

低温 SCR 脱硝催化剂过渡金属氧化物改性及硫中毒失活机制研究

沈伯雄, 刘亭, 杨婷婷, 熊丽仙, 王静

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 以浸渍法制备 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 催化剂, 在 110~230℃ 温度范围内, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 催化剂具有较好地低温选择性催化还原脱除 NO_x 的活性. 结果表明, 该催化剂在 150℃ 和 230℃ 的脱硝效率分别达到 80% 和 90%. 加入 Fe、Cu 和 V 等过渡金属氧化物对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 催化剂进行改性. 该类过渡金属氧化物的加入对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 的活性具有抑制作用. 相比于 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 以及 Cu 和 V 改性的催化剂, Fe 改性催化剂在一定时期内具有良好的抗 SO_2 性能. 在 SO_2 存在下, Fe 改性催化剂在初始 6h 内其脱硝效率保持在 75% 以上. X 射线光电子能谱(XPS)和傅立叶转换红外光谱(FTIR)分析结果表明, 催化剂失活包括两部分机制, 一是形成硫酸铵盐, 可粘附在催化剂表面使催化剂失活; 另外一个机制是作为活性成分的锰铈等金属氧化物被 SO_2 硫化形成金属硫酸盐.

关键词: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$; 低温选择性催化还原(SCR); NO_x ; SO_2 ; 过渡金属氧化物

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2204-06

Deactivation by SO_2 of Transition Metal Oxides Modified Low-temperature SCR Catalyst for NO_x Reduction with NH_3

SHEN Bo-xiong, LIU Ting, YANG Ting-ting, XIONG Li-xian, WANG Jing

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ catalyst was prepared by impregnation method, which exhibited high activity for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x over the temperature range 110-230℃. Experiments results indicated that the catalyst yielded 80% NO conversion at 150℃ and 90% at 230℃. The Oxides of Fe, Cu and V were added to the catalysts based on $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$. The additions of these transition metal oxides had a negative effect on the activity of the catalysts. Compared with $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ and Cu and V modified catalysts, NO conversion for Fe- $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ catalyst leveled off at nearly 75% in the first 6 h in the presence of SO_2 . Two mechanisms of catalyst deactivation by SO_2 were discovered by the methods of X-ray photoelectron spectrum (XPS) and Fourier transform infrared spectra (FTIR), indicating that the catalysts were covered by ammonium sulfates and the metal oxides, acting as active components, were also sulfated by SO_2 to form metal sulfates.

Key words: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$; low-temperature selective catalytic reduction (SCR); NO_x ; SO_2 ; transition metal oxides

以前的研究表明, 锰铈混合氧化物催化剂对于低温 SCR 脱除 NO_x 具有高活性. 以共沉淀法制备的非负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ 混合氧化物催化剂在 150℃ 脱除 NO_x 效率达到 95%^[1]. 负载型锰铈催化剂, 如 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{AC}/\text{C}$ ^[2] 以及钨改性 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 具有高的低温 SCR 脱 NO_x 活性^[3].

但该类催化剂对烟气中的 SO_2 比较敏感. Kijlstra 等^[4]研究表明硫酸锰盐(MnSO_4)的形成是导致 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱 NO_x 活性降低的主要原因. 对于天然锰矿石催化剂, 在温度低于 200℃ 下, 硫酸铵盐的形成使得催化剂脱 NO_x 活性降低^[5].

活性炭纤维(ACF)由于其巨大的比表面积, 被广泛研究作为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱除 NO_x 催化剂的载体^[6-9]. 而

对以活性炭纤维为载体的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 催化剂的抗硫性研究报道不多. 在本试验中, 拟探讨通过添加其它过渡金属氧化物对催化剂抗硫性进行研究. 所用过渡金属氧化物低温下具有选择性催化还原脱 NO_x 活性, 如 Fe ^[6,8,10]、 V ^[11-13] 和 Cu ^[14,15] 氧化物.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

1.1.1 催化剂载体预处理

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(90610018); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0457); 天津市科技支撑计划项目(09ZCKFSH01900)

作者简介: 沈伯雄(1971~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为固废处理与烟气净化, E-mail: shenbx@nankai.edu.cn

聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACF)在 90℃下用质量浓度 30%的 HNO₃ 溶液氧化处理 2 h 后用去离子水进行清洗.再在 105℃下干燥 10 h. HNO₃ 氧化处理之前和之后 ACF 的 BET 比表面积分别为 1 000 m²/g 和 550 m²/g.

1.1.2 载体浸渍

MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂以浸渍法制备.硝酸锰[Mn(NO₃)₂]和硝酸铈[Ce(NO₃)₃]为锰铈活性成分的前驱物. MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂中锰铈活性成分的负载量均为 6%.预氧化处理的 ACF 室温下浸渍于 Mn(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃ 以及柠檬酸水溶液中 24 h. 其中柠檬酸与金属成分(Mn 和 Ce 总的摩尔量)的摩尔比为 1.0.浸渍过程之后,ACF 在真空下 105℃干燥 3 h,然后在氮气保护下 500℃煅烧 3 h.过渡金属氧化物改性催化剂按照上述步骤制备.过渡金属氧化物的前驱物分别为硝酸铁[Fe(NO₃)₃],硝酸铜[Cu(NO₃)₂]以及偏钒酸铵(NH₄VO₃).所制备的过渡金属氧化物改性催化剂以 M-MnO_x-CeO_x/ACF (M 为 Fe、Cu 和 V)来表示,其中改性过渡金属氧化物的负载量为 2%.

1.2 活性测试

在固定床流动反应装置上测定了催化剂脱除 NO_x 的活性.反应温度为 110~230℃,催化剂用量为 1.0 g,烟气流量为 300 mL/min.动态模拟烟气的成分为:NO 体积分数为 0.06%,NH₃ 为 0.065%,O₂ 为 3.6%,SO₂ 为 0.01%(选用),99.999%高纯 N₂ 作为平衡气体.模拟烟气在进入 SCR 反应装置之前,首先在充满陶瓷颗粒的混合加热装置中进行混合并预热.测试期间,反应装置入口和出口处烟气中 NO 浓度由烟气分析仪进行测定(KM900).为确定消除催化剂的吸附影响,模拟烟气吹脱催化剂 2 h 后再测试.NO 的脱除效率为:

$$\text{NO}_{\text{conversion}} \% = \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中,c_{in}和 c_{out}为反应装置入口和出口处 NO 浓度.

1.3 催化剂表征

1.3.1 BET

N₂ 吸附等温线在 -196℃下由 micrometrics Tristar 3000 气体吸附系统进行测定.利用 BET 方程计算催化剂样品的比表面积和吸附平均孔径.微孔(孔径<2 nm)比表面积和微孔孔容积由 t-plot 方法计算得到.测定之前,催化剂样品在真空下 90℃干燥 2 h,150℃抽空处理 10 h.

1.3.2 XPS

X 射线光电子能谱(XPS)利用 Kratos Axis Ultra DLD 型多功能电子能谱仪进行测定.该电子能谱仪装备有单色 Al Kα 射线源(1 486.6 eV),其发射电流和阳极电压分别为 10 mA 和 15 kV.XPS 谱利用 300 μm×700 μm 的光栅测定,其中通能为 160 eV 和 40 eV 分别测定全谱和高分辨率谱.所测定元素结合能以 C1s(284.6 eV)作为参照峰进行荷电校正.在测定过程中,分析室中的操作压力控制为 10⁻⁹ Pa.根据 XPS 谱,测定改性过渡金属氧化物对催化剂表面元素氧化态的影响.

1.3.3 FT-IR

Nicolet Magna-560 型傅立叶转换红外光谱仪(FTIR)测定催化剂样品的红外光谱.催化剂样品压制成自支撑的晶片后置于具有 KBr 窗口的耐高温池内.其中在分辨率为 4 cm⁻¹,在 400~4 000 cm⁻¹波谱范围内,收集了 100 次的扫描干涉图.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 SCR 性能

图 1 表明在无 SO₂ 存在下,在 110~230℃温度范围内,MnO_x-CeO_x/ACF 以及 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 NH₃-SCR 脱除 NO 活性.在研究的实验条件下,催化剂脱除 NO 效率随温度的增加而增加. MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂在 150℃和 230℃脱除 NO 效率分别达到 80%和 90%的高效率.而 Fe、Cu 和 V 过渡金属氧化物的加入降低了 MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的低温活性.这与非负载型 MnO_x-CeO_x 混合氧化

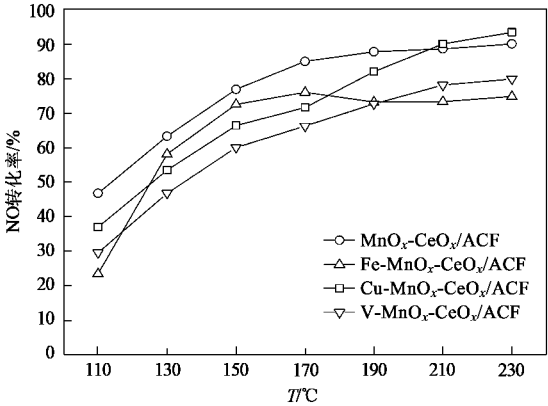


图 1 反应温度对 MnO_x-CeO_x/ACF 和 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂 NH₃-SCR 脱除 NO 活性的影响(无 SO₂ 存在下)

Fig.1 Effect of reaction temperature on the NO conversion over MnO_x-CeO_x/ACF and M-MnO_x-CeO_x/ACF catalysts for SCR reaction in the absence of SO₂

物催化剂结论相反^[16].

2.2 SO₂ 对催化剂脱硝活性的影响

图 2 表明 SO₂ 对 MnO_x-CeO_x/ACF 以及 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂脱除 NO 活性的影响. 在模拟烟气中加入 SO₂ 之前, 催化还原反应在 150℃ 稳定 1h. 对于 MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂, 一旦 0.01% SO₂ 加入, NO 脱除效率明显降低. 由图 2 可以看出 SO₂ 也使得 Cu 和 V 氧化物改性催化剂严重失活. 对于 Fe-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂, 在 SO₂ 存在下的最初 6h 内 NO 脱除效率稳定在 75% 左右, 之后与其它催化剂一样开始失活. 由此可见, Fe 氧化物加入在一定时间内提高了催化剂抗 SO₂ 性能. 在 SO₂ 存在下, 在 10 h 反应时间后, 所有催化剂 NO 脱除效率降低至 20% 左右. 在关闭 SO₂ 后的 2 h 内 (13 h), 所有催化剂脱除 NO 活性没有任何恢复.

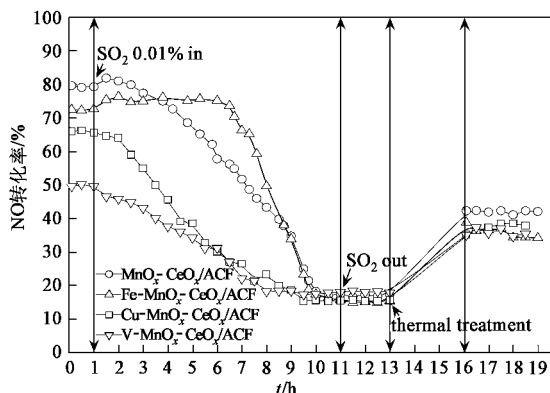


图 2 SO₂ 对 MnO_x-CeO_x/ACF 和 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂脱除 NO 活性的影响 ($T = 150^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2 Effect of SO₂ on the NO conversion over MnO_x-CeO_x/ACF and M-MnO_x-CeO_x/ACF catalysts for SCR reaction

前期的大量研究表明, 在选择性催化还原反应中 SO₂ 能与 NH₃ 还原剂发生反应生成硫酸铵 [(NH₄)₂SO₄] 以及硫酸氢铵 (NH₄HSO₄) 类物质. 此类硫酸盐在 300℃ 下容易沉积覆盖在催化剂的表面使得催化剂失活, 但在 350℃ 温度下基本完全分解^[17]. 由该机制中毒失活的催化剂可以通过热处理再生, 但由于反应温度为 150℃, 形成的硫酸铵盐无法分解.

在 13 h 后, 把原有烟气关掉, 通入高纯 N₂ 气保护, 同时把反应器温度提高到 350℃ 处理 3 h, 然后再恢复到无 SO₂ 的条件下进行性能测试, 连续测定 3 h. 从图 2 可见, 热处理后催化剂的活性部分恢复. 由于在 350℃ 下处理了 3 h, 基本认为硫酸铵盐已经

完全分解. 因此, 除去反应过程中形成的硫酸铵盐外, 催化剂活性不能恢复的部分可能还存在其它的中毒机制.

2.3 催化剂的表征

2.3.1 催化剂表面性质

表 1 为新制备催化剂和失活后经热处理的催化剂 (图 2 中 19 h) 的比表面积和孔结构信息. 由表 1 可见, 新制备催化剂 MnO_x-CeO_x/ACF 与 M-MnO_x-CeO_x/ACF 在孔结构上没有明显不同, 主要以微孔和中孔结构为主, 微孔比例大. 随着过渡金属氧化物加入, 催化剂比表面积和孔容降低, 微孔比例增加, 中孔的比例稍微降低. Teng 等^[18] 研究表明活性炭比表面积降低对其 NH₃-SCR 脱除 NO 活性降低的影响比较大. 而在非负载型 MnO_x-CeO_x 催化剂研究中, Fe、Zr 和 Cu 氧化物的加入提高了催化剂的比表面积并且增加催化剂的活性^[16]. 本研究中过渡金属氧化物的加入降低了催化剂的比表面积, 其对催化剂脱硝活性具有降低作用.

失活后经热处理的催化剂以 M-MnO_x-CeO_x/ACF^T 表示. 新制备催化剂和其相应的 M-MnO_x-CeO_x/ACF^T 催化剂的比表面积和孔分布基本没有发生明显变化, 而以前的研究表明, 如果催化剂表面被硫酸化合物覆盖, 其比表面积会大大降低^[17, 19], 这也说明经过 350℃ 热处理, 催化剂表面基本没有硫酸化合物.

2.3.2 XPS

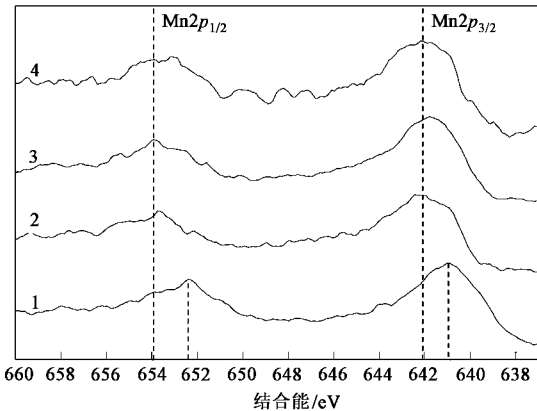
XPS 用来研究过渡金属氧化物加入对催化剂活性成分 Mn 和 Ce 氧化态的影响. 图 3 和图 4 分别表明 MnO_x-CeO_x/ACF 以及 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 Mn2p 和 Ce3d XPS 谱. 对于 Mn2p XPS 谱, MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 Mn2p_{3/2} 峰的结合能为 641.0 eV, 这表明 Mn 主要以 Mn³⁺^[20] 形式存在. 对于 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂, Mn2p_{3/2} 峰的结合能为 641.8 ~ 642.6 eV 之间. 这表明 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 在改性催化剂表面的共同存在^[21]. 由图 3 可以看出, 随着过渡金属氧化物的加入, Mn2p_{3/2} 峰在一定程度上向高的结合能移动, 锰元素的氧化态增加. 文献^[22] 也发现过渡金属氧化物改性催化剂 Mn2p 峰向高结合能迁移, 这可能是由于锰与加入的过渡金属氧化物间形成各种混合氧化物^[23].

对含 Ce 催化剂中 Ce 的氧化态已经进行了大量的研究^[24]. 由图 4 可以看出, MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 Ce3d XPS 谱主要是含 Ce⁴⁺ 的物质, 而 Ce³⁺ 峰

表 1 催化剂的孔结构分析

Table 1 Physical property of examined catalysts

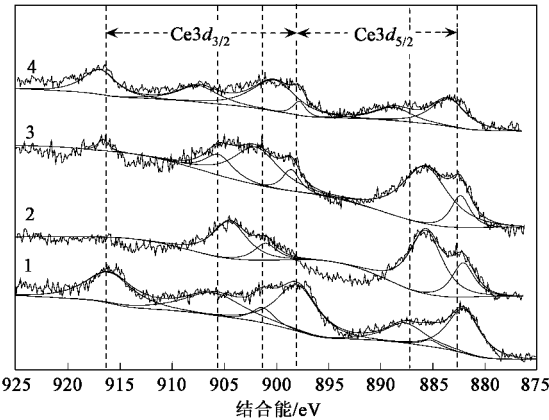
样品	比表面积 /m ² •g ⁻¹	孔容 /mL•g ⁻¹	孔分布		平均孔径 /nm
			微孔/%	中孔/%	
MnO _x -CeO _x /ACF	286	0.15	67.7	32.3	2.1
Fe-MnO _x -CeO _x /ACF	180	0.11	67.8	32.2	2.4
Cu-MnO _x -CeO _x /ACF	198	0.10	69.2	30.8	2.1
V-MnO _x -CeO _x /ACF	191	0.10	69.3	30.7	2.1
MnO _x -CeO _x /ACF ^T	285	0.15	67.9	32.1	2.1
Fe-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	215	0.11	71.5	28.5	2.0
Cu-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	198	0.10	74.5	25.5	1.9
V-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	173	0.08	73.1	26.9	1.9



1. MnO_x-CeO_x/ACF, 2. Cu-MnO_x-CeO_x/ACF,
3. Fe-MnO_x-CeO_x/ACF, 4. V-MnO_x-CeO_x/ACF

图 3 MnO_x-CeO_x/ACF 和 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 Mn2p XPS 谱

Fig.3 Mn2p XPS spectra for various catalysts



1. MnO_x-CeO_x/ACF, 2. Cu-MnO_x-CeO_x/ACF,
3. Fe-MnO_x-CeO_x/ACF, 4. V-MnO_x-CeO_x/ACF

图 4 MnO_x-CeO_x/ACF 和 M-MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 Ce3d XPS 谱

Fig.4 Ce3d XPS spectra for various catalysts

强很弱.这可能归因于电子由 Ce³⁺ 转移至催化剂的其它活性成分上.对于过渡金属氧化物改性催化剂,其 Ce3d 峰强发生明显变化.结合能为 916 eV 和 898 eV 的 Ce3d_{3/2} 峰的峰强降低,而 901 eV 处的峰强增强.但是 Ce 的价态没有发生明显变化,含 Ce 化合物仍然以 Ce⁴⁺ 为主.

上述 XPS 分析表明,过渡金属氧化物加入影响 Mn 和 Ce 的氧化态.这表明部分 Mn 和 Ce 与加入的过渡金属氧化物产生相互作用,有报道表明这有助于提高活性成分在催化剂表面的分布^[22].但由于催化剂比面积的降低,综合体现其性能的降低.

为了进一步探讨失活机制作用,利用 XPS 谱对 S 含量和 S 形态进行分析.各种催化剂的 S 含量分析如表 2.

表 2 XPS 测定的催化剂表面原子浓度

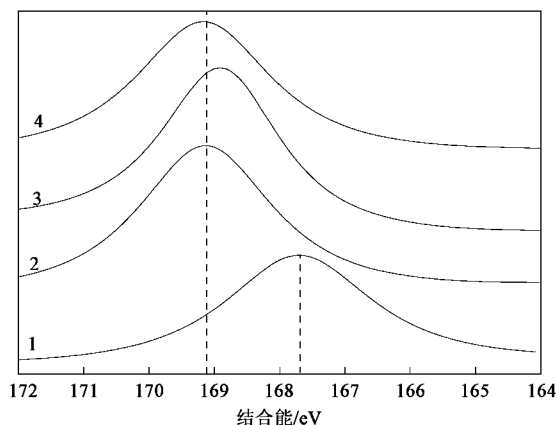
Table 2 Atomic concentrations on the surface of the catalysts determined by XPS

样品	原子浓度/%				
	Mn	Ce	S	N	M
MnO _x -CeO _x /ACF	32.58	31	—	36.42	—
MnO _x -CeO _x /ACF ^T	26.76	33.11	7.32	32.8	—
Cu-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	27.7	31.31	11.3	25.08	4.61
Fe-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	27.58	32.19	9.17	25.32	5.75
V-MnO _x -CeO _x /ACF ^T	27.41	30.05	9.86	26.47	6.22

如表 2 所示,MnO_x-CeO_x/ACF 催化剂的 S 含量测定不到.对于 M-MnO_x-CeO_x/ACF^T 催化剂,其 S 含量很大,在 7% ~ 10% 之间,而且 M-MnO_x-CeO_x/ACF^T 催化剂含 S 量高于 MnO_x-CeO_x/ACF^T 催化剂.这表明过渡金属氧化物的加入促进了 SO₂ 对催化剂的硫化作用.失活后经热处理的催化剂中高含量的 S 不可能是由硫铵化合物引起的,因为在孔结构分析中没有发现孔隙的变化.唯一的可能是 S 和催化

剂表面的金属相互反应。

图 5 表明经反应后催化剂的 $S2p$ XPS 谱. 对于 MnO_x-CeO_x/ACF^T 催化剂, $S2p$ 峰的结合能为 167.5 eV , 这归因于 S^{4+} 吸附峰^[25]. 相比之下, $M-MnO_x-CeO_x/ACF^T$ 的 $S2p$ 峰向较高的结合能迁移, 168.9 eV , 这可能归因于 S^{6+} 的吸附峰^[26]. 上述结果证明 S 元素在催化剂表面与催化剂活性成分发生化学反应。



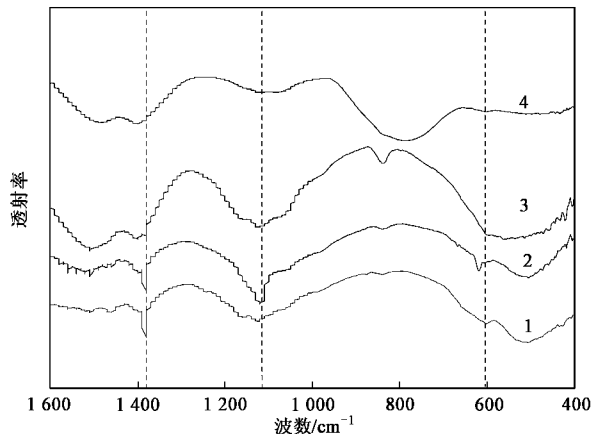
1. MnO_x-CeO_x/ACF^T , 2. $Cu-MnO_x-CeO_x/ACF^T$,
3. $Fe-MnO_x-CeO_x/ACF^T$, 4. $V-MnO_x-CeO_x/ACF^T$

图 5 $M-MnO_x-CeO_x/ACF^T$ 催化剂的 $S2p$ XPS 谱

Fig.5 $S2p$ XPS spectra for various catalysts

2.3.3 FT-IR

图 6 表明经反应后催化剂的 FTIR 谱. 从中可以看出, 催化剂 FTIR 谱在 $1000 \sim 1420\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内有 2 个明显的吸收能带. 605 cm^{-1} 处的能带归因于 $Mn-O$ 的标准振动^[27], $1000 \sim 1420\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的特征吸收峰归因于 SO_4^{2-} 物质的标准振动。



1. MnO_x-CeO_x/ACF^T , 2. $Cu-MnO_x-CeO_x/ACF^T$,
3. $Fe-MnO_x-CeO_x/ACF^T$, 4. $V-MnO_x-CeO_x/ACF^T$

图 6 $M-MnO_x-CeO_x/ACF^T$ 催化的 FTIR 谱

Fig.6 FT-IR spectra for $M-MnO_x-CeO_x/ACF^T$

1115 cm^{-1} 为中心的吸收峰可能为 Mn 和 Ce 硫酸盐的重叠吸收带^[28]. 而 1385 cm^{-1} 处的吸收带归因于锰的硫酸盐. 因此, 可以证明在低温 SCR 过程中催化剂的活性成分被 SO_2 硫化形成相应的 Mn 和 Ce 硫酸盐。

3 结论

(1) MnO_x-CeO_x/ACF 在低温条件下具有高的 NH_3 -SCR 脱除 NO 活性. Fe 、 Cu 和 V 氧化物改性催化剂, 活性稍微降低. Fe 、 Cu 和 V 改性过渡金属氧化物使得催化剂的比表面积降低, 对催化剂的脱硝活性具有抑制作用. XPS 分析表明, 部分 Mn 与 Ce 与改性过渡金属氧化物间产生相互作用, 有利于提高 Mn 和 Ce 在催化剂表面的分布. Fe 、 Cu 和 V 改性过渡金属氧化物对催化剂脱硝活性的抑制作用是上述两方面综合作用的结果, 催化剂比表面积的降低影响显著。

(2) MnO_x-CeO_x/ACF 以及 Fe 、 Cu 和 V 氧化物改性催化剂在 SO_2 存在下脱硝活性降低. 但是 Fe 改性催化剂在 SO_2 存在下的初始 6h 内保持较高的脱硝活性. MnO_x-CeO_x/ACF 以及 Fe 、 Cu 和 V 氧化物改性催化剂存在 2 种硫中毒机制, 一种是 SO_2 和 NH_3 形成硫铵化合物覆盖在催化剂表面, 可以通过热处理再生, 另外一种 SO_2 和催化剂的金属活性成分形成不可再生的 Mn 和 Ce 硫酸盐。

参考文献:

- [1] Qi G S, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x-CeO_2 catalyst [J]. J Catal, 2003, **217**(2): 434-441.
- [2] Tang X L, Hao J M, Yi H H, *et al.* Low-temperature SCR of NO with NH_3 over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts [J]. Catal Today, 2007, **126**(3-4): 406-411.
- [3] 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]. Catal Commun, 2008, **9**(13): 2217-2220.
- [4] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *et al.* Deactivation by SO_2 of MnO_x/Al_2O_3 catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. Appl Catal B-Environ, 1998, **16**(4): 327-337.
- [5] 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 [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, **40**(21): 4491-4495.
- [6] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Appl Catal A-Gen, 1998, **173**(2): 239-245.
- [7] Marb3n G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH_3

- over NomexTM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides: Part II Effect of procedures for impregnation and active phase formation [J]. Appl Catal B-Environ, 2001, **34**(1): 55-71.
- [8] Marbón G, Antuña R, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported metal oxides [J]. Appl Catal B-Environ, 2003, **41**(3): 323-338.
- [9] Shen B X, Liu T, Shi Z L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ based on MnO_x-CeO_x/ACFN [J]. Front Chem Eng China, 2008, **2**(3): 325-329.
- [10] Marbón G, Fuertes A B. Kinetics of the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported iron oxides [J]. Catal Lett, 2002, **84**(1-2): 13-19.
- [11] Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, *et al.* A novel carbon supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperatures [J]. Appl Catal B-Environ, 1999, **23**(4): 1229-1233.
- [12] Valdés-Solis T, Marbón G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over carbon-ceramic supported catalysts [J]. Appl Catal B-Environ, 2003, **46**(2): 261-271.
- [13] Huang B C, Huang R, Jin D J, *et al.* Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides [J]. Catal Today, 2007, **126**(3-4): 279-283.
- [14] Hsu L Y, Teng H. Catalytic NO reduction with NH₃ over carbons modified by acid oxidation and by metal impregnation and its kinetic studies [J]. Appl Catal B-Environ, 2001, **35**(1): 21-30.
- [15] Pena D A, Uphade B S, Reddy E P, *et al.* Identification of surface species on titania-supported manganese, chromium, and copper oxide low-temperature SCR catalysts [J]. J Phys Chem B, 2004, **108**(28): 9927-9936.
- [16] Qi G S, Yang R T, Chang R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. Appl Catal B-Environ, 2004, **51**(2): 93-106.
- [17] Nam I S, Eldridge J W, Kittrell J R. Deactivation of a Vanadia-Alumina Catalyst for NO reduction by NH₃ [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1986, **25**(2): 192-197.
- [18] Teng H, Hsu Y F, Tu Y T. Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts-the influence of carbon surface structures and the global kinetics [J]. Appl Catal B-Environ, 1999, **20**(2): 145-154.
- [19] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y. Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures [J]. Appl Catal B-Environ, 2002, **39**(4): 361-368.
- [20] Kapteijn F, Vanlangeveld A D, Moulijn A J, *et al.* Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts I. Characterization: Effect of Precursor and Loading [J]. J Catal, 1994, **150**(1): 94-104.
- [21] Chang L H, Sasirekha N, Chen Y W, *et al.* Preferential Oxidation of CO in H₂ Stream over Au/MnO₂-CeO₂ Catalysts [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**(14): 4927-4935.
- [22] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Appl Catal B-Environ, 2008, **79**(4): 347-355.
- [23] Sreekanth P M, Pena D A, Smimiotis 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.
- [24] Larachi F, Pierre J, Adnot A, *et al.* Ce3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts [J]. Appl Surf Sci, 2002, **195**(1-4): 236-250.
- [25] Sun H J, Liu H L, Ma J, *et al.* Preparation and characterization of sulfur-doped TiO₂/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance [J]. J Hazard Mater, 2008, **156**(1-3): 552-559.
- [26] Román E, Segovia J L, Martín-Gago J A, *et al.* Study of the interaction of SO₂ with TiO₂(110) surface [J]. Vacuum, 1997, **48**(7-9): 597-600.
- [27] Alonso L, Palacios J M. Performance and recovering of a Zn-doped manganese oxide as a regenerable sorbent for hot coal gas desulfurization [J]. Energy & Fuels, 2002, **16**(6): 1550-1556.
- [28] Peralta M A, Milt V G, Cornaglia L M, *et al.* Stability of Ba, K/CeO₂ catalyst during diesel soot combustion: Effect of temperature, water, and sulfur dioxide [J]. J Catal, 2006, **242**(1): 118-130.