



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110116005 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201910107596.8

B01D 53/90(2006.01)

(22)申请日 2019.02.02

B01D 53/56(2006.01)

(30)优先权数据

10-2018-0015237 2018.02.07 KR

10-2018-0065441 2018.06.07 KR

10-2018-0084065 2018.07.19 KR

(71)申请人 韩国科学技术研究院

地址 韩国首尔

(72)发明人 金钟植 河宪弼 卞智永 金相勋

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 姜虎 陈英俊

(51)Int.Cl.

B01J 23/847(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

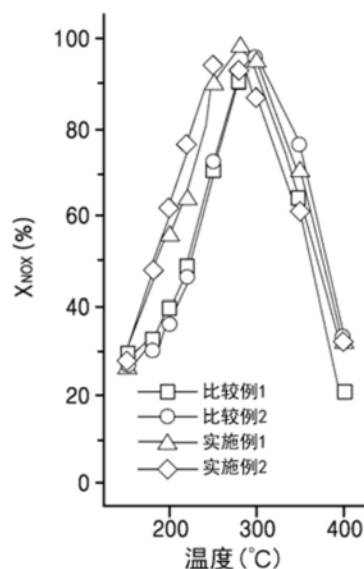
权利要求书4页 说明书26页 附图22页

(54)发明名称

氮氧化物还原用催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种氮氧化物还原用催化剂及利用其的氮氧化物还原系统。该氮氧化物还原用催化剂包含：助催化剂(promoter)，包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide)；由下述化学式1表示的钒酸铜(copper vanadate)晶粒；以及载体，用于负载所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂，化学式1： $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$ 其中，X为3或者5的整数。

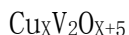


1. 一种氮氧化物还原用催化剂, 其中, 包含:
助催化剂, 包含第15族或者第16族元素的氧化物;
由下述化学式1表示的钒酸铜晶粒; 以及
载体, 用于负载所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂,
化学式1:
$$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$$

其中, x 为3或者5的整数。
2. 根据权利要求1所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
表面为多孔性结构。
3. 根据权利要求1所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述钒酸铜晶粒的直径为0.1nm至500 μm 。
4. 根据权利要求1所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述第15族或者第16族元素是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的至少一种或者它们的组合。
5. 根据权利要求1所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述载体为碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种,
相对于100重量份的所述载体, 包含 10^{-4} 至50重量份的所述助催化剂,
相对于100重量份的所述载体, 包含 10^{-4} 至50重量份的所述钒酸铜晶粒。
6. 根据权利要求1所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
对表面在200 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下进行0.1小时至24小时的硫酸化处理。
7. 一种氮氧化物还原系统, 包含催化剂, 其中,
所述氮氧化物还原用催化剂是根据权利要求1至6中任一项所述的氮氧化物还原用催化剂,
注入以1:1的摩尔比包含作为还原剂的氨(NH_3)和氮氧化物(NO_x)的反应流体, 以对所述氮氧化物进行还原。
8. 根据权利要求7所述的氮氧化物还原系统, 其中,
所述氮氧化物还原用催化剂包含0.1g至10g的氮氧化物还原用催化剂,
催化剂粒子的直径为1 μm 至1000 μm 。
9. 根据权利要求7所述的氮氧化物还原系统, 其中,
所述反应流体中, 所述氨以及所述氮氧化物的浓度分别为100ppm以上。
10. 根据权利要求7所述的氮氧化物还原系统, 其中,
所述反应流体进一步包含氧气(O_2)、水蒸气(H_2O)或者二氧化硫(SO_2)。
11. 根据权利要求7所述的氮氧化物还原系统, 其中,
在150 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下以1000 hr^{-1} 以上的空间速度注入所述反应流体。
12. 一种氮氧化物还原用催化剂, 其中, 包含:
助催化剂, 包含第15族或者第16族元素的氧化物;
由下述化学式1表示的钒酸铜晶粒; 以及
载体, 用于负载所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂,
所述钒酸铜晶粒被施以硫酸化处理, 从而在至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸

钒，

化学式1：



其中，X为3或者5的整数。

13. 根据权利要求12所述的氮氧化物还原用催化剂，其中，表面为多孔性结构。

14. 根据权利要求12所述的氮氧化物还原用催化剂，其中，所述钒酸铜晶粒的直径为0.1nm至500μm。

15. 根据权利要求12所述的氮氧化物还原用催化剂，其中，所述第15族或者第16族元素是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的至少一种或者它们的组合。

16. 根据权利要求12所述的氮氧化物还原用催化剂，其中，所述载体为碳(C)、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、CeO₂、TiO₂以及SiO₂中的任意一种，相对于100重量份的所述载体，包含10⁻⁴至50重量份的所述助催化剂，相对于100重量份的所述载体，包含10⁻⁴至50重量份的所述钒酸铜晶粒。

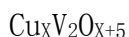
17. 一种氮氧化物还原用催化剂的制备方法，包括如下步骤：

准备包含助催化剂、钒酸铜晶粒以及载体的催化剂，其中，所述助催化剂包含第15族或者第16族元素的氧化物，所述钒酸铜晶粒由下述化学式1表示；以及

对所述钒酸铜晶粒进行硫酸化处理，

在所述氮氧化物还原用催化剂中，所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂负载于所述载体，所述钒酸铜晶粒的至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒，

化学式1：



其中，X为3或者5的整数。

18. 根据权利要求17所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法，其中，使用包含SO₂以及O₂的反应气体来进行所述硫酸化处理，所述反应气体中SO₂以及O₂的浓度范围分别为10ppm至10⁵ppm。

19. 根据权利要求18所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法，其中，所述反应气体的流速范围为10⁻⁵mL·min⁻¹至10⁵mL·min⁻¹，所述反应气体的压力范围为10⁻⁵bar至10⁵bar。

20. 根据权利要求18所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法，其中，所述硫酸化处理在200℃至800℃的温度范围下进行0.1小时至24小时。

21. 一种氮氧化物还原用催化剂，其包含：

活性中心，对应于下述(1)或者(2)；

助催化剂，包含选自第15族或者第16族元素的氧化物中的一种或者它们的组合；以及载体，用于负载所述活性中心和所述助催化剂，

在所述氮氧化物还原用催化剂的至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒，

(1) 由下述化学式1表示的钒酸铜

化学式1：

$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

其中, x 为 3 或者 5 的整数,

(2) 由下述化学式 2 表示的钒氧化物以及由化学式 3 表示的铜氧化物
化学式 2:

V_2O_3 、 VO_2 或者 V_2O_5

化学式 3:

CuO_2 或者 CuO 。

22. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述活性中心包含单斜晶系的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。

23. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述活性中心包含正交晶系的 V_2O_5 以及单斜晶系的 CuO 。

24. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述氮氧化物还原用催化剂的表面为多孔性结构。

25. 根据权利要求 1 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述活性中心的直径为 0.1 nm 至 500 μm 。

26. 根据权利要求 1 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述第 15 族或者第 16 族元素是选自氮 (N)、磷 (P)、硫 (S)、砷 (As)、硒 (Se)、锑 (Sb)、碲 (Te)、铋 (Bi)、钋 (Po)、镆 (Mc) 以及鉷 (Lv) 中的至少一种或者它们的组合。

27. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述载体包含碳 (C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种。

28. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
相对于 100 重量份的所述载体, 包含 10^{-4} 至 50 重量份的所述助催化剂。

29. 根据权利要求 21 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
相对于 100 重量份的所述载体, 包含 10^{-4} 至 50 重量份的所述活性中心。

30. 根据权利要求 27 所述的氮氧化物还原用催化剂, 其中,
所述载体是具有锐钛矿相的 TiO_2 。

31. 一种氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中, 包括如下步骤:

制备包含钒前体以及铜前体的混合溶液;

向所述混合溶液中投入构成载体的物质后, 调节 pH; 以及

对于所述混合溶液经脱水处理后获取的固体物质进行煅烧处理, 从而制备在载体内包含活性中心的氮氧化物还原用催化剂,

所述调节 pH 的步骤包括:

将 pH 调节为 5 以下, 制备对应于下述 (1) 的活性中心, 或者, 将 pH 调节为大于 5, 制备对应于下述 (2) 的活性中心的步骤,

(1) 由下述化学式 1 表示的钒酸铜

化学式 1:

$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

其中, x 为 3 或者 5 的整数,

(2) 由下述化学式 2 表示的钒氧化物以及由化学式 3 表示的铜氧化物

化学式2:

V_2O_3 、 VO_2 或者 V_2O_5

化学式3:

CuO_2 或者 CuO 。

32. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述调节pH的步骤中, 添加酸性水溶液或碱性水溶液, 该酸性水溶液包含选自HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 、乙酸、草酸、酒石酸中的一种或多种的组合, 该碱性水溶液包含选自 NH_4OH 、NaOH、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 中的一种或多种的组合。

33. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述构成载体的物质中混入有第15族或者第16族元素中的任意一种以上。

34. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述构成载体的物质包含选自碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种。

35. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述钒前体包含 NH_4VO_3 、 $NaVO_3$ 、 $VC1_2$ 、 $VC1_3$ 、 VBr_3 、 $VC1_3 \cdot 3C_4H_8O$ 、 $VO(C_5H_7O_2)_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VC_{10}H_{10}C_{12}$ 、 $VC_{18}H_{14}I$ 、 $VOC1_3$ 、 VOF_3 、 $VO(OCH(CH_3)_2)_3$ 、 $V(C_5H_7O_2)_3$ 、 $VOSO_4$ 、 $V(C_5H_5)_2$ 。

36. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述铜前体包含 $CuSO_4$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 CuF_2 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 $CuSCN$ 、 $Cu(BF_4)_2$ 、 $Cu(ClO_4)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 、 $Cu_2P_2O_7$ 、 $Cu[-CH(OH)CO_2]_2$ 、 $Cu(CO_2CH_3)_2$ 、 $CuCN$ 、 $Cu(CF_3SO_3)_2$ 、 C_6H_5SCu 、 $C_8H_4CuO_4$ 、 C_9H_4CuNS 、 $C_{10}H_6CuN_4O_4$ 、 $C_{10}H_{20}CuN_4O_8$ 、 $C_{10}H_{14}NO_3 \cdot 1/2Cu$ 、 $C_{12}H_{22}CuO_{14}$ 、 $Cu(C_9H_6NO)_2$ 、 $C_{14}H_8CuF_2O_8S_2$ 、 $C_{14}H_{12}CuO_5$ 、 $C_{24}H_{14}C_{14}CuN_4O_2$ 、 $C_{24}H_{16}C_{12}CuN_4O_2$ 、 $C_{24}H_{18}CuN_4O_2$ 、 $C_{26}H_{22}CuN_4O_2$ 、 $C_{34}H_{31}CuN_4Na_3O_6$ 、 $C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4 \cdot 4Na$ 。

37. 根据权利要求31所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

进一步包括将包含二氧化硫(SO_2)以及氧(O_2)的处理气体暴露于催化剂表面的硫酸化处理步骤。

38. 根据权利要求37所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

包含于所述处理气体的 SO_2 以及 O_2 的浓度范围分别为 10^{-5} ppm至 10^5 ppm。

39. 根据权利要求37所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

注入所述处理气体时的流速为 $10^{-5} mL \cdot min^{-1}$ 至 $10^5 mL \cdot min^{-1}$, 压力为 $10^{-5} bar$ 至 $10^5 bar$ 。

40. 根据权利要求37所述的氮氧化物还原用催化剂的制备方法, 其中,

所述硫酸化处理步骤在 $200^\circ C$ 至 $800^\circ C$ 的温度范围下进行0.1小时至24小时。

氮氧化物还原用催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮氧化物还原用催化剂以及利用其的氮氧化物还原系统。更具体涉及用于选择性催化还原(selective catalytic reduction,SCR)工艺,包含钒酸铜(copper vanadate)的氮氧化物还原用催化剂以及利用其的氮氧化物还原系统。

[0002] 此外,本发明涉及一种经硫酸化处理的氮氧化物还原用催化剂及其制备方法。更具体涉及通过硫酸化处理将氨(NH₃)用作还原剂的选择性氮氧化物还原工艺(selective catalytic reduction of nitric oxide by NH₃,NH₃-SCR)中所包含的催化剂的表面,提升性能的氮氧化物还原用催化剂及其制备方法。

[0003] 此外,本发明涉及一种催化剂的制备方法,通过控制在氮氧化物还原用催化剂的制备过程中所使用的水溶液的pH,使催化剂表面在初期变形,从而提升表面特性。

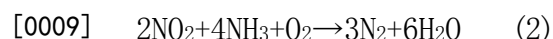
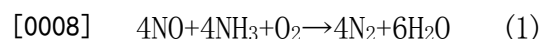
背景技术

[0004] 最近,加强对于从工厂以及汽车排放的气体的限制,并且与颗粒物有关的问题不断被提起。最近,对于能够有效转化来自船舶、发电厂以及柴油汽车的废气中的氮氧化物的工艺日益受到关注,而氮氧化物是形成颗粒物的主要前体之一。之所以受到关注,是因为废气中约100~1000mg·m⁻³由氮氧化物构成,当氮氧化物暴露于大气时,起到形成细颗粒物的主要前体的作用。

[0005] 特别是,对于能够使氮氧化物(NO_x,X=1or2)在低温区域高效率、选择性转化的NO_x选择性催化还原(selective catalytic NO_x reduction,SCR)工艺的研究正在活跃进行中。

[0006] 作为其有效的方法之一,有将氨用作还原剂,以使氮氧化物转化为氮气和水蒸气的工艺(selective catalytic NO_x reduction by NH₃,NH₃-SCR)。即,选择性氮氧化物还原工艺(selective catalytic NO_x reduction,denoted as SCR)由于是将形成细颗粒物的另一前体氨(NH₃)用作还原剂的工艺,提供进一步减少细颗粒物的效果,释放出环保的氮气(N₂)以及水蒸气(H₂O),因此,实现商业化,并拓宽其应用范围。

[0007] SCR工艺将NH₃用作还原剂,在氮氧化物(NO_x)的转化循环(turnover cycle)中,关于具有高活性以及高稳定性的固体催化剂的活性中心(active site)的研究是最重要的领域。下述化学反应式表示在SCR工艺中氮氧化物(NO_x)被还原的反应。

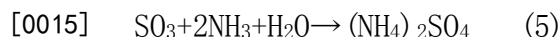
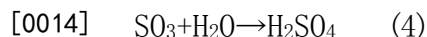
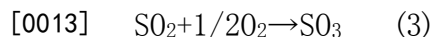


[0010] 最近,作为汽车类SCR催化剂,负载有铁(Fe)或者铜(Cu)的沸石(zeolite)催化剂被开发并实现商业化。但是,当暴露于包含二氧化硫(SO₂)的废气时,催化剂被硫或二氧化硫中毒,因此,催化剂性能在短时间内降低。

[0011] 为了解决这种问题,需要进行:1)催化剂物质的开发;2)催化剂表面物理性质的增强;3)NH₃-SCR反应性能的提升;4)催化剂物质对于二氧化硫/氨(SO₂/ammonium)、硫酸盐/硫酸氢铵(sulfate/ammonium bisulfate,ABS)、碱金属类(alkali-metal)、热老化现象

(thermal aging)等的耐久性(durability)的改善等。

[0012] SO_2 在 NH_3 -SCR反应过程中发生氧化而变成 SO_3 (式(3)), SO_3 通过与 H_2O 或者 $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 等发生化学反应而形成 H_2SO_4 或者ABS(ammonium bisulfate)副产物(式(4)至式(6))。 H_2SO_4 导致 NH_3 -SCR催化工艺后端的严重的腐蚀问题,ABS使催化剂表面中毒(poisoning),从而降低催化剂的氮氧化物转化率。



[0017] 用于有效进行 NH_3 -SCR的核心是,实现与安装/应用 NH_3 -SCR单元(unit)的领域适合地变形的催化剂表面,这可以通过在催化剂制备后的表面处理来实现。应用于 NH_3 -SCR的催化剂的共同之处在于,在宽的 NH_3 -SCR单元(unit)工作温度下,需要实现高氮氧化物转化率(NO_x conversion)以及高氮选择性(N_2 selectivity)。

[0018] 例如,在用于还原烧结炉/发电厂/船舶的废气所包含的氮氧化物的 NH_3 -SCR单元(unit)中,废气包含二氧化硫(SO_2),因此催化剂表面应具有对于由1)二氧化硫(SO_2);2)通过式(4)生成的硫酸(H_2SO_4);3)通过式(5)-式(6)生成的硫酸铵(ammonium sulfate,AS)/硫酸氢铵(ammonium bisulfate,ABS)的中毒的高抵抗性。

[0019] 发电厂的飞灰(fly ash)中所含的Na或者K等碱金属类(alkali-metals)是有可能降低催化剂耐久性的化合物之一,可以与用于进行 NH_3 -SCR的原料气体(feed gas)混合并供给至催化剂表面。这样的碱金属类在 NH_3 -SCR反应过程中使催化剂表面的活性酸中心(B酸中心或者L酸中心(Bronsted acid or Lewis acid site)中毒,因而是降低氮氧化物转化率的主要因素。

[0020] 作为另一例,在用于还原汽车的废气所包含的氮氧化物的 NH_3 -SCR单元中,由于废气几乎不包含二氧化硫(SO_2),对催化剂表面的中毒具有高抵抗性不被认为是催化剂的必要要素。但是,水蒸气的存在下,为了实现高氮选择性,催化剂表面应该在 NH_3 -SCR过程中能够引导 H_2O 和 NH_3 的适当的竞争吸入动力(competitive adsorption dynamics),并且应该使 300°C 以上时由于过量的氨的氧化反应(NH_3 oxidation)而生成的 N_2O 副产物以及由此引起的氮选择性降低最小化。

[0021] 热老化现象(thermal aging)是降低催化剂耐久性的另一因素之一,在长时间驱动柴油汽车时,引起催化剂表面的活性中心以及助催化剂粒子逐渐凝聚现象。这是由于减少 NH_3 或者 NO_x 能够接近的活性中心/助催化剂的表面密度,因此是降低汽车的废气所包含的氮氧化物的转化率的主要原因。

发明内容

[0022] 所要解决的技术问题

[0023] 为了解决现有的包含铁(Fe)或者铜(Cu)作为活性中心的催化剂的问题,提出了钒酸盐(vanadate)类催化剂。据悉,钒酸盐类催化剂与沸石相比,具有更优秀的催化剂寿命(longevity),并且当包含铈(Ce)、铁(Fe)或者铜(Cu)等金属时,形成钒酸盐晶粒,在低温下提升SCR性能。据报道,在包含铜(Cu)的钒酸盐中,只有 CuV_2O_6 或者 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 能够用作低温型

SCR催化剂。

[0024] 因此,本发明用于解决包含上述问题的各种问题,其目的在于,制备包含含有大量铜的富钒酸铜(Cu-rich copper vanadate)的晶粒(例如, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$)的催化剂,实现具有高氮氧化物(NO_x)转化率和高氮(N_2)选择性的活性中心(active site)。

[0025] 此外,本发明的目的在于,在所述氮氧化物还原用催化剂表面进一步生成活性中心,提高对于由硫(S)或者二氧化硫(SO_2)引起的催化剂表面中毒(poisoning)的抵抗力,以提升氮氧化物还原系统的性能以及寿命。

[0026] 另一方面,包含钒酸铜($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 或者 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$)作为活性中心并且混入有将元素周期表第15族或者第16族元素的氧化物作为助催化剂(Promoter)的催化剂以及利用该催化剂的氮氧化物还原反应系统,与具有相似的V含量的商用催化剂($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$)相比,表现出改善的 NH_3 -SCR性能以及对于 SO_2 /ABS的耐久性。

[0027] 本发明的目的在于,进一步提升所述氮氧化物还原用催化剂(例如, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Sb}/\text{TiO}_2$)的表面特性,从而改善 NH_3 -SCR反应性能,并且提高催化剂对于 SO_2 /ABS的耐久性,改善催化剂对于碱金属类以及热老化现象的耐久性。

[0028] 此外,本发明的目的在于,通过控制在催化剂制备过程中所使用的水溶液的pH,使催化剂表面在初期变形,从而提升表面特性并改善催化剂反应性能,提高耐久性。

[0029] 但是这些技术问题仅为示例性的,本发明的范围不限于此。

[0030] 解决技术问题的方案

[0031] 根据用于解决上述技术问题的本发明的一实施方式,提供一种氮氧化物还原用催化剂,其包含:助催化剂(promoter),包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide);由下述化学式1表示的钒酸铜(copper vanadate)晶粒;以及载体,用于负载所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂。

[0032] 化学式1:

[0033] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

[0034] 其中,x为3或者5的整数。

[0035] 此外,根据本发明的一实施例,所述氮氧化物还原用催化剂的表面可以是多孔性结构。

[0036] 此外,根据本发明的一实施例,所述钒酸铜晶粒的直径可以是0.1nm至500 μm 。

[0037] 此外,根据本发明的一实施例,所述第15族或者第16族元素可以是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的至少一种或者它们的组合。

[0038] 此外,根据本发明的一实施例,所述载体可以是碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种,相对于100重量份的所述载体,可以包含 10^{-4} 至50重量份的所述助催化剂,相对于100重量份的所述载体,可以包含 10^{-4} 至50重量份的所述钒酸铜晶粒。

[0039] 此外,根据本发明的一实施例,可以对所述氮氧化物还原用催化剂的表面在200℃至800℃的温度范围下进行0.1小时至24小时的硫酸化(sulfation)处理。

[0040] 为了解决所述技术问题,根据本发明的实施方式,提供一种氮氧化物还原系统,其包含催化剂,所述氮氧化物还原用催化剂为所述氮氧化物还原用催化剂,注入以1:1的摩尔比率(molar ratio)包含作为还原剂的氨(NH_3)和氮氧化物(NO_x)的反应流体,以对所述氮氧

化物进行还原。

[0041] 此外,本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原系统包含0.1g至10g的催化剂,催化剂的粒径可以为1 μ m至1000 μ m。

[0042] 此外,在本发明的一实施例涉及的所述反应流体中,所述氮以及所述氮氧化物的浓度可以分别为100ppm以上。

[0043] 此外,根据本发明的一实施例,所述反应流体可以进一步包含氧气(O₂)、水蒸气(H₂O)或者二氧化硫(SO₂)。

[0044] 此外,根据本发明的一实施例,可以在150℃至800℃的温度范围下以1000hr⁻¹以上的空间速度(space velocity)注入所述反应流体。

[0045] 根据用于解决上述技术问题的本发明的一实施方式,提供一种氮氧化物还原用催化剂,其包含:助催化剂(promoter),包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide);由下述化学式1表示的钒酸铜(copper vanadate)晶粒;以及载体,用于负载所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂,所述钒酸铜晶粒被施以硫酸化处理,从而在至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒,

[0046] 化学式1:

[0047] $Cu_xV_2O_{x+5}$

[0048] 其中,X为3或者5的整数。

[0049] 此外,根据本发明的一实施例,所述氮氧化物还原用催化剂的表面可以是多孔性结构。

[0050] 此外,根据本发明的一实施例,所述钒酸铜晶粒的直径可以是0.1nm至500 μ m。

[0051] 此外,根据本发明的一实施例,所述第15族或者第16族元素可以是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的任意一种或者它们的组合。

[0052] 此外,根据本发明的一实施例,所述载体可以是碳(C)、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、CeO₂、TiO₂以及SiO₂中的任意一种,相对于100重量份的所述载体,可以包含10⁻⁴至50重量份的所述助催化剂,相对于100重量份的所述载体,可以包含10⁻⁴至50重量份的所述钒酸铜晶粒。

[0053] 并且,根据用于解决上述技术问题的本发明的一实施方式,提供一种氮氧化物还原用催化剂的制备方法,其包括如下步骤:准备包含助催化剂、钒酸铜晶粒以及载体的催化剂,其中,所述助催化剂包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide),所述钒酸铜晶粒由下述化学式1表示;以及对所述钒酸铜晶粒进行硫酸化处理,在所述氮氧化物还原用催化剂中,所述钒酸铜晶粒和所述助催化剂负载于所述载体,在所述钒酸铜晶粒的至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒,

[0054] 化学式1:

[0055] $Cu_xV_2O_{x+5}$

[0056] 其中,X为3或者5的整数。

[0057] 此外,根据本发明的一实施例,可以使用包含SO₂以及O₂的反应气体来进行所述硫酸化处理,所述反应气体中SO₂以及O₂的浓度范围分别为10ppm至10⁵ppm。

[0058] 此外,根据本发明的一实施例,所述反应气体的流速(flow rate)范围可以是10⁻⁵mL·min⁻¹至10⁵mL·min⁻¹,所述反应气体的压力范围可以是10⁻⁵bar至10⁵bar。

[0059] 此外,根据本发明的一实施例,所述硫酸化处理可以在200℃至800℃的温度范围下进行0.1小时至24小时。

[0060] 根据用于解决上述技术问题的本发明的另一实施方式,提供一种氮氧化物还原用催化剂,其包含:活性中心(active site),对应于下述(1)或者(2);助催化剂(promoter),包含选自第15族或者第16族元素的氧化物(oxide)中的一种或者它们的组合;以及载体,用于负载所述活性中心和所述助催化剂,在所述氮氧化物还原用催化剂的至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸矾。

[0061] (1)由化学式1表示的钒酸铜

[0062] 化学式1:

[0063] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

[0064] 其中,X为3或者5的整数,

[0065] (2)由化学式2表示的钒氧化物以及由化学式3表示的铜氧化物

[0066] 化学式2:

[0067] V_2O_3 、 VO_2 或者 V_2O_5

[0068] 化学式3:

[0069] CuO_2 或者 CuO 。

[0070] 此外,根据本发明的一实施例,所述活性中心可以包含单斜晶系的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。

[0071] 此外,根据本发明的一实施例,所述活性中心可以包含 V_2O_5 以及单斜晶系的 CuO 。

[0072] 此外,根据本发明的一实施例,所述氮氧化物还原用催化剂的表面可以是多孔性结构。

[0073] 此外,根据本发明的一实施例,所述活性中心的直径可以是0.1nm至500 μm 。

[0074] 此外,根据本发明的一实施例,所述第15族或者第16族元素可以是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的任意一种或者它们的组合。

[0075] 此外,根据本发明的一实施例,所述载体可以是碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种。

[0076] 此外,根据本发明的一实施例,相对于100重量份的所述载体,可以包含 10^{-4} 至50重量份的所述助催化剂。

[0077] 此外,根据本发明的一实施例,相对于100重量份的所述载体,可以包含 10^{-4} 至50重量份的所述活性中心。

[0078] 此外,根据本发明的一实施例,所述载体可以具有锐钛矿相的 TiO_2 。

[0079] 根据用于解决上述技术问题的本发明的另一实施方式,提供一种氮氧化物还原用催化剂的制备方法,其包括以下步骤:制备包含钒前体以及铜前体的混合溶液;向所述混合溶液中投入构成载体的物质后,调节pH;以及对于所述混合溶液经脱水处理后获取的固体物质进行煅烧处理,从而制备载体内包含活性中心的氮氧化物还原用催化剂。此时,所述调节pH的步骤可以包括:将pH调节为5以下,制备对应于下述(1)的活性中心;或者,将pH调节为大于5,制备对应于下述(2)的活性中心的步骤。

[0080] (1)由化学式1表示的钒酸铜

[0081] 化学式1:

[0082] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

[0083] 其中, x 为3或者5的整数,

[0084] (2) 由化学式2表示的钒氧化物以及由化学式3表示的铜氧化物

[0085] 化学式2:

[0086] V_2O_3 、 VO_2 或者 V_2O_5

[0087] 化学式3:

[0088] CuO_2 或者 CuO

[0089] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述调节pH的步骤中, 可以添加酸性水溶液或碱性水溶液, 该酸性水溶液包含选自 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、乙酸、草酸、酒石酸中的一种或多种的组合, 该碱性水溶液包含选自 NH_4OH 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的一种或多种的组合。

[0090] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述构成载体的物质中, 可以混入有第15族或者第16族元素中的至少一种。

[0091] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述构成载体的物质可以包含碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种。

[0092] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述钒前体可以包含 NH_4VO_3 、 NaVO_3 、 VCl_2 、 VCl_3 、 VBr_3 、 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 、 $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VC}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{VC}_{18}\text{H}_{14}\text{I}$ 、 VOCl_3 、 VOF_3 、 $\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 VOSO_4 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。

[0093] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述铜前体可以包含 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuF_2 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuSCN 、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cu}[-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 CuCN 、 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCu}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuO}_4$ 、 $\text{C}_9\text{H}_4\text{CuNS}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CuN}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_4\text{O}_8$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3 \cdot 1/2\text{Cu}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CuO}_{14}$ 、 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{CuF}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CuO}_5$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{C}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{Na}_3\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot 4\text{Na}$ 。

[0094] 此外, 根据本发明的一实施例, 可以进一步包括将包含二氧化硫(SO_2)以及氧(O_2)的处理气体暴露于催化剂表面的硫酸化处理步骤。

[0095] 此外, 根据本发明的一实施例, 包含于所述处理气体的 SO_2 以及 O_2 的浓度范围分别为 10^{-5}ppm 至 10^5ppm 。

[0096] 此外, 根据本发明的一实施例, 注入所述处理气体时的流速(flow rate)可以为 $10^{-5}\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 至 $10^5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力可以为 10^{-5}bar 至 10^5bar 。

[0097] 此外, 根据本发明的一实施例, 所述硫酸化处理步骤可以在 200°C 至 800°C 的温度范围下进行0.1小时至24小时。

[0098] 发明效果

[0099] 根据上述的本发明的一实施例, 制备包含含有大量铜的富钒酸铜类(Cu-rich copper vanadate)的晶粒(例如, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 或者 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$)的催化剂, 可以实现具有高氮氧化物(NO_x)转化率和高氮(N_2)选择性的催化剂表面。

[0100] 根据上述的本发明的一实施例, 制备钒酸铜(copper vanadate)类晶粒($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 或者 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$)和包含元素周期表第15族或者第16族的氧化物的助催化剂(promoter)分散于载体中的催化剂, 并对催化剂表面进行硫酸化处理, 从而能够提升氮氧化物还原用催化剂的性能。

[0101] 此外, 本发明通过对所述氮氧化物还原用催化剂的表面进行硫酸化处理, 改善活

性酸中心(例如,B酸中心(Bronsted acid site))以及氧化/还原特性(redox feature),从而改善NH₃-SCR反应性能,并提高对于SO₂/ABS、碱金属类以及热老化现象的催化剂的耐久性。

[0102] 此外,可以提供能够通过调节在催化剂制备过程中所使用的水溶液的pH,以控制形成于催化剂的活性中心的种类的制备方法。

[0103] 当然,本发明的范围不限于这些效果。

附图说明

[0104] 图1a、图1b是示出本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂的透射电子显微镜(Transmission electron microscope,TEM)的照片。

[0105] 图2是示出本发明的一实施例涉及的钒酸铜的二元相图(binary diagram)的曲线图。

[0106] 图3是示出本发明的一实施例涉及的SCR系统的概略图。

[0107] 图4是示出本发明的实施例以及比较例涉及的包含钒酸铜晶粒的催化剂的X线衍射分析(X-ray diffraction pattern,XRD pattern)图谱的曲线图。

[0108] 图5a、图5b是示出本发明的实施例涉及的包含钒酸铜晶粒的催化剂的选区电子衍射分析(selected area electron diffraction pattern,SAED pattern)图谱的曲线图。

[0109] 图6a至图8b是示出本发明的实施例以及比较例涉及的SCR系统的性能分析结果的曲线图。

[0110] 图9是示出本发明的实施例以及比较例涉及的SCR系统的氮氧化物(NO_x)转化率的变化曲线图。

[0111] 图10a、图10b是示出本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂以及利用SO₄²⁻功能化的催化剂的X线衍射分析(X-ray diffraction,XRD)图谱的曲线图。

[0112] 图11是示出本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂以及利用SO₄²⁻实现功能化的催化剂的高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy,HRTEM)照片。

[0113] 图12是示出本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂以及利用SO₄²⁻实现功能化的催化剂的0 1s区域的X射线光电电子能谱(X-ray photoelectron(XP) spectra)的照片。

[0114] 图13是示出本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂在SO₂/O₂氛围以及300℃-500℃下的背景扣除原位漫反射红外傅里叶变换(background-subtracted in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform,DRIFT)光谱(spectra)的照片。

[0115] 图14a至图16b是示出本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂的NH₃-SCR性能分析结果的曲线图。

[0116] 图17是示出本发明的实施例11至实施例13中制备的催化剂的X线衍射分析(X-ray diffraction,XRD)图谱的曲线图。

[0117] 图18是示出本发明的实施例14至实施例16中制备的催化剂的X线衍射分析(X-ray diffraction,XRD)图谱的曲线图。

[0118] 图19是示出本发明的实施例11至实施例13中制备的催化剂的高分辨率透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy,HRTEM)的照片。

[0119] 图20是示出本发明的实施例11至实施例13中制备的催化剂在SO₂/O₂氛围以及500℃下的背景减去原位漫反射红外傅里叶变换(background-subtracted in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT)光谱(spectra)曲线图。

[0120] 图21a、图21b是示出实施例11至实施例13中制备的催化剂在H₂O存在下的NH₃-SCR性能分析结果的曲线图。

[0121] 图22a、图22b是示出实施例14至实施例16中制备的催化剂在H₂O以及SO₂存在下的NH₃-SCR性能分析结果的曲线图。

[0122] 附图标记

[0123] 100:氮氧化物还原系统

[0124] 110:腔室

[0125] 120:注入部

[0126] 130:反应流体

[0127] 140:排出部

[0128] 160:氮氧化物还原用催化剂

具体实施方式

[0129] 后述的对于本发明的详细说明,参照了示例性地示出可实施本发明的特定实施例的附图。对这些实施例进行详细说明,以使本领域技术人员充分地实施本发明。应理解,本发明的各种实施例虽然彼此不同,但并非互相排斥。例如,在此所记载的一实施例的特定形状、结构及特性,可以在不脱离本发明的精神及范围的情况下由其它实施例来实现。此外,公开的各实施例中的个别构成要素的位置或者配置,可以在不脱离本发明的精神及范围的情况下进行变更。因此,后述的详细说明并无限定之意,准确地说,本发明的保护范围仅由权利要求书及其等同的范围限定。附图中类似的附图标记在各个方面表示相同或者类似的功能,并且,为了方便起见,长度、面积、厚度等及其形状还可以夸张地表示。

[0130] 下面,参照附图对本发明的优选实施例进行详细说明,以使本领域技术人员能够容易地实施本发明。

[0131] 本发明涉及一种包含钒酸铜晶粒的氮氧化物还原用催化剂以及利用其的氮氧化物还原系统。氮氧化物(NO_x)的还原可以通过下述式(1)以及(2)的化学反应式进行。

[0132] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0133] $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

[0134] 此时,为了提升作为反应物的氮氧化物(NO_x)即一氧化氮(NO)以及二氧化氮(NO₂)和作为还原剂的氨(NH₃)的反应效率以及反应速度,可以使用氮氧化物还原用催化剂。

[0135] 根据本发明的一实施例,氮氧化物还原用催化剂可以包含:助催化剂,包含第15族或者第16族元素的氧化物;由下述化学式1表示的钒酸铜晶粒;以及载体,用于负载钒酸铜晶粒以及助催化剂,

[0136] 化学式1:

[0137] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+}$

[0138] 其中,X为3或者5的整数。

[0139] 图1a、图1b是示出本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂的透射电子显

显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 的照片。图1a是示出本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的照片,而图1b是示出 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ 的照片。

[0140] 本说明书中所提出的氮氧化物还原用催化剂作为钒酸铜晶粒,可以包含含有大量铜的富钒酸铜 (Cu-rich copper vanadate)。所述富钒酸铜可以包含例如 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{Cu}_3\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$)、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ ($\text{Cu}_5\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$) 等。

[0141] 图2是示出本发明的一实施例涉及的钒酸铜的二元相图 (binary diagram) 的曲线图。根据图2,可知钒酸铜具有不同的相 (phase)。本发明将富钒酸铜晶粒用作活性中心,以便提升氮氧化物还原反应的 NO_x 转化率和 N_2 选择性。

[0142] 在氮氧化物还原反应中,催化剂的活性中心需要具有大量的酸中心 (acid site density),以便容易吸附作为还原剂的碱性氨 (NH_3),并且以与 NO_x 的相互作用为基础,顺利地转化为 N_2 以及 H_2O 。这是由于氮氧化物 (NO_x) 的选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 反应以吸附于催化剂的B酸中心 (Bronsted acid site) 或者L酸中心 (Lewis acid site) 的铵盐 ($-\text{ONH}_4$ 或者 $-\text{:NH}_3$) 的形成为基础,与供给到反应流体的 NO_x 相互作用并转化为 N_2 以及 H_2O 。

[0143] 用作现有的催化剂的钒酸铜 CuV_2O_6 由于以具有八面体 (octahedral) 结晶结构的 VO_6 为基础形成,只能提供通过配位键饱和的钒类 (coordinatively saturated V-site)。相反,本发明的富钒酸铜晶粒以具有四面体 (tetrahedral) 结晶结构的 VO_4 为基础形成,能够提供配位键不饱和的钒类 (coordinatively unsaturated V-site)。这是指在氮氧化物 (NO_x) 还原工艺中能够通过钒 (V) 周围的不饱和的配位键来提供更多的可吸附作为还原剂的氨的空间。即,富钒酸盐晶粒可以顺利地实现氨和催化剂活性中心 (例如,因配位键而不饱和的钒类) 的吸附。

[0144] 此外,与 CuV_2O_6 相比,富钒酸铜的具有更高的熔点。 CuV_2O_6 的熔点约为 640°C 以下,相反,富钒酸铜的具有 760°C 以上的熔点。从而能够防止SCR反应过程中毒性的钒 (V) 蒸汽的排出现象以及钒活性中心的凝聚 (aggregation) 现象。因此,将富钒酸铜晶粒用作SCR反应的活性中心,能够制备具有高 NO_x 转化率和高 N_2 选择性的催化剂。

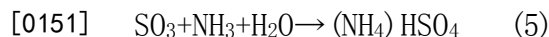
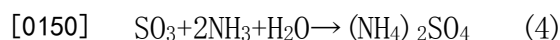
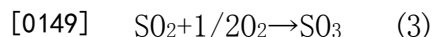
[0145] 本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂,可以形成具有大表面积特性的形状 (morphology)。表面积越大,对于作为反应物的氮氧化物或者氨的吸附越快,反应速度增加,从而能够提高氮氧化物 (NO_x) 的还原效率。为了确保这种大表面积,所述氮氧化物还原用催化剂可以具有多孔性结构。例如,对于载体的粉末材料进行用煅烧处理,凝聚形成凝聚体,从而可以实现大表面积的多孔性结构。

[0146] 根据本发明的一实施例,钒酸铜晶粒可以具有多孔性的粗糙的表面结构,直径可以是 0.1nm 至 $500\mu\text{m}$ 。通过对钒酸铜晶粒的表面特性进行改性,可以使SCR反应中的催化效率极大化。

[0147] 另一方面,氮氧化物还原用催化剂可以包含助催化剂,该助催化剂具有第15族或者第16族元素的氧化物。

[0148] 氮氧化物还原用催化剂的活性中心有必要在废气所包含的二氧化硫 (SO_2) 的吸附以及 SO_2 的氧化反应中具有低活性。作为还原剂的氨通过下述式 (3) 至式 (5) 的化学反应式,与三氧化硫反应,在催化剂表面形成硫酸铵 (ammonium sulfate或ammonium bisulfate),硫酸铵在小于 300°C 的低温下,可以非可逆地吸附于催化剂的活性中心。如此被吸附的硫酸

铵妨碍氮氧化物(NO_x)和作为还原剂的氨的吸附,从而可以降低催化剂的活性。并且,由二氧化硫氧化形成的三氧化硫(SO_3)与废气所包含的水蒸气结合,生成硫酸(H_2SO_4),引起腐蚀SCR工艺后端系统的问题。



[0152] 此时,包含于氮氧化物还原用催化剂的包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide)的助催化剂(promoter),能够降低二氧化硫(SO_2)与催化剂表面之间的键能(binding energy)。因此,还能够尽可能减少在低温SCR反应过程中有可能发生的二氧化硫(SO_2)的氧化反应。即,尽可能减少由于二氧化硫与氨发生反应而吸附于催化剂表面的硫酸铵的量,从而能够防止催化剂的活性降低,或者硫酸导致的腐蚀问题。因此,氮氧化物还原用催化剂由于包含助催化剂,能够具有对于硫或者二氧化硫(SO_2)中毒的抵抗性,并且能够进一步提供活性中心即酸中心(acid site)。

[0153] 根据本发明的一实施例,第15族或者第16族元素可以是选自氮(N)、磷(P)、硫(S)、砷(As)、硒(Se)、锑(Sb)、碲(Te)、铋(Bi)、钋(Po)、镆(Mc)以及鉨(Lv)中的一种元素或者它们的组合,优选为锑氧化物(Sb-oxide)。

[0154] 并且,氮氧化物还原用催化剂可以包含负载有钒酸铜晶粒和助催化剂的载体。

[0155] 催化剂的活性中心需具有较大的氧化还原特性,以便顺利地吸附、转化氮氧化物(NO_x)。这是由于氮氧化物的SCR循环会伴随基于氧气(O_2)的氧化还原反应,以便去除吸附于催化剂表面的活性中心上的-ONO基。此时,如果将钒酸铜晶粒负载于合适的载体而制备催化剂,则可顺利地将存在于载体中的反应性大的氧(O_a)类供给至活性中心。即,能够提升催化剂的氧化还原特性。与此同时,能够制备成钒酸铜晶粒高度分散于载体中的形式,因此能够进一步提升催化剂效率。因此,可以制备氮氧化物还原用催化剂,其包含具有可提供上述环境的特性的载体。

[0156] 根据本发明的一实施例,载体可以是碳(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 以及 SiO_2 中的任意一种,相对于100重量份的载体,可包含 10^{-4} 至50重量份的氧化物,并且相对于100重量份的载体,可包含 10^{-4} 至50重量份的钒酸铜晶粒。

[0157] 根据本发明的一实施例,氮氧化物还原用催化剂可以包含:助催化剂(promoter),包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide);由下述化学式1表示的钒酸铜(copper vanadate)晶粒;以及载体,用于负载钒酸铜晶粒和所述助催化剂,钒酸铜晶粒被施以硫酸化处理,从而在至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒,

[0158] 化学式1:



[0160] 其中,X为3或者5的整数。

[0161] 本发明涉及对 NH_3 -SCR用催化剂即钒酸铜晶粒,例如 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 或者 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ 的表面进行硫酸化处理,从而实现基于 SO_Y^{2-} (其中,Y为3或者4的整数)的功能化。利用 SO_Y^{2-} 的催化剂的功能化能够在 NH_3 -SCR反应过程中实现有利于氮氧化物的吸附以及转化的催化剂表面,与非功能化的催化剂相比,能够改善 NH_3 -SCR反应的性能。此外,利用 SO_Y^{2-} 的催化剂的功能化能够在 NH_3 -SCR反应过程中提升对于碱金属类以及热老化现象的耐久性。

[0162] 根据本发明的一实施例,氮氧化物还原用催化剂的制备方法包括如下步骤:准备包含助催化剂、钒酸铜晶粒以及载体的催化剂,其中,所述助催化剂包含第15族或者第16族元素的氧化物(oxide),所述钒酸铜晶粒由下述化学式1表示;以及对钒酸铜晶粒进行硫酸化处理,并且,氮氧化物还原用催化剂将钒酸铜晶粒和助催化剂负载于载体,在钒酸铜晶粒的至少一部分表面形成有硫酸铜或者硫酸钒,

[0163] 化学式1:

[0164] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

[0165] 其中,x为3或者5的整数。

[0166] 首先,准备包含助催化剂、钒酸铜晶粒以及载体的催化剂。

[0167] 本说明书所提出的氮氧化物还原用催化剂可以包含钒酸铜(copper vanadate)晶粒。特别是,可以包含含有大量铜的富钒酸铜(Cu-rich copper vanadate)。在本说明书中,“富钒酸铜(Cu-rich copper vanadate)”是指,含有大量保持化学计量的CuO的钒酸盐(V_2O_5),例如可以包括 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{Cu}_3\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$)、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ ($\text{Cu}_5\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$)等。

[0168] 然后,对准备的所述氮氧化物还原用催化剂进行硫酸化处理。本发明涉及的硫酸化处理是指基于 SO_Y^{2-} 的催化剂的功能化。本说明书中“功能化”可以是指,增加催化剂的活性中心数量或者改善反应物与催化剂的吸附等特性,从而提升催化剂性能的过程。作为一例,如果对本发明的氮氧化物还原用催化剂进行硫酸化处理以实现基于 SO_Y^{2-} 的功能化,则可实现有利于氮氧化物的吸附以及转化的催化剂表面,还能够形成新的活性中心。

[0169] 通过对催化剂表面进行硫酸化处理而实现的基于 SO_Y^{2-} 的功能化,能够调节在表面上与金属类键合的 SO_Y^{2-} 类内的S-O键的特性。具体而言,当存在于催化剂表面的 SO_Y^{2-} 类具有离子键的特性(ionic character)时,以双齿键合(bi-dentate binding)形式与催化剂的金属类键合,当具有共价键的特性(covalent character)时,以单齿键合(mono-dentate binding)形式与催化剂的金属类键合。根据在上述键合形式的催化剂中的分布,可决定催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能。

[0170] 此时,根据本发明的一实施例,硫酸化处理可以使用包含 SO_2 以及 O_2 的反应气体来进行。并且,在反应气体中 SO_2 以及 O_2 的浓度范围可以是10ppm至 10^5 ppm,流速(flow rate)范围可以是 $10^{-5}\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 $10^5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,压力范围可以是 10^{-5}bar 至 10^5bar 。并且,硫酸化处理可以在 200°C 至 800°C 的温度范围下进行0.1小时至24小时。

[0171] 当催化剂的硫酸化处理条件低于上述范围时,催化剂的 SO_Y^{2-} 功能化效果有可能不够。此外,当高于上述范围时,由于载体表面的过度的功能化,氧类(O_α)有可能消失,该氧类提升 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的氧化还原特性,或者增加用于下述式(7)的快速(fast) $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的 NO_2 的生成效率。因此,催化剂的硫酸化处理可以在上述条件的范围内进行。

[0172] $\text{NO}+\text{NO}_2+2\text{NH}_3\rightarrow 2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$ (7)

[0173] 经硫酸化处理,催化剂由于 SO_Y^{2-} 功能化而发生变形,其进一步形成 $\text{SO}_Y^{2-}\text{-NH}_4$ 类。即, SO_Y^{2-} 类成为能够吸附作为还原剂的氨(NH_3)的B酸中心(Bronsted acid site)。即,与非功能化的催化剂相比,本发明涉及的经硫酸化处理而实现功能化的催化剂能够增加反应活性中心的数量。此外,凭借利用 SO_Y^{2-} 的功能化而发生变形的催化剂,进一步形成金属- SO_Y^{2-} 类,与非功能化的催化剂相比,能够提升氧化/还原特性。此外,金属- SO_Y^{2-} 类能够提高用于进行上述式(7)的快速(fast) $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的 NO_2 的生成效率。

[0174] 因此,本发明涉及的氮氧化物还原用催化剂凭借通过硫酸化处理而实现的 SO_Y^{2-} 功能化,能够实现有利于氨/氮氧化物的吸附以及转化的催化剂表面。并且,通过对所述氮氧化物还原用催化剂的表面进行硫酸化处理,能够改善活性酸中心(例如,B酸中心)以及氧化/还原特性(redox feature),从而改善 NH_3 -SCR反应性能,并且提升对于 SO_2 /ABS、碱金属以及热老化现象的催化剂耐久性。

[0175] 此外,通过这种 SO_Y^{2-} 功能化:1)向催化剂表面进一步提供适于 NH_3 -SCR的酸中心;或者,2)提升催化剂表面的氧化还原特性;或者,3)尽可能减少与碱性化合物具有极强的结合力的酸中心的分布,以提升对碱金属(alkali-metal)的耐久性;或者,4)提升对水热的抵抗力,从而可以提高 NH_3 -SCR反应过程中发生的水热老化现象(hydrothermal aging)的耐久性。

[0176] 为了调节可以存在于所述氮氧化物还原用催化剂的活性中心的种类以及分布,能够调节催化剂制备溶液的pH。这是由于在不同的pH条件下,钒氧化物、钒氧化物、或者钒酸铜是否形成核以及核形成速度可能不同。

[0177] 根据本发明的一实施例,使用酸性或者碱性水溶液以调节pH,酸性水溶液可以选自 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、醋酸(acetic acid)、草酸(oxalic acid)、酒石酸(tartaric acid)等中的一种以上,碱性水溶液可以选自 NH_4OH 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等中的一种以上。

[0178] 此时,pH调节范围为 10^{-5} 至14,pH调节后的催化剂制备溶液搅拌时间可以是 10^{-1} 小时至 10^2 小时。当所述氮氧化物还原用催化剂制备溶液的搅拌时间为 10^{-1} 小时以下时,pH调节效果可能不足,当搅拌时间为 10^2 以上时,载体可能被分解。因此,催化剂制备溶液的pH调节应该在所述条件范围内进行。

[0179] 以下,对本发明的实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂的制备方法进行叙述。

[0180] 首先,制备包含钒前体以及铜前体的混合溶液。

[0181] 所述钒前体溶液可以是例如将钒化合物溶解在溶剂中的溶液。所述钒化合物包含 NH_4VO_3 、 NaVO_3 、 VCl_2 、 VCl_3 、 VBr_3 、 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 、 $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VC}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{VC}_{18}\text{H}_{14}\text{I}$ 、 VOCl_3 、 VOF_3 、 $\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 VOSO_4 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等。

[0182] 所述铜前体溶液可以是例如将铜化合物溶解在溶剂中的溶液。用作所述铜前体的铜化合物包含 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuF_2 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuSCN 、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cu}[-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 CuCN 、 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCu}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuO}_4$ 、 $\text{C}_9\text{H}_4\text{CuNS}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CuN}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_4\text{O}_8$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{Cu}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CuO}_{14}$ 、 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{CuF}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CuO}_5$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{C}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{Na}_3\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot 4\text{Na}$ 等。

[0183] 向被制备的所述混合溶液中添加用于形成载体的物质后,调节pH并充分搅拌后,脱水,获取固体物质。对于所获取的所述固体物质进行煅烧处理,从而可以制备分散有活性中心的氮氧化物还原用催化剂。

[0184] 添加到混合溶液中的载体可以使用混入有第15族或者第16族元素的载体,从而在催化剂内形成助催化剂。例如,将用于形成载体的物质的粉末与溶解有第15族或者第16族元素的化合物的溶液混合后,经过搅拌以及脱水处理,进行煅烧,从而可以制备混合有助催化剂的载体。

[0185] 为了调节所述pH,可以添加酸性水溶液或碱性水溶液,该酸性水溶液包含选自

HCl、H₂SO₄、HNO₃、乙酸、草酸、酒石酸等中的一种或多种的组合,该碱性水溶液包含选自NH₄OH、NaOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂等中的一种或多种的组合。

[0186] 更为详细地,添加所述酸性水溶液,从而可以将氮氧化物还原用催化剂的pH调节为5以下,并且可以制备对应于下述(1)的活性中心。此外,添加所述碱性水溶液,从而可以将氮氧化物还原用催化剂的pH调节为大于5,并且可以制备对应于下述(2)的活性中心,

[0187] (1)由下述化学式1表示的钒酸铜

[0188] 化学式1:

[0189] $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$

[0190] 其中,X为3或者5的整数,

[0191] (2)由化学式2表示的钒氧化物以及由化学式3表示的铜氧化物

[0192] 化学式2:

[0193] V₂O₃、VO₂或者V₂O₅

[0194] 化学式3:

[0195] CuO₂或者CuO。

[0196] 以下,参照图3,对利用氮氧化物还原用催化剂160的氮氧化物还原系统100进行说明。

[0197] 图3是示出本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原系统100的概略图。参照图3,氮氧化物还原系统100包括:腔室110,用于收容催化剂;注入部120,用于注入反应流体130,所述反应流体130是包含氮氧化物的废气;以及排出部140。

[0198] 根据本发明的一实施例,在包含催化剂的氮氧化物还原系统100中,所述氮氧化物还原用催化剂为上述氮氧化物还原用催化剂160,可以注入以1:1的摩尔比(molar ratio)包含作为还原剂的氨(NH₃)和氮氧化物(NO_x)的反应流体130,以对所述氮氧化物进行还原。

[0199] 腔室100可以收容上述低温SCR反应的氮氧化物还原用催化剂160。此时,催化剂可以以固定或者挤压的方式收容于类似蜂窝(honeycomb)的结构体中。

[0200] 注入到注入部120的反应流体130可以以1:1的摩尔比包含作为低温SCR反应还原剂的氨(NH₃)和氮氧化物(NO_x)。

[0201] 虽然低温SCR反应可以以所述(1)以及(2)的化学反应式进行,但是,当以所述式(7)的化学反应式进行时,可以比式(1)以及(2)提高5倍至10倍的反应速度。

[0202] $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (7)

[0203] 参照所述式(7),作为氮氧化物(NO_x)的一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)与作为还原剂的氨(NH₃)以1:1:2的摩尔比进行反应。由于式(7)的反应与其他氮氧化物还原反应相比,反应速度快,因此在氮氧化物还原系统100中,可以调节注入到注入部120的反应流体130的组成比,以便有效地进行反应。因此,反应流体130可以以1:1摩尔比包含作为低温SCR反应还原剂的氨和作为氮氧化物的氮氧化物(NO_x)。

[0204] 反应流体130除了包含作为反应物的氮氧化物(NO_x)和作为还原剂的氨(NH₃)以外,可以进一步包含水(H₂O)以及二氧化硫(SO₂)。如上所述,本发明的氮氧化物还原用催化剂160包含具有大量活性中心的钒酸铜,并包含提升对于由硫或者二氧化硫(SO₂)引起的催化剂表面中毒的抵抗性的助催化剂,因此反应流体130中可以进一步包含作为杂质的其他物质。这表示在实际使用氮氧化物还原系统100中即便没有另行对废气进行提纯,直接用作反

应流体130,也可以具有高氮氧化物转化率(NO_x conversion)以及高氮选择性(N_2 selectivity)。

[0205] 作为一例,应用于本发明的氮氧化物还原系统100的氮氧化物还原用催化剂160的直径为 $1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$,可以将0.1g至10g的该催化剂装载到腔室110,其包含富钒酸铜晶粒。并且,反应流体130中作为还原剂的氨以及氮氧化物的浓度可以分别为100ppm以上,并且在 150°C 至 800°C 的温度范围下以 1000hr^{-1} 以上的空间速度注入。

[0206] 如上所述,本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂可以将包含有大量铜的富钒酸铜晶粒(例如, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 或者 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$)用作活性中心,从而可以具有高 NO_x 转化率和高的 N_2 选择性。此外,通过进一步生成所述氮氧化物还原用催化剂的活性中心,并提高催化剂表面对硫磺或二氧化硫中毒的抵抗性,从而改善氮氧化物还原系统100的性能以及寿命。

[0207] 下面,对用于帮助理解本发明的实施例进行说明。只是,下述实施例仅用于帮助理解本发明,本发明的实施例不限于以下实施例。

[0208] 实施例

[0209] 参照图4至图9,对本发明的一实施例以及比较例涉及的包含钒酸铜晶粒的催化剂的氮氧化物还原性能评价进行说明。

[0210] 实施例1: Cu_3 催化剂($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$)的制备

[0211] 通过湿浸渍法(wet impregnation method),制备结晶结构的钒酸铜($\text{nCuO}-\text{V}_2\text{O}_5$)晶粒。具体而言,将4.5mmol的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于240mL的蒸馏水中,从而准备水溶液。然后,添加3.0mmol的 NH_4VO_3 ,将6g的所述 TiO_2 作为载体添加到所述水溶液中,进行搅拌。此后,对于使蒸馏水蒸发后所得的固体,在 500°C 下进行5小时的煅烧(calcination)处理,从而制备 Cu_3 催化剂($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$)。以下, Cu_x 催化剂是指钒酸铜晶粒为 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{x+5}$ 且分散于 TiO_2 载体而制备的催化剂。

[0212] 实施例2: Cu_5 催化剂($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}/\text{TiO}_2$)的制备

[0213] 除了在制备时添加1.8mmol的 NH_4VO_3 以外,以与所述实施例1相同的方法制备 Cu_5 催化剂($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}/\text{TiO}_2$)。

[0214] 实施例3:包含Sb助催化剂的 Cu_3 -Sb(1)催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(1)]的制备

[0215] 除了在制备时将包含Sb作为助催化剂的 TiO_2 用作载体以外,以与所述实施例1相同的方法制备 Cu_3 催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(1)]。具体而言,将49.5g的 TiO_2 添加到溶解有1.23g的 $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的500mL蒸馏水(包含0.5g的Sb)中,对此进行搅拌以及脱水后,在 500°C 下进行5小时的煅烧(calcination)处理,从而准备相对于 TiO_2 混入有1重量%的Sb的 TiO_2 载体。利用6g的所述载体(TiO_2 -Sb(1)),以与所述实施例1相同的方法,制备 Cu_3 -Sb(1)催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(1)]。以下, Cu_3 -Sb(n)催化剂是指钒酸铜晶粒为 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 且将n重量%(相对于 TiO_2)的Sb助催化剂分散于 TiO_2 载体而制备的催化剂。

[0216] 实施例4:包含Sb助催化剂的 Cu_3 -Sb(3)催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(3)]的制备

[0217] 除了将48.5g的 TiO_2 添加到溶解有3.68g的 $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的500mL蒸馏水(包含1.5g的Sb)中,从而准备相对于 TiO_2 混入有3重量%的Sb的 TiO_2 载体以外,以与所述实施例3相同的方法制备 Cu_3 -Sb(3)催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(3)]。

[0218] 实施例5:包含Sb助催化剂的 Cu_3 -Sb(5)催化剂[$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ -Sb(5)]的制备

[0219] 除了将47.5g的 TiO_2 添加到溶解有6.14g的 $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的500mL蒸馏水(包含2.5g

的Sb)中,从而准备相对于TiO₂混入有5重量%的Sb的TiO₂载体以外,以与所述实施例3相同的方法制备Cu₃-Sb(5)催化剂[Cu₃V₂O₈/TiO₂-Sb(5)]。

[0220] 比较例1:Cu₁催化剂(CuV₂O₆/TiO₂)的制备

[0221] 除了在制备时添加9.0mmol的NH₄VO₃以外,以与所述实施例1相同的方法制备Cu₁催化剂(CuV₂O₆/TiO₂)。

[0222] 比较例2:Cu₂催化剂(Cu₂V₂O₇/TiO₂)的制备

[0223] 除了在制备时添加4.5mmol的NH₄VO₃以外,以与所述实施例1相同的方法制备Cu₂催化剂(Cu₂V₂O₇/TiO₂)。

[0224] 比较例3:包含钨(W)的钒催化剂(2V-5W/TiO₂)

[0225] 制备具有与所述实施例3的Cu₃催化剂相似的钒(V)含量且包含钨(W)的催化剂(2V-5W/TiO₂)。具体而言,将0.46g的NH₄VO₃、0.67g的(NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O以及0.84g的C₂H₂O₄·2H₂O溶解在100mL的蒸馏水中,添加9.3g的TiO₂后,对此进行搅拌以及脱水。并且,连续地在500℃下进行5小时的煅烧(calcination)处理,从而制备包含钨(W)的钒催化剂(2V-5W/TiO₂)。

[0226] 下述表1是整理了本发明的实施例以及比较例的成分的表。

[0227] 表1

[0228]

区分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
晶粒	Cu ₃ V ₂ O ₈	Cu ₅ V ₂ O ₁₀	Cu ₃ V ₂ O ₈	Cu ₃ V ₂ O ₈	Cu ₃ V ₂ O ₈	CuV ₂ O ₆	Cu ₂ V ₂ O ₇	2V-5W
助催 化剂	-	-	1 重量% 的 Sb	3 重量% 的 Sb	5 重量% 的 Sb	-	-	5 重量% 的 W
载体	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂

[0229] 使用X射线衍射仪(X-ray diffractometer(XRD)),对所述比较例1、比较例2、实施例1以及实施例2的氮氧化物还原用催化剂进行分析,并在图4中示出由此导出的X射线衍射图谱(XRD pattern)。

[0230] 图4的(a)、(b)、(c)以及(d)分别指比较例1、比较例2、实施例1以及实施例2的X射线衍射图谱。参照图4,所有催化剂包含四方锐钛矿相(tetragonal anatase phase),该四方锐钛矿相具有表示TiO₂载体的四方晶系结晶结构。

[0231] 参照图4的(a)以及(b),可知分别出现表示比较例1的Cu₁晶粒的单斜晶系(monoclinic)CuV₂O₆和表示比较例2的Cu₂晶粒的单斜晶系(monoclinic)Cu₂V₂O₇。但是,图4的(c)以及(d)没有出现分别表示Cu₃以及Cu₅的晶粒的峰。

[0232] 因此,利用选区电子衍射图谱(selected area electron diffraction pattern, SAED pattern),分析实施例1以及实施例2的Cu₃以及Cu₅晶粒,将其结果示于图5a、图5b中。图5a表示实施例1的Cu₃晶粒,图5b表示实施例2的Cu₅晶粒。参照图5a、图5b可知,Cu₃时出现单斜晶系Cu₃O₃-V₂O₅的(100)以及(021)的结晶面,Cu₅时出现单斜晶系Cu₅O₅-V₂O₅的(-111)以及(-212)的结晶面。

[0233] 利用高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron

microscopy, HRTEM), 对实施例1以及实施例2的氮氧化物还原用催化剂的形态学(morphology)进行了分析, 并且将其示于图1a、图1b(图1a是实施例1的(Cu₃), 图1b是实施例2的(Cu₅))中。可知所有催化剂具有多孔性结构, 该多孔性结构在具有数百纳米大小的锐钛矿集块岩(anatase agglomerate)中包含基于钒酸铜的晶粒。Cu_x催化剂对氮气的物理吸附(N₂ physisorption)实验, 进一步支持所述氮氧化物还原用催化剂的气孔的特性, 该Cu_x催化剂的BET表面积的值在20至55m² · g⁻¹的范围之内, 并且BJH气孔体积的值为0.1至0.3cm³ · g⁻¹。

[0234] 实验例1: 催化剂表面的特征分析

[0235] 使用NH₃-TPD(temperature-programmed desorption, 程序升温脱附)、CO-pulsed chemisorption(CO-脉冲化学吸附)、H₂-TPR(temperature-programmed reduction, 程序升温还原), 分析了所述比较例1、比较例2、实施例1以及实施例2的催化剂, 并将其结果整理到下述表2中。

[0236] 表2

[0237]

区分	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
mmol _{NH3} · g ⁻¹ (通过NH ₃ -TPD)	1	1.1	0.7	0.8
μmol _{co} · g ⁻¹ (通过CO脉冲化学吸附)	4.4	4.7	0.7	2.2
mmol _{H2} · g ⁻¹ (通过H ₂ -TPR)	1.3	1.7	3.2	1.8

[0238] 根据所述表2的NH₃-TPD以及CO-脉冲化学吸附实验结果, 可知与实施例1以及实施例2(Cu₁, Cu₂)的催化剂相比, 比较例1以及比较例2(Cu₃, Cu₅)的催化剂包含更多的酸中心。

[0239] 另一方面, 在能够知道催化剂的氧化还原特性的H₂-TPR中, 可知比较例1具有最多的H₂-mediated reduction feature(介导还原功能)。但是确认, 比较例1在350℃以上的温度范围下主要发生还原反应, 相反, 实施例1至2在190-250℃的温度范围下主要发生还原反应。这表示在低温SCR反应中, 与比较例1的催化剂相比, 实施例1以及实施例2的催化剂具有提升的氧化还原特性。

[0240] 并且, 对于实施例1至实施例5、比较例1以及比较例2的催化剂表面, 在500℃中进行45分钟的硫酸化(sulfation)处理后, 使用NH₃-TPD、CO-脉冲化学吸附、H₂-TPR进行分析, 并将其结果整理到下述表3中。

[0241] 表3

[0242]

区分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
$\text{mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$ (通过 NH_3 -TPD)	4	2.4	4.1	3.8	3.9	1.6	3.6
$\mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}^{-1}$ (通过 CO 脉冲化学吸附)	1.1	2.0	0.6	2	1.1	<0.1	<0.1
$\text{mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$ (通过 H_2 -TPR)	2.6	2.0	1.9	3.4	3.4	2.9	2.5

[0243] 根据实施的 NH_3 -TPD分析,可知所有包含钒酸铜的催化剂在硫酸化后,存在于催化剂表面的酸中心的量增加。此时,所增加的酸中心的量,大部分是由于B酸中心(Bronsted acid site)的数量增加而引起的,这是根据在催化剂表面的硫酸化之后,可通过CO探测的L酸中心的数量减少的现象进行推测的。另一方面,参照 H_2 -TPR分析,可确认实施例1以及2的氧化还原特性在硫酸化后提升。

[0244] 因此,参照所述表3,选择硫酸化后表现出最优秀的表面特性的实施例1的催化剂,并且对添加了不同量的Sb助催化剂的实施例3至5的催化剂的特性进行说明。

[0245] 首先,参照 NH_3 -TPD分析,可知实施例3至实施例5具有与实施例1几乎相同的酸中心数量。相反,参照CO-脉冲化学吸附分析,可知添加适量的Sb助催化剂时,L酸中心的密度比实施例1增加。并且, H_2 -TPR分析时,可知实施例4至实施例5的催化剂与实施例1相比,氧化还原特征提升。

[0246] 整理以上的实验例1的结果,能够预计,在氮氧化物还原系统中,在不存在水蒸气(H_2O)和二氧化硫(SO_2)的理想环境下,实施例2的 Cu_5 催化剂具有最佳性能。相反,能够预计,在存在水蒸气(H_2O)和二氧化硫(SO_2)的环境下,实施例1的 Cu_3 催化剂具有最佳的SCR催化性能,而当添加Sb助催化剂的催化剂时,实施例4的 Cu_3 -Sb(3)具有最佳的SCR催化性能。

[0247] 以下,对证明所示实验例1的分析的实验例2进行说明。

[0248] 实验例2:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(1)

[0249] 利用比较例1、比较例2、实施例1以及实施例2的催化剂,测定SCR工艺的性能。在 150°C 至 400°C 的温度范围下,在未注入水蒸气(H_2O)和二氧化硫(SO_2)的情况下,进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N_2 selectivity)分别示于图6a、图6b中。此时,SCR工艺的条件为,反应流体包含800ppm的 NO_x 、800ppm的 NH_3 、3体积%的 O_2 以及余量的 N_2 ,总流量(total flow rate)为 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空间速度为 60000hr^{-1} 。

[0250] 参照图6a、图6b,可知实施例2的催化剂比其他催化剂具有更优秀的性能。这是与在所述实验例1的表面特性分析中所说明的相同的结果。即,这是由于与比较例1、比较例2的催化剂相比,实施例1以及实施例2的催化剂的酸中心数量多,低温环境下氧化还原特性更好。特别是,关于所述氮氧化物还原用催化剂表面特性,实施例2最高,因此可知对于SCR系统,表现出最优秀的反应性能。

[0251] 实验例3:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(2)

[0252] 利用实施例1、实施例2以及比较例1至2的催化剂,测定SCR工艺的性能。在150℃至400℃的温度范围下,在注入水蒸气(H₂O)和二氧化硫(SO₂)的同时进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N₂ selectivity)分别示于图7a、图7b中。此时,SCR工艺的条件为,反应流体包含800ppm的NO_x、800ppm的NH₃、3体积%的O₂、6体积%的H₂O、500ppm的SO₂以及余量的N₂,总流量(total flow rate)为500mL·min⁻¹,空间速度为60000hr⁻¹。

[0253] 参照图7a、图7b,可知实施例1的催化剂比其他催化剂具有更优秀的性能,这是与在所述实验例1的表面特性分析中所说明的相同的结果。

[0254] 实验例4:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(3)

[0255] 利用比较例3以及实施例3至实施例5的催化剂,测定SCR工艺的性能。在150℃至400℃的温度范围下,在注入水蒸气(H₂O)和二氧化硫(SO₂)的同时进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N₂ selectivity)分别示于图8a、图8b中。此时,SCR工艺的条件为,与所述实验例3相同。

[0256] 参照图8a、图8b,可知实施例3至5的催化剂比实施例1的催化剂具有更优秀的性能,这是由于与所述实验例1所说明的相同,通过Sb氧化物助催化剂,提高催化剂的表面特性,减少催化剂表面与二氧化硫(SO₂)之间的相互作用。特别是,根据图8a、图8b,可知与比较例3的商用催化剂相比,实施例4以及5的催化剂具有更优秀的性能。

[0257] 实验例5:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(4)

[0258] 将实施例1以及4的催化剂表面在500℃下硫酸化(sulfation)处理45分钟,在250℃下测定氮氧化物的转化率(NO_x conversion)变化,将其结果示于图9。此时,SCR工艺的条件为,反应流体包含800ppm的NO_x、800ppm的NH₃、3体积%的O₂、6体积%的H₂O、500ppm的SO₂以及余量的N₂,总流量(total flow rate)为500mL·min⁻¹,空间速度为60000hr⁻¹。在0分钟至100分钟以及220分钟至340分钟期间内没有注入水蒸气(H₂O)和二氧化硫(SO₂) (0-100min, 220-340min),在100分钟至220分钟期间内只注入二氧化硫(100-220min),在340分钟之后注入水和二氧化硫(340-min),进行工艺。

[0259] 参照图9,可知由于实施例4的催化剂如所述实验例4包含Sb氧化物助催化剂,与实施例1的催化剂相比,氮氧化物(NO_x)的转化率变化小。具体地,可知在驱动SCR系统并在100分钟至220分钟期间内只注入二氧化硫(SO₂)时,虽然实施例4的催化剂没有氮氧化物(NO_x)转化率的减少,但是实施例1的催化剂有减少。并且可知在340分钟后注入所有水蒸气(H₂O)和二氧化硫(SO₂)时,氮氧化物的转化率减少速度比实施例4更小。这是由于通过Sb助催化剂,催化剂表面与二氧化硫(SO₂)之间的相互作用减少。因此,可知与实施例1的催化剂相比,由于实施例4的催化剂进一步包含Sb助催化剂,以改善催化剂的寿命。

[0260] 根据以上的实验例1至5的结果,可知与比较例1至3的催化剂相比,实施例1至5的包含富钒酸铜的催化剂具有更多的酸中心,低温氧化还原特性更好。这表示在低温SCR工艺中实施例1至5的催化剂具有更优秀的性能。此外,当对催化剂表面添加氧化物助催化剂,或者进行硫酸化处理工艺时,催化剂的酸中心数量增加,并可以减少与阻碍氮氧化物的还原反应的二氧化硫(SO₂)的相互作用。由此,具有改善催化剂的性能以及寿命的效果。

[0261] 因此,本发明的一实施例涉及的氮氧化物还原用催化剂包含含有大量铜的富钒酸铜(Cu-rich copper vanadate)类晶粒(例如,Cu₃V₂O₈或者Cu₅V₂O₁₀)作为活性中心,可以具

有高氮氧化物 (NO_x) 转化率和高氮 (N_2) 选择性。此外,在所述氮氧化物还原用催化剂的表面进一步生成活性中心,并提升对于由硫以及二氧化硫引起的中毒的抵抗力,以改善氮氧化物还原系统的性能以及寿命。

[0262] 参照图10a至图16b,对本发明的实施例以及比较例涉及的催化剂合成、催化剂的硫酸化处理涉及的氮氧化物还原性能评价进行说明。

[0263] 实施例6:在300℃下利用 SO_Y^{2-} ($Y=3$ 或者4)实现功能化的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂 (S300) 的制备

[0264] 在利用 N_2 稀释 (dilution) 的500ppm的 SO_2 /3体积%的 O_2 环境以及 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速、300℃温度下,将通过所述实施例4制备的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂暴露60分钟,然后在 N_2 氛围下冷却至常温。按照上述的条件进行硫酸化处理,从而通过 SO_Y^{2-} 的功能化而制备催化剂 (S300),并且将该催化剂 (S300) 在以下称作实施例6。

[0265] 实施例7:在400℃下利用 SO_Y^{2-} ($Y=3$ 或者4)实现功能化的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂 (S400) 的制备

[0266] 除了将所述实施例6中的温度条件改变为400℃以外,以与实施例1相同的条件,实施利用了 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂表面的 SO_Y^{2-} 的功能化。将由此制备的催化剂 (S400) 在以下称作实施例7。

[0267] 实施例8:在500℃下利用 SO_Y^{2-} ($Y=3$ 或者4)实现功能化的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂 (S500) 的制备

[0268] 除了将所述实施例6中的温度条件改变为500℃以外,以与实施例6相同的条件,实施利用了 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂表面的 SO_Y^{2-} 的功能化。由此制备的催化剂 (S500) 在以下称作实施例8。

[0269] 比较例4:混入有Na类的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂 (pristine-Na, 原始-Na) 的制备

[0270] 相对于通过所述比较例4制备的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂中所含的Cu、V、Sb总摩尔数,将30mol%的Na类混入到催化剂表面,从而制备原始-Na (pristine-Na)。具体而言,将0.0509g的 NaNO_3 机械混合 (mechanical mixing) 到1.5g的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂,得到固体,并将该固体在400℃下进行5小时的煅烧 (calcination) 处理,从而制备原始-Na催化剂,将此称作比较例4。

[0271] 实施例9:混入有Na类的S400催化剂 (S400-Na) 的制备

[0272] 除了使用通过所述实施例7制备的S400之外,以与比较例4相同的方法,制备S400-Na催化剂,并将此称作实施例9。

[0273] 比较例5:经热老化处理的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂 (pristine-thermal aging, 原始-热老化) 的制备

[0274] 在利用 N_2 稀释 (dilution) 的3体积%的 O_2 /6体积%的水蒸气氛围以及 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气体流速 (gas flow rate)、550℃温度下,将通过所述实施例4制备的 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2\text{-Sb}$ (3) 催化剂暴露200小时,然后在 N_2 氛围下冷却至常温,从而制备原始-热老化 (pristine-thermal aging) 催化剂,并将此称作比较例5。

[0275] 实施例10:经热老化处理的S400催化剂 (S400-热老化) 的制备

[0276] 除了使用通过实施例7制备的S400之外,以与比较例5相同的方法,制备S400-热老

化催化剂,并将此称作实施例10。

[0277] 使用X射线衍射仪(X-ray diffractometer(XRD)),对所述实施例4(pristine,原始)以及实施例6至实施例8(S300至S500)的氮氧化物还原用催化剂进行分析,并将由此导出的X射线衍射图谱(XRD pattern)示于图10a、图10b中。

[0278] 参照图10a、图10b,所有的催化剂包括具有表示TiO₂载体的四方晶系结晶结构的锐钛矿相(anatase phase(TiO₂))的晶面。参照图10a、图10b,可知实施例4的催化剂中观察到表示单斜晶系(monoclinic)Cu₃V₂O₈的结晶结构的晶面。

[0279] 但是,参照图10a、图10b,实施例6至8未观察到表示单斜晶系Cu₃V₂O₈的结晶结构的晶面,这是由于通过硫酸化处理,SO₄²⁻分解Cu₃V₂O₈并与Cu或者V键合而形成新种类。这可以通过在实施例7以及8中观察到的正交晶系(orthorhombic)CuSO₄晶面来确认。

[0280] 利用高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy,HRTEM),对所述氮氧化物还原用催化剂的表面形态(morphology)进行了分析,并在图11中示出了其结果。图11是本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂的高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy,HRTEM)照片。可知图11的催化剂具有多孔性结构,该多孔性结构在具有数百纳米大小的锐钛矿集块岩(anatase agglomerate)中包含通过Cu₃V₂O₈、Cu或者V与SO₄²⁻的键合而生成的种类的粒子。根据氮气的物理吸附(N₂physisorption)实验,所述氮氧化物还原用催化剂的气孔特性为,BET表面积的值在30m²·g⁻¹至55m²·g⁻¹的范围之内,BJH气孔体积的值在0.18cm³·g⁻¹至0.23cm³·g⁻¹的范围之内。

[0281] 实验例6:催化剂表面特性的分析

[0282] 利用所述比较例4、实施例6至8,进行了程序升温脱附(temperature-programmed desorption,NH₃-TPD)、CO-脉冲化学吸附(CO-pulsed chemisorption)、H₂-TPR(temperature-programmed reduction,程序升温还原)实验,并将其结果整理在下述表1中。

[0283] 表4:

[0284]

区分	实施例4	实施例6	实施例7	实施例8
mmolNH ₃ ·g ⁻¹ (通过NH ₃ -TPD)	3.1	7.5	7.0	3.8
μmolCO·g ⁻¹ (通过CO-脉冲化学吸附)	20.5	3.1	2.4	2.6
mmolH ₂ ·g ⁻¹ (通过H ₂ -TPR)	3.0	3.8	4.3	4.0

[0285] 根据所述表4中所示的CO-脉冲化学吸附实验结果,可知与实施例4的非功能化的催化剂(原始)相比,经硫酸化处理的实施例6至8的催化剂(S300至S500)包含极少量的L酸中心(Lewis acid site)。这是在对催化剂进行硫酸化处理时由于配位键而不饱和的活性中心(coordinationally unsaturated,open active site)被SO₄²⁻类占有而出现的结果。但是,根据所述表4中所示的NH₃-TPD(temperature-programmed desorption,程序升温脱附)实验结果,可知与实施例4的非功能化的催化剂相比,经硫酸化处理的实施例6至8的催化剂包含更多的酸中心(acid site)。这是由于通过硫酸化处理来实现SO₄²⁻功能化的催化剂中SO₄²⁻-NH₄等B酸中心(Bronsted acid site)的数量增加。

[0286] 此外,可知与实施例8相比,实施例6以及实施例7的催化剂包含更多的酸中心。这

表示与实施例4、实施例8相比,在 NH_3 -SCR反应时能够吸附更多氨的实施例6以及实施例7的反应性能更为优异。另一方面,在能够知道催化剂的氧化/还原特性的 H_2 -TPR (temperature-programmed reduction,程序升温还原)中,可知实施例7具有最高的氧化/还原特性。

[0287] 利用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron (XP) spectroscopy),对存在于所述氮氧化物还原用催化剂表面的氧类(O_2 species)的相对含量(relative abundance)进行分析,并在图12中示出了其结果。图12是本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂的0 1s区域的X射线光电子能谱(XP spectra)照片。

[0288] 参照图12,可知所有催化剂包含 O_2^{2-} 或者吸附于催化剂表面上的 H_2O 的氧类($\text{O}\alpha'$)、具有反应性并进行化学性吸附的氧类($\text{O}\alpha$)以及格子型(lattice)氧类($\text{O}\beta$)。可知在所述氧类中与催化剂的氧化/还原特性有关的 $\text{O}\alpha$ 的相对含量在实施例7中具有最大值($\sim 47\text{mol}\%$ (实施例7), $< 35\text{mol}\%$ (实施例4、实施例6以及实施例8))。因此,在实施例4、实施例6至实施例8中表现出最优异的表面特性的实施例7在 NH_3 -SCR反应中具有最优异的性能。

[0289] 为了分析与实施例6至8的表面上所存在的金属类键合的 SO_Y^{2-} 类内的S-O键的特性,使用了原位漫反射红外傅里叶变换光谱(in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy),并在图13中示出了其结果。为了进行本实验,在 N_2 氛围、 400°C 下,对于实施例4进行1小时的预处理之后,获得了 300°C 、 400°C 以及 500°C 下的基准光谱。此后,在1000ppm的 SO_2 /3体积%的 O_2 氛围下,将实施例4在 300°C 、 400°C 以及 500°C 下暴露了30分钟,从此时所得的光谱中减去各温度下的基准光谱后进行了图示。通过这种处理,实施例4实质上变为实施例6、7以及8。

[0290] 图13是本发明的比较例以及实施例涉及的催化剂在 SO_2/O_2 氛围以及各温度下的DRIFT光谱的照片。

[0291] 可知实施例6 (300°C) 在 1280 至 1450cm^{-1} 的区域存在具有共价键特性的S-O键的峰,这表示与催化剂的金属类键合的 SO_Y^{2-} 具有单齿键合形式。可知,可知实施例8 (500°C) 在 1250cm^{-1} 以下的区域存在具有离子键特性的S-O键的峰,这表示与催化剂的金属类键合的 SO_Y^{2-} 具有双齿键合形式。

[0292] 但是,可知实施例7 (400°C) 同时具有与催化剂的金属类键合的 SO_Y^{2-} 单齿键合形式以及双齿键合形式。因此可预测,与仅含一个金属- SO_Y^{2-} 类的实施例6以及8相比,含有多种金属- SO_Y^{2-} 类的实施例7表现出进一步提升的 NH_3 -SCR反应性能。

[0293] 下面,参照图14至图16,对证明所述实验例6的分析的实验例7进行说明。图14至图16是示出本发明的比较例以及实施例涉及的各种催化剂的 NH_3 -SCR性能分析结果的曲线图。

[0294] 实验例7:氮氧化物还原(NH_3 -SCR)系统的性能分析(1)

[0295] 利用实施例4、实施例6至8的催化剂测定了SCR工艺的性能。在 150°C 至 400°C 的温度范围下,在未注入二氧化硫(SO_2)的状态下,进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion,示于图14的(a)中)以及氮选择性(N_2 selectivity,示于图14的(b)中)示于图14中。此时, NH_3 -SCR工艺的条件如下:反应流体包含800ppm的 NO_x 、800ppm的 NH_3 、3体积%的 O_2 、6体积% H_2O 以及惰性气体(inert gas)即 N_2 ,总流量(total flow rate)为 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空间速度为(space velocity) 60000hr^{-1} 。

[0296] 参照图14,可知实施例7的催化剂的具有优于其它催化剂的性能。这与在所述实验例6的表面特性分析中说明的结果相同。这是由于与实施例4、实施例6以及实施例8相比,实施例7的催化剂提供更多的酸性活性中心,并提供进一步提升的氧化还原特性。

[0297] 实验例8:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(2)

[0298] 利用比较例4(原始-Na)以及实施例9(S400-Na)的催化剂,测定了SCR工艺的性能。在150℃至400℃的温度范围下,在未注入二氧化硫(SO₂)的状态下,进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N₂ selectivity)分别示于图15a、图15b中。此时,SCR工艺的条件如下:反应流体包含800ppm的NO_x、800ppm的NH₃、3体积%的O₂、6体积% H₂O以及惰性气体即N₂,总流量(total flow rate)为500mL·min⁻¹,空间速度为(space velocity) 60000hr⁻¹。

[0299] 参照图15、图15b,可知与实施例7(S400)以及实施例4(原始)的催化剂相比,利用碱金属即Na有目的地使催化剂表面中毒(poisoning)的实施例9(S400-Na)以及比较例4(原始-Na)的催化剂表现出更差的NH₃-SCR性能。但是,可知实施例9的催化剂表现出优于比较例4的催化剂的性能。这表示与非功能化的催化剂即比较例4相比,经硫酸化处理的催化剂即实施例9在NH₃-SCR过程中对于碱金属的抵抗性得以提升。

[0300] 实验例9:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(3)

[0301] 利用比较例5(pristine-thermal aging,原始-热老化)以及实施例10(S400-thermal aging,热老化)的催化剂,测定了SCR工艺的性能。在150℃至400℃的温度范围下,在未注入二氧化硫(SO₂)的状态下,进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N₂selectivity)示于图16a、图16b中。此时,SCR工艺的条件如下:反应流体包含800ppm的NO_x、800ppm的NH₃、3体积%的O₂、6体积% H₂O以及惰性气体(inert gas)即N₂,总流量(total flow rate)为500mL·min⁻¹,空间速度为(space velocity) 60000hr⁻¹。

[0302] 参照图16a、图16b,可知与实施例7(S400)以及实施例4(原始)的催化剂相比,经热老化的实施例10(S400-热老化)以及比较例5(原始-热老化)的催化剂表现出更差的NH₃-SCR性能。但是,可知实施例10的催化剂表现出优于比较例5的催化剂的性能。这表示与非功能化的催化剂即比较例5相比,经硫酸化处理的催化剂即实施例10在NH₃-SCR过程中对于热老化现象的抵抗性得以提升。

[0303] 参照图17至图22b,对本发明的实施例涉及的催化剂的合成、催化剂表面的改良、氮氧化物还原性能评价进行说明

[0304] 实施例11:在pH1下催化剂(pH1)的制备

[0305] 在溶解有3.68g的Sb(CH₃COO)₃的500mL(包含0.5g的Sb)乙酸中,添加48.5g的TiO₂,将其搅拌以及脱水后,在500℃下进行5小时的煅烧(calcination)处理,准备相对于TiO₂混入有3重量%的Sb的TiO₂载体(Sb/TiO₂)。使用制备的所述TiO₂载体,通过湿浸渍法(wet impregnation method),制备由铜以及钒构成的活性中心。具体而言,将4.5mmol的Cu(NO₃)₂·3H₂O溶于240mL的蒸馏水中,从而准备水溶液。并且,添加3.0mmol的NH₄VO₃,将6g的所述TiO₂添加到所述水溶液中以后,添加HCL水溶液以使pH值调节为1,并搅拌24小时。此后,对于使蒸馏水蒸发后所得的固体,在500℃下进行5小时的煅烧(calcination)处理,从而制备pH1的催化剂。

[0306] 实施例12:pH5下的催化剂(pH5)的制备

[0307] 除了添加HCl水溶液以使pH值调节为5以外,以与实施例11相同的方法,制备pH5的催化剂。

[0308] 实施例13:pH11下的催化剂(pH11)的制备

[0309] 除了添加HCl水溶液以使pH值调节为11以外,以与实施例11相同的方法,制备pH11的催化剂。

[0310] 实施例14:在500℃下,利用 SO_Y^{2-} (Y为3或者4)实现功能化的pH1催化剂(pH1(S))的制备

[0311] 在利用 N_2 稀释(dilution)的500ppm的 SO_2 /3体积%的 O_2 氛围以及 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速、500℃温度下,将通过所述实施例11制备的pH1催化剂暴露45分钟,然后在 N_2 氛围下冷却至常温,制备pH1(S)催化剂。

[0312] 实施例15:在500℃下,利用 SO_Y^{2-} (Y为3或者4)实现功能化的pH5催化剂(pH5(S))的制备

[0313] 除了使用通过所述实施例12制备的pH5催化剂以外,以与实施例14相同的方法,制备pH5(S)的催化剂。

[0314] 实施例16:在500℃下,利用 SO_Y^{2-} (Y为3或者4)实现功能化的pH11催化剂(pH11(S))的制备

[0315] 除了使用通过所述实施例13制备的pH11催化剂以外,以与实施例14相同的方法,制备pH11(S)的催化剂。

[0316] 使用X射线衍射仪(X-ray diffractometer(XRD)),对所述实施例11至实施例16的氮氧化物还原用催化剂进行了分析,并在图17以及图18中示出了由其结果导出的X射线衍射图谱(XRD pattern)。

[0317] 图17是示出本发明的实施例11至实施例13涉及的催化剂的X射线衍射分析(X-ray diffraction,XRD)图谱的曲线图。图中示出的pH1是指实施例11,pH5是指实施例12,pH11是指实施例13。

[0318] 参照图17,所有的催化剂包括具有表示 TiO_2 载体的四方晶系结晶结构的锐钛矿相(anatase phase(TiO_2))的晶面。参照图17的实施例11至实施例12,可知两种催化剂中观察到表示单斜晶系(monoclinic) $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的结晶结构的晶面。这是由于当催化剂制备溶液的pH值为5以下时,形成的环境对 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的结晶结构的形成更友好。相比之下,参照图17的实施例13,可知观察到表示正交晶系(orthorhombic)的 V_2O_5 以及单斜晶系(monoclinic) CuO 的结晶结构的晶面。这是由于当催化剂制备溶液的pH值为11时,形成的环境与 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 结晶结构相比,对 V_2O_5 以及 CuO 的形成更友好。

[0319] 图18是示出本发明的实施例14至实施例16涉及的催化剂的X射线衍射分析(X-ray diffraction,XRD)图谱的曲线图,图中示出的pH1(S)是指实施例14,pH5(S)是指实施例16。

[0320] 参照图18,无法观察到通过硫酸化后处理的正交晶系(orthorhombic) CuSO_4 等的结晶面。这是指硫酸化后处理过程中注入到催化剂表面的 SO_Y^{2-} (Y为3或者4)使 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 V_2O_5 、 CuO 等的活性中心粒子的表面功能化,而不是明显引起上述活性点的分解。

[0321] 利用高分辨率透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy,HRTEM),分析所述实施例11至实施例13中制备的催化剂的表面形状,并将其结果示于图19中。

[0322] 图19是示出本发明的实施例11至实施例13涉及的催化剂的高分辨率透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)的照片。可知图19的催化剂是在具有数百纳米大小的锐钛矿集块岩(anatase agglomerate)中高度分散有Cu氧化物、V氧化物、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 中的一种以上活性中心的多孔性表面形状。

[0323] 所述实施例11至实施例16中制备的催化剂的多孔性被氮气的物理吸附(N_2 physisorption)实验结果所支持,这是由于所述氮氧化物还原用催化剂的BET表面积的值在 $30\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $50\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围之内,BJH气孔体积的值在 $0.17\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $0.22\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围之内。

[0324] 利用X-ray fluorescence(X射线荧光光谱分析,XRF),分析所述实施例11至实施例16中制备的催化剂的成分。可知催化剂的V含量为 $1.9(\pm 0.1)$ 重量%,几乎相同,并且Cu:V的摩尔比率(molar ratio)为 $1.6(\pm 0.1):1$,具有接近理论摩尔比率(1.5:1)的值。

[0325] 图5a、图5b中示出实施例14至实施例16中制备的催化剂的S含量。催化剂的S含量显示为相对于金属类总含量的(Cu、V、Sb)的20%以下的值,其支持所述图18中提出的XRD图案的解释结果“实施例11至实施例13催化剂表面的硫酸化过程主要是仅使混入的活性中心的表面实现功能化”。

[0326] 实验例10:催化剂表面的特征分析

[0327] 利用所述实施例11至16,进行了 NH_3 -TPD(temperature-programmed desorption,程序升温脱附)、CO-pulsed chemisorption(CO-脉冲化学吸附)、 H_2 -TPR(temperature-programmed reduction,程序升温还原)实验,并将其结果整理到下述表5中。

[0328] 表5

[0329]

实施例	S^{a} (wt %)	$\text{N}_{\text{NH}_3}^{\text{b,e}}$	$\text{N}_{\text{CO}}^{\text{c,e}}$	$\text{N}_{\text{H}_2}^{\text{d,e}}$
实施例11 (pH1)	0	1.0	1	1
实施例12 (pH5)	0	1.4	2.4	1.6
实施例13 (pH11)	0	1.0	0.8	2.0
实施例14 (pH1 (S))	0.7	1.5	0.7	1.7
实施例15 (pH5 (S))	1.5	2.2	1.0	2.0
实施例16 (pH11 (S))	0.1	0.8	0.3	2.5

[0330] ^a通过XRF;^b通过 NH_3 -TPD;^c通过CO-pulsed chemisorption(CO-脉冲化学吸附);^d通过 H_2 -TPR;相对于pH1曲线的所述曲线下的^e面积。

[0331] 根据所述表5中显示的CO-pulsed chemisorption(CO-脉冲化学吸附)实验结果,可知与实施例11至实施例13的催化剂(pH1至pH11)相比,经硫酸化处理的实施例14至实施例16的催化剂(pH1 (S)至pH11 (S))包含数量更少的L酸中心(Lewis acid site, N_{CO})。这是由于在对于催化剂进行硫酸化处理时,不饱和的活性中心(coordinationally unsaturated, open active site)可配位结合的位置被 SO_4^{2-} 类所占有而显示的结果。

[0332] 但是,根据所述表5中显示的 NH_3 -TPD(temperature-programmed desorption,程序升温脱附)实验结果,可知与实施例11至实施例13的催化剂(pH1至pH11)相比,经硫酸化处理的实施例14至实施例16的催化剂(pH1 (S)至pH11 (S))包含数量相似或者更多的酸中心(acid site, N_{NH_3})。这是由于主要通过硫酸化处理,被 SO_4^{2-} 功能化的催化剂表面增加了

$\text{SO}_Y^{2-}\text{-NH}_4$ 等B酸中心(Bronsted acid site)。

[0333] 此外,可知与接近酸性/中性的条件下所制备的实施例11至实施例12(或者实施例14至实施例15)的催化剂相比,碱条件下所制备的实施例13(或者实施例16)的催化剂包含数量较少的酸中心。

[0334] 与所述 NH_3 -TPD结果对照,在可知催化剂的氧化/还原特征的 H_2 -TPR(temperature-programmed reduction,程序升温还原)中,与接近酸性/中性环境下所制备的实施例11至实施例12(或者实施例14或者实施例15)相比,碱性条件下所制备的实施例13(或者实施例16)具有更加改善的氧化还原特性。

[0335] 为了分析与存在于实施例14至实施例16的表面的金属类结合的 SO_Y^{2-} 类中的S-O键的特性,使用原位漫反射红外傅里叶变换光谱,并将其结果示于图20中。为了进行本实验,在 N_2 氛围、 400°C 下,对于实施例11至实施例13涉及的催化剂,进行1小时的预处理后,在 500°C 获取标准背景光谱(background spectrum)。之后,在1000ppm的 SO_2 /3体积%的 O_2 氛围、 500°C 下,将实施例11至实施例13的催化剂表面暴露45分钟,使其变成实施例14至实施例16的催化剂表面。此时,在所获取的实施例14至实施例16的催化剂表面的背景光谱中,去掉标准背景光谱后,将其示于图20。

[0336] 可知实施例14至实施例16的催化剂在 1280 至 1450cm^{-1} 的区域存在具有共价键特性的S-O键的峰,这表示与催化剂的金属类键合的 SO_Y^{2-} 具有单齿键合形式。此外,可以确认,所有催化剂在 1250cm^{-1} 以下的区域存在具有离子键特性的S-O键的峰,这表示与催化剂的金属类键合的 SO_Y^{2-} 具有双齿键合形式。

[0337] 此外,可知在 1850 至 2100cm^{-1} 的区域,实施例14以及实施例16的催化剂表面的 V=O 类显示与 SO_Y^{2-} 键合而显示峰。这是指当 SO_2 存在下进行 NH_3 -SCR反应实验时,与实施例15的催化剂相比,实施例14以及实施例16的催化剂更好地吸附氮氧化物或者氨,从而与 SO_2 键合(中毒),而不会引起 NH_3 -SCR反应。

[0338] 实施例14至16的催化剂是由实施例11至13的催化剂经过硫酸化过程而形成,实施例11至13的催化剂在 SO_2 存在下进行 NH_3 -SCR实验时,在与实施例14至16的催化剂制备中所使用的硫酸化条件相同的条件下被硫酸化。因此,在接近中性的条件下所制备的实施例12(pH5),在 SO_2 存在下进行 NH_3 -SCR反应实验时,与实施例11(pH1)以及实施例13(pH11)相比,能提供改善的反应性能以及对 SO_2 /AS/ABS的抵抗性。

[0339] 以下,参照图21a至图22b,对证明所述实验例10的分析的实验例11至实验例12进行说明。图21a至图22b是示出本发明的实施例涉及的催化剂在不同反应条件的 NH_3 -SCR性能分析结果的曲线图。

[0340] 实验例11:氮氧化物还原(NH_3 -SCR)系统的性能分析(1)

[0341] 利用实施例11至实施例13的催化剂来测定SCR工艺的性能。在 150°C 至 400°C 的温度范围下,注入 H_2O ,在未注入二氧化硫(SO_2)的情况下,进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N_2 selectivity)分别示于图21a、21b中,此时, NH_3 -SCR工艺的条件如下:反应流体包括800ppm的 NO_x 、800ppm的 NH_3 、3体积%的 O_2 、6体积% H_2O 以及惰性气体(inert gas)即 N_2 ,总流量(total flow rate)为 $500\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空间速度(space velocity) 60000hr^{-1} 。

[0342] 参照图21a、21b,可知实施例13的催化剂具有优于其它催化剂的性能。这与在所述

实验例10的表面特性分析中说明的结果相同。这是由于与实施例11以及实施例12相比,尽管尽管实施例13的催化剂提供数量更少的酸性活性中心,但是提供改善最大的氧化还原特性。重要的是,图21a、21b中所示的实验结果表示,与接近酸性/中性条件下合成的pH1以及pH5催化剂相比,在碱性条件下合成的pH11更优选作为汽车用NH₃-SCR单元的催化剂。

[0343] 实验例12:氮氧化物还原(SCR)系统的性能分析(2)

[0344] 利用实施例14至实施例16的催化剂,测定SCR工艺的性能。在150℃至400℃的温度范围下,注入二氧化硫(SO₂),进行测定,将氮氧化物的转化率(NO_x conversion)以及氮选择性(N₂selectivity)分别示于图22a、22b中,在NH₃-SCR性能评价以前,实施例11至实施例13的催化剂在与实施例14至实施例16催化剂的制备中所采用的条件相同的条件下被硫酸化处理,变成实施例14至实施例16的催化剂。此时,SCR工艺的条件如下:反应流体包括800ppm的NO_x、800ppm的NH₃、500ppm的SO₂、3体积%的O₂、6体积%H₂O以及惰性气体(inert gas)即N₂,总流量(total flow rate)为500mL·min⁻¹,空间速度为(space velocity)60000hr⁻¹。

[0345] 参照图22a、22b,可知实施例15的催化剂具有优于其它催化剂的性能。这一点在上述实验例10的表面特性分析中已经提及。这是由于与实施例16的催化剂相比,尽管实施例15的催化剂提供数量更少的酸性活性中心以及变差的的氧化还原特性,但是提高对SO₂的耐久性。重要的是,图22a、22b中所示的实验结果表示,与酸性或者碱性条件下合成的pH1以及pH11催化剂相比,在接近中性的条件下合成的pH5催化剂更优选作为烧结炉/发电厂/船舶用NH₃-SCR单元的催化剂。

[0346] 如上所述,本发明通过优选的实施例对本发明进行了图示及说明,但是本发明并不限于所述实施例,本领域技术人员可以在不脱离本发明精神的范围内进行各种变形以及变更。这种变形例以及变更例均应视为属于本发明和所附的权利要求书的范围之内。

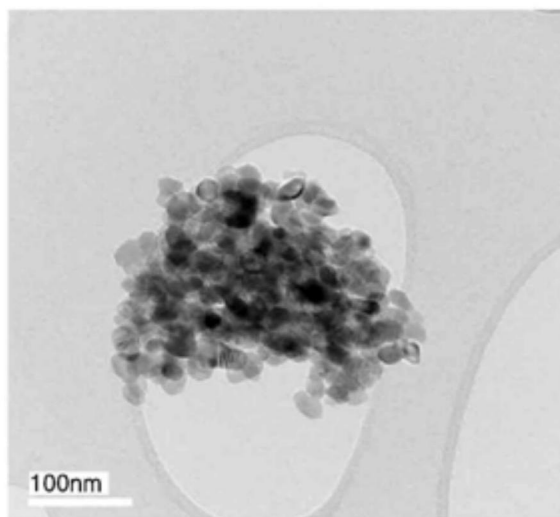


图1a

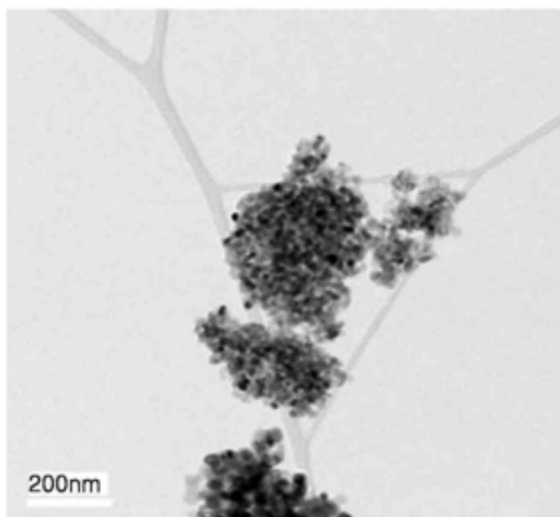


图1b

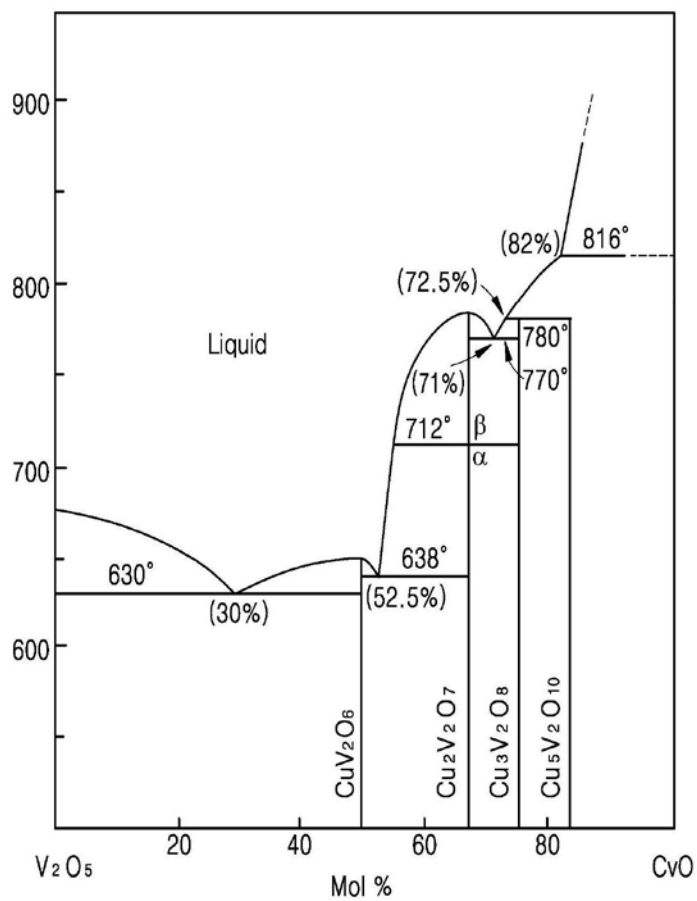


图2

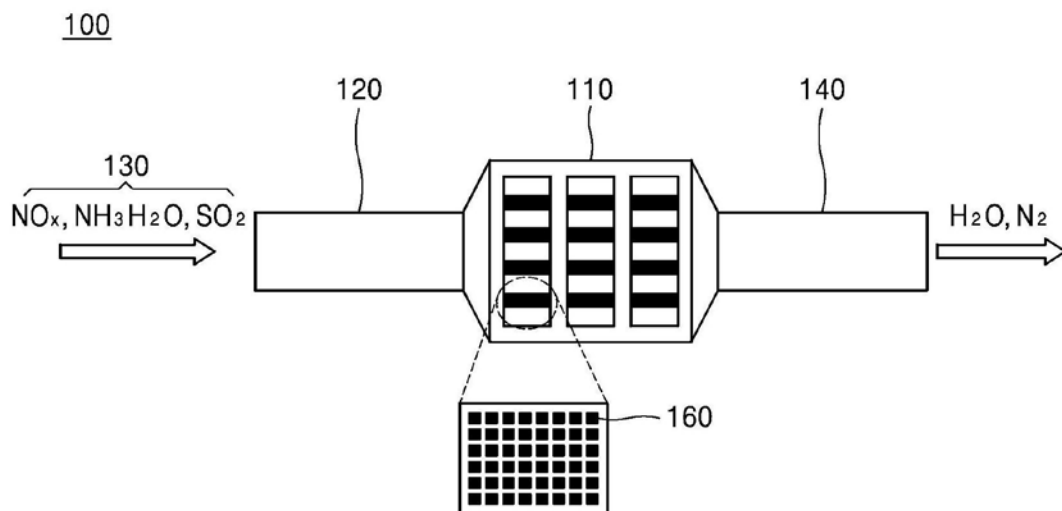


图3

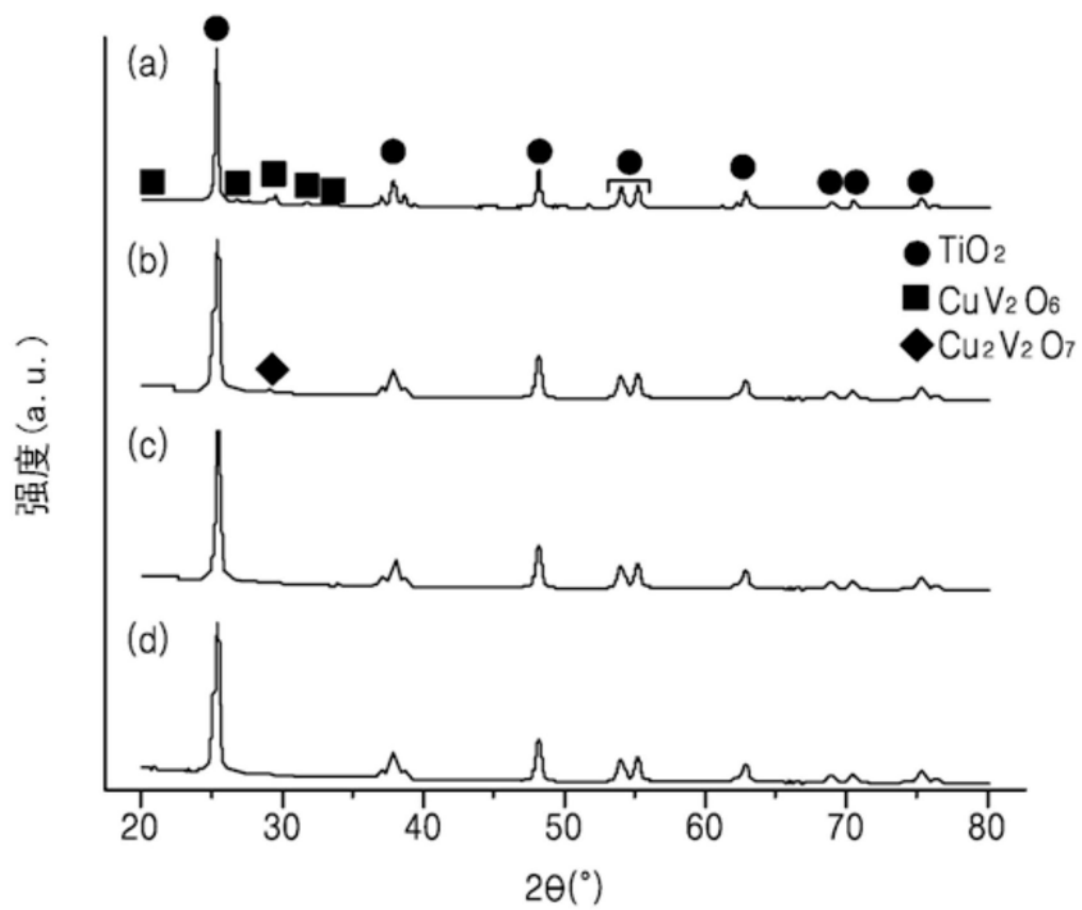


图4

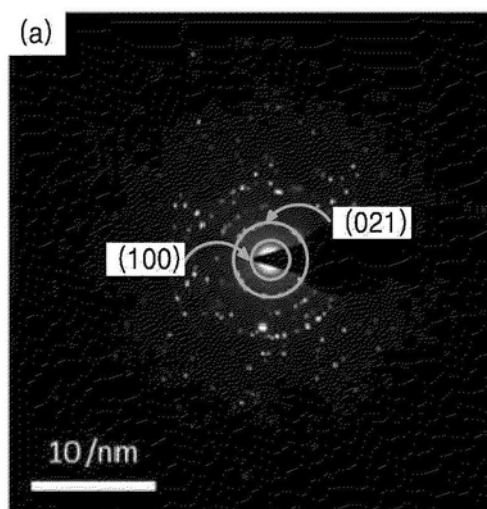


图5a

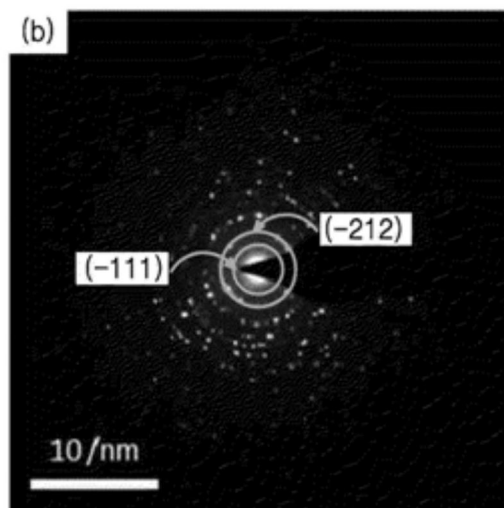


图5b

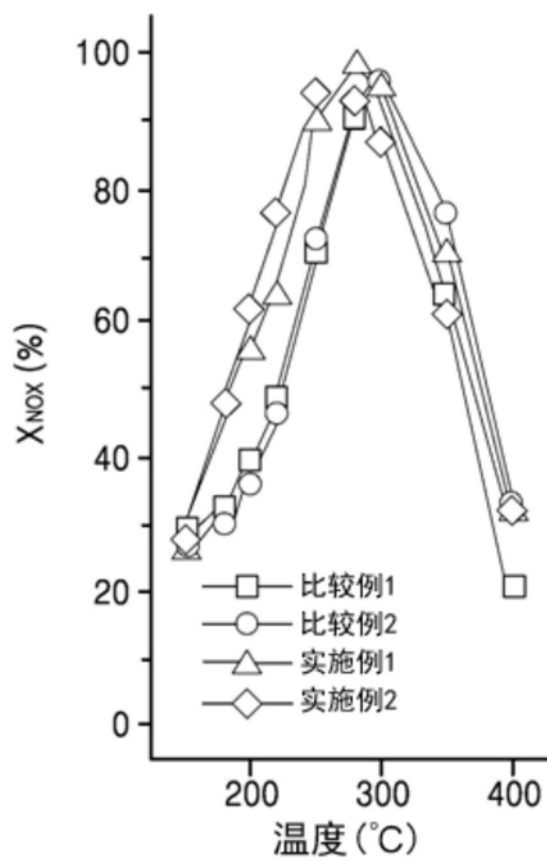


图6a

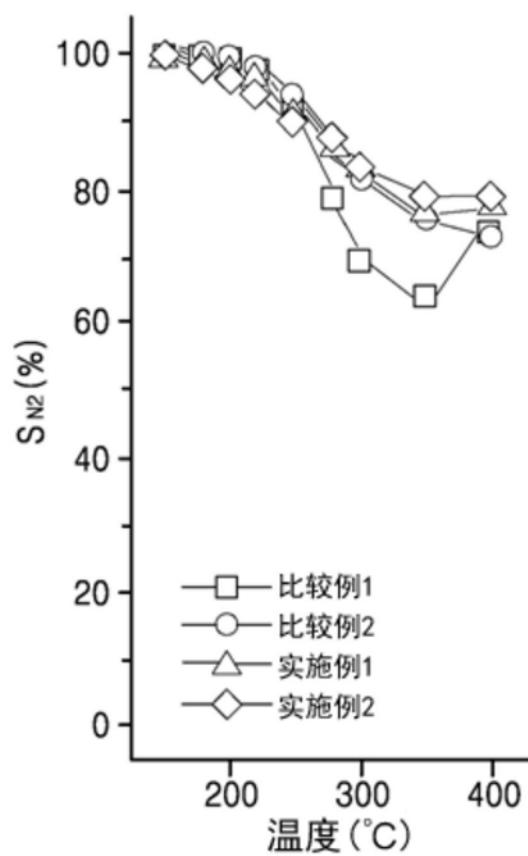


图6b

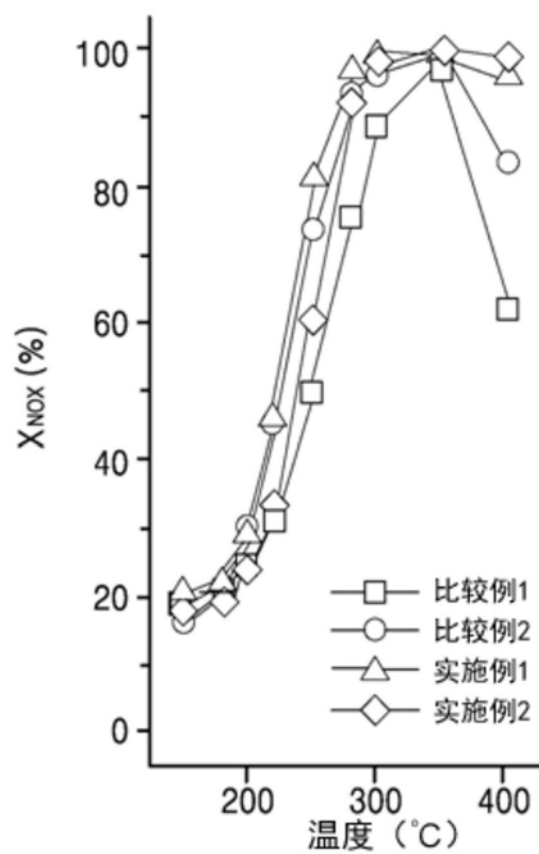


图7a

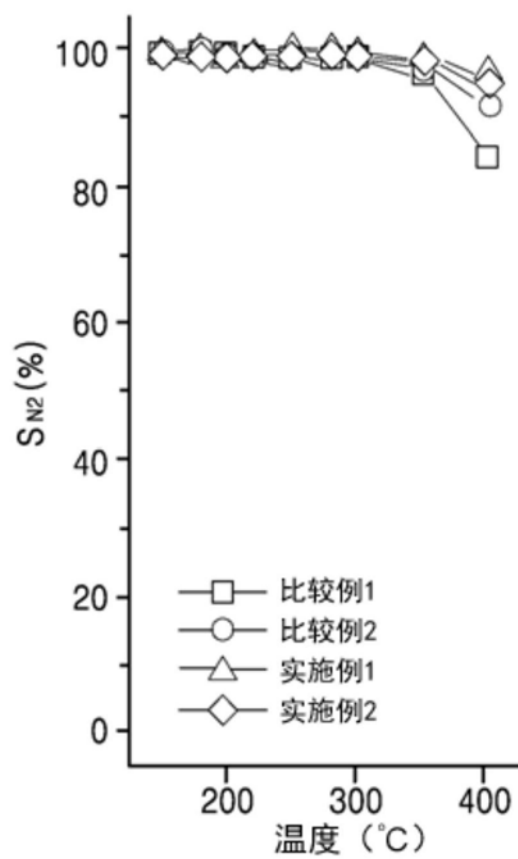


图7b

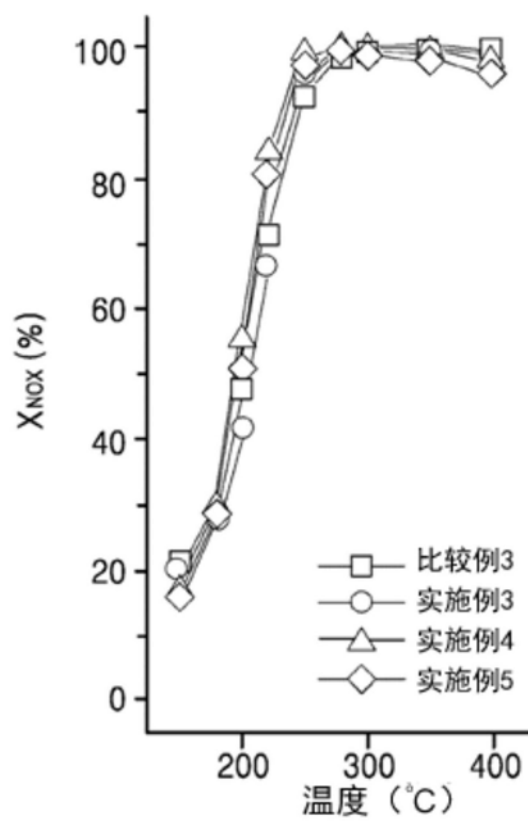


图8a

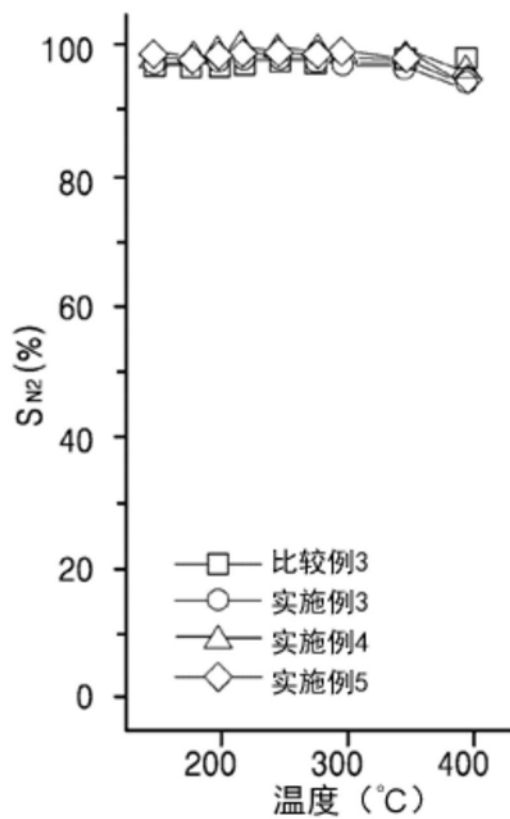


图8b

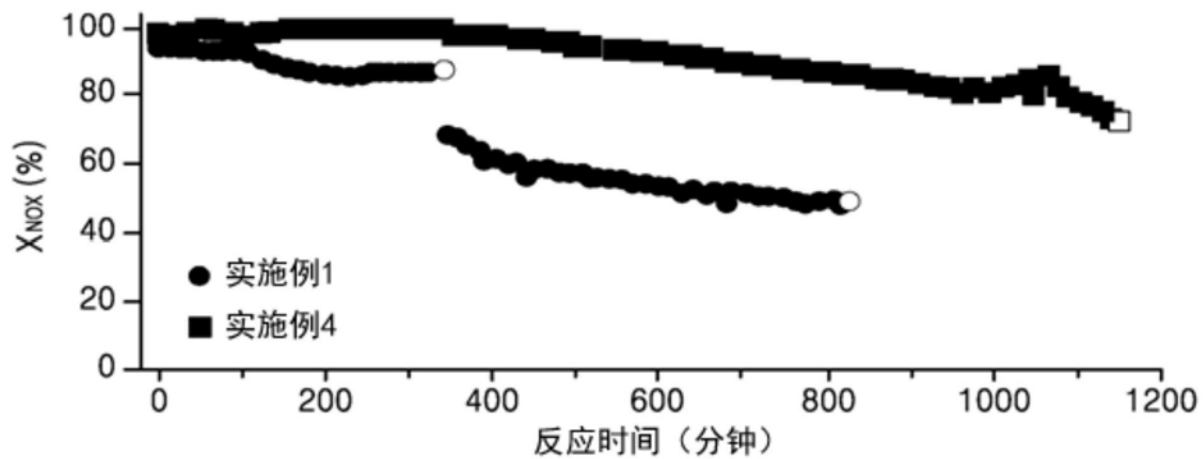


图9

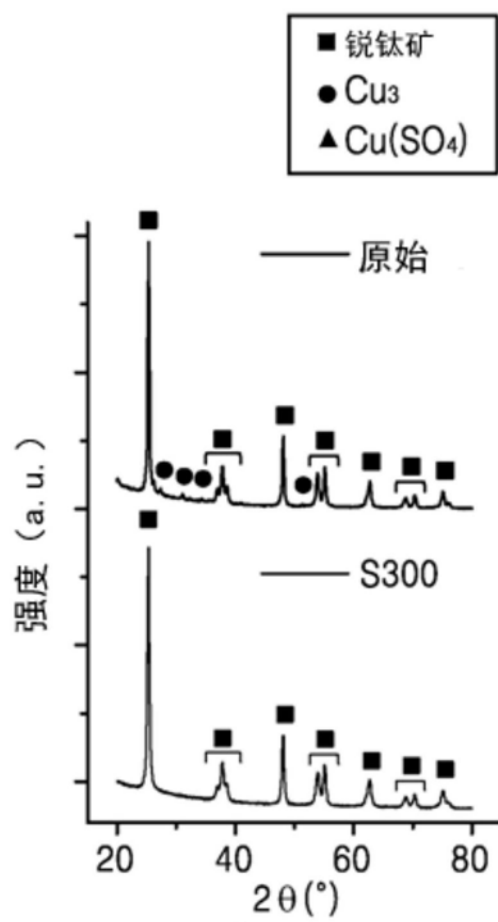


图10a

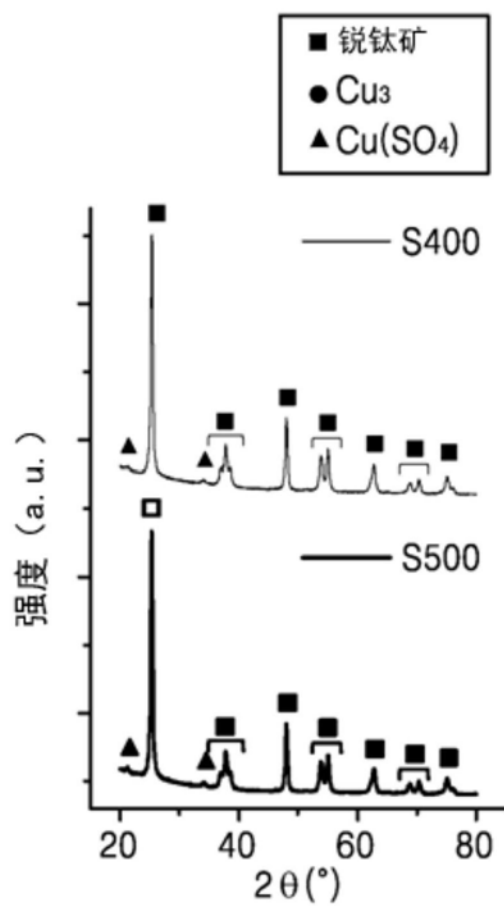


图10b

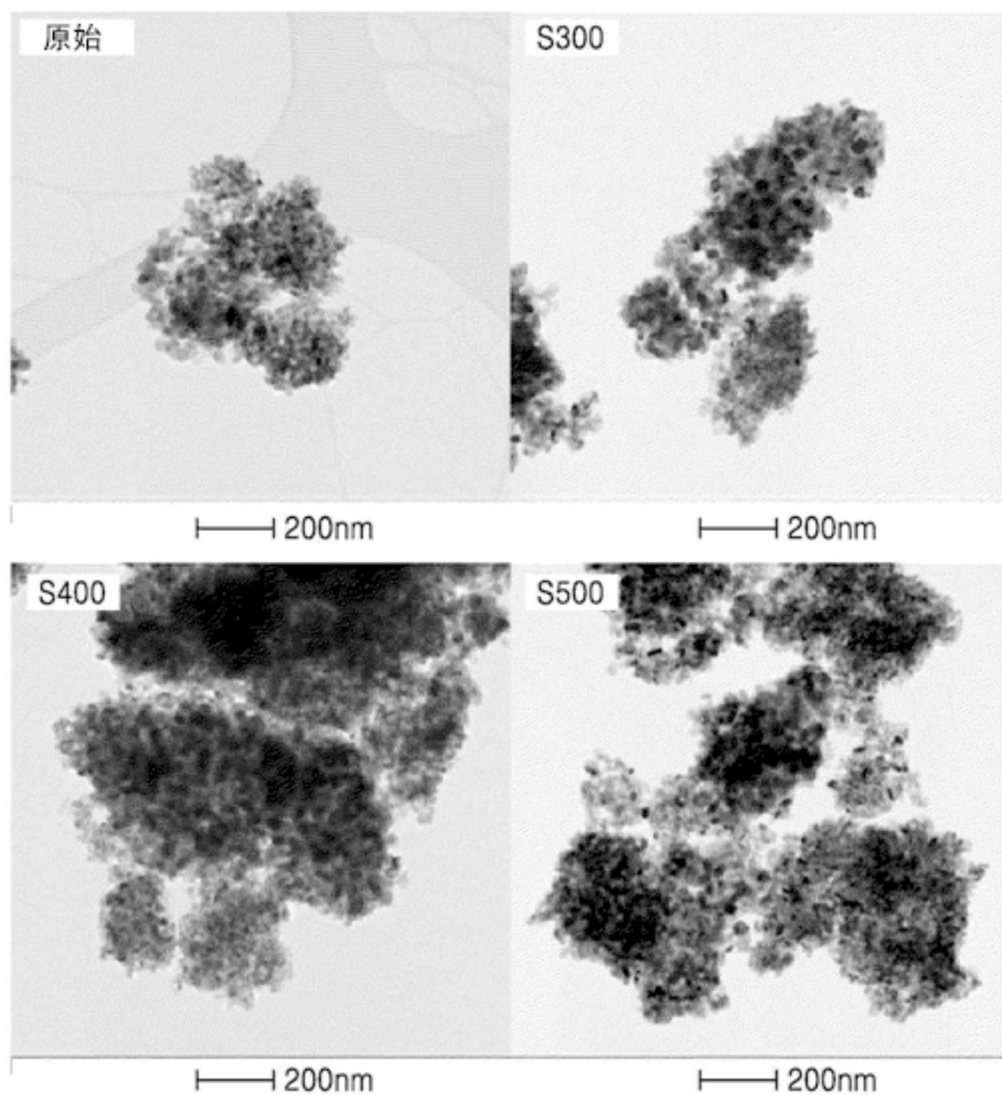


图11

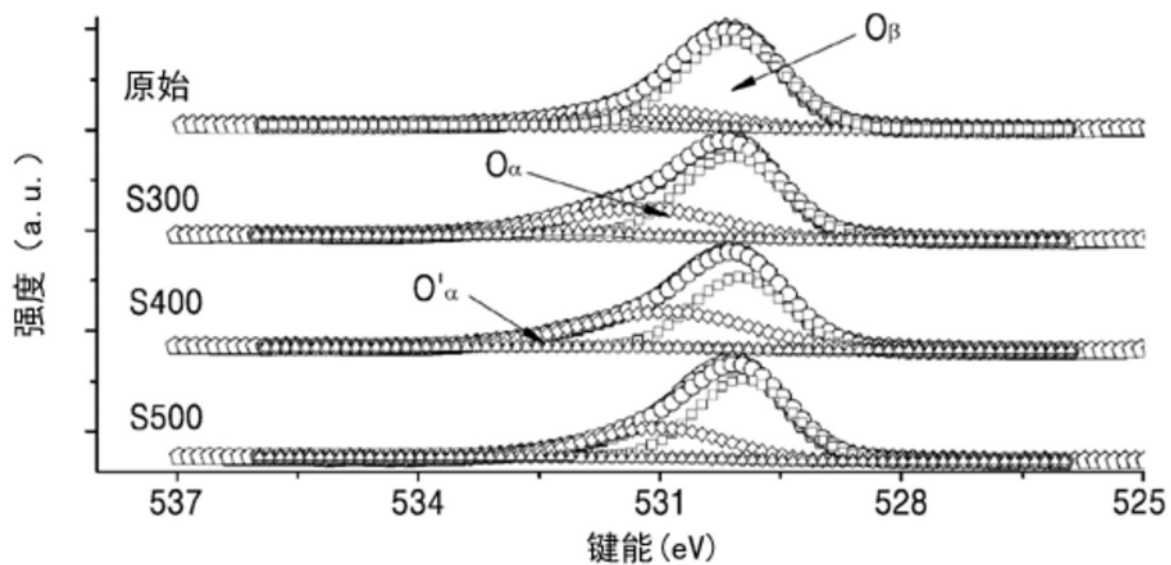


图12

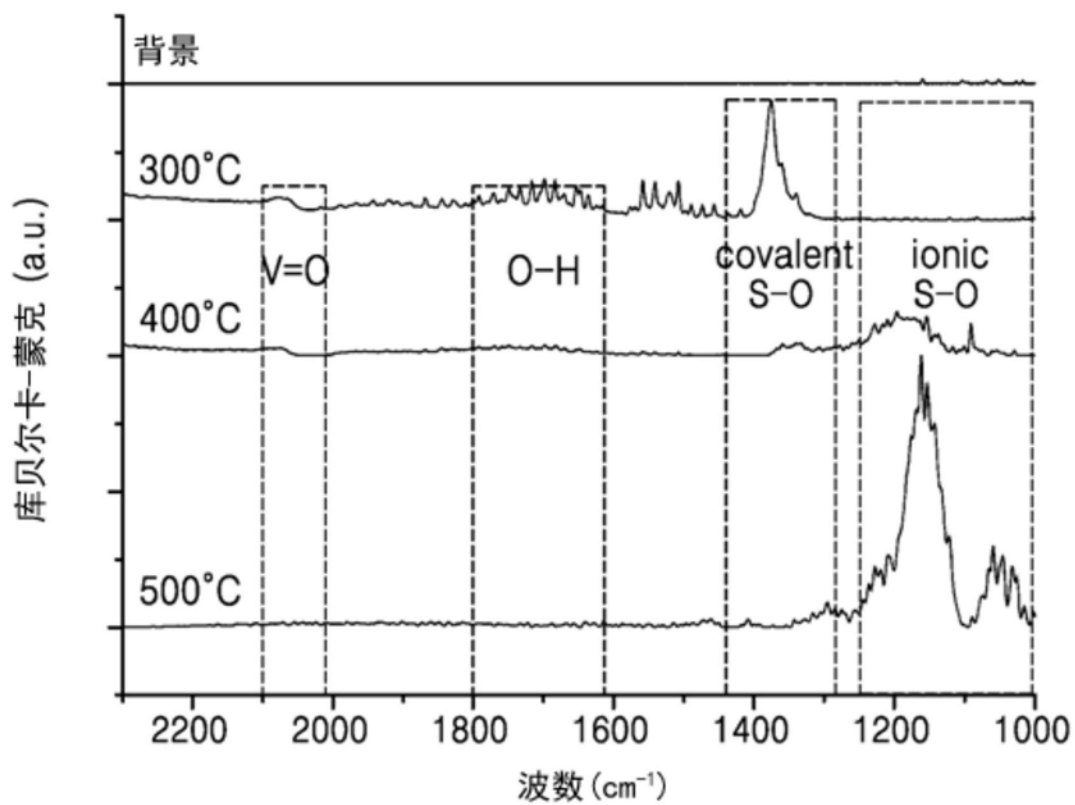


图13

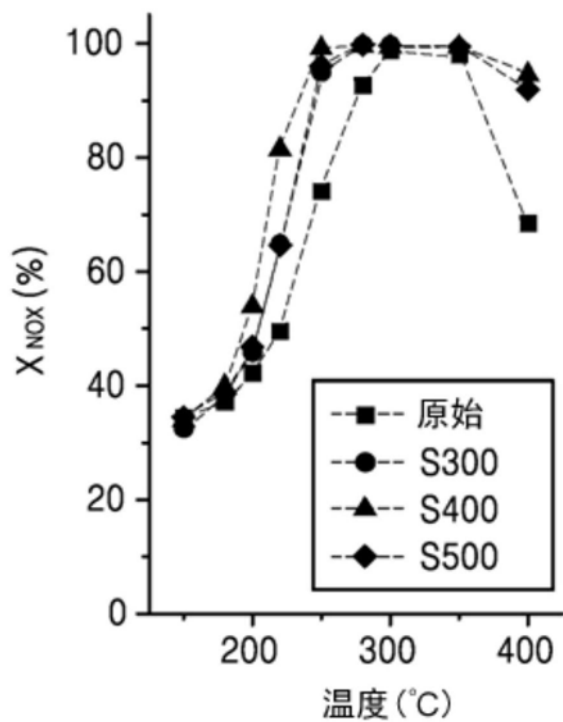


图14a

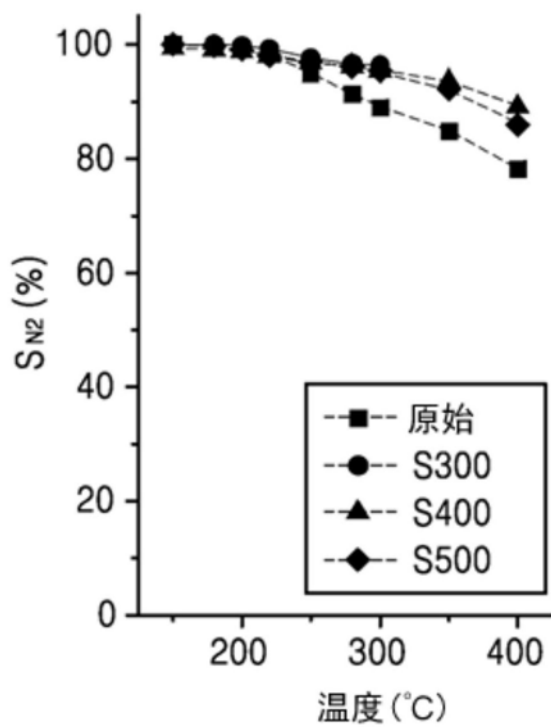


图14b

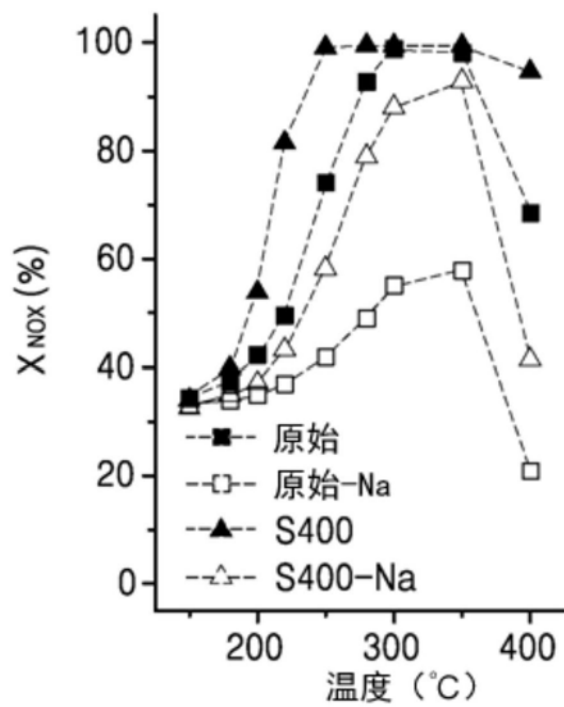


图15a

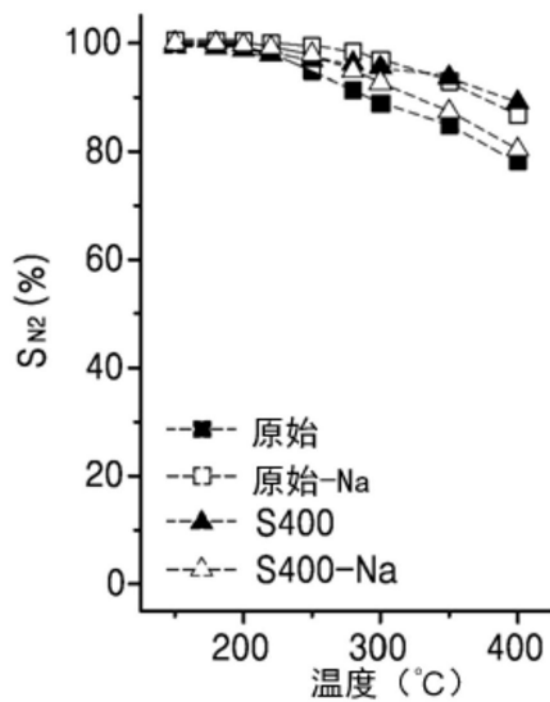


图15b

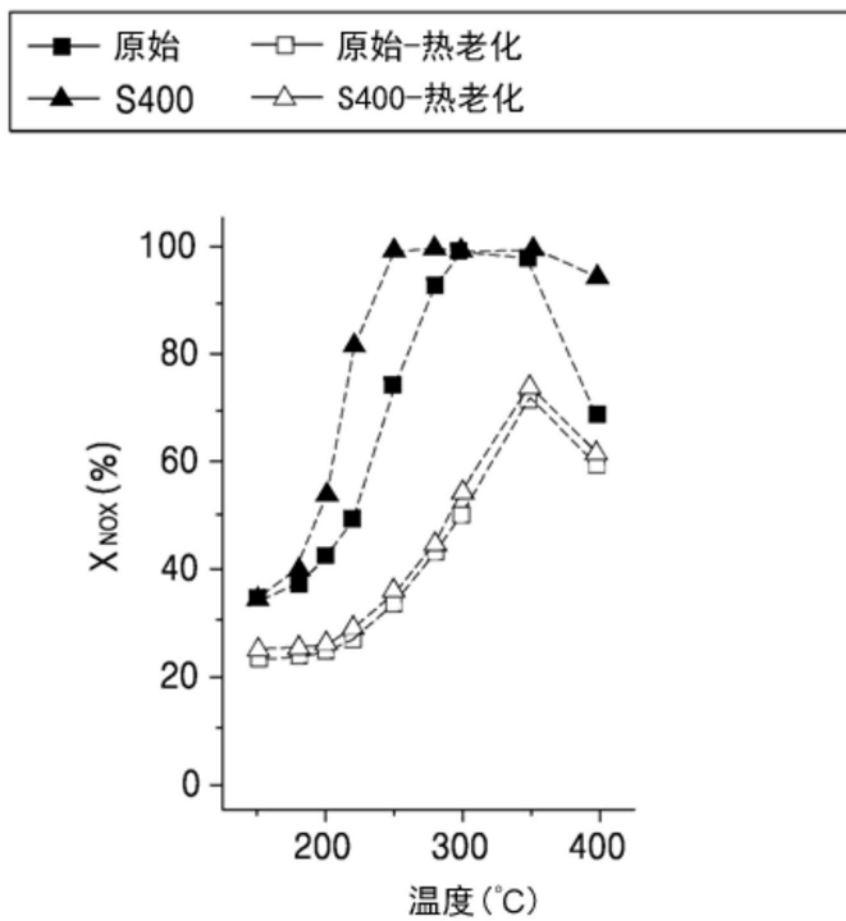


图16a

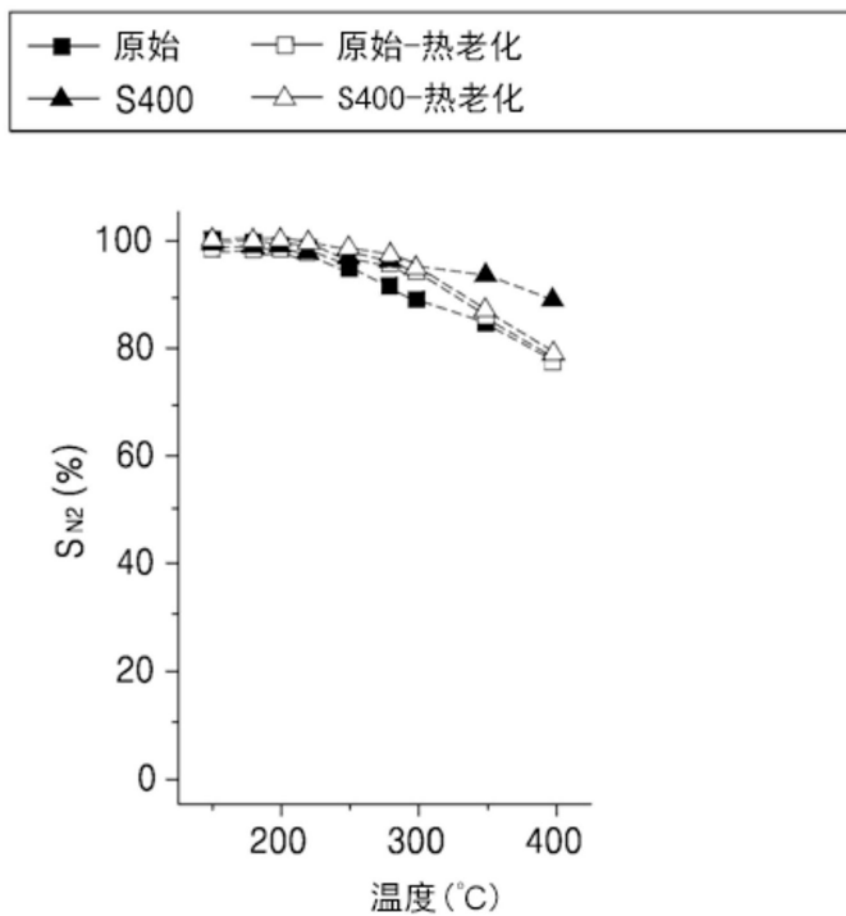


图16b

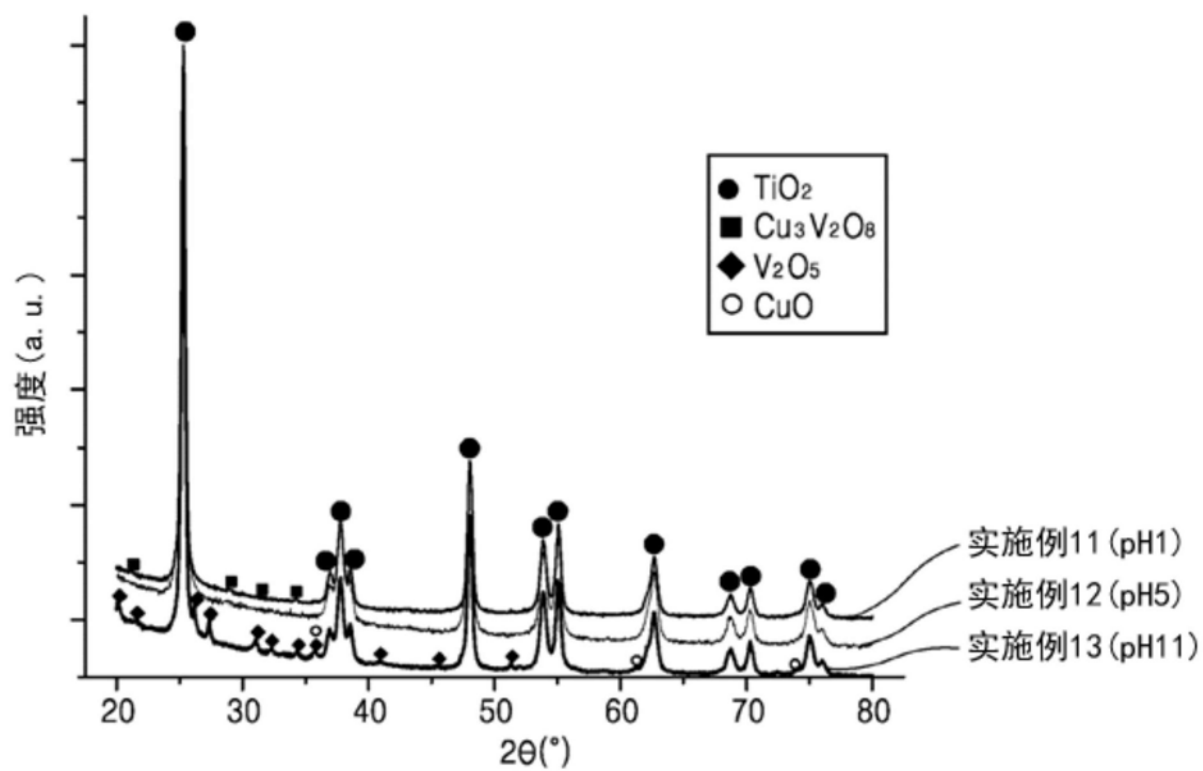


图17

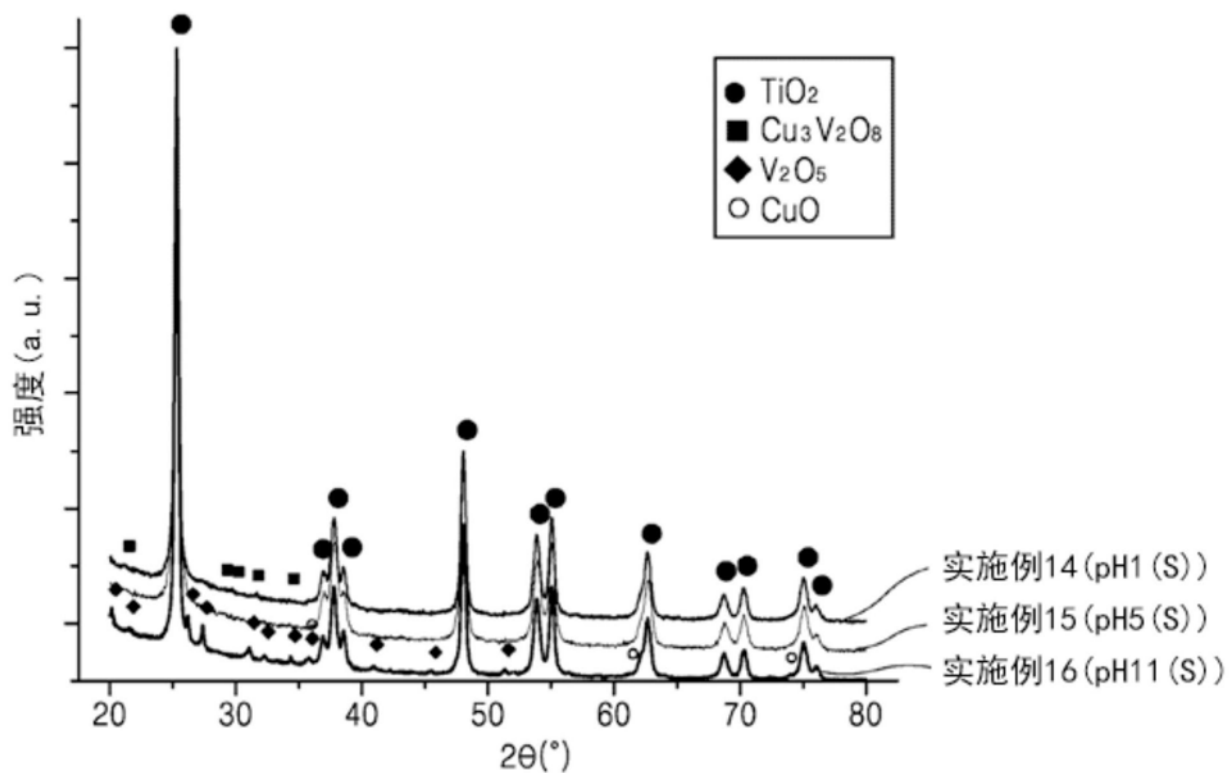


图18

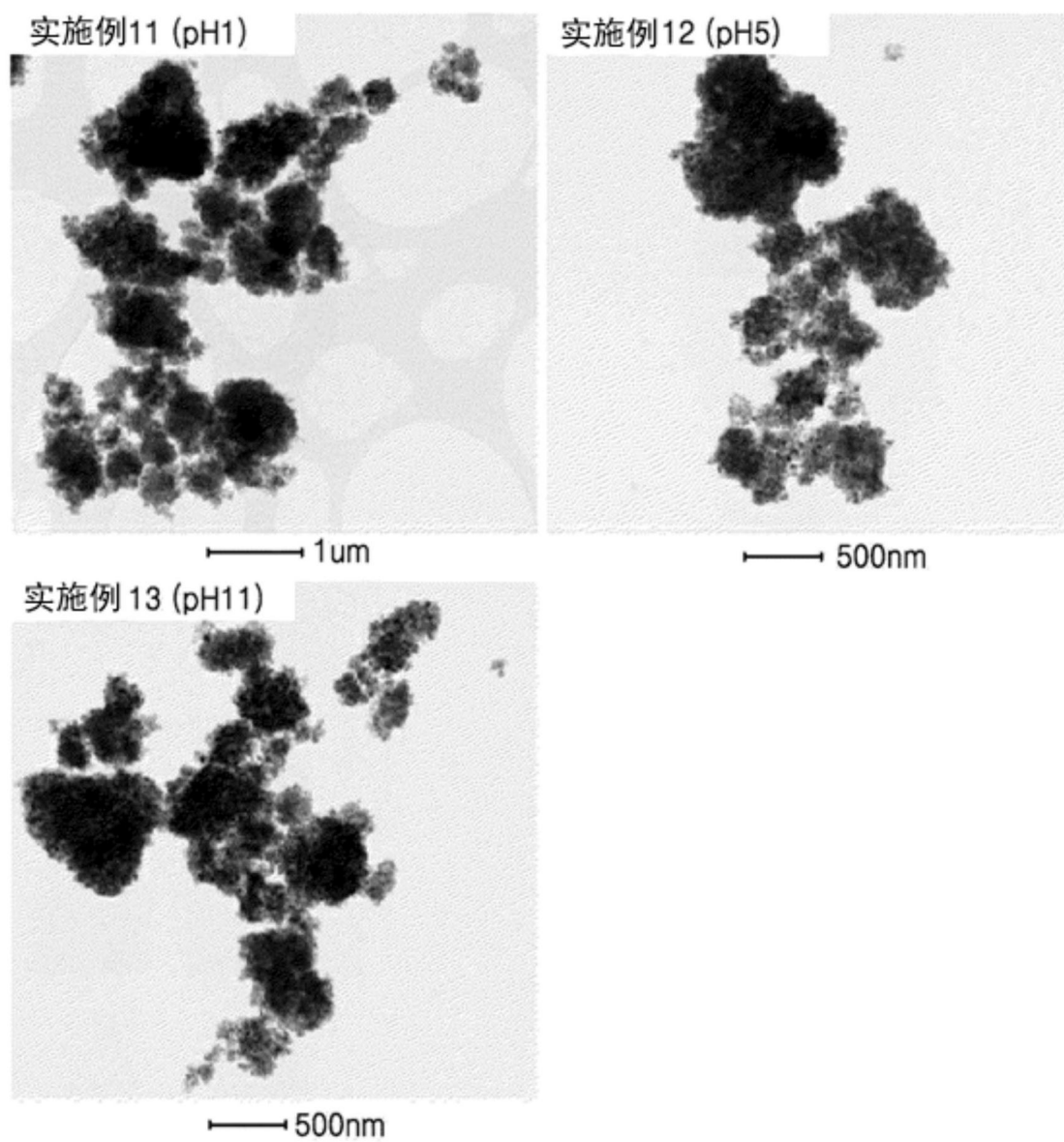


图19

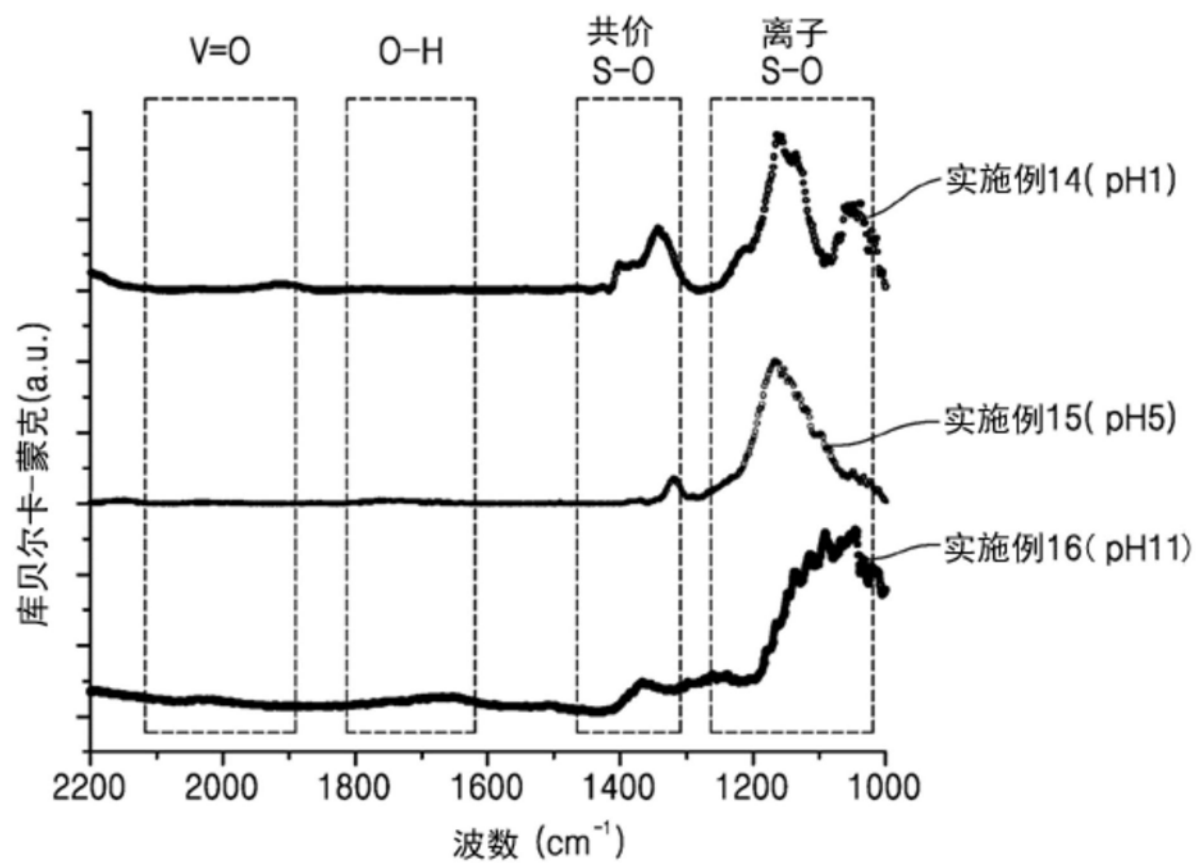


图20

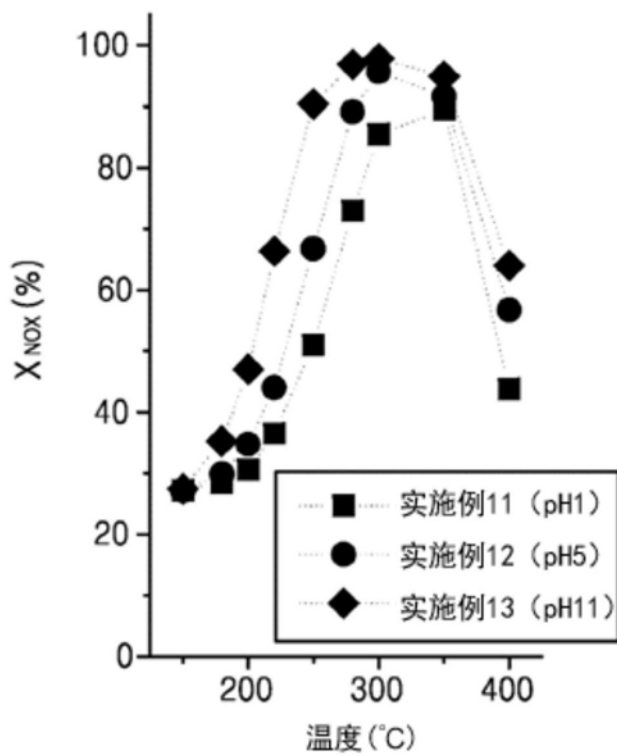


图21a

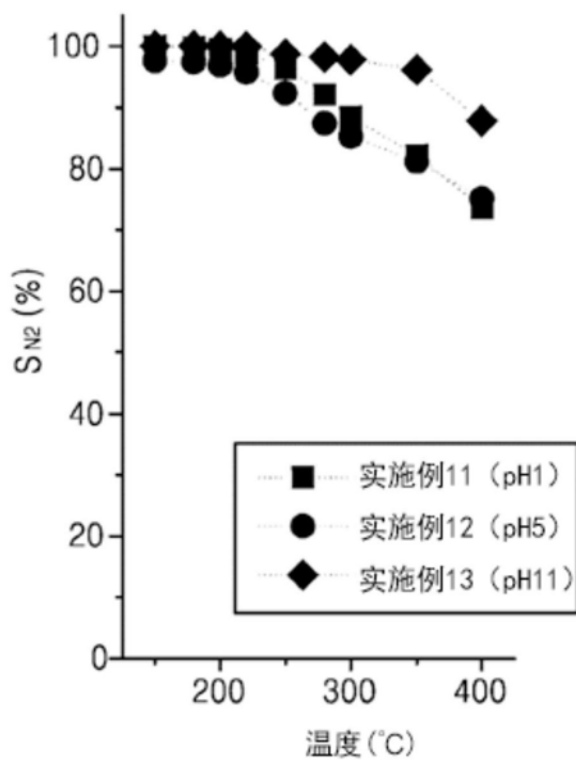


图21b

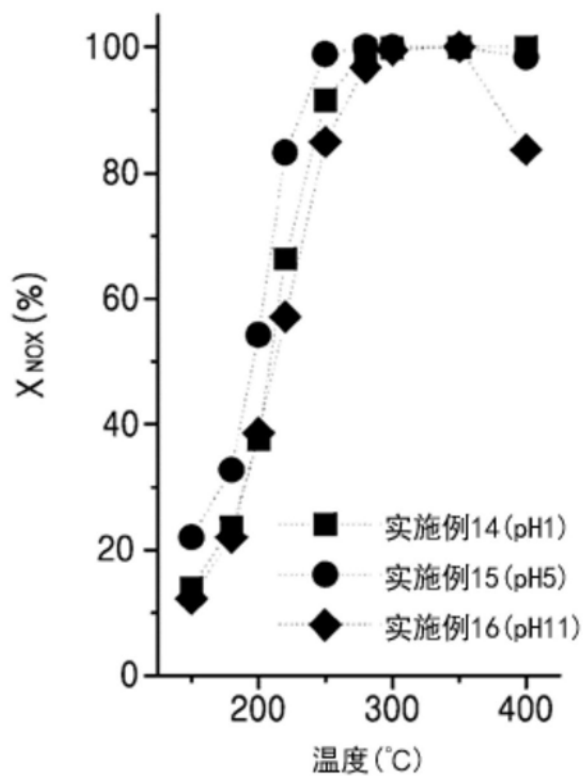


图22a

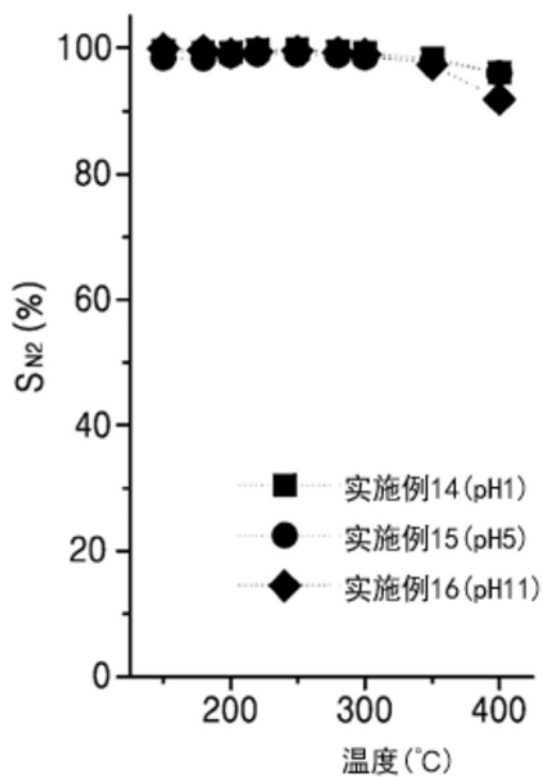


图22b