

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012年12月6日 (06.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/162864 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 35/04 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/001617
- (22) 国际申请日: 2011年9月23日 (23.09.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110149575.6 2011年6月3日 (03.06.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院过程工程研究所 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 余剑 (YU, Jian) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 郭凤 (GUO, Feng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 杨娟 (YANG, Juan) [CN/CN]; 中国北

京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 汪印 (WANG, Yin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 董利 (DONG, li) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 高士秋 (GAO, Shiqiu) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。 许光文 (XU, Guangwen) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。

- (74) 代理人: 北京法思腾知识产权代理有限公司 (FAST INTELLECTUAL PROPERTY LAW, LLC); 中国北京市海淀区中关村东路66号B座0910室, Beijing 100190 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

[见续页]

(54) Title: SURFACE DEPOSITION-TYPE HONEYCOMB CATALYST FOR FLUE GAS DENITRIFICATION AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂及其制备方法

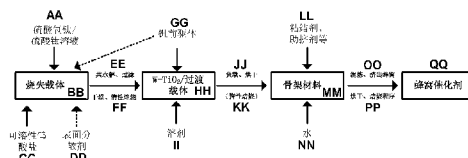


图1 / Fig. 1

- AA Titanium oxysulfate/titanium sulfate solution
- BB Burn-loss type carrier
- CC Soluble tungstate
- DD Surface dispersant
- EE Co-hydrolysis, filtration
- FF Drying, inert calcination
- GG Vanadium precursor
- HH W-TiO₂/transition carrier
- II Solvent
- JJ Loading, drying
- KK (Inert calcination)
- LL Binding agent, extrusion aid, etc.
- MM Aggregate material
- NN Water
- OO Mixing, extruding honeycomb
- PP Drying, calcinations procedure
- QQ Honeycomb catalyst

(57) Abstract: Provided are a surface deposition-type honeycomb catalyst for flue gas denitrification and a preparation method thereof, the catalyst comprising a honeycomb aggregate taking clay, coal ash or slag as a matrix, TiO₂ as an active carrier, and WO₃ and V₂O₅ as active ingredients loaded on the TiO₂ active carrier and evenly distributed in the honeycomb aggregate; the catalyst comprising, by weight, 60 to 80% of clay, coal ash or slag, 13 to 33% of TiO₂, 1 to 5% of WO₃ and 0.1 to 2% of V₂O₅; the preparation method comprising: highly dispersing the nanometer catalyst particles in the porous channels and on the outer surfaces of the formed catalyst in a burn-loss transition carrier transferring mode. The utilization efficiency and catalytic activity of the catalyst active ingredients obtained using the method are greatly improved.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2012/162864 A1



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW。

HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,
PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

提供了一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂及其制备方法。所述催化剂包括以粘土、煤灰或矿渣为基质的蜂窝状骨架, TiO₂作为活性载体, WO₃和 V₂O₅作为活性组分负载于 TiO₂活性载体上而均匀分布于所述蜂窝状骨架中, 其按重量含量包括: 60-80%的粘土、煤灰或矿渣, 13-33%的 TiO₂, 1-5%的 WO₃和 0.1-2%的 V₂O₅。其制备方法包括通过烧失过渡载体转移方式实现催化剂纳米颗粒在成型催化剂孔道及外表面的高度分散, 利用该方法得到的催化剂活性组分的利用率和催化活性大大提高。

一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂及其制备方法

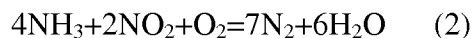
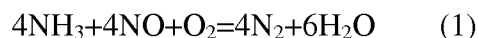
技术领域

本发明涉及燃煤锅炉烟气处理环保领域，具体地，本发明涉及一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

氮氧化物是引起酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境等一系列问题的主要空气污染物之一，也是目前大气环境保护中的重点和难点。我国大气污染物中90%以上的氮氧化物（NO_x）源于矿物燃料（如煤、石油、天然气等）的燃烧过程，其中70%来自于煤的燃烧，而火电及各种工业锅炉、窑炉用煤占全国燃煤的70%以上，因此人为NO_x排放的主要来源是火力发电厂及各种燃煤工业锅炉、窑炉。由于针对燃煤工业锅炉、窑炉的烟气NO_x排放控制技术还很不成熟，从2004年1月起实施的适用于单台65 t/h以上发电锅炉的《火电厂大气污染物排放标准》（GB13223-2003）对火电厂NO_x的最高允许排放浓度设立了严格的标准规定。在2011年全国两会通过的“十二五”规划纲要中，氮氧化物的减排被列入约束性指标。燃煤烟气脱硝将是“十二五”期间国家控制火电厂污染物排放的重点领域。

氨气对氮氧化物的选择性催化还原（SCR）是目前最重要的一种烟气脱硝方法之一。95%的烟气脱硝采用该方法，其主要反应方程式为：



该技术的核心在于高效脱硝催化剂的开发。目前我国通过技术引进与自主创新已经基本掌握了中温钒钨钛配方催化剂的制备方法，其产能已经能满足现阶段我国重点区域电站锅炉烟气脱硝的需求。这类催化剂由钒钨钛氧化物组成，其质量分数约占80%以上，催化剂成本高。

此外，中国除燃煤电厂锅炉外，存在大量的工业燃烧设备，包括50多万台工业锅炉、18万台各种煅烧窑炉、年耗1.6亿吨煤的水泥回转窑、年耗7000万吨煤的烧结机等工业燃煤设备。工业燃烧设备区别于燃煤电厂锅炉，具有以下特点：1) 锅炉容量通常小于100 MW，安装SCR脱硝工程和催化剂成本高，将NO_x控制

在50 mg以下，75 MW供热锅炉的SCR脱硝催化剂的损耗在200元/h左右（按催化剂使用寿命3年计算）；2）在空气预热器与省煤器之间烟气温度低于燃煤电站锅炉烟气温度（300-400℃），通常在250-350℃之间，不适合采用传统的中温脱硝催化剂进行脱硝；3）工业锅炉通常采用固定床、移动床或链条炉，其粉尘颗粒小且含量低（ $<10\text{g}/\text{m}^3$ ）。随着环保意识的增强，针对工业锅炉燃烧烟气的 NO_x 的排放控制标准将会逐步建立并日益严格。

因此，鉴于以上国情，我国急需开发廉价的、可同时适用于燃煤电站锅炉烟气与中小型工业燃烧设备烟气脱硝的SCR催化剂。

上世纪90年代以来国内外学者对贵金属、金属氧化物、分子筛和碳基材料SCR催化剂进行了大量的研究，逐渐形成了以钒和锰为活性金属的脱硝SCR催化剂体系，如专利200910077934.4、200910087773.7和200810020426.8所揭示的催化剂，均具有很好的低温活性，但在 SO_2 和 H_2O 同时存在时（燃煤烟气环境），极易失活。人们也采用了廉价的材料作为脱硝催化剂的基体，如专利201010100867.6、201010523591.2和200810112624.7中提到了采用矿渣添加粘结剂挤出制备蜂窝催化剂，进行了脱硝处理。Yang R. T.等提出了对膨润土进行钛柱撑后制备脱硝催化剂的方法，在7wt.% V_2O_5 负载量的前提下，获得了较好的中温活性。但这些专利的制备方法均无法保证催化剂活性组分与活性载体之间的结合，因此导致催化活性偏低，而且价格昂贵。

发明内容

本发明的目的在于提供了一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂。

本发明的再一目的在于一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，所述催化剂包括以粘土、煤灰或矿渣为基质的蜂窝状骨架， TiO_2 作为活性载体， WO_3 和 V_2O_5 作为活性组分负载于 TiO_2 活性载体上而均匀分布于所述蜂窝状骨架中，其按重量含量包括：60~80%的粘土、煤灰或矿渣，13~33%的 TiO_2 ，1~5%的 WO_3 和0.1~2%的 V_2O_5 。

在本发明的催化剂中还可以含有过渡金属的氧化物，包括锰、铁、钴、镍、铈等，可以起到促进活性组分分散与稳定作用，具有良好的效果。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，所述催化剂包括1~10%的玻璃纤维，作为成型助剂。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂,所述粘土为膨润土、高岭土、活性白土,粘土中的碱金属及碱土金属氧化物含量少于 2%,粒径目数为 10~100 nm。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

(1) V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂的制备

(1-1) 制备含有表面活性剂的钛源前驱体溶液,其浓度为 0.1~5mol/L,溶液中表面活性剂含量为 1~5 wt%;

(1-2)向步骤(1-1)的钛源前驱体溶液中加入多孔烧失型载体,在 90~150℃下搅拌反应 1~2 h,钛源前驱体在多孔载体内部扩散与成核,使得到的 TiO_2 与载体质量比为 1: 1~10;

(1-3)向步骤(1-2)的溶液中加入钨源盐前驱体和钒源前驱体,在 90~150℃下搅拌反应 1~10 h,发生水解反应,使 V_2O_5 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~5%,使 WO_3 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~10%,固液分离,将得到的样品烘干再于惰性气氛下焙烧,得到 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂,

或者,

(1-3) 向步骤 (1-2) 的溶液中加入钨源盐前驱体,使钨和 TiO_2 质量比为 0.01~0.1,在 90~150℃下搅拌反应 1~10 h,发生水解反应,使 WO_3 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~10%,固液分离,将得到的样品烘干再于惰性气氛下焙烧,得到 WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合载体;

(1-4) 将步骤 (1-3) 中的 WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合载体加入到钒源前驱体的溶液中,在 20~100℃下搅拌反应 1~6 h,水解,使 V_2O_5 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~5%,固液分离,将得到的样品烘干,惰性气氛下焙烧,得到 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂;

(2) 表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备

将步骤 (1) 中得到的 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂与成型助剂、廉价介质干混,加水并混合均匀,混炼、挤出制备蜂窝体,将得的蜂窝体室温干燥,程序升温焙烧,得到表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂;其重量百分含量为:60~80%的廉价介质,13~33%的 TiO_2 ,1~5%的 WO_3 和 0.1~2%的 V_2O_5 。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法,

所述钛源前驱体包括二氧化钛、硫酸钛、硫酸氧钛、钛酸酯和偏钛酸中的

一种或多种，优选为硫酸氧钛、硫酸钛和钛酸酯中的一种或多种；

钨源前驱体包括乙醇钨、仲钨酸、偏钨酸铵和仲钨酸铵中的一种或多种，优选为偏钨酸铵、乙醇钨和钨酸钠中的一种或多种；

钒源包括五氧化二钒、乙酰丙酮钒、偏钒酸铵、草酸钒和硫酸氧钒中的一种或两种。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，所述步骤 1-2) 中烧失型多孔材料为活性炭，砂糖，淀粉，泥煤、半焦或多孔高分子树脂或微球。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，钛源前驱体溶液、钨源前驱体溶液、钨源前驱体溶液的溶剂为水、乙醇、石油醚和甲苯中的一种或多种。

根据本发明的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，所述步骤 2 中干燥过程为 50~150℃干燥后，空气氛 1~60℃/min 程序升温至 500-700℃焙烧 1~10 小时。

本发明的适用于燃煤电站锅炉与工业燃煤烟气脱硝的廉价脱硝催化剂，选择烧失型过渡载体，制备纳米催化剂与作为造孔剂的过渡载体的复合材料，添加至骨架材料中进行混炼、成型、焙烧制备成廉价的基于体的蜂窝脱硝催化剂。该催化剂的制备过程通过采用优选钒钨钨前驱体，采用嫁接(接枝)反应实现催化剂活性组分在 TiO_2 表面定向选择性负载，使活性组分与催化剂载体之间相互作用最大化，且可实现催化剂纳米颗粒在成型催化剂孔道及外表面的高度分散，活性组分的利用率和催化活性高。采用该思想所研制的催化剂可降低现有商业催化剂的成本，并拓宽催化剂的使用温度与应用范围。

根据本发明的一实施例，该方法具体制备过程包括以下步骤：

一、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ /过渡载体复合材料的制备：

(1) 使钛源前驱体溶解，加入 1-5%的表面分散剂，在 20-40℃条件下形成水溶液；

(2) 钛前驱体溶液中加入多孔烧失型载体，维持温度 1-2h，使钛前驱体在多孔载体内部扩散与一次成核，理论生成的 TiO_2 与载体质量比为 1:1-10:1；

(3) 升高温度至 90-150℃，同时滴加钨酸盐前驱体，使钛盐与钨酸盐在该温度下共水解，在多孔载体表面形成偏钛酸与 WO_3 的混合物；

(4) 步骤 (3) 所得到的样品过滤后，在 50-110℃烘干 5-10h，300-500℃惰

性气氛下焙烧 2-5h 得到含有纳米钛钨粉的复合载体；

(5) 复合载体也可选用等体积浸渍钨酸盐和钛盐的方法进行制备。

二、复合催化剂 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ /过渡载体的制备：

(1) 将上述步骤一中所制备复合载体，浸渍偏钒酸铵溶液，调节偏钒酸铵溶液 pH 值在 1-12， V_2O_5 负载量为 TiO_2 质量分数的 1-5%；

(2) 复合催化剂也可将上述步骤一中所制备的复合载体，选用有机钒前躯体，不同极性溶剂，在温度 30-150℃ 条件下，反应 3-10h 嫁接反应负载 V_2O_5 ；

(3) 将该步骤二中的分步 (1) 或 (2) 所得到的复合催化剂在 50-100℃ 烘干 5-10h，200-400℃ 惰性气氛下焙烧 5-10h 制备成复合催化剂。

三、蜂窝催化剂的制备：

(1) 将上述步骤二所制得的复合催化剂与成型助剂、骨架材料充分干混后，加入水分至含量为 20-60wt.%，混合均匀；

(2) 将该步骤三的分步 (1) 中所得泥料，混炼、挤出制备蜂窝体，混炼挤出压力为 5-20MPa，蜂窝体规格为 75*75mm 或 150*150mm，

(3) 将该步骤三的分步 (2) 中所制得的蜂窝体在空气室温干燥 10h，50-100℃ 热风干燥 5-10h，微波 80-150℃ 干燥 1-5h 后，程序升温至 400-700℃ 焙烧 3-10h，升温速率 1-10℃/min，制得蜂窝催化剂。

此外通过本发明方法制备得到的催化剂成功的解决了现有催化剂容易在 SO_2 和水存在下失活的问题，传统商业催化剂所制备的催化剂通常将钒前躯体、钛钨粉、成型助剂直接混炼挤压成型的方式制备，难以确保活性组分钒在成型催化剂中高度分散，而降低催化剂的活性，同时导致钒在催化剂中存在形态多以多钒氧化物形式存在，使得催化剂的氧化性增加。因此，烟气脱硝过程中容易造成烟气中 SO_2 的氧化率升高而与烟灰中金属氧化物形成金属硫酸盐导致催化剂失活。传统方法制备的商业催化剂比表面积和孔容较小，对低温条件下硫铵类物质的沉积容量有限，容易在 SO_2 和水存在下失活。本发明直接在过渡载体表面制备纳米催化剂，确保活性组分最大限度分散，具有低的氧化性和高的单位催化活性，同时由于过渡载体引入增加了骨架材料成型蜂窝体的孔道结构与表面积，使其对低温下中毒物质硫铵的容量大大增加，提高了催化剂的活性与稳定性。

本发明制备的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂具有以下优点：

1) 该催化剂的制备过程能实现催化剂活性组分的定向选择性负载，使活

性组分与催化剂载体之间相互作用最大化，而使催化剂具有宽的活性温度窗口；

2) 通过烧失过渡载体转移方式实现催化剂纳米颗粒在成型催化剂孔道及外表面的高度分散，活性组分的利用率和催化活性大大提高；

3) 催化剂可大幅度降低现有商业催化剂的成本，并拓宽催化剂的使用温度与应用范围。

附图说明

图 1 为本发明的制备表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的流程图；

图 2 为本发明实施例 1 的催化剂活性与氨逃逸效果图；

图 3 为本发明实施例 1 的催化剂抗硫抗水稳定性试验结果。

具体实施方式

实施例 1

1、复合载体制备

100 g 硫酸氧钛溶解于 150 ml 水中，其浓度为 4.1mol/L，添加吐温 20 表面活性剂 5 g，其质量浓度为 2%，尿素 25 g，加入 50 g 活性炭（表面积：450 m²/g，粒度 50-100 μm），50℃ 搅拌 2 h 偏钛酸在活性炭孔道及表面一次成核，得到的二氧化钛与载体的质量比为 1:1，升高温度至 90℃，继续搅拌反应 1 h，1h 内逐步滴加含 7.5 g 钨酸铵的水溶液，反应浆料过滤、洗涤至中性，在 100℃ 烘干 8 h，在 N₂ 氛中以 5℃/min 的升温速率升温至 500℃，焙烧 5 h，得到 100 g 含纳米钛钨粉的复合载体。XRD 表征复载体中 TiO₂ 为锐钛型，在 26° 位置的衍射峰强为 1600，TEM 表征 TiO₂ 粒径为 15-20 nm。XRF 表征复合载体中 TiO₂ 含量为 48 wt%，炭为 47 wt%，WO₃ 为 5 wt%。

2、复合催化剂制备

将步骤 1 所制备的复合载体 100 g，乙酰丙酮氧钒 1.4 g，脱水甲苯 100 ml 加入加压反应釜中，150℃ 搅拌反应 10 h 后蒸干溶剂，得到固体物料在 80℃ 干燥后，400℃ 在 N₂ 气中干燥得到复合催化剂。其中 V₂O₅ 的负载量为 TiO₂ 的 2 wt%，WO₃ 的负载量为 TiO₂ 的 1 wt%，复合催化剂成分为 TiO₂ 含量为 47 wt%，炭为 47 wt%，WO₃ 为 5 wt%，V₂O₅ 为 1 wt%。

3、蜂窝催化剂制备

根据步骤 2 制备的复合催化剂 20 kg，高岭土 20 kg，20%的铝溶胶 3 kg，玻璃纤维 1 kg，混合后，分次加入水 15 kg，搅拌机内充分搅拌，送入螺旋混炼机混炼 3-4 遍，蜂窝加压机挤压成型，空气中干燥 10 h，然后 80℃烘箱干燥 8 h，500℃焙烧 4 h 后冷却后得到蜂窝催化剂，截面尺寸为 75×75mm、10×10 孔。催化剂的组成为 60%高岭土，33%的 TiO₂，2.3%的 WO₃ 和 0.1%的 V₂O₅，并进行催化剂评价。催化活性如图 1 中曲线 A 所示，不同温度下氨逃逸曲线如图 1 中 B 所示，温度大于 300℃时，氨逃逸量小于 3 ppm。在高于 300℃的条件下，催化剂在 20 h 内的催化活性稳定如图 2 示，在 300℃（曲线 C），350℃（曲线 D），400℃（曲线 E）的实际脱硝率分别为 70%，75%，80%。

实施例 2

1、复合载体制备

16 g 硫酸氧钛溶解于 1000ml 水中，其浓度为 0.1mol/L，添聚乙二醇 2000 表面活性剂 10 g，其质量浓度为 1%，尿素 50 g，50℃搅拌溶解后加入 80 g 活性炭反应 1 h（纳米炭黑：200 m²/g，平均粒径 2 μm），偏钛酸在活性炭孔道及表面一次成核，得到的二氧化钛与载体的质量比为 1:10，升高温度至 150℃并逐步滴加含 1.5g 钨酸钠的水溶液继续搅拌反应 10h，浆料过滤后处理步骤与实施例 1 的步骤 1 的相同。XRD 表征复载体中 TiO₂ 为锐钛型，在 26°位置的衍射峰强为 1600，TEM 表征 TiO₂ 粒径为 5-10 nm。XRF 表征复合载体中 TiO₂ 含量为 10wt%，炭为 89 wt%，WO₃ 为 1 wt%。

2、复合催化剂制备

将步骤 1 方法制备复合载体 100 g，偏钒酸铵 0.5 g，加入草酸水溶液等体积浸渍后晾干，得到固体物料在 80℃干燥后，400℃在 N₂ 气中干燥得到复合催化剂。其中 V₂O₅ 的负载量为 TiO₂ 的 5 wt%，WO₃ 的负载量为 TiO₂ 的 10 wt%，，复合催化剂成分为 TiO₂ 含量为 10 wt%，炭为 88.5wt%，WO₃ 为 1 wt%，V₂O₅ 为 0.5 wt%。

3、蜂窝催化剂制备

根据步骤 2 制备的复合催化剂 30 kg，膨润土 20 kg，20%的铝溶胶 3 kg，玻璃纤维 1 kg，混合后，分次加入水 5 kg，搅拌机内充分搅拌，送入螺旋混炼机混炼 3-4 遍，蜂窝加压机挤压成型，空气中干燥 10 h，然后 80℃烘箱干燥 8 h，500℃焙烧 4 h 后冷却后得到蜂窝催化剂，截面尺寸为 75×75mm、10×10

孔，比表面积 85 m²/g；孔容 0.39 ml/g；轴向抗压强度 20 kg/cm²，横向抗压强度 8 kg/cm²。催化剂组成为 80.9%的膨润土，19%的 TiO₂，1.0%WO₃和 0.95%的 V₂O₅。

实施例 3

1、复合载体制备

800 g 硫酸氧钛溶解于 1000ml 水中，其浓度为 5 mol/L，添加 span 80 表面活性剂 100 g，其质量浓度为 5%，尿素 50 g，钨酸铵 50 g，硫酸氧钒 7.2 g，30℃搅拌溶解后加入 100g 聚苯乙烯微球（表面积：200 m²/g，粒度 2 μm），在 150℃反应 10 h（加压），浆料过滤后处理步骤与实施例 1 的步骤 1 的相同。V₂O₅的负载量为 TiO₂的 1 wt%，WO₃的负载量为 TiO₂的 10 wt%，XRD 表征复载体中 TiO₂为锐钛型，在 26°位置的衍射峰强为 1600，TEM 表征 TiO₂粒径为 5-10 nm。XRF 表征复合载体中 TiO₂含量为 80 wt%，炭为 11.2 wt%，WO₃为 8wt%，V₂O₅为 0.8wt.%。

2、蜂窝催化剂制备

根据步骤 2 制备的复合催化剂 6.5kg，煤灰 10 kg，20%的铝溶胶 3 kg，玻璃纤维 1 kg，混合后，分次加入水 5 kg，搅拌机内充分搅拌，送入螺旋混炼机混炼 3-4 遍，蜂窝压机挤压成型，空气中干燥 10 h，然后 80℃烘箱干燥 8 h，600℃焙烧 4 h 后冷却后得到蜂窝催化剂，截面尺寸为 75×75mm、10×10 孔。催化剂组成为 V₂O₅: 2 wt%，WO₃: 5.0 wt%，TiO₂: 30 wt%，煤灰 63 wt%。

实施例 4

其制备方法同本发明的实施例 3，其中在步骤 1 中加入钨源前驱体的温度为 90℃，搅拌时间为 1 h，加入钒源前驱体的温度为 120℃，搅拌时间为 1 h，发生水解，V₂O₅的负载量为 TiO₂的 1 wt%，WO₃的负载量为 TiO₂的 10 wt%，使用的骨架材料为矿渣，其他操作过程同实施例 3，制备得到的催化剂组成为催化剂组成为 V₂O₅: 1 wt%，WO₃: 3 wt%，TiO₂: 20wt%，矿渣 75 wt%，MnO₂为 1 wt%%。

各个应用实施例及典型商业催化剂相关性能参数列于表 1 中，表中可以看出，在相同的操作条件下，本专利申请的蜂窝体的抗压强度、表面积与商业催化剂相近，甚至更为优越，而脱硝活性窗口明显宽于现有商业催化剂水平。

上述催化剂性能评价的试验条件：SO₂=1000 ppm，H₂O=10 Vol.%，NO=600

ppm, $\text{NH}_3=480$ ppm, $\text{O}_2=3$ Vol.%, $\text{CO}_2=10$ Vol.%, $\text{CO}=500$ ppm, N_2 平衡气,
空速: 3000h^{-1} 。

表 1 各个应用实施例及典型商业催化剂相关性能参数

实施例	催化剂组成	催化剂比表面积/孔容	横向/纵向抗压强度	250 °C 脱硝率 /SO ₂ 氧化性/氨逃逸率	300 °C 脱硝率 /SO ₂ 氧化性/氨逃逸率	350 °C 脱硝率 /SO ₂ 氧化性/氨逃逸率
实施例 1	V ₂ O ₅ :0.1%, WO ₃ :2.3%, TiO ₂ :33%, 高岭土:60%	95m ² /g/0.79mL	8/20kg/c m ²	55%/0%/1ppm	70%/0.3%/1ppm	75%/0.4%/1ppm
实施例 2	V ₂ O ₅ :0.95%, WO ₃ :1.0%, TiO ₂ :19%, 膨润土:80.9%	105m ² /g/0.59mL	9/25kg/c m ²	65%/0%/1ppm	80%/0.2%/1ppm	80%/0.3%/1ppm
实施例 3	V ₂ O ₅ :2%, WO ₃ :5.0%, TiO ₂ :30%, 煤灰:63%	85m ² /g/0.69mL	10/25kg/c m ²	60%/0%/2ppm	75%/0.3%/1ppm	80%/0.5%/1ppm
实施例 4	V ₂ O ₅ :1.0%, WO ₃ :3.0%, TiO ₂ :20%, MnO ₂ :1% 矿渣:75%	80m ² /g/0.7mL	12/30kg/c m ²	78%/0%/2ppm	80%/0.3%/1ppm	80%/0.5%/1ppm
商业催化剂	V ₂ O ₅ :1.0%, WO ₃ :7.0%, TiO ₂ :32%, 其他:60%	69m ² /g/0.25mL	8/20kg/c m ²	50%/0%/1ppm	70%/0.5%/2ppm	75%/1%/3ppm

表中可以看出, 在相同的操作条件下, 本专利申请的蜂窝体的抗压强度、表面积与商业催化剂相近, 甚至更为优越, 而脱硝活性窗口明显宽于现有商业催化剂水平。

权利要求

1、一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，其特征在于，所述催化剂包括以粘土、煤灰或矿渣为基质的蜂窝状骨架， TiO_2 作为活性载体， WO_3 和 V_2O_5 作为活性组分负载于 TiO_2 活性载体上而均匀分布于所述蜂窝状骨架中，其按重量含量包括：60~80%的粘土、煤灰或矿渣，13~33%的 TiO_2 ，1~5%的 WO_3 和 0.1~2%的 V_2O_5 。

2、根据权利要求 1 所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，其特征在于，所述催化剂包括 1~10%的玻璃纤维，作为成型助剂。

3、根据权利要求 1 所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，其特征在于，所述粘土为膨润土、高岭土、活性白土，骨架材料中的碱金属及碱土金属氧化物含量少于 2%，粒径目数为 10~100 nm。

4、一种表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂的制备

(1-1) 制备含有表面活性剂的钛源前驱体溶液，其浓度为 0.1~5mol/L，溶液中表面活性剂含量为 1~5 wt%；

(1-2) 向步骤 (1-1) 的钛源前驱体溶液中加入烧失型载体，在 90~150℃ 下搅拌 1~2 h，钛源前驱体在多孔载体内部扩散与成核，使得到的 TiO_2 与载体质量比为 1: 1~10；

(1-3) 向步骤(1-2)的溶液中加入钨源盐前驱体和钒源前驱体，在 90~150℃ 下继续搅拌 1~10 h，发生水解反应，使 V_2O_5 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~5%，使 WO_3 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~10%，固液分离，将得到的样品烘干再于惰性气氛下焙烧，得到 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂，

或者，

(1-3) 向步骤 (1-2) 的溶液中加入钨源盐前驱体在 90~150℃ 下搅拌反应 1~10 h，发生水解反应，使 WO_3 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~10%，固液分离，将得到的样品烘干再于惰性气氛下焙烧，得到 WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合载体；

(1-4) 将步骤 (1-3) 中的 WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合载体加入到钒源前驱体的溶液中，在 20~100℃ 下放置 1~6 h，水解，使 V_2O_5 负载量为 TiO_2 质量分数的 1~5%，固液分离，将得到的样品烘干，惰性气氛下焙烧，得到 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂；

(2) 表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备

将步骤(1)中得到的 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -过渡载体的复合催化剂与成型助剂、廉价骨架材料干混，加水并混合均匀，混炼、挤出制备蜂窝体，将得的蜂窝体室温干燥，程序升温焙烧，得到表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂，其按重量包括60~80%的骨架材料，10~50%的 TiO_2 ，1~5%的 WO_3 和0.1~2%的 V_2O_5 。

5、根据权利要求4所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，

所述钛源前驱体包括二氧化钛、硫酸钛、硫酸氧钛、钛酸酯和偏钛酸中的一种或多种；

钨源前驱体包括乙醇钨、仲钨酸、偏钨酸铵和仲钨酸铵中的一种或多种；

钒源包括五氧化二钒、乙酰丙酮钒、偏钒酸铵、草酸钒和硫酸氧钒中的一种或两种；

所述成型助剂为玻璃纤维。

6、根据权利要求5所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，

所述钛源前驱体为硫酸氧钛、硫酸钛和钛酸酯中的一种或多种；

钨源前驱体为偏钨酸铵、乙醇钨和钨酸钠中的一种或多种

在所述的(1-3)中，加入钨源前驱体，使钨和 TiO_2 质量比为0.01~0.1。

7、根据权利要求4所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤(1-2)中烧失型多孔材料为活性炭，炭黑，砂糖，淀粉，泥煤、半焦、多孔高分子树脂或微球。

8、根据权利要求4所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，钛源前驱体溶液、钨源前驱体溶液、钨源前驱体溶液的溶剂为水、乙醇、石油醚和甲苯中的一种或多种。

9、根据权利要求4所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，

所述步骤(2)中加入水分的含量为20~60 wt%；

所述步骤(2)中干燥过程为50~150℃干燥后，空气氛1~60℃/min程序升温至500-700℃焙烧1~10小时。

10、根据权利要求4所述的表面沉积型蜂窝状烟气脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，在所述步骤(1-3)中，加入钨源前驱体，使钨和 TiO_2 质量比为

0.01~0.1。

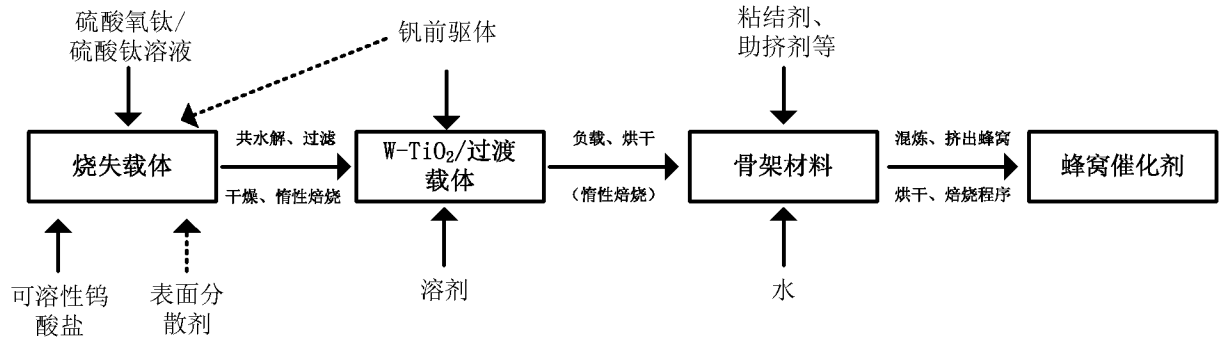


图 1

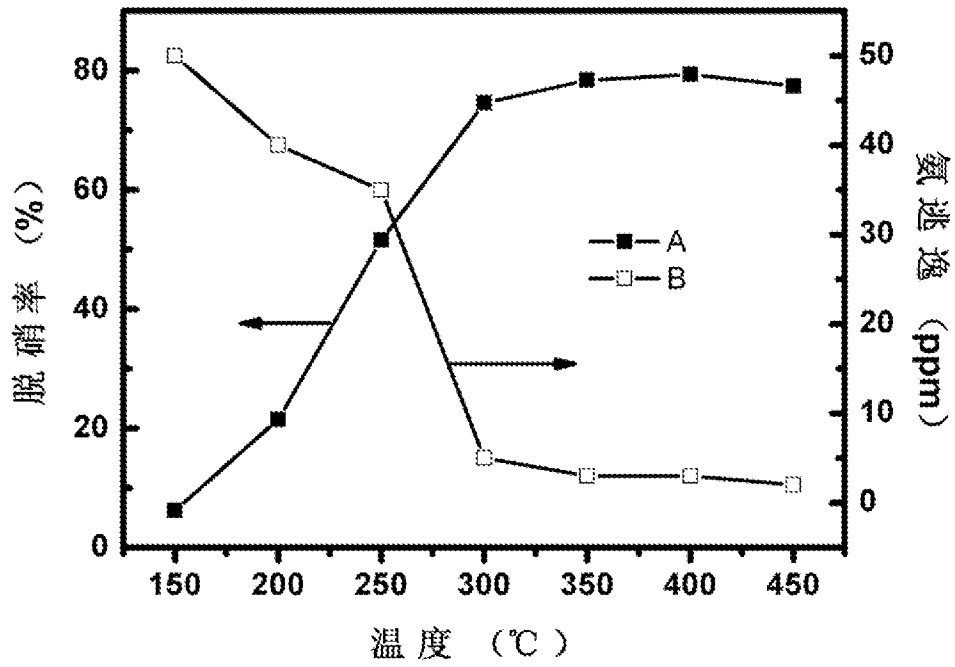


图 2

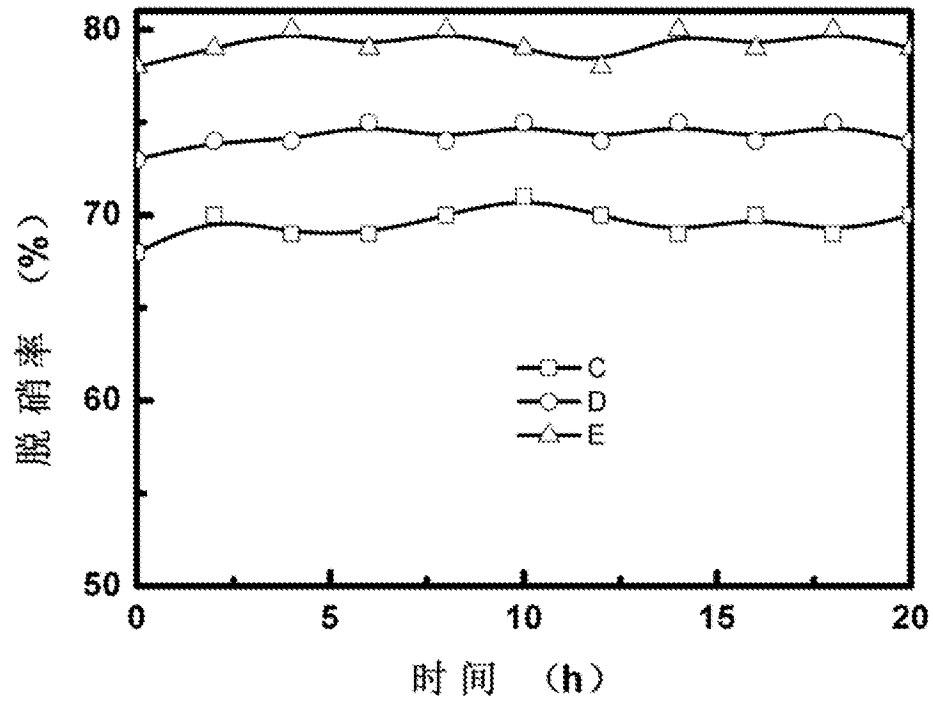


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/001617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J35/-; B01J23/-; B01J32/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, cataly+, honeycomb+, denitrogen+, NO_x, gas, aggrad+, SCR, TiO₂, WO₃, V₂O₅, nitrogen w oxid+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1628906A(HALDOR TOPSOE AS) 22 Jun. 2005(22.06.2005), description, page 3, line 20 to page 5, line 1 and embodiment 1	1-3
A	CN1628906A(HALDOR TOPSOE AS) 22 Jun. 2005(22.06.2005), description, page 3, line 20 to page 5, line 1 and embodiment 1	4-10
A	CN1443595A(SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 24 Sep.2003 (24.09.2003), embodiment 1	1-10
A	CN102039205A(SINOPEC CORP. et. al),04 May 2011(04.05.2011), embodiment 1	1-10
A	US5198403A(BRAND R. et. al), 30 Mar. 1993(30.03.1993), embodiment 1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
---	--

<p>Date of the actual completion of the international search 07 Feb.2012(07.02.2012)</p>	<p>Date of mailing of the international search report 08 Mar.2012(08.03.2012)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451</p>	<p>Authorized officer DU, Xiaoyong Telephone No. (86-10)82245332</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/001617

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1628906A	22.06.2005	EP1524024A1	20.04.2005
		JP2005118775A	12.05.2005
		US2005085383A1	21.04.2005
		INDEL200401973A	28.07.2006
		US7431904B2	07.10.2008
		RU2358801C2	20.06.2009
		EP1524024B1	24.02.2010
		DE602004025657E	08.04.2010
		CN1443595A	24.09.2003
CN102039205A	04.05.2011	NONE	
US5198403A	30.03.1993	DE3906136C	09.08.1990
		EP0385164A	05.09.1990
		AU5002690A	06.09.1990
		CA2010970A	31.08.1990
		JP2290250A	30.11.1990
		BR9000900A	13.02.1991
		DD296854A5	19.12.1991
		EP0385164B1	06.10.1993
		DE59002961G	11.11.1993
		ES2046549T3	01.02.1994
		US5300472A	05.04.1994
		RU2058814C1	27.04.1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001617

continuation of: According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B01J 35/04 (2006.01) i

B01J 23/16 (2006.01) i

B01J 32/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/001617

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: B01J35/- ; B01J23/- ; B01J32/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI、EPODOC、CNPAT、CNKI; 催化, 催化剂, 蜂窝, 脱硝, 氮氧化物, 烟气, 沉积, 选择性还原, TiO ₂ , WO ₃ , V ₂ O ₅ , cataly+, NOx, nitrogen w oxid+, honeycomb+, gas, aggrad+, SCR		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1628906A (赫多特普索化工设备公司), 22.6 月 2005(22.06.2005), 说明书第 3 页第 20 行至第 5 页第 1 行, 实施例 1	1-3
A	CN1628906A (赫多特普索化工设备公司), 22.6 月 2005(22.06.2005), 说明书第 3 页第 20 行至第 5 页第 1 行, 实施例 1	4-10
A	CN1443595A (华南理工大学), 24.9 月 2003(24.09.2003), 实施例 1	1-10
A	CN102039205A (中国石油化工股份有限公司等), 04.5 月 2011(04.05.2011), 实施例 1	1-10
A	US5198403A (BRAND R. 等), 30.3 月 1993(30.03.1993), 实施例 1	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 07.2 月 2012(07.02.2012)		国际检索报告邮寄日期 08.3 月 2012 (08.03.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 杜骁勇 电话号码: (86-10) 82245332

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/001617

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1628906A	22.06.2005	EP1524024A1	20.04.2005
		JP2005118775A	12.05.2005
		US2005085383A1	21.04.2005
		INDEL200401973A	28.07.2006
		US7431904B2	07.10.2008
		RU2358801C2	20.06.2009
		EP1524024B1	24.02.2010
		DE602004025657E	08.04.2010
CN1443595A	24.09.2003	CN1210092C	13.07.2005
CN102039205A	04.05.2011	无	
US5198403A	30.03.1993	DE3906136C	09.08.1990
		EP0385164A	05.09.1990
		AU5002690A	06.09.1990
		CA2010970A	31.08.1990
		JP2290250A	30.11.1990
		BR9000900A	13.02.1991
		DD296854A5	19.12.1991
		EP0385164B1	06.10.1993
		DE59002961G	11.11.1993
		ES2046549T3	01.02.1994
US5300472A	05.04.1994		
		RU2058814C1	27.04.1996

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/001617

续：按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B01J 35/04 (2006.01) i

B01J 23/16 (2006.01) i

B01J 32/00 (2006.01) i