

文章编号: 0253-2409(2012)07-0866-06

H₂O 和 SO₂ 对 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂催化氧化 NO 性能的影响

李小海^{1,2}, 张舒乐¹, 贾勇¹, 钟秦¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏南京 211100)

摘要: 为了提高 MnO_x/TiO₂ 催化剂催化氧化 NO 的活性, 在载体 TiO₂ 上负载醋酸锰的同时掺杂了一定量的硝酸铈, 构成了 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂, 并对催化剂进行 XRD、BET 和 XPS 等表征。重点考察了 H₂O 和 SO₂ 对催化剂活性的影响, 通过 FT-IR、SEM 和 BET 等表征手段对毒化前后的催化剂组成及结构进行了分析。结果表明, Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂具有较好的活性, 在空速 41 000 h⁻¹、NO 体积分数为 300×10⁻⁶ 及 O₂ 含量 10% 的条件下, 反应温度 200 °C 时 NO 转化率可达 58%, 250 °C 时 NO 转化率达到最高值 85%。单独加入 4% H₂O 使得催化剂活性降低, 升高反应温度, H₂O 对催化剂的影响减弱; 同时通入 4% H₂O 和 100×10⁻⁶ SO₂, 在反应温度 250 °C 时, NO 转化率下降并维持在 48% 左右, 停止通入后恢复到 61%。H₂O 和 SO₂ 使催化剂活性物种硫酸盐化失活。

关键词: NO; 催化氧化; 抗硫抗水; Ce 掺杂 MnO_x/TiO₂

中图分类号: X511 **文献标识码:** A

Effects of H₂O and SO₂ on a Ce(1)Mn(3)Ti catalyst for NO catalytic oxidation

LI Xiao-hai^{1,2}, ZHANG Shu-le¹, JIA Yong¹, ZHONG Qin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanjing 211100, China)

Abstract: In order to improve the activity of catalytic oxidation of NO over MnO_x/TiO₂, a certain amount of cerium nitrate was doped into the catalyst while the MnO_x/TiO₂ catalyst was prepared by impregnation on TiO₂. Ce(1)Mn(3)Ti catalyst was characterized, using XRD, BET and XPS. At the same time, the effects of H₂O and SO₂ on catalytic oxidation of NO were investigated. The deactivation mechanisms in the presence of H₂O and SO₂ were analyzed by FT-IR, SEM and BET. The results showed that Ce(1)Mn(3)Ti yielded a 58% NO conversion at 200 °C, and 85% at 250 °C when the space velocity was 41 000 h⁻¹, O₂ and NO concentrations were 10% and 300×10⁻⁶ respectively. The activity of catalyst declined in the presence of only 4% H₂O but this negative effect could be counteracted by increasing the reaction temperature. After in the presence of 4% H₂O and 100×10⁻⁶ SO₂ together, NO conversion was maintained at 48%. The activity of the deactivated catalyst could recover to 61% after removing H₂O and SO₂. H₂O and SO₂ make catalyst deactivation because of the active component has been sulfuric acid stalinization.

Key words: NO; catalytic oxidation; sulfur resistance and water resistance; Ce doped MnO_x/TiO₂

随着中国对 NO_x 排放控制要求的提高, 有效控制燃煤过程中 NO_x 排放已成为一项十分紧迫的任务^[1]。催化还原法 (SCR) 已实现了工业应用, 但存在着投资大、容易产生二次污染等问题^[2]。由节约型技术发展的思路, 提出了同时脱硫脱硝的技术^[3]。其中, 催化氧化结合氨法吸收具有非常广阔的应用前景。催化氧化 (Selective Catalytic Oxidation, SCO) 法是在催化剂的作用下, 利用烟气中过剩 O₂ 将部分 NO 氧化成 NO₂, 再用氨将其吸收, 达到同时脱硫脱硝和 S、N 资源化利用的目的^[4]。第二步氨法吸收已经实现了工业应用, 现在

的研究主要集中在开发出一种既具有高催化氧化 NO 活性, 又抗 SO₂ 和 H₂O 毒化的高效催化剂。

抗毒性能是 SCO 催化剂研究的一个瓶颈。Jazaer 等^[5]研究了添加 WO₃、MoO₃、V₂O₅ 和 Ga₂O₃ 等添加剂对 Pt/Al₂O₃ 催化剂催化氧化 NO 抗硫性能的影响。结果表明, 添加 MoO₃ 能够降低 SO₂ 的转化率, 具有一定的抗硫性。李平等^[6-8]对 SO₂ 影响 NO 催化氧化的过程进行了较为系统的研究, 分别考察了载体的影响、γ-Al₂O₃ 与 SO₂ 的相互作用影响、γ-Al₂O₃ 载体酸碱性的影响以及 SO₂ 对 NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂活性影响的机理等。赵秀阁等^[9]研

收稿日期: 2011-10-24; 修回日期: 2011-12-09。

基金项目: 国家自然科学基金(U1162119, 51078185); 高等学校博士学科点专项科研基金(20113219110009); 江苏省新型环保重点实验室开放课题基金(AE201001)。

联系作者: 钟秦, Tel: 025-84315517; Fax: 025-84315517; E-mail: zq304@mail.njust.edu.cn。

究了 SO₂ 对 Co₃O₄ 催化氧化 NO 活性的影响,结果显示,体系中的 SO₂ 抑制反应的进行,同时造成了催化剂表面硫酸盐化而中毒失活。罗晶等^[10]考察了 SO₂ 和 H₂O 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化剂催化氧化 NO 性能的影响,并对中毒机理进行了 FT-IR 表征分析,认为催化剂失活主要是由于在催化剂表面生成了少量的硫酸盐和亚硫酸盐。文献^[11]表明,过渡金属氧化物 Mn 具有较好的催化氧化 NO 活性,但其抗硫性能较差,当通入少量 SO₂ 后其活性急剧下降。Ce 是催化剂的优良助剂,并且 Ce 的添加能够抑制硫酸盐的生成^[12]。TiO₂ 具有不易硫酸盐化、生成的硫酸盐易分解和酸性较强等特点,并且在实际烟气中的稳定性较好^[13]。

本研究采用浸渍法在载体 TiO₂ 上负载醋酸锰的同时掺杂一定量的硝酸铈,构成了 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂用于 NO 的催化氧化,重点考察了 H₂O 和 SO₂ 对 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体 TiO₂ 利用溶胶-凝胶法制备。向钛酸四丁酯中加入乙酰丙酮,使 $[\text{acacH}]/[\text{Ti}] = 2$, 然后加一定量的无水乙醇,室温搅拌 2 h, 得到溶胶。60 °C 下水浴浓缩 4 h, 120 °C 下干燥 6 h, 置于马弗炉中 550 °C 煅烧 3 h, 得到载体 TiO₂。催化剂采用浸渍法制备, 活性组分的前驱体为硝酸盐或醋酸盐。称取一定量的活性组分溶于 50 mL 去离子水中, 使得 Ce/Mn = 1/3 (物质的量比), 再加入 2.5 g TiO₂, 常温搅拌 2 h, 置于 120 °C 烘箱干燥 12 h, 在空气气氛中于 300 °C 下焙烧 3 h 即得 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂。

1.2 催化剂的活性和抗毒性测试

催化剂催化性能测试在固定床反应器(内径为 6.8 mm)中进行。模拟烟气流量为 150 mL/min, 其组成为 300 × 10⁻⁶ NO + 10% O₂, 用 N₂ 作为平衡气体, 空速 41 000 h⁻¹。测试抗毒性时通入 100 × 10⁻⁶ SO₂ 或一定量的 H₂O, 其他条件不变。每一温度下均稳定 1 h 以上才开始气体浓度分析。烟气浓度用德国 MRU 的 Vario Plus 烟气分析仪分析。NO 转化率记

$$x = \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂的表征

样品的晶相结构采用北京普析通用公司的型号为 XD-3 的 X 射线衍射仪测试。铜靶为辐射源, 管

电压 35 kV, 管电流 20 mA。BET 采用北京金埃谱科技有限公司的 V-Sorbet 2008S 比表面测定仪, N₂ 作为吸附气。利用日本电子株式会社型号为 JEOLJSM-6380LV 的扫描电镜(SEM)观察样品的微观形态。采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System 型 X-射线光电子能谱(XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例, 测试条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 250 W, 真空优于 1.33 × 10⁻⁶ Pa。FT-IR 采用加拿大 Bomen 公司型号为 MB154S 型红外光谱仪进行分析, 常温下测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的确定

本研究前期对不同 Ce/Mn、活性组分负载量和焙烧温度的 Ce(x)Mn(y)Ti 催化剂进行了活性测试和表征分析。结果表明, Ce/Mn 为 1/3、活性组分负载量为 10%、300 °C 下焙烧 3 h 的 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂具有较佳的催化氧化 NO 活性。图 1 是 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, 载体是锐钛矿和金红石的混合型, 文献^[14]中观察到 TiO₂ 的晶型由锐钛矿发生转变出现锐钛矿和金红石的混合晶型有助于催化剂活性的提高。催化剂上只出现了 TiO₂ 的特征峰, 未出现活性组分的衍射峰, 活性组分在载体表面分散性较好, 同载体之间的相互作用较强, 有利于催化剂的活性。通过对催化剂进行的 BET 表征表明, 当 Ce/Mn 为 1/3 时催化剂的比表面积为 30.87 m²/g, 较相同条件下制备的 MnO_x/TiO₂ 大(22.14 m²/g)。因此, Ce 的添加增强了活性组分与载体之间的相互作用, 有利于催化剂活性的提高。

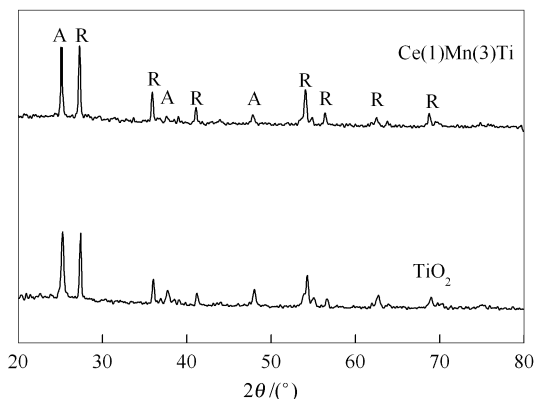


图 1 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of Ce(1)Mn(3)Ti catalysts

A: anatase; R: rutile

图 2 为样品 MnO_x/TiO₂ 和 Ce(1)Mn(3)Ti 的

XPS 拟合谱。由图 2 可知, Ce 的添加使得 Mn^{3+} 离子和表面氧离子(化学吸附氧) O_α 的量都得到了增加, Mn^{3+}/Mn 和 O_α/O 分别由 0.409 和 0.497 上升到 0.467 和 0.543。文献^[15]表明, 在 NO 的催化氧化中, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 是主要的活性组分, Mn^{3+} 比 Mn^{4+} 具

有更好的活性。 O_α 的含量增多, 主要是由于 Ce 具有较强的储氧能力引起的。 O_α 含量越多, 即催化剂中化学吸附氧的量越多, 越有利于氧化还原反应的进行。由 XPS 表征结果可知, Ce 的添加有利于催化剂活性的提高。

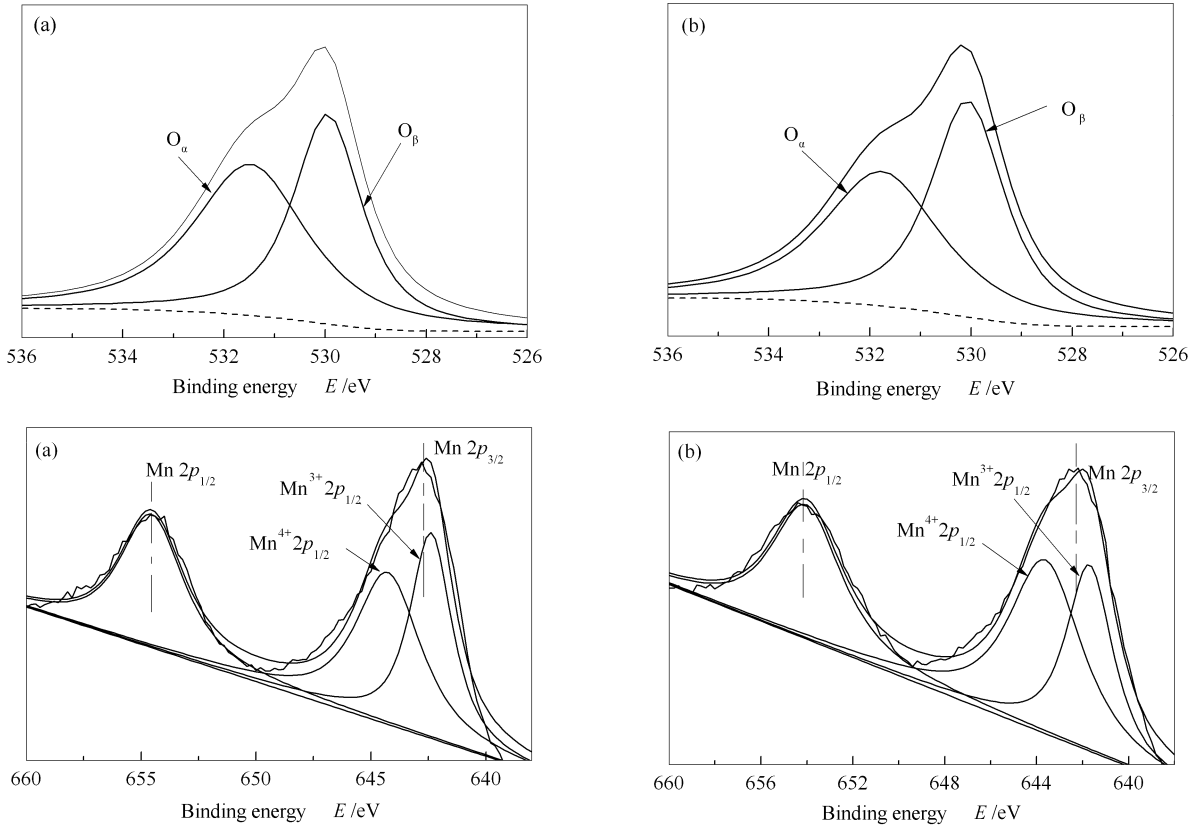


图 2 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 的 XPS 谱图
Figure 2 XPS spectra of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$
(a): $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$; (b): $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$

2.2 反应温度对催化剂活性的影响

图 3 为 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂反应温度对 NO 的氧化效果。

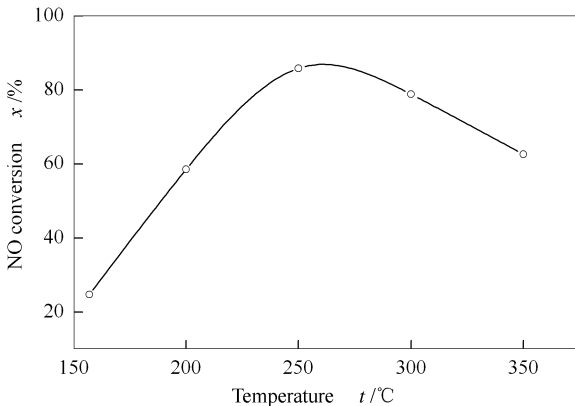


图 3 反应温度对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化氧化 NO 的影响
Figure 3 Effects of different reaction temperatures on NO oxidation

由图 3 可知, 在反应温度为 200 °C 时, NO 的转化率达到 58.5%, 升高反应温度到 250 °C, NO 的转化率达到最大值 85%, 后由于受到热力学平衡限制, 随着温度的升高, 转化率反而下降。相比同类催化剂, $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂具有较宽的活性温度窗口和较好的催化活性。

2.3 H₂O 和 SO₂ 对催化剂活性的影响

2.3.1 H₂O 对催化剂活性的影响

H₂O 对绝大多数催化剂的活性有抑制作用。在 SCR 的研究中, 水对催化剂活性的抑制作用是可逆的, 且抑制作用随着温度的升高而变弱^[16,17]。本实验测试了在不同反应温度下, H₂O 的存在对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂活性的影响, H₂O 含量 4%。实验测试结果见图 4。由图 4 可知, 在反应温度为 180 °C, 通入 H₂O 后 NO 的转化率从 42% 下降到 20%; 当停止加水后, NO 的转化率上升到 40%。

Odenbrand 等^[18]研究认为,水对 SCR 活性的抑制作用主要是水的存在使得氧空位数量减少,影响了 NO 和 O_2 在催化剂表面的吸附,削弱其吸附能力。反应温度升高至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,催化剂对 NO 的转化率为 58%,加入 H_2O 后转化率下降到 38%;当反应温度升高到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 后重复前述过程,通入 H_2O 前后 NO 的转化率几乎不变。由此可知, H_2O 对催化剂的影响随反应温度的变化而变化,在较低温度时 H_2O 对催化剂的活性抑制作用较强,随着反应温度的升高,抑制作用逐渐降低,当反应温度达到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 后,催化剂的活性几乎不受 H_2O 的影响。

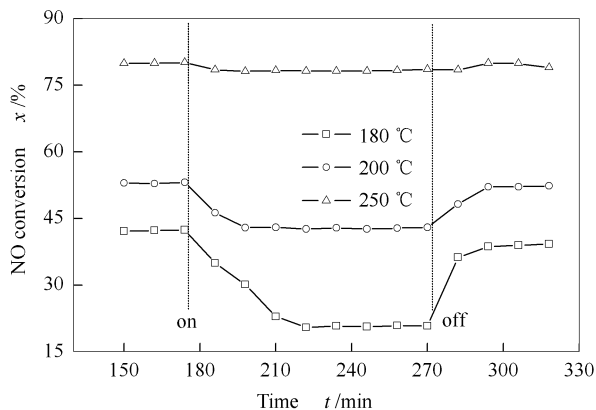


图4 H_2O 对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂活性的影响
Figure 4 Effect of H_2O on NO oxidation over $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ catalyst

含水量影响催化剂的活性,本实验分别测试了含水量为 4%、8% 和 12% 时对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂的影响,其他实验条件同前,反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,实验结果见图 5。由图 5 可知,含水量越大,对催化剂活性的抑制作用也越大。在含水量为 12% 时催化剂的活性明显低于含水量为 4% 时的活性。

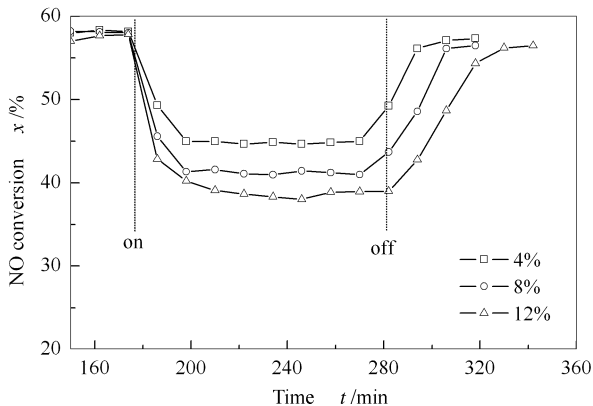


图5 含水量对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂活性的影响
Figure 5 Effect of H_2O concentrations on NO oxidation over $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ catalyst

2.3.2 SO_2 对催化剂活性的影响

研究表明^[10],少量 SO_2 的存在对催化剂催化氧化 NO 的活性也有很大的影响。本研究对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂的抗硫性能进行了研究,通入 SO_2 的量为 100×10^{-6} ,其他条件同前,实验结果见图 6。

由图 6 可知,在反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,通入 SO_2 后 NO 的转化率由 58% 下降到 20%,停止通 SO_2 ,NO 的转化率并未恢复。升高反应温度至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,NO 的转化率上升到 33%,此时通入 SO_2 后催化剂在较短的时间内几乎完全失活,停止 SO_2 的通入,活性未恢复。 SO_2 能够很强地吸附在催化剂的表面,从而影响催化剂的活性。在较高的反应温度下,生成的 NO_2 易与 SO_2 发生“铅室效应”生成具有更强酸性和吸附性的 SO_3 ,且随着反应温度的升高,该反应的作用越强。由该实验结果可知, SO_2 的存在对催化剂的抑制作用很强,对催化剂的毒化不可逆。

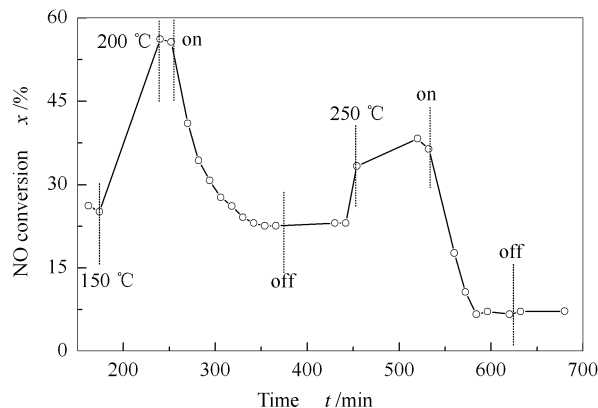


图6 SO_2 对 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂活性的影响
Figure 6 Effect of SO_2 on NO oxidation over $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ catalyst

2.3.3 催化剂同时抗 H_2O 和 SO_2 性能

本实验考察了 $\text{Ce}(1)\text{Mn}(3)\text{Ti}$ 催化剂同时抗硫抗水的性能。实验通入 100×10^{-6} SO_2 和 4% H_2O ,实验结果见图 7。

由图 7 可知,在反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,通入 H_2O 和 SO_2 后 NO 的转化率从 58% 下降到 30%,停止通入后,NO 的转化率上升到 38%;再升高反应温度到 $250\text{ }^\circ\text{C}$,NO 的转化率上升到 71%;通入 H_2O 和 SO_2 后,NO 的转化率下降到 48%,停止通入后,NO 的转化率上升到 61%。相比于单独通入 SO_2 时的情况, H_2O 和 SO_2 同时通入对催化剂的毒害作用较弱。原因可能是当 SO_2 和 H_2O 同时存在时,两者之间的协同作用使其在催化剂表面的吸附作用变弱,减少了 SO_2 在催化剂表面的吸附量,从而减小了对催化剂的毒害作用。相比 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的抗

硫性能而言,Ce 掺杂后催化剂抗硫性能增强。有文献报道^[12],Ce 的添加能够抑制硫酸盐的生成,提高催化剂的抗硫抗水性能。

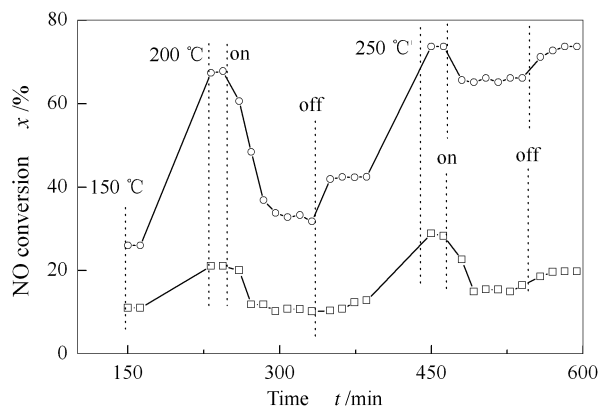


图7 H₂O 和 SO₂ 对催化剂活性的影响

Figure 7 Effect of SO₂ and H₂O on NO oxidation over catalysts

○: Ce(1)Mn(3)Ti; □: MnO_x/TiO₂

图8是Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂毒化随时间变化的SEM 照片。由图8可知,催化剂表面微观结构随毒化时间延长而发生变化。由图8(a)可以看出,催化剂表面较为平滑,活性组分在表面分散均匀;当催化剂在SO₂和H₂O气氛中作用后其表面有较大颗粒物出现;由图8(b)、(c)可以看出,在催化剂表面有较多大颗粒物,而随着作用时间延长到24 h后,这种颗粒物逐渐增多(c)。可能是由于在SO₂和H₂O气氛中催化剂表面的活性物种生成了硫酸盐,并且随着时间的延长,硫酸盐化越严重,沉积成大颗粒物。由毒化前后催化剂的比表面积测试可知,毒化24 h后催化剂的比表面积由30.87 m²/g降为15.86 m²/g。这说明在SO₂和H₂O气氛中,催化剂表面可能有硫酸盐生成,堵塞了孔道而使比表面积减小。

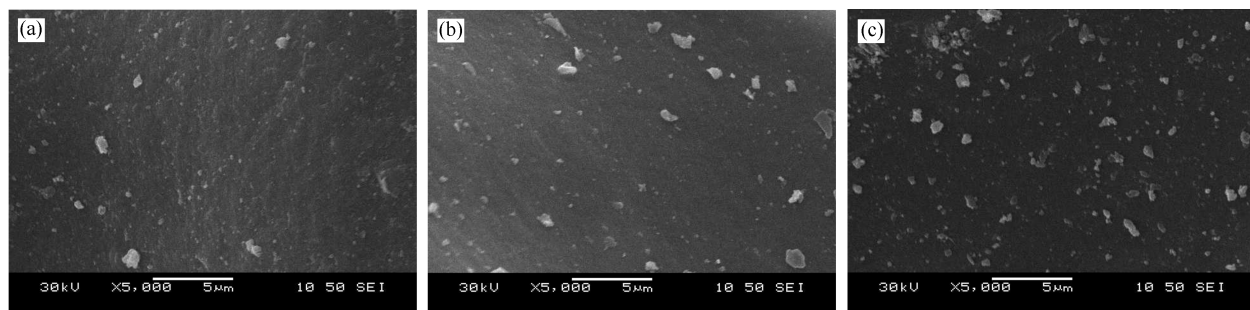


图8 催化剂硫毒化前后的SEM 照片

Figure 8 SEM micrographs of fresh and SO₂ poisoned catalysts

(a): fresh; (b): used 8h; (c): used 24h

图9为Ce(1)Mn(3)Ti 毒化前后FT-IR 谱图。

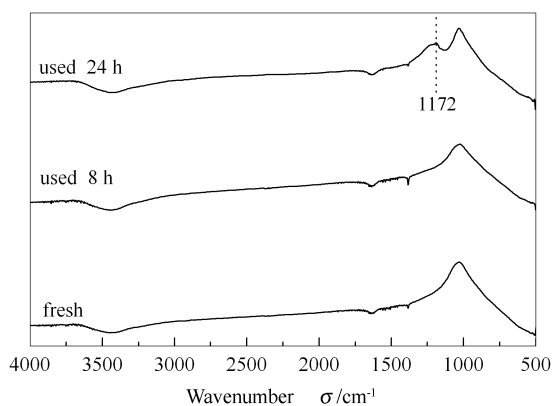


图9 毒化前后催化的FT-IR 谱图

Figure 9 FT-IR spectra of fresh Ce(1)Mn(3)Ti and the catalysts after reacting under SO₂ and H₂O

由图9可知,在3 427 cm⁻¹和1 637 cm⁻¹出现的峰为H₂O中的H-O 弯曲振动峰和伸缩振动峰^[19]。1 050 cm⁻¹处的峰为Ti-O-Ti 的振动峰^[20]。毒化作

用时间为8 h时,抗硫前后两催化剂的红外图几乎没有变化,只是1 050 cm⁻¹处的峰变宽;当作用时间延长至24 h时,在1 172 cm⁻¹处有一特征峰出现,该峰可以归结为SO₄²⁻的生成对Ti-O-Ti的影响作用峰^[21,22]。即Ce 虽然在在一定程度上抑制了硫酸盐的生成,但并不能够完全阻止活性组分硫酸盐化。由于活性组分的硫酸盐化不仅使得催化剂活性组分在载体表面的含量降低,而且生成的硫酸盐覆盖在催化剂表面,减少了活性位,从而导致了催化剂活性的降低。生成的硫酸盐只有在较高的温度下才能够分解,因此,对催化剂造成的毒化作用不可逆。

3 结 论

Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂具有较好的活性,在空速41 000 h⁻¹、NO浓度为300×10⁻⁶及O₂含量10%的条件下,反应温度200 °C时NO转化率可达58%,250 °C时NO转化率达到最高值85%。

H₂O对催化剂的活性有抑制作用,并且同H₂O

含量成正比;该抑制作用是可逆的,随着温度升高,催化活性受 H₂O 的影响逐渐减小,当温度高于 250 °C 时该抑制作用可以忽略。

单独通入 SO₂ 对催化剂的毒害作用比同时通入 SO₂ 和 H₂O 强,且该毒化作用为不可逆。同时通

入 4% H₂O 和 100×10⁻⁶ SO₂, 在反应温度 250 °C 时,活性下降并维持在 48%, 停止通入时活性恢复到 61%。硫、水同时毒化作用主要是在催化剂表面生成硫酸盐,覆盖在催化剂的表面,从而使催化剂的活性降低。

参考文献

- [1] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-7.
(ZHONG Qin. The technology and application of coal fired flue gas desulfurization and denitrification [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1-7.)
- [2] 郑足红, 童华, 童志权, 黄妍, 罗晶. Mn-V-Ce/TiO₂ 低温催化还原 NO 性能研究[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(3): 343-351.
(ZHENG Zu-hong, TONG Hua, TONG Zhi-quan, HUANG Yan, LUO Jing. Catalytic reduction of NO over Mn-V-Ce/TiO₂ catalysts at low reaction temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(3): 343-351.)
- [3] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 温正城, 岑可法. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO₂ 的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(11): 1-5.
(WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, WEI Lin-sheng, WEN Zheng-cheng, CEN Ke-fa. Experimental research for the simultaneous removal of NO_x and SO₂ in flue gas by O₃ [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, **27**(11): 1-5.)
- [4] 鲁文质, 赵秀阁, 王辉, 肖文德. NO 的催化氧化[J]. 催化学报, 2000, **21**(5): 424-427.
(LU Wen-zhi, ZHAO Xiu-ge, WANG Hui, XIAO Wen-de. Catalytic oxidation of NO[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, **21**(5): 424-427.)
- [5] JAZAER D, MAGNUS S, ERIK F. The effect of metal oxide additives (WO₃, MoO₃, V₂O₅, Ga₂O₃) on the oxidation of NO and SO₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts[J]. J Mol Catal A, 2008, **209**(1/2): 215-225.
- [6] 李平, 卢冠忠. SO₂ 对 NO 催化氧化过程的影响: (V)NiO/γ-Al₂O₃ 上 SO₂ 的作用机理[J]. 化学学报, 2003, **61**(5): 660-665.
(LI Ping, LU Guan-zhong. Effect of SO₂ on NO catalytic: V Mechanism of SO₂ promotion over NiO/γ-Al₂O₃ [J]. Acta Chimica Sinica, 2003, **61**(5): 660-665.)
- [7] 李平, 赵越, 卢冠忠, 赵秀阁, 鲁文质, 肖文德. SO₂ 对 NO 催化氧化过程的影响: (II) 载体 γ-Al₂O₃ 与 SO₂ 的相互作用[J]. 高校化学学报, 2001, **22**(12): 2072-2076.
(LI Ping, ZHAO Yue, LU Guan-zhong, ZHAO Xiu-ge, LU Wen-zhi, XIAO Wen-de. Effect of SO₂ on NO catalytic oxidation: (II) Interaction between γ-Al₂O₃ support and SO₂ [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, **22**(12): 2072-2076.)
- [8] 李平, 卢冠忠, 赵秀阁, 肖文德. 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 Ping, LU Guan-zhong, ZHAO Xiu-ge, XIAO Wen-de. Effect of SO₂ on NO catalytic oxidation studied by TPD method [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, **24**(9): 681-686.)
- [9] 赵秀阁, 王辉, 肖文德, 王军. 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 Xiu-ge, WANG Hui, XIAO Wen-de, WANG Jun. Effect of SO₂ on catalytic oxidation of NO over Co₃O₄/Al₂O₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, **21**(3): 239-242.)
- [10] 罗晶, 童志权, 黄妍, 夏斌, 罗河. 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 Jing, TONG Zhi-quan, HUANG Yan, XIA Bin, LUO He. Effects of H₂O and SO₂ on a Cr-Ce/TiO₂ catalyst for NO catalytic oxidation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(5): 1023-1029.)
- [11] TANG N, LIU Y, WANG H, WU Z. Mechanism study of NO catalytic oxidation over MnO_x/TiO₂ Catalysts [J]. J Phys Chem C, 2011, **115**(16): 8214-8220.
- [12] WU Z, JIN R, WANG H, LIU Y. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Catal Commun, 2009, **10**(6): 935-939.
- [13] YUNG M M, HOLMGREEN E M, OZKAN U S. Cobalt based catalysts supported on titania and zircon for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. J Catal, 2007, **247**(2): 356-367.
- [14] 楼莉萍, 蒋晓原, 陈英旭, 郑小明. CuO/TiO₂ 的制备及对 NO+CO 反应性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(5): 490-495.
(LOU Li-ping, JIANG Xiao-yuan, CHEN Ying-xu, ZHENG Xiao-ming. Studies on preparation of CuO/TiO₂ and catalytic activities for NO + CO reaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(5): 490-495.)
- [15] WU Z, TANG N, XIAO L, LIU Y, WANG H. MnO_x/TiO₂ composite nanoxides synthesized by deposition precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation [J]. J Colloid Interface Sci, 2010, **352**(1): 143-148.
- [16] HUANG Z, LIU Z, ZHANG X, LIU Q. Inhibition effect of H₂O on V₂O₅/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Appl Catal B, 2006, **63**(3/4): 260-265.
- [17] MARBÁN G, ANTUNA R, FUERTES A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported metal oxides [J]. Appl Catal B, 2003, **41**(3): 323-338.
- [18] ODNBRAND C U I, GABRIELSSON P L T, BRANDIN J G M, ANDERSSON L A H. Effect of water vapor on the selectivity in the reduction of nitric oxide with ammonia over vanadia supported on silica-titania [J]. Appl Catal, 1991, **78**(1): 109-122.
- [19] SREEKANTH P M, PENÉ D A, SMIRNIOTIS P G. Titania supported bimetallic transition metal oxides for low temperature SCR of NO with NH₃ [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**(19): 6444-6449.
- [20] MORALES M R, BARBERO B P, LOPEZ T, CADÚS L E. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation [J]. Fuel, 2009, **88**(11): 2122-2129.
- [21] IVANOVA T, HARIZANOVA A. Characterization of TiO₂ and TiO₂-MnO oxides prepared by sol-gel method [J]. Solid State Ion, 2001, **138**(3/4): 227-232.
- [22] HUANG Y, GAO D, TONG Z, ZHUANG J, LUO H. Oxidation of NO over cobalt oxide supported on mesoporous silica [J]. J Nat Gas Chem, 2009, **18**(4): 421-428.