

锆掺杂 TiO₂ 负载锰铈氧化物低温催化还原 NO_x

卢熙宁, 宋存义[✉], 童震松, 张东辉

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: hj@ustb.edu.cn

摘要 采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂、ZrO₂ 和不同比例 TiO₂-ZrO₂ 等载体, 超声波浸渍负载一定量的 Ce-Mn 活性组分. 通过扫描电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱和比表面积(BET)法对催化剂进行表征, 并考察催化剂的氨气低温催化还原 NO_x 的活性. 结果表明, TiO₂-ZrO₂ (3:1, 摩尔比) 载体为介孔材料, 颗粒粒径较小且高度分散, 比表面积高达 151 m²·g⁻¹. 由于 Zr⁴⁺ 取代 Ti⁴⁺ 掺杂进入 TiO₂ 晶格内, 导致其晶格畸变, 抑制 TiO₂ 晶型转变, 获得了良好的热稳定性, 加之活性组分以无定形态存在, 催化剂表面存在 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原电对, 从而提高催化剂的低温催化还原活性. 在 550 °C 下焙烧的催化剂 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂ (3:1) 的活性最高, 其在 140 °C、体积空速 67000 h⁻¹ 的条件下, NO_x 的转化率达到 99.28%. 140 °C 时单独通入体积分数为 10% 的 H₂O 以及同时通入体积分数为 10% H₂O 和 2 × 10⁻⁴ SO₂, 催化剂显示出较强的抗 H₂O 和 SO₂ 中毒能力.

关键词 氮氧化物; 低温; 选择性催化还原; 二氧化钛; 氧化锆; 掺杂

分类号 X701.3

Low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxides over manganese-cerium composite oxides supported on zirconium-doped titanium dioxide

LU Xi-ning, SONG Cun-yi[✉], TONG Zhen-song, ZHANG Dong-hui

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: hj@ustb.edu.cn

ABSTRACT Carriers of TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ with different ratios were prepared by sol-gel method. Some manganese-cerium (Mn-Ce) active components were loaded on these carriers by ultrasonic immersion. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The activity of the catalysts was studied under the condition of low-temperature catalytic reduction of NO_x with ammonia as a reductant. The results show that the TiO₂-ZrO₂ (3:1, molar ratio) carrier was a mesoporous material, the particle size is smaller, the particles are highly dispersed, and the specific surface area reaches up to 151 m²·g⁻¹. By doping ZrO₂, Zr⁴⁺ ions replace Ti⁴⁺ ions and enter the lattice, leading to TiO₂ lattice distortion. The addition of ZrO₂ inhibits crystal transfer from anatase to rutile phase, and so the thermal stability of this carrier improves. Furthermore, the active components mainly exist in amorphous state and the Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox couple appears on the carrier surface, thus the catalytic reduction activity at low temperature improves. The highest activity of the 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂ (3:1) catalyst is obtained under calcination at 550 °C. At 140 °C and a space velocity of 67000 h⁻¹, the conversion rate of NO_x reaches 99.28%. The 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂ (3:1) catalyst provides strong anti-poisoning capacity to H₂O and SO₂ in the presence of 10% H₂O alone, or 10% H₂O with 2 × 10⁻⁴ SO₂ at 140 °C.

KEY WORDS nitrogen oxides; low temperature; selective catalytic reduction; titanium dioxide; zirconium oxide; doping

NO_x (氮氧化物总称) 是大气的主要污染物之一, 能引起酸雨、光化学烟雾及损害人体健康. 其中

对大气污染造成主要影响的是 NO 和 NO₂。大气中 95% 以上的 NO_x 为 NO, NO₂ 所占比重很小; 烟道气中 90% 以上的 NO_x 也是 NO^[1]。因此实现对 NO 的脱除成为氮氧化物防治的重中之重。选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)法是 NH₃ 等还原剂在一定的温度和催化剂作用下, 有选择地把烟气中的 NO_x 还原为 N₂。目前工业应用的选择性催化还原法中最为成熟的商用催化剂是在 V₂O₅/TiO₂ 基础上添加一定量的 MoO₃ 或 WO₃^[2], 从而进行改性。但是, 催化剂活性温度窗口为 350 ~ 400 °C, 为此需将选择性催化还原装置置于空气预热器之前, 这将导致烟气中的高硫高粉尘对催化剂活性和寿命造成极大的影响^[3]。伴随钙基半干法烧结烟气脱硫技术的成功工业化应用, 若将选择性催化还原反应器置于除尘器和脱硫装置之后可以大大降低 SO₂ 和粉尘、碱土金属对催化剂的影响。烧结烟气经半干法脱硫工艺后的烟气出口温度一般为 80 ~ 150 °C, 若能不引入烟气再热工序, 则可以大幅降低脱硝成本。因此寻求低温下特别是 80 ~ 150 °C 的温度区间内高效、经济的催化剂已成为目前烧结烟气脱硝研究的热点与重点, 而针对烧结烟气这一高湿、高含水量工况对低温催化剂的影响尚处于研究空白。

国内外的研究人员针对通常工况下(氧体积分数 3% ~ 5%) 的低温选择性催化还原催化剂的载体、活性组分等方面进行了大量探索研究, 研究成果表明含有过渡金属的催化剂表现出良好的低温催化性能, 而这其中以 Mn 的氧化物为优^[4-5]。研究发现 Ce 因其贮氧作用可以在催化反应中传递电子和离子, 因此 Ce-Mn 活性组分作为助剂掺杂后显示出更佳的催化活性^[6-8]。硫酸盐在锐钛型 TiO₂ 表面的稳定性大大低于其他金属氧化物, 所以 TiO₂ 抗硫中毒能力较强, 但比表面积较小和热稳定性较差又影响了其催化性能^[9-10]。相关研究表明将 ZrO₂ 掺杂到 TiO₂ 中能够改善上述缺点^[11]。TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的酸性强于单一的 TiO₂ 或 ZrO₂, 有利于 NH₃ 的吸附, 进而提高催化性能^[12]。张秋林等^[13] 制备出 Ti:Zr 摩尔比为 1:1 的复合载体, 具有更大的比表面积、孔容和储氧能力, 较单一 TiO₂ 载体, 负载锰铈氧化物后, 在 250 °C 时可达 98% 的催化效率。高琳琳等^[14] 研究表明适当增加 Ti 所占 TiO₂-ZrO₂ 中比例有助于提高催化剂的反应活性。毛东森等^[15] 通过实验证明, 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物表面酸量大于沉淀法制备的 TiO₂-ZrO₂。Ce 的加入可以抑制 TiO₂ 的锐钛型向金红石型的

转化, 通过活性测试显示其催化效果也有了明显提高^[16-17]。

本文针对半干法烧结烟气脱硫工艺出口温度, 选取 80 ~ 140 °C 温度区间, 采用凝胶-溶胶法制备了 TiO₂、ZrO₂、TiO₂-ZrO₂ (1:1)、TiO₂-ZrO₂ (2:1)、TiO₂-ZrO₂ (3:1) 和 TiO₂-ZrO₂ (4:1) 六种载体(括号内为 TiO₂ 与 ZrO₂ 摩尔比), 制备出的载体中 TiO₂ 均为全锐钛型结构, 有利于提升催化剂的选择性催化还原活性, 且通过 X 射线衍射表征证实 Zr⁴⁺ 的引入未影响 TiO₂ 晶型, 采用超声波浸渍法负载 Ce-Mn 活性组分, 利用 NH₃ 低温催化还原 NO_x 对催化剂进行活性评价, 并研究了烧结烟气高氧高湿工况对催化剂活性的影响。借助扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、能谱分析仪(energy-dispersive spectrometer, EDS)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometer)、比表面积和微孔分析仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET)、X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)对本实验中的催化剂进行形貌观察和物相分析。通过对锰铈复合氧化物负载量、锰/铈摩尔比、制备条件以及工艺参数的研究, 旨在探究 Ce-Mn/TiO₂-ZrO₂ 催化剂催化还原 NO_x 的性能, 并研究其抗毒化机理, 以期为烧结烟气的低温选择性催化还原催化剂的研究及工业化应用提供指导。

1 实验内容及方法

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO₂-ZrO₂ 载体的制备

将一定量的钛酸四正丁酯在适当的搅拌下滴入到一定量的无水乙醇中, 搅拌混合形成 A 液。然后将无水乙醇、去离子水和冰醋酸按一定体积比混合, 调节 pH 形成 B 液。使用磁力搅拌器在室温下中速搅拌, 将 B 液以每滴 2 s 的速度滴入 A 液中, 滴加过程中加入一定比例的氧氯化锆, 滴加完毕继续搅拌 90 min 后, 即制得均匀地略带黄色的透明钛锆溶胶。将溶胶置于室温下老化 24 h, 即得到黄色的透明钛锆凝胶。使用烘箱在 105 °C 恒温条件下对凝胶干燥 24 h, 得到黄色晶体。将晶体研磨后得到微黄色粉末, 放入马弗炉中煅烧, 于 90 min 内加热到 550 °C, 之后在 550 °C 下保温 3 h, 得到 TiO₂-ZrO₂ 白色粉末。Ti 与 Zr 的摩尔比为 1:1 的载体表示为 TiO₂-ZrO₂ (1:1), 同理得到 TiO₂-ZrO₂ (2:1)、TiO₂-ZrO₂ (3:1) 和 TiO₂-ZrO₂ (4:1)。在相同条件下制备 TiO₂ 和

ZrO₂.

1.1.2 Ce-Mn/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的制备

将硝酸铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O) 和乙酸锰 (C₄H₆MnO₄·4H₂O) 作为前驱体在已制备好的载体上附着活性组分, 将两者溶液与载体混合后利用超声波装置于 60 ℃ 超声 90 min, 使其与载体充分接触, 尽可能均匀地使活性组分附着在载体表面, 之后置于鼓风干燥箱中在 105 ℃ 下烘干, 随后置于马弗炉中焙烧至 550 ℃ 保温 3 h, 即得 Ce-Mn/TiO₂-ZrO₂ 负载型催化剂 XCe(Y)-Mn/TiO₂-ZrO₂. 其中, X 为 Ce-Mn/TiO₂-ZrO₂ 中 Mn 和 Ce 元素的质量分数之和, 表示 Ce-Mn 的负载量大小; Y 为 Ce/Mn 摩尔比, 表示催化剂中的铈锰配比.

1.2 催化剂的表征

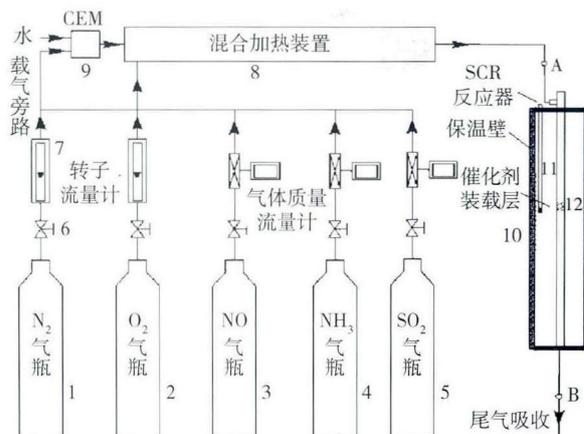
采用德国 ZEISS EVO 18 型扫描电子显微镜表征催化剂的微观形貌特征. 采用 BRUKER X Flash Detector 5010 型能谱仪对催化剂表面元素分布情况进行分析. 采用日本理学 DMAX-RB 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪进行样品的物相分析. 采用铜靶 (波长为 0.15406 nm), 在 40 kV 加速电压、150 mA 的电流强度下, 以 10°·min⁻¹ 的速度扫描, 扫描范围为 2θ = 10° ~ 100°.

采用 QuadraSorb SI 型的比表面和微孔分析仪通过静态氮物理吸附法测试催化剂比表面积及孔结构参数. 采用 Thermo Nicolet 公司出品的 NEXUS 670 型红外外仪对样品进行傅里叶变化红外光谱测试. 用溴化钾 KBr 压片制备样品, 测试前用 N₂ 吹扫 4 h, 脱除反应过程中的杂质, 之后取样分析, 测试的波数为 400 ~ 4000 cm⁻¹. 采用 Kratos Axis Ultra DLD 型多功能电子能谱仪对催化剂进行 X 射线光电子能谱表征分析, 使用单色化 Al K_α 阳极靶, 多通道延迟线检测器, 全谱扫描通能 160 eV, 窄谱扫描通能 40 eV, 分析结果用 C 1s 结合能进行校准.

1.3 催化剂的活性测试

将制得的催化剂研磨过筛, 选取粒度为 60 ~ 100 目的催化剂用于实验. 取 0.5 g 样品用于催化活性测试实验. 实验装置如图 1 所示. 石英反应管内径为 9 mm, 由立式管式加热炉加热, 模拟烟气组成 (体积分数) 为 0.1% NO, 0.1% NH₃, 10% O₂, N₂ 作平衡, 气体流量为 600 mL·min⁻¹, 空速为 67000 h⁻¹, 反应温度为 80 ~ 140 ℃. 在测试抗水性能时, 通过注射泵加入 H₂O, 在预热电阻炉中预先汽化为水蒸气. 抗中毒实验 SO₂ 质量分数为 2 × 10⁻⁴.

采用英国 Kane 公司 KM9106 手持烟气分析仪



1—N₂ 气瓶; 2—O₂ 气瓶; 3—NO 气瓶; 4—NH₃ 气瓶; 5—SO₂ 气瓶; 6—减压阀; 7—流量计; 8, 9—液体混合加热装置; 10—预热器箱式电阻炉; 11—温度计; 12—石英管反应器

图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic illustration of the SCR reaction experimental apparatus

测定进出口 NO_x 浓度. 考虑到催化剂本身对气体的吸附作用, 实验初期先向反应器中通入 NO (因转化形成的 NO₂ 量极少, 可忽略其影响, 仅以 NO 计), 待出口 NO_x 浓度趋于稳定时, 再通入 NH₃ 至出口 NO_x 浓度达稳定后方开始读取数据. 研究工艺参数对 NO_x 转化率影响时, 考虑到烟气流量、氧含量等参数在工艺中是不可调的, 所以本实验将这些参数取为固定值, 仅研究针对烧结烟气中可调工艺参数对 NO_x 转化率的影响. 实验中 NO_x 只考虑 NO 和 NO₂, 不考虑反应过程中可能生成的其他形式的氮氧化物, 利用下式计算催化剂的 NO_x 转化率:

$$R = (C_1 - C_0) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C₁ 为入口 NO 浓度; C₀ 为出口 NO_x 浓度.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 载体的扫描电镜形貌及 X 射线能谱分析

应用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-ZrO₂、TiO₂-ZrO₂ (1:1)、TiO₂-ZrO₂ (2:1)、TiO₂-ZrO₂ (3:1) 和 TiO₂-ZrO₂ (4:1) 的扫描电镜形貌和能谱如图 2 所示.

从图 2 中可以看出: 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 载体颗粒部分团聚, 粒径分布较均匀; 而 ZrO₂ 载体则出现了严重的团聚现象, 粒径很大. TiO₂-ZrO₂ (1:1)、TiO₂-ZrO₂ (2:1)、TiO₂-ZrO₂ (3:1) 和 TiO₂-ZrO₂ (4:1) 四种载体将 TiO₂ 与 ZrO₂ 依照不同摩尔比复合在一起. 由图中可以观察到随着 Ti:Zr 比例的增加, 颗粒团聚程度较单一 ZrO₂ 载体有了明

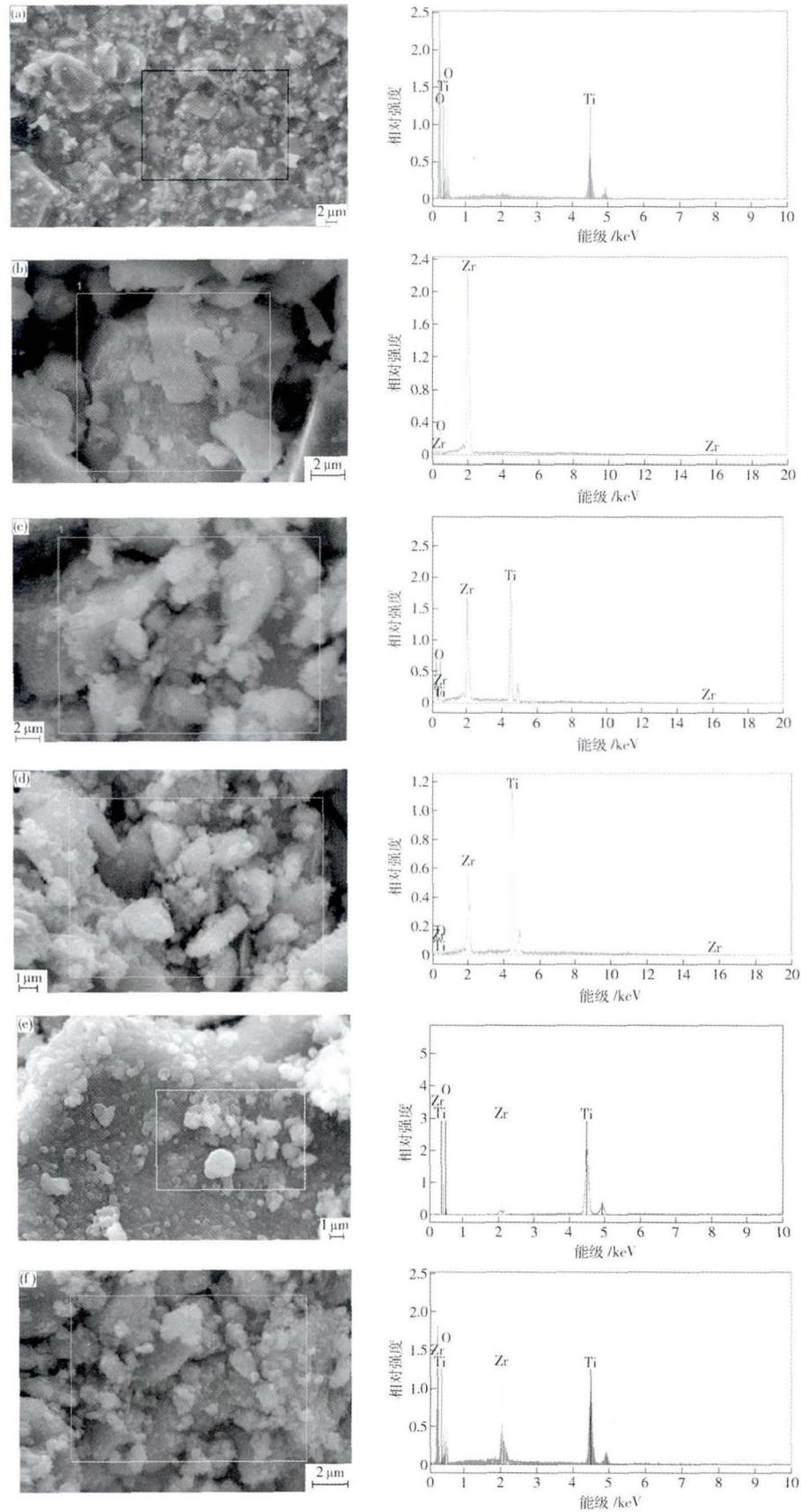


图 2 载体的扫描电镜照片和能谱分析:(a) TiO_2 ; (b) ZrO_2 ; (c) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)$; (d) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2:1)$; (e) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(3:1)$; (f) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(4:1)$

Fig. 2 SEM images and EDS spectra of the carriers: (a) TiO_2 ; (b) ZrO_2 ; (c) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)$; (d) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2:1)$; (e) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(3:1)$; (f) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(4:1)$

显的改善,且四种载体中 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$ 的颗粒分布最均匀,粒径最小,只有少量的颗粒团聚. 通过表 1 中不同载体的元素组成可知,溶胶-凝胶法制备的 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(1:1)$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(2:1)$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:$

1)和 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(4:1)$ 的能谱中元素 Ti: Zr 约为 1.32:1、2.03:1、3.09:1 和 4.11:1,与初始实验原料设计配比几乎吻合.

表 1 不同载体的能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of the different carriers

载体	元素	原子序数	系列特征谱	质量分数(非归一化)/%	质量分数(归一化)/%	原子分数/%
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(1:1)$	O	8	K 系列	32.97	34.36	55.99
	Ti	22	K 系列	37.43	39.01	25.04
	Zr	40	L 系列	25.55	26.63	18.97
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(2:1)$	O	8	K 系列	19.23	22.86	61.92
	Ti	22	K 系列	42.44	40.51	25.53
	Zr	40	L 系列	38.33	36.63	12.55
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$	O	8	K 系列	31.60	39.45	74.71
	Ti	22	K 系列	30.02	37.47	19.11
	Zr	40	L 系列	18.50	23.08	6.18
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(4:1)$	O	8	K 系列	46.98	47.11	67.54
	Ti	22	K 系列	39.66	40.03	26.11
	Zr	40	L 系列	12.76	12.86	6.35

2.1.2 载体的比表面积和孔结构分析

不同载体的比表面积、孔容和平均孔径分析结果列于表 2. 由表 2 可知,单一的 TiO_2 和 ZrO_2 载体比表面积和孔容都较小,不利于活性组分在载体上的均匀分散. ZrO_2 的引入使 TiO_2 的比表面积有显著增加,且随着 Ti: Zr 比例的增加载体比表面积呈现出先增大后减小的趋势,平均孔径则为相反的趋势. 结合之前扫描电镜照片分析认为当 Ti: Zr 为 1:1 时,颗粒团聚仍很明显,覆盖了表面的部分孔道,导致与其他添加比例载体相比其比表面积和孔容较低,之后直至 Ti: Zr 为 3:1 时比表面积和孔容都有明显增大,且 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$ 载体比表面积和孔容达到最大值; $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(4:1)$ 载体比表面积和孔容下降可能是因为 Zr^{4+} 的掺入量过少,未能进入到 Ti^{4+} 内部,从而未能显著改善 TiO_2 的微观结构. 图 3 为四种不同摩尔比 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 载体的等温吸附脱附曲线及其孔径分布图. 其中 V 为孔体积, w 为空宽度. 从图中可以看出几种载体的等温吸附脱附曲线形状相似,均属于第 IV 类等温吸附脱附曲线,样品相对压力位于 0.6~0.9,且孔径分布均位于 3~20 nm,此结果表明样品的孔径分布位于介孔区域^[1],因此所制备的 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 载体均为介孔结构(2~50 nm),故其具备较大比表面积和较多活性位,可提高催化剂的反应活性,且较微孔材料其抗 H_2O 和 SO_2 能力较强. 经分析选取 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$ 为本实验催化剂载体.

表 2 不同载体的比表面积和孔容

Table 2 Specific surface area and pore volume of different carriers

载体	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
TiO_2	42	10.17	6.1
ZrO_2	52	11.41	6.1
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(1:1)$	105	23.89	5.9
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(2:1)$	147	27.60	5.1
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$	151	28.11	5.0
$\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(4:1)$	107	26.53	5.9

2.1.3 载体的 X 射线衍射分析

图 4 为载体 TiO_2 、 ZrO_2 及不同焙烧温度下 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$ 的 X 射线衍射谱图. 由图可以看出, TiO_2 载体于 450 °C 焙烧均为衍射峰尖锐的锐钛矿型($2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ, 55.0^\circ, 62.7^\circ, 68.7^\circ, 70.3^\circ$ 等, JCPDS 21-1272), 晶化程度高,晶粒较细,且未出现金红石型特征峰,而 550 °C 焙烧温度下出现金红石型结构($2\theta = 27.4^\circ, 36.1^\circ, 41.2^\circ, 44.1^\circ$ 等, JCPDS 65-0190), 衍射峰较为尖锐,表明纯 TiO_2 载体的热稳定性较差. 单独的 ZrO_2 载体在 600 °C 焙烧下为四方相($2\theta = 30.3^\circ, 34.8^\circ, 35.3^\circ, 50.4^\circ$ 等, JCPDS 50-1089) 和单斜相($2\theta = 24.5^\circ, 28.2^\circ, 31.5^\circ, 39.4^\circ$ 等, JCPDS 65-1025) 的混晶结构,在此温度下晶化程度较好. $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2(3:1)$ 载体在 450~650 °C 焙烧温度下,所有衍射峰的峰位均为锐钛矿型 TiO_2 ,且 Zr 的加入未导致第二相的产生,而衍射

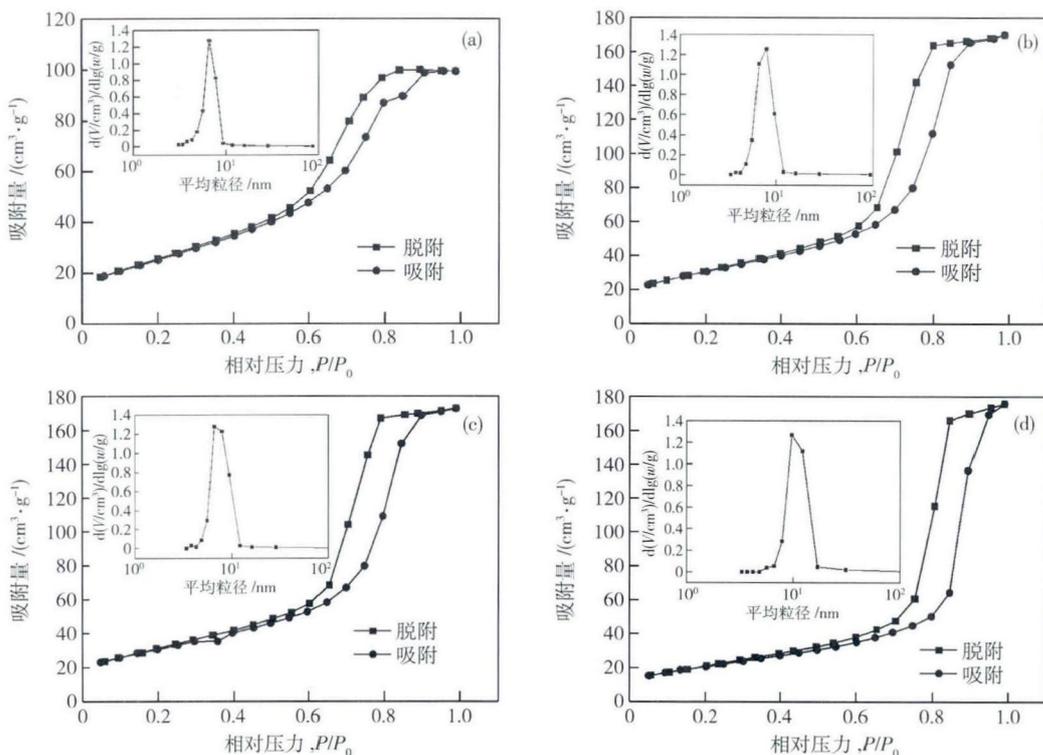


图 3 不同载体等温吸附脱附曲线及其孔径分布。(a) TiO₂-ZrO₂(1:1); (b) TiO₂-ZrO₂(2:1); (c) TiO₂-ZrO₂(3:1); (d) TiO₂-ZrO₂(4:1)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and corresponding pore-size distribution curves (inset) of different carriers; (a) TiO₂-ZrO₂(1:1); (b) TiO₂-ZrO₂(2:1); (c) TiO₂-ZrO₂(3:1); (d) TiO₂-ZrO₂(4:1)

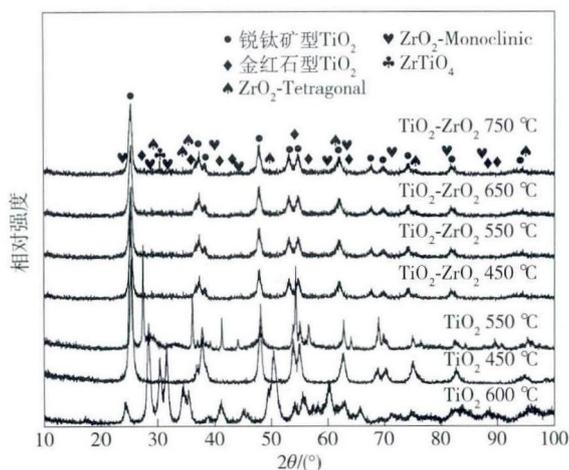


图 4 TiO₂、ZrO₂ 及不同焙烧温度 TiO₂-ZrO₂(3:1) 的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂(3:1) calcined at different temperatures

峰峰强的降低表明 Ti 与 Zr 间发生了相互作用, 衍射峰的轻微宽化说明其晶粒尺寸较 TiO₂ 更细小. Zr⁴⁺ (有效半径 0.0720 nm) 取代 Ti⁴⁺ (有效半径 0.0605 nm) 掺杂进入到 TiO₂ 晶格内, 势必会引起 TiO₂ 晶格畸变, 使得晶格常数变大, 从而导致晶格

缺陷. 只有焙烧温度达到 750 °C 时才在 2θ = 30.4° 处出现了 ZrTiO₄ 的衍射峰 (JCPDS 34-0415), 其具有较高的热稳定性^[15], 而未出现 TiO₂ 的金红石型特征峰和 ZrO₂ 特征峰. X 射线衍射结果表明 Zr 的掺杂有效地抑制了 TiO₂ 的晶型转变和晶粒长大, 大大提高了载体的热稳定性, 且 ZrO₂ 呈无定形态分布, 有效地增大了载体的比表面积. 此结果也为之前的比表面积和孔结构研究结果提供了佐证.

2.1.4 催化剂的 X 射线衍射结果分析

图 5 为 TiO₂-ZrO₂(3:1) 负载不同质量分数的 Mn 后催化剂的 X 射线衍射谱. 与载体 TiO₂-ZrO₂(3:1) 的 X 射线衍射谱对比发现, Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 中锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰略向小角度偏移, 但锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰峰强有所降低, 峰形出现轻微宽化, 说明 MnO_x 和载体间发生了相互作用. 负载量为 5% 时, X 射线衍射谱较载体本身没有明显变化, MnO_x 的负载并未改变载体的晶体结构, 特征衍射峰仅有锐钛矿型 TiO₂; 从 10% 负载量开始, X 射线衍射谱出现非常微弱的 Mn₂O₃ 衍射峰; 15% 负载量的 X 射线衍射谱在 2θ = 17.9°、28.9°、32.6°、

44.5°、57.9°、59.6° (JCPDS 06-0540) 等处出现了 Mn_2O_3 的衍射峰; 20% 时 Mn_2O_3 特征衍射峰更加显著, 表明 MnO_x 的负载量已超过了单层分散的阈值^[18], MnO_x 已呈现结晶态. 分析认为负载量为 10% 时可能已达活性组分在载体上单层分散的阈值, 此时活性组分 MnO_x 在载体表面有较好的分散度.

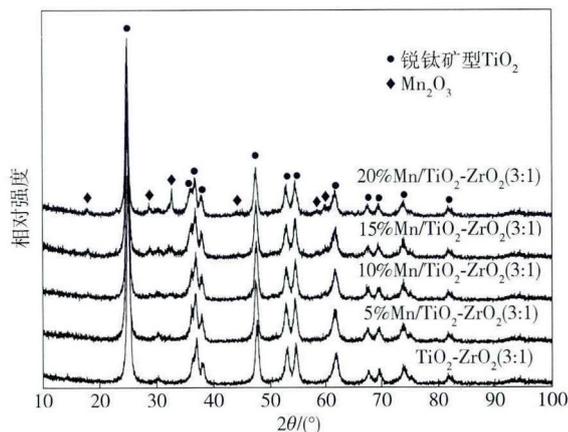


图5 不同负载量的 $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 的 X 射线衍射图谱
Fig.5 XRD patterns of $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ with different loadings

2.2 不同制备条件的影响

2.2.1 活性组分负载量的影响

本次实验中, 保证其他条件不变, 测试不同负载量的 $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 及载体 $TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 的脱硝活性. NO_x 转化率与催化剂负载量之间的关系如图 6 所示, 催化剂负载量为 0、5%、10%、15% 和 20%. $TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 载体的 NO_x 转化率在 15% ~ 35%, 140 °C 时转化率可达 32.37%. 负载活性组分 Mn 后, 其反应活性大大提升. 随着反应温度的提高, 各负载量的催化剂活性均呈上升趋势, 最高可达 95% 以上. 80 °C 时负载量为 5% ~

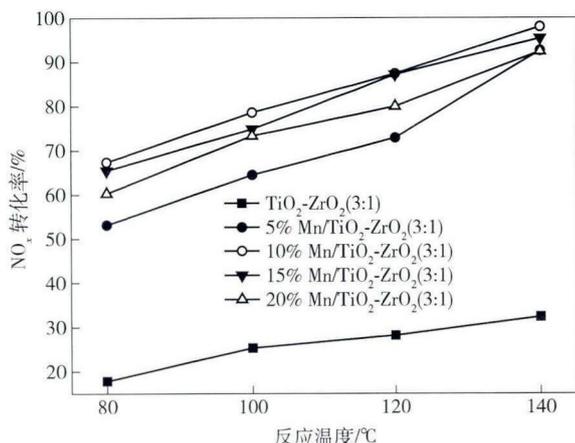


图6 NO_x 转化率与催化剂负载量的关系

Fig.6 Effect of Mn loading in the catalysts on the NO_x conversion

20% 的催化剂的 NO_x 转化率依次为 53.15%、67.37%、65.46% 和 60.28%, 在 140 °C 时依次为 92.54%、97.98%、95.35% 为 92.38%. 通过本阶段实验得出 10% $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 催化剂在测试的温度区间内具有最佳表现. 结合图 4 中 X 射线衍射表征结果分析认为, 结晶态的 MnO_x 对选择性催化还原反应的催化作用影响较小. 有研究表明排列完整的结晶态 MnO_x 因其含大量活性氧, 会产生更多的 N_2O , 从而降低 N_2 选择性和催化活性^[5]. 所以通过此实验将负载量定为 10%, 进行下一阶段实验.

2.2.2 活性组分的影响

NO_x 转化率与催化剂中 Ce/Mn 摩尔比的关系如图 7 所示. 此部分实验是为了确认 Ce 的掺杂改性对催化剂催化性能的影响.

图 7 显示, 在操作条件不变的情况下, 与 10% $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 催化剂相比, 当 Ce/Mn 摩尔比为 0.2 ~ 1.0 时, 在反应温度区间内, 各催化剂的低温催化还原活性相均有了较大幅度的提高, 所有的 Ce 掺杂催化剂在 140 °C 时的催化活性均超过了 95%. 随着 Ce 添加比例的提高, 催化活性呈现先上升后略有降低的趋势, 在 Ce/Mn 摩尔比为 0.4 时得到最高的 NO_x 转化率, 10% Ce (0.4) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ 催化剂在 80 °C 时 NO_x 去除率接近 80%, 140 °C 时的催化活性高达 99.28%, 反应温度在 100 °C 以下时高于其他催化剂样品活性, 随着温度继续升高, NO_x 转化率差异不大. 实验范围内, 催化剂的活性由低到高依次为 10% $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (1.0) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (0.2) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (0.8) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (0.6) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (0.4) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$ < 10% Ce (0.2) - $Mn/TiO_2-ZrO_2(3:1)$.

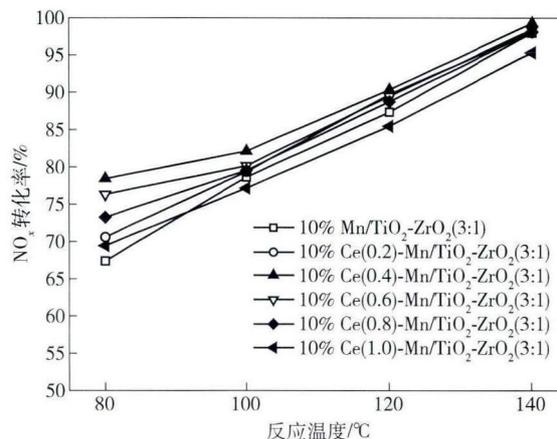


图7 NO_x 转化率与催化剂中 Ce/Mn 摩尔比的关系

Fig.7 Effect of Ce/Mn molar ratio in the catalysts on the NO_x conversion

TiO₂ < 10% Ce(0.6)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) < 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1). 为了进一步确认 Ce 的加入对催化剂表面元素性质的影响, 对 10% Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 和 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂进行了 X 射线光电子能谱表征分析, 其中催化剂的各元素原子分数如表 3 所示, 其 Mn2p、Ce3d 和 O1s 图谱如图 8 和图 9 所示.

表 3 催化剂表面原子分数

Table 3 Surface atomic fraction of the catalysts						%	
	催化剂	Ce	Mn	Ti	Zr	O	
						O _α	O _β
10% Mn/TiO ₂ -ZrO ₂ (3:1)	—	10.2	23.4	7.4	8.0	51.0	
10% Ce(0.4)-Mn/TiO ₂ -ZrO ₂ (3:1)	3.6	8.3	19.6	4.3	10.7	53.5	

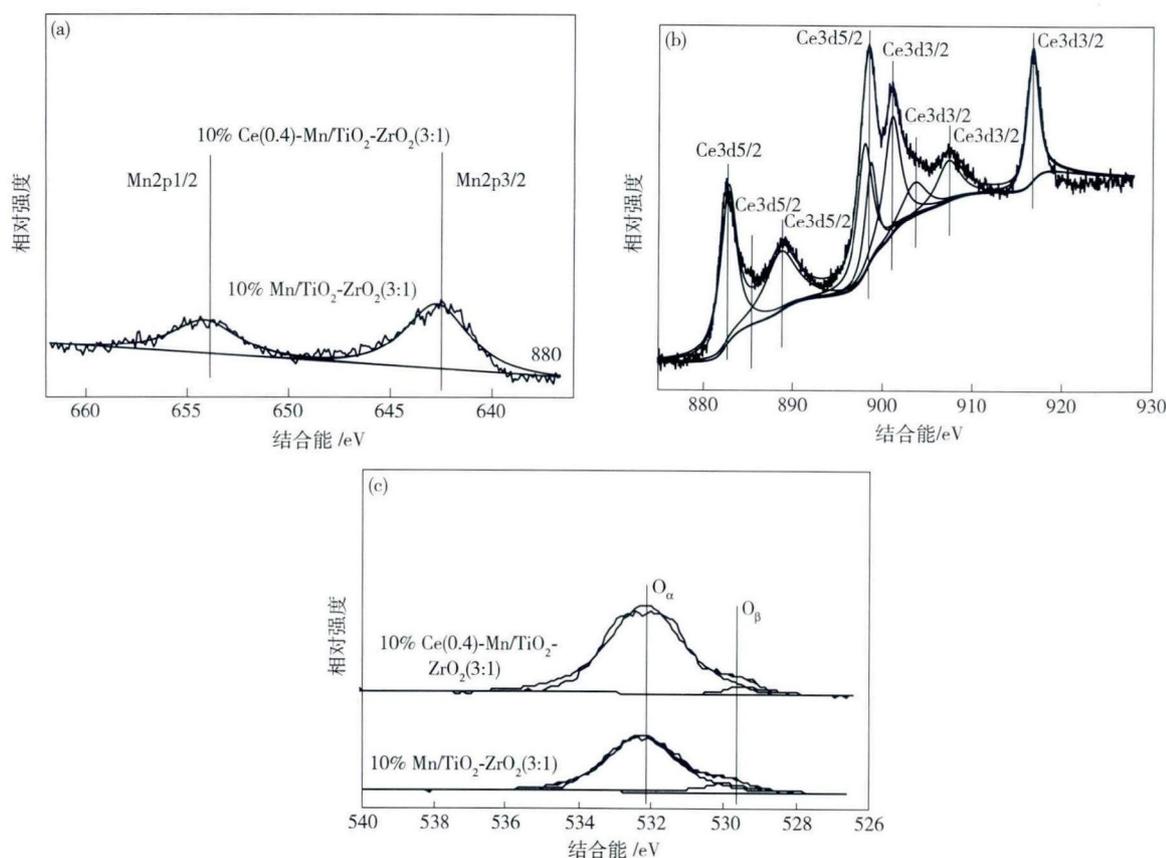


图 8 催化剂的 Mn2p (a)、Ce3d (b) 和 O1s (c) 的 X 射线光电子能谱

Fig. 8 XPS spectra of Mn2p (a), Ce3d (b) and O1s (c) of the catalysts

从图 8(a) 可以得到 Mn2p 轨道曲线包含两个主峰, 即 653.7 eV 处的 Mn2p1/2 峰和 642.2 eV 处的 Mn2p3/2 峰, 分别对应 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 共存的混合价态, 而 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 的 Mn2p3/2 峰的结合能向高结合能方向发生了一定位移, 表明 Ce 的掺杂使 Mn 原子周围的电子密度降低, 增强了原子核对电子的束缚, 使得电子结合能偏高. 分析认为可能是由于催化剂表面高度分散的锰氧化物与 Ce 及载体间发生了强相互作用, 导致锰物种周围的电子状态变化^[8]. 由于 Ce3d 的谱图较为复杂, 为更好地分析其化学价态对其进行分峰拟合, 得到了如图 8(b) 所示的 Ce3d5/2 和 Ce3d3/2 两类谱线, 分别对应 Ce³⁺ (885.80 eV 和 904.00 eV) 与 Ce⁴⁺ (882.30、888.60、898.30、900.80、907.30 和

916.70 eV). 催化剂表面 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 氧化还原电对的存在, 有利于氧在其表面的存储和释放, 提高催化剂的氧化还原能力^[19]. 从图 8(c) 可以看出, O1s 轨道原始曲线经拟合分峰含有两个峰, 分别对应表面晶格氧 (529.6 ~ 530.1 eV, 以 O_β 表示) 和化学吸附氧 (531.8 ~ 532.3 eV, 以 O_α 表示), 且 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 的结合能与 10% Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 相比略向低结合能方向偏移. 可以认为, Ce 的添加促使了催化剂表面 Mn 周围电子云向 O 原子偏移, 由于 CeO₂ 存在晶格缺陷, 使得晶格氧含量增加, 同时亦增加了属于高活性氧的化学吸附氧含量, 提高了催化剂表面 O 原子的流动性, 再次验证了 Ce 的引入提高了催化剂的氧化还原性能. 因此结合之前负载量的最佳参数和本阶段实验最佳

Ce/Mn 摩尔比 $Y=0.4$, 确定最佳催化剂组成为 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1).

2.3 催化剂不同工艺参数的影响

2.3.1 NH₃/NO 对催化还原反应的影响

本阶段实验选取 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂, 其他条件不变. NO_x 转化率与入口烟气 NH₃/NO 摩尔比的关系如图 9 所示.

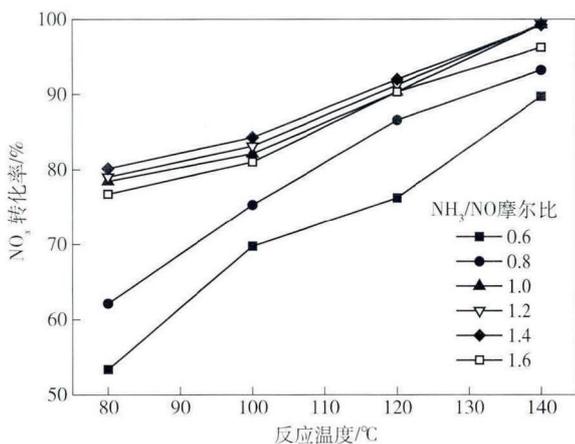


图 9 NO_x 转化率与入口烟气 NH₃/NO 摩尔比的关系

Fig. 9 Effect of NH₃/NO molar ratio in inlet flue gas on the NO_x conversion

从图 9 中可以观察到, NH₃/NO 摩尔比在 0.6 ~ 1.6 的范围内, 当 NH₃/NO 摩尔比小于 1 时, 随着氨氮比的增加, NO_x 转化率有较为明显的提高. 原因是在烧结烟气这种富氧环境中, 在较低 NH₃/NO 摩尔比下, NO 会转化为 NO₂, 在低温条件下 NH₃ 与 NO₂ 发生催化还原反应的难度远远小于 NO, 因此有利于催化还原反应的进行. 在 NH₃/NO 摩尔比为 0.6、反应温度 80 °C 时, NO_x 转化率只有 53.37%, 但是反应中 NH₃ 的利用率非常高, 接近 90%, 说明低温催化还原过程中促进 NO 向 NO₂ 的转化非常重要. 本实验中 Ce 的掺杂和烧结烟气本身特有的富氧工艺条件, 分别从物理转化和化学的催化氧化上对这一过程起到了促进作用. 且随着反应温度的提高, 催化剂活性提高, 使得 NO_x 转化率提升幅度较大. 但当 NH₃/NO > 1 时, NO_x 转化率差异不大, 最高 NO_x 转化率均在 99% 左右, 且在 NH₃/NO 摩尔比为 1.6 时出现下降趋势. 这是由于此时 NH₃ 的量不再是决定 NO_x 转化率的主要因素, 过量的 NH₃ 被副反应所消耗. 在本阶段实验中, 考虑到 NO_x 转化率, 将 NH₃/NO 摩尔比定为 1 用于进行下阶段对其他工艺参数条件的探讨. 同时, 在实际脱硝工程中, 不但要实现脱硝效率的最大化, 还需兼顾经济和环境效益, 防止氨逃逸造成二次污染.

2.3.2 H₂O 和 SO₂ 的影响

为考察 H₂O 和 SO₂ 对 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂催化还原活性的影响, 在模拟烟气中首先只通入体积分数为 10% 的水蒸气进行抗 H₂O 实验, 随后在系统中同时通入 10% 水蒸气和 2×10^{-4} SO₂ 进行同时抗水抗硫实验, 反应温度为 140 °C. NO_x 转化率与入口烟气中水蒸气体积分数的关系如图 10 所示.

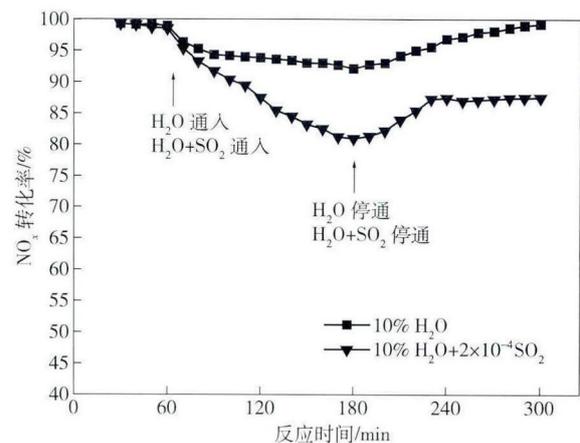


图 10 NO_x 转化率与入口烟气中水蒸气体积分数的关系

Fig. 10 Effects of vapor volume fraction in inlet flue gas on the NO_x conversion

从图 10 中可知, 反应开始后 0.5 h, NO_x 转化率趋于稳定, 此时开始测试, 又经 0.5 h 待反应稳定后通入水蒸气, NO_x 的转化率逐渐降低, 并在持续通入水蒸气 1 h 左右逐渐趋于稳定, 待通入水蒸气 2 h 后 NO_x 转化率由未通入水蒸气时的 99.28% 降低到 92.13%, 停止通入 H₂O 后 NO_x 转化率在 2 h 内能恢复到初始水平, 可以认为 H₂O 对催化剂的毒性作用是可恢复的. H₂O 的引入未曾改变催化剂的组成及表面结构, 其对催化剂活性的影响主要是由于它在催化剂表面与活性中心结合, 与 NH₃ 存在竞争吸附, 从而抑制催化剂对反应气体的吸附, 使得 NO_x 转化率持续下降. 当 H₂O 撤去后, 原先吸附在催化剂表面的 H₂O 会从活性中心脱附逸散, 释放出之前占有的活性位, 使其重新吸附反应物分子, 催化剂的反应活性得以恢复, 因此认为水蒸气对催化剂的毒化作用是可逆的.

同时通入 10% H₂O 和 2×10^{-4} SO₂ 后, 催化剂活性持续下降, 并在 2 h 后趋于稳定, 催化剂的 NO_x 转化率由初始的 99.28% 降至 80.98%, 停止通入 H₂O 和 SO₂ 后 NO_x 转化率在 2 h 内能恢复至 87.49%. 这是由于当同时存在 H₂O 和 SO₂ 时, 易与碱性还原剂 NH₃ 反应, 在催化剂表面生成硫酸盐或

亚硫酸盐,将催化剂表面覆盖,堵塞了部分孔道,从而使得催化剂活性位减少,导致催化剂失活.为进一步验证催化剂中毒机理,对新鲜和中毒后的催化剂采用傅里叶变换红外图谱进行表征对比,结果如图 11 所示.

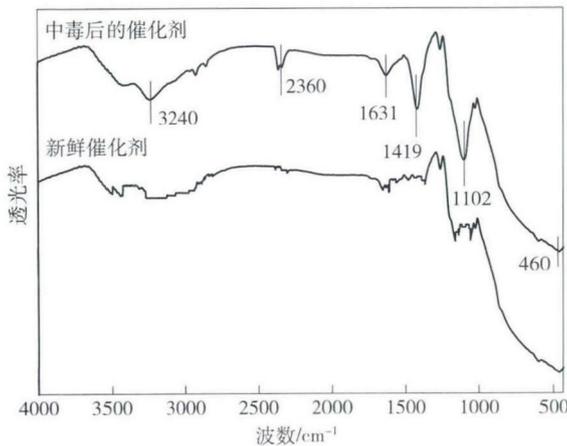


图 11 中毒前后 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂傅里叶变换红外图谱

Fig. 11 FT-IR spectra of fresh and poisoned 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1)

从图 11 中可以观察到:对比新鲜催化剂,中毒后的催化剂在 1419 cm⁻¹ 和 1631 cm⁻¹ 处出现的吸收峰为 NH₄⁺ 吸附在催化剂 B 酸位上的特征峰^[20-21]; 在 1102 cm⁻¹ 处的强吸收峰及在 460 cm⁻¹ 的弱吸收峰为 SO₄²⁻ 的特征峰. 由于 H₂O 的吸附带较广泛, 2600 ~ 3700 cm⁻¹ 处的特征峰被认为是宽化的 O—H 伸缩振动吸收谱带 O—H 的吸附带. 于 3240 cm⁻¹ 高频区处存在的特征峰推断是样品中水的 O—H 键伸缩振动的吸附峰. 实验过程中观察到中毒后催化剂表面生成了一些白色物质, 经上述分析认为是硫酸铵. 这些铵盐的堆积堵塞了催化剂的孔道, 减少催化剂反应活性位, 使得催化剂中毒, 因而导致其活性下降. 在实际的半干法烧结烟气脱硫工艺中, 烟气温度与加湿设备喷入雾化水和烧结烟气本身含湿量大均有关系, 其又影响了系统的脱硫效率, 而低温度及 H₂O 体积分数、SO₂ 浓度过高对于催化还原反应都是不利的. 因此, 通过本阶段实验可以为今后在半干法烧结烟气脱硫系统后加入选择性催化还原反应装置实现联合脱硫脱硝的设想提供理论指导, 调整脱硫系统中加湿水的比例, 控制烟气出口 SO₂ 浓度实现烧结烟气领域的“双脱”工艺.

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂、ZrO₂、TiO₂-

ZrO₂(1:1)、TiO₂-ZrO₂(2:1)、TiO₂-ZrO₂(3:1) 和 TiO₂-ZrO₂(4:1) 载体. 经扫描电镜观察、X 射线能谱分析和比表面积及孔结构表征显示, TiO₂-ZrO₂(3:1) 的颗粒分布最均匀, 粒径最小, 属于介孔材料, 比表面积最大达 151 m²·g⁻¹.

(2) TiO₂、ZrO₂ 及不同焙烧温度下的 TiO₂-ZrO₂(3:1) 的 X 射线衍射谱对比显示, TiO₂-ZrO₂(3:1) 具有良好的热稳定性, 其衍射峰为锐钛矿型 TiO₂, Zr 的掺杂抑制了 TiO₂ 的晶型转变和晶粒长大, 使得 TiO₂-ZrO₂(3:1) 仅在 750 °C 时出现了 ZrTiO₄ 的衍射峰, 大大提高了载体的热稳定性. 利用超声波浸渍法, 使 Ce-Mn 活性组分高度分散在载体表面. 催化剂表面 Mn 和 Ce 与载体间存在强相互作用, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原电对及其表面较多的化学吸附氧有利于氧化还原反应的进行.

(3) 在反应温度为 80 ~ 140 °C、空速为 67000 h⁻¹、10% O₂ 的条件下, NO_x 转化率均随反应温度的升高而增加. 伴随 Ce-Mn 负载量的增大及 Ce/Mn 摩尔比的增加, NO_x 转化率呈现先上升后下降的趋势, 最佳负载量和 Ce/Mn 摩尔比分别为 10% 和 0.4. 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂在 140 °C 时取得最佳 NO_x 转化率为 99.28%.

(4) 在 10% O₂ 条件下, 随着入口烟气 NH₃/NO 摩尔比的增加, 当 NH₃/NO < 1 时, NO_x 转化率提升明显, 最佳 NH₃/NO 为 1.0. 考察 140 °C 时模拟烟气中通入 10% 的水蒸气对 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 活性的影响, 大约在通入 H₂O 2 h 后 NO_x 转化率逐渐达到稳定, 由未通入时的 99.28% 降至 92.13%, 停止通入 H₂O 2 h 后 NO_x 转化率全部逐渐回升到初始水平; 同时通入 10% H₂O 和 2 × 10⁻⁴ SO₂ 后在 2 h 趋于稳定, 催化剂的 NO_x 转化率由初始的 99.28% 降至 80.98%, 停止通入 H₂O 和 SO₂ 后 NO_x 转化率在 2 h 内能恢复至 87.49%, 傅里叶变换红外光谱分析表明, 由于生成硫酸铵沉积在催化剂表面, 使催化剂失活, 从而导致 NO_x 转化率下降. 实验结果表明, 10% Ce(0.4)-Mn/TiO₂-ZrO₂(3:1) 催化剂在低温条件下对 H₂O 和 SO₂ 抗性较好.

参 考 文 献

- [1] Fan E Y, Wei P B, Sui G R, et al. Preparation of Mn-Ce-O_x denitration catalyst and its regeneration performance. *Environ Sci Technol*, 2012, 35(9): 40
(樊恩亚, 卫平波, 眭国荣, 等. 锰铈脱硝催化剂的制备及其再生性能研究. *环境科学与技术*, 2012, 35(9): 40)

- [2] Jung S M, Grange P. Characterization and reactivity of V_2O_5 - WO_3 supported on TiO_2 - SO_4^{2-} catalyst for the SCR reaction. *Appl Catal B*, 2001, 32(1-2): 123
- [3] Shen B X, Liang C, Guo B B, et al. Present status and perspectives of low temperature SCR of flue gas denitrification technology. *Environ Prot Electr Power*, 2006, 22(6): 37
(沈伯雄, 梁材, 郭宾彬, 等. 烟气低温 SCR 脱硝技术的现状与展望. 电力环境保护, 2006, 22(6): 37)
- [4] Park T S, Jeong S K, Hong S H, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH_3 over natural manganese ore at low temperature. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(21): 4491
- [5] Qi G, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. *Appl Catal B*, 2003, 44(3): 217
- [6] Qi G, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x - CeO_2 catalyst. *J Catal*, 2003, 217(2): 434
- [7] Liu W, Tong Z Q, Luo J. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Ce-Mn/ TiO_2 catalyst. *Acta Sci Circumstantiae*, 2006, 26(8): 1240
(刘炜, 童志权, 罗婕. Ce-Mn/ TiO_2 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒性性能. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1240)
- [8] Shen B X, Liu T, Zhao N, et al. Iron-doped Mn-Ce/ TiO_2 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *J Environ Sci*, 2010, 22(9): 1447
- [9] Thirupathi B, Smirniotis P G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/ TiO_2 catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH_3 at low-temperatures. *Appl Catal B*, 2011, 110(2): 195
- [10] Liu F D, He H, Zhang C B, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over environmental-friendly iron titanate catalyst. *Catal Today*, 2011, 175(1): 18
- [11] Maity S K, Rana M S, Bej S K, et al. TiO_2 - ZrO_2 mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. *Catal Lett*, 2001, 72(1): 115
- [12] Das D, Mishra H K, Parida K M, et al. Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides. *J Mol Catal A*, 2002, 189(2): 271
- [13] Zhang Q L, Lin T, Li W, et al. Catalytic performance of MnO_2 - CeO_2 / $Ti_{0.25}Zr_{0.25}Al_{0.5}O_{1.75}$ monolith catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Chin J Inorg Chem*, 2009, 25(3): 485
(张秋林, 林涛, 李伟, 等. MnO_2 - CeO_2 / $Ti_{0.25}Zr_{0.25}Al_{0.5}O_{1.75}$ 整体式催化剂的低温 NH_3 选择性催化还原 NO 性能研究. 无机化学学报, 2009, 25(3): 485)
- [14] Gao L L, Wang H Y, Ma J. Preparation of Pt-Pd/ TiO_2 - ZrO_2 catalyst and study of its hydrodearomatics performance. *Chem Eng Oil Gas*, 2009, 38(5): 378
(高琳琳, 王海彦, 马骏. 钛锆复合载体负载 Pt-Pd 催化剂的制备及加氢脱芳性能的研究. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 378)
- [15] Mao D S, Lu G Z, Chen Q L. Preparation and physico-chemical properties of titanium-zirconium mixed oxide and its application as a catalyst support. *Chin J Catal*, 2005, 25(6): 501
(毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄. 钛锆复合氧化物的制备、物化性质及在催化反应中的应用. 催化学报, 2005, 25(6): 501)
- [16] Chen L, Li J H, Ge M F. DRIFT study on cerium-tungsten/titania catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Environ Sci Technol*, 2010, 44(24): 9590
- [17] J G Yu, Zhang L J, Cheng B, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10586
- [18] Tang Y Q, Xie Y C, Gui L L. Study and application of spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts on supports. *Prog Nat Sci*, 1994, 4(6): 642
(唐有祺, 谢有畅, 桂琳琳. 氧化物和盐类在载体表面的自发单层分散及其应用. 自然科学进展, 1994, 4(6): 642)
- [19] Wu D W, Zhang Q L, Lin T, et al. $Ce_xTi_{1-x}O_2$ supported manganese-based catalyst: preparation and catalytic performance for selective reduction of NO with NH_3 at lower temperature. *Chin J Inorg Chem*, 2011, 27(1): 57
(吴大旺, 张秋林, 林涛, 等. $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 负载锰基催化剂的制备及其低温 NH_3 选择性催化还原 NO. 无机化学学报, 2011, 27(1): 57)
- [20] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals. *J Catal*, 2004, 221(2): 421
- [21] Smirniotis P G, Srekanth P M, Peña D A, et al. Manganese oxide catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 : a comparison for low-temperature SCR of NO with NH_3 . *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(19): 6436