

碱土金属对铈钨钛脱硝催化剂活性影响及中毒机制研究

潘国权^{1,2}, 朱中强¹, 王瑞琦¹, 陆一维¹, 王平妹¹, 徐海涛^{2,3*}

(1.江苏环保产业技术研究院股份公司,江苏南京210019;

2.南京工业大学环境科学与工程学院,江苏南京211816;

3.南京杰科丰环保技术装备研究院有限公司,江苏南京211100)

摘要:选取Ca为代表性碱土金属中毒物质,采用浸渍法制备了新鲜CeWTi催化剂和不同Ca负载量的Ca-CeWTi催化剂,通过催化剂脱硝活性测试和NH₃-TPD、H₂-TPR、XPS等表征分析了Ca中毒CeWTi催化剂的脱硝活性变化规律及Ca对CeWTi催化剂的中毒机制。结果表明,Ca中毒后的CeWTi催化剂的催化效率下降程度与Ca负载量呈正相关关系。Ca的引入导致催化剂比表面积、总孔容等物理性质大幅下降,氧化还原性能显著下降,催化剂表面晶格氧的含量降低,同时催化剂酸性位点整体数量减少,这是催化剂性能下降及温度窗口明显向高温段偏移的主要原因。

关键词:烟气脱硝;铈基催化剂;碱土金属;中毒机制

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)06-0195-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.033

Study on impact of alkaline earth metals on activity of CeWTi denitrification catalyst and poisoning mechanism

PAN Guo-quan^{1,2}, ZHU Zhong-qiang¹, WANG Rui-qi¹, LU Yi-wei¹,
WANG Ping-mei¹, XU Hai-tao^{2,3*}

(1.Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology Corporation, Nanjing 210019, China;

2.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

3.Nanjing Gekof Institute of Environmental Protection Technology & Equipment Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: Ca is selected as a representative alkaline earth metal poisoning substance for catalyst, and fresh CeWTi catalysts and Ca-CeWTi catalysts with different Ca loading amount are prepared via impregnation method. The changing rule of denitrification activity of Ca-poisoned CeWTi catalysts and Ca's impact on CeWTi catalysts are analyzed through the catalyst denitrification activity test and the characterization means, such as NH₃-TPD, H₂-TPR and XPS. It is found that the declining degree of catalytic efficiency of CeWTi catalyst after Ca poisoning is positively correlated with Ca loading amount, and the addition of Ca leads to a significant decrease in the physical properties of the catalyst, such as specific surface area and total pore volume, a significant decrease in the redox performance, a decrease in the content of lattice oxygen on the surface of the catalyst, and a decrease in the overall number of acid sites, which are the main reasons for the decrease in the performance of the catalyst and the shift of the temperature window to the high-temperature section.

Key words: flue gas denitrification; Ce-based catalyst; alkaline earth metals; poisoning mechanism

氮氧化物(NO_x)是大气中最主要的污染物之一,其中的一氧化氮(NO)具有致癌性,NO在空气中可进一步被氧化成二氧化氮(NO₂),产生光化学烟雾和酸雨等,对生态环境和人类社会都造成不可忽视的危害^[1-2]。我国是燃煤大国,大气中氮氧化物主要是通过化石燃料燃烧产生的,近年来,建材、水泥、玻璃、垃圾焚烧等非电行业排放的NO_x排放问题也逐渐获得社会各界的关注^[3-4]。

NH₃-SCR技术是烟气脱硝最常见和成熟的技术,其技术核心是催化剂的研发^[5]。目前,钒基催化剂是应用最广泛的催化剂,如目前已经得到工业化应用的V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂,由于V₂O₅自身存在毒性,导致废弃钒基脱硝催化剂存在二次污染问题^[6-9]。稀土基脱硝催化剂在NH₃-SCR反应中表现出优异的催化性能和对环境的无毒性,已成为一种极具应用潜力的环境友好型催化

收稿日期:2025-02-10;修回日期:2025-04-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFB3500600&2021YFB3500605);江苏省重点研发计划项目(BE2022142)

作者简介:潘国权(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事污染治理、环境咨询等方面研究,ecologypan@126.com;徐海涛(1977-),男,博士,教授,研究方向为工业烟气多污染物协同治理等领域,通讯联系人,htxu@njtech.edu.cn。

剂^[10-12]。铈(Ce)基催化剂作为典型的稀土基催化剂,因其主要活性组分二氧化铈(CeO_2)能在氧化和还原条件下在 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间自由转化,形成不稳定氧空位和迁移率较高的晶格氧,具备优秀的催化性能^[13-15]。但是非电行业烟气组分复杂,烟气中常含有水蒸气、重金属、碱/碱土金属等多种污染物,其中,碱土金属(Ca)已被证实极易造成催化剂的中毒失活,从而严重影响脱硝催化剂的使用寿命^[16-19]。因此,探究铈基催化剂在Ca中毒情况下的脱硝性能及研究催化剂的Ca中毒机制显得尤为重要。

目前对于钨基催化剂的碱金属中毒机理,研究人员已经进行了较为充分的研究。王俊杰等^[20]利用浸渍法和气溶胶发生器这2种方法模拟了商用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 CaSO_4 中毒情况,结果表明2种模拟方法制备的 CaSO_4 中毒催化剂都出现了催化剂孔道堵塞的现象,主要发生于孔径小于2.7 nm、大于17.8 nm的孔道,这种现象造成了催化剂的比表面积和孔容变小,此外 CaSO_4 也会削减催化剂酸位的强度和数量,从而阻碍 NH_3 的吸附。Zheng等^[21]也在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂上探讨了CaO掺杂中毒的机理,发现CaO的掺杂会导致催化剂孔容和氧化还原性能的降低,同时也会导致 CaWO_4 的生成,该物质会削弱 WO_3 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化活性的促进作用。针对铈基催化剂的碱土金属中毒情况相关研究还很少,稀土基催化剂作为一种具有广阔应用前景的脱硝催化剂,需要对其中毒机理进行分析,充分了解碱金属负载情况对催化剂寿命的影响,从而为铈基催化剂的工业应用提供理论支撑。

笔者采用浸渍法制备了不同碱土金属(Ca)负载量的典型铈基($\text{Ce-W-O}_x/\text{TiO}_2$)脱硝催化剂以及新鲜无中毒催化剂,考察Ca负载量与催化剂失活程度之间的联系,结合催化剂活性测试结果及对失活程度催化剂的表征分析,探究催化剂碱土金属中毒失活的潜在机理。

1 材料与试剂

1.1 试剂与仪器

偏钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 、一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、二氧化钛(TiO_2)、氯化钙(CaCl_2)、去离子水(H_2O)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$),均为分析纯,使用过程中未经进一步提纯。

电子天平(JJ124B),常熟市双杰测试仪器厂生产;数显恒温磁力搅拌器(HJ-4A),江苏金怡仪器科技有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9053A),上海精宏实验设备有限公司生产;一体式马弗炉(KF1200),南京博蕴通仪器科技有限公司生产;X射线衍射仪(Rigaku D max/RB),日本Rigaku公司生产;手持式烟气分析仪(KM950),英国凯恩国际有限公司生产;扫描电子显微镜(JSM-5900),日本理学株式会社生产;比表面积和孔径分析仪(NOVA touch 3LX),美国康塔仪器公司生产;全自动化学吸附仪(Autochem II 2920),美国Micromeritics公司生产;X射线光电子能谱仪(AXIS ULTRA DLD),英国Kratos公司生产;管式炉(F-1200X),合肥科晶材料技术有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 CeWTi 催化剂的制备

CeWTi催化剂中各元素摩尔比 $n(\text{Ce}):n(\text{W}):n(\text{Ti})=1:1:10$ 。称量硝酸铈10.8555 g、偏钨酸铵6.1590 g、柠檬酸6.1590 g、钛白粉19.9675 g,与偏钨酸铵与柠檬酸质量比为1:1。将偏钨酸铵与柠檬酸溶于水中,再将硝酸铈溶于水中,最后加入钛白粉,充分搅拌均匀后置于烘箱中100℃干燥5 h,再将烘干的样品放入马弗炉中500℃焙烧5 h得到CeWTi催化剂。

1.2.2 xCa-CeWTi 催化剂的制备

以Ca/Ce摩尔比1.13、0.89、0.78、0.66、0.44为基础,其余药品质量与CeWTi催化剂制备方法相同,在硝酸铈溶解环节中同时加入相应质量的氯化钙,充分搅拌均匀后置于烘箱中100℃干燥5 h,再将烘干的样品放入马弗炉中500℃焙烧5 h得到xCa-CeWTi催化剂,其中x表示Ca与Ce元素的摩尔比。

2 实验方法

2.1 催化材料活性评价方法

采用自主试制的固定床催化材料活性评价装置测试催化剂脱硝活性。将催化剂固定于长100 mm、内径8 mm的石英管中。模拟烟气组成为:500 $\mu\text{L/L}$ NH_3 、500 $\mu\text{L/L}$ NO 、5% O_2 、 N_2 作平衡气,气体总流量为400 mL/min,空速为24 000 h^{-1} 。催化反应温度控制装置采用的是三段式的电阻炉并通过程序升温控制系统对催化系统进行温度控制。采用KM950型手持式烟气分析仪测试反应前后烟气中的NO体积分数。一氧化氮(NO)去除效率的计算

式为:

$$\eta = \{[\text{NO}(\text{in}) - \text{NO}(\text{out})] / \text{NO}(\text{in})\} \times 100\%$$

式中: η 为脱除率,%;NO(in)为进口NO体积分数, $\mu\text{L}/\text{L}$;NO(out)为出口NO体积分数, $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

2.2 催化剂的表征分析方法

2.2.1 X射线衍射(XRD)分析

利用Rigaku D max/RB型X射线衍射仪对催化剂物相结构进行分析测试。检测条件为:扫描范围为 $5 \sim 85^\circ$,速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.2.2 比表面积(BET)与孔道结构测试

利用美国康塔仪器公司生产的NOVA touch 3LX高性能三站比表面积和孔径分析仪测试催化剂的比表面积和孔径分布。

2.2.3 催化剂形貌测试(SEM、TEM)

利用日本理学株式会社生产JSM-5900扫描电子显微镜观察其形貌、粒径和晶格条纹。

2.2.4 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)分析

利用美国麦克仪器公司生产的Autochem II 2920全自动化学吸附仪并以 NH_3 为吸收质的程序升温脱附测试分析得到 NH_3 -TPD。将100 mg样品在He气氛下以 500°C 预热1 h,随后冷却到 100°C 。通入2% NH_3 ,He为平衡气,从 50°C 程序升温至 600°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,跟踪检测 NH_3 ,记录脱附曲线。

2.2.5 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)分析

利用美国麦克仪器公司生产的Autochem II 2920全自动化学吸附仪完成 H_2 程序升温还原,还原气体组分为10% H_2/Ar ,程序升温从 $50 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.2.6 X射线光电子能谱(XPS)分析

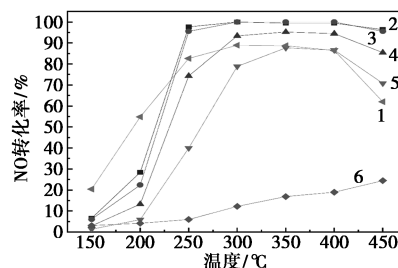
利用英国Kratos公司生产的AXIS ULTRA DLD型X射线能谱分析仪分析测试干燥后的催化剂的表面元素,真空度为 10^{-7} Pa。扣除背景后进行Gaussian-Lorenzian曲线拟合。

3 结果与分析

3.1 催化剂催化性能分析

新鲜CeWTi催化剂和Ca中毒CeWTi催化剂的NO转化率如图1所示。由图1可知,当Ca/Ce的摩尔比小于0.66时,催化剂催化效率在 300°C 时达到最高点,并且在 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 的宽温度范围内表现出接近100%的催化效率,在 400°C 以上的高温段催化效率没有表现出明显的下降,催化剂没有呈现出中毒的趋势。Ca/Ce的摩尔比在0.66~0.89间催

化剂催化效率的变化幅度也很小,但催化效率最高点出现的温度开始呈现出向高温方向移动的趋势,当Ca/Ce的摩尔比从0.89升至1.13的变化幅度最为显著, 300°C 时的催化效率下降幅度达到84.5%,且Ca/Ce摩尔比为1.13时,催化效率最高点的温度有更为显著的右移, $150 \sim 450^\circ\text{C}$ 范围内催化效率始终处于上升趋势,但催化效率始终低于30%,催化剂基本失活。



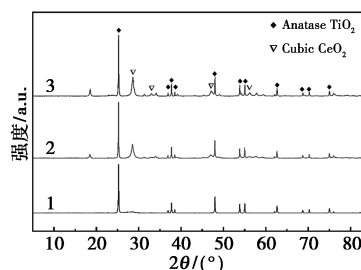
1—CeWTi;2—0.44Ca-CeWTi;3—0.66Ca-CeWTi;
4—0.78Ca-CeWTi;5—0.89Ca-CeWTi;6—1.13Ca-CeWTi

图1 不同Ca负载摩尔分数的CeWTi催化剂的NO转化率

3.2 催化剂表征分析

3.2.1 XRD分析

对不同Ca负载摩尔分数 CaCl_2 的催化剂样品进行了X射线衍射测试,结果如图2所示。从图2中可以看出,负载Ca的CeWTi催化剂在 $5 \sim 85^\circ$ 范围内都出现明显的锐钛矿型 TiO_2 衍射峰(ICDD-PDF 21-1272),而没有出现对应于 WO_x 的衍射峰,说明催化剂中W的氧化物呈无定型态^[22-23]。而随着Ca负载量逐渐增加,CeO₂的衍射峰(ICDD-PDF 34-0394)开始出现,表明Ca的负载使得CeWTi催化剂形成小晶粒CeO₂,结晶度较低。



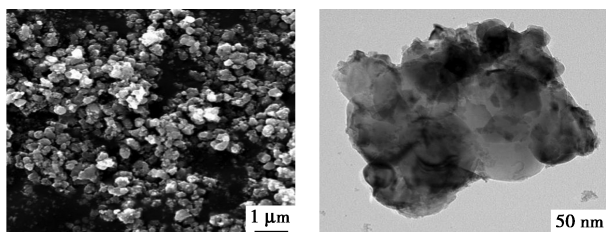
1—CeWTi;2—0.44Ca-CeWTi;3—1.13Ca-CeWTi

图2 CeWTi和Ca-CeWTi催化剂的XRD衍射图谱

3.2.2 SEM、TEM分析

1.13Ca-CeWTi催化剂SEM和TEM如图3所示。从图3(a)中可以看出,负载Ca的CeWTi催化

剂呈现出粒径相近的球形微粒,晶粒尺寸在 0.1~0.4 μm 范围内,表明浸渍方法制备的催化剂各组分弥散度高、分布均匀。从图 3(b)中可以看出,1.13Ca-CeWTi 催化剂表面有较大颗粒团聚,结合前面催化剂结构表征的分析结果,这种团聚是 Ca 负载量过高导致的。



(a) SEM 图 (b) TEM 图

图 3 1.13Ca-CeWTi 催化剂的 SEM 和 TEM 图

3.2.3 BET 分析

不同 Ca 负载量对 CeWTi 催化剂结构的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着 Ca 负载量的增加,催化剂比表面积和总孔容呈减少趋势,平均孔径也有相应的减小,但变化不明显。当 Ca/Ce 的摩尔比为 1.13 时,比表面积的下跌幅度为 59.3%,总孔容的下跌幅度为 50%。结合催化剂的 NO 去除效率,较高中毒程度的 1.13Ca-CeWTi 催化剂表现出明显的中毒现象,而较低中毒程度的 Ca-CeWTi 催化剂活性受影响程度较小。比表面积测试结果表明,过高的 Ca 中毒导致催化剂物理性质发生明显的改变,造成显著的毒害作用。

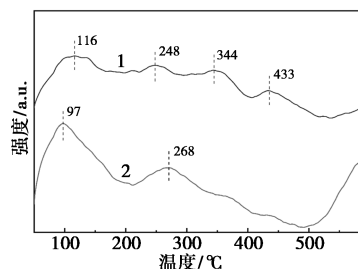
表 1 不同 Ca 负载量的 CeWTi 催化剂的比表面积、孔容、平均孔径

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CeWTi	18.7	0.07	14.22
0.66Ca-CeWTi	12.6	0.05	12.93
1.13Ca-CeWTi	7.4	0.03	12.56

3.2.4 NH₃-TPD 分析

不同 Ca 负载量的催化剂的 NH₃-TPD 测试结果如图 4 所示,其酸位数量如表 2 所示。从图 4、表 2 中可以看出,当 Ca/Ce 的摩尔比为 0.66 时,在 50~500℃ 范围内可观察到 4 个宽峰,当 Ca/Ce 摩尔比上升到 1.13 时,300~500℃ 范围内的峰趋于消失。表明随着 Ca 摩尔分数的增加,部分中等强度的酸性位点被覆盖或改变,导致其不再能在该温度范围内有效地吸附和脱附 NH₃ 分子^[24]。尽管中等

强度酸性位点的数量有所减少,但从整个温度范围来看,酸位总量反而有所增加,这主要归因于在 500~600℃ 范围内产生了新的强酸位点。



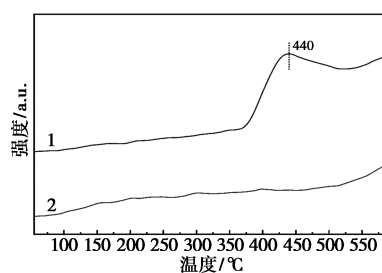
1—0.66Ca-CeWTi; 2—1.13Ca-CeWTi

图 4 不同 Ca 摩尔分数的 Ca-CeWTi 的 NH₃-TPD 谱图

表 2 不同 Ca 负载量的 CeWTi 催化剂的酸位量

样品	酸量/(μmol·g ⁻¹ STP)
0.66Ca-CeWTi	7.31
1.13Ca-CeWTi	12.56

对 2 个负载 Ca 的催化剂进行 H₂-TPR 测试,结果如图 5 所示,其耗氢量如表 3 所示。当 Ca/Ce 的摩尔比为 0.66 时,在 440℃ 有 1 个明显的还原峰,随着 Ca/Ce 的摩尔比升高至 1.13, H₂-TPR 图谱上对应于 440℃ 的还原峰消失,这也表明催化剂的氧化还原性能下降严重^[25]。因此, Ca 中毒的 CeWTi 催化剂脱硝性能下降主要原因之一是其氧化还原性能下降。



1—0.66Ca-CeWTi; 2—1.13Ca-CeWTi

图 5 不同 Ca 含量的 Ca-CeWTi 的 H₂-TPR 谱图

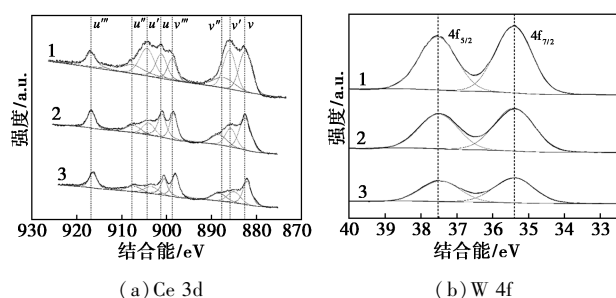
表 3 不同 Ca 负载量的 CeWTi 催化剂的耗氢量

样品	耗氢量/(mmol·g ⁻¹ STP)
0.66Ca-CeWTi	1.01
1.13Ca-CeWTi	0.60

3.2.5 XPS 分析

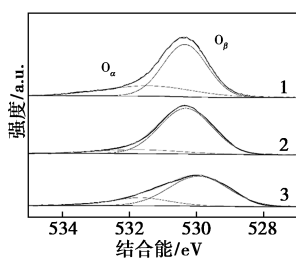
催化剂的 XPS 光谱图如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,3 个负载 Ca 的 CeWTi 催化剂的 Ce 3d

的 XPS 光谱中,每个光谱呈现出 8 个特征峰,其中 u' 和 v' 处的峰归属于 Ce^{3+} , u 、 u'' 、 u''' 、 v 、 v'' 、 v''' 处的峰则归属于 Ce^{4+} [26-27]。随着 Ca 的负载量的升高,特征峰的位置略微向低结合能处位移。当 Ca/Ce 的摩尔比为 0.66 时,尽管催化剂 Ce^{3+} 的含量出现明显的下降,但催化剂催化效率对比无中毒催化剂却基本没有下降,仍然保持着极高的催化效率,因此推测 Ca 对该催化剂中 Ce^{3+} 的含量具有显著的影响,但这种影响不会直接造成催化剂催化效率的明显衰减。



(a) Ce 3d

(b) W 4f



(c) O 1s

1—CeWTi; 2—0.66Ca—CeWTi; 3—1.13Ca—CeWTi

图6 催化剂的 XPS 光谱

从图 6(b) 中可以看出, $W 4f_{5/2}$ 和 $W 4f_{7/2}$ 的峰分别在 37.3~37.5 eV 和 35.2~35.4 eV 左右,可归属于 W^{6+} [28]。图谱中未观察到还原的 W^{6+} 基团,说明催化剂中的 WO_x 为电子给基。同时, Ca 负载的催化剂中的 W 4f 特征峰向低结合能方向偏移,说明催化剂上 W 物种的电子云密度更高,意味着催化剂中 WO_x 向 CeO_2 的电子转移程度降低。

从图 6(c) 中可以看出, 3 个样品的 O 1s 的 XPS 光谱中,每个光谱均表现为单叶状峰且左右不对称,由 2 个明显的特征峰拟合而成[29-30]。当 Ca/Ce 的摩尔比为 0.66 时,化学吸附氧含量下降了 9.4%,下降比例达到 41.2%,此时晶格氧的含量有少许上升,化学吸附氧和晶格氧总量变化不大。表明少量的 Ca 负载会一定程度地减少化学吸附氧的含量,催化剂表面氧物种虽然发生了一定程度的重排,但总体上保持稳定。当 Ca/Ce 的摩尔比进一步增加到 1.13 时,特征峰峰高出现了一个明显的下降,表明化学吸附氧和晶格氧总量有显著下降,值得注意

的是,此时化学吸附氧的含量存在一个回升的现象,这是大量晶格氧的脱出导致的,由此可以推断高摩尔分数 Ca 的负载更多地影响到晶格氧的含量。这一变化导致催化剂表面氧缺陷数量的增加,同时 Ce 3d 向低结合能位移也暗示着催化剂表面的氧缺陷增加,这是由于氧缺陷会引起 Ce 的氧化态降低,因此 Ce 3d 向低结合能位移进一步印证了氧缺陷的增加,这种氧缺陷的增加会导致更多氧空位成为吸附位点,促使周围的原子或分子发生吸附和反应。

4 结论

(1) 随着 Ca 负载量的增加,催化剂的催化效率呈下降趋势,同时催化剂的温度窗口会向高温方向移动。

(2) 在催化剂物理性质方面, Ca 的引入会导致催化剂表面活性组分产生微晶结构,并且催化剂比表面积、总孔容等物理性质会随着毒物负载量的增加而降低,其较高的负载比往往会致催化剂达到饱和负载,造成催化剂比表面积、总孔容大幅下降。

(3) 在催化剂化学性质方面, Ca 的负载会导致催化剂酸性位点整体数量减少,主要形式为减少催化剂表面中强酸性位点数量,强酸性位点数量反而有显著增加。此外, Ca 对氧物种的影响主要表现为显著减少了催化剂表面晶格氧的含量,导致了氧缺陷数量的增加,使一些之前被覆盖的强酸性位点暴露出来,即 500℃ 以上的酸性位点数量增多,促使催化剂温度窗口明显向高温段偏移。

参考文献

- [1] Boningari T, Smirniotis P G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 13: 133-141.
- [2] Ma X T, Zhang T Z, Ji C X, et al. Threats to human health and ecosystem: Looking for air-pollution related damage since 1990[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111146.
- [3] Lu J W, Zhang S K, Hai J, et al. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: A comparison with developed regions[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 170-186.
- [4] Shen W G, Liu Y, Yan B L, et al. Cement industry of China: Driving force, environment impact and sustainable development[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 75: 618-628.
- [5] Shan W P, Song H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4280-4288.
- [6] Liu F D, Shan W P, Shi X Y, et al. Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3

- [J]. Chinese Journal of Catalysis (Chinese Version), 2014, 32 (7): 1113-1128.
- [7] Zhao K, Han W L, Lu G X, *et al.* Promotion of redox and stability features of doped Ce-W-Ti for NH₃-SCR reaction over a wide temperature range [J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 316-322.
- [8] Zhang Q J, Wu Y F, Yuan H R. Recycling strategies of spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 161: 104983.
- [9] Feng Y T. Analysis of new Vanadium-free corrugated plate denitration catalyst technology [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(3): 172-174.
- [10] Khan M N, Han L P, Wang P L, *et al.* SO₂-tolerant NO_x reduction over ceria-based catalysts; Shielding effects of hollandite Mn-Ti oxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125535.
- [11] Adamowska M, Krztoń A, Najbar M, *et al.* DRIFT study of the interaction of NO and O₂ with the surface of Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ as deNO_x catalyst [J]. Catalysis Today, 2008, 137(2): 288-291.
- [12] Wen B, He M Y. Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37(1): 75-82.
- [13] Shan W P, Liu F D, Yu Y B, *et al.* The use of ceria for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1251-1259.
- [14] Chen L, Li J H, Ge M F, *et al.* Enhanced activity of tungsten modified CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. Catalysis Today, 2010, 153(3/4): 77-83.
- [15] Liu X S, Jiang P, Chen Y, *et al.* A basic comprehensive study on synergetic effects among the metal oxides in CeO₂-WO₃/TiO₂ NH₃-SCR catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127833.
- [16] Klimczak M, Kern P, Heinzelmann T, *et al.* High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts-Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1/2): 39-47.
- [17] Zheng Y J, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(3/4): 253-264.
- [18] Lei T Y, Li Q C, Chen S F, *et al.* KCl-induced deactivation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst during selective catalytic reduction of NO by NH₃: Comparison of poisoning methods [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 1-10.
- [19] Wu P J, Tang X G, He Z H, *et al.* Alkali metal poisoning and regeneration of selective catalytic reduction denitration catalysts: Recent advances and future perspectives [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(11): 5622-5646.
- [20] 王俊杰, 张亚平, 王文选, 等. 商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 烟气 SCR 脱硝催化剂 CaSO₄ 中毒机理研究 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7): 888-896.
- [21] Zheng Y, Guo Y Y, Wang J, *et al.* Ca doping effect on the competition of NH₃-SCR and NH₃ oxidation reactions over vanadium-based catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(11): 6128-6136.
- [22] Peng Y, Li K Z, Li J H. Identification of the active sites on CeO₂-WO₃ catalysts for SCR of NO_x with NH₃: An in situ IR and Raman spectroscopy study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140/141: 483-492.
- [23] Geng Y, Huang H L, Chen X L, *et al.* The effect of Ce on a high-efficiency CeO₂/WO₃-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. RSC Advances, 2016, 6(69): 64803-64810.
- [24] Lietti L, Forzatti P, Berti F. Role of the redox properties in the SCR of NO by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts [J]. Catalysis Letters, 1996, 41(1): 35-39.
- [25] Lietti L, Nova I, Forzatti P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2000, 11(1): 111-122.
- [26] 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 Communications, 2008, 9(13): 2217-2220.
- [27] Gupta A, Hegde M S, Priolkar K R, *et al.* Structural investigation of activated lattice oxygen in Ce_{1-x}Sn_xO₂ and Ce_{1-x-y}Sn_xPd_yO_{2-δ} by EXAFS and DFT calculation [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(24): 5836-5847.
- [28] Li C X, Shen M Q, Wang J Q, *et al.* New insights into the role of WO₃ in improved activity and ammonium bisulfate resistance for NO reduction with NH₃ over V-W/Ce/Ti catalyst [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(25): 8424-8435.
- [29] Yang S X, Feng Y J, Wan J F, *et al.* Effect of CeO₂ addition on the structure and activity of RuO₂/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1-3): 222-228.
- [30] 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): 8499-8505. ■