

文章编号: 1003-9015(2009)05-0871-07

V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂制备及其选择性催化还原脱硝活性

黄海凤¹, 曾立¹, 卢晗锋², 周春何¹, 陈银飞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 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以硫酸氧钛和硅溶胶为原料, 通过共沉淀法制备得到高比表面积的TiO₂-SiO₂复合氧化物(Ti/Si=1:1 atom), 并以此复合氧化物为载体用浸渍法制备了V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂脱硝催化剂, 考察了催化剂脱硝性能。结果表明, TiO₂-SiO₂复合氧化物载体出现较多的隧道孔, 提高了载体的比表面积, 同时Ti元素更易分布在复合氧化物的表面。相比较于纯TiO₂, 以复合氧化物为载体的V₂O₅-WO₃催化剂表现出更好的活性温度窗口, 催化剂表面酸性更强, 催化剂对NH₃的吸附性能更好, 在低的NH₃/NO摩尔比情况下(0.8~1.0 mol·mol⁻¹), 仍然具有较好的脱硝活性, 反应温度280~350℃时, 脱硝率可达到98%。

关键词: 脱硝; V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ 催化剂; 选择性催化还原;

中图分类号: TQ426.64; X511

文献标识码: A

Preparation of V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃

HUANG Hai-feng¹, ZENG Li¹, LU Han-feng², ZHOU Chun-he¹, CHEN Yin-fei²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Using titanyl sulfate and silica sol as raw materials, the TiO₂-SiO₂ mixed oxides (Ti/Si = 1:1 atom) with high specific surface area was prepared by coprecipitation method. Then, the prepared TiO₂-SiO₂ mixed oxides were used as the support to prepare the V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst by the impregnation method, and the catalytic behavior of the prepared catalyst used for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ was investigated. The results show that the TiO₂-SiO₂ mixed oxides has high specific surface area and many tunnel holes, which results in the better distribution of active element Ti on the surface of the TiO₂-SiO₂ mixed oxides. Comparing with the catalyst with the support of pure TiO₂, the V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst shows better activity temperature window and stronger surface acidity, which would promote the adsorption capability of NH₃ on the surface of the catalyst. Using the prepared catalyst, the conversion ratio of NO can be up to 98% at the temperature range between 280°C and 380°C, and even under low NH₃/NO molar ratio (0.8~1.0 mol·mol⁻¹), the V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst still shows good catalytic activity for reduction of NO with NH₃.

Key words: denitration; V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst; SCR

1 前 言

目前 NO_x 对大气的污染已成为全球性的环境问题^[1]。如何有效控制 NO_x 排放已成为当前环境保护中令人关注的重要课题。目前, 世界上许多国家对电厂、锅炉排放的 NO_x 治理采用燃烧后烟气脱硝技术。其中选择性催化还原技术(SCR) 由于没有副产物, 不形成二次污染、装置简单并且脱除效率高(可达 90%

收稿日期: 2008-10-14; 修订日期: 2009-01-18。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 浙江工业大学教授, 学士。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

以上)、运行可靠,便于维护,是现阶段世界上应用最为广泛的烟气脱硝技术^[2]。采用SCR技术的关键问题是选择优良的催化剂。当前各国研制的催化剂种类繁多,已经在工程中应用的催化剂主要是以TiO₂为载体,V₂O₅为活性物质,WO₃和MoO₃作为助催化剂。但工业级TiO₂比表面积普遍在50 m²·g⁻¹以下,表面氧化钒易形成聚合钒形态存在,导致催化剂表面活性位减少,以及对烟气中SO₂氧化能力提高,造成系统中热交换管硫酸铵的堵塞^[3,4]。因此有必要提高载体TiO₂的比表面积,以期提高活性物种在表面的分散性能,提高催化剂利用效率,减少气路堵塞。本文以廉价的硫酸氧钛和硅溶胶为原料,采用共沉淀法合成了TiO₂-SiO₂复合氧化物,以此为载体制备了V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂催化剂,对催化剂进行了表征,并研究了催化剂NH₃选择性催化还原NO_x的过程。

2 实验部分

2.1 TiO₂、TiO₂-SiO₂的制备

取一定量TiOSO₄在60℃水浴搅拌,使其完全溶解,然后加入一定量硅溶胶(含30%(wt)的SiO₂),搅拌并静置1 h得到混合溶液。滴加25%(wt)氨水溶液,控制终点pH值为10~11。生成悬浮液在40℃下静置10 h。过滤、洗涤,得到固体在110℃下干燥10 h,然后在550℃焙烧5 h,最后过筛,得到小于100目的TiO₂-SiO₂(TiO₂/SiO₂摩尔比为1:1)复合氧化物粉末。

纯TiO₂载体制备,TiOSO₄溶液中不加入硅溶胶,其它步骤与上相同。

2.2 脱硝催化剂的制备

催化剂制备采用一步浸渍法,浸渍液为偏钒酸铵、钨酸铵溶液,制备过程添加一定量的草酸有助于溶解。将钨酸铵和偏钒酸铵按照一定的比例溶解于含草酸的溶液中,待充分溶解后将制备好的TiO₂和TiO₂-SiO₂样品浸渍在溶液中,机械搅拌1 h,老化1 h,烘干后放于马弗炉中550℃焙烧6 h,压片、过筛得到20~30目颗粒。

2.3 催化剂表征

2.3.1 比表面积、孔结构测定

Micromeritics ASAP2020C型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品于250℃下脱气2 h以上。样品的比表面积采用BET法计算;孔径分布的测定采用BJH法并以吸附等温线的脱附支为基准。

2.3.2 SEM 表征

SEM分析采用日本Hitachi公司S24700型场发射扫描电镜测定样品的表面形貌,场发射电压15.0 kV。

2.3.3 XRD 表征

XRD测试采用瑞士ARL公司SCINTAG XTRA高分辨多晶X射线衍射仪,Ni滤波,Cu靶,Kα辐射源,管电压为40 kV,管电流为50 mA,扫描范围10~80°,步幅0.04°。

2.3.4 Raman 光谱

拉曼光谱测试采用法国JOBINYVON公司LabRAM HR UV激光显微拉曼光谱仪,激发光源为空气冷却氩激光器,波长514 nm。

2.3.5 催化剂表面总酸量测定

采用吸附指示剂正丁胺滴定法测定催化剂的总酸量。具体步骤如下:将高温活化后的粉状催化剂用环己烷(少量)于超声波提取30 min,而后加入几滴甲基红指示剂,用0.1 mol·L⁻¹正丁胺的苯溶液缓慢滴定,待甲基红指示剂由红色变成黄色时,表示到达滴定终点,记下所消耗的滴定剂正丁胺的溶液体积V₁。催化剂的酸量(mmol·g⁻¹)按式(1)计算:

$$C_2 = C_1 \times \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中C₂为催化剂的酸量(mmol·g⁻¹),C₁为正丁胺量浓度(mol·L⁻¹),V₁为正丁胺溶液的体积(mL),V₂为催化剂的质量(g)。

2.4 催化剂脱硝活性评价

催化剂在自制管式SCR反应器中进行评价。反应器为外部电加热,反应管催化剂床层旁放置热电偶测

量温度,平均粒度 20~30 目的催化剂颗粒装填量为 0.5 g, 1.0 g 石英砂作为稀释剂。以钢气瓶来模拟烟气组成,烟气中包括 NO 、 O_2 、 N_2 、 SO_2 等, NH_3 为还原气体, 气体流量、组成由质量流量计调节和控制。气体分析采用德图 TESTO350-XL 烟气分析仪,为了保证数据的稳定性和准确性,每个工况至少稳定 10 min。实验装置及流程见图 1。

3 结果与讨论

3.1 载体织构表征

TiO_2-SiO_2 复合氧化物和纯 TiO_2 的织构表征结果见表 1。可以看出, SiO_2 的加入使得 TiO_2-SiO_2 复合氧化物比表面积达到 $192.54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积达到 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均晶粒尺寸为 2.96 nm, 相对纯 TiO_2 有显著提高。纯 TiO_2 样品的平均孔尺寸有 8.2 nm。 SiO_2 的加入, 使复合氧化物平均孔径变小为 6.2 nm。

图 2 为样品的 SEM 图。从图可知两个样品均出现 10 nm 左右的孔道, 这些孔道周围为密集的纳米粒子, 这说明所得到的 TiO_2-SiO_2 复合氧化物的孔道是由近似球形

颗粒经均匀排列而成的团块(刚性连接的颗粒聚集体)或密实体构成的圆柱孔。从 SEM 观察, TiO_2-SiO_2 样品的“隧道孔”分布比 TiO_2 样品均匀。用能谱(EDS)分析样品表面元素分布(见表 1)可知, TiO_2-SiO_2 样品的 Ti/Si 摩尔比为 $1.28 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 超出体相的 Ti/Si 摩尔比, 说明 Ti 元素更易分布在材料的表面。

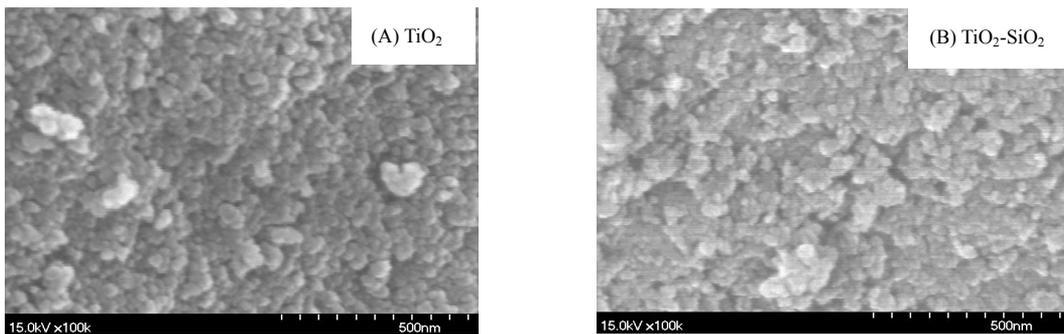


图 2 载体扫描电镜(SEM)图

Fig.2 The SEM images of supports

3.2 催化剂表征

催化剂的织构表征结果见表 2。可以看出, 负载活性组分后, 催化剂的比表面积和孔容都有所下降, 而粒径则有所上升。酸量测试表明, $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂的总酸量较 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂有显著的提高, 从 $790.51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $1976.74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在催化剂用量相同情况下, 一般酸量值越大, 催化剂对 NH_3 的吸附能力越强。

图 3 为催化剂的 XRD 谱图。可以看出, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂出现了锐钛矿型 TiO_2 和 WO_3 的 X 射线衍射峰, 而在 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂中 TiO_2 和 WO_3 的特征衍射峰有了明显的减弱, 并且没有出现 SiO_2 特征峰, 说明 SiO_2 为无定型结构。采用 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸发现(见表 2),

表 1 TiO_2 和 TiO_2-SiO_2 复合氧化物织构性质

Table 1 The texture properties of TiO_2-SiO_2 mixed oxides

Sample	Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size / nm	Average particle size / nm	Ti/Si atomic ratio on surface
TiO_2	60.62	0.16	8.2	15.48	/
TiO_2-SiO_2	192.54	0.31	6.2	2.96	1.28

表 2 催化剂织构性质及酸性

Table 2 The texture proerties and acidity of catalysts

Catalysts	Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Average particle size / nm	Pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Acid value / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
$V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$	91.36	6.88	0.16	1976.74
$V_2O_5-WO_3/TiO_2$	45.82	19.62	0.12	790.51

$V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂平均粒径为 6.88 nm, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的平均粒径为 19.62 nm。这表明 SiO_2 掺杂后, 与 TiO_2 发生相互作用, 从而减小了颗粒尺寸, 并提高了 TiO_2-SiO_2 复合氧化物的比表面积, 促进了活性物质在载体表面分散。

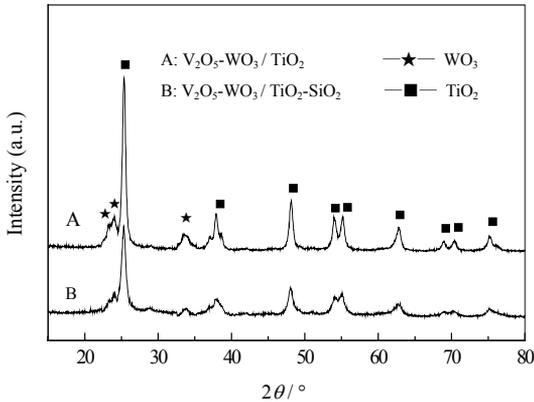


图3 催化剂的XRD图
Fig.3 XRD patterns of catalysts

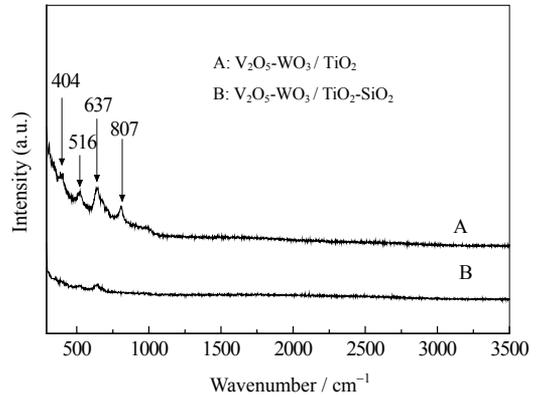


图4 催化剂的Raman谱图
Fig.4 The Raman spectra of catalysts

图4为催化剂的Raman谱图。 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂(图4A)在 404 cm^{-1} 处出现的拉曼特征峰是 V_2O_5 晶相的 V-O-V 键特征振动, 表明 V_2O_5 在纯 TiO_2 载体表面部分以聚合态形式存在^[5]; 在 516 cm^{-1} 、 637 cm^{-1} 处为锐钛矿型 TiO_2 的拉曼特征峰^[6,7]; 807 cm^{-1} 则是 WO_3 的特征峰^[8]。而 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂(图4B)在 637 cm^{-1} 的 TiO_2 拉曼特征峰强度有明显的减弱, 在 404 cm^{-1} 、 516 cm^{-1} 、 807 cm^{-1} 处均没有观察到相应的特征峰。可知, SiO_2 的加入会与 TiO_2 发生反应, 使 TiO_2 粒径变小, 从而使特征峰减弱, 这与 XRD 的结果一致。 TiO_2-SiO_2 复合氧化物相对纯 TiO_2 载体, 能提高活性组分 V_2O_5 和 WO_3 在载体表面的分散性, 不易产生聚合, 这可能与 SiO_2 增大了复合氧化物的比表面积和孔体积有关。

4 催化剂脱硝活性

4.1 温度影响

在钒基催化剂上采用 NH_3 作还原剂脱除 NO 的 SCR 反应过程一般是按以下化学反应方式进行的^[9]:



温度对催化剂反应性能的影响是至关重要的, 在 NO 初始浓度 $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $NH_3/NO=1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氧体积含量 5%, 空速为 60000 h^{-1} 时温度对催化剂脱硝活性的影响见图5。试验所制备的催化剂随温度升高,

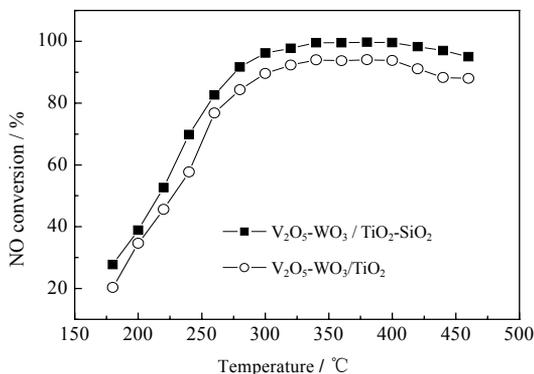


图5 温度对脱硝性能的影响
Fig.5 Effect of temperature on NO conversion

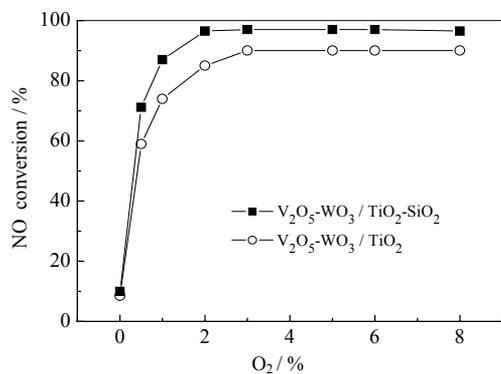


图6 氧含量对脱硝性能的影响
Fig.6 Effect of O_2 concentration on NO conversion

NO 转化率也逐步升高, 当温度升至 350°C 左右达到峰值(99.5%)。在此阶段中, 反应过程主要按反应式(2)进行。可以看出 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 的脱硝活性较普通 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂有了明显提高。这是由于 SiO_2 的加入, 提高了复合氧化物比表面积、总孔容、平均粒子尺寸等方面的性能; 促进了 V_2O_5 的分散, 从而提高了催化剂脱硝性能^[10]。当温度高于 400°C 时, NO 转化率将下降, 这主要是由于温度升高导致氨的氧化, SCR 过程中的副反应占主导地位, NH_3 参与反应式(3)、式(4)和式(5)的反应, 不仅使实际参与的 SCR 反应的 NH_3 减少, 而且会有 N_2O 和 NO 生成, 导致 NO 脱除率下降^[11,12]。

4.2 氧气浓度影响

图 6 给出了在 350°C , NO 初始浓度 $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_3/NO 摩尔比为 $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 空速 60000 h^{-1} 时, NO 脱除率随 O_2 浓度改变的变化情况。由图可见, 在无氧情况下两种催化剂的 NO 脱除率均非常低, 只有 9% 左右。当氧含量从 0% 增大到 1% 时, 两种催化剂的 NO 脱除率随之迅速增大; 当氧含量大于 2% 后, $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂脱硝率达到 99% 以并保持稳定, 不再随氧含量的增大而提高^[13]。可以得出, 催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 对富氧条件有更好的适应性。

4.3 氨气浓度影响

NH_3/NO 摩尔比是一个关键因素^[14], 在实际工业操作中, 如果 NH_3/NO 摩尔比太低, 会导致还原剂不足, 脱硝性能较差; 而 NH_3/NO 摩尔比太大, 虽然脱硝效率较高, 但会造成还原剂浪费及 NH_3 逃逸。逃逸的 NH_3 不仅会污染环境, 而且会与烟气中的水蒸汽、 SO_3 发生如下式(6)的反应, 生成硫酸氢铵, 并在反应器下游的设备和管道上沉积, 引起堵塞、腐蚀和压降等问题。因此要求催化剂对氨的利用率越高越好(也就是在低氨比情况下, 得到较好的脱硝性能)。



图 7 给出了在 NO 初始浓度为 $670\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 氧含量 5%, 空速 60000 h^{-1} , 350°C 条件下 NH_3/NO 摩尔比和 NO 转化率关系。由图可见, NH_3/NO 摩尔比从 $0\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 升至 $0.8\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 过程中, 两种催化剂的 NO 去除率均随着 NH_3/NO 摩尔比的增大几乎呈线性增加。当 NH_3/NO 摩尔比达到 $0.8\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂脱硝率达到 94%, 已达到较高的脱硝活性; 而此时 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂脱硝率只有 80%, 还需要进一步提高 NH_3/NO 摩尔比到 $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 才能得到最佳脱除率。一般在 SCR 工业运行中, 需要控制尾气中氨的泄漏量小于 $5\times 10^{-4}\%$ (vol), 因此运行过程中的 NH_3/NO 摩尔比一般控制在 $0.8\sim 0.9\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂在较小的 NH_3 使用量情况下, 仍然能表现出良好的脱硝活性, 因此能更好的适应 SCR 工业运行的要求。

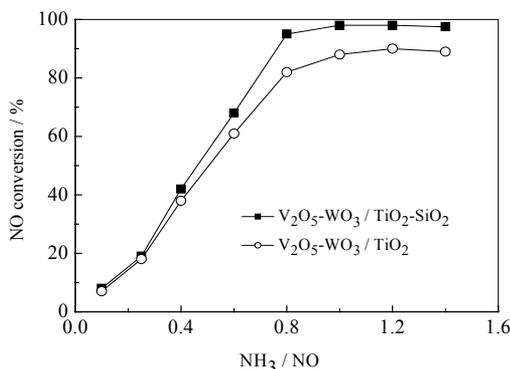


图 7 NH_3/NO 摩尔比对催化活性的影响

Fig.7 Effect of NH_3 to No mole ratio on NO conversion

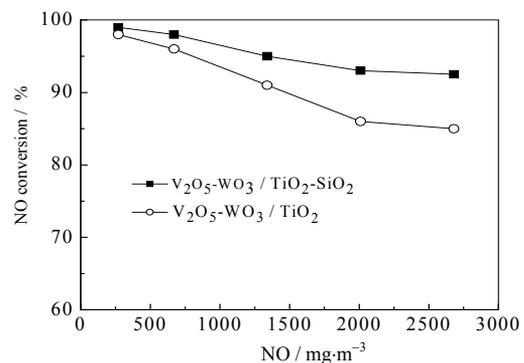


图 8 NO 浓度对脱硝性能的影响

Fig.8 Effect of NO concentration on NO conversion

4.4 NO 浓度影响

NO 进口浓度对催化剂的脱硝活性也有较大的影响。图 8 显示的是 NH_3/NO 摩尔比为 $1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氧含量 5%, 空速 60000 h^{-1} , 350°C 时 NO 进口浓度对催化剂活性的影响。可以看出, 当进口 NO 浓度较低时两个样品都有很好的脱硝活性, NO 脱除率均接近 100%; 随着 NO 进口浓度逐渐升高, 样品的活性均

有所下降。当 NO 进口浓度从 $270 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 增大到 $2680 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的 NO 脱除率始终能保持在 92%以上, 而普通 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂则降至 85%以下。这显示了新型 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂对 NO 进口浓度的变化有良好适应性。

4.5 SO_2 氧化性

V_2O_5 由于对 SO_2 氧化具有很强的催化作用, 烟气中生成的 SO_3 易与氨气发生反应, 生成硫酸铵, 从而导致换热器堵塞。因此在实际工况中, 要求严格控制脱硝催化剂对 SO_2 的氧化率。我们在 NO 初始浓度为 $670 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_3/NO 摩尔比为 $1 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氧含量 5%, 空速 60000 h^{-1} , SO_2 浓度为 1000×10^{-6} 的情况下, 考察了催化剂在 SO_2 存在时的脱硝活性及 SO_2 的氧化性。从图 9 可以看出, SO_2 的存在会使催化剂发生不同程度的钝化, 导致脱硝活性下降。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂在温度较低时对 SO_2 的氧化率随温度上升而有所增加, 在温度超过 360°C 以后才有较明显的升高, 当温度达到 430°C 时 SO_2 的氧化率还低于 1%。同时, 脱硝率一直能保持在 80%以上, 直到 450°C 才有所下降。因此可认为, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂对 SO_2 具有低氧化性。

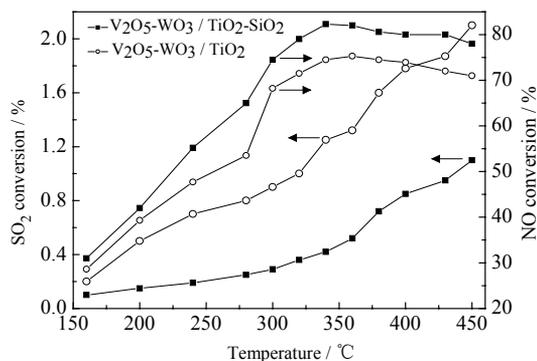


图 9 催化剂对 SO_2 的氧化性
Fig.9 SO_2 oxidation of different catalysts

5 结 论

(1) 以 TiOSO_4 和硅溶胶为原料, 通过氨水滴定共沉淀方法可以制备出多孔、高比表面积的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物。复合氧化物呈现锐钛矿晶相, TiO_2 和 SiO_2 存在相互作用。

(2) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂相对于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在比表面积、孔径、总酸量上有了显著提高, 增强了催化剂对 NH_3 的吸附能力, 减小了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂中 TiO_2 晶体的粒径, 提高了活性组分 V_2O_5 和 WO_3 的分散度。

(3) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂最佳反应温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$, 在富氧、低 NH_3/NO 摩尔比情况下, 仍具有较高的脱硝活性。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂随进口 NO 浓度的增加, 脱硝率表现较为稳定, 显示出对不同的进口 NO 浓度的较强适应能力。

(4) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂在 430°C 时对 SO_2 的氧化率低于 1%, 对 SO_2 具有良好的低氧化性。

参考文献:

- [1] WANG Hai-qiang(王海强), WU Zhong-biao(吴忠标). Technique of NO_x pollution control for flue gas(烟气氮氧化物脱除技术的特点分析) [J]. *Energy and Environment*(能源与环境), 2004, (3): 27.
- [2] YAN Zhi-yong(闫志勇), GAO Xiang(高翔), WU Jie(吴洁) *et al.* Experimental study on preparation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts and selective reduction of NO_x with NH_3 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂制备及 NH_3 选择性还原 NO_x 的试验研究) [J]. *Journal of Power Engineering*(动力工程), 2007, 27(2): 282-291.
- [3] LI Feng(李锋), JIN Bao-sheng(金保升), LIU Tao(刘涛) *et al.* Experimental study of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ De NO_x catalysts over commercial anatase TiO_2 (以工业级锐钛型 TiO_2 为载体 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 型催化剂脱氮性能试验研究) [J]. *Boiler Technology*(锅炉技术), 2006, 37(1): 10-16.
- [4] ZHANG Hui(张惠), FANG He-liang(方和良), Li Wei(李伟) *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by CH_4 over H-USY supported MnO_x catalysts (H-USY 负载 MnO_x 催化剂上 CH_4 选择催化还原 NO_x 性能的研究) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*(高校化学工程学报), 2006, 20(5): 820-821.
- [5] Su Q, Pan XJ, Xie E Q *et al.* Influence of temperature on the microstructure of V_2O_5 film prepared by DC magnetron sputtering [J]. *Rare Metals*, 2006(25): 82-86.
- [6] Gao X, Bare S R, Fierro J L G *et al.* Preparation and in-situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102 (29): 5653-5666.
- [7] XU Bo-lian(许波连), FAN Yi-ning(范以宁), LIU Liu(刘浏) *et al.* Dispersion state and catalytic property of V-O species on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

- catalyst surface (V_2O_5/TiO_2 催化剂表面钒氧化物种的分散状态和催化性能) [J]. **Science in China (Series B)**(中国科学(B)), 2002, 32(3): 235-242.
- [8] TONG Hai-xia(童海霞), CHEN Qi-yuan(陈启元), YIN Zhou-lan(尹周澜). Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 photocatalyst coated with WO_3 (包覆型催化剂 WO_3-TiO_2 的制备及其光催化性能) [J]. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**(中国有色金属学报), 2008, 18 (4): 684-685.
- [9] Guido B, Luca L, Gianguido R *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. **Appl Catal B**, 1998, 18: 1-6.
- [10] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S *et al.* TiO_2-SiO_2 and V_2O_5/TiO_2-SiO_2 catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. **Appl Catal B**, 2005, 60(3/4): 173-179.
- [11] Tronconi E, Lietti L, Forzatti P *et al.* Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-De NO_x reaction [J]. **Chemical Engineering Science**, 1996, 51(11): 2965-2970.
- [12] Cui O, Bahamonde A, Avila P *et al.* Kinetic study of the selective reduction of nitric oxide over vanadia-tungsta-titania/sepiolite catalyst [J]. **Appl Catal B**, 1994, 5: 117-131.
- [13] Busca G, Lietti L, Ramis G *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review [J]. **Appl Catal B**, 1998(18): 1236.
- [14] YUAN Quan-dong(袁泉东), LU Han-feng(卢晗峰), HUANG Hai-feng(黄海凤). Preparation and characterization of porous TiO_2 based $V_2O_5-WO_3$ catalyst for selective catalytic reduction of NO (多孔 TiO_2 为载体的 $V_2O_5-WO_3$ 脱硝催化剂的制备和表征) [J]. **Environmental Pollution & Control**(环境污染与防治), 2008, 30(6): 58-61.