

MnCeO_x@MgO催化剂上同步脱除NO_x和氯苯的研究

郑余凡, 陈郑辉, 凌鑫, 潘华*

浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年6月14日; 录用日期: 2022年7月11日; 发布日期: 2022年7月18日

摘要

采用水热法和共沉淀法分别制备了MnCeO_x@MgO核壳催化剂和MnCeMgO_x复合金属氧化物催化剂, 通过催化活性评价和催化表征考察了MnCeO_x@MgO催化剂和MnCeMgO_x复合金属催化剂上同步脱除氮氧化物(NO_x)和氯苯(CB)的构效关系。活性测试结果表明, MnCeO_x@MgO核壳催化剂的催化活性强于MnCeMgO_x复合金属氧化物催化剂, 且MnCeO_x@MgO核壳催化剂具有更宽的活性温度窗口。其中NO_x和CB在MnCeO_x@MgO核壳催化剂上的转化率分别在250℃和350℃达到77%和84%, NO_x和CB在MnCeMgO_x复合金属催化剂的转化效率分别为62.6% (200℃)和89% (350℃)。MnCeO_x@MgO催化剂的活性与其物化结构、表面活性氧物种比值和过渡金属活性组分的形态有关。MnCeO_x@MgO核壳催化剂的平均孔径和O_{latt}/O_{ads}比值均大于MnCeMgO_x复合金属催化剂, 与催化活性成正相关。催化剂中活性组分分别为Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺、Ce³⁺。

关键词

MnCeO_x@MgO, 氮氧化物还原, 氯苯氧化, 同步脱除

Study on Simultaneous Removal of NO_x and Chlorobenzene over MnCeO_x@MgO Catalyst

Yufan Zheng, Zhenghui Chen, Xin Ling, Hua Pan*

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Received: Jun. 14th, 2022; accepted: Jul. 11th, 2022; published: Jul. 18th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 郑余凡, 陈郑辉, 凌鑫, 潘华. MnCeO_x@MgO 催化剂上同步脱除 NO_x 和氯苯的研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(4): 292-301. DOI: 10.12677/hjct.2022.124039

Abstract

MnCeO_x@MgO core-shell catalyst and MnCeMgO_x composite catalyst were prepared by hydrothermal method and coprecipitation method, respectively. Structure-activity relationship in simultaneous removal of NO_x and chlorobenzene (CB) on MnCeO_x@MgO and MnCeMgO_x catalysts was investigated by catalytic activity test and characterization. The results show that the activity of MnCeO_x@MgO catalyst is higher than that of MnCeMgO_x catalyst. For MnCeO_x@MgO core-shell catalyst, the conversion of NO_x and CB was 77% and 84% at 250°C and 350°C, respectively. For MnCeMgO_x composite catalyst, the conversion of NO_x and CB was 62.6% and 89% at 200°C and 350°C, respectively. The activity of MnCeO_x@MgO catalyst is related to its physicochemical structure, surface active oxygen species ratio and the morphology of transition metal active components. Both average pore size and O_{latt}/O_{ads} ratio of MnCeO_x@MgO catalysts are higher than those of MnCeMgO_x catalysts, which were positively correlated with the catalytic activity. The active components in MnCeO_x@MgO catalyst are Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Ce³⁺ respectively.

Keywords

MnCeO_x@MgO, NO_x Reduction, Chlorobenzene Oxidation, Simultaneous Removal

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

垃圾焚烧过程中产生的 NO_x 与 CVOCs (如氯苯、多氯联苯类等) 是 PM_{2.5} 与臭氧的关键前驱体。催化氧化技术在氧气存在下加热后可完全分解气态污染物, 具有容量大、实时性好等优点, 是一种有效的 VOCs 去除方法。目前, 氨选择性催化还原(NH₃-SCR)技术在脱硝领域内应用十分广泛, 是一种十分有效的去除氮氧化物的方法。在多污染协同控制过程中, NO_x 还原与 CVOCs 氧化的活性温度窗口是否一致以及催化剂是否具有同步脱除 NO_x 和 CVOCs 的能力也十分重要[1]。SCR 技术中使用的主要催化剂是贵金属、分子筛和过渡金属催化剂。贵金属(如铂)催化剂对 SCR 和 VOC 氧化具有良好的催化活性[2]。然而, 这些催化剂的应用范围受到其高成本和暴露于卤代烃后失活的限制[3] [4] [5]。沸石催化剂因其丰富的表面酸性被广泛应用于去除 NO_x, 同时金属离子交换沸石催化剂已经被应用于同时去除 CVOCs 与 NO_x, 其中根据研究表明 Cu/ZSM5 催化剂在同步去除二氯苯和 NO_x 中表现出高活性, 但是会促进了某些多氯化物的形成[6] [7]。过渡金属催化剂因其低廉的成本、丰富的地球资源和多种多样的物理化学性质而得到广泛的应用。一些金属氧化物如 Co、Mn 和 Ce 氧化物作为 SCR 反应的氧化还原中心, 这是由于金属离子的价态变化导致了电子和氧的良好迁移[6]。Mn/Ce 催化剂由于其高的氧存储/释放能力和可变的氧化还原状态, 已经被广泛应用于 NO_x 与 VOCs 的协同去除。根据现有研究, Mn/Ce 催化剂在同步去除 NO_x 和 VOCs 中具有较好催化活性和较宽的活性温度窗口[8] [9]。然而, 这种良好的氧化还原能力导致 SCR 过程的 N₂ 选择性较低, 另一个显著的缺点是 Mn/Ce 催化剂对氯化化合物的抵抗力较低[10]。

因此, 为了提高 NO_x 和氯苯的脱除效率, 我们研制出一种核壳催化剂 MnCeO_x@MgO, 并比较分析了 MnCeO_x@MgO 催化剂和 MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂的催化性能及物化性质。通过催化活性评

价和催化表征对其构效关系进行研究。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

2.1.1. MnCeO_x@MgO 核壳催化剂制备

将 15 g 乙酸锰(南京化学试剂股份有限公司, 99%)、6.53 g 乙酸铈(南京化学试剂股份有限公司, 99%)和 90 ml 乙二醇(南京化学试剂股份有限公司, 99.9%)的混合溶液加入到装有 100 ml 氨水(南京化学试剂股份有限公司, 25%)、90 ml 乙醇(沧州卓亚化工有限公司, 95%)和 30 ml 去离子水的圆底烧瓶中, 在 120℃ 下连续搅拌 2 h, 离心洗涤后在 60℃ 下干燥 12 h, 得到锰铈复合氧化物。将得到的锰铈复合氧化物和 11.1 g 氯化镁(寿光市邦泽化工有限公司, ≥99%)加入 50 ml 乙二醇中, 超声波处理 30 min 后, 取悬浮液, 继续超声波处理 15 min, 装入内衬特氟龙高压釜, 加热至 130℃ 保持 24 h, 将溶液洗涤并干燥, 将产物置于马弗炉内, 450℃ 高温煅烧 4 h, 得到 MnCeO_x@MgO。

2.1.2. MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂制备

将 15 mmol Ce(NO₃)₃·6H₂O (上海麦克林生化科技, 99.5%)添加到 300 ml 去离子水中, 并放入 500 ml 三颈烧瓶中。剧烈搅拌 10 min 后, 将 125 ml NaOH (南通润源环保科技有限公司, 99.9%)水溶液(0.4 M)快速加入上述溶液中, 随后在 N₂ (杭州航翔气体有限公司, 99.99%)下剧烈搅拌 10 min。之后, 将含有 MgCl₂ (3.75 mmol)和 Mn(NO₃)₃ (寿光市邦泽化工有限公司, ≥99%)的 125 ml 混合溶液(15 mmol)快速注入到形成的均匀溶液中。在 N₂ 保护下, 将上述浆料在室温(25℃)下保持 60 min。通过离心分离最终产物, 并用水/乙醇洗涤几次。最后, 将获得的粉末在真空烘箱中于 40℃ 干燥过夜, 并在马弗炉中于 450℃ 煅烧 4 h。

2.2. 催化活性评价

协同脱除 NO_x 和氯苯活性和稳定性测试装置为连续流的常压固定床反应装置。本实验中使用液相吹脱法向反应体系中通入氯苯, 通过调节吹脱 N₂ 流量和水浴温度来控制通入反应气中氯苯的量。各气源(载气氮气、吹脱氮气、氨气、一氧化氮和氧气)的进气量通过质量流量计来控制, 待载气氮气、氨气和氧气进入混合反应罐混合均匀后裹挟氯苯吹脱气进入到预热罐中预热, 在进入反应床层前经过四通阀与氨气混合, 然后进入催化剂反应床, 与催化剂表面充分接触并反应。进口气体中, NO 浓度 600 ppm, NH₃ 为 600 ppm, 氯苯为 100 ppm, O₂ 浓度为 5 vol.% 及 N₂ 作为平衡气体, 总气量为 1.5 L/min, 空速为 40,000 h⁻¹。管路均使用加热带进行保温。固定床反应器采用石英材质的玻璃管, 内径为 1 cm。通过 K 型热电偶实时测量反应床层实际温度。催化剂装填在石英管中, 每次测试前装填 2.2 ml 的催化剂。图 1 为装置反应示意图。采用 GC9790 II 气相色谱仪(浙江福立分析仪器股份有限公司)对反应进出口气体中的氯苯、CO 和 CO₂ 的浓度进行在线检测。进出口气体中的 NO_x、NO、NO₂、浓度由红外烟气分析仪在线检测, 红外烟气分析仪配备有红外检测模块和进气管道。

2.3. 催化表征

采用美国麦克公司 ASAP2460 型物理吸附仪对 N₂ 吸附解吸进行分析, 在液氮温度(-196℃)下采用氮气吸附法来测定样品孔结构的数据, 样品测定前在 300℃ 下抽真空 7 h。

使用德国 ZEISS Sigma 300 型号的扫描电子显微镜对催化剂形貌进行观测。将催化剂研磨成粉末后, 超声 10 min, 乙醇分散制样, 在扫描电镜下观察样品形貌。

XRD 衍射用阶梯扫描的方式, 将样品研磨至粉末状, 取 100 mg 样品进行压片, 将压片后的样品装填在 Panalytical X'Pert'3 Powder 粉末 X 射线衍射仪上采集 Cu/Kα 辐射源, 2θ 为 10°~80°, 扫描速度为 2°

min^{-1} 。

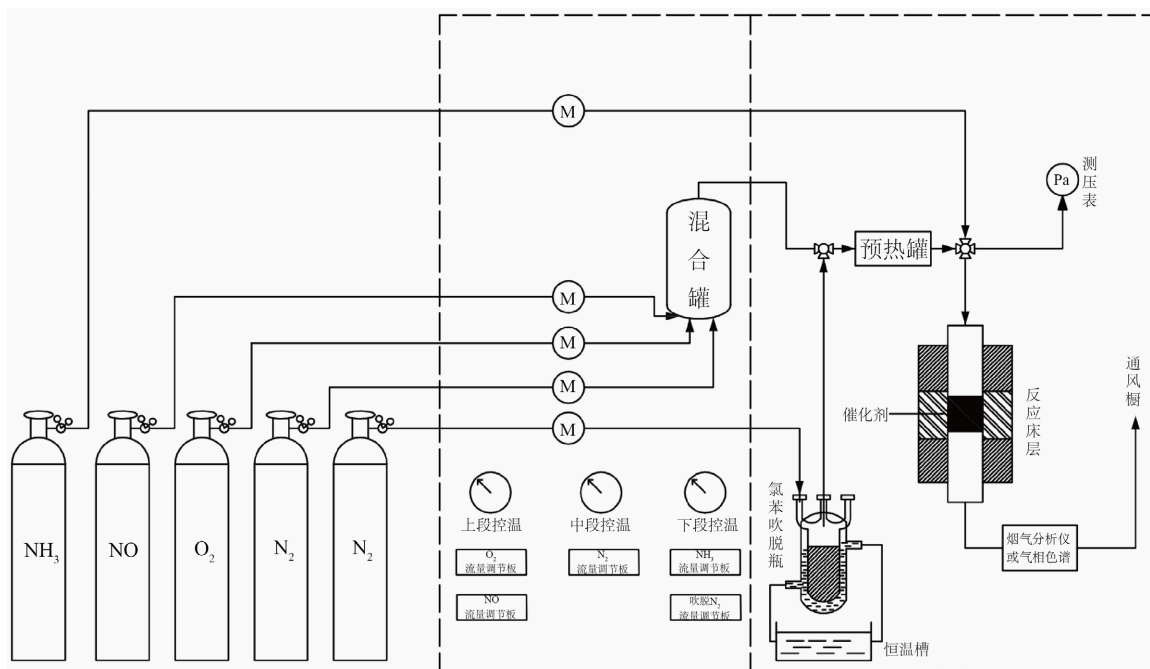


Figure 1. Schematic diagram of collaborative removal reaction unit
图 1. 协同脱除反应装置示意图

采用 XPS 分析样品表面的各元素价态及其相对含量比例, 仪器为美国 PHI 公司的 Thermo Scientific, 采用条件为铝/镁靶, 高压 12.0 kV, 真空优于 5×10^{-7} Pa。以 $C 1s = 284.8$ eV 为基准进行结合能校正, 采用 XPSpeak4.1 软件进行分峰拟合。

3. 结果与讨论

3.1. 催化活性

图 2 比较了 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 催化剂和 MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂的活性。两种催化剂的 NO_x 转化率随着温度的升高均呈“抛物线”状, 而 CB 转化率与温度大致成正相关。 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 催化剂在 250°C 时, 最高 NO_x 转化率为 77%。在 350°C 时, 最高 CB 转化率为 84%。 MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂在 200°C 时, 最大 NO_x 转化率为 63%。在 350°C 时, 最大 CB 转化率为 89%。根据催化测试结果, 可以发现 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 催化剂在 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 时, 对同步去除 NO_x 与 CB 都具有较高催化活性。相比之下, MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂在同步去除 NO_x 与 CB 时的活性温度窗口较窄, 由此可见, $\text{MnCeO}_x@MgO$ 催化剂具有更宽的活性温度窗口, 对于 NO_x 与 CB 具有更好的同步脱除效果。

3.2. 催化表征

表 1 比较了两种催化剂的比表面积、孔容和平均孔径。可以看出, 与 MnCeMgO_x 复合金属催化剂相比, 以 MgO 碱金属作为壳, MnCeO_x 为核的 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 核壳催化剂的比表面积有一定程度下降(从 $150.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $48.94 \text{ m}^2/\text{g}$), 同时其孔容也有所下降($0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$), 而两种催化剂的平均孔径大小为 $\text{MnCeO}_x@MgO$ (9.35 nm) > MnCeMgO_x 复合金属氧化物催化剂(6.27 nm)。结合催化活性结果, 得到催化剂的活性与催化剂的物化结构(比表面积、孔容和平均孔径)有一定的相关性, 与比表面积

和孔容成负相关性，与平均孔径成正相关性。催化活性较好的 $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 催化剂具有更大的平均孔径，这有利于增大与反应气体的接触，提高催化活性。图 3 与图 4 分别为 $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 和复合金属氧化物催化剂的孔径分布与等温吸附曲线。样品孔径大多在 2~50 nm 之间，为介孔材料。等温吸附曲线均为 IV 类，滞后环均为 H4 型。

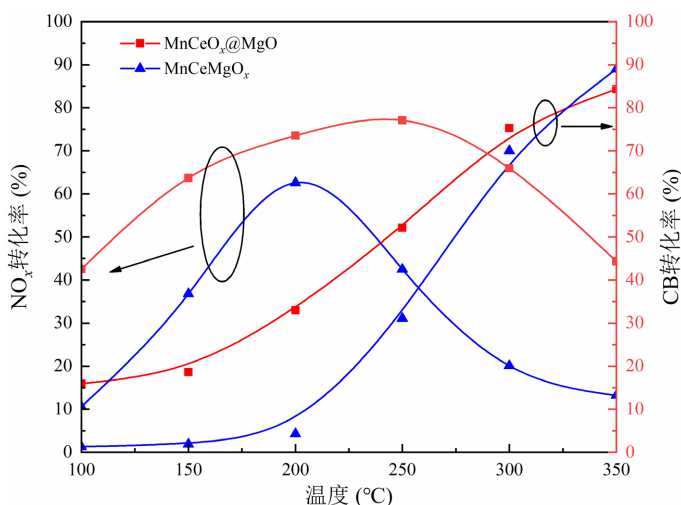


Figure 2. Catalytic activity of $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ and MnCeMgO_x
 图 2. $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 和 MnCeMgO_x 的催化活性

Table 1. Specific surface area, pore volume and average pore diameter of catalysts

表 1. 催化剂的比表面积、孔容与平均孔径

催化剂	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
$\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$	48.94	0.11	9.35
MnCeMgO_x	150.04	0.24	6.27

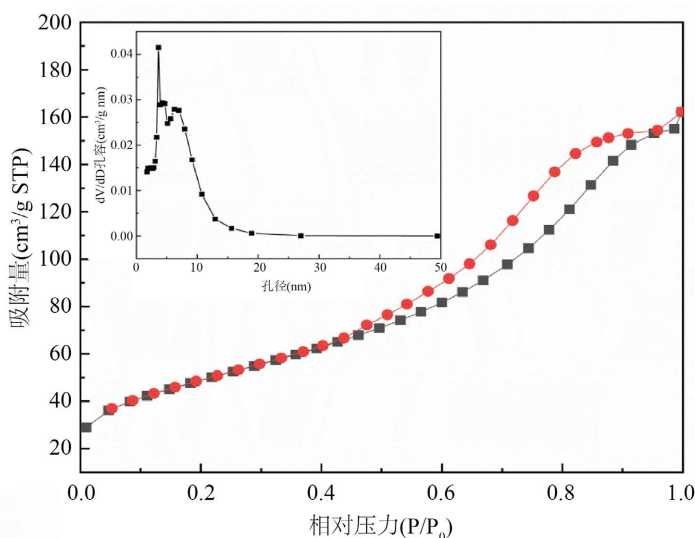


Figure 3. Pore size distribution diagram and isothermal adsorption curve of $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ catalyst

图 3. $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 催化剂孔径分布与等温吸附曲线

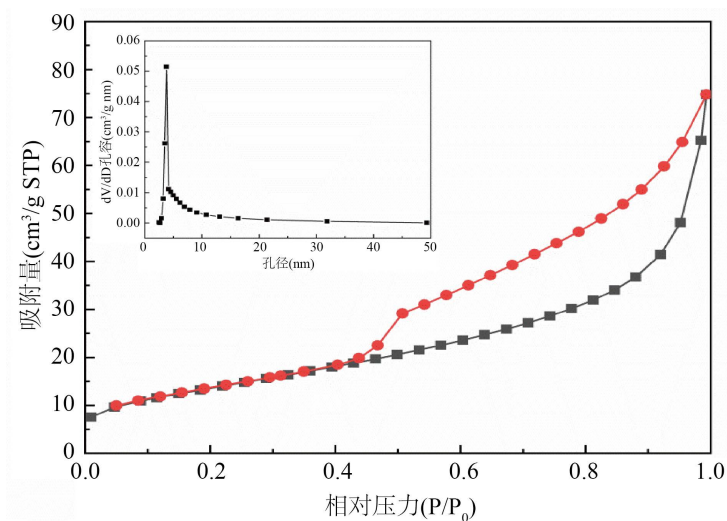


Figure 4. Pore size distribution diagram and isothermal adsorption curve of MnCeMgO_x catalyst

图 4. MnCeMgO_x 催化剂孔径分布与等温吸附曲线

图 5 通过 SEM 观察了 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 和 MnCeMgO_x 复合金属催化剂的微观形态。图 5(a1), 图 5(a2) 为 $\text{MnCeO}_x@MgO$ 催化剂, 可以看出催化剂有一粒粒类似石粒的团状物覆盖在表面, 密集的小石粒之间形成大小不一孔道结构, 主要为介孔, 与 BET 的结果一致, 有利于暴露更多的活性位点, 提高催化活性。图 5(b1), 图 5(b2) 为 MnCeMgO_x 复合金属催化剂, 从 SEM 谱图看出, 催化剂表面布满了大量不均匀的絮状颗粒。

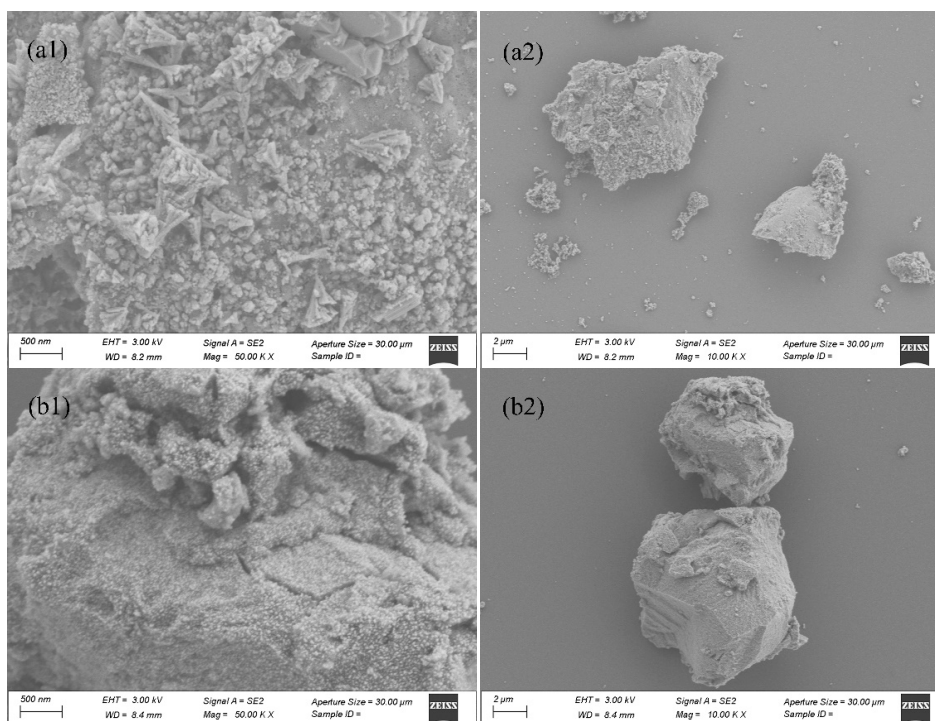


Figure 5. SEM spectrum of $\text{MnCeO}_x@MgO$ (a1~a2) and MnCeMgO_x (b1~b2) catalysts

图 5. $\text{MnCeO}_x@MgO$ (a1~a2) 和 MnCeMgO_x (b1~b2) 催化剂的 SEM 谱图

图6为MnCeO_x@MgO与MnCeMgO_x催化剂的XRD谱图。MnCeO_x@MgO催化剂中Mn主要以Mn₃O₄晶型存在(PDF#75-1560),其主要的衍射峰 $2\theta = 18.1^\circ$ 的晶面为(101), $2\theta = 32.7^\circ$ 的晶面为(103), $2\theta = 36.2^\circ$ 的晶面为(211), $2\theta = 38.3^\circ$ 的晶面为(004), $2\theta = 44.5^\circ$ 的晶面为(220), $2\theta = 64.8^\circ$ 的晶面为(400)。催化剂中Ce主要以CeO₂晶型存在(PDF#81-0792),其主要的衍射峰 $2\theta = 29^\circ$ 的晶面为(111), $2\theta = 48.1^\circ$ 的晶面为(220), $2\theta = 56.4^\circ$ 的晶面为(311)。根据PDF卡片(PDF#65-2975), MnCeMgO_x催化剂中Ce主要以CeO₂晶型存在,其主要的衍射峰 $2\theta = 28.6^\circ$ 的晶面为(111), $2\theta = 33.4^\circ$ 的晶面为(200), $2\theta = 47.6^\circ$ 的晶面为(220), $2\theta = 56.5^\circ$ 的晶面为(311)。根据PDF卡片(PDF#75-1560),催化剂中的Mn以Mn₃O₄晶型存在,其衍射峰为 $2\theta = 32.7^\circ$ 为(103)晶面,相较于MnCeO_x@MgO催化剂, MnCeMgO_x复合金属氧化物催化剂中部分属于CeO₂和Mn₃O₄的衍射峰消失。

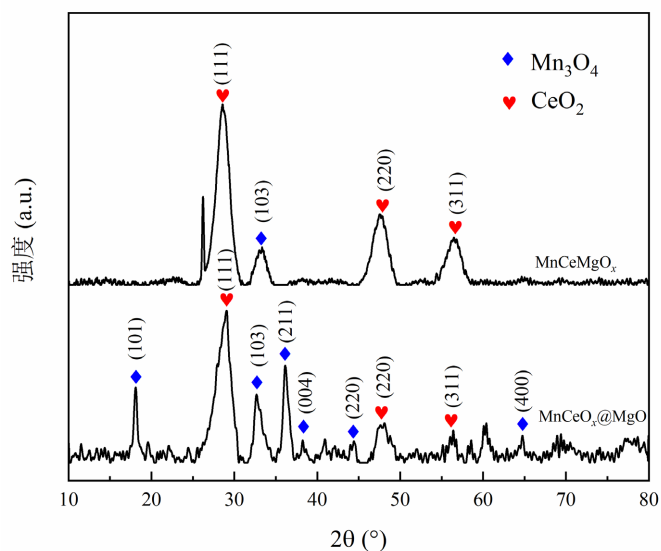


Figure 6. XRD spectrum of MnCeO_x@MgO and MnCeMgO_x catalysts

图6. MnCeO_x@MgO与MnCeMgO_x催化剂的XRD谱图

通过XPS对两种催化剂表面O、Mn、Ce元素的价态及相对含量进一步分析。图7为MnCeO_x@MgO催化剂和MnCeMgO_x复合金属氧化物催化剂的O 1s谱图。催化剂表面氧物种包括晶格氧(O_{latt})和表面吸附氧(O_{ads}),结合能范围分别为528.5~529.5和532~533 eV [11] [12]。O_{latt}和O_{ads}被认为是活性氧物种,会对于NH₃-SCR和VOC氧化的活性起重要作用[13]。两种催化剂的O_{latt}结合能相近在529.5 eV左右, O_{ads}结合能相近在531.6 eV左右。表2罗列了2种催化剂的O 1s分析结果,与MnCeMgO_x催化剂相比, MnCeO_x@MgO催化剂的O_{ads}/O_{latt}比例更高,由于O_{ads}在NH₃-SCR和VOC氧化起到更重要的作用[14],因此MnCeO_x@MgO催化剂在同步去除NO_x与CB中表现出更好的催化活性。

从图8的Mn 2p的谱图可知,两种催化剂表面上Mn以Mn²⁺、Mn³⁺和Mn⁴⁺的形式存在[14],对于MnCeO_x@MgO和MnCeMgO_x催化剂,Mn元素在催化剂上的价态比例分别为Mn⁴⁺:Mn³⁺:Mn²⁺ = 45.0:28.9:26.1与Mn⁴⁺:Mn³⁺:Mn²⁺ = 31.0:32.5:36.5(见表2)。图9的Ce 2p谱图可见,两种催化剂表面上Ce以Ce⁴⁺、Ce³⁺形式存在[15](见表2)。结合能为903.4与885.1 eV的峰可归因于Ce³⁺,其余的六个峰则可以归于Ce⁴⁺。Ce³⁺/Ce⁴⁺在MnCeO_x@MgO和MnCeMgO_x催化剂上的比例分别为5.6和4.9。为Mn⁴⁺和Ce³⁺离子的相对含量较高通常反映了其在低温下的优异催化性能,因为前者对氯代芳香族化合物和NO的催化转化具有良好的氧化还原性能[15],而后者已被用作催化剂中氧空位的指示剂[16],因此MnCeO_x@MgO

对于同步脱除 NO_x 和氯苯表现出更好的催化活性。

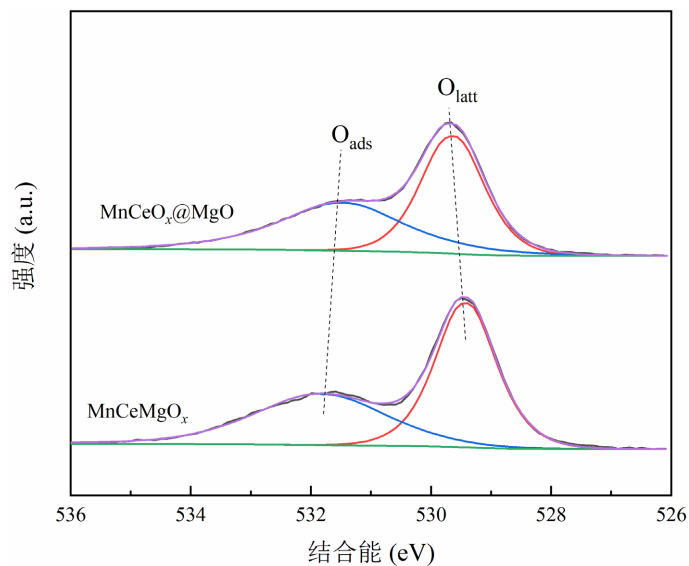


Figure 7. O 1s spectrum of catalysts

图 7. 催化剂的 O 1s 谱图

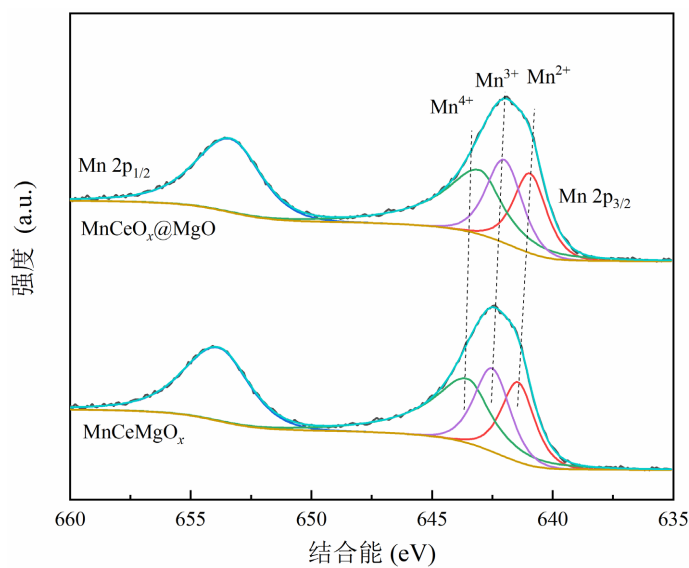


Figure 8. Mn 2p spectrum of catalysts

图 8. 催化剂的 Mn 2p 谱图

Table 2. XPS results of $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ and MnCeMgO_x

表 2. $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 和 MnCeMgO_x 的 XPS 结果

催化剂	结合能(eV)			$\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	结合能(eV)		$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$
	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}			O_{ads}	O_{latt}	
MnCeMgO_x	643.7	642.5	641.5	31:32.5:36.5	4.9	531.8	529.1	0.82
$\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$	643.3	642.1	641.0	45:28.9:26.1	5.6	531.5	529.5	0.88

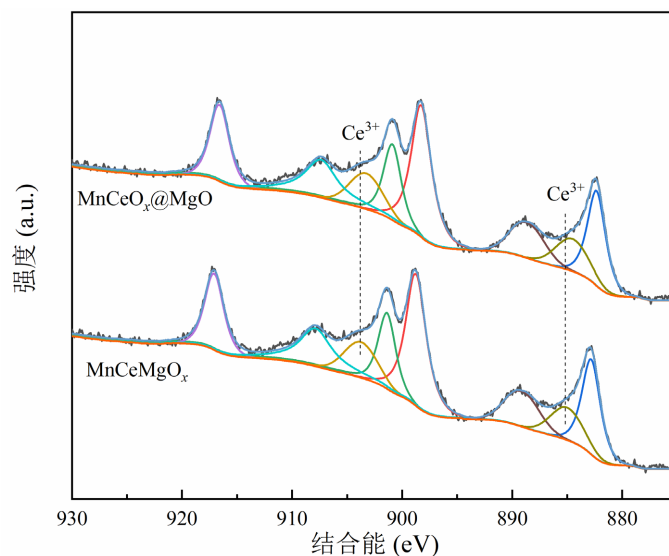


Figure 9. Ce 2p spectrum of catalysts

图 9. 催化剂的 Ce 2p 谱图

4. 结论

与 MnCeMgO_x 催化剂相比, 由于 $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 催化剂具有较大平均孔径(9.35 nm)和活性氧化物比值($O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}} = 0.88$)与较高含量 Mn^{4+} ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{total}} = 45\%$)和 Ce^{3+} ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} = 5.6$), 在同步去除 NO_x 与氯苯的过程中, 展现出更好的催化性能。在 250°C 时, $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 催化剂最高 NO_x 转化率为 77%, 在 350°C 时, 最高 CB 转化率为 84%, 相比于 $\text{MnCeO}_x@\text{MgO}$ 的催化剂具有更宽的活性温度窗口。

基金项目

本论文得到国家级大学生创新创业训练计划项目(202011842010)资助。

参考文献

- [1] Huang, X., Wang, D., Yang, Q., Peng, Y. and Li, J. (2021) Multi-Pollutant Control (MPC) of NO and Chlorobenzene from Industrial Furnaces Using a Vanadia-Based SCR Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **285**, Article ID: 119835. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119835>
- [2] Li, J., He, H., Hu, C. and Zhao, J. (2013) The Abatement of Major Pollutants in Air and Water by Environmental Catalysis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **7**, 302-325. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0511-6>
- [3] Everaert, K. and Baeyens, J. (2004) Removal of PCDD/F from Flue Gases in Fixed or Moving Bed Adsorbers. *Waste Management*, **24**, 37-42. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00136-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00136-3)
- [4] Stuart, H., Taylor, S.H., Heneghan, C.S., Hutchings, G.J. and Hudson, I.D. (2000) The Activity and Mechanism of Uranium Oxide Catalysts for the Oxidative Destruction of Volatile Organic Compounds. *Catalysis Today*, **59**, 249-259. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00291-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00291-1)
- [5] Forzatti, P. and Lietti, L. (1999) Catalyst Deactivation. *Catalysis Today*, **52**, 165-181. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)
- [6] Weng, X., Sun, P., Long, Y., Meng, Q. and Wu, Z. (2017) Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{HZSM-5}$ Catalysts: A Study with Practical Implications. *Environmental Science & Technology*, **51**, 8057-8066. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06585>
- [7] Gallastegi-Villa, M., Aranzabal, A., Gonzalez-Marcos, J.A. and Gonzalez-Velasco, J.R. (2016) Metal-Loaded ZSM5 Zeolites for Catalytic Purification of Dioxin/Furans and NO_x Containing Exhaust Gases from MWI Plants: Effect of Different Metal Cations. *Applied Catalysis B: Environmental*, **184**, 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.006>

-
- [8] Zhang, P., Lu, H., Zhou, Y., Zhang, L., Wu, Z., Yang, S., Shi, H., Zhu, Q., Chen, Y. and Dai, S. (2015) Mesoporous MnCeO_x Solid Solutions for Low Temperature And Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8446. <https://doi.org/10.1038/ncomms9446>
- [9] Delimaris, D. and Ioannides, T. (2008) VOC Oxidation over MnO_x - CeO_2 Catalysts Prepared by a Combustion Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 303-312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.006>
- [10] Gan, L., Wang, Y., Chen, J., Yan, T., Li, J., Crittenden, J. and Peng, Y. (2019) The Synergistic Mechanism of NO_x and Chlorobenzene Degradation in Municipal Solid Waste Incinerators. *Catalysis Science & Technology*, **9**, 4286-4292. <https://doi.org/10.1039/C9CY01157A>
- [11] Jampaiah, D., Ippolito, S.J., Sabri, Y.M., Reddy, B.M. and Bhargava, S.K. (2015) Highly Efficient Nanosized Mn and Fe Codoped Ceria-Based Solid Solutions for Elemental Mercury Removal at Low Flue Gas Temperatures. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2913-2924. <https://doi.org/10.1039/C5CY00231A>
- [12] Venkataswamy, P., Rao, K.N., Jampaiah, D. and Reddy, B.M. (2015) Nanostructured Manganese Doped Ceria Solid Solutions for CO Oxidation at Lower Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 122-132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
- [13] Han, J., Meeprasert, J., Maitarad, P., Nammuangruk, S., Shi, L. and Zhang, D. (2016) Investigation of the Facet-Dependent Catalytic Performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 1523-1533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09834>
- [14] Pan, H., Jian, Y. and Chen C. (2017) Sphere-Shaped Mn_3O_4 Catalyst with Remarkable Low-Temperature Activity for Methyl-Ethyl-Ketone Combustion. *Environmental Science & Technology*, **51**, 6288-6297. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00136>
- [15] 仲蕾. 铬基催化剂的制备及其催化氧化 NO 的性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [16] 任丽丽. 担载型分子筛催化剂上 CH_4 选择还原 NO 反应的研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2003.