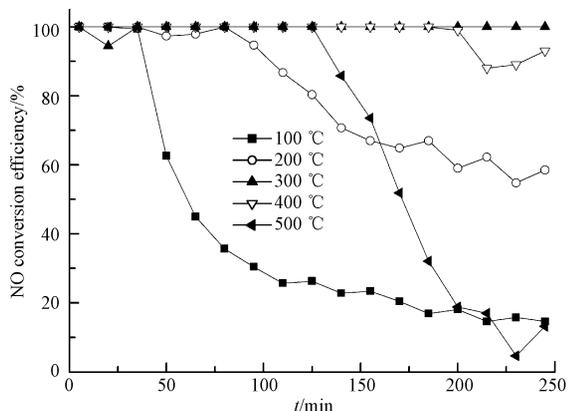


图 5 反应温度对 NO 转化率的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on NO conversion efficiency

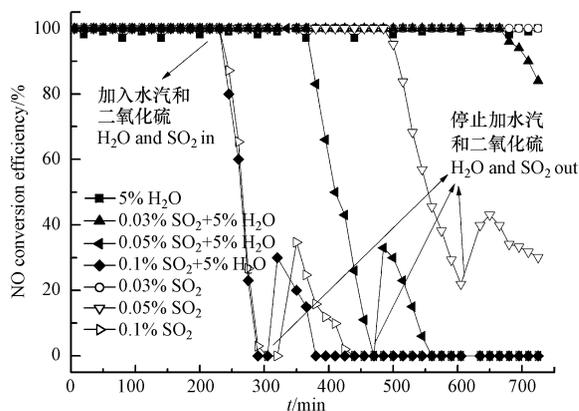


图 6 H₂O 和 SO₂ 对 NO 转化率的影响

Fig.6 Effect of H₂O and SO₂ on NO conversion efficiency

对反应过程中的尾气进行红外光谱分析,其产物主要是 NO₂ (1549—1657 cm⁻¹ 与 2920 cm⁻¹) 和微量 NO (1871—1880 cm⁻¹),由此可判断 NO 转化产物只有 NO₂。在烟气条件为 C_{NO} = 0.1%、300 °C 及通入 5% H₂O 和 0.03% SO₂ 及青阳锰矿同时负载 5% Ce 和 5% Ti 条件下,利用烟气分析仪检测尾气中的 NO₂ 产率为 795%±3%;另对反应后的催化剂利用水溶法进行提取,其清液分别采用盐酸萘乙二胺重氮法和紫外分光光度法测定 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 含量,发现有 19%±3% 的 NO 转变成 NO₃⁻。Olbregts^[30] 在小于 485 °C 的温度范围内对 NO 气相氧化的研究表明,NO 的理论氧化产物应为 NO₂,这与红外光谱的结果一致,因此,催化剂中检测到的 NO₃⁻ 应该是 NO₂ 与模拟烟气中水汽和氧气发生反应产生的,即实际 NO₂ 的产率约 98%。

3 结论 (Conclusion)

以青阳锰矿为前驱体采用等体积浸渍法负载 Ce 及 TiO₂ 的催化剂具有较高的 NO 催化氧化活性,在烟气条件为 C_{NO} = 0.1%、300 °C、空速 12000 h⁻¹、通入 5% H₂O 与 0.03% SO₂ 及天然锰矿同时负载 5% Ce 和 5% Ti 条件下的 NO₂ 产率约为 98%,且能够稳定十几个小时以上;向体系中单独加入低浓度水汽和 SO₂,对催化剂的活性没有影响;SO₂ 浓度增至 0.1% 时,对催化剂寿命影响明显;当 5% 水汽和 0.05% SO₂ 一同添加后,对催化剂活性具有较强的抑制作用。实验结果对含低硫的 NO 废气处理具有一定的指导意义。

参考文献 (References)

- [1] 王晓明. 催化法去除氮氧化物的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(1): 21-23.
WANG X M. Advancement on the removal of NO_x by catalytic process [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009, 35(1): 21-23 (in Chinese).
- [2] 张先龙, 解城华, 郭勇, 等. 蜂窝式 MnO_x/PG-CC 催化剂的制备及低温选择性催化还原法脱硝性能[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 614-626.
ZHANG X L, XIE C H, GUO Y, et al. Preparation and performance of honeycomb MnO_x/PG-CC catalysts for low temperature NO removal by SCR [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 614-626 (in Chinese).
- [3] MACNEIL J H, BERSETH P A, WESTWOOD G, et al. Aqueous catalytic disproportionation and oxidation of nitric oxide [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(7): 876-881.
- [4] 乔凯, 罗雯军, 王吉, 等. 新型高效 H₂-SCR 尖晶石型 NiFe₂O₄ 催化还原 NO [J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1385-1390.
QIAO K, LUO W J, WANG J, et al. Novel high-efficiently H₂-SCR spinel-type NiFe₂O₄ for catalytic reduction of NO [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1385-1390 (in Chinese).
- [5] LUO S P, ZHOU W T, XIE A J, et al. Effect of MnO₂ polymorphs structure on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over TiO₂-Palygorskite [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 291-299.
- [6] 汪向阳, 陈金思, 胡献国, 等. 钠添加剂对 NO_x OUT 工艺影响的研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(8): 2007-2013.
WANG X Y, CHEN J S, HU X G, et al. Effects of sodium additives on the NO_x OUT process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(8): 2007-2013 (in Chinese).
- [7] ZHANG P, CHEN T H, ZOU X H, et al. V₂O₅/hematite catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1): 99-107.
- [8] JING W, GUO Q Q, HAN Y Q, et al. Catalytic role of vanadium (V) sulfate on activated carbon for SO₂ oxidation and NH₃-SCR of NO at low temperatures [J]. Catalysis Communications, 2014, 56(41): 23-26.
- [9] ZHANG J X, ZHANG S L, CAI W, et al. Effect of chromium oxide as active site over TiO₂-PILC for selective catalytic oxidation of NO [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(12): 2492-2497.
- [10] TONG H, LUO J, TONG Z Q, et al. Oxidation of NO over supported Cr-Ce mixed oxide catalysts [J]. Environmental Engineering Science, 2011, 28(10): 711-717.
- [11] TAKAYASU M, AN-NEN Y, MORITA Y. Effects of SO₂ and H₂O on NO oxidation [J]. Journal of the Japan Institute of Energy, 1975, 54(577): 314-318.
- [12] KARLSSON H T, ROSENBERG H S. Flue gas denitrification: Selective catalytic oxidation of NO to NO₂ [J]. Industrial and Engineering Chemistry: Process design and development, 1984, 23(4): 808-814.
- [13] 程俊楠, 张先龙, 杨保俊, 等. 催化氧化 NO 催化剂 Mn/ZrO₂ 的制备与性能研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 620-629.
CHENG J N, ZHANG X L, YANG B J, et al. Preparation and NO catalytic oxidation activity of Mn/ZrO₂ catalyst [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(3): 620-629 (in Chinese).
- [14] 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: 173-189.
- [15] KRISHNA K, BUENO-LÓPEZ A, MAKKEE M, et al. Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation: Part III. Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O₂ and NO + O₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(3-4): 210-220.
- [16] 罗晶, 童志权, 黄妍, 等. H₂O 和 SO₂ 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化氧化 NO 性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 1023-1029.
LUO J, TONG Z Q, HUANG Y, et al. Effects of H₂O and SO₂ on a Cr-Ce/TiO₂ catalyst for NO catalytic oxidation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(5): 1023-1029 (in Chinese).
- [17] 陈金媛, 彭图治, 肖燕风. 高效二氧化钛/膨润土复合材料的制备及光催化性能研究 [J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1311-1315.
CHEN J Y, PENG T Z, XIAO Y F. Preparation of titanium dioxide/bentonite composite material with high activity and study on its photocatalysis [J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(8): 1311-1315 (in Chinese).
- [18] 李鹏, 童志权, 黄妍, 等. 新型 Cu-Mn/TiO₂ 苯类催化燃烧催化剂的研制及活性实验 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 468-475.
LI P, TONG Z Q, HUANG Y, et al. Catalytic combustion of toluene over copper-manganese catalysts supported on titanium dioxide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 28(3): 468-475 (in Chinese).
- [19] 李金虎, 张先龙, 陈天虎, 等. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸脱附 [J]. 催化学报, 2010, 31(4): 454-460.
LI J H, ZHANG X L, CHEN T H, et al. Characterization and ammonia adsorption-desorption of palygorskite-supported manganese oxide as a low-temperature selective catalytic reduction catalyst [J]. Chinese journal of catalysis, 2010, 31(4): 454-460 (in Chinese).
- [20] 高桂兰, 段学臣. 纳米金红石型二氧化钛粉末的制备及表征 [J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(1): 88-90.

- GAO G L, DUAN X C. Preparation of nanometer rutile TiO₂ powder [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(1): 88-90 (in Chinese).
- [21] 邢娜,王新平,于青,等. 分子筛对 NO 和 NO₂的吸附性能[J]. 催化学报, 2007, 28(3): 205-209.
XING N, WANG X P, YU Q, et al. Adsorption performance of zeolites for NO and NO₂[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(3): 205-209.
- [22] 李平,卢冠忠,赵秀阁,等. 用 TPD 研究 SO₂对 NO 催化氧化过程的影响[J]. 催化学报, 2003, 24(9): 681-686.
LI P, LU G Z, ZHAO X G, et al. Effect of SO₂ on NO catalytic oxidation studied by TPD method[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(9): 681-686.
- [23] PENA D A, UPHADE B S, SMIRNIOTIS P G. TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. Journal of Catalysis, 2004, 221(2): 421-431.
- [24] LEE S M, HONG S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂ over Ce/V/TiO₂ catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163(163): 30-39.
- [25] 李小海,张舒乐,钟秦. 铈掺杂 Mn/TiO₂催化氧化 NO 的性能[J]. 化工进展, 2011, 30(7): 1503-1508.
LI X H, ZHANG S L, ZHONG Q. Catalytic oxidation of NO over Ce-doped Mn/TiO₂ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(7): 1503-1508 (in Chinese).
- [26] 张恒建,张先龙,张连凤,等. 前驱体对锰基 SCR 催化剂低温脱硝活性的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2014, 37(7): 860-870.
ZHANG H J, ZHANG X L, ZHANG L F, et al. Effect of precursors on the performance of Mn-based catalysts for low temperature SCR of NO by NH₃[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2014, 37(7): 860-870 (in Chinese).
- [27] 赵秀阁,王辉,肖文德,等. SO₂对 Co₃O₄/Al₂O₃选择性催化氧化 NO 的影响[J]. 催化学报, 2000, 21(3): 239-242.
ZHAO X G, WANG H, XIAO W D, et al. Effect of SO₂ on catalytic oxidation of NO over Co₃O₄/Al₂O₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, 21(3): 239-242 (in Chinese).
- [28] 郑足红,童华,童志权,等. 低温高活性 NO 氧化催化剂 Mn-V-Ce/TiO₂的制备与性能[J]. 过程工程学报, 2008, 8(6): 1204-1212.
ZHENG Z H, TONG H, TONG Z Q, et al. Preparation of low temperature and high activity Mn-V-Ce/TiO₂ catalyst and its catalytic performance on NO oxidation [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(6): 1204-1212 (in Chinese).
- [29] WU Z B, JIN R B, WANG H Q, et al. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(6): 935-939.
- [30] OLBREGETS J. Termolecular reaction of nitrogen monoxide and oxygen: A still unsolved problem [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1985, 17(8): 835-848.