

# 烟气脱硝催化剂制备中 TiO<sub>2</sub>载体对催化性能的影响

王春霞, 叶志平, 姜建清, 叶青, 邵振华, 施耀\*

(生物质化工教育部重点实验室, 浙江大学工学部化学工程与生物工程系工业生态与环境研究所, 杭州 310028)

**摘要:** 采用分步浸渍法在载体 TiO<sub>2</sub>上负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和 WO<sub>3</sub>, 得到商业催化剂 1%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10%WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 用以去除烟道气中的氮氧化合物(NO<sub>x</sub>)。利用扫描电镜(SEM)、N<sub>2</sub>物理吸附脱附、X射线衍射(XRD)和程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)等方法对样品进行表征。结果表明, 以纳米级 TiO<sub>2</sub>为载体的催化剂的比表面积, 孔容和表面酸性都远大于以工业级 TiO<sub>2</sub>为载体的催化剂的。空速和氨氮比对工业级催化剂的影响较大, 随着空速的增加和氨氮比的降低, 其脱硝催化活性随之降低, 而在相同的空速和氨氮比下, 纳米级催化剂的脱硝活性明显好于工业级催化剂, 在 200~400℃的范围内, 纳米催化剂有稳定的脱硝温度窗, 且脱硝效率可以达到 100%, 而在较低空速(7500h<sup>-1</sup>)下, 工业级催化剂的脱硝效率最高只可达到 96%。

**关键词:** 烟气脱硝; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; 纳米级 TiO<sub>2</sub>; 工业级 TiO<sub>2</sub>; 选择性催化还原(SCR)

## Comparison and selection of carriers for De-NO<sub>x</sub> catalyst in flue gas

WANG Chunxia<sup>1</sup>, YE Zinping<sup>1</sup>, JIANG Jianqing<sup>1</sup>, YE Qing<sup>1</sup>, SHAO Zhenhua<sup>1</sup>, SHI Yao<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Institute of Industrial Ecology and Environment, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310028, P.R.China)

**Abstract:** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> were loaded onto carriers TiO<sub>2</sub> to obtain the commercial catalysts 1%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10%WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, which is used for the removal of NO<sub>x</sub> in flue gas. The carriers and catalysts were characterized by scanning electron microscope (SEM), N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray Diffraction (XRD), and Temperature-Programmed Desorption for Ammonia(NH<sub>3</sub>-TPD). The results show that the specific surface area, pore volume and surface acidity of catalyst supported on nano-TiO<sub>2</sub> were far larger than those of catalyst supported on industrial grade-TiO<sub>2</sub>. Effects of GHSV and NH<sub>3</sub>/NO molar ratio on the catalytic activity of industrial grade-catalyst were much bigger. As GHSV increased and the NH<sub>3</sub>/NO molar ratio decreased, its catalytic activity reduced. Under the same GHSV and NH<sub>3</sub>/NO molar ratio, the activity of nano-catalyst was significantly better than that of industrial grade-catalyst. In the range of 200~400℃, nano-catalyst has a stable temperature window of De-NO<sub>x</sub>, and the NO<sub>x</sub> conversion can reach 100%. However, even at low GHSV(7500h<sup>-1</sup>), the NO<sub>x</sub> conversion of the industrial grade-catalyst can just reach 96%.

**Key word:** De-NO<sub>x</sub> in flue gas; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; Nano-TiO<sub>2</sub>; Industrial grade-TiO<sub>2</sub>; selective catalytic reduction

(SCR)

## 1 引言

氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ , 以  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  为主) 是最主要的大气污染物之一,  $\text{NO}_x$  的大量排放不仅会对地球生态环境造成重大威胁(1-3), 且对人体健康也有不利影响。目前,  $\text{NH}_3$  法选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 脱硝技术因其最成熟, 在  $300\sim 400^\circ\text{C}$  温度范围内脱硝效率最高等优点而成为最广泛的电厂脱硝技术, 在国内外电厂中得到了广泛的应用(3-5)。选择性催化还原法脱硝技术的核心是催化剂,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂具有脱硝温度窗口宽而稳定, 活性高, 选择性高和抗硫性好等优点, 因而成为主流的商用 SCR 催化剂(3-6)。

在  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂中, 虽然  $\text{V}_2\text{O}_5$  为催化剂的主要活性成分, 对 SCR 反应具有极高的活性, 但其含量却是很少的 ( $1.0\sim 2.5\text{wt.}\%$ ) (7), 商业催化剂中还含有  $\text{WO}_3$  ( $8\sim 10\text{wt.}\%$ ) 等作为主要的助催化剂(8, 9),  $\text{WO}_3$  可以增加催化剂表面的酸性(8, 10), 提高催化剂的抗  $\text{SO}_2$  氧化性能,  $\text{WO}_3$  本身也可以催化脱硝且可以拓宽催化剂的温度窗口(11, 12), 此外,  $\text{WO}_3$  还明显可以增加催化剂的抗中毒性以及降低氨的氧化(8)。 $\text{TiO}_2$  作为催化剂的载体占催化剂总重量的  $80\%\sim 90\%$ ,  $\text{TiO}_2$  的性质对催化剂成本和性能有很大的影响, 目前商业催化剂大多以锐钛型  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体(13-15), 但是由于  $\text{TiO}_2$  作为 SCR 催化剂载体的制备工艺都为保密技术, 文献中对 SCR 催化剂载体  $\text{TiO}_2$  的性质和对催化剂性能影响的报道较少, 只有少数厂家可以生产适用于 SCR 催化剂的载体  $\text{TiO}_2$ , 为垄断产业, 而我国生产的可用作 SCR 催化剂载体  $\text{TiO}_2$  少之又少, 所以对载体  $\text{TiO}_2$  的研究是非常必要的。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂和仪器

工业级  $\text{TiO}_2$ , 钨酸铵 ( $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ ), 偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ): 国药集团化学试剂有限公司; 纳米级  $\text{TiO}_2$ : 杭州万景新材料有限公司; 草酸 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 上海美兴化工股份有限公司; 去离子水;

分析天平: AB204-S (瑞士梅特勒-托利多); 磁力搅拌器: HJ-5 (金坛市医疗仪器厂); 马弗炉: SK2-6-10 (杭州蓝天化验仪器厂); 电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9070A (杭州蓝天化验仪器厂); 数显恒温水浴锅: HH-2 (常州国华电器有限公司); 粉末压片机: 769YP-15A (天津科器高新技术公司); 质量流量控制器: D07 (北京七星华创有限公司); 质量流量显示仪: D08-4D (北京七星华创有限公司); 烟气分析仪: KM9106 (英国 KANE 公司); 孔隙分析仪: Coulter Omnisorp100CX (美国 Beckmann Coulter 公司); 多晶衍射仪: RIGAKU D/MAX 2550/PC (日本理学电机株式会社) 透射电子显微镜: JEM-1230 (日本 JEOL 公司); 多用吸附仪: TP-5000 III (天津市先权科技开发有限公司); X 射线光电子能谱仪: ESCALAB Mark II (英国 VG 公司)。

## 2.2 催化剂的制备

TiO<sub>2</sub> 粉体在 105℃ 的鼓风干燥箱中干燥 1 小时，冷却后，粉碎筛分至粒径小于 0.1mm。称取适量的草酸和准确重量的钨酸铵于 120mL 的圆底玻璃蒸发皿中，加入刚好浸没 TiO<sub>2</sub> 的去离子水中，置于 60℃ 的恒温水浴锅中用磁力搅拌器搅拌，待全部溶解后，将称好的 TiO<sub>2</sub> 与上述溶液混合，搅拌 4 小时，至糊状。然后将样品置于 105℃ 的鼓风干燥箱中，干燥 12 小时，烘干后将样品研磨成粉末并转移至马弗炉中，450℃ 下焙烧 5 小时，冷却备用。称取摩尔比相当于偏钒酸铵 2.5 倍的草酸并溶于适量去离子水中，水量刚好浸没上述步骤制备的粉末，置于 60℃ 的恒温水浴锅中，用磁力搅拌器搅拌至草酸完全溶解，将准确称量的偏钒酸铵分批加入到草酸溶液中，每次加入少量，避免因剧烈反应产生的大量气泡导致溶液溅出，待偏钒酸铵与草酸完全反应生成蓝色草酸氧钒后，加入上一步骤中制备好的粉末，搅拌 4 小时。将样品放在 105℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12 小时。烘干后，将样品粉碎并转移至马弗炉中，450℃ 下煅烧 6 小时，冷却后，研磨粉碎。对制备好的催化剂进行压片，使用 40~60 目标准检验筛进行筛分，筛分好的催化剂装瓶备用。

为表述方便，纳米级 TiO<sub>2</sub> 称为载体 A，工业级 TiO<sub>2</sub> 称为载体 B，以纳米 TiO<sub>2</sub> 为载体制备的催化剂称为催化剂 A(I)，以工业级 TiO<sub>2</sub> 为载体制备的催化剂称为催化剂 B(I)。

## 2.3 催化剂活性评价

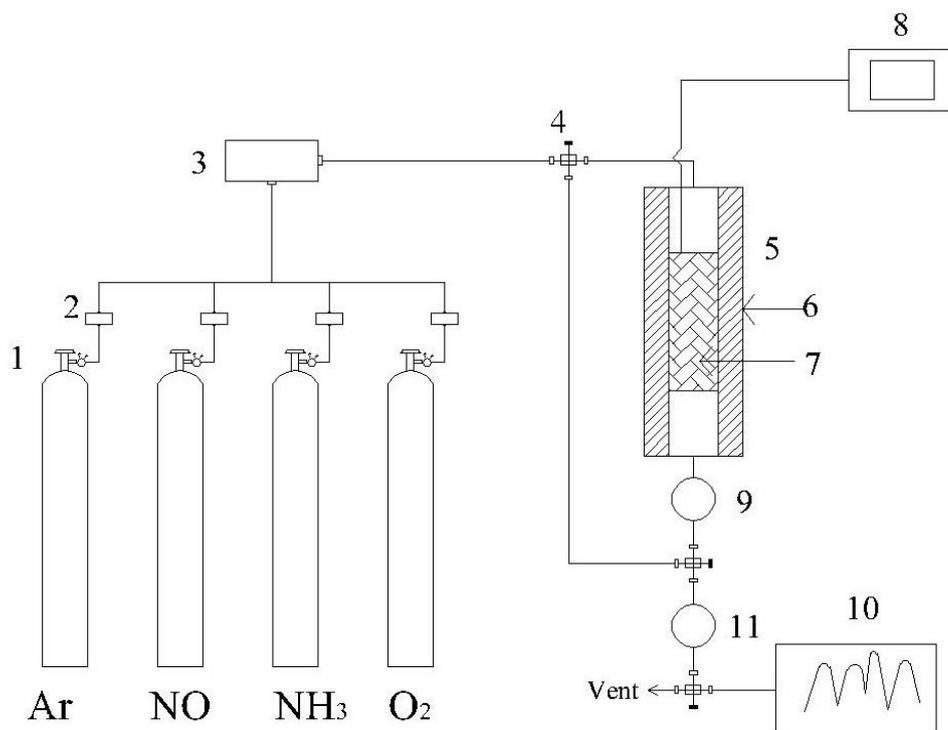


图 1 催化剂活性评价装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic activity test system

(1) 减压阀, (2) 质量流量计, (3) 混合室, (4) 三通, (5) 反应器, (6) 加热炉, (7) 催化剂, (8) 温度控制仪, (9) 冷阱, (10) NO

在连续流动态固定床微反装置上进行催化剂催化脱除 NO<sub>x</sub> 反应性能评价。反应流程如图。催化剂装量为 1.0~4.0ml, 反应气体组成为 1000ppm NO, 1000~1200ppmNH<sub>3</sub>, 5%O<sub>2</sub>, Ar 作为平衡气, 气体总流量为 500ml/min, GHSV 为  $7.5 \times 10^3 \text{ h}^{-1} \sim 3 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。反应温度为 200~500℃。因为 NO 占烟气中 NO<sub>x</sub> 的 95% 的之多, 所以在配气系统中以 NO 为主, NO 浓度用 KM9106 烟气分析仪 (英国 KANE 公司) 测定。每次测定系统至少稳定 30 分钟, 每次取样至少测三次, 以保证催化活性是在稳态下进行的。实验中 NO<sub>x</sub> 的转化率的计算方程式如下:

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = \frac{(\text{NO}_{\text{in}} + \text{NO}_{2\text{in}}) - (\text{NO}_{\text{out}} + \text{NO}_{2\text{out}})}{\text{NO}_{\text{in}} + \text{NO}_{2\text{in}}} \times 100\%$$

## 2.4 催化剂表征手段

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) (SIRON, FEI 公司, 荷兰) 观察样品的结构, 样品经过喷金对其进行表面导电性处理, 放大倍数为  $1 \times 10^5$ 。样品的比表面积和孔结构采用 N<sub>2</sub> 物理吸附脱附法测定, 实验在全自动比表面积和孔隙分析仪上进行 (Trstar II 3020, 麦克仪器公司, 美国)。程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 在 TP-5000 III 多用吸附仪上进行, 使用 TCD 检测器。X 射线衍射 (XRD) 数据用阶梯扫描方式采集, Cu/Kα 辐射源, 功率 40 kV × 40 mA, 衍射束置石墨单色器除去 Kβ 辐射, 入射波长为 0.15405 nm, 阶宽 0.02°, 2θ=5~80°, 每步计数时间 4 s。

## 3 实验结果

### 3.1 表征结果

#### 3.1.1 BET 比表面积和孔径分析

纳米级 TiO<sub>2</sub> 为白色疏松粉末, 粒度分布均匀, 从表 1 可以看出, 根据 BET 方程计算的纳米 TiO<sub>2</sub> 的比表面积为  $72.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔容为  $0.2608 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; 而工业级 TiO<sub>2</sub> 呈现出细小颗粒状, 粒度分布不均匀, 堆密度也较大, BET 方程计算的纳米 TiO<sub>2</sub> 的比表面积和孔容均远远小于纳米 TiO<sub>2</sub> 的, 分别为  $6.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.04587 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。分步浸渍助剂 WO<sub>3</sub> 和活性成分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后得到的纳米级催化剂的比表面积和孔容相对于纳米级 TiO<sub>2</sub> 粉体的都有不同程度的降低, 其原因可以解释为疏松的纳米级 TiO<sub>2</sub> 经过负载活性成分和助剂以及粉碎的过程部分堆积起来。但是, 以工业级 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂, 在经过负载 WO<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以及粉碎的过程后, 比表面积和孔容却有所增加, 因为工业级 TiO<sub>2</sub> 团聚比较严重, 粒径较大, 经过负载过程的搅拌使得团聚的 TiO<sub>2</sub> 得到分散, 因而比表面积和孔容都比负载前的有所上升, 但其比表面积和孔容仍然远远小于纳米级催化剂的。而催化剂比表面积的大小是决定催化剂的活性的一个因素, 因此可以部分解释纳米级 TiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性比工业级 TiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性要好的多的原因。

Samples	A	B	A(I)	B(I)
BET surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	72.07	6.97	46.07	7.96
Pore volume /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	0.2608	0.04587	0.2590	0.05400

表 1 载体和催化剂的 BET 比表面积及孔容

Table 1 BET surface area and pore volume of supports and catalysts

### 3.1.2 SEM 分析

图 2 为工业级 TiO<sub>2</sub> 和纳米级 TiO<sub>2</sub> 载体以及以其为载体制备的催化剂的扫描电镜图。在相同的放大倍数 ( $\times 10^5$ ) 下, 纳米级 TiO<sub>2</sub> 和其催化剂的颗粒分布比较均匀, 堆积紧密, 有一定的粒径分布, 比表面积较大; 而工业级 TiO<sub>2</sub> 和其催化剂的颗粒较大, 团聚严重, 所以比表面积较小, 经过负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 过程中的搅拌, 使得颗粒分散, 粒径变小, 从而比表面积有所增加, 这与 BET 测试结果一致。

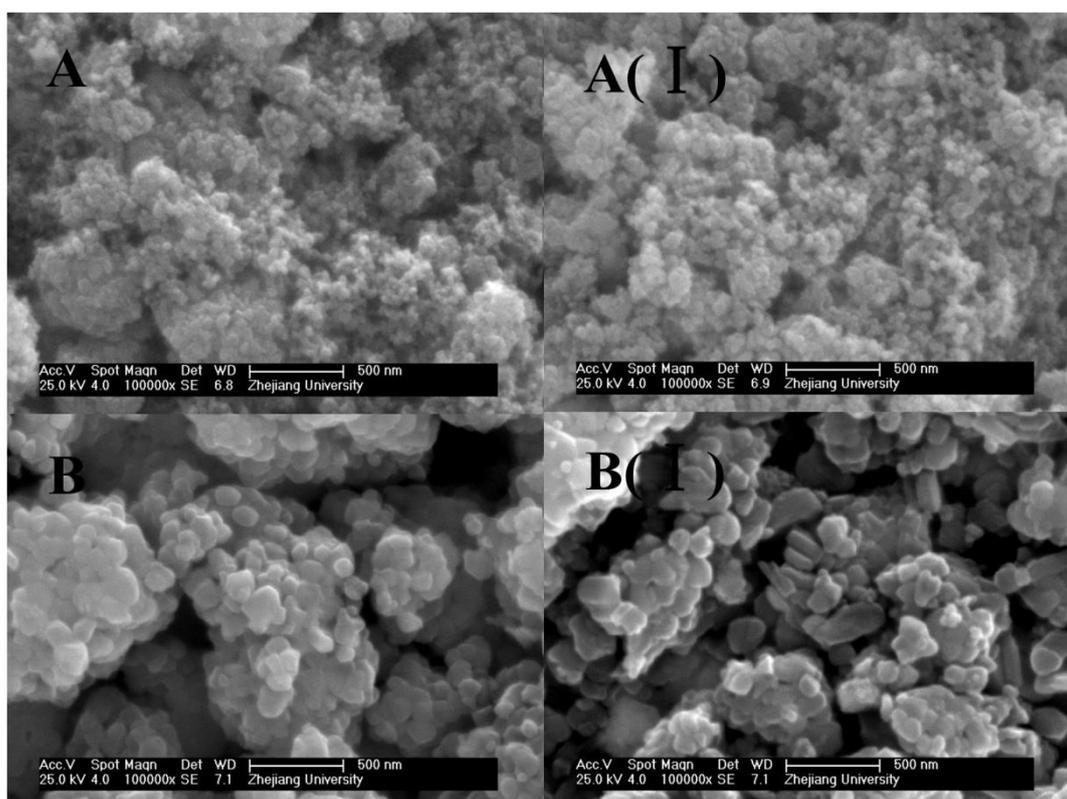


图 2 载体和催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of supports and catalysts

### 3.1.3 X 射线衍射(XRD)分析

图 3 为载体 TiO<sub>2</sub> 和由其制备的催化剂的 XRD 谱图, 通过与 ICDD 卡片对比识别载体和催化剂的晶相。曲线 A 和曲线 B 分别为纳米级 TiO<sub>2</sub> 和工业级 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图, 由图只可以观察出工业级 TiO<sub>2</sub> 为完全的锐钛矿相, 几乎不存在金红石相 TiO<sub>2</sub>; 纳米级 TiO<sub>2</sub> 的主相为锐钛矿相, 含有少量的金红石相。曲线 A(I)

和 B(I) 分别为纳米级催化剂和工业级催化剂的 XRD 谱图，因为 V 和 W 以单层形式存在于载体  $\text{TiO}_2$  表面且浓度很低，所以几乎没有检测出来  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  晶相(16-20)。由图可以看出，负载助剂  $\text{WO}_3$  和活性成分  $\text{V}_2\text{O}_5$  过程中在  $450^\circ\text{C}$  下煅烧后的  $\text{TiO}_2$  仍为锐钛型，即  $450^\circ\text{C}$  的煅烧温度并未使工业级  $\text{TiO}_2$  发生锐钛型到金红石型转化的相变，纳米级  $\text{TiO}_2$  的晶相也没有变化。

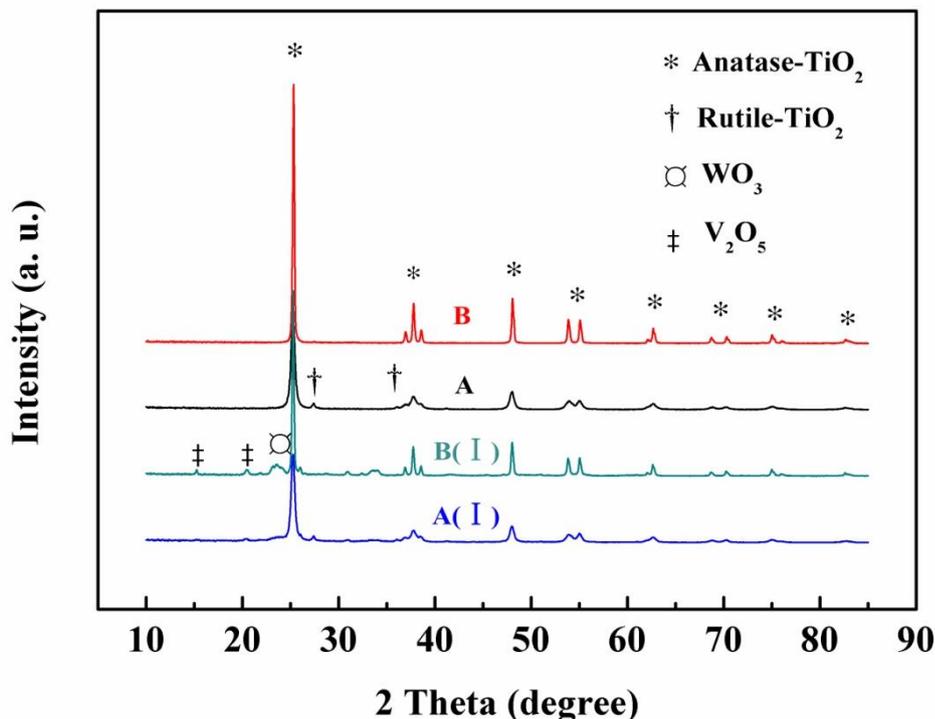


图3 载体和催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  supports and catalysts

### 3.1.4 氨气程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)

催化剂的表面酸性对  $\text{NO}_x$  的 SCR 反应有着重要意义(3, 4)，SCR 最重要的步骤之一为  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附，因此，进行  $\text{NH}_3$ -TPD 实验来研究载体和催化剂的表面酸性和强度。图 4-1 和 4-2 分别为  $100\sim 500^\circ\text{C}$  范围内载体  $\text{TiO}_2$  和对应催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。 $\text{TiO}_2$  本身是有酸性的，如图 4-1，纳米及  $\text{TiO}_2$  的酸性远远大于工业级  $\text{TiO}_2$ ，这有利于  $\text{NH}_3$  在催化剂上的吸附。图 4-2 为对应催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图，两种催化剂都在低温段 ( $25\sim 200^\circ\text{C}$ ) 出现一个较强的峰，该峰对应于弱酸位上吸附的  $\text{NH}_3$  脱附(2I)，根据峰面积可以看出，纳米级催化剂的弱酸位数量远大于工业级催化剂的弱酸位数量。在  $200\sim 400^\circ\text{C}$  的温度范围内，催化剂 A(I) 有不太明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰，该峰对应于强酸位(2I)，而催化剂 B(I) 在此温度段虽有  $\text{NH}_3$  的脱附，但并没有出峰。总的来说，纳米级催化剂的酸性比工业级催化剂的酸性强很多，而酸性越强越利于反应物在催化剂表面的吸附和活化，这也解释了为什么纳米级催化剂的脱硝活性远远高于工业级催化剂的脱硝活性。

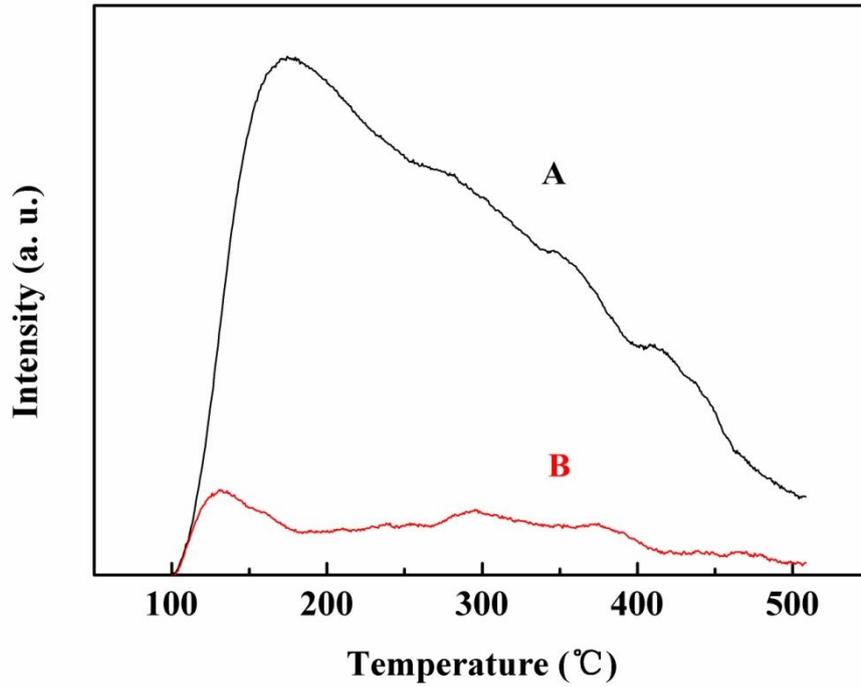


图 4-1 TiO<sub>2</sub> 载体的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

Fig. 4-1 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of TiO<sub>2</sub> supports

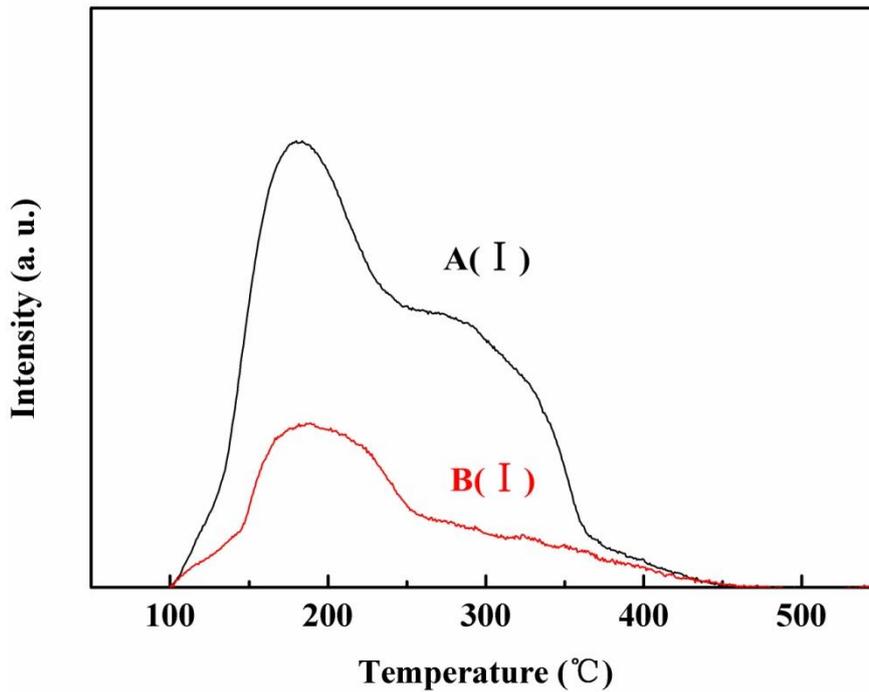


图 4-2 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

Fig. 4-2 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of catalysts

### 3.2 催化剂活性测定

#### 3.2.1 氨氮比对催化剂催化活性的影响

氨氮比对脱硝活性的影响是至关重要的，选择适当的氨氮比不仅可以提高氮氧化合物的去除，还可以

避免因氨气未完全反应而逃逸引起的二次污染。图 5-1 和 5-2 是不同氨氮比对催化剂 A(I)和 B(I)对氮氧化合物转化率的影响图，从图 5-1 可以明显看出在 200~400℃的范围内，氨氮比（1.0~1.2）对催化剂的催化活性的影响不大，且在此温度段的脱硝效率达到 100%，催化剂在该温度范围内有稳定的温度窗，在高于 400℃时，随着氨氮比的降低，脱硝效率降低，但鉴于催化剂的工业使用温度一般为 300~400℃，所以高温催化活性的降低不会影响催化剂的脱硝效率。

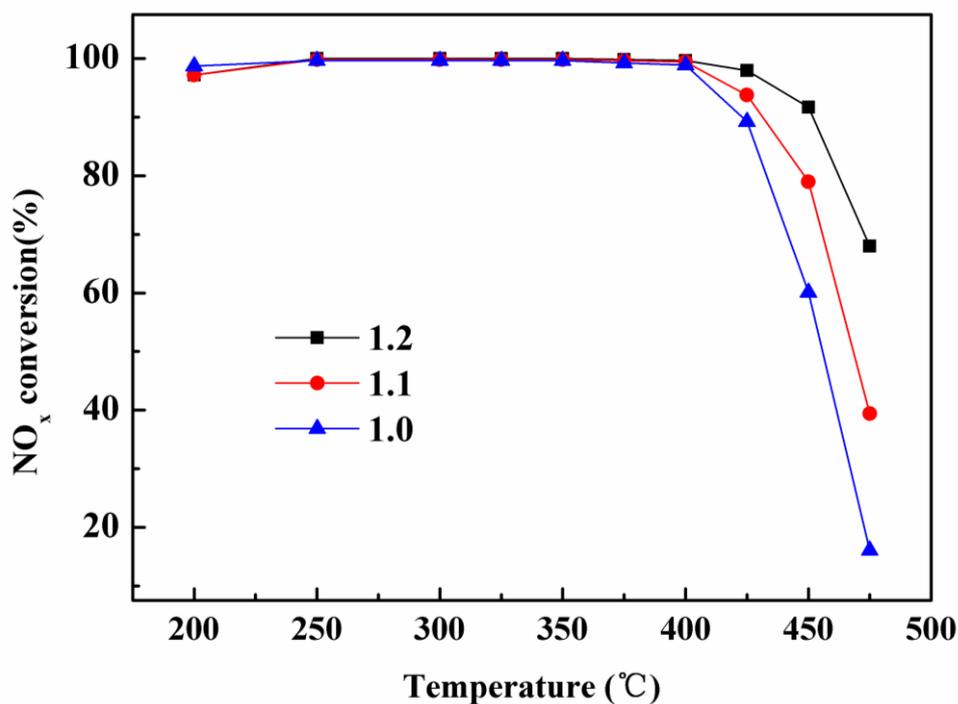


图 5-1 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比对催化剂 A(I)催化活性的影响

Fig. 5-1 Effect of NH<sub>3</sub>/NO molar ratio on the catalytic activity of catalyst A(I)

Reaction conditions: 1000 ppm NO, 1000~1200 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>.

GHSV=30000 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO = NH<sub>3 inlet</sub>/NO<sub>inlet</sub>, total flow rate=500 mL/min

由图 5-2 可以看出，催化剂 B(I)与催化剂 A(I)脱硝活性相差很大，随着氨氮比的增加，催化剂 B(I)的脱硝活性也有大幅度的增加，在氨氮比为 1.2，温度为 400℃时，其脱硝效率达到 97%，在 300~400℃范围内，催化剂 B(I)也有稳定的温度窗，但在相同的氨氮比下，催化剂 B(I)的脱硝活性却远不如催化剂 A(I)的脱硝活性。

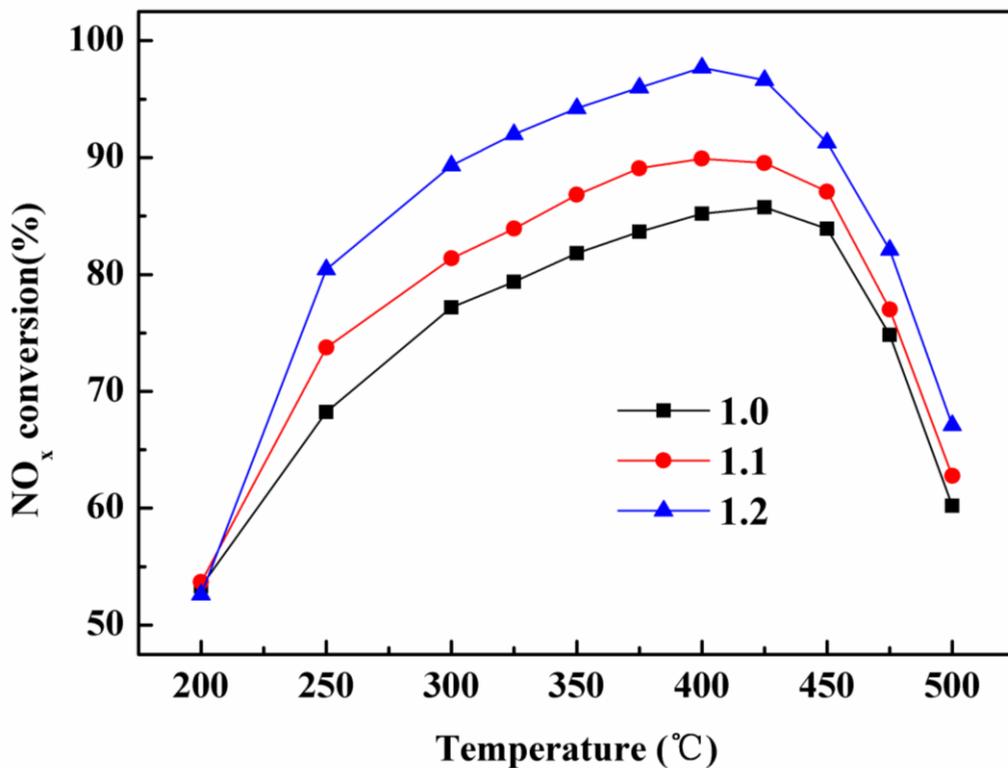


图 5-2 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比对催化剂 B(I) 催化活性的影响

Fig. 5-2 Effect of NH<sub>3</sub>/NO molar ratio on the catalytic activity of catalyst B(I)

Reaction conditions: 1000 ppm NO, 1000~1200 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>,

GHSV=7500 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO = NH<sub>3 inlets</sub>/NO inlets, total flow rate=500 mL/min

### 3.2.2 空速对催化剂催化活性的影响

图 5-3 为空速对催化剂 B(I) 催化活性的影响，从图可以看出，在氨氮比为 1.0 时，催化剂 B(I) 的脱硝效率随着空速的加大而降低。而从图 5-4 可以看出，在相同的氨氮比(1.0)和相同的空速(GHSV=15000h<sup>-1</sup>)下，催化剂 A(I) 的脱硝效率几乎达到 100%，而催化剂 B(I) 的脱硝效率最大为 85%，由此可见，纳米级催化剂 A(I) 的催化活性较工业级催化剂 B(I) 的催化活性好。

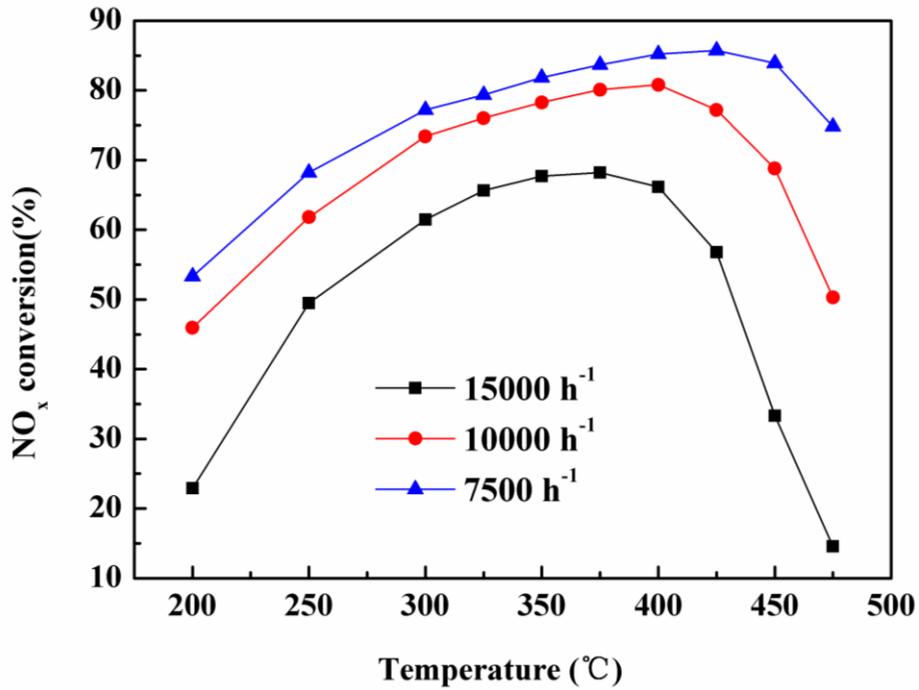


图 5-3 空速对催化剂 B(I) 的催化活性的影响

Fig. 5-3 Effect of the GHSV on catalytic activity of catalyst B(I)

Reaction conditions: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>,

total flow rate=500 mL/min

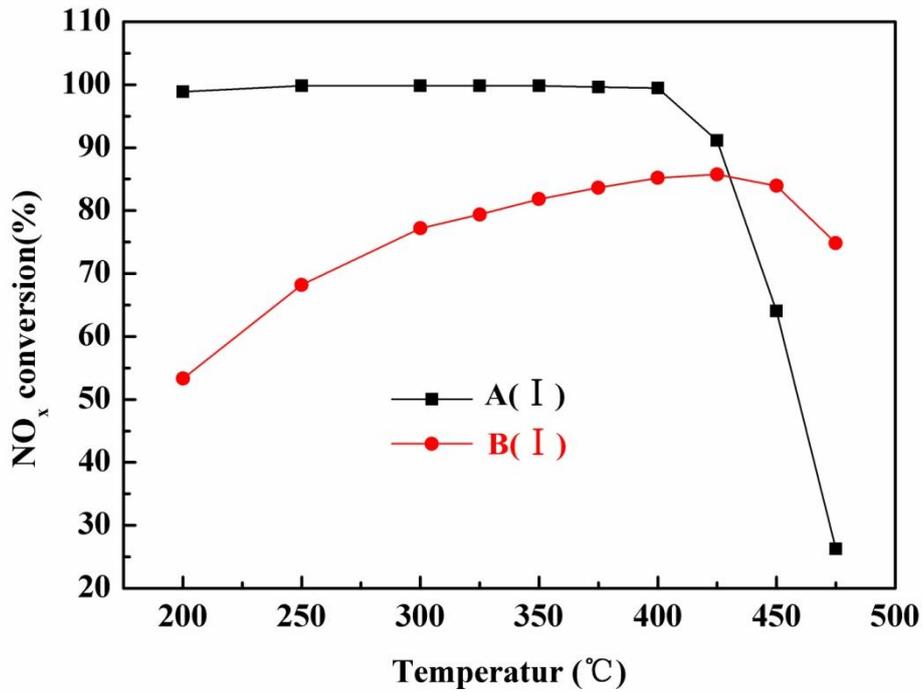


图 5-4 相同空速和氨氮比下的催化剂 A(I) 和 B(I) 催化活性的比较

Fig. 5-4 Comparison of catalytic activity of catalysts A(I) and B(I) under the same GHSV and NH<sub>3</sub>/NO molar ratio

Reaction conditions: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, GHSV=15000h<sup>-1</sup>,

## 4 结论

(1)采用分步浸渍法将  $V_2O_5$  和  $WO_3$  负载到载体  $TiO_2$  上, 得到商业催化剂 1%  $V_2O_5$ -10%  $WO_3/TiO_2$ 。在连续流动态固定床微反装置上进行催化剂催化脱除  $NO_x$  反应性能评价, 实验结果表明, 氨氮摩尔比和空速对工业级催化剂的影响较大, 随着氨氮比的降低和空速的增加, 工业级催化剂的脱硝活性下降, 而二者在相同的氨氮比和空速范围内对纳米级催化剂的活性影响不大, 且在相同的空速和氨氮比条件下, 纳米级催化剂的活性明显优于工业级催化剂。

(2)通过 SEM, BET,  $NH_3$ -TPD, XRD 等手段对载体  $TiO_2$  和催化剂进行了表征, 分析比较了工业级  $TiO_2$  和纳米级  $TiO_2$  的微观特性, 以及因此而对以二者为载体得到的催化剂活性的影响, 表明: 纳米级  $TiO_2$  比表面积和孔容都远大于工业级  $TiO_2$ , 对应的催化剂的比表面积和孔容也相差较大; 纳米级  $TiO_2$  本身的表面酸性强于工业级  $TiO_2$ , 负载后得到的催化剂的表面酸性同样明显强于工业级催化剂。

(3)在 200~400°C 的范围内, 纳米催化剂有稳定的脱硝温度窗, 且脱硝效率可以达到 100%, 而在较低空速 ( $7500h^{-1}$ ) 下, 工业级催化剂的脱硝效率最高只可达到 96%。

## 5 参考文献

1. M. Shelef, *Chemical Reviews* **95**, 209 (1995).
2. V. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today* **46**, 233 (1998).
3. L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Applied Catalysis B: Environmental* **18**, 1 (1998).
4. P. Forzatti, *Applied Catalysis A: General* **222**, 221 (2001).
5. L. Lietti *et al.*, *Catalysis Today* **29**, 143 (1996).
6. 德尔蒙, B. Delmon, 汪仁, 物化, *催化剂的制备: 制备非均相催化剂的科学基础*. (化学工业出版社, 1985).
7. L. J. Alemany *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental* **10**, 299 (1996).
8. J. Chen, R. Yang, *Applied Catalysis A: General* **80**, 135 (1992).
9. D. Nicosia, I. Czekaj, O. Kröcher, *Applied Catalysis B: Environmental* **77**, 228 (2008).
10. G. T. Went, L. J. Leu, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **134**, 479 (1992).
11. S. Morikawa, K. Takahashi, J. Mogi, S. Kurita, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **55**, 2254 (1982).
12. M. Imanari *et al.*, T. Seiyama and K. Tanabe, Eds, 41 (1981).
13. M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami, *The Journal of Physical*

- Chemistry* **87**, 754 (1983).
14. F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifirò, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 237 (1988).
  15. K. V. R. Chary, G. Kishan, T. Bhaskar, C. Sivaraj, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 6792 (1998).
  16. G. Ramis, F. Bregani, *Applied catalysis* **64**, 259 (1990).
  17. G. Ramis *et al.*, *Langmuir* **8**, 1744 (1992).
  18. L. Lietti, J. Svachula, P. Forzatti, G. Ramis, P. Bregani, *Catalysis Today* **17**, 131 (1993).
  19. L. J. Alemany *et al.*, *Journal of Catalysis* **155**, 117 (1995).
  20. L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, F. Bregani, *Applied Catalysis B: Environmental* **3**, 13 (1993).
  21. D. Nicosia, M. Elsener, O. Kröcher, P. Jansohn, *Topics in Catalysis* **42-43**, 333 (2007).