

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017090402

王琦, 陆强, 仇志超, 等. 基于  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化低温脱硝的实验研究[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1253-1263.

WANG Qi, LU Qiang, QIU Zhichao, et al. Low temperature  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidized denitration catalyzed by  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalyst [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1253-1263.

## 基于 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化低温脱硝的实验研究\*

王 琦 陆强\*\* 仇志超 傅 玉 唐诗洁 董长青 杨勇平

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京, 102206)

**摘 要** 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂对 NO 进行低温氧化脱硝, 考察了非催化和纳米  $\text{TiO}_2$  催化作用下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化低温脱硝性能; 并以纳米  $\text{TiO}_2$  为载体, 采用等体积浸渍法掺杂过渡金属氧化物  $\text{CeO}_2$  进行改性, 制备了一系列  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂, 探究了其催化作用下  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化脱硝性能, 并筛选获得了催化剂的最佳  $\text{CeO}_2$  负载量; 进一步针对最优催化剂, 考察了不同烟气工况对催化剂活性的影响, 并进行了 XRD、 $\text{H}_2$ -TPR 以及 XPS 等表征分析. 表征结果显示,  $\text{CeO}_2$  的负载量会影响催化剂中晶格氧的含量, 晶格氧相对含量的增加有利于氧化还原反应中的电子传递, 这是促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化分解的关键. 实验结果表明,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂能有效促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化分解实现低温脱硝, 且  $\text{CeO}_2$  负载量为 3% wt 时, 催化活性最高; 在烟温为 160 °C、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 2 以及空速为 30000  $\text{h}^{-1}$  时, NO 转化率最高可达 76%.

**关键词**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NO 氧化, 纳米  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , 低温脱硝.

### Low temperature $\text{H}_2\text{O}_2$ oxidized denitration catalyzed by $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst

WANG Qi LU Qiang\*\* QIU Zhichao FU Yu TANG Shijie  
DONG Changqing YANG Yongping

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing, 102206, China)

**Abstract:**  $\text{H}_2\text{O}_2$  was employed as an oxidant for the low temperature oxidative denitration. Experiments were conducted to determine the denitration properties of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in non-catalyzed and nano  $\text{TiO}_2$ -catalyzed processes. In addition, a series of  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts were prepared by incipient wet impregnation method, with  $\text{CeO}_2$  as the active component and nano  $\text{TiO}_2$  as the carrier.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based oxidative denitration experiments were performed to determine the optimal  $\text{CeO}_2$  loading on the catalyst. Based on the optimal  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalyst, the influence of flue gas conditions on catalyst activity was investigated. The characterization analyses of XRD,  $\text{H}_2$ -TPR and XPS showed that the increase of  $\text{CeO}_2$  loading was favorable for the formation of lattice oxygen, which was beneficial for the electron transfer in the redox reactions. Therefore, increase of lattice oxygen was the key to promote the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The experimental results indicated that the  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalyst could effectively promote the activation and decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for low temperature

2017 年 9 月 4 日收稿 (Received: September 4, 2017).

\* 国家 973 项目 (2015CB251501), 北京市科技新星 (Z171100001117064) 和中央高校基本科研业务专项资金 (2016YQ05, 2015ZZD02) 资助.

**Supported by** the National Basic Research Program of China (2015CB251501), Beijing Nova Program (Z171100001117064) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (2016YQ05, 2015ZZD02).

\*\* 通讯联系人, Tel: +86-15810867622, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn

**Corresponding author**, Tel: +86-15810867622, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn

denitration. The best catalytic performance was obtained at the  $\text{CeO}_2$  loading of 3% wt. Under the flue gas temperature of 160 °C,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  molar ratio of 2 and space velocity of 30000  $\text{h}^{-1}$ , the NO conversion the reached as high as 76%.

**Keywords:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NO oxidation, nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , low temperature denitration.

锅炉烟气中氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的减排一直是我国大气污染治理的重要课题.现阶段,中温选择性催化还原法(SCR)是发展最成熟且应用最为广泛的烟气脱硝技术,具有脱硝效率高和选择性强等优点<sup>[1]</sup>.然而,大型燃煤电站锅炉的启停和低负荷运行阶段,以及化工、钢铁、石油、水泥和陶瓷等具有低温烟气排放的工业锅炉中,由于烟温较低而导致 SCR 催化剂无法正常工作<sup>[2]</sup>,因此亟待开发高效的低温烟气脱硝技术.基于氧化吸收法的低温烟气脱硝技术由于投资成本低、占地面积小、系统改造简单等优点,已成为最具前景的低温脱硝技术之一,该技术的关键在于氧化剂的选择<sup>[3-4]</sup>.在众多氧化剂中, $\text{H}_2\text{O}_2$  由于其结构不对称性,在催化剂等特定条件下易发生 HO-OH 键的断裂产生高活性和强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),能够迅速将烟气中的 NO 氧化生成高价氮氧化物,再通过后续的吸收即可实现高效脱硝;因此,基于  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化的烟气脱硝技术已成为低温脱硝领域的一个新兴研究方向.

在早先的研究中,学者们考察了在没有催化剂作用下,依靠热力分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基,用于烟气中 NO 的氧化脱硝.Cooper 等<sup>[5-7]</sup>提出将  $\text{H}_2\text{O}_2$  喷射到烟气流中,把 NO 氧化为  $\text{NO}_2$  等高价氮氧化物,随后采用洗涤装置进行吸收实现  $\text{NO}_x$  脱除的工艺,然而该工艺主要应用于高温区间( $>400$  °C).Haywood 等<sup>[8]</sup>对该工艺的可行性进行了分析,结果表明 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量物质的量比是决定该工艺经济性的关键因素,在物质的量比为 1.37 时, $\text{H}_2\text{O}_2$  喷射工艺作为 SCR 法的替代工艺具有经济可行性.然而当烟气温度较低时, $\text{H}_2\text{O}_2$  难以发生热力分解,因而无法实现高效的低温脱硝;为此,学者们提出引入催化剂来激发  $\text{H}_2\text{O}_2$  在低温下的热力分解,从而显著提升其氧化脱硝能力.现阶段研究较多的催化体系为基于 Fe 基催化剂的 Fenton 体系.Ding 等<sup>[9]</sup>使用赤铁矿催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的热力分解,发现在  $\text{H}_2\text{O}_2$  流量为 0.44  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,脱硝效率最高达 80%;进一步分析其反应工况,发现获得这一脱硝效率所对应的 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比高达 665.5, $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗量过高,不具有实际应用价值.Zhong 等<sup>[10-12]</sup>比较了 3 种催化剂( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ )催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化脱硝的能力,结果表明在  $\text{H}_2\text{O}_2$  过量多倍时,对应的 NO 脱除率最高分别为 71%、74%和 68%,同样存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗量过高的问题.由此可见,现有的 Fe 基催化剂,加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效分解的效率不高,同时由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解使  $\text{H}_2\text{O}_2$  原料消耗过大,显著限制了其经济性.基于此,也有学者考察了其它催化剂用于降低  $\text{H}_2\text{O}_2$  在低温下热力分解的活化能,提升  $\text{H}_2\text{O}_2$  自由基分解能力,从而减少  $\text{H}_2\text{O}_2$  的消耗量.Hiroki 等<sup>[13]</sup>研究了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 与  $\text{CeO}_2$ 等金属氧化物作为催化剂对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率的影响,发现  $\text{TiO}_2$ 和  $\text{CeO}_2$ 能够明显增强  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解;鉴于  $\text{TiO}_2$ 具有催化性能良好,且结构稳定,耐硫能力强,以及成本低廉的特点,可望作为新型的  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化分解催化剂,以提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化脱硝技术的经济可行性.

总的来说,现阶段国内外对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化低温脱硝技术的研究,还相对较少.基于此,本研究首先考察了非催化条件下, $\text{H}_2\text{O}_2$  低温氧化脱硝的能力;随后研究纳米  $\text{TiO}_2$ 催化作用下  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化脱硝性能;并以纳米  $\text{TiO}_2$ 为载体,采用等体积浸渍法掺杂过渡金属氧化物  $\text{CeO}_2$ 进行改性,并对  $\text{CeO}_2$ 的负载量进行了筛选,得到了高效催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化分解的最优催化剂.此外,在模拟烟气中对该催化剂进行了烟气工况影响分析,结合催化剂的分析表征,对实验结果进行分析说明,为改性  $\text{TiO}_2$ 催化剂在  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化低温脱硝技术中的应用提供数据支撑.

## 1 实验部分(Experimental)

### 1.1 催化剂的制备

以纳米  $\text{TiO}_2$ (江苏汇鸿国际集团中锦控股有限公司,纯度 95%)为载体,六水合硝酸铈(阿拉丁,纯度 99%)为  $\text{CeO}_2$ 的前驱物,采用等体积浸渍法制备所需催化剂.具体制备方法如下:称取一定量的六水合硝酸铈并配置成溶液,将溶液加入至纳米  $\text{TiO}_2$ 粉末中,搅拌均匀后超声振荡 2 h,并在室温下浸渍

24 h, 在 110 °C 下干燥 12 h、550 °C 焙烧 3 h 后获得  $x\%\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂, 其中  $x\%$  为  $\text{CeO}_2$  的质量分数, 催化剂记为  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

### 1.2 催化剂的表征

采用氮气物理吸附法 (ASAP2020 型物理吸附仪) 对催化剂进行比表面积和孔容、孔径的测定, 先将样品分别在 90 °C 下进行 1 h 及 200 °C 下进行 6 h 的抽真空处理; 在液氮温度下根据静态法进行材料吸附-脱附等温线的测量; 采用 BET 方程计算催化剂的比表面积, 采用 BJH 方法计算催化剂的孔容、孔径.

采用日本理学公司 D/max-III A 型全自动 X 射线衍射仪对催化剂进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 辐射源为 Cu K $\alpha$ , 测试波长为 0.15406 nm, 在 30 kV/30 mA 条件下进行工作, 在 10—90 ° 区间内扫描速度为 8 °·min<sup>-1</sup>.

采用 ChemBET Pulsar TPR/TPD 型多功能化学吸附分析仪对催化剂进行程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 分析, 对比不同催化剂的氧化还原性能以及储氧能力. 测试温度范围为 50—900 °C, 升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>.

采用 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂进行 X 射线光电子能谱分析 (XPS), 以单色 Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$ ) 为射线源, 功率 150 W, 500  $\mu\text{m}$  束斑, 以表面污染碳的 C 1s 电子结合能 (284.8 eV) 进行校准.

采用电子自旋共振 (ESR) 光谱仪对反应过程中的自由基中间体进行检测, 使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物 (DMPO, Sigma-Alrich) 对自由基进行捕获, 测试中设置调制频率为 100 kHz, 调制振幅为 4 G, 谐振频率为 9.87 GHz, 扫描宽度为 200 G, 微波功率为 19.22 mW, 中心场为 3522 G.

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂经研磨、筛分获得粒径为 60—80 目 (0.18—0.25 mm) 的粉末催化剂, 采用固定床反应器进行脱硝性能评价, 实验装置示于图 1. 实验装置主要由压缩钢瓶气、质量流量计、蠕动泵注射系统、固定床脱硝反应器、反应器温控系统、尾气吸收、傅里叶红外烟气分析仪等部分组成. 实验中, 将催化剂固定于反应器中部, 模拟烟气的各路气体流量经由质量流量计控制, 并在混气罐内混合均匀后进入固定床反应器.  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液流量由蠕动泵进行控制, 经雾化器进行雾化. 尾气吸收系统采用饱和 NaOH 溶液作为吸收液. 反应器进出口处模拟烟气中各气体浓度采用 ABB 公司 MB3000 型傅里叶红外烟气分析仪进行分析测试.

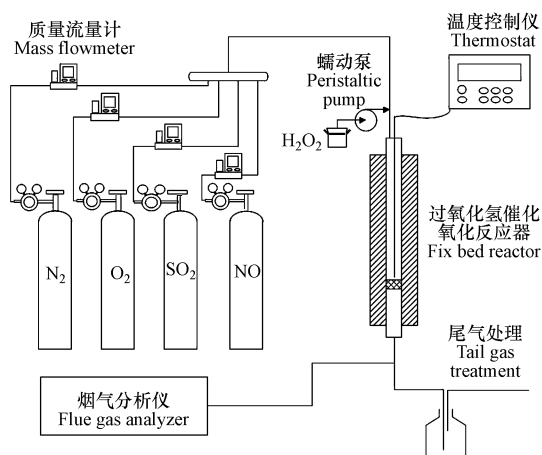


图 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化脱硝实验台示意图

Fig.1 Schematic diagram of the setup for  $\text{H}_2\text{O}_2$ -catalyzed oxidative denitration

实验采用 5% wt 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 由 30% wt 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液配制而成. 典型烟气工况: 温度为 120—280 °C, NO 为 500  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{SO}_2$  为 1000  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{O}_2$  体积分数为 3%,  $\text{N}_2$  为平衡气, 空速为 30000  $\text{h}^{-1}$ , 总流量为 3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . 通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  流量的变化来控制烟气中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 NO 的物质的量比, 记作  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比. 催化剂活性评价指标定义为 NO 转化率, 采用下式进行计算:

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{NO},\text{in}} - \varphi_{\text{NO},\text{out}}}{\varphi_{\text{NO},\text{in}}}$$

式中,  $\varphi_{\text{NO}, \text{in}}$ 、 $\varphi_{\text{NO}, \text{out}}$  分别为脱硝反应器入、出口的 NO 浓度。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 催化剂对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化低温脱硝的影响

为了解不同反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化脱硝的性能, 分别考察了无催化剂、 $\text{TiO}_2$  催化作用以及  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化作用条件下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  脱硝性能。考虑到不同反应体系的脱硝规律并不统一, 因此在  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 0.5—3 的范围内分别开展了 3 种不同反应体系下  $\text{H}_2\text{O}_2$  的低温脱硝性能研究。

#### 2.1.1 无催化剂条件下 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化低温脱硝性能

无催化剂条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化分解是学者们早期研究的主题。在高温 ( $>400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中 O—O 键断裂引发其裂解, 产生两分子的羟基自由基<sup>[10]</sup>。在低温环境中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化分解能力较弱, 且受温度的影响较大。图 2(a) 示出了无催化剂条件下 NO 转化率受温度和  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比的影响规律。由图 2(a) 可知, NO 转化率随着温度升高而增加。以  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 2 为例,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下的低温脱硝活性只有 15%, 随着温度逐渐升高, NO 转化率也随之升高, 至  $280\text{ }^\circ\text{C}$  时, NO 转化率升至 26%。值得注意的是, 在  $120\text{—}280\text{ }^\circ\text{C}$  的温度区间内, 当  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 3 时, NO 转化率最高也仅为 32%。这说明在无催化剂情况下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生活化分解的能力随温度越高而增强, 但总体而言活化能力较弱, 需要通过其他手段来激发其分解。此外,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比对 NO 的转化率具有较为显著的影响, 随着  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比的增加, NO 转化率随之提高, 这是因为随着反应器中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增加, 其可发生自由基分解的量也增多, 反应器中  $\cdot\text{OH}$  浓度增加, 从而促进 NO 氧化。

#### 2.1.2 $\text{TiO}_2$ 作用下 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化低温脱硝性能

由上述实验结果可知, 无催化剂条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化脱硝效率较低, 远达不到不同行业烟气脱硝的需求。基于此, 进一步以纳米  $\text{TiO}_2$  为催化剂, 开展低温下  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化脱硝的研究。图 2(b) 给出了  $\text{TiO}_2$  催化作用下的 NO 转化率受温度和  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比的影响规律。由图可知, 引入  $\text{TiO}_2$  催化剂可显著提升  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化脱硝能力; 随着温度升高, NO 转化率呈现先下降后上升的趋势。在  $120\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$  内, NO 转化率随温度升高而降低, 这可能是由于在温度较低时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  雾化蒸发效果相对较差,  $\text{H}_2\text{O}_2$  积聚并大量吸附在  $\text{TiO}_2$  表面, 发生活化分解产生  $\cdot\text{OH}$  并吸附在活性位点上, 与吸附在催化剂表面的 NO 反应, 具有高 NO 转化率<sup>[14-15]</sup>; 而随着温度的升高,  $\text{H}_2\text{O}_2$  汽化能力增强且分子运动速率加快, 吸附在活性位点上的  $\cdot\text{OH}$  减少且有部分逸出, 导致 NO 转化率有所降低。当温度进一步提升至  $240\text{—}280\text{ }^\circ\text{C}$  时, 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化分解反应遵循 Arrhenius 公式, 其速率常数随温度升高而增加, 有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化分解反应的进行, 从而促进 NO 的脱除<sup>[5]</sup>。

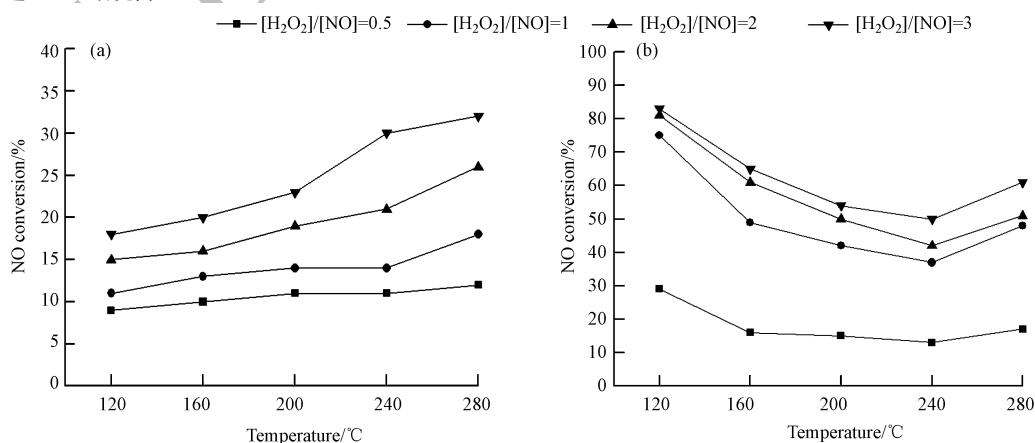


图 2 无催化剂(a)和  $\text{TiO}_2$  作用下(b)温度和  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比对 NO 转化率的影响

Fig.2 Effects of temperature and  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  molar ratio on NO conversion in the absence (a) and the presented of  $\text{TiO}_2$  catalyst (b)



### 2.1.3 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 作用下 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化低温脱硝性能

鉴于  $\text{TiO}_2$  催化作用下的  $\text{NO}$  转化率与非催化条件下相比有着显著提升,因此进一步对  $\text{TiO}_2$  催化剂进行优化改性。 $\text{CeO}_2$  因具有出色的储氧能力、氧化还原能力、强吸附选择性以及热稳定性,能够有效抑制载体  $\text{TiO}_2$  的相变<sup>[16]</sup>,且在中低温下能够增强  $\text{NO}$  至  $\text{NO}_2$  的氧化过程<sup>[17]</sup>,因而本研究选取  $\text{CeO}_2$  作为掺杂改性的金属氧化物,考察了不同  $\text{CeO}_2$  负载量的  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂在  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 2 时,不同温度下的脱硝效率,实验结果示于图 3。由图 3 可知,160 °C 下反应体系的  $\text{NO}$  转化率比 240 °C 高约 5%—15%,这与  $\text{TiO}_2$  催化剂作用的结果一致。此外,随着  $\text{CeO}_2$  负载量增加, $\text{NO}$  转化率呈先增后减的趋势。当  $\text{CeO}_2$  负载量低于 3% 时, $\text{NO}$  转化率随  $\text{CeO}_2$  质量分数增加而增加,当负载量达到 3% 时, $\text{NO}$  转化率达到最大,在 160 °C 和 240 °C 时分别为 76% 和 66%,继续增加  $\text{CeO}_2$  负载量, $\text{NO}$  转化率反而有所下降。这是由于  $\text{CeO}_2$  负载量较低时, $\text{CeO}_2$  能够均匀分散在催化剂表面,随着负载量增大,催化剂表面的活性位点的数量增多,催化效率随之升高。然而,当  $\text{CeO}_2$  负载量超过 3% 后,过高的负载量使得氧化物在催化剂表面发生积聚,催化剂比表面积发生明显下降,从而造成催化效率的降低。

## 2.2 烟气工况对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化低温脱硝的影响

鉴于  $3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂具有优异的催化性能,为深入了解催化剂对不同烟气工况的适应性,进一步研究了  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比、 $\text{NO}$  入口浓度、 $\text{SO}_2$  浓度、氧量和空速等因素对催化剂性能的影响。

### 2.2.1 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比对催化剂性能的影响

图 4 给出了  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比对催化剂性能的影响。通过控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  流量可以实现  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比的控制。由图 4 可知,在温度为 160 °C 时,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比与  $\text{NO}$  转化率呈现正相关,但随着  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比增大, $\text{NO}$  转化率的增长趋于平缓,在  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 4 时, $\text{NO}$  转化率最高可达 81%。这种现象产生的原因是  $\cdot\text{OH}$  氧化  $\text{NO}$  的反应主要发生在催化剂表面,而催化剂表面活性位可吸附的  $\cdot\text{OH}$  数量有限,当  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比增大到 3 以上时,催化剂表面吸附的  $\cdot\text{OH}$  已逐渐趋于饱和,因此  $\text{NO}$  转换率并不会随  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比增加而线性增长<sup>[18]</sup>。另一方面,过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会与  $\cdot\text{OH}$  发生以下副反应:  $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup>,也会导致催化剂表面的  $\cdot\text{OH}$  减少而致使  $\text{NO}$  转化率的增长减缓。由此可知,选择合适的  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  低温脱硝技术的经济性具有重要影响。

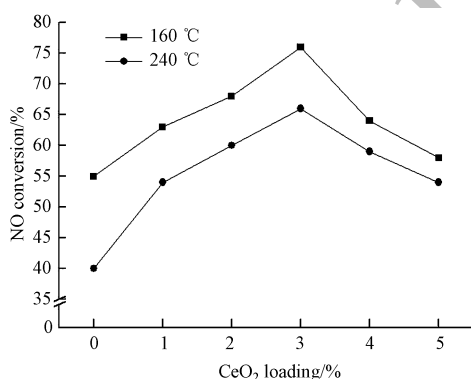


图 3 催化剂中  $\text{CeO}_2$  负载量对  $\text{NO}$  转化率的影响

Fig.3 Effect of  $\text{CeO}_2$  loading in the catalyst on NO conversion

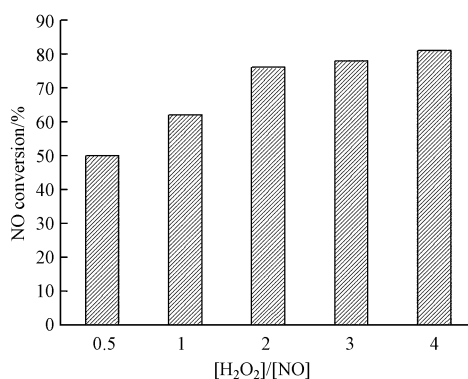


图 4  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比对  $\text{NO}$  转化率的影响

Fig.4 Effect of  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  molar ratio on NO conversion

### 2.2.2 $\text{NO}$ 入口浓度对催化剂性能的影响

图 5(a) 给出了  $\text{NO}$  入口浓度对催化剂性能的影响。由图可见, $\text{NO}$  转化率随着  $\text{NO}$  入口浓度增加而降低,当温度为 160 °C、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 2、 $\text{NO}$  入口浓度分别为 400、500、600、700  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时,对应的  $\text{NO}$  转化率分别为 78%、76%、69% 和 66%。这是由于反应器中  $\cdot\text{OH}$  浓度恒定, $\text{NO}$  入口浓度增加会提高反应器中  $\text{NO}$  的量,而保持恒量的  $\cdot\text{OH}$  不足以氧化反应器中新增的  $\text{NO}$ ,因此  $\text{NO}$  转化率会随着  $\text{NO}$  入口浓度增加而有所降低。鉴于不同锅炉排放的烟气中  $\text{NO}$  浓度有所差异,可通过适当调整

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比来抑制 NO 入口浓度对催化剂性能的负面影响。

### 2.2.3 $\text{SO}_2$ 入口浓度比对催化剂性能的影响

图 5(b)给出了  $\text{SO}_2$ 入口浓度对催化剂性能的影响.由图 5(b)可知,NO 转化率随着  $\text{SO}_2$ 入口浓度增加并未发生较大变化,在温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比为 2、 $\text{SO}_2$ 浓度分别为  $600$ 、 $800$ 、 $1000$ 、 $1200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,NO 转化率分别为  $78\%$ 、 $76\%$ 、 $76\%$ 以及  $73\%$ .这说明  $\text{SO}_2$ 入口浓度对 NO 转化率的影响较小,在  $\text{H}_2\text{O}_2$ 气相催化氧化脱硝过程中, $\text{SO}_2$ 不会与 NO 发生竞争反应.其原因可能是在该体系中,虽然 NO 和  $\text{SO}_2$ 均具有还原性,但  $\cdot\text{OH}$ 氧化 NO 的反应活化能更低,只有少量的  $\text{SO}_2$ 会被  $\cdot\text{OH}$ 氧化<sup>[20]</sup>.因此,各种工业锅炉排放的烟气中通常所含有的  $\text{SO}_2$ 并不会过多消耗体系中的  $\cdot\text{OH}$ ,该技术具有工业应用的可行性.

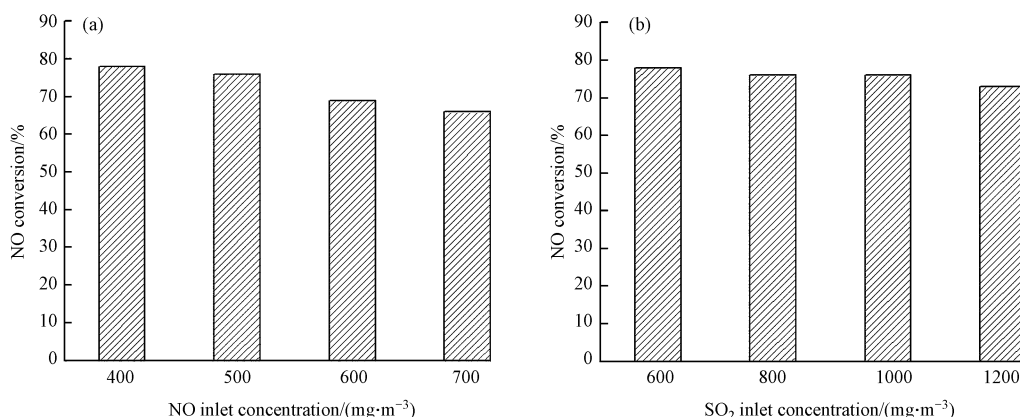


图 5 NO(a)和  $\text{SO}_2$ (b)入口浓度对 NO 转化率的影响

Fig.5 Effect of NO inlet concentration (a) and  $\text{SO}_2$  inlet concentration (b) on NO conversion

### 2.2.4 入口氧含量比对催化剂性能的影响

图 6 给出了烟气中氧气含量对催化剂性能的影响.由图可见,温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比为 2,且烟气中不含氧时,NO 转化率为  $66\%$ ;当向烟气中添加  $3\%\text{volO}_2$ 后,NO 转化率提高至  $76\%$ ,继续提高烟气中氧气含量为  $6\%\text{volO}_2$ 和  $9\%\text{volO}_2$ 时,NO 转化率无明显变化.这说明该体系中氧气的存在对该催化氧化过程具有一定的促进作用,但烟气中氧气含量的变化对  $\text{H}_2\text{O}_2$ 活化分解的影响较小,与前人的研究结果相符<sup>[21]</sup>.

### 2.2.5 空速比对催化剂性能的影响

图 7 示出了空速对催化剂性能的影响.

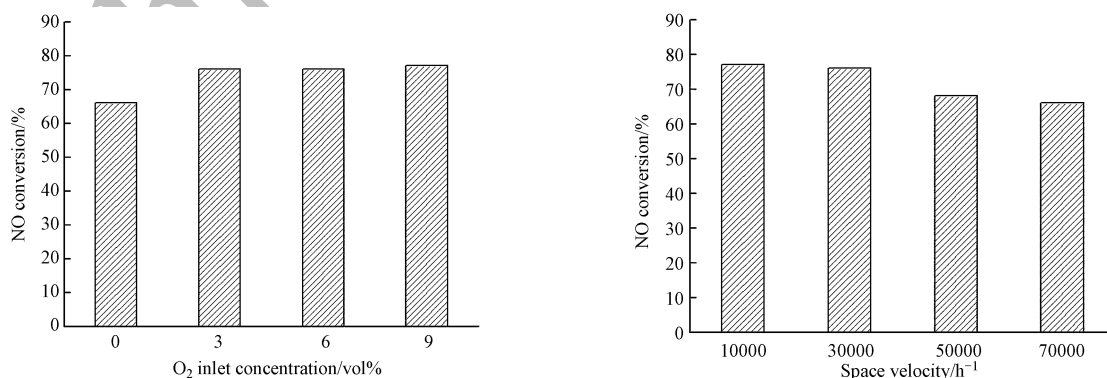


图 6 入口氧量对 NO 转化率的影响

Fig.6 Effect of  $\text{O}_2$  inlet concentration on NO conversion

图 7 空速对 NO 转化率的影响

Fig.7 Effect of space velocity on NO conversion

由图 7 可知,在温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$ 物质的量比为 2 时,在  $10000$ — $30000\text{ h}^{-1}$ 的空速范围内催化剂性能差别不大,NO 转化率保持在  $76\%$ 左右;当空速增加为  $50000\text{ h}^{-1}$ 时,催化剂催化性能受其

影响,NO 转化率由 76% 下降到 68%;随着空速的进一步增大,NO 转化率并未发生大量降低,说明了催化剂对空速变化具有良好的适应性.空速对催化剂催化效率的影响主要在于烟气与催化剂的接触时间.当体积空速增大时,反应烟气与催化剂接触时间缩短,NO 氧化反应不能完全进行,造成 NO 转化率的下降.

## 2.3 催化剂的表征

### 2.3.1 BET 和 XRD

表 1 列出了  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的比表面积、孔容和平均孔径随  $\text{CeO}_2$  负载量的变化情况.显然,当  $\text{CeO}_2$  含量从 0 增加到 5% 时,催化剂的比表面积和孔容逐渐下降,而平均孔径增大,这表明  $\text{CeO}_2$  的负载在提升催化剂活性的同时,也会在一定程度上降低催化剂的比表面积和孔容.

表 1  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface areas and pore structures of  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts

样本 Sample	催化剂 Catalyst	比表面积 Specific surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容 Pore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average pore diameter/nm
1	$\text{TiO}_2$	119.37	0.46	17.32
2	$1\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	93.29	0.37	17.64
3	$2\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	93.24	0.37	17.71
4	$3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	90.85	0.37	18.01
5	$4\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	89.68	0.36	18.63
6	$5\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	88.16	0.35	18.71

图 8 示出了  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的 XRD 谱图.从图 8 可见典型的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的衍射图.在  $\text{CeO}_2$  负载量较低时 (<3%),没有观察到立方  $\text{CeO}_2$  相,这表明  $\text{CeO}_2$  在催化剂表面高度分散或以无定型的形式存在,催化剂表面无  $\text{CeO}_2$  微晶;而当  $\text{CeO}_2$  负载量高于 3% 后, XRD 谱图中出现了  $\text{CeO}_2$  峰,表明  $\text{CeO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  表面发生了积聚作用,覆盖了部分活性位点,从而造成催化活性的下降.

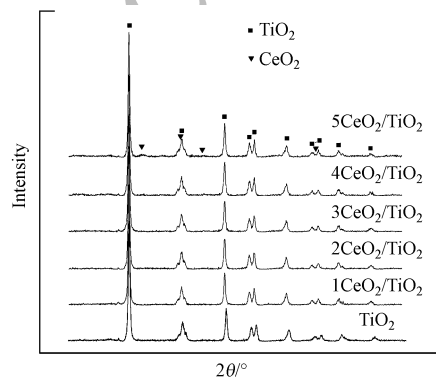


图 8  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的 XRD 谱图

Fig.8 XRD patterns of  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts

### 2.3.2 $\text{H}_2$ -TPR

$\text{H}_2$ -TPR 可用于表征  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的氧化还原性能.由图 9 可知,实验中所制备的 6 个催化剂的 TPR 谱图均呈现出 1 个还原峰,对于纯  $\text{TiO}_2$ ,在 579  $^\circ\text{C}$  出现了 1 个耗氢峰,归属于  $\text{TiO}_2$  生成非化学计量的低价氧化钛物种<sup>[22]</sup>;对于  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  系列催化剂, $\text{H}_2$ -TPR 的耗氢峰与  $\text{TiO}_2$  的耗氢峰相比发生了微弱的偏移,其还原温度在 570—590  $^\circ\text{C}$  范围内波动.由于纯  $\text{CeO}_2$  的  $\text{H}_2$ -TPR 的耗氢峰出现在 500  $^\circ\text{C}$  以及 830  $^\circ\text{C}$  左右,分别对应着表面  $\text{Ce}^{4+}$  和体相  $\text{Ce}^{4+}$  的还原<sup>[23]</sup>,而  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  双金属氧化物催化剂的耗氢峰在 578  $^\circ\text{C}$  下波动,说明  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  系列催化剂的物化性质接近于  $\text{TiO}_2$ .

$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的耗氢峰随掺杂 Ce 的质量分数的变化呈现一定的规律,即随着 Ce 的质量分数的增加,还原峰向低温区移动,由 579  $^\circ\text{C}$  位移到 571  $^\circ\text{C}$ ,且还原峰面积明显提高;但随着 Ce 掺杂质量分数

的继续增加,还原峰转而向高温偏移,最终稳定为 590 °C,伴随着还原峰面积也发生相应下降.这一结果表明 TiO<sub>2</sub> 掺杂 CeO<sub>2</sub> 后,催化剂中的晶格氧所处均衡的化学环境发生了改变,相应的晶格氧的数量以及活泼性随之发生变化.同时, H<sub>2</sub>-TPR 谱图也验证了 XRD 的测试结果,即在低 Ce 掺杂时,高度分散于 TiO<sub>2</sub> 表面的 CeO<sub>2</sub> 易被还原,而 Ce 质量分数高于 3 时,形成了 CeO<sub>2</sub> 的表面积聚,覆盖了一部分氧空位,导致 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的氧化还原能力减弱.

H<sub>2</sub>-TPR 曲线的还原峰面积通常还可用来比较催化剂的储氧能力,这是决定 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化活性的重要参数.图中可明显看出, 3CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有最大的峰面积,对应着此催化剂的总耗氢量最多,这表明该催化剂的表面氧缺陷数量最多,能够最大程度的增强表面晶格中活性氧的传递和还原过程,促进氧化还原反应进行以及羟基自由基的产生.

### 2.3.3 XPS

TiO<sub>2</sub> 和  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 Ce3d 的 XPS 能谱如图 10 所示.由图可知, CeO<sub>2</sub> 表面的 Ce3d<sub>5/2</sub> 和 Ce3d<sub>3/2</sub> 光谱由于自旋-轨道劈裂的影响表现出三裂峰结构,其 Ce3d<sub>5/2</sub> 和 Ce3d<sub>3/2</sub> 的特征峰分裂所得的系列峰分别用字母 a、a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub> 以及 b、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 表示.其中, a、a<sub>2</sub> 和 a<sub>3</sub> 峰分别归属于 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>(O2p<sup>4</sup>)、3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>(O2p<sup>5</sup>) 和 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>(O2p<sup>6</sup>), 对应着 Ce(IV), 而 a<sub>1</sub> 则归属于 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>(O2p<sup>6</sup>), 对应着 Ce(III); b 系列峰的归属可以以相同的方式进行分类<sup>[24]</sup>. Ce3d<sub>5/2</sub> 的主峰和 Ce3d<sub>3/2</sub> 的主峰之间的能量间隔为 18.5—18.9 eV.从图中可以看出,催化剂中 a<sub>1</sub> 峰以及 b<sub>1</sub> 峰均占有一定的峰面积,并且随着 Ce 负载量的增加, a<sub>1</sub> 峰面积出现了相应的变化,这意味着不同的 Ce 负载量的添加会影响催化剂中 Ce(III) 的比例.据此,对不同价态 Ce 占 Ce 总量的百分比进行了定量计算,结果由表 2 给出.从表中可以看出,催化剂中 Ce(III) 含量随着 Ce 负载量的增加呈现先增后减的趋势.催化剂中 Ce(III) 的存在能够改变催化剂表面 O1s 化学状态的改变,形成具有还原能力的氧空位以及不饱和化学键,从而增加催化剂表面的活性氧数量,促进电子转移<sup>[25]</sup>.因此, Ce(III) 越多,其对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活化分解越有利,从而 NO 的氧化效率也越高.

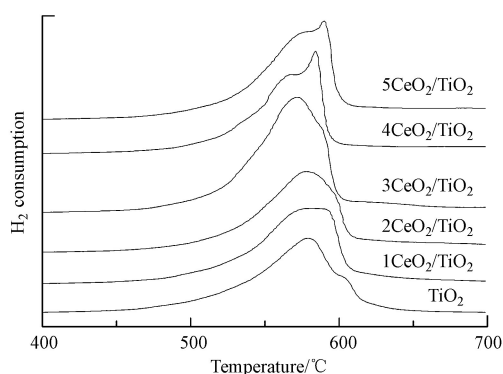


图 9  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.9 H<sub>2</sub>-TPR spectra of  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

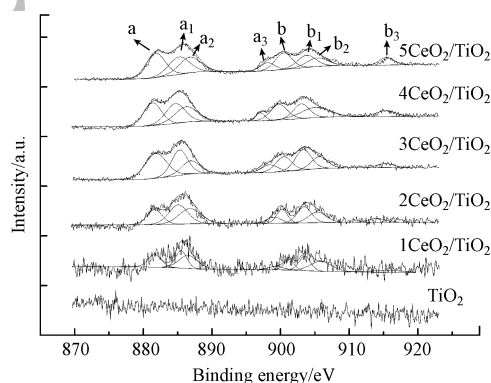


图 10  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 Ce3d XPS 谱图

Fig.10 Ce3d XPS spectra of  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

表 2  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ce(III) 以及 Ce(IV) 的相对含量

Table 2 Relative contents of Ce(III) and Ce(IV) in the  $x$ CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

样本 Sample	催化剂 Catalyst	Ce(III)/ Ce3d/%	Ce(IV)/ Ce3d/%	样本 Sample	催化剂 Catalyst	Ce(III)/ Ce3d/%	Ce(IV)/ Ce3d/%
1	TiO <sub>2</sub>	0	0	4	3CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	35.81	64.19
2	1CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	30.16	69.84	5	4CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	29.23	70.77
3	2CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	35.24	64.76	6	5CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	28.44	71.56

前人的研究表明, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解速率与催化剂表面的晶格氧含量具有很好的相关性<sup>[26]</sup>. 据此, 还需对催化剂表面上的氧物种进行分析. 图 11 为 O1s 的 XPS 能谱. 可以看出, O1s 的 XPS 能谱显示出不对称的单裂峰, 表明催化剂表面存在不同类型的氧物种. O1s 可以拟合成晶格氧 O<sub>I</sub> 和化学吸附氧 O<sub>II</sub> 两个峰, 拟合曲线如图 11 所示. 在结合能为 530eV 左右的峰归属于表面晶格氧 O<sub>I</sub>, 而 531.5—532.2 eV 范围内的峰



归属于化学吸附氧  $\text{O}_{\text{II}}$  [27]。不同催化剂中晶格氧  $\text{O}_{\text{I}}$  以及化学吸附氧  $\text{O}_{\text{II}}$  所占百分比如表 3 所示。由图表结果可知, 催化剂表面氧物种主要以晶格氧的形式存在, 而晶格氧含量随着  $\text{CeO}_2$  掺杂百分比的增加呈现先增后减的规律, 在  $\text{CeO}_2$  掺杂量为 3% 时, 晶格氧所占百分比达到最大, 为 87.81%。根据 Mars-Van Krevelen 机理, 氧化还原反应中晶格氧起主要催化作用 [28]; 晶格氧与反应物发生氧化反应, 在催化剂表面形成氧空位, 而吸附态氧主要用以补充消耗的晶格氧, 形成消耗-补给的循环过程。表面晶格氧的含量越多, 对氧化还原反应中的电子传递越有利, 便越能促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中羟基自由基的产生以及 NO 的氧化。从 O1s 的 XPS 能谱可知, 催化剂表面晶格氧的含量确实会直接影响催化剂的催化活性, 与  $\text{H}_2$ -TPR 的结果相符。

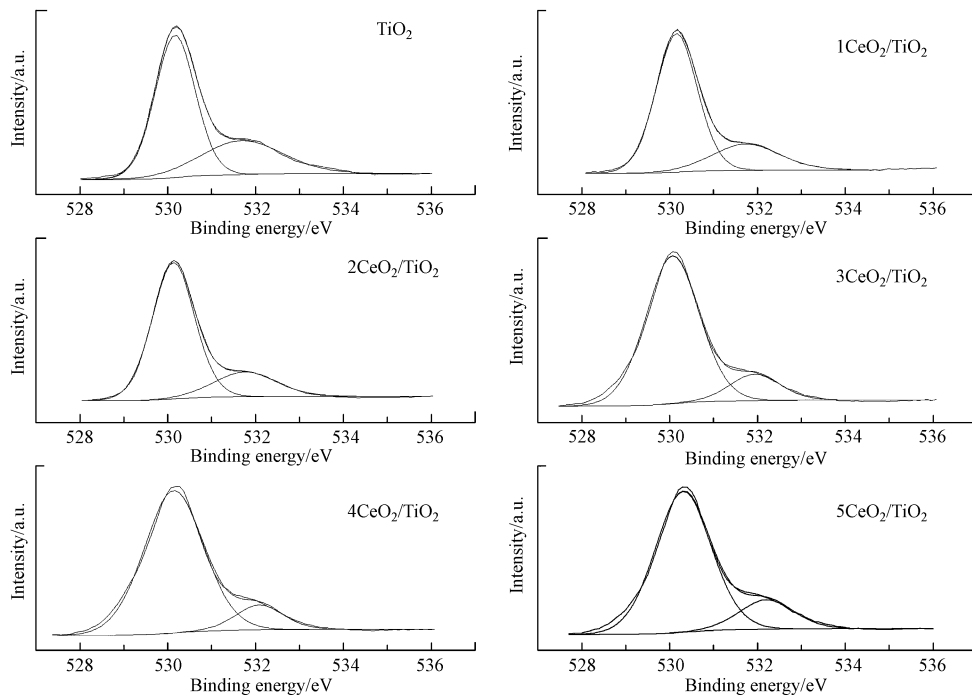


图 11  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的 O1s XPS 谱图

Fig.11 O1s XPS spectra of  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts

表 3  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂中  $\text{O}_{\text{I}}$  和  $\text{O}_{\text{II}}$  的相对含量

Table 3 Relative contents of  $\text{O}_{\text{I}}$  and  $\text{O}_{\text{II}}$  in the  $x\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts

样本 Sample	催化剂 Catalyst	E/eV		O/O <sub>T</sub> /%	
		O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	O <sub>I</sub> /O <sub>T</sub>	O <sub>II</sub> /O <sub>T</sub>
1	TiO <sub>2</sub>	530.17	531.69	67.37	32.63
2	1CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	530.16	531.74	76.53	23.47
3	2CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	530.13	531.76	79.11	20.89
4	3CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	530.14	532.09	87.81	12.09
5	4CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	530.17	531.94	85.56	14.44
6	5CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	530.31	532.20	83.06	16.94

#### 2.3.4 EPR

ESR 是测定自由基的一种有效的分析手段。图 12 给出了纯  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系、 $\text{TiO}_2$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系以及  $3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中测定的  $\cdot\text{OH}$  自由基的 EPR 谱图。图中测量出的实际谱线为典型的四重精细结构, 各峰强度比为 1:2:2:1 ( $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.9 \text{ G}$ ), 对应的是典型的  $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$  加合物的波普特征信号峰 [29]。据此可以证实  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化分解产物主要是  $\cdot\text{OH}$ , 且  $\cdot\text{OH}$  是促进 NO 氧化的主要中间物质。由图可见, 在无催化剂、 $\text{TiO}_2$  催化作用, 以及  $3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化作用下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,  $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$  信号峰峰强

发生显著提高,说明了在这3种不同体系中·OH产量逐渐增加,这也对应了在 $3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 催化体系中获得最高的NO氧化率这一实验结果。

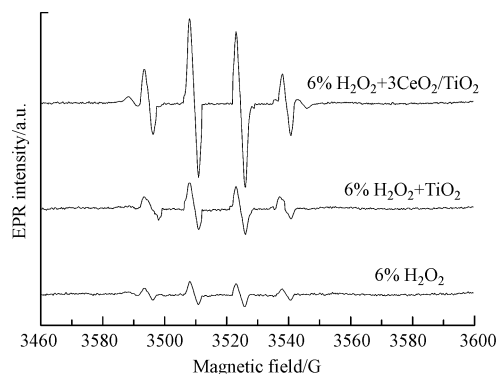


图 12 不同反应体系的 EPR 谱图

Fig.12 EPR spectra in different reaction systems

### 3 结论 (Conclusion)

针对低温烟气脱硝的技术需求,考察了非催化、纳米  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂作用下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  气相氧化脱硝的性能,并针对最优的  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂进一步全面考察了其在不同烟气工况下的脱硝性能,同时结合催化剂的表征结果,发现纳米  $\text{TiO}_2$  能够有效促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  气相催化脱硝, $\text{CeO}_2$  的掺杂会影响催化剂中  $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$  和晶格氧的比例,其相对含量的增加有利于氧化还原反应中的电子传递,对催化剂的活性有显著的提升作用。 $3\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂在低温条件下具有较高的 NO 转化率,对烟气工况具有良好的适应性,而且该催化条件下, $\text{SO}_2$  基本不与 NO 发生竞争反应。在烟温为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]$  物质的量比为 2、NO 入口浓度为  $500\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\text{SO}_2$  浓度为  $1000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、氧量为 3% vol 以及空速为  $30000\text{ h}^{-1}$  的条件下,NO 转化率能够达到 76%。

#### ● 参考文献 (References)

- [ 1 ] 朱孝强,黄亚继,沈凯,等. $\text{ZrO}_2$ 掺杂的  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂表征及催化还原  $\text{NO}_x$ [J].环境化学,2012,31(4):443-449.  
ZHU X Q, HUANG Y J, SHEN K, et al. Characterization of  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst and its catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$  [J]. Environmental Chemistry, 2012,31(4):443-449(in Chinese).
- [ 2 ] 马双忱,金鑫,孙云雪,等.SCR 烟气脱硝过程硫酸氢铵的生成机理与控制[J].热力发电,2010,39(8):12-17.  
MA S C, JIN X, SUN Y X, et al. The formation mechanism of ammonium bisulfate in SCR flue gas denitration process and control thereof [J]. Thermal power generation, 2010, 39(8): 12-17(in Chinese).
- [ 3 ] 杨加强,梅毅,王驰,等.湿法烟气脱硝技术现状及发展[J].化工进展,2017,36(2):695-704.  
YANG J Q, MEI Y, WANG C, et al. Current status and trends on wet flue gas denitration technology [J]. Chemical industry and Engineering process, 2017, 36(2): 695-704(in Chinese).
- [ 4 ] 白敏韵,冷宏,张启岳,等.高级氧化技术研究现状及其发展趋势[J].科技导报,2011,29(35):74-79.  
BAI M D, LENG H, ZHANG Q Y, et al. Application, experimentation, and development tendency of advanced oxidation processes [J]. Science & Technology Review, 2011, 29(35): 74-79(in Chinese).
- [ 5 ] COLLINS J G.. Polit scale study for control of industrial boiler nitrogen oxide emissions using hydrogen peroxide treatment coupled with wet scrubbing-system design[D]. America: University of Central Florida, 1999.
- [ 6 ] MICHELLE M C, Cooper C D, Dietz J D, et al. Pilot-scale evaluation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  injection to control  $\text{NO}_x$  emissions [J]. Journal of Environmental Engineering. 2001. 127(4): 329-336.
- [ 7 ] COOPER C D, CHRISTIAN A C, LUCAS P, et al. Investigation of ultraviolet light-enhanced  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation of  $\text{NO}_x$  emissions [J]. Journal of Environmental Engineering. 2002, 128(1): 68-72.
- [ 8 ] HAYWOOD J M, COOPER C D. The economic feasibility of using hydrogen peroxide for the enhanced oxidation and removal of nitrogen oxides from coal-fired power plant flue gases [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48(3): 238-246.
- [ 9 ] DING J, ZHONG Q, ZHANG S L, et al. Simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  from coal-fired flue gas by catalytic oxidation-removal

- process with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243(5): 176-182.
- [10] HUANG X M, DING J, ZHONG Q. Catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Fe-based catalysts for simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 326: 66-72.
- [11] DING J, ZHONG Q, ZHANG S L, et al. Size- and shape-controlled synthesis and catalytic performance of iron-aluminum mixed oxide nanoparticles for NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 633-642.
- [12] DING J, ZHONG Q, ZHANG S L. Catalytic efficiency of iron oxides in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal effect of calcination temperature[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2014, 393(18): 222-231.
- [13] HIROKI A, LAVERNE J A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(8): 3364-3370.
- [14] LOUSADA C M, JONSSON M. Kinetics, mechanism, and activation energy of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition on the surface of ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(25): 11202-11208.
- [15] HAO R L, ZHAO Y. Macrokinetics of NO oxidation by vaporized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> association with ultraviolet light[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 1328-1338.
- [16] 岳林海, 水森, 徐铸德, 等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. *浙江大学学报理学版*, 2000, 27(1): 69-74.  
YUE L H, SHUI M, XU Z D, et al. The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO<sub>2</sub> rare earth oxides[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2000, 27(1): 69-74 (in Chinese).
- [17] XU W Q, YU Y B, ZHANG C B, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Catalysis Communication*, 2008, 9(6): 1453-1457.
- [18] YANG M, MATS J. Surface reactivity of hydroxyl radicals formed upon catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 400: 49-55.
- [19] ZAMANSKY V M, LOC H, PETER M M, et al. Oxidation of NO to NO<sub>2</sub> by hydrogen peroxide and its mixtures with methanol in natural gas and coal combustion gases[J]. *Combustion Science and Technology*, 1996, 120(1-6): 255-272.
- [20] BAI M D, ZHANG Z T, BAI M D. Simultaneous desulfurization and denitration of flue gas by OH radicals produced from O<sub>2</sub><sup>+</sup> and water vapor in a duct[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10161-10168.
- [21] YANG M, JONSSON M. Evaluation of the O<sub>2</sub> and pH effects on probes for surface bound hydroxyl radicals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(15): 7971-7979.
- [22] ZHU H, QIN Z, SHAN W, et al. Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(2): 267-277.
- [23] HE H, DAI H X, AU C T. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90(3-4): 245-254.
- [24] LARSSON P O, ANDERSSON A. Complete oxidation of CO, ethanol, and ethyl acetate over copper oxide supported on Titania and Ceria modified Titania[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(1): 72-89.
- [25] SUTTHIUMPORN K, KAWI S. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Role of surface oxygen species on H<sub>2</sub> production and carbon suppression[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14435-14446.
- [26] LEE Y N, LAGO R M, FIERRO J L G, et al. Hydrogen peroxide decomposition over Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 215(1-2): 245-256.
- [27] MIN K, PARK E D, JI M K, et al. Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 327(2): 261-269.
- [28] JARRIGE J, VERVISCH P. Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO<sub>2</sub>-based catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(1-2): 74-82.
- [29] 叶苗苗, 陈忠林, 沈吉敏, 等. 臭氧提高纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的 ESR 分析[J]. *影像科学与光化学*, 2008, 26(6): 460-467.  
YE M M, CHENG Z L, SHEN J M, et al. ESR analysis of the photocatalytic activity of ozone increasing nano-TiO<sub>2</sub>[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2008, 26(6): 460-467 (in Chinese).