



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105148927 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510504299. 9

B01D 53/90(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 08. 17

B01D 53/56(2006. 01)

(71) 申请人 成都金鑫天蓝科技有限公司

地址 610000 四川省成都市龙泉驿区西河镇
成洛大道 5999 号

(72) 发明人 张穆兰 晏华 张志银

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯潇潇

(51) Int. Cl.

B01J 23/83(2006. 01)

B01J 23/75(2006. 01)

B01J 23/888(2006. 01)

B01J 23/885(2006. 01)

B01J 23/882(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂、制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂、制备方法及其用途。该催化剂包括作为主要组分的二氧化钛与助剂, 助剂为锆、铜、钼、铈、铁、镍、钴或钨氧化物中的任意四种或者四种以上的组合, 助剂中的金属与钛金属元素的摩尔比为(0. 01 ~ 1. 0)。本发明的催化剂采用共沉淀方法制备。该催化剂可用于固定源及移动源中烟气中氮氧化物的选择性催化还原(NH₃-SCR)净化过程。所述催化剂采用无毒无害的原料, 具有制备方法简便、催化活性高、N₂选择性高、活性窗口宽、可长期抗SO₂中毒、抗水蒸气中毒和环境友好等优点。

1. 一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂,包括作为主要组分的二氧化钛与助剂,助剂为铜氧化物、锆氧化物、钼氧化物、铈氧化物、铁氧化物、镍氧化物、钴氧化物或钨氧化物中的任意四种或者四种以上的组合。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,助剂中各金属与钛金属元素的摩尔比均独立地为 (0.01 ~ 1.0),优选 0.01 ~ 0.5。

3. 一种如权利要求 1-2 之一所述的抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂的制备方法,通过共沉淀法制备得到抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 称取可溶性铜源、锆源、钼源、铈源、铁源、镍源、钴源或钨源溶液中的任意四种或者四种以上的组合加入到可溶性钛源溶液中,混合均匀,得到金属混合溶液;

(2) 将金属混合溶液与沉淀剂溶液混合,控制混合溶液的温度、pH 值、搅拌时间和时间,使金属离子沉淀完全,然后静止老化,将得到的沉淀悬浊液分离得到滤饼,洗涤,干燥,焙烧,得到抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述钛源选自四氯化钛、偏钛酸、硫酸氧钛或钛酸四丁酯中的任意一种或至少两种的混合物;

优选地,所述铜源选自硝酸铜、氯化铜或硫酸铜中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述锆源选自硝酸锆、氧氯化锆、醋酸锆或硫酸锆中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述钼源选自钼酸铵或 / 和钼酸钠;

优选地,所述铈源选自硝酸铈、硫酸铈或氯化亚铈的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述铁源选自硝酸铁、氯化铁、硫酸铁或磷酸铁中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述镍源选自硝酸镍、乙酸镍或氯化镍中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述钴源选自硝酸钴、氯化钴、醋酸钴或草酸钴中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,所述钨源选自钨酸铵、钨酸钾或钨酸钠中的任意一种或者至少两种的混合物。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于,所述沉淀剂为碳酸钠、氢氧化钠、氨水或尿素中的任意一种或者至少两种的混合物;

优选地,步骤 (2) 将金属混合溶液滴加到沉淀剂溶液中,或者将沉淀剂溶液滴加到金属混合溶液中;

优选地,采用碳酸钠、氢氧化钠、或氨水为沉淀剂时,控制混合溶液的温度为 0 ~ 40℃,采用尿素为沉淀剂时,控制混合溶液的温度为 80 ~ 100℃;

优选地,控制混合溶液的 pH 值在 6 ~ 12,优选 8 ~ 11;

优选地,控制搅拌时间为 1 ~ 10h,优选 2 ~ 4h;

优选地,控制搅拌速度为 100 ~ 4000 转 / 分钟,优选 600 ~ 1000 转 / 分钟。

7. 如权利要求 4-6 之一所述的方法,其特征在于,所述静置老化时间为 1 ~ 24h,优选

6 ~ 12h ;

优选地,将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼 ;

优选地,采用去离子水或蒸馏水进行洗涤,洗涤次数 2 ~ 4 次,优选 3 次。

8. 如权利要求 4-7 之一所述的方法,其特征在于,所述干燥的温度为 80 ~ 120℃,优选 100 ~ 120℃ ;

优选地,所述干燥时间为 3 ~ 24h,优选 8 ~ 12h。

9. 如权利要求 4-8 之一所述的方法,其特征在于,所述焙烧温度为 400 ~ 600℃,优选 500℃ ;

优选地,所述焙烧时间为 4 ~ 8h,优选 5h。

10. 一种如权利要求 1-2 之一所述的抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂的用途,所述催化剂用于固定源与移动源的氮氧化物净化。

一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,具体涉及一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着我国经济的发展,能源消耗量,特别是化石能源的消耗量大幅度增加。与此相应,大气的污染程度也日益加剧,以煤为主的能源结构是影响我国大气环境质量的主要因素。

[0003] 目前,我国95%以上的火电厂是以燃煤为主,短期内难以改变。燃煤过程中排放的二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物和粉尘分别占我国排放量的87%、71%、67%和60%。我国能源消耗占世界的8%~9%,但NO_x排放量却达约10%;其中由燃煤所释放的NO_x占到全国NO_x排放总量的67%。

[0004] 石油炼制行业中流化催化裂化(FCC)装置是原油深度加工过程中的重要单元,在催化裂化反应过程中,原料油发生裂化的同时,其中30%~50%的含氮化合物进入油焦,并随之沉积在催化剂表面。催化剂因表面附着油焦而活性降低,必须进行再生处理。在再生器烧焦过程中,大部分含氮化合物转化为氮气,但也有10%~30%转化为NO_x,随再生烟气排出。再生烟气是炼油厂NO_x排放的主要来源,约占其总排放量的50%。截止目前,中国共有158套FCC装置,总生产能力达14560万吨/年,NO_x年排放量3.6万吨。另一方面大型石化企业NO_x的年排放量通常也在几千吨乃至上万吨之间。乙烯联合装置的主要排放源包括锅炉,乙烯裂解炉和加热炉等。这些固定源烟气所产生的有害气体(包括SO₂和NO_x)对我国的生态环境造成了极为严重的危害。

[0005] 对固定源烟气特别是燃煤电厂及石油石化行业烟气进行脱硝净化处理对于我国NO_x排放总量的控制极为重要。据估计,2015年我国燃煤电厂NO_x排放量将达到1310万吨(《火电厂大气污染物排放标准》编制组.火电厂大气污染物排放标准(编制说明征求意见稿).北京:中华人民共和国环境保护部科技标准司,2009年2月)。“十二五”期间国家将氨氮和氮氧化物(NO_x)纳入总量控制指标体系,到2015年全国氮氧化物排放量要控制在2046.2万吨,比2010年(2273.6万吨)下降10%。此外,《石油炼制工业污染物排放标准》征求意见稿规定自2017年7月1日起现有催化裂化装置(2014年7月1日新建催化裂化装置)再生烟气二氧化硫、氮氧化物和颗粒物分别不大于200、300、50mg/m³,工艺加热炉烟气二氧化硫、氮氧化物和颗粒物分别不大于100、180、50mg/m³(《石油炼制工业污染物排放标准》(二次征求意见稿),中华人民共和国环境保护部科技标准司,2014年4月10日)。“十二五”及“十三五”期间炼厂催化裂化装置以及工艺加热炉(如乙烯裂解炉)减排氮氧化物的压力很大。FCC再生烟气中NO_x排放问题严重制约了中国石油行业节能减排的向前推进。

[0006] 在固定源烟气中NO_x的消除技术主要有两种,一种是还原法,一种是氧化法。还原法包括选择性催化还原和非选择性催化还原。选择性催化还原(SCR)受锅炉运行条件影

响较小,易于控制,脱硝效率很高(可达90%以上),氨气逃逸率低,需采用催化剂,投资和运行费用较高,技术应用成熟。选择性非催化还原(SNCR)是用液氨、尿素等还原剂喷入炉内与 NO_x 进行选择反应,具有设备简单,投资运行费用低等优点,但脱硝效率仅为30~50%,且氨逃逸率高,应用受到极大限制。氧化法(LOTOx™技术)利用强氧化剂(O_3)将难溶于水的NO氧化为易溶于水的 N_2O_3 和 N_2O_5 的高价态的氮氧化物并通过洗涤塔吸收溶解。 O_3 的制备费用较高,臭氧发生器效率低、电耗大、占地大,成本限制该技术的应用。SCR工艺目前应用最多,最为成熟的技术。 NH_3 -SCR技术的核心是SCR催化剂体系,SCR催化剂不同,其还原 NO_x 的最佳温度区间不同。

[0007] 目前工业上用于固定源脱硝的催化剂为 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 ,在中温段(350~400℃)具有优异的NO净化效率和抗 SO_2 中毒性能。与日本和欧美等发达国家相比,我国固定源烟气脱硝的研究起步较晚,在使用钒基SCR催化剂体系进行固定源烟气脱硝时往往存在着一定的知识产权壁垒。此外,由于钒基催化剂的主要活性中心 V_2O_5 是巨毒物质,且微溶于水,如果随意堆存或不当利用处置,将造成严重的环境污染和资源浪费。2014年8月7日中国环保部发布《关于加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知》,将废烟气脱硝催化剂管理、再生、利用纳入危废管理,要求提高其再生和利用处置能力。该《通知》要求,废烟气脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废物进行管理,并将其归类为《国家危险废物名录》中“HW49其他废物”,工业来源为“非特定行业”,废物名称定为“工业烟气选择性催化脱硝过程产生的废烟气脱硝催化剂(钒钛系)”。《通知》要求,产生废烟气脱硝催化剂(钒钛系)的单位应严格执行危险废物相关管理制度,并依法向相关环境保护主管部门申报废烟气脱硝催化剂(钒钛系)产生、贮存、转移和利用处置等情况,并定期向社会公布。《通知》还指出,从事废烟气脱硝催化剂(钒钛系)收集、贮存、再生、利用处置经营活动的单位,应严格执行危险废物经营许可管理制度。鼓励废烟气脱硝催化剂(钒钛系)优先进行再生,培养一批利用处置企业,尽快提高废烟气脱硝催化剂(钒钛系)的再生、利用和处置能力,不可再生且无法利用的废烟气脱硝催化剂(钒钛系)应交由具有相应能力的危险废物经营单位(如危险废物填埋场)处理处置。与此同时,《通知》还要求,相关环境保护行政主管部门必须加大对产生单位和经营单位的执法监督力度。严厉打击非法转移、倾倒和利用处置废烟气脱硝催化剂(钒钛系)行为。将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)管理和再生、利用情况纳入污染物减排管理和危险废物规范化管理范畴,加大核查和处罚力度,确保其得到妥善处理。山东省环保厅2014年下发《关于认真执行〈山东省选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂技术要求〉地方标准的通知》,要求自2014年11月1日起需要利用选择性催化还原技术进行氮氧化物治理的企业和单位,不得再购买使用含有有毒有害物质(如五氧化二钒)的脱硝催化剂。凡涉及有毒有害脱硝催化剂的生产、再生、处理处置项目,山东省环保厅和省内各级环保部门均不予审批。

[0008] 因此,开发新型环保绿色高效的替代钒系的SCR脱硝催化剂,性能良好且具有自主知识产权的 NH_3 -SCR催化剂成为我国烟气脱硝领域的热点。

[0009] 近年来,环境友好的基 NH_3 -SCR催化剂受到了广泛的关注。Xu等(Wenqing Xu, Yunbo Yu, Changbin Zhang, Hong He, Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/ TiO_2 catalyst. Catalysis Communications 9(2008)1453-1457)采用浸渍法制备的Ce/ TiO_2 催化剂在250~375℃范围内实现95%以上NO转化率($\text{GHSV} = 25000\text{h}^{-1}$),

在 300℃含 3% H₂O+100ppm SO₂的烟气气氛下测试 12h, NO 转化率稳定性在 90% (GHSV = 50000h⁻¹)。Shan 等 (Wenpo Shan, Fudong Liu, Hong He, Xiaoyan Shi, Changbin Zhang, An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in simulated diesel exhaust. *Catalysis Today* 184 (2012) 160-165) 采用共沉淀法制备的 CeO₂-TiO₂ 相比于 Ce/TiO₂ (上文提到的) 低温活性明显增加, 尤其在反应温度为 200℃时, NO_x 转化率提高了 40% 以上, CeO₂-TiO₂ 耐高空速能力和高温热稳定性也明显提高。Shan 等 (Wenpo Shan, Fudong Liu, Hong He, Xiaoyan Shi, Changbin Zhang, A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 115 - 116 (2012) 100 - 106) 通过掺杂过渡金属 W 制备出了 CeWTiO_x 催化剂, 可在很宽的操作温度窗口 (250 ~ 400℃) 内实现 100% 的 NO_x 转化率和 N₂ 生成选择性 (GHSV = 250000h⁻¹), 同时具有优异的耐高空速性能、高温热稳定性, 在 300℃含 5% H₂O+100ppm SO₂的烟气气氛下测试 12h, NO_x 转化率由最初的 100% 降至 60% (GHSV = 250000h⁻¹)。Chen 等 (Liang Chen, Junhua Li, Maofa Ge, Ronghai Zhu, Enhanced activity of tungsten modified CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. *Catalysis Today* 153 (2010) 77 - 83), 采用共沉淀法制备的 CeW₆Ti 在 250 ~ 500℃, NO_x 转化率在 95% 以上, 在 150 ~ 500℃范围内, N₂ 选择性接近 100% (GHSV = 28000h⁻¹), 在含 10% H₂O+100ppm SO₂的烟气气氛下测试, 在 200 ~ 500℃范围内, NO_x 转化率在 80% 以上 (GHSV = 28000h⁻¹)。CN 101069855A 公开的催化剂是采用中孔分子筛等作为载体, 杂多化合物为活性组分。该方法制备的催化剂在 150℃时脱硝效率可达到 92%。CN 101028594A 公开的催化剂包括载体和催化活性组分, 所述活性组分为锰钴铈复合氧化物, 采用浸渍方法将活性氧化物浸渍到载体上。CN 103071506A 公开了一种铁铈钛复合氧化物催化剂, 采用过量尿素沉淀剂, 在无 SO₂ 和水存在下, 空速 50000h⁻¹ 时, 在 300 ~ 400℃时脱硝效率可达到 85% 以上, 选择性为 100%, 在含水 5% 或含 SO₂ 100ppm 时, 在 300℃、24h 内能保持脱硝率 90%。CN 102764643A 公开了一种抗碱金属和碱土金属中毒的钒钛氧化物催化剂, 所述催化剂在钒钛氧化物催化剂中掺杂有元素 Ce。所述催化剂具有优良的抗碱金属中毒的性能, 尤其是掺杂的铈组分在提高了 V₂O₅/(MoO₃)_x(WO₃)_{1-x}-TiO₂ 催化剂抗碱金属中毒性能的同时, 对其 SCR 催化剂活性无影响。CN 103252232A 公开了一种用于氨选择性催化还原氮氧化物的铈掺杂的钒基氧化物催化剂及其制备方法。所述催化剂是铈与钒的氧化物负载到钛钨粉表面所形成的金属氧化物催化剂。该发明通过铈掺杂的方法能够大幅改善传统钒基催化剂的高温稳定性和 N₂ 生成选择性等催化性能。CN 103240079A 公开了一种用于氨选择性催化还原氮氧化物的铈钨复合氧化物催化剂、制备方法及其用途。所述催化剂是铈、钨与钨三种金属组成的金属复合氧化物。该发明采用无毒无害的原料, 通过简单易行的方法制备出能适应高空速反应条件, 并具有催化活性优异、N₂ 生成选择性高、操作温度窗口宽等特点的铈钨复合氧化物催化剂。CN 103816891A 公开了一种铈钨复合氧化物催化剂, 所述催化剂中 Ce 和 Zr 的摩尔比为 1:2; Mo 与 Ce 的摩尔比为 0.1 ~ 1.5。该发明通过对铈钨复合氧化物催化剂中, 铈、钨、钨三种元素比例的调节, 获得了温度窗口宽, 转化率高, 热稳定性和抗烧结能力优异的用于氮氧化物转化的催化剂。CN 104368329A 公开了一种铈钨复合氧化物催化剂、制备方法及其用途。所述催化剂具有如下化学组成: CeNb_aZr₂O_x, 其中 a 为 0 ~ 1.0 且不包括 0。所述催化剂的低温活性优异、操作

温度窗口宽、 N_2 选择性高且 NO_x 转化率高,可用于 NH_3 -SCR 反应。

[0010] 尽管上述系催化剂相比钒系催化剂具有更高的反应活性、氮气选择性、较高的热稳定性与很宽的温度窗口,但是在含高浓度的二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与水蒸气同时存在 (10% H_2O) 的烟气中, NO_x 转化率并不是很高,稳定性也不高,而且,也无法适应高空速等。

发明内容

[0011] 为了开发新型环保绿色高效替代钒系以及已有的 SCR 脱硝催化剂,克服已有的脱硝催化剂在高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中催化剂活性差、温度窗口窄、长周期稳定性不足以及不能适应高空速的缺陷,本发明的目的在于提供一种新型抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂、制备方法及其应用,所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中 NO_x 转化率高,而且该催化剂的制备方法简单易行。

[0012] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0013] 一种抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂,包括作为主要组分的二氧化钛与助剂,助剂为铜氧化物、钴氧化物、钼氧化物、铈氧化物、铁氧化物、镍氧化物、钨氧化物或钨氧化物中的任意四种或者四种以上的组合。

[0014] 所述组合指,所述助剂是通过共沉淀方法合成的至少四种金属的复合氧化物。

[0015] 优选地,助剂中各金属与钛金属元素的摩尔比均独立地为 0.01 ~ 1.0,优选地,各金属与钛金属摩尔比均独立地为 0.01 ~ 0.5,例如 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 或 0.5。在该摩尔比范围的催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$) 的干燥反应气氛下以及在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中 NO_x 转化率均很高,其中,所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$) 下, NO_x 转化率很高,其在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 可以保持 90% 以上的转化率,所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中,在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 依然可以保持 90% 以上的转化率。

[0016] 示例性的粉体催化剂为: Ti、Cu、Zr、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.1:0.02:0.1 的钛铜钴镍铈催化剂; Ti、Fe、Cu、Zr、Ni 和 Ce 六种元素的摩尔比为 1:0.1:0.2:0.1:0.01:0.1 的钛铁铜钴镍铈催化剂; Ti、Cu、Zr、Co、Ce 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.1:0.1:0.2 的钛铜钴铈催化剂; Ti、Fe、Cu、Zr、Co 五种元素的摩尔比为 1:0.01:0.1:0.1:0.1 的钛铁铜钴铈催化剂; Ti、Fe、Cu、Co、Ni、Ce 六种元素的摩尔比为 1:0.1:0.1:0.1:0.05:0.2 的钛铁铜钴镍铈催化剂; Ti、Fe、Cu、W、Co、Ni、Ce 七种元素的摩尔比为 1:0.15:0.2:0.05:0.1:0.05:0.2 的钛铁铜钨钴镍铈催化剂; Ti、Fe、W、Zr 和 Ni 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.1:0.05:0.05 的钛铁钨钴镍铈催化剂; Ti、Fe、Zr、Co 和 Ce 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.5:0.62:0.12 的钛铁钴铈催化剂; Ti、Cu、Zr、Co、Ce、Mo 六种元素的摩尔比为 1:0.2:0.05:0.02:0.2:0.02 的钛铜钴铈钼催化剂; Ti、Cu、Fe、Zr、Co、Ni、Mo 七种元素的摩尔比为 1:1.0:0.1:0.05:0.05:0.3:0.02 的钛铜铁钴铈钼催化剂; Ti、Zr、Co、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.4:0.2:0.2 的钛钴铈镍铈催化剂; Ti、Fe、Co、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 1:0.2:0.01:0.05:1.0 的钛铁钴镍铈催化剂。上述催化剂均可实现如下技术效果:

[0017] 在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$) 的干燥反应气氛下以及在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二

氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中 NO_x 转化率均很高, 其中, 所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$) 下, NO_x 转化率很高, 其在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 可以保持 90% 以上的转化率, 所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中, 在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 依然可以保持 90% 以上的转化率。而且, 所述催化剂在高空速 ($200,000\text{h}^{-1}$)、高含量二氧化硫 ($\geq 1000\text{ppm}$) 与高含量水蒸气 (10%) 的烟气中, 在 350°C , 在 480h 内, NO_x 转化率可达到 87% 及以上。

[0018] 本发明的目的之二在于提供一种如上所述的抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂的制备方法, 通过采用共沉淀法制备得到前述抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂。

[0019] 所述共沉淀方法包括以下步骤:

[0020] (1) 称取可溶性铜源、铅源、钼源、铈源、铁源、镍源、钴源或钨源溶液中的任意四种或者四种以上的组合加入到可溶性钛源溶液 (其加入量可通过助剂中的金属与钛金属的摩尔比来确定) 中, 混合均匀, 得到金属混合溶液;

[0021] (2) 将金属混合溶液与沉淀剂溶液混合, 控制混合溶液的温度、pH 值、搅拌速度和时间, 使金属离子沉淀完全, 然后静止老化, 将得到的沉淀悬浊液分离得到滤饼, 洗涤, 干燥, 焙烧, 得到抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂。

[0022] 优选地, 所述钛源选自四氯化钛、偏钛酸、硫酸氧钛或钛酸四丁酯中的任意一种或至少两种的混合物。

[0023] 优选地, 所述铜源选自硝酸铜、氯化铜或硫酸铜中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0024] 优选地, 所述铅源选自硝酸铅、氧氯化铅、醋酸铅或硫酸铅中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0025] 优选地, 所述钼源选自钼酸铵或 / 和钼酸钠。

[0026] 优选地, 所述铈源选自硝酸铈、硫酸铈或氯化亚铈的任意一种或者至少两种的混合物。

[0027] 优选地, 所述铁源选自硝酸铁、氯化铁、硫酸铁或磷酸铁中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0028] 优选地, 所述镍源选自硝酸镍、乙酸镍或氯化镍中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0029] 优选地, 所述钴源选自硝酸钴、氯化钴、醋酸钴或草酸钴中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0030] 优选地, 所述钨源选自钨酸铵、钨酸钾或钨酸钠中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0031] 优选地, 所述沉淀剂为碳酸钠、氢氧化钠、氨水或尿素中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0032] 优选地, 步骤 (3) 将金属混合溶液滴加到沉淀剂溶液中, 或者将沉淀剂溶液滴加到金属混合溶液中。

[0033] 优选地, 采用碳酸钠、氢氧化钠或氨水为沉淀剂时, 控制混合溶液的温度为 $0 \sim 40^\circ\text{C}$, 例如 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 、 25°C 、 30°C 或 35°C , (即沉淀温度), 采用尿素为沉淀剂时, 控制混合溶液的温度为 $80 \sim 100^\circ\text{C}$, 例如 82°C 、 84°C 、 86°C 、 88°C 、 90°C 、 92°C 、 94°C 、 96°C 或

98℃（沉淀温度）。

[0034] 优选地，控制混合溶液的 pH 值在 6 ~ 12，例如 6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11 或 11.5，优选 8 ~ 11。pH 值对沉淀物性能影响很大，不仅对金属盐水解、溶液的胶凝聚合速率、颗粒大小、初级粒子与二级粒子的堆积、晶相等有影响，而且对催化剂孔结构、强度及催化性能都有影响，当使用多种金属盐溶液生成沉淀，为使沉淀均匀，应对 pH 值加以控制。当多组分共同沉淀时，应考虑不同组分的溶度积不同。酸性溶液中过饱和度低，沉淀颗粒大，组分分布不均；碱性溶液中过饱和度高，沉淀颗粒小，组分分布均匀。

[0035] 优选地，控制搅拌时间为 1 ~ 12h，优选 1 ~ 6h。即，在本发明中，所述沉淀在搅拌条件下进行。

[0036] 优选地，控制搅拌速度为 100 ~ 4000 转 / 分钟，优选 600 ~ 1000 转 / 分钟。

[0037] 优选地，所述静置老化时间为 1 ~ 24h，例如 2h、4h、6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h 或 22h，优选 6 ~ 12h。沉淀完全后，让新生的沉淀与母液一起放置一段时间，这个过程成为“老化”，目的是去除沉淀中包含的杂质以及让沉淀晶体生长增大晶体粒径，使其颗粒分布比较均匀。

[0038] 优选地，将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼。

[0039] 优选地，采用去离子水或蒸馏水进行洗涤，洗涤次数 2 ~ 4 次，优选 3 次。具体洗涤方式例如为：向滤饼中加入适量去离子水或者蒸馏水进行打浆、搅拌和抽滤，如此重复洗涤，得到基本完全去除杂离子的水凝胶。

[0040] 优选地，所述干燥的温度为 80 ~ 120℃，优选 100 ~ 120℃。

[0041] 优选地，所述干燥时间为 3 ~ 24h，优选 8 ~ 12h。

[0042] 优选地，所述焙烧温度为 400 ~ 600℃，例如 420℃、440℃、460℃、480℃、500℃、520℃、540℃、560℃或 580℃，优选 500℃；若焙烧温度低于 400℃，会造成金属的氢氧化物分解不完全；若焙烧温度高于 600℃，易造成催化剂的烧结，而且生成的 TiO₂发生晶型转变（锐钛矿相到金红石相），不利于脱硝反应。所述焙烧时间为 4 ~ 8h，例如 4.3h、4.6h、4.9h、5.2h、5.5h、5.8h、6.1h、6.4h、6.7h、7h、7.3h 或 7.6h，优选 5h。

[0043] 本发明的目的之三在于提供一种如上所述的抗水抗硫型烟气脱硝粉体催化剂的用途，所述催化剂用于固定源（如火电厂及炼油厂 FCC 催化裂化再生烟气脱硝）与移动源（如柴油车尾气）的氮氧化物净化。

[0044] 与已有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0045] 本发明通过采用二氧化钛作为催化剂的主要成分，采用过渡金属氧化物作为活性助剂，利用复合金属氧化物之间的协同效应，通过组分的优化，使得到的催化剂具有优异的抗 SO₂与水蒸气中毒性能，优异的长周期稳定性，且适应高空速。所述催化剂在高空速（200,000h⁻¹）下，NO_x转化率很高，其在 300 ~ 450℃可以保持 90%以上的转化率，所述催化剂在高空速（200,000h⁻¹）、高含量二氧化硫（≥ 1000ppm）与高含量水蒸气（10%）的烟气中 NO_x转化率很高，其在 350 ~ 450℃依然可以保持 90%以上的转化率。而且，所述催化剂在高空速（200,000h⁻¹）、高含量二氧化硫（≥ 1000ppm）与高含量水蒸气（10%）的烟气中，在 350℃，在 480h 内，NO_x转化率可达到 87%及以上。

[0046] 此外，过渡金属的掺杂还增多了催化组分的酸性位，提高了催化活性，拓宽了温度窗口（250 ~ 450℃）。

[0047] 而且,本发明所提供的催化剂的制备工艺更简单,所得的催化剂环保、廉价、高效,具有很大的比表面积 (BET 比表面积为 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$),并且具有优异的 SCR 脱硝活性。

附图说明

[0048] 图 1 是催化剂 8 在含硫含水烟气中 350°C 长时间稳定性。

具体实施方式

[0049] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0050] 实施例 1

[0051] (1) 配置硫酸氧钛、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸铈溶液与 10wt% 碳酸钠溶液,将硫酸氧钛、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸铈溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Cu、Zr、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 $1:0.2:0.1:0.02:0.1$ 。

[0052] (2) 在 25°C 恒温水浴中,用碳酸钠溶液滴加上述的钛铜锆镍铈盐混合液,使钛、铜、锆、镍、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 $\text{pH} = 9 \sim 11$,搅拌 3h,搅拌速度 500 转/分钟,静置老化 6h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铜锆镍铈水凝胶;

[0053] (3) 水凝胶在 110°C 烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500°C 焙烧 5h,得到催化剂 1。

[0054] 实施例 2

[0055] (1) 配置硫酸氧钛、硝酸铁、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸铈溶液与 10wt% 氢氧化钠溶液;将硫酸氧钛、硝酸铁、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸铈溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Fe、Cu、Zr、Ni 和 Ce 六种元素的摩尔比为 $1:0.1:0.2:0.1:0.01:0.1$;

[0056] (2) 在 25°C 恒温水浴中,用氢氧化钠溶液滴加上述的钛铁铜锆镍铈盐混合液,使钛、铁、铜、锆、镍、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 $\text{pH} = 9 \sim 11$,搅拌 3h,搅拌速度 500 转/分钟,静置老化 6h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铁铜锆镍铈水凝胶;

[0057] (3) 水凝胶在 110°C 烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500°C 焙烧 5h,得到催化剂 2。

[0058] 实施例 3

[0059] (1) 配置硫酸氧钛、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸钴、硝酸铈溶液与 10wt% 碳酸钠溶液;将硫酸氧钛、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸钴、硝酸铈混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Cu、Zr、Co、Ce 五种元素的摩尔比为 $1:0.2:0.1:0.1:0.2$;

[0060] (2) 在 25°C 恒温水浴中,用碳酸钠溶液滴加上述的钛铜锆钴铈盐混合液,使钛、铜、锆、钴、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 $\text{pH} = 9 \sim 11$,搅拌 3h,搅拌速度 500 转/分钟,静置老化 6h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铜锆钴铈水凝胶;

[0061] (3) 水凝胶在 110°C 烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500°C 焙烧 5h,得到催化

剂 3。

[0062] 实施例 4

[0063] (1) 配置硫酸氧钛、硝酸铁、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸钴溶液与 10wt% 氢氧化钠溶液；将硫酸氧钛、硝酸铁、硝酸铜、氧氯化锆、硝酸钴溶液混合均匀，得到混合溶液，控制混合溶液中 Ti、Fe、Cu、Zr、Co 五种元素的摩尔比为 1 : 0.01 : 0.1 : 0.1 : 0.1；

[0064] (2) 在 25℃ 恒温水浴中，用氢氧化钠溶液滴加上述的钛铁铜锆钴盐混合液，使钛、铁、铜、锆、钴离子沉淀完全，滴加结束后控制 pH = 9 ~ 11，搅拌 3h，搅拌速度 500 转 / 分钟，静置老化 6h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼，接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤，如此重复洗涤 3 次，得到基本完全去除氯离子的钛铁铜锆钴水凝胶；

[0065] (3) 水凝胶在 110℃ 烘箱中干燥 5h 后，置于马弗炉中，在 500℃ 焙烧 5h，得到催化剂 4。

[0066] 实施例 5

[0067] (1) 配置四氯化钛、硝酸铁、硫酸铜、硝酸镍、硝酸钴、硫酸铈溶液与 5wt% 氨水溶液；将四氯化钛、硝酸铁、硫酸铜、硝酸镍、硝酸钴、硫酸铈溶液混合均匀，得到混合溶液，控制混合溶液中 Ti、Fe、Cu、Co、Ni、Ce 六种元素的摩尔比为 1 : 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.05 : 0.2；

[0068] (2) 在 0℃ 恒温水浴中，将钛铁铜钴镍铈盐混合液滴加到氨水溶液中，使钛、铁、铜、钴、镍、铈离子沉淀完全，滴加结束后控制 pH = 9 ~ 11，搅拌 3h，搅拌速度 500 转 / 分钟，静置老化 6h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼，接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤，如此重复洗涤 3 次，得到基本完全去除氯离子的钛铁铜钴镍铈水凝胶；

[0069] (3) 水凝胶在 110℃ 烘箱中干燥 5h 后，置于马弗炉中，在 500℃ 焙烧 5h，得到催化剂 5。

[0070] 实施例 6

[0071] (1) 配置硫酸氧钛、硝酸铁、硝酸铜、溶于草酸的偏钨酸铵溶液、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液和 10wt% 碳酸钠溶液；将硝酸铁、硝酸铜、溶于草酸的偏钨酸铵溶液、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液混合均匀，得到混合溶液，控制混合溶液中 Ti、Fe、Cu、W、Co、Ni、Ce 七种元素的摩尔比为 1 : 0.15 : 0.2 : 0.05 : 0.1 : 0.05 : 0.2；

[0072] (2) 在 25℃ 恒温水浴中，用碳酸钠溶液滴加上述的钛铁铜钨钴镍铈盐混合液，使钛、铁、铜、钨、钴、镍、铈离子沉淀完全，滴加结束后控制 pH = 9 ~ 11，搅拌 4h，搅拌速度 500 转 / 分钟，静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼，接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤，如此重复洗涤 3 次，得到基本完全去除氯离子的钛铁铜钨钴镍铈水凝胶；

[0073] (3) 水凝胶在 110℃ 烘箱中干燥 5h 后，置于马弗炉中，在 500℃ 焙烧 5h，得到催化剂 6。

[0074] 实施例 7

[0075] (1) 配置四氯化钛、硝酸铁、溶于草酸的偏钨酸铵溶液、硝酸锆、硝酸镍溶液；将四氯化钛、硝酸铁、溶于草酸的偏钨酸铵溶液、硝酸锆、硝酸镍溶液混合均匀，得到混合溶液，控制混合溶液中 Ti、Fe、W、Zr 和 Ni 五种元素的摩尔比为 1 : 0.2 : 0.1 : 0.05 : 0.05；

[0076] (2) 在 90℃ 恒温水浴中，用过量尿素加入上述的钛铁钨锆镍盐混合液，使钛、铁、钨、锆、镍离子沉淀完全，滴加结束后 pH = 8 ~ 10，搅拌 4h，搅拌速度 600 转 / 分钟，静置老

化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铁钨钴镍水凝胶;

[0077] (3) 水凝胶在 110℃烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃焙烧 5h,得到催化剂 7。

[0078] 实施例 8

[0079] (1) 配置四氯化钛、硝酸铁、硝酸钨、硝酸钴、硝酸铈、10wt% 碳酸钠溶液;将四氯化钛、硝酸铁、硝酸钨、硝酸钴、硝酸铈溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Fe、Zr、Co 和 Ce 五种元素的摩尔比为 1 :0.2 :0.5 :0.62 :0.12;

[0080] (2) 在 10℃恒温水浴中,用碳酸钠溶液滴加上述的钛铁钨钴铈盐混合液,使钛、铁、钨、钴、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 pH = 9 ~ 10,搅拌 3h,搅拌速度 500 转 / 分钟,静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铁钨钴铈水凝胶;

[0081] (3) 水凝胶在 110℃烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃焙烧 5h,得到催化剂 8。

[0082] 实施例 9

[0083] (1) 配置四氯化钛、硝酸铜、硝酸钨、硝酸钴、硝酸铈溶液和溶于草酸的钼酸铵溶液、5wt% 氨水;将四氯化钛、硝酸铜、硝酸钨、硝酸钴、硝酸铈溶液和钼酸铵溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Cu、Zr、Co、Ce、Mo 六种元素的摩尔比为 1 :0.2 :0.05 :0.02 :0.2 :0.02;

[0084] (2) 在 10℃恒温水浴中,用氨水滴加上述的钛铜钨钴铈钼盐混合液,使钛、铜、钨、钴、铈、钼离子沉淀完全,滴加结束后控制 pH = 8 ~ 12,搅拌 2h,静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铜钨钴铈钼水凝胶;

[0085] (3) 水凝胶在 110℃烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃焙烧 5h,得到催化剂 9。

[0086] 实施例 10

[0087] (1) 配置四氯化钛、硝酸铜、硝酸铁、硝酸钨、硝酸钴溶液、硝酸镍和溶于草酸的钼酸铵溶液、10wt% 碳酸钠溶液;将四氯化钛、硝酸铜、硝酸铁、硝酸钨、硝酸钴溶液、硝酸镍和钼酸铵溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Cu、Fe、Zr、Co、Ni、Mo 七种元素的摩尔比为 1 :1.0 :0.1 :0.05 :0.05 :0.3 :0.02;

[0088] (2) 在 25℃恒温水浴中,用碳酸钠溶液滴加上述的钛铜铁钨钴镍钼盐混合液,使钛、铜、铁、钨、钴、镍、钼离子沉淀完全,滴加结束后控制 pH = 6 ~ 9,混合搅拌 2h,静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铜铁钨钴镍钼水凝胶;

[0089] (3) 水凝胶在 110℃烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃焙烧 5h,得到催化剂 10。

[0090] 实施例 11

[0091] (1) 配置四氯化钛、氧氯化钨、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液、10wt% 碳酸钠溶液;将四氯化钛、氧氯化钨、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶

液中 Ti、Zr、Co、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 1 :0.2 :0.4 :0.2 :0.2 ;

[0092] (2) 在 25℃ 恒温水浴中,用碳酸钠溶液滴加上述的钛锆钴镍铈盐混合液,使钛、锆、钴、镍、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 $\text{pH} = 8 \sim 11$,搅拌 2h,静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛锆钴镍铈水凝胶;

[0093] (3) 水凝胶在 110℃ 烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃ 焙烧 5h,得到催化剂 11。

[0094] 实施例 12

[0095] (1) 配置四氯化钛、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液和 5wt% 氨水溶液;将四氯化钛、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铈溶液混合均匀,得到混合溶液,控制混合溶液中 Ti、Fe、Co、Ni、Ce 五种元素的摩尔比为 1 :0.2 :0.01 :0.05 :1.0 ;

[0096] (2) 在 10℃ 恒温水浴中,用氨水溶液滴加上述的钛铁钴镍铈盐混合液,使钛、铁、钴、镍、铈离子沉淀完全,滴加结束后控制 $\text{pH} = 8 \sim 11$,搅拌 2h,静置老化 12h。将得到的沉淀悬浊液抽滤得到滤饼,接着向滤饼中加入适量去离子水进行打浆、搅拌、抽滤,如此重复洗涤 3 次,得到基本完全去除氯离子的钛铁钴镍铈水凝胶;

[0097] (3) 水凝胶在 110℃ 烘箱中干燥 5h 后,置于马弗炉中,在 500℃ 焙烧 5h,得到催化剂 12。

[0098] 实施例 13

[0099] 将 0.036mL 催化剂 1-12 号放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:反应条件为: $\text{NO} : 950\text{ppm}$, $\text{NO}_2 : 50\text{ppm}$, $\text{NH}_3 : 1000\text{ppm}$, $\text{O}_2 : 3\%$, N_2 为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹。反应区间从 250℃ 到 450℃。反应结果如表 1 所示:

[0100] 表 1 催化剂在干净烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0101]

催化剂编号	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
1	84.4	99.8	99.9	99.8	99.6
2	75.5	95.9	99.9	99.8	98.5
3	86.8	99.9	99.9	99.9	99.1
4	80.6	97.1	99.9	99.8	98.9
5	84.6	98.5	99.6	99.7	98.7
6	79.5	95.6	99.9	99.8	99.2
7	84.3	99.6	99.9	99.8	99.0
8	81.2	95.4	99.9	99.8	98.6
9	80.4	95.6	99.8	99.8	99.0
10	78.2	94.5	99.9	99.9	97.5
11	76.4	92.5	98.7	99.0	96.5
12	70.8	90.4	96.7	99.1	95.4

[0102] 实施例 14

[0103] 将 0.036mL 催化剂 1-12 号放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0104] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, SO₂:1000ppm, H₂O:10vol%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹,反应温度区间为 250 ~ 450℃,反应结果如表 2 所示:

[0105] 表 2 催化剂在含硫含水烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0106]

催化剂编号	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)
-------	--------------------------------

[0107]

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
1	29.5	50.6	94.5	94.3	98.4
2	20.4	45.6	90.5	92.2	94.5
3	40.2	63.4	93.2	97.0	99.0
4	25.0	50.6	91.4	94.3	98.5
5	20.4	51.5	90.0	95.4	99.1
6	23.2	48.6	90.0	95.3	99.0
7	31.2	48.2	92.3	95.4	99.0
8	41.4	60.5	95.4	98.0	99.0
9	19.4	47.3	90.6	93.8	95.4
10	15.6	40.3	90.8	91.9	92.4
11	16.2	38.8	90.0	90.7	94.3
12	13.8	35.0	90.7	91.2	90.1

[0108] 实施例 15

[0109] 将 0.036mL 催化剂 1-12 放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0110] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, SO₂:1000ppm, O₂:3%, H₂O:10(vol)%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为(GHSV)为 200,000h⁻¹,在 350°C 长时间反应,12 小时内,催化剂 1 的 NO_x转化率一直维持在 89%左右,催化剂 2 的 NO_x转化率一直维持在 80%左右,催化剂 3 的 NO_x转化率一直维持在 93%左右,催化剂 4 的 NO_x转化率一直维持在 86%左右,催化剂 5 的 NO_x转化率一直维持在 90%左右,催化剂 6 的 NO_x转化率一直维持在 84%左右,催化剂 7 的 NO_x转化率一直维持在 92%左右,催化剂 8 的 NO_x转化率一直维持在 95%左右,催化剂 9 的 NO_x转化率一直维持在 80%左右,催化剂 10 的 NO_x转化率一直维持在 72%左右,催化剂 11 的 NO_x转化率一直维持在 72%左右,催化剂 12 的 NO_x转化率一直维持在 65%左右。

[0111] 对比例 1

[0112] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Cu 与 Ti 元素的摩尔比为 1.2。

[0113] 对比例 2

[0114] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Zr 与 Ti 元素的摩尔比为 1.2。

- [0115] 对比例 3
- [0116] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Ni 与 Ti 元素的摩尔比为 1.2。
- [0117] 对比例 4
- [0118] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Ce 与 Ti 元素的摩尔比为 1.2。
- [0119] 对比例 5
- [0120] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Cu 与 Ti 元素的摩尔比为 0.005。
- [0121] 对比例 6
- [0122] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Zr 与 Ti 元素的摩尔比为 0.005。
- [0123] 对比例 7
- [0124] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Ni 与 Ti 元素的摩尔比为 0.005。
- [0125] 对比例 8
- [0126] 其余与实施例 1 相同,除通过控制各原料的加入量,调节 Ce 与 Ti 元素的摩尔比为 0.005。
- [0127] 将 0.036mL 对比例 1 ~ 8 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:反应条件为: NO :950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹。反应区间从 250℃到 450℃。反应结果如表 3 所示:
- [0128] 表 3 对比催化剂在干净烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率
- [0129]

对比例 1	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
1	50.5	60.3	80.6	90.1	93.1
2	60.1	80.4	99.9	99.8	95.6
3	40.8	55.3	76.4	86.8	90.1
4	48.3	60.1	84.8	91.8	92.6
5	45.6	58.2	80.1	91.5	92.0
6	41.7	55.1	78.5	90.9	90.0
7	70.2	85.1	94.8	98.7	96.6
8	30.7	45.1	75.6	84.3	89.2

[0130] 将 0.036mL 对比例 1 ~ 8 的催化剂放置于管式固定床反应器中, 实验条件如下所示:

[0131] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, SO₂:1000ppm, H₂O:10vol%, N₂为平衡气, 气体总流量为 120mL/min, 反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹, 反应温度区间为 250 ~ 450℃, 反应结果如表 4 所示:

[0132] 表 4 对比催化剂在含硫含水烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0133]

对比例	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
1	13.5	31.9	69.5	84.1	86.4
2	11.1	34.6	67.2	85.0	88.4
3	9.6	26.4	61.1	79.5	82.1
4	10.8	28.6	66.5	84.3	87.6
5	9.7	27.5	62.3	80.8	85.1
6	8.8	24.1	60.5	75.3	80.8
7	11.0	30.6	69.8	86.3	89.6
8	6.4	19.3	56.1	70.5	80.8

[0134] 将对比例 1 ~ 8 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0135] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, SO₂:1000ppm, O₂:3%, H₂O:10(vol)% , N₂为平衡气, 气体总流量为 120mL/min, 反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹, 在 350°C 长时间反应, 在 12 小时内, 对比催化剂 1 的 NO_x 转化率一直维持在 68% 左右, 对比催化剂 2 的 NO_x 转化率一直维持在 66% 左右, 对比催化剂 3 的 NO_x 转化率一直维持在 60% 左右, 对比催化剂 4 的 NO_x 转化率一直维持在 65% 左右, 对比催化剂 4 的 NO_x 转化率一直维持在 66% 左右, 对比催化剂 5 的 NO_x 转化率一直维持在 62% 左右, 对比催化剂 6 的 NO_x 转化率一直维持在 60% 左右, 对比催化剂 7 的 NO_x 转化率一直维持在 69% 左右, 对比催化剂 8 的 NO_x 转化率一直维持在 55% 左右。

[0136] 通过以上对比例 1 ~ 8 的催化剂的催化性能的比对可以得知, 助剂中金属与 Ti 元素的摩尔比是影响催化剂的催化性能的重要参数, 助剂中的金属与 Ti 元素的摩尔比为 0.01 ~ 1.0, 相较于其他范围, 催化剂的催化性能显著提高。

[0137] 对比例 9

[0138] 其余与实施例 1 相同, 除未加入钛源, 得到催化剂组分为铜钴镍铈复合氧化物的催化剂。

[0139] 对比例 10

[0140] 其余与实施例 1 相同, 除未加入钴源, 得到催化剂组分为钛铜镍铈复合氧化物的催化剂。

[0141] 对比例 11

[0142] 其余与实施例 1 相同, 除未加入铜源, 得到催化剂组分为钛钴镍铈复合氧化物的催化剂。

[0143] 对比例 12

[0144] 其余与实施例 1 相同,除未加入镍源,得到催化剂组分为钛铜铅铈复合氧化物的催化剂。

[0145] 对比例 13

[0146] 其余与实施例 1 相同,除未加入铈源,得到催化剂组分为钛铜铅镍复合氧化物的催化剂。

[0147] 将 0.036mL 对比例 9 ~ 13 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:反应条件为: NO :950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹。反应区间从 250℃到 450℃。反应结果如表 5 所示:

[0148] 表 5 对比催化剂在干净烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0149]

对比例	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
9	71.0	90.8	95.9	99.0	97.6
10	72.4	91.8	97.6	99.0	98.9
11	68.8	89.4	93.5	99.0	98.6
12	72.0	91.4	98.4	99.0	99.5
13	51.0	80.8	99.0	99.0	99.6

[0150] 将 0.036mL 对比例 9 ~ 13 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0151] 反应条件为: NO :950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, SO₂:1000ppm, H₂O : 10vol%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹,反应温度区间为 250 ~ 450℃,反应结果如表 6 所示:

[0152] 表 6 对比催化剂在含硫含水烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0153]

对比例	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
9	10.5	30.7	66.4	83.1	88.9
10	14.0	34.8	68.7	85.0	90.2
11	9.6	28.5	62.7	87.4	91.2
12	13.7	33.6	65.7	86.4	91.4

[0154]

13	7.4	35.4	80.1	90.2	94.0
----	-----	------	------	------	------

[0155] 将对比例 9 ~ 13 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0156] 反应条件为: NO :950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, SO₂:1000ppm, O₂:3%, H₂O :10(vol)%, N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹,在 350°C 长时间反应,在 12 小时内,对比催化剂 9 的 NO_x 转化率一直维持在 65% 左右,对比催化剂 10 的 NO_x 转化率一直维持在 67% 左右,对比催化剂 11 的 NO_x 转化率一直维持在 62% 左右,对比催化剂 12 的 NO_x 转化率一直维持在 65% 左右,对比催化剂 13 的 NO_x 转化率一直维持在 80% 左右。

[0157] 通过对比例 9 ~ 13 的催化剂的催化性能的比对可以得知,在本发明中,二氧化钛与助剂以及助剂中的各金属之间存在有协同效应,本发明正是利用上述协同效应,得到了性能优异的催化剂。

[0158] 对比例 14

[0159] 对比例 14 为 CN103071506A 实施例 1 公开的铁钨钛复合氧化物催化剂。

[0160] 对比例 15

[0161] 对比例 15 为 CN102764643 实施例 1 公开的催化剂 Ce₄VWTi。

[0162] 对比例 16

[0163] 对比例 16 为 CN103252232A 实施例 2 公开的催化剂 3% V₂O₅-2% ZrO₂/10% WO₃-TiO₂。

[0164] 对比例 17

[0165] 对比例 17 为 CN103240079A 实施例 1 公开的钨钨复合氧化物催化剂。

[0166] 对比例 18

[0167] 对比例 18 为 CN103816891 实施例 1 公开的钨钨复合氧化物催化剂。

[0168] 对比例 19

[0169] 对比例 19 为 CN104368329A 实施例 1 公开的钨钨复合氧化物催化剂。

[0170] 将 0.036mL 对比例 14 ~ 19 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:反应条件为: NO :950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, N₂为平衡气,气体总流量

为 120mL/min, 反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹。反应区间从 250℃ 到 450℃。反应结果如表 7 所示:

[0171] 表 7 催化剂在干净烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0172]

对比例	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
14	70.0	89.8	95.5	99.0	97.6
15	75.0	92.8	98.6	99.0	98.9
16	73.8	90.4	96.8	99.0	98.6
17	90.0	95.4	95.6	93.0	77.5
18	60.2	78.2	95.0	80.2	50.2
19	65.2	86.2	98.0	78.2	60.6

[0173] 将 0.036mL 对比例 14 ~ 19 的催化剂放置于管式固定床反应器中, 实验条件如下所示:

[0174] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, O₂:3%, SO₂:1000ppm, H₂O:10vol%, N₂为平衡气, 气体总流量为 120mL/min, 反应空速为 (GHSV) 为 200,000h⁻¹, 反应温度区间为 250 ~ 450℃, 反应结果如表 8 所示:

[0175] 表 8 催化剂在含硫含水烟气气氛中不同温度下的氮氧化物转化率

[0176]

对比例	不同温度下的 NO _x 转化率 (%)				
	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
14	12.9	34.2	86.7	90.4	91.5
15	13.5	32.4	87.4	90.5	90.8
16	11.5	30.2	85.4	90.1	91.2
17	13.7	34.5	90.5	91.0	92.0
18	9.7	24.5	80.4	82.3	65.5
19	11.0	26.3	84.6	86.5	88.9

[0177] 将对比例 14 ~ 19 的催化剂放置于管式固定床反应器中,实验条件如下所示:

[0178] 反应条件为: NO:950ppm, NO₂:50ppm, NH₃:1000ppm, SO₂:1000ppm, O₂:3%, H₂O:10(vol)% , N₂为平衡气,气体总流量为 120mL/min,反应空速为(GHSV)为 200,000h⁻¹,在 350℃长时间反应,在 12 小时内,对比催化剂 14 的 NO_x 转化率一直维持在 86%左右,对比催化剂 15 的 NO_x 转化率一直维持在 87%左右,对比催化剂 16 的 NO_x 转化率一直维持在 85%左右,对比催化剂 17 的 NO_x 转化率一直维持在 90%左右,对比催化剂 18 的 NO_x 转化率一直维持在 80%左右,对比催化剂 19 的 NO_x 转化率一直维持在 83%左右。

[0179] 综上所述,本发明的催化剂,其主要成分为二氧化钛,助剂为铜、锆、钼、铁、镍、铈、钴或钨氧化物中的任意四种或者至少四种的组合,得到的催化剂具有强抗 SO₂与水蒸气能力,催化剂稳定性好,能适应高空速。而且,本发明采用共沉淀法,以碳酸钠或氨水或尿素为沉淀剂。该方法制备步骤经济、成本低、操作过程简易且条件温和。

[0180] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0181] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

[0182] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

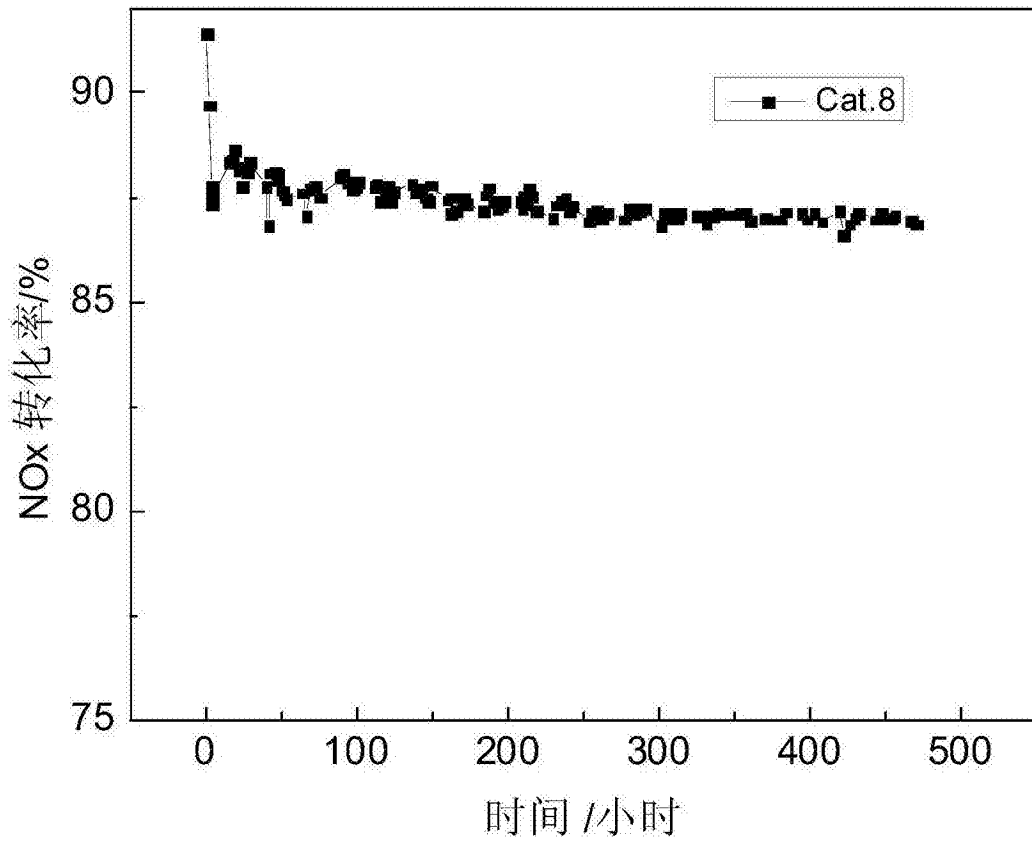


图 1