

Study on Performance of SCR Honeycomb Catalyst

Xuedong Wang¹, Yuzhen Hao¹, Tao Luan², Yan Gao²

¹Turbine Department of Shandong Electric Research Institute, Jinan, China,250002 ²Shandong University, Jinan, China, 250061 wxdrns@sina.com

Abstract: The development of SCR(selective catalytic reduction) technology in China was briefly introduced based on the relative investigations. One kind of honeycomb catalyst with high activity and good molding performance was developed. The effects of several agents in squeezing process were earned. The impacts of molar ratio of NH3 to NO, initial NO concentration, space velocity and reaction temperature on catalytic activity in simulated SCR reaction were investigated. Characterizations of the catalyst were investigated by MPI (mercury intrusion porosimetry) and SEM(scanning electron microscope). Influencing factors including molding process, producing techniques, testing process and calcination temperature of the catalyst performance was investigated.

Key words: honeycomb catalyst, catalytic activity, SCR reaction, molding performance, characterizations, molding

电厂 SCR 技术用蜂窝状催化剂催化性能研究

王学栋¹,郝玉振¹,栾 涛²,高 岩²

¹ 山东电力研究院汽机所,济南,中国,250002 ² 山东大学,济南,中国,250061 .wxdrns@sina.com

摘 要:试验制备了一种具有较高催化活性以及较好成型性能的蜂窝式催化剂,发现了几种成型助剂 在催化剂成型过程中的作用,对成型后催化剂进行了模拟烟气脱硝试验,确定了氨气与一氧化氮摩尔 比、氮氧化物初始浓度、空速以及温度对催化剂脱硝性能的影响规律。采用压汞法和扫描电镜法对催 化剂的表征进行了研究,分析了焙烧温度、成型过程、试验过程、成型剂以及催化剂制备方法对催化剂 表征的影响。

关键词:蜂窝状催化剂;成型剂;脱硝;表征;催化剂成型

1 引言

SCR 脱硝技术全称为选择性催化还原脱硝技术, 是借助于催化剂的作用,利用还原剂(如氨气和尿素) 选择性地还原 NOx 并生成氮气和水,脱硝效率能够达 到 90%以上,其反应原理如下:

4NH₃+4NO+O₂ <u>催化剂</u> 4N₂+6H₂O

4NH₃+2NO₂+O₂ <u>催化剂</u>→6N₂+6H₂O

所谓选择性,即指氨气选择性地还原 NOx,而不 是被 O₂氧化。此反应发生在锅炉尾部烟道中,反应温 度在 300-400℃左右。

SCR 技术的核心部分在于催化剂。据统计,在 SCR 系统的初始投资中,催化剂的投资能够占到总系统的

30-40%,以 600MW 机组为例,其 SCR 系统的催化剂 投资就需要 4000-6000 万元。目前世界上最大的催化 剂供应商是三菱、Cormetech 和西门子,每年生产近 3000m³的催化剂,另外还有丹麦 Haldor Topsoe A/S、 日本 Nippon Shokubai、美国 W.R.Grace、日本 Hitachi、 德国 KWH 等^[1],很多电厂 SCR 系统中应用的基本都 是以上公司提供的催化剂。

国内 SCR 催化剂技术还处于起步阶段,仅有的少数催化剂生产厂家均是引进国外技术,一些采用 SCR 脱硝系统的电厂,如广东恒运电厂、华电厂沙电厂、国电铜陵电厂、青岛黄岛电厂等,所使用的催化剂均为进口产品。国内新上 SCR 系统投资居高不下,主要是因为其催化剂需要进口,价格昂贵。随着国家对 NOx

控制的日益严格,国内采用 SCR 脱硝技术的大型燃煤 电站将越来越多,这为 SCR 技术用催化剂的应用带来 了广阔的市场,因此 SCR 技术用催化剂的国产化有着 非常重大的社会价值和商业价值。

按照成分来分,SCR 催化剂有贵金属催化剂、金 属氧化物催化剂、沸石分子筛催化剂^[2]以及撑柱粘土 催化剂(PILC)等,按照成型形状来分,SCR 催化剂可 以分为板式、波纹式和蜂窝式。根据催化剂的发展程 度以及脱硝条件对催化剂的要求,蜂窝状 V₂O₅/TiO₂ 催化剂应用最为普遍。

目前,国内外学者对 SCR 用催化剂的研究主要集中在催化剂的催化性能上面^[3-9],主要内容为活性成分 附载机理、催化剂改性以及催化反应动力学上,国内研究机构对 TiO₂ 附载 V₂O₅,MoO₃ 及 WO₃等活性成 分的催化剂及其催化性能进行了研究^[10-14]。

SCR 用催化剂的催化性能决定了烟气脱硝过程中的脱硝效率,但是作为工业用催化剂,其成型性能的好坏将直接影响到催化剂的应用。本文在对催化剂的综合性能进行研究基础上,对催化剂的成型性能进行了研究,并对成型后的催化剂进行了模拟烟气脱硝试验,结果表明,本文研究的自制催化剂性能良好,各项指标与目前工业上所用的进口商业用催化剂相比差别不大。

2 试验部分

2.1 催化剂的制备

本文所制催化剂为V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂催化剂,制造该钒系催化剂所用的材料主要包括:钼酸铵,偏 钒酸铵,草酸,锐钛型钛白粉,以及一些成型助剂。



Fig.1 The molding honeycomb catalyst 图 1 成型后蜂窝式催化剂

本试验采用浸渍法和混合法制备催化剂,首先将 钼酸铵,水合钨酸铵,偏钒酸铵等活性成分溶于草酸 溶液,之后将活性成分浆液与其余药品和助剂均匀混 合后送往模具挤出成型,成型催化剂经干燥、焙烧后 2010 The Second China Energy Scientist Forum

待用。

2.2 模拟烟气脱硝试验系统

本试验所采用的系统如图 2 所示。该试验系统由 气体燃烧器、主燃室、横段辅热燃烧区、竖段辅热燃 烧区、沉灰箱、尾部烟气辅热区和 SCR 反应塔。装置 沿程布有 16 个开孔用于取样、测温或喷入试剂。



图 2 模拟烟气脱硝试验系统示意图

燃气采用瓶装液化石油气,燃烧所需空气由空压 机供给,通过计算得知所需空气量。所需和氨气均为 均为浓度是 1.5%的标准气体,稀释气体为氮气。为了 稳定 NO 的浓度,本试验将 NO 从 10#气孔引入,氨 气从 13#气孔通入。所有气体采用转子流量计控制计 量。

烟气分析仪采用 KM9106 和 VARIO Plus (MRU 烟 气分析仪),能同时测量 O_2 , CO 及 NOx 等气体。

2.3 成型助剂在催化剂成型过程中的作用

通过试验发现在没有添加成型助剂的情况下, V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂催化剂不能实现蜂窝状成型, 这是因为此种催化剂本身不具有较好的润滑性和粘 结性,导致催化剂在成型时出现剥落和坍塌现象, 为改善催化剂的成型性能,必须在催化剂中添加一 些粘结剂及润滑剂等成型助剂。这些成型剂的加入 可以改善催化剂的粘结性、润滑性和强度,但是由 于成型剂中存在非活性物质,在高温下会与催化剂 成分发生化学反应,从而对催化剂的催化性能产生 影响,因此在试验的过程中须选择惰性强的成型助 剂,这样就能最大程度上降低成型助剂对催化剂活 性的影响,处于这样的考虑,本文选择 TN、 SA、 JU、GU、HN、SG(出于保密原因,此处添加成型 助剂均使用符号代替)作为试验物质,通过成型试 验,发现这些物质可以明显改善催化剂的润滑性、 粘结性和强度。最终通过对这些助剂进行筛选,本 文确定 SA、HN 和 SG 作为催化剂成型的主要助剂, 并且得到了具有良好成型性能的催化剂配方,其成 分为 1%SA、8%HN、4% 草酸和 1%SG 的 V₂O₃-WO₃-MoO₃/TiO₂ 催化剂。成型后催化剂如图 1 所示。

2.4 模拟脱硝试验结果及讨论

本文针对成型后的催化剂进行了模拟脱销试验, 影响 SCR 反应的因素比较多,改变反应物浓度、反应 温度、反应接触面积、反应时间等均会对催化反应的 程度产生影响,在 SCR 反应中,这些因素可以具体化 为 NO 初始浓度、NH₃/NO 摩尔比、SCR 反应温度以 及空速等。

2.4.1 氨氮比对 NOx 脱除率的影响

氨氮比是氨气与氮氧化物的摩尔比或者体积比, 由 SCR 反应机理可知,在完全反应的理想情况下,氨 氮比为 1。但是在实际的 SCR 反应中,氨氮比过小会 导致氮氧化物反应不完全,而氨氮比过大则会导致氨 逃逸量增高,造成二次污染。为了研究氨氮比对 NOx 脱除率,试验中采用的氨氮比在 0.7~1.3 的范围内。

本文通过试验发现,反应塔入口温度 350℃时, 该催化剂的催化效率最高,因此在研究氨氮比对 NOx 脱除率的影响时,保持反应塔入口温度为 350℃,空 速为 1900/h,试验结果见图 3,从图中可以看出在氨 氮比大于 0.9 时,脱硝效率达到了 90%以上,增大氨 氮比会使脱硝效率提高,但当氨氮比大于 1.1 时,氨 氮比对脱硝效率的影响就不再明显,同时当氨氮比大 于 1.1 时,氨逃逸会急剧增加,综合来看,氨氮比保 持为 1 较为理想。



Fig.3 Impact of NH3/NO on NO conversion 图 3 氨氮摩尔比对 NOx 脱除率的影响



2.4.2 NO 初始浓度对 NOx 脱除率的影响

在 SCR 反应塔入口温度 350℃,空速为 1900/h 的 情况下,针对 NO 初始浓度对催化剂脱硝性能的影响 进行了试验研究,试验结果如图 4 所示,从图中可以 看出,当 NO 初始浓度大于 300ppm 时,NO 初始浓度 的增加将有利于提高烟气的脱硝效率,但其影响并不 显著,当 NO 初始浓度在 300~850ppm 之间变化时, 脱硝效率的变化小于 5%,且均在 90%以上。



Fig.4 Impact of initial NO concentration on NO conversion 图 4 NO 初始浓度对 NOx 脱除率的影响

2.4.3 空速对 NOx 脱除率的影响

空速=反应气(烟气)体积流量/催化剂体积,单 位为 1/h。空速是反应气体在催化剂内停留时间的倒 数,空速越大,反应气体在催化剂内的停留时间越短。 本试验是在 SCR 反应塔入口温度 350℃,氨氮比为 1, NO 入口浓度为 400ppm 的情况下进行。从图 5 可以看 出,在空速增大即反应时间减小的情况下,SCR 脱硝 效果是降低的,当空速升高到 4200/h 左右时,脱硝效 率降低到 80%。在工业应用中为了保持较高的脱硝效 率,空速应维持在 4000/h 以下。



Fig.5 Impact of space velocity on NO conversion



图 5 空速对 NOx 脱除率的影响

2.4.4 反应温度对 NOx 脱除率的影响

烟气温度对 SCR 烟气脱硝效率有着重要的影响, 当温度较低时,根据化学反应原理,SCR 反应无法获 得足够的能量,反应速度处于较低水平,当温度较高 时,催化剂的结构会由于温度的影响而发生改变,同 样也会导致 SCR 反应效率的降低。在空速为 2000/h 左右,氨氮比为 1,NO 化物入口浓度在 400ppm 左右 的情况下,通过试验测定了烟气温度对催化剂催化效 率的影响。



Fig.6 Impact of react temperature on NO conversion 图 6 反应温度对 NOx 脱除率的影响

由图 6 可以看出,在低温下(100-200℃),催化剂的 催化效率很低,不到 50%。当温度高于 200℃以后, 催化剂的催化性能提高很快,在 350℃以上时,脱硝 效率就已经达到了 90%以上,而且由图可以看出,催 化剂的活性温度范围较宽,在 300℃到 450℃时,脱硝 效率均超过 85%。电厂尾部烟道中省煤器和空预器之 间的温度大体在 300-400℃之间,试验结果表明本文 所研制的催化剂可以较好地满足大多数电厂中高含尘 SCR 布置的温度要求。

3 催化剂表征研究

本试验所制作的催化剂是以 TiO₂ 为基体,在其上 负载 V, Wu, Mo 等元素以及这些元素的不饱和基团 作为活性中心^[15]。之前有关研究表明,此类催化剂为 多孔结构,具有多孔催化剂的一般性质。本文使用压 汞仪来测定催化剂的孔容和比表面积随孔径的累积变 化以及孔容对孔径的微分情况,使用日立 SU-70 分析 型场发射扫描电镜来观察催化剂的表面立体形貌。

3.1 催化剂孔结构分析

影响催化剂表征特性的因素很多,除了催化剂的 构成组份, 催化剂的制备过程也对其表征特性有着重 要的影响。为了研究不同制备条件下催化剂所表现出 的表征特性的差异,本文对催化剂的焙烧温度、制备 方法、成型过程和成型剂等对催化剂的影响进行了分 析测试。表1给出了不同的制备条件,其中催化剂的 活性成分 V、W 和 Mo 的质量分数为别为 1%, 5%和 5%。从表中可以看出,样品 bz1、bz2 和 bz3 的区别 在于焙烧温度不同,其值分别为 350℃, 500℃和 600℃,通过比较以上三个样品可以揭示焙烧温度对催 化剂表征的影响;为了了解催化剂成型前后的表征特 性的变化,对样品 bz1 和 bz4 进行了分析比较,而催 化剂在使用前后的表征特性的变化将通过对样品 bz1 和 bz5 的对比分析获得;比较样品 bz6 和 bz7 的目的 在于确定成型剂的存在对催化剂表征的影响,而催化 剂制备方法对催化剂表征的影响则将通过对 bz6 和 bz4 进行分析比较确定。

在试验过程中通过对上表中所列式样进行标称测 试,得出了其比孔体积、比表面积随孔径变化曲线以 及孔体积对孔径微分曲线,其计算和分析结果如表 2 所示:

3.1.1 焙烧温度对催化剂孔结构的影响

通过比较焙烧温度分别为 350℃、500℃和 650℃ 的样品 bz1、bz2 和 bz3 的孔结构,可以发现以下规律: (1)催化剂试样的孔径多分布在 100-500nm 之间,属大 孔结构。

(2)催化剂在 500℃焙烧时具有最大的比孔体积,这主要是由于催化剂在 350℃下焙烧,成型剂的存在堵塞了微孔,导致单位质量催化剂孔体积减小。在 650℃下焙烧时,TiO2由锐钛型向金红石型转变,催化剂载体的孔结构由二维孔道结构向非孔结构转变,使催化剂比孔体积减小^[16]。而当焙烧温度为 500℃时,成型剂在某种程度上被烧除,而且在此温度下,催化剂TiO2基体还没有向非孔结构转变,两个因素综合作用使催化剂在 500℃下焙烧时具有最大的比孔体积。 (3)对多孔催化剂来说,催化剂的比表面积越大,其催化效果越好。从表 2 的数据可以看出,焙烧温度越高, 催化剂的比表面积越小,这与催化剂的活性测试是吻合的,经 350℃焙烧获得的催化剂的活性更高。随焙烧温度的提高,孔体积与孔径微分峰值向大孔径方向移动,说

明催化剂小孔的比例减小,从而导致小孔(比表面积大) 对于孔比表面积的贡献减小,而孔比表面积的减小会

试样	描述	标记
V1-W5-Mo5	催化剂成型后,350℃焙烧,混合法制备,未经试验使用,添加成型剂。	bz1
V1-W5-Mo5	催化剂成型后,500℃焙烧,混合法制备,未经试验使用,添加成型剂。	bz2
V1-W5-Mo5	催化剂成型后,650℃焙烧,混合法制备,未经试验使用,添加成型剂。	bz3
V1-W5-Mo5	催化剂未成型,350℃焙烧,混合法制备,未经试验使用,添加成型剂	bz4
V1-W5-Mo5	催化剂成型后,350℃焙烧,混合法制备,经试验使用,添加成型剂。	bz5
V1-W5-Mo5	催化剂未成型,350℃焙烧,浸渍法制备,未经试验使用,添加成型剂。	bz6
V1-W5-Mo5	催化剂未成型,350℃焙烧,浸渍法制备,未经试验使用,未添加成型剂。	bz7

Table.1 Catalyst samples for characterization test 表1 催化剂表征样品

降低催化剂的活性。

Table.2 MPI test results 表 2 不同样品的压汞仪测试结果

名称	单位	样品 bz1	样品 bz2	样品 bz3	样品 bz4	样品 bz5	样品 bz6	样品 bz7
孔体积	ml/g	0.2625	0.2901	0.2529	0.2747	0.2341	0.2902	0.2960
比表面积	m2/g	5.869	4.658	3.639	6.710	5.316	6.84	5.612
堆密度	g/ml	1.9387	1.9014	1.9599	1.8544	2.0084	1.7714	1.9472
颗粒密度	g/ml	3.9480	4.2411	3.8852	3.7793	3.7899	3.6454	4.5967
孔隙率	%	50.90	55.17	49.56	50.93	47.01	51.41	57.64
主要孔经分布 范围	А	1000- 4000	1000- 4500	1000- 5000	1200- 4500	700- 4000	2000- 5600	1600- 5000
孔体积与孔径 微分的最大值	ml/g.A	0.904	1.000	0.800	0.950	0.880	1.200	1.950

3.1.2 成型过程对催化剂表征的影响

样品 bz1 和 bz4 催化剂的制备方法、焙烧温度以 及化学成分相同,但是样品 bz1 经过了成型挤压,而 bz4 没有经过成型过程的挤压。通过比较可以发现: bz1 被挤压后,大孔(大于 20nm)的比例减少,小孔(小 于 10nm)的比例增加,不过需要指出的是尽管催化剂 被挤压后小孔比例增加,但是挤压过程破坏了催化剂 孔结构,使催化剂的总孔数减小,从而导致孔比表面 积相对减小,相应地也在一定程度上降低了催化剂的 活性,同时受挤压作用的影响,催化剂比孔体积也有一 定程度的减小。

3.1.3 催化剂使用后的表征变化

为了研究催化剂在使用过程中表征特性的变化, 将经过脱硝试验后的催化剂样品 bz5 和未使用的催化 剂样品 bz1 进行了分析比较,非常明显,样品 bz5 经 使用后其比孔体积和孔比表面积都有所下降,原因是 由于烟气中的炭黑、SOx 以及有毒物质堵塞或者破坏 了催化剂的孔结构,使催化剂孔隙率减小。这表明催 化剂在使用一段时间后其催化活性的降低与催化剂的 表征特性(如比孔体积和孔比表面积等)的变化有关。

3.1.4 成型剂对催化剂表征的影响

bz6 和 bz7 的区别在于 bz6 中添加了成型剂,而 bz7 中仅为活性成分。bz6 在添加了成型剂之后,催化 剂的比表面积提高较多,理论上来讲,催化剂比表面 积增大有利于催化性能的提高,但是试验结果却显示 成型剂的加入不利于改善催化剂的性能,这是因为成 型剂的加入不像活性成分一样有规律地附着在载体 上,而是以非活性中心的形式掺杂到催化剂的空隙中, 占据了催化剂原有的规则孔道,相当于使小孔比例增 加,从而表现为比表面积的增加,但是这种比表面积 的增加并没有使催化剂的活性中心增多,反而在某种 程度上遮盖了部分活性中心,降低了活性中心吸附 NH₃和 NO 的能力,从而使催化剂的活性下降。由表 2 可以看出,催化剂 bz6 在添加成型剂后,其比孔体积 与未添加成型剂的 bz7 相比仅有稍微减小,这说明成 型剂的加入在一定程度上占据了 TiO₂载体通道,减小



了催化剂的比孔体积,在一定程度上阻碍了反应气体 在催化剂孔道中的吸附。

3.1.5 催化剂制备方法对催化剂表征的影响

本文中催化剂的制备主要采用了两种方法: 浸渍 法和混合法。这两种方法的主要区别表现在催化剂的 混合程度上,对于浸渍法,由于催化剂浆液一直处于 搅拌状态,混合比较均匀。而混合法受到催化剂成型 要求的影响,所加水分保持在一定比例,各成分在混 合时处于半干状态,属于固固混合的情况,因此会出 现催化中成分分散不均匀的现象。

本次试验中,样品 bz4 是采用混合法制备的,而 样品 bz6 是采用浸渍法制备的。通过对样品 bz4 和 bz6 的表征测试结果进行比较可以发现:两种方法所制得 的催化剂比孔体积和孔比表面积相比差异不大,但是 样品 bz6 的大孔比例较高,原因是浸渍法可以使酸溶 液和铵盐充分反应,生成大量的氨气,而氨气的放出 可以产生造孔作用,从而使催化剂的空隙率增加,同 时也使催化剂的大孔比例增加。

3.2 催化剂表面形貌

为了更加直观地研究催化剂的结构,本文对表 1 中所列样品进行了表面形貌测试,图 7 中为 bz1 样品 在不同放大倍率下的表面立体形貌,其成分为为 1%SA、8%HN、4%草酸和 1%SG 的 V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂催化剂。如图可以看出,本文所制催化剂 颗粒分布均匀,活性物质较为规则地附着在 TiO₂基 体上,呈现出较规则的孔道结构,这与有关文献^[3] 中提出的结构类似。同时可以看出,该催化剂颗粒间 连接紧密,具有较好的强度。

4 结论

1)本文通过试验制得了 SCR 技术用蜂窝状催化剂,所 制催化剂成型性能良好,已经初步具备了工业推广的 基础条件。在模拟烟气脱硝试验台上对催化剂进行测 试以后,催化剂没有出现明显程度的磨损和破碎现象, 说明本文所制催化剂具备一定的机械性能。

2)通过对成型后的催化剂进行模拟烟气脱硝试验,发现本文所制备的催化剂综合性能较好。温度、空速、 NO 初始浓度、氨氮比等因素对 SCR 脱硝反应的效果 具有较明显的影响,数据显示,本试验所得催化剂在 空速 4000/h 以下,温度 250-450℃范围内,氨氮比大 于 0.7 的情况下能够达到 80%以上的脱硝效率。



Fig.7 SEM micrographs of the catalyst 图 7 不同放大倍率下催化剂的表面立体形貌

3)通过对催化剂进行表征测试发现,焙烧温度较高或 较低对催化剂的结构都会产生不利的影响,较合理的 焙烧温度应该既能够烧除大部分成型剂,又可以避免 催化剂基体的孔道结构发生转变;成型挤压过程会在 一定程度上破坏催化剂的规则结构,对其催化性能产 生一定的负面影响;催化剂在使用过一段时间以后, 烟气中的有害物质会堵塞催化剂的孔道结构,从而导 致催化剂的寿命下降;成型剂的引入不利于催化剂催 化剂性能的提高,据分析是因为成型剂影响了活性物 质在催化剂基体上的附载;对于本文所涉及的两种催 化剂制备方法,浸渍法具有更好的效果。

References (参考文献)

- [1] WANG Qi, WANG Shurong, YAN Zhiyong. The Characteristic and Development of SCR Catalysts in Coal-fired Power Plants [J]. Power Energy Engineering, 2005, 21(3), P4-6. 王琦,王树荣,闫志勇. 燃煤电厂 SCR 脱硝技术催化剂的特性 及进展[J].电站系统工程,2005, 21(3), P4-6.
- [2] ZHANG Peng, RAO Qiang. Catalyst for Selective Catalytic Reduction De-NOx Reaction In Flue Gas [J]. Coal Conversion, 2005, 28(2), P18-24. 张鹏,姚强. 用于选择性催化还原法烟气脱硝的催化剂[J]. 煤 炭转化,2005, 28(2), P18-24.
- [3] Monica Calatayud,Basma Mguig, Christian Minot. A periodic model for the V₂O₅-TiO₂(anatase) Catalyst. Stability of dimeric species [J]. Surface Science, 2003, 526, P297-308.
- [4] R.Q. Long and R.T. Yang. Catalytic Performance and

Characterization of VO₂+-Exchanged Titania-Pillared Clays for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia [J]. Journal of Catalysis, 2000, 196, P73-85.

- [5] I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, et al. Characterization and reactivity of TiO₂-supported MoO₃ De-NOx SCR catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17, P245-258.
- [6] Guido Busca, Luca Lietti, Gianguido Ramis, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NOx by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18, P1-36.
- [7] Marzia Casanova, Eliana Rocchini, Alessandro Trovarelli, et al. High temperature stability of V₂O₅/TiO₂-WO₃-SiO₂ SCR catalysts modified with rare-earths [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 408-412, P1108-1112.
- [8] Juan Antonio Martin, Malcolm Yates, Pedro Avila, et al. Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental ,2007, 70, P330-334.
- [9] Laura Casagrande, Luca Lietti,Isabella Nova, et al. SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior [J]. Applied Catalysis B: Environmental ,1999, 22, P63-67.
- [10] YAN Zhiyong, GAO Xiang, WU Jie. Experimental Study on Preparation of V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ Catalysts and Selective Reduction of NO with NH₃ [J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(2), P282-291.
 闫志勇,高翔,吴杰. V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ 催化剂制备及 NH₃ 选择性还原 NOx 的试验研究[J].动力工程,2007,27(2), P28-291
- QU Hongxia, ZHONG Qin. Characterizations of V₂O₅/TiO₂ Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO (subscript x)



with NH₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27(6).

曲虹霞,钟秦. 选择性催化还原 NOx 的 V₂O₅/ TiO₂ 催化剂 特性研究[J].环境科学与技术,2004, 27(6).

[12] ZHU Chongbing, JIN Baosheng, ZHONG Zhaoping, et al. Preparation and Performance Evaluation of Honeycomb Catalysts [J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(3), 459-464. 生患后会保升 仙兆平等 峰宽壮催化剂的制备及其性能评

朱崇兵,金保升,仲兆平等. 蜂窝状催化剂的制备及其性能评价[J].动力工程,2008,28(3),459-464.

- [13] YAN Zhiyong, Study on TiO_2, Al_2O_3-based SCR Catalyst and Its DeNOx Performance [D]. Zhejiang University, 2006. 闫志勇. Ti、Al基 SCR 催化剂及其脱硝性能研究[D].浙江大学, 20060401。
- [14] QU Hongxia. Study on Reducing NOx from Flue Gas with catalyst, Nanjing University of Science and Technology[D]. 200412. 曲虹霞.催化脱除燃煤烟气中 NOx 的研究[D].南京理工大学,
- 200412.
 [15] Ioanna Giakoumelou, Christina Fountzoula, Christos Kordulis, et al. Molecular structure and catalytic activity of V₂O₃/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃. In situ Raman spectra in the presence of O₂,NH₃, NO, H₂,H₂O, and SO₂[J].Journal of Catalysis, 2006, 239, P1-12.
- [16] FU Chunlin, WEI Xiwen, CHEN Lijun, et al. Study on the Factors Influencing the Phase Transition from Anatase to Rutile of TiO₂[J]. Paint & Coatings Industry, 2002, (2), P11-14. 符春林,魏锡文,陈立军,等. 影响 TiO₂ 由锐钛形转变为金红石 型的相关因素的研究[J].涂料工业,2002,(2), P11-14.