

文章编号: 0253-2409(2014)06-0751-07

Fe-V/TiO₂催化剂 NH₃选择性催化还原柴油车尾气 NO_x

黄海凤¹, 陈一杰¹, 杨睿¹, 朱秋莲², 卢晗锋²

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江工业大学 化学工程与材料科学学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列不同 Fe/V 比例的 Fe-V/TiO₂ 催化剂, 考察了催化剂在模拟柴油车尾气中催化还原 NO_x 的催化性能。采用 TG、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD 和 Raman 光谱对催化剂进行了表征。结果表明, 当 Fe 引入后, 能显著降低 V₂O₅ 在高温下的挥发, 减轻了钒系催化剂在移动源的生物毒性危害。其中, Fe/V 比为 1:1 (Fe₁-V₁/TiO₂) 的催化剂形成了 FeVO₄ 活性中心, 表现出最好的催化活性, 在 220~420 °C NO_x 转化率可达到 90% 以上。此外, Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂高温热稳定性较好, 并且具有较强的抗硫性能。

关键词: 柴油车尾气; SCR; Fe-V/TiO₂ 催化剂; 抗硫性

中图分类号: X511 **文献标识码:** A

Fe-V/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in diesel exhaust

HUANG Hai-feng¹, CHEN Yi-jie¹, YANG Rui¹, ZHU Qiu-lian², LU Han-feng²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Fe-V/TiO₂ catalysts with different Fe/V molar ratio were prepared by impregnation method. The catalytic activity of selective catalytic reaction (SCR) were evaluated at the simulation of diesel exhaust environment. The samples were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, H₂ temperature programmed reduction, NH₃ temperature-programmed desorption and Raman spectra. It was found that the addition of Fe could obviously decrease the losing of V₂O₅ at high temperature, which greatly decreased the toxicity of the vanadium-based catalysts in mobile sources. Among the synthesized catalysts, the Fe₁-V₁/TiO₂ showed the highest activity with the NO_x conversion efficiency over 90% between 220 °C and 420 °C due to formation of FeVO₄ active sites. Moreover, Fe₁-V₁/TiO₂ exhibited excellent thermal stability at high temperature and sulfur resistance.

Key words: diesel exhaust; SCR; Fe-V/TiO₂ catalysts; sulfur resistance

柴油车凭借良好的动力性、燃油经济性和低 CO、HC 排放等优势在机动车中所占的比例越来越大。然而, 柴油车尾气中高浓度的 NO_x 是其主要的大气污染物, 是造成酸雨、光化学烟雾和人类呼吸道疾病的重要原因^[1~3]。NH₃ 选择性还原法 (NH₃-SCR) 是目前降低柴油车尾气 NO_x 最有效的技术^[4], 其关键在于开发高性能的催化剂。传统的钒基催化剂已被广泛应用于电厂烟气脱硝, 由于 V₂O₅ 在 TiO₂ 载体上可以形成独立的 V⁵⁺ 活性中心, 在 NH₃-SCR 脱硝中显示出高催化活性, 并具有较强的抗硫性^[5]。传统的钒基催化剂虽具有催化活性高、抗硫性能好的优势, 但在降低移动源 NO_x 应用中却存在很多局限性^[6]: 如活性温度窗口窄 (300~450 °C), 难以满足机动车冷启动 (排气温度

较低) 时的 NO_x 净化效率; 最重要的是 V₂O₅ 具有生物剧毒性, 在高温下容易挥发, 不仅降低了催化剂寿命, 而且也成为又一污染源。因此, 开发一种高效、稳定和清洁无毒的催化剂是目前 NH₃-SCR 技术亟待解决的问题。

Fe 作为活性物质在 SCR 中应用研究较多, FeO_x 负载在 ZSM-5、β 分子筛上具有很高的活性^[7], 活性温度窗口也较钒基催化剂宽。Brandenberger 等^[8] 研究表明, Fe 在 SCR 反应中具有多种活性状态。低于 300 °C 反应时, 活性位主要是孤立 Fe³⁺ 物种; 随着反应温度的升高, 低聚 Fe 氧化物团簇和 Fe 氧化物颗粒对 NH₃-SCR 活性的贡献越来越大; 此外, Fe 成本较低。Fe 与 NH₄VO₃ 可以形成多种化合物, 其中, FeVO₄ 作为光催化材料受

收稿日期: 2013-11-14; 修回日期: 2014-02-24。

基金项目: 国家自然科学基金 (21107096); 浙江省重大科技专项 (2007C13042)。

联系作者: 卢晗锋, E-mail: luhf@zjut.edu.cn。

到了广泛的关注^[9],但在SCR反应中研究甚少。

实验以硝酸铁和偏钒酸铵为前驱体,采用液相浸渍法将活性组分负载在TiO₂上制备了一系列Fe-V/TiO₂催化剂,考察催化剂催化活性、热稳定性和抗硫性能,并且通过TG、NH₃-TPD、H₂-TPR和Raman等表征技术来分析讨论Fe在钒基催化剂中的催化作用机制。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取适量的Fe(NO₃)₃·9H₂O溶解于去离子水中,再取适量的NH₄VO₃加入去离子水并加入适量的柠檬酸,60℃水浴搅拌溶解,将两种溶液分别混合配置成Fe/V物质的量比2/1、1/1、1/3的均相溶液。然后往溶液中加入适量的TiO₂粉末(比表面积120 m²/g),于60℃水浴中搅拌2 h,再将混合悬浮液旋转蒸发至干,置于110℃干燥箱中干燥12 h。最后在马弗炉中500℃焙烧5 h得到不同Fe/V比的Fe-V/TiO₂催化剂,活性组分表观质量分数10%。催化剂分别记为Fe₂-V₁/TiO₂、Fe₁-V₁/TiO₂、Fe₁-V₃/TiO₂。

另外采用相同方法制备10%质量分数的V₂O₅/TiO₂和Fe₂O₃/TiO₂催化剂作对比。FeVO₄的制备^[10]是将Fe(NO₃)₃·9H₂O和NH₄VO₃溶液按照Fe:V为1:1的比例混合,旋转蒸干再110℃烘干,并于500℃马弗炉焙烧。

1.2 催化剂的表征

热重(TG)分析采用德国NETZSCH-STA409PC热重仪,以氩气为保护气,升温速率为10℃/min,从30℃升温至900℃。

XRD表征采用瑞士ARL公司SCINTAG XTRA高分辨率多晶X射线衍射仪,Cu靶,Ni滤波,K α 辐射源,管电流50 mA,15°~80°扫描,步幅0.04°。

H₂-TPR测试采用FINE SORB-3010E型程序升温化学吸附仪。称取样品0.2 g,在氩气气氛中(30 mL/min)150℃预处理30 min,降至80℃,5% H₂(氩气载气,30 mL/min)气氛下从80℃升至750℃,TCD检测,记录电信号。程序升温脱附(NH₃-TPD)在同一仪器上进行,称取0.2 g样品,先在高纯He中加热到400℃并预处理1 h,再降至50℃,通NH₃吸附1 h后,再用He恒温吹扫1 h,最后以10℃/min速率升温至900℃,热导检测器测量脱附的NH₃(柱温恒定60℃),记录电信号。

Raman分析采用JY/Horiba Lab Ram HR

Raman进行定性分析,激光波长为531.95 nm,采用CCD检测器。

1.3 催化剂的活性评价

用连续流动固定床反应装置测定催化剂脱除NO_x的活性。活性评价前,对催化剂进行焙烧活化。将催化剂研磨、压片,筛分成20~30目颗粒,在反应管中部填充0.3 g催化剂。烟气模拟系统以钢瓶气模拟柴油车尾气烟气组成,控制气体总流量为500 mL/min,其中NH₃和NO浓度均为0.05%、O₂为5%(体积分数)、SO₂为0.01%(抗硫性测试中),其余为N₂。空速为1×10⁵ mL/(h·g)。烟气分析检测采用德国TESTO350-XL烟气分析仪,每次改变测试条件,待示数稳定20 min后记录数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价

图1为各催化剂上的NH₃-SCR反应活性。

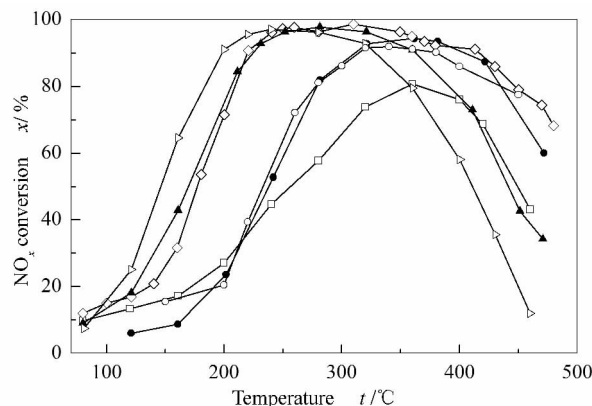


图1 不同催化剂的催化活性

Figure 1 Catalytic activity of different catalysts

$\varphi(\text{NO}) = \varphi(\text{NH}_3) = 0.05\%$; $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$;

GHSV = 1×10^5 mL/(h·g)

□: Fe₂O₃/TiO₂; ●: Fe₂-V₁/TiO₂; ◇: Fe₁-V₁/TiO₂;
▲: Fe₁-V₃/TiO₂; ▷: V₂O₅/TiO₂; ○: V₂O₅-WO₃/TiO₂

由图1可知,NO_x转化率曲线呈现中间高两头低,其中,Fe₁-V₁/TiO₂催化剂活性温度窗口最宽,在220~420℃下NO_x转化率达到90%以上,最高转化率达到97%;V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂活性温度窗口在300~450℃转化率在79%~91%,而低温段NO_x转化率较低,因此,难以适用于柴油机的冷启动阶段;V₂O₅/TiO₂低温段活性较好,但温度窗口较窄(180~300℃),当温度在300℃以上时,活性开始迅速下降,这是由于氨氧化反应所导致的。当V₂O₅/TiO₂催化剂引入Fe后,催化剂温度窗口明显往高温方向偏移:Fe₁-V₃/TiO₂活性温度窗口

在 200 ~ 350 °C, 比 V₂O₅/TiO₂ 窗口提高了 50 °C; Fe₂-V₁/TiO₂ 窗口温度则变窄(300 ~ 420 °C) 并且向高温移动。当 Fe 全部取代 V 后形成的 Fe₂O₃/TiO₂ 其活性出现了明显下降, 360 °C 才达到 80% 的转化率。因此在 SCR 催化反应中 V₂O₅ 的催化

作用是非常显著的。Fe-V/TiO₂ 催化剂中 Fe-V 活性组分的共同存在是其高活性和宽温度窗口的关键因素。其中 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂温度窗口最宽, 活性表现最好。

图 2 为催化剂抗硫性测试。

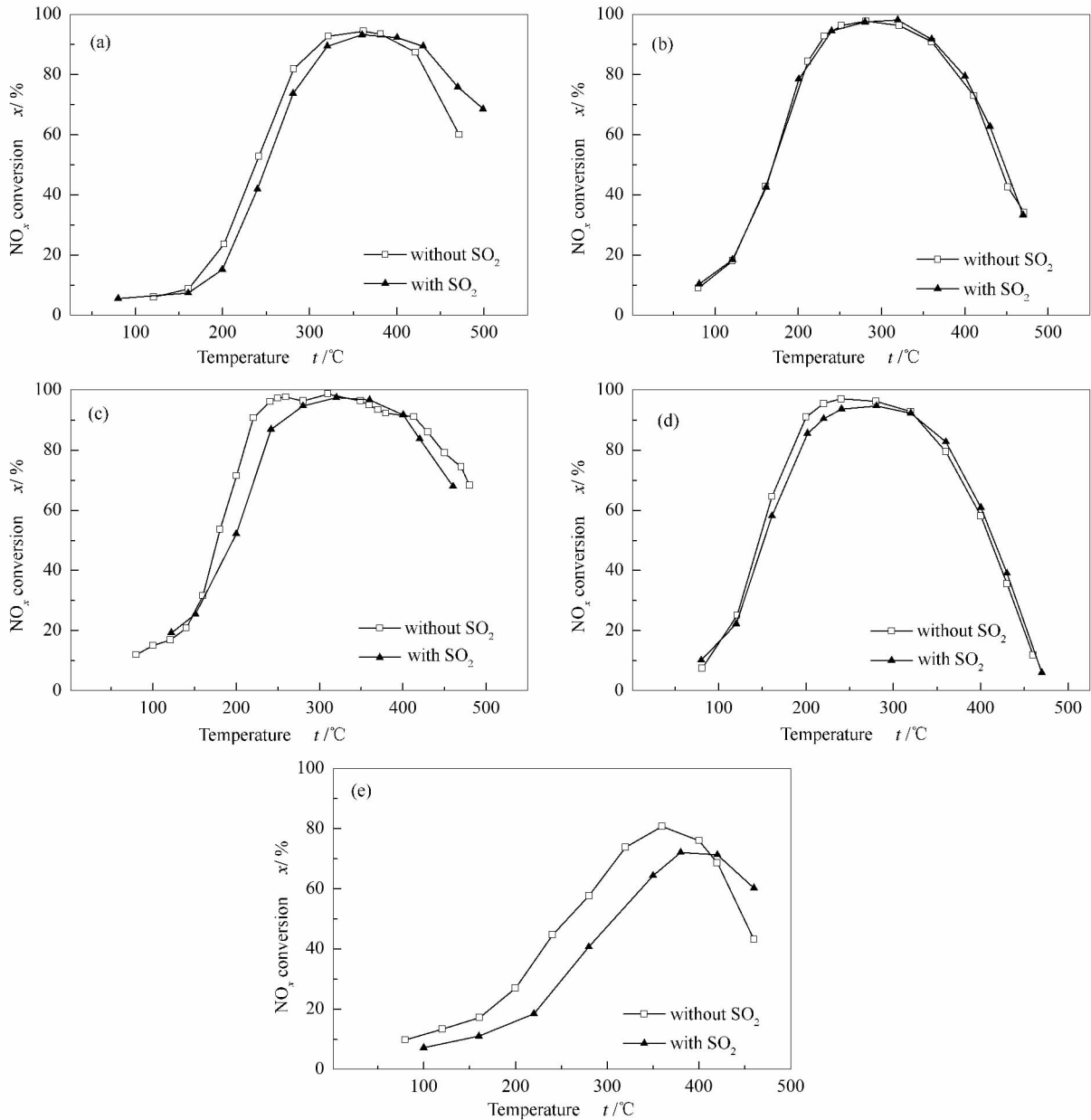


图 2 SO₂ 对催化剂 NO_x 转化率的影响

Figure 2 Effect of SO₂ on NO_x conversion

(a): V₂O₅/TiO₂; (b): Fe₂-V₁/TiO₂; (c): Fe₁-V₁/TiO₂; (d): Fe₁-V₃/TiO₂; (e): Fe₂O₃/TiO₂
 φ(NO) = φ(NH₃) = 0.05%; φ(O₂) = 5%; φ(SO₂) = 0.01%; GHSV = 1 × 10⁵ mL/(h·g)

由图 2 可知, Fe-V/TiO₂ 系列催化剂表现出优异的抗硫性, 在通 SO₂ 的条件下, NO_x 转化率只出现了略微下降。而 Fe₂O₃/TiO₂ 在通 SO₂ 条件下, NO_x 转化率则出现明显的下降。V₂O₅ 是 SO₂ 的氧

化催化剂, 催化剂表面 V₂O₅ 是抗硫性优异的关键因素^[11]。

图 3 为 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂的抗硫稳定性测试。由图 3 可知, 前 30 min 在不通 SO₂ 情况下, 催化剂活性基本保持不变。当通入 0.01% SO₂ 260、

300 °C 下的催化剂活性出现略微下降, 260 °C 活性从 97% 下降到 92%, 但此后 6 h 转化率基本维持在 92%; 300 °C 时催化剂活性受 SO₂ 影响较小, 基本稳定在 95%; 当温度升高到 350 和 400 °C 时, 催化剂活性有一定幅度的下降, 350 °C NO_x 转化率从 94% 下降到 82% 并一直稳定在 81% 以上; 400 °C NO_x 转化率从 90% 下降到 81%, 之后也一直稳定在 80% 以上; 当温度提高到 450 °C, 催化剂的活性才有了显著降低, 且 6 h 后停止通入 SO₂, 催化剂活性均能得到恢复。因此, Fe-V/TiO₂ 系列催化剂在 SO₂ 存在下能保持较高的催化活性。

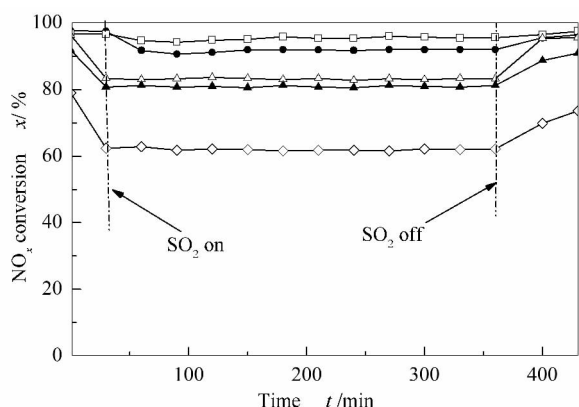


图3 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂抗硫稳定性测试

Figure 3 NO_x conversion of

Fe₁-V₁/TiO₂ in the presence of SO₂

$\varphi(\text{NO}) = \varphi(\text{NH}_3) = 0.05\%$; $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$;

$\varphi(\text{SO}_2) = 0.01\%$; GHSV = 1×10^5 mL/(h·g)

●: 260 °C; □: 300 °C; △: 350 °C; ▲: 400 °C; ◇: 450 °C

2.2 催化剂的热稳定性

在高温下 (>550 °C), 钒系催化剂中 V₂O₅ 容易挥发, 为考察催化剂在高温下是否有物质挥发, 对

催化剂进行热重分析。图4为不同催化剂的TG曲线。由图4可知, 30~200 °C 出现的失重峰是由于催化剂的脱水造成的^[12]。600~700 °C 出现的失重峰为催化剂挥发造成的失重。商用钒钨钛催化剂质量损失最为明显, 热稳定性较差, 这也是其不能实际应用于柴油机 NO_x 净化系统的原因之一。图4中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂在 670~700 °C 出现了一个较陡的失重峰, 质量损失达 1.8%。而随着 Fe 的加入, 失重量明显减少, 600~700 °C 时, Fe₁-V₃/TiO₂ 失重量下降到 1.2%, Fe₁-V₁/TiO₂、Fe₂-V₁/TiO₂ 在此温度范围内几乎没有出现失重, 说明催化剂具有较好的热稳定性。Fe 的引入不仅拓宽了催化剂活性温度窗口, 而且可以有效降低 V₂O₅ 的挥发。

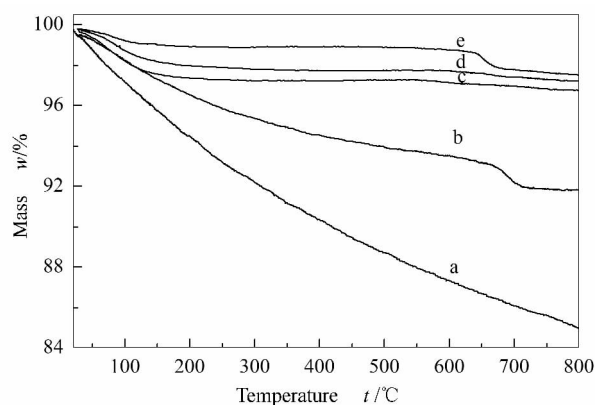


图4 不同催化剂的TG曲线

Figure 4 TG curves of the catalysts

a: V₂O₅-WO₃/TiO₂; b: V₂O₅/TiO₂;

c: Fe₁-V₁/TiO₂; d: Fe₂-V₁/TiO₂; e: Fe₁-V₃/TiO₂

2.3 催化剂的XRD表征

图5为催化剂的XRD谱图。

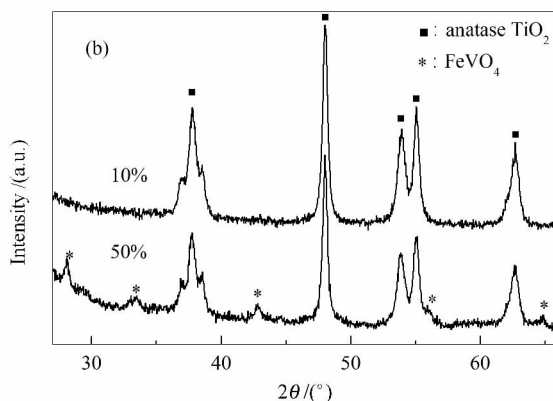
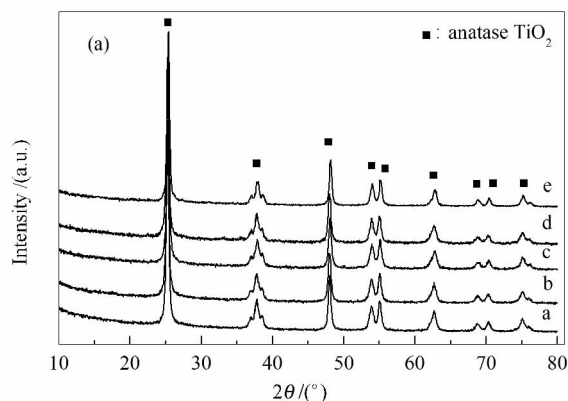


图5 催化剂的XRD谱图

Figure 5 XRD patterns of (a) the catalysts and (b) x% Fe₁-V₁/TiO₂ catalysts

a: Fe₂-V₁/TiO₂; b: Fe₁-V₁/TiO₂; c: Fe₁-V₃/TiO₂; d: Fe₂O₃/TiO₂; e: V₂O₅/TiO₂

由图5可知, 催化剂呈现了单一的锐钛矿型

TiO₂ 晶型衍射峰, 相比于金红石型 TiO₂, 锐钛矿型

的 TiO₂ 载体更有利于活性物质的分散,能提高催化剂的脱硝活性^[13,14]。图 5(a) 未出现 Fe 和 V 氧化物的晶相,表明 Fe-V/TiO₂ 系列催化剂中 Fe 和 V 活性组分在催化剂表面呈无定形态或高度分散^[10]。

为了探明表面 Fe-V 氧化物存在的晶相结构,制备了高负载量的 50% Fe₁-V₁/TiO₂ 作为对比催化剂,并进行了 XRD 表征。图 5(b) 为 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂不同活性负载量 XRD 谱图,当活性组分负载量由 10% 增加到 50% 时,锐钛矿 TiO₂ 的晶型衍射峰强度减弱。通过放大可以观察到,50% 负载量的曲线在 28°、34°、43°、57° 和 65° 附近出现了晶型衍射峰,通过与 PDF#38-1372 标准卡对比发现,这些晶型衍射峰为 FeVO₄ 的晶型衍射峰。当催化剂负载量只有 10% 时,FeVO₄ 可能作为活性物质均匀地分散在 TiO₂ 表面;当负载量增加到 50% 后,形成了 FeVO₄ 晶相。由此可说明,在 TiO₂ 载体表面 Fe 和 V 发生相互作用,以 FeVO₄ 形式存在。当负载量较低时,Fe、V 氧化物以高分散状态分布在锐钛矿的 TiO₂ 载体表面;负载量较高时,会形成 FeVO₄ 晶相分散在 TiO₂ 表面。

2.4 催化剂的 Raman 表征

为进一步验证 Fe 和 V 在载体表面的存在结构,对催化剂同时进行了 Raman 表征。图 6 为 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂和标准 FeVO₄ 样品的拉曼光谱对比。

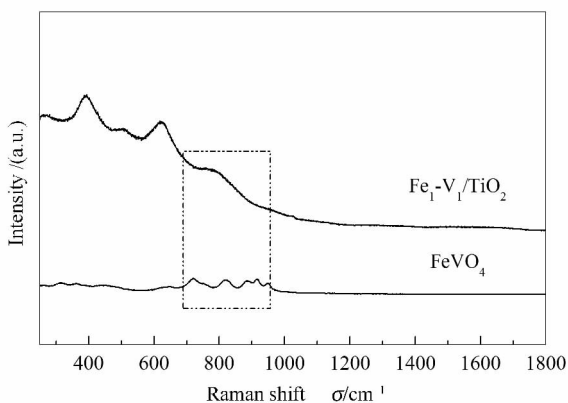


图 6 Fe₁-V₁/TiO₂ 催化剂和 FeVO₄ 的拉曼光谱谱图
Figure 6 Raman profiles of Fe₁-V₁/TiO₂ and FeVO₄

由图 6 可知,在 420 和 650 cm⁻¹ 附近出现的特征峰为 TiO₂ 锐钛矿特征峰;图 6 中 FeVO₄ 谱图 700 ~ 980 cm⁻¹ 出现的特征峰归为 FeVO₄ 中 Fe-O-V 键的伸缩振动^[15],而 Fe₁-V₁/TiO₂ 在 800 cm⁻¹ 附近也出现较明显的 FeVO₄ 特征峰,说明 Fe₁-V₁/TiO₂ 中表面存在 FeVO₄,Fe₁-V₁/TiO₂ 谱

图中 FeVO₄ 特征峰有所减弱,这可能是受到载体 TiO₂ 的影响。文献^[16]表明,FeVO₄ 中 Fe 以 +3 价与 +5 价的 V 形成了 Fe-O-V 稳定结构,Fe³⁺ 和 V⁵⁺ 能同时参与氧化还原反应。

2.5 催化剂的 H₂-TPR 表征

图 7 为 Fe₁-V₁/TiO₂、Fe₂O₃/TiO₂ 和 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图 7 可知,3 种催化剂都显示了单一的还原峰,Fe₁-V₁/TiO₂ 的还原峰没有发生分离,说明 Fe 和 V 在 Fe₁-V₁/TiO₂ 中以一种晶相 FeVO₄ 存在,而没有出现 Fe₂O₃ 和 V₂O₅ 特征峰。FeVO₄ 中 Fe 和 V 形成了 Fe-O-V 的结构,使得 Fe₁-V₁/TiO₂ 氧化还原性能明显高于 Fe₂O₃/TiO₂ 和 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,从而加快了 SCR 的反应速率,并且拓宽了低温活性窗口。

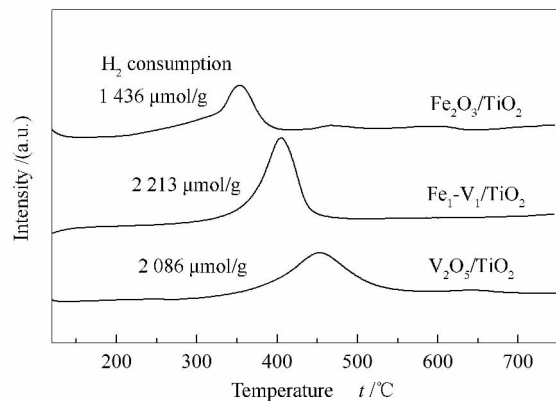


图 7 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 7 H₂-TPR profiles of the catalysts

根据图 7 中 H₂ 消耗量计算结果,Fe₂O₃/TiO₂ 为 1 436 μmol/g,V₂O₅/TiO₂ 为 2 086 μmol/g,而 Fe₁-V₁/TiO₂ 的 H₂ 消耗量达到 2 213 μmol/g,活性氧数量相比有了显著提高,可以为 SCR 反应提供更多的活性氧。

2.6 催化剂的 NH₃-TPD 表征

催化剂的表面酸性对 NH₃-SCR 反应至关重要,实验对催化剂进行了 NH₃-TPD 表征,见图 8。由图 8 可知,催化剂在 160 ~ 400 °C 均出现明显的 NH₃ 脱附峰,对应的为催化剂的弱酸位点,高于 600 °C 出现的脱附峰对应的为催化剂的强酸位点。由 Fe₁-V₁/TiO₂ 谱图看出,Fe 的加入增强了催化剂在弱酸位上的 NH₃ 脱附峰,且酸量高于 V₂O₅/TiO₂ 和 Fe₂O₃/TiO₂ 催化剂,而强酸位的脱附峰则明显弱于 V₂O₅/TiO₂ 和 Fe₂O₃/TiO₂ 催化剂。弱酸在 NH₃-SCR 反应中起到关键的作用,NH₃ 在弱酸上形成的 NH₄⁺ 在 SCR 反应中更易于脱附与活化^[17];而催化剂表面出

现的强酸则不利于氨的脱附^[18]。在 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂中 Fe 和 V 相互作用形成的 FeVO_4 为催化剂提供了更多的弱酸位点,因此 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 在活性上表现更为优异。

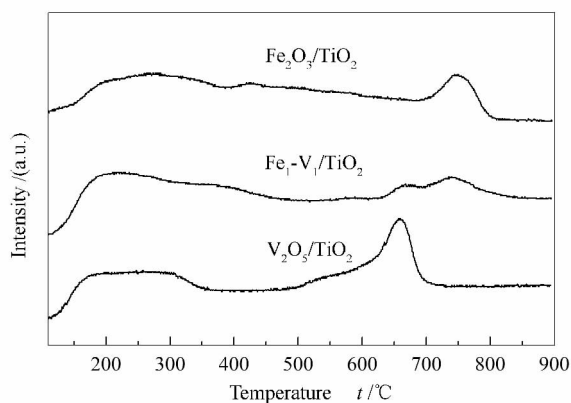


图8 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图
Figure 8 NH_3 -TPD profiles of the catalysts

2.7 水蒸气对催化剂性能的影响

在实际应用中,柴油机尾气中水蒸气的存在会对催化剂性能造成一定的影响,因此,实验进一步研究了水蒸气对催化剂性能的影响。

图9为 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 在含适量水蒸气和不含水蒸气条件下活性测试对比。

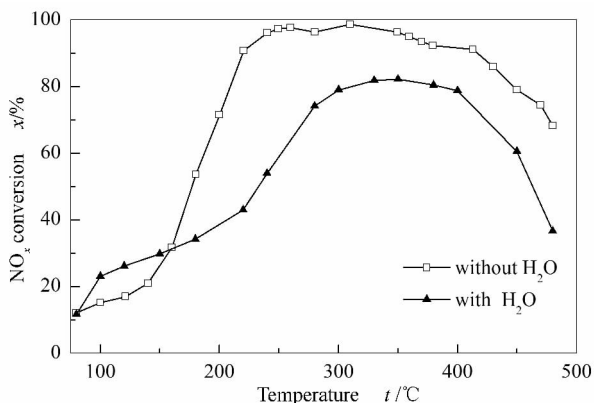


图9 水蒸气对 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化活性的影响
Figure 9 Influence of the existence of vapor on catalytic activity

由图9可知,水蒸气的存在对 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化活性有较大的影响,260 °C时 NO_x 的转化率降为61%,350 °C为最佳催化活性温度,转化率为79%。

图10为 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂在水蒸气条件下抗硫稳定性测试,对比图3不含水蒸气条件下抗硫稳定性测试结果可以得出,水蒸气对 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 的抗硫稳定性也有一定的影响,但在260~400 °C,催化剂活性基本能达到70%以上。针对上述研究,可以看出,催化剂在抗水蒸气性能上还有一定缺陷,在后续的实验中将设法进一步提高催化剂的抗水蒸气性能。

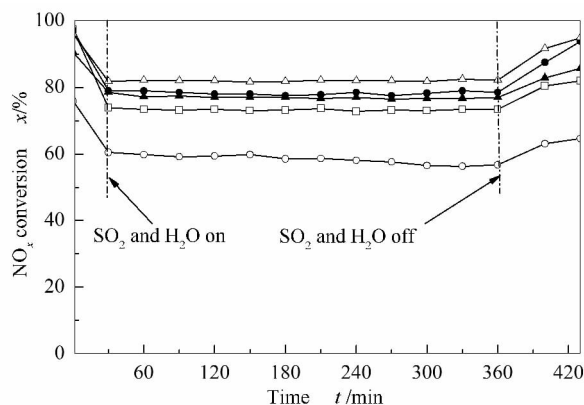


图10 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 在水蒸气和 SO_2 存在条件下催化剂稳定性测试
Figure 10 NO_x conversion of $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ in the presence of H_2O and SO_2

□: 260 °C; ●: 300 °C; △: 350 °C; ▲: 400 °C; ○: 450 °C

3 结论

在 $\text{Fe-V}/\text{TiO}_2$ 催化剂中引入 Fe 后明显地减弱了 V_2O_5 的挥发性,显著降低了钒系催化剂在移动源 NO_x 净化过程中所产生的生物毒性。其中,Fe/V 比为 1:1 的 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂活性表现最佳,在220~420 °C转化率达90%以上。并且 $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂具有优异的抗硫性能。Fe 与 V 相互作用能形成稳定的 FeVO_4 ,具有更好的氧化还原性能,能为催化剂提供更多的弱酸位点。因此, $\text{Fe}_1\text{-V}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂在净化柴油车尾气 NO_x 应用中极具潜力。

参考文献

- [1] FU M, GE Y, WANG X, TAN J, YU L, LIANG B. NO_x emissions from Euro IV busses with SCR systems associated with urban, suburban and freeway driving patterns[J]. *Sci Total Environ*, 2013, **452**: 222-226.
- [2] PE A, UPHADE B S, SMIRNIOTIS P G. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals[J]. *J Catal*, 2004, **221**(2): 421-431.
- [3] MA L, CHENG Y S, CAVATAIO G, MCCABE R W, FU L X, LI J H. Characterization of commercial Cu-SSZ-43 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH_3 -SCR of NO_x in diesel exhaust[J]. *Chem Eng J*, 2013, **225**: 323-330.
- [4] HUANG H F, JIN L L, LU H F, YU H, CHEN Y J. Monolithic Cr-V/TiO₂/cordierite catalysts prepared by in-situ precipitation and impregnation for low-temperature NH_3 -SCR reactions[J]. *Catal Commun*, 2013, **34**: 1-4.

- [5] BUSCA G, LUCA L, RAMIS G, BERTI F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **18**(1/2): 1-36.
- [6] LIU F D, SHAN W P, SHI X Y, ZHANG C B, HE H. Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(7): 1113-1128.
- [7] APOSTOLESCU N, GEIGER B, HIZBULLAH K, JAN M, KURETI S, REICHERT D, SCHOTT F, WEISWEILER W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **62**(1/2): 104-114.
- [8] BRANDENBERGER S, KRCHER O, TISSLER A, ALTHOFF R. The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **95**(3/4): 348-357.
- [9] MORTON C D, SLIPPER I J, THOMAS M J K, ALEXANDER B D. Synthesis and characterisation of Fe-V-O thin film photoanodes [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2010, **216**(2/3): 209-214.
- [10] LIU F D, HE H, LIAN Z H, SHAN W P, XIE L J, ASAKURA K, YANG W W, DENG H. Highly dispersed iron vanadate catalyst supported on TiO₂ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *J Catal*, 2013, **307**: 340-351.
- [11] 黄海凤, 金丽丽, 张宏华, 俞河, 卢晗锋. 高抗硫性的铜钒钛低温 SCR 脱硝催化剂的制备表征及催化活性 [J]. *高校化学工程学报*, 2013, **27**(4): 722-728.
(HUANG Hai-feng, JIN Li-li, ZHANG Hong-hua, YU He, LU Han-feng. Preparation and Characterization of Cu-V/TiO₂ catalysts with strong resistance to SO₂ for low-temperature SCR of NO_x [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013, **27**(4): 722-728.)
- [12] MARTIN J, AVILA P, SUAREZ S, YATES M, MARTINROJO A, BARTHELEMY C, MARTIN J. Influence of support acid pretreatment on the behaviour of CoO_x/γ-alumina monolithic catalysts in the CH₄-SCR reaction [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **67**(3/4): 270-278.
- [13] ETTIREDDY P R, ETTIREDDY N, MAMEDOV S, BOOLCHAND P, SMIRNIOTIS P G. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **76**(1/2): 123-134.
- [14] UDDIN M A, SHIMIZU K, ISHIBE K, SASAOKA E. Characteristics of the low temperature SCR of NO_x with NH₃ over TiO₂ [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **309**(1/2): 178-183.
- [15] POIZOT P, LARUELLE S, TOUBOUL M, TARASCON J. Wet-chemical synthesis of various iron(III) vanadates(V) by co-precipitation route [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, **6**(1): 125-134.
- [16] HGGBLAD R, MASSA M, ANDERSSON A. Stability and performance of supported Fe-V-oxide catalysts in methanol oxidation [J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 218-227.
- [17] LIU Q Y, LIU Z Y, LI C Y. Adsorption and activation of NH₃ during selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Chin J Catal*, 2006, **27**(7): 636-646.
- [18] SI Z C, WENG D, WU X D, LI J, LI G. Structure, acidity and activity of CuO_x/WO_x-ZrO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Catal*, 2010, **271**(1): 43-51.