

脱硝催化剂载体二氧化钛制备研究进展

李化全^{1,2}, 邱贵宝^{1*}, 吕学伟¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 山东东佳集团股份有限公司, 山东 淄博 255200)

摘 要:脱硝催化剂载体二氧化钛(TiO₂)以其优异的性能在 SCR 烟气脱硝催化剂行业中得以广泛应用, 并成为应用研究的热点。综述了近年来国内外采用液相法和固相法制备脱硝催化剂载体二氧化钛的工艺技术的研究情况和负载活性组分的脱硝催化剂载体二氧化钛的研究情况, 比较分析了不同研究工艺制备方法的原理、特点、优点和研究进展, 展望了脱硝催化剂载体二氧化钛的应用前景。阐明了脱硝催化剂载体 TiO₂ 制备中工业化和工程应用中的不足和研究方向, 指出了制备方法中依托硫酸法的改进提升获得大比表面积、高活性、低成本等指标的脱硝催化剂载体 TiO₂ 粉体依然是研究重点和发展趋势。

关键词:二氧化钛; 脱硝催化剂; 载体; 制备

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0007-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Research progress in preparation of titanium dioxide catalyst carrier for denitrification

Li Huaquan^{1,2}, Qiu Guibao^{1*}, Lv Xuwei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Shandong Dongjia Group Co., Ltd., Zibo 255200, Shandong, China)

Abstract: Titanium dioxide (TiO₂) has been widely used in SCR flue gas denitrification catalyst industry because of its excellent performance, and has become a hotspot of application research at home and abroad in recent years. We herein reviewed the technology research situation of titanium dioxide as denitrification carrier prepared by using liquid phase and solid phase methods, as well as the research situation of titanium dioxide loaded active component of denitration catalyst. The related principles, characteristics, advantages and disadvantages, and research progress of these preparation methods are compared and analyzed, and the application prospect of the denitration catalyst carrier titanium dioxide is presented. The deficiency and research direction in the industrialization and engineering application with regard to the preparation of denitration catalyst carrier TiO₂ were clarified. It was pointed out that the improvement and promotion of the preparation method relying on sulfuric acid method for the denitration catalyst carrier TiO₂ with large specific surface area, high activity and low cost will still be the research focus and development trend.

Key words: titanium dioxide, desulfurization catalyst, carrier, preparation

收稿日期: 2021-12-01

作者简介:李化全(1977—), 男, 山东淄博人, 在读博士研究生, 长期从事钛、钒及其盐类化合物、三元正极材料的制备与表征的产业化研究工作, E-mail: lihuaquan1229@163.com; * 通讯作者: 邱贵宝, 博士, 教授, 主要从事高炉渣高温物理化学、多孔钛合金制备与表征, E-mail: qiuguibao@cqu.edu.cn。

0 引言

二氧化钛是一种重要的无机功能材料,在涂料、造纸、塑料、油墨和纤维等行业领域得到了广泛的应用,消费量约占二氧化钛行业总生产量的90%以上。除了上述行业领域,二氧化钛材料以其独特的性质成为催化剂领域的研究热点^[1],在脱硝催化剂载体二氧化钛行业的应用潜力更为突出。因为煤炭和化石能源燃烧后烟气中含有的氮氧化物(NO_x)是造成酸雨、酸雾、大气污染、光化学烟雾和温室效应等环境问题的主要污染物之一,对生态环境和人体健康造成了严重的危害^[2]。我国在烟气脱硝、脱硝催化剂、脱硝催化剂载体等领域的研究和工业应用起步晚,基础理论薄弱。近几年随着国家对环境质量要求的提高,才得以进一步的研究、发展和创新。脱硝技术的核心是在不同场景下的催化剂,而在脱硝催化剂中质量占比最多的是载体二氧化钛,约占整个脱硝催化剂总质量的80%~90%。因此,载体二氧化钛对催化剂的性能、质量等是关键的影响因素,也是主要的功能材料载体。脱硝催化技术被欧美、日本等发达国家垄断,高端脱硝催化剂载体二氧化钛几乎全部依赖进口,成本高昂,这也为国内技术进步提供了广阔空间。作为脱硝催化剂载体的二氧化钛有其特殊的要求,无论是化学指标还是物理指标,与其他领域应用的 TiO_2 区别很大,国内外目前没有相应的国际和国家标准。国外脱硝催化剂载体二氧化钛企业和催化剂使用客户对脱硝催化剂载体 TiO_2 的质量控制指标主要有:硫酸根的总量(SO_4^{2-}):4.1%~8.0%(质量比)、游离硫酸根的含量(SO_4^{2-}):2.5%~5.5%(质量比)、金红石含量小于0.5%(质量比)、晶粒度11.0~20.0 nm、BET比表面积110~130 m^2/g 、团聚粒径 d_{90} 小于6.0 μm 等等,并且不同生产厂家和使用厂家的要求也不尽一致,所以载体二氧化钛制备技术的研究突破与工程使用密切相关。

如何制备适用于不同应用场景的脱硝催化剂载体二氧化钛一直是国内外科技同行的研究重点之一,根据不同应用领域的特点制备各具特点的二氧化钛粉体,使其粒径分布、颗粒大小、结构、形貌和尺寸等满足要求,许建文等^[1]、Chen等^[3]和黄涛等^[4]对二氧化钛的制备方法进行了详细的综述。然而,这些方法存在操作繁琐、条件要求苛刻和排放难以处理等弊端,受工艺条件、反应设备、生产成本等的限制,

在工程应用中很难得到放大和推广。笔者则侧重于回顾近年来二氧化钛在脱硝催化剂领域的制备方法和脱硝催化剂载体二氧化钛负载活性组分的制备方法及其应用的研究进展,并结合现状对二氧化钛在脱硝催化剂领域有待进一步深入研究和需要突破的问题进行了探讨。

1 脱硝催化剂载体二氧化钛制备方法研究现状

二氧化钛是一种无毒无害的新型功能材料,具有优异的晶型形貌、可控的粒度分布、良好的催化活性、稳定的物理化学性能等等,成为了催化剂、载体、电子材料等领域的应用首选。二氧化钛作为一种典型的两性氧化物,其催化作用主要来自于钛的过渡金属性质^[5],外层电子结构 $3d^24s^2$,能够以 Ti^{4+} 等阳离子形式存在,又能够以 TiO_3^{2-} 、 TiO_4^{4-} 等阴离子形式存在。钛的化合物一般包括简单化合物和配合物两类,一般化合物都具有d的空轨道。钛的配合物一般除了共价键外,还具有配位键,形成钛的配位化合物,这类化合物因为钛和配位体的键能较弱,催化作用趋向于离子性,这也为二氧化钛在催化剂载体的制备研究和应用研究奠定了理论基础。目前,制备脱硝催化剂载体二氧化钛的研究方法和工业应用中按照反应物的形态主要有气相法、液相法和固相法三大类,由于液相法容易制备纳米粒子,容易控制成核,添加微量成分后组分均匀,所以被广泛的研究和应用,并且已经有工业化的生产,所以笔者主要结合工业实践和目前现状综述液相法、固相法以及利用硫酸法与氯化法钛白粉生产工艺的改进提升,综述制备脱硝催化剂载体二氧化钛的方法。

1.1 液相法

从20世纪50年代开始,脱硝催化剂开始进行基础研究,70年代Honda^[6]和Carey^[7]等学者发现了 TiO_2 催化氧化的独特优势后,才被国内外研究者广泛重视,促进了载体 TiO_2 的研究和应用,并在多个领域得到了迅速发展。

1.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel, S-G)是利用钛酸四丁酯、钛酸乙酯、钛酸丁酯等钛的金属醇盐水解或者四氯化钛等钛的金属盐类水解、缩聚等一系列化学反应,形成溶胶,然后经过陈化、干燥、煅烧、研磨后得到的二氧化钛粉体。张辉等^[8]采用钛酸丁酯作为前驱

体, 以乙醇为溶剂, 硝酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 3.6 nm 的二氧化钛粉体。Mahshida s 等^[9]采用钛酸异丙酯作为前驱体, 以异丙醇为溶剂, 硝酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 30 ~ 106 nm 的二氧化钛粉体。Mao L Q 等^[10]等采用钛酸丁酯作为前驱体, 以乙醇为溶剂, 丙烯酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 3.8 nm 的二氧化钛粉体。Li Y 等^[11]采用钛酸丁酯作为前驱体, 以乙醇为溶剂, 盐酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 6 ~ 10 nm 的二氧化钛粉体。Zhang H Z 等^[12]采用钛酸乙酯作为前驱体, 以乙醇为溶剂, 乙酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 7 ~ 50 nm 的二氧化钛粉体。Zhu Y F 等^[13]采用四氯化钛作为前驱体, 以乙醇为溶剂, 盐酸作为抑制剂, 得到了平均粒径为 10 nm 的二氧化钛粉体。采用溶胶-凝胶方法制备的二氧化钛纯度高、杂质少, 颗粒的比表面积大、颗粒细小, 粉体的稳定性较好, 但是该生产方法生产周期长, 粉体的烧结性能差, 产生的有机溶剂多, 处理难度大, 难以实现工业化。近几年, 对 S-G 方法进行改进, 研究了一些新的方法,^[14-15]但是仍然没有突破该方法的弊端, 仅对反应时间、煅烧引起的骨架收缩、损坏等问题有了一定的改进。由于反应过程不引进杂质粒子, 所以产品的纯度高, 但是生产工艺严格, 生产成本低且得到的 TiO₂ 颗粒之间团聚严重。Maher E T 等^[16]开发的超临界干燥方法, 得到了高比表面积、大孔径的纳米二氧化钛, 但是工艺复杂, 产品的生产成本低。

该方法制备的产品颗粒细小、纯度高, 化学均匀性好, 但是原料昂贵, 凝胶颗粒的烧结性差, 表面电荷高, 产品团聚严重。

1.1.2 均匀沉淀法

均匀沉淀法 (Homogeneous Precipitation) 是采用化学反应使溶液中的 TiO 基团形成构晶离子后, 通过诱导反应均匀地生成 TiO(OH) 沉淀的过程。芬兰的 Kemira 公司和日本的 Tayca 公司已经采用此方法得到了工业化的产品。Wang 等^[17]以工业钛液为原料, 以尿素作为沉淀剂, 在表面活性剂的作用下制得了超细 TiO₂ 粉体, 考察了不同表面活性剂和不同量的表面活性剂对 TiO₂ 的粒径、形貌的影响, 得出了表面活性剂加量的最优值和多种表面活性剂的制备效果更加优异的结论。Chen 等^[18]采用 Ti(SO₄)₂ 为原料, 制得的纳米 TiO₂ 催化材料, 颗粒分布和催化效果良好。

该方法需要精准控制化学反应速度, 才能够得

到纯度高、颗粒均匀、易于洗涤的产品。如若控制不好化学反应速度, 得到的产品因为颗粒大小不够均一, 造成夹杂杂质严重, 不易洗涤, 产品杂质含量高。

1.1.3 微乳液法

微乳液 (Microemulsion) 是一种以电解质或者水、以碳氢化合物为主的油脂类、表面活性剂和以醇类为主的助表面活性剂四种组分组成的各项同性的透明的热力学稳定体系。目前 Kim K D 等^[19]、Yu J C 等^[20]和 Lim K T 等^[21]均以亲水基团形成内核, 亲油基团向溶剂扩延构成外层方式, 得到可以控制颗粒成长的制备方法。Kim K D 等^[19]采用以 NP-5/环己烷/水相组成微乳液体系, 以钛酸丁酯、氨水作为原料得到纳米 TiO₂ 制备的最佳工艺条件, 同时发现浓度、加料速度、水与表面活性剂的摩尔比等 TiO₂ 的粒径和粒度分布有较大的影响。Yu J C 等^[20]是以丙酮碳氢化合物制备纳米 TiO₂ 颗粒, 所得产物比表面积大, 并且具有孔洞结构, 催化性能更加优越。

微乳液方法的最大优点是颗粒大小可控, 粒度分布范围窄, 颗粒分散性好。但是由于碳氢化合物、表面活性剂和助表面活性剂等有机物的夹杂和有机废水存在, 造成难以工业化和环保处理难度大等缺陷。该方法目前还存在颗粒团聚严重和生产成本太高等难题。

1.1.4 水热法

水热法 (Hydrothermal) 是指在密闭反应容器中, 在高温高压的作用下, 以水作为反应介质, 溶解后进行重新结晶得到纳米 TiO₂ 的过程。需要高温高压恒定一段时间后, 泄压, 然后经过洗涤干燥得到产品。Chae 等^[22]以钛的醇盐作为前驱体合成了纳米 TiO₂, 产品粒径在 7 ~ 25 nm, 所得颗粒形貌和粒径较小, 通过控制前驱体的浓度可以实现粒径大小的控制。Peng 等^[23]用十六烷基溴化铵和 Ti(SO₄)₂ 采用水热法低温混合搅拌, 高温加压反应, 制得了 TiO₂ 纳米颗粒, 再采用焙烧的方式进行晶型转换, 制得的 TiO₂ 颗粒催化效果良好。通过使用不同的溶剂或者表面活性剂, 水热法还可以得到不同形貌的 TiO₂ 颗粒, 也有研究报道采用此方法合成了 TiO₂ 纳米棒^[24]、TiO₂ 纳米线^[25]、TiO₂ 纳米管^[26]等, 这些不同形貌的纳米二氧化钛颗粒的生成, 关键的影响因素是这些方法的反应压力控制^[27], 通过压力控制, 得到不同形貌的二氧化钛颗粒。

该方法制备工艺简单, 制备的晶粒发育完整、原始粒径小、分布均匀、不需要煅烧等优点。但是

整个过程历经高温高压,生产成本低。在高温高压的环境下对设备的材质要求和操作的安全要求很高,在生产和实验室内是重大危险源,条件控制不好,容易发生大的安全事故。

1.1.5 溶剂热法

溶剂热法 (Solvothermal) 是水热法的延伸,就是在水热法的基础上将反应介质更换为非水溶剂或者有机溶剂。该方法因为有机溶剂的加入,降低了沸点,但压力会更高,对设备材质和安全的要求也更高,所以实验室的操作安全更加严苛。该方法由于压力的提高,使得产物的晶型更加稳定,制备颗粒的催化效果更佳。该方法在催化剂载体二氧化钛制备方面刚刚起步,处于理论研究和实验室的探索阶段。Li 等^[28]采用钛酸四异丙醇酯和乙醇为前驱体,在稀盐酸体系下采用溶剂热法制得了纳米 TiO₂ 颗粒,但是该粉体的晶型状态既有锐钛矿型又有金红石型,是一种混合晶型粉体,催化效果一般。该方法原料昂贵,颗粒度烧结性能差,干燥时收缩大,容易造成团聚。

除上述方法外,还有 Ding 等^[29]采用电沉积法^[30],利用异丙醇钛也得到了纳米载体 TiO₂。Huang 等^[31]采用声化学法制备了多种形貌的混合晶型的 TiO₂。Corrad A 等^[32]采用微波法在 5~60 min 内完成化学反应,制备得到纳米 TiO₂。

以上这些方法均存在一定的局限性,在转化为工业生产时,弊端也比较明显,所以实现工业化的进程缓慢。

1.2 固相法

固相法制备就是通过机械研磨的力量作用对固相材料进行研磨、剪切、冲击、压缩等,制备弥散分布的超细粒子。在研磨的过程中伴随着纳米晶相、晶界、应力、缺陷、应变的发生,使得颗粒的能量提高,活性增大,诱导发生多相化学反应。该方法目前研究活跃,在实际工业领域的生产试验较多,但是由于多次研磨,杂质升高,颗粒的性能不可控,造成部分性能不佳,生产的能耗也高,不是未来的应用方向,但是目前工业领域有部分应用。Gajovic 等^[33]采用行星式球磨机,采用氧化锆介质的微球和罐体进行研磨,制得了既有锐钛矿型又有金红石型晶型的纳米 TiO₂ 颗粒,但是氧化锆研磨珠的加量很大,生产耗能很高。由于制得的产品粒度分布范围宽,产品性能差,目前应用很少。

1.3 对硫酸法与氯化法钛白粉生产工艺技术进行改进提升制备脱硝催化剂载体 TiO₂

作为全球第三大无机化学品的二氧化钛,迄今为止,是最为优异的白色颜料,作为颜料行业领域应用的二氧化钛,俗称钛白粉,广泛用于涂料、塑料、造纸等领域^[34],主要的生产方法有硫酸法、氯化法和盐酸法^[35]。目前我国以硫酸法为主,因为硫酸法能够生产锐钛矿型和金红石型两种不同晶型的钛白粉,而氯化法只能生产金红石型钛白粉。所有的工业方法都不是专用的脱硝催化剂载体二氧化钛的专属生产工艺技术,因此必须对其生产工艺技术进行进一步的研发、创新,以满足载体二氧化钛的粒径分布、晶型结构、碱金属含量、比表面积、结晶度、表面 Bronsted 酸位、重金属和杂质限量等要求。作为重要的功能材料,其工业制备方法的改进提升和性能提高等研究一直是当今材料界的热点研究问题^[36-37]。以此推动现工业制备二氧化钛工艺技术的进步、改进、提升和创新。

1.3.1 硫酸法

对于硫酸法制备脱硝催化剂载体的用锐钛矿型二氧化钛,国外的主要厂家如日本的石原株式会社、日本的堺化学株式会社和法国的美礼联等少数公司拥有该生产技术,他们几乎垄断了高端应用领域 70% 的市场占有率。目前国内脱硝催化剂的高端生产厂家东方凯特瑞公司、北京龙源公司等使用的脱硝催化剂载体 TiO₂ 几乎全部依赖进口。硫酸法生产技术主要是采用钛铁矿与硫酸进行化学反应,生成硫酸氧钛,经过一些列除杂后,然后经过水解反应生成偏钛酸,偏钛酸经过洗涤除杂后,根据不同催化剂的要求,再进行颗粒的修饰和复合,经过烘干和煅烧后,进行超细粉碎得到产品。硫酸法具有原料丰富,国内储量丰富,工艺技术成熟,易于操作等优点。缺点就是工艺流程长,间歇操作,自动化程度低,副产品、废水排量较大等。硫酸法是目前世界上通用的脱硝催化剂载体二氧化钛的工业生产方法,但是得到的产品纯度低,分散性不好。Sekhar S 等^[38]当 TiO₂ 颗粒在 0.7~1.6 μm 时,反应颗粒的粒径会随着搅拌速度的增大而减小。粒径在 60~80 μm 或者 4~8 μm 时,搅拌对颗粒的大小影响不大。张世英等^[39]采用工业级偏钛酸为原料,通过水解沉淀法制备了在 10~20 nm 左右的 TiO₂ 颗粒,通过试验,发现催化效果良好。魏绍东等^[40]以硫酸法钛白粉生产过程中的偏钛酸为原料,采用直接沉淀法和均

匀沉淀法制备了纳米 TiO_2 粉体颗粒,探讨了制备条件和工业化需要解决的设备等问题。郭琼等^[41]以工业偏钛酸为原料制备了纳米二氧化钛,详细探讨了均匀沉淀各个环节的影响因素,结果表明在酸钛比为 3,反应温度在 $100\text{ }^\circ\text{C}$,硫酸浓度在 8.2 mol/L ,溶解时间为 1 h ,加入理论量 3 倍的尿素能制得小粒径的纳米二氧化钛。

目前在载体二氧化钛颗粒修饰、工艺优化、产品性能和复合方面是研究的热点。制备颗粒粒径均一、形貌良好、大比表面积的活性催化载体二氧化钛也是目前的难点之一。

笔者团队对硫酸法技术进行升级改造,控制钛铁矿源头的杂质含量,对偏钛酸采用中和剂氨水或者其他铵盐以控制脱硝催化剂载体 TiO_2 硫酸根的含量;通过转窑梯度控制脱硝催化剂载体 TiO_2 的 BET 比表面积;精准控制加入单一或者复合的催化活性组分;采用万能磨和解聚剂控制脱硝催化剂载体 TiO_2 颗粒分级等技术手段,以工业级偏钛酸为原料,制备出了高比表面积的脱硝催化剂载体产品, BET 比表面积、晶粒度、硫酸根含量等指标达到或者超过国外企业水平,产品应用性能指标催化剂强度、耐冲刷性、耐硫性、耐热性、抗老化等指标也满足了不同脱硝应用场景的需求,具有自主知识产权,成本低廉,已经得到了国内外客户认可和使用,并已经建成万吨级示范线。

1.3.2 氯化法

氯化法二氧化钛生产工艺技术是将高品位的钛渣或者金红石矿石与石油焦混合后,与氯气在高温下进行反应,得到气相四氯化钛等氯化物,经过除杂后,再进行高温氧化得到二氧化钛颗粒的过程。氯化法钛白粉生产工艺技术流程短,整个生产系统实现了密闭连续生产,氯气可以循环使用,是目前清洁的钛白粉生产工艺技术,较硫酸法技术,该技术的副产品和废物排放少。因为氯化法二氧化钛生产工艺技术仅仅能够得到金红石型的二氧化钛,不符合脱硝催化剂载体二氧化钛的要求,所以,目前为止,商用脱硝催化剂载体多使用锐钛矿型 TiO_2 载体,因为锐钛矿型 TiO_2 载体在 SO_2 和 O_2 存在的条件下,被硫酸化的程度最低,从而可以提高脱硝催化剂的效率和延长脱硝催化剂的使用寿命^[42]。Inomata 等^[43]对不同晶型的 TiO_2 载体进行研究时发现:到目前为止,锐钛矿型、金红石型和 A-R 混合晶型的 TiO_2 对脱硝催化剂在脱硝环境下的影响结论还不

统一,但是,目前的研究和应用还是以锐钛矿型 TiO_2 作为催化剂的载体居多,特别是应用领域,还未见有金红石型 TiO_2 作为载体的产业化应用。

2 脱硝催化剂载体二氧化钛负载活性组分的制备方法及应用

脱硝催化剂载体二氧化钛制备研究的最终目的是用于制备和满足催化剂的要求,而催化剂在使用的过程中其应用环境千变万化,所以催化剂各个组成部分之间的相互作用直接决定了催化剂的寿命和催化活性。脱硝催化剂载体二氧化钛作为脱硝催化剂的主要成分,既是一种载体,又能够起到助催化的作用,总质量占到催化剂的 $80\% \sim 90\%$ (质量分数),总成本占到催化剂的 60% 以上^[44]。在载体 TiO_2 的基础上还需要负载 V_2O_5 、 WO_3 、稀土等主要活性组分,才能够使得催化效果达到最大化。目前日本、欧美等发达国家商业化催化剂的脱硝率已经达到 90% ^[45],均是以 TiO_2 为载体进行活性组分的负载而大幅度提高催化效果^[46-47]。催化组分负载的主要方法有混合法、浸渍法、沉淀法等。

2.1 混合法

混合法相对比较简单,就是将活性组分和载体进行机械混合,经过混合搅拌、研磨、干燥、焙烧等过程后制得产品。分为液相混合和固相混合两种。Choo 等^[48]研究了 TiO_2 载体负载 V_2O_5 的结构,发现催化剂表面的多聚钒酸盐是脱硝反应的活性中心,同时 WO_3 的加入起到了助催化剂的作用,还能够增加催化剂的 Bronsted 酸性,使其与 TiO_2 和 V_2O_5 相互作用,以提高催化剂的活性,从而使得催化剂的脱硝率达到 90% 以上。Xu 等^[49]通过在脱硝催化剂载体 TiO_2 表面负载稀土 CeO_2 而达到的催化剂活性和对 N_2 的选择性明显提高,同时抗毒能力加强。

2.2 浸渍法

浸渍法主要适用于活性组分较低或者抗冲刷等机械强度要求较高的环境下使用的催化剂。其实质就是将载体浸泡于活性组分的溶液中,活性组分在载体表面以离子或者化合物的晶体方式存在于载体表面后,再经过干燥、焙烧等处理过程得到的催化剂产品。Matralis 等^[50]采用浸渍法的方式在脱硝催化剂载体 TiO_2 颗粒上浸渍 MoO_3 用于烟气脱硝,发现随着 MoO_3 含量 ($0 \sim 20\%$, 摩尔分数) 增加,在 TiO_2 载体表面的多聚钼酸盐增加,催化剂的活性增

大,脱硝率明显提高。张建等^[51]采用硫酸法,以工业偏钛酸为原料,经过浸渍处理,发现 V_2O_5 在1.2%时与8.8%的 WO_3 组合制备的催化剂活性高,脱硝率达98.77%。张钰婷等^[52]以硫酸法钛白粉工业中间产品,未煅烧的偏钛酸为载体,浸渍偏钒酸铵和双氧水,经过浸渍、焙烧,制备了孔径为16 nm的大孔径催化剂载体 TiO_2 粉体,属于锐钛矿型,反应活性高,脱硝转化率为83%。Jin等^[53]采用浸渍方法制备了Mn-Ce/ TiO_2 催化剂,发现在80~150℃温度范围内催化活性好,探究其原因主要是 TiO_2 载体表面具有丰富的Lewis酸性点位, NH_3 在其表面大部分吸附在Lewis酸性点位上,有利于低温下的脱硝催化反应。

2.3 共沉淀法

共沉淀法分为单组分或者多组分的共沉淀反应。一般是在金属盐的溶液中加入共沉淀组分,制得的水合氧化物或者金属盐类在结晶或凝胶后,经过沉淀、过滤、洗涤杂质、干燥、焙烧等过程后,制得催化剂粉体。共沉淀反应的实质是选择合适的共沉淀剂,适合于共沉淀反应的温度、浓度、搅拌时间、PH值等条件,才可以制得满足要求的产品。Kobayashi等^[54]采用共沉淀方法制备了负载 WO_3 组分的载体 TiO_2 粉体,通过共沉淀方法,得到的脱硝催化剂载体分散性良好,使得催化效果提高。徐鸿等^[55]采用浸渍法制备了脱硝催化剂载体材料,以偏钛酸为原料,加入钨盐,性能稳定,脱硝催化活性高,尤其是采用偏钨酸铵(AMT)作为前驱体的载体钛钨粉末,接近进口产品。蔡坤良等^[56]采用均匀沉淀法,以工业偏钛酸为原料,制备出了钛基特种催化剂载体,同时加入

WO_3 活性剂和 $BaCO_3$ 解聚剂,提高了催化剂的性能。

3 结语

脱硝催化剂载体二氧化钛作为脱硝催化剂的主要成分和质量占比最多的材料,一直备受人们的关注。作为一种多功能、具有优越性能和广阔用途的无机多功能材料,随着基础研究的不断发展和工业应用领域的不断改进,使得制备的载体二氧化钛愈加稳定和适用。

目前,在多种制备方法和技术研究的热点中,以硫酸法二氧化钛制备方法为基础进行改进和提升依然是最实用和最为稳定的制备方法,其他方法大多在实验室阶段或者在安全、环保等方面的弊端格外显著,无法转化为工业化;或者环保压力大,无法进行夹杂液体或者排放气体、液体、固体废物的处置,从而影响了载体二氧化钛制备方法的转化。因此,进一步研究更高性能和更易转化的脱硝催化剂载体二氧化钛的制备方法,依然十分必要。继续开发研究更具有生产实际应用价值和社会价值的工艺、装置、方法,加速脱硝催化剂载体二氧化钛制备方法的产业化,改进制备合成负载工艺,降低生产成本,向低碳绿色发展,提高脱硝催化剂载体二氧化钛产品质量、性能、应用等,仍是基础研究试验科技工作者和产业转化科研人员的重点探索方向。

脱硝催化剂载体二氧化钛在工程应用领域的基础研究和理论指导还不够成熟,很多技术和手段有待提高。载体负载无毒、低价值活性金属锰的二氧化钛粉体脱硝催化剂;制备具有锐钛矿型孔结构、大比表面积的低成本、高效率的脱硝催化剂载体二氧化钛等等依然是未来的研究和应用热点。

参考文献

- [1] Xu Jianwen, Wang Jiyuan, Chen Shaohui, *et al.* Research progress in titanium dioxide in catalytic fields[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(5): 21-23.
(许建文,王继元,陈绍辉,等. 二氧化钛在催化剂领域的研究进展[J]. *现代化工*, 2011, 31(5): 21-23.)
- [2] Nicosia D, Czekaj I, Krocher O, *et al.* Chemical deactivation of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels[J]. *Lubrication Oils and Ureasolution*, 2008, 77(3-4): 228-236.
- [3] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials synthesis properties modifications and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [4] Huang Tao, Zhang Guoliang, Jiang Huabing, *et al.* Progress in preparation of TiO_2 nanoparticles with high performance[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(3): 498-504.
(黄涛,张国亮,蒋华兵,等. 高性能纳米二氧化钛制备技术研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(3): 498-504.)
- [5] Hadjiivanov K I, Klissurski D G. Surface chemistry of titania(anatase) and titania-supported catalysts[J]. *Chemical Society*

- Reviews, 1996, 25(1): 61–69.
- [6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 5358(238): 37–38.
- [7] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bull of Environ. Contam. Toxicol*, 1976, 16(6): 697–701.
- [8] Zhang Hui, Zhang Guoliang, Yang Zhihong, *et al.* Degradation of azo dye wastewater in a TiO₂ photocatalysis and membrane separation hybrid system[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(7): 679–684.
(张辉, 张国亮, 杨志宏, 等. TiO₂光催化/膜分离耦合过程降解偶氮染料废水[J]. *催化学报*, 2009, 30(7): 679–684.)
- [9] Mahshida S, Askaria M, Ghamsari M S, *et al.* Mixed-phase TiO₂ nanoparticules preparation using sol-gel method[J]. *J. Alloys Compd*, 2009, 478(1-2): 586–589.
- [10] Mao L Q, Li Q L, Dang H X, *et al.* Synthesis of nano-crystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2005, 40(2): 201–208.
- [11] Li Y, White T J, Lim S H. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles[J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177(45): 1372–1381.
- [12] Zhang H Z, Finnegan M, Banfield J F. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature[J]. *Nano Lett.*, 2001, 1(2): 81–85.
- [13] Zhu Y F, Zhang L, Gao C, *et al.* The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor[J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35(16): 4409–4054.
- [14] Neppolian B, Wanf Q, Jung H, *et al.* Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: characterization, properties and 4-chlorophenol removal application[J]. *Ultrason Sonochem.*, 2008, 15(4): 649–658.
- [15] Kolenko Y V, Garshev A V, Churagulov B R, *et al.* Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, 172(1): 19–26.
- [16] Maher E T, Carol L J A, Edward M R, *et al.* Synthesis of titanium dioxide particles supercritical CO₂[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1996, 9(3): 172–176.
- [17] Wang H, Liu P G, Cheng X S, *et al.* Effect of surfactants on synthesis of TiO₂ nano-particles by homogeneous precipitation method[J]. *Powder Technol.*, 2008, 188(1): 52–54.
- [18] Chen J Y, Zhang G L. Preparation and properties of nano-meter-sized magnetic photocatalyst TiO₂/Fe₃O₄[J]. *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*, 2006, 231(3): 137–141.
- [19] Kim K D, Kim S H, Kim H T. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles[J]. *Coll. Surf. A.*, 2005, 254(1-3): 99–105.
- [20] Yu J C, Tang H Y, Yu J, *et al.* Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 153(1-3): 211–219.
- [21] Lim K T, Hwang H S, Ryoo W, *et al.* Synthesis of TiO₂ nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO₂[J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2466–2471.
- [22] Chae S Y, Park M K, Lee S K, *et al.* Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films[J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15(17): 3326–3331.
- [23] Peng T Y, Zhao D, Dai K, *et al.* Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(11): 4947–4952.
- [24] Feng X, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5115–5118.
- [25] Zhang Y X, Li G H, Jin Y X, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 300–304.
- [26] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* Formation of titanium oxide nanotube[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 3160–3163.
- [27] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, *et al.* Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 427–431.
- [28] Li G H, Gray K A. Preparation of mixed-phase titanium dioxide nanocomposites via solvothermal processing[J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(5): 1143–1146.
- [29] Ding B, Kim C K, Kim H Y, *et al.* Titanium dioxide nanofibers prepared by using electrospinning method[J]. *Fiber Polym*, 2004, 5: 105–109.
- [30] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 2891–2959.

- [31] Huang W, Tang X, Wang Y, *et al.* Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation[J]. *Chem Commun*, 2000; 1415–1416.
- [32] Corradi A B, Bondioli F, Focher B, *et al.* Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88; 2639–2641.
- [33] Gajovic A, Furic K, Tomasic N, *et al.* Mechanochemical preparation of nanocrystalline TiO₂ powders and their behavior at high temperatures[J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, 398(1–2): 188–199.
- [34] Chen Hua, Tian Congxue, Liu Haibo, *et al.* Effects of pre-adding water on structure of metatitanic acid[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(3): 22–23.
(陈华, 田从学, 刘海波, 等. 低水量对偏钛酸结构的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(3): 22–23.)
- [35] Ni Yueqin. The study on crystal conversion of hydrated titanium dioxide[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
(倪月琴. 偏钛酸晶型转化的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.)
- [36] Chong Mengnan, Jin Bo, Chow C W K. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review[J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2997–3027.
- [37] Li Dandan, Yao Guangzheng, Liang Guiyan, *et al.* Preparation of GO/TiO₂ composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(12): 104–110.
(李丹丹, 姚广铮, 梁桂琰, 等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟废水处理[J]. *材料工程*, 2019, 47(12): 104–110.)
- [38] Sekhar S, Michael J H. Influence of stirrer speed on the precipitation of anatase particles from titanyl sulphate solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 233(1–2): 225–234.
- [39] Zhang Shiyang, Zhou Wuyi, Tang Shaoqiu, *et al.* Preparation of nano-TiO₂ powders with metatitanic acid and its photocatalytic properties[J]. *Chemical Engineering*, 2006, 34(2): 60–63.
(张世英, 周武艺, 唐绍裘, 等. 偏钛酸制备纳米TiO₂粉体及其光催化性能研究[J]. *化学工程*, 2006, 34(2): 60–63.)
- [40] Wei Shadong, Yuan Liangzheng, Wang Yuqing. Preparation technology and industrialization production of nanometer TiO₂ using metatitanic acid as raw material[J]. *Applied Chemical Industry*, 2006, 35(2): 89–91.
(魏绍东, 袁良正, 王玉倩. 以偏钛酸为原料制备纳米TiO₂的方法与工艺生产[J]. *应用化工*, 2006, 35(2): 89–91.)
- [41] Guo Qiong, Xiao Gao, Shi Yidong, *et al.* Preparation of nano-TiO₂ using metatitanic acid as raw materials[J]. *Textile Auxiliaries*, 2010, 27(4): 29–32.
(郭琼, 肖高, 施亦东, 等. 以偏钛酸为原料制备纳米二氧化钛[J]. *印染助剂*, 2010, 27(4): 29–32.)
- [42] Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2001, 222(1/2): 221–236.
- [43] Inomata M, Miyamoto A, Toshiaki U, *et al.* Activities of V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for the reaction of NO with NH₃ in the presence of O₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development*, 1982, 21: 424–428.
- [44] Nicosia D, Czekaj I, Krocher O. Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2008, 77(3/4): 228–236.
- [45] Teng H, Hsu Y T. Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts the influence of carbon surfaces structure and the global kinetics[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 1999, 20(2): 145–146.
- [46] Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2001, 222: 221.
- [47] Choo S T, Lee Y G, Nama I S, *et al.* Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2000, 200: 177.
- [48] Choo S T, Lee Y G, Nama I S, *et al.* Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalysts reduction of NO by NH₃[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200(1/2): 177–188.
- [49] Xu W Q, Yu Y B, He H, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis communications*, 2008, 9(6): 1453–1457.
- [50] Matralis H T, Theret S, Ruwet M, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using MoO₃/TiO₂ catalyst structure and activity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 1995, 5(4): 271–281.
- [51] Zhang Jian, Pan Yuanfeng, Zhang Jiajia, *et al.* De-NO_x performance of catalysts prepared from metatitanic acid[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(9): 1683–1686.
(张建, 潘远凤, 张家佳, 等. 以偏钛酸为原料的催化剂的脱硝性能研究[J]. *当代化工*, 2014, 43(9): 1683–1686.)

(下转第 20 页)