

文章编号: 0253-2409(2012)11-1372-05

掺杂型 Mn-La/Ti-PILC 催化剂的低温 SCR 脱硝研究

沈伯雄, 马娟, 胡国丽, 孙喜, 李冬倩

(南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 采用共浸渍法制备了 Mn/Ti-PILC 和 La 掺杂的 Mn-La/Ti-PILC (k 为 La 和 Mn 物质的量比, $k=0/1, 1/4, 1/12$ 和 $1/20$) 四种催化剂。研究了 La 的掺杂对催化剂的低温脱硝效率的影响, 同时通过 BET、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 和 XRD 等方法对催化剂进行表征。结果表明, La 的掺杂使催化剂的还原温度向低温方向迁移, 氧化还原能力得到了提高, 催化剂的表面酸量得到提高; La 的掺杂有利于催化剂活性的提高, 其中, Mn-La/Ti-PILC ($k=1/12$) 催化剂的低温 SCR 的脱硝活性最高。

关键词: La 掺杂; Mn/Ti-PILC; 低温 SCR

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Study on the doping catalyst of Mn-La/Ti-PILC for low temperature SCR

SHEN Bo-xiong, MA Juan, HU Guo-li, SUN Xi, LI Dong-qian

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

Abstract: A series of Mn/Ti-PILC and Mn-La/Ti-PILC ($k=0/1, 1/4, 1/12$ and $1/20$) materials were prepared by the method of impregnation. The effects of La doping on Mn/Ti-PILC for low temperature SCR were studied, and also the materials were characterized by BET, H_2 -TPR, NH_3 -TPD and XRD. It showed that with the doping of La, the reduction temperature of the catalysts lowered, and the redox abilities of the catalysts enhanced. The weak acid on the material surface increased due to the introduction of La. The doping of La was beneficial to the SCR activity. Mn-La/Ti-PILC ($k=1/12$) showed the best activity.

Key words: La doping; Mn/Ti-PILC; low temperature SCR

氨选择性催化还原 (SCR) 控制氮氧化物技术具有高选择性和高效性, 被广泛应用于固定源烟气中氮氧化物的脱除。层柱黏土 (pillared interlayered clay, 简称 PILC) 由于其具有大的比表面积和发达的中孔结构, 作为载体已经应用于中温^[1~3]和低温^[4]的 NH_3 -SCR 反应中。文献^[5]报道, 以 PILC 为载体的催化剂应用于丙烯选择性还原 NO_x 的催化反应中。 MnO_x 和 $Mn-CeO_x$ 催化剂在低温 NH_3 -SCR 上的应用得到广泛关注, 该催化剂显示出优良的催化性能^[4~8]和选择性^[9]。

稀土金属元素具有良好的氧化还原能力, 被广泛作为添加剂掺杂到主催化剂中, 用于提高催化剂的活性^[3,4]。文献^[10~13]研究表明, 稀土金属镧 (La) 具有稳定的性能, 它掺杂到主催化剂中可以促进催化剂活性组分的分散、还原以及提高催化剂晶格氧的迁移能力, 从而有利于催化反应。胡金燕等^[10]研究了甲烷催化燃烧的 Mn/ Al_2O_3 催化剂, La 的掺杂使 Mn 活性成分的分散度得到提高, 使 Mn/ Al_2O_3 催化燃烧的低温活性得到显著提高。Ti-PILC (Ti

的负载量很少) 是一种廉价的催化剂载体, 用于低温 SCR 具有较好的经济价值。本实验采用 La 作为掺杂剂, 研究其对以黏土为载体的 Mn/Ti-PILC 催化剂的低温 SCR 脱硝活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验以膨润土 (wiklinite, 天津光复精细化工研究所) 为黏土原材料, 采用钛酸丁酯为钛基柱撑剂的钛源。取适量的膨润土于烧杯中, 加入一定量的蒸馏水和丙酮 (体积比为 1) 作为溶剂, 在室温下剧烈搅拌 24 h 得到膨润土悬浊液。

将一定比例的钛酸丁酯缓慢滴加到 5.0 mol/L 的盐酸溶液中, 搅拌 30 min, 室温下静置老化 3 h 后得到 Ti/H = 2.0 (物质的量比) 的钛低聚物溶液。将钛低聚物溶液逐滴滴加到搅拌中的膨润土悬浮液中, 使最终钛与黏土的比例为 15 mmol Ti^{4+} /g 黏土。滴加完毕后继续搅拌 6 h, 然后于室温下静置 12 h。静置老化结束后, 将悬浮液进行离心洗涤, 直至离心

收稿日期: 2012-04-09; 修回日期: 2012-06-03。

基金项目: 国家自然科学基金 (51176077, 50976050); 天津自然科学基金 (12JCZDJC29300); 环保公益性行业科研专项经费 (201109004)。

联系作者: 沈伯雄, 教授, E-mail: shenbx@nankai.edu.cn。

液体检测不到 Cl^- (AgNO_3 沉淀法)。将离心所得固体产物于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h, 然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h, 得到 Ti-PILC 层柱黏土。

Mn/Ti-PILC 催化剂和 La 掺杂的 Mn-La/Ti-PILC 催化剂采用等体积浸渍法制备。量取一定体积的 $50\% \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于适量的蒸馏水中, 加入一定量的 Ti-PILC 层柱黏土于室温下浸渍 3 h。所得样品于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中干燥 6 h, 然后在马弗炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 得到 Mn/Ti-PILC 催化剂。La 掺杂的样品制备如下: 将一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $50\% \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备成混合溶液, 然后加入 Ti-PILC 于室温下浸渍 3 h。所得样品于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中干燥 6 h, 然后在马弗炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 得到 Mn-La/Ti-PILC 催化剂。

1.2 催化剂的活性测试

SCR 活性测试在固定床反应器上进行。固定床反应器实验装置由配气系统、催化反应器及烟气采样分析系统构成。各气体由标准气体瓶提供, 经过减压、流量控制, 再进入混合器、预热器, 最后进入催化反应器。反应中催化剂用量为 0.5 g , 颗粒粒径为 $0.2 \sim 0.3\text{ mm}$, 反应的空速为 $100\ 000\text{ h}^{-1}$ 。模拟的烟气混合气体积分数为, $\text{NO}\ 0.06\%$ 、 $\text{NH}_3\ 0.06\%$ 、 $\text{O}_2\ 3\%$, 以 N_2 作为平衡气体, 总流量为 300 mL/min 。

脱硝效率由下式计算:

$$\eta\% = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, φ_0 为 NO_x 反应器入口浓度, φ 为反应器出口 NO_x 浓度。

进出口 NO 浓度由 KM900 型化学烟气分析仪进行测定。本实验的温度测试窗口为 $80 \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 催化剂的表征

催化剂比表面积以及孔分布采用 Nova2000 (Quantachrome Instruments, USA) 比表面积测定仪测试, 利用 BET 方程计算催化剂的比表面积和吸附平均孔径, 测试前催化剂在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气处理 4 h。

采用氨气程序升温 (NH_3 -TPD) 吸附仪 TP5080 (天津先权公司) 进行表面 NH_3 吸附-脱附测定。取 0.1 g 催化剂, 在 N_2 气氛 (30 mL/min) 下于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 活化 30 min, 然后冷却至室温。通入 NH_3 使得催化剂吸附饱和, 然后进行程序升温脱附, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

采用氨气程序升温还原吸附仪 TP5080 (天津先权公司) 进行催化剂的 H_2 -TPR 表征。催化剂装载

量 0.1 g , 以 $5\% \text{N}_2$ - $95\% \text{H}_2$ 混合气为还原气, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率进行 H_2 程序升温还原反应。

采用 D/Max-2500 (日本岛津理学电机) X 射线衍射仪进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析。测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV , 管电流 100 mA , $3^\circ \sim 80^\circ$ 扫描, 扫描速率 ($4^\circ \sim 8^\circ$)/min, 重复精度 $1/1\ 000^\circ$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对脱硝活性的影响

图 1 为不同 La 掺杂量对脱硝效率的影响。令 $k = \text{La} / \text{Mn}$ (物质的量比), 保持锰的负载量一定 (以 Mn_2O_3 计算的负载量为 6%), 改变 La 的物质的量, 分别取 $k=0/1/1/4/1/12/1/20$ 四种物质的量比的 Mn-La/Ti-PILC 催化剂。通过不同催化剂脱硝活性的比较, 来评价 La 掺杂量对催化剂 Mn/Ti-PILC 的影响。由图 1 可见, 在 $80 \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$, 不同催化剂的活性随温度的升高均呈上升趋势。在温度较低时, 催化剂活性随着温度升高, 其脱硝效率增加较快, 但当温度升高到一定程度时, 脱硝效率趋向稳定。由图 1 还可知, 相比于没有掺杂 La 的 $6\% \text{Mn/Ti-PILC}$ ($k=0/1$), 由于 La 的掺杂, 催化剂的活性都得到了明显提高, 同时使催化剂的低温活性增加。但是催化剂脱硝活性并非随 La 掺杂量的增加而呈线性增加, 当 $k=1/12$ 时催化剂的活性达到最好。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $k=1/12$ 的 $6\% \text{Mn/Ti-PILC}$ ($k=1/12$) 催化剂活性比未添加稀土金属 La 的催化剂 $6\% \text{Mn/Ti-PILC}$ ($k=0/1$) 脱硝活性提高了 1.2 倍; 当温度达到 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化剂的活性达到最大值, $6\% \text{Mn/Ti-PILC}$ ($k=1/12$) 催化剂的催化活性为 81% (在 $100\ 000\text{ h}^{-1}$ 的高空速下)。这表明 La 的掺杂能使催化剂的活性得到最大程度的提高。

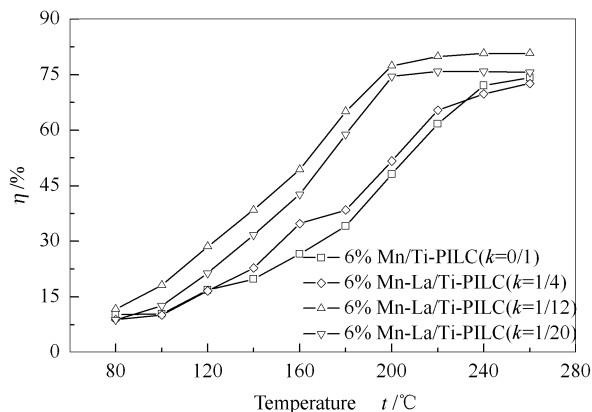


图 1 不同 La 掺杂量对脱硝效率的影响
Figure 1 Effect of different La loading on de-NO efficiency

为了进一步考察 La 和锰在催化中的相对作用,本研究考察了锰负载量对催化剂脱硝效率的影响,见图 2。

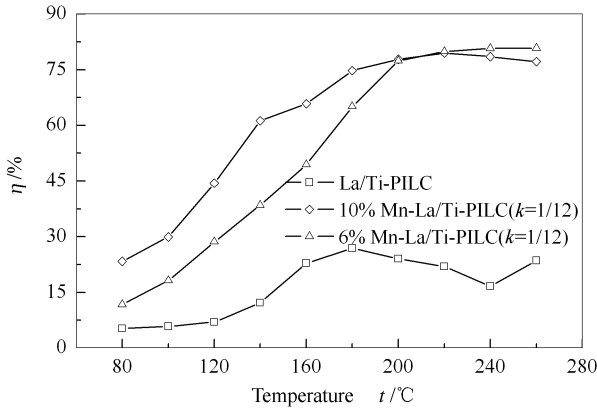


图 2 锰负载量对脱硝效率的影响

Figure 2 Effect of different Mn loading on de-NO efficiency

由图 2 可见,如果没有 Mn 的负载,即使 La (以 La_2O_3 计算)的负载量达到 10%,其脱硝效率在整个温度范围内也没有超过 30%,而锰负载后催化剂的脱硝效率迅速增加。从总体上来看,锰负载量大的 10% Mn/Ti-PILC ($k=1/12$) 催化剂活性高于负载

量小的 6% Mn/Ti-PILC ($k=1/12$) 催化剂。由此可见,在催化剂中锰还是发挥着主催化剂的作用,而 La 的掺杂则有效提高了催化剂的脱硝效率。

2.2 催化剂的比表面积分析

表 1 为三种不同催化剂的比表面积。通过对比比表面积的变化,研究催化剂中成分的变化对其物理性质的影响。由表 1 可知,层柱黏土的比表面积最大,为 $167.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Mn 的负载覆盖了部分载体的表面,使催化剂 Mn/Ti-PILC 的比表面积降低到 $139.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而随着 La 的掺杂,Mn-La/Ti-PILC 催化剂的比表面积呈进一步降低趋势。比表面积从无负载的 $167.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至负载 Mn-La 的 $118.1 \text{ m}^2/\text{g}$,提高 La 的负载量,其比表面积进一步降低。由此可见,Mn 和 La 活性成分的添加覆盖了催化剂的部分孔径,而使其比表面积下降,不利于气体在材料表面的吸附。但由于 Mn 主催化剂的引入,以及助催化剂的掺杂,虽然其比表面积下降,但其催化活性提高了。也进一步说明了 Mn 和 La 成分在催化剂中的作用。

表 1 不同催化剂的比表面积

Table 1 BET data of different catalysts

| Catalyst | Ti-PILC | 6% Mn/Ti-PILC ($k=0/1$) | 6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/20$) | 6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/12$) | 6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/4$) |
|---|---------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 167.3 | 139.2 | 118.1 | 107.1 | 98.3 |

2.3 H_2 -TPR 表征

图 3 为不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图。通过 H_2 -TPR 谱图中还原峰峰温的高低,反映催化剂氧化还原能力的强弱,即还原峰温度越低,则催化剂的氧化还原能力越强^[14]。文献^[15]研究了 La-Mn-Ce-O 复合氧化物体系的 H_2 -TPR,发现在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下表现出 Mn 氧化物和 Ce 氧化物的还原峰。Carno 等^[16]认为,锰的氧化物还原顺序为 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$,而 MnO 被还原为 Mn 则需要温度达到 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上。

由图 3 可知,在 $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,每种催化剂均有两个明显的还原峰,而还原峰所对应的温度均不完全相同,说明各种催化剂的还原主要是完成 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 两个过程的还原^[17]。6% Mn/Ti-PILC ($k=0/1$) 的两个还原峰温度分别是 375 和 $453 \text{ }^\circ\text{C}$,而 6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/12$) 的两个还原峰分别是 320 和 $427 \text{ }^\circ\text{C}$ 。掺杂后的 6% Mn-La/Ti-PILCs 的 H_2 -TPR 两个还原峰的峰

温均向低温移动,而 $k=1/12$ 的催化剂还原峰温度降低最多,即低温还原峰对应的温度降低 $55 \text{ }^\circ\text{C}$,高温还原峰降低 $26 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

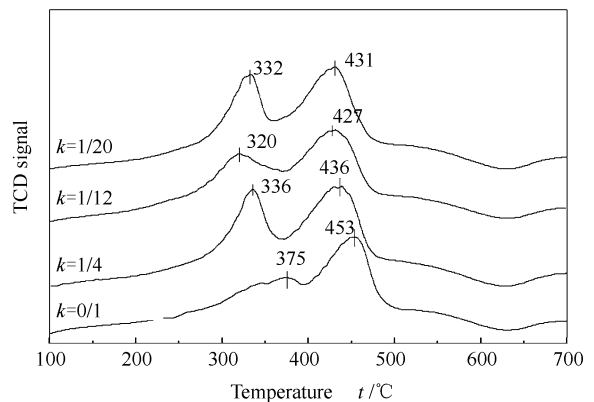


图 3 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 3 H_2 -TPR profiles of different catalysts

按照还原峰温度从小到大的顺序排列为:6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/12$) < 6% Mn-La/Ti-PILC ($k=1/4$) < 6% Mn/Ti-PILC ($k=0/1$)

$= 1/20) < 6\% \text{ Mn-La /Ti-PILC} (k = 1/4) < 6\% \text{ Mn/Ti-PILC} (k = 0/1)$, 该顺序和催化剂脱硝效率的顺序表现出高度的相关性。由此可见, La 的掺杂提高了催化剂的氧化还原性质, 从而使催化剂的活性提高, 但 La 掺杂量和催化剂活性提高并没有呈现出一定的规律, 也说明了材料表面相互作用的复杂性。

2.4 NH_3 -TPD 表征

图 4 为不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图。 NH_3 -TPD 谱图反映了催化剂表面的酸量情况。一般用 NH_3 -TPD 谱图分析催化剂酸量时, 根据 NH_3 的脱附温度分为三个阶段: 低温段 ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$)、中温段 ($200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) 和高温段 ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$)。三个阶段分别对应催化剂的弱酸位、中等酸位和强酸位^[2]。为了考察催化剂的酸量变化对 SCR 催化活性的影响, 分析了 NH_3 -TPD 谱图中 $100 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的变化情况。

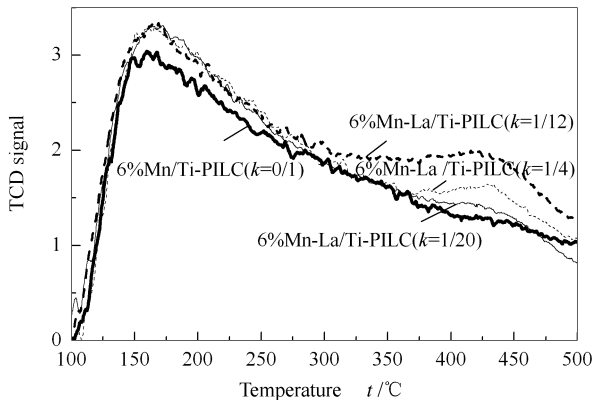


图 4 不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 4 NH_3 -TPD profiles of different catalysts

由图 4 可见, 在 $100 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 无掺杂 La 的催化剂 $6\% \text{ Mn/Ti-PILC} (k = 0/1)$ 表现出最小的 NH_3 吸附量, 说明其表面的酸量相对较少, 而有 La 掺杂的催化剂 $6\% \text{ Mn-La/Ti-PILCs}$, 比没有掺杂的 $6\% \text{ Mn/Ti-PILC}$ 来说, 其酸量均有稍微的提高, 但 La 掺杂量对催化剂酸量变化的影响并不明显。文献^[18-20]报道, 在催化剂的 La 离子交换过程中, La 离子以水合离子形式存在, 随着 La 离子的增加, 容易发生

参考文献

- [1] ROMERO A, DORADO F, ASENCIL I. Ti-pillared clays: Synthesis and general characterization[J]. Clays Clay Miner, 2006, 54(6): 737-747.
- [2] BOUDALI L K, GRANGE A G P. SCR of NO by NH_3 over V_2O_5 supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts [J]. Appl Catal A, 2006, 305(1): 7-14.
- [3] CHMIELARZ L, KUSTROWSKI P, ZBROJA M, ŁASOCHA W, DZIEMBAJ R. Selective reduction of NO with NH_3 over pillared clays modified with transition metals[J]. Catal Today, 2004, 90(1/2): 43-49.
- [4] SHEN B, MA H, YAO Y. Mn-CeOx/Ti-PILCs for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. J Environ Sci, 2012, 24(3): 499-506.
- [5] 王琪莹, 文焱炳, 董新法, 林维明. 交联黏土合成及其在 C_3H_6 选择性催化还原 NO_x 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 598-603.

Plank-Hirschler (P-H) 过程, 即 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_n^+$ 过程, 形成酸性基团 $\text{La}(\text{OH})_n^+$ 和新的酸性位, 从而使酸性位增加。由此可见, 本研究中 La 掺杂提高了催化剂酸量, 和文献相关的报道一致。

2.5 XRD 表征

图 5 为 $6\% \text{ Mn/Ti-PILCs} (k = 0/1, 1/4, 1/12, 1/20)$ 四种不同催化剂的 XRD 谱图。由图 5 可知, 在每种催化剂的谱图中均能找出 MnO_2 的衍射峰, 而 $6\% \text{ Mn-La/Ti-PILCs}$ 催化剂的 XRD 谱图中没有 La 相应氧化物特征衍射峰的出现。未出现的原因可能是 La 的氧化物在催化剂表面分散较均匀, 或者是形成低结晶型, 没有发生聚集。La 的掺杂没有明显改变催化剂主成分的晶体结构。

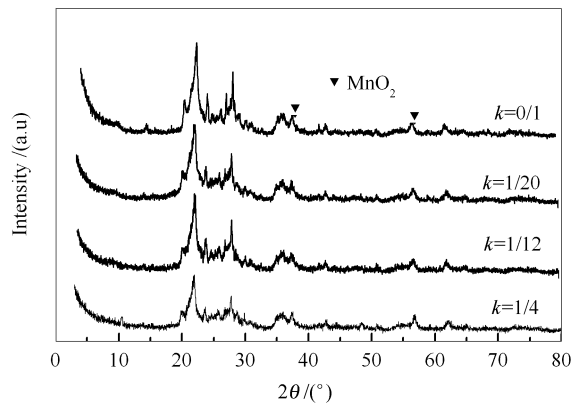


图 5 不同催化剂的 XRD 谱图

Figure 5 XRD patterns of different catalysts

3 结论

本实验采用浸渍法在催化剂 Mn/Ti-PILC 中掺杂了 La 组分。La 的掺杂提高了催化剂的脱硝活性, 其中, 催化剂 $\text{Mn-La/Ti-PILC} (k = 1/12)$ 的 SCR 脱硝活性最高。La 的掺杂改变了催化剂表面的一些物理化学性质, 覆盖了催化剂的部分空隙; La 的掺杂使催化剂还原特征峰向低温方向迁移, 从而提高了催化剂的氧化还原能力; La 的掺杂提高了催化剂表面的酸量。

- (WANG Qi-ying, WEN Yan-bing, DONG Xin-fa, LIN Wei-ming. Application of pillared clays in selective catalytic reduction of NO_x by C_3H_6 [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, **20**(4): 598-603.)
- [6] CASAPU M, KROCHER O, ELSENER M. Screening of doped MNO_x - CeO_2 catalysts for low-temperature NO-SCR[J]. Appl Catal B, 2009, **88**(3/4): 413-419.
- [7] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 王述刚. Mn-Fe/ TiO_2 低温 NH_3 选择性还原 NO 催化活性及其反应机制[J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(17): 51-56.
- (WU Bi-jun, LIU Xiao-qin, XIAO Ping, WANG Shu-gang. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/ TiO_2 for Low-temperature Selective Reduction of NO With NH_3 [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, **27**(17): 51-56.)
- [8] 张泽凯, 俞河, 廖冰冰, 黄海凤, 陈银飞. 铁前驱体对 Fe/ β 催化 NH_3 -SCR 反应性能的影响[J]. 催化学报, 2012, **33**(3): 576-580.
- (ZHANG Ze-kai, YU He, LIAO Bing-bing, HUANG Hai-feng, CHEN Yin-fei. Influence of iron precursors on NH_3 -SCR behavior of Fe/ β catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, **33**(3): 576-580.)
- [9] QI G, YANG R T, CHANG R. MnOx-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. Appl Catal B, 2004, **51**(2): 93-106.
- [10] 胡金燕, 储伟, 瞿芬芬. La 助剂添加方式对甲烷催化燃烧用 Mn/ Al_2O_3 催化剂的影响[J]. 合成化学, 2008, **16**(2): 162-165.
- (HU Jin-yan, CHU Wei, QU Fen-fen. Effect of La promoter introducing methods on catalytic activity of Mn/ Al_2O_3 in methane combustion [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2008, **16**(2): 162-165.)
- [11] 曹立新, 陈燕馨, 李文钊. NiO/ Al_2O_3 上添加 La_2O_3 对甲烷部分氧化制合成气的影响[J]. 天然气化工, 1996, **21**(1): 22-25.
- (CAO Li-xin, CHEN Yan-xin, LI Wen-zhao. Effect of NiO/ Al_2O_3 catalyst promoted with La_2O_3 on partial oxidation of methane to syngas [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1996, **21**(1): 22-25.)
- [12] 李想, 孟明, 姚金松, 谢亚宁, 胡天斗, 刘涛. Mn/Ce/La/ Al_2O_3 催化剂中锰物种的精细结构研究[J]. 无机化学学报, 2007, **23**(2): 211-216.
- (LI Xiang, MENG Ming, YAO Jin-song, XIE Ya-ning, HU Tian-dou, LIU Tao. Fine structures of manganese species in highly dispersed Mn/Ce/La/ Al_2O_3 catalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, **23**(2): 211-216.)
- [13] CHOUDHARY V R, SURYAKANT B S, PATASKAR S G. Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO_2 catalysts; Factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst[J]. Appl Catal A, 2002, **227**(1): 29-41.
- [14] 王虹, 赵震, 徐春明, 段爱军, 刘坚, 迟姚玲. LaBO_3 钙钛矿型复合氧化物同时消除柴油机尾气炭颗粒和 NO[J]. 催化学报, 2008, **29**(7): 649-654.
- (WANG Hong, ZHAO Zhen, XU Chun-ming, DUAN Ai-jun, LIU Jian, CHI Yao-ling. Simultaneous removal of soot particles and NO from diesel engines over LaBO_3 perovskite-type oxides[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, **29**(7): 649-654.)
- [15] 刘咏, 孟明, 姚金松, 查宇清. 多元介孔混合氧化物 La-Mn-Ce-O 催化剂的制备与表征[J]. 物理化学学报, 2007, **23**(5): 641-646.
- (LIU Yong, MENG Ming, YAO JIN-SONG, ZHA YU-QING. Preparation and characterization of the mult i-component mesoporous mixed oxide catalysts La-Mn-Ce-O[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, **23**(5): 641-646.)
- [16] CARNO J, FERRADON M, BJORNBOE E, JARAS S. Mixed manganese oxide/platinum catalysis for total oxidation of model gas from wood boilers[J]. Appl Catal A, 1997, **155**(2): 265-281.
- [17] 张雪乔, 信欣, 刘建英, 刘盛余, 赵明, 陈耀强. 镧、锰共掺杂改性 CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 固溶体的性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, **32**(10): 2360-2366
- (ZHANG Xue-qiao, XIN Xin, LIU Jian-ying, LIU Sheng-yu, ZHAO Ming, CHEN Yao-qiang. Effects of doping La, Mn on the properties of CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2011, **32**(10): 2360-2366.)
- [18] TYNJDII R, PAKKANEN T T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{2+} , Al^{3+} and La^{3+} ion-exchange[J]. J Mol Catal A, 1996, **110**(2): 153-161.
- [19] 杨伯伦, 路士庆, 吴江, 王华军. 镧改性 β 分子筛上的异丁烯水合醚化复合反应[J]. 催化学报, 2007, **28**(1): 73-79.
- (YANG Bo-lun, LU Shi-qing, WU Jiang, WANG Hua-jun. Complex reactions of hydration and etherification of isobutene over La-modified β molecular sieve[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, **28**(1): 73-79.)
- [20] 杨青. Ce 改性铁锰复合氧化物低温选择性催化还原 NOx 研究[D]. 广州, 华南理工大学, 2011.
- (YANG Qing. Low temperature selective catalytic reduction of NOx over Ce modified FeMnOx catalysts[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.)