



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102259009 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 201110158202. 5

(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 陆强 苏淑华 董长青 杨勇平

(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 27/053 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

基于硫酸根促进的 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝
催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂及制备方法属于环境保护与环境催化领域。本发明是以硫酸根促进的纳米 $\text{TiO}_2(\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2)$ 为载体、 WO_3 和 CeO_2 为助剂、 V_2O_5 为活性组分, 获得基于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的中低温烟气脱硝催化剂。在该复合型催化中, V_2O_5 的质量百分比为 0.5 ~ 1.5%, WO_3 的质量百分比为 4 ~ 10%, CeO_2 的质量百分比为 1 ~ 5%, 其余为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。对纳米 TiO_2 进行硫酸化处理, 显著增加了催化剂的酸性, 而且通过和 V_2O_5 、 WO_3 和 CeO_2 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. 一种基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂,其特征在於:在硫酸根促进的纳米 TiO_2 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,在复合型催化剂中, 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%,其余为硫酸根促进的纳米 TiO_2 。

2. 一种基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

(1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备:

量取一定量的纳米 TiO_2 ,置于浓度为 0.02-1.0mol/L 的硫酸溶液中,以使 TiO_2 能完全浸没,在搅拌状态下浸泡一定时间后进行过滤、干燥、焙烧,即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体;

(2) 助剂 CeO_2 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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$;

(3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载:

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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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,即得到纳米 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 复合型催化剂,并使得 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%。

3. 根据权利要求 2 所述的基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,所述步骤 (1) 中的浸泡时间为 2-48h,步骤 (2) 或 (3) 中的静置时间为 2-24h。

4. 根据权利要求 2 所述的基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,所述步骤 (2) 或 (3) 中的超声处理时间为 1-3h。

5. 根据权利要求 2 所述的基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 中的干燥为自然阴干,干燥时间为 24-72h。

6. 根据权利要求 2 所述的基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 中的干燥为干燥箱干燥,干燥温度为 60-120°C,干燥时间为 2-24h。

7. 根据权利要求 2 所述的基于硫酸根促进的纳米 TiO_2 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在於,所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 中的焙烧温度为 350-600°C,程序升温速度为 0.5-10°C /min,保温时间为 1-4h。

基于硫酸根促进的 TiO₂ 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硫酸根促进的纳米 TiO₂ 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物 (NO_x) 在大气中易形成酸雨、破坏臭氧层造成温室效应,对环境破坏严重;一定条件下会生成光化学烟雾,给人类健康带来了严重的危害。燃煤发电烟气中的 NO_x 是主要的污染源,据统计,我国大气污染物中 NO_x 约 60% 来自于煤的燃烧,其中,火电厂用煤占了全国燃煤的 70%,因此如何有效的控制火电厂 NO_x 排放备受人们关注。随着我国最新的《火电厂大气污染物控制排放标准》的颁布实施,对氮氧化物排放的控制将日趋严格。在众多的脱硝技术中,选择性催化还原 (SCR) 法脱硝效率最高、选择性好,且技术成熟,是目前火电厂主要的脱硝技术之一。

[0003] 催化剂是 NH₃-SCR 脱硝技术的关键。目前广泛应用的催化剂主要是金属氧化物型催化剂,其中,钒钛类催化剂由于其活性高、选择性好、抗中毒能力强,已经进入商业应用阶段。这类催化剂一般采用 V₂O₅ 作为活性组分,发挥着主要催化效果;WO₃ 作为助剂,可进一步提高催化剂的热稳定性、脱硝活性和抗中毒性;锐钛型 TiO₂ 作为载体,具有一定的抗硫中毒能力和较少的硫酸盐沉积。然而,商业催化剂的整体脱硝活性还不是很,而且活性温度范围需进一步扩展。

[0004] 目前,国内已经申请的关于 SCR 脱硝催化剂的专利中,载体的种类很多,常用的有 TiO₂、SiO₂、Al₂O₃ 等,公开号为 CN 101590404A 是以单一锐钛型 TiO₂ 为载体,CN 1792431A 以双氧化物 TiO₂ 和 Al₂O₃ 为复合载体,CN 101428212A 中采用锐钛型 TiO₂ 和 / 或堇青石和 / 或陶瓷纤维复合载体。然而,无论是单一的 TiO₂ 载体还是复合载体,都存在着载体表面酸性位不强的问题,从而限制了氨气吸附量,使得催化剂的脱硝活性不高而且活性温度窗口较窄。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种基于硫酸根促进的纳米 TiO₂ 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂及制备方法,本催化剂以硫酸根促进的纳米 TiO₂ (SO₄²⁻/TiO₂) 为载体,充分改善载体的性能,同时通过和 V₂O₅、WO₃ 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。

[0006] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 在硫酸根促进的纳米 TiO₂ 上,负载助剂 WO₃ 和 CeO₂、活性组分 V₂O₅ 共同构成复合型催化剂;其中,在复合型催化剂中,V₂O₅、WO₃、CeO₂ 各自所占的质量百分比分别为 0.5-1.5%、4-10% 和 1-5%,其余为硫酸根促进的纳米 TiO₂。

[0008] 一种基于硫酸根促进的纳米 TiO₂ 载体的 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法,包括以

下步骤：

[0009] (1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备：

[0010] 量取一定量的纳米 TiO_2 ，置于浓度为 0.02-1.0mol/L 的硫酸溶液中，以使 TiO_2 能完全浸没，在搅拌状态下浸泡一定时间后进行过滤、干燥、焙烧，即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体；

[0011] (2) 助剂 CeO_2 的负载：

[0012] 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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ；

[0013] (3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载：

[0014] 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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，即得到纳米 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 复合型催化剂，并使 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%。

[0015] 所述步骤 (1) 中的浸泡时间为 2-48h，步骤 (2) 或 (3) 中的静置时间为 2-24h。

[0016] 所述步骤 (2) 或 (3) 中的超声处理时间为 1-3h。

[0017] 所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 中的干燥为自然阴干，干燥时间为 24-72h。

[0018] 所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 中的干燥为干燥箱干燥，干燥温度为 60-120℃，干燥时间为 2-24h。

[0019] 所述步骤 (1)、(2) 或 (3) 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。

[0020] 本发明的有益效果为：

[0021] 本发明采用硫酸根促进的纳米 TiO_2 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) 为载体，具有酸性位点多而强的特点，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。此外，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。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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硫酸根促进的纳米 TiO_2 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重量百分含量。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备：量取 8.93g 的纳米 TiO_2 ，置于 100mL 浓度为 0.1mol/L 的硫酸溶液中，在搅拌状态下浸泡 24h；对上述物料进行过滤、置于普通鼓风干燥箱中 110℃ 下干燥 10h、马弗炉中 500℃ 下焙烧（程序升温速度为 3℃/min，保温时间为 3h），即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体。

[0026] 量取质量比为 5.61 : 1 : 9.72 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵，具体操作为：

[0027] (2) 助剂 CeO_2 的负载 :按照等体积浸渍法,量取 0.505g 的硝酸铈溶于 8.93g 去离子水中,将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。

[0028] (3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载 :按照等体积浸渍法,配置 5% 的草酸溶液 8.93g,量取 0.09g 的偏钒酸铵和 0.875g 的钨酸铵溶于草酸溶液中,将 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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),即得到纳米 0.7% $\text{V}_2\text{O}_5/8\% \text{WO}_3-2\% \text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 复合型催化剂。

[0029] 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 68.3%、976%、956%。

[0030] 实施例 2

[0031] (1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备 :量取 8.9g 的纳米 TiO_2 ,置于 100mL 浓度为 0.15mol/L 的硫酸溶液中,在搅拌状态下浸泡 24h ;对上述物料进行过滤、置于普通鼓风干燥箱中 110℃ 下干燥 10h、马弗炉中 500℃ 下焙烧 (程序升温速度为 3℃ /min,保温时间为 3h),即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体。

[0032] 量取质量比为 5.85 : 1 : 5.89 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵,具体操作为 :

[0033] (2) 助剂 CeO_2 的负载 :按照等体积浸渍法,量取 0.76g 的硝酸铈溶于 8.9g 去离子水中,将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。

[0034] (3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载 :按照等体积浸渍法,配置 5% 的草酸溶液 8.9g,量取 0.13g 的偏钒酸铵和 0.766g 的钨酸铵溶于草酸溶液中,将 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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),即得到纳米 1% $\text{V}_2\text{O}_5/7\% \text{WO}_3-3\% \text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 70.1%、98%、96.2%。

[0036] 实施例 3

[0037] (1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备 :量取 8.88g 的纳米 TiO_2 ,置于 133.2mL 浓度为 0.05mol/L 的硫酸溶液中,在搅拌状态下浸泡 24h ;对上述物料进行过滤、置于普通鼓风干燥箱中 110℃ 下干燥 10h、马弗炉中 500℃ 下焙烧 (程序升温速度为 3℃ /min,保温时间为 3h),即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体。

[0038] 量取质量比为 8.08 : 1 : 3.51 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵,具体操作为 :

[0039] (2) 助剂 CeO_2 的负载 :按照等体积浸渍法,量取 1.26g 的硝酸铈溶于 8.88g 去离子水中,将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。

[0040] (3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载: 按照等体积浸渍法, 配置 5% 的草酸溶液 8.88g, 量取 0.156g 的偏钒酸铵和 0.547g 的钨酸铵溶于草酸溶液中, 将 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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), 即得到纳米 1.2% $\text{V}_2\text{O}_5/5\% \text{WO}_3-5\% \text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 复合型催化剂。

[0041] 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 15000 h^{-1} , 在反应温度为 150℃、300℃、450℃ 时的脱硝效率分别为 72.5%、97.9%、96%。

[0042] 实施例 4

[0043] (1) 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体的制备: 量取 8.75g 的纳米 TiO_2 , 置于 131.25mL 浓度为 0.1mol/L 的硫酸溶液中, 在搅拌状态下浸泡 24h; 对上述物料进行过滤、置于普通鼓风干燥箱中 110℃ 下干燥 10h、马弗炉中 500℃ 下焙烧 (程序升温速度为 3℃ /min, 保温时间为 3h), 即得到纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 载体。

[0044] 量取质量比为 1.28 : 1 : 5.64 的硝酸铈、偏钒酸铵和钨酸铵, 具体操作为:

[0045] (2) 助剂 CeO_2 的负载: 按照等体积浸渍法, 量取 0.25g 的硝酸铈溶于 8.75g 去离子水中, 将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。

[0046] (3) 助剂 WO_3 和活性组分 V_2O_5 的负载: 按照等体积浸渍法, 配置 5% 的草酸溶液 8.75g, 量取 0.195g 的偏钒酸铵和 1.1g 的钨酸铵溶于草酸溶液中, 将 $\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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), 即得到纳米 1.5% $\text{V}_2\text{O}_5/10\% \text{WO}_3-1\% \text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 复合型催化剂。

[0047] 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 15000 h^{-1} , 在反应温度为 150℃、300℃、450℃ 时的脱硝效率分别为 71.9%、986%、967%。