

Ce 掺杂低钒 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂脱除烟气元素汞的研究

万奇, 段雷*, 贺克斌, 陈亮, 李俊华

(清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 制备了 Ce 掺杂的低钒 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂, 在模拟燃煤烟气条件下开展 Hg^0 的脱除实验. 结果表明该催化剂具有很好的 Hg^0 脱除能力, 在 200 ~ 500℃ 的温度范围内能脱除烟气中 95% 的 Hg^0 . 催化剂表征结果表明, 比表面积、孔容和孔径与汞脱除能力没有显著相关性. XPS 的结果表明, 催化剂表面的 Ce 是以 Ce^{4+} 的形式存在, 有利于 Hg^0 的脱除反应. 抗疏抗水实验表明, H_2O 会轻微抑制 Hg^0 的脱除反应, 主要原因是 H_2O 和 Hg^0 在样品表面的竞争吸附; SO_2 会促进 Hg^0 的脱除反应, 原因是 SO_2 能增加样品表面的酸吸附位且增加表面 Hg^0 的吸附量.

关键词: 汞脱除; 铈掺杂; 低钒; 烟气; 吸附

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2800-05

Removal of Gaseous Elemental Mercury over Cerium Doped Low Vanadium Loading $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ in Simulated Coal-Fired Flue Gas

WAN Qi, DUAN Lei, HE Ke-bin, CHEN Liang, LI Jun-hua

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This paper discussed a recent study of mercury removal by gaseous hydrogen chloride over novel Ce doped low vanadium $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts under a bench scale condition. The performances on Hg^0 removal over the catalyst were tested in simulated flue gas with 80-100 $\mu g \cdot m^{-3}$ Hg^0 , 8% O_2 , 10×10^{-6} HCl, 8% H_2O , 800×10^{-6} SO_2 and balanced with N_2 . Results showed that about 95% of Hg^0 could be removed. According to the characterization results, BET surface areas had not significant influence on catalytic performance. XPS results indicated that Ce^{4+} oxide was a mainly form in the catalysts surface, which was beneficial for Hg^0 removal reactions. Water vapor slightly inhibited Hg^0 removal efficiency, due to the competitive adsorption, however, SO_2 promoted the oxidation reactions, resulting in higher removal efficiencies.

Key words: mercury removal; cerium doped; low vanadium; flue gas; adsorption

燃煤电厂是大气中元素汞 (Hg^0) 主要的人为排放源之一^[1], 燃煤排放导致环境大气汞浓度的持续上升已经引起关注^[2, 3]. 我国是世界上最大的燃煤国家, 未来对大气汞污染实施控制将不可避免. 由于我国烟气污染物控制起步较晚, 没有为脱汞预留足够的空间, 利用现有的烟气控制装置除汞是最经济的措施之一, 特别是在脱硝装置中同时脱汞具有重要的现实意义^[4]. 国内外学者对一些 SCR 催化剂的脱汞性能进行了研究, 如 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, Mn/ $\alpha-Al_2O_3$ 和 $Cu_xCo_{3-x}O_4$ 等^[5-7], 然而过渡金属成本较高, 活性组分 V_2O_5 的前驱体毒性非常大, 易对人体和环境产生危害. 本研究在工业脱硝催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 的基础上, 降低 V 的用量, 添加第二助剂 Ce 以制备脱汞催化剂, 具有成本低、毒性小、抗水抗硫性能以及 Hg^0 脱除性能优良等优点.

1 材料与方法

1.1 催化剂样品制备

本研究中的催化剂样品均采用浸渍法制得^[8]. 将一定质量的 TiO_2 (Degussa P25) 粉末添加到 200 mL 预先按比例配好的硝酸铈 [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、仲钨酸铵 [$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$] 和偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 的溶液中得到含沉淀的混合浆液. 该混合浆液超声浸渍 2 h 后磁力搅拌 12 h, 再 110℃ 恒温烘干, 接着在 550℃ 的空气中煅烧 4 h, 常温冷却后过 40 ~ 60 目筛. 样品有 V1W9/Ti、V0.5Ce1W9/Ti、V0.1Ce1W9/Ti、V0.1Ce5W9/Ti 和 V0.1Ce9W9/Ti,

收稿日期: 2010-12-08; 修订日期: 2011-01-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20937002)

作者简介: 万奇 (1981 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为燃煤电厂污染控制技术, E-mail: wanq07@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lduan@tsinghua.edu.cn

金属以氧化物形式存在,元素后面的数字表示质量分数,载体均为 TiO_2 .

1.2 Hg^0 脱除实验

实验系统由烟气模拟、催化转化和检测系统组成. 烟气模拟系统由一根元素汞渗透管 (Hg^0 permeation tube, VICI Corp. 可产生浓度稳定的 Hg^0 蒸气)、标气如 N_2 、 O_2 、 HCl 、 SO_2 和相应的质量流量控制器 (MFC) 组成;催化转化系统是一个垂直放置的石英管反应器(长度 720 mm, 外径 8 mm, 内径 6 mm), 反应器内嵌于一个电加热炉中, 内置的温控仪来控制反应器处于设定的温度. Hg^0 脱除效率在不同温度下(100 ~ 500 $^{\circ}C$) 测试得到. 检测系统是一台 Lumex RA915 + 汞分析仪 (Lumex, Ohio Corp.), 它根据原子吸收光谱的选择性来测定 Hg^0 浓度, 能提供实时 Hg^0 浓度数据. 模拟烟气通过旁路测定 Hg^0 的进口浓度, 一旦达到稳定, 模拟烟气就被转移通过催化剂样品进行测试. Hg^0 的脱除效率 (E_{rem}) 通过进口和出口的 Hg^0 浓度差计算:

$$E_{rem}(\%) = \frac{Hg_{inlet}^0 - Hg_{outlet}^0}{Hg_{inlet}^0} \times 100\%$$

实验气体总流量 500 mL/min, 催化剂质量是 0.2 g, 空速为 100 000 h^{-1} 左右. 混合气体包括 8% O_2 , 10×10^{-6} HCl , $80 \sim 100 \mu g \cdot m^{-3}$ Hg^0 , N_2 为平衡气体. 抗硫抗水性测试另含 800×10^{-6} SO_2 , 8% H_2O .

1.3 催化剂表征

催化剂样品的比表面、孔径分布及孔体积使用美国 Quantasorb NOVA 4000 高速自动比表面与孔隙度分析仪, 在温度为 77 K 时进行测定. 比表面测量范围 $>0.01 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$, 孔径 0.35 ~ 200 nm.

XPS (X 射线光电子能谱) 分析在美国 PHI Quantera SXMTM (ULVAC-PHI, Inc) 型 X 射线光电子能谱仪上进行. 采用位置灵敏度检测器 (PDS), 选用 Al/Mg 双阳极靶, 能量分辨率 0.4 eV, 灵敏度 80 kCPS, 角分辨率为 45° , 分析室真空度为 2.9×10^{-7} Pa. 溅射条件为: 扫描型 Ar⁺ 枪, 面积 8 mm \times 8 mm, 溅射速度约为 4 nm/min, 能量为 3.0 kV, 发射电流为 25 mA. 分析结果均用 C1s 校正.

汞的程序升温脱附 (Hg -TPD) 实验在固定床石英反应器中进行. 预先吸附 24 h Hg^0 蒸气的样品 0.2 g, 通入稳定流速的 N_2 , 使吸附在样品表面的 Hg^0 在程序升温过程中 [$10(^{\circ})/min$] 脱附, 随着温度升高脱附速率增加, 经过一个最大值后脱附完毕而得到 Hg -TPD 曲线. TPD 曲线的形状、峰的大小和

峰高对应的温度等, 与催化剂的表面性质和反应性能有关.

2 结果与讨论

2.1 催化剂负载量对 Hg^0 脱除效率的影响

图 1 显示了 V1W9/Ti 和不同负载 Ce 掺杂的低钒 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂 (V0.5Ce1W9/Ti、V0.1Ce1W9/Ti、V0.1Ce5W9/Ti 和 V0.1Ce9W9/Ti) 随温度变化的 Hg^0 脱除效率曲线. 总的来说, 90% ~ 95% 的 Hg^0 在 200 ~ 400 $^{\circ}C$ 温度区间能被除去, 且掺杂了 Ce 的低钒 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的脱汞效率明显高于 V1W9/Ti 催化剂. 其次, 温度对催化活性的影响有着相同的趋势, 当温度在 100 ~ 400 $^{\circ}C$ 范围内升高时, 高温更有利于 Hg^0 脱除. 温度从 400 $^{\circ}C$ 升高到 500 $^{\circ}C$ 则导致催化活性有所下降, 这是由于未及时转化成 $HgCl_2$ 的那部分 HgO 的热分解所造成^[9, 10]. 另外, Ce 的负载量对脱除效率也有一定的影响, 但没有表现出随含量升高的相关性; 结果表明 5% 的 Ce 负载量时有最优的汞脱除效果, 可能与 Ce 在催化剂表面的分散度不同有关.

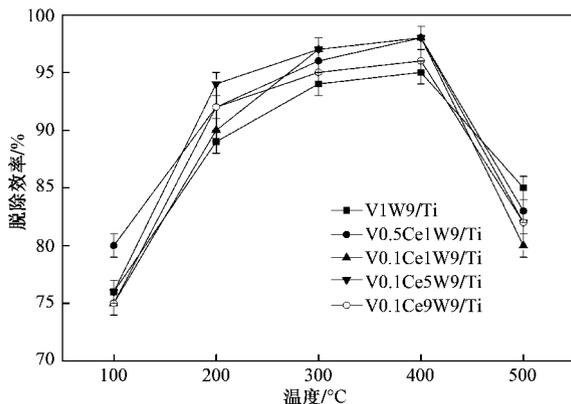


图 1 VW/Ti 和 VCeW/Ti 系列催化剂的 Hg^0 脱除效率

Fig. 1 Hg^0 removal efficiencies over VW/Ti and VCeW/Ti series catalysts

2.2 SO_2 和 H_2O 对 Hg^0 脱除效率的影响

H_2O 和 SO_2 是烟气中对催化剂的活性有重大影响的 2 种组分, 因此对样品的抗水抗硫性的评价显得尤为重要. 以 V0.1Ce1W9/Ti 为例, 分别讨论了 H_2O 和 SO_2 对活性的影响 (图 2). 结果显示, 当 8% 的 H_2O 被引入实验后, 在 100 ~ 300 $^{\circ}C$ 温度范围内, Hg^0 的脱除效率下降了 19% ~ 34%, 仍达到 65% ~ 80%, 而在 300 ~ 400 $^{\circ}C$ 时仅有 10% 左右的下降. 该结果表明 Ce 掺杂的低钒 (V0.1Ce1W9/Ti) 催化剂

有很好的抗硫抗水性. 另外, 当 H_2O 移除以后, Hg^0 的脱除效率可以在短时间内恢复到 95%, 表明此水中毒过程是可逆的.

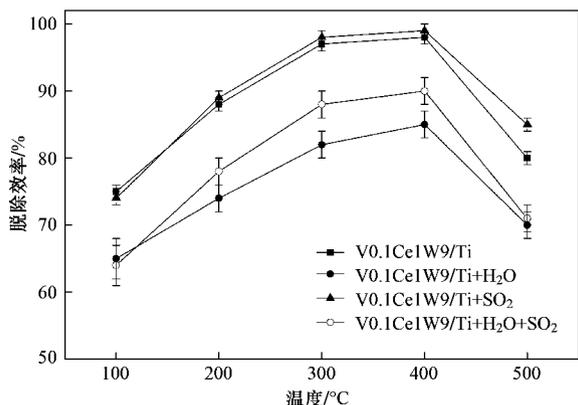


图 2 SO_2 和 H_2O 对 $V0.1Ce1W9/Ti$ 催化剂 Hg^0 脱除效率的影响

Fig. 2 Effects of SO_2 and H_2O on Hg^0 removal efficiencies over $V0.1Ce1W9/Ti$ catalyst

事实上, SO_2 对烟气汞脱除的影响是促进或抑制目前尚无定论^[11, 12], 从本实验结果看, SO_2 对烟气 Hg^0 的脱除有一定的促进. 在低温无水的条件下, SO_2 ($100 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$) 添加后, 催化活性没有明显下降, 而在高温区间甚至有利于 Hg^0 的脱除. 此外, H_2O 和 SO_2 的同时添加实验表明, 较无水条件下总体表现为活性下降, 主要是 H_2O 的抑制和同期 SO_2 的促进所共同作用的结果. 在高温条件下效果表现较为明显. 因此可以初步解释为, 低温时催化活性下降主要是由于 H_2O 覆盖了表面活性中心, 引起活性下降; 当温度升高时, Ce 的氧化物开始起活, 一方面减少 H_2O 的吸附, 另一方面也可能是新的酸吸附位增加了 Hg^0 的吸附^[13].

2.3 表面特征结果

$V1W9/Ti$ 和 Ce 掺杂的低矾系列催化剂 ($V0.5Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce5W9/Ti$ 和 $V0.1Ce9W9/Ti$) 的表面物理特征, 如 BET 比表面积、孔容和平均孔径如表 1 所示. 一般来说, 颗粒的表面特征是决定物理吸附的主要因素, 而吸附性能的提高有利于表面反应的进行. 结果表明, 各催化剂样品的表面特征基本相同, 仅表现出微小的变化. $V1W9/Ti$ 、 $V0.5Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce5W9/Ti$ 和 $V0.1Ce9W9/Ti$ 的比表面积分别为 48.754 、 47.453 、 48.983 、 48.566 和 45.477 $m^2 \cdot g^{-1}$, 减少 V 含量同时添加的 Ce 并没有引起 BET 表面积的较大变化, 仅引起了孔容增加和平均

孔径减小. 其次, Ce 掺杂的低矾催化剂的表面物理特征与 Hg^0 脱除活性也没有明显相关性, 这说明比表面积等物理特征不是影响 Hg^0 脱除的主要因素. 另外, 随着元素 Ce 含量的增加 ($V0.1Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce5W9/Ti$ 和 $V0.1Ce9W9/Ti$), 该系列催化剂的 BET 表面积略有减小, 但是孔容和平均孔径并没有一致的变化.

表 1 $VCeW/Ti$ 催化剂的表面性质

样品	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	孔容 $/cm^3 \cdot g^{-1}$	孔径 $/nm$
$V1W9/Ti$	48.754	0.381	38.590
$V0.5Ce1W9/Ti$	47.453	0.402	36.457
$V0.1Ce1W9/Ti$	48.983	0.391	36.325
$V0.1Ce5W9/Ti$	48.566	0.393	36.549
$V0.1Ce9W9/Ti$	45.477	0.392	36.091

2.4 XPS 结果

$V1W9/Ti$ 和掺杂了不同负载 Ce 的低矾系列催化剂 ($V0.5Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce1W9/Ti$ 、 $V0.1Ce5W9/Ti$ 和 $V0.1Ce9W9/Ti$) 的表面原子浓度 (V 、 Ce 、 W 、 Ti 和 O) 如表 2 所示, $Ce3d$ 、 $O1s$ 、 $W4f$ 和 $Ti2p$ 的 XPS 谱图如图 3 所示.

表 2 VW/Ti 和 $VCeW/Ti$ 系列催化剂的表面原子浓度/%

样品	原子浓度/%				
	V	Ce	W	Ti	O
$V1W9/Ti$	1.45	—	4.49	70.62	23.44
$V0.5Ce1W9/Ti$	0.85	0.39	5.96	71.15	21.65
$V0.1Ce1W9/Ti$	0.23	0.41	5.38	71.93	22.05
$V0.1Ce5W9/Ti$	0.27	1.14	5.15	70.04	23.40
$V0.1Ce9W9/Ti$	0.31	1.18	4.91	71.94	21.66

$Ce3d$ 的 XPS 谱图 [3(a)] 的主要特征显示了催化剂的表面 Ce 是由 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的混合物组成. Benjaram 等^[14] 的研究发现, $Ce3d$ 的谱图可做以下分解: 标记为 u 的峰是 $3d_{3/2}$ 的旋转轨道状态, 标记为 v 的峰是相关的 $3d_{5/2}$. 标记 $u1$ 和 $v1$ 的峰表示 Ce^{3+} 的 $3d^{10}4f^1$ 电子起始状态, 标记 u 、 $u2$ 、 $u3$ 、 v 、 $v2$ 、 $v3$ 的峰表示 Ce^{4+} 的 $3d^{10}4f^0$ 电子. $Ce3d$ 谱图中 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 共同存在于催化剂表面, 说明样品没有被充分氧化. 尽管 Ce^{4+} 具有很强的氧化性, Ce^{3+} 也会在样品表面产生一个强烈的不饱和化学键, 增加化学吸附氧的分布, 因此也有利于表面氧化反应的进行. 谱图的结果还表明 Ce^{4+} 是催化剂的主要形态 (约占 65% ~ 75%), 有研究报道聚合态的 Ce 和单

体 Ce 对 Hg^0 的氧化是有帮助的^[15],因此当高氧化性的 V 被取代后,Ce 和 O 也有利于表面氧化反应进行,表现出等同于 V 的活性水平.

$O1s$ 的 XPS 谱图[3(b)]中 $O1s$ 的峰可分为 2 个:分别是晶格氧 $529.5 \sim 530.5$ eV ($O\beta$) 和化学吸附氧 $531.1 \sim 531.9$ eV ($O\alpha$).随着 V 含量降低和 Ce 含量升高, $O\alpha$ 和 $O\beta$ 的浓度略有增加,这和 Ce3d 的 XPS 图谱信息有很好的相关性. $W4f$ 的 XPS 谱图见图 3(c). 对照 W 元素的 XPS 手册判断,所有的 $W4f_{5/2}$ 峰(约 36.2 eV)可归属为 W 的离子物种,随

着 Ce 的增加被转移到高结合能态,表明 Ce 添加后改变了 W 的化学环境,且在它们之间发生相互作用.

$Ti2p$ 的 XPS 谱图[3(d)]显示 $Ti2p$ 是由 $Ti2p_{1/2}$ 和 $Ti2p_{3/2}$ 双峰组成,结合能分别为 464.6 eV 和 459.1 eV,随着 Ce 的掺杂被转移到较高的结合能态,在 V 和 W 混合浸渍时曾与 TiO_2 载体强相互作用. Ce 的加入阻碍了金属载体相互作用,3 种金属氧化物导致竞争逐渐缓和,因此 W 和 Ce 原子的竞争结果就被 TiO_2 载体强酸中心吸附.

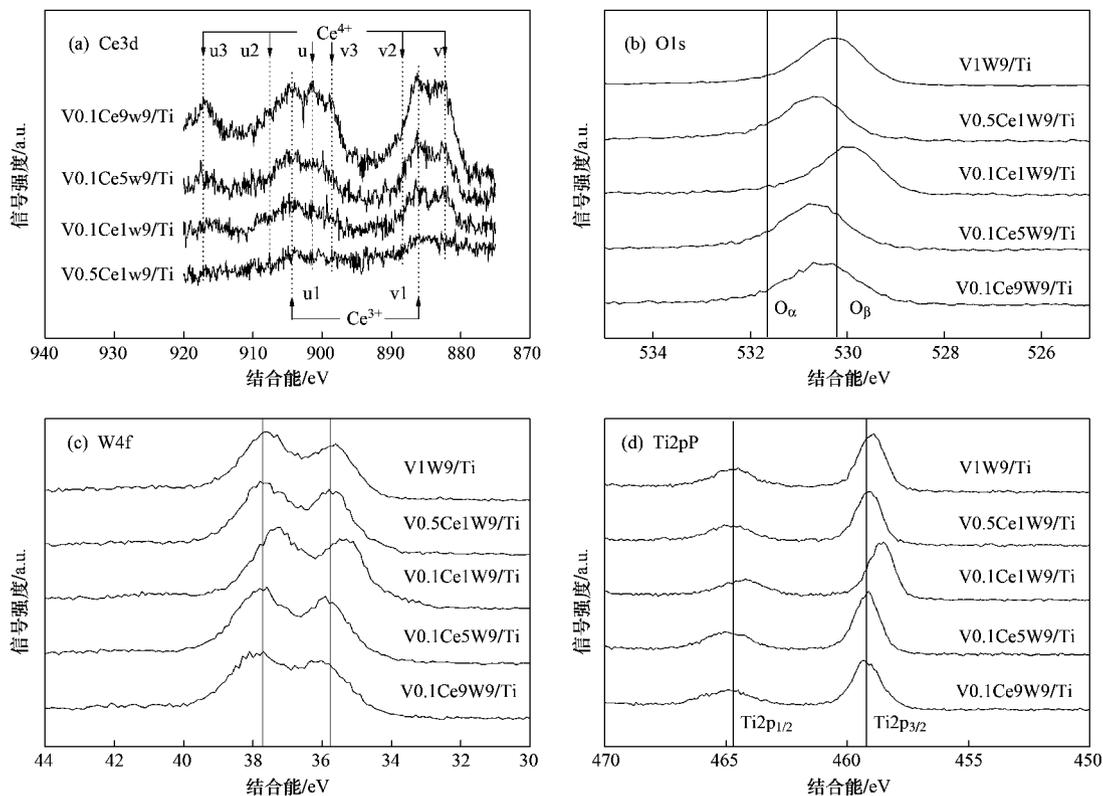


图 3 V1W9/Ti 和 VCeW/Ti 系列催化剂的 XPS 结果

Fig. 3 XPS profiles of V1W9/Ti and VCeW/Ti series catalysts

2.5 Hg-TPD 结果

Ce 掺杂的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 系列催化剂常温脱附 Hg-TPD 曲线如图 4 所示. 以 V1W9/Ti 和 V0.1Ce1W9/Ti 为例,该系列催化剂存在 2 个明显的脱附峰,分别在 110°C 和 260°C 左右,其中低温峰是由于 Hg 的弱吸附物种脱附,高温峰归属于 Hg 的强吸附物种^[16]. 在催化剂表面,吸附物种和吸附量起着重要作用. 实验结果表明 V1W9/Ti 的脱附峰比 V0.1Ce1W9/Ti 略高,脱附量略大,但是低温时略低. 积分结果显示 V0.1Ce1W9/Ti 对 Hg^0 的表面脱附量基本等同于 V1W9/Ti. 从脱附的结果来看,催

化剂对 Hg^0 的吸附和脱除效率有一定的相关性.

图 5 显示了浓度为 800×10^{-6} SO_2 与 Hg^0 混合吸附后,同时脱附的 Hg-TPD 和 SO_2 -TPD 曲线. 结果表明, SO_2 引入后,Hg-TPD 的峰面积略有增加,在低温区域比较明显,因此表明 SO_2 有利 Hg^0 的低温吸附. 这与 SO_2 对催化活性的积极影响一致; SO_2 存在时 V0.1Ce1W9/Ti 可以吸附更多的表面 Hg^0 ,因此可以解释 SO_2 的促进影响. 另外,催化剂对 SO_2 的吸附量较少,且低温高温区间差异性并不明显,这说明温度不是影响 SO_2 吸附的主要原因. 图 5 还显示了 8% H_2O 与 Hg^0 混合吸附后,随温度脱附的 Hg-TPD

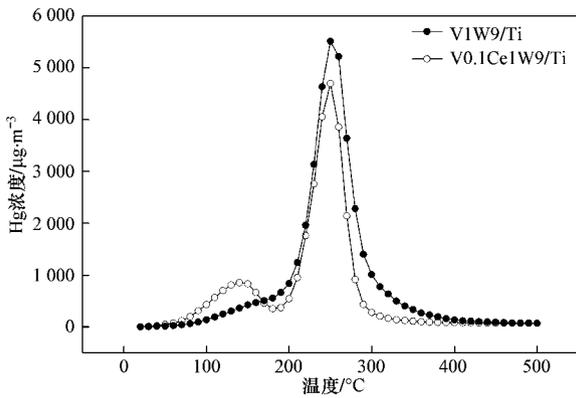


图4 V1W9/Ti 和 V0.1Ce1W9/Ti 催化剂的 Hg-TPD 曲线

Fig. 4 Hg-TPD profiles of V1W9/Ti and V0.1Ce1W9/Ti catalysts

曲线. 结果表明当 H₂O 引入吸附实验后, 在低温区和高温区 Hg⁰ 的脱附峰有明显下降, 说明在低温区间 H₂O (液态) 对 Hg⁰ 脱除实验抑制主要是对催化剂表面覆盖; 而在高温区, 催化剂对 Hg⁰ 的吸附有所减少, 但仍表现出良好的 Hg⁰ 吸附能力, 因此活性的下降原因是 Hg⁰ 的吸附量减少.

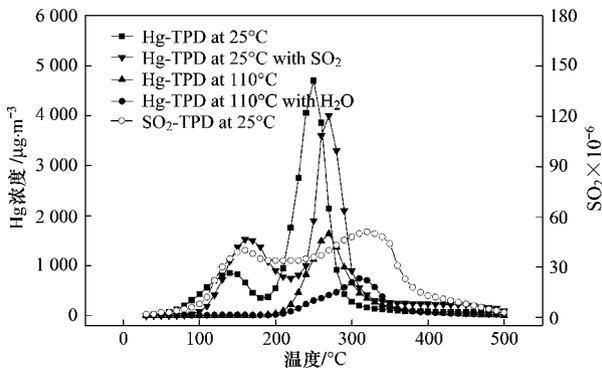


图5 V0.1Ce1W9/Ti 催化剂的不同条件下

Hg-TPD 和 SO₂-TPD 曲线

Fig. 5 Hg-TPD with different conditions and SO₂-TPD over V0.1Ce1W9/Ti catalyst

3 结论

(1) 本实验条件下, 掺杂了 Ce 的低钒 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 系列催化剂能脱除烟气中 95% 左右的 Hg⁰, 同时具有良好的抗硫抗水性.

(2) 表征结果说明, 比表面积、孔容、孔径和 Hg⁰ 脱除能力没有明显相关性. XPS 的结果表明, 催化剂中 65% ~ 75% 的 Ce 是以 Ce⁴⁺ 的形式存在, 这有利于脱除反应的进行.

(3) H₂O 会抑制 Hg⁰ 的脱除反应, 主要原因是 H₂O 和 Hg⁰ 在样品表面的竞争吸附; SO₂ 会促进

Hg⁰ 的脱除反应, 原因是 SO₂ 能增加样品表面的酸吸附位且增加表面 Hg⁰ 的吸附量.

参考文献:

- [1] Pacyna E, Pacyna J, Sundseth K, *et al.* Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (20): 2487-2499.
- [2] Wang S, Zhang L, Li G, *et al.* Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**: 1183-1192.
- [3] 万奇, 冯新斌, 郑伟, 等. 长白山地区大气气态总汞含量的季节性特征研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29** (2): 296-299.
- [4] 况敏, 杨国华, 胡文佳, 等. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望 [J]. *环境科学与技术*, 2008, **31** (5): 66-70.
- [5] Li J, Yan N, Qu Z, *et al.* Catalytic oxidation of elemental mercury over the modified catalyst Mn/alpha-Al₂O₃ at lower temperatures [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44** (1): 426-431.
- [6] Kamata H, Ueno S, Naito T, *et al.* Mercury oxidation by hydrochloric acid over a VO_x/TiO₂ catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9** (14): 2441-2444.
- [7] Mei Z, Shen Z, Zhao Q, *et al.* Removing and recovering gas-phase elemental mercury by Cu_xCo_{3-x}O₄ in the presence of sulphur compounds [J]. *Chemosphere*, 2008, **70** (8): 1399-1404.
- [8] Xi X, Nie Z, Yang J, *et al.* Preparation and characterization of Ce-W composite nanopowder [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, **394** (1-2): 360-365.
- [9] Kamata H, Ueno S, Naito T, *et al.* Mercury oxidation over the V₂O₅-WO₃/TiO₂ commercial SCR catalyst [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47** (21): 8136-8141.
- [10] Pavlish J, Sondreal E, Mann M, *et al.* Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **82** (2-3): 89-165.
- [11] Norton G, Yang H, Brown R, *et al.* Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions [J]. *Fuel*, 2003, **82** (2): 107-116.
- [12] Laudal D, Brown T, Nott B. Effects of flue gas constituents on mercury speciation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65**-**66**: 157-165.
- [13] Chen L, Li J, Ge M, *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.
- [14] Benjaram M, Ataulh K, Yusuke Y, *et al.* Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**: 5162-5167.
- [15] He H, Dai H, Au C. 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.
- [16] Chen L, Li J, Ge M, *et al.* Promotional effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**: 21177-21184.