



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102266761 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110158422. 8

B01D 53/56(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 13

(71) 申请人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区德胜门外朱辛庄
华北电力大学

(72) 发明人 张俊姣 陆强 苏淑华 杨勇平
董长青

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 张文宝

(51) Int. Cl.

B01J 21/06(2006. 01)

B01J 23/30(2006. 01)

B01J 32/00(2006. 01)

B01D 53/90(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

基于 TiO₂-ZrO₂ 复合载体的 SCR 烟气脱硝催化
剂及制备方法

(57) 摘要

本发明属于环境保护与环境催化领域，具体涉及一种基于 TiO₂-ZrO₂ 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂。本发明是以纳米 TiO₂-ZrO₂ 为载体、W₀₃ 和 CeO₂ 为助剂、V₂O₅ 为活性组分，获得基于 TiO₂-ZrO₂ 复合载体的中低温烟气脱硝催化剂。采用纳米 TiO₂-ZrO₂ 替代传统的纳米 TiO₂ 作为载体，不仅增加了催化剂的比表面积、热稳定性和酸性，而且通过和 V₂O₅、W₀₃ 和 CeO₂ 之间的相互作用，提高了催化剂的脱硝活性；在以氨为还原剂，温度为 150-450℃ 的范围内都表现出很好的催化活性。

1. 一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂，其特征在于：在纳米 TiO_2-ZrO_2 复合载体上，负载助剂 WO_3 和 CeO_2 、活性组分 V_2O_5 共同构成复合型催化剂；其中，在所述纳米 TiO_2-ZrO_2 复合载体中， TiO_2 所占的质量百分比为 50–95%；在制得的复合型催化剂中， TiO_2-ZrO_2 的质量百分比为 83.5–94.5%， V_2O_5 、 WO_3 、 CeO_2 各自所占的质量百分比分别为 0.5–1.5%、4–10% 和 1–5%。

2. 一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 复合载体的制备：

量取一定量的钛源，缓慢滴入至 4–10 倍体积的无水乙醇溶液中，另外量取一定量的锆源缓慢滴入至上述含有钛源的无水乙醇溶液中，使最终得到的 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物中 TiO_2 所占的质量百分比为 50–95%；在剧烈搅拌的条件下，缓慢滴加沉淀剂直至 pH 值达到 9，得到氢氧化物沉淀并静置一定时间；而后对上述混合物过滤、洗涤、用 $AgNO_3$ 检测、干燥、焙烧，即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物；

(2) 复合载体助剂和活性组分的负载：

按照等体积浸渍法，量取一定量的硝酸铈溶于去离子水中，将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中，超声处理并静置一定时间；而后对上述物料进行干燥、焙烧，即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 ；

配置 5% 的草酸溶液，按照等体积浸渍法，量取一定量的偏钒酸铵，以及钨酸铵或偏钨酸铵溶于草酸溶液中，将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中，超声处理并静置一定时间；而后对上述物料进行干燥、焙烧，即得到 $V_2O_5/VO_3-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ 复合型催化剂；且 V_2O_5 、 WO_3 、 CeO_2 各自的质量与复合型催化剂的质量百分比分别为 0.5–1.5%、4–10% 和 1–5%。

3. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 或 (2) 中的静置时间为 2–24h。

4. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 (2) 中的超声处理时间为 1–3h。

5. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 或 (2) 中的干燥为自然阴干，干燥时间为 24–72h。

6. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 或 (2) 中的干燥为干燥箱干燥，干燥温度为 60–120℃，干燥时间为 2–24h。

7. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 或 (2) 中的焙烧温度为 350–600℃，程序升温速度为 0.5–10℃ /min，保温时间为 1–4h。

8. 根据权利要求 2 所述的一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述钛源为四氯化钛或者钛酸四正丁酯，所述锆源为四氯化锆、氧氯化锆或者丙醇锆，所述沉淀剂为氨水。

基于 TiO_2-ZrO_2 复合载体的 SCR 烟气脱硝催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护与环境催化领域, 具体涉及一种新型的基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂。

背景技术

[0002] 氮氧化物 (NOx) 是主要的大气污染物, 可以引起酸雨、光化学烟雾、温室效应及臭氧层的破坏, 对人体健康也有着严重的危害。自然界中的 NOx 63% 来自工业污染和交通污染, 是自然发生源的 2 倍, 其中电力工业的排放占到 40%, 因此如何有效控制燃煤电站 NOx 的排放备受人们关注。NOx 污染是一个全球性的环境问题, 近年来各国对 NOx 排放的要求也日趋严格。在各类脱硝技术中, 氨选择性催化还原 (SCR) 法由于其高效的脱硝效率、选择性好, 且技术成熟, 是目前主要的燃煤电站脱硝技术。

[0003] SCR 脱硝技术的关键是催化剂。开发活性高、热稳定性好、耐久性好的催化剂是研究的重点。目前固定源电厂 NH₃-SCR 一般使用 V₂O₅/W₀₃/TiO₂ 商业催化剂, 其中 V₂O₅ 是活性组分, 发挥着主要催化效果; W₀₃ 是助剂, 可进一步提高催化剂的热稳定性、脱硝活性和抗中毒性; 锐钛矿型 TiO₂ 是载体, 具有较好的抗硫中毒能力, 硫酸盐在 TiO₂ 表面的稳定性也比其他氧化物表面弱。然而, 这种商业的脱硝催化剂催化活性温度范围较窄, 通常是 300–400°C, 而且催化活性也有待于进一步提高。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足, 提供一种活性高、热稳定性好、活性温度窗口较宽的 SCR 烟气脱硝催化剂及其制备方法, 本催化剂利用复合金属氧化物 TiO_2-ZrO_2 为载体, 充分改善载体的性能, 同时通过和 V₂O₅、W₀₃ 和 CeO₂ 之间的相互作用, 提高了催化剂的脱硝活性并拓宽催化活性温度窗口。

[0005] 该脱硝催化剂的组成为: 在纳米 TiO_2-ZrO_2 复合载体上, 负载助剂 W₀₃ 和 CeO₂、活性组分 V₂O₅ 共同构成复合型催化剂; 其中, 在所述纳米 TiO_2-ZrO_2 复合载体中, TiO₂ 所占的质量百分比为 50–95%; 在制得的复合型催化剂中, TiO_2-ZrO_2 的质量百分比为 83.5–94.5%, V₂O₅、W₀₃、CeO₂ 各自所占的质量百分比分别为 0.5–1.5%、4–10% 和 1–5%。

[0006] 一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0007] (1) 复合载体的制备:

[0008] 量取一定量的钛源, 缓慢滴入至 4–10 倍体积的无水乙醇溶液中, 另外量取一定量的锆源缓慢滴入至上述含有钛源的无水乙醇溶液中, 使最终得到的 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物中 TiO₂ 所占的质量百分比为 50–95%; 在剧烈搅拌的条件下, 缓慢滴加沉淀剂直至 pH 值达到 9 左右, 得到氢氧化物沉淀并静置一定时间; 而后对上述混合物过滤、洗涤、用 AgNO₃ 检测、干燥、焙烧, 即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物;

[0009] (2) 复合载体助剂和活性组分的负载:

[0010] 按照等体积浸渍法,量取一定量的硝酸铈溶于去离子水中,将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中,超声处理并静置一定时间;而后对上述物料进行干燥、焙烧,即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 ;

[0011] 配置 5% 的草酸溶液,按照等体积浸渍法,量取一定量的偏钒酸铵,以及钨酸铵或偏钨酸铵溶于草酸溶液中,将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中,超声处理并静置一定时间;而后对上述物料进行干燥、焙烧,即得到 $V_2O_5/WO_3-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ 复合型催化剂;且 V_2O_5 、 WO_3 、 CeO_2 各自的质量与复合型催化剂的质量百分比分别为 0.5—1.5%、4—10% 和 1—5%。

[0012] 所述步骤(1)或(2)中的静置时间为 2—24h。

[0013] 所述步骤(2)中的超声处理时间为 1—3h。

[0014] 所述步骤(1)或(2)中的干燥为自然阴干,干燥时间为 24—72h。

[0015] 所述步骤(1)或(2)中的干燥为干燥箱干燥,干燥温度为 60—120℃,干燥时间为 2—24h。

[0016] 所述步骤(1)或(2)中的焙烧温度为 350—600℃,程序升温速度为 0.5—10℃/min,保温时间为 1—4h。

[0017] 所述钛源为四氯化钛或者钛酸四正丁酯,所述锆源为四氯化锆、氧氯化锆或者丙醇锆,所述沉淀剂为氨水。

[0018] 本发明的有益效果为:

[0019] 本发明采用纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物为载体,具有比表面积大、热稳定性高和酸性位点多的特点;其中较大的比表面积和较多的酸性位点有利于催化剂对气态 NH_3 的吸附,从而促进脱硝反应的进行,较高的热稳定性则有利于提高催化剂的使用寿命。

[0020] 本发明引入 CeO_2 作为助剂, CeO_2 是一种较为廉价的氧化物,也是稀土氧化物系列中活性最高的一种氧化物催化剂,具有较高的储氧-释氧能力和较强的氧化-还原性能,将 CeO_2 引入脱硝催化剂中,有助于提高催化剂的脱硝活性并拓宽催化活性的温度窗口。

[0021] 此外, TiO_2-ZrO_2 和 V_2O_5 、 WO_3 和 CeO_2 之间存在着相互作用,可以进一步提高催化剂的脱硝活性,并使催化剂在 150—450℃ 的温度范围内都表现出优越的催化活性。

具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种基于 TiO_2-ZrO_2 复合载体的 SCR 烟气脱硝催化剂及制备方法,下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0023] 下述实施例中的百分含量如无特殊说明均为质量百分含量。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 复合载体制备:量取质量比为 5:4 的四氯化钛和四氯化锡,具体为量取 9.96g 的四氯化钛,缓慢滴入至 60mL 的无水乙醇溶液中;另外量取 7.94g 的四氯化锆,缓慢滴入至上述含有四氯化钛的无水乙醇溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水直至 pH 值达到 9 左右,得到氢氧化物沉淀并静置 24h;对上述混合物过滤、洗涤(用 $AgNO_3$ 检测无 Cl^-),而后置于普通鼓风干燥箱中 110℃ 下干燥 3h、马弗炉中 500℃ 下焙烧(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物,其中, $TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 50\%$ 。

[0026] (2) 量取质量比为 9.69:1:8.46 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵,具体操作为:按

照等体积浸渍法,量取 1.26g 的硝酸铈溶于 8.08g 去离子水中,将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中,超声处理 1h 并静置 2h;而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 450℃焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 。按照等体积浸渍法,配置 5% 的草酸溶液 8g,量取 0.13g 的偏钒酸铵和 1.1g 钨酸铵溶于草酸溶液中,将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中,超声处理 1h 并静置 2h;而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 450℃下焙烧 3h,程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h,即得到 1% $V_2O_5/10\% WO_3-5\% CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ ($TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 50\%$)复合型催化剂。

[0027] 采用模拟烟气条件对该脱硝催化剂的性能进行评价,以 NH_3 为还原剂,典型烟气工况下:NO 为 1000ppm, O_2 为 5% (v/v),氨氮比为 1:1, N_2 为平衡气,空速为 $15000h^{-1}$,在反应温度为 150℃、300℃、450℃时的脱硝效率分别为 73.3%、97.6%、95.7%。

[0028] 实施例 2

[0029] (1) 复合载体制备:量取质量比为 5:4 的四氯化钛和四氯化锡,具体操作为:量取 10.67g 的四氯化钛,缓慢滴入至 65mL 的无水乙醇溶液中;另外量取 8.51g 的四氯化锆,缓慢滴入至上述含有四氯化钛的无水乙醇溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水直至 pH 值达到 9 左右,得到氢氧化物沉淀并静置 24h;对上述混合物过滤、洗涤(用 $AgNO_3$ 检测无 Cl^-),而后置于普通鼓风干燥箱中 110℃下干燥 3h、马弗炉中 500℃下焙烧(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物,且 $TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 50\%$ 。

[0030] (2) 量取质量比为 5.85:1:5.08 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵,具体操作为:按照等体积浸渍法,量取 0.76g 的硝酸铈溶于 8.64g 去离子水中,将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中,超声处理 1h 并静置 3h;而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 450℃焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 。按照等体积浸渍法,配置 5% 的草酸溶液 8.35g,量取 0.13g 的偏钒酸铵和 0.66g 钨酸铵溶于草酸溶液中,将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中,超声处理 1h 并静置 3h;而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 500℃下焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到 1% $V_2O_5/6\% WO_3-3\% CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ ($TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 50\%$)复合型催化剂。

[0031] 采用模拟烟气条件对该脱硝催化剂的性能进行评价,以 NH_3 为还原剂,典型烟气工况下:NO 为 1000ppm, O_2 为 5% (v/v),氨氮比为 1:1, N_2 为平衡气,空速为 $15000h^{-1}$,在反应温度为 150℃、300℃、450℃时的脱硝效率分别为 71%、96%、96.5%。

[0032] 实施例 3

[0033] (1) 复合载体制备:量取质量比为 3.76:1 的四氯化钛和四氯化锡,具体操作为:量取 15.97g 的四氯化钛,缓慢滴入至 98.9mL 的无水乙醇溶液中;另外量取 4.25g 的四氯化锆,缓慢滴入至上述含有四氯化钛的无水乙醇溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水直至 pH 值达到 9 左右,得到氢氧化物沉淀并静置 24h;对上述混合物过滤、洗涤(用 $AgNO_3$ 检测无 Cl^-),而后置于普通鼓风干燥箱中 110℃下干燥 3h、马弗炉中 550℃下焙烧(程序升温速度为 2℃/min,保温时间为 3h),即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物,且 $TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 75\%$ 。

[0034] (2) 量取质量比为 8.08 : 1 : 2.82 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵, 具体操作为: 按照等体积浸渍法, 量取 1.26g 的硝酸铈溶于 8.06g 去离子水中, 将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中, 超声处理 1h 并静置 3h; 而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 450℃焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min, 保温时间为 2h), 即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 。按照等体积浸渍法, 配置 5% 的草酸溶液 8.51g, 量取 0.156g 的偏钒酸铵和 0.44g 钨酸铵溶于草酸溶液中, 将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中, 超声处理 1h 并静置 3h; 而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 550℃下焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min, 保温时间为 3h), 即得到 1.2% $V_2O_5/4\% WO_3-5\% CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ ($TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 75\%$) 复合型催化剂。

[0035] 采用模拟烟气条件对该脱硝催化剂的性能进行评价, 以 NH_3 为还原剂, 典型烟气工况下: NO 为 1000ppm, O_2 为 5% (v/v), 氨氮比为 1 : 1, N_2 为平衡气, 空速为 $15000h^{-1}$, 在反应温度为 150℃、300℃、450℃时的脱硝效率分别为 74%、96.7%、95.2%。

[0036] 实施例 4

[0037] (1) 复合载体制备: 量取质量比为 11.3 : 1 的四氯化钛和四氯化锡, 具体操作为: 量取 19g 的四氯化钛, 缓慢滴入至 120mL 的无水乙醇溶液中; 另外量取 1.68g 的四氯化锆, 缓慢滴入至上述含有四氯化钛的无水乙醇溶液中; 在剧烈搅拌的条件下, 缓慢滴加氨水直至 pH 值达到 9 左右, 得到氢氧化物沉淀并静置 24h; 对上述混合物过滤、洗涤(用 $AgNO_3$ 检测无 Cl^-), 而后置于普通鼓风干燥箱中 110℃下干燥 3h、马弗炉中 550℃下焙烧(程序升温速度为 2℃/min, 保温时间为 3h), 即得到纳米 TiO_2-ZrO_2 复合金属氧化物, 且 $TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 90\%$ 。

[0038] (2) 量取质量比为 2.40 : 1 : 10.60 硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵, 具体操作为: 按照等体积浸渍法, 量取 0.25g 的硝酸铈溶于 8.37g 去离子水中, 将 TiO_2-ZrO_2 复合载体加入上述硝酸铈溶液中, 超声处理 1h 并静置 3h; 而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 450℃焙烧 3h(程序升温速度为 2℃/min, 保温时间为 2h), 即得到 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 。按照等体积浸渍法, 配置 5% 的草酸溶液 8.08g, 量取 0.104g 的偏钒酸铵和 1.102g 钨酸铵溶于草酸溶液中, 将 CeO_2/TiO_2-ZrO_2 加入上述溶液中, 超声处理 1h 并静置 3h; 而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱 110℃下干燥 3h、马弗炉中 550℃下焙烧 3h 程序升温速度为 2℃/min, 保温时间为 3h, 即得到 0.8% $V_2O_5/9.2\% WO_3-1\% CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ ($TiO_2/TiO_2-ZrO_2 = 90\%$) 复合型催化剂。

[0039] 采用模拟烟气条件对该脱硝催化剂的性能进行评价, 以 NH_3 为还原剂, 典型烟气工况下: NO 为 1000ppm, O_2 为 5% (v/v), 氨氮比为 1 : 1, N_2 为平衡气, 空速为 $15000h^{-1}$, 在反应温度为 150℃、300℃、450℃时的脱硝效率分别为 68.8%、97.2%、94.1%。