

Ce-Cr-Ni/TiO₂ 催化剂的 CO-SCR 性能研究

姚佳¹, 刘少光^{1,2,3}, 林文松^{1*}, 汪楷迪⁴

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海瀚昱环保材料有限公司, 上海 201611;
3. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310058; 4. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 制备了 Ce-Cr-Ni/TiO₂ 蜂窝状脱硝催化剂, 并用于选择性催化还原 NO_x, 以 CO 为还原剂, 考察了其催化活性以及稀土元素 Ce 的掺入对催化活性的影响。经过脱硝效率检测发现, 催化剂具有较好的催化活性, 掺入稀土元素 Ce 后催化剂的催化活性得到进一步提高, 其中 1.1Ce-Cr-Ni/TiO₂ 脱硝效率最高, 在 550℃ 时 NO_x 转化率达到 97.8%。通过比表面积测定 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、能谱仪 (EDS)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 以及 H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 等方法对催化剂进行了表征, 结果表明, 稀土元素 Ce 的掺入在一定程度上提高了催化剂的 BET 比表面积; 与 2.3Cr-Ni/TiO₂ 相比, 催化剂 1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂ 中的活性组分分布均匀, 且具有较高的 Ni³⁺/Ni²⁺ 比值和表面吸附氧 (O_β) 含量以及较强的氧化还原能力, 这为催化剂脱硝性能的提高提供了有利条件。

关键词: 一氧化碳; 选择性催化还原; 催化剂; 催化剂活性; Ce

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0123-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.027

Study on performance of Ce-Cr-Ni/TiO₂ catalysts in CO-SCR

YAO Jia¹, LIU Shao-guang^{1,2,3}, LIN Wen-song^{1*}, WANG Kai-di⁴

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Shanghai Hiyou Environmental Protection Material Co., Ltd., Shanghai 201611, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Honeycomb denitration catalyst Ce-Cr-Ni/TiO₂ is prepared and used in the selective catalytic reduction of NO_x with CO as reducing agent. The catalytic activity of Ce-Cr-Ni/TiO₂ is evaluated and the effect of Ce doping on the catalytic activity is investigated. It is found through denitrification efficiency testing that the catalyst has better catalytic activity, which can be further improved after addition of Ce. The 1.1Ce-Cr-Ni/TiO₂ catalyst exhibits the highest denitration efficiency, with the conversion of NO_x reaching 97.3% at 550℃. This catalyst is characterized by specific surface area detection (BET), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The characterization results show that the addition of Ce can increase the BET specific surface area of the catalyst to a certain extent. The 1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂ catalyst has higher dispersion of the active components, higher Ni³⁺/Ni²⁺ ratio, more surface adsorption oxygen (O_β) and stronger redox capacity than 2.3Cr-Ni/TiO₂ catalyst, which is beneficial to improve its catalytic activity in removing NO_x.

Key words: carbon monoxide; selective catalytic reduction; catalyst; activity of catalyst; Ce

氮氧化物 (NO_x) 是主要的空气污染物, 会引起酸雨、光化学烟雾、臭氧消耗、温室效应等一系列严重的环境问题^[1-2]。大气中的 NO_x 主要来自于煤、石油等化石燃料的燃烧, 其中煤炭的使用和燃烧所占比重较大, 伴随着工业的发展, 化石能源的消耗量会逐渐增加^[3]。

在诸多控制氮氧化物排放的技术中, 选择性催

化还原 (SCR) 技术由于其较高的效率以及经济性, 是控制燃煤烟气中 NO_x 排放时最广泛使用的方法^[4-6]。目前在工业中常用 NH₃ 作为还原剂, 其具有较好的还原性且对应的催化剂具有较高的脱硝效率, 但 NH₃ 作为一种有毒气体, 在存储和运输过程中如处理不当, 易造成化学事故。CO 同样作为一种还原性气体, 存在于燃煤工业排放的烟气中, 以

收稿日期: 2018-09-11; 修回日期: 2019-03-18

基金项目: 上海张江国家自主创新示范区专项发展资金重点项目 (201609-SJ-C1085-007); 上海工程技术大学研究生科研创新资助项目 (E3-0903-17-01078)

作者简介: 姚佳 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为脱硝催化剂, y_jia016@163.com; 林文松 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为复合材料, 通讯联系人, wslin@sues.edu.cn。

CO 为还原剂可实现 NO_x 和 CO 的同时脱除,从而降低成本。然而在 CO-SCR 反应过程中, O_2 的存在会对催化反应有一定的影响,使催化活性降低,难以在工业中推广和应用,因此目前以 CO 为还原剂的脱硝催化剂研究相对匮乏。

在 SCR 反应中催化剂是核心^[7],由于 TiO_2 本身催化性能良好,而且其比表面积较大以及具有较多的酸位点^[8],因此常选择 TiO_2 作为脱硝催化剂的载体。Ni 和 Cr 作为过渡金属元素,具有优异的氧化还原性能。研究表明,Cr、Ni 元素在 SCR 反应中对脱硝活性起着重要的影响^[9-11]。Thirupathi 等^[12]发现,在 Mn/ TiO_2 催化剂中掺加 Ni 元素可以促进 MnO_2 的生成,提高催化剂的氧化还原能力从而提高脱硝活性。Chen 等^[13]在研究中发现,加入 Ni 后由于 Ni、Ti 和 Mn 之间的相互作用,不仅提高了脱硝效率,而且提高了催化剂的抗 SO_2 中毒性。除此之外,稀土氧化物 CeO_2 化学性质活泼,具有良好的氧化还原性能以及较高的储氧能力,可以提高催化性能^[14-15]。有研究发现,Ce 元素的加入会促进金属氧化物间的相互作用,增加活性位的数量,提高催化剂的氧化还原能力,在 SCR 反应中有着重要的影响^[16-18]。

综上所述,笔者以过渡金属(Ni、Cr)为活性组分负载在 TiO_2 载体上,并掺加稀土元素 Ce 制备出 Ce-Cr-Ni/ TiO_2 蜂窝状脱硝催化剂,通过脱硝效率检测及其表征,研究其 CO-SCR 催化活性以及 Ce 元素对其性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以一定量的四水乙酸镍铵、九水合硝酸铬、六水合硝酸铈为前驱体配制溶液,与钛白粉混合均匀后放入捏合机中,并加入润滑剂、粘结剂、成型剂等其他助剂,经过混捏后使其均匀混合;将混捏均匀的催化剂胚体放在密封的容器中陈腐 1~2 d 后挤压成型,然后在 60°C 下干燥 120 h,最后放入马弗炉于 550°C 焙烧 5 h,得到 $x\text{Ce}-y\text{Cr}-\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 蜂窝状催化剂样品(x 、 y 分别为 CeO_2 和 Cr_2O_3 的质量分数,其中 NiO 的质量分数为 4.5%),催化剂样品的尺寸为 $2.5\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 。

1.2 脱硝效率检测

脱硝反应系统由管式电阻炉、温控仪和固定床反应器 3 部分组成(反应器尺寸为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 6\text{ mm}$),检测时将蜂窝状催化剂填充于反应器中部,

反应器内壁与催化剂间的缝隙用陶瓷纤维棉填充。由管式电阻炉对固定床反应器进行加热,K 型热电偶连接温控仪控制反应温度。采用模拟烟气,由 $500\text{ }\mu\text{g/g}$ NO_x 、 $600\text{ }\mu\text{g/g}$ CO、5% O_2 和平衡气体 N_2 组成,各气体的流量由质量流量计控制。空速为 $6\text{ }000\text{ h}^{-1}$,测试温度范围为 $300\sim 550^\circ\text{C}$ 。脱硝效率检测前先通入模拟气体约 1 h,在之后的每个检测温度点先稳定反应 30 min 后再进行检测分析。进气口和出气口的浓度由烟气分析仪(KiGAZ 法国凯茂仪器有限公司生产)进行检测。脱硝效率计算式为:

$$\text{NO}_x \text{ 转化率} = ([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_{\text{in}} \times 100\%$$

其中: $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 为 NO_x 的进气口浓度; $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 为 NO_x 出气口浓度, $\mu\text{g/g}$ 。

1.3 催化剂的表征

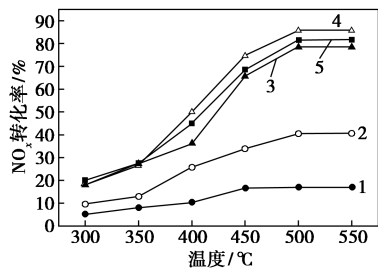
催化剂样品的比表面积和孔容采用北京彼奥德公司生产的 SSA-4200 孔径和比表面积分析仪进行检测。催化剂的晶体结构通过荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行测定。催化剂表面元素的分散度是在 Edax applo xl 能谱仪上得到的 EDS mapping 进行的分析。催化剂各原子的光谱由美国 Thermo 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)进行测定。 H_2 程序升温还原采用美国麦克公司生产的 Auto Chem II 2900 型化学吸附仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的脱硝活性

2.1.1 Cr 质量分数对 NO_x 转化率的影响

固定 Ni 的质量分数为 4.5%,不同 Cr 质量分数的 Cr-Ni/ TiO_2 催化剂的脱硝效率随温度的变化曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,负载不同质量分数的铬元素后,催化剂的脱硝效率整体上得到了不同程度的提高。随着温度的升高,催化剂脱硝效率逐渐增加,当温度达到 500°C 时脱硝效率基本趋于稳定。随着 Cr 质量分数的增加, NO_x 转化率也逐渐增加,当铬的质量分数达到 2.3% 时,催化剂的脱硝效率最高,在 500°C 时得到了 85.9% 的 NO_x 转化率,而仅掺杂 Cr 元素的 $2.3\text{Cr}/\text{TiO}_2$ 催化剂的脱硝效率不理想。继续增加 Cr 的质量分数,脱硝效率有所降低。因此,Ni 为 CO-SCR 反应的主要活性成分,Cr 是以助催化剂的形式存在,其与 Ni 元素之间存在协同作用,从而提高催化活性。

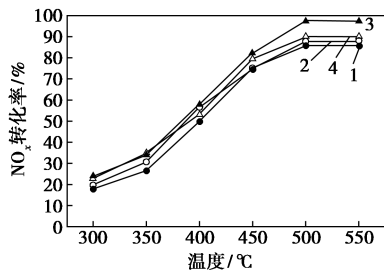


1—2.3Cr/TiO₂; 2—Ni/TiO₂; 3—1.1Ce-Ni/TiO₂;
4—2.3Cr-Ni/TiO₂; 5—3.0Cr-Ni/TiO₂

图1 Cr质量分数对脱硝效率的影响

2.1.2 Ce质量分数对NO_x转化率的影响

稀土元素Ce的掺入对脱硝效率的影响如图2所示。从图2中可以看出,随着温度的升高催化剂的脱硝效率逐渐增大,温度超过500℃时,各催化剂的脱硝效率几乎保持不变。掺入不同质量分数的Ce元素后,催化剂的脱硝效率有着不同程度的提高。掺入0.8%Ce的催化剂的脱硝效率变化不大。当Ce的质量分数达到1.1%时,脱硝效率明显提高,在500℃时脱硝效率达到最高(97.6%)。继续增加Ce的质量分数到1.5%时,催化剂的脱硝效率反而降低。说明适量的Ce有助于催化活性的提高,少量或过量的Ce对脱硝效果影响不大。



1—2.3Cr-Ni/TiO₂; 2—0.8Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂;
3—1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂; 4—1.5Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂

图2 稀土元素Ce质量分数对脱硝效率的影响

2.2 催化剂的比表面积

催化剂的比表面积和孔容如表1所示。由表1可以看出,掺入不同质量分数的稀土元素Ce后,催化剂的比表面积均有相应的增加,但孔容没有明确的变化规律。比表面积的增加有利于增大与气体分子的接触面积,提高气体吸附率,从而增大催化活性。其中0.8Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂催化剂的数值增加最为明显,其比表面积和孔容在所有催化剂中最大,而对于催化活性最好的1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂的比表面积却不是最大的。Ce的加入虽然可以提高比表面积,但由于催化活性还受到多方面因素的影响,

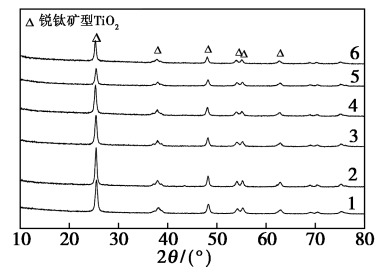
因此催化剂的比表面积对催化活性的影响不是绝对的。

表1 催化剂的比表面积和孔容

催化剂名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(mL·g ⁻¹)
2.3Cr-Ni/TiO ₂	62.620	0.403
0.8Ce-2.3Cr-Ni/TiO ₂	66.152	0.410
1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO ₂	64.004	0.362
1.5Ce-2.3Cr-Ni/TiO ₂	63.991	0.359

2.3 催化剂的XRD分析

各催化剂的XRD图谱如图3所示。由图3可以看出,各催化剂的衍射峰位置基本一致,经过与PDF卡片对比发现,这些特征衍射峰归属于锐钛矿型TiO₂,因此催化剂载体主要以锐钛矿形式存在。掺入Ce元素后,XRD衍射图谱无明显变化,未引起TiO₂晶型的转变。活性组分的衍射峰没有出现,说明他们主要是以无定型或高分散状态存在于催化剂中。掺入Ce后,TiO₂的峰值降低,说明稀土元素Ce的掺入降低了TiO₂的结晶度,起到了细化晶粒的作用。



1—TiO₂; 2—Ni/TiO₂; 3—2.3Cr-Ni/TiO₂;
4—0.8Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂; 5—1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂;
6—1.5Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂

图3 催化剂的XRD图

2.4 EDS mapping分析

从催化剂的EDS mapping图可以看出,1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂表面Ni和Cr元素都以氧化物的形式存在,具有较高的分散性和均匀性。除此之外,Ce元素也均匀地分布在催化剂表面。催化剂中活性组分的高度分散有助于增大与气体分子的接触机会,从而增加反应几率,为催化活性的提高提供有利条件。

2.5 XPS分析

将1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂和2.3Cr-Ni/TiO₂催化剂的Ni元素进行价态分析,结果如图4(a)所示。由图4(a)可以看出,Ni元素2p^{3/2}可分为3个不同

的峰,分别为 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 和卫星峰。2. 3Cr-Ni/TiO₂ 的 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 和卫星峰分别对应 854.6、856.1 eV 和 861.5 eV 处的峰位。1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 催化剂的 3 个峰分别位于 855.2、856.5 eV 和 851.9 eV 处。催化剂中不同价态的元素质量比如表 2 所示。从表 2 中可以看出,掺加稀土元素 Ce 后 1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 和 1. 5Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 催化剂中 Ni^{3+} / Ni^{2+} 的质量比明显增加,从 5.93 分别增加到 11.05、10.01。结合脱硝效率,说明 Ni^{3+} 起主要的催化作用,Ce 的加入促进了 Ni^{2+} 到 Ni^{3+} 的转化,对催化活性的提高有利。

表 2 催化剂中不同价态的元素质量比

催化剂名称	$m(\text{Ni}^{3+})/$	$m(\text{Cr}^{3+})/$	$m(\text{O}_\alpha)/$	$m(\text{Ce}^{3+})/$
	$m(\text{Ni}^{2+})$	$m(\text{Cr}^{6+})$	$m(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$	$m(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$
2. 3Cr-Ni/TiO ₂	5.93	0.69	0.37	—
1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO ₂	11.05	0.75	0.42	0.45
1. 5Ce-2. 3Cr-Ni/TiO ₂	10.01	0.76	0.38	0.40

Cr 2p 的 XPS 谱图如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可以看出,经过分峰处理后可以得到 2 个峰,分别对应 Cr^{3+} (576.8 ~ 577.0 eV) 和 Cr^{6+} (579.0 ~ 579.2 eV)^[19]。由表 2 可以看出, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 的质量比由 0.69 分别增加到 0.75 和 0.76,相对于 Ni 元素来说,掺加 Ce 后对 Cr 元素的价态影响不大,结合脱硝效率发现 Cr 单独存在时催化活性较低,因此 Cr 在催化反应中仅作为助催化剂存在。

催化剂中 O 元素的 XPS 谱图如图 4(c) 所示。由图 4(c) 可以看出,O 1s 存在 2 个峰,分别代表晶格氧(O_β)和表面吸附氧(O_α)。其中 529.0 ~ 529.9 eV 处的峰位代表晶格氧,530.7 ~ 531.6 eV 处的峰位代表表面吸附氧。另外, $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$ 的质量比在 Ce 元素掺加后升高,其中 1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 对应的比值增加明显,由 37.18 升高到 41.92。由于表面吸附氧(O_α)具有较高的迁移率,在氧化反应中较活跃,较高的 O_α 浓度对催化活性的提高有利^[20]。因此,稀土元素 Ce 的掺加提高了 O_α 的浓度,从而提高了催化活性。

1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 和 1. 5Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 催化剂 Ce 3d 的 XPS 谱图如图 4(d) 所示。由图 4(d) 可以看出,Ce 元素为 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 共存的混合态,通过计算峰面积得出 1. 1Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 中 Ce^{3+} 的浓度与 1. 5Ce-2. 3Cr-Ni/TiO₂ 相比较, Ce^{3+} 的存在会引起催化剂表面电荷不均衡以及不饱

和化学键的生产,从而增加催化剂表面化学吸附氧的浓度^[20]。

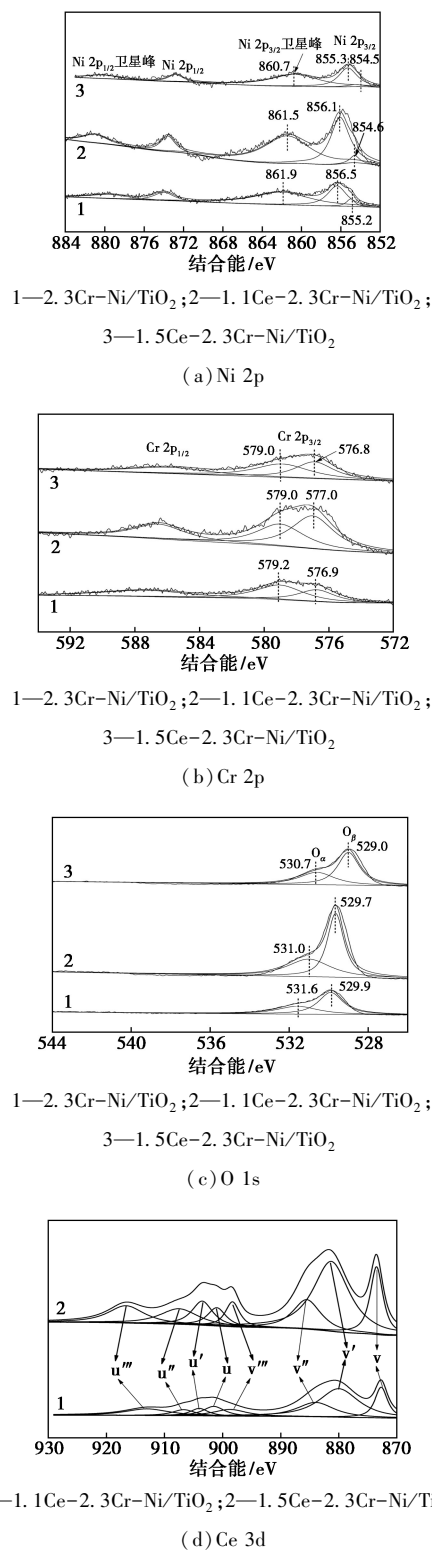
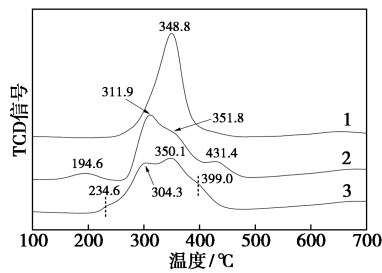


图 4 催化剂的 XPS 谱图

2.6 H₂-TPR 分析

催化剂的氧化还原能力是催化活性的一个影响因素,因此对催化剂进行了 H₂-TPR 分析,结果如

图5所示。由图5可以看出, Ni/TiO₂ 催化剂在348.8℃的位置存在1个还原峰, 归属于Ni³⁺的还原峰。对于催化剂2.3Cr-Ni/TiO₂, Ni³⁺的还原峰(311.9℃)向低温处移动, 194.6℃和351.8℃处的峰分别对应Cr⁶⁺和Cr³⁺的还原峰^[21-22], 431.4℃处的还原峰是由于Cr和Ni元素的相互作用导致的。参加Ce元素后, 催化剂的还原峰位置发生了轻微的偏移。234.6℃和350.1℃处的峰分别对应Cr⁶⁺的还原峰和Cr³⁺的还原峰, Ni³⁺的还原峰出现在304.3℃处, 399.0℃处的还原峰是由于Cr和Ni元素的相互作用导致的。1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂的还原峰位和2.3Cr-Ni/TiO₂催化剂相比向低温处移动, 说明催化剂的氧化还原能力提高, 因此Ce的加入对催化剂的氧化还原能力有利。



1—Ni/TiO₂; 2—2.3Cr-Ni/TiO₂; 3—1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂

图5 催化剂的H₂-TPR谱图

3 结论

制备了Cr-Ni/TiO₂催化剂, 并在此基础上参加稀土元素Ce, 考察了其对CO-SCR催化性能的影响, 主要得出以下结论: Cr-Ni/TiO₂催化剂具有优异的脱硝活性, 适量的Ce元素的参加对脱硝活性有利, 其中1.1Ce-2.3Cr-Ni/TiO₂的脱硝效率最高, 在500℃时达到97.6%。通过一系列的表征发现, Ce元素以Ce³⁺和Ce⁴⁺的混合态存在, 适量Ce元素的加入改善了催化剂的BET比表面积, 促进了活性组分在催化剂表面的高度分散, 提高了催化剂的氧化还原能力以及Ni³⁺和表面吸附氧(O_α)的含量, 从而提高了脱硝活性。

参考文献

[1] Liu Z M, Yang Y, Zhang S X, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn-Ce mixed oxide catalyst at low temperatures [J]. *Catal Today*, 2013, 216: 76-81.
 [2] Liu C, Shi J W, Gao C, *et al.* Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, 522: 54-69.
 [3] 朱小方, 周华兰, 臧涵, 等. SCR 脱除 NO_x 催化剂的研究进展

[J]. *工业催化*, 2017, 25(10): 1-4.
 [4] Liu B T, Huang C J, Ke Y X, *et al.* Enhanced selective catalytic reduction of NO over Mn-Ce catalysts with the acetic-acid-chelated titania support at low temperature [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2017, 538: 74-80.
 [5] Liu J, Li G Q, Zhang Y F, *et al.* Novel Ce-W-Sb mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 401: 7-16.
 [6] Xing Y, Hong C, Cheng B, *et al.* Preparation of Mn-based selective catalytic reduction catalysts by three methods and optimization of process conditions [J]. *Plos One*, 2013, 8(9): 1-10.
 [7] 韦正乐, 黄碧纯, 叶代启, 等. 烟气 NO_x 低温选择性催化还原催化剂研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(3): 320-325.
 [8] 杨永利, 徐东耀, 晁春艳, 等. 负载型 Mn 基低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂研究综述 [J]. *化工进展*, 2016, 35(4): 1094-1100.
 [9] Gao F Y, Tang X L, Yi H H, *et al.* Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. *Chem Eng J*, 2017, 317: 20-31.
 [10] Thirupathi B, Smirmitis P G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures [J]. *Appl Catal B Environ*, 2011, 110: 195-206.
 [11] Sreekanth P M, Peña D A, Smirmitis P G, *et al.* Titania supported bimetallic transition metal oxides for low-temperature SCR of NO with NH₃ [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 6444-6449.
 [12] Thirupathi B, Smirmitis P G. Nickel-doped Mn/TiO₂ as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH₃: Catalytic evaluation and characterizations [J]. *J Catal*, 2012, 288(4): 74-83.
 [13] Chen L Q, Li R, Li Z B, *et al.* Effect of Ni doping in Ni_xMn_{1-x}Ti₁₀ (x=0.1-0.5) on activity and SO₂ resistance for NH₃-SCR of NO studied with in situ DRIFTS [J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3243-3257.
 [14] Jin Q J, Shen Y S, Zhu S M. Effect of fluorine additive on CeO₂ (ZrO₂)/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2016, 487: 401-409.
 [15] Song Z X, Zhang Q L, Ning P, *et al.* Effect of CeO₂ support on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over P-W/CeO₂ [J]. *J Taiwan Ins Chem Eng*, 2016, 65: 149-161.
 [16] Zhang Y P, Guo W Q, Wang L F, *et al.* Characterization and activity of V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NH₃ selective catalytic reduction of NO [J]. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1701-1710.
 [17] Cha W, Ehrman S H, Jurmg J. CeO₂ added V₂O₅/TiO₂ catalyst prepared by chemical vapor condensation (CVC) and impregnation method for enhanced NH₃-SCR of NO_x at low temperature [J]. *J Environ Chem Eng*, 2016, 4: 556-563.
 [18] 王瑞, 归柯庭, 梁辉. Ce 的掺杂对负载型催化剂 LaMnO₃/赤铁矿脱硝性能的影响 [J]. *化工进展*, 2016, 35(b11): 192-199.
 [19] Słoczyński J, Janas J, Machej T, *et al.* Stoch. Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH₃ [J]. *Appl Catal B Environ*, 2000, 24: 45-60.
 [20] 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.
 [21] Chen Z H, Yang Q, Li H, *et al.* Cr-MnO_x mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. *J Catal*, 2010, 276: 56-65.
 [22] Michorczyk P, Ogonowski J, Niemczyk M. Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO₂ [J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, 374: 142-149. ■