

文章编号:1673-5005(2017)05-0139-07 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2017.05.017

Zr 改性 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂选择性催化还原 烟气脱硝性能

姜 焯¹, 梁贵涛¹, 保长忠¹, 闫 艳², 王雪冲¹, 邢志敏¹

(1. 中国石油大学储运与建筑工程学院, 山东青岛 266580; 2. 山东省环能设计院股份有限公司, 山东济南 250000)

摘要:采用 Zr 对 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂进行改性, 考察 Zr 掺杂对 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO 性能的影响, 利用静态 N_2 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对其脱硝机制进行分析。结果表明, Zr 掺杂能够拓宽 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的温度窗口, 提高其脱硝活性和抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 性能。Zr 掺杂能够增大 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面积和总孔容, 抑制载体锐钛矿 TiO_2 发生晶相转变, 显著提高催化剂的表面酸性, 增加催化剂表面 Ce^{3+} 和化学吸附氧的原子浓度, 使得催化剂表面 NH_3 吸附能力加强, 氧化还原能力提高, 有助于促进 SCR 反应的进行。

关键词:烟气脱硝; 选择性催化还原; Zr 改性; $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂; 活性

中图分类号: TQ 152 **文献标志码:** A

引用格式:姜焯, 梁贵涛, 保长忠, 等. Zr 改性 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂选择性催化还原烟气脱硝性能[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(5):139-145.

JIANG Ye, LIANG Guitao, BAO Changzhong, et al. Performance of Zr modified $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of flue gas denitrification [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(5):139-145.

Performance of Zr modified $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of flue gas denitrification

JIANG Ye¹, LIANG Guitao¹, BAO Changzhong¹, YAN Yan², WANG Xuechong¹, XING Zhimin¹

(1. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. Shandong Huanneng Design Institute Company Limited, Jinan 250000, China)

Abstract: Zr was used to modify the $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst. The effect of Zr doping on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst was investigated and their deNO_x mechanism was analyzed by the static N_2 physical adsorption, X-ray diffraction (XRD), NH_3 -temperature programmed desorption (NH_3 -TPD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that Zr doping could widen the temperature window of the $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst and improve its activity and resistance to H_2O and SO_2 . Zr doping could enlarge the BET surface-volume ratio and total pore volume of the catalyst, inhibit the transformation of crystalline phase of anatase TiO_2 carrier, markedly enhance the surface acidity and increase the concentration of Ce^{3+} and chemisorbed oxygen on the catalyst surface. It could also enhance the ability to adsorb NH_3 and increase the redox ability, thereby promoting the SCR reaction.

Keywords: flue gas denitrification; selective catalytic reduction; Zr doping; $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst; activity

选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)法因其脱硝效率高、技术成熟、运行可靠,是国内外应用最为广泛的烟气脱硝技术^[1-2]。目前,普遍

应用于SCR过程的商业催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 基催化剂,但是该类型催化剂仍存在活性组分 V_2O_5 具有生物毒性、 SO_2 氧化成 SO_3 ^[3] 和高温时易生成温

收稿日期:2016-10-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51506226);山东省自然科学基金项目(ZR2015EM010);中央高校自主创新科技专项(15CX05005A)

作者简介:姜焯(1979-),女,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为烟气催化脱硝技术。E-mail:jiangye@upc.edu.cn。

室气体 N_2O [4] 等问题。再加上中国电厂用煤品质较差、运行煤种频繁变化、燃煤成分复杂,国内使用的催化剂通常 1~2 a 便须更换一次 [5],失活速率较快。Ce 基催化剂作为一种新型、高效的烟气脱硝催化剂近年来倍受关注 [6],这是因为 CeO_2 独特的面心立方萤石型结构使其具备特有的 $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ 变价活性以及优良的储氧/释氧能力 [7-8]。据报道,不同方法制备的 CeO_2/TiO_2 催化剂均表现出良好的 SCR 脱硝活性 [9-11]。该类型催化剂被认为未来有望取代传统的钒系催化剂用于烟气脱硝 [12-13]。但是,高浓度 SO_2 会使该催化剂严重失活,限制了其工业应用 [14-15]。为了进一步提高 CeO_2/TiO_2 催化剂的脱硝性能,有研究者尝试掺杂过渡金属对 CeO_2/TiO_2 催化剂进行改性。 ZrO_2 因其具有较高的热稳定性、同时具有酸/碱性和氧化/还原性、能够抑制负载氧化物的烧结等特性而被应用于催化剂的制备 [16-17]。P'rez-herna'ndez 等 [18] 采用溶胶-凝胶法分别制备了 ZrO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 , 其中 ZrO_2-TiO_2 比表面积最大,表面酸性和热稳定性最强。Liu 等 [16] 比较了 CeO_2 负载在 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2-TiO_2 混合氧化物上的 NH_3 -SCR 脱硝活性。 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂具有最高的脱硝活性和最宽的温度窗口,抗硫 ($\varphi(SO_2) = 0.02\%$) 性能明显提高,但是研究者未对其脱硝机制进行研究。Haneda 等 [19] 发现, ZrO_2-TiO_2 负载 Ag 或 In 催化剂在丙烯选择性催化还原 NO 反应中表现出良好的催化活性。李远等 [17,20] 研究了 Zr 掺杂对共混法制备的 $Ti-Ce-O_x$ 催化剂 NH_3 -SCR 脱除 NO 的影响。Zr 掺杂能明显提高 $Ti-Ce-O_x$ 催化剂的脱硝活性,300 °C 时脱硝效率可达最高值 (92.7%),但是未表现出明显的温度窗口。闫志勇等 [21] 采用浸渍法制备了 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂,在空速为 $30\ 000\ h^{-1}$ 条件下表现出良好的脱硝活性,但是未对高体积分数 H_2O 和 SO_2 气氛下催化剂的稳定性进行考察。此外, NH_3 吸附和催化剂的表面性质对 SCR 反应具有决定性作用 [22]。由此可知,有必要对 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 的 NH_3 吸附能力以及催化剂表面各元素的化学状态进行研究。笔者采用溶胶-凝胶法制备载体 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 , 并采用浸渍法将 CeO_2 负载在 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 上,制备 CeO_2/TiO_2 和 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂。通过静态 N_2 物理吸附、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -temperature programmed desorption, NH_3 -TPD)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoe-

lectron spectroscopy, XPS) 和催化剂活性评价等方法研究 Zr 掺杂对 CeO_2/TiO_2 催化脱硝性能的影响,从催化剂的物理特性、表面酸性以及氧化还原特性等方面揭示 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂的脱硝机制。

1 实验

1.1 催化剂制备

CeO_2/TiO_2 和 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂的制备分两步进行。首先,采用溶胶-凝胶法制备载体 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 。将一定量的钛酸丁酯、无水乙醇、去离子水、浓硝酸和硝酸锆 (制备 ZrO_2-TiO_2 时加入) 在室温下剧烈搅拌混合,形成溶胶。经干燥、研磨、筛分和煅烧后得到 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 。然后,将一定量的硝酸铈水溶液等体积浸渍在 TiO_2 和 ZrO_2-TiO_2 上,在 $0.8 \times 10^5\ Pa$ 真空度条件下浸渍 2 h,空气气氛中 110 °C 干燥 24 h,研磨筛分至 $150 \sim 250\ \mu m$ 后,放入马弗炉中 500 °C 下煅烧 5 h,得到 CeO_2/TiO_2 和 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂。

催化剂中各组分 CeO_2 、 ZrO_2 和 TiO_2 质量比设定为 20 : 10 : 100。 ZrO_2-TiO_2 、 CeO_2/TiO_2 和 CeO_2/ZrO_2-TiO_2 催化剂分别记作 ZT、C/T 和 C/ZT。

1.2 催化剂活性评价

催化剂 SCR 活性评价在固定床石英管反应器中进行,催化剂的装填量为 1 mL。反应器内径为 8 mm,由电加热炉加热,温度由插入催化剂床层的 K 型热电偶测量,并由可编程温度控制仪程序控制。模拟烟气和反应气分别用质量流量计控制。模拟烟气中的水蒸气通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化实现。催化剂 SCR 活性评价的反应条件为:体积分数 $\varphi(NO) = 0.1\%$, $\varphi(NH_3) = 0.1\%$, $\varphi(O_2) = 3\%$, $\varphi(H_2O) = 10\%$, $\varphi(SO_2) = 0.1\%$, N_2 为平衡气,空速为 $30\ 000\ h^{-1}$,气体流量为 500 mL/min。模拟烟气及反应后的气体成分由 350 Pro 气体分析仪 (德国 Testo 公司) 测定。

NO 的转化率 X_{NO} 定义为

$$X_{NO} = \frac{C_i - C_o}{C_i}$$

式中, C_i 、 C_o 分别为 SCR 反应器进、出口 NO 体积分数。

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积、总孔容和平均孔径由 ASAP2020-M 全自动比表面积分析仪 (美国 Micromeritics 仪器公司) 通过静态 N_2 物理吸附法测定,吸附温度为 77 K。样品测试前,在 300 °C 条件下脱附

处理 4 h。催化剂及载体的比表面积通过 BET 法计算,总孔容和平均孔径采用 BJH 模型计算。

催化剂的晶体形态由 XRD 来测定,仪器型号为 X'Pert PRO MPD(荷兰 Panalytical 公司),使用 CuK 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),扫描范围 2θ 为 $15\sim 75^\circ$,仪器分辨率小于 0.12° 。

NH₃-TPD 在美国 Quantachrome 仪器公司制造的 Autosorb-iQ-C 型化学吸附仪上进行,用于测定催化剂表面的酸性强度。

用美国 Thermo ESCALAB 250 型电子能谱仪测定 XPS,用于分析催化剂表面元素的价态和原子浓度。X 射线源是单色 Al K α 射线($h\nu=1486.6\text{ eV}$),样品表面荷电效应的校正用 C 1s($E_b=284.6\text{ eV}$)标定,扣除背底后进行 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合。

2 结果及其分析

2.1 催化剂活性评价结果

2.1.1 Zr 掺杂对 C/T 脱硝活性的影响

图 1 为不同温度下 C/T 和 C/ZT 的 SCR 脱硝活性对比。从图 1 中可以看出,在 $275\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,C/ZT 的 NO 转化率达到 $93.0\sim 97.5\%$,其温度窗口要远大于 C/T。这表明 Zr 掺杂能够增强 C/T 的 NO 转化能力,拓宽其催化活性窗口。

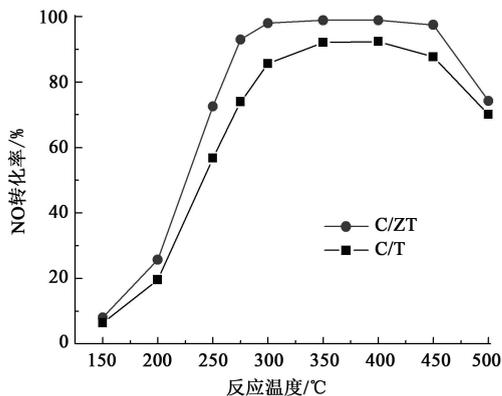


图 1 Zr 掺杂对 C/T 脱硝活性影响

Fig. 1 Effect of Zr doping on deNO_x activity of Ce/Ti catalyst

2.1.2 H₂O 对 Zr 改性 C/T 脱硝活性影响

图 2 对比了不同温度下 H₂O 对 C/T 和 C/ZT 脱硝活性的影响。对于 C/ZT,当反应温度低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,H₂O 的添加使其脱硝活性略有下降。在 $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,H₂O 对其脱硝活性几乎没有影响。Busca 等^[23]报道,当反应温度低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,水蒸气能使钒钛催化剂表面羟基化,催化剂表面的活性位减少;高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,羟基化的活性位能脱水并

恢复。结合本试验结果,可将 C/ZT 脱硝活性在 H₂O 存在的条件下随温度先降低后恢复可归结为此原因。当反应温度超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,H₂O 的添加反而使催化剂的脱硝活性提高。这可能是因为 NH₃ 在高温下会发生氧化,水的添加可以抑制 NH₃ 氧化^[16],使得催化剂活性升高。与 C/T 催化剂相比,C/ZT 的抗 H₂O 能力更强。这表明 Zr 对 C/T 改性可以提高其对水蒸气环境的适应能力。

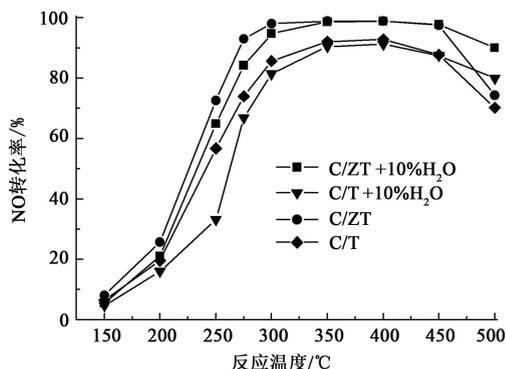


图 2 H₂O 对不同催化剂脱硝活性影响

Fig. 2 Effect of H₂O on deNO_x performance of different catalysts

2.1.3 SO₂ 对 Zr 改性 C/T 脱硝活性影响

当反应温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,SO₂ 对 C/T 和 C/ZT 脱硝活性的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,反应气通入 SO₂ 后,两种催化剂表现出较明显的差异。对于 C/T,其脱硝活性随时间下降,8 h 时 NO

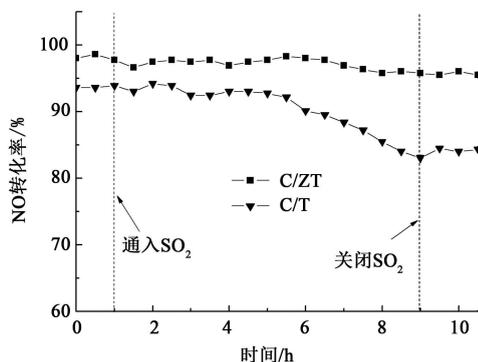


图 3 SO₂ 对不同催化剂脱硝活性影响

Fig. 3 Effect of SO₂ on deNO_x performance of different catalysts

转化率降低到约 80%。停止通入 SO₂ 以后,催化剂活性并没有明显的回升。SO₂ 的出现对 C/ZT 脱硝活性的影响不大。通入 SO₂ 8 h 后,C/ZT 的 NO 转化率依然维持在很高的水平上。以上结果表明,Zr 改性可以有效提高 C/T 的抗 SO₂ 能力。Xu 等^[15]研究了浸渍法制备的 Ce/TiO₂ 催化剂的 SO₂ 中毒机

制。他们认为,SO₂ 能够使 CeO₂ 硫酸盐化,形成高热稳定性的 Ce(SO₄)₂ 和 Ce₂(SO₄)₃,阻碍 Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺之间的氧化还原循环;SO₂ 还会与还原剂 NH₃ 反应生成 NH₄HSO₄,覆盖在催化剂表面上堵塞活性位,导致低温段催化剂活性下降。可见,Zr 掺杂能够有效地抑制 Ce(SO₄)₂ 和 Ce₂(SO₄)₃ 的生成,NH₄HSO₄ 不易沉积在催化剂表面,从而有助于催化剂保持较高的脱硝活性。

2.1.4 H₂O 和 SO₂ 共存对 Zr 改性 C/T 脱硝活性影响

在实际燃煤烟气中 H₂O 和 SO₂ 是共存的,有必要研究 H₂O 和 SO₂ 共存对 Zr 改性 C/T 脱硝活性的影响。图 4 为反应温度为 350 °C 时 H₂O 和 SO₂ 共存条件下 C/T 和 C/ZT 的脱硝活性随时间的变化。与 SO₂ 单独存在相比,H₂O 和 SO₂ 共存均使 Zr 改性前后 C/T 的失活速率加快。通入 H₂O 和 SO₂ 8 h 后,C/T 的脱硝活性降到 40% 以下。与之相比,C/ZT 的脱硝活性降低的速度比 C/T 缓慢。停止通入 H₂O 和 SO₂,C/ZT 的 NO 转化率恢复到 65% 左右,高于 C/T 催化剂(55% 左右)。Zr 掺杂能够抑制 H₂O 和 SO₂ 在催化剂表面的吸附以及硫酸盐物种(Ce(SO₄)₂、Ce₂(SO₄)₃、NH₄HSO₄ 和 NH₄(SO₄)₂)的形成,减轻 H₂O 和 SO₂ 对催化剂的中毒影响。

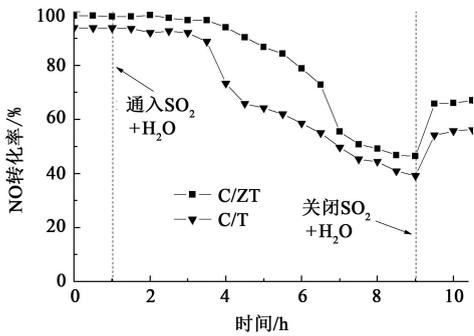


图 4 H₂O 和 SO₂ 对不同催化剂脱硝活性的影响

Fig. 4 Effect of H₂O and SO₂ on deNO_x performance of different catalysts

2.2 催化剂表征

2.2.1 BET 分析

不同催化剂的物理特性如表 1 所示。从表 1 中可以看出,与 C/T 相比,C/ZT 的比表面积和总孔容增大,平均孔径减小。大的比表面积更有利于反应物分子与催化剂表面的活性中心接触。大的总孔容使得催化剂的孔隙中能够容纳更多的反应物分子,这都有利于 SCR 反应的进行。因而,C/ZT 的脱硝

活性较 C/T 高。

表 1 催化剂的物理特性

Table 1 Physical properties of catalysts

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/ nm
C/T	17.11	0.04411	9.2565
C/ZT	34.65	0.05285	5.3991

2.2.2 XRD 分析

图 5 为 ZT、C/T 和 C/ZT 的 XRD 谱图。在 C/T 的谱图上,可以明显地观察到锐钛矿型 TiO₂ (PDF-ICDD 21-1272)、金红石型 TiO₂ (PDF-ICDD 21-1276) 和立方晶型 CeO₂ (PDF-ICDD 34-0394) 的特征衍射峰,其中锐钛矿是 TiO₂ 最主要的存在形式。可见,C/T 在制备的过程中发生了从锐钛矿向热动力学更加稳定的金红石转变的现象。而在 C/ZT 的谱图上,未出现金红石型 TiO₂ 的特征衍射峰。这表明 Zr 掺杂能够有效地抑制 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转变。从图 5 还可以看出,在 ZT 和 C/ZT 上均未出现 Zr 的特征衍射峰。这表明,Zr 分散得很好,以无定型态或者高分散态存在于 ZT 和 C/ZT 中。此外,与 C/T 和 ZT 相比,C/ZT 的 TiO₂ 衍射峰的程度最小,这表明 Ce、Zr 与 Ti 之间发生了相互作用。

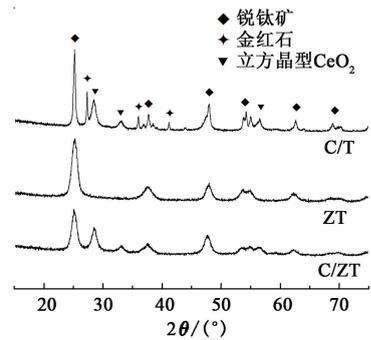


图 5 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of different catalysts

2.2.3 表面酸性分析

图 6 为 C/T 和 C/ZT 的 NH₃-TPD 曲线。由图 6 可看出,C/ZT 表面氨吸附总量远大于 C/T。这表明 C/ZT 表面的酸性位数量更多,整体的酸性更强。图中催化剂上的各脱附峰对应不同强度的酸性位。C/T 的 NH₃ 脱附曲线上,在 145、365 和 750 °C 出现 3 个脱附峰,分别代表弱酸性位、中酸性位和强酸性位。Zr 改性后,C/ZT 上的弱酸性位强度增加,强酸性位强度显著减小。中酸性位的脱附峰向高温发生偏移,而且在 570 °C 出现了新的脱附峰。结合催化剂的脱硝评价结果,可以认为在 SCR 反应中弱酸性位和中酸性位对氨的吸附起主要作用。由此可见,

Zr 掺杂能够增加催化剂的表面酸性,提高氨吸附能力,促进 SCR 反应的进行。

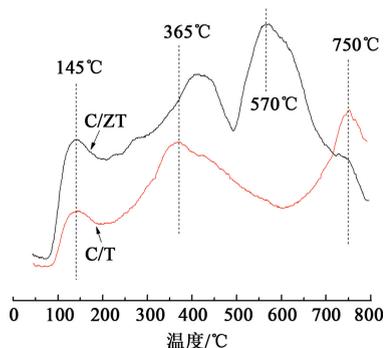


图 6 不同催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 6 NH₃-TPD profiles of different catalysts

2.2.4 催化剂表面元素分析

为了更好地认识 Zr 改性前后 C/T 表面各元素化学状态的变化,采用 XPS 对 C/T 和 C/ZT 进行分析。图 7 为 C/T 和 C/ZT 的 Ce 3d XPS 谱图。根据 Burroughs 等^[24]建立的规则,以 u、u'、u'' 和 v、v'、v'' 表示的 XPS 峰归属于 Ce⁴⁺物种,而 u' 和 v' 则归属于 Ce³⁺物种。根据 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的峰面积,计算出 Ce³⁺ 在总 Ce(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 中所占的比例,Zr 掺杂使 Ce³⁺ 的比例从 25.8% 增加到 28.4%。Ce³⁺ 能够在催化剂表面产生电荷不平衡、空位和不饱和化学键,导致催化剂表面上化学吸附氧或(和)微弱结合的氧物种的增加^[25],从而有利于 SCR 的进行。

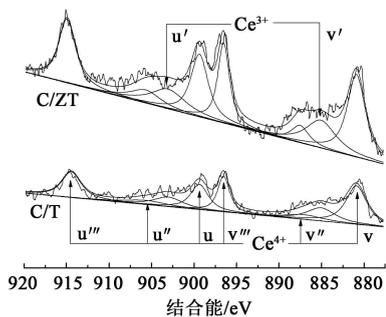


图 7 不同催化剂的 Ce 3d XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Ce 3d for different catalysts

图 8 为 C/T 和 C/ZT 的 O 1s XPS 谱图。O_α 的结合能在 527.5 ~ 528.5 eV 变化,对应于金属氧化物的晶格氧^[26-27]。O_β 对应于化学吸附氧或(和)弱结合的氧物种^[25]。表 2 为 C/T 和 C/ZT 的上表面氧的原子浓度。Zr 掺杂使催化剂表面化学吸附氧的比例增加。化学吸附氧因为较晶格氧具有更高的流动性,因而在 SCR 反应中起重要作用^[13]。化学吸附氧能够促进 NO 转化为 NO₂,而 NH₃ 与 NO 及 NO₂ 混合气的反应速率远远高于仅与 NO 反应的速

率^[9,13],因而促进 SCR 反应的进行。

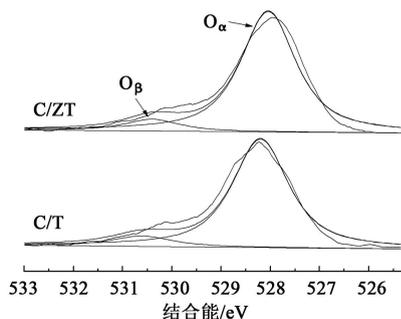


图 8 不同催化剂的 O 1s XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of O 1s for different catalysts

表 2 不同催化剂的上表面氧原子浓度

Table 2 Concentration of surface oxygen over

样品	O/O _z	
	O _α /O _z	O _β /O _z
C/T	90.41	9.59
C/ZT	89.83	10.17

3 结 论

(1) Zr 掺杂能够提高 CeO₂/TiO₂ 催化剂的 NO 转化能力,拓宽其活性温度窗口,显著优化了 CeO₂/TiO₂ 催化剂的脱硝性能。在 275 ~ 450 °C 温度范围内,空速为 30 000 h⁻¹ 条件下,NO 转化率可达 93.0 ~ 97.5%。

(2) Zr 掺杂能够抑制 CeO₂/TiO₂ 催化剂表面硫酸盐物种的生成,提高 CeO₂/TiO₂ 催化剂的抗 H₂O/SO₂ 性能。

(3) Zr 掺杂使 CeO₂/TiO₂ 催化剂的比表面积和总孔容增大,抑制载体 TiO₂ 发生晶相转变,显著提高表面酸性,促进 NH₃ 在催化剂表面的吸附。Zr 改性后催化剂表面 Ce³⁺ 和化学吸附氧原子浓度增加,提高催化剂的氧化还原能力,促进了 NH₃-SCR 脱硝反应的进行。

参考文献:

[1] FU M, LI C, LU P, QU L, et al. A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100-300 °C-catalysts, mechanism, kinetics[J]. Catalyst Science Technology, 2009, 4: 14-25.
 [2] 周涛,刘少光,唐名早,等. 选择性催化还原脱硝催化剂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 317-324.
 ZHOU Tao, LIU Shaoguang, TANG Mingzao, et al. Research progress on selective catalytic reduction deNO_x catalysts[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009,

- 37(2):317-324.
- [3] DUNN J P, KOPPULA P R, STENGER H G, et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 1998, 19: 103-117.
- [4] YATES M, MARTÍN J A, MARTÍN-LUENGO M Á, et al. N₂O formation in the ammonia oxidation and in the SCR process with V₂O₅-WO₃ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1996, 107-108: 120-125.
- [5] 孙克勤, 钟秦, 于爱华. SCR 催化剂的砷中毒研究[J]. *中国环保产业*, 2008, 14(1): 40-42.
- SUN Keqin, ZHONG Qin, YU Aihua. Study on arsenic poisoning of SCR catalyst[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2008, 14(1): 40-42.
- [6] 姚小江, 贡营涛, 李红丽, 等. 铈基催化剂用于 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 817-828.
- YAO Xiaojiang, GONG Yingtao, LI Hongli, et al. Research progress of ceria-based catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(5): 817-828.
- [7] ZHU X, GAO X, QIN R, et al. Plasma-catalytic removal of formaldehyde over Cu-Ce catalysts in a dielectric barrier discharge reactor[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2015, 170-171: 293-300.
- [8] LUO M F, CHEN J, CHEN L S, et al. Structure and redox properties of Ce_xTi_{1-x}O₂ solid solution[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(1): 197-202.
- [9] GAO X, JIANG Y, ZHONG Y, et al. The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 734-739.
- [10] XU W P, YU Y B, ZHANG C B, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst [J]. *Catalysis Communication*, 2008, 9(6): 1453-1457.
- [11] SHAN W P, LIU F D, HE H. The remarkable improvement of a Ce-Ti based catalyst for NO_x abatement, prepared by a homogeneous precipitation method [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(8): 1286-1289.
- [12] LIU Z M, ZHANG S X, SHAO X, et al. Promoting effect of MoO₃ on the NO_x reduction by NH₃ over CeO₂/TiO₂ catalyst studied with in situ DRIFTS[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2014, 144: 90-95.
- [13] JIANG Y, XING Z M, WANG X C, et al. Activity and characterization of a Ce-W-Ti oxide catalyst prepared by a single step sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Fuel*, 2015, 151: 124-129.
- [14] GAO X, JIANG Y, FU Y C, et al. Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catalysis Communication*, 2010, 11(5): 465-469.
- [15] XU W P, HE H, YU Y B. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4426-4432.
- [16] LIU C X, CHEN L, LI J H, et al. Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO₂ supported on TiO₂-SiO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46(11): 6182-6189.
- [17] 李远, 沈岳松, 祝社民, 等. 锆掺杂对 Ti-Ce-O_x 复合氧化物 NH₃ 选择性催化还原 NO 的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(6): 989-994.
- LI Yuan, SHEN Yuesong, ZHU Shemin, et al. Effects of doping zirconium on Ti-Ce-O_x catalytic complex oxides for selective catalytic reduction of NO [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(6): 989-994.
- [18] PÉREZ-HERNÁNDEZ R, MENDOZA-ANAYA D, FERNÁNDEZ M E, et al. Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: micro structural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 281(1/2): 200-206.
- [19] HANEDA M, KINTAICHI Y, INABA M, et al. Catalytic performance of silver-and indium-supported TiO₂-ZrO₂ binary oxide for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121/122: 391-395.
- [20] 李远, 沈岳松, 曾心如, 等. Ti-Ce-Zr-O_x 复合脱硝催化剂的制备及其性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(1): 12-16.
- LI Yuan, SHEN Yuesong, ZENG Xingru, et al. Preparation of Ti-Ce-Zr-O_x complex catalyst and its performance for selective catalytic reduction of NO [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2011, 33(1): 12-16.
- [21] 闫志勇, 胡建飞, 徐鸿. 具有高抗水、抗硫性的 CeO₂/TiO₂-ZrO₂ 催化剂脱硝性能研究[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(1): 58-63.
- YAN Zhiyong, HU Jianfei, XU Hong. Denitrification property of CeO₂/TiO₂-ZrO₂ catalyst with strong hydrothermal stability and sulfur tolerance [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2011, 31(1): 58-63.
- [22] LIU Q Y, LIU Z Y, LI C Y. Adsorption and activation of NH₃ during selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(7): 636-646.

- [23] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review[J]. Applied Catalysis B: Environment, 1998, 18 (1/2): 1-36.
- [24] BURROUGHS P, HAMNETT A, ORCHARD A F, et al. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium[J]. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1976(17): 1686-1698.
- [25] WU Z B, JIN R B, LIU Y, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature[J]. Catalysis Communication, 2008, 9(13): 2217-2220.
- [26] YANG S X, ZHU W P, JIANG Z P, et al. The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(24): 8499-505.
- [27] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000(2): 1319-1324.

(编辑 沈玉英)