

Nb 改性铈基催化剂脱硝协同氯苯脱除实验研究

林静仁¹, 王虎¹, 纵宇浩¹, 岳彦伟¹, 刘猛^{2*}

(1. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏南京 211100;

2. 东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096)

摘要:以铈基催化剂为基础,开展了复合多元金属氧化物催化剂脱硝协同脱氯苯的实验研究。结果发现,添加 Mn 氧化物后 CeMn 体系催化剂表现出明显的低温催化氧化优势,此外,Nb 氧化物的掺杂可以明显提升 CeMn 催化剂的脱硝协同脱氯苯性能。当 Ce/Nb 摩尔比为 2 时,在 280°C 的反应条件下,CeMnNb 催化剂的氯苯脱除率达到 97.2%,脱硝效率达到 88.3%。表征分析结果显示,引入 Nb 元素极大地增大了 CeMn 催化剂的比表面积,达到 97.729 m²/g,总孔体积 0.258 8 cm³/g。经掺杂改性后,催化剂表面孔隙结构得以优化,MnNb₂O₆ 固溶体成功构建,同时弱/强酸位点与含氧官能团同步增加,使其低温氧化能力达到最优水平。

关键词:氮氧化物;氯苯;复合金属氧化物;催化剂;协同脱除

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0162-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.026

Experimental study on Nb-modified cerium-based catalyst for collaborative removal of NO_x and chlorobenzene

LIN Jing-ren¹, WANG Hu¹, ZONG Yu-hao¹, YUE Yan-wei¹, LIU Meng^{2*}

(1. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211100, China;

2. School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract:Based on cerium-based catalysts, experimental research is conducted on composite multi-component metal oxides catalysts for collaborative removal of NO_x and chlorobenzene. Results show that the CeMn system catalysts added with manganese oxides present a significant advantage in low-temperature catalytic oxidation. Furthermore, the doping of niobium oxides can significantly enhance the performance of the CeMn catalyst for collaborative removal of NO_x and chlorobenzene. The CeMnNb catalyst with a Ce/Nb molar ratio of 2 achieves a removal rate of 97.2% for chlorobenzene and a removal rate of 88.3% for NO_x at 280°C. Characterization analysis results reveal that the addition of Nb element increases the specific surface area of CeMnNb catalyst significantly to 97.729 m²/g while makes its total pore volume reach 0.258 8 cm³/g. After doping modification, the catalyst's surface pore structure is optimized, MnNb₂O₆ solid solution is constructed successfully, and the number of weak/strong acid sites and oxygen-containing functional groups increases simultaneously, resulting in the optimal low-temperature oxidation performance.

Key words:nitrogen oxides; chlorobenzene; composite metal oxides; catalyst; collaborative removal

大气常规污染物主要包含 SO₂、NO_x 以及挥发性有机化合物 (VOCs)^[1-4]。这些污染物中,NO_x 和 VOCs 被看作是 O₃ 及 PM2.5 的重要前驱体^[5-7]。选择性催化还原技术是一种被广泛应用且高效的 NO_x 排放治理手段,在 20 世纪 90 年代初的工业实践中发现,部分氯代芳香化合物能够被 SCR 催化剂催化分解^[8-10]。因此,催化法被证明是脱除 NO_x 及氯苯的一种常用且有效的方法,而催化材料的开发则成为脱除能力提升的核心。

近年来的研究重心逐步转向开发能够同步去除 NO_x 和氯苯 (CB) 等 VOCs 的多功能高效新型催化剂。然而,该研究领域仍面临几项关键挑战。首先,在高温 SCR 催化反应中,氯苯可能转化生成二噁英等剧毒副产物,这不仅削弱了脱硝效能,还可能引发环境二次污染风险;其次,SCR 催化剂的反应活性与持久性因氯苯的存在而受到抑制,使催化剂中毒或迅速失活。当前,多孔分子筛结构的负载型复合金属氧化物催化剂在 NO_x 脱除领域获得广泛应用^[11]。

收稿日期:2024-12-20;修回日期:2025-08-11

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB4100301)

作者简介:林静仁(1976-),男,硕士,高级工程师,研究方向为催化剂污染物脱除,linjr@dtcg.com.cn;刘猛(1983-),男,博士,副教授,研究方向为大气污染物控制,通讯联系人,101011778@seu.edu.cn。

研究表明^[12-13],未掺杂的 CeO₂ 在氨选择性催化还原反应中的表现较为一般,然而通过掺入特定组分对其进行优化后,所制备的多元金属氧化物催化剂的性能显著提升。近年来围绕 CeO₂ 基催化材料,尤其在 VOCs 催化氧化方面的研究持续深入。Dai 等^[14]通过掺杂对 CeO₂ 进行改性,成功开发出一种新型 CeO₂ 基催化剂,该材料对含氯 VOCs 表现出优异的催化性能,兼具高反应活性、良好稳定性以及广泛的选择性。由此可见,探索新型催化载体和活性组分,并同步优化反应参数,是当前领域研究的主导方向。

本文聚焦于以 CeO₂ 为载体,结合多种二元及三元活性催化体系,筛选出兼具高效低温脱硝协同脱除氯苯的复合粉体催化剂。同时,通过多种表征技术,深入探究复合催化剂脱硝协同脱氯苯的反应机理。

1 实验装置

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀工艺合成催化剂。称取一定质量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 置于容器中。接着,量取质量分数 50% 硝酸锰溶液,分别称取四水合钼酸铵、偏钒酸铵及适量无水草酸固体。将混合固体物转移至恒温磁力搅拌装置,在 75℃ 恒温条件下持续搅拌至组分完

全溶解。当溶液温度降至室温时,向混合溶液内匀速滴加氨水,确保 pH 控制在 10~11 之间。得到的产物经干燥后转移至坩埚,在管式气氛炉中加热至 500℃ 进行焙烧处理,维持该温度 4 h 后关闭热源,使样品随炉冷却至环境温度。所得催化剂经研磨后,通过标准筛网分级收集 40~60 目颗粒,密封保存于标识样品袋中。所制备的二元催化剂体系采用 CeX 命名(X=Mn、Mo、V),其中 Ce 与 V 元素的摩尔比固定为 4.5。CeMn(x) 系列样品中,x 代表 Ce/Mn 摩尔比(x=0.5、1、2、4.5)。三元催化剂体系标记为 CeMnY(Y=Co、Cu、Nb),保持 x=1。在 CeMnNb(y) 体系中,y 表示 Ce/Nb 的摩尔比(y=0.5、1、2、4)。负载型催化剂采用 CeMnNb/Ti-z 表示,z 代表复合金属氧化物的质量分数(z=10%、30%、50%)。

1.2 催化剂活性测试

如图 1 所示,实验装置主要包括 7 个部分:模拟烟气配气及控制系统、氯苯蒸气发生系统、水蒸气发生系统、预混及加热系统、程序升温催化反应系统、尾气在线检测系统、尾气处理系统。模拟尾气的实时监测系统指,反应器进出口气流分别通过德国 MRU 公司生产的红外烟气分析仪和美国 Agilent 公司的 GC-9860-5C 型气相色谱仪,定量检测 NO_x 和氯苯的浓度变化。

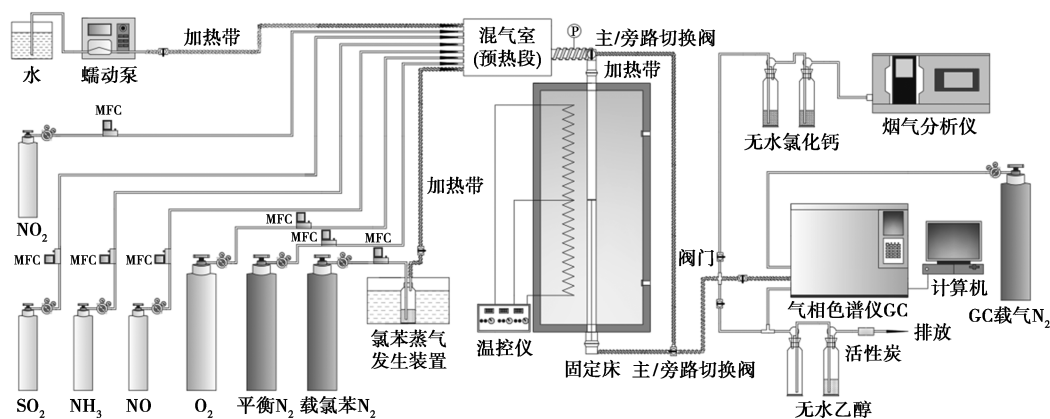


图 1 催化剂活性评价系统示意图

实验工况: NH₃ 和 NO_x 的浓度均为 600 μL/L, 氯苯的浓度为 300 μL/L, O₂ 浓度为 8%, 空速为 60 000 h⁻¹, 载气为 N₂。

$\eta_{\text{NO}_x}(\%)$ 表示催化剂的脱硝效率, 用式(1)计算:

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

其中: $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 为反应器进口 NO_x 浓度, μL/L;

$[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 为反应器出口 NO_x 浓度, μL/L。

$\eta_{\text{CB}}(\%)$ 表示催化剂的氯苯脱除效率, 用式(2)计算:

$$\eta_{\text{CB}} = [([\text{CB}]_{\text{in}} - [\text{CB}]_{\text{out}}) / [\text{CB}]_{\text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

其中: $[\text{CB}]_{\text{in}}$ 为反应器进口氯苯浓度, μL/L; $[\text{CB}]_{\text{out}}$ 为反应器出口氯苯浓度, μL/L。

使用日本麦奇克拜尔公司 BELSORP-mini II 型

全自动物理吸附仪对样品进行分析;通过日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜观测样品表面形貌、颗粒分布及活性组分分散状态;采用德国 Bruker 公司 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪进行物相组成鉴定和晶格参数测定;借助美国 Thermo 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪探究表面元素化学态及电子结构特征。

2 结果与讨论

2.1 铈基二元体系的脱硝协同氯苯脱除性能

铈基二元催化体系的脱硝协同氯苯脱除性能如图 2 所示。结果显示,在氯苯脱除效率方面,CeMo 与 CeMn 的催化反应活性都呈现显著增强。这是因为催化剂表面 CeO_x 物种分别与 MoO_x 或 MnO_x 发生强协同作用,产生了无定形结构,丰富了 Ce 活性中心的路易斯酸性位点与布朗斯特酸性位点。进一步对比脱硝性能,相较于其他体系,CeMn 催化剂的活性温度范围变低。这种现象证实,Mn 元素的引入有效优化了 CeX 催化剂的氧化还原能力。综合协同脱除性能指标,考虑到 MoO_x 组分有毒^[15],因此本文的后续研究对象选择 CeMn 催化剂。

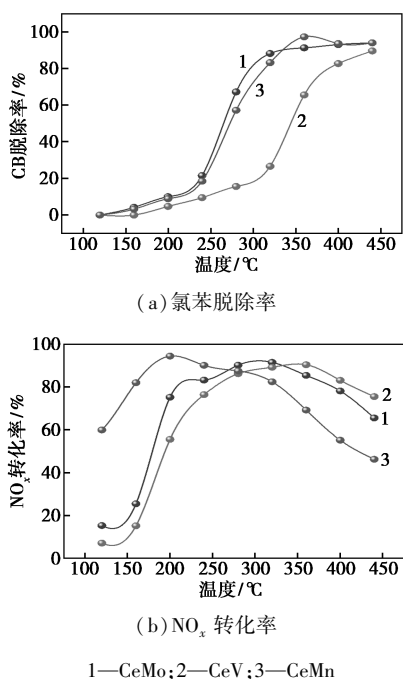
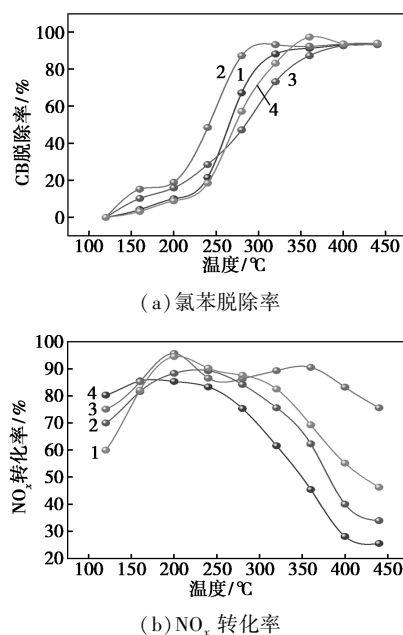


图 2 CeX 催化剂脱硝协同氯苯脱除性能

如图 3 所示,当 Ce/Mn 的比值为 1 时,CeMn (1) 展现出良好的脱除性能。从图 3(a)可以看出,在 300°C 以下提高金属 Mn 的占比能够增强氯苯的脱除率,然而,在 200°C 低温区间,氯苯的脱除率大约维持在 20%,改善较为有限。这可能是由于

MnO_x 易与催化剂表面上吸附的氯结合生成 $MnCl_2$ 或者 $MnOCl$ ^[16],导致活性下降。从图 3(b)可得,CeMn 催化剂中 Mn 含量的变化直接影响着 NO_x 转化效率。在高于 250°C 的范围,增加 Mn 的比例会导致催化剂效率下降加剧,这种趋势说明了 Mn 在低温区域具有优异的催化活性。然而 Mn 本身存在高氧化性,容易导致 N₂O 副产物生成并且抗 SO₂ 能力较差,故后续实验将 CeMn(1) 作为基础。

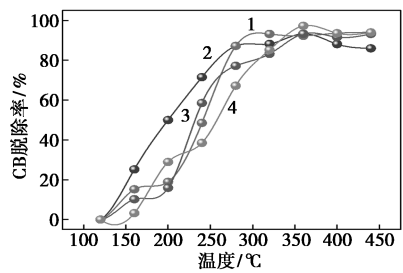


1—CeMn(0.5);2—CeMn(1);3—CeMn(2);4—CeMn(4.5)

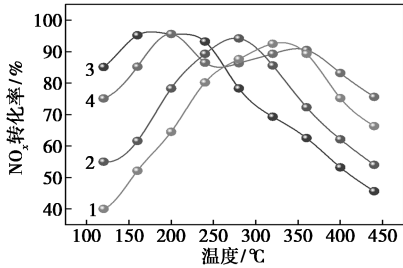
图 3 Ce/Mn 比例对催化剂脱硝协同氯苯脱除性能的影响

2.2 铈基三元体系的脱硝协同氯苯脱除性能

在 CeMn 二元催化剂基础上引入第三金属元素合成三元催化剂,其脱硝协同氯苯脱除性能如图 4 所示。从图中可以看出,在 300、250°C 的温度以下,CeMnNb 的脱除性能更强。以 CeMn 基催化剂为例,虽然 Co_3O_4 因其尖晶石结构优势^[17],且 Cu 容易吸附 CO、NO 分子^[18],但是掺杂 Cu 和 Co 对氯苯的去除效果有限,同时还造成了脱硝活性温度窗口收窄且向高温区偏移的现象,表现出抑制作用。相比之下,与 V 同族的金属 Nb,其外层电子分布与 Pb 一样特殊,有助于促进反应中的电子转移,进而增强催化活性^[19]。然而,在 280°C 时,虽然 CeMnNb 催化剂氯苯去除率达到 87.2%,但此时 NO_x 转化率已下降至 78.3%。针对 NO_x 与氯苯在共去除过程中存在的温度窗口失配问题,后续通过调控 Nb 掺杂量优化 CeMnNb(y) 三元体系的协同催化性能,结果见图 5。

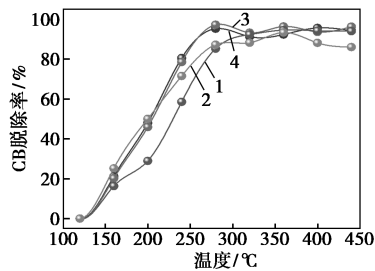


(a) 氯苯脱除率

(b) NO_x 转化率

1—CeMn; 2—CeMnNb; 3—CeMnCu; 4—CeMnCo

图4 铈基三元体系催化剂脱硝协同氯苯脱除性能



(a) 氯苯脱除率

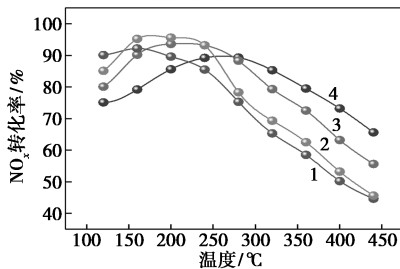
(b) NO_x 转化率1—CeMnNb(0.5); 2—CeMnNb(1); 3—CeMnNb(2);
4—CeMnNb(4)

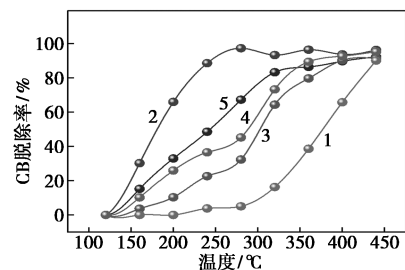
图5 不同 Nb 含量的 CeMnNb 催化剂脱硝协同脱除氯苯性能

从图5可以看出, Nb 的掺杂比例影响了 CeMnNb 催化剂的氯苯脱除性能。随着 Ce/Nb 从 0.5 增至 2, 氯苯活性区间持续向低温区域迁移。然而当 Ce/Nb 增加到 4 时, 其活性的增加已趋于平缓。对于脱硝区间来说, 随着 Ce/Nb 增大, 其活性温度区间整体呈现向高温区偏移的趋势。此外, 在反应温度超

过 280 °C 后, 脱硝效率随 Ce/Nb 减小而降低。在 CeMnNb 三元体系中, Ce/Nb 为 2 的催化剂在 280 °C 下性能最优, 氯苯脱除率与脱硝效率分别高达 97.2% 和 88.3%。综合考虑催化性能与成本的情况下, 后续实验采用 CeMnNb(2) 复合三元金属氧化物为催化剂, 并用纳米 TiO₂ 负载。

2.3 负载型 CeMnNb/Ti 性能

图6显示, 相较于原始三元复合氧化物, 负载型催化剂氯苯脱除效率显著降低, 但随着负载量的增加, 其氧化性能呈现上升趋势。同时在脱硝方面, 相比 CeMnNb, CeMnNb/Ti 的脱硝效果没有明显提升, 其脱硝的温度范围随着负载量的提高, 反而向高温移动。



(a) 氯苯脱除率

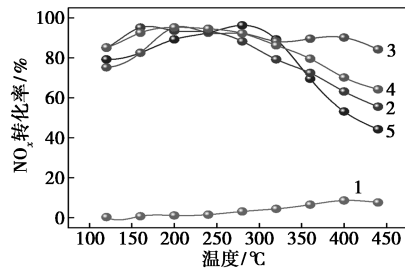
(b) NO_x 转化率1—Ti; 2—CeMnNb; 3—CeMnNb/Ti-10; 4—CeMnNb/Ti-30;
5—CeMnNb/Ti-50

图6 负载型 CeMnNb/Ti 催化剂脱硝协同氯苯脱除性能

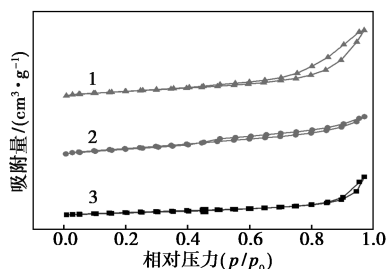
3 表征分析

为探究铈基催化剂在多元体系中性能差异的根本原因, 对 CeMn(1)、CeMnNb(1) 和 CeMnNb/Ti-10 分别进行表征分析。

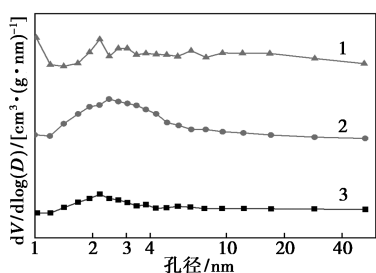
3.1 孔隙结构分析

图7(a)表明, 3种材料的吸附-脱附等温线均属于IV型。对应的孔径分布如图7(b)所示。三者的孔径主要分布在 1~40 nm 范围内, 其中大部分颗粒聚集在 1~4 nm 之间, CeMn 孔径则更集中分布于 1~10 nm 区间。该范围的粒径有助于增大催化剂

比表面积,促进 NO_x、氯苯与活性位点接触^[20-21]。相比较于钒钛基催化剂,铈基催化体系展现出显著优化的孔径分布特性,这可能是其优异催化活性的重要结构因素之一。



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—CeMn; 2—CeMnNb; 3—CeMnNb/Ti

图 7 铈基催化剂孔隙结构分析

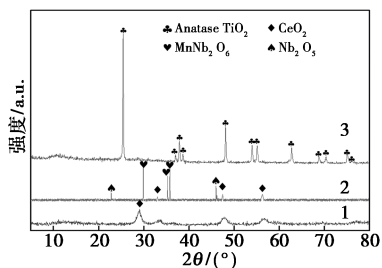
从表 1 可以看出,掺杂 Nb 后的催化剂 CeMnNb 的比表面积显著提高,然而把 CeMnNb 负载于纳米 TiO₂ 载体后,其比表面积及总孔体积降低。

表 1 铈基的比表面积及孔结构参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CeMn	69.508	0.1950	12.8745
CeMnNb	97.729	0.2588	6.2329
CeMnNb/Ti	47.897	0.1555	9.4058

3.2 XRD 分析

采用 XRD 对不同铈基催化体系的晶体结构进行了系统表征,结果如图 8 所示。



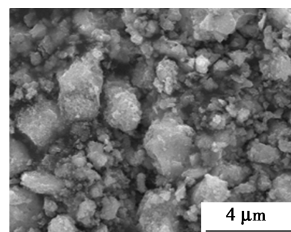
1—CeMn; 2—CeMnNb; 3—CeMnNb/Ti

图 8 铈基催化剂的 XRD 衍射图谱

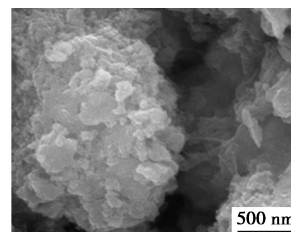
3 个样品的 XRD 衍射图谱显示其表面晶相存在显著不同。XRD 图谱分析显示,CeMn 与 CeMnNb 在 2θ 角为 28.54°、33.01°、47.48° 和 56.30° 处的衍射峰分别对应面心立方 CeO₂ 的 (101)、(200)、(220) 和 (311) 晶面(JCPDS#34-0394)。CeMnNb 样品的 XRD 图谱中在 22.8° 和 46.2° 处明确检测到归属于 Nb₂O₅ 的特征峰(JCPDS#30-0837),同时确认存在 MnNb₂O₆ 的特征衍射信号,相较于 Mn⁴⁺,Nb⁵⁺ 具有更大的离子半径,且能够形成固溶体^[22],二者发生强相互作用形成 MnNb₂O₆。XRD 图谱中 29.9°、35.3° 和 35.8° 处的特征峰与 JCPDS#72-0484 的峰位吻合,这种结构提升了催化剂的催化性能和稳定性。CeMn 样品的主要衍射峰来源于 CeO₂; 无论是 CeMnNb 还是 CeMn,其 XRD 谱图均未见显著的 MnO_x 特征峰。值得注意的是,在 CeMnNb/Ti 样品的 XRD 图谱中仅观察到锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰,而 Mn、Ce、Nb 对应的衍射信号均未检出。考虑到其催化表现不佳,可能是负载在 TiO₂ 表面的活性组分含量过低,也进一步证明了载体表面负载复合金属氧化物可能导致其原有的固溶体发生解构。

3.3 SEM 分析

图 9 为不同铈基催化剂的 SEM 微观形貌图。从图 9(a)~(d) 可见,复合金属氧化物存在明显团聚现象,颗粒倾向于形成局部无序聚集体并发生紧密堆积。在 CeMn 中引入 Nb 后,催化剂表面颗粒的团聚程度减弱,因为晶体粒径减小,微观结构得到优化,然而其颗粒堆积模式从原始块状转变为类层状结构,该变化与其孔结构分析结果相符。进一步比较图 9(e)、(f),催化剂负载于 TiO₂ 后,高倍视野下原本显著的块状结构基本消失,微晶在微纳尺度下呈现良好的分散特性;在较低倍率观察下可见相对均匀的球形颗粒。相关实验结果证实^[23],尺寸适宜的球形颗粒有助于维持孔道的通畅性,当扩散与传质条件一致,能够提供更充裕的活性反应位点。然而,对比发现,CeMnNb/Ti 样品中,大颗粒破碎形成的球形颗粒存在明显粘连现象,并伴随局部烧结迹象,导致其结构均匀性下降,进而削弱了催化性能。



(a) CeMn (×10 000 倍)



(b) CeMn (×50 000 倍)

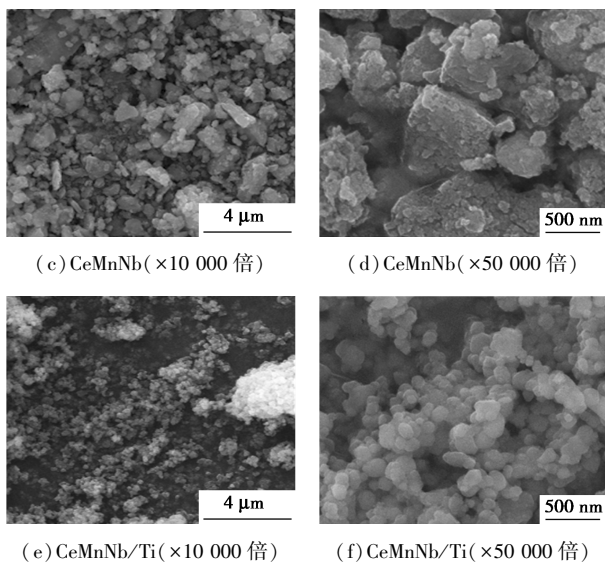
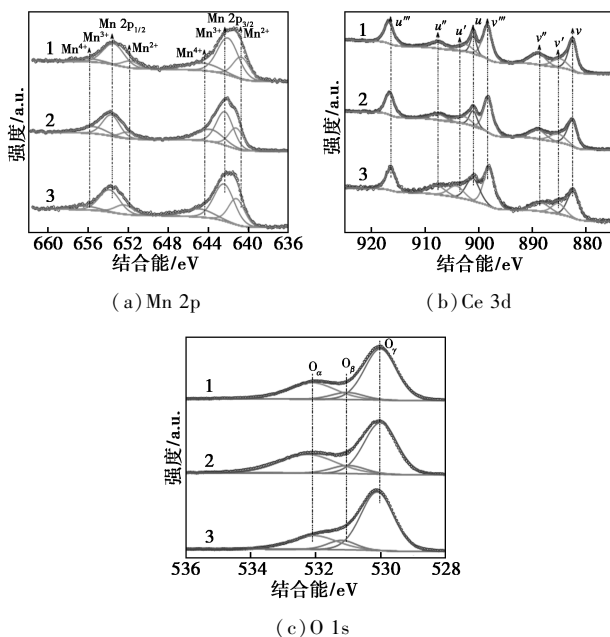


图 9 不同铈基催化剂的 SEM 微观形貌图

3.4 XPS 分析

图 10(a) 为不同体系铈基催化剂的 Mn 2p 图。如表 2 数据所示, 添加 Nb 组分后, CeMn 催化剂表面 Mn⁴⁺ 的相对含量由 18.14% 显著提升至 CeMnNb 的 26.85%, 增幅接近 50%。此现象表明了 CeMnNb 中的 Nb 与 Mn 存在显著的协同作用, 与前文的 XRD 表征结果一致。然而, 将 CeMnNb 负载至 TiO₂ 载体后, 其表面 Mn⁴⁺ 的相对含量急剧下降至 16.74%, 降幅高达 37.7%。相较于 Mn³⁺ 和 Mn²⁺, 高价态 Mn⁴⁺ 具备更强的电荷迁移能力, 这对氧化还原反应的进行起着决定性影响。故在催化剂表面掺杂 Nb 对



1—CeMn; 2—CeMnNb; 3—CeMnNb/Ti

图 10 不同体系的铈基催化剂的 XPS 图

表 2 不同体系铈基催化剂不同价态原子的比例 %

催化剂	Mn ⁴⁺ / (Mn ⁴⁺ + Mn ³⁺ +Mn ²⁺)	Ce ³⁺ / (Ce ⁴⁺ + Ce ³⁺)	O _γ / (O _α + O _β +O _γ)	O _β / (O _α + O _β +O _γ)	O _α / (O _α + O _β +O _γ)
CeMn	18.14	14.54	61.84	8.56	29.60
CeMnNb	26.85	14.92	56.37	9.08	34.56
CeMnNb/Ti	16.74	13.60	67.91	9.35	22.74

Mn 的化学态分布具有关键作用, 能够有效提升 Mn⁴⁺ 的比例, 进而提高催化剂的低温反应活性^[24-25]。

从图 10(b) 可以看出, Ce 3d 轨道的 XPS 表征显示典型 V/U 双峰结构^[26-27]。结合表 2 的数据, 3 种催化剂表面的 Ce 元素均以 Ce⁴⁺ 为主。值得注意的是, Nb 的引入使 CeMnNb 催化剂中 Ce³⁺ 含量较 CeMn 体系升高 0.38%, 负载 TiO₂ 之后, Ce³⁺ 下降了 1.32%, 该趋势与前述 Mn 的变化类似。实验指出^[28-29], 催化剂合成过程中, 一些 Mn³⁺ 与 Ce⁴⁺ 发生电子转移, 共同促进了 Mn⁴⁺ 和 Ce³⁺ 的生成。此外, 相对于 Ce⁴⁺, Ce³⁺ 浓度的增加会破坏表面电荷平衡, 诱导更多氧空位形成, 进而增强化学吸附氧的生成^[30-31]。

O 1s 的分峰处理结果见图 10(c)。根据表 2 中 O 形态分布数据, 晶格氧(O_γ) 在 CeMnNb/Ti 中的占比为 67.91%, 而此前表明, 表面活性氧(O_β) 和化学吸附氧(O_α) 具有更优异的氧化活性。由此可见, 催化剂氧化还原能力的关键决定因素并非 O_γ, 而是 O_β 与 O_α 协同主导。故 CeMnNb 催化剂具有优异的催化活性, 与前文揭示的协同反应机制一致。

4 结论

(1) 在铈基二元体系中, CeMn 催化剂因 Mn 赋予的低温 SCR 特性, 展现出优异的低温催化性能。除 CeMnNb 外, 其他组分均难以实现脱硝与氯苯脱除的高效协同。当 Ce/Nb 摩尔比为 2 时, CeMnNb 催化剂在 280℃ 下的氯苯脱除率与 NO_x 转化率高达 97.2% 和 88.3%, 证实了多组分间的协同催化作用。

(2) 表征数据表明, Nb 的引入显著提升了催化剂的比表面积, CeMnNb 催化剂的比表面积增至 97.729 m²/g, 总孔容达 0.258 8 cm³/g。结合性能测试和表征分析发现, 金属 Nb 掺杂一方面改善了表面孔隙结构, 生成 MnNb₂O₆ 固溶体; 另一方面增加弱酸与强酸位点数量, 进而使其获得最优的低温氧化效率。

参考文献

- [1] 朱法华,徐静馨,王圣,等.中国燃煤电厂大气污染物治理历程及展望[J].电力科技与环保,2023,39(5):371-384.
- [2] Shell R D.BP statistical review of world energy[R].London,2019.
- [3] 王霖哈,宋绍伟.燃煤电厂烟气脱硝催化剂再生技术研究进展[J].电力科技与环保,2025,41(1):69-76.
- [4] 殷柳玲,曹希,卜昌盛.煤富氧燃烧及污染物排放特性研究进展[J].电力科技与环保,2025,41(1):96-109.
- [5] He C,Cheng J,Zhang X, *et al.*Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds:A review based on pollutant sorts and sources[J].Chem Rev,2019,(119):4471-4568.
- [6] Huang B,Lei C,Wei C, *et al.*Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-sources,potential human health impacts,and current remediation technologies [J]. Environ Int,2014,(71):118-138.
- [7] Zhang Z,Lin F,Xiang L, *et al.*Synergistic effect for simultaneously catalytic ozonation of chlorobenzene and NO over MnCoO_x catalysts:Byproducts formation under practical conditions[J].Chemical Engineering Journal,2022,427:130929.
- [8] Zhe H,Wang Z,Li X B.Catalytic oxidation of nitric oxide(NO) over different catalysts:An overview[J].Catalysis Science & Technology,2017,7(16):3440-3452.
- [9] 毕冬雪,李雅轩,肖雨亭,等.废 SCR 脱硝催化剂再生与金属回收及载体回用技术[J].电力科技与环保,2022,38(3):232-237.
- [10] 周凯,庄柯,姚杰,等.燃气电厂蜂窝式 SCR 脱硝催化剂性能检测与评估[J].电力科技与环保,2021,37(1):18-23.
- [11] Xu H,Yan N,Qu Z, *et al.*Gaseous heterogeneous catalytic reactions over Mn-based oxides for environmental applications:A critical review[J].Environmental Science & Technology,2017,51(16):8879-8892.
- [12] Mrad R,Aissat A,Cousin R, *et al.*Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR) [J].Applied Catalysis a-General,2015,504:542-548.
- [13] 宋静,金奇杰,计雯钰,等.WO₃-ZrO₂/TiO₂-CeO₂-MnO₂ 选择性催化还原 NO 热动力学和反应机理研究[J].电力科技与环保,2022,38(1):10-17.
- [14] Dai Q,Shen K,Deng W, *et al.*HCl-tolerant H_xPO₄/RuO_x-CeO₂ catalysts for extremely efficient catalytic elimination of chlorinated VOCs[J].Environmental Science & Technology,2021,55(6):4007-4016.
- [15] Lin F,Xiang L,Zhang Z, *et al.*Comprehensive review on catalytic degradation of Cl-VOCs under the practical application conditions [J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2022,52(3):311-355.
- [16] Bertinchamps F,Poleunis C,Gregoire C, *et al.*Elucidation of deactivation or resistance mechanisms of CrO_x,VO_x,and MnO_x supported phases in the total oxidation of chlorobenzene via ToF-SIMS and XPS analyses[J].Surface and Interface Analysis,2008,40(3/4):231-236.
- [17] Xiao B,Zhao K,Zhang L, *et al.*A green and facile synthesis of Co₃O₄ monolithic catalyst with enhanced total oxidation of propane performance[J].Catalysis Communications,2018,116:1-4.
- [18] Sun B Z,Chen W K,Xu Y J.Co adsorption of CO and NO on the Cu₂O(111) surface:A periodic density functional theory study [J].Journal of Chemical Physics,2009,131(17):174503.
- [19] Zhao Y,Choi B,Kim D.Effects of Ce and Nb additives on the de-NO_x performance of SCR/CDPF system based on Cu-beta zeolite for diesel vehicles[J].Chemical Engineering Science,2017,164:258-269.
- [20] 程滕,陶明清,向羿,等.云式除尘技术对细颗粒物的脱除研究[J].电力科技与环保,2022,38(5):345-350.
- [21] 焦传宝.碱性吸附剂脱除 SO₃ 技术在 W 型火焰锅炉的应用[J].电力科技与环保,2021,37(1):52-56.
- [22] 樊荣,杨波,黄琼,等.Nb 改性对 MnCe(.2)O_x 低温 SCR 抗硫和水热稳定性能的影响[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(6):751-759.
- [23] 施广伟.脱硝协同氯苯脱除的低温催化剂实验研究[D].南京:东南大学,2022.
- [24] Zhao P,Guo M,Liu Q, *et al.*Novel Mn_aZr_bCr_cO_x catalysts for low temperature NH₃-SCR derived from high H₂O content flue gas via natural gas combustion [J].Chemical Engineering Journal,2019,378:122100.
- [25] Leng X,Zhang Z,Li Y, *et al.*Excellent low temperature NH₃-SCR activity over Mn_aCe_{0.3}TiO_x(a=0.1~0.3) oxides:Influence of Mn addition[J].Fuel Processing Technology,2018,181:33-43.
- [26] Perez A,Molina R,Moreno S.Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors[J].Applied Catalysis a-General,2014,477:109-116.
- [27] Wang H,Chen X,Gao S, *et al.*Deactivation mechanism of Ce/TiO₂ selective catalytic reduction catalysts by the loading of sodium and calcium salts[J].Catalysis Science & Technology,2013,3(3):715-722.
- [28] 胡宇峰,吴春华,柏源,等.锰铈负载型活性焦催化剂低温脱硝性能及 SO₂ 影响机理研究[J].电力科技与环保,2019,35(2):42-46.
- [29] Weng X,Sun P,Long Y, *et al.*Catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/HZSM-5 catalysts:A study with practical implications[J].Environmental Science & Technology,2017,51(14):8057-8066.
- [30] He C,Liu X,Shi J, *et al.*Anionic starch-induced Cu-based composite with flake-like mesostructure for gas-phase propanal efficient removal[J].Journal of Colloid and Interface Science,2015,454:216-225.
- [31] 姜全军,邵炜.V₂O₅-CeO₂/TiO₂ 低温催化脱除 NO_x 与二噁英研究[J].电力科技与环保,2020,36(3):11-16.■