

文章编号: 1003-9015(2013)04-0721-08

高抗硫性的铜钒钛低温 SCR 脱硝催化剂的制备表征及催化活性

黄海凤¹, 金丽丽¹, 张宏华¹, 俞河¹, 卢晗锋²

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用浸渍法制备了 Cu-V/TiO₂ 系列催化剂, 考察了催化剂的低温脱硝活性, 并通过 N₂ 低温吸附-脱附、X 射线衍射、红外光谱、热重、NH₃ 程序升温脱附等手段对催化剂进行了表征。结果显示, 当 Cu/V 摩尔比为 1:4, 反应温度为 180 时, 催化剂对 NO_x 的转化率可达 90% 以上, 当烟气中含有 0.01%(体积比)SO₂ 时, 催化剂 Cu₁-V₄/TiO₂ 的活性能够保持在 90% 左右。铜离子的加入使得 VO_x 在载体 TiO₂ 表面分散更均匀。催化剂 Cu₁-V₄/TiO₂ 具有最高的比表面积, 且其表面弱酸量增加, 有利于催化活性的提高; 抗硫测试后, Cu₁-V₄/TiO₂ 催化剂表面仅有少量的硫酸铵盐及硫酸铜的形成与沉积, 催化剂表现出强抗硫性。

关键词: 低温 SCR; 铜钒钛催化剂; 烟气脱硝; 抗硫性

中图分类号: TQ 032; X51

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2013.04.028

Preparation and Characterization of Cu-V/TiO₂ Catalysts with Strong Resistance to SO₂ for Low-Temperature SCR of NO_x

HUANG Hai-feng¹, JIN Li-li¹, ZHANG Hong-hua¹, YU He¹, LU Han-feng²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical and Materials Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Cu-V/TiO₂ catalysts were prepared by impregnation method. The catalytic activity of the samples was evaluated by the NO_x conversion at low temperatures. The samples were characterized respectively by low temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and NH₃ temperature-programmed desorption and so on. It was found that with the Cu to V molar ratio of 1:4, Cu₁-V₄/TiO₂ shows the highest activity with the NO_x conversion over 90% at 180 . When the SO₂ concentration in the flue gas is 0.01%(v/v), the NO_x conversion can be maintained at a high level of 90%. The addition of copper ions improves the dispersion of precursor vanadium oxide on the surface of TiO₂. As a result, Cu₁-V₄/TiO₂ shows the highest specific surface area, and an enhanced catalytic activity. After the sulfur resistivity test only a little NH₄HSO₄ and CuSO₄ was detected on the surface of the reacted catalyst Cu₁-V₄/TiO₂, which suggests that the catalyst has a strong resistivity against SO₂.

Key words: low-temperature SCR; Cu-V/TiO₂ catalysts; flue gas denitration; sulfur resistance

1 前 言

火电厂、硝酸厂等固定源产生的氮氧化物(NO_x)是造成复合型大气污染的主要污染物之一, 其对环境及人类健康造成的不利影响日益严重, 如酸雨、光化学烟雾等^[1]。目前最行之有效、且日益成熟的脱硝方法是氨选择性催化还原(NH₃-SCR)技术, 该技术常用的 V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂ 催化剂已商业化, 并在部分火电厂中得以应用, 但是此类催化剂易受到烟气中烟尘、高浓度 SO₂、一些碱金属的侵蚀。由于中

收稿日期: 2012-02-11; 修订日期: 2012-06-26。

基金项目: 浙江省科技厅重大项目(2007C03004-2); 浙江省自然科学基金(Y509202)。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 浙江工业大学教授, 学士。通讯联系人: 卢晗锋, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

国绝大多数火电厂尚未安装 SCR(选择性接触还原)脱硝装置,若采用此法进行脱硝,必须对现有尾气处理系统进行较大规模的改造来适应 SCR 工艺,实施成本较高^[2]。所以,考虑到我国国情以及各种不利因素对催化剂的影响,同时保证催化剂有一个洁净的工作环境,目前不少学者设计将 SCR 装置放在烟气脱硫、除尘之后,然而此时烟气的实际温度降到 200 以下,对商业化的钒基催化剂(高效活性窗口为 250~400)活性有很大的影响,大多数钒基催化剂低温活性较差,起活温度在 180 以上^[3~5],如何对钒基催化剂进行改性,使其在低温条件下具有较好的催化效果很有意义。同时,经过脱硫之后,烟气中仍含有低浓度的 SO₂^[6],由于 SO₂ 在低温条件下更容易被催化剂表面所吸附,进而影响催化剂脱硝效果^[7],故钒基催化剂能否保持较好的抗硫性也很值得研究。

近年来,Cu 基催化剂已被报道具有较好的低温活性,特别是 CuO/TiO₂^[8,9]、CuO/γ-Al₂O₃^[10,11];也有学者研究发现,CuO 与其它金属氧化物构成复合形态催化剂能获得更高的催化活性,比如 Ce-Cu-TiO₂^[12]、CuO/MoO₃/CeO₂^[13]、Cu-MnO_x-CeO_x/ACF^[14]等,并且 CuO 有助于催化剂表面 SO₂ 的脱附^[15]。所以,鉴于 CuO 具有的以上特点,本文尝试用 CuO 对低温活性较差的钒基催化剂进行改性,以 TiO₂ 为载体制备了铜钒钛催化剂,并考察其在低温条件下的催化活性以及抗硫性能。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备(10%(wt))Cu₁-V_x/TiO₂,取一定量催化剂前驱体偏钒酸铵(AR)、硝酸铜(AR)于烧杯中,加入 150 mL 去离子水,60 搅拌溶解,再向溶液中加入 3 g 二氧化钛载体(比表面积为 100.3 m²·g⁻¹),磁力搅拌 20 min,置于旋转蒸发仪(CENLO R 系列)中 60 水浴蒸干,110 下干燥 12 h,然后在 450 焙烧 3 h,最后将催化剂压片 20~30 目过筛。催化剂(活性组分负载量 wt 均为 10%(wt))表示为:Cu₁-V_x/TiO₂(x=n(V):n(Cu),分别为 1、2、4、6、8);用同样方法制备了 CuO/TiO₂ 和 V₂O₅/TiO₂。

2.2 催化剂的活性测试方法

催化剂活性测试装置如图 1 所示。

催化剂在自制管式 SCR 反应器中进行评价,催化剂用量约 0.5 g,并加入 0.5 g 石英砂。以钢瓶气模拟烟气组成,烟气组分有 NO、NH₃、O₂、N₂、SO₂,其中 NH₃ 为还原气体,φ(NO)=φ(NH₃)=0.05%,φ(O₂)=5%,φ(SO₂)=0.01%,平衡气为 N₂。气体总流速为 500 mL·min⁻¹,空速为 60000 mL·h⁻¹·g⁻¹,气体流量由 D07-19CM 型质量流量计进行调节和控制。气体分析采用德国 TESTO350-XL 烟气分析仪,为了保证数据的稳定性和准确性,每次改变测试条件后,待读数稳定 20 min 后再记录数据。

2.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD, X-ray Diffraction)测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪,Ni 滤波,Cu 靶,Ka 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 50 mA,扫描范围为 10°~80°,步幅为 0.04°。

比表面积测试采用 Micromeritics ASAP2010 物理吸附仪,吸附测定之前,样品于 250 下真空脱气 3 h,在-196 下氮气吸附-脱附。样品的比表面积采用 BET 法计算。

氨程序升温脱附(NH₃-TPD, NH₃-temperature programmed desorption)测试采用 FINE SORB-3010E 型程序升温化学吸附仪。称取样品 150 mg,先在高纯 He 中加热到 400 并预处理 1 h,再降至 50,通 NH₃ 吸附 1 h 后,在用高纯 He 恒温吹扫 1 h,最后以 10 ·min⁻¹ 速率升温至 900,热导检测器测量脱附

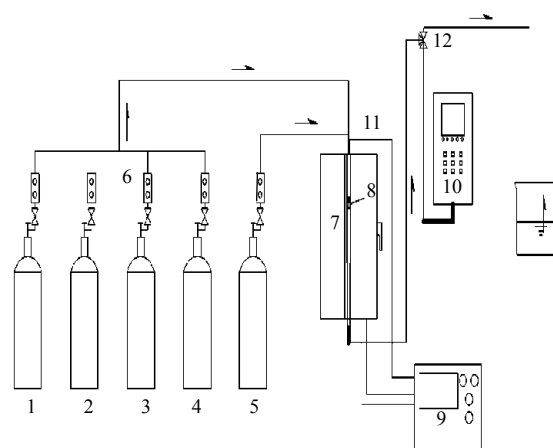


图 1 实验装置流程图

Fig.1 Experimental apparatus for evaluation of catalysts

1. N₂ 2. O₂ 3. SO₂ 4. NO 5. NH₃ 6. mass flowmeter
7. tube furnace 8. reaction tube 9. temperature control unit
10. NO_x analyzer 11. thermocouple 12. three-way valve

的 NH_3 (柱温恒定 60)，记录电信号。

红外光谱分析(IR ,Infrared spectrum analysis)采用 VERTEX70FT-IR 光谱仪 ,波数范围 400~4000 cm^{-1} ,用 KBr 压片制样品，测试温度 25 ，相对湿度 50%。

热重(TG, Thermogravimetric Analysis)分析采用德国 NETZSCH-STA409PC 热重仪，以氩气为保护气，升温速率为 15 $\cdot\text{min}^{-1}$ ，从 20 升至 900 。

3 结果与讨论

3.1 催化剂脱硝活性及表征

3.1.1 催化剂活性

图 2 为催化剂的活性测试曲线。由图可见， CuO/TiO_2 催化剂在低温时表现出了高于钒基催化剂的催化活性，并优于文献报道^[15,16]，但其高效活性温度窗口很窄，反应温度高于 220 时，催化剂催化氧化能力增强， NH_3 被氧化成 NO_x ， NH_3 的损失造成催化剂活性下降；而催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 在高温段具有高的催化活性，且活性窗口较宽，但其低温催化活性较差。随着 Cu 含量的增加，催化剂活性整体呈先提高后降低的趋势，当 $n(\text{Cu}):n(\text{V})=1:4$ 时，催化剂活性最高，反应温度为 180 时， NO_x 的去除率达 90%，活性温度窗口比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的更宽。

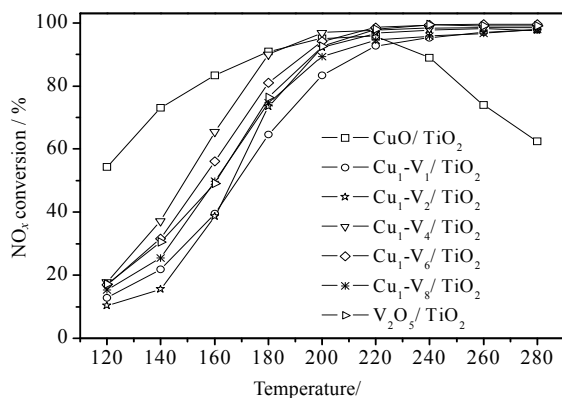


图 2 活性组分配比对 NO_x 的转化率的影响

Fig.2 Effect of molar ratio Cu to V on NO_x conversion
 $\varphi(\text{NO})=\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$ ， $\varphi(\text{O}_2)=5\%$

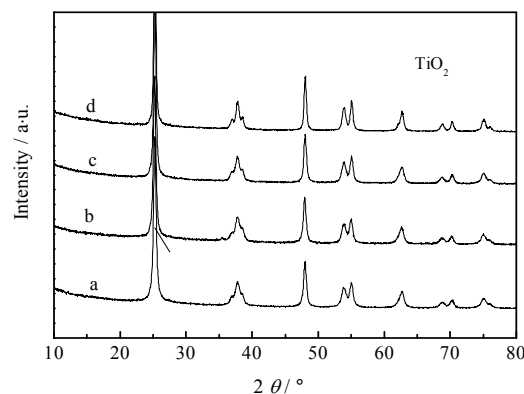


图 3 催化剂 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of the different catalysts
a. TiO_2 b. CuO/TiO_2 c. $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ d. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

3.1.2 催化剂织构分析

不同催化剂的 XRD 图谱见图 3，催化剂的 XRD 图谱中均出现了明显的锐钛矿型 TiO_2 特征峰，但未见活性组分晶相的衍射峰，表明 Cu 和 V 氧化物在载体 TiO_2 上呈无定态或高度分散态，可见活性组分在载体上具有很好的分散度。

表 1 给出了负载型催化剂及 TiO_2 的微观参数。3 个催化剂样品比表面积均出现下降，这可能是由于载体表面或微孔道内氧化物的沉积，致使催化剂孔道变窄的结果^[17,18]。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 比表面积最小，据文献^[19]报道， V_2O_5 能够促进锐钛矿 TiO_2 向金红石转变，且能使载体出现烧结，这可能是造成催化剂比表面积损失较大的原因，所以通过添加 W/Mo 等氧化物来提高商业化的钒钛催化剂的热稳定性，并降低了其对 SO_2 的氧化性。然而 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 比表面积达 78.2 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，且大于 CuO/TiO_2 的表面积，表明最优量铜氧化物的添加，有助于钒基催化剂比表面积的提高，进一步说明 Cu - V 之间的协同作用，减轻了 VO_x 聚集对 TiO_2 晶型的影响，使得 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂表面吸附气体分子能力得到增强，更有利于低温 SCR 反应的进行。

3.1.3 催化剂 NH_3 -TPD 分析

催化剂表面酸种类及酸量是影响催化活性的主要因素之一，利用 NH_3 -TPD 试验来研究 Cu 的添加对

表 1 载体 TiO_2 和负载型催化剂的物理性质

Table 1 Physical characteristics of titania support and supported catalysts

Catalyst	BET / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
TiO_2	100.3
CuO/TiO_2	75.6
$\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$	78.2
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	56.8

钒基催化剂 NH_3 的吸附状态的影响, 3 种新鲜催化剂的测试谱图见图 4(A)。由图可见, 在 110 左右均出现了一个脱附峰, 可认为是催化剂表面对 NH_3 分子物理吸附的结果。与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 CuO/TiO_2 谱图相比, 在 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 谱图中, 307 处脱附峰可认为是吸附在催化剂弱酸位(Brønsted 酸)上 NH_3 脱附的结果, 铜离子的加入使得催化剂弱酸(Brønsted 酸)增强, 且酸量要高于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$; 在高温段, 595、624 分别出现一个肩峰和强峰, 可归属于吸附在 L 酸位上 NH_3 的脱附结果, 铜的加入使得钒基催化剂 L 酸性减弱, 酸量减少; 685 出现的一个弱脱附峰可认为是吸附在铜氧化物上 NH_3 的脱附。文献中报道^[20], 钒基催化剂 B 酸位上的 NH_4^+ 在 SCR 反应中起主导作用, $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂表面 Brønsted 酸的增强有利于 NH_3 的吸附及活化, 进而有利于催化剂低温脱硝活性的提高。

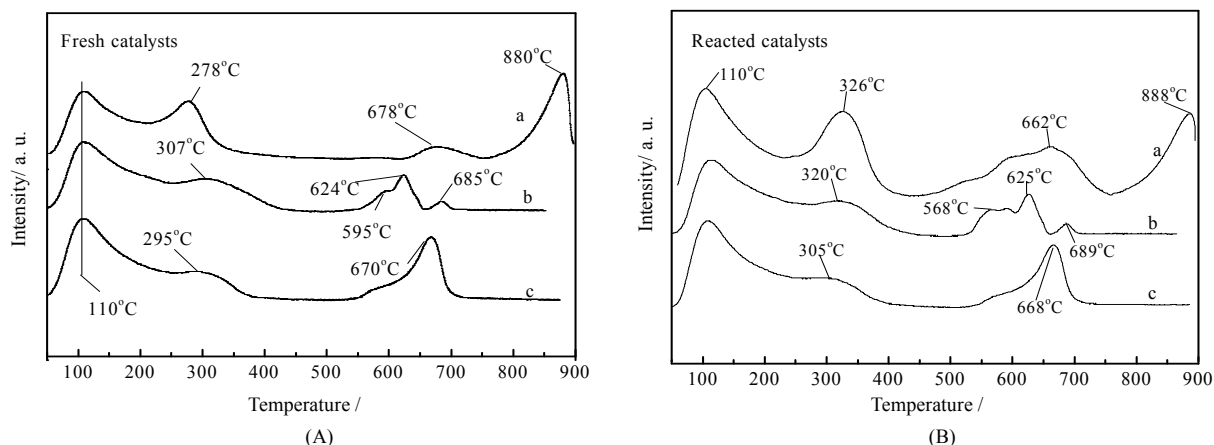


图 4 不同 SCR 催化剂 NH_3 -TPD 谱图

Fig.4 NH_3 -TPD spectra of the different SCR catalysts

(A) fresh catalysts (B) reacted catalysts

a. CuO/TiO_2 b. $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ c. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

3.2 催化剂抗毒性测试及表征分析

3.2.1 SO_2 对催化剂活性的影响

当反应温度较低时, 烟气中的固有成分 SO_2 更易吸附在催化剂表面, 占据活性位, 与 NO 形成竞争吸附, 并且 SO_2 被氧化成 SO_3 , 催化剂表面形成硫酸盐造成催化剂不可逆失活, CuO 对烟气中的 SO_2 更加敏感, 铜钒催化剂, 特别是 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$, 能否表现出高的抗毒性很值得研究。

图 5 为催化剂抗硫性测试结果, 当烟气中通入 0.01% SO_2 后, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂依然保持了低温高抗硫性, 随着不同量的 CuO 添加, 直到 $n(\text{Cu}):n(\text{V})=1:1$, 催化剂出现中毒, 但是活性能维持在 40%, 而 CuO/TiO_2 催化剂活性下降明显, 180 min 后活性降至 40%, CuO 抗毒性很差。结果表明, 除 $\text{Cu}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂, 其他钒基催化剂均表现出了强抗硫性, $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂在 SO_2 通入 4 h 后其活性维持在 90% 左右, 表现出了优异的抗硫性。

3.2.2 催化剂红外光谱分析

抗硫性测试前后 3 种催化剂的红外图谱见图 6, 由图可见, 1118、1400 和 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 3 个不同于新鲜催化剂的吸收峰。据文献报道^[21-23], SO_4^{2-} 的吸收峰出现在 1110 cm^{-1} 附近, 1440 cm^{-1} 处归属为吸附在 Brønsted 酸中心上 NH_4^+ , 而酰胺 N-H 伸缩振动多出现在 $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ 故认为波数 1118、

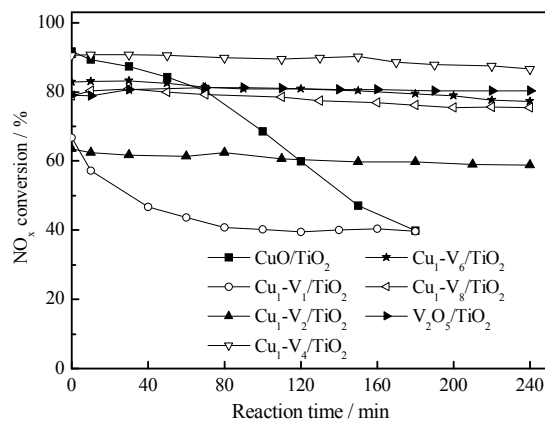


图 5 SO_2 对催化剂活性的影响

Fig.5 Effect of SO_2 on NO_x conversion

$\varphi(\text{NO})=\varphi(\text{NH}_3)=0.05\%$, $\varphi(\text{O}_2)=5\%$, $\varphi(\text{SO}_2)=0.01\%$,
reaction temperature: 180

1400 和 3500~3000 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 $-\text{NH}_2$ 。在 1635 cm^{-1} 位置 3 种催化剂红外光谱均出现了较强的吸附峰,可认为是催化样品和 KBr 中结构水以及物理吸附水的弯曲振动吸附峰^[24]。催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的反应前后红外图谱保持一致,并没有出现 SO_4^{2-} ,解释了抗硫性很好的原因,但反应前后均出现了 NH_4^+ 的吸收峰,经分析可能为前驱体 NH_4VO_3 没有分解完全所致;然而随着铜氧化物的加入,新鲜催化剂 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 并没有出现 NH_4^+ 的吸收峰,可能归因于 Cu 的添加使得前驱体分散度较好,分解彻底,与 BET 结果保持一致,但反应后 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂表面出现了 SO_4^{2-} ,说明催化剂表面有硫酸盐类的沉积, CuO/TiO_2 催化剂表面的硫酸根吸收峰强度要明显强于 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$,表明该催化剂表面硫酸盐量要远多于 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 。

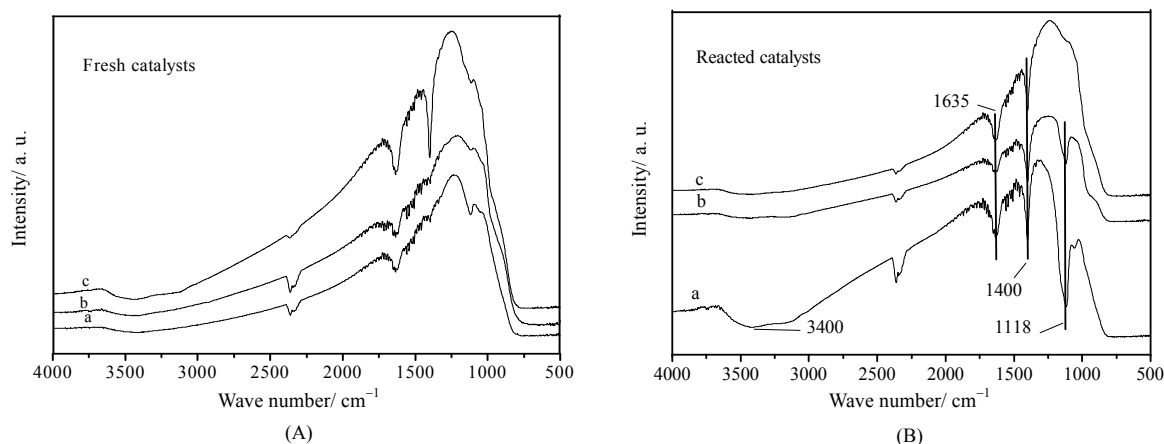


图 6 催化剂抗毒性测试前后红外分析

Fig.6 The FT-IR spectra of fresh and reacted catalysts

(A) fresh catalysts (B) reacted catalysts

a. CuO/TiO_2 b. $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ c. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

3.2.3 催化剂 NH_3 -TPD 表征

实验接下来考察分析了 3 种催化剂抗硫反应前后催化剂表面酸位及强度的变化。通过对比分析图 4(A) 和图 4(B),受 SO_2 影响最小的是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,反应前后催化剂表面酸量及强度变化甚微;次之的是 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$,反应后催化剂表面弱酸位强度有所增强, SO_4^{2-} 的存在使得 B-酸位点数量增加^[25],但强酸位峰面积增加明显,缘于催化剂表面硫酸盐类的形成; CuO/TiO_2 催化剂表面酸受 SO_2 影响最大,酸位点强度及酸量变化显著,结合红外光谱,再次验证 CuO/TiO_2 催化剂表面可能因为大量硫酸盐类的沉积,造成了催化剂表面微孔道的堵塞,活性位减少,最后催化剂表面对 NO 吸附量减少,这导致催化剂活性下降。

3.2.4 催化剂 TG 分析

为了进一步考察催化剂表面沉积的硫酸盐类的种类,对催化剂进行了 TG 表征,图 7 为反应前后催化剂的 TG-DTG 曲线,温度介于 50~300 时,图谱中均出现了明显的失重段,此段可认为是催化剂脱水阶段。图 7(A)为反应前后催化剂 CuO/TiO_2 热重测试曲线,反应后的催化剂热重分析曲线中出现了两个不同于新鲜催化剂的失重段,368 和 683 处分解速率最大,而新鲜催化剂在 746 时出现了轻微的失重,经分析可能是部分氧化铜高温失氧造成的;图 7(B)中,反应后的催化剂在 360~430、580~660 之间有物质的分解或损失,398 和 634 处物质分解速率最大;图 7(C)为反应前后催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 热重测试曲线,反应前后催化剂 TG-DTG 曲线趋势相似,700 左右反应前后两条曲线均出现了失重段,结合红外谱图分析,该峰为偏钒酸铵的彻底分解。据文献报道^[26,27], NH_4HSO_4 (负载型)的分解温度为 350 以上, CuSO_4 (负载型)的分解温度为 660 以上。从图 7 中数据并结合红外光谱分析,表明 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 和 CuO/TiO_2 催化剂表面可能有硫酸氢铵的生成与沉积,并且催化剂 CuO/TiO_2 表面的硫酸盐分解量要明显多于催化剂 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 表面沉积量,比较分析图 7-(A)/(B) 683 和 634 左右的物质分解可能为 CuSO_4 。结合各种物质的分解温度, $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂表面有少量硫酸铜及硫酸铵的形成,据文献^[28]报道, CuSO_4

在一定的温度下具有 SCR 活性，这是催化剂表面有少量硫酸盐沉积催化剂活性没有下降的原因，相反，催化剂 CuO/TiO_2 对烟气中 SO_2 比较敏感，易生成硫酸铜，大量 CuSO_4 的沉积造成催化剂表面微孔道堵塞，并占据了催化剂活性位点，催化剂活性不断下降。

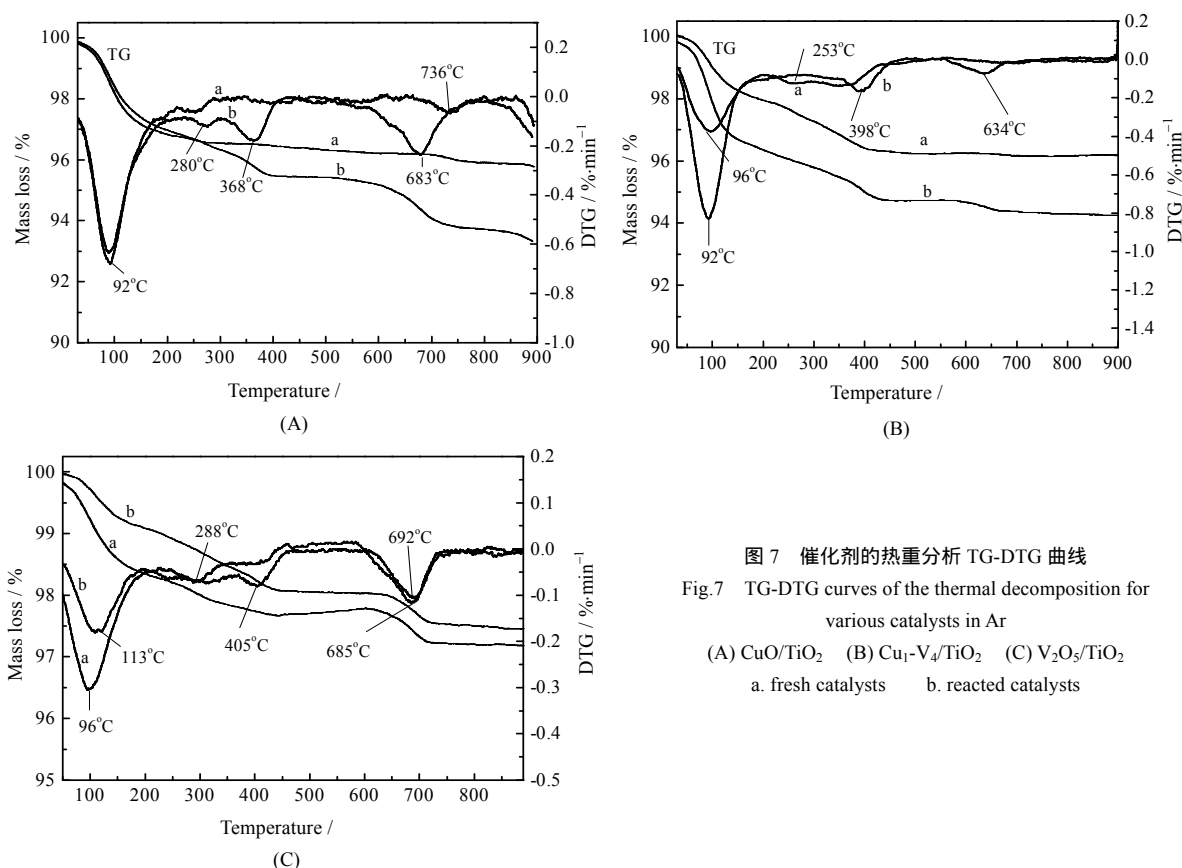


图7 催化剂的热重分析 TG-DTG 曲线
Fig.7 TG-DTG curves of the thermal decomposition for various catalysts in Ar
(A) CuO/TiO_2 (B) $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ (C) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
a. fresh catalysts b. reacted catalysts

4 结 论

(1) $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂具有高的比表面积，铜氧化物的添加使得催化剂活性组分分散度更高，且表面弱酸位酸性增强， NH_4^+ 吸附量的增加，有利于钒基催化剂活性的提高。当反应温度为 180 时，对 NO_x 的去除率达 90% 以上，表现出了最佳的 SCR 低温催化活性。

(2) 在烟气中通入 0.01% SO_2 ，反应温度为 180 时， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂保持了很强的抗硫性，同时 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 也表现出了较好抗硫性。 $\text{Cu}_1\text{-V}_4/\text{TiO}_2$ 在经过抗硫测试之后，其表面仅有少量硫酸铜及硫酸铵盐的形成，钒氧化物的存在减弱了 SO_2 对催化剂的影响，特别是对 CuO 的毒害，进而催化剂表面的硫酸盐类沉积量较少，催化剂表面的活性位几乎不受影响。

符号说明：

n	— 摩尔数	φ	— 气体体积分数，%
wt	— 活性组分质量分数，%	θ	— 衍射角

参考文献：

- [1] REN Xiao-li (任晓莉), ZHANG Wei-jiang (张卫江), YANG Bao-qiang (杨宝强), *et al.* Removal of nitrogen oxides from exhaust gases (工业废气中氮氧化物的治理研究) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (环境工程学报), 2007, 1(6): 87-90.
- [2] TANG Xiao-long (唐晓龙), HAO Ji-ming (郝吉明), XU Wen-guo (徐文国), *et al.* Novel MnO_x catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 (新型 MnO_x 催化剂用于低温 NH_3 选择性催化还原 NO) [J]. *Chinese Journal of*

- Catalysis**(催化学报), 2006, 27(10): 843-848.
- [3] HUANG Hai-feng (黄海凤), ZENG Li (曾立), LU Hang-feng (卢晗锋), *et al.* Preparation of γ -based V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 - SiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 - SiO_2 制备及其选择性催化还原脱硝活性) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2009, 23(5): 871-877.
- [4] HUANG Yan (黄妍), TONG Zhi-quan (童志权), WU Bing (伍斌), *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 (V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 催化剂上低温选择性催化还原 NO 的性能) [J]. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** (燃烧化学学报), 2008, 36(5): 616-620.
- [5] Shi A J, Wang X Q, Yu T, *et al.* The effect of zirconia additive on the activity and structure stability of V_2O_5 / WO_3 - TiO_2 ammonia SCR catalysts [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2011, 106(3): 359-369.
- [6] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO_x / TiO_2 as a superior catalyst for NO reduction with NH_3 at low-temperature [J]. **Catalysis Communications**, 2008, 9(13): 935-939.
- [7] Notoya F Y, Su C L, Sasaoka E J. Effect of SO_2 on the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 [J]. **Ind Eng Chem Res**, 2001, 40(17): 3732-3739.
- [8] Roy S, Viswanath B, Hegde M S, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $Ti_{0.9}M_{0.1}O_{2.8}$ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu) [J]. **J Phys Chem C**, 2008, 112(15): 6002-6012.
- [9] Smirniotis P G, Peña D A, Uphade B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on honeycomb TiO_2 [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2001, 40(13): 2479-2482.
- [10] Muhammad F I, Farouq S M, Sang D K, *et al.* Modeling of NH_3 -NO-SCR reaction over $CuO/\gamma-Al_2O_3$ catalyst in a bubbling fluidized bed reactor using artificial intelligence techniques [J]. **Fuel**, 2012, 93(1): 245-251.
- [11] ZHAO Qing-sen (赵清森), SUN Shi-lu (孙石路), XIANG Jun (向军), *et al.* Selective catalytic reduction of NO over $CuO/\gamma-Al_2O_3$ and $CuO-CeO_2-Na_2O/\gamma-Al_2O_3$ ($CuO/\gamma-Al_2O_3$ 和 $CuO-CeO_2-Na_2O/\gamma-Al_2O_3$ 催化吸附剂的脱硝性能) [J]. **Proceedings of the CSEE** (中国电机工程学报), 2008, 28(8): 52-57.
- [12] Gao X, Du X S, Cui L W, *et al.* A Ce-Cu-Ti oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. **Catalysis Communications**, 2010, 12(4): 255-258.
- [13] Zhu J, Gao F, Dong L H, *et al.* Studies on surface of $M_xO_y/MoO_3/CeO_2$ system (M=Ni, Cu, Fe) and its influence on SCR of NO by NH_3 [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010, 95(1): 144-152.
- [14] Shen B X, Liu T. Deactivation of MnO_x - CeO_x /ACF catalysts for low temperature NH_3 -SCR in the presence of SO_2 [J]. **Acta Phys Chim Sin**, 2010, 26(11): 3009-3016.
- [15] Lei Z G, Long A B, Jia M R, *et al.* Experimental and kinetic study of selective catalytic reduction of NO with NH_3 over CuO/Al_2O_3 /Cordierite catalyst [J]. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2010, 18(5): 721-729.
- [16] GUO Xi-shen (郭锡坤), CHEN Qing-sheng (陈庆生), ZHANG Jun-hao (张俊豪), *et al.* Modification of Cu/Al_2O_3 catalyst and its catalytic performance for selective reduction of NO (Cu/Al_2O_3 催化剂的改性及对 NO 选择性还原的催化性能) [J]. **Chinese Journal of Catalysis** (催化学报), 2005, 26(12): 1104-1108.
- [17] HUANG Hai-feng (黄海凤), ZHANG Feng (张峰), LU Han-feng (卢晗锋), *et al.* Effect of preparation methods on structures and performance of catalyst for low-temperature NH_3 -SCR (不同制备方法对低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂 MnO_x/TiO_2 结构与性能的影响) [J]. **J Chem Ind and Eng (China)** (化工学报), 2010, 61(1): 80-85.
- [18] Sreekanth P M, Pena D A, Smirniotis P G. Titania supported bimetallic transition metal oxides for low temperature SCR of NO with NH_3 [J]. **Ind Eng Chem Res**, 2006, 19(45): 6444-6449.
- [19] Pena 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 evaluation and characterization of first row transition metals [J]. **Journal of Catalysis**, 2004, 221(2): 421-431.
- [20] LIU Qing-ya (刘清雅), LIU Zhen-yu (刘振宇), LI Chen-yue (李成岳). Adsorption and activation of NH_3 during selective catalytic reduction of NO by NH_3 (NH_3 在选择性催化还原 NO 过程中的吸附与活化) [J]. **Chinese Journal of Catalysis** (催化学报), 2006, 27(7): 636-646.
- [21] Hou Y Q, Huang Z G, Guo S J, *et al.* Effect of SO_2 on V_2O_5 /ACF catalysts for NO reduction with NH_3 at low temperature [J]. **Catalysis Communications**, 2009, 10(11): 1538-1541.
- [22] WU Bi-jun (吴碧君), LIU Xiao-qin (刘晓勤), XIAO Ping (肖萍), *et al.* Binary metal oxides supported on TiO_2 for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 (TiO_2 负载的二元金属氧化物催化剂低温 NH_3 选择性还原 NO_x 的研究) [J]. **Proceedings of the CSEE** (中国电机工程学报), 2008, 28(23): 75-80.
- [23] WU Bing (伍斌), HUANG Yan (黄妍), ZHENG Yi (郑毅), *et al.* Effect of SO_2 on selective catalytic reduction of NO over Mn-Cu-Ce/ TiO_2 at low temperature (SO_2 对 Mn-Cu-Ce/ TiO_2 低温选择催化还原 NO 的影响) [J]. **Acta Scientiae Circumstantiae** (环境科学学报), 2008, 28(5): 960-964.
- [24] SHEN Yue-song (沈岳松), ZHU She-min (祝社民), QIU Tai (丘泰), *et al.* Preparation of catalytic composite material and its selective catalytic reduction of NO (Ti - Zr - V - O 复合催化材料的制备及其选择性催化还原) [J]. **Journal of Inorganic Materials**

- (无机材料学报), 2009, 24(3): 458-462.
- [25] Jiang B Q, Wu Z B, Liu Y, *et al.* DRIFT study of the SO₂ effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/TiO₂ [J]. **J Phys Chem C**, 2010, 114(11): 4961-4965.
- [26] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. **Catalysis Communications**, 2009, 12(9): 935-939.
- [27] Xie G Y, Liu Z Y, Zhu Z P, *et al.* Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent I. Deactivation of SCR activity by SO₂ at low temperatures [J]. **Journal of Catalysis**, 2004, 224(1): 36-41.
- [28] Kantcheva M. FT-IR spectroscopic investigation of the reactivity of NO_x species adsorbed on Cu²⁺/ZrO₂ and CuSO₄/ZrO₂ catalysts toward decane [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2003, 42(1): 89-109.