(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103240077 B
(45)授权公告日 2014.12.24

(21)申请号 201310192488.8

(22)申请日 2013.05.22

(73)专利权人 重庆远达催化剂制造有限公司
地址 401336 重庆市南岸区江峡路11号

(72)发明人 黄锐 周林 陈亮 刘红辉 成丹 席文昌 袁鹏 邓巧莲 刘伟 段明华 洪燕 黄新竹 魏丽斯 龙顺峰 杨培相

(74)专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275
代理人 霍本俊

(51)Int.Cl.
B01J 23/30(2006.01)
B01D 53/86(2006.01)
B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件
CN 101185886 A,2008.05.28, 说明书第2-3页“Al2O3-SiO2-TiO2复合溶胶的制备”、“载体的涂覆”、“活性组分浸渍液的制备”、“活性组分的负载”.
US 6133184 A,2000.10.17, 全文.
CN 101380543 A,2009.03.11, 全文.
N.N.Sazonova et al..Relationship between sulfur dioxide oxidation and selective catalytic no reduction by ammonia on V2O5-TiO2 catalysts doped with WO3 and Nb2O5.《React.Kinet.Catal.Lett.》.1994, 第52卷(第1期), 摘要,“实验部分”.

审查员 王晓平

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法;所述脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为:二氧化钛70～92份,五氧化二钒0.3～1.5份,三氧化钨2～10份,氧化铌1～5份,稀土氧化物2～5份,硅铝复合氧化物2～14份;其制备方法包括以下步骤:1)硅铝复合氧化物的制备;2)取配方量的硅铝复合氧化物、二氧化钛、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硝酸铌和稀土氧化物与成型辅料、去离子水和草酸进行充分混合搅拌;3)将步骤2)所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型,然后干燥、焙烧。在高温高硫条件下本发明的脱硝催化剂的活性和普通SCR脱硝催化剂相当,但二氧化硫氧化率仅为普通SCR脱硝催化剂的60%～80%。

CN 103240077 B

1. 一种低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂，其特征在于：所述脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 70~92 份，五氧化二钒 0.3~1.5 份，三氧化钨 2~10 份，氧化铌 1~5 份，稀土氧化物 2~5 份，硅铝复合氧化物 2~14 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 1~10：1；所述脱硝催化剂按以下步骤制备：

1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度 1~3mol/L 的稀硝酸溶液，加入正硅酸乙酯，于 50~80℃水浴加热 1~4 小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入配方量的异丙醇铝，继续搅拌 12~24 小时，控制 pH 值在 4~6 之间；之后将所得物质进行抽滤，然后在 100~120℃下干燥 12~14 小时，然后于 400~500℃下焙烧 4~5 小时，制得硅铝复合氧化物；

2）取配方量的硅铝复合氧化物、二氧化钛、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硝酸铌和稀土氧化物与成型辅料、去离子水和草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

3）将步骤 2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 100~140℃下干燥 12~24 小时，400~600℃下焙烧 4~10 小时后得到所述脱硝催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂，其特征在于：所述脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 77 份，五氧化二钒 1 份，三氧化钨 5 份，氧化铌 3 份，稀土氧化物 3 份，硅铝复合氧化物 8 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 4：1。

3. 权利要求 1 或 2 所述的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度 1~3mol/L 的稀硝酸溶液，加入正硅酸乙酯，于 50~80℃水浴加热 1~4 小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入配方量的异丙醇铝，继续搅拌 12~24 小时，控制 pH 值在 4~6 之间；之后将所得物质进行抽滤，然后在 100~120℃下干燥 12~14 小时，然后于 400~500℃下焙烧 4~5 小时，制得硅铝复合氧化物；

2）取配方量的硅铝复合氧化物、二氧化钛、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硝酸铌和稀土氧化物与成型辅料、去离子水和草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

3）将步骤 2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 100~140℃下干燥 12~24 小时，400~600℃下焙烧 4~10 小时后得到所述脱硝催化剂。

低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 SCR 脱硝催化剂技术领域，具体涉及一种低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着氮氧化物排放污染的日趋严重，国家在“十二五”期间加大了对氮氧化物排放的控制力度。国内外对于 SCR 催化剂的中毒机理以及低温下催化剂的抗硫性研究较多，但对于降低 SO_2 氧化率的催化剂配方研究还鲜有涉及，这主要是因为现有的 SCR 催化剂在低含硫情况下（SO_2 浓度小于 6000mg/Nm^3）的抗硫性较好，SO_2 氧化率小于 1%，已基本能够达到工程要求。但我国煤质条件复杂，且大部分含硫量远高于国外，按照《中国煤中硫分等级划分标准》划分，煤炭中含硫量 3% 以上是高硫煤。我国高硫煤储量大品种齐全，资源总量占全国煤炭资源总量的大约在 10% 左右，多分布在煤炭资源较少的南方地区，据统计，浙江、湖北、广西、海南、四川、西藏等省区 2005 年探明储量 672 亿吨，平均硫分 3.9%，高硫煤总火电装机容量大约在 7000 万千瓦，高硫煤脱硝催化剂市场容量将达到 15 亿元以上。

[0003] 高温工况中高硫煤的使用不仅使得电厂的脱硫系统高负荷运行（煤中 3% 的硫分至少产生 6000mg/Nm^3 的 SO_2），增加了成本，且在高温下其氧化率远高于中温区域，造成大量 SO_3 的生成，生成的硫酸氢铵则大大影响脱硝系统的运行。因此，迫切需要一种适用于高温高硫煤电厂的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂，在高温高硫条件下（380 ～ 427℃，3000 ～ 5000ppm SO_2）保证脱硝率的同时降低二氧化硫氧化率。

发明内容

[0004] 有鉴于此，本发明提供了一种低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂及其制备方法，该脱硝催化剂在高温高硫条件下保证脱硝率的同时降低二氧化硫氧化率。

[0005] 本发明的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂，所述脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 70 ～ 92 份，五氧化二钒 0.3 ～ 1.5 份，三氧化钨 2 ～ 10 份，氧化铌 1 ～ 5 份，稀土氧化物 2 ～ 5 份，硅铝复合氧化物 2 ～ 14 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 1 ～ 10 :1。

[0006] 进一步，所述脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 77 份，五氧化二钒 1 份，三氧化钨 5 份，氧化铌 3 份，稀土氧化物 3 份，硅铝复合氧化物 8 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 4 :1。

[0007] 本发明的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0008] 1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度 1 ～ 3mol/L 的稀硝酸溶液，加入正硅酸乙酯，于 50 ～ 80℃水浴加热 1 ～ 4 小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入配方量的异丙醇铝，继续搅拌 12 ～ 24 小时，控制 pH 值在 4 ～ 6 之间；之后将所得物质进行抽滤，然后在 100 ～ 120℃下干燥 12 ～ 14 小时，然后于 400 ～ 500℃下焙烧 4 ～ 5 小时，制得硅铝复合氧化物；

[0009] 2）取配方量的硅铝复合氧化物、二氧化钛、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硝酸铌和稀土氧化物与成型辅料、去离子水和草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0010] 3）将步骤2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在100～140℃下干燥12～24小时，400～600℃下焙烧4～10小时后得到所述脱硝催化剂。

[0011] 本发明的有益效果在于：本发明在现有SCR脱硝催化剂的配方基础上添加了多种不同功效的助剂，形成了以五氧化二钒为活性中心、三氧化钨为主要助剂、二氧化钛为载体、氧化铌和稀土氧化物为主要添加剂、硅铝复合氧化物为主要载体改性剂的脱硝催化剂，其中氧化铌能有效隔绝SO_2在催化剂表面的沉积，与钒的相互作用能有效降低总氧化物的产量，而稀土元素具有良好的储氧性能，硅铝复合氧化物表面丰富的酸性位能有效的对TiO_2载体进行酸位改性，三者的协同作用，使得本发明的脱硝催化剂在高温高硫条件下保证脱硝率的同时降低了二氧化硫氧化率。在模拟高温高硫的实验中，当SO_2浓度为3000～5000ppm，反应温度为380～427℃区间内，本发明的脱硝催化剂的活性和普通SCR脱硝催化剂相当，但二氧化硫氧化率仅为普通SCR脱硝催化剂的60%～80%。

具体实施方式

[0012] 以下将对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0013] 实施例1

[0014] 本实施例的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0015] 1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度1mol/L的稀硝酸溶液，加入24.3kg正硅酸乙酯，于50℃水浴加热1小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入9.1kg的异丙醇铝，继续搅拌12小时，控制pH值在4左右；之后将所得物质进行抽滤，然后在100℃下干燥12小时，然后于400℃下焙烧4小时，制得硅铝复合氧化物；

[0016] 2）取8kg硅铝复合氧化物、77kg二氧化钛、1kg偏钒酸铵、9kg仲钨酸铵、3kg硝酸铌和3kg稀土氧化物与3kg成型辅料、适量去离子水和0.5mol/L的草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0017] 3）将步骤2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在110℃下干燥16小时，500℃下焙烧9小时后得到所述脱硝催化剂。

[0018] 本实施例制备得到的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛77份，五氧化二钒1份，三氧化钨5份，氧化铌3份，稀土氧化物3份，硅铝复合氧化物8份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为4:1。

[0019] 实施例2

[0020] 本实施例的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0021] 1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度2mol/L的稀硝酸溶液，加入56.7kg正硅酸乙酯，于60℃水浴加热2小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入28.4kg的异丙醇铝，继续搅拌13小时，控制pH值在5左右；之后将所得物质进行抽滤，然后在110℃下干燥13小时，然后于450℃下焙烧5小时，制得硅铝复合氧化物；

[0022] 2）取15kg硅铝复合氧化物、80kg二氧化钛、1.5kg偏钒酸铵、10kg仲钨酸铵、1.5kg硝酸铌和2.5kg稀土氧化物与4kg成型辅料、适量去离子水和0.3mol/L的草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0023] 3）将步骤 2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 120℃下干燥 14 小时，450℃下焙烧 10 小时后得到所述脱硝催化剂。

[0024] 本实施例制备得到的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 72 份，五氧化二钒 1 份，三氧化钨 9 份，氧化铌 1 份，稀土氧化物 2 份，硅铝复合氧化物 13 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 3:1。

[0025] 实施例 3

[0026] 本实施例的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0027] 1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度 3mol/L 的稀硝酸溶液，加入 74.7kg 正硅酸乙酯，于 70℃水浴加热 3 小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入 56.1kg 的异丙醇铝，继续搅拌 14 小时，控制 pH 值在 6 左右；之后将所得物质进行抽滤，然后在 120℃下干燥 14 小时，然后于 500℃下焙烧 4.5 小时，制得硅铝复合氧化物；

[0028] 2）取 3kg 硅铝复合氧化物、81kg 二氧化钛、1kg 偏钒酸铵、8kg 仲钨酸铵、4kg 硝酸铌和 4kg 稀土氧化物与 3kg 成型辅料、适量去离子水和 0.2mol/L 的草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0029] 3）将步骤 2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 130℃下干燥 13 小时，550℃下焙烧 7 小时后得到所述脱硝催化剂。

[0030] 本实施例制备得到的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 81 份，五氧化二钒 1 份，三氧化钨 6 份，氧化铌 3 份，稀土氧化物 3 份，硅铝复合氧化物 3 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 2:1。

[0031] 实施例 4

[0032] 本实施例的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0033] 1）硅铝复合氧化物的制备：配置浓度 2.5mol/L 的稀硝酸溶液，加入 43.5kg 正硅酸乙酯，于 80℃水浴加热 4 小时，形成透明溶液；之后往此透明溶液中加入 65.3kg 的异丙醇铝，继续搅拌 12 小时，控制 pH 值在 4 左右；之后将所得物质进行抽滤，然后在 120℃下干燥 12 小时，然后于 500℃下焙烧 4 小时，制得硅铝复合氧化物；

[0034] 2）取 6kg 硅铝复合氧化物、80kg 二氧化钛、0.5kg 偏钒酸铵、6kg 仲钨酸铵、5kg 硝酸铌和 5kg 稀土氧化物与 1.5kg 成型辅料、适量去离子水和 0.1mol/L 的草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0035] 3）将步骤 2）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 140℃下干燥 12 小时，600℃下焙烧 4 小时后得到所述脱硝催化剂。

[0036] 本实施例制备得到的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 80 份，五氧化二钒 0.5 份，三氧化钨 5 份，氧化铌 3.5 份，稀土氧化物 3.5 份，硅铝复合氧化物 6 份；所述硅铝复合氧化物中，二氧化硅与三氧化二铝的质量比为 1:1。

[0037] 比较例 1

[0038] 比较例 1 为普通 SCR 脱硝催化剂，其制备方法包括以下步骤：

[0039] 1)取 86kg 二氧化钛、1.5kg 偏钒酸铵和 10kg 仲钨酸铵与 5kg 成型辅料、适量去离子水和 0.5mol/L 的草酸进行充分混合搅拌，得塑形胶体；

[0040] 2）将步骤 1）所得的塑形胶体通过薄壁模具挤出成型，然后在 110℃下干燥 16 小时，500℃下焙烧 9 小时后得到所述脱硝催化剂。

[0041] 比较例 1 制备得到的普通 SCR 脱硝催化剂的主要组分及其质量份数为：二氧化钛 86 份，五氧化二钒 1 份，三氧化钨 8 份。

[0042] 将实施例 1 ～ 4 制备得到的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂和比较例 1 制备得到的普通 SCR 脱硝催化剂进行催化剂活性及 SO_2 氧化率测试：

[0043] a) 实验条件

[0044] 催化剂孔数：5*5；长度：200mm；催化剂层数：1 层；

[0045] b) 烟气参数

[0046] 反应温度：420℃；面速度（AV）：18.64Nm^3/m^2h

[0047] 烟气组分：NO=500ppm；NH_3=500ppm；SO_2=5000ppm；O_2=3%；H_2O=4.52%；

[0048] c) 实验结果

[0049] 将实施例 1 ～ 4 的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂和比较例 1 的普通 SCR 脱硝催化剂的脱硝率和 SO_2 氧化率做对比，结果如下表所示：

[0050]

实施案例	脱硝率	SO_2 氧化率
实施例 1 的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂	71.2	0.66
实施例 2 的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂	71.5	0.67
实施例 3 的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂	70.6	0.77
实施例 4 的低二氧化硫氧化率的脱硝催化剂	69.2	0.71
比较例 1 的普通 SCR 脱硝催化剂	70.2	0.95

[0051] 由此可见，在高温高硫条件下，本发明的脱硝催化剂的活性和普通 SCR 脱硝催化剂相当，但二氧化硫氧化率仅为普通 SCR 脱硝催化剂的 60% ～ 80%。

[0052] 最后说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管通过参照本发明的优选实施例已经对本发明进行了描述，但本领域的普通技术人员应当理解，可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变，而不偏离所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围。